



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ İKİ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLAR VE GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GİZEM KAYA ÖZGÜR

Tez Danışmanı

PROF. DR. OSMAN DAYAN

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ İKİ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLAR VE GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem KAYA ÖZGÜR

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Osman DAYAN

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2022-3960

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Gizem KAYA ÖZGÜR tarafından Prof. Dr. Osman DAYAN yönetiminde hazırlanan ve **27/01/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Yeni iki dişli Schiff bazı ligandlar ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Osman DAYAN

(Danışman)

Prof. Dr. Zafer ŞERBETÇİ

Doç. Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI

.....

.....

.....

Tez No : 10524239

Tez Savunma Tarihi : 27/01/2023

.....

Doç. Dr. Yener PAZARCIK
Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları' na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Gizem KAYA ÖZGÜR

27/01/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun bilgisini, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Osman DAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında her zaman yanımda olup, bana yardımcı olan laboratuvar çalışma arkadaşlarım Ezginur GÜLERİŞ ve Berkay YILMAZ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Daire Başkanlığına teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve desteklerini hep üzerimde hissettiğim sevgili eşim Öğr. Gör. Erkut ÖZGÜR'e çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde bana sonsuz destek veren ve her zaman yanımda olan canım ailem; annem Esmâ KAYA, babam Kaygı KAYA ve kardeşim Can KAYA'ya çok teşekkür ederim.

Desteklerini her zaman hissettiğim eşimin ailesi; annem Ayşe ÖZGÜR, babam İsmail ÖZGÜR ve kardeşim Cankut ÖZGÜR'e çok teşekkür ederim.

Gizem KAYA ÖZGÜR
Çanakkale, Ocak 2023

ÖZET

YENİ İKİ DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLAR VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gizem KAYA ÖZGÜR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Osman DAYAN

27/01/2023, 59

Çalışma kapsamında, sülfonamid/sülfonat kısmı içeren iki farklı başlangıç maddesi (B₁₋₂) kullanılarak üç farklı yeni ikidişli Schiff bazı ligandı (S₁₋₃) sentezlendi. Elde edilen Schiff bazı ligandlarının [PdCl₂(CH₃CN)₂] ile reaksiyonundan Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (K₁₋₃) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, NMR, MS ve XRD spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. Pd(II) komplekslerinden, emprenye yöntemi kullanılarak Al₂O₃ destekli malzemeler (M₁₋₃), %5'lik olacak şekilde (Al₂O₃/Pd(II): 95:5) hazırlandı ve destekli malzemelerin yapıları, FT-IR, SEM-EDX ve TG teknikleriyle karakterize edildi. Hazırlanan malzemeler NaBH₄ varlığında 2-nitroanilin, 4-nitroanilin, Eosin Sarısı ve Metilen Mavi'sinin sulu ortamda, indirgenme/bozunma tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Daha sonra sentezlenen tüm bileşiklerin antibakteriyel özellikleri ve sitotoksik özellikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, Pd(II) kompleksleri, Sülfonamid, Al₂O₃ destekli malzeme, Katalitik aktivite, Biyolojik aktivite.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW BIENED SCHIFFBASE LIGANDS AND TRANSITIONAL METAL COMPLEXES

Gizem KAYA ÖZGÜR

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Osman DAYAN

01/27/2023, 59

Within the scope of the study, two different starting materials (B_{1-2}) containing sulfonamide/sulfonate moiety and three different new Schiff base ligands (S_{1-3}) were synthesized. Schiff base-Pd(II) complexes (K_{1-3}) were synthesized from the reaction of the obtained Schiff base ligands with $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$. The structures of the synthesized compounds were elucidated by FT-IR, NMR, MS and XRD spectroscopic methods. Al_2O_3 supported materials (M_{1-3}) (5% $Al_2O_3/Pd(II)$: 95:5) were prepared from Pd(II) complexes using the impregnation method and the structural properties of the supported materials were investigated by FT-IR, SEM-EDX and TG techniques. Prepared supported materials were used as catalysts in the reduction/degradation reaction of 2-nitroaniline, 4-nitroaniline, Eosin Yellow and Methylene Blue in the presence of $NaBH_4$ in aqueous medium. Then, antibacterial properties and cytotoxic properties of all synthesized compounds were investigated.

Keywords: Schiff base, Pd(II) complexes, Sulfonamide, Al_2O_3 supported material, Catalytic activity, Biological activity.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

6

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL YÖNTEM

12

3.1. Malzemeler.....	12
3.1.1. Kimyasal Malzemeler.....	12
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	12
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	13
3.2.2. Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi.....	15
3.2.3. Komplekslerin Sentezi.....	18
3.2.4. Destekli Malzemelerin Hazırlanması.....	22
3.2.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	23
3.2.6. Biyolojik Aktivite Çalışmaları.....	24

Antikanser Aktivite.....	24
Antibakteriyel Aktivite.....	25
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM	
ARAŞTIRMA BULGULARI	
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları.....	27
4.1.1. FT-IR Spektroskopisi.....	27
4.1.2. NMR Spektroskopisi.....	31
4.1.3. X-ışını Kristalografisi.....	32
4.1.4. SEM Görüntüleri ve EDX spektrumları.....	34
4.1.5. Termal Gravimetri.....	35
4.2. Katalitik Aktivite.....	36
4.3. Biyolojik Aktivite.....	41
4.3.1. Antikanser Aktivite.....	42
4.3.2. Antibakteriyel Aktivite.....	45
BEŞİNCİ BÖLÜM	
SONUÇ ve ÖNERİLER	
KAYNAKÇA	50
EKLER	I
EK 1. MS Spekturumları.....	I
EK 2. FT-IR Spektrumları.....	IV
EK 3. NMR Spektrumları.....	VIII
EK 4. Katalitik Aktivite için Optimizasyon Denemeleri.....	XIV
EK 5. Malzemelerin Katalitik Denemeleri.....	XXI

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kristalografisi
MS	Kütle Spektroskopisi
EtOH	Etil alkol
Et ₂ O	Dietileter
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
NEt ₃	Trietilamin
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	Bis(asetonitril) palladyum(II)diklorür
g	Gram
mg	Miligram
mmol	Milimol
mL	Mililitre
M	Molar
nm	Nanometre
mm	Milimetre
sn	Saniye
°C	Santigrat derece
λ	Dalga boyu
ppm	Milyonda bir birim

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	B ₁ maddesinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	13
Tablo 2	B ₂ maddesinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	14
Tablo 3	S ₁ ligandının fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	15
Tablo 4	S ₂ ligandının fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	16
Tablo 5	S ₃ ligandının fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	17
Tablo 6	K ₁ kompleksinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	18
Tablo 7	K ₂ kompleksinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	20
Tablo 8	K ₃ kompleksinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.	21
Tablo 9	Alümina, Kompleks ve malzemelerin IR verilerinin karşılaştırılması.	30
Tablo 10	S ₃ için kristal verileri.	33
Tablo 11	K ₁₋₃ ve M ₁₋₃ 'ün kalan ağırlık yüzdeleri.	35
Tablo 12	M ₁ malzemesinin 2-NA ile yapılan optimizasyon çalışmaları.	36
Tablo 13	Optimize edilmiş koşullar altında, katalitik indirgenme/bozunma tepkimelerinin 60.saniyede ki ortalama dönüşümleri (%).	37
Tablo 14	B ₁ , B ₂ , S ₁ , S ₂ , S ₃ , K ₁ , K ₂ , K ₃ ve [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂] maddelerinin antibakteriyel aktivite sonuçları.	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Sentezlenen başlangıç maddeleri (B ₁₋₂).	3
Şekil 2	Sentezlenen sülfonamid türevi Schiff bazı ligandları (S ₁₋₃).	3
Şekil 3	Sentezlenen Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (K ₁₋₃).	4
Şekil 4	Pd@Al ₂ O ₃ malzemelerin genel hazırlama yöntemi (M ₁₋₃).	5
Şekil 5	Sentezlenen metal(II) komplekslerinin yapısı.	6
Şekil 6	Sentezlenen metal(II) komplekslerinin yapısı.	7
Şekil 7	Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin yapısı.	8
Şekil 8	Sentezlenen metal(II) komplekslerinin yapısı.	8
Şekil 9	Benzil alkolün H ₅ IO ₆ (periyodik asit) varlığında benzaldehit katalizli metal komplekslerine oksidasyonu için önerilen mekanizma.	9
Şekil 10	Sentezlenen komplekslerin önerilen yapısı.	10
Şekil 11	Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin önerilen yapısı.	11
Şekil 12	B ₁ 'in sentez şeması.	13
Şekil 13	B ₂ 'nin sentez şeması.	14
Şekil 14	S ₁ ligandının sentez şeması.	15
Şekil 15	S ₂ ligandının sentez şeması.	16
Şekil 16	S ₃ ligandının sentez şeması.	17
Şekil 17	K ₁ 'in sentez şeması.	18
Şekil 18	K ₂ 'nin sentez şeması.	19
Şekil 19	K ₃ 'ün sentez şeması.	21
Şekil 20	Destekli malzemelerin hazırlanması.	22
Şekil 21	2-NA, 4-NA, EY ve MB substratlarının sulu ortamda NaBH ₄ varlığında, M ₁₋₃ katalizinde indirgenme/bozunma tepkimeleri.	23
Şekil 22	S ₁₋₃ ligandlarının sentez şeması.	26

Şekil 23	K ₁₋₃ komplekslerinin hazırlanması.	27
Şekil 24	M ₁₋₃ malzemelerinin hazırlanması.	27
Şekil 25	Al ₂ O ₃ (Alümina), M ₁₋₃ (Malzemeler) ve K ₁₋₃ 'ün (Kompleksler) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.	29
Şekil 26	S ₃ ligandının moleküler yapısı.	32
Şekil 27	S ₃ ligandının moleküller arası etkileşimlerini gösteren kristal yapısının bir parçası.	32
Şekil 28	M ₁₋₃ 'ün SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.	34
Şekil 29	K ₁₋₃ ve M ₁₋₃ 'ün TG eğrileri.	35
Şekil 30	(9) numaralı çalışmanın UV-Vis absorpsiyon spektrumu.	37
Şekil 31	M ₂ katalizörünün 2-NA substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.	38
Şekil 32	M ₂ katalizörünün 4-NA substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.	38
Şekil 33	M ₂ katalizörünün EY substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.	39
Şekil 34	M ₂ katalizörünün MB substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.	39
Şekil 35	M ₂ katalizörünün, tüm substratlar için indirgenme/bozunma tepkimesinde yeniden kullanılabilirliği.	40
Şekil 36	M ₂ katalizörü ile 2-NA, 4-NA, EY ve MB'den oluşan dörtlü boya karışımının indirgenme/bozunma tepkimesi için UV-GB absorpsiyon spektrumundaki değişim.	41
Şekil 37	B ₁ , B ₂ , S ₁ , S ₂ , S ₃ , K ₁ , K ₂ , K ₃ ve [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂] maddelerinin antikanser aktivite sonuçları.	43
Şekil 38	Önemli etki gösteren maddelerin antibiyogramları.	46

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Geçmişten günümüze çok dişli Schiff bazı ligandları ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri biyolojik aktivite, sensör ve kataliz gibi uygulama alanlarında fiziksel özellikleri ve kimyasal reaktiflikleri yönünde yüksek başarı sergilemeleri nedeniyle literatürde oldukça ilgi çekici bir yere sahiptir (Cozzi, 2004; Gupta ve Sutar, 2008). Giderek gelişen bilim dünyasında yeni ve etkili sonuçlara sahip Schiff bazı ligandları ve bunların geçiş metal komplekslerine ihtiyaç vardır.

