

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİTOSAN SCHİFF BAZI TÜREVLERİ VE
KOMPLEKSLERİ: SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Faruk KAYAPA**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2018
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİTOSAN SCHİFF BAZI TÜREVLERİ VE
KOMPLEKSLERİ: SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Faruk KAYAPA**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fatma KARİPCİN**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2018
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Fatma KARİPCİN danışmanlığında Faruk KAYAPA tarafından hazırlanan “**Kitosan Schiff Bazı Türevleri ve Kompleksleri: Sentezi, Karakterizasyonu, Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

03/09/2018

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Aydan YILMAZ



Üye : Prof Dr. Fatma KARİPCİN



Üye : Dr. Öğr.Üyesi Cevahir ALTINKAYNAK



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 04/09/2018 tarih ve 35-283 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

5/9/2018

Prof. Dr. Saban ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü
Enstitü Müdürü



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Faruk KAYAPA

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, 115Z656 numaralı TUBİTAK 1002 Hızlı Destek Projesi olarak desteklenmiştir. Proje için gerekli maddi desteği sağlayan TUBİTAK Kimya, Biyoloji Araştırma Destek Grubuna ve bütçenin kullanımında yardımcı olan Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Bilimsel AraŐtırmalar Birimi'ne teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoŐgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini esirgemeyen, her zaman engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN'e teŐekkürlerimi sunarım.

Çalışmamızda antimikrobiyal özelliklerin incelenmesindeki desteklerinden dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. İsmil ÖZMEN'e ve çalışma grubuna teŐekkürlerimi sunarım.

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Rektörlüęüne, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına ve Kimya Bölüm Başkanlığına teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, en büyük desteğim olan çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

KİTOSAN SCHİFF BAZI TÜREVLERİ VE KOMPLEKSLERİ: SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ANTİMİKOBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Faruk KAYAPA

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2018

ÖZET

Ketoksim ligandları ile kitosanın kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-(benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan türevi Schiff bazları (HL) hazırlanmıştır. Bu kitosan Schiff bazı türevi ligandlar yeni polimerik kitosan metal komplekslerinin $[ML(H_2O)_2CH_3COO]$ (M(II)=Cu, Zn), $[ML(H_2O)_2NO_3]$ (M(II)=Cd) sentezlenmesinde kullanılmıştır. Bu bileşikler elemental analiz, spektral sonuçlar (FT-IR, ^{13}C -NMR ve 1H -NMR) ve manyetik ölçümler ile karakterize edilmiştir. Bileşiklerin termal özellikleri TG/DTA analizleri ile incelenmiştir. Kitosan Schiff bazı ligandları, iki dişli ve tek eksi yüklü olarak davranmaktadır. Serbest kitosan, onun Schiff bazı modifiye edilmiş türevleri ve sentezlenen metal kompleksleri arasındaki yapısal morfolojik farklar, bu bileşiklerin SEM fotoğraflarının yüzey morfoloji çalışmalarıyla da desteklenmiştir. Ayrıca bileşiklerin iki farklı tip bakteriye [*E. coli* 25922, *S. Aureus* ATCC 25923] karşı antibakteriyal davranışları ve *Aspergillus niger* MU1, *Aspergillus fumigatus*, *Rhizopusoryzae*'e karşı antifungal aktiviteleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Oksim, Benzimidazol, Kitosan, Metal kompleks
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN
Sayfa Adedi: 106

**CHITOSAN SCHIFF BASE DERIVATIVES AND THEIR COMPLEXES:
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, INVESTIGATION OF
ANTIMICROBIAL PROPERTIES**

(M. Sc. Thesis)

Faruk KAYAPA

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

September 2018

ABSTRACT

4-(Benzimidazolylisonitrosoacetyl)biphenyl chitosan derivative Schiff bases (HL) were prepared by the condensation reaction of keto oxime ligands with chitosan. These chitosan Schiff bases derivative ligands have been used to synthesize the new polymeric chitosan metal complexes $[ML(H_2O)_2CH_3COO]$ $[M(II)=Cu, Zn]$, $[ML(H_2O)_2NO_3]$ $[M(II)=Cd]$. These compounds were characterized by elemental analysis, by spectral data (FT-IR, ^{13}C -NMR and 1H -NMR) and by magnetic measurements. Thermal properties of the compounds have been investigated with TG/DTA analyses. The chitosan Schiff base ligands behaves as a bidentate chelate with a single negative charge. The difference in structural morphology between free chitosan, its Schiff base modified derivatives and the synthesized metal complexes is also supported by the surface morphology study of their SEM photographs. Therefore the antibacterial behaviors of the compounds against two types of bacteria [*E. coli* 25922, *S. aureus* ATCC 25923] and antifungal activity of the compounds against *Aspergillus niger* MU1, *Aspergillus fumigatus*, *Rhizopusoryzae* have been investigated.

Key Words: Schiff base, Oxime, Benzimidazole, Chitosan, Metal complexes

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Page Number: 106

İÇİNDEKİLER

ONAY.....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
RESİM LİSTESİ	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	
KURAMSAL BİLGİLER.....	3
2.1 Kitosan	3
2.1.1 Kitosanın Yapısı.....	3
2.1.2 Kitosan Türevleri	5
2.1.3 Kitosan ve Türevlerinin Kullanım Alanları	6
2.2 Schiff Bazları	7
2.2.1 Schiff Bazı Sentezi.....	7
2.2.2 Schiff Bazlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
2.2.2.1 Sulu Ortamın Etkisi.....	8
2.2.2.2 Aromatikliğin Schiff Bazlarına Etkisi.....	9
2.2.2.3 Schiff Bazlarının İzomerleri.....	9
2.2.2.4 pH'ın Etkisi	9
2.3 Oksimler.....	10

2.3.1	Oksimlerin Genel Özellikleri	10
2.3.2	Oksimlerin İsimlendirilmesi.....	11
2.3.3	Oksimlerin Geometrik İzomerleri	11
BÖLÜM 3		
LİTERATÜR ÖZETLERİ		13
BÖLÜM 4		
GEREÇ, YÖNTEM ve BULGULAR.....		20
4.1	Kullanılan Maddeler.....	20
4.2	Kullanılan Aletler.....	20
4.3	Çalışma metodu.....	21
4.4	Deneysel Yöntem	21
4.4.1	4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi	21
4.4.2	4-Bifenilhidroksimoilklorür(ketoksim)'in sentezi	23
4.4.3	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (B) sentezi	24
4.4.4	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (CB) sentezi.....	26
4.4.5	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (CMB) sentezi	28
4.4.6	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (AFB) sentezi	30
4.4.7	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (AMB) sentezi	32
4.4.8	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (MTB) sentezi.....	35
4.4.8	Kitosan	37
4.4.9	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (BK) sentezi	39
4.4.10	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (CBK) sentezi	41
4.4.11	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (CMBK) sentezi.....	43
4.4.12	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (AFBK) sentezi.....	44

4.4.13	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (AMBK) sentezi.....	47
4.4.14	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (MTBK) sentezi.....	49
4.5	Kompleks Sentezi.....	51
4.5.1	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) $[Cu(BK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	51
4.5.2	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) $[Zn(BK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	53
4.5.4	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) $[Cu(CBK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	56
4.5.6	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) $[Zn(CMBK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	60
4.5.7	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil) bifenil kitosan bakır(II) $[Cu(AFBK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	62
4.5.9	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cd(II) $[Cd(AFBK)(H_2O)_2NO_3]_n$ sentezi.....	66
4.5.10	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) $[Cu(AMBK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	68
4.5.11	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) $[Zn(AMBK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	70
4.5.13	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cu(II) $[Cu(MTBK)(H_2O)_2Ac]_n$ sentezi.....	74
4.5.15	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil) bifenil kitosan Cd(II) $[Cd(MTBK)(H_2O)_2NO_3]_n$ sentezi.....	77
4.6	Antimikrobiyal Ölçümler.....	79
4.6.1	Test bakterileri.....	79
4.6.2	Besiyerleri.....	79
4.6.3	Schiff bazı çözeltilerinin hazırlanması.....	79

4.6.4	Antibakteriyal etki testinin yapılışı ve değerlendirilmesi	79	
4.7	Antifungal Ölçümler	80	
4.7.1	Test fungusları (mantarları)	80	
4.7.2.	Disklerin hazırlanması	80	
4.7.3	İnokulum hazırlanması.....	80	
4.7.4	Agar disk difüzyon metodu.....	81	
BÖLÜM 5			
SONUÇLAR VE TARTIŞMA			81
5.1.	FT-IR Spektrumları.....	81	
5.2.	¹ H-NMR Spektrumları	83	
5.3	¹³ C-NMR Spektrumları	84	
5.4.	Termal (TG/DTA) Analiz	84	
5.5.	Manyetik Susseptibilite.....	87	
5.6	SEM Ölçümleri	87	
5.7.	Sonuç ve Öneriler.....	88	
KAYNAKLAR			95
ÖZGEÇMİŞ.....			105

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1. Ketoksim ligandlarının ¹ H-NMR değerleri	83
Tablo 5.2. Bileşiklerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları	85
Tablo 5.3. Çözünen Bileşiklerin <i>E.coli</i> 'ye karşı MIC değerleri	88
Tablo 5.4. Çözünen bileşiklerin <i>S. aureus</i> 'u karşı MIC değerleri	89
Tablo 5.5. Çözünmeyen bileşiklere ait antimikrobiyal test sonuçları	89
Tablo5.6. Çözünen bileşiklerin farklı konsantrasyonlarının <i>Aspergillus niger</i> MU1 üzerine antifungal etkisi.	91
Tablo5.7. Çözünen bileşiklerin farklı konsantrasyonlarının <i>Aspergillus fumigatus</i> üzerine antifungal etkisi	92
Tablo5.8. Çözünen bileşiklerin farklı konsantrasyonlarının <i>Rhizopusoryzae</i> üzerine antifungal etkisi	92
Tablo 5.9. Çözünen bileşiklerin 3 farklı fungus üzerine olan antifungal etki dozları...	92
Tablo 5.10. Çözünmeyen bileşiklere ait antifungal test sonuçları	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kitin (a), Kitosan (b).....	4
Şekil 2.2.	Kitinin izolasyonu ve kitinden kitosan sentezi	4
Şekil 2.3.	Kitosan türevler	6
Şekil 2.4.	Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon	7
Şekil 2.5.	Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma	9
Şekil 2.6.	Bazı oksimlerin isimlendirilmesine örnekler	11
Şekil 2.7.	Bazı oksimlerin geometrik izomerleri	12
Şekil 4.1.	4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR spektrumu	22
Şekil 4.2.	4- Bifenilhidroksimoil klorür [ketoksim] 'ün FT-IR spektrumu	23
Şekil 4.3.	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu	25
Şekil 4.4.	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹ H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 4.5.	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.6.	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu	27
Şekil 4.7.	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 4.8.	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu	29
Şekil 4.9.	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 4.10.	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹³ C-NMR spektrum	30
Şekil 4.11.	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.12.	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil) bifenil'in ¹ H-NMR spektrumu	31
Şekil 4.13.	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu	33

Şekil 4.14.	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	33
Şekil 4.15.	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	34
Şekil 4.16.	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in TG/DTA diyagramı.....	34
Şekil 4.17.	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.18.	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .	36
Şekil 4.19.	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	37
Şekil 4.20.	Kitosan'ın FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.21.	Kitosan'ın TG/DTA diyagramı.....	38
Şekil 4.22.	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.23.	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosanın TG/DTA diyagramı	40
Şekil 4.24.	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.25.	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı.....	42
Şekil 4.26.	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.27.	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu	45
Şekil 4.28.	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı.....	46
Şekil 4.29.	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.30.	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı.....	48

Şekil 4.31. 2-(Metiliyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu	50
Şekil 4.32. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı.....	50
Şekil 4.33. [Cu(BK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.35. [Zn(BK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.36. [Cd(BK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n kompleksinin FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 4.37. [Cu(CBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.38. [Cu(CMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	58
Şekil 4.39. [Cu(CMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin TG/DTA diyagramı	59
Şekil 4.40. [Zn(CMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.41. [Cu(AFBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	63
Şekil 4.42. [Cu(AFBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin TG/DTA diyagramı	63
Şekil 4.43. [Zn(AFBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	65
Şekil 4.44. [Cd(AFBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n kompleksinin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 4.45. [Cu(AMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.46. [Cu(AMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin TG/DTA diyagramı.....	69
Şekil 4.47. [Zn(AMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	71
Şekil 4.48. [Zn(AMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n kompleksinin TG/DTA diyagramı	71
Şekil 4.49. [Cd(AMBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n kompleksinin FT-IR spektrumu	73
Şekil 4.50. [Cd(AMBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n kompleksinin TG/DTA diyagramı.....	73
Şekil 4.51 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cu(II) [Cu(MTBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n FT-IR spektrumu.....	75
Şekil 4.52. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cu(II) [Cu(MTBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n TG/DTA diagramı	75
Şekil 4.53. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Zn(II) [Cu(MTBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n FT-IR spektrumu.....	77

Şekil 4.54. 2-(Metiltiyobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cd(II)
[Cd(MTBK)(H₂O)₂NO₃]_n TG/DTA diagramı.....78



RESİM LİSTESİ

Resim 4.1. Kitosan'ın SEM görüntüsü	38
Resim 4.2. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosanın SEM görüntüsü.....	41
Resim 4.3. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın SEM görüntüsü	46
Resim 4.4. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın SEM görüntüsü.....	49
Resim 4.8. $[\text{Cu}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü.....	64
Resim 4.9. $[\text{Zn}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü	65
Resim 4.10. $[\text{Cd}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü	67
Resim 4.11. $[\text{Cu}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü	70
Resim 4.12. $[\text{Zn}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü.....	72
Resim 4.13. $[\text{Cd}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü	74

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SEM	Tramalı elektron mikroskobu
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-Kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
XRD	X-Işını kırınımı
TG/DTA	Termal gravimetri-Diferansiyel termal analiz
DMF	N,N-dimetilformamid
B.M.	Bohr manyetonu
y (IR)	Yayvan
ş (IR)	Şiddetli
o (IR)	Orta
z (IR)	Zayıf
BFK	4-(Kloroasetil)bifenil
BFKO	4-Bifenilhidroksimoilklorür
B	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil
CB	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil
CMB	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil
AFB	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil
AMB	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil
MTB	2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil

K	Kitosan
BK	4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan
CBK	4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan
CMBK	4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan
AFBK	4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan
AMBK	4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kitosan, biyobozunur, nontoksik ve biyoyumlu bir madde olması ve yapısında NH_2 fonksiyonel grubunun bulunmasından dolayı türevleri hazırlanabilen bir polimerdir. Ayrıca kolaylıkla film ya da elyaf haline getirilebilir. Bu yüzden ilaç salınımında, çeşitli metallerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla kitosanın antioksidan, antimikrobiyal, kolesterolü düşürücü ve antikanserojen etkisi belirlenmiştir. Kitosan, özellikle et ürünlerinde kaplama materyali olarak kullanıldığında bu ürünlerin raf ömrünü uzatmaktadır. Bunun yanında kitosan, ekmek ve yumurta gibi ürünlerde koruyucu bir bariyer oluşturarak nem kaybını engellemekte; ekmek, meyve ve doymamış yağ asitlerince zengin deniz ve et ürünleri gibi çeşitli gıdalarda antioksidan etki göstererek bu ürünleri oksidasyona karşı korumakta ve sos, mayonez gibi ürünlerde de emülgatör görevi görmektedir. Ayrıca kiral özelliği ve birçok çözücüde çözünmediği için katalizörler için mükemmel bir destek tabakasıdır.

Kitosanın yapısal modifikasyonu bu maddenin çok farklı alanlarda kullanımının artmasına sebep olmaktadır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş kitosan türevleri, toksik olmadıkları ve biyolojik aktivite gösterdikleri için gıda ve ilaç endüstrisi, kimyasal reaksiyonlarda kataliz ve ağır metallerin atık sularından uzaklaştırılması gibi araştırma ve teknolojik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca kitosanın bazı türevleri ve kompleksleri yükseltgenme, aklenlerin siklopropanasyonu, Suzuki ve Heck çapraz bağlama reaksiyonu gibi çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [1,2]. Bunların yanında antibakteriyel bir madde olan kitosanın bu özelliğinin bazı türevlerinde daha da arttığı tespit edilmiştir [3,4]. Kitosan, en çok kullanılan biosorbentlerden biridir. Birçok araştırmacı kitosan kullanarak sulu çözümlerden çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılmasını incelemiştir. Kitosanın çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifikasyonu ağır metallerin birçoğunun daha seçici ve daha etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamıştır.

Bu projede kitosanın karbonil grubu içeren oksim bileşikleriyle kimyasal modifikasyonu sonucu yeni polimerik kitosan Schiff bazı türevi ligandlar ve bunların metal komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır. Oksim bileşikleriyle şelat oluşturma,

biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır [5]. Oksim ligandları içerisinde imin fonksiyonel grubu bulduran ligandlar farklı donör atomları ile metal iyonlarına çeşitli şekillerde bağlanabildikleri için, farklı stokiyometri, yapı ve manyetik özelliklere sahip kompleksler meydana getirebilmektedirler. Oksim bileşiklerinin metalleri bağlama özelliğinden dolayı, metallerin ekstraksiyonu ve tayininde kullanılabilirliği, bu bileşiklerin çevresel materyallerde kirlilik oluşturan metallerin uzaklaştırılmasında ve tayininde de geniş ölçüde kullanılmasını sağlamıştır. Oksimler ve metal kompleksleri geniş elektrokimyasal özellikleri, reaktivite özellikleri nedeniyle tıp ve biyoorganik sistemler, kataliz, elektrokimyasal ve elektrooptik sensörler gibi birçok alanda geniş uygulamalara sahiptir [6]. Çalışmada oksim türevleri hazırlanırken daha önceki çalışmalarda biyolojik aktivite gösterdiği görülen benzimidazol türevi aminlerin SEM fotoğrafları kullanılmış, böylelikle sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin artırılmasına çalışılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, manyetik susseptibilite, TG/DTA, SEM gibi çeşitli fizikokimyasal ve spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni polimerik ligandlar ve komplekslerinin bazı bakteri ve funguslara karşı antibakteriyal ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Kitosan

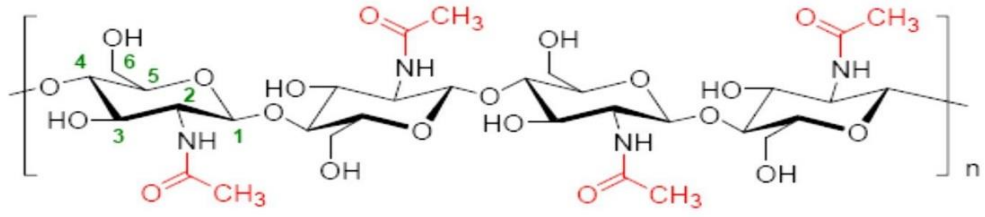
Kitinin başlıca türevi olan ve kitinin deasetilasyon yöntemi ile elde edilen doğal kaynaklı bir polimer olan kitosan, gıda kaynaklı bakteri, küf ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivitesi ile gıdalar için potansiyel bir koruyucu katkı maddesidir. Kitosanın yapısında reaktif amino (-NH₂) grupları bulunur. Serbest amino grupları kitosanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin temelini oluşturmaktadır [7]. Kitosan, kitinin tersine asidik çözücüde çözünebilir [8,9]. Kitosanın en büyük avantajı yenilenebilir bir kaynak olması ve çevre dostu doğal bir biyopolimer olmasıdır. Kitine göre birçok avantaja sahip olan kitosan başta gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kâğıt ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur [10-12].

Kitosanın en önemli özelliklerinden biri olan antimikrobiyal etkisi polikationik özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Negatif yüklü maddelere karşı etki göstermesinden dolayı bakteri, maya, küf ve patojenlere karşı etkili olabilmektedir [13-15].

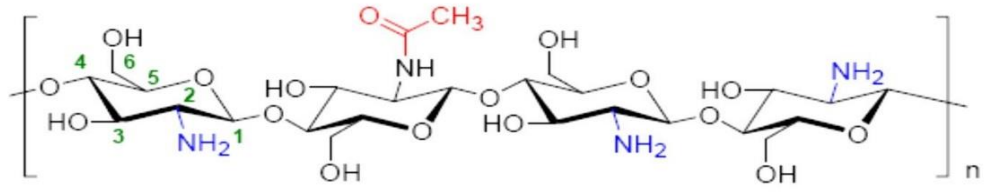
Kitosan iyi derecede oksijen bariyeri oluşturur. Bu nedenle bir film bileşeni olarak kullanılabilir [16-18]. Kitosan filmler yarı geçirgen bir forma sahip olduğu için iç atmosferi değiştirebilir. Film üretimi için genellikle asetik asit çözücü olarak kullanılır [16]. Petrokimyasal orijinli plastiklerin çevreye verdiği zararlarla birlikte düşünüldüğünde, biyobozunur olması kitosana oldukça önemli bir avantaj sağlar; bu yüzden gıda endüstrisinde de rahatlıkla kullanılabilir [19].

2.1.1. Kitosanın yapısı

Kitin [β -(1-4)-poli-N-asetil-D-glukozamin], yengeç, karides, ıstakoz gibi eklembacaklıların iskeletlerinin ana maddesidir. Bazı bakteri ve mantarların hücre duvarında da bulunmaktadır. Selülozda C₂ karbonundaki hidroksil grubu yerine kitinde asetamido grubu yer almaktadır (Şekil 2.1).



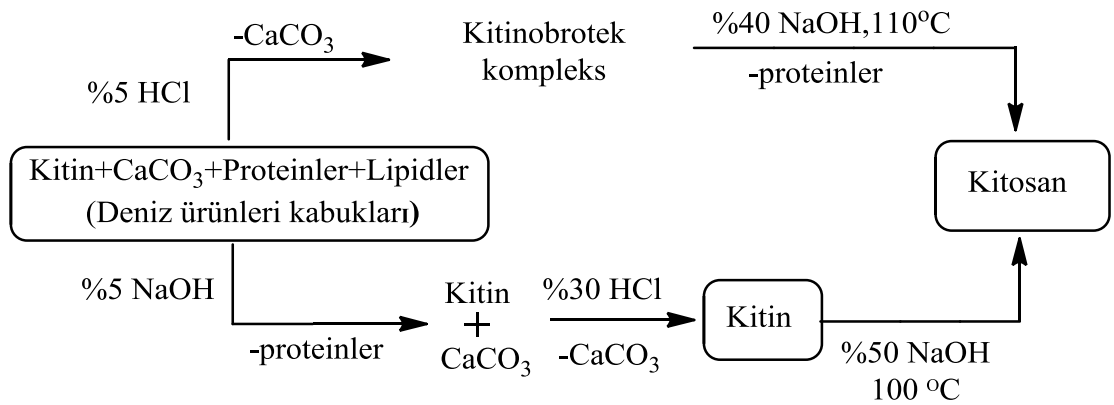
(a)



(b)

Şekil 2.1. Kitin (a), Kitosan (b) [15]

Kitosan, kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile (Şekil 2.2) elde edilen lineer (1-4) bağlı D-glukozamin ünitelerinden oluşan, doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan polisakkarittir. Ortalama M_n 'sı 3.200-2.000.000 g/mol aralığındadır. Kitosan C₂ pozisyonunda bulunan -NH₂ gruplarının protonlanmasıyla çözünür ve asidik ortamlarda polielektrolite dönüşür. Şekil 2.2'de kitinden kitosan eldesi görülmektedir.



Şekil 2.2. Kitinin izolasyonu ve kitinden kitosan sentezi [20]

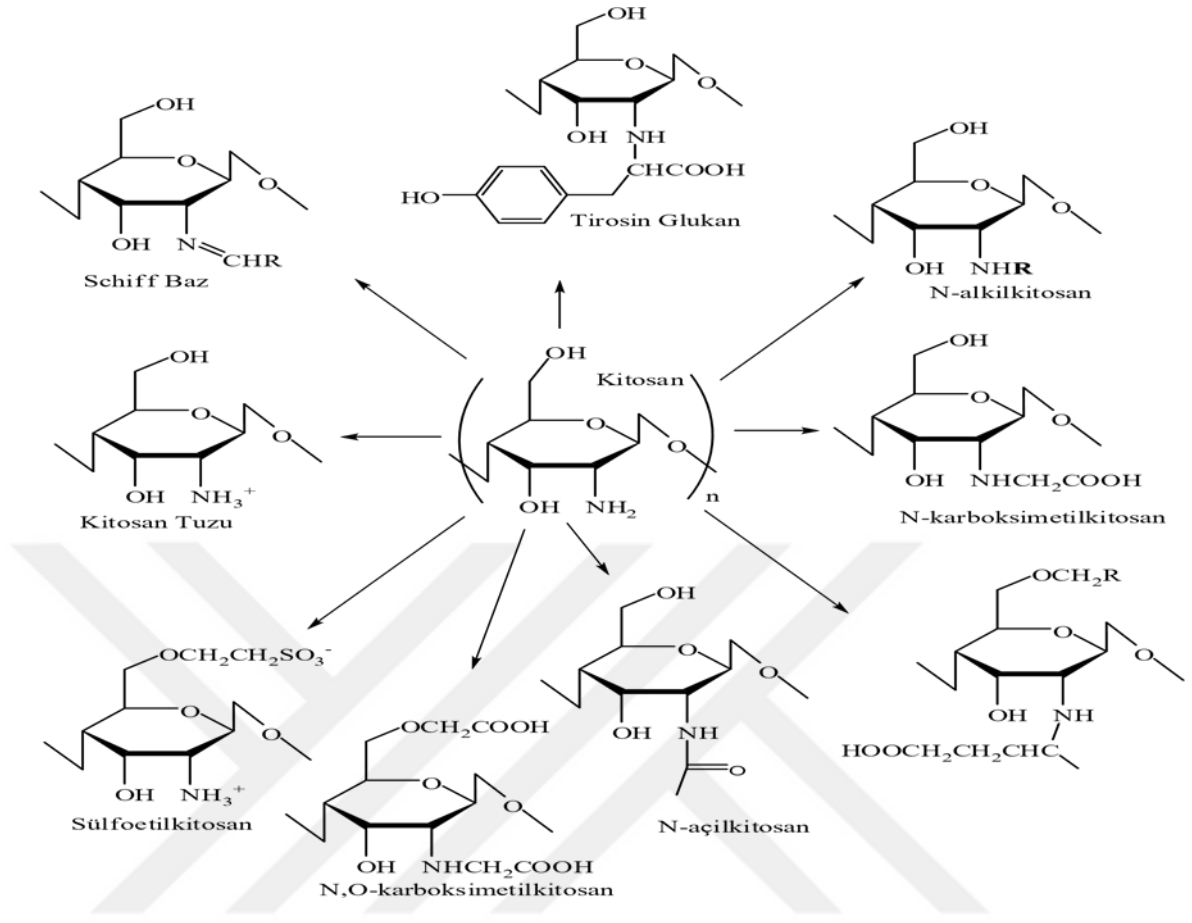
Deasetilasyon derecesi, deasetilasyona uğramış N-asetil-D-glukozamin ünitelerinin sayısının toplam ünite sayısına göre miktarını gösterir. Kitosanın fizikokimyasal özellikleri deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı ile değişmektedir [21]. Kitosanın molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesi, kitinin kaynağına, izolasyon yöntemine,

sodyum hidroksit ile işlem görme süresine, konsantrasyonuna ve işlem sırasındaki sıcaklığa bağlıdır.

Kitosan nötral ve alkali pH'da çözünmez, fakat glutamik asit, hidroklorik asit, laktik asit ve asetik asit gibi anorganik ve organik asitlerle suda çözünebilen formlara dönüşür. Her glukozamin ünitesinde bir yük olduğundan kitosan yüksek yük yoğunluğuna sahip olup, negatif yüzeylerle güçlü bir şekilde etkileşir ve birçok metal iyonu ile kompleks oluşturur. Genel olarak kitin ve kitosanın çözünürlüğü, molekül ağırlığının artmasıyla azalmaktadır [21].

2.1.2. Kitosan türevleri

Kitosan primer amin ve hidroksil gruplarının reaktivitesi nedeniyle kolayca türevlendirilebilmektedir. N-alkil kitosan, N-karboksi alkil (aril) kitosan, N-karboksiaçil kitosan, O-karboksialkil kitosan, şeker türevleri ve metal iyon şelatları kitosan türevlerinden bazılarıdır (Şekil 2.3). Kitosanın enzimatik ya da kimyasal hidrolizi ve radyasyon depolimerizasyon yöntemi ile molekül ağırlığına ve daha küçük zincirlere sahip olup nötral sulu çözeltilerde çözünebilir oligomerleri hazırlanabilmektedir [22]. Kitosan oligomerleri daha düşük viskoziteye, molekül ağırlığına ve daha küçük zincirlere sahip olup nötral sulu çözeltilerde çözünebilir.



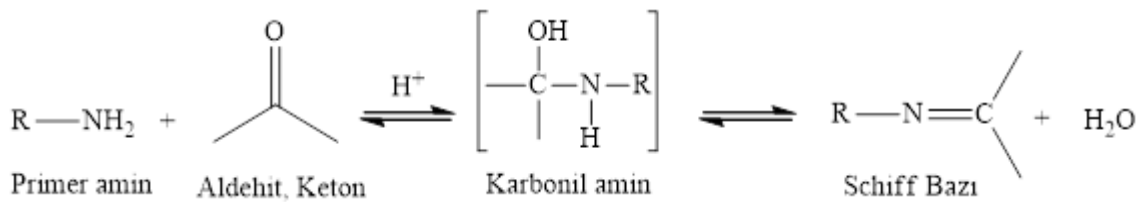
Şekil 2.3. Kitosan türevler [20]

2.1.3. Kitosan ve türevlerinin kullanım alanları

Kitosan farmasötik alanında tabletlerin biçimlendirilmesinde ve ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında; kozmetik alanda, saç, deri ve diş bakım ürünlerinde; tıp/dişçilik alanında yapay deri, cerrahi iplik, kontakt lens, antikoagülant, diş dolgu maddesi olarak; biyoteknoloji alanında, enzim, canlı hücre immobilizasyonu, hücre kapsüllemesi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Kitosan membranların aynı zamanda yüksek gerilim kuvveti ve uygun geçirgenlik özellikleri sayesinde yapay böbrek membranı olarak kullanımına uygun olacağı bulunmuştur [20]. Yapılan birçok çalışma, kitosanın koruyucu ve kaplama olarak kullanıldığı gıdalarda kalite ve raf ömrünün arttığını ortaya koymuştur. Kitosanın Kore ve Japonya’da uzun yıllardır gıda katkı maddesi olarak kullanımı yasaldır. ABD’de ise FDA’in GRAS statüsünde olan bir maddedir [23,24].

2.2. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmiş ve incelenmiştir [25]. Schiff bazları iyi bir azot donör ligand (C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşması sırasında metal iyonuna bir veya daha fazla elektron çifti verebilmektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [25,26]. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya aril sübstituentleridirler. Aldehitler ve ketonlar primer aminler (RNH_2) ile tepkime vererek iminler ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşikleri oluştururlar (Şekil 2.4). Asit katalizörülüğünde gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir. İmin oluşumu, küçük bir molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşiği birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir [25,27]. Yapıda bulunan R gruplarının elektron çekici özelliği ne kadar çoksa ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur.

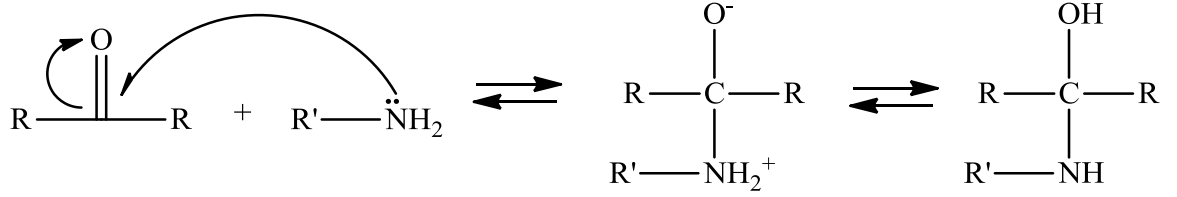


Şekil 2.4. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon

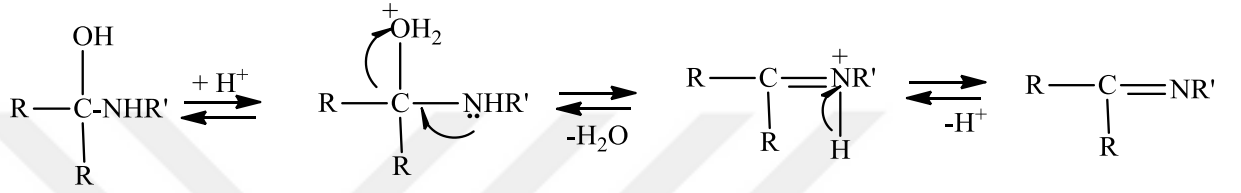
2.2.1. Schiff bazı sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur [20].

1. Basamak: Katılma



2. Basamak: Ayrılma



2.2.2. Schiff bazlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.2.2.1. Sulu ortamın etkisi

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdaki uzaklaştırılabilirdiği çözücülerde yapılır. Alfa pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler (formaldehit gibi) çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta oluşan iminler daha sonra dimerler veya polimerler oluşturur. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar. Alfa pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasına bile gerek kalmadan çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin vermek konusunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Fakat asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir [25, 28].

2.2.2.2. Aromatikliğin Schiff bazlarına etkisi

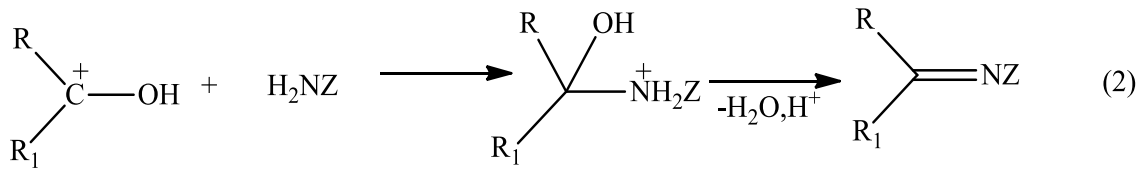
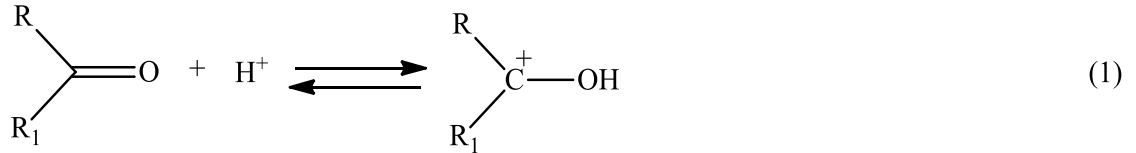
Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür (NO₂ gibi gruplar). Çünkü azot üzerindeki ortaklanmamış elektron halkaya dağılır. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron itici grupların olması durumunda (aldehit gibi) reaksiyon hızı artar [25, 28, 29].

2.2.2.3. Schiff bazlarının izomerleri

Azometinler *sin* ve *anti* izomerleri şeklinde oluşabilirler. Alkenlerdeki *cis* izomerine karşın olan izomere *sin* ve *trans* izomerine karşı olan izomere *anti* izomeri denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır [25, 28].

2.2.2.4. pH'm etkisi

Kondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması katılma–ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH'sı ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kondenzasyon reaksiyonlarının pH'a bağlılığını gösteren mekanizma [25]

Reaksiyonlarda H⁺ önemli bir rol oynamaktadır; ancak aşırısından kaçınmak gerektiği (3) numaralı reaksiyonda görülmektedir. Çünkü nükleofile proton katılmasıyla etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşur. Böyle olursa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini kaybeder ve ortaklanmamış elektron çifti olmadığı için azot karbonil karbonuna bağlanamaz. İyi sonuç alabilmek ancak zayıf asidik ortamda olur. Çünkü

zayıf asitlerle reaksiyonda karbokatyon oluşur ve oluşan karbonil grubunun elektrofil gücü artar. En uygun pH 3-4 civarındadır [25, 30].

2.3. Oksimler

Oksimler genelde aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonuyla oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir ($C=NOH$). Oksim ismi oksi ve imin kelimelerinden türetilmiştir. Oksimler O ve/veya N atomlarıyla merkez atoma bağlanabilen, şelat oluşturabilen ligandlardır [31]. Bu bileşikler mono, di, tri veya tetra oksimler şeklinde gruplandırılabilirler. Oksimler analitik, anorganik, endüstriyel kimya ve biyokimya gibi neredeyse tüm kimya ile ilgili alanlarda kullanılmaktadır. Oksim ligandları farklı donör atomlardan (N ve O) bağlanarak değişik geometrilere tek metal atomuyla ya da birden fazla metal atomuyla kompleks oluşturabildikleri için, bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca bazı oksim bileşiklerinin analitik belirteç ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanıldığı bilinmektedir.

Oksimler yapılarında hidroksil grubu ($-OH$) bulunduğu ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem de donörü olarak davranabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler [32, 33]. Oksimler amfoter bileşiklerdir. Azometin grubundan ($C=N$) dolayı zayıf bazik, hidroksil grubu ($-OH$) bulundurması nedeni ile zayıf asidik özellik gösterirler.

Oksimlerin geçiş metalleriyle verdikleri komplekslere ilk örnek 1905 yılında Rus kimyacı Chugaev tarafından verilmiştir. Dimetilglioksimin Ni(II) tuzları ile reaksiyonundan oluşan bileşikler visinal dioksim komplekslerinin ilk örnekleridir [34].

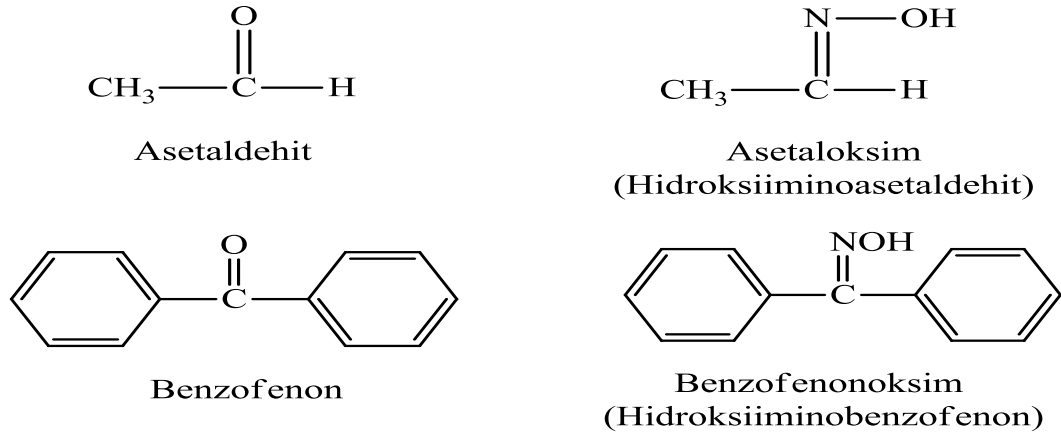
2.3.1. Oksimlerin genel özellikleri

Oksimler genellikle renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen ve sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan maddelerdir [34]. Oksimler, şelat oluşturma, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özelliklere sahiptirler [35, 36]. Oksimler, zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'te çözünür ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10,00-12,00 değerleri arasındadır [37].

Oksimler yapılarındaki C=N gruplarının bazik karakterli oluşu nedeniyle, derişik mineral asitlerde çözümler, fakat su ile seyreltiklerinde çökerler. Böylece maddelerin hidroklorür tuzlarının kristalleri elde edilir. Diklorogliksimler dışındaki diğer dioksim bileşiklerinin organik çözümlerde üç ay bozunmadan kalabildikleri belirlenmiştir. Benzaldehit oksim ve birçok süstitüe benzaldehit oksimin sulu çözeltilerinde, *sin*-izomerlerinin *anti*-izomerlerden daha asidik oldukları *sin*- ve *anti*-benzaldehit oksimlerin pKa değerlerinin sırası ile 10,68 ve 11,33 olduğu belirlenmiştir [38].

2.3.2. Oksimlerin isimlendirilmesi

Oksimler; basitçe aldehitlerin ve ketonların hidroksilaminle oluşturdukları bir kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Oksim kelimesi genel bir isimlendirmedir. Aldehitlerden ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir; asetaldoksim, benzofenonoksim, v.b. gibi. Bugün ana grup keton veya aldehit olmak kaydıyla oksimler, “hidroksiimino” eki ile de adlandırılmaktadırlar [34]. Şekil 2.6’da bazı oksimlerin isimlendirilmesine örnekler gösterilmiştir.

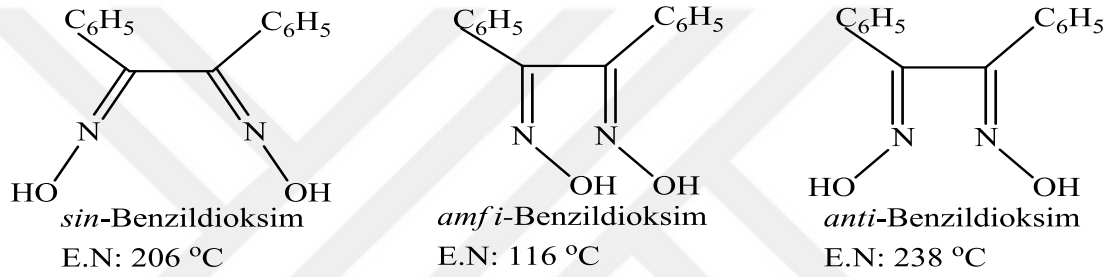


Şekil 2.6. Bazı oksimlerin isimlendirilmesine örnekler

2.3.3. Oksimlerin geometrik izomerleri

Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır [20]. İzomerlerin oluşmasının nedeni çifte bağın neden olduğu bağ etrafındaki dönmenin engellenmesidir. Bu nedenle -OH grubunun çifte bağa

göre pozisyonunu gösteren ön ekler kullanılarak izomerliğin türü belirtilmektedir. Werner sadece *sin*- *amfi*- ve *anti*- izomerlerin olduğunu teorik olarak söylemiştir. Birçok dioksim bileşiklerinin *sin*-, *anti*- ve *amfi*- izomerlerinin aralarındaki enerji farklarının küçük olması nedeniyle ayırmak zordur [38]. Ancak bazı oksim bileşiklerinin izomerleri kromatografik ve spektroskopik yollarla birbirinden izole edilerek tanımlanmaları mümkün olmuştur. Oksimlerde *anti*- izomer *amfi*- izomere göre daha düşük enerjiye sahiptir ve daha karardır. Aynı şekilde *anti*- formun erime noktası *amfi*- forma göre daha yüksektir. Fakat bu durumun bazı istisnaları vardır. Şekil 2.7' da benzildioksimine ait üç izomerin erime noktası verilmiştir.



