



**KUERSETİN VE BAZI D-AMİNO ASİTLERİNİ İÇEREN YENİ Ga (III) VE  
In (III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ, ANTIOKSİDAN VE  
FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Şükrü YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2025**

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Şükrü YILMAZ

28/05/2025

KUERSETİN VE BAZI D-AMİNO ASİTLERİNİ İÇEREN YENİ Ga (III) VE In (III)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ, ANTIOKSİDAN VE FOTOLÜMİNESANS  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Şükrü YILMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2025

ÖZET

Bu tez çalışmasında kuersetin ve bazı D-amino asitler (alanin, fenilalanin, valin) kullanılarak, yapısında iki farklı ligant içeren üç adet galyum (K-Al-Ga(III), K-Fen-Ga(III), K-Val-Ga(III)) ve üç adet indiyum (K-Al-In(III), K-Fen-In(III), K-Val-In(III)) kompleksi sentezlenmiştir. Bu yeni komplekslerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-GB, LC-MS, toz XRD spektroskopisi, elemental (CHN) ve termal analiz, manyetik duyarlılık v iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar diyamanyetik Ga(III) ve In(III) komplekslerinin tek çekirdekli [M(L1)2L2] yapıda olduğunu (L1 : Kuersetin, L2 : D-Aa) ve çözeltide iletken özellik göstermediğini belirtmektedir. Bu kompleksler için oktahedral geometri önerilmektedir. Kuersetin, D-amino asitler ile Ga(III) ve In(III) komplekslerinin antioksidan özellikleri DPPH radikal süpürme metotuna göre incelenmiştir. Standart madde olarak askorbik asit kullanılmıştır. Bileşiklerin DMSO çözücü ortamında farklı derişimdeki (16,67–66,64 µM) çözeltileri hazırlanmış ve 517 nm dalga boyundaki absorbans değerleri UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür. Genel olarak bileşiklerin derişimi arttıkça % inhibisyon değerinin arttığı, ancak en yüksek derişimde belirgin bir sapmanın olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Ga(III) komplekslerinin kuersetin ve askorbik asitten daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Galyum ve indiyum komplekslerinin floresans emisyon spektrumları DMF ortamında kaydedilmiştir. Bileşiklerin üç farklı derişimde (1,0×10<sup>-3</sup> M, 1,0×10<sup>-4</sup> M ve 1,0×10<sup>-5</sup> M) çözeltileri hazırlanmış ve 365 nm dalga boyundaki ışık ile uyarılmıştır. Galyum komplekslerinin emisyon bandı 416–544 nm, 429–542 nm ve 416–526 nm aralığında gözlenirken, indiyum komplekslerinin emisyon bandı 434–548 nm, 444–524 nm ve 439–533 nm aralığında tespit edilmiştir. Çözelti derişimi azaldıkça floresans emisyon şiddetinin arttığı ve bazı komplekslerin emisyon bandının kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Ancak en seyreltik çözeltide emisyon şiddetinin çok keskin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 20103  
Anahtar Kelimeler : Kuersetin, D-amino asit, Ga(III), In(III), antioksidan, floresans  
Sayfa Adedi : 121  
Danışman : Doç. Dr. Özlem GÜNGÖR

SYNTHESIS OF NEW GA(III) AND IN(III) COMPLEXES CONTAINING  
QUERCETIN AND SOME D-AMINO ACIDS AND INVESTIGATION OF THEIR  
ANTIOXIDANT AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

(M. Sc. Thesis)

Şükrü YILMAZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2025

ABSTRACT

In this thesis, three gallium (K-Al-Ga(III), K-Phen-Ga(III), K-Val-Ga(III)) and three indium (K-Al-In(III), K-Phen-In(III), K-Val-In(III)) complexes containing two different ligands in their structures have been synthesized by using quercetin and some D-amino acids (alanine, phenylalanine, valine). The structures of these new complexes have been characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-visible, LC-MS, powder XRD spectroscopy, elemental (CHN) and thermal analysis, magnetic susceptibility and conductivity measurements. The obtained results indicated that diamagnetic Ga(III) and In(III) complexes have a mononuclear [M(L1)<sub>2</sub>(L2)] structure (L1 : Quercetin, L2 : D-Aa), and they do not show conductive properties in solution. Octahedral geometry has been suggested for these complexes. The antioxidant properties of quercetin, D-amino acids, Ga(III) and In(III) complexes have been investigated by DPPH radical scavenging method. Ascorbic acid was used as a standard. DMSO solutions of the compounds at different concentrations (16,67–66,64 µM) have been prepared, and the absorbance were measured at 517 nm by UV-Visible absorption spectroscopy. In general, it has been noted that inhibition % value increases with an increase of concentration of the compounds. But there was a significant deviation at the highest concentration. The obtained results show that Ga(III) complexes have higher activity than quercetin and ascorbic acid. Fluorescence emission spectra of gallium and indium complexes have been recorded in DMF. Solutions of the compounds at three different concentrations (1,0×10<sup>-3</sup> M, 1,0×10<sup>-4</sup> M and 1,0×10<sup>-5</sup> M) have been prepared and excited with light of 365 nm wavelength. While the emission bands of gallium complexes were observed in the range of 416–544 nm, 429–542 nm and 416–526 nm, the emission bands of indium complexes were detected in the range of 434–548 nm, 444–524 nm and 439–533 nm. It has been determined that the fluorescence emission intensity increases with decreasing of solution concentration, and the emission bands of some complexes give red-shifts. However, it has been observed that the emission intensity decreased very sharply in the most dilute solution.

Science Code : 20103  
Key Words : Quercetin, D-amino acid, Ga(III), In(III), antioxidant, fluorescence  
Page Number : 121  
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Özlem GÜNGÖR

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgisi, sabrı ve özverili rehberliğiyle bana ışık tutan, tezimin her aşamasında değerli katkılar sunan ve akademik yolculuğumda bir rol model olan saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Özlem GÜNGÖR'e en derin şükranlarımı sunarım.

Floresans ölçümlerinde floresans spektrofotometre cihazını kullanmamıza izin veren Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ, Sayın Prof. Dr. Fatih AKKURT, Sayın Prof. Dr. Atilla MURATHAN ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Levent NURALIN'a (Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü); NMR analizleri için Gazi Üniversitesi Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezine (GÜTMAM) teşekkür ederim. Element analizleri ve FT-IR spektrumları için Sayın Dr. Öğr. Üyesi Doğukan DOYDUK ve Sayın Öğr. Görevlisi Sinan ÖREN'e (Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü); TGA-DTA termogramları için Sayın Prof. Dr. Haluk KORALAY ve Sayın Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR'a (Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü); XRD analizleri için Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezine ve Sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e, Kütle analizleri için Prof. Dr. Ali Hakan GÖKER'e (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı) teşekkür ederim.

Babam Mustafa YILMAZ'ı kaybetmenin derin hüznü içindeyim. O, hayattayken gösterdiği fedakarlıkları, verdiği mücadeleleri ve bana kattığı her değeri unutmayacağım. Bu tez, onun bana aşıladığı çalışma azminin ve hayallerimin bir yansımasıdır. Hayatımın her döneminde sevgisi, desteği ve fedakarlıklarıyla yanımda olan, bana inanan ve bu başarıya ulaşmamda emeği geçen, annem Şükriye YILMAZ, ablam Yıldız YILMAZ'a abim Ferdi YILMAZ'a, sabrı ve varlığıyla her zaman yanımda olan, Sevgili Reyhan KÖYSÜREN'e, emekleri için Mustafa YILDIRIM'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Antioksidan .....	3
2.2. Flavonoidler .....	3
2.2.1. Kuersetin.....	6
2.3. Antioksidan Kapasite/Aktivite Tayin Yöntemleri.....	6
2.3.1. DPPH radikal süpürme metodu .....	7
2.4. Amino asitler .....	8
2.5. Galyum ve İndiyum Metalleri .....	9
2.6. Floresans .....	10
2.6.1. Floresans ve fosforesans arasındaki farklar.....	10
2.6.2. Uyarılmış hal ve enerji seviyeleri .....	11
2.7. Literatür Araştırmaları .....	12
2.7.1. Flavonoidlerin metal kompleksleri .....	12
2.7.2. Galyum ve indiyum kompleksleri .....	20

3. ARAÇ-GEREÇ VE DENEYSEL YÖNTEMLER .....	23
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler .....	23
3.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar .....	23
3.3. Sentez .....	25
3.3.1. K-Al-Ga(III) kompleksi .....	25
3.3.2. K-Fen-Ga(III) kompleksi .....	25
3.3.3. K-Val-Ga(III) kompleksi .....	26
3.3.4. K-Al-In(III) kompleksi .....	27
3.3.5. K-Fen-In(III) kompleksi .....	28
3.3.6. K-Val-In(III) kompleksi .....	28
3.4. Kompleks stokiometrisinin belirlenmesi .....	29
3.4.1. Kuersetin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiometri .....	29
3.4.2. Ga(III) iyonu ve Kuersetin arasındaki stokiometri .....	29
3.4.3. D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiometri .....	30
3.4.4. Kuersetin, D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiometri .....	30
3.5. DPPH Antioksidan Aktivite Tayini .....	31
3.6. Floresans Spektroskopisi Ölçümleri .....	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI .....	33
4.1. Ligantların Yapıları .....	37
4.2. Galyum(III) Komplekslerinin Yapılarının Belirlenmesi .....	40
4.2.1. K-Al-Ga(III) kompleksi .....	40
4.2.2. K-Fen-Ga(III) kompleksi .....	46
4.2.3. K-Val-Ga(III) kompleksi .....	50
4.3. İndiyum(III) Komplekslerinin Yapılarının Belirlenmesi .....	54
4.3.1. K-Al-In(III) kompleksi .....	54
4.3.2. K-Fen-In(III) kompleksi .....	59

	<b>Sayfa</b>
4.3.3. K-Val-In(III) kompleksi .....	63
4.4. Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi.....	67
4.4.1. Kuersetin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri.....	67
4.4.2. Ga(III) iyonu ve Kuersetin arasındaki stokiyometri.....	69
4.4.3. D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri .....	70
4.4.4. Kuersetin, D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri.....	71
4.5. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi.....	72
4.5.1. Ligantlara ait antioksidan aktivite sonuçları.....	72
4.5.2. Ga(III) komplekslerine ait antioksidan aktivite sonuçları .....	77
4.5.3. In(III) komplekslerine ait antioksidan aktivite sonuçları .....	80
4.6. Floresans Spektroskopisi Ölçümleri .....	83
4.6.1. Ga(III) komplekslerinin floresans spektroskopisi ölçümleri.....	83
4.6.2. In(III) komplekslerinin floresans spektroskopisi ölçümleri .....	89
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	95
KAYNAKLAR .....	97
EKLER.....	103
ÖZGEÇMİŞ .....	121

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Seriler - 1 .....	29
Çizelge 3.2. Seriler - 2 .....	30
Çizelge 3.3. Seriler - 3 .....	30
Çizelge 3.4. Seriler - 4 .....	30
Çizelge 3.5. Seriler - 5 .....	31
Çizelge 4.1. Element analizi sonuçları ve fiziksel özellikleri .....	33
Çizelge 4.2. Ligantların ve komplekslerin FT-IR spektrumdaki önemli frekans (cm-1) değerleri .....	34
Çizelge 4.3. <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki önemli kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	35
Çizelge 4.4. <sup>13</sup> C-NMR spektrumundaki önemli kimyasal kayma (ppm) değerleri .....	36
Çizelge 4.5. Bileşiklerin DPPH radikal süpürme aktivite verileri .....	72
Çizelge 4.6. Ga(III) ve In(III) komplekslerinin absorpsiyon ve floresans spektroskopisi verileri .....	84

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Flavonoidlerin kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.2. Flavonoidlerin temel kimyasal yapıları .....	5
Şekil 2.3. DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikalinin formülü.....	7
Şekil 2.4. Amino asitlerin genel gösterimi.....	8
Şekil 2.5. Jablonski diyagramı .....	12
Şekil 2.6. Kuersetin–Ni(II) kompleksinin yapısı .....	13
Şekil 2.7. Kuersetin geçiş metali komplekslerinin geçici önerilen yapısı (M= Cu(II),Zn(II),Ni(II),Co(II),Mn(II) ve Pb(II)).....	13
Şekil 2.8. Kuersetin–Cr(III) kompleksinin yapısı.....	14
Şekil 2.9. Kuersetin– Zn(II) kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 2.10. Kuersetin– Fe(II) kompleksinin yapısı .....	16
Şekil 2.11. Kuersetin–Cu kompleksinin sentezine ait şematik gösterimi .....	17
Şekil 2.12. Komplekslerin önerilen yapısı için reaksiyon şeması .....	18
Şekil 2.13. Kompleksin önerilen yapısı .....	19
Şekil 2.14. Metalli Ftalosiyanın (MPc) yapısı .....	21
Şekil 4.1. Amino asitlerin açık molekül yapısı (a) D-alanin, (b) D-fenilalanin, (c) D-valin.....	37
Şekil 4.2. Kuersetinin açık molekül yapısı .....	38
Şekil 4.3. Kuersetin.H <sub>2</sub> O bileşiğinin etil alkol ortamında alınan UV–GB spektrumu (1×10 <sup>-4</sup> M) .....	40
Şekil 4.4. K-Al-Ga(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı .....	40
Şekil 4.5. K-Al-Ga(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu.....	43
Şekil 4.6. Galyum komplekslerinde (a) öz iletkenlik ve (b) molar iletkenlik değerlerinin derişime bağılı olarak değışimi.....	44
Şekil 4.7. K-Al-Ga(III) kompleksinin XRD spektrumu .....	45

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.8. K-Fen-Ga(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı .....	46
Şekil 4.9. K-Fen-Ga(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu.....	48
Şekil 4.10. K-Fen-Ga(III) kompleksinin XRD spektrumu .....	49
Şekil 4.11. K-Val-Ga(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı .....	50
Şekil 4.12. K-Val-Ga(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu ...	53
Şekil 4.13. K-Val-Ga(III) kompleksinin XRD spektrumu.....	54
Şekil 4.14. K-Al-In(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı.....	54
Şekil 4.15. K-Al-In(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu .....	57
Şekil 4.16. İndiyum komplekslerinde (a) öziletkenlik ve (b) molar iletkenlik değerlerinin derişime bağılı olarak değışimi.....	58
Şekil 4.17. K-Al-In(III) kompleksinin XRD spektrumu.....	59
Şekil 4.18. K-Fen-In(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı.....	59
Şekil 4.19. K-Fen-In(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu ....	62
Şekil 4.20. K-Fen-In(III) kompleksinin XRD spektrumu.....	63
Şekil 4.21. K-Val-In(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı.....	63
Şekil 4.22. K-Val-In(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu ....	66
Şekil 4.23. K-Val-In(III) kompleksinin XRD spektrumu.....	67
Şekil 4.24. Kuersetin çözeltilisi üzerine Ga(III) çözeltilinin eklenmesi sonucu UV–GB spektrumunda gözlenen değışim.....	68
Şekil 4.25. Kuersetin-Ga(III) kompleksi için Benesi-Hildebrand grafiğı.....	69
Şekil 4.26. Ga(III)-Kuersetin karışımı üzerine kuersetin eklenmesi sonucu UV–GB spektrumunda gözlenen değışim.....	69
Şekil 4.27. D-alanin çözeltilisi üzerine Ga(III) çözeltilinin eklenmesi sonucu UV–GB spektrumunda gözlenen değışim.....	70
Şekil 4.28. D-Alanin-Ga(III) kompleksi için Benesi-Hildebrand grafiğı .....	71
Şekil 4.29. Kuersetin-Ga(III)-amino asit karışımı üzerine D-alanin eklenmesi sonucu UV–GB spektrumunda gözlenen değışim.....	71
Şekil 4.30. Kuersetin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri .....	73

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.31. D-alanin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri.....	74
Şekil 4.32. D-fenilalanin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri .....	75
Şekil 4.33. D-Valin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri.....	76
Şekil 4.34. L-Askorbik asit toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri .....	77
Şekil 4.35. K-Al-Ga(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri .....	78
Şekil 4.36. K-Fen-Ga(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri .....	79
Şekil 4.37. K-Val-Ga(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri .....	80
Şekil 4.38. K-Al-In(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri .....	81
Şekil 4.39. K-Fen-In(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri .....	82
Şekil 4.40. K-Val-In(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri .....	83
Şekil 4.41. K-Al-Ga(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M ( $\lambda_{uyarma}=365$ nm) .....	86
Şekil 4.42. K-Fen-Ga(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M ( $\lambda_{uyarma}=365$ nm) .....	87
Şekil 4.43. K-Val-Ga(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M ( $\lambda_{uyarma}=365$ nm) .....	89
Şekil 4.44. K-Al-In(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M ( $\lambda_{uyarma}=365$ nm) .....	90
Şekil 4.45. Kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M ( $\lambda_{uyarma}=365$ nm) .....	92
Şekil 4.46. K-Val-In(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M ( $\lambda_{uyarma}=365$ nm) .....	93

## RESİMLERİN LİSTESİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. K-Al-Ga(III) sentez yöntemi .....	25
Resim 3.2. K-Fen-Ga(III) sentez yöntemi .....	26
Resim 3.3. K-Val-Ga(III) sentez yöntemi.....	27
Resim 3.4. K-Al-In(III) sentez yöntemi.....	27
Resim 3.5. K-Fen-In(III) sentez yöntemi.....	28
Resim 3.6. K-Val-In(III) sentez yöntemi.....	29
Resim 4.1. DPPH radikal çözeltilisine a) Kuersetin eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	73
Resim 4.2. DPPH radikal çözeltilisine a) D-alanin eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	74
Resim 4.3. DPPH radikal çözeltilisine a) D- fenilalanin eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar .....	75
Resim 4.4. DPPH radikal çözeltilisine a) D-Valin eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	76
Resim 4.5. DPPH radikal çözeltilisine a) L-Askorbik asit eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar .....	77
Resim 4.6. DPPH radikal çözeltilisine a) K-Al-Ga(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	78
Resim 4.7. DPPH radikal çözeltilisine a) K-Fen-Ga(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	79
Resim 4.8. DPPH radikal çözeltilisine a) K-Val-Ga(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	80
Resim 4.9. DPPH radikal çözeltilisine a) K-Al-In(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	81
Resim 4.10. DPPH radikal çözeltilisine a) K-Fen-In(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözeltili karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	82

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.11. DPPH radikal çözeltisine a) K-Val-In(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar.....	83
Resim 4.12. K-Al-Ga(III) kompleksinin (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$ nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları.....	85
Resim 4.13. K-Fen-Ga(III) kompleksinin (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$ nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları.....	87
Resim 4.14. K-Val-Ga(III) kompleksinin (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$ nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları.....	88
Resim 4.15. K-Al-In(III) kompleksinin (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$ nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları.....	90
Resim 4.16. K-Fen -In(III) kompleksinin (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$ nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları.....	91
Resim 4.17. K-Val -In(III) kompleksinin (a) $1 \times 10^{-3}$ M, (b) $1 \times 10^{-4}$ M, (c) $1 \times 10^{-5}$ M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$ nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları.....	93

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklamalar

°C	Derece Celcius
Å	Angstrom
g	Gram
Hz	Hertz
J	Joule
M	Molar derişim
mg	Miligram
mL	Mililitre
$\Lambda m$	Molar iletkenlik
$\epsilon$	Molar absorptivite katsayısı
$\kappa$	Öz iletkenlik

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

Aa	Amino asit
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO-d6	Dötorodimetilsülfoksit
DNA	Deoksirübo Nükleik Asit
DPPH	1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EtOH	Etil alkol
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
LC-MS	Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV-GB	Mor ötesi –görünür bölge

**Kısaltmalar**

**Açıklamalar**

**XRD**

X-Işını Kırınım Difraktometresi



## 1. GİRİŞ

Reaktif oksijen türlerinin oluşumunu engelleyen veya bu türlerin neden olduğu toksik etkileri önleyebilen, serbest radikalleri yakalayıp etkisiz hale getirme yeteneğine sahip maddelere antioksidan denir (Bardakçı, 2017).

Fenolik bileşikler, aromatik halkada bir veya birden fazla hidroksil ( $-OH$ ) fonksiyonel grubu bulunduran organik moleküllerdir. Fonksiyonel türevleriyle birlikte bu bileşikler, "fenolikler" veya "polifenoller" olarak da adlandırılır ve bitkiler aleminde 4 000'den fazla çeşitlilik gösterir. Bitkilerde yapısal bileşen olarak yer almalarının yanı sıra büyüme düzenlenmesi ve pigmentasyon gibi kritik fizyolojik süreçlerde rol oynarlar. Fenolik bileşikler, doğal antioksidanlar arasında en etkili olanlardan biridir. Antioksidan aktivitelerini; serbest radikalleri nötralize etme, metal iyonlarıyla şelat kompleksleri oluşturma ve lipoksijenaz enzimini inhibe etme gibi mekanizmalarla gerçekleştirirler (Bayram, 2019).

Fenolik bileşikler, bitki alemi içinde yaygın olarak bulunan büyük bir sekonder metabolit grubudur. Yapılarına bağlı olarak sınıflara ayrılırlar ve her sınıf içinde hidroksil grubunun sayısına, konumuna ve diğer sübstitüentlerin (bağlanan grupların) varlığına göre alt sınıflara ayrılırlar (Podsędek, 2007).

Organizma, serbest radikallerin vücutta yol açabileceği hasarı önlemek amacıyla hem hücre içinde hem de hücre zarında çeşitli savunma mekanizmaları oluşturur. Yapılan pek çok araştırma, antioksidanların organizmada oluşan hasara karşı ilk savunma hattını oluşturduğunu ve sağlığın korunmasında kritik bir rol üstlendiğini ortaya koymuştur (Yılmaz, 2019). Serbest radikaller, kararsız yapıları nedeniyle yüksek reaktif özellik gösteren kimyasal türlerdir. Bu reaktivitenin temel nedeni, eşleşmemiş elektronlarının başka atom veya moleküllerle etkileşerek kararlı yapılar oluşturma eğilimidir (Bekar, 2011).

Flavonoidler, anti-inflamatuar, östrojenik, enzim inhibisyonu, antimikrobiyal, antialerjik, antioksidan, vasküler ve antitümör aktiviteler gibi çok sayıda yararlı özelliğe sahiptir (Sadauki, 2024). Örneğin, anti-inflamatuar ve antialerjik etki de gösteren kuersetin, C vitamininden daha güçlü bir antioksidan etkiye sahiptir (Aydın, 2015),

Laboratuvar alışmaları ile antioksidan özellikleri ve serbest radikal yakalama özellikleri kanıtlanmış olan flavonoidler, günümüzde kansere karşı uygulanan önleyici tedavilerde sıklıkla kullanılan ticari ürünler haline gelmiştir. Kanser etki mekanizmaları incelendikçe, olumlu etkileri, tedavi sürecine katkıları, metabolik reaksiyonlardaki fonksiyonlarından dolayı bilim insanlarının flavonoidlere karşı ilgisi artmaktadır. Ancak bu bileşiklerin bitkilerin içerisinde çok az bulunması ve bir doz ilaç için bile çok miktarda bitkiye ihtiyaç duyulması bu tür yapıların laboratuvar sentezlerinin ne denli önemli olduğunu göstermektedir (zel, 2021).

Zamanla artan araştırmalar ve metallerin yaşamımızdaki rolünü anlamaya yönelik çalışmalar, metal katyonlarının tıp ve farmasötik tedavilerde merkezi bileşenler olarak kullanılmasını sağlamış ve bu eğilim gelecekte daha da yaygınlaşacaktır (Yıldız, 2024).

Hazırlanan tez kapsamında, ligant olarak kuersetin ve bazı amino asitler kullanılarak, altı yeni Ga(III) ve In(III) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapılar NMR, FT-IR, UV-GB spektroskopisi ve elemental analiz (CHN), manyetik duyarlılık, iletkenlik lmleri, TGA ile karakterize edilmiştir. Ga(III) ve In(III) komplekslerinin diyamanyetik olduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerin antioksidan özellikleri 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürme metodu ile UV-GB spektroskopisi ile çalışıldı. Komplekslerin antioksidan özellikleri, laboratuvar ortamında (*in vitro*) yapılan deneylerle analiz edilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Antioksidan

Antioksidan vücutta serbest radikallerin neden olduğu oksidatif stresi önleyen veya yavaşlatan moleküllerdir. Serbest radikaller, hücrelere, DNA'ya ve proteinlere zarar verebilen kararsız moleküllerdir. Antioksidanlar, bu zararlı etkileri nötralize ederek hücre sağlığını korur ve çeşitli hastalıkların önlenmesine yardımcı olabilir (Döne, 2021).

Moleküllerin oksidasyonunu, antioksidanlar engelleyebilir veya bu sürecin ilerleme hızını yavaşlatabilir. Oksidasyon sırasında elektronlar bir maddeden diğerine aktarılır. Serbest radikaller ise bu reaksiyonlar esnasında zincirleme tepkimeler başlatarak hücrelere zarar verebilir. Antioksidanlar, serbest radikalleri ya nötralize ederek stabilize eder ya da tamamen ortadan kaldırarak zararlı etkileşimlerini durdurur. Bunun yanı sıra, kendiliğinden gerçekleşen oksidasyonu ve diğer oksidatif reaksiyonları da önleme özelliğine sahiptirler (Şengül, 2024).

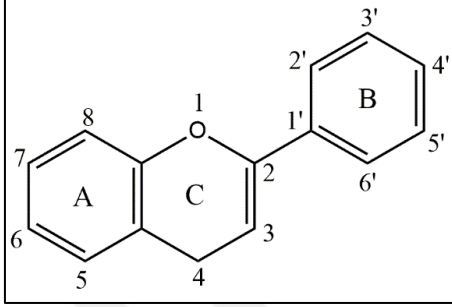
Antioksidanlar, metabolizmadaki işlevlerine ve buldukları yerlere göre farklı şekillerde sınıflandırılır. Genel olarak, endojen (vücut tarafından üretilen) ve eksojen (dışarıdan alınan) kaynaklı olmak üzere iki ana grup altında incelenirler. Bu sınıflandırma, antioksidanların kaynağına ve vücutta nasıl işlev gördüklerine göre belirlenir (Vefaoğlu, 2024).

Doğal antioksidanlar arasında en yaygın olanlar flavonoidler (flavanoller, izoflavonlar, flavonlar, kateşinler, flavanonlar), polifonksiyonel organik asitler, kumarinler, sinnamik asit türevleri ve tokoferollerdir. Bu bileşiklerden bazıları, metallerle kompleks yapılar oluşturarak antioksidan etkilerini güçlendirebilir (Körfeci, 2024).

### 2.2. Flavonoidler

Bitkilerdeki renkli pigmentlerin temel kaynağı olan flavonoidler 2- fenil-benzo- $\alpha$  -piron yapısındaki polifenolik bileşiklerdir. Genel yapılarında benzen ve heterosiklik halka bulunan bu yapıya bağlanan moleküller H ve OH grupları ile farklı isimler alırlar. Çağımızda gıdalarda doğal olarak bulunan 4000'den fazla flavonoid isimlendirilebilmiştir (Kumar ve Pandey, 2013).

Genel yapıları, A ve B ile işaretlenen iki fenil halkası arasında bir heterosikliklik piron halkası (C) bulunan on beş karbonlu bir iskeletten oluşur (Şekil 2.1.). Flavonoidler, anti-inflamatuar, antiviral, antioksidan ve antitümör etkiler dahil olmak üzere geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahiptir (Mayer ve diğerleri, 2020).

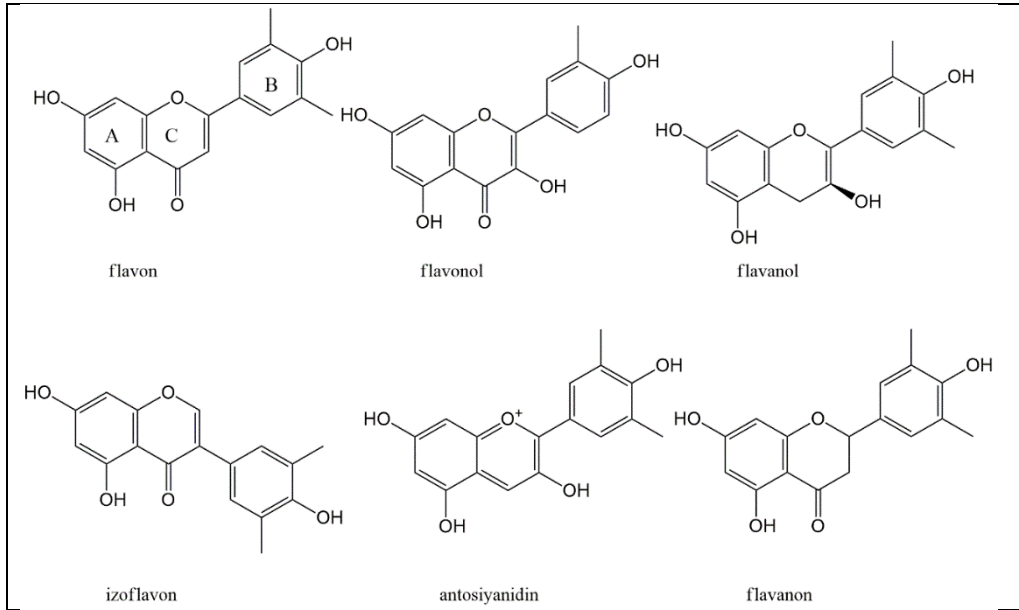


Şekil 2.1. Flavonoidlerin kimyasal yapısı

Flavonoidler, temel olarak fenil (benzen) halkası ve  $\gamma$ -piron halkasının birleşiminden oluşan polifenolik bileşiklerdir. Bu yapısal çerçeve, genellikle A, B ve C halkaları olarak adlandırılan üç aromatik halka sistemi içerir. Flavonoidlerin kimyasal çeşitliliği, bu halkalar üzerinde bulunan hidroksil (-OH), metoksi (-OCH<sub>3</sub>) ve glikozit gibi fonksiyonel grupların sayısı, konumu ve bağlanma şekillerinden kaynaklanır. Ayrıca halkalar arasındaki bağlanma modelleri (örneğin, C halkasının doygunluk derecesi) ve oksidasyon seviyeleri, flavonoidleri sınıflandırmada belirleyici rol oynar.

Bu sınıflandırma temelinde flavonoidler, başlıca antosiyaninler (renkli pigmentler) ve antoksantrinler (renksiz veya soluk sarı bileşikler) olarak iki ana gruba ayrılır. Antoksantrinler ise kendi içinde:

- Flavonlar (örnek: apigenin),
- Flavonoller (örnek: kuersetin),
- Flavanoller (örnek: kateşin),
- Flavanonlar (örnek: naringenin),
- İzoflavonlar (örnek: genistein) şeklinde beş alt sınıfa bölünür (Aksu, 2010).



Şekil 2.2. Flavonoidlerin temel kimyasal yapıları

Flavonoidler, birçok farklı biyokimyasal özelliğe sahip olsalar da neredeyse her flavonoid grubunun en iyi tarif edilen özelliği, antioksidanlar olarak hareket etme kapasiteleridir. Flavonoidlerin antioksidan aktiviteleri, yapıda yer alan işlevsel grupların düzenlenmesine bağlıdır. Hidroksil gruplarının konumları ve toplam sayıları, radikal süpürme ve metal iyonlarını sarabilme özelliği gibi çeşitli antioksidan aktivite mekanizmalarını önemli ölçüde etkilerler. B halkasındaki hidroksil grubunun konumu, reaktif oksijen ürünlerinin atılabilmesinde en önemli belirleyicidir. Çünkü hidroksil grubu, peroksit ve peroksinitrit radikallerine hidrojen ve elektron aktararak bağıl olarak daha kararlı bir flavonoid radikalinin oluşumuna yol açar (Kumar ve Pandey, 2013).

Flavonoidlerin dikkat çeken bir diğer özelliği ise floresans (ışıldama) yetenekleridir. Bu özelliklerinin fizyolojik işlevleri henüz tam olarak kanıtlanamamış olsa da, olası bir biyolojik fonksiyon olarak, ışığa duyarlı genlerle ilişkili pigmentleri aktive edebilmek amacıyla, floresans yoluyla düşük miktarda enerji yayabilmeleri öne sürülmektedir (Topuz, 2007).

### 2.2.1. Kuersetin

Kuersetin flavonoidlerin flavanol alt grubunun bir üyesidir ve ilk kez meşe ağacı reçinesinden elde edilmiştir (Kolac ve diğerleri, 2017). Kuersetin pek çok meyve ve sebze de fındık gibi kuru yemişlerde ve çay bitkisinde fazla miktarda bulunur (Moskuag ve diğerleri, 2004).

Kuersetin, flavanon veya 3,3',4',5,7-pentahidroksifavanon veya 3,3',4',5,7-pentahidroksi-2-fenilkromen-4-on yapısında olup üç ve beş konumlarında serbest hidroksil grubu içerir (Formica ve diğerleri, 1995).

Kuersetin, antioksidan, antidiyabetik, anti-inflamatuar, antiviral, anti-kanser ve antialerjik özelliklere sahiptir (Çelik, 2023). Kuersetinin metal iyonlarıyla birleştirilmesi, flavonoidlerin serbest radikaller tarafından eşleşmemiş flavonoidlere kıyasla daha kolay oksitlenmesini sağlayarak indirgenabilirliğini artırır. Bu nedenle, metal iyonlarıyla kompleks oluşturduğunda kuersetin mükemmel antioksidan aktivite gösterir (Xu ve diğerleri, 2019).

Kuersetin, tümör oluşumunu inhibe etmek veya tersine çevirmek amacıyla sinyal iletim yolları üzerinde etki gösteren bir kanser koruyucusu olarak kabul edilmektedir. Bu özellikleri sayesinde kuersetin, apoptoz, hücre göçü, farklılaşma, çoğalma, oksidatif denge, inflamasyon ve yara iyileşmesi gibi bir dizi biyolojik süreç üzerinde etkili olmaktadır. Hem *in vivo* hem de *in vitro* çalışmalar, kuersetinin hücre döngüsünü düzenlemesi, apoptozu indüklemesi, hücre proliferasyonunu, anjiyogenezi ve metastaz ilerlemesini inhibe etmesi, ayrıca otofajiyi modüle etmesi gibi anti-tümör etkilerini göstermiştir. Bu bulgular, kuersetinin gelecekte kanser tedavilerinde potansiyel bir terapötik seçenek olabileceğini düşündürmektedir (Gençtürk, 2020).

### 2.3. Antioksidan Kapasite/Aktivite Tayin Yöntemleri

Antioksidan kapasitenin değerlendirilmesine yönelik analiz yöntemleri, kullanılan kimyasal prensiplere göre temelde iki ana kategoriye ayrılmaktadır:

a) Hidrojen Atom Transferi (HAT) reaksiyonlarına dayalı yöntemler

## b) Tek Elektron Transferi (ET) reaksiyonlarına dayalı yöntemler

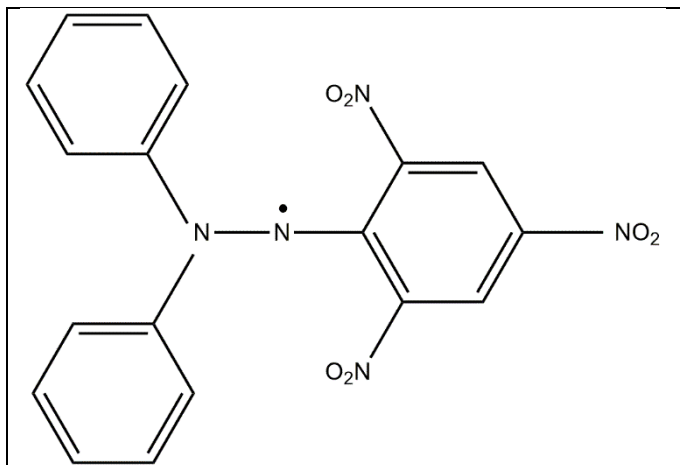
HAT tabanlı analizlerde, genellikle antioksidan ile serbest radikal üreticisi arasında gerçekleşen rekabetçi reaksiyonların kinetiği izlenir ve sonuçlar bu kinetik eğriler üzerinden nicel olarak değerlendirilir. Bu yöntemler, çoğunlukla sentetik serbest radikal kaynakları, oksidasyon problemleri ve analiz edilen antioksidan bileşikler kullanılarak gerçekleştirilir.

ET tabanlı yöntemler ise redoks tepkimeleri temelinde çalışır. Bu yöntemlerde, bir oksidan hem reaksiyon izleme probu hem de analizde son ürünlerin belirlenmesinde göstergedir. ET mekanizması, elektron transferiyle gerçekleşen indirgenme/oksidasyon süreçlerini ölçmeye yöneliktir.

Her iki yöntem de doğrudan bir maddenin koruyucu (önleyici) antioksidan etkinliğini değil, serbest radikalleri veya oksidanları süpürme kapasitesini belirlemeye odaklanır (Alkayarı, 2023).

### 2.3.1. DPPH radikal süpürme metodu

1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) ticari olarak elde edilebilen kararlı organik bir azot radikalidir. Fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitelerini belirlemek için kullanılmaktadır. Sadece organik çözücülerde çözünür ve etil alkoldeki çözeltisi koyu mor renklidir. Bu çözeltinin UV- GB spektrumunda 515 nm'de kuvvetli bir maksimum absorpsiyon bandı gözlenir (Işık, 2017).



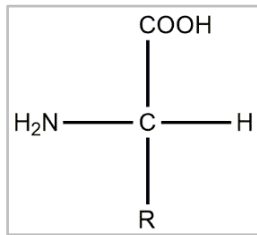
Şekil 2.3. DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) radikalinin formülü (Işık, 2017)

DPPH radikal süpürme yöntemi ile farklı polaritideki bileşiklerin antioksidan aktiviteleri belirlenebilir. Basit ve kolay uygulanabilen bir yöntemdir. Ancak çalışılan ortamdaki farklı parametrelerden (ışık, oksijen, pH, safsızlık) etkilenir. Polifenoller ve flavonoidler DPPH radikali ile yavaş etkileşmesine rağmen bu bileşiklerin yapısındaki hidroksil grubu sayısındaki artış antioksidan aktivitelerini pozitif yönde etkilemektedir.

DPPH radikal süpürme yöntemi ilk olarak Brand-Williams ve grubunca (1995) geliştirilmiştir (Işık, 2017). Bu metotta, antioksidan molekülün varlığında DPPH radikali indirgenir ve radikalın mor rengi sarıya dönüşür. Renk değişimi ile birlikte DPPH radikalının 517 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti azalır. (Okan, 2013).

## 2.4. Amino asitler

Amino asitler canlı organizmanın temelini oluştururlar. Amino asitler proteinlerin temel yapı taşlarıdır. Protein sentezi sırasında amino asitler bir araya gelerek polipeptit zincirlerini oluşturur (Bostan, 2024). Amino asitlerin birbirlerine amit bağları ile bağlanması sonucunda proteinler meydana gelir (Korkmaz, 2019). Bir amino asitte  $\alpha$  karbonuna bağlı bir karboksilik asit (-COOH), bir amino (-NH<sub>2</sub>) ve bir de R grubu bulunur. Amino asitleri farklı kılan bu R gruplarıdır (Kasprzak ve diğerleri, 2015). Amino asitler polar yapılı, kokusuz ve renksiz katı maddelerdir. Genellikle suda çözünürler ve erime noktaları yüksektir. (Taş, 2020).



Şekil 2.4. Amino asitlerin genel gösterimi

Biyolojik ve fizyolojik öneme göre;

- Esansiyel amino asitler
- Yarı esansiyel amino asitler
- Esansiyel olmayan amino asitler olmak üzere üç grupta incelenmektedir.

Esansiyel amino asitler, canlı organizmalarda bulunmadığından besin yoluyla gıda olarak alınması gerekir. Yarı esansiyel amino asitlerde canlı organizmalarda yeterince üretilmemektedir. Vücudun ihtiyacını yediğimiz içtiğimiz gıdalarla alınması gerekir. Buna Yarı Esansiyel amino asitler denir. Esansiyel olmayan amino asitler, vücudumuzda bulunan ancak gerektiği durumlarda yani vücudun normal mekanizmasının bozulduğu ve proteinleri kullanmaya başladığında geçici amino asit takviyesi ile bunu da dışardan besin yolu ile alabileceğimiz amino asitlerdir (Tüfekyapan, 2019).

Vücudumuzun temel yapı taşı olan amino asitler birçok hastalıkta da önemli rol almaktadır. Kanser hastalarındaki amino asit seviyesi araştırıldığında bu seviyenin sağlıklı bireylere göre farklı olduğu gözlenmiştir (Yıldız, 2024).

## 2.5. Galyum ve İndiyum Metalleri

Galyum metali, Fransız kimyager Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran tarafından 1875 yılında keşfedilmiştir. Lecoq de Boisbaudran, spektroskopi yöntemini kullanarak galyumu tespit etmiş ve bu elementin varlığını kanıtlamıştır. Daha sonra, Rus bilim insanı Dimitri Mendeleev, geliştirdiği periyodik tabloda galyumun yerini öngörmüş ve bu öngörü, galyumun keşfiyle doğrulanmıştır (Bayram, 2015).

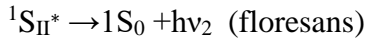
İndiyum metali, F. Reich ve H. Freiberg tarafından 1863 yılında Saksonya bölgesi civarında bulunan maden cevherleri üzerinde yapılan çalışmalar sırasında keşfedilmiştir. İndiyum, yer kabuğunda nadir bulunan elementlerden biridir. Uzun yıllar boyunca, canlı organizmaların indiyum ile doğrudan etkileşiminin sınırlı düzeyde olması nedeniyle, indiyum bileşiklerinin insanlar ve hayvanlar üzerinde herhangi bir zararlı etkisinin bulunmadığı yaygın bir kabul görmüştür. Bu görüş, indiyumun biyolojik sistemlerdeki davranışına ilişkin erken dönem çalışmaların sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır (Kalender, 2016).

İndiyum elementi, spektroskopik analizler sırasında spektrumda belirgin bir şekilde gözlemlenen indigo mavisi (çivit mavisi) çizgi renginden esinlenerek bu adı almıştır. Bu karakteristik renk, elementin keşfi sırasında dikkat çeken en önemli özelliklerden biri olmuş ve indiyumun isimlendirilmesine temel oluşturmuştur (Beşirli, 2024).

## 2.6. Floresans

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir.

Bu geçiş süreci şu şekilde açıklanabilir:



Fosforesans: Fosforesans olayı, floresan ışınının yayılmasından sonra gerçekleşen, daha yavaş bir emisyon sürecidir.  $S_1$ 'deki moleküller, triplet durum  $T_1$ 'e geçebilir. Bu geçiş yasaklı olduğundan, fosforesans daha uzun dalga boylarında (düşük enerji) ve çok daha düşük bir hızla ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ) gerçekleşir. Fosforesansın ışını, floresansın ışınına kıyasla daha uzun dalga boylu ve düşük enerjili olup, emisyon hızı çok daha yavaştır. (Lakowicz, 2006).

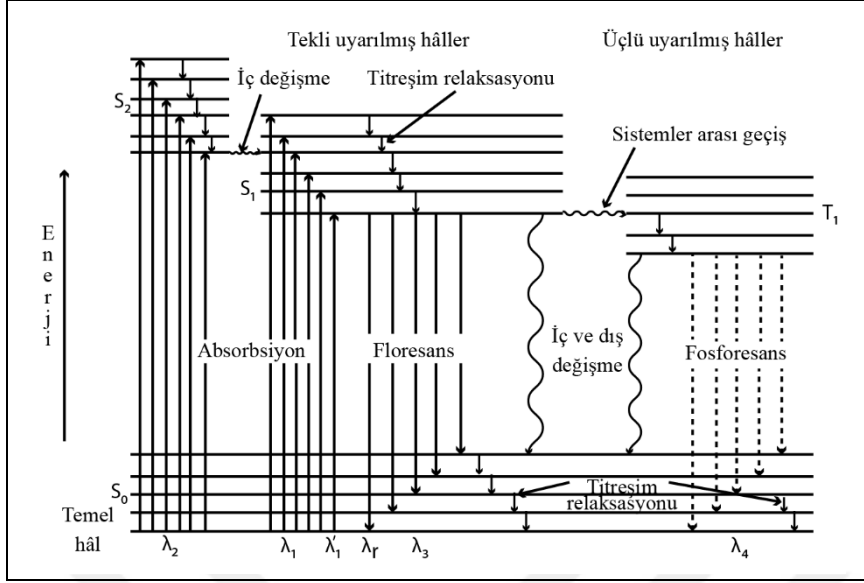
### 2.6.1. Floresans ve fosforesans arasındaki farklar

Floresans ve fosforesans arasındaki en büyük fark, emisyon oranlarıdır: floresans hızlıdır ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ), fosforesans ise daha yavaştır ( $10^3 \text{ s}^{-1}$ ). Işığın bir florofordan absorbe edilmesi, floroforun daha yüksek bir titreşim düzeyine ( $S_1$  veya  $S_2$ ) uyarılmasına yol açar. Floresans durumunda, uyarılmış titreşim durumlarının tümü, iç dönüşüm (ID) olarak bilinen bir süreçle hızla  $S_1$ 'in ( $10^{-12} \text{ s}$ ) en düşük titreşim seviyesine iner. Uyarılmış orbitaldeki elektron, temel durum orbitalindeki ikinci elektronla (zıt spinli) eşleşir. Bu nedenle temel duruma geçişte spin değişmez, dolayısıyla dönüşüm mümkün olur ve ışık emisyonu hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bununla birlikte,  $S_1$ 'deki moleküller, triplet durum  $T_1$ 'e (sistemler arası geçiş) dönüşebilir. Bu dönüşüm, spin dönüşümü gerektirdiğinden,  $S_1$ 'den  $T_1$ 'e geçiş yasaktır. Fosforesans durumunda,  $T_1$ 'den temel duruma geçiş çok daha yavaş olur çünkü bu süreç, genellikle daha düşük enerjili ve uzun dalga boylu ışık (daha düşük enerji) yayar. Bu nedenle, fosforesansın emisyonu daha uzun dalga boylu ve daha düşük enerjiye sahip olup, emisyon hızı floresansın çok daha yavaştır (Jamal, 2013).

### 2.6.2. Uyarılmış hal ve enerji seviyeleri

Floresans ve fosforesans olaylarında, bir kromofor grubundaki elektron, moleküle gönderilen kısa dalga boylu ışını (örneğin ultraviyole ışığı)  $10^{-14}$  saniye gibi çok kısa bir süre içinde absorbe eder. Bu absorpsiyon sonucunda, elektron daha yüksek bir enerji seviyesine çıkar. Bu enerji seviyesi, genellikle bir veya iki üst enerji seviyesini ifade eder. Elektron, yüksek enerjili seviyeden çeşitli mekanizmalarla temel enerji seviyesine döner. Floresans ışını yayılmadan önce, elektronun spini değişmez. Bu nedenle, elektron bir üst veya birkaç üst enerji seviyesine çıkarken spinini değiştirmeden uyarılmış singlet hali oluşturur. Bu durum, uyarılmış singlet halindeki moleküllerin hâlâ diamanyetik özellik göstermesini sağlar. Diamanyetik maddeler, elektronları çiftleşmiş olan maddelerdir (Köstekci, 2017).

