

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ ŞELATLI DEMİR BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI VE
YAPRAKTAN BİTKİ BESLEME UYGULAMALARINDA
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye Nur ÇAKMAK

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

AĞUSTOS 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ ŞELATLI DEMİR BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI VE
YAPRAKTAN BİTKİ BESLEME UYGULAMALARINDA
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sümeyye Nur ÇAKMAK

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Ortak Danışman: Dr. Dilek Ünlüer BİRİNCİ

AĞUSTOS 2023

Sümeyye Nur ÇAKMAK tarafından hazırlanan “Yeni Şelatlı Demir Bileşiklerinin Hazırlanması ve Yapraktan Bitki Besleme Uygulamalarında Kullanımı” adlı tez çalışması 28.08.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Dilek Ünlüer BİRİNCİ** (Ortak Danışman)
Karadeniz Teknik Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Murat TUNA**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Yeni Şelatlı Demir Bileşiklerinin Hazırlanması ve Yapraktan Bitki Besleme Uygulamalarında Kullanımı” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(28/08/2023)

Sümeyye Nur ÇAKMAK



TEŞEKKÜR

Çalışmamı yöneten, tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen tecrübelerinden ve bilgilerinden her daim yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ ve Dr. Dilek Ünlüer BİRİNCİ'ye sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Başta Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU olmak üzere çalışmalarım esnasında özellikle Arş. Gör. Celal CANER ve Arş. Gör. Yavuz DERİN ile birlikte Kimya bölümü öğretim üyelerine ve bütün araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında gerçekleştirilen biyolojik analizlerin yapımında laboratuvar imkanlarını kullandığımız Karadeniz Teknik Üniversitesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Asım KADIOĞLU ve ekibine çok teşekkür ederim.

Laboratuvardaki çalışmalarım esnasında kendi çalışmalarından fedakârlık ederek benden desteğini esirgemeyen doktora öğrencisi Ertuğ YILDIRIM ve yüksek lisans öğrencisi Fatih ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Bu süre zarfında daima yanımda olan ve çalışma azmimi kuvvetlendiren kardeşim Mehmed Fatih ÇAKMAK ve çocukluk arkadaşım, çok değerli dostum Çiğdem ÖZTÜRK'e canı gönülden teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi açıdan her türlü olanak sağlayan TARVİT Tarım Kimya ve İleri Teknolojiler San. ve Tic. Ltd. Şti'ye teşekkür ederim.

Sümeyye Nur ÇAKMAK



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bitki Besleme	3
2.1.1. Bitki besin elementlerinin alımına etki eden faktörler	5
2.1.2. Bitki beslemede yapraktan gübreleme	5
2.1.3. Gübrelemede şelatlayıcılar	7
2.2. Bitkide Demir	11
2.2.1. Bitkilerde demirin metabolik işlevi	11
2.2.2. Bitkilerde demir eksiklikleri	11
2.3. Yapraktan Bitki Besleme Çalışmaları	12
3. MATERYAL VE METOD	15
3.1. Materyal	15
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar	15
3.2. Metod	16
3.2.1. Başlangıç maddelerinin sentezi ve karakterizasyonu	16
3.2.2. Ligandların sentezi ve karakterizasyonu	18
3.2.3. Komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu	20
3.2.4. Sentezlenen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe komplekslerinin ICP-OES analizi ile demir içeriklerinin belirlenmesi	21
3.3. Bitki Besleme Deneyleri	22
3.3.1. Ekim yöntemi ve yetiştirme	22
3.3.2. Uygulama yöntemi ve grupları	24
3.3.3. Ölçüm ve analizler	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Ligandların Spektroskopik Verilerinin Değerlendirilmesi	29
4.2. Komplekslerin Spektroskopik Verilerinin Değerlendirilmesi	34
4.3. Bitki Büyüme Parametrelerine Ait Verilerin Değerlendirilmesi	37
4.3.1. Yapraktan uygulamalara ait analiz sonuçları	37
4.3.2. Kökten yapılan uygulamalara ait analiz sonuçları	42
4.4. Biyolojik Parametrelere Ait Verilerin Değerlendirilmesi	46
4.4.1. Yapraktan yapılan uygulamalara ait analiz sonuçları	46

4.4.2. Kökten uygulamalara ait analiz sonuçları	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	83



KISALTMALAR

DCHA	: 2-(2-((2-hidroksi-benzil) amino)etilamino)-2-(2-hidroksi-fenil) asetik asit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DSHM	: N'1,N'4-bis(2-hidroksi-benzoil)fumarohidrazit
DSHM-Fe	: N'1,N'4-bis(2-hidroksi-benzoil)fumarohidrazit demir kompleksi
EDDHA	: Etilendiamin-N,N'-bis(2-hidroksi-fenilasetik asit)
EDDHMA	: Etilendiamin-N,N'-di [(hidroksi-metilfenil)asetik asit]
EDDHSA	: Etilendiamin-N,N'-di [(2-hidroksi-5-sülfofenil)asetik asit]
EDDS	: Etilendiamin di-süksinik asit
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
GSİ	: Gerçek su içeriği
HBED	: N,N'bis(2-hidroksi-benzil)etilendiamin-N,N'-diasetik asit
HJB	: N,N'bis(2hidroksi-metilbenzil)etilendiamin-N,N'-diasetik asit
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
KA	: Kuru ağırlık
KDHDS	: N,N"-bis(2-hidroksi-benzoil)metanedihihidrazit
KDHDS-Fe	: N,N"-bis(2-hidroksi-benzoil)metanedihihidrazit demir kompleksi
MALDI-TOF	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Süresi Kütle Spektrometresi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
SPSS	: Sosyal Bilimler için İstatistik Paketi
TA	: Taze ağırlık
TCA	: Trikloroasetik asit



SİMGELER

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
μM	: Mikro Molar
cm	: Santimetre
g	: Gram
M	: Molar
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir birim
v	: Hacim



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. DSHM ve KDHDS bileşiklerine ait kütle verileri.	33
Tablo 4.2. DSHM-Fe ve KDHDS-Fe bileşiklerine ait kütle verileri.....	36





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Magnezyum taşıyan sübstitüe klorofil yapısı.	4
Şekil 2.2. Doğal şelatlama ajanları [25,26].	8
Şekil 2.3. EDDHA vb. ticari şelatlayıcıların genel formülü (EDDHA, R ₁ ,R ₂ : H), (EDDHMA, R ₁ : CH ₃ , R ₂ : H), (EDDHSA, R ₁ : H, R ₂ : SO ₃ H).	9
Şekil 2.4. Fenolik olmayan polikarboksilik asit türevi şelatlayıcılar.	9
Şekil 2.5. HJB ve HBED ligandlarının molekül yapıları.	9
Şekil 2.6. o,p-EDDHA, o,o-EDDHA molekülleri için sentez yöntemi.	10
Şekil 2.7. Sübstitüe EDDHA moleküllerinin sentezi için kullanılan alternatif yöntem.	10
Şekil 2.8. Ayçiçeği bitkisine yapılan demir uygulamaları ile fiziksel değişimine ait görüntüler [50].	12
Şekil 3.1. Çimlenen Beith alpha genotipli salatalık çeşidi.	22
Şekil 3.2. Polistren su kültürü yetiştirme kaplarında salatalık bitkileri.	23
Şekil 3.3. Bitki besleme için hazırlanmış 28 günlük salatalık bitkileri.	23
Şekil 3.4. Yapraktan uygulama grupları.	24
Şekil 3.5. Kökten uygulama grupları.	25
Şekil 4.1. DSHM ligandının enol-keto tautomerisi.	30
Şekil 4.2. KDHDS ligandının enol-keto tautomerisi.	32
Şekil 4.3. Yapraktan uygulama bitkilerine ait gövde uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	37
Şekil 4.4. Yapraktan uygulama bitkilerine ait kök uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	38
Şekil 4.5. Yapraktan uygulama bitkilerine ait gövde kalınlık (mm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	39
Şekil 4.6. Yapraktan uygulama bitkilerine ait kuru ağırlık (g) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	40
Şekil 4.7. Yaprak uygulama bitkilerine ait gerçek su içeriği (%) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	41
Şekil 4.8. Kökten uygulama bitkilerine ait gövde uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	42
Şekil 4.9. Kökten uygulama bitkilerine ait kök uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.	43

- Şekil 4.10.** Kökten uygulama bitkilerine ait gövde kalınlığı (mm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık. 44
- Şekil 4.11.** Kökten uygulama bitkilerine ait kuru ağırlık (g) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık..... 45
- Şekil 4.12.** Kökten uygulama bitkilerine ait gerçek su içeriği (%) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık. 46
- Şekil 4.13.** Yapraktan uygulama bitkilerine ait toplam klorofil içeriği (mg g^{-1} TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık. 47
- Şekil 4.14.** Yapraktan uygulama bitkilerine ait toplam karotenoid içeriği (mg g^{-1} TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık 48
- Şekil 4.15.** Yapraktan uygulama bitkilerine ait MDA içeriği (n mol g^{-1} TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık 49
- Şekil 4.16.** Yapraktan uygulama bitkilerine ait 0,1 g bitki başına Fe (ppm) miktarı grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık. 50
- Şekil 4.19.** Kökten uygulama bitkilerine ait MDA içeriği (n mol g^{-1} TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık. 53
- Şekil 4.20.** Kökten uygulama bitkileri 0,1 g bitki başına Fe (ppm) miktarı grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık. 54

YENİ ŞELATLI DEMİR BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI VE YAPRAKTAN BİTKİ BESLEME UYGULAMALARINDA KULLANIMI

ÖZET

Tarımda mikro besin gübre uygulamalarında, metal tuzlarının doğal toprak ortamında kullanımı sırasında çözünme problemi gibi istenmeyen durumların oluşmasıyla bitkinin metal alımının etkilendiği gözlenmiştir. Mikro besin elementlerinin eksikliğinde toplam klorofil ve toplam karotenoid miktarlarında azalmanın meydana gelmesi bitki büyüme ve gelişimini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Bu problemlerin önüne geçmek amacıyla çözünme problemlerini giderecek, bitkinin metal alımını dengeleyecek ticari metal komplekslerinin kullanıldığı görülmüştür. Daha az mikro besin elementi ile daha verimli sonuçlar elde etmek ve oluşan çevre kirliliğinin önüne geçmek amacıyla ticari EDDHA (Etilendiamin-N,N'-bis(2-hidroksi-fenilasetikasit)) ve HBED (N,N'-bis(2-hidroksi-benzil) etilendiamin-N,N'-diasetik asit) gibi şelatlayıcıların uygulamalarına literatürde rastlanmış olsa bile bu bileşiklere alternatif yeni tür ligandlardan sentezlenen demir komplekslerinin uygulamalarına rastlanmamıştır. Ayrıca, daha önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, yaprak uygulamalarında kullanılan şelatlı gübreler inorganik tuz formlarına göre yaprakтан metal alım miktarının azalmasına rağmen metal hareketliliğinin arttığı tespit edilerek verimliliğin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen literatürel veriler ışığında bu tez kapsamında sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan demir komplekslerinin gübre potansiyellerini belirlemek amaçlanmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, mikro besin elementlerinden demirin bitkiler için kullanılamaz veya daha az kullanılabilir forma dönüşmelerini önleyecek, Tween 20 ile sinerjistik etki oluşturabilecek yeni şelat yapılı demir kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen N¹,N⁴-bis(2-hidroksibenzoil) fumarohidrazit (DSHM) ve N,N''-bis(2-hidroksibenzoil) metandihidrazit (KDHDs) ligandların ve bu ligandlardan sentezlenen demir komplekslerinin bilinen spektroskopik yöntemlerle (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MASS, UV-Vis., Elementel Analiz) analizleri yapılarak molekül yapıları aydınlatıldı. Yapısal analizleri tamamlanan orijinal nitelikli demir komplekslerinin, kökten ve yaprakтан uygulamalara uygun şekilde gübre formülasyonları hazırlandı. Kökten uygulamalarda bitki besin çözeltisi olan Hoagland (Ek B, Tablo B1) içeriğindeki demir miktarı belirlenerek kontrol grubu ile aynı miktarda demir içerecek EDTA-Fe ile DSHM-Fe ve KDHDs-Fe yer değiştirilerek yeniden formüle edilerek uygulamaya hazırlandı. Yaprakтан uygulamalarda ise aynı miktarda demir içeren besin çözeltisine ek olarak tarımda yayıcı yapıştırıcı olarak kullanılan Tween-20 (Polioksietilen sorbitan monolaurat)'nin % 0,1 içerikli çözeltisi ilave edilerek iki farklı uygulama çözeltisi hazırlandı. Yaprakтан uygulamalarda ayrıca, bitkiler demirsiz Hoagland besin çözeltisi ile hidroponik ortamda büyütülmeye devam edildi. Hem yaprakтан uygulama gruplarına hem de kökten uygulama gruplarına ait kontrol gruplarından biri demirsiz (Fe'siz) hoagland ile büyütülürken diğeri ise bilinen demir içeriğine sahip Hoagland besin çözeltisinde büyütüldü. Kontrol

ve deneme grupları için hazırlanan tüm Beith Alpha genotipli salatalık (*Cucumis sativus*) tohumları cam petri kapları içerisinde 25°C ve %40 oransal neme sahip iklim odasında çimlenmeye bırakıldı. Çimlenen salatalık tohumları demir içermeyen (Fe'siz) Hoagland besin çözeltisi ile kontrollü şartlar altında [(16 saat aydınlık / 8 saat karanlık fotoperiyot, ışık şiddeti ($150 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), sıcaklık (25/20°C) ve bağıl nem (%40)] su kültüründe (hidroponik ortam) 28 gün boyunca büyütüldü. Bu şartlarda 28 gün boyunca demirsiz hoagland çözeltisinde büyütülen salatalık bitkileri, bitki besleme çalışmalarında kullanılmak üzere tez kapsamında sentezlenen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe kompleksleri, ticari demir gübresi olan Tariron ve Sequesterene ile karşılaştırmalı olarak su kültüründe kökten ve yapraktan uygulamalar için 28. günün sonunda gruplara ayrıldı. Bunun yanı sıra yapraktan uygulama grupları da kendi içerisinde Tween 20 içeren ve Tween 20 içermeyen bitki besleme gübre formülasyonları uygulanmak üzere iki gruba ayrıldı. Tüm kontrol ve deneme grubu salatalık bitkileri hazırlanan demir içeriği bilinen besin çözeltileri ile ayrı ayrı beslenerek büyütüldü. Bununla birlikte demir içermeyen kontrol grubu bitkileri ve yapraktan uygulama yapılan grup salatalık bitkileri demir içermeyen Hoagland besin çözeltisi ile hidroponik ortamda üç gün arayla toplamda beş defa tekrarlanan uygulama yapılarak büyütülmeye devam edildi. Uygulama sonunda hasat edilen salatalık bitkilerinin öncelikle fiziksel parametrelerden kök uzunluğu, sürgün uzunluğu, gövde kalınlığı ve gerçek su içeriği analizlerinin yanı sıra bitki gruplarına ait yaprak numunelerinden toplam klorofil, toplam karotenoid ve malondialdehit miktarındaki (lipid peroksidasyon: MDA) değişimler uygun yöntemlere göre ölçüldü. Kontrol ve ticari gübrelerle elde edilen ölçüm sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilerek karşılaştırıldı.

Tez kapsamında yapılan yapraktan uygulamalar ve kökten uygulamalar sonucunda hasat edilen salatalık bitkilerinde yapılan fiziksel analiz sonuçlarına göre en etkili grupların Ticari Tariron, Hoagland ve DSHM-Fe %0,1 Tween 20 içeren grupların olduğu belirlendi. Ayrıca bu sonuçlardan en önemli sonuç yapraktan uygulama gruplarına ait verilere göre kendi içinde Tween 20'li ve Tween 20'siz olarak ayrılan tüm gruplarda elde edilen en iyi sonuçların Tween 20 ile uygulanan gruplara ait olduğu belirlendi. Bu sonuçlara göre, yapraktan şelatlı-Fe'nin formülasyonda %0,1 Tween 20 ile uygulanması yapraktan penantrasyonu arttırdığı sonucu literatürel verileri destekler nitelikte olduğu belirlendi. Diğer taraftan yapraktan uygulamalara ait salatalık taze yapraklarından elde edilen biyolojik parametrelerden toplam klorofil ve toplam karotenoid miktarı değişimleri karşılaştırıldığında elde edilen sonuçlar ticari gübre, Hoagland ve DSHM-Fe %0,1 Tween 20 içeren grupların beklendiği gibi fiziksel parametrelerle uyumlu olduğu gözlemlendi. Ancak MDA (lipid peroksidasyon) miktarındaki değişimlerin beklenilenin aksine bu gruplarda oldukça yüksek olduğu belirlendi. MDA sonuçları ile literatürel veriler karşılaştırıldığında artan malondialdehit miktarının bitkinin stres parametrelerinden biri olduğu ve MDA miktarı arttıkça hücre hasarı miktarının arttığı belirlendi. Kökten besleme çalışmalarında ise hem fiziksel parametrelerin hem de biyolojik parametrelerin belirlenmesi için yapılan analiz sonuçlarının uyum göstererek en etkili sonuçların ticari Tariron, Sequesterene, Hoagland ve DSHM-Fe gruplarına ait olduğu belirlendi. Ancak biyolojik parametrelerden MDA miktarı değişimine ait elde edilen sonuçlarda en yüksek değişim miktarı Tariron ve KDHDS-Fe gruplarına aitken en düşük değişim miktarı DSHM-Fe grubuna ait olduğu belirlendi.

Bu çalışmalara ek olarak, hem yapraktan hem de kökten uygulamalarda kullanılan demirsiz (Fe'siz) kontrol grubu hariç tüm besin çözeltileri optimum şartlar için

hazırlanan Hoagland besin çözeltisi içeriğindeki demir konsantrasyonu baz alınarak hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler her bir salatalık bitki grubuna ayrı ayrı uygulanarak uygulama sonunda hasat edilen salatalık yaprak numuneleri kurutularak 0,1 g bitki başına demir miktarı (ppm) olarak hesaplandı. Kökten uygulama yapılan salatalık bitki gruplarından bitki demir alımını en çok ticari Tariron demir gübresi ve istatistiksel olarak DSHM-Fe bileşiğinin desteklediği ve bitki toplam klorofil ve toplam karotenoid analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde ICP-OES sonuçları ile belirlenen bitki demir miktarının bir uyum içinde olduğu belirlendi. Yapraktan bitki besleme uygulamaları yapılan salatalık gruplarında demir alımını ICP-OES sonuçları karşılaştırıldığında ise ticari gübre uygulamalarından elde edilen sonuçlar arasında en iyi Tariron + Tween 20 ve Tariron demir gübre formülasyonları olduğu tespit edildi. Ticari gübreler dışında kalan gruplar arasında sentezlenen DSHM-Fe bileşiğine ait toplam klorofil ve toplam karotenoid analiz sonuçları ile karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde bitki demir alım miktarının uyumlu olduğu belirlendi.

Sonuç olarak, kökten uygulamalarda bu tez kapsamında sentezlenen DSHM-Fe kompleksine ait verilerin bitki büyüme ve gelişme parametrelerini olumlu etkilediği ve gübre potansiyeli taşıdığını ortaya konulmuştur.



PREPARATION OF NEW CHELATED IRON COMPOUNDS AND THEIR USE IN FOLIAR PLANT NUTRITION APPLICATIONS

SUMMARY

In agricultural micro-nutrient fertilizer applications, it has been observed that unwanted occurrences such as the solubility problem of metal salts in the natural soil environment affect the uptake of metals by plants. The deficiency of micro-nutrient elements leads to a decrease in total chlorophyll and total carotenoid levels, negatively impacting plant growth and development. To address these issues, commercial metal complexes that can overcome solubility problems and balance the uptake of metals by plants have been used. While there have been findings in the literature about the application of chelators like EDDHA (Ethylenediamine-N,N'-bis(2-hydroxyphenylacetic acid)) and HBED (N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)ethylenediamine-N,N'-diacetic acid) to achieve more efficient results with less micro-nutrient elements and prevent environmental pollution, there have been no applications of iron complexes synthesized from alternative new ligands. Furthermore, previous studies have shown that chelated fertilizers used in foliar applications increase metal mobility despite a decrease in metal uptake from the leaves compared to inorganic salt forms, leading to increased efficiency. Based on the literature data, the aim of this thesis was to determine the fertilizer potentials of the iron complexes whose synthesis and characterization were completed within the scope of this study.

In the conducted research within the scope of this thesis, new chelating iron complexes were synthesized that can prevent the conversion of iron from micro-nutrient elements into unusable or less usable forms for plants and can create a synergistic effect with Tween 20. The structural analyses of synthesized N',N'-bis(2-hydroxybenzoyl)fumarohydrazide (DSHM) and N,N'-bis(2-hydroxybenzoyl)methanedihydrazide (KDHDS) ligands and their iron complexes were carried out using well-known spectroscopic methods (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MASS, UV-Vis, Elemental Analysis) to elucidate their molecular structures. The originally qualified iron complexes with completed structural analysis were then formulated for root and foliar applications. For root applications, the amount of iron in the Hoagland nutrient solution (Appendix B, Table B1) was determined, and by displacing EDTA-Fe with DSHM-Fe and KDHDS-Fe to have the same amount of iron as the control group, the formulations were prepared and made ready for application. For foliar applications, two different application solutions were prepared, one containing the same amount of iron as the nutrient solution and the other containing 0.1% Tween-20 (Polyoxyethylene sorbitan monolaurate) used as an agricultural adjuvant. Additionally, the plants were continuously grown in iron-free Hoagland nutrient solution in hydroponic conditions for foliar applications. Both root and foliar application groups were divided into control groups, with one group grown in iron-free Hoagland solution (Fe-free) and the other in Hoagland nutrient solution with a known iron content. All cucumber (*Cucumis sativus*) seeds of the Beith Alpha genotype were placed in glass petri dishes and left to germinate in darkness for 7 days

at 25°C and 40% relative humidity in a climatic chamber. Germinated cucumber seeds were then grown in hydroponic conditions in Hoagland nutrient solution without iron (Fe-free) under controlled conditions [(16 hours light / 8 hours dark photoperiod, light intensity ($150 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), temperature (25/20°C), and relative humidity (40%)]. The plants were grown for 28 days in these conditions. At the end of 28 days, cucumber plants grown in iron-free Hoagland solution were divided into groups for root and foliar applications and compared with the application of DSHM-Fe and KDHDS-Fe complexes synthesized within the scope of the thesis, commercial iron fertilizer Tariron, and Sequesterene in hydroponic conditions. Additionally, the foliar application groups were further divided into two groups, one with Tween 20 and the other without Tween 20, to apply different plant nutrition formulations. All control and experimental cucumber plants were grown separately in nutrient solutions with known iron content. Furthermore, the iron-free control group plants and foliar application group cucumber plants were grown in hydroponic conditions with iron-free Hoagland solution, and the foliar application was repeated five times at three-day intervals. After the application, cucumber plants were harvested, and physical parameters such as root length, shoot length, stem thickness, and true water content were analyzed. Moreover, leaf samples from the plant groups were taken to measure the changes in total chlorophyll, total carotenoid, and malondialdehyde (lipid peroxidation: MDA) levels using appropriate methods. The measurement results obtained from control and commercial fertilizers were statistically evaluated and compared.

According to the results of the foliar and root application studies conducted, it was determined that the most effective groups were Commercial Tariron, Hoagland, and DSHM-Fe with 0.1% Tween 20. Furthermore, among the foliar application groups, it was observed that the best results were obtained from the groups with Tween 20 application, both Tween 20-treated and untreated groups being separated within themselves. This indicates that applying chelated-Fe foliarly with 0.1% Tween 20 in the formulation increases foliar penetration, which is in line with the literature data. On the other hand, the changes in the biological parameters obtained from cucumber fresh leaves from foliar applications were found to be in agreement with the physical parameters for commercial fertilizers, Hoagland, and DSHM-Fe with 0.1 % Tween 20. However, contrary to expectations, the amount of MDA (lipid peroxidation) in these groups was found to be quite high. Comparing the MDA results with the literature data, it was determined that the increasing amount of malondialdehyde is one of the stress parameters of the plant, and as MDA levels increase, the amount of cell damage also increases. In root feeding studies, the analysis results of both physical and biological parameters revealed that the most effective results were obtained from Tariron, Sequesterene, Hoagland, and DSHM-Fe groups. However, in the results obtained for the changes in the amount of MDA in the biological parameters, the highest change was observed in Tariron and KDHDS-Fe groups, while the lowest change was observed in the DSHM-Fe group.

In addition to these studies, all nutrient solutions used in both foliar and root applications were prepared based on the iron concentration in the Hoagland nutrient solution, except for the iron-free (Fe-free) control group, and applied separately to each cucumber plant group. At the end of the application, cucumber leaf samples were dried, and the amount of iron per 0.1 g of plant (ppm) was calculated. For the cucumber plant groups from root applications, it was determined that the most iron uptake was supported by the commercial Tariron iron fertilizer and statistically by the DSHM-Fe

compound. Among the cucumber plant groups subjected to root application, it was observed that the highest plant iron uptake was supported by the commercial Tariron iron fertilizer and statistically by the DSHM-Fe compound, and the analysis results of total chlorophyll and total carotenoid were evaluated comparatively, showing a consistency with the ICP-OES results in determining the plant iron content. In the cucumber groups subjected to foliar plant feeding, when the iron uptake was compared based on the ICP-OES results, it was found that the best results were obtained from the Tariron + Tween 20 and Tariron iron fertilizer formulations among the results obtained from commercial fertilizer applications. Among the groups other than the commercial fertilizers, the analysis results of total chlorophyll and total carotenoid for the synthesized DSHM-Fe compound were evaluated comparatively, and it was found that the plant iron uptake was consistent.

As a result, it has been demonstrated that the data related to the DSHM-Fe complex synthesized within the scope of this thesis positively influenced the plant growth and development parameters and showed fertilizer potential in root applications.





1. GİRİŞ

Ülkemiz dünyadaki en önemli tarım ülkeleri arasında yer almaktadır. Tarım ürünleri, iç piyasada gıda ve sanayi hammaddesi olarak kullanılmasının yanı sıra dış pazar kollarından birini de temsil etmektedir. Bu nedenle tarım, ülkemiz ekonomisinde önemli bir yere sahiptir. Tarımsal faaliyetler sonucunda elde edilen ürünler, üretimde kullanılan tohumlar, bitkilerin yetiştirilme koşulları, kullanılan gübre ve gübre uygulama teknikleri ile ülkemiz de dünya piyasası ile rekabet etmektedir [1].

Günümüzde tarımın temel hedefi, çevre ve doğal kaynaklara zarar vermeden arazi ve su verimliliğini artırıp, sürdürülebilir bir tarım, gıda tedariği ve güvenliğinin sağlanmasıdır. Bu sebeple bitki gelişimini ve verimliliği artırmak, tarımsal ürünlerin sağlıklı büyümesini sağlamak amacıyla bitki tarafından kolay metabolize edilebilen ve toprağın yapısına zarar vermeyen gübre çeşitlerinin geliştirilmesi gereklidir. Son yıllarda yeterli miktarda mikro ve makro besin elementlerinin bitkiler tarafından alınmasını kolaylaştırmak, penantrasyonu artırmak, yapraktan uygulamalarla toprak kirliliğini en aza indirmek gibi konular üzerinde yapılan araştırmalar, bitki besleme uygulamalarında önemli gelişmeler sağlamıştır [2].

Yapılan araştırmalardan elde edilen bulgulara göre, toprağa doğrudan uygulanan gübre miktarını azaltarak çevresel kaynaklara zarar vermeden sürdürülebilir bir tarımın hedeflendiği belirtilmektedir. Ayrıca bitki gelişimini ve verimliliği artıran, toprağın yapısına zarar vermeyen gübre kullanımının önemi de vurgulanmaktadır. Bu bağlamda, yapraktan bitki besleme çalışmalarının önemi giderek artmaktadır. Yapraktan gübre uygulaması, bitkilerdeki besin eksikliklerini telafi etmekle kalmaz, aynı zamanda bitki besleme ve koruma ürünleri ile kombine edilebilir olması ile uygulama kolaylığı getirir. Topraktan yapılan bitki besleme uygulamalarında toprağın uygun olmayan yapısı sebebi ile ortaya çıkan besin maddesi eksikliği veya hızlı bir büyüme etkisi ile verim arttırmak istenildiğinde yapraktan uygulama tercih edilebilir. Ayrıca, yapraktan yapılan bitki besleme yöntemi, kök çürüklüğü hastalığı ve kuraklık gibi olumsuz koşullarda da uygulanabilir. Diğer taraftan yapraktan uygulama, bitki köklerinin besinleri absorbe etmek için üst toprakta yeterli nem olmadığı durumlarda

da kullanılabilir ve gerektiği kadar gübre kullanımını sağlar [3]. Bununla birlikte, yapraktan besleme yöntemi bazı sınırlamalara sahiptir. Örneğin yapraklara yüksek konsantrasyonlarda gübrelerin uygulanması bitkide kavurucu veya yakıcı etkilere neden olabilir. Yapraktan uygulamaların etkili sonuç vermesi için adjuvan (bitkilerin yaprakları üzerinde uygulanan gübrelerin kalma sürelerini artıran, etki sürelerini uzatan, yaprak yüzeyinde kolay yayılan ve yapraklara tutunabilen yardımcı ürünlerdir.) olarak yayıcı yapıştırıcı kullanımı ve bitkilerin de geniş yaprak alanına sahip olmaları gereklidir [4].

Mikro besin elementi olarak alınan demirin bitkinin büyüme ve gelişmesinde son derece önemli bir rolü vardır. Demir, bitkilerin fotosentezi için gerekli olan klorofilin sentezinde katalitik olarak kullanılan bir elementtir. Bitkilerde elektron taşıyıcıları ve enzimlerin aktivasyonu, protein sentezi, enerji üretimi ve diğer metabolik süreçlerde de etkili bir rol oynar. Ayrıca, bitkilerin kök ve gövde uzunlukları gibi fiziksel parametrelerinin gelişimi de demirin varlığına bağlıdır. Demir eksikliği, bitkilerde kloroz (klorofil yıkımı, sarılaşma) olarak bilinen yaprakların sararması, düşmesi, küçülmesi, çiçeklenmenin olmaması gibi problemleri beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, şelatlı demir gübreleri, bitkilerin demir eksikliğini gidermek ve etkili sonuçlar elde etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, mevcut demir şelat bileşikleri sadece belirli pH aralıklarında etki göstermeleri sebebiyle bitki besleme uygulamalarını sınırlı hale getirmektedir. Bu nedenle, tarımsal kullanım için yeni demir şelat bileşikleri geliştirmek ve bitki besleme uygulamalarında etkinliğini arttırmak da oldukça önem arz etmektedir [5].

Bu çalışma kapsamında yeni sentezlenen ve karakterize edilen şelat oluşturuç ligandların demir komplekslerinin kökten ve Tween 20 (adjuvan) ile hazırlanan çözeltilerinin yapraktan uygulaması yapılarak bitki büyüme parametrelerindeki değişimlerin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezleri bu tez kapsamında gerçekleştirilen demir komplekslerinin yapraktan ve hidroponik ortamda kökten uygulama sonucunda bitki büyüme parametreleri karşılaştırılarak tarımda kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Böylece hazırlanan tez, ileriye yönelik olarak gelişmiş tarım uygulamaları ile verimlilik artışı sağlama ve tarımın endüstrileşmesine yardım edecek bir kapsamdadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bitki Besleme

Tüm canlı sistemleri gibi bitkiler de yaşamlarını devam ettirebilmek için çeşitli besin elementlerine ihtiyaç duyarlar. Bitki besin elementleri, genellikle "fotosentez sonucu ışığın enerjisinin kimyasal gıda enerjisi şeklinde depo edildiği organik maddenin yapımında kullanılan ve bitkiler tarafından az veya çok miktarda absorbe edilen kimyasal elementler" olarak tanımlanır. Bitkiler, bu besin maddelerini ve düşük enerjiye, sahip CO₂ ve H₂O bileşiklerini kullanarak organik maddeye dönüşümü gerçekleştirirler. Bu organik maddeler, insanların ve hayvanların ana besin maddesi olmasının yanı sıra endüstride de hammadde olarak da kullanılmaktadırlar [6].

