T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI L-AMİNOASİTLERİN SCHİFF BAZLARININ GEÇİŞ ELEMENTLERİ İLE VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MELİKE ÖZGE KOÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. ÖZLEN ALTUN

EDİRNE-2018

MELİKE ÖZGE KOÇER'in hazırladığı "BAZI L-AMİNOASİTLERİN SCHIFF BAZLARININ GEÇİŞ ELEMENTLERİ İLE VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya. Anabilim Dalında birYüksek lisans/ Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Doç. Dr. Aylin YILDIZ	.....
Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ	.....
Doç. Dr. Özlen ALTUN	.....

Tez Savunma Tarihi: 23/05/2018

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç. Dr. Özlen ALTUN

Tez Danışmanı

.....

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

Prof. Dr. Murat YURTCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

23 / 05 / 2018

Melike Özge Koçer



Yüksek Lisans Tezi

BAZI L-AMİNOASİTLERİN SCHİFF BAZLARININ GEÇİŞ ELEMENTLERİ İLE VERDİKLERİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Çalışmamız da Co (II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metallerinin L formundaki fenil alanin, triptofan, asparagin, glisin ve glutamin amino asitleri, 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin yardımcı ligantların 2-hidroksi-1-naftalaldehit ve furfulaldehit gibi aromatik aldehitler ile vermiş oldukları kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları elemental analiz, IR, UV-VIS ve X-Ray spektroskopileri, termal analiz (TG/DTA), iletkenlik, manyetik moment, ^{1}H ve ^{13}C NMR, LS-MS ve erime noktası tayini yöntemlerinden faydalanarak aydınlatıldı. Yapısal karakterizasyondan sonra komplekslerin biyolojik uygulanabilirlik açısından komplekslerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenebilmesi için çeşitli bakteri ve maya ile test edildi. Sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal aktivite gösterdikleri belirlendi. Ayrıca sentezlenen komplekslerin DPPH giderme aktiviteleri EC_{50} olarak hesaplandı.

Yıl : 2018

Sayfa Sayısı : 130

Anahtar Kelimeler : L-Aminoasitler, Geçiş metalleri, Sentez, Analiz, Spektral aktiviteler

Master's Thesis

THE SYNTHESIS OF THE COMPLEXES OF SCHIFF BASES OF SOME L-AMINOACIDS WITH SOME TRANSITION METALS, THE ELUCIDATION OF THE STRUCTURES AND THE INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THEIRS

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In the present study, a new series of amino acid Schiff bases were synthesized from bensaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and L-Phenyl alanine, L-Asparagine, L-Glysine, L-Glutamine and L-Thyritophane. Furthermore, synthesis of d-block metal complexes of mixed ligand with metal precursors such as Co (II), Ni (II), Pd (II) and Pt (II) salts and some selected auxiliary ligands such as 8-hydroxyquinoline and etylenediamine were to be performed under refluxing conditions and optimization of the reactions to obtain the composition of complexes using mol rate and Job methods. The preparation and structural elucidation of the complexes will be undertaken by using physico-chemical (Elemental Analysis, Melting point, Magnetic susceptibility, Conductivity), spectroscopic methods (LC-MS, UV/Vis, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, XRD and FT-IR) and thermal analysis (TG-DTA). In addition, Antimicrobial, cytotoxyte and antioxidant activites of obtained complex compouns were investigated.

Year : 2018

Number of Pages : 130

Keywords : L-Aminoacids, Transition Metals, Synthesis, Analysis, Spectral Activities

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her daim yardımı ve desteğini sağlayan, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Özlen ALTUN'a sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu süre içerisinde, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ'a, Doç. Dr. Şebnem SELEN İŞBİLİR' e, Prof. Dr. Hülya YAĞAR'ai, Doç. Dr. Mesut BOZ'a, yüksek lisans öğrencisi Kimyager Övül TETİK'e ve Laborant Nevin KÜTÜK'e, analiz sonuçlarının değerlendirilmesin de destek olan TÜTAGEM personellerine teşekkür ederim.

Yüksek lisans'a başlamamda en büyük katkısı olan, destekleri her zaman yanımda olan aileme gösterdikleri sabır, anlayış ve özverileri için sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca TÜBAP/2016 – 250 nolu 'Bazı L-aminoasitlerin schiff bazlarının geçiş elementleri ile verdikleri komplekslerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi' adlı yüksek lisans projemi destekleyen Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1 : GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 : GENEL BİLGİLER **2**

2.1. Amino Asitler **2**

2.2. Amino Asitlerin Sınıflandırılması **3**

2.2.1. Bir karboksil ve bir amino gruptan oluşanlar **3**

2.2.2. Bir amino ve iki karboksil gruptan oluşanlar **3**

2.2.3. İki amino ve bir karboksil gruptan oluşanlar **4**

2.2.4. Hidroksi amino asitler **4**

2.2.5. Kükürtlü amino asitler **4**

2.2.6. Guanidin gruplu amino asitler **5**

2.2.7. Aromatik amino asitler **5**

2.2.8. Heterosiklik amino asitler **5**

2.3. Amino Asitlerin D- ve L- Serileri **6**

2.4. Amino Asitlerde İzoelektrik Nokta **6**

2.5. Amino Asitlerin Kimyasal Özellikleri **7**

2.6. Amino Asitlerin Eldesi **7**

2.7. Amino Asit ile Metal Kompleks Eldesi **8**

2.8. Amino Asitlerin Ligand Özelliği **8**

2.9. Amino Asit Metal Komplekslerinin Biyolojik Özellikleri **9**

2.10. Çalışmada Kullanılan Amino Asitler **9**

2.10.1. L-Asparagin **9**

2.10.2. L- Fenil Alanin **10**

2.10.3. L-Glisin **11**

2.10.4. L-Glutamin **12**

2.10.5. L-Triptofan **13**

2.11. Schiff Bazları **14**

2.12. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri **15**
2.13. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri **15**
2.14. Schiff Bazlarının Spektroskopik Özellikleri **15**
2.15. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri **16**
BÖLÜM 3 : MATERYAL VE METOD **17**
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler **17**
3.2. Kullanılan Cihazlar **18**
3.3. Kullanılan Metodlar **19**
3.3.1. Optik yöntemler **19**
3.3.1.1. Mol oranı yöntemi **19**
3.3.1.2. Sürekli değişim (JOB) yöntemi **19**
3.3.2. Antioksidan etki tayini **20**
3.3.2.1. DPPH radikali giderme aktivitesinin tayini **20**
3.3.3. Antimikrobiyal ve sitotoksisite aktivite tayini **20**
3.3.3.1. Antimikrobiyal etki denemeleri **20**
3.3.3.2. Sitotoksisite denemeleri (MTT testi) **21**
BÖLÜM 4: DENEYLER **23**
4.1. Sentezler **23**
4.1.1. Aminoasitlerin furfuraldehit ile olan schiff baz reaksiyonu **23**
4.1.2. Aminoasitlerin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile olan schiff baz reaksiyonu **24**
4.1.3. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi **26**
4.1.4. İmin 1'in kobalt kompleksinin sentezi **26**
4.1.5. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında nikel kompleksinin sentezi **27**
4.1.6. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında palladyum kompleksinin sentezi **28**
4.1.7. İmin 2'nin nikel kompleksinin sentezi **29**
4.1.8. İmin 2'nin 8-hidroksi kinolin varlığında platin kompleksinin sentezi **30**
4.1.9. İmin 2'nin palladyum kompleksinin sentezi **30**
4.1.10. İmin 3'ün nikel kompleksinin sentezi **31**
4.1.11. İmin 4'ün palladyum kompleksinin sentezi **32**
4.1.12. İmin 5'in palladyum kompleksinin sentezi **33**
4.1.13. İmin 6'nın palladyum kompleksinin sentezi **34**

4.1.14. İmin 7'nin palladyum kompleksinin sentezi **34**
4.1.15. İmin 8'in palladyum kompleksinin sentezi **35**
4.1.16. İmin 9'un etilendiamin varlığında nikel kompleksinin sentezi **36**
4.2. Spektrofotometrik Yöntemler **37**
4.2.1. Çalışılan dalga boyunun belirlenmesi **37**
4.2.2. Oktahedral geometride I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere Mol Oranı Yöntemi'nin uygulanması **38**
4.2.3. Kare düzlem geometride III, V, VI, VIII, X ve XII no'lu komplekslere Mol Oranı Yöntemi'nin uygulanması **40**
4.2.4. II, III, V ve XIII no'lu komplekslere Job Yöntemi'nin uygulanması **41**
4.2.5. I, IV ve VII no'lu komplekslere Job Yöntemi'nin uygulanması **42**
4.3. Antioksidan Etki Tayini Deneyleri **44**
4.4. cis-1,2-Difeniletilenin Epoksidasyonu **45**
BÖLÜM 5: SONUÇLAR VE TARTIŞMA **48**
5.1. Sentezlenen komplekslerin fiziksel özellikleri **48**
5.2. Sentezlenen kompleks bileşiklerin UV-Visible spektrumlarının analizi **49**
5.3. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-IR spektrumlarının analizi **51**
5.4. Sentezlenen kompleks bileşiklerin LC-MS spektrumlarının analizi **53**
5.5. Sentezlenen kompleks bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumlarının analizi **57**
5.6. Sentezlenen ligandların ^{13}C NMR spektrumlarının analizi **58**
5.7. Sentezlenen kompleks bileşiklerin XRD-PATTERN spektrumlarının analizi **61**
5.8. Sentezlenen kompleks bileşiklerin TG- DTA grafiklerinin analizi **63**
5.9. Antimikrobiyal Etki Denemeleri **64**
5.10. Sitotoksisite **72**
5.10.1. MTT testi ve IC50 değerinin belirlenmesi **72**
5.11. Tartışma **78**
KAYNAKLAR **86**
EK-1 EDX Görüntüleri ve Grafikleri **93**
EK-2 UV-VİS Sepktrumları **100**
EK-3 IR Spektrumları **104**
EK-4 ^{1}H NMR Spektrumları **112**
EK-5 ^{13}C NMR Spektrumları **117**

SİMGELER DİZİNİ

^{o}C	Santigrat derece
µg	Mikrogram
A	Absorbans
cm	Santimetre
g	Gram
m/z	Kütle/Yük
ml	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir
δ	Kimyasal Kayma
ν	Frekans (cm^{-1} ya da Hz)

KISALTMALAR DİZİNİ

^{13}C NMR	Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR Nükleer manyetik rezonans)
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy (Mor ötesi-Görünür bölge)
CLSI	Clinical Laboratory Standarts Institute (Klinik Laboratuvar Standartları Enstitüsü)
E.N.	Erime noktası
CH_2CI_2	Diklorometan
DPPH	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
$CDCI_3$	Dötorokloroform
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spekroskopisi)
Hz	Hertz
MHz	Megahertz
m	Multiple
LC ESI/MS	Liquid chromatogtaphy electrospray ionization mass spectrometry (Sıvı kromatografisi/ Elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresi)
^{1}H NMR	Proton nuclear magnetic resonance (Proton nükleer manyetik rezonans)
s	Singlet
TG-DTA	Thermogravimetric-Differential thermal analysis (Termogravimetrik diferansiyel termal analiz)
TLC	Thin layer chromatograhy (İnce tabaka kromotografisi)
DMSO	Dimetil sülfoksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Amino asidin genel formülü **2**

Şekil 2.2. Valin **3**

Şekil 2.3. Glutamik asit **4**

Şekil 2.4. Lisin **4**

Şekil 2.5. Treonin **4**

Şekil 2.6. Sistein **4**

Şekil 2.7. Arginin **5**

Şekil 2.8. Fenil Alanin **5**

Şekil 2.9. Tirozin **5**

Şekil 2.10. Triptofan **5**

Şekil 2.11. L- α-amino asit **6**

Şekil 2.12. D- α-amino asit **6**

Şekil 2.13. Amino asitin bazik karakter gösterimi **6**

Şekil 2.14. Amino asitin asidik karakter gösterimi **7**

Şekil 2.15. L-Asparagin **9**

Şekil 2.16. L- Fenil Alanin **10**

Şekil 2.17. L-Glisin **12**

Şekil 2.18. L-Glutamin **12**

Şekil 2.19. L-Triptofan **13**

Şekil 4.1. Amino asitlerin furfuraldehit ile olan schiff baz reaksiyonu **23**

Şekil 4.2. Amino asitlerin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile olan schiff baz reaksiyonu **25**

Şekil 4.3. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi **26**

Şekil 4.4. İmin 1'in kobalt kompleksinin sentezi **27**

Şekil 4.5. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında nikel kompleksinin sentezi **28**

Şekil 4.6. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında palladyum kompleksinin sentezi **29**

Şekil 4.7. İmin 2'nin nikel kompleksinin sentezi **29**

Şekil 4.8. İmin 2'nin 8-hidroksi kinolin varlığında platin kompleksinin sentezi **30**
Şekil 4.9. İmin 2'nin palladyum kompleksinin sentezi **31**
Şekil 4.10. İmin 3'ün nikel kompleksinin sentezi **32**
Şekil 4.11. İmin 4'ün palladyum kompleksinin sentezi **33**
Şekil 4.12. İmin 5'in palladyum kompleksinin sentezi **33**
Şekil 4.13. İmin 6'in palladyum kompleksinin sentezi **34**
Şekil 4.14. İmin 7'in palladyum kompleksinin sentezi **35**
Şekil 4.15. İmin 8'in palladyum kompleksinin sentezi **36**
Şekil 4.16. İmin 9'in palladyum kompleksinin sentezi **36**
Şekil 4.17. Oktahedral yapıda I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere ait mol oranı grafiği **39**
Şekil 4.18. Kare düzlem yapıda III, V, VI,VIII, X ve XII no'lu komplekslere ait mol oranı grafiği **40**
Şekil 4.19. II, III, V ve XIII no'lu komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği **42**
Şekil 4.20. IX, X, XI, XII ve XIII komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği **43**
Şekil 4.21. V, VIII, IX, X ve XII nolu kompleksler için DPPH radikali giderme aktivitesi **45**
Şekil 4.22. VI no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu **46**
Şekil 4.23. VIII no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu **46**
Şekil 4.24. X no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu **47**
Şekil 4.25. XII no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu **47**
Şekil 5.1. I nolu maddenin LC-MS spektrumu **53**
Şekil 5.2. II nolu maddenin LC-MS spektrumu **53**
Şekil 5.3. III nolu maddenin LC-MS spektrumu **53**
Şekil 5.4. IV nolu maddenin LC-MS spektrumu **54**
Şekil 5.5. V nolu maddenin LC-MS spektrumu **54**
Şekil 5.6. VI nolu maddenin LC-MS spektrumu **54**
Şekil 5.7. VII nolu maddenin LC-MS spektrumu **55**
Şekil 5.8. VIII nolu maddenin LC-MS spektrumu **55**
Şekil 5.9. IX nolu maddenin LC-MS spektrumu **55**

Şekil 5.10. X nolu maddenin LC-MS spektrumu **56**
Şekil 5.11. XI nolu maddenin LC-MS spektrumu **56**
Şekil 5.12. XII nolu maddenin LC-MS spektrumu **56**
Şekil 5.13. XIII nolu maddenin LC-MS spektrumu **57**
Şekil 5.14. I nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **65**
Şekil 5.15. II nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **65**
Şekil 5.16. III nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **66**
Şekil 5.17. IV nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **66**
Şekil 5.18. V nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **67**
Şekil 5.19. VI nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **67**
Şekil 5.20. VII nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **68**
Şekil 5.21. VIII nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **68**
Şekil 5.22. IX nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **69**
Şekil 5.23. X nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **69**
Şekil 5.24. XI nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **70**
Şekil 5.25. XII nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **70**
Şekil 5.26. XIII nolu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri **71**
Şekil 5.27. I nolu kompleksin MEF sağlıklı hücrede 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **73**
Şekil 5.28. II nolu kompleksin MEF sağlıklı hücrede 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **73**
Şekil 5.29. VIII nolu kompleksin MEF sağlıklı hücrede 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **74**
Şekil 5.30. X nolu kompleksin MEF sağlıklı hücrede 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **74**
Şekil 5.31. I nolu kompleksin DU 145 prostat kanseri hücresinde 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **75**
Şekil 5.32. II nolu kompleksin DU 145 prostat kanseri hücresinde 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **75**

Şekil 5.33. VIII nolu kompleksin DU 145 prostat kanseri hücresinde 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri **76**
Şekil 5.34. X nolu kompleksin DU 145 prostat kanseri hücresinde 25-800 μM aralıklarında yapılan 24 ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testinde belirlenen % canlılık grafikleri 76
Şekil 5.35. İki aşamalı kompleks eldesi **78**
Şekil 5.36. Tek aşamalı kompleks eldesi **79**
Şekil 5.37. I nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **80**
Şekil 5.38. II nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **81**
Şekil 5.39. III nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **81**
Şekil 5.40. IV nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **81**
Şekil 5.41. V nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **81**
Şekil 5.42. VI nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **82**
Şekil 5.43. VII nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **82**
Şekil 5.44. VIII nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **82**
Şekil 5.45. IX nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **82**
Şekil 5.46. X nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **83**
Şekil 5.47. XI nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **83**
Şekil 5.48. XII nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **83**
Şekil 5.49. XIII nolu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı **83**

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri **37**

Çizelge 4.2. Sentezlenen komplekslerin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri **38**

Çizelge 4.3. Oktahedral geometride I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere ait mol oranı, ve absorbans (A) değerleri **39**

Çizelge 4.4. Kare düzlem geometride III, V, VI, VIII, X ve XII no'lu komplekslere ait mol oranı [M/L] ve absorbans (A) değerleri **40**

Çizelge 4.5. II, III, V ve XIII no'lu komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri **41**

Çizelge 4.6. I, IV ve VII no'lu komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri **43**

Çizelge 4.7. Antioksidan etki için oktahedral yapıda I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere ait % İnhibisyon değerleri **44**

Çizelge 5.1. Ligandların UV-Visible elektronik geçişleri **49**

Çizelge 5.2. Sentezlenen kompleks bileşiklerin UV-Visible elektronik geçişleri **50**

Çizelge 5.3. Tek başına ligandların FTIR (cm^{-1}) spektrumlarının değerleri **51**

Çizelge 5.4. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FTIR (cm^{-1}) spektrumlarının değerleri **52**

Çizelge 5.5. Ligandların ^{1}HNMR (δ,ppm) spektrumlarının değerleri **57**

Çizelge 5.6. III, V, VI ve VIII no'lu komplekslerin ^{1}H NMR spektrumlarının değerleri **58**

Çizelge 5.7. Tek başına ligandların ^{13}C NMR (δ,ppm) spektrumlarının değerleri **60**

Çizelge 5.8. I, II, IV, V, VII, XIII no'lu kompleksler için XRD-Pattern değerleri **61**

Çizelge 5.9. III, VI,VIII, IX, X, XI, XII no'lu kompleksler için XRDPattern değerleri **62**

Çizelge 5.10. Metal komplekslerin TG-DTA sonuçları **63**

Çizelge 5.11. I, II, VIII ve X no'lu maddelerin insan sağlıklı hücre (MEF) üzerindeki % canlılık değerleri **77**

Çizelge 5.12. I, II, VIII ve X no'lu maddelerin insan prostat kanser hücre (DU 145) üzerindeki % canlılık değerleri **77**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Amino asitler, geçiş metalleri ile koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Metal ve amino asitler arasındaki etkileşimi anlamak için amino asitlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin yapılarını incelemek gerekmektedir.

Amino asitlerin metal iyonları ile yaptığı kompleksler biyolojik sistemlerde önemli role sahiptir ve dolayısıyla serbest ligantlardan biyolojik olarak daha etkilidir. Biyolojik sistemlerde heterosiklik bileşiklerin önemli yeri vardır, özellikle N üzerinden bağ yapan sistemlerde birçok vitamin ve ilacın yapısında bulunurlar. Amino asitlerin metal kompleksleri antibakteriyel, antienflamatuar, antiülser ve hatta antikanser özellikleri ile farmasötik olarak oldukça ilgi çekmektedir.

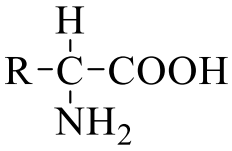
Bu bilgilerden yola çıkılarak bu çalışmada Co (II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metallerinin fenil alanin, triptofan, asparagin, glisin ve glutamin amino asitleri, 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin ile vermiş oldukları komplekslerin sentezlenmesi amaçlanmış, sentezlenen komplekslerin de yapıları elemental analiz, IR, UV-VIS ve X-Ray spektroskopileri, termal analiz (TG/DTA) iletkenlik, manyetik moment, H^{1} ve C^{13} NMR, LS-MS ve erime noktası tayini yöntemleriyle aydınlatılmıştır Yapısal karakterizasyondan sonra komplekslerin biyolojik uygulanabilirlik açısından komplekslerin antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Amino Asitler

Amino asitler proteinlerin temel yapı taşıdır. Proteinler, amino asitlerin dehidrate polimeridir ve her bir amino asit kalıntısı yanındaki özel bir tip kovalent bağ ile bağlanmaktadır (Nelson, 2005). Amino asitler, monokarboksilli asitlerin karbon zincirindeki H^+ ile $-NH_2$ grubunun yer değiştirmesi ile oluşur (Demirci, 2016).



Şekil 2.1. Amino asidin genel formülü

∝-amino asitler, aynı karbon atomuna bağlı –COOH ve amino grubu olan yapılardır. Proteinlerin yapısında sadece bu amino asitler bulunur (Demirci, 2016). Amino asitler içerisinde sadece glisin de ∝-karbon atomu simetriktir (Bingöl, 1972).

Proteinlerle ilgili ilk çalışmalarda doğal olarak proteinlerden elde edilen serbest amino asitler üzerine odaklanmışlardır. İlk olarak 1806 yılında asparagin keşfedilmiştir. Bulunan 20 amino asitten sonuncusu olan treonin 1938 yılına kadar tanımlanamamıştır. Amin asitlerde genel bir isimlendirme mevcuttur, çoğu zaman ilk elde edildikleri maddeye yakın isimler verilmiştir.

Asparagin ilk defa asparagusta ve glutamat buğday gluteninden bulunmuştur. Tirozin ilk kez peynirden izole edilmiştir ve glisin de tatlı tadından dolayı adını almıştır (Nelson, 2005).

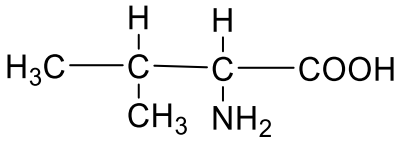
Amino asitlerin geneli yüksüzdür ve bir amino grubu ve bir -COOH grubundan oluşur. Molekülde ikinci bir amino grubu taşıyanlar bazik, ikinci bir -COOH grubu bulunduranlar ise asidik özellik taşırlar. Bazı amino asitlerde amino grubu bulunurken bazılarında ise imino grubu bulunmaktadır. Bunlar gerçekte imino asit olmalarına rağmen amino asit veya çeşitleri olarak nitelendirilirler. ∝-amino asitler çeşitli R grupları ile birbirinden ayırt edilirler. R grubu alifatik, aromatik, dallanmış, uzun, kısa ya da pirolidon gibi çeşitli şekilde olabilir. Bir amino asitte, -NH_2 grubu baz ve -COOH grubu asit özellik gösterir. Böylece, hem asit hem de bazlarla reaksiyona girerler. Amino asitler kolay çözünebilen bir yapıya sahip, yüksek erime noktası karakteristliği olan beyaz katı maddelerdir. Bazıları tatsız (eu), bazıları acı, bir kısmı ise tatlıdır (Demirci, 2016).

2.2. Amino Asitlerin Sınıflandırılması

Amino asitlerde, R grubu düz ya da karbon zinciri dallı bir yapıda olabilir. Karbon zinciri homojen veya ek gruplar içerebilir. Homojen kısmında bir amino grup ve karboksil, iki karboksil ve iki amino grup bulunduranlar gibi çeşitli alt gruplara ayrılırlar. S, OH^- ve guanido gibi ek gruplular amino asitleri içerir (Demirci, 2016).

2.2.1. Bir karboksil ve bir amino gruptan oluşanlar

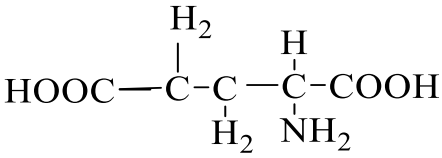
Bu gruba örnek olarak glisin, alanin, valin, lösin ve izolösin verilebilir. Çözeltideki reaksiyon özellikleri bakımından nötr amino asitlerdir.



Şekil 2.2. Valin

2.2.2. Bir amino ve iki karboksil gruptan oluşanlar

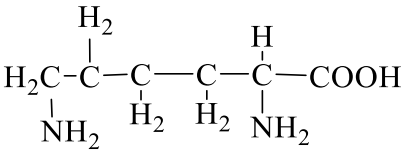
Aspartik asit ve glutamik asit bu grubu oluşturan amino asitlerdir. Sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler.



Şekil 2.3. Glutamik asit

2.2.3. İki amino ve bir karboksil gruptan oluşanlar

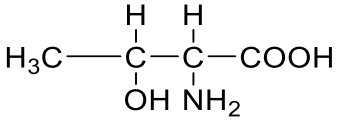
Bu grup içerisinde lisin ve hidroksilin bulunur. Çözeltideki reaksiyonları bazik özellik gösterir.



Şekil 2.4. Lisin

2.2.4. Hidroksi amino asitler

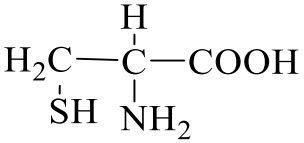
Hidroksil grubu (OH) içerirler. Serin ve treonin bu grup içinde bulunur. Çözeltideki reaksiyonları nötral özellik gösterir.



Şekil 2.5. Treonin

2.2.5. Kükürtlü Amino Asitler

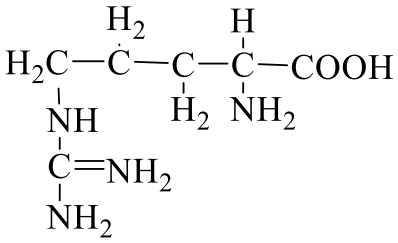
Kükürt grubu (SH) içerirler. Sistein, sistin ve metionin bu gruba dahildir.



Şekil 2.6. Sistein

2.2.6. Guanidin Gruplu Amino Asitler

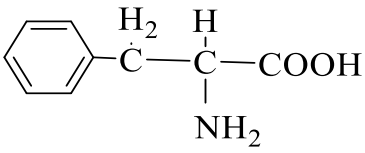
Bu grup arginini içerir. Çözeltideki reaksiyonu bazik özelliktedir.



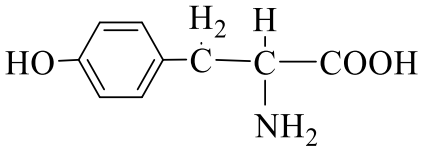
Şekil 2.7. Arginin

2.2.7. Aromatik Amino Asitler

Yapılarında benzen halkası bulunur. Bu gruba fenil alanin ve tirozin dahildir.



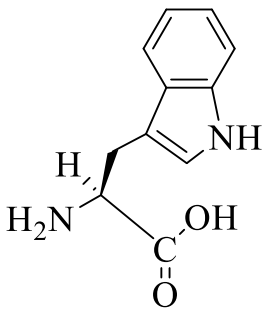
Şekil 2.8. Fenil Alanin



Şekil 2.9. Tirozin

2.2.8. Heterosiklik Amino Asitler

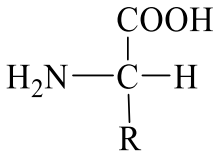
Farklı atomlardan meydana gelmiş amino asitlerde halka yapısı vardır. İndol halkalı triptofan, imidazol halkalı histidin, pirolidol halkalı prolin ve hidroksiprolin bu grupta yer alır.



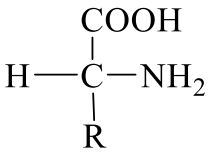
Şekil 2.10. Triptofan

2.3. Amino Asitlerin D- ve L- Serileri

Amino asitler içerisinde sadece glisin de karbon atomu simetriktir. Glisin hariç diğer amino asitlerde asimetrik karbon atomu taşıdıklarından optikçe aktiftirler dolayısıyla polarize ışığı sağa ve sola çevirirler. ∝-karbon atomu amino asitlerde asimetrik merkezdir. Molekülde birden fazla asimetrik karbon atomu varsa, karbonhidratlarda şekillenme en yüksek rakamlı asimetrik karbon atomunun şekillenmesine göre olurken, amino asitlerde ∝-amino gubuna göre yapılır. Bu durumda karboksil grubu yukarıya, R grubu aşağıda olacak şekilde yazılır. Bir amino asit başka asimetrik karbon atomu taşıyorsa D- ve L- konfigürasyonlarına ait tekrar iki farklı izomeri ortaya çıkar (Demirci, 2016).



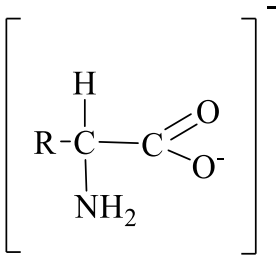
Şekil 2.11. L- α-amino asit



Şekil 2.12. D- α-amino asit

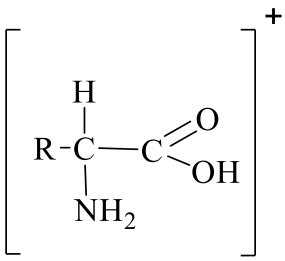
2.4. Amino Asitlerde İzoelektrik Nokta

Amino asitler, sulu çözeltilerin pH'ına bağlı olarak yapılarında bulunan hem amino hem de karboksil grubu bulundurduğundan asit yada baz özellik gösterirler. Eğer ortam bazik ise amino asit molekülü karboksil grubundan bir proton verir ve anyon haline gelir yani bazik özellik gösterir.



Şekil 2.13. Amino asitin bazik karakter gösterimi

Eğer ortam asidik ise amino asit molekülündeki amino grubu bir proton alır ve katyon haline gelir yani asidik özellik gösterir.



Şekil 2.14. Amino asitin asidik karakter gösterimi

Nötral amino asitlerin sulu çözeltilerinde asidik ve bazik özellikler eşittir. Amino asitlerin, iç tuz yanı dipolar olması halinde NH_3^+ grubundan asit özelliğini, COO^- grubundan ise baz özelliği kazanmaktadır. Tüm amino asitlerin kendine ait bir pH değerinde eşit sayıda negatif ve pozitif yükü vardır. İzoelektrik nokta, amino asitlerin yüksüz formda bulundukları bu pH değeridir ve maksimum dipolar iyon oluşur. Her amino asit için farklı pH'tadır ve pI şeklinde gösterilir (Demirci, 2016).

2.5. Amino Asitlerin Kimyasal Özellikleri

Bir amino asidin amin kısmı ile başka bir amino asidin karboksil kısmı reaksiyona girdiğinde H_2O açığa çıkar ve peptit bağı oluşur. Amino asitler susuz hidroklorik asit varlığında etanol ve metanolle metil esterleri verirler. Amino asitlerin amid yapıları, ester kısımların anhidröz veya alkolik amonyakla reaksiyona girmesi ile oluşmaktadır. Amino asitlerin amin kısımları dimetilsülfat veya metil iyodür ile reaksiyona sokulduğunda ise kolayca metilleşir. Pirolin ve hidroksi pirolin hariç tüm amino asitler nitröz asitle muammele edildiğinde azot açığa çıkar. Bu özellikten dolayı protein miktarının tayini yapılmaktadır. Son olarak, amino asitler formaldehit ile reaksiyona sokulduğunda amino asit miktarı ölçülebilir (Bilcen, 2008).

2.6. Amino Asitlerin Eldesi

Amino asitlerin eldesinde çok sayıda amino asit içeren proteinlerin hidrolizi yada primer aminlerin elde edilmesinde kullanılan değişik yöntemlerden yararlanılır. Proteinler amid karakterli bileşiklerdir ve hidroliz edilmeleriyle amino asitler ortaya çıkar. Hidroliz işlemi, proeinlerin asit yada bazlarla kaynatılması veya proteolitik enzimler yardımıyla yapılmaktadır. Proteinler çok sayıda amino asidi yan yana içerirler

ve erime noktalarında bozunurlar. Bundan dolayı hidroliz sonucu oluşan amino asitleri kristallendirme yada fraksiyonlu destilasyonla birbirinden ayırmak imkansızdır.

Amino asitlerin tanınmasında çeşitli renk reaksiyonları kullanılır. Bunlardan bazıları, Ksantoprotein reaksiyonu, fenil alanın ve triptofan gibi aromatik halkaya sahip amino asitlerin eldesinde, Millon reaksiyonu, fenol içeren amino asitlerin tanınmasında, Hopkins Cole testi, triptofan içeren yapıların analizinde, Sakaguchi testi arginin eldesinde, Biüret reaksiyonu ise ninhidrin reaksiyonu oluşumunda kullanılmaktadır. (Bingöl, 1972).

2.7. Amino Asit ile Metal Kompleks Eldesi

Amino asitlerin metal komplekslerinin hidroksil, karboksil ve amid gibi yan grupların konfigürasyon oluşturmaları ve yapıları araştırılmıştır. Yapılan bir çalışmada sentezlenen, $[Cu(L\text{-}thr)_2]H_2O$ kompleksinde hidroksil grubu moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumunu sağlamıştır (Rızzi, 2003). Peptidlerin metal kompleksleri (Peptit, 1984) amino asitlerin metal komplekslerine en güzel örneklerdir. Kompleks oluşurken, peptid zincirindeki verici atomların sayısı ve konfigürasyonları koordinasyonu tetiklemektedir. Örneğin, $[Pt(L\text{-}Met\text{-}Gly)Cl_2]$ kompleksi, L-Metionin-Glisin peptid zincirindeki amino ve tioeter gruplarının reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır (Shi, 1999).

Başka bir çalışmada, doğal amino asitlerin stereo özelliklerinin anlaşılması için optikçe aktif, farklı izomerlere sahip oktahedral yapıda Co (II) kompleksleri sentezlenmiştir (Chin, 1999). Yine farklı metal enzimlerin aktif bölgelerinin tanınması için çok sayıda dinükleer metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca amino asitlerin $[Fe_2(\mu O)(\mu\text{-}aminoasit)(tpa)](CIO_4)_4$ genel formülüne sahip Fe (II) köprülü 3'lü kompleksleri elde edilmiş ve redoks özellikleri incelenmiştir (Umakoshi, 1999).

2.8. Amino Asitlerin Ligand Özelliği

Amino asitler, geçiş elementlerinin koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutarlar. Metal ve proteinler arasındaki etkileşimi anlamak için amino asitlerin geçiş elementleri ile oluşturdukları komplekslerin yapılarını incelemek önemlidir. Temel amino asitler de merkez atomu ile bağ oluşturan atomlar azot, kükürt ve oksijendir. Amino asitler yapısında bulunan karboksilik asitin (-COOH) H^+'u anyonik olarak ayırır ve karboksilat iyonu ($-COO^-$) üzerindeki eksi ucundan metale anyonik tek dişli olarak

bağlanır. Ayrıca amino asitlerin diğer ucundaki amino grubunda (-NH_2) bulunan N Lewis bazı olarak metale koordine olur. Bu iki bağlanma nedeni ile amino asitler metale monoanyonik çift dişli olarak bağlanır (Versiane, 2006, Rodríguez-González, 2007).

2.9. Amino Asit Metal Komplekslerinin Biyolojik Özellikleri

Amino asitlerin metal iyonları ile yaptığı kompleksler biyolojik sistemlerde önemli role sahiptir ve dolayısıyla serbest ligantlardan biyolojik olarak daha etkilidir. Biyolojik sistemlerde heterosiklik bileşiklerin önemli yeri vardır, özellikle N üzerinden bağ yapan sistemlerde birçok vitamin ve ilacın yapısında bulunurlar (Choudhary, 2011, Köse, 2013).

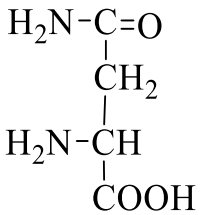
Amino asitlerin metal kompleksleri antibakteriyel, antienflamatuar, antiülser ve hatta antikanser özellikleri ile farmasötik olarak oldukça ilgi çekmektedir (Viera, 2005; Stanila, 2009).

2.10. Çalışmada Kullanılan Amino Asitler

2.11.1. L-Asparagin

Sistematik adı aspartik asit olan asparagin, 1806 yılında Vauquelin ve Roubiquet tarafından bulunmuştur. Kapalı formülü $C_4H_8N_2O_3$ olan asparagin molekül ağırlığı 132,12 g/mol'dür. Erime noktası 230 ^oC dir. α-aminosüksinamik asit; D- β asparagin; aspartik asit β-amid; asparamid; L- β asparagin gibi adlar alan L-asparagin burçağın filizlerinden izole edilerek monohidrat halinde elde edilir.

Asparagin ortorombik bisfenoidal kristal yapısına sahiptir. Asitlik sabitleri tayin edilerek pK1= 2,02, pK2= 8,80'dir. Asparagin de %36,36 C, % 6,10 H, % 21,20 N, % 36,33 O vardır.



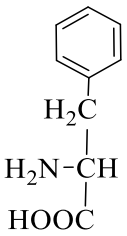
Şekil 2.15. L-Asparagin

Asparagin metanol, eter ve benzende çözünmez, asit ve alkalilerde çözünür. Depolama maddesi olarak görev yapan asparagine yalnız bitki metabolizmalarında rastlanmaktadır. Asparagin diğer amino bileşiklerine oranla daha kararlı, kolay kristallendirilebilen ve bitkilerde depolama ürünü olarak bol bulunan bir maddedir. Bu yüzden ilk bulunan amino asitlerdir.

L-Asparagin bir molekül kristal suyu alır ve yabancı maddelerin varlığında sulu çözeltilerden kolayca kristallendirilebilir. Nötral sulu çözeltilerde kararlı ve 100 ^{o}C sıcaklığa kadar dayanıklı olan asparagin, asidik ve bazik çözeltilerde hidroliz olur. Hidroliz oldukça yavaş yürür. Asparaginin 100 ^{o}C ' de 5 dakika içinde % 23'ü hidrolize uğrar. Gerçekleşmesi olanaksız olan dört üyeli bir kapalı halka sisteminin oluşumunun ortaya çıkması gerektiğinden asparagin, nötral ya da zayif asidik çözeltilerle reaksiyon vermez. Asparagin bir 'asparagin anhidriti' ya da amino süksinimid ile eş anlamlı olan asparaginimid oluşturmak üzere su kaybederek halkalı yapı kazanmasının olası olduğu söylenmiş ancak kanıtlanamamıştır. Asparagin ve türevlerinin Be, B, Fe, Co, Mg, Ti, Cd V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, Zr, Mo, Pd, In, Ra, Hg ile kompleksleri oluşturulmuş ve bu kompleksler çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Asparagin ve türevlerinin çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerden Zr, U, Hg, Cr, Ni, Cd, Pb, V, Ti, Ag, In, Be, Al, Mo metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kararlılık sabitleri bulunmuştur (Bilcen, 2008).

2.11.2. L- Fenil Alanin

Kimyasal formülü $C_9H_{11}NO_2$ olup, 2-amino-3-fenil propanoik asit olarakta bilinir. Kısaca F yada Phe olarak gösterilir. Molekül kütlesi 165.17 g/mol, yoğunluğu 1.28 g/cm^3, erime noktası 280 ^{o}C, pKa'sı 2.20 ve 9.09 ve izoelektrik noktası pH 5.5'dir. Elementel analiz % 65.44 C, % 6.71 H, % 8.48 N ve % 19.37 C'dur.



Şekil 2.16. L- Fenil Alanin

Fenil alanin temel bir amino asit ve en sık kullanılan aromatik amino asittir. Vücut bu amino asidi sentezleyemez ve gıda ya da diğer ek takviyelerden karşılanır. Fenil alanin vücutta tirozinden dönüştürülür ve vücutta çeşitli görevleri olan dopamin, norepinefrinin, melanin, adrenalin ve tiroksinin yapısına katılır (Remka, 2011).

Fenil alanin L-, D- ve DL- olmak üzere üç farklı formda bulunur. L-formu, vücut proteinlerinde bulunan ve en yaygın olan türüdür, D-formunun ağrı kesici özelliği vardır ve DL-formu bu ikisinin karışımı şeklindedir, Fenil alanin eksikliğinde zihinsel düzensizlikler, anksiyete, depresyon, libido düşüklüğü ve kronik yorgunluk görülebilir.

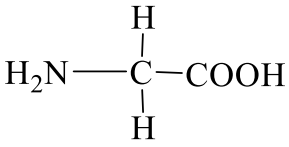
Doğal amino asitlerden biri olan fenil alanin, salisilaldehit ve türevlerinden oluşan su, bipiridin, piridin gibi koordine schiff bazları içerir (Bilcen, 2008). Daha önceki çalışmalarda fenil alanin, triptofan ve tirozindeki aromatik yan zincirlerin, biyolojik sistemlerde bulunan Na ve K için kuvvetli elektron verici olduğu ispatlanmıştır (De Wall, 1999).

Bilcen'in yapmış olduğu çalışmaların da p-Metilfenilalanin ve fenil ligandlarını içeren Cu(II) ve Pd (II) üçlü komplekslerinde bulunan alifatik-aromatik karbon-π etkileşimleri, farklı spektroskopik ve X-Ray yöntemleriyle incelenmiş, bunun sonucunda da bakır ve palladyum metallerine koordine olmuş p-metilfenilalanin ve fenil ligandlarının herhangi bir etkileşimin de bulunmadığı ispatlanmıştır (Bilcen, 2008).

Yapılan teorik hesaplamalarla, glisin, fenil alanin, alanin ve triptofan gibi amino asitlerin gaz fazda bazlara olan ilgileri incelenmiştir (De Wall, 1999). Fenil alaninin Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunda potansiyometrik ve UV-Vis., FT-IR, NMR, X-Ray, TG-DTA gibi farklı spektroskopik yöntemler kullanılmıştır (Kurzak, 1999).

2.11.3. L-Glisin

Sistematik adı 2-amino asetik asittir. Kısaca Gly ya da G olarak gösterilir. Kimyasal formülü $C_2H_5NO_2$ olup molekül kütlesi 75.07 g/mol, erime noktası 233 ^oC, yoğunluğu 1,61g/cm^3'tür. Elementel analiz sonuçlarında % 32.00 C, % 6.71 H, % 18.66 N ve % 42,63 O bulunmaktadır.



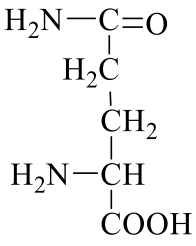
Şekil 2.17. L-Glisin

Glisin temel bir amino asitttir ve ilk kez 1820 yılında jelatinden izole edilmiştir. Aynı zamanda iyi kalitedeki ipek fibrillerinde de bulunmaktadır. Bu amino asit serin treoninden sentezlenebildiği için diyetle almak gerekli değildir. Yan grubu H^+ olan en küçük amino asit olan glisin hidrofilik ya da hidrofobik özellik göstermez. Glisin, çok küçük zincire sahip olduğundan hidrofobik etkileşimlere gerçek anlamda katılmaz (Elliot, 2001).

Glisin vücutta protein ve nükleik asit sentezi için gereklidir. Aynı zamanda kalsiyum absorpsiyonu için vücutta bulunması gereklidir. Vücutta fazladan kreatin sağlamaya ve kas dejenerasyonunu geciktirmeye yardımcı olur. Prostat sayısında oldukça büyük miktarda bulunması sebebiyle prostat sağlığı için önemli olabilir. Glisin amino asidi, sinir sistemi tarafından kullanılır ve epileptik nöbetlerin önlenmesinde, sinir sisteminde bir nörotransmitter inhibitörü olarak fonksiyon gösterir aynı zamanda manik depresyon ve hiperaktivite tedavisinde kullanılır.

2.11.4. L-Glutamin

Kısaca Gln olarak gösterilir. Kimyasal formülü $C_5H_{10}N_2O_3$'tür. Molekül ağırlığı 146,15 g/mol'dür. Erime noktası 185 ºC'dir. Elementel analiz sonuçlarında % 41,09 C, % 6,90 H, % 32,84 O ve % 19,17'si N bulunmaktadır.



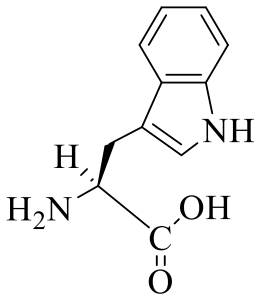
Şekil 2.18. L-Glutamin

Glutaminin iki amin grubu vardır. Terminal grubu ayrılınca glutamat ve amonyak teşekkül eder. Geri kalan alfa amino grubu transaminasyonla diğer amino asitlerin oluşmasında rol oynar (Oğuz, 1998). Glutamin nötral bir amino asit olup insan vücudunda önemli miktarda bulunur.

Glutamin proteinlerin en önemli komponentidir. Yapısında, molekül başına iki amin grubu içerir; pürin ve pirimidin dolayısıyla nükleik asit sentezinde nitrojen taşıyıcı olarak önemli görev alır (Tutanç, 2010). Glutamin besinlerde ve vücutta bol miktarda bulunan 20 amino asitten biridir. Vücuttaki proteinlerinin en temel yapı taşıdır ve sistemden fazla amonyağın atılmasını sağlar. Ayrıca L- Glutamin vücudumuz için önemli bir enerji kaynağı görevi görür. Gastrointestinal sistemin sağlığını korumada güçlü bir rolü vardır. Yapmış olduğu dehidrasyon ile ishali, vitamin, mineral ve gerekli besin kaybının önüne geçer.

2.11.5. L-Triptofan

Kısaca Trp veya W olarak gösterilir. Kimyasal formülü $C_{11}H_{12}N_2O_2$'dir. Molekül kütlesi 204.23 g/mol'dür, erime noktası 285 ^oC, yoğunluğu 1.32 g/mol, izoelektrik noktası 5.88 ve pKa 2.35 ve 9.30'dur. Elementel analizde % 64.69 C, % 5.92 H, % 13.12 N, % 15.67 O bulunur.



Şekil 2.19. L-Triptofan

Proteinleri oluşturan 20 amino asitten biri triptofandır. Polar olmayıp yapısında indol halkası içeren bir amino asittir. Prüvat ve asetil CoA üzerinden yıkılan ketojenik ve glukojeniktir. İçermiş olduğu indol halkası ile melatonin ve seratoninin gibi bileşiklerin yapısına katılmaktadır.

Triptofan bazı mikroorganizmalar ve bitkiler tarafından antranilik ve şikimik asitten elde edilebilir. Diğer aşamada triptofan fosforibasil profosfat ile yoğunlaşır, riboz halkası açılır ve indirgemeyi dekarboksilasyon izler (Bilcen, 2008). Triptofan, optimum sağlık için gerekli olan bir temel amino asittir. Bu amino asit, niasin üretimi için gereklidir. İnsan vücudunda sinir sistemi ve beyin fonksiyonları için önemli olan seratonin üretimi için kullanılır. Triptofan, seratonine dönüştürülmeden önce 5-hidroksi-triptofan adı verilen bir bileşiğe metabolize edilir. Bu amino asit, çocuklarda hiperaktivite konrolünde, stres hafiflemede, kilo kaybı ve iştah azaltmada önemlidir. De Wall yaptığı çalışmalar ile triptofanda bulunan yan zincirin biyolojik sistemlerin temel taşları olan Na ve K için kuvvetli donör olduğunu ispatlamıştır (De Wall, 1999). Triptofan, glisin, alanin, fenil alanın, serin gibi çeşitli amino asitlerin gaz fazda bazlarla olan ilgisini göstermek için elekstrosprey iyonizasyonu ve matrix destekli lazer desabsorbsiyon spektroskopisinden yararlanılmıştır (De Wall, 1999).

Bir başka çalışmada ise, triptofan içeren Cu (II) komplekslerine amino asit bağlanmasıyla yan zincirlerinin büyüklüğü gözlenmiştir (Van Hoof, 2000). Ayrıca triptofan ve türevlerinin bazı metal komplekslerinin önemli antibakteriyel ve antitümör etkilerinin olduğu saptanmıştır. Triptofanın bazı Pt (II), Pd (II) (Offiong, 2000), La (Kong, 2000), Au (III) (Sandow, 2000) ve Cu (II) (Jung, 2000) komplekslerinin biyolojik aktivitesi bulunmuştur.

2.12. Schiff Bazları

Schiff bazları bir primer amin ile bir karbonil grubunun reaksiyonundan elde edilirler (Schiff, 1864). Schiff bazları iyi bir azot elektron verici ligandlarıdır. Bu ligandlar, metale bir yada daha çok elektron çifti vererek çeşitli koordinasyon bileşiklerinin oluşmasını sağlarlar. Patai yapmış olduğu çalışmasında, azometin grubuna oldukça yakın hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması ile Schiff bazlarının kararlı 4, 5 veya 6 halkalı komplekslerinin sentezlenebileceğini, bu durumda da en çok tercih edilen grubun hidroksil grup olduğunu kanıtlamıştır (Patai, 1970).

2.13. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Karbon-karbon atomları arasındaki çift bağın etrafındaki dönmesi, karbon-azot atomları arasındaki çift bağın dönmesine göre daha zordur. Karbon-azot çift bağın daha kolay dönmesi sayesinde stereoizomerler birbirine kolay dönüşür. Çünkü, azot atomunun karbon atomuna göre daha elektronegatif olması ile azometin bağında polarizasyon oluşturur. Ancak schiff bazların sahip olduğu stereoizomerlerinin arasında çok az enerji farkı vardır. Dolayısıyla birkaç istisna dışında izole edilemezler. Eğer azot atomunun bulunduğu azometin grubunda elektronegatif bir grup varsa elektronegatif grup azot atomunda bulunan negatif yükleri karbon atomuna doğru iterek polarizasyonun azalmasına neden olur ve kovalent çift bağ karakteri artar. Schiff bazları azot atomunda hidrojen içermemeleri onların kararlı olmasına neden olur (Ertürk, 2015).

2.14. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Azot atomunun bir elektronegatif grup içermesi azometin bileşiğinin kararlılığı artmasını sağlar. Örnek üzerinden anlatmak gerekirse, -NH grubu taşıyan semikarbazonlar ile fenilhidrazanlar ile azot atomuna bağlı –OH grubu içeren oksimler hidroliz olmazlar ve daha dayanıklı olurlar. Ancak, azot atomuna bağlı aril ya da alkil grubu içeren schiff bazları daha kolay hidroliz olurlar. Bazlara kıyasla Schiff bazları daha kararlı olmalarına karşın düşük pH değerlerinde hidroliz olurlar ve karbonil ile amin bileşiğine ayrılırlar. Burada reaksiyon çift taraflıdır. Eğer elektronegatif olmasına neden olacak en az bir tane eşleşmemiş elektron bulunduran amin kullanılırsa reaksiyonunun tamamlanması ile hidroliz gerçekleşmez. Sonuç olarak yüksek verimle izole edilebilirler.

2.15. Schiff Bazların Spektroskopik Özellikleri

Schiff bazlarının spektroskopik özellikleri biyokimya ve analitik kimyadaki uygulamalarında önemli rol oynar. Aromatik azometinlerde azot ve hidroksi grubu arasındaki hidrojen bağı NMR çalışmalarına olanak sağlar. Azometinlerin NMR spektrumlarındaki protonun kimyasal kaymasındaki değişiklik, aldehitin aromatik halkasındaki para konumuna bağlı bulunan grupların konjugatif etkisi ile aynı olduğu bildirilmiştir.

Schiff bazların da hidroksi grubu bulunduranlar IR spektrumlarında, karakteristik υ(C=N) ve υ(OH) frekanslarına ait pikler görülmektedir. Bir başka υ(OH) frekansındaki piklerde meydana gelen kaymaların incelenmesine fırsat veren durum azometindeki azot ile orto pozisyondaki hidroksi grubun hidrojeni arasındaki olması muhtemel hidrojen bağı oluşumudur. Oluşan hidrojen bağından dolayı konjuge-kelat halkaya ait 2700-2800 cm^{-1} bant vermekte ve π bağındaki OH grubuna ait 3500 cm^{-1} geniş bir bant görülür. Kompleks oluştuğu zaman OH piki görülmez. Schiff bazlarının yapısındaki imin grubu yaklaşık 1640-1630 cm^{-1} de görülmektedir (Ertürk, 2015).

2.16. Schiff Bazların Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının diğer adıyla iminler, sahip oldukları karbon azot çift bağ sayesinde geçiş metalleriyle kompleks bileşikleri verirler. Karbon ve azotun çift bağ zayıf bazik karakterlidir. Dolayısıyla geçiş metalleri vermiş oldukları kompleksler kararlı değildir. Bu yüzden kararlı bir kompleks oluşturabilmeleri için iminlerin kolayca hidrojen iyonu verecek bir grubun olması gerekmektedir. Kararlı olmasını sağlayan grup genelde hidroksil grubudur (Ertürk, 2015).

Kompleks bileşiklerinin eldesinde schiff bazlarının ligand olarak kullanılmasıyla çeşitli bileşikler elde edilmiştir. Eğer iminler oksokrom grupları içerirse sentezlenen metal kompleksleri renkli madde olurlar ve birçok endüstri de özellikle tekstil de boyar maddesi olarak kullanılırlar. Ayrıca, Schiff baz kompleksleri sitotoksisite aktivitesi gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı kanserle etkilerinin reaktif olarak değerlendirilmesi ile ilgili araştırmalar devam etmektedir (Scovill, 1982, West, 1989, Zhu, 2004)

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

1. L-Asparagin (Sigma-Aldrich)

2. L-Fenil Alanin(Sigma-Aldrich)

3. L-Glutamin (Sigma-Aldrich)

4. L-Glisin (Sigma-Aldrich)

5. L-Triptofan (Sigma-Aldrich)

6. Furfuraldehit (Sigma-Aldrich)

7. 2-Hidroksi-1-naftaldehit (Sigma-Aldrich)

8. 8-Hidroksi kinolin

9. Etilendiamin

10. NaOH (Merck)

11. $HClO_4$ (Merck)

12. $CoCl_2.6H_2O$ (Sigma-Aldrich)

13. $NiCl_2.6H_2O$ (Sigma-Aldrich)

14. K_2PtCl_4 (Sigma-Aldrich)

15. $PdCl_2$ (Sigma-Aldrich)

16. Metil alkol (Merck

17. Dietil eter (Sigma-Aldrich)

18. DPPH (Merck)

19. m-Kloro per benzoik asit (Merck)

20. NaOCl (Merck)

21. d-D_2O (Merck)

22. d-Metanol (Merck)

23. d-Kloroform (Merck)

3.2. Kullanılan Cihazlar

1. Ultrasonik banyo: Elma E 30 H Elmasonic marka

2. TG-DTA Cihazı: DTA 6300-T marka Termogravimetrik Analiz Cihazı

3. Vakum desikatörü: Sanplatec Corp marka vakum desikatörü.

4. Etüv: 0-240°C aralık

5. IR Cihazı: Perkin Elmer Frontier marka FT-IR spektrofotometresi.

6. Rotavapor: Buch Laboratoriums technick AGCH 9200.

7. Elementel Analiz Cihazı: Leco Truespec Micro marka

8. Vakum etüvü: Nüve EV 018 marka.

9. Kütle analiz cihazı: Q-TOF, AB-SCİEX Triple TOF 4600 System.

10. Erime noktası tayin cihazı: Gallenkamp marka

11. UV-VİS Cihazı: Shimadzu UV-1700 Pharma marka

12. NMR Cihazı: 300 MHz'lik Varian marka

13. Manyetik süseptibilite cihazı: Scherwood Scientific marka.

14. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Chittern Scientific firması yapımı

15. İletkenlik ölçüm cihazı: Meter Lab

16. Terazi: Gec Avery marka hassas terazi.

3.3. Kullanılan Metodlar

3.3.1. Optik Yöntemler

3.3.1.1. Mol Oranı Yöntemi

Mol oranı yönteminde (Meyer, 1957), metal iyonu konsantrasyonu sabit tutularak konsantrasyon oranları 0.1'den 10'a kadar değişen bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerdeki denge konsantrasyonu hazırlanan çözeltilerin ölçülen absorbansları ile orantılıdır. Kompleksin dissosiasyon derecesi çizilen grafikte elde edilen eğrinin dönüm noktasının yuvarlaklığına bağlıdır. Eğer bir metal iyonu ile bir ligand 1:1 oranında reaksiyona girerek kompleks verirse, burada metal iyonu konsantrasyonu C olarak alınır. Bu durumda ligand derişimi de C olur. Ekstrapolasyon ile dönüm noktasına karşı gelen absorbans değeri bulunur.