Evrendeki diğer tüm sistemlerde olduğu gibi, atomlar ve moleküller de en düşük enerji seviyesinde, yani kararlı bir durumda bulunma eğilimindedir. Ancak, bu sistemler harici bir enerji kaynağıyla uyarıldıklarında, daha yüksek enerji seviyelerine geçerek kararsız bir duruma ulaşırlar. Kararsız hâlde uzun süre kalamayan atom veya moleküller, fazla enerjilerini serbest bırakarak yeniden temel enerji düzeylerine dönme eğilimindedir. Bu dönüş sürecinde, enerjinin tamamı veya bir kısmı görünür bölge dahil olmak üzere elektromanyetik spektrumda ışık olarak yayılabilir. Bu olay sonucunda optik ışıma gözlemlenebilir. Bu türden ışıma, genellikle çevresel sıcaklıkla doğrudan ilişkili olmayan, yani "termal olmayan (nonthermal)" bir süreç olarak gerçekleşir. Bu bağlamda ışık yayan maddeler "ışıldayan materyaller (luminescent materials)", gerçekleşen bu ışık yayılımı ise "lüminesans (luminescence)" olarak adlandırılır (Gönül, 2016).



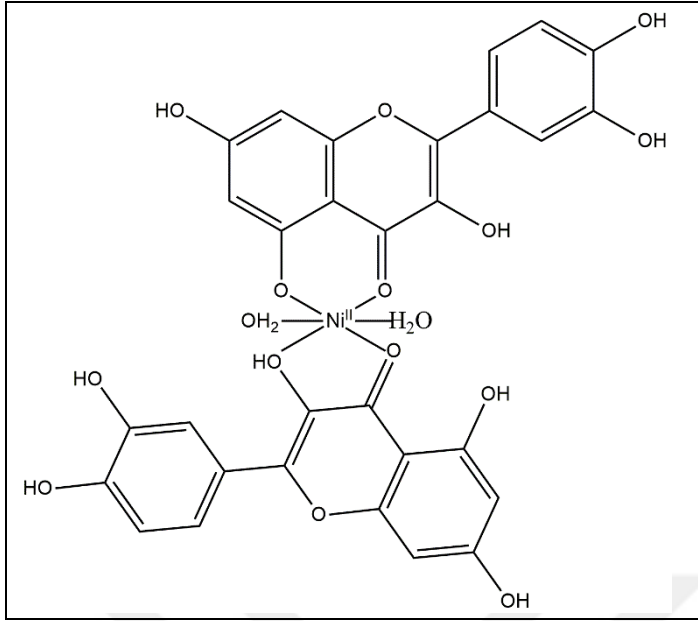
Şekil 2.5. Jablonski diyagramı

## 2.7. Literatür Araştırmaları

### 2.7.1. Flavonoidlerin metal kompleksleri

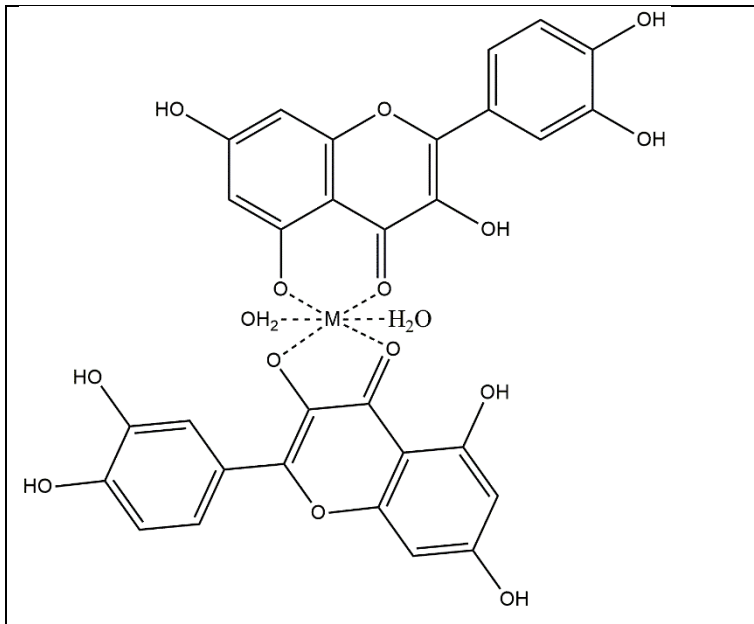
Son yıllarda, flavonoid metal komplekslerinin DNA ile etkileşimi üzerine büyük bir ilgi bulunmaktadır. Kuersetin metal komplekslerinin antioksidan özellikler taşıdığı da belirlenmiştir. Antitümör aktiviteye sahip metal kompleksleri oluşturmak amacıyla metal iyonları şelatlanabilir. Bu bağlamda, çeşitli araştırmacılar tarafından farklı geçiş metali kuersetin kompleksleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar, Zn(II) ve Cu(II) kuersetin komplekslerinin tümör hücrelerine karşı daha etkin olduğunu ortaya koymuştur. (Dong ve diğerleri, 2019).

Jun Tan ve grubu tarafından sunulan çalışmada, kuersetin nikel(II) kompleksinin antitümör mekanizmasının, reaktif oksijen türlerinin üretilmesiyle birlikte oksidatif DNA hasarını değil aynı zamanda DNA ile spesifik etkileşimini de içerdiğini göstermektedir (Tan ve diğerleri, 2009).



Şekil 2.6. Kueretin–Ni(II) kompleksinin yapısı (Tan ve diğerleri, 2009)

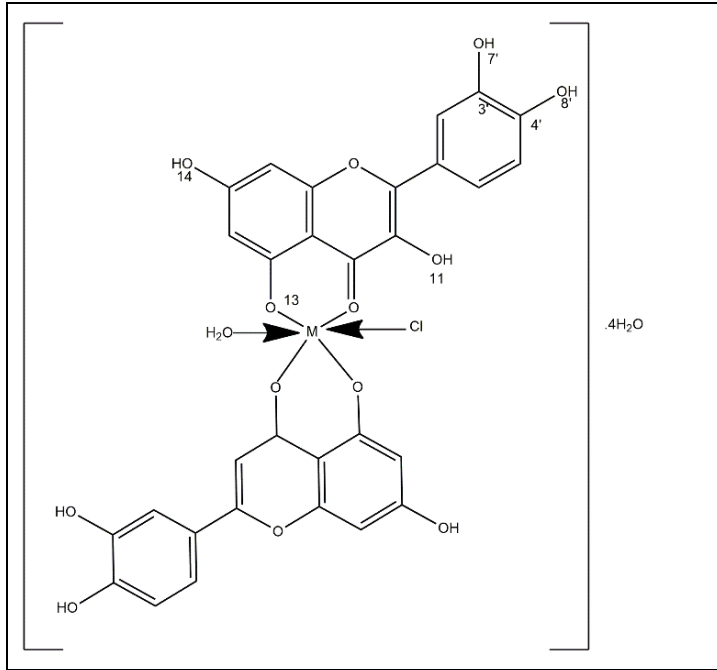
Yapılan çalışmalar, kueretin-metal komplekslerinin hem antibakteriyel hem de antitümör aktiviteler sergilediğini ve bu komplekslerin metal iyonlarının spektral analizinde kullanılabildiğini ortaya koymuştur. Aslında kueretin metal iyonlarını şelatlayarak, yalnızca kueretinden daha iyi antioksidan ve antitümör aktiviteye sahip metal kompleksleri oluşturabilir. (Dolatabadi, 2010).



Şekil 2.7. Kueretin geçiş metali komplekslerinin geçici önerilen yapısı (M= Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) ve Pb(II)) (Dolatabadi, 2010)

Beratiye İnan Çakır tarafından sunulan çalışmada, morin ve rutin flavonoidlerinin antioksidan potansiyelleri ve radikal süpürme aktiviteleri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Çalışmanın bir diğer ayağında, sığır karaciğeri karbonik anhidraz II (bCA-II) izoenziminin saflaştırılması amacıyla yenilikçi bir afinite jeli geliştirilmiştir. Araştırmada ayrıca, söz konusu flavonoidlerin asetilkolinesteraz (AChE) ve bCA-II enzimleri üzerindeki inhibitör etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Flavonoidlerin radikal süpürme kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) eliminasyon testleri gerçekleştirilmiş ve yapısal benzerlikleri nedeniyle kuersetin referans bileşik olarak kullanılmıştır. Deneysel bulgular, incelenen flavonoidlerin güçlü antioksidan aktivite sergilediğini açıkça ortaya koymuştur (Çakır, 2015).

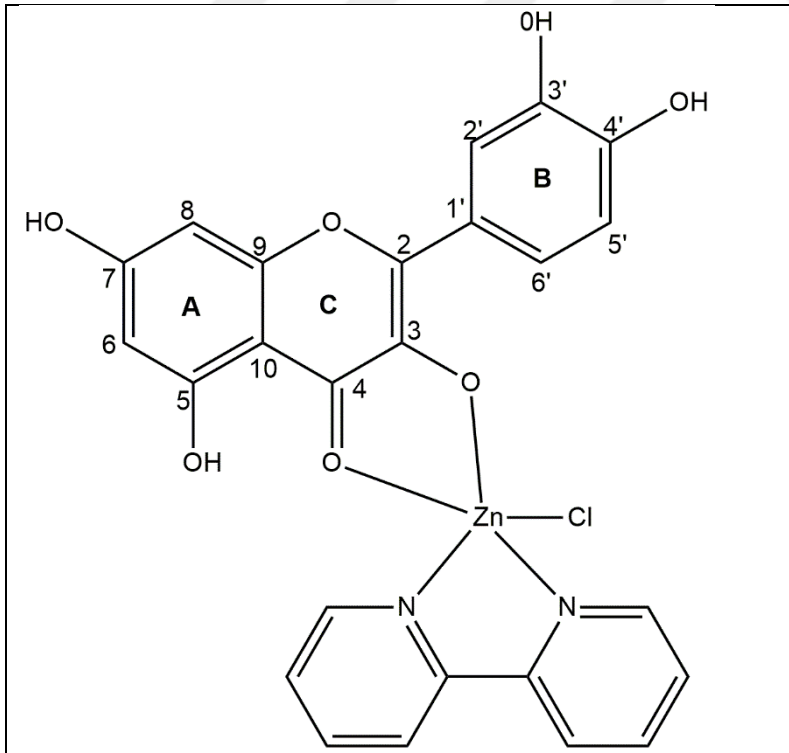
Chen ve grubu tarafından sunulan çalışmada, Flavonoid-metal komplekslerinin, ana flavonoide kıyasla daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Bu çalışmada, kuersetin ve kuersetin–Cr(III) kompleksinin antioksidan özellikleri, hem deneysel hem de teorik yöntemlerle incelenmiş, kompleksin antioksidan aktivitesindeki değişim ve Cr(III) iyonunun bu aktivitedeki rolü araştırılmıştır. Kuersetin ve kompleksin bağ kopma enerjisi (BDE) ile iyonizasyon potansiyeli (IP) hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, kompleksin DPPH radikal temizleme aktivitesinin kuersetinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. (Chen ve diğerleri, 2009).



Şekil 2.8. Kuersetin–Cr(III) kompleksinin yapısı (Chen ve diğerleri, 2009)

Janusz Pusz ve grubu tarafından sunulan çalışmada, Krisin ile Al(III), Ga(III) ve In(III)'ün yeni katı bileşikleri elde edilmiştir. Bileşimleri ve bazı fizikokimyasal özellikleri termogravimetrik analiz, UV-GB, kızılötesi ve katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopileri ile incelenmiştir. Isıtma üzerine hidratlı bileşikler  $\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  oksitlere ayrılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak bileşiklerin yapısı aydınlatılmıştır (Pusz ve diğerleri, 2009).

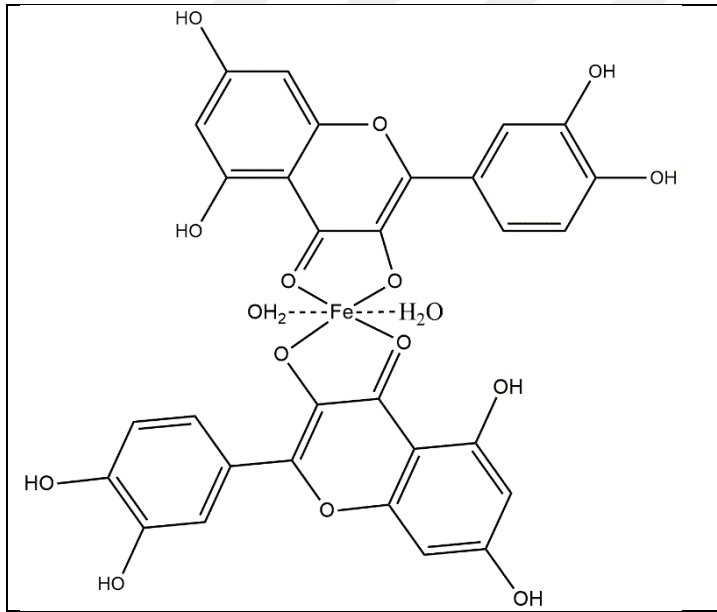
Eleni Halevas ve grubu tarafından sunulan çalışmada, Zn(II) ile krisin ve kuersetin arasındaki iki yeni kompleksin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu komplekslerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri detaylı bir şekilde karakterize edilmiştir. Ayrıca, bu komplekslerde yardımcı aromatik şelatlayıcı olarak 2,2'-bipiridin kullanılmıştır. Söz konusu kompleksler, Zn(II) merkez metal iyonu ve krisin ya da kuersetin ligandları içeren tek kristal yapılarıyla öne çıkmaktadır. Yeni sentezlenen kompleksler, *in vitro* ortamda antioksidan potansiyelleri açısından biyolojik olarak değerlendirilmiş olup, her ikisi de DPPH radikal süpürme metotuna göre güçlü radikal temizleyici aktivite kaydedilmiştir. (Halevas ve diğerleri, 2021).



Şekil 2.9. Kuersetin– Zn(II) kompleksinin yapısı (Halevas ve diğerleri, 2021)

Aun Raza ve grubu tarafından sunulan çalışmada, kuersetin-demir (II) kompleksi başarıyla sentezlenmiş ve çok yönlü karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kompleksin yapısal özellikleri; elementel analiz, ultraviyole-görünür (UV-GB) spektrofotometri, Fourier dönüşüm kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, kütle spektrometrisi (MS), proton nükleer manyetik rezonans ( $^1\text{H}$  NMR) spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve molar iletkenlik ölçümleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Molar iletkenlik verileri, kompleksin elektrolit olmayan bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan elementel analiz ve diğer spektroskopik/fiziksel teknikler, kompleksin 1:2 (metal:ligand)

stokiyometrisinde oluştuğunu ortaya koymuştur. Antioksidan aktiviteleri karşılaştırıldığında, kuersetin-demir (II) kompleksinin DPPH radikalini süpürme kapasitesinin serbest kuersetine kıyasla belirgin derecede daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, kuersetinin demir ile oluşturduğu kompleksin antioksidan kapasitesinin arttığını ve biyolojik açıdan daha etkili bir molekül haline geldiğini göstermektedir. (Raza ve diğerleri, 2016).

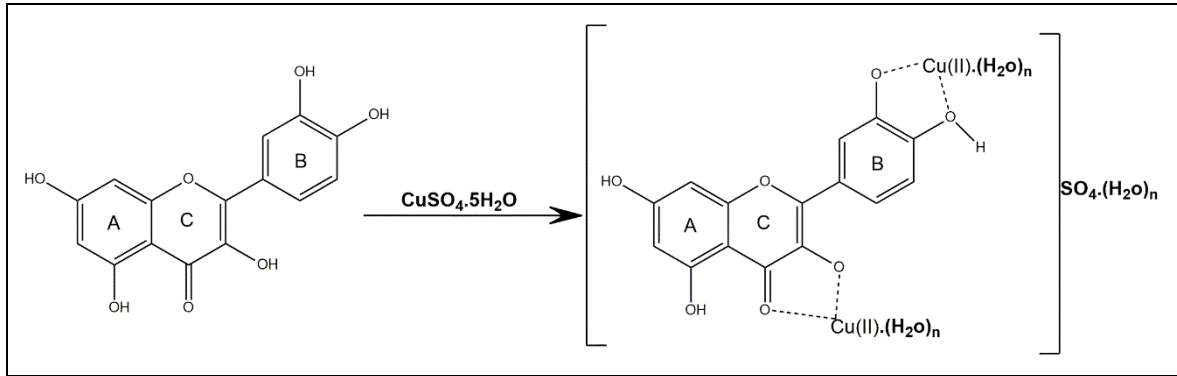


Şekil 2.10. Kuersetin– Fe(II) kompleksinin yapısı (Raza ve diğerleri, 2016)

Suha Yalçın ve grubu tarafından sunulan çalışmada, kuersetinin kanser hücreleri için toksik, normal hücreler için daha az toksik veya toksik olmayan bir etki gösterdiği ve kanser tedavisinde kullanılma potansiyeli olduğu açıktır. Ancak, hem anti-kanser etkisini ortaya

çıkarmak, hem de hedef dokuya daha kolay ulaşmasını sağlamak için yeni yaklaşımlara gereksinim vardır (Yalçın ve diğerleri, 2017).

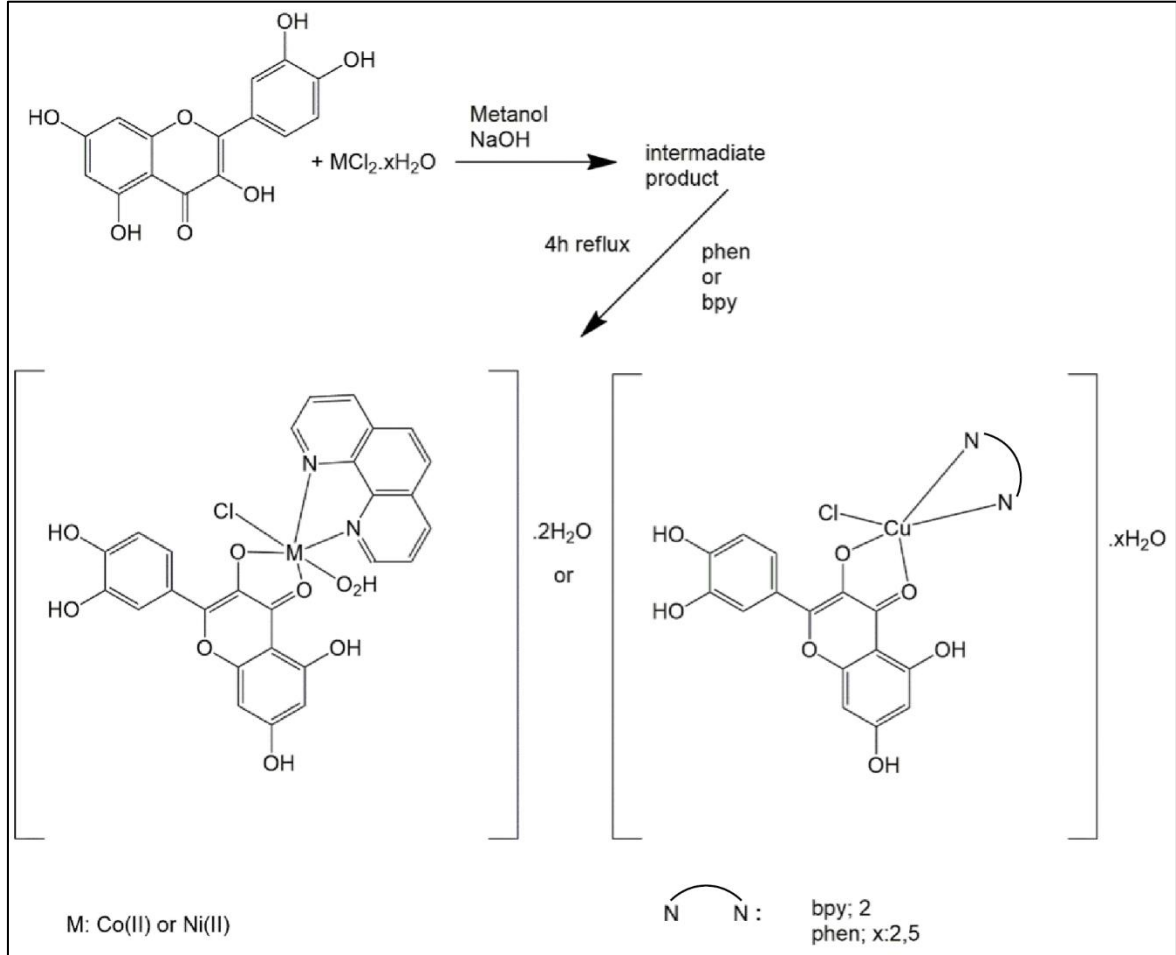
Bukhari ve grubu tarafından sunulan çalışmada, kuersetin en yaygın bulunan besin flavonoidlerinden biri olarak tanımlanmaktadır. Bu bileşik, özellikle antioksidan kapasitesi nedeniyle biyolojik sistemlerde büyük ilgi görmektedir. Kuersetin'in Cu(II) iyonları ile metanol ortamında etkileşimi çeşitli spektroskopik yöntemlerle (UV-GB, <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR) detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sayesinde, kuersetin molekülü üzerindeki şelatlaşma bölgeleri belirlenmiş ve kompleks yapısının metal/ligand oranına bağlı olarak değiştiği ortaya konmuştur. Kompleksin stokiyometrik yapısı, Job'un sürekli değişim yöntemiyle analiz edilmiş ve 1:2 (ligand:metal) oranında bir kompleks oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca, bu komplekslerin antioksidan aktiviteleri, DPPH radikal süpürme yöntemiyle değerlendirilmiştir. Bulgular, Cu(II) ile komplekslenen kuersetin türevlerinin, serbest kuersetin molekülüne kıyasla çok daha yüksek serbest radikal giderme kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, flavonoid-metal komplekslerinin biyolojik potansiyelinin artırılabilceğini göstermesi açısından literatürde önemli bir yer tutmaktadır. (Bukhari ve diğerleri, 2017).



Şekil 2.11. Kuersetin-Cu kompleksinin sentezine ait şematik gösterimi (Bukhari ve diğerleri, 2017)

Hasena Mutlu Gençkal ve grubu tarafından sunulan çalışmada, kuersetin ve diimin (1,10-phen-antrolin veya 2,2'-bipiridin) kullanılarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen Ni(II) ve Co(II) kompleksleri yeni olup, Cu(II) kompleksleri literatürden farklı yöntemlerle sentezlenmiştir. Sonuç olarak, Cu(II) kompleksleri diğer bileşiklerden daha etkilidir ve meme kanseri MCF7 ve MDA-MB-231 hücrelerine karşı umut verici bir anti-kanser bileşiktir (IC<sub>50</sub> değerleri 48 saat boyunca sırasıyla 2,4 ve 5,4

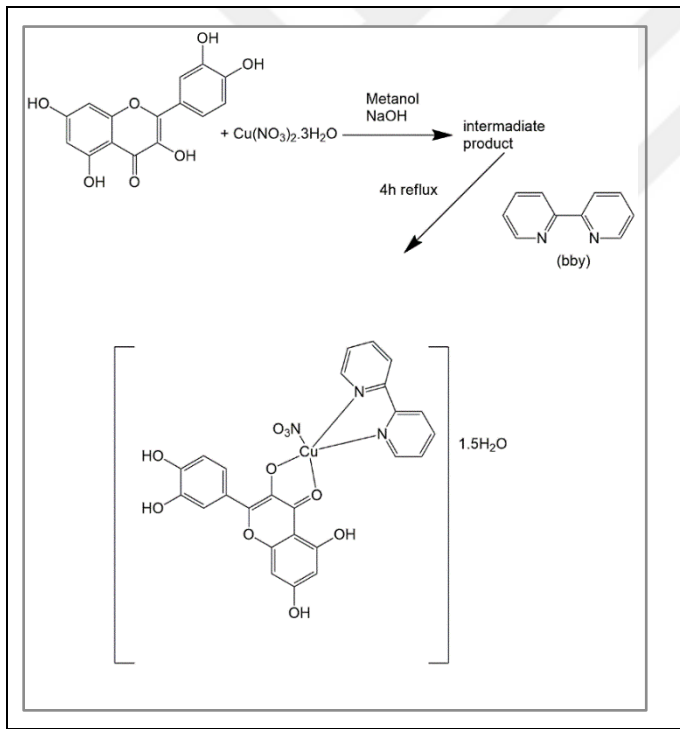
$\mu\text{M}$ 'dir). Akış sitometri analizi, Cu(II) kompleksi MCF-7 hücrelerinde apoptoza neden olduğunu gözlenmiştir. Bu sonuçlar Cu(II) kompleksinin antikanser aktiviteye sahip olduğunu ve özellikle meme kanserinde potansiyel bir antikanser ajan olabileceğini desteklemektedir. (Gençkal ve diğerleri, 2017).



Şekil 2.12. Komplekslerin önerilen yapısı için reaksiyon şeması (Gençkal ve diğerleri, 2017)

Pınar Alper ve grubu tarafından sunulan çalışmada, flavonoidlerin (kuersetin veya naringenin) ve heterosiklik imin ligantlarının (2,2':6',200-terpiridin veya 2,2'-bipiridin) Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen yeni kompleksler şunlardır: [Ni(narH-1)(terpy)Cl].4H<sub>2</sub>O (1, nar = naringenin, terpy = 2,2':6',200-terpiridin), [Cu(narH-1)(terpy)Cl].H<sub>2</sub>O (2) ve [Cu(queH-1)(bpy)(O<sub>3</sub>N)].1.5H<sub>2</sub>O (3, que = kuersetin, bpy = 2,2'-bipiridin). Sentezlenen karışık ligand komplekslerinin yapısal özellikleri elementel analiz, termogravimetrik analiz, Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ölçümleri gibi çeşitli yöntemlerle araştırılmıştır. Elde edilen veriler, Kompleks 1 ve Kompleks 2'nin oktahedral geometriye, Kompleks 3'ün ise kare

piramidal geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Komplekslerin antioksidan kapasitesi ve toplam fenolik içerikleri Folin-Ciocalteu ve ABTS yöntemleriyle ölçülmüş ve Komplekslerin yüksek antioksidan özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, komplekslerin antiproliferatif etkileri MCF-7 (meme kanseri), A549 (küçük hücreli olmayan akciğer kanseri), PC-3 (prostat kanseri) ve HeLa (insan servikal kanseri) hücre hatlarında SRB ve ATP testleriyle değerlendirilmiştir. Apoptoz analizi, floresans görüntüleme, kaspazla kesilmiş sitokeratin-18 ve akış sitometri kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar, Kompleks 2 ve Kompleks 3'ün yüksek fenolik içerik ve güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle, Kompleks 2, MCF-7 hücrelerinde apoptoz indüksiyonuyla seçici sitotoksikite göstermiş ve düşük  $IC_{50}$  değeri ( $<0,8$  mM) elde etmiştir. Buna karşın, aynı ligandlar serbest halde çok daha yüksek  $IC_{50}$  değerleri göstermektedir ( $IC_{50} > 50$  mM). (Alper ve diğerleri, 2019).



Şekil 2.13. Kompleksin önerilen yapısı (Alper ve diğerleri, 2019)

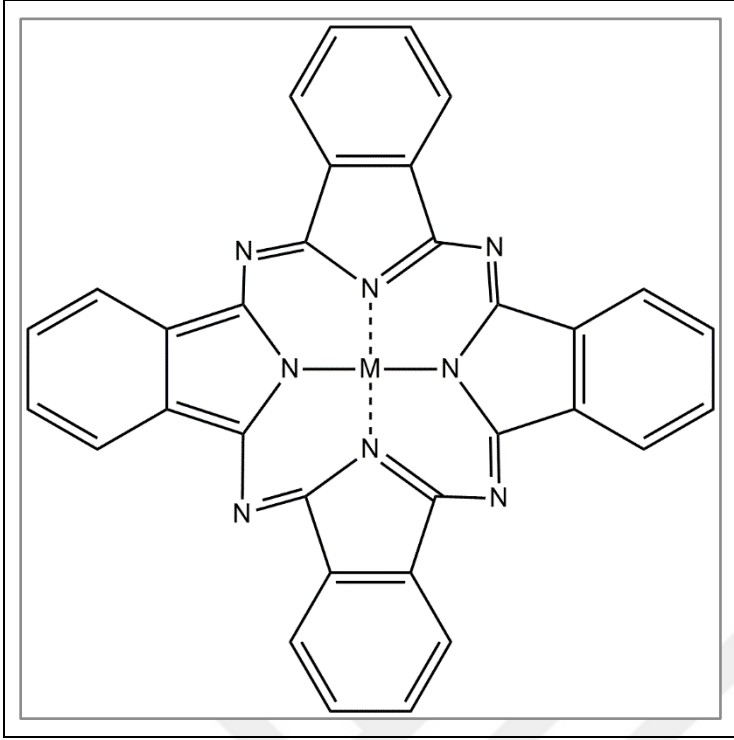
Jing Zhou ve grubu tarafından sunulan çalışmada, Altı metal(II) iyonun kompleksi kuersetin ile oluşturduğu  $ML \cdot nH_2O$  [ $L =$  kuersetin;  $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$  ve  $Pb$ ;  $n = 2$  veya  $3$ ] yapısı hazırlanmış ve elementel analiz, kompleksometrik titrasyon, termal analiz, iletkenlik, IR, UV, H-NMR ve floresans spektral tekniklerinin yanı sıra döngüsel voltametri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, komplekslerin test edilen tümör hücrelerine karşı baskılama

oranlarının kuersetin·2H<sub>2</sub>O'ya kıyasla daha üstün olduğunu göstermektedir. (Zhou ve diğerleri, 2019).

### 2.7.2. Galyum ve indiyum kompleksleri

Önder Topel tarafından yapılan deneysel çalışmada, Galyum(III) ve İndiyum(III) iyonlarının tiyosiyanat (SCN<sup>-</sup>) ile oluşturduğu komplekslerin termodinamik özellikleri, potansiyometrik ve kalorimetrik yöntemler kullanılarak sulu çözelti ortamında incelenmiştir. Tüm deneyler, 25°C sıcaklıkta ve 1,0 M iyonik şiddet (NaClO<sub>4</sub>) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşum mekanizmasının çözücü bağımlılığını anlamak amacıyla, dimetil sülfoksit (DMSO) gibi polar aprotik bir çözücü ortamında da benzer çalışmalar yürütülmüştür. Bu sayede, metal iyonları ile tiyosiyanat anyonu arasındaki koordinasyon davranışı karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Komplekslerin yapısal karakterizasyonu, genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapı Spektroskopisi (EXAFS) ile gerçekleştirilerek, sulu ve DMSO ortamlarındaki koordinasyon geometrileri aydınlatılmıştır. Ayrıca, N,N'-dimetilpropilenüre (DMPU) gibi yüksek donör sayılı aprotik bir çözücüde Galyum(III) ve İndiyum(III) iyonlarının solvasyon yapıları EXAFS tekniği ile incelenmiş ve bu katyonların solvasyon derecelerinin metal reaktivitesi üzerindeki etkileri tartışılmıştır (Topel, 2009).

Nurefşan Akkuş tarafından yapılan deneysel çalışmada, galyum ve indiyum metalleri içeren, 4-merkaptopiridin ile substitüe edilmiş yeni periferel tetra, non-periferel tetra ve periferel okta ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler, fotodinamik terapi (PDT) uygulamaları için kuaternerleştirme yöntemiyle suda çözünür türevlerine dönüştürülmüştür. Tamamı özgün olarak sentezlenen bu ftalosiyanın bileşiklerinin yapıları; FT-IR, UV-Vis, NMR ve kütle spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Elde edilen yeni ftalosiyanınların PDT aktivitelerini değerlendirmek amacıyla fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, bu bileşikler için BSA (bovine serum albumin) etkileşim çalışmaları, floresans kuantum verimi, floresans ömür ölçümleri, singlet oksijen kuantum verimi ve fotobozunma kuantum verimi analizleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak, MCF-7 (meme kanseri) ve MCF-10A (normal meme epitel) hücre hatları üzerinde yapılan PDT uygulamaları ile bu ftalosiyanın bileşiklerinin meme kanseri tedavisinde potansiyel kullanım alanları araştırılmış ve elde edilen bulgular literatüre kazandırılmıştır (Akkuş, 2020).



Şekil 2.14. Metalli Ftalosiyanın (MPc) yapısı (Akkuş, 2020)



### 3. ARAÇ-GEREÇ VE DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler aşağıda listelenmiştir:

- Kuersetin hidrat ( $C_{15}H_{10}O_7 \cdot H_2O$ , M.K.= 320,25 g/mol, Sigma-Aldrich,  $\geq \%95$ )
- D-Alanin ( $C_3H_7NO_2$ , M.K.= 89,09 g/mol, Sigma-Aldrich,  $\geq \%98$ )
- D-Fenilalanin ( $C_9H_{11}NO_2$ , M.K.= 165,19 g/mol, Sigma-Aldrich,  $\geq \%98$ )
- D-Valin ( $C_5H_{11}NO_2$ , M.K.= 117,15 g/mol, Sigma-Aldrich,  $\geq \%98$ )
- Galyum(III) nitrat hidrat ( $Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$ , M.K.= 273,75 g/mol, Sigma-Aldrich,  $\geq \%99,9$ )
- İndiyum(III) nitrat hidrat ( $In(NO_3)_3 \cdot H_2O$ , M.K.= 318,85 g/mol, Sigma-Aldrich,  $\geq \%99,9$ )
- DPPH (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil) ( $C_{18}H_{12}N_5O_6$ , M.K.= 394,32 g/mol, Sigma-Aldrich  $\geq \%100$ )
- L-askorbik asit ( $C_6H_8O_6$ , M.K.= 176,12 g/mol, Carlo Erba,)
- DMF (*N,N*-Dimetil formamid, Sigma-Aldrich,  $\geq \%99,9$ )
- DMSO (Dimetil sülfoksit, Sigma-Aldrich,  $\geq \%99,9$ )
- Etanol (Merck,  $\geq \%99,9$ )

#### 3.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yer alan Shimadzu marka AUX120 model hassas terazi ile tartılmıştır. Deneyleerde Heidolph marka ısıtıcılı-manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

Bileşiklerin element analizleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yer alan Thermo Scientific Flash 2000 organic elemental analyzer model element analiz cihazı ile yapılmıştır.

Bileşiklerin Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) spektrumları ATR tekniği ile 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Thermo Scientific Nicolet İS5 model spektrofotometre cihazı Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunmaktadır.

Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları DMSO- $\text{d}_6$  çözücü ortamında 500 MHz Bruker Avance NEO Sıvı NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Bu cihaz Gazi Üniversitesi Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (GÜTMAM) bulunmaktadır.

Bileşiklerin kütle spektrumları Waters Alliance HPLC ve ZQ mikromass LC-MS spektrometresinde, elektrospray iyonizasyon ESI(+) yöntemi ile kaydedilmiştir. Bu cihaz Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarında bulunmaktadır.

Bileşiklerin UV–GB absorpsiyon spektrumları DMF çözücü ortamında, bölümümüzdeki Analitik Jena Specord 200 model spektrofotometre cihazı ile kaydedilmiştir.

Bileşiklerin erime noktası bölümümüzdeki Stuart SMP 30 model erime noktası cihazı ile ölçülmüştür.

Bileşiklerin molar iletkenlikleri DMF çözücü ortamında ölçülmüştür. Bu amaçla bölümümüzdeki DJS-0,1 model elektrot ile Bante 950 model hassas tezgah üstü dijital iyon ölçer kullanılmıştır.

Bileşiklerin manyetik duyarlılık ölçümleri Sherwood Scientific MKI model Evans terazisi ile oda sıcaklığında yapılmıştır.

Bileşiklerin TGA-DTA termogramları SII7300 Extra DTA model cihaz ile azot atmosferinde 25–800  $^{\circ}\text{C}$  aralığında kaydedilmiştir. Isıtma hızı dakikada 10  $^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bu cihaz Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunmaktadır.

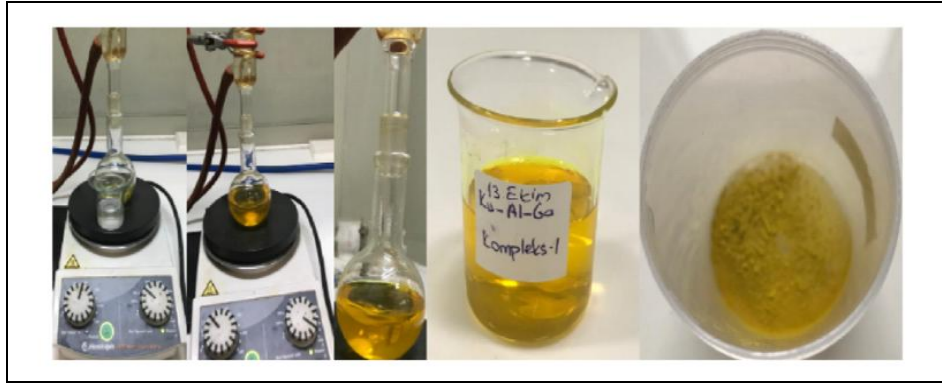
Bileşiklerin toz X-ışını kırınım (XRD) analizleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde yer alan apd 2000 PRO X-Ray Difraktometresi ile yapılmıştır (Bakır için  $K\alpha$  değeri  $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ).

Bileşiklerin floresans emisyon spektrumları Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yer alan Hitachi F-4500 model floresans spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

### 3.3. Sentez

#### 3.3.1. K-Al-Ga(III) kompleksi

100 mL'lik balon içinde 4 mmol (1,209 g) kuersetin hidrat 20 mL etil alkol içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü ve sarı renkli berrak çözelti elde edildi. 50 mL'lik beher içerisinde 2 mmol (0,1776 g) D-alanin sulu etil alkol çözeltisinde (20 mL:15 mL) ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Elde edilen berrak ve renksiz amino asit çözeltisi cam balona boşaltıldı. 10 dakika ısıtılarak karıştırıldı. 20 mL etil alkol içerisinde çözünen 2 mmol (0,5555 g)  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun berrak ve renksiz çözeltisi cam balon içerisindeki çözeltiye eklendi. Elde edilen sarı renkli karışım 2 saat boyunca reflaks edildi. Bir kaç gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan sarı renkli ürün 170 mL susuz etil alkolde kristallendirildi. E.n.:  $> 298^\circ\text{C}$ , Verim: % 37,64 (tartım: 0,60).

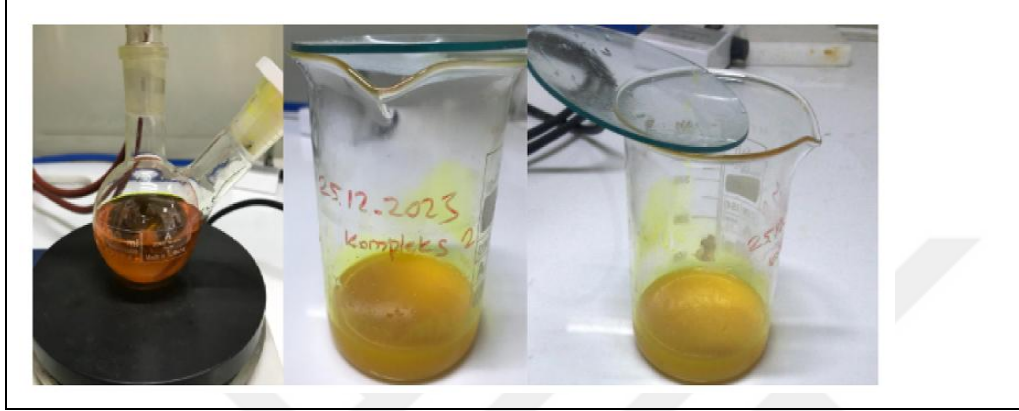


Resim 3.1. K-Al-Ga(III) sentez yöntemi

#### 3.3.2. K-Fen-Ga(III) kompleksi

100 mL'lik balon içinde 2 mmol (0,6045 g) kuersetin hidrat 20 mL etil alkol içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü ve sarı renkli berrak çözelti elde edildi. 50 mL'lik beher içerisinde 2 mmol (0,1776 g) D-fenilalanin sulu etil alkol çözeltisinde (20 mL:15 mL) içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Elde edilen berrak ve renksiz amino asit

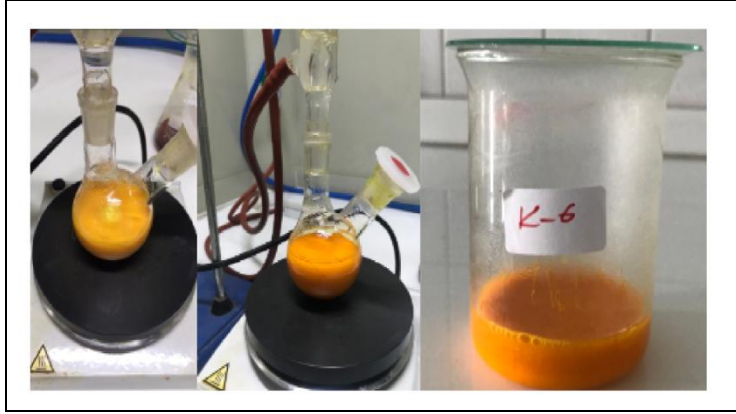
çözeltisi cam balona boşaltıldı. 10 dk ısıtılarak karıştırıldı. 20 mL etil alkol içerisinde çözünen 1 mmol (0,2760 g)  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun berrak ve renksiz çözeltisi cam balon içerisindeki çözeltiliye eklendi. Elde edilen sarı renkli karışım 2 saat boyunca reflaks edildi. Bir kaç gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan sarı renkli ürün 100 mL susuz etil alkolde kristallendirildi. E.n.:  $> 295^\circ\text{C}$  Verim: % 87,3 (tartım: 0,73 g)



Resim 3.2. K-Fen-Ga(III) sentez yöntemi

### 3.3.3. K-Val-Ga(III) kompleksi

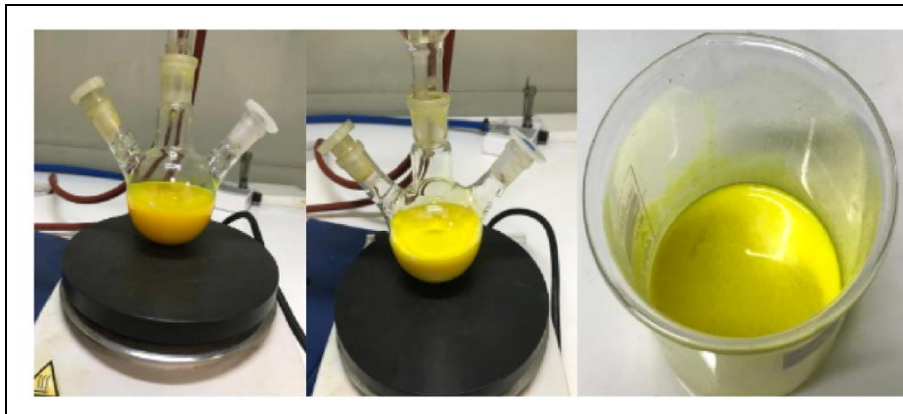
100 mL'lik balon içinde 2 mmol (0,61 g) kuersetin hidrat 20 mL etil alkol içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü ve sarı renkli berrak çözelti elde edildi. 50 mL'lik beher içerisinde 2 mmol (0,24 g) D-Valin sulu etil alkol çözeltisinde (20 mL:10 mL) içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Elde edilen berrak ve renksiz amino asit çözeltisi cam balona boşaltıldı. 10 dakika ısıtılarak karıştırıldı. 20 mL etil alkol içerisinde çözünen 1 mmol (0,29 g)  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun berrak ve renksiz çözeltisi cam balon içerisindeki çözeltiliye eklendi. Elde edilen turuncu renkli karışım 2 saat boyunca reflaks edildi. Bir kaç gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan sarı renkli ürün 100 mL susuz etil alkolde kristallendirildi. E.n.:  $> 280^\circ\text{C}$  Verim: % 66,6 (tartım: 0,52 g)



Resim 3.3. K-Val-Ga(III) sentez yöntemi

### 3.3.4. K-Al-In(III) kompleksi

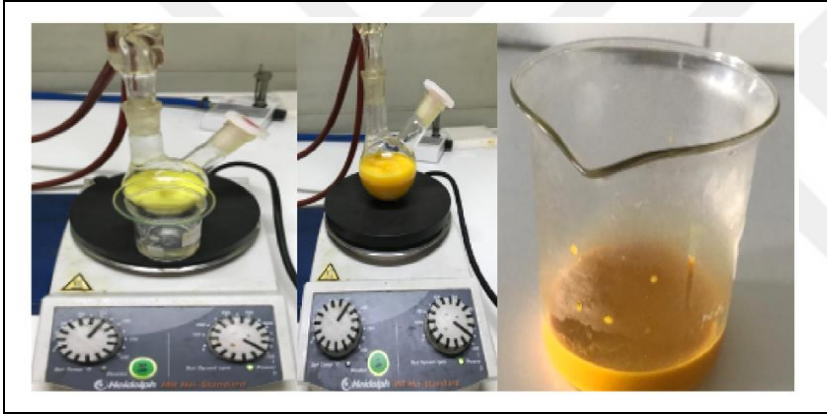
100 mL'lik balon içinde 2 mmol (0,604 g) kuersetin hidrat 20 mL etil alkol içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü ve sarı renkli berrak çözelti elde edildi. 50 mL'lik beher içerisinde 2 mmol (0,1780 g) D-Alanin sulu etil alkol çözeltisinde (20 mL:20 mL) içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Elde edilen berrak ve renksiz amino asit çözeltisi cam balona boşaltıldı. 10 dakika ısıtılarak karıştırıldı. 20 mL etil alkol içerisinde çözünen 1 mmol (0,302 g)  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun berrak ve renksiz çözeltisi cam balon içerisindeki çözeltiliye eklendi. Elde edilen sarı renkli karışım 2 saat boyunca reflaks edildi. Bir kaç gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan sarı renkli ürün 100 mL susuz etil alkolde kristallendirildi. E.n.:  $> 295^\circ\text{C}$  Verim: % 67 (tartım: 0,6 g)



Resim 3.4. K-Al-In(III) sentez yöntemi

### 3.3.5. K-Fen-In(III) kompleksi

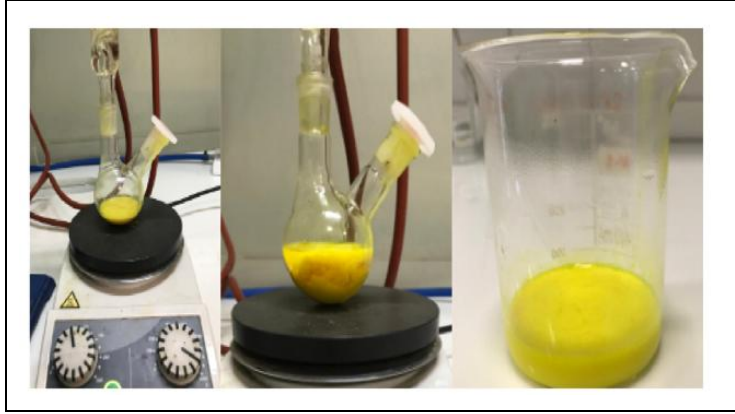
100 mL'lik balon içinde 2 mmol (0,6045 g) kuersetin hidrat 20 mL etil alkol içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü ve sarı renkli berrak çözelti elde edildi. 50 mL'lik beher içerisinde 2 mmol (0,33 g) D-Fenil alanin sulu etil alkol çözeltisinde (20 mL:20 mL) içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Elde edilen berrak ve renksiz amino asit çözeltisi cam balona boşaltıldı. 10 dakika ısıtılarak karıştırıldı. 20 mL etil alkol içerisinde çözünen 1 mmol (0,318 g)  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun berrak ve renksiz çözeltisi cam balon içerisindeki çözeltiye eklendi. Elde edilen sarı renkli karışım 2 saat boyunca reflaks edildi. Bir kaç gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan sarı renkli ürün 100 mL susuz etil alkolde kristallendirildi. E.n.:  $> 295^\circ\text{C}$  Verim: % 90,7 (tartım: 0,8 g)



Resim 3.5. K-Fen-In(III) sentez yöntemi

### 3.3.6. K-Val-In(III) kompleksi

100 mL'lik balon içinde 2 mmol (0,60 g) kuersetin hidrat 20 mL etil alkol içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü ve sarı renkli berrak çözelti elde edildi. 50 mL'lik beher içerisinde 2 mmol (0,25 g) D-Valin sulu etil alkol çözeltisinde (20 mL:20 mL) içerisinde ısıtılarak ve karıştırılarak çözüldü. Elde edilen berrak ve renksiz amino asit çözeltisi cam balona boşaltıldı. 10 dakika ısıtılarak karıştırıldı. 20 mL etil alkol içerisinde çözünen 1 mmol (0,32 g)  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzunun berrak ve renksiz çözeltisi cam balon içerisindeki çözeltiye eklendi. Elde edilen sarı renkli karışım 2 saat boyunca reflaks edildi. Birkaç gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan sarı renkli ürün 100 mL susuz etil alkolde kristallendirildi. E.n.:  $> 280^\circ\text{C}$  Verim: % 74 (tartım: 0,62 g)



Resim 3.6. K-Val-In(III) sentez yöntemi

### 3.4. Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi

#### 3.4.1. Kuersetin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri

Kuersetin ve Ga(III) nitrat tuzunun etil alkol ortamında  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. Deney tüpüne 2 mL kuersetin çözeltisi alındıktan sonra üzerine artan 1 mL'lik hacimlerde metal çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin soğurma spektrumları 250–900 nm dalgaboyu aralığında kaydedilmiştir.