Bitkilerin büyüüp gelişebilmesi için gerekli olan besin elementlerinden azot (N) ve kükürt (S), birinci grup elementleri olarak sınıflandırılır ve bitkiler organik bileşiklerin sentezi için en fazla bu elementleri kullanır. Azot (N): Yaprak, gövde ve tohumlarda bulunur bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için gerekli olan temel elementlerden biridir. N; amino asitler, amidler, proteinler nükleik asitler, nükleotidler, koenzimler, heksosaminlerin yapısına katılırken S, bitkilerde proteinlerin yapısında ve amino asitlerin sentezinde yer alır. Yaprak, gövde ve tohumlarda bulunur [7,8]. İkinci grup elementleri (P, Si, B) ise, enerji depolama reaksiyonları veya yapısal bütünlüğün sağlanmasında önemlidir. Fosfor (P): Bitkilerde genellikle köklerde biriktirilir ve tohumlarda da yüksek oranda bulunur. Bitkilerin DNA sentezi ve enerji metabolizması için önemli bir elementtir. Silisyum (Si); hücre duvarlarında amorf silika olarak biriktirilir. Bor (B): Bitkilerde hücre duvarı sentezi, çiçeklenme ve meyve oluşumu için gereklidir. Yaprak, gövde ve tohumlarda bulunur. Ayrıca B; hücre duvarı bileşenleri ile kompleks oluşturur, hücre uzaması ve nükleik asit metabolizmasına katılır [9,10]. Üçüncü grup (K, Ca, Mg, Cl, Zn, Na), bitki suyu içerisinde çözünen bu iyonlar hücre duvarında bulunan maddelere iyonik bağlı olarak bulunur. Potasyum (K): Yaprak, gövde ve köklerde bulunur, bitkilerin büyümesi ve gelişmesi için gereklidir. Ayrıca bitkilerin su dengesinin sağlanmasına ve stres altındayken hayatta kalmasına yardımcı olur. Kalsiyum (Ca): Kök, yaprak ve meyvelerde bulunur, ve

The chemical structure depicts a chlorophyll derivative. It features a central magnesium atom (Mg^{II}) coordinated by four nitrogen atoms within a porphyrin-like macrocycle. The macrocycle is substituted with several groups: a formyl group ($-CHO$), a methyl group ($-CH_3$), an ethyl group ($-CH_2CH_3$), and a vinyl group ($-CH=CH_2$). A long phytyl ester chain is attached to one of the propionate side chains, consisting of a terminal isopropyl group, a repeating unit of $[-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-]$ (indicated by a subscript 2), and a terminal isopropenyl group ($-CH=CH_2$). Another propionate side chain is esterified with a methyl group ($-OCH_3$). The structure is drawn with stereochemical indicators, including wedges and dashes, to show the three-dimensional arrangement of the atoms.

Klor (Cl), O₂ açığa çıkaran fotosentetik reaksiyonlar için gereklidir. Bitkiler kloru, fotosentezde klorofil molekülünün yapısında yer alan magnezyum atomu gibi elementlerle birlikte kullanır. Klor ayrıca bitkilerde bazı enzimlerin aktivasyonunda da önemli bir rol oynar. Çinko (Zn), en fazla yaprak, gövde ve tohumlarda bulunur, bitkilerde enzim aktivitesi, protein sentezi ve hormon metabolizması için gereklidir. Sodyum (Na), bitkilerde, özellikle yapraklarda, gövde ve meyvelerde bulunabilir. Ancak, yüksek sodyum konsantrasyonları bitkilerde toksik etkiye sebep olabileceği gibi bazı fonksiyonlarda potasyumun yerini de alabilir.

4

üzerinde oldukça etkili olan molibden, özellikle demirin kullanımını artırır. Bitki büyüme ve gelişmesinde önemli bir rolü olduğundan eksikliğinde bitki büyümesinde yavaşlamaya ve bitki veriminde düşüşe neden olabilir [9].

2.1.1. Bitki besin elementlerinin alımına etki eden faktörler

Bitkinin fizyolojik ve biyokimyasal aktiviteleri, büyüme ve gelişmesi iç ve dış faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerle birlikte bitki besin elementlerinin bitki tarafından alımı artar, azalır veya değişmeden kalır. Besin elementlerinin alımı üzerine etki eden en önemli faktörlerden biri *sıcaklıktır*. Bitkinin büyüme hızının maksimum seviyede olduğu sıcaklık optimum sıcaklık olarak nitelendirilir ve her bitkinin türüne ve genotipine göre değişkenlik gösterir. Optimum sıcaklığın altında veya üstünde bitkinin büyüme ve gelişmesi yavaşlar veya durur. Bir diğer etmen *ışık*tır. Işığın yeterli olduğu şartlarda bitkilerin göreceli olarak daha fazla besin maddesi alabildikleri yapılan çalışmalarla saptanmıştır. Bitki besin elementlerinin topraktan alınması, toprak *pH değeri* ile doğrudan ilişkilidir. Bitkilerin ihtiyacı olan optimum pH değeri bitki türüne, yetiştiği ortama ve besin ihtiyacına göre farklılık gösterse de genel olarak, bitkilerin büyümesi için uygun pH aralığı 5,5 ile 7,5 arasındadır. Toprak pH değeri düşük (asidik) olduğunda, özellikle mikro besin elementlerinin sudaki çözünürlükleri artar. Ancak, asidik ortamdaki yüksek miktarda hidrojen iyonları sebebiyle bitki kök hücreleri zarar görür ve bu nedenle bitkilerin büyümesi olumsuz etkilenir. Toprak pH değeri yüksek (alkali) olduğunda, metal hidroksit oluşumu nedeni ile bitki besin elementlerinin çözünürlüğü azalır ve bitkilerin besin elementlerine erişimi zorlaşır [6].

Bitkilerin besin elementi alımında iyonların karşılıklı etkileri oldukça komplekstir ve birbirleriyle rekabet eden veya sinerjistik etkileri olan birçok farklı besin elementi iyonu vardır. Örneğin, yüksek miktarda NO_3^- iyonu varsa bitki, PO_4^{3-} iyonlarını almakta zorlanabilir ve P eksikliği görülebilir.

Benzer şekilde, Fe elementine sinerjistik etki yapan birçok element ve bileşik vardır. Mg, Zn, Ca, B, Mn ve Mo gibi besin elementleri demirin bitkiler tarafından daha etkin alımına katkıda bulunur. Diğer yandan, demirin bitkiler tarafından daha iyi emilimini sağlamak için doğal şelatlayıcılar olan humik asit ve fulvik asit kullanılmaktadır [12-16].

2.1.2. Bitki beslemede yapraktan gübreleme

Tarım sektörünün önemli bir parçası olan bitki yetiştiriciliği, kaliteli ve yüksek verimli ürünler elde etmek için doğru beslemeyi gerektirir. Bu nedenle, toprakların besin yönünden fakir olması veya bitkilerin ihtiyacından daha az besin elementi içermesi nedeniyle, gübre uygulamaları gerekebilir. Yapılan araştırmalar sonucunda, doğru gübreleme uygulamalarının, bitkilerin beslenmesi ve verimliliğini artırırken aynı zamanda çevrenin korunmasına da katkı sağlayabileceğini göstermektedir [17].

Topraktan gübreleme, bitkilerin toprak yoluyla beslenmesini sağlayan en yaygın gübreleme yöntemidir. Ancak, bitkilerin besin elementlerini topraktan alabilme kapasiteleri bazı dış etkenler dolayısıyla sınırlıdır ve bazı durumlarda yeterli miktarda besin elementini alamayabilirler [18]. Yapraktan gübre uygulamaları ise, topraktan yeterli besin elementi alınamadığı durumlarda besin elementleri alınımını kolaylaştırmak için bitkilerde bir alternatif olarak kullanılabilir [17]. Ancak, bu yöntem de bazı sınırlayıcı faktörlere sahiptir. Bu sınırlayıcı faktörlerin başında, bitki yaprağının fizyolojik özellikleri, yapraktan uygulama sonucu yaprak yüzeyinde oluşan tuz birikimi gelmektedir [19]. Yaprak gübrelerinin belirtilen bu sınırlayıcı etkilerini ortadan kaldırmak ve yaprak yüzeyine tutunmasını artırmak için genel olarak adjuvanlar kullanılır.

Adjuvanlar, bitki yaprağının yüzey gerilimini azaltarak yaprak gübrelerinin bitkilere daha iyi tutunmasını, daha iyi nüfuz etmesini ve daha uzun süreli kalmasını sağlayarak, bitkilerin ihtiyacı olan besinleri daha etkili bir şekilde almasını sağlayan yardımcı kimyasallardır [20]. Böylece adjuvan kullanımıyla, gübrelerin etkinliği artar ve daha az miktarda gübre kullanımıyla daha iyi sonuçlar elde edilir. Ancak, bu adjuvanların kullanımı da bazı olumsuz etkilere sebep olabilir. Örneğin, bazı adjuvanlar yaprak yüzeyinde birikerek bitkiyi hastalık ve zararlılara karşı savunmasız hale getirerek, bitkinin büyümesini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, adjuvanların kimyasal yapılarının doğru seçilmesi, doğru şekilde uygulanması ve doğru miktarlarda kullanılması gerekmektedir [21].

Adjuvanlar olarak adlandırılan, tarımda yayıcı-yapıştırıcı olarak kullanılan katkı maddeleri aslında yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddeler sıvıların yüzey gerilimini azaltarak, farklı yüzeyler arasında etkileşimlerin oluşmasını sağlayan kimyasal maddelerdir. Bu maddeler, hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu

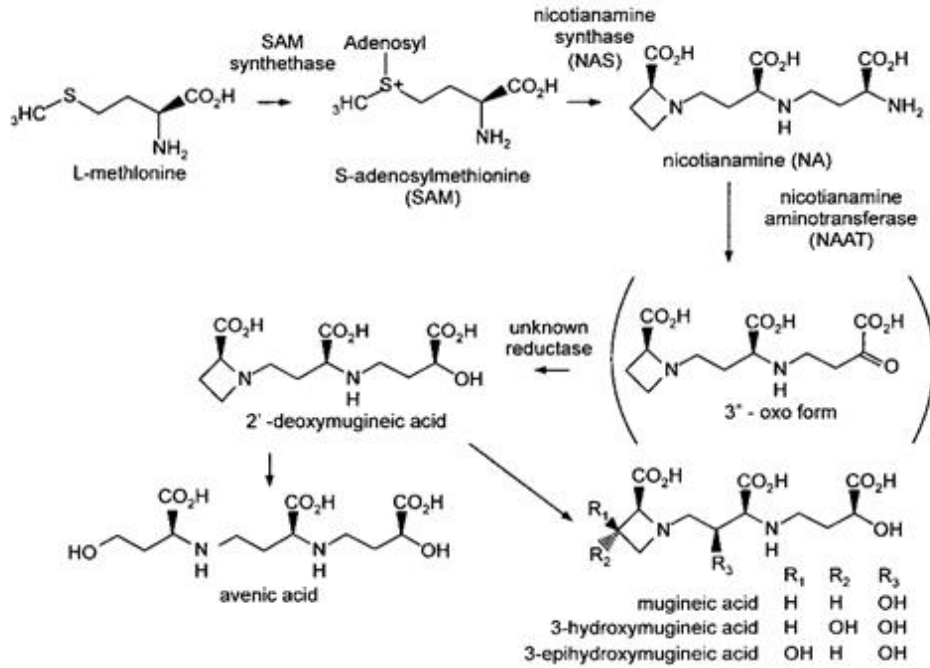
sevmeyen) özellikleri içeren bir yapıya sahiptirler. Ayrıca, uygulamalarda suyun daha iyi nüfuz etmesini ve maddelerin daha kolay yüzeylere tutunmasını sağlarlar [22].

Mikro besin elementleri başta olmak üzere herbisitlerin, bitki büyüme düzenleyicilerinin ve pestisitlerin etkinliğini artırma özelliğine sahip olan ve tarımda kullanılan bu yüzey aktif maddelerin bir diğer kullanım alanı, toprak ıslahıdır. Toprak, içeriğindeki partiküllerinin birbirine yapışmasından kaynaklanan bir yüzey gerilimine sahiptir. Bu durum, toprağın havalandırılması, sulanması ve gübre uygulaması gibi işlemleri zorlaştırabilir. Yüzey aktif maddeler, toprak partiküllerinin yüzey gerilimini azaltarak, toprağın işlenmesini kolaylaştırır. Sonuç olarak, yüzey aktif maddelerin tarımda çeşitli amaçlarla kullanılmayı önemli hale gelmiştir [23].

Literatürde özellikle bitki büyümesi, bitki stres toleransı ve bitki besin maddesi alımı konularındaki araştırmalarda yayıcı yapıştırıcı olarak noniyonik yüzey aktif madde olan Tween 20 (Polyoksietilen sorbitan monolaurat)'nin kullanımına sıkça rastlanmaktadır [66].

2.1.3. Gübrelemede şelatlayıcılar

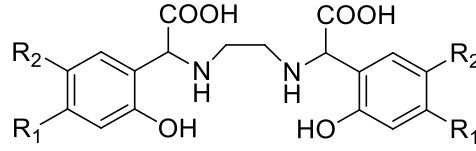
Bitki besin elementleri, toprakta tuz formunda, organik ve inorganik yüzeylerde tutunmuş halde, organik madde içerisinde, silikatların bir bileşeni olarak ve metal tuzlarının organik bileşiklerle yaptığı kompleksler şeklinde bulunabilirler. Topraktaki bu besin elementleri, bitkiler tarafından geliştirilen bazı metabolik yollarla alınır. Bunlardan biri indirgeyici strateji olarak bilinen Fe eksikliğinde çimlenmeden önce tüm bitkilerin köklerinden toprağa hidrojen iyonları (H^+) sağlayarak toprak asitliğini artırmak ve topraktaki Fe^{3+} 'ü Fe^{2+} 'ye indirgeyerek alma biçimidir. Diğer ise, Fe^{3+} iyonlarını kök yoluyla etkili bir şekilde bağlayan şelatlama olarak bilinen bir strateji olan, bitkilerin köklerinde sentezlenen fitoferit adı verilen bileşiklere başvurmadır [24]. Örneğin, demir eksikliğinde büyütülen arpa bitkisinin köklerinde Şekil 2.2'de molekül formülleri gösterilen mugineik asit, deoksimugineik asit, epihidroksimugineik asit, nikotianamin ve avenik asit gibi farklı fitosideroforun sentezlendiği gösterilmiştir [25, 26].



Şekil 2.2. Doğal şelatlama ajanları [25,26].

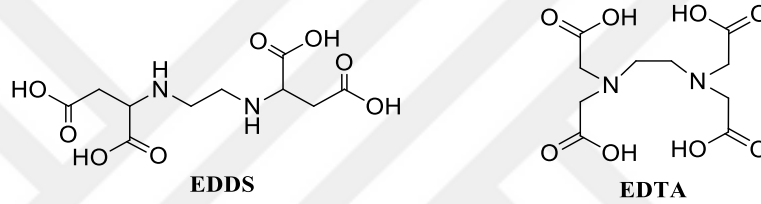
Literatürde, daha çok alfa-aminoasit yapısındaki şelat oluşturuıcı ligandların mikro besin elementlerini içeren komplekslerinin bitki besleme deneyleri yapılarak gübre olarak tasarlanıp ticarileştirildiği görülmektedir [27]. Bu tasarımın temel amacı; metal tuzlarının toprakta meydana gelen çökelmeleri sebebiyle oluşan yeni formlarının bitkiler için az kullanılabilir forma dönüşmelerini önlemektir. Sentetik şelatlayıcılar ile kullanılan mikrobesein elementlerinin çözünme probleminin önüne geçilerek bitkiler için kullanımı kolaylaştırılıp, bitki büyüme ve gelişiminin normalleşmesi ile verimlilik artışının gerçekleştiği yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur [28, 29].

Bilinen alfa-aminoasit yapısındaki şelat oluşturuıcı doğal ligandlara benzetilen sentetik moleküllerin hazırlanması ve ilgili iyonlarla şelat bileşiklerinin sentezi ile söz konusu bileşiklerin biyoyararlılıklarının araştırılması konusunda bilimsel çalışmalar giderek önem kazanmaktadır [30,31]. Sentetik olarak hazırlanan şelat oluşturuıcılar, bitkilerin yapılarında bilinen fitosideroforlar gibi doğal şelatlayıcılara benzetilerek hazırlanmışlardır. Bunlardan Şekil 2.3’de molekül formülü gösterilen EDDHA kullanılan kuvvetli demir şelatlama ajanlardan biri olup, bitki beslemede kullanılan etkili bir biyolojik kompleks oluşturuıcı olduğu saptanmıştır [32].



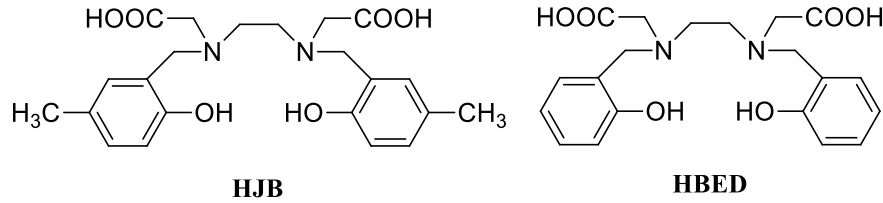
Şekil 2.3. EDDHA vb. ticari şelatlayıcıların genel formülü (EDDHA, R₁,R₂: H), (EDDHMA, R₁: CH₃, R₂: H), (EDDHSA, R₁: H, R₂: SO₃H).

Fernandez ve arkadaşlarının yayınladıkları bir çalışmada çözünürlüğü biraz daha fazla artırabilmek için sübstitüe metil ve sülfonik asit grupları ile farklı EDDHA türevlerini hazırlamış ve demir komplekslerinin tarımsal üretiminde demir klorozunun üzerine etkisini araştırmışlardır [33]. Bu bileşiklerden özellikle fenolik yapı içermeyen EDSS ve, EDTA gibi şelatlayıcı türlerin (Şekil 2.4) yapraktan uygulamalarda demir klorozunun giderilmesinde etkili oldukları bildirilmiştir [34-36].



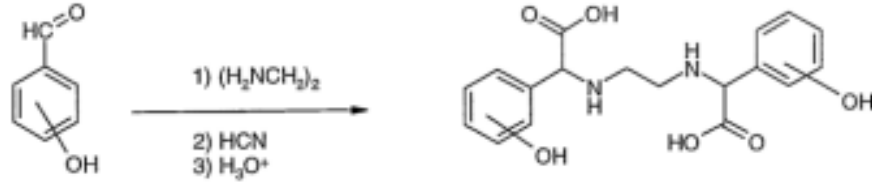
Şekil 2.4. Fenolik olmayan polikarboksilik asit türevi şelatlayıcılar.

HJB ve HBED (Şekil 2.5) ligandlarının özellikle demir komplekslerinin çift çenekli (dikotiledon) bitkilerde demir eksikliğine bağlı kloroz oluşumunun giderilmesinde kullanılmıştır [37].



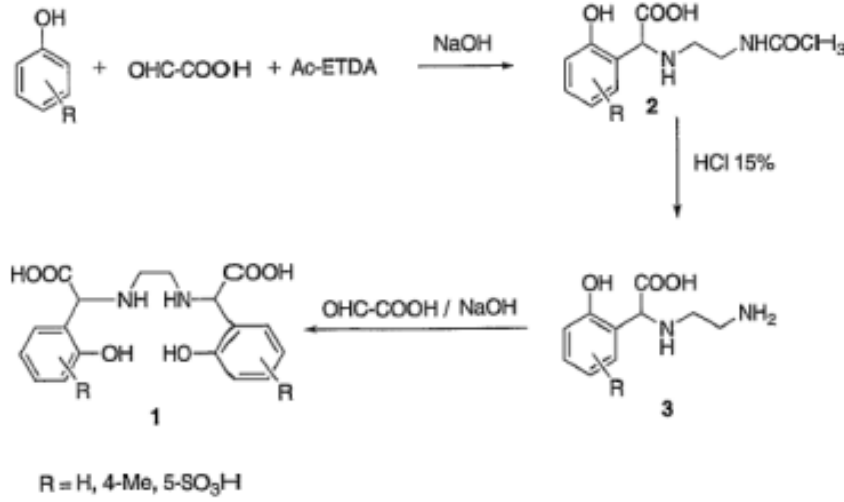
Şekil 2.5. HJB ve HBED ligandlarının molekül yapıları.

Yapılan bir başka çalışmada şelat yapıcı bir molekül olarak DCHA sentezlenmiş ve Mg, Ca, Fe ve Cu komplekslerinin stabilite çalışmaları ve bitki beslemedeki rolleri araştırılmıştır [38]. Literatürdeki diğer bir çalışmada ise Dukan vd. (2005) yapmış oldukları patent başvurusunda o,o,- ve o,p- bileşiğinin o,p-EDDHA, (o,o-EDDHA) sentez yöntemini geliştirdiklerini ve bitki besleme uygulamalarına yönelik olarak Fe(III) komplekslerinin sentezini yapmışlardır. İlgili bileşik için önerdikleri sentez yöntemi Şekil 2.6'da verilmiştir [39].



Şekil 2.6. o,p-EDDHA, o,o-EDDHA molekülleri için sentez yöntemi.

Söz konusu moleküllerin sentez yöntemi olarak bir başka patent (2006)'da EDDHA moleküllerinin sentezlenmesinde mannik reaksiyonundan yararlanmıştır. Glikonik asidin reaktant olarak kullanıldığı bu yöntem ticarileşecek bir yöntem olarak sunulmuş ve bileşikler için önerilen sentez yöntemi Şekil 2.7'de verilmiştir [40].



Şekil 2.7. Sübstitüe EDDHA moleküllerinin sentezi için kullanılan alternatif yöntem.

Küresel ısınmanın beraberinde getirdiği hızlı iklim değişiklikleri sebebiyle bitkilerin çeşitli streslere maruz kalması ve nüfus artışıyla birlikte tarımsal alanlarda daralmalar meydana gelmektedir. Sonuç olarak besin ihtiyacının bu kısıtlı alanlarda karşılanma zorunluluğu ile bitkilerde nişasta ve tohum olgunlaşmasına bağlı verim problemleri paralellik göstermektedir [41,42]. Bu problemlerle beraber dünya üzerinde tarımsal olarak kullanılabilir alanlardaki stres faktörlerinden bitki gelişiminde önemli zararlı etkileri olan tuzluluk, kuraklık (toprağın düşük ozmotik potansiyeli), spesifik iyon etkileri (yüksek sodyum veya klor etkisi), mikrobelerin alımının çözünmeme sebebiyle zorlaşması (besinsel eksiklik) ve bu faktörlerin birlikte etkileri ile ilişkilendirilmektedir [43-46].

Alternatif sentez yolları ile doğal şelatlayıcılar göz önünde bulundurularak, sentezlenen, kök ve yapraktan uygulamaları yapılan ticari gübrelerin verimlilik tartışmaları yukarıda bahsedilen problemler sebebi ile önem arz etmektedir [47].

2.2. Bitkide Demir

2.2.1. Bitkilerde demirin metabolik işlevi

Demir (Fe) birçok biyokimyasal tepkime için katalizör görevi gören bir mineraldir ve bitkiler için oldukça önemli bir besindir. Bitkilerin fotosentez yoluyla kazandıkları enerjiyi metabolize etmelerine yardımcı olur. Bu işlevi nedeniyle, bitkilerde demir eksikliği büyüme ve verim kaybına neden olabilir. Demir bitki hücrelerinde pek çok enzim ve proteinin yapısal ve işlevsel bütünlüğünü sağlamaya yarayan bir mikro besin elementidir. Bitkilerde demir, sitokromlar gibi elektron taşıyıcı proteinlerin yapılarını ve fonksiyonlarını sürdürmesi için gereklidir. Ayrıca, DNA sentezi, nitrat redüktazı, azot fiksasyonu, protein sentezi ve klorofil sentezi gibi diğer biyokimyasal süreçlerde de rol oynar [48-49].

Bitkilerde demir eksikliğinde fotosentezde kullanılan pigmentlerin sınırlı hale gelmesi sebebiyle yaprakların sararmasına ve bitkilerin büyüme ve gelişmesinin durmasına neden olur. Demir eksikliği genellikle pH'ı yüksek olan topraklarda görülür, çünkü demir bu tür topraklarda kolayca çözünemez ve köklere ulaşamaz [49].

Demir bitkilerde protein sentezinde de görev almaktadır. Yeterli miktarda demir alamayan bitki protein sentezleyemediği gibi bitkinin yapraklarında bulunan mevcut proteinler de hidrolizle aminoasitlere parçalanır [6].

2.2.2. Bitkilerde demir eksiklikleri

Toprakta demir miktarı yeterli değilse, bitkiler demir eksikliği belirtileri gösterir. Sararmış yapraklar, büyüme yavaşlaması ve yaprakların düşmesi bu belirtiler arasında yer almaktadır. Demir eksikliği, bitkilerin büyüme ve gelişmesini ve ürün verimini önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle, bitki yetiştiricileri için demir eksikliği sorununu çözmek hayati öneme sahiptir. Bitkilerde demir eksikliği genellikle toprağın pH'ı yüksek olduğunda veya toprakta N, K ve P gibi besin maddeleri fazla olduğunda görülür. Bu nedenle, demir eksikliği olan topraklarda demir gübre uygulamaları oldukça önem arz etmektedir [14]. Demir eksikliğinde büyütülen ayçiçeği bitkisine

yapılan demir uygulamalarıyla demir klorozundaki günden güne değişimi fiziksel görünümüne ait değişimler Şekil 2.8’de verilmiştir [50].



Şekil 2.8. Ayçiçeği bitkisine yapılan demir uygulamaları ile fiziksel değişimine ait görüntüler [50].

2.3. Yapraktan Bitki Besleme Çalışmaları

Tarımsal ürünleri gübrelemek için yapraktan bitki besleme çalışmaları ilk olarak 19. yüzyılın başlarında denenmiştir [51]. 20. yüzyılın ilk yarısında önce floresan ve ardından radyo-işaretleme tekniklerinin ortaya çıkmasıyla, besin çözeltilerinin yapraktan penantrasyon mekanizmalarını ve bitki içindeki taşınımını daha kesin bir şekilde araştırmak mümkün hale gelmiştir [52]. Yapılan çalışmaların ardından, bitki yapraklarının kimyasal ve fiziksel özellikleri, hücresel fizyolojisi ve yapısı gibi konuları karakterize etmek ve yaprak spreylerinin penantrasyon mekanizmalarına odaklanmak için araştırma çalışmaları giderek artan bir hızda devam ederek günümüze kadar gelmiştir.

Yapraktan uygulanan gübrelerin topraktan uygulamalara kıyasla daha yüksek kullanım etkinliği olduğu yapılan çalışmalarda ortaya koyulmuştur [53]. Çalışmaların sonuçlarına göre, besin maddelerinin yapraktan uygulamasının (hem makro hem de mikro düzeyde) birçok faydası olduğunu belirlenmiştir. Yapraktan uygulamalarda özellikle ürün verim ve kalite parametrelerinin artması, kuraklık toleransı, toprak tuzluluğuna tolerans ve fizyolojik streslere karşı oldukça fayda sağladığı görülmüştür [54].

Literatür kaynakları titizlikle incelendiğinde, yapraktan bitki besleme çalışmalarında kullanılan en önemli mikro besin elementlerinden birinin demir olduğu belirlenmiştir. Bazı araştırmacılar, inorganik Fe bileşiklerine karşı Fe şelatlarının avantajları konusunda net sonuçlar elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda, bitkilere FeSO_4 ve şelatlı Fe kompleksleri ile hazırlanan besin çözeltilerinin püskürtme yoluyla

uygulamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Fe şelatları uygulanan gruplarda, kontrol gruplarının yanı sıra inorganik Fe tuzlarına kıyasla büyüme ve gelişme parametrelerinin oldukça etkili sonuçları olduğu belirlenmiştir [55]. Başka bir çalışmada Rehm ve Albert (2006), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ veya Fe-şelatlarının yaprak sprelerinin buğday bitkisinde Fe-klorozunu düzeltmede toprak uygulamasından daha etkili ve verimli olduğunu bildirmişlerdir. Rawashdeh ve Sala (2014), tarafından yapılan çalışmada ise çeşitli büyüme aşamalarında buğdayın büyüme ve fizyolojik parametreleri üzerine yapraktan Fe-şelat uygulamasının etkisini değerlendirmek amacıyla bir tarla deneyi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, farklı büyüme aşamalarında yapraktan Fe uygulamasının bitki boyunu, metrekaşe başına düşen bitki sayısını, yaprak alanını ve klorofil içeriğini kontrol grubuna kıyasla önemli ölçüde arttırdığını ve iyileştirdiğini göstermiştir [56].

Bitki büyüme, gelişme ve ürün kalitesinin artırılması amacıyla, yapraktan uygulamada Fe formülasyonlarına DMSO, üre veya seyreltilmiş metanol gibi maddelerin eklenmesinin bitkilerde farklı etkilere neden olduğu bulunmuştur [57]. Daha sonraki çalışmalarda yayıcı yapıştırıcı olarak kullanılan adjuvanların Fe emilimi üzerindeki etkileri de araştırılmış ve bu çalışmalar adjuvanların Fe emilimini artırdığını göstermiştir. 2014 yılında yapılan bir başka araştırmada, demir (Fe) içeren bir yaprak gübresinin (Fe-EDDHA) bir adjuvan ile birlikte uygulanmasının, mısır bitkilerinin Fe emilimini artırdığı bulunmuştur [58]. Benzer şekilde, yapılan bir çalışmada adjuvanların demir içeren yaprak gübresinin emilimini artırdığı ve bitki büyümesi üzerinde olumlu etkilerinin olduğunu tespit etmiştir [59].

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak, günümüzde de tarla uygulamalarında kullanılan yüzey aktif madde ile yapılan Fe şelatların yapraktan uygulanması, Fe'nin emilimini artırdığını ve topraktan uygulamalara göre daha düşük maliyetli olduğu teyit edilmiştir [60].

Verilen literatür verileri değerlendirildiğinde, yapraktan uygulamalar için adjuvanlarla uyumlu şekilde çalışacak ve yapraktan mikro besi penetrasyonu artıracak yeni tip şelatlayıcı moleküllerin hazırlanması, demir komplekslerinin sentelenmesi ve adjuvan olarak Twen-20 ile kombine edilerek kullanımının araştırılmasının önemli bir bilgi birikimi oluşturur araştırma olacağı kanısına varılmış ve sunulan çalışma gerçekleştirilmiştir.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Sentezlerde Merck kalite etilendiamin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), salisilik asit ($2\text{-(HO)C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$), %98'lik sülfürik asit (H_2SO_4), %96'lık metil alkol (CH_3OH), %96'lık etil alkol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), potasyum karbonat (K_2CO_3), dikloro metan (CH_2Cl_2), %100'lük hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$), maleik anhidrit ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$), kloroform (CHCl_3), dietil karbonat ($\text{CO(OC}_2\text{H}_5)_2$), potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Demir (III) kaynağı olarak demir içeriği tayin edilmiş FESOT (Tarvit, %40'lık demir (III) sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sulu çözeltisi) ticari ürünü kullanılmıştır.

Bitki besleme çalışmalarında ve bitki gelişim parametrelerinin ölçümlerinde 2-tiyobarbutirik asit ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), trikloroasetik asit (Cl_3CCOOH), aseton (CH_3COCH_3), %55'lik Nitrik asit (HNO_3), Odorox (Tarvit, %0,3 ClO_2 sulu çözeltisi) kullanılmıştır.

Adjuvan olarak Fengchen Group Co. Ltd tarafından satılan Tween-20 (Polyoksietilen sorbitan monolaurat) ticari yüzey aktif madde kullanılmıştır.

