

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ KUMARİLİK
ASİT-1,10-FENANTROLİN/N,N-DİETİLNİKOTİNAMİD
LİGANDLARINI İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI
KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Özge DAĞLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

KASIM 2015
ÇORUM

Özge DAĞLI tarafından hazırlanan “Bazı geçiş metal katyonlarının Kumarilik asit-1,10-fenantrolin/N,N-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 07/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE

: 

Doç. Dr. Ahmet Nedim AY

: 

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

: 

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 01.02.2016 tarih ve 2016/15... sayılı kararı ile Özge DAĞLI’nın Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı beyan ederim.

Özge DAĞLI



BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ KUMARİLİK ASİT-1,10-FENANTROLİN/N,N-DİETİLNİKOTİNAMİD LİGANDLARINI İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Özge DAĞLI

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

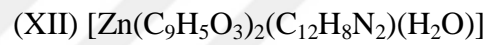
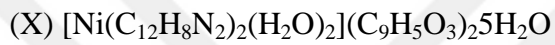
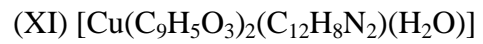
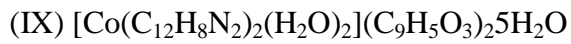
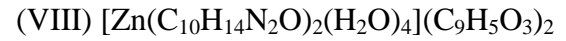
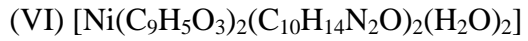
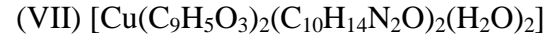
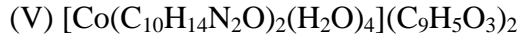
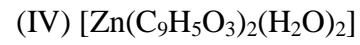
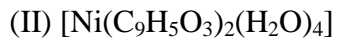
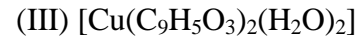
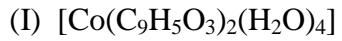
Kasım 2015

ÖZET

Kumarilik asit benzofuran halkası türevlerinden biridir ve pek çok doğal kaynaktan izole edilebilmektedir. Kumarilik asit ve türevleri çoğu ilaçta etken madde ve endüstrinin birçok dalında aranılan temel malzeme olarak kullanılmaktadır.

Kumarilik asit ve türevleri koordinasyon kimyası için önemli ligandlardır ve biyolojik aktiviteleri oldukça dikkat çekicidir. Antifungal, antibakteriyel, antimikrobiyal, antiaritmik, antiaterosklerotik ve kardiyovasküler, antikanser, antidepresan gibi etkiler gösterirler. Ayrıca böbrek taşları ve solunum yolları gibi çeşitli rahatsızlıkların tedavisinde de kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) geçiş metallerinin kumarilik asit-1,10-fenantrolin/N,N-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşikleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan moleküllerin biyolojik aktivasyonları hücre kültürü ortamında incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon sonuçları göz önüne alındığında sentezlenen komplekslerin molekül formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:



Anahtar Kelimeler: Kumarilik asit, N,N-dietilnikotinamid, 1,10-fenantrolin, geçiş metalleri, biyolojik aktivite

**SOME OF THE TRANSITION METAL CATIONS –WHICH ONES
INCLUDE COUMARILIC ACID/1,10-PHENANTHROLINE/N,N-
DIETHYLNICOTINAMIDE- COMPLEX LIGAND COORDINATION
COMPOUNDS’ SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERISATION AND
VARIOUS BIOLOGICAL ACTIVATIONS’ EXAMINATION**

Özge DAĞLI

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2015

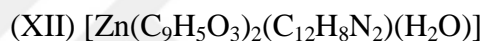
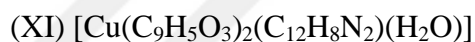
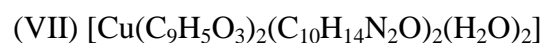
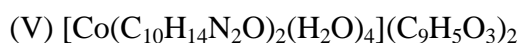
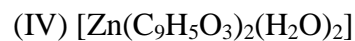
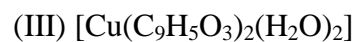
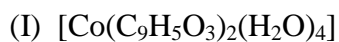
ABSTRACT

Coumarilic acid is one of the benzofuran ring derivatives and it could be isolated from most of natural sources. Coumarilic acid and its derivatives are used as an active substance in lots of medicine and basic material on lots of subdivisions of industry.

Coumarilic acid and its derivatives are very important ligands for coordination chemistry and their biological activities draw attention fairly. They influence as antifungal, antibacterial, antimicrobial, antiarrhythmic, antiatherosclerotic and cardiovascular, anticancer, antidepressant besides they are used treatment of various diseases as kidney stones disease and respiratory tract disease.

In this thesis study, cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) transition metals complex ligand coordination compounds were synthesized –which ones include Coumarilic acid/1,10-phenanthroline/N,N-diethylnicotinamide ligands- thus their structures were explained. The molecules biological activation studies, which ones’ structures were explained, were examined in the environment of cell culture. When

take attention about the results of characterisation the complexes molecule formulas', which ones were synthesized, are thought as below:



Keywords: Coumarilic acid, N,N-diethylnicotinamide, 1,10-phenanthroline, transition metals, biological activity

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek tez çalışmalarım süresince benden bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman desteğini üzerimde hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla her zaman desteklerini hissettiren hocalarım sayın Ömer YURDAKUL ve sayın Kadir EROL'a teşekkürlerimi sunarım.

Tek kristal XRD çalışmaları için Sinop Üniversitesi SUBİTAM'dan Uzman Dr. Onur ŞAHİN'e, biyolojik aktivite çalışmalarından dolayı da Yrd. Doç. Dr. Emre AVCI, Yrd. Doç. Dr. Gülçin ALP AVCI ve Arş. Gör. Aslı KARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip olan annem Hüsna DAĞLI'ya, babam Nurettin DAĞLI'ya ve ağabeyim Mehmet DAĞLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca üzerimde çok büyük emeği olan ve her zaman arkamda destek olup beni cesaretlendiren, her yönden yolumu bulmamı sağlayan ablam İlknur Gülçin KILIÇ'a ve manevi teyzem Ayşe KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yanımda olup yardımlarını esirgemeyen, arkadaştan da öte duygularla varlıklarını hissettiren sevgili dostlarım Melda BOLAT ve Tuğrul YILDIRIM'a çok teşekkür ederim.

“Bu tez çalışmasına, FEF 19004.15.005 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne teşekkür ederiz.”

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	xii
TEŞEKKÜR.....	xiv
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Kumarilik Asit (Benzofuran-2-karboksilik asit).....	3
2.1.1. Kumarilik asidin biyolojik aktiviteleri.....	4
2.1.2. Kumarilik asit (benzofuran-2-karboksilik asit) ile yapılan çalışmalar.....	7
2.2. Benzofuran ve Türevleri.....	16
2.2.1. Doğal benzofuran türevleri.....	17
2.2.2. Benzofuran ve türevlerinin sentez çalışmaları.....	19
2.3. Nikotinamid (NA) ve N,N-dietilnikotinamid (DENA).....	22
2.3.1. Nikotinamid (NA) ve N,N-dietilnikotinamidin (DENA) biyolojik açıdan önemi.....	23
2.3.2. Nikotinamid (NA) ve N,N-dietilnikotinamidin (DENA) metal kompleksleri.....	25
2.4. 1,10-Fenantrolin.....	34
2.4.1. 1,10-Fenantrolin ligandının önemi.....	36
2.4.2. 1,10-Fenantrolin ile yapılan çalışmalar.....	37
3. KOORDİNASYON KİMYASI.....	42
3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	47
3.2. Komplekslerin Kararlılıkları.....	49
3.3. Geçiş Metalleri.....	50
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53

4.1. Sentez	53
4.1.1. Saf Kumarilik asit metal kompleksleri	53
4.1.2. Karışık ligandlı kumarilik asit / N,N-dietilnikotinamid metal kompleksleri	54
4.1.3. Karışık ligandlı kumarilik asit / 1,10-fenantrolin metal kompleksleri.....	54
4.2. Yöntem	55
4.2.1. Elementel analiz.....	55
4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	56
4.2.3. Termik analiz	56
4.2.4. Tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi (SC-XRD)	58
4.2.5. Manyetik süseptibilite.....	58
4.2.6. Erime noktası tayini	59
4.2.7. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi	61
4.2.8. Biyolojik Uygulamaları	61
4.2.8.1. Total antioksidan kapasitenin belirlenmesi	61
4.2.8.2. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi	62
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	63
5.1. Elementel Analiz	63
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	66
5.3. Termik Analiz.....	75
5.4. Tek Kristal X-ışını Kırınımı Difraktometresi (SC-XRD)	90
5.4.1. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal yapısı	90
5.4.2. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal yapısı	95
5.4.3. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı	102
5.4.4. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin kristal yapısı	106
5.4.5. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı	113
5.4.6. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı	122
5.4.7. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kristal yapısı	131
5.4.8. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kristal yapısı	138
5.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi.....	146
5.6. Biyolojik Uygulamalar	154
6. SONUÇLAR	158
KAYNAKLAR	1655
ÖZGEÇMİŞ	17979

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. İlk koordinasyon bileşikleri ve renkleri	42
Çizelge 3.2. Renkli iyonlara verilen bazı örnekler	51
Çizelge 5.1. Metal-Kumarilat komplekslerin elementel analiz verileri	63
Çizelge 5.2. Metal-Kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz verileri	64
Çizelge 5.3. Metal-Kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz verileri	65
Çizelge 5.4. Metal-Kumarilat karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	72
Çizelge 5.5. Metal Kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	73
Çizelge 5.6. Metal-Kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları	74
Çizelge 5.7. Metal-Kumarilat karışık ligandlı komplekslerin Termal Analiz verileri	79
Çizelge 5.8. Metal-Kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin Termal Analiz verileri	84
Çizelge 5.9. Metal-Kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin Termal Analiz verileri	89
Çizelge 5.10. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal verileri	90
Çizelge 5.11. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)	92
Çizelge 5.12. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	95
Çizelge 5.13. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal verileri	96
Çizelge 5.14. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)	98
Çizelge 5.15. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	101
Çizelge 5.16. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal verileri	102
Çizelge 5.17. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)	104
Çizelge 5.18. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	106

Çizelge 5.19. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin kristal verileri	107
Çizelge 5.20. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å , $^\circ$)	109
Çizelge 5.21. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å , $^\circ$).....	112
Çizelge 5.22. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal verileri....	114
Çizelge 5.23. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å , $^\circ$)	116
Çizelge 5.24. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å , $^\circ$).....	121
Çizelge 5.25. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri	123
Çizelge 5.26. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å , $^\circ$)	124
Çizelge 5.27. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å , $^\circ$).....	130
Çizelge 5.28. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kristal verileri.....	132
Çizelge 5.29. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å , $^\circ$)	133
Çizelge 5.30. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å , $^\circ$).....	137
Çizelge 5.31. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kristal verileri	139
Çizelge 5.32. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å , $^\circ$)	141
Çizelge 5.33. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å , $^\circ$).....	145
Çizelge 5.34. Metal-kumarilat karışık ligandlı komplekslerin UV-Vis spektrumları	152
Çizelge 5.35. Metal-kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin UV-Vis spektrumları.....	152
Çizelge 5.36. Metal-kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin UV Vis spektrumları	153
Çizelge 5.37. Sentezlenen metal komplekslerinin in-vitro antimikrobiyal aktivite sonuçları.....	154
Çizelge 5.38. Sentezlenen komplekslerin toplam antioksidan aktivite (TAC) sonuçları.....	155

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kumarilik asitin yapısı.....	1
Şekil 2.1. Kumarinden benzofuran-2-karboksilik asit sentezi (Perkin, 1870, 1871; Bowden ve Battah, 1998)	3
Şekil 2.2. Kumarinden benzofuran-2-karboksilik asit sentezi	3
Şekil 2.3. Amiodarone, benziodarone ve benzobromarone yapıları	4
Şekil 2.4. Khellinone ve visnaginone yapıları	5
Şekil 2.5. HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının molekül yapısı.....	8
Şekil 2.6. Cu(II) kompleksinin molekül yapısı.....	8
Şekil 2.7. HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının molekül yapısı	9
Şekil 2.8. Zn(II) kompleksinin molekül yapısı	9
Şekil 2.9. 1870 yılında Perkin tarafından gerçekleştirilen 3-halokumarinden benzofuran-2-karboksilik asit oluşumu	10
Şekil 2.10. 3-halokumarinlerden benzofurankarboksilik asit sentezi	11
Şekil 2.11. 2 ve 3-benzofurankarboksilik asit ve esterler	12
Şekil 2.12. 7-metoksi-2-benzofurankarboksilik asit metil esterin molekül yapısı.....	12
Şekil 2.13. Sentezlenen komplekslerin yapıları.....	13
Şekil 2.14. $C_{30}H_{26}CoN_4O_{10}$ ve $C_{30}H_{26}N_4O_{10}Zn$ komplekslerinin SC-XRD tayini (M1: Co^{II} ve Zn^{II})	14
Şekil 2.15. Khellinone (a) ve visnaginone (b) molekül yapıları	15
Şekil 2.16. Benzofuranın molekül yapısı ve rezonansı.....	16
Şekil 2.17. Angelicin, Bergapten, Nodakenetin, Usnik Asit, Amiodarone ve Xanthotoxin yapıları.....	17
Şekil 2.18. 5-metoksi benzofuranın yapısı.....	18
Şekil 2.19. Koroner kalp rahatsızlığında kullanılan bileşiğin yapısı	18
Şekil 2.20. Ailanthoidol'un yapısı	18
Şekil 2.21. 2-nitro benzofuranın yapısı.....	18
Şekil 2.24. Sentezlenen bazı benzofuran türevlerinin yapıları	20
Şekil 2.23. Alzheimer hastalığında inhibitör etki gösteren benzofuran türevi.....	20
Şekil 2.25. Sentezlenen benzofuran türevinin yapısı.....	20
Şekil 2.26. Salisilaldehit ve türevlerinin klorasetik asit esterleriyle kondenzasyonu neticesinde benzofuran türevlerinin sentezi	21

Şekil 2.27. Sentezlenen yeni benzofuran ketonların yapısı	21
Şekil 2.28. Benzofuran-2-il keton ve türevlerinin molekül yapısı.....	21
Şekil 2.29. Diabet (tip II) tedavisinde kullanılan ilaçların benzofuran halkası içeren analogunun sentezi	22
Şekil 2.30. 1-[(benzofuran-2-il)fenilmetil]piridinlerin sentezi	22
Şekil 2.31. Nikotinamidin yapısı	23
Şekil 2.32. N,N-dietilnikotinamidin yapısı	23
Şekil 2.33. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu	26
Şekil 2.34. $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Sac})_2$ genel formüllü Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları.....	27
Şekil 2.35. $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ genel formüllü Cu kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 2.36. $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu	28
Şekil 2.37. $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu	29
Şekil 2.38. $[\text{ZnCl}_2(\text{DNA})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	30
Şekil 2.39. $[\text{ZnI}_2(\text{DNA})_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	31
Şekil 2.40. $[\text{Cd}(\text{DNA})(\text{NSC})_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	32
Şekil 2.41. $[\text{Zn}(\text{DNA})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	33
Şekil 2.42. $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin molekül yapısı	34
Şekil 2.43. Fenantrolin heterosiklik halka sistemlerinin yapısı	35
Şekil 2.44. 1,10-fenantrolinin yapısı.....	35
Şekil 2.45. Tpphz ligandının yapısı	38
Şekil 2.46. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$ (R: -OH, -NO ₂) kompleksinin yapısı.....	38
Şekil 2.47. 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il-benzen bileşiğinin yapısı	38
Şekil 2.48. $[(\text{VO}_2)(\text{IPHTA})(\text{phen})_2]\text{SO}_4$ kompleksinin yapısı.....	39
Şekil 2.49. $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı	39
Şekil 2.50. $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Cl}_2]_2$ ve $[\text{Ni}(\text{dmp})\text{Br}_2]_2$ komplekslerinin yapıları.....	40
Şekil 2.51. Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II)kompleksinin yapısı	40
Şekil 2.52. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı	41
Şekil 2.53. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı	41
Şekil 3.1. İlk koordinasyon bileşiklerinin yapıları.....	43

Şekil 3.2. $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 'ün molekül yapısı	44
Şekil 3.3. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ kompleksi.....	45
Şekil 3.4. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ kompleksi.....	45
Şekil 3.5. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksi.....	46
Şekil 3.6. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 'ün cis ve trans yapısı.....	46
Şekil 3.7. Kanser tedavisinde kullanılan birkaç platin bileşiğinin yapısı	47
Şekil 3.8. Hem molekülü (Serin, 1980)	48
Şekil 3.9. Klorofil molekülü (Serin, 1980)	48
Şekil 5.1. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	66
Şekil 5.2. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 5.3. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	67
Şekil 5.4. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	67
Şekil 5.5. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	68
Şekil 5.6. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	68
Şekil 5.7. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	69
Şekil 5.8. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	69
Şekil 5.9. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	70
Şekil 5.10. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	70
Şekil 5.11. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	71
Şekil 5.12. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu	71
Şekil 5.13. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	75
Şekil 5.14. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	76
Şekil 5.15. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	77
Şekil 5.16. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	78
Şekil 5.17. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	80
Şekil 5.18. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	81
Şekil 5.19. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	82

Şekil 5.20. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	83
Şekil 5.21. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	85
Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	86
Şekil 5.23. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	87
Şekil 5.24. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri	88
Şekil 5.25. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı	90
Şekil 5.26. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ yapısının $[100]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_1^2(5)$, $R_2^1(6)$, $R_2^2(6)$ ve $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi	94
Şekil 5.27. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ yapısının $[001]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(12)$ halkalarının gösterimi	95
Şekil 5.28. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı	96
Şekil 5.29. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin $[101]$ doğrultusu boyunca oluşan C(4) zincirinin gösterimi	100
Şekil 5.30 $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ yapısının $[100]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_2^1(6)$, $R_2^2(4)$ ve $R_2^2(6)$ halkalarının gösterimi	101
Şekil 5.31. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı $[(i) 1-x, y, 1-z]$	103
Şekil 5.32 $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan merkezi simetrik $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi	105
Şekil 5.33 $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının $[100]$ doğrultusu boyunca oluşan C(4) zincirinin gösterimi	106
Şekil 5.34. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin moleküler yapısı $[(i) -x, -y+1, -z+1]$	107
Şekil 5.35. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin $[100]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(8)$ ve $R_4^2(8)$ halkalarının gösterimi	112
Şekil 5.36. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan merkezi simetrik $R_2^2(16)$ halkalarının gösterimi	113
Şekil 5.37. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	114
Şekil 5.38. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan C(6) zincirinin gösterimi	121
Şekil 5.39. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan C(8) zincirinin gösterimi	122
Şekil 5.40. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı	123

Şekil 5.41. [Ni(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ 5H ₂ O kompleksinin O-H...O hidrojen bağlarının oluşturduğu R ₄ ⁴ (16) halkasının gösterimi.....	129
Şekil 5.42. [Ni(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ 5H ₂ O kompleksinin 3D gösterimi.....	131
Şekil 5.43. [Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] kompleksinin moleküler yapısı.....	131
Şekil 5.44. [Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] molekülünün C-H...O hidrojen bağlarının oluşturduğu merkezi simetrik R ₂ ² (14) halkasının gösterimi.....	137
Şekil 5.45. [Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] yapısının molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri.....	138
Şekil 5.46. [Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] kompleksinin moleküler yapısı.....	139
Şekil 5.47. [Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] kompleksinin moleküler ağ örgü yapısı.....	144
Şekil 5.48. [Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] kompleksinin [100] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R ₂₂ (8) R ₂₂ (14) halkalarının gösterimi ..	145
Şekil 5.49. [Co(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] kompleksine ait UV-Vis spektrumu	146
Şekil 5.50. [Ni(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] kompleksine ait UV-Vis spektrumu	146
Şekil 5.51. [Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksine ait UV-Vis spektrumu	147
Şekil 5.52. [Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksine ait UV-Vis spektrumu.....	147
Şekil 5.53. [Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ kompleksine ait UV-Vis spektrumu	148
Şekil 5.54. [Ni(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksine ait UV-Vis spektrumu	148
Şekil 5.55. [Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksine ait UV-Vis spektrumu	149
Şekil 5.56. [Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ kompleksine ait UV-Vis spektrumu	149
Şekil 5.57. [Co(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ 5H ₂ O kompleksine ait UV-Vis spektrumu	150
Şekil 5.58. [Ni(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ 5H ₂ O kompleksine ait UV-Vis spektrumu	150
Şekil 5.59. [Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] kompleksine ait UV-Vis spektrumu ...	151
Şekil 5.60. [Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] kompleksine ait UV-Vis spektrumu ...	151

RESİMLER DİZİNİ**Resim****Sayfa**

Resim 5.1. Kimyasal komplekslerin mikroorganizmalar üzerindeki etkisinin görüldüğü örnek resimler	157
--	-----

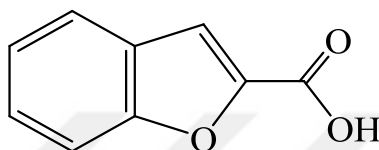


SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrat derece
Å	Ångström
μ	Manyetik süseptibilite
ç	Çözelti
g	Gaz
Kisaltmalar	Açıklama
BM	Bohr Magnetonu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termogravimetri
DTG	Derivatif Termogravimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SC-XRD	Tek Kristal X-ışını Kırınımı Difraktometresi
DENA	N,N-dietilnikotinamid

1. GİRİŞ

Yapılarında heteroatom barındıran halkalı bileşikler ve türevlerinin tıp ve ziraat alanlarında kullanıldığı bilinmektedir. Benzofuran ve türevleri de bu bileşiklerden biri olup çeşitli alanlarda hayatımızda yer almaktadır (Berk, 2013). Kumarilik asitte bu türevlerden biridir. Kumarilik asit aşağıdaki gibi, 2-furan karboksilik asit halkasıyla benzen çekirdeğinin birleşmesinden meydana gelmiştir.



Şekil 1.1. Kumarilik asitin yapısı

Bu bileşiğin diğer bir adı ise *benzofuran-2-karboksilik asit*'tir. Bileşiğin kapalı formülü $C_9H_6O_3$ olup molekül ağırlığı 162,14 g/mol'dür. Kumarilik asit adı verilen benzofuran-2-karboksilik asidin erime noktası 193-196 °C arasında değişmektedir.

Oksijen içeren heterosiklik bileşiklerin çoğu antiaritmik, spazmolitik, antiviral, antikanser, antifungal ve antiinflamatuvar aktivite gibi önemli biyolojik özellikler gösterdiği iyi bilinmektedir (Hattori ve ark., 1986; Erber ve ark., 1991; Cui ve ark., 1997; Lee ve ark., 1998; Kodama ve ark., 1999; Hayakawa ve ark., 2004; Hwang ve ark., 2004). Günümüzde doğal ya da sentetik türevlerinin birçoğunun farmasötik uygulamaları bulunmaktadır (Masche ve ark., 1999; Karaliota ve ark., 2001).

Çeşitli metal katyonlarının kumarilik asit kompleksleri hakkında birçok literatür verisi olmasına rağmen kumarilik asit ile metal katyonlarının karışık ligandlı çalışmaları çok sınırlıdır (Köse, 2014). Kumarilik asit ve kullanılan ligandların geniş bir fizyolojik ve biyolojik etkiye sahip olmaları hem tıbbi inorganik kimya için önemli bir yer tutmakta hem de çalışmamın önemini arttırmaktadır.

Araştırmalardan yola çıkarak bu çalışmada Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ve Zn^{II} geçiş metallerinin kumarilik asit-N,N-dietilnikotinamid/1,10-fenantrolin ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ve Zn^{II} geçiş metallerinin sadece kumarilik asit ligandı içeren koordinasyon bileşikleri de sentezlenmiştir.

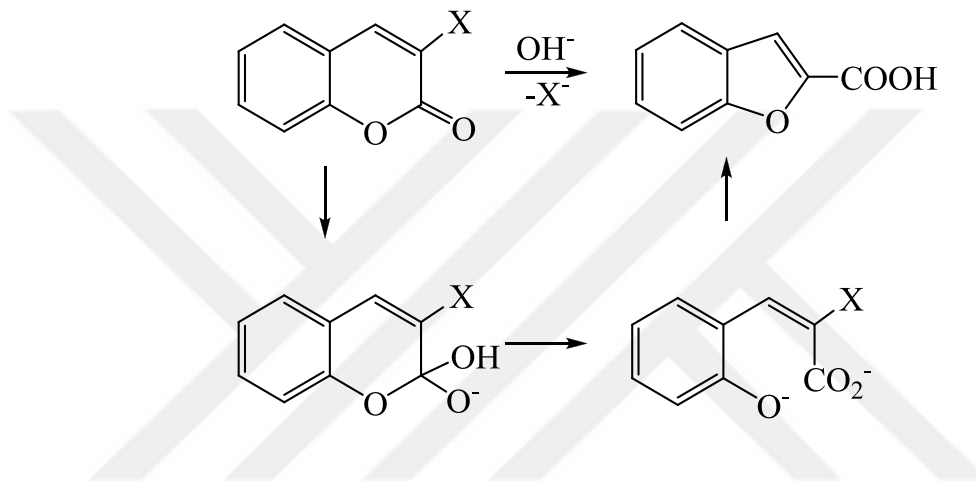
Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA/DTA), tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi (SC-XRD), katı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), manyetik süseptibilite ve erime noktası tayini yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.



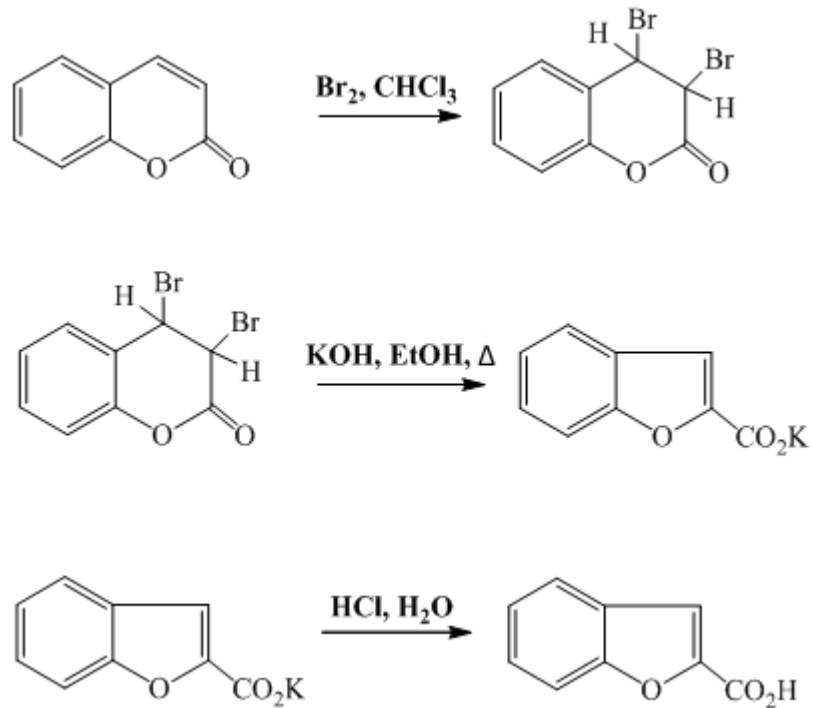
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kumarilik Asit (Benzofuran-2-karboksilik asit)

Kumarin ve türevlerinin farklı gıda kaynaklarında; meyve, ot ve sebze gibi doğal bileşiklerde bulunduğu bilinmektedir (Kleiner ve ark., 2001). Kumarilik asit, kumarinin bir türevidir ve aşağıdaki Şekil 2.1 ve 2.2’de kumarinden, kumarilik asit sentezi tepkimeleri görülmektedir.



Şekil 2.1. Kumarinden benzofuran-2-karboksilik asit sentezi (Perkin, 1870, 1871; Bowden ve Battah, 1998)



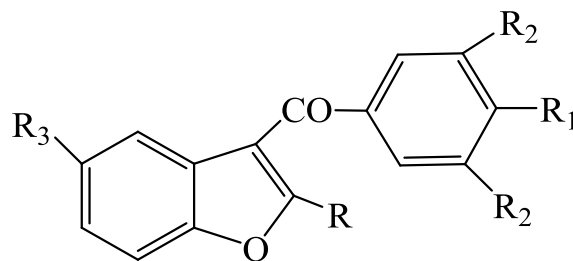
Şekil 2.2. Kumarinden benzofuran-2-karboksilik asit sentezi

Benzofuran-2-karboksilik asit iskeletinin sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir ve çoğu formilfenoksiasetik asit türevleri ara ürünlerinin, siklizasyonu (çevrimleştirme) tarafından takip edilen haloasetatlar ile salisilaldehitlerin tepkimesine dayanmaktadır (Dumont ve Kostanecki, 1909; Kwiecień, 1998; D'Sa ve ark., 2001; Bogdal ve ark., 2006; Korthals ve Wulff, 2008; Guo ve ark., 2010; Kumaraswamy ve ark., 2010).

2.1.1. Kumarilik Asidin Biyolojik Aktiviteleri

Benzo[b]furan sistemi, önemli bir farmakoför olarak çok sayıda bileşikte bulunup doğal kaynaklardan izole edilebilmektedir. Ayrıca yakın zamanda sentezlenen tıbbi ilaçların temel parçasıdır (örneğin, amiodarone ve bergapten gibi) (Tanew ve ark., 1988; Gill ve ark., 1992).

Oksijen içeren heterosiklik bileşiklerin çoğunun antiaritmik, spazmolitik, antiviral, antikanser, antifungal ve antiinflamatuvar aktivite gibi önemli biyolojik özellikler gösterdiği iyi bilinmektedir (Hattori ve ark., 1986; Erber ve ark., 1991; Cui ve ark., 1997; Lee ve ark., 1998; Kodama ve ark., 1999; Hayakawa ve ark., 2004; Hwang ve ark., 2004). Bu grup bileşikler furobenzopyranone, benzofuran ve benzopyranone sistemleri içerir. Yukarıda bahsedilen örnekler *amiodarone*, *benziodarone* ve *benzbromarone* ilaçlarıdır.



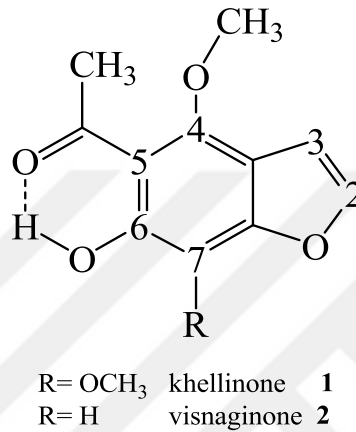
Amiodarone: R=Bu R₁=OCH₂CH₂N(C₂H₅)₂ R₂=I R₃=H
 Benzbromarone: R=Et R₁=OH R₂=Br R₃=H
 Benziodarone: R=Et R₁=OH R₂=I R₃=H

Şekil 2.3. Amiodarone, benziodarone ve benzbromarone yapıları

Amiodarone, antiaritmik etki göstermektedir ayrıca antifungal etkiye de sahiptir (Gill ve ark., 1992; Kodama ve ark., 1999; Nattel ve ark., 1999; Courchesne, 2002, 2003). *Benziodarone*, bir vazodilatördür (damar genişletici) (Pizzichini ve ark., 1982). *Benzbromarone* ise, ürik asit seviyelerinin düşürülmesinde ve hastalarda şiddetli gut

ataklarının tedavisinin yanı sıra diğer tedavilere göre de daha az yan etkilere sahiptir (Heel ve ark., 1977; Masberbard ve Gudicelli, 1981). Son iki bileşik yan etkilerinden dolayı piyasadan çekilmiştir fakat amiodarone hala kullanılmaktadır.

İki benzofuran türevi, *khellinone* (**1**: 5-asetil-4,7-dimetoksi-6-hidroksibenzo[b]furan) ve *visnaginone* (**2**: 5-asetil-4-metoksi-6-hidroksibenzo[b]furan) sırasıyla, *khellin* ve *visnagin* hidrolizinin ürünüdür.



Şekil 2.4. Khellinone ve visnaginone yapıları

Khellin ve *visnagin* her ikisi de *Ammi visnaga* Lam. (diş otu), meyvelerinin kimyasal bileşenleridir ve onların farmakolojik ve biyo tıp uygulamaları uzun süredir bilinmektedir (WHO, 2007). Arapça adı khella ve İspanyolca adı visnagaya sahip olan *Ammi visnaga*, üriner (böbrek taşları) ve solunum yolları (astım) gibi çeşitli rahatsızlıklarının tedavisinde Akdeniz ülkeleri boyunca geleneksel tıpta kullanılmaktadır (Quimby, 1953). *Khellinone* ve *visnaginone* sentetik türevleri antibakteriyal ve antimikrobiyal etkiler göstermektedir (Ismail ve ark., 1977; Ruiz ve ark., 2012; Hafez ve ark., 1990; Mandour ve ark., 1994; El-Shihi ve ark., 2005). Ayrıca antiaritmik, antiaterosklerotik veya kardiyovasküler, böcek “antifeedant” (zehirli yem) gibi etkiler sergilerler (Luthria ve ark., 1993).

Benzofuran-2-karboksilik asit türevlerinin sentezi çoğu biyolojik aktif moleküllerin gelişimi için önemlidir ve kanser tedavisinin yanı sıra olası merkezi sinir sistemi düzensizlikleri için de kullanılır (Bettinetti ve ark., 2002; Campiani ve ark., 2003; Schlotter ve ark., 2006; Xiang ve ark., 2011).

Metal katyonlarının kumarilik asit ile yapmış olduğu kompleksler hakkında birçok literatür verisi olmasına rağmen kumarilik asit ile metal katyonlarının karışık ligandlı çalışmaları çok sınırlıdır (Köse ve ark., 2014).

Son yıllarda, heterosiklik halkalar içeren ve azot taşıyan bileşikler yeni antimikrobiyal, antelmintik, anti-depresan ve Alzheimer rahatsızlığının teşhisinde kullanılan ajanların geliştirilmesi için ve kemoterapatik değer artışına bağlı olarak çok ilgi görmüştür (Cheng ve ark., 2010; Watanabe ve ark., 2011). Bu sayede piridin türevleri, bu bileşikler için antikanser, antianaljezik, antimikrobiyal ve antidepresan etkiler gibi çok çeşitli ve ilgi çekici biyolojik aktiviteler göstermesinden dolayı ilgi görmeye devam etmektedir (Nofal ve ark., 2011; Bednarczyk ve ark., 2012; Judge ve ark., 2012).

Benzo[b]furan sistemler sitostatik veya sitotoksik aktivite de gösterirler (Kossakowski ve ark., 2005). *Aglaiia*'da bulunan siklopenta[b]benzofuran lignanları, kültürü yapılmış hücre çizgileri ile genel olarak güçlü büyümeyi engelleyici faaliyet göstermiştir (Dumontet ve ark., 1996; Cui ve ark., 1997; Lee ve ark., 1998; Bohnenstengel ve ark., 1999; Gerard ve ark., 2004; Hwang ve ark., 2004; Rivero-Cruz ve ark., 2004).

Persea türlerinden izole edilen neo-lignanlar ise insan kanser hücre türleri için sitotoksiktir; ağız epidermoid kanseri, akciğer adenokanseri ve kolon adenokanseri gibi (Tsai ve ark., 1998).

Sitotoksik ilaçlar kanser kemoterapisinin ana dayanak noktasıdır ve sinyal önleyiciler gibi terapinin yeni yollarıyla uygulanırlar. Bu nedenle mevcut ajanlardan farklı olarak toksisitesi ve etkinliğinin spektrumları ile yeni sitotoksik ajanların bulunuşu önemlidir (Manna ve ark., 2008). Ayrıca bazı benzofuran türevlerinin sitotoksik etkisi 5-fluorouracil ile karşılaştırıldığında HEPG2'ye (insan karaciğer kanser hücre türü) karşı değerlendirilmiştir (El-Zahar ve ark., 2011). Benzofuran türevleri geniş çaplı biyolojik aktivitelere sahiptir. Onların antimikrobiyal, antitümör, anti-inflamatuar etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Jang ve ark., 2003; Hayakawa ve ark., 2004; Galal ve ark., 2009, 2010).

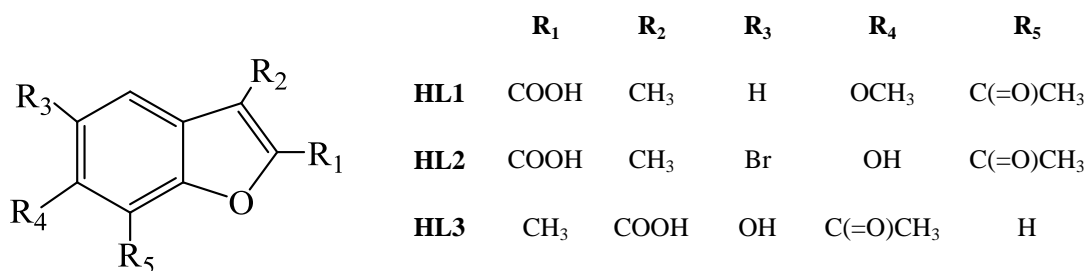
Benzofuran ve türevlerinin biyolojik etkileri ile ilgili çalışmaların olmasına karşın onların metal kompleksleri hakkındaki bilgi miktarı oldukça sınırlıdır (Drzewiecka ve ark., 2013).

Metal katyonlarının kumarilik asit ile oluşturduğu tepkimelerin önemi belirtilecek olursa, örnek olarak bakır ve çinko metal katyonlarının oluşturduğu kompleksler hakkında bilgi verilebilir. Bakırın kanser, şeker kardiyovasküler (kalp ve damar), cilt, Alzheimer ve Parkinson rahatsızlıklarını tedavi edici özelliklerinin bulunması çok sayıda Cu(II) kompleksinin gelişmesine neden olmuştur (Weder, 2002; Tisato ve ark., 2010; Bareggi ve Cornelli, 2012; Duncan, 2012). Aynı zamanda bakır, yaşamsal sistemler için gerekli iz element olup enzim ve proteinlerin biyolojik işlemlerinde önemli bir rol oynayan kritik bileşendir (Solomon ve ark., 1996; Klinman, 1996). Bakıra az miktarda ihtiyaç duyulmasına karşılık organizmada yüksek seviyede bulunması çok çeşitli düzensizliklere sebep olabilir (Bibudhendra, 1999; Tisato ve ark., 2010; Quemeneur ve ark., 2011). Bakır fazlalığının, özel bakır şelatlarının, metal çoğaltılması ya da azaltılması üzerine yapılan terapileri şu anda birçok hastalığın tedavisinde etkilidir (Bibudhendra, 1999; Baran ve ark., 2002; Tisato ve ark., 2010; Quemeneur ve ark., 2011).

Çinko da birçok organizma için gerekli iz elementtir. Bazı enzimlerde yapısal veya katalizör olarak görev almaktadır. Çinko hücre büyümesi ve farklılaşması için gereklidir. Birtakım büyük moleküllerde alınımının yanı sıra atılımında araştırılması gerekir (Faa, 2008).

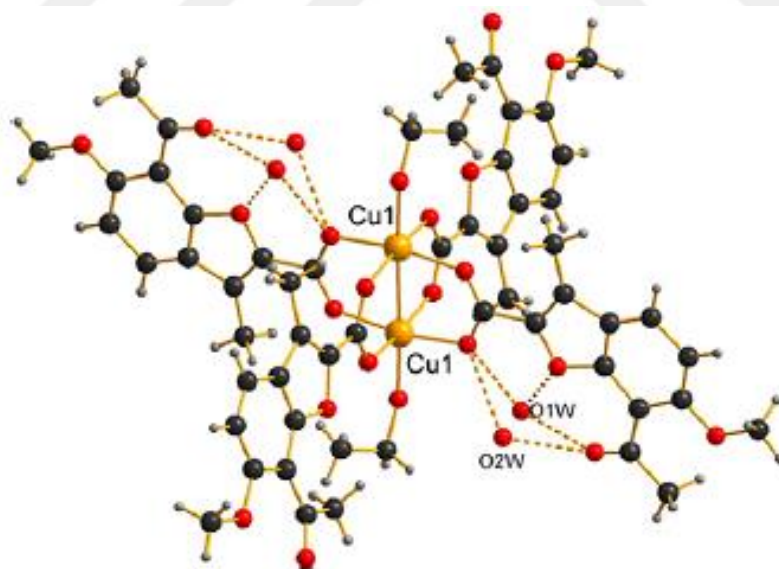
2.1.2. Kumarilik Asit (Benzofuran-2-karboksilik asit) ile Yapılan Çalışmalar

Drzewiecka ve arkadaşları (2013a), Cu(II) komplekslerini elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Kompleks oluşumu için üç tane ligand kullanmışlardır. Bunlar 7-asetil-6-metoksi-3-metil-benzo[b]furan-2-karboksilik asit (HL1), 7-asetil-5-bromo-6-hidroksi-3-metil-benzo[b]furan-2-karboksilik asit (HL2) ve 6-asetil-5-hidroksi-2-metil-benzo[b]furan-3-karboksilik asit (HL3) (Limaye ve Sathe, 1936; N.M Shah 1960; P.M. Shah, 1960; Zawadowski ve ark., 1977). Aşağıdaki Şekil 2.5'te ligandların molekül yapısı görülmektedir.



Şekil 2.5. HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının molekül yapısı

Birçok durumda metal kompleksleri temel liganda göre daha kuvvetli ve daha az zehirlidir. Bu araştırmanın amacı 2 ve 3-benzo[b]furankarboksilik asit türevleriyle bakır komplekslerini sentezlemektir. Böyle kompleksler sadece tedavi amacıyla değil aynı zamanda karboksilik ligandların metal katyonlara bağlanma şeklini inceleme olanağı içinde faydalıdırlar. Elde edilen Cu(II) komplekslerinin yapısı, IR spektroskopisi, tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi, elementel analiz ve termogravimetrik çalışmalar kullanılarak aydınlatılmıştır.

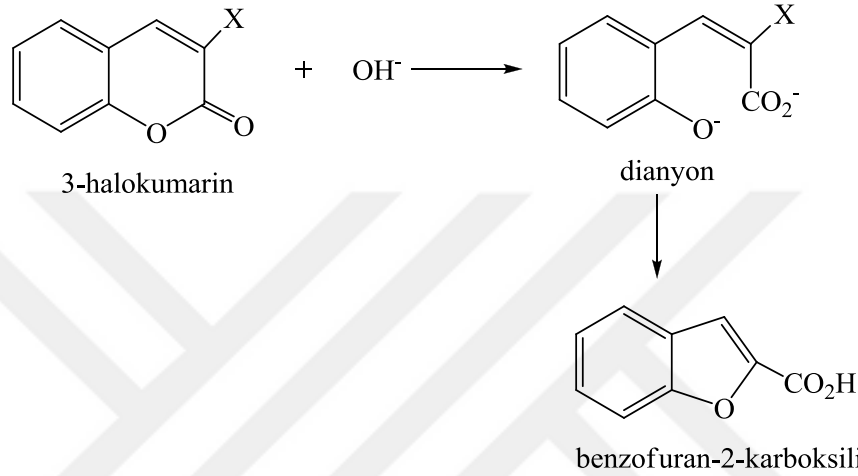


Şekil 2.6. Cu(II) kompleksinin molekül yapısı

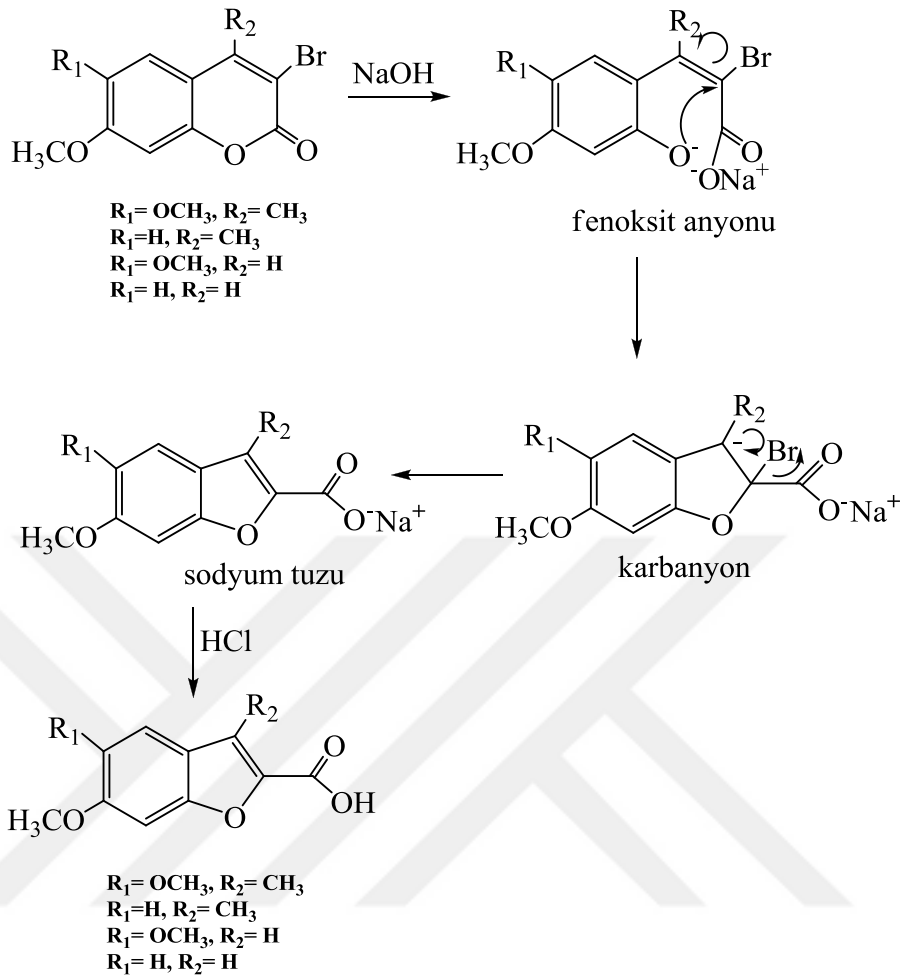
Drzewiecka ve arkadaşları (2013b), Zn(II) komplekslerini elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Kompleks oluşumu için üç tane ligand kullanmışlardır. Bunlar 7-asetil-6-metoksi-3-metil-benzo[b]furan-2-karboksilik asit (HL1), 7-asetil-5-bromo-6-hidroksi-3-metil-benzo[b]furan-2-karboksilik asit (HL2) ve 6-asetil-5-hidroksi-2-metil-benzo[b]furan-3-karboksilik asit (HL3) (Limaye ve Sathe, 1936; N.M Shah

benzofuran kısmını meydana getirir. Bu tepkimeyi mikrodalga tepkime koşullarında keşfetmiş ve tepkime süresini önemli ölçüde düşürmüşlerdir. Ayrıca benzofuran-2-karboksilik asit türevlerinin bir kısmını çok yüksek verimlerle elde etmişlerdir.

Bu yeniden düzenlenmiş reaksiyon 1870 yılında ilk kez Perkin tarafından bulunmuştur (Perkin, 1870).

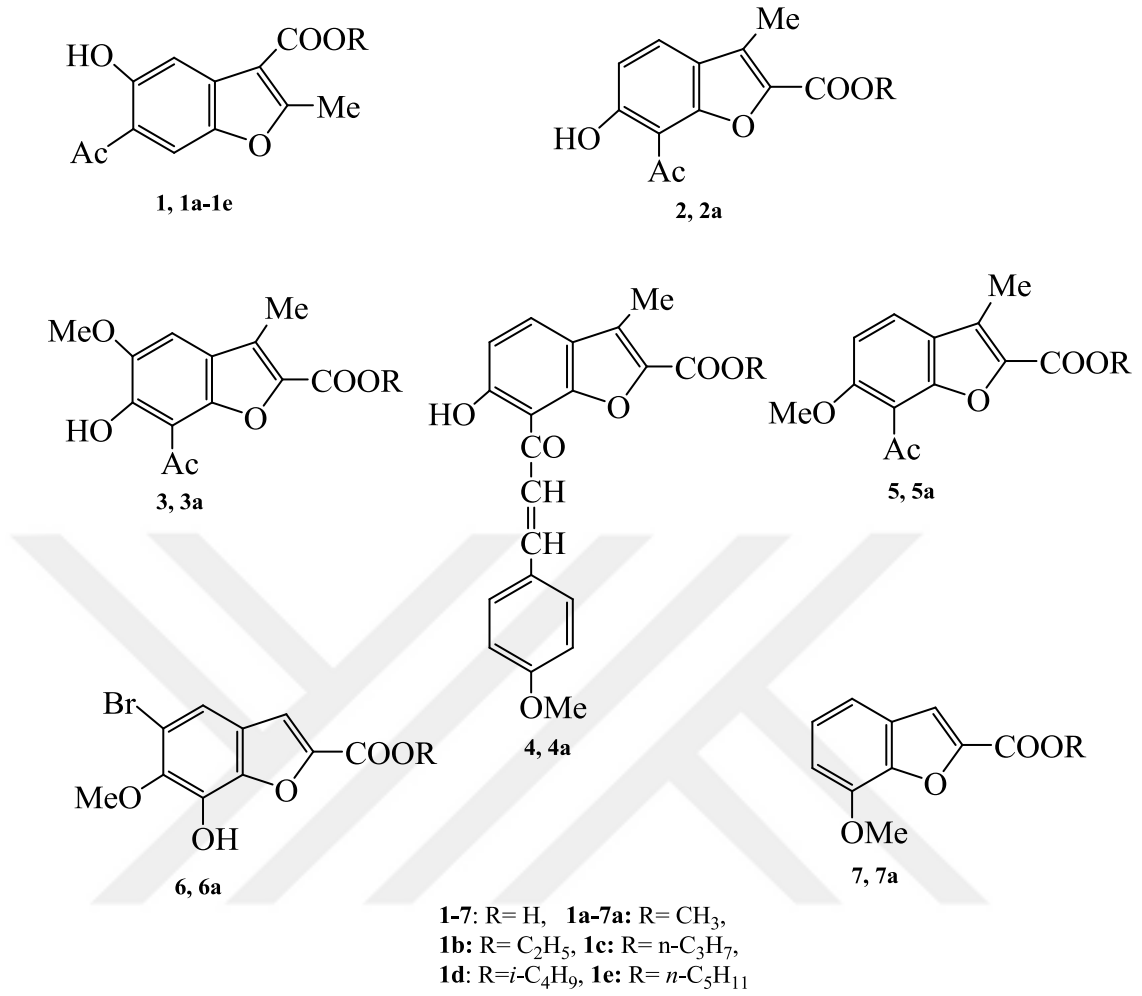


Şekil 2.9. 1870 yılında Perkin tarafından gerçekleştirilen 3-halokumarinden benzofuran-2-karboksilik asit oluşumu

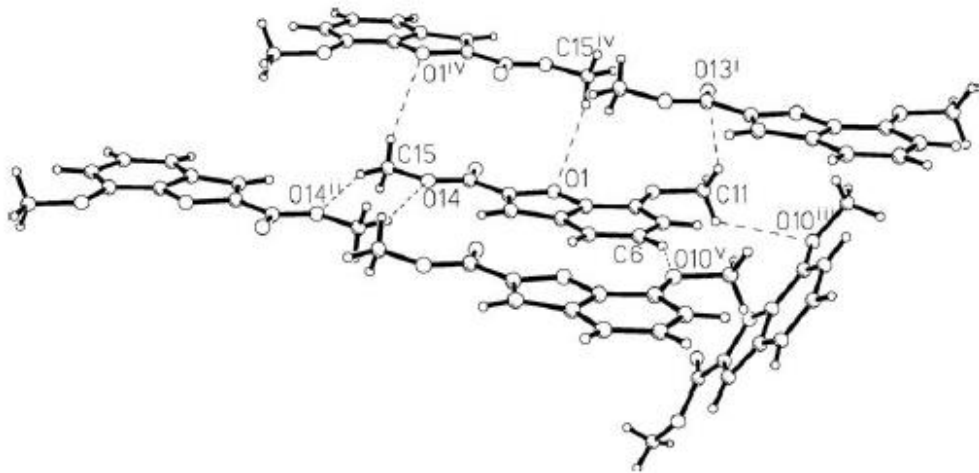


Şekil 2.10. 3-halokumarinlerden benzofurankarboksilik asit sentezi

Kossakowski ve arkadaşları (2005) tarafından, 2 ve 3-benzo[b]furankarboksilik asitlerin türevleri sentezlenmiş ve stotoksik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda altı bileşiğin insan kanser hücresi türlerine karşı önemli stotoksik aktiviteler gösterdiği belirlenmiştir. Bu bileşikler; 7-asetil-6hidroksi-3-metil-2-benzofurankarboksilik asit (**2**), 6-hidroksi-7-(p-metoksisinamoil)-3-metil-2-benzofurankarboksilik asit(**4**), 5-bromo-7-hidroksi-6-metoksi-2-benzofuran karboksilik asit metil ester (**6a**), 6-asetil-5-(O-etil-2'-dietilamino)-2-metil-3-benzofurankarboksilik asit metil ester (**1f**), 6-(O-etil-2'-dietilamino)-7-p-metoksisinamoil)-3-metil-2-benzofurankarboksilik asit metil ester hidroklorid (**4b**), 5-bromo-7-(O-etil-2'-dietilamino)-6-metoksi-2-benzofurankarboksilik asit metil ester (**6b**). Ayrıca 7-metoksi-2-benzofurankarboksilik asit metil ester (**7a**) yapısı tek kristal XRD tarafından çözülmüştür.

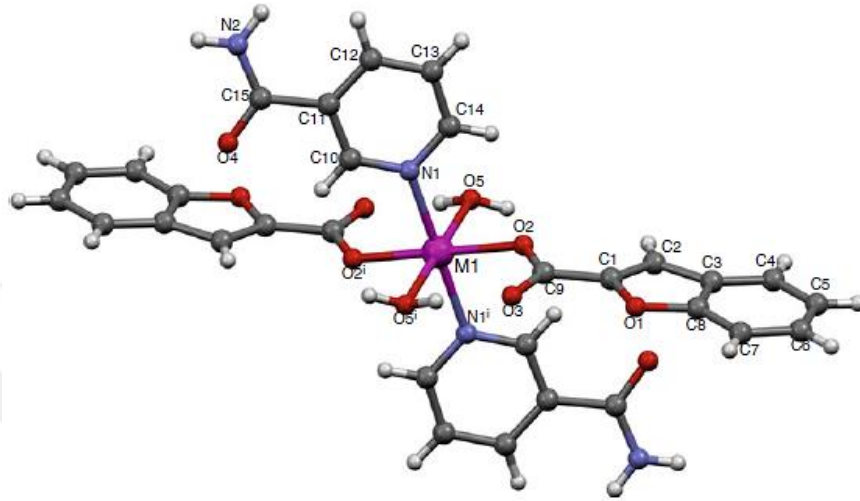


Şekil 2.11. 2 ve 3-benzofurankarboksilik asit ve esterler



Şekil 2.12. 7-metoksi-2-benzofurankarboksilik asit metil esterinin molekül yapısı

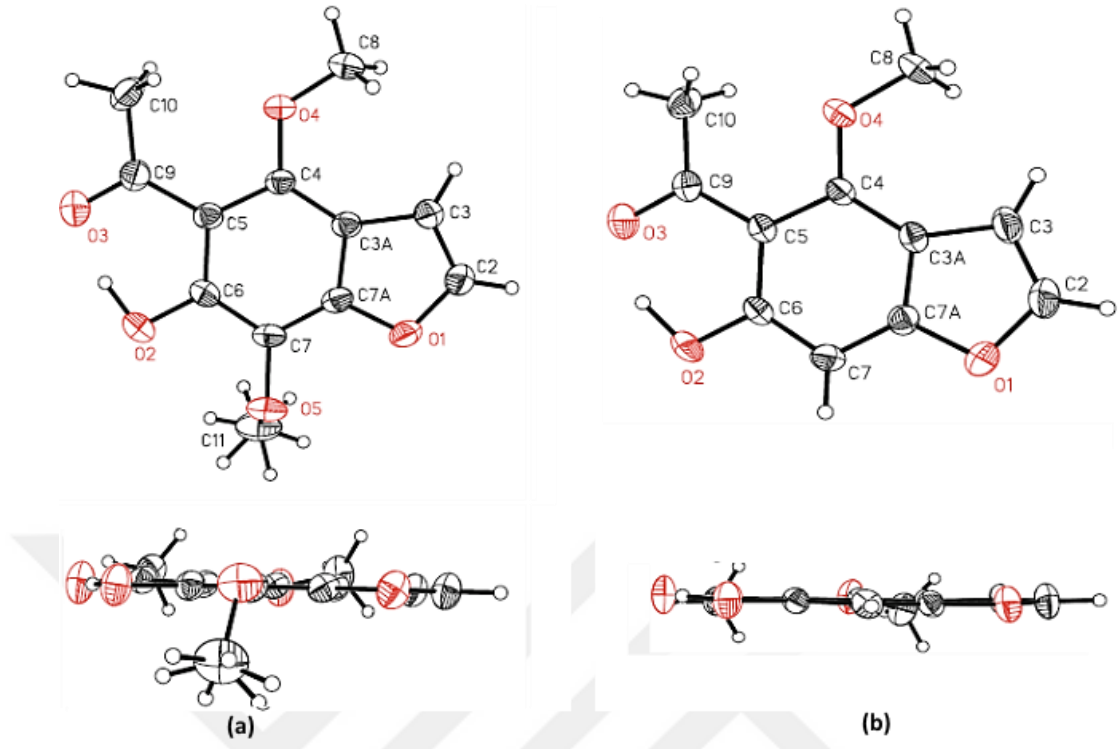
Köse ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada, Co^{II} ve Zn^{II} 'nin kumarilat-nikotinamid kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kompleksler elementel analiz, manyetik süseptibilite, UV-Vis, FT-IR spektroskopisi, termoanalitik TG-DTG/DTA ve SC-XRD tayini ile yapıları aydınlatılmıştır.



Şekil 2.14. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_{10}$ ve $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Zn}$ komplekslerinin SC-XRD tayini (M1: Co^{II} ve Zn^{II})

Atteyat A. Labib (2013) tarafından yapılan çalışma, benzofuran türevi örneği olan 5-(2-amino-4-styryl pirimidin-4-il)-4-metoksi benzofuran-6-ol (SPBF) amyloid görüntüleme ajanlarının yeni bir serisinin sentezi ve kullanımı olarak tanımlanmıştır. Bu benzofuran türevleri, Alzheimer rahatsızlığının beyindeki β -amyloid belirtilerinin saptanması için amyloid görüntüleme ajanlarının kullanımının faydalı olduğunu göstermiştir. Sentezlenen bileşik yükseltgen ajan olarak iodojenin varlığında elektrofilik yerdeğiştirme tepkimesi yoluyla radyoaktif iyot-125 ile işaretlenmiştir. Daha sonra in-vivo çalışması yapılmış ve radioiyotlanmış bileşiklerin beyin aktivitelerinde artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmadan anlaşılacağı üzere radioiyotlanmış (SPBF) beyin görüntüleme ajanlarının kullanımı faydalı olmaktadır.