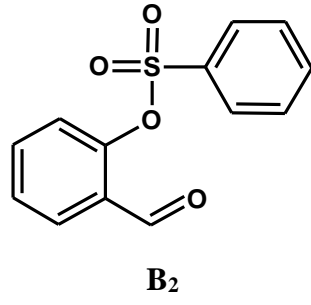
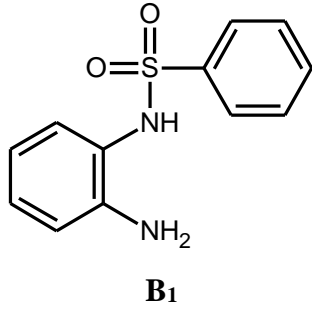
Schiff bazları, yapısal ve biyolojik özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyası alanında seçkin ligandlar arasındadır. Çünkü aldehit/keton ve aminlerin kondenzasyon tepkimesinden kolayca elde edilebilirler. Schiff bazı ligandları, farklı geçiş metal iyonlarıyla kolayca kompleks oluşturabilir dahası farklı yükseltgenme basamaklarındaki bir metali kararlı hale getirebilir (Amali vd., 2019; Taha vd., 2019). Schiff bazı ligandları ve metal kompleksleri, organik sentez ve biyolojik aktivitelerinin yanı sıra kataliz, analitik ve endüstriyel alan da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalara sahiptir (Patil ve Vibhute, 2021; Saritha ve Metilda, 2021; Yıldırım, 2019). Metal komplekslerine bağlı çeşitli heteroaromatik içeren Schiff bazlarının termal dayanımı, kolay türevlendirilmeleri ve iyi katalitik özellik sergilediği bilinen, azot atomu içeren çok dişli ligandların kompleksleri son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Alaghaz vd., 2013; Togni ve Venanzi, 1994).

Biyolojik aktiflikleri yönü ile ilgi çeken bir başka bileşik grubu Sülfonamidler oldukça kararlı bileşiklerken, sülfonatlar daha kararsızlardır, hidrolize uğrayabilirler. Aren sülfonatlar ise sterik engellemeden dolayı alkil analoglarına göre nispeten daha kararlıdır (Allen vd., 1988; Shah vd., 2013; Stang, 1991). Yapısında hem Sülfonamid hem de Schiff bazı işlevsel gruplarını bulduran iki dişli ligand özelliği gösterebilen bileşikler ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Bu bileşiklerin ligand olarak Sülfonamid ve Schiff bazlarının ayrı ayrı çok yönlü etkinlikleri göz önünde bulundurulduğunda, bu fonksiyonel grupları içeren geçiş metal komplekslerinin sentezi katalitik aktivite ve biyolojik etkinlikleri sebebiyle literatürde giderek odak noktası haline gelmiştir (Kağıt vd., 2016; Selvi vd., 2020).

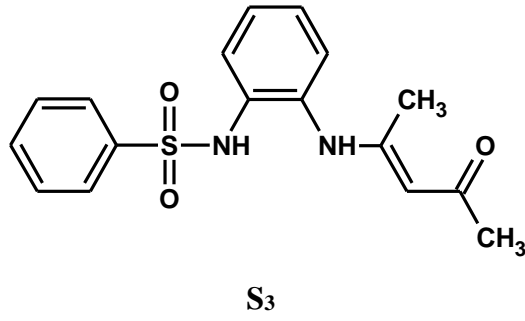
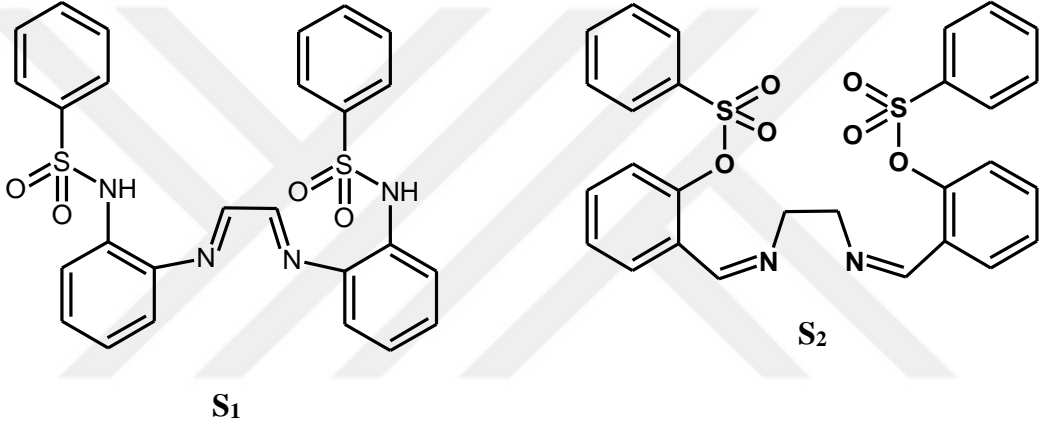
Katalitik ve biyolojik aktivite açısından diğerk geçiş metallere nazaran platin grubu metaller (paladyum, rutenyum, rodyum, iridyum, osmiyum ve platin), daha spesifik özelliklere sahiptir. Özellikle paladyum kompleksleri, C-C eşleşme, hidrojenasyon, esterleşme, oksidasyon, C-H bağı aktivasyonu, antikanser ilaçlar, biyosensör vb. gibi organik reaksiyonlarda katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Selvi vd., 2021).

Tekstil, plastik, ilaç, kâğıt, ambalaj gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak organik boyalar kullanılmaktadır. Bu organik boyaların atıkları su kaynaklarına zarar vermektedir. Bu bileşiklerin aromatik yapılarının karmaşık olması nedeniyle su kaynaklarından uzaklaştırılması zor hale gelmiştir. Su kaynaklarını arıtmak için çeşitli metotlar kullanılmasına rağmen, indirgenme/bozunma reaksiyonları işlem kolaylığı vb. avantajları sebebiyle üstün gelmiştir. Geçiş metal kompleksleri, bu bileşiklerin indirgenmesinde katalizör olarak çokça kullanılmaktadır. Sentezlerinin kolay olması, katalizör tasarımının çok yönlülük göstermesi ve kararlılıkları bu tür bileşiklerin önemini açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle emdirme yöntemi ile katı destek malzemesi kullanılarak elde edilen bu kompleksler, katalizörü ortamdan ayırmak ve yeniden kullanımı heterojen kataliz için çok önemlidir. Katı inorganik malzemelere desteklenen Pd(II) kompleksleri zararlı nitro-aromatikler ve Eosin sarısı gibi boyaların indirgenmesinde yüksek dönüşüm oranından dolayı katalizör olarak çokça kullanılmaktadır. Destek malzemesi olarak Al₂O₃, kolay işlenebilirliği ve sinerjik etkisi sebebiyle katalizörlerin verimini arttırmaktadır (Selvi vd., 2020). Son yıllarda kimya sanayisinin ulaştığı ekonomik başarıda katalizör kimyasının katkısı önemsenecek düzeydedir. Etkili bir katalizör geliştirirken önemli parametrelerden biri nispeten basit ve ucuz yollar ile elde edilebilir olmasıdır.

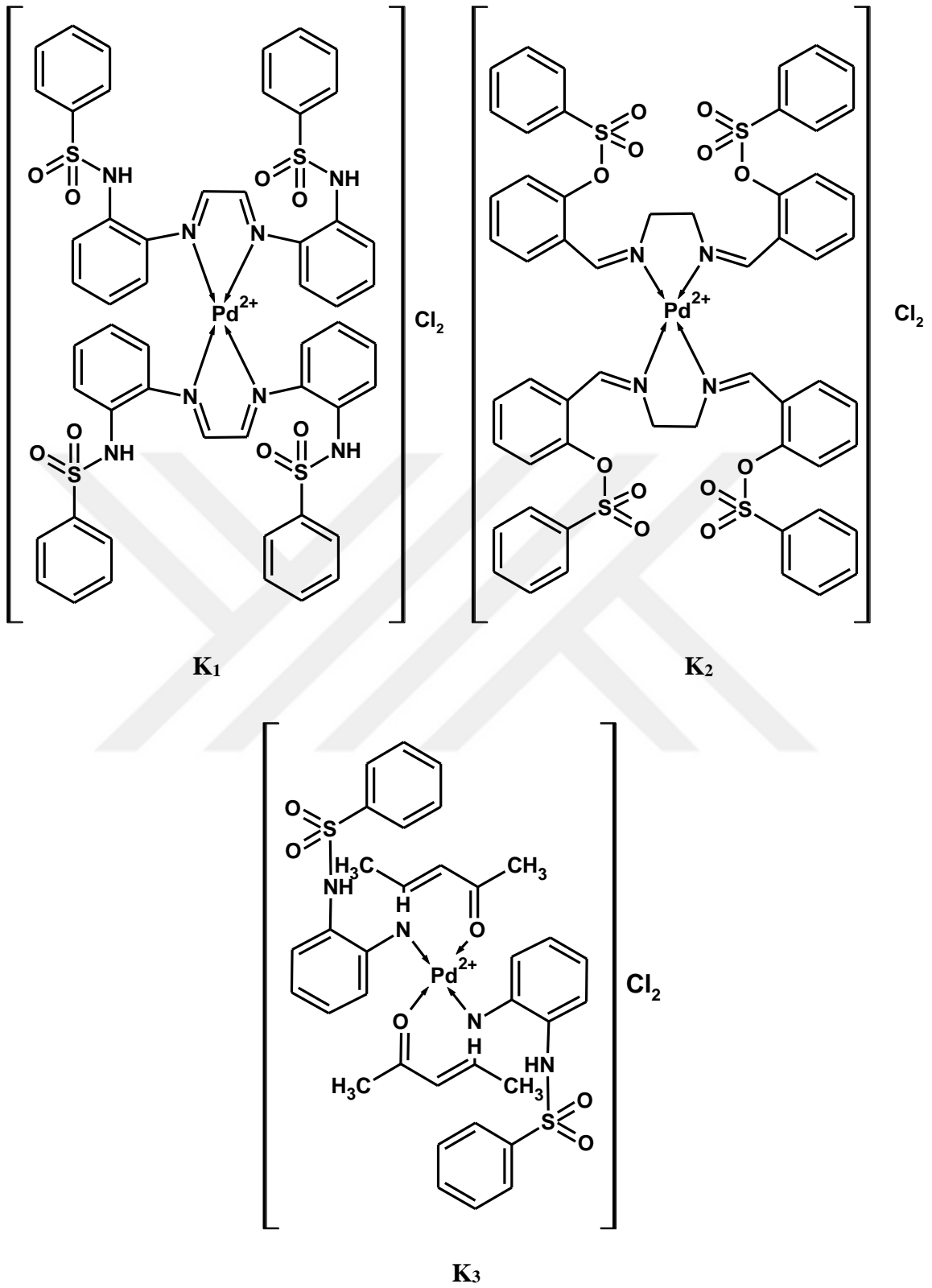
Bu çalışmada, sülfonamid/sülfonat türevi içeren yeni ikidişli Schiff bazı ligandları ve bunlardan türeyen Pd(II) kompleksleri sentezlenerek yapıları karakterize edildi. Bu Pd(II) komplekslerinden emprenye yöntemi kullanılarak Al₂O₃ ile destekli malzemeler hazırlanarak yapıları karakterize edildi. Hazırlanan destekli malzemeler nitro-aromatik bileşiklerinin [2-nitroanilin (2-NA), 4-nitroanilin (4-NA)] ve organik boyaların [Eosin sarısı (EY), Metilen mavisi (MB)] katalitik indirgenme/bozunma tepkimelerinde sulu ortamda NaBH₄ varlığında katalizör olarak kullanıldı. Sentezlenen tüm malzemelerin biyolojik aktiviteleri araştırıldı.



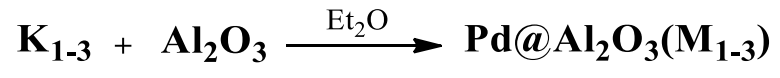
Şekil 1. Sentezlenen başlangıç maddeleri (**B₁₋₂**).



Şekil 2. Sentezlenen sülfonamid türevi Schiff bazı ligandları (**S₁₋₃**).



Şekil 3. Sentezlenen Schiff bazı-Pd(II) kompleksleri (K₁₋₃).



Şekil 4. Pd@Al₂O₃ malzemelerin genel hazırlama yöntemi (M₁₋₃).