Demir içerikli gübre olarak piyasadan temin edilen TARVİT Tarım Kimya ve İleri Teknolojiler San. ve Tic. Ltd. Şti'nin tescilli ürünü Tariron, SYNGENTA marka Sequestrene ve teknik kalite Demir (II) sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

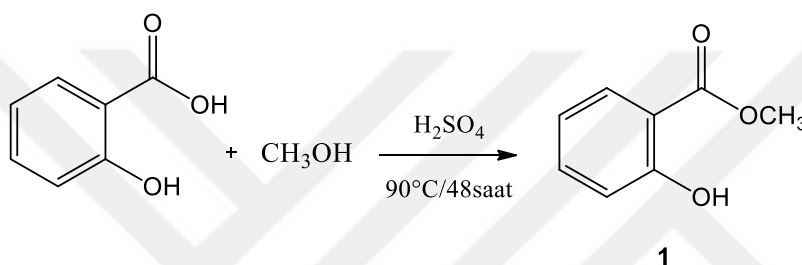
Yapılan çalışmalarda; Radwag AS220/C/12 ve Shimadzu ATX224 hassas terazileri İKA C-Mag HS-7 ve Heidolph manyetik karıştırıcıları, WTW Inolab pH 7110 pH metresi, Handy PEA Hansatech Ins. klorofil floresans cihazı, Hitachi U-2900 ve SHIMADZU, UV mini 1240 UV-VIS spektrofotometresi, Elektromag M4020P etüv, Perkin-Elmer Spektrum-Two (ATR) FT-IR infrared spektrometresi, Stuart SMP10 dijital erime noktası tayin cihazı, Varian Mercury Plus 300 MHz ^1H NMR ve 75 MHz ^{13}C spektrometresi, Arcos FHE-16 Model ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-

Optical Emission Spectrometer) cihazlarını gerektiren analizler Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünde, Bruker microtof MALDI-TOF spektrometresi analizleri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Germany), Thermo Scientific Flash 2000 CHNS-O (elementel) analizleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Başlangıç maddelerinin sentezi ve karakterizasyonu

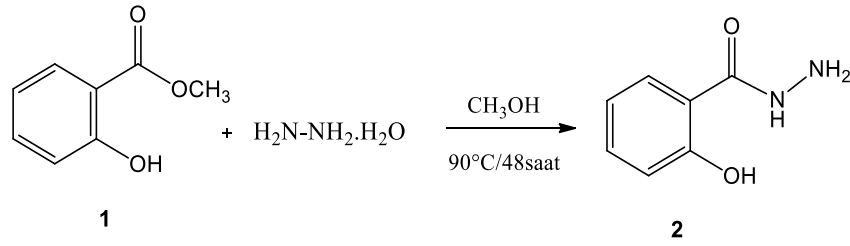
3.2.1.1. Metil salisilat (1) sentezi [61]



Yuvarlak dipli bir 1000 mL'lik balonda salisilik asit (0,75 mol, 100,3 g) 500 mL metanolde çözüldü. Üzerine 10 mL %98' lik sülfürik asit (H₂SO₄) eklenerek 90°C de 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra balon içeriği oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü rotary evaporatörde buharlaştırıldı. Oluşan katı 250 mL suda çözüldü. Çözelti pH 6-7 aralığında olacak şekilde potasyum karbonat (K₂CO₃) ile nötrale edildi. Elde edilen ürün 3 kez 100 mL dikloro metan (CH₂Cl₂) ile ekstrakte edildi ve organik fazlar birleştirilerek sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra dikloro metan, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Oluşan madde sıvı formda olup, literatürdeki metil salisilatın spektroskopik verileri ile uyum içerisindedir [61].

Verim: 82,0 g, %79,1. Kapalı formül: C₈H₈O₃. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹: 3186 (O-H), 3009 (Arom., C-H), 2956-2854 (Alif., C-H), 1676 (C=O), 1614-1585 (Arom., C=C), 1486-1440 (Alif., C-C), 1089 (Arom., C-O), 849, 800, 754. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 10,77(s, 1H, Ar-OH), 7,76(d, 1H, Ar-H), 7,40-7,36(m, 1H, Ar-H), 7,45(t, 1H, Ar-H), 6,92(d, 1H, Ar-H), 6,82(d, 1H, Ar-H), 3,84 (s, 3H, Alif.C-H). [Ek Şekil A.1, A.2].

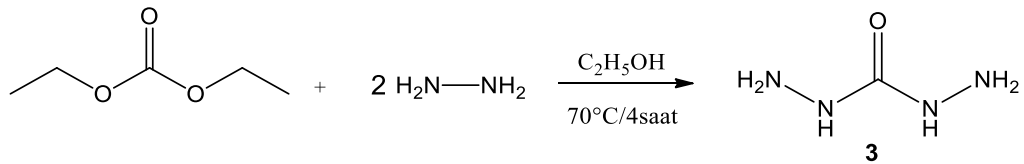
3.2.1.2. 2-hidroksibenzohidrazit (2) sentezi [62]



Yuvarlak dipli 500 mL'lik balon içerisinde metil salisilat (0,33 mol, 50,0 g)'ın 250 mL metanoldeki çözeltisine hidrazin hidrat (0,33 mol, 16,5 g) 30 dakika boyunca damla damla ilave edildi. Ardından 90°C 'de 48 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra balon içeriği oda sıcaklığına soğutularak çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen krem-beyaz katı madde etanol/su (2:1) karışımından birkaç kez kristallendirilerek saflaştırılıp uygun spektroskopik yöntemlerle analiz edilerek karakterizasyonu tamamlandı. Hazırlanan 2 numaralı bileşiğin spektroskopik verileri literatürle uyum içerisinde [62]

Verim: 51,0 g, %88,0. Erime noktası: 185°C . Kapalı formül: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) $\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1} : 3321 ($\text{NH}_2\text{-H}$) 3265 (O-H), 3057-3011 (Arom., C-H), 2968-2840 (Alif., C-H), 1644 (C=O), 1583-1528 (Arom., C=C), 1483-1440 (Alif., C-C), 1235 (C-N), 1133 (Arom., C-O), 962, 847, 795, 758. ^1H NMR (DMSO-d_6) δ (ppm): 10,08(bs, 1H, Ar-OH), 7,78(d, 2H, Ar-H), 7,38(d, 2H, Ar-H), 6,88-6,81(m, 3H, -NH-NH₂). [Ek Şekil A.3, A.4].

3.2.1.3. Karbohidrazit (3) sentezi

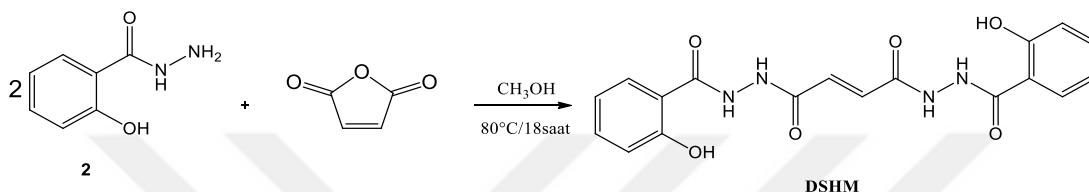


Yuvarlak dipli 500 mL'lik balon içerisinde dietil karbonat (1,0 mol, 118,0 g), 250 mL etanol içerisindeki çözeltisine hidrazin hidrat (2,0 mol, 100,0 g) 1 saat boyunca damla damla ilave edildi. Ardından 70°C de geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak krem-beyaz renkli katı madde elde edildi. Katı formda elde edilen balon içeriği uygun kristallendirme çözücüsü olan sıcak metanolden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl_2 üzerinden kurutulup spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek 3 bileşiği olarak tanımlandı.

Verim 82,0 g, %91,0. Erime noktası: 150-152°C. Kapalı formül: CH₆N₄O. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹: 3355-3325 (NH₂-H), 3300-3198 (NH-H), 2949-2882 (Alif., C-H), 1630 (C=O), 1208 (C-N), 1040 (C-O), 916. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 4,65 (s, H, -NH-), 3,53-3,47 (s, 2H, -NH₂). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 169,3 (C=O). Elemental Analiz (Hesaplanan): C, 11,23(11,21); H, 7,55(7,53); N, 58,28 (58,85). [Ek Şekil A.5, A.6, A.7].

3.2.2. Ligandların sentezi ve karakterizasyonu

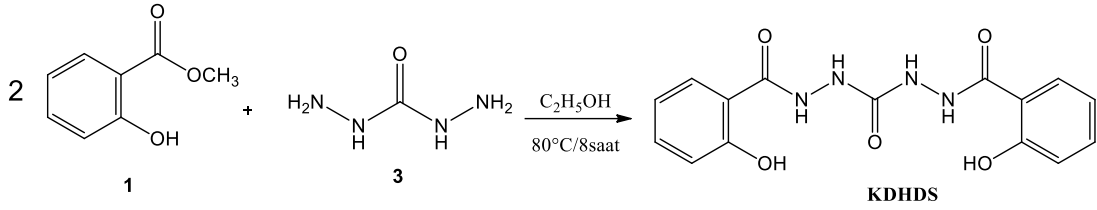
3.2.2.1. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) sentezi



Yuvarlak dipli 250 mL'lik balon içerisinde maleik anhidrit (0,08 mol, 8,0 g) 100 mL metanolde çözüldü, üzerine katalitik miktarda sülfürik asit eklendi (2 damla). Balon içeriğindeki karışımın üzerine 2-hidroksibenzohidrazit (**2**) (0,16 mol, 25,0 g) eklendi. Balon içeriği 80 °C'de 18 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Elde edilen katı ürün eter ile yıkandı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulup spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek **DSHM** olarak tanımlandı.

Verim 23,0 g, %75,0. Erime noktası: 166°C. Kapalı formül: C₁₈H₁₆N₄O₆. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹: 3320 (-OH), 3268 (NH-H), 3064 (Arom.,C-H), 3320-2756 (O-H...O), 1729, (C=O), 1643 (C=N), 1597-1528 (C=C), 1483-1443 (C-C), 1233-1154 (C-O)(C-N), 1013, 823, 751, 662. ¹H NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 9,82 (s, 2H, Ar-OH), 8,00-7,97 (m, 4H, Ar-H), 7,53 (s, 2H, N-H), 7,16-6,91 (m, 4H, Ar-H), 6,17 (s, 2H, N-H), 5,36 (s, 2H, C=C-H). ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 172,61 (C=O), 167,02 (C=O), (Ar-C (kuaterner)) 158,89, 119,72, 137,54 (C=C-H), (Ar-CH) 136,03, 132,53, 129,62. MS (MALDI-TOF): m/z 385,6 [M+1]⁺, 408,1 [M+Na+1]⁺, 339,0 [M-C₆H₄O+2Na+1]⁺, 247,6 [M-C₁₁H₈N₂+Na+4H₂O]⁺, 225,5 [M-C₁₃H₁₂N₄O₂+Na+4H₂O]⁺. UV-Vis (DMSO-1x10⁻⁵M, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 258 (4,42), 294 (4,22), 328 (4,21), 438 (3,71). Elemental Analiz (Hesaplanan): C, 56,37 (56,25); H, 3,15 (4,20); N, 14,68 (14,58). [EK Şekil A.8, A.9, A.10, A.11, A.12].

3.2.2.2. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanedihidrazit (KDHDs) sentezi

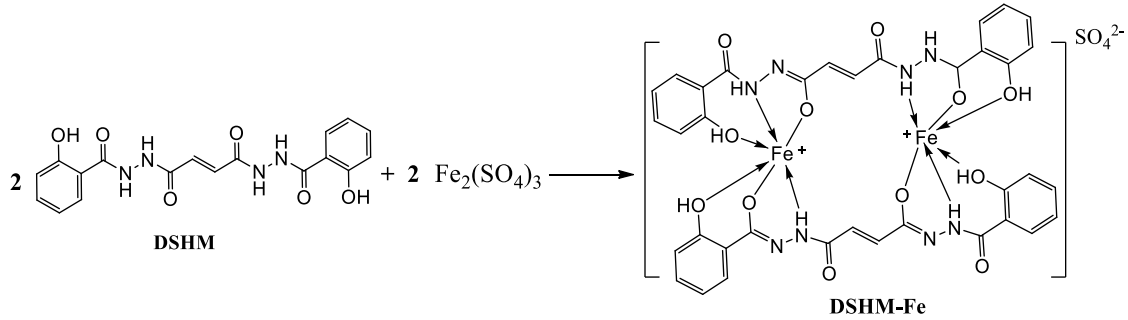


Yuvarlak dipli 250 mL'lik balon içerisinde karbohidrazit (0,05 mol, 4,5 g) 50 mL etanolde çözüldü. Karışımın üzerine metil salisilat (0,01 mol, 15,2 g)'ın 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi 30 dakika boyunca damla damla ilave edildi. 80°C'de 8 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü rotary evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen katı ürün eter ile yıkandı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulup spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek **KDHDs** olarak tanımlandı.

Verim 13,2 g, %80,0 Erime noktası: 187°C. Kapalı formül: C₁₅H₁₄N₄O₅. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹: 3334-2858 (-OH), 3209 (NH-H), 3074 (Arom., C-H), 3334-2858 (O-H...O), 1670 (C=O), 1617 (C=N), 1583-1486 (C=C), 1253-1089 (C-N) (C-O), 848, 690. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8,32(s, 2H, Ar-OH), 7,56 (m, 2H, Ar-H), 7,30 (m, 4H, Ar-H+N-H) 7,06 (m, 2H, Ar-H), 6,19 (s, 2H, Ar-H), 5,59 (s, 2H, N-H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 170,03 (C=O), 167,07 (C=O), (Ar-C (kuaterner)) 158,88, 118,58, (Ar-CH) 137,54, 135,07, 130,57, 129,82. MS (MALDI-TOF): m/z 330,1 [M]⁺, 366,8 [M+2H₂O]⁺, 448,2 [M+4H₂O+2Na]⁺, 274,7 [M-C₇H₄N₂O₂+2Na+H₂O]⁺. UV-Vis (DMSO-1x10⁻⁵M, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 246 (4,32), 268 (4,46), 338 (4,12). Elemental Analiz (Hesaplanan): C, 54,45 (54,55); H, 3,91 (4,27); N, 16,84 (16,96). [Ek Şekil A.13, A.14, A.15, A.16, A.17].

3.2.3. Komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu

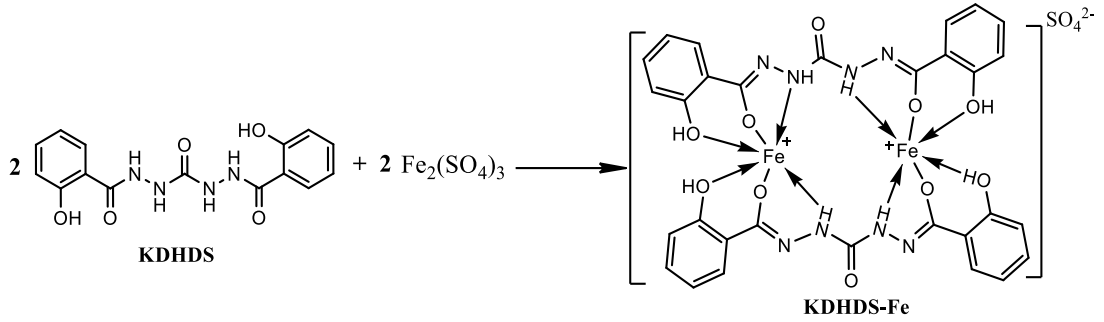
3.2.3.1. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit demir kompleksi (DSHM-Fe) sentezi



Yuvarlak dipli 250 mL'lik balon içerisinde DSHM (0,026 mol, 9,9 g) 50 mL metanol ile karıştırıldı. Karışım üzerine KOH (0,052 mol, 2,9 g) (%30'luk 9,7 g) 15 dakikada damla damla ilave edildi ve 1 saat 70 °C de geri soğutucu altında kaynatılarak çözüldü. Daha sonra balon içeriğine demir (III) sülfat (0,026 mol, 10,4 g) (%40'luk 26,0 g) 15 dakikada damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 70°C'de 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve çöken kısım süzüldü. Ham ürün süzme sonrası ve 3 kez 10 mL etanol ile yıkanarak temizlendi. Elde edilen katı kırmızı-kahve renkli ürün spektroskopik olarak karakterize edilerek **DSHM-Fe** olarak tanımlandı.

Verim 7,4 g, %65,0. Erime noktası: >280°C. Kapalı formül: C₃₇H₂₈Fe₂N₈O₁₂. FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) $\bar{\nu}_{\max}$, cm⁻¹: 3203-2848 (NH-H) (-OH), 3064-3014 (Arom., C-H), 1611(C=O), 1594 (C=N), 1512 (C=C), 1455-1360 (C-C), (=C-H), 1200-1140 (C-N) (C-O), 822, 757, 508. MS (MALDI-TOF):m/z 963,3 [M+3Na+H₂O+1]⁺, 575,5 [M-C₁₈H₁₂N₄O₆Fe+Na+H₂O+Na+4H₂O]⁺, 598,7 [M-C₁₈H₁₂N₄O₆Fe+2Na+H₂O+Na+4H₂O]⁺, 622,3 [M-C₁₈H₁₂N₄O₆Fe+3Na+H₂O+Na+4H₂O]⁺, 645,0 [M-C₁₈H₁₂N₄O₆Fe+4Na+H₂O+Na+4H₂O]⁺. UV-Vis (Su-1x10⁻⁵M, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 260 (4,92), 410 (4,07). Elemental Analiz (Hesaplanan): C, 44,06 (44,09); H, 3,39 (3,26); Fe, 9,80 (10,30); N, 11,31 (11,34). [Ek Şekil A.18, A.19, A.20, A.21, Tablo A.1].

3.2.3.2. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metandihidrazit demir kompleksi (KDHDs-Fe) sentezi



Yuvarlak dipli 250 mL'lik balon içerisinde KDHDs (0,03 mol, 9,9 g) 50 mL sıcak metanolde çözüldü. Karışımın üzerine KOH (0,060 mol, 3,4 g) (%30'luk 11,2 g) 15 dakikada damla damla ilave edilerek 70 °C de geri soğutucu altında 1 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine demir (III) sülfat (0,03 mol, 12,0 g) (%40'luk 30,0 g) 30 dakika boyunca damla damla ilave edilerek 4 saat 70 °C de geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduğunda çöken kısım süzülerek 3 kez 10 ml metanol ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. Ham üründen ibaret olan çökelek dimetilformamid çözücüsü ile birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürün kırmızı-kahverengi katı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilerek KDHDs-Fe olarak tanımlandı.

Verim 8,10 g %70,0. Erime noktası: >280 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}_{\max}$, cm^{-1} : 3445-2951 (NH-H) (-OH), 3010 (Arom. C-H), 1736 (C=O), 1604 (C=O) (C=N) (C=C), 1229-1214 (C-N), 1107 (Arom. C-O), 1093 (C-O), 921, 724, 650. MS (MALDI-TOF): m/z 864,1 $[\text{M} + \text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}]^+$, 791,0 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 714,6 $[\text{M} - \text{Fe}]^+$. UV-Vis ($\text{Su} \cdot 10^{-5}\text{M}$, $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ): 252 (4,44), 365 (3,86), 427 (3,98). Elementel Analiz (Hesaplanan) ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$): C, 42,76 (41,69); H, 2,78 (2,80); N, 12,88 (12,96); Fe 11,25 (11,92). [Ek Şekil A.22, A.23, A.24, A.25, Tablo A.1].

3.2.4. Sentezlenen DSHM-Fe ve KDHDs-Fe komplekslerinin ICP-OES analizi ile demir içeriklerinin belirlenmesi

Sentezlenen kompleksler 80°C'de 2 saat etüvde kurutuldu. Komplekslerin tahmini molekül ağırlıklarına göre 5 ppm demir iyonu olacak şekilde hesaplamalar yapıldı. Hesaplanan miktar hassas terazide tartıldıktan sonra 25 ml balon joje içerisine konuldu. Kompleks hacimce v/v 1:1 (Saf su / %55 Nitrik asit) çözeltisi içerisinde çözüldü. Çözüldükten sonra hacim tamamlanarak cihazda okutma işlemi yapıldı.

3.3. Bitki Besleme Deneyleri

Salatalık bitkisi, bitki besleme araştırmalarında yaygın bir model bitkisi olarak kullanılmaktadır. Salatalık bitkisinin avantajları arasında hızlı büyüme hızı, geniş yaprak yüzey alanı, basit kök yapısı, yüksek sıvı alım kapasitesi, düşük tohum maliyeti ve kolay erişilebilirliği sayılabilir. Bu özellikler, bitki besleme çalışmalarında salatalık bitkisinin seçilmesinde önemli bir faktör olmuştur.

Çalışmamızda kullanılan salatalık (*Cucumis sativus*) bitkilerinin tohumları, Sunagri Tohumculuk'tan tedarik edildi. Yapılan çalışmalarda Beith Alpha genotipli salatalık çeşidi kullanıldı. Bitki besleme çalışmaları ile büyüme parametrelerinin analizleri Tarvit Tarım Kimya ve İleri Teknolojiler San. ve Tic. Ltd. Şti.'da ve klorofil içeriğinin belirlenmesi ve lipid peroksidasyon (MDA) analizleri ise KTÜ Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Bitki Fizyolojisi Laboratuvarında gerçekleştirildi.

3.3.1. Ekim yöntemi ve yetiştirme

Salatalık tohumları yüzey sterilizasyonu için 5-10 dakika 15 ppm ClO₂ (klordioksit) çözeltisinde tutulduktan sonra steril distile su ile 5 kez yıkanarak sterilize edildi. Yüzey sterilizasyonu yapılan tohumlar, cam petri kapları içerisinde adi süzgeç kağıtlarından hazırlanan filtre üzerine yerleştirilerek 25 °C ve %40 oransal neme sahip iklim odasında 7 gün boyunca çimlenmeye bırakıldı. Petri kaplarında çimlenmiş tohumlar Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çimlenen beith alpha genotipli salatalık çeşidi.

Çimlenen tohumlar, eşit büyüklükte seçilerek Şekil 3.2’de gösterildiği gibi polistren su kültürü yetiştirme kaplarına alındı. Kontrol ve deneme grupları için belirlenen bitkiler, demir içermeyen (Fe’siz) Hoagland besin çözeltisi ile kontrollü şartlar altında [(16 saat aydınlık / 8 saat karanlık fotoperiyot, ışık şiddeti ($150 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), sıcaklık ($25/20^\circ\text{C}$) ve bağıl nem (%40)] su kültüründe (hidroponik ortam) 28 gün boyunca büyütüldü (Şekil 3.3.) [63-65].



Şekil 3.2. Polistren su kültürü yetiştirme kaplarında salatalık bitkileri.



Şekil 3.3. Bitki besleme için hazırlanmış 28 günlük salatalık bitkileri.

Demirsiz Hoagland besin çözeltisi ile yetiştirilen deneme grubu salatalık bitkileri, 28. günün sonunda kökten ve yapraktan uygulamalar için gruplara ayrıldı. Tüm kontrol ve deneme grupları için $5,6 \times 10^{-4} \text{g}$ farklı demir içerikli besin çözeltileri salatalık

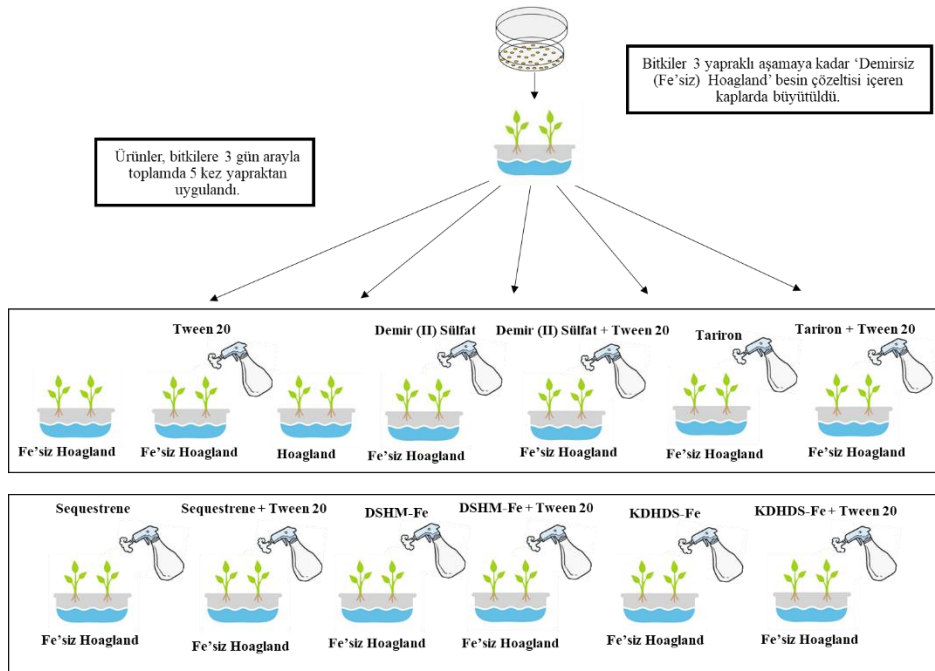
bitkilerine yapraktan ve kökten uygulamak için ayrı ayrı hazırlandı. Bununla birlikte demir içermeyen kontrol grubu olarak uygulamaların her aşaması için bitkiler demir içermeyen Hoagland besin çözeltisi ile hidroponik ortamda büyütülmeye devam edildi. Çalışmada kullanılan Hoagland besin çözeltisi içeriği Ek Tablo B.1’de verilmiştir.

3.3.2. Uygulama yöntemi ve grupları

3.3.2.1. Yapraktan uygulama grupları

- 1) Demirsiz (Fe’siz) Hoagland
- 2) Demirsiz (Fe’siz) Hoagland + %0,1 Tween 20
- 3) Hoagland (Kontrol Grubu)
- 4) Deneme grubu bileşikleri, belirlenen Fe içerikli çözeltileri
- 5) Deneme grubu bileşikleri, belirlenen Fe içerikli çözeltileri + %0,1 Tween 20 olarak belirlenmiştir.

Arand ve ark. tarafından yapılan çalışma baz alınarak, yapraktan uygulamalarda tarımda yayıcı yapıştırıcı olarak kullanılan Tween-20’nin %0,1 içerikli çözeltisi bilinen konsantrasyonda hazırlanan demir içerikli besin çözeltilerine ilave edilerek uygun dozlama (Ek Tablo B.2) Şekil 3.4’te belirlenen gruplara uygulamalar üç gün arayla toplamda beş defa tekrarlanarak yapıldı [66].

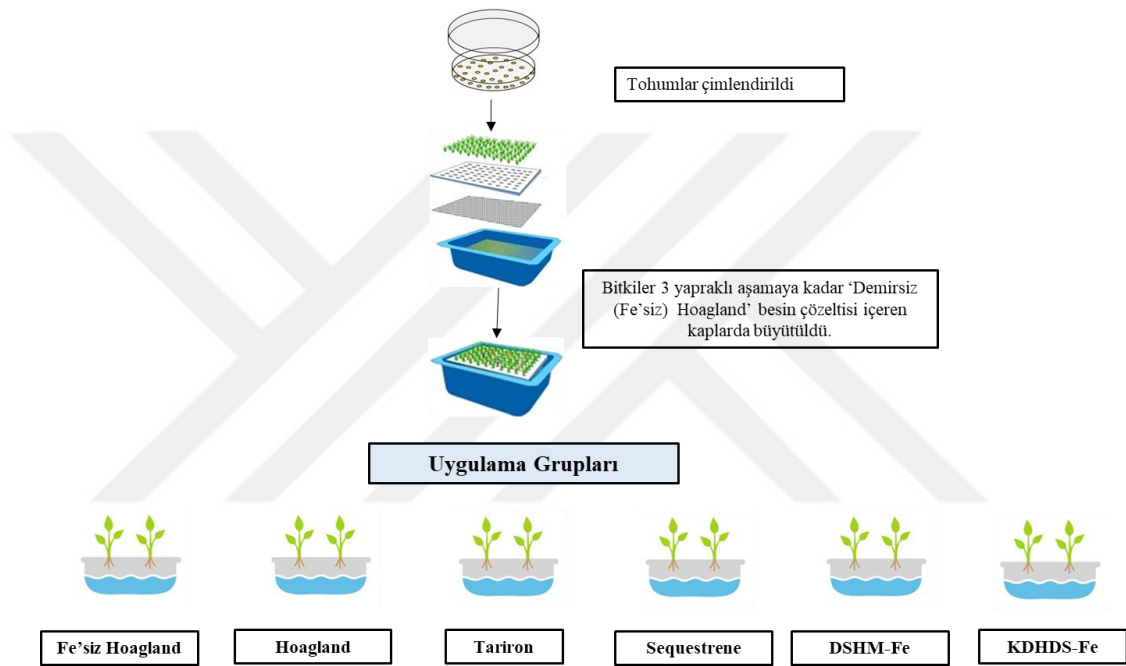


Şekil 3.4. Yapraktan uygulama grupları.

3.3.2.2. Kökten uygulama grupları

- 1) Fe'siz Hoagland
- 2) Hoagland (Kontrol Grubu)
- 3) Deneme grubu bileşikleri, belirlenen Fe içerikli çözeltileri

Kökten uygulamalarda bilinen konsantrasyonda hazırlanan demir içerikli besin çözeltilerine ilave edilerek uygun dozlama Şekil 3.5'da belirlenen gruplara uygulamalar üç gün arayla toplamda beş defa tekrarlanarak yapılmıştır.



Şekil 3.5. Kökten uygulama grupları.

Yapraktan ve kökten yapılan son uygulamadan üç gün sonunda hasat işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hasat edilen salatalık bitkilerinin kök-sürgün uzunluklarının belirlenmesinin ardından büyüme parametrelerine ait analizler gerçekleştirilmek üzere tartımlar alınmıştır.

3.3.3. Ölçüm ve analizler

3.3.3.1. Kök-gövde uzunluğunun ve gövde kalınlığının belirlenmesi

Kontrol ve deneme gruplarından hasat edilen salatalık fidelerinden seçilen en az 5 adet bitki saf su ile yıkandıktan sonra kök ve gövde aksamaları ayrılarak gövde uzunluğu, gövde kalınlığı ve kök uzunluğu milimetrik cetvel ve kumpas yardımıyla ölçülmüş ve cm ve mm olarak ifade edilmiştir. Salatalık fidelerinde cm cinsinden ölçülen kök-

gövde uzunluğu “kök uzunluğu ve gövde uzunluğu” olarak ifade edilirken mm cinsinden ölçülen gövde kalınlığı “gövde kalınlığı” olarak kaydedilmiştir.

3.3.3.2. Bitkilerin taze ve kuru ağırlıklarının belirlenmesi

Kontrol ve her bir deney grubundan seçilen bitkilerin hasat işlemleri sırasında kök ve gövde kısımları ayrılarak hassas terazi ile bitkilerin taze ağırlıkları (TA) üçer tekrarlı olarak tartılmıştır. Taze ağırlıkları belirlenen örnekler etüvde 90°C’de 1 gün boyunca bekletilerek son ağırlıkları tartılarak bitkilerin kuru ağırlıkları (KA) belirlenmiştir. Sonuçlar g taze ağırlık başına mg kuru ağırlık olarak ifade edilmiştir [67].

3.3.3.3. Bitkilerin gerçek su içeriklerinin belirlenmesi

Bitkilerin toplam gerçek su içerikleri (GSI), $GSI (\%) = [(TA - KA) / TA] \times 100$ formülü ile hesaplanmıştır [68]. Bu formülde TA bitkinin taze ağırlığını, KA ise kuru ağırlığını göstermektedir.

3.3.3.4. Toplam klorofil miktarının belirlenmesi

Klorofil içeriğindeki değişimlerin belirlenmesi için hasat edilen bitkilerin yapraklarından alınan 0,1 g yaprak dokusu deney tüpü içerisinde sıvı azot ile muamele edilerek toz haline getirilmiş ve üzerine 1 mL %80’lik aseton ilave edilerek homojenize edilmiştir. Elde edilen homojenat 5000xg’de rpm 10 dakika santrifüj edildikten sonra supernatantın absorbans değerleri 450, 645 ve 663 nm’de (SHIMADZU, UV mini 1240 UV-VIS Spectrophotometer) belirlenmiştir. Yapraklardaki kla (klorofil a), klb (klorofil b), toplam klorofil ve toplam karotenoid miktarı Hiscox ve Israelstam (1979)’ye göre hesaplanmıştır [69].

3.3.3.5. Lipid peroksidasyon (MDA) analizi

Hücredeki lipid peroksidasyon reaksiyonu sırasında malondialdehit üretilir. Heath ve Packer (1965) tarafından geliştirmiş metod yardımıyla tiyobarbitürik asit reaktif madde olarak kullanılarak hücredeki lipid peroksidasyon (MDA) analizi ile malondialdehit miktarı belirlenir. Bitki yapraklarından alınan 0,1 g yaprak materyali %0,1 trikloroasetik asit (TCA)’in sudaki çözeltisi ile homojenizatörde homojenize edilerek hazırlanan ekstraksiyon 5 dakika boyunca (15000 g hızda) santrifüj edilmiştir. Hazırlanan 1 mL süpernatant üzerine 4 mL %20 TCA’da çözölmüş %0,5 tiyobarbiturik asitin sudaki çözeltisi eklenerek 95°C sıcaklıkta 30 dakika bekletip ısıtılmıştır. Ardından buz banyosunda soğutulan çözelti içeriği spektrofotometrede 532

nm ve 600 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüştür. Yaprak dokularındaki MDA miktarı nmol g taze ağırlık⁻¹ olarak hesaplanmıştır [70].