3.3.1.2. Sürekli Değişim (JOB) Yöntemi

Bir diğer ismiyle "Job Yöntemi" olarak bilinen bu yöntemde (Job, 1928, Job, 1936), elde edilen bileşiğin Beer kurallarına uygun olması gerekir. Bir metal iyonu ile bir ligand reaksiyona girer ve bir kompleks bileşik verir ve reaksiyon sonunda elde edilen kompleks bileşik için reaksiyonun denge sabiti,

$$M + nL \leftrightarrow ML_n \quad ; \quad K = \frac{[ML]n}{[M][L]n}$$

olur. Job'un yapmış olduğu çalışmalara göre; bileşik oluşumunda $C_M + C_L = C$ olarak alınır (C = toplam konsantrasyon sabiti) ve oluşan ML_n kompleksin konsantrasyonu maximum olduğu zaman, [L]/[M] = n olur. Metal ve ligand konsantrasyonları toplamı sabit kalacak biçimde çözeltiler hazırlanarak uygun pH değerine getirilir ve absorbansları ölçülür. Absorbanslar ordinata, çözelti bileşimi ise absise yerleştirilerek grafik çizilir. Çözeltinin bileşimine karşı absorbans değişimini gösteren grafik kompleks formülüne karşı olan bileşimde bir maximum yapar. Bu maximum oluşan kompleksin bileşimini verir. Ortamda buluna metal ve ligandın absorbanslarının kompleks absorpsiyonu ile girişim yapmaması durumunda çözeltinin absorbansı kompleks konsantrasyonu ile

orantılıdır. Eğer ortamda olan maddeler kompleks ile aynı alanda absorpsiyon yapıyorsa ölçülen absorbansta gerekli düzeltmeler yapılır ve değişim eğrisi çizilir (Job, 1928).

3.3.2. Antioksidan Etki Tayini

3.3.2.1. DPPH Radikali Giderme Aktivitesinin Tayini

1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) radikali kullanılarak serbest radikal yakalama etkinliği deneyinde (Blois, 1958, Shimada, 1992, İşbilir, 2008, Tanti, 2010), numunelerin bir elektron yada proton verme yeteneğinin, mor renkli DPPH çözeltisinin rengini açmalıdır. Yüksek serbest radikal giderme aktivitesinin göstergesi, reaksiyon karışımının absorbansının düşmesi esasına dayanır. Bu yöntemde, standart çözeltilerden (50-1000 µg/ml) ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan numunelerden (100-1000 µg/ml) 1'er ml alınır, 4 ml 0.1 mM DPPH çözeltisi eklenerek oda şartlarında ve karanlıkta 30 dakika beklenir. Daha sonra λ = 517 nm'de absorbansları okunur. % DPPH radikali giderme aktivitesi,

$$\%\ \text{DPPH radikali giderme aktivitesi} = \frac{\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örnek Absorbansı}}{\text{Kontrol Absorbansı}}\ x\ 100$$

Numune ve standart madde konsantrasyonun DPPH %50'sinin inhibisyonunu sağlaması EC_{50} olarak tanımlanır. Çalışılan derişimlere karşın % serbest radikal giderme aktivite sonuçlarının belirlenmesi ile elde edilen grafikten EC_{50} (µg/ml) değeri bulunur.

3.3.3. Antimikrobiyal ve Sitotoksite Aktivite tayini

3.3.3.1. Antimikrobiyal etki denemeleri

Çalışmada, Gram (+) *Candida albicans* ATCC 1023, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Listeria monocytogenes* ATCC19115 ve Gram (-) *Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Salmonella thyphimirium ATCC 14028* mikroorganizmaları kullanıldı. MİK konsantrasyonları belirlenecek maddelerin 200-6.25 µg/ml arasında seri konsantrasyonları hazırlandı ve 100 µl steril düz tabanlı plaklara aktarıldı. 24 saatlik bakteri kültürü, 0.5 McFarland bulanıklığı aynı olacak şekilde hazırlanarak Mueller Hinton Broth ile 10^6 ya seyreltildi ve antibakteriyel ajan içeren kuyulara 100 µl aşılandı.

Mikroplaklar mikroplak okuyucu yardımıyla 600 nm'de 15 dakika aralıklarla 24 saat süreyle 35±2 °C'de ölçülerek kaydedildi (Sırmatel, 2004, Kaya, 2009).

Antifungal ajanlar distile suda son konsantrasyonu 2560 mg/L olacak şekilde çözündü ve RPMI-1640 ile 64 ve 0.125 µg/mL arasında ikişer kat seri dilüsyonları hazırlanarak plaklara aktarıldı.

L-glutamin içeren RPMI 1640 besiyerinin pH'ı, 0.165 M morfolinopropan sülfonik asit kullanılarak 7'e ayarlandı. 48 saatte üreyen kolonilerden Sabouraud-Dextrose-agar'da RPMI 1640 besiyeri ile 0.5-2.5 x 10^3 cfu/ml'lik inokulum hazırlanarak kuyucuklara 100 µl aktarıldı. Mikroplaklar 405 nm'de mikroplak okuyucu yardımıyla 35±2°C'de 48 saatte 15 dakika aralıklarla otomatik olarak ölçüldü (Kaya, 2009). Sadece mikroorganizma içeren iki kuyucuk ve sadece ilaç süspansiyonu içeren iki kuyucuk kontrol olarak kullanıldı. En düşük antibiyotik konsantrasyonları MİK olarak saptandı (İlçim, 1997, Dülger, 1999, Ergon,2005). Hesaplama her bir ilaç konsantrasyonu için,

Büyüme % = [(ilaç içeren kuyunun OD / ilaç içermeyen kuyunun OD) x 100] – arkaplan OD (mikroorganizma içermeyen kuyucuk) (13) ((OD) optik yoğunluk).

3.3.3.2. Sitotoksite denemeleri (MTT testi)

Çalışmada, -150 °C'de saklanan prostat kanseri, DU 145 ve sağlıklı hücre MEF hücreleri kullanıldı. Hücre canlılık testinde, MTT ayıracı, canlı hücrelerde mor renkli formazon tuzu oluşturduğu için kolorimetrik yöntem kullanılarak hücre canlılığına bakıldı (Kim, 2006, Hassan, 2015, Doğanlar, 2015). Kanser hücreleri 96 kuyucuklu petrinin her kuyucuğunda 1x10^4 hücre olacak şekilde ekim yapıldı ve 24 saat boyunca hücrelerin yüzeye yapışması için beklendi. Sentezlenen maddeler 1ml etanol, 1ml DMSO, 8 ml su karışımında çözüldü. 1000 kat suyla seyreltildi. Hazırlanan farklı dozdaki bileşikler yerine ultra saf su ve çözücü kullanılan kontrol grupları 24 saat uygulandı. Ardından 1mg/mL PBS içinde hazırlanmış ve 0.2 mm filtrelenmiş MTT çözeltisi hazırlandı ve fenol kırmızısı olmadan 50 µL MTT ve 200 µL DMEM her kuyucuğa eklendi. Hücreler 37 ° C'de, % 5 CO_2 koşullarında inkubatörde 4 saat inkübe edildi. MTT ayıracı eklenmiş besiyeri hücrelerden çekildi ve her kuyucuğa 200 µL DMSO ve 25 µL Sorenson glisin tampon (0.1 M glisin, NaCl, NaOH ile pH: 10.5) maddesi ilave edildi.

Plaka ayrıca, oda sıcaklığında 5 dakika karanlıkta inkübe edildi. Mikroplaka okuyucusunda, optik yoğunluk 570 nm'lik bir test ve 630 nm'lik bir referans dalga boyunda absorbans ölçülerek tespit edildi. Daha sonra, MTT testi yapıldı, test sonucu Probit analizi ile LD_{50} değeri hesaplandı.

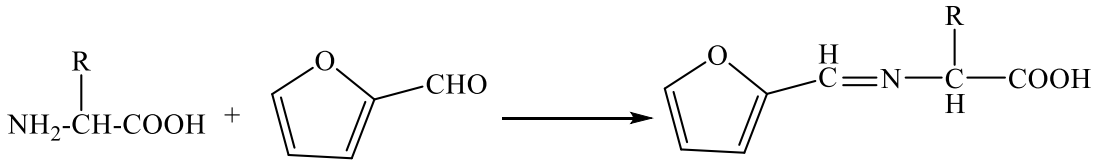
BÖLÜM 4

DENEYLER

4.1. Sentezler

4.1.1. Aminoasitlerin furfuraldehit ile olan schiff baz reaksiyonu

1 mol amino asitin (L-Asparagin, L-Fenil alanin, L-Glutamin, L-Triptofan) 50 ml metanoldeki çözeltisine 1 mol furfuraldehitin 50 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2 saat reflux yapıldı. Reaksiyon sonunda çözelti evaporatörde 1/4 oranında buharlaştırılarak n-heptan ilave edildi ve kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzülerek birkaç kez su ve dietileter ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu (Şakıyan, 2006; Şakıyan, 2016).



Şekil 4.1. Aminoasitlerin furfuraldehit ile olan schiff baz reaksiyonu

$C_9H_{10}O_4N_2$ (İmin 1): Renk: Sarı, Verim (%): 85, MA (g/mol): 210, EN. (°C): 220, Elemen. Analiz (%): Teo.: C 51.43, H 4.76, O 30.48, N 13.33; Bulunan: C 51.39, H 4.73, O 30.45, N 13.29, IR (cm^{-1}): 3406 ν(OH), 1633 ν(C=O), 1548 ν(C=C), 1666 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.32 (COOH), 7.72 (HC=N), 6.53 (İndol-CH), 3.68 (CH), 1.9-2.3 (CH_2), 7.39 (NH_2), ^{13}C NMR (δ): 152 (C_1), 126 (C_2), 113 (C_3), 150 (C_4), 181 (C_5), 53 (C_6), 176 (C_7), 32 (C_8), 174 (C_9), UV-Vis. 248, 305, 408, İletkenlik: ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 3.8.

$C_{14}H_{13}O_3N$ (İmin 2): Renk: Sarı, Verim (%): 88, MA (g/mol): 243, EN. (°C): 225, Elementel Analiz (%): Teorik: C 69.13, H 5.35, O 19.75, N 5.76; Bulunan: C 69.08, H 5.30, O 19.69, N 5.70, IR (cm^{-1}): 3070 ν(OH), 1639 ν(C=O), 1548 ν(C=C), 1709

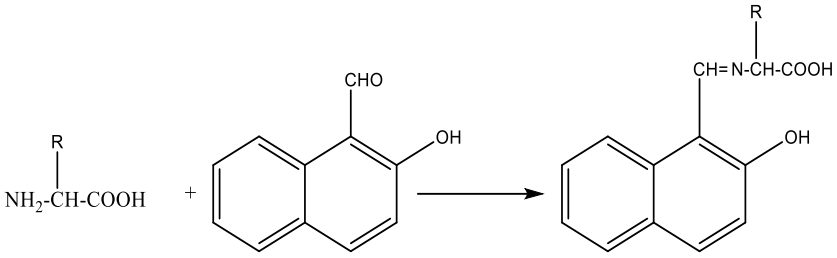
ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.22 (COOH), 7.77 (HC=N), 6.4-7.4 (Ar-CH), 6.4-7.4 (İndol-CH), 3.82 (CH), 2.6-2.9 (CH_2), ^{13}C NMR (δ, MHz): 152 (C_1), 126 (C_2), 113 (C_3), 150 (C_4), 181 (C_5), 53 (C_6), 176 (C_7), 34 (C_8), 138 (C_9), 132 (C_{10}), 134 (C_{11}), 130 (C_{12}), 134 (C_{13}), 132 (C_{14}), UV-Visible. 249, 305, 404. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 8.6.

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ (İmin 3): Renk: Sarı, Verim (%): 92, MA (g/mol): 224, EN. (°C): 182, Elementel Analiz (%): Teorik: C 53.57, H 5.36, O 28.57, N 12.5; Bulunan.: C 53.51, H 5.32, O 28.54, N 12.47, IR (cm^{-1}): 3403 ν(OH), 1621 ν(C=O), 1586 ν(C=C), 1737 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.31 (COOH), 7.71 (HC=N), 6.52 (İndol-CH), 3.66 (CH), 1.9-2.3 (CH_2), 7.37 (NH_2), ^{13}C NMR (δ, MHz): 152 (C_1), 126 (C_2), 113 (C_3), 150 (C_4), 181 (C_5), 52 (C_6), 176 (C_7), 32 (C_8), 28 (C_9), 172 (C_{10}), UV-Vis. 249, 305, 387. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 9.7.

$C_{16}H_{14}O_3N_2$ (İmin 4): Renk: Sarı, Verim (%): 85, MA (g/mol): 282, EN. (°C): 67.2, Elementel Analiz (%): Teorik: C 68.08, H 4.96, O 17.02, N 9.93; Bulun.: C 68.06, H 4.92, O 16.99, N 9.90, IR (cm^{-1}): 3351 ν(OH), 1628 ν(C=O), 1587 ν(C=C), 1632 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.29 (COOH), 7.70 (HC=N), 6.4-7.3 (Ar-CH), 6.4-7.3 (İndol-CH), 3.81 (CH), 3.1-3.3 (CH_2), 9.33 (NH), ^{13}C NMR (δ, MHz):: 154 (C_1), 122 (C_2), 112 (C_3), 147 (C_4), 179 (C_5), 56 (C_6), 174 (C_7), 28 (C_8), 108 (C_9), 118 (C_{10}), 119 (C_{11}), 125 (C_{12}), 111 (C_{13}), 133 (C_{14}), 130 (C_{15}), 128 (C_{16}), UV-Vis. 249, 305, 393. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 8.0.

4.1.2. Aminoasitlerin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile olan schiff baz reaksiyonu

50 ml metanol içeren 1 mol amino asit (L-Asparagin, L-Fenil alanin, L-Glutamin, L-Glisin, L-Triptofan) çözeltisine yine 50 ml metanoldeki 1 mol 2-hidroksi-1-naftaldehitin çözeltisi eklendi ve 2 saat reflux yapıldı. Reaksiyon sonunda çözelti evaporatörde 1/4 oranında buharlaştırılarak n-heptan ilave edildi ve kristallendirildi. Elde edilen kristaller süzülerek birkaç kez su ve dietileter ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu (Mc Auliffe, 1966, El Gahami, 2004, Sarı, 2003, Şakıyan, 2006, Dunbar, 2009, Jin, 2014).



Şekil 4.2. Aminoasitlerin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile olan schiff baz reaksiyonu

$C_{13}H_{14}O_3N_2$ (İmin 5): Renk: Sarı, Verim (%): 88, MA (g/mol): 246, EN. (°C): 59, Elementel Analiz (%): Teorik: C 63.41, H 5.69, O 19.51, N 11.38; Bulunan: C 63.39, H 5.65, O 19.47, N 11.34, IR (cm^{-1}): 3370 ν(OH), 1621 ν(C=O), 1557 ν(C=C), 1736 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.22 (COOH), 7.63 (HC=N), 6.5-7.4 (Ar-CH), 3.89 (CH), 2.8-3.2 (CH_2), 7.32 (NH_2), ^{13}C NMR (δ, MHz): 110 (C_1), 165 (C_2), 120 (C_3), 139 (C_4), 123 (C_5), 121 (C_6), 130 (C_7), 118 (C_8), 130 (C_9), 125 (C_{10}), 193 (C_{11}), 52 (C_{12}), 175 (C_{13}), 34 (C_{14}), 171 (C_{15}), UV-Visible. 244, 301, 360. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 10.4

$C_{20}H_{17}O_3N$ (İmin 6): Renk: Sarı, Verim (%): 86, MA (g/mol): 319, EN. (°C): 80, Elementel Analiz (%): Teorik: C 75.23, H 5.33, O 15.05, N 4.39; Bulunan: C 75.19, H 5.29, O 15.01, N 4.33, IR (cm^{-1}): 3405 ν(OH), 1661 ν(C=O), 1583 ν(C=C), 1737 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.23 (COOH), 7.78 (HC=N), 6.4-7.4 (Ar-CH), 6.4-7.4 (İndol-CH), 3.83 (CH), 2.6-2.9 (CH_2), ^{13}C NMR (δ, MHz): 110 (C_1), 165 (C_2), 117 (C_3), 139 (C_4), 125 (C_5), 119 (C_6), 129 (C_7), 116 (C_8), 130 (C_9), 128 (C_{10}), 193 (C_{11}), 54 (C_{12}), 175 (C_{13}), 32 (C_{14}), 56 (C_{15}), 123 (C_{16}), 126 (C_{17}), 121 (C_{18}), 126 (C_{19}), 123 (C_{20}), UV-Visible. 244, 305, 405. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 14.7.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ (İmin 7): Renk: Sarı, Verim (%): 88, MA (g/mol): 260, EN. (°C): 65, Elementel Analiz (%): Teorik: C 64.61, H 6.15, O 18.46, N 10.77; Bulunan: C 64.59, H 6.11, O 18.44, N 10.73, IR (cm^{-1}): 3380 ν(OH), 1680 ν(C=O), 1643 ν(C=C), 1736 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.21 (COOH), 7.62 (HC=N), 6.5-7.4 (Ar-CH), 3.88 (CH), 2.8-3.2 (CH_2), 7.31 (NH_2), ^{13}C NMR (δ, MHz): 109 (C_1), 165 (C_2), 119 (C_3), 139 (C_4), 125 (C_5), 123 (C_6), 129 (C_7), 121 (C_8), 130 (C_9), 127 (C_{10}), 195 (C_{11}), 55 (C_{12}), 175 (C_{13}), 36 (C_{14}), 28 (C_{15}), 174 (C_{16}), UV-Visible. 246, 305, 361. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 15.0

$C_{13}H_{11}O_3N$ (İmin 8): Renk: Sarı, Verim (%): 91, MA (g/mol): 229, EN. (°C): 69, Elementel Analiz (%): Teorik: C 60.12, H 4.80, O 20.96, N 6.11; Bulunan: C 60.09, H 4.77, O 20.91, N 6.08, IR (cm^{-1}): 3426 ν(OH), 1633 ν(C=O), 1547 ν(C=C), 1666 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.30 (COOH), 7.72 (HC=N), 6.7-7.3 (Ar-CH), 3.78 (CH), 2.2-2.7 (CH_2), ^{13}C NMR (δ, MHz): 110 (C_1), 165 (C_2), 120.0 (C_3), 137.0 (C_4), 127 (C_5), 125 (C_6), 129.0 (C_7), 118.0 (C_8), 130.0 (C_9), 128 (C_{10}), 195 (C_{11}), 43.0 (C_{12}), 173.0, UV-Visib. 246, 320. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 11.2.

$C_{22}H_{18}O_3N_2$ (İmin 9): Renk: Sarı, Verim (%): 85, MA (g/mol): 358, EN. (°C): 180, Elementel Analiz (%): Teorik: C 73.74, H 5.02, O 13.40, N 7.82; Bulunan: C 73.69, H 4.98, O 13.38, N 7.79, IR (cm^{-1}): 3404 ν(OH), 1622 ν(C=O), 1583 ν(C=C), 1683 ν(COO), ^{1}H NMR (δ, MHz): 9.28 (COOH), 7.71 (HC=N), 6.5-7.4 (Ar-CH), 3.83 (CH), 2.8-3.2M(CH_2), 9.56 (NH), ^{13}C NMR (δ, MHz): 110 (C_1), 165 (C_2), 119.0 (C_3), 139 (C_4), 128 (C_5), 125 (C_6), 129 (C_7), 116 (C_8), 130 (C_9), 128 (C_{10}), 193 (C_{11}), 54 (C_{12}), 175 (C_{13}), 32 (C_{14}), 110 (C_{15}), 117 (C_{16}), 119.0 (C_{17}), 121 (C_{18}), 110 (C_{19}), 139 (C_{20}), 126 (C_{21}), 123.0 (C_{22}), UV-Visible. 246, 299, 404. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 8.3.

4.1.3. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi

Deneylerde metal olarak palladyum kullanılacağı zaman polimer formundaki $PdCl_2$ kullanılması yerine reaksiyonları kolaylaştırmak adına $PdCl_2(CH_3CN)_2$ monomer yapısı kullanıldı. Bunun için 5 ml asetonitril'e 2 mmol $PdCl_2$ eklendi. Argon gazı altında 75°C' de 24 saat reflux yapıldı (Şahin, 2014).

$$PdCl_2\ (polimer) + 2\ CH_3CN \longrightarrow PdCl_2(CH_3CN)_2\ (monomer)$$

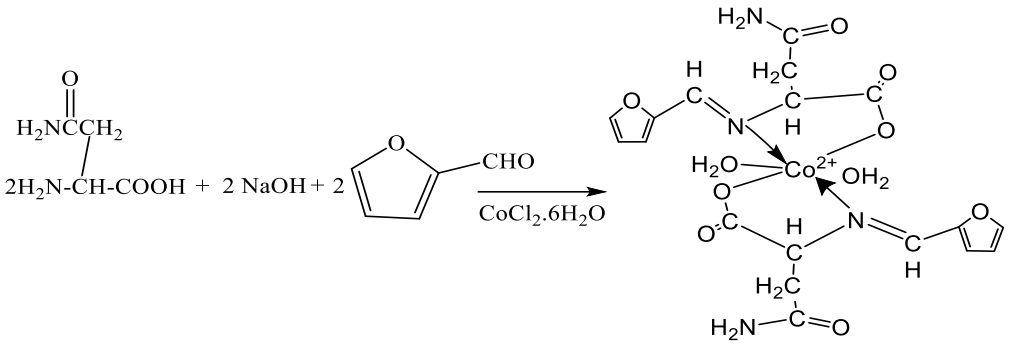
Şekil 4.3. $PdCl_2(CH_3CN)_2$ sentezi

4.1.4. İmin 1'in kobalt kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g (2×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,26 g (2×10^{-3} mol) L-Asparagin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karışrırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.16 ml ($2x10^{-3}$ mol) furfuraldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı.Daha sonra katı halde 0.23 g ($1x10^{-3}$ mol) $CoCl_2.6H_2O$ eklenerek 3 saat

oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Co(C_9H_9O_4N_2)_2(H_2O)_2].4H_2O$ (I): Renk: Mor, Verim (%): 75, MA (g/mol): 584.93, EN. (°C): 205, El. An. (%):Bulunan: C 36.89, H 5.77, O 38.25, N 9.55, Teorik C 36.93, H 5.81, O 38.29, N 9.57; IR (cm^{-1}): 3111 ν(OH), 1646 ν(C=N), 1606 ν(C=O), 1482 ν(C=C), 1414 ν(COO), 591 ν(M-O), 747 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 252, 305, 512. Manyetik Moment (BM): 4.55, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 20.2. MS (m/z, EI): 585.90.

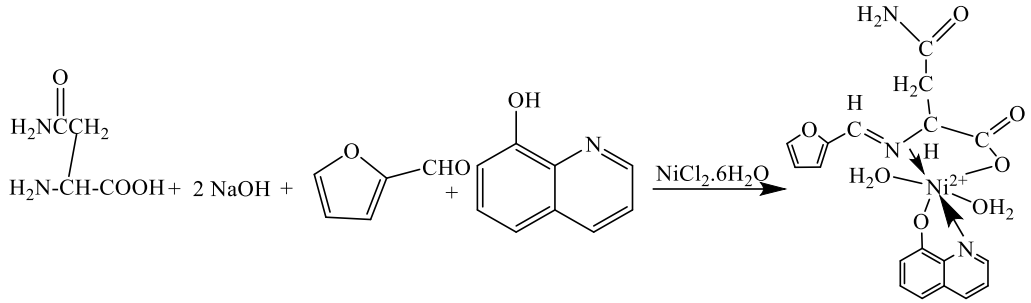


Şekil 4.4. İmin 1'in kobalt kompleksinin sentezi

4.1.5. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında nikel kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g (2×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,13 g (1×10^{-3} mol) L-Asparagin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.08 ml ($1x10^{-3}$ mol) furfuraldehit ve 0.14 g ($1x10^{-3}$ mol) 8-hidroksi kinolinin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.23 g ($1x10^{-3}$ mol) $NiCl_2.H_2O$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Ni(C_9H_9O_4N_2)(C_9H_6ON)(H_2O)_2].4H_2O$ (II): Renk: Yeşil, Verim (%): 78, MA (g/mol): 519.69, EN. (°C): 350, El. An. (%): Teo. C 41.56, H 5.19, O 33.86, N 8.08; Bulunan: C 41.55, H 5.16, O 33.82, N 8.05, IR (cm^{-1}): 3281 ν(OH), 1668 ν(C=N), 1575 ν(C=O), 1500 ν(C=C), 1467 ν(COO), ν(M-O), 642 ν(M-N), 591 UV-Vis. (nm): 244, 407, 595. Manyetik Moment (BM): 3.40, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 29.4. MS (m/z): 520.70



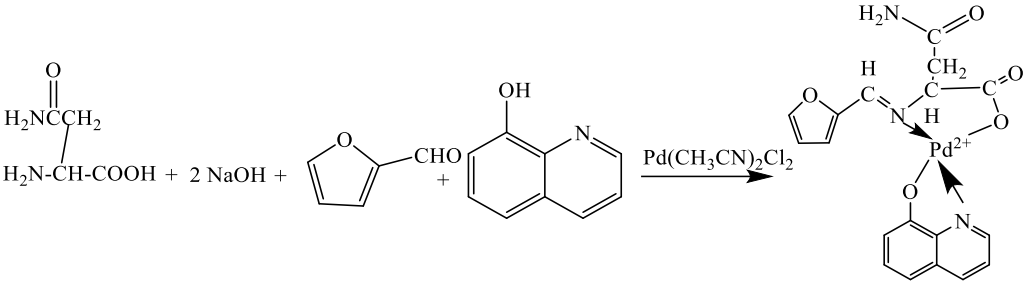
.

Şekil 4.5. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında nikel kompleksinin sentezi

4.1.6. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g (2×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,13 g (1×10^{-3} mol) L-Asparagin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.08 ml ($1x10^{-3}$ mol) furfuraldehit ve 0.14 g ($1x10^{-3}$ mol) 8-hidroksi kinolinin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.17 g ($1x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Pd(C_9H_9O_4N_2)(C_9H_6ON)]$ (III): Renk: Açık kahverengi, Verim (%): 81, MA (g/mol): 459.42, EN. (°C): 170, El. An. (%):Bulunan: C 46.97, H 3.24, O 17.38, N 9.11, Teorik C 47.0, H 3.26, O 17.41, N 9.14; IR (cm^{-1}): 3202 ν(OH), 1567 ν(C=N), 1557 ν(C=O), 1499 ν(C=C), 1463 ν(COO), 548 ν(M-O), 732 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 235, 413. ^{1}H NMR (δ, MHz): 7.55 (HC=N), 6.4-7.4 (Ar-CH), 6.4-7.4 (İndol-CH), 3.92 (CH), 3.1-3.4 (CH_2), İletkenlik. ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 25.3, Manyetik Moment (BM): Diamanyetik, MS (m/z, EI): 460.42.

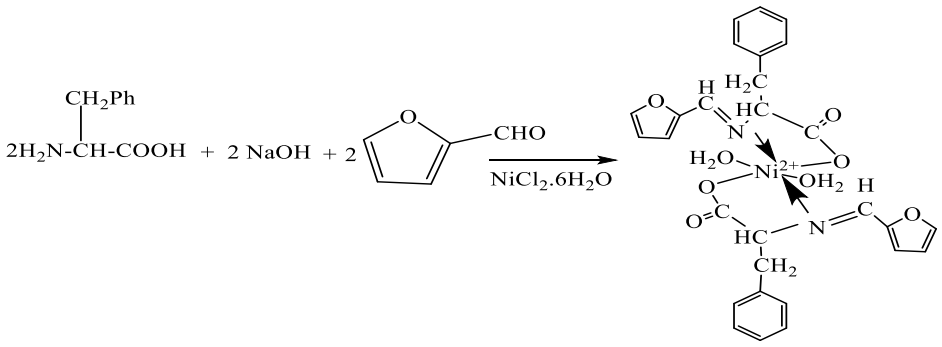


Şekil 4.6. İmin 1'in 8-hidroksi kinolin varlığında palladyum kompleksinin sentezi

4.1.7. İmin 2'nin nikel kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g (2×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,33 g (2×10^{-3} mol) L-Fenil alanin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.16 ml ($2x10^{-3}$ mol) furfuraldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.17 g ($1x10^{-3}$ mol) $NiCl_2.6H_2O$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Ni(C_{14}H_{12}O_3N)_2(H_2O)_2].4H_2O$ (IV): Renk:Açık yeşil, Verim (%): 77, MA (g/mol): 650.69, EN. (°C): 240, El. An. (%); Bulunan: C 51.59, H 5.18, O 29.46, N 4.28, Teorik C 51.64, H 5.22, O 29.50, N 4.30, IR (cm^{-1}): 3355 ν(OH), 1621 ν(C=N), 1591 ν(C=O), 1496 ν(C=C), 1453 ν(COO), 598 ν(M-O) 695 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 238, 348, 620. Manyetik Moment (BM): 3.12, İletken. ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 20.6, MS (m/z, EI): 651.60.

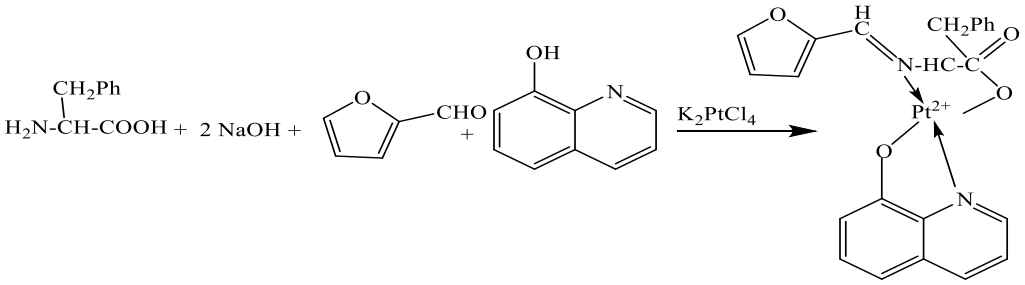


Şekil 4.7. İmin 2'nin nikel kompleksinin sentezi

4.1.8. İmin 2'nin 8-hidroksi kinolin varlığında platin kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g (2×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,16 g (1×10^{-3} mol) L-Fenil alanin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.08 ml ($1x10^{-3}$ mol) furfuraldehit ve 0.14 g ($1x10^{-3}$ mol) 8-hidroksi kinolinin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.10 g ($1x10^{-3}$ mol) K_2PtCl_4 eeklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

[Pt($C_{14}H_{12}O_3N$)(C_9H_6ON)] (V): Renk:Kahverengi, Verim (%): 82, MA (g/mol): 581.08, EN. (°C): 195, El. An. (%):Bulunan: C 47.44, H 3.06, O 10.98, N 4.79, Teorik C 47.49, H 3.09, O 11.01, N 4.82; IR (cm^{-1}): 3105 ν(OH), 1643 ν(C=N), 1597 ν(C=O), 1502 ν(C=C), 1454 ν(COO), 598 ν(M-O), 698 ν(M-N), ^{1}H NMR (δ, MHz): 7.57 (HC=N), 6.4-7.4 (Ar-CH), 6.9-7.4 (İndol-CH), 3.94 (CH), 3.1-3.4 (CH_2),UV-Vis. (nm): 252, 416., İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 27.5, MS (m/z, EI): 582.79. Manyetik Moment (BM): Diamanyetik

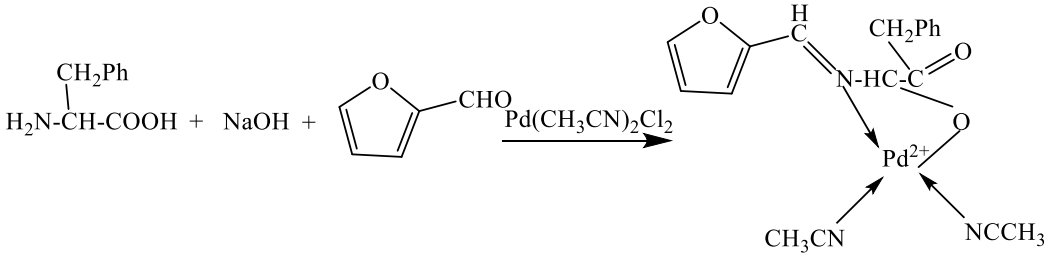


Şekil 4.8. İmin 2'nin 8-hidroksi kinolin varlığında platin kompleksinin sentezi

4.1.9. İmin 2'nin palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,04 g (1×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,16 g (1×10^{-3} mol) L-Fenil alanin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.08 ml ($1x10^{-3}$ mol) furfuraldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.17 g ($1x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

[Pd($C_{14}H_{12}O_3N$)(C_2H_3N)$_2$].Cl (VI): Renk:Yeşil, Verim (%): 85, MA (g/mol): 465.92, EN. (°C): 150, El. An. (%): Bulunan: C 46.32, H 3.84, O 10.27, N 8.96, Teorik C 46.36, H 3.86, O 10.30, N 9.01; IR (cm^{-1}): 3192 ν(OH), 1639 ν(C=N), 1496 ν(C=O), 1454 ν(C=C), 1381 ν(COO), 609 ν(M-O), 700 ν(M-N), ^{1}H NMR (δ, MHz): 7.71 (HC=N), 6.4-7.4 (Ar-CH), 7.1-7.4 (İndol-CH), 3.62 (CH), 1.8-2.4 (CH_2),UV-Vis. (nm): 244, 666. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 79.0, MS (m/z, EI): 467.01, Manyetik Moment (BM): Diamanyetik,

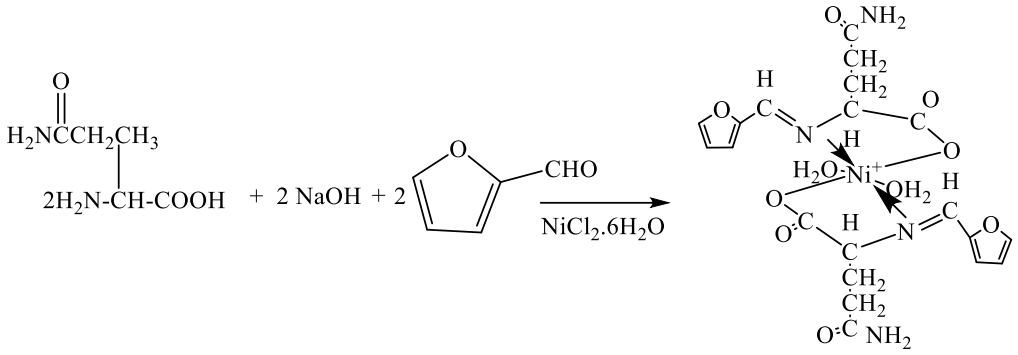


Şekil 4.9. İmin 2'nin palladyum kompleksinin sentezi

4.1.10. İmin 3'ün nikel kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g (2×10^{-3} mol) NaOH çözeltisine 0,29 g (2×10^{-3} mol) L-Glutamin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.16 ml ($2x10^{-3}$ mol) furfuraldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.23 g ($1x10^{-3}$ mol) $NiCl_2.6H_2O$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

[Ni($C_{10}H_{11}O_4N_2$)$_2$(H_2O)$_2$].4H_2O (VII): Renk: Koyu yeşil, Verim (%): 83, MA (g/mol): 612.69, EN. (°C): 94, El. An. (%):Bulunan: C 39.15, H 5.51, O 36.53, N 9.11, Teorik C 39.17, H 5.55, O 36.56, N 9.14; IR (cm^{-1}): 3176 ν(NO), 1650 ν(C=N), 1566 ν(C=O), 1403 ν(C=C), 1349 ν(COO), 543 ν(M-O), 763 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 238, 348, 605. Manyetik Moment (BM): 3.25, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 25.0, MS (m/z, EI): 613.70.

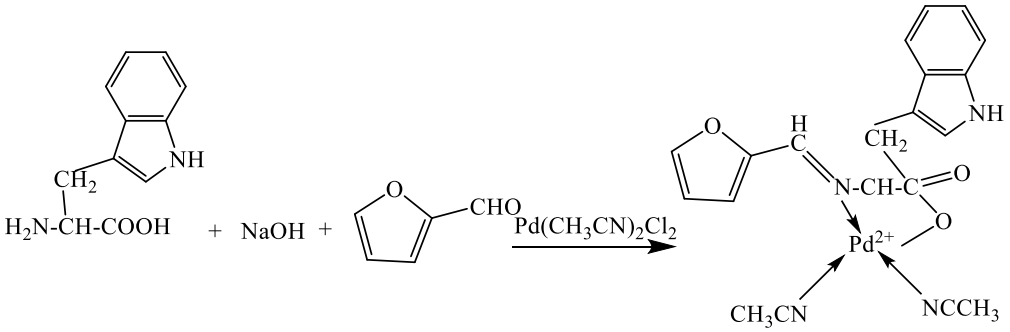


Şekil 4.10. İmin 3'ün nikel kompleksinin sentezi

4.1.11. İmin 4'ün palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,04 g ($1x10^{-3}$ mol) NaOH çözeltisine 0,20 g (1×10^{-3} mol) L-Triptofan eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.08 ml ($1x10^{-3}$ mol) furfuraldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.17 g ($1x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Pd(C_{16}H_{13}O_3N_2)(C_2H_3N)_2].Cl$ (VIII): Renk: Kırmızı, Verim (%): 85, MA (g/mol): 504.92, EN. (°C): 220, El. An. (%): Bulunan: C 47.49, H 3.72, O 9.46, 11.05, Teorik C 47.53, H 3.76, O 9.51, N 11.09; IR (cm^{-1}): 3226 ν(OH), 1598 ν(C=N), 1435 ν(C=O), 1394 ν(C=C), 1340 ν(COO), 747 ν(M-N), 567 ν(M-O), ^1H NMR (δ, MHz): 7.70 (HC=N), 7.1-7.4 (Ar-CH), 7.1-7.4 (İndol-CH), 3.60 (CH), 1.8-2.4 (CH_2),UV-Vis. (nm): 251, 508., İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 78.0, MS (m/z, EI): 505.95, Manyetik Moment (BM): Diamanyetik

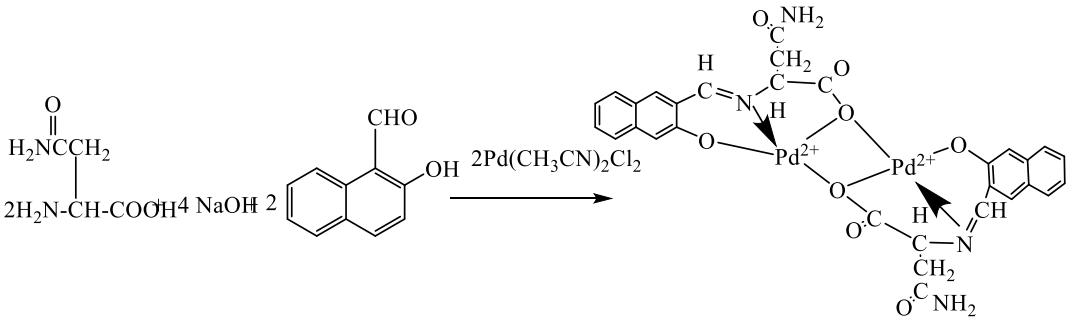


Şekil 4.11. İmin 4'ün palladyum kompleksinin sentezi

4.1.12. İmin 5'in palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,16 g ($4x10^{-3}$ mol) NaOH çözeltisine 0,26 g (2×10^{-3} mol) L-Asparagin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.34 g ($2x10^{-3}$ mol) 2-hidroksi-1-naftaldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.35 g ($2x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Pd_2(C_{13}H_{12}O_3N_2)_2]$ (IX): Renk: Hardal, Verim (%): 75, MA (g/mol): 701, EN. (°C): 150, El. An. (%):Bulunan: C 44.46, H 3.39, O 13.66, N 7.95, Teorik C 44.50, H 3.42, O 13.69, N 7.99; IR (cm^{-1}): 3422 ν(OH), 1618 ν(C=N), 1602 ν(C=O), 1575 ν(C=C), 1458 ν(COO), 590 ν(M-O), 650 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 247, 449. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 23.9, MS (m/z, EI): 701.98, Manyetik Moment (BM): Diamanyetik.

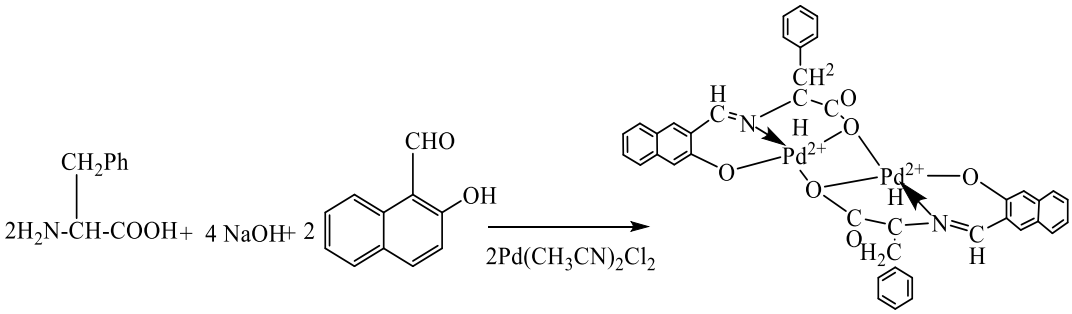


Şekil 4.12. İmin 5'in palladyum kompleksinin sentezi

4.1.13. İmin 6'nın palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,16 g ($4x10^{-3}$ mol) NaOH çözeltisine 0,33 g (2×10^{-3} mol) L-Fenil alanin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.34 g ($2x10^{-3}$ mol) 2-hidroksi-1-naftaldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.35 g ($2x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Pd_2(C_{20}H_{15}O_3N)_2]$ (X): Renk: Hardal, Verim (%): 79, MA (g/mol): 847, EN. (°C): 150, El. An. (%): Bulunan: C 56.62, H 3.49, O 11.29, N 3.28, Teorik C 56.67, H 3.54, O 11.33, N 3.30; IR (cm^{-1}): 3193 ν(OH), 1645 ν(C=N), 1618 ν(C=O), 1538 ν(C=C), 1454 ν(COO), 701 ν(M-N), 591 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 245, 459. Manyetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 24.0, MS (m/z, EI): 848.20.

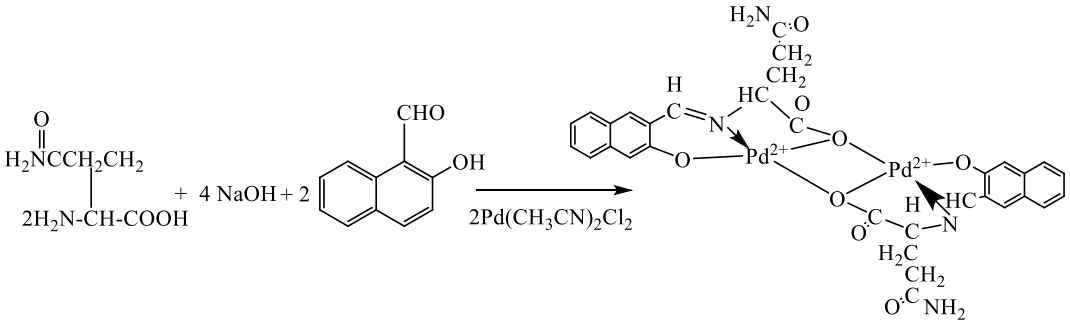


Şekil 4.13. İmin 6'nın palladyum kompleksinin sentezi

4.1.14. İmin 7'nin palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,16 g ($4x10^{-3}$ mol) NaOH çözeltisine 0,29 g (2×10^{-3} mol) L-Glutamin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.34 g ($2x10^{-3}$ mol) 2-hidroksi-1-naftaldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.35 g ($2x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

[$Pd_2(C_{14}H_{14}O_3N_2)_2$] (XI): Renk: Kahverengi, Verim (%): 81, MA (g/mol): 729, EN. (°C): 180, El. An. (%): Bulunan: C 46.05, H 3.81, O 13.14, N 7.63, Teorik C 46.09, H 3.84, O 13.17, N 7.68; IR (cm^{-1}): 3404 ν(NH), 1658 ν(C=N), 1617 ν(C=O), 1574 ν(C=C), 1420 ν(COO), 649 ν(M-N), 596 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 252, 452. İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 22.0, MS (m/z, EI): 730.05, Manyetik Moment (BM): Diamanyetik.

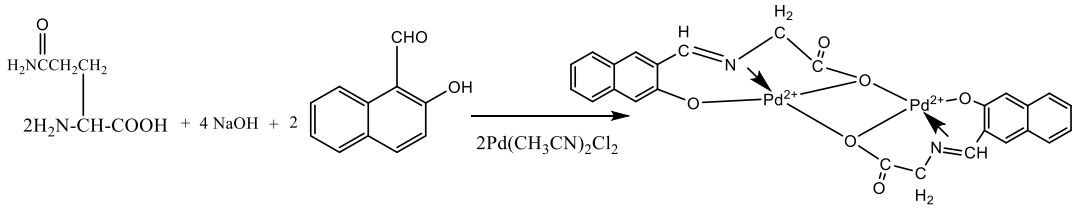


Şekil 4.14. İmin 7'nin palladyum kompleksinin sentezi

4.1.15. İmin 8'in palladyum kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,16 g ($4x10^{-3}$ mol) NaOH çözeltisine 0,15 g (2×10^{-3} mol) L-Glisin eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.34 g ($2x10^{-3}$ mol) 2-hidroksi-1-naftaldehitin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.35 g ($2x10^{-3}$ mol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

[$Pd_2(C_{13}H_9O_3N)_2$] (XII): Renk: Yeşil, Verim (%): 83, MA (g/mol): 667, EN. (°C): 160, El. An. (%):Bulunan: C 46.72, H 2.64, O 14.35, N 4.13, Teorik C 46.77, H 2.69, O 14.39, N 4.19; IR (cm^{-1}): 3233 ν(OH), 1646 ν(C=N), 1617 ν(C=O), 1575 ν(C=C), 1425 ν(COO), 658 ν(M-N), 591 ν(M-O), UV-Vis. (nm): 242, 536. Manyetik Moment (BM): Diamanyetik, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 22.5, MS (m/z, EI): 668.05

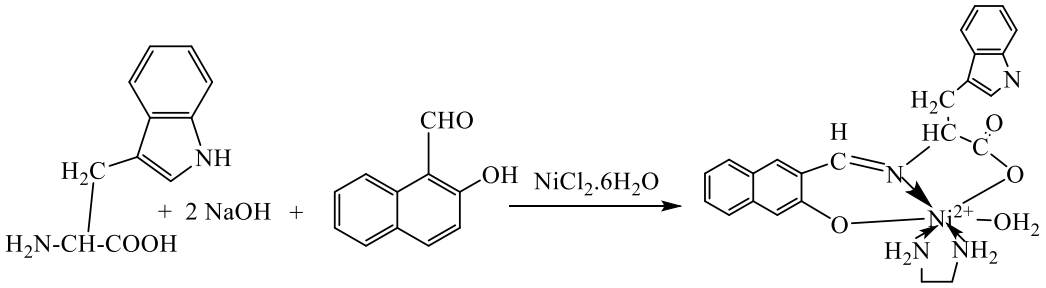


Şekil 4.15. İmin 8'in palladyum kompleksinin sentezi

4.1.16. İmin 9'un etilendiamin varlığında nikel kompleksinin sentezi

20 ml metanol içindeki 0,08 g ($2x10^{-3}$ mol) NaOH çözeltisine 0,20 g (1×10^{-3} mol) L-Triptofan eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 0.17 g ($1x10^{-3}$ mol) 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 0.06 ml ($1x10^{-3}$ mol) etilendiaminin 10 ml metanoldeki çözeltisi eklenerek 2-3 dakika karıştırıldı. Daha sonra katı halde 0.23 g ($2x10^{-3}$ mol) $NiCl_2.6H_2O$ eklenerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti 1/4 oranında evaporatörde buharlaştırıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller suyla yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

$[Ni(C_{22}H_{16}O_3N_2)(C_2H_8N_2)(H_2O)].5H_2O$ (XIII): Renk: Koyu kahverengi, Verim (%): 78, MA (g/mol): 582.69, EN. (°C): 105, El. An. (%):Bulunan: C 49.38, H 6.15, O 24.68, N 9.58, Teorik C 49.42, H 6.18, O 24.71, N 9.61; IR (cm^{-1}): 3246 ν(OH), 1579 ν(C=N), 1540 ν(C=O), 1504 ν(C=C), 1435 ν(COO), 592 ν(M-O), 662 ν(M-N), UV-Vis. (nm): 249, 392,459. Manyetik Moment (BM): 3.32, İletkenlik ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$): 20.2, MS (m/z, EI): 583.7.



Şekil 4.16. İmin 9'un etilendiamin varlığında nikel kompleksinin sentezi

4.2. Spektrofotometrik Yöntemler

4.2.1. Çalışılan dalga boyunun belirlenmesi

Reaksiyonlar sırasında ortamın pH'nın ve çalışılan dalga boylarının bulunması amacıyla (Altun, 2003; Altun, 2007; Berezin, 2008; Altun, 2010) 0.1M NaOH ve 0.1M $HClO_4$ çözeltileri kullanılarak eşit konsantrasyonlarda ($1x10^{-3}$M), pH = 1 ve 10 arasında İmin1'den İmin 9' a kadar iminler, 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin ligandları hazırlandı ve spektrumlarına bakıldı. Tümü renksiz olan çözeltiler elde edildi ve bu çözeltilerde 400-800 nm dalga boyu aralıklarında bir absorbsiyon bantı gözlenmedi. Çalışma ortamı pH=7 olarak seçildi. Çözeltilerin bu pH'taki dalga boyları (λ) ve renkleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ligandların pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri

Ligand	Dalga boyları (λ)	Renk
İmin 1	241, 296	Sarı
İmin 2	242, 299	Sarı
İmin 3	240, 297	Sarı
İmin 4	252, 295	Sarı
İmin 5	244, 395	Sarı
İmin 6	245, 396	Sarı
İmin 7	242, 396	Sarı
İmin 8	242, 394	Sarı
İmin 9	300, 394	Sarı
8-hidroksi kinolin	225; 275	Beyaz
Etilendiamin	225	Beyaz

Daha sonra yine aynı pH'larda sitokiyometrik konsantrasyonlarda, **I.** İmin 1 + Co, (2:1), **II.** İmin 1 + 8-hidroksi kinolin + Ni, (1:1:1), **III.** İmin 1 + 8-hidroksi kinolin + Pd, (1:1:1), **IV.** İmin 2 + Ni, (2:1), **V.** İmin 2 + 8-hidroksi kinolin + Pt, (1:1:1), **VI.** İmin 2 + Pd, (1:1), **VII.** İmin 3 + Ni, (2:1), **VIII.** İmin 4 + Pd, (1:1), **IX.** İmin 5 + Pd, (2:2), **X.** İmin 6 + Pd, (2:2), **XI.** İmin 7 + Pd, (2:2), **XII.** İmin 8 + Pd, (2:2), **XIII.** İmin 9

etilendiamin + Ni, (1:1:1) içeren çözeltiler hazırlanarak spektrumlarına bakıldı. Bu çözeltilerin çeşitli pH'larda dalga boyları ölçülerek, ölçümler sonucunda pH = 7 çalışma ortamı olarak seçildi. Bu çözeltilerin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen komplekslerin pH = 7'deki dalga boyları (λ) ve renkleri

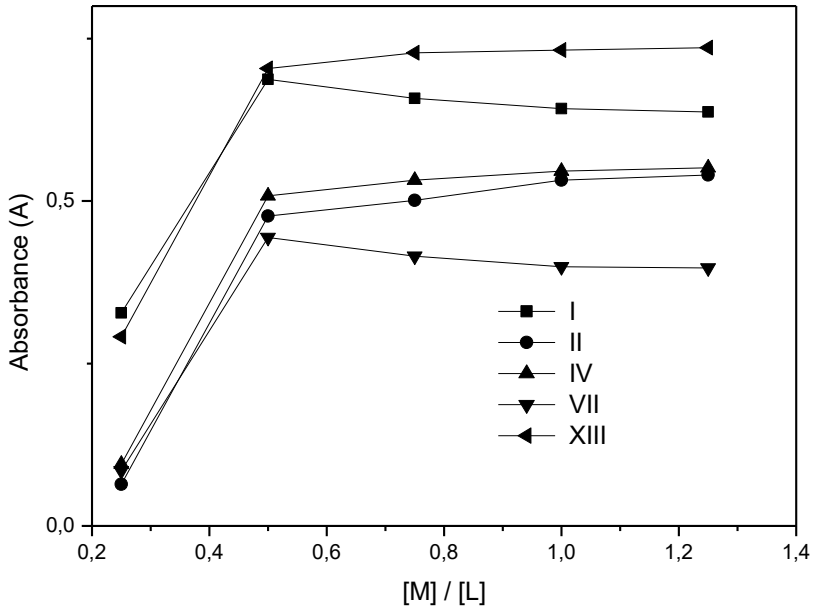
Ligand + Metal	Dalga boyları (λ)	Renk
I	252, 512	Mor
II	407, 595	Yeşil
III	235, 413	Açık Kahverengi
IV	348, 620	Açık Yeşil
V	247, 416	Kahverengi
VI	224, 666	Yeşil
VII	238, 605	Koyu Yeşil
VIII	245, 508	Kırmızı
IX	242, 449	Hardal
X	245, 459	Hardal
XI	247, 452	Kahverengi
XII	247, 536	Yeşil
XIII	241, 459	Koyu Kahverengi

4.2.2. Oktahedral geometride I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere Mol Oranı Yöntemi'nin uygulanması

I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslerde M (II) = Co, Ni iyonları ile İmin 1, İmin 2, İmin 3, İmin 9, 8-hidroksi kinolin ve etilendiaminin tepkime sırasında birbirleri ile girebilecekleri mol oranlarını saptamak amacıyla herbir metal iyonu için ayrı olmak üzere farklı derişimlerde ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$mol/L) bir seri çözelti hazırlandı. Ligandların derişimleri $2.0x10^{-3}$mol/L olacak şekilde sabit tutuldu ve hazırlanan farklı derişimlerdeki metal iyonları çözeltileri ilave edildi. Daha sonra pH = 7'de vermiş oldukları dalga boylarındaki absorbansları ölçüldü. Okunan absorbans değerlerinin (A) (Çizelge 4.3) mol oranlarına ([M/L], mol/L) karşı grafiği çizildi (Şekil 4.17).