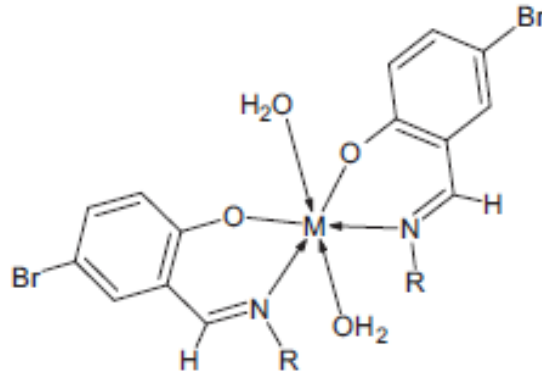
İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Chohan vd. (2005), sülfonamidlerden türetilen yeni Schiff bazlarıyla Kobalt(II), Bakır(II), Nikel(II) ve Çinko(II) içeren metal komplekslerini sentezlemişler, karakterizasyonunu ve biyoaktif özelliklerini araştırmışlardır. Schiff bazı içeren metal komplekslerinin, kompleks oluşturmayan Schiff bazlarına kıyasla daha antibakteriyel ve antifungal özelliklerinin olduğunu göstermişlerdir.

Gupta ve Sutar (2008), binaftil, binaftol ve bunların salen Schiff bazı içeren Co(II), Fe(II) iyonlarının piridil bis(imid) ve piridin bis(imin) metal komplekslerini sentezlemiş, etilen ve propilenin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda, çok yönlü ve verimli katalizörler olduğunu literatüre kazandırmışlardır.

Chohan vd. (2010), yeni bir dizi sülfonamid türevi içeren Schiff bazı ligandlarını sentezleyerek, Bakır(II), Nikel(II), Kobalt(II) ve Çinko(II) geçiş metalleriyle komplekslerini hazırlamışlardır. Sentezlenen tüm bileşiklerin hem yapısı hem de sitotoksik özelliklerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, tüm bileşiklerin bir veya daha fazla bakteri suşuna karşı orta derece önemli antibakteriyel aktivite ve çeşitli mantar suşlarına karşı iyi antifungal aktivite gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

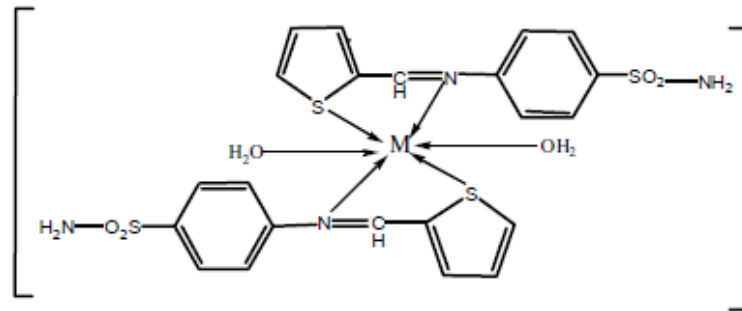


Şekil 5. Sentezlenen metal(II) komplekslerinin yapısı (Chohan vd., 2010).

Chohan vd. (2012) yaptıkları çalışmada, sülfonamidden türetilen Schiff bazı ligandları ve bunlardan geçiş metal komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmişlerdir. Metal komplekslerinin düşük sitotoksisiteye sahip etkili bir antimikrobiyal ajan olduğunu bildirmişlerdir.

Dayan vd. (2015) yaptıkları çalışmada, $MgAl_2Si_2O_8$ ile desteklenen Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II) ve Ru(II) malzemeleri katı hal yöntemi ile sentezlemiş ve hazırlanan malzemeler termal analiz, FT-IR, X-ışını toz kırınım analizi, SEM-EDX analizi ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin, UV-Vis spektrofotometre ile 2-nitroanilinden 1,2-diaminobenzene ve 4-nitroanilinden 1,4-diaminobenzene hidrojenasyon tepkimeleri için katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Hazırlanan metal kompleksleri ve malzemelerin nitroanilinlerin indirgenme tepkimeleri için iyi verim gösterdiğini bildirmişlerdir.

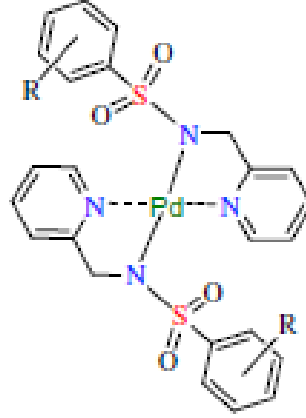
Zemede vd. (2015), sülfonamid içeren Schiff bazı ligandlarıyla Çinko(II), Kobalt(II), Nikel(II) ve Bakır(II) komplekslerini sentezlemiş, yapılarını karakterize etmişlerdir. İn vitro biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir.



Şekil 6. Sentezlenen metal(II) komplekslerinin yapısı (Zemede vd., 2015).

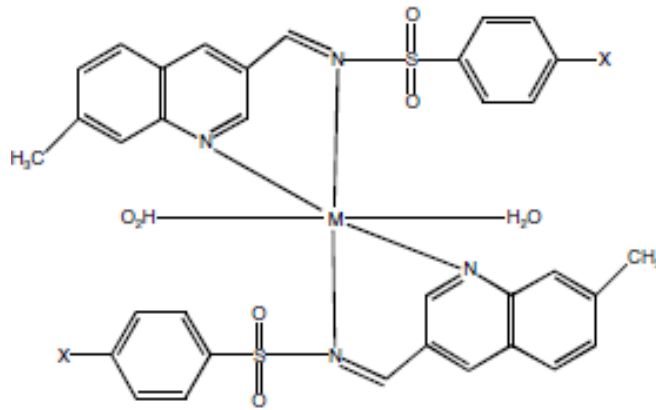
Dayan vd. (2015), iki dişli piridil-sülfonamid ligandları taşıyan yeni Pd(II) komplekslerini hazırlamış ve sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, termal gravimetri, NMR, IR ve X-ışını kırınımı yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen Pd(II) kompleksleri benzil alkolün benzaldehite oksidasyon tepkimesi için periyodik asit

varlığında, katalizör olarak kullanmışlardır. Sentezlenen tüm Pd(II) komplekslerinin bu katalitik reaksiyonu için orta derecede verimli katalizörler olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 7. Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin yapısı (Dayan vd., 2015).

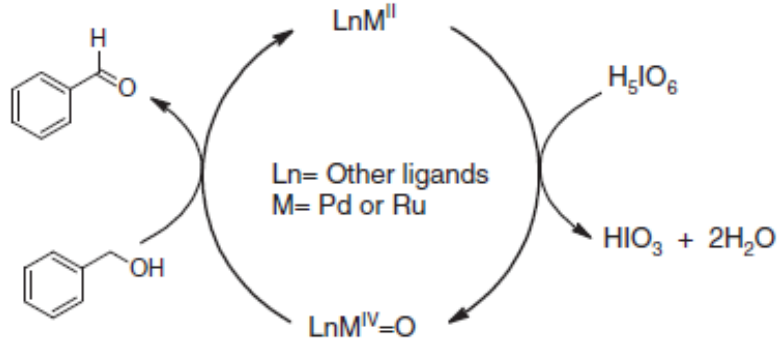
Athar vd. (2016), benzensülfonamid türevi Schiff bazlarını ve bunlardan Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonları ile komplekslerini sentezlemiş, yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Tüm hazırladıkları bileşikler gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı aktivitelerini incelemişlerdir. Biyolojik aktivite olarak, ligandlara kıyasla metal komplekslerinin daha önemli olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 8. Sentezlenen metal(II) komplekslerinin yapısı (Athar vd., 2016).

Kağıt vd. (2016) yaptıkları çalışmada, aril-sülfonat türevi Schiff bazları ve bunlardan hem amin-Ru(II) hem de imin-Pd(II) komplekslerinin sentezlemiş ve yapılarını NMR, IR ve UV-vis teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bu kompleksleri, periyodik asit

varlığında benzil alkolün benzaldehite oksidasyonu için katalizör olarak kullanmışlardır. Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda, amin-Ru(II) komplekslerinin, imin-Pd(II) komplekslerinden daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 9. Benzil alkolün H₅IO₆ (periyodik asit) varlığında benzaldehit katalizli metal komplekslerine oksidasyonu için önerilen mekanizma (Kağıt vd., 2016).

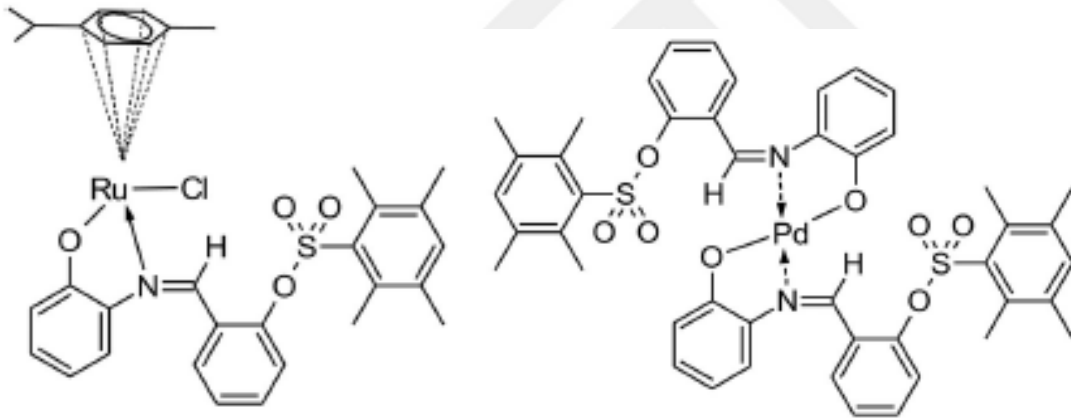
Sumra vd. (2020), sülfonamid bazlı ligandlar, iki dişli ligandlar gibi davranmış ve azometin-N ve fenolik-O aracılığıyla, VO(IV), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) geçiş metali komplekslerini sentezleyerek, karakterizasyonunu yapmışlardır. Sentezlenen hem ligandların hem de komplekslerin biyoaktif olduğunu bulmuşlardır.

Selvi vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, aril-sülfonat ester grubu N,O-tipi iki dişli Schiff bazı ligandlarını içeren Ru(II) kompleksini sentezlemiş, yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin in vitro sitotoksik ve antibakteriyel özelliklerini araştırmışlardır. Tüm bileşikler insan nöroblastom kanser hüresine (SH-SY5Y) karşı sitotoksikite ve gram pozitif/gram negatif türler dahil olmak üzere 16 bakteri türü üzerinde antibakteriyel etkisi olduğunu göstermişlerdir. Ru(II) kompleksi, sentezlenen giriş maddesi ve Schiff bazı ligandından daha büyük bir antibakteriyel etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Selvi vd. (2020), sülfonat türevi iki dişli Schiff bazı ligandları içeren üç tane Pd(II) komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını NMR, FT-IR, MS ve X-ışınları kırınımı yöntemleri ile aydınlatmışlardır. Pd(II) komplekslerinden alümina destekli malzemeleri

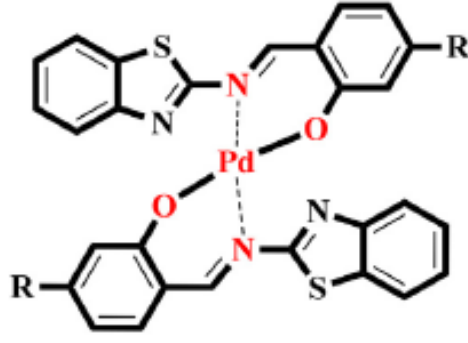
hazırlamış ve SEM-EDX, FT-IR, TG yöntemlerini kullanarak malzemelerin yapılarını incelemiştir. Hem kompleks hem de destekli malzemelerin katalitik aktivitelerini incelemiş ve Pd(II) komplekslerinin organik boyaların indirgenme/bozunması için etkili katalizörler olduğunu bildirmişlerdir.

Selvi vd. (2021), sülfonat türevi iki dişli Schiff bazı ligandlarını içeren yeni Ru(II) ve Pd(II) komplekslerini hazırlamış ve FT-IR, NMR, MS gibi spektroskopik yöntemler ile yapısal analizini yapmışlardır. Bu sentezlenen komplekslerin daha sonra antibakteriyel özellikleri ve in vitro sitotoksitelerini araştırmışlardır. Ru(II) kompleksinin sitotoksik etkisi Pd(II) kompleksine göre daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, Ru(II) ve Pd(II) komplekslerinin katalitik Eosin sarısının bozunmasıyla ilgili katalitik çalışmalarını yapmışlardır, Pd(II) komplekslerinin, Ru(II) komplekslerinden daha aktif olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 10. Sentezlenen komplekslerinin önerilen yapısı (Selvi vd., 2021).