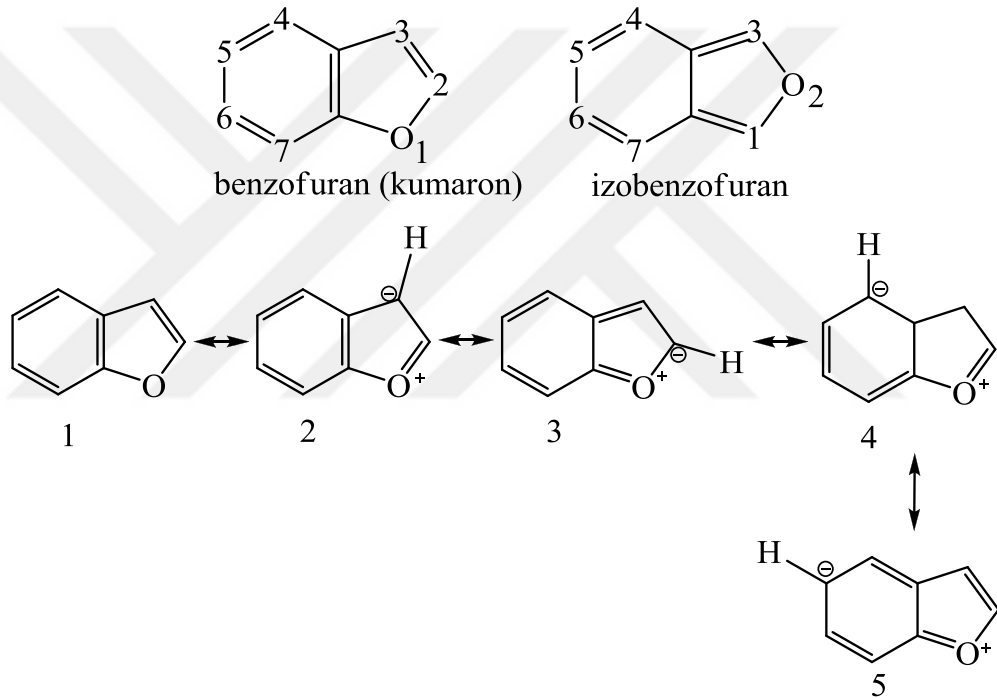
Ruiz ve arkadaşları (2012) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada amaç khellinone ve visnaginone türevlerinin moleküler yapılarının tamamiyle karakterize edilmesi ve metoksi süstituentlerinin bağlı olduğu moleküler yapıları açıklamaktır. Ayrıca farklı kofomerlerin olup olmayacağı titreşimsel analizler tarafından tanımlanmaktadır.



Şekil 2.15. Khellinone (a) ve visnaginone (b) molekül yapıları

2.2. Benzofuran ve Türevleri

Benzofuran, bir furan halkasıyla benzen çekirdeğinin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Bu bileşiğin diğer bir ismi ise *kumaron*'dur. 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofuran, furanın monobenzen türevleridir. 2,3-benzofurana (benzofuran) kumaron ismi verilmektedir. Bileşik kaynama noktası 170 °C olan bir sıvıdır, kararsızdır ve kolay polimerleşmektedir. Yağlı boya katkı maddesi olarak kumaron'dan elde edilen sentetik reçine kullanılabilir. Aşağıdaki şekilde benzofuranın molekül yapısı, halkanın numaraları ve rezonans katkı formülleri görülmektedir (Coşgun, 2008).



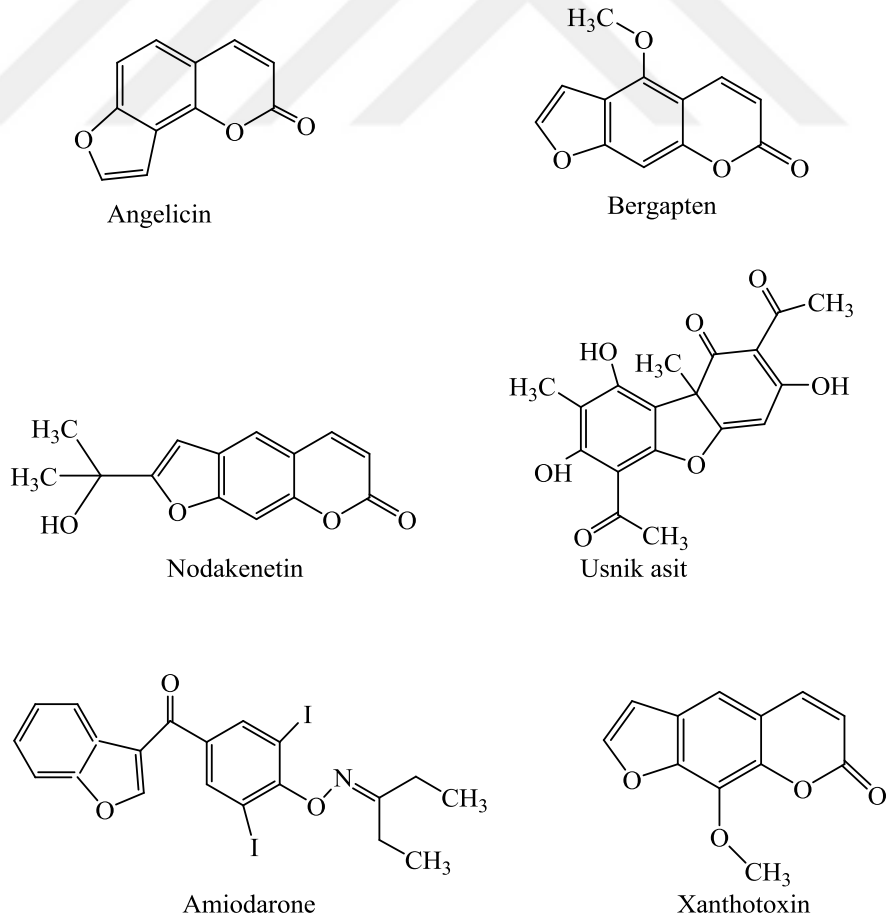
Şekil 2.16. Benzofuranın molekül yapısı ve rezonansı

Rezonans yapıdan anlaşılacağı üzere pozitif yük oksijen atomu üzerinde bulunmaktadır. Elektrofilik süstitüsyonda başlıca α -süstitüsyonuna ve daha az olmak üzere β -süstitüsyonuna uğrar. Bunun neticesinde, elektrofilik süstitüsyonda yapılan 2 ve 3 numaralı yapılarda rezonans formüllerinin katkısı 4 ve 5 numaralı yapılardan daha fazladır (Coşgun, 2008). Ayrıca benzofuranın vermiş olduğu elektrofilik, nükleofilik ve radikalik süstitüsyon reaksiyonlarını da vermektedir (İkizler, 1996).

2.2.1. Doğal Benzofuran Türevleri

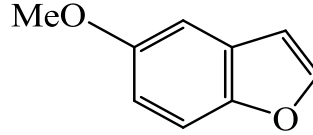
Birtakım benzofuranlar doğal olarak bulunmaktadır. Doğal benzofuranların birçoğu farmakolojik, fizyolojik ve toksik özelliklere sahiptir (Bogdal, 2000). Son birkaç yılda benzofuranların dikkat çeken özelliklerinden biri de kemoterapi özelliği göstermeleridir (Khan, 2005).

İyi tanınan bazı benzofuranlara örnek verilecek olursa; amiodarone, angelicin xanthotoxin, bergapten, nodekenetin ve usnik asit bileşikleri söylenebilir. Bu benzofuranlar kardiyovasküler etki özelliğine sahiptirler ve amiodarone kalp yetersizliği olan hastalarda atar damar sistemi ritimsizliğinin tedavisinde kullanılmaktadır (Kırılmış, 2008). Gram-pozitif organizmaların üremesini engelleyen usnik asit, *Mycobacterium tuberculosis* üzerinde inhibisyon etkisi sergilemektedir. Bazı deri rahatsızlıklarının tedavisinde de bergapten, nodakenetin ve xanthotoxin kullanılmaktadır.



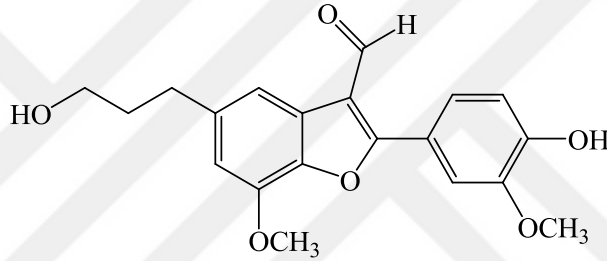
Şekil 2.17. Angelicin, Bergapten, Nodakenetin, Usnik Asit, Amiodarone ve Xanthotoxin yapıları

5-metoksi benzofuran, antibakteriyel özelliklere sahip olan doğal benzofuranlardandır (Gilchrist, 1985). 5-metoksi benzofuran örneğinden de anlaşılacağı üzere doğada bulunan benzofuranların biyolojik etki sergiledikleri görülmektedir.



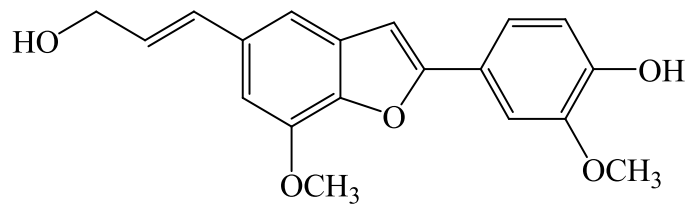
Şekil 2.18. 5-metoksi benzofuranın yapısı

Çin’de koroner kalp rahatsızlığı tedavisinde kullanılan *Salvia miltorrhiza* isimli bitkiden izole edilen bileşik aşağıda görülmektedir (Hutchinson, 1997).



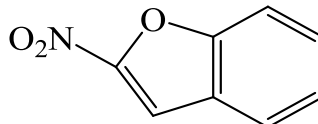
Şekil 2.19. Koroner kalp rahatsızlığında kullanılan bileşiğin yapısı

Benzofuran türevlerinden biri olan *Ailanthoidol* isimli bileşiğin; virüse karşı etkili, iştah kesici, kanser koruyucu, böcek öldürücü ve ateş düşürücü gibi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Kao, 2002).



Şekil 2.20. Ailanthoidol’un yapısı

Chagas rahatsızlığının (tek hücrelilerin gerçekleştirdiği bir uyku hastalık türü) tedavisinde yine bir başka benzofuranın türevi olan 2-nitro benzofuran bileşiği kullanılmaktadır (Kinnamon, 1998).

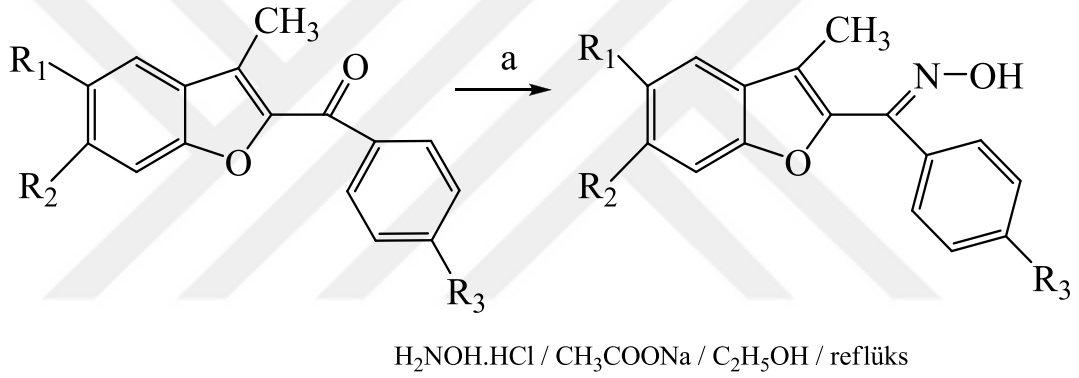


Şekil 2.21. 2-nitro benzofuranın yapısı

2.2.2. Benzofuran ve Türevlerinin Sentez Çalışmaları

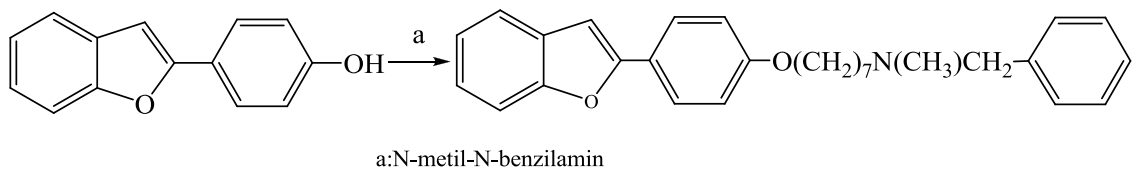
Doğal benzofuranların, biyolojik açıdan sahip oldukları önemli özellikleri sebebiyle benzofuranların sentezi üzerine pek çok çalışma yapılarak yeni bileşiklerin elde edilmesi sağlanmış ve bu sayede aktiviteleri incelenmiştir. Bu çalışmalara ilişkin birkaç literatür çalışmasına aşağıda yer verilmiştir.

Aşağıda görülen reaksiyon şeması, keto grubu bulunduran benzofuranın, oksim grubu bulunduran yeni bir türevinin sentez çalışmasıdır. Sentezlenen bu oksim türevinin *Candida albicansa* (mantar türü) karşı antifungal etki gösterdiği belirlenmiştir (5-25 µg/mL) (Karaburun, 2006).



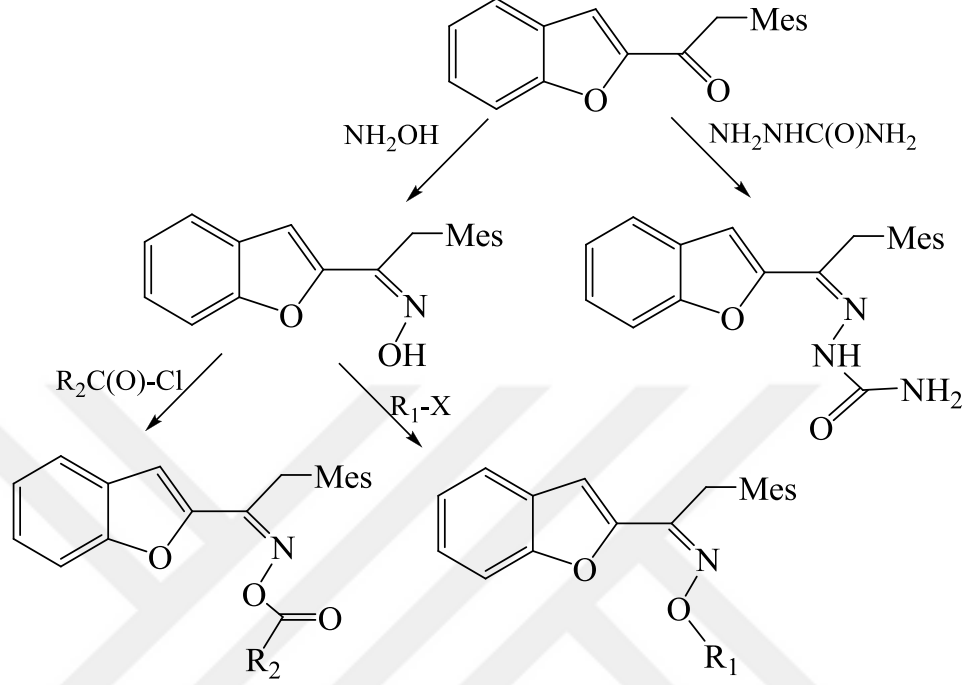
Şekil 2.22. Oksim grubu bulunduran yeni bir benzofuran türevinin sentezi

Alzheimer hastalığında, bunamaya sebep olan bileşen β -amyloid ($A\beta$) peptididir. β -amyloid peptidin hücreler dışında anormal bir şekilde birikmesinden dolayı bunama gerçekleşmektedir. Türevlendirme çalışmaları sonucunda sentezlenen benzofuran türevinin, β -amyloid peptidin kümeleşerek birikmesine karşı oldukça iyi bir inhibitör etki gösterdiği gözlemlenmiştir (Rizzo, 2008).



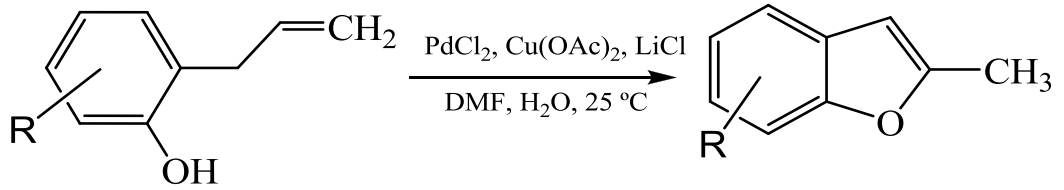
Şekil 2.23. Alzheimer hastalığında inhibitör etki gösteren benzofuran türevi

Bazı benzofuran türevleri; *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Candida albicans* karşı etki gösterirler (Kırılımlı, 2008).



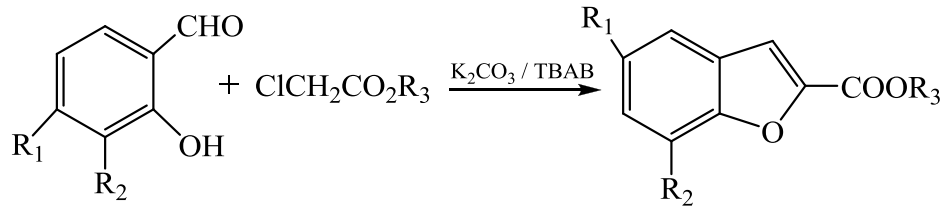
Şekil 2.24. Sentezlenen bazı benzofuran türevlerinin yapıları

Alexander ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan 2-allilfenollerin Pd^{2+} katalizörü ile oksidatif halkalaşma tepkimesi neticesinde sentezlenen benzofuran türevi aşağıdaki Şekil 2.25'te görülmektedir.



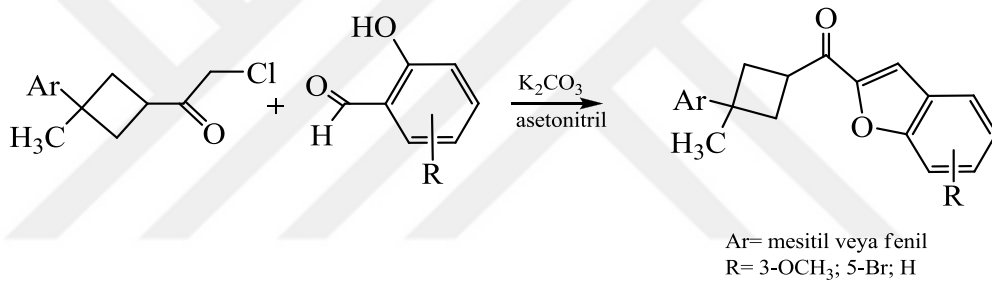
Şekil 2.25. Sentezlenen benzofuran türevinin yapısı

Bogdal ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan çalışmada, salisilaldehit ve türevlerinin klorasetik asit esterleriyle kondenzasyonu neticesinde benzo[b]furan türevleri sentezlenmiştir. Bu çalışma, mikrodalga destekli ve çözücüsüz gerçekleştirilen faz transfer katalitik reaksiyonlarına örnek verilebilecek bir çalışmadır.

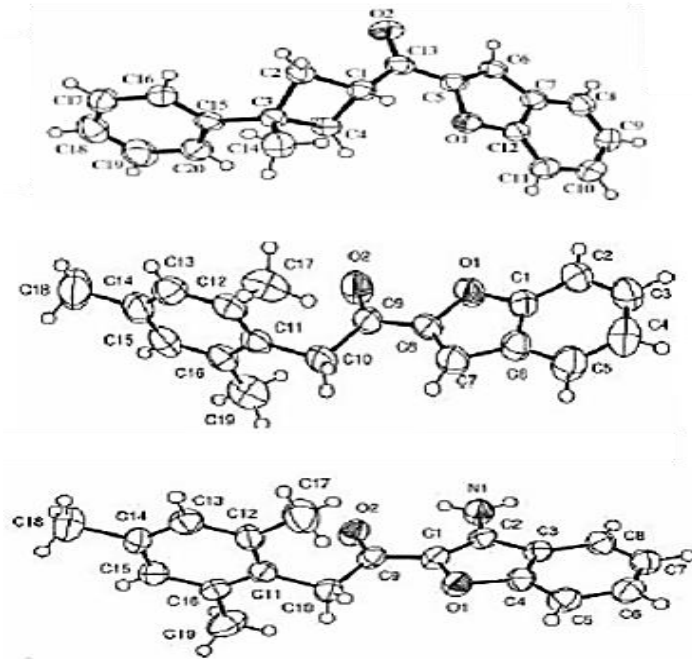


Şekil 2.26. Salisilaldehit ve türevlerinin klorasetik asit esterleriyle kondenzasyonu neticesinde benzofuran türevlerinin sentezi

Koca ve arkadaşları (2003, 2005) tarafından 1,1,3-trisübstitüesiklobütan halkası içeren klor ketonlar farklı salisilaldehit türevleri etkileştirilerek, yeni benzofuran ketonlar sentezlenmiştir. Ayrıca biyolojik aktivitelerini inceleyip, benzofuran-2-il keton ve türevlerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi ile tayin edilmiştir.

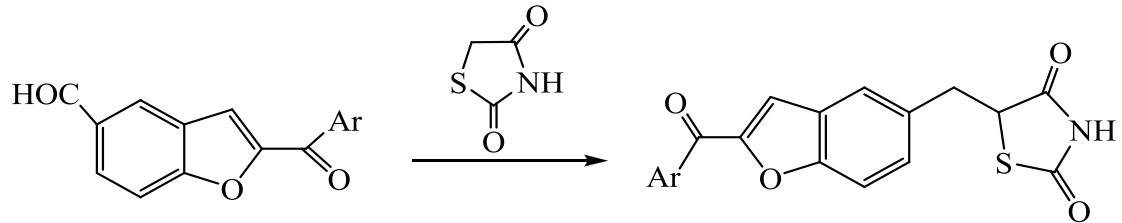


Şekil 2.27. Sentezlenen yeni benzofuran ketonların yapısı



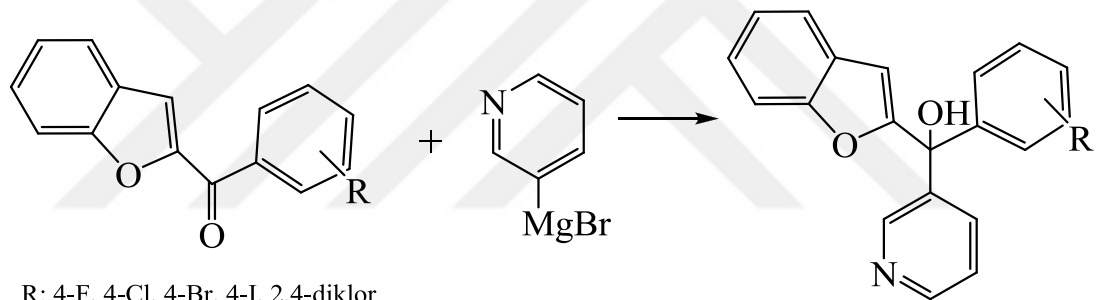
Şekil 2.28. Benzofuran-2-il keton ve türevlerinin molekül yapısı

Huff ve arkadaşları (1997), diabet (tip II) tedavisinde kullanılan ilaçların, benzofuran halkası içeren analogunu sentezlemişlerdir. Tepkimede -R süstitüenti olarak 4- pozisyonunda F, Cl, Br, I halojenleri ve 2,4-pozisyonunda diklor kullanılmıştır.



Şekil 2.29. Diabet (tip II) tedavisinde kullanılan ilaçların benzofuran halkası içeren analogunun sentezi

Saberi ve arkadaşları (2001) tarafından 1-[(benzofuran-2-il)fenilmetil]piridinlerin sentezi ve sentezlenen moleküllerin inhibitör aktiviteleri incelemiştir.

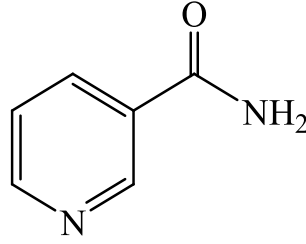


R: 4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-I, 2,4-diklor

Şekil 2.30. 1-[(benzofuran-2-il)fenilmetil]piridinlerin sentezi

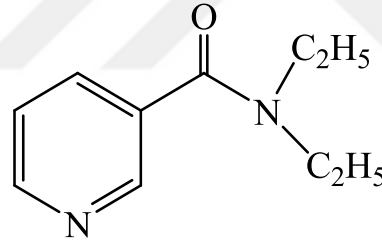
2.3. Nikotinamid (NA) ve N,N-dietilnikotinamid (DENA)

Nikotinamid bileşiğinin kapalı formülü $C_6H_6N_2O$ olup molekül ağırlığı 122,12 g/mol'dür. Bileşiğin erime noktası 128-131 °C arasında değişmektedir. IUPAC adı 3-piridin karboksiamiddir. Nikotinamid esas olarak nikotinic asidin bir amididir ayrıca *niasin* ve *niasinamid* isimleriyle de kullanılır. Sudaki çözünürlüğü 20 °C'de 100 g/100 ml iken, etanoldeki çözünürlüğü 666 g/100 ml'dir. Ayrıca eterde çok yavaş çözünürken yağlarda çözünmez. Aşağıdaki Şekil 2.31'de nikotinamidin yapısı görülmektedir. Nikotinamid renksiz, kendine özgü kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Piridin halkasına sahip olan nikotinamid, piridin karakteristlik reaksiyonlarını göstermektedir.



Şekil 2.31. Nikotinamidin yapısı

N,N-dietilnikotinamid (DENA) bileşiğinin kapalı formülü $C_{10}H_{14}N_2O$ olup molekül ağırlığı 178,12 g/mol'dür. Bileşiğin IUPAC adı 3-piridin dietilkarboksiamiddir. Genel olarak N,N-dietilnikotinamid olarak adlandırılan bu bileşiğin *kordiamin*, *niketamid* gibi ticari adları da bulunmaktadır. Sudaki çözünürlüğü iyi olmasına karşın yağlarda ve eterde çözünmez. Aşağıdaki Şekil 2.32'de DENA'nın yapısı görülmektedir. Nikotinamid gibi N,N-dietilnikotinamid de renksiz, kendine özgü kokusu ve tadı olan kristalin bir madde olup piridin halkasına sahip olduğu içinde piridin karakteristlik reaksiyonlarını göstermektedir.



Şekil 2.32. N,N-dietilnikotinamidin yapısı

2.3.1. Nikotinamid (NA) ve N,N-dietilnikotinamidin (DENA) Biyolojik Açından Önemi

Nikotinamid 1887 yılında tütünün alkaloidi olan nikotin oksidasyonu sonucu elde edilmiştir. Fakat nikotinamidin çok önemli bir vitamin olduğunun farkına varılması için 40 yıl geçmesi gerekti. Nikotinamidin biyolojik açıdan önemi ise son zamanlarda aydınlığa kavuşturulmuştur. Nikotik asit ve nikotinamid aynı vitamin değerine sahip olup fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir.

B₃ ve PP vitamini olan nikotinamid suda çözündüğünden vitamin fazlası böbreklerden atılır. Nikotinamid ve nikotik aside verilen ortak ad *niyasin* olup bu

vitaminin eksikliğinde *pellegra hastalığı* görülmektedir. Bu yüzden niasine, pellegra hastalığını önleyici (*pellegra preventive*) anlamına gelen kelimelerin baş harfleri alınarak *PP vitamini* de denilmektedir (Aktaş, 2012). B vitaminleri olan nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de birçok koenzimin yapısının bir parçasını oluşturmaktadır (Hökelek ve Necefoğlu, 1999).

Nikotinamid dokularda, NAD (nikotinamid adenin dinükleotid) ve NADP (nikotinamid adenin dinükleotid fosfat) formlarında bulunur (nikotinik asit formunda alınan vitamin önce amidine daha sonra ise koenzim şekline dönüştürülmektedir). Ağız yoluyla alınan nikotinik asit bazı alerjik durumlar sergilerken nikotinamid bu durumu sergilemez. Bundan dolayı nikotinik asit formunda kullanmak yerine nikotinamid formunda kullanılması daha uygun olmaktadır.

NAD ve NADP koenzimleri, piridin koenzimleri veya piridin nükleotitleri olarak da isimlendirilmektedir (Hökelek ve Necefoğlu, 1999). Nikotinamid bakımından zengin olan besin yer fıstığı olup bira mayası da oldukça çok nikotinamid içermektedir. Ayrıca meyveler, sebzeler, yeşil bitkiler, tahıl, karaciğer ve böbrekte de bulunur (Hökelek ve Necefoğlu, 1998). Çoğu bakteriler, bitkiler ve kedilerin dışındaki memeliler bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler (Hökelek ve Necefoğlu, 1998; Hoang ve ark., 1999). Bu vitamini kanatlılar da triptofandan sentezleyebilirler (Hoang ve ark., 1995). Mısır bitkisi triptofanca fakir olup bununla beslenen hayvanlarda B₃ vitamini eksikliği görülür.

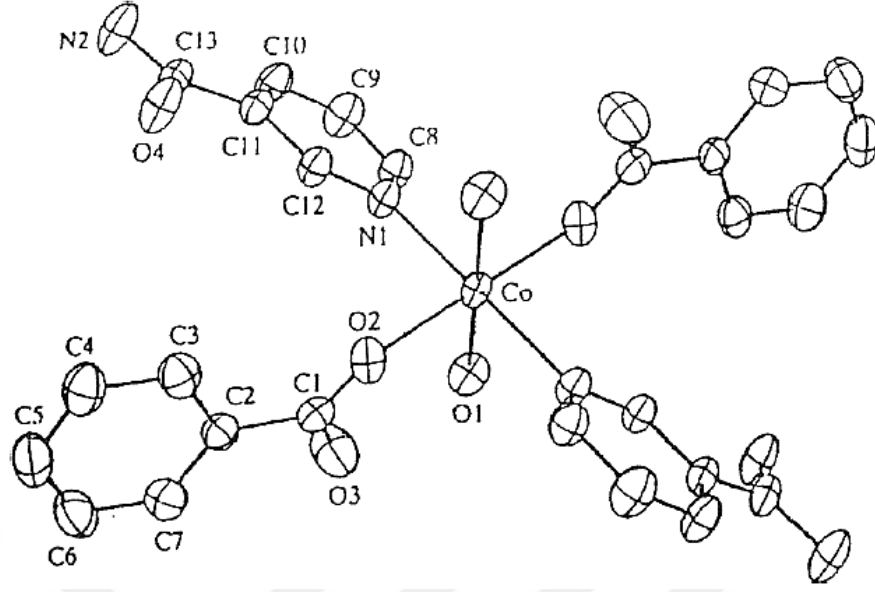
N,N-dietilnikotinamidden ise, tıpta solunum sisteminde teneffüs stimülatörü olarak faydalanılmaktadır (Barcalay ve Kennard, 1961).

2.3.2. Nikotinamid (NA) ve N,N-dietilnikotinamidin (DENA) Metal Kompleksleri

Nikotinamid B₃ vitamini olarak görev yapar ve ilaç preparatlarında kullanılır. Bu yüzden son dönemlerde nikotinamidin geçiş metalleriyle olan komplekslerinin önemi oldukça artmıştır (Edebalı, 2007). Bu metallerle gerçekleştirdiği komplekslerin spektral olarak incelenmesi neticesinde nikotinamidin monodentat özelliğe sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Kirijima ve Ibomoto, 1954). Metal komplekslerinde nikotinamid ve N,N-dietilnikotinamidin aromatik halkadaki (piridin halkası) azot atomu üzerinden tekdişli (monodentat) olarak koordinasyona dahil olduğu anlaşılmaktadır (Kirijima ve Ibomoto, 1954).

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi monomeriktir ve simetri merkezli bir kobalt kompleksi olduğu görülmektedir.

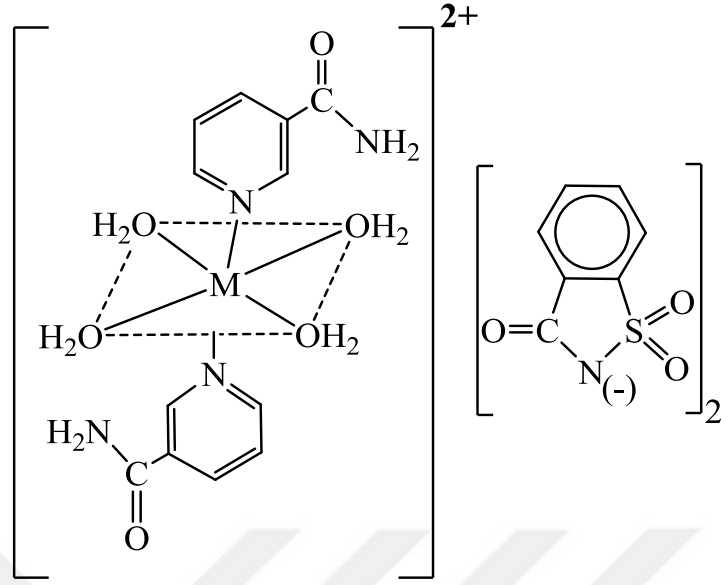
Nikotinamid; $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Davey ve Stephens, 1970), $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Minacheva ve ark., 1979), $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ (Davidovich ve ark., 1995), *trans*- $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{ClFO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ (Skorsepa ve ark., 1995) formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına yukarıda ifade edildiği gibi piridin halkasındaki azot atomu üzerinden katılma gerçekleştirmektedir. Komplekslerin yapıları birbirine benzemektedir.



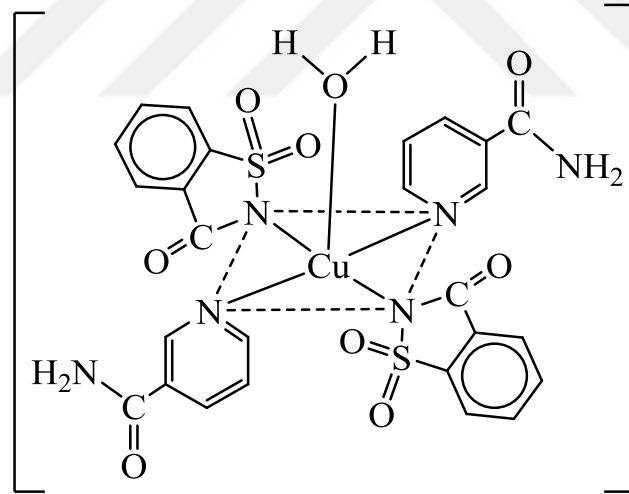
Şekil 2.33. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu

Metal formiyat ve asetatlarının nikotinamid ile gerçekleştirdiği komplekslerde de ligand olan nikotinamid, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla tekdişli (monodentat) olarak merkezi metal atomuyla bağ yapmaktadır (Kirijima ve Ibomoto, 1965).

Nikotinamid ve sakkarinle geçiş metallerinden Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin dört yeni karışık ligand kompleksi sentezlenmiştir. Bu yapılar elementel analiz, FT-IR spektroskopik incelemeleri, UV-Vis spektroskopisi ve manyetik süseptibilite ile analiz edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Cu(II) kompleksinin yapısı Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapısından farklıdır. Sakkarinat CO ve SO₂ modlarının frekansından, $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Sac})_2$ genel formüllü (NA=Nikotinamid) Co(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri koordine olmayıp iyon olarak bulunurken $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ genel formüllü Cu komplekslerindeki sakkarinatların metal iyonu ile koordine olduğu fark edilmiştir. Aşağıdaki Şekil 2.34'te komplekslerin yapıları görülmektedir (Çakır ve ark., 2001).



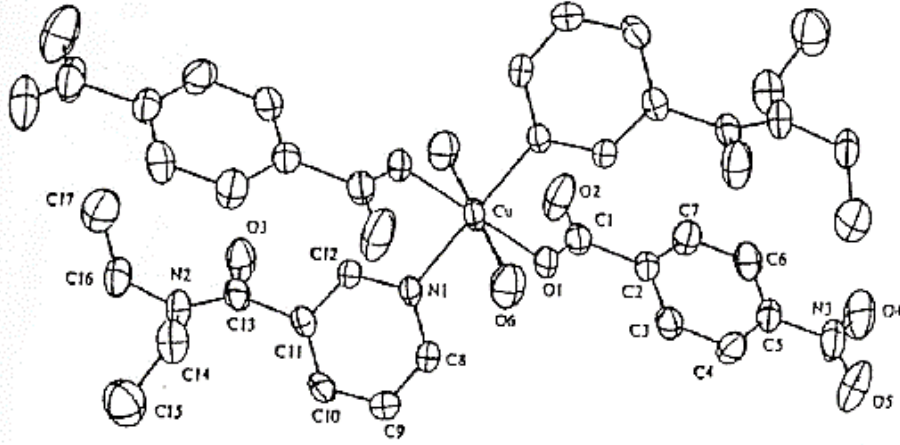
Şekil 2.34. $[M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2$ genel formüllü Co(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin yapıları



Şekil 2.35. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ genel formüllü Cu kompleksinin yapısı

N,N-dietilnikotinamid (DENA), nikotinamidin bir türevidir ve metabolizmada önemli bir solunum stimulanı olarak görev üstlenir. N,N-dietilnikotinamidin metal komplekslerinin araştırılması günümüzde önem kazanmıştır ve yapısında bulunan piridin halkasındaki piridin azot atomu üzerinden metal ile bağ oluşturur (Edebalı, 2007).

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ genel formüllü trans-diaquabis(N,N-dietilnikotinamid- κ -N)bis(4-nitrobenzoat-O)bakır(II) kompleksi kristallografik olarak simetri merkezli tek çekirdekli bir komplekstir. Yapı tek dişli (monodentat) ligandlar gibi rol oynayan ikişer adet 4-nitrobenzoat iyonu, su ve dietilnikotinamid molekülleri içerir. Cu etrafında 2,485Å uzaklığındaki N ve O atomları tarafından hafif bozunmuş tetragonal yapının oktahedral koordinasyona tamamlanmasıyla kare düzlem olarak şekillenir. Yapıdaki su molekülleri karbonilin oksijen atomlarına (O...O 2,705Å uzunluğunda) hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır (Karapehlivan, 1998).

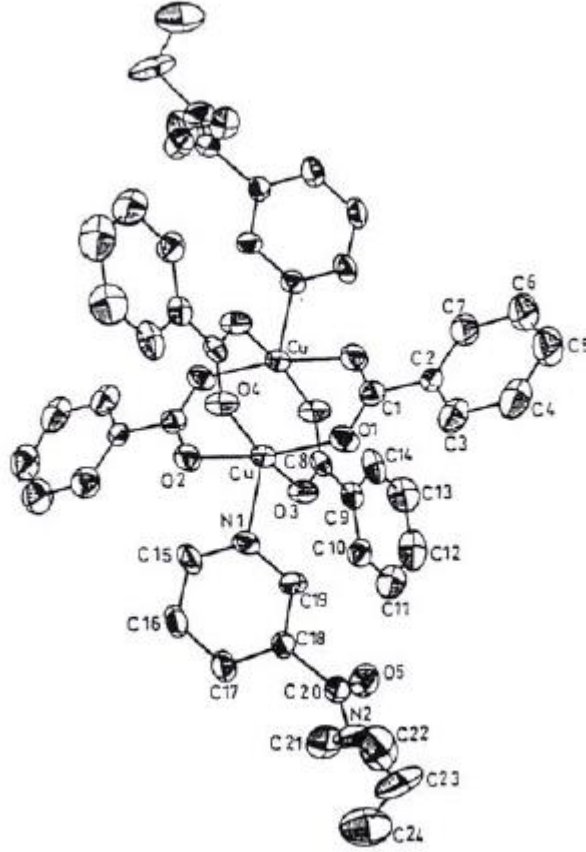


Şekil 2.36. $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ genel formüllü iki çekirdekli simetri merkezli çinko kompleksi, dört benzoat ligandı ve köprü halinde birbirine bağlanmış ($\text{Zn} \dots \text{Zn}$ 6,685Å) iki adet çinko atomu içerir. Her bir çinko atomu hafif bozunmuş tetrahedral koordinasyon geometrisiyle N,N-dietilnikotinamid ligandından gelen azot ve üç ayrı oksijen atomu tarafından koordine olmuştur (Karapehlivan, 1998).

$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ formüllü yapı kristallografik simetri merkezli iki çekirdekli bir komplekstir. Yapıda 4 adet benzoat ligandıyla köprü oluşturmuş iki adet bakır atomu ve iki adet N,N-dietilnikotinamid ligandı bulunmaktadır. Kompleksteki her bir bakır atomu etrafındaki en yakın dört oksijen atomu, N,N-dietilnikotinamid ligandının piridin halkasındaki azot atomu tarafından kare-

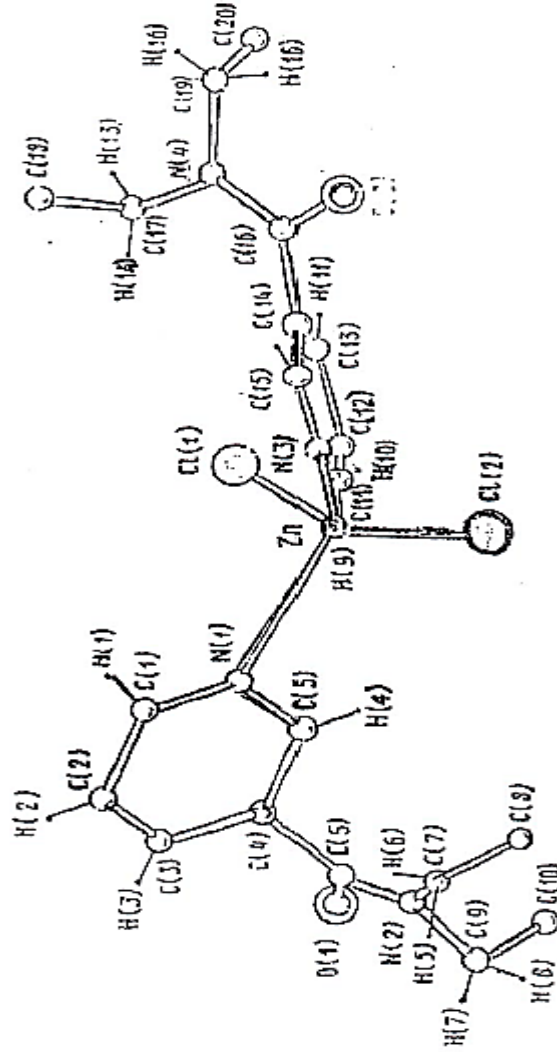
pirimidal koordinasyona tamamlanmasıyla kare düzlem şeklinde oluşmuştur (Karapehlivan, 1998).



Şekil 2.37. $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu

$[\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2]$ kompleksinin kristal yapısını çözüp $[\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2]$ kristalinin moleküler yapıya sahip olduğunu göstermişlerdir. Çinko atomunun deforme olmamış tetrahedral çevresinde, iki klor ve iki tek dişli (monodentat) DENA molekülünün hetero azot atomları bağ oluşturmaktadır. Yapıdaki her bir Zn-Cl mesafesine eşit demek mümkündür (2,211 ve 2,216Å). Aynı durum, Zn-N bağ uzunluğu (2,54 ve 2,055Å) içinde ifade edilebilir. N-Zn-N ve Cl-Zn-Cl bağ açıları tetrahedral yapının sonuçlarına yakındırlar (105,5-109,8°). DENA moleküllerinin geometrilerinde fazla fark gözlenmemektedir ve her iki piridin halkası da düzlemseldir. C=O düzlemleri ile piridin halkaları arasındaki açılar 49 ve 86°dir. $\text{C}_{\text{karbonil}}$ ve N_{amid} düzlemleri arasındaki dihedral açılar daha az farka sahip olup (1,5 ve 7,3°), N_{amid} atomları çevresinde bağ koordinasyonları düzleme oldukça yakındırlar. Buradan piramidal

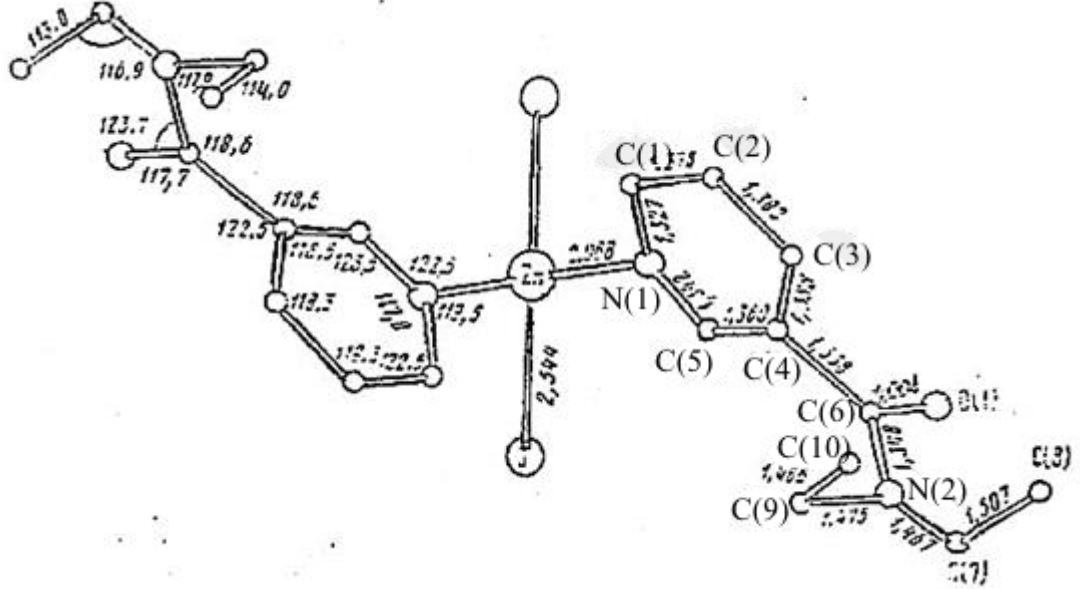
deformasyon olmadığı anlaşılmaktadır. N_{amid} atomları çevresindeki bağ açılarının toplamı uygundur ($358,7^\circ$ ve $359,7^\circ$). N-O bağ uzunlukları farklı olup N-C_{karbonil} $1,34\text{\AA}$, N-C bağ uzunlukları $1,45\text{-}1,48\text{\AA}$ değerlerindedir. Buradaki geometrik özellikler N_{amid} atomundaki σ -bağlarının tam sp^3 hibritleşmesinin gerçekleşmediğinin ve N-C_{karbonil} bağını kuvvetlendiren π -karşılıklı etkileşmenin sonucudur.



Şekil 2.38. $[\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2]$ kompleksinin molekül yapısı

$[\text{ZnI}_2(\text{DENA})_2]$ kompleksinin yapısı da klorla gerçekleştirilen kompleksin yapısına benzemektedir. Kristal yapı birimleri kristallografik 2 eksenü üstünde yerleşen monomerik kompleks moleküllerinden ibarettir. Zn metali deforme olunmuş tetrahedronun köşelerinde yerleşen iki iyot ve iki adet monodentat DENA molekülünün N_{piridin} atomuyla koordine olunmuştur. Diğer tetrahedrik Zn

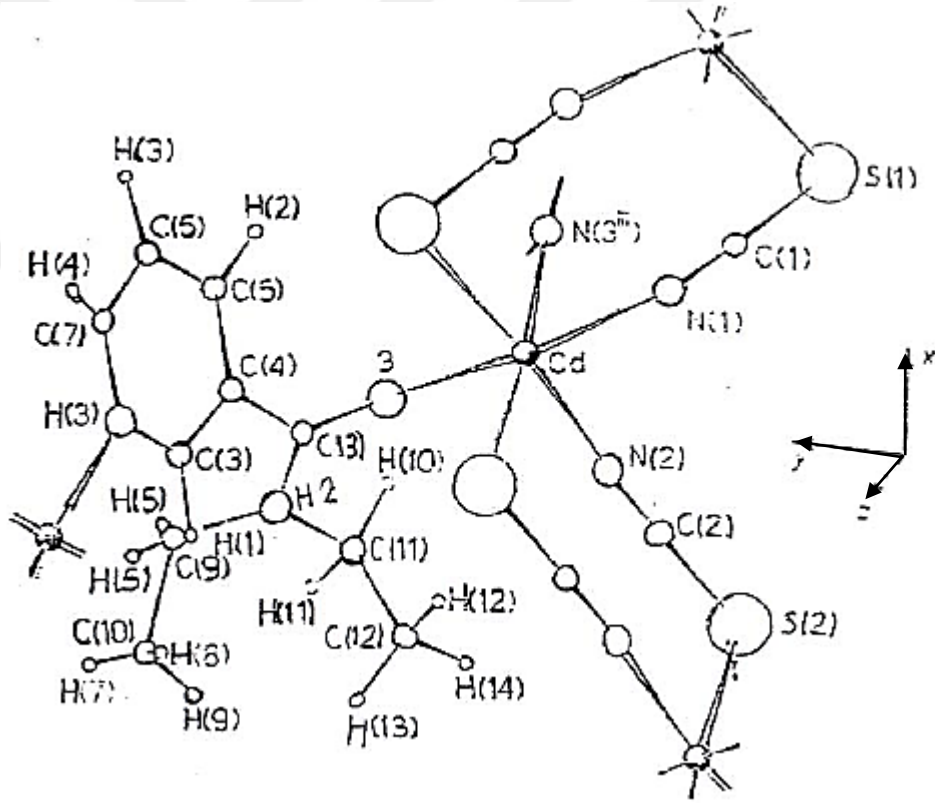
komplekslerindeki değerlere uyan Zn-I 2,5444Å ve Zn-N 2,068Å uzunluklarının değerleri görülmektedir. Bu yapıdaki tetrahedronun açı deformasyonları I-Zn-I açısının 120,89°'ye kadar büyümesi ve N-Zn-N açısının 95,6°'ye kadar küçülmesi molekül içi I...I itme kuvvetleriyle izah edilebilir. I...I mesafesi 4,426Å iyodun iyon yarıçapının (4,40 Å) iki katına yakındır. DENA'nın geometrik verileri önceki komplekslerdeki değerlere yakındır. C_{karbonil} atomuna bağlı atomlar içinde aynı şeyler söylenebilir (bağ açıları toplamı 360°-sp² hibritleşme). Bu iki düzlemin C_{halka}-C_{karbonil} bağı etrafında dönme açıları 57,2°'dir. N_{amid} atomuna bağlı atomlar da düzlemsel olup çok az primidal deformasyona sahiptirler. Bu düzlemin komşu düzlemlerle C_{halka}-N_{amid} bağı boyunca dönme açısı 4,2°'dir (Cl analogunda 10,8 ve 7,5).



Şekil 2.39. [ZnI₂(DENA)₂] kompleksinin molekül yapısı

Bigoli ve arkadaşları tarafından [Cd(DENA)(NSC)₂] kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır. Tiyosiyanat anyonları ve DENA molekülleri aracılığıyla birbirine bağlanan üç boyutlu oktahedronlardan ibaret olan yapıda, Cd atomunun etrafındaki oktahedron kısmen deforme olmuştur. Oktahedronun köşelerinde, iki tiyosiyanat (NSC) anyonunun her bir azot ve kükürt atomları, organik ligandın bir azot (Py) ve bir oksijen (karbonil) atomları yerleşmişlerdir. İki Cd-NSC bağı birbirleriyle eşittir (2,295 ve 2,92Å). Fakat Cd-N-C açıları değişiklik gösterirler (164,3 ve 253,4°). Değişiklik Cd-NSC bağ uzunluklarında (2,705 ve 2,621Å ve uygun açılarda (Cd-S-C 95,6 ve 101,8°) görülmektedir. Cd ve N_{py} arasındaki mesafe (Cd-N_{py} 2,355Å) Cd-

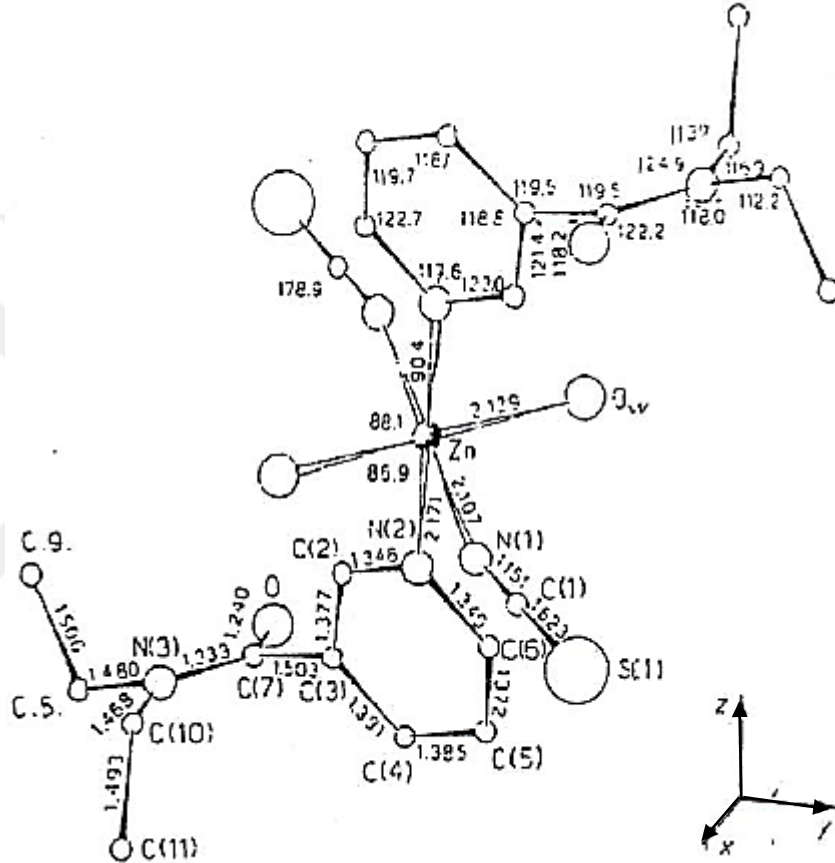
NSC bağlarından uzundur. Piridin halkasında C-C bağ uzunlukları 1,378:1,378:1,378:1,375 Å (ortalama C-C 1,377Å) olup C-N bağ uzunlukları ise 1,325 ve 1,348Å (ortalama C-N 1,333Å)'dur. Halka tam düzlemsel değildir. Karşı uçlarında N_{py} ($\Delta=+0,021\text{Å}$) ve $C_{karbonil}$ ($\Delta=+0,021\text{Å}$) bağındaki atomlar bir düzlem üzerinde bulunmaktadır. N_{amid} 'e bağlı olan atomlarda ise düzlemden sapmalar görülmektedir. N_{amid} 'in ortalama düzlemi $C_{karbonil}$ düzlemiyle $8,1^\circ$ 'lik farklılık oluşturmaktadır. Piridin halkası ve amid grubu arasındaki karbon karbon bağı 1,486Å olup iki sp^2 karbon atomu arasındaki bağ uzunluklarına daha yakındır (1,50Å). $C_{karbonil}$ grubundaki C=O bağ uzunluğu 1,237Å'dur. Amid azotunun gerçekleştirdiği bağ uzunlukları $N_{amid}-C_{karbonil}$ 1,341Å, $N_{amid}-C_{etil}$ 1,4588Å ve 1,478Å literatürdeki değerlere uyum göstermektedirler.



Şekil 2.40. $[Cd(DENA)(NSC)_2]$ kompleksinin molekül yapısı

$[Zn(DENA)_2(NCS)_2(H_2O)_2]$ formüllü yapı su moleküllerinin oluşturdukları hidrojen bağları sayesinde birbirine bağlanan oktahedrik komplekslerden meydana gelmektedir. Koordinasyon polihedronu simetri merkezine sahip olup köşelerine trans pozisyonunda N_{py} , N_{SCN} ve O_{H_2O} atom çiftleri yerleşir. Cd kompleksinden ayrı

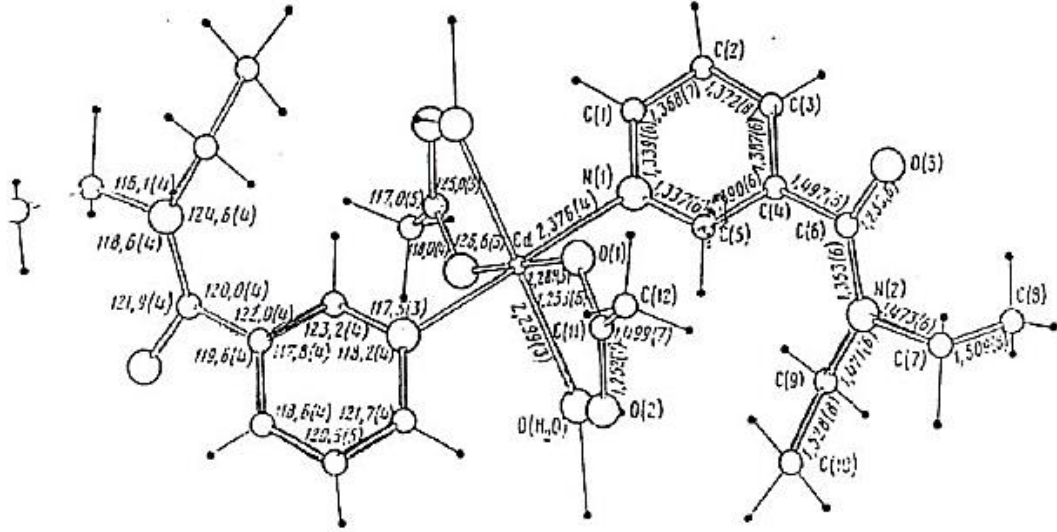
olarak bu komplekste organik ligand sadece bir donör atomuyla [N_{py}] çinko atomuna bağlanır. Koordinasyon dışında olan karbonil grubunun oksijen atomudur. Zn-O bağı (2,129Å) hekzaakuaçinko kationundaki (2,064-2,130Å aralığında değişen) bağ uzunluklarıyla kıyaslanabilir. Bunun sonucunda da bu bağı zayıf olduğu görüşüne varılmaktadır.



Şekil 2.41. [Zn(DENA)₂(NCS)₂(H₂O)₂] kompleksinin molekül yapısı

Sergenko ve arkadaşları tarafından kadmiyum asetatın DENA kompleksinin kristal yapısı aydınlatılmıştır. Yapı monomer olup simetri merkezi bulunmaktadır. Metal-ligand uzaklıkları standart değerlerden pek farklı değildir ve piridin halkaları düzlemseldir. C_{py}-C_{karbonil} ve C_{karbonil}-N_{amid} bağları çevresindeki açılar uygun olarak 54,19° ve 7,42°'dir. Yapıdaki dikkat çeken özellik koordine olunmuş H₂O molekülünün asetat grubunun oksijen atomlarından oluşturduğu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıdır. O...O bağı uzunlukları yakın değerlerde (2,640 ve 2,678Å) olmasına karşın molekül içi bağı zayıf olup eğilmiştir (O...H 2,1Å ve

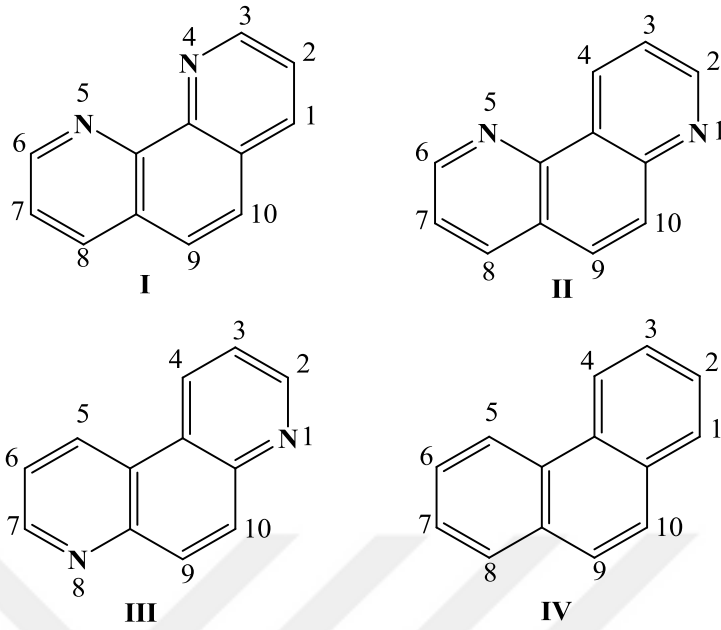
O...H...O açısı 132°). Moleküller arası bağ doğrusaldır ve yeterince serttir (O...H $1,8\text{\AA}$ ve O...H...O açısı 165°).