3.3.3.6. Hasat edilen bitkilerin demir içeriği analizi

Kontrol ve uygulama gruplarındaki bitkilerin hasat edildikten sonra tartılan bitki gövdeleri 80°C'ye ayarlanmış etüvde 48 saat kurumaya bırakıldı. Tekrar hassas terazide tartılarak kuru ağırlıkları (g/bitki) kaydedildi. Ardından hacimce (v/v) 1:1 oranında saf su / %55 nitrik asit çözeltisinde bitkilerin çözünürleştirme işlemi yapıldı ve 50 ml balon joje içerisine alınarak hacim saf su / nitrik asit çözeltisi ile tamamlandı. ICP-OES cihazında okutma işlemi yapılarak demir içeriği ppm cinsinden kaydedildi.

3.3.3.7. İstatistikî analizler

Deneyisel bitki besleme çalışmaları yapılan salatalık gruplarından seçilen ortalama bitki üzerinden 4 tekrarlı olarak 3 numuneden yapıldı. Deneyisel sonuçlar grafik haline getirilerek veriler ANOVA varyans analizi ve Duncan testi ile değerlendirildi. Bunu bilgisayar ortamında lisanslı Windows tabanlı bir yazılım paketi olan SPSS kullanılarak yapıldı.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ligandların Spektroskopik Verilerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında yeni yaprak veya kök gübresi potansiyeli oluşturabilecek orijinal bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve gübre etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Hazırlanan aday bileşiklerin bitki besleme potansiyelleri, uygun hidroponik ortamda büyütülen salatalık bitkilerinden elde edilen numunelerden bitki büyüme parametreleri, toplam klorofil ve lipid peroksidasyon (MDA) analizleri yapılarak irdelenmiştir.

İki farklı başlangıç maddesi kullanılarak başlanan sentez çalışmaları sonucunda N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) ve N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanedihidrazit (KDHDS) bileşikleri hazırlanmış ve sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR(APT) ve kütle spektroskopisi verileri ile elementel analiz sonuçları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Ek Şekil A.8, A.9, A.10, A.13, A.14, A.15'te sunuldu. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR(APT) spektrumları DMSO-d₆ veya CDCl₃'da alındı. Proton NMR sinyallerinde dötero DMSO-d₆' dan ileri gelen metil pikleri 2,40-2,59 ppm aralığında ve su piki 3,23-3,60 pmm aralığında rezonans oluşturukun, CDCl₃'a ait 7,26 ppm'de bir küçük pik gözlemlendi. Alınan ¹³C-NMR(APT) spektrumlarında ise DMSO-d₆'dan ileri gelen metil gruplarına ait karbon atomları yedi pik halinde 38-43 ppm aralığında iken CDCl₃'a ait kimyasal kayma değeri 77 ppm'de üç eşit pik olarak görüntülendi. MALDI-TOF spektrumları uygun çözücü içerisinde alınarak spektroskopik veriler tablolar halinde sunuldu ve veriler değerlendirilerek tartışması yapıldı (Ek Tablo A.1).

Çalışmamızda N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) ve N,N''-bis(2-hidroksibenzoil) metanedihidrazit (KDHDS) sentezi iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak gerçekleştirildiği için çalışmanın sentez aşamaları iki bölümde değerlendirildi. Birinci bölümde, salisilik asit (2-hidroksi benzoik asit)'in metanoldeki çözeltisinin asidik ortamdaki reaksiyonundan elde edilen metilsalisilat (1)'in hidrazin hidrat ile literatüre uygun şekilde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2-hidroksibenzohidrazid (2) sentezi gerçekleştirildi. Çalışma kapsamında DSHM ligandı

için hazırlanan metil salisilat (1) ve 2-hidroksibenzohidrazid (2) başlangıç maddelerinin spektroskopik verileri literatürle uyum içerisindedir (Ek Şekil A1, A2, A3, A4) [61,62]. Birinci bölümde elde edilen başlangıç maddesi 2-hidroksibenzohidrazid (2) bileşiğinin maleik anhidrit ile reaksiyonundan DSHM ligandı uygun reaksiyon koşullarında %75 verimle elde edilerek yapısal karakterizasyonu tamamlandı. DSHM bileşiğinin FTIR spektrumunda hidroksil grubuna ait karakteristik O-H gerilme pikleri 3320 cm^{-1} de ortaya çıkarken, aynı bileşiğe ait amin grubu gerilim absorbansı (NH-H) 3268 cm^{-1} de gözlemlendi. Moleküle ait intra moleküler hidrojen bağları varlığı $3320\text{-}2756\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan deformasyonları işaret ederken, aromatik =C-H gerilmeleri 3064 cm^{-1} de ortaya çıktı ve karbonil grubuna ait C=O gerilim bantları ise 1729 cm^{-1} de gözlemlendi. 1643 cm^{-1} de çıkan gerilimler C=N imin grubuna ait olup molekülde enol-keto tautomerisinin olduğuna işaret etmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. DSHM ligandının enol-keto tautomerisi.

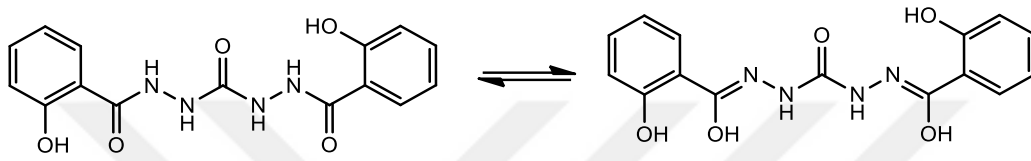
Bu durum molekül içi hidrojen bağlarının oluşmasına neden olmakta, moleküle ait fenolik O-H gerilimlerinin 2756 cm^{-1} e varan deformasyonlarını oluşturmakta, C=O gerilimlerinin intensitelerini ise düşürmektedir. Aromatik ve alifatik C=C gerilimleri $1597\text{-}1528\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkmıştır. Fenolik C-O gerilimleri ve amin grubuna ait C-N titreşimi ise $1233\text{-}1154\text{ cm}^{-1}$ de kombinasyon bantları olarak tespit edildi. Elde edilen bu bulgu da molekülde tautomerik bir dengenin olduğuna ve molekül içi farklı etkileşimlerin varlığına işaret etmektedir. Moleküle ait gerilim ve titreşim bantları beklenildiği gibi önerilen yapıyı destekler niteliktedir (Ek Şekil A.8). Birinci bölümde DSHM ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ spekturumunda yapıya ait O-H protonları beklendiği gibi düşük enerjili alanda $9,82\text{ ppm}$ de iki protona karşılık gelen integrasyonda bir singlet (tekli) pik olarak rezonans gösterdi. DSHM bileşiğinin sentezinde başlangıç maddesi olan 2-hidroksibenzohidrazit (2) bileşiğinde hidrazit fonksiyonel grubu NH_2 protonlarına ait spektral rezonans çizgi kaybolarak, yapıyı destekleyen daha düşük enerjili alanda $7,53\text{ ppm}$ de N-H'a ait iki proton integrasyonuna sahip singlet (tekli) pik görünümlü spektral çizgi gözlemlendi. Yapıda var olan hidrazit fonksiyonundaki benzoil grubuna ait aromatik halka proton sinyallerinin net görünümlü dubletler

oluşturması beklenirken iki halka sisteminin yapıda var olması sebebiyle dubletlerin iç içe girmesi sonucu çoklu (multiplet) görünümlü pikler oluşturduğu belirlendi. Bu aromatik halka sistemine ait =C-H protonları sırasıyla 8,00-7,97(4H) ve 7,16-6,91(4H) ppm'de multiplet (çoklu) pikler olarak aromatik bölgede rezonans gösterirken, bileşikteki diğer ikili bağ sistemine ait C=C-H protonları 5,36 ppm'de integrasyon değeri iki protona karşılık gelen singlet (tekli) pik oluşturduğu görüldü. Hedef bileşiğin aromatik halkaya ait proton sinyallerinin integral değerleri proton sayısını karşılarken oluşan spektral çizgilerin multiplet (çoklu) pik oluşturmaları sebebiyle tam bir ayırım ve tanımlanabilir pik niteliği göstermemektedir. Benzohidrazit fonksiyonel grubu karbonil grubuna komşu N-H protonuna ait spektral çizgiler ise 6,17 ppm'de singlet (tekli) pik görünümünde rezonans oluşturduğu gözlemlendi (Ek Şekil A.9).

Hedef bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda en düşük enerjili alanda beklenildiği gibi hidrazit fonksiyonuna ait sp² hibridize karbonil karbon atomlarına ait karbon pikleri yaklaşık 172,61- 167,02 ppm aralığında rezonans oluşturduğu saptandı. Bu piklerden hidrazid fonksiyonu C=O grubu en düşük enerjili alanda 172,61 ppm'de yer alırken, hidrazid fonksiyonunda sp² hibridize çifte bağ karbon atomuna komşu amidik karbonil olarak adlandırılan karbon atomu 167,02 ppm'de sinyal verdiği gözlemlendi. Yapıya ait diğer sp² çifte bağ karbon atomları beklendiğinden biraz daha düşük enerjili alanda 137,54 ppm'de çifte bağ bölgesinde rezonans olduğu tespit edildi. Aromatik halka karbonlarından kuaterner karbon atomlarına ait rezonans çizgileri 158,89 ve 119,72 ppm'de, aynı halkaya ait (=CH) karbon atomları ise 136,03, 132,53 ve 129,61 ppm'de gözlemlendi. Elde edilen verilerin DSHM kodlu bileşik için önerilen yapıyı destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir (Ek Şekil A.10).

Tez kapsamında yapılan sentez çalışmalarının ikinci kısmında başlangıç maddesi olarak kullanılan karbohidrazit (3)'in sentezi dietilen karbonattın etanoldeki çözeltisine damla damla hidrazin hidrat ilavesi ile gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen karbohidrazit (3)'in Ek Şekil A.5, A.6, A.7'de belirtilen spektral verileri literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen karbohidrazit (3) ile birinci kısımda sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan metil salisilat (1)'in kaynar haldeki etanoldeki çözeltisine damla damla ilavesiyle gerçekleştirildi. Hedef bileşiğin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MALDİ-TOF ve UV-spektral verileri elde edilerek yapısal analizi tamamlandı. Yapılan çalışmaların ikinci kısmında hedef bileşik KDHDS'nin FTIR spektrumunda amin grubuna ait karakteristik N-H gerilme pikleri

3209 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken, salisilat hidroksil grubuna ait gerilim bantları 3334-2858 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Spektrumda ortaya çıkan ve bantların deformasyonuna sebep olan durum molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Aromatik gruplara ait C-H gerilmeleri 3074 cm^{-1} 'de kaydedilirken, 3000 cm^{-1} 'in altındaki piklerin molekül içi hidrojen bağlarına ait olduğu tespit edildi. Yapıdaki hidrazit ve amidik karbonil olarak adlandırılan fonksiyonel gruplara ait C=O gerilim frekansı 1670 cm^{-1} ortaya çıkarken, molekülde enol-keto tautomeri durumunun olması sebebiyle oluşan C=N bağına ait gerilimin ise 1617 cm^{-1} titreşim bantları oluşturdukları gözlemlendi (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. KDHDS ligandının enol-keto tautomerisi.

Aromatik gruplara ait C=C gerilmeleri 1583-1444 cm^{-1} ortaya çıkmaktadır. Molekülde oluşan denge durumlarından dolayı molekülde farklı C-O ve C-N titreşiminin olduğu bantların ayrı pikler olarak 1253-1089 cm^{-1} aralığında tespit edildi. Moleküle ait gerilme pikleri ve diğer titreşimler ise beklenildiği gibi önerilen yapıyı destekler niteliktedir. KDHDS'nin ^1H -NMR spektrumunda yapıya ait O-H protonları beklenildiği gibi düşük enerjili alanda 8,32 ppm'de iki protona karşılık gelen integrasyonda bir singlet (tekli) pik olarak rezonans gösterdi. Aynı yapıya ait aromatik halka protonları 7,56 ppm aralığında iki proton integrasyon değerinde multiplet (çoklu) pik olarak rezonans oluşturdu. Aromatik halka protonları 7,30 ppm'de dört proton integrasyonunda multiplet (çoklu) pik olarak gözlemlendi. Aromatik halkaya ait diğer spektral çizgiler ise sırasıyla iki protona karşılık gelen 7,30, 7,06 ppm'de multiplet (çoklu) pik görünümünde ortaya çıktı. Karbohidrazit fonksiyonel grubuna ait NH gruplarından amid fonksiyonel olarak adlandırılan protonlar 6,19 ppm'de, diğer hidrazit fonksiyonel grubuna ait N-H enol-keto tautomerisi gösteren protonlar ise 5,59 ppm'de iki proton integrasyon değerinde iki ayrı singlet (tekli) pik olarak tespit edildi. Elde edilen ^1H -NMR değerleri benzer bileşiklerin rezonans değerleri ile uyumlu olarak yapıyı desteklediği belirlendi. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda en düşük enerjili alanda beklenildiği gibi benzen halkasına bağlı amid ve hidrazit fonksiyonel gruplarına ait sp^2 hibridize karbonil karbon atomlarının karbon pikleri sırasıyla 170,03 ve 167,07 ppm'de rezonans oluşturduğu saptandı. Aromatik halka karbonlarından

kuaterner karbon atomları, bir hetero atoma bağlı (OH) olan kuaterner karbon atomu daha düşük enerjili alanda 158,88 ppm'de gözlenirken halkaya ait diğer kuaterner karbon atomu beklendiği gibi 118,58 ppm'de rezonans oluşturduğu görüldü. Aynı halkaya ait diğer hidrojen bağlı C karbon atomları sırası ile 137,54, 135,07, 130,57 ve 129,82 ppm'de gözlemlendi. Elde edilen verilerin KDHDS bileşiği için önerilen yapıyı destekler nitelikte olduğu belirlenmiştir (Ek Şekil A.13, A.14, Şekil A15, A.16, A.17).

Analitik saflıktaki kimyasal bileşiklerin iyonizasyonu ile kütle/yük oranına göre kütlelerin ölçümünü sağlayan analitik yöntemden elde edilen kütle spektrumları ile sentezlenen DSHM ve KDHDS ligandlarının karakterizasyonu tamamlanmıştır. Molekül şekilleri, kütle spektrumlarına ait tespit edilen spektral veriler ve gözlenen m/z oranları Tablo 4.1'de sunuldu. Bu verilere göre DSHM bileşiğine ait moleküler iyon piki m/z 385,6 $[M+1]^+$ olarak tespit edildi. Moleküle ait diğer fragment pikler $[M+Na+1]^+$, 339,0, $[M-C_6H_4O+2Na+1]^+$, 247,6 $[M-C_{11}H_8N_2+Na+4H_2O]^+$ ve 225,6 $[M-C_{13}H_{12}N_4O_2+Na+4H_2O]^+$ olup, önerilen yapıyı destekler nitelikte olduğu belirlendi. Bu çalışma kapsamında sentezlenen KDHDS bileşiğine ait kütle spektrumunda %100 bağlı bolluğa sahip temel pik, moleküler iyon piki m/z 330,1 $[M]^+$ olarak teyit edildi. Moleküle ait diğer fragmanlar 366,8 $[M+2H_2O]^+$, 448,2 $[M+4H_2O+2Na]^+$, 274,7 $[M-C_7H_4N_2O_2+2Na+H_2O]^+$ olarak önerilen yapıyı teyit edici nitelik taşıdıkları belirlendi. DSHM ve KDHDS ligandlarına ait kütle spektrumları Ek A.11 ve A.16'da verilmiştir.

Tablo 4.1. DSHM ve KDHDS bileşiklerine ait kütle verileri.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
DSHM	m/z: 384,11 (%100,0), 385,11 (%19,9), 386,11 (%3,4), 385,10 (%1,5)	m/z 385,6 $[M+1]^+$, 408,1 $[M+Na+1]^+$, 339,0 $[M-C_6H_4O$ $+2Na+1]^+$, 247,6 $[M-$ $C_{11}H_8N_2+Na+4H_2O]^+$, 225,6 $[M-C_{13}H_{12}N_4O_2+Na+4H_2O]^+$.
KDHDS	m/z: 330,10 (%100,0), 331,10 (%16,6), 332,10 (%2,5), 331,09 (%1,5)	m/z 330,1 $[M]^+$, 366,8 $[M+2H_2O]^+$, 448,2 $[M+4H_2O+2Na]^+$, 274,7 $[M-$ $C_7H_4N_2O_2+2Na+H_2O]^+$.

4.2. Komplekslerin Spektroskopik Verilerinin Değerlendirilmesi

Tez kapsamında iki farklı başlangıç amin bileşiğinden yola çıkılarak sentezlenen (DSHM) ve (KDHDs) ligandlarının metanoldeki bazik çözeltisine eşdeğer miktarda demir (III) sülfat ilave edilerek DSHM-Fe ve KDHDs-Fe komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen demir komplekslerinin yapısal analizleri FT-IR ve UV-VIS spekturumları alınarak karakterize edildi. Elde edilen veriler Ek Şekiller bölümünde sunuldu (Ek Şekil A.18, A.20, A21, A23). Elde edilen komplekslerin MALDİ-TOF spekturumlarına ait spektral veriler tablolar halinde sunulurken, veriler değerlendirilerek yorumlandı (Ek Şekil A.19, A.22).

DSHM-Fe kompleksine ait FT-IR spektrumunda karakteristik –OH ve –NH gerilim bantları geniş bir absorpsiyon göstererek 3203-2848 cm^{-1} aralığında deforme bant olarak kaydedildi. Bu durum kompleksin önerildiği gibi molekülün farklı formdaki OH ve NH üzerinden koordinasyona girdiği, bu durumun söz konusu grupların iyonikliğini ve asitliğini artırdığı o yüzden de dimerik yapıdaki koordinasyon bileşiğinde molekül içi etkileşimlerin meydana geldiği ve spektrumdaki bantların daha fazla deforme olmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. 3014 cm^{-1} titreşim bantları ise aromatik C-H gerilimleri olarak belirlendi. Yapıya ait diğer titreşimler ise daha belirgin şekilde 1611 cm^{-1} 'de C=O gerilimlerini ve 1594 cm^{-1} 'de C=N gerilimleri olarak tespit edildi. Ligand molekülü olan DSHM'in FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında hem C=O ve hem de C=N bantlarının daha düşük enerjili alana kaymalarının kompleks oluşumunun bu gruplar üzerinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. DSHM-Fe kompleksi için aromatik ve alifatik C=C gerilimleri de bu kaymalardan etkilenmiş ve 1512 cm^{-1} 'e kaymış durumdadır. Bileşiğe ait C-C gerilimleri 1455-1140 cm^{-1} 'de, =C-H düzlem içi gerilimleri 1360 cm^{-1} 'de kaydedilmiştir. Spektrumda 1200-1171 cm^{-1} bandında çıkan C-O ve C-N titreşimlerinin ise yine kompleks oluşumunu destekler nitelikte olduğu gözlenmiştir. Komplekse ait FT-IR spektrumunda tanımlanan gerilim ve titreşim bantlarının beklenildiği gibi önerilen yapıyı destekler nitelikte olduğu belirlendi (Ek Şekil A.18).

Tez kapsamında sentezi tamamlanan KDHDs-Fe kompleksine ait FTIR spektrumundaki karakteristik titreşim bantları ise daha belirgin olarak karakterize edilmiş ve O-H, N-H gerilimlerine ait bantlar 3445-2951 cm^{-1} aralığında deforme

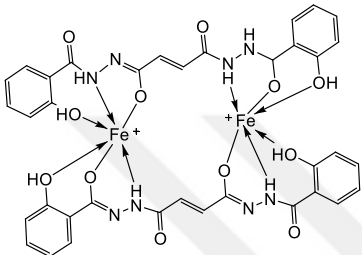
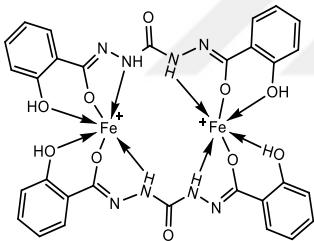
olmuş bantlar olarak kaydedildi. Bu durum yine kompleks oluşumunun enol-keto tautomerisi gösteren molekül içindeki O-H ve N-H grupları üzerinden gerçekleştiğini, bunun gruplar üzerinde kompleks yapısında mevcut olan protonları daha iyonik ve hatta asidik hale getirdiğini bununda dimerik yapıdaki komplekste molekül içi etkileşimleri artırdığını ve söz konusu titreşim batlarının deforme olmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Moleküldeki aromatik C-H gerilimleri 3010 cm^{-1} olarak belirlendi. Moleküle ait diğer fonksiyonel gruplara ait gerilim ve titreşim bantları ise KDHDS grubuna ait C=O gerilimi olarak 1736 cm^{-1} kaydedildi. Spektrumda, molekül içi etkileşimleri ve tautomerik dönüşümleri destekler nitelikte diğer C=O, C=N ve C=C gerilimlerinin kombine ve büyük bir bant olarak 1604 cm^{-1} de ortaya çıktığı, bununda dimerik yapılu yumak şeklinde bir molekülün oluştuğuna işaret ettiği tespit edildi. Moleküldeki etkileşimlerin yük dağılımını değiştirdiği, bunun molekülün dipol momentini arttırdığını ve çok karakteristik olmayan düzlem içi C-H deformasyonlarını daha görünür hale getiren bir etkileşim olduğu söylenebilir. Bunları destekler şekilde moleküle ait C-N gerilimleri $1229\text{-}1214\text{ cm}^{-1}$ de kaydedildi. 1093 cm^{-1} de C-O titreşimlerinin zayıf bir bat haline gelmesi ise koordinasyon bileşiğinin tautomeri sonucu oluşan enol üzerinden gerçekleştiğini karakterize etmektedir. Komplekse ait FT-IR spektrumunda tanımlanan gerilim ve titreşim bantlarının beklenildiği gibi önerilen yapıyı destekler nitelikte olduğu belirlendi (Ek Şekil A.21).

Her iki demir komplekslerine ait FT-IR spekturumları ligandlara ait spektrumlarla karşılaştırıldığında parmak izi bölgesi $1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan dalga sayısı bantlarının molekül yapısına ait olduğu bilindiğinden değişimlerin demir kompleks oluşumunu teyit ettiği tespit edilmiştir.

Sentezlenen demir komplekslerine (DSHM-Fe ve KDHDS-Fe) ait kütle/yük oranına göre kütlenin ölçümünü sağlayan analitik yöntemler MALDI-TOF kütle spektrumlarına ait veriler Tablo 4.2’de verildi. Elde edilen verilere göre DSHM-Fe bileşiğine ait temel moleküler iyon piki $m/z\ 963,3\ [M+3Na+H_2O+1]^+$ olarak hesaplandı. Bu iyon, bileşiğin ana moleküler iyonunun üç sodyum iyonu (Na^+), bir su molekülü (H_2O) ve bir hidrojen iyonu (H^+) ile kompleksmesiyle stabil hale geldiğini gösterdi. Moleküle ait diğer fragmentlere ait iyon bağıl bolluk oranlarına göre sırasıyla $575,5\ [M-C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+Na+H_2O+SO_4]^+$, $598,7\ [M-C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+2Na+H_2O+Na+4H_2O]^+$, $622,3\ [M-C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+3Na+H_2O+Na+4H_2O]^+$ ve $645,0\ [M-C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+4Na+H_2O+Na+4H_2O]^+$ olarak hesaplanarak önerilen yapıyı teyit edici

nitelik taşıdıkları belirlendi. Tez kapsamında sentezlenen KDHDS-Fe kompleksine ait kütle spektrumunda temel moleküler iyon piki m/z 864,1 $[M+Na+4H_2O]^+$ olarak hesaplanırken diğer fragmentlere ait iyon pikleri 791,0 $[M+Na]^+$ ve 714,6 $[M-Fe]^+$ olarak hesaplanarak önerilen yapıyı teyit ettikleri belirlendi.

Tablo 4.2. DSHM-Fe ve KDHDS-Fe bileşiklerine ait kütle verileri.

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z : 892.08 (100.0%), 893.09 (40.9%), 890.09 (12.7%), 894.09 (12.5%), 893.08 (7.6%), 891.09 (5.9%), 895.09 (3.1%), 894.08 (2.0%), 892.10 (1.0%)	m/z 963,3 $[M+3Na+H_2O+1]^+$, 575,5 $[M-$ $C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+Na+H_2O+Na+4H_2$ $O]^+$, 598,7 $[M-$ $C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+2Na+H_2O+Na+4$ $H_2O]^+$, 622,3 $[M-$ $C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+3Na+H_2O+Na+4$ $H_2O]^+$, 645,0 $[M-$ $C_{18}H_{12}N_4O_6Fe+4Na+H_2O+$ $Na+4H_2O]^+$.
	m/z : 768,03 (%100,0), 769,03 (%40,0), 766,04 (%12,7), 770,04 (%8,9), 767,04 (%4,5), 770,03 (%1,8), 771,04 (%1,7), 768,04 (%1,1)	m/z 864,1 $[M+Na+4H_2O]^+$, 791,0 $[M+Na]^+$, 714,6 $[M-Fe]^+$.

Sentezlenen ligandların (DSHM ve KDHDS) ve bunların Fe(III) komplekslerinin elementel analiz verileri Ek Tablo A.1’de toplu olarak verilmiştir. Sonuçların teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar önerilen molekül yapılarını destekler niteliktedir.

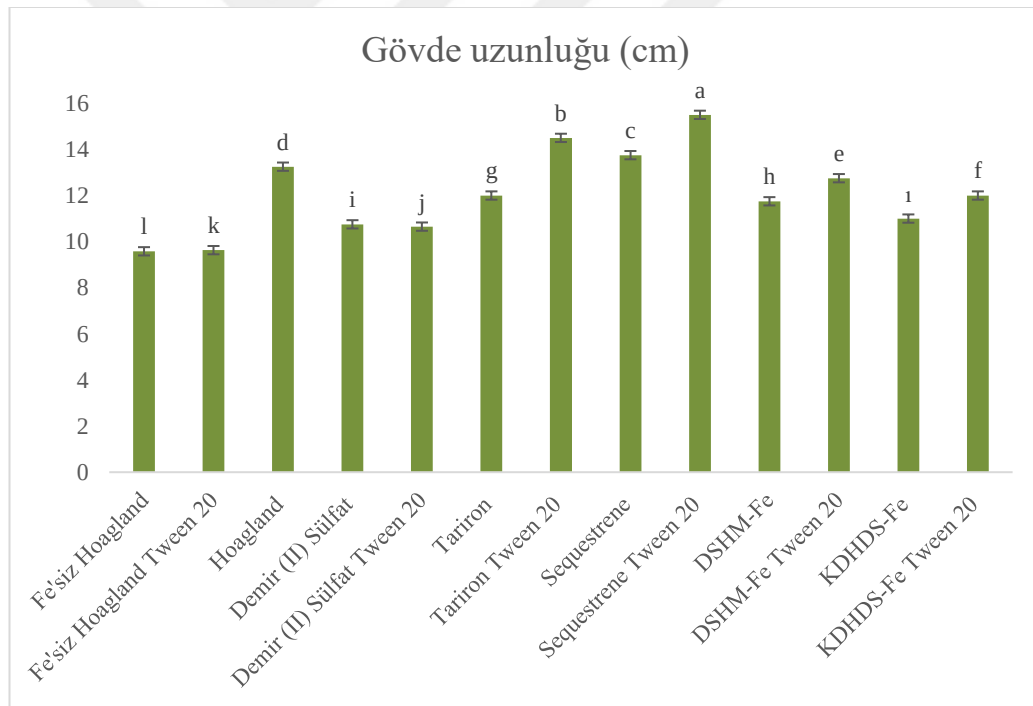
Sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan DSHM ve KDHDS ligandlarından sentezlenen demir (DSHM-Fe ve KDHDS-Fe) komplekslerinin su içerisinde 1×10^{-5} M derişiminde hazırlanan çözeltilerinin UV-VIS spektrumları sırasıyla Ek Şekil A.21 ve Şekil A.25’de sunuldu. Ligandların elektronik spektrumlarında $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sırası ile DSHM ve KDHDS için 503 nm ile 430 nm ve komplekslerin Uv-Vis spektrumunda $d \rightarrow d$ geçişlerine ait absorbsiyonlar sırası ile 418 nm ile 550 nm de çıktığı ancak kompleksleşme sonunda metale ait d orbitallerinin yasaklı geçiş

olması nedeni ile zayıf $t_2g \rightarrow eg$ geçişinin sırası ile DSHM-Fe ve KDHDS-Fe kompleksleri için 490 nm ve 485 nm kaydedildiği ancak bu geçişlere göre çok daha kuvvetli olan 420 ve 450 nm deki geçişlerin ise $m \rightarrow L$ geçişlerinden kaynaklandığı, komplekslerin kararlılığın artmasına neden olan bu etkileşimin aynı zamanda komplekslerinde derin renkli görünmesine neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

4.3. Bitki Büyüme Parametrelerine Ait Verilerin Değerlendirilmesi

4.3.1. Yapraktan uygulamalara ait analiz sonuçları

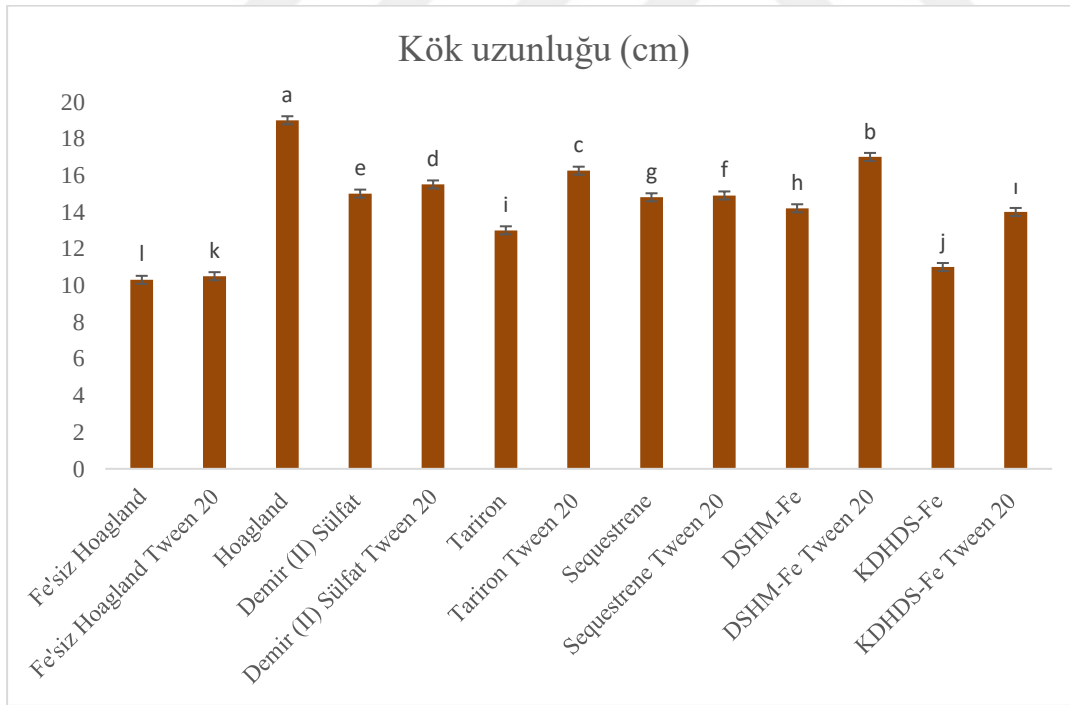
Sentezi gerçekleştirilen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe olarak kodlanan Fe komplekslerinin konsantrasyonu bilinen sulu Fe çözeltilerinin tarımda yayıcı yapıştırıcı olarak kullanılan Tween 20 ‘nin bilinen konsantrasyonda ve Tween 20’siz olarak yapraktan uygulamalarında elde edilen büyüme parametrelerine ait sonuçların grafikleri ve yorumları aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.3. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait gövde uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

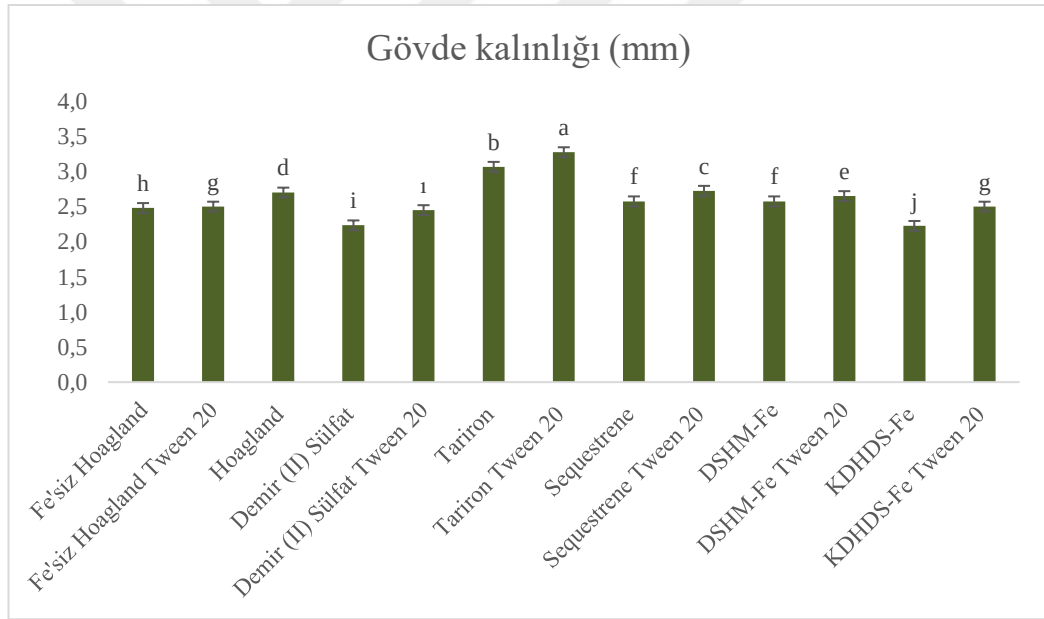
Şelatlı demir komplekslerinin salatalık bitki yapraktan uygulamalarına ait sürgün uzunlukları Şekil 4.3’de verildi. Yapraktan uygulama yapılacak bitkiler için demir içerikli çözeltiler menşei ile belirtilen kodlamalarla uygulamaya hazırlandı. Bitki

gruplarının gövde uzunlukları genel olarak karşılaştırıldığında, öncelikli olarak yapraktan uygulamalarda her gruba ait Tween 20 ile yapılan uygulamaların Tween 20'siz uygulamalara göre daha etkili sonuçlar verdiği belirlendi. Ayrıca Fe'siz Hoagland besin çözeltisinde büyütülen ve yapraktan Fe'siz gruplara ait bitkilerin gövde uzunluklarının beklenildiği gibi diğer gruplardan daha az olduğu tespit edildi. Ticari şelatlı demir gübrelerinden Squesterene ve Tarion gruplarının Tween 20 ile birlikte uygulamalarının Hoagland besin çözeltisi ile karşılaştırıldığında en iyi gövde uzunluğunun Squesterene + Tween 20'ye ait olduğu gözlemlendi. Ancak sentezi gerçekleştirilen DSHM-Fe + Tween 20 çözeltisinin yapraktan uygulama gövde uzunluğu sonuçlarının ise neredeyse kontrol grubu Hoagland besin çözeltisi uygulamaları ile eşit olduğu belirlendi. Bu sonuçların yanı sıra KDHDS-Fe + Tween 20 uygulamalarının ise Tarion uygulamaları ile neredeyse eşit sonuçlar verdiği saptandı. Genel olarak yapraktan uygulamalarda sentezi gerçekleştirilen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe bileşiklerinin Tween 20 ile iyi bir şekilde sinerjik etki oluşturarak yapraktan penantrasyonu artırdığı ve mevcut ticari ürünlere alternatif oluşturabileceği düşünüldü.