Çizelge 4.3. Oktahedral geometride I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere ait mol oranı, absorbans değerleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
I A (λ_{512})	0.328	0.687	0.658	0.642	0.637
II A (λ_{595})	0.064	0.477	0.501	0.532	0.540
IV A (λ_{620})	0.095	0.508	0.532	0.546	0.551
VII A (λ_{605})	0.085	0.444	0.415	0.399	0.397
XIII A (λ_{459})	0.291	0.704	0.728	0.732	0.736



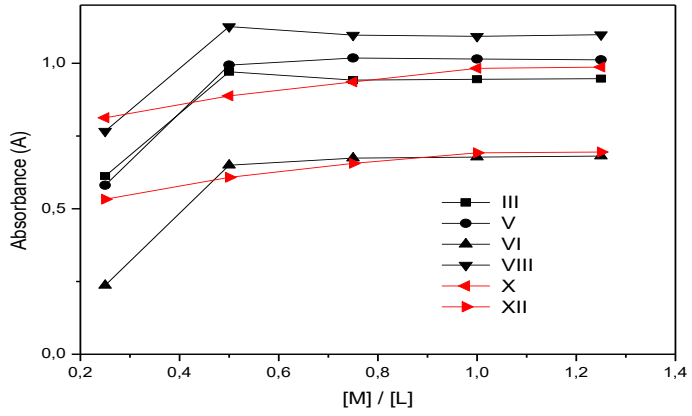
Şekil 4.17. Oktahedral yapıda I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere ait mol oranı grafiği

4.2.3. Kare düzlem geometride III, V, VI, VIII, X ve XII no'lu komplekslere Mol Oranı Yöntemi'nin uygulanması

III, V, VI. VIII, X ve XII no'lu komplekslerde M (II) = Pt, Pd iyonları ile İmin 1, İmin 2, İmin 4 ve 8-hidroksi kinolinin tepkime sırasında birbirleri ile girebilecekleri mol oranlarını saptamak amacıyla herbir metal iyonu için ayrı olmak üzere farklı derişimlerdeki ($5x10^{-4}$, $1x10^{-3}$, $1.5x10^{-3}$, $2.0x10^{-3}$, $2.5x10^{-3}$ mol/L) bir seri çözelti hazırlandı. Ligandların derişimleri $2.0x10^{-3}$ mol/L olacak şekilde sabit tutuldu ve hazırlanan farklı derişimlerdeki metal iyonları çözeltileri ilave edildi. Daha sonra pH = 7'de vermiş oldukları dalga boylarındaki absorbansları ölçüldü. Okunan absorbans değerlerinin (A) (Çizelge 4.4) mol oranlarına ([M/L], mol/L) karşı grafiği çizildi (Şekil 4.18).

Tablo 4.4. Kare düzlem geometride III, V, VI, VIII, X ve XII no'lu komplekslere ait mol oranı ve absorbans değerleri

[M/L](mol/L)	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25
III A (λ_{449})	0.612	0.971	0.942	0.945	0.947
V A (λ_{459})	0.581	0.994	1.018	1.015	1.012
VI A (λ_{452})	0.237	0.650	0.674	0.679	0.681
VIII A (λ_{508})	0.767	1.126	1.097	1.093	1.089
X A (λ_{459})	0.813	0.888	0.936	0.983	0.987
XII A (λ_{536})	0.533	0.608	0.656	0.692	0.695



Şekil 4.18. Kare düzlem yapıda III, V, VI, VIII, X ve XII no'lu komplekslere ait mol oranı grafiği

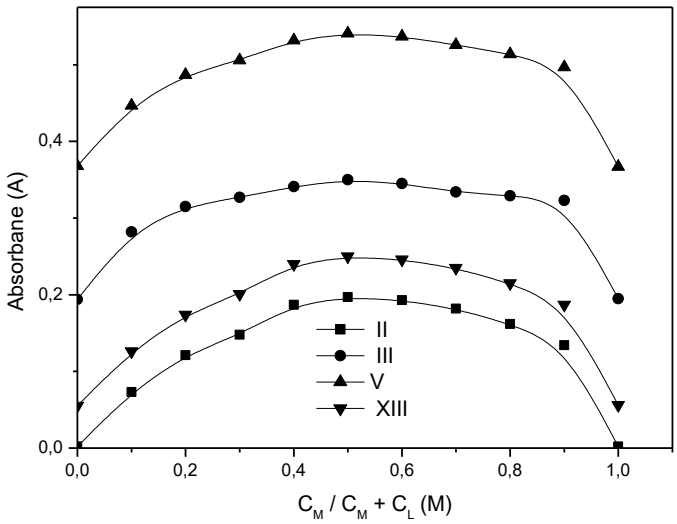
4.2.4. II, III, V ve XIII no'lu komplekslere Job Yöntemi'nin uygulanması

1:1 (M:L) oranlarında reaksiyona girmesi beklenen II, III, V ve XIII no'lu komplekslere Job yöntemi kullanıldı. Bunun için, $1x10^{-3}$ M metal çözeltisinden sırayla 1 ml'den 9 ml'ye kadar ayrı ayrı 10'ar tüpe alındı. Üzerleri toplam hacim 10 ml olacak şekilde $1x10^{-3}$ mol/L ligand çözeltileri ile tamamlandı ve λ = 595, 413, 416 ve 459 nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü (Çizelge 4.5).

Kaydedilen absorbans değerlerinin mol kesrine karşı grafiğe çizildi. (Şekil 4.19). Grafikten, İmin 1 + 8-hidroksi kinolin + Ni, İmin 1 + 8-hidroksi kinolin + Pd, İmin 2 + 8-hidroksi kinolin + Pt ve İmin 9 + etilendiamin + Ni sistemleri için $[M^{2+}]/\{[M^{2+}]$ + [Mixed Ligand] = 0.5 olacak şekilde bir maximum verdiği gözlenmektedir. Bu metoda göre bu orandan, eşit mol oranında ligand ile metal iyonlarının reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.5. II, III, V ve XIII no'lu komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri

C_M/C_M+C_L	II A (λ_{595})	III A (λ_{413})	V A (λ_{416})	XIII A (λ_{459})
0.0	0.002	0.194	0.368	0.055
0.1	0.073	0.282	0.447	0.126
0.2	0.121	0.315	0.487	0.174
0.3	0.148	0.327	0.506	0.201
0.4	0.187	0.341	0.532	0.240
0.5	0.197	0.350	0.541	0.250
0.6	0.193	0.345	0.537	0.246
0.7	0.182	0.334	0.526	0.235
0.8	0.162	0.329	0.514	0.215
0.9	0.134	0.323	0.497	0.187
1.0	0.002	0.195	0.367	0.056



Şekil 4.19. II, III, V ve XIII no'lu komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

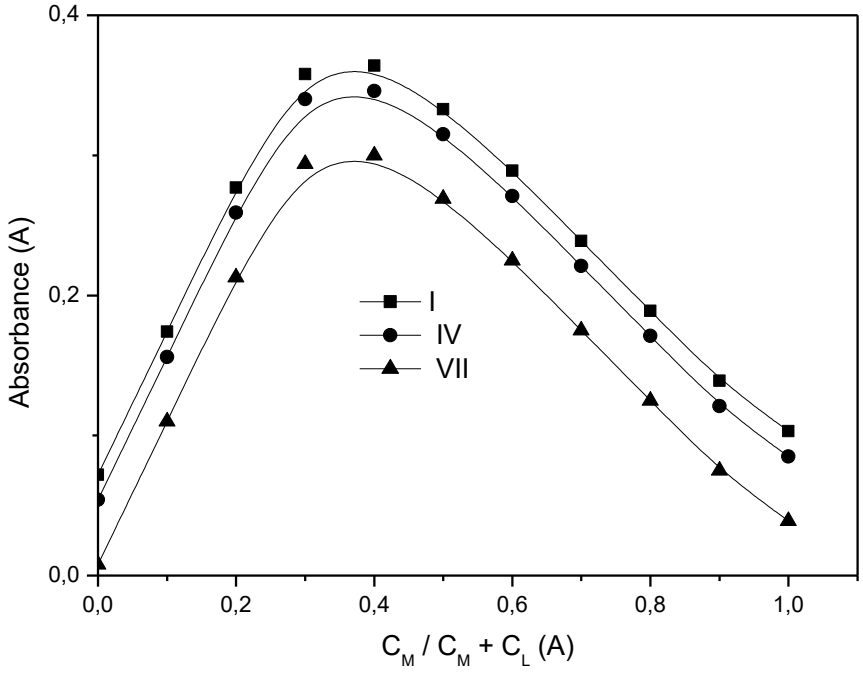
4.2.5. I, IV ve VII no'lu komplekslere Job Yöntemi'nin uygulanması

1:2 (M:L) oranlarında reaksiyona girmesi beklenen I, IV ve VII no'lu komplekslere Job yöntemi kullanıldı. Bunun için, $1x10^{-3}$ M metal çözeltisinden sırayla 1 ml'den 9ml'ye kadar ayrı ayrı 10'ar tüpe alındı. Üzerleri toplam hacim 10 ml olacak şekilde $1x10^{-3}$ mol/L ligand çözeltileri ile tamamlandı ve λ = 512, 620 ve 605 nm dalga boylarında absorbans değerleri (A) ölçüldü (Çizelge 4.6).

Kaydedilen absorbans değerlerinin mol kesrine karşı grafiğe çizildi. (Şekil 4.20). Grafikten, İmin 1 + Co, İmin 2 + Ni ve İmin 3 + Ni sistemleri için $[M^{2+}]/\{[M^{2+}] + [\text{Mixed Ligand}] < 0.5$ olacak şekilde bir maximum verdiği gözlenmektedir. Bu metoda göre bu orandan, 2 mol ligand ile 1 mol metal iyonunun reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.6. I, IV ve VII no'lu komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimleri

C_M/C_M+C_L	I A (λ_{512})	IV A (λ_{620})	VII A (λ_{605})
0.0	0.072	0.054	0.008
0.1	0.174	0.156	0.110
0.2	0.277	0.259	0.213
0.3	0.358	0.340	0.294
0.4	0.364	0.346	0.300
0.5	0.333	0.315	0.269
0.6	0.289	0.271	0.225
0.7	0.239	0.221	0.175
0.8	0.189	0.171	0.125
0.9	0.139	0.121	0.075
1.0	0.103	0.085	0.039



Şekil 4.20. I, IV ve VII komplekslerinin mol kesirlerine karşı absorbans (A) değişimlerinin grafiği

4.3. Antioksidan Etki Tayini deneyleri

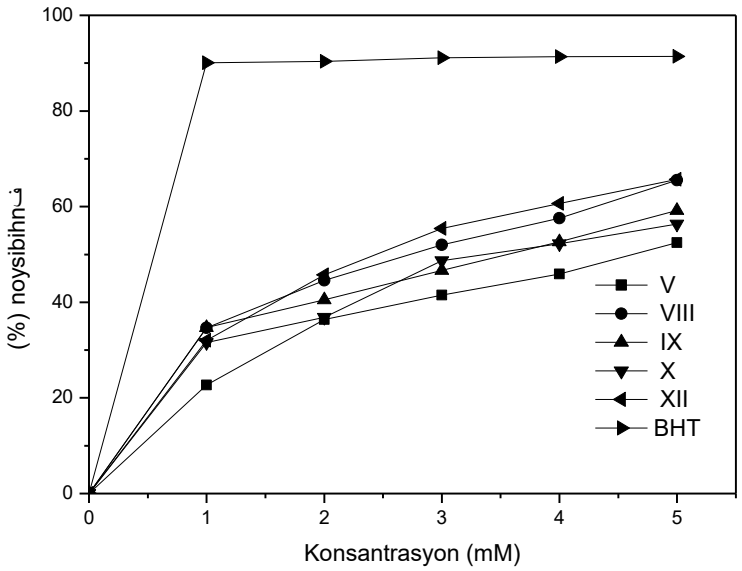
Elde edilen tüm kompleks bileşiklerin antioksidan etkilerini incelemek amacıyla, I'den XIII'e kadar olan tüm komplekslerin 5 farklı konsantrasyonda (1-5 mM) metanolde çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden 1'er ml alınarak üzerleri 4'er ml 0.1 mM DPPH'in metanoldeki çözeltisi ile tamamlandı, 30 dakika karanlıkta bekletilerek λ = 517 nm'deki absorbansları okundu. Standart madde olarak BHT (bütillenmiş hidroksi tolüen) kullanıldı. % DPPH radikali giderme aktivitesi aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\%\ \text{DPPH radikali giderme aktivitesi} = \frac{\text{Kontrolün Absorbansı} - \text{Örnek Absorbansı}}{\text{Kontrol Absorbansı}}\ x\ 100$$

Yapılan antioksidan deneyleri sonucu V, VIII, IX, X ve XII no'lu komplekslerin önemli antioksidan aktivite gösterdiği gözlendi ve bu komplekslere ait DPPH serbest radikali giderme aktivitelerine ait konsantrasyon % inhibisyon grafikleri çizildi. Sonuçlar, Çizelge 4.7, Şekil 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Antioksidan etki için oktahedral yapıda I, II, IV, VII ve XIII no'lu komplekslere ait % İnhibisyon değerleri

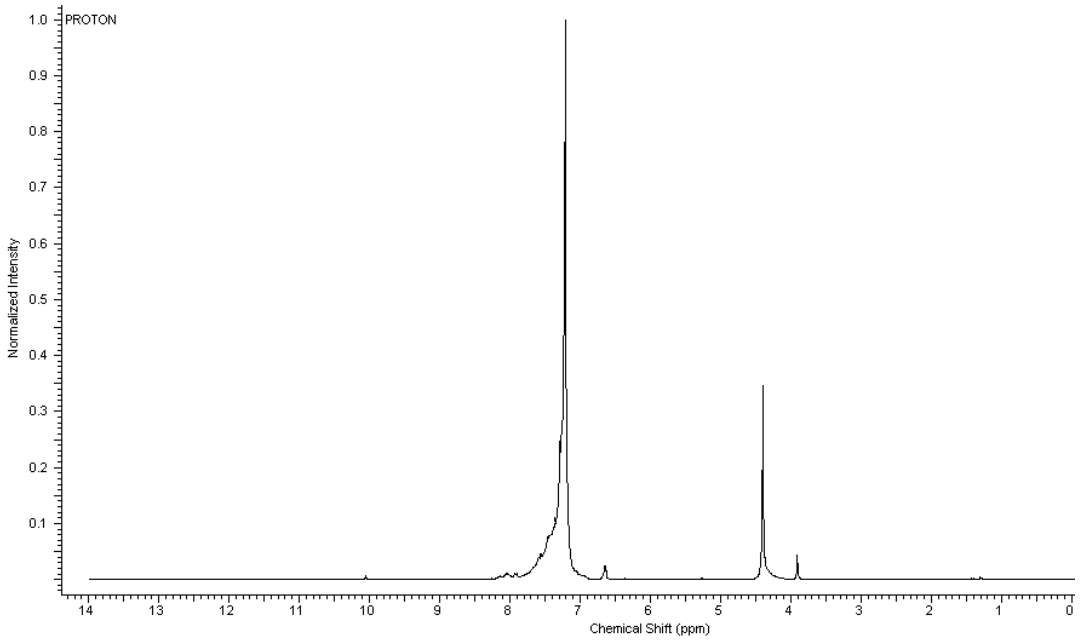
Konsantrasyon (mM)	V % İnhib.	VIII % İnhib.	IX % İnhib.	X % İnhib.	XII % İnhib.	BHT %İnhib.
1	22.71	34.62	34.71	31.56	32.02	90.08
2	36.38	44.59	40.51	36.87	45.74	90.37
3	41.48	51.99	46.67	48.67	55.44	91.14
4	45.90	57.59	52.65	52.24	60.65	91.33
5	52.45	65.55	59.20	56.35	65.69	91.43



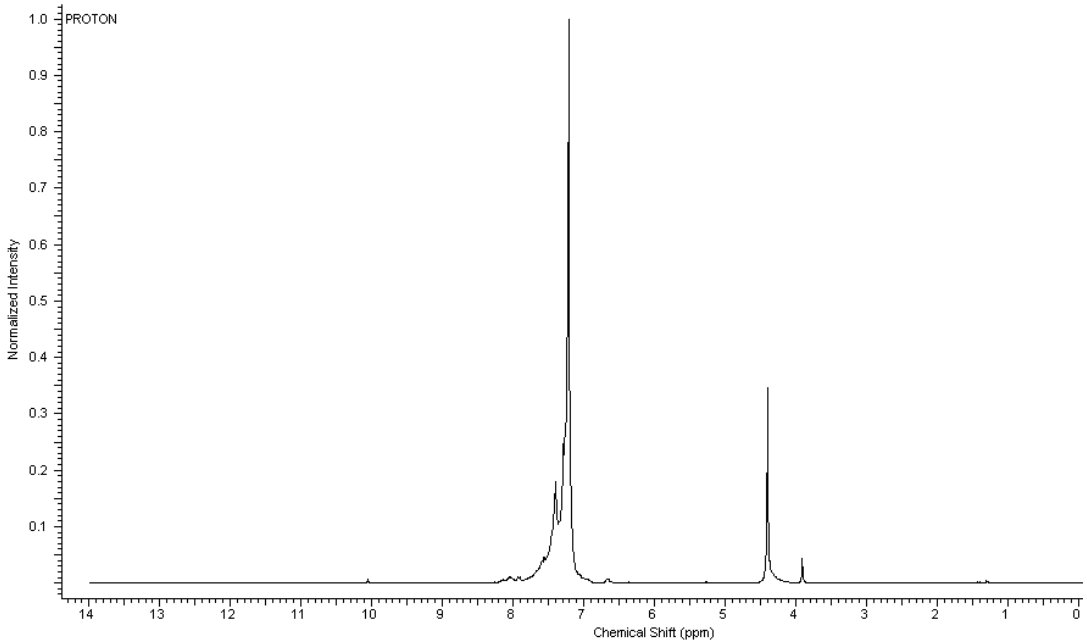
Şekil 4.21. V, VIII, IX, X ve XII no'lu kompleksler için DPPH radikali giderme aktivitesi

4.4. cis-1,2-Difeniletilenin Epoksidasyonu

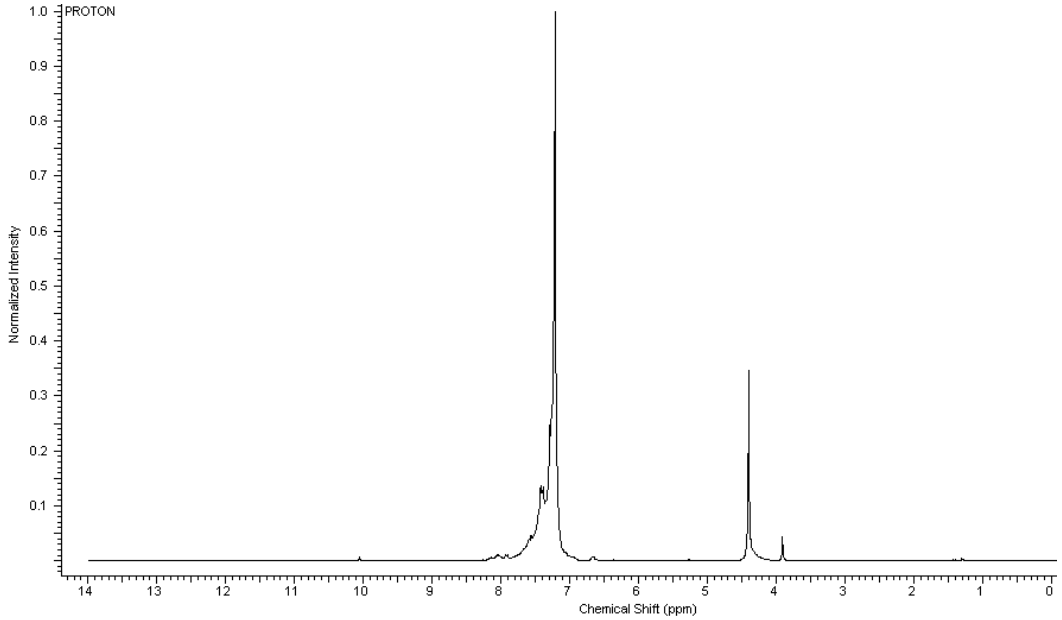
Kare düzlem yapıda VI, VIII, X ve XII no'lu komplekslerde bağlı grupların hangi konumda yerleştiğini bulmak amacıyla cis-1,2-difeniletilenin epoksidasyonu deneyi yapıldı. Bu deneyde, 3.4 mmol cis-1,2-difeniletilen 15 ml kloroformda çözüldü. Balon buzla dıştan soğutularak 5 mmol 15 ml kloroformda çözülmüş damla damla m-kloro perbenzoik asit (MCPBA) ve 0.04 mmol kompleksin 10 ml dikloro metandaki çözeltisi balona eklendi. 1 gün süreyle karıştırıldı. TLC ile cis-1,2-difeniletilenin epokside dönüşümü kontrol edildi. cis-1,2-difeniletilenin epokside dönüşümünden sonra karışıma silikajel kolon uygulandı ve karışım bir tüpe alınarak doygun Na_2CO_3 ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve kloroform fazı uçuruldu. Daha sonra, $CDCl_3$ içinde NMR'ları alındı (Samse, 1985, Sigman, 1998, Canali, 1998, Clarke, 2005, Sharma, 2011, Kaçan, 2014). Bu prosedüre göre, δ 4.21'de görülen singlet cis-1,2-difeniletilen oksitin alifatik protonuna aittir. Trans-1,2-difeniletilen oksite ait alifatik protonun singleti δ 3.83'de çıkmaktadır. Yapılan ölçümler, komplekslerde ligandların cis konumda düzenlendiğini göstermektedir. Sonuçlar Şekil 4.22-24'te verilmiştir.



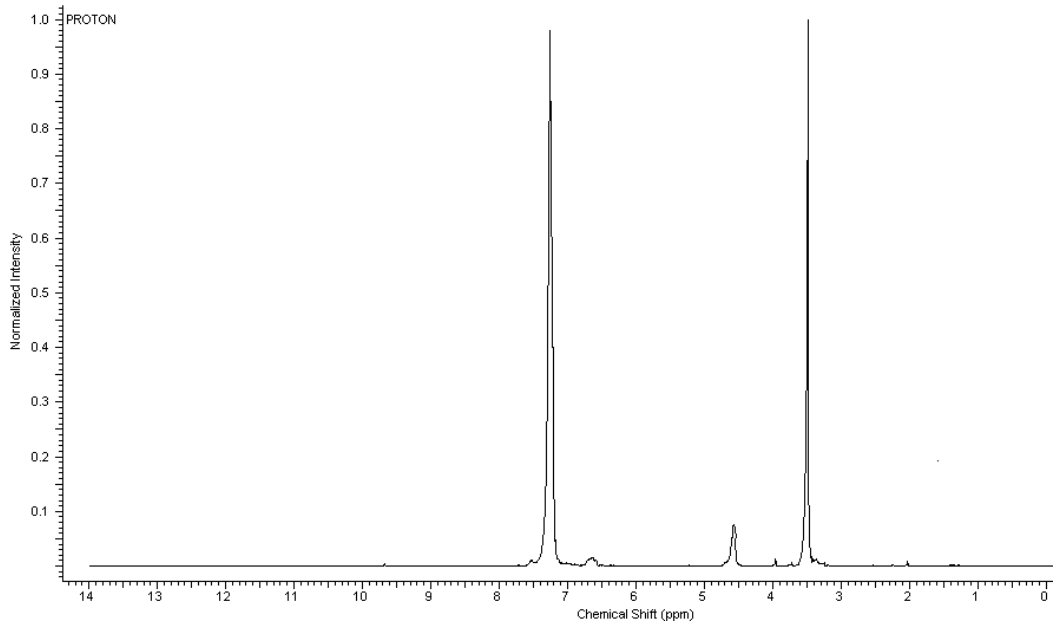
Şekil 4.22. VI no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.23. VIII no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.24. X no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.25. XII no'lu kompleksin epoksit reaksiyonuna ait ^{1}H NMR spektrumu

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen komplekslerin fiziksel özellikleri

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen komplekslerin erime noktalarının, İmin 1 (220 °C), İmin 2 (225 °C), İmin 3 (182 °C), İmin 4 (67.2 °C), İmin 5 (59 °C), İmin 6 (80 °C), İmin 7 (65 °C), İmin8 (69 °C) ve İmin 9 (80 °C)'in erime noktalarından farklı olduğu görüldü. Elementel analiz sonuçlarına göre C, H, N ve O için bulunan değerler teorik sonuçları destekler şekildedir. Oda sıcaklığında elde edilen komplekslerin $1x10^{-3}$mol/L derişiminde metanol çözeltilerindeki ölçülen molar iletkenliklikleri 10-25 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ arasında iken DMSO içinde 1:1 elektrolit çözeltiler için bu değer 50-70 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ (Geary, 1971, Kettle, 1975) aralığındadır. Bizim bulduğumuz değerler incelendiğinde, I, II, III, IV, V, VII, IX, X, XI, XII ve XIII no'lu kompleksler için bulunan sonuçlar 10-25 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ aralığında olduğundan bu komplekslerde elektrolit olmayan özellik görülürken VI ve VIII no'lu kompleksler için bulunan iletkenlik sonuçları 50-70 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ aralığındadır. Dolayısıyla bu iki komplekste elektrolit özellik görülmektedir. Sonuç olarak tüm komplekslerde iyonik ve kovalent bağların yanısıra koordine kovalent bağlarda mevcuttur. Yine ölçülen manyetik moment (Nicholls, 1973) sonuçlarıda I, II, IV. VII ve XIII no'lu komplekslerde oktahedral yapıları desteklerken III, V, VI, VIII, IX, X, XI ve XII no'lu komplekslerde kare düzlem yapıları desteklemektedir.

Komplekslerin EDX görüntüleri EK 1'de Şekil 1-13'te verilmiştir. Bu grafikler, komplekslerin içerdikleri metallerin varlığı ile uyum içindedir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, sentezlenen kompleks bileşikler için düşünülen yapılar sırasıyla: I no'lu kompleks için oktahedral yapıda

[Co(İmin 1)$_2$(H_2O)$_2$].4H_2O, II no'lu kompleks için oktahedral yapıda [Ni(İmin 1)(8-hidroksi kinolin)(H_2O)$_2$].4H_2O, III no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd(İmin 1)(8-hidroksi kinolin)], IV no'lu kompleks için oktahedral yapıda [Ni(İmin 2)$_2$(H_2O)$_2$].4H_2O, V no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pt(İmin 2)(8-hidroksi kinolin)], VI no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd(İmin 2))(CH_3CN)$_2$]Cl, VII no'lu kompleks için oktahedral yapıda [Ni(İmin 3)$_2$(H_2O)$_2$].4H_2O, VIII no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd(İmin 4)(CH_3CN)$_2$]Cl, IX no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd_2(İmin 5)$_2$], X no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd_2(İmin 6)$_2$], XI no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd_2(İmin 7)$_2$], XII no'lu kompleks için kare düzlem yapıda [Pd_2(İmin 8)$_2$] ve XIII no'lu kompleks için oktahedral yapıda [Ni(İmin 9)(etilendiamin)(H_2O)].5H_2O şeklindedir. Sentezlenen bütün kompleksler farklı renklerde maddelerdir ve suda çözünme olmamaktadır. Bazı organik çözücülerde (DMSO, DMF, THF gibi) çözünmektedirler.

5.2. Sentezlenen kompleks bileşiklerin UV-Visible spektrumlarının analizi

Ligandların ve elde edilen komplekslerin metanol içindeki çözeltilerinin 200-880 nm dalga boyu aralıklarında UV-Visible bölgede göstermiş oldukları absorbsiyon bantlarına bakıldı. Tek başına ligandların (İmin1-İmin9, 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin) ile elde edilen komplekslerin UV-Visible elektronik geçişleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de, UV-Visible spektrumları ise EK 2'de sırasıyla Şekil 14-37'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ligandların UV-Visible elektronik geçişleri

Ligandlar	λ_{max}(nm)	ABS	Geçişler
İmin 1	248; 305; 408	2.533; 2.408; 2.960	n→π* ve π→π*
İmin 2	249; 305; 404	2.498; 2.382; 2.960	n→π* ve π→π*
İmin 3	249; 305; 387	2.533; 2.422; 2.602	n→π* ve π→π*
İmin 4	249; 305; 393	2.498; 2.382; 2.737	n→π* ve π→π*
İmin 5	244; 301; 360	2.498; 2.382; 1.847	n→π* ve π→π*
İmin 6	244; 305; 405	2.498; 2.382; 2.581	n→π* ve π→π*
İmin 7	246; 305; 361	2.490; 2.219; 1.712	n→π* ve π→π*
İmin 8	246; 299; 404	2.498; 2.370 3.039	n→π* ve π→π*
İmin 9	246; 320	1.782; 320-1.070	n→π* ve π→π*
8-Hidroksi kinolin	225; 275	2.000; 1.875	n→π* ve π→π*
Etilendiamin	225	2.375	n→π* ve π→π*

Çizelge 5.1'e göre UV bölgede İmin 1 için 248; 305; 408 nm, İmin 2 için 249; 305; 404 nm, İmin 3 için 249; 305; 387 nm, İmin 4 için 2249; 305; 393 nm İmin 5 için 244; 301; 360 nm, İmin 6 için 244; 305; 405 nm, İmin 7 için 246; 305; 361 nm, İmin 8 için 246; 299; 404nm, İmin 9 için 246; 320 nm, 8-hidroksi kinolin için 225; 275 nm ve etilendiamin için 225 nm'deki absorbsiyon bantları çift bağlardan ve içerdikleri serbest elektron çiftlerinden dolayı UV bölgede sadece ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π*, π→π* geçişlerine neden olmaktadır.

Çizelge 5.2. Sentezlenen kompleks bileşiklerin UV-Visible elektronik geçişleri

Kompleksler	λ_{max}(nm)	ABS	Geçişler
I	252 305	2.334 2.270	$^4T_{1g}$ (F) → $^4A_{2g}$ (F) $^4T_{1g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (P)
	512	0.112	$^4T_{1g}$ (F) → $^4T_{2g}$(F)
II	244 407	4.000 3.612	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (P) $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (F)
	595	0.141	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{2g}$ (F)
III	235	4.000	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	413	1.670	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
IV	238 348	4.000 3.457	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (P) $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (F)
	620	0.187	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{2g}$ (F)
V	252	2.591	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	416	3.101	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
VI	244	2.533	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	666	0.230	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
VII	238 348	4.000 3.957	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (P) $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (F)
	605	0.182	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{2g}$ (F)
VIII	251	4.000	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	508	0.958	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
IX	247	2.571	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	449	3.135	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
X	245	4.000	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	459	3.135	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
XI	252	4.000	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	452	0.395	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
XII	242	2.552	$^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D)
	536	0.808	$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D)
XIII	249 392	2.592 0.564	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (P) $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (F)
	459	3.142	$^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{2g}$ (F)

Kompleks bileşiklerde ise n→π*, π→π* geçişlerin yanında yapıda metal varlığından dolayı yük transferlerinden**,** I no'lu Co (II) kompleksinde 252 ve 305 nm dalga boylarında, UV bölgede sırasıyla, $^4T_{1g}$ (F) → $^4A_{2g}$ (F), $^4T_{1g}$ (F) → $^4T_{1g}$ (P) geçişleri, 512 nm dalga boyunda ise görünür bölgede $^4T_{1g}$ (F) → $^4T_{2g}$(F) geçişi gözlenmektedir. II, IV, VII ve XIII no'lu Ni (II) komplekslerinde sırasıyla, 244, 407 nm; 238, 348 nm; 238, 348 nm ve 249, 392 nm dalga boylarında, UV bölgede sırasıyla, $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (P), $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{1g}$ (F) geçişleri, 595; 620; 605 ve 459 nm dalga boylarında ise görünür bölgede $^3A_{2g}$ (F) → $^3T_{2g}$ (F) geçişleri olmaktadır. Son olarak III, V, VI, VIII, XI, X, XI ve XII no'lu Pd (II) komplekslerinde sırasıyla, 235; 252; 244; 251; 247; 245; 252 ve 242 nm dalga boylarında, UV bölgede sırasıyla, $^4A_{1g}$ (D) → ^{1}Eu (D) elektronik geçişleri, 413; 416; 666; 508; 449; 459; 452 ve 536 nm dalga boylarında ise görünür bölgede$^4A_{1g}$ (D) →$^4A_{2g}$ (D) elektronik geçişleri gerçekleşmektedir. Tüm bu sonuçlar Co (II) ve Ni (II) komplekslerinde bozuk oktahedral (tetragonal) (Dyer, 1965, Lever, 1984) yapıyı desteklerken, Pd (II) komplekslerinin kare düzlem yapıda olduklarını göstermektedir.

5.3. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-IR spektrumlarının analizi

Ligandların ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendi. Tek başına ligandların (İmin1-İmin9, 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin) ile elde edilen komplekslerin FT-IR değerleri Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'de, FT-IR spektrumları ise EK 3'de sırasıyla Şekil 38-59'da verilmiştir.

Çizelge 5.3. Tek başına ligandların FTIR (cm^{-1}) spektrumlarının değerleri

Ligandlar	ν(OH)	ν(C=O)	ν(C=C)	ν(COO)
İmin 1	3406	1633	1548	1666
İmin 2	3070	1639	1548	1709
İmin 3	3403	1621	1586	1737
İmin 4	3351	1628	1587	1632
İmin 5	3370	1621	1557	1736
İmin 6	3405	1661	1583	1737
İmin 7	3380	1680	1643	1736
İmin 8	3426	1633	1547	1666
İmin 9	3404	1622	1583	1683

Çizelge 5.4. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FTIR (cm^{-1}) spektrumlarının değerleri

Ligandlar	ν(OH)	ν(C=N)	ν(COO)	ν(C=C)	ν(COO)	ν(MN)	ν(MO)
I	3111	1646	1606	1482	1414	747	591
II	3281	1668	1575	1500	1467	642	591
III	3202	1567	1557	1499	1463	732	548
IV	3355	1621	1591	1496	1453	695	598
V	3105	1643	1597	1502	1454	698	598
VI	3192	1639	1496	1454	1381	700	609
VII	3176	1650	1566	1403	1349	763	543
VIII	3226	1598	1435	1394	1340	747	567
IX	3422	1618	1602	1575	1458	650	590
X	3193	1645	1618	1538	1454	701	591
XI	3404	1658	1617	1574	1420	649	596
XII	3233	1646	1617	1575	1425	658	591
XIII	3246	1579	1540	1504	1435	662	592

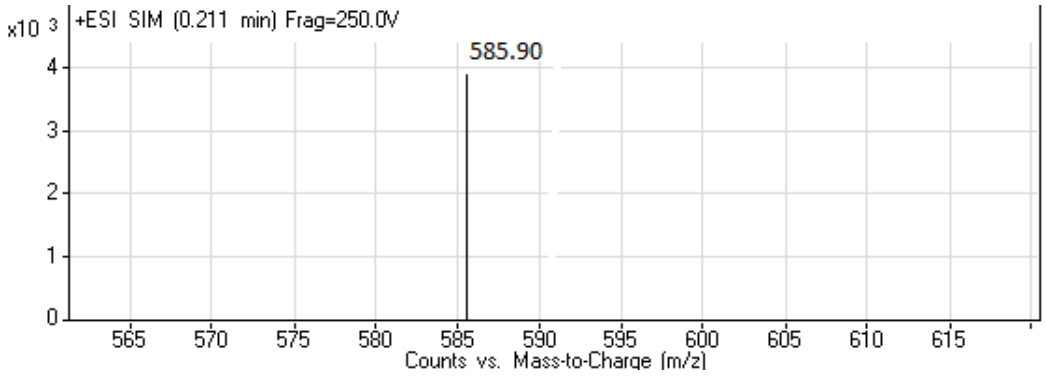
Çizelge 5.3, Çizelge 5.4 ve EK 2'deki IR spektrumlarına göre, iminlerin 1621-1680 cm^{-1}'de gözlenen ν(C=O) geniş pikten belirlenmektedir (Heinert, 1962, Heinert, 1963, Thankarajan, 1986). serbest karboksilik asitin C=O bağına ait pikler 1632 ile 1737 cm^{-1} frekanslarında gözlenmiştir.

İminler tuzlar formunda olmadığından karboksil grubuna ait simetrik ve asimetrik gruplar görülmemiştir. Ancak, elde edilen bileşiklerde amino asitin karboksil grubuna ait simetrik ve asimetrik pikleri 1618-1435 cm^{-1} ve 1340-1467 cm^{-1} titreşim frekansları arasında gözlenmiştir. 3300 cm^{-1} civarındaki geniş absorpsiyon piki komplekslerde ve bazı iminlerde suyun varlığını gösterir. FT-IR spektrumlarından komplekslerde Schiff bazının sadece imin formunda olduğu gözlenmektedir.

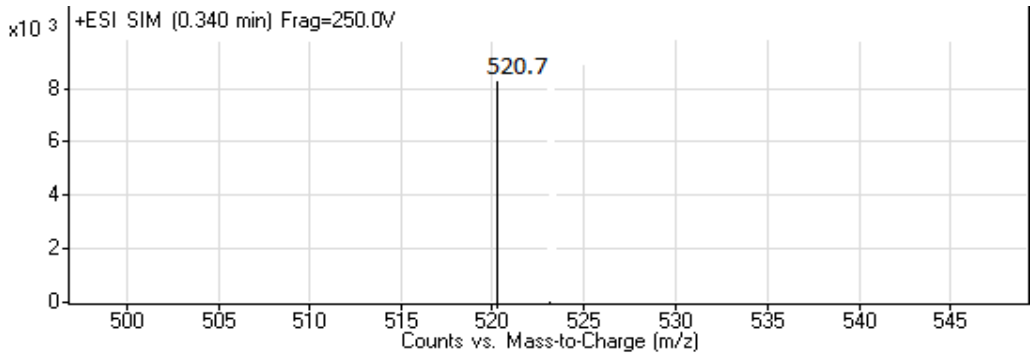
Titreşim frekanslarının ν(M-O) ve ν(M-N) olduğu düşünülen yeni pikler (Chandra, 2007), IR spektrumlarında 710-550 cm^{-1} frekans aralıklarında görülmektedir ve azot atomlarının koordinasyonunu ν(C-N) ile ν(C=N) bantları göstermektedir.

5.4. Sentezlenen kompleks bileşiklerin LC-MS spektrumlarının analizi

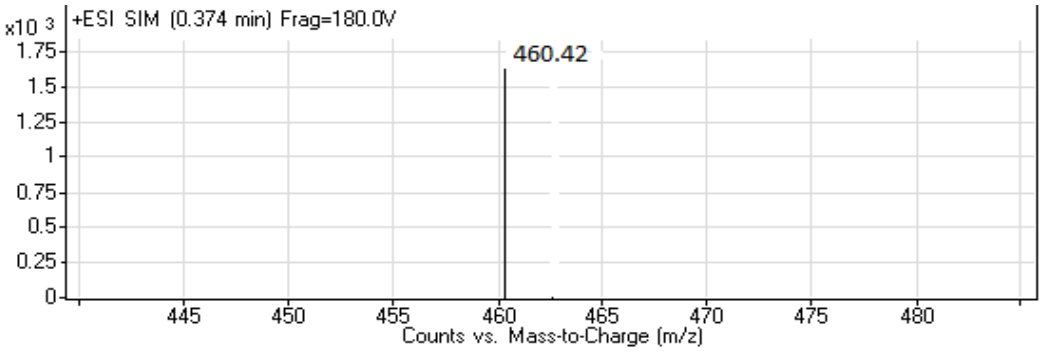
Ligandların ve metal komplekslerinin LC-MS spektrumları incelendi. Tek başına ligandların (İmin1-İmin9) ile elde edilen komplekslerin LC-MS spektrumları sırasıyla Şekil 5.1-13'de verilmiştir.



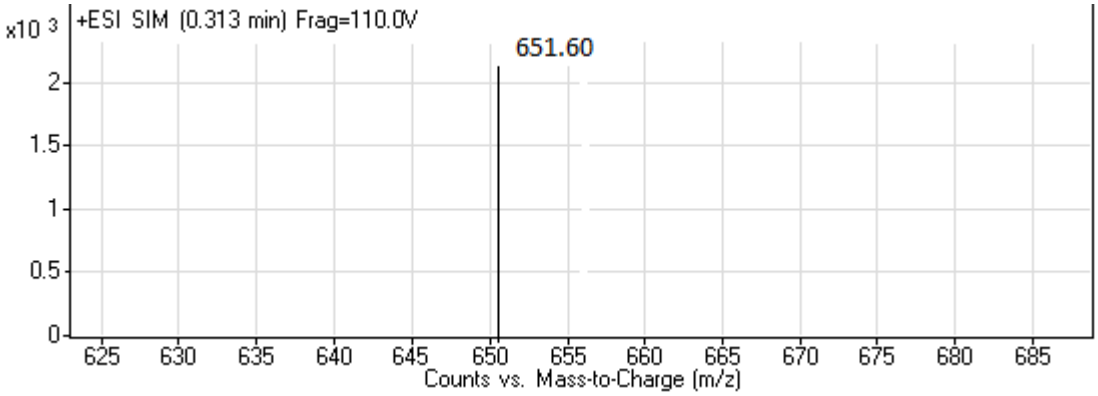
Şekil 5.1. I no'lu maddenin LC-MS spektrumu



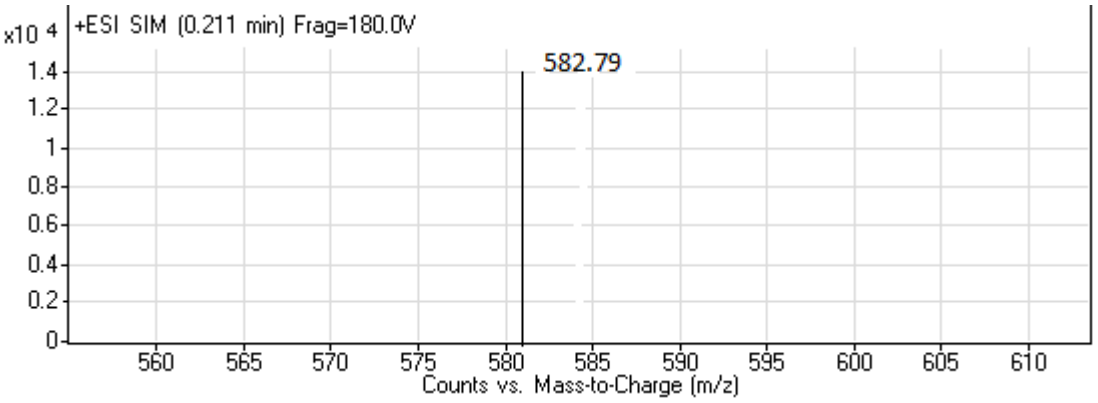
Şekil 5.2. II no'lu maddenin LC-MS spektrumu



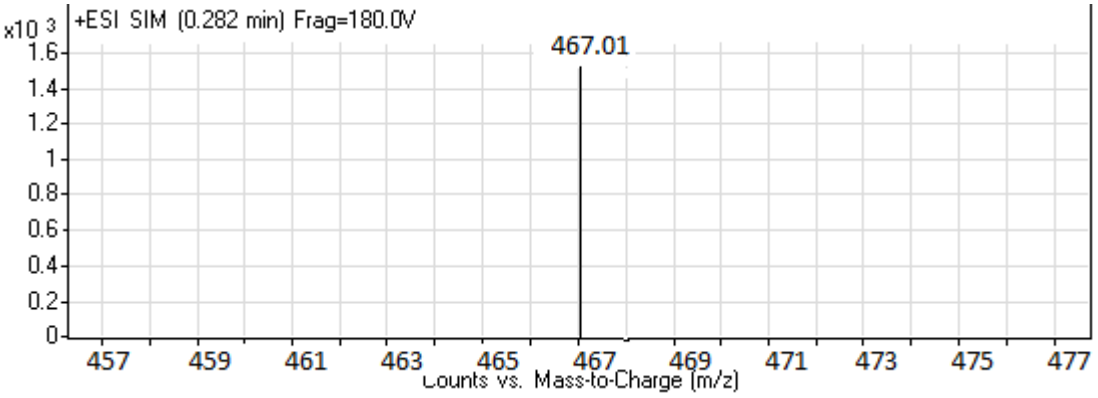
Şekil 5.3. III no'lu maddenin LC-MS spektrumu



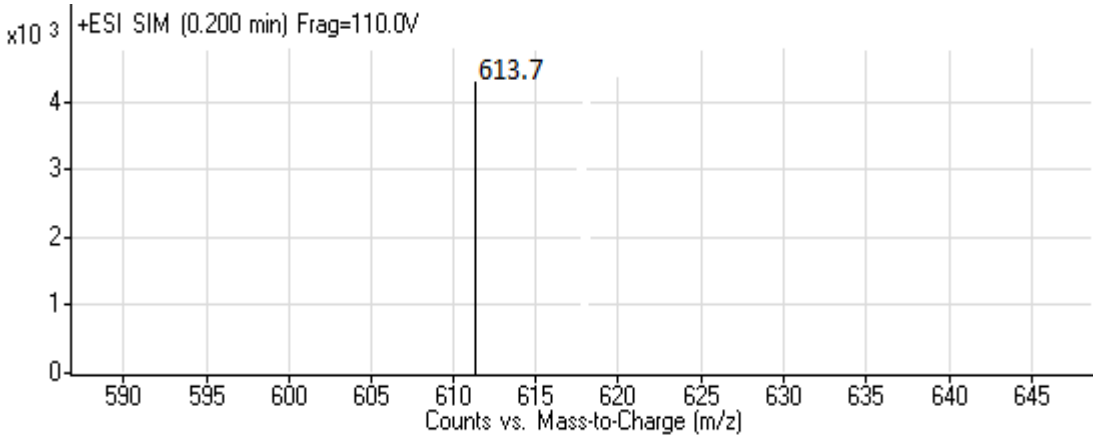
Şekil 5.4. IV no'lu maddenin LC-MS spektrumu



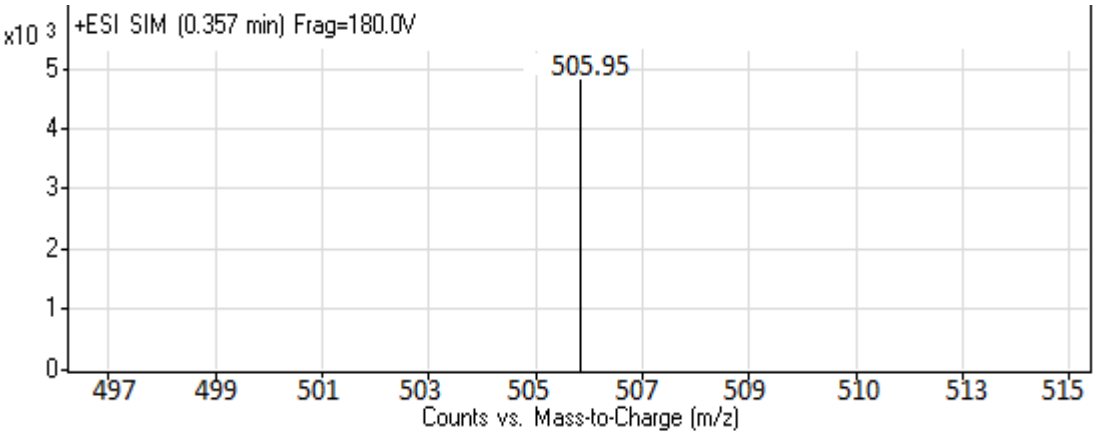
Şekil 5.5. V no'lu maddenin LC-MS spektrumu



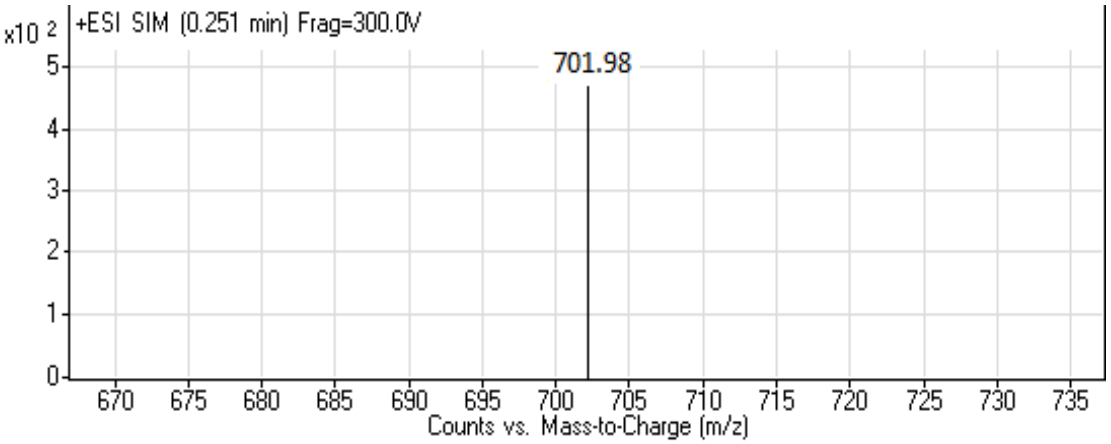
Şekil 5.6. VI no'lu maddenin LC-MS spektrumu



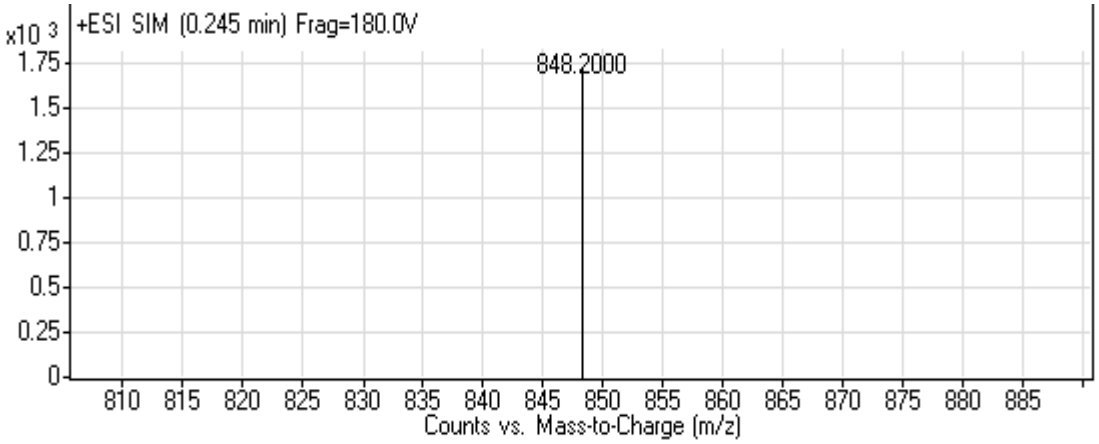
Şekil 5.7. VII no'lu maddenin LC-MS spektrumu



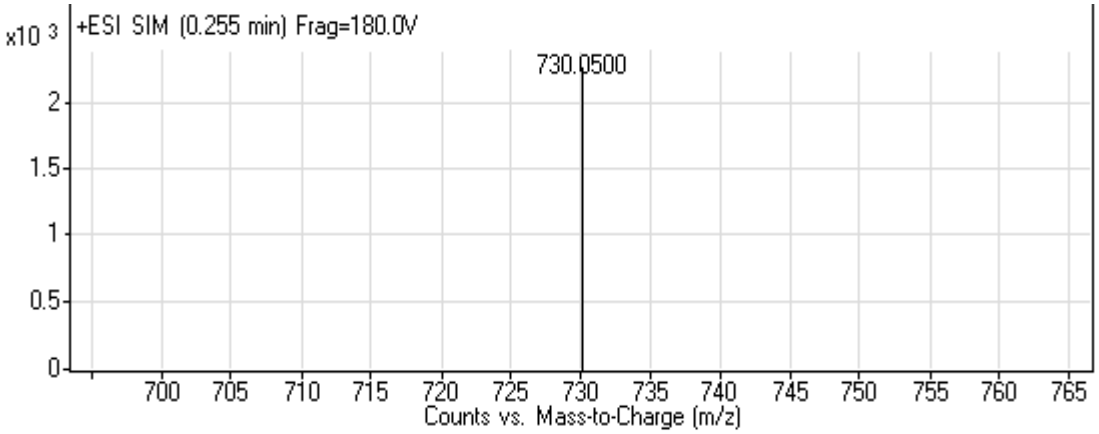
Şekil 5.8. VIII no'lu maddenin LC-MS spektrumu



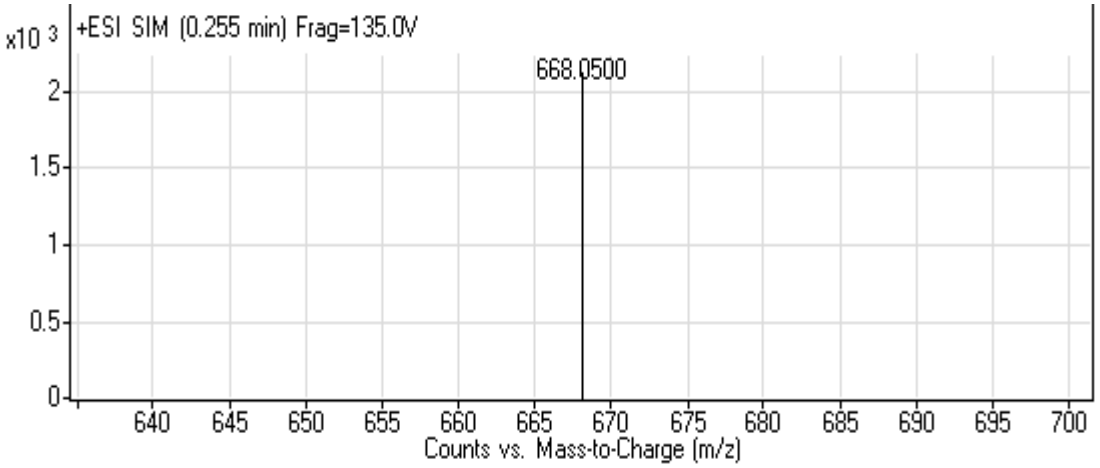
Şekil 5.9. IX no'lu maddenin LC-MS spektrumu



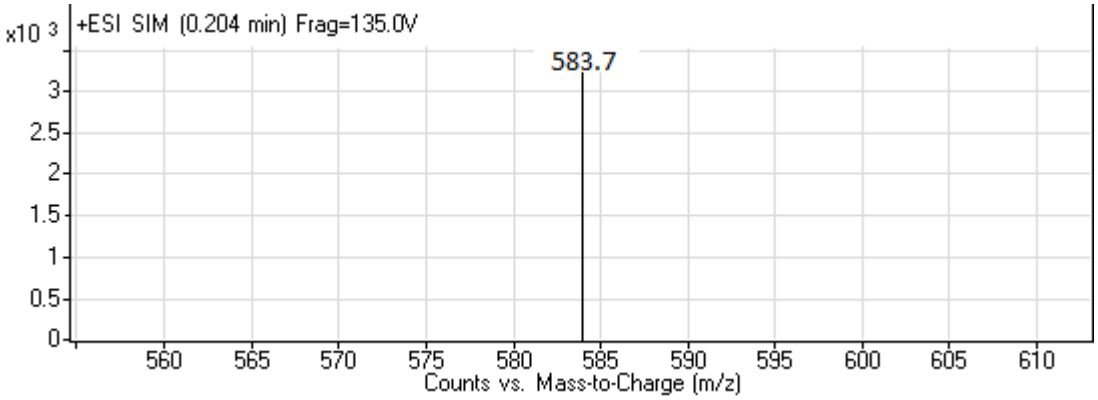
Şekil 5.10. X no'lu maddenin LC-MS spektrumu



Şekil 5.11. XI no'lu maddenin LC-MS spektrumu



Şekil 5.12. XII no'lu maddenin LC-MS spektrumu



Şekil 5.13. XIII no'lu maddenin LC-MS spektrumu

Tüm komplekslerin LC-MS spektrumlarında komplekslerin hesaplanan molekül ağırlıklarına karşı gelen tek bir pikin gözlenmektedir. Bu sonuçlar kompleksleşmelerin meydana geldiğini ve istenilen yapıların elde edilen komplekslerin genel formülleri ile uyum içinde olduğunu desteklemektedir.