Şekil 2.42. $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin molekül yapısı

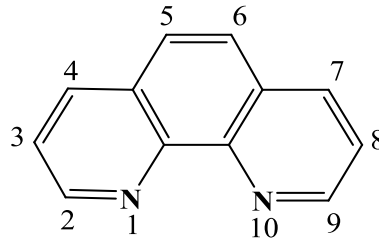
2.4. 1,10-Fenantrolin

Fenantrolin, aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi heterosiklik halka sistemlerini ifade etmek için kullanılan isimdir. Bu heterosiklik halkalar, fenantren halka sistemindeki $-\text{CH}$ gruplarının yerine $-\text{N}=\text{}$ gruplarının gelmesiyle oluşmaktadır. Bu halka sistemleri 4,5-diazafenantren(I), 1,5-diazafenantren(II) ve 1,8-diazafenantren(III) olarak adlandırılır. Bu adlandırma IV numaralı yapı esas alınarak yapılır. I, II ve III numaralı yapılar genel olarak *fenantrolin* olarak adlandırılmaktadır. Sırasıyla I, II ve III numaralı heterosiklik halkalar orto, meta ve para-fenilendiaminden elde edildiği için bu yapılara o-fenantrolin, m-fenantrolin ve p-fenantrolin adı verilmektedir.



Şekil 2.43. Fenantrolin heterosiklik halka sistemlerinin yapısı

Aşağıdaki şekilde sistematik ismi *1,10-fenantrolin* olan yapı görülmektedir. Bu bileşiğin diğer isimleri ise; *4,5-diazafenantren* ve *o-fenantrolin*dir. Bileşiğin kapalı formülü $C_{12}H_8N_2$ olup molekül ağırlığı 180,3 g/mol'dür. Sudaki çözünürlüğü düşük olmakla birlikte alkol, aseton, eter ve benzen gibi diğer çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça iyidir. 1,10-fenantrolinin erime noktası 117 °C'dir (Dervişoğlu, 2011).



Şekil 2.44. 1,10-fenantrolinin yapısı

Yapıdaki azot atomları arasında 2,5Å'lık bir uzaklık bulunmaktadır. Böylece molekül bir metal veya hidrojen iyonuyla beş organlı bir şelat halka oluşturmak için iki dişli bir ligand gibi davranır (Schilt, 1969).

2.4.1. 1,10-Fenantrolin Ligandının Önemi

Çiftli 1,10-fenantrolin ligandı ve türevleri supramoleküler yapılarda kararlı metal kompleksleri oluştururlar. Bu komplekslerin, fenantrolin halkarındaki süstitüentlere bağlı olarak fotokimyasal ve redoks özellikleri değişmektedir. 1,10-fenantrolin ve türevleri şelat tipi kompleksler oluştururlar, bu yüzden de analitik çalışmalarda kullanılabildikleri gibi bioorganik araştırmaların gelişimine de katkıda bulunurlar (Akgül, 2007).

1,10-fenantrolin, düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahiptir ve geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturur. Bu kararlı kompleksler alan etkili trasistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaik piller gibi birçok elektronik cihazın tasarımında yaygın olarak kullanılır (Mirochnik ve ark., 2001; De Farias ve ark., 2003; Leontie ve ark., 2005). Bununla beraber 1,10-fenantrolin birçok özelliğe sahiptir; fosforesans emisyonu, iyi redoks kimyası ve yüksek kararlılık gibi. Güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü, organik fotovoltaik cihazların uygulamalarından biridir. Ayrıca bu cihazlar UV dedektörleri olarak kullanılabilir. Rutenyum(II)-1,10-fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto algılayıcı olarak kullanılmakta iken; bakır(II)-1,10-fenantrolin kompleksleri ise optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion çok yönlü bir moleküldür çünkü ilgi çekici optik elektrik özellikler gösteren malzemelerin sentezlenmesi bakımından önemlidir (Yue ve ark., 2007). 1,10-fenantrolin, lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu ve parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır (Calucci ve ark., 2006).

1,10-fenantrolin ve türevlerine olan ilgi, elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra kataliz, analitik kimya, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi alanlarda çok yönlü rollerinden dolayı artmaktadır (Zhang ve ark., 2007).

Mikrop öldürücü etki, kanser ve tümör oluşumunu engellemeleri gibi birçok biyolojik etki göstermelerinden dolayı, 1,10-fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevleri oldukça ilgi çekmektedir (Mudasir ve ark., 1999).

Yaklaşık elli sene önce 1,10-fenantrolin ve türevlerinin bakterileri öldürdüğü saptanmış ve pek çok biyolojik aktivite de gösterdikleri öğrenilmiştir (Zhang ve ark., 2006). Son zamanlarda araştırmalar nükleik asitlerin yapısını bozan yapay enzimler için 1,10-fenantrolin kullanımına dikkat çekmiştir (Akgül, 2007).

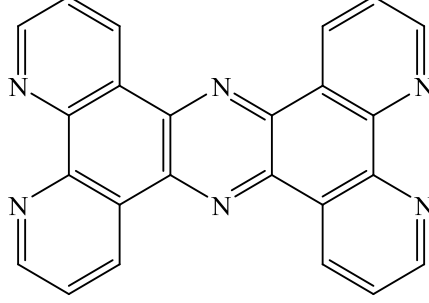
1,10-fenantrolinin yapısı düzlemsel olduğu için DNA çiftzincir yapı ile etkileşip zincirin baz çiftleri arasına ilave edilmektedir. Bu etkinin fark edilmesiyle 1,10-fenantrolin ve türevleri DNA sarmal yapının araştırılması açısından pek çok çalışmaya konu olmuştur. Platin-1,10-fenantrolin kompleksleri kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Böylece kanseri önleyici özellik gösteren yeni metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle olan etkileşimlerinin incelenmesine duyulan ilgiyi arttırmıştır. Ayrıca nükleik asitlerle etkileşip zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen-terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanımını sağlayacağı ortadadır (Caferoğlu, 2002).

Fenantrolin ve türevlerinden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarını tanımada reaktif olarak ve biyoorganik sondaların hazırlanmasında faydalanılmaktadır. Fenantrolin halkasına birçok alt birimin kovalent veya non-kovalent halkalar arası bağlanmaları ile yüksek molekül ağırlıklı yapıların sentezlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin MRI kontrast tutucu madde özellikleri gösterdiği ispatlanmıştır (Uçar ve ark., 2005).

2.4.2. 1,10-Fenantrolin ile Yapılan Çalışmalar

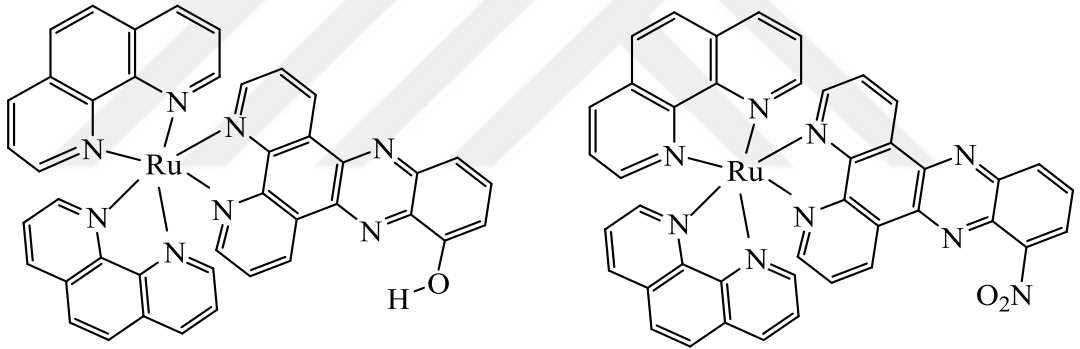
Joseph Bolger ve arkadaşları (1996), Tetrapirido [3, 2 – a: 2',3'-c: 3'', 2''-h: 2''', 3''''-j]fenazin (tpphz), ligandını sentezlemiş, bu ligandın Ru(II) ve Os(II) komplekslerinin indirgen özellik taşıdıklarını belirlemişlerdir. Bu komplekslerin

DNA’da proton ve elektron transferi yaptığı, özellikle ligandlardaki azotların proton transferinde etkili olduğu belirtilmiştir.



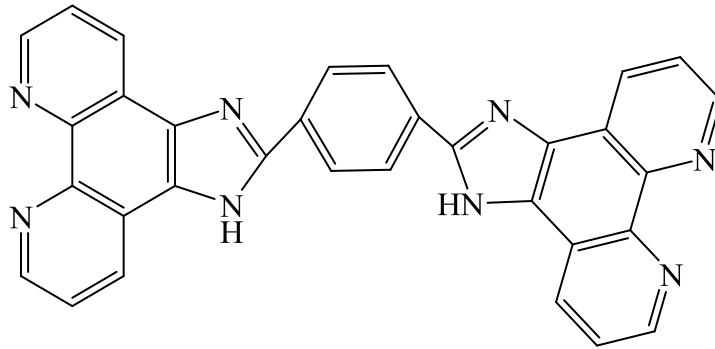
Şekil 2.45. Tpphz ligandının yapısı

Xue-Wen Liu ve arkadaşları (2005), $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$ komplekslerini elde etmişlerdir. Komplekslerin elektrokimyasal analizleri yapılarak indirgen ve yükseltgen davranışları incelenmiştir.



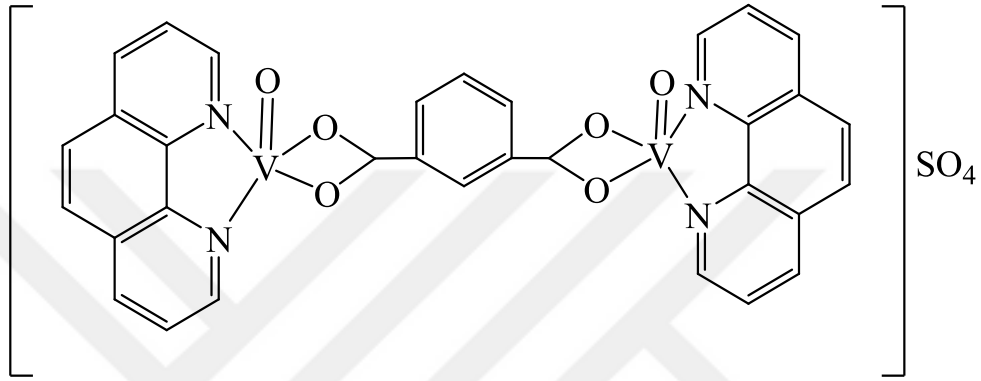
Şekil 2.46. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-R-dppz})]^{+2}$ (R: -OH, -NO₂) kompleksinin yapısı

Hui Chao ve arkadaşları (2000), 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il benzen bileşiğinin rutenyum koordinasyon bileşiğini sentezleyip asidik ve bazik karakterlerini incelemişlerdir.



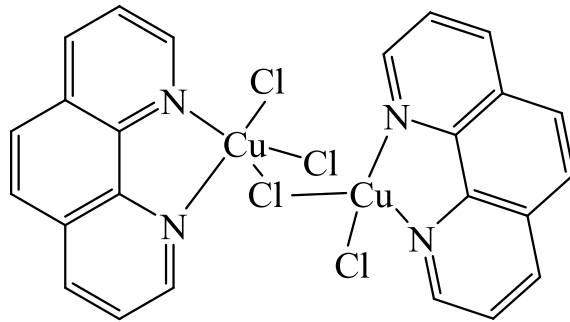
Şekil 2.47. 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il-benzen bileşiğinin yapısı

Yan-Tuan Li ve arkadaşları (1997), 1,10-fenantrolin ve izoftalatın $[(VO_2)(IPHTA)(phen)_2]SO_4$ kompleksini sentezleyerek bu kompleksin (4-300K) sıcaklık aralığındaki manyetik moment değerlerini bulup kompleksin antiferromanyetik özellik sergilediğini saptamışlardır. Bu kompleks hakkında bir başka bilgi ise, kompleksin UV-görünür bölge spektrumları incelenerek kare piramit yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.48. $[(VO_2)(IPHTA)(phen)_2]SO_4$ kompleksinin yapısı

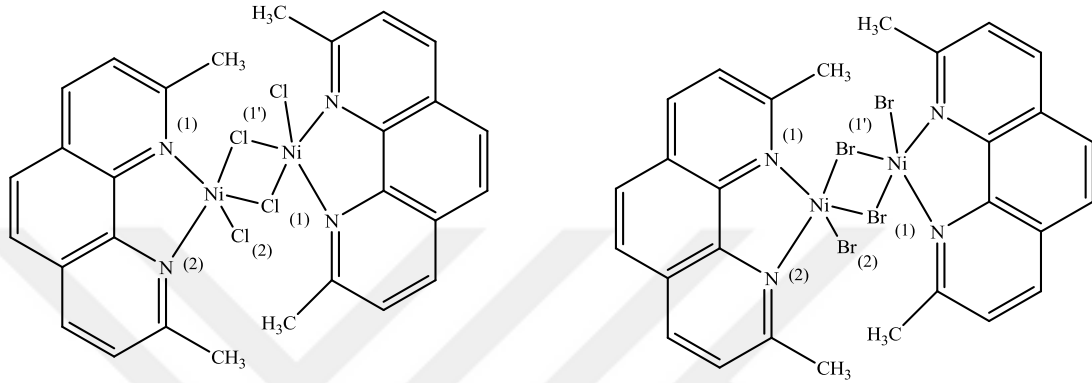
Qian-qian Zhang ve arkadaşları (2006), 1,10-fenantrolin (phen)'in dimerik yapıda $[Cu_2(phen)_2Cl_4]$ kompleksini sentezlemişlerdir. Yapıdaki dört koordinasyonlu Cu(II) atomunun bozulmuş kare düzlem yapıda, beş koordinasyonlu Cu(II) atomunun ise bozulmuş kare piramit yapıda olduğu X-ışını difraksiyonu yapı tayini ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.49. $[Cu_2(phen)_2Cl_4]$ kompleksinin yapısı

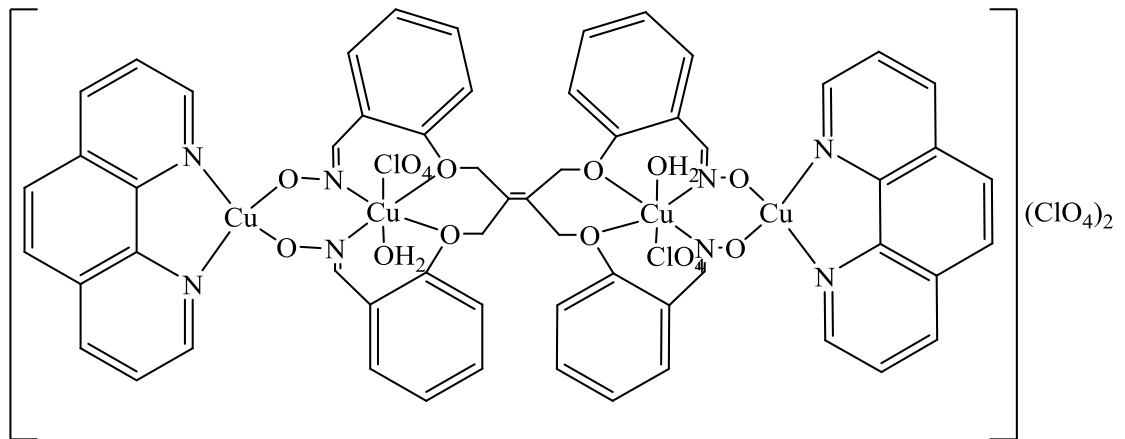
Ray-J. Butcher ve arkadaşı (1977) tarafından, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (dmp)'nin Ni(II) kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları X-ışını difraksiyonu yapı tayini ile açıklanmıştır. $[Ni(dmp)Cl_2]_2$ kompleksinde Ni-N(1) bağı piramidin tepesi, [Cl(1)-

$Cl(1')-Cl(2)-N(2)]$ ise piramidin tabanı olarak düşünüldüğünde yapının kare piramit olduğu görülmüştür. $[Ni(dmp)Br_2]_2$ kompleksinde de aynı şekilde Ni-N(1) bağı piramidin tepesi, $[Br(1)-Br(1')-Br(2)-N(2)]$ ise piramidin tabanı olarak düşünüldüğünde yapının kare piramit olduğu, ayrıca her iki kompleks için üçgen bipiramit yapıların da oluştuğu gösterilmiştir.



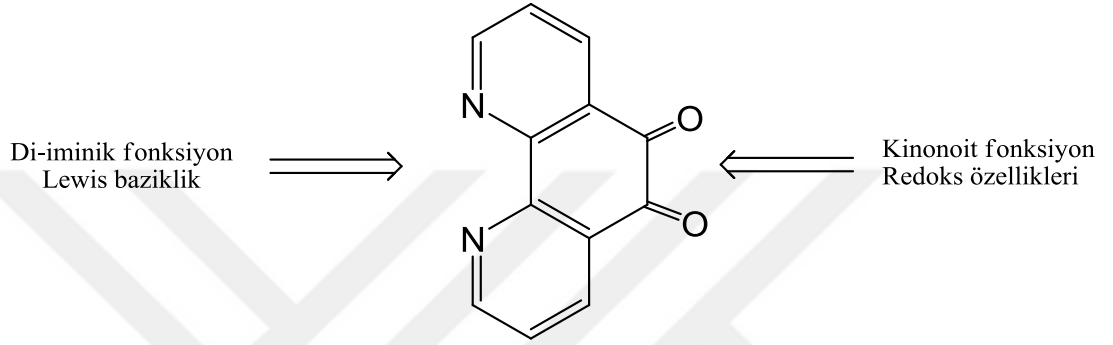
Şekil 2.50. $[Ni(dmp)Cl_2]_2$ ve $[Ni(dmp)Br_2]_2$ komplekslerinin yapıları

Karaböcek ve arkadaşları (1998) tarafından, oksim türevi ve fenantrolin ligandları kullanılarak Cu(II) kompleksi sentezlenmiş, bu kompleksin yapısı IR, UV, ESR, elementel analiz ve manyetik süseptibilite yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Yapıdaki her bir Cu(II) atomu için manyetik moment değeri 1.46 B.M. olarak tespit edilmiştir. Bu değerin Cu(II) komplekslerinde ölçülen değerlerden düşük çıkması, molekülde Cu(II) atomları arasındaki etkileşimle açıklanabilir.



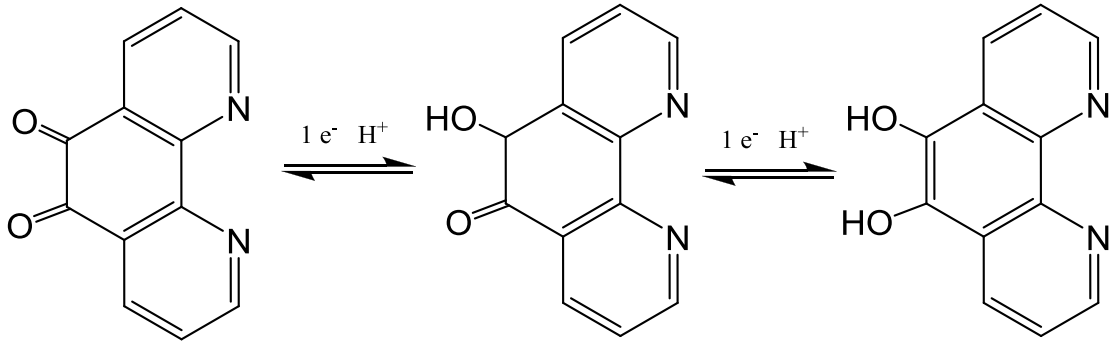
Şekil 2.51. Oksim türevi ve fenantrolin ligandlarının Cu(II) kompleksinin yapısı

1,10-fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimya alanlarında görsel ve elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir (Wilmer ve Daryleh 1959). İki işlevselliği sayesinde 1,10-fenantrolin-5,6-dion çok özel bir reaktivite göstermektedir. Kinonoit fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-iminik azot atomlarının sayesinde de bir Lewis bazı olarak davranmaktadır (Calderazzo ve ark., 2002).



Şekil 2.52. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı

1,10-fenantrolin-5,6-dion'da kinon parçası semikinona (bir radikal tür) ve iki monoelektronik adımda katekolat türüne indirgenen redoks aktif bir türdür (Galet ve ark., 2005).



Şekil 2.53. 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin yapısı

3. KOORDİNASYON KİMYASI

Alfred Werner ve Spohus Mads Jorsengen'in koordinasyon bileşikleriyle ilgili temel çalışmaları başlattığı bilinmektedir (Huheey, 1972).

Koordinasyon kimyası, metal iyonlarının ligandlar (elektron verici moleküller) ile oluşturduğu komplekslerin özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. 1891 yılında Alfred Werner koordinasyon kimyasının kurucusu olmuştur. 1913 yılında Alfred Werner koordinasyon kimyası üzerine geliştirdiği teori ile Nobel ödülü kazanmıştır (Basolo, 1998).

Valans bağ teorisi koordinasyon kimyasının ilerlemesini bir süre engellemiştir. Bu teori A. Werner tarafından aşılmış ve bir katyonun valans sayısının dışında ayrıca koordinasyon sayısının da bulunabileceğini ortaya çıkarmıştır. Daha sonra G.N. Lewis valans ve koordinasyon sayılarının elektronik açıklamalarını izah etmiştir. N.V. Sitgwick ise birçok bileşiğin bağ türlerini aydınlatmış ve bu sayede koordinasyon kimyasının önü açılmıştır. Fakat asıl koordinasyon kimyasının gelişimi 1945 yılından sonra görülmektedir. Bunun başlıca sebepleri ise, L. Pauling'in bağlar teorisi, enstrümental yöntemlerin gelişmesi, susuz ortam tepkimelerinin hız kazanması, atom pilleri ve uzay projelerinin ortaya atılması olmuştur (Serin,1980).

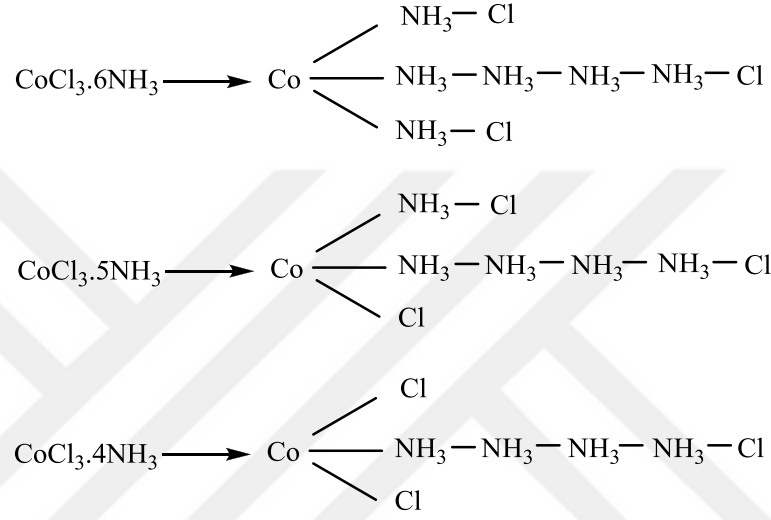
Eldeki verilere göre ilk koordinasyon bileşiğinin Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$) olduğu ve bu bileşiğin 18. asır başlarında ressam boyası yapımı konusunda ün kazanmış Diesbach tarafından yapıldığı bilinmektedir.

Çizelge 3.1. İlk koordinasyon bileşikleri ve renkleri

$CoCl_3.6NH_3$	Sarı
$CoCl_3.5NH_3$	Mor
$CoCl_3.4NH_3$	Yeşil
$CoCl_3.4NH_3$	Viyole
$CoCl_3.5NH_3.H_2O$	Pembe
$CoCl_3.3NH_3$	Mavi-yeşil

Çizelge 3.1'de belirtilen bileşiklerin yapılarını izah etmek isteyen bilim adamları çeşitli çalışmalar yapmaktaydı. Örneğin, Blomstand ve Jorgensen $CoCl_3$ ile NH_3 'ta

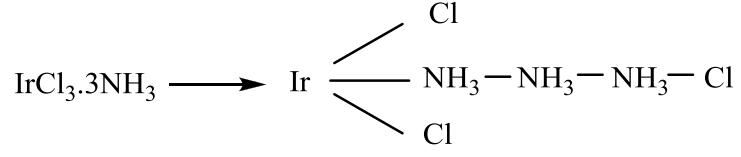
meydana gelen bileşiklerin yapısını izah etmeye çalışmışlar ve zincir teorisi isimli bir teori geliştirmişlerdir. Soru tam olarak şu şekildeydi: “ CoCl_3 valansı tam olan, sağlam bir bileşikken nasıl oluyor da yine sağlam $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ gibi bileşikler oluşuyordu.” Ancak bu bilim adamları valans teorisinin etkisinde cevap verebilmişlerdir. Onlara göre, CoCl_3 ile NH_3 ’tan meydana gelen bileşiklerin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir:



Şekil 3.1. İlk koordinasyon bileşiklerinin yapıları

Bu teoriye göre kobalta bağlı olan klorürler sulu ortama geçmeyen, amonyağa bağlı olan klorürler ise sulu ortama geçen klorürler olup bu yapı gerçekten verilerle tutarlı durumdaydı. Zira sulu ortama AgNO_3 ile uygulanan çöktürmelerde formül-gram başına birinciden 3 formül-gram AgCl , ikinciden 2 formül-gram AgCl ve üçüncüden 1 formül-gram AgCl çöktürülmekteydi.

Yukarıda bahsedilen kobalt komplekslerinden, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksini elde etmeye çalışıp onunla ilgili araştırmalar yapmak isteyen Jongensen bu konuda başarılı olamamıştır. Sadece $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksine benzeyen $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksini sentezleyebilmiştir. Ayarlı AgNO_3 ile bu kompleks üzerinde gerçekleştirdiği çalışmalarda sulu ortama hiç klorür iyonunun geçmediğini görmüştür. Önceki verilen teori doğru olsa idi, bu kompleksten de formül-gram başına 1 formül-gram AgCl çökmesi beklenirdi. Çünkü iridyumun valansı 3 olup sadece 3 bağ yapabilir.

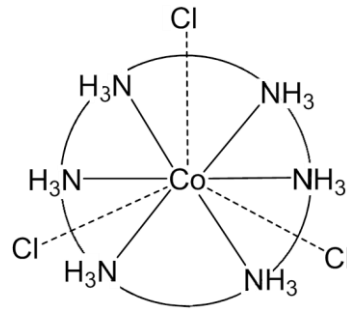


Şekil 3.2. $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 'ün molekül yapısı

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ amprik formülüne sahip farklı özellikte bulunan yapılardaki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı oluşu Alfred Werner sayesinde bulunmuştur. Alfred Werner koordinasyon kimyasını valans teorisi etkisi altından kurtaran ilk bilim adamı olarak bilinmektedir. 1893 yılında Werner ismiyle anılan bir teori ortaya atmıştır. O dönemin bilim adamları bu teoriyle 20 yıla yakın bir süre zarfı boyunca ilgilenmemişlerdir. Fakat Alfred Werner teorisini ilgilendiren bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerliğinin varlığını da 1911 yılında belirtince bilim adamları bu alana ilgi göstermeye başlamışlardır. Bunun neticesinde ise Alfred Werner 1913 yılında Nobel ödülü almıştır. Werner'e göre:

1. Elementler de iki çeşit valans vardır.
 - a) İyonlaşabilen valans (esas valans)
 - b) İyonlaşamayan valans (yardımcı valans)
2. Bir elementin iyonlaşabilen valansı doyurulsa bile iyonlaşamayan valansı ile yeni bileşikler verebilir.
3. Her elementin belirli sayıda iyonlaşamayan valansı olup buna o elementin koordinasyon sayısı denir.
4. İyonlaşabilen valanslar, yalnızca negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde, iyonlaşamayan valanslar hem negatif hem nötral gruplar tarafından doyurulurlar.
5. İyonlaşamayan valanslar eksen doğrultusunda yönelerek türlü geometrik şekiller ortaya çıkarırlar.

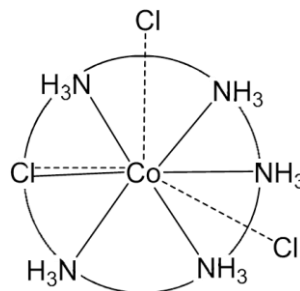
Werner $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ bileşiğini teorisinin birinci kısmına göre aşağıdaki Şekil 3.3'te göstermiştir.



Şekil 3.3. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ kompleksi

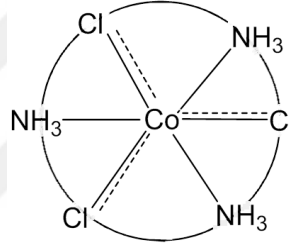
Böyle bir gösterimi yalnızca iyonlaşabilen ve iyonlaşamayan valansı izah etmek için veren Werner, bu bileşiğin yapısının $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ şeklinde ifade edilmesi gerektiğini de belirtmiştir. Alfred Werner'e göre Co(III) 'ün valansı veya yükseltgenme basamağı +3'dür ve üç klorür ve altı NH_3 molekülü tarafından doyurulur. İyonlaşamayan valansların sayısı o katyonun koordinasyon sayısını gösterir. İyonlaşamayan valansla katyona bağlanmış olan gruplar yüklü ya da yüksüz olabilirler. Fakat yukarıda ifade edilen bileşiklerde iyonlaşamayan valanslar yüksüz NH_3 grupları veya molekülleri ile doyurulmuşlardır. Bu gruplar Co(III) iyonuna daha yakın bulduklarından (bağları daha kısa olduğundan) serbest duruma geçemezler. Bu yüzden bunlara koordine edilmiş gruplar veya ligandlar denirken, koordine edilmiş grupların içinde bulunduğu hacme ise koordinasyon küresi denilmektedir. Bu durumda Co(III) iyonu altı NH_3 molekülünü koordine ettiği için klorür iyonları Co(III) 'a ligand olarak bağlanamazlar ve sulu ortamda bulunan AgNO_3 ile AgCl şeklinde çöktürülürler. Bu yüzden de Werner bu bileşiği $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ biçiminde ifade etmiştir.

Teorinin dördüncü kısmına göre Werner $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ bileşiğini şu şekilde göstermiştir.



Şekil 3.4. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ kompleksi

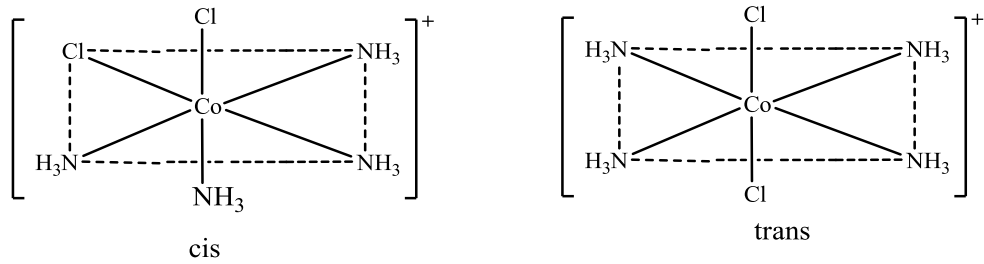
Bu bileşikte hem iyonlaşabilen hem de iyonlaşamayan valanslar doyurulmuştur. Fakat bir önceki örnekte iyonlaşamayan valansı doyuran NH_3 molekülerinden birisi koordinasyon küresinden çıkmış ve onun yerine bir klor iyonu girmiştir. Klor iyonunun koordinasyon küresine girmesiyle katyonun hem altı olan iyonlaşamayan valansı hem de iyonlaşabilen valansı doyurulmuştur. Böylelikle iyonlaşabilen valansı doyuran grupların iyonlaşamayan valansı da doyurabilecekleri gösterilmiştir. Bu yapıya girmiş veya ligand olarak Co(III) 'a bağlanmış klor iyonu rahatça serbest hale geçemez ve AgNO_3 ile AgCl çökeleği oluşturmaz. Werner bu bileşiği $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ biçiminde göstermiştir. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ 'te benzer şekilde tanımlanabilir.



Şekil 3.5. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ kompleksi

Werner teorisinin beşinci kısmı koordinasyon kimyasının stereokimyasıyla alakalıdır. Basit anlamda stereokimyayı, kapalı formülü aynı olan maddeleri inceleyen bilim dalı olarak ifade edebiliriz. Werner yaptığı birçok araştırmaya rağmen koordinasyon sayısı altı olan bileşiklerde ikiden fazla izomer bulamamıştır. Bundan dolayı koordinasyon sayısı altı olan bileşiklerin yalnızca oktahedral yapıda olabilecekleri sonucuna ulaşılmıştır. Yoksa bu durumda üç izomer madde bulunması gerekirdi.

Alfred Werner bu çalışmalarından sonra aynı renge sahip iki tane $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ bileşiği elde edip bunlara cis ve trans izomerleri demiştir. Yapılar aşağıdaki Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 'ün cis ve trans yapısı

Bu yapıların oktahedral olduklarını sergileyen bir konu da $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ ve $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ komplekslerinin optikçe aktif izomerlerinin varlığıdır.

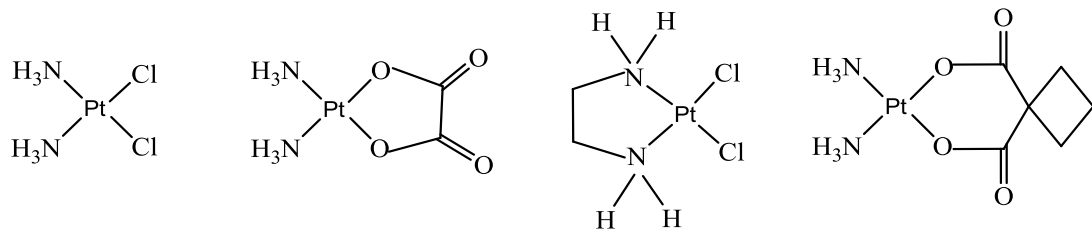
Koordinasyon bileşiklerinde yapı tayin yöntemleri:

1. X ışınları kristalografisi
2. Kütle Spektroskopisi
3. NMR Spektroskopisi
4. IR Spektroskopisi (titreşim)
5. Fotoelektron Spektroskopisi
6. UV Spektroskopisi (elektronik)
7. Manyetik süseptibilite ölçülmesi (Turgut Gündüz, 2005).

3.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Dünyanın oluşumundan bu yana doğanın olağanüstü laboratuvarlarında sentezi yapılan ve henüz mekanizmaları bütünüyle aydınlatılamamış olan ve biyolojik açıdan da önemli konumda bulunan birçok koordinasyon bileşikleri vardır (Khalıl, 1999, 2005; Mukherjee, 2004).

Kanser tedavisinde kullanılan birkaç platin kompleksiyle ilgili çalışmalar bu komplekslere duyulan ilgiyi daha da çoğaltmıştır (Rosenberg, 1965).

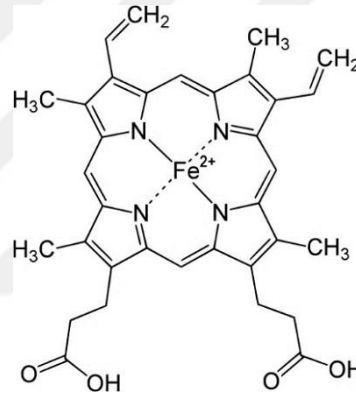


Şekil 3.7. Kanser tedavisinde kullanılan birkaç platin bileşiğinin yapısı

İlk yapı $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 'dir ve trans- izomeri etkisizdir. 1964 yılında Rosenberg tarafından bulunan $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ yapısı kemoterapik özellik göstermektedir. Bunun yanı sıra günümüzde de hayli yoğun bir şekilde devam eden çalışmalardan biri de toksik etkileri ve yan etkileri daha düşük olan metal bileşiklerini elde edebilmektir. Cis-izomerindeki iki klor atomunun şelat yapıcı DNA vasıtasıyla

kolayca uzaklaştırılabildiği bilinmektedir. Bu sayede hücre üremesinden sorumlu DNA molekülünün azot atomları, Pt(II)'ye bağlandığı zaman bu üreme özelliği kaybolmaktadır (Çetinkaya, 1993).

Koordinasyon bileşiklerinin öneminin artmasında bir diğer husus ise önemli biyolojik sistemlerin koordinasyon bileşiği olmasıyla da alakalıdır. Çünkü tüm biyolojik yapılarda koordinasyon bileşiklerinin yeri oldukça önem arz etmektedir. Örneğin yaşamsal faaliyetin devam etmesi için ihtiyaç duyulan oksijeni akciğerlerden dokulara ulaştıran ve dokulardaki karbondioksiti de akciğere götüren kanda bulunan hemoglobinin hemin prostetik grubu, demirin pirol sistemine bağlanarak oluşturduğu şelat bileşiğidir.



Şekil 3.8. Hem molekülü (Serin, 1980)

Klorofil de bir magnezyum-pirol şelatıdır. Klorofil bitkilerin yeşil pigmentidir ve fotosentez olayını katalizler.



Şekil 3.9. Klorofil molekülü (Serin, 1980)

Enzimler, metal iyonlarının biyolojik bünyede pirol sistemleri ile oluşturdukları komplekslerdir ve enzimlere biyolojik katalizörler de denilmektedir. Biyolojik katalizörler kimi zaman biyolojik bünyedeki hücre büyüme hızına etki ederek kansere sebep olurlar. Koordinasyon kimyasının önemi de bu noktada devreye girer ve bu tarz tepkimelere sebep olabilecek komplekslerin yapılarının aydınlatılmasına ışık tutar (Serin, 1980).

Günümüzde sentezleri artan pek çok Cu(II) ve Co(II) kompleksleri verem (tüberküloz) rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaktadır (Serin, 1994; Kai, 2003; Park, 2004). Antibakteriyel özelliğe sahip pek çok sülfö ilaç etken maddelerinin Fe(III) ve diğer geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel etkisinin daha çok olduğu literatürlerde yer almaktadır (El-bardicy, 1990; Bai, 2004). Son zamanlarda yapılan araştırmalarda pek çok Cd(II) ve Cu(II) komplekslerinin antimikrobik ve antifungal etkilere sahip olduğu ispatlanmıştır (Tümer, 1999; Bafeltowska, 2002). Zn(II) ve Pt(IV) komplekslerinin sentezi son yıllarda artış göstermektedir. Bunun nedeni ise kanser ve AIDS tedavilerinde kullanılmasıdır. Ayrıca son yıllardaki pek çok araştırmada DNA'nın metal kompleksleriyle gerçekleşen etkileşimler incelenmekte ve DNA'nın metal kompleks bileşiklerle etkileştiği bilimsel olarak ispatlanmaktadır (Ogorevc, 1991; Martinez, 2002; Maccari, 2004).

3.2. Komplekslerin Kararlılıkları

Komplekslerin kararlılıkları metal ve ligandların yapısına bağlı olmaktadır. Aşağıda koordinasyon bileşiklerinin kararlılıklarını etkileyen faktörleri incelersek;

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyonun yükü
3. İyonlaşma gerilimi
4. Kristal alan kararlılık enerjisi

İyonlaşma geriliminin büyümesi ile çeşitli ligandlarla oluşan komplekslerin kararlılığı artmaktadır. +1 yüklü iyonları incelediğimizde Li>Na>K>Rb>Cs ve +2 yüklü iyonlarda Mg>Ca>Sr>Ba>Ra sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisi iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha barizdir (Basalo ve Johnson, 1964).

Komplekslerin kararlılıkları yalnızca yük-yarıçap ilişkisine bağlı değildir. Ayrıca kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır. +2 ve +3 yüklü metallerin komplekslerinin kararlılığı aşağıdaki gibidir:

$$d^0 > d^1 > d^2 > d^3 \longleftrightarrow d^4 > d^5 > d^6 > d^7 > d^8 \longleftrightarrow d^{10}$$

Koordinasyon sayısı elementlerin yapısına bağlı olup çoğunlukla metalin değerliğiyle doğru orantılı değişmektedir ve metal değerliği ne denli büyükse koordinasyon sayısı da o denli büyük olmaktadır. Metallerin kompleks bileşiklerinden en kararlıları ve en çok incelenenleri dört ve altı koordinasyonlu kompleks bileşiklerdir.

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili çalışmalar iki değerlikli metal iyonu kompleks kararlılıkları için ise $Cu > Ni > Co > Fe > Mn$ şeklinde olup doğal sıralamasına uygunluğunu göstermektedir (Us, 2006).

Ligand yapısının kompleks kararlılığı üzerine etkileri ise şöyledir:

1. Ligandın bazikliği
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı
3. Ligand başına düşen metal şelat halka sayısı
4. Şelat halkalarının büyüklüğü
5. Ligandın yapısındaki sterik etkiler
6. Rezonans etkiler

3.3. Geçiş Metalleri

Periyodik tablonun *d bloğu* olarak isimlendirilen bölgesinde geçiş metalleri yer almaktadır. Geçiş metallerinin sık rastlanan değerlerinde kısmen dolu *d* orbitalleri vardır (Mihaylov ve ark., 2006). Karakteristik özelliklere sahip olan geçiş metallerinin hepsi ısı ve elektriği oldukça iyi iletirler. Ana grup metalleriyle ve birbirleriyle alaşım oluşturmaktadırlar. Civa hariç (oda sıcaklığında sıvıdır) hepsi yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katılardır. Ayrıca geçiş metalleri parlaktırlar. Bazı geçiş metalleri mineral asitleriyle tuz oluşturmak üzere reaksiyon verirlerken bazı geçiş metalleri ise inerttir. Manyetik özelliklere sahip olan geçiş metallerinin *d* ve *f* alt kabukları kısmen doludur. Ayrıca bazıları bu kısmen dolu *d* ve

f kabukları sebebiyle görünür bölge ışığını absorbe etmesi neticesinde renkli bileşikler oluştururlar. Geçiş metallerinin farklı uygulamalarda kullanılmalarının en önemli nedenleri elektron transferi, manyetik ve optik özellikleridir (Jones, 2002).

Geçiş metallerinin hidratlanmış iyonları genellikle renkli olur fakat d^0 ve d^{10} yapılarındakiler renksizdir. Aşağıdaki çizelgede renkli iyonlara verilen bazı örnekler görülmektedir. Buradaki $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksinde, elektron dizilişinde çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olmasından dolayı bu yapı renksizdir (Tunalı ve Özkar, 2009).

Çizelge 3.2. Renkli iyonlara verilen bazı örnekler

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Gök mavisi
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Soluk pembe
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Soluk yeşil
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Pembe
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Yeşil
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	Soluk mavi
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Renksiz

Geçiş metal komplekslerinin renkli olmasının kaynağı d orbitallerindeki elektron geçişleridir. Bu elektron geçişleri sırasında açığa çıkan enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380-760 nm) denk gelmesi halinde bileşikler renkli görülmektedir. Başlıca iki tür olan elektron geçişlerinden ilkinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron metalin gene d orbitaline geçer. Bu tür geçişlere $d-d$ geçişleri denmektedir. Atomdan atoma elektron aktarımı $d-d$ geçişlerinde gerçekleşmemektedir. Bu geçişlerden ikincisine ise yük aktarım geçişi denmektedir. Yük aktarım geçişleri iki çeşittir. İlkinde metalin orbitalinden ligandın orbitaline ($M \rightarrow L$) elektron geçişi söz konusu iken diğerinde ise ligandın orbitalinden metalin orbitaline ($L \rightarrow M$) elektron geçişi olmaktadır. Yük aktarım geçişleri, bir atomdan diğerine elektron aktarımıdır ve bu geçişlerin enerji şiddetleri $d-d$ geçişlerine göre yüksektir, ışık spektrumunda yüksek enerji bölgesine kayılır (Kaya, 2008; Tunalı ve

Özkar, 2009). Atomların başlangıçta ve son durumdaki yükleri, yük aktarım geçişlerinde azımsanmayacak ölçüde değişir. Yük aktarım geçişleri izinli geçişlerdir. Bu yüzden olasılığı da fazladır ve yük aktarım geçişlerine karşı gelen ışık soğurması oldukça şiddetlidir. $d-d$ geçişleri yasaklı geçişler olup karşı gelen ışık soğurması ise zayıftır. Yüzeysel bir karşılaştırma yapacak olursak, $d-d$ geçişleri soluk renklere, yük aktarım geçişleri de belirgin renklere sebep olur (Tunalı ve Özkar, 2009).



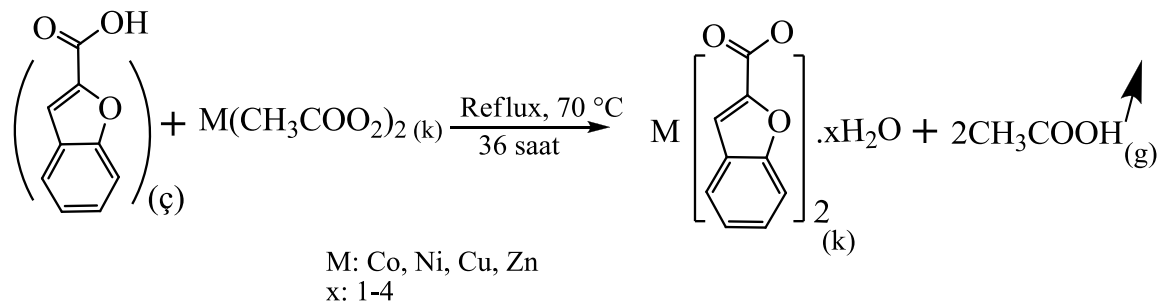
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde kullanılan $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (kobalt(II) asetat tetrahidrat), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (nikel(II) asetat tetrahidrat), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bakır(II) asetat monohidrat), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (çinko(II) asetat dihidrat), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kobalt(II) nitrat heksahidrat), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nikel(II) nitrat heksahidrat), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bakır(II) nitrat trihidrat), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (çinko(II) nitrat heksahidrat), kumarilik asit, 1,10-fenantrolin ve N,N-dietilnikotinamid *Sigma-Aldrich* firmasından temin edilmiştir.

4.1.1. Saf Kumarilik Asit Metal Kompleksleri

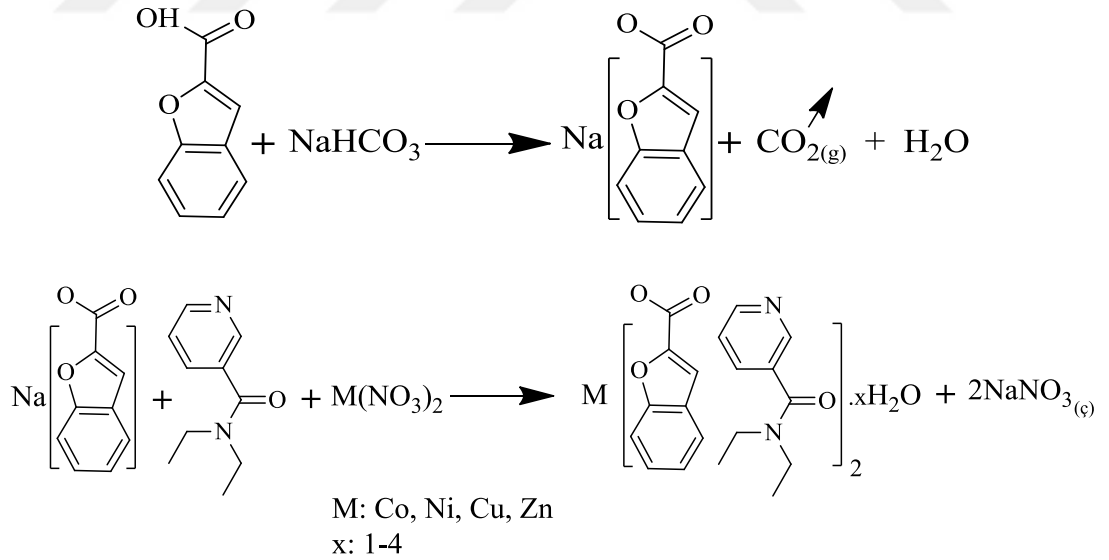
Komplekslerin ilk sentez aşamasında 0,005 mol kumarilik asit bir beherde 50:50 (v/v) EtOH:H₂O çözelti ortamında çözüldükten sonra üzerine 0,0025 mol Co, Ni, Cu ve Zn metallerinin asetat tuzu eklenip tepkimeye sokuldu. Tepkimede 1:2 (metal:ligand) oranı esas alındı ve 36 saat boyunca 70 °C sıcaklıkta reflux (geri soğutucu) düzeneğinde karıştırıldı. Ortamdan CH₃COOH (asetik asit) gazı çıkışı gerçekleşti. Asetik asit kokusu hissedilmeyene kadar ısıtma ve karıştırma devam ettirildi.



Son çözelti oda sıcaklığında bekletilerek atmosfer basıncında kristallenmesi sağlandı. Yaklaşık olarak 2-4 hafta içerisinde çöken kristaller süzülerek toplandı. Co, Ni, Cu ve Zn geçiş metallerinin kompleksleri olarak elde edilen bileşiklerde metal:ligand oranı 1:2 olarak baz alındı.

4.1.2. Karışık Ligandlı Kumarilik Asit / N,N-dietilnikotinamid Metal Kompleksleri

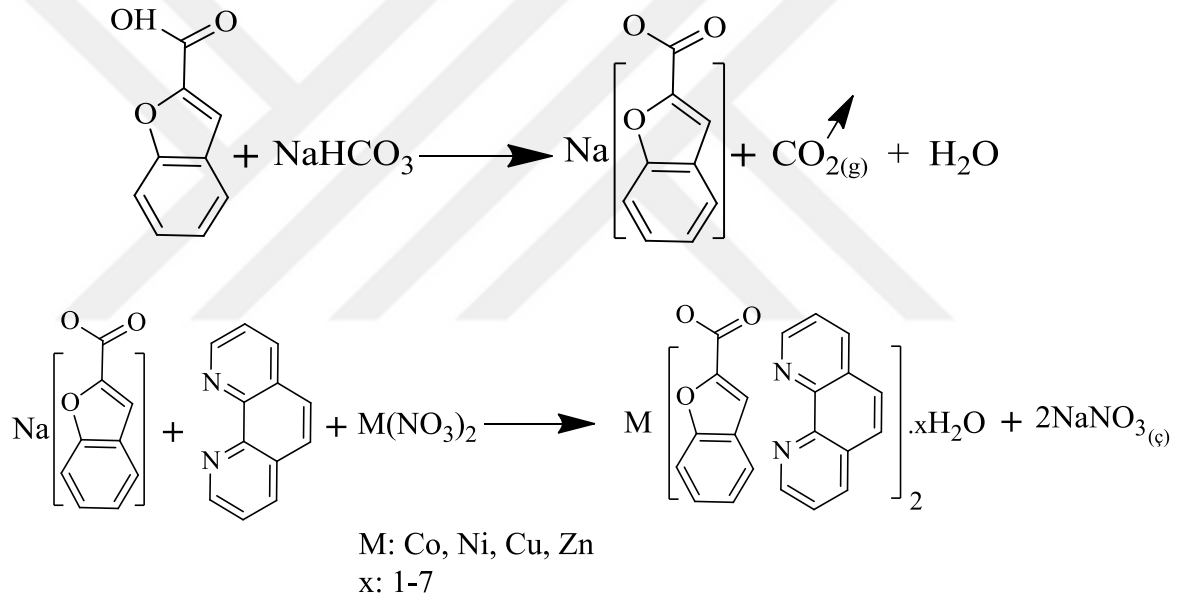
Bu kısımda 0,005 mol kumarilik asit bir beherde 50:50 (v/v) EtOH:H₂O çözelti ortamında çözüldükten sonra üzerine 0,005 mol NaHCO₃ ilave edilerek oluşan gaz çıkışı bitene kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti berraklaşınca sulu ortamda sodyum kumarilat tuzu elde edildi. Sonrasında bu çözeltinin üzerine nötral ligand olan N,N-dietilnikotinamid çözeltisi (0.005 mol 25 ml H₂O) ilave edildi elde edilen çözelti oda sıcaklığında yaklaşık olarak 30 dakika karıştırıldı. Son olarak toplam çözeltiliye 0.0025 mol oranında ilgili metal katyonlarının nitrat tuzları ilave edildi. Katı olarak ilave edilen metal tuzlarının tamamen çözünerek son çözelti berraklaşana kadar hot-plate üzerinde maksimum 45°C olacak şekilde yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Elde edilen berrak çözeltiler oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3-5 hafta içerisinde çöken kristaller süzülerek toplandı. Co, Ni, Cu ve Zn geçiş metallerinin kompleksleri olarak elde edilen bileşiklerde metal:ligand:ligand oranı 1:2:2 olarak baz alındı.



4.1.3. Karışık Ligandlı Kumarilik Asit / 1,10-Fenantrolin Metal Kompleksleri

Bu kısımda 0,005 mol kumarilik asit bir beherde 50:50 (v/v) EtOH:H₂O çözelti ortamında çözüldükten sonra üzerine 0,005 mol NaHCO₃ ilave edilerek oluşan gaz çıkışı bitene kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti berraklaşınca sulu ortamda sodyum

kumarilat tuzu elde edildi. Sonrasında bu çözeltinin üzerine nötral ligand olan 1,10-fenantrolin çözeltisi (0.005 mol 25 ml H₂O) ilave edildi elde edilen çözelti oda sıcaklığında yaklaşık olarak 30 dakika karıştırıldı. Son olarak toplam çözeltiliye 0.0025 mol oranında ilgili metal kasyonlarının nitrat tuzları ilave edildi. Katı olarak ilave edilen metal tuzlarının tamamen çözünerek son çözelti berraklaşana kadar hot-plate üzerinde maksimum 45°C olacak şekilde yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Elde edilen berrak çözeltiler oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık 3-5 hafta içerisinde çöken kristaller süzülerek toplandı. Co, Ni, Cu ve Zn geçiş metallerinin kompleksleri olarak elde edilen bileşiklerde metal:ligand:ligand oranı 1:2:2 olarak baz alındı.



4.2.Yöntem

4.2.1. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı; katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında var olan elementlerin (C, H, N ve S) aynı anda tayinine yönelik bir cihaz olup, oksijenin tayinine de imkan sağlamaktadır. Analiz sonunda elde edilen deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması neticesinde, kompleksdeki ligandların kimyasal bileşimleri hakkında fikir öne sürebilmemiz için yararlıdır.

Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N), *Korloerva 1106* model cihazı ile ODTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

4.2.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Komplekslerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, bağlı olan atomlar ve bu atomların bağlanma konumları hakkında *Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (IR)* ile bilgi sahibi olunabilmektedir. Ayrıca bu fonksiyonel grup ve atomların titreşim frekansları sayesinde komplekslerin geometrik şekilleri ve yapıda bulunan bağların türleri hakkında fikir yürütülebilmesi mümkündür.

Komplekslerin FT-IR analizleri, *Thermo Scientific Nicolet 6700* model cihaz ile yapıldı. Sentezlenen katı kompleksler KBr (potasyum bromür) ile pelet (disk) hazırlanarak, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumları kaydedildi.

4.2.3. Termik Analiz

Termik analiz çalışmaları, koordinasyon kimyasında oldukça sık kullanılmaktadır. Metal kompleksleri genel olarak basamaklı bir bozunma sergilerler. Bu bozunma basamakları farklı termik analiz yöntemleri kullanılarak, sistematik araştırmalarda önemli bir rol oynar.

Komplekslerin termik kararlılıklarında, uçan veya kalan parçalanma ürünlerinden gitmek aracılığı ile stokiyometrinin belirlenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. Termogravimetri, programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütleinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmesidir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan kütle kayıpları, su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan uzaklaşmasını veya ayrışmasını göstermektedir. TG analizi bozunmalar sonucu meydana gelen katı ara ürünlerin termik kararlılıkları içinde kullanılmaktadır. Komplekslerin bozunma mekanizmaları, bozunma ürünlerinin tespiti sayesinde tahmin edilebilmektedir. Termogravimetri sonuçları ve onlara karşılık gelen DTG eğrileri, komplekslerin bozunma kinetiklerinin tanımlanmasında son derece önemli rol oynamaktadır.

Diferansiyel Termik Analiz (DTA) de numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanıp ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Bu iki madde bir arada ısıtılırken sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılmaktadır. Termogravimetrideki gibi yalnızca kütle kaybına bağımlı olmamasından dolayı daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Isının absorplandığı veya açığa çıktığı her maddeye uygulanabilmektedir. DTA, erime entalpileri, süblimasyon entalpilerinin bulunmasında ve kısmen de metal-ligand bağ enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Termik analiz çalışmaları metal kompleksler için oldukça önemlidir. Erime sonucu gerçekleşen bozunmayı anlamada TG ve DTA eğrilerinden yararlanılmaktadır. Erime olayı bu eğrilerde keskin bir DTA piki ile fark edilmektedir. Bu keskin pike karşılık gelen TG eğrisinde bir ağırlık kaybı olmamaktadır. Eğer bozunma olayı varsa DTA piki geniş ve endotermik olup ona karşılık gelen TG eğrisinde ise ağırlık kaybı olmaktadır.

Termik analiz çalışmaları, *Schimadzu marka DTG 60H* model cihaz kullanılarak yapıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıdaki koşullarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş α - Al_2O_3 ,

Isıtma hızı: 10 °C/dak

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot atmosferi

Gaz akış hızı: 100ml/dak,

Numune miktarı: 15-20 mg

Sıcaklık aralığı: 25-1000 °C

Komplekslerin bozunmasıyla, uçucu ürünlerin uzaklaşması durumunda gerçekleşen ağırlık kaybı TG eğrilerinden hesaplandı. Ağırlık kaybı ve kalan son bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları belirlendi.

4.2.4. Tek kristal X-ışını Kırınımı Difraktometresi (SC-XRD)

SC-XRD yöntemi, her bir kristalin fazın kendine has atomik dizilimine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri tıpkı parmak izi gibi o kristali belirtir.

SC-XRD cihazı ile yapılan karakterizasyon çalışmalarında, numune türüne göre hangi elementlerden oluştuğu ve üç boyutlu uzay dizilimi belirlenir. Cihazın çalışma prensibi ise, tek kristal halde izole edilmiş numuneye X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verilerinin toplanması olarak söylenebilir. Numuneler kristal yapılarına göre, ışını farklı açılarda ve şiddetlerde kırarak çok hassas ve kısa sürede analiz edilme imkanı bulurlar. Bu cihazı oldukça kullanışlı yapan özelliği ise kristal yapılarda parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasından kaynaklanmaktadır.

Kristallerin yapı çözümünde kullanılacak olan bağımsız yansımalar Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, X-ışınları laboratuvarında bulunan Bruker/D8 QUEST difraktometresi ile $MoK\alpha$ ışını kullanılarak toplandı. Kristallerin yapı çözümü sırasında WinGX (Farrugia, 1999) paket programı içindeki SHELXS 97 (Sheldrick, 2008) yazılımı, çözülen yapıların arıtımında ise SHELXL 97 (Sheldrick, 2008) yazılımından yararlanıldı. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için ORTEP3 (Farrugia, 1997), PLATON (Spek, 2005) ve Mercury (Macrae ve ark., 2006) yazılımları kullanıldı.

4.2.5. Manyetik Süseptibilite

Manyetik analiz çalışmalarıyla, sentezlenen komplekslerin manyetik momentleri ve spin halleri (yüksek spin veya düşük spin) belirlenmektedir. Ayrıca diğer spektroskopik verilerle bu verilerin birleştirilmesi sonucunda sentezlenen komplekslerin geometrileri ve koordinasyon çevreleri hakkında fikir yürütülmeye çalışılır.