Şekil 4.4. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait kök uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

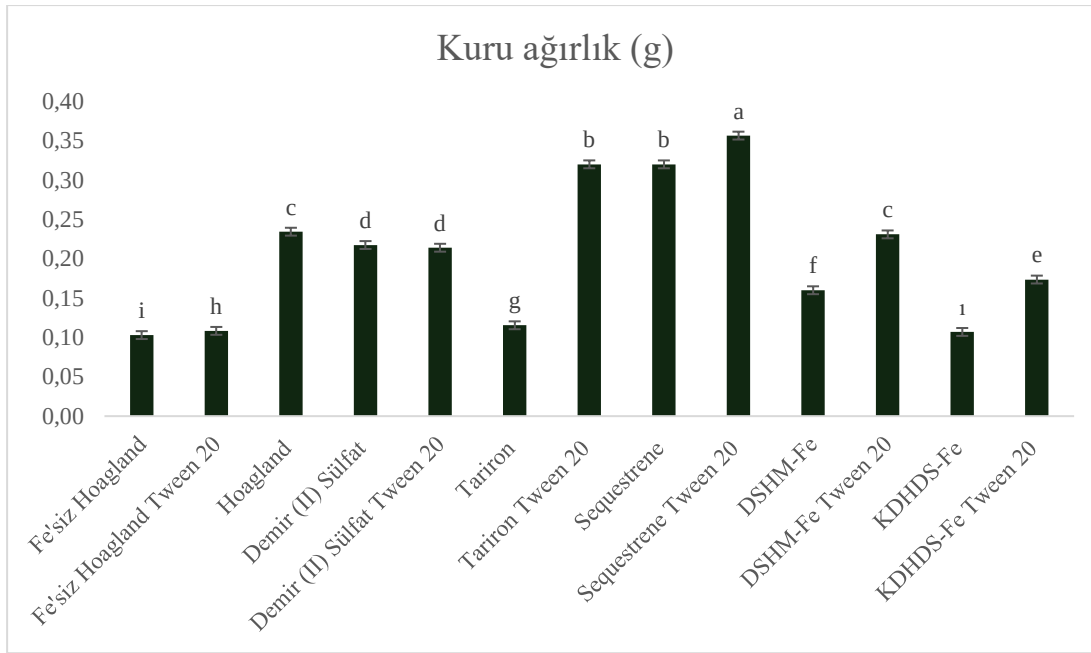
Şelatlı demir komplekslerinin salatalıkta yapraktan uygulamalarına ait kök uzunlukları Şekil 4.4’de verilmiştir. Uygulamaların gerçekleştirildiği salatalık bitkisi gruplarının kök uzunlukları karşılaştırıldığında gövde uzunluklarında belirlendiği gibi yapraktan uygulamalarda her gruba ait Tween 20 ile yapılan uygulamaların Tween 20’siz uygulamalara göre daha etkili sonuçlar verdiği belirlendi. En seçici kök uzunluğu sonuçlarının kontrol grubu olan Hoagland besin çözeltisine ait olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlara göre, sentezi gerçekleştirilen DSHM-Fe + Tween 20 uygulamalarının kök uzunluklarının Hoagland besin kontrol grubuyla yarışırken, ticari Tarion + Tween 20 ve Sequestrene + Tween 20 arasında en yüksek kök uzunluğuna sahip bileşik olduğu tespit edildi. Bu sonuçların yanı sıra sentezlenen bileşiklerden bir diğeri KDHDS-Fe + Tween 20 uygulamalarının kök uzunluklarının Tariron grubu yaprak uygulaması yapılan bitkilerin kök uzunlukları ile istatistiksel olarak yakın değerlerde olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.5. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait gövde kalınlık (mm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Uygulamaların gerçekleştirildiği bitki gruplarının Şekil 4.3’de sunulan gövde kalınlık (mm) sonuçları dikkatle incelendiğinde Şekil 4.5’de ki gövde uzunluğu ve Şekil 4.2’de ki kök uzunluğu ifade edilen grafiklere benzer şekilde yapraktan uygulamalarda her gruba ait Tween 20 ile yapılan uygulamaların Tween 20’siz uygulamalara göre daha etkili gövde kalınlığına sahip olduğu belirlendi. Ayrıca gövde kalınlıkları belirlenen

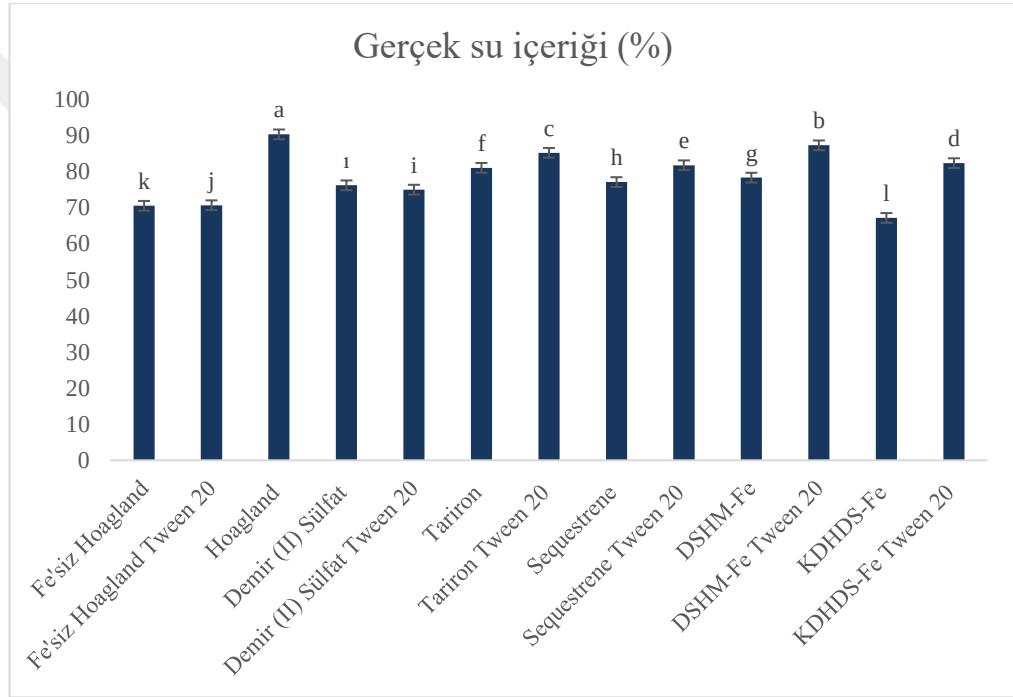
gruplarda ticari gübre sonuçlarının kontrol Hoagland grubuna göre daha yüksek olduğu belirlendi. Bu gruplardan Tariron + Tween 20 uygulama grubunda gövde kalınlığının en yüksek olduğu ve bu uygulamanın diğer gruplara göre daha etkili olduğu görüldü. Diğer gruplar istatistiksel açıdan incelendiğinde gövde kalınlığı sırasıyla DSHM-Fe + Tween 20 > DSHM-Fe > KDHDS-Fe + Tween 20 olduğu tespit edildi ve KDHDS-Fe uygulama gruplarının gövde kalınlıklarının Fe'siz Hoagland kontrol grubu ile neredeyse aynı olduğu belirlendi. Gövde kalınlığı ile ilgili bu sonuçlar yapraktan bitki besleme çalışmalarında DSHM-Fe kompleksinin KDHDS-Fe'ye göre daha iyi bir alternatif oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait kuru ağırlık (g) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Uygulamaların gerçekleştirildiği salatalık gruplarının Şekil 4.6'de sunulan kuru ağırlık analiz sonuçları incelendiğinde, ticari demir gübre uygulanan Sequestrene + Tween 20 ve Tariron Tween 20 grupların kontrole (Hoagland grubu) göre istatistiksel olarak en yüksek değerlere sahip olduğu belirlendi. Ayrıca beklenildiği gibi kuru ağırlığı en düşük olan grup Fe'siz Hoagland çözeltisinde büyütülen salatalık bitki grubuna aittir. Elde edilen deneysel verilerde DSHM-Fe + Tween 20 grubuna ait kuru ağırlık sonuçlarının kontrol (Hoagland) grubu salatalık bitki verileri ile karşılaştırıldığında sonuçların aynı olması oldukça dikkat çekici bulundu. Diğer gruplar istatistiksel açıdan incelendiğinde bitkilerin kuru ağırlıkları sırasıyla Demir (II) Sülfat + Tween 20

(Demir (II) Sülfat) › KDHDS-Fe + Tween 20 › DSHM-Fe + Tween 20 › DSHM-Fe olduğu tespit edildi ve KDHDS-Fe uygulama gruplarının gövde kalınlıklarının Fe'siz Hoagland kontrol grubu ile aynı olduğu belirlendi. Bu sonuçlar yapraktan bitki besleme çalışmalarında kuru ağırlık analizine göre DSHM-Fe kompleksinin KDHDS-Fe'ye göre daha iyi bir alternatif oluşturduğunu düşündürdü.



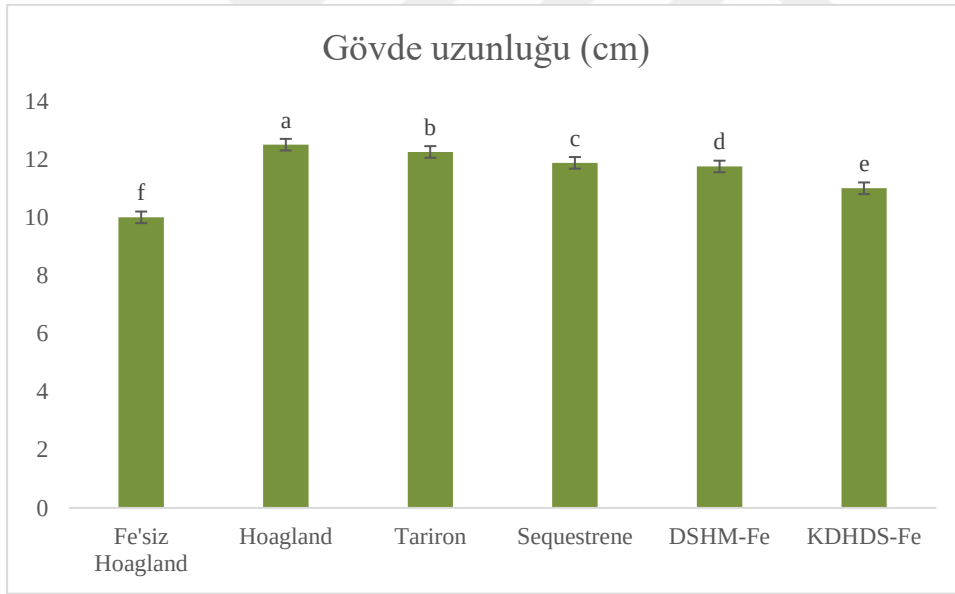
Şekil 4.7. Yaprak uygulama yapılan bitkilere ait gerçek su içeriği (%) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Şelatlı demir komplekslerinin fidelere yapraktan uygulanmasına ait gerçek su içeriği analiz sonuçları Şekil 4.7'te verilmiştir. Su ve mikro besin elementi fazlalığı ya da eksikliğinden ortaya çıkabilecek stresten en çok etkilenecek parametrelerden birinin gerçek su içeriği (GSİ) olduğu bilinmektedir. Stresin farklı şiddetine maruz bırakılan bitkilerde stresin şiddeti ile paralel olarak GSİ miktarının da azaldığı ifade edilmiştir. Demir komplekslerinin uygulanması ile gerçekleştirilen bitki besleme çalışmaları sonucunda yapılan gerçek su içeriği analizlerine bakıldığında Fe'siz Hoagland içerik

grubunun GSI'si diğer gruplara göre düşük olduğu tespit edildi. Bu analiz sonuçları stres altında bitkilerin gerçek su içeriklerinin olumsuz etkilenmesini destekler nitelik taşımaktadır. Kontrol grubu ile sentez komplekslerden DSHM-Fe + Tween 20 kodlu Fe çözeltisinin GSI sonuçları istatistiksel olarak en yüksek değerleri gösterirken, diğer gruplar arasında KDHDS-Fe beklenmedik şekilde en düşük değere sahip olduğu gözlemlendi.

4.3.2. Kökten yapılan uygulamalara ait analiz sonuçları

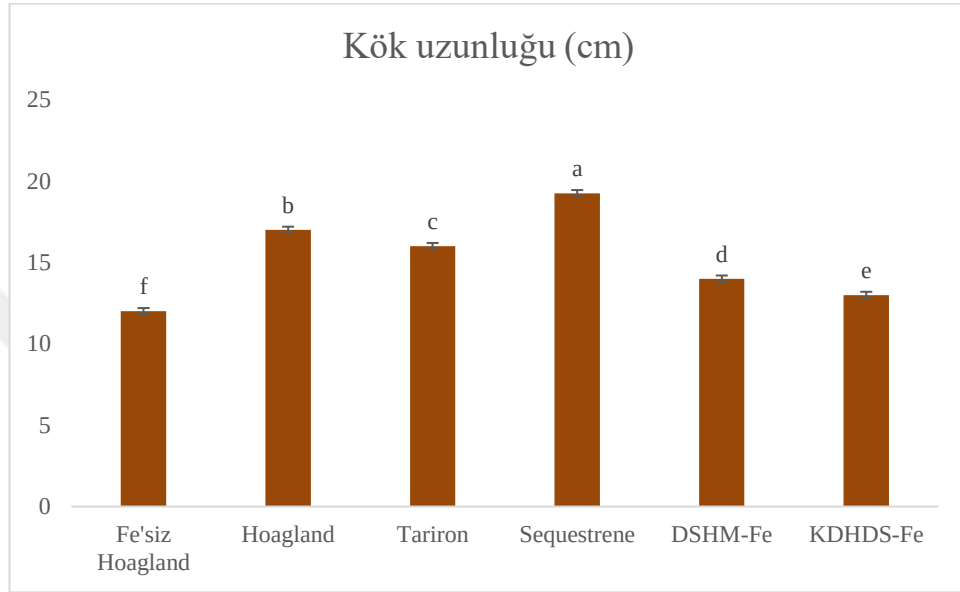
Kökten uygulama sırasında kullanılan demir içerikli çözeltiler menşei ile belirtilen kodlamalarla su kültüründe bitki besin çözeltisi olarak uygulamaya hazırlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe olarak kodlanan komplekslerin Kontrol grupları (Fe'siz Hoagland ve Full Hoagland) ve Ticari şelatlı Fe Gübre uygulamaları ile karşılaştırılmalı bitki besleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan uygulamaların ardından hasat edilen salatalık bitki numuneleri büyüme ve gelişme analizlerinden elde edilen sonuçlar, grafik ve yorumlar aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.



Şekil 4.8. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait gövde uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

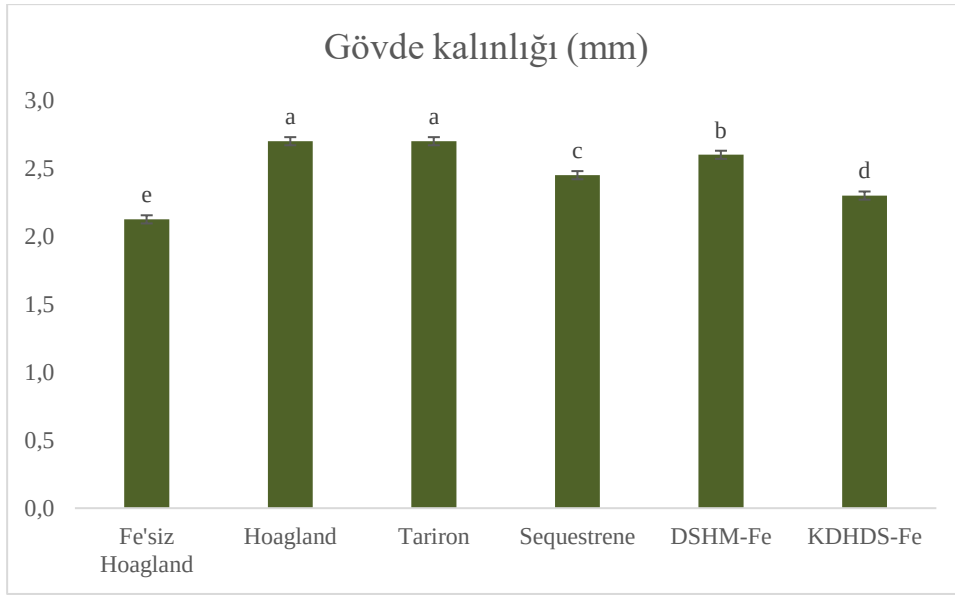
Şelatlı demir komplekslerinin salatalık bitki kökten uygulamalarına ait sürgün uzunlukları Şekil 4.8'de verilmiştir. Bitki gruplarının sürgün uzunlukları genel olarak karşılaştırıldığında, öncelikli olarak kökten uygulamalarda kontrol (Hoagland) ile besleme yapılan salatalık bitki gruplarına ait sonuçların en yüksek olduğu belirlendi. Elde edilen diğer sonuçlar karşılaştırıldığında istatistiksel olarak Tariron en başta

olmak üzere Sequesterene ve DSHM-Fe içerikli grupların birbirine yakın ve kontrole göre dikkate değer sonuçlar verdiği tespit edildi. Bir diğer sentez bileşiğimiz KDHDS-Fe kompleksinden hazırlanan bitki besin çözeltisine ait sürgün uzunluğu sonuçları ise Fe'siz Hoagland besin çözeltisine göre yüksek ancak diğer gruplara göre oldukça düşük olduğu görüldü.



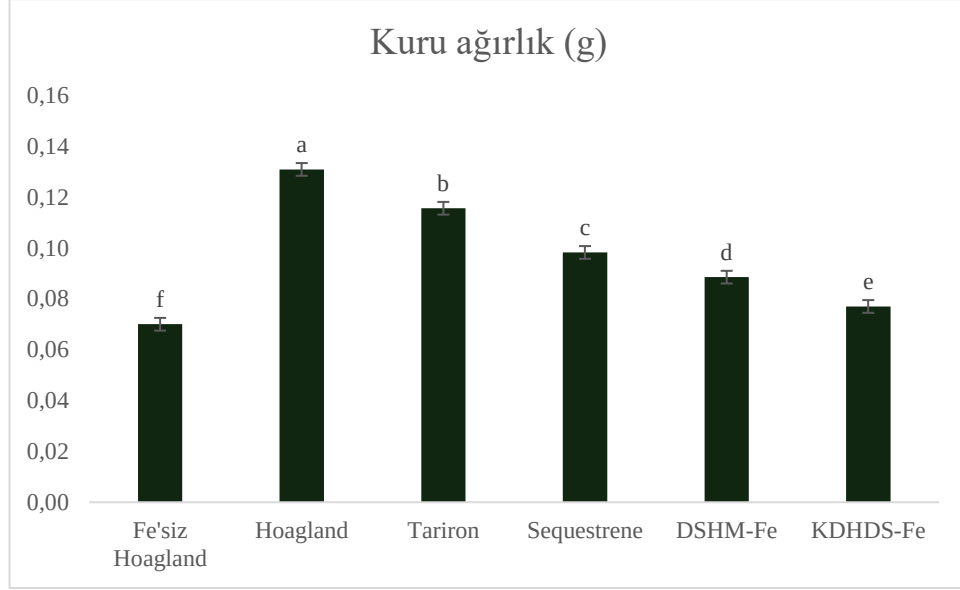
Şekil 4.9. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait kök uzunluğu (cm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Şelatlı demir komplekslerinin bitki besin çözeltisi olarak salatalık bitkilerine kökten uygulamalarına ait kök uzunlukları Şekil 4.9'de verilmiştir. Uygulamaların gerçekleştirildiği salatalık bitki gruplarının kök uzunlukları karşılaştırıldığında kontrol grubuna göre en iyi sonuçların Sequesterene ait olduğu görüldü. Diğer gruplar kontrol (Hoagland) besin çözeltisi ile istatistiksel olarak karşılaştırıldığında ticari Tariron demir gübresinden sonra sırasıyla DSHM-Fe ve KDHDS-Fe uygulamalarına ait kök uzunluklarının sonuçları belirlendi. Sentezi gerçekleştirilen bu gruplar arasında ise DSHM-Fe grubu salatalık bitkilerine ait ortalama kök uzunluklarının KDHDS-Fe grubuna göre daha dikkat çekici sonuçlar elde edildiği tespit edildi. Bunun yanı sıra KDHDS-Fe grubunun Fe'siz hoagland besin çözeltisinde büyütülen bitki gruplarından elde edilen sonuçlarla istatistiksel olarak yakın olduğu belirlendi.



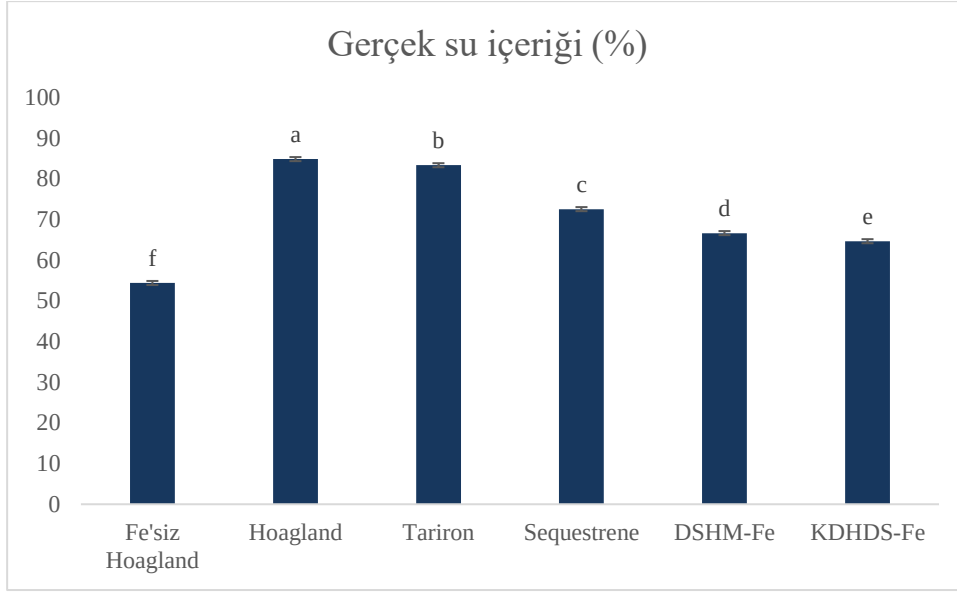
Şekil 4.10. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait gövde kalınlığı (mm) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Gruplarda bilinen demir içerikli besin çözeltilerinde hidroponik ortamda kökten uygulamaların gerçekleştirildiği salatalık bitki gruplarının gövde kalınlık (mm) sonuçları Şekil 4.10'de sunulmuştur. Elde edilen gövde kalınlık (mm) sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde kontrol grubu sonuçlarının ticari Tariron demir gübre sonuçları ile eşit olduğu belirlendi. Ayrıca bu sonuçlara göre DSHM-Fe uygulama gruplarının gövde kalınlık sonuçlarının da bu gruplarla dikkat çekici benzerliğe sahip olduğu belirlendi. Diğer gruplar ise Sequestrene > KDHDS-Fe olduğu tespit edildi ve KDHDS-Fe uygulama gruplarının diğer fiziksel parametre analizlerinde olduğu gibi Fe'siz Hoagland kontrol grubunda daha iyimser sonuçlar verdiği tespit edildi. Bu sonuçlar kökten hidroponik ortamda bitki besleme çalışmalarında gövde kalınlıklarına göre DSHM-Fe kompleksinin KDHDS-Fe'ye göre daha iyi bir alternatif oluşturduğunu düşündürdü.



Şekil 4.11. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait kuru ağırlık (g) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Hidroponik ortamda kökten uygulamaların gerçekleştirildiği salatalık bitki gruplarının Şekil 4.11’da sunulan kuru ağırlık analiz sonuçları incelendiğinde, istatistiksel olarak en iyi analiz sonuçlarının kontrol (Hoagland) grubu olduğu belirlendi. Diğer grupların kuru ağırlık analiz sonuçları ise Tariron » Sequestrene » DSHM-Fe » KDHDS-Fe » Fe’siz Hoagland olarak istatistiksel olarak değerlendirildi. Ayrıca beklenildiği gibi kuru ağırlığı en düşük olan salatalık bitki grubunun Fe’siz Hoagland çözeltisinde büyütülen bitki grubu olduğu tespit edildi. Salatalık bitki grupları kuru ağırlık analiz sonuçlarından yola çıkılarak DSHM-Fe kompleksinin KDHDS-Fe’ye göre daha iyi bir alternatif oluşturduğu düşünüldü.



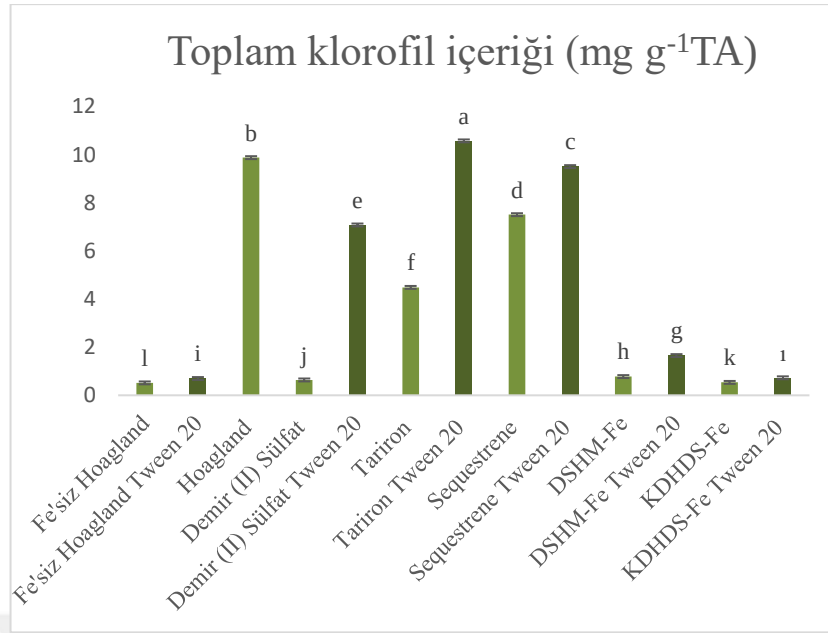
Şekil 4.12. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait gerçek su içeriği (%) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Şelatlı demir komplekslerinin hidroponik ortamda salatalık bitki kökten uygulamalarına ait gerçek su içeriği analiz sonuçları Şekil 4.12’da verilmiştir. Bitki besleme çalışmalarında demir komplekslerinin kökten uygulama gruplarında en yüksek gerçek su içeriği (GSİ) kontrol (Hoagland) bitki grubuna aitken Tariron salatalık bitki yapraklarından elde edilen sonuçların istatistiksel olarak bu sonuçlarla yarışmalı olduğu tespit edildi. Diğer gruplara ait GSİ sonuçları Sequesterene > DSHM-Fe >> KDHDS-Fe istatistiksel sıralamaya sahiptir. Beklenildiği gibi en düşük GSİ sonuçları Fe’siz Hoagland grubuna aitken diğer analiz sonuçları ile uyumlu şekilde KDHDS-Fe bu gruba göre az bir artış gösterdiği belirlendi.

4.4. Biyolojik Parametrelere Ait Verilerin Değerlendirilmesi

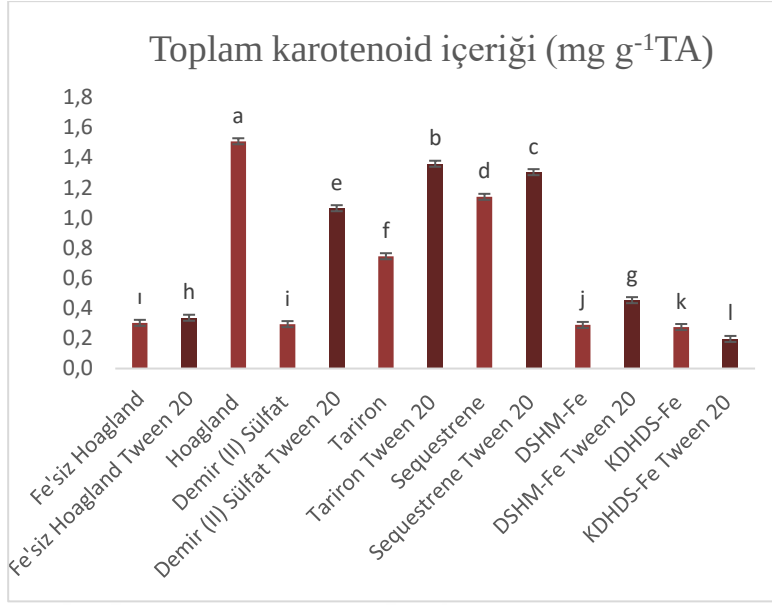
4.4.1. Yapraktan yapılan uygulamalara ait analiz sonuçları

Bu çalışma kapsamında sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan DSHM-Fe ve KDHDS-Fe demir komplekslerinin bilinen miktarda demir içerikli sulu çözeltilerinin tarımda yayıcı yapıştırıcı olarak kullanılan Tween 20 ‘nin bilinen konsantrasyonda ve Tween 20’siz yapraktan uygulamalarında elde edilen biyolojik parametrelere ait sonuçların grafikleri ve yorumları aşağıda belirtilmiştir.