5.5. Sentezlenen kompleks bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumlarının analizi

Ligandların ve metal komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumları incelendi. Diamanyetik karakterde III, V, VI ve VIII no'lu komplekslerin ^{1}H NMR spektrumları alınabildi. Tek başına ligandların (İmin1-İmin9) ile elde edilen komplekslerin ^{1}H NMR spektrumları değerleri Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'da, ^{1}H NMR spektrumları ise EK 4'de sırasıyla Şekil 60-72'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Tek başına ligandların ^{1}H NMR (δ,ppm) spektrumlarının değerleri

Ligandlar	COOH	HC=N	Ar-CH	İndol-CH	CH	CH_2	NH_2/NH
İmin 1	9.32	7.72	-	6.53	3.68	1.9-2.3	7.39/-
İmin 2	9.22	7.77	6.4-7.4	6.4-7.4	3.82	2.6-2.9	-/-
İmin 3	9.31	7.71	-	6.52	3.66	1.9-2.3	7.37/-
İmin 4	9.29	7.70	6.4-7.3	6.4-7.3	3.81	3.1-3.3	-/9.33
İmin 5	9.22	7.63	6.5-7.4	-	3.89	2.8-3.2	7.32/-
İmin 6	9.23	7.78	6.4-7.4	6.4-7.4	3.83	2.6-2.9	-/-
İmin 7	9.21	7.62	6.5-7.4	-	3.88	2.8-3.2	7.31/-
İmin 8	9.30	7.72	6.71-7.29	-	3.78	2.2-2.7	-/-
İmin 9	9.28	7.71	6.52-7.41	-	3.83	2.8-3.2	-/9.56

Çizelge 5.6. III, V, VI ve VIII no'lu komplekslerin ^{1}H NMR spektrumlarının değerleri

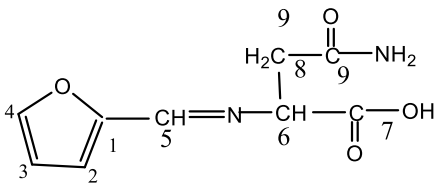
Kompleksler	COOH	HC=N	Ar-CH	İndol-CH	CH	CH_2
III	-	7.55	6.9-7.4	6.9-7.4	3.92	3.1-3.4
V	-	7.57	6.4-7.4	6.9-7.4	3.94	3.1-3.4
VI	-	7.71	7.1-7.4	7.1-7.4	3.62	1.8-2.4
VIII	-	7.70	7.1-7.4	7.1-7.4	3.60	1.8-2.4

Çizelge 5.5'te iminlere ait ^{1}H NMR (δ,ppm) değerlerine göre imin protonuna ait pik δ = 9 ppm civarında gözlenmiştir. İndol-CH ve Ar-CH pikleri sırasıyla δ = 6.52-6.53 ppm ile δ = 6.56-7.29 ppm aralıklarında görülmektedir. Çalışılan amino asitlerin yapısında asimetrik karbon atomu bulundurması nedeniyle, asimetrik karbon atoma komşu olan CH_2' ye ait proton iki ayrı kimyasal kayma değerlerine sahip alanda izlenmiştir. Bu pikler diğer CH ve CH_2 protonlarıyla bir kez daha ikiye yarılmışlardır. Bunlar diastereotopik protonlardır. Çizelge 5.6'da komplekslere ait ^{1}H NMR (δ,ppm) değerlerine göre, COOH piklerinin kaybolduğu diğer değerlerde ise kompleksleşmeye bağlı küçükte olsa kaymaların meydana geldiği görülmektedir.

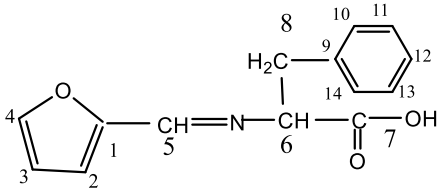
5.6. Sentezlenen kompleks bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarının analizi

Ligandların ^{13}C NMR spektrumları incelendi. Tek başına ligandların (İmin1-İmin9) ile ^{13} C NMR spektrumları değerleri Çizelge 5.7'de, ^{13} C NMR spektrumları ise EK 5'de sırasıyla Şekil 73-81'de verilmiştir.

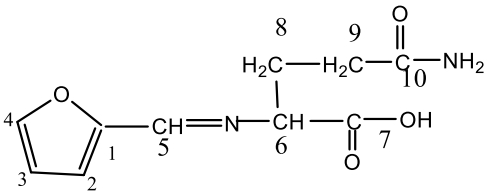
İMİN 1



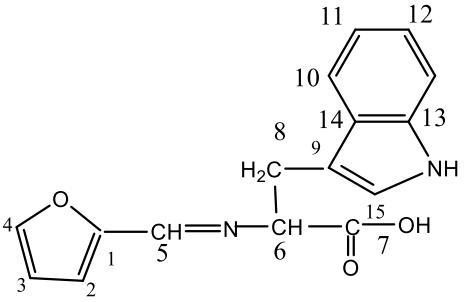
İMİN 2



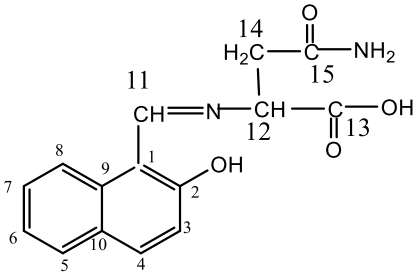
İMİN 3



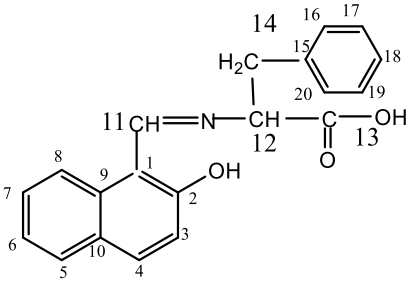
İMİN 4



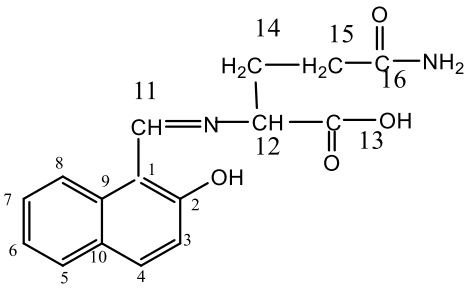
İMİN 5



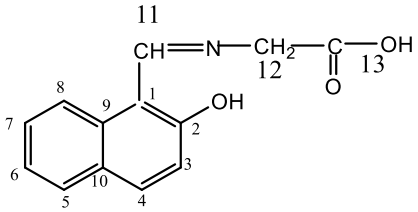
İMİN 6



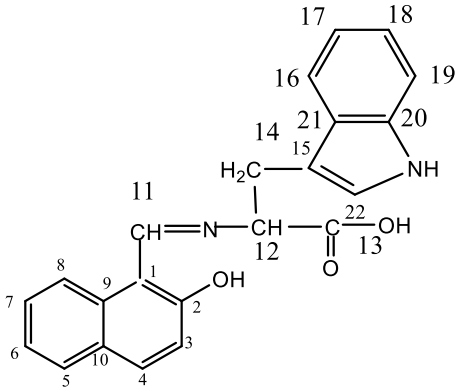
İMİN 7



İMİN 8



İMİN 9



Çizelge 5.7. Tek başına ligandların ^{13}C NMR (δ,ppm) spektrumlarının değerleri

Ligandlar	İmin 1	İmin 2	İmin 3	İmin 4	İmin 5	İmin 6	İmin 7	İmin 8	İmin 9
C-1	152	152	152	154	110	110	109	110	110
C-2	126	126	126	122	165	165	165	165	165
C-3	113	113	113	112	120	117	119	120	119
C-4	150	150	150	147	139	139	139	137	139
C-5	181	181	181	179	123	125	125	127	128
C-6	53	53	52	56	121	119	123	125	125
C-7	176	176	176	174	130	129	129	129	129
C-8	32	34	32	28	118	116	121	118	116
C-9	174	138	28	108	130	130	130	130	130
C-10	-	132	172	118	125	128	127	128	128
C-11	-	134	-	119	193	193	195	195	193
C-12	-	130	-	125	52	54	55	43	54
C-13	-	134	-	111	175	175	175	173	175
C-14	-	132	-	133	34	32	36	-	32
C-15	-	-	-	130	171	56	28	-	110
C-16	-	-	-	128	-	123	174	-	117
C-17	-	-	-	-	-	126	-	-	119
C-18	-	-	-	-	-	121	-	-	121
C-19	-	-	-	-	-	126	-	-	110
C-20	-	-	-	-	-	123	-	-	139
C-21	-	-	-	-	-	-	-	-	126
C-22	-	-	-	-	-	-	-	-	123

Çizelge 5.7'te iminlere ait ^{13}C NMR değerlerine göre elde edilen her bir iminin sahip olduğu karbonlara ait pikler, iminlerin önerilen genel formüllerindeki karbon sayıları ile uyum içindedir. Bu sonuçlar, istenilen iminlerin elde edildiklerini gösteren kanıtlardan biridir.

5.7. Sentezlenen kompleks bileşiklerin XRD-PATTERN spektrumlarının analizi

Shimadzu XRD-6000 X-ışınları Difraksiyon Cihazı kullanılarak elde edilen kompleks bileşiklerin XRD-Pattern spektrumları alındı. Bulunan değerler I, II, IV, V, VII, XIII no'lu kompleksler için (Co (II), Ni (II) ve Pt (II) kompleksleri) Çizelge 5.8'de, III, VI, VIII, IX, X, XI, XII no'lu kompleksler için (Pd (II) kompleksleri) ise Çizelge 5.9'de, XRD-Pattern spektrumları ise EK 6'da sırasıyla Şekil 82-94'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. I, II, IV, V, VII, XIII no'lu kompleksler için XRD-Pattern değerleri

Kompleksler	Strongeast peak no	2θ (deg)	d (A)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	IntegratedIntensity(couns)
I	26	31.6152	2.82774	100	0.26890	265	3860
	39	45.3609	1.99771	60	0.27120	158	2361
	5	10.9778	8.05307	30	0.25780	79	1080
II	2	6.7724	13.04136	100	0.36940	324	6197
	28	31.5000	2.83782	90	0.30860	292	4924
	9	16.3311	5.42336	78	0.59030	253	7441
IV	35	45.4513	1.99395	100	0.13050	988	6262
	5	5.3200	16.59804	32	0.23020	313	4000
	38	56.4439	1.62893	24	0.11400	242	1470
V	27	28.1212	3.17064	100	0.56950	171	4491
	9	12.5206	7.06402	88	0.25070	150	2138
	22	24.8819	3.57558	84	0.25730	143	2045
VII	6	17.1536	5.16512	100	0.37030	447	8925
	15	27.1822	3.27800	91	0.38440	405	8828
	20	31.5811	2.83072	74	0.27860	333	5241
XIII	27	45.3628	1.99763	100	0.18490	616	6756
	26	31.5759	2.83117	89	0.22230	550	7011
	30	56.1600	1.63649	18	0.14860	110	973

Çizelge 5.9. III, VI, VIII, IX, X, XI, XII no'lu kompleksler için XRD-Pattern değerleri

Kompleksler	Strongest peak no	2θ (deg)	d (A)	I/II	FWHM (deg)	Intensity (counts)	Integrated Intensity (counts)
III	74	64.3332	1.44689	100	0.24870	137	1753
	40	31.5122	2.83675	73	0.31550	100	1654
	52	45.3375	1.99869	50	0.30000	69	1060
VI	45	31.6217	2.82718	100	0.17900	343	3521
	64	45.3254	1.99919	43	0.20330	146	1727
	8	8.8140	10.02462	22	0.26000	75	1200
VIII	8	31.9151	2.80185	100	0.11230	529	3258
	10	45.6123	1.98728	52	0.13970	277	2215
	11	45.7800	1.98039	9	0.04000	45	142
IX	42	31.5510	2.83335	100	0.28790	162	2498
	32	24.7738	2.59094	72	0.44360	117	2709
	62	45.2982	2.00033	57	0.37240	92	1658
X	22	31.6154	2.82773	100	0.21090	784	10033
	26	45.3035	2.00011	24	0.29770	187	2928
	4	7.4035	11.93102	16	0.24440	123	1792
XI	18	31.5797	2.83084	100	0.13280	1079	8179
	21	45.3510	1.99812	28	0.14890	301	2428
	4	6.6600	13.26120	12	0.14780	129	1950
XII	33	31.6078	2.82839	100	0.18210	766	7554
	37	45.3612	1.99770	35	0.18240	265	2442
	3	7.0851	12.46646	21	0.22530	158	1952

XRD–Pattern analiz sonuçlarına göre tüm kompleks bileşiklerde, 5-70 °C sıcaklık aralığında 2θ değerlerine karşi gelen 3'er kuvvetli pik gözlenmiştir. Bragg denklemi yardımıyla bu değerlere karşı gelen kuvvetli piklerin pozisyonlarından

düzlemler arası uzaklıklar (d) hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bravais örgü sistemlerinden biri olan kübik kristal sistemle uyum içindedir ve tetragonal sisteme karşı gelmektedir. Çizelge 5.8'de komplekslerin geometrisi Jahn Teller etkisine uğramış bozuk octahedral yapıyı desteklerken Çizelge 5.9'daki değerler ise komplekslerde kare düzlem yapıyı desteklemektedir.

5.8. Sentezlenen kompleks bileşiklerin TG-DTA grafiklerinin analizi

Azot gazı altında ve 25-1000 °C sıcaklık aralığında elde edilen komplekslerden krozelere uygun miktarlarda konularak TG-DTA cihazında yanmaları sağlanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla madde miktarlarındaki değişmeyi gösteren herbir kompleks bileşik için TG-DTA grafikleri sırasıyla EK 7'de Şekil 95-107 ve Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizeelge 5.10. Metal komplekslerin TG-DTA sonuçları

Bileşik	Tb-Ts (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Tb-Ts (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Tb-Ts (°C)	Ürün (%)
I	25-200	0.3	200-500	88.0	500-900	12.0 (CoO)
II	25-200	4.7	200-500	84.7	500-900	15.3 (NiO)
III	25-200	4.7	200-500	58.5	500-900	41.5 (PdO)
IV	25-200	4.3	200-500	90.7	500-900	9.3 (NiO)
V	25-200	3.5	200-500	46.6	500-900	53.4 (PtO)
VI	25-200	9.9	200-500	56.8	500-900	43.2 (PdO)
VII	25-200	0.3	200-500	87.8	500-900	12.2 (NiO)
VIII	25-200	5.6	200-500	73.0	500-900	27.0 (PdO)
IX	25-200	1.4	200-500	64.2	500-900	35.8 2PdO
X	25-200	3.8	200-500	73.3	500-900	26.7 2PdO
XI	25-200	0.7	200-500	65.1	500-900	34.9 2PdO
XII	25-200	1.1	200-500	64.1	500-900	35.9 2PdO
XIII	25-200	1.0	200-500	86.1	500-900	13.9 (NiO)

Çizelge 5.10 ve EK 6'daki TG-DTA grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre, 25-200°C sıcaklık aralıklarında en alt 0.3 % ve en üst 9.9 % olmak üzere ekzotermik bir

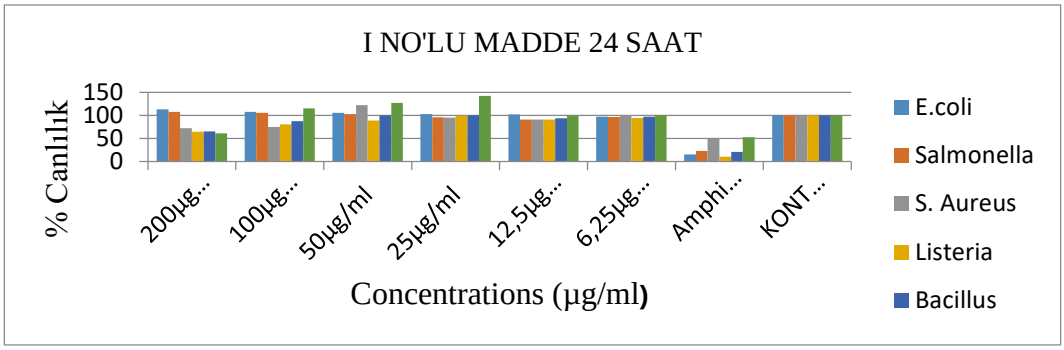
nem kaybı görülmektedir. Kayıpların kompleks bileşiklerin içermiş oldukları sularını kaybettikleri anlaşılmaktadır. Komplekslerde 200-700 °C sıcaklık aralığında yine endotermik olarak en alt 46.6 % ve en üst 90.7 % olmak üzere organik kısımlar parçalandığı gözlenmektedir. Buna göre alt sınır 500 ve üst sınır 900 °C sıcaklıklarda I no'lu kompleks için 12.0 % CoO ile 1 mol Co(II), II no'lu kompleks için 15.3 % NiO ile 1 mol Ni(II), III no'lu kompleks için 41.5 % PdO ile 1 mol Pd, IV no'lu kompleks için 9.3 % NiO ile 1 mol Ni(II), V no'lu kompleks için 53.4 % PtO ile 1 mol Pt, VI no'lu kompleks için 43.2 % PdO ile 1 mol Pd, VII no'lu kompleks için 12.2 % NiO ile 1 mol Ni, VIII no'lu kompleks için 27.0 % PdO ile 1 mol Pd, IX no'lu kompleks için 35.8 % PdO ile 2 mol Pd, X no'lu kompleks için 26.7 % PdO ile 2 mol Pd, XI no'lu kompleks için 34.9 % PdO ile 2 mol Pd, XII no'lu kompleks için 35.9 % PdO ile 2 mol Pd ve XIII no'lu kompleks için 13.9 % NiO ile 1 mol Ni (II) kalmaktadır.

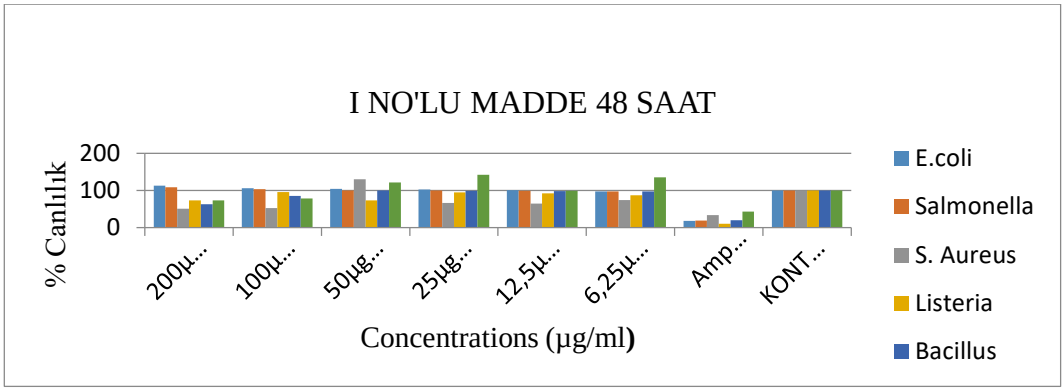
TG-DTA sonuçlarından I, II, III, IV, V, VI, VII ve XIII no'lu kompleks bileşiklerde iminlerin birer metal iyonu ile, IX, X, XI ve XII no'lu kompleks bileşiklerde ise ikişer metal iyonu ile koordine olduğunu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak termal analiz verileri elde edilen komplekslerin yapı formüllerini desteklemektedir.

5.9.Antimikrobiyal Etki Denemeleri

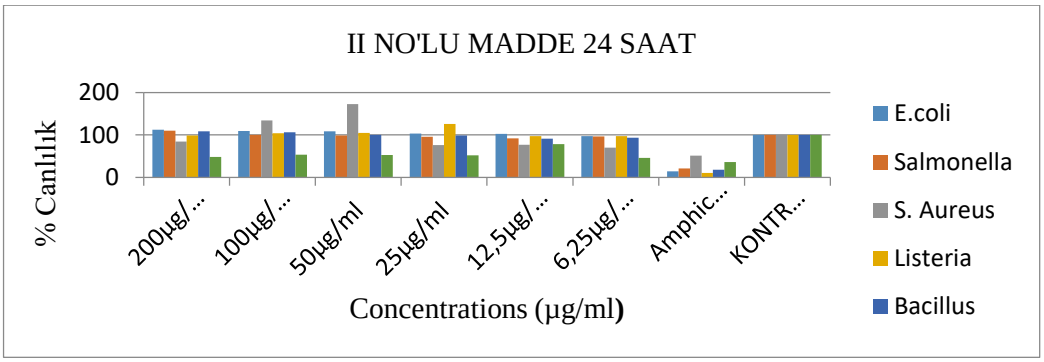
Antimikrobiyal aktivitede Klinik Labaratuar Standartlar Enstitüsü (CLSI) tarafından önerilen Mikro-Seyreltme (Broth Microdilution) yöntemi kullanıldı. Çalışmada sentezlenen her bir maddenin antimikrobiyal etkilerinin belirlenebilmesi için mikrobiyal olarak Gram (-) *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes, Salmonella tphymurium,* Gram (+) *Staphylococcus aureus, Bacillus cereus* mikroorganizmaları ve maya olarak *Candida albicans* kullanıldı.

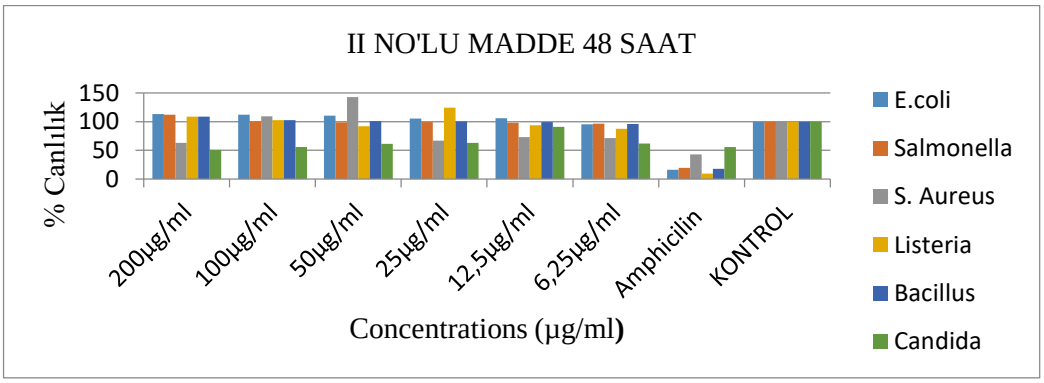
Çalışmada bu mikroorganizmalar, 24 ve 48 saat süre ile 37 ^{o}C de Triyotic Say Broth (TSB) besiyerinde inkübe edildi. MC Farland skalası ile 0.5'e ayarlandı. Ampisilin antibiyotik kültürü kullanıldı. Antibiyotikler ve madde solüsyonlaru 0.45 µm steril filitreden süzülerek derişimleri 6 doz olacak şekilde 200 µg/ml'den başlayarak 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 µg/ml'e kadar seyreltildi. Mikroplakaların herbir kuyusuna besiyerinden 150 µl bakteri, maya kültürlerinden 30 µl ve herbir kompleksten 20 µl aşılandı. 24 ve 48 saat süre ile 37 ^{o}C de inkübe edildi ve 600 nm'de absorbansları ölçülerek % canlılık değerleri bulundu.



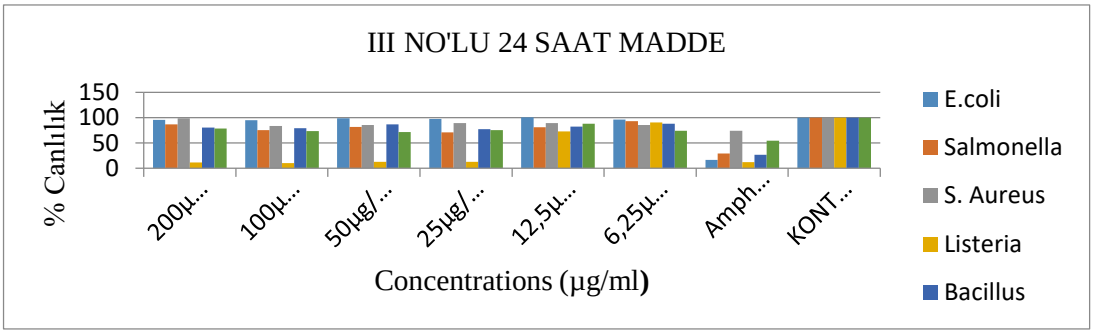


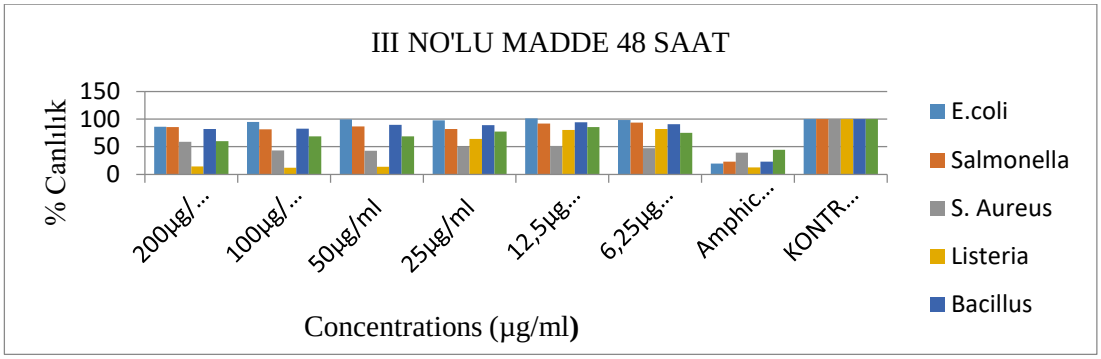
Şekil 5.14. I no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



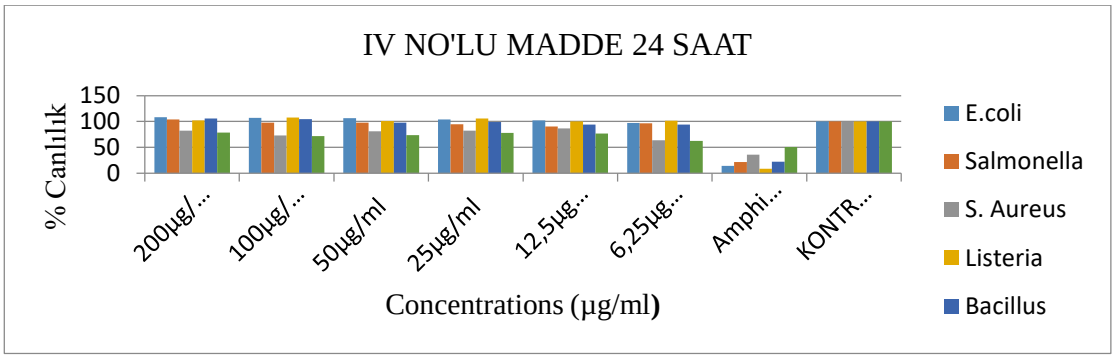


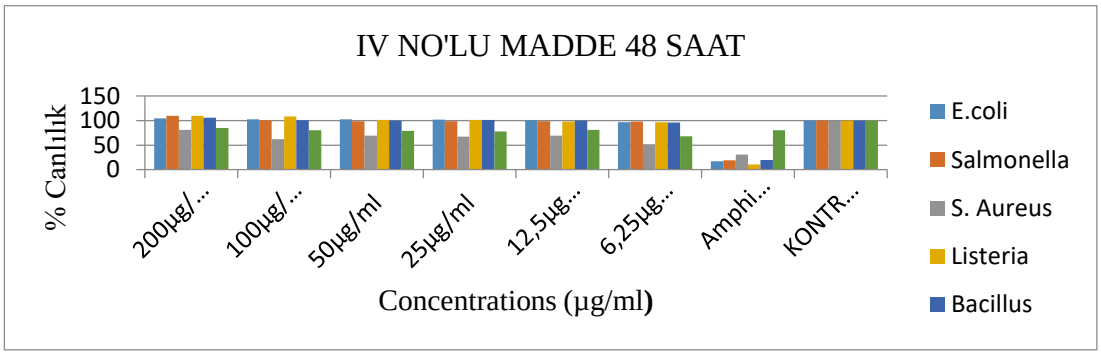
Şekil 5.15. II no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



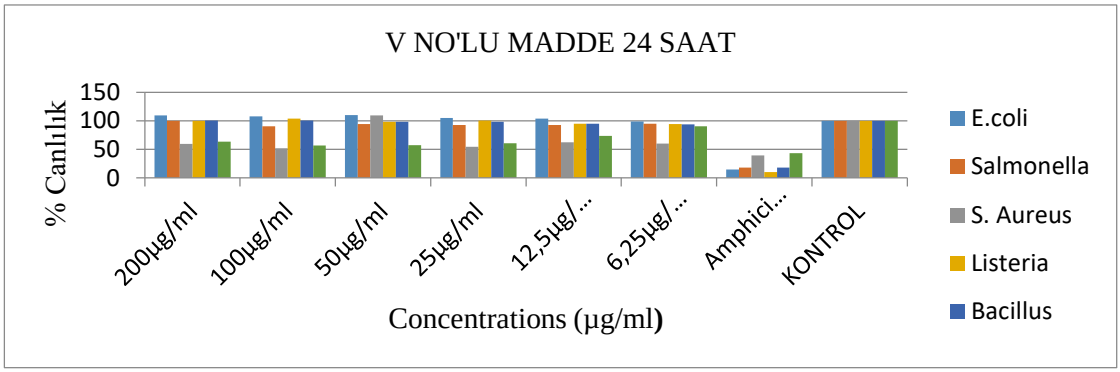


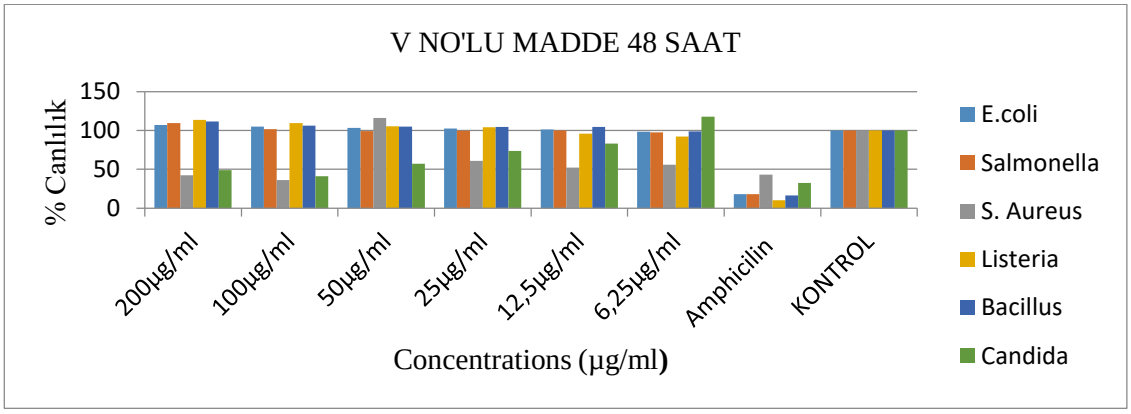
Şekil 5.16. III no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



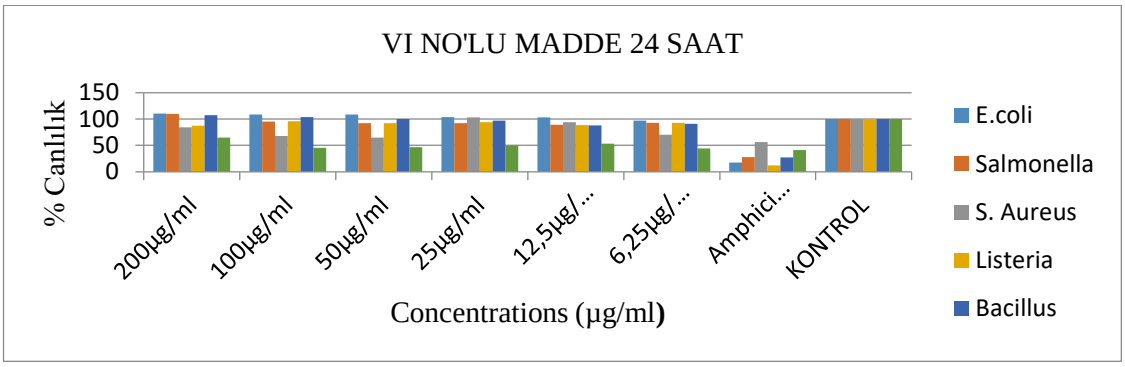


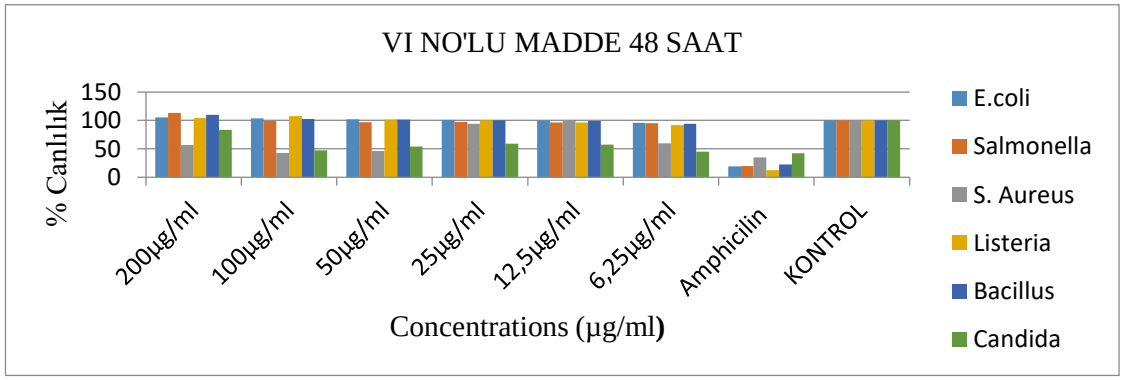
Şekil 5.17. IV no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



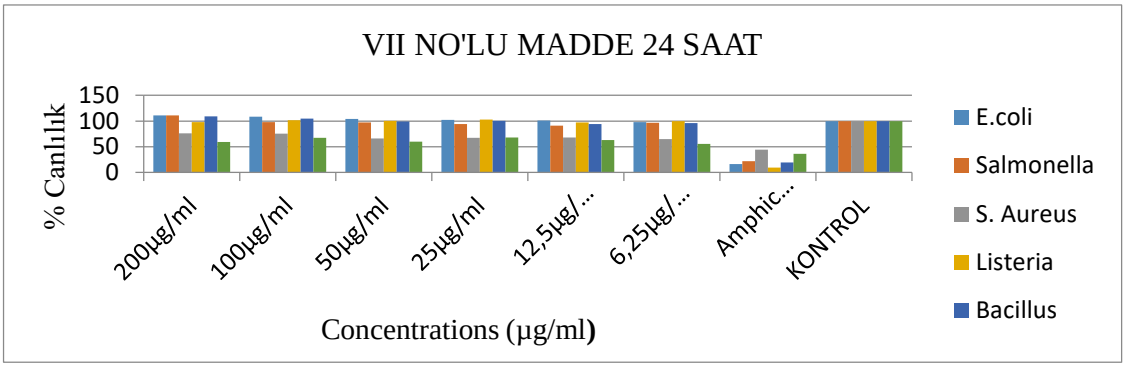


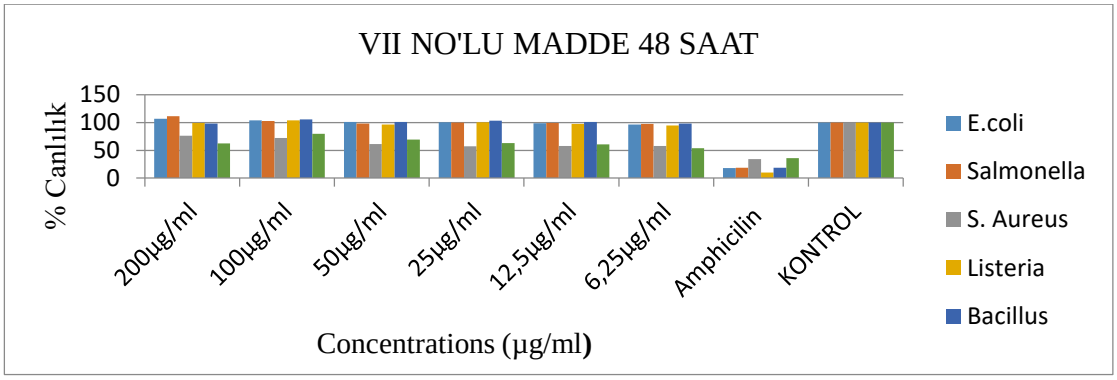
Şekil 5.18. V no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



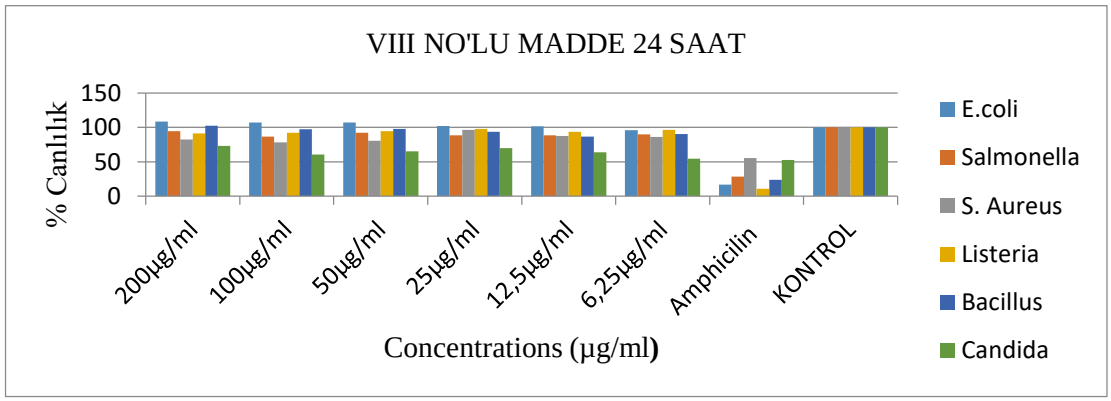


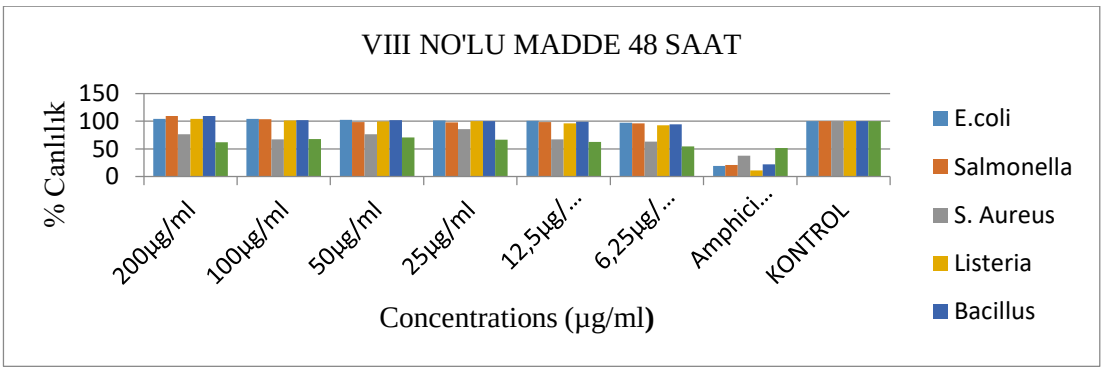
Şekil 5.19. VI no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



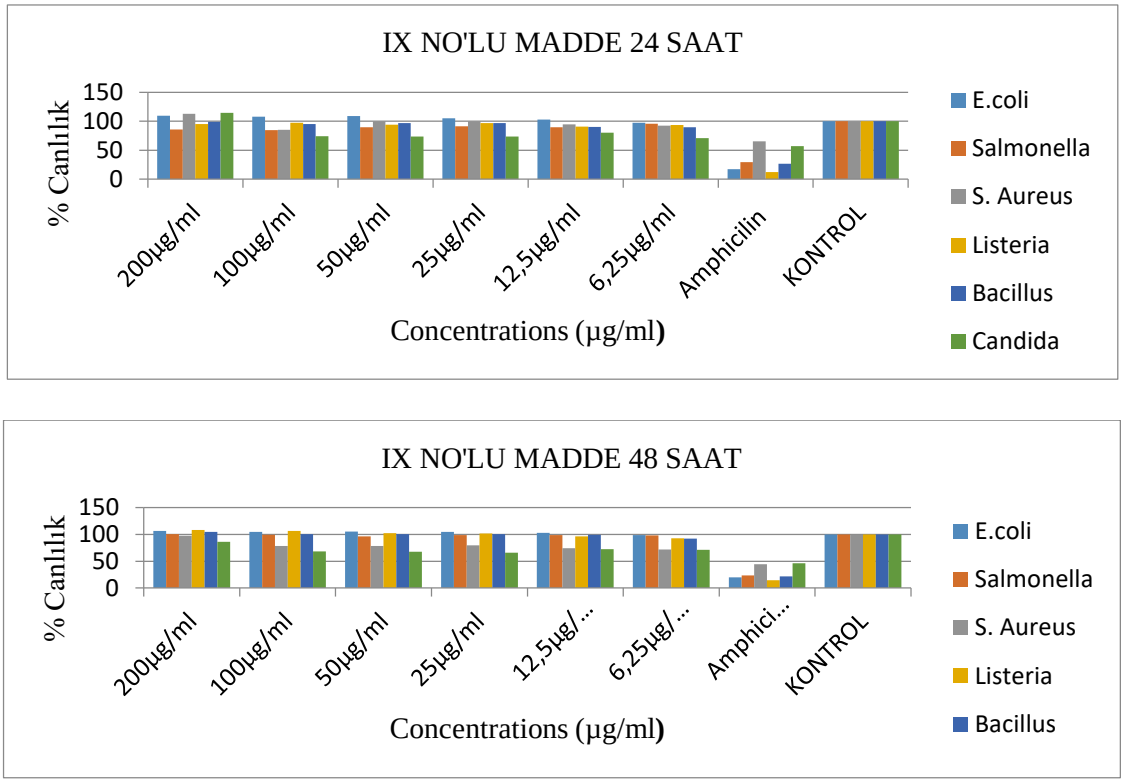


Şekil 5.20. VII no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri

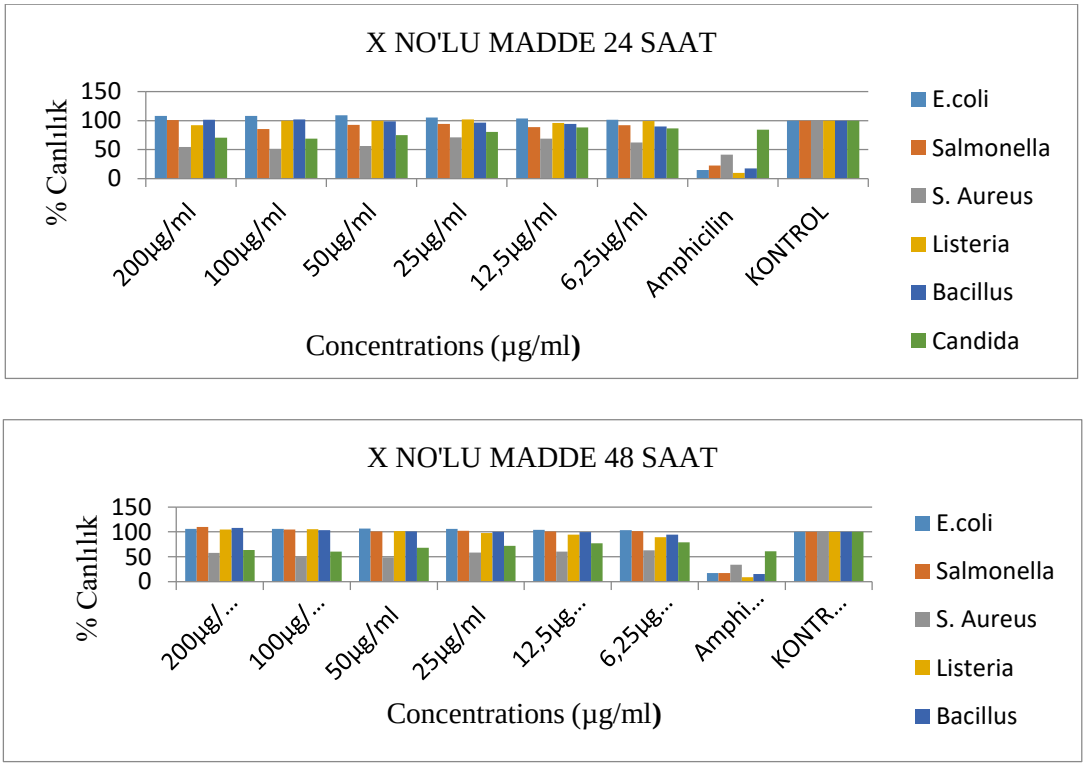




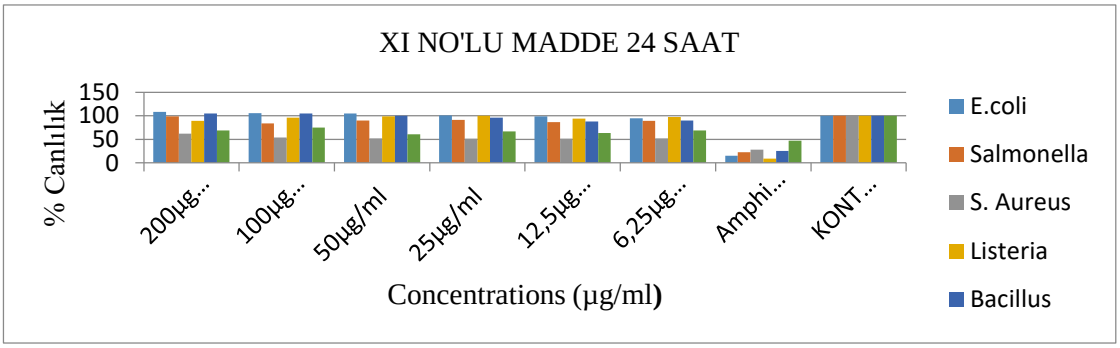
Şekil 5.21. VIII no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri

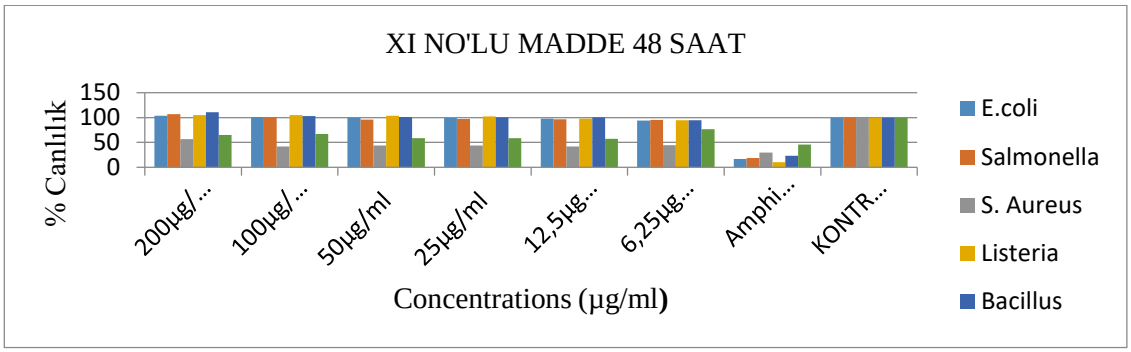


Şekil 5.22. IX no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri

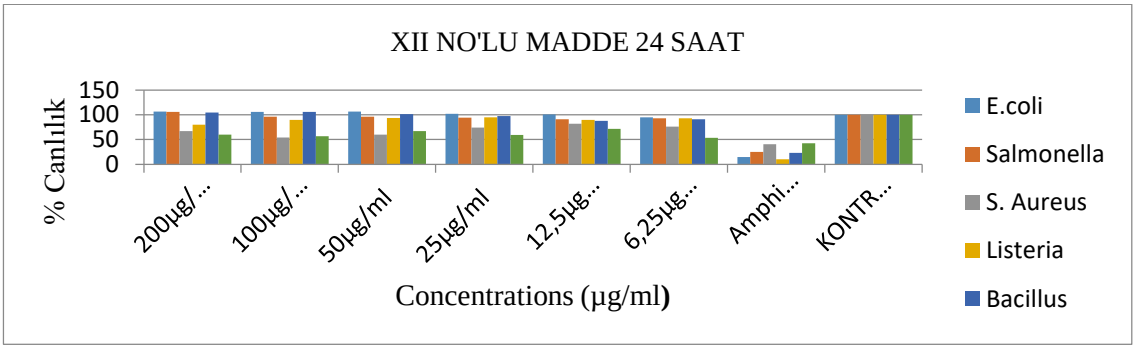


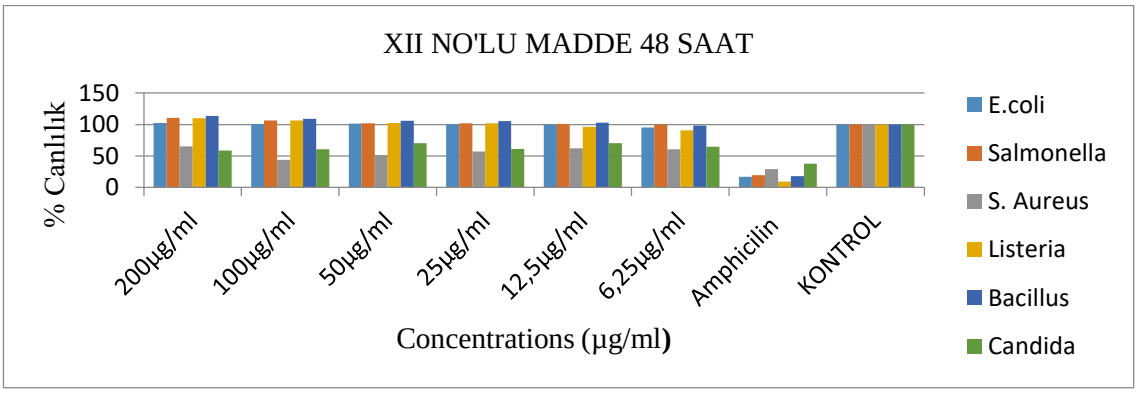
Şekil 5.23. X no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



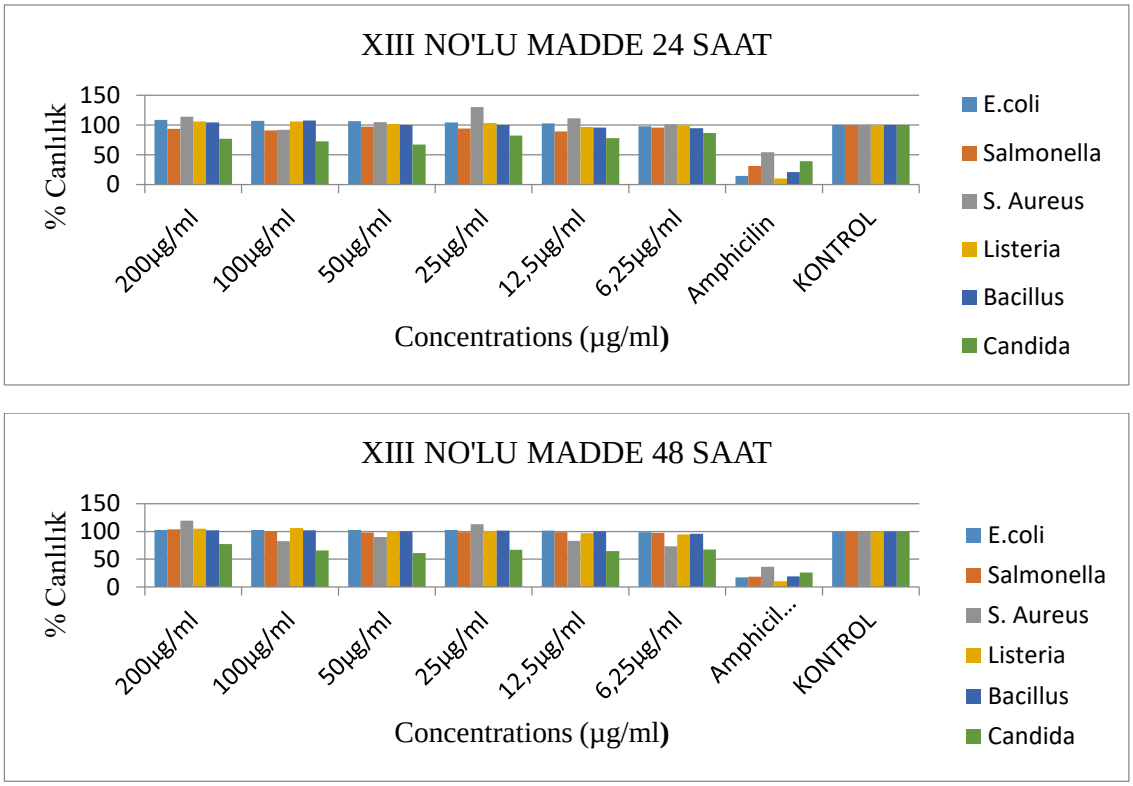


Şekil 5.24. XI no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri





Şekil 5.25. XII no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri



Şekil 5.26. XIII no'lu maddenin 24 ve 48 saatteki antimikrobiyal etki grafikleri

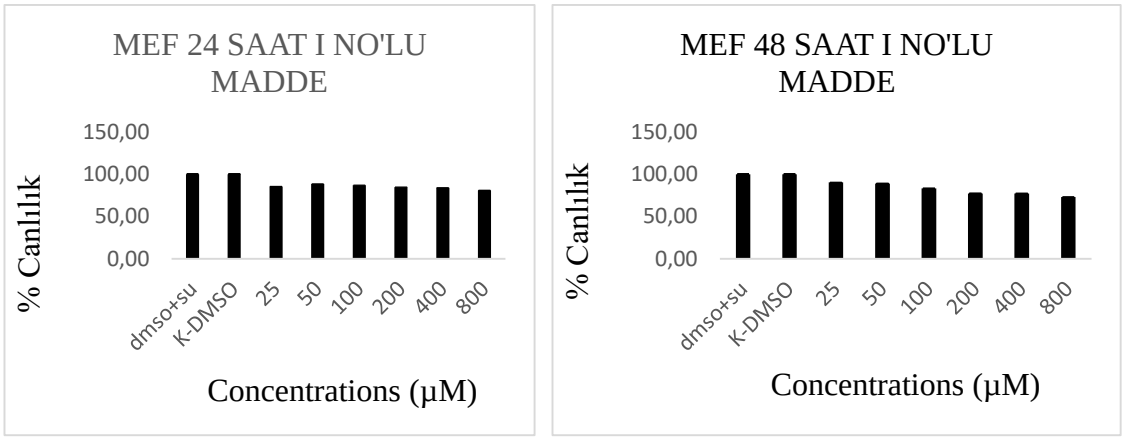
Şekil 5.14-26'a göre, I no'lu komplekste *Staphylococcus aureus* bakterisi ve *Candida albicans* mayasında 24 saatte 200 µg/ml konsantrasyonunda, 48 saatte ise *Staphylococcus aureus* bakterisinde 200 ve 100 µg/ml konsantrasyonlarında antibiyotiğe yakın bir aktivite gözlenmiştir. II no'lu komplekste *Candida albicans* mayasında 24 ve 48 saatte 200, 100, 50, 25 ve 6.25 µg/ml konsantrasyonlarında aktiviteye rastlanmıştır. III no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte *Staphylococcus aureus* bakterisinde hemen hemen tüm konsantrasyonlarda antibiyotiğe yakın bir aktivite gözlenirken, 24 saatte *Listeria monocytogenes* bakterisinde 200, 100, 50 ve 25 µg/ml konsantrasyonlarında, 48 saatte ise yine bu bakteride 200, 100 ve 50 µg/ml konsantrasyonlarında aktivite olmuştur. IV no'lu komplekste, 24 saatte *Candida albicans* mayasında 6.25 µg/ml konsantrasyonunda bir antifungal aktivite olurken aynı komplekste 48 saatte yine bu mayada tüm konsantrasyonlarda bir aktivite gözlenmiştir. V no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte, *Staphylococcus aureus* bakterisinde 200, 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 µg/ml konsantrasyonlarında aktiviyeye rastlanırken, 24 saatte *Candida albicans* mayasında 200, 100, 50 ve 25 µg/ml konsantrasyonlarında ve 48 saatte aynı mayada 200 ve 100 µg/ml konsantrasyonlarında aktivite gerçekleşmiştir. VI no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte

Staphylococcus aureus bakterisinde 100 ve 50 µg/ml konsantrasyonlarında aktivite gözlenirken, 24 saatte *Listeria monocytogenes* bakterisinde 200, 100, 50 ve 25 µg/ml konsantrasyonlarında, 48 saatte ise yine bu bakteride 200, 100 ve 50 µg/ml konsantrasyonlarında aktivite olmuştur. VII no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte *Candida albicans* mayasında 6.25 µg/ml'lik bir antifungal aktivite meydana gelmiştir. VIII no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte *Candida albicans* mayasında hemen hemen tüm konsantrasyonlarda aktivite oluşmaktadır. IX no'lu komplekste, 24 saatte *Candida albicans* mayasında 100, 50, 25 ve 6.25 µg/ml konsantrasyonlarında aktiviyeye rastlanmıştır. X no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte *Staphylococcus aureus* bakterisinde 200, 100 ve 50 µg/ml konsantrasyonlarında aktivite gözlenirken, aynı komplekste 24 ve 48 saatte *Candida albicans* mayasında tüm konsantrasyonlarında aktivite gerçekleşmiştir. XI no'lu komplekste, 24 saatte *Candida albicans* mayasında 100 µg/ml konsantrasyonunda aktivite gözlenirken 48 saatte *Candida albicans* mayasında 50, 25 ve 12.5 µg/ml konsantrasyonlarında aktivite gözlenmitir. XII no'lu komplekste 24 ve 48 saatte *Staphylococcus aureus* bakterisinde 100 µg/ml konsantrasyonunda aktivite meydana gelmiştir. Son olarak, XIII no'lu komplekste, 24 ve 48 saatte bir antibakteriyal ve antifungal aktiviteye rastlanmamıştır.