Manyetik analiz ölçümleri, *MX 1 Sherwood Scientific* model manyetik süseptibilite terazisiyle (manyetik duyarlılık) yapılmış olup Gouy Yöntemi'nin daha geliştirilmiş

hali olan Evans Yöntemi'ne göre incelendi. Sentezlenen maddeler homojen olacak şekilde, özel numune tüpüne en az 1,5 cm yükseklikte doldurularak manyetik moment ölçümleri yapıldı. Teorik manyetik momentler (μ) ve tek elektron sayısı (n) aşağıda görülmekte olan formül esas alınarak hesaplandı. Referans olarak $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{N}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı.

$$X_g = \frac{C_{ter} \cdot l(R - R_0)}{10^9 \cdot m} \quad \mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

$$\mu = 2,828 \sqrt{X_m \cdot T} \quad X_m = X_g \cdot MA$$

X_g = Gram süseptibilite

C_{ter} = Terazinin kalibrasyon sabiti

R_0 = Boş tüp yerleştirildiğinde okunan değer

R = Tüp numune ile doldurulduktan sonra okunan değer

m = Numunenin ağırlığı

l = Numunenin uzunluğu

MA = Numunenin molar ağırlığı

X_m = Molar süseptibilite

μ = Manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

4.2.6. Erime Noktası Tayini

Fonksiyonel grupların analizinden sonra erime noktasının bilinmesiyle o bileşiğin ne olduğu hakkında fikir sahibi olunabilir. Çünkü erime noktası bir bileşik için kendine özgü bir özelliktir. Bazı maddeler erime noktalarında erimeyip dekompoze olurlar (bozunurlar). Bu yüzden de bozunduğu yani renk değişiminin gerçekleştiği nokta saptandıktan sonra 25-30 °C daha ısıtılmaya devam edilir. Eğer bir değişiklik

gerçekleşmez ise ilk belirlenen nokta erime noktası olarak kabul edilir. Fakat erime gerçekleşirse sıvı hale geçtiği son nokta o maddenin erime noktası olarak kabul edilir.

Erime noktası tayini, *Bibby Scientific Stuart SMP30* model cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçüm esnasında cihazın sıcaklık artışı 10 °C olacak şekilde ayarlandı.



4.2.7. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

Dalga boyları 100-900 nm arası olan ışınların kullanıldığı spektroskopidir. 100-400 nm arası ultraviyole (morötesi), 400-800 nm arası görünür bölgedir. Bu bölgeye düşen ışınların enerjileri 40-300 kkal/mol arasındadır. Bu büyüklükteki enerji molekülün temel hal orbitallerindeki elektronların uyarılmasına yani uyarılmış hal orbitallerine geçmesine neden olur. Bu nedenle ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir (Gülcan, 2012; Erdik, 2007).

UV-Vis alanda absorpsiyon, genellikle moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bu nedenle, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen molekülün bağları hakkında bilgi verir. Ayrıca bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır (Anonim, 2014; Gülcan, 2014). İnorganik moleküllerde metalin *d* ve *f* elektronlarının uyarılması söz konusu iken organik moleküllerde moleküler orbitaller arası geçiş söz konusudur (Gülcan, 2014).

UV-Vis çalışmaları, Shimadzu marka UV-3600 UV-VIS NIR Spectrophotometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katı komplekslerin UV-Vis spektrumları, 200-900 nm aralığında kaydedilmiştir.

4.2.8. Biyolojik Uygulamaları

4.2.8.1. Total Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi

Metal komplekslerin total antioksidan statüsü Erel (2004) tarafından geliştirilen tam otomatik bir yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemde Fe^{2+} o-dianisidin kompleksi hidrojen peroksit ile Fenton tipi reaksiyon oluşturularak -OH radikalini oluşturur. Bu güçlü reaktif oksijen türü indirgenerek düşük pH'da renksiz o-dianisidin molekülüyle reaksiyona girerek sarı-kahverengi dianisidil radikallerini oluşturur. Dianisidil radikalleri ileri oksidasyon reaksiyonlarına katılarak renk oluşumunu artırır. Ancak örneklerdeki antioksidanlar bu oksidasyon reaksiyonlarını

bastırarak renk oluşumunu durdurmaktadırlar. Bu reaksiyon otomatik analizörde spektrofotometrik olarak ölçülerek sonuçlar micromolar Trolox equivalents per liter ($\mu\text{mol Trolox Eq/L}$) olarak verilmiştir.

4.2.8.2. Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi

Sentezlenen 12 adet maddenin disk difüzyon yöntemi kullanılarak gram-pozitif (*Enterococcus faecalis* ATCC 29212 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538) ve gram-negatif bakteriler (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and *Escherichia coli* ATCC 25922) ile mantar (*Candida albicans* ATCC 10231) suşlarına karşı in vitro ortamda antimikrobiyal aktivite çalışmaları yapıldı. Mikroorganizmalar Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Moleküler Mikrobiyoloji Kültür Koleksiyonundan temin edildi.

Çalışma öncesi stoklardan alınan mikroorganizmalar (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Candida albicans*) Nutrient sıvı besiyerine ekilerek 2 kere ard arda aktifleştirildi. Birinci aktifleştirmede 24 saat ikinci aktifleştirmelerde 16-18 saat 37 °C'lik inkübasyon ortamı kullanıldı. Aktiflikleri yapılmış olan mikroorganizmaların yoğunluğu spektrometrede 600 nm'ye ayarlanmıştır. Çalışma esnasında mikroorganizmalar Nutrient Agar besi ortamına 100 μL olacak şekilde yayma ekim yöntemi ile ekildi. Daha önceden hazırlanan steril 6 mm çapındaki diskler bakteri ekimi yapılmış her bir plağa dörder tane olacak şekilde yerleştirildi. Antimikrobiyal etkisi belirlenecek olan maddeler (0,001gr/10 μL) hazırlanarak 0.45 μm por çapı olan mikrofiltrelerden geçirilip steril edildi. %10'luk DMSO kullanılarak hazırlanan maddelerden (0,001 g madde/10 mL %10'luk DMSO) 25 μL disklere emdirildi. Kontrol olarak %10'luk DMSO kullanıldı. Daha sonra 24 saat 37°C'de inkübe edildi ve inkübasyon sonrası diskler etrafında meydana gelen inhibisyon zon çapları mm cinsinden ölçülerek hesaplamalar yapıldı. Sonuçların karşılaştırılması amacıyla amfisilin ve flukonazol antibiyotik diskleri kullanılmıştır.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Elementel Analiz

Metal–kumarilat ve metal–kumarilat–1,10-fenantrolin / N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.1-5.3’te verilmiştir. Ayrıca çizelgede komplekslerin erime noktaları, manyetik duyarlılık sonuçları, renkleri ve verim hesapları da görülmektedir.

Çizelge 5.1. Metal-Kumarilat komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleks	M.A. (g/mol)	Verim	İçerik (%)			Renk	Boz. Sıc. (°C)	μ_{eff} (BM)
			Deneysel (Teorik)					
			C	H	N			
[Co(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] C ₁₈ H ₁₈ CoO ₁₀	453.26	85	47.78 (47.70)	3.63 (4.00)	-	mor	127	4.42
[Ni(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] C ₁₈ H ₁₈ NiO ₁₀	453.02	88	47.83 (47.72)	3.82 (4.00)	-	yeşil	96	3.63
[Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₁₈ H ₁₄ CuO ₈	421.84	94	51.66 (51.25)	3.61 (3.35)	-	mavi	125	1.74
[Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₁₈ H ₁₄ O ₈ Zn	423.68	89	49.89 (51.03)	3.47 (3.33)	-	beyaz	181	dia.

Çizelge 5.2. Metal-Kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz verileri

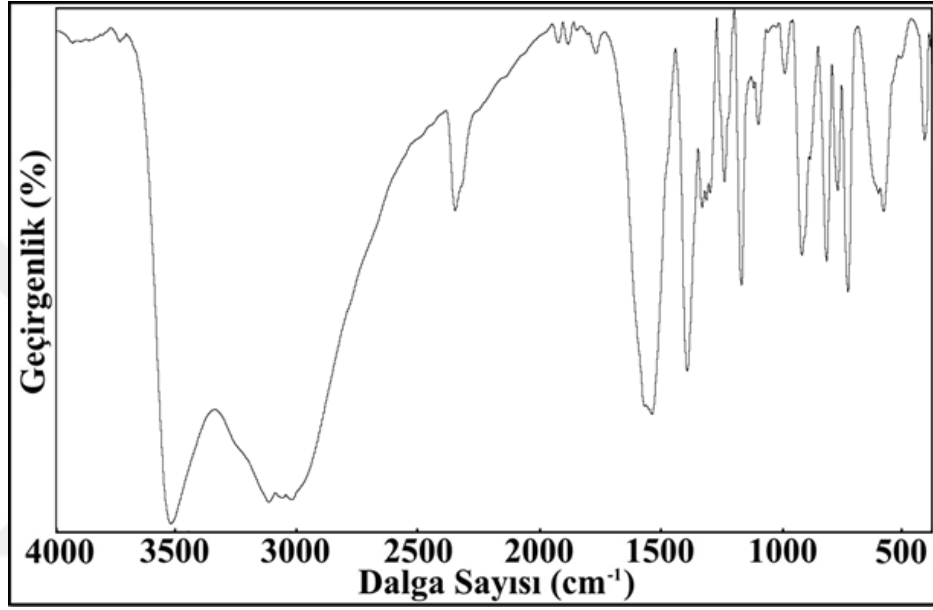
Kompleks	M.A. (g/mol)	Verim	İçerik (%)			Renk	Boz. Sıc. (°C)	μ_{eff} (BM)
			Deneysel (Teorik)					
			C	H	N			
[Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ C ₃₈ H ₄₆ CoN ₄ O ₁₂	809.72	79	56.16 (56.37)	5.87 (5.73)	6.94 (6.92)	mor	95	4.69
[Ni(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₃₈ H ₄₂ N ₄ NiO ₁₀	773.45	86	59.17 (59.01)	5.25 (5.47)	7.63 (7.24)	yeşil	107	3.27
[Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₃₈ H ₄₂ CuN ₄ O ₁₀	778.31	92	58.47 (58.64)	5.22 (5.44)	7.18 (7.20)	mavi	125	1.79
[Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ C ₃₈ H ₄₆ N ₄ O ₁₂ Zn	816.17	87	56.07 (55.92)	5.79 (5.68)	6.90 (6.86)	beyaz	165	dia.

Çizelge 5.3. Metal-Kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin elementel analiz verileri

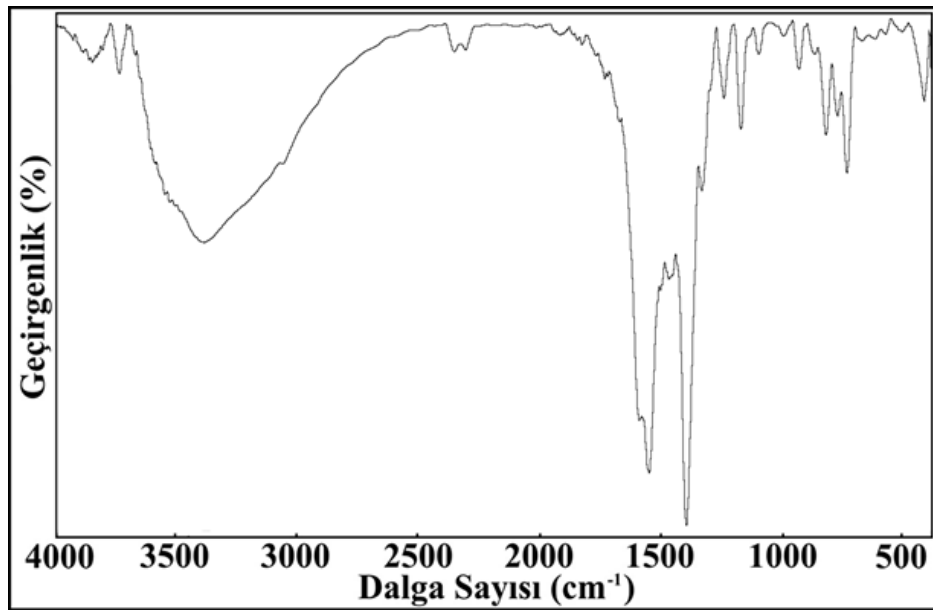
Kompleks	M.A. (g/mol)	Veri m	İçerik (%)			Renk	Boz. Sıc. (°C)	μ_{eff} (BM)
			Deneysel (Teorik)					
			C	H	N			
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{CoN}_4\text{O}_{13}$	867.72	87	58.94 (58.14)	4.17 (4.65)	6.50 (6.46)	mor	98	4.12
$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{NiO}_{13}$	867.48	94	57.97 (58.15)	4.77 (4.65)	6.44 (6.46)	yeşil	102	2.96
$[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_7$	584.03	95	61.29 (61.70)	3.69 (3.45)	4.82 (4.80)	mavi	214	1.71
$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7\text{Zn}$	585.87	88	61.27 (61.50)	4.62 (3.44)	4.79 (4.78)	beyaz	251	dia.

5.2. Fourier Dönüümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

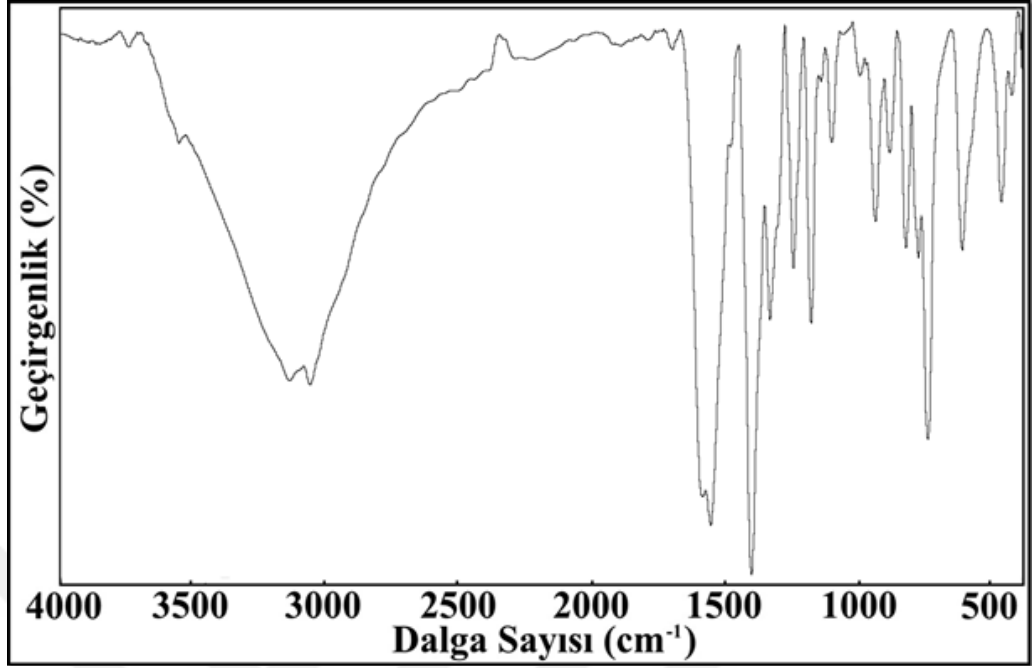
Metal-kumarilik asit ve metal-kumarilik asit-1,10-fenantrolin/N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin FT-IR spektrum eğrileri Şekil 5.1-5.12 arasında verilirken, komplekslerin FT-IR spektrum pik değerleri Çizelge 5.4-5.6'da verilmiştir.



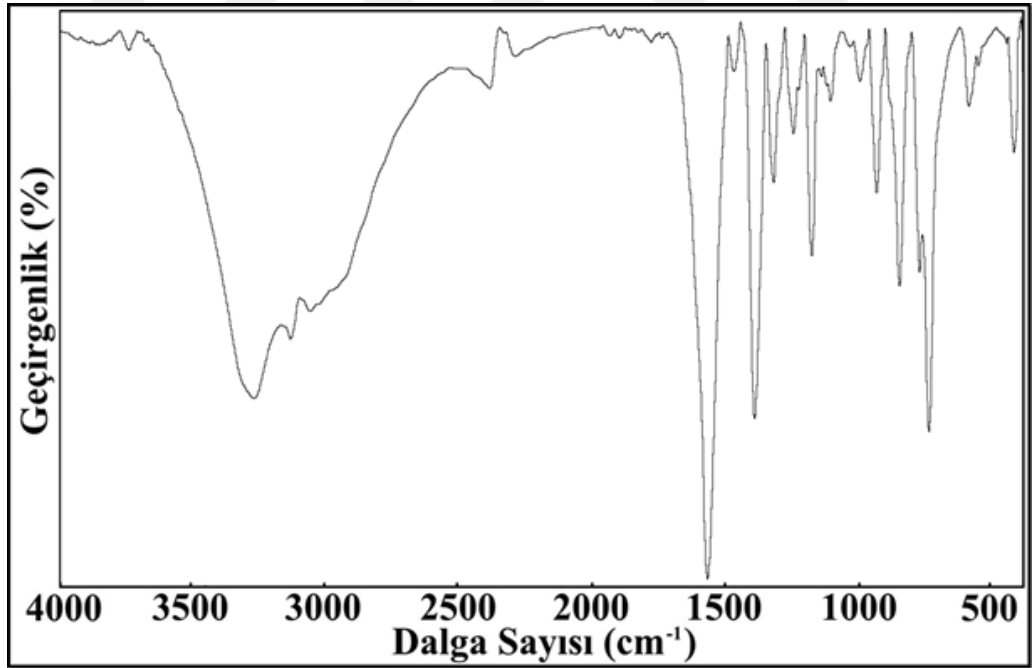
Şekil 5.1. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



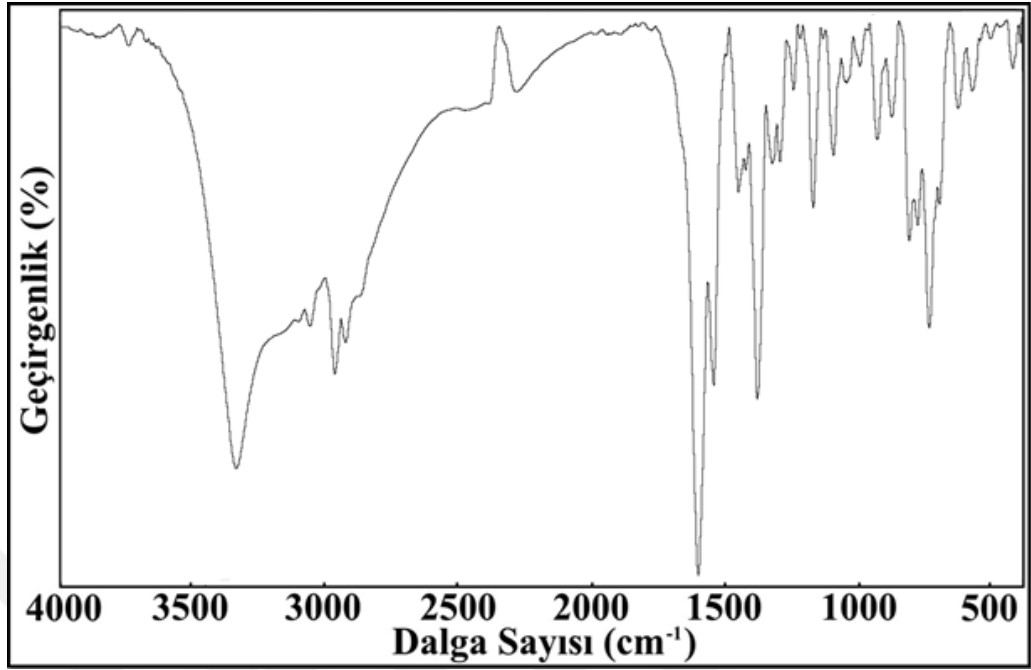
Şekil 5.2. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



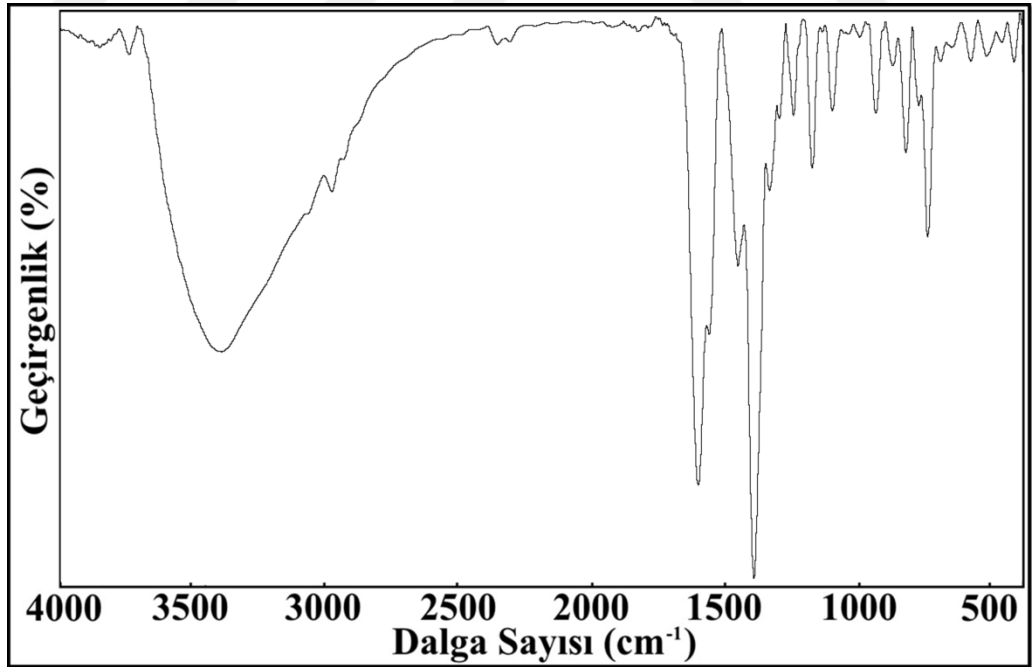
Şekil 5.3. [Cu(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu



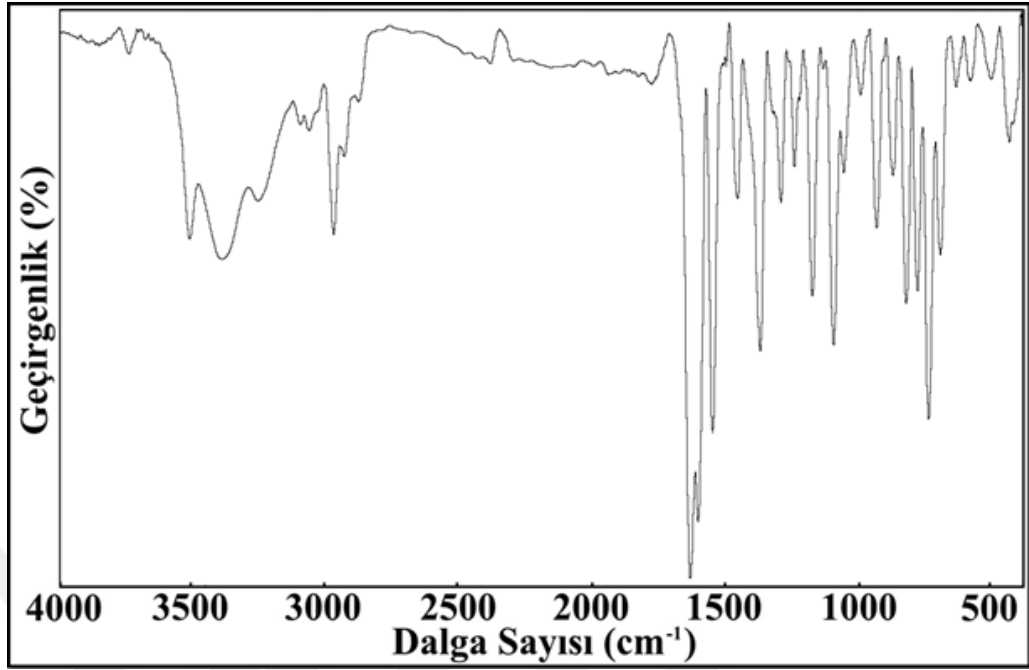
Şekil 5.4. [Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksine ait FT-IR spektrumu



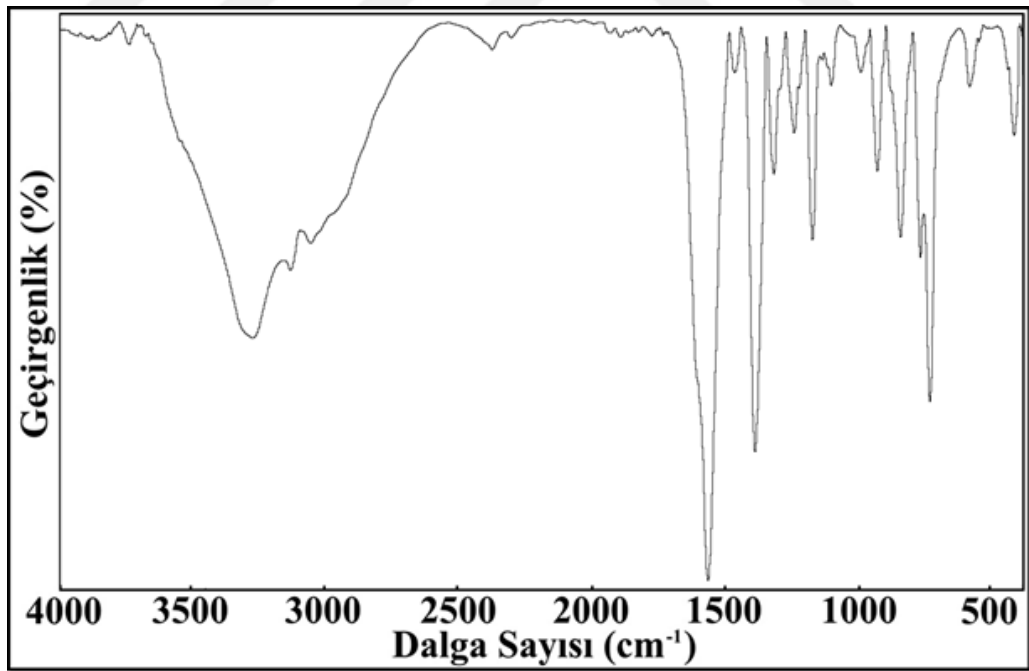
Şekil 5.5. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



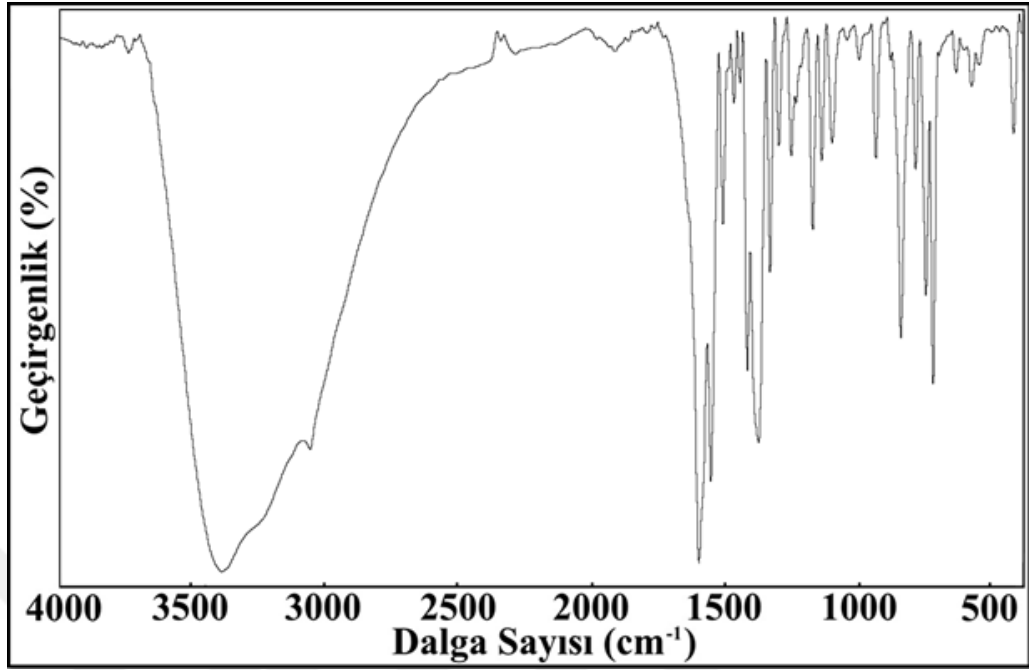
Şekil 5.6. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



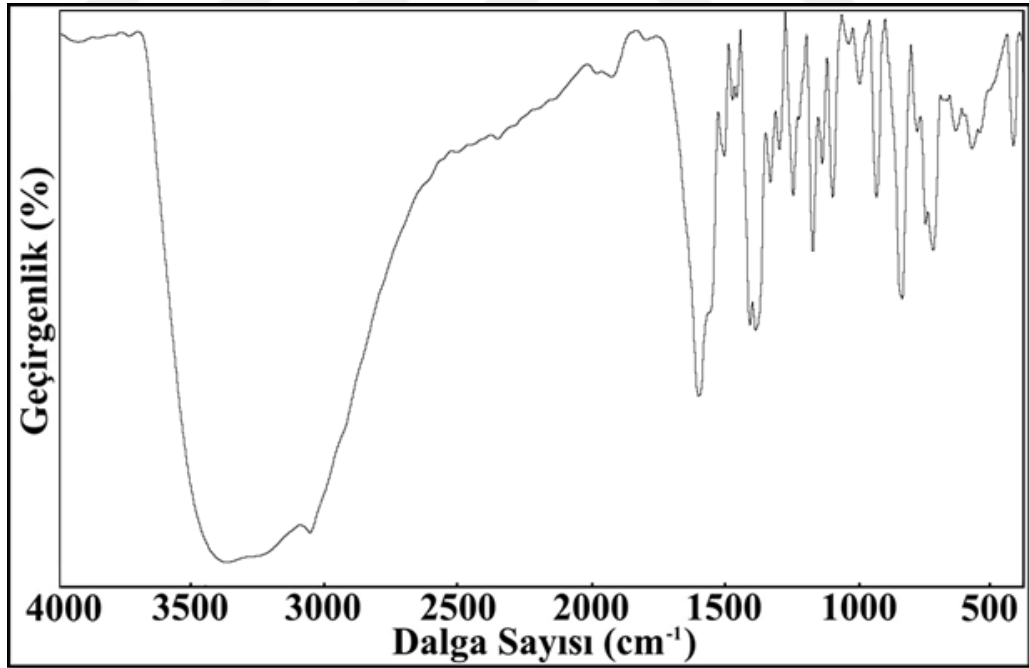
Şekil 5.7. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



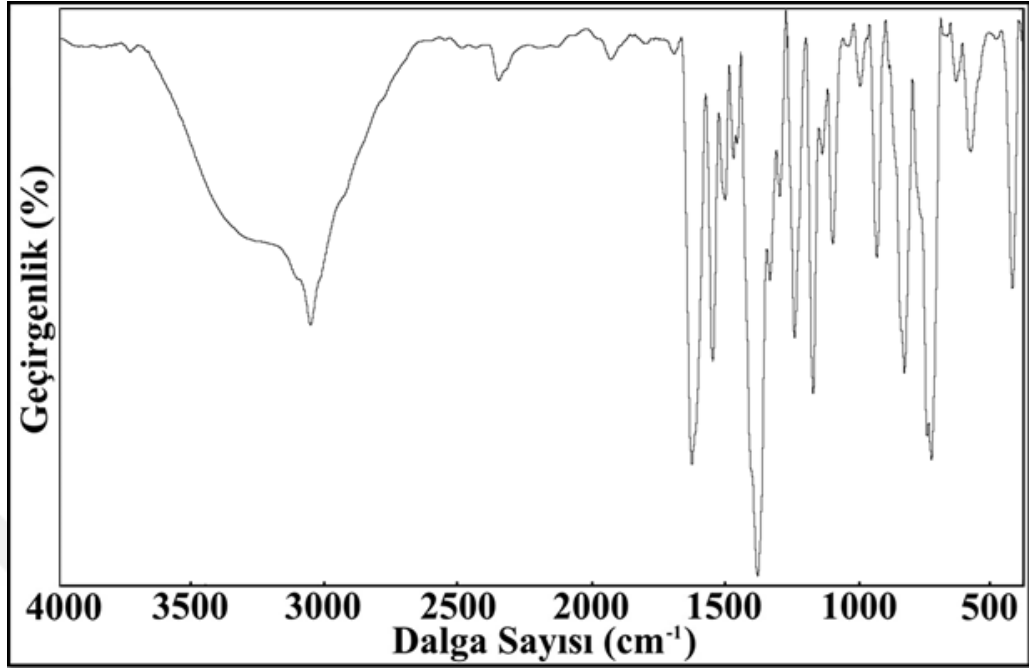
Şekil 5.8. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



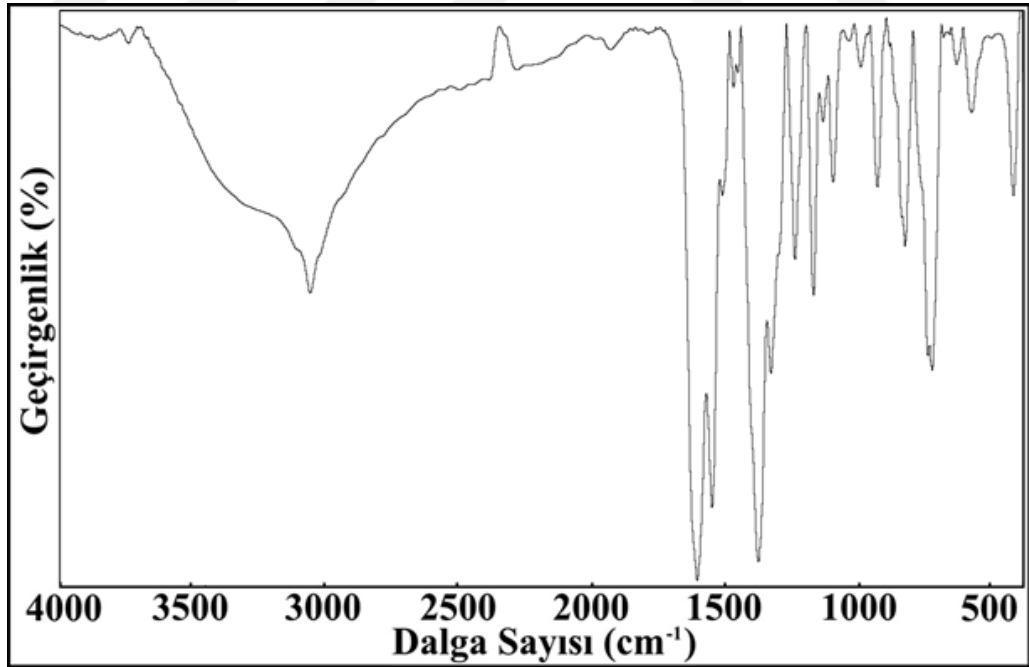
Şekil 5.9. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.10. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.11. [Cu(C₉H₅O₃)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] kompleksine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.12. [Zn(C₉H₅O₃)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] kompleksine ait FT-IR spektrumu

Çizelge 5.4. Metal-Kumarilat ligandlı komplekslerin IR spektrumları

Gruplar	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3550-2900	3550-2900	3550-2900	3400-2800
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3528	3522	3205	3330
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	3125	3098	3064	3070
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1591	1593	1599	1597
$\nu(\text{COO-})_{\text{asym}}$	1549	1552	1573	1576
$\nu(\text{COO-})_{\text{sym}}$	1405	1408	1398	1399
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	144	144	175	177
$\delta(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	1488	1485	1475	1477
$\nu(\text{C-O})_{\text{karboksil}}$	1343	1344	1338	1328
$\nu(\text{C}_9\text{-O}_1\text{-C}_1)$	1251/1181	1253/1183	1250/1184	1254/1185
$\nu(\text{halka})$	1111-831	1109-832	1106-829	1114-856
$\nu(\text{M-O-})$	428	429	432	427
$\nu(\text{M-O=})$	–	–	471	487

Çizelge 5.5. Metal Kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları

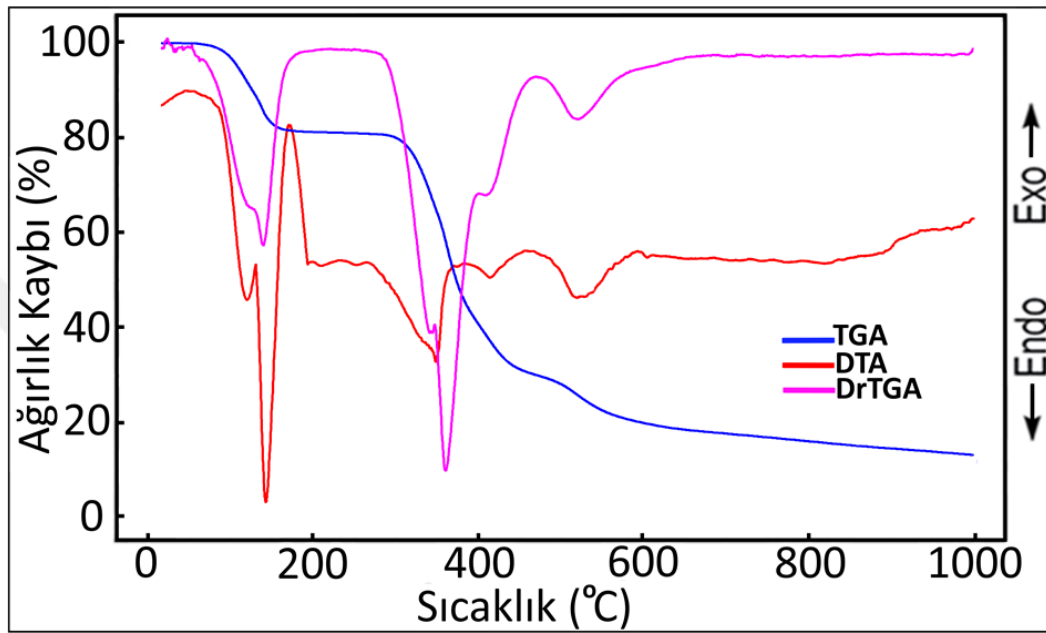
Gruplar	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Zn ^{II}
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3550-2900	3600-2900	3600-2900	3600-2900
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3340	3394	3393	3279
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	3065	3082	3067	3073
$\nu(\text{CH}_2)$	2971,2931	2973,2937	2975,2939	2976,2933
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1610	1610	1610	1612
$\nu(\text{COO-})_{\text{asym}}$	1553	1579	1556	1576
$\nu(\text{COO-})_{\text{sym}}$	1389	1402	1378	1400
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	164	177	178	176
$\delta(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	1461	1461	1463	1476
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{piridin}}$	1334	1343	1338	1329
$\nu(\text{C}_9\text{-O}_1\text{-C}_1)$	1254/1181	1253/1183	1250/1183	1254/1185
$\nu(\text{C-O})_{\text{karboksil}}$	1304	1305	1301	1302
$\nu(\text{Ring})$	1104-820	1107-832	1104-831	1114-856
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	940-704	945-705	943-703	942-706
$\nu(\text{M-N})$	584	589	590	598
$\nu(\text{M-O})$	433	530,427	514,445	431

Çizelge 5.6. Metal-Kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları

Gruplar	Co^{II}	Ni^{II}	Cu^{II}	Zn^{II}
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3600-2800	3600-2800	3350-2900	3500-2900
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3377	3373	3447	3374
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	3064	3064	3060	3064
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1634	1608	1611	1616
$\nu(\text{COO-})_{\text{asym}}$	1556	1555	1559	1560
$\nu(\text{COO-})_{\text{sym}}$	1388	1391	1389	1387
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	168	164	170	173
$\delta(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	1479	1480	1481	1481
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{piridin}}$	1342	1338	1339	1340
$\nu(\text{C}_9\text{-O}_1\text{-C}_1)$	1249/1180	1253/1179	1250/1180	1250/1181
$\nu(\text{C-O})_{\text{karboksil}}$	1305	1304	–	–
$\nu(\text{Ring})$	1106-838	1105-845	1109-832	1107-838
$\nu(\text{M-N})$	588	583	576	588
$\nu(\text{M-O})$	433	427	496,428	502,433

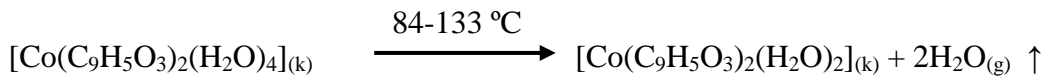
5.3. Termal Analiz

Komplekslerin termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 5.13-5.24. arasındayken komplekslerin termal analiz verileri Çizelge 5.7-5.9 arasındadır.

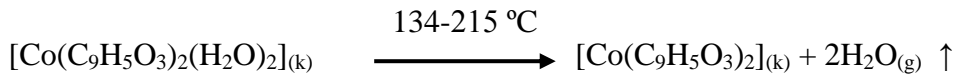


Şekil 5.13. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

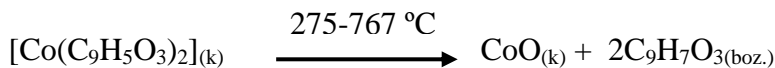
Co^{II} karışık ligandlı (I) kompleksinin DTG eğrisinde 128, 148 ve 329;387;479 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı koordinasyon küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının 2 molünün yapıdan uzaklaşmasıdır.

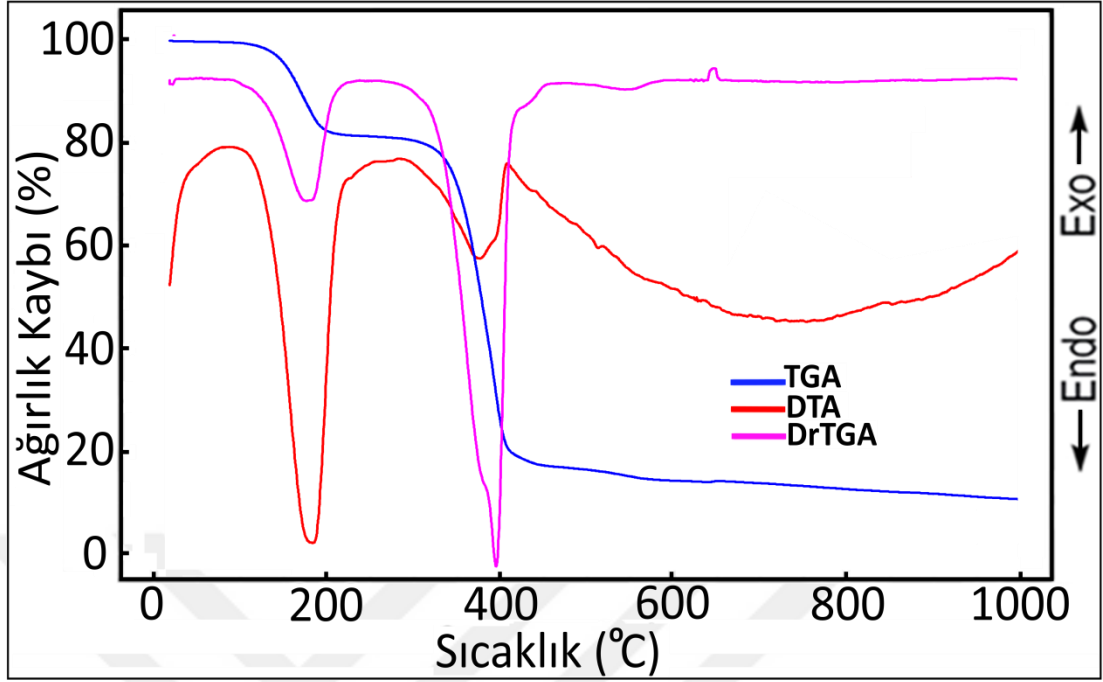


134-215 °C sıcaklık aralığında, 148 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisinde kalan diğer 2 mol su ligandı tamamen yapıdan ayrılmaktadır.



275-767 °C sıcaklık aralığında 329;387;479 °C bozunma basamaklarında kumarilat ligandları bozunarak ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CoO bileşiği kalmaktadır.



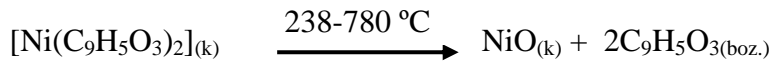


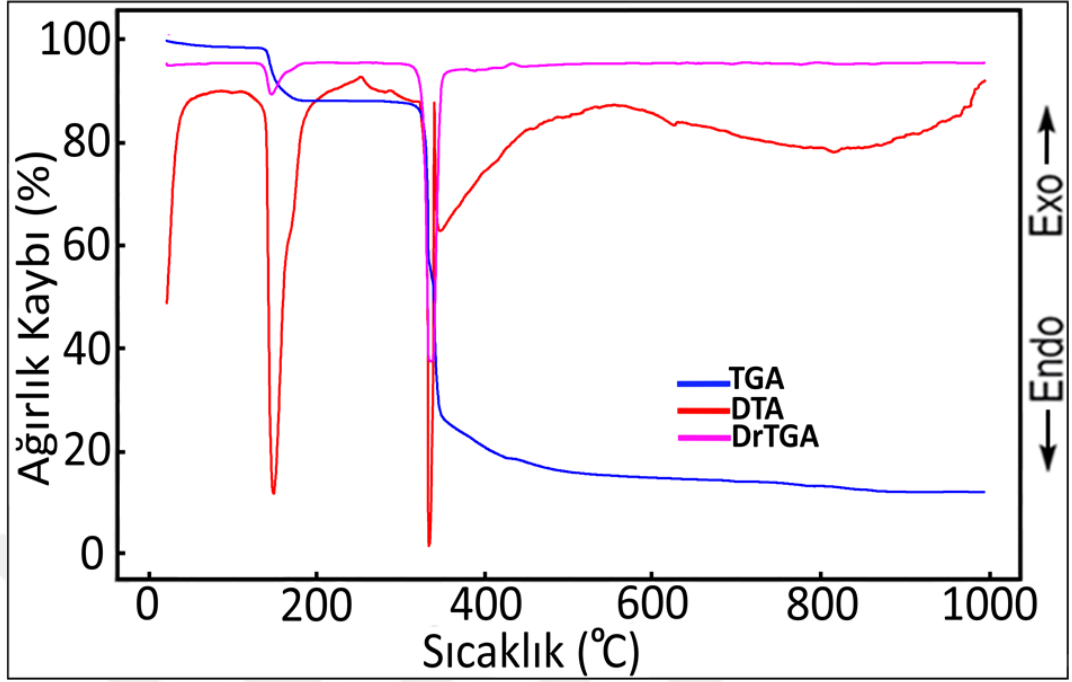
Şekil 5.14. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Ni^{II} karışık ligandlı (II) kompleksinin DTG eğrisinde, 168 ve 342;362;745 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 2 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı koordinasyon küresi içindeki 4 mol su ligandının yapıdan uzaklaşmasıdır.



238-780 °C sıcaklık aralığında 342;362;745 °C bozunma basamağında kumarilat ligandları bozunarak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli NiO bileşiği kalmaktadır.

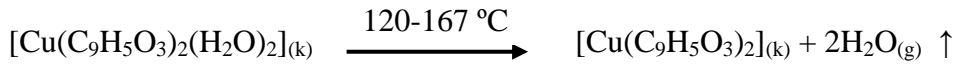




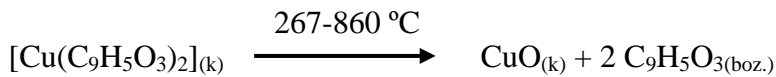
Şekil 5.15. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

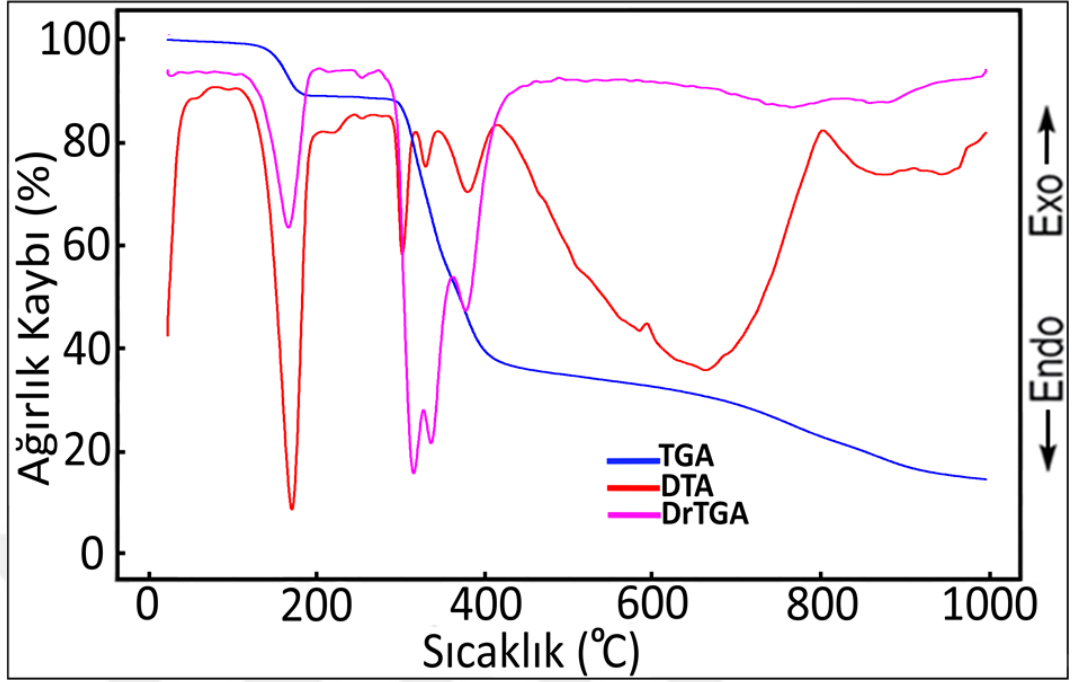
Cu^{II} karışık ligandlı (III) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 63, 132;151 ve 301;313;715 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında 35-86 °C sıcaklığında yapıdaki nem suyu uzaklaşmaktadır.

120-167 °C sıcaklık aralığında 132;151 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içindeki 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



267-860 °C sıcaklık aralığında 301;313;715 °C bozunma basamağında kumarilik asit ligandları bozunarak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CuO bileşiği kalmaktadır.

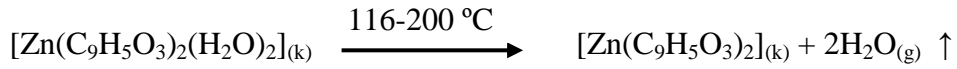




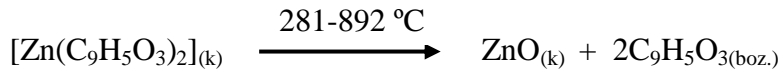
Şekil 5.16. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Zn^{II} karışık ligandlı (IV) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 90, 166 ve 301;328;378;663;879 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında 36-114 °C sıcaklığında yapıdaki nem uzaklaşmaktadır.

116-200 °C sıcaklık aralığında 166 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içindeki 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.

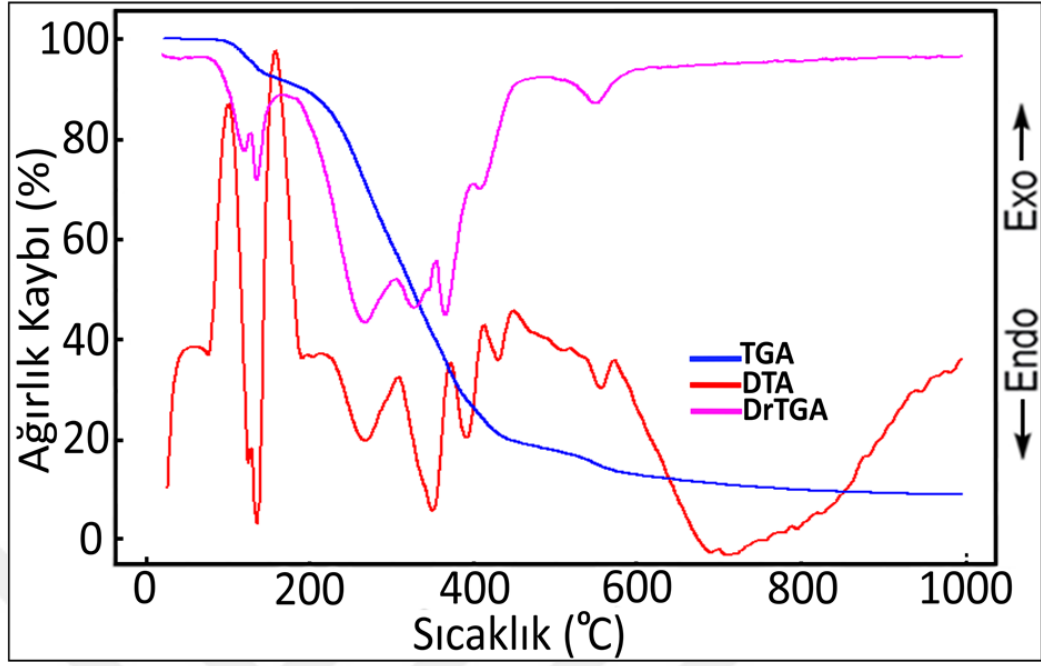


281-892 °C sıcaklık aralığında 301;328;378;663;879 °C bozunma basamağında kumarilik asit ligandları bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye gri renkli ZnO bileşiği kalmaktadır.



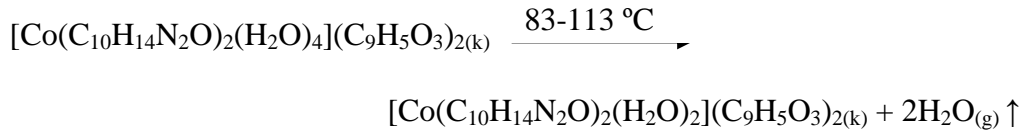
Çizelge 5.7. Metal-Kumarilat ligandlı komplekslerin Termal Analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] C ₁₈ H ₁₈ CoO ₁₀ 453.26g/mol	1	84-133	128	2H ₂ O	8.02	7.94			Pembe
	2	134-215	148	2H ₂ O	7.92	7.94			
	3	275-767	329, 387, 479	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	64.26	67.57	19.80	16.56	CoO
[Ni(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₄] C ₁₈ H ₁₈ NiO ₁₀ 453.02g/mol	1	99-217	168	4H ₂ O	15.85	15.89			Yeşil
	2	238-780	342,362, 745	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	66.82	67.57	17.13	16,49	NiO
[Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₁₈ H ₁₄ CuO ₈ 421.84g/mol	1	35-86	63	H ₂ O _(nem)	0.90	-			Mavi
	2	120-167	132, 151	2H ₂ O	8.82	8.53			
	3	267-860	301, 313, 715	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	68.86	72.60	21.42	18.86	CuO
[Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₁₈ H ₁₄ O ₈ Zn 423.68g/mol	1	36-114	90	H ₂ O _(nem)	0.70	-			Beyaz
	2	116-200	166	2H ₂ O	8.50	8.56			
	3	281-892	301, 328, 378, 663, 879	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	69.12	72.29	21.68	19.21	ZnO

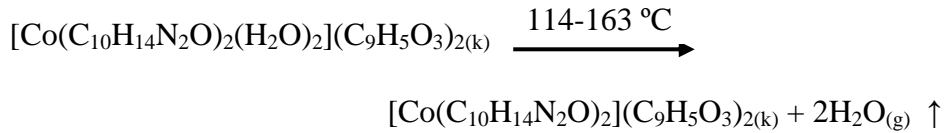


Şekil 5.17. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

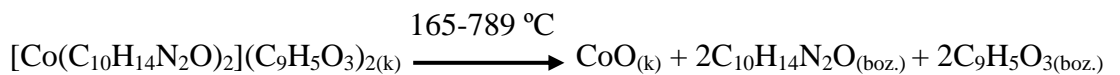
Co^{II} karışık ligandlı (V) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 109, 120, 183;239 ve 314;352;388;501;645 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında 83-113 °C sıcaklığında koordinasyon küresi içindeki 4 mol su ligandından, 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.

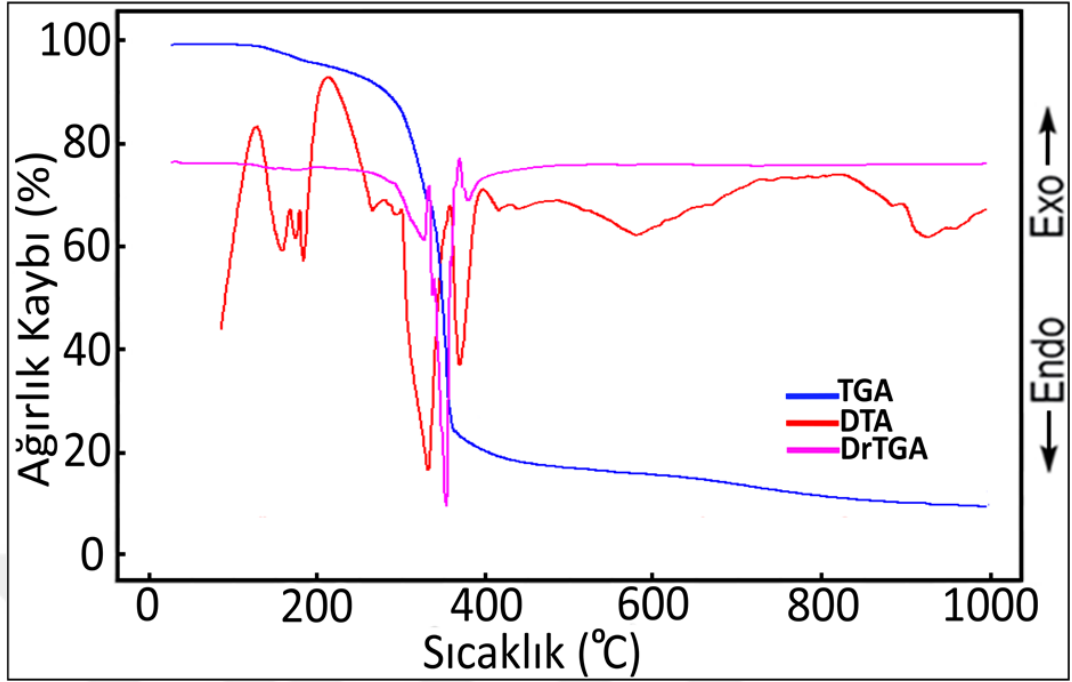


114-163 °C sıcaklık aralığında, 120 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisinde kalan diğer 2 mol su ligandı tamamen yapıdan ayrılmaktadır.



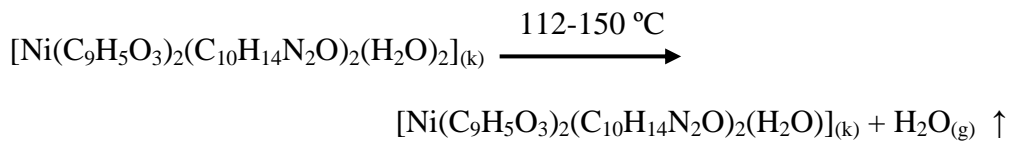
165-789 °C sıcaklık aralığında yapıdaki 2 mol N,N-dietilnikotinamid (DENA) ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CoO bileşiği kalmaktadır.