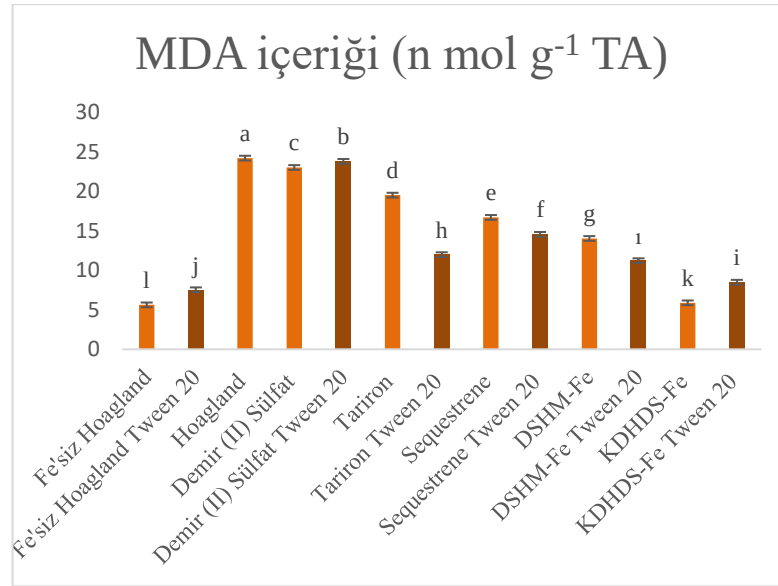
Şekil 4.13. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait toplam klorofil içeriği (mg g⁻¹ TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

DSHM-Fe ve KDHDS-Fe demir komplekslerinin ve benzer ticari şelatlı demir gübrelerinin Tween 20'li ve Tween 20'siz salatalık bitki yapraklarına uygulamaları sonrasında taze yapraklardaki toplam klorofil miktarındaki değişimleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Kontrol (Hoagland) grubu ve ticari demir gübre Tween 20'li uygulama gruplarına ait salatalık taze yaprak toplam klorofil miktarının Tween 20'siz uygulamalara göre anlamlı bir artış gösterdiği gözlemlendi. Diğer gruplarda ise yeterince dikkat çekici bir artışa sebep olmadığı belirlendi. Ayrıca demir eksikliğinde büyütülen salatalık bitki gruplarının üçüncü yaprak çıkışından sonra üç gün arayla beş kez yapraktan uygulaması yapılan DSHM-Fe ve KDHDS-Fe uygulamalarından alınan yaş yapraklardaki toplam klorofil miktarının kontrole göre dikkat çekici derecede azaldığı görüldü. Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşikler kendi arasında kıyaslandıklarında diğer analiz sonuçları ile benzer şekilde DSHM-Fe kompleksinin KDHDS-Fe 'ye göre daha iyi bir alternatif oluşturduğu düşünüldü.



Şekil 4.14. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait toplam karotenoid içeriği (mg g⁻¹ TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık

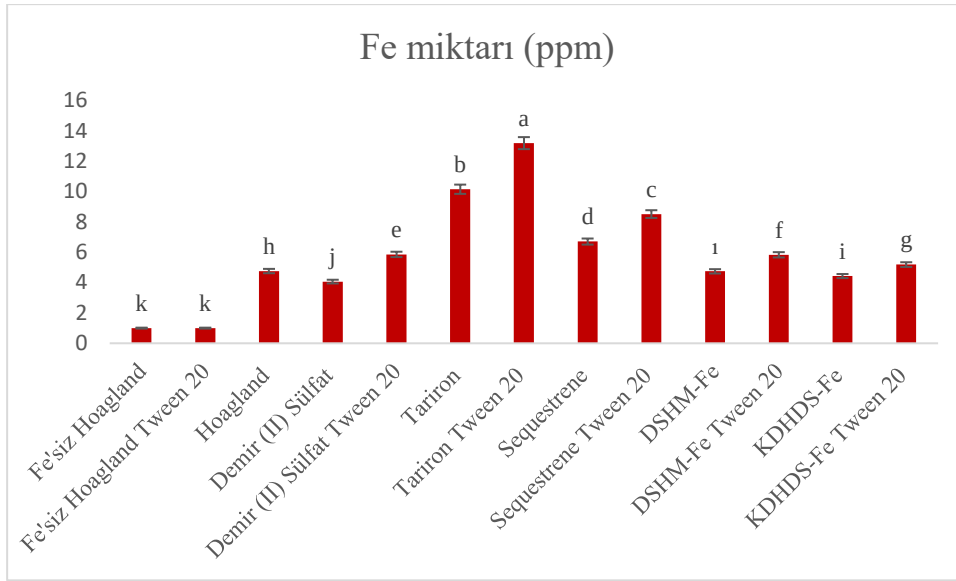
Demir içeren Tween 20'li ve Tween 20'siz besin çözeltilerinin salatalık bitki yapraklarına uygulamaları sonrasında taze yapraklardaki toplam karotenoid miktarındaki değişimleri Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Genel ortalamalar istatistiksel verilerle birlikte dikkatle incelendiğinde, yapraktan uygulanan tüm Tween 20'li grupların taze yaprakta karotenoid bakımından sağladığı artış oranı Tween 20'siz gruplara kıyasla her grupta daha fazla gerçekleştiği gözlemlendi. En yüksek toplam karotenoid içeriği kontrol (Hoagland) grubu salatalık taze yapraklarında saptanırken, en düşük miktar KDHDs-Fe uygulamalarından elde edilen taze yapraklarda tespit edildi. Ayrıca DSHM-Fe grubu analizlerinde de beklenen etkinin tam tersi gözlenerek Fe'siz Hoagland grubu salatalık yapraklarından elde edilen toplam karotenoid miktarlarından istatistiksel olarak çok farklı olmadığı belirlendi. Tween 20 içerikli ticari şelatlı demir gübre uygulamalarından elde edilen salatalık taze yapraklarındaki toplam karotenoid miktarı kontrol (Hoagland) grubu ile karşılaştırıldığında Tariron > Sequeaterene istatistiksel olarak değerlendirildi. Tariron için saptanan bu artış oldukça etkili bir artma olarak saptandı.



Şekil 4.15. Yapraktan uygulama yapılan bitkilere ait MDA içeriği ($n \text{ mol g}^{-1} \text{ TA}$) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir ($n=3$). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık

Uygulamaların gerçekleştirildiği salatalık bitki gruplarının lipid peroksidasyonu üzerindeki etkisi MDA (Malondialdehit) içeriği ile Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar beklenenin aksine demirsiz Hoagland besin çözeltisinden istatistiksel olarak daha yüksek ölçüldü. Gruplar arasında en yüksek MDA miktarı Hoagland besin solüsyonu ile beslenen yaprak numunelerinde belirlendi. Ayrıca Sülfat ve ticari Tariron uygulamalarından elde edilen MDA miktarının istatistiksel olarak bu sonuç ile yakın olduğu tespit edildi. Diğer gruplarda ise kontrol(Hoagland) grubundan oldukça düşük olduğu belirlenerek en düşük sonucun KDHDS uygulanan bitki grubuna ait olduğu tespit edildi. Bu sonuçların diğer analiz sonuçlarını destekler nitelikte olmadığı teyit edildi.

Hidroponik ortamda demirsiz Hogland besin solüsyonunda büyütülen salatalık bitkilerine bilinen konsantrasyonda demir içeren besin solüsyonlarının yapraktan uygulaması sonucunda hasat edilen bitki yaprakları kurutularak numuneler hazırlandı. Hazırlanan numunelere belirlenen miktarlarda standart ilave edilerek ICP-OES cihazında ölçümleri alınarak demir analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16’de 0,1g bitki başına demir miktarı (ppm) olarak verildi.

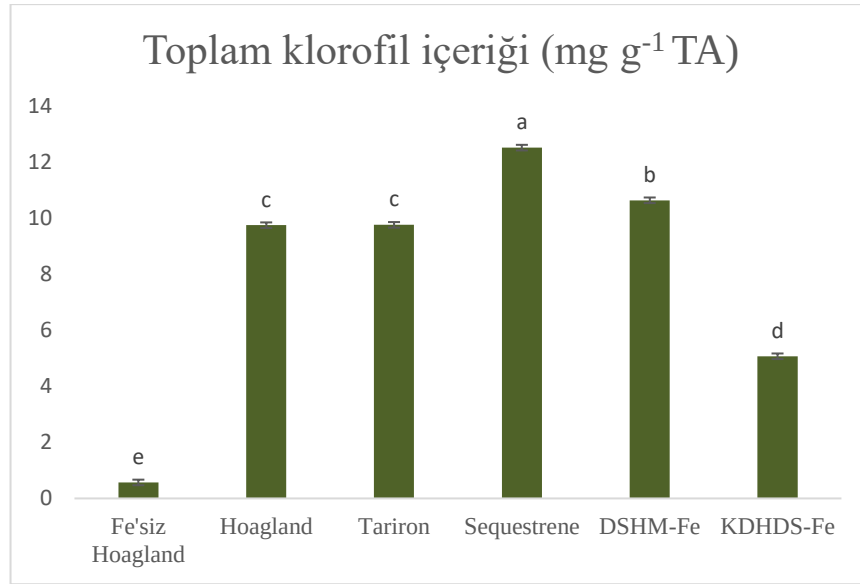


Şekil 4.16. Yapraktan uygulama bitkilerine ait 0,1 g bitki başına Fe (ppm) miktarı grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Elde edilen sonuçlara göre, uygun besin solüsyonlarında bilinen demir içeriğindeki çözeltiler ile yapraktan besleme yapılan salatalık bitki gruplarından bitki demir alımını en çok ticari Tariron + Tween 20 ve Tariron demir gübresinin desteklediği belirlendi. Bitkilerden elde edilen toplam klorofil ve karotenoid analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde ICP-OES sonuçları ile belirlenen bitki demir miktarının bir uyum içinde olduğu belirlendi.

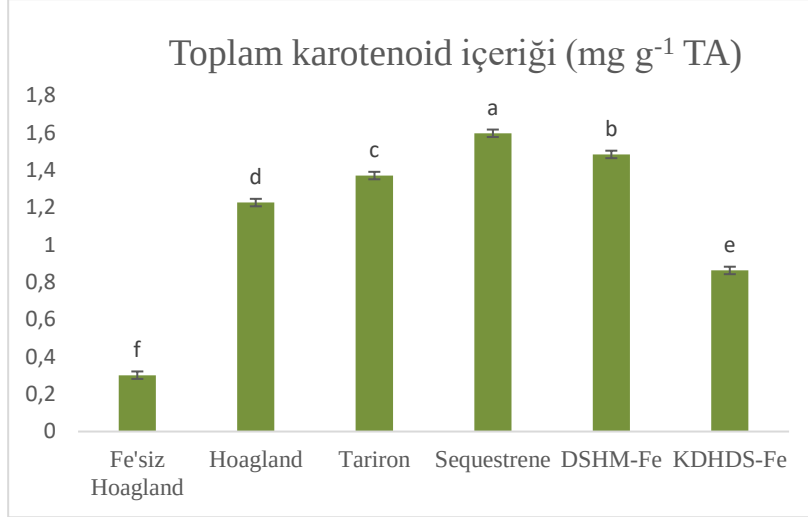
4.4.2. Kökten uygulamalara ait analiz sonuçları

Kökten uygulama sırasında kullanılan demir içerikli çözeltiler menşei ile belirtilen kodlamalarla ayrılarak hidroponik bitki besin çözeltisi olarak uygulamaya hazırlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen DSHM ve KDHDS olarak kodlanan ligandlardan sentezlenen Fe komplekslerinin (DSHM-Fe ve KDHDS-Fe) hidroponik ortamda Kontrol grupları (Fe'siz Hoagland ve Hoagland) ve ticari şelatlı demir gübre uygulamaları ile karşılaştırılmalı bitki besleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan uygulamaların ardından hasat edilen salatalık bitki numuneleri büyüme ve gelişme analizlerinden elde edilen sonuçların grafik ve yorumları aşağıda sırasıyla belirtilmiştir.



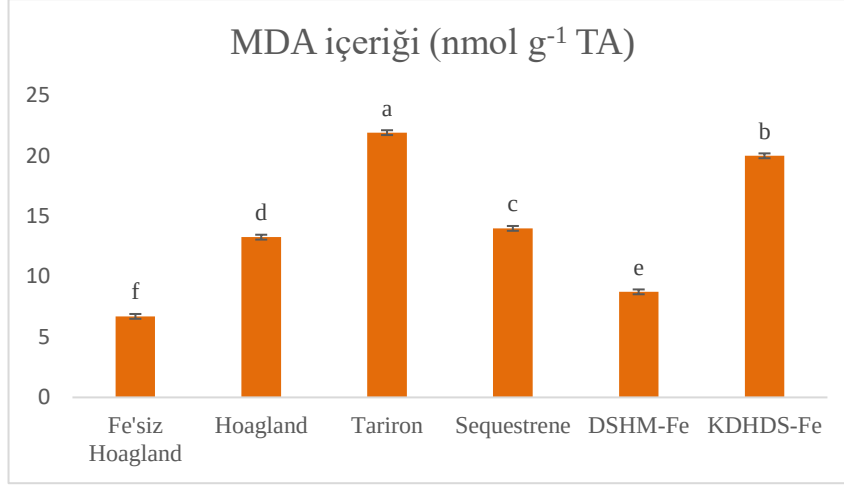
Şekil 4.17. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait toplam klorofil içeriği (mg g⁻¹ TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA: taze ağırlık

Fe'siz Hoagland besin çözeltisinde hidroponik ortamda 28 gün boyunca büyütülen salatalık bitkileri DSHM-Fe, KDHDS-Fe demir komplekslerinin ve benzer ticari şelatlı demir gübrelerinin bilinen demir içerikli çözeltileri ile beslenerek analizlere hazırlandı. Kökten uygulamaları sonrasında taze yapraklardaki toplam klorofil miktarındaki değişimleri Şekil 4.17'te gösterilmiştir. Beklendiği gibi Fe'siz Hoagland besin çözeltisinde beslenen salatalık bitki taze yapraklarından elde edilen toplam klorofil miktarı en düşük olarak belirlendi. Diğer gruplara ait toplam klorofil miktarı sırasıyla Sequestrene > DSHM-Fe > Tariron = Hoagland > KDHDS-Fe istatistiksel olarak belirlendi. Sonuçlar gruplar arasında incelendiğinde kontrole göre en yüksek toplam klorofil miktarı Sequestrene'e ait iken sentezlenen DSHM-Fe kompleksine ait sonuçlar istatistiksel olarak anlamlı bir artışa sahip olduğu belirlendi. Bu çalışma kapsamında sentezlenen bileşikler kendi arasında kıyaslandıklarında diğer analiz sonuçları ile benzer şekilde DSHM-Fe kompleksinin KDHDS-Fe 'ye göre daha iyi bir alternatif oluşturduğu düşünüldü.



Şekil 4.18. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait toplam karotenoid içeriği (mg g⁻¹ TA) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 (P≤0,05) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık

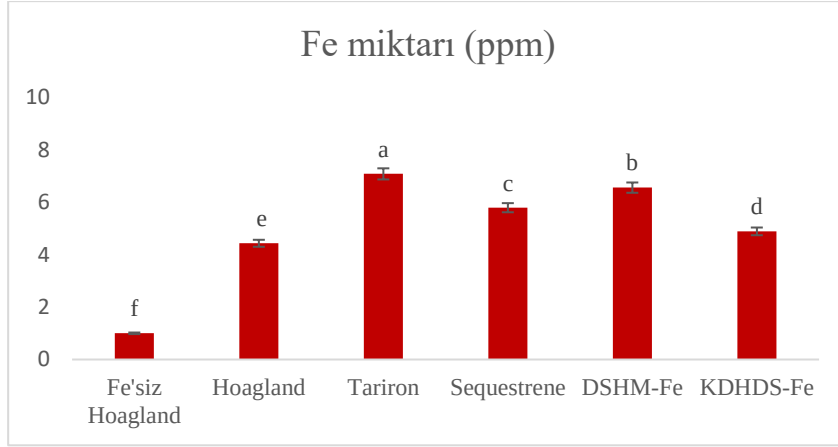
DSHM-Fe, KDHDS-Fe demir komplekslerinin ve benzer ticari şelatlı demir gübrelerinin hidroponik ortamda kökten beslenen salatalık bitki taze yapraklarından elde edilen toplam karotenoid miktarındaki değişim istatistiksel analiz sonuçları Şekil 4.18'da gösterilmiştir. Kontrol grubu ile karşılaştırılan analiz sonuçlarına göre en yüksek toplam karotenoid miktarı Sequesterene ait iken istatistiksel olarak bu sonuca en yakın anlamlı bir artışa DSHM-Fe'nin sahip olduğu tespit edildi. Diğer gruplara ait sonuçlar sırasıyla Tariron > Hoagland > KDHDS istatistiksel olarak belirlendi. Kontrol Hoagland grubu salatalık taze yapraklarından elde edilen toplam karotenoid analiz sonuçları karşılaştırıldığında sentez bileşiklerinden KDHDS-Fe'nin en düşük sonuca sahip olduğu belirlenirken, DSHM-Fe kompleksinin iyi bir alternatif oluşturduğu düşünüldü.



Şekil 4.19. Kökten uygulama yapılan bitkilere ait MDA içeriği ($\text{nmol g}^{-1}\text{TA}$) grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir ($n=3$). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Lipid peroksidasyonu ile oksidatif hasarın belirlenmesinde MDA (malondialdehit) miktarının artışı ile bitkilerin strese maruz kaldığının tespit edildiği bazı çalışmalarda ispat olarak kabul edilmektedir [71]. Bu nedenle bu çalışmada demir içeriği bilinen besin çözeltileri ile bitki besleme çalışmaları yapılırken en yüksek MDA içeriğinin ticari Tariron grubu salatalık bitki yapraklarına yapılan analiz sonucunda elde edildi. Buna benzer şekilde KDHDS-Fe grubu analiz sonuçlarının bu grubun analiz sonuçları ile istatistiksel olarak benzerlik gösterdiği tespit edildi. Uygulama gruplarından Fe'siz Hoagland ve DSHM-Fe grubu salatalık taze yapraklarındaki malondialdehit miktarının kontrole göre istatistiksel olarak anlamlı derecede azaldığı belirlendi (Şekil 4.19).

Hidroponik ortamda kökten uygun besin solüsyonlarında büyütülen salatalık bitki taze yaprakları kurutularak numuneler hazırlandı. Hazırlanan numunelere belirlenen miktarlarda standart ilave edilerek ICP-OES cihazında ölçümleri alınarak demir analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de 0,1g bitki başına demir miktarı (ppm) olarak verildi.



Şekil 4.20. Kökten uygulama yapılan bitkilerin 0,1 g bitki başına Fe (ppm) miktarı grafiği. (Barlar standart sapmayı göstermektedir (n=3). Aynı harfle gösterilen sütunlar arasındaki fark %5 ($P \leq 0,05$) seviyesinde önemsizdir.) TA:Taze ağırlık.

Elde edilen sonuçlara göre, uygun besin solüsyonlarında bilinen demir içeriğinde kökten beslenen salatalık bitki gruplarından bitki demir alımını en çok ticari Tariron demir gübresi ve istatistiksel olarak DSHM-Fe bileşiğinin desteklediği belirlendi. Bitki klorofil ve karotenoid analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde ICP-OES sonuçları ile belirlenen bitki demir miktarının bir uyum içinde olduğu belirlendi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında başlangıç maddeleri (salisilik asit ve metil salisilat (1)) ve iki amin bileşiği (2-hidroksibenzohidrazit (2) ve karbohidrazit (3)) ile literatüre uyumlu olarak sentezlenen **DSHM** ve **KDHDS** ligandları uygun spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyonu tamamlanan ligandların demir (II) sülfat ile reaksiyonundan **DSHM-Fe** ve **KDHDS-Fe** kodlu demir komplekslerinin yapısal analizleri FT-IR, MALDI-TOF ve UV-VIS analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Hazırlanan kompleksler Hoagland besin çözeltisi (Ek Tablo B.1) içeriğinde EDTA-Fe ile yer değiştirilerek aynı konsantrasyonda demir içeren besin çözeltileri ile salatalık bitki kökten ve yapraktan uygulamaları yapılarak gübre deneyleri gerçekleştirildi.

Gübre denemeleri için sentezlenen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe kodlu Fe komplekslerinin bitki besleme çalışmalarında kullanılmak üzere salatalık bitkileri 28 gün boyunca Fe'siz Hoagland çözeltisinde büyütüldü. 28 gün sonunda salatalık bitki grupları kökten ve yapraktan uygulama yapılmak üzere ikiye ayrıldı. Ayrıca yapraktan uygulama grupları kendi içerisinde Tween 20 içeren ve Tween 20 içermeyen olmak üzere uygulama yapılacak şekilde gruplara ayrıldı. Tüm gruplar için Fe içeren ve Fe içermeyen iki kontrol grubu hazırlandı. Kontrol grubu dışında bitki besleme çalışmaları sentezlenen DSHM-Fe ve KDHDS-Fe kompleksleri, ticari demir gübresi olan Tariron ve Squesterene ile karşılaştırmalı olarak su kültüründe kökten ve yapraktan uygulamalarla yapıldı. Tez çalışması kapsamında hasat edilen bitkilerde öncelikle fiziksel parametrelerden kök uzunluğu, sürgün uzunluğu, gövde kalınlığı ve gerçek su içeriği analizleri yapıldı. Bunun yanı sıra taze yapraklarda toplam klorofil miktarındaki, karotenoid miktarındaki ve malondialdehit miktarındaki (lipid peroksidasyon: MDA) değişimler kontrol ve ticari gübrelerle karşılaştırılarak analiz edildi. Bulgular ve tartışmalar bölümünde analiz sonuçları karşılaştırılarak ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. Bu sonuçlara göre, demir eksikliğinde büyütülen salatalık bitkilerinde hem yapraktan uygulamalarda hem de kökten uygulamalarda kontrol (Hoagland) ve ticari gübrelerle istatistiksel olarak karşılaştırıldığında en etkili sonuçların DSHM-Fe kompleksine ait olduğu tespit edildi.

Yapraktan uygulamalar ve kökten uygulamalar sonucunda hasat edilen salatalık bitkilerinde yapılan fiziksel analiz sonuçlarına göre en etkili grupların Ticari Tariron, Hoagland ve DSHM-Fe %0,1 Tween 20 içeren grupların olduğu belirlendi. Yapraktan uygulamalara ait salatalık taze yapraklarından elde edilen biyolojik parametrelerden toplam klorofil ve karotenoid miktarı değişimleri karşılaştırıldığında elde edilen sonuçlar ticari gübre, Hoagland ve DSHM-Fe %0,1 Tween 20 içeren grupların beklendiği gibi fiziksel parametrelerle uyumlu olduğu gözlemlendi. Ancak MDA (lipid peroksidasyon) miktarındaki değişimlerin beklenilenin aksine bu gruplarda oldukça yüksek olduğu belirlendi. MDA sonuçları ile literatürel veriler karşılaştırıldığında artan malondialdehit miktarının bitkinin stres parametrelerinden biri olduğu ve MDA miktarı arttıkça hücre hasarı miktarının arttığı belirlendi.

Kökten besleme çalışmalarında hem fiziksel parametrelerin hem de biyolojik parametrelerin belirlenmesi için yapılan analiz sonuçlarının uyum göstererek en etkili sonuçların ticari Tariron, Sequesterene, Hoagland ve DSHM-Fe gruplarına ait olduğu belirlendi. Ancak biyolojik parametrelerden MDA miktarı değişimine ait elde edilen sonuçlarda en yüksek değişim miktarı Tariron ve KDHDS-Fe gruplarına aitken en düşük değişim miktarı DSHM-Fe grubuna ait olduğu belirlendi. Kökten uygulamalarda bu tez kapsamında sentezlenen DSHM-Fe kompleksine ait verilerin bitki büyüme ve gelişme parametrelerini olumlu etkilediği ve gübre potansiyeli taşıdığı ortaya konulmuştur.

Yapraktan bitki besleme gruplarında tüm gruplara ait analiz sonuçları değerlendirildiğinde, en etkili sonuçların %0,1 Tween 20 içeren besin çözeltisi ile uygulama yapılan salatalık gruplarına ait olduğu tespit edildi. Bu sonuçlara göre, yapraktan şelatlı-Fe'nin formülasyonda %0,1 Tween 20 ile uygulanması yapraktan penantrasyonu arttırdığı sonucuna varılması literatürel verileri desteklemektedir [56]. Bunun yanı sıra yapraktan uygulamalarda MDA analiz sonuçlarının oldukça yüksek çıkmasının nedeni bilimsel çalışmalarda demirin pH istikrarsız olması sebebiyle uygulamalarda kökten uygulamaya göre daha düşük pH değeri belirlenmesi gerekliliğidir [5]. Ek olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada hem yapraktan hem de kökten uygulamalarda kullanılan tüm besin çözeltileri optimum şartlar için hazırlanan Hoagland besin çözeltisi içeriğindeki demir konsantrasyonu baz alınarak hazırlandı. Yapraktan uygulamalarda ICP-OES sonuçları ile değişken Fe miktarı belirlenmiş olsa da, genellikle çok yüksek miktarda Fe sağlanmış ve bu da

yaprak yanığına ve yaprak dökülmesine neden olduğu literatürde bildirilmiştir [55]. Bu nedenle, kökten uygulamada oldukça etkili olan DSHM-Fe kompleksine ait yapraktan uygulama denemeleri demir konsantrasyon çalışmaları olarak tekrarlanması ileri çalışmalar olarak önerilebilir.





KAYNAKLAR

- [1] Şimşek O. (2019). Artan Miktarlarda Uygulanan Demir Dozlarının Ispanak Bitkisinin Gelişimi ve Kimi Besin Elementi İçeriğine Etkisi [Yüksek Lisans Tezi]. Bursa Uludağ Üniversitesi.
- [2] Fernández V., Sotiropoulos T., Brown P. (2013). Foliar Fertilization Scientific Principles and Field Practices, *International Fertilizer Industry Association (IFA)*, Paris, France.
- [3] Basavaraj P. and Chetan H. T. (2018). Foliar Fertilization Of Nutrients, University of Agricultural Sciences, *Marumegh*: Volume 3(1)
- [4] Topuz H., Durmuşoğlu E., Balcı H. (2011). Review, Bitki koruma alanında kullanılan adjuvanlar. *Türk. entomol. bült.*, , 1 (3), 197-208.
- [5] Fernández V., Ebert G. (2005). Foliar Iron Fertilization: A Critical Review. *Journal of Plant Nutrition*, 28(12), 2113-2124, Berlin, Germany.
- [6] Kaçar B. ve Katkat V. (2015). Bitkilerde besin elementi alımı. *Bitki Besleme*. (6. Baskı, ss. 79-82). Nobel Yayın.
- [7] Fageria, N.K. (2009). The Use of Nutrients in Crop Plants. *CRC Pres*, Boca Raton, Florida. 45(3), 430.
- [8] White, R.E. (2006). Principles and Practice of Soil Science: The Soil as a Natural Resource". *Wiley-Blackwell Scientific Publication* (4th ed.). London, United Kingdom.
- [9] Taiz, L., & Zeiger, E. (2010). Mineral Beslenme. İ.Türkan (Ed.), *Bitki Fizyolojisi ve Gelişimi* (6. Baskıdan çeviri, ss. 120-121) içinde. Palme Yayınevi.
- [10] Mengel, K., E. A. Kirkby, H. Kosegarten, and T. Appel. (2001). *Principles of Plant Nutrition* Plant Nutrients, (Chapter 1), 1–13.
- [11] Cakmak, I., & Yazici, A. M. (2010). Magnesium: a forgotten element in crop production. *Better Crops*, 94(2), 23-25.
- [12] Rufty, T.W. Jr., C.D. Raper and W.A. Jackson (1982). Nitrate uptake, root and shoot growth, and ion balance of soybean plants during acclimation to rootzone acidity. *Botanical Gazette* (Chicago) 143(1), 5-14.
- [13] Roy R. N., Finck A., Blair G. J. and Tandon H. L. S. (2006). Plant Nutrition for Food Security. A Guide for Integrated Nutrient Management. *FAO Fertilizer And Plant Nutrition Bulletin* (16), (pp. 348) US.