Şekil 2.7. Bazı oksimlerin geometrik izomerleri

BÖLÜM 3

LİTERATÜR ÖZETLERİ

Long ve Henze (1941), bifenil bileşiklerinden $AlCl_3$ katalizörlüğünde asetil klorür ile Friedel-Crafts tepkimesine göre $R-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-R$ ve $R-CO-C_6H_4-C_6H_5$ genel yapısındaki keton bileşiklerini elde etmişlerdir [39].

Karıpcin ve Arabalı (2006), bifenil ile kloroasetil klorürden, 4-(kloroasetil)bifenil ve bunun kloroasetil türevi 4-bifenilgliksilohidroksimoil klorürü elde ederek, bu bileşiğin amin türevleri olan 4-(N-alkilaminoisonitrosoasetil)bifenil ligandlarını ve bu ligandların çeşitli geçiş metalleri ile komplekslerini elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmada elde edilen benzimidazol türevi ligandlar orijinal olarak sentezlenmiştir [40].

Çalışmamızda benzimidazol türevleri kullanmamızın amacı benzimidazol türevleri bulunduran bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin genelde yüksek olmasındandır. Benzimidazol türevleri gibi düzlemsel heterosiklik bazlı amin grupları içeren bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antiviral, antitümör ve antikanser aktiviteleri olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır [41,42]. Benzimidazol türevlerinin geçiş metal komplekslerinin ise sitotoksik ve antiviral özelliklerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır [43-45].

Literatürde Schiff bazları ve kompleksleri ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunların bazıları aşağıda verilmiştir.

Baran (2009), 4-amino-1,2,4-triazol ve DL-fenilalaninden türetilen heterosiklik ve aminoasit türevi iki yeni Schiff bazı ligandı sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandların binükleer $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, ^1H-NMR , $^{13}C-NMR$, ESI kütle spektroskopisi, UV-Vis, molar iletkenlik, manyetik susceptibilite, X- Işını toz kırınım yöntemi teknikleri kullanılarak belirlenmiştir [46].

Dede ve çalışma arkadaşları (2009), oksim ve imin grupları içeren yeni bir Schiff bazı sentezleyip, bu ligand ve 1,10-fenantrolin ile homotrinükleer ve heterodinükleer $Cu(II)$, $Co(II)$ ve $Mn(II)$ komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşikler element analizi,

FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR, iletkenlik ve manyetik ölçümler yardımı karakterize edilmiştir. Bileşiklerin katalaz aktiviteleri ve DNA etkileşimleri de incelenmiştir [47].

Kaya (2009), (2E)-3-aza-1-(hidroksiimino)-2,4-difenilpent-2-en ve (3E)-3-aza-5-(hidroksiimino)-1,4-difenilpent-3-en-1-ol iminooksim ligandlarını, 1-feniletan amin ve 1-feniletanol amin ile izonitrozoasetofenonun etanol ortamında reaksiyonu sonucunda elde etmiştir. Ligandların kimyasal yapıları X-ışınları tek kristal yapı analizi tekniği, elemental analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi ile, komplekslerin yapıları elementel analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis., atomik absorpsiyon spektroskopisi, manyetik susseptibilite ölçümleri, iletkenlik ölçümleri ve termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Ligand ve komplekslerin ayrıca floresans özellikleri de incelenmiştir [48].

Dural (2011), 2-hidroksi-5-[(E)-fenildiazol]benzaldehit ve 2-hidroksi-5-[(E)-(4-nitrofenil)diazol]benzaldehit bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Sonra bu başlangıç maddeleri kullanılarak azo boya türevi iki farklı oksim ligandı sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandların Fe(III), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H -NMR, kütle spektroskopisi, UV-Vis, molar iletkenlik, manyetik susseptibilite ve ICP teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır [49].

Taşkın ve çalışma arkadaşları (2012), yaptıkları çalışmada, salisilaldehit ve 1,2-dibromometan'ın kondenzasyon reaksiyonundan 2,2'-[etan-1,2-diilbis(oksi)]dibenzaldehit bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin 2-aminofenol ile reaksiyonundan yeni bir Schiff bazı ligandı (LH_2) hazırlanmıştır. Bu Schiff bazı ligandı ile Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} asetat tuzları reaksiyona sokularak $\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksleri elde edilmiştir. Schiff bazı ve komplekslerinin yapıları, elementel analiz, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV, manyetik susseptibilite ve termogravimetrik analiz ile aydınlatılmıştır [50].

Yılmaz (2012), Ni(II) ve Cu(II) iyonları için seçici özelliğe sahip polimerik oksim adsorbanları sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonunda FT-IR, elementel analiz, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD), yüzey alanı ölçümleri, şişme testi gibi yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca yapıların

adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları için ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Ayrıca bu adsorbanların analitik açıdan kullanılabilirliği incelenmiştir [51].

Erdem-Tunçmen (2013), 4-bifenilklorogliksim ve naftil-1-aminin kondenzasyonu sonucu iki dişli bir oksim ligandı ve bu ligandın Co(II) tuzu, 1,10-fenantrolin, izopropil bromür, benzil bromür, piridin ile reaksiyonundan çeşitli organokobaloksim türevleri sentezlemiştir. Bileşiklerin karakterizasyonu element analizi, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, iletkenlik ve manyetik susseptibilite gibi yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca bileşiklerin katekolaz ve antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiş, liganda göre komplekslerin daha aktif olduğu tespit edilmiştir [52].

Pal ve çalışma arkadaşları (2014), bir seri yeni dehidroasetik asit bazlı hidrazon Schiff bazı ve bu ligandın renkli Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarını ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, FT-IR spektroskopisi, kütle spektroskopisi, UV-Vis. spektroskopisi, elementel analiz ve molar iletkenlik ölçümleri ile tespit etmişlerdir. Ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin DNA etkileşimlerini incelemişlerdir [53].

Tekin (2014), çalışmasında hidrazon oksim içeren yeni bir ligand ve bu ligandın Cu(II), Pt(II) ve Pd(II) metal tuzları ile 1:1, Co(II) metal tuzu ile 1:2 metal-ligand oranında mononükleer kompleksler sentezlemiştir. Sentezlenen tüm ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, TGA, UV-Vis ve XRD çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan ligand ve komplekslerin, UV-Vis absorpsiyon ve viskozimetri titrasyon yöntemleri kullanılarak DNA bağlama, jel elektroforez yöntemiyle de DNA etkileşimleri incelenmiştir [54].

Akar (2015), 2-piridinkarboksialdehit ile 1,4-diaminobenzen ve trans-1,4-diaminosikloheksan bileşiklerinin reaksiyonundan (E)-N,N'-bis(piridin-2-metilen)sikloheksan-1,4-diamin ve (E)-N,N'-bis(piridin-2-metilen)benzen-1,4-diamin Schiff bazı ligandlarını ve bu ligandların binükleer Cu(II), Ni(II), Co(II) komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu, çeşitli analitik ve spektroskopik metodlar ile termal analiz yöntemi yardımıyla yapılmıştır [55].

Ertürk (2015), salisilaldehit ile 2-kloroetilaminhidroklorür ve 2-amino-3-hidroksipiridinin reaksiyonu sonucu 2 farklı ligand elde etmiştir. Bu ligandların uygun

şartlarda Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} kompleksleri elde edilmiş ve yapılarının aydınlatılması için 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, TGA ve erime noktası gibi metotlar kullanılmıştır [56].

Terzi (2015), tiyofen- pirol- tiyofen (SNS) konjuge ana zinciri içeren yeni bir Schiff bazı ve bu ligandın bazı geçiş metalleriyle komplekslerini sentezlemiştir. Çalışmanın ilk basamağında 4-(2,5-di-2-tienil-1H-pirol-1-il)anilin bileşiğinin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile tepkimesinden yeni bir Schiff bazı ligandı elde edilmiştir. İkinci aşamasında ise elde edilen ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik (FT-IR, 1H -NMR, CV, UV-Vis) yöntemlerle aydınlatılmıştır [57].

Delikanlı (2016), yapmış olduğu çalışmada literatürde bulunmayan yeni tip asimetrik Schiff bazları sentezlemiştir. Bu bileşikler etilendiamin ve *o*-fenilendiaminin salisilaldehit türevleriyle kondenzasyonundan elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları ile bu ligandların Co(II) ve Mn(III) komplekslerinin yapıları analitik ve spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır [58].

Schiff bazları ve kompleksleri ile bunların biyolojik aktiviteleri ile ilgili çalışmaları artırmak mümkündür. Literatürde kitosan-Schiff bazı türevleri, kitosan türevleri, bunların kompleksleri ve biyolojik aktiviteleri ile ilgili de bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bunların bazıları aşağıda verilmiştir. Bunu yanında bizim sentezlediğimiz bileşikler literatürde bulunmamaktadır.

Adewuyi ve çalışma arkadaşları (2011), kitosanın Co(II) ve Ni(II) şelatlarını sentezlemişlerdir. Şelatların metal içeriklerini, yapısal özelliklerini ve yüzey morfolojilerini ICP-OES, FT-IR ve SEM ölçümleri ile tayin etmişlerdir. Ayrıca bu bileşiklerin antibakteriyal özelliklerini incelemişler, şelatların aktivitelerinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir [59].

Qin ve çalışma arkadaşları (2012), tiyokarbazid kitosan ile fenilaldehit, *o*-hidroksifenilaldehit ve *p*-metoksifenilaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu üç yeni tiyosemikarbazon türevi sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin karakterizasyonunu yapıp bazı patojen mayalara karşı antifungal aktivitelerini incelemişler ve kitosana göre aktivitelerin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir [60].

Antony ve çalışma arkadaşları (2013), yeni bir kitosan Schiff bazı ligandı ve bu ligandın Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapısı element analizi, manyetik susseptibilite, molar iletkenlik ölçümleri, FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR ve termal ölçümler yardımı ile tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiklerin morfolojik özellikleri SEM analizleri ile kıyaslanmıştır. Bileşiklerin sikloheksanın oksidasyonunda katalitik aktiviteleri de incelenmiştir [61].

Badawy ve çalışma arkadaşları (2014), bir seri kuarter N-(benzil)kitosan türevi sentezlemiş ve ¹H-NMR, FT-IR and UV-Vis spektroskopik yöntemleri yardımıyla bileşiklerin yapılarını aydınlatmışlardır. Bu bileşiklerin bazı bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal özelliklerini incelemişler ve kitosana göre etkinliğin oldukça fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Bu etkinlikte bileşiklerin kuarter türevlerinin sudaki çözünürlüklerinin fazla olmasının da etkisi olduğunu belirtmişlerdir [62].

Baran ve çalışma arkadaşları (2015), suda çözünen O-karboksimetilkitosan Schiff bazları ve bu ligandların Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin karakterizasyonunda FT-IR, UV-Vis, TG/DTA, XRD, SEM, elementel analiz, iletkenlik ve manyetik susseptibilite ölçümlerinden faydalanmışlardır [63].

Elshaarawy ve çalışma arkadaşları (2016), bir seri kitosan-Schiff bazı ligandı ve bu ligandların Ag(I)/Co(II) ve Pd(II) komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin antimikrobiyal ve antikanser aktivitelerini incelemişler ve kitosana göre daha etkin olduklarını tespit etmişlerdir [64].

Tavman ve çalışma arkadaşları (2010), 2-(5-kloro/nitro-H-benzimidazol-2-il)-4-bromo/nitro-fenoller ve bunların Zn(II) nitrat ile komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Komplekslerin yapıları, element analizi, molar iletkenlik, TGA, FT-IR, NMR, kütle ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleriyle tespit edilmiştir. Teorik hesaplamalar yardımıyla ligandların bromo türevlerinin diğer ligandlardan daha yüksek kararlılığa sahip olduğu ve benzer şekilde, Zn(II) kompleksleri diğer komplekslere göre daha yüksek kararlılığa sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri de incelenmiştir [65].

Rekha ve çalışma arkadaşları (2006), 4-aminofenilbenzimidazol ve 2,2'-dehidropiroiden-N-aldehit kullanarak yeni bir Schiff bazı ligandı sentezlenmiş ve bu

ligandın Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) halojenürleri ile komplekslerini hazırlamışlardır. Bu metal komplekslerinin fizikokimyasal özellikleri, element analizi, molar iletkenlik, ¹H-NMR ve FT-IR ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Bütün örneklerin antibakteriyal özelliklerine bakılmıştır [66].

Malik ve çalışma arkadaşları (2015), 2-aminobenzimidazol ve salisilaldehitin reaksiyonu ile türetilmiş Schiff bazının Ni(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Kompleks elemental analiz, iletkenlik ölçümleri, TGA, FT-IR, UV-Vis, manyetik susseptibilite ile karakterize edilmiştir. Spektroskopik çalışmalar sonucu metal iyonu ile koordinasyonda azometin azotunun kullanıldığı ve metal kompleksinin oktahedral geometriye sahip olduğu önerilmiştir [67].

Sriram ve çalışma arkadaşları (2016), metanol ortamında *o*-fenilendiamin ile 4-kloro-3-hidroksibenzaldehitin 1:1 reaksiyonu sonucu 4-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-2-klorofenol elde etmişlerdir. Bu bileşik kitosana bağlanmış ve bakır, çinko, civa polimerik kitosan kompleksleri sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş kitosan kompleksleri FT-IR, XRD, ¹H-NMR, AFM ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Kitosan türevlerinin *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Bacillus subtilis*, *Candida albicans* gibi bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir [68].

Yenikaya ve çalışma arkadaşları (2017), benzimidazol kullanarak (E)-3-(4-sülfamoyilfenilkarbamoyl)akrilik asit proton transfer tuzunu sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) geçiş metal komplekslerini elde etmişlerdir. Metal komplekslerinin yapıları elemental analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, manyetik susseptibilite ve molar iletkenlik sonuçları ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin inhibisyon özelliklerini de incelemişlerdir [69].

Antony ve çalışma arkadaşları (2013), kitosan ve 1,2-difeniletandionun 1:1 reaksiyonu sonucu yeni bir kitosan destekli Schiff bazı sentezlemişlerdir. Bu sentezden elde edilen maddenin Cu(II), Ni(II), Co(II) metalleri ile kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısal özellikleri elemental analiz, manyetik ve molar iletkenlik ölçümleri FT-IR, UV-Vis., ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve XRD, TG/DTA ve SEM görüntüleme yöntemleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır [70].

Mohamed ve çalışma arkadaşları (2012), kitosan ile farklı derişimlerde oksialil bis 4-(2,5-diokso-2H-pirol-1(5H)-il)benzamidin çapraz bağlama reaksiyonu ile dört yeni hidrojel bazlı kitosan sentezlemişlerdir. Bu maddelerin yapıları FT-IR, SEM ve XRD yöntemleri yardımı ile tayin edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin *Bacillis subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Treptococcus pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* bakterilerine karşı antimikrobiyal davranışları incelenmiştir. Çapraz bağlanmadaki artışın antimikrobiyal aktiviteyi azalttığı tespit edilmiştir [71].

Araujo ve çalışma arkadaşları (2017), salisilaldehit, 5-metoksisalisilaldehit ve 5-nitrosalisilaldehit kullanarak kitosan bazlı Schiff bazları hazırlamışlardır. Bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR, elektronik spektrum, XRD, X-ışını toz difraksiyonu, TG/DTA, SEM görüntüleme yöntemlerini kullanmışlardır [72].

Abdulkarem (2017), 1,2-diaminosiklohekzan kullanarak yeni bir Schiff bazı ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Co(II) metal komplekslerini sentezlemiştir. FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ve elemental analiz yöntemleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Cobalt ve bakır kompleksleri iyi derecede antibakteriyel aktivite sergilemiştir [73].

BÖLÜM 4

GEREÇ, YÖNTEM ve BULGULAR

4.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilmiştir ve analitik saflıktadır. Yapılan deneylerde bifenil, tersiyer bütinitrit, H_2SO_4 , benzimidazol, 2-aminofenilbenzimidazol, 2-(metiltiyo)benzimidazol, 2-(aminometil)benzimidazol, 2-klorobenzimidazol, 2-(klorometil)benzimidazol, HCl, $AlCl_3$, CH_2Cl_2 , kloroasetil klorür, $CaCl_2$, etil alkol, metil alkol, DMF, kitosan, dietileter, hekzan, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Aletler

1H -NMR ve ^{13}C -NMR Bruker AVANCE III 400 MHz FT-NMR Spektrometresi

ODTÜ Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-ANKARA

IR Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum100 FT-IR Spektrometresi

Nevşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-NEVŞEHİR

Termal Analiz: Shimadzu TG DTA 60 Termal Analiz Cihazı

Nevşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi - NEVŞEHİR

Elementel Analiz: LECO CHNS-932 Elementel Analiz Cihazı

Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi- ISPARTA

Manyetik Susseptibilite: Alfa Manyetik Susseptibilite Cihazı

Nevşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-
NEVŞEHİR

Erime Noktası Tayini: EZ-MeltAutomated Melting Point Apparatus

Nevşehir Hacıbektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-
NEVŞEHİR

Metal Tayini: ICP-Mass Spektrometresi: Perkin Elmer NexION 300D

Nevşehir Halk Sağlığı Laboratuvarı - NEVŞEHİR

SEM: LEO 440 COMPUTER CONTROLLED DIGITAL

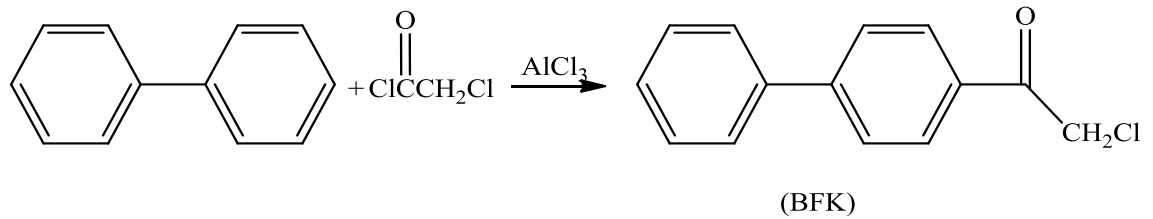
Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi- KAYSERİ

4.3. Çalışma Metodu

Çalışmada ilk olarak bifenil başlangıç maddesi olarak kullanılarak Friedel-Crafts tepkimesi ile 4-(kloroasetil)bifenil elde edilmiştir. Sonra bu bileşiğin oksim türevi olan 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür elde edilmiştir. Elde edilen oksim bileşiğinin benzimidazol ve benzimidazol türevleriyle reaksiyonu sonucu ketoksim amin türevleri elde edilmiştir. Elde edilen ligandlar kitosan ile DMF ortamında 4 gün N₂ gazı ortamında reaksiyona sokularak kitosan-Schiff bazı türevleri elde edilmiş ve bu bileşiklerin Cu(II), Zn(II), Cd(II) tuzlarıyla reaksiyonu sonucu kitosan-Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir.

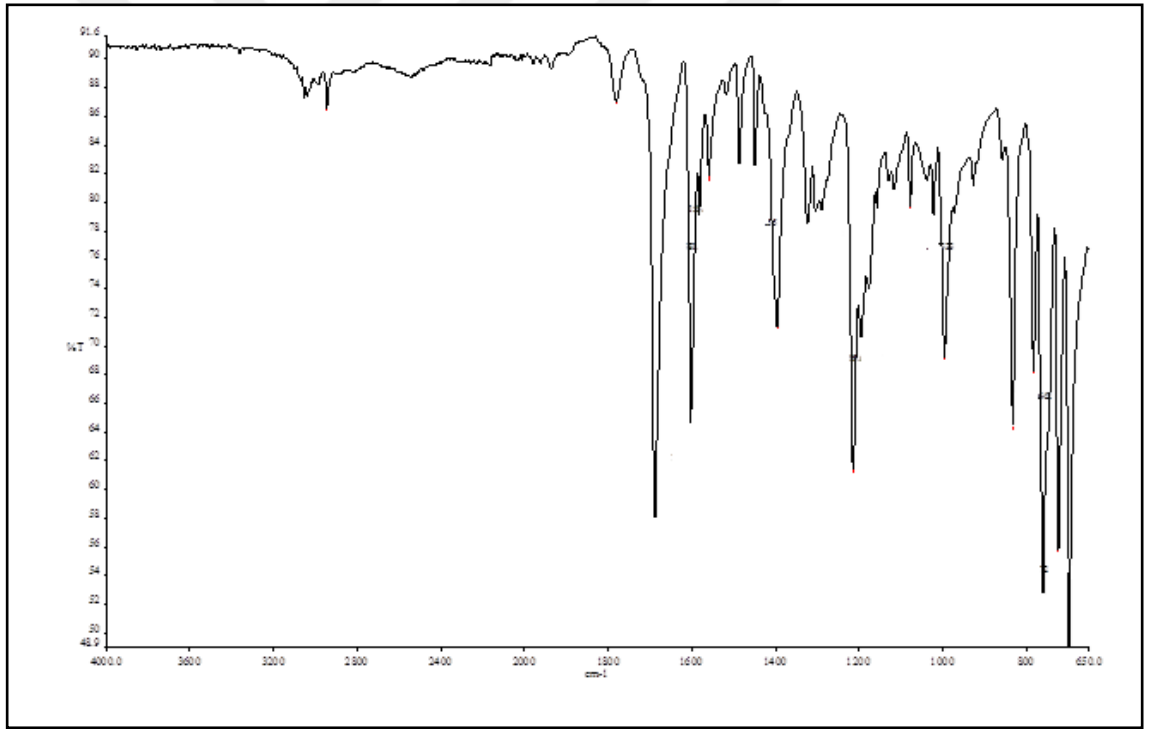
4.4. Deneysel Yöntem

4.4.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin sentezi



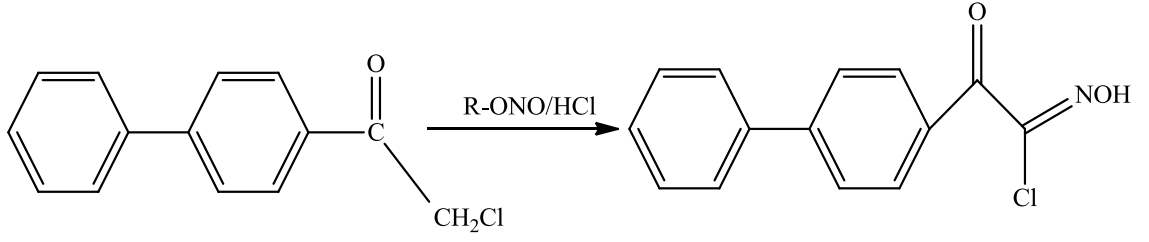
Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir [39,74]. Üç boyunlu 250 mL'lik balona AlCl_3 0,15 mol, (20 g) ve bifenil 0,15 mol, (23,13 g) 135 mL diklorometan çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım tuz-buz banyosunda $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulup 0,15 mol (12 mL) kloroasetiklorür, 5 mL diklorometan karışımı 20 dakikada damla damla eklenmiştir. Damlama bittikten sonra 4 saat karıştırılmıştır. 4 saat sonra içerisinde buz ve 5 mL HCl bulunan beherin üzerine dökülerek hidroliz edilmiştir. Kloroform ile ekstraksiyon yapılarak ürünün organik faza geçmesi sağlanmıştır. Elde edilen açık sarı renkli madde etil alkolde saflaştırılmıştır.

Renk sarı, verim = %90, erime noktası = $114\text{ }^\circ\text{C}$, molekül ağırlığı = 230,5 g/mol, molekül formülü = $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OCl}$, IR (cm^{-1}) (Şekil 4.1) Ar(C-H) 3052-3034z, 760ş, 690ş; alifatik (C-H) 2944z; C=O 1688ş; Ar(C=C) 1602o; C-C 1213o; C-Cl 840o.



Şekil 4.1. 4-(Kloroasetil)bifenilin FT-IR spektrumu

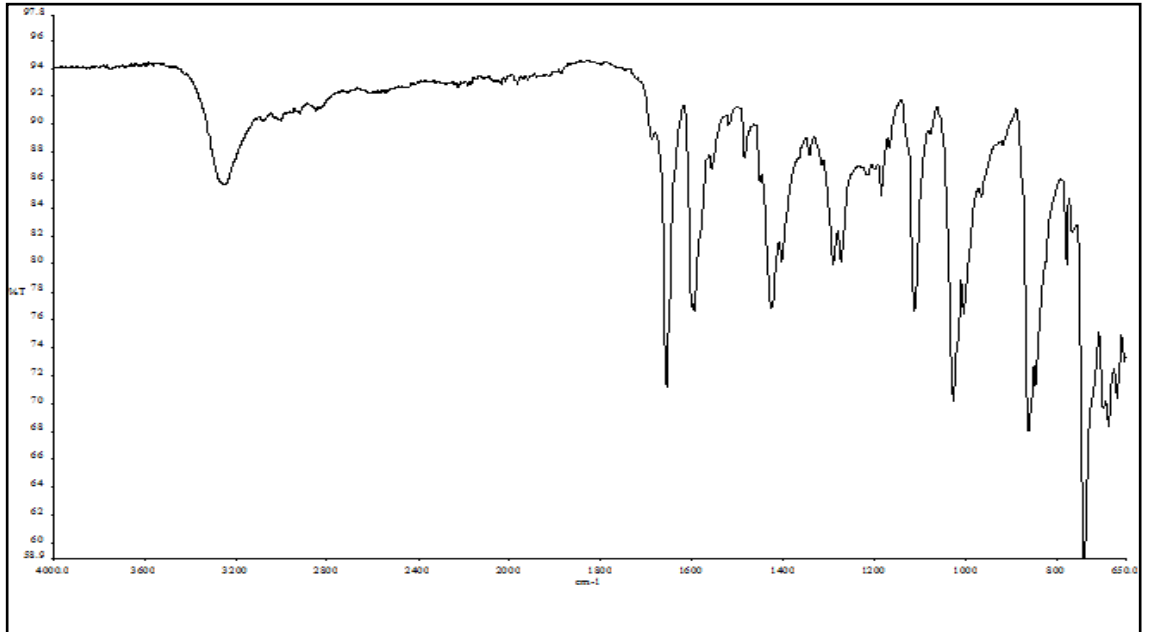
4.4.2. 4-Bifenilhidroksimoilklorür(ketoksim)'in sentezi



(BFKO)

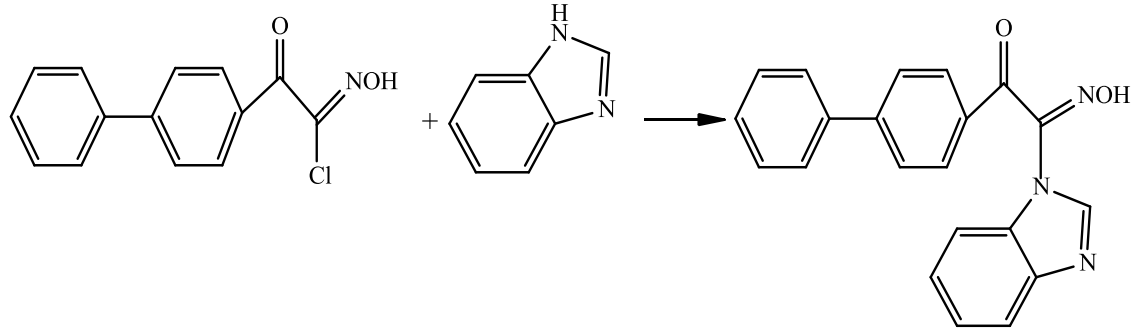
Bu madde literatürde belirtildiği gibi elde edilmiştir [39,74]. Üç boyunlu balona 0,01 mol (2,30 g) 4-(kloroasetil)bifenil ve 30 mL CHCl₃ eklenmiştir. Sistemden 15 dk boyunca kuru HCl gazı geçirilerek ortamın asitle doymun hale gelmesi sağlanmıştır. Üzerine 10-15 mL kloroformda çözülen 0,01 mol (1,30 mL) tersiyer bütülnitrit deney ortamına yavaş yavaş eklenmiştir ve HCl gazı geçirilmeye 3 saat daha devam edilmiştir. Bir gün bekletme sonucu elde edilen çökelek süzülerek kurutulmuştur. Eter-hekzan karışımından kristallendirilmiş ve P₄O₁₀ üzerinde kurutulmuştur.

Renk krem, verim = %75, erime noktası = 169 °C, molekül ağırlığı = 259,5 g/mol, molekül formülü = C₁₄H₁₀O₂NCl, IR (cm⁻¹) (Şekil 4.2) O-H 3250y; Ar(C-H) 3076z, 742o, 687ş; C=O 1655ş; C=N 1594o; C-C 1290o; C-Cl 862ş; N-OH 1026ş.



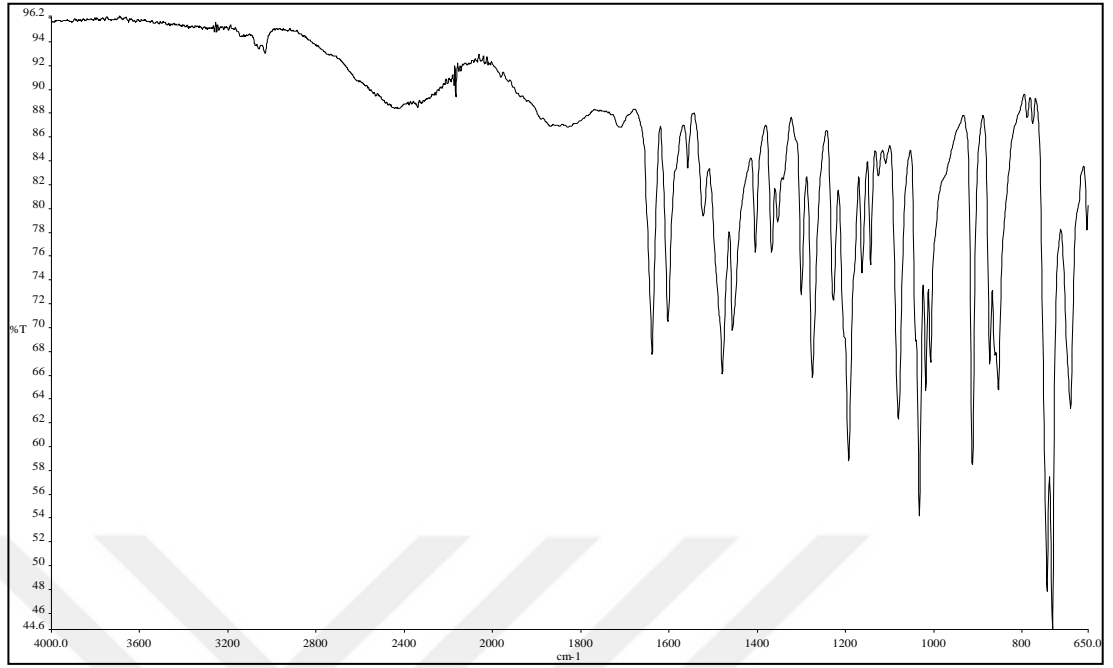
Şekil 4.2. 4- Bifenilhidroksimoil klorür [ketoksim] 'ün FT-IR spektrumu

4.4.3. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (B) sentezi

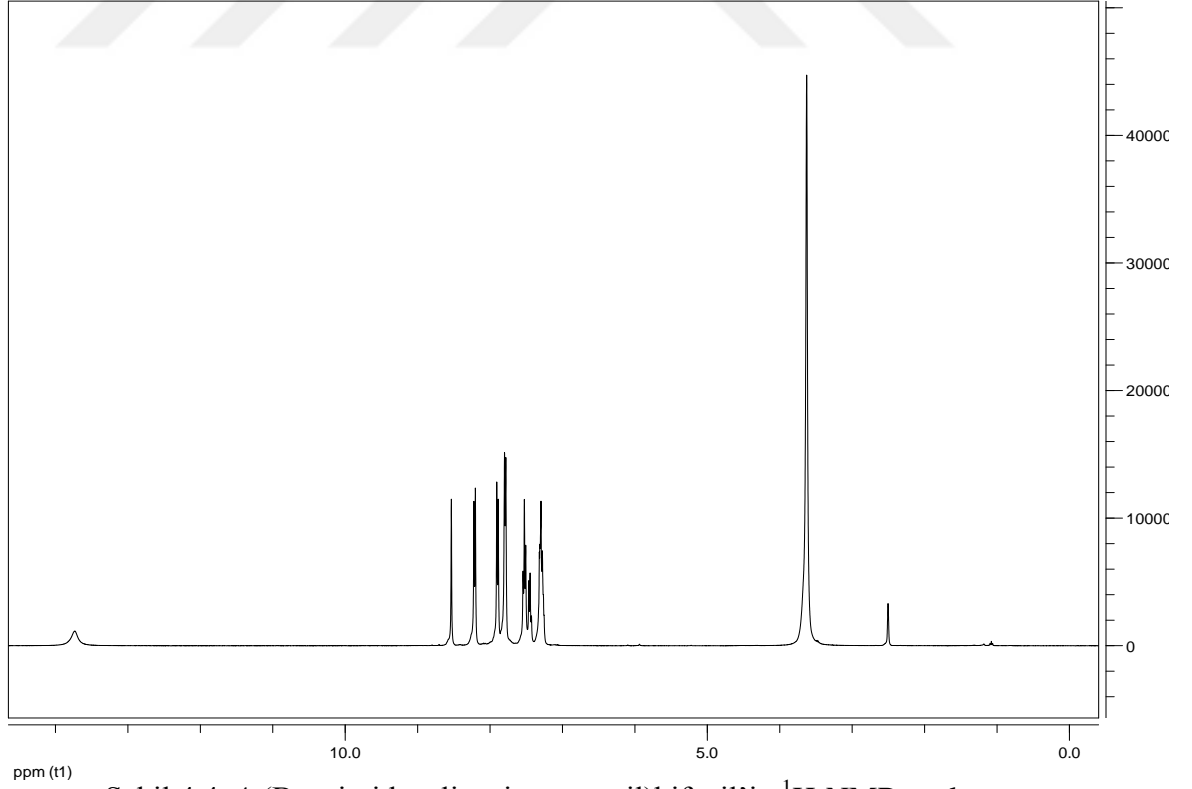


4-Bifenilhidroksimoil klorür (1,5 mmol; 0,39 g), 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C' nin altına kadar soğutulmuştur. Üzerine benzimidazolün alkollü çözeltisi (3 mmol; 0,35 g) damla damla eklenmiştir. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Su eklenerek çökmesi sağlanmış ve süzölmüştür. %1'lik NaHCO₃, saf su ve alkol ile yıkanarak P₄O₁₀ üzerinde kurutulmuştur.

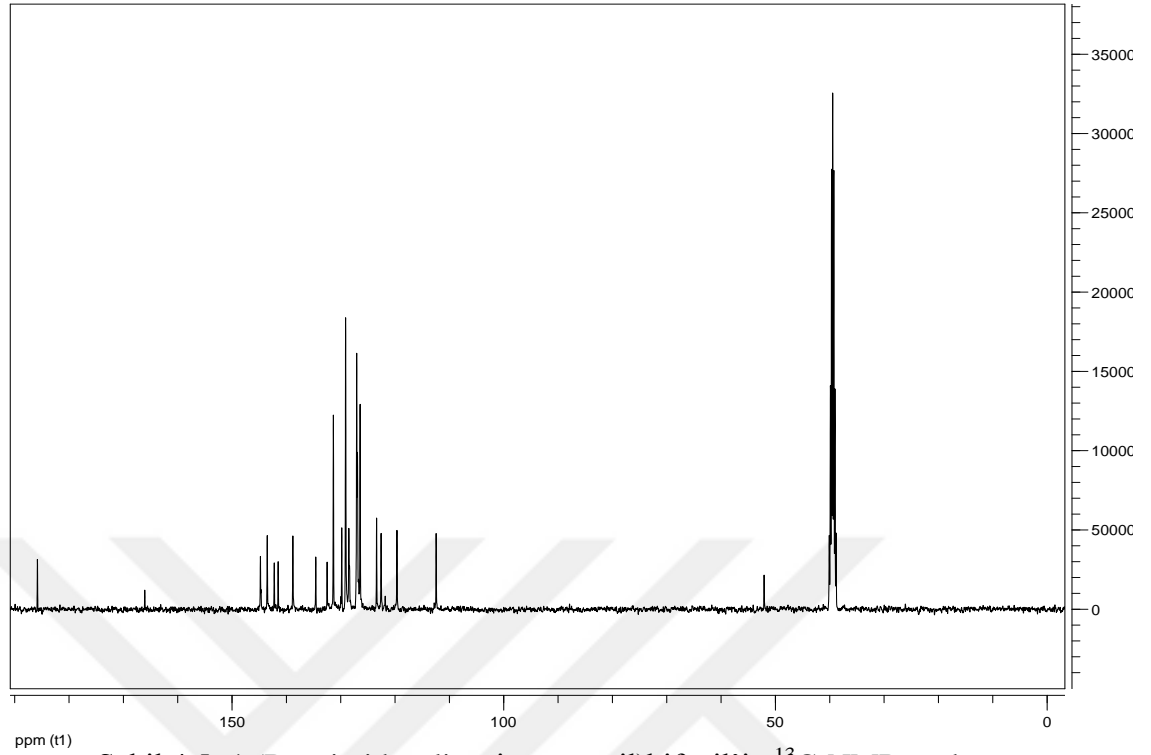
Renk açık sarı, verim = %65, erime noktası = 160 °C, moleköl ağırlığı = 341,3 g/mol, moleköl formölü = C₂₁H₁₅N₃O₂, elemental analiz teorik (deneysel) %C:73,89 (73,54); %H: 4,43 (4,47); %N:12,31 (12,28), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.3), O-H 3240y; Ar(C-H) 3030z; C=O 1637ş; C=N 1502o; C-C 1478ş; N-OH 1032ş, ¹H-NMR(CDCl₃) (Şekil 4.4) N-OH (s, 1H) 13,7 ppm; Ar (C-H) (m, 13H) 8,5-7,7 ppm; alifatik (C-H) 3,6 ppm, ¹³C-NMR (CDCl₃) (Şekil 4.5), C_(karbonil) 185 ppm, C_(oksim) 166 ppm, C_(aromatik) 112-144 ppm, C_(alifatik) 39 ppm.