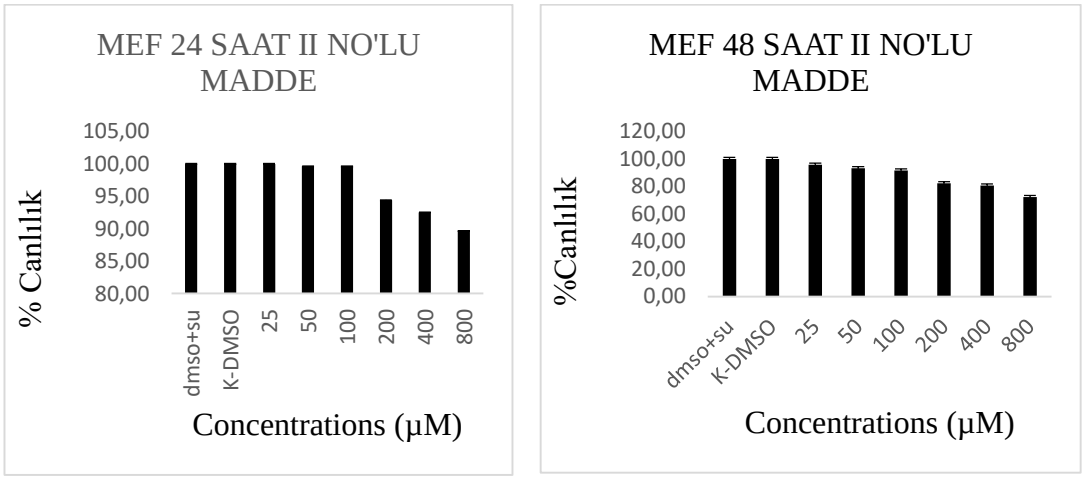
5.10. Sitotoksite

5.10.1. MTT testi ve IC50 değerinin belirlenmesi

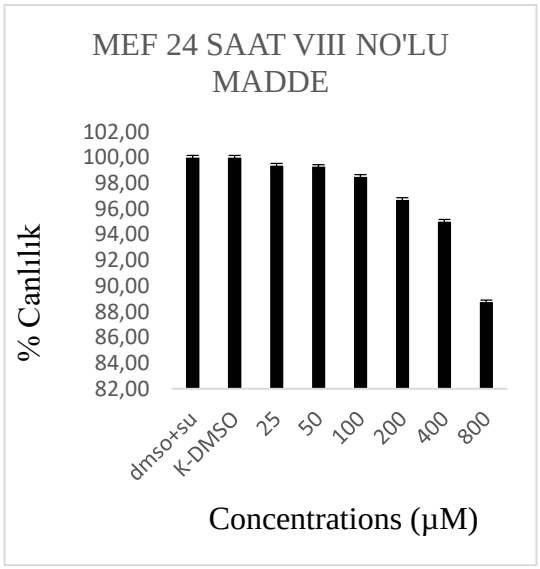
Tez kapsamında sentezlenen maddelerden su ve etanol içersinde çözünebilen ve yapılan testlerde sağlıklı hücrelere en az toksik olduğu belirlenen I, II, VIII ve X no'lu madde antikanser etki denemelerine alınmış sağlıklı hücre olarak MEF ve kanser hücresi olarak insan prostat DU 145 kullanılmıştır. Bu hücre hatları TUTAGEM tarafından Eagle's Minimum Essential Medium ile üretildi. Üretilen bu kanserli hücre hatlarına mevcut organik moleküller 6 farklı konsantrasyon olacak şekilde, organik moleküller ile aynı miktarda ultra saf su katılan kontrol grupları ile birlikte uygulandı. Yapılan bu uygulama sonrasında MTT testi yapıldı, bu test sonucu Probit analizi ile değerlendirildi ve IC_{50} değeri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11, Çizelge 5.12 ve Şekil 5.27-34'de verilmiştir.

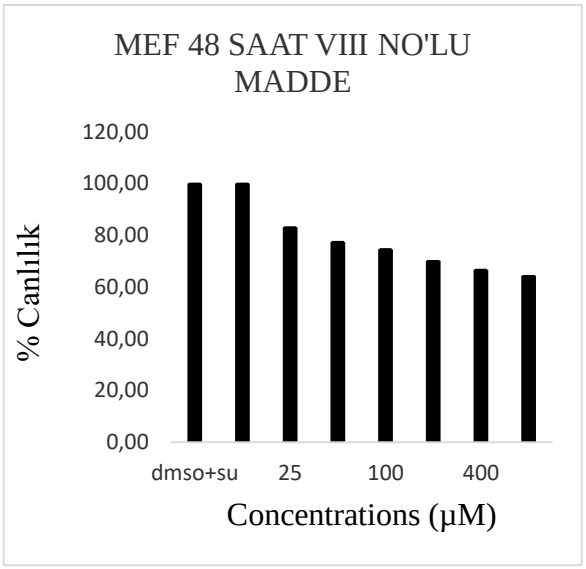


Şekil 5.27. İnsan sağlıklı MEF hücre serilerinde sentezlenen I no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.

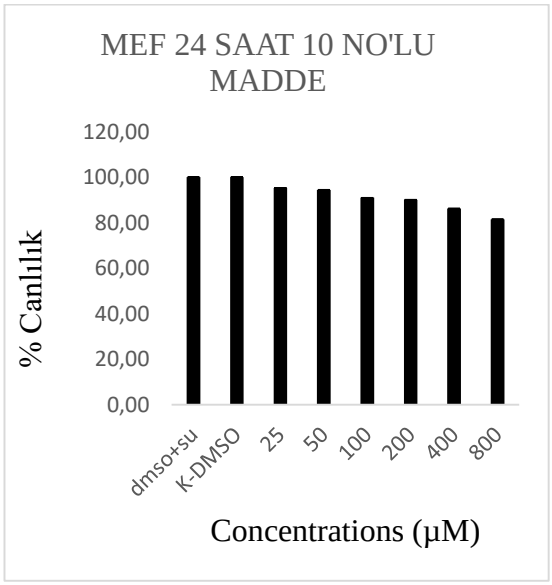


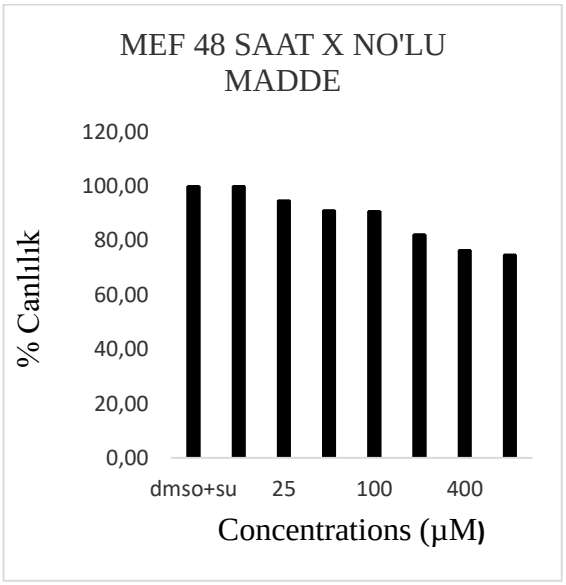
Şekil 5.28. İnsan sağlıklı MEF hücre serilerinde sentezlenen II no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.



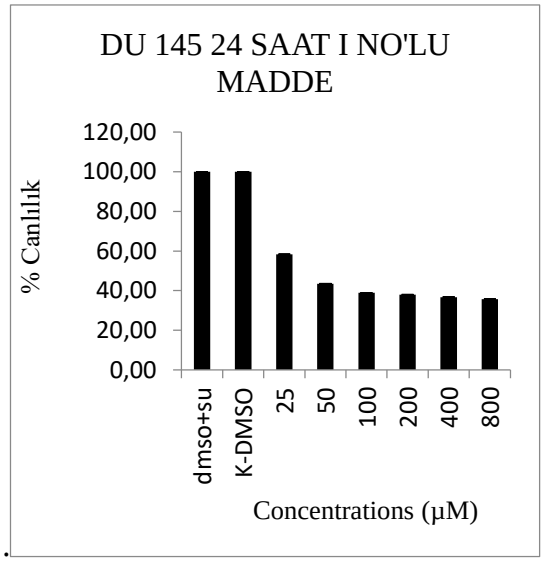


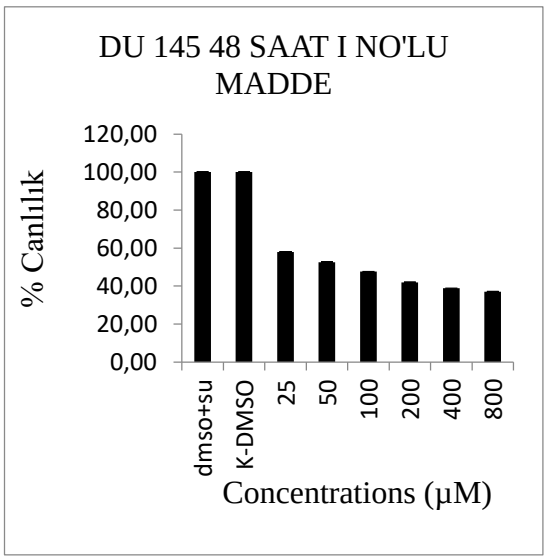
Şekil 5.29. İnsan sağlıklı MEF hücre serilerinde sentezlenen VIII no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.



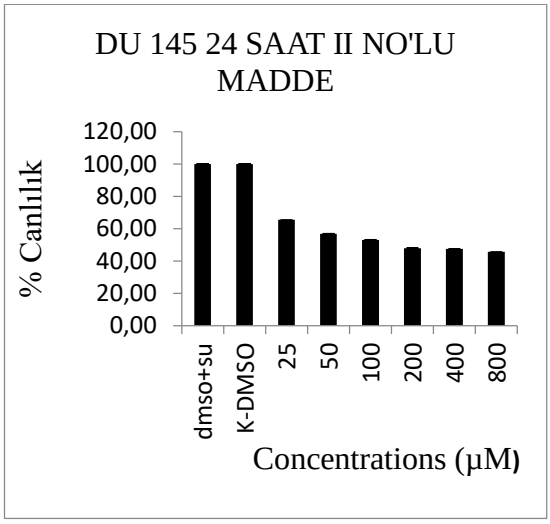


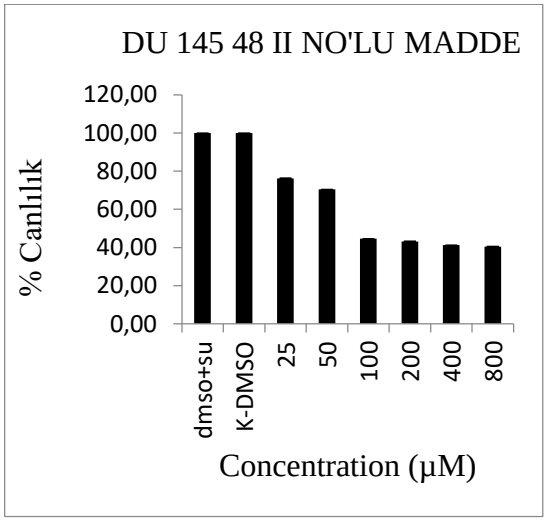
Şekil 5.30. İnsan sağlıklı MEF hücre serilerinde sentezlenen X no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8



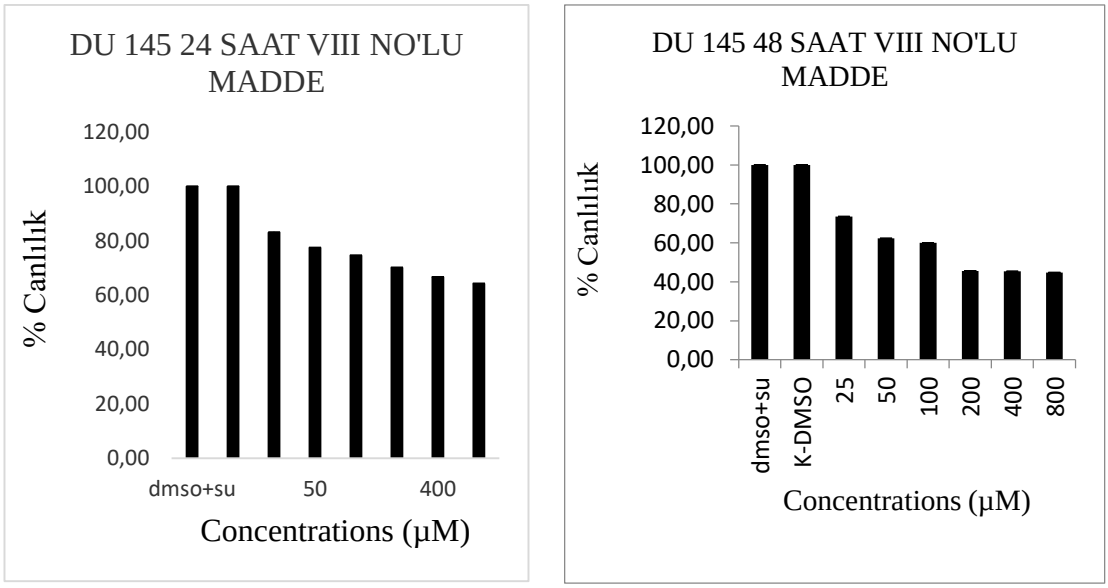


Şekil 5.31. İnsan prostat kanseri DU 145 hücre serilerinde sentezlenen I no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.

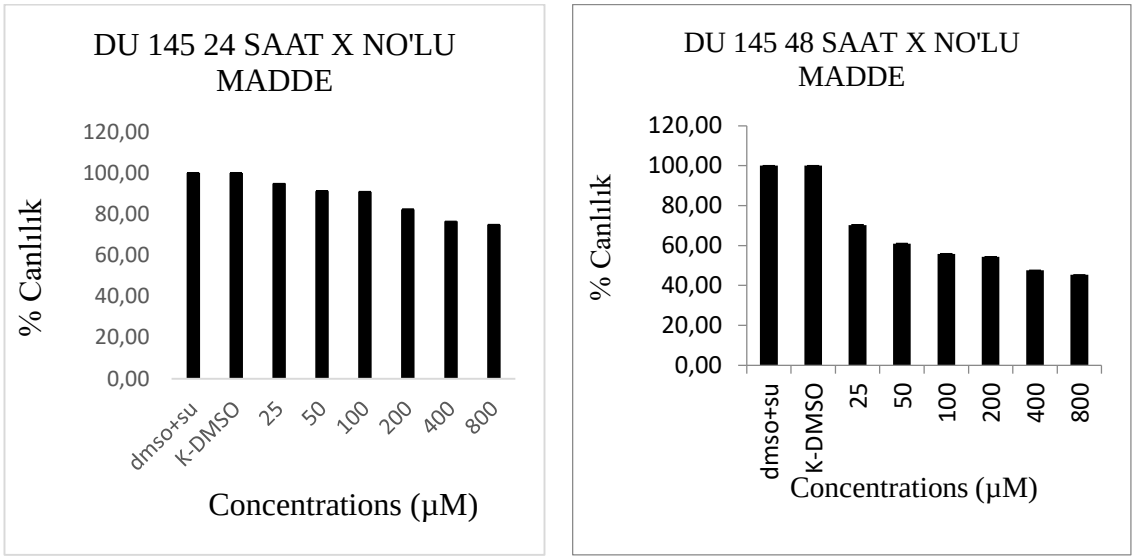




Şekil 5.32. .İnsan prostat kanseri DU 145 hücre serilerinde sentezlenen II no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.



Şekil 5.33. İnsan prostat kanseri DU 145 hücre serilerinde sentezlenen VIII no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.



Şekil 5.34. İnsan prostat kanseri DU 145 hücre serilerinde sentezlenen X no'lu maddenin 25-800 µM aralıklarında yapılan 24ve 48 saat uygulama sonrasında MTT testi sonucu belirlenen % canlılık grafikleri. Veriler ortalama±std.sapma, n=8.

Çizelge 5.11. I, II, VIII ve X no'lu maddelerin insan sağlıklı hücre (MEF) üzerindeki % canlılık değerleri

Konsantrasyon (µM)		% Canlılık		
	I (24/48 saat)	II (24/48 saat)	VIII (24/48 saat)	I (24/48 saat)
DMSO+SU	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0
K-DMSO	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0
25	85,43/90,26	100,0/95,94	99,37/83,14	95,28/94,78
50	88,58/89,02	99,62/93,34	99,29/77,51	94,38/91,13
100	86,96/83,17	99,61/91,80	98,49/74,68	90,98/90,81
200	84,65/77,28	94,39/82,38	96,71/70,15	90,08/82,23
400	84,09/77,24	92,53/80,73	95,01/66,70	86,25/76,45
800	80,75/72,84	89,66/72,47	88,75/64,32	81,51/74,79

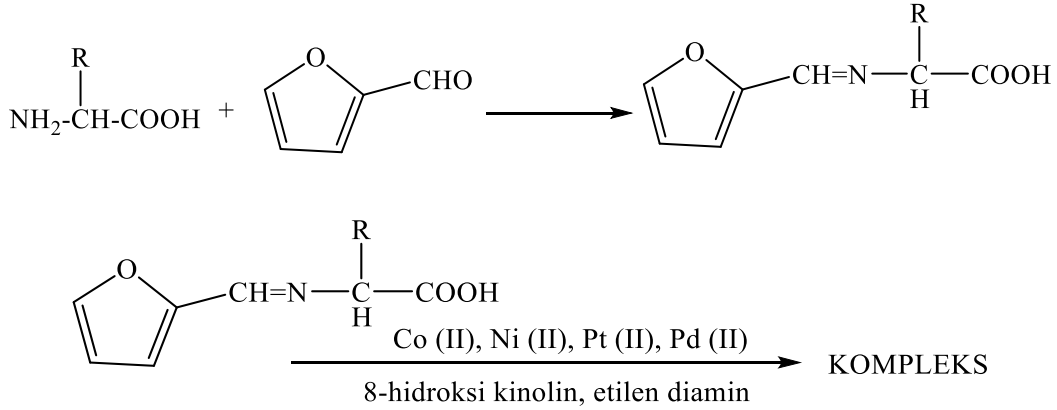
Çizelge 5.12. I, II, VIII ve X no'lu maddelerin insan prostat kanser hücre (DU 145) üzerindeki % canlılık değerleri

Konsantrasyon (µM)		% Canlılık		
	I (24/48 saat)	II (24/48 saat)	VIII (24/48 saat)	I (24/48 saat)
DMSO+SU	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0
K-DMSO	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0	100,0/100,0
25	58,38/57,95	65,43/76,22	83,14/73,54	94,78/70,26
50	43,49/52,56	56,83/70,49	77,51/62,32	91,13/60,99
100	38,89/47,65	53,09/44,59	74,68/59,99	90,81/55,86
200	38,00/41,99	47,94/43,15	70,15/45,62	82,23/54,28
400	36,73/38,88	47,40/41,27	66,70/45,42	76,45/47,56
800	35,77/37,08	45,72/40,52	64,32/44,80	74,79/45,33

Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de % canlılık değerlerine bakıldığında İnsan sağlıklı (MEF) hücre hattında hem 24 saat hemde 48 saatte incelenen 4 kompleks tüm konsantrasyonlarda etkili olmazken insan prostat (DU 145) kanser hücre hattında I no'lu kompleks 24 saatte 50, 100, 200, 400 ve 800 µM, 48 saatte 100, 200, 400 ve 800 µM, II no'lu kompleks, 24 saatte 200, 400 ve 800 µM, 48 saatte 100, 200, 400 ve 800 µM konsantrasyonlarında % 50'nin altında bir ölüm oranına sahip olmuştur. VIII ve X no'lu maddeler ise 24 saatte etkili olmazken, 48 saatte, VIII no'lu kompleks 200, 400 ve 800 µM ve X no'lu kompleks ise 400 ve 800 µM, 50'nin altında bir ölüm oranı vermiştir.

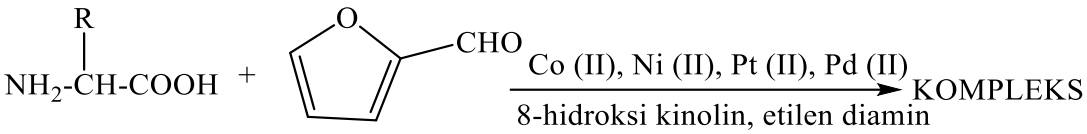
5.11. TARTIŞMA

Bu çalışmada iki tip deney uygulanmıştır. İlk önce reflux yöntemi yardımıyla L-asparagin, L-fenil alanin, L-glutamin, L-glisin ve L-triptofan aminoasitlerinin furfuraldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile imin reaksiyonları gerçekleştirilmiş daha sonra elde edilen iminler 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin varlığında Co (II), Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) metalleri ile yeni kompleks bileşikleri elde edilmiş ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve yapılarının karakterizasyonu için iletkenlik, manyetik moment, erime noktası, elementel analiz, IR, LC-MS, TG-DTA, XRD, ^{1}H ve ^{13}C NMR, ve UV-Vis gibi spektral analizlerden faydalanılmıştır. $PdCl_2$ dimerik yapıdadır ve bu durum palladyumun reaksiyonunu zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, kolay reaksiyon veren ve $PdCl_2$'nin asetonitril ile tepkimesinden elde edilen $PdCl_2(CH_3CN)_2$ kullanılmıştır.



Şekil 5.35. İki aşamalı kompleks eldesi

Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen verimler düşük olduğundan reaksiyonlar tek aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.36. Tek aşamalı kompleks eldesi

Yapısal karakterizasyondan sonra istenilen kompleksleri sentezlemek için çeşitli spektral yöntemlerle gerekli optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ligandların metal iyonlarına koordine kovalent bağlar yada kovalent bağlarla çeşitli oranlarda (Metal:Karışım ligand) koordine olduğunu göstermiştir. Yapılan epoksit deneyleri ile özellikle kare düzlem yapıda kristallenmesi beklenen kompleks bileliklerde bağlanan grupların konumları –cis olarak belirlenmiştir. Komplekslerin biyolojik uygulanabilirlik görmek amacıyla antimikrobiyal ve antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir

Bu çalışmada 13 adet deney sunulmuştur. Elde edilen farklı renklerdeki tüm komplekslerin fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde, hiçbir suda çözünmeyip sadece organik çözücülerde çözünmektedir. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında C, H, N ve O için bulunan değerler teorik değerler ile uyum içindedir. Oda sıcaklığında, sentezlenen komplekslerin 10^{-3} mol/L derişimindeki metanol çözeltilerinde kaydedilen molar iletkenlik değerleri I, II, III, IV, V, VII, IX, X, XI, XII ve XII no'lu kompleksler için 10-25 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$ aralığında olduğundan elektrolit olmayan özellik, VI ve VIII no'lu kompleksler için ise 25 $ohm^{-1}mol^{-1}cm^2$'den fazla olduğundan elektrolit özellik gözlenmektedir. Manyetik moment değerleri de ligandların, metallere koordine kovalent ve kovalent bağlarla koordine olduğunu desteklemektedir.

Tüm komplekslerin LC-MS sonuçlarında molekül ağırlıkları ile uyumlu olan tek bir pikin gözlenmiştir. Bu sonuçlar istenilen kompleksleşmelerin meydana geldiğini göstermektedir.

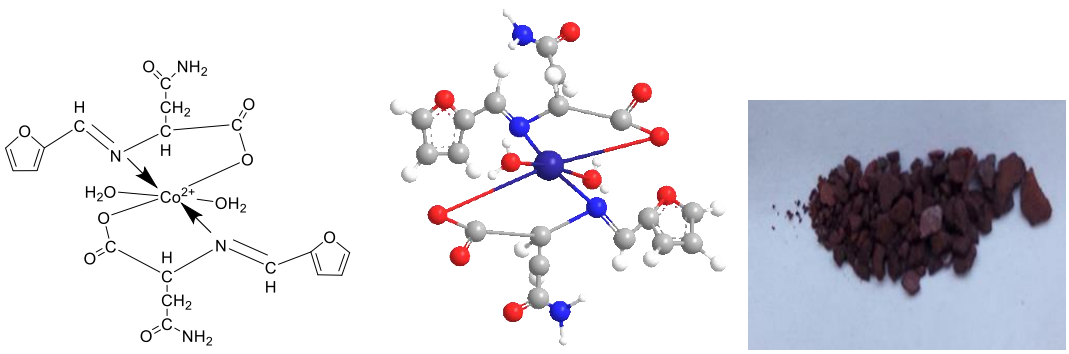
Serbest ligandların çift bağlar ve ortaklanmamış elektron çiftleri dolayısıyla 200-800 nm dalga boyu aralıklarında UV-Visible bölgede kaydedilen absorbsiyon bantları komplekslerin absorbsiyon bantlarından farklıdır. Serbest ligandlarda UV bölgede sadece

ligand içi geçişlerden kaynaklanan n→π* ve π→π* geçişleri vardır. Komplekslerde ise n→π* ve π→π* ve geçişlerinin yanısıra yapıda liganttan metale veya metalden liganda olan yük transferlerinden dolayı diğer elektronik geçişlerde gözlenmektedir.

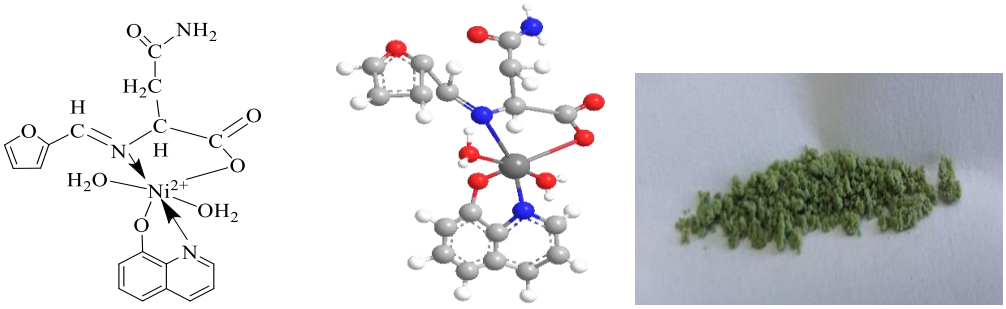
Serbest ligandlar ve komplekslerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, komplekslerin FT-IR spektrumları serbest ligandların FT-IR spektrumlarından farklıdır. Komplekslerde aminoasitlerin -NH_2 (amin) piki yerine –CH=N (imin) piki gözlenmiştir. Ayrıca diğer parametrelerde küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir. Komplekslerin M-O ve M-N baglarına uygun gelen frekans titreşimleri ise 690-685cm^{-1} frekans aralıklarındadır.

İminlerin hem ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları, sadece diamanyetik karakterde olan komplekslerin ^{1}H NMR spektrumları alınabilmiştir. Elde edilen sonuçlar iminlerin içerdikleri hidrojen ve karbon, komplekslerin ise içerdikleri hidrojen ile uyum içindedir. Komplekslerin ^{1}H NMR değerlerinde iminlerden farklı olarak yine küçükte olsa kaymalar meydana gelmiştir.

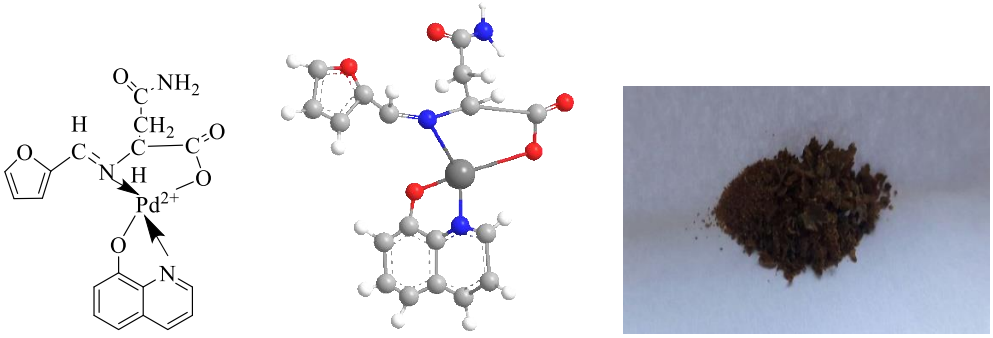
TG-DTA şekillerine göre, komplekslerde, 25-200 °C sıcaklık ekzotermik olarak aralığında, komplekslerin içerdikleri su kayıpları olurken 200-500 °C sıcaklık aralıklarında yine endotermik olarak organik kısımlar parçalanmaktadır. 500 °C'ın üstündeki sıcaklıklarda ise belli % oranlarında metal oksitler kalmaktadır. Bu oranlardan hesaplanan değerlerin kompleks içindeki metal miktarları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII ve XIII no'lu komplekslerde 1 mol metal, IX, X, XI ve XII no'lu komplekslerde ise 2 mol metalin kaldığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen yapılar ve fotoğrafları aşağıdaki gibidir.



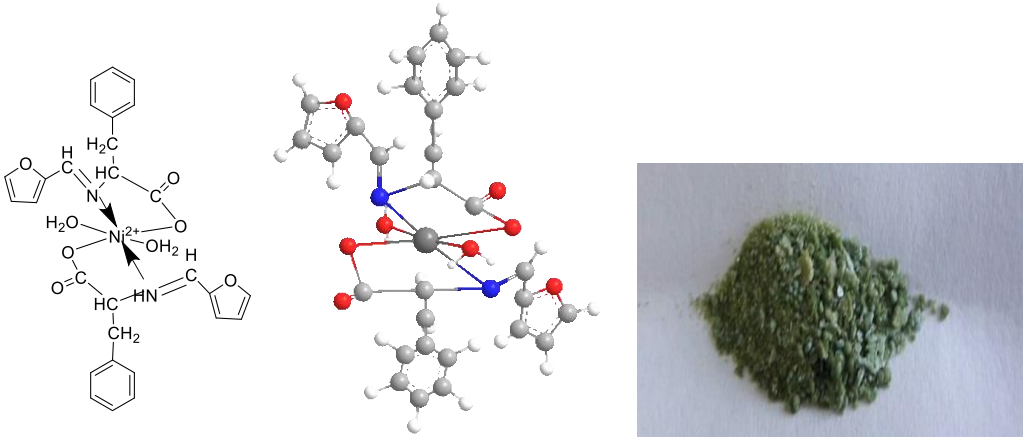
Şekil 5.37. I no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



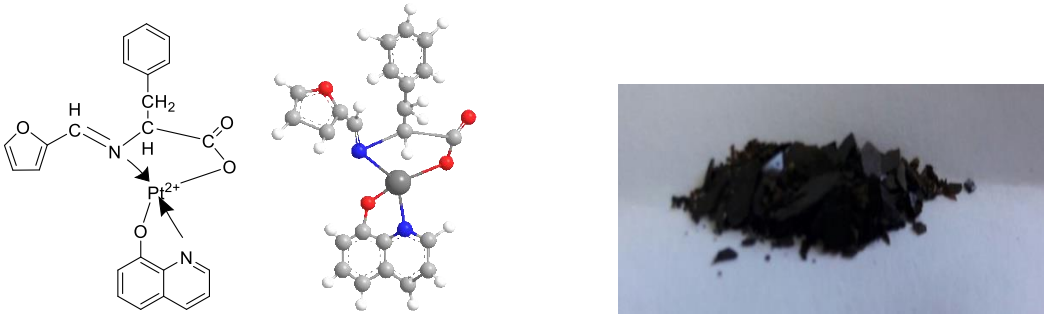
Şekil 5.38. II no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



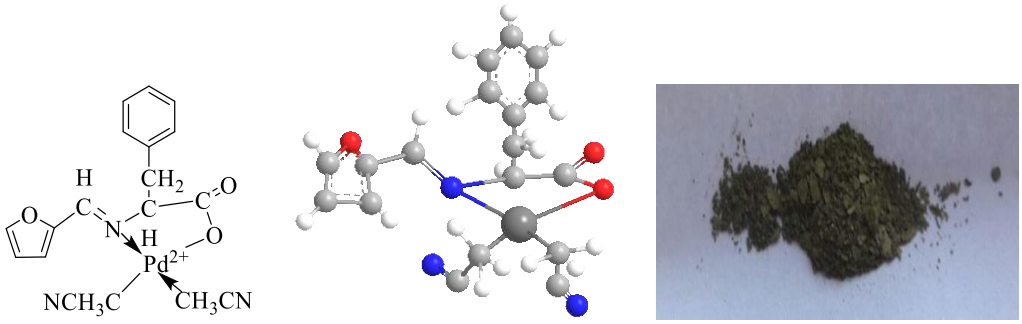
Şekil 5.39. III no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



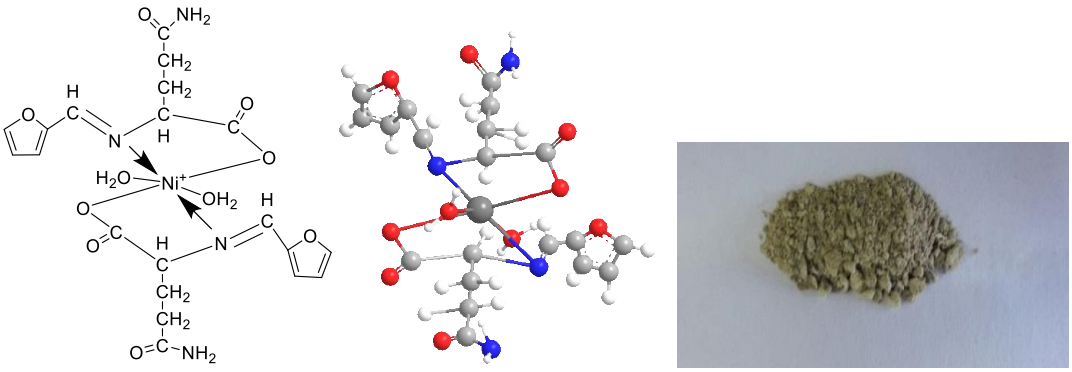
Şekil 5.40. IV no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



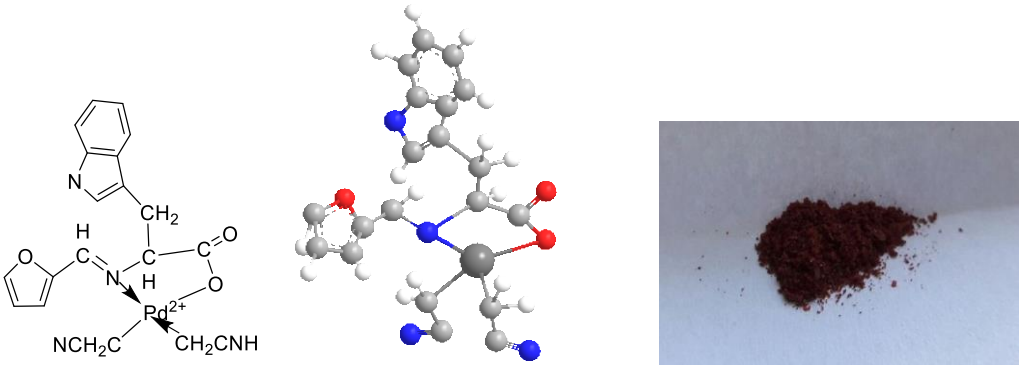
Şekil 5.41. V no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



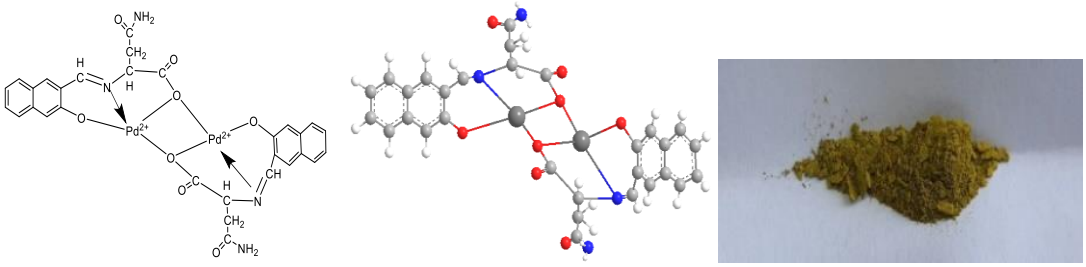
Şekil 5.42. VI no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



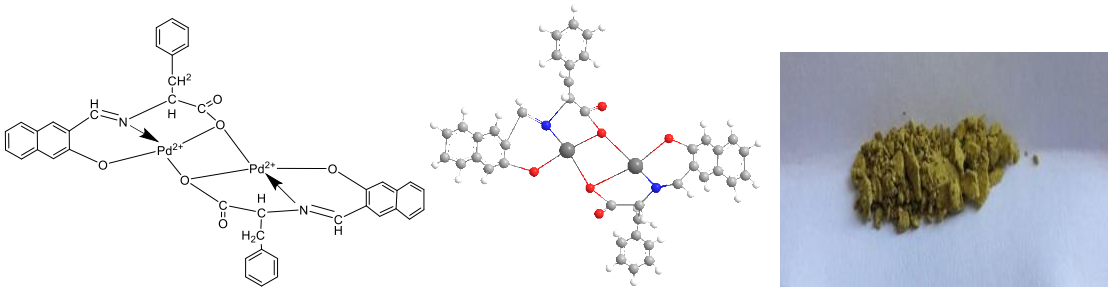
Şekil 5.43. VII no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



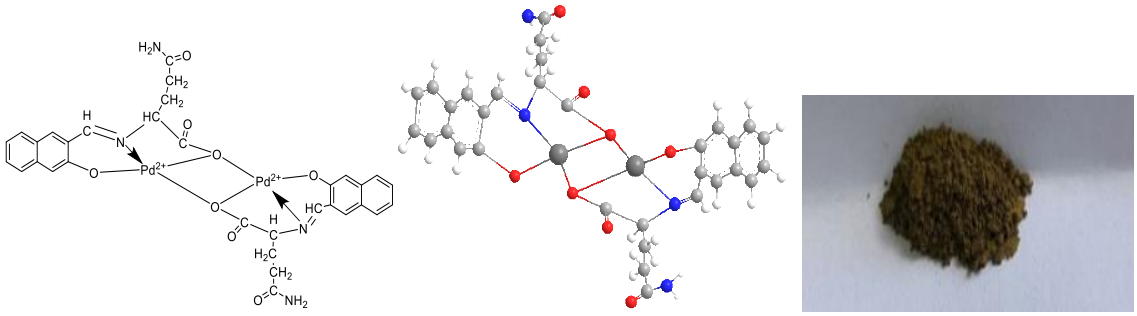
Şekil 5.44. VIII no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



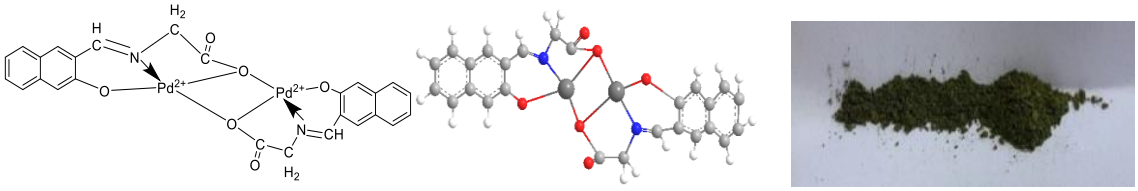
Şekil 5.45. IX no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



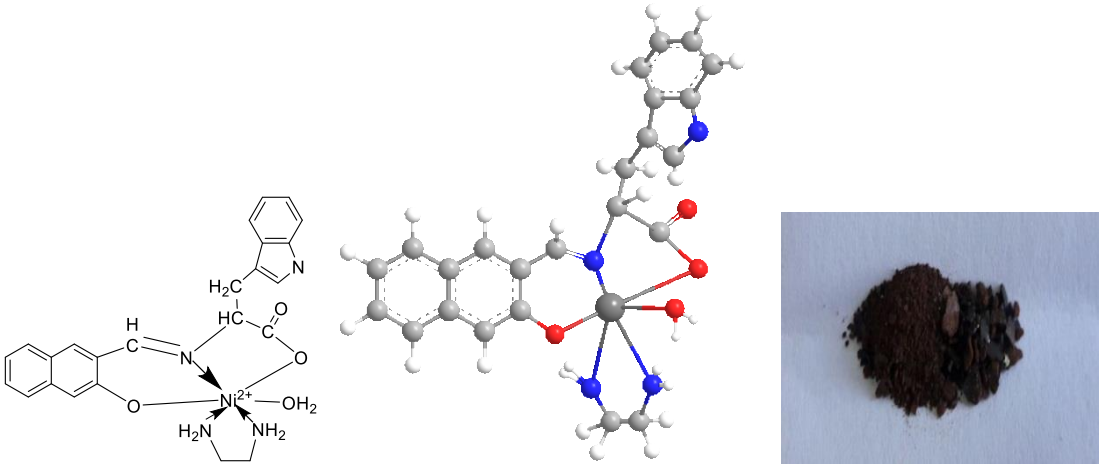
Şekil 5.46. X no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



Şekil 5.47. XI no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



Şekil 5.48. XII no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı



Şekil 5.49. XIII no'lu kompleksin önerilen yapısı ve fotoğrafı

Ortamın pH'nın ve çalışılan dalga boylarının bulunması için (Altun, 2003, Altun, 2007, Berezin, 2008, Altun, 2010) 0.1M NaOH ve 0.1M $HClO_4$ yardımıyla eşit konsantrasyonlarda ($1x10^{-3}$ M) pH = 1'den 10'a kadar İmin1'den İmin 9' a kadar iminler, 8-hidroksi kinolin ve etilendiamin çözeltileri hazırlandı ve spektrumlarına bakıldı. Renksiz olan çözeltilerde 400-800 nm dalga boyu aralıklarında bir absorbsiyon bantı gözlenmedi. Daha sonra aynı pH'larda sitokiyometrik konsantrasyonlarda, **I.** İmin 1 + Co, (2:1), **II.** İmin 1 + 8-hidroksi kinolin + Ni, (1:1:1), **III.** İmin 1 + 8-hidroksi kinolin + Pd, (1:1:1), **IV.** İmin 2 + Ni, (2:1), **V.** İmin 2 + 8-hidroksi kinolin + Pt, (1:1:1), **VI.** İmin 2 + Pd, (1:1), **VII.** İmin 3 + Ni, (2:1), **VIII.** İmin 4 + Pd, (1:1), **IX.** İmin 5 + Pd, (2:2), **X.** İmin 6 + Pd, (2:2), **XI.** İmin 7 + Pd, (2:2), **XII.** İmin 8 + Pd, (2:2), **XIII.** İmin 9 + etilendiamin + Ni, (1:1:1) içeren çözeltiler hazırlandı ve spektrumlarına bakılarak çeşitli pH'larda dalga boyları (λ) ölçüldü. Bu sonuçlara göre yine pH = 7 çalışma ortamı olarak seçildi.

Mol oranı yöntemi komplekslerin bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla kullanıldı. Elde edilen grafiklerden absorbans eğrilerinin, oktahedral yapıdaki I, II, IV, VII ve XIII no'lu kompleksler ve kare düzlem yapıdaki III, V, VI ve VIII no'lu kompleksler için [M/L] = 1 noktasından sonra sabit kalırken kare düzlem yapıdaki X ve XII no'lu komplekslerde mol oranı grafiklerindeki absorbans eğrileri [M/L] = 0.5 noktasından sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII ve XIII no'lu komplekslerde birer metal iyonu, X ve XII no'lu komplekslerde ise ikişer metal iyonu iminlerle reaksiyona girmektedir.

Job yönteminde komplekslerin bileşimlerinin bulunmasında uygulandı. Bu yönteme göre çizilen eğrilerden II, III, V ve XIII no'lu komplekslerde $[M^{2+}]/\{[M^{2+}]$ + [Mixed Ligand] = 0.5 olduğu görülürken, I, IV ve VII no'lu komplekslerde $[M^{2+}]/\{[M^{2+}]$ + [Mixed Ligand] = 0.352 ~ 0.400 olacak şekilde bir maximum verdiği gözlendi. Bu sonuçlara göre II, III, V ve XIII no'lu komplekslerde bulunan M:L oranı 1:1'dir. Yani metal iyonu ile reaksiyona giren imin molleri eşittir. I, IV ve VII no'lu komplekslerde ise bulunan M:L oranı 1:2'dir. Yani bir mol metal iyonu iki mol imin ile reaksiyona girmiştir.

Antimikrobiyal etki denemelerinde, I no'lu kompleksin *Staphylococcus aureus* bakterisi ve *Candida albicans* mayasında, II no'lu kompleksin *Candida albicans* mayasında, III no'lu kompleksin *Staphylococcus aureus* ve *Listeria monocytogenes*

bakterilerinde, IV no'lu kompleksin *Candida albicans* mayasında, V no'lu kompleksin *Staphylococcus aureus* bakterisi ve *Candida albicans* mayasında, VI no'lu kompleksin *Staphylococcus aureus* ve *Listeria monocytogenes* bakterilerinde, VII, VIII ve IX no'lu komplekslerin *Candida albicans* mayasında, X no'lu kompleksin *Staphylococcus aureus* bakterisi ve *Candida albicans* mayasında, XI no'lu kompleksin *Candida albicans* mayasında, XII no'lu kompleksinde *Staphylococcus aureus* bakterisinde çeşitli konsantrasyonlarda önemli aktivite gösterdiği görülürken XIII no'lu komplekste önemli bir antibakteriyal ve antifungal aktiviteye rastlanmamıştır.

Sitotoksite denemelerinde yapılan MTT deneylerinin sonucunda elde edilen % canlılık değerlerine bakıldığında, insan sağlıklı (MEF) hücre hattında 24 ve 48 saatte incelenen 4 kompleks tüm konsantrasyonlarda etkili olmazken insan prostat (DU 145) kanser hücre hattında I no'lu kompleks 24 ve 48 saatte değişik konsantrasyonlarda % 50'nin altında bir ölüm oranına sahip olmuştur.

Antioksidan aktivitede, reaksiyon ortamindaki DPPH radikalinin % 50'sinin yok olabilmesi için gerekli antioksidan konsantrasyonu EC_{50} olarak verilir ve düşük EC_{50} değeri yüksek radikal giderme aktivitesinin belirtisidir. Çalışmada kullanılan BHT, V, VIII, IX, X ve XII no'lu kompleksler için çizilen konsantrasyon % inhibisyon grafiklerinden bulunan EC_{50} değerleri sırasıyla, 0.5, 4.6, 2.7, 3.6, 3.2 ve 2.3 mM'dır. Bu durumda, tüm kompleksler önemli derecede antioksidan aktivite gösterirken en etkili olan XII no'lu komplekstir.

KAYNAKLAR

Altun, O., Dolen, E., Pekin, M., Aboul-Enein, H. (2003). Investigation of the reaction kinetics of o-phenylenediamine in the presence of Cu (II). *Instrumentation Science and Techonology,* 31 (1), 15-21.

Altun, O., Akbaş, H., Dolen, E. (2007). Kinetic Spectrophotometric method for o-phenylenediamine in the presence of gold (III), *Spectrochimica Acta, Part A-Molecular and Biomolecular Spesctroscopy,* 66 (2), 499-502.

Altun, O., Bilcen, S. (2010). Spectroscopic characterization of Cu(II) complex of L-phenylalanine and D,L-tryptophan, Spectrochimica Acta, Part A-Molecular and Biomolecular Spesctroscopy, 75 (2), 789-793.

Berezin, D.B., Shukhto, O.V., Shatunov, P.A. (2008). Effect of ligand nonplanarity andsolvent nature on the kinetic stability of zinc porphyrin complexes, *Russian Journal of General Chemistry,* 78 (5), 854-861.

Bilcen, S. (2008). *Aromatik Halka İçeren Amino Asitlerden DL-Triptofan ve L-Fenilalaninin Bazı B Grubu Metalleri İle Vermiş Oldukları Reaksiyonların Kinetiğinin İncelenmesi ve Elde Edilen Ürünlerin Yapılarının Aydınlatılması.* Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Bingöl, G. (1972). Proteinler. Ankara: Eczacılık Fakültesi.

Bingöl, G. (1983). Biyokimya. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.

Blois, M.S. (1958). Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature.* 181 (4617), 1199-2000.

Canali L., Sherrington S.C. (1999). Utilisation of homogeneous and supported chiral metal (salen) complexes in asymmetric catalysis. *Chemical Society Reviews,* 28, 85-93.

Chandra, S., Gupta, L.K., Agrawal, S. (2007). Modern spectroscopic and biological approach in the characterization of a novel 14-membered [N_4] macrocyclic ligand and its transition metal complexes. *Transition Metal Chemistry.* 32, 240-245.

Chin, J., Lee, S.S., Lee, K.J., Park, S., Kim, D.H., (1999). A metal complex that binds alpha-amino acids with high and predictable stereospecificity. *Nature,* 401, 254-257.

Choudhary, A., Sharma, R., Magar, M., (2011). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of mixed ligand complexes of Co (II) and Cu (II) with N,O/S donor ligands and amino acids. *International Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 1(6), 172-187.

Demirci, M. (2016). Gıda Kimyası. Tekirdağ: Toprak.

De Wall, S.L., Barbour, L.J., Gokel, G.W., (1999). Phe and Trp be strong donors for Na^+ and K^+ in biological systems. *Journal of The American Chemical Society*, 121, 8405-8408.

Doganlar, O., Doganlar, Z.B. (2015). Evaluation of the selective anticancer potential and the genetic machanisms of the induction of apoptosis by walnut milk in human breast and prostte cancer cells. *Biomed Research International.* 27 (1), 1-11.

Dunbar, C.R., Steill, J.D., Polfer, N.C., Oomens, J. (2009). Dimeric complexes of tryptophan with M^{2+} metal ions. The *Journal of Physical Chemistry A.* 113, 845-851.

Dülger, B., Ceylan, M., Alitsaous, M., Uğurlu, E. (1999). Artemisia absinthium L.(Pelin)'un antimikrobiyal aktivitesi. *Turkish Journal Biology*. 23, 377-384.

Dyer, J.R. (1965). Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. J. Chem. Educ., 42 (12), 690-692.

El-Gahami, M.A., Khafagy, Z.A., Ali, A.M.M., İsmail, N.M. (2004). Thermal, spectroscopic, cyclic voltametric and biological avtivity studies of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes of dicarboxylic amino acids and 8-hydroxyquinoline. Journal *Inorganic and Organometallic Polymers.* 14 (2), 117-129.

Elliott, W.H., Elliot, D.C., (2001). Biochem. and Molecular Biology. New York: Oxford.

Ergon, M.C., Yücesoy, M. (2005). Mayaların Antifungal Duyarlılıklarının Araştırılmasında "High Resolution" Besiyeri Kullanılan Mikrodilüsyon Yönteminin Değerlendirilmesi, *İnfeksiyon Dergisi (Turkish Journal of Infection),* 19 (4), 445-451.

Ertürk, A., (2015). *Salisilaldehitten Türeyen Bazı Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Geary, W.J. (1971). The use of conuctivity measurements in organic solvents for the characterisations of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews.* 7, 81-122.

Hassan, F., Hameed, A.A., Alshanon, A., Abdullah, B.M., Huri, H.Z., Hairunisa, N., Yousif, E. (2015). Antitumor activity for gold(III) complex by high content screening technique and cell viability assay. *Asian Journal of Biochemistry.* 10 (6), 252-266.

Heinert, D., Martell, A.E. (1962). Pyridoxine and pyridoxal analogs. V. syntheses and infrared spectra of Schiff bases. *Journal American Chemical Society.* 84 (17), 3257-3263.

Heinert, D., Martell, A.E. (1963). Pyridoxine and Pyridoxal Analogs VI. Electronic Absorption Spectra of Schiff Bases. *Journal American Chemical Society.* 85(2), 183-188.

Heinert, D., Martell, A.E. (1963). Pyridoxine and Pyridoxal Analogs VII. Acid-Base Equilibria of Schiff Bases. *Journal American Chemical Society.* 85, 188-192.

İsbilir, S.S. (2008). *Yaprakları Salata-Baharat Olarak Kullanılan Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

İlçim, A., Dığrak, M., Bağcı, E. (1998). Bazı bitki ekstraktlarının antimikrobiyal etkilerinin araştırılması, *Turkish Journal Biology,* 22, 119-125.

Jin L., Şakıyan İ., Gonzales N.S., Lane D., Cherala S.(2014). Synthesis, characterization and Cu^{2+} binding studies of L-histidine ester. *Inorganica. Chimica Acta,* 423, 72-78.

Job, P. (1928). Formation and stability of inorganic complexes in solution, *Annali Di Chimica,* 9 (10), 113-203.

Job, P. (1936). Concerning hydrochloric acid and hydrobromic acid solutions of salts of cobalt, copper and bivalent nickel, *Annali Di Chimica,* 6 (11), 97.

Jung, K., Ristori, S., Martini, G., (2000). Biologically active of cupper complexs of amino acids. *Spectrochimica Acta.* 56, 341-345.

Kacan, M.; Turkyılmaz, M.; Karabulut, F.; Altun, O.; Baran, Y. (2014). Complexation, thermal and catalytic studies of N-substituted piperazine, morpholine and thiomorpholine with some metal ions. *Spectrochimica Acta Part A.* 118, 572-577.

Kaya, E.G.; Özbilge, H.; Albayrak, S. (2009). Determination of the effect of gentamicin against Staphylococcus aureus by using microbroth kinetic system. *ANKEM* 23(3), 110-114.

Kaya, E.; Ozbilge, H. (2012). Determination of the effect of fluconazole against Candida albicans and Candida glabrata by using microbroth kinetic assay. Turkish *Journal of Medicinal Science.* 42 (2), 325-328.

Kettle, S.F.A. (1975). Coordination Compounds, Thomas Nelson and Sons: London.

Kim, R.; Emi, M.; Tanabe, K. (2006). Role of mitochondria as the gardens of cell death. *Cancer Chemother Pharmacol*. 57, 545-553.

Kong, D., Chen, Q., Xie, Y., Zhou, X., (2000). Biologically active of lanthanide complexes of amino acids. *Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi,* 10, 13-17.

Köse, D.A., Toprak, E., Kaşarcı, A., Avcı, E., Alp-Avcı, G., Şahin, O., Büyükgüngör, O., (2013b). Synthesis, spectral, thermal studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)-glycinato complexes and investigation of their biological properties. Crystal Structure of [Cu(µ-gly)2(H2O)]n. *Synthesis and Reactivity Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry.* 23, 1-40.