- [14] Abadia J., Lopez-Millan A.F., Rombolaa A. and Abadia A. (2002). Organic acids and Fe deficiency: a review. *Plant and soil*, 241(1), 75-86.
- [15] Fageria, N. K., dos Santos A. B., Cobucci T. (2011). Zinc Nutrition of Lowland Rice, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42(14), 1719–1727.
- [16] Dinh A. Q., Naeem A., Sagervanshi A., Wimmer M. A., Mühling K. H. (2021). Boron uptake and distribution by oilseed rape (*Brassica napus* L.) as affected by different nitrogen forms under low and high boron supply. *Plant Physiology and Biochemistry*, 161,156-165.
- [17] Osman, K.T. (2013). Plant Nutrients and Soil Fertility Management. *Soils*. (Chapter 10, pp. 129–159) içinde. Springer.
- [18] Güleç H., Pılanalı N., Kalınbacak K., Keçeci M., Özcan H. (2018). *Gübreleme Rehberi (Düzce)*. T.C. Tarım Ve Orman Bakanlığı.
- [19] Fageria N. K., Barbosa Filho M.P., Moreira A. and Guimarães C. M. (2009). Foliar Fertilization of Crop Plants. *Journal of Plant Nutrition*, 32(6) 1044–1064.
- [20] Will S., Eichert T., Fernández V., Müller T., Römheld V., (2012). Boron foliar fertilization of soybean and lychee: Effects of side of application and formulation adjuvants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175(2) 180-188.
- [21] Underwood A. K. (2000). Adjuvant Trends for the New Millennium *Weed Technology*, 14(4) 765-772.
- [22] Yurdakul İ., Kalınbacak K., Gedikoğlu İ. (2015). Farklı Yüzey Aktif Maddelerin Domatesin Gelişimine Etkileri *Bahri Dağdaş Bitkisel Araştırma Dergisi*, 3(1) 19-25.
- [23] Lichtfouse E., Schwarzbauer J., Didier R., (2013). Environmental Chemistry for a Sustainable World *Green Materials for Energy, Products and Depollution* 3(7) 287–334.
- [24] Gherardi M.J., Rengel Z. (2004). The effect of manganese supply on exudation of carboxylates by roots of lucerne (*Medicago sativa*). *Plant Soil*, 260(), 271-282.
- [25] Molassiotis A., Tanou G., Diamantidis G., Patakas A. ve Therios I. (2006). Effects of 4-month Fe deficiency exposure on Fe reduction, mechanism, photosynthetic gas exchange, chlorophyll fluorescence and antioxidant defence in two peach rootstocks differing in Fe deficiency tolerance. *Journal of Plant Physiology*, 163, 176 185.
- [26] Satoshi M., Kyoko H., Kazuya S., Naoko N. ve Hiromi N. (2008). *Nicotianamine synthase and gene encoding the same*, U.S. Patent No. US2008233627A1

- [27] Lucena, J.J., (2006). Synthetic Iron Chelates to Coorrect Iron Deficiency in Plants, Barton L. L., Abadia J. *Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms*. (pp. 103–128) içinde. Dordrecht, Springer.
- [28] Kozik A., Matvienko M., Kozik I., Van Leeuwen H., Van Deynze A. ve Michelmores R.M. (2008). Eukaryotic ultra conserved orthologs and estimation of gene capture in EST libraries. *Plant and Animal Genomes Conference* 16(P6).
- [29] Lindsay W.L., Norvell W.A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 6421-6428.
- [30] Molassiotis, A., Tanou, G., Diamantidis, G., Patakas, A. ve Therios, I. (2006). Effects of 4-month Fe deficiency exposure on Fe reduction, mechanism, photosynthetic gas exchange, chlorophyll fluorescence and antioxidant defence in two peach rootstocks differing in Fe deficiency tolerance. *Journal of Plant Physiology*, 163(2), 176-185.
- [31] Satoshi, M., Kyoko, H., Kazuya, S., Naoko, N. ve Hiromi, N. (2008). Nicotianamine synthase and gene encoding the same. 2008-09-25, US2008233627 (A1) patent application.
- [32] Frost, H.A.E., Freedmans, H., Westerback, J. ve Martel, D A. E. (1957). Chelating Tendencies of N,N'-Ethylenebis- [Z-(0-hydroxyphenyl)]-glycine. *J. Am. Chem. Soc.*, 180, 530-536.
- [33] Fernández, A.A. ve García-Marco, S. (2005). "Evaluation of synthetic iron(III)-chelates (EDDHA/Fe³⁺, EDDHMA/Fe³⁺ and the novel EDDHSA/Fe³⁺) to correct iron chlorosis". *J. Europ. J. Agronomy*, 22, 119-130.
- [34] Yunta, F., Martín, I., Lucena, J.J. ve Gárate, A. (2013). "Iron Chelates Supplied Foliarly Improve the Iron Translocation Rate in Tempranillo Grapevine". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44, 794-804.
- [35] Hyvönen, H., M. Orama, H. Saarinen, ve R. Aksela (2003). Studies on biodegradable chelating agents: Complexation of iminodisuccinic acid (ISA) with Cu(II), Zn(II), Mn(II), and Fe(III) ions in aqueous solution. *Green Chemistry*, 5, 410-414.
- [36] Mitschker, A., Moritz, R.J. ve Nawrocki, A. (2004). *Chelated plant micronutrients*. Eur. Patent No. EP 1411037A1.
- [37] Nadal, P., Hernández-Apaolaza L. ve Lucena, J. J. (2009). Effectiveness of N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl) ethylenediamine-N,N'-diacetic acid (HJB) to supply iron to dicot plants, *Plant Soil*, 325, 65-77

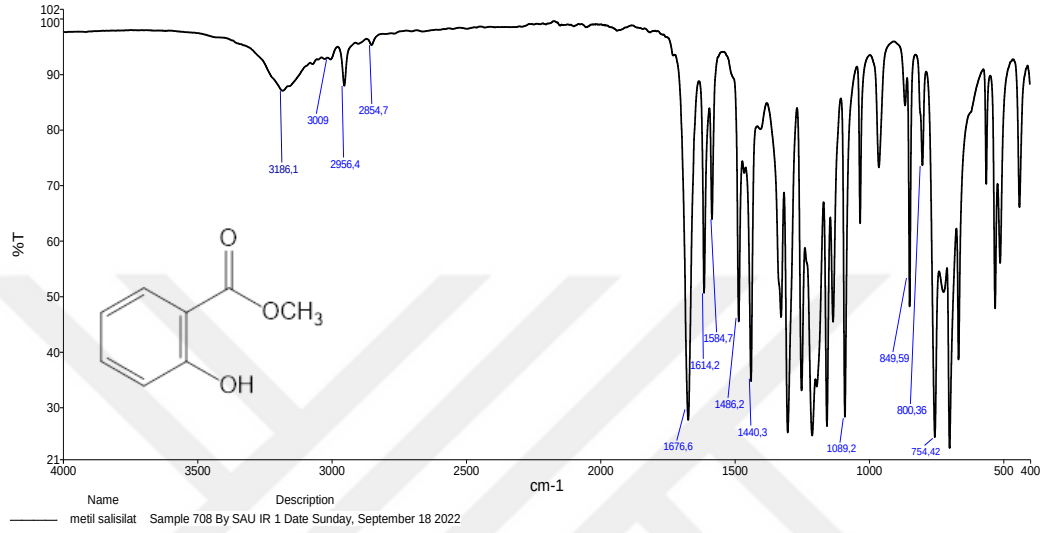
- [38] Lo’Pez-Rayó, S., Herna’Ndez, D. ve Lucena, J.J. (2010). Synthesis and Chemical Characterization of the Novel Agronomically Relevant Pentadentate Chelate 2-(2-((2-Hydroxybenzyl)amino)ethylamino)-2-(2-hydroxyphenyl)acetic Acid (DCHA). *J. Agric. Food Chem.*, 58, 7908-7914.
- [39] Mackenzie D., Lucena, J.J. ve Jackson, D.A. (2004). *Plan nutrient based on o,p-ethylene(bis)hydroxyphenyl glycines*, France. WO2005095305A1.
- [40] Alveraz-Cuevas Figuerola, N. (2006). Method of preparing phenolic amino acids from industrial products, France. WO2006045852A1.
- [41] Passioura, J. (2007). The drought environment: Physical, Biological and Agricultural Perspectives. *Journal of Experimental Botany*, 58, 113-117.
- [42] Rivero, R.M., Mittler, R., Blumwald, E. ve Zandalinas, S.I. (2022). Developing Climate Resilient Crops: Improving Plant Tolerance to Stress Combination. *The Plant Journal*, 109, 373-389.
- [43] Ray, D.K., West, P.C., Clark, M., Gerber, J.S., Prishchepov, A.V., Chatterjee, S. (2019). Climate Change Has Likely Already Affected Global Food Production. *Plos One*, 14(5) 1-18.
- [44] Webber, H., Ewert, F., Olesen, J.E., Müller, C., Fronzek, S., Ruane, C.A., Bourguault, M., Martre P. ve Ababaei, B. (2018). Diverging Importance of Drought Stress for Maize and Winter Wheat in Europe, *Nature Communication*, 9, 4249.
- [45] Marschner, H., (1995). Mineral Nutrition of Higher Plants. *Academic Press*, (Second edition), 78 (4), 527-528.
- [46] Luna, C., Seffino, L.G., Arias, C. ve Taleisnik, E. (2000). Oxidative stress Indicators as selection tools for salt tolerance in *Chloris gayana*. *Plant Breeding*, 119(4), 341-345.
- [47] Yeo, A.R., Lee, K.S., Izard P., Boursier, P.J. ve Flowers, T.J. (1991). Short and long term effects of salinity on leaf growth in rice (*Oryza sativa* L.). *Journal of Experimental Botany*, 42 (7), 881- 889.
- [48] Marschner, H. (2012). Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition). *Academic Press*. Elsevier 48(2), 651-684.
- [49] Briat J. F., Curie C., Gaymard F. (2018). Iron utilization and metabolism in plants. *Current opinion in plant biology*, 10 (3), 276-282.
- [50] TARIRON (2023, 19 Mayıs). <http://www.tarvit.com.tr/urun-detay/tariron>
- [51] Gris, E. (1843). Mémoir relatif à l’action des composés solubles ferrugineux sur la végétation. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 17(679), 1843.
- [52] Kannan, S. (2010). Foliar fertilization for sustainable crop production. *Sustainable Agriculture Reviews*. 4(), 371-402.

- [53] Shahrajabian M.H., Sun W., Cheng Q. (2022). Foliar application of nutrients on medicinal and aromatic plants, the sustainable approaches for higher and better production. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 11(1), 1-10.
- [54] Khoshkhoo H., Rassam G., Babaeian M., Rahban S., Tabari Z. T. , Dhar M. K. (2022). The Effect of Foliar Fertilizer and Different Growth Regulators on Quantitative and Qualitative Yields of Saffron (*Crocus sativus* L.) in Farooj *Agrotechniques in Industrial Crops*, 2(4), 177-186.
- [55] Álvarez-Fernández A., García-Laviña P., Fidalgo C. et al. (2004). Foliar fertilization to control iron chlorosis in pear (*Pyrus communis* L.) trees. *Plant and Soil*, 263(1), 5-15.
- [56] Rawashdeh H. M. and Florin S. (2015), Foliar application with iron as a vital factor of wheat crop growth, yield quantity and quality : A Review *International Journal of Agricultural Policy and Research*, 3(9), 368-376.
- [57] Nonomura, A. M., Nishio J. N., Benson A. A. (1995). Stimulated growth and correction of Fe-deficiency with trunk- and foliar-applied methanol-soluble nutrient amendments. *In Iron nutrition of soils and plants*, 59, 329-333.
- [58] Ghafari1 H., Razmjoo J., (2013). Effect of Foliar Application of Nano-iron Oxidase, Iron Chelate and Iron Sulphate Rates on Yield and Quality of Wheat. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, 4(11), 2997-3003.
- [59] Torabian S., Zahedi M., Khoshgoftar A. H. (2017). Effects of Foliar Spray of Nano-Particles of FeSO_4 on the Growth and Ion Content of Sunflower under Saline Condition, *Journal of Plant Nutrition*, 40(5), 615-623,
- [60] Rodríguez-Lucena P., Roperó E., Hernández-Apaolaza L., Lucena J. J. (2010). Iron supply to soybean plants through the foliar application of IDHA/ Fe^{3+} : effect of plant nutritional status and adjuvants *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(15), 2633-2640.
- [61] Ceborska M., Jurczak J. (2012). Synthesis of new tripodal hydroxybenzoic esters and their reaction with tris-(2-aminoethyl)amine under high pressure conditions, *Letters in Organic Chemistry*, 9(2), 114-117,
- [62] Liang B., Liu X., Zhang P. (2010). Synthesis and properties of o-carboxybenzaldehyde salicyloylhydrazone *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 30(10), 1580-1583.
- [63] Silva-Correia J., Freitas S., Tavares R.M., Lino-Neto T., Azevedo H. (2014). Phenotypic analysis of the Arabidopsis heat stress response during germination and early seedling development. *Plant Methods*, 10(1), 7.

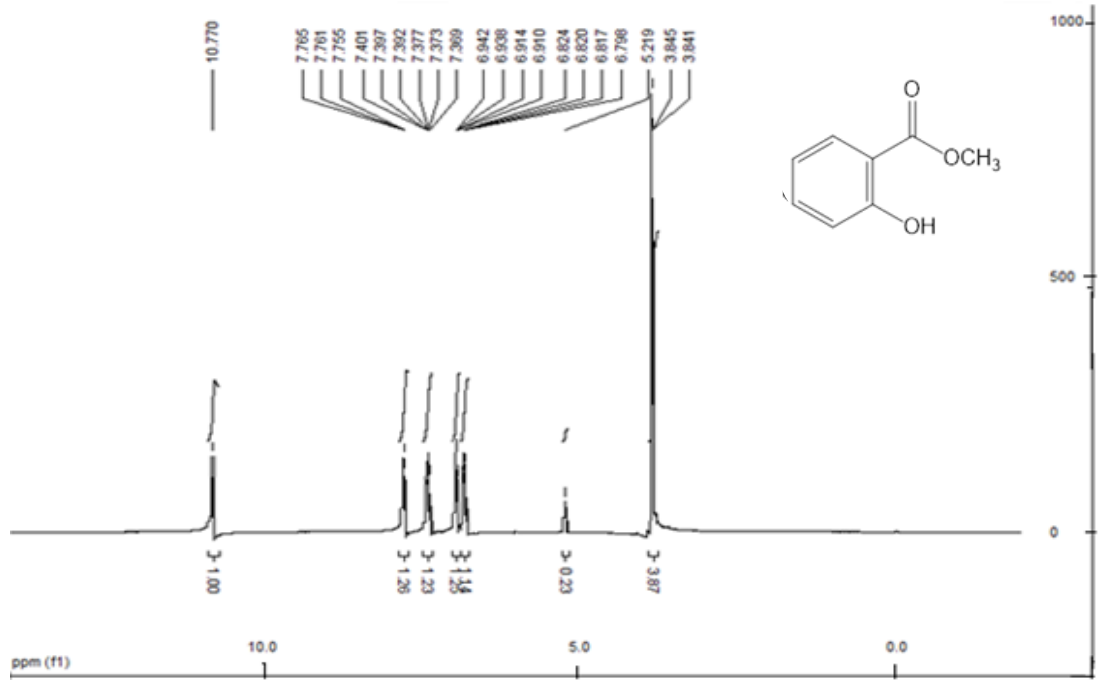
- [64] Hoagland D.R., Arnon D.I. (1950). The Water-Culture Method for Growing Plants without Soil. *California Agricultural Experiment Station, Circular-347*.
- [65] Epstein E. (1972). Mineral nutrition of plants: Principles and perspectives. *J. Wiley and Sons, Inc.*, , 68-82.
- [66] Asmus E., Popp C., Schneider D., Riederer M. (2018). The Mode Of Action Of Adjuvants, Relevance Of Physicochemical Properties For Effects On The Foliar Application, Cuticular Permeability And Greenhouse Performance Of Pinoxaden Katja Arand, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(23), 5770-5777.
- [67] Yıldız M., Özgen M. (2007). The effect of media sucrose concentration on total phenolics content and adventitious shoot regeneration from sugarbeet (*Beta vulgaris* L.) leaf and petiole explants. *Journal of Sugarbeet Research*, 44(1), 1-16.
- [68] Akkuş, T., (2019) Tarımda Bitki Besleme Amaçlı Yeni Metal-Şelat Bileşiklerinin Hazırlanması ve Etkilerinin Ölçülmesi [Yüksek Lisans Tezi], Sakarya Üniversitesi.
- [69] Hiscox J.D., Israelstam G.F. (1979). A Method for Extraction of Chlorophyll from Leaf Tissue without Maceration. *Canadian Journal of Botany*. 57, 1332-1334.
- [70] Ohkawa H., Ohishi N., Yagi Y. (1979). Assay of lipid peroxides in animal tissue by thiobarbituric acid reaction. *Anal. Bio.*, 95, 351-358.
- [71] Qiu, Z., Guo, J., Zhu, A., Zhang, L., Zhang, M., (2014). Exogenous jasmonic acid can enhance tolerance of wheat seedlings to salt stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 104, 202-208.
- [72] Hoagland, D.R. 1920. Optimum nutrient solutions for plants, *Sci.* 52(1354), 562-564.

EKLER

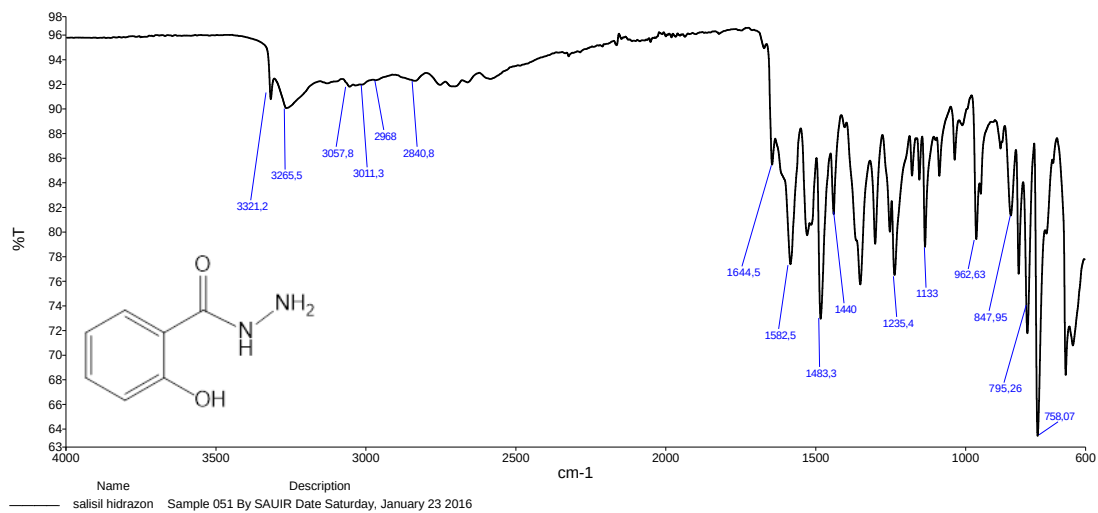
EK A: Sentezlenen bileşiklerin spektrumları



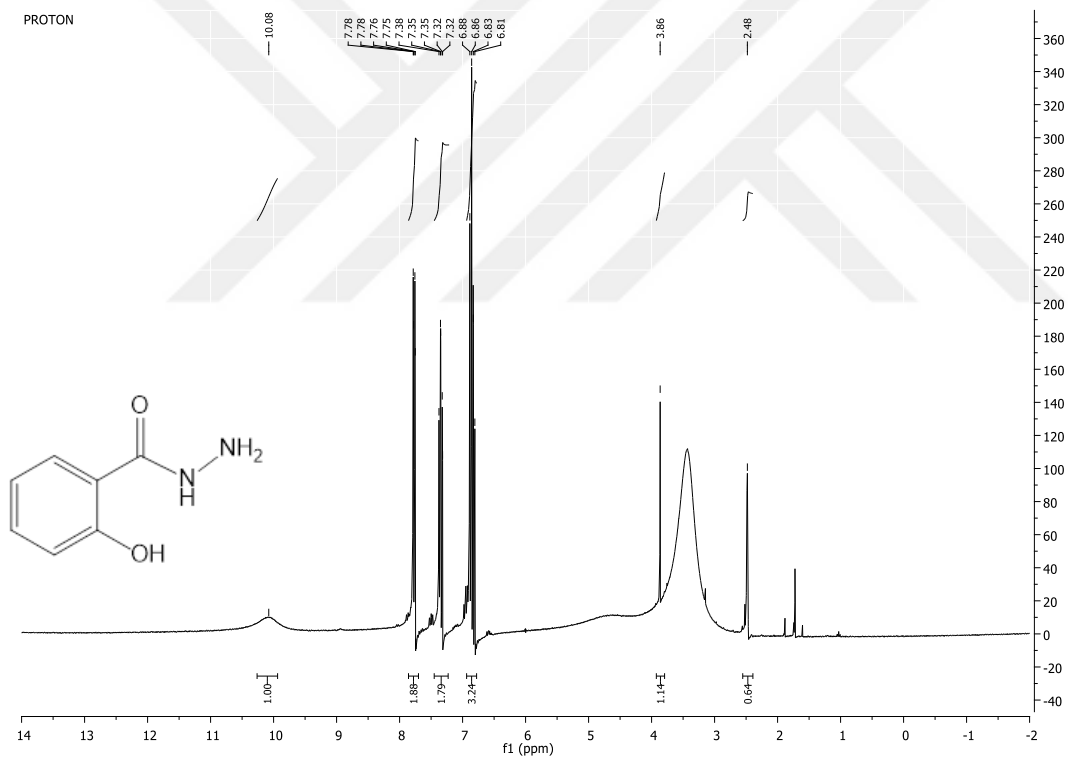
Şekil A.1. Metil salisilat (1)'in FTIR spektrumu.



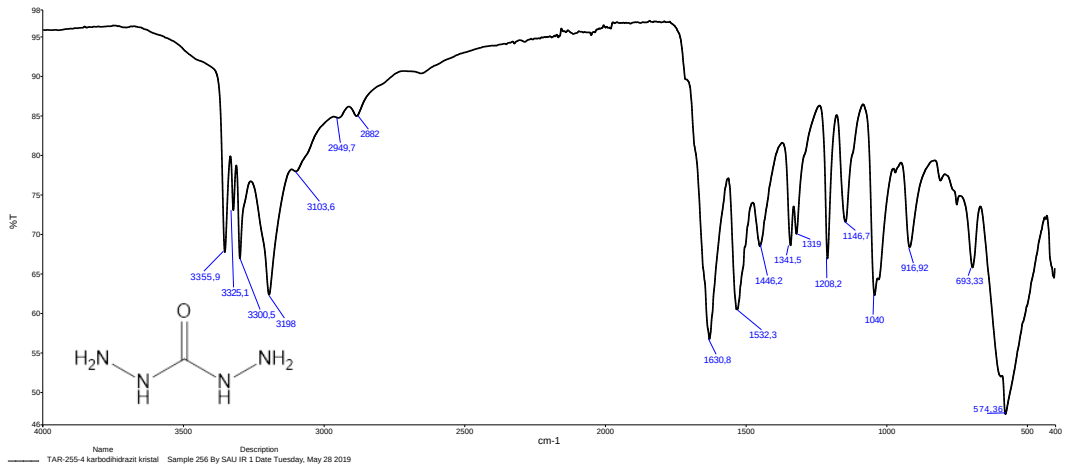
Şekil A.2. Metil salisilat (1)'in ¹H NMR spektrumu.



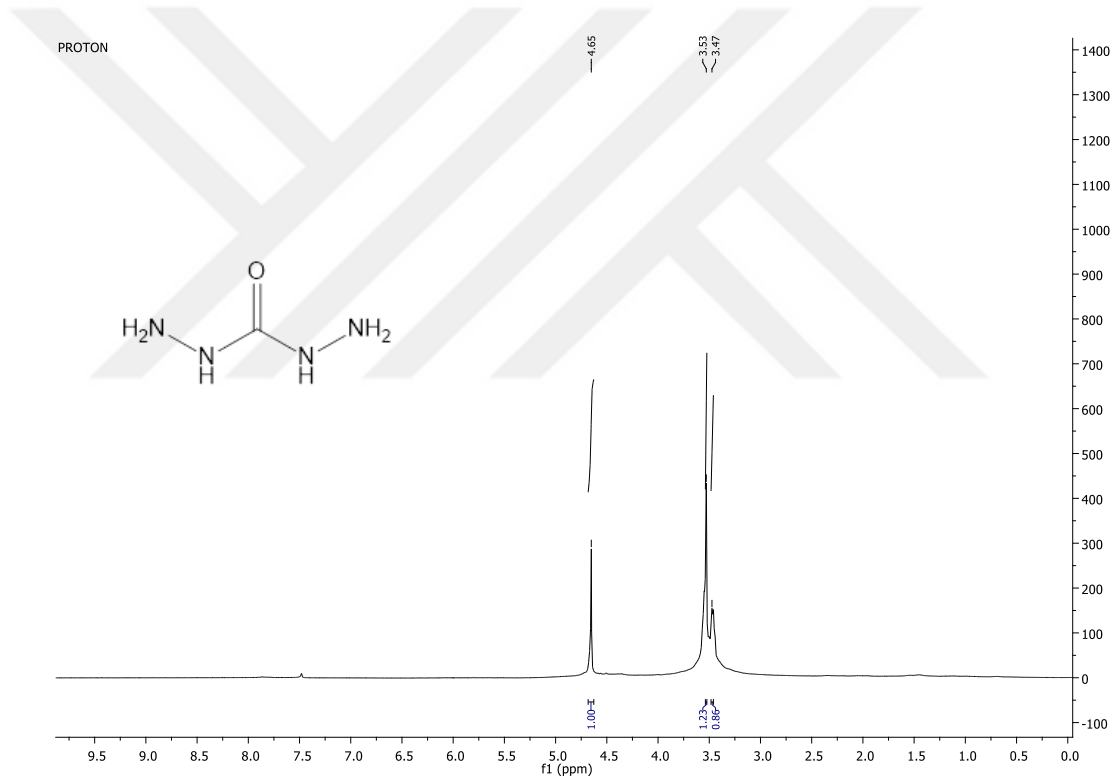
Şekil A.3. 2-hidroksibenzohidrazit (2)'in FT-IR spektrumu.



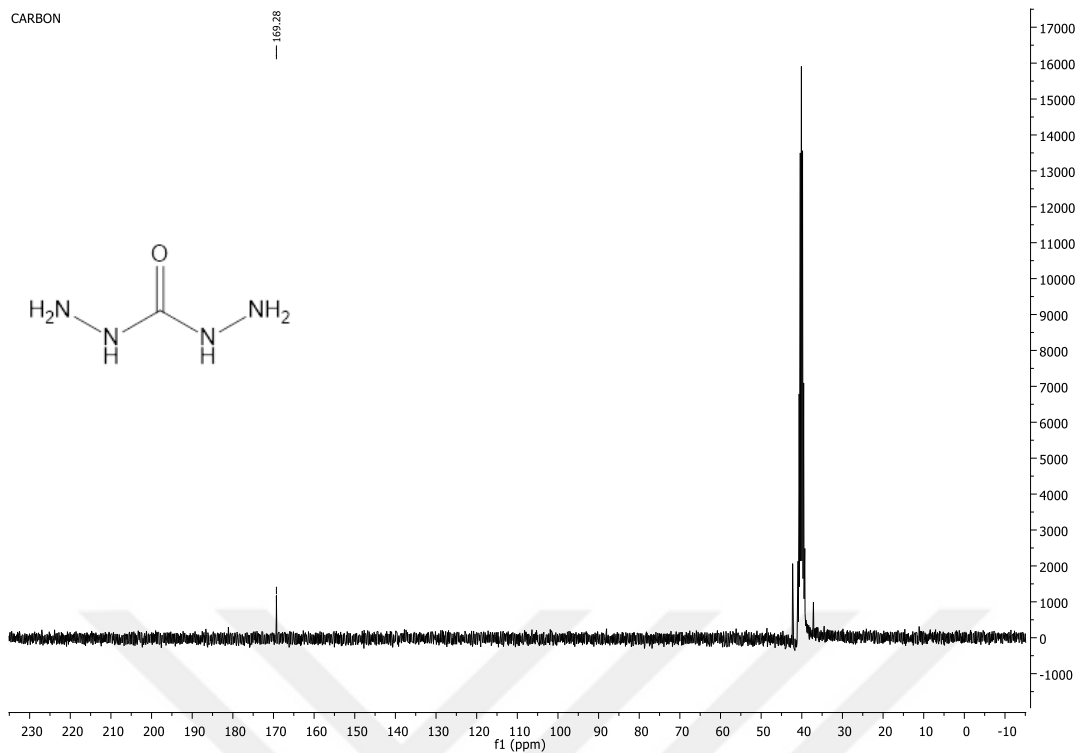
Şekil A.4. 2-hidroksibenzohidrazit (2)'in ¹H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO-d₆).



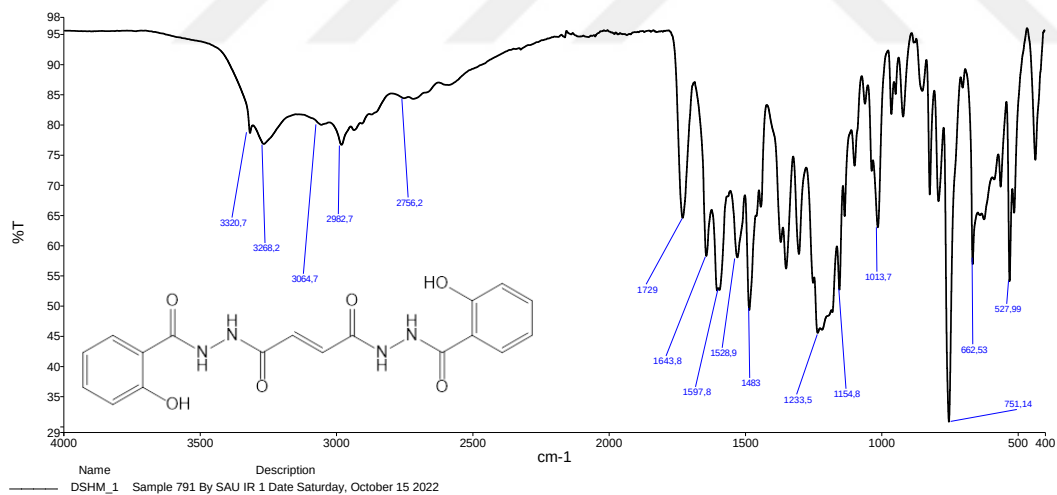
Şekil A.5 Karbohidrazit (3) FT-IR spektrumu.



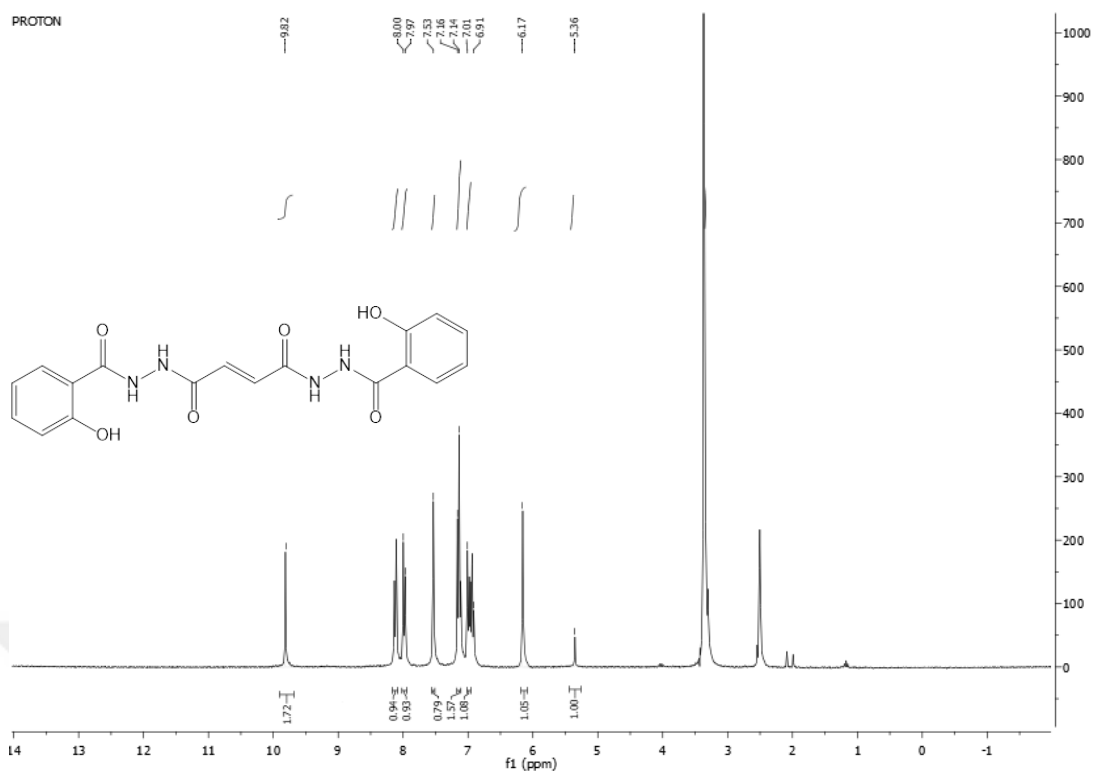
Şekil A.6. Karbohidrazit (3) (300 MHz, CDCl₃).



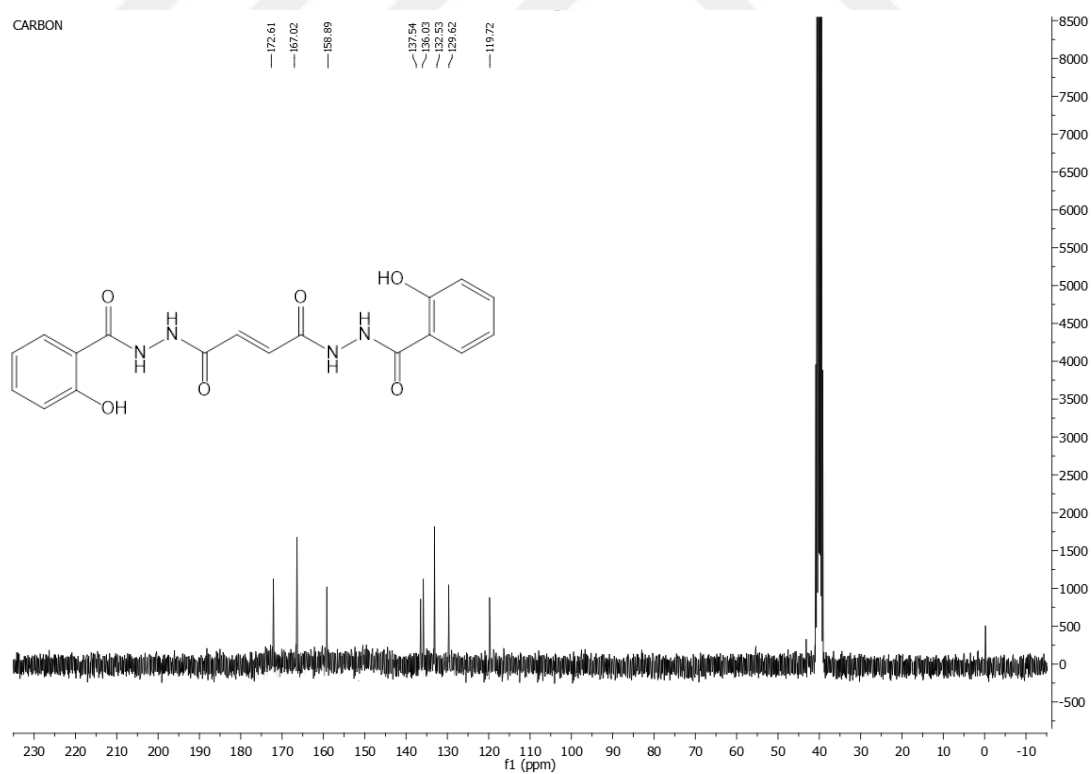
Şekil A.7. Karbohidrazit (3) ¹³C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl₃).