Çizelge 3.1. Seriler - 1

Seri 1	2 mL kuersetin
Seri 2	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III)
Seri 3	2 mL kuersetin + 2 mL Ga(III)
Seri 4	2 mL kuersetin + 3 mL Ga(III)
Seri 5	2 mL kuersetin + 4 mL Ga(III)
Seri 6	2 mL kuersetin + 5 mL Ga(III)
Seri 7	2 mL kuersetin + 6 mL Ga(III)
Seri 8	2 mL kuersetin + 7 mL Ga(III)
Seri 9	2 mL kuersetin + 8 mL Ga(III)

#### 3.4.2. Ga(III) iyonu ve Kuersetin arasındaki stokiyometri

Kuersetin ve Ga(III) nitrat tuzunun etil alkol ortamında  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. Deney tüpüne 2 mL metal ve 1 mL kuersetin çözeltileri alındıktan sonra üzerine artan 1 mL'lik hacimlerde kuersetin çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin soğurma spektrumları 250–900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

Çizelge 3.2. Seriler - 2

Seri 1	2 mL Ga(III)
Seri 2	2 mL Ga(III)+ 1 mL kuersetin
Seri 3	2 mL Ga(III) + 2 mL kuersetin
Seri 4	2 mL Ga(III) + 3 mL kuersetin
Seri 5	2 mL Ga(III) + 4 mL kuersetin
Seri 6	2 mL Ga(III) + 5 mL kuersetin
Seri 7	2 mL Ga(III) + 6 mL kuersetin
Seri 8	2 mL Ga(III) + 7 mL kuersetin
Seri 9	2 mL Ga(III) + 8 mL kuersetin

### 3.4.3. D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiometri

D-Alanin ve Ga(III) nitrat tuzunun etil alkol ortamında  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. Deney tüpüne 2 mL D-Alanin çözeltisi alındıktan sonra üzerine artan 1 mL'lik hacimlerde metal çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin soğurma spektrumları 250–900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

Çizelge 3.3. Seriler - 3

Seri 1	2mL D-alanin
Seri 2	2mL D-alanin + 1 mL Ga(III)
Seri 3	2mL D-alanin + 2 mL Ga(III)
Seri 4	2mL D-alanin + 3 mL Ga(III)
Seri 5	2mL D-alanin + 4 mL Ga(III)
Seri 6	2mL D-alanin + 5 mL Ga(III)
Seri 7	2mL D-alanin + 6 mL Ga(III)
Seri 8	2mL D-alanin + 7 mL Ga(III)
Seri 9	2mL D-alanin + 8 mL Ga(III)

### 3.4.4. Kuersetin, D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiometri

Kuersetin, D-Alanin ve Ga(III) nitrat tuzunun etil alkol ortamında  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde çözeltileri hazırlanmıştır. Deney tüpüne 2 mL kuersetin, 1 mL metal ve 1 mL D-alanin çözeltileri alındıktan sonra üzerine artan 1 mL'lik hacimlerde D-Alanin çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin soğurma spektrumları 250–900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

Çizelge 3.4. Seriler - 4

Seri 1	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III) + 1 mL D-alanin
Seri 2	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III) + 2 mL D-alanin
Seri 3	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III) + 3 mL D-alanin
Seri 4	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III) + 4 mL D-alanin
Seri 5	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III) + 5 mL D-alanin
Seri 6	2 mL kuersetin + 1 mL Ga(III) + 6 mL D-alanin

### 3.5. DPPH Antioksidan Aktivite Tayini

Sentezlenen yeni komplekslerin antioksidan aktiviteleri Brand-Williams ve grubu tarafından geliştirilen DPPH serbest radikal yakalama (süpürme) metoduna göre belirlenmiştir. Bu metota göre DPPH radikalinin çözelti ortamındaki mor rengi bir antioksidan veya hidrojen donörü varlığında değişir (Brand-Williams ve diğerleri, 2015). Bu serbest radikale ait absorbans değişimi çözelti ortamında UV-GB spektrofotometre cihazı ile 517 nm dalgaboyunda takip edilebilir.

Çizelge 3.5. Seriler - 5

Seri 1	1 mL DPPH + 2,0 mL DMSO
Seri 2	1 mL DPPH + 1,9 mL DMSO + 0,1 mL bileşik
Seri 3	1 mL DPPH + 1,8 mL DMSO + 0,2 mL bileşik
Seri 4	1 mL DPPH + 1,7 mL DMSO + 0,3 mL bileşik
Seri 5	1 mL DPPH + 1,6 mL DMSO + 0,4 mL bileşik

Bu çalışmada ligant olarak kullanılan amino asitler (D-alanin, D-fenilalanin, D-valin) ve kuersetin ile sentezlenen yeni Ga(III) ve In(III) komplekslerinin antioksidan aktiviteleri belirlendi. Bu amaçla DMSO çözücü ortamında bileşiklerin 500  $\mu$ M derişimde, DPPH katısının ise 300  $\mu$ M derişimde çözeltileri hazırlandı. Beş adet cam deney tüpüne artan hacimlerde bileşiklerin çözeltisi konuldu ve üzerine DPPH çözeltisinden 1 mL eklendikten sonra saf DMSO çözücüsü ile hacim 3 mL'ye tamamlandı. Test tüplerinin ağzı kapatılarak iyice çalkalandıktan sonra, 30 dakika boyunca karanlıkta ve oda sıcaklığında bekletildi. Bu sürenin sonunda karışımların absorbansları 517 nm'de kuartz küvet ile ölçüldü. Her ölçüm üç kez tekrarlandı. Kör olarak DMSO kullanıldı. L-askorbik asit standart madde olarak seçildi ve yukarıdaki deney aşamaları bu madde için tekrarlandı.

### 3.6. Floresans Spektroskopisi Ölçümleri

Bu çalışmada Ga(III) ve In(III) komplekslerinin DMF çözücü ortamında üç farklı derişimde ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  Molar,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  Molar ve  $1,0 \cdot 10^{-5}$  Molar) çözeltileri hazırlandı. Her bir çözelti Ksenon (Xenon) lamba ile 365 nm dalgaboyunda uyarıldıktan sonra, floresans emisyon spektrumları 370–900 nm dalgaboyu aralığında kaydedildi. Uyarılma ve emisyon yarı genişlikleri 10 nm ile 5 nm (2,5 ve 20 nm) olarak belirlendi. Spektrum tarama hızı dakikada 1200 nm, yanıt süresi 0,5 saniye ve PMT voltajı 700 V olarak ayarlandı.



#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Sentezlenen yeni Galyum(III) ve İndiyum(III) komplekslerinin yapıları element analizi, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-GB, XRD spektrumları ile TGA, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin mol kütlelerinin hesaplanmasında elementlerin kararlı izotopları (% bağıl bolluk) (<sup>1</sup>H (% 99,98), <sup>12</sup>C (% 98,89), <sup>14</sup>N (% 99,6), <sup>16</sup>O (% 99,76), <sup>69</sup>Ga (% 60,11), <sup>115</sup>In (%95,71)) dikkate alınmıştır.

Yeni Ga(III) ve In(III) komplekslerinin element analizi sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1.'de, FT-IR spektrumundaki önemli frekans değerleri çizelge Çizelge 4.2'de, <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri Çizelge 4.3.'de, <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Element analizi sonuçları ve fiziksel özellikleri

Kapalı Formülü (Mol Kütleli)	Renk	E.N	% C	% H	% N	% M	Manyetik moment μ <sub>eff</sub> (BM)
[Ga(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )]·2H <sub>2</sub> O 796,34 (g/mol)	Sarı	> 298°C	48,40 (49,77)	3,90 (3,54)	2,42 (1,76)	* (8,75)	Diyamany .
[Ga(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> )] 836,4 (g/mol)	Kahverengi	> 295°C	48,96 (49,21)	3,66 (3,00)	3,12 (1,74)	* (8,34)	Diyamany .
[Ga(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> )] 788,36 (g/mol)	Turuncu	> 280°C	52,62 (53,31)	3,80 (3,59)	2,18 (1,78)	* (8,84)	Diyamany .
[In(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )]·5H <sub>2</sub> O 895,43 (g/mol)	Sarı	> 295°C	44,43 (44,26)	3,58 (3,83)	1,62 (1,56)	* (12,82)	Diyamany .
[In(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> )] 881,50 (g/mol)	Turuncu	> 295°C	52,60 (53,14)	3,93 (3,21)	1,54 (1,59)	* (13,23)	Diyamany .
[In(C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> )] 833,46 (g/mol)	Sarı	> 280°C	49,43 (50,44)	3,35 (3,39)	3,055 (1,68)	* (13,78)	Diyamany .

\*Teorik değerler parantez içinde belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Ligantların ve komplekslerin FT-IR spektrumundaki önemli frekans (cm<sup>-1</sup>) değerleri

Bileşik	$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ karboksil	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{Alif}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{C}=\text{O})$ karboksil	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}}$
Kuersetin	3393, 3259 -	-	2909/1131/ 1092/1013/ 818		1661 -	1608/ 1557/ 1519/ 1447	1380/1260 /1197/116 5		
D-alanin	2600  2728	3060- 2999/ 1519		2987/2935/ 1454/1360/ 1410/1305	1612/ 1583	1538- 1494	1236	1113	918/771
D-fenilalanin	- 2736- 2357	3065- 3029/ 1553/	3003/2963/ 1074/1024/ 1003/697	2963/1456/ 1433/1408/ 1305	1622/ 1556	1538/ 1494	1292	1151	948/774
D-valin	2626 2759	3143- 3058/ 1562/ 1503		2972/2935/ 2878/1470/ 1350/1391/ 1326	1606/ 1582		1269	1137	947/714
K-Al-Ga(III)	2612	3098/ 1505	1117/1096/ 1010	1455-1325 /1413	1651/ 1595 -	1558	1271/1192	1164	943/691
K-Fen-Ga(III)	2610 -	3208/ 1507	3113/1117/ 1096/1010	2830/1456- 1336/ 1413	1652/ 1595	1559	1271/1193	1165	943/651
K-Val-Ga(III)	2714 -	3388- 3123/ 1519	1115/1091/ 1012	1489/138 1409/1348	1650/ 1596	1563	1258/1195	1163	941/635
K-Al-In(III)	2608 -	3099- 2988/ 1501	2900/1115/ 1007	1456/ 1407-1440/ 1332	1648/ 1594	1553/ 1538	1268/1241 /1192	1165	938/639
K-Fen-In(III)	2718 -	3387/ 3260/ 1521	2988- 2900/1130/ 1092/1014	1447/1407- 1380/ 1317	1662/ 1653- 1609	1559	1260,1197	1166	941/637
K-Val-In(III)	2630 -	3399/ 3136/ 1455	3078/3064/ 1114/1095/ 1015	1438/1406- 1332	1648/ 1594	1501	1268/1191	1164	937/590

Çizelge 4.3. <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki önemli kimyasal kayma (ppm) değerleria

	K-Al-Ga(III)	K-Fen-Ga(III)	K-Val-Ga(III)	K-Al-In(III)	K-Fen-In(III)	K-Val-In(III)
A-Halka (C-5)-OH (ppm)	12,502-12,752	12,502- 12,752	12,502- 12,753	12,503	12,501- 12,753	12,502- 12,752
A-Halka (C-7)-OH (ppm)	10,511-11,031	10,513-11,038	10,512-11,032	10,817-11,306	10,655-11,302	10,831-11,303
B-Halka (C-3')-OH (ppm)	9,614	9,618	9,615	9,622	9,628	9,628
B-Halka (C-4')-OH (ppm)	9,324-9,385	9,327-9,386	9,326-9,386	9,332-9,384	9,333-9,384	9,333-9,386
C-Halka (C-3')-OH (ppm)	-	-	-	-	-	-
A-Halka (H-6) (ppm)	6,191	6,190-6,194	6,189	6,193- 6,196	6,194	6,191-6,195
A-Halka (H-8) (ppm)	6,411	6,411-6,415	6,193	6,411-6,417	6,415	6,413-6,416
B-Halka (H-2') (ppm)	7,681	7,680-7,684	7,680-7,684	7,685-7,688	7,682	7,682-7,686
B-Halka (H-5') (ppm)	6,880-6,897	6,881-6,898	6,880-6,897	6,884-6,901	6,883-6,900	6,883-6,900
B-Halka (H-6') (ppm)	7,536-7,552	7,534-7,555	7,534-7,555	7,538-7,559	7,539-7,555	7,536-7,557
(NH <sub>2</sub> ) (ppm)	6,551	6,553	6,554	6,559	6,550	6,552
Ar-H (ppm)	-	7,845-7,968	-	-	7,926-8,026, 7,350-7,368	-
(CH)Alif (ppm)	3,562, 1,219	3,877, 3,562	3,511, 2,732, 0,962-0,975, 0,832-0,845	3,591, 1,210	3,925, 3,590	3,532, 2,729, 1,202/0,941

<sup>a</sup> DMSO-d<sub>6</sub> ortamında ve oda sıcaklığında

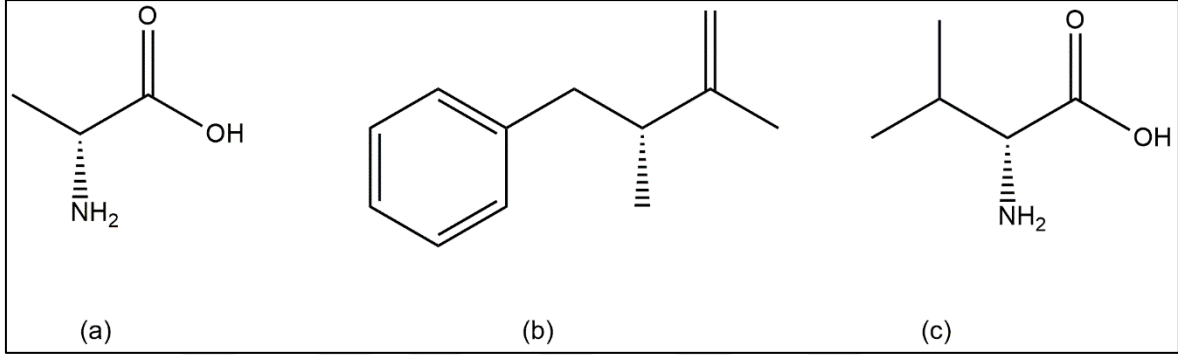
Çizelge 4.4. <sup>13</sup>C-NMR spektrumdaki önemli kimyasal kayma (ppm) değerleri

	K-Al-Ga(III)	K-Fen-Ga(III)	K-Val-Ga(III)	K-Al-In(III)	K-Fen-In(III)	K-Val-In(III)
A- Halka (7C-OH) (ppm)	164,483	163,920	164,690	163,931	164,690	164,703
A- Halka (5C-OH) (ppm)	161,174	161,542	161,676	161,538	161,536	161,386
B- Halka (4' C-OH) (ppm)	147,243	146,815	146,647	146,834	146,827	147,580
B- Halka (3' C-OH) (ppm)	145,510	144,821	145,220	145,251	145,038	145,071
C- Halka (4C=O) (ppm)	177,460	175,866	176,656	177,059	176,687	176,684
C- Halka (2(=C-O) (ppm)	158,868	158,959	159,174	158,786	159,205	158,581
C- Halka (9C-O) (ppm)	156,579	156,053	156,110	156,829	157,004	156,081
C- Halka (3C-O) (ppm)	148,155	148,595	148,589	147,593	148,582	148,779
Kuersetin 1'C (ppm)	122,398	122,227	122,817	122,619	122,828	122,839
Kuersetin 6'C (ppm)	120,421	119,936	119,936	119,930	120,855	119,681
Kuersetin 5'C (ppm)	116,053	116,053	116,361	116,154	116,345	116,348
Kuersetin 2'C (ppm)	115,500	114,394	114,394	114,790	115,212	114,979
Kuersetin 10C (ppm)	103,460	103,765	103,765	103,780	103,960	103,969
Kuersetin 6C (ppm)	98,629	98,133	98,866	97,922	98,117	98,115
Kuersetin 8C (ppm)	93,801	93,407	94,536	93,218	93,404	93,213
-COO- (ppm)	176,297	174,486	172,920	175,114	174,929	175,112
Alif(-CH) (ppm)	18,475, 52,954	36,398, 52,930	19,745, 33,505, 64,125	18,535, 49,214	48,214, 56,061	30,726, 36,017, 62,717
Halka (a,b,c,d)C (ppm)	-	142,103, 129,382, 126,580, 123,825	-	-	142,872, 129,907, 128,912, 123,628	-

<sup>a</sup> DMSO-d<sub>6</sub> ortamında ve oda sıcaklığında

#### 4.1. Ligantların Yapıları

Ligant olarak kullanılan amino asitlerin (D-alanin, D-fenilalanin, D-valin) sadece IR spektrumları, kuersetinin IR ve UV-GB spektrumları verilmistir. IR spektrum verileri Çizelge 4.2.'de listelenmiştir.



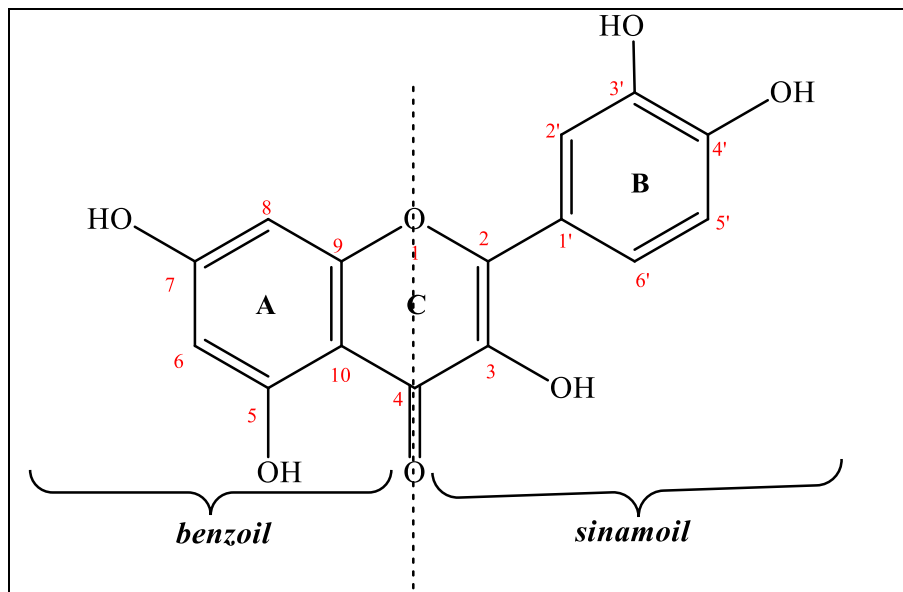
Şekil 4.1. Amino asitlerin açık molekül yapısı (a) D-alanin, (b) D-fenilalanin, (c) D-valin

D-alanine ait IR spektrumunda (EK-1, sayfa 122) amino (-NH<sub>2</sub>) grubuna ait N-H gerilme titreşim frekansı 3060–2999 cm<sup>-1</sup> değerinde ikili band olarak, düzlem içi eğilmesi ise 1519 cm<sup>-1</sup> değerinde orta şiddetli bir band olarak gözlenmiştir. Bu gerilme bandının daha düşük frekans değerine kayması, molekül içi hidrojen bağı oluşumunun bir kanıtıdır. Merkezi 2728 cm<sup>-1</sup> olan geniş band karboksil grubuna ait O-H gerilme titreşim frekansına karşılık gelmektedir. Merkezi 2600 cm<sup>-1</sup> olan band ise O-H grupları arasında moleküller arası hidrojen bağı oluştuğunu ve dimerik yapının meydana geldiğini belirtmektedir. Karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşim frekansı 1612/1583 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmiştir. Yapıdaki alifatik (-CH, -CH<sub>3</sub>) gruplara ait C-H gerilme titreşim frekansı 2987 ve 2935 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmiştir. Metil grubuna ait düzlem içi asimetric ve simetric C-H eğilme titreşim frekansları 1454 ve 1360 cm<sup>-1</sup>'de; -CH grubuna ait frekanslar ise 1410 ve 1305 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 1236 ve 1113 cm<sup>-1</sup> frekans değerindeki bandların C-O ve C-N gerilmelerine ait olduğu düşünülmektedir. Hidroksil ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim frekansları ise sırasıyla 918 ve 771 cm<sup>-1</sup> değerinde gözlenmiştir.

D-fenilalanine ait IR spektrumunda (EK-2, sayfa 122) amino grubuna ait N-H gerilmesi 3065–3029 cm<sup>-1</sup> frekans değerinde, düzlem içi eğilme titreşim frekansı ise 1553 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Karboksil grubuna ait O-H gerilmesi 2736–2357 cm<sup>-1</sup> aralığında geniş bir band olarak gözlenmiştir. Fenil halkasına ait C-H gerilme titreşim frekansı 3003 cm<sup>-1</sup>'de,

düzlem içi eğilme frekansı 1074, 1024 ve 1003  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı eğilme frekansı 697  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Karbonil grubuna ait C=O gerilme frekansı 1622/1556  $\text{cm}^{-1}$ 'de, fenil halkasına ait C=C gerilmesi 1538 ve 1494  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir. Alifatik gruplara ait C-H gerilmesi 2963  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir. Alifatik -CH<sub>2</sub> grubuna ait düzlem içi asimetrik ve simetrik C-H eğilme bandları 1456 ve 1333  $\text{cm}^{-1}$ 'de; -CH grubuna ait bandlar ise 1408 ve 1305  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1292 ve 1151  $\text{cm}^{-1}$  değerindeki bandlar C-O ve C-N gerilmelerine aittir. Hidroksil ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme bandı 948 ve 744  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir.

D-valine ait IR spektrumunda (EK-3, sayfa 123) amino grubuna ait N-H gerilmesi 3143–3058  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde ikili band olarak, düzlem içi eğilmesi ise 1562/1503  $\text{cm}^{-1}$  değerinde şiddetli bandlar olarak gözlenmiştir. Merkezi 2759  $\text{cm}^{-1}$  olan geniş band karboksil grubuna ait O-H gerilmesine; merkezi 2626  $\text{cm}^{-1}$  olan band dimerik O-H bandına karşılık gelmektedir. Karbonil grubuna ait titreşim frekansı 1606/1582  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenmiştir. Alifatik gruplara ait C-H gerilmesi 2972, 2935 ve 2878  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir. Metil grubuna ait düzlem içi asimetrik ve simetrik C-H eğilme bandları 1470 ve 1350  $\text{cm}^{-1}$ 'de; -CH grubuna ait bandlar ise 1391 ve 1326  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1269 ve 1137  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C-O ve C-N gerilmelerine ait olduğu düşünülmektedir. Hidroksil ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme bandı ise sırasıyla 947 ve 714  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir.



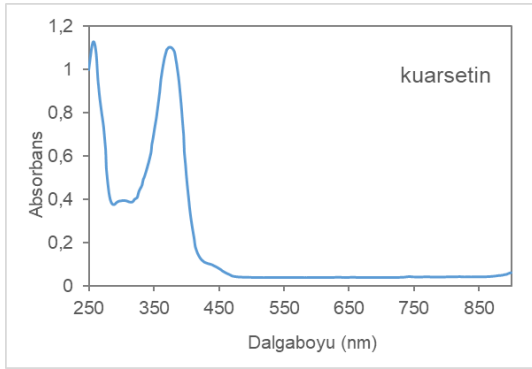
Şekil 4.2. Kuersetinin açık molekül yapısı

Kuersetin hidrata ait IR spektrumunda (EK-4, sayfa 123) hidroksil gruplarına ait O–H gerilme titreşim frekansı 3393 ve 3259  $\text{cm}^{-1}$  merkezli geniş bir band olarak gözlenmiştir. Fenil halkasına ait C–H gerilme titreşim frekansı 2909  $\text{cm}^{-1}$ 'de, düzlem içi eğilme frekansı 1131, 1092 ve 1013  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve düzlem dışı eğilme frekansı 818  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşim frekansı 1661  $\text{cm}^{-1}$ 'de, kromen halkasına ait C=C gerilmesi 1608  $\text{cm}^{-1}$  ve fenil halkasına ait C=C gerilmesi 1557, 1519 ve 1447  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerlerinde gözlenmiştir. 1316  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki band C–OH gerilmesine; 1260  $\text{cm}^{-1}$  değerindeki band C–O–C gerilmesine; 1197 ve 1165  $\text{cm}^{-1}$  değerindeki bandlar C–O gerilmelerine aittir. Hidroksil gruplara ait eğilme titreşim bandı 1380  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir.

Halevas tarafından sunulan çalışmada, kuersetinin DMSO- $\text{d}_6$  içinde kaydedilmiş olan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 ve C-7 numaralı karbonlara bağlı hidroksil (-OH) protonları  $\delta_H$  12,48 ve 10,77 ppm kimyasal kayma değerinde bir protonluk tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı karbonlara bağlı (-OH) protonları  $\delta_H$  9,58 ve 9,29 ppm değerinde; C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı karbona bağlı (-OH) protonu ise  $\delta_H$  9,36 ppm değerinde bir protonluk tekli pikler olarak gözlenmiştir. A halkasına ait H-6 ve H-8 numaralı protonlar  $\delta_H$  6,18 ve 6,40 ppm değerinde bir protonluk tekli pikler olarak gözlenmiştir. B halkasına ait H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlar  $\delta_H$  7,66, 6,88 ve 7,53 ppm değerinde bir protonluk pikler olarak gözlenmiştir (Halevas, 2021).

Bukhari tarafından sunulan çalışmada, Kuersetinin DMSO- $\text{d}_6$  içinde kaydedilmiş olan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda A ile işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso (-C–OH) karbonları  $\delta_C$  163,93 ve 160,76 ppm değerinde; B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso (-C–OH) karbonları  $\delta_C$  147,74 ve 145,11 ppm değerinde gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu (C=O)  $\delta_C$  175,88 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasına ait 2 numaralı (=C–O), 9 numaralı (C–O) ve 3 numaralı (C–O) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  146,88, 156,20 ve 135,76 ppm değerinde gözlenmiştir. Spektrumdaki  $\delta_C$  122,01, 120,06, 115,65, 115,10, 103,06, 98,25 ve 93,43 ppm değerindeki piklerin 1', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu belirtilmektedir (Bukhari, 2008).

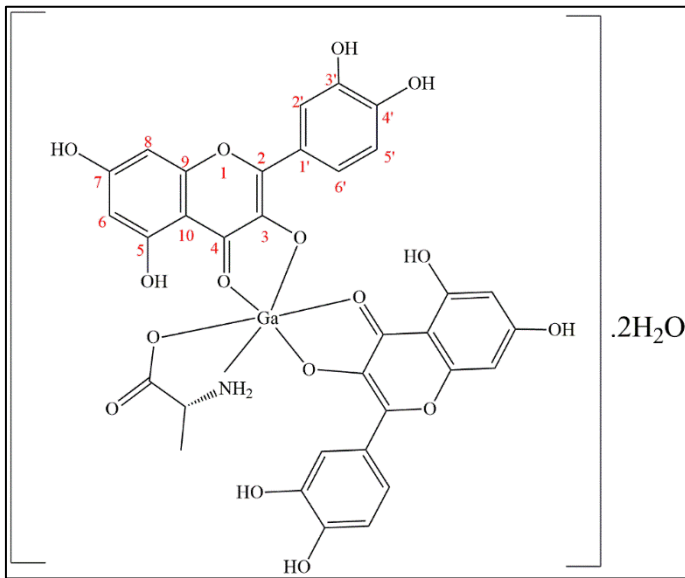
Kuersetinin EtOH çözücü ortamında  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde çözeltili hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumu oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet ( $l = 1$  cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Kuersetinin Şekil 4.3’de verilen soğurma spektrumunda 257 nm ( $\epsilon = 11297$  L mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) ve 375 nm ( $\epsilon = 11045$  L mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ) dalgaboyunda iki adet soğurma bandı gözlenmiştir. Bu bandlar A ile işaretlenen benzoil halkası ve B ile işaretlenen sinamoil halkasına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir (Kasprzak ve diğerleri, 2015).



Şekil 4.3. Kuersetin.H<sub>2</sub>O bileşiminin etil alkol ortamında alınan UV–GB spektrumu ( $1 \times 10^{-4}$  M)

## 4.2. Galyum(III) Komplekslerinin Yapılarının Belirlenmesi

### 4.2.1. K-Al-Ga(III) kompleksi



Şekil 4.4. K-Al-Ga(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı

Komplekse ait IR spektrumunda (EK-5, sayfa 124), amino grubuna ait N–H gerilme titreşim bandı  $3098\text{ cm}^{-1}$  frekans değerinde geniş bir band olarak gözlenmiştir. Fenil halkasına ve alifatik gruplara ait C–H gerilme titreşim bandları bu geniş band ile çakışmıştır. Merkezi  $2612\text{ cm}^{-1}$  olan geniş band, kompleksleşmeye katılmayan hidroksil O–H gerilme frekansına karşılık gelmektedir.  $1651$  ve  $1595\text{ cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenen bandlar sırasıyla kuersetin ligandının ve alaninin C=O gerilme titreşimlerine aittir. Bu gerilme bandlarının, serbest moleküllere göre daha düşük frekans değerine kayması ( $\Delta\nu = 10$  ve  $17\text{ cm}^{-1}$ ), Ga(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bir bağlanmanın olduğunun kanıtıdır.  $1558$  ve  $1505\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C=C gerilmesine ve N–H düzlem içi eğilmesine aittir. Metil grubuna ait düzlem içi asimetric ve simetric C–H eğilme titreşim frekansları  $1455$  ve  $1325\text{ cm}^{-1}$ 'de; -CH grubuna ait frekans ise  $1413\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1271$ ,  $1192$  ve  $1164\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C–O–C, C–O ve C–N gerilmelerine;  $1117$ ,  $1096$  ve  $1010\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların aromatik C–H düzlem içi eğilmelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Hidroksil, aromatik ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim bandları ise  $943$  ve  $691\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenmiştir.

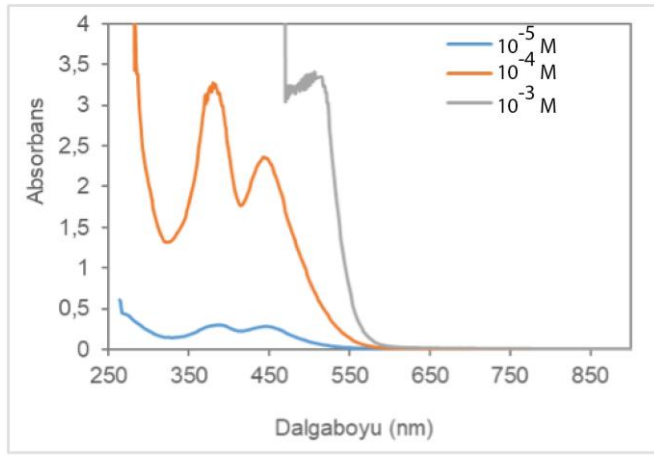
Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-6, sayfa 124), Spektrumda, kuersetin ligantının A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 numaralı karbona bağlı hidroksil (-OH) protonu sinyali  $\delta_H$   $12,502$  ve  $12,752$  ppm kimyasal kayma değerine; C-7 numaralı karbona bağlı hidroksil (-OH) protonu sinyali  $\delta_H$   $10,511$ – $11,031$  ppm kimyasal kayma değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı karbonlara bağlı (-OH) protonlarının sinyalleri sırasıyla  $\delta_H$   $9,614$  ppm ve  $9,324$ – $9,385$  ppm değerine kaymış; tekli ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı karbona bağlı (-OH) protonuna ait sinyalin kaybolması, bu hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlanmanın olduğunu göstermektedir. A halkasındaki H-6 ve H-8 numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$   $6,191$  ppm ve  $6,411$  ppm değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B halkasındaki H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$   $7,681$  ppm,  $6,880$ – $6,897$  ppm ( $J = 8,454$  Hz) ve  $7,536$ – $7,552$  ppm ( $J = 7,97$  Hz) değerine kaymıştır. Spektrumdaki  $\delta_H$   $6,551$  ppm kimyasal kayma değerindeki pik D-alanin ligantının amino (-NH<sub>2</sub>) protonuna;  $\delta_H$   $3,562$  ve  $1,219$  ppm değerindeki sinyaller ise alifatik (-CH) ve (-CH<sub>3</sub>) protonlarına karşılık gelmektedir.

Kompleksin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-7, sayfa 125). Spektrumda  $\delta_C$  164,483 ve 161,174 ppm değerindeki piklerin kuersetin ligandına ait A ile işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso (-C-OH) karbonlarına;  $\delta_C$  147,243 ve 145,510 ppm değerindeki piklerin ise B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso (-C-OH) karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Kuersetin ligandına ait C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu (C=O)  $\delta_C$  177,460 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasındaki 2 numaralı (=C-O), 9 numaralı (C-O) ve 3 numaralı (C-O) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  158,868, 156,579 ve 148,155 ppm değerinde gözlenmiştir. 4 ve 3 numaralı karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin serbest moleküle göre düşük alana kayması ( $\Delta\delta = 1,58$  ve  $12,395$  ppm), Ga(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bağlanmanın olduğunun kanıtıdır. Spektrumda yer alan  $\delta_C$  122,398, 120,421, 116,053, 115,500, 103,460, 98,629 ve 93,801 ppm değerindeki piklerin kuersetin molekülüne ait sırasıyla 1', 6', 5', 2', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki  $\delta_C$  176,297 ppm kimyasal kayma değerindeki pik, D-alaninin protonasyonu ile oluşan karboksilat iyonuna (-COO-) ait karbona karşılık gelmektedir. D-alaninin alifatik (-CH<sub>3</sub>) ve (-CH) karbonları ise 18,475 ve 52,954 ppm değerinde gözlenmiştir (Naglah vd., 2021).

K-Al-Ga(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu ESI(+) yöntemi ile 6,60 eV değerinde kaydedilmiştir (EK-8, sayfa 125). Kompleksin ([Ga(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; 796,34 g/mol) kütle spektrumunda [M+2H]<sup>+</sup> moleküler iyon piki 797,56 *m/z* değerinde (Teorik = 797,07 *m/z*) ve % 10 bağıl bollukta gözlenmiştir. Molekül yapısındaki 2 mol kristal suyunun ve D-alanine ait (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) grubunun kopmasıyla 687,21 *m/z* değerinde (Teorik = 687,02 *m/z*) % 15 bağıl bollukta bir parçalanma piki gözlenmiştir. Kütle spektrumunda 432,62 *m/z* değerinde (Teorik = 435,93 *m/z*) gözlenen temel iyon piki, yapıdan (NH<sub>2</sub>), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>) ve (OH) radikalik grupların kopmasıyla ilişkili olabilir. Spektrumda 325,68 *m/z* değerinde (Teorik = 327,91 *m/z*) ve % 75 bağıl bollukta gözlenen pik, yapıdan (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) grubunun ayrılmasıyla oluşmuş olabilir. Diğer parçalanma pikleri 274,58 *m/z*, 229,60 *m/z*, 215,41 *m/z* ve 151,05 *m/z* değerinde tespit edilmiştir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet (l = 1 cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.5.'de verilen soğurma spektrumunda 386 nm ( $\epsilon = 29450 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 445 nm ( $\epsilon = 27630 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) dalgaboyunda iki adet soğurma bandı

gözlenmiştir. 386 nm dalgaboyundaki band kuersetinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir ve kırmızıya kaymıştır ( $\Delta\lambda = 11$  nm). 445 nm'de gözlenen yeni band, kuersetin liganının Ga(III) katyonuna bağlandığını göstermektedir. Liganın 3 numaralı hidroksil protonu yapıdaki en asidik proton olduğundan, bağlanmanın 3-OH grubu ile 4 numaralı karbonil kromoforu aracılığıyla gerçekleştiği öngörülmektedir (Raza ve diğerleri, 2023). Derişim arttıkça absorbans artmış ve soğurma bandları 380 nm ( $\epsilon = 32727$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ve 443 nm ( $\epsilon = 23596$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) dalgaboyuna kaymıştır. 10<sup>-3</sup> Molar derişimdeki çözeltide ise tek bir band ( $\lambda_{maks} = 506$  nm,  $\epsilon = 3406,2$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) gözlenmektedir.

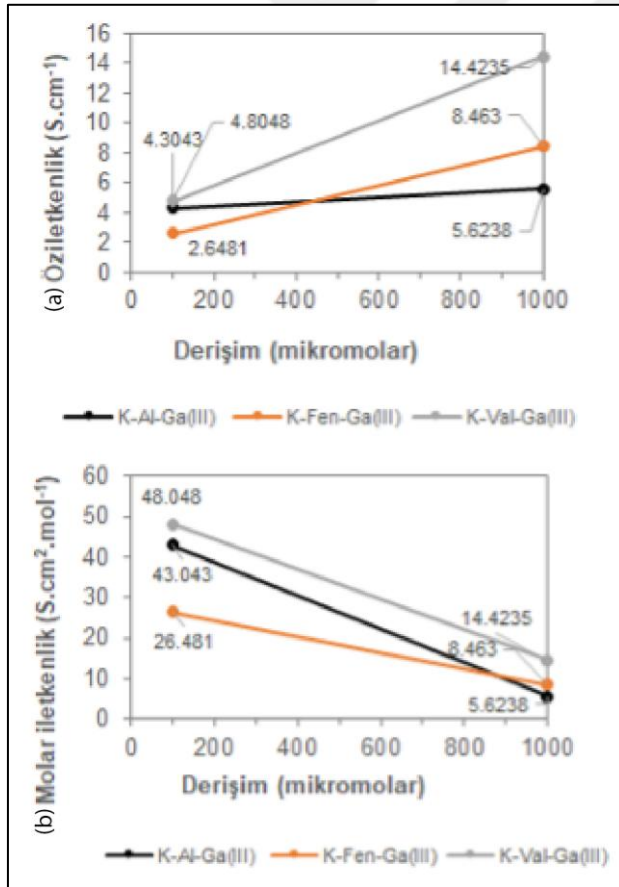


Şekil 4.5. K-Al-Ga(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV-GB spektrumu

Kompleks (2,144 mg), alümina kroze içerisinde 25–800 °C aralığında 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılmıştır. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak belirlenmiştir. Komplekse ait TGA-DTA eğrileri EK-9'da (sayfa 126) verilmiştir. TGA termogramında termal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma basamağı 25,95 °C'da başlayıp 103,96 °C'da tamamlanmakta ve %10,72 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu kütle kaybı, 2 mol kristal suyunun (Teorik %4,53) ve alaninin yapısından ayrılan CO<sub>2</sub> molekülünün (Teorik %5,53) kaybedildiğini göstermektedir. İkinci bozunma basamağı 103,96–400,92 °C sıcaklık aralığını kapsamakta ve %15,08 oranında kütle kaybını içermektedir. Üçüncü bozunma basamağı 400,92 °C'da başlayıp 748,93 °C'da tamamlanmakta ve %62,60 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu termal bozulmaların sonucunda geriye kalan %11,60 oranındaki kalıntının Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğine (½ mol) ait olduğu düşünülmektedir (Teorik %11,77). DTA termogramında 269,82 °C, 333,45 °C ve 748,85 °C sıcaklık değerlerinde gözlenen endotermik pikler ısı etkisiyle meydana gelen faz değişimi, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  Molarlık çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Hücre sabitinin belirlenmesi için öz iletkenliği bilinen, farklı derişimlerdeki (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M) potasyum klorür (KCl) çözeltileri kullanılmıştır. Kompleksin hesaplanan öz iletkenlik ( $\kappa$ ) ve molar iletkenlik ( $\Lambda_m$ ) değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.  $10^{-4}$  M ve  $10^{-3}$  M derişimdeki çözeltiler için  $\Lambda_m$  değerleri sırasıyla 43,04 ve 5,62  $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$  olup, kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir (Geary, 1971).

Sentezlenen Ga(III) komplekslerinin öz iletkenliklerinin farklı olması, moleköl büyüklüklerinin, çözeltideki hareketlerinin ve solvasyon derecelerinin birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu komplekslerin molar iletkenliği derişimle birlikte azalmaktadır. Bunun nedeni, derişim arttıkça birim hacimdeki moleköl sayısının artması ve moleküller arası etkileşimlerin daha baskın hale gelmesidir.



Şekil 4.6. Galyum komplekslerinde (a) öz iletkenlik ve (b) molar iletkenlik değerlerinin derişime bağılı olarak değişimi

Kompleksin katı-toz X-ışınları kırınım spektrumu  $2\theta = 15\text{--}80^\circ$  aralığında kaydedilmiştir. Bragg yasası kullanılarak saçılma piklerinin ' $d$ ' uzaklıkları belirlenmiştir (Venugopal vd., 2019). Şekil 4.7.'de verilen XRD spektrumunda  $23,46^\circ$ ,  $25,43^\circ$  ve  $29,07^\circ$  değerlerinde keskin pikler gözlenmektedir. Bu piklere ait ' $d$ ' uzaklıkları  $3,80 \text{ \AA}$ ,  $3,50 \text{ \AA}$  ve  $3,09 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Bu piklerin saçılma şiddetlerinin küçük olması, kompleksin doğal olarak kendiliğinden kristallenebilme özelliğinin çok düşük olduğunu belirtmektedir (Sarwar vd., 2021).

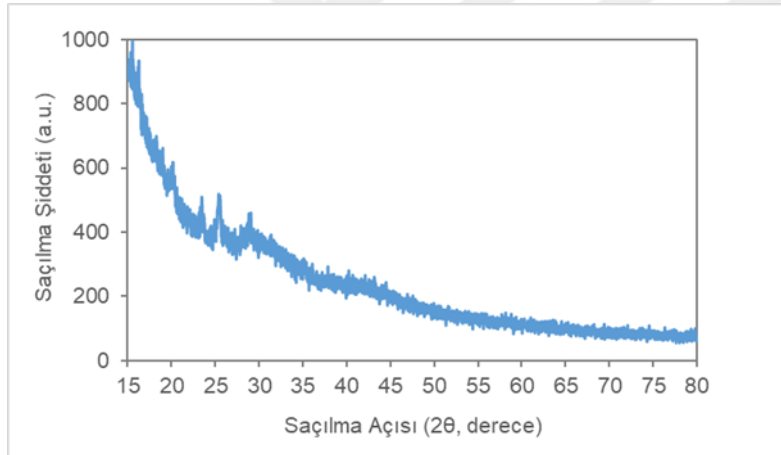
$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (4.1)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$  tam sayısı

$\lambda = \text{Cu-K}\alpha$  ışımalarının dalgaboyu ( $1,5406 \text{ \AA}$ )

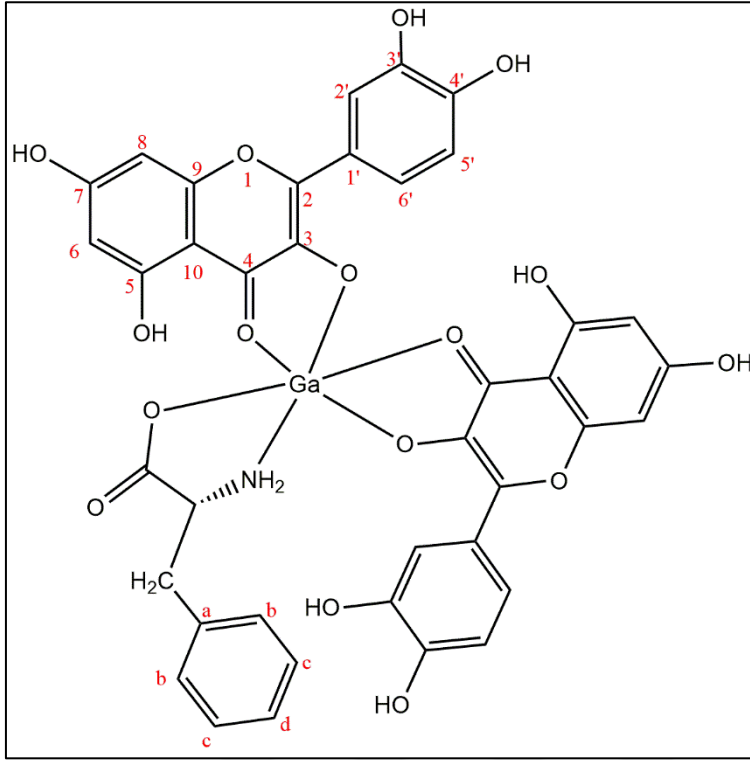
$d = \text{Atomik örgüdeki ardışık iki düzlem arasındaki uzaklık}$

$\theta = \text{Pikin açısı}$



Şekil 4.7. K-Al-Ga(III) kompleksinin XRD spektrumu

#### 4.2.2. K-Fen-Ga(III) kompleksi



Şekil 4.8. K-Fen-Ga(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı

Komplekse ait IR spektrumunda (EK-10, sayfa 126)  $3208$  ve  $3113\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki geniş band, amino grubuna ait N–H gerilme titreşimine ve aromatik C–H gerilme titreşimine aittir. Alifatik C–H gerilme titreşim bandı  $2830\text{ cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenmiştir. Merkezi  $2610\text{ cm}^{-1}$  olan geniş band, kompleksleşmeye katılmayan hidroksil O–H gerilme frekansına karşılık gelmektedir.  $1652$  ve  $1595\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar sırasıyla kuersetin ligandının ve fenilalaninin C=O gerilme titreşimlerine aittir. Bu gerilme bandlarının daha düşük frekans değerine kayması ( $\Delta\nu = 9$  ve  $17\text{ cm}^{-1}$ ), metal iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden koordinasyonun olduğunun kanıtıdır.  $1559$  ve  $1507\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C=C gerilmesine ve N–H düzlem içi eğilmesine aittir. Alifatik -CH<sub>2</sub> grubuna ait düzlem içi C–H eğilme titreşim frekansları  $1456$  ve  $1336\text{ cm}^{-1}$ 'de; -CH grubuna ait frekans ise  $1413\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1271$ ,  $1193$  ve  $1165\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C–O–C, C–O ve C–N gerilme titreşimine;  $1117$ ,  $1096$  ve  $1010\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların aromatik C–H düzlem içi eğilmelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Hidroksil, aromatik ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim bandları ise  $943$  ve  $651\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenmiştir.