Şekil 4.3. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu

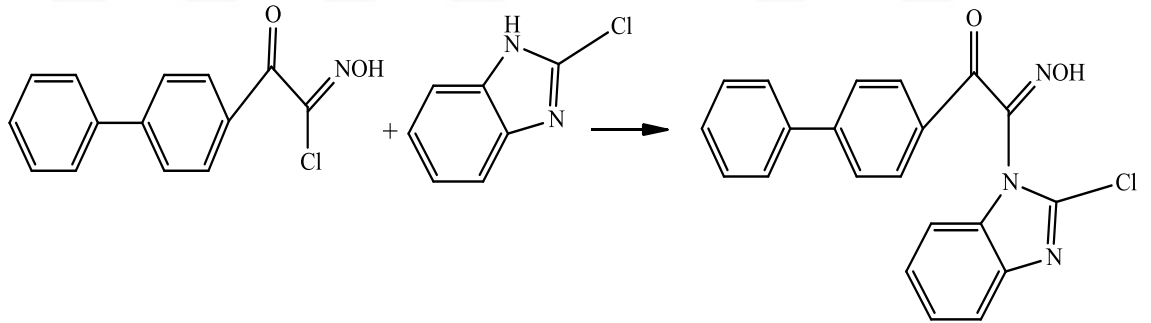


Şekil 4.4. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹H-NMR spektrumu



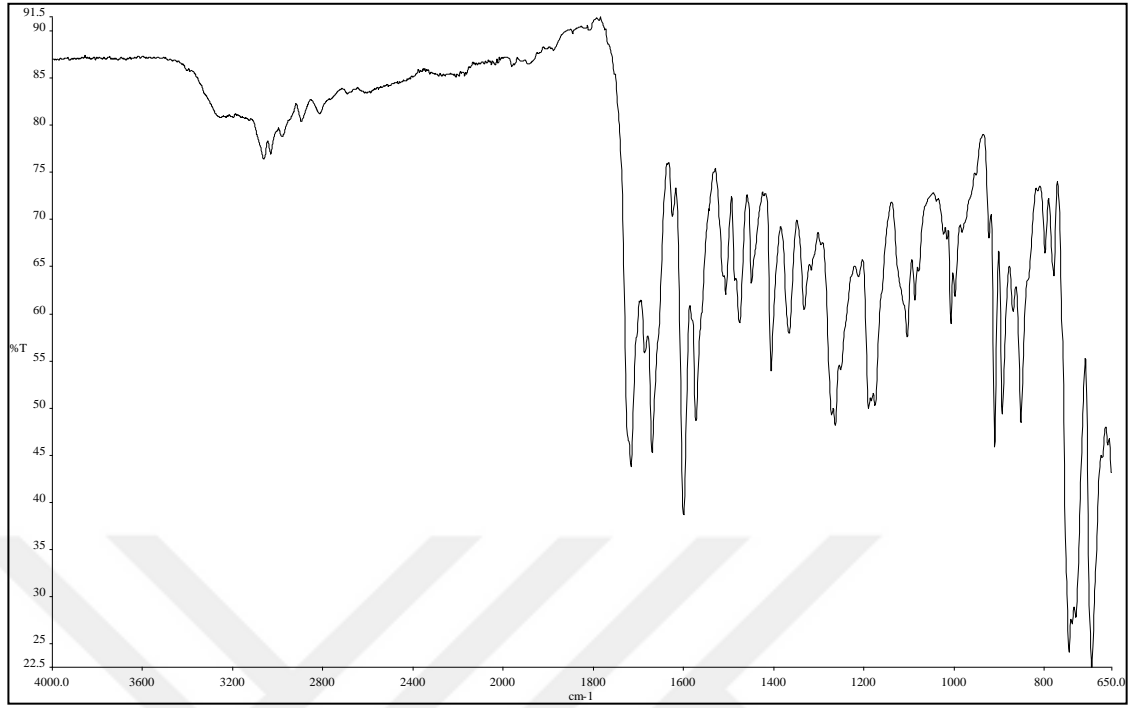
Şekil 4.5. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ^{13}C -NMR spektrumu

4.4.4. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (CB) sentezi

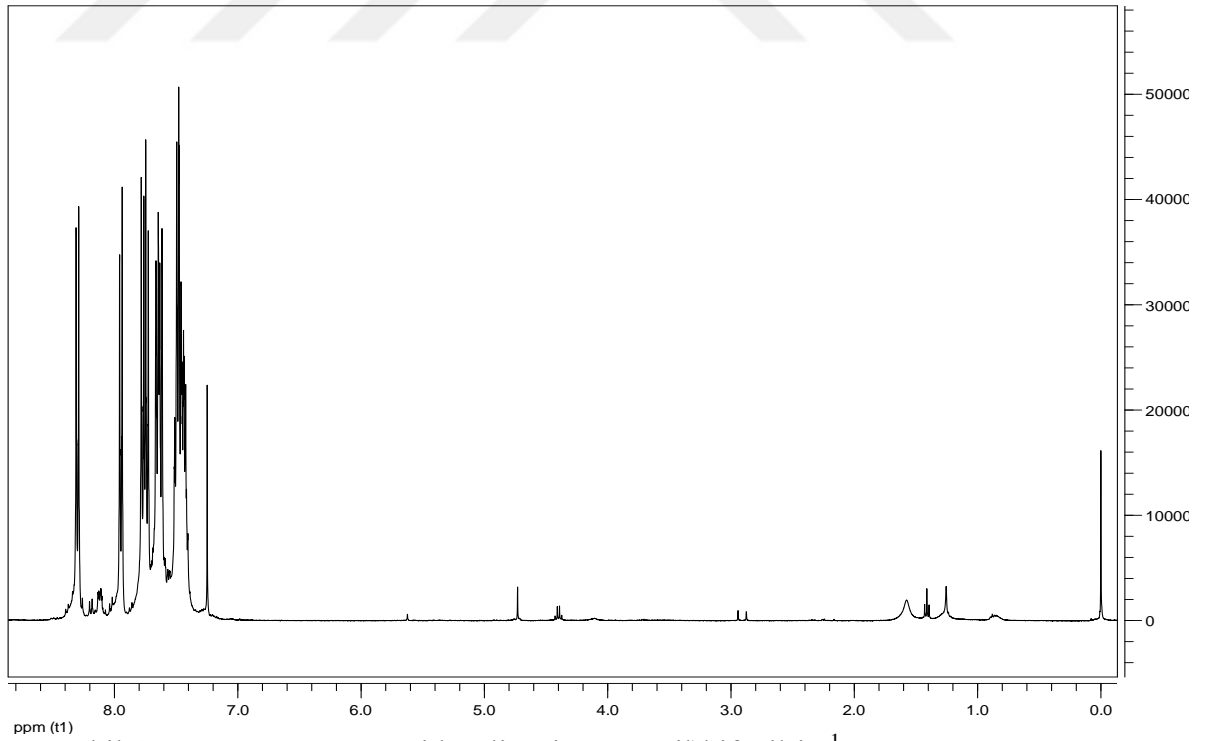


4-Bifenilhidroksimoil klorür (1,5 mmol; 0,39 g), 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C' nin altına kadar soğutulmuştur. Üzerine 2-klorobenzimidazolün alkollü çözeltisi (3 mmol; 0,46 g) damla damla eklenmiştir. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Su eklenerek çökmesi sağlanmış ve süzölmüştür. %1'lik NaHCO_3 , saf su ve alkol ile yıkanarak P_4O_{10} üzerinde kurutulmuştur.

Renk açık sarı, verim = %50, erime noktası = 175 °C, molekül ağırlığı = 375,8 g/mol, molekül formülü = $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$, elemental analiz teorik (deneysel) %C: 67,12 (67,65); %H: 3,75 (4,29); %N:11,18 (11,69), IR (cm^{-1}) (Şekil 4.6), O-H 3340y; Ar(C-H) 3061z; C=O 1716ş; C=N 1502o; C-C 1669ş; C-Cl 851ş; N-OH 1103ş, ^1H -NMR(CDCl_3) (Şekil 4.7) N-OH (s, 1H) 8,3 ppm; Ar (C-H) (m, 13H) 7,9-7,4 ppm.

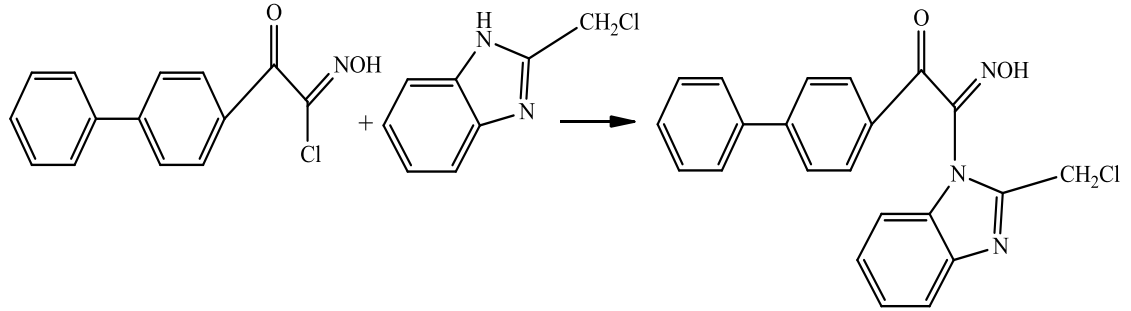


Şekil 4.6. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu



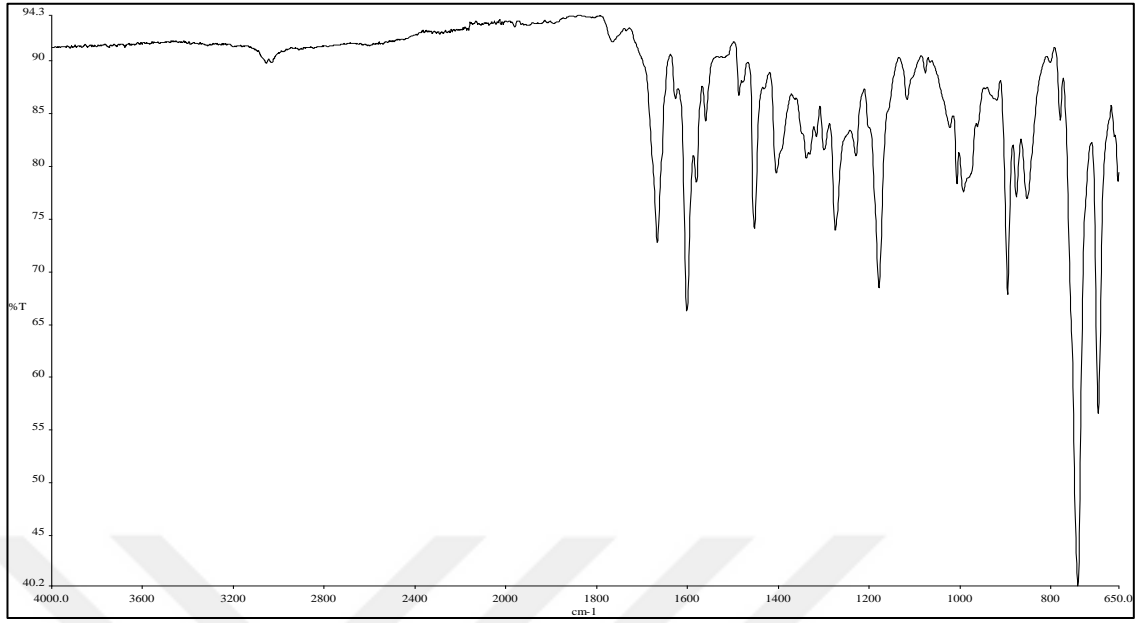
Şekil 4.7. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹H-NMR spektrumu

4.4.5. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (CMB) sentezi

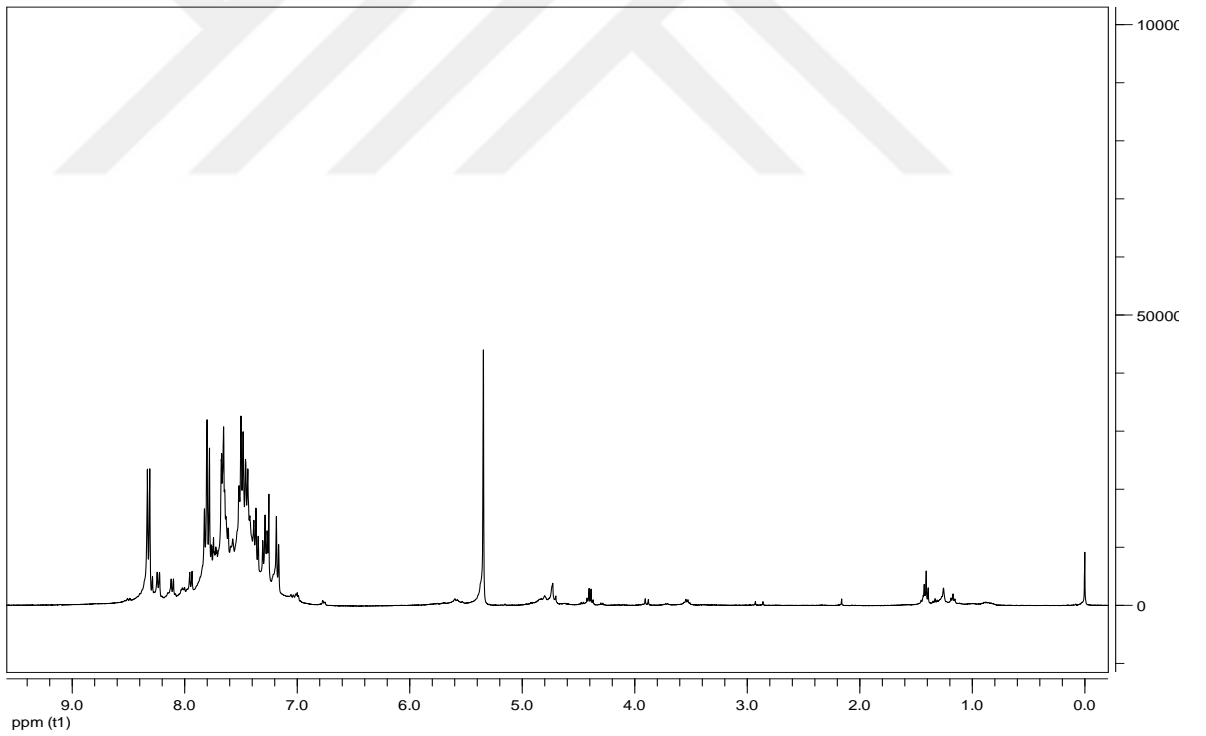


4-Bifenilhidroksimoil klorür (1,5 mmol; 0,38 g), 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C' nin altına kadar soğutulmuştur. Üzerine 2-klorometilbenzimidazolün alkollü çözeltisi (3 mmol; 0,5 g) damla damla eklenmiştir. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Su eklenerek çökmesi sağlanmış ve süzümüştür. %1'lik NaHCO₃, saf su ve alkol ile yıkanarak P₄O₁₀ üzerinde kurutulmuştur.

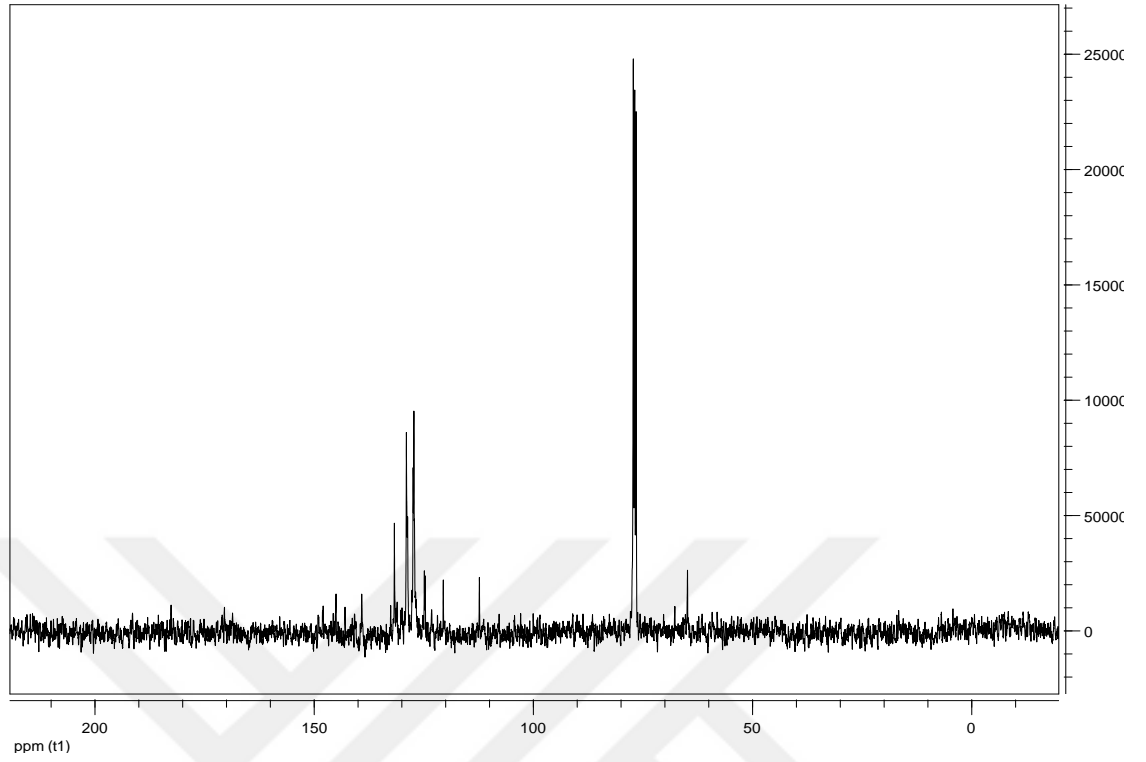
Renk açık turuncu, verim = %55, erime noktası = 186 °C, molekül ağırlığı = 389,8 g/mol, molekül formülü = C₂₂H₁₆O₂N₃Cl, elemental analiz teorik (deneysel) %C:67,78 (68,20); %H: 4,13 (4,47); %N:10,78 (11,28), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.8), O-H 3200y; Ar(C-H) 3053z; C=O 1666ş; C=N 1600ş; C-C 1452ş; C-Cl 852o; N-OH 1006o, ¹H-NMR(CDCl₃), (Şekil 4.9) N-OH (s, 1H) 8,33 ppm; Ar (C-H) (m, 13H) 7,9-7,1 ppm; alifatik C-H (s, 2 H) 5,4 ppm, ¹³C-NMR (CDCl₃) (Şekil 4.10), C(karbonil) 182 ppm, C(oksım) 170 ppm, C(aromatik) 124-131 ppm, C(alifatik) 65 ppm, C-Cl 76-77 ppm.



Şekil 4.8. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu

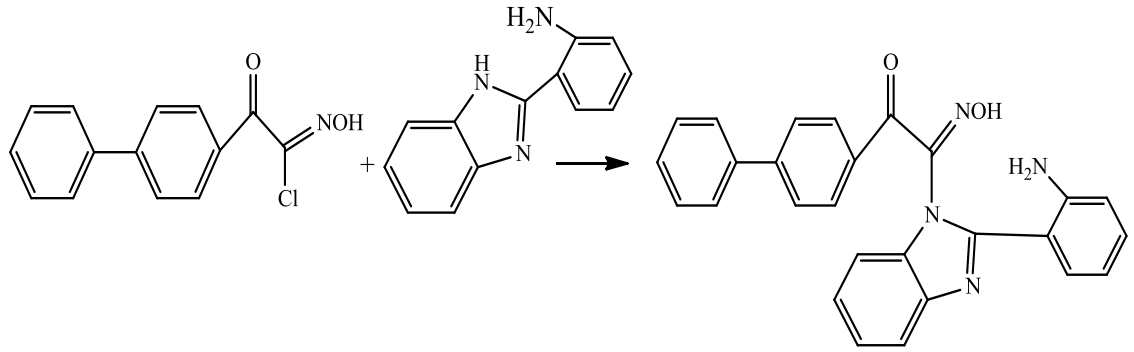


Şekil 4.9. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.10. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ^{13}C -NMR spektrum

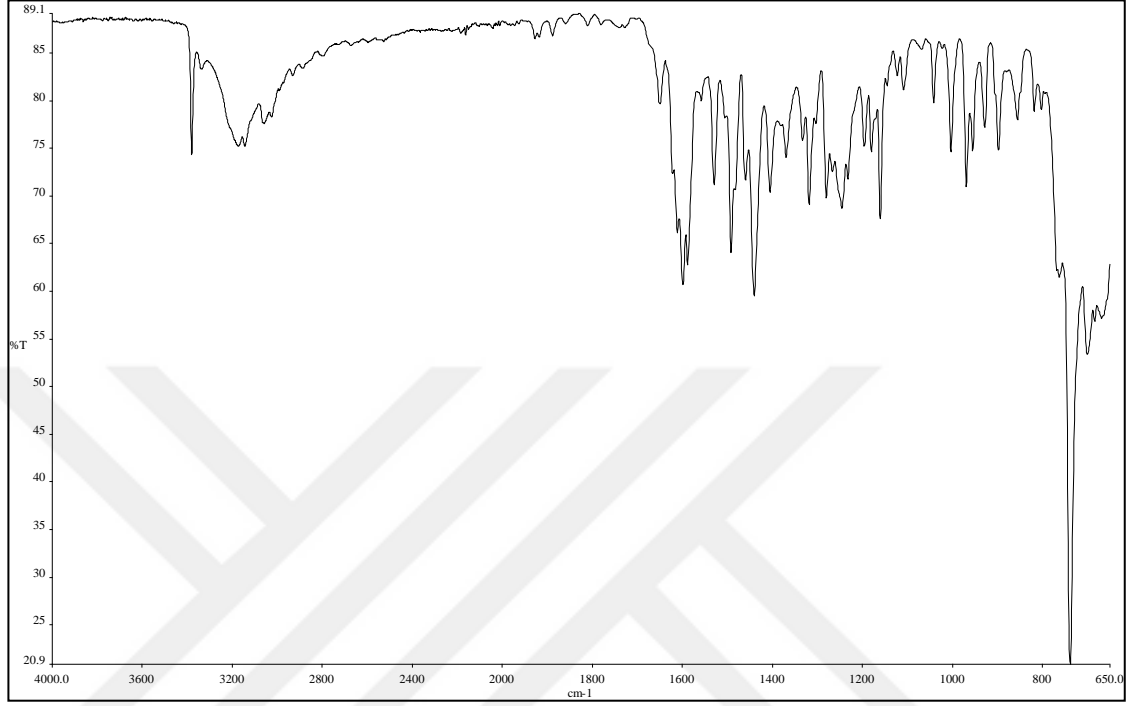
4.4.6. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (AFB) sentezi



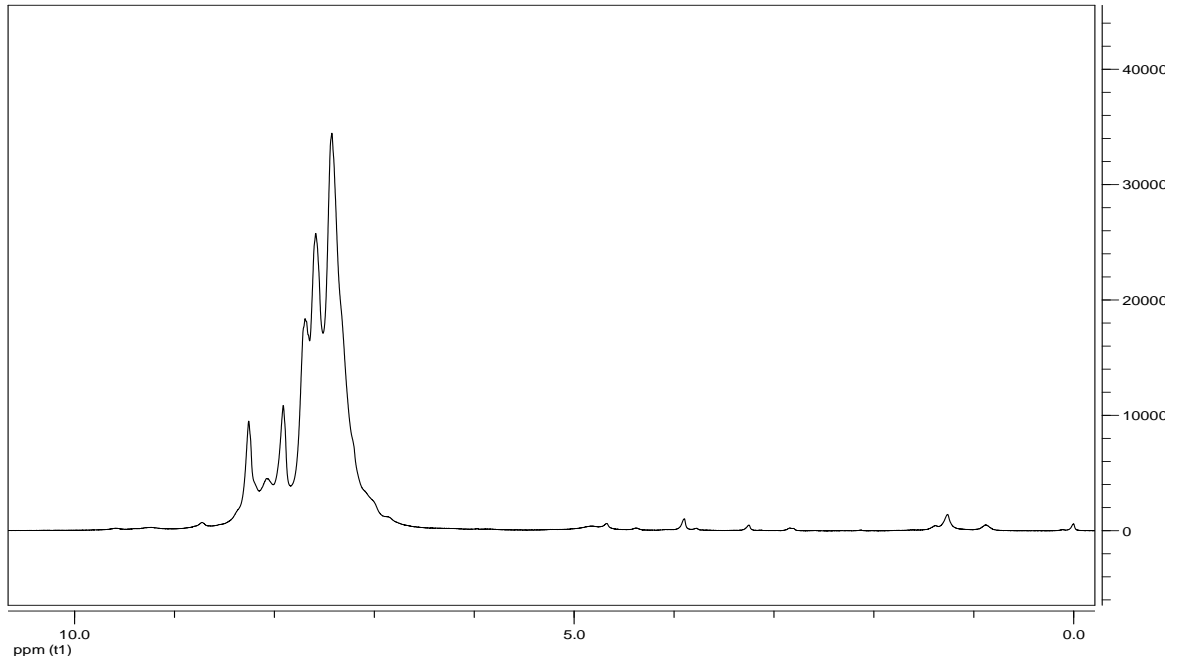
4-Bifenilhidroksimoil klorür (1,5 mmol; 0,39 g), 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C' nin altına kadar soğutulmuştur. Üzerine 2-(2-aminofenil)benzimidazol alkollü çözeltisi (3 mmol; 0,63 g) damla damla eklenmiştir. Soğukta 2 saat, oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Su eklenerek çökmesi sağlanmış ve süzölmüştür. %1'lik NaHCO_3 , saf su ve alkol ile yıkanarak P_4O_{10} üzerinde kurutulmuştur.

Renk koyu yeşil, verim = %85, erime noktası = 210 °C, moleköl ağırlığı = 432,5 g/mol, moleköl formülü = $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$, elemental analiz teorik (deneysel) %C:69,50 (69,59); %H: 4,97 (4,99); %N:11,92 (11,73), IR (cm^{-1}) (Şekil 4.11),O-H 3350y; N-H 3290;

Ar(C-H) 3172z; C=O 1649z; C=N 1598ş; C-C 1491ş; N-OH 1160z, ¹H-NMR(CDCl₃) (Şekil 4.12) N-OH (s, 1H) 8,2 ppm; Ar (C-H) (m, 17H) 7,9-7,4 ppm,NH₂ (s, 2H) 3,9 ppm.

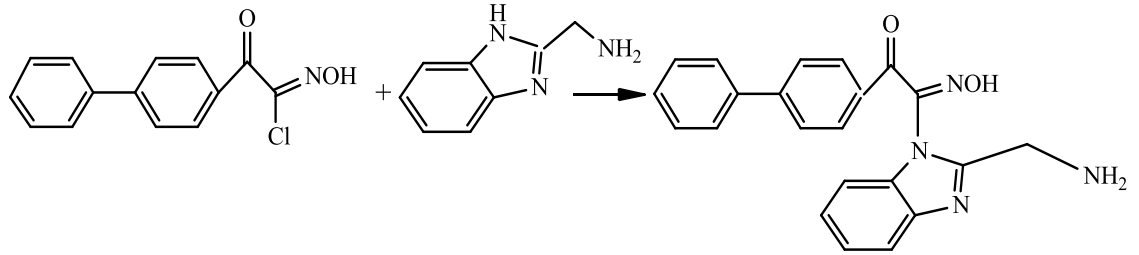


Şekil 4.11. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu



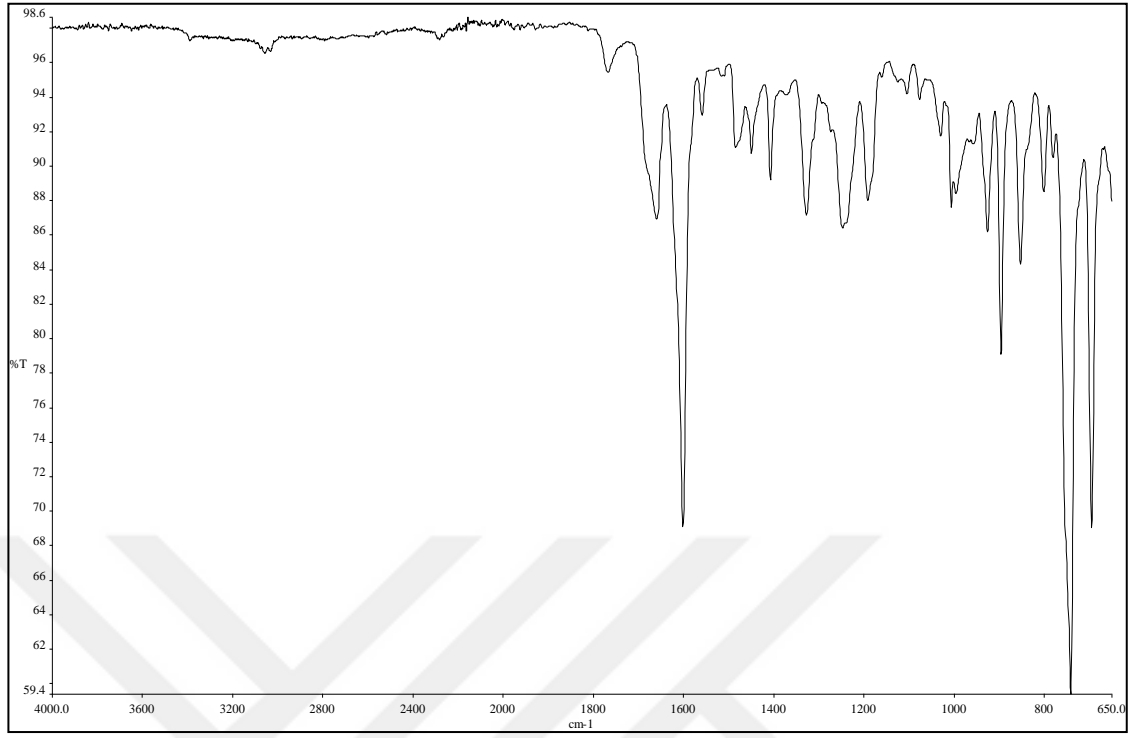
Şekil 4.12. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹H-NMR spektrumu

4.4.7. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (AMB) sentezi

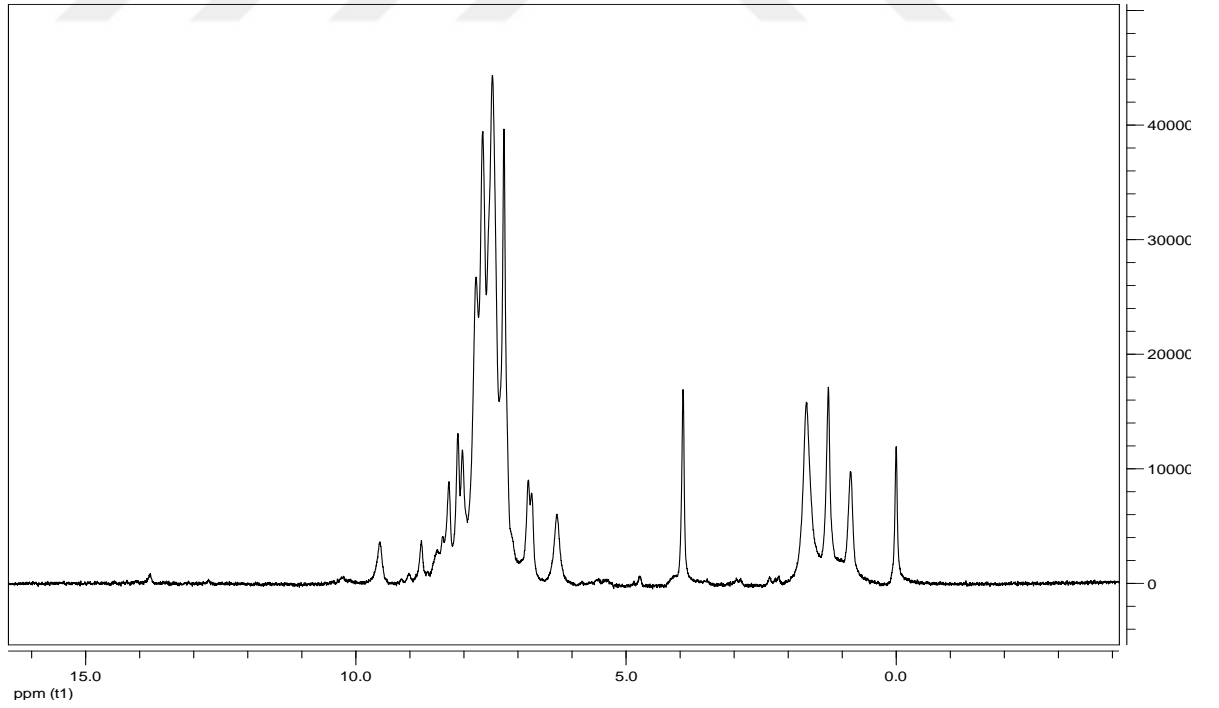


4-Bifenilhidroksimoil klorür (1,5 mmol; 0,39 g), 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C' nin altına kadar soğutulmuştur. Üzerine 2-(aminometil)benzimidazolün alkollü çözeltisi (3 mmol; 0,66 g) damla damla eklenmiştir. Soğukta 2 saat oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Su eklenerek çökmesi sağlanmış ve süzölmüştür. %1'lik NaHCO₃, saf su ve alkol ile yıkanarak P₄O₁₀ üzerinde kurutulmuştur.

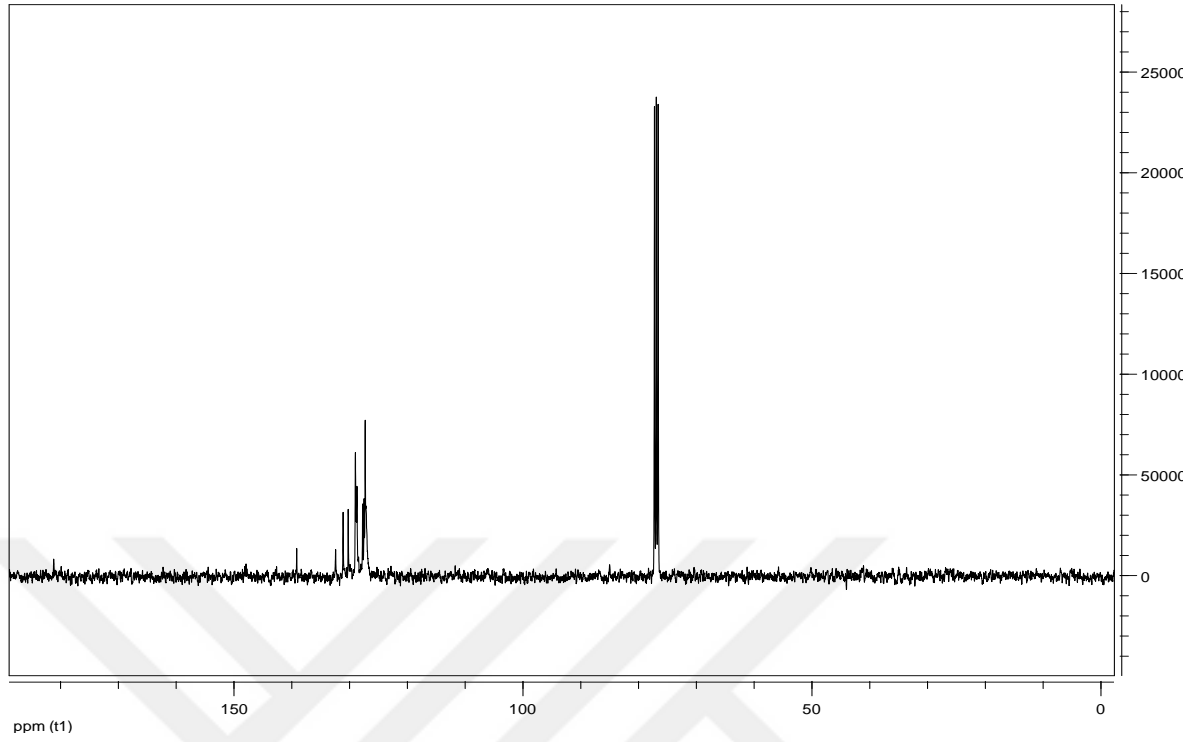
Renk yeşil, verim = %55, erime noktası = 219 °C, moleköl ağırlığı = 491,3 g/mol, moleköl formölü = C₂₂H₂₀O₂N₄Cl₂, elemental analiz teorik (deneysel) %C: 59,61 (59,98); %H: 4,54 (4,30); %N:12,64 (12,45), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.13), O-H 3370y; Ar(C-H) 3170z; C=O 1699o; C=N 1600ş; C-C 1484z; N-OH 1006z, ¹H-NMR(CDCl₃) (Şekil 4.14) N-OH (s, 1H) 8,7 ppm; Ar (C-H) (m, 13H) 8,1-6,8 ppm; NH₂ (s, 2H) 3,9 ppm; alifatik C-H (t, 3 H) 1,9-0,8 ppm, ¹³C-NMR (CDCl₃) (Şekil 4.15), C(karbonil) 181 ppm, C(oksım) 162 ppm, C(aromatik) 127-130 ppm, C-NH₂ 76-77 ppm.



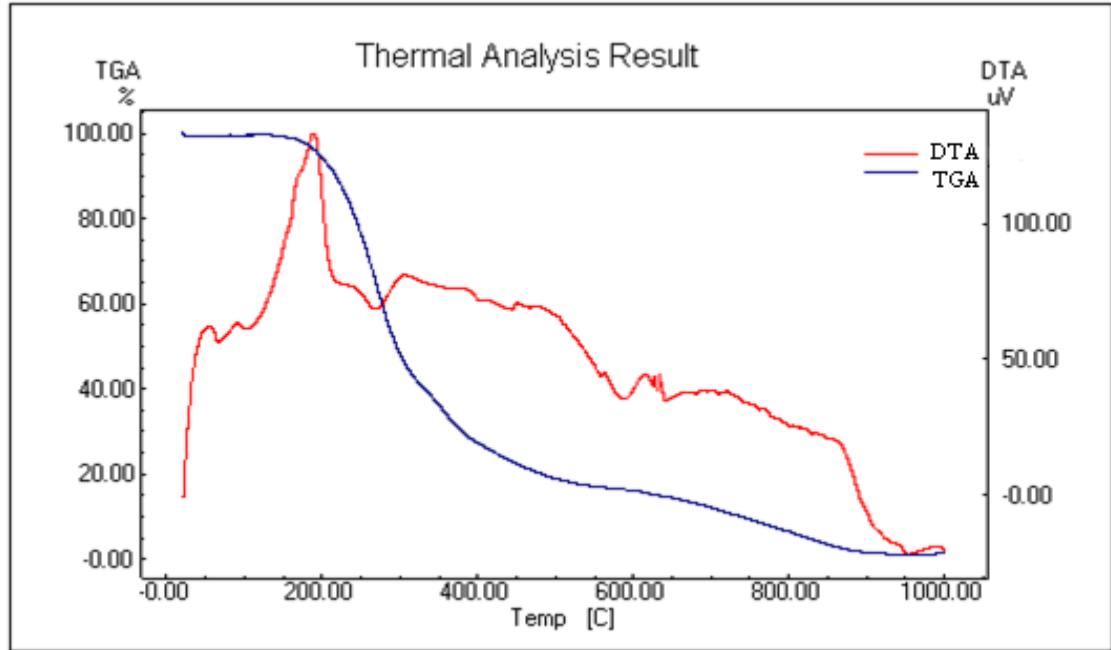
Şekil 4.13. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu



Şekil 4.14. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

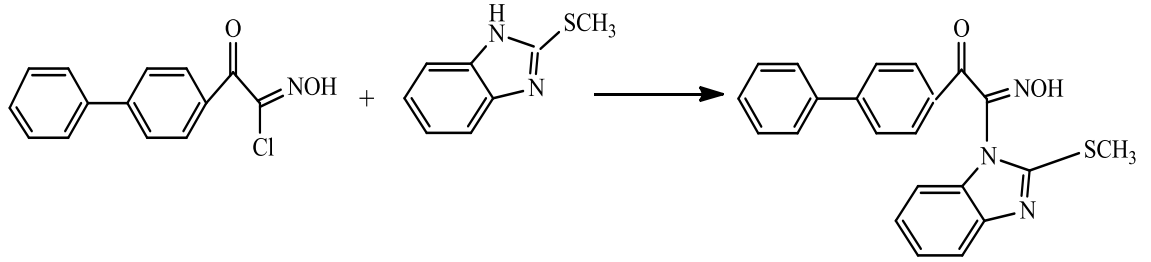


Şekil 4.15. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ^{13}C -NMR spektrumu



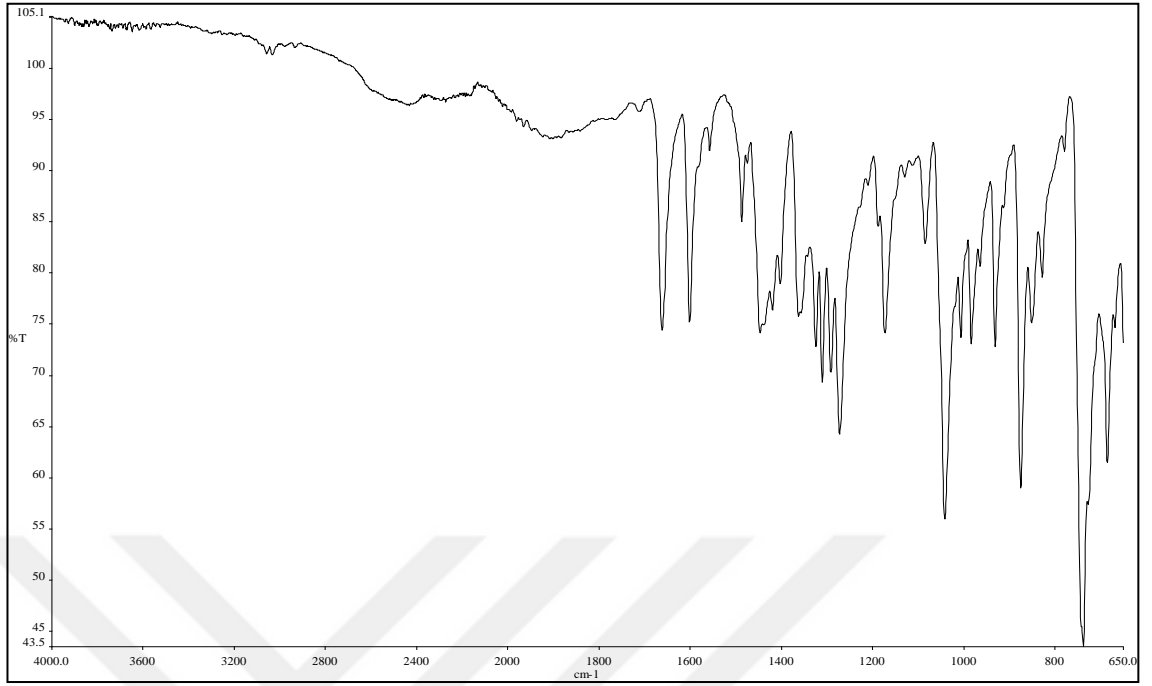
Şekil 4.16. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in TG/DTA diyagramı

4.4.8. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil (MTB) sentezi

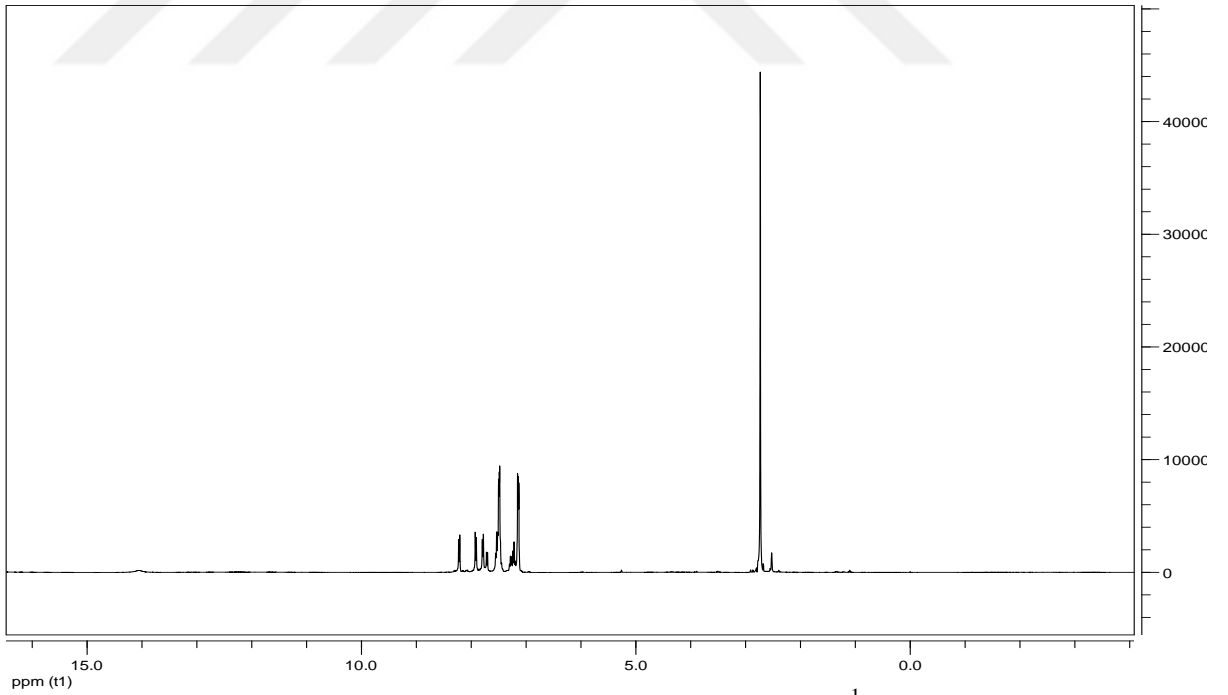


4-Bifenilhidroksimoil klorür (1,5 mmol; 0,39 g), 50 mL etanolde çözülüp, 0 °C' nin altına kadar soğutulmuştur. Üzerine 2-(metiltiyo)benzimidazolün alkollü çözeltisi (3 mmol; 0,49 g) damla damla eklenmiştir. Soğukta 2 saat oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Su eklenerek çökmesi sağlanmış ve süzölmüştür. %1'lik NaHCO₃, saf su ve alkol ile yıkanarak P₄O₁₀ üzerinde kurutulmuştur.