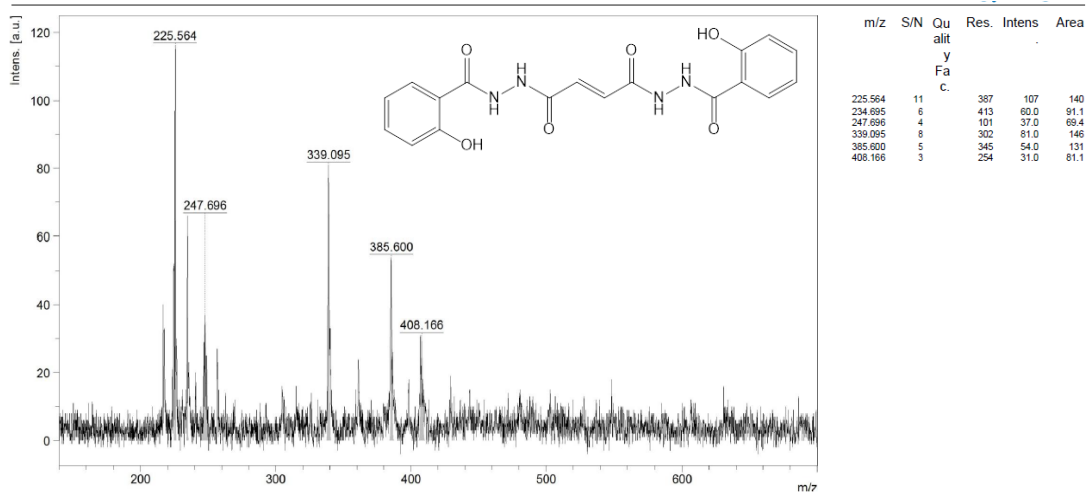
Şekil A.8. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) FT-IR spektrumu.



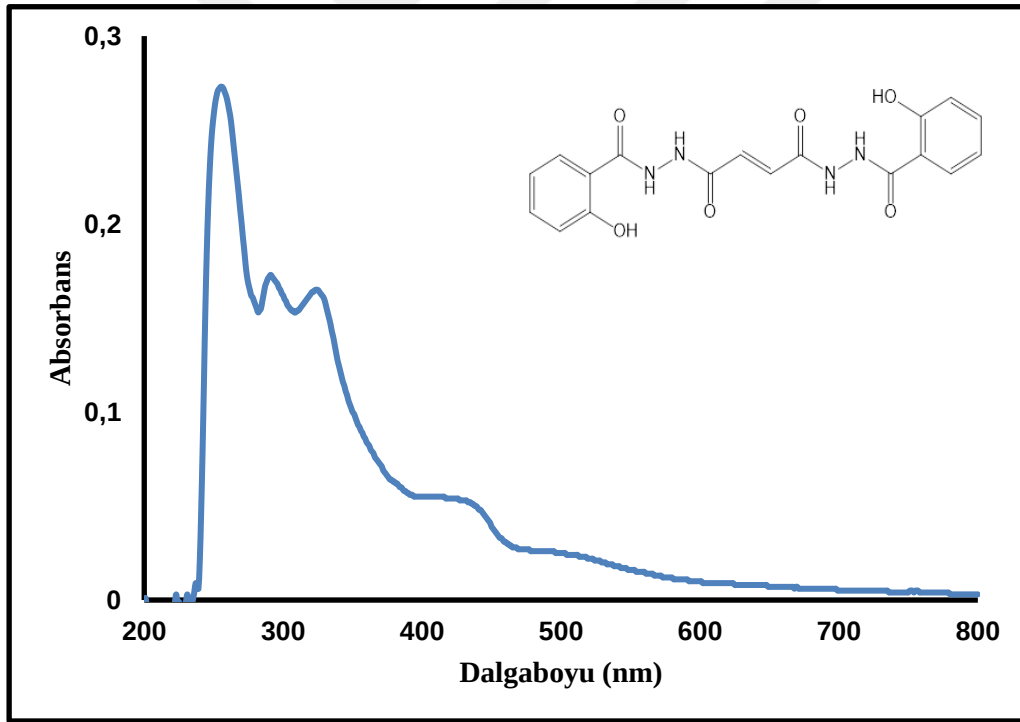
Şekil A.9. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) ^1H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO- d_6).



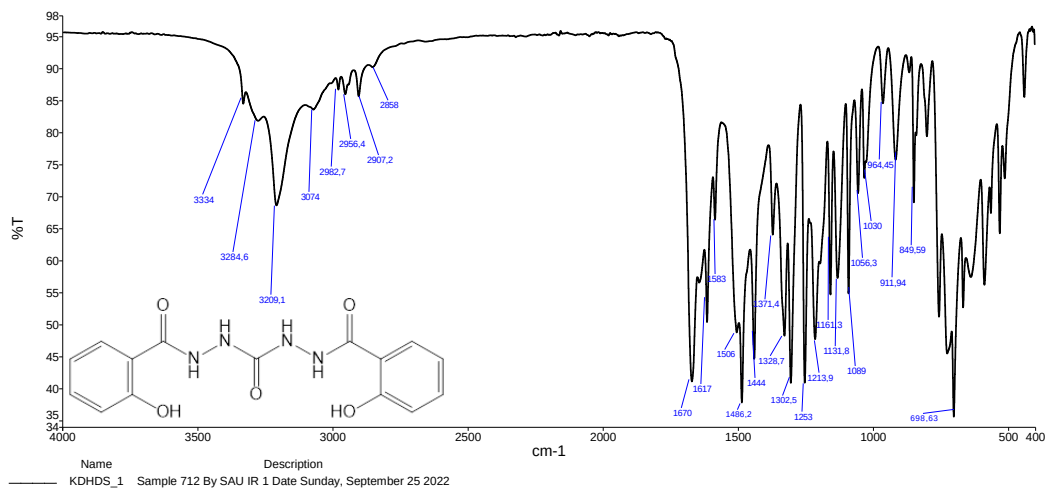
Şekil A.10. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, DMSO- d_6).



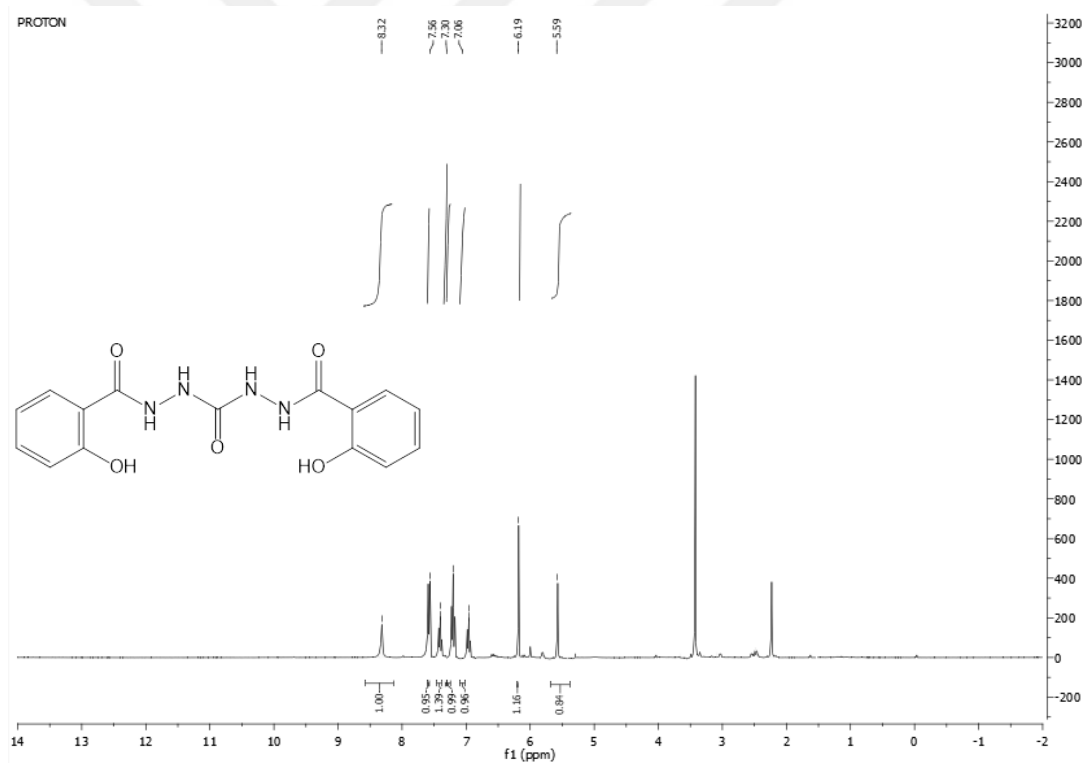
Şekil A.11. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) kütle spektrumu.



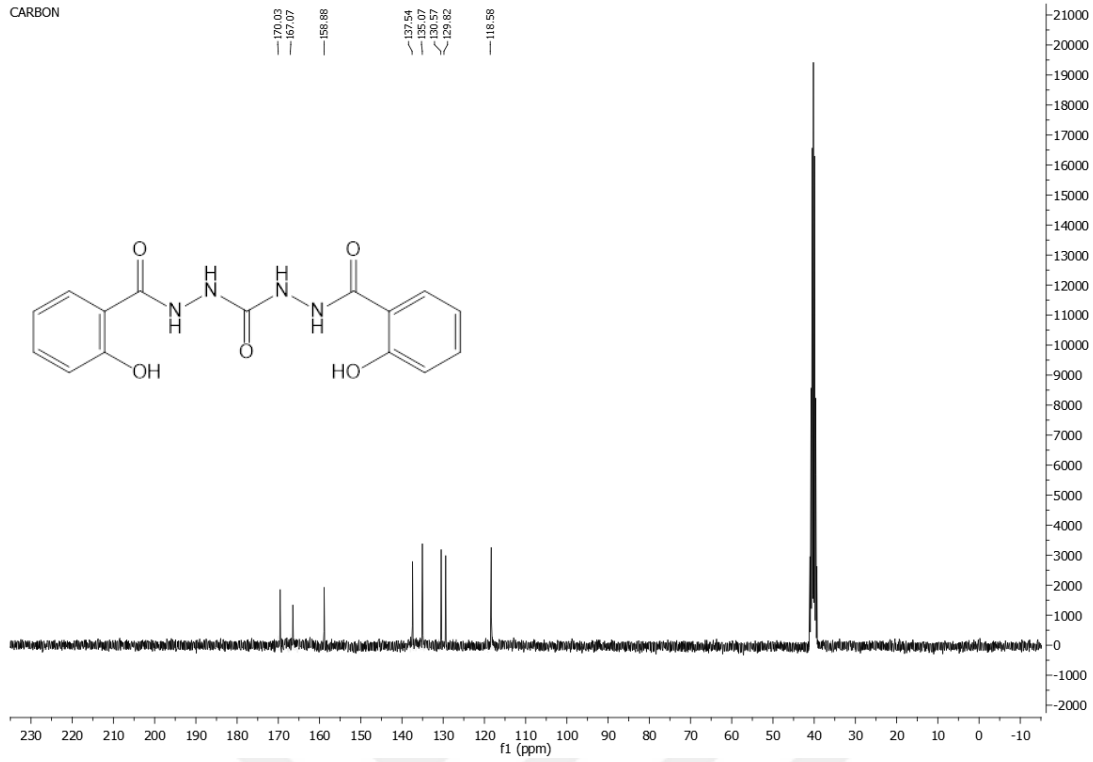
Şekil A.12. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit (DSHM) UV-Vis spektrumu.



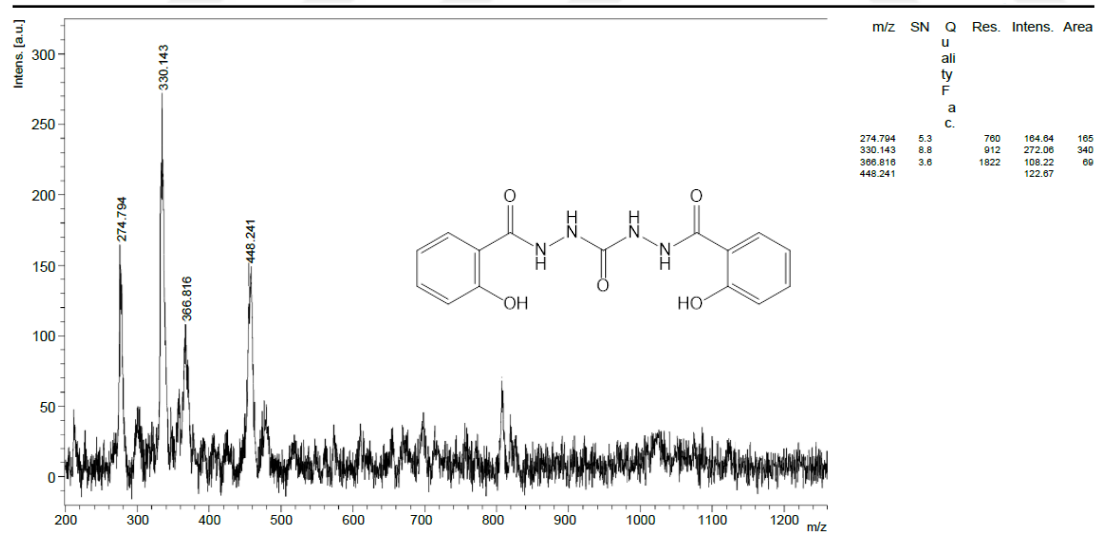
Şekil A.13. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanedihidrazit (KDHDS) FT-IR spektrumu.



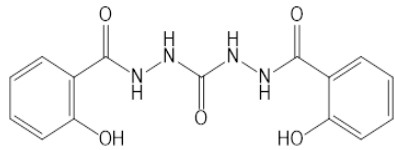
Şekil A.14. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanedihidrazit (KDHDS) ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3).



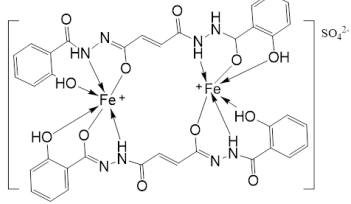
Şekil A.15. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanediidrazit (KDHDS) ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3).



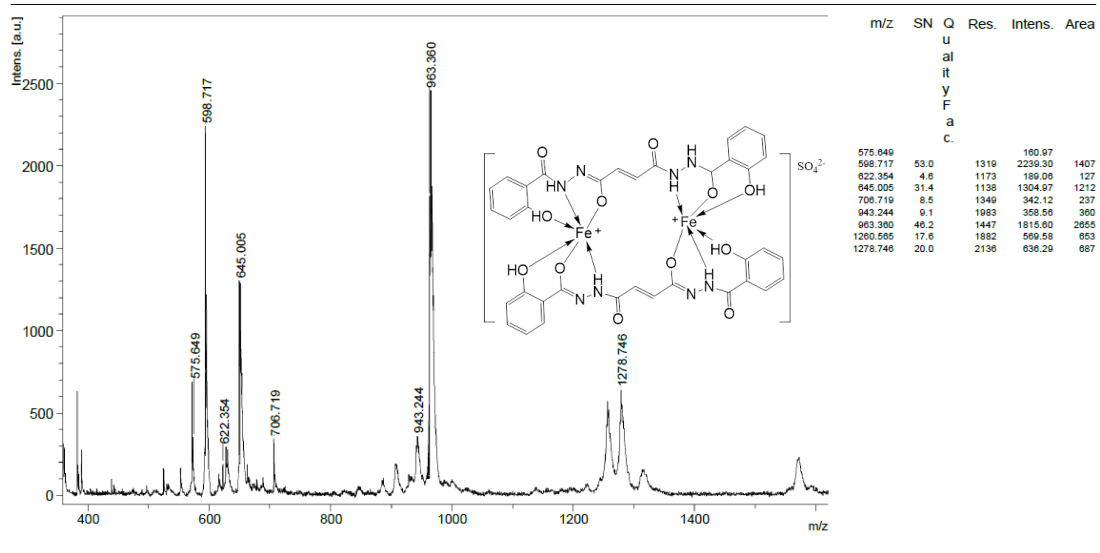
Şekil A.16. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanediidrazit (KDHDS) kütle spektrumu.



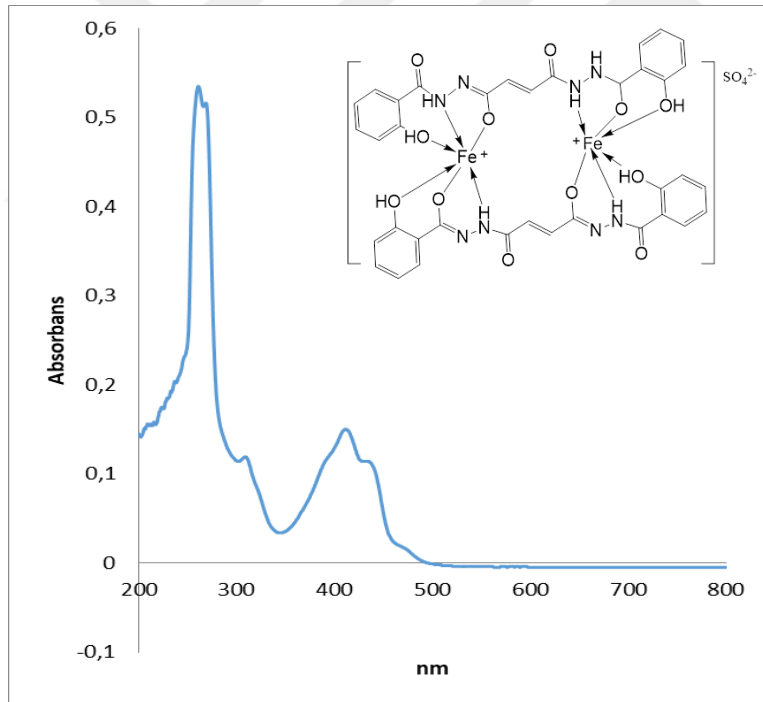
Kitap A.17. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metanedihidrazit (KDHS) spektrumu.



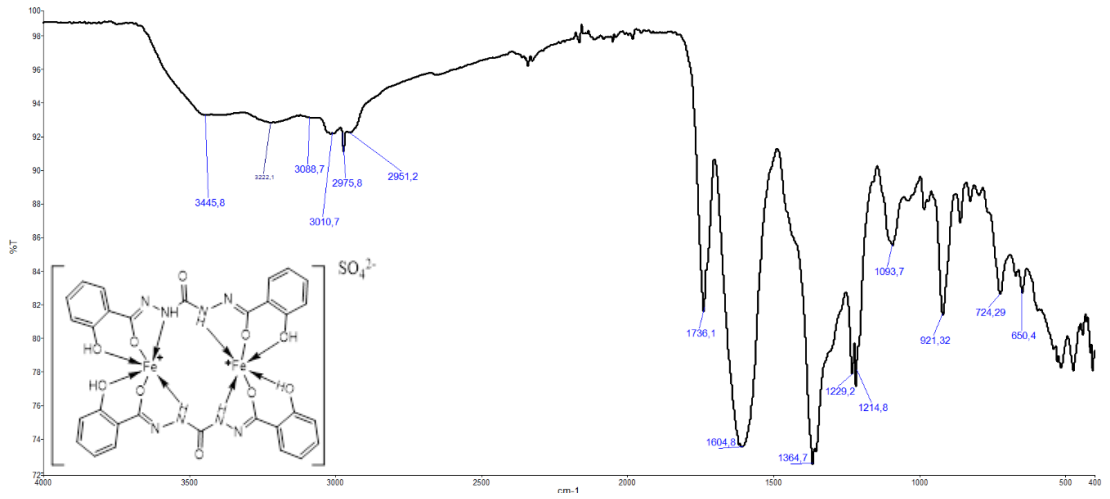
Ekil A.18. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit demir kompleksi (Fe) FT-IR spektrumu.



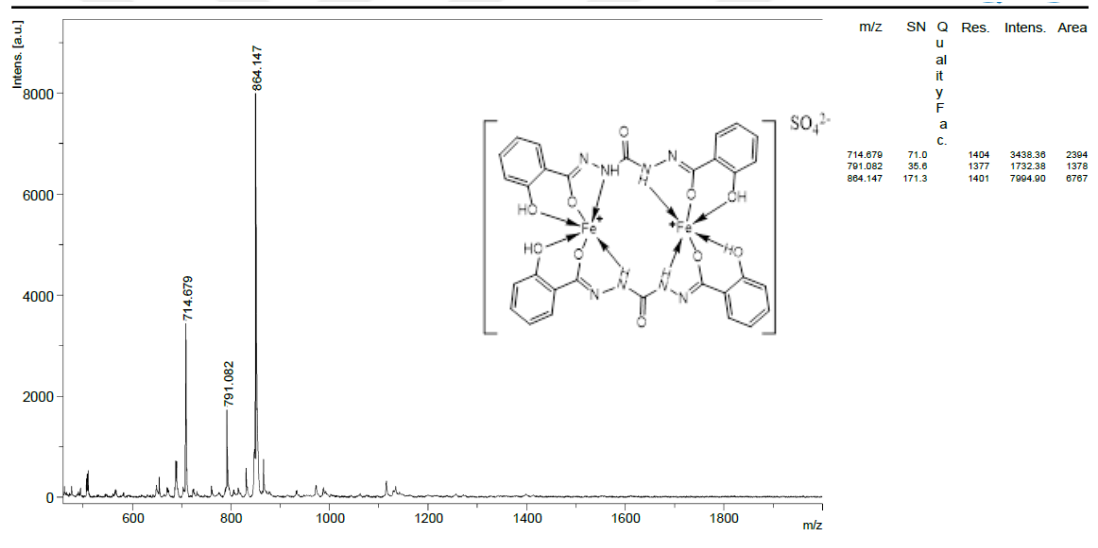
Şekil A.19. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit demir kompleksi (DSHM-Fe) kütle spektrumu.



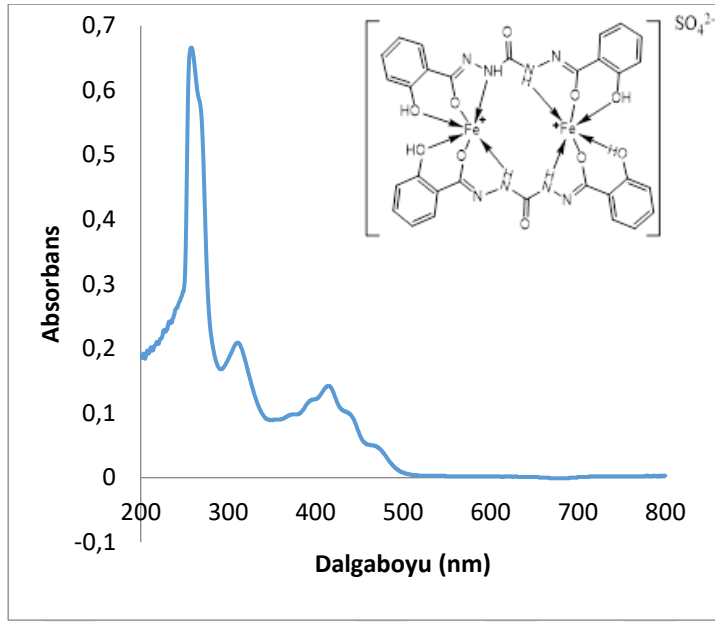
Şekil A.20. N'1,N'4-bis(2-hidroksibenzoil)fumarohidrazit demir kompleksi (DSHM-Fe) UV spektrumu.



Şekil A.21. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metandihidrazit demir kompleksi (KDHDS-Fe) FTIR spektrumu.

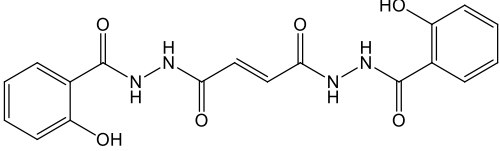
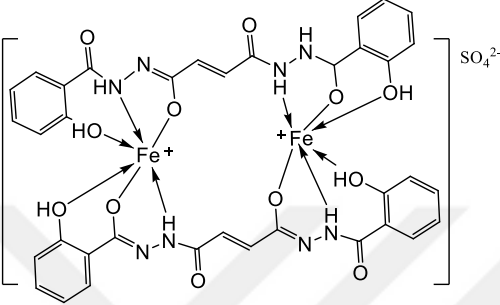
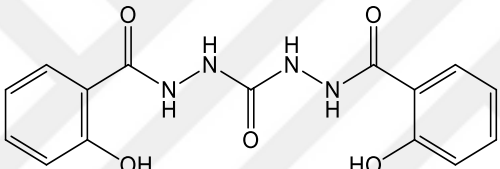
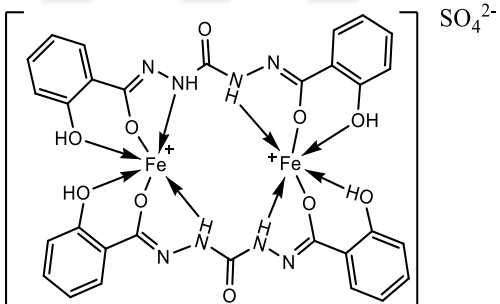


Şekil A.22. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metandihidrazit demir kompleksi (KDHDS-Fe) Kütle spektrumu.



Şekil A.23. N,N''-bis(2-hidroksibenzoil)metandihidrazit demir kompleksi (KDHDS-Fe) UV spektrumu.

Tablo A.1. Sentezlenen ligand ve komplekslere ait elementel analiz verileri

	Molekül Şekli	Elementel Ölçümleri		
		Hesaplanan	Ölçülen	ICP Fe
DSHM		C, 56,25; H, 4,20; N, 14,58;	C, 56,37; H, 3,15; N, 14,68	-
DSHM-Fe		C, 44,06; H, 3,39; Fe, 10,30; N, 11,34;	C, 44,09; H, 3,26; N, 11,31	Fe: %9,80
KDHDS		C, 54,55; H, 4,27; N, 16,96	C, 54,45; H, 3,91; N, 16,84	-
KDHDS-Fe		C, 41,69; H, 2,80; Fe, 11,92; N, 12,96	C, 42,76; H, 2,78; N, 12,88	Fe: %11,25

EK B: Bitki Besleme**Tablo B.1.** Hoagland besin çözeltisi içeriği [72]

	Stok Çözeltiler	Hoagland Besin Çözeltisi
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	118.1 g/1000 mL	50 mL/20 L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	26.6 g/1000 mL	
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16.4 g/1000 mL	
KNO_3	50.4 g/1000 mL	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0.105 g/25 mL	37,5 µL/ 20 L
KI	0.0139 g/25 mL	
KBr	0.0139 g/25 mL	
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0139 g/25 mL	
LiCl	0.0139 g/25 mL	
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1944 g/25 mL	
H_3BO_3	0.3055 g/25 mL	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0494 g/ 25 mL	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.0277 g/ 25 mL	
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0297 g/ 25 mL	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0277g/ 25 mL	10 ml/20 L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.56 g/100 mL	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	0.0450 g/100 mL	

Tablo B.2. Uygulama çözeltileri içeriği.

			Uygulama çözeltilerinin demir içeriği Hoagland'daki demir miktarı olarak ayarlanmıştır. %5,6x10⁻⁴ g Fe	Uygulama çözeltilerinin sürfaktan içeriği 1g/L olarak ayarlanmıştır. %0,1g Tween 20
kontrol 1	Fe'siz Hoagland 1			-
	Fe'siz Hoagland 2	% Fe içeriği: 0,0	-	Tween20 toplam 20 ml çözelti için: 0,02g
	Fe'siz Hoagland Tween20 1			
	Fe'siz Hoagland Tween20 2			
kontrol 2	Hoagland 1	% Fe içeriği: 5,6x10 ⁻⁴ g	50 ml 2,8x10 ⁻³ g FeSO ₄ •7H ₂ O	-
	Hoagland 2			
3	Demir (II) sülfat 1	FeSO ₄ •7H ₂ O % Fe içeriği: 19,0	Her tabakta 2 bitki var. Her bitkiye 3 ml çözelti püskürtülecek.	-
	Demir (II) sülfat 2			
	Demir (II) sülfat Tween20 1		1 uygulama için toplam 24 ml DEMİR (II) SÜLFAT çözeltisi lazım. 50 ml hazırlayacak olursak 1,5x10 ⁻³ g Demir (II) Sülfat 50 ml de çözündürülecek.	Tween20 toplam 20 ml çözelti için: 0,02g
	Demir (II) sülfat Tween20 2			
4	Tariron 1	EDTA-Fe % Fe içeriği: 3,0	1 uygulama için toplam 24 ml TARİRON çözeltisi lazım. 50 ml hazırlayacak olursak 9,3x10 ⁻³ g Tariron 50 ml de çözündürülecek.	-
	Tariron 2			
	Tariron Tween20 1			Tween20 toplam 20 ml çözelti için: 0,02g
	Tariron Tween20 2			
5	Sequestrene 1	EDDH-Fe % Fe içeriği: 6,0	1 uygulama için toplam 24 ml SEQUESTRENE çözeltisi lazım. 50 ml hazırlayacak olursak 4,7x10 ⁻³ g Sequestrene 50 ml de çözündürülecek.	-
	Sequestrene 2			
	Sequestrene Tween20 1			Tween20 toplam 20 ml çözelti için: 0,02g
	Sequestrene Tween20 2			
6	DSHM-Fe 1	DSHM – Fe % Fe içeriği: 9,8	1 uygulama için toplam 24 ml DSHM-Fe çözeltisi lazım. 50 ml hazırlayacak olursak 5,7x10 ⁻³ g DSHM-Fe 50 ml de çözündürülecek.	-
	DSHM-Fe 2			
	DSHM-Fe Tween20 1			Tween20 toplam 20 ml çözelti için: 0,02g
	DSHM-Fe Tween20 2			
7	KDHDS-Fe 1	KDHDS – Fe % Fe içeriği: 11,2	1 uygulama için toplam 24 ml KDHDS-Fe çözeltisi lazım. 50 ml hazırlayacak olursak 2,5x10 ⁻³ g KDHDS-Fe 50 ml de çözündürülecek.	-
	KDHDS-Fe 2			
	KDHDS-Fe Tween20 1			Tween20 toplam 20 ml çözelti için: 0,02g
	KDHDS-Fe Tween20 2			

EK C: Yapılan çalışmada kullanılan bitkilerin bazılarının fotoğrafları

- Yapraktan uygulama bitkilerine ait gelişim fotoğrafları

	ÖNCE	SONRA
Hoagland		
Tariron + Tween 20		
DSHM- Fe + Tween 20		

- Kökten uygulama bitkilerine ait gelişim fotoğrafları

	ÖNCE	SONRA
Hoagland		
Tariron		
DSHM-Fe		



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sümeyye Nur ÇAKMAK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : -, Sakarya Üniversitesi, Anorganik Kimya, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- 2019 yılından beri Tarvit Tarım Kimya ve İleri Teknolojiler San. Tic. Ltd. Şti.'nde çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Kurumsal (SAÜ BAP), Proje No: 2023-19-43-76, Yeni Tip Doğal Yüzey Aktif Madde Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Tarımda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yürütülen Kuruluş: Sakarya Üniversitesi, 26 Mayıs 2023-(devam ediyor).
- Birinci D.Ü., Çakmak S.N., Yıldırım E., Yıldız S.Z., Durmuşoğlu S., (2023, 17-19, Mayıs). Preparation Of New Iron-Chelated Compounds And Their Use In Foliar Nutrition Applications. *International Congress - 9th International Congress On Innovative Scientific Approaches*, Samsun, Türkiye.

DİĞER ESERLER:

- Durmuşoğlu S., Yıldırım E., Çakmak S.N. (2023, 17-19, Mart). Preparation Of Chelating Compounds Including Metal As Micronutrient Fertilizer, Measurement Of Their Biological Activities, And Investigation Of Their Usage In Agriculture. *International Congress - 5th International Food, Agriculture and Veterinary Sciences Congress*, Kars, Türkiye.
- Durmuşoğlu S., Birinci D.Ü., Yıldırım E., Çakmak S.N., Kadioğlu A. (2023, 17-19, Mayıs). Evaluation Of Micro Nutritional Fertilizer Potentials Of EDTA Derivative Iron Complexes Synthetic With Commercial Amines. *International Congress - 9th International Congress On Innovative Scientific Approaches*, Samsun, Türkiye.
- KOSGEB, 2019/01, Yeni Tip Şelat Oluşturucu Polimerik Ligandlardan Polimerik Mikrobese Gübrelerinin Hazırlanması ve Tarımda Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Ar-Ge İnovasyon ve Endüstriyel Uygulama Destek Programı. Araştırmacı, Sonuçlandı, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 17.05.2019-17.03.2021.

- TÜBİTAK, 7210292, Mikro Besin Gübreleri İçin Yeni Amin Türevlerinin Sentezi, Metal İçeren Şelat Bileşiklerinin Hazırlanması, Biyolojik Etkinliklerinin Ölçülmesi ve Tarımda Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, 1507-KOBİ Ar-Ge Başlangıç Destek Programı. Araştırmacı, Sonuçlandı, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.08.2021-01.02.2023.
- TEKNOKENT, 091170, Yeni Tip Doğal Yüzey Aktif Madde ve Şelatlayıcı Kombini ile Mikrobesein Yaprak Gübreleri Üretimi, ST085-P005, Sakarya Teknokent Ar-Ge Projesi. Araştırmacı, 03.07.2023-(devam ediyor).