Mc Auliffe, C.A., Quagliano, J.V., Vallarino, L.M. (1966). Metal complexes of the amino acid DL-methionine. *Inorganic Chemistry,* 5 (11),1996-2003.

Meyer, A.S., Ayres, G.H. (1957). The Mole Ratio Method for Spectrophotometric Determination of Complexes in Solution, *Journal of The American Chemical Societry,* 79, 49-53.

Nelson, D.L., Cox, M.M., (2005). Lehninger Biyokimyanın Temelleri. Ankara: Palme.

Nicholls D. (1973). Complexes and First-Row Transition Elements, Mac millan Pres: London.

Offiong, O.E., Nfor, E., Ayı, A.A., Martelli, S. (2000). Biologically active of platinium and palladium complexs of amino acids. *Transition Metal Chemistry* . 25, 369-372.

Oğuz, M. (1998). Glutamin ve beslenmedeki önemi. *Türkiye Klinikleri Cerrahi Dergisi.* 3 (2), 154-157.

Patai, S., (1970). Chemistry of the Carbon-Nitrojen Double Bond. New York: Wiley.

Peptit, L.D., (1984), Critial survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-dopa and tryptophan. *International Union of Pure and Applied Chemistry.* 242-292.

Remko, M., Fitz, D., Broer, R., Rode, B.M., (2011). Effect of metal ions (Ni^{+2}, Cu^{+2} and Zn^{+2}) and water coordination on the structure of L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan and their zwitterionic forms. *J. Molecular Modeling,* 17, 3117-3128.

Rizzi, A. C., Brondino, C. D., Calvo, R., Baggio R., Garland M. T., Rapp R. E. (2003) Structure and magnetic properties of layered high spin Co(II) (I-Theonine)$_2$(H_2O)$_2$, *Inorganic Chemistry*, 42, 4409-4416.

Rodriguez-Fernandez, E., Garcia, E., Hermosa, M.R., Jimenez-Sanchez M. (1999). Biologically active of copper complex of aminoacids. *Journal of Inorganica Biochemistry.* 75, 181-186.

Samsel, E.G., K. Srinivasan, K., Kochi, J.K. (1985). Mechanism of the Chromium-Catalyzed Epoxidation of Olefins. Role of Oxochromium(V) Cations. *Journal of The American Chemical Society.* 107, 7606-7617.

Sarı, N., Arslan, S., Loloğlu, E., Şakıyan, İ. (2003). Antibacterial activities of some new amino acid schiff bases. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.* 16 (2), 283-290.

Schiff, H., (1864) Condensation products of aldehydes and ketones with primary amines, *Annals Supplement,* 3, 341-343.

Scovill, J.P., Klayman, D.L., Franchino, C.F. (1982). 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. Complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 25 (10), 1261-1264.

Sharma, A.K.; Chandra, S. (2011). Complexation of nitrogen and sulphur donor Schiff's base ligand to Cr(III) and Ni(II) metal ions: Synthesis, spectroscopic and antipathogenic studies. *Spectrochimica Acta Part A.* 78, 337-342.

Shi S.H., Hayashi Y., Petralia R.S., Zaman S.H., Wenthold R.J., Svoboda K, Malinow R. (1999). Rapid spine delivery and redistribution of AMPA receptors after synaptic NMDA receptor activation. *Pub-Med.* 284 (5421), 1811-1816.

Shimada, K., Fujikawa, K.,Yahara, K., Nakaura, T. (1992). Antioxidative properties of xanthan on the autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40 (6), 945-948.

Sırmatel, F., Zeyrek, F. Y., Erkmen, O. (2004). Hastane kökenli stafilokok suşlarında mikrodilüsyon yöntemi ile antibiyotiklere direncin belirlenmesi, *ANKEM*. 18 (4), 200-204.

Sigman, M.S., Jacobsen, E.N. (1998). Schiff base catalysts for the asymmetric strecker reaction identified and optimized from parallel. *Journal of The American Chemical Society.* 120, 4901-4902.

Stanila, A., Nagy, Cs., Marcu, A., Cozma, D., Rusu, D., David, L., (2009). Spectroscopic investigations of new metallic complexes with leucine as ligand. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* 267, 419-421.

Şahin, D. (2014). *Yeni makrosiklik schiff baz metal komplekslerinin sentezi, yapı ve özelliklerinin incelenmesi*, Trakya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Edirne.

Şakıyan İ., Özcan Y., İde S. (2006). [N-(2-hidroksi-1-naftaliden) histidin] schiff bazının sentezi ve kristal yapı analizi. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7, 99-106.

Şakıyan, İ., Gündüz, N., Gündüz, T. (2016). Synthesis and characterization of manganese (III) complexes of schiff bases derived from amino acids and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. *Synthesis and Reactivity Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* 31 (7), 1176-1183.

Tanti, B.; Buragohain, A.K.; Guring, L.; Kakati, D.; Das, A.K.; Borad, S.P. (2010). Assessment of antimicrobial and antioxidant activities of Dendrocnie sinuata (Blume) Chew leaves-A medicinal plant used by ethnic communities of North East India. Indian *Journal of Natural Products and Reseources.* 1 (1), 7-15.

Thankarajan N., Mohanan K. (1986). Copper(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), manganese(II), zinc(II), iron(III), cobalt (III) and uranium(VI) complexes of N-(2-hydroxy-1-naphthylidene) glycine. *J. Indian Chem. Soc. LXIII*, 31, 861-865.

Tutanç Ö.D. (2010). *Akciğer Kanserli Hastalarda Radyoterapinin Sebep Olduğu Akut Özefajitin Önlenmesinde Oral Glutaminin Etkinliği*. Dicle Üniversitesi Tıp Fakültesi Radyasyon Onkolojisi Anabilim Dalı Uzmanlık Tezi, Diyarbakır

Umakoshi, K., Tsurum, Y., Oh, C.E., Takasawa, A., Yaukawa, H., Sasaki, Y. (1999). *Bulletin of The Chemical Society of Japan*. 72, 443-450.

Van Hoof, N., Russel, N.R., Mcnamara, M., Darcy, R., (2000). Enantioselective complexation of amino acids by chiral selector complexes. *Journal of Inclusion Phenomeno and Macrocyclic Chemistry.* 36, 179-182.

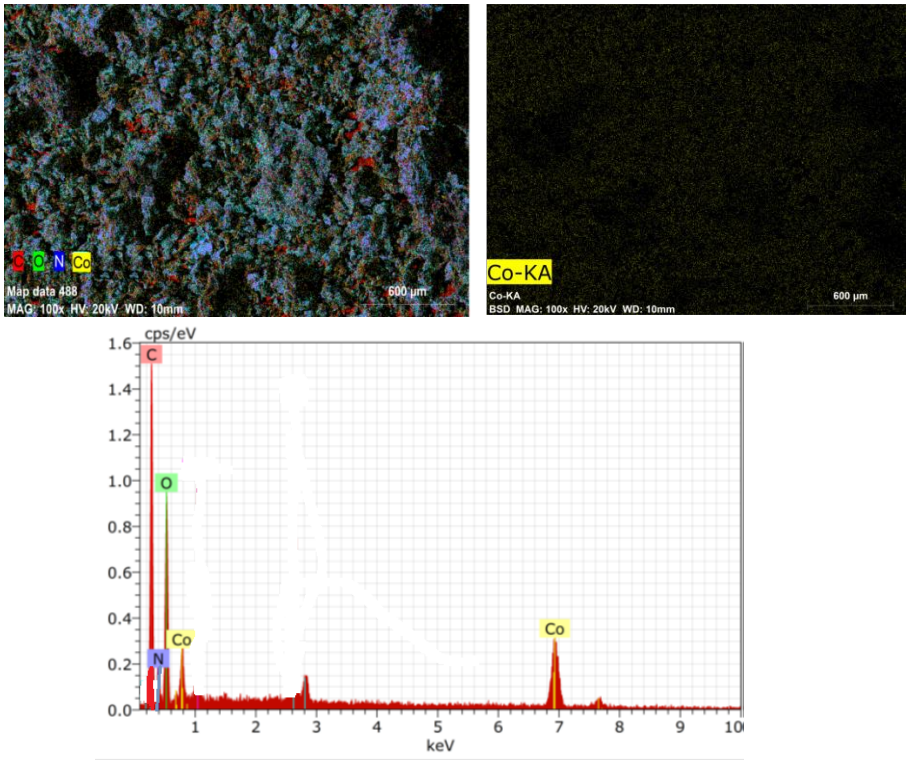
Versiane, O., Rodrigues, B.L., Ramos, J.M., Téllez, C.A., Felcman, 2006. Synthesis, molecular structure and vibrational spectra of a dimeric complex formed by cobalt and glycine. *Spectrochimica Acta Part A,* 65, 1112-1119.

West D.X., Pannell L.K. (1989). Transition metal ion complexes of thiosemicarbazones derived from 2-acetylpyridine*N*-oxide. II. The^{4}*N*-dimethyl derivative**.** *Transition Metal Chemistry.* 14 (6), 457-462.

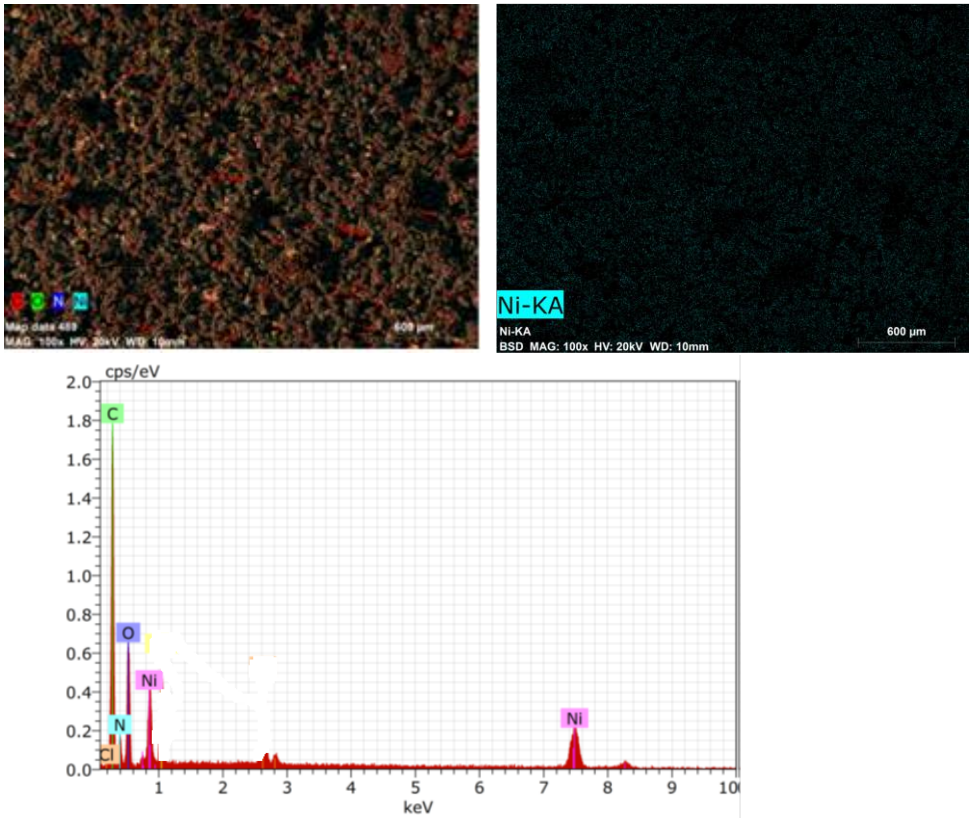
Viera I., Torre M.H., Piro O.E., Castellano E.E., Baran E.J., (2005). Structural and spectroscopic characterization of aqua-diargininate-copper(II)-carbonate monohydrate. *Journal of Inorganic Biochemistry,* 99, 1250-1254.

Zhu, D. ve Van Ooıj, W. J. (2004). *Progress In Inorganic Coatings.* 49,42-53.

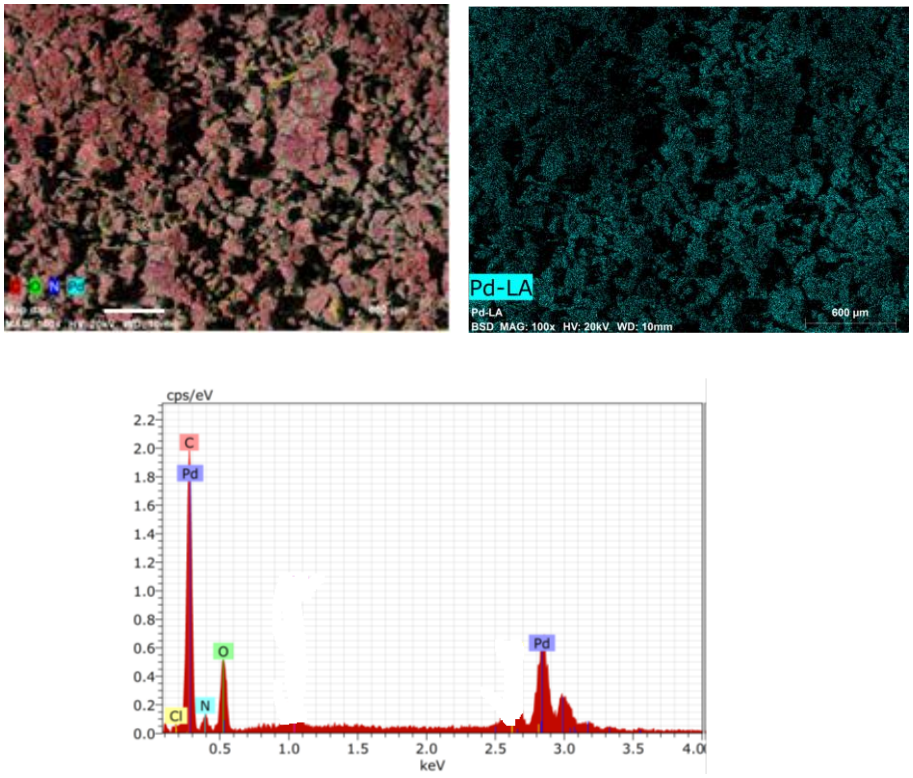
EK 1. EDX GÖRÜNTÜLERİ VE GRAFİKLERİ



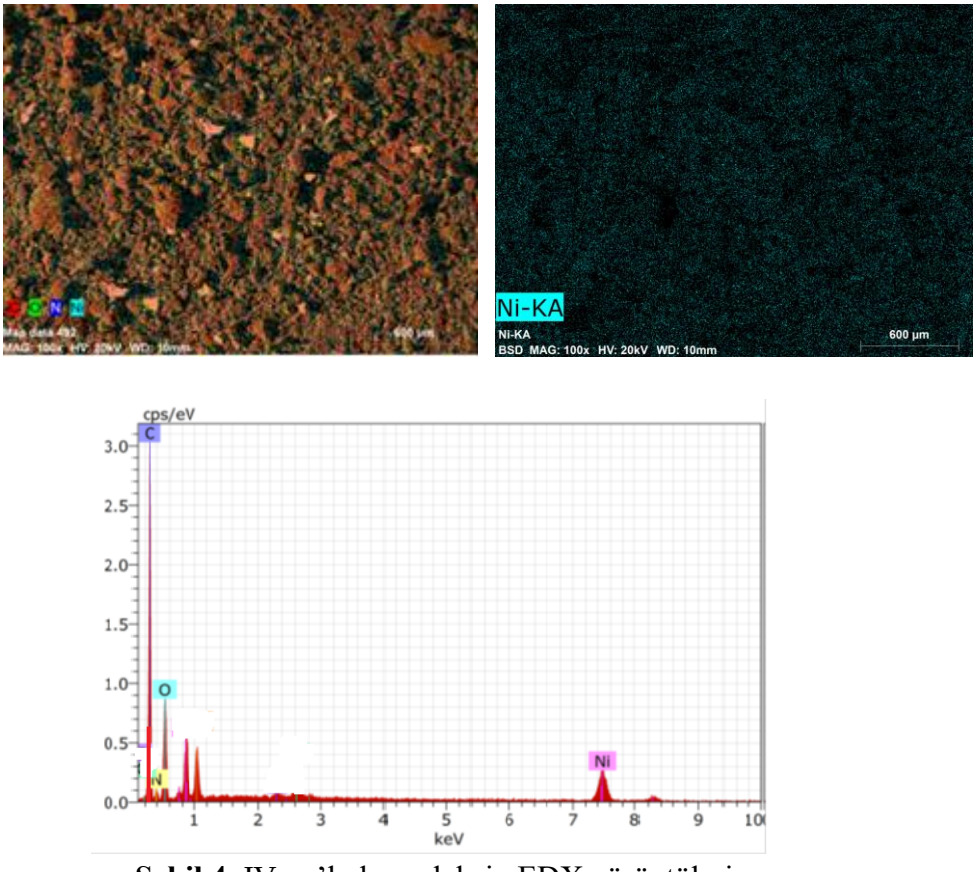
Şekil 1. I no'lu kompleksin EDX görüntüleri



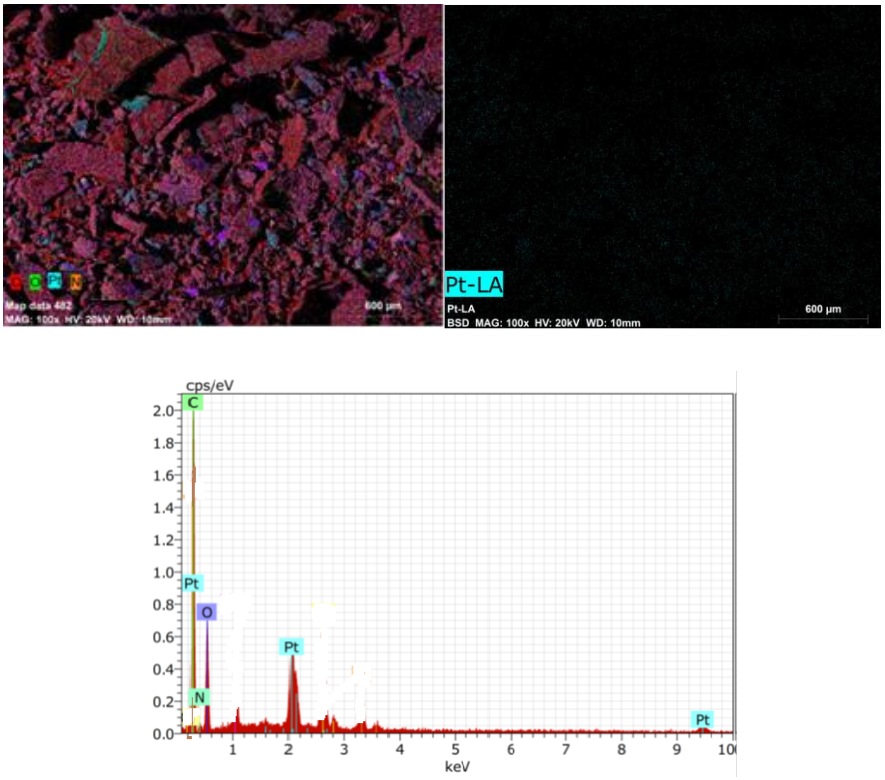
Şekil 2. II no'lu kompleksin EDX görüntüleri



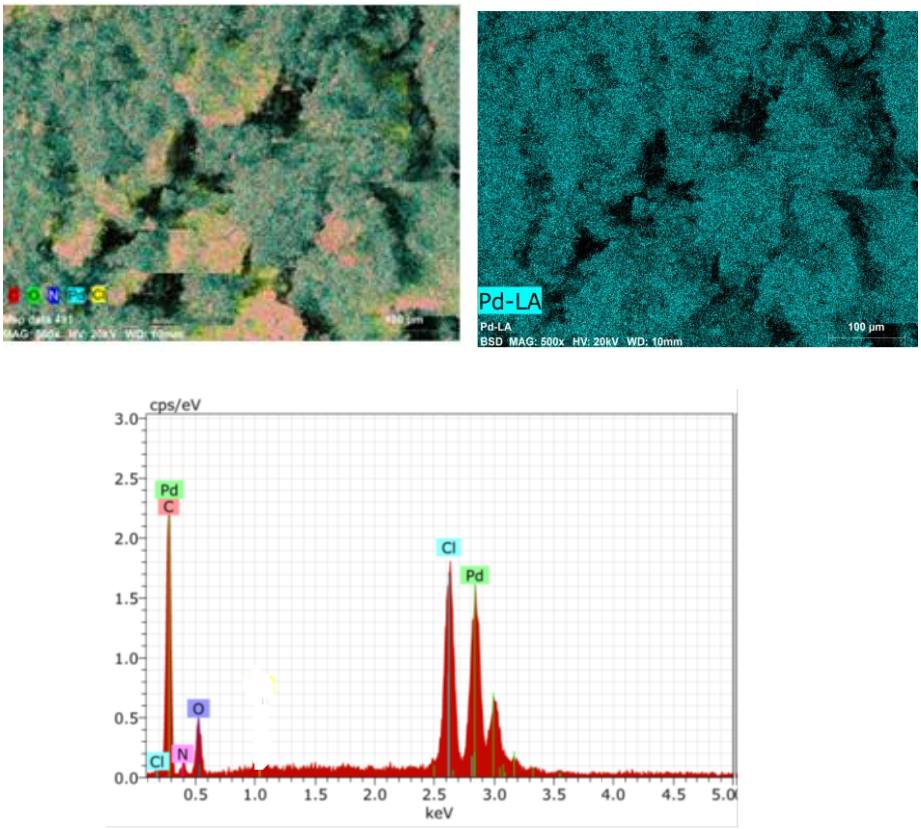
Şekil 3. III no'lu kompleksin EDX görüntüleri



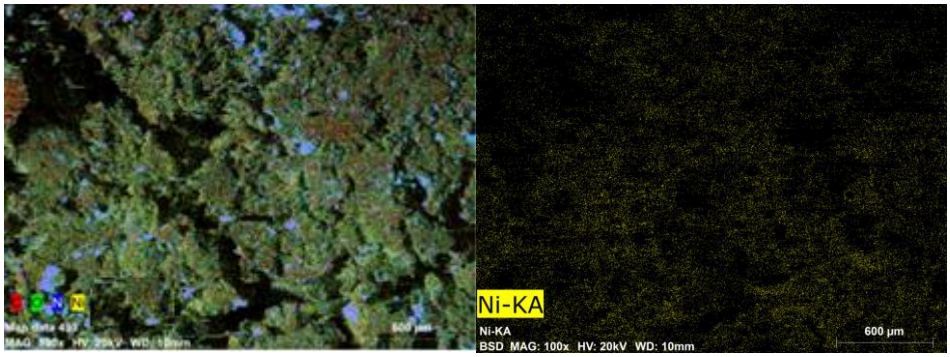
Şekil 4. IV no'lu kompleksin EDX görüntüleri

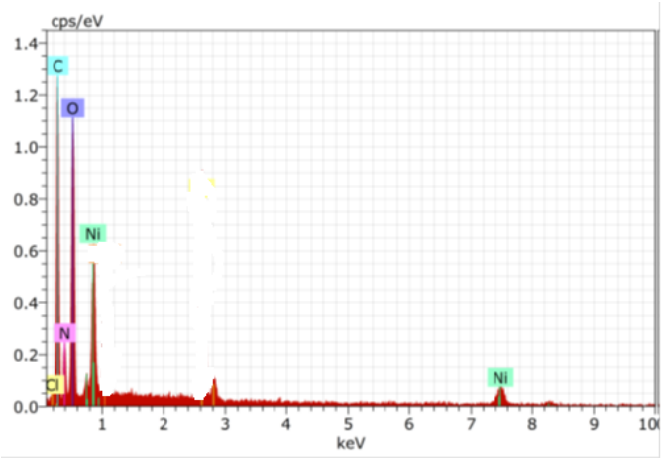


Şekil 5. V no'lu kompleksin EDX görüntüleri

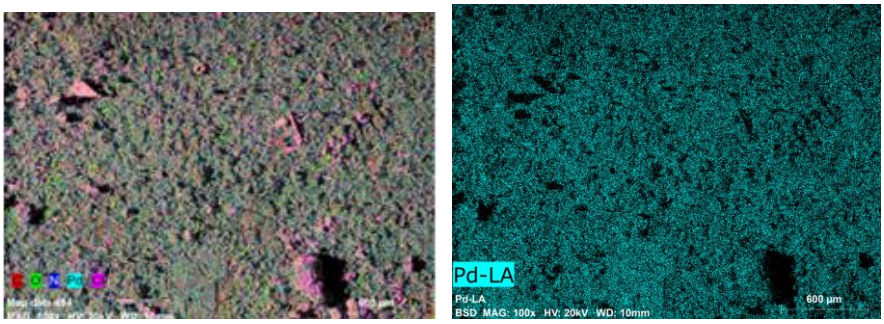


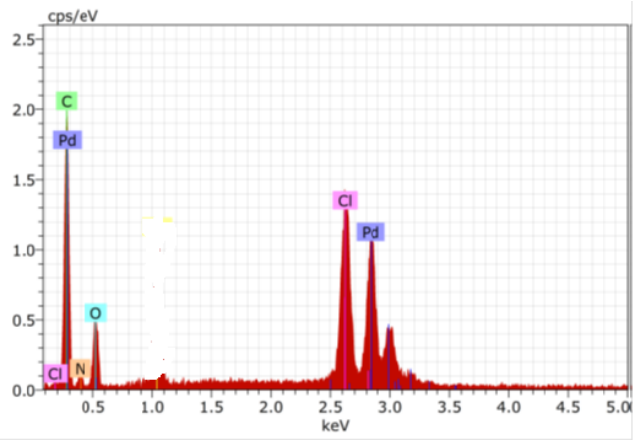
Şekil 6. VI no'lu kompleksin EDX görüntüleri



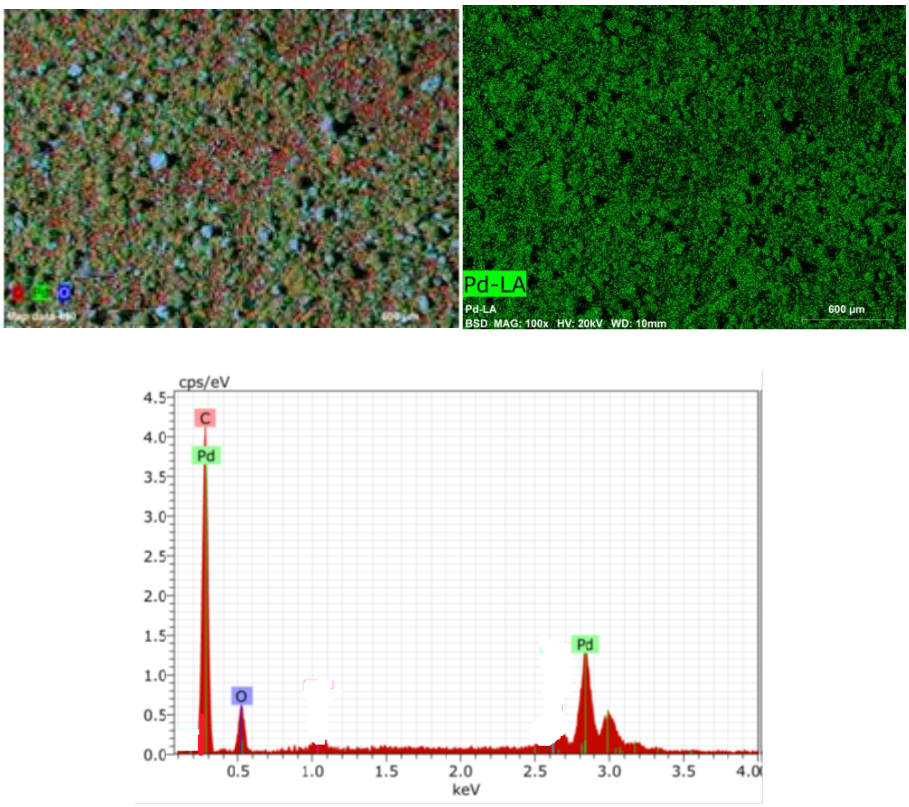


Şekil 7. VII no'lu kompleksin EDX görüntüleri

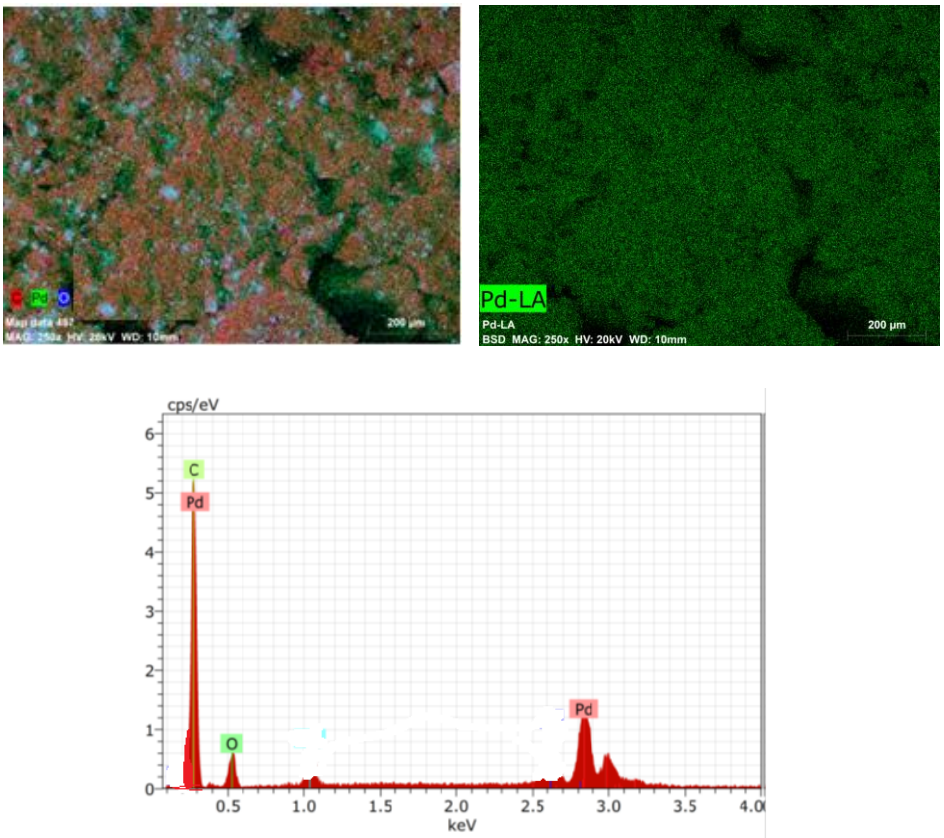




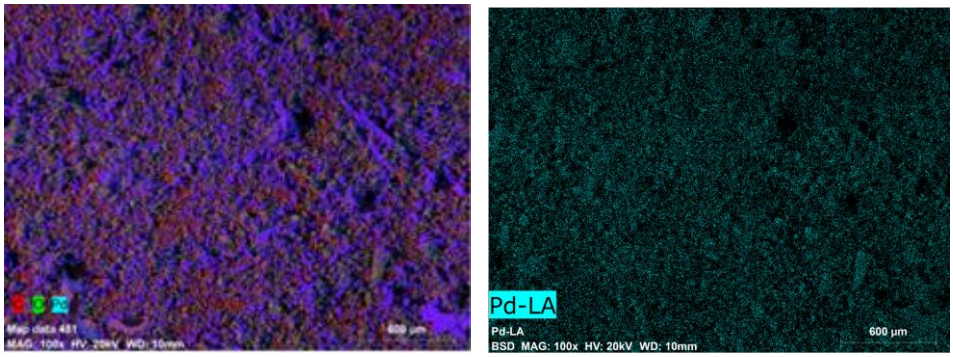
Şekil 8. VIII no'lu kompleksin EDX görüntüleri

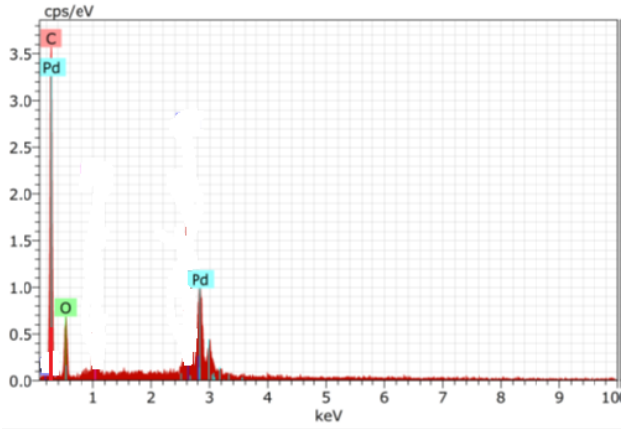


Şekil 9. IX no'lu kompleksin EDX görüntüleri

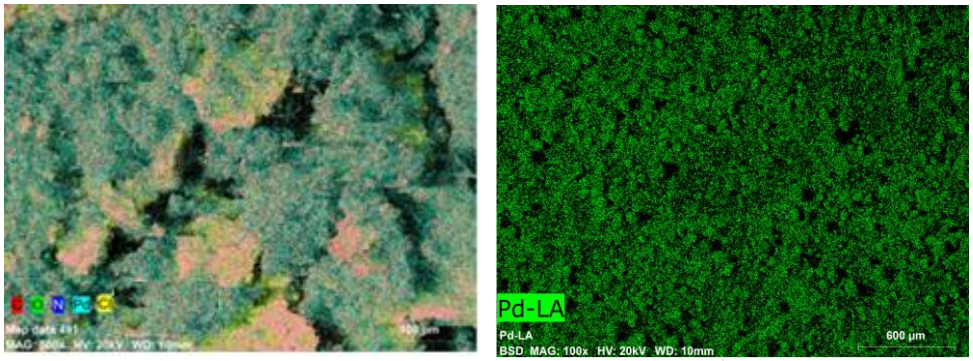


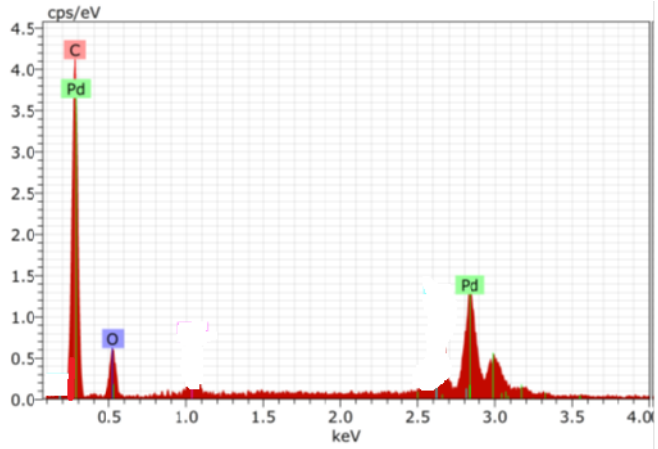
Şekil 10. X no'lu kompleksin EDX görüntüleri





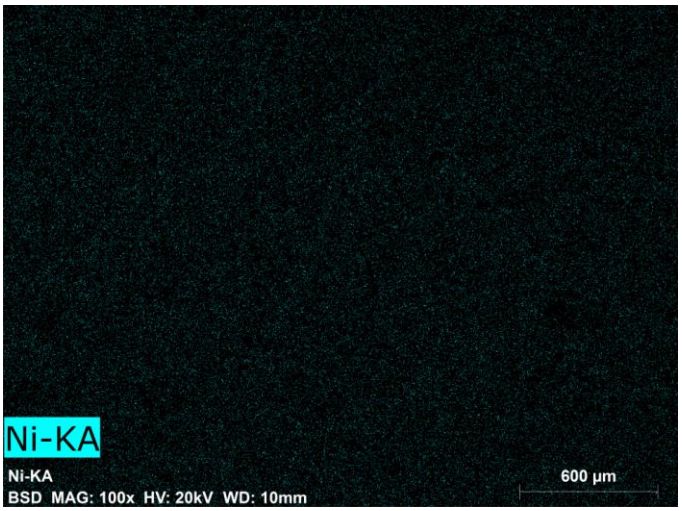
Şekil 11. XI no'lu kompleksin EDX görüntüleri

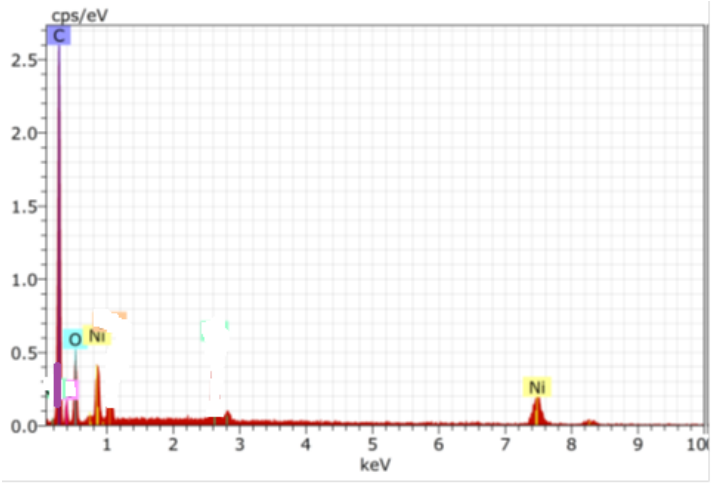




Şekil 12. XII no'lu kompleksin EDX görüntüleri

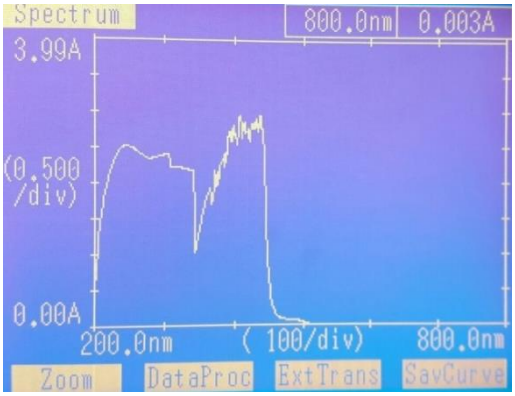




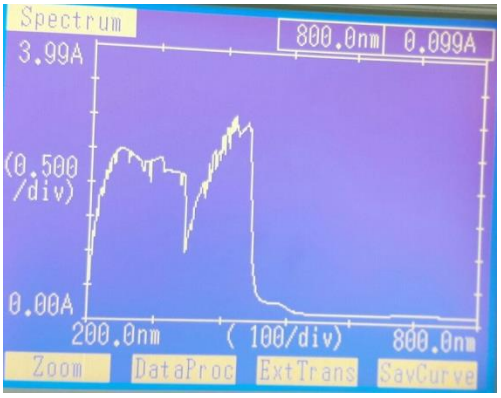


Şekil 13. XIII no'lu kompleksin EDX görüntüleri

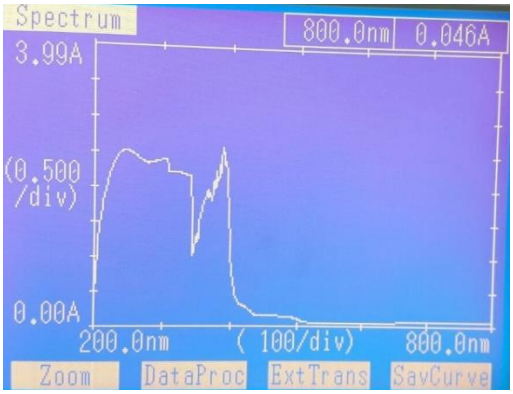
EK 2. UV-Vis. SPEKTRUMLARI



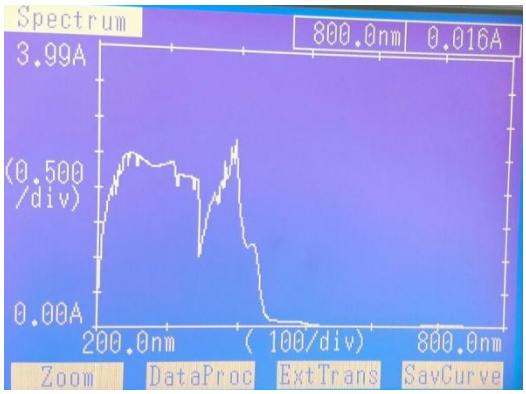
Şekil 14. İmin 1'in UV spektrumu



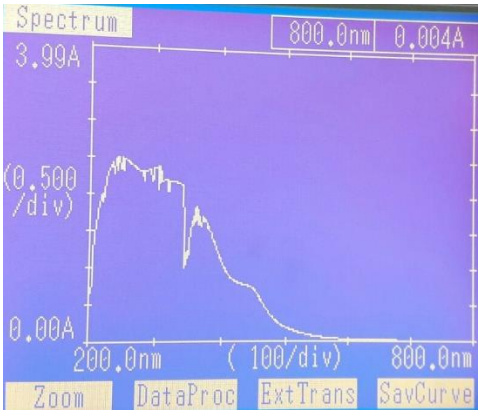
Şekil 15. İmin 2'nin UV spektrumu



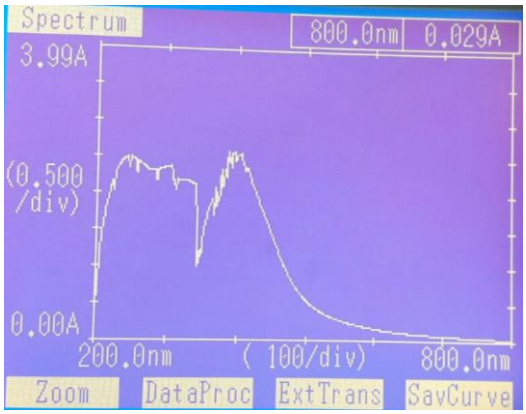
Şekil 16. İmin 3'ün UV spektrumu



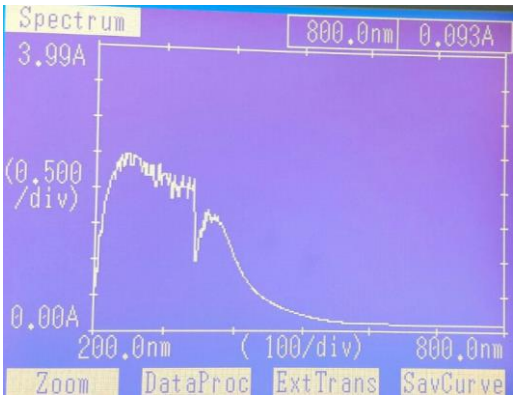
Şekil 17. İmin 4'ün UV spektrumu



Şekil 18. İmin 5'in UV spektrumu



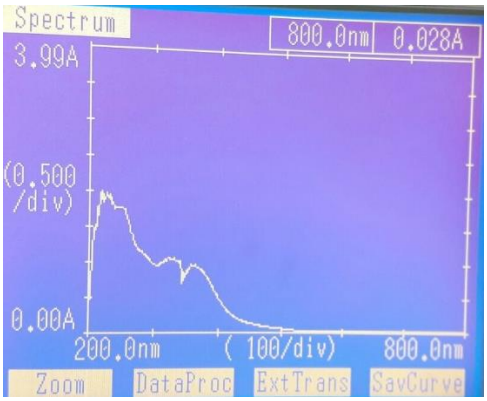
Şekil 19. İmin 6'nın UV spektrumu



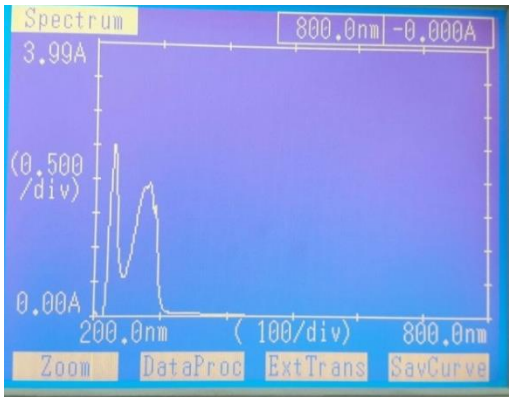
Şekil 20. İmin 7'nin UV spektrumu



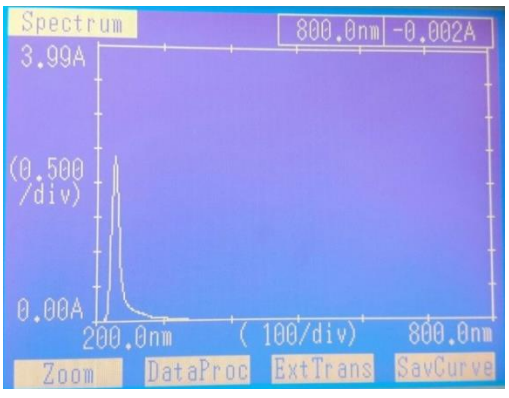
Şekil 21. İmin 8'in UV spektrumu



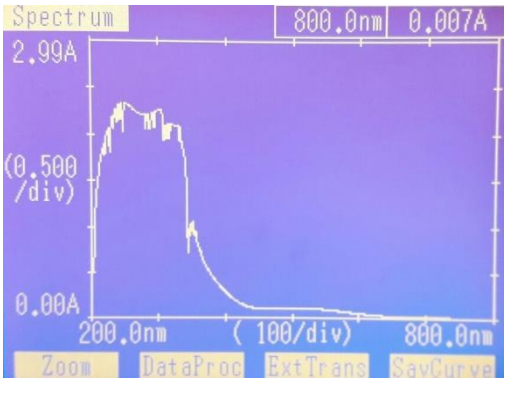
Şekil 22. İmin 9'un UV spektrumu



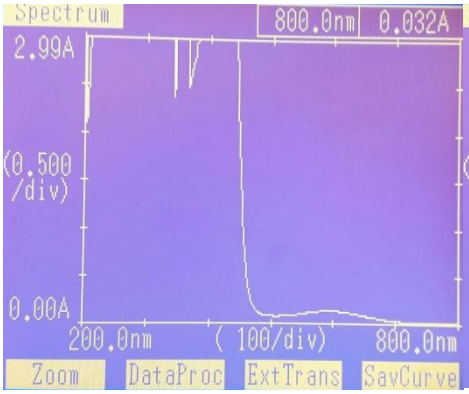
Şekil 23. 8-Hidroksi kinolinin UV spektrumu

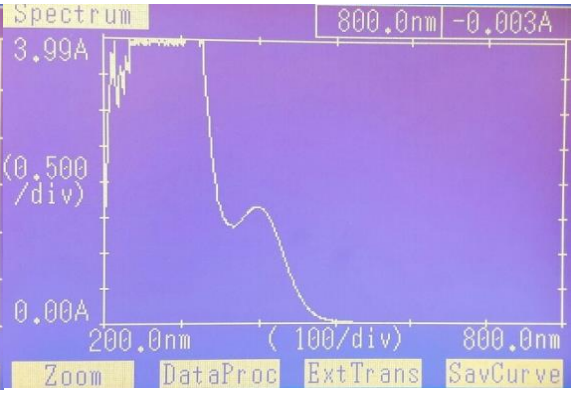


Şekil 24. Etilendiaminin UV spek.

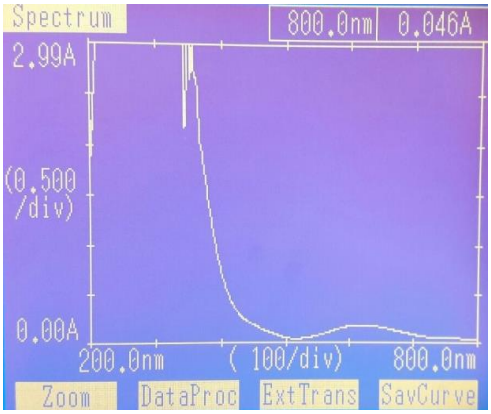


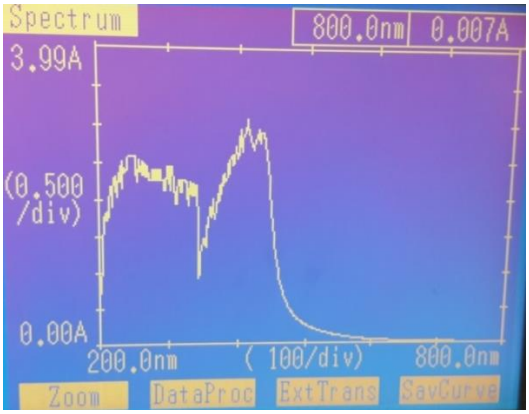
Şekil 25. I no'lu kompleksin UV spektrum



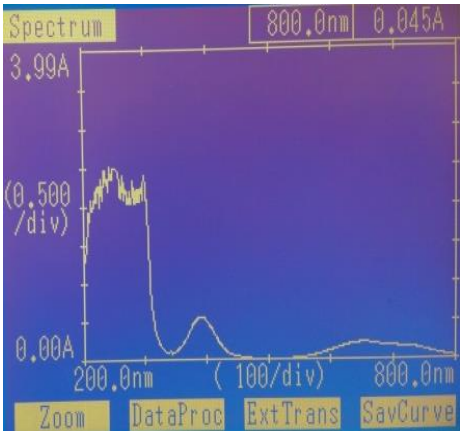


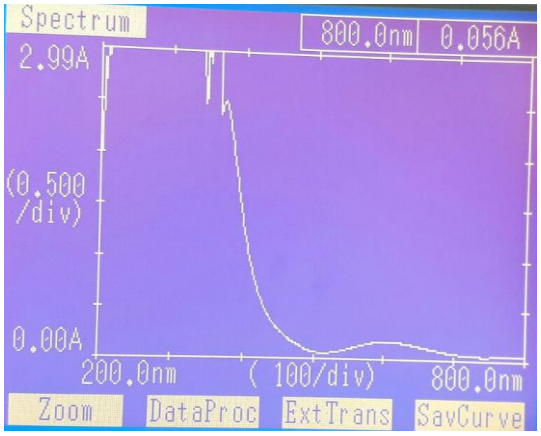
Şekil 26. II no'lu kompleksin UV spek. **Şekil 27**. III no'lu kompleksin UV spek.



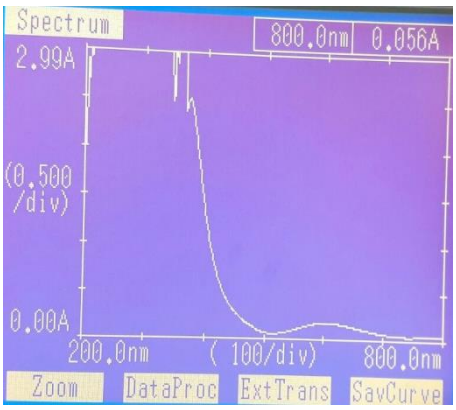


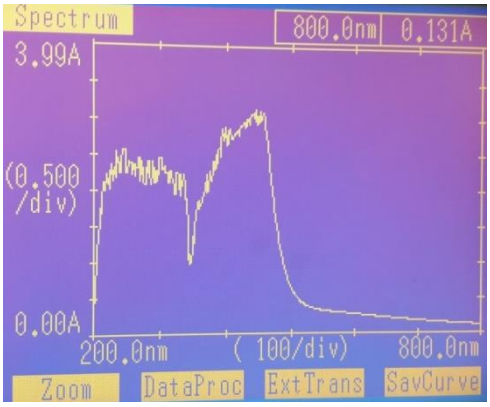
Şekil 28. IV no'lu kompleksin UV spek. **Şekil 29.** V no'lu kompleksin UV spektr.



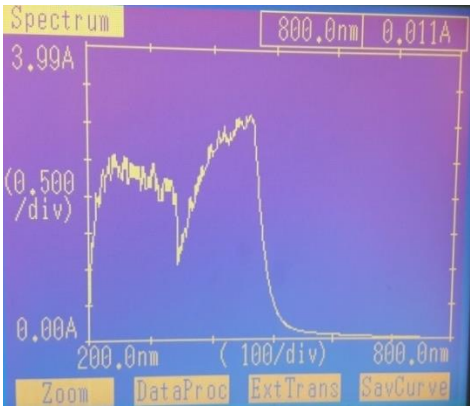


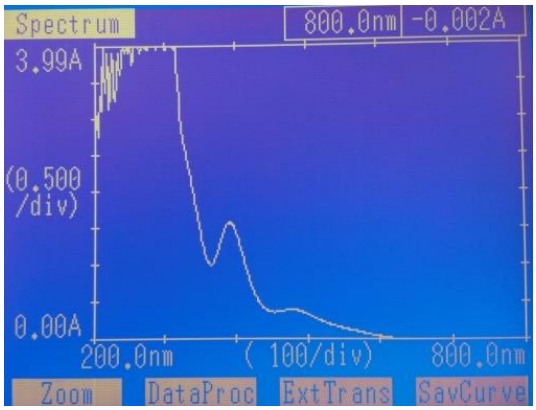
Şekil 30. VI no'lu kompleksin UV spek**.** **Şekil 31**.. VII no'lu kompleksin UV spek.



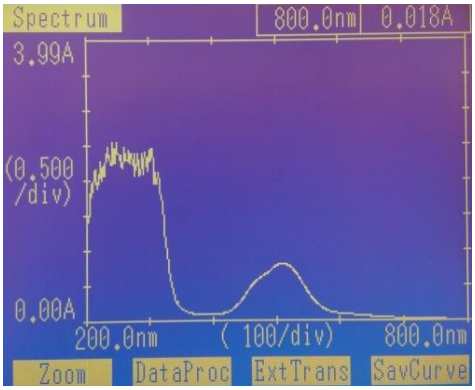


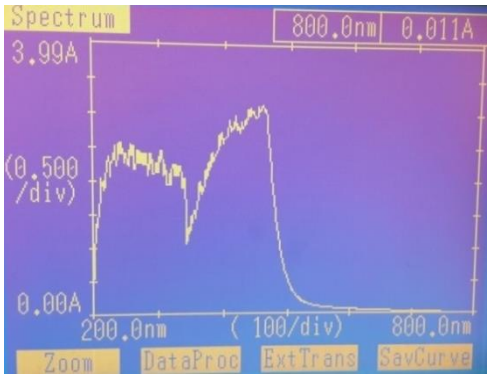
Şekil 32. VIII no'lu kompleksin UV spek. **Şekil 33**. IX no'lu kompleksin UV spek.





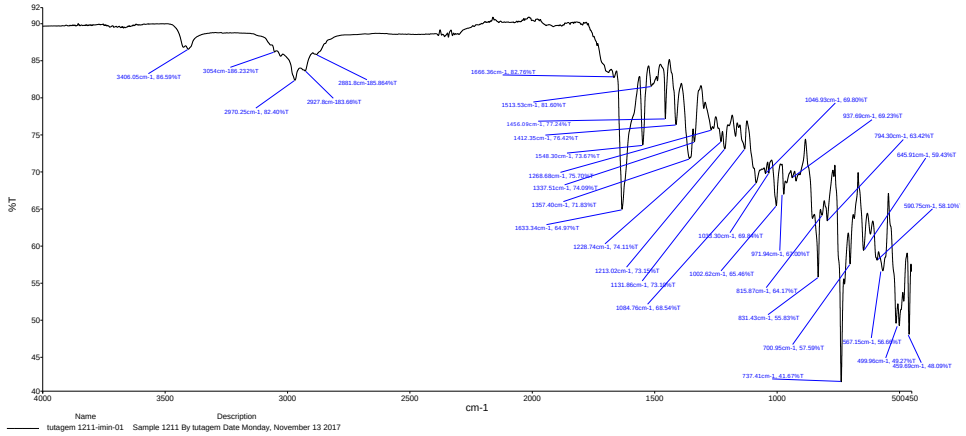
Şekil 34. X no'lu kompleksin UV spek. **Şekil 35**. XI no'lu kompleksin UV spek.