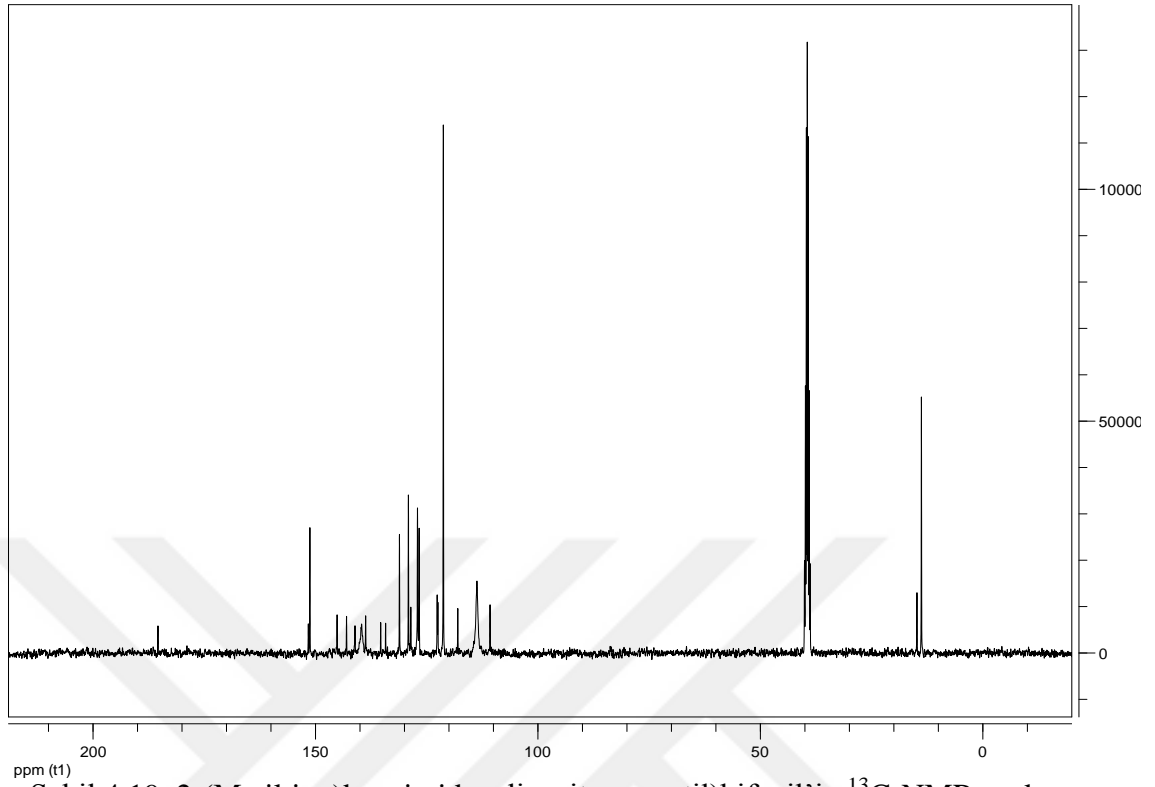
Renk açık sarı, verim = %50, erime noktası = 190 °C, moleköl ağırlığı = 327,4 g/mol, moleköl formülü = C₁₇H₁₇O₂N₃S, elemental analiz teorik (deneysel) %C: 62,37 (62,06); %H: 5,23 (4,93); %N:12,84 (14,95); %S: 9,79 (17,07), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.17), O-H 3180y; Ar(C-H) 3160z; C=O 1661o; C=N 1600ş; C-C 1486o; N-OH 1041ş, ¹H-NMR(CDCl₃) (Şekil 4.18), N-OH (s, 1H) 8,7 ppm; Ar (C-H) (m, 13H) 8,1-6,8 ppm; NH₂ (s, 2H) 3,9 ppm; alifatik C-H (t, 3 H) 1,9-0,8 ppm, ¹³C-NMR (CDCl₃) (Şekil 4.19), C(karbonil) 188 ppm, C(oksım) 153 ppm, C(aromatik) 112-146 ppm, C(alifatik) 39 ppm, C-SCH₃ 14 ppm.



Şekil 4.17. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in FT-IR spektrumu

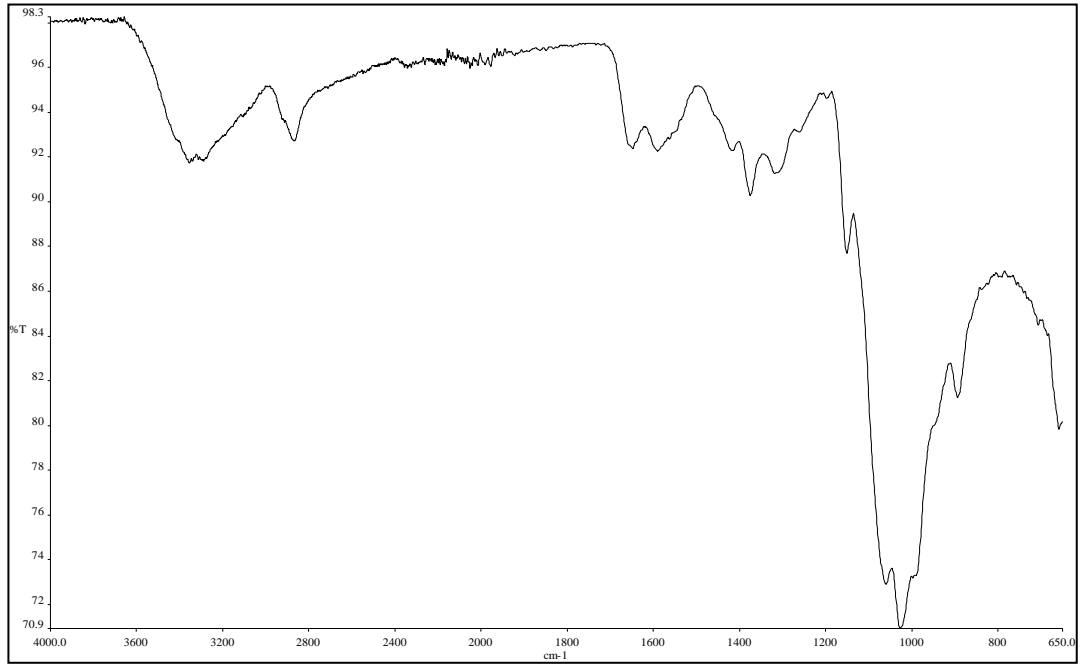


Şekil 4.18. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹H-NMR spektrumu



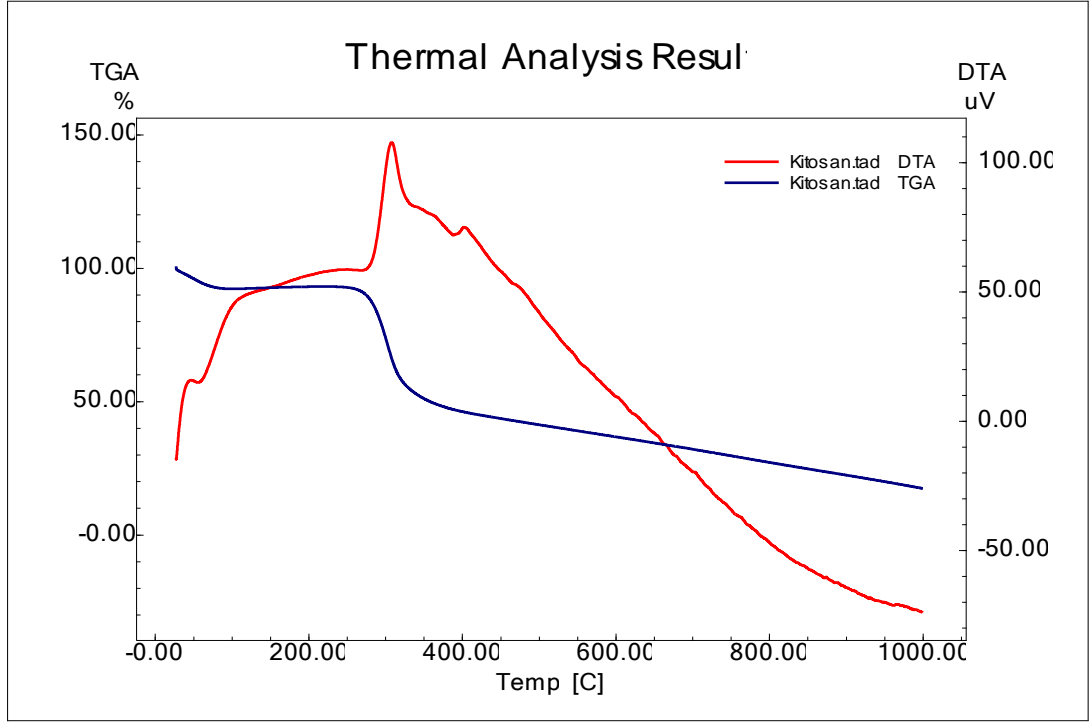
Şekil 4.19. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ^{13}C -NMR spektrumu

4.4.8. Kitosan

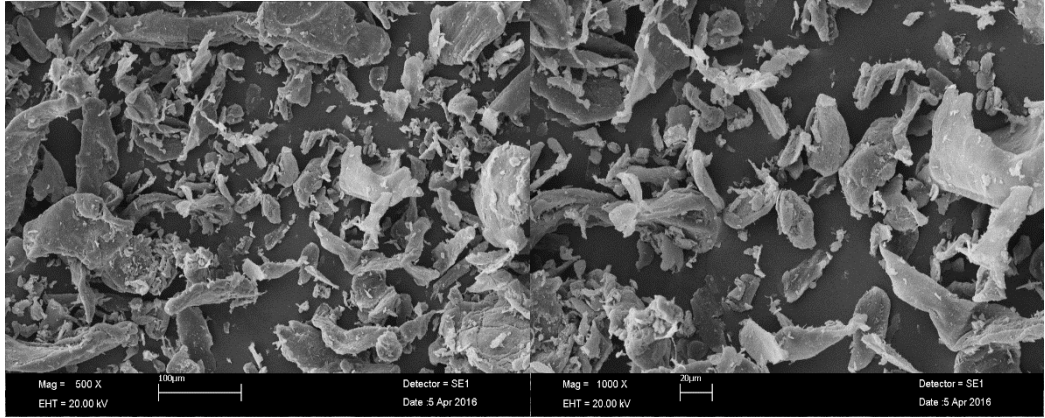


Şekil 4.20. Kitosan'ın FT-IR spektrumu

IR (cm^{-1}) (Şekil 4.20), O-H 3356y; C-H 2867ş; C=N 1645ş; C=C 1589o; C-O 1151z, 892o; C-O-C 1025ş.

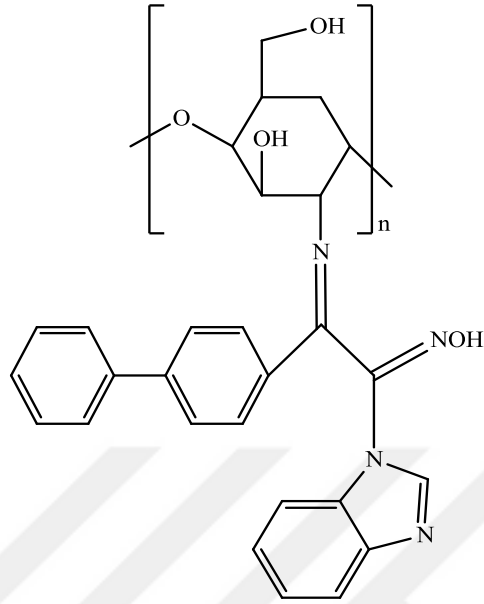


Şekil 4.21. Kitosan'ın TG/DTA Diyagramı



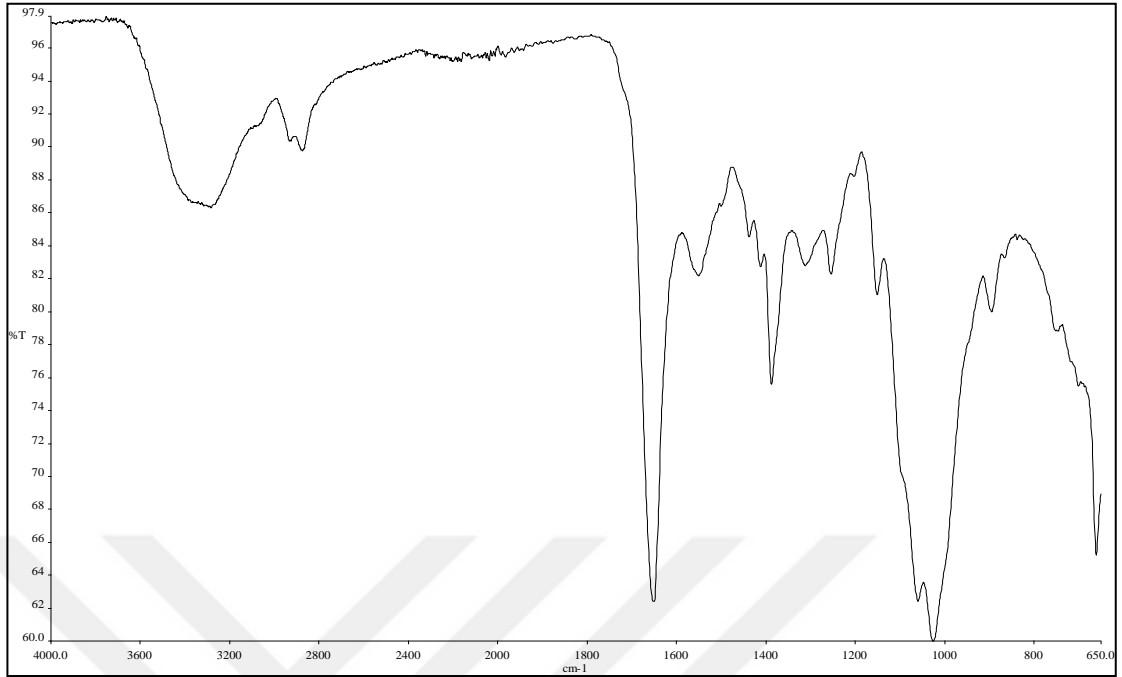
Resim 4.1. Kitosan'ın SEM görüntüsü

4.4.9. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (BK) sentezi

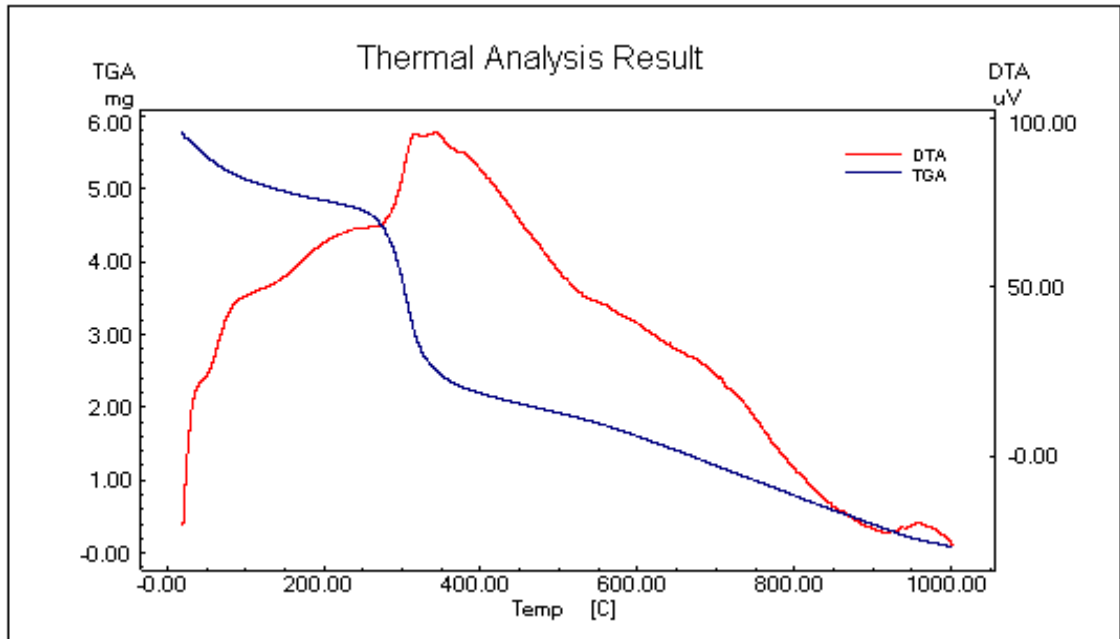


Kitosan (0,02 mol; 4,00 g) 125 mL DMF’de 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (0,02 mol; 7,25 g) 40 mL DMF de çözülmüş ve kitosan üzerine eklenip N₂ atmosferinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Deney sonucunda sıcak olarak süzülen madde etil alkol ile yıkanıp, etüvde kurutulmuştur.

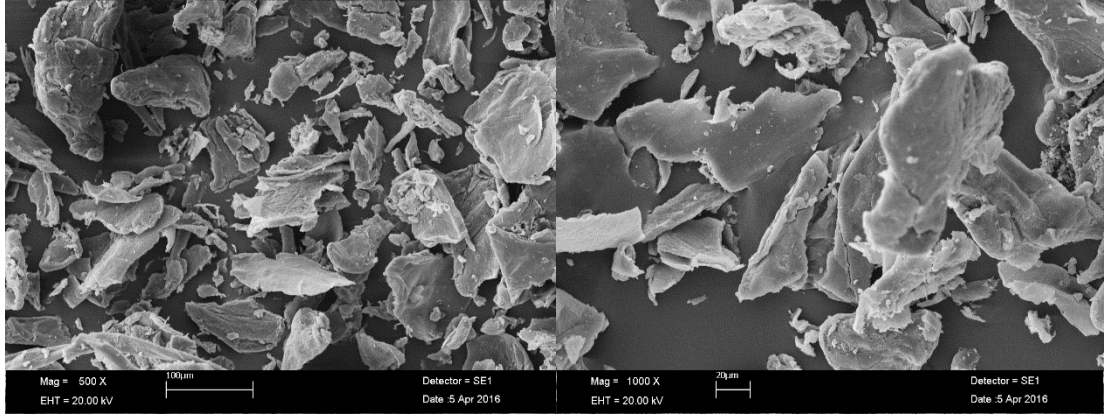
Renk kirlili beyaz, verim = %55, erime noktası = 275 °C, molekül ağırlığı = 398,5 g/mol, molekül formülü = C₂₈H₂₆O₅N₄, elemental analiz teorik (deneysel) %C:67,46 (67,73); %H: 5,25 (4,85); %N:11,24 (11,13), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.22), O-H 3283y; C-H 2873ş;C=N 1649ş; C=C 1549o;C-O 1150z, 894o; C-O-C 1030ş.



Şekil 4.22. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu

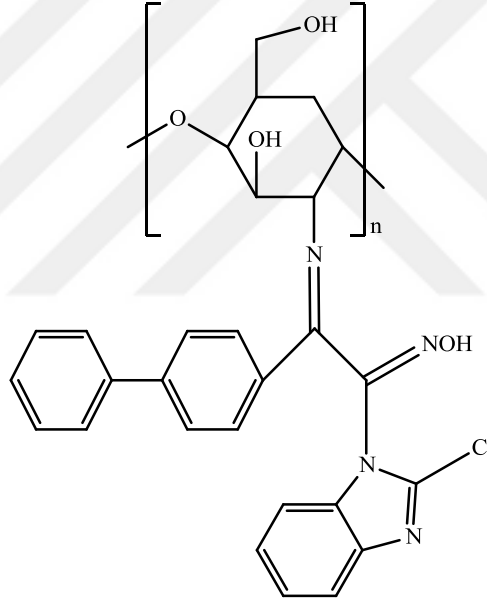


Şekil 4.23. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosanın TG/DTA diyagramı



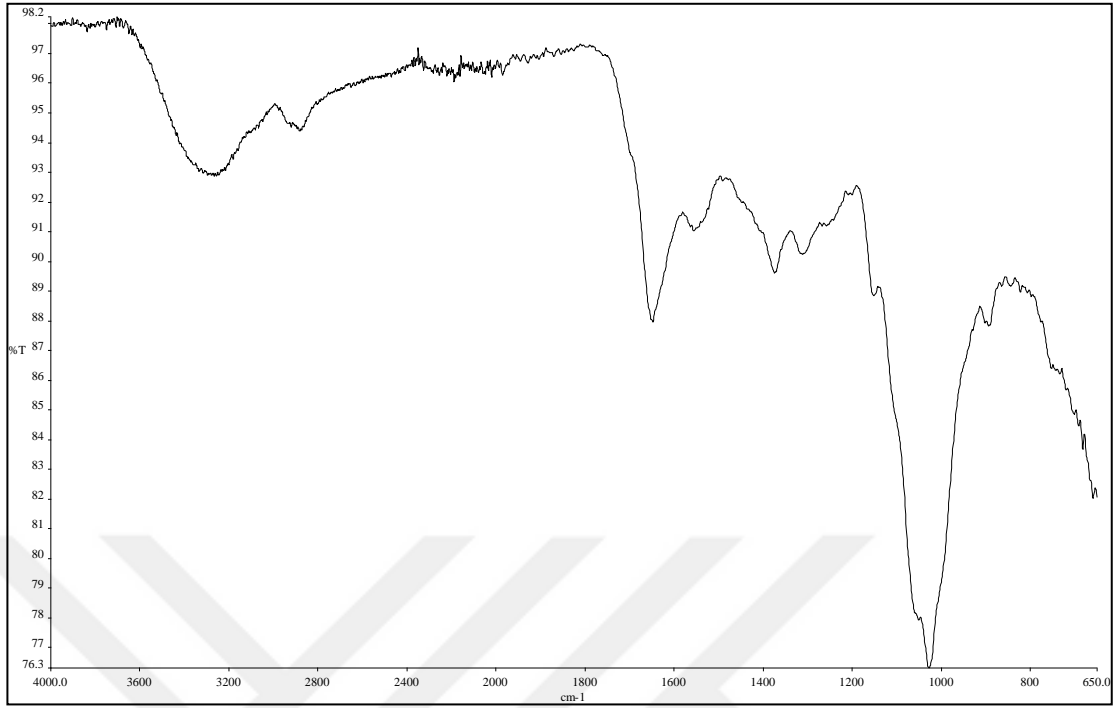
Resim 4.2. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosanın SEM görüntüsü

4.4.10. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (CBK) sentezi

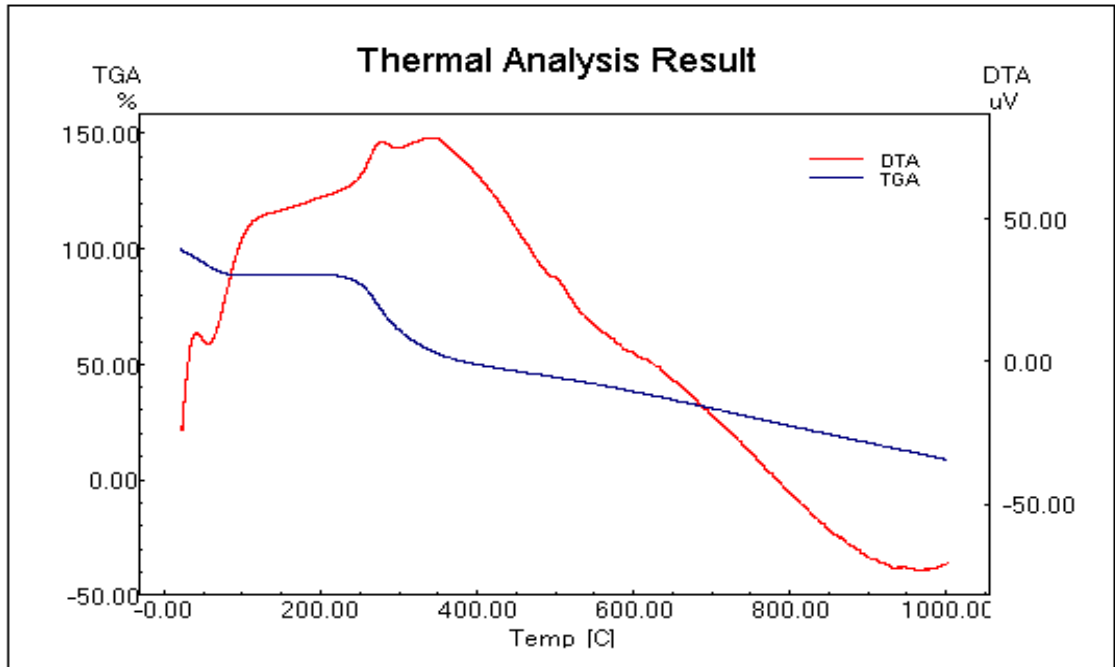


Kitosan (1,40 mmol; 0,23 g) 40 mL DMF’de 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,58 g) 20 mL DMF de çözülmüş ve kitosan üzerine eklenip N₂ atmosferinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Deney sonucunda sıcak olarak süzülen madde etil alkol ile yıkayıp, etüvde kurutulmuştur.

Renk kirli beyaz, verim = %55, erime noktası = 199 °C, molekül ağırlığı = 471,8 g/mol, molekül formülü = C₂₁H₁₄O₂N₃Cl, elemental analiz teorik (deneysel) %C:73,81 (73,10); %H: 2,99 (2,23); %N:8,90 (8,18), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.24), O-H 3265y; C-H 2869o; C=N 1647ş; C=C 1540z;C-O 1170z, 870o; C-O-C 1040ş.

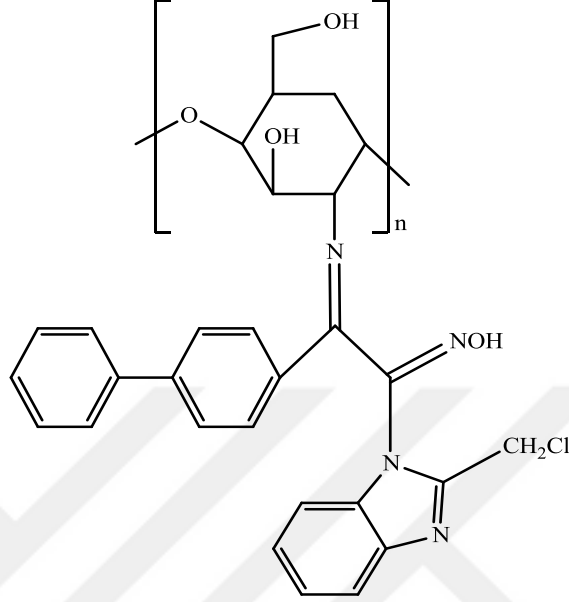


Şekil 4.24. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu



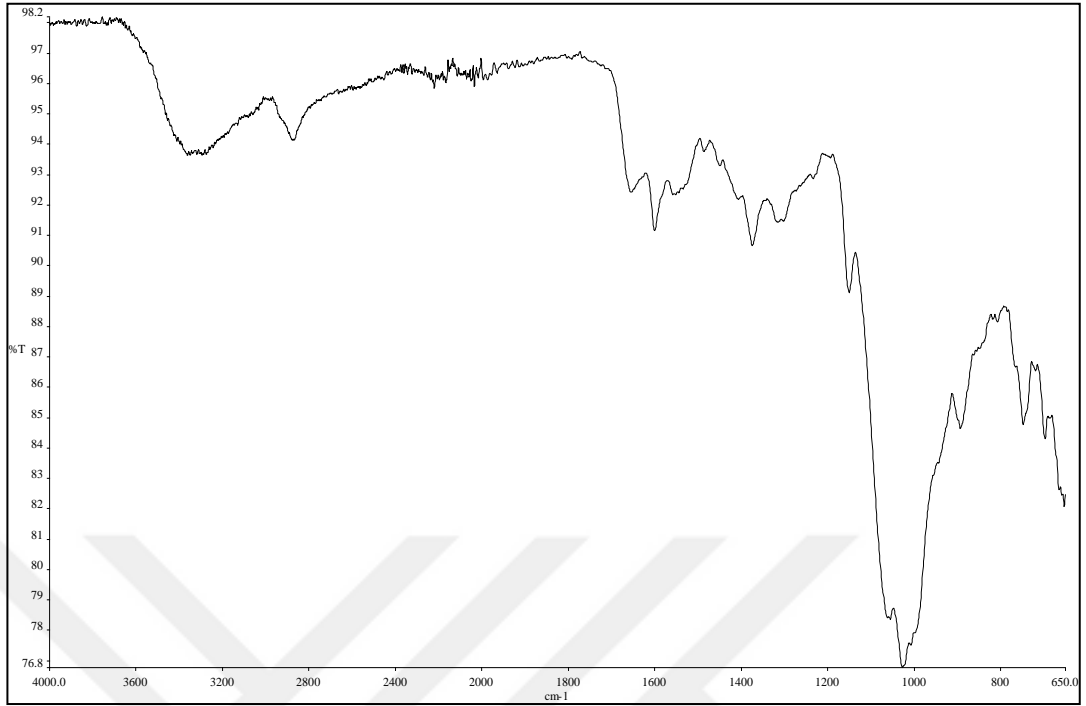
Şekil 4.25. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı

4.4.11. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (CMBK) sentezi



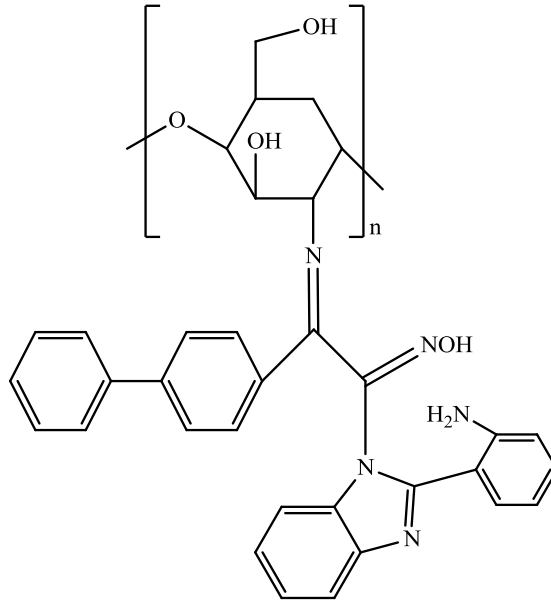
Kitosan (1,40 mmol; 0,23 g) 40 mL DMF’de 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,4 mmol; 0,58 g) 20 mL DMF de çözülmüş ve kitosan üzerine eklenip N₂ atmosferinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Deney sonucunda sıcak olarak süzülen maddeetil alkol ile yıkanıp, etüvde kurutulmuştur.

Renk koyu turuncu, verim = %51, erime noktası = 182 °C, molekül ağırlığı = 389,8 g/mol, molekül formülü = C₂₂H₁₆O₂N₃Cl, elemental analiz teorik (deneysel) %C:67,78 (68,20); %H: 4,13 (4,47); %N:10,78 (10,28), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.26),O-H 3349y; C-H 2849o; C=N 1670z; C=C 1599z;C-O 1200z, 892o; C-O-C 1042ş.



Şekil 4.26. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu

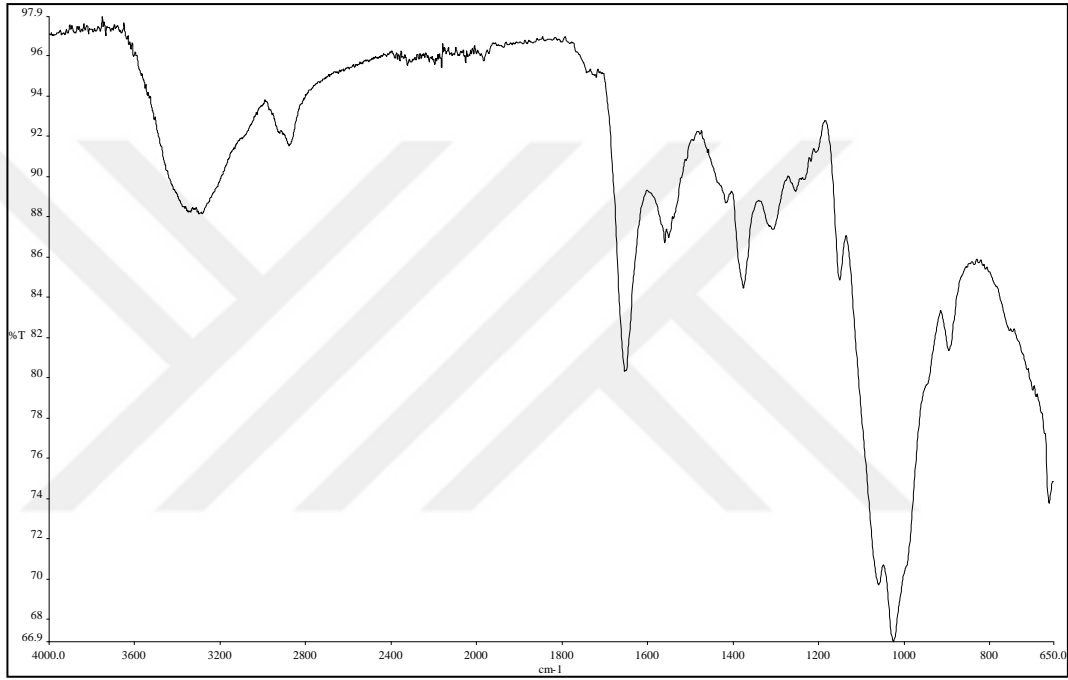
4.4.12. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (AFBK) sentezi



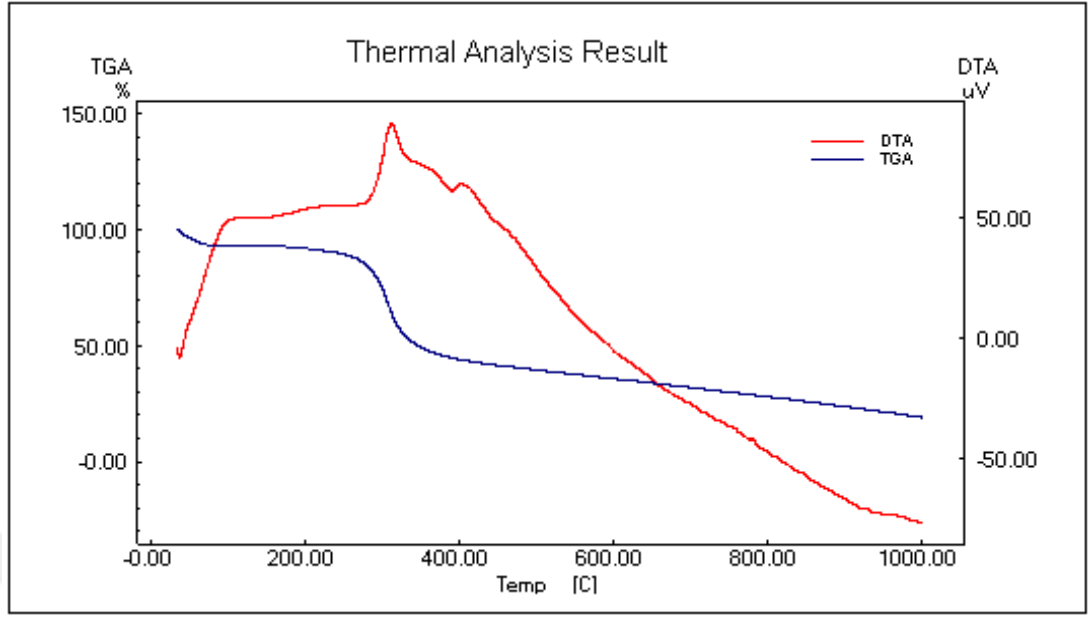
Kitosan (0,01 mol; 2,013 g) 80 mL DMF'de 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (7,10 mmol; 3,01 g) 20 mL DMF de çözülmüş ve kitosan üzerine eklenip N₂ atmosferinde 4 gün geri soğutucu

altında kaynatılmıştır. Deney sonucunda sıcak olarak süzülen madde etil alkol ile yıkayıp, etüvde kurutulmuştur.

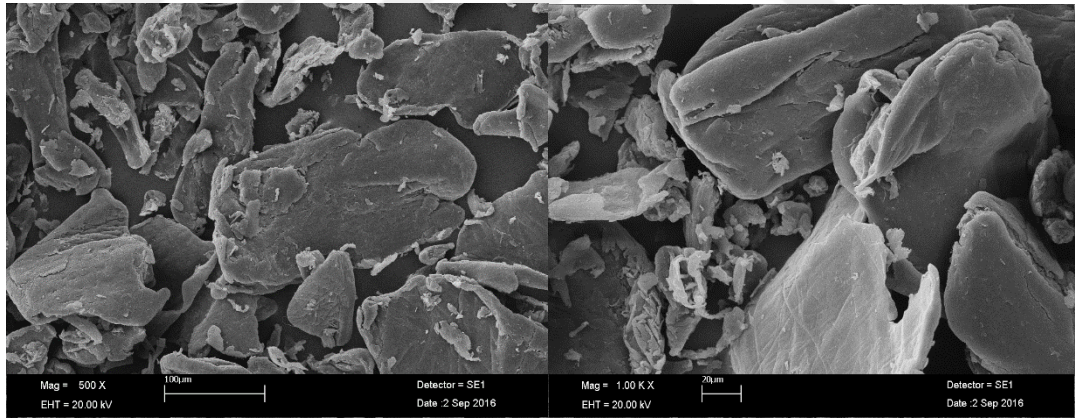
Renk koyu yeşil, verim = %67, erime noktası = 219 °C, molekül ağırlığı = 432,5 g/mol, molekül formülü = $C_{27}H_{20}O_2N_4$, elemental analiz teorik (deneysel) %C:74,99 (74,63); %H: 4,66 (4,62); %N:12,96 (12,87), IR (cm^{-1}) (Şekil 4.27), O-H 3297y; C-H 2876o; C=N 1653ş; C=C 1559o;C-O 1150o, 890o; C-O-C 1040ş.



Şekil 4.27. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu

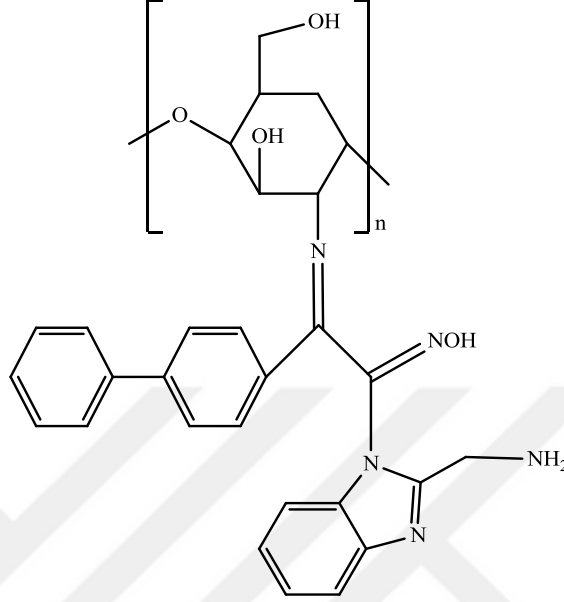


Şekil 4.28. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı



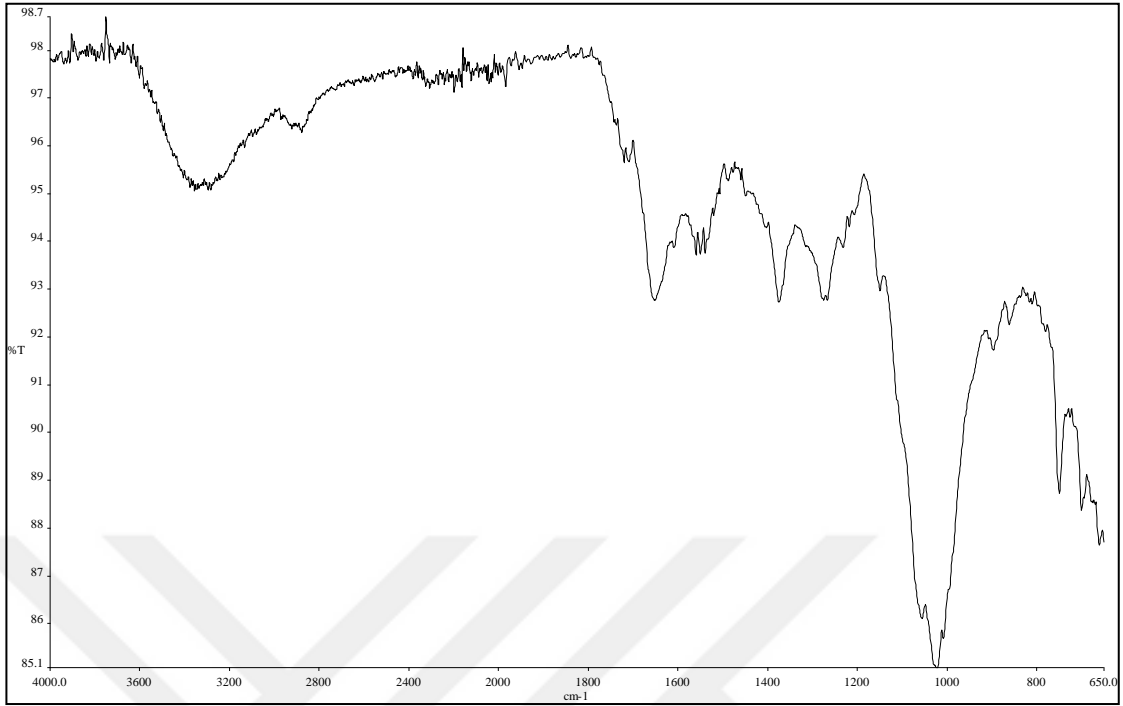
Resim 4.3. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın SEM görüntüsü

4.4.13. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (AMBK) sentezi

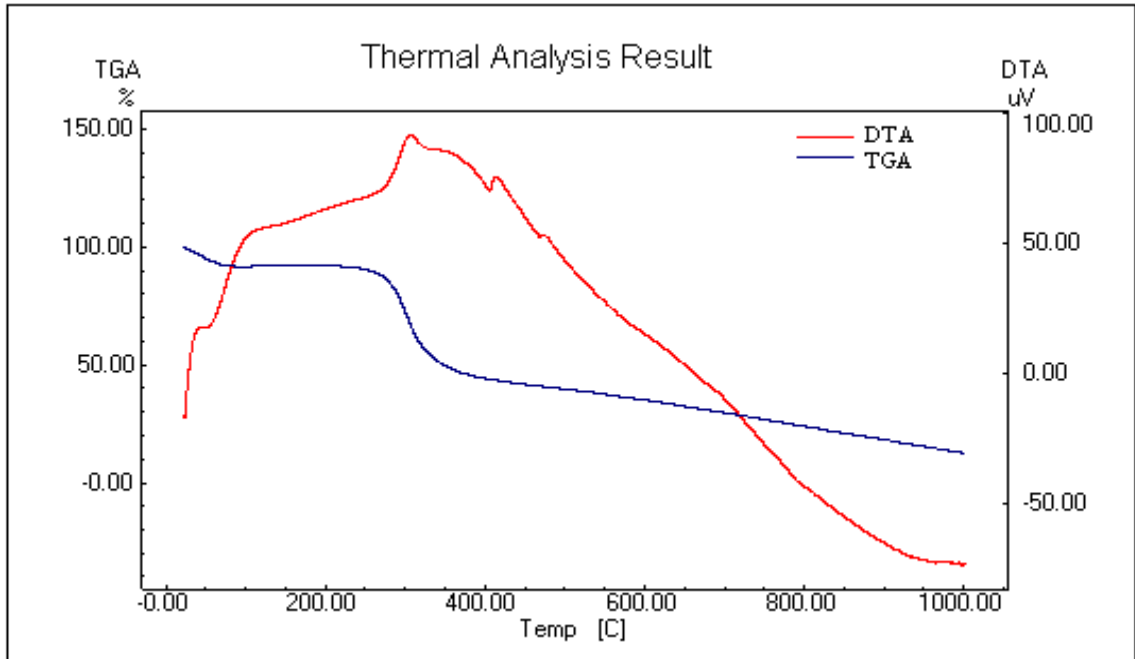


Kitosan (3,66 mmol; 0,69 g) 70 mL DMF’de 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (7,10 mmol; 1,20 g) 20 mL DMF de çözülmüş ve kitosan üzerine eklenip N₂ atmosferinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Deney sonucunda sıcak olarak süzülen maddeyi alkol ile yıkanıp, etüvde kurutulmuştur.