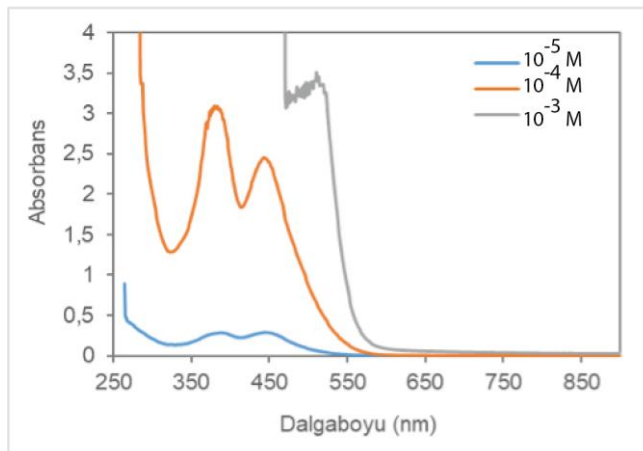
Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-11, sayfa 127). Spektrumda, kuersetin ligantının A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  12,502 ve 12,752 ppm kimyasal kayma değerine; C-7 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  10,513–11,038 ppm kimyasal kayma değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı hidroksil protonlarının sinyalleri sırasıyla  $\delta_H$  9,618 ppm ve 9,327–9,386 ppm değerine kaymış; tekli ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı hidroksil protonuna ait sinyalin kaybolması, bu hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlanmanın olduğunu göstermektedir. A halkasındaki H-6 ve H-8 numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  6,190–6,194 ppm ( $J = 1921$  Hz) ve 6,411–6,415 ppm ( $J = 1921$  Hz) değerine kaymış ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. B halkasındaki H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  7,680–7,684 ppm ( $J = 2,071$  Hz), 6,881–6,898 ppm ( $J = 8,496$  Hz) ve 7,534–7,555 ppm ( $J = 8,446$  Hz) değerine kaymıştır. Spektrumdaki  $\delta_H$  6,553 ppm kimyasal kayma değerindeki pik D-fenilalanin ligantının amino ( $-\text{NH}_2$ ) protonuna;  $\delta_H$  7,845–7,968 ppm değerindeki çoklu pikler fenil halkasına ait protonlara (a-d);  $\delta_H$  3,877 ve 3,562 ppm değerindeki sinyaller ise alifatik ( $-\text{CH}$ ) ve ( $-\text{CH}_2$ ) protonlarına karşılık gelmektedir.

Kompleksin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-12, sayfa 127). Spektrumda  $\delta_C$  163,920 ve 161,542 ppm değerindeki piklerin kuersetin ligandına ait A ile işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) karbonlarına;  $\delta_C$  146,815 ve 144,821 ppm değerindeki piklerin ise B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Kuersetin ligandına ait C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\delta_C$  175,866 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasındaki 2 numaralı ( $=\text{C}-\text{O}$ ), 9 numaralı ( $\text{C}-\text{O}$ ) ve 3 numaralı ( $\text{C}-\text{O}$ ) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  158,959, 156,053 ve 148,595 ppm değerinde gözlenmiştir. 4 ve 3 numaralı karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin serbest moleküle göre kayması Ga(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bağlanmanın olduğunu kanıttır. Spektrumda yer alan  $\delta_C$  122,227, 119,936, 116,361, 114,394, 103,765, 98,133 ve 93,407 ppm değerindeki piklerin kuersetin molekülüne ait sırasıyla 1', 6', 5', 2', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki  $\delta_C$  174,486 ppm kimyasal kayma değerindeki pik, D-fenilalaninin protonasyonu ile oluşan karboksilat iyonuna ( $-\text{COO}-$ ) ait karbona karşılık gelmektedir. D-fenilalaninin yapısındaki fenil halkasına ait a, b, c, d ile işaretlenen karbon atomları  $\delta_C$

142,103, 129,382, 126,580 ve 123,825 ppm değerinde; alifatik (-CH<sub>2</sub>) ve (-CH) karbon atomları ise  $\delta_C$  36,398 ve 52,930 ppm değerinde gözlenmiştir.

K-Fen-Ga(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu ESI(+) yöntemi ile 1,34 eV değerinde kaydedilmiştir (EK-13, sayfa 128). Kompleksin ([Ga(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)]; 836,4 g/mol) kütle spektrumunda [M-6H]<sup>+</sup> moleküler iyon piki 830,13 *m/z* değerinde (Teorik = 829,02 *m/z*) ve çok düşük bağıl bollukta gözlenmiştir. Kütle spektrumunda 194,42 *m/z* (Teorik = 195,03 *m/z*) değerinde ve % 10 bollukta tespit edilen parçalanma piki [(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>; 166,22 *m/z* (Teorik = 164,05 *m/z*) değerinde ve % 60 bollukta gözlenen diğer parçalanma piki [(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> radikaline ait olabilir. Spektrumda temel iyon piki 119,81 *m/z* (Teorik = 120,06 *m/z*) değerinde gözlenmiş olup, bu pik [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O)]<sup>+</sup> radikali ile ilişkili olabilir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet (l = 1 cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.9.'da verilen soğurma spektrumunda 388 nm ( $\epsilon = 28\,560\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) ve 444 nm ( $\epsilon = 28\,980\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) dalgaboyunda iki adet soğurma bandı gözlenmiştir. 388 nm dalgaboyundaki band kuersetinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir ve kırmızıya kaymıştır ( $\Delta\lambda = 13\text{ nm}$ ). 444 nm'de gözlenen yeni band, kuersetin liganının Ga(III) katyonuna bağlandığını göstermektedir. Derişim arttıkça absorbans artmış ve soğurma bandları 379 nm ( $\epsilon = 30\,938\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) ve 443 nm ( $\epsilon = 24\,577\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )'ye kaymıştır. 10<sup>-3</sup> Molar derişimdeki çözeltide tek bir band ( $\lambda_{\text{maks}} = 510\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3512,2\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir.

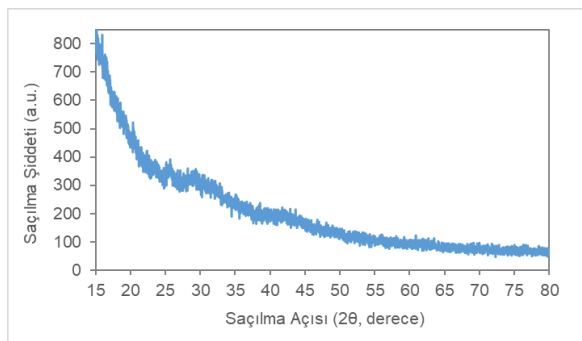


Şekil 4.9. K-Fen-Ga(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV-GB spektrumu

Kompleks (7,54 mg), alümina kroze içerisinde 25–800 °C aralığında 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılmıştır. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak belirlenmiştir. Komplekse ait TGA-DTA eğrileri EK-14’de (sayfa 128) verilmiştir. TGA termogramında termal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma basamağı 27,25 °C’da başlayıp 119,98 °C’da tamamlanmakta ve %11,13 oranında kütle kaybını içermektedir. İkinci bozunma basamağı 119,98–404,26 °C sıcaklık aralığını kapsamakta ve %16,38 oranında kütle kaybını içermektedir. Üçüncü bozunma basamağı 404,26 °C’da başlayıp 747,99 °C’da tamamlanmakta ve %45,17 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu termal bozulmaların sonucunda geriye %27,32 oranında bir kalıntı kalmıştır. Bu durum termal bozunmanın tam olarak tamamlanamadığını göstermektedir. Kalıntının Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve Ga(OH)<sub>3</sub> bileşiklerinin bir karışımını içerdiği düşünülmektedir. DTA termogramında 100,04 °C, 267,68 °C, 365,62 °C ve 747,89 °C sıcaklık değerlerinde gözlenen endotermik pikler ısı etkisiyle meydana gelen faz değişimi, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

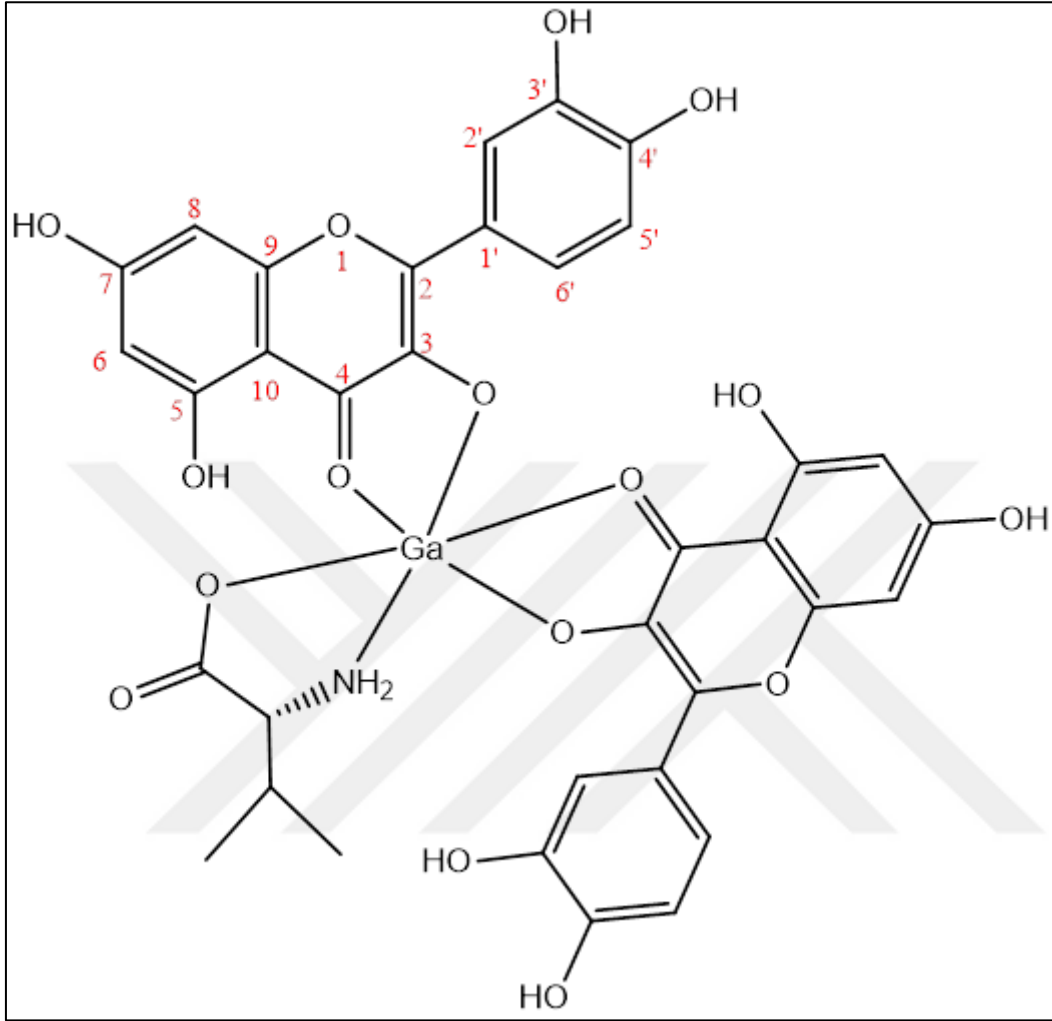
Kompleksin DMF çözücü ortamında  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  Molarlık çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Hesaplanan öziletkenlik ( $\kappa$ ) ve molar iletkenlik ( $\Lambda_m$ ) değerleri Şekil 4.6’da verilmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişimdeki çözeltiler için  $\Lambda_m$  değerleri sırasıyla 26,48 ve 8,46 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> olup, kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Kompleksin katı-toz XRD spektrumu  $2\theta = 15\text{--}80^\circ$  aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.10.’da verilen spektrumda çok yayvan ve zayıf şiddetli band bulunmaktadır. Keskin ve şiddetli piklerin gözlenmemiş olması kompleksin amorf yapıda olduğunu belirtmektedir (Nair ve diğerleri, 2008).



Şekil 4.10. K-Fen-Ga(III) kompleksinin XRD spektrumu

### 4.2.3. K-Val-Ga(III) kompleksi



Şekil 4.11. K-Val-Ga(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı

Komplekse ait IR spektrumunda (EK-15, sayfa 129), amino grubuna ait N–H gerilme titreşim bandı  $3388-3123\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında geniş bir band olarak gözlenmiştir.  $2908$  ve  $2839\text{ cm}^{-1}$  frekans değerlerindeki bandlar fenil halkasına ve alifatik gruplara ait C–H gerilme titreşimi ile ilişkilidir. Merkezi  $2714\text{ cm}^{-1}$  olan geniş band, kompleksleşmeye katılmayan hidroksil O–H gerilme titreşim frekansına karşılık gelmektedir.  $1650$  ve  $1596\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar kuersetin ve valinin C=O gerilme titreşimlerine aittir ve bu gerilme bandları daha düşük frekans değerine kaymıştır ( $\Delta\nu = 11$  ve  $16\text{ cm}^{-1}$ ).  $1563$  ve  $1519\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C=C gerilmesine ve N–H düzlem içi eğilmesine aittir. Metil grubuna ait düzlem içi asimetric ve simetric C–H eğilme titreşim frekansları  $1489$  ve  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de; -CH grubuna ait frekans ise  $1409$  ve  $1348\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.  $1258$ ,  $1195$  ve  $1163\text{ cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C–O–C, C–O ve C–N gerilmelerine;

1115, 1091 ve 1012  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların aromatik C–H düzlem içi eğilmelerine karşılık geldiği düşünölmektedir. Hidroksil, aromatik ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim bandları ise 941 ve 635  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenmiştir.

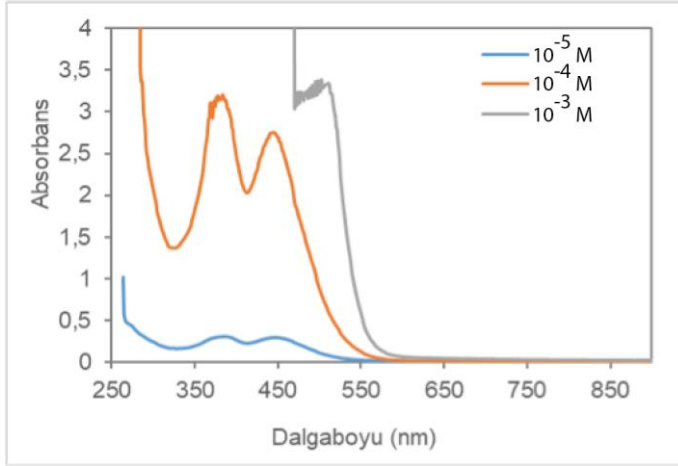
Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-16, sayfa 129). Spektrumda, kuersetin ligantının A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  12,502 ve 12,753 ppm kimyasal kayma değerine; C-7 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  10,512–11,032 ppm kimyasal kayma değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı hidroksil protonlarının sinyalleri sırasıyla  $\delta_H$  9,615 ppm ve 9,326–9,386 ppm değerine kaymış; tekli ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı hidroksil protonuna ait sinyalin kaybolması, bu hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlanmanın olduğunu göstermektedir. A halkasındaki H-6 ve H-8 numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  6,189–6,193 ppm ( $J = 2,018$  Hz) ve 6,410–6,414 ppm ( $J = 2,011$  Hz) değerine kaymış ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. B halkasındaki H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  7,680–7,684 ppm ( $J = 2,171$  Hz), 6,880–6,897 ppm ( $J = 8,491$  Hz) ve 7,534–7,555 ppm ( $J = 8,461$  Hz) değerine kaymıştır. Spektrumdaki  $\delta_H$  6,554 ppm kimyasal kayma değerindeki pik D-valin ligantının amino ( $-\text{NH}_2$ ) protonuna;  $\delta_H$  3,511, 2,732, 0,962–0,975 ve 0,832–0,845 ppm değerindeki sinyaller ise alifatik ( $-\text{CH}$ ) ve ( $-\text{CH}_3$ ) protonlarına karşılık gelmektedir.

Kompleksin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-17, sayfa 130). Spektrumda  $\delta_C$  164,690 ve 161,676 ppm değerindeki piklerin kuersetin ligandına ait A ile işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) karbonlarına;  $\delta_C$  146,647 ve 145,220 ppm değerindeki piklerin ise B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) karbonlarına ait olduğu düşünölmektedir. Kuersetin ligandına ait C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\delta_C$  176,656 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasındaki 2 numaralı ( $=\text{C}-\text{O}$ ), 9 numaralı ( $\text{C}-\text{O}$ ) ve 3 numaralı ( $\text{C}-\text{O}$ ) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  159,174, 156,110 ve 148,589 ppm değerinde gözlenmiştir. 4 ve 3 numaralı karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin serbest moleküle göre kayması Ga(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bağlanmanın olduğunun kanıtıdır. Spektrumda yer alan  $\delta_C$  122,817, 119,674, 116,537, 114,802, 103,779, 98,866 ve 94,536 ppm değerindeki piklerin kuersetin molekülüne ait sırasıyla 1', 6', 5', 2', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu düşünölmektedir.

Spektrumdaki  $\delta_C$  172,920 ppm kimyasal kayma değerindeki pik, D-valinin protonasyonu ile oluşan karboksilat iyonuna (-COO-) ait karbona karşılık gelmektedir. D-valinin yapısındaki alifatik (-CH<sub>3</sub>) ve (-CH) karbon atomlarına ait pikler  $\delta_C$  19,745, 33,505 ve 64,125 ppm değerinde gözlenmiştir.

K-Val-Ga(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu ESI(+) yöntemi ile 1,24 eV değerinde kaydedilmiştir (EK-18, sayfa 130). Kompleksin ([Ga(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)]; 788,36 g/mol) kütle spektrumunda [M]<sup>+</sup> moleküler iyon piki 787,09 *m/z* değerinde (Teorik = 787,07 *m/z*) gözlenmiştir. Molekül yapısından D-valine ait (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>) grubunun kopmasıyla 672,05 *m/z* değerinde (Teorik = 671,00 *m/z*) düşük bağlı bollukta bir parçalanma piki gözlenmiştir. Kompleks yapısından bir kuersetin molekülünün uzaklaşmasıyla 369,95 *m/z* değerinde (Teorik = 369,96 *m/z*) düşük bollukta bir parçalanma piki gözlenmiştir. Spektrumda 303,43 *m/z* değerinde (Teorik = 303,05 *m/z*) ve %5 bollukta gözlenen parçalanma piki kuersetin molekülüne [(C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)]<sup>+</sup> aittir. 162,03 *m/z* (Teorik = 163,04 *m/z*) değerinde gözlenen pik [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> radikali ile ilişkili olabilir. 117,90 *m/z* (Teorik = 117,05 *m/z*) değerinde gözlenen temel iyon piki [(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O)]<sup>+</sup> radikali ile ilişkili olabilir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet (*l* = 1 cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.12.'de verilen soğurma spektrumunda 385 nm ( $\epsilon = 30140 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 447 nm ( $\epsilon = 28930 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) dalgaboyunda iki adet soğurma bandı gözlenmiştir. 385 nm dalgaboyundaki band kuersetinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir ve kırmızıya kaymıştır ( $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ ). 447 nm'de gözlenen yeni band, kuersetin ligantının Ga(III) katyonuna bağlandığını göstermektedir. Derişim arttıka absorbans artmış ve soğurma bandları 384 nm ( $\epsilon = 32036 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 446 nm ( $\epsilon = 27503 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )'ye kaymıştır.  $10^{-3}$  Molar derişimdeki çözeltide tek bir band ( $\lambda_{maks} = 502 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3384,3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir.



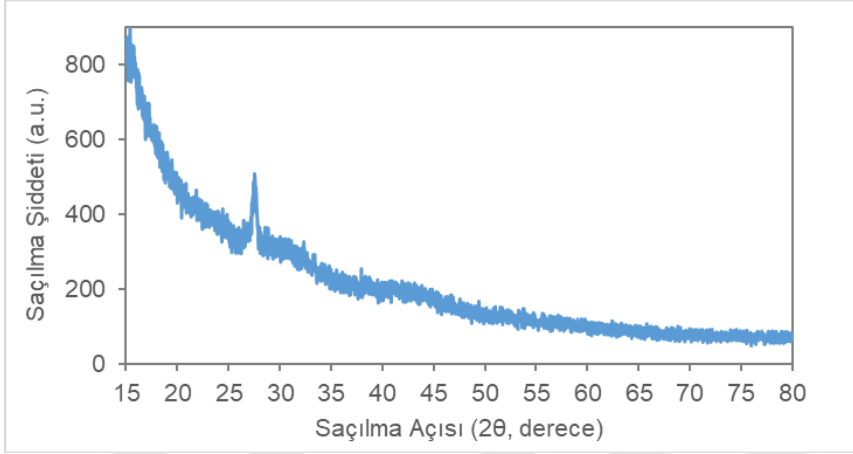
Şekil 4.12. K-Val-Ga(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu

Kompleks (6,653 mg), alümina kroze içerisinde 25–800 °C aralığında 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılmıştır. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak belirlenmiştir. Komplekse ait TGA-DTA eğrileri EK-19’da (sayfa 131) verilmiştir. TGA termogramında termal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma basamağı 25,11 °C’da başlayıp 130,23 °C’da tamamlanmakta ve %9,79 oranında kütle kaybını içermektedir. İkinci bozunma basamağı 130,23–403,38 °C sıcaklık aralığını kapsamakta ve %14,34 oranında kütle kaybını içermektedir. Üçüncü bozunma basamağı 403,38 °C’da başlayıp 748,10 °C’da tamamlanmakta ve %42,68 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu termal bozulmaların sonucunda geriye %33,19 oranında bir kalıntı kalmıştır. Bu durum termal bozunmanın tam olarak tamamlanamadığını göstermektedir. Kalıntının Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve Ga(OH)<sub>3</sub> bileşiklerini içeren bir karışım olduğu düşünülmektedir. DTA termogramında 122,02 °C, 282,44 °C ve 746,86 °C sıcaklık değerlerinde gözlenen endotermik pikler ısı etkisiyle meydana gelen hidrasyon, faz değişimi, indirgenme ve bozunmalarla ilgilidir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  Molarlık çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Hesaplanan öziletkenlik ( $\kappa$ ) ve molar iletkenlik ( $\Lambda_m$ ) değerleri Şekil 4.6.’da verilmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişimdeki çözeltiler için  $\Lambda_m$  değerleri sırasıyla 48,04 ve 14,42 S.cm<sup>2</sup> .mol<sup>-1</sup> olup, kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Kompleksin katı-toz XRD spektrumu  $2\theta = 15-80^\circ$  aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.13.’de verilen spektrumda  $27,58^\circ$  değerinde keskin tek bir pik gözlenmiştir. Bu pike ait ‘d’ uzaklığı

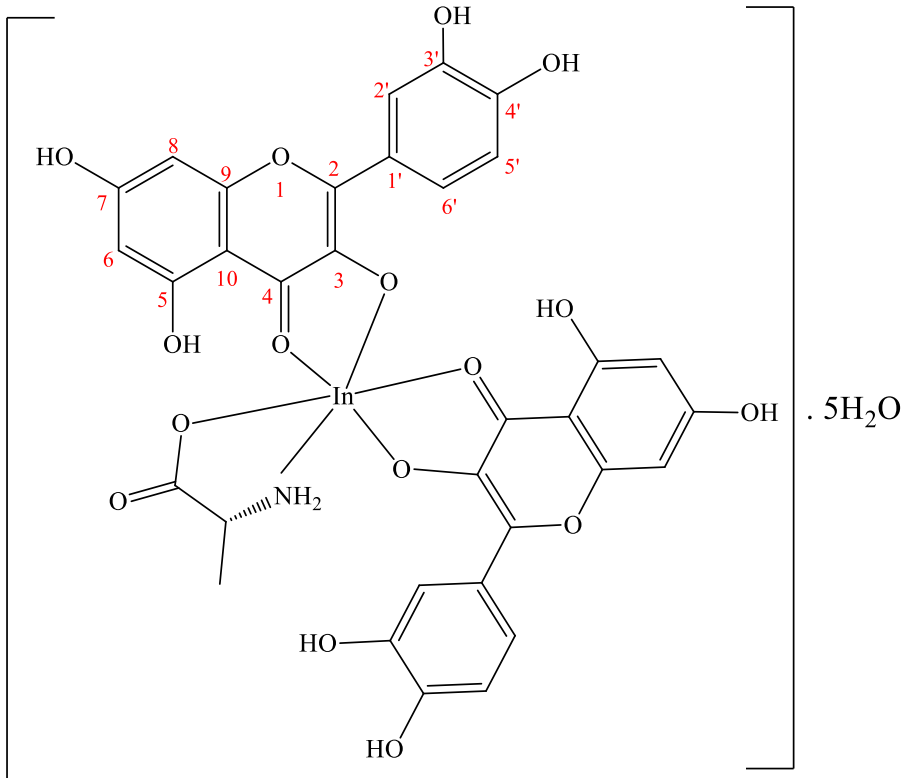
3,24 Å olarak hesaplanmıştır. Bu saçılma pikinin şiddetinin küçük olması kompleksin kristallenebilirlik özelliğinin düşük olduğunu belirtmektedir.



Şekil 4.13. K-Val-Ga(III) kompleksinin XRD spektrumu

### 4.3. İndiyum(III) Komplekslerinin Yapılarının Belirlenmesi

#### 4.3.1. K-Al-In(III) kompleksi



Şekil 4.14. K-Al-In(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı

Komplekse ait IR spektrumunda (EK-20, sayfa 131), amino grubuna ait N–H gerilme titreşim bandı 3099 ve 2988  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde geniş bir band olarak gözlenmiştir. 2900  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki band C–H gerilme titreşimlerine aittir. Merkezi 2608  $\text{cm}^{-1}$  olan geniş band, hidroksil O–H gerilme titreşim frekansına karşılık gelmektedir. 1648 ve 1594  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenen bandlar sırasıyla kuersetin ligandının ve alaninin C=O gerilme titreşimlerine aittir. Bu gerilme bandlarının, serbest moleküllere göre daha düşük frekans değerine kayması ( $\Delta\nu = 13$  ve  $18 \text{ cm}^{-1}$ ), indiyum(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bir bağlanmanın olduğunu kanıttır. 1553, 1538 ve 1501  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C=C gerilmesine ve N–H düzlem içi eğilmesine aittir. Metil grubuna ait düzlem içi asimetric ve simetric C–H eğilme titreşim frekansları 1456 ve 1407  $\text{cm}^{-1}$ 'de; -CH grubuna ait frekans ise 1440 ve 1332  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1268, 1241, 1192 ve 1165  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C–O–C, C–O ve C–N gerilmelerine; 1115 ve 1007  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların aromatik C–H düzlem içi eğilmelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Hidroksil, aromatik ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim bandları ise 938 ve 639  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenmiştir.

Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-21, sayfa 132). Spektrumda, kuersetin ligantının A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  12,503 ppm kimyasal kayma değerine; C-7 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  10,817–11,306 ppm kimyasal kayma değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı (-OH) protonlarının sinyalleri sırasıyla  $\delta_H$  9,622 ppm ve 9,332–9,384 ppm değerine kaymış; tekli ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı (-OH) protonuna ait sinyalin kaybolması, bu hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlanmanın olduğunu göstermektedir. A halkasındaki H-6 ve H-8 numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  6,193–6,196 ppm ( $J = 1,621 \text{ Hz}$ ) ve 6,411–6,417 ppm ( $J = 1,589 \text{ Hz}$ ) değerine kaymış ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. B halkasındaki H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  7,685–7,688 ppm ( $J = 1,846 \text{ Hz}$ ), 6,884–6,901 ppm ( $J = 8,477 \text{ Hz}$ ) ve 7,538–7,559 ppm ( $J = 8,439 \text{ Hz}$ ) değerine kaymıştır. Spektrumdaki  $\delta_H$  6,549 ppm kimyasal kayma değerindeki pik D-alanin ligantının amino (-NH<sub>2</sub>) protonuna;  $\delta_H$  3,591 ve 1,210 ppm değerindeki sinyaller ise alifatik (-CH) ve (-CH<sub>3</sub>) protonlarına karşılık gelmektedir.

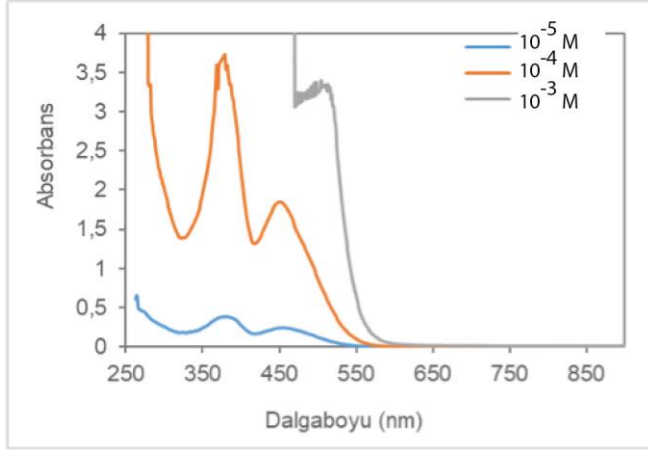
Kompleksin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-22, sayfa 132). Spektrumda  $\delta_C$  163,931 ve 161,538 ppm değerindeki piklerin kuersetin ligandına ait A ile

işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso (-C-OH) karbonlarına;  $\delta_C$  146,834 ve 145,251 ppm değerindeki piklerin ise B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso (-C-OH) karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Kuersetin ligandına ait C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu (C=O)  $\delta_C$  177,059 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasındaki 2 numaralı (=C-O), 9 numaralı (C-O) ve 3 numaralı (C-O) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  158,786, 156,829 ve 147,593 ppm değerinde gözlenmiştir. 4 ve 3 numaralı karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin serbest moleküle göre kayması In(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bağlanmanın olduğunun kanıtıdır. Spektrumda yer alan  $\delta_C$  122,619, 119,930, 116,154, 114,790, 103,780, 97,922 ve 93,218 ppm değerindeki piklerin kuersetin molekülüne ait sırasıyla 1', 6', 5', 2', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki  $\delta_C$  175,114 ppm kimyasal kayma değerindeki pik, D-alaninin protonasyonu ile oluşan karboksilat iyonuna (-COO-) ait karbona karşılık gelmektedir. D-alaninin alifatik (-CH<sub>3</sub>) ve (-CH) karbonları ise 18,535 ve 49,214 ppm değerinde gözlenmiştir.

K-Al-In(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu ESI(+) yöntemi ile 5,84 eV değerinde kaydedilmiştir (EK-23, sayfa 133). Kompleksin ([In(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O; 895,43 g/mol) kütle spektrumunda [M+2(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> piki 849,41 *m/z* değerinde (Teorik = 841,01 *m/z*) ve düşük bağıl bollukta gözlenmiştir. Molekül yapısından D-alanine ait (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>) grubunun ve üç adet hidroksil (OH) radikalinin kopmasıyla 666,87 *m/z* değerinde (Teorik = 665,97 *m/z*) % 5 bollukta bir parçalanma piki gözlenmiştir. Spektrumda 598,90 *m/z* değerinde (Teorik = 598,95 *m/z*) ve % 5 bollukta gözlenen pik, yapıdan (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) ve (OH) radikalik grupların ayrılmasıyla oluşmuş olabilir. 301,61 *m/z* değerinde (Teorik = 302,04 *m/z*) gözlenen temel iyon piki kuersetin molekülüne [(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)]<sup>+</sup> aittir. 146,92 *m/z* (Teorik = 147,04 *m/z*) değerinde ve % 15 bollukta gözlenen parçalanma piki [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (4-okso-1,4-dihidro-kromenliyum) radikaline ait olabilir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet (*l* = 1 cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.15.'de verilen soğurma spektrumunda 379 nm ( $\epsilon$  = 38 350 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ve 455 nm ( $\epsilon$  = 24 320 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) dalgaboyunda iki adet soğurma bandı gözlenmiştir. 379 nm dalgaboyundaki band kuersetinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir ve kırmızıya kaymıştır ( $\Delta\lambda$  = 4 nm). 445 nm'de gözlenen yeni band, kuersetin ligantının In(III) kationuna bağlandığını göstermektedir. Derişim arttıkça absorbands artmış ve soğurma

bandları 378 nm ( $\epsilon = 37\,166 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 451 nm ( $\epsilon = 18\,535 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )'ye kaymıştır.  $10^{-3}$  Molar derişimdeki çözeltide tek bir band ( $\lambda_{maks} = 504 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3394,3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir.

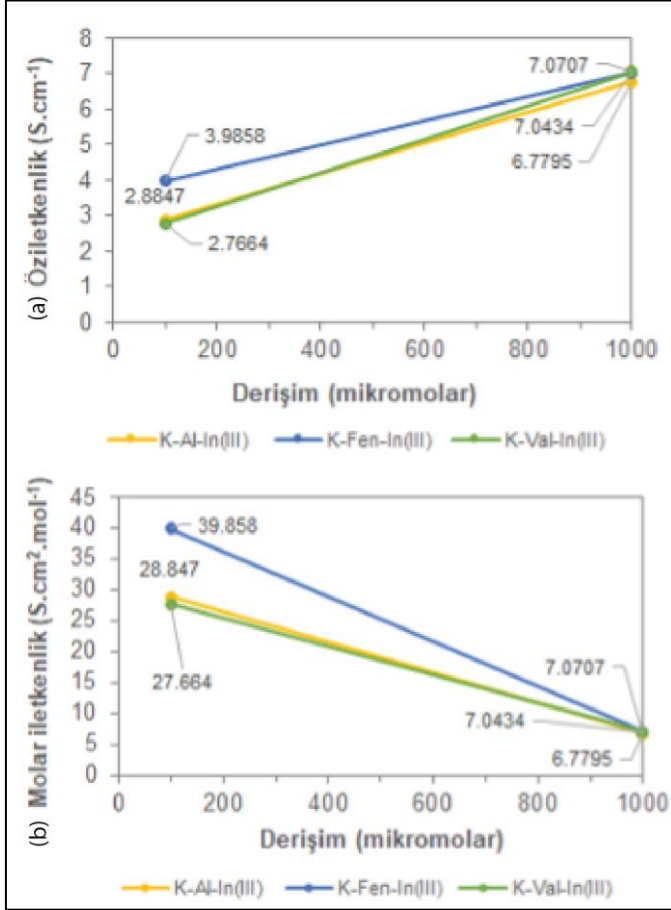


Şekil 4.15. K-Al-In(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu

Kompleks (7,333 mg), alümina kroze içerisinde 25–800 °C aralığında 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılmıştır. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak belirlenmiştir. Komplekse ait TGA-DTA eğrileri EK-24'de (sayfa 133) verilmiştir. TGA termogramında termal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma basamağı 25,61 °C'da başlayıp 116,19 °C'da tamamlanmakta ve %11,04 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu kütle kaybı, 5 mol kristal suyunun (Teorik %11,20) kaybedildiğini göstermektedir. İkinci bozunma basamağı 116,19–395,61 °C sıcaklık aralığını kapsamakta ve %14,95 oranında kütle kaybını içermektedir. Üçüncü bozunma basamağı 395,61 °C'da başlayıp 747,34 °C'da tamamlanmakta ve %62,08 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu termal bozulmaların sonucunda geriye kalan %11,93 oranındaki kalıntının In metaline ait olduğu düşünülmektedir (Teorik %12,82). DTA termogramında 84,86 °C, 262,93 °C, 353,99 °C ve 747,17 °C sıcaklık değerlerinde gözlenen endotermik pikler ısı etkisiyle meydana gelen hidrasyon, faz değişimi, indirgenme ve bozunmalarla ilgili olup; 469,76 °C sıcaklık değerindeki ekzotermik pik ise kimyasal reaksiyon veya kristallenme işlemine bağlı olabilir.

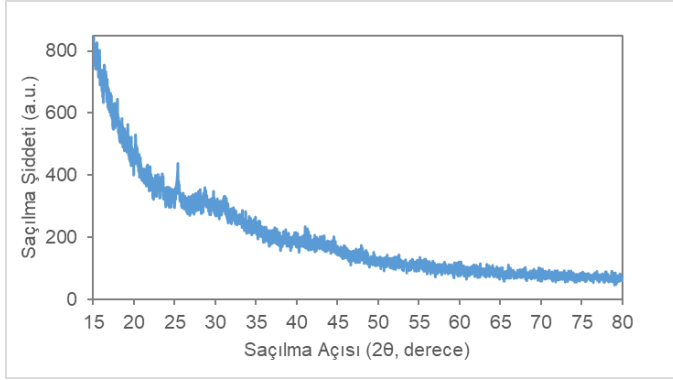
Kompleksin DMF çözücü ortamında  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  Molarlık çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Hesaplanan öziletkenlik ( $\kappa$ ) ve molar iletkenlik ( $\Lambda_m$ ) değerleri Şekil 4.16.'da verilmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişimdeki

çözeltiler için  $\Lambda_m$  değerleri sırasıyla 28,84 ve 6,78  $S.cm^2 .mol^{-1}$  olup, kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.



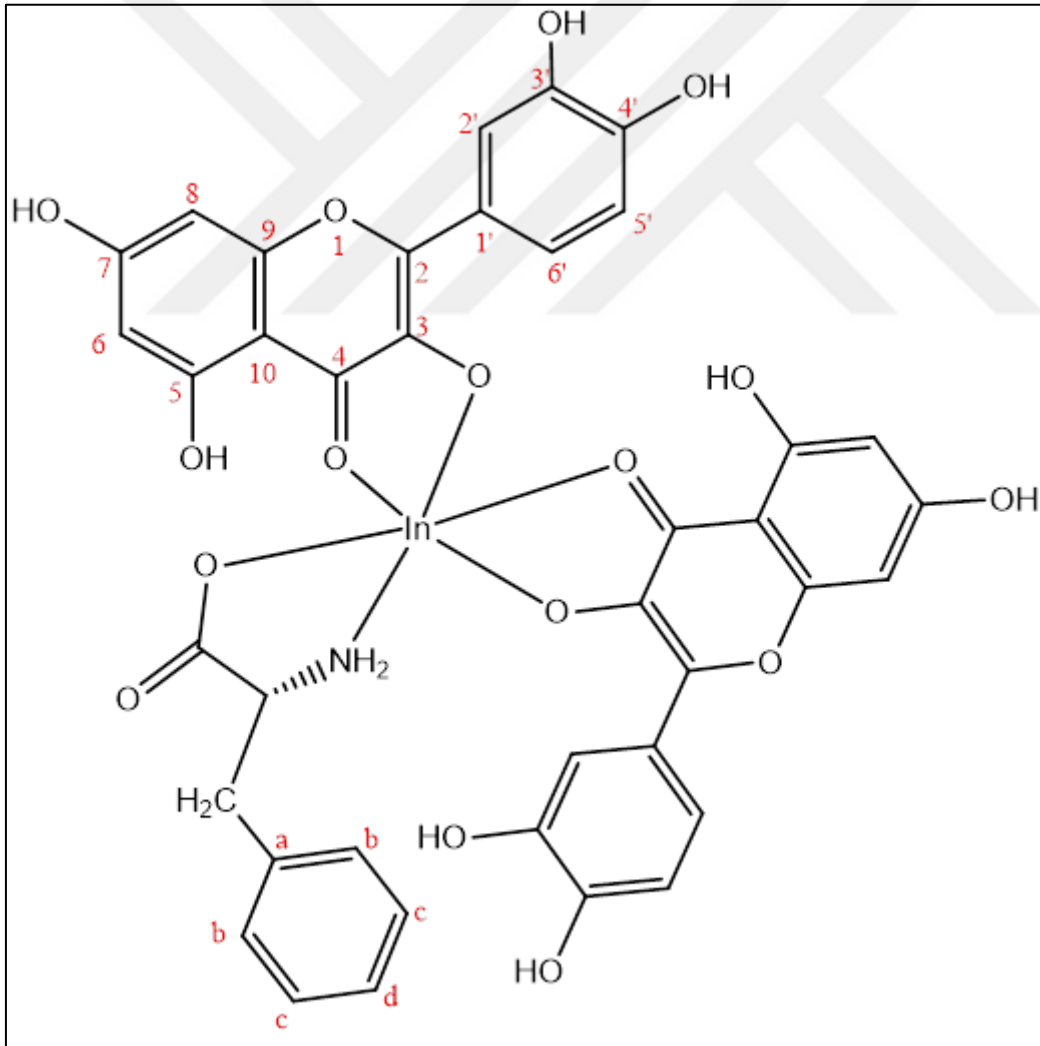
Şekil 4.16. İndiyum komplekslerinde (a) öziletkenlik ve (b) molar iletkenlik değerlerinin derişime bağı olarak değişimi

Kompleksin katı-toz XRD spektrumu  $2\theta = 15-80^\circ$  aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.17.'de verilen spektrumda  $25,39^\circ$  değerindeki düşük şiddetli pik ( $d' = 3,51 \text{ \AA}$ ) kompleksin kristallenebilirlik özelliğinin çok düşük olduğunu belirtmektedir.



Şekil 4.17. K-Al-In(III) kompleksinin XRD spektrumu

#### 4.3.2. K-Fen-In(III) kompleksi



Şekil 4.18. K-Fen-In(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı

Komplekse ait IR spektrumunda (EK-25, sayfa 134), amino grubuna ait N–H gerilme titreşim bandı 3387 ve 3260  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde geniş bir band olarak gözlenmiştir. 2988 ve 2900  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C–H gerilme titreşimlerine aittir. Merkezi 2718  $\text{cm}^{-1}$  olan geniş band, hidroksil O–H gerilme titreşim frekansına karşılık gelmektedir. 1662/1653 ve 1609  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenen bandlar sırasıyla kuersetin ligandının ve fenilalaninin C=O gerilme titreşimlerine aittir. 1559 ve 1521  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C=C gerilmesine ve N–H düzlem içi eğilmesine aittir. Alifatik gruplara ait düzlem içi asimetric ve simetric C–H eğilme titreşim frekansları 1447/1407  $\text{cm}^{-1}$  ile 1380/1317  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1260, 1197 ve 1166  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C–O–C, C–O ve C–N gerilmelerine; 1130, 1092 ve 1014  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların aromatik C–H düzlem içi eğilmelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Hidroksil, aromatik ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim bandları ise 941 ve 637  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenmiştir.

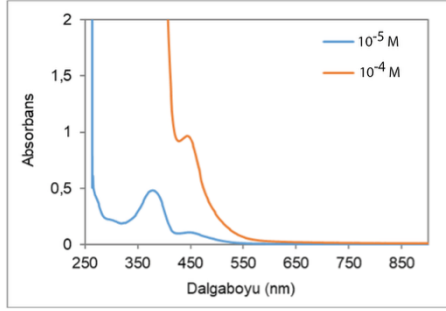
Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-26, sayfa 134). Spektrumda, kuersetin ligantının A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  12,501 ve 12,753 ppm kimyasal kayma değerine; C-7 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  10,655–11,302 ppm kimyasal kayma değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı hidroksil protonlarının sinyalleri sırasıyla  $\delta_H$  9,628 ppm ve 9,333–9,384 ppm değerine kaymış; tekli ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı hidroksil protonuna ait sinyalin kaybolması, bu hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlanmanın olduğunu göstermektedir. A halkasındaki H-6 ve H-8 numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  6,194 ppm ve 6,415 ppm değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B halkasındaki H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  7,682 ppm, 6,883–6,900 ppm ( $J = 8,474$  Hz) ve 7,539–7,555 ppm ( $J = 8,327$  Hz) değerine kaymıştır. Spektrumdaki  $\delta_H$  6,500 ppm kimyasal kayma değerindeki pik D-fenilalanin ligantının amino ( $-\text{NH}_2$ ) protonuna;  $\delta_H$  7,926–8,026 ppm (çoklu) ve 7,350–7,368 ppm (ikili,  $J = 8,958$  Hz) değerindeki pikler fenil halkasına ait protonlara (a-d);  $\delta_H$  3,925 ve 3,590 ppm değerindeki sinyaller ise alifatik ( $-\text{CH}$ ) ve ( $-\text{CH}_2$ ) protonlarına karşılık gelmektedir.

Kompleksin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-27, sayfa 135). Spektrumda  $\delta_C$  164,690 ve 161,536 ppm değerindeki piklerin kuersetin ligandına ait A ile işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) karbonlarına;  $\delta_C$  146,827 ve

145,038 ppm değerindeki piklerin ise B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso (-C-OH) karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Kuersetin ligandına ait C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu (C=O)  $\delta_C$  176,687 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasındaki 2 numaralı (=C-O), 9 numaralı (C-O) ve 3 numaralı (C-O) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  159,205, 157,004 ve 148,582 ppm değerinde gözlenmiştir. 4 ve 3 numaralı karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin serbest moleküle göre kayması In(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bağlanmanın olduğunun kanıtıdır. Spektrumda yer alan  $\delta_C$  122,828, 120,855, 116,345, 115,212, 103,960, 98,117 ve 93,404 ppm değerindeki piklerin kuersetin molekülüne ait sırasıyla 1', 6', 5', 2', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki  $\delta_C$  174,929 ppm kimyasal kayma değerindeki pik, D-fenilalaninin protonasyonu ile oluşan karboksilat iyonuna (-COO-) ait karbona karşılık gelmektedir. D-fenilalaninin yapısındaki fenil halkasına ait a, b, c, d ile işaretlenen karbon atomları  $\delta_C$  142,872, 129,907, 128,912 ve 123,628 ppm değerinde; alifatik (-CH<sub>2</sub>) ve (-CH) karbon atomları ise  $\delta_C$  48,214 ve 56,061 ppm değerinde gözlenmiştir.

K-Fen-In(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu ESI(+) yöntemi ile 7,63 eV değerinde kaydedilmiştir (EK-28, sayfa 135). Kompleksin ([In(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)]; 881,50 g/mol) kütle spektrumunda moleküler iyon piki gözlenememiştir. 843,23 *m/z* değerinde (Teorik = 843,03 *m/z*) ve çok düşük bağıl bollukta gözlenen pik, yapıdan (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) grubunun ayrılması ile ilişkili olabilir. 303,45 *m/z* değerinde (Teorik = 303,05 *m/z*) ve % 15 bollukta gözlenen pik kuersetin molekülüne [(C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)]<sup>+</sup> aittir. Spektrumda 166,25 *m/z* (Teorik = 164,05 *m/z*) değerinde ve % 35 bollukta gözlenen parçalanma piki [(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> radikale ait olabilir. Spektrumda temel iyon piki 119,79 *m/z* (Teorik = 119,05 *m/z*) değerinde gözlenmiş olup, bu pik [(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O)]<sup>+</sup> radikali ile ilişkili olabilir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet (*l* = 1 cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.19.'da verilen soğurma spektrumunda 378 nm ( $\epsilon = 47\,920\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) ve 448 nm ( $\epsilon = 10\,580\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) dalgaboyunda iki adet soğurma bandı gözlenmiştir. 378 nm dalgaboyundaki band kuersetinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir ve kırmızıya kaymıştır ( $\Delta\lambda = 3\text{ nm}$ ). 448 nm'de gözlenen yeni band, kuersetin ligantının In(III) katyonuna bağlandığını göstermektedir. 10<sup>-4</sup> Molar derişimdeki çözeltide tek bir band ( $\lambda_{maks} = 443\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 9657\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir.