Dayan vd. (2021), N,O dişli aminotiyazol grubu içeren Schiff bazı ligandı ve Pd(II) komplekslerini hazırlamışlardır. FT-IR, NMR ve tek kristal-XRD spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Bu kompleksleri, su kirliliğine sebep olan organik kirleticiler olarak bilinen 4-nitrofenol, Rodamin B ve Metilen mavisi indirgenme tepkimeleri için katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Ayrıca in vitro olarak sitotoksik özelliklerini incelemiştir.



Şekil 11. Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin önerilen yapısı (Dayan vd., 2021).

Shahare vd. (2021) yaptıkları bir araştırmada, sülfonamid içeren yeni Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Tüm ligandların antimikrobiyal aktivitelerini başarıyla taramışlardır, bu Schiff bazları arasında nitro ve floro gruplarını içeren bileşiklerin standart ilaçlara göre daha fazla aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir.

Akhtar vd. (2021), sülfonamid parçası taşıyan Cu(II) komplekslerini sentezleyerek, spektroskopik yöntemler ile yapılarını incelemişlerdir. Komplekslerin iyi antimikrobiyal ajanlar olarak etkinliği ve gelecekte tıbbi amaçlar için iyi bir indüksiyon olacağını bildirmişlerdir.

Alyar vd. (2021), iki yeni sülfizoksazol içeren Schiff bazlarıyla bunların Pd(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemiş, karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligandlar ve bunların Cu(II) kompleksleri, tüm hücre hatlarına karşı umut verici sitotoksik aktivite sergilediğini bulmuşlardır.

Ramadan vd. (2021), biyoaktif sülfonamid grubu içeren yeni Schiff bazı ve Nikel(II) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bazı Nikel(II) kompleksleri antitümör ajanlar olarak umut verici terapötik etkiler gösterdiğini bulmuşlardır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

3.1.1. Kimyasal Malzemeler

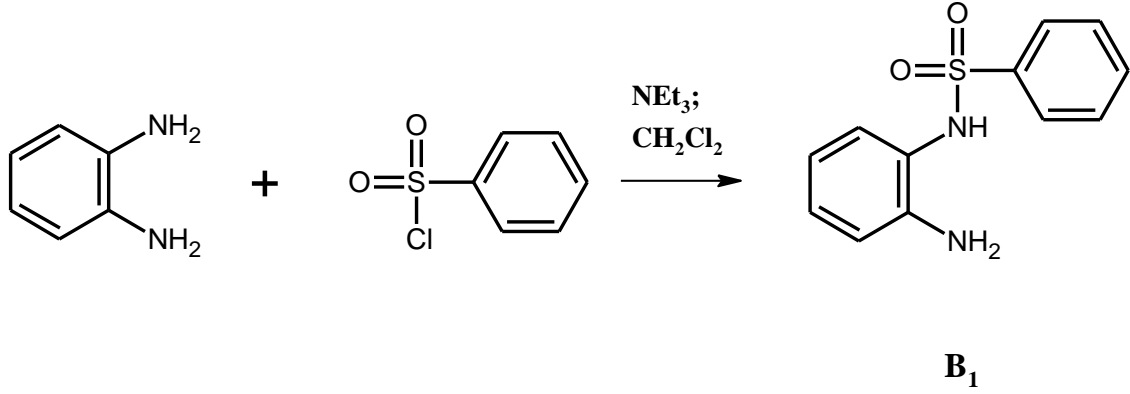
<i>o</i> -fenilendiamin (%99.5, Aldrich)	Benzensülfonil klorür (%99, Acros Organics)
Trietilamin (%99, Merck)	Diklorometan (%99, Carlo Erba)
Glioksal (%40, Sigma Aldrich)	Etilalkol (%99,9, Carlo Erba)
Salisilaldehit (%99,8, Merck)	Etilendiamin (%99,5, Merck)
Asetilaseton (%99,5, Merck)	Dietileter (%99,5, IsoLab)
Eosin sarısı (Carlo Erba)	Metilen mavisi (AFG Bioscience)
2-nitroanilin (Merck)	4-nitroanilin (Roth)
NaBH ₄ (Merck)	[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂] literatüre göre sentezlendi (Mathews vd., 2004).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada, bileşik ve malzemelerin sentezi ve katalitik çalışmalar Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü İnorganik Sentez ve Moleküler Kataliz Laboratuvarında gerçekleştirildi. Dijital erime noktası cihazı (Stuart), UV-vis spektrofotometre (Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visible Spectrophotometer), FT-IR (Perkin Elmer FT-IR Spectrum), NMR (JEOL), SEM (JEOL SEM-7100-EDX) cihazları sentezlenen bileşik ve malzemelerin yapılarını karakterizasyon çalışmalarında kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi (B₁₋₂)



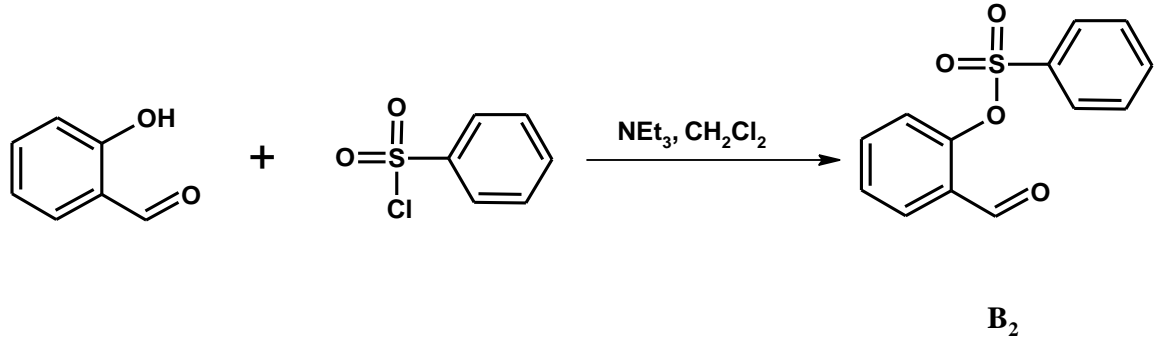
Şekil 12. B₁'in sentez şeması.

B₁ literatüre göre sentezlendi (Dayan ve Kalaycıoğlu, 2013). *o*-fenilendiamin (2 g, 18,5 mmol) ve NEt₃ (3,9 mL, 28 mmol) diklorometan içerisinde bir saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzenesülfonil klorür (2,4 mL, 18,5 mmol) diklorometan içinde çözülerek, damlatma hunisi ile damla damla eklendi. Geri soğutucu varlığında, gece boyunca karıştırıldı. Karışımın içerisindeki çözücü damıtma yöntemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan ürün distile su ile yıkandı, süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

Tablo 1

B₁ maddesinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

Renk	Açık Kahverengi
Erime Noktası	138-140°C
Verim	%88
FT-IR (ATR/cm ⁻¹)	3479, 3390, 3276, 3206, 2863, 1620, 1597, 1498, 1448, 1407, 1313, 1295, 1262, 1214, 1181, 1146, 1091, 1030, 1000, 971, 941, 911, 853, 754, 732, 716, 687, 661.



Şekil 13. **B₂**'nin sentez şeması.

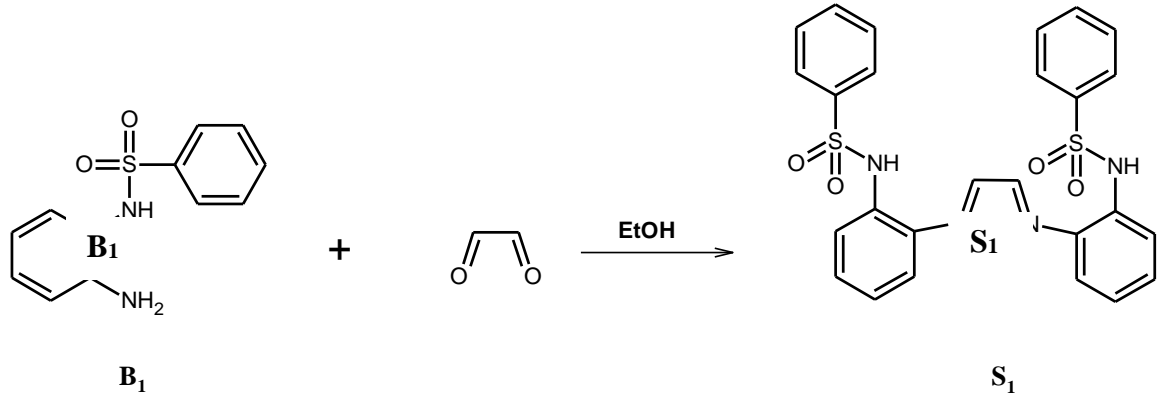
B₂ literatüre göre sentezlendi (Selvi vd., 2020). Salisilaldehit (3,3 mL, 28 mmol) ve NEt_3 (5,9 mL, 42 mmol) diklorometan içerisinde bir saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Benzenesülfonil klorür (3,6 mL, 28 mmol) diklorometan içinde çözülerek, damlatma hunisi ile damla damla eklendi. Geri soğutucu varlığında, gece boyunca karıştırıldı. Karışımın içerisindeki çözücü damıtma yöntemi ile uzaklaştırıldı. Oluşan ürün distile su ile yıkandı, süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

Tablo 2

B₂ maddesinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

Renk	Krem
Erime Noktası	60-62°C
Verim	%88
FT-IR (ATR/cm ⁻¹)	3074, 2896, 2776, 1694, 1622, 1601, 1578, 1477, 1449, 1401, 1374, 1357, 1339, 1271, 1203, 1161, 1085, 1032, 997, 966, 934, 887, 868, 811, 785, 729, 699, 686.

3.2.2. Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi (S1-3)



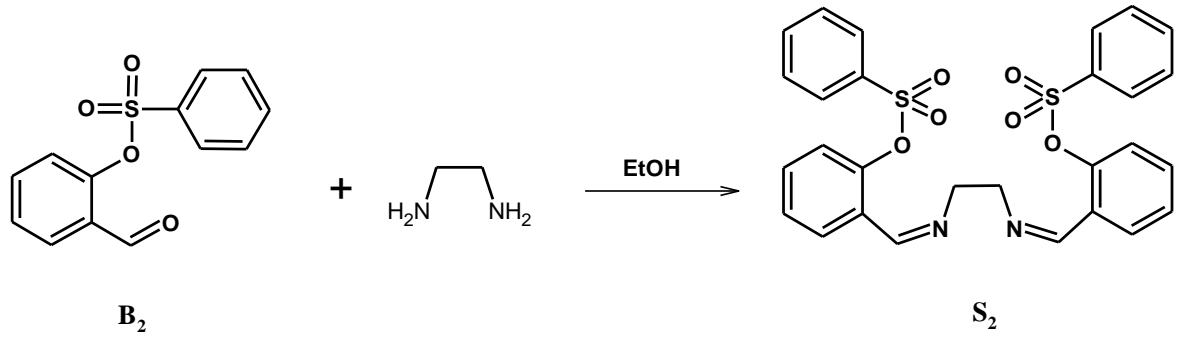
Şekil 14. S₁ ligandının sentez şeması.

B₁ (1 g, 4 mmol) ve glioksal (0,23 mL, 2 mmol) etilalkol (50 mL) içerisinde yaklaşık 55°C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü ve kurumaya bırakıldı.