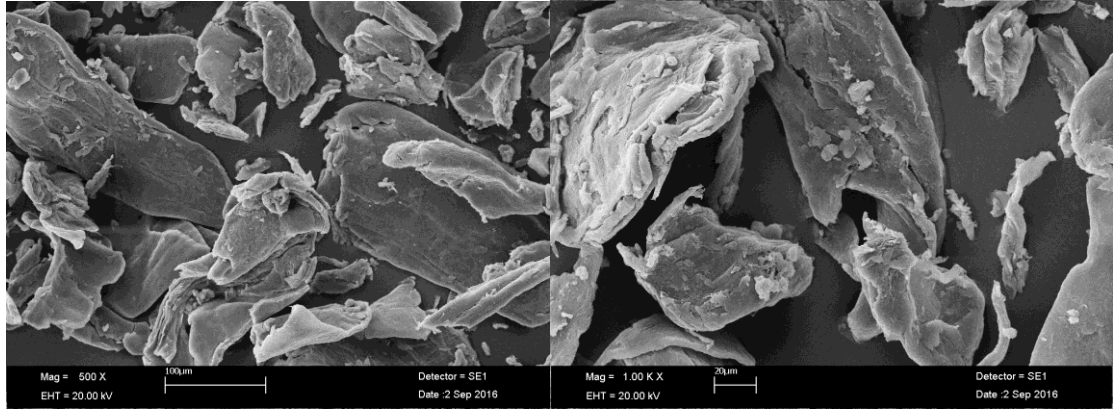
Renk kirliliği yeşil, verim = %52, erime noktası = 250 °C, molekül ağırlığı = 443,3 g/mol, molekül formülü = C₁₄H₁₀O₂NCI, elemental analiz teorik (deneysel) %C:59,61(59,81) %H: 4,54 (4,42); %N:12,64 (13,03), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.29), O-H 3355y; C-H 2866o; C=N 1649o; C=C 1550z; C-O 1128o, 878o; C-O-C 1039ş.



Şekil 4.29. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu

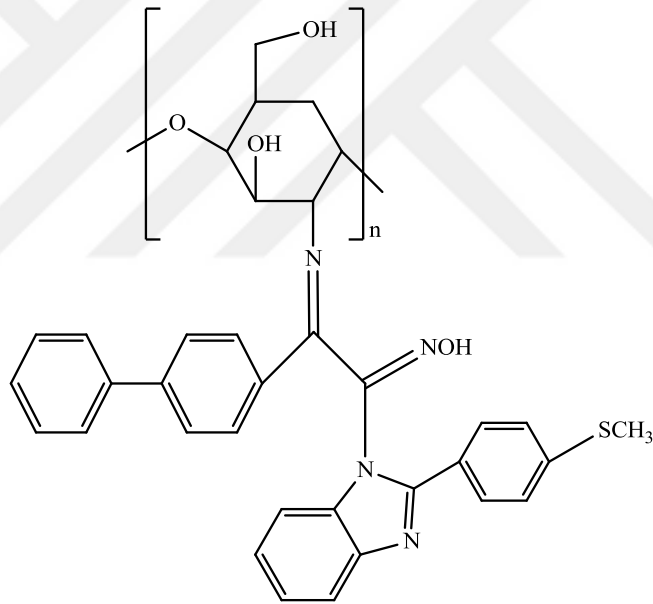


Şekil 4.30. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı



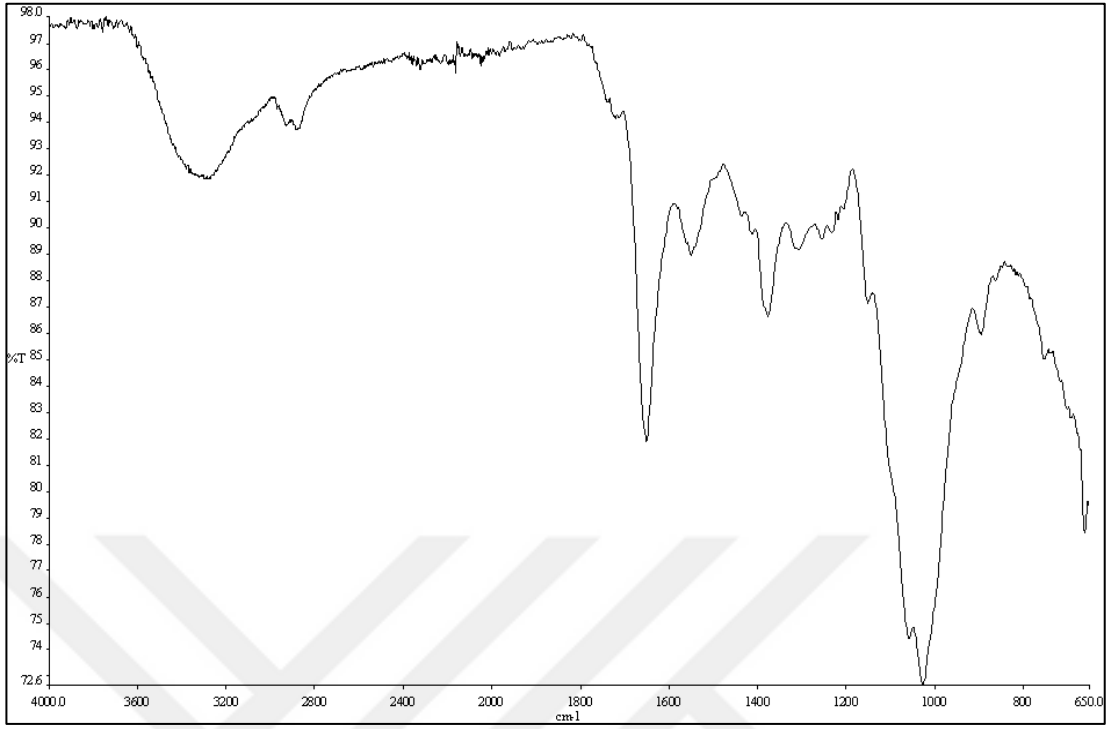
Resim 4.4. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın SEM görüntüsü

4.4.14. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (MTBK) sentezi

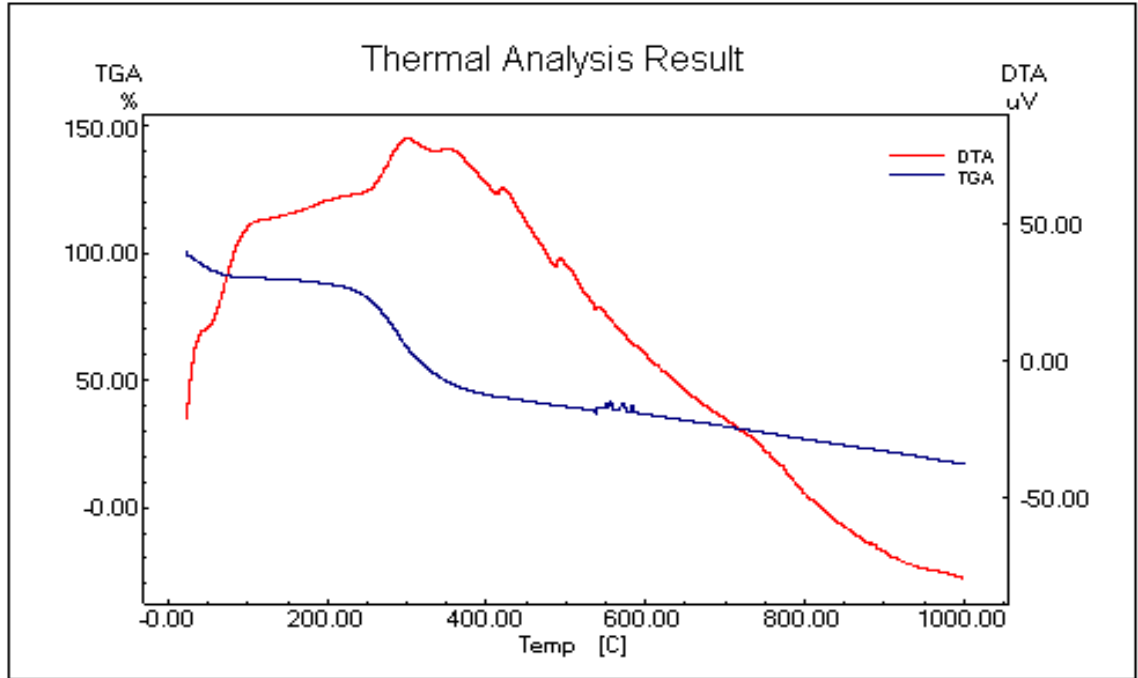


Kitosan (6 mmol; 1,22 g) 80 mL DMF'de 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (4,00 mmol; 1,67 g) 20 mL DMF de çözülmüş ve kitosan üzerine eklenip N₂ atmosferinde 4 gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Deney sonucunda sıcak olarak süzülen madde etil alkol ile yıkanıp, etüv de kurutulmuştur.

Renk sarı, verim = %53, erime noktası = 299 °C, molekül ağırlığı = 575,2 g/mol, molekül formülü = C₂₅H₂₈O₄N₃S, elemental analiz teorik (deneysel) %C:64,36 (43,14); %H: 6,04 (6,79); %N:9,01 (7,38); %S: 6,87 (2,04), IR (cm⁻¹) (Şekil 4.31), O-H 3281y; C-H 2880o; C=N 1650ş; C=C 1540o; C-O 1150o, 890o; C-O-C 1040ş.



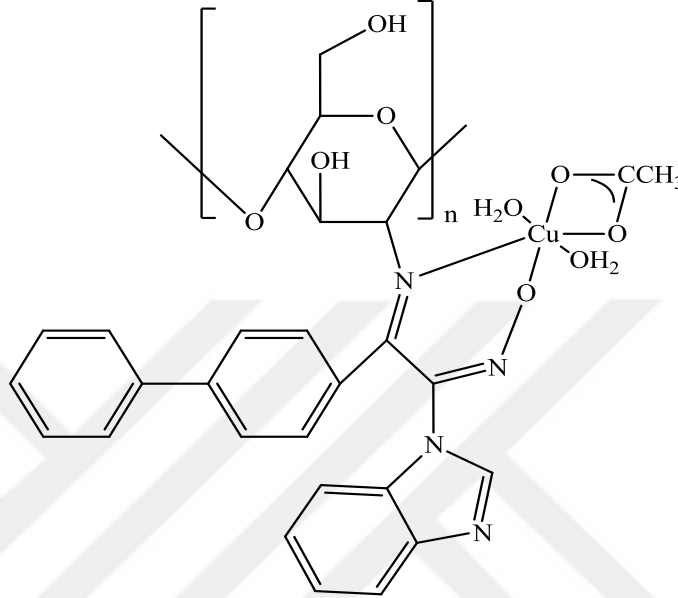
Şekil 4.31. 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın FT-IR spektrumu



Şekil 4.32. 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan'ın TG/DTA diyagramı

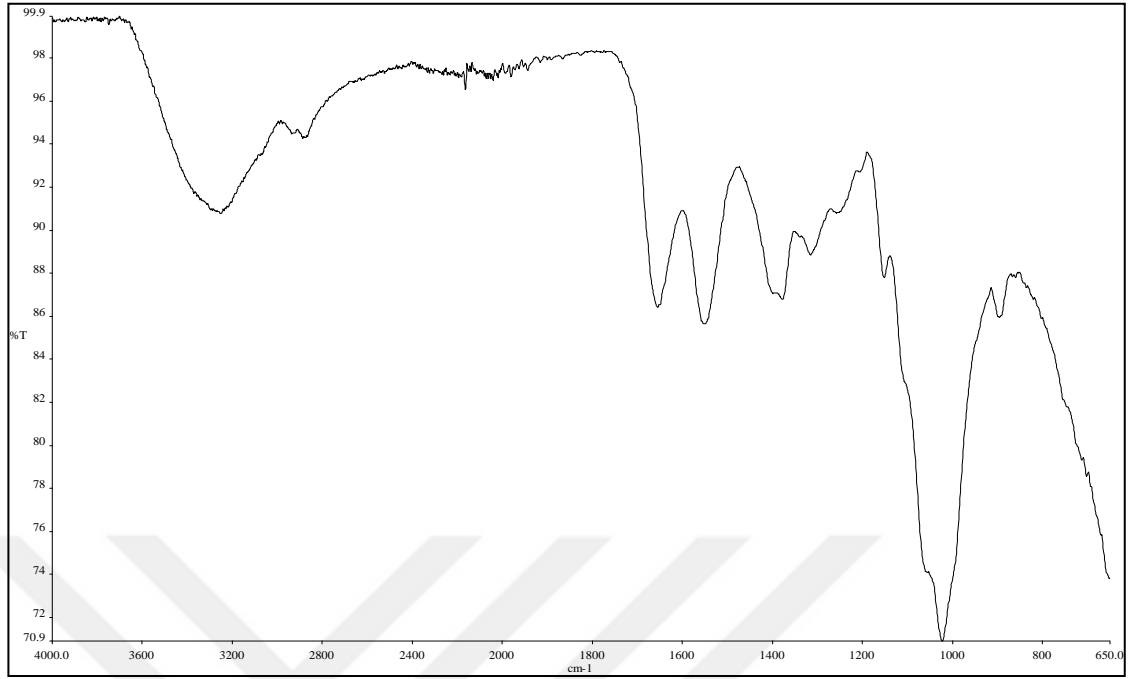
4.5. Kompleks Sentezi

4.5.1. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) kompleksinin sentezi $[\text{Cu}(\text{BK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$

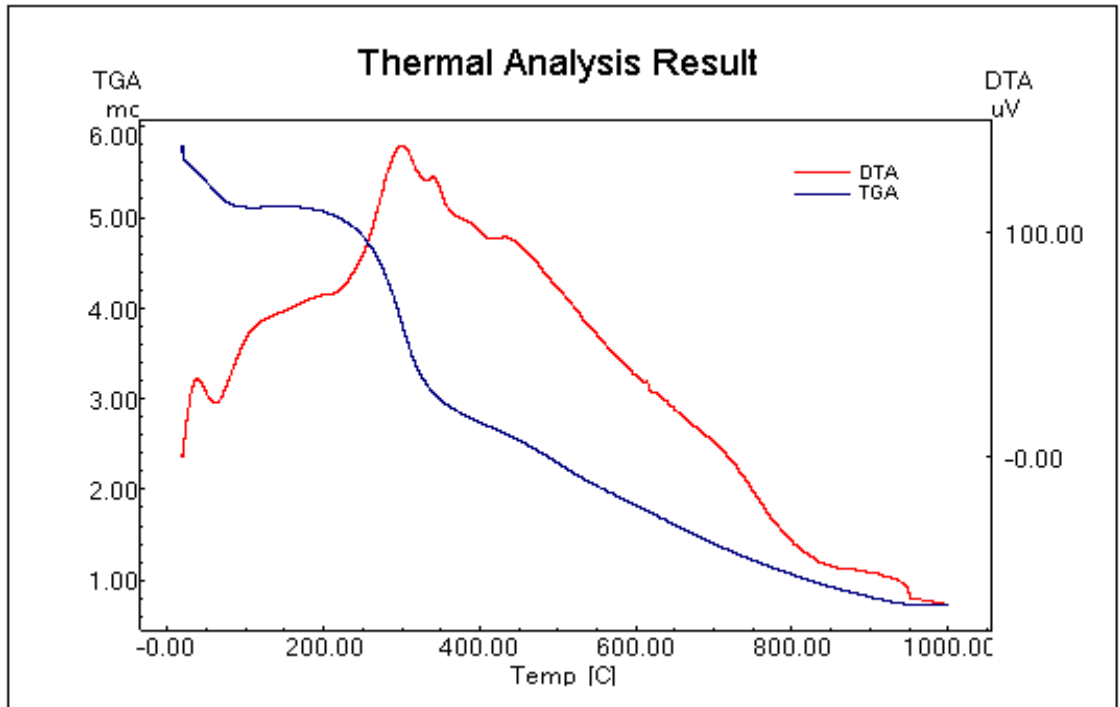


4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,49 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş bakır(II) asetat (1,40 mmol; 0,284 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

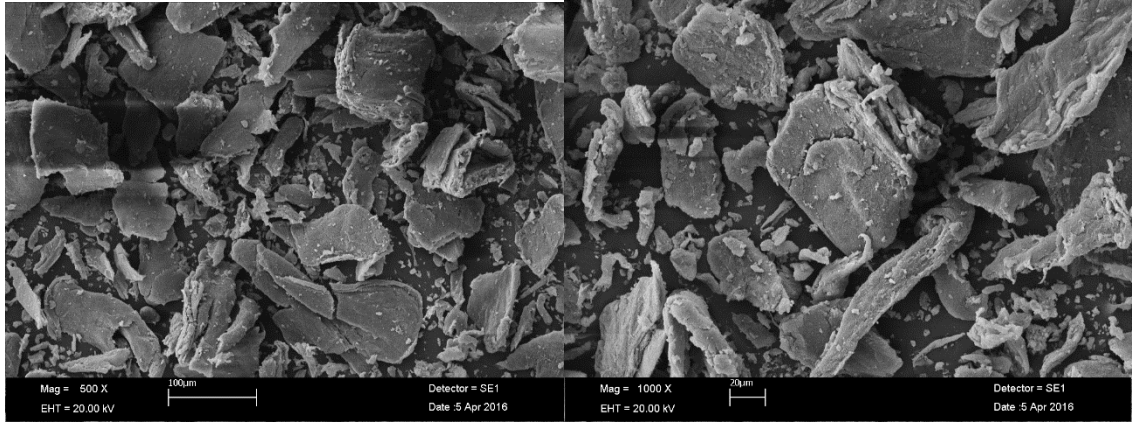
Renk kahverengi, verim = %52, erime noktası = 310 °C, molekül ağırlığı = 660,14 g/mol, molekül formülü = $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_9\text{Cu}$, element analizi teorik(deneysel) %C: 54,58 (54,75); H: 5,49 (5,63); N: 8,49 (8,76); Cu: 9,63 (9,18), B.M(μ_{eff}) = 1,61, IR (cm^{-1}) (Şekil 4.33), O-H 3252y; C-H 2872z; C=N 1654o; C=C 1549o; C-O 1170z, 898z; C-O-C 1038ş.



Şekil 4.33. $[\text{Cu}(\text{BK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

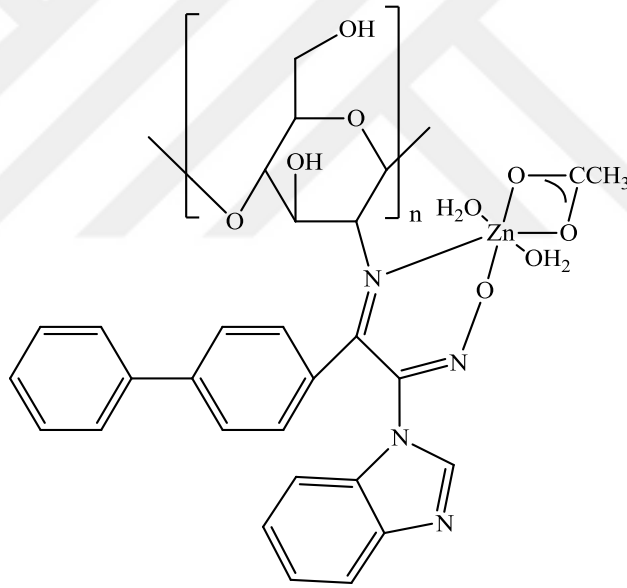


Şekil 4.34. $[\text{Cu}(\text{BK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin TG/DTA diyagramı



Resim 4.5. [Cu(BK)(H₂O)₂Ac]_n kompleksinin SEM görüntüsü

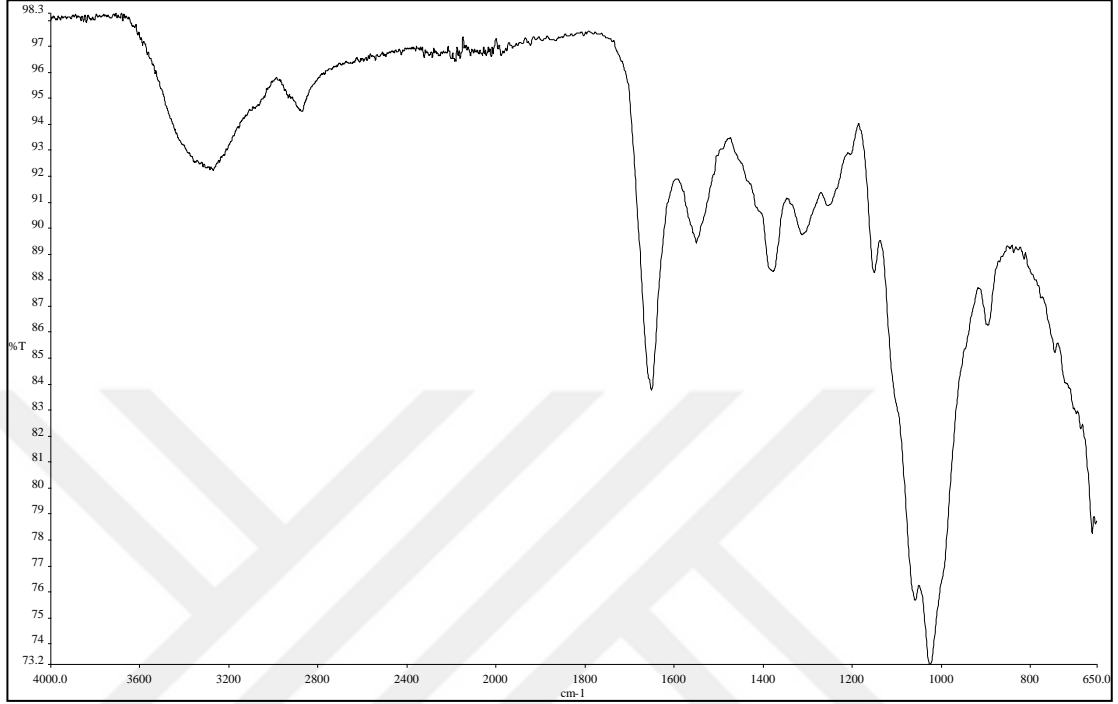
4.5.2. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) kompleksinin sentezi [Zn(BK)(H₂O)₂Ac]_n



4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,49 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş çinko(II) asetat (1,40 mmol; 0,307 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

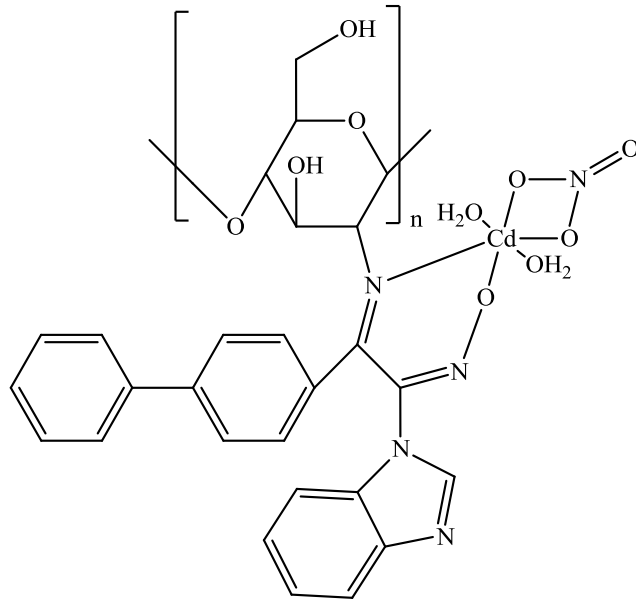
Renk açık kahverengi, verim = % 59, erime noktası = 255 °C, molekül ağırlığı = 661,98 g/mol, molekül formülü = C₃₀H₃₆N₄O₉Zn, element analizi teorik (deneysel) % C: 54,43 (54,60); H: 5,48 (6,01); N: 8,46 (8,28); Zn: 9,88 (10,29), B.M(μ_{eff}) = Dia., IR (cm⁻¹)

(Şekil 4.35), O-H 3269y; C-H 2869z; C=N 1650ş; C=C 1549o; C-O 1160z, 888z; C-O-C 1042ş.



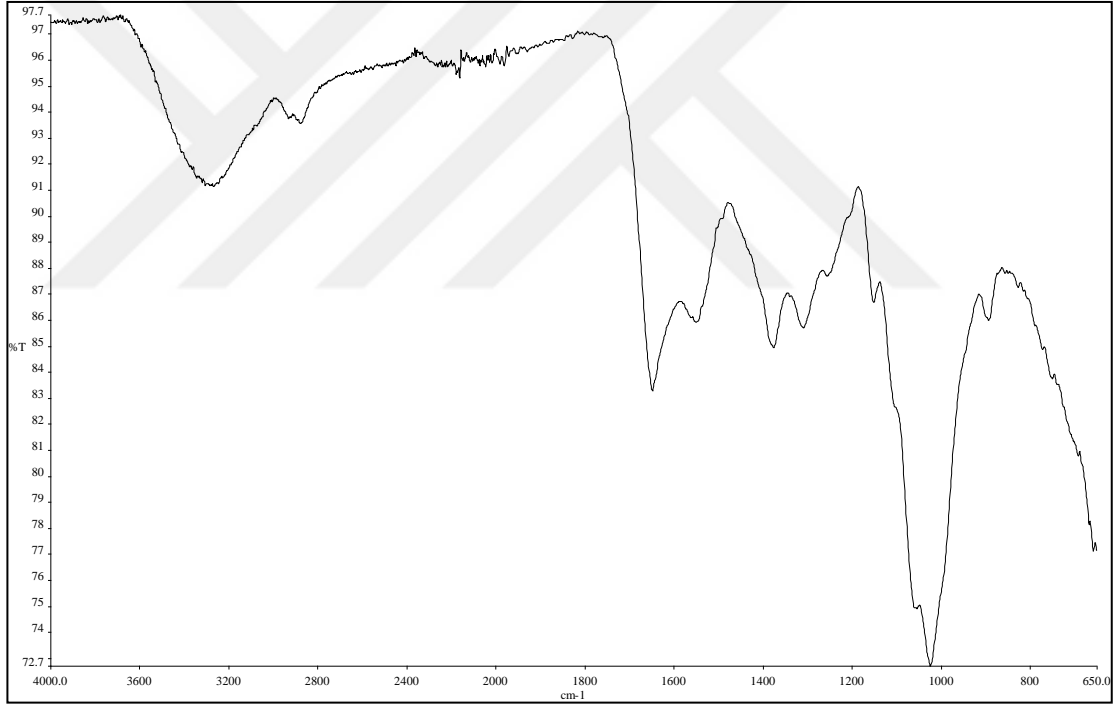
Şekil 4.35. [Zn(BK)(H₂O)₂Ac]_n kompleksinin FT-IR spektrumu

4.5.3. 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan kadmiyum(II) kompleksinin sentezi [Cd(BK)(H₂O)₂NO₃]_n



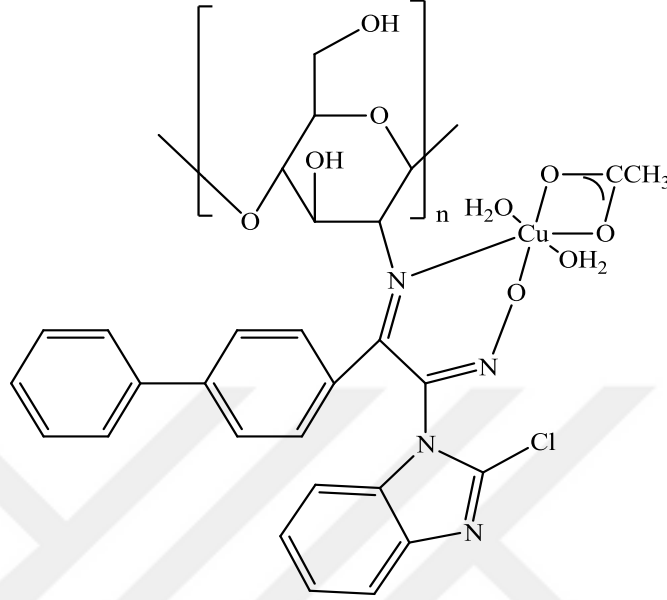
4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,4 mmol; 0,49 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş kadmium(II) nitrat (1,4 mmol; 0,43 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk koyu kahverengi, verim = %52, erime noktası = 355 °C, molekül ağırlığı = 792,94 g/mol, molekül formülü = $C_{28}H_{30}N_5O_9Cd$, element analizi teorik(deneysel) %C: 48,53 (48,07); H: 4,36 (4,44); N: 10,11 (9,75); Cd: 16,22 (15,81). B.M(μ_{eff}) = Dia., IR (cm^{-1}) (Şekil 4.36), O-H 3268y; C-H 2868z; C=N 1648ş; C=C 1548z; C-O 1150z, 858z; C-O-C 1037ş.



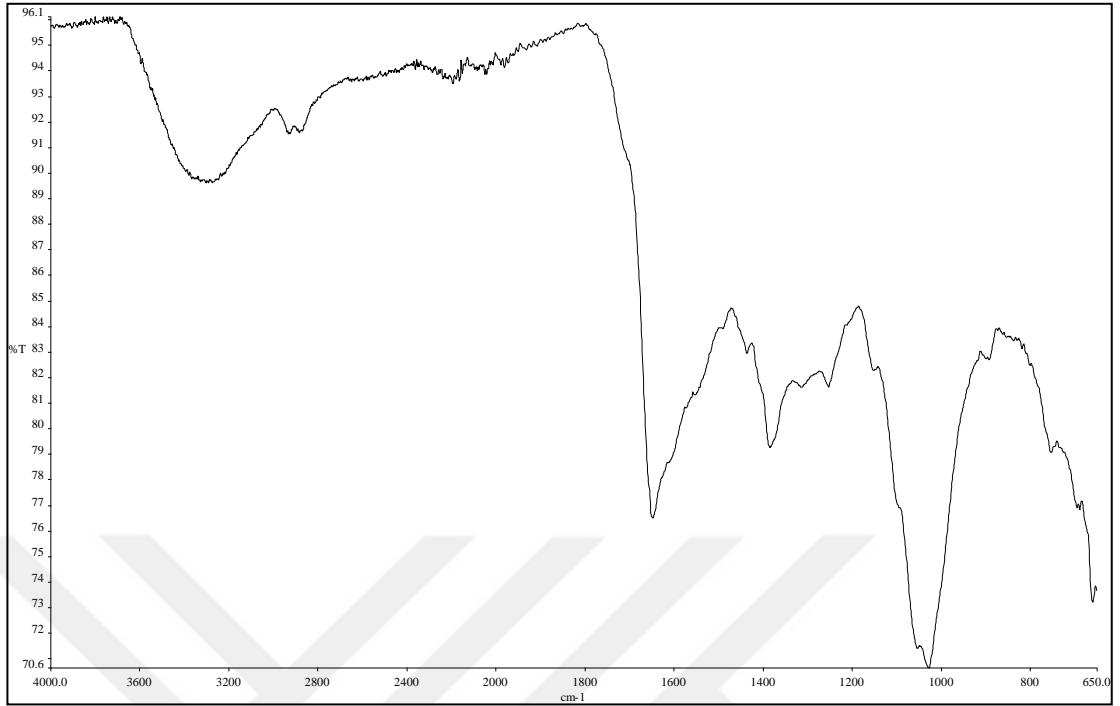
Şekil 4.36. $[Cd(BK)(H_2O)_2NO_3]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

4.5.4. 4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) kompleksinin sentezi [Cu(CBK)(H₂O)₂Ac]_n



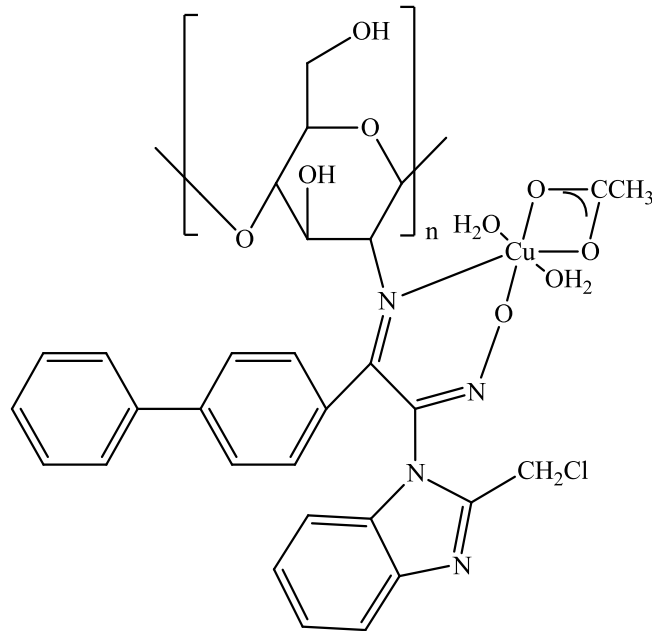
4-(2-Klorobenzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,87 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş bakır(II) asetat (0,24 mmol; 0,28 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk açık kahverengi, verim = %47, erime noktası = 225 °C, molekül ağırlığı = 695,59 g/mol, molekül formülü = C₃₀H₃₆N₄O₉ClCu, element analizi teorik(deneysel) %C: 51,80(51,46); H: 5,21 (5,23); N: 8,05 (8,18); Cu: 9,14 (8,89), B.M(μ_{eff})= 1,17, IR (cm⁻¹) (Şekil 4.37), O-H 3302y; C-H 2848z; C=N 1647ş; C=C 1584z; C-O 1150z, 838z; C-O-C 1052ş.



Şekil 4.37. $[\text{Cu}(\text{CBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

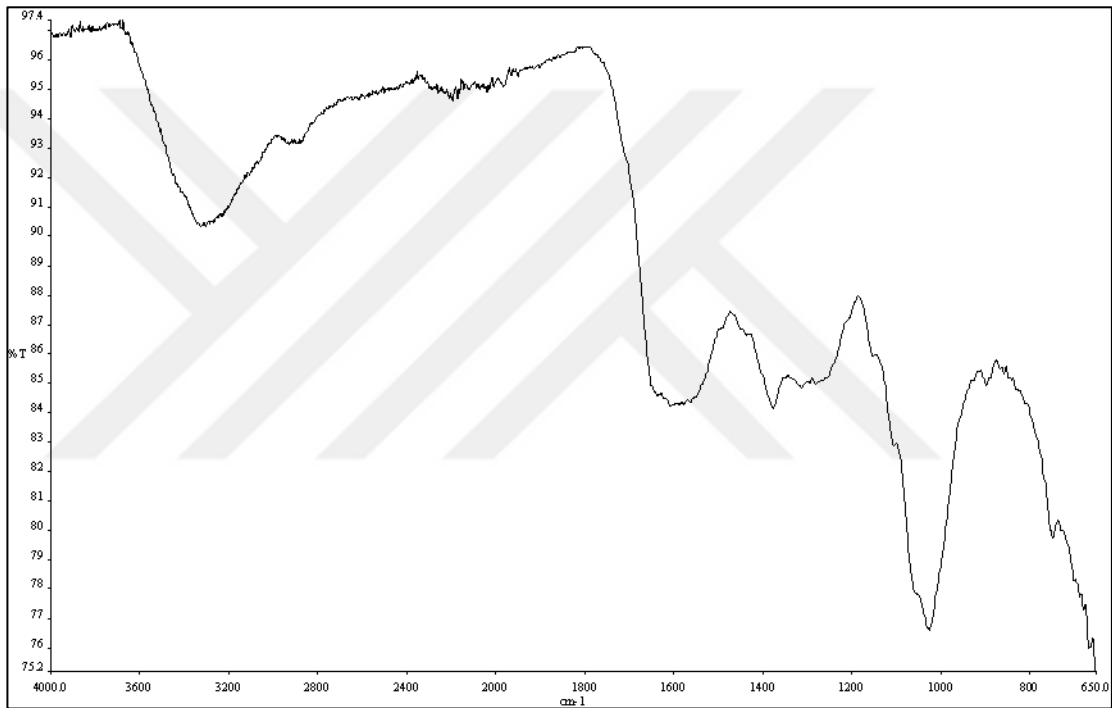
4.5.5. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) kompleksinin sentezi $[\text{Cu}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$



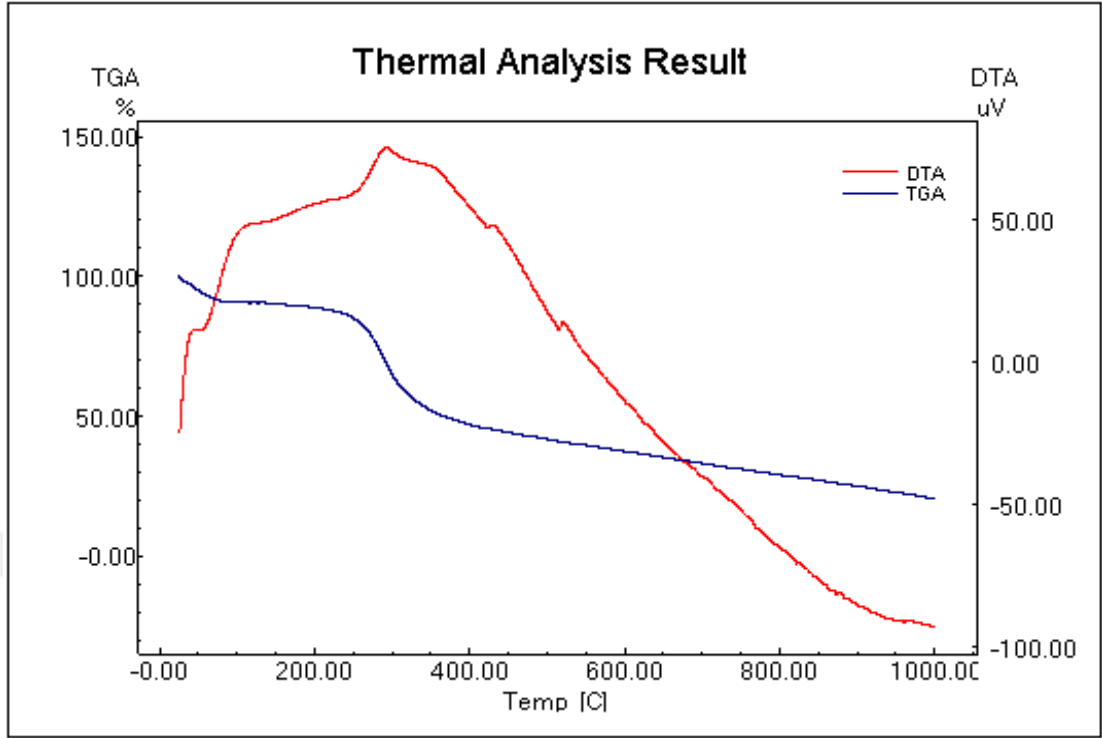
4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,00 mmol; 0,56 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş bakır(II) asetat (1,00 mmol; 0,199 g)

eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

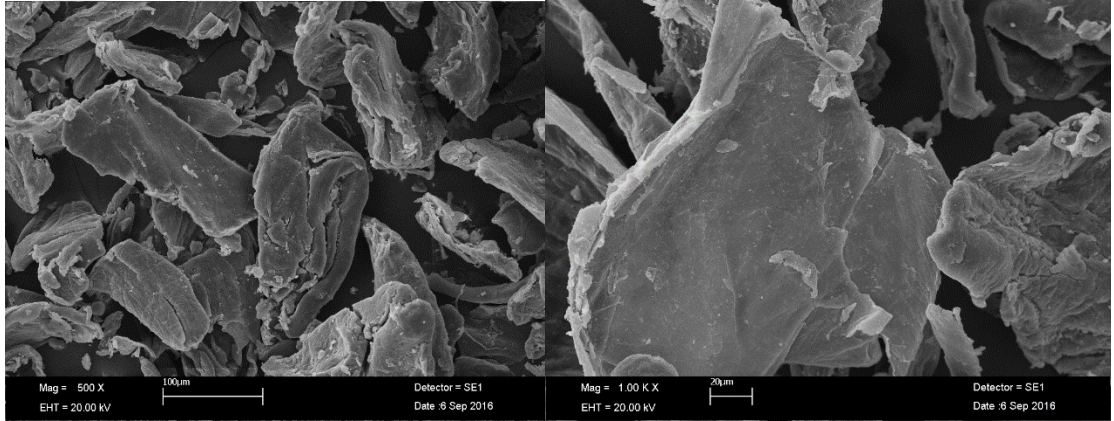
Renk koyu kahverengi, verim = %49, erime noktası = 299 °C, molekül ağırlığı = 704,58 g/mol, molekül formülü = $C_{31}H_{33}N_4O_9ClCu$, element analizi teorik(deneysel) %C: 52,84 (52,62); H: 4,72 (5,23); N: 7,95 (8,18); Cu: 9,02 (8,91), B.M(μ_{eff}) = 1,14, IR (cm^{-1}) (Şekil 4.38), O-H 3324y; C-H 2872z; C=N 1606o; C=C 1576z; C-O 1170z, 853z; C-O-C 1025ş.