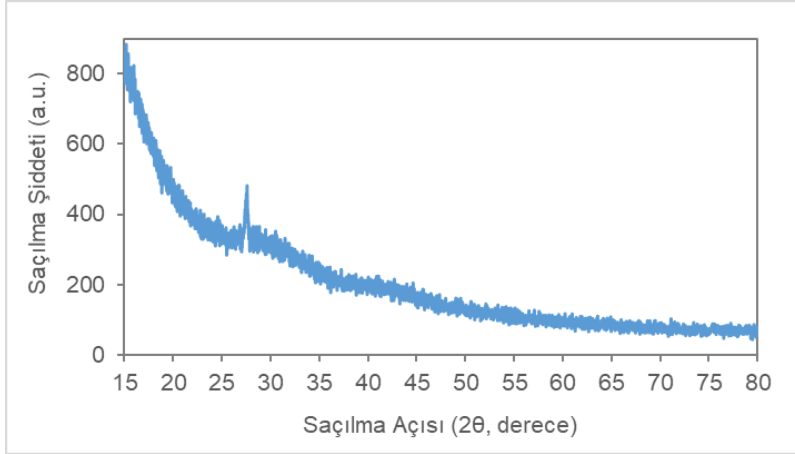


Şekil 4.19. K-Fen-In(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV–GB spektrumu

Kompleks (4,586 mg), alümina kroze içerisinde 25–800 °C aralığında 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılmıştır. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak belirlenmiştir. Komplekse ait TGA-DTA eğrileri EK-29’de (sayfa 136) verilmiştir. TGA termogramında termal bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma basamağı 27,64 °C’da başlayıp 127,26 °C’da tamamlanmakta ve %10,28 oranında kütle kaybını içermektedir. İkinci bozunma basamağı 127,26–393,15 °C sıcaklık aralığını kapsamakta ve %24,11 oranında kütle kaybını içermektedir. Üçüncü bozunma basamağı 393,15 °C’da başlayıp 762,12 °C’da tamamlanmakta ve %49,48 oranında kütle kaybını içermektedir. Bu termal bozulmaların sonucunda geriye kalan %16,13 oranındaki kalıntının In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğine (½ mol) ait olduğu düşünülmektedir (Teorik %15,77). DTA termogramında 119,08 °C, 298,92 °C ve 748,32 °C sıcaklık değerlerinde gözlenen endotermik pikler ısı etkisiyle meydana gelen faz değişimi, indirgenme ve bozunmalarla ilgili olup; 370,25 °C sıcaklık değerindeki ekzotermik pik ise kimyasal reaksiyon veya kristallenme işlemine bağlı olabilir.

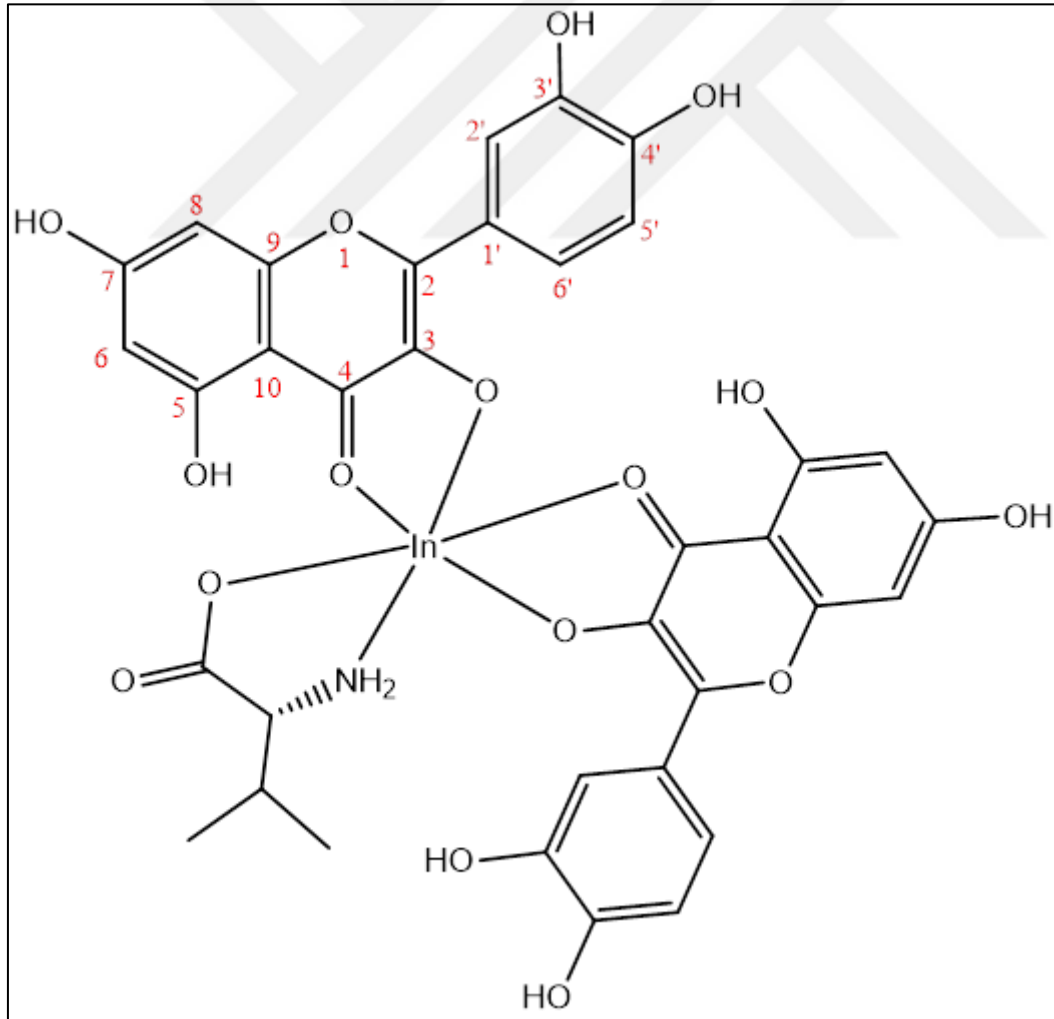
Kompleksin DMF çözücü ortamında  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  Molarlık çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Hesaplanan öziletkenlik ( $\kappa$ ) ve molar iletkenlik ( $\Lambda_m$ ) değerleri Şekil 4.16.’da verilmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişimdeki çözeltiler için  $\Lambda_m$  değerleri sırasıyla 39,86 ve 7,04 S.cm<sup>2</sup> .mol<sup>-1</sup> olup, kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Kompleksin katı-toz XRD spektrumu  $2\theta = 15-80^\circ$  aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.20.’de verilen spektrumda 27,58° değerindeki düşük şiddetli pik ( $d' = 3,24 \text{ \AA}$ ) kompleksin kristallenebilirlik özelliğinin çok düşük olduğunu belirtmektedir.



Şekil 4.20. K-Fen-In(III) kompleksinin XRD spektrumu

#### 4.3.3. K-Val-In(III) kompleksi



Şekil 4.21. K-Val-In(III) kompleksinin önerilen açık molekül yapısı

Komplekse ait IR spektrumunda (EK-30, sayfa 136), amino grubuna ait N–H gerilme titreşim bandı 3399 ve 3136  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde geniş bir band olarak gözlenmiştir. 3078 ve 3064  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar aromatik C–H gerilme titreşimlerine; 2972–2913  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığındaki bandlar alifatik C–H gerilme titreşimlerine aittir. Merkezi 2630  $\text{cm}^{-1}$  olan geniş band, hidroksil O–H gerilme titreşim frekansına karşılık gelmektedir. 1648 ve 1594  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerinde gözlenen bandlar sırasıyla kuersetin ligandının ve valinin C=O gerilme titreşimlerine aittir. 1501 ve 1455  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandlar C=C gerilmesine ve N–H düzlem içi eğilmesine aittir. Alifatik gruplara ait düzlem içi asimetric ve simetric C–H eğilme titreşim frekansları 1438/1406  $\text{cm}^{-1}$  ile 1332  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1268, 1191 ve 1164  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların C–O–C, C–O ve C–N gerilmelerine; 1114, 1095 ve 1005  $\text{cm}^{-1}$  frekans değerindeki bandların aromatik C–H düzlem içi eğilmelerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Hidroksil, aromatik ve alifatik gruplara ait düzlem dışı eğilme titreşim bandları ise 937 ve 590  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlenmiştir.

Kompleksin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-31, sayfa 137). Spektrumda, kuersetin ligantının A ile işaretlenen benzoil halkasındaki C-5 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  12,502 ve 12,752 ppm kimyasal kayma değerine; C-7 numaralı hidroksil protonu sinyali  $\delta_H$  10,831–11,303 ppm kimyasal kayma değerine kaymış ve tekli pikler olarak gözlenmiştir. B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki C-3' ve C-4' numaralı hidroksil protonlarının sinyalleri sırasıyla  $\delta_H$  9,628 ppm ve 9,333–9,385 ppm değerine kaymış; tekli ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. C ile işaretlenen kromen halkasındaki C-3 numaralı hidroksil protonuna ait sinyalin kaybolması, bu hidroksil oksijen atomu üzerinden bağlanmanın olduğunu göstermektedir. A halkasındaki H-6 ve H-8 numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  6,191–6,195 ppm ( $J = 1,63$  Hz) ve 6,413–6,416 ppm ( $J = 1,524$  Hz) değerine kaymış ve ikili pikler olarak gözlenmiştir. B halkasındaki H-2', H-5' ve H-6' numaralı protonlara ait sinyaller  $\delta_H$  7,682–7,686 ppm ( $J = 1,812$  Hz), 6,883–6,900 ppm ( $J = 8,487$  Hz) ve 7,536–7,557 ppm ( $J = 8,404$  Hz) değerine kaymıştır. Spektrumdaki  $\delta_H$  6,552 ppm kimyasal kayma değerindeki pik D-valin ligantının amino ( $-\text{NH}_2$ ) protonuna;  $\delta_H$  3,532, 2,729, 1,202/0,941 ppm değerindeki sinyaller ise alifatik ( $-\text{CH}$ ) ve ( $-\text{CH}_3$ ) protonlarına karşılık gelmektedir.

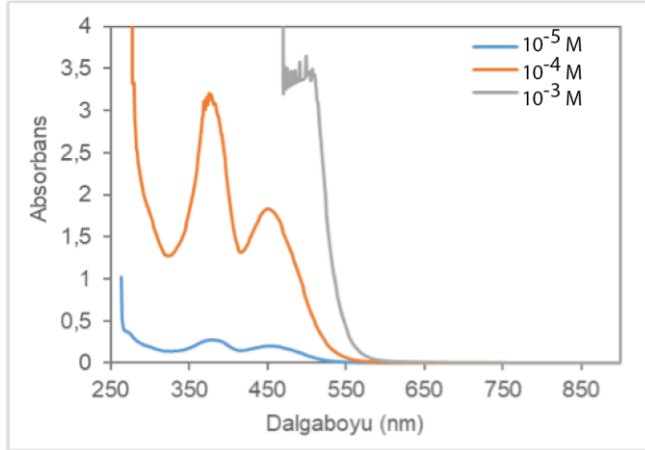
Kompleksin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir (EK-32, sayfa 137). Spektrumda  $\delta_C$  164,703 ve 161,386 ppm değerindeki piklerin kuersetin ligandına ait A ile işaretlenen benzoil halkasındaki 7 ve 5 numaralı ipso ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) karbonlarına;  $\delta_C$  147,580 ve

145,071 ppm değerindeki piklerin ise B ile işaretlenen sinamoil halkasındaki 4' ve 3' numaralı ipso (-C-OH) karbonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Kuersetin ligandına ait C ile işaretlenen kromen halkasındaki 4 numaralı karbonil karbonu (C=O)  $\delta_C$  176,684 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Kromen halkasındaki 2 numaralı (=C-O), 9 numaralı (C-O) ve 3 numaralı (C-O) karbon atomları sırasıyla  $\delta_C$  158,581, 156,081 ve 148,779 ppm değerinde gözlenmiştir. 4 ve 3 numaralı karbonlara ait kimyasal kayma değerlerinin serbest moleküle göre kayması In(III) iyonuna bu kromofor gruplar üzerinden bağlanmanın olduğunun kanıtıdır. Spektrumda yer alan  $\delta_C$  122,839, 119,681, 116,348, 114,979, 103,969, 98,115 ve 93,213 ppm değerindeki piklerin kuersetin molekülüne ait sırasıyla 1', 6', 5', 2', 10, 6 ve 8 numaralı karbon atomlarına ait olduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki  $\delta_C$  175,112 ppm kimyasal kayma değerindeki pik, D-valinin protonasyonu ile oluşan karboksilat iyonuna (-COO-) ait karbona karşılık gelmektedir. D-valinin yapısındaki alifatik (-CH<sub>3</sub>) ve (-CH) karbon atomlarına ait pikler  $\delta_C$  30,726, 36,017 ve 62,717 ppm değerinde gözlenmiştir.

K-Val-In(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu ESI(+) yöntemi ile 1,34 eV değerinde kaydedilmiştir (EK-33, sayfa 138). Kompleksin ([In(C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)]; 833,46 g/mol) kütle spektrumunda moleküler iyon piki [M]<sup>+</sup> 833,04 *m/z* değerinde (Teorik = 833,04 *m/z*) gözlenmiştir. Yapıdan D-valine ait (CO<sub>2</sub>) ve metil gruplarının kopmasıyla 778,05 *m/z* değerinde (Teorik = 776,05 *m/z*) düşük bağıllıkta bir parçalanma piki gözlenmiştir. Kompleks yapısından amino asite ait diğer (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N) grubunun ayrılmasıyla 717,98 *m/z* değerinde (Teorik = 716,97 *m/z*) düşük bollukta bir pik gözlenmiştir. Yapıdan bir kuersetin molekülünün uzaklaşmasıyla 415,94 *m/z* değerinde (Teorik = 415,94 *m/z*) bir pik tespit edilmiştir. Spektrumda 303,05 *m/z* değerinde (Teorik = 303,05 *m/z*) ve %5 bollukta gözlenen parçalanma piki kuersetin molekülüne [(C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)]<sup>+</sup> aittir. 180,04 *m/z* (Teorik = 179,03 *m/z*) değerinde gözlenen pik [(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> radikali ile ilişkili olabilir. 117,42 *m/z* (Teorik = 117,05 *m/z*) değerinde gözlenen temel iyon piki [(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O)]<sup>+</sup> radikaline ait olabilir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve elektronik soğurma spektrumları oda sıcaklığında 250–900 nm aralığında, kuvarz küvet (*l* = 1 cm) kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.22'de verilen soğurma spektrumunda 381 nm ( $\epsilon$  = 27280 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ve 455 nm ( $\epsilon$  = 20130 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) dalga boyunda iki adet soğurma bandı gözlenmiştir. 381 nm dalga boyundaki band kuersetinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine aittir ve kırmızıya kaymıştır ( $\Delta\lambda$  = 6 nm). 445 nm'de gözlenen yeni band, kuersetin ligantının

In(III) katyonuna bağlandığını göstermektedir. Derişim arttıkça absorbands artmış ve soğurma bandları 376 nm ( $\epsilon = 32\,061\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) ve 450 nm ( $\epsilon = 18\,319\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )'ye kaymıştır.  $10^{-3}$  Molar derişimdeki çözeltide tek bir band ( $\lambda_{maks} = 507\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3\,496,1\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) gözlenmektedir.

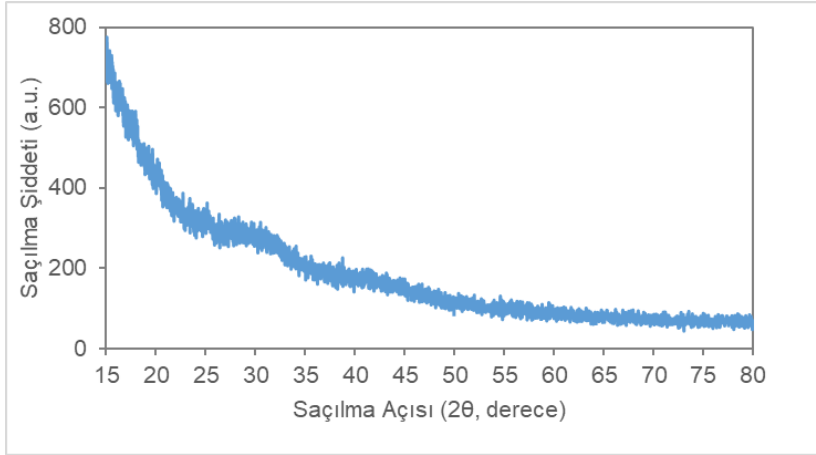


Şekil 4.22. K-Val-In(III) kompleksinin DMF ortamında alınan UV-GB spektrumu

Kompleks (4,158 mg), alümina kroze içerisinde 25–800 °C aralığında 20 dakika boyunca O<sub>2</sub> atmosferi altında ısıtılmıştır. Isıtma hızı dakikada 10 °C olarak belirlenmiştir. Komplekse ait TGA-DTA eğrileri EK-34'de (sayfa 138) verilmiştir. TGA termogramında 26,94–116,20 °C aralığında %34,77 oranında kütle kaybı; 116,20–313,48 °C aralığında ise %27,73 oranında kütle kaybı olmaktadır. 313,48–420,46 °C aralığında kütlede önce artış sonra da azalma meydana gelmiştir. Kompleksin bozunması sonucu meydana gelen uçucu maddelerin, numune çevresini terk etmemesi nedeni ile bozunma yavaşlayıp daha karmaşık bir hale gelmiş olabilir. DTA termogramında 103,16 °C, 256,05 °C, 357,28 °C ve 418,15 °C sıcaklık değerlerinde endotermik pikler gözlenmiştir.

Kompleksin DMF çözücü ortamında  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  Molarlık çözeltileri hazırlanmış ve iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Hesaplanan öziletkenlik ( $\kappa$ ) ve molar iletkenlik ( $\Lambda_m$ ) değerleri Şekil 'de verilmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  ve  $1,0 \times 10^{-3}$  M derişimdeki çözeltiler için  $\Lambda_m$  değerleri sırasıyla 27,66 ve 7,07 S.cm<sup>2</sup> .mol<sup>-1</sup> olup, kompleksin elektrolit olmadığını göstermektedir.

Kompleksin katı-toz XRD spektrumu  $2\theta = 15\text{--}80^\circ$  aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.23.'de verilen spektrumda herhangi bir keskin ve şiddetli pikin gözlenmemiş olması kompleksin amorf yapıda olduğunu belirtmektedir (Maireselvam ve diğerleri, 2021).

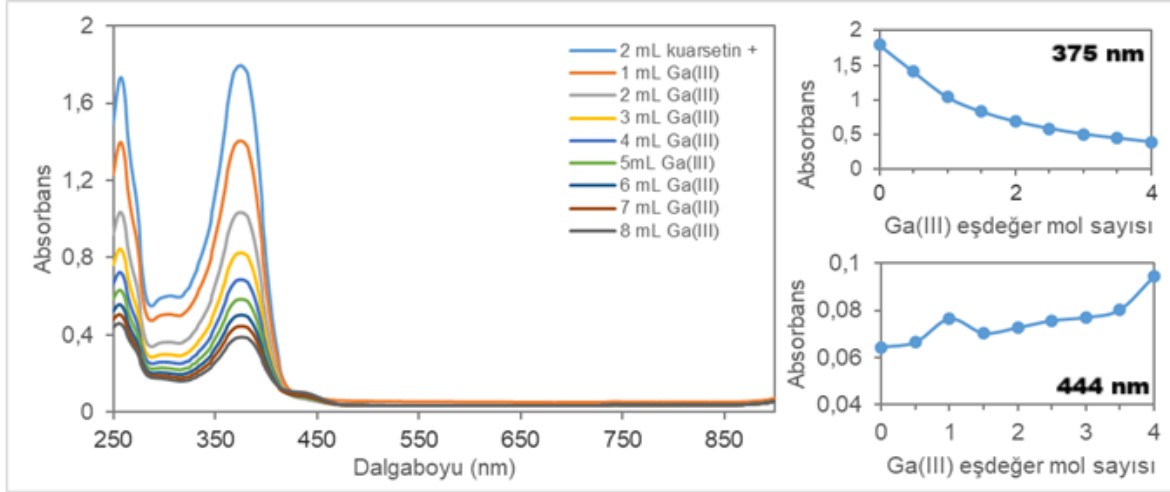


Şekil 4.23. K-Val-In(III) kompleksinin XRD spektrumu

#### 4.4. Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi

##### 4.4.1. Kuersetin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri

Kuersetinin soğurma spektrumunda 257 nm ve 375 nm dalgaboyunda iki adet soğurma bandı, 306 nm değerinde zayıf bir omuz bandı gözlenmiştir. Kuersetinin üzerine artan hacimlerde metal çözeltisi eklenmiştir. Şekil 4.24'de gösterildiği gibi stokiyometrik olarak 1:2 (Metal:Ligand) oranında Ga(III) iyonu ve kuersetin içeren karışımın UV-GB spektrumunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak metal çözeltisinin hacmi (eşdeğer mol sayısı) arttıkça, Kuersetin-Ga(III) karışımının soğurma bandları 256 nm ve 377 nm'ye kaymış ve absorbans değerleri azalmıştır. 305 nm'deki omuz bandı kaybolurken 444 nm'de yeni bir omuz bandı gözlenmiştir. Bu yeni bandın ligandın metal iyonuna koordine olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24. Kueretin çözeltisi üzerine Ga(III) çözeltinin eklenmesi sonucu UV-GB spektrumunda gözlenen değişim

Kueretin ve Ga(III) iyonu arasındaki etkileşime ait kompleksleşme stokiyometrisi Benesi-Hildebrand eşitliği ile grafiksel olarak belirlenmiştir. Aşağıdaki (1) numaralı eşitliğe göre  $1/(A-A_0)$  değerlerinin  $1/[Ga(III)]^{1/2}$  değerlerine karşı grafiği çizilmiştir. Şekil 4.25.de gösterilen doğrusal ilişki, bu etkileşimin 1:2  $[ML_2]$  stokiyometrilik kompleks oluşumunu belirtmektedir (Elebad ve diğerleri, 2022):

$$\frac{1}{(A-A_0)} = \frac{1}{K \cdot (A_{maks}-A_0)[C]^{1/2}} + \frac{1}{(A_{maks}-A_0)} \quad (4.2)$$

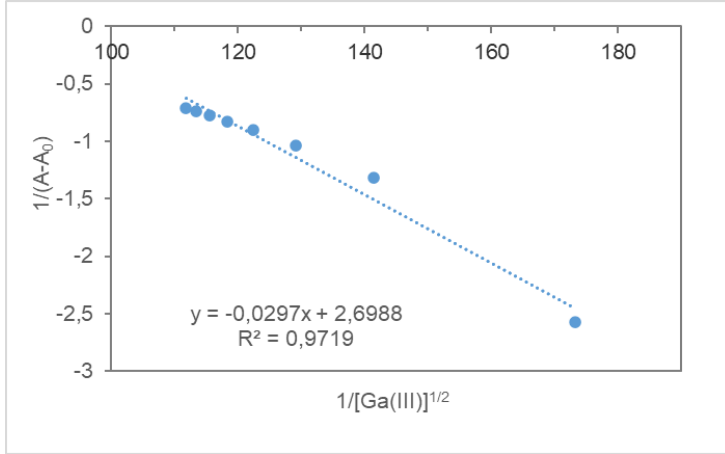
$A_0$  = Metal çözeltisi yokken ölçülen absorban değeri

$A$  = Kompleks karışımı için ölçülen absorban değeri

$A_{maks}$  = Kompleks karışımı için ölçülen maksimum absorban değeri

$[C]$  = Metal çözeltisinin derişimi (mol/L)

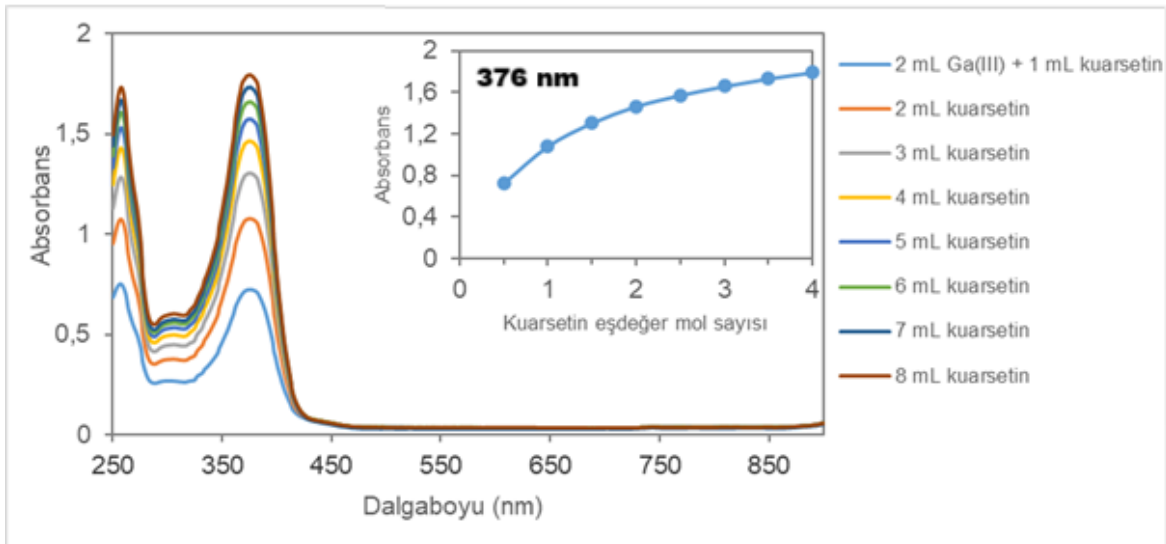
$K$  = Kompleks oluşumu için bağlanma sabiti



Şekil 4.25. Kuersetin-Ga(III) kompleksi için Benesi-Hildebrand grafiği

#### 4.4.2. Ga(III) iyonu ve Kuersetin arasındaki stokiyometri

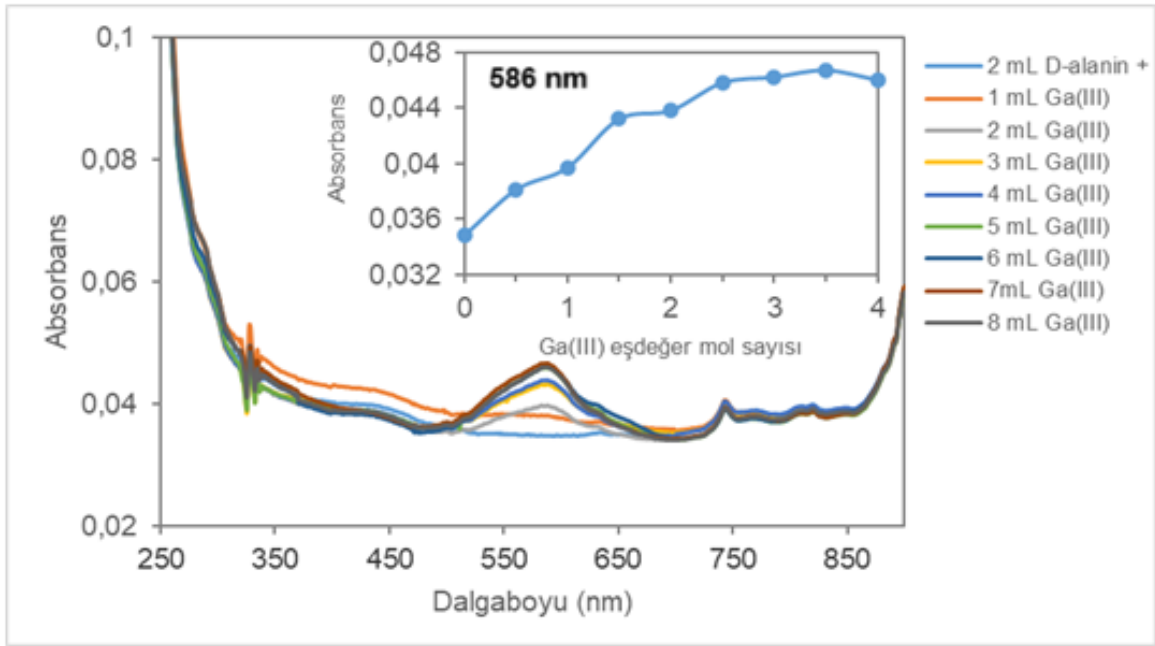
Stokiyometrik olarak 2:1 (Metal:Ligand) oranında Ga(III) iyonu ve kuersetin içeren karışım 257 nm ve 376 nm dalgaboylarında iki şiddetli soğurma bandı içermektedir. Kuersetin-Ga(III) karışımının üzerine artan hacimlerde kuersetin çözeltisi eklenmiştir. Şekil 4.26.'da verilen UV-GB spektrumunda kuersetin çözeltisinin miktarı (eşdeğer mol sayısı) arttıkça, soğurma bandları 258 nm ve 375 nm'ye kaymış ve absorbans değerleri artmıştır. Ligandın 306 nm'deki omuz bandı tekrar gözlenmiştir.



Şekil 4.26. Ga(III)-Kuersetin karışımı üzerine kuersetin eklenmesi sonucu UV-GB spektrumunda gözlenen değişim

#### 4.4.3. D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri

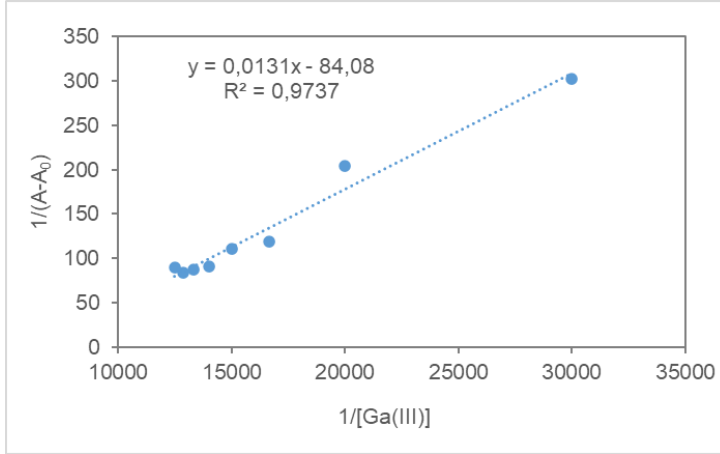
D-Alanin etil alkol çözeltisinin üzerine artan hacimlerde Ga(III) çözeltisi eklenmiştir. Stokiyometrik olarak 1:2 (Metal:Ligand) oranında Ga(III) iyonu ve amino asit içeren karışım herhangi bir soğurma bandı içermemektedir. Şekil 4.27’de verilen UV–GB spektrumunda metal çözeltisinin miktarı (eşdeğer mol sayısı) arttıkça, 586 nm dalgaboyunda yeni bir omuz bandının oluştuğu ve absorbansının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.27. D-alanin çözeltisi üzerine Ga(III) çözeltinin eklenmesi sonucu UV–GB spektrumunda gözlenen değişim

D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki etkileşime ait bağlanma stokiyometrisi Benesi-Hildebrand eşitliği ile grafiksel olarak belirlenmiştir. Aşağıdaki (2) numaralı eşitliğe göre  $1/(A-A_0)$  değerlerinin  $1/[Ga(III)]$  değerlerine karşı grafiği çizilmiştir. Şekil 4.28. de gösterilen doğrusal ilişki, bu etkileşimin 1:1 [ML] stokiyometrilik kompleks oluşumunu belirtmektedir.

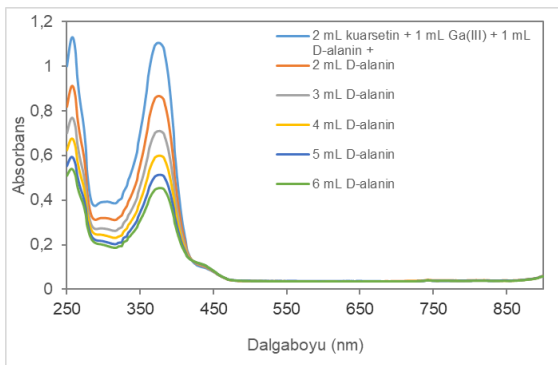
$$\frac{1}{(A-A_0)} = \frac{1}{K \cdot (A_{maks}-A_0)[Ga(III)]} + \frac{1}{(A_{maks}-A_0)} \quad (4.3)$$



Şekil 4.28. D-Alanin-Ga(III) kompleksi için Benesi-Hildebrand grafiği

#### 4.4.4. Kuersetin, D-alanin ve Ga(III) iyonu arasındaki stokiyometri

Stokiyometrik olarak 2:1:1 (Ligand:Metal:Ligand) oranında kuersetin, Ga(III) iyonu ve D-Alanin içeren karışım 257 nm ve 375 nm dalgaboylarında iki şiddetli soğurma bandı; 305 nm ve 444 nm’de zayıf omuz bandları içermektedir. Karışımın üzerine artan hacimlerde D-Alanin çözeltisi eklenmiştir. Şekil 4.29’da verilen UV-GB spektrumunda amino asitin miktarı (eşdeğer mol sayısı) arttıkça soğurma bandları 256 nm ve 377 nm’ye kaymış ve absorbans değerleri azalmıştır. 305 nm’deki zayıf omuz bandı kaybolurken, 444 nm’deki omuz bandının yerinde bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.29. Kuersetin-Ga(III)-amino asit karışımı üzerine D-alanin eklenmesi sonucu UV-GB spektrumunda gözlenen değişim

## 4.5. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi

### 4.5.1. Ligantlara ait antioksidan aktivite sonuçları

Bileşiklerin DPPH radikal süpürme aktivite verileri Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Yüzde inhibisyon aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}})}{(A_{\text{kontrol}})} \times 100 \quad (4.4)$$

$A_{\text{kontrol}}$ : DPPH çözeltisinin absorbansı (örnek eklenmeden önce, yani yalnızca DPPH)

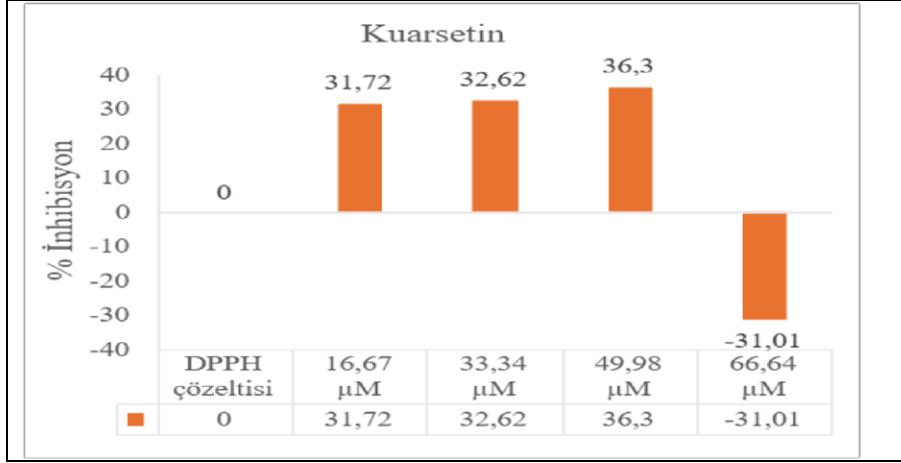
$A_{\text{örnek}}$ : Antioksidan madde (örneğin kuersetin kompleksi) eklenmiş çözeltinin absorbansı

Çizelge 4.5. Bileşiklerin DPPH radikal süpürme aktivite verileri

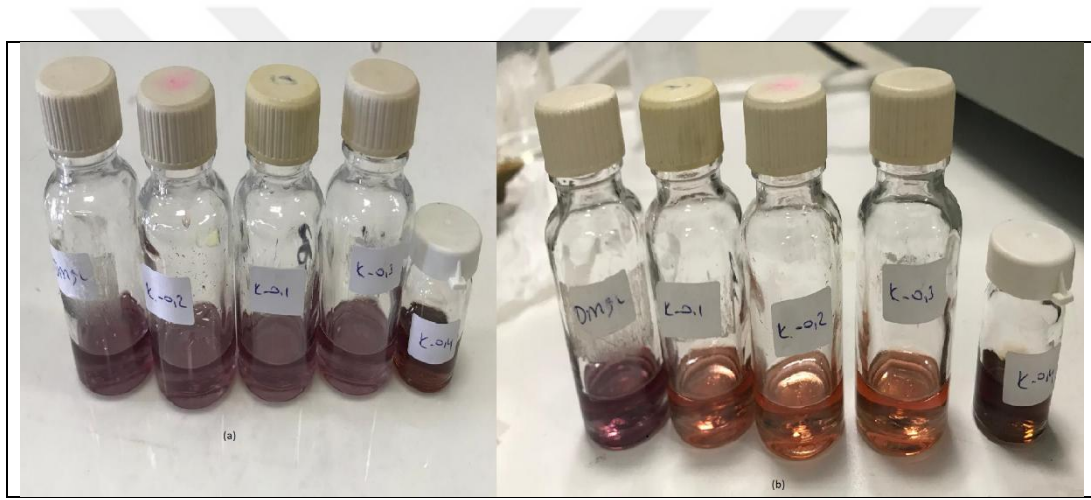
Bileşik	% İnhibisyon				IC <sub>50</sub> (µM)	
	Derişim (µM)				IC <sub>50</sub> (µM)	*R <sup>2</sup>
	16,67	33,34	49,98	66,64		
Kuersetin	31,72	32,62	36,3	-	152,98	0,8903
D-alanin	17,45	22,47	25,24	2,64	154,23	0,9731
D-fenilalanin	3,54	15,43	17,50	10,49	123,60	0,8588
D-valin	23,43	17,08	25,40	12,76	-	-
L-askorbik asit	31,60	26,67	33,24	-	-	-
K-Al-Ga(III)	43,46	58,86	59,92	60,32	23,47	0,6704
K-Fen-Ga(III)	42,08	60,04	62,78	58,33	22,88	0,5074
K-Val-Ga(III)	27,62	47,21	51,09	52,93	52,69	0,7835
K-Al-In(III)	47,36	42,27	41,95	46,76	-	-
K-Fen-In(III)	31,79	24,37	13,51	16,08	-	-
K-Val-In(III)	19,89	28,44	18,1	16,98	-	-

\*Artış gösteren % inhibisyon değerlerine göre çizilen doğru denkleminin eğimine aittir.

Kuersetinin DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.30.'da verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %31,72, %32,62, %36,3, %-31,01 bulundu. Kuersetinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek derişimde ise anlamlı bir aktivite sonucu elde edilememiştir.

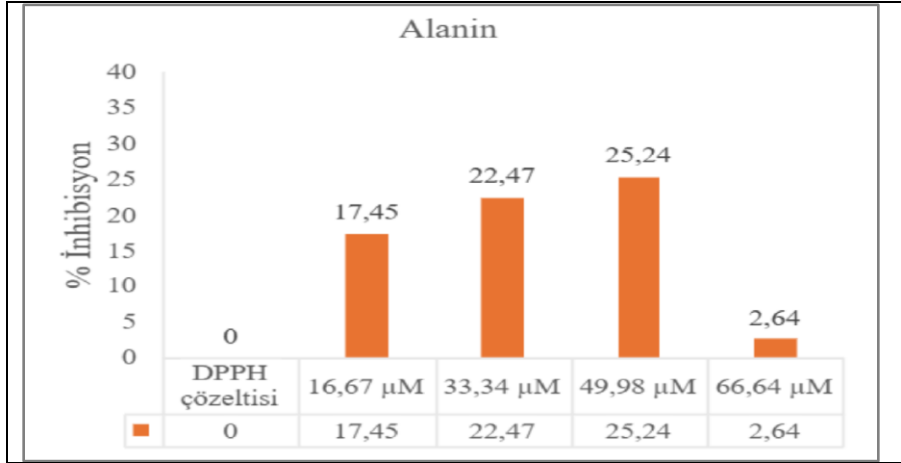


Şekil 4.30. Kuarsetin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri

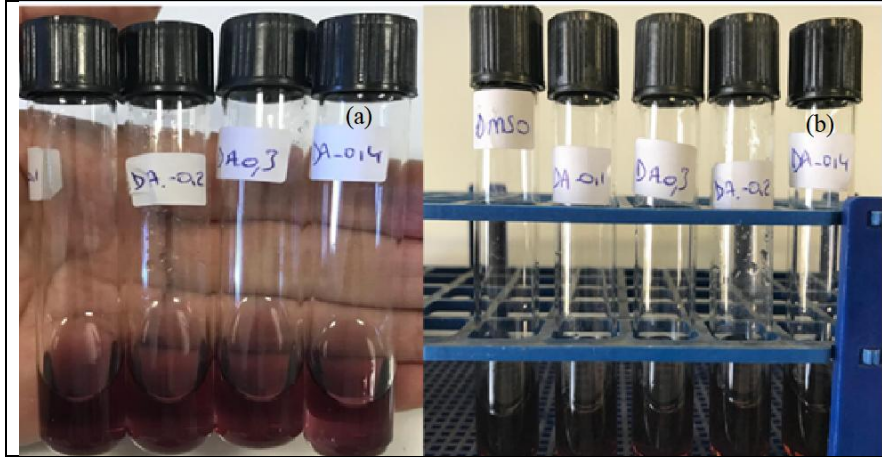


Resim 4.1. DPPH radikal çözeltisine a) Kuarsetin eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. beklendikten sonrasına ait fotoğraflar

D-alaninin DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorban değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.31.'de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %17,45, %22,47, %25,24, %2,64 bulundu. D-alaninin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek konsantrasyonda %2,64 düşük inhibisyon değeri gözlenmiştir.

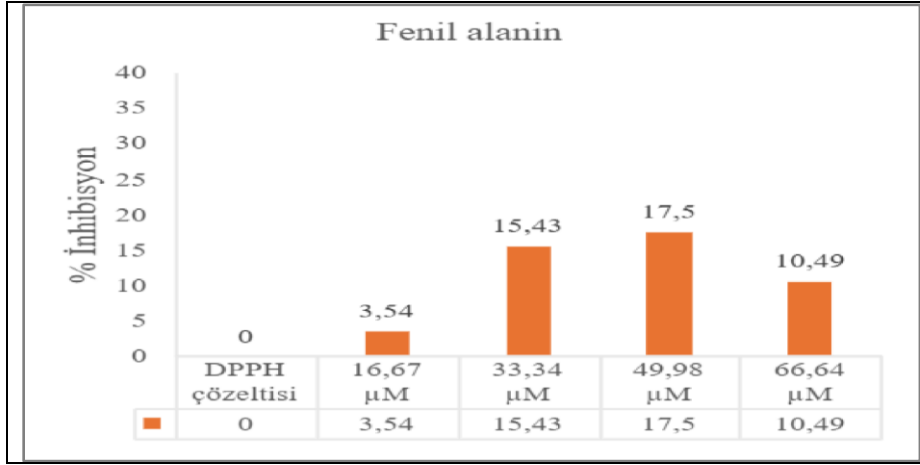


Şekil 4.31. D-alanin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri

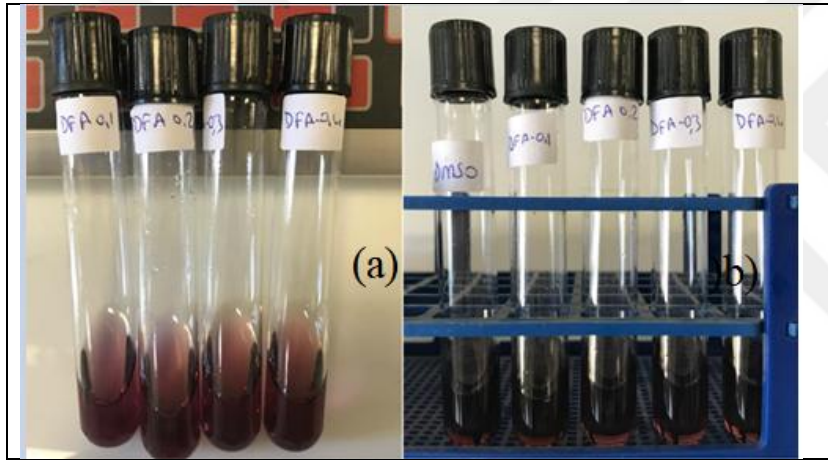


Resim 4.2. DPPH radikal çözeltisine a) D-alanin eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar

D-fenilalanine DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorban değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.32.'de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %3,54 %15,43, %17,50, %10,49 bulundu. D- fenilalanin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek derişimde ise %10,49 düşük inhibisyon değeri gözlenmiştir.

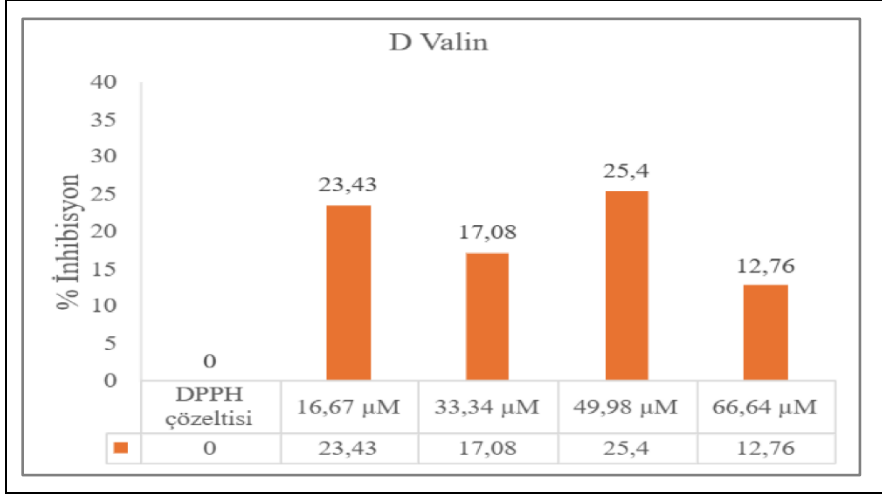


Şekil 4.32. D-fenilalanin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri

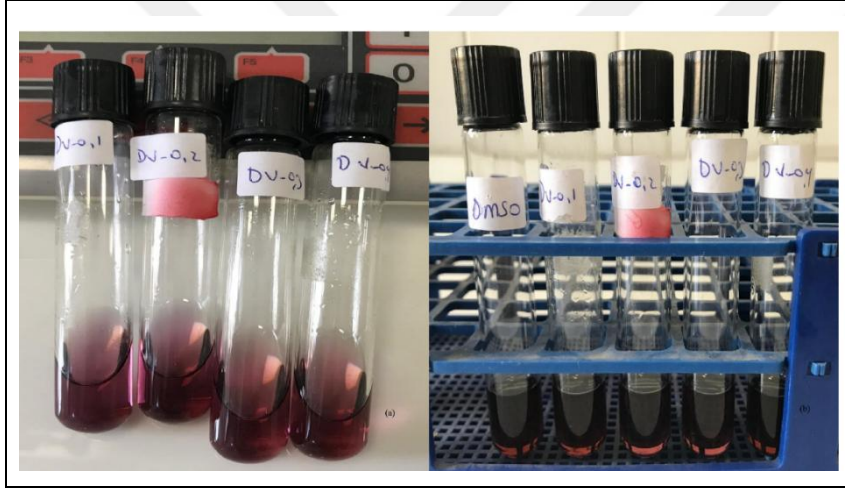


Resim 4.3. DPPH radikal çözeltisine a) D- fenilalanin eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. beklendikten sonrasına ait fotoğraflar

D-Valine ait DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorban değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.33.'de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %23,43 %17,08, %25,40, %12,76 bulundu. D- Valinin farklı derişimleri (16,67-66,64  $\mu$ M) ile yapılan ölçümlerde, bileşğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek derişimde ise %12,76 düşük inhibisyon değeri gözlenmiştir.