Tablo 3

S₁ ligandının fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

Renk	Krem
Erime Noktası	133-135°C
Verim	%68
FT-IR (ATR/cm ⁻¹)	3361, 3067, 1605, 1584, 1494, 1485, 1447, 1386, 1353, 1344, 1309, 1282, 1166, 1160, 1088, 1058, 1035, 1015, 998, 947, 807, 748, 720, 685, 672.
¹ H NMR (400 MHz, CDCl ₃ -d) δ ppm	4.87 (s, 2 H) 7.30-7.65 (m, 15 H) 7.92-8.11 (m, 4 H) 8.39 (br,s, 2 H).
¹³ C NMR (101 MHz, DMSO-d ₆) δ ppm	109.62; 114.23; 116.07; 116.17; 116.37; 118.21; 125.94; 126.04; 126.51; 126.83; 127.10; 129.17; 129.58; 129.84; 130.49; 133.68; 133.96; 136.47; 136.69; 137.83; 142.82.
ESI-MS (m/z)	518,6 [M+H] ⁺



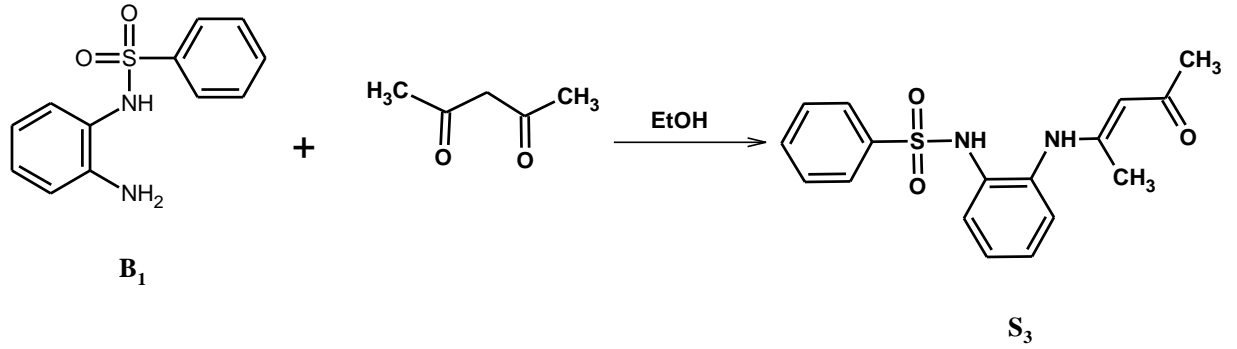
Şekil 15. S_2 ligandının sentez şeması.

B_2 (2 g, 8 mmol) ve etilendiamin (0,27 mL, 4 mmol) etilalkol (50 mL) içerisinde yaklaşık 55°C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Tablo 4

S_2 ligandının fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

Renk	Açık Sarı
Erime Noktası	$107-109^\circ\text{C}$
Verim	%90
FT-IR (ATR/ cm^{-1})	3071, 2911, 2890, 2855, 1635, 1606, 1576, 1482, 1450, 1373, 1297, 1276, 1215, 1192, 1160, 1084, 1023, 964, 953, 880, 835, 779, 732, 701, 687.
^1H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) δ ppm	3.55 (s, 4 H) 7.11 (d, 2 H) 7.34 (t, 2 H) 7.43-7.53 (m, 2 H) 7.63 (t, 4 H) 7.76-7.86 (m, 8 H) 8.10 (s, 2 H).
^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) δ ppm	60.89; 123.13; 127.51; 127.73; 128.25; 128.75; 129.91; 132.09; 133.89; 135.34; 148.11; 155.30.
ESI-MS (<i>m/z</i>)	548,6 $[\text{M}+\text{H}]^+$



Şekil 16. S₃ ligandının sentez şeması.

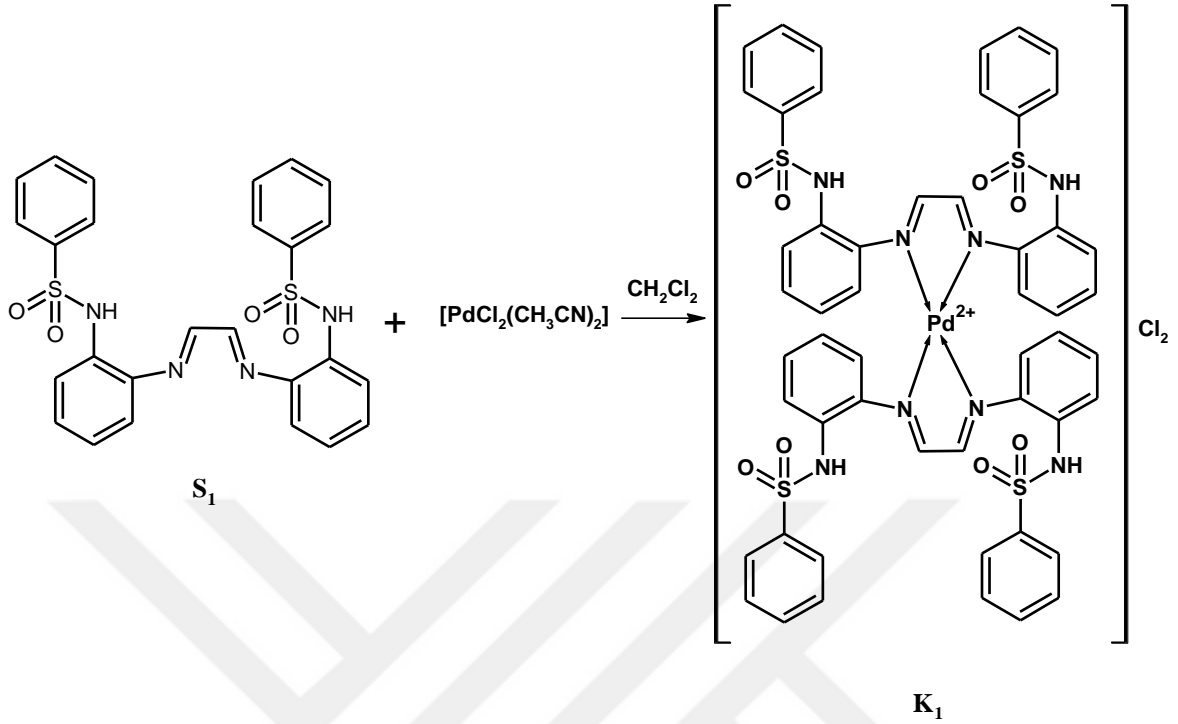
B₁ (1 g, 4 mmol) ve asetilaseton (0,42 mL, 4 mmol) etilalkol (50 mL) içerisinde yaklaşık 55°C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan ürün, kristal oluşturması için yavaş yavaş buharlaştırılarak elde edildi, süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Tablo 5

S₃ ligandının fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

Renk	Kahverengi Kristal
Erime Noktası	160-162°C
Verim	%75
FT-IR (ATR/cm ⁻¹)	3070, 3006, 2814, 2746, 1606, 1591, 1560, 1527, 1463, 1420, 1361, 1331, 1320, 1290, 1272, 1186, 1091, 1023, 999, 932, 914, 870, 849, 762, 738, 726, 688, 671.
¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ ppm	1.74 (s, 2 H) 1.93-2.06 (m, 2 H) 3.35 (s, 2 H) 5.21 (s, 1 H) 6.86 (d, 1 H) 7.08 (t, 1 H) 7.14-7.27 (m, 1 H) 7.55 (t, 1 H) 7.59-7.67 (m, 1 H) 7.72 (d, 1 H) 9.88 (s, 1 H) 11.98 (s, 1 H).
¹³ C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ ppm	19.55; 29.13; 98.32; 126.07; 126.56; 126.83; 127.01; 129.24; 130.50; 132.87; 135.04; 140.10; 159.51; 194.74.
ESI-MS (<i>m/z</i>)	330,4 [M+H] ⁺

3.2.3. Komplekslerin Sentezi (K_{1-3})



Şekil 17. K_1 'in sentez şeması.

S_1 (0,1 g, 0,2 mmol) ve $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0,026 g, 0,1 mmol) CH_2Cl_2 (10 mL) varlığında, oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra $50^\circ C$ ' de geri soğutucu altında gece boyunca karıştırıldı. Oluşan karışımın içindeki çözücüsü vakum altında uçuruldu. Oluşan ürün Et_2O ile yıkandı, süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

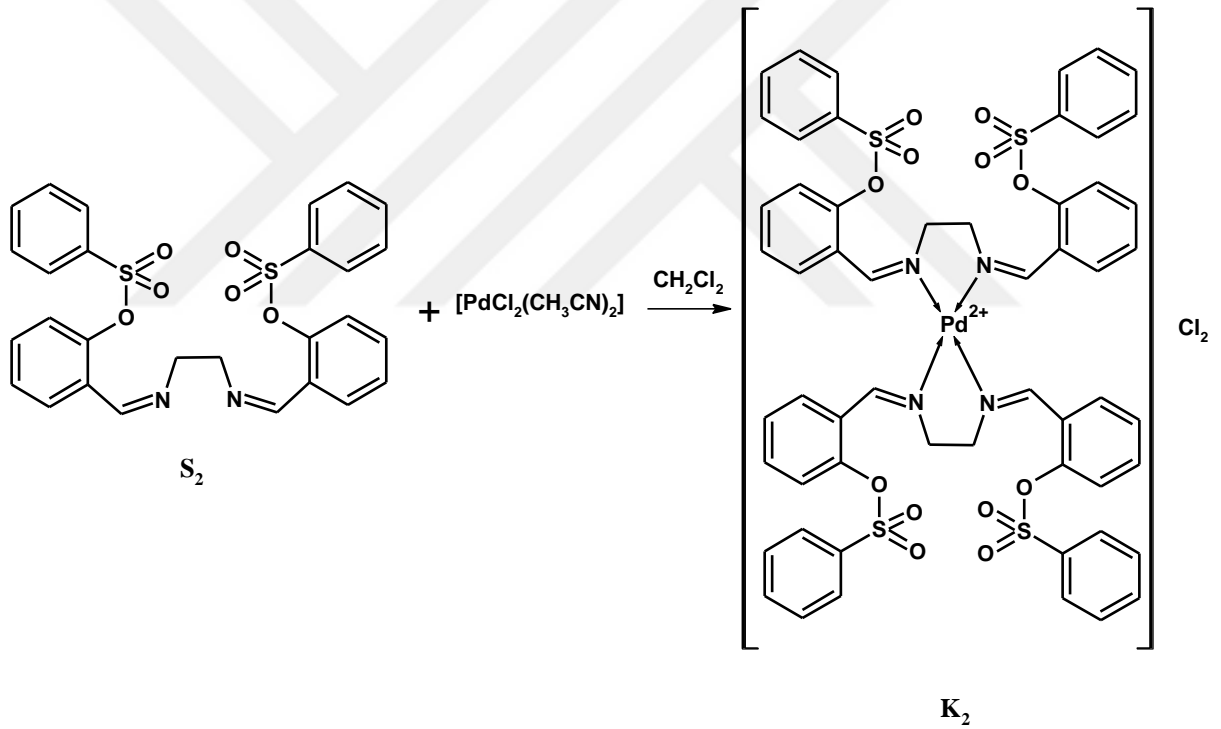
Tablo 6

K_1 kompleksinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

Renk	Koyu Sarı
Erime Noktası	$180-182^\circ C$
Verim	%60
FT-IR (ATR/ cm^{-1})	3624, 3412, 3364, 3289, 3063, 1607, 1505, 1445, 1393, 1353, 1287, 1239, 1168, 1099, 1087, 1058, 1024, 969, 941, 898, 800, 747, 722, 684.