Şekil 4.38. $[Cu(CMBK)(H_2O)_2Ac]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

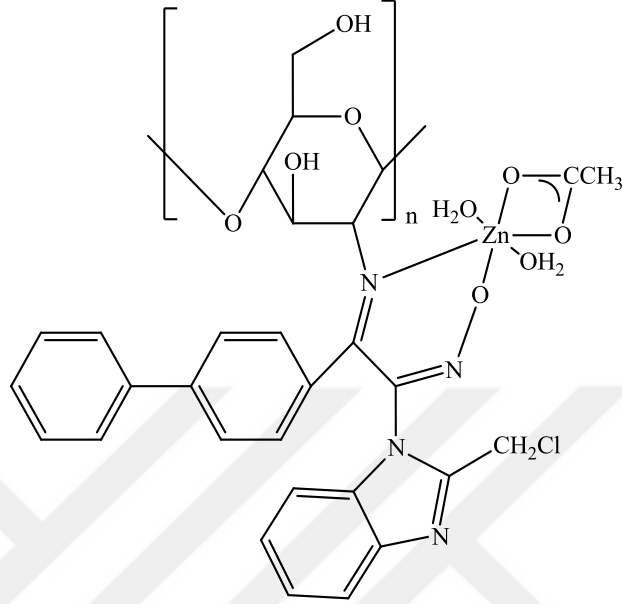


Şekil 4.39. $[\text{Cu}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin TG/DTA diyagramı



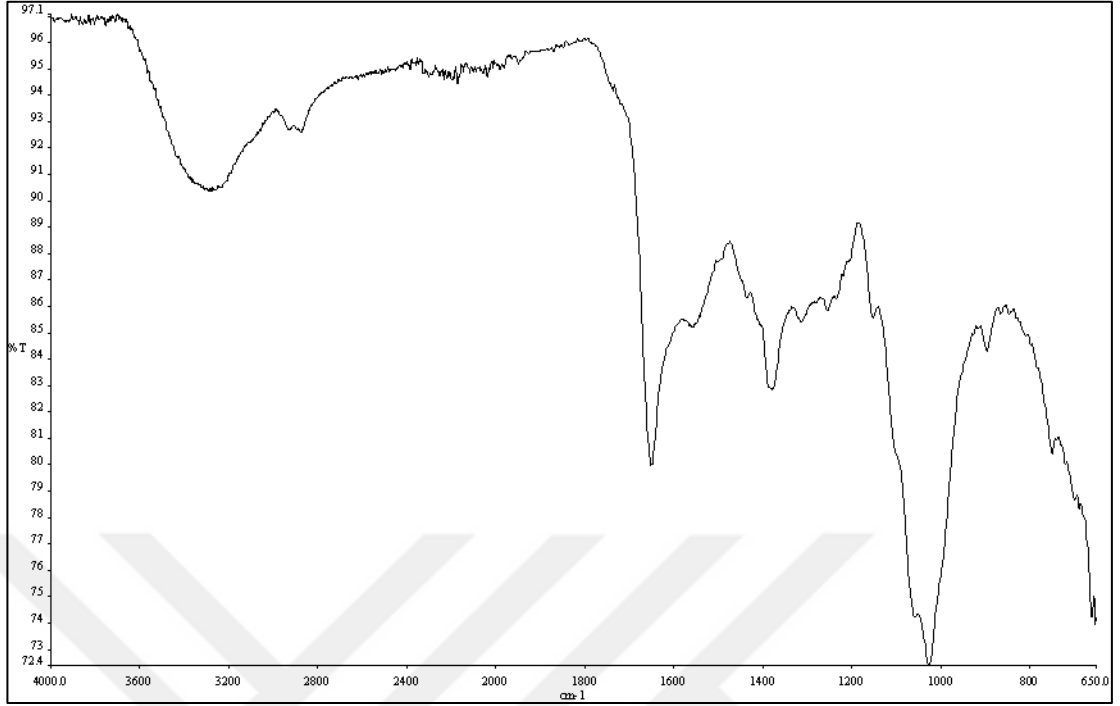
Resim 4.6. $[\text{Cu}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

4.5.6. 4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) kompleksinin sentezi [Zn(CMBK)(H₂O)₂Ac]_n

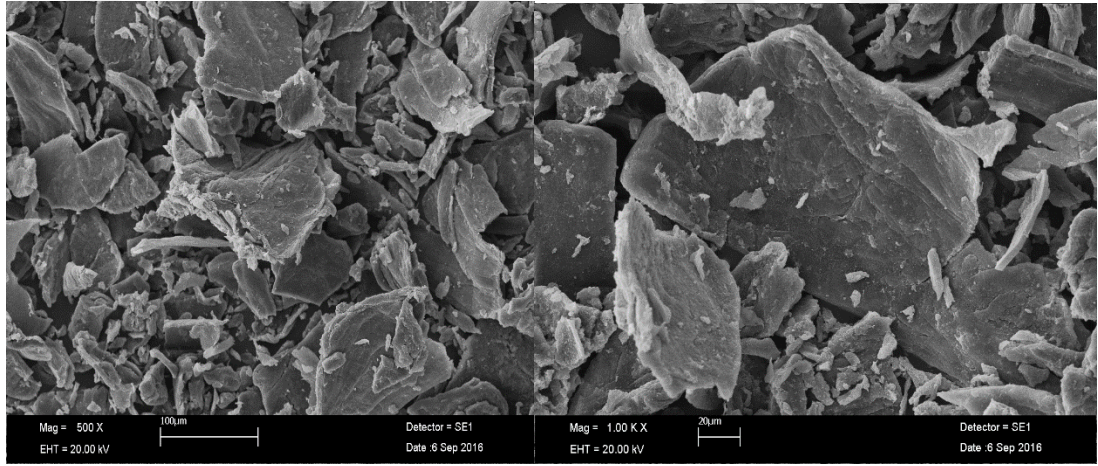


4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,00 mmol; 0,56 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş çinko(II) asetat (1,00 mmol; 0,290 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk açık kahverengi, verim = %42, erime noktası = 310 °C, molekül ağırlığı = 706,42 g/mol, molekül formülü = C₃₁H₃₃N₄O₉ClZn, element analizi teorik(deneysel) %C: 52,71(52,13); H: 4,70 (4,82); N: 7,93 (7,57); Zn: 9,26 (9,01), B.M(μ_{eff}) = Dia., IR (cm⁻¹) (Şekil 4.40), O-H 3275y; C-H 2862z; C=N 1650ş; C=C 1575z; C-O 1175z, 854z; C-O-C 1027ş.

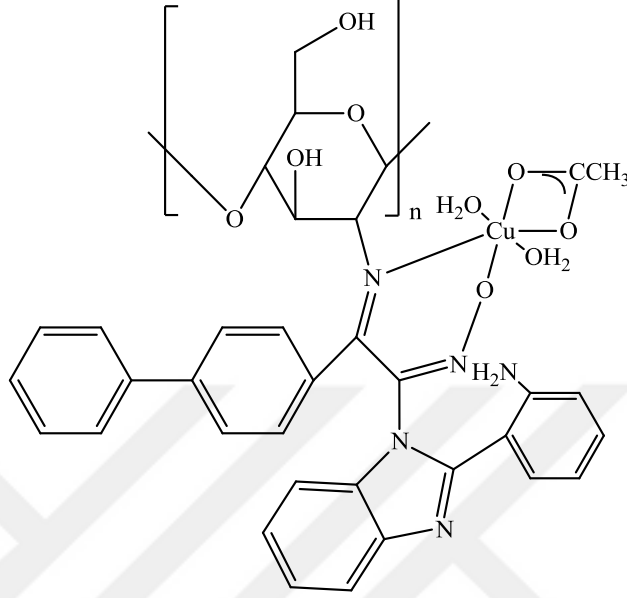


Şekil 4.40. $[\text{Zn}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu



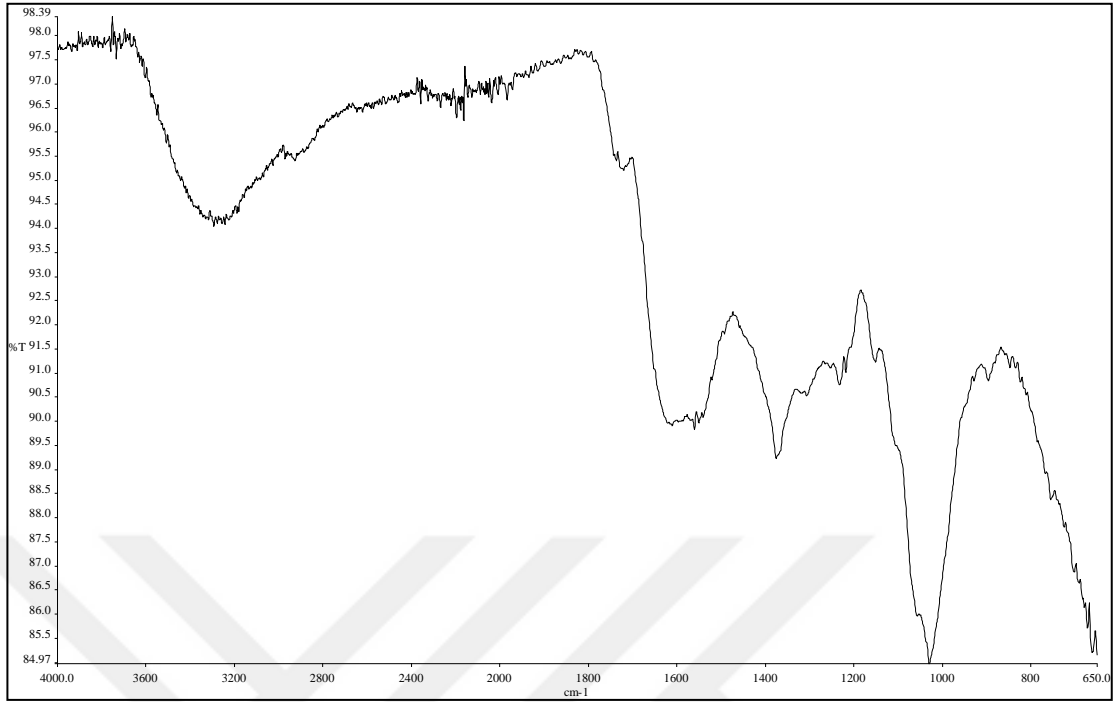
Resim 4.7. $[\text{Zn}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

4.5.7. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) kompleksinin sentezi [Cu(AFBK)(H₂O)₂Ac]_n

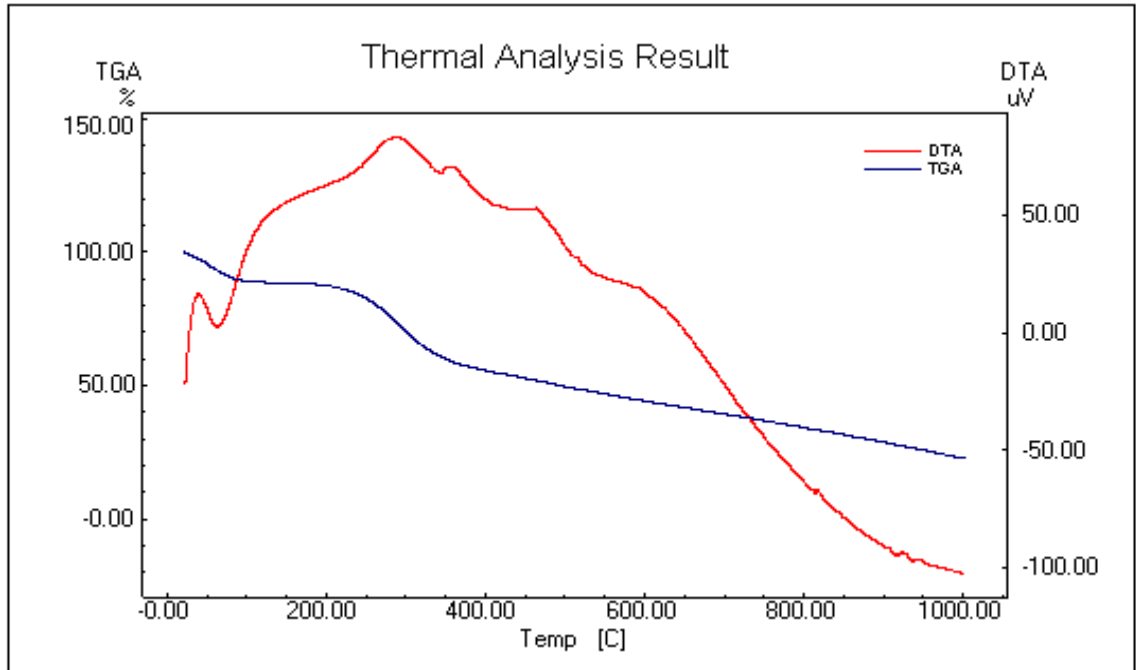


4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,20 mmol; 0,70 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş bakır(II) asetat (1,20 mmol; 0,24 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

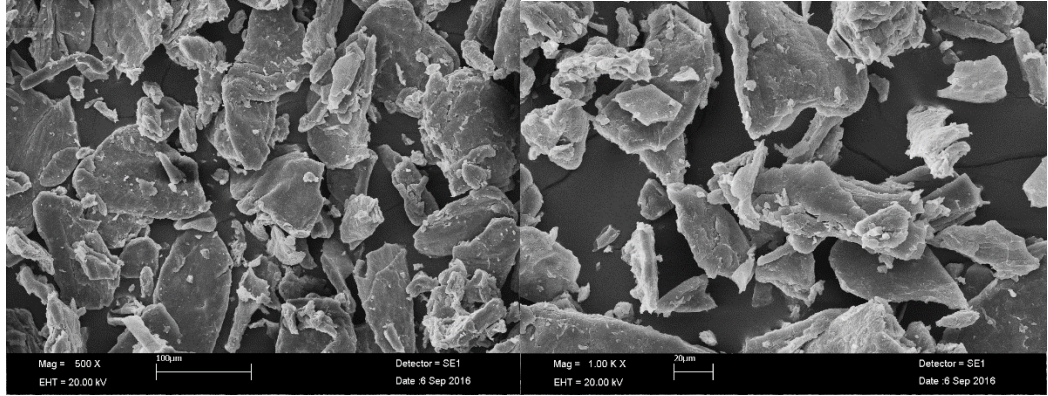
Renk koyu kahverengi, verim = %47, erime noktası = 300 °C, molekül ağırlığı = 746,21 g/mol, molekül formülü = C₃₆H₃₆N₅O₉Cu, element analizi teorik(deneysel) %C: 57,94(58,11); H: 4,86 (5,16); N: 9,39 (9,49); Cu: 8,52 (8,26), B.M(μ_{eff})= 1,13, IR (cm⁻¹) (Şekil 4.41), O-H 3297y; C-H 2852z; C=N 1628o; C=C 1559o; C-O 1160z, 863z; C-O-C 1027ş.



Şekil 4.41. $[\text{Cu}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

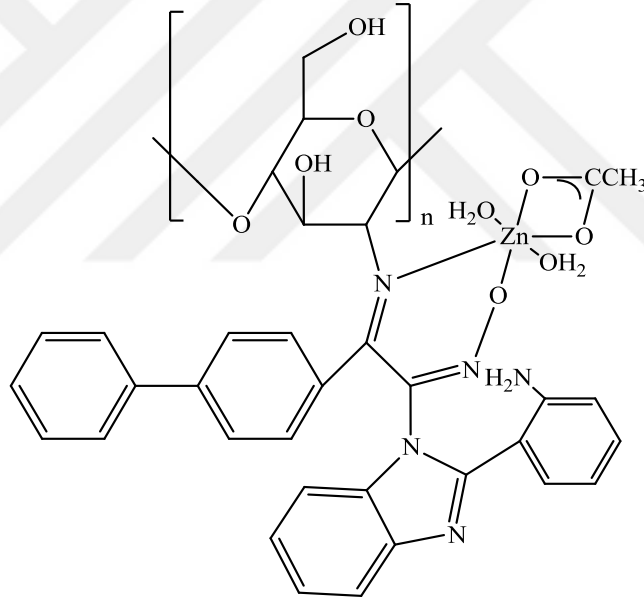


Şekil 4.42. $[\text{Cu}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin TG/DTA diyagramı



Resim 4.8. $[\text{Cu}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

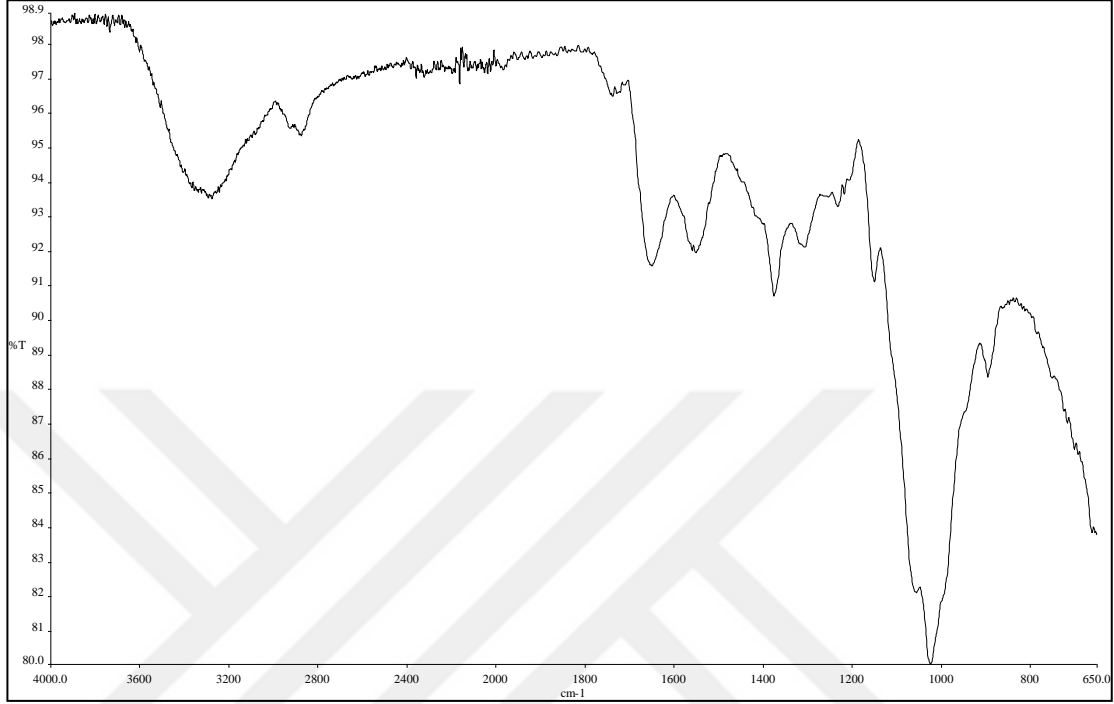
4.5.8. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) kompleksinin sentezi, $[\text{Zn}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$



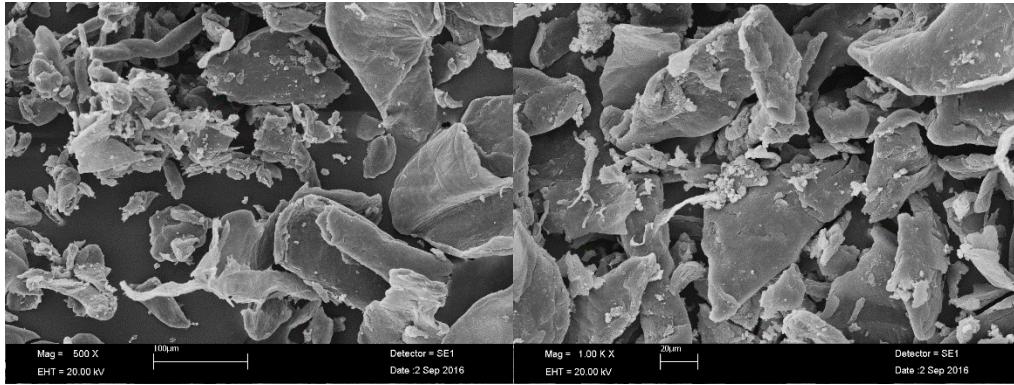
4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,20 mmol; 0,70 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş çinko(II) asetat (1,20 mmol; 0,26 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk açık kahverengi, verim = %48, erime noktası = 320 °C, molekül ağırlığı = 748,05 g/mol, molekül formula = $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_9\text{Zn}$, element analizi teorik(deneysel) %C: 57,80(57,67); H: 4,85 (4,37); N: 9,36 (9,49); Zn:8,74(8,44), B.M(μ_{eff}) = Dia., IR (cm^{-1})

(Şekil 4.43), O-H 3275y; C-H 2872z; C=N 1649o; C=C 1548o; C-O 1190z, 896z; C-O-C 1028ş.

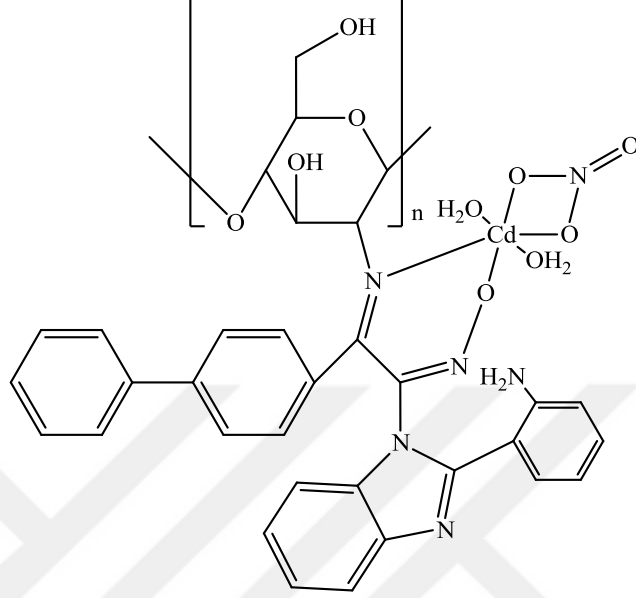


Şekil 4.43. $[\text{Zn}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu



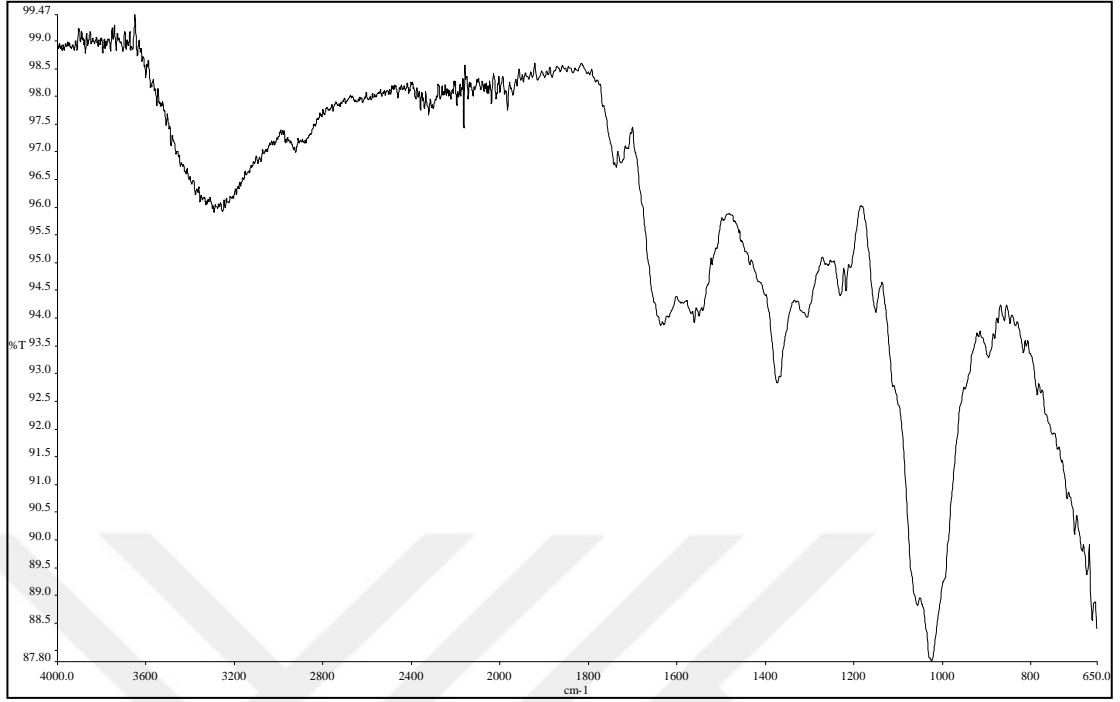
Resim 4.9. $[\text{Zn}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

4.5.9. 4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan kadmiyum(II) kompleksinin sentezi [Cd(AFBK)(H₂O)₂NO₃]_n

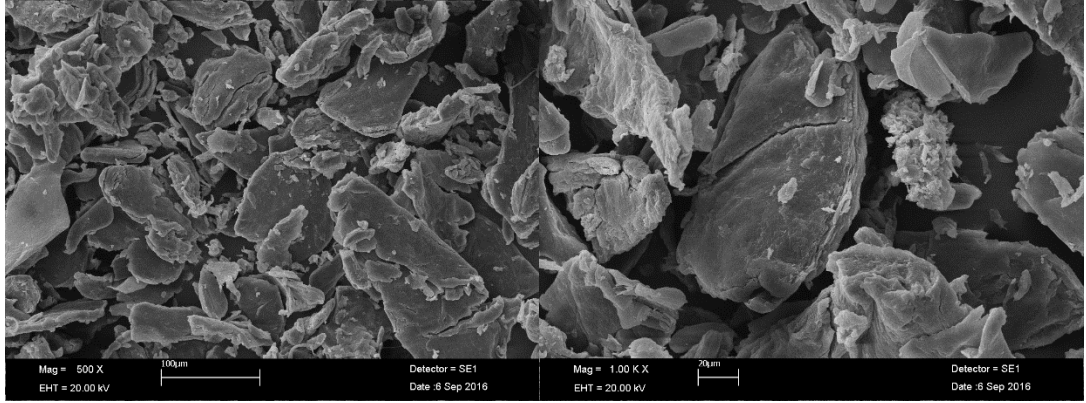


4-(2-(2-Aminofenil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,20 mmol; 0,70 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş kadmiyum(II) nitrat (1,20 mmol; 0,37 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk koyu kahverengi, verim = %47, erime noktası = 331 °C, molekül ağırlığı = 859,04 g/mol, molekül formülü = C₃₄H₃₂N₇O₁₃Cd, element analizi teorik(deneysel) %C: 47,54 (47,77); H: 3,75 (3,91); N: 11,41 (11,54); Cd:13,09(13,45), B.M(μ_{eff}) = Dia., IR (cm⁻¹) (Şekil 4.44), O-H 3291y; C-H 2862z; C=N 1635o; C=C 1578o; C-O 1140z, 897z; C-O-C 1025ş.

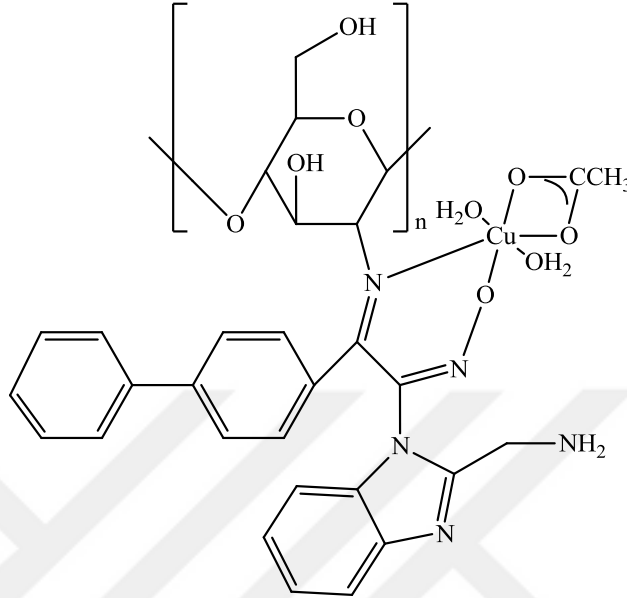


Şekil 4.44. $[\text{Cd}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu



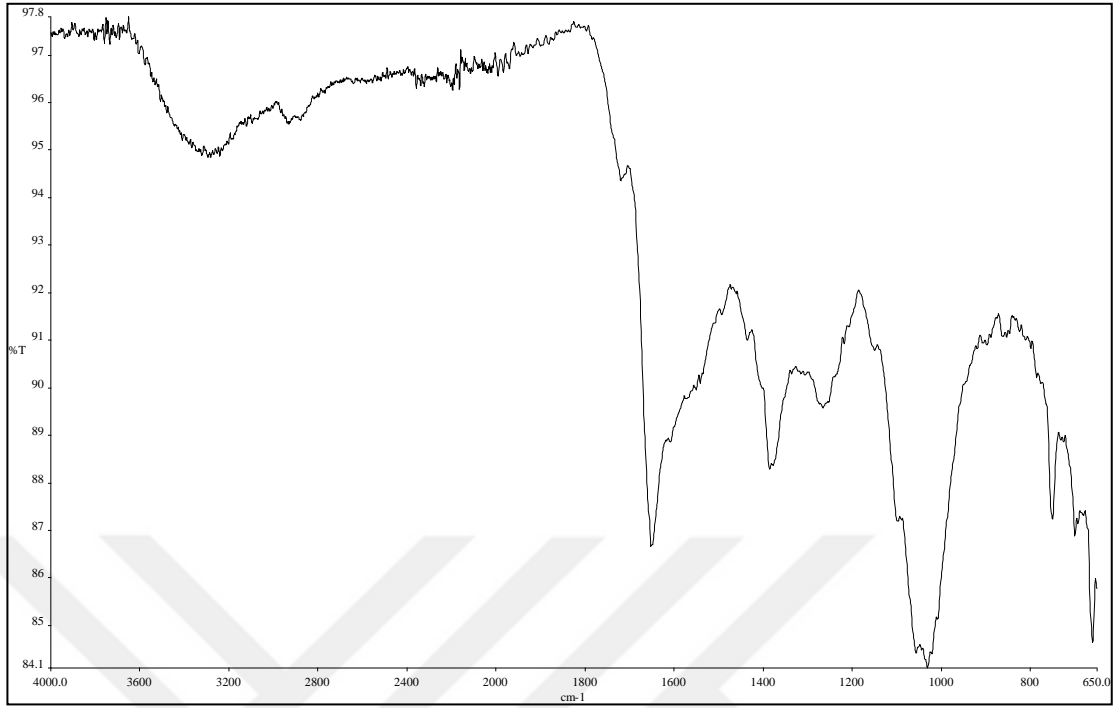
Resim 4.10. $[\text{Cd}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

4.5.10. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) kompleksinin sentezi [Cu(AMBK)(H₂O)₂Ac]_n

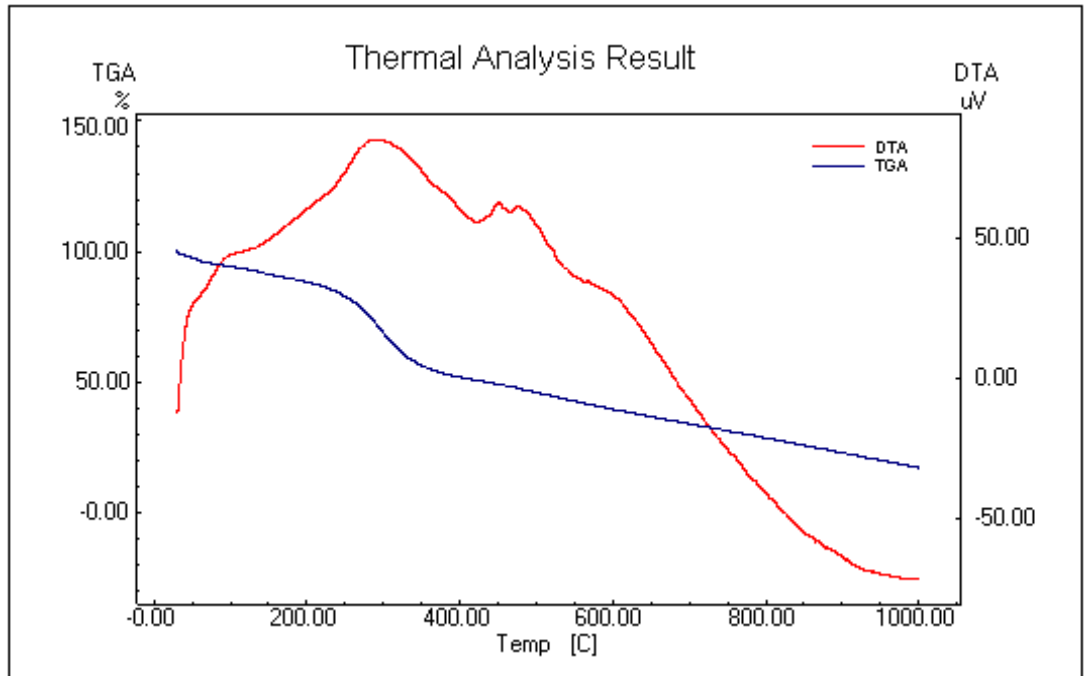


4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,87 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş bakır(II) asetat (1,40 mmol; 0,27 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

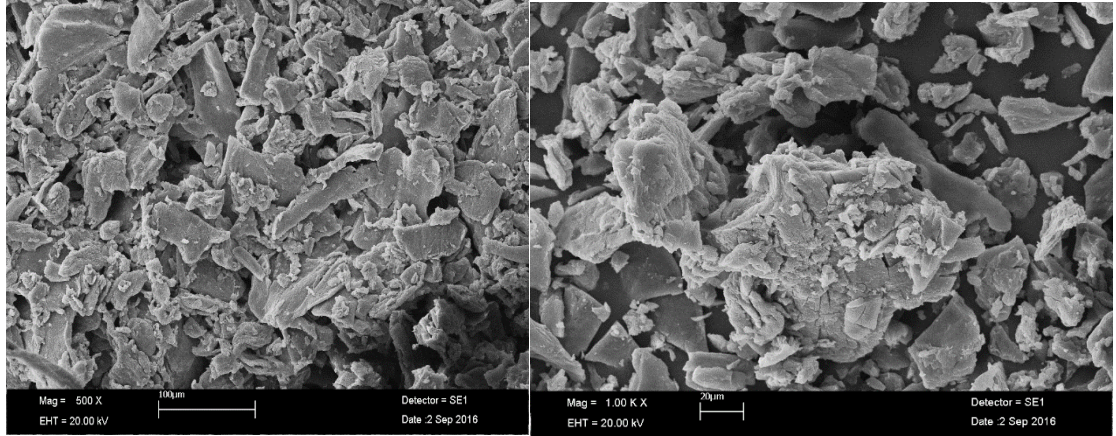
Renk kahverengi, verim = %56, erime noktası = 298 °C, molekül ağırlığı = 686,15 g/mol, molekül formülü = C₃₁H₃₆N₅O₉Cu, element analizi teorik(deneysel) %C: 54,26 (54,71); H: 5,28 (5,17); N: 10,21 (10,54); Cu:9,26(9,37), B.M(μ_{eff})= 0,84, IR (cm⁻¹) (Şekil 4.45), O-H 3281y; C-H 2852z; C=N 1651ş; C=C 1578z; C-O 1129z, 856z; C-O-C 1028ş.



Şekil 4.45. $[\text{Cu}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu

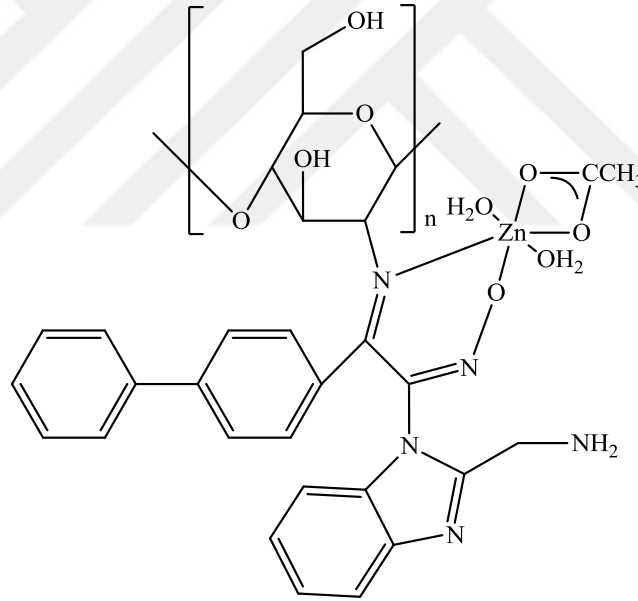


Şekil 4.46. $[\text{Cu}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ kompleksinin TG/DTA diyagramı



Resim 4.11. [Cu(AMBK)(H₂O)₂Ac]_n kompleksinin SEM görüntüsü

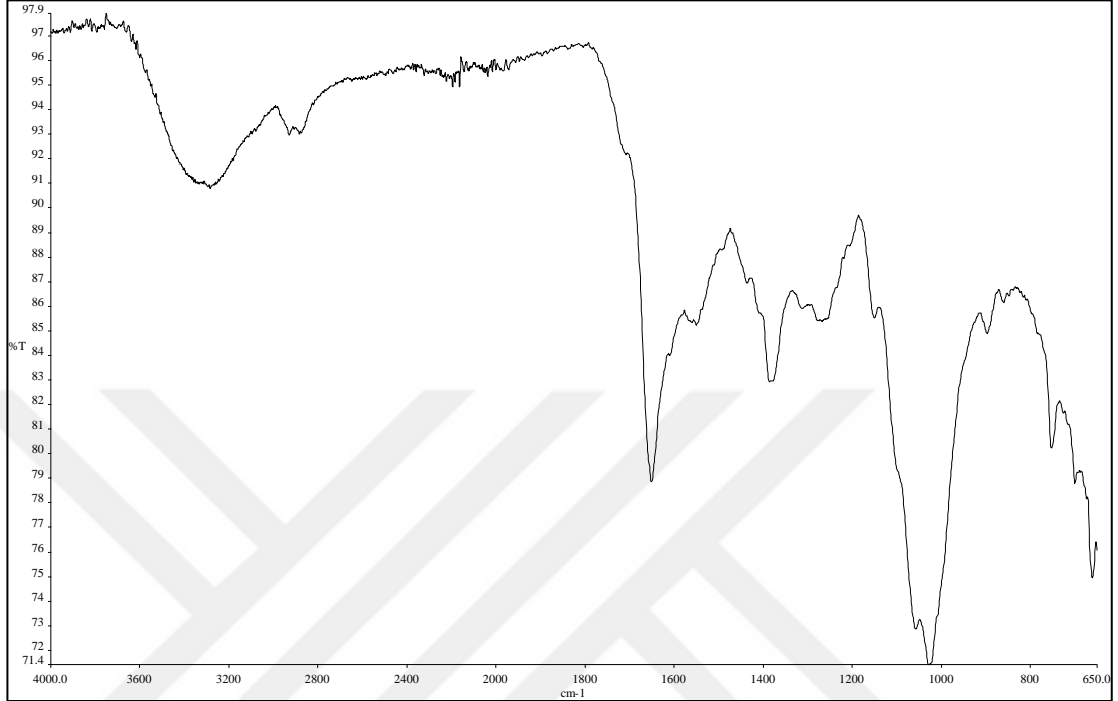
4.5.11. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) kompleksinin sentezi [Zn(AMBK)(H₂O)₂Ac]_n



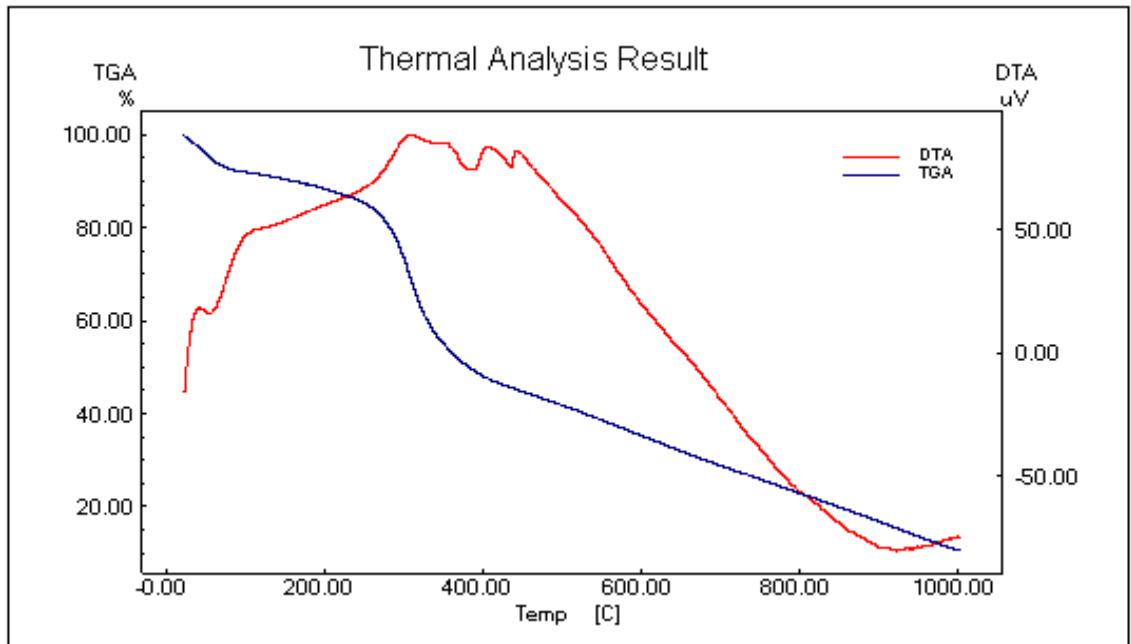
4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,86 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş çinko(II) asetat (0,31 mmol; 0,30 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk açık kahverengi, verim = %52, erime noktası = 294 °C, molekül ağırlığı = 688,00 g/mol, molekül formülü = C₃₁H₃₆N₅O₉Zn, element analizi teorik(deneysel) %C: 54,01 (53,80); H 5,27 (5,40); N: 10,18 (10,54); Zn:9,50(9,58), B.M(μ_{eff})= Dia., IR (cm⁻¹)

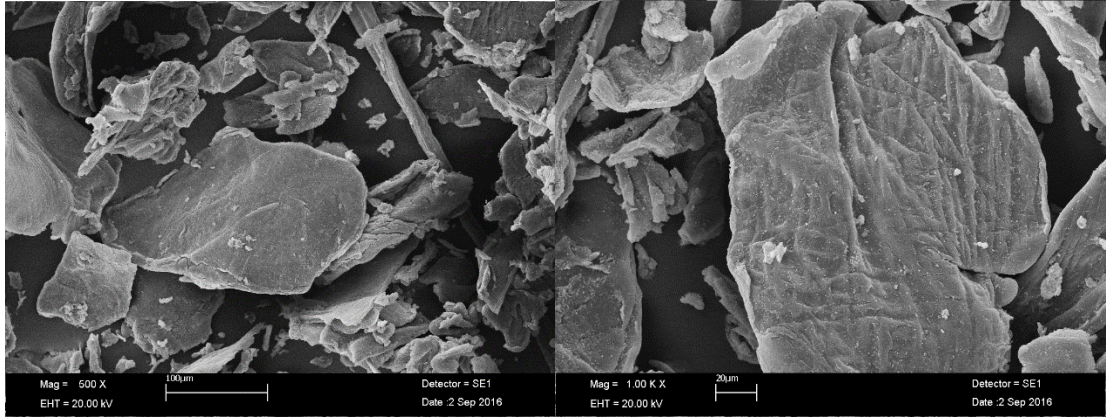
(Şekil 4.47), O-H 3283y; C-H 2859z; C=N 1650ş; C=C 1577z; C-O 1135z, 859z; C-O-C 1029ş.