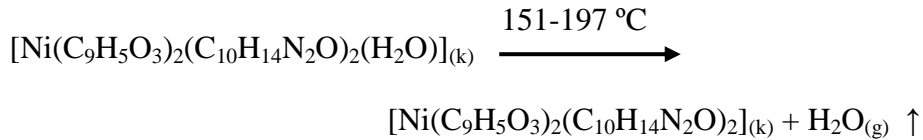


Şekil 5.18. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

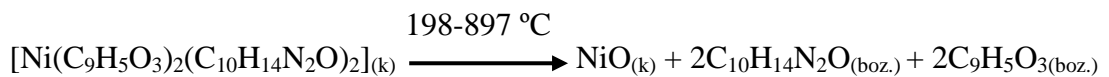
Ni^{II} karışık ligandlı (VI) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 141, 163, 238;298 ve 333;374;397;524;838 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında 112-150 °C sıcaklığında koordinasyon küresi içindeki 2 mol su ligandından, 1 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.

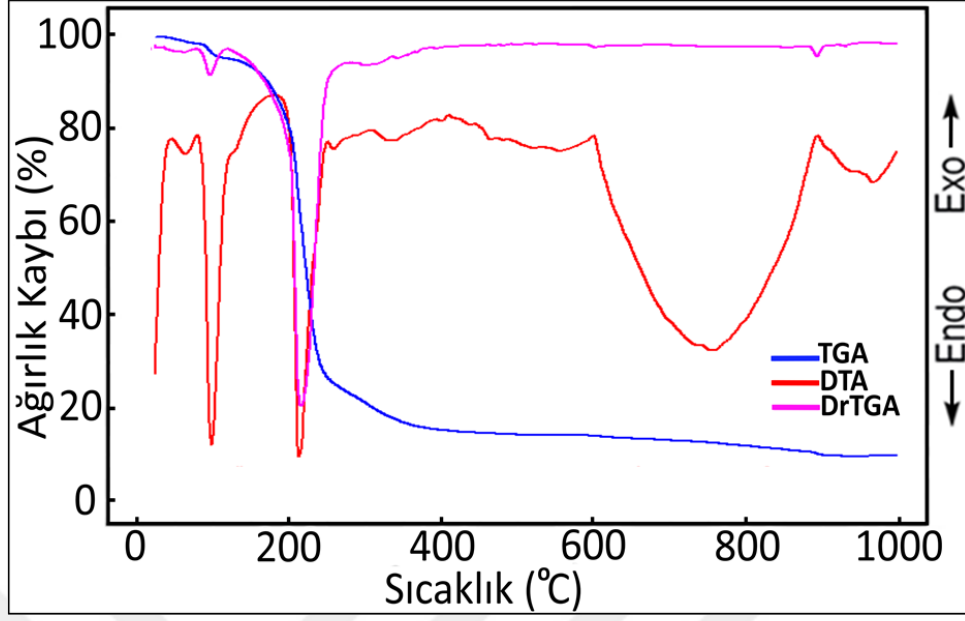


151-197 °C sıcaklık aralığında, 163 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisinde kalan diğer 1 mol su ligandı da tamamen yapıdan ayrılmaktadır.



198-897 °C sıcaklık aralığında 2 mol N,N-dietilnikotinamid (DENA) ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozunarak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli NiO bileşiği kalmaktadır.

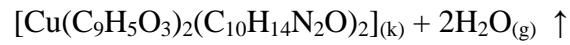
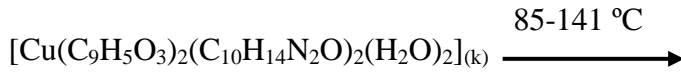




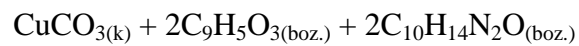
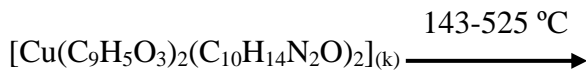
Şekil 5.19. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Cu^{II} karışık ligandlı (VII) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 59, 95, 209;258;328 ve 755 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, 39-80 °C sıcaklık aralığında yapıdaki nem uzaklaşmaktadır.

85-141 °C sıcaklık aralığında 95 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içindeki 2 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.

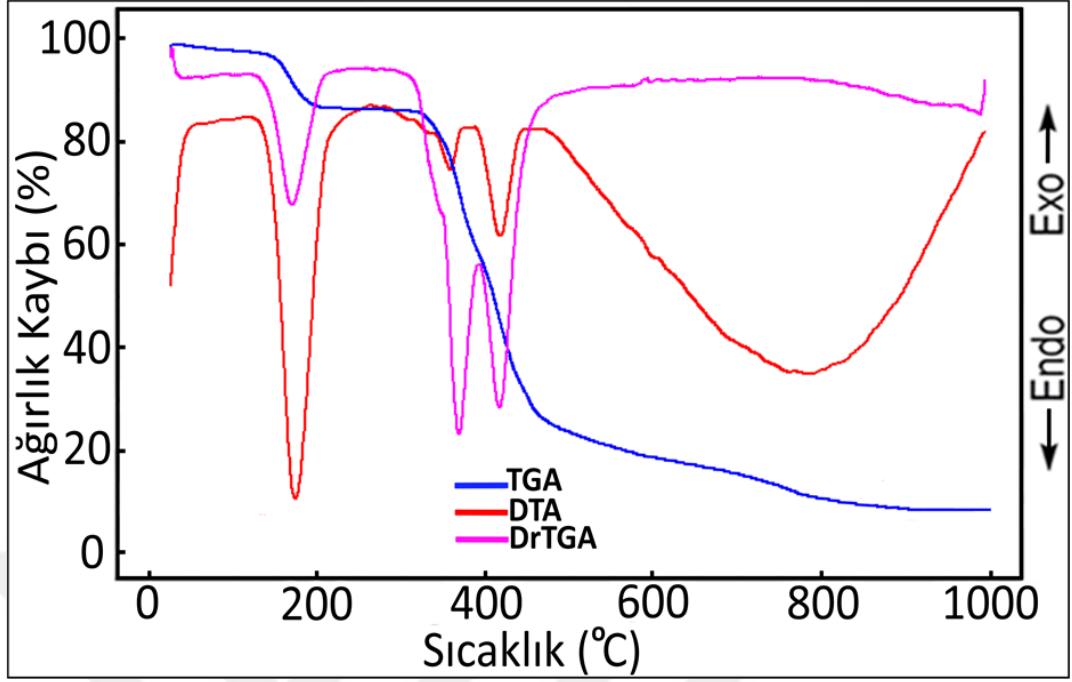


143-525 °C sıcaklık aralığında 2 mol N,N-dietilnikotinamid (DENA) ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozunarak ortamdaki uzaklaşmaktadır.



628-945 °C sıcaklık aralığında 755 °C bozunma basamağında yapıdan CO_2 uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CuO bileşiği kalmaktadır 628-945 °C

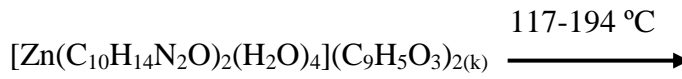




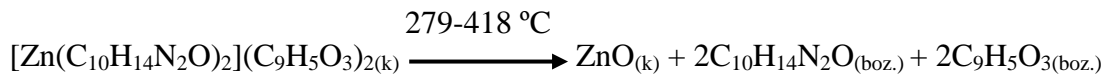
Şekil 5.20. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Zn^{II} karışık ligandlı (VIII) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 93, 152, 300;320 ve 375;712 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, 93 °C sıcaklıkta yapıdaki nem uzaklaşmaktadır.

117-194 °C sıcaklık aralığında 152 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içindeki 2 mol su ligandı uzaklaşmaktadır.

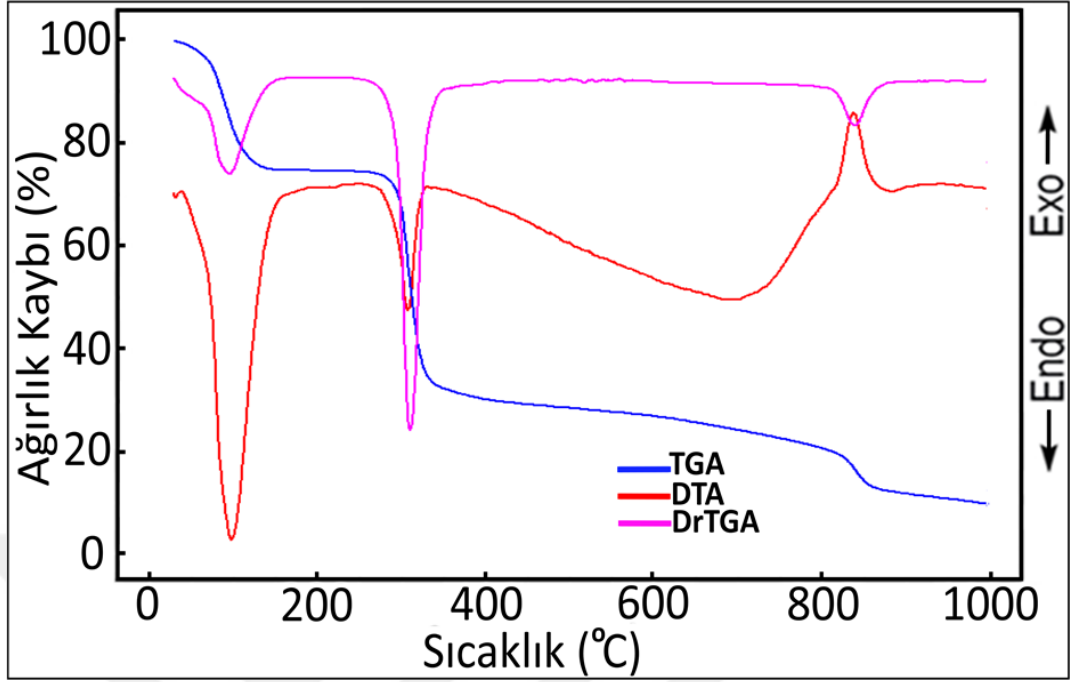


279-418 °C sıcaklık aralığında 2 mol N,N-dietilnikotinamid (DENA) ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozunarak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye gri renkli ZnO bileşiği kalmaktadır.



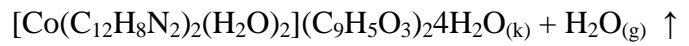
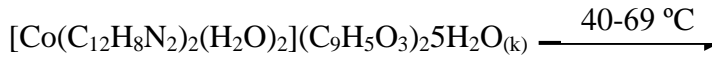
Çizelge 5.8. Metal-Kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin Termal Analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ C ₃₈ H ₄₆ CoN ₄ O ₁₂ 809.72g/mol	1	83-113	109	2H ₂ O	4.22	4.45			Pembe
	2	114-163	120	2H ₂ O	4.82	4.45			
	3	165-298	183, 239	2C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	42.58	43.95			
	4	300-789	314, 352, 388, 501, 645	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	36.58	37.81	11.80	9.25	CoO
[Ni(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₃₈ H ₄₂ N ₄ NiO ₁₀ 773.45g/mol	1	112-150	141	H ₂ O	2.10	2.33			Yeşil
	2	151-197	163	H ₂ O	2.41	2.33			
	3	198-318	238, 298	2C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	44.82	45.99			
	4	319-897	333, 374, 397, 524, 838	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	37.81	39.60	12.86	9,66	NiO
[Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₃₈ H ₄₂ CuN ₄ O ₁₀ 778.31g/mol	1	39-80	59	H ₂ O _(nem)	1.26	-			Mavi
	2	85-141	95	2H ₂ O	4.25	4.62			
	3	143-525	209, 258, 328	2C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	77.91	79.50			
	4	628-945	755	CO ₂	5.12	5.65	11.36	10.22	CuO
[Zn(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ C ₃₈ H ₄₆ N ₄ O ₁₂ Zn 816.17g/mol	1	47-114	93	H ₂ O _(nem)	1.23	-			Beyaz
	2	117-194	152	4H ₂ O	8.62	8.82			
	3	279-362	300, 320	2C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	40.97	43.62			
	4	363-418	375, 712	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	36.22	37.52	12.96	9.97	ZnO

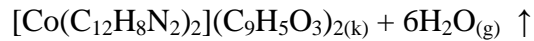
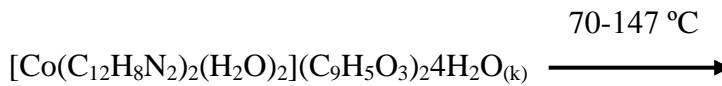


Şekil 5.21. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

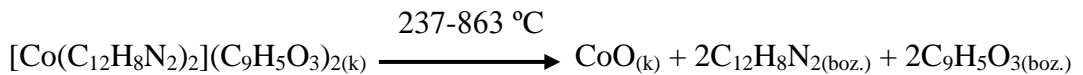
Co^{II} karışık ligandlı (IX) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 55, 93, 282 ve 626;-759 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, 1 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.

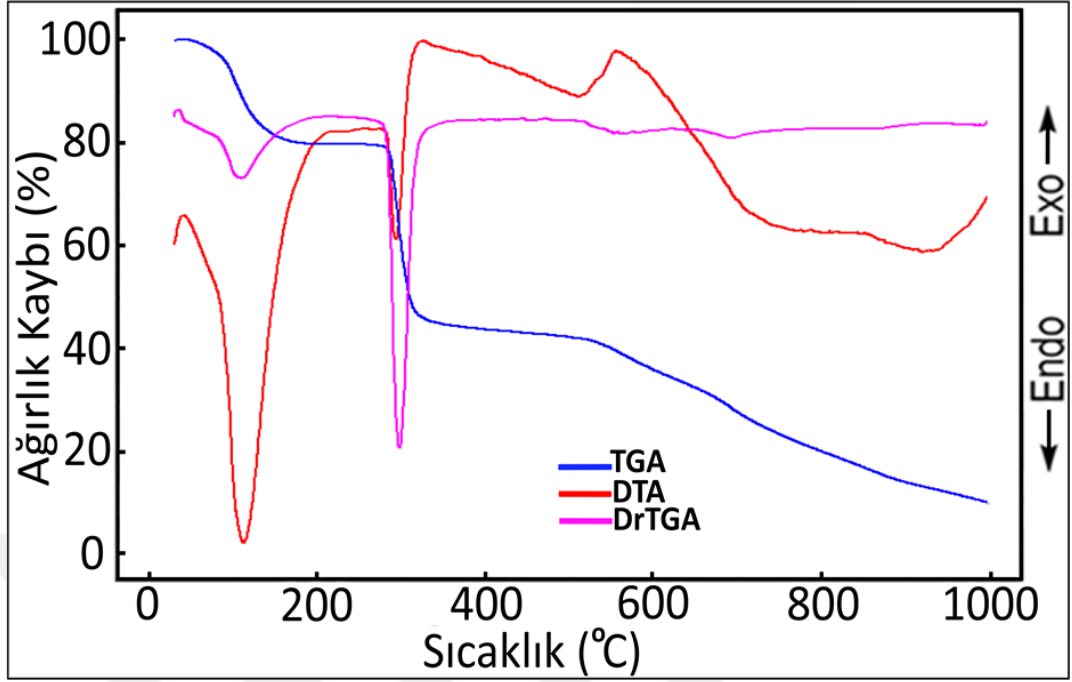


70-147 °C sıcaklık aralığında 93 °C bozunma basamağında 6 mol su ligandı tamamen yapıdan ayrılmaktadır.



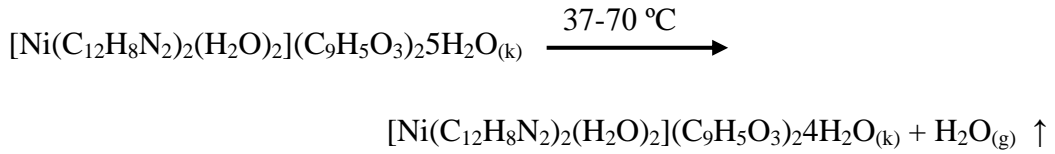
237-863 °C sıcaklık aralığında 2 mol 1,10-fenantrolin ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CoO bileşiği kalmaktadır.



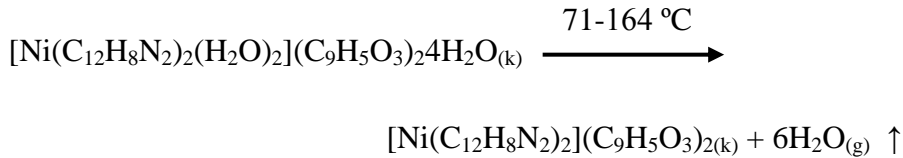


Şekil 5.22. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

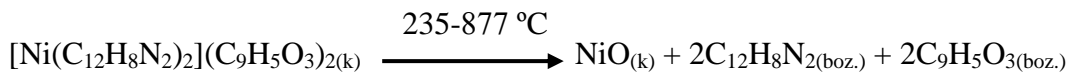
Ni^{II} karışık ligandlı (X) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 54, 97, 260 ve 459;644;831 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 4 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, 1 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.

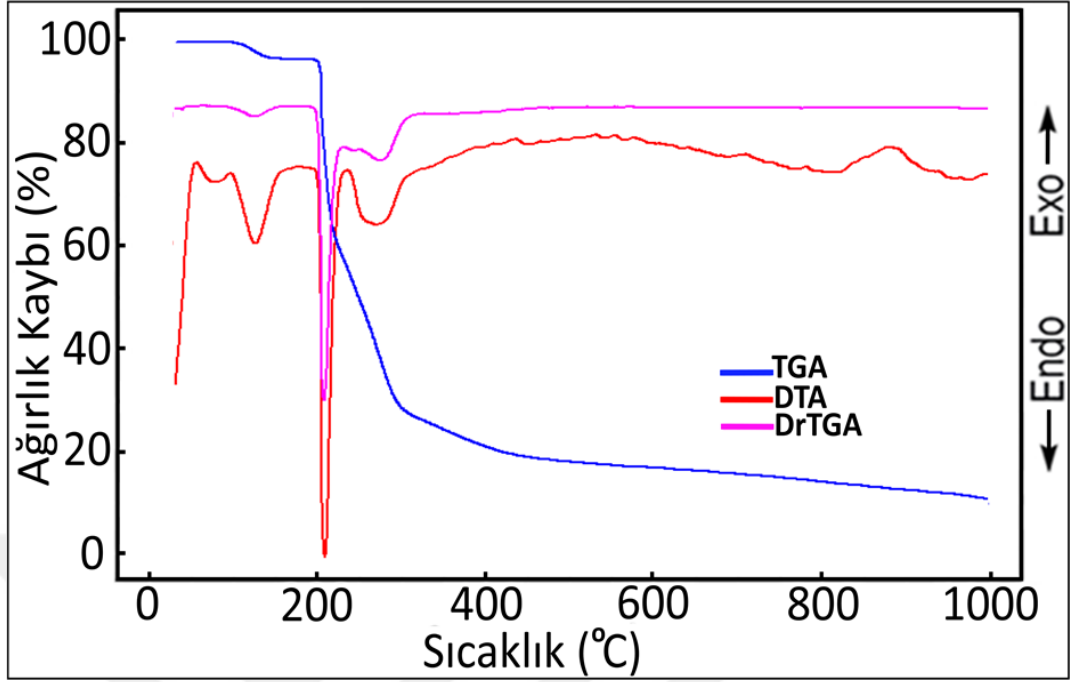


71-164 °C sıcaklık aralığında 97 °C bozunma basamağında 6 mol su ligandı yapıdan tamamen ayrılmaktadır.



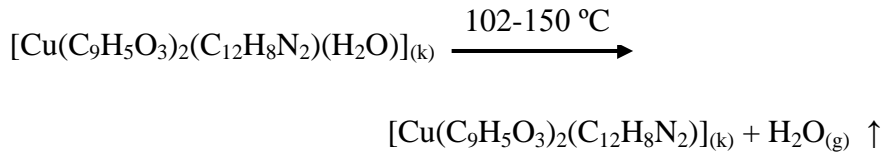
235-877 °C sıcaklık aralığında 2 mol 1,10-fenantrolin ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli NiO bileşiği kalmaktadır.



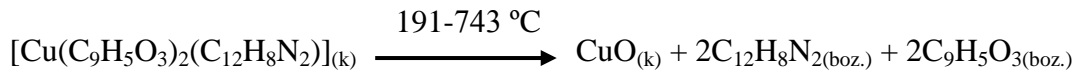


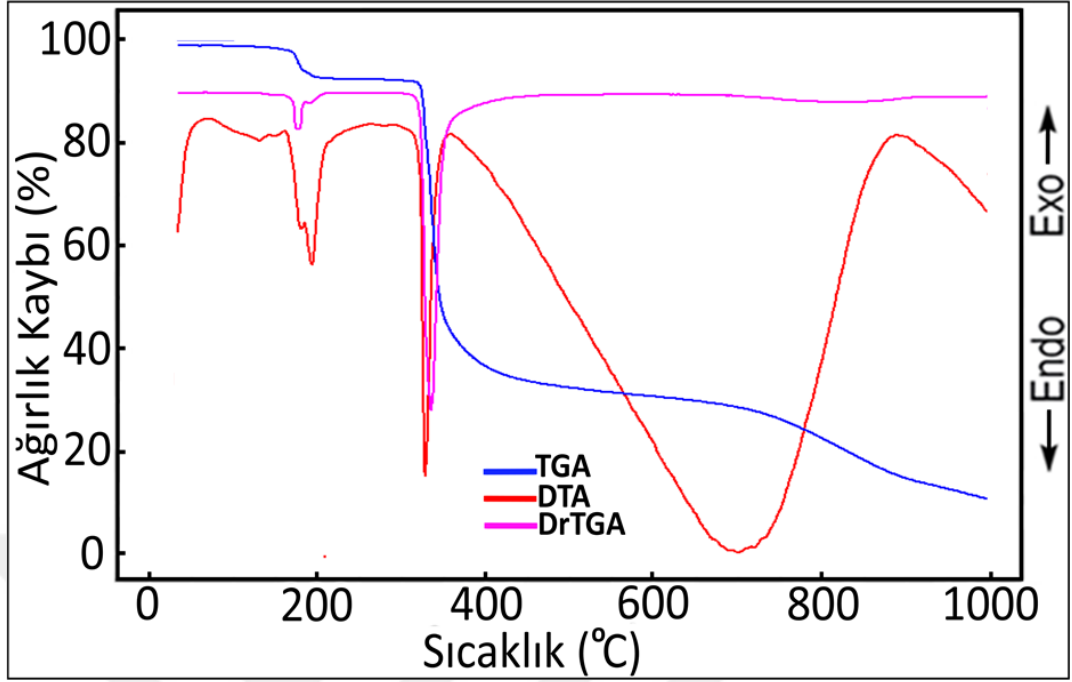
Şekil 5.23. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Cu^{II} karışık ligandlı (XI) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 127, 201 ve 257 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, koordinasyon küresi içindeki 1 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



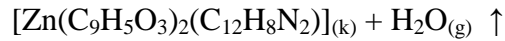
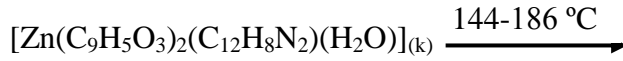
191-743 °C sıcaklık aralığında 2 mol 1,10-fenantrolin ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CuO bileşiği kalmaktadır.



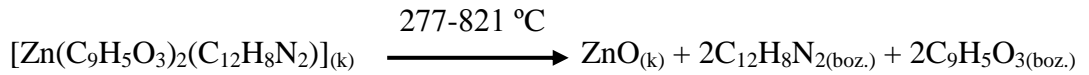


Şekil 5.24. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri

Zn^{II} karışık ligandlı (XII) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 158;170, 293 ve 624 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağında, koordinasyon küresi içindeki 1 mol su ligandı yapıdan uzaklaşmaktadır.



277-821 °C sıcaklık aralığında 2 mol 1,10-fenantrolin ligandı ve 2 mol kumarilik asit ligandı bozunarak ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye gri renkli ZnO bileşiği kalmaktadır.



Çizelge 5.9. Metal-Kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin Termal Analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk	
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik			
[Co(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ 5H ₂ O									Purple	
C ₄₂ H ₄₀ CoN ₄ O ₁₃	1	40-69	55	H ₂ O	2.12	2.08				
867.72g/mol	2	70-147	93	6H ₂ O	13.01	12.45				
	3	237-330	282	2C ₁₂ H ₈ N ₂	39.67	41.49				
	4	332-863	626, -759	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	34.71	35.29	10.49	8.64	CoO	Siyah
[Ni(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂](C ₉ H ₅ O ₃) ₂ 5H ₂ O									Yeşil	
C ₄₂ H ₄₀ N ₄ NiO ₁₃	1	37-70	54	H ₂ O	2.25	2.08				
867.48g/mol	2	71-164	97	6H ₂ O	13.34	12.45				
	3	235-308	260	2C ₁₂ H ₈ N ₂	40.38	41.50				
	4	310-877	459, 644, 831	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	33.96	35.30	10.07	8,61	NiO	Siyah
[Cu(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)]									Mavi	
C ₃₀ H ₂₀ CuN ₂ O ₇	1	102-150	127	H ₂ O	2.98	3.08				
584.03g/mol	2	191-211	201	C ₁₂ H ₈ N ₂	30.14	30.82				
	3	212-743	257	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	50.67	52.44	16.21	13.62	CuO	Siyah
[Zn(C ₉ H ₅ O ₃) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)]									Beyaz	
C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₇ Zn	1	144-186	158, 170	H ₂ O	3.64	3.07				
585.87g/mol	2	277-311	293	C ₁₂ H ₈ N ₂	30.95	30.72				
	3	312-821	624	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	50.88	52.27	14.53	13.89	ZnO	Gri

5.4. Tek Kristal X-Işını Kırınımı Difraktometresi (SC-XRD)

5.4.1. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.25'te verilmiştir. Yapının kristal verileri Çizelge 5.10'da verilmiştir. Kristale ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 5.11'de özetlenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi bir Co(II) iyonu, iki adet monoanyonik monodentat kumarilat ligandı ve koordine olmuş dört su molekülünden oluşmaktadır. Co1 atomu kumarilat ligantlarından gelen iki oksijen atomu (O1 ve O4) ve dört su molekülünden gelen dört oksijen atomu (O7, O8, O9 ve O10) ile koordine olmuştur. Böylece Co(II) iyonu bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir. Co-O_{su} bağ uzunlukları 2.074 (5) ile 2.097 (5) Å aralığında değişirken Co-O_{karboksil} bağ uzunlukları ise 2.129 (6) ve 2.124 (6) Å'dur.



Şekil 5.25. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 5.10. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CoO}_{10}$
M_r	453.25
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	4.9946 (4), 29.992 (3), 6.3558 (6)
β (°)	102.103 (3)
V (Å ³)	930.92 (14)
Z	2

Işın kaynağı	Mo K_{α} / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	0.98
Krsital boyutu (mm)	0.35 × 0.30 × 0.27
d(g/cm ³)	1.617
$\theta_{\text{maks.}}$ (°)	28.4
Renk	Pembe

Veri toplama

Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.559, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	11529, 3443, 3356
R_{int}	0.047
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.617

Aritma

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], Wr(F^2), S$	0.050, 0.117, 1.17
Yansıma sayısı	3443
Parametre sayısı	270
Sınırların sayısı	13
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.31, -0.80
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.46 (4)

[Co(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₄] kompleksinde, birim hücre molekülleri su moleküllerinin oluşturduğu moleküller arası O-H...O hidrojen bağları vasıtasıyla birbirine bağlanmaktadır (Çizelge 5.12) Su molekülleri ve karboksil oksijen atomları

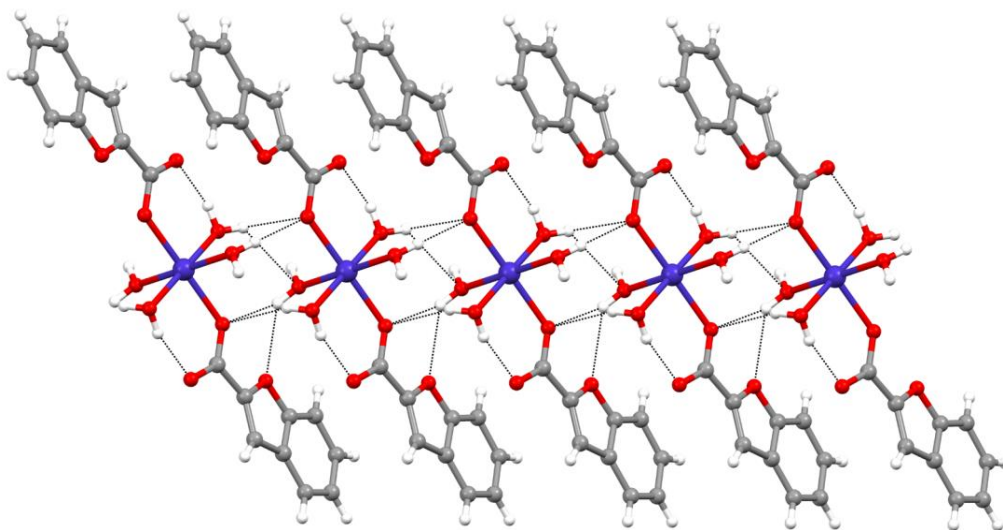
arasındaki arasında ki O-H \cdots O hidrojen bağları [100] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R₁²(5), R₂¹(6), R₂²(6) ve R₂²(8) halka zincirleri meydana gelmektedir (Şekil 2). Benzer şekilde, O-H \cdots O hidrojen bağları [001] doğrultusu boyunca tekrarlanan R₂²(12) halkaları meydana getirmektedir. Moleküller arası O-H \cdots O hidrojen bağlarının birleşmesi sonucunda iki boyutlu supramoleküler ağ yapısı oluşmaktadır.

Çizelge 5.11. [Co(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₄] molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C1—O2	1.241 (9)	C13—C14	1.383 (12)
C1—O1	1.266 (9)	C13—C18	1.405 (13)
C1—C2	1.503 (10)	C14—O6	1.374 (10)
C2—C3	1.331 (11)	C14—C15	1.374 (13)
C2—O3	1.383 (9)	C15—C16	1.382 (14)
C3—C4	1.414 (12)	C15—H15	0.9300
C3—H3	0.9300	C16—C17	1.386 (16)
C4—C5	1.389 (12)	C16—H16	0.9300
C4—C9	1.414 (12)	C17—C18	1.370 (16)
C5—O3	1.365 (10)	C17—H17	0.9300
C5—C6	1.390 (13)	C18—H18	0.9300
C6—C7	1.395 (16)	O1—Co1	2.129 (6)
C6—H6	0.9300	O4—Co1	2.124 (6)
C7—C8	1.414 (17)	Co1—O9	2.074 (5)
C7—H7	0.9300	Co1—O8	2.094 (6)
C8—C9	1.346 (15)	Co1—O10	2.095 (6)
C8—H8	0.9300	Co1—O7	2.097 (5)
C9—H9	0.9300	O7—H7B	0.84 (3)
C10—O5	1.246 (9)	O7—H7A	0.83 (3)
C10—O4	1.257 (9)	O8—H8A	0.83 (3)
C10—C11	1.473 (10)	O8—H8B	0.82 (3)
C11—C12	1.352 (11)	O9—H9A	0.83 (3)
C11—O6	1.387 (9)	O9—H9B	0.82 (3)
C12—C13	1.432 (12)	O10—H10A	0.81 (3)

C12—H12	0.9300	O10—H10B	0.83 (3)
O2—C1—O1	126.4 (7)	C14—C15—H15	122.0
O2—C1—C2	116.7 (6)	C16—C15—H15	122.0
O1—C1—C2	116.9 (7)	C15—C16—C17	121.6 (10)
C3—C2—O3	112.0 (7)	C15—C16—H16	119.2
C3—C2—C1	131.7 (7)	C17—C16—H16	119.2
O3—C2—C1	116.3 (6)	C18—C17—C16	121.2 (9)
C2—C3—C4	106.7 (7)	C18—C17—H17	119.4
C2—C3—H3	126.7	C16—C17—H17	119.4
C4—C3—H3	126.7	C17—C18—C13	118.8 (10)
C5—C4—C9	118.7 (9)	C17—C18—H18	120.6
C5—C4—C3	106.1 (7)	C13—C18—H18	120.6
C9—C4—C3	135.2 (9)	C1—O1—Co1	126.2 (5)
O3—C5—C4	110.1 (7)	C5—O3—C2	105.2 (6)
O3—C5—C6	126.2 (9)	C10—O4—Co1	128.5 (5)
C4—C5—C6	123.8 (9)	C14—O6—C11	104.9 (6)
C5—C6—C7	115.4 (10)	O9—Co1—O8	90.9 (2)
C5—C6—H6	122.3	O9—Co1—O10	88.4 (2)
C7—C6—H6	122.3	O8—Co1—O10	179.3 (3)
C6—C7—C8	121.9 (10)	O9—Co1—O7	179.5 (3)
C6—C7—H7	119.0	O8—Co1—O7	89.0 (2)
C8—C7—H7	119.0	O10—Co1—O7	91.6 (2)
C9—C8—C7	120.9 (10)	O9—Co1—O4	88.0 (2)
C9—C8—H8	119.5	O8—Co1—O4	90.3 (3)
C7—C8—H8	119.5	O10—Co1—O4	89.7 (2)
C8—C9—C4	119.2 (10)	O7—Co1—O4	91.6 (2)
C8—C9—H9	120.4	O9—Co1—O1	92.6 (2)
C4—C9—H9	120.4	O8—Co1—O1	89.7 (2)
O5—C10—O4	125.1 (7)	O10—Co1—O1	90.4 (3)
O5—C10—C11	117.6 (7)	O7—Co1—O1	87.8 (2)
O4—C10—C11	117.3 (7)	O4—Co1—O1	179.4 (3)
C12—C11—O6	112.1 (7)	Co1—O7—H7B	98 (6)

C12—C11—C10	131.7 (8)	Co1—O7—H7A	98 (6)
O6—C11—C10	116.2 (6)	H7B—O7—H7A	104 (4)
C11—C12—C13	106.0 (7)	Co1—O8—H8A	121 (6)
C11—C12—H12	127.0	Co1—O8—H8B	128 (5)
C13—C12—H12	127.0	H8A—O8—H8B	105 (4)
C14—C13—C18	117.8 (9)	Co1—O9—H9A	106 (5)
C14—C13—C12	106.1 (8)	Co1—O9—H9B	142 (6)
C18—C13—C12	136.0 (9)	H9A—O9—H9B	104 (4)
O6—C14—C15	124.6 (9)	Co1—O10—H10A	119 (6)
O6—C14—C13	110.8 (8)	Co1—O10—H10B	118 (6)
C15—C14—C13	124.6 (9)	H10A—O10—H10B	108 (5)
C14—C15—C16	116.0 (11)		

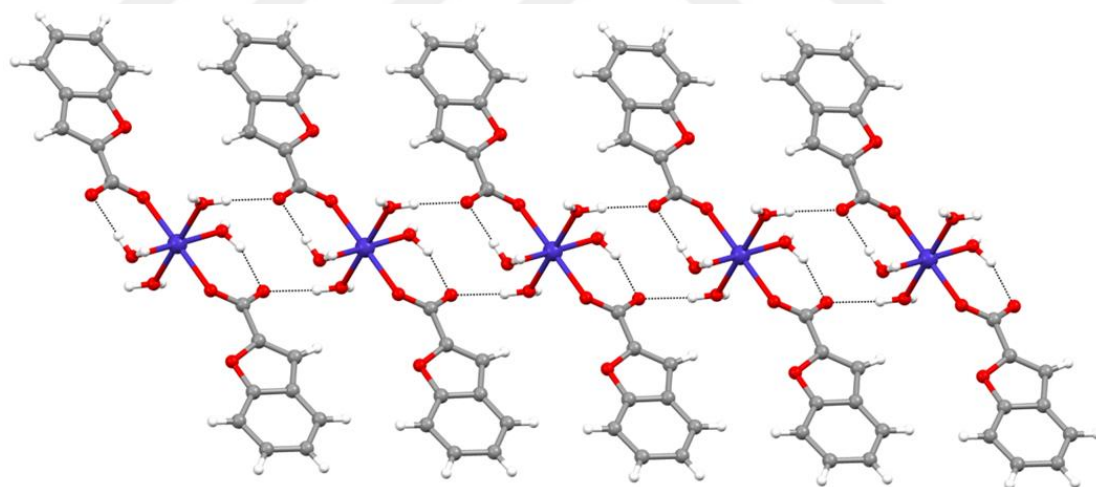


Şekil 5.26. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ yapısının $[100]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_1^2(5)$, $R_2^1(6)$, $R_2^2(6)$ ve $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi

Çizelge 5.12. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O}7-\text{H}7\text{B}\cdots\text{O}4^{\text{i}}$	0.84 (3)	2.20 (4)	3.007 (8)	161 (7)
$\text{O}7-\text{H}7\text{A}\cdots\text{O}5$	0.83 (3)	1.82 (3)	2.635 (8)	164 (8)
$\text{O}8-\text{H}8\text{A}\cdots\text{O}5^{\text{ii}}$	0.83 (3)	1.84 (3)	2.649 (8)	164 (8)
$\text{O}8-\text{H}8\text{B}\cdots\text{O}4^{\text{i}}$	0.82 (3)	2.35 (6)	3.033 (9)	141 (8)
$\text{O}8-\text{H}8\text{B}\cdots\text{O}6^{\text{i}}$	0.82 (3)	2.37 (6)	3.016 (8)	136 (8)
$\text{O}9-\text{H}9\text{A}\cdots\text{O}2$	0.83 (3)	1.84 (4)	2.623 (8)	156 (8)
$\text{O}9-\text{H}9\text{B}\cdots\text{O}1^{\text{iii}}$	0.82 (3)	2.50 (8)	3.004 (8)	120 (7)
$\text{O}9-\text{H}9\text{B}\cdots\text{O}8^{\text{iii}}$	0.82 (3)	2.53 (6)	3.089 (9)	127 (6)
$\text{O}10-\text{H}10\text{A}\cdots\text{O}1^{\text{iii}}$	0.81 (3)	2.21 (4)	2.988 (10)	161 (9)
$\text{O}10-\text{H}10\text{A}\cdots\text{O}3^{\text{iii}}$	0.81 (3)	2.60 (8)	3.079 (8)	119 (8)
$\text{O}10-\text{H}10\text{B}\cdots\text{O}2^{\text{iv}}$	0.83 (3)	1.85 (3)	2.660 (8)	166 (9)

Simetri kodları: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x, y, z+1$.

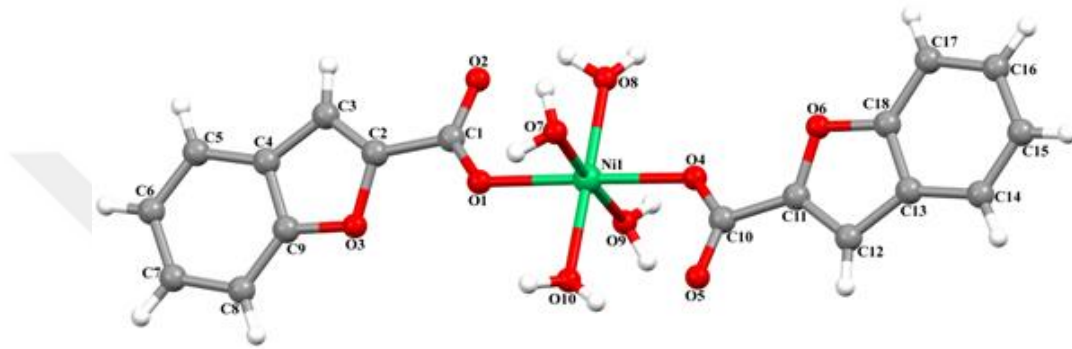


Şekil 5.27. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ yapısının $[001]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_2^2(12)$ halkalarının gösterimi

5.4.2. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.28’de elde edilen kristal yapının temel verileri Çizelge 5.13’te verilmiştir. Moleküler kristal yapısı çözümlenmiş molekülün bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 5.14’te

özetlenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi bir Ni(II) iyonu, iki adet monoanyonik monodentate kumarilat asit ligandı ve koordine olmuş dört su molekülünden oluşmaktadır. Ni1 atomu kumarilat ligandlarından gelen iki oksijen atomu (O1 ve O4) ve dört su molekülünden gelen dört oksijen atomu (O7, O8, O9 ve O10) ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Ni-O_{su} bağ uzunlukları 2.012 (9) ile 2.068 (12) Å aralığında değişirken Ni-O_{karboksil} bağ uzunlukları ise 2.093 (12) ve 2.103 (11) Å'dur.



Şekil 5.28. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 5.13. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NiO}_{10}$
M_r	453.03
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	4.9517 (7), 30.057 (4), 6.2956 (10)
β (°)	101.938 (4)
V (Å ³)	916.7 (2)
Z	2
Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	1.12
Krsital boyutu (mm)	0.18 × 0.15 × 0.10
d (g/cm ³)	1.641
θ_{max} (°)	27.3

Renk	Yeşil
<i>Veri toplama</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.552, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	20425, 4389, 3642
R_{int}	0.069
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0.667
<i>Arıtma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.100, 0.236, 1.16
Yansıma sayısı	4389
Parametre sayısı	269
Sınırların sayısı	13
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	1.78, -1.92
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.31 (7)
Bilgisayar programları: APEX2 (Bruker, 2007), SAINT (Bruker, 2007), Bruker SAINT, SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2013 (Sheldrick, 2013), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997), WinGX (Farrugia, 1999).	

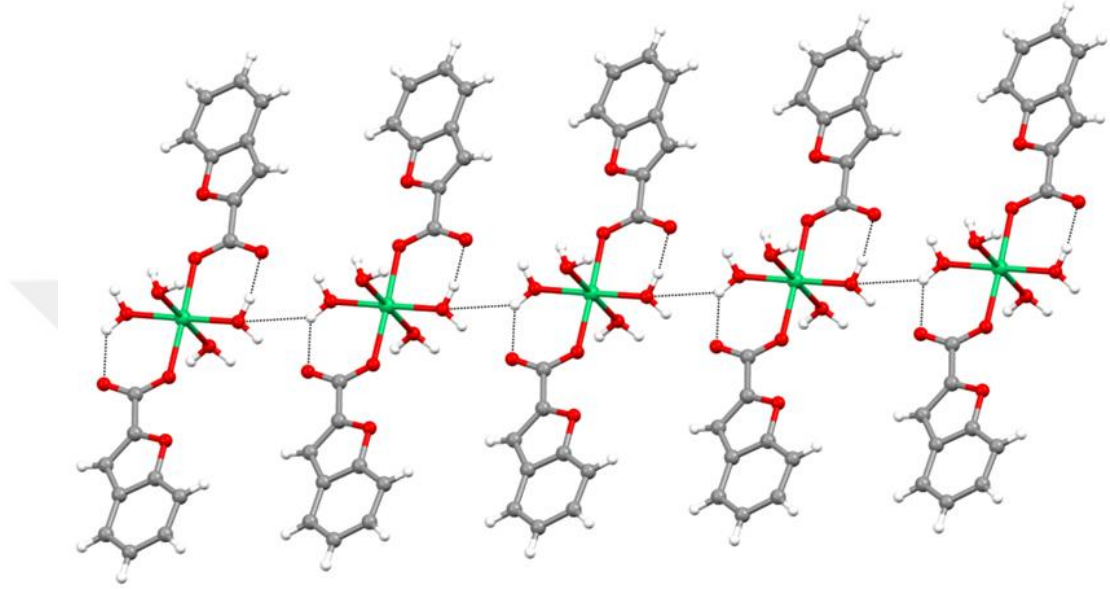
[Ni(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₄] yapısında supramoleküler ağ yapısı, Çizelge 5.15'te verilmiş olan moleküller arası O-H...O hidrojen bağları vasıtasıyla su molekülleri üzerinden sağlanmaktadır. O10 atomuna bağlı H10B atomu ile (x+1, y, z+1) konumundaki O8 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [101] doğrultusu boyunca ilerleyen C(4) zinciri oluşturmaktadır (Şekil 5.29). Benzer şekilde su molekülleri ve karboksil oksijen atomları arasındaki O-H...O hidrojen bağları [100] doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R₂¹(6), R₂²(4) ve R₂²(6) halka zincirleri meydana getirmektedir (Şekil 5.30).

Çizelge 5.14. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C1—O2	1.240 (18)	C13—C18	1.38 (2)
C1—O1	1.265 (17)	C13—C14	1.44 (3)
C1—C2	1.51 (2)	C14—C15	1.36 (3)
C2—C3	1.26 (2)	C14—H14	0.9300
C2—O3	1.392 (17)	C15—C16	1.37 (3)
C3—C4	1.40 (2)	C15—H15	0.9300
C3—H3	0.9300	C16—C17	1.37 (3)
C4—C9	1.38 (2)	C16—H16	0.9300
C4—C5	1.40 (2)	C17—C18	1.40 (2)
C5—C6	1.36 (3)	C17—H17	0.9300
C5—H5	0.9300	C18—O6	1.383 (19)
C6—C7	1.38 (3)	O1—Ni1	2.103 (11)
C6—H6	0.9300	O4—Ni1	2.093 (12)
C7—C8	1.39 (3)	Ni1—O8	2.012 (9)
C7—H7	0.9300	Ni1—O10	2.043 (10)
C8—C9	1.38 (3)	Ni1—O7	2.058 (11)
C8—H8	0.9300	Ni1—O9	2.068 (12)
C9—O3	1.35 (2)	O7—H7B	0.85 (3)
C10—O5	1.214 (16)	O7—H7A	0.83 (3)
C10—O4	1.221 (18)	O8—H8B	0.83 (3)
C10—C11	1.498 (19)	O8—H8A	0.83 (3)
C11—O6	1.349 (19)	O9—H9A	0.84 (3)
C11—C12	1.38 (2)	O9—H9B	0.83 (3)
C12—C13	1.42 (2)	O10—H10A	0.84 (3)
C12—H12	0.9300	O10—H10B	0.83 (3)
O2—C1—O1	126.4 (14)	C14—C15—H15	118.7
O2—C1—C2	114.8 (13)	C16—C15—H15	118.7
O1—C1—C2	118.6 (13)	C15—C16—C17	123 (2)
C3—C2—O3	112.4 (14)	C15—C16—H16	118.5
C3—C2—C1	134.9 (15)	C17—C16—H16	118.5
O3—C2—C1	112.7 (11)	C16—C17—C18	114 (2)

C2—C3—C4	107.9 (16)	C16—C17—H17	123.0
C2—C3—H3	126.1	C18—C17—H17	123.0
C4—C3—H3	126.1	C13—C18—O6	112.2 (14)
C9—C4—C3	106.1 (15)	C13—C18—C17	125.8 (17)
C9—C4—C5	118.5 (16)	O6—C18—C17	122.0 (16)
C3—C4—C5	135.3 (17)	C1—O1—Ni1	125.4 (9)
C6—C5—C4	120 (2)	C9—O3—C2	104.7 (12)
C6—C5—H5	120.1	C10—O4—Ni1	127.8 (9)
C4—C5—H5	120.1	C11—O6—C18	104.6 (12)
C5—C6—C7	119.9 (19)	O8—Ni1—O10	179.4 (5)
C5—C6—H6	120.1	O8—Ni1—O7	89.4 (4)
C7—C6—H6	120.1	O10—Ni1—O7	90.2 (4)
C6—C7—C8	122.7 (19)	O8—Ni1—O9	88.5 (5)
C6—C7—H7	118.7	O10—Ni1—O9	91.9 (4)
C8—C7—H7	118.7	O7—Ni1—O9	177.1 (5)
C9—C8—C7	116 (2)	O8—Ni1—O4	88.3 (4)
C9—C8—H8	122.2	O10—Ni1—O4	92.2 (4)
C7—C8—H8	122.2	O7—Ni1—O4	88.3 (5)
O3—C9—C4	108.9 (14)	O9—Ni1—O4	89.6 (5)
O3—C9—C8	127.5 (18)	O8—Ni1—O1	93.1 (4)
C4—C9—C8	123.5 (18)	O10—Ni1—O1	86.3 (4)
O5—C10—O4	127.2 (13)	O7—Ni1—O1	90.9 (4)
O5—C10—C11	119.0 (13)	O9—Ni1—O1	91.3 (4)
O4—C10—C11	113.8 (13)	O4—Ni1—O1	178.3 (5)
O6—C11—C12	112.0 (14)	Ni1—O7—H7B	102 (10)
O6—C11—C10	119.7 (14)	Ni1—O7—H7A	85 (10)
C12—C11—C10	128.2 (16)	H7B—O7—H7A	101 (5)
C11—C12—C13	106.5 (15)	Ni1—O8—H8B	141 (9)
C11—C12—H12	126.7	Ni1—O8—H8A	113 (9)
C13—C12—H12	126.7	H8B—O8—H8A	103 (5)
C18—C13—C12	104.6 (15)	Ni1—O9—H9A	108 (10)
C18—C13—C14	117.0 (17)	Ni1—O9—H9B	130 (10)

C12—C13—C14	138.4 (17)	H9A—O9—H9B	102 (5)
C15—C14—C13	118 (2)	Ni1—O10—H10A	114 (10)
C15—C14—H14	121.2	Ni1—O10—H10B	125 (10)
C13—C14—H14	121.2	H10A—O10—H10B	101 (5)
C14—C15—C16	123 (2)		

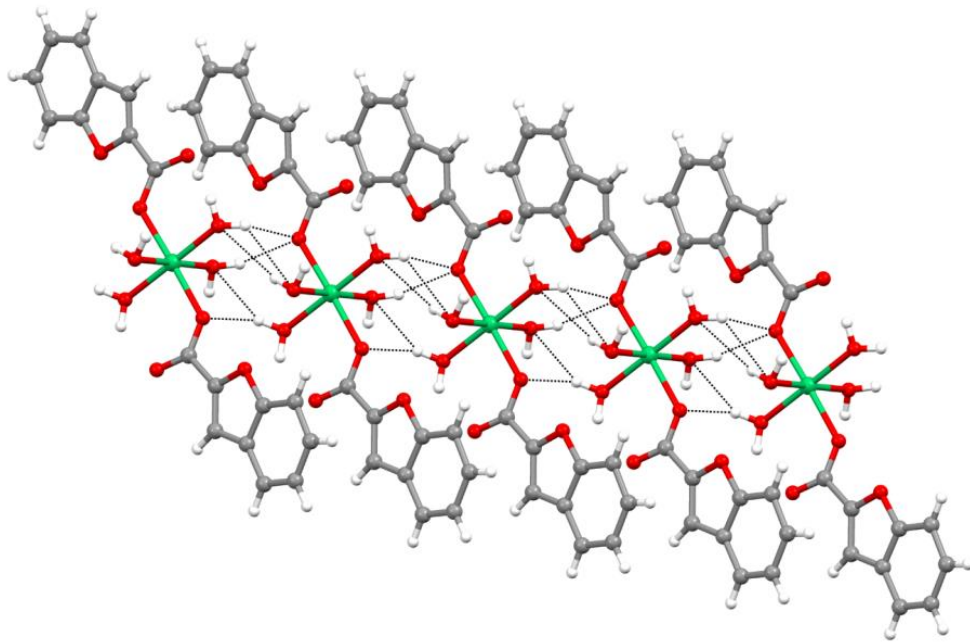


Şekil 5.29. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinin $[101]$ doğrultusu boyunca oluşan C(4) zincirinin gösterimi

Çizelge 5.15. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O7}-\text{H7B}\cdots\text{O5}^{\text{i}}$	0.85 (3)	1.85 (6)	2.658 (14)	160 (15)
$\text{O7}-\text{H7A}\cdots\text{O1}$	0.83 (3)	2.47 (14)	2.966 (13)	120 (13)
$\text{O7}-\text{H7A}\cdots\text{O4}^{\text{ii}}$	0.83 (3)	2.57 (12)	3.065 (16)	120 (12)
$\text{O7}-\text{H7A}\cdots\text{O8}^{\text{ii}}$	0.83 (3)	2.40 (8)	3.148 (14)	151 (13)
$\text{O8}-\text{H8B}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$	0.83 (3)	2.48 (14)	3.000 (15)	122 (14)
$\text{O8}-\text{H8B}\cdots\text{O7}^{\text{iii}}$	0.83 (3)	2.58 (10)	3.148 (14)	127 (11)
$\text{O8}-\text{H8A}\cdots\text{O2}$	0.83 (3)	1.96 (16)	2.601 (15)	133 (19)
$\text{O9}-\text{H9A}\cdots\text{O2}^{\text{iv}}$	0.84 (3)	1.83 (4)	2.668 (15)	173
$\text{O9}-\text{H9B}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$	0.83 (3)	2.19 (9)	2.912 (17)	146 (14)
$\text{O9}-\text{H9B}\cdots\text{O10}^{\text{iii}}$	0.83 (3)	2.60 (14)	3.028 (16)	114 (12)
$\text{O10}-\text{H10A}\cdots\text{O4}^{\text{ii}}$	0.84 (3)	2.33 (13)	3.019 (18)	140 (18)
$\text{O10}-\text{H10A}\cdots\text{O9}^{\text{ii}}$	0.84 (3)	2.33 (11)	3.028 (16)	141 (16)
$\text{O10}-\text{H10B}\cdots\text{O5}$	0.83 (3)	2.02 (12)	2.633 (16)	130 (14)
$\text{O10}-\text{H10B}\cdots\text{O8}^{\text{v}}$	0.83 (3)	2.57 (13)	3.193 (11)	132 (14)

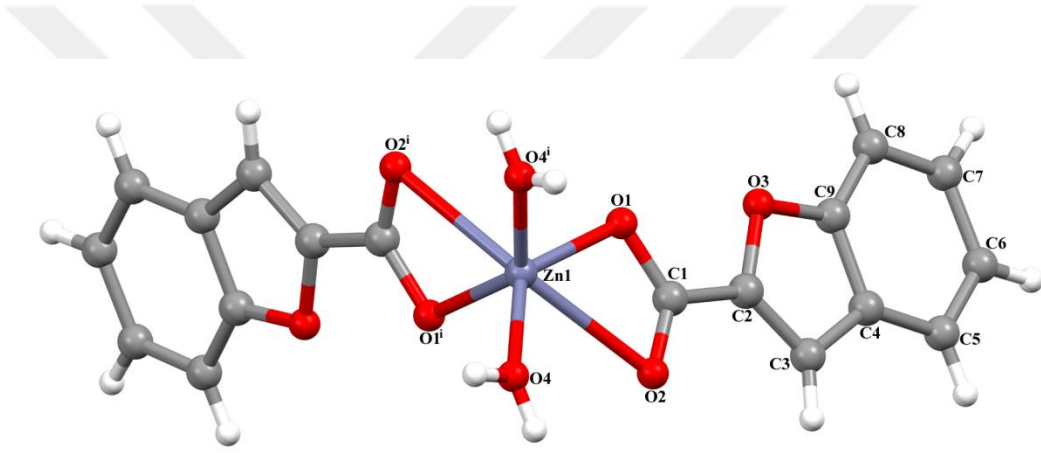
Simetri kodları: (i) $x, y, z-1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x, y, z+1$; (v) $x+1, y, z+1$.



Şekil 5.30 $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ yapısının $[100]$ doğrultusu boyunca oluşan $R_2^1(6)$, $R_2^2(4)$ ve $R_2^2(6)$ halkalarının gösterimi

5.4.3. [Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] Kompleksinin Kristal Yapısı

[Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksinin kristal yapısı Şekil 7' de verilirken, moleküle ait kristal verileri Çizelge 5.16'da gösterilmiştir. Moleküle ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 5.17'de özetlenmiştir. Asimetrik birimde bir Zn(II) iyonu, bir adet monoanyonik bidentate kumarilat ligandı ve koordine olmuş iki mol su molekülü ile çevrelenmiştir. Zn1 atomu simetri merkezine yerleşirken kumarilat ligandlarından gelen dört oksijen atomu (O1, O2, O1ⁱ ve O2ⁱ) ve iki su molekülüne (O4 ve O4ⁱ) koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur [(i) 1-x, y, 1-z]. Zn-O_{karboksil} bağ uzunlukları 2.025 (3) ve 2.525 (3) Å iken Zn-O_{su} bağ uzunluğu 1.977 (3) Å'dur.



Şekil 5.31. [Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksinin moleküler yapısı [(i) 1-x, y, 1-z]

Çizelge 5.16. [Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	C ₁₈ H ₁₄ O ₈ Zn
<i>M_r</i>	423.66
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, <i>C</i> 2
Sıcaklık (K)	296
<i>a, b, c</i> (Å)	12.0604 (13), 5.0281 (5), 13.6345 (14)
<i>β</i> (°)	90.909 (4)
<i>V</i> (Å ³)	826.70 (15)
<i>Z</i>	2

Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ /0.71073
μ (mm ⁻¹)	1.53
Kırsital boyutu (mm)	0.30 × 0.18 × 0.10
d(g/cm ³)	1.702
θ_{\max} (°)	28.3
Renk	Renksiz

Veri toplama

Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
T_{\min} , T_{\max}	0.506, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansımalar sayısı	6469, 1949, 1879
R_{int}	0.045
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.667

Aritma

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.039, 0.089, 1.16
Yansıma sayısı	1949
Parametre sayısı	130
Sınırların sayısı	4
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.67, -0.68
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.14 (2)

Bilgisayar programları: APEX2 (Bruker, 2007), SAINT(Bruker, 2007), Bruker SAINT, SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2013 (Sheldrick, 2013), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997), WinGX (Farrugia, 1999).