Tablo 6. Devamı

^1H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) δ ppm	4.65 (s, 4 H) 6.42 (d, 4 H) 6.55-6.67 (m, 8 H) 6.92 (t, 4 H) 7.41 (d, 4 H) 7.48 (d, 8 H) 7.67 (t, 8 H) 7.71-7.78 (m, 4 H).
^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) δ ppm	114.78; 116.62; 116.95; 126.03; 126.62; 127.07; 127.41; 130.41; 134.54; 137.24; 138.38.
ESI-MS (<i>m/z</i>)	1143 [M-2Cl ⁻]

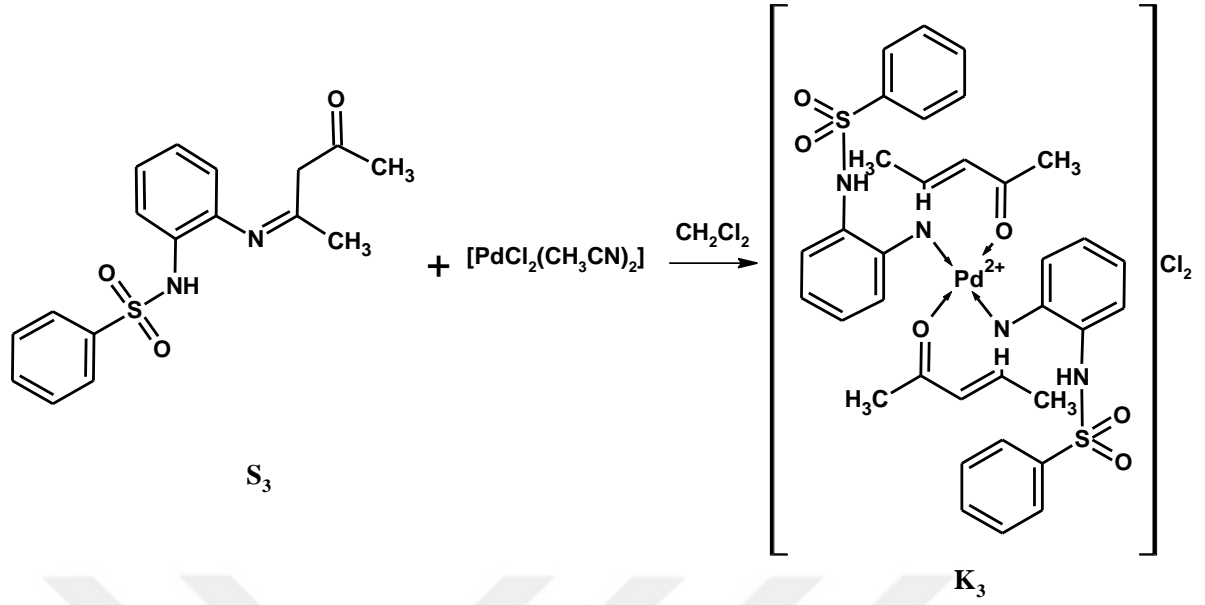


Şekil 18. \mathbf{K}_2 'nin sentez şeması.

\mathbf{S}_2 (0,1 g, 0,2 mmol) ve $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0,026 g, 0,1 mmol) CH_2Cl_2 (10 mL) varlığında, oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 50°C ' de geri soğutucu altında gece boyunca karıştırıldı. Oluşan karışımın içindeki çözücüsü vakum altında uçuruldu. Oluşan ürün Et_2O ile yıkandı, süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Tablo 7**K₂ kompleksinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.**

Renk	Sarı
Erime Noktası	239-241°C
Verim	%66
FT-IR (ATR/cm ⁻¹)	3619, 3411, 3361, 3288, 3256, 3191, 3056, 1634, 1605, 1569, 1505, 1447, 1375, 1343, 1239, 1195, 1165, 1137, 935, 874, 803, 747, 737, 684.
¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ ppm	4.90 (s, 8 H) 7.26 (m, 4 H) 7.50 (m, 4 H) 7.60-7.70 (m, 8 H) 7.78 (m, 8 H) 7.93 (m, 12 H) 8.68 (s, 4 H).
¹³ C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ ppm	60.41; 123.95; 125.38; 128.46; 129.05; 130.58; 130.84; 133.80; 134.11; 136.33; 146.72; 165.46.
ESI-MS (<i>m/z</i>)	1203 [M-2Cl ⁻]



Şekil 19. K_3 'ün sentez şeması.

S_3 (0,066 g, 0,2 mmol) ve $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0,026 g, 0,1 mmol) CH_2Cl_2 (10 mL) varlığında, oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra $50^\circ C$ ' de geri soğutucu altında gece boyunca karıştırıldı. Oluşan karışımın içindeki çözücüsü vakum altında uçuruldu. Oluşan ürün Et_2O ile yıkandı, süzüldü ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Tablo 8

K_3 kompleksinin fiziksel özellikleri ve spektroskopik verileri.

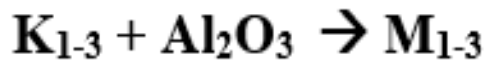
Renk	Turuncu
Erime Noktası	$120-122^\circ C$
Verim	%72

Tablo 8. Devamı

FT-IR (ATR/cm ⁻¹)	3619, 3411, 3362, 3288, 3253, 3064, 1718, 1633, 1605, 1586, 1496, 1446, 1343, 1287, 1239, 1164, 1088, 1057, 970, 924, 874, 801, 748, 685.
¹ H NMR (400 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ ppm	1.72-2,09 (m, 6 H) 5.16 (br., 1H) 6.57-7.22 (m, 4 H) 7.49 – 7.72 (m, 5 H) 9.88 (s, 1 H) 11.98 (s, 1 H).
¹³ C NMR (101 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ ppm	20.09; 29.64; 101.12; 126.65; 126.96; 127.30; 127.47; 128.52; 128.82; 129.72; 131.07; 133.37; 133.70; 139.56; 140.57; 160.10; 195.07.
ESI-MS (<i>m/z</i>)	767 [M-2Cl ⁻]

3.2.4. Destekli Malzemelerin Hazırlanması (M₁₋₃)

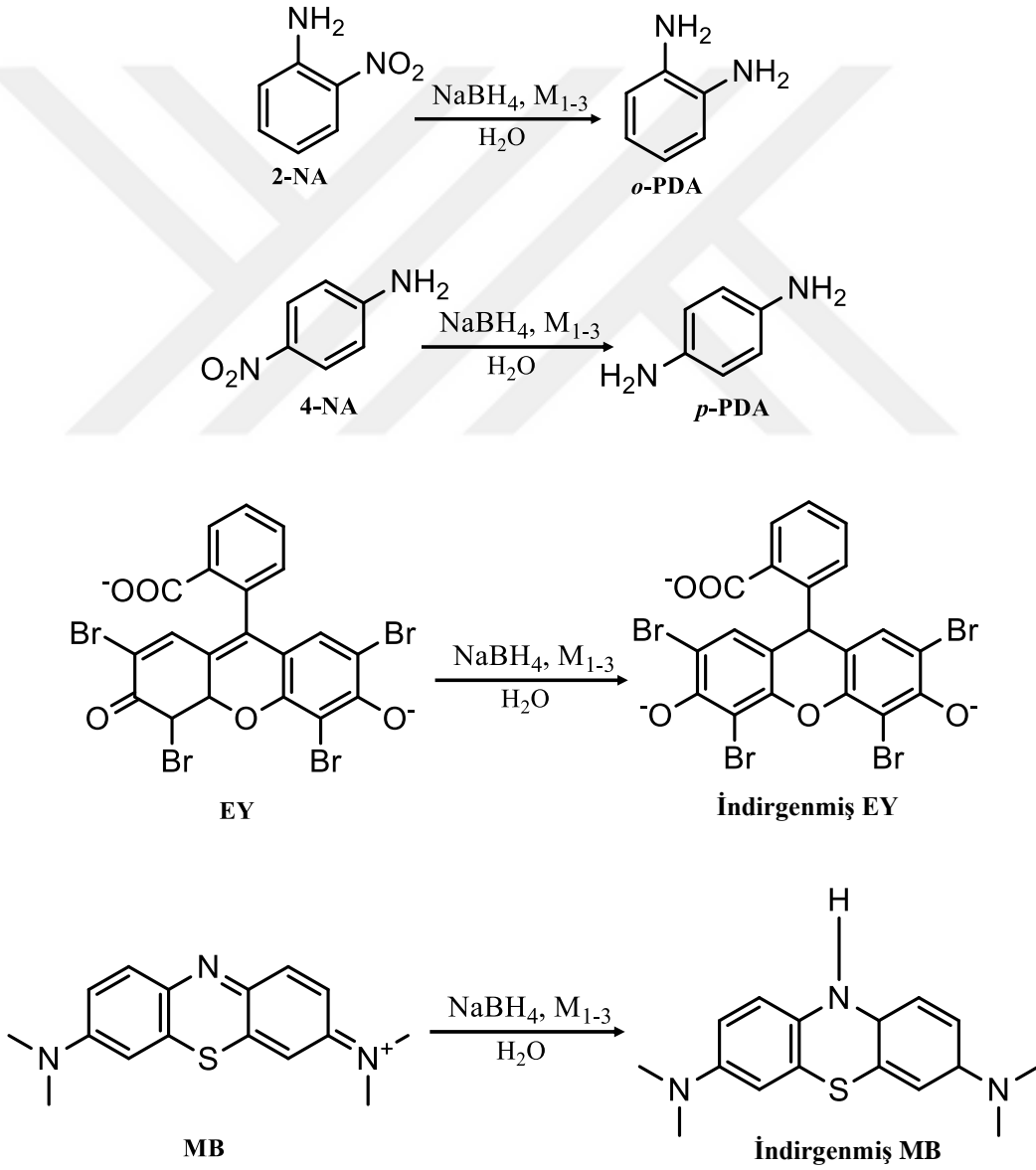
Destekli malzemeler literatürde mevcut olan yöntemle göre hazırlandı (Selvi vd., 2020). K₁₋₃ kompleksleri (5 mg) ve Al₂O₃ (95 mg) 5 mL Et₂O içinde oda sıcaklığında ultrasonik banyoda bir saat karıştırıldı. Katı madde dekante edilerek, Et₂O ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı.



Şekil 20. Destekli malzemelerin hazırlanması.

3.2.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları

Sentezlenen Pd(II) komplekslerinden hazırlanan Al₂O₃ destekli malzemelerin (M₁₋₃), sulu ortamda NaBH₄ varlığında 2-NA, 4-NA, EY ve MB substratlarının hidrojenasyonu/bozunması reaksiyonunda katalitik aktivitesi araştırıldı. Örnek bir reaksiyonda substrattan (1x10⁻³ M), 5 mL çözelti içerisine 5 mg katalizör ve 0,02 M NaBH₄ eklenerek karıştırıldı. Bu karışımdan belirli aralıklarla örnekler alındı ve UV-Vis spektrumları ölçüldü. Absorbsiyon dalga boylarındaki değişimlere göre katalitik dönüşümleri hesaplandı.



Şekil 21. 2-NA, 4-NA, EY ve MB substratlarının sulu ortamda NaBH₄ varlığında, M₁₋₃ katalizinde indirgenme/bozunma tepkimeleri.

3.2.6. Biyolojik Aktivite Çalışmaları

Biyolojik aktivite çalışmaları Bingöl Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Fethi Ahmet ÖZDEMİR ve ekibi tarafından yapılmıştır.

Antikanser Aktivite

Sentezlenen tüm bileşikler (B₁₋₂, S₁₋₃, K₁₋₃ ve [PdCl₂(CH₃CN)₂]), SH-SY5Y insan nöroblastom hücrelerine karşı sitotoksik etkisi araştırılmıştır. SH-SY5Y insan nöroblastom hücreleri 25 ml'lik T flasklarda, %10 fetal sığır serumu ve %1 antibiyotik solüsyonu (penisilin-streptomisin) içeren RPMI 1640 besiyerinde yetiştirilmiş ve 37 °C' de %95 hava ve %5 CO₂ içeren nemli bir ortamda hücre yoğunluğu %80' e ulaşmaya kadar CO₂ inkübatör de çoğaltılmıştır. Hücreler T flask içerisinden çıkarılmış, 2 mL %0.01 tripsin kullanılarak 2 dakika tripsinize edilmiştir. Daha sonra çıkarılan hücrelere 2 mL besiyeri eklenmiş ve hücreler 2000 x g' de 2 dakika santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Yıkılmış hücreler, 6 mL ortam içinde yeniden süspansiyon edilmiştir. Mikroskopik canlı hücre sayısı tayini için, 50 µL hücre süspansiyonu, 100 µL tripan mavisi ve 50 µL PBS tamponu bir eppendorf tüp içerisinde nazikçe karıştırılmış ve 5 dakika inkübe edilmiştir. 10 µL tripan mavisi içeren hücre süspansiyonu bir Thoma lamı üzerine aktarılmış ve canlı hücrelerin sayısı bir mikroskop altında belirlenmiştir. Hücreler, bir hemositometre ile 100 µL'lik bir ortam içinde 1 x 10⁴ hücreye ayarlanmış ve 96'lık well plate ekimleri gerçekleştirilmiştir. Hücreler, kuyu yüzeyine yapışmasını sağlamak için %95 hava ve %5 CO₂ içeren nemli bir ortamda 37 °C' de CO₂' li inkübatörde 24 saat inkübe edilmiştir.