Şekil 4.47. [Zn(AMBK)(H₂O)₂Ac]_n kompleksinin FT-IR spektrumu

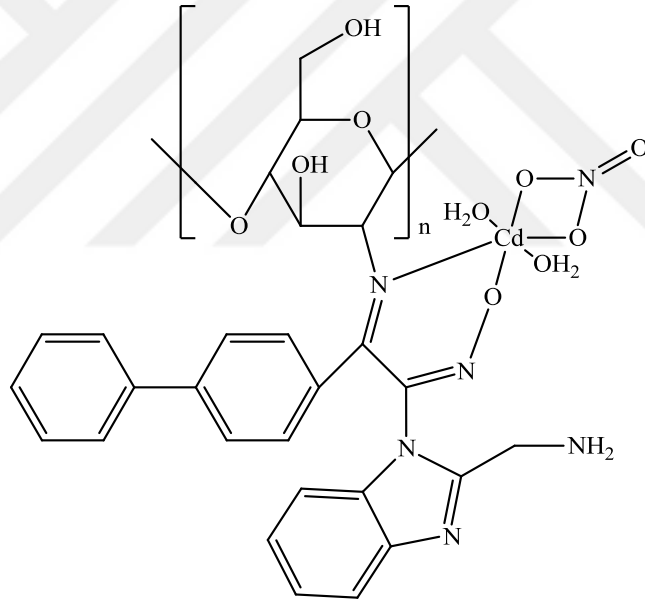


Şekil 4.48. [Zn(AMBK)(H₂O)₂Ac]_n kompleksinin TG/DTA diyagramı



Resim 4.12. $[Zn(AMBK)(H_2O)_2Ac]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

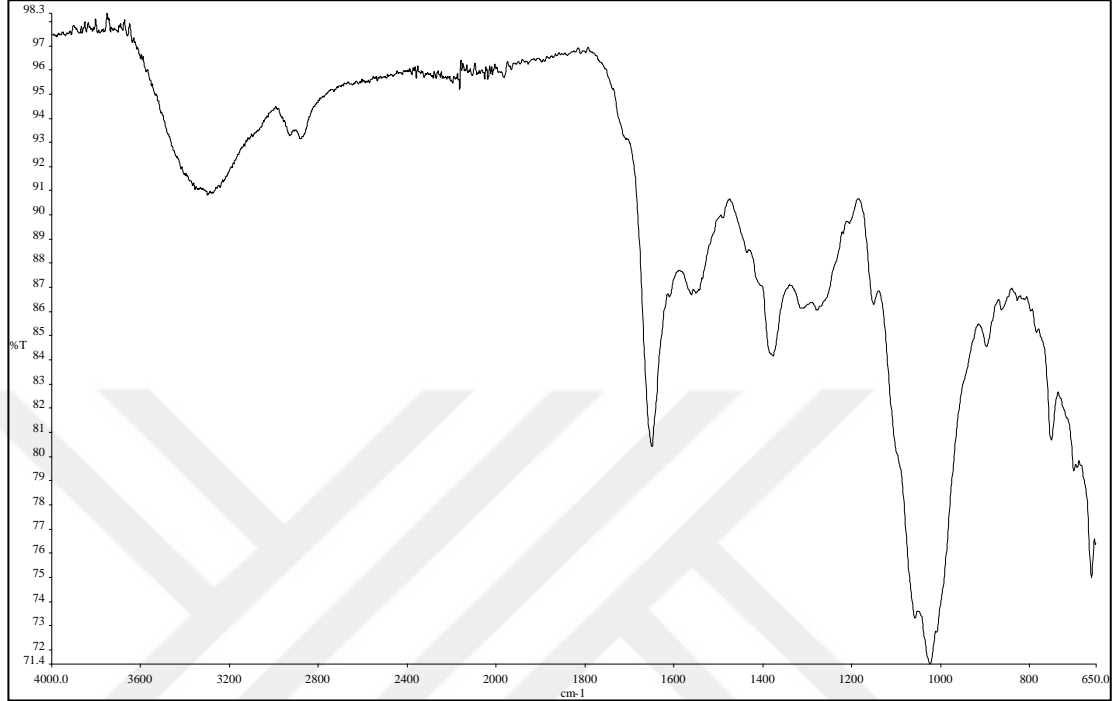
4.5.12. 4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan kadmiyum(II) kompleksinin sentezi $[Cd(AMBK)(H_2O)_2NO_3]_n$



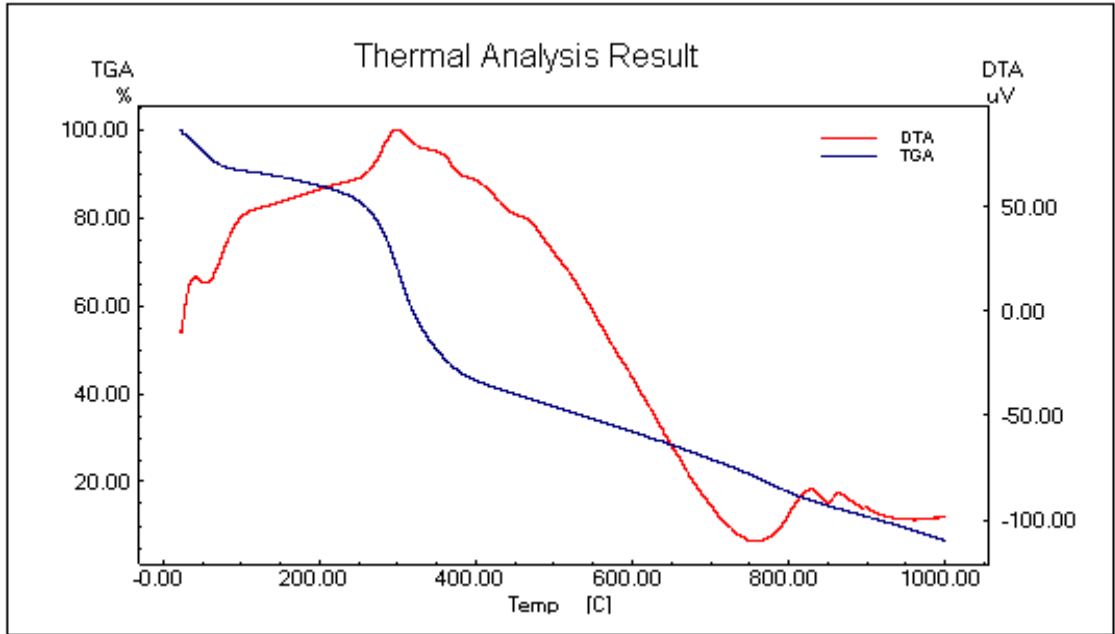
4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,86 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş kadmiyum(II) nitrat (1,40 mmol; 0,28 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk koyu kahverengi, verim = %41, erime noktası = $336^{\circ}C$, molekül ağırlığı = 753,00 g/mol, molekül formülü = $C_{29}H_{34}N_7O_{10}Cd$, element analizi teorik(deneysel) %C: 46,26 (46,71); H: 4,55 (4,17); N: 13,02 (13,54); Cd: 14,93(15,23), B.M(μ_{eff}) = Dia., IR (cm^{-1})

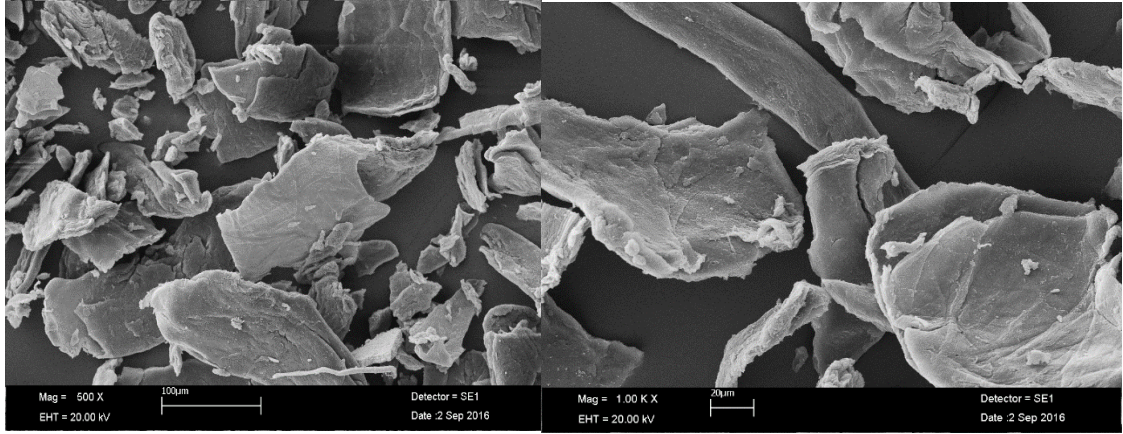
(Şekil 4.49), O-H 3297y; C-H 2864z; C=N 1649ş; C=C 1579z; C-O 1125z, 869z; C-O-C 1028ş.



Şekil 4.49. [Cd(AMBK)(H₂O)₂NO₃]_n kompleksinin FT-IR spektrumu

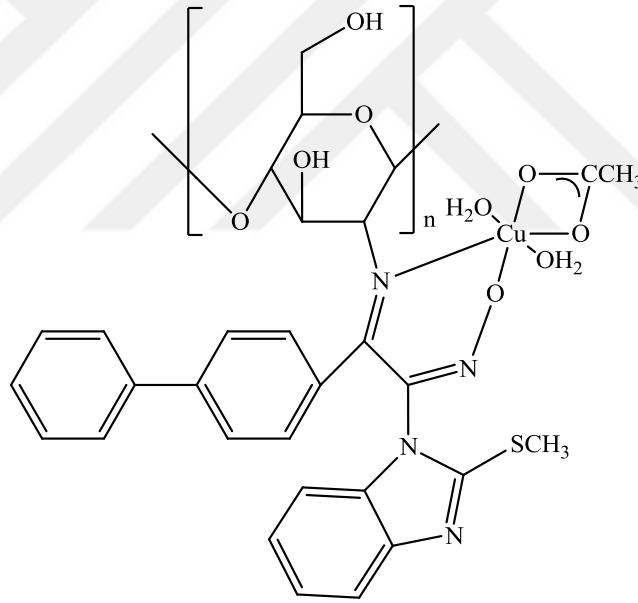


Şekil 4.50. [Cd(AMBK)(H₂O)₂NO₃]_n kompleksinin TG/DTA diyagramı



Resim 4.13. $[\text{Cd}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$ kompleksinin SEM görüntüsü

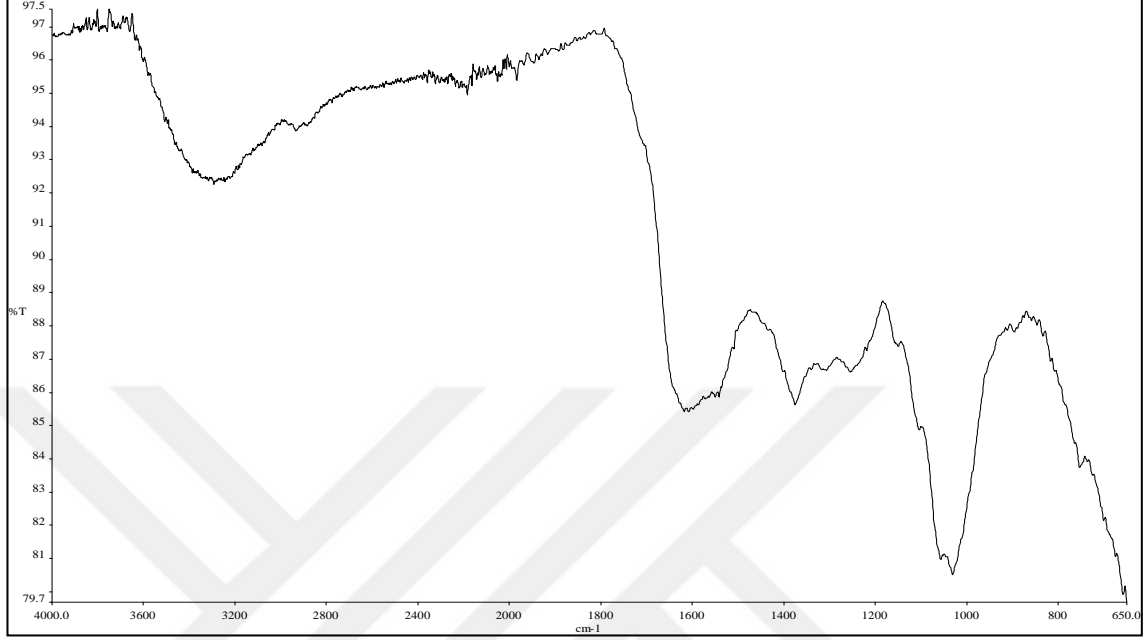
4.5.13. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan bakır(II) kompleksinin sentezi $[\text{Cu}(\text{MTBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$



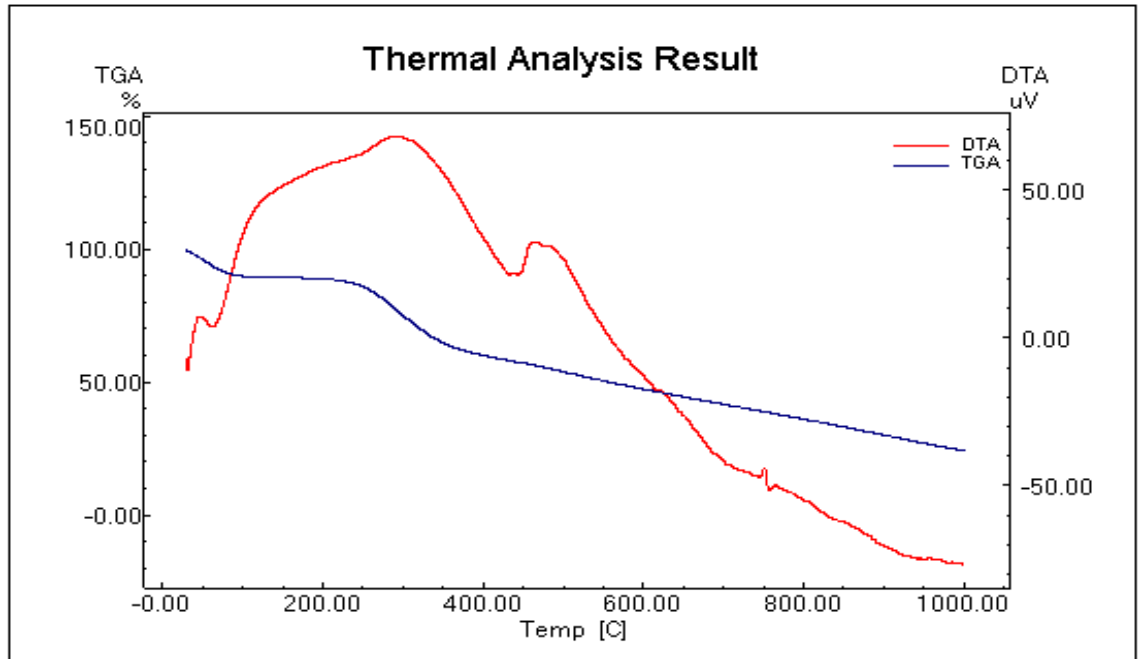
2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,49 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş bakır(II) asetat (1,40 mmol; 0,284 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüv de kurutulmuştur.

Renk kahverengi, verim = %51, erime noktası = 293 °C, molekül ağırlığı = 589,13 g/mol, molekül formülü = $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6\text{SCu}$, element analizi teorik(deneysel) %C: 55,05 (36,23); H: 5,30 (4,60); N: 7,13 (8,43); %S: 5,44 (1,88) Cu: 10,79 (9,18), $B.M(\mu_{\text{eff}}) =$

1,28, IR (cm^{-1}) (Şekil 4.51), O-H 3291y; C-H 2872z; C=N 1607o; C=C 1375o; C-O 1170z, 898z; C-O-C 1030ş.

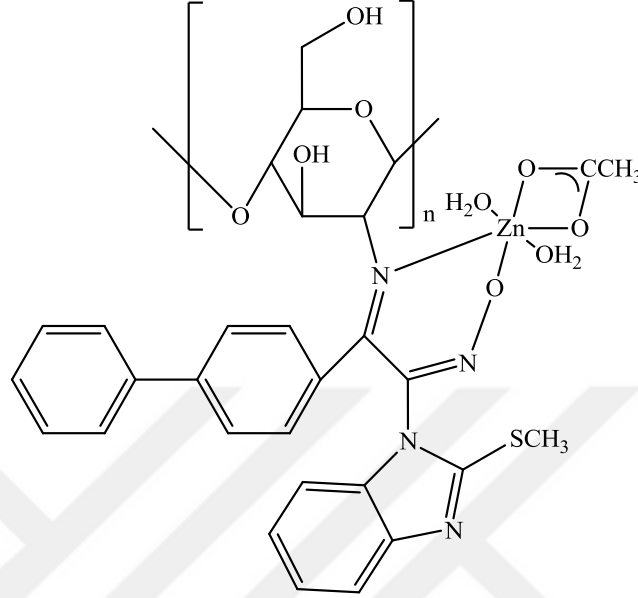


Şekil 4.51 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cu(II) $[\text{Cu}(\text{MTBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ FT-IR spektrumu



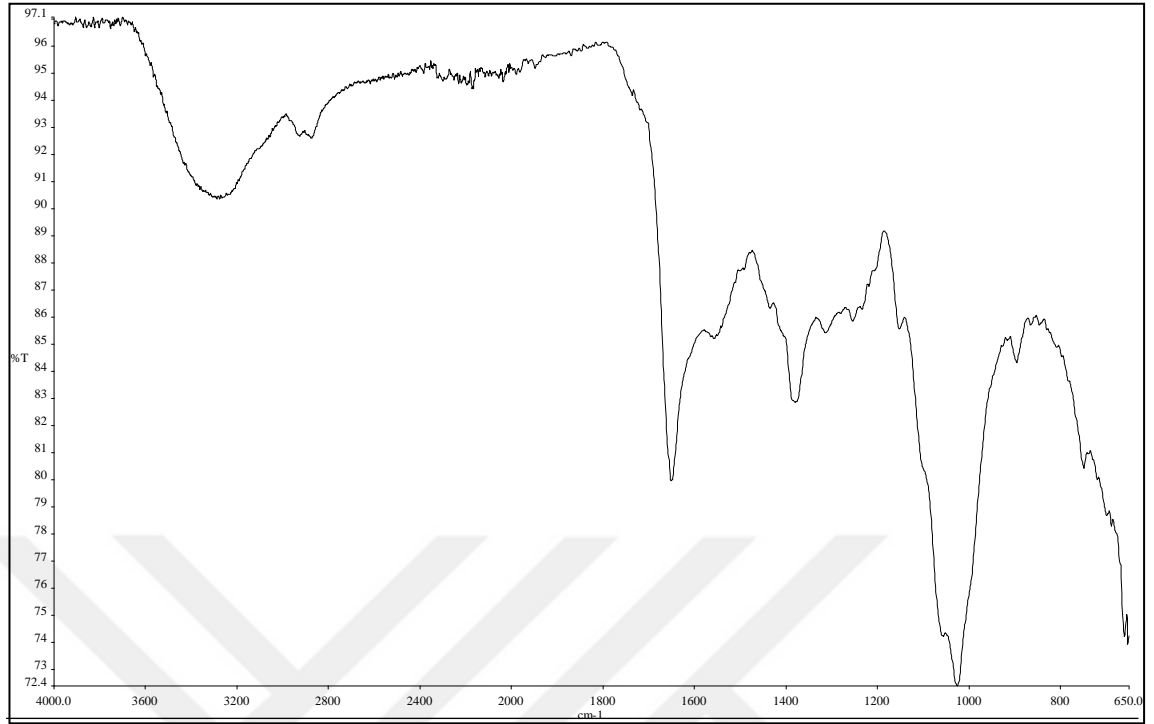
Şekil 4.52. 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cu(II) $[\text{Cu}(\text{MTBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}]_n$ TG/DTA diagramı

4.5.14. 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan çinko(II) kompleksinin sentezi [Zn(MTBK)(H₂O)₂Ac]_n



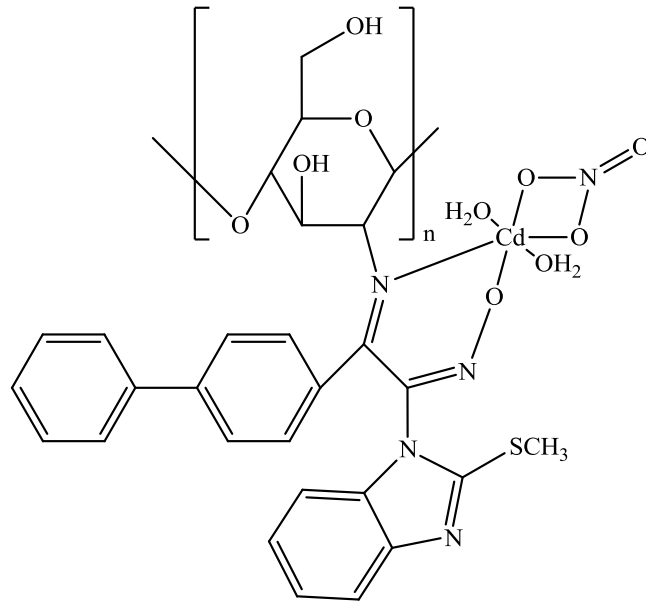
2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,49 g.) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş çinko(II) asetat (1,40 mmol; 0,284 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk açık kahverengi, verim = % 59, erime noktası = 296°C, molekül ağırlığı = 590,98 g/mol, molekül formülü = C₂₇H₃₁N₃O₆SZn, element analizi teorik(deneysel) %C: 54,87 (40,07); H: 5,28 (6,05); N: 7,11 (6,71); %S: 5,43 (1,86) Zn: 11,06 (11,50), B.M(μ_{eff}) = Dia. IR (cm⁻¹) (Şekil 4.53), O-H 3275y; C-H 2873z; C=N 1650o; C=C 1550o; C-O 1179z, 912z; C-O-C 1045ş.



Şekil 4.53. 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Zn(II) $[Zn(MTBK)(H_2O)_2Ac]_n$ FT-IR spektrumu

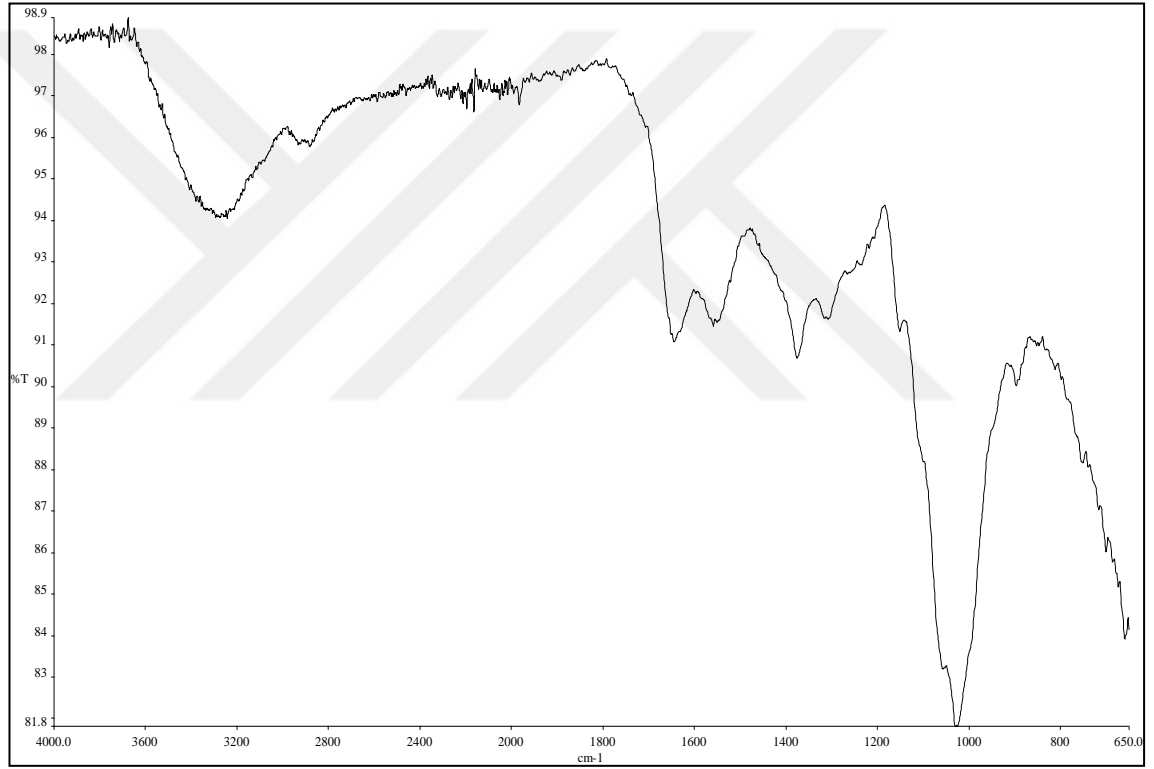
4.5.15. 2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan kadmiyum(II) kompleksinin sentezi $[Cd(MTBK)(H_2O)_2NO_3]_n$



2-(Metiltiy)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan (1,40 mmol; 0,49 g) üzerine 15 mL DMF eklenmiş ve bu karışım 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır.

Üzerine 15 mL DMF’de çözülmüş kadmiyum(II) nitrat (1,40 mmol; 0,43 g) eklenmiş ve gün boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Süzülen kompleks soğuk DMF ve sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

Renk koyu kahverengi, verim = %52, erime noktası = 300 °C, molekül ağırlığı = 704,98 g/mol, molekül formülü = $C_{25}H_{35}N_5O_{10}SCd$, element analizi teorik(deneysel) %C: 42,59 (39,83); H: 4,29 (5,84); N: 9,93 (6,36); %S: 4,55 (2,11); Cd: 15,95 (13,45).B.M(μ_{eff})= Dia., IR (cm^{-1}) (Şekil 4.54), O-H 3242y; C-H 2870z; C=N 1644ş; C=C 1545z; C-O 1158z, 900z; C-O-C 1035ş.



Şekil 4.54. 2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil kitosan Cd(II) $[Cd(MTBK)(H_2O)_2NO_3]_n$ TG/DTA diagramı

4.6. Antimikrobiyal Ölçümler

Süleyman Demirel Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. İsmail Özmen ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır.

4.6.1. Test bakterileri

Çalışmada kullanılan *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus gallinarum*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı'ndan temin edilmiştir.

4.6.2. Besiyerleri

Bakterilerin aktifleştirilmesi için Nutrient Broth (Merck) (Ek 1) ve antibakteriyal etki testlerinde de Müller Hinton Agar (Merck) (Ek 2) besiyerleri kullanılmıştır.

4.6.3. Schiff bazı çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan Schiff bazları kloroform (Merck)'da çözülerek 62,5 mg/mL konsantrasyonları hazırlanmıştır.

4.6.4. Antibakteriyal aktivite testinin yapılışı ve değerlendirilmesi

Schiff bazlarının antibakteriyal etkilerini test etmek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır [75-77]. Stok bakteri kültürlerinden 10 mL Nutrient Broth ' a aşılınmış ve 37 °C' de 24 saat süre ile inkübe edilerek aktifleştirilmiştir. Sterilize edilen ve 45-50 °C'ye kadar soğutulan Mueller Hinton Agar 100 mm çapındaki steril petri kutularına 0,4 cm kalınlıkta olacak şekilde dökülmüştür. Katılaştıran agar üzerine mikropipet yardımıyla 1 mL aktifleştirilmiş bakteri kültüründen konarak pamuk eküvyonla katı besiyerine homojen bir şekilde yayılmış ve 10 dakika sonra 0,0625, 0,125, 0,25, 0,5, 1, 2, 3 ve 5 mg/disk konsantrasyonlarda Schiff bazı emdirilmiş 6 mm çapındaki diskler, besiyeri yüzeyine yerleştirilmiştir. Kontrol olarak sadece kloroform emdirilmiş disk kullanılmıştır. Besiyerleri 37 °C' de 24 saat inkübe edilmiş ve bu süre sonunda disk sınırından inhibisyon zonunun bittiği, bakteri üremesinin başladığı sınıra kadar olan

mesafe mm olarak ölçülmüştür. En az 5mm inhibisyon zonu veren Schiff bazları etkili olarak değerlendirilmiştir [78-80].

4.7. Antifungal Ölçümler

4.7.1. Test fungusları (mantarları)

Aspergillus niger MU1, *Aspergillus fumigatus*, *Rhizopusoryzae*'e karşı antifungal aktivite ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan funguslar Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Anabilim Dalı'ndan temin edilmiştir. 7 gün boyunca 35 °C'de yatık PDA (PotatoDextroseagar) üzerinde büyütülen funguslar +4 °C'de stoklanmıştır.

4.7.2. Disklerin hazırlanması

Diskler, 6 mm çapına sahip steril edilmiş filtre kağıdına 2:1 dilüsyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmada sentezlenen oksim bileşikleri DMF'de çözülerek gerekli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden steril filtre kağıdına 10 µL damlatıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Pozitif kontrol için sadece DMF emdirilmiş disk kullanılmıştır.

4.7.3. İnokulum hazırlanması

İnokulum hazırlanması metotlarına göre gerçekleştirilmiştir [81,82]. Stok kültürden yatık PDA üzerine ekilen *Aspergillus niger* MU1, *Aspergillus fumigatus*, *Rhizopusoryzae* 35 °C'de büyütülerek taze kültür hazırlanmıştır. *Rhizopusoryzae* için 5 mL steril saf su, *Aspergillus niger* MU1 ve *Aspergillus fumigatus* için %5 v/v Tween 20 içeren steril saf su kullanılarak kültür yüzeyi kaplanmıştır. Ardından öze dikkatli bir şekilde kültür yüzeyine sürülmüştür. Ardından 15 s vorteksle karıştırma yapıldıktan sonra süspansiyon steril bir tüpe aktarılmıştır. Elde edilen süspansiyonun optik yoğunluğu spektrofotometrik olarak 530 nm'de 0,09-0,3 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır (%60-82 geçirgenlik).

4.7.4. Agar disk difüzyon metodu

Hazırlanan spor süspansiyonunun 200 µL'si PDA yüzeyine yayılmıştır. 15 dakika boyunca agar yüzeyinin kuruması beklenmiştir. Ardından hazırlanan diskler agar üzerine yerleştirilerek 35°C'de 24 saat inkübe edilmiştir. Agar üzerinde oluşan zonlar belirlenmiştir. DMF de çözünmeyen kitosan türevi bileşikler için antibakteriyal ölçümlerde uygulanan yöntem kullanılmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kitosan kullanılmıştır. Kitosan ile Schiff bazı oluşturan ketoksim bileşiklerinin sentezinde ilk olarak 4-(kloroasetil)bifenil, bifenil ve kloroasetil klörür, $AlCl_3$ katalizörlüğünde Friedel-Crafts reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşiğin alkil nitrit ile asidik ortamdaki reaksiyonundan literatür de mevcut olan 4-bifenilglioksilohidroksimoil klorür elde edilmiştir [39-74].

4-Bifenilglioksilohidroksimoil klorür ile benzimidazol ve türevlerinin reaksiyonlarından elde edilen ketoksim ligandları benzer çalışmalardan yararlanılarak orijinal olarak sentezlenmiştir [50]. Ketoksim ligandlarının karbonil grubunun, kitosanın amin grupları ile reaksiyonu sonucu beş yeni kitosan Schiff bazı türevi elde edilmiştir. Bu polimerik ligandların çeşitli geçiş elementleri ile kompleksleri elde edilmeye çalışılmış, bazı metaller ile çok düşük verim elde edilmiş, bunun yanında Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) tuzları ile yeterli verimde madde elde edilmiş ve çalışma devam ettirilmiştir.

Sentezlenen benzimidazol türevi ketoksim ligandları, kitosan Schiff bazı polimerik ligandları ve metal komplekslerinin yapıları element analiz cihazı ile C, N ve H tayini, ICP ile metal tayini, FT-IR spektrumları, kompleksler için manyetik susseptibilite ölçümleri ve bazı bileşiklerin TG/DTA analizlerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Oksim ligandının yapı aydınlatılmasında 1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarından da yararlanılmıştır. Kitosan türevlerinin morfolojik özellikleri SEM görüntülerinden yararlanılarak birbiriyle kıyaslanmıştır.

5.1. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen tüm bileşiklerin FT-IR spektrumları alınmıştır, FT-IR spektrumları ve bileşiklerin önemli titreşimleri (Bölüm 4)de verilmiştir. Ligandın ve komplekslerin FT-IR spektrumları literatürde bulunan benzer bileşiklerin spektrumlarıyla karşılaştırılıp yapıları açıklanmıştır.

Kitosanın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.21) 3357 cm^{-1} de gözlenen geniş O-H gerilme piki, amino grubuna ait N-H gerilmelerini maskeleymektedir. C-H gruplarının gerilme titreşimleri ise 2868 cm^{-1} de gözlenmiştir. Kitosan iskeletindeki karakteristik asimetric

C-O-C köprüsünün açığa çıkardığı C-O gerilme pikleri 1025 cm^{-1} de ve kitosan sakkarit yapısının özelliği olan $\beta(1-4)$ glikozit köprü pikleri 1151 ve 892 cm^{-1} de açığa çıkmıştır [61]. Kitosanın bu önemli karakteristik pikleri bu çalışmada sentezlenen kitosan türevi Schiff bazları ve komplekslerinde de gözlenmiştir.

Sentezlenen ketoksim ligandlarında C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler $1716-1637\text{ cm}^{-1}$ de, C=N gruplarının pikleri ise $1600-1502\text{ cm}^{-1}$ 'de açığa çıkmıştır. Kitosanda bulunmayan bu piklerden C=O pikleri Schiff bazı oluşumu ile kaybolmuş fakat C=N pikleri ($1670-1647\text{ cm}^{-1}$) kitosan Schiff bazı türevleri ve komplekslerinde bir miktar kayma göstererek gözlenmiştir.

Sentezlenen ketoksim ligandlarının N-OH gerilme titreşimleri $1160-1006\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenirken [52, 83] kitosan Schiff bazı türevleri ve komplekslerinde kitosanın çok şiddetli C-O piklerinin maskeleyesinden dolayı bu pikler gözlenememiştir.

Sentezlenen polimerik komplekslerde $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pike ek olarak $746-818$ ve $657-670\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında koordine suya ait eğilme titreşimlerinin çıkması yapıda metal atomuna koordine olmuş su moleküllerinin varlığına işaret etmektedir [84-86]. Bu çalışmada sentezlenen polimerik komplekslerde koordine su moleküllerine ait gerilme titreşimleri kitosana ait güçlü O-H gerilme titreşimleri ile aynı bölgede çıktığı için yeni bir pik olarak gözlenememekte, fakat $746-818$ ve $657-670\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında eğilme titreşimlerinin gözlenmesi ve termal analiz ve elementel analiz sonuçları gibi diğer bulgular yapıda koordine su moleküllerinin bulunduğunu desteklemektedir.

Yukarıda belirtilen titreşimlere ek olarak, polimerik komplekslerde koordine olmuş anyonlara karşılık gelen piklerde gözlenmiştir. Polimerik kadmiyum komplekslerinde $1542-1561\text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $1022-1055\text{ cm}^{-1}$ (ν_2), $1372-1380\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) ve $699-710\text{ cm}^{-1}$ (ν_5) aralıklarında piklerin ortaya çıkması ve $\nu_1-\nu_4$ farkının yaklaşık olarak 200 cm^{-1} olması nitrat grubunun metal iyonuna çift dişli olarak bağlandığının göstergesidir. Nitrat grubu tek dişli olarak koordine olduğunda $\nu_1-\nu_4$ farkının 100 cm^{-1} civarında olması gerekiyordu. Bu değerlerin literatürdeki benzer bileşiklerin değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür [87-89, 86].

Polimerik bakır ve çinko komplekslerinin FT-IR spektrumlarında ise metal iyonuna çift dişli olarak koordine olmuş asetat grubuna karşılık gelen pikler ortaya çıkmıştır. Bu

komplekslerde 1432-1550 cm^{-1} ve 1361-1387 cm^{-1} aralıklarında iki pik gözlenmesi ve bu iki pik arasındaki farkın 200 cm^{-1} den az olması metal iyonuna çift dişli olarak bağlı asetat grubunun bulunduğunu göstermektedir. Benzer literatürler de bu bilgileri desteklemektedir [86, 87, 89].

Ketoksim ligandları, kitosan Schiff bazı türevleri ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektrumları değerlendirildiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların ortaya çıkması ve bantların yüksek veya düşük alana kayması, bileşiklerin oluşumunu desteklemektedir, bileşiklerin FT-IR verilerinin literatürdeki benzer bileşiklerin değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür [40, 41, 61].

5.2. ^1H -NMR Spektrumları

Ketoksim ligandlarının ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 , DMF çözücü ve TMS standart olarak kullanılarak alınmıştır.

Tablo 5.1. Ketoksim ligandlarının ^1H NMR değerleri

Bileşik	N-OH (ppm)	C-H _{aritm} (ppm)	Diğer (ppm)
B	13,7 (s 1H)	8,5-7,7 (m 13H)	3,6 (s 1H) C-H _{alf}
CB	8,3 (s 1H)	7,9-7,4 (m 13H)	-
CMB	8,3 (s 1H)	7,9-7,1 (m 13H)	5,4 (s 2H) C-H _{alf}
AFB	8,2 (s 1H)	7,9-7,4 (m 17H)	3,9 (s 2H) NH ₂
AMB	8,7 (s 1H)	8,1-6,8 (m 13H)	3,9 (s 2H) NH ₂ , 1,9-0,8 (t 3H) C-H _{alf}
MTB	8,7 (s 1H)	8,3-6,5 (m 13H)	3,7 (s 2H) NH ₂ , 1,8-0,9 (t 3H) C-H _{alf}

Oksim ligandlarının ^1H -NMR spektrumları (Bölüm 4) incelendiğinde 13,7-8,2 ppm (1H) aralığında oksim protonuna ait singlet pikler gözlenmekte, aromatik C-H protonlarına ait multipler pikler ise 8,5-6,8 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır (Tablo 5.1). Bileşiklerde gözlenen diğer pikler beklenen aralıklarda gözlenmiş ve daha önceki çalışmalar ile uyum içindedir [47, 83, 90].

5.3. ¹³C-NMR Spektrumları

Ketoksim ligandlarının ¹³C-NMR spektrumu CDCl₃ çözücüsü kullanılarak alınmıştır.

4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil'in ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.5) incelendiğinde 185 ppm deki pik karbonil karbonuna aittir. 166 ppm deki çıkan pik oksim karbonunu göstermekte, 112-144 ppm arasında çıkan pikler aromatik karbonlara, 39 ppm de çıkan pikler ise benzimidazole ait alifatik karbona aittir.

4-(2-(Klorometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.10) incelendiğinde 182 ppm deki pik karbonil karbonuna aittir. 170 ppm deki çıkan pik oksim karbonunu göstermekte, 124-131 ppm arasında çıkan pikler aromatik karbonlara, 76-77 ppm de görülen pik Cl'a bağlı C atomuna, 65 ppm de çıkan pikler ise benzimidazole ait alifatik karbonuna aittir.