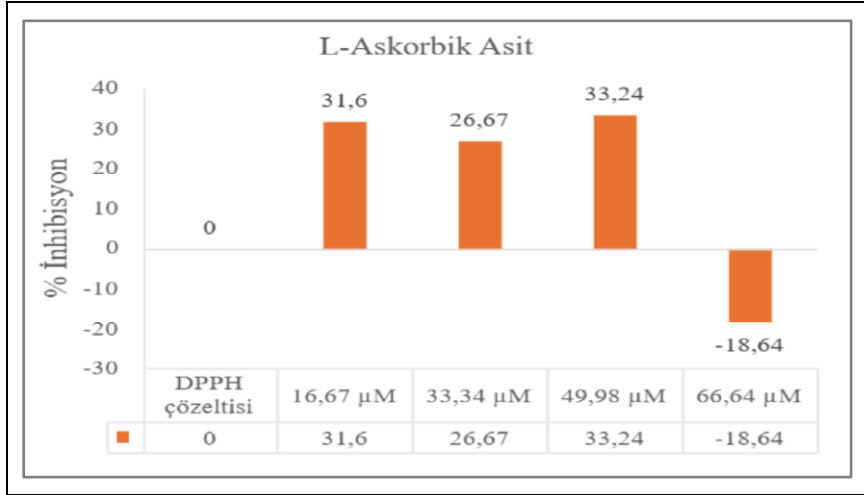


Şekil 4.33. D-Valin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri

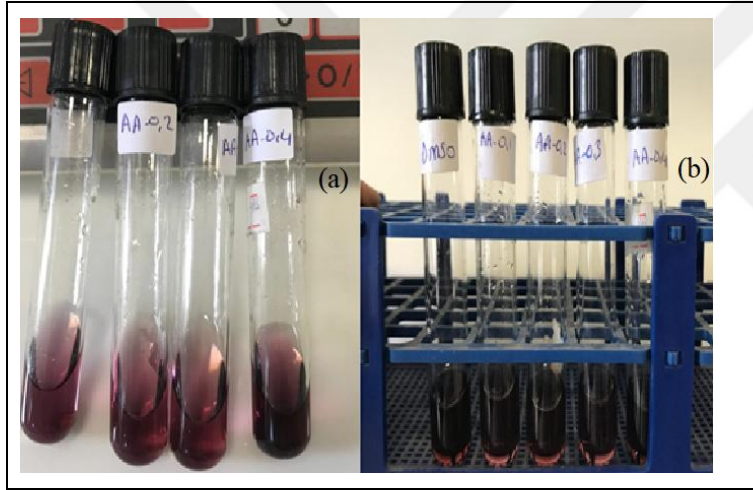


Resim 4.4. DPPH radikal çözeltisine a) D-Valin eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. beledikten sonrasına ait fotoğraflar

L-Askorbik asite DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorban değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.34.'de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %31,6,%26,67, %33,24, %-18,64 bulundu. L-Askorbik asitin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir. Yüksek derişimde ise anlamlı bir aktivite sonucu elde edilememiştir.



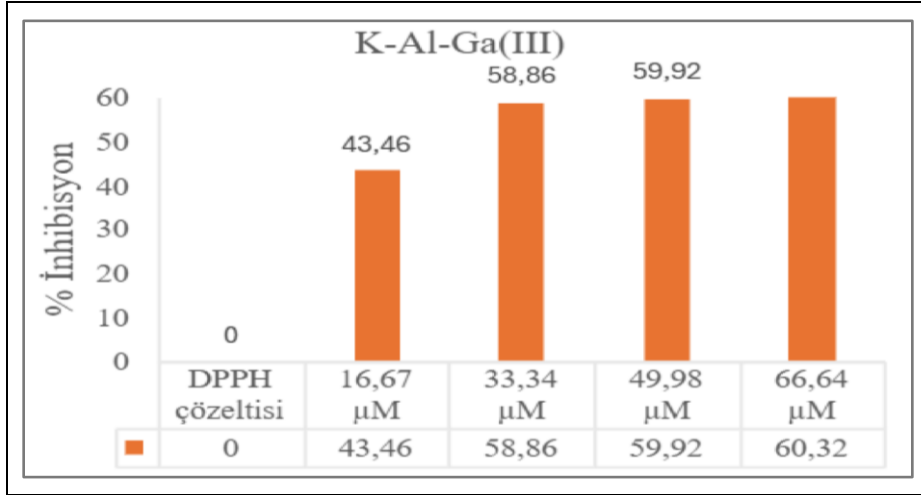
Şekil 4.34. L-Askorbik asit toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri



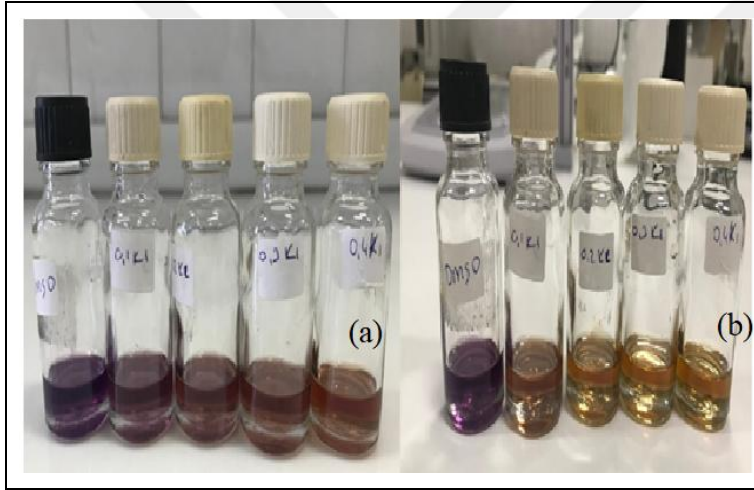
Resim 4.5. DPPH radikal çözeltisine a) L-Askorbik asit eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. beledikten sonrasına ait fotoğraflar

#### 4.5.2. Ga(III) komplekslerine ait antioksidan aktivite sonuçları

K-Al-Ga(III) kompleksi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.35.'da verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %43,46, %58,86, %59,92, %60,32 bulundu. K-Al-Ga(III) kompleksinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir (Güder, 2012).

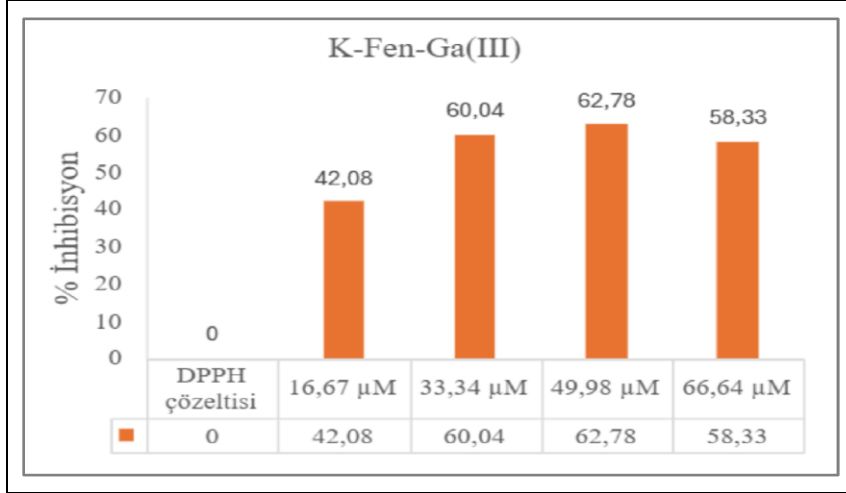


Şekil 4.35. K-Al-Ga(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyon değerleri

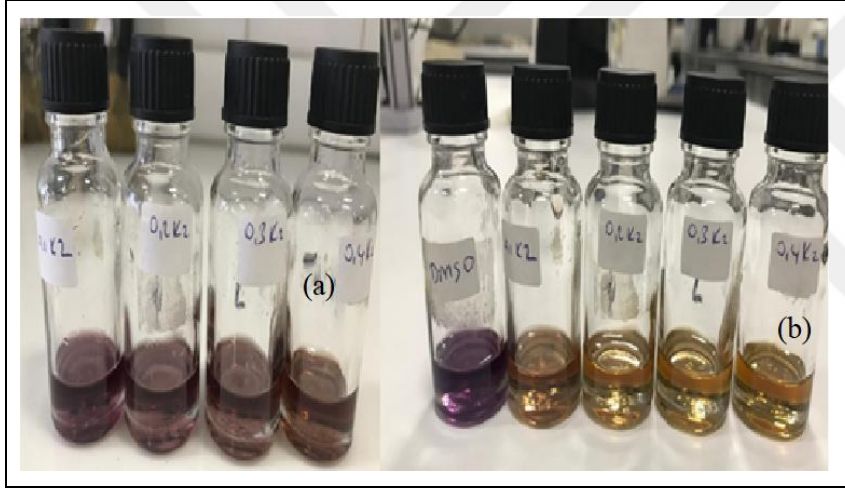


Resim 4.6. DPPH radikal çözeltisine a) K-Al-Ga(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar

K-Fen-Ga(III) kompleksi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.36.'de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %42,08, %60,04, %62,78, %58,33 bulundu. K-Fen-Ga(III) kompleksinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir.

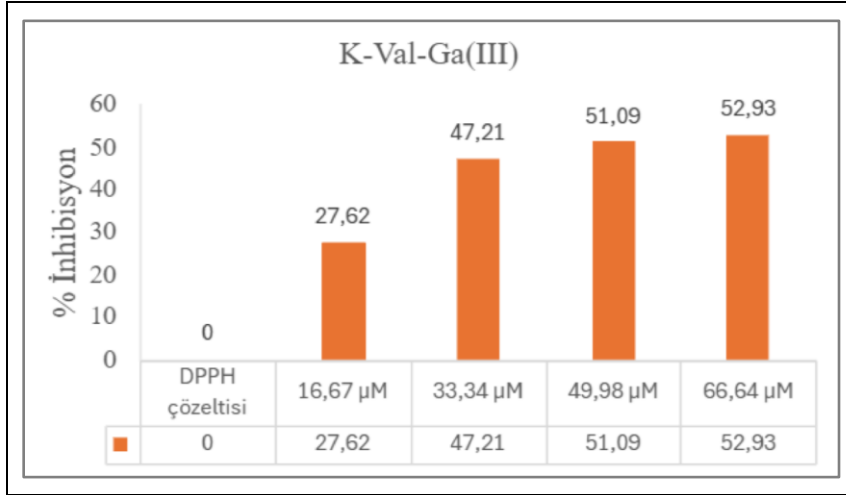


Şekil 4.36. K-Fen-Ga(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri

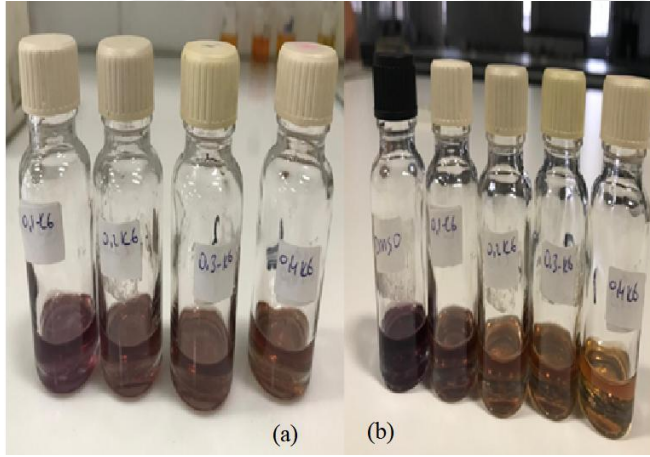


Resim 4.7. DPPH radikal çözeltisine a) K-Fen-Ga(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar

K-Val-Ga(III) kompleksi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.37.'de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %27,62, %47,21, %51,09, %52,93 bulundu. K-Val-Ga(III) kompleksinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir.



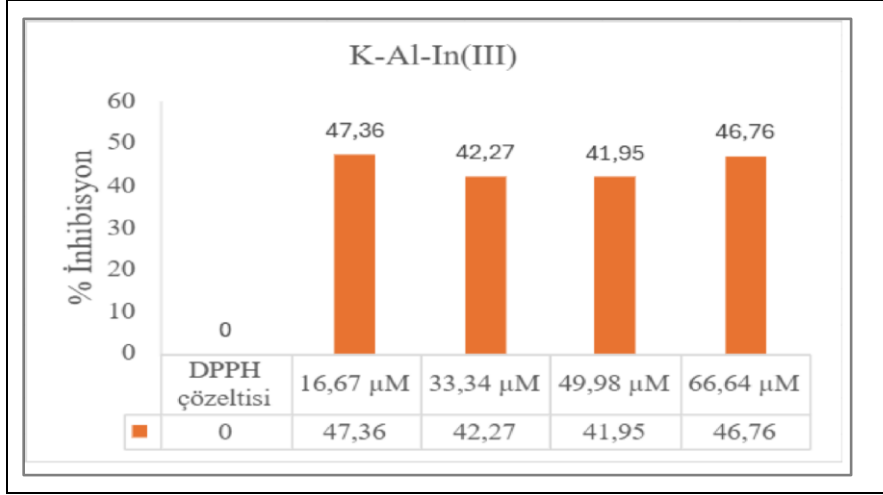
Şekil 4.37. K-Val-Ga(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri



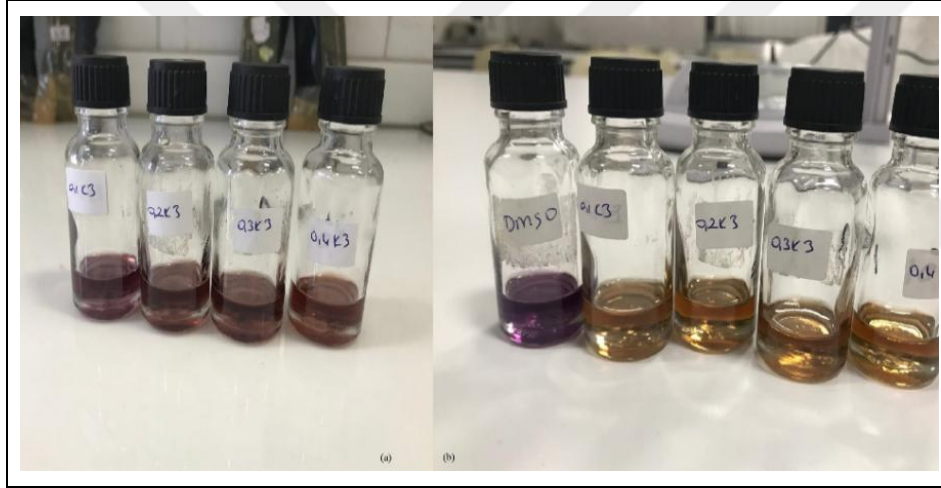
Resim 4.8. DPPH radikal çözeltisine a) K-Val-Ga(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar

#### 4.5.3. In(III) komplekslerine ait antioksidan aktivite sonuçları

K-Al-In(III) kompleksi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm’de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.38.’de verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %47,36, %42,27, %41,95, %46,76 bulundu. K-Al-In(III) kompleksinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da arttığı gözlemlenmiştir.

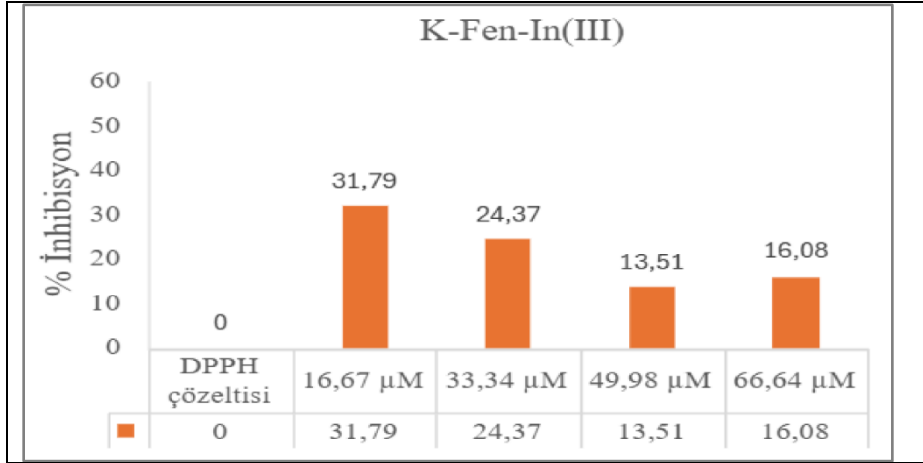


Şekil 4.38. K-Al-In(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri

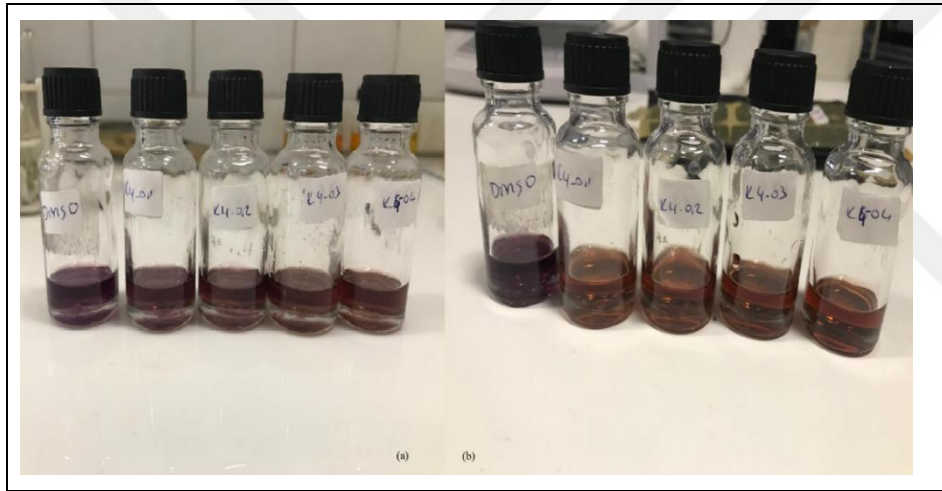


Resim 4.9. DPPH radikal çözeltisine a) K-Al-In(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasına ait fotoğraflar

K-Fen-In(III) kompleksi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.39.'da verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %31,79, %24,37, %13,51, %16,08 bulundu. K-Fen-In(III) kompleksinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da değişim gözlemlenmiştir.

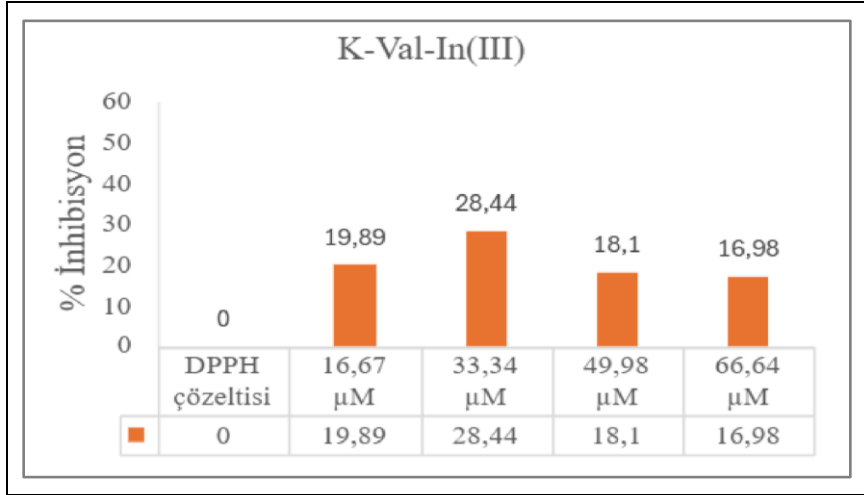


Şekil 4.39. K-Fen-In(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri



Resim 4.10. DPPH radikal çözeltisine a) K-Fen-In(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. beledikten sonrasına ait fotoğraflar

K-Val-In(III) kompleksi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi 517 nm'de ölçülen absorbans değerlerinden hesaplandı. Şekil 4.40.'da verilen inhibisyon değerleri sırasıyla %19,89, %28,44, %18,1, %16,98 bulundu. K-Val-In(III) kompleksinin farklı derişimleri (16,67-66,64 µM) ile yapılan ölçümlerde, bileşiğin derişiminin artmasıyla DPPH inhibisyonunun da derişim gözlemlenmiştir.



Şekil 4.40. K-Val-In(III) kompleksinin toplam antioksidan aktivite inhibisyonu değerleri



Resim 4.11. DPPH radikal çözeltisine a) K-Val-In(III) kompleksi eklendikten hemen sonra b) çözelti karışımı karanlıkta 30 dk. bekledikten sonrasında ait fotoğraflar

## 4.6. Floresans Spektroskopisi Ölçümleri

### 4.6.1. Ga(III) komplekslerinin floresans spektroskopisi ölçümleri

Halevas ve grubu tarafından sunulan çalışmada, kuersetinin metil alkol ortamında ( $10^{-5}$  M) kaydedilen floresans emisyon spektrumunda ( $\lambda_{uyarma} = 380$  nm), 465 nm ve 515 nm dalga boylarında iki adet emisyon bandı gözlenmiştir. Bu piklerin aromatik  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait olduğu kaydedilmiştir (Halevas, 2021).

Sentezlenen Ga(III) ve In(III) komplekslerinin absorpsiyon ve floresans spektroskopisi verileri Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Ga(III) ve In(III) komplekslerinin absorpsiyon ve floresans spektroskopisi verileri

Bileşik	Çözelti Derişim (M)	UV-GB Absorpsiyon		<sup>a,b</sup> FL Emisyon		Stoke kayması (nm)
		$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Emisyon şiddeti (a.u.)	
K-Al-Ga(III)	1×10 <sup>-3</sup>	506	3406,2	416 443 727	515,6 576,9 64,2	63
	1×10 <sup>-4</sup>	380 443	32 727 23 596	431	5593	51
	1×10 <sup>-5</sup>	386 445	29 450 27 630	544	46,6	158
K-Fen-Ga(III)	1×10 <sup>-3</sup>	510	3512,2	437 728	1109 71,85	73
	1×10 <sup>-4</sup>	379 443	30 938 24 577	429	4966	50
	1×10 <sup>-5</sup>	388 444	28 560 28 980	542	5,5	154
K-Val-Ga(III)	1×10 <sup>-3</sup>	502	3384,3	439 727	1531 58,94	63
	1×10 <sup>-4</sup>	384 446	32 036 27 503	416 464 728	1018 796,9 23,12	32
	1×10 <sup>-5</sup>	385 477	30 140 28 930	526	4,85	141
K-Al-In(III)	1×10 <sup>-3</sup>	504	339,3	434 728	2077 62,97	70
	1×10 <sup>-4</sup>	378 451	37 166 18 535	439 <sup>c</sup> 428	9999,9 5935	61
	1×10 <sup>-5</sup>	379 455	38 350 24 320	548	5,06	169
K-Fen-In(III)	1×10 <sup>-3</sup>	-	-	444 727	4807 92,24	-
	1×10 <sup>-4</sup>	443	9657	446 <sup>d</sup> 432	9999,9 1248	3
	1×10 <sup>-5</sup>	378 448	47 920 10 580	524	4,4	146
K-Val-In(III)	1×10 <sup>-3</sup>	507	3496,1	439 855	1100 10,32	68
	1×10 <sup>-4</sup>	376 450	32 061 18 319	421	8172	45
	1×10 <sup>-5</sup>	381 455	27 280 20 130	533	3,12	152

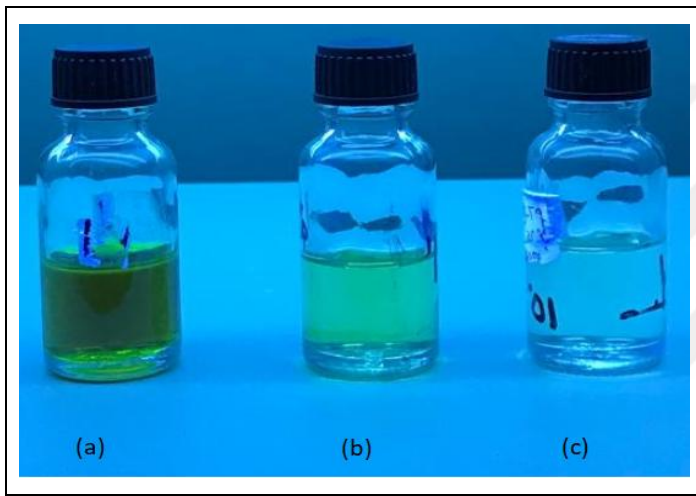
<sup>a</sup>  $\lambda_{\text{uyarma}} = 365 \text{ nm}$ <sup>b</sup> uyarılma slit genişliği 10 nm, emisyon slit genişliği 5 nm<sup>c</sup> uyarılma slit genişliği 10 nm, emisyon slit genişliği 2,5 nm<sup>d</sup> uyarılma slit genişliği 10 nm, emisyon slit genişliği 1 nm

K-Al-Ga(III) kompleksinin floresans spektrumu Şekil 4.41.'de verilmiştir.

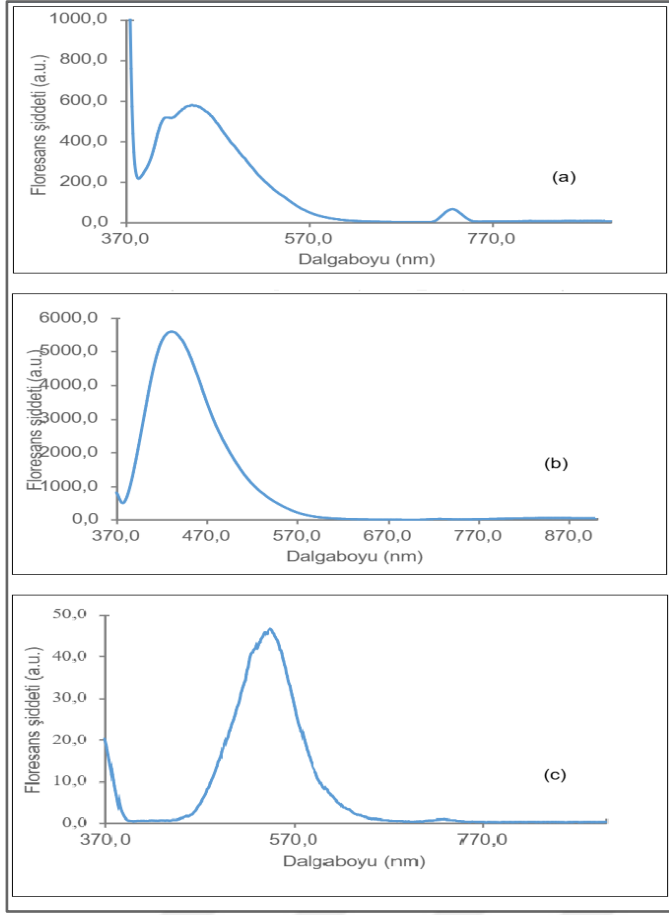
- a) 416 nm dalga boyundaki omuz yapısı, 515,6'da gözlenen floresans şiddetine karşılık gelir ve bu, ana pikten daha düşük şiddetle yayılan bir emisyonu ifade eder. Bu emisyon, molekülün yüksek enerjili bir uyarılma sonrasında titreşimsel alt seviyeler arasında yaptığı geçişlerle ilişkilidir. 443 nm dalga boyunda 576,9'da gözlemlenen maksimum emisyon, güçlü bir floresans aktivitesinin olduğunu gösterir. Bu geçiş, uyarılmış singlet

halden ( $S_1$ ) temel hale ( $S_0$ ) spin-izinli bir geçişle gerçekleşir. 727 nm dalga boyunda ise 64,2'deki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir. Bu emisyon, tipik olarak triplet halden ( $T_1$ ) temel hale yapılan geçişlere işaret eder. (Lakowicz, 2006).

- b) 431 nm dalga boyunda gözlemlenen 5593'deki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterir.
- c) 544 nm dalga boyunda ise 46,6'da gözlemlenen maksimum emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.



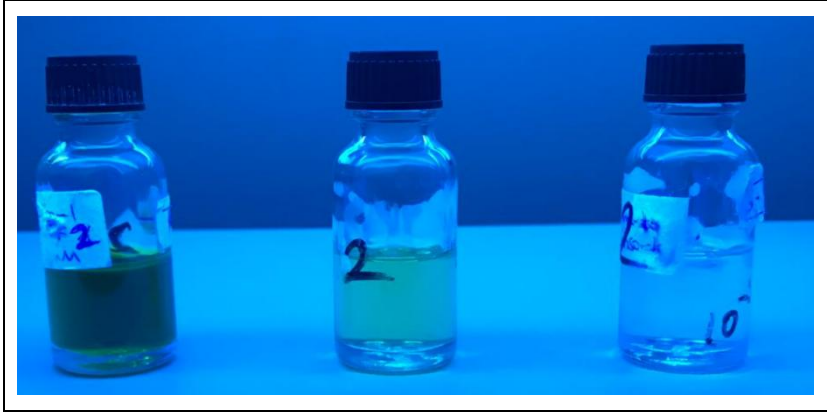
Resim 4.12. K-Al-Ga(III) kompleksinin (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$  nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları



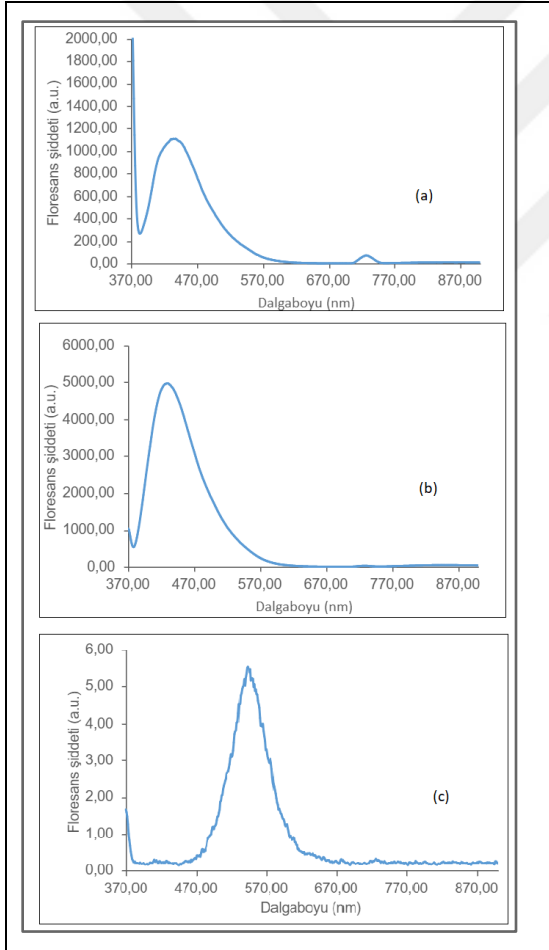
Şekil 4.41. K-Al-Ga(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M ( $\lambda_{uyarma}=365$  nm)

K-Fen-Ga(III) kompleksinin floresans spektrumu Şekil 4.42.'de verilmiştir.

- 437 nm dalga boyunda gözlemlenen 1109'daki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu emisyon, molekülün uyarılmış durumdan temel hale geçişi sırasında ortaya çıkar. 728 nm dalga boyunda ise 71,85'teki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir. Bu geçiş, genellikle triplet halden temel hale yapılan geçişlerle bağlantılıdır ve fosforesans benzeri bir etki gözlemlenebilir.
- 429 nm dalga boyunda gözlemlenen 4966'daki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder.
- 542 nm dalga boyunda gözlemlenen 5,5'teki maksimum emisyon ise molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.



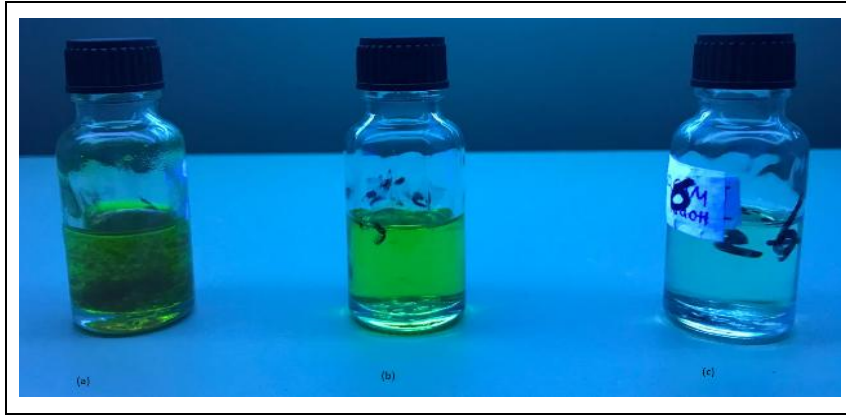
Resim 4.13. K-Fen-Ga(III) kompleksinin (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$  nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları



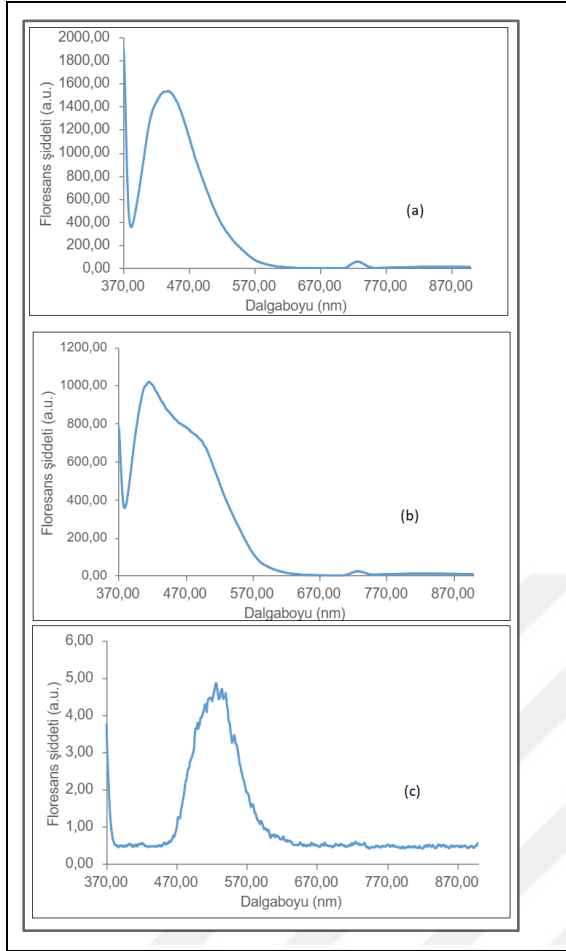
Şekil 4.42. K-Fen-Ga(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M ( $\lambda_{uyarma}=365$  nm)

K-Val-Ga(III) kompleksinin floresans spektrumu Şekil 4.43.'de verilmiştir.

- a) 439 nm dalga boyunda gözlemlenen 1531'deki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu emisyon, molekülün uyarılmış durumdan temel hale geçişi sırasında ortaya çıkar. 727 nm dalga boyunda ise 58,94'teki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir. Bu geçiş, genellikle triplet halden temel hale yapılan geçişlerle bağlantılıdır ve fosforesans benzeri bir etki gözlemlenebilir.
- b) Ana pik 416 nm dalga boyunda gözlemlenen 1018'deki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Omuz yapısı 464 nm dalga boyunda, 796,90'da gözlemlenen emisyon, ana pikten daha düşük şiddette olan ve belirli bir dalga boyu aralığında yayılan bir emisyonu ifade eder. Bu omuz, molekülün uyarılma sonrası geçici veya daha az kararlı bir uyarılmış halden geçişini yansıtır. 728 nm dalga boyunda ise 23,12'deki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.
- c) 526 nm dalga boyunda gözlemlenen 4,85'teki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.



Resim 4.14. K-Val-Ga(III) kompleksinin (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$  nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları



Şekil 4.43. K-Val-Ga(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M ( $\lambda_{uyarma}=365$  nm)

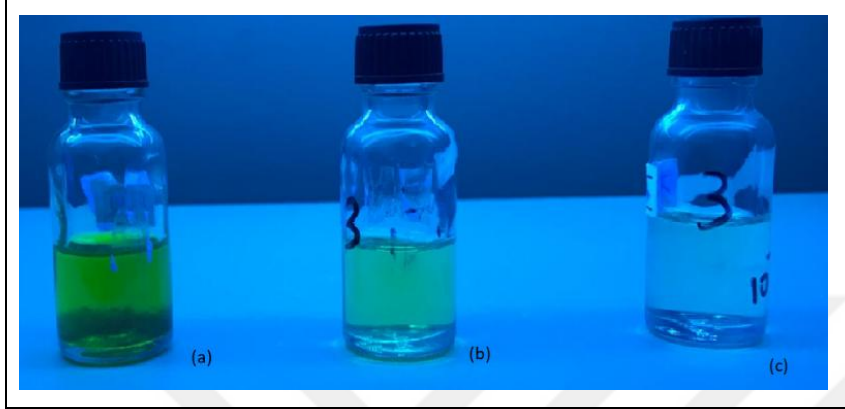
#### 4.6.2. In(III) komplekslerinin floresans spektroskopisi ölçümleri

K-Al- In(III) kompleksinin floresans spektrumu Şekil 4.44.'de verilmiştir.

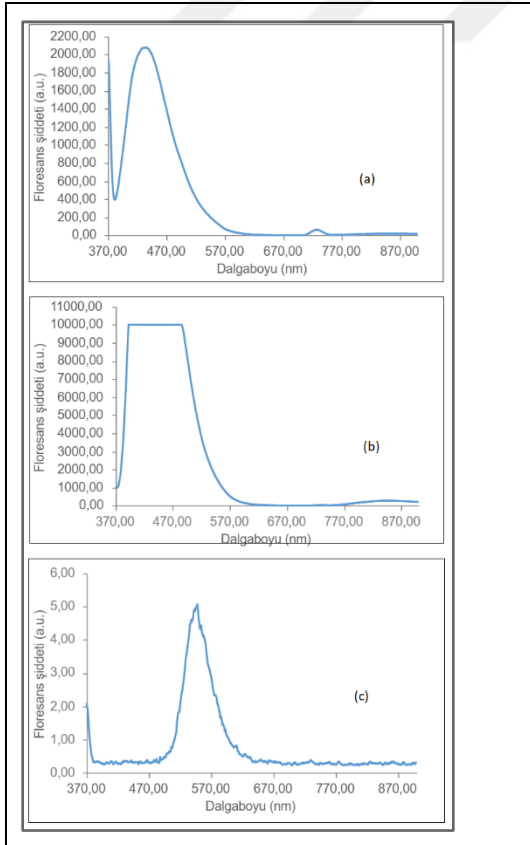
- 434 nm dalga boyunda gözlemlenen 2077'deki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu emisyon, molekülün uyarılma sonrası uyarılmış durumdan temel hale geçişi sırasında ortaya çıkar. 728 nm dalga boyunda ise 62,97'deki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir. Bu geçiş genellikle triplet halden temel hale yapılan geçişlerle bağlantılıdır ve fosforesans benzeri bir etki gözlemlenebilir.
- 439 nm dalga boyu aralığında gözlemlenen 9999,90'daki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu dalga

boyu aralığı, molekülün yüksek enerjili geçişlerinden ve geniş emisyon spektrumu içeren bir floresans olayından kaynaklanan emisyonu yansıtır.

- c) 548 nm dalga boyunda gözlemlenen 5,06'daki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.



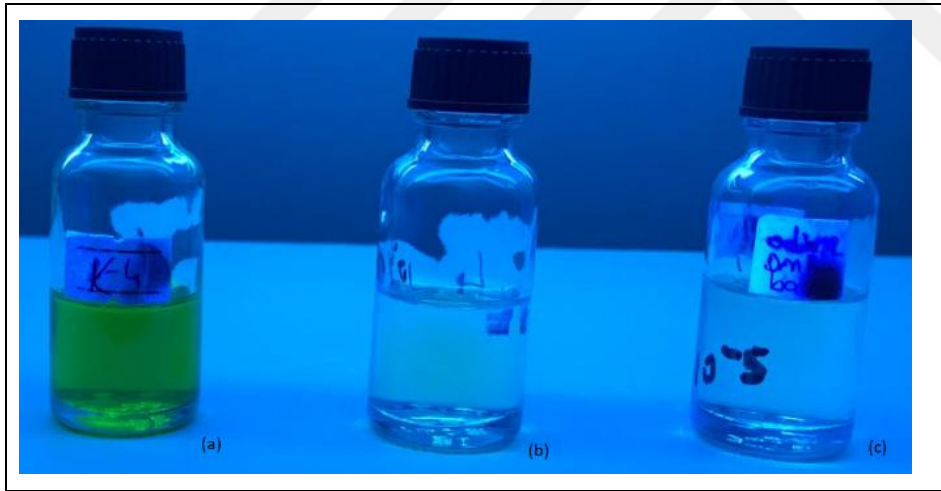
Resim 4.15. K-Al-In(III) kompleksinin (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$  nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları



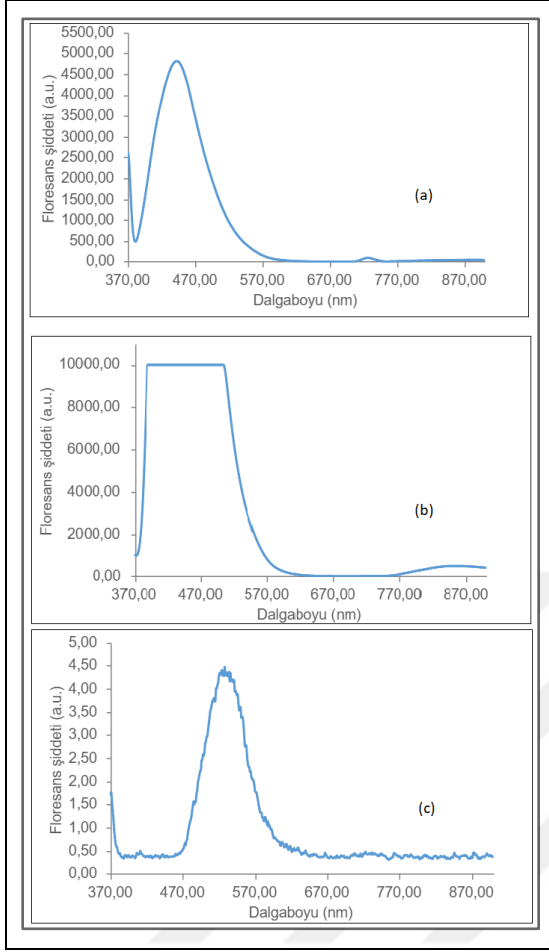
Şekil 4.44. K-Al-In(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M ( $\lambda_{uyarma}=365$  nm)

K-Fen-In(III) kompleksinin floresans spektrumu Şekil 4.45.'de verilmiştir.

- 444 nm dalga boyunda gözlemlenen 4807'deki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu emisyon, molekülün uyarılma sonrası uyarılmış durumdan temel hale geçişi sırasında ortaya çıkar. 727 nm dalga boyunda ise 92,24'teki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir. Bu geçiş, genellikle triplet halden temel hale yapılan geçişlerle bağlantılıdır ve fosforesans benzeri bir etki gözlemlenebilir.
- 446 nm dalga boyu aralığında gözlemlenen 9999,90'daki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu geniş dalga boyu aralığı, molekülün yüksek enerjili geçişlerinden ve geniş bir emisyon spektrumundan kaynaklanan floresans olayını yansıtır.
- 524 nm dalga boyunda gözlemlenen 4,40'daki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.



Resim 4.16. K-Fen -In(III) kompleksinin (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$  nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları

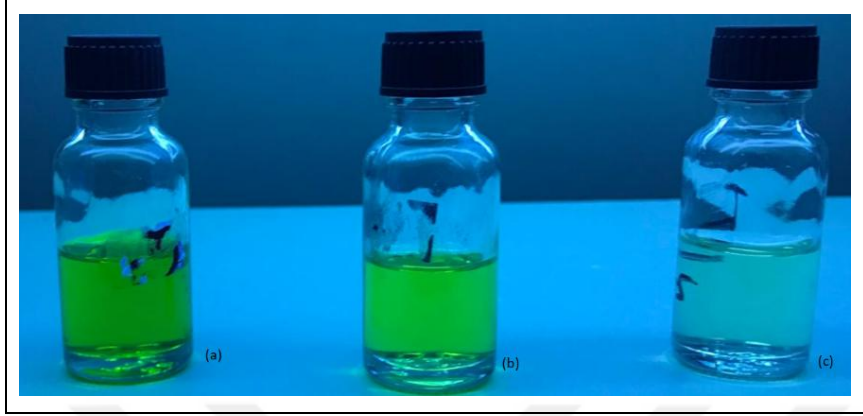


Şekil 4.45. Kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M ( $\lambda_{uyarma}=365$  nm)

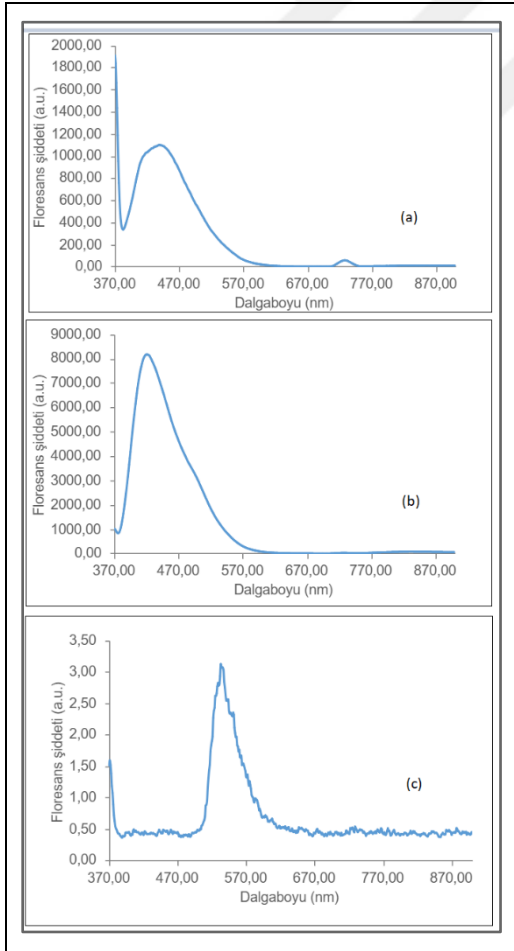
K-Val-In(III) kompleksinin floresans spektrumu Şekil 4.46.'de verilmiştir.

- 439 nm dalga boyunda gözlemlenen 1100'daki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu emisyon, molekülün uyarılma sonrası yüksek enerjili bir uyarılmadan temel hale geçişi sırasında ortaya çıkar. 855 nm dalga boyunda ise 10,32'deki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir. Bu geçiş, genellikle triplet halden temel hale yapılan geçişlerle bağlantılıdır ve fosforesans benzeri bir etki gözlemlenebilir.
- 421 nm dalga boyunda gözlemlenen 8172'deki maksimum emisyon, floresans aktivitesinin güçlü olduğunu ve belirgin bir emisyon gösterdiğini ifade eder. Bu emisyon, muhtemelen molekülün yüksek enerjili bir geçişi ile ilişkilidir.