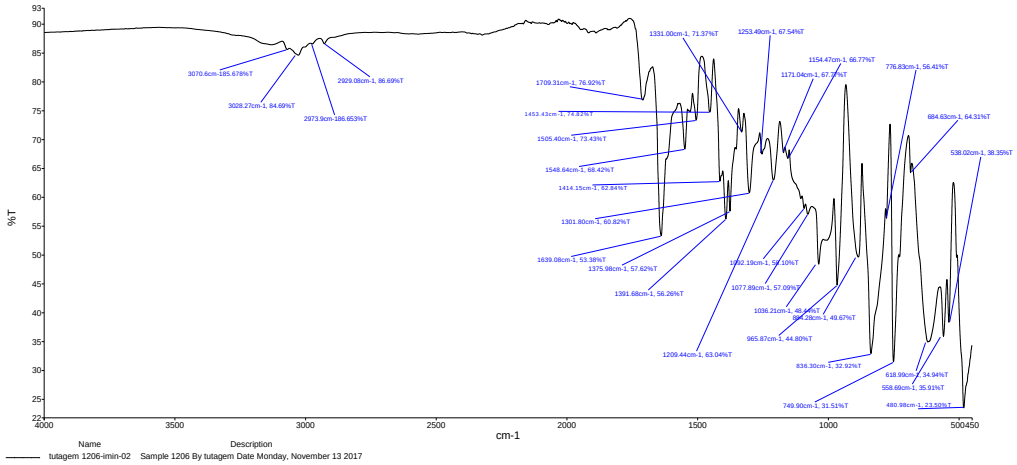


Şekil 36. XII no'lu kompleksin UV spek. **Şekil 37**. XIII no'lu kompleksin UV spek.

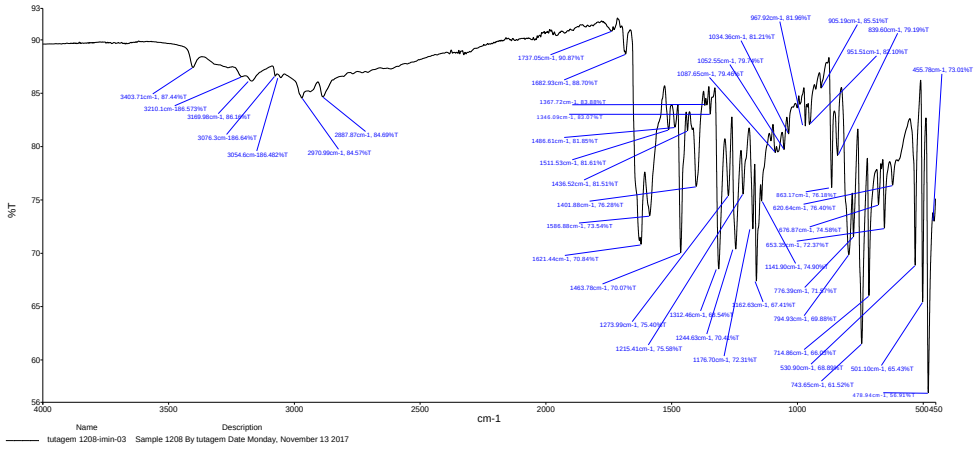
EK 3. IR SPEKTRUMLARI



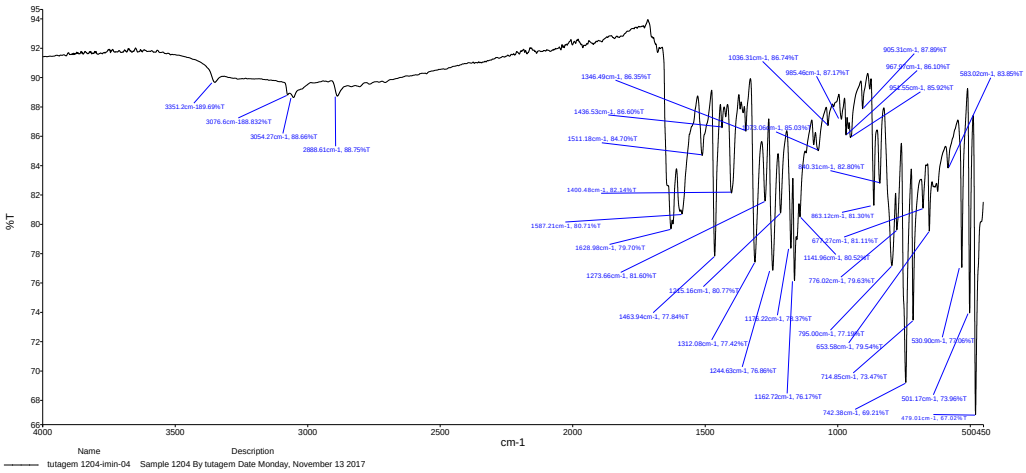
Şekil 38. İmin1'in FT-IR spektrumu



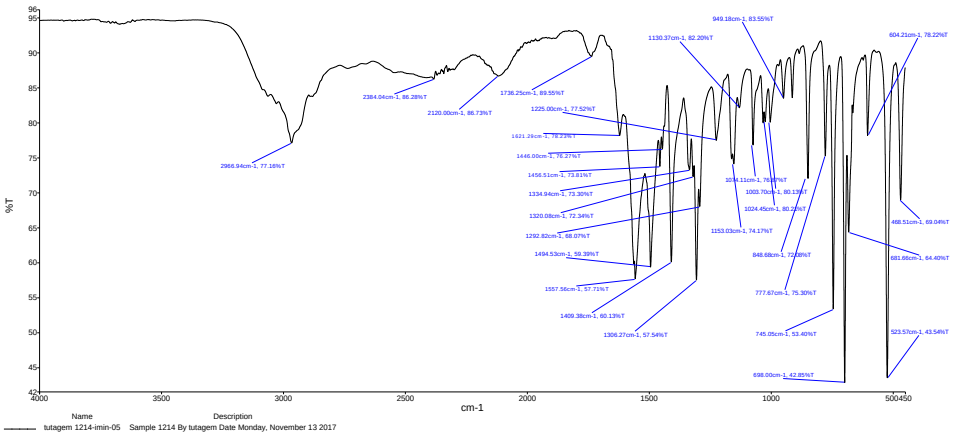
Şekil 39. İmin2'nin FT-IR spektrumu



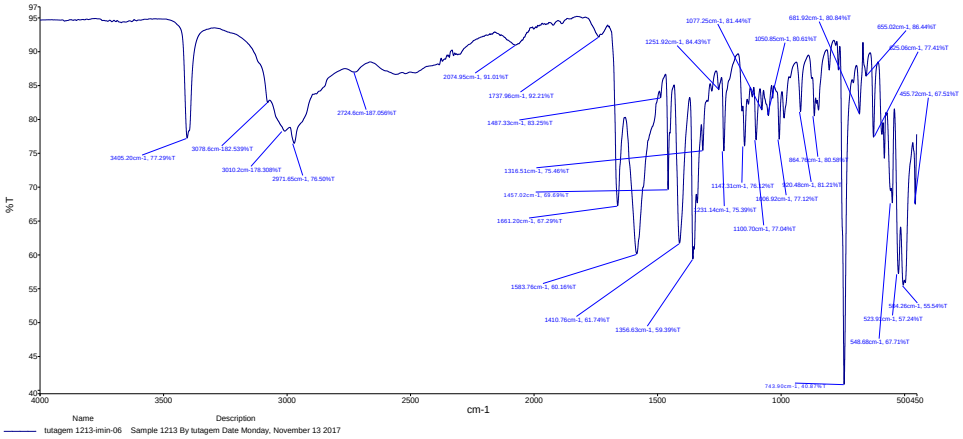
Şekil 40. İmin 3'ün FT-IR spektrumu



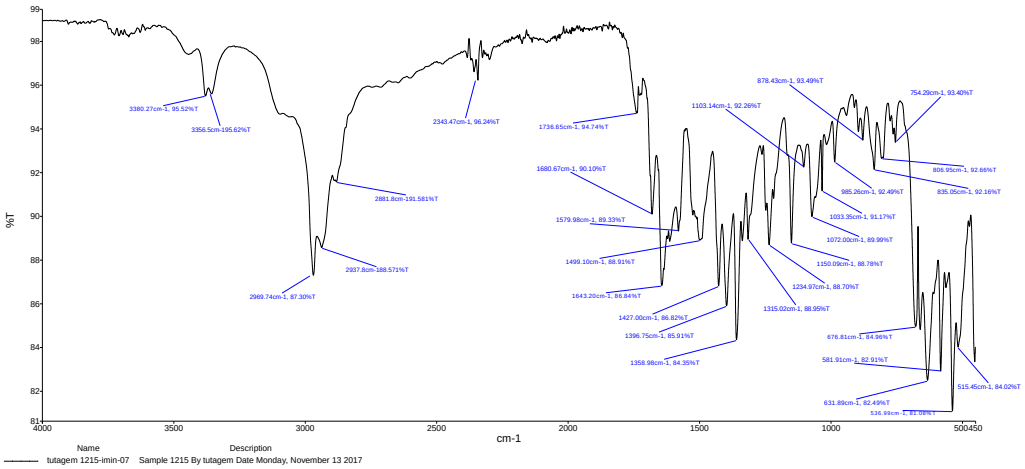
Şekil 41. İmin 4'ün FT-IR spektrumu



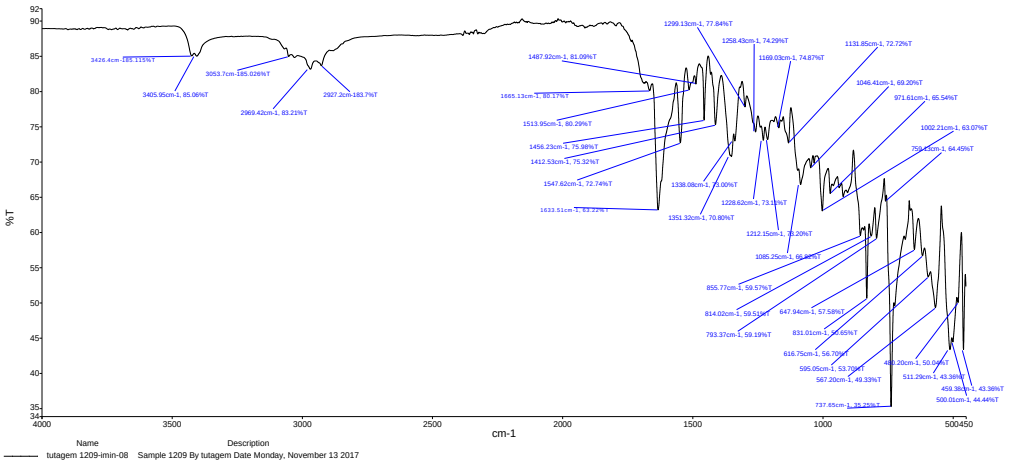
Şekil 42. İmin 5'in FT-IR spektrumu



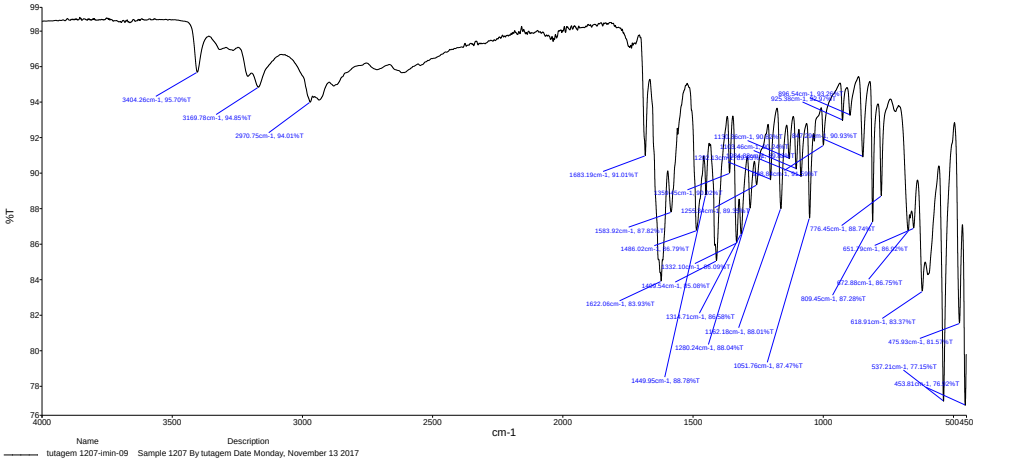
Şekil 43. İmin 6'nın FT-IR spektrumu



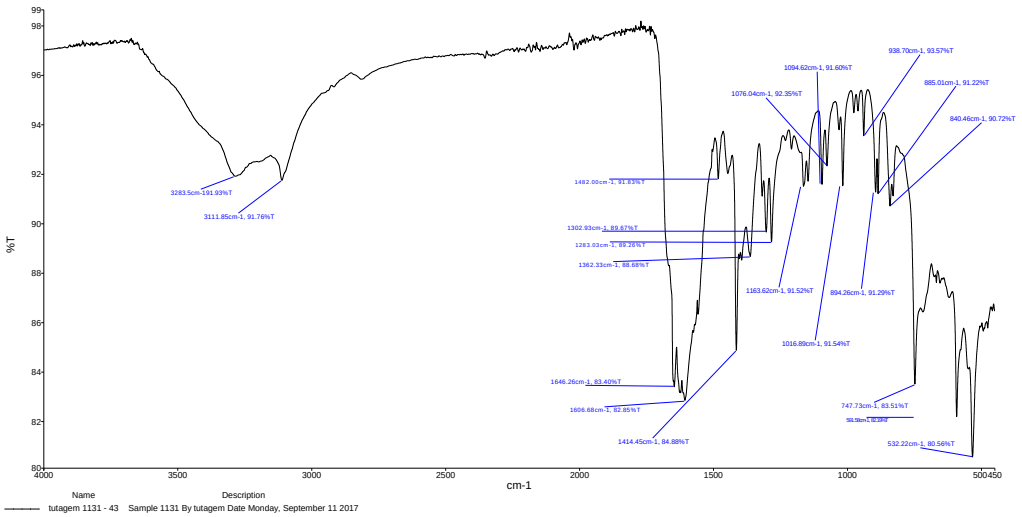
Şekil 44. İmin 7'nin FT-IR spektrumu



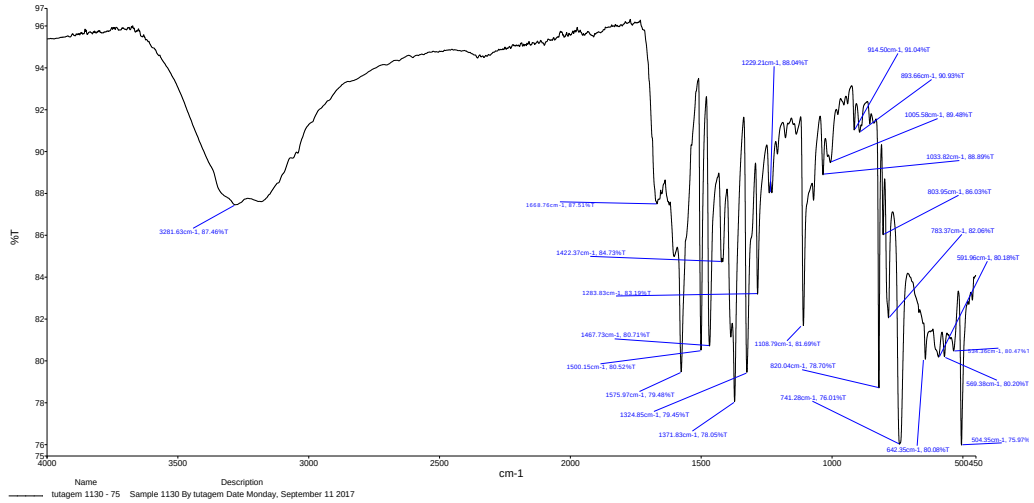
Şekil 45. İmin 8'in FT-IR spektrumu



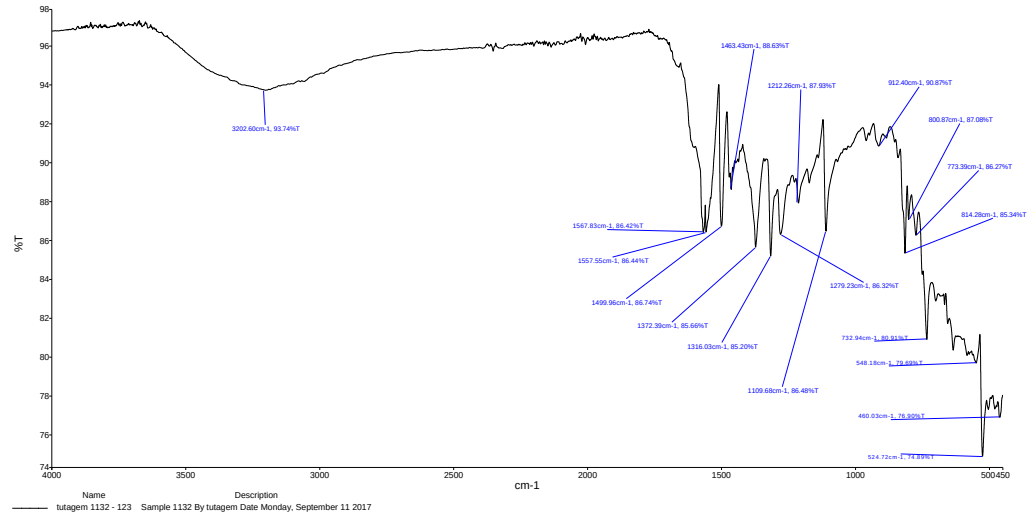
Şekil 46. İmin 9'un FT-IR spektrumu



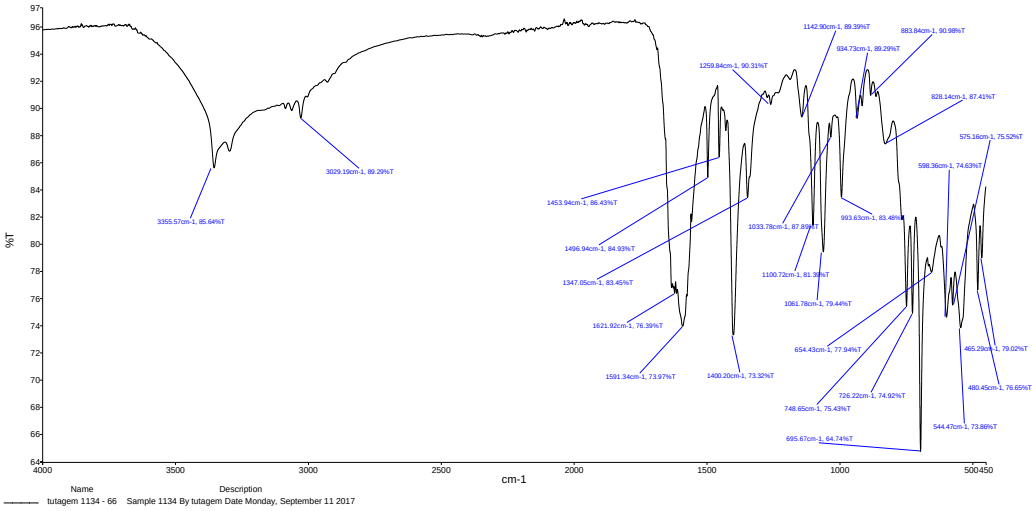
Şekil 47. I no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



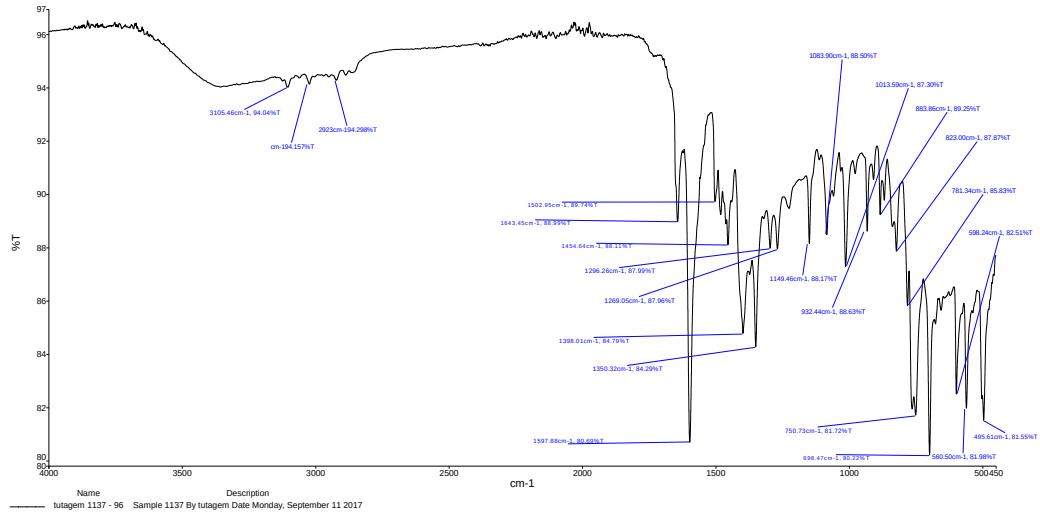
Şekil 48. II no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



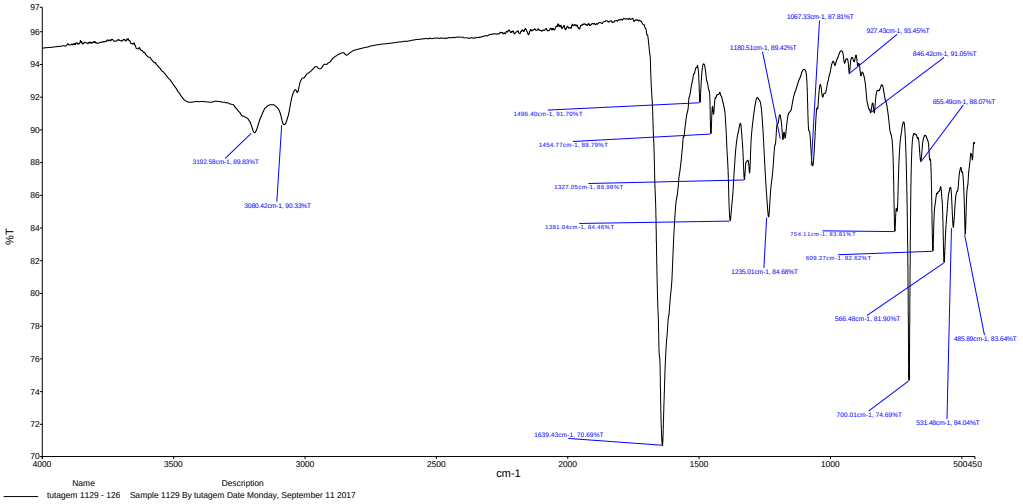
Şekil 49. III no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



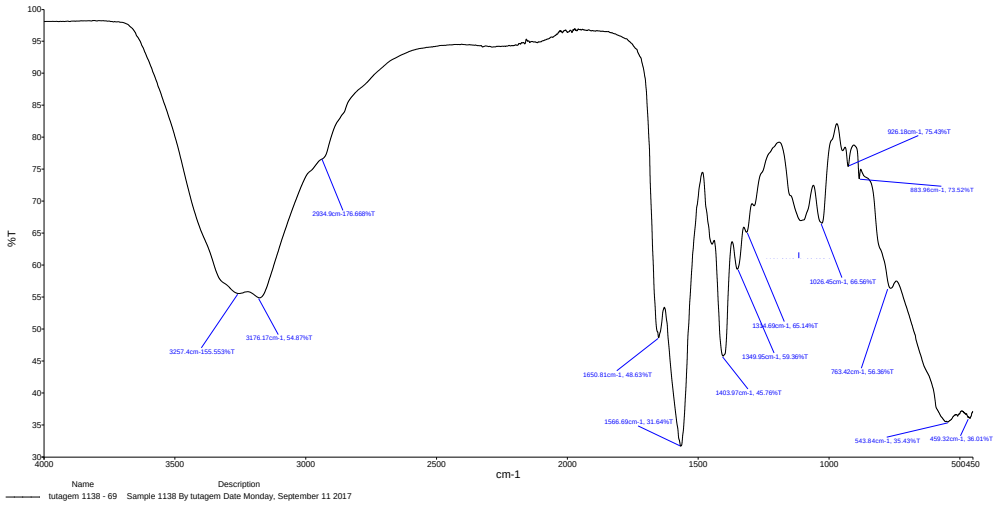
Şekil 50. IV no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



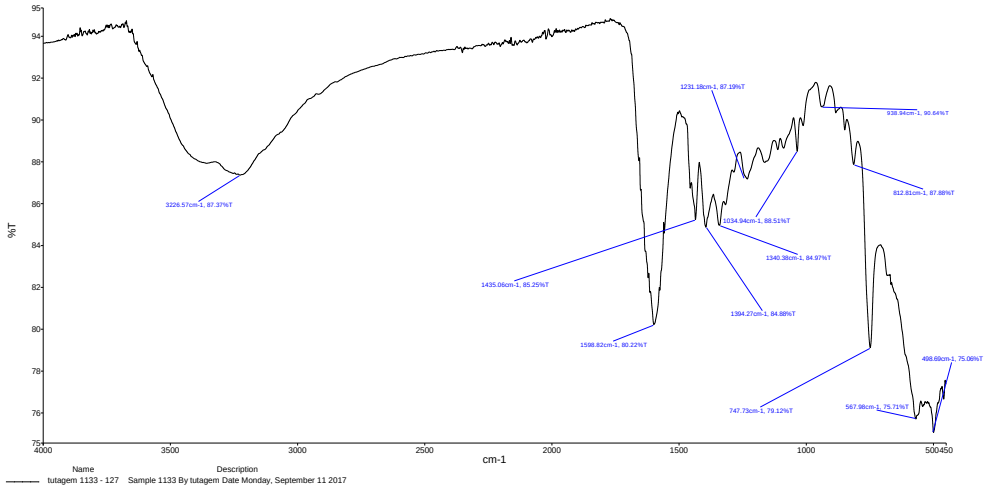
Şekil 51. V no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



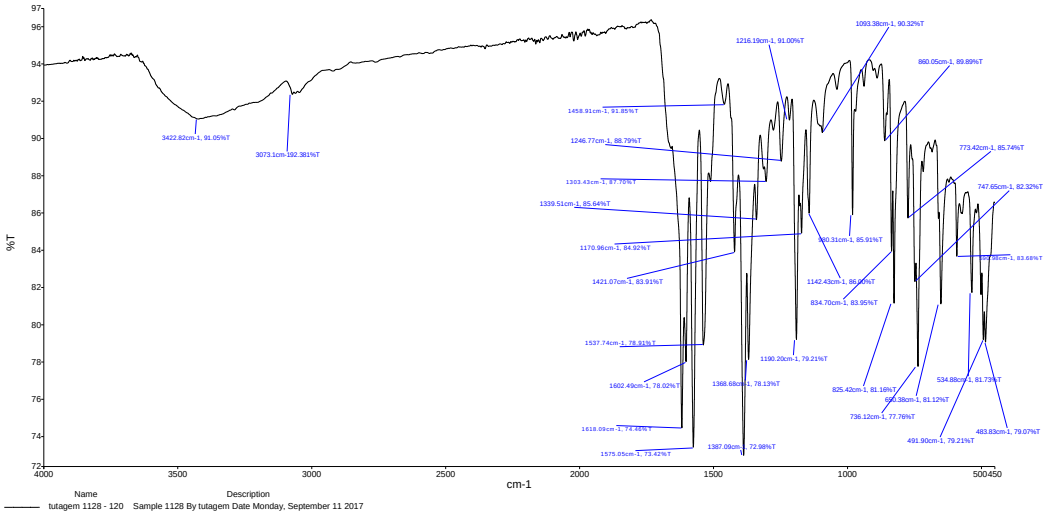
Şekil 52. VI no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



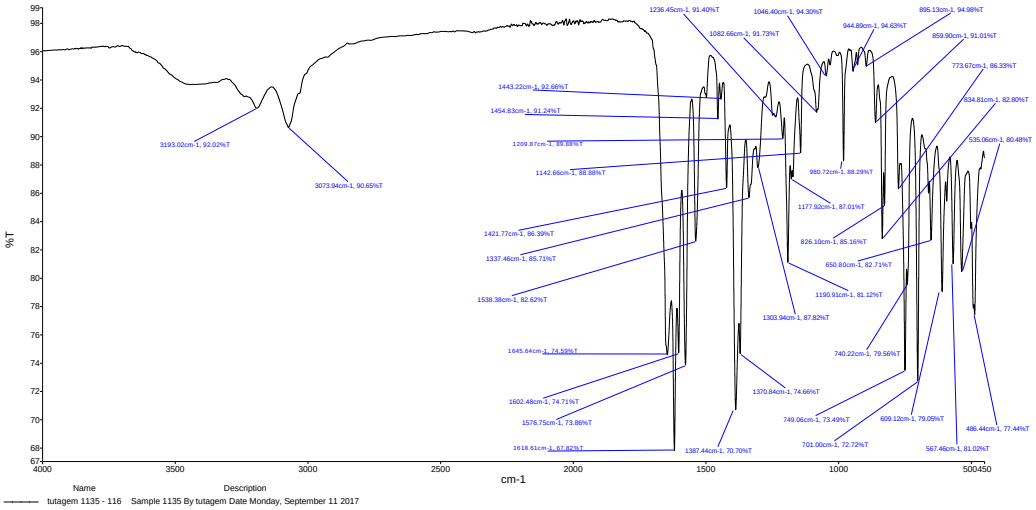
Şekil 53. VII no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



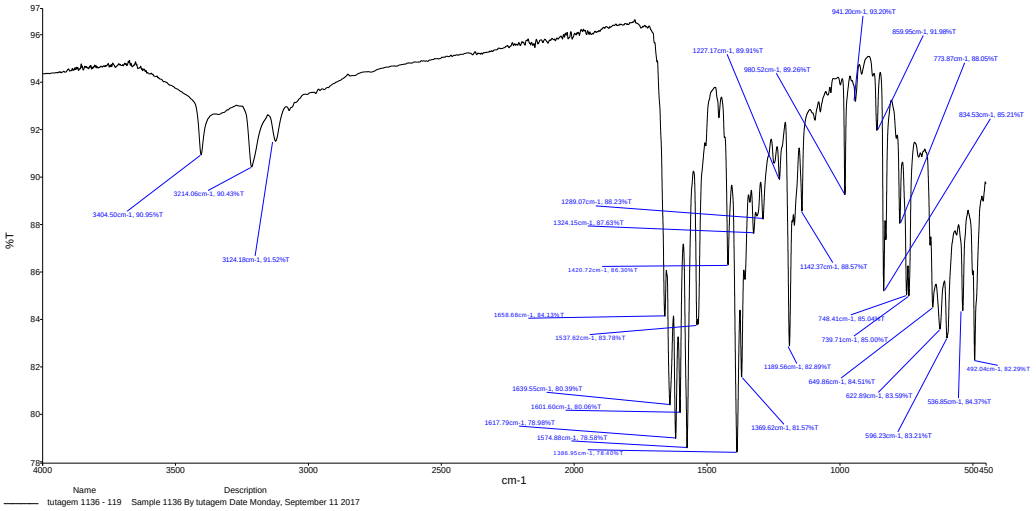
Şekil 54. VIII no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



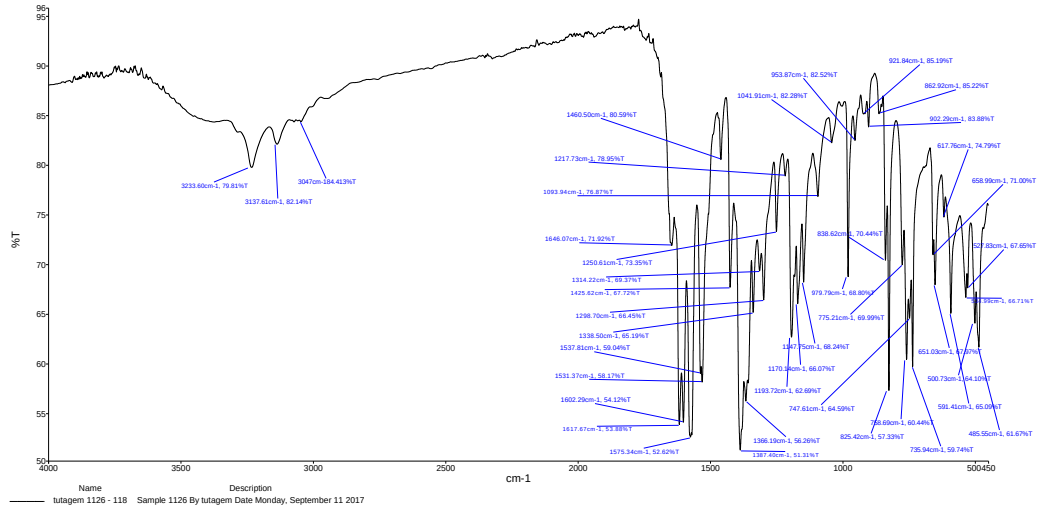
Şekil 55. IX no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



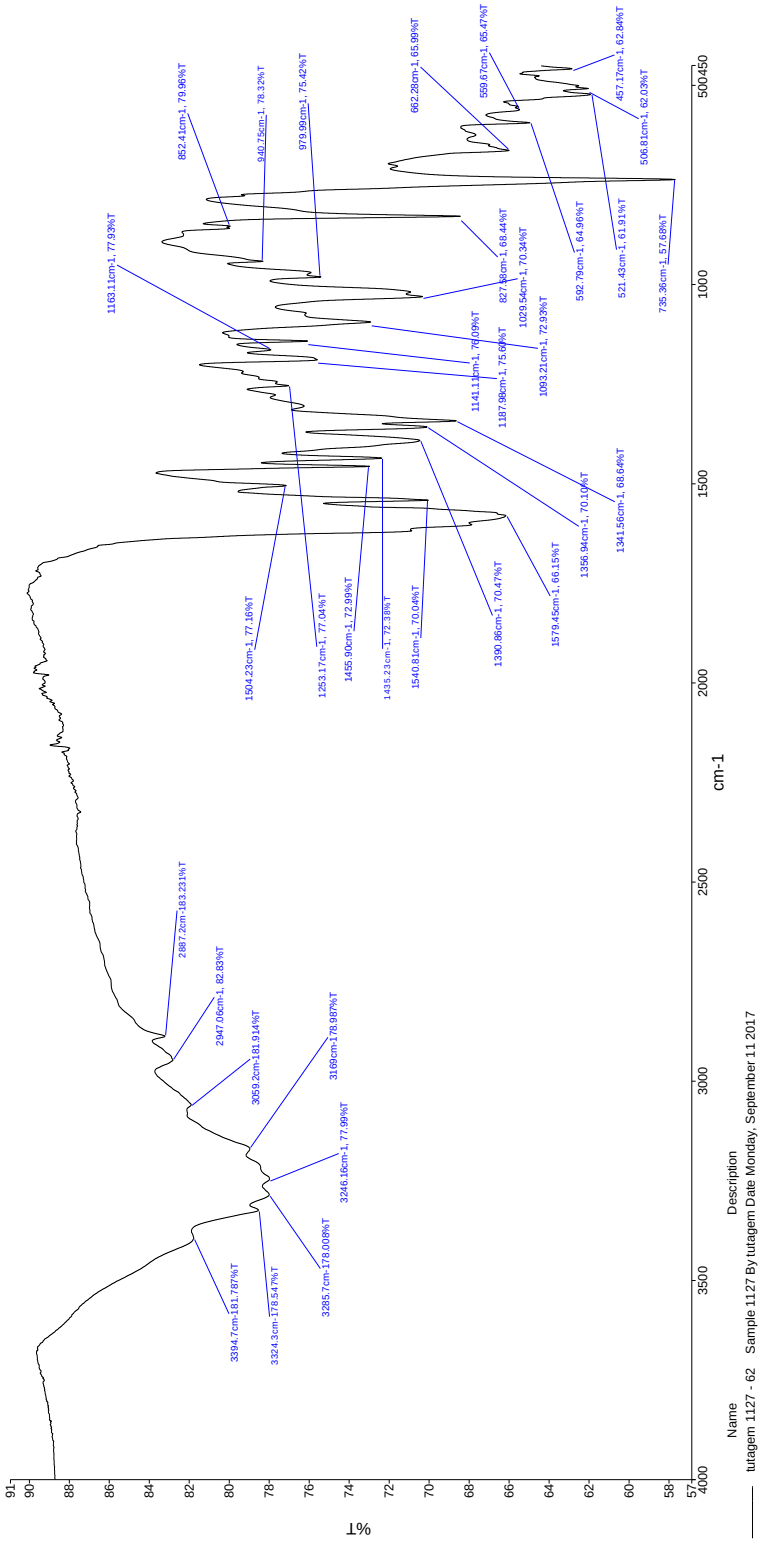
Şekil 56. X no'lu kompleksin FT-IR spektrumu



Şekil 57. XI no'lu kompleksin FT-IR spektrumu

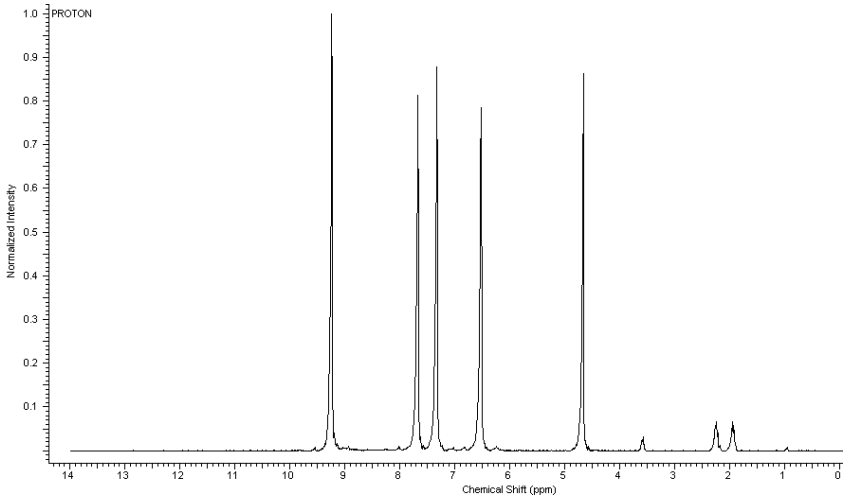


Şekil 58. XII no'lu kompleksin FT-IR spektrumu

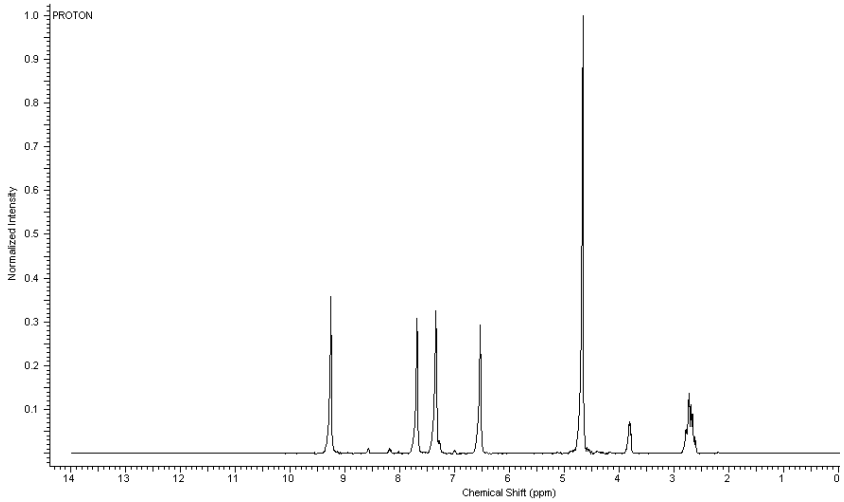


Şekil 59. XIII no'lu kompleksin FT-IR spektrumu

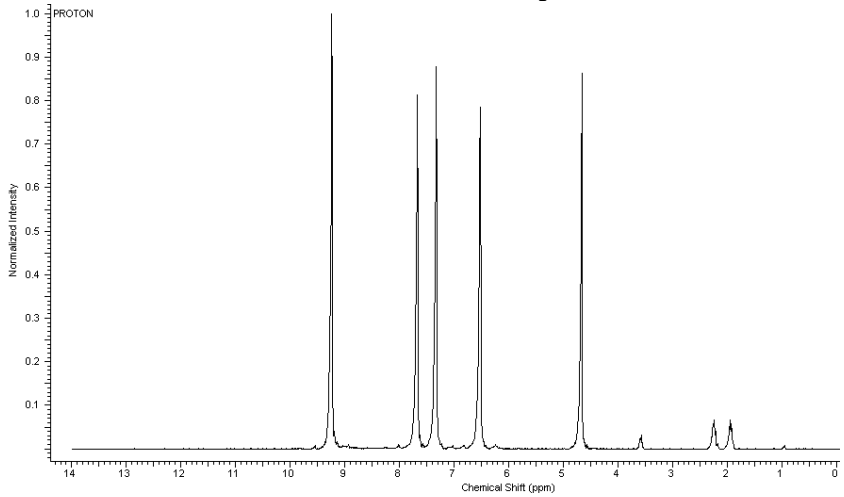
EK 4. ^{1}H NMR SPEKTRUMLARI



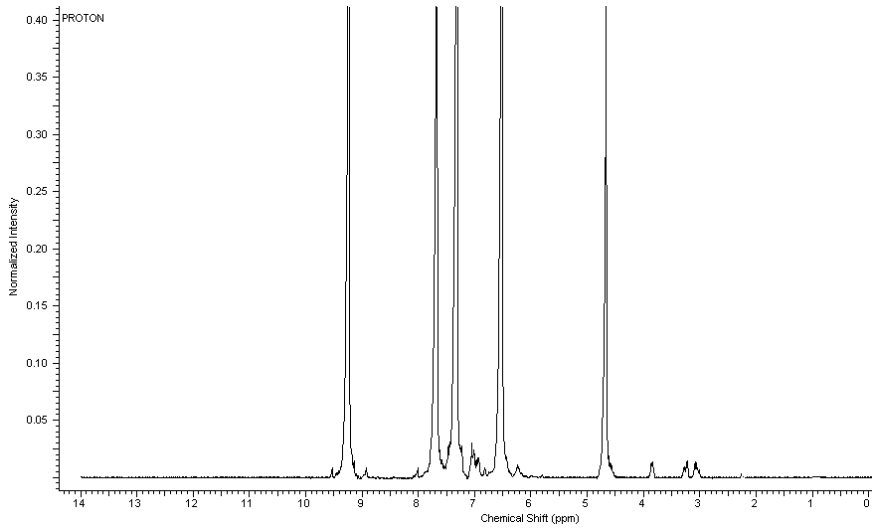
Şekil 60. İmin 1'in ^{1}H NMR spektrumu



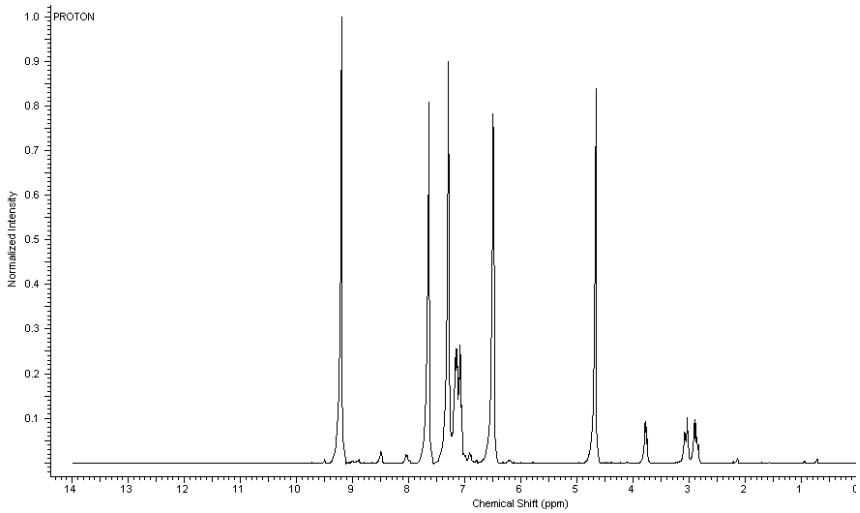
Şekil 61. İmin 2'nin ^{1}H NMR spektrumu



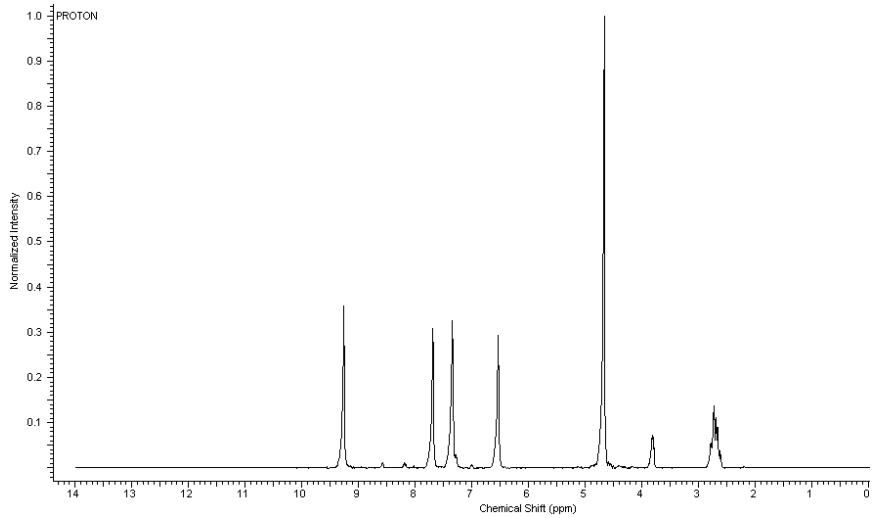
Şekil 62. İmin 3'ün ^{1}H NMR spektrumu



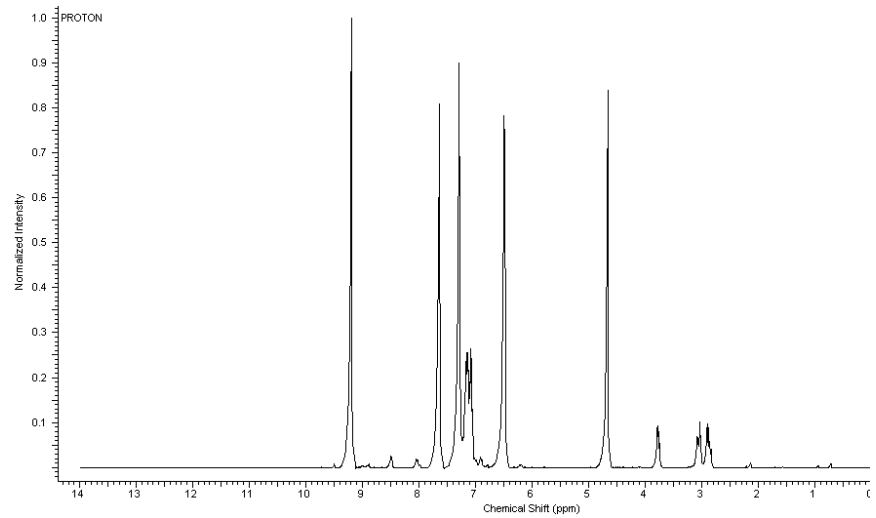
Şekil 63. İmin 4'ün ^{1}H NMR spektrumu



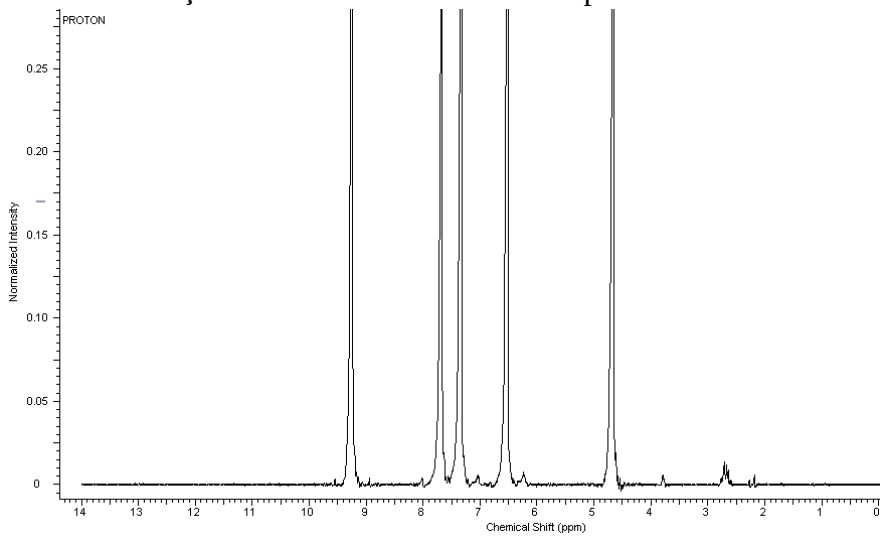
Şekil 64. İmin 5'in ^{1}H NMR spektrumu



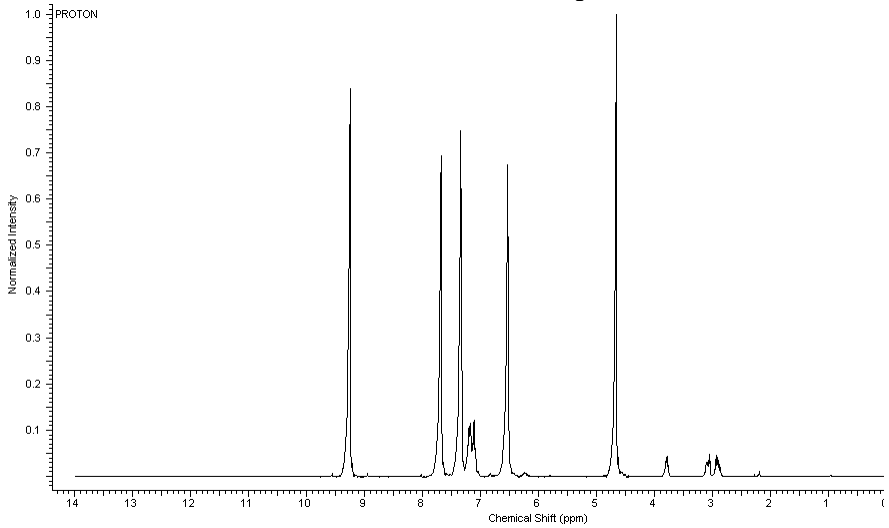
Şekil 65. İmin 6'nın ^{1}H NMR spektrumu



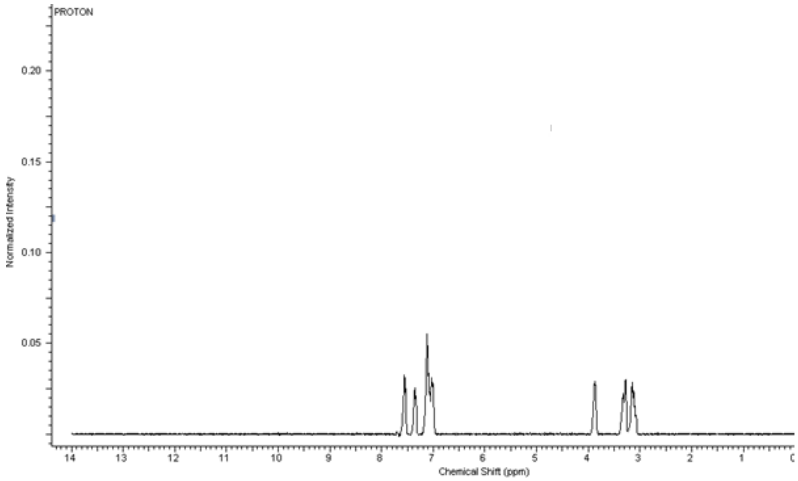
Şekil 66. İmin 7'nin ^{1}H NMR spektrumu



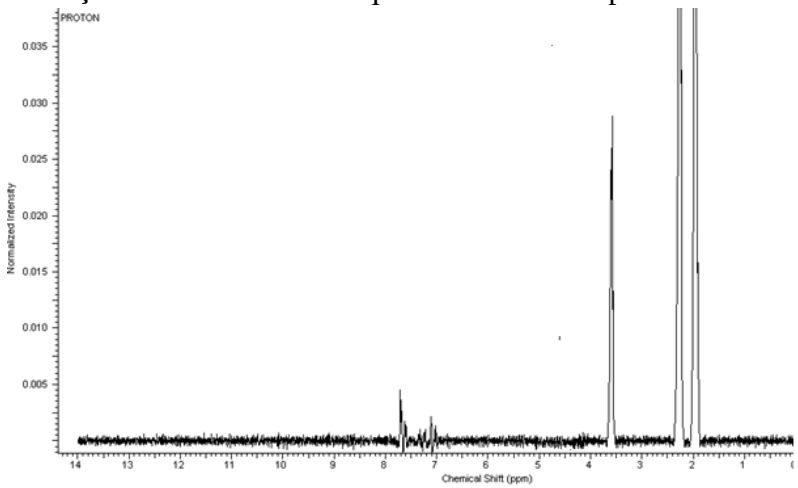
Şekil 67. İmin 8'in ^{1}H NMR spektrumu



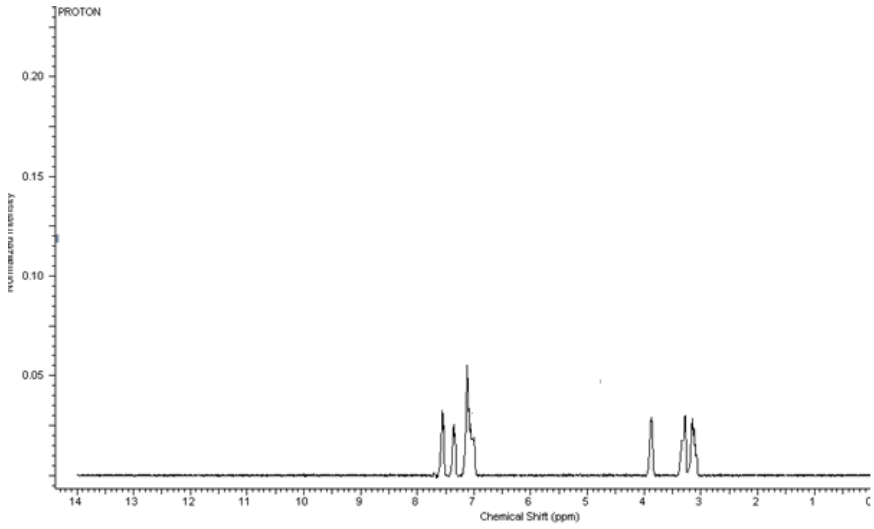
Şekil 68. İmin 9'un ^{1}H NMR spektrumu



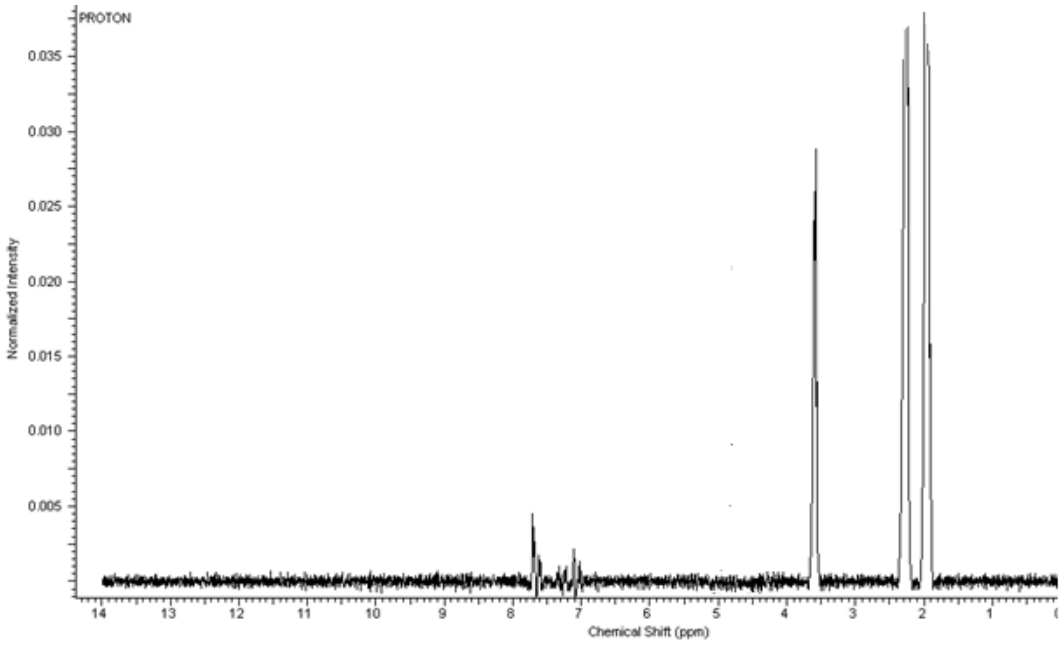
Şekil 69. III no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 70. V no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrum

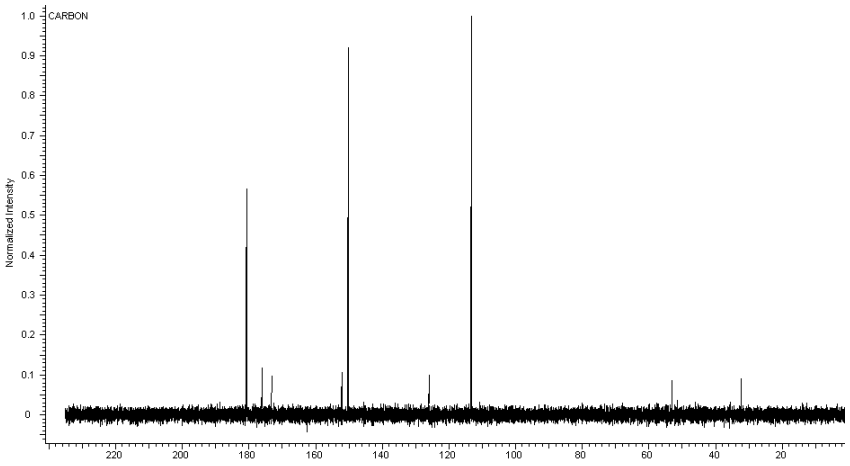


Şekil 71. VI no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrum

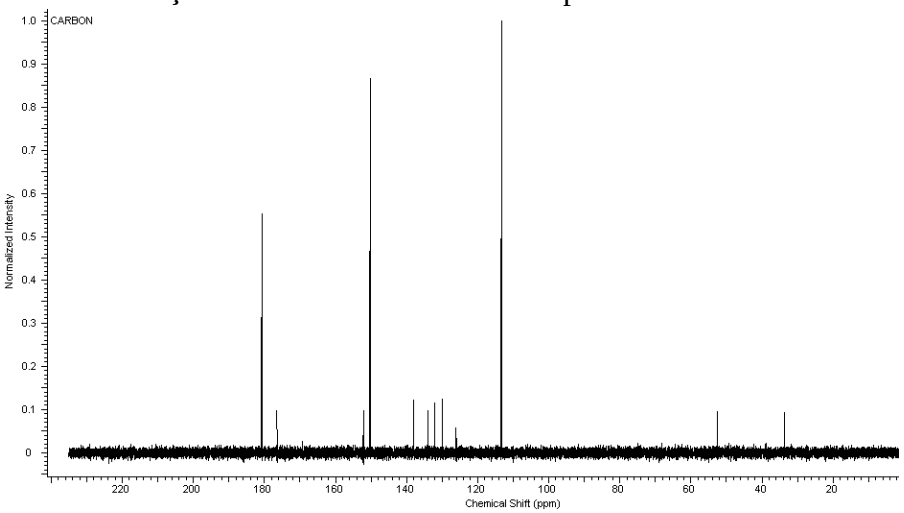


Şekil 72. VIII no'lu kompleksin ^{1}H NMR spektrum

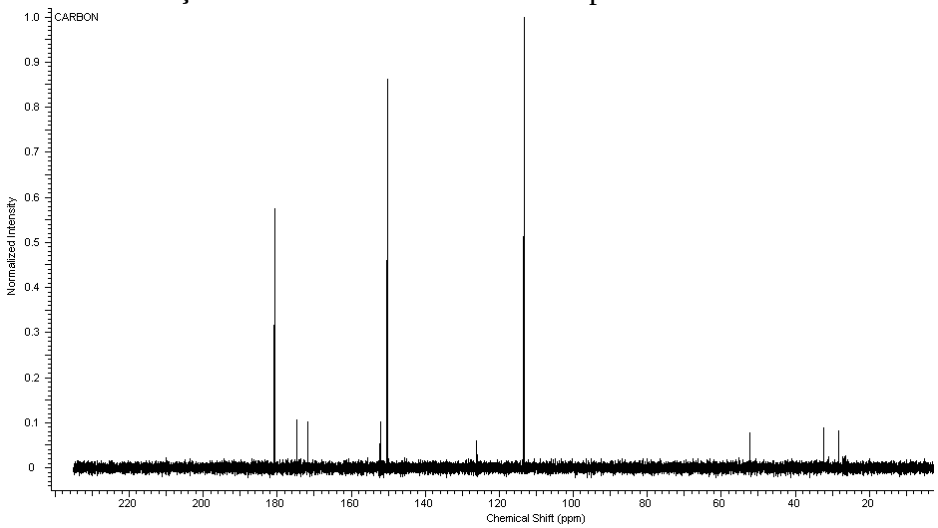
EK 5. ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI



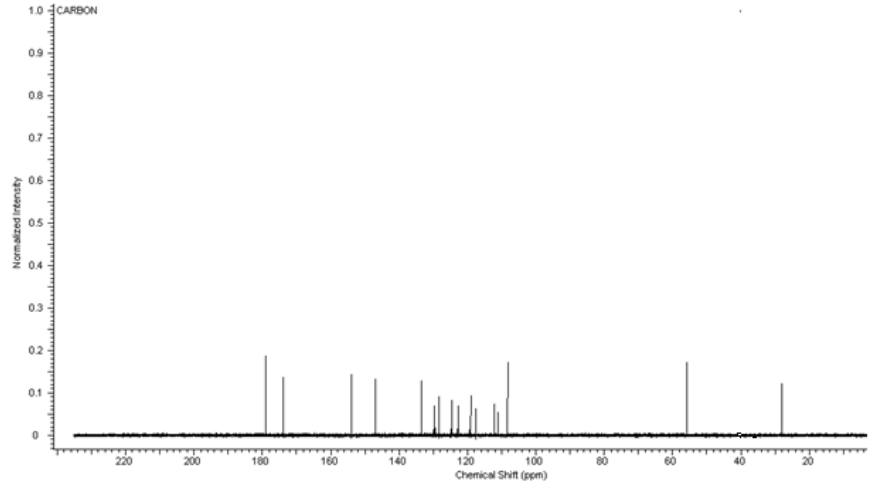
Şekil 73. İmin 1'in ^{13}C NMR spektrumu



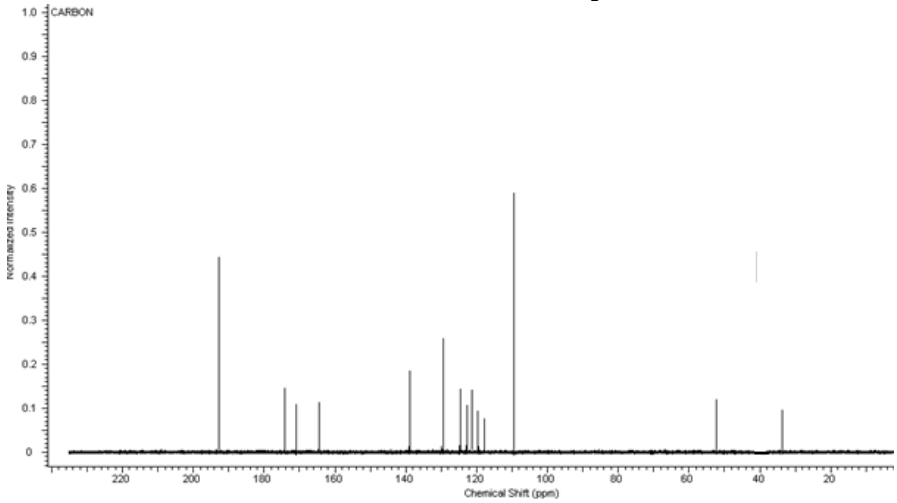
Şekil 74. İmin 2'nin ^{13}C NMR spektrumu



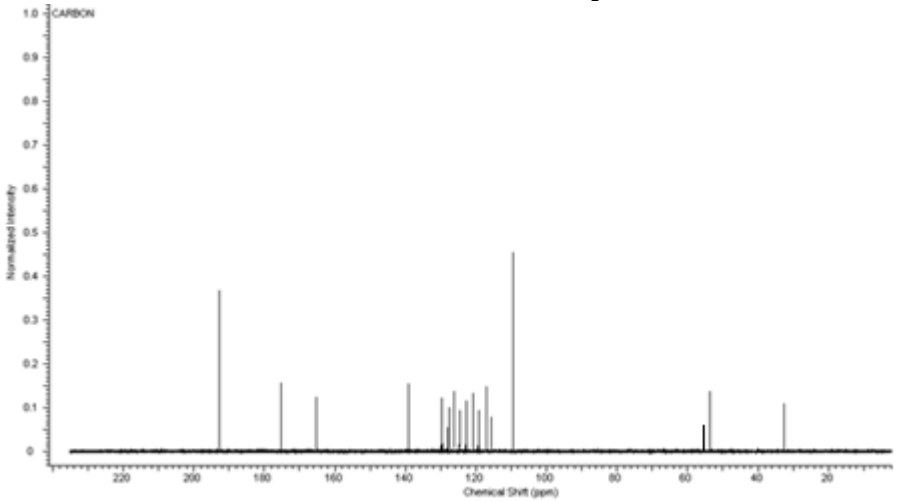
Şekil 75. İmin 3'ün ^{13}C NMR spektrumu



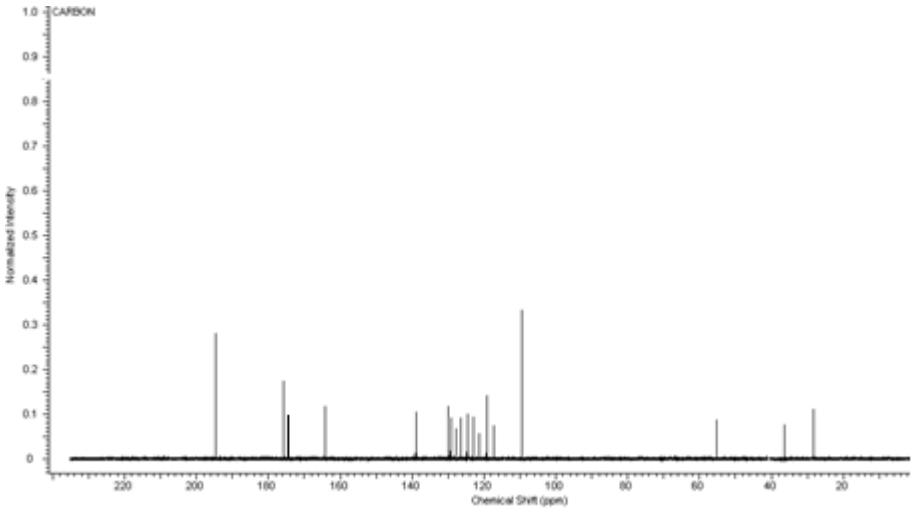
Şekil 76. İmin 4'ün ^{13}C NMR spektrumu



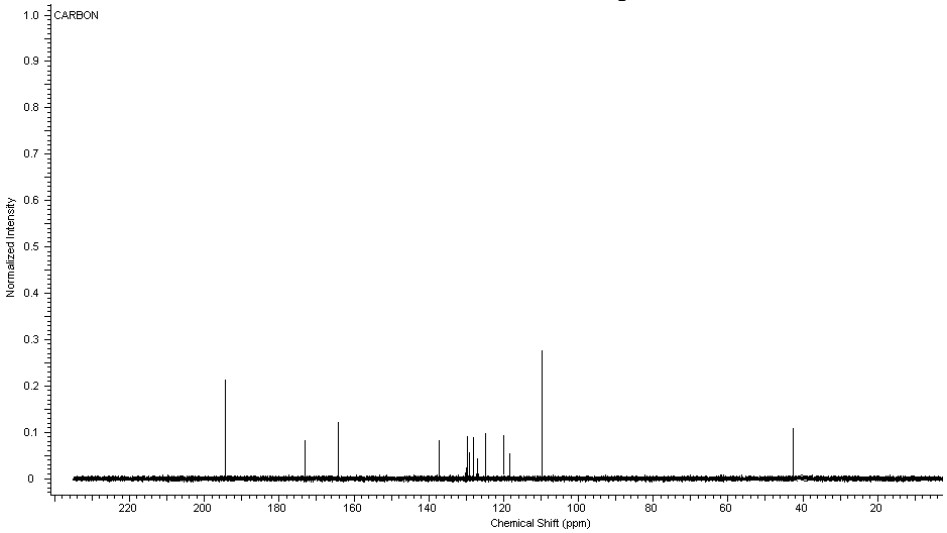
Şekil 77. İmin 5'in ^{13}C NMR spektrumu



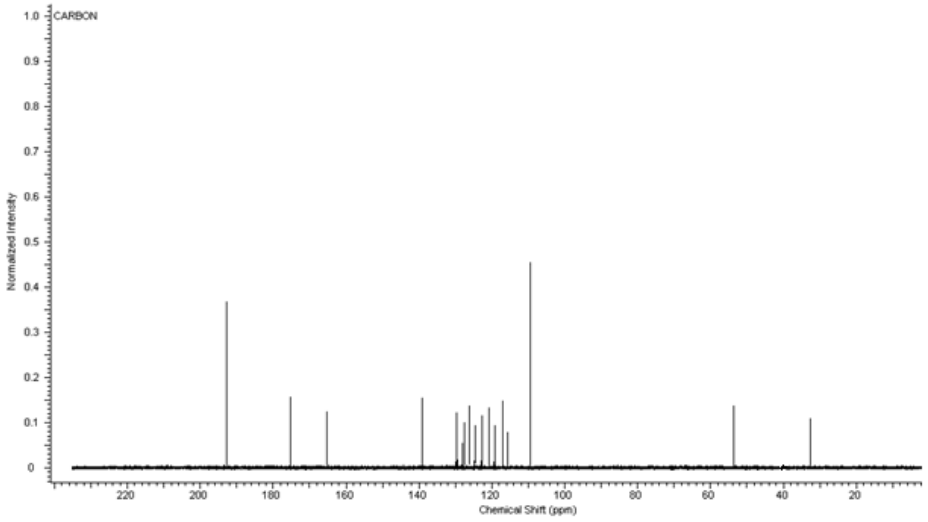
Şekil 78. İmin 6'nın ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 79. İmin 7'nin ^{13}C NMR spektrumu

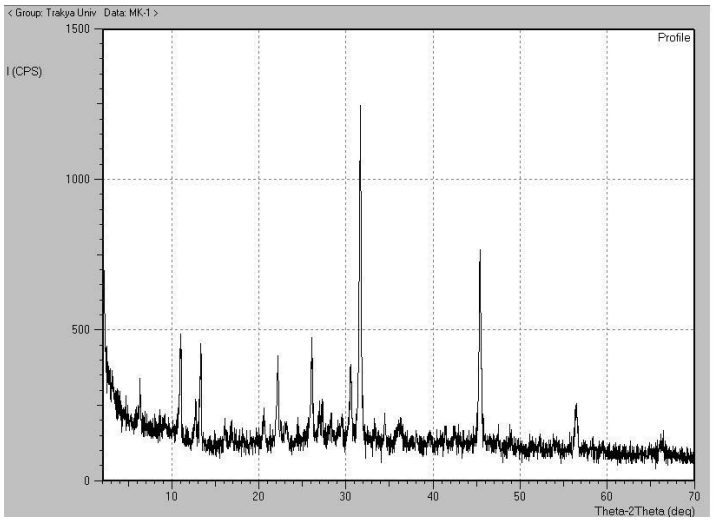


Şekil 80. İmin 8'in ^{13}C NMR spektrumu

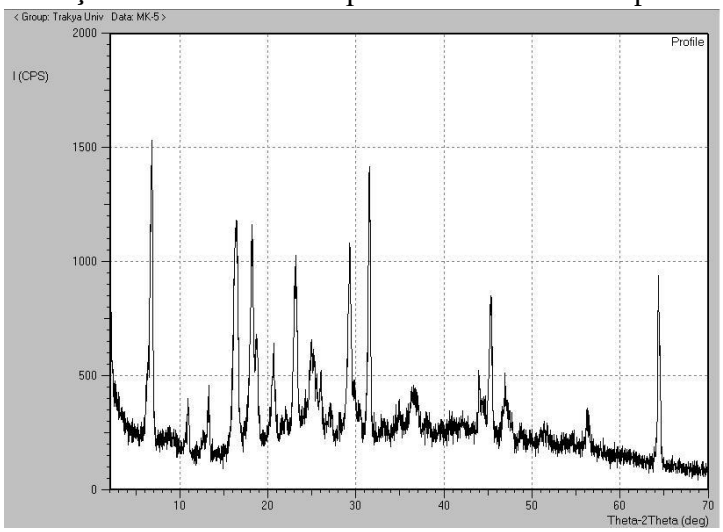


Şekil 81. İmin 9'un ^{13}C NMR spektrumu

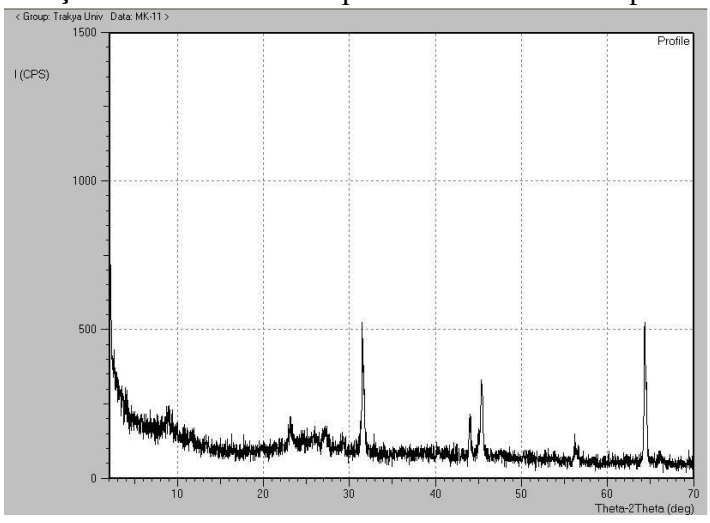
EK 6. XRD-PATTERN SPEKTRUMLARI



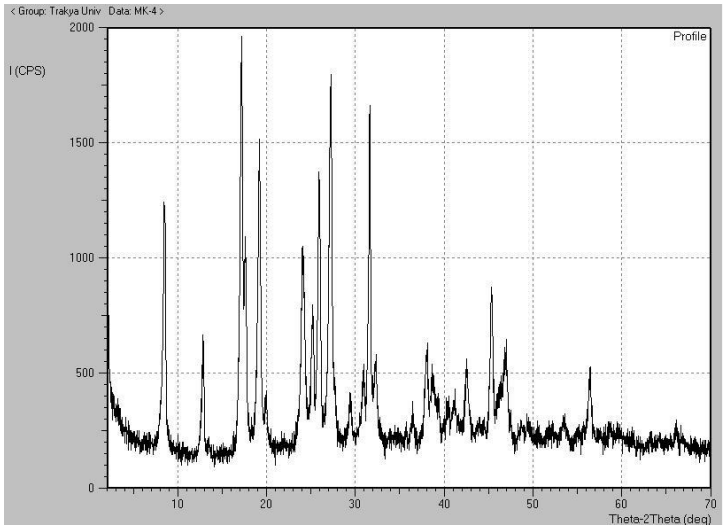
Şekil 82. I no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



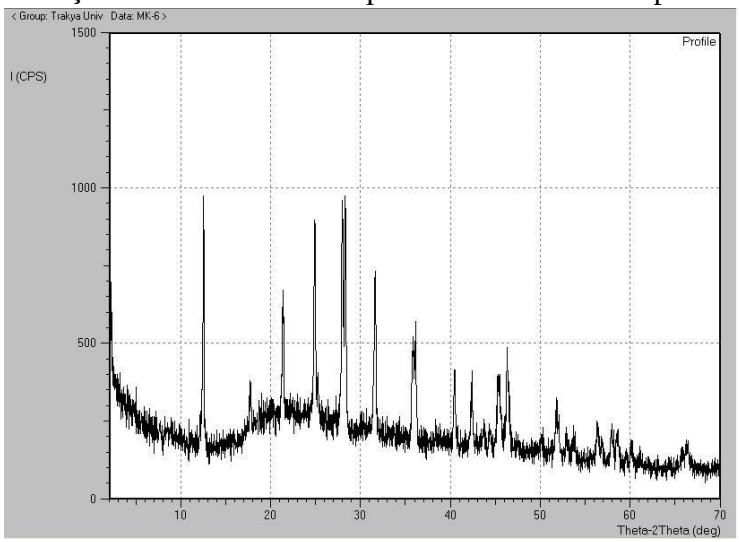
Şekil 83. II no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



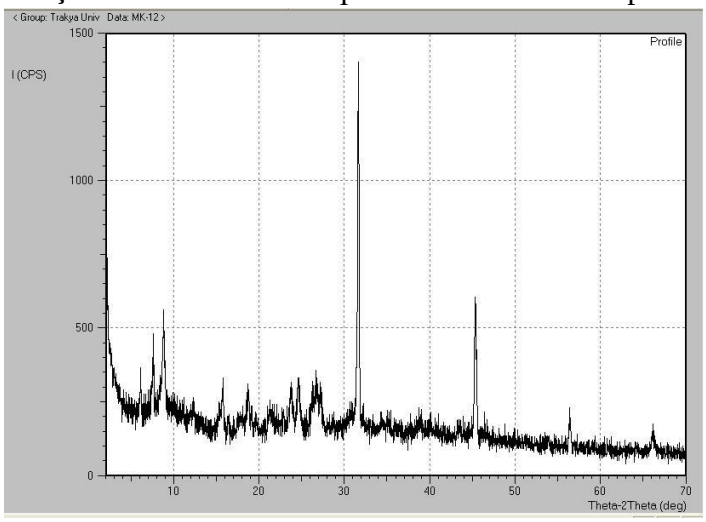
Şekil 84. III no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



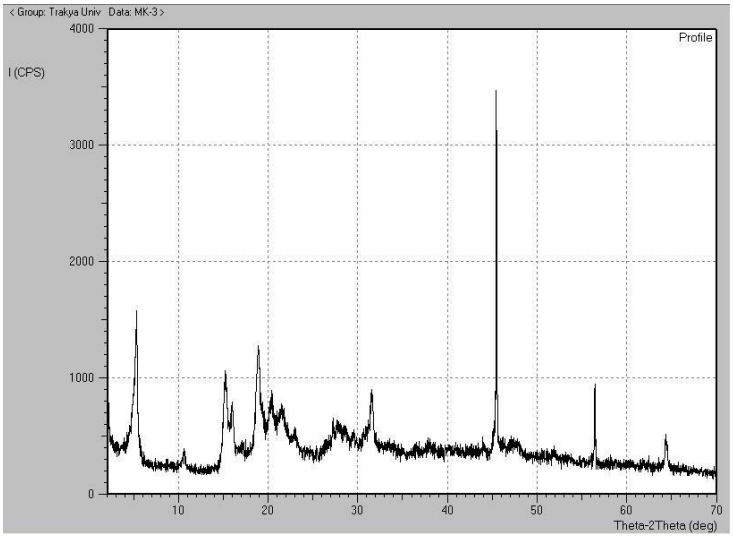
Şekil 85. IV no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



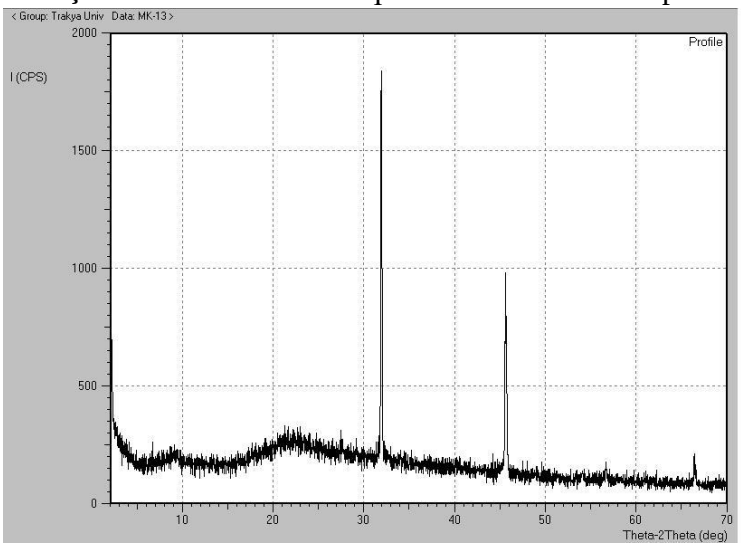
Şekil 86. V no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



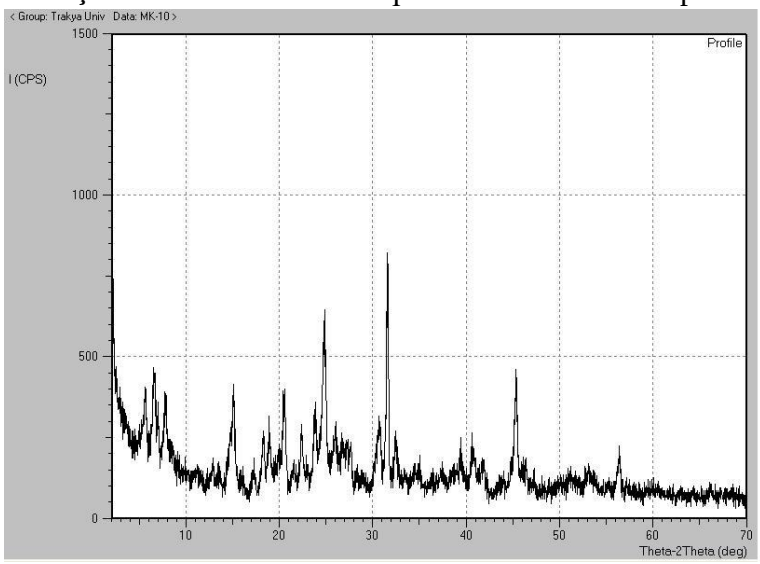
Şekil 87. VI no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



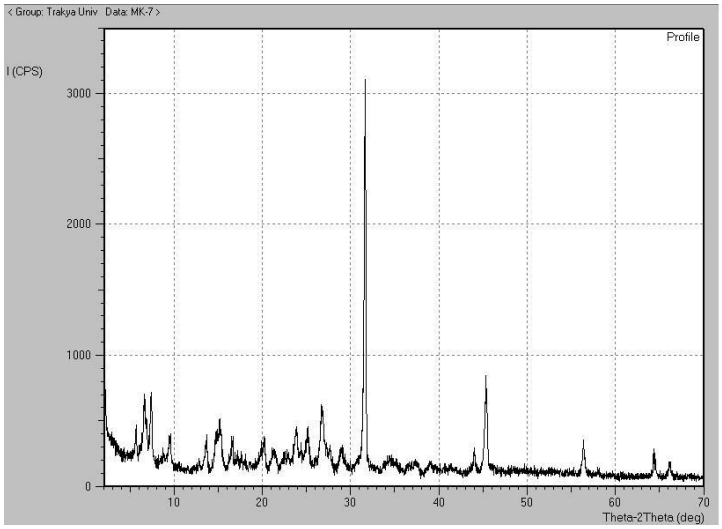
Şekil 88. VII no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



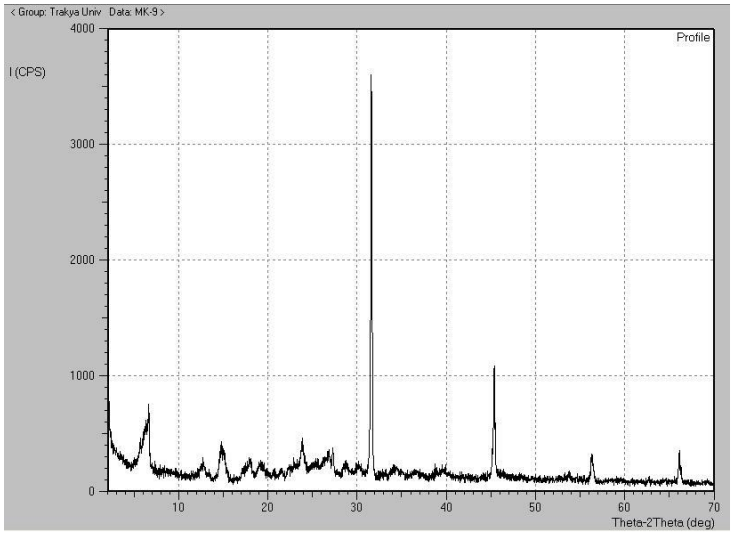
Şekil 89. VIII no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



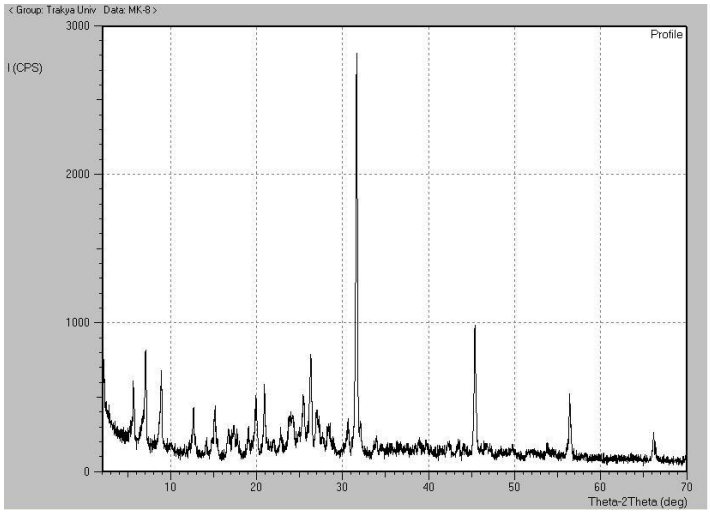
Şekil 90. IX no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



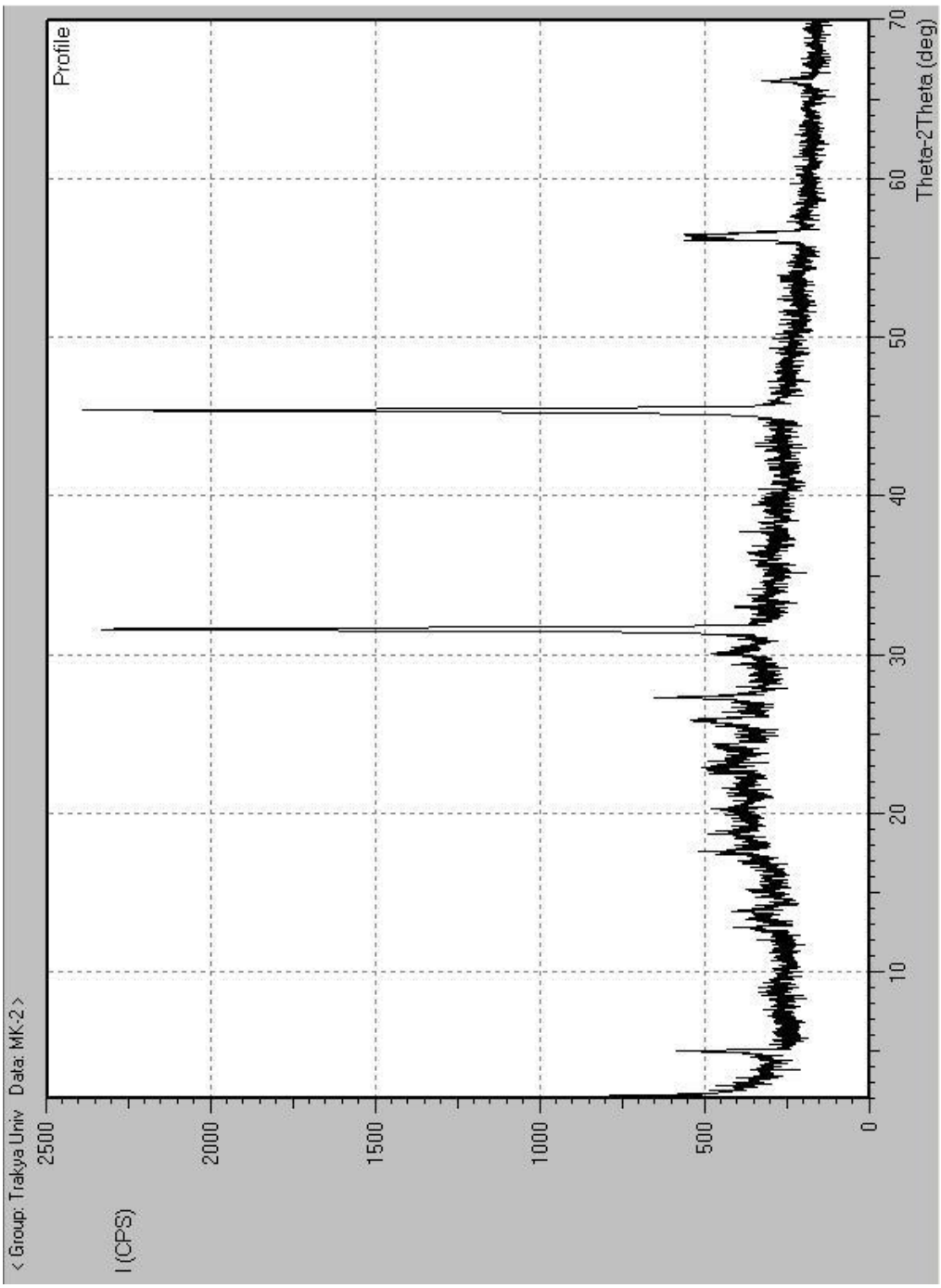
Şekil 91. X no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu



Şekil 92. XI no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu

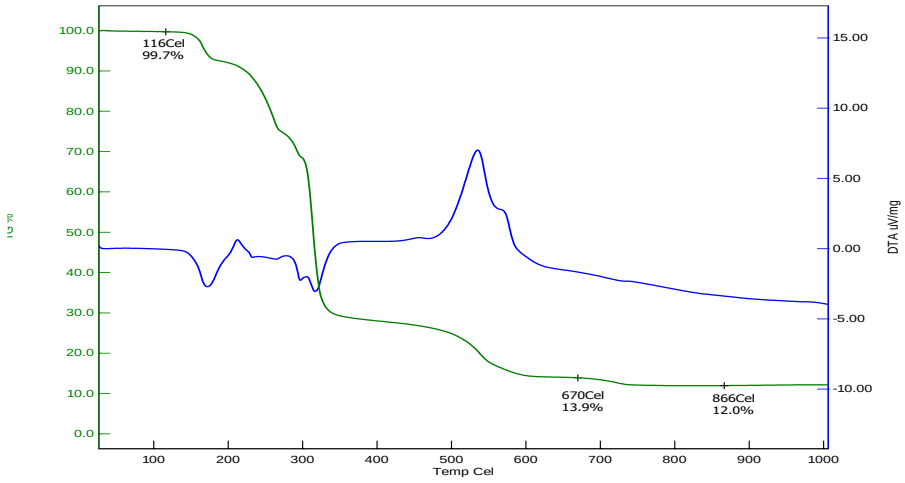


Şekil 93. XII no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu

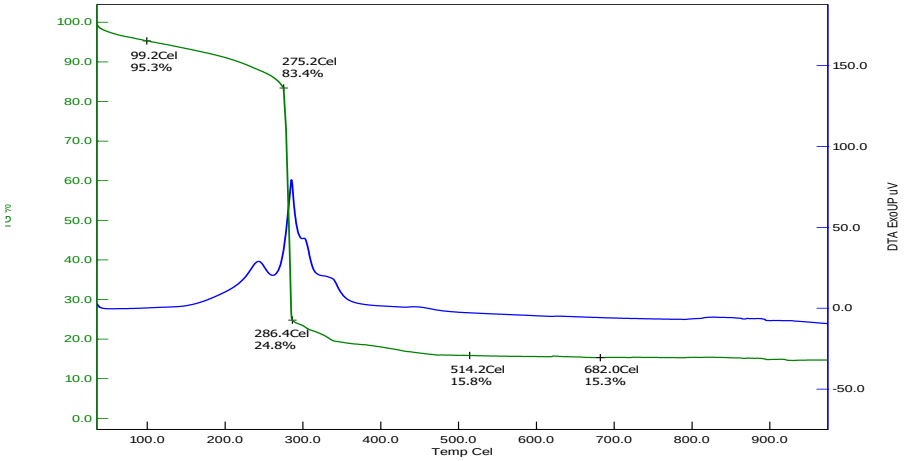


Şekil 94. XIIı no'lu kompleksin XRD Pattern spektrumu

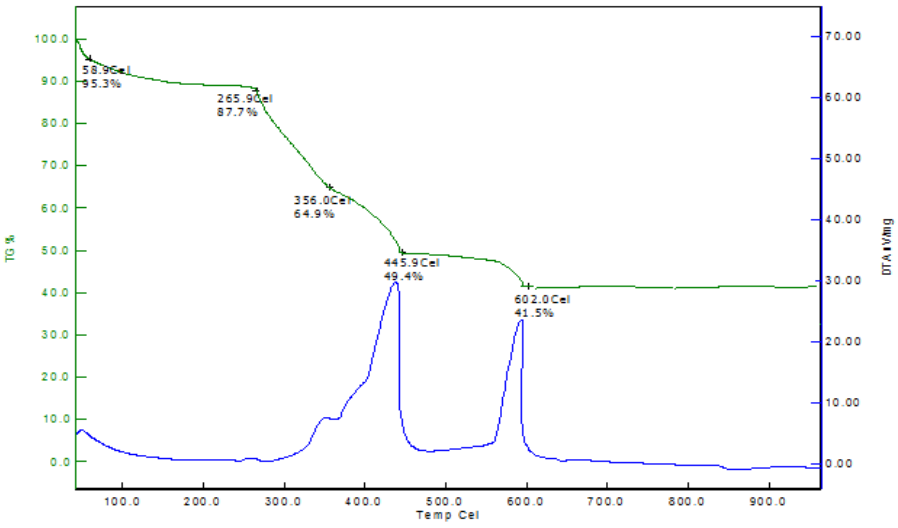
EK7 TG-DTA GRAFİKLERİ



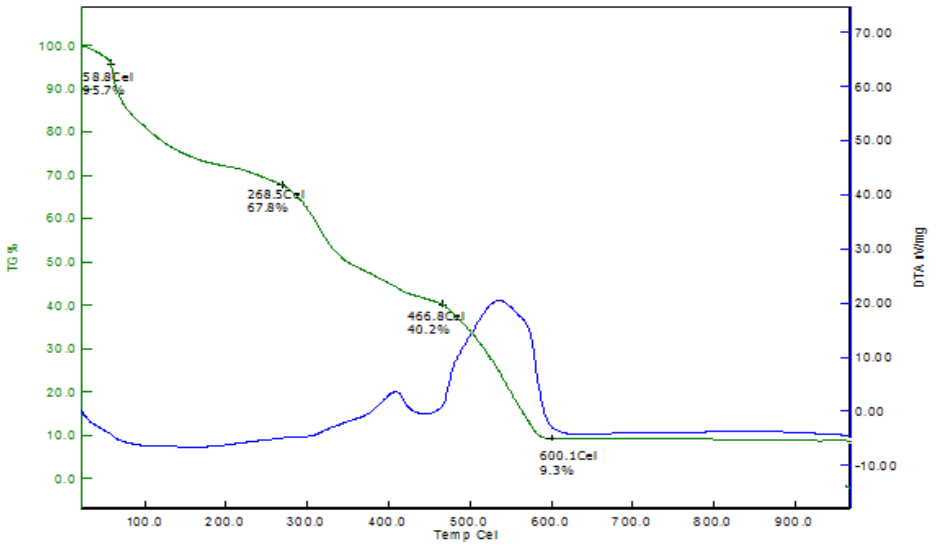
Şekil 95. I nolu kompleksin TG-DTA grafiği



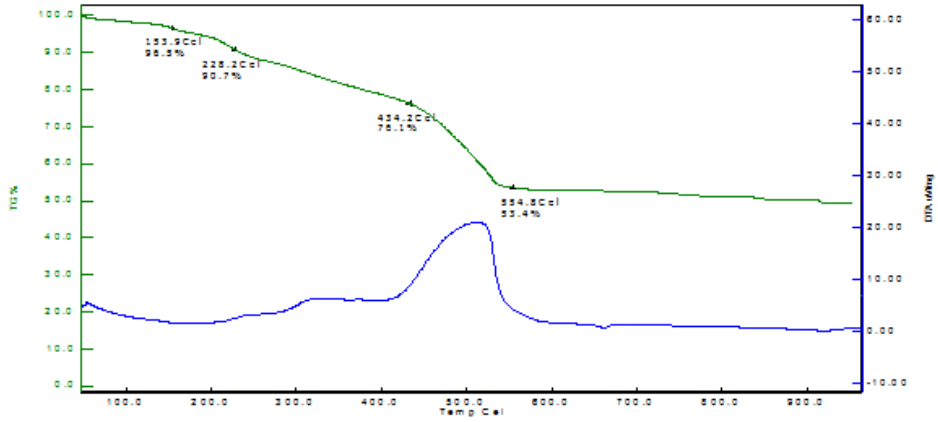
Şekil 96. II no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



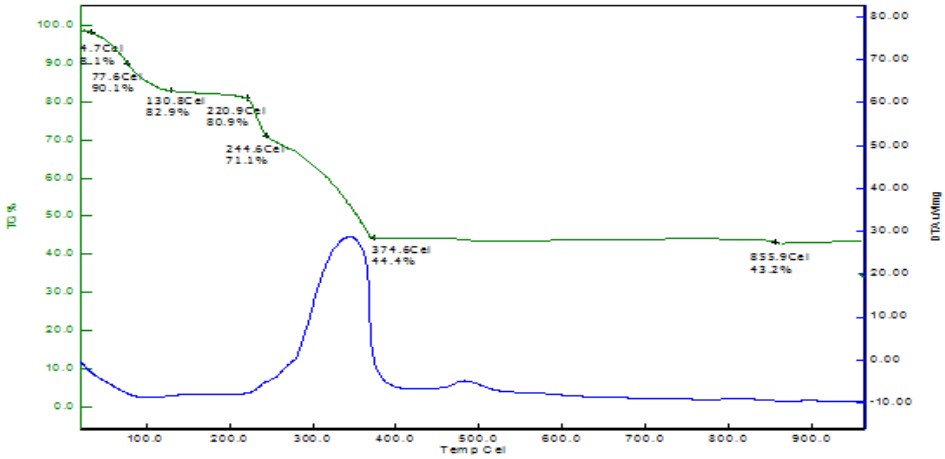
Şekil 97. III no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



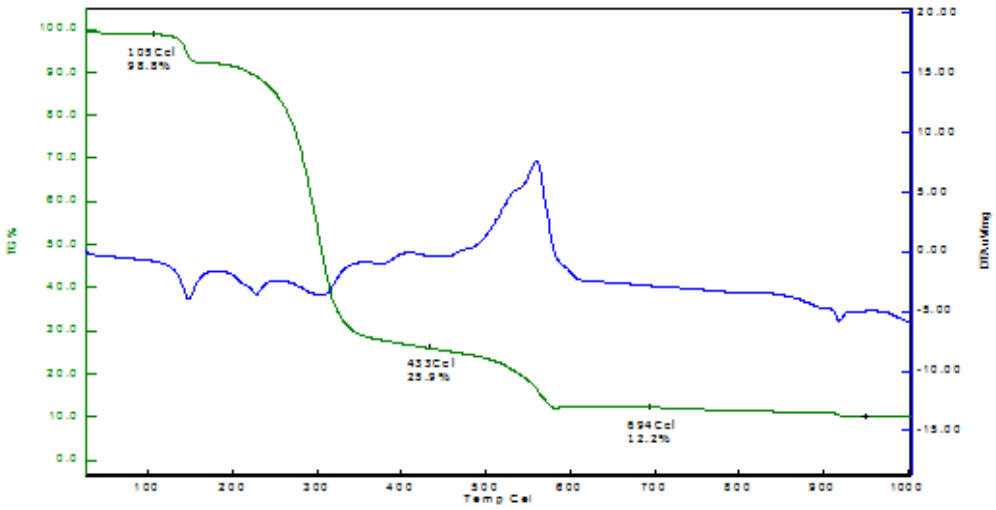
Şekil 98. IV no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



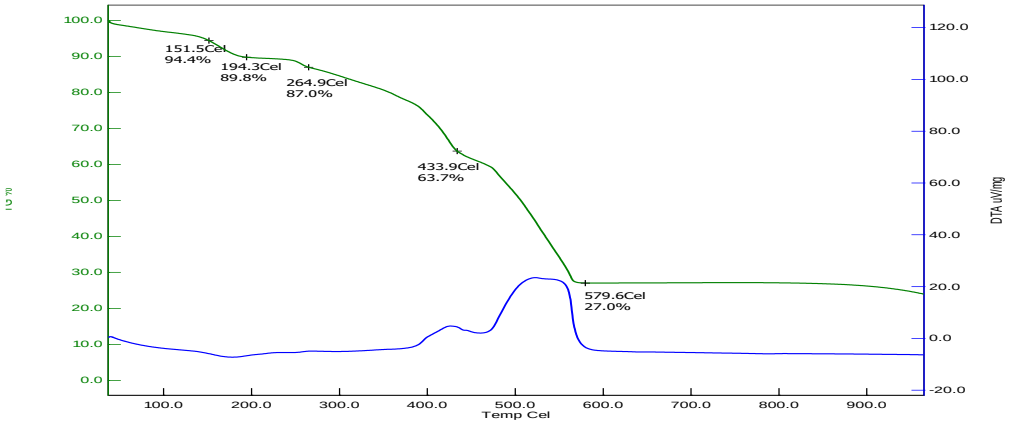
Şekil 99. V no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



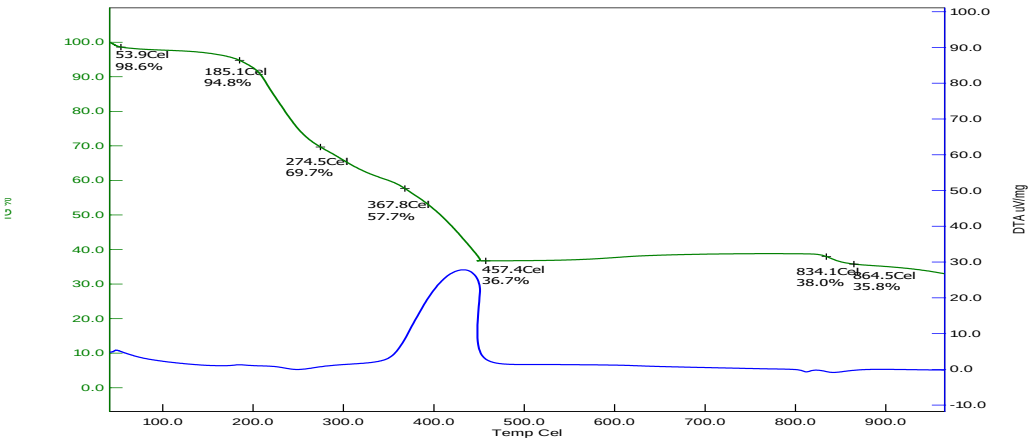
Şekil 100. VI no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



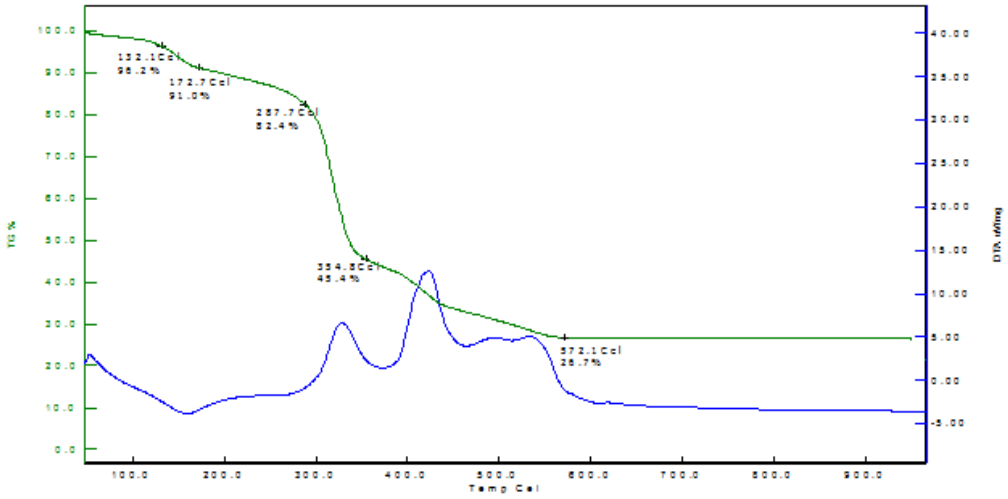
Şekil 101. VII no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



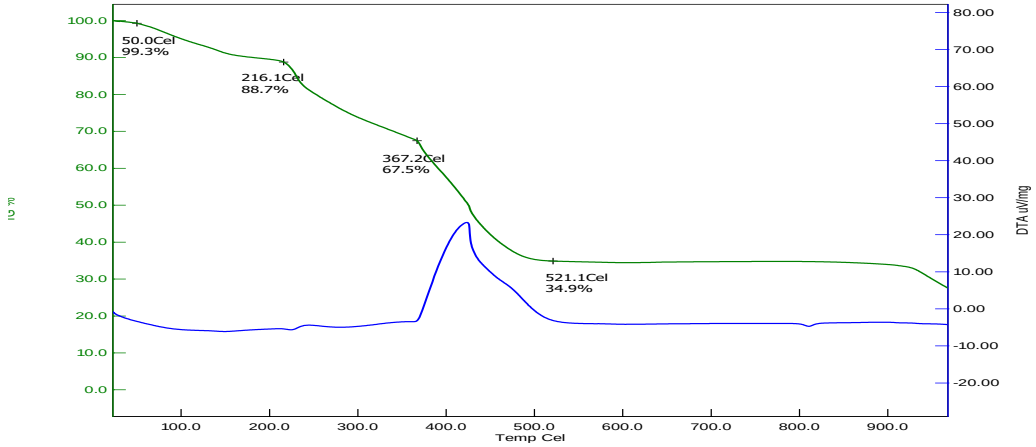
Şekil 102. VIII no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



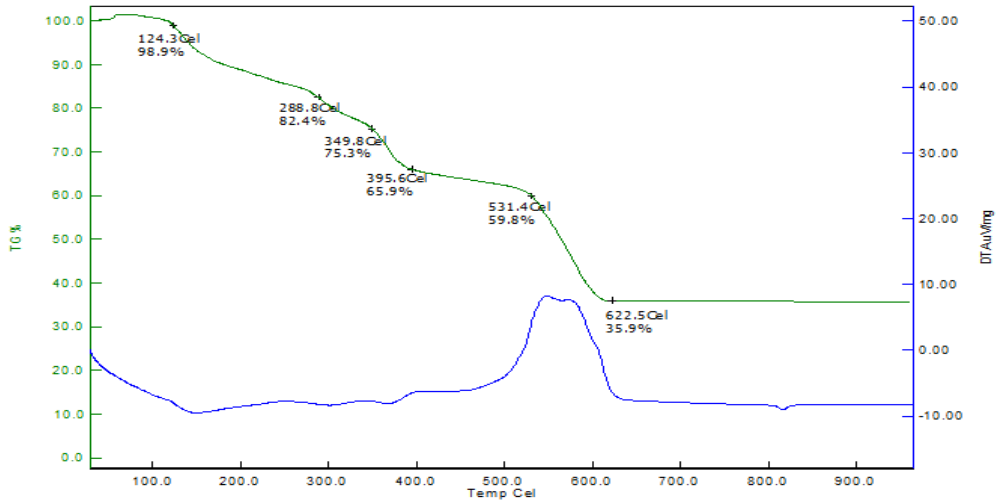
Şekil 103. IX no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



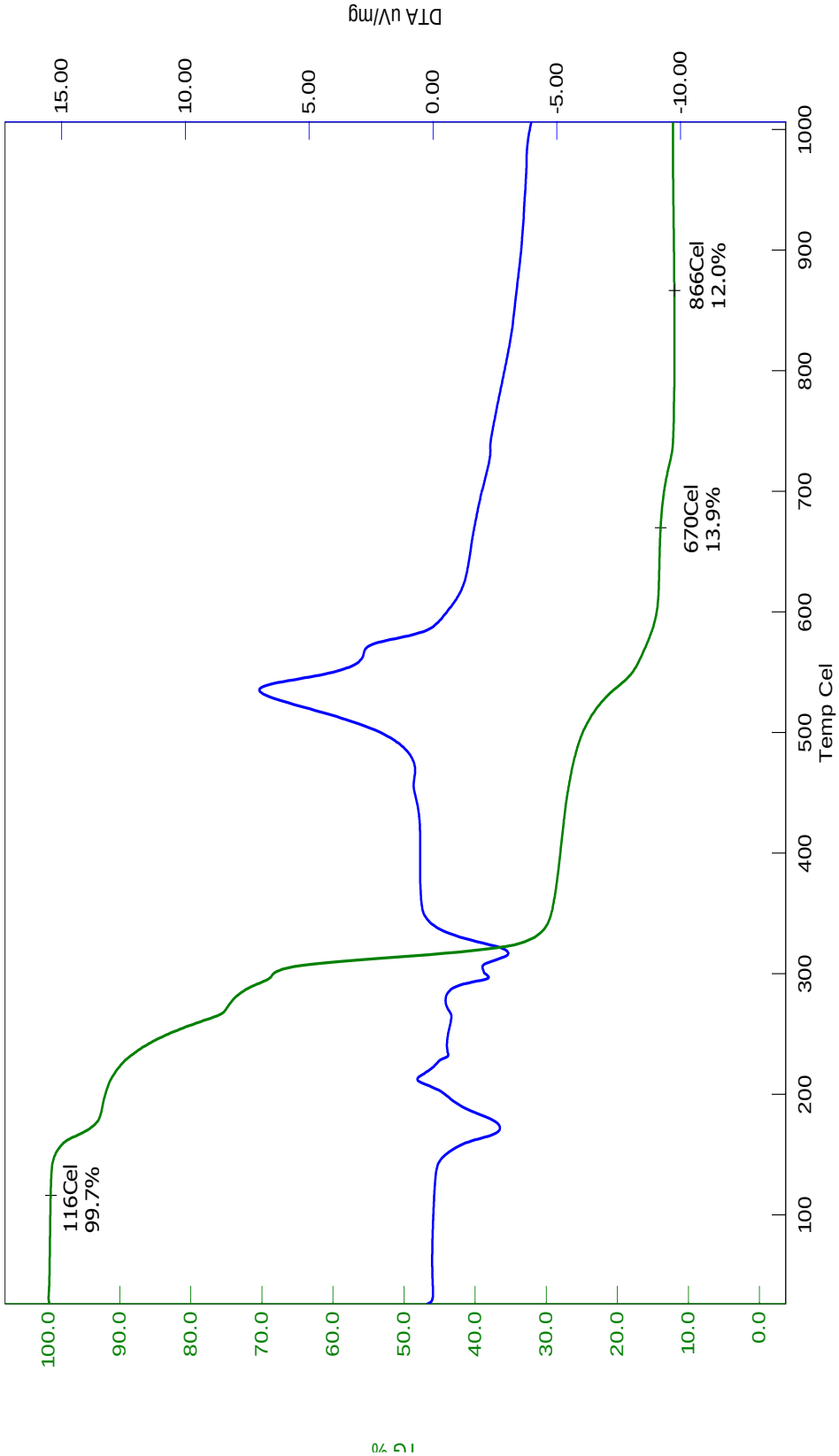
Şekil 104. X no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



Şekil 105. XI no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



Şekil 106. XII no'lu kompleksin TG-DTA grafiği



Şekil 107. XIII no'lu kompleksin TG-DTA grafiği

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında Kırklareli Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Gıda Teknolojisi bölümüne yerleşti. 2012 yılında Dikey Geçiş ile Bilecik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne başladı. 2015 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.