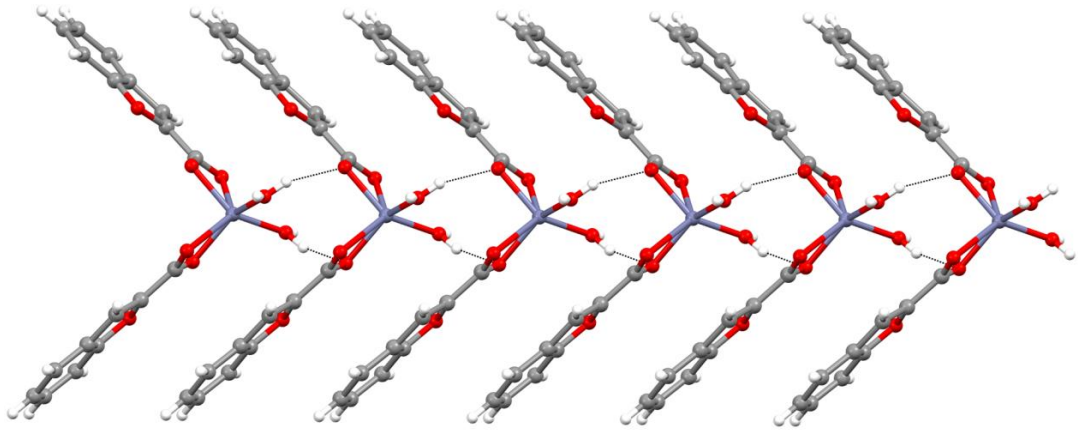
[Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksinde moleküller O-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. (Çizelge 5.18) O4 atomuna bağlı H4A atomu ile (-x+1, y+1, -z+1) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [010] doğrultusu boyunca ilerleyen (1/2, n+1/2, 1/2) merkezli merkezi simetrik R₂²(8) halkaları oluşturmaktadır (n sıfır veya tam sayı) (Şekil 5.32). Benzer şekilde O4 atomuna bağlı H4B atomu ile (-x+3/2, y+1/2, -z+1) konumundaki O2 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [100] doğrultusu boyunca ilerleyen C(4) zinciri oluşturmaktadır (Şekil 5.33). Molekülün kristalin yapısını oluşturan atomlar arası bağ uzunlukları ve oluşan bağ açıları Çizelge 5.17’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.17. [Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C1—O2	1.233 (5)	C6—H6	0.9300
C1—O1	1.295 (5)	C7—C8	1.371 (9)
C1—C2	1.463 (7)	C7—H7	0.9300
C2—C3	1.358 (6)	C8—C9	1.388 (8)
C2—O3	1.382 (5)	C8—H8	0.9300
C3—C4	1.437 (6)	C9—O3	1.371 (6)
C3—H3	0.9300	O1—Zn1	2.025 (3)
C4—C9	1.397 (6)	Zn1—O4	1.977 (3)
C4—C5	1.401 (8)	Zn1—O4 ⁱ	1.977 (3)
C5—C6	1.371 (9)	Zn1—O1 ⁱ	2.025 (3)
C5—H5	0.9300	O4—H4A	0.83 (2)
C6—C7	1.398 (8)	O4—H4B	0.82 (2)
O2—C1—O1	121.3 (4)	C8—C7—H7	119.2
O2—C1—C2	121.6 (4)	C6—C7—H7	119.2
O1—C1—C2	117.0 (4)	C7—C8—C9	116.4 (4)
C3—C2—O3	111.4 (5)	C7—C8—H8	121.8
C3—C2—C1	131.3 (4)	C9—C8—H8	121.8
O3—C2—C1	117.2 (3)	O3—C9—C8	126.0 (4)
C2—C3—C4	106.6 (4)	O3—C9—C4	110.6 (4)
C2—C3—H3	126.7	C8—C9—C4	123.4 (4)

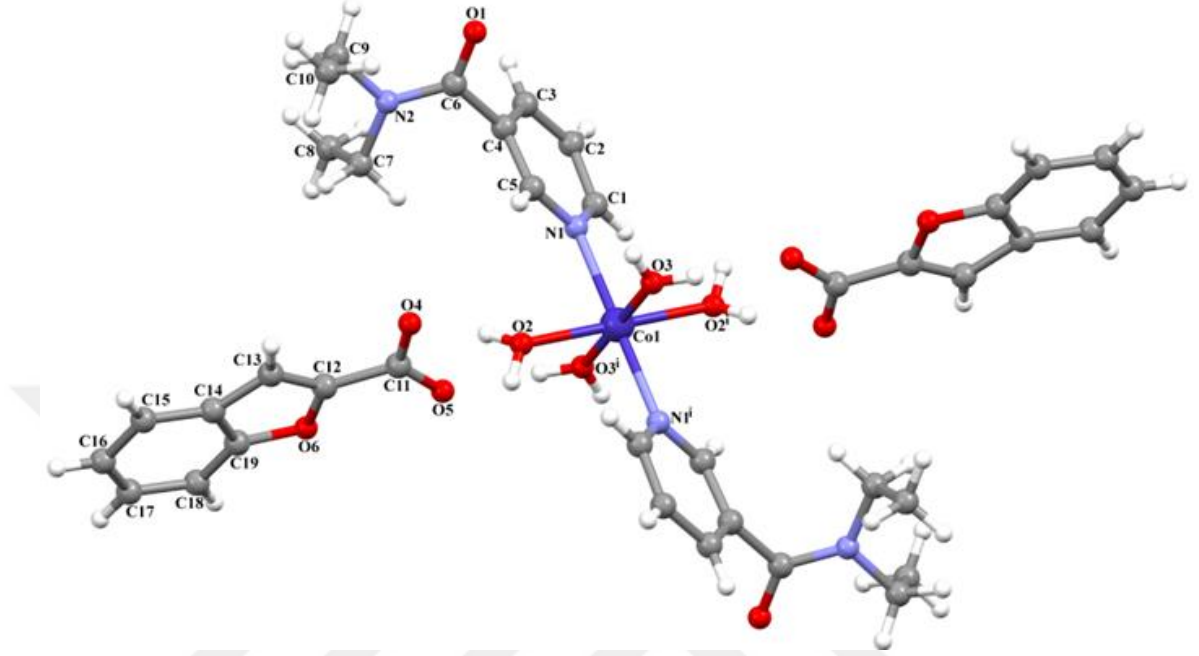
C4—C3—H3	126.7	C1—O1—Zn1	101.6 (3)
C9—C4—C5	118.9 (4)	C9—O3—C2	105.9 (4)
C9—C4—C3	105.4 (4)	O4—Zn1—O4 ⁱ	91.34 (19)
C5—C4—C3	135.7 (4)	O4—Zn1—O1	135.32 (13)
C6—C5—C4	118.0 (4)	O4 ⁱ —Zn1—O1	102.32 (13)
C6—C5—H5	121.0	O4—Zn1—O1 ⁱ	102.32 (13)
C4—C5—H5	121.0	O4 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	135.32 (13)
C5—C6—C7	121.8 (5)	O1—Zn1—O1 ⁱ	97.18 (18)
C5—C6—H6	119.1	Zn1—O4—H4A	121 (4)
C7—C6—H6	119.1	Zn1—O4—H4B	131 (4)
C8—C7—C6	121.5 (5)	H4A—O4—H4B	106 (4)

Simetri kodu: (i) $-x+1, y, -z+1$.



Şekil 5.32 $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan merkezisimetrik $R_2^2(8)$ halkalarının gösterimi

olmasıyla tamamlanmaktadır. Co-N bağ uzunluğu 2.1649 (12) Å iken Co-O bağ uzunlukları 2.0678 (11) ve 2.1034 (11) Å dur.



Şekil 5.34. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin moleküler yapısı
[(i) $-x, -y+1, -z+1$]

Çizelge 5.19. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{CoN}_4\text{O}_6 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$
M_r	809.72
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, $P-1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.9249 (5), 8.4475 (5), 16.6372 (10)
α, β, γ (°)	100.387 (2), 92.791 (3), 113.396 (2)
V (Å ³)	996.50 (11)
Z	1
Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ / 0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.50
Krsital boyutu (mm)	0.30 × 0.25 × 0.21

$d(\text{g/cm}^3)$	1.349
$\theta_{\text{max}} (^\circ)$	28.4
Renk	Pembe

Veri toplama

Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.614, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	46750, 4945, 4500
R_{int}	0.027
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	0.669

Aritma

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.037, 0.099, 1.09
Yansıma sayısı	4945
Parametre sayısı	262
Sınırların sayısı	6
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (e \text{ Å}^{-3})$	0.54, -0.53
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.1 (2)

Bilgisayar programları: APEX2 (Bruker, 2007), SAINT (Bruker, 2007), Bruker SAINT, SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2013 (Sheldrick, 2013), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997), WinGX (Farrugia, 1999).

[Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₉H₅O₃)₂ kompleksinde, moleküller O-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. O3 atomuna bağlı H3A ve H3B atomları ile (x-1, y z) ve (-x, 1-y, 1-z) konumlarındaki O5 atomları arasında meydana gelen hidrojen bağları [100] doğrultusu boyunca ilerleyen (n, 1/2, 1/2) merkezli R₄²(8) halkaları oluşturmaktadır (n sıfır veya tam sayı) (Şekil 5.35). Benzer şekilde su molekülleri ve kumarilat ligand molekülünün karboksil grupları arasında meydana gelen O-H...O hidrojen bağları R₂²(8) halkaları oluşturmaktadır (Şekil 5.36). O2

atomuna bağı H2A atomu ile (x, y-1, z) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [010] doğrultusu boyunca ilerleyen (0, n, 1/2) merkezli merkezi simetrik $R_2^2(16)$ halkaları oluşturmaktadır (Şekil 5.36).

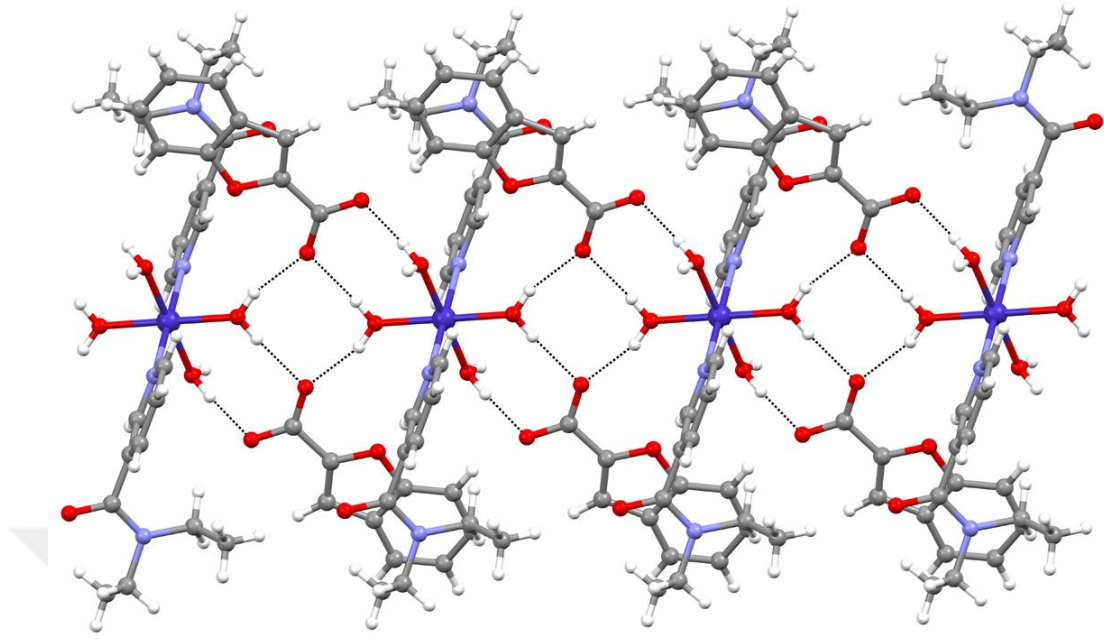
Çizelge 5.20. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C1—N1	1.3431 (19)	C11—O5	1.2531 (19)
C1—C2	1.376 (2)	C11—C12	1.490 (2)
C1—H1	0.9300	C12—C13	1.340 (2)
C2—C3	1.376 (3)	C12—O6	1.370 (2)
C2—H2	0.9300	C13—C14	1.427 (3)
C3—C4	1.387 (2)	C13—H13	0.9300
C3—H3	0.9300	C14—C19	1.389 (2)
C4—C5	1.385 (2)	C14—C15	1.397 (3)
C4—C6	1.505 (2)	C15—C16	1.384 (4)
C5—N1	1.3382 (19)	C15—H15	0.9300
C5—H5	0.9300	C16—C17	1.381 (4)
C6—O1	1.236 (2)	C16—H16	0.9300
C6—N2	1.339 (2)	C17—C18	1.372 (3)
C7—N2	1.466 (3)	C17—H17	0.9300
C7—C8	1.505 (4)	C18—C19	1.377 (3)
C7—H7A	0.9700	C18—H18	0.9300
C7—H7B	0.9700	C19—O6	1.375 (2)
C8—H8A	0.9600	N1—Co1	2.1649 (12)
C8—H8B	0.9600	Co1—O2	2.0678 (11)
C8—H8C	0.9600	Co1—O2 ⁱ	2.0679 (11)
C9—N2	1.471 (2)	Co1—O3	2.1034 (11)
C9—C10	1.485 (4)	Co1—O3 ⁱ	2.1034 (11)
C9—H9A	0.9700	Co1—N1 ⁱ	2.1649 (12)
C9—H9B	0.9700	O2—H2A	0.822 (15)
C10—H10A	0.9600	O2—H2B	0.846 (15)

C10—H10B	0.9600	O3—H3A	0.821 (15)
C10—H10C	0.9600	O3—H3B	0.834 (15)
C11—O4	1.245 (2)		
N1—C1—C2	123.02 (15)	C12—C13—H13	126.5
N1—C1—H1	118.5	C14—C13—H13	126.5
C2—C1—H1	118.5	C19—C14—C15	117.98 (19)
C3—C2—C1	118.91 (15)	C19—C14—C13	105.65 (15)
C3—C2—H2	120.5	C15—C14—C13	136.37 (19)
C1—C2—H2	120.5	C16—C15—C14	118.1 (2)
C2—C3—C4	118.91 (15)	C16—C15—H15	120.9
C2—C3—H3	120.5	C14—C15—H15	120.9
C4—C3—H3	120.5	C17—C16—C15	121.9 (2)
C5—C4—C3	118.63 (15)	C17—C16—H16	119.0
C5—C4—C6	122.55 (15)	C15—C16—H16	119.0
C3—C4—C6	118.78 (14)	C18—C17—C16	121.2 (2)
N1—C5—C4	122.75 (14)	C18—C17—H17	119.4
N1—C5—H5	118.6	C16—C17—H17	119.4
C4—C5—H5	118.6	C17—C18—C19	116.4 (2)
O1—C6—N2	122.71 (16)	C17—C18—H18	121.8
O1—C6—C4	119.73 (16)	C19—C18—H18	121.8
N2—C6—C4	117.47 (15)	O6—C19—C18	125.96 (17)
N2—C7—C8	112.6 (2)	O6—C19—C14	109.70 (15)
N2—C7—H7A	109.1	C18—C19—C14	124.32 (18)
C8—C7—H7A	109.1	C5—N1—C1	117.72 (13)
N2—C7—H7B	109.1	C5—N1—Co1	123.62 (10)
C8—C7—H7B	109.1	C1—N1—Co1	118.65 (10)
H7A—C7—H7B	107.8	C6—N2—C7	124.62 (16)
C7—C8—H8A	109.5	C6—N2—C9	118.18 (17)
C7—C8—H8B	109.5	C7—N2—C9	117.17 (17)
H8A—C8—H8B	109.5	C12—O6—C19	106.16 (13)

C7—C8—H8C	109.5	O2—Co1—O2 ⁱ	180.0
H8A—C8—H8C	109.5	O2—Co1—O3	90.11 (5)
H8B—C8—H8C	109.5	O2 ⁱ —Co1—O3	89.89 (5)
N2—C9—C10	111.7 (2)	O2—Co1—O3 ⁱ	89.89 (5)
N2—C9—H9A	109.3	O2 ⁱ —Co1—O3 ⁱ	90.11 (5)
C10—C9—H9A	109.3	O3—Co1—O3 ⁱ	179.999 (10)
N2—C9—H9B	109.3	O2—Co1—N1 ⁱ	92.16 (5)
C10—C9—H9B	109.3	O2 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	87.84 (5)
H9A—C9—H9B	107.9	O3—Co1—N1 ⁱ	86.35 (5)
C9—C10—H10A	109.5	O3 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	93.65 (5)
C9—C10—H10B	109.5	O2—Co1—N1	87.84 (5)
H10A—C10—H10B	109.5	O2 ⁱ —Co1—N1	92.16 (5)
C9—C10—H10C	109.5	O3—Co1—N1	93.65 (5)
H10A—C10—H10C	109.5	O3 ⁱ —Co1—N1	86.35 (5)
H10B—C10—H10C	109.5	N1 ⁱ —Co1—N1	180.0
O4—C11—O5	126.13 (15)	Co1—O2—H2A	122.2 (15)
O4—C11—C12	115.00 (14)	Co1—O2—H2B	115.9 (15)
O5—C11—C12	118.85 (14)	H2A—O2—H2B	104.3 (18)
C13—C12—O6	111.47 (15)	Co1—O3—H3A	129.8 (16)
C13—C12—C11	129.19 (15)	Co1—O3—H3B	118.3 (15)
O6—C12—C11	119.23 (14)	H3A—O3—H3B	105.7 (19)
C12—C13—C14	107.01 (15)		

Simetri kodu: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

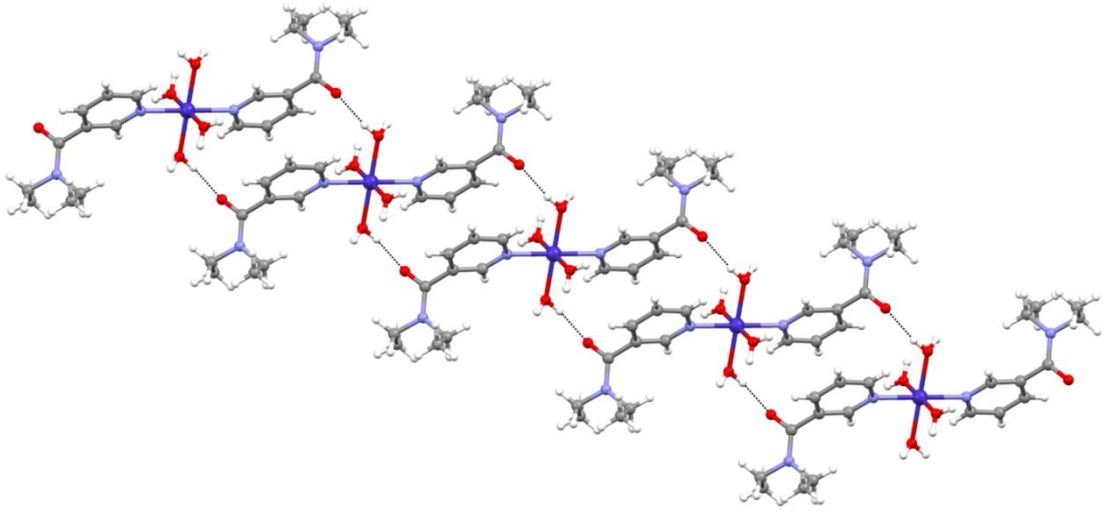


Şekil 5.35. [Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₉H₅O₃)₂ kompleksinin [100] doğrultusu boyunca oluşan R₂²(8) ve R₄²(8) halkalarının gösterimi

Çizelge 5.21. [Co(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₄](C₉H₅O₃)₂ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C2—H2···O5 ⁱ	0.93	2.57	3.386 (2)	146
C7—H7B···O4	0.97	2.46	3.241 (3)	137
C18—H18···O4 ⁱⁱ	0.93	2.54	3.427 (3)	160
O2—H2A···O1 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	1.94 (2)	2.7551 (18)	170 (2)
O2—H2B···O4	0.85 (2)	1.78 (2)	2.6175 (17)	173 (2)
O3—H3A···O5 ^{iv}	0.82 (2)	1.93 (2)	2.7212 (16)	162 (2)
O3—H3B···O5 ^v	0.83 (2)	1.94 (2)	2.7760 (16)	176 (2)

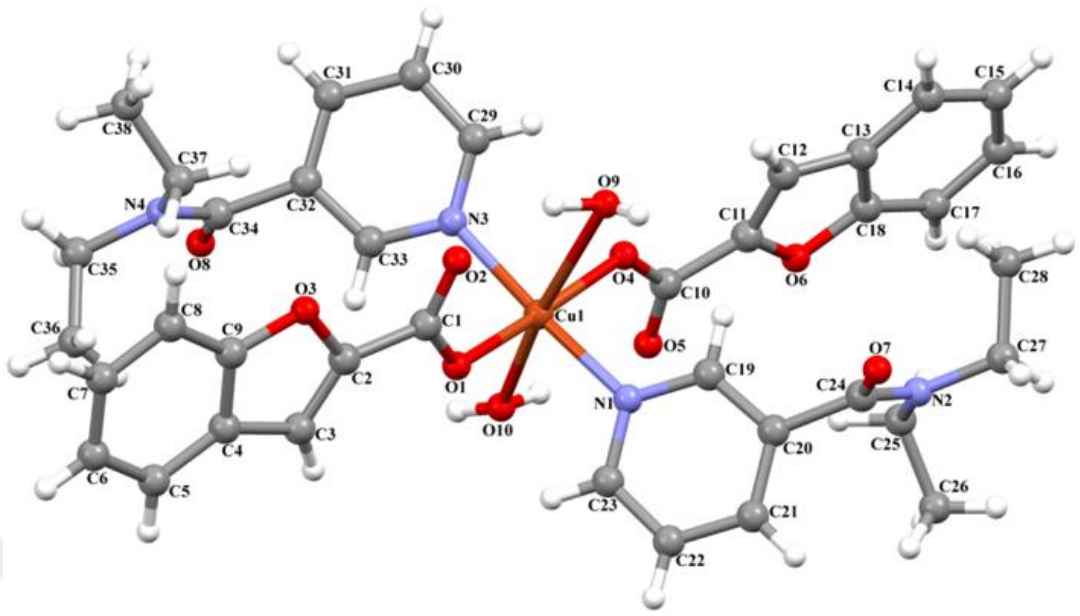
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x, -y+1, -z+1$.



Şekil 5.36. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan merkezi simetrik $R_2^2(16)$ halkalarının gösterimi

5.4.5. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.37’de verilmiştir. Kristalin birim hücre parametrelerini de içeren kristal verileri Çizelge 5.23’de özetlenmiştir. Molekülün temel yapısını oluşturan atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 5.24’te verilmiştir. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin asimetrik biriminde Cu(II) metal kationu, piridin azot atomu üzerinden iki mol N,N-dietilnikotinamid ligandı, monoanyonik monodentate bağlı iki mol kumarilat ligandı ve iki mol aqua ligandı ile çevrelenmiştir. Cu1 atomu N,N-dietilnikotinamid ligantlarından gelen iki azot atomu (N1 ve N3), kumarilat ligantlarından gelen iki oksijen atomu (O1 ve O4) ve iki su molekülüne (O9 ve O10) koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Cu-N bağ uzunlukları 2.012 (2) ve 2.018 (2) Å dur. Cu-O_{su} bağ uzunlukları 2.322 (3) ve 2.729 (2) Å iken Cu-O_{karboksil} bağ uzunlukları ise 1.965 (2) ve 1.968 (2) Å’dur. Cu1-O9 bağ uzunluğu 2.729 (2) Å’luk değeriyle diğer Cu-O bağ uzunluklarından çok daha uzundur. Bu durum Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.37. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 5.22. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin kristal verileri

Kristal veri

Kimyasal formül	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{CuN}_4\text{O}_{10}$
M_r	778.29
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	8.4196 (6), 12.2845 (9), 18.2399 (13)
β (°)	98.887 (2)
V (Å ³)	1863.9 (2)
Z	2
Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ / 0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.65
Krsital boyutu (mm)	0.36 × 0.30 × 0.24
d (g/cm ³)	1.387
θ_{max} (°)	28.0
Renk	Mavi

<i>Veri toplama</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
T_{\min} , T_{\max}	0.665, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	54225, 9280, 7731
R_{int}	0.048
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.668
<i>Arıtma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.037, 0.081, 1.03
Yansıma sayısı	9280
Parametre sayısı	490
Sınırların sayısı	7
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arının karışımı tarafından incelenmi H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0.33, -0.34
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0.1 (2)
Bilgisayar programları: APEX2 (Bruker, 2007), SAINT(Bruker, 2007), Bruker SAINT, SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2013 (Sheldrick, 2013), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997), WinGX (Farrugia, 1999).	

[Cu(C₉H₅O₃)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂] kompleksinde O-H...O ve C-H...O hidrojen bağları moleküler paketlenmeyi sağlamaktadır. Molekül içi O9-H9A...O2 ve O10-H10B...O5 hidrojen bağları S(6) halkaları oluşturmaktadır (Şekil 5.38). Aynı zamanda O10 atomuna bağlı H10A atomu ile (-x+1, y-1/2, -z+1) konumundaki kumarilat ligandındaki O2 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [010] doğrultusu boyunca C(6) zinciri oluşturmaktadır (Şekil 5.38). Benzer şekilde O9 atomuna bağlı H9B atomu ile (-x+1, y+1/2, -z+1) konumundaki N,N-dietilnikotinamid ligandındaki O8 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [010] doğrultusu boyunca C(8) zinciri oluşturmaktadır (Şekil 5.39). Diğer moleküller arası

hidrojen bağları da iki boyutlu supramoleküler yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır.

Çizelge 5.23. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C1—O2	1.239 (4)	C25—C26	1.500 (8)
C1—O1	1.260 (4)	C25—H25A	0.9700
C1—C2	1.476 (5)	C25—H25B	0.9700
C2—C3	1.332 (5)	C26—H26A	0.9600
C2—O3	1.381 (4)	C26—H26B	0.9600
C3—C4	1.441 (5)	C26—H26C	0.9600
C3—H3	0.9300	C27—N2	1.459 (5)
C4—C9	1.387 (6)	C27—C28	1.494 (7)
C4—C5	1.394 (5)	C27—H27A	0.9700
C5—C6	1.372 (7)	C27—H27B	0.9700
C5—H5	0.9300	C28—H28A	0.9600
C6—C7	1.400 (8)	C28—H28B	0.9600
C6—H6	0.9300	C28—H28C	0.9600
C7—C8	1.360 (7)	C29—N3	1.334 (4)
C7—H7	0.9300	C29—C30	1.378 (4)
C8—C9	1.373 (5)	C29—H29	0.9300
C8—H8	0.9300	C30—C31	1.377 (5)
C9—O3	1.368 (4)	C30—H30	0.9300
C10—O5	1.218 (4)	C31—C32	1.387 (4)
C10—O4	1.260 (4)	C31—H31	0.9300
C10—C11	1.493 (5)	C32—C33	1.384 (4)
C11—C12	1.331 (6)	C32—C34	1.499 (4)
C11—O6	1.362 (4)	C33—N3	1.339 (4)
C12—C13	1.411 (5)	C33—H33	0.9300
C12—H12	0.9300	C34—O8	1.221 (4)
C13—C18	1.384 (6)	C34—N4	1.349 (4)

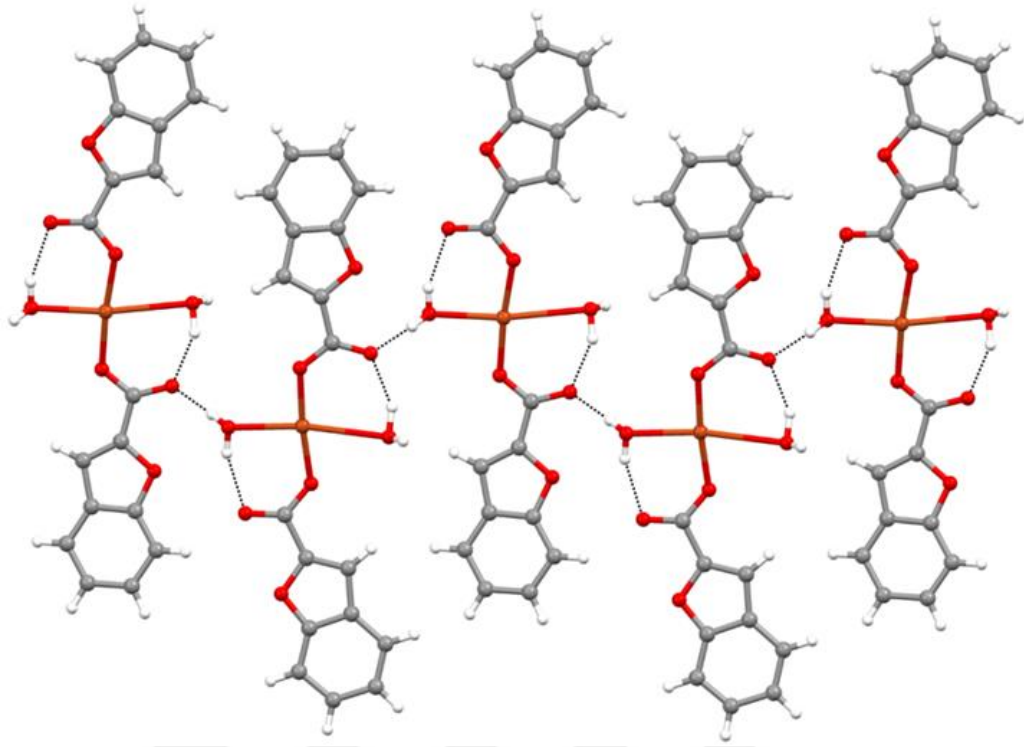
C13—C14	1.400 (6)	C35—N4	1.477 (5)
C14—C15	1.361 (9)	C35—C36	1.490 (6)
C14—H14	0.9300	C35—H35A	0.9700
C15—C16	1.386 (11)	C35—H35B	0.9700
C15—H15	0.9300	C36—H36A	0.9600
C16—C17	1.366 (12)	C36—H36B	0.9600
C16—H16	0.9300	C36—H36C	0.9600
C17—C18	1.389 (6)	C37—N4	1.456 (5)
C17—H17	0.9300	C37—C38	1.488 (7)
C18—O6	1.365 (5)	C37—H37A	0.9700
C19—N1	1.339 (4)	C37—H37B	0.9700
C19—C20	1.382 (4)	C38—H38A	0.9600
C19—H19	0.9300	C38—H38B	0.9600
C20—C21	1.386 (5)	C38—H38C	0.9600
C20—C24	1.509 (5)	N1—Cu01	2.012 (2)
C21—C22	1.377 (5)	N3—Cu01	2.018 (2)
C21—H21	0.9300	O1—Cu01	1.9679 (19)
C22—C23	1.379 (4)	O4—Cu01	1.965 (2)
C22—H22	0.9300	Cu01—O10	2.322 (3)
C23—N1	1.336 (4)	O9—H9A	0.92 (3)
C23—H23	0.9300	O9—H9B	0.91 (3)
C24—O7	1.227 (4)	O10—H10A	0.86 (2)
C24—N2	1.324 (5)	O10—H10B	0.83 (2)
C25—N2	1.471 (5)		
O2—C1—C2	119.0 (3)	N2—C27—H27A	109.0
O1—C1—C2	114.7 (3)	C28—C27—H27A	109.0
C3—C2—O3	112.0 (3)	N2—C27—H27B	109.0
C3—C2—C1	132.2 (3)	C28—C27—H27B	109.0
O3—C2—C1	115.8 (3)	H27A—C27—H27B	107.8
C2—C3—C4	106.7 (3)	C27—C28—H28A	109.5

C2—C3—H3	126.6	C27—C28—H28B	109.5
C4—C3—H3	126.6	H28A—C28—H28B	109.5
C9—C4—C5	119.0 (4)	C27—C28—H28C	109.5
C9—C4—C3	105.1 (3)	H28A—C28—H28C	109.5
C5—C4—C3	135.9 (4)	H28B—C28—H28C	109.5
C6—C5—C4	117.7 (4)	N3—C29—C30	122.3 (3)
C6—C5—H5	121.1	N3—C29—H29	118.9
C4—C5—H5	121.1	C30—C29—H29	118.9
C5—C6—C7	121.5 (5)	C31—C30—C29	119.3 (3)
C5—C6—H6	119.2	C31—C30—H30	120.3
C7—C6—H6	119.2	C29—C30—H30	120.3
C8—C7—C6	121.5 (5)	C30—C31—C32	119.1 (3)
C8—C7—H7	119.3	C30—C31—H31	120.4
C6—C7—H7	119.3	C32—C31—H31	120.4
C7—C8—C9	116.5 (4)	C33—C32—C31	117.9 (3)
C7—C8—H8	121.7	C33—C32—C34	117.4 (3)
C9—C8—H8	121.7	C31—C32—C34	124.5 (3)
O3—C9—C8	125.5 (4)	N3—C33—C32	123.1 (3)
O3—C9—C4	110.8 (3)	N3—C33—H33	118.4
C8—C9—C4	123.7 (4)	C32—C33—H33	118.4
O5—C10—O4	127.9 (3)	O8—C34—N4	123.1 (3)
O5—C10—C11	118.9 (3)	O8—C34—C32	118.3 (3)
O4—C10—C11	113.2 (3)	N4—C34—C32	118.6 (3)
C12—C11—O6	111.2 (3)	N4—C35—C36	112.0 (3)
C12—C11—C10	130.0 (3)	N4—C35—H35A	109.2
O6—C11—C10	118.8 (4)	C36—C35—H35A	109.2
C11—C12—C13	107.6 (3)	N4—C35—H35B	109.2
C11—C12—H12	126.2	C36—C35—H35B	109.2
C13—C12—H12	126.2	H35A—C35—H35B	107.9
C18—C13—C14	119.4 (4)	C35—C36—H36A	109.5

C18—C13—C12	105.2 (3)	C35—C36—H36B	109.5
C14—C13—C12	135.5 (5)	H36A—C36—H36B	109.5
C15—C14—C13	118.7 (6)	C35—C36—H36C	109.5
C15—C14—H14	120.7	H36A—C36—H36C	109.5
C13—C14—H14	120.7	H36B—C36—H36C	109.5
C14—C15—C16	120.4 (6)	N4—C37—C38	113.3 (4)
C14—C15—H15	119.8	N4—C37—H37A	108.9
C16—C15—H15	119.8	C38—C37—H37A	108.9
C17—C16—C15	123.0 (6)	N4—C37—H37B	108.9
C17—C16—H16	118.5	C38—C37—H37B	108.9
C15—C16—H16	118.5	H37A—C37—H37B	107.7
C16—C17—C18	116.0 (8)	C37—C38—H38A	109.5
C16—C17—H17	122.0	C37—C38—H38B	109.5
C18—C17—H17	122.0	H38A—C38—H38B	109.5
O6—C18—C13	110.0 (3)	C37—C38—H38C	109.5
O6—C18—C17	127.5 (6)	H38A—C38—H38C	109.5
C13—C18—C17	122.5 (5)	H38B—C38—H38C	109.5
N1—C19—C20	122.8 (3)	C23—N1—C19	118.7 (2)
N1—C19—H19	118.6	C23—N1—Cu01	120.86 (19)
C20—C19—H19	118.6	C19—N1—Cu01	120.39 (19)
C19—C20—C21	118.1 (3)	C24—N2—C27	118.6 (3)
C19—C20—C24	118.7 (3)	C24—N2—C25	124.2 (3)
C21—C20—C24	123.0 (3)	C27—N2—C25	117.2 (3)
C22—C21—C20	119.2 (3)	C29—N3—C33	118.3 (3)
C22—C21—H21	120.4	C29—N3—Cu01	121.9 (2)
C20—C21—H21	120.4	C33—N3—Cu01	119.7 (2)
C21—C22—C23	119.3 (3)	C34—N4—C37	124.9(3)
C21—C22—H22	120.3	C34—N4—C35	118.0 (4)
C23—C22—H22	120.3	C37—N4—C35	116.8 (3)
N1—C23—C22	121.9 (3)	C1—O1—Cu01	122.3 (2)

N1—C23—H23	119.1	C9—O3—C2	105.4 (3)
C22—C23—H23	119.1	C10—O4—Cu01	128.9 (2)
O7—C24—N2	122.8 (3)	C11—O6—C18	106.0 (3)
O7—C24—C20	118.2 (3)	O4—Cu01—O1	174.42 (13)
N2—C24—C20	119.0 (3)	O4—Cu01—N1	90.23 (9)
N2—C25—C26	112.1 (4)	O1—Cu01—N1	89.83 (9)
N2—C25—H25A	109.2	O4—Cu01—N3	90.75 (10)
C26—C25—H25A	109.2	O1—Cu01—N3	88.49 (9)
N2—C25—H25B	109.2	N1—Cu01—N3	172.77 (10)
C26—C25—H25B	109.2	O4—Cu01—O10	92.76 (10)
H25A—C25—H25B	107.9	O1—Cu01—O10	92.82 (12)
C25—C26—H26A	109.5	N1—Cu01—O10	88.91 (10)
C25—C26—H26B	109.5	N3—Cu01—O10	98.20 (11)
H26A—C26—H26B	109.5	H9A—O9—H9B	97 (3)
C25—C26—H26C	109.5	Cu01—O10—H10A	133 (3)
H26A—C26—H26C	109.5	Cu01—O10—H10B	97 (4)
H26B—C26—H26C	109.5	H10A—O10—H10B	102 (3)

Simetri kodu: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

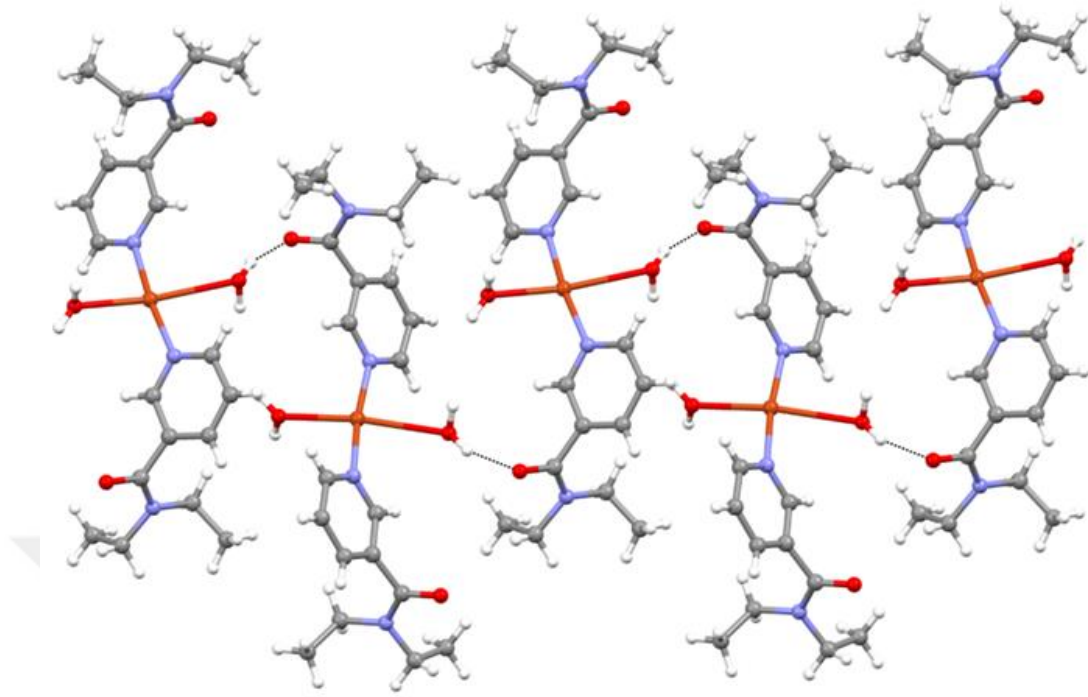


Şekil 5.38. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan C(6) zincirinin gösterimi

Çizelge 5.24. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D\text{—H}\cdots A$	$D\text{—H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{—H}\cdots A$
$\text{C}30\text{—H}30\cdots\text{O}8^{\text{i}}$	0.93	2.42	3.297 (4)	158
$\text{C}36\text{—H}36\text{C}\cdots\text{O}9^{\text{ii}}$	0.96	2.60	3.514 (7)	159
$\text{O}9\text{—H}9\text{A}\cdots\text{O}2$	0.92 (3)	1.80 (4)	2.645 (5)	151 (7)
$\text{O}9\text{—H}9\text{B}\cdots\text{O}8^{\text{iii}}$	0.91 (3)	2.01 (4)	2.880 (5)	162 (7)
$\text{O}10\text{—H}10\text{A}\cdots\text{O}2^{\text{ii}}$	0.86 (2)	1.95 (3)	2.809 (4)	177 (5)
$\text{O}10\text{—H}10\text{B}\cdots\text{O}5$	0.83 (2)	1.95 (3)	2.737 (4)	157 (5)

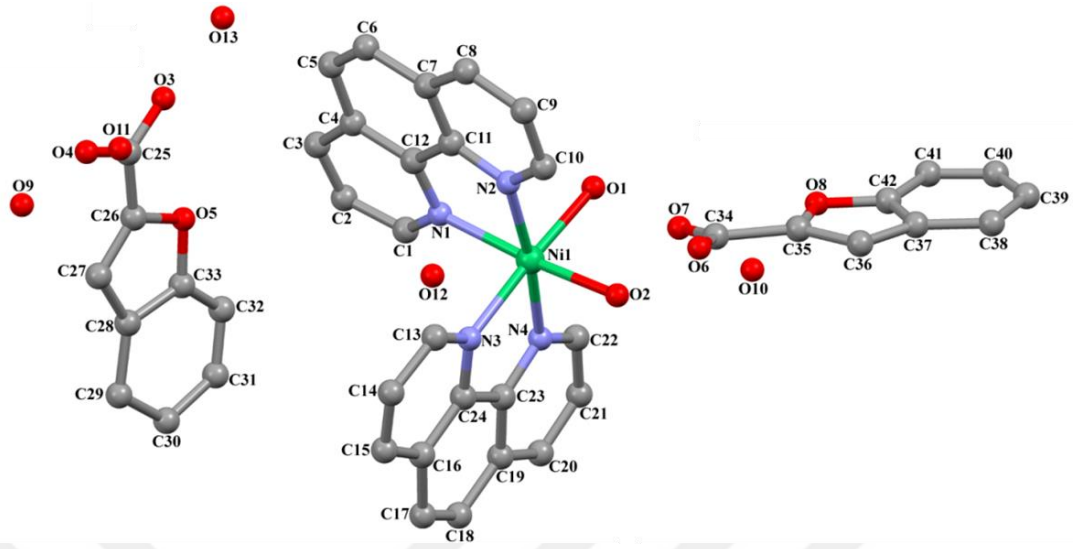
Simetri kodları: (i) $-x+2, y+1/2, -z+1$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1$.



Şekil 5.39. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapısının $[010]$ doğrultusu boyunca oluşan C(8) zincirinin gösterimi

5.4.6. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Kristal Yapısı

Şekil 16'da $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.40'ta görülmektedir. Yapının kristal verileri ve birim hücre parametreleri Tablo 16'da özetlenmiştir. Kristalin moleküler yapısını oluşturan atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 5.25'te özetlenmiştir. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin asimetric biriminde bir mol Ni(II) metal katyonu ve bu katyona piridin azot atomlarından nötral bidentate koordine olmuş iki mol 1,10-fenantrolin ligandı ve iki mol koordine olmuş su molekülü bulunurken, iki mol koordine olmamış monoanyonik kumarilat ligandı dengeleyici iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yerleşiktir. Ayrıca hidrat suyu olarak beş mol su molekülü yapıda bulunmaktadır. Ni1 atomu 1,10-fenantrolin ligandlarından gelen dört azot atomu (N1, N2, N3 ve N4) ve iki su molekülüne (O1 ve O2) koordine olarak bozulmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Ni-N bağ uzunlukları 2.079 (5)-2.093 (5) Å aralığında değişirken Ni-O bağ uzunlukları 2.059 (5) ve 2.063 (5) Å'dur.



Şekil 5.40. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 5.25. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NiO}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$
M_r	867.49
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/C$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	13.1870 (9), 22.2182 (16), 15.3943 (12)
β (°)	112.075 (2)
V (Å ³)	4179.8 (5)
Z	4
Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ / 0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.53
Krsital boyutu (mm)	0.22 × 0.18 × 0.15
d (g/cm ³)	1.379
θ_{max} (°)	27.0
Renk	Mavi
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD

Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.571, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	84594, 8196, 5514
R_{int}	0.062
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.617
<i>Aritma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.110, 0.391, 1.59
Yansıma sayısı	8196
Parametre sayısı	557
Sınırların sayısı	58
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	2.27, -0.75
Bilgisayar programları: <i>APEX2</i> (Bruker, 2007), <i>SAINT</i> (Bruker, 2007), Bruker <i>SAINT</i> , <i>SHELXS97</i> (Sheldrick, 2008), <i>SHELXL2013</i> (Sheldrick, 2013), <i>ORTEP-3 for Windows</i> (Farrugia, 1997), <i>WinGX</i> (Farrugia, 1999).	

[Ni(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)₂](C₉H₅O₃)₂5H₂O yapısında moleküller O-H...O ve C-H...O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. Çizelge 5.28’de molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının mesafeleri özetlenmiştir. Şekil 5.41’de de gösterildiği gibi kumarilat ve su molekülleri arasında oluşan O-H...O hidrojen bağları R₄⁴(16) halkası oluşturmaktadır. Oluşan bu halkaların diğer hidrojen bağları ile birleşimi sonucunda 3D supramoleküler yapı meydana gelmektedir (Şekil 5.42).

Çizelge 5.26. [Ni(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)₂](C₉H₅O₃)₂5H₂O molekülüne ait geometrik parametreler (\AA , °)

C1—N1	1.317 (8)	C26—O5	1.348 (10)
C1—C2	1.378 (9)	C27—C28	1.452 (19)
C1—H1	0.9300	C27—H27	0.9300
C2—C3	1.353 (10)	C28—C33	1.395 (15)

C2—H2	0.9300	C28—C29	1.45 (2)
C3—C4	1.392 (9)	C29—C30	1.41 (3)
C3—H3	0.9300	C29—H29	0.9300
C4—C12	1.406 (8)	C30—C31	1.37 (3)
C4—C5	1.438 (9)	C30—H30	0.9300
C5—C6	1.314 (10)	C31—C32	1.299 (19)
C5—H5	0.9300	C31—H31	0.9300
C6—C7	1.435 (10)	C32—C33	1.328 (16)
C6—H6	0.9300	C32—H32	0.9300
C7—C8	1.393 (10)	C33—O5	1.371 (12)
C7—C11	1.422 (8)	C34—O6	1.179 (11)
C8—C9	1.361 (11)	C34—O7	1.268 (14)
C8—H8	0.9300	C34—C35	1.582 (17)
C9—C10	1.406 (10)	C35—O8	1.273 (18)
C9—H9	0.9300	C35—C36	1.41 (2)
C10—N2	1.307 (8)	C36—C37	1.379 (14)
C10—H10	0.9300	C36—H36	0.9300
C11—N2	1.357 (7)	C37—C42	1.326 (12)
C11—C12	1.438 (8)	C37—C38	1.441 (14)
C12—N1	1.349 (7)	C38—C39	1.453 (19)
C13—N3	1.329 (8)	C38—H38	0.9300
C13—C14	1.401 (10)	C39—C40	1.21 (2)
C13—H13	0.9300	C39—H39	0.9300
C14—C15	1.361 (13)	C40—C41	1.28 (2)
C14—H14	0.9300	C40—H40	0.9300
C15—C16	1.399 (13)	C41—C42	1.384 (17)
C15—H15	0.9300	C41—H41	0.9300
C16—C24	1.398 (10)	C42—O8	1.356 (11)
C16—C17	1.480 (14)	N1—Ni1	2.093 (5)
C17—C18	1.273 (16)	N2—Ni1	2.091 (4)

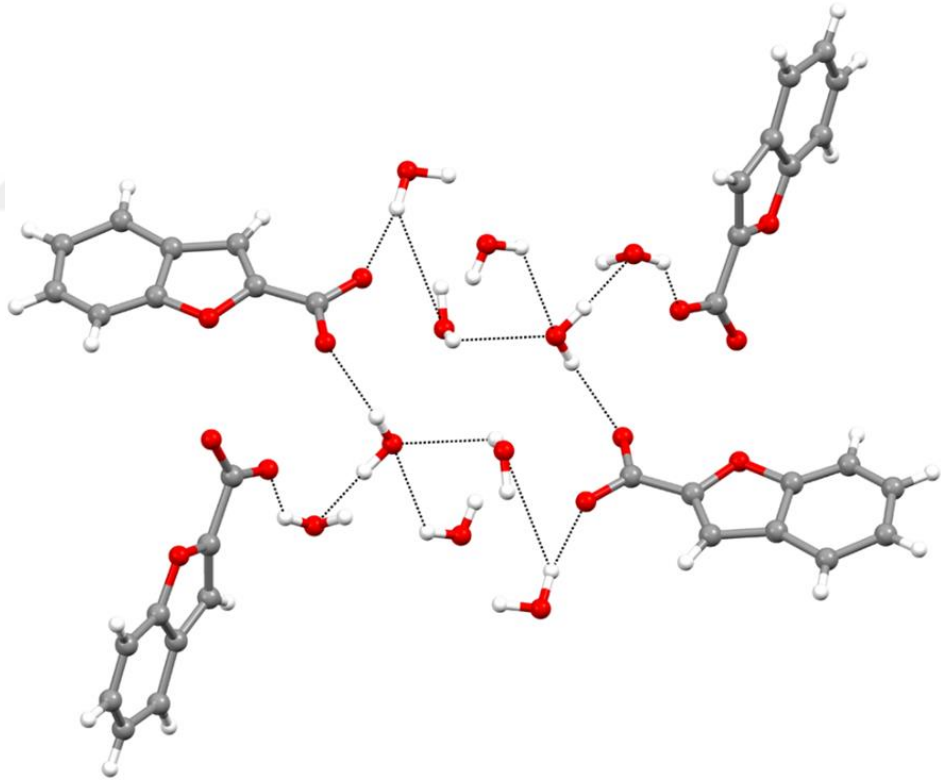
C17—H17	0.9300	N3—Ni1	2.079 (5)
C18—C19	1.429 (15)	N4—Ni1	2.093 (5)
C18—H18	0.9300	Ni1—O2	2.059 (5)
C19—C23	1.401 (9)	Ni1—O1	2.063 (5)
C19—C20	1.407 (13)	O1—H1A	0.821 (19)
C20—C21	1.364 (13)	O1—H1B	0.82 (2)
C20—H20	0.9300	O2—H2A	0.83 (2)
C21—C22	1.393 (11)	O2—H2B	0.83 (2)
C21—H21	0.9300	O9—H9B	0.89
C22—N4	1.307 (9)	O9—H9A	0.92
C22—H22	0.9300	O10—H10A	0.80
C23—N4	1.357 (9)	O10—H10B	0.87
C23—C24	1.437 (10)	O11—H11A	0.63
C24—N3	1.362 (8)	O11—H11B	0.90
C25—O3	1.253 (12)	O12—H12A	0.85
C25—O4	1.276 (12)	O12—H12B	0.79
C25—C26	1.466 (15)	O13—H13B	0.87
C26—C27	1.295 (14)	O13—H13A	0.83
N1—C1—C2	124.2 (6)	C29—C28—C27	139.0 (14)
N1—C1—H1	117.9	C30—C29—C28	118.0 (17)
C2—C1—H1	117.9	C30—C29—H29	121.0
C3—C2—C1	119.0 (6)	C28—C29—H29	121.0
C3—C2—H2	120.5	C31—C30—C29	118.5 (18)
C1—C2—H2	120.5	C31—C30—H30	120.7
C2—C3—C4	119.6 (5)	C29—C30—H30	120.7
C2—C3—H3	120.2	C32—C31—C30	124 (2)
C4—C3—H3	120.2	C32—C31—H31	117.9
C3—C4—C12	117.2 (5)	C30—C31—H31	117.9
C3—C4—C5	124.6 (6)	C31—C32—C33	118.9 (16)
C12—C4—C5	118.2 (6)	C31—C32—H32	120.6

C6—C5—C4	122.1 (6)	C33—C32—H32	120.6
C6—C5—H5	118.9	C32—C33—O5	127.7 (11)
C4—C5—H5	118.9	C32—C33—C28	124.5 (12)
C5—C6—C7	121.9 (6)	O5—C33—C28	107.8 (11)
C5—C6—H6	119.0	O6—C34—O7	131.5 (13)
C7—C6—H6	119.0	O6—C34—C35	111.2 (13)
C8—C7—C11	116.1 (6)	O7—C34—C35	117.2 (13)
C8—C7—C6	125.5 (6)	O8—C35—C36	108.1 (9)
C11—C7—C6	118.4 (6)	O8—C35—C34	112.5 (17)
C9—C8—C7	120.3 (6)	C36—C35—C34	139.4 (16)
C9—C8—H8	119.8	C37—C36—C35	106.1 (12)
C7—C8—H8	119.8	C37—C36—H36	127.0
C8—C9—C10	119.5 (6)	C35—C36—H36	127.0
C8—C9—H9	120.3	C42—C37—C36	106.7 (10)
C10—C9—H9	120.3	C42—C37—C38	115.5 (10)
N2—C10—C9	122.5 (6)	C36—C37—C38	137.8 (12)
N2—C10—H10	118.8	C37—C38—C39	114.9 (11)
C9—C10—H10	118.8	C37—C38—H38	122.6
N2—C11—C7	123.1 (5)	C39—C38—H38	122.6
N2—C11—C12	117.7 (4)	C40—C39—C38	124.0 (14)
C7—C11—C12	119.2 (5)	C40—C39—H39	118.0
N1—C12—C4	122.9 (5)	C38—C39—H39	118.0
N1—C12—C11	116.9 (5)	C39—C40—C41	122 (2)
C4—C12—C11	120.2 (5)	C39—C40—H40	118.9
N3—C13—C14	123.0 (7)	C41—C40—H40	118.9
N3—C13—H13	118.5	C40—C41—C42	120.1 (16)
C14—C13—H13	118.5	C40—C41—H41	119.9
C15—C14—C13	118.0 (8)	C42—C41—H41	119.9
C15—C14—H14	121.0	C37—C42—O8	109.4 (10)
C13—C14—H14	121.0	C37—C42—C41	123.2 (10)

C14—C15—C16	121.2 (8)	O8—C42—C41	127.3 (12)
C14—C15—H15	119.4	C1—N1—C12	117.0 (5)
C16—C15—H15	119.4	C1—N1—Ni1	129.9 (4)
C24—C16—C15	116.9 (7)	C12—N1—Ni1	113.1 (4)
C24—C16—C17	116.0 (9)	C10—N2—C11	118.5 (5)
C15—C16—C17	127.0 (9)	C10—N2—Ni1	129.0 (4)
C18—C17—C16	122.9 (10)	C11—N2—Ni1	112.4 (4)
C18—C17—H17	118.6	C13—N3—C24	118.4 (5)
C16—C17—H17	118.6	C13—N3—Ni1	128.7 (4)
C17—C18—C19	122.5 (9)	C24—N3—Ni1	112.8 (4)
C17—C18—H18	118.7	C22—N4—C23	118.3 (6)
C19—C18—H18	118.7	C22—N4—Ni1	129.4 (5)
C23—C19—C20	116.8 (8)	C23—N4—Ni1	112.3 (4)
C23—C19—C18	118.1 (9)	C26—O5—C33	107.5 (8)
C20—C19—C18	125.1 (8)	C35—O8—C42	109.8 (11)
C21—C20—C19	120.3 (7)	O2—Ni1—O1	89.4 (2)
C21—C20—H20	119.9	O2—Ni1—N3	89.98 (19)
C19—C20—H20	119.9	O1—Ni1—N3	175.3 (2)
C20—C21—C22	118.1 (8)	O2—Ni1—N2	92.4 (2)
C20—C21—H21	120.9	O1—Ni1—N2	88.7 (2)
C22—C21—H21	120.9	N3—Ni1—N2	96.04 (18)
N4—C22—C21	123.9 (8)	O2—Ni1—N4	92.5 (2)
N4—C22—H22	118.0	O1—Ni1—N4	95.2 (2)
C21—C22—H22	118.0	N3—Ni1—N4	80.1 (2)
N4—C23—C19	122.5 (7)	N2—Ni1—N4	173.71 (18)
N4—C23—C24	117.5 (5)	O2—Ni1—N1	172.1 (2)
C19—C23—C24	119.9 (7)	O1—Ni1—N1	90.7 (2)
N3—C24—C16	122.4 (7)	N3—Ni1—N1	90.56 (17)
N3—C24—C23	117.1 (6)	N2—Ni1—N1	79.71 (18)
C16—C24—C23	120.5 (6)	N4—Ni1—N1	95.28 (18)

O3—C25—O4	120.9 (13)	Ni1—O1—H1A	124 (4)
O3—C25—C26	121.6 (9)	Ni1—O1—H1B	114 (6)
O4—C25—C26	117.6 (10)	H1A—O1—H1B	105 (3)
C27—C26—O5	112.8 (11)	Ni1—O2—H2A	119 (5)
C27—C26—C25	130.6 (11)	Ni1—O2—H2B	123 (3)
O5—C26—C25	116.6 (8)	H2A—O2—H2B	105 (3)
C26—C27—C28	106.5 (10)	H9B—O9—H9A	98.0
C26—C27—H27	126.8	H10A—O10—H10B	103.0
C28—C27—H27	126.8	H11A—O11—H11B	117.0
C33—C28—C29	115.5 (16)	H12A—O12—H12B	106.0
C33—C28—C27	105.4 (11)	H13B—O13—H13A	100.0

Simetri kodu: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

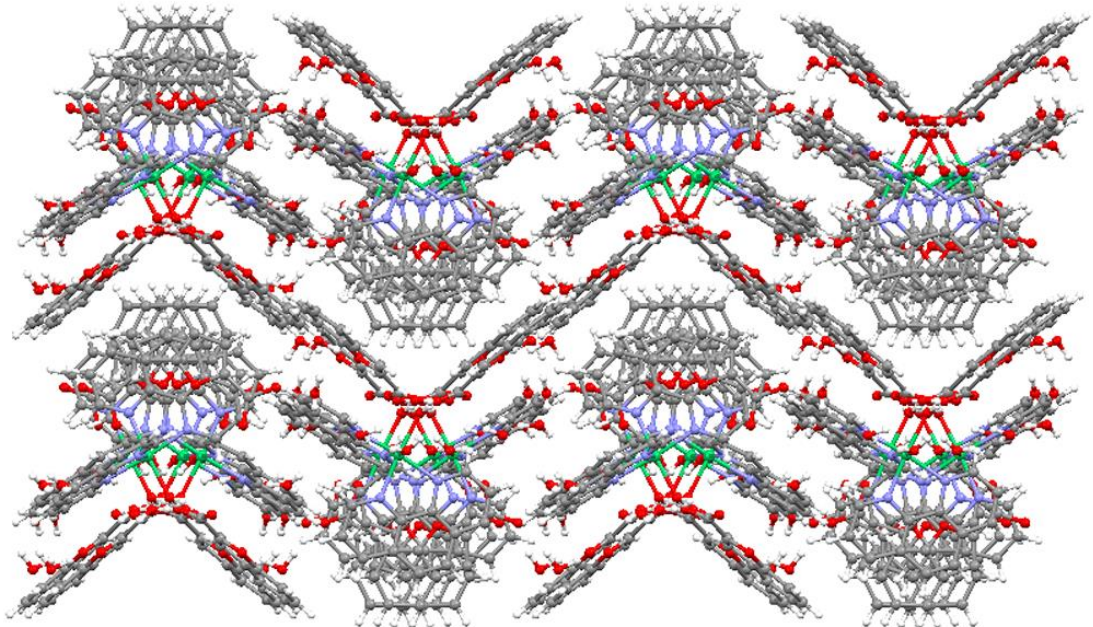


Şekil 5.41. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin O-H \cdots O hidrojen bağlarının oluşturduğu $R_4^4(16)$ halkasının gösterimi

Çizelge 5.27. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$\text{C1}-\text{H1} \cdots \text{O5}^{\text{i}}$	0.93	2.52	3.188 (8)	129
$\text{C9}-\text{H9} \cdots \text{O11}^{\text{ii}}$	0.93	2.46	3.230 (14)	141
$\text{O1}-\text{H1A} \cdots \text{O10}^{\text{iii}}$	0.82 (2)	1.87 (3)	2.673 (13)	167 (6)
$\text{O1}-\text{H1B} \cdots \text{O7}$	0.82 (2)	1.87 (5)	2.607 (11)	148 (7)
$\text{O2}-\text{H2A} \cdots \text{O6}$	0.83 (2)	1.91 (3)	2.693 (10)	156 (6)
$\text{O2}-\text{H2B} \cdots \text{O3}^{\text{iv}}$	0.83 (2)	2.10 (9)	2.664 (9)	126 (10)
$\text{O9}-\text{H9A} \cdots \text{O4}$	0.92	1.92	2.823 (12)	169.0
$\text{O10}-\text{H10A} \cdots \text{O6}$	0.80	1.76	2.41 (2)	138.0
$\text{O11}-\text{H11A} \cdots \text{O13}^{\text{v}}$	0.63	2.40	2.80 (3)	123.5 (15)
$\text{O13}-\text{H13B} \cdots \text{O10}^{\text{vi}}$	0.87	2.08	2.83 (3)	143.9 (16)
$\text{O13}-\text{H13A} \cdots \text{O3}$	0.83	2.11	2.68 (2)	125.0

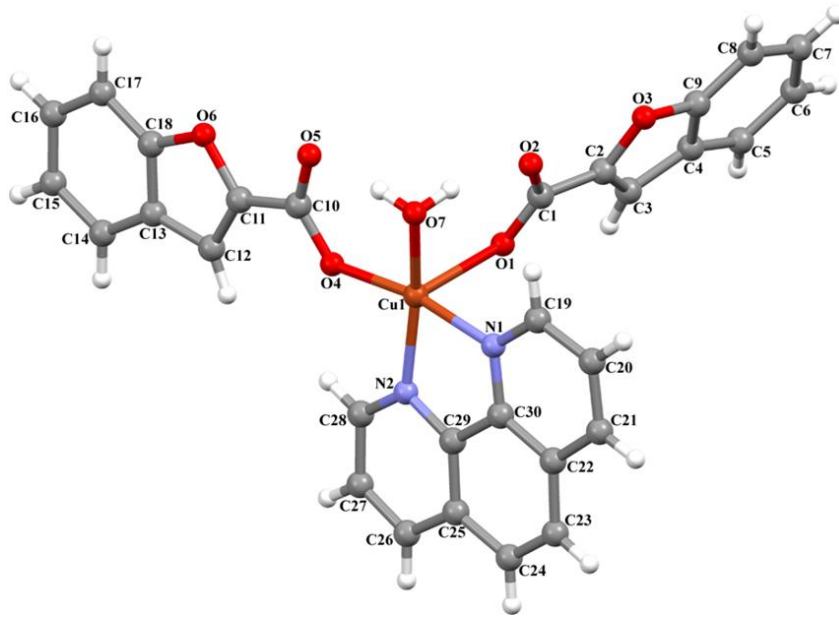
Simetri kodları: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iv) $x, y, z-1$; (v) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vi) $x, y, z+1$.