Bundan sonra hücreler, 7.81, 15.625, 31.25, 62.5, 125, 250, 500 ve 1000 µg.mL⁻¹ konsantrasyonlarında kimyasal maddeleri içeren 100 µL ortam ile muamele edilmiştir. Kontrol numunelerinin hazırlanması için kimyasal madde içermeyen ortam (100 µL) kullanılmıştır. Deney ve kontrol numuneleri, yukarıda açıklanan koşullarda 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Daha sonra, büyüme ortamı 100 µL doğal ortam (kimyasal madde olmayan) ile değiştirilmiş, her bir oyuğa 4 µL WST-1 eklenerek 2 saat inkübasyona tabi tutulmuştur. İnkübasyondan sonra, referans olarak 690 nm kullanılarak bir ELISA okuyucusu (Molecular Devices) üzerinde 450 nm'de absorbanslar ölçülmüştür. Hayatta kalma oranı, kontrole (% kontrol) kıyasla canlı hücrelerin yüzdesi olarak ifade edilmiştir.

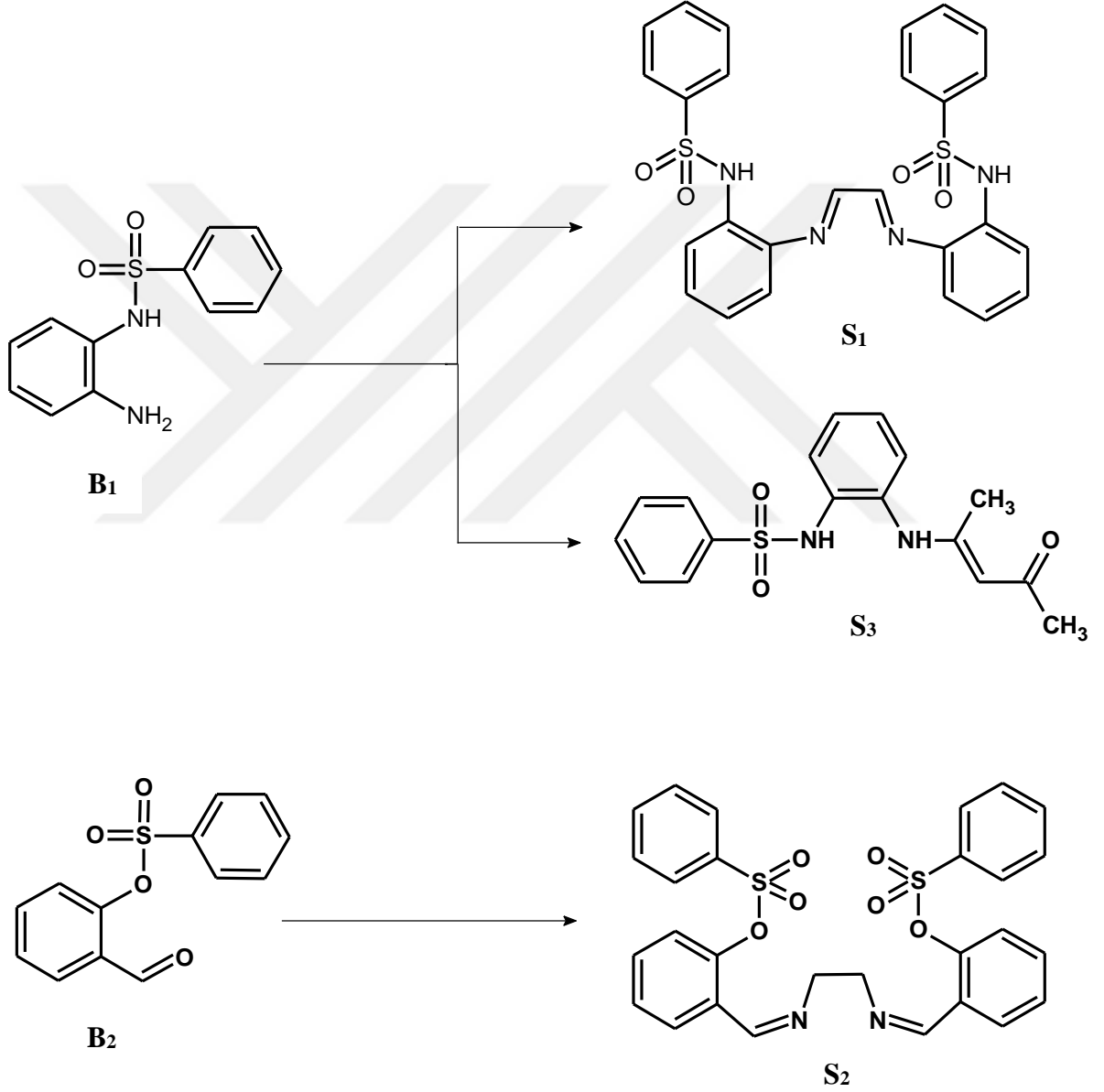
Antibakteriyel Aktivite

Sentezlenen tüm bileşiklerin (B₁₋₂, S₁₋₃, K₁₋₃ ve [PdCl₂(CH₃CN)₂]), antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışmalar için on beş bakteri suşu kullanılmıştır. Altı Gram pozitif bakteri; *Bacillus subtilis* ATCC 6337, *Brevibacillus brevis*, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Bacillus subtilis* IM 622, *Bacillus cereus* EMC 19, *Staphylococcus aureus* 6538 P, dokuz Gram negatif bakteri *Salmonella typhimurium* NRRLE, *Pseudomonas fluorescens*, *Enterobacter aerogenes* CCM 2531, *Klebsiella pneumoniae* EMCS, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Proteus vulgaris* FMC II, *Pseudomonas aeruginosa* DSM 50071, *Proteus vulgaris*, *Salmonella enterica* ATCC 13311.

Çalışmada kullanılan bakterilerin yoğunluğu, 0.5 McFarland olacak şekilde ayarlanmış ve petrilerin yüzeylerini kaplayacak şekilde ekimleri gerçekleştirilmiştir. %1 oranında Dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılarak kimyasal maddelerin çözünmesi sağlanmış ve hazırlanan çözeltilerden 10 µL alınarak 6 mm çapında ki (Bioanaliz) antimikrobiyal disklerle emdirilmiştir. Disklere kimyasal maddelerin emdirilmesinin ardından 2 saat 4 °C' de bekletilmiş, bekleme süresinin ardından 37 °C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra disklerin etrafındaki şeffaf bölgenin çapı mm olarak ölçülerek çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri tespit edilmiştir. Tüm testler üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilip, elde edilen sonuçların ortalama ve standart sapma (±) değerleri hesaplanarak verilmiştir.

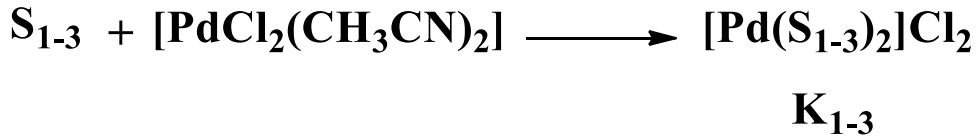
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, ilk olarak **B1-2** bileşikleri literatüre göre sentezlendi. Sentezlenen bu bileşikler kullanılarak sülfonamid grubu içeren üç adet Schiff bazı ligandları (**S1-3**) sentezlendi (Şekil 22).



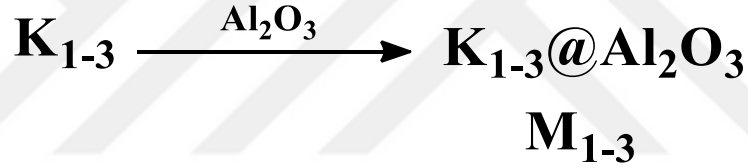
Şekil 22. **S1-3** ligandlarının sentez şeması.

Sülfonamid türevi Schiff bazı ligandlarının $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ile tepkimesinde üç adet yeni Pd(II) kompleksleri (\mathbf{K}_{1-3}) sentezlendi (Şekil 23). Sentezlenen bileşiklerin moleküler yapıları FT-IR, NMR, MS ve X-ışını kırınımı ile aydınlatıldı.



Şekil 23. \mathbf{K}_{1-3} komplekslerinin sentez şeması.

Daha sonra Al_2O_3 ile destekli malzemeler hazırlanarak, yapıları FT-IR, SEM-EDX ve TG yöntemleri araştırıldı.



Şekil 24. \mathbf{M}_{1-3} malzemelerinin hazırlanması.

Hazırlanan destekli malzemeler sulu ortamda NaBH_4 varlığında nitro-arenlerin (2-NA, 4-NA) ve organik boyaların (EY, MB) indirgenmesi/bozunması tepkimesinde katalitik aktivitesi incelendi. Son olarak, sentezlenen tüm bileşiklerin biyolojik aktiviteleri araştırıldı.

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları

4.1.1. FT-IR Spektroskopisi

Literatürde bilinen \mathbf{B}_{1-2} bileşiklerinin IR spektrumlarına bakıldığında, asimetrik O=S=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1313 ve 1374 cm^{-1} gözlenirken, simetrik O=S=O gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1181 ve 1161 cm^{-1} 'de gözlemlendi. \mathbf{B}_1 'e ait NH gerilme titreşimi 3479-3390 cm^{-1} 'de ve aromatik CH gerilimleri ise 3206 cm^{-1} 'de gözlemlendi. \mathbf{B}_2 'ye ait aromatik CH gerilimleri 3074 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, aldehit grubuna ait CH gerilim titreşimi 2896 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

S₁ ligandının IR spektrumunda, asimetric O=S=O gerilme titreşimi 1386 cm⁻¹ gözlenirken, simetric O=S=O gerilme titreşimi ise 1166 cm⁻¹'de gözlendi. S₁'e ait NH gerilme titreşimi 3361 cm⁻¹'de ve aromatik CH gerilimleri ise 3067 cm⁻¹'de gözlendi. S₁'e ait -C=N- gerilme titreşimi 1605 cm⁻¹'de gözlendi.

S₁ ligandından hazırlanan K₁ kompleksinde ise, O=S=O gerilme titreşimi 1393 cm⁻¹ gözlenirken, simetric O=S=O gerilme titreşimi ise 1168 cm⁻¹ de gözlendi. K₁'e ait NH gerilme titreşimi 3364 cm⁻¹'de ve aromatik CH gerilimleri ise 3063 cm⁻¹'de gözlendi. K₁'e ait -C=N- gerilme titreşimi 1605 cm⁻¹'de gözlendi.