- c) 533 nm dalga boyunda gözlemlenen 3,12'deki emisyon, molekülün daha düşük enerjili bir elektronik geçişle ilişkili olduğunu gösterir.



Resim 4.17. K-Val -In(III) kompleksinin (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M derişimindeki çözeltilerinin UV lamba ( $\lambda = 365$  nm) ile uyarıldıktan sonraki fotoğrafları



Şekil 4.46. K-Val-In(III) kompleksinin floresans emisyon spektrumu (a)  $1 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1 \times 10^{-4}$  M, (c)  $1 \times 10^{-5}$  M ( $\lambda_{uyarma}=365$  nm)



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kuersetin ve bazı D-amino asitler (alanin, fenilalanin, valin) kullanılarak, üç adet galyum(III) ve üç adet indiyum(III) kompleksi sentezlenmiştir. İki farklı ligand içeren bu yeni komplekslerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-GB, toz XRD spektroskopisi, elemental (CHN) ve termal analiz, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatılmıştır. Diyamanyetik Ga(III) ve In(III) kompleksleri genel olarak [M(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>) ]·nH<sub>2</sub>O (L<sub>1</sub> : Kuersetin, L<sub>2</sub> : D-amino asit) kapalı yapı formülüne sahiptir. Galyum ve indiyum iyonlarına iki kuersetin molekülü ve bir adet amino asit molekülü bağlanarak, altılı koordinasyona ve oktahedral geometriye sahip bir kompleks yapısı meydana getirmiştir. Kuersetin molekülü 3 numaralı (-OH) ve 4 numaralı (-C=O) oksijen atomlarını kullanarak metal iyonuna iki dişli olarak bağlanmıştır. Amino asit molekülü ise karboksilat ve amino gruplarını kullanarak metal katyonu etrafındaki iki koordinasyon köşesine yerleşmiştir. Bu komplekslerin tekçekirdekli yapıda olduğu ve çözeltide iletken özellik göstermediği belirlenmiştir.

Kuersetin ve D-amino asitler ile galyum ve indiyum komplekslerinin antioksidan özellikleri DPPH radikal süpürme yöntemi ile incelenmiştir. Bileşiklerin DMSO ortamında farklı derişimdeki (16,67 µM–66,64 µM) çözeltileri hazırlanmış ve 517 nm dalga boyundaki absorbans değerleri UV-GB absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür. Kuersetinin % inhibisyon değeri 31,72–36,3 aralığındadır. Bu sonuç, kuersetinin amino asitler ile standart madde olarak kullanılan L-askorbik asitten daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. İncelenen bileşikler arasında Ga(III) kompleksleri en yüksek inhibisyon değerine sahiptir. Genel olarak bileşiklerin derişimi arttıkça antioksidan aktiviteleri artmaktadır, ancak bu artış doğrusallık göstermemektedir. En yüksek derişimde belirgin bir sapmanın olduğu belirlenmiştir. Bileşiklerin IC<sub>50</sub> değerleri 22,88 ve 154,23 µM aralığında olup, K-Al-Ga(III) ve K-Fen-Ga(III) en etkin radikal süpürücü komplekslerdir.

Yeni sentezlenen Ga(III) ve In(III) komplekslerinin floresans emisyon spektrumları DMF ortamında kaydedilmiştir. Bileşiklerin farklı derişimlerde (10<sup>-3</sup> –10<sup>-5</sup> M) çözeltileri hazırlanmış ve 365 nm dalga boyundaki ışık ile uyarılmıştır. Sırasıyla D-alanin, D-fenilalanin ve D-valin amino asitlerini içeren Ga(III) komplekslerinin emisyon bandı 416–544 nm, 429–542 nm ve 416–526 nm aralığında gözlenmiştir. In(III) komplekslerinin emisyon bandı ise nispeten daha yüksek dalgaboyuna kaymış ve sırasıyla 434–548 nm, 444–

524 nm ve 439–533 nm aralığında tespit edilmiştir. Genel olarak çözelti derişimi azaldıkça floresans emisyon şiddetinin arttığı ve bazı komplekslerin emisyon bandının kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Ancak en seyreltik çözeltide emisyon şiddetinin çok keskin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Galyum ve indiyum iyonları son yörüngelerinde tam dolu ( $ns^2np^6$ ) elektronik dizilime sahip olduğundan liganttan-metale veya metalden-liganda doğru bir elektronik geçiş olmadığı; spektrumda gözlenen emisyon bandlarının kuersetin ligantına ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Tez kapsamında sentezlenen bu yeni galyum ve indiyum komplekslerinin farklı biyolojik aktivite ve özellikleri (antibakteriyel, antifungal, sitotoksik, DNA-bağlama) incelenebilir. Bu komplekslerin kataliz ve elektrokimyasal çalışmaları da yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Akkuş, N., (2020). *Galyum (III) ve indiyum (III) ftalosiyanın bileşiklerinin fotodinamik terapi yöntemiyle MCF-7 meme kanseri tedavisinde kullanılabilirliklerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 66–78.
- Akus, Y., (2010). *Ihlamur (Tilia cordata) ve nane (Mentha piperita)'de toplam fenol/flavonoid miktarları ve antioksidan aktivitelerinin metal içeriği ile değişiminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 12–23.
- Alkayarı, R., (2023). *Ekstraksiyon süresi ve pH'nın kırmızı pancarın toplam fenolik madde içeriği ve antioksidan aktivitesi üzerindeki etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 143–158.
- Alper, P., Erkisa, M., Genckal, H. M., Sahin, S., Ulukaya, E. ve Ari, F., (2019). Yeni nikel(II) ve bakır(II) flavonoid komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, kanser karşıtı ve antioksidan aktivitesi, *Journal of Molecular Structure*, 1196, 783–792.
- Aun Raza, Xu, X., Xia, L., Xia, C., Tang, J. and Ouyang, Z., (2016). Quercetin-iron complex: Synthesis, characterization, antioxidant, DNA binding, DNA cleavage, and antibacterial activity studies, *Journal of Fluorescence*, 26, 2023–2031.
- Aydın, İ., (2015). *Antioxidant capacity and flavonoid diversity of Prosopis farcta*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 111–122.
- Bardakçı, E., (2017). *Bazı sentetik antioksidanların 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal süpürme kapasitesi yöntemi ile antioksidan aktivitelerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 27–43.
- Bayram, S., (2019). *Etanol kosolventli süperkritik karbondioksit özütlemesi metodu ile kırmızı kantaron bitkisinden ilaç etken maddesi flavonoidlerin ve toplam antioksidan maddelerin tespiti*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 189–204.
- Bekar, A., (2011). *Trabzon yöresi propolisinin yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile fenolik bileşiklerinin belirlenmesi ve antioksidan aktivitelerinin tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, , Yüksek Lisans Ankara, 131–142.
- Bostan, M., (2024). *Heterohalkalı bileşiklerden yola çıkarak yeni sentetik amino asitlerin eldesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 17–31.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. and Berset, C., (1995). Use of free radical method to evaluation of antioxidant activity, *LWT - Food Science and Technology*, 28(1), 25–30.
- Bukhari, S. B., Memona, S., Tahir, M. M. and Bhangar, M. I., (2008). Synthesis, characterization, and investigation of antioxidant activity of cobalt-quercetin complex, *Journal of Molecular Structure*, 892, 39–46.

- Chen, W., Sun, S., Cao, W., Liang, Y. and Song, J., (2009). Kuersetin–Cr(III) kompleksinin antioksidan özelliği: Cr(III) iyonunun rolü, *Journal of Molecular Structure*, 918, 194–197.
- Çakır, İ. B., (2015). *Bazı flavonoidlerin antioksidan kapasitelerinin belirlenmesi, asetilkolinesteraz ve karbonik anhidraz enzimleri üzerine etkilerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağrı, 29–43.
- Çelik, N., (2023). *Meme kanserinde HDL, LDL ve kuersetinin apoptoza etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 183–196.
- Çınar, E., (2012). *Uzun ışıklı lantanit katkılı nanotaniciklerinin sentezi, karakterizasyonu ve luminesans özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 102–115.
- Dolatabadi, J. E. N. and Kashanian, S., (2010). Kuersetin ve metal komplekslerinin DNA ile etkileşiminin moleküler yönleri, *Food Research International*, 43, 228.
- Döne, G., (2021). *Cu(II) flavonoid kompleksinin akciğer kanseri hücreleri üzerindeki sitotoksik ve apoptotik etkilerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 172–189.
- Elabd, A. A. and Elhefnawy, O. A., (2022). A new benzeneacetic acid derivative-based sensor for assessing thorium (IV) in aqueous solution based on aggregation caused quenching (ACQ) and aggregation induced emission (AIE), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 428, 113866.
- Geary, W. J., (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 7, 81–122.
- Gençkal, H. M., Erkisa, M., Alper, P., Sahin, S., Ulukaya, E. ve Ari, F., (2019). Kuersetin ile Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin karışık ligand kompleksleri ve diimin ligandları: sentez, karakterizasyon, anti-kanser ve antioksidan aktivite, *Journal of Molecular Structure*, 6, 161–162.
- Gençtürk, N. Ç., (2020). *Küçük hücreli dışı akciğer kanseri hücre hattında kuersetin ve Bevacizumab'ın kombine etkisinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 108–123.
- Gönül, İ., (2016). *Farklı fonksiyonel grup içeren Schiff bazı ligandları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve antioksidan kapasitesi, süperoksit dismutaz enzim aktivitesi ve fotoluminesans özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 59–75.
- Güder, A., (2012). *Vitis labrusca L. (kokulu üzüm) nin antioksidan aktivitesi, resveratrolün izolasyonu ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 12–25.

- Halevas, E., Mavroidi, B., Pelecanou, M. and Hatzidimitriou, A. G., (2021). Structurally characterized zinc complexes of flavonoids chrysin and quercetin with antioxidant potential, *Inorganica Chimica Acta*, 523, 120407.
- Işık, E., (2017). *Yabani Prunus, Sorbus ve Diospyros türlerinde bazı fenolik maddelerin tayini ve yeni bir antioksidan kapasite tayin metodunun (Chromac) geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 113–124.
- Jamal, A. N., (2024). *Floresans özellik gösteren naftilimit türevli Schiff baz bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 42–58.
- Kalender, Ö., (2016). *İndiyum'un Nnno B2O3/ZrO2 üzerinde ayrılması/zenginleştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırşehir, 31–47.
- Karakaya, S. ve El, S. N., (1997). Flavonoidler ve sağlık, *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 2, 54–60.
- Kasprzak, M. M., Erxleben, A. and Ochocki, J., (2015a). Flavonoid metal komplekslerinin özellikleri ve uygulamaları, *RSC Advances*, 5, 45853–45854.
- Kasprzak, M. M., Erxleben, A. and Ochocki, J., (2015b). Properties and applications of flavonoid metal complexes, *RSC Advances*, 5, 5853–45877.
- Korkmaz, Ü., (2019). *Piridin türevi oksim ligandları ve bazı amino asitler ile karışık ligandlı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, 102–114.
- Körfeci, E., (2024). *Onobrychis silvanensis Sp. nov. endemik türünün antimikrobiyal, antioksidan ve fenolik özelliklerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 19–34.
- Köstekci, H. N., (2017). *Yeni sentezlenen bazı Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin floresans özellikleri incelenerek sulara metal analizinde kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 77–89.
- Kumar, S. and Pandey, A. K., (2013). Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview, *The Scientific World Journal*, 2013, 1–16.
- Lakowicz, J. R., (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy* (3rd ed.). New York: Springer, 36–42.
- Mariselvam, K. and Liu, J., (2021). Down-conversion luminescence and shielding parameters of Dy<sup>3+</sup>: NFBT glass for white LED and radiation applications, *Optical Materials*, 114, 110997.
- Mayer, S., (2020). Synthesis of new anticancer Vinca alkaloids and flavone alkaloids, *Results in Chemistry of Natural Organic Compounds*, 1, 15–18.
- Moskuag, J. O., Carlson, H., Myhrstad, M. and Blomhoff, R., (2004). Molecular imaging of the biological effects of quercetin and quercetin-rich foods, *Mechanisms of Ageing and Development*, 125(4), 315–324.

- Okan, O. T., Varlıbaş, H., Öz, M., & Deniz, İ. (2013). Antioksidan analiz yöntemleri ve doğu karadeniz bölgesinde antioksidan kaynağı olarak kullanılabilecek odun dışı bazı bitkisel ürünler. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 13(1), 48-59.
- Özel, S., (2021). *Bazı apigenin ve kuersetin benzeri bileşiklerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 61–75.
- Podsedek, A., (2007). Natural antioxidants and antioxidant capacity of Brassica vegetables: a review, *LWT-Food Science and Technology*, 40(1), 1–11.
- Pusz, J., Nitka, B., Zielinska, A. and Wawer, İ., (2000). Krisinli Al(III), Ga(III) ve In(III) komplekslerinin sentezi ve fizikokimyasal özellikleri, *Microchemical Journal*, 245–253.
- Sadauki, G., (2024). *Orthilia secunda'dan kromatografik yöntemle amino asit, element, vitamin, fenolik ve flavonoidlerin analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Üsküdar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 108–122.
- Sarwar, A., Saharin, S. M., Bahron, H. and Alias, Y., (2021). Dual emissive dinuclear iridium(III) azomethine complexes: synthesis, luminescence, thermal stability and antibacterial studies, *Journal of Luminescence*, 233, 117861.
- Sivasankaran Nair, M. and Selwin Joseyphus, R., (2008). Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanillin and dl- $\alpha$ -aminobutyric acid, *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 749–753.
- Şengül, S., (2024). *Sideritis hispida P. H. Davis türünden gümüş nanopartikül sentezlenmesi ve antioksidan aktivitesinin değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 140–153.
- Tan, J., Zhu, L., & Wang, B. (2009). DNA binding and cleavage activity of quercetin-nickel(II) complex. *Dalton Transactions*, (24), 4722–4728
- Taş, N., (2020). *Yeni amino asit esaslı Schiff bazları ile Zn(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve çeşitli kanser hücre hatlarında antiproliferatif etkileri*. Doktora Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 69–83.
- Topel, Ö., (2009). *Galyum(III) ve indiyum(III) tiyosiyanat komplekslerinin termodinamik ve solvasyon özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 117–132.
- Topuz, F., (2007). *Süs bitkilerinden flavonoid 3'-hidroksilaz flavonoid 3'5'-hidroksilaz enzimlerinin klonlamaları, karakterizasyonları ve substrat spesifitelerinin çalışılması*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 93–107.
- Tüfekyapan, T., (2019). *Bazı amino asitler ve benzoiltiyoyüre ligandları ile karışık ligandlı geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir, 37–49.

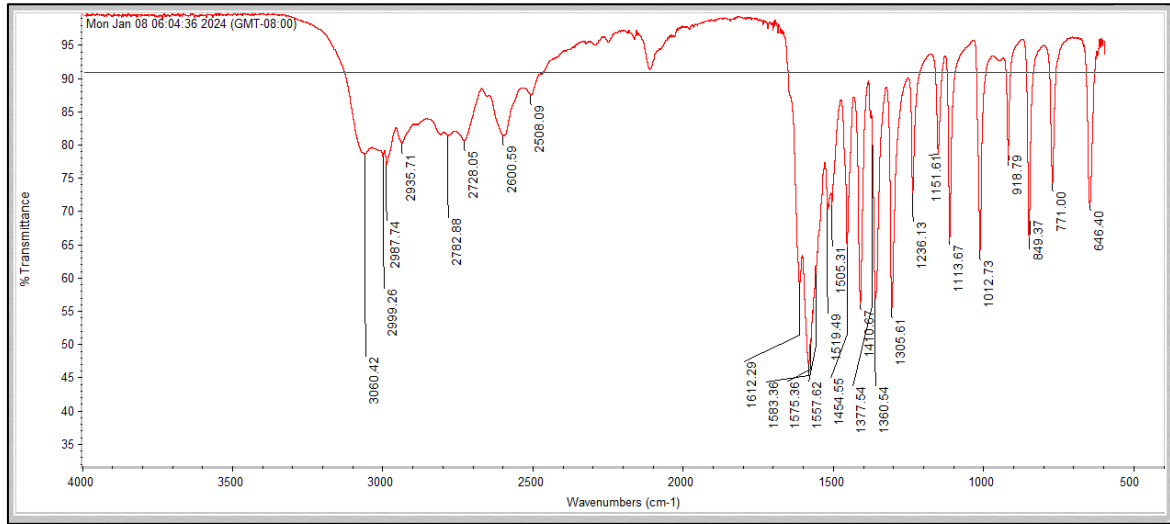
- Vefaoğlu, V., (2024). *Kenevir (Cannabis sativa L.) bitkisinin kimyasal bileşik içeriğinin, antioksidan aktivitesinin ve asetilkolin esteraz enzimi inhibisyonunun belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muş, 158–172.
- Venugopal, N., Krishnamurthy, G., Bhojyanaik, H. S. and Giridhar, M., (2019). Novel bioactive azo-azomethine based Cu (II), Co (II) and Ni(II) complexes, structural determination and biological activity, *Journal of Molecular Structure*, 1191, 85–94.
- Xu, D., Hu, M. J., Wang, Y. Q. and Cui, Y. L. (2019). Antioxidant activities of quercetin and its complexes for medicinal application. *Molecules*, 24(6), 1123.
- Yalçın, A. S., Yılmaz, A. M., Altundağ, E. M. ve Koçtürk, S., (2017). Kurkumin, kuersetin ve çay kateşinlerinin anti-kanser etkileri, *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(19–29), 22–24.
- Yıldız, A. N., (2024). *Metal içeren hekzahistidin zincirlerinin modellenmesi ve metalin amino asit etkileşimlerindeki rolünün incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 103–119.
- Yılmaz, S., (2019). *Sistein bileşiklerinin antioksidan aktiviteleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 75–88.
- Zhou, J., Wang, L., Wang, J. and Tang, N., (2001). Katı kuersetin metal(II) komplekslerinin antioksidan ve antitümör aktiviteleri, *Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, China*, 57–63.



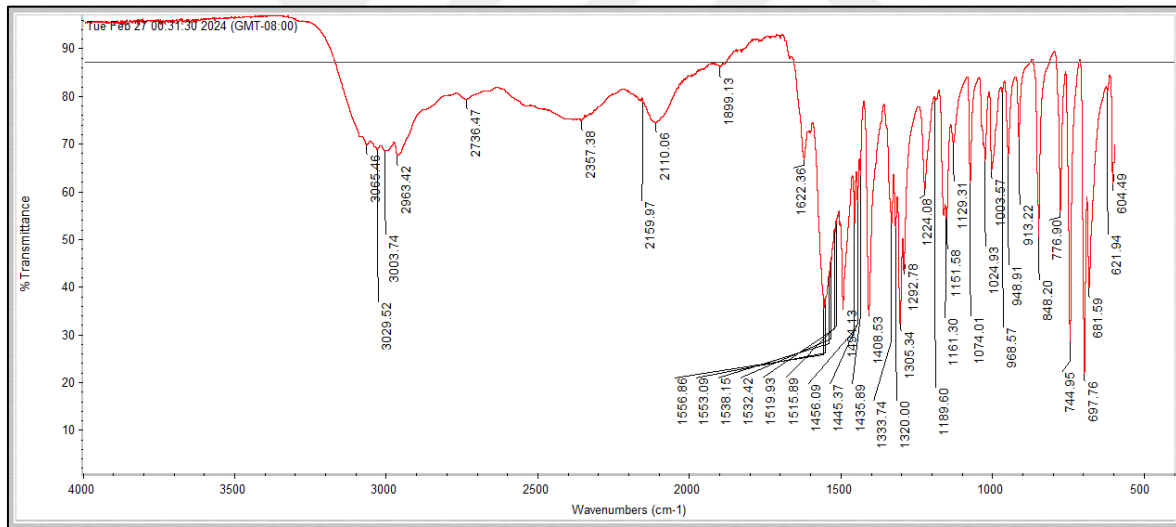


**EKLER**

## EK-1. Şekiller

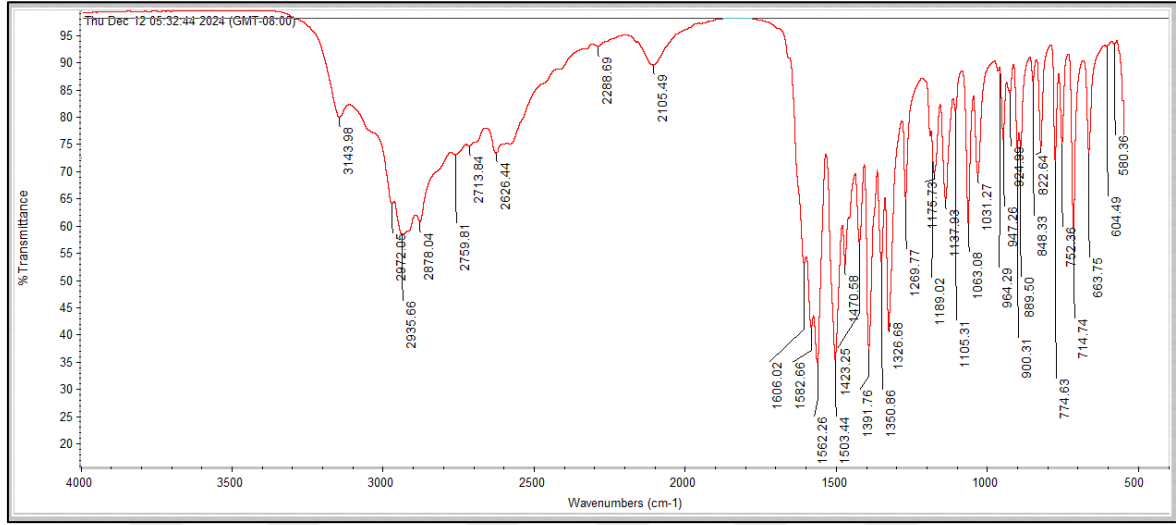


Şekil 1.1. D-alaninin IR spektrumu

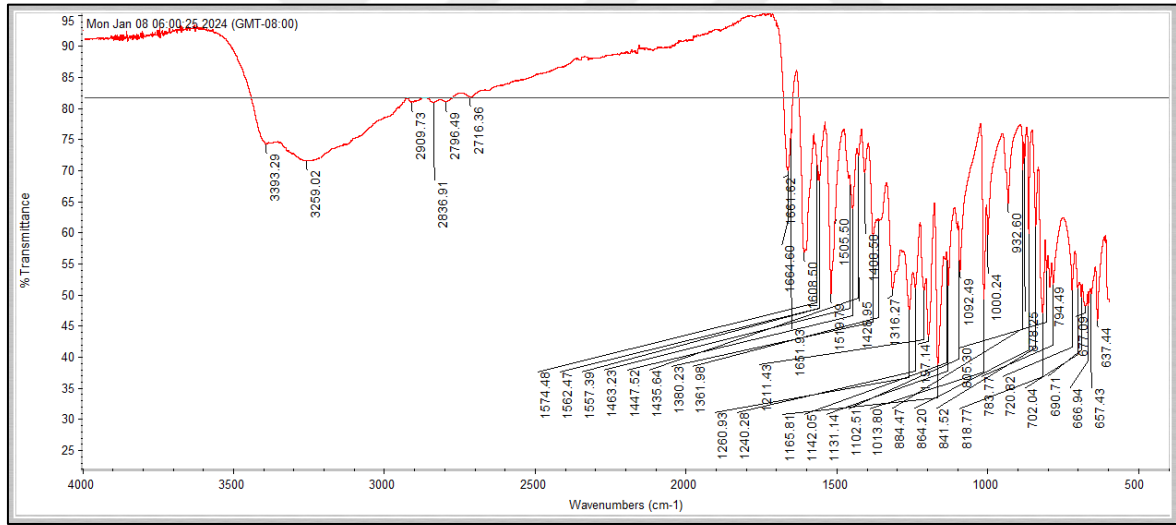


Şekil 1.2. D-fenilalaninin IR spektrumu

## EK-1. (devam) Şekiller



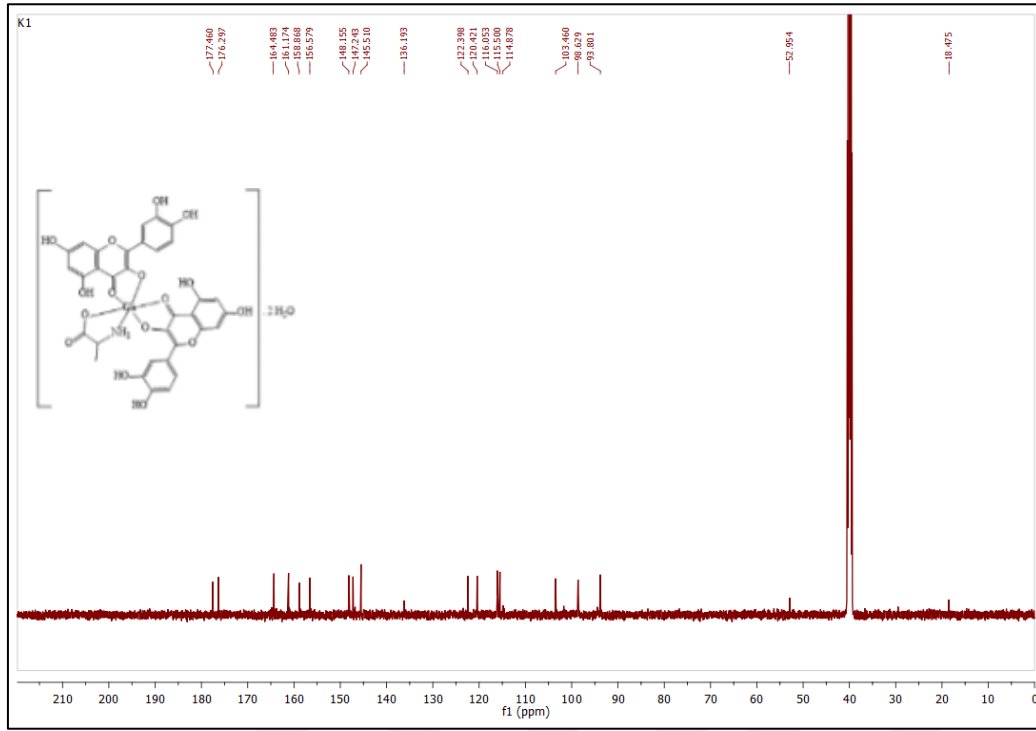
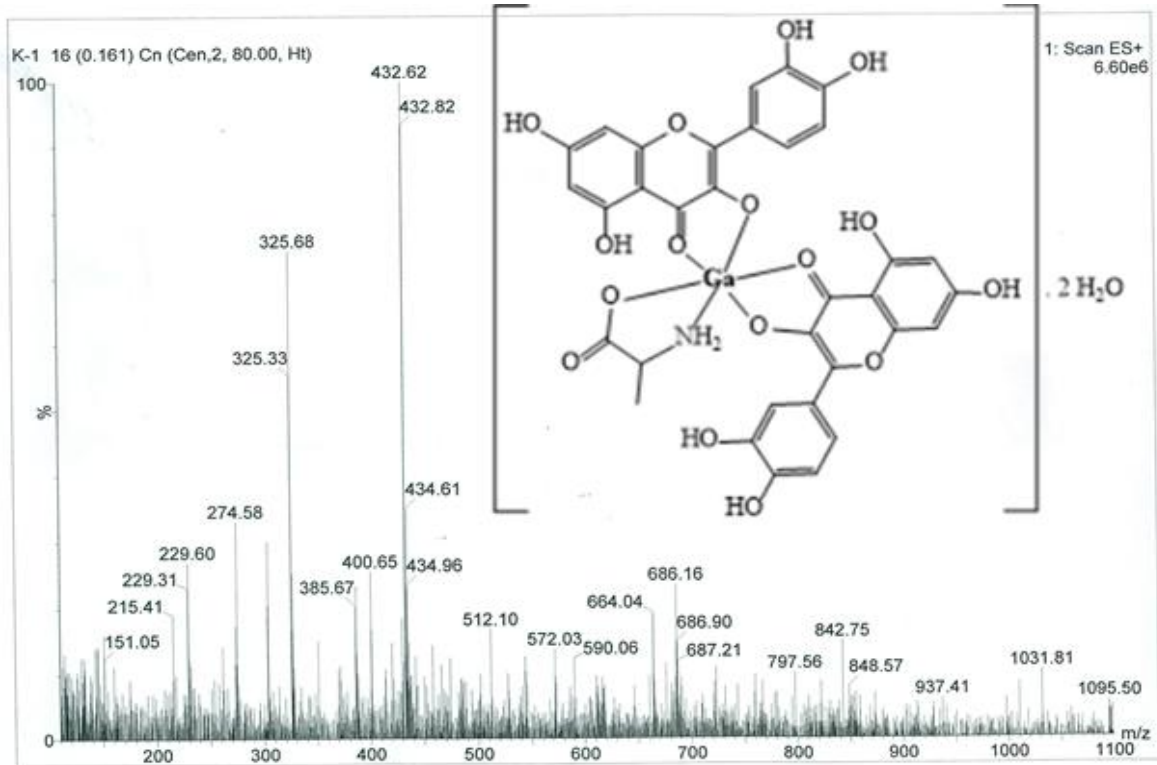
Şekil 1.3. D-valinin IR spektrumu



Şekil 1.4. Kuersetin hidratın IR spektrumu

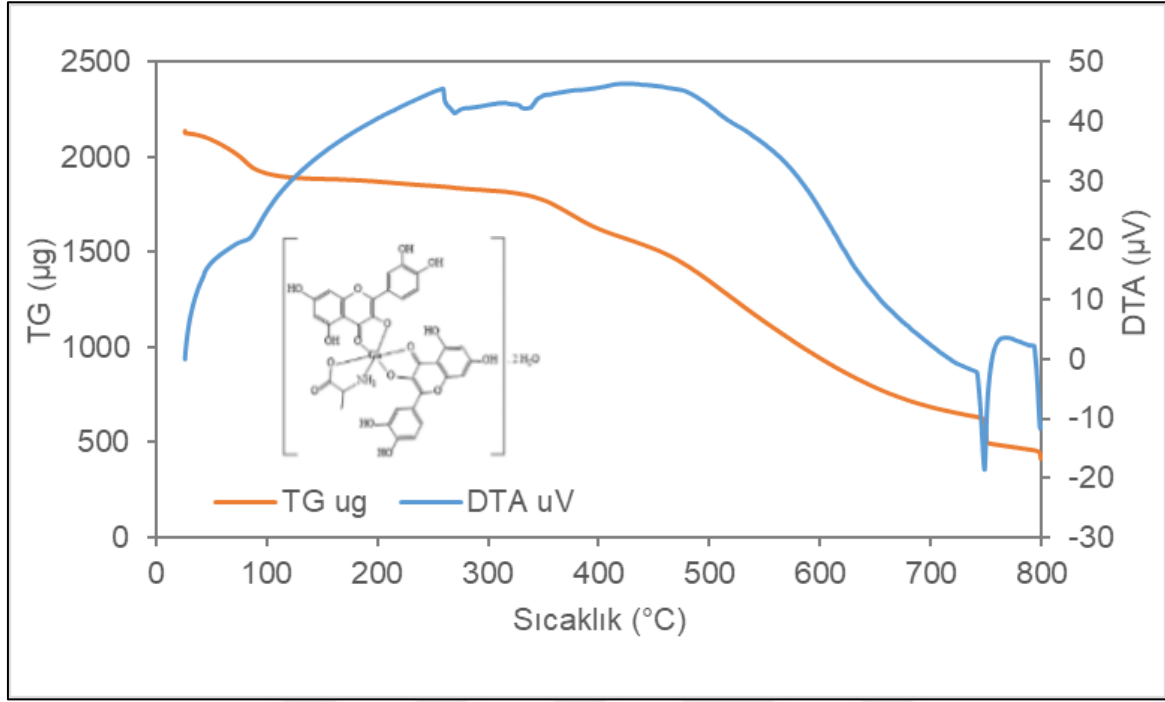


## EK-1. (devam) Şekiller

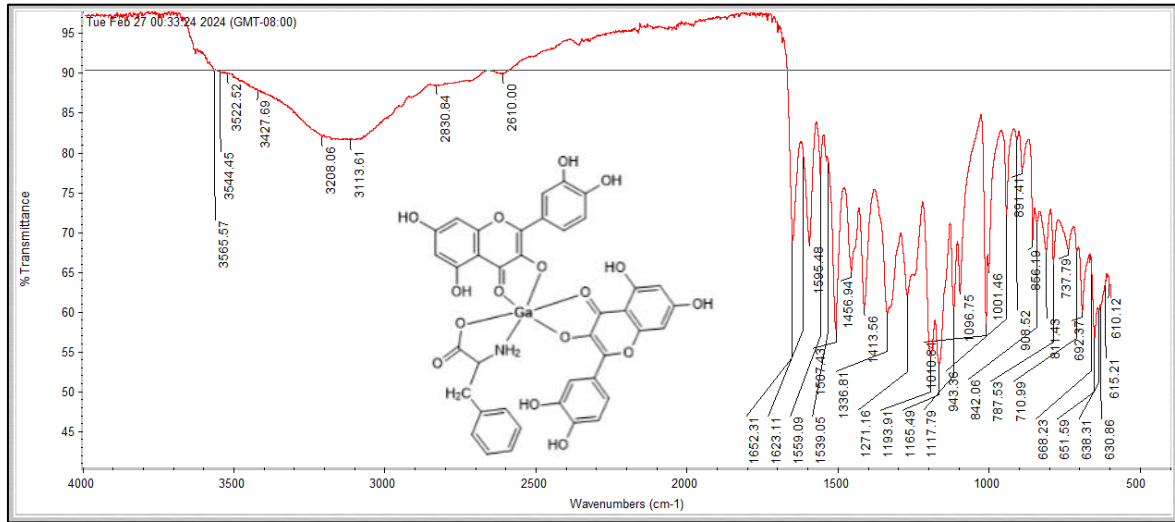
Şekil 1.7. K-Al-Ga(III) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

Şekil 1.8. K-Al-Ga(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu

## EK-1. (devam) Şekiller

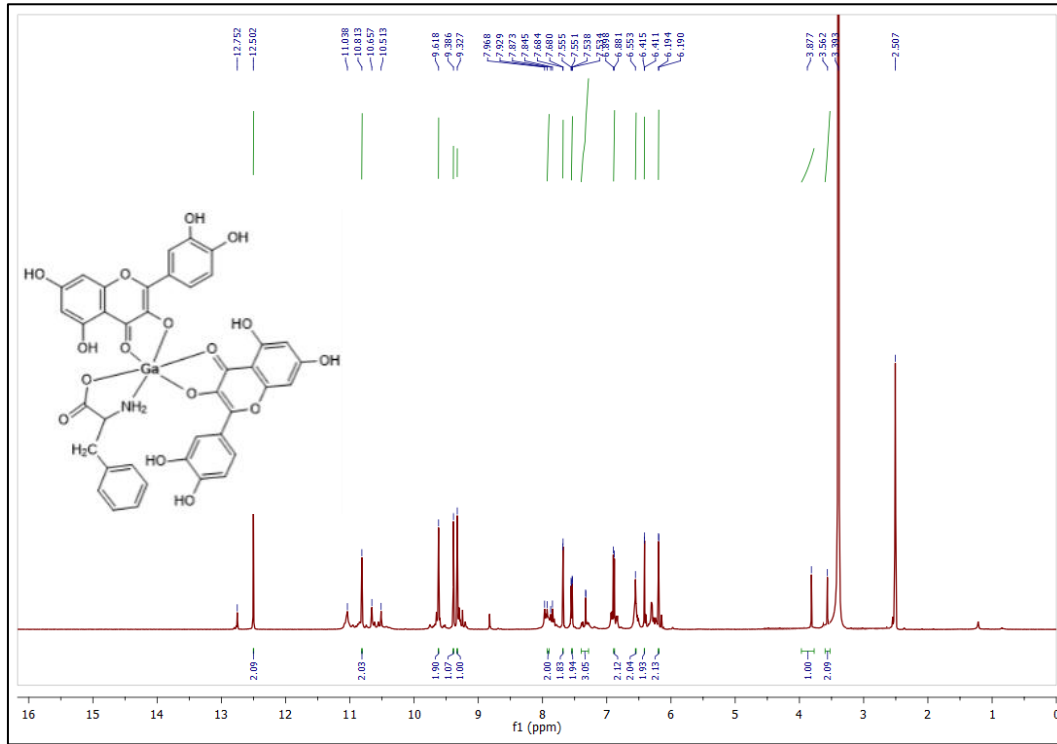
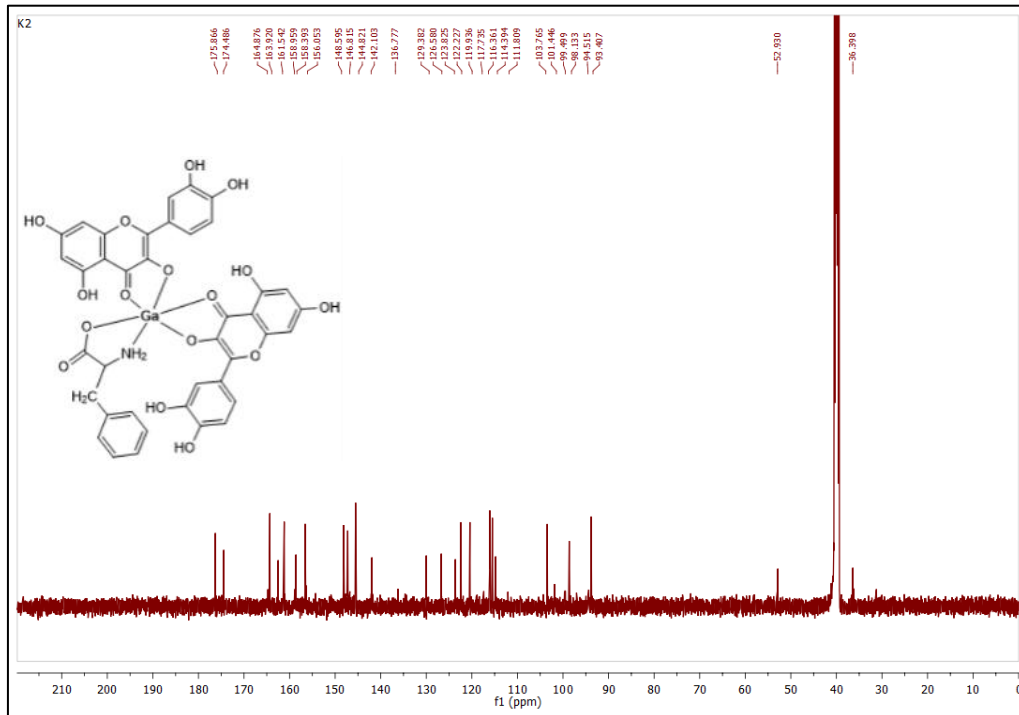


Şekil 1.9. K-Al-Ga(III) kompleksinin TGA-DTA eğrileri

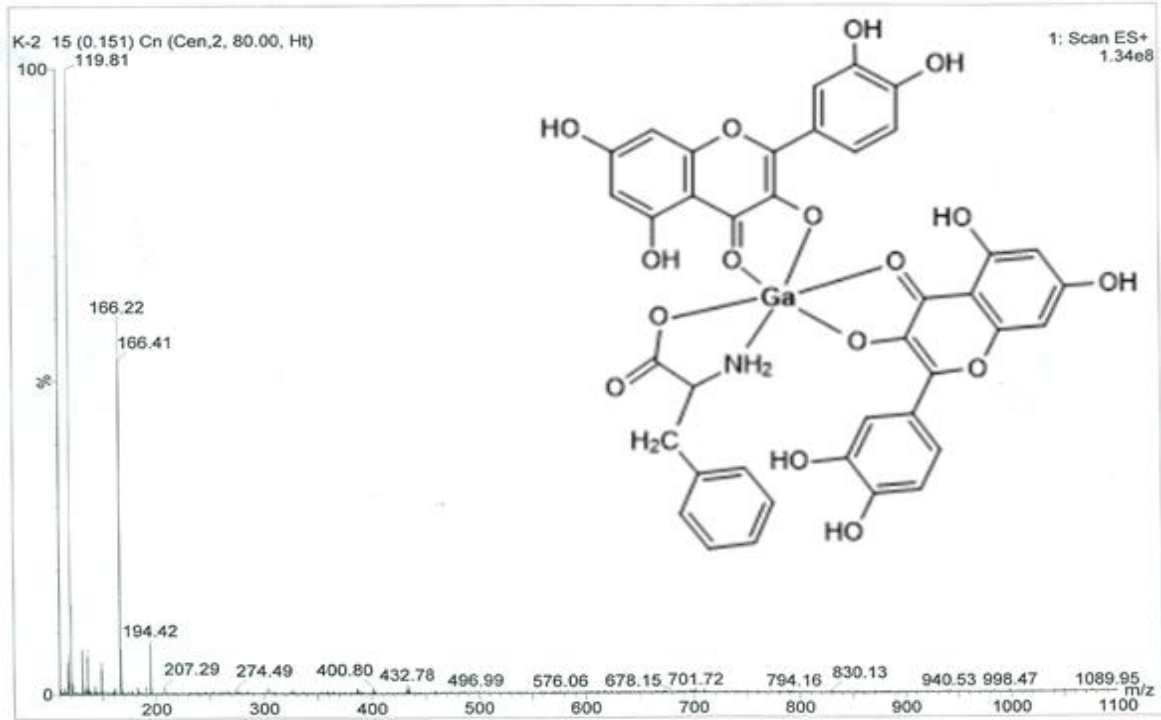


Şekil 1.10. K-Fen-Ga(III) kompleksinin IR spektrumu

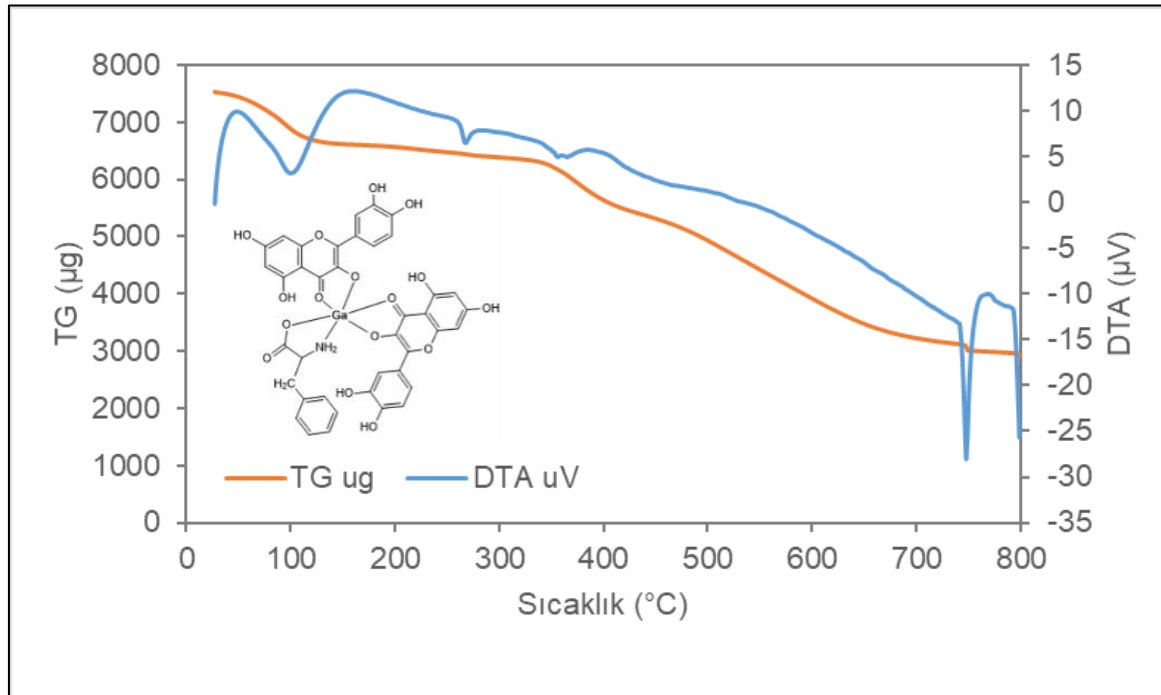
## EK-1. (devam) Şekiller

Şekil 1.11. K-Fen-Ga(III) kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )Şekil 1.12. K-Fen-Ga(III) kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