Şekil 5.42. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin 3D gösterimi

5.4.7. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.43’de verilirken, molekülün yapı çözümlemesinde kullanılan kristal verileri ve birim hücre parametreleri Çizelge 5.29’da özetlenmiştir. Kristal örgünün kurulmasında rol oynayan atomları bir arada tutan bağ açıları, bağ uzunlukları Çizelge 5.30’da verilmektedir. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ yapısının asimetrik birim hücresinde bir mol Cu(II) metal katyonu ve bu metal katyonunu çevreleyen nötral bağlı bidentate bir mol 1,10-fenantrolin ligandı, monoanyonik monodentate bağlı iki mol kumarilat ligandı ve bir koordine olmuş aqua molekülü bulunmaktadır. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ yapısının koordinasyon çevresi beş olup, Tau değeri 0.09’dir [$\text{Tau} = (\text{Beta} - \text{Alpha}) / 60 = (169.20 - 163.95) / 60 = 0.09$] ve kompleks az bozulmuş karepiramit geometriye sahiptir. Karepiramit geometrinin taban düzlemini, Cu(II) iyonuna koordine olan 1,10-fenantrolin ligandından gelen iki azot atomu (N1 ve N2), bir mol kumarilat ligandından gelen oksijen atomu (O4) ve bir su molekülü (O7) oluşturmaktadır. Diğer kumarilik asit ligandının karboksil oksijeninin Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla karepiramit geometri tamamlanmaktadır. Cu-N bağ uzunlukları 2.0032 (17) ve 2.0244 (17) Å dur. Cu-O_{su} bağ uzunluğu 1.9864 (15) Å iken Cu-O_{karboksil} bağ uzunlukları ise 1.9367 (15) ve 2.2872 (15) Å’dir.



Şekil 5.43. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 5.28. [Cu(C₉H₅O₃)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	C ₃₀ H ₂₀ CuN ₂ O ₇
M_r	584.02
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.8374 (5), 10.8634 (7), 16.1168 (11)
α, β, γ (°)	100.405 (2), 94.592 (3), 109.952 (2)
V (Å ³)	1253.64 (14)
Z	2
Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ / 0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.93
Kristal boyutu (mm)	0.26 × 0.24 × 0.16
d (g/cm ³)	1.547
θ_{\max} (°)	28.2
Renk	Mavi
<i>Veri toplamı</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.574, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	64581, 6288, 5272
R_{int}	0.040
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.672
<i>Arıtma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.037, 0.106, 1.16
Yansıma sayısı	6288
Parametre sayısı	369
Sınırların sayısı	3

H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
Mutlak Yapı	Asimetrik ikiz
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.32, -0.60

Bilgisayar programları: *APEX2* (Bruker, 2007), *SAINT*(Bruker, 2007), Bruker *SAINT*, *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2013* (Sheldrick, 2013), *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997), *WinGX* (Farrugia, 1999).

[Cu(C₉H₅O₃)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] yapısında moleküller Çizelge 5.31’de özetlenen C-H···O hidrojen bağları ile birbirine bağlanmaktadır. Molekül içi hidrojen bağları S(5) S(6) halkaları oluşturmaktadır. C12 atomuna bağlı H12 atomu ile (-x+1, -y+1 - z+1) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı (1/2, 1/2, 1/2) merkezli merkezi simetrik R₂²(14) halkasını oluşturmaktadır (Şekil 5.44). Düzlemleri birleştiren moleküller arası hidrojen bağları ve kumarilat ligandının karbonil oksijeni ile aqua molekülünün hidrojen grupları arasında meydana gelen molekül içi hidrojen bağları Şekil 5.45’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.29. [Cu(C₉H₅O₃)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] molekülüne ait geometrik parametreler (Å,°)

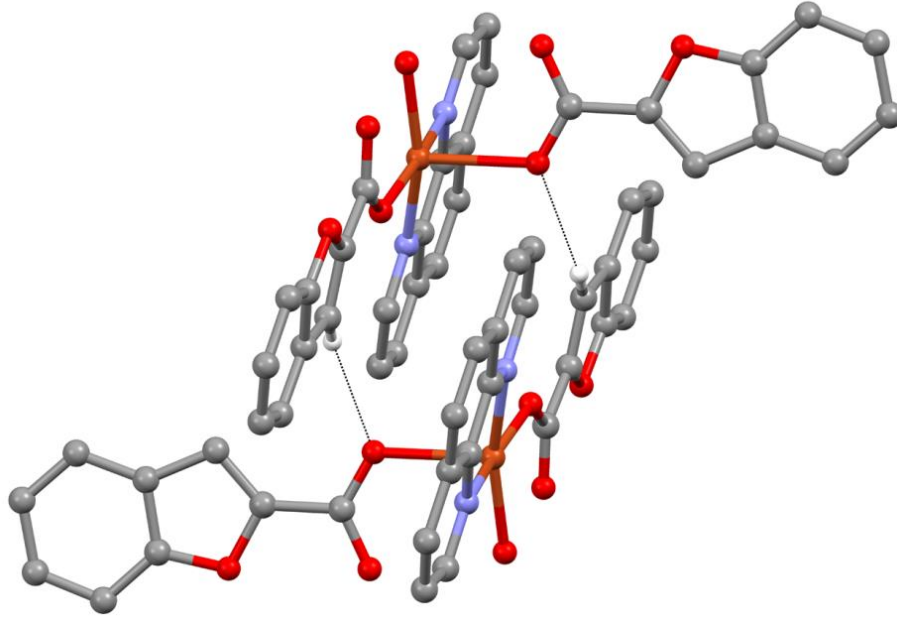
C1—O1	1.252 (2)	C17—H17	0.9300
C1—O2	1.254 (3)	C18—O6	1.369 (3)
C1—C2	1.486 (3)	C19—N1	1.321 (3)
C2—C3	1.347 (3)	C19—C20	1.402 (3)
C2—O3	1.384 (2)	C19—H19	0.9300
C3—C4	1.439 (3)	C20—C21	1.364 (4)
C3—H3	0.9300	C20—H20	0.9300
C4—C5	1.394 (3)	C21—C22	1.403 (4)
C4—C9	1.395 (3)	C21—H21	0.9300
C5—C6	1.376 (4)	C22—C30	1.406 (3)
C5—H5	0.9300	C22—C23	1.429 (4)
C6—C7	1.391 (4)	C23—C24	1.340 (4)
C6—H6	0.9300	C23—H23	0.9300

C7—C8	1.376 (4)	C24—C25	1.433 (3)
C7—H7	0.9300	C24—H24	0.9300
C8—C9	1.389 (3)	C25—C29	1.396 (3)
C8—H8	0.9300	C25—C26	1.405 (4)
C9—O3	1.362 (3)	C26—C27	1.363 (4)
C10—O5	1.237 (3)	C26—H26	0.9300
C10—O4	1.272 (2)	C27—C28	1.402 (3)
C10—C11	1.482 (3)	C27—H27	0.9300
C11—C12	1.343 (3)	C28—N2	1.324 (3)
C11—O6	1.386 (2)	C28—H28	0.9300
C12—C13	1.432 (3)	C29—N2	1.361 (2)
C12—H12	0.9300	C29—C30	1.428 (3)
C13—C18	1.392 (3)	C30—N1	1.359 (3)
C13—C14	1.396 (3)	N1—Cu1	2.0244 (17)
C14—C15	1.383 (4)	N2—Cu1	2.0032 (17)
C14—H14	0.9300	O1—Cu1	2.2872 (15)
C15—C16	1.383 (5)	O4—Cu1	1.9367 (15)
C15—H15	0.9300	Cu1—O7	1.9864 (15)
C16—C17	1.379 (4)	O7—H7A	0.828 (17)
C16—H16	0.9300	O7—H7B	0.842 (18)
C17—C18	1.384 (3)		
O1—C1—O2	126.5 (2)	C21—C20—C19	119.8 (3)
O1—C1—C2	117.05 (18)	C21—C20—H20	120.1
O2—C1—C2	116.47 (18)	C19—C20—H20	120.1
C3—C2—O3	111.42 (18)	C20—C21—C22	119.9 (2)
C3—C2—C1	132.73 (18)	C20—C21—H21	120.1
O3—C2—C1	115.85 (17)	C22—C21—H21	120.1
C2—C3—C4	106.93 (17)	C21—C22—C30	116.7 (2)
C2—C3—H3	126.5	C21—C22—C23	125.0 (2)
C4—C3—H3	126.5	C30—C22—C23	118.3 (2)

C5—C4—C9	119.0 (2)	C24—C23—C22	121.7 (2)
C5—C4—C3	136.1 (2)	C24—C23—H23	119.2
C9—C4—C3	104.85 (18)	C22—C23—H23	119.2
C6—C5—C4	118.1 (2)	C23—C24—C25	121.4 (2)
C6—C5—H5	120.9	C23—C24—H24	119.3
C4—C5—H5	120.9	C25—C24—H24	119.3
C5—C6—C7	121.5 (2)	C29—C25—C26	117.2 (2)
C5—C6—H6	119.2	C29—C25—C24	118.2 (2)
C7—C6—H6	119.2	C26—C25—C24	124.5 (2)
C8—C7—C6	122.0 (2)	C27—C26—C25	119.2 (2)
C8—C7—H7	119.0	C27—C26—H26	120.4
C6—C7—H7	119.0	C25—C26—H26	120.4
C7—C8—C9	115.9 (2)	C26—C27—C28	120.0 (2)
C7—C8—H8	122.1	C26—C27—H27	120.0
C9—C8—H8	122.1	C28—C27—H27	120.0
O3—C9—C8	125.47 (19)	N2—C28—C27	122.2 (2)
O3—C9—C4	111.08 (17)	N2—C28—H28	118.9
C8—C9—C4	123.5 (2)	C27—C28—H28	118.9
O5—C10—O4	126.9 (2)	N2—C29—C25	123.3 (2)
O5—C10—C11	119.69 (18)	N2—C29—C30	116.07 (18)
O4—C10—C11	113.39 (18)	C25—C29—C30	120.58 (19)
C12—C11—O6	111.91 (18)	N1—C30—C22	123.1 (2)
C12—C11—C10	131.41 (18)	N1—C30—C29	117.09 (18)
O6—C11—C10	116.63 (17)	C22—C30—C29	119.8 (2)
C11—C12—C13	106.46 (18)	C19—N1—C30	118.57 (19)
C11—C12—H12	126.8	C19—N1—Cu1	129.58 (16)
C13—C12—H12	126.8	C30—N1—Cu1	111.77 (14)
C18—C13—C14	118.7 (2)	C28—N2—C29	117.94 (18)
C18—C13—C12	105.76 (19)	C28—N2—Cu1	129.13 (14)
C14—C13—C12	135.5 (2)	C29—N2—Cu1	112.93 (14)

C15—C14—C13	117.8 (3)	C1—O1—Cu1	118.86 (13)
C15—C14—H14	121.1	C9—O3—C2	105.72 (15)
C13—C14—H14	121.1	C10—O4—Cu1	129.56 (14)
C14—C15—C16	121.9 (3)	C18—O6—C11	105.41 (16)
C14—C15—H15	119.1	O4—Cu1—O7	94.60 (7)
C16—C15—H15	119.1	O4—Cu1—N2	89.17 (6)
C17—C16—C15	121.7 (2)	O7—Cu1—N2	163.96 (7)
C17—C16—H16	119.2	O4—Cu1—N1	169.20 (7)
C15—C16—H16	119.2	O7—Cu1—N1	92.12 (7)
C16—C17—C18	115.8 (3)	N2—Cu1—N1	82.11 (7)
C16—C17—H17	122.1	O4—Cu1—O1	99.07 (7)
C18—C17—H17	122.1	O7—Cu1—O1	92.84 (6)
O6—C18—C17	125.5 (2)	N2—Cu1—O1	101.98 (6)
O6—C18—C13	110.45 (18)	N1—Cu1—O1	89.01 (6)
C17—C18—C13	124.0 (2)	Cu1—O7—H7A	101 (2)
N1—C19—C20	122.0 (2)	Cu1—O7—H7B	102 (3)
N1—C19—H19	119.0	H7A—O7—H7B	104 (2)
C20—C19—H19	119.0		

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

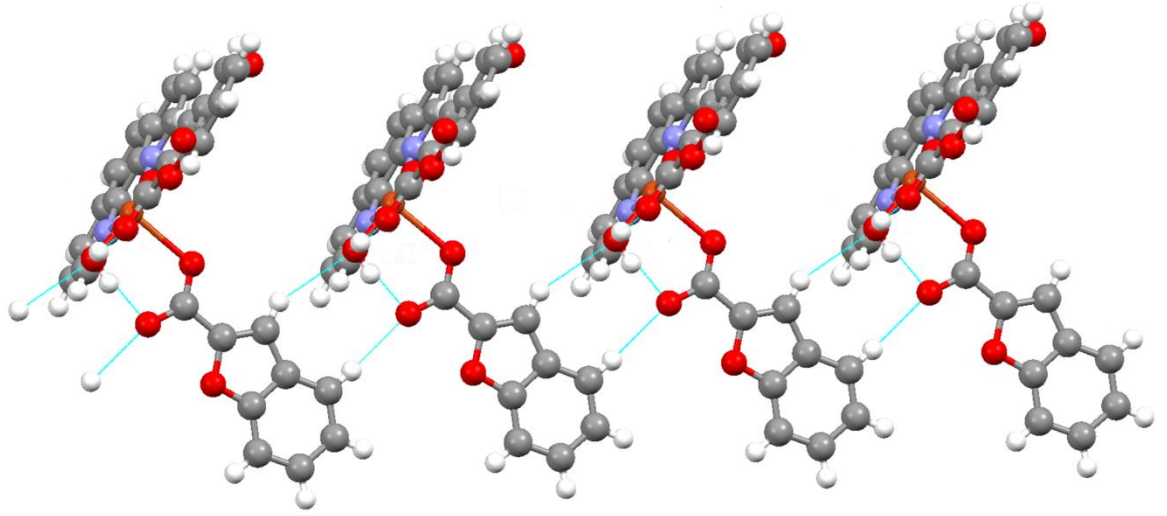


Şekil 5.44. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülünün C-H \cdots O hidrojen bağlarının oluşturduğu merkezi simetrik $R_2^2(14)$ halkasının gösterimi

Çizelge 5.30. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi (Å,°)

$D\text{—H}\cdots A$	$D\text{—H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{—H}\cdots A$
C12—H12 \cdots O1 ¹	0.93	2.53	3.352 (2)	148
C28—H28 \cdots O4	0.93	2.47	2.958 (2)	113
O7—H7A \cdots O5	0.83 (2)	1.84 (2)	2.642 (2)	163 (3)
O7—H7B \cdots O2	0.84 (2)	1.73 (2)	2.552 (3)	163 (4)

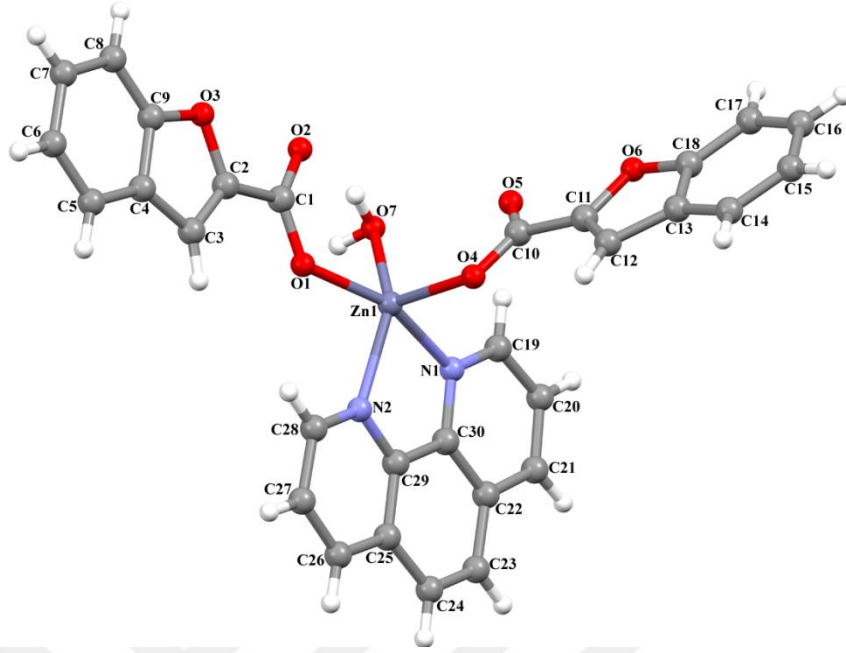
Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.



Şekil 5.45. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ yapısının molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleri.

5.4.8. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 5.46’da verilmiştir. Yapıya ait kristal verileri ve birim hücre parametreleri Çizelge 5.32’de özetlenmiştir. Birim hücreyi oluşturan atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 5.33’te verilmiştir. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ yapısına ait asimetrik hücre biriminde bir mol Zn(II) katyonu, bidentate olarak iki piridin azotu üzerinden koordine olmuş bir mol 1,10-fenantrolin ligandı, iki mol monoanyonik monodentate bağlanmış kumarilat ligandı ve bir mol koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır. Zn1 atomu 1,10-fenantrolin ligandından gelen iki azot atomu (N1 ve N2), kumarilat ligandlarından gelen iki oksijen atomu (O1 ve O4) ve bir su molekülüne (O7) koordine olarak bozulmuş karepiramit geometri oluşturmuştur. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin yapısı yukarıda tanımlanan $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleks yapısı ile benzer yapıdadır. Zn-N bağ uzunlukları 2.0981 (17) ve 2.1543 (18) Å dur. Zn-O_{su} bağ uzunluğu 2.062 (2) Å iken Zn-O_{karboksil} bağ uzunlukları ise 1.9972 (16) ve 2.0316 (16) Å’dur.



Şekil 5.46. $[Zn(C_9H_5O_3)_2(C_{12}H_8N_2)(H_2O)]$ kompleksinin moleküler yapısı

Çizelge 5.31. $[Zn(C_9H_5O_3)_2(C_{12}H_8N_2)(H_2O)]$ kompleksinin kristal verileri

<i>Kristal veri</i>	
Kimyasal formül	$C_{30}H_{20}N_2O_7Zn$
M_r	585.85
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.8628 (4), 10.9545 (6), 15.8450 (9)
α, β, γ (°)	101.091 (2), 94.371 (3), 107.883 (2)
V (Å ³)	1261.14 (12)
Z	2
Radyasyon tipi	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1.03
Kristal boyutu (mm)	$0.30 \times 0.25 \times 0.22$
d (g/cm ³)	1.543
θ_{max} (°)	28.3

Renk	Renksiz
<i>Veri toplama</i>	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Multi-scan Bruker
T_{\min}, T_{\max}	0.489, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	56939, 6268, 5380
R_{int}	0.036
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (\AA^{-1})	0.668
<i>Aritma</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.038, 0.093, 1.16
Yansıma sayısı	6268
Parametre sayısı	367
Sınırların sayısı	3
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
Mutlak Yapı	Asimetrik ikiz
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.62, -0.55

Bilgisayar programları: APEX2 (Bruker, 2007), SAINT (Bruker, 2007), Bruker SAINT, SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2013 (Sheldrick, 2013), ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997), WinGX (Farrugia, 1999).

[Zn(C₉H₅O₃)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] kompleks yapısında, Çizelge 5.33'te özetlenen O-H...O ve C-H...O hidrojen bağları moleküler ağ örgü yapısında paketlenmeyi sağlamaktadır. C3 atomuna bağlı H3 atomu ile (-x+1, -y+1, -z+1) konumundaki O4 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [100] doğrultusu boyunca ilerleyen (n+1/2, 1/2, 1/2) merkezli merkezi simetrik R₂²(14) halkaları oluşturmaktadır (n sıfır veya tam sayı). Benzer şekilde O7 atomuna bağlı H7A atomu ile (-x, -y+1, -z+1) konumundaki O1 atomu arasında meydana gelen hidrojen bağı [100] doğrultusu boyunca ilerleyen (n, 1/2, 1/2) merkezli merkezi simetrik R₂²(8) halkaları oluşturmaktadır (n sıfır veya tam sayı). Bu hidrojen bağlarının birleşimi ile [100]

doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan $R_2^2(8)$ $R_2^2(14)$ halkaları oluşmaktadır (Şekil 5.48).

Çizelge 5.32. $[Zn(C_9H_5O_3)_2(C_{12}H_8N_2)(H_2O)]$ molekülüne ait geometrik parametreler ($\text{Å},^\circ$)

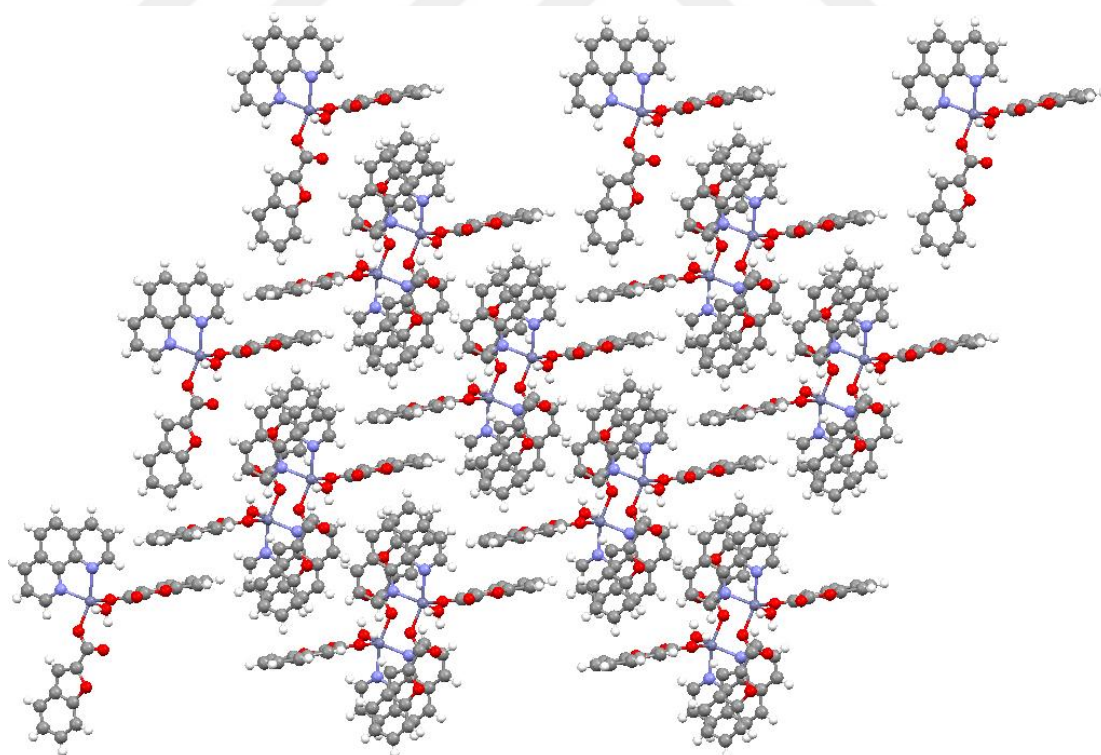
C1—O2	1.236 (3)	C17—H17	0.9300
C1—O1	1.270 (2)	C18—O6	1.366 (3)
C1—C2	1.482 (3)	C19—N1	1.324 (3)
C2—C3	1.339 (3)	C19—C20	1.393 (4)
C2—O3	1.386 (2)	C19—H19	0.9300
C3—C4	1.427 (3)	C20—C21	1.357 (5)
C3—H3	0.9300	C20—H20	0.9300
C4—C9	1.387 (3)	C21—C22	1.406 (4)
C4—C5	1.395 (4)	C21—H21	0.9300
C5—C6	1.384 (5)	C22—C30	1.406 (3)
C5—H5	0.9300	C22—C23	1.424 (4)
C6—C7	1.380 (5)	C23—C24	1.334 (5)
C6—H6	0.9300	C23—H23	0.9300
C7—C8	1.371 (4)	C24—C25	1.435 (4)
C7—H7	0.9300	C24—H24	0.9300
C8—C9	1.385 (3)	C25—C29	1.402 (3)
C8—H8	0.9300	C25—C26	1.405 (4)
C9—O3	1.369 (3)	C26—C27	1.362 (4)
C10—O5	1.228 (3)	C26—H26	0.9300
C10—O4	1.273 (3)	C27—C28	1.394 (3)
C10—C11	1.480 (3)	C27—H27	0.9300
C11—C12	1.342 (3)	C28—N2	1.329 (3)
C11—O6	1.383 (2)	C28—H28	0.9300
C12—C13	1.437 (3)	C29—N2	1.354 (3)

C12—H12	0.9300	C29—C30	1.435 (3)
C13—C18	1.390 (3)	C30—N1	1.353 (3)
C13—C14	1.396 (3)	O1—Zn1	2.0316 (16)
C14—C15	1.377 (4)	O4—Zn1	1.9972 (16)
C14—H14	0.9300	Zn1—O7	2.062 (2)
C15—C16	1.390 (4)	Zn1—N2	2.0981 (17)
C15—H15	0.9300	Zn1—N1	2.1543 (18)
C16—C17	1.378 (4)	O7—H7A	0.802 (19)
C16—H16	0.9300	O7—H7B	0.840 (19)
C17—C18	1.384 (3)		
O2—C1—O1	126.5 (2)	C21—C20—C19	119.6 (3)
O2—C1—C2	120.13 (19)	C21—C20—H20	120.2
O1—C1—C2	113.35 (19)	C19—C20—H20	120.2
C3—C2—O3	111.80 (19)	C20—C21—C22	120.2 (2)
C3—C2—C1	130.97 (19)	C20—C21—H21	119.9
O3—C2—C1	117.21 (18)	C22—C21—H21	119.9
C2—C3—C4	106.78 (19)	C30—C22—C21	116.3 (3)
C2—C3—H3	126.6	C30—C22—C23	119.1 (3)
C4—C3—H3	126.6	C21—C22—C23	124.5 (2)
C9—C4—C5	118.7 (2)	C24—C23—C22	121.6 (2)
C9—C4—C3	105.6 (2)	C24—C23—H23	119.2
C5—C4—C3	135.7 (2)	C22—C23—H23	119.2
C6—C5—C4	117.8 (3)	C23—C24—C25	121.2 (3)
C6—C5—H5	121.1	C23—C24—H24	119.4
C4—C5—H5	121.1	C25—C24—H24	119.4
C7—C6—C5	122.0 (3)	C29—C25—C26	117.7 (2)
C7—C6—H6	119.0	C29—C25—C24	118.7 (3)
C5—C6—H6	119.0	C26—C25—C24	123.6 (2)

C8—C7—C6	121.3 (3)	C27—C26—C25	119.2 (2)
C8—C7—H7	119.3	C27—C26—H26	120.4
C6—C7—H7	119.3	C25—C26—H26	120.4
C7—C8—C9	116.6 (3)	C26—C27—C28	119.8 (2)
C7—C8—H8	121.7	C26—C27—H27	120.1
C9—C8—H8	121.7	C28—C27—H27	120.1
O3—C9—C8	125.7 (2)	N2—C28—C27	122.5 (2)
O3—C9—C4	110.68 (19)	N2—C28—H28	118.8
C8—C9—C4	123.6 (2)	C27—C28—H28	118.8
O5—C10—O4	125.6 (2)	N2—C29—C25	122.6 (2)
O5—C10—C11	119.2 (2)	N2—C29—C30	117.38 (19)
O4—C10—C11	115.2 (2)	C25—C29—C30	120.0 (2)
C12—C11—O6	111.62 (19)	N1—C30—C22	123.0 (2)
C12—C11—C10	133.11 (19)	N1—C30—C29	117.68 (18)
O6—C11—C10	115.26 (18)	C22—C30—C29	119.3 (2)
C11—C12—C13	106.85 (19)	C1—O1—Zn1	126.83 (15)
C11—C12—H12	126.6	C9—O3—C2	105.12 (17)
C13—C12—H12	126.6	C10—O4—Zn1	114.21 (15)
C18—C13—C14	119.0 (2)	C18—O6—C11	105.53 (16)
C18—C13—C12	105.11 (19)	O4—Zn1—O1	102.69 (7)
C14—C13—C12	135.9 (2)	O4—Zn1—O7	111.99 (11)
C15—C14—C13	118.0 (2)	O1—Zn1—O7	89.90 (8)
C15—C14—H14	121.0	O4—Zn1—N2	106.09 (7)
C13—C14—H14	121.0	O1—Zn1—N2	88.94 (6)
C14—C15—C16	121.6 (2)	O7—Zn1—N2	141.18 (11)
C14—C15—H15	119.2	O4—Zn1—N1	96.76 (7)
C16—C15—H15	119.2	O1—Zn1—N1	159.13 (7)
C17—C16—C15	121.7 (2)	O7—Zn1—N1	89.81 (8)

C17—C16—H16	119.2	N2—Zn1—N1	78.35 (7)
C15—C16—H16	119.2	C19—N1—C30	118.6 (2)
C16—C17—C18	116.0 (2)	C19—N1—Zn1	128.96 (17)
C16—C17—H17	122.0	C30—N1—Zn1	112.11 (14)
C18—C17—H17	122.0	C28—N2—C29	118.30 (19)
O6—C18—C17	125.4 (2)	C28—N2—Zn1	127.41 (15)
O6—C18—C13	110.88 (18)	C29—N2—Zn1	114.09 (14)
C17—C18—C13	123.7 (2)	Zn1—O7—H7A	100 (4)
N1—C19—C20	122.2 (3)	Zn1—O7—H7B	98 (3)
N1—C19—H19	118.9	H7A—O7—H7B	103 (3)
C20—C19—H19	118.9		

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

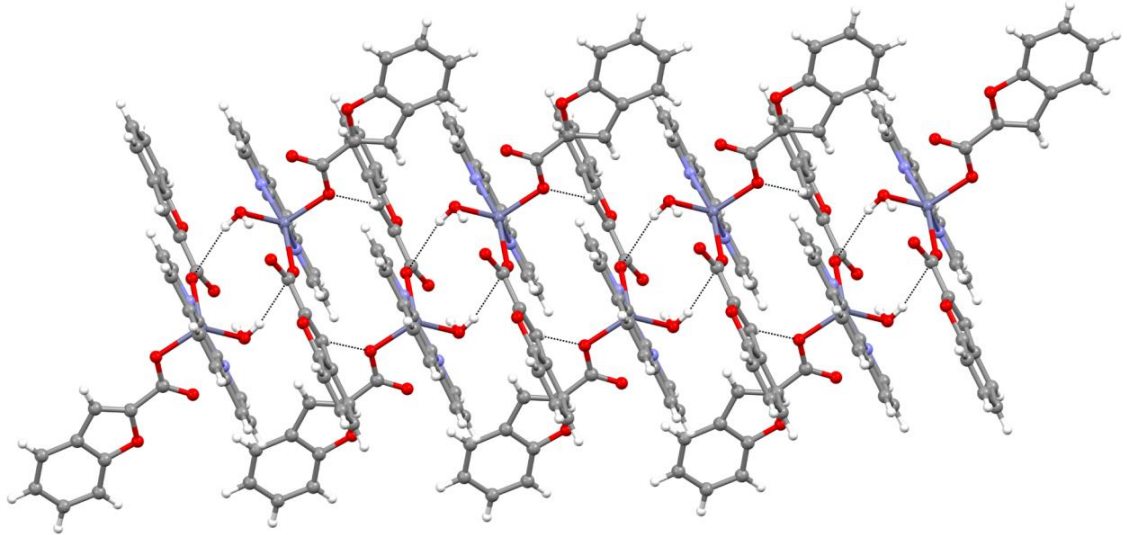


Şekil 5.47. $[Zn(C_9H_5O_3)_2(C_{12}H_8N_2)(H_2O)]$ kompleksinin moleküler ağ örgü yapısı

Çizelge 5.33. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ molekülünün Hidrojen bağ geometrisi ($\text{\AA},^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{C3}-\text{H3}\cdots\text{O4}^{\text{i}}$	0.93	2.58	3.417 (3)	150
$\text{C28}-\text{H28}\cdots\text{O1}$	0.93	2.55	3.059 (3)	115
$\text{O7}-\text{H7A}\cdots\text{O1}^{\text{ii}}$	0.80 (2)	2.54 (2)	3.322 (4)	166 (5)
$\text{O7}-\text{H7B}\cdots\text{O2}$	0.84 (2)	1.85 (2)	2.654 (3)	161 (5)

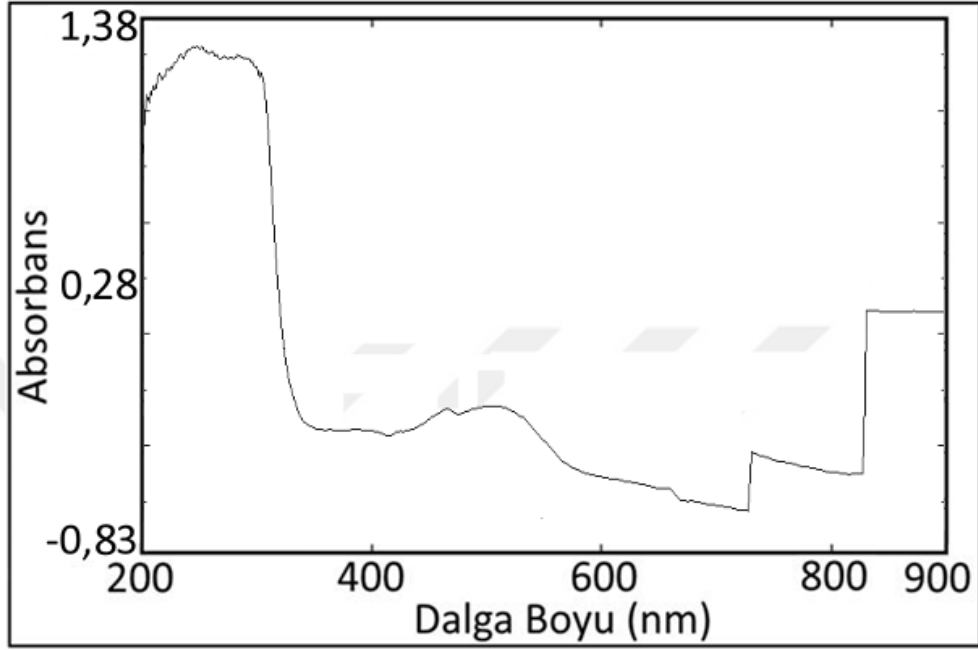
Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.



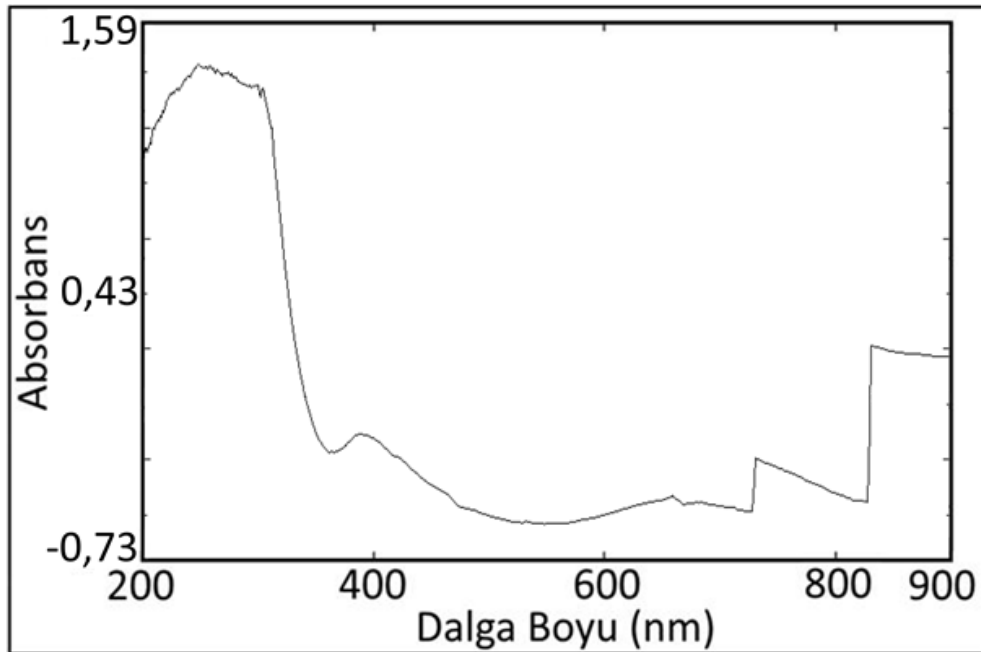
Şekil 5.48. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin $[100]$ doğrultusu boyunca kendini tekrarlayan R22(8) R22(14) halkalarının gösterimi

5.5. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

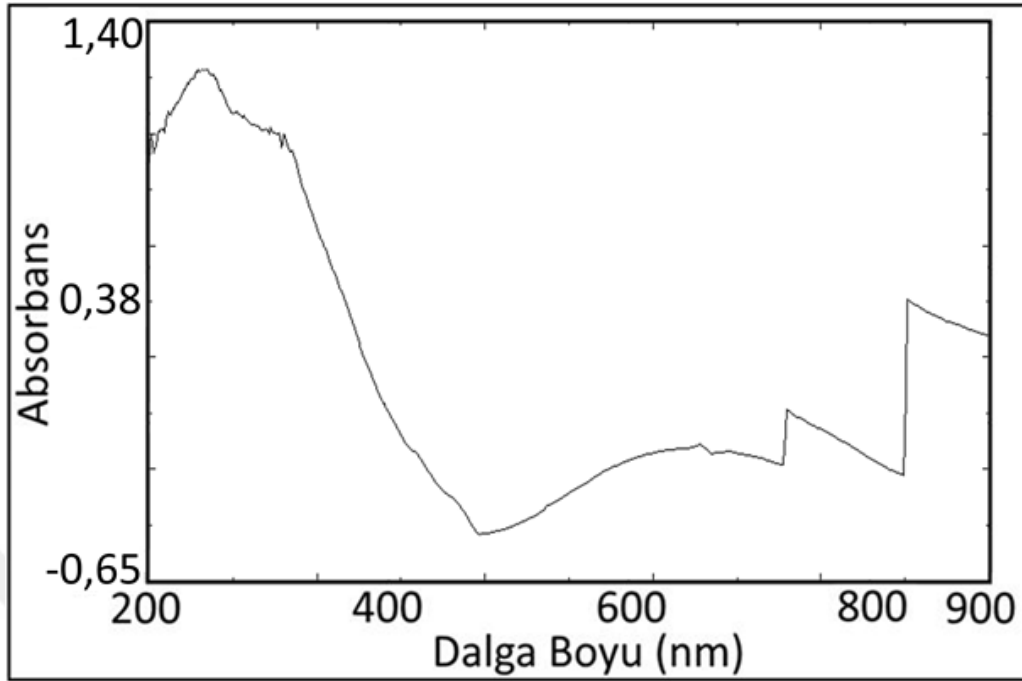
Sentezlenen kumarilik asit içeren geçiş metallerinin karışık ligandlı kompleks yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen Uv-vis spektrumları aşağıdaki gibidir.



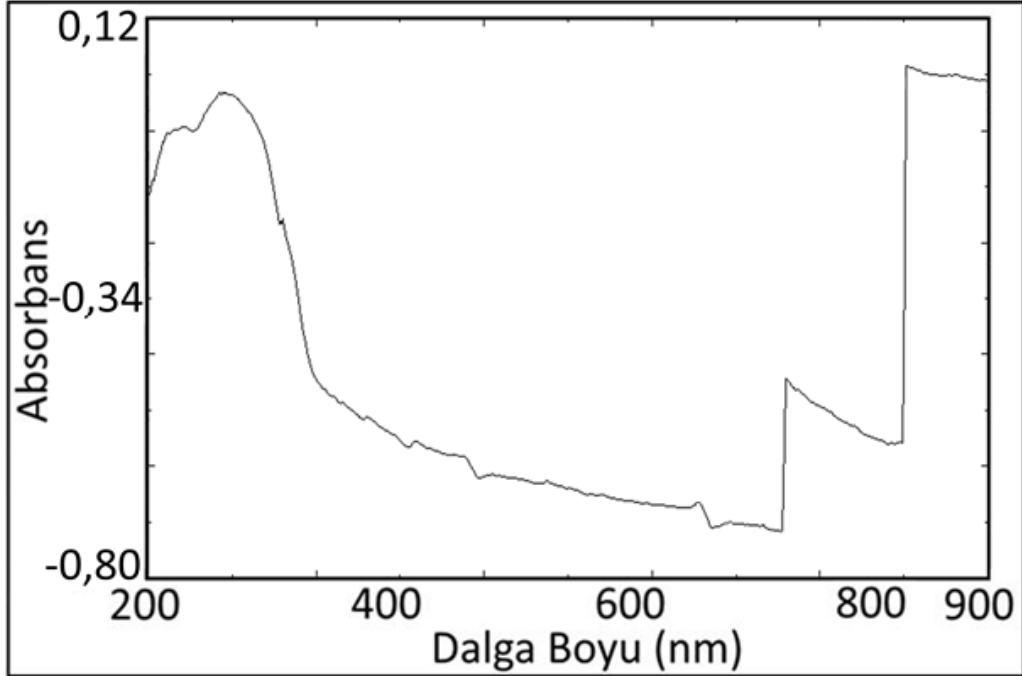
Şekil 5.49. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



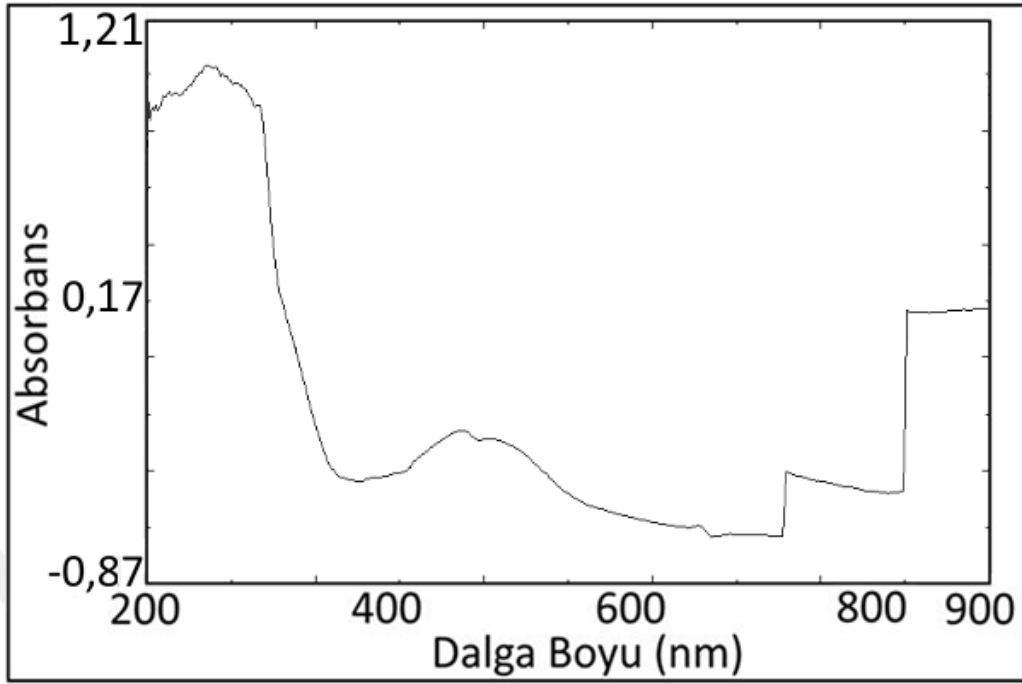
Şekil 5.50. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



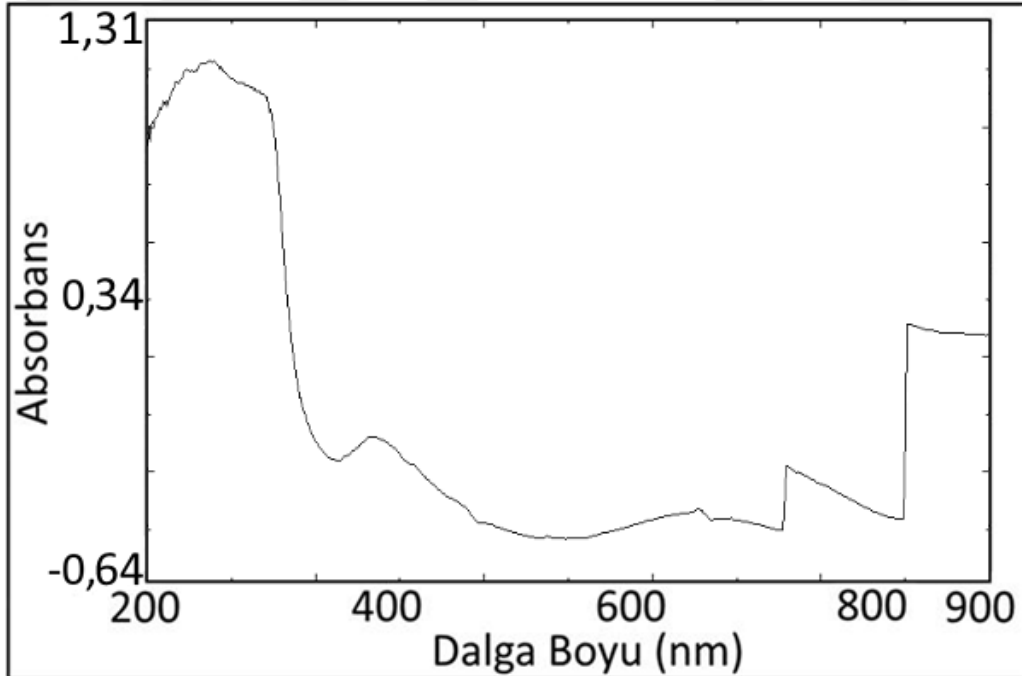
Şekil 5.51. [Cu(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksine ait UV-Vis spektrumu



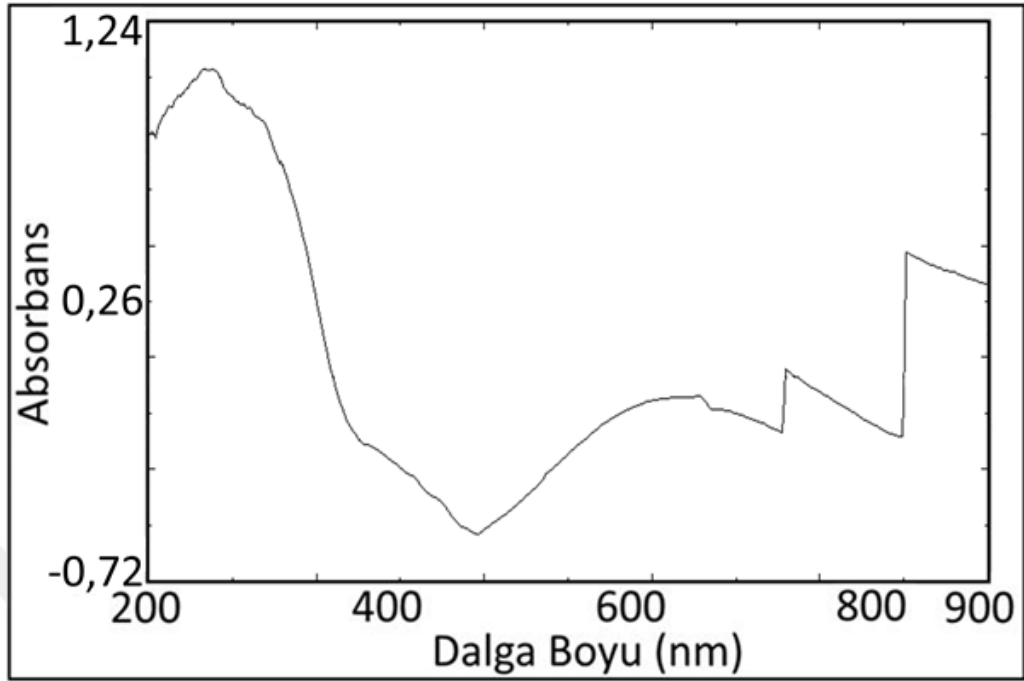
Şekil 5.52. [Zn(C₉H₅O₃)₂(H₂O)₂] kompleksine ait UV-Vis spektrumu



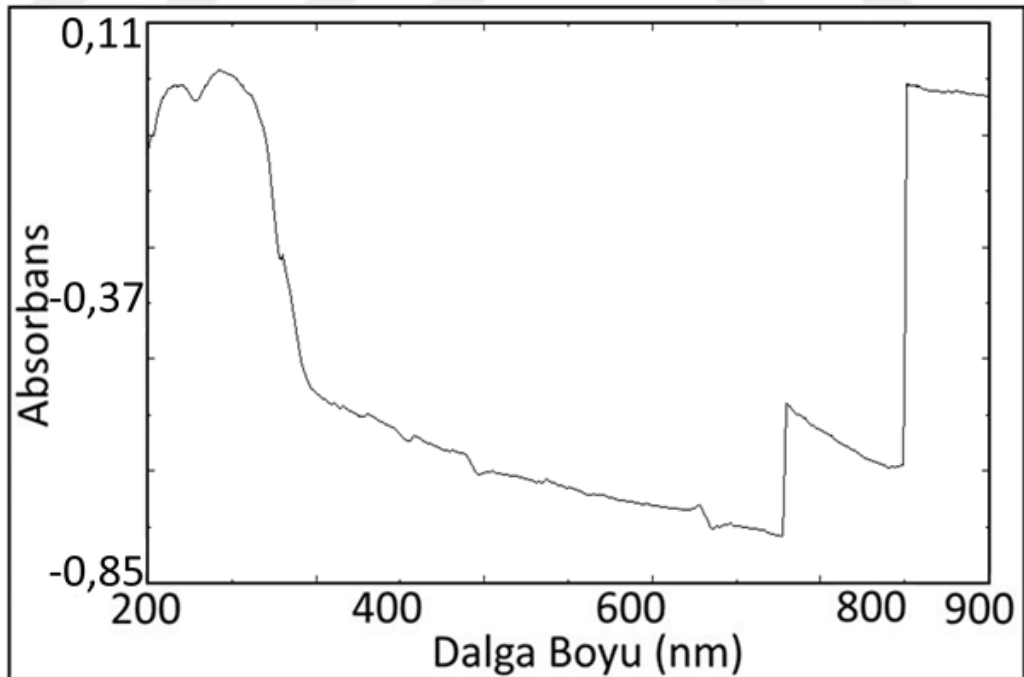
Şekil 5.53. $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



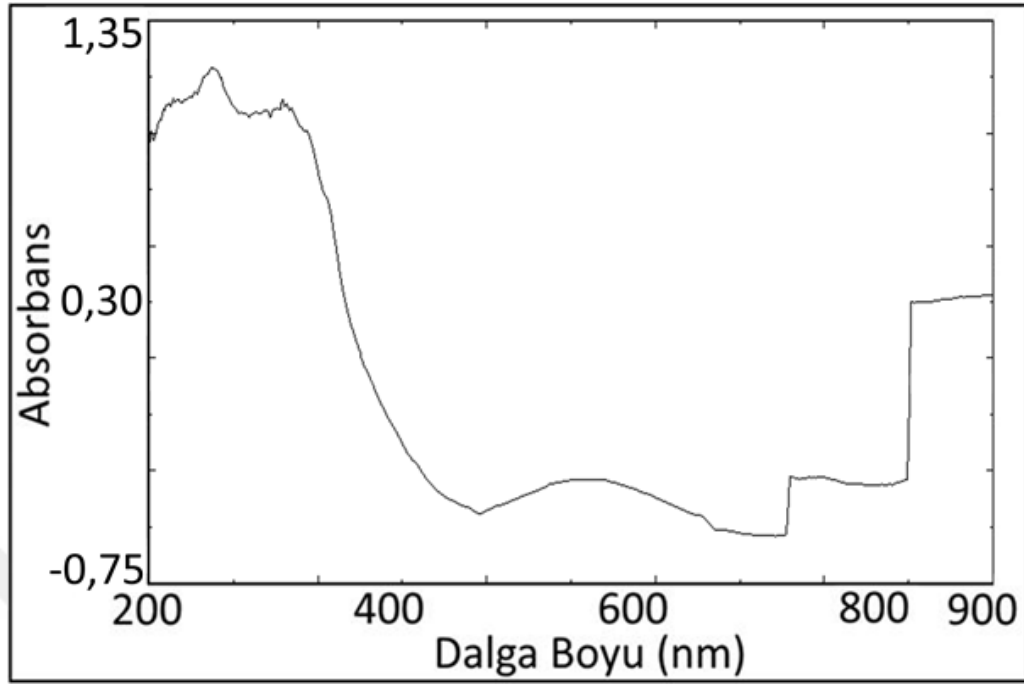
Şekil 5.54. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



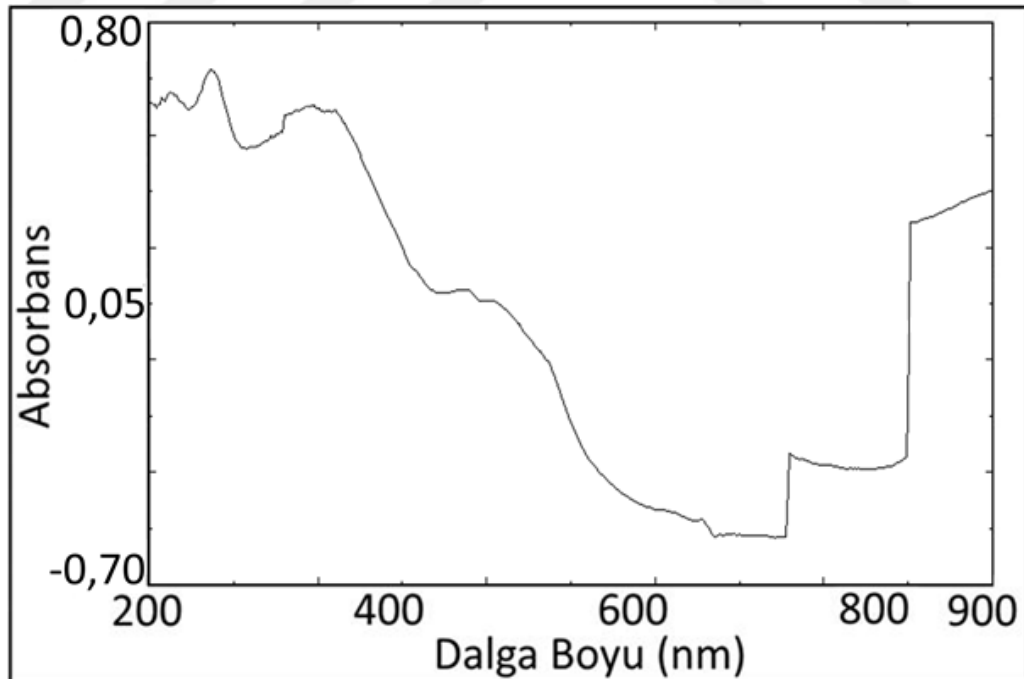
Şekil 5.55. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



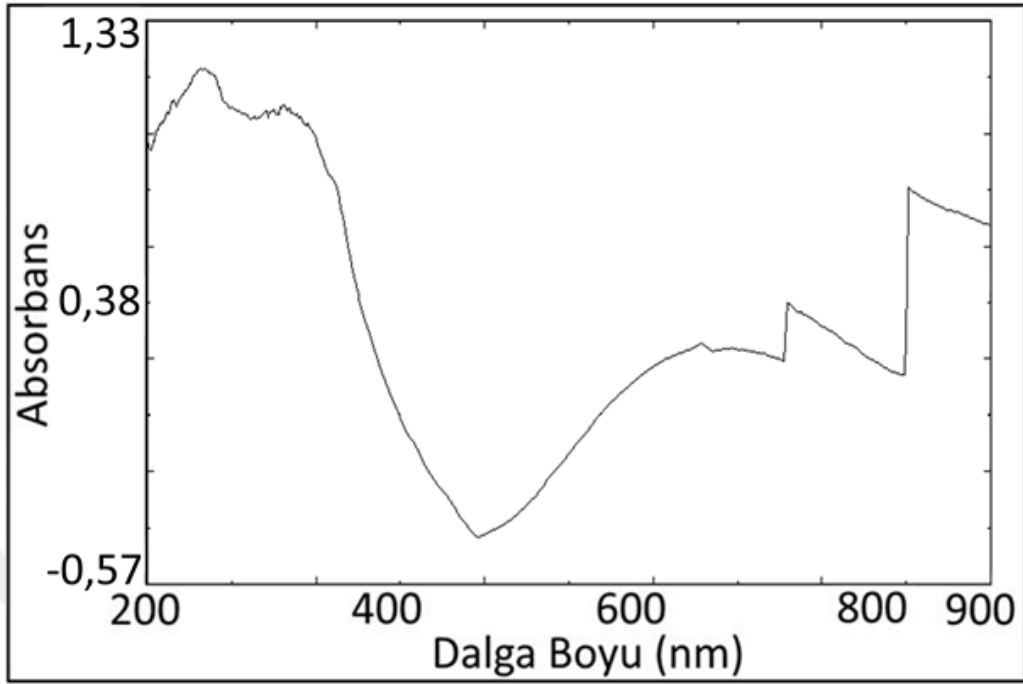
Şekil 5.56. $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



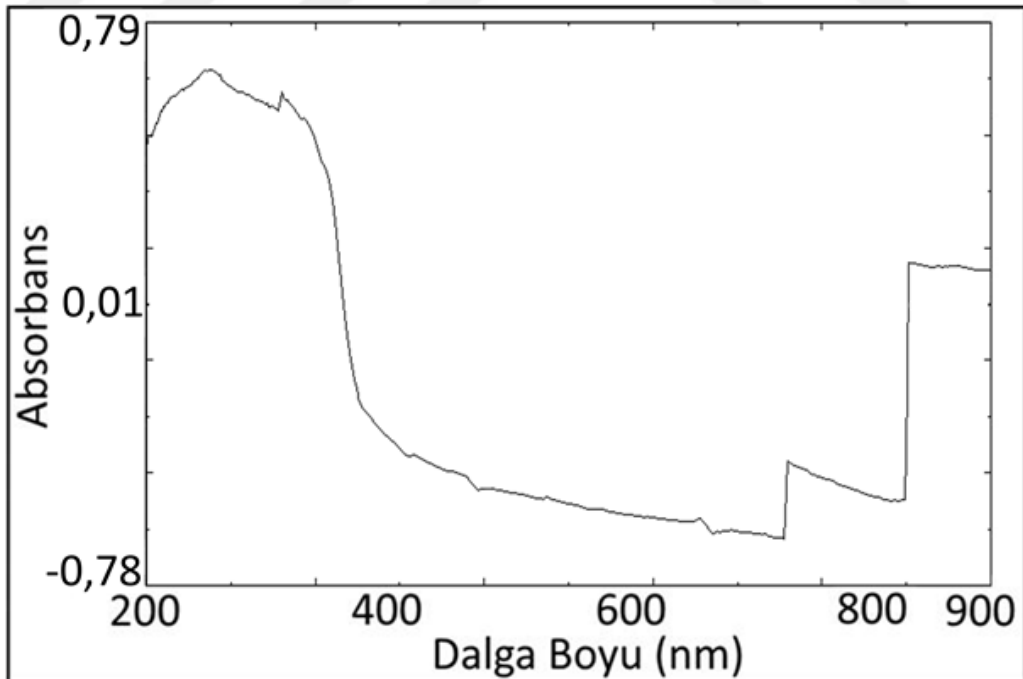
Şekil 5.57. $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 5.58. $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 5.59. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu



Şekil 5.60. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksine ait UV-Vis spektrumu

Çizelge 5.34. Metal-kumarilat ligandlı komplekslerin UV-Vis spektrumları

Komp. Geçişler	$C_{18}H_{18}CoO_{10}$ (oktahedral)	$C_{18}H_{18}NiO_{10}$ (oktahedral)	$C_{18}H_{14}CuO_8$ (oktahedral)	$C_{18}H_{14}O_8Zn$ (oktahedral)
<i>d-d</i>	512,35 (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)(F)	817,22 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$)(P)	887,62- 501,13 709,71 (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$)	–
<i>d-d</i>	463,12 (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$)(P)	654,76 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$)(F)		
		395,67 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$)(F)		
<i>M→L</i>	252,49	253,11	244,79	–
<i>L→M</i>	–	–	–	268,57

Çizelge 5.35. Metal-kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin UV-Vis spektrumları

Komp. Geçişler	$C_{38}H_{46}CoN_4O_{12}$ (oktahedral)	$C_{38}H_{42}NiN_4O_{10}$ (oktahedral)	$C_{38}H_{42}CuN_4O_{10}$ (oktahedral)	$C_{38}H_{46}N_4O_{12}Zn$ (oktahedral)
<i>d-d</i>	479,72 (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)(F)	807,12 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$)(P)	869,43-497,36 622,81 (${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$)	–
<i>d-d</i>	450,03 (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$)(P)	635,39 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$)(F)		
<i>d-d</i>		381,49 (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$)(F)		
<i>M→L</i>	250,67	256,21	250,51	–
<i>L→M</i>	–	–	–	223,68; 266,33

Çizelge 5.36. Metal–kumarilat–1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin UV Vis spektrumları

Komp. Geçişler	C₄₂H₄₀CoN₄O₁₃ (oktahedral)	C₄₂H₄₀N₄NiO₁₃ (oktahedral)	C₃₀H₂₀CuN₂O₇ (kare piramit)	C₃₀H₂₀N₂O₇Zn (kare piramit)
<i>d-d</i>	632,21 (⁴ T _{1g} → ⁴ T _{2g})(F)	815,03 (³ A _{2g} → ³ T _{1g})(P)	852,56-496,13 631,92 (A _{1g} →B _{1g})	–
<i>d-d</i>	533,27 (⁴ T _{1g} → ⁴ T _{1g})(P)	607,71 (³ A _{2g} → ³ T _{1g})(F)		
<i>d-d</i>		441,26 (³ A _{2g} → ³ T _{2g})(F)		
<i>M→L</i>	247,38; 311,11	249,77; 325,41	238,15; 308,42	–
<i>L→M</i>	–	–	–	247,17; 311,23

5.6. Biyolojik Uygulamalar

Sentezlenen komplekslere ait antimikrobiyal (antibakteriyal, antifungal) ve bazı komplekslere ait total antioksidan aktivite (TAC) sonuçları Çizelge 5.37 ve Çizelge 5.38'de verilmiştir.