4-(2-(Aminometil)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.15) incelendiğinde 181 ppm deki pik karbonil karbonuna aittir. 162 ppm deki çıkan pik oksim karbonunu göstermekte, 127-130 ppm arasında çıkan pikler aromatik karbonlara, 76-77 ppm de görülen pikler NH₂'ye bağlı C atomuna aittir.

2-(Metiltiyo)benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.19) incelendiğinde 188 ppm ait pik karbonilin bulunduğu karbona aittir. 153 ppm deki pik oksim karbonuna, 112-146 ppm de görülen pikler ise aromatik karbona aittir. 39 ppm de çıkan değer benzimidazole bağlı alifatik karbona, 14 ppm de görülen pik ise yapıda bulunan kükürt atomuna bağlı karbon atomunu göstermektedir

Bileşiklerde gözlenen diğer pikler beklenen aralıklarda gözlenmiş ve daha önceki çalışmalar ile uyum içindedir [91].

5.4. Termal (TG/DTA) Analiz

Sentezlenen maddelerin bazılarının ve kitosanın termal özellikleri TG/DTA tekniği ile oda sıcaklığı ile 1000 °C arasında ve azot atmosferi altında incelenmiştir. Genelde kitosanın kimyasal modifikasyonu ve metal iyonlarının koordinasyonu kitosanın termal kararlılığını değiştirmekte ve termal bozunma basamaklarını değiştirmektedir [92]. Bu çalışmada da Schiff bazı modifikasyonu ve metal kompleks oluşumu kitosanın

kararlılığını termal bozunma davranışını değiştirmiştir. Bileşiklerin TG/DTA diyagramları Bölüm 3 de verilmiştir. İncelenen termal analiz diyagramlarından elde edilen bozunma basamakları Tablo 5.2 de verilmiştir. Kitosanın TG/DTA diyagramında üç farklı kütle kaybı basamağı görülmektedir. İlk kütle kaybı oda sıcaklığında 100 °C'ye kadar fiziksel olarak adsorplanmış su moleküllerine karşılık gelmektedir. İkinci basamak (%53,99) 236–550 °C aralığında ve 309 °C bozunma sıcaklığında (DTA_{max}) gerçekleşmekte ve sakkarit halkalarındaki fonksiyonel grupların ayrılmasına, depolimerizasyon ve polimerin bozunmasına karşılık gelmektedir. Üçüncü basamak ise 550–949 °C (% 18,99) kitosan birimlerinin bozunmasına karşılık gelmektedir [61].

Termal analiz sonuçlarına göre ketoksim ligandı 1000 °C de neredeyse tamamen bozunmaya uğramıştır. Fakat kitosan ve türevlerinde genelde 1000 °C de maddelerin parçalanmaları tamamlanmamaktadır.

Schiff bazı kitosan türevlerinin termal kararlılığı genelde kitosana yakın ya da kitosandan biraz fazladır. Schiff bazı modifikasyonu sonucu serbest primer amin gruplarındaki azalmadan dolayı bozunma basamaklarında kaymalar olmakla birlikte bileşiklerin yine üç basamakta bozunmaya uğradıkları tespit edilmiştir [93]. Komplekslerin TG/DTA eğrilerinde de bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamak 100 °C ye kadar olan kütle kaybı olup yine yüzeye adsorplanmış su moleküllerine karşılık gelmektedir. İkinci basamak koordine H₂O ve uç grupların ayrılmasına, serbest kitosanların bozunmasına karşılık gelmektedir. Son bozunma basamağı ise yapının tamamen bozunup termal olarak kararlı metal oksit ya da metallerin oluştuğunu göstermektedir. Fakat çoğu bileşikte 1000°C de bozunmanın tamamlanmamış olduğu Tablo 5.2'de verilen teorik kalıntı miktarlarından da anlaşılmaktadır.

Tablo 5.2. Bileşiklerin termal analiz (TG/DTA) sonuçları

Bileşik	1. Bas. °C (~% ağı.kay)	2. Bas. °C (~%ağ. kay)	3. Bas. °C (~%ağ. kay)	DTA _{max}	%Deneysel Kalıntı (Teorik)
AMB	23-100 (0,48)	156-513 (80,78)	513-934 (17,18)	187	1,56

Kitosan	23-100 (8,47)	236-550 (53,99)	550-949 (18,99)	309	18,55
BK	23-100 (9,55)	220-536 (52,15)	536-932 (20,35)	339	17,95
CBK	23-100 (11,74)	209-551 (47,21)	551-936 (28,05)	341	13,00
AFBK	23-100 (7,28)	201-555 (54,37)	555-934 (15,27)	311	23,08
AMBK	23-100 (8,41)	218-523 (53,13)	523-950 (23,73)	305	14,73
MTBK	23-100 (9,03)	230-555 (53,95)	555-940 (21,51)	320	15,51
[Cu(BK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n	23-100 (8,10)	132-545 (52,69)	545-940 (28,01)	302	11,02 (11,75)CuO
[Cu(CMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n	23-100 (12,06)	188-536 (37,16)	536-940 (18,98)	308	31,08 (11,29)CuO
[Cu(AFBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n	23-100 (10,95)	190-529 (39,91)	529-928 (20,98)	302	28,16 (10,66)CuO
[Cu(AMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n	23-100 (5,85)	187-504 (43,42)	504-909 (23,36)	290	27,37 (11,59)CuO
[Zn(AMBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n	23-100 (8,13)	100-522 (51,61)	522-946 (26,56)	308	13,70 (11,79)ZnO
[Cd(AMBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n	23-100 (9,29)	185-517 (51,97)	517-925 (25,29)	299	13,45 (14,93) Cd
[Cu(MTBK)(H ₂ O) ₂ Ac] _n	23-100 (8,87)	195-595 (48,35)	595-935 (27,24)	280	16,04 (15,54) Cu

5.5. Manyetik Susseptibilite

Manyetik susseptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapısı ve metal iyonunun yapıda bulunduğunu desteklemektedir. Sentezlenen komplekslerin manyetik rezonansları oda sıcaklığında ölçülmüş ve Cu(II) komplekslerinin paramanyetik, Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin ise diamanyetik özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

Cu(II) komplekslerinin manyetik susseptibilite değerleri 0,84-1,61 BM arasında değişmektedir. Cu(II) komplekslerinin BM değeri teorik olarak tek elektrona karşılık gelen 1,73 BM değerinden düşük çıkmıştır, bunun sebebi komplekslerin polimerik olmasından ve bakır iyonlarının tek elektronlarının bir kısmının birbiri ile eşleşmesinden kaynaklanabilir [93,94].

Bazen dimerleşme olmasa bile tek çekirdekli komplekslerde de Cu-Cu mesafesi birbirine yakın olduğunda manyetik susseptibilite değerinin beklenenden daha düşük çıktığı gözlenmektedir [95]. Ya da Cu-Cu mesafesi uzak olsa bile zayıf antiferromanyetik etkileşim gösteren bakır kompleksleri bulunmaktadır [96]. Polimerik Cu(II) komplekslerinde, polimer zincirinde bazı bakır atomlarının birbirine yaklaşması sonucu değerler tek elektrona karşılık gelen 1,73 BM değerinden daha düşük çıkmıştır.

5.6 SEM Ölçümleri

SEM ölçümleri için LEO 440 Computer Controlled Digital cihazı kullanılarak yüzey morfolojisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri 5x-300.000x büyütme aralığında alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin bazılarının SEM kaynağından elde edilen görüntüleri, (Bölüm 4)'de gösterilmiştir. Bileşiklerin 20 µm ve 100 µm boyutunda büyütülen görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden kitosanın daha küçük boyutlu tanecik yapısında olduğu, kitosan Schiff bazı türevlerinde tanecik boyutunun daha büyük ve gözeneklerin daha fazla olduğu görülmektedir. Bakır komplekslerinde boşlukların daha az ve daha homojen olduğu, diğer komplekslerde gözeneklerin biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Genel olarak yüzeyde taneciklerin şekli çok düzgün olmayıp, kaya görünümündedir. Fakat yüzeylerin kitosan, Schiff bazı türevleri ve komplekslerinde birbirinden farklı olduğu görülmektedir.

5.7. Antibakteriyal Ölçümler

Bu çalışmada ilk olarak benzimidazol grubu bulunduran oksim ligandları sentezlenmiş, daha sonra bu ligandlar kitosanın $-NH_2$ gruplarına Schiff bazı oluşturacak şekilde bağlanmış ve bu kitosan türevi Schiff bazlarının $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ kompleksleri sentezlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin antibakteriyal özellikleri incelenmeye çalışılmıştır.

Komplekslerin antibakteriyal etkilerini test etmek için ilk olarak mikrodilüsyon yöntemi kullanılmıştır. Fakat DMF ile hazırlanan pozitif kontrolde bakteriyel üremenin olmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak DMF'nin bakteriyel büyümeyi inhibe ettiği anlaşılmıştır. Ayrıca kompleksleri içeren örnek tüplerinde çökme olduğundan dolayı spektrofotometrede sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle agar disk difüzyon metodunun kullanılmasına karar verilmiştir.

Bu çalışmada 29 bileşiğin *E. coli* (Gram negatif) ve *S. aureus* (Gram pozitif) üzerine etkileri agar difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. DMF içinde çözünebilen benzimidazol grubu bulunduran oksim ligandlarına ait MIC değerleri agar disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. DMF emdirilmiş kontrollerin antibakteriyel etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Yapılan çalışmada *E. coli*'nin bu bileşiklerin hiçbirine karşı duyarlı olmadığı belirlenmiştir (Tablo 5.3). Buna karşın bileşikler *S. aureus* üzerinde daha etkili olmuşlardır ve MIC değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Aktivitesi en yüksek oksim ligandı CB olup daha sonra başlangıç oksim bileşiği BFKO ve AMB gelmektedir.

Tablo 5.3. Çözünen Bileşiklerin *E.coli*'ye karşı MIC değerleri

Konsantrasyon(mg/mL)	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,0312
Bileşik									
BFKO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AFB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MTB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kontrol	-								

Tablo 5.4. Çözünen bileşiklerin *S. aureus*'u karşı MIC değerleri

Konsantrasyon (mg/mL)	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,0312
Bileşik									
BFKO	+	+	+	+	+	+	-	-	-
B	+	+	+	-	-	-	-	-	-
CB	+	+	+	+	+	+	+	+	-
CMB	+	+	+	-	-	-	-	-	-
AFB	+	+	+	-	-	-	-	-	-
AMB	+	+	+	+	+	+	-	-	-
MTB	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Kontrol	-								

Tablo 5.5’de verilen ve DMF ve başka bir organik çözücüde çözünmeyen kitosan türevi bileşiklerin asetik asit içinde hazırlanan süspansiyonlarının mikrodilüsyon yöntemi ile MIC değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak pozitif kontrolde (asetik asit + bakteri süspansiyonu) bakteriyel büyüme görülmemiştir. Asetik asitin kendisinin antibakteriyel etki göstermesinden dolayı komplekslere ait antibakteriyel özellik belirlenememiştir. Bu yüzden analizlerde jelatin yüzey üzerine yayılan toz halindeki bileşikler kullanılarak yapılmıştır. Tablo 5.5’de bu şekilde antibakteriyel özelliği incelenmiş üç kadmiyum kompleksinin *E. coli*’ye karşı, çinko komplekslerinin ikisinin ise *S. aureus*’a karşı antimikrobiyal etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 5.5. Çözünmeyen bileşiklere ait antimikrobiyal test sonuçları

Bileşik	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
K	-	-
BK	-	-
[Cu(BK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-
[Zn(BK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	Zon var
[Cd(BK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n	Zon var	-
CBK	-	-

$[\text{Cu}(\text{CBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
CMBK	-	-
$[\text{Cu}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
$[\text{Zn}(\text{CMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
AFBK	-	-
$[\text{Cu}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
$[\text{Zn}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
$[\text{Cd}(\text{AFBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$	Zon var	-
AMBK	-	-
$[\text{Cu}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
$[\text{Zn}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
$[\text{Cd}(\text{AMBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$	-	-
MTBK	-	-
$[\text{Cu}(\text{MTBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	-
$[\text{Zn}(\text{MTBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{AcO}]_n$	-	Zon var
$[\text{Cd}(\text{MTBK})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]_n$	Zon var	-

Yapılan birçok çalışmada metal şelatlarının serbest ligandlardan biyolojik olarak daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Şelatlaşma nedeniyle metal iyonlarının pozitif yükü donör atomlar tarafından kısmen nötralleşmekte ve şelatın polaritesi düşmektedir [97]. Böylece metal şelatının hidrofobik karakteri ve buna paralel olarak lipofilik karakteri artmaktadır. Şelatın yağda çözünürlüğünün artması, mikroorganizma membranının yağ tabakalarından geçişini kolaylaştırmakta, böylece mikroorganizmalara etkisi artmaktadır [98-100]. Bu çalışmada incelenen kitosan türevi bileşiklerde de beklendiği gibi metal şelatlarının aktiviteleri daha yüksek çıkmıştır.

5.8. Antifungal Ölçümler

Bu çalışmada da projede sentezlenen 29 bileşiğin *Aspergillus niger* MU1, *Aspergillus fumigatus*, *Rhizopusoryzae*'e karşı antifungal aktivite düzeyleri agar difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. DMF içinde çözünebilir benzimidazol grubu bulunduran oksim ligandlarına ait zon inhibisyon çapları ölçülmüştür. 20 mm zon inhibisyonu önemli bir aktivitenin var olduğunu gösterirken, 7-9 arasındaki zon inhibisyonu iyi ve 7 mm altındaki zon inhibisyonu aktivitenin önemsiz olduğunu göstermektedir [101]. Buna göre *Aspergillus niger* MU1 karşı BFKO'nun 4 mg/mL'lik konsantrasyonu benzer şekilde önemli bir aktivite gösterirken CB'de de iyi bir aktivite elde edilmiştir. Diğer bileşikler ise aktivite göstermemiştir (Tablo 5.6).

Tablo 5.6. Çözünen bileşiklerin farklı konsantrasyonlarının *Aspergillus niger* MU1 üzerine antifungal etkisi.

Konsantrasyon (mg/mL)	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,03125
Bileşik									
BFKO	22	20	19	10	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CB		14	13	9	-	-	-	-	-
CMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AFB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AMB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MTB	-	-	-	-	-	-	-	-	-
kontrol	-								

Zon çapları mm olarak yazılmıştır. Siyah işaretli olanlar çalışma yapılmayan konsantrasyonlardır.

Aspergillus fumigatus'a karşı CB ve CMB bileşiklerinin 64 mg/mL konsantrasyonu ve BFKO'nun 8 mg/mL'lik konsantrasyonu önemli derecede antifungal aktivite göstermiştir. MTB bu fungusu karşı iyi bir aktiviteye sahipken bunun dışındaki örneklerde antifungal aktivite tespit edilememiştir (Tablo 5.7). *Rhizopusoryzae*'ye karşı BFKO, CB, CMB, bileşiklerinin iyi bir antifungal etki gösterdiği görülürken bunun dışındaki komplekslerin antifungal aktivitesi tespit edilememiştir (Tablo 5.8). Çözünen bileşiklerin 3 farklı fungus üzerine olan antifungal etki dozları Tablo 5.9' da verilmiştir.

Tablo 5.7. Çözünen bileşiklerin farklı konsantrasyonlarının *Aspergillus fumigatus* üzerine antifungal etkisi

Konsantrasyon (mg/mL)	64	56	48	40	32	24	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,0312	
Bileşik																	
BFKO								22	17	16	14	12	-	-	-	-	
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CB	20				15		13	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CMB	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AFB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AMB							16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MTB				8	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kontrol	-																

Zon çapları mm olarak yazılmıştır. Siyah işaretli olanlar çalışma yapılmayan konsantrasyonlardır.

Tablo 5.8. Çözünen bileşiklerin farklı konsantrasyonlarının *Rhizopusoryzae* üzerine antifungal etkisi

Konsantrasyon (mg/mL)	64	56	48	40	32	24	16	8	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,0625	0,0312	
Bileşik																	
BFKO	15		14		11		13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CB	12				10		9	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CMB	7		7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AFB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AMB							16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MTB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
kontrol	-																

Zon çapları mm olarak yazılmıştır. Siyah işaretli olanlar çalışma yapılmayan konsantrasyonlardır.

Tablo 5.9. Çözünen bileşiklerin 3 farklı fungus üzerine olan antifungal etki dozları

Bileşik	Test bakterileri		
	<i>Aspergillus niger</i> MU1	<i>Aspergillus fumigatus</i>	<i>Rhizopusoryzae</i>
BFKO	≥ 1	≥ 0.5	≥ 16
B	-	-	-
CB	≥ 1	≥ 8	≥ 8
CMB	-	≥ 64	≥ 48

AFB	-	-	-
AMB	-	≥ 16	≥ 16
MTB	-	≥ 40	-
Kontrol	-	-	-

Tablo 5.10. Çözünmeyen bileşiklere ait antifungal test sonuçları

Bileşik	<i>Aspergillus niger</i> MU1	<i>Aspergillus fumigatus</i>	<i>Rhizopusoryzae</i>
K	-	-	-
BK	-	-	-
[Cu(BK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Zn(BK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	12	11	-
[Cd(BK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n	14	-	12
CBK	-	-	-
[Cu(CBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
CMBK	-	-	-
[Cu(CMBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Zn(CMBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
AFBK	-	-	-
[Cu(AFBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Zn(AFBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Cd(AFBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n	7	8	10
AMBK	-	-	-
[Cu(AMBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Zn(AMBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Cd(AMBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n	-	-	-
MTBK	-	-	-
[Cu(MTBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	-	-	-
[Zn(MTBK)(H ₂ O) ₂ AcO] _n	11	9	-
[Cd(MTBK)(H ₂ O) ₂ NO ₃] _n	-	-	-

Çözünmeyen bileşiklere ait antifungal test sonuçları Tablo 5.10'da verilmiştir. Sonuçlardan anlaşıldığı gibi yine kitosan benzimidazol türevleri hiçbir fungusu karşı aktivite göstermezken, bu bileşiklerin bazı metal kompleksleri özellikle Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri katı halde bile aktivite göstermektedir. Antibakteriyal aktivitede olduğu gibi antifungal aktivitede metal şelatları kendilerini oluşturan ligandlardan daha fazla aktivite göstermektedir [98-100].

5.9. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, benzimidazol ve türevi aminler bulunduran beş yeni keto oksim ligandı ve bu bileşiklerin kitosana katılması ile kitosan Schiff bazı türevi polimerik ligandlar ve bunların Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları çeşitli spektroskopik ve fiziksel yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarındaki hesaplanan C, H, N ve metal (Cu, Zn ve Cd) yüzdeleri ile element analiz ve ICP sonuçları uyum içindedir.

Bakır komplekslerinin hesaplanan manyetik rezonanslarının, teorik değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Ketoksim ligandlarının ^1H ve ^{13}C -NMR verileri önerilen yapıyı desteklemektedir.

Bileşiklerin spektroskopik özellikleri (FT-IR) incelendiğinde, bantların kaybolması, yeni bantların oluşması, bantların yüksek veya düşük alana kayması kitosanın Schiff bazı türevlerinin ve metal komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir.

Bileşiklerin termogravimetrik analiz diyagramlarında gözlenen kütle kayıplarının daha önceki kitosan türevlerine benzer olduğu ve önerilen yapıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Kitosan türevlerinde genellikle 1000 °C'de maddelerin parçalanmasının tamamlanmadığı, komplekslerde genelde kalıntı olarak metal oksitlerin kaldığı görülmüştür.

Bileşiklerin bazı bakteri ve funguslara karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Sonuçları iyi çıkan maddelerin daha ileri biyolojik aktivite çalışmalarının yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Makhubela, B. C. E., Jardine, A., Smith, G. S., "Pd nanosized particles supported on chitosan and 6-deoxy-6-amino chitosan as recyclable catalysts for Suzuki–Miyaura and Heck cross-coupling reactions", *Appl. Catal., A*, 393, 231–241, 2011.
2. Tong, J. H., Zhen, L., Xia, C. G., "Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 231, 197-203, 2005.
3. Mohamed, N. A., Abd El-Ghandy, N. A., "Preparation and antimicrobial activity of some carboxymethyl chitosan acyl thiourea derivatives", *Int. J. Biol. Macromol.*, 50 (5), 1280-1285, 2012.
4. Mohamed, N. A., Mohamed, R. R., Seoudi, R. S., "Synthesis and characterization of some novel antimicrobial thiosemicarbazone O-carboxymethyl chitosan derivatives", *Int. J. Biol. Macromol.*, 63, 163-169, 2014.
5. Kurtođlu M., Serin S., "Oksimler; sentezi, reaksiyonları ve metal kompleksleri", *Sütçü İmam Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, Kahramanmaraş 9(2), 25-32, 2006.
6. Celik, H., Ludvik, J. Zuman, P., "Less common patterns of reduction of some oximes", *Electrochim. Acta*, 52(5), 1990-2000, 2007.
7. Gomez-Estaca, J. López de Lacey, A. López-Caballero, M. E. Gómez-Guillén, M. C., Montero, P., "Biodegradable gelatinechitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation", *Food Microbiol.*, 27, 889-896, 2010.
8. Alyüz, B., Veli S., "Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment", *J. End. Nat. Sci.*, 3, 94-105, 2005.
9. Muşabak C., "Kitosanla kaplama ve modifiye atmosfer ambalajlamanın palamut filetoalarının kimyasal parametreleri üzerine etkisi", *Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, Erzurum, 2008.

10. Synowiecki, J., Al-khatteb, A. Nadia A., “Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives”, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 43, 145-171, 2003.
11. Shahidi, F., Abuzaytoun, R., “Chitin, chitosan, and co-products: chemistry, production, applications and health effects”, *Adv. Food Nutr. Res.*, 49, 93-135, 2005.
12. Varlık, C. Erkan, N. Özden, Ö. Mol, S. Baygar, T., “Su ürünleri işleme teknolojisi”, *İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 473-474, 2004.
13. Quattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Begin, A., Holley R. A., “Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan”, *Int. J. Food Microbiol.*, 62, 139-148, 2000.
14. Jeon, Y. J., Shahidi, F., Kim S. K., “Preparation of chitin and chitosan oligomers and their applications in physiological functional foods”, *Food Rev. Int.*, 16, 159–176, 2000.
15. Kurt, Ş., Zorba, Ö., ”Kitin (Chitin), kitosan (Chitosan) ve türevlerinin gıdalarda kullanım olanakları”, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği*, Van, 30(6), 371-378, 2005.
16. Caner, C., Vergano, P. J., Wiles, J. L., “Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage” *J. Food Sci.*, 63, 1049-1053, 1998.
17. Jeon, Y. J., Kamil, J. Y. V. A., Shahidi, F., “Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and atlantic cod”, *J. Agric. Food Chem.*, 20, 5167-5178, 2002.
18. Lopez-Caballero, M.E., Gómez-Guillén, M.C., Pérez-Mateos, M., Montero, P., “A chitosangelatin blend as a coating for fish patties”, *Food Hydrocolloids*, 19, 303-311, 2005.
19. Elibol, M., “Kabuklu Katı deniz ürünleri artıklarından kitin, kitosan ve türevlerinin üretimi”, İzmir, TÜBİTAK Proje No: 106M241, 2008.

20. Cahit D., “Katı desteğe tutturulmuş oksim bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Adana 2008.
21. Burkhanova, N. D., Yugai, S. M., Pulatova, K. P., Voropaeva, G. V., Rashidova, S. S., “Structural investigations of chitin and it’s deacetylation products”, *Chem. Nat. Compd.*, 36, 352–355, 2000.
22. Hai L., Diep T. B., Nagasawa N., Yoshii F., Kume T., “Radiation depolymerization of chitosan to prepare oligomers”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B.*, 208, 466-470, 2003.
23. Peker, İ., Oktar, F., Eroğlu, M., Morkoç, E., “Kerevit kabuklarından kitin üretilmesi ve kesilmiş sütün suyundan laktoz izolasyonu işleminde kullanılması”, Ankara, TÜBİTAK Proje No: 104M017, 2006.
24. No, H.K., Meyers, S.P., Prinyawiwatkul, W., Xu, Z., “Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods a review”, *J. Food Sci.*, 72(5), 87-100, 2007.
25. Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S., Kulandaisamy, A., “Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity”, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 3,115-161, 2003.
26. Patai, S., “Chemistry of the carbon-nitrogen double bond, wiley”, New York, 64-83, 1970.
27. Wade, L.G., “Organic Chemistry”, *New York*, s.818-819, 1999.
28. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., “Chemistry of the elements”, *Pergamon Pres*, Oxford, 1077, 1-23, 1984.
29. Klonberg, F., Muetterties, E.,Guggenberger L. J., “Metalloboranes I. Metal complexes of B3, B9, B9S, B10, and B11 borane anions”, *Inorg. Chem.*, 7(11), 2272-2278, 1968.
30. Mederos, A. Dominquez, S. Hernandez, M. R., Sanciz, J., Brito, F., “Coordinating ability of ligands derived from phenylenediamines”, *Coord. Chem. Rev.*, 193(5), 857-911, 1999.

31. Öztunar, N., “Tiyosemikarbazonların oksim türevleri ve komplekslerinin sentezi”, *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Aydın, 2006.
32. Kukushkin, V.Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K., Kinoshita, I., ”Hydrogen bonding patterns in oxime/oximate platinum(II) species providing the formation of one-dimensional chains, Two-Dimensional Networks and Cages”, *Inorg. Chem.*, 36, 6157-6165, 1997.
33. Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S. P., “The coordination chemistry of pyridyl oximes”, *Polyhedron*, 25, 134-194, 2005.
34. Ungnade, H.E., Fritz, G., Kissinger, L.W., “Structure and physical properties of glyoximes”, *Tetrahedron*, 19, 235-248, 1963.
35. Bayır, Z. A., “Yeni vic-Dioksimlerin Sentezi ve Reaksiyonları”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul, 1994.
36. Macit, M., “Bazı yeni süstitue glioksim bileşikleri ve komplekslerinin sentezi ve N-(2,6-Dimetilfenil)aminoglioksim ile nikel ve bakırın spektrofotometrik tayini”, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Samsun, 1996.
37. Hüseyinzade, A., İrez, G., “Synthesis of five new substituted aryldiaminoglyoximes and their complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II)”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 21(2), 301-312, 1991.
38. Bordwell, F. G., Ji, G. Z., “Equilibrium acidities and homolytic bonds dissociation energies of the H-O bonds in oximes and amidoximes”, *J. Org. Chem.*, 57(11), 3019-3025, 1992.
39. Long, L.M., Henze, H. R., “Synthesis of ketone derivatives of biphenyl by the Friedel-Crafts reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 63(7), 1939-1940, 1941.
40. Karipcin, F., Arabalı, F., “Synthesis and characterization of new ketooximes and their complexes”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51(9), 1467-1472, 2006.
41. Chang C.C., Yang M.H., H.M., Chern J.C., “Estimation of Total Flavonoid Content in Propolis by Two Complementary Colorimetric Methods” *J. Food Drug Anal.*, 10(3), 178-182, 2002.

42. Mothilal K. K., Karunakan C., Rajendran A., Murugesan R., “Synthesis, X-ray crystal structure, antimicrobial activity and photodynamic effects of some thiabendazole complexes” *J. Inorg. Biochem.*, 92(2), 332,332, 2004.
43. Gümüş F., Pamuk İ., Özden T., Yıldız S., Diril N., Öksüzoğlu F., Gür S., Özkul A., “Synthesis, characterization and in vitro cytotoxic, mutagenic and antimicrobial activity of platinum(II) complexes with substituted benzimidazole ligands“, *J. Inorg Biochem.*, 94(3), 255,262, 2003.
44. Sanchez-Guadarrama O., Lopez-Sandoval H., Sanchez-Bartez F., Gracia-Mora I., Hopfl H., Barba-Behrens N., “Cytotoxic activity, X-ray crystal structures and spectroscopic characterization of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-substituted benzimidazoles”, *J. Inorg. Biochem.*, 103(9), 1204-1213, 2009.
45. Samari F., Hemmateenejad B., Shamsipur M., Rashidi M., Samouei H., “Affinity of Two Novel Five-Coordinated Anticancer Pt(II) Complexes to Human and Bovine Serum Albumins” *Spectros. Approach Acta* 51(6), 3454,3464, 2012.
46. Baran, T., 2009. “Heterosiklik ve amino asit türevi iki yeni Schiff bazı ligandı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu”, *Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Rize, 2009.
47. Dede, B., Özmen, İ., Karıpcin, F., Cengiz, M., “Homo- and heteropolynuclear copper(II) complexes containing a new diimine-dioxime ligand and 1,10-phenanthroline synthesis, characterization, solvent-extraction studies, catalase-like functions and DNA cleavage abilities”, *Appl. Organomet. Chem.*, 23(12), 512-519, 2009.
48. Kaya, Ç., “Oksimlerin ve α -karbonil oksimlerin indirgenmesi ile amin ve α -amino alkollerin elde edilmesi, elde edilen bu aminler ile iki yeni iminooksim ligantlarının ve bazı metal komplekslerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması”, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Afyon, 2009.
49. Dural, B., “Azo grubu içeren iki oksim türevi ligand ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu”, *Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Rize, 2011.

50. Taşkın K. T., Öztürk Ö. F., Canpolat E., “Yeni Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metalleri ile Oluşturdukları Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Bitlis Eren Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1),34-39, 2012.
51. Yılmaz, F. T., “Yeni nesil iyon baskılı polimerik oksim adsorbentlerin sentezi Ni(II) ve Cu(II) iyonlarına olan ilgisinin ıcp-oes ile araştırılması”, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş, 2012.
52. Tuncmen, E. M., Karıpcin, F., Özmen, İ., “Synthesis, characterization and DNA cleaving studies of new organocobaloxime derivatives”, *Acta Chim. Soc.*, 60(1), 131-137, 2013.
53. Pal, R., Kumar, V., Gupta, A. K., Beniwal, V., “Synthesis, characterization and DNA photocleavage study of a novel dehydroacetic acid based hydrazone Schiff’s base and its metal complexes”, *Med. Chem. Res.*, 23,3327–3335, 2014.
54. Tekin, T., “Hidrazon oksim içeren farklı metal komplekslerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve dna etkileşimlerinin incelenmesi”, *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Muğla, 2014.
55. Akar, S., “2-piridin karboksaldehit içeren Schiff bazı ve bazı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, termal ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi”, *Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Muğla, 2015.
56. Ertürk A., “Salisilaldehitten türeyen bazı Schiff bazı ligandları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Konya, 2015.
57. Terzi, G., “Tiyofen/ pirol grupları içeren yeni bir Schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Çanakkale, 2015.
58. Delikanlı, A., “Silika katı desteğine tutturulmuş asimetrik Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve epoksidasyon tepkimelerinde katalitik etkinliklerinin incelenmesi”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Adana, 2016.

59. Adewuyi, S., Kareem, K. T., Atayese, A. O., Amolegbe, S. A., Akinremi C. A., “Akinremi, Chitosan Cobalt(II) and Nickel(II) chelates as antibacterial agents”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 48, 301–303, 2011.
60. Qin, Y., Xing, R., Liu, S., Li, K., Meng, X., Li, R., Cui, J., Li, B., Li, P.C., “Novelthiosemicarbazone chitosan derivatives preparation, characterization, and antifungal activity”, *Carbohydrate Polymers*, 87, 2664-2670, 2012.
61. Antony R., David S. T., Saravan K., Karuppasamy K., Balakumar S., “Synthesis, spectrochemical characterisation and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan” *Spectrosc. Acta A; Mol. Biomol. Spectrosc.*, 103, 423-430. 2012.
62. Badawy, M. E. I., Rabea, E. I., Taktak, N. E. M., “Antimicrobial and inhibitory enzyme activity of N-(benzyl) and quaternary N-(benzyl) chitosan derivatives on plant pathogens”, *Carbohydr. Polym.*, 111, 670–682, 2014.
63. Baran, T., Mentés, A., Arslan, H., “Synthesis and characterization of water soluble O-carboxymethylchitosan Schiff bases and Cu(II) complexes”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 72, 94–103, 2015.
64. Elshaarawy, R. F. M., Refaee, A. A., El-Sawi E. A., “Pharmacological performance of novel poly-(ionic liquid)-grafted chitosan-N-salicylidene Schiff bases and their complexes”, *Carbohydr. Polym.*, 146, 376–387, 2016.
65. Tavman A., Boz İ., Birteksöz A. S., “2-(5-kloro/nitro-1H-benzimidazol-2-il) -4-bromo/nitro-fenollerin ve Zn(II) komplekslerinin spektral karakterizasyonu ve antimikrobiyal aktivitesi”, *Spectrosc. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 77 (1), 199-206, 2010.
66. Rekha S., Nagasundara K. R., “Complexes of the Schiff base derived from 4-aminophenyl benzimidazole and 2, 2'- dehydropyrollidene-N-aldehyde with Zn (II), Cd (II) and Hg (II) halides”, *Indian J. Chem.*, 45, 2421-2425, 2006.
67. Malik S., Singh A., Ahmed N., “Spectral characterization and thermal behavior of Schiff base metal complex derived from 2-aminobenzimidazole”, *Pelagia Res. Library*, 6 (8), 199-204. 2015.

68. Srıram K., Renuga D., Maheswarı P. U., Begum K. M. M., “Novel benzimidazole modified chitosan as antimicrobial biomaterial and effective HG sensing for sequestration”, *Proceedings of ISER 44th International Conference*, s. 12-16, Dubai, 2016.
69. Yenikaya C., İlkimen H., Ceyhan B., Demirel M. M., Tunca E., Bülbül M., “Benzimidazol ile (E)-3-(4-sülfamoyilfenilkarbamoil) akrilik asitin proton transfer tuzunun sentezi, metal komplekslerinin hazırlanması ve inhibisyon özelliklerinin incelenmesi”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 21 (3), 454-462, 2017.
70. Antony R., Manickam S. T. D., Saravan K., Karuppasamy K., Balakumar S., "Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan", *J. Mol. Struct.*, 1050, 53-60, 2013.
71. Mohamed N. A., Fahmy M. M., “Synthesis and antimicrobial activity of some novel cross-linked chitosan hydrogels”, *Int. J. Mol. Sci.*, 13(9), 11194-11209, 2012.
72. Araujo E.L., Barbosa H. F. G., Dockal E. D., Cavalheiro E. T. G., “Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan”, *Int. J. Biomol. Macromol.*, 95, 168-176, 2017.
73. Abdulkarem A. A., “Synthesis and antibacterial studies of metal complexes of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with tetradentate ligand”, *J. Biopsych. Chem.*, 8, 13-21, 2017.
74. Levin, N., Hartung, W. H., “ Amino Alcohols. Arylglyoxylohydroxamyl Chlorides”, *J. Org. Chem.*, 7(5), 408-415, 1942.
75. Bauer A. W., Kirby W. M. M., Sherris J. C., Turck M., “Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method”, *Am. J. Clin Pathol.*, 45(4), 493-6, 1966.
76. Collins C. H., Lyne P. M., Grange J. M., Falkinham J. O., “Antimicrobial susceptibility tests”, *Microbiological Methods*, London, s. 168-187, 1989.

77. Rios J. L., Recio M. C., Villar A., "Screening methods for natural products with antimicrobial activity", *J. Ethnopharmacol.*, 23, 127-149, 1988.
78. Özçelik, S., "Gıda Mikrobiyolojisi Laboratuvar Kılavuzu", *Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Elazığ, 1, 135, 1992.
79. Bradshaw, L. J., "Laboratory Microbiology", 4th ed., *Saunders College Publishing*, U.S.A., 436, 1992.
80. Bağcı, E., Digrak, M., "Antimicrobial activity of essential oils of some Abies (Fir) species from Turkey", *J. Flavor and Fragrance*, 11, 251-256, 1996.
81. Petrikkou, E., Rodriguez-Tudela, J. L., Cuenca-Estrella, M., Gomez, A., Molleja, A., Mellado E., "Inoculum standardization for antifungal susceptibility testing of Filamentous Fungi Pathogenic for humans". *J. Clin. Microbiol.*, 39(4), 1345-1347, 2001.
82. Espinel-Ingroff A., "Comparison of the E-test with the NCCLS M38-P Method for Antifungal Susceptibility Testing of Common and Emerging Pathogenic Filamentous Fungi", *J. Clin. Microbiol.*, 39(4), 1360-1367, 2001.
83. Karipcin, F., Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Dede, B., Sahin, Y., "Synthesis, structural and optical properties of novel borylated Cu(II) and Co(II) metal complexes of 4-benzylaminobiphenylglyoxime", *J. Organomet. Chem.*, 692(12), 2473-2481, 2007.
84. El-Dissouky, A., Fahmy, A., Amer, A., "Complexing ability of some γ -lactone derivatives. Thermal, magnetic and spectral studies on cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes and their base adducts", *Inorg. Chim. Acta*, 133 (2), 311-316, 1987.
85. Ismail, K. Z., El-Dissouky, A., Shehadab, A. Z., "Spectroscopic and magnetic studies on some copper (II) complexes of antipyrine Schiff based derivatives", *Polyhedron*, 16 (17), 2909-2916, 1997.
86. Diab, M. A., El-Sonbati, A. Z., Mohamed, R. H., "Polymer complexes. LIII. Supramolecular coordination modes and structural of novel sulphadiazole complexes", *Spectrochim. Acta, Part A*, 77 (4), 795-801, 2010.

87. Curtis, N. F., Curtis, Y. M., “Some nitrate-amine nickel(II) compounds with monodentate and didentate nitrate ions”, *Inorg. Chem.*, 4(6), 804-809, 1965.
88. Nakamoto, K., “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 2nd ed.”, *John Wiley and Sons Inc.* s. 140, New York, 1970.
89. Shauib, N. M., Elassar, A. Z. A., El-Dissouky, A., “Synthesis and spectroscopic characterization of copper(II) complexes with the polydentate chelating ligand 4,4'-[1,4-phenylenedi(nitrilo)dipente-2-one”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 63(3), 714-722, 2006.
90. Serbest K., Karabocek, S., Degirmencioglu, I., Guner, S., Kormali, F., “Mono-, di- and trinuclear copper(II) dioxime complexes 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)ethylamino]ethylimino}butan-2-one oxime”, *Transition Met. Chem.*, 26, 375-379, 2001.
91. Cimok S., “Yeni imidazo[2,1-b]tiyazol türevi heterosiklik bileşiklerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, *İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul, 2013.
92. Trimukhe K. D., Varma A. J., “Metal complexes of crosslinked chitosans : correlations between metal ion complexation values and thermal properties”, *Carbohydr. Polym.*, 75(1), 63–70, 2009.
93. Demetgul, C., Serin, S., “Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes”, *Carbonhydr. Polym.*, 72, 506–512, 2008.
94. Karipcin, F., Karataş, I., Uçan, H. İ., “Some Polyamidoxime Derivatives and Their Metal Complexes”, *Turk. J. Chem.*, 27(4), 453-460, 2003.
95. Zabierowski, P., Szklarzewicz, J., Kurpiewska, K., Lewinski, K., Nitek, W., “Assemblies of substituted salicylidene-2-ethanolamine copper(II) complexes: From square planar monomeric to octahedral polymeric halogen analogues”, *Polyhedron*, 49(1), 74-83, 2013.
96. Zhang, X., Wu, X. X., Guo, J. H., Huo, J. Z., Ding, B., “Two novel two-dimensional copper(II) coordination polymers with 1-(4-aminobenzyl)-1,2,4-

- triazole: Synthesis, crystal structure, magnetic characterization and absorption of anion pollutants”, *J. Mol. Struct.*, 1127, 183-190, 2017.
97. Tumer, M., Ekinici, D., Tumer, F., Bulut, A., “Synthesis, characterization and properties of some divalent metal(II) complexes: Their electrochemical, catalytic, thermal and antimicrobial activity studies”, *Spectrochim. Acta, Part A*, 67(3-4), 916-929, 2007.
98. Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C., Zou, X. 2004. “Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles”, *Carbohydr. Res.*, 339(16), 2693-2700, 2004.
99. Ronconi, L., Sadler, P. J., “Using coordination chemistry to design new medicines”, *Coord. Chem. Rev.*, 251(13-14), 1633-1648, 2007.
100. Mahal, A., Abu-El-Halawa, R., Zabin, S. A., Ibrahim, M., Al-Refai, M., Kaimari, T., “Synthesis, characterization and antifungal activity of some metal complexes derived from quinoxaloyl hydrazone”, *World J. Org. Chem.*, 3(1), 1-8, 2015.
101. Husain, A., Nami, S. A. A., Singh, S. P., Oves, M., Siddiqi, K. S., ”Anagostic interactions, revisiting the crystal structure of nickel dithio carbamate complex and its antibacterial and antifungal studies”, *Polyhedron*, 30(1), 33-40, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Faruk KAYAPA 1991 yılında Kırşehir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2010 yılında kazandığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. Aynı sene kazandığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Boğaziçi Mahallesi 1064/1 No:8 Mamak/ANKARA

Telefon: 05383501144

e-posta : faruk_kayapa@hotmail.com

Yayınlar ve Projeler

1. Kitosan Schiff Bazı Türevleri ve Kompleksleri: Sentezi, Karakterizasyonu, Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Tübitak, 115Z656, Kesin Rapor, Ekim 2017.
2. Kayapa, F., Gümüş, Ö.Y., Karıpcin, F., Ünal, H.İ., “Synthesis, Characterisation and Electrorheological Properties of Schiff base modified Chitosan and its Copper Complex” International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia, 2016, April 6-7, p. 232, Nevşehir, Türkiye.
3. Kayapa, F., Erdem-Tuncmen, M., Karıpcin, F., “Synthesis, Characterisation Properties of New Schiff Base Modified Chitosan and its Metal Complexes” 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016) Çukurova University, October 26-28, 2016, Adana / TURKEY, p 1858-1859, Paper ID:553.
4. Yemen, M., Kayapa, F., Yılmaz, E., Karatepe, A., Karıpcin, F., Soylak, M., “4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligandının Pb(II)’nin supramoleküler çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyonunda kullanımı”, Uluslararası Katılımlı XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 17-19 Mayıs 2017, Yalova.