## EK-1. (devam) Şekiller

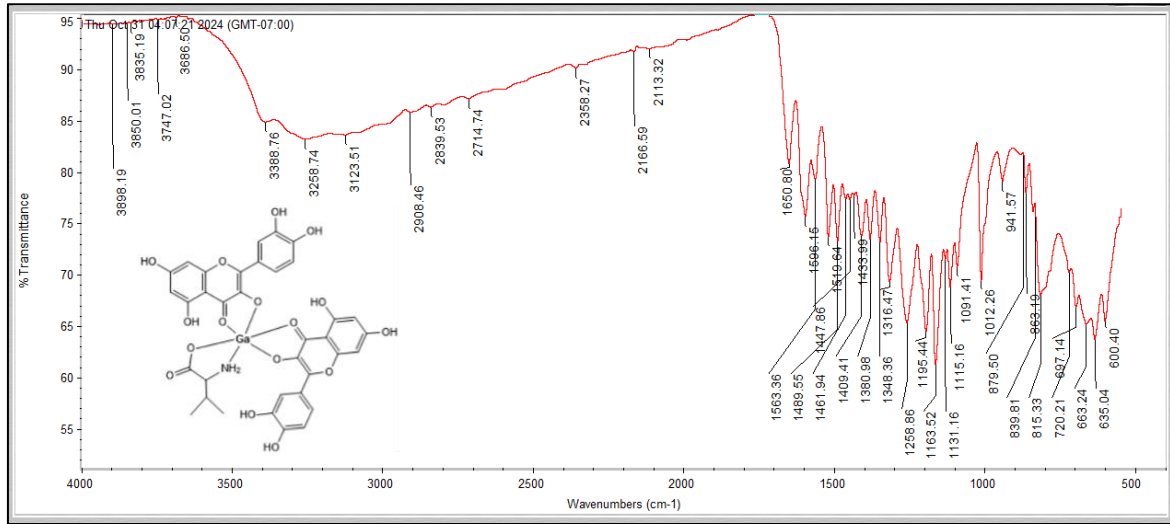


Şekil 1.13. K-Fen-Ga(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu

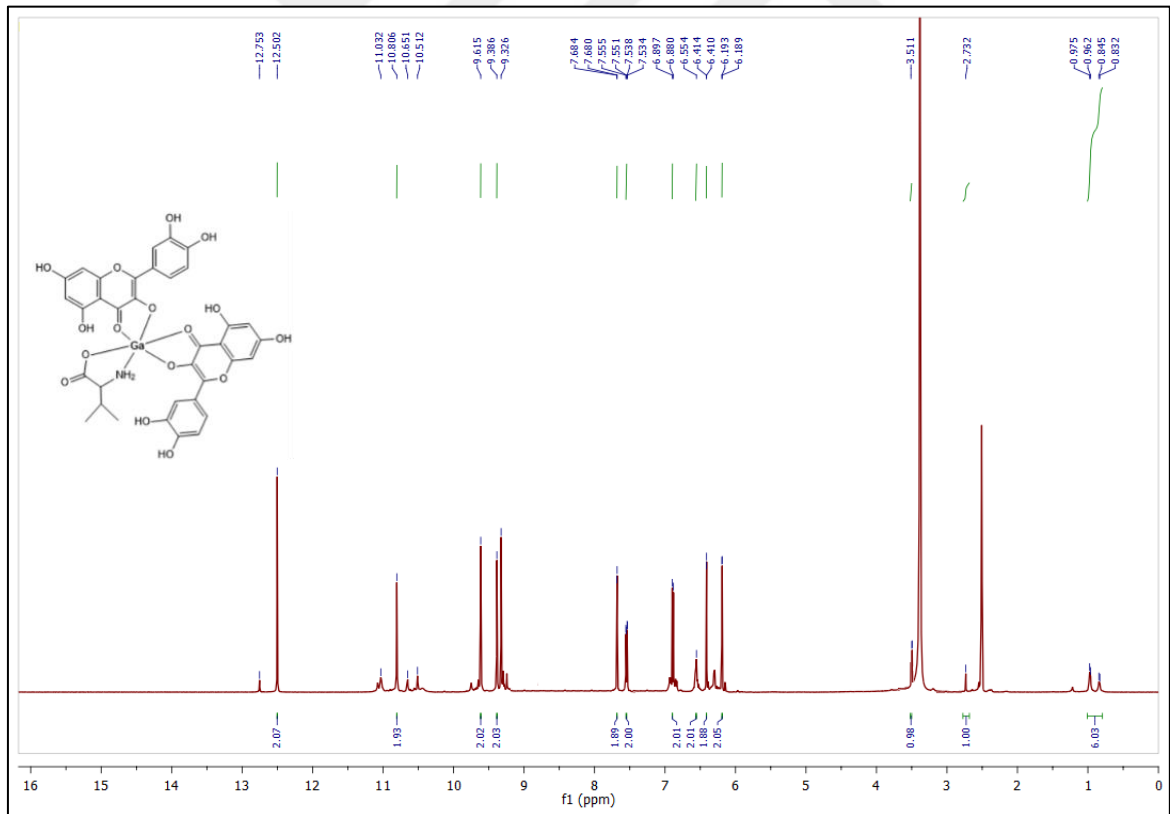


Şekil 1.14. K-Fen-Ga(III) kompleksinin TGA-DTA eğrileri

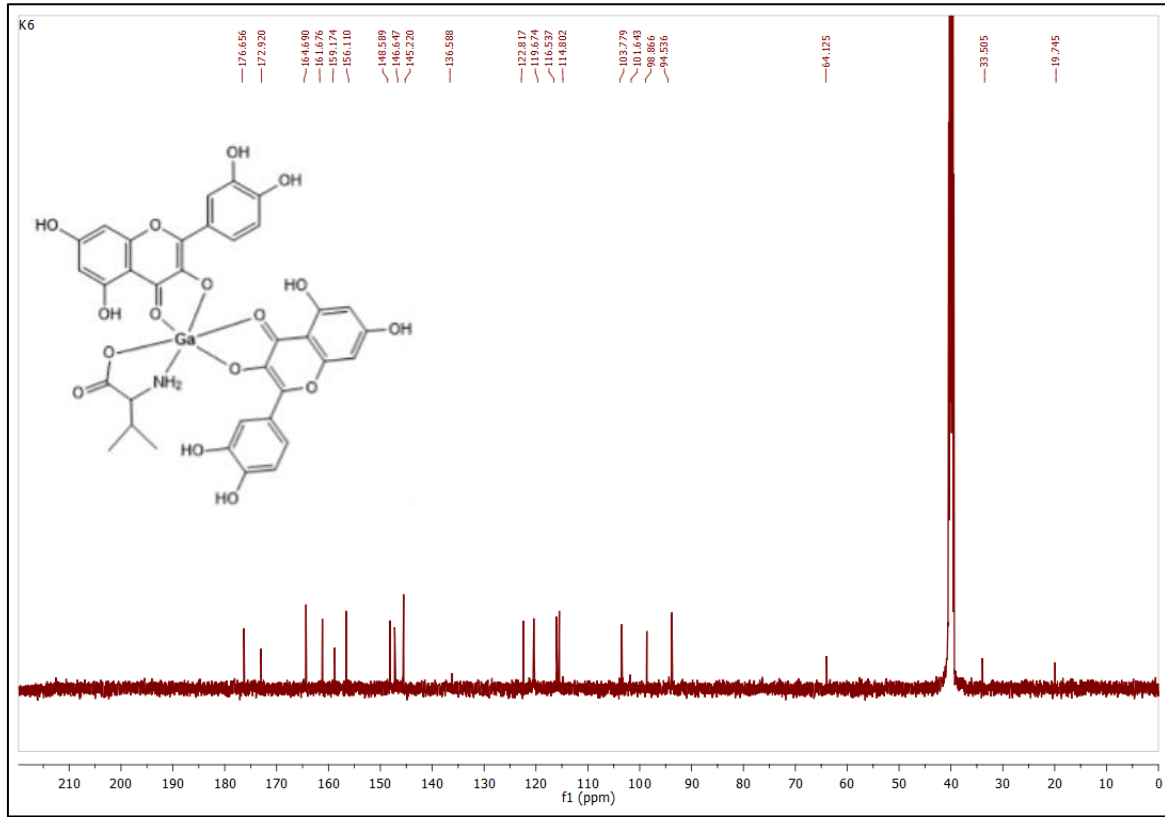
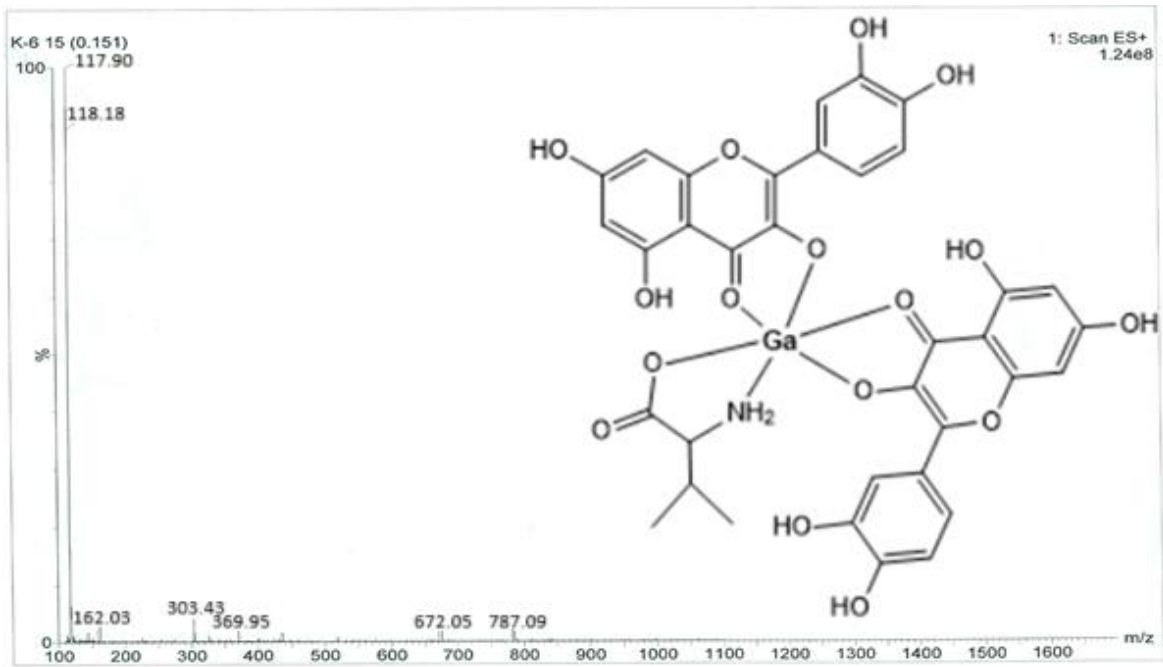
## EK-1. (devam) Şekiller



Şekil 1.15. K-Val-Ga(III) kompleksinin IR spektrumu

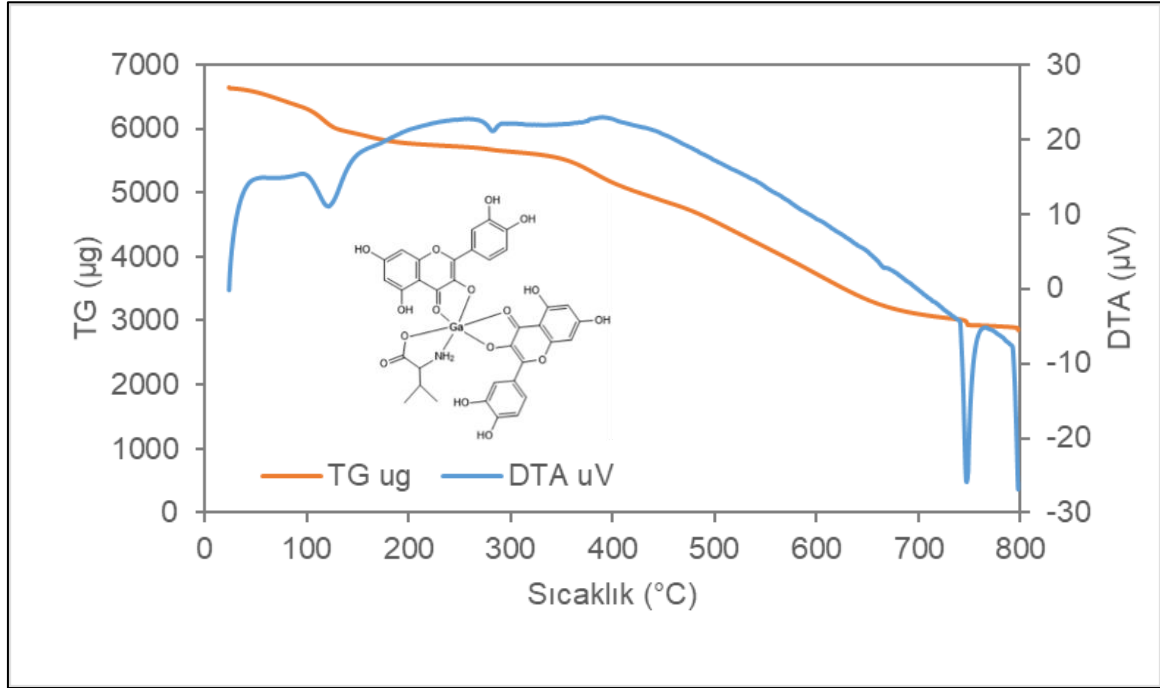
Şekil 1.16. K-Val-Ga(III) kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

## EK-1. (devam) Şekiller

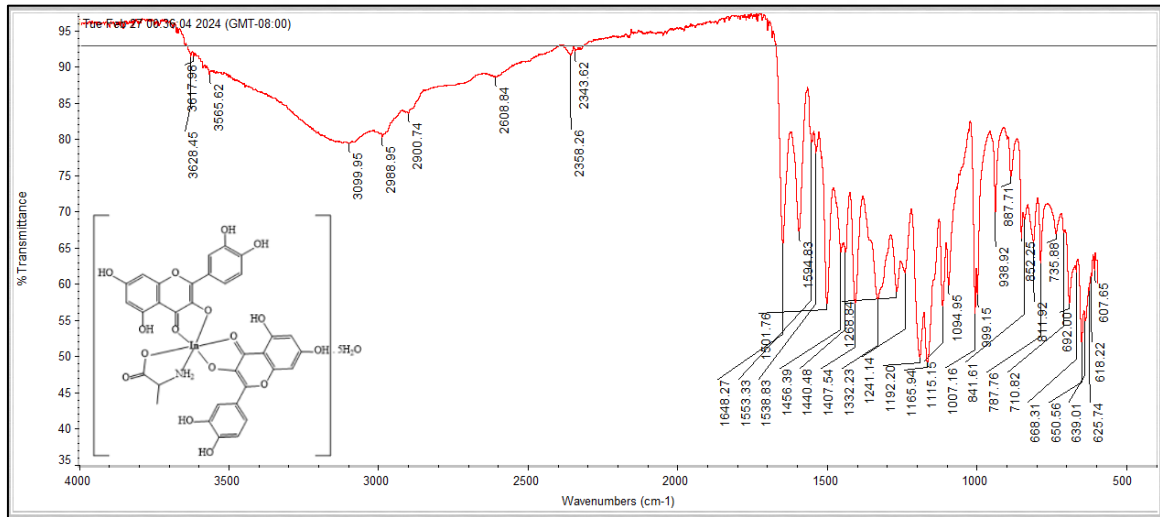
Şekil 1.17. K-Val-Ga(III) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

Şekil 1.18. K-Val-Ga(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu

## EK-1. (devam) Şekiller

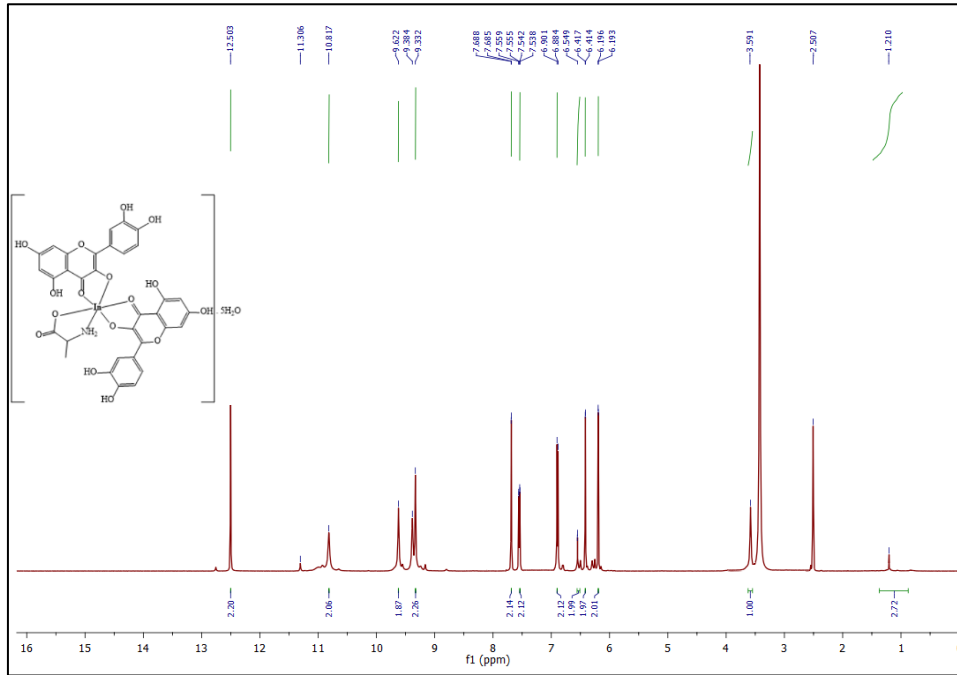
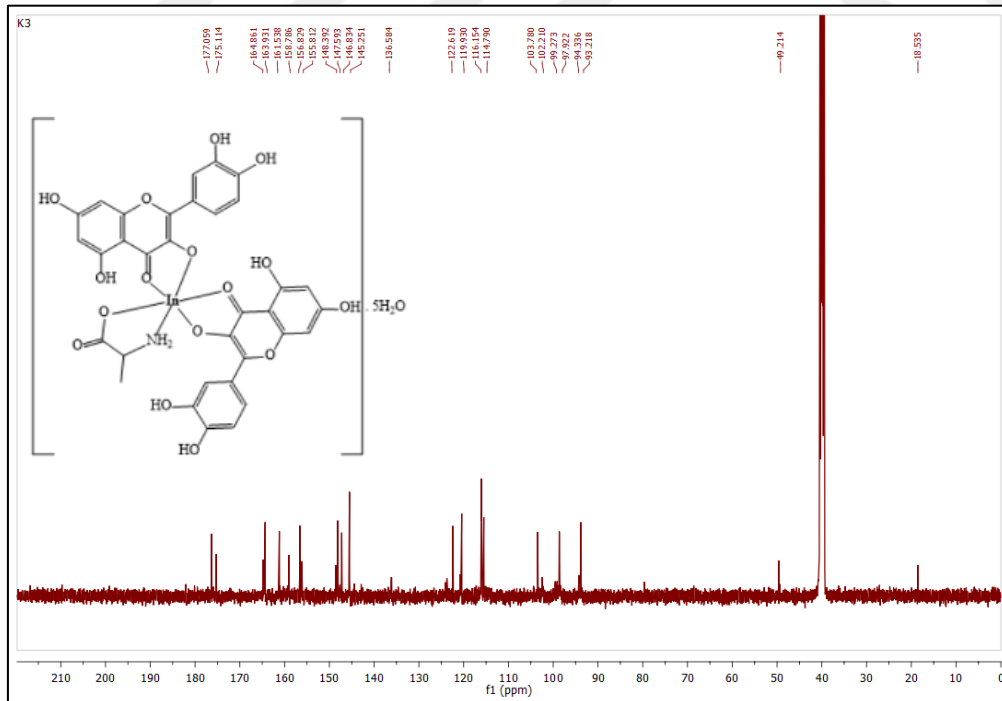


Şekil 1.19. K-Val-Ga(III) kompleksinin TGA-DTA eğrileri

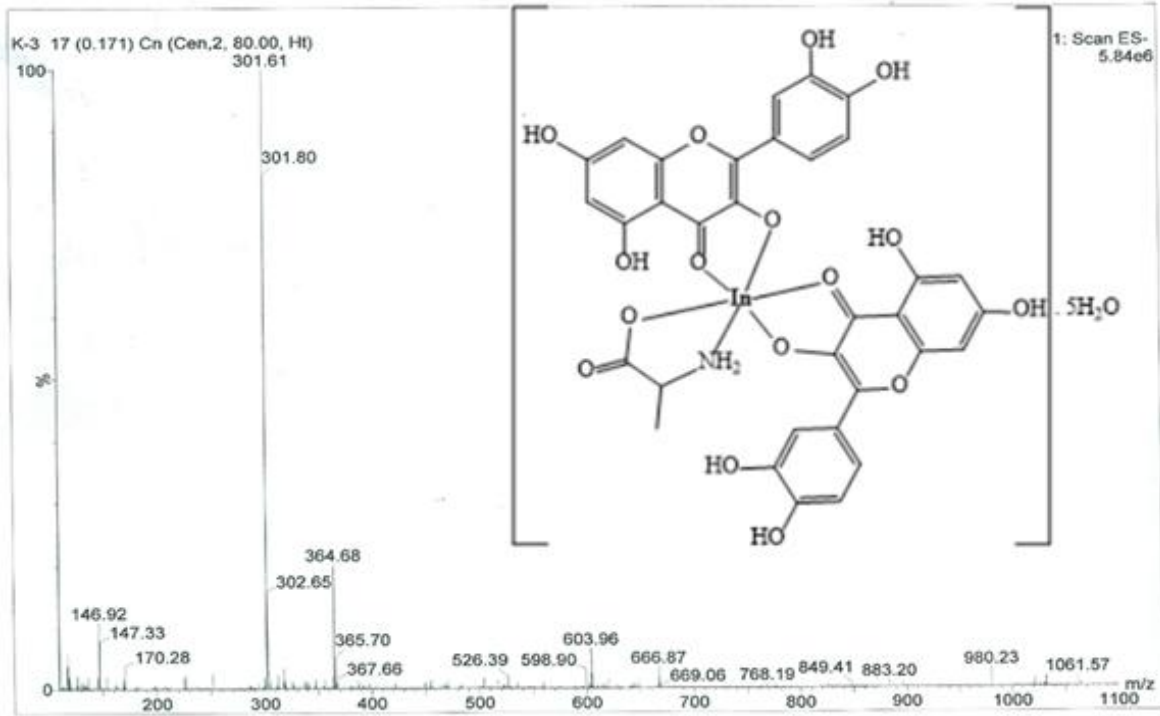


Şekil 1.20. K-Al-In(III) kompleksinin IR spektrumu

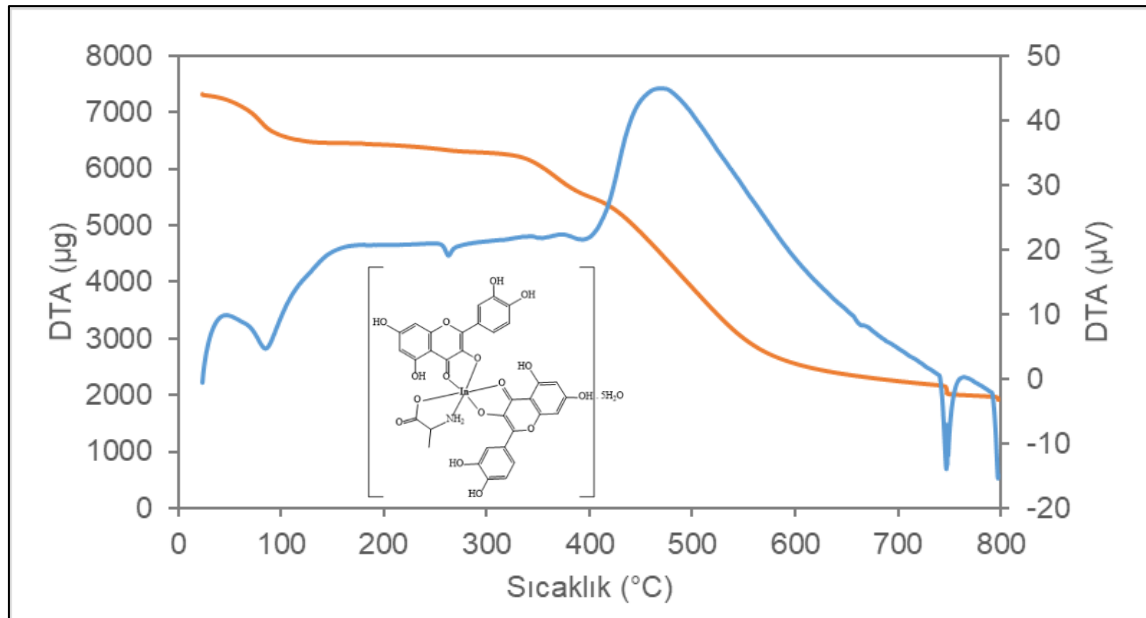
## EK-1. (devam) Şekiller

Şekil 1.21. K-Al-In(III) kompleksinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )Şekil 1.22. K-Al-In(III) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )

## EK-1. (devam) Şekiller

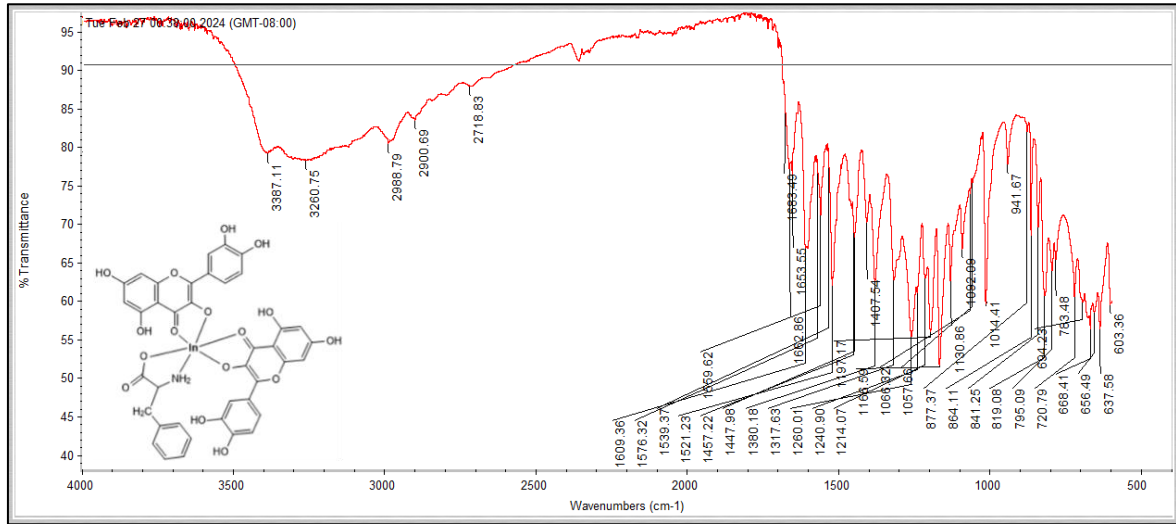


Şekil 1.23. K-Al-In(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu

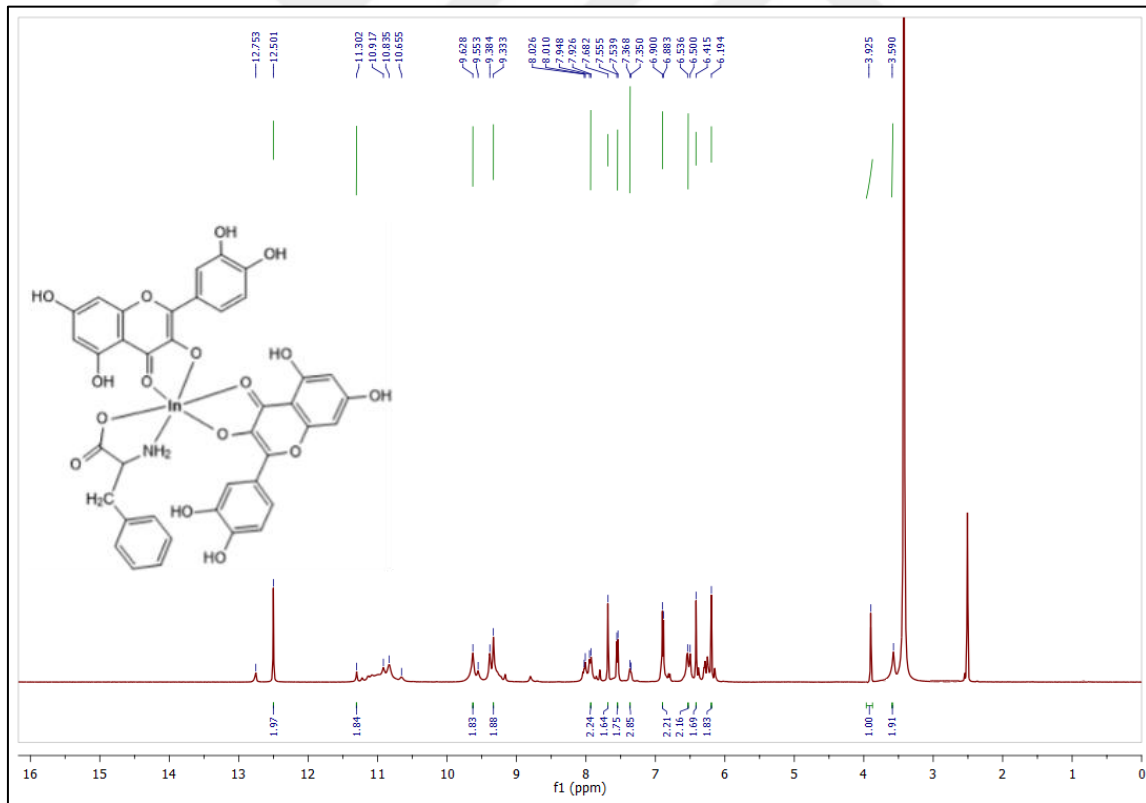


Şekil 1.24. K-Al-In(III) kompleksinin TGA-DTA eğrileri

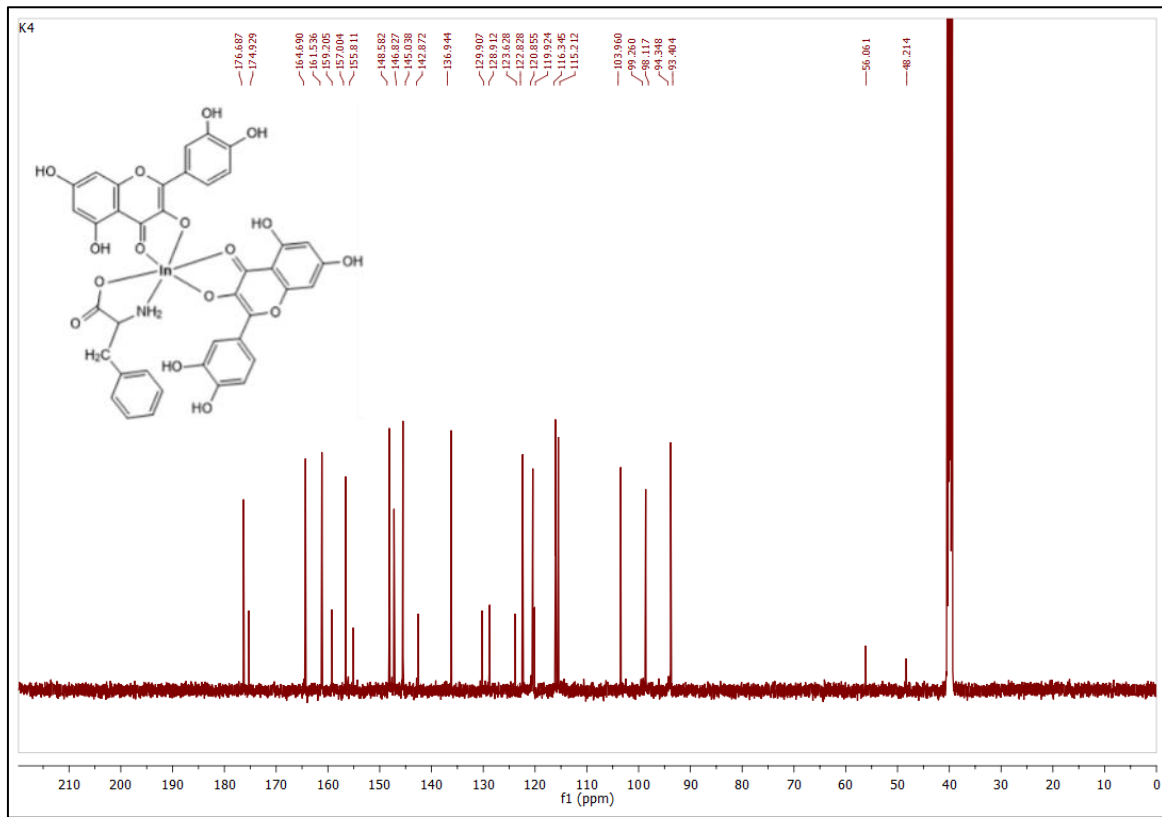
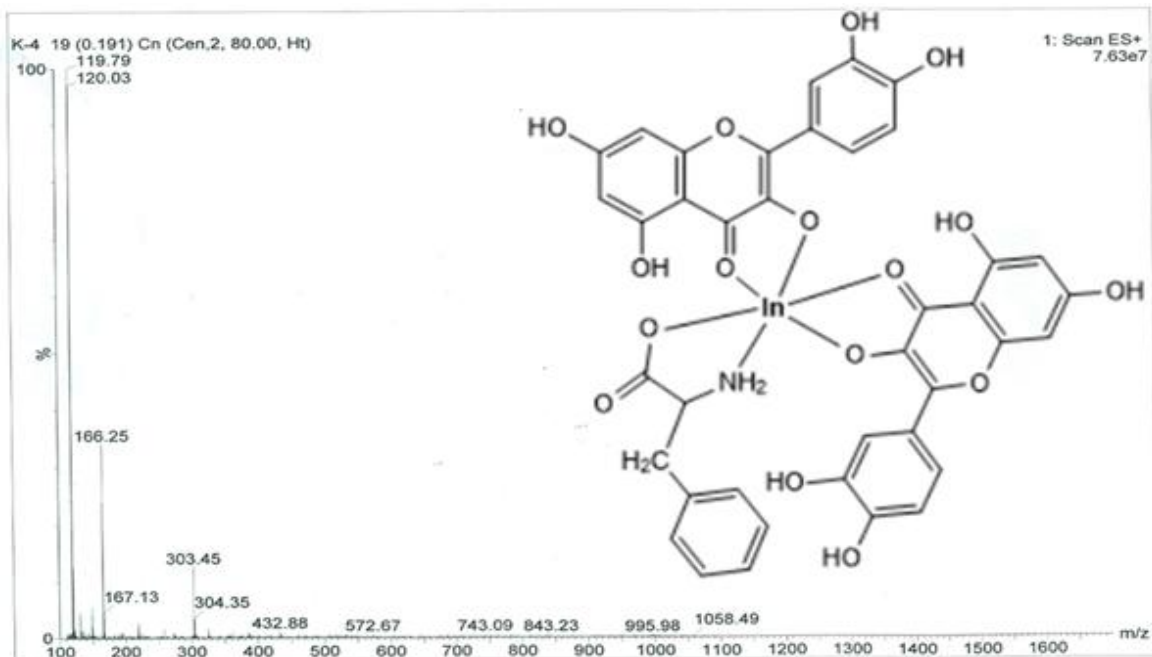
## EK-1. (devam) Şekiller



Şekil 1.25. K-Fen-In(III) kompleksinin IR spektrumu

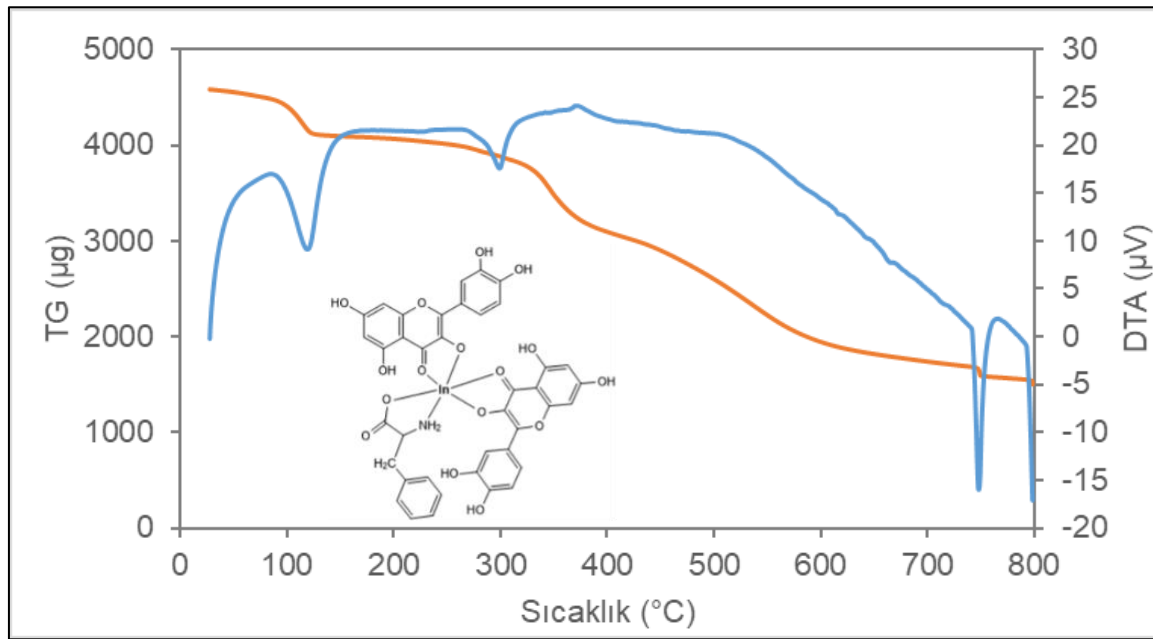
Şekil 1.26. K-Fen-In(III) kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

## EK-1. (devam) Şekiller

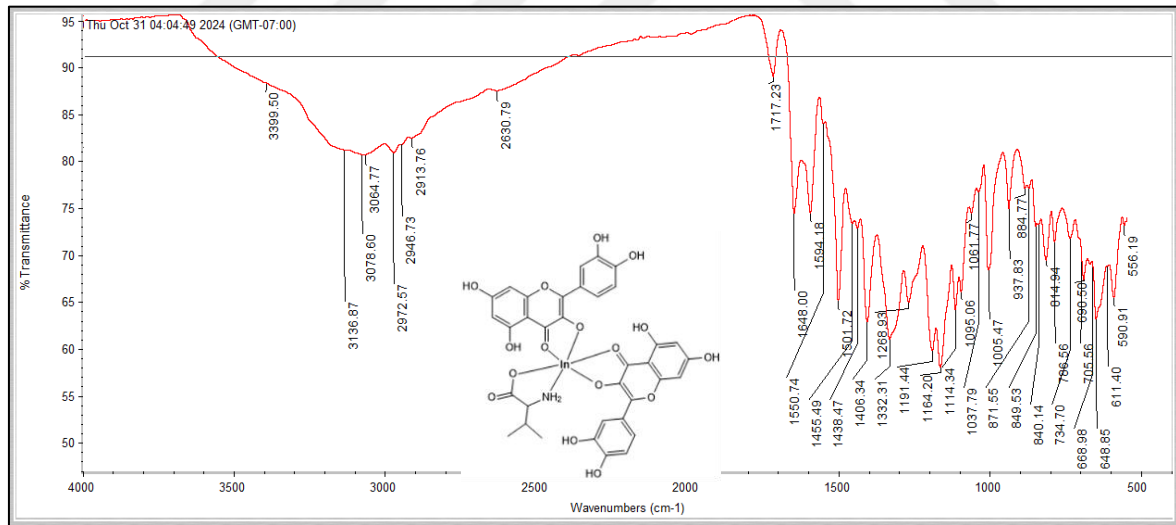
Şekil 1.27. K-Fen-In(III) kompleksinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )

Şekil 1.28. K-Fen-In(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu

## EK-1. (devam) Şekiller

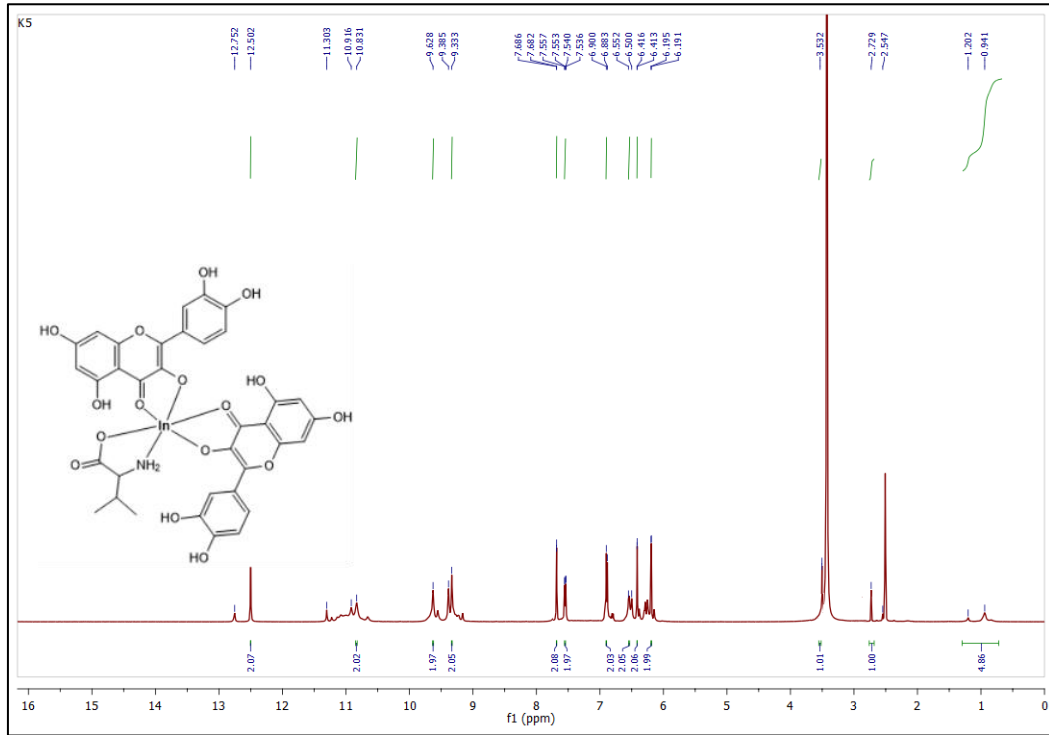
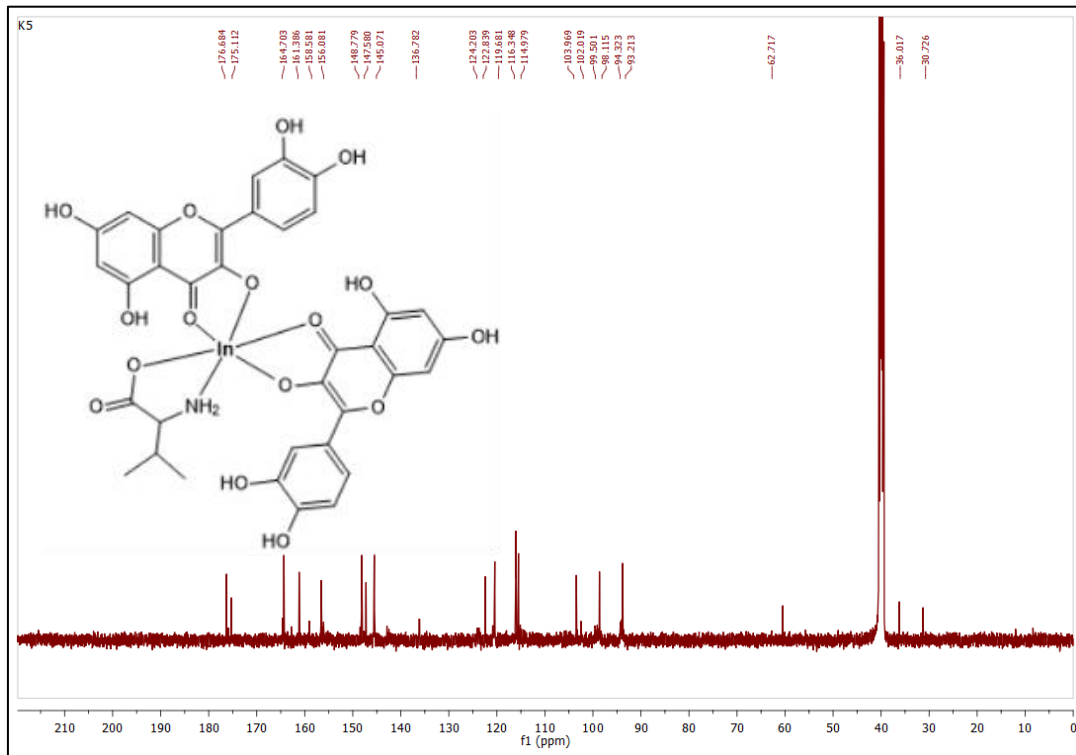


Şekil 1.29. K-Fen-In(III) kompleksinin TGA-DTA eğrileri

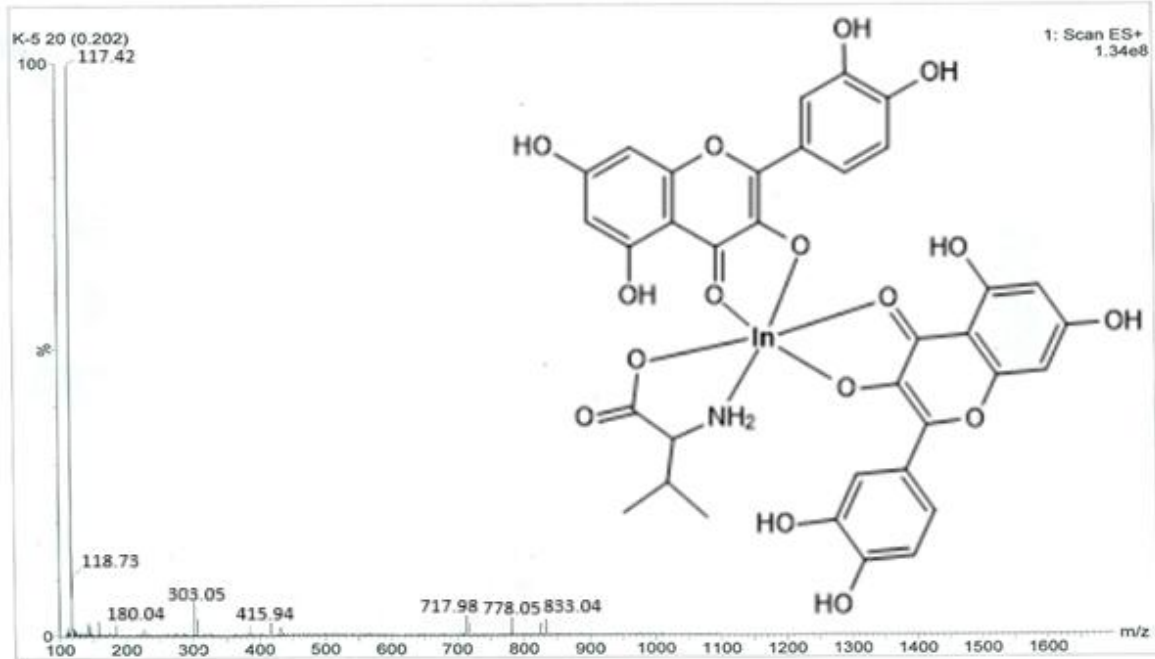


Şekil 1.30. K-Val-In(III) kompleksinin IR spektrumu

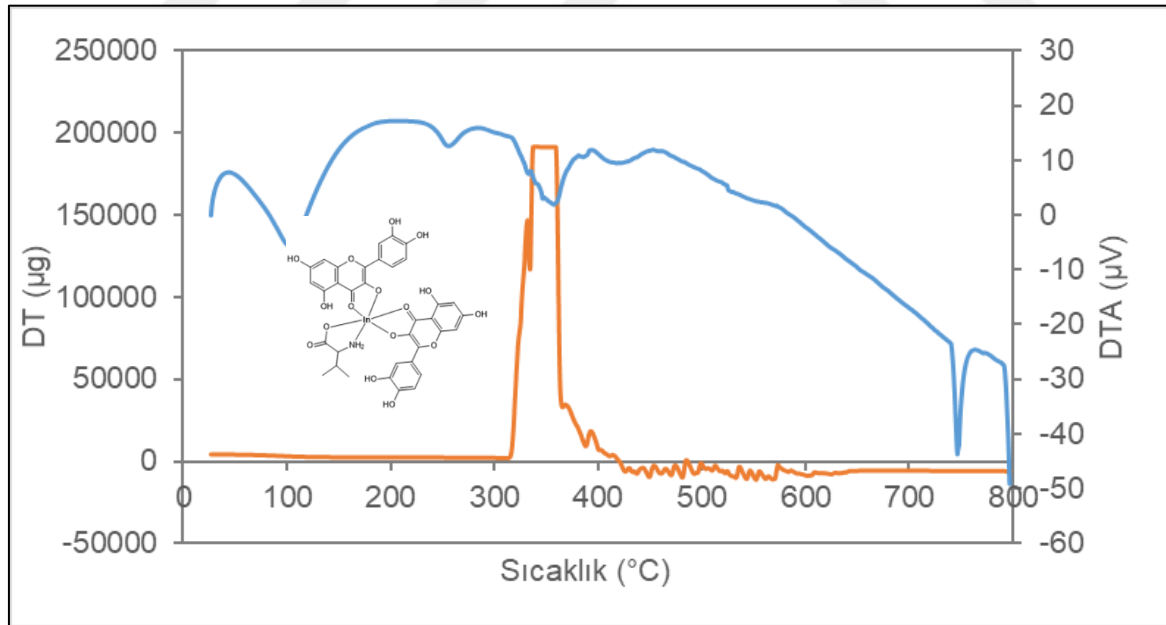
## EK-1. (devam) Şekiller

Şekil 1.31. K-Val-In(III) kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )Şekil 1.32. K-Val-In(III) kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

## EK-1. (devam) Şekiller



Şekil 1.33. K-Val-In(III) kompleksinin LC-MS kütle spektrumu



Şekil 1.34. K-Val-In(III) kompleksinin TGA-DTA eğrileri



*Gazili olmak ayrıcalıktır*