Çizelge 5.37. Sentezlenen metal komplekslerinin in-vitro antimikrobiyal aktivite sonuçları

Antimikrobiyal Aktivite (İnhibisyon çapı, mm ±SD)					
Örnekler	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
A	9.0±1.0	1.5±0.5	3.0±1.0	2.0±1.0	6.0±1.0
B	7.0±1.0	6.5±1.5	3.0±0.5	1.0±0.5	6.5±1.5
C	9.0±0.5	2.0±0.5	3.5±1.0	1.5±0.5	7.5±0.5
D	7.0±0.5	2.0±0.5	4.0±0.5	ND	6.5±1.5
E	7.0±1.0	6.5±0.5	4.0±1.0	ND	7.0±1.0
F	7.0±0.5	4.0±1.0	2.0±0.5	ND	6.0±1.5
G	ND	5.0±1.0	4.5±1.0	3.0±1.0	3.0±0.5
H	ND	4.0±1.0	3.5±0.5	4.0±1.0	4.0±1.0
I	ND	5.0±1.0	3.0±0.5	ND	6.0±1.0
J	ND	ND	1.0±0.5	1.0±0.5	4.0±1.5
K	1.0±0.5	1.0±0.5	3.0±1.0	ND	5.0±2.0
L	2.0±1.0	ND	2.0±0.5	1.0±0.5	6.5±2.0
Standart^a	7.00±1.00	9.50±2.00	10.50±2.50	8.75±2.25	ND
Standart^b	ND	ND	ND	ND	10.50±1.50

Çizelge 5.38. Sentezlenen komplekslerin toplam antioksidan aktivite (TAC) sonuçları

Metal Kompleksleri	TAC(mmol Trolox eq./L.)
A	1.47
B	1.43
C	1.24
D	1.91

A, B, C, D, E, F, G, H ve I maddelerinin patojen mikroorganizmalar üzerinde değişen oranlarda antimikrobiyal etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Kimyasal kompleks moleküllerinin genel etki spektrumuna bakıldığında, bazı grupların hem gram pozitif hem de gram negatif mikroorganizmalara etki ettiği bazı komplekslerin ise seçici özelliğinin görüldüğüdür.

Antioksidan aktivitelerine bakıldığında ise genel olarak tüm kimyasalların belli oranda aktivite gösterdiği görülmekte olup özellikle D maddesinin etkinliği bir adım önde görülmektedir.

A maddesinin, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu belirlendi.

B maddesinin, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu belirlendi.

C maddesinin, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu belirlendi.

D maddesinin, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu belirlendi.

E maddesinin, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu belirlendi.

F maddesinin, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu belirlendi.

G maddesinin, *Staphylococcus aureus* hariç diğer mikroorganizmalar üzerinde düşük oranda inhibisyon etkisi belirlendi.

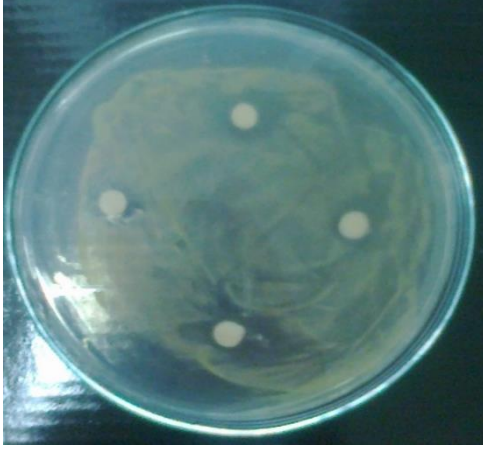
H maddesinin, *Staphylococcus aureus* hariç diğer mikroorganizmalar üzerinde düşük oranda inhibisyon etkisi belirlendi.

I maddesinin, *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu ve ayrıca *Enterococcus faecalis* ve *Escherichia coli* üzerinde düşük oranda inhibisyon etkisi belirlendi.

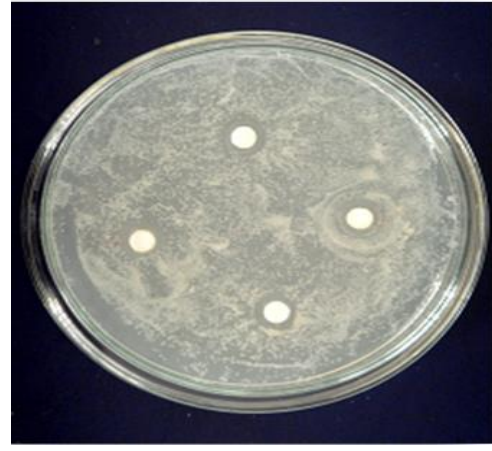
J maddesinin, *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu ve ayrıca Gram negatif mikroorganizmalar (*Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*) üzerinde düşük oranda inhibisyon etkisi belirlendi.

K maddesinin, *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu ve ayrıca *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* ve *Escherichia coli* üzerinde düşük oranda inhibisyon etkisi belirlendi.

L maddesinin, *Candida albicans* üzerinde etkili olduğu ve ayrıca *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* üzerinde düşük oranda inhibisyon etkisi belirlendi.



Pseudomonas aeruginosa



Candida albicans



Escherichia coli

Resim 5.1. Kimyasal komplekslerin mikroorganizmalar üzerindeki etkisinin görüldüğü örnek resimler

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmamızda kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) geçiş metallerinin kumarilik asit-1,10-fenantrolin/N,N-dietilnikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA/DTA), tek kristal X-ışını kırınımı difraktometresi (SC-XRD), katı ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), manyetik süseptibilite ve erime noktası tayini yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı. Yapıları aydınlatılan moleküllerin biyolojik aktivasyon çalışmaları hücre kültürü ortamında incelendi.

Komplekslerin elementel analiz sonucuna göre tek ligandlı komplekslerde metal:ligand oranlarının 1:2 ve karışık ligandlı komplekslerinde de Cu(II) ve Zn(II)-kumarilik asit-1,10-fenantrolin kompleksleri hariç metal:ligand oranlarının 1:2:2 oldukları belirlenmiştir. Cu(II) ve Zn(II)-kumarilik asit-1,10-fenantrolin komplekslerinde metal:ligand oranlarının 1:2:1 olduğu saptanmıştır. Komplekslerin yapılarında su bulunduğu termal analiz verileri ve IR spektrumundan tespit edilmiş olup gerçekleştirilen elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerin molekül formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu görülmüştür:

- | | |
|---|--|
| (I) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ | (III) $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
| (II) $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ | (IV) $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
| (V) $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ | (VII) $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ |
| (VI) $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ | (VIII) $[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2$ |
| (IX) $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | (XI) $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ |
| (X) $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | (XII) $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ |

Sentezlenen komplekslerde ligand olan kumarilik asit, metal katyonlara bağlandığı için fonksiyonel gruplara karşılık gelen absorpsiyon bantlarında sağ tarafa doğru bir

kayma gözlenmiştir. Dolayısı ile Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ve Zn^{II} metal komplekslerindeki karboksilik asit grubundan kaynaklı $\text{C}=\text{O}$ grubu sırasıyla 1591, 1593, 1599 ve 1597 cm^{-1} alanlarında valans titreşimleri vermektedir. 3350-2800 cm^{-1} civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, komplekslerin yapılarında bulunan $-\text{OH}$ grubunun varlığından ileri gelmektedir. Komplekslerdeki aromatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 3200 cm^{-1} ile 3530 cm^{-1} arasında gerilme titreşimleri vermektedir. Karboksilli asidin COO^- asimetric ve simetric absorpsiyon bantları sırası ile 1549-1576 cm^{-1} ve 1398-1408 cm^{-1} alanlarında gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Komplekslerin temelini oluşturan metal-oksijen ($\text{M}-\text{O}-$ ve $\text{M}-\text{O}=\text{}$) bağlanmalarına karşılık gelen absorpsiyon bantları Co^{II} kompleksi için 428 cm^{-1} ; Ni^{II} kompleksi için 429 cm^{-1} ; Cu^{II} kompleksi için 432 cm^{-1} ve 471 cm^{-1} ; Zn^{II} kompleksi için 427 cm^{-1} ve 487 cm^{-1} gerilme titreşimlerini vermektedirler.

Metal-kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları inceleniğinde, 3600-2900 cm^{-1} civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, komplekslerin yapılarında bulunan $-\text{OH}$ grubunun varlığından ileri gelmektedir. Metal komplekslerindeki karboksilik asit grubundan kaynaklı $\text{C}=\text{O}$ grubu Co^{II} , Ni^{II} ve Cu^{II} 'da 1610 cm^{-1} iken Zn^{II} 1612 cm^{-1} gerilme titreşimlerini vermektedir. Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi 3065-3082 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Komplekslerdeki aromatik $\text{C}-\text{H}$ gerilmeleri 3279 cm^{-1} ile 3394 cm^{-1} arasında gerilme titreşimleri vermektedir. Karboksilli asidin COO^- asimetric ve simetric absorpsiyon bantları sırası ile 1553-1579 cm^{-1} ve 1378-1402 cm^{-1} alanlarında gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Komplekslerin temelini oluşturan metal-oksijen ($\text{M}-\text{O}$) bağlanmalarına karşılık gelen absorpsiyon bantları Co^{II} kompleksi için 433 cm^{-1} ; Ni^{II} kompleksi için 427 ve 530 cm^{-1} ; Cu^{II} kompleksi için 445 ve 514 cm^{-1} ; Zn^{II} kompleksi için 431 cm^{-1} gerilme titreşimlerini vermektedirler. Kompleksteki metal-azot ($\text{M}-\text{N}$) bağlarına ait titreşimler Co^{II} kompleksi için 584 cm^{-1} ; Ni^{II} kompleksi için 589 cm^{-1} ; Cu^{II} kompleksi için 590 cm^{-1} ; Zn^{II} kompleksi için 598 cm^{-1} şeklindedir.

Metal-kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları inceleniğinde, 3600-2900 cm^{-1} civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant,

komplekslerin yapılarında bulunan –OH grubunun varlığından ileri gelmektedir. Metal komplekslerindeki karboksilik asit grubundan kaynaklı C=O grubu Co^{II} kompleksi için 1634 cm⁻¹, Ni^{II} kompleksi için 1608 cm⁻¹, Cu^{II} kompleksi için 1611 cm⁻¹ ve Zn^{II} 1616 cm⁻¹ gerilme titreşimlerini vermektedir. Aromatik C=C gerilme titreşimi 3060-3064 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Komplekslerdeki aromatik C-H gerilmeleri 3373 cm⁻¹ ile 3447 cm⁻¹ arasında gerilme titreşimleri vermektedir. Karboksilli asidin COO⁻ asimetrik ve simetrik absorpsiyon bantları sırası ile 1555-1560 cm⁻¹ ve 1387-1391 cm⁻¹ alanlarında gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Komplekslerin temelini oluşturan metal-oksijen (M-O) bağlanmalarına karşılık gelen absorpsiyon bantları Co^{II} kompleksi için 433 cm⁻¹; Ni^{II} kompleksi için 427 cm⁻¹; Cu^{II} kompleksi için 428 ve 496 cm⁻¹; Zn^{II} kompleksi için 433 ve 502 cm⁻¹ gerilme titreşimlerini vermektedirler. Kompleksteki metal-azot (M-O) bağlarına ait titreşimler Co^{II} kompleksi için 588 cm⁻¹; Ni^{II} kompleksi için 583 cm⁻¹; Cu^{II} kompleksi için 576 cm⁻¹; Zn^{II} kompleksi için 588 cm⁻¹ şeklindedir.

Sentezlenen metal-kumarilat karışık ligandlı komplekslerin 900-200 nm aralığında katı fazda kaydedilen görünür bölge spektroskopisine (UV-vis) göre elektronik geçiş değerleri spektrum desenlerinden çıkarılmıştır. Bu verilere göre; Co^{II} (**I**) kompleksine atfedilebilecek *d-d* geçişleri 512,35 nm (⁴T_{1g}→⁴T_{2g})(F) 463,12 nm (⁴T_{1g}→⁴T_{1g})(P) dalga boylarında görülmektedir. Ni^{II} (**II**) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izinli *d-d* geçişi 817,22 nm (³A_{2g}→³T_{1g})(P), 654,76 nm (³A_{2g}→³T_{1g})(F) ve 395,67 nm (³A_{2g}→³T_{2g})(F) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni^{II} metal kationunun *d* orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmasını göstermektedir. Cu^{II} (**III**) kompleksinin sahip olduğu çoklu absorpsiyon bandı üst üste çakışmış piklerden meydana gelmiş, geniş bir aralıkta yayvan bir görünüme sahip olup 887,62–501,13 nm aralığına denk geldiği görülmektedir. Bu spektrum verileri Cu²⁺ metal kationunun Jahn–Teller bozunması etkisiyle “pseudo-oktahedral” yapısını desteklediği düşünülmektedir. Cu^{II} (**III**) kompleksine ait yayvan spektrumun maksimum absorpsiyon bandı yaklaşık olarak 709,71 nm (²E_g→²T_{2g}) dalga boyuna karşılık gelmektedir. Manyetik süseptibilite değerlerinden de anlaşılacağı üzere diamanyetik özelliğe sahip olan Zn^{II} (**IV**) kompleksindeki metal

katyonunun son yörüngesindeki d orbitalleri tam dolu olduğundan oluşabilecek olan oktahedral bir yarılmada herhangi bir $d-d$ elektronik geçişi görülmemektedir.

Yüksek şiddete sahip düşük dalga boyunda görülen absorpsiyon bantları $d-d$ geçişlerine ait olmayıp, daha güçlü enerjiye sahip olan metal \rightarrow ligand yük transfer geçişlerine özgüdür.

Co^{II} (I) kompleksi için 252,49 nm, Ni^{II} (II) kompleksi için 253,11 nm, Cu^{II} (III) kompleksi için 244,79 nm dalga boylarında absorpsiyon bantları metal \rightarrow ligand ($\text{M}\rightarrow\text{L}$) geçişlerine ait iken Zn^{II} (IV) kompleksi için 268,57 nm dalga boyunda gözlenen şiddetli pik ligand \rightarrow metal ($\text{L}\rightarrow\text{M}$) yük transferine aittir.

Sentezlenen metal-kumarilat-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı komplekslerin 900-200 nm aralığında katı fazda kaydedilen görünür bölge spektroskopisine (UV-vis) göre elektronik geçiş değerleri spektrum desenlerinden çıkarılmıştır. Bu verilere göre; Co^{II} (V) kompleksine ait $d-d$ geçişleri 479,72 nm (${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}$)(F) ve 450,03 nm (${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}$)(P) dalga boylarında görülmektedir. Ni^{II} (VI) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izinli $d-d$ geçişi 807,12 nm (${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{1g}$)(P), 635,39 nm (${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{1g}$)(F) ve 381,49 nm (${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{2g}$)(F) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni^{II} metal katyonunun d orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmalarını göstermektedir. Cu^{II} (VII) kompleksinin sahip olduğu çoklu absorpsiyon bandı üst üste çakışmış piklerden meydana gelmiş, geniş bir aralıkta yayvan bir görünüme sahip olup 869,43-497,36 nm aralığına denk gelmektedir. Bu spektrum verileri Cu^{II} metal katyonunun Jahn–Teller bozunması etkisiyle “pseudo-oktahedral” yapısını desteklediği düşünülmektedir. Cu^{II} (VII) kompleksine ait yayvan spektrumun maksimum absorpsiyon bandı yaklaşık olarak 622,81 nm (${}^2\text{E}_g\rightarrow{}^2\text{T}_{2g}$) dalga boyuna karşılık gelmektedir. Manyetik duyarlılık verilerinde de görüldüğü gibi diamanyetik özelliğe sahip olan Zn^{II} (VIII) kompleksindeki metal katyonunun son yörüngesindeki d orbitalleri tam dolu olduğundan oluşabilecek olan oktahedral bir yarılmada herhangi bir $d-d$ elektronik geçişi görülmemektedir.

Yüksek şiddete sahip düşük dalga boyunda görülen absorpsiyon bantları $d-d$ geçişlerine ait olmayıp, daha güçlü enerjiye sahip olan metal \rightarrow ligand ($M \rightarrow L$) yük transfer geçişlerine aittir.

Co^{II} (V) kompleksi için 250,67 nm, Ni^{II} (VI) kompleksi için 256,21 nm, Cu^{II} (VII) kompleksi için 250,51 nm dalga boylarında absorpsiyon bantları metal \rightarrow ligand ($M \rightarrow L$) geçişlerine ait iken Zn^{II} (VIII) kompleksi için 223,68 ve 266,33 nm dalga boyunda görülen şiddetli pikler ligand \rightarrow metal ($L \rightarrow M$) yük transferine aittir.

Sentezlenen metal-kumarilat-1,10-fenantrolin karışık ligandlı komplekslerin 900-200 nm aralığında kaydedilen görünür bölge spektroskopisine (UV-vis) göre elektronik geçiş değerleri spektrum desenlerinden çıkarılmıştır. Bu verilere göre; Co^{II} (IX) kompleksine ait $d-d$ geçişleri 632,21 nm (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)(F) ve 533,27 nm (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$)(P) dalga boylarında görülmektedir. Ni^{II} (X) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izinli $d-d$ geçişi 815,03 nm (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$)(P), 607,71 nm (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$)(F) ve 441,26 nm (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$)(F) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni^{II} metal katyonunun d orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmasını göstermektedir. Cu^{II} (XI) kompleksi için edilen bu spektrum diğer Cu^{II} komplekslerindeki elektronik geçişlere benzemekle beraber pikin şiddeti daha fazladır (bu durum Cu^{II} metal katyonlarına ait kompleksler kıyaslandığında görülür). Bu durum bize yine pseudo-oktahedraldeki yapıya benzer tekli geçişin var olabileceğini, ancak geçişin olduğu bantlar arası enerji farkının daha yüksek olacağını gösterir. Bu sebeple ilgili geçiş kare piramit yapısındaki ($A_{1g} \rightarrow B_{1g}$) geçişine atfedilebilir. Tek kristal XRD sonuçlarına göre çözümlenen yapıda UV-vis sonuçlarını desteklemektedir. Manyetik duyarlılık verilerinde de görüldüğü gibi diamanyetik özelliğe sahip olan Zn^{II} (XII) kompleksindeki metal katyonunun son yörüngesindeki d orbitalleri tam dolu olduğundan oluşabilecek olan kare piramit bir yarılmada herhangi bir $d-d$ elektronik geçişi görülmemektedir.

Yüksek şiddete sahip düşük dalga boyunda görülen absorpsiyon bantları $d-d$ geçişlerine ait olmayıp, daha güçlü enerjiye sahip olan metal \rightarrow ligand ($M \rightarrow L$) yük transfer geçişlerine aittir.

Co^{II} (**IX**) kompleksi için 247,38 ve 311,11 nm, Ni^{II} (**X**) kompleksi için 249,77 ve 325,41 nm, Cu^{II} (**XI**) kompleksi için 238,15 ve 308,42 nm dalga boylarında absorpsiyon bantları metal \rightarrow ligand ($\text{M} \rightarrow \text{L}$) geçişlerine ait iken Zn^{II} (**XII**) kompleksi için 247,17 ve 311,23 nm dalga boyunda görülen şiddetli pikler ligand \rightarrow metal ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) yük transferine aittir.

Molekülleri, yapılan katı UV-Vis spektrum analizi sonuçlarına göre tüm kompleks yapılarında aynı metal katyonlu moleküllerin benzer elektronik geçiş spektrumları verdikleri saptanmıştır.

Beklendiği gibi d^{10} yapısında bulunan $\text{Zn}(\text{II})$ metal katyonlu yapılarda herhangi bir $d-d$ geçişi görülmemekle beraber sadece $\text{L} \rightarrow \text{M}$ yüksek enerjili yük aktarım geçişleri görülmüştür.

Tek kristal SC-XRD sonuçlarına göre sadece kumarilik asit içeren metal komplekslerin $\text{Co}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II})$ yapılarında ligandın bağlanması monoanyonik-monodentate iken $\text{Zn}(\text{II})$ yapılarında monoanyonik-bidentate olduğu saptanmıştır. $\text{Cu}(\text{II})$ yapısının uygun tek kristal SC-XRD yapısı sentezlenememiştir. Elde edilen spektroskopik ve termal analiz sonuçlarına göre tarafımızdan tahmini yapısı önerilmiştir.

Kumarilik asit-N,N-dietilnikotinamid içeren karışık ligandlı metal komplekslerinde, $\text{Co}(\text{II})$ katyonunun koordinasyonunu 2 mol N,N-dietilnikotinamid ligandının pridin azotlarıyla ve 4 mol kristal suyuyla tamamlamıştır. Metal katyonu yük denliğini koordinasyon küresi dışındaki 2 mol kumarilat anyonu ile sağlamıştır. $\text{Ni}(\text{II})$ metal katyonlu kumarilik asit-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı kompleksinin tek kristal SC-XRD yapısı elde edilememiştir ve tahmini yapıları tarafımızdan önerilmiştir. $\text{Cu}(\text{II})$ katyonlu kumarilik asit-N,N-dietilnikotinamid karışık ligand içeren metal kompleksinde her iki organik ligand da koordinasyon küresinin içerisinde yer almıştır. Metal koordinasyon çevresini 2 mol kristal suyuyla beraber altıya tamamlamıştır. $\text{Zn}(\text{II})$ metal katyonlu kumarilik asit-N,N-dietilnikotinamid karışık ligandlı kompleksinin tek kristal SC-XRD yapısı elde edilememiştir ve tahmini yapısı tarafımızdan önerilmiştir.

Tek kristal SC-XRD yapısı elde edilemeyen Co(II) katyonlu kumarilat-1,10-fenantrolin kompleksinin elde edilen spektroskopik ve termal analiz sonuçlarına göre yapısı tarafımızdan önerilmiştir. Ni(II) merkezli kumarilik asit-1,10-fenantrolin karışık ligand içeren metal kompleksi tuz tipli olup, 2 mol kumarilat anyonu dengeleyici iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yerleşmiştir. Ni(II) altılı koordinasyonun dördünü çift dişli iki mol 1,10-fenantrolinle, ikisini ise 2 mol kristal su ile tamamlamıştır. Ayrıca yapı beş mol hidrat suyu içermektedir. Kumarilik asit ve 1,10-fenantrolin ligandı içeren karışık ligandlı komplekslerden Cu(II) ve Zn(II) kompleks yapıları benzer yapı (isostructure)'dır. Yapılar sentezlediğimiz diğer metal katyon komplekslerinden farklı olarak altılı koordinasyonda değil beşli koordinasyonda kristallenmişlerdir. Yapılar 1 mol çift dişli nötral bağlanmış 1,10-fenantrolin, monoanyonik-monodentate bağlı 2 mol kumarilat ligandı ve 1 mol kristal suyu içermektedir.

Yapıları aydınlatılan moleküllerin biyolojik aktivasyon çalışmaları hücre kültürü ortamında incelenmiştir. Moleküllerden saf kumarilik asit içeren yapılar piyasada hali hazırda satışta bulunan çeşitli bakterilere ve mantarlara karşı yüksek derecede aktiviteye sahip gentamycin ve flukanazol ilaçlarından daha yüksek veya onlara yakın derecede etki gösterdikleri saptanmıştır. Ayrıca yine aynı moleküllerin yüksek oranda antioksidan aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akgül, Ü., 2007. Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Aktaş, V., 2012. 4-Etilbenzoik Asitin Nikotinamidli Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Alexander, I.R., Kel'cheuski, S.M., Bumagin, N.A., 1998. Synthesis of benzofurans via Pd²⁺ catalyzed oxidative cyclization of 2-allyphenols. *Journal of Organometallic Chemistry*, 560, 163-167.
- Bafeltowska, J.J., Buszman, E., Mandat, K., Hawranek, J., 2002. Determination of cefotaxime and desacetylcefotaxime in cerebrospinal fluid by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 976, 249-254.
- Baran, E.J., Wagner, C.C., Torre, M.H., 2002. Synthesis and characterization of EDTA complexes. Useful for trace elements supplementation. *Brazilian Journal of Chemical Society*, 13, 576-582.
- Barcalay, J.A., Kennard, O.H., 1961. The crystal structure of anhydrous copper(II) formate. *Journal of the Chemical Society*, 12, 3289-3294.
- Bareggi, S.R., Cornelli, U., 2012. Clioquinol: review of its mechanisms of action and clinical uses in neurodegenerative disorders. *CNS Neuroscience and Therapeutics*, 18(1), 41-46.
- Bednarczyk-Cwynar, B., Zaprutko, L., Marciniak, J., Lewandowski, G., Szulc, M., Kaminska, E., 2012. The analgesic and anti-inflammatory effect of new oleanolic acid acyloxyimino derivative. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 47(3), 549-555.
- Berk, N., 2013. Benzofuran Türevli Ditiyokarbamat Esterlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- Bettinetti, L., Schlotter, K., Hübner, H., Gmeiner, P.J., 2002. Interactive SAR studies: rational discovery of super-potent and highly selective dopamine D3 receptor antagonists and partial agonists. *Medicinal Chemistry*, 45, 4594-4597.
- Bibudhendra, S., 1999. Treatment of wilson and menkes diseases. *Chemical Reviews*, 99, 2535-2544.

- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinmghelli, M.A., Tiripicchio, A., 1972. The crystal and molecular structure of mono-(*N,N*-diethylnicotinamide)cadmium dithiocyanate. *Acta Crystallographica*, B 28, 962-966.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinmghelli, M.A., Tiripicchio, A., 1973. The crystal and molecular structure of diaquobis(*N,N* diethylnicotinamide) diisothiocyanatozinc. *Acta Crystallographica*, B 29, 2344-2349.
- Bogdal, D., Bednarz, S., Lukasiewicz, M., 2006. Microwave induced thermal gradients in solventless reaction systems. *Tetrahedron*, 62(40), 9440-9445.
- Bogdal, D., Warzala, M., 2000. Microwave- assisted preparation of benzo[b]furans under solventss phase-transfer catalytic conditions. *Tetrahedron*, 56, 8769-8773.
- Bohnenstengel, F.I., Steube, K.G., Meyer, C., Quentmeier, H., Nugroho, B.W., Proksch, P., 1999. 1*H*-cyclopenta[b]benzofuran lignans from *Aglaia* species inhibit cell proliferation and alter cell cycle distribution in human monocytic leukemia cell lines. *Zeitschrift für Naturforschung*, 54c, 1075–1083.
- Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J.P., 1996. Mononuclear and binuclear Tetrapirido[3, 2 – a: 2', 3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j]fenazin (tpphz) Ruthenium and Osmium complexes. *Inorganic Chemistry*, 35, 2937-2944.
- Bowden, K., Battah, S., 1998. Reactions of carbonyl compounds in basic solutions. The Perkin Rearrangement. Part 32. *Journal of The Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, (7), 1603-1606.
- Butcher, R.J., Sinn, E., 1977. Synthesis and relation between magnetic and structural properties of a series of monomeric and dimeric nickel(II) complexes. *Inorganic Chemistry*, 16, 2334-2343.
- Caferoğlu, M., 2002. Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Calderazzo, F., Pampaloni, G., Passarelli, V., 2002. 1,10-phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 330, 136-142.
- Calucci, L., Pampaloni, G., Pinzino, C., Prescimone, A., 2006. Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: controlled growth of coordination polynuclear derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3911-3920.
- Campiani, G., Butini, S., Trotta, F., Fattorusso, C., Catalanotti, B., Aiello, F., Gemma, S., 2003. Synthesis and pharmacological evaluation of potent and

- highly selective D3 receptor ligands: inhibition of cocaine-seeking behavior and the role of dopamine D3/D2 receptors. *Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 3822–3839.
- Chao, H., Zhou, J.Y., Ji, L.N., 2000. Synthesis, electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II) complexes containing 1,3-bis(1,10)phenanthroline-(5,6)imidazole-2-yl)benzene. *Polyhedron*, 19, 1975-1983.
- Cheng, Y., Ono, M., Kimura, H., Kagawa, S., Nishii, R., Saji, H., 2010. A novel 18f-labeled pyridyl benzofuran derivative for imaging of β -amyloid plaques in Alzheimer's brains. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 20(20), 6141-6144.
- Coşgun, D., 2008. Benzofuran Süstitüe α,β -Doymamıs Ketonlar ve Türevlerinin Sentezi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Courchesne, W.E., 2002. Characterization of novel, broad-based fungicidal activity for antiarrhythmic drug amiodarone. *Journal Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 300, 195-199.
- Courchesne, W.E., Ozturk, S., 2003. Amiodarone induces a caffeine-inhibited, MID1-dependent rise in free cytoplasmic calcium in *Saccharomyces cerevisiae*. *Molecular Microbiology*, 47, 223-234.
- Cui, B., Chai, H., Reutrakul, V., Farnsworth, N.R., Cordell, G.A., Pezzutto, J.M., Kinghorn, A.D., 1997. Novel cytotoxic 1H-cyclopenta[b]-benzofuran lignans from *Aglaia elliptica*. *Tetrahedron*, 53, 17625-17632.
- Çakır, S., Bulut, I., Naumov, P., 2001. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide. *Journal of Molecular Structure*, 560, 1-7.
- Çetinkaya, B., 1993. Kavramlar ve Anorganik Kimya. İnönü Üniversitesi Basımevi, 305, 366-367.
- D'Sa, B.A., Kisanga, P., Verkade, J.G., 2001. P(MeNCH₂CH₂)(3)N: an efficient catalyst for the synthesis of substituted ethyl benzofuran-2-carboxylates. *Synlett*, 670-672.
- Davey, G., Stephens, F.S., 1970. Crystal and molecular structure of mono- α -picolinecopper(II) chloroacetate. *Journal of the Chemical Society (A)*, 17, 2803-2805.
- Davidovich, R.L., Tkachev, V.V., Atıvmyan, L.O., 1995. Crystal structure of ethylenediaminediaminonium(2+) hexachlorobismuthate(1)clihydrate. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 21, 20-25.

- De Farias, R.F., Airoidi, C., 2003. Some structural features of MoO₃-1,10-phenanthroline intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2199-2204.
- Derviřođulu, N., 2011. 1,10-Fenantrolin ve Azin Türevleri içeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka M.T., Wolska, A., Jimenez-Pulido, S.B., Struga, M., 2013. Electrochemical synthesis and structural studies of zinc(II) complexes with derivatives of benzo[b]furancarboxylic acids. *Chemical Physics Letters*. 575, 40–45.
- Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka M.T., Wolska, A., Jimenez-Pulido, S.B., Lis, T., Ostrowska, K., Struga, M., 2013a. Two coordination modes around the Cu(II) cations in complexes with benzo[b]furancarboxylic acids. *Chemical Physics Letters*, 559, 41–45.
- Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka M.T., Wolska, A., Jimenez-Pulido, S.B., Lis, T., Ostrowska, K., Struga, M., 2013b. Electrochemical synthesis and structural studies of zinc(II) complexes with derivatives of benzo[b]furancarboxylic acids. *Chemical Physics Letters*, 575, 40–45
- Dumont, H., Kostanecki, S., 1909. Zur kenntnis der cumaron-gruppe. *Chemische Berichte*, 42, 911-915.
- Dumontet, V., Thoison, O., Omobuwajo, O.R., Martin, R.T., Perromat, G., Chiaroni, A., Riche, C., Pais, M., Sevenet, T., 1996. New nitrogenous and aromatic derivatives from *Aglaia argentea* and *A. Forbesii*. *Tetrahedron*, 52, 6931–6942.
- Duncan, C., White, A.R., 2012. Copper complexes as therapeutic agents. *Metallomics*, 4, 127-138.
- Edebalı, S., 2007. Çinko *p*-Floro ve *p*-Bromobenzoatların Nikotinamid, İzonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- El-Bardicy, M.G., Mohamed, M.Y., Tawakkol, M.S., 1990. Analysis of Thiabendazole Via Its Metal-Complexes. *Anlitical Letters*, 23, 1385-1416.
- El-Shihi, T.H., Latif, N.A.A., El-Sawy, E.R., 2005. Synthesis of some new benzofuran derivatives as photochemical probe in biological system. *Egyptian Journal Pharmaceutical Sciences*, 48, 365-376.

- El-Zahar M.I., Adb El-Karim S.S., Haiba M.E., Khedr M.A., 2011. Synthesis, antitumor activity and molecular docking study of novel benzofuran-2-yl pyrazole pyrimidine derivatives. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 68(3), 357-373.
- Erber, S., Ringshandl, R., von Angerer, E., 1991. 2-Phenylbenzo[b]furans: relationship between structure, estrogen receptor affinity and cytostatic activity against mammary tumor cells. *Anticancer Drug Design*, 6, 417-426.
- Erel, O., 2004. A novel automated method to measure total antioxidant response against potent free radical reactions. *Clinical Biochemistry*, 37, 112-119.
- Faa, G., 2008. Zinc in gastrointestinal and liver disease. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1257-1269.
- Galal S.A., Abd El-All A.S., Hegab K.H., Magd-El-Din A.A., Youssef N.S., El-Diwani H.I., 2010. Novel antiviral benzofuran-transition metal complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(7), 3035-46.
- Galet, A., Munoz, M.C., Agusti, G., Martinez, V., Gaspar, A.B., Real, J.A., 2005. Synthesis and x-ray single crystal structure of two new copper complexes with the redox active ligand 1,10-phenanthroline-5,6-dione. *Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, 1985-1987.
- Gerard, B., Jones, G.I.J.A., 2004. A biomimetic approach to the rocaglamides employing photogeneration of oxidopyryliums derived from 3-hydroxyflavones. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 3620-3621.
- Gilchrist, T.L., 1985. *Heterocyclic Chemistry*. Longman Group UK Limited, 174.
- Gill, J., Heel, R.C., Fitton, A., 1992. Amiodarone. An overview of its pharmacological properties, and review of its therapeutic use in cardiac arrhythmias. *Drugs*, 43, 69-110.
- Guo, H., Shao, H., Yang, Z., Xue, S., Li, X., Liu, Z., He, X., Jiang, J., Zhang, Y., Si, S., Li, Z., 2010. Substituted benzothiophene or benzofuran derivatives as a novel class of bone morphogenetic protein-2 up-regulators: synthesis, structure-activity relationships, and preventive bone loss efficacies in senescence accelerated mice (SAMP6) and ovariectomized rats. *Journal of Medicinal Chemistry*, 53(4), 1819-1829.
- Gündüz, T., 2005. *Koordinasyon Kimyası* (3. Baskı). Gazi, Ankara, 2-8.

- Hafez, O.M.A., Ahmed, K.M., Mandour, A.M., El-Khrisy, E.A.M., 1990. Pak. Journal of Scientific and Industrial Research, 33, 197.
- Hattori, M., Hada, S., Watahiki, A., Ihara, H., Shu, Y.Z., Kakiuchi, N., Mizuno, T., Namba, T., 1986. Studies on dental caries prevention by traditional medicines. X. Antibacterial action of phenolic components from mace against *Streptococcus mutans*. Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo), 34, 3885-3893.
- Hayakawa I., Shioya R., Agatsuma T., Sugano Y., 2005. Synthesis and evaluation of 3-methyl-4-oxo-6-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-2-carboxylic acid ethyl ester derivatives as potent antitumor agents. Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 53(6), 638-40.
- Hayakawa, I., Shioya, R., Agatsuma, T., Furukawa, H., Naruto, S., Sugano, Y., 2004. 4-Hydroxy-3-methyl-6-phenylbenzofuran-2-carboxylic acid ethyl ester derivatives as potent anti-tumor agents. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 14, 455-458.
- Heel, R.C., Brogden, R.N., Speight, T.M., Avery, G.S., 1977. Benzbromarone: A review of its pharmacological properties and therapeutic use in gout and hyperuricaemia. Drugs, 14, 349-366.
- Hoang, N.N., Valanch, F., Dunajjurco, M., 1995. Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato)bis(nicotinamide)copper(II). Acta Crystallographica Section, C-Crystal Structure Comm., 51, Iss Jun, 1095-1097.
- Hoang, N.N., Valanch, F., Menlik, M., 1999. Structure of bis(salicylato)di(nicotinamide)copper(II). Zeitschrift Für Kristallographie, 208, Iss 1, Part 1, 27-33.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1998. Trans-diaquabis(nicotinamide)bis(p-nitrobenzoato)cobalt(II). Acta Crystallographica, C54, 1242-1244.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1999a. trans-diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II). Acta Crystallographica, C55, 1438-1440.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1999b. trans-diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II). Analytical Sciences, 15, 1043-1044.
- Huff, B.E., Leffeleman, C.L., Letourneau, M.E., Sullivan, K.A., Ward, J.A., Stille, J.R., 1997. Synthetic approaches to benzofuran-containing insulin sensitive enhancer compounds for treatment of type II diabetes. Heterocycles, 45(7), 1363-1384.

- Hutchinson, S.A., Luetjens, H., Scammells, P.J., 1997. A new synthesis of the benzofuran adenosine antagonist XH-14. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 7(24), 3081-3084.
- Hwang, B.Y., Su, B.N., Chai, H., Mi, Q., Kardono, L.B., Afriastini, J.J., Riswan, S., Santarsiero, B.D., Mesecar, A.D., Wild, R., Fairchild, C.R., Vite, G.D., Rose, W.C., Farnsworth, N.R., Cordell, G.A., Pezzutto, J.M., Swanson, S.M., Kinghorn, A.D., 2004. Silvestrol and episilvestrol, potential anticancer rocaglate derivatives from *Aglaia silvestris*. *Journal of Organic Chemistry*, 69, 3350-3358.
- Ismail, E., Tawfik, A.A., El-Ebrashi, N.M.A., 1977. Antibacterial and anthelminthic properties of visnagenone and Khelinone derivatives. *Arzneimittel-Forsch*, 27, 1393-1398.
- İkizler, A., 1996. Heterohalkalı Bileşikler. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları No. 38, Trabzon.
- Jang, D.S., Park, E.J., Kang, Y.H., Su, B.N., Hawthorne, M.E., Vigo, J.S., 2003. Compounds obtained from *Sida acuta* with the potential to induce quinone reductase and to inhibit 7,12-dimethylbenz-[a] anthracene-induced preneoplastic lesions in a mouse mammary organ culture model. *Arch Pharm Res Archives of Pharmacal Research*, 26(8), 585-90.
- Jones, C.J., 2002. d- and f-Block Chemistry. Wiley-Interscience, England, 1-3.
- Judge, V., Narasimhan, B., Ahuja, M., Sriram, D., Yogeewari, P., Clercq, E., 2012. Isonicotinic acid hydrazide derivatives: synthesis, antimicrobial activity, and QSAR studies. *Medicinal Chemistry Research*, 21(7), 1451-70.
- Kai, M., Kinoshita, H., Ohta, K., Hara, S., Lee, M.K. ve Lu, J., 2003. Sensitive determination of a beta-lactam antibiotic, cefaclor by liquid chromatography with chemiluminescence detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30, 1765-1771.
- Kao, C.L., Chern, J.W., 2002. A novel strategy for the synthesis of benzofuran skeleton neolignans: Application to ailanthoidol, XH-14, and obovaten. *The Journal of Organic Chemistry*, 67, 6772-6787.
- Karaböcek, S., Karaböcek N., 1998. The synthesis characterization of copper(II) complexes of a novel binucleating tetraoxime ligand. *Polyhedron*, 17, 319-324.
- Karaburun, N.G., Benkli, K., Tunali, Y., Uçucu, Ü., Demirayak, Ş., 2006. Synthesis and antifungal activities of some aryl [3-(imidazol-1-yl/triazol-1-ylmethyl) benzofuran-2-yl] ketoximes. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41, 651-656.

- Karaliota, A., Kretsi, O., Tzougraki, C., 2001. Synthesis and characterization of a binuclear coumarin-3-carboxylate copper(II) complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 84, 33–7.
- Karapehlivan K., 1998. Arilkarboksilatlarının nikotinamid ile komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kars.
- Kaya C., 2008. İnorganik Kimya 2. Palme Yayıncılık, Ankara, 493.
- Khan, M.W., Alam, M.J., Rashid, M.A., Chowdhury, R., 2005. A new structural alternative in benzo [b] furans for antimicrobial activity. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13, 4796-4805.
- Kinnamon, K.E., Poon, B.T., Hanson, W.L., Waits, V.B., 1998. A novel chemical class (nitrobenzofurans) active against infections of mice (*mus musculus*). *Experimental Parasitology*, 89, 251-256.
- Kirijima, R., Ibomoto, H., 1954. The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, 7, 482.
- Kirilmis, C., Ahmedzade, M., Servi, S., Koca, M., Kizirgil, A., Kazaz, C., 2008. Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: Part 2. The synthesis and antimicrobial activity of some novel 1-(1-benzofuran-2-yl)-2-mesitylethanone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 300-308.
- Kleiner, H.E., Vulimiri, S.V., Miller, L., Johnson, W.H., Whitman, C.P., DiGiovanni, J., 2001. Oral administration of naturally occurring coumarins leads to altered phase I and II enzyme activities and reduced DNA adduct formation by polycyclic aromatic hydrocarbons in various tissues of SENCAR mice. *Carcinogenesis*, 22, 73–82.
- Klinman, J.P., 1996. Mechanisms whereby mononuclear copper proteins functionalize organic substrates. *Chemical Reviews*, 96, 2541-2562.
- Koca, M., Ahmedzade, M., Çukurovali, A., Kazaz, A., 2005. Studies on the synthesis and reactivity of novel benzofuran-2-yl-[3-methyl-3-phenylcyclobutyl] methanones and their antimicrobial activity. *Molecules*, 10, 725-732.
- Koca, M., 2003. Siklobütan ve Benzofuran Halkası İçeren Keton ve Ketoksim Türevlerinin Sentezi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kodama, I., Kamiya, K., Toyama, J., 1999. Amiodarone: Ionic and cellular mechanisms of action of the most promising class III agent. *American Journal Cardiology*, 84, 20R-28R.

- Korthals, K.A., Wulff, W.D., 2008. Traceless stereoinduction in the one-pot assembly of all three rings of hexahydrodibenzopyrans. *Journals of the American Chemical Society*, 130(10), 2898-2899.
- Kossakowski, J., Krawiecka, M., Kuran, B., Stefanska, J., Wolska, I., 2010. Synthesis and preliminary evaluation of the antimicrobial activity of selected 3-benzofurancarboxylic acid derivatives. *Molecules*, 15, 4737-4749.
- Kossakowski, J., Ostrowska, K., Hejchman, E., Wolska, I., 2005. Synthesis and structural characterization of derivatives of 2- and 3-benzo[b]furan carboxylic acids with potential cytotoxic activity. *Il Farmaco*, 60, 519-527.
- Kowalewska, H., Kwiecien, H., Smist, M., Wrzesniewska, A., 2013. Synthesis of new benzofuran-2-carboxylic acid derivatives. *Journal of Chemistry*, Article ID 183717, 7 pages, doi.org/10.1155/2013/183717
- Köse, D.A., Öztürk, B., Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2014. Mixed ligand complexes of coumarilic acid/nicotinamide with transition metal complexes. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 115, 1515-1524.
- Kumaraswamy, G., Ramakrishna, G., Raju, R., Padmaja, M., 2010. Strategies for the synthesis of fluorinated liquid crystal derivatives from perbromofluoroaromatic systems. *Tetrahedron*, 66(52), 9814-9827.
- Kwiecień, H., 1998. Synthesis and properties of new 2-alkyl-1,4-benzoxazepine derivatives. Part III. Synthesis and cyclization of 2-(2-carboxyphenoxy)alkanamides. *Polish Journal of Chemistry*, 72(10), 2254-2260.
- Labib, A.A., 2013. Synthesis, radioiodination and biodistribution evaluation of 5-(2-amino-4-styryl pyrimidine-4-yl)-4-methoxybenzofuran-6-ol. *Asia Oceania Journal of Nuclear Medicine and Biology*. 1(1), 32-38
- Lee, S.K., Cui, B., Mehta, R.R., Kinghorn, A.D., Pezzutto, J.M., 1998. Cytostatic mechanism and antitumor potential of novel 1H-cyclopenta[b]benzofuran lignans isolated from *Aglaia elliptica*. *Chemico Biological Interactions*, 115, 215-228.
- Leontie, L., Druta, I., Danac, R., Rusu, G.I., 2005. On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films. *Synthetic Metals*, 155, 138-145.
- Li, Y.T., Yan, C.W., Guo, B.R., Liao, D.Z., 1997. Synthesis, characterization and magnetic properties of novel μ -isophthalato oxovanadium(IV) binuclear complexes. *Polyhedron*, 24, 4379-4384.

- Limaye, D.B., Sathe, N.R., 1936. Syntheses of 6-hydroxy-7-acylcoumarones. I. 6-Hydroxy-7-acetyl-3-methylcoumarone. *Rasayanam*, 1, 48–54.
- Liu, X.W., Li, Jun., 2005. Synthesis, characterization, DNA binding and photocleavage of complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$. *Journal Inorganic Biochemistry*, 99, 2372-2380.
- Luthria, D.L., Ramakrishnan, V., Banerji, A., 1993. Insect antifeedant activity of furochromones: Structure-activity relationships. *Journal of Natural Products*, 56, 671.
- Maccari, R., Ottana, R., Bottari, B., Rotondo, E., Vigorita, M.G., 2004. In vitro advanced antimycobacterial screening of cobalt(II) and copper(II) complexes of fluorinated isonicotinoylhydrazones. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 14, 5731-5733.
- Braun, A.N., González, A.G., Coumarins. *Natural Product Reports*, 1997, 14, 465-475.
- Manna, K., Agarwal, Y.K., Srinivasan, K.K., 2008. Synthesis and biological evaluation of new benzofuranyl isoxazoles as antitubercular, antibacterial and antifungal agents. *Indian Journal Of Heterocyclic Chemistry*, 18(1), 87-88.
- Marriott, K.S.C., Bartee, R., Morrison, A.Z., Stewart, L., Wesby, J., 2012. Expedited synthesis of benzofuran-2-carboxylic acids via microwave-assisted Perkin rearrangement reaction. *Tetrahedron Letters*, 53, 3319–3321.
- Masbernard, A., Giudicelli, C.P., 1981. Ten years experience with benzbromarone in the management of gout and hyperuricaemia. *South African Medical Journal*, 59, 701-706.
- Masche U.P., Rentsch K.M., Von Felten A., Meier P.J., Fattinger K.E., 1999. No clinically relevant effect of lornoxicam intake on acenocoumarol pharmacokinetics and pharmacodynamics. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 54(11), 865–868.
- Mihaylov, T., Trendafilova, N., Kostova, I., Georgieva, I., Bauer, G., 2006. DFT modeling and spectroscopic study of metal-ligand bonding in $\text{La}(\text{III})$ complex of coumarin-3-carboxylic acid. *Chemical Physics*, 327, 209-219.
- Minacheva, L.K., Khodashava, T.S., Poray-Koshist, M.A., Sadikov, G.G., Butman, L.A., Sakharova, V.G., Tsintsadze, G.V., 1979. *Koorinatsionnaya Khimiya*, 5(12), 1889-1995.
- Mirochnik, A.G., Bukvetskii, B.V., Zhikhareva, P.A., Karasev, V.E., 2001. Crystal structure and luminescence of the $[\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ complex. The role of the ion-coactivator. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 6, 443-448.

- Mudasir, N., Inoue H., 1999. Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Transition Metal Chemistry*, 24, 210-217.
- Mukherjee, A., Manas, K.S., Rudra, I., Ramasesha, S., Nethaji, M., Chakravarty, A. R., 2004. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of quasi-linear tetranuclear copper(II) schiff base complexes formed by covalent linkage of asymmetrically dibridged dicopper(II). *Units, Inorganic Chimica Acta*, 357, 1077-1082.
- Nattel, S., Singh, B.N., 1999. Evolution, mechanisms, and classifications of antiarrhythmic drugs: Focus on class III actions. *American Journal of Cardiology*, 84, 11R-19R.
- Nofal, Z.M., Soliman, E.A., Abd El-Karim, S.S., El Zahar, M.I., Srour, A.M., Sethumadhavan, S., 2011. Novel benzimidazole derivatives as expected anticancer agents. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 68(4), 519-534.
- Ogorevc, B., Gomiscek, S. 1991. Electrochemical analysis of cephalosporin antibiotics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 9, 225-236.
- Park, T.H., Ki, J.K., Jee, J.P., Park, J.S., Kim, C.K., 2004. HPLC method for simultaneous determination of cefprozil diastereomers in human plasma. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36, 243-248.
- Perkin, W.H., 1870. XXIX. On some new bromine derivatives of coumarin. *Journal of the Chemical Society*, 23, 368-371.
- Perkin, W.H., 1871. IV. On some new derivatives of coumarin. *Journal of the Chemical Society*, 24, 37-55.
- Pizzichini, M., Aleo, M.F., Marcolongo, R., Marinello, E., 1982. The mechanism of benziadarone activity. *Quad Sclavo Diagn*, 18, 203-208.
- Quemeneur, A.S., Trocello, J.M., Ea, H.K., Woimant, F., Liote, F., 2011. Musculoskeletal conditions associated with Wilson's disease. *Best Practice and Research Clinical Rheumatology*, 25, 627-636.
- Quimby, M.W., 1953. Ammi visnaga Lam.—a medicinal plant. *Economic Botany*, 7, 89-92.
- Rivero-Cruz, J.F., Chai, H.B., Kardono, L.B., Afriatini, J.J., Riswan, S., Farnsworth, N.R., 2004. Cytotoxic constituents of the twigs and leaves of *Aglaia rubiginosa*. *Journal of Natural Products*, 67, 343-347.

- Rizzo, S., Riviere, C., Piazzzi, L., Bisi, A., Gobbi, S., Bartolini, M., Andrisano, V., Morroni, F., Tarozzi, A., Monti, J.P., Pampa, A., 2008. Benzofuran-based hybrid compounds for the inhibition of cholinesterase activity, β amyloid aggregation, and A β Neurotoxicity. *Journal of Medicinal Chemistry*, 51, 2883-2886.
- Rosenberg, B., Camp, L., Krigas, T., 1965. Inhibition of cell division in *Escherichia coli* by electrolysis products from a platinum electrode. *Nature*, 205, 698-699.
- Ruiz, T.P., Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Gomez, M.F., Ostrowska, K., Struga, M., Kossakowski, J., 2012. Derivatives of benzo[b]furan. Conformational studies of khellinone and visnaginone. *Structural Chemistry*, 23, 1573–1584.
- Saberi, M.R., Kirby, A.J., Simons, C., 2001. 1-[(Benzofuran-2-yl)phenylmethyl]pyridines as inhibitors of P450 aromatase. *British Pharmaceutical Conference Abstract Book*, 224.
- Schilt, A.A., 1969. *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*. Pergamon Press, New York.
- Schlotter, K., Boeckler, F., Hübner, H., Gmeiner, P.J., 2006. Fancy bioisosteres: Novel paracyclophane derivatives as super-affinity dopamine d3 receptor antagonists. *Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 3628–3635.
- Serin, S., 1980. 1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol Eldesi, Geometrik İzomerleri, Geçiş Metalleri ile Kompleks Formasyonları. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Shah, N.M., Shah, P.M., 1960. Phospha-variations' on the themes of Staudinger and Wittig: phosphorus analogs of Wittig reagents. *Chimiche Beichte*, 93, 18.
- Skorsepa, J.S., Gyoryova, K., Menlik, M., 1995a. Diidobis (nicotinamide-N-acetateo) zinc(II). *Journal of Thermal Analysis*, 44,(1), 169-171.
- Solomon, E.I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E., 1996. Multicopper Oxidases and Oxygenases. *Chemical Reviews*, 96, 2563.
- Tanew, A., Ortel, B., Rappersberger, K., Honigsmann, H., 1988. 5-Methoxypsoralen (Bergapten) for photochemotherapy. Bioavailability, phototoxicity, and clinical efficacy in psoriasis of a new drug preparation. *Journal of the American Academy Dermatology*, 18, 333.
- Tisato, F., Marzano, C., Porchia, M., Pellei, M., Santini, C., 2010. Copper in diseases and treatments, and copper-based anticancer strategies. *Medicinal Research Reviews*, 30, 708-749.

- Tsai, I.L., Hsieh, C.F., Duh, C.Y., 1998. Additional cytotoxic neolignans from *Persea obovatifolia*, *Phytochemistry*, 48, 1371–1375.
- Tunalı, N.K., Özkar, S., 2009. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Tümer, M., Köksal, H., Şener, M.K., Serin, S., 1999. Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate schiff base ligands. *Transition Metals Chemistry*, 24, 414-420.
- Uçar, İ., Bulut, A., Paşaoğlu, H., Büyükgüngör, O., 2005. Tris(1,10-henanthroline- κ^2 N,N')iron(II) squarate octahydrate. *Acta Crystallographica*, 61, 1909-1911.
- Us, Ş., 2006. Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Watanabe, H., Ono, M., Kimura, H., Kagawa, S., Nishii, R., Fuchigami, T., 2011. A dual fluorinated and iodinated radiotracer for PET and SPECT imaging of beta-amyloid plaques in the brain. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 21(21), 6519-6522.
- Weder, J. E., Dillon, C.T., Hambley, T.W., Kennedy, B.J., Lay, P.A., Biffin, J.R., Regtop, H.L., Davies, N.M., 2002. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coordination Chemistry Reviews*, 232, 95-126.
- WHO, 2007. *Monographs on Selected Medicinal Plants*. Vol 3, Geneva, 23-32.
- Wilmer, S., Daryleh, B., 1959. The Complexes of pyridinaldazine with iron(II) and nickel(II). *Journal of the American Chemical Society*, 13, 135-144.
- Xiang, Y., Hirth, B., Asmussen, G., Biemann, H.P., Bishop, K.A., Good, A., Fitzgerald, M., Gladysheva, T., Jain, A., Jancsics, K., Liu, J., Metz, M., Papoulis, A., Skerlj, R., Stepp, J.D., Wei, R.R., 2011. The discovery of novel benzofuran-2-carboxylic acids as potent Pim-1 inhibitors. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 21, 3050–3056.
- Yue, S., Li, B., Fan, D., Hong, Z., Li, W., 2007. Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device. *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 1100-1120.
- Zawadowski, T., Kossakowski, J., Rechowicz, P., 1977. Synthesis of 2-methyl-5-hydroxy-6-acetylbenzofuran-3-carboxylic acid and its derivatives. *Polish Journal Chemistry*, 51, 159-162.

Zhang, C., Feng, L., Chen, Z., 2007. Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex. *Spectrochimica Acta* 66, 1204-1207.

Zhang, Q., Zhang, F., Wang W., Wang X., 2006. Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1344-1352.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Soyadı, Adı : DAĞLI, Özge
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.07.1990 - ANKARA
 E-posta : ozge.dagli@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi / Kimya Bölümü	2013
Lise	Yahya Kemal Beyatlı Lisesi / YDA Program	2008

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Karadaş, N., Erol, K., Akbaş, A., Yılmaz, Y., Dağlı, Ö., 2011. Investigation of inhibition effect of berberine on the corrosion of copper in acidic medium. 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, P104.
2. Yurdakul, Ö., Köse, D.A., Dağlı, Ö., 2015. Yaş ve cinsiyet bazlı çorum ilinde iş sağlığı ve güvenliği kanununun uygulanmasının istatistiksel olarak değerlendirilmesi. VIII. Ulusal İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Kongresi, Adana, P66.
3. Dağlı, Ö., Köse, D.A., Şahin, O., 2015. Zn(II) geçiş metal katyonunun kumarilik asit ve kumarilik asit / 1,10-fenantrolin içeren karışık ligandlı komplekslerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu. 5. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, P050.

4. Dağlı, Ö., Köse, D.A., Şahin, O., 2015. Cu(II) geçiş metal katyonunun kumarilik asit ve kumarilik asit / N,N-dietilnikotinamid (DENA) içeren karışık ligandlı komplekslerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu. 5.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, P051.