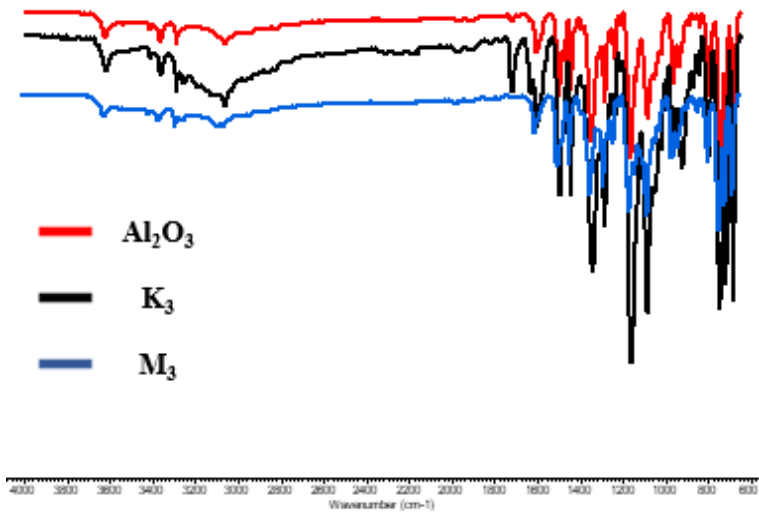
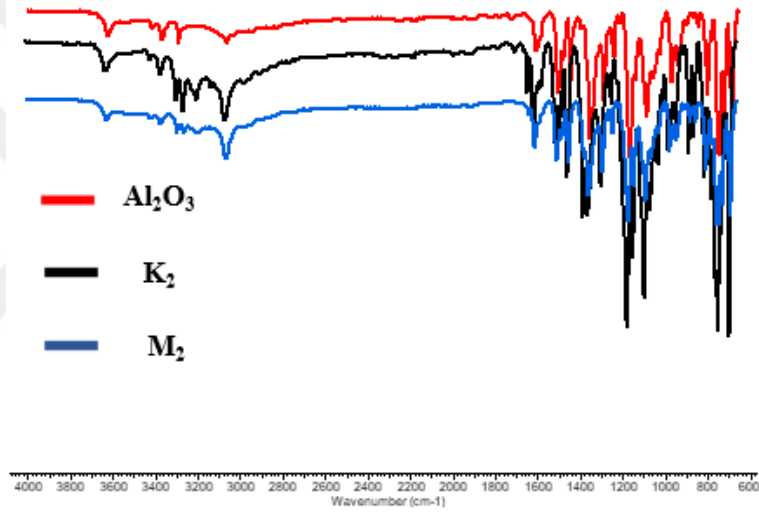
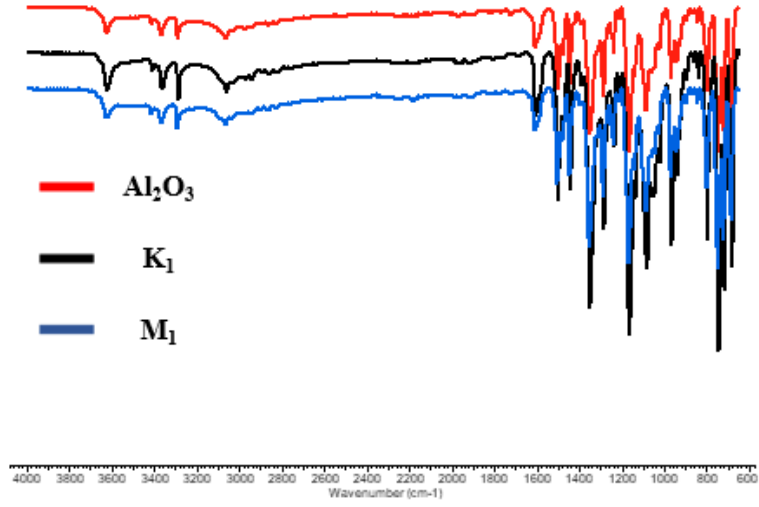
S₂ ligandının IR spektrumunda, asimetric O=S=O gerilme titreşimi 1373 cm⁻¹ gözlenirken, simetric O=S=O gerilme titreşimi ise 1160 cm⁻¹'de gözlendi. S₂'e ait aromatik CH gerilimleri ise 3071 cm⁻¹'de gözlendi. S₂'e ait -C=N- gerilme titreşimi 1635 cm⁻¹'de gözlendi.

S₂ ligandından hazırlanan K₂ kompleksinde ise, O=S=O gerilme titreşimi 1375 cm⁻¹ gözlenirken, simetric O=S=O gerilme titreşimi ise 1165 cm⁻¹'de gözlendi. K₂'e ait aromatik CH gerilimleri ise 3056 cm⁻¹'de gözlendi. K₂'e ait -C=N- gerilme titreşimi 1634 cm⁻¹'de gözlendi.

S₃ ligandının IR spektrumunda, asimetric O=S=O gerilme titreşimi 1361 cm⁻¹ gözlenirken, simetric O=S=O gerilme titreşimi ise 1186 cm⁻¹'de gözlendi. S₃'e ait NH gerilme titreşimi 3070 cm⁻¹'de ve aromatik CH gerilimleri ise 3006 cm⁻¹'de gözlendi. S₃'e ait -C=N- gerilme titreşimi 1606 cm⁻¹'de gözlendi.

S₃ ligandından hazırlanan K₃ kompleksinde ise, O=S=O gerilme titreşimi 1343 cm⁻¹ gözlenirken, simetric O=S=O gerilme titreşimi ise 1164 cm⁻¹'de gözlendi. K₃'e ait NH gerilme titreşimi 3362 cm⁻¹ ve aromatik CH gerilimleri ise 3064 cm⁻¹'de gözlendi. K₃'e ait -C=N- gerilme titreşimi 1605 cm⁻¹'de gözlendi.

K₁₋₃ komplekslerinden alümina ile hazırlanan M₁₋₃ malzemeleri ve Al₂O₃'ün IR spektrumlarına bakıldığında, 3453 cm⁻¹'de gözlenen pik değerinin Al-O bağı olduğu gözlendi. K₁₋₃ kompleksleri ve M₁₋₃ malzemelerinin IR spektrumlarına bakıldığında, tüm piklerin eşdeğer titreşimlerde olduğu gözlendi.



Şekil 25. Al_2O_3 (Alümina), M_{1-3} (Malzemeler) ve K_{1-3} 'ün (Kompleksler) FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

Tablo 9

Alümina, Kompleks ve Malzemelerin IR verilerinin karşılaştırılması.

M ₁ Malzemesi FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3623, 3413, 3363, 3288, 3063, 1607, 1507, 1479, 1445, 1393, 1352, 1317, 1287, 1239, 1167, 1139, 1087, 1046, 969, 941, 843, 799, 747, 722, 683.
K ₁ Kompleksi FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3624, 3412, 3364, 3289, 3063, 1607, 1505, 1445, 1393, 1353, 1287, 1239, 1168, 1099, 1087, 1058, 1024, 969, 941, 898, 800, 747, 722, 684.
M ₂ Malzemesi FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3621, 3365, 3288, 3255, 3057, 1606, 1504, 1446, 1376, 1352, 1287, 1238, 1166, 1137, 1084, 1023, 969, 940, 875, 799, 747, 738, 722, 684.
K ₂ Kompleksi FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3619, 3411, 3361, 3288, 3256, 3191, 3056, 1634, 1605, 1569, 1505, 1447, 1375, 1343, 1239, 1195, 1165, 1137, 935, 874, 803, 747, 737, 684.
M ₃ Malzemesi FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3620, 3413, 3364, 3288, 3604, 1608, 1503, 1445, 1351, 1287, 1239, 1212, 1166, 1140, 1083, 1046, 1024, 968, 941, 898, 843, 799, 747, 720, 684.
K ₃ Kompleksi FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3619, 3411, 3362, 3288, 3253, 3064, 1718, 1633, 1605, 1586, 1496, 1446, 1343, 1287, 1239, 1164, 1088, 1057, 970, 924, 874, 801, 748, 685.
Al ₂ O ₃ FT-IR (ATR/cm ⁻¹):	3453, 713.

4.1.2. NMR Spektroskopisi

S₁ ligandının ¹H-NMR spektrumunda, imin (-CH=N-) protonları 8,39 ppm'de geniş pik olarak, aromatik protonlar (-H_{arom}) 7,30-8,11 ppm aralığında çoklu pikler olarak, sülfonamid protonu (-NH-SO₂-) ise 4,87 ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi. S₁ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda, 109,62-142,82 ppm aralığında gözlenen 21 adet pik önerilen yapı ile uyumludur.

S₁ ligandından hazırlanan K₁ kompleksinin, ¹H-NMR spektrumunda imin (-CH=N-) protonları 7,71-7,78 ppm aralığında çoklu pik olarak, aromatik protonlar (-H_{arom}) 6,42-7,67 ppm aralığında çoklu pikler olarak, sülfonamid protonu (-NH-SO₂-) ise 4,65 ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi. K₁ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda, 114,76-138,38 ppm aralığında gözlenen 11 adet pik önerilen yapı ile uyumludur.

S₂ ligandının ¹H-NMR spektrumunda, imin (-CH=N-) protonları 8,10 ppm'de tekli pik olarak, aromatik protonlar (-H_{arom}) 7,11-7,86 ppm aralığında çoklu pikler olarak, alifatik protonlar (-CH) ise 3,55 ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi. S₂ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda, 60,89-155,30 ppm aralığında gözlenen 12 adet pik önerilen yapı ile uyumludur.

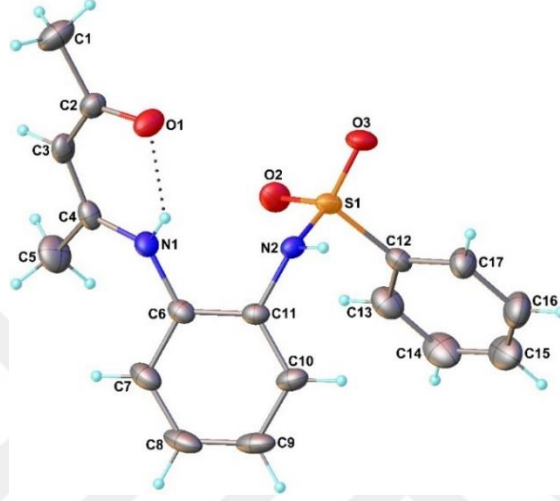
S₂ ligandından hazırlanan K₂ kompleksinin, ¹H-NMR spektrumunda imin (-CH=N-) protonları 8,68 ppm'de tekli pik olarak, aromatik protonlar (-H_{arom}) 7,26-7,93 ppm aralığında çoklu pikler olarak, alifatik protonlar (-CH) ise 4,90 ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi. K₂ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda, 60,41-165,46 ppm aralığında gözlenen 12 adet pik önerilen yapı ile uyumludur.

S₃ ligandının ¹H-NMR spektrumunda, C-NH-C protonu 11,98 ppm'de tekli pik olarak, C-NH-SO₂- protonu 9,88 ppm'de tekli pik olarak, aromatik protonlar (-H_{arom}) 6,86-7,72 ppm aralığında çoklu pikler olarak, -CH- protonu 5,21 ppm'de tekli pik olarak, -CH₃ protonları ise 1,74-3,35 ppm aralığında gözlemlendi. S₃ ligandının ¹³C-NMR spektrumunda, 19,55-194,74 ppm aralığında gözlenen 14 adet pik önerilen yapı ile uyumludur.

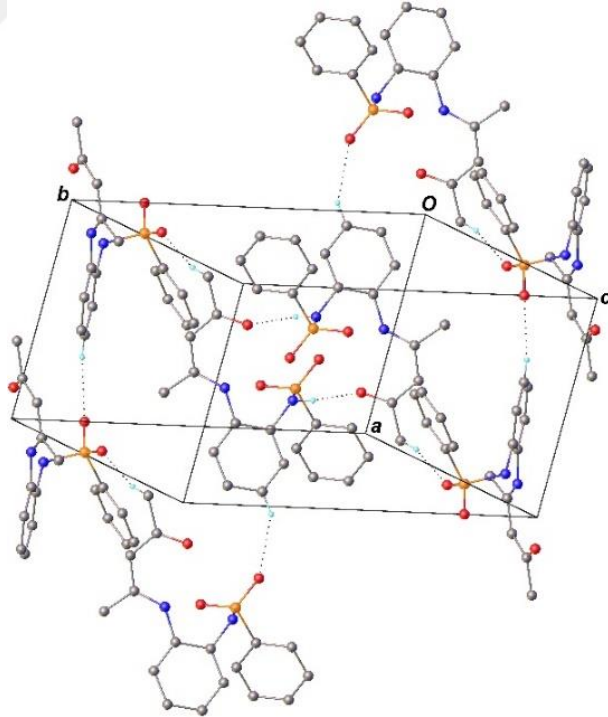
S₃ ligandından hazırlanan K₃ kompleksinin ¹H-NMR spektrumunda C-NH-C protonu 11,94 ppm'de C-NH-SO₂- protonu 9,88 ppm'de, aromatik protonlar (-H_{arom}) 7,08- 7,84 ppm aralığında çoklu pikler olarak, -CH- protonu 6,87 ppm'de, alifatik protonlar (-CH₃) ise 1,75-1,99 ppm'de gözlemlendi. K₃ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumunda, 20,09-195,07 ppm aralığında gözlenen 17 adet pik görülmüştür.

4.1.3. X-ışını Kristalografisi

Sentezlenen bileşiklerden yalnızca kristal yapıda olan S_3 ligandının katı hal yapısı, tek kristal X-ışını kırınım yöntemiyle karakterize edildi. S_3 ligandının moleküler yapısı, moleküller arası etkileşimleri gösteren kristal yapısının bir parçası ve kristal verileri aşağıda verildi.



Şekil 26. S_3 ligandının moleküler yapısı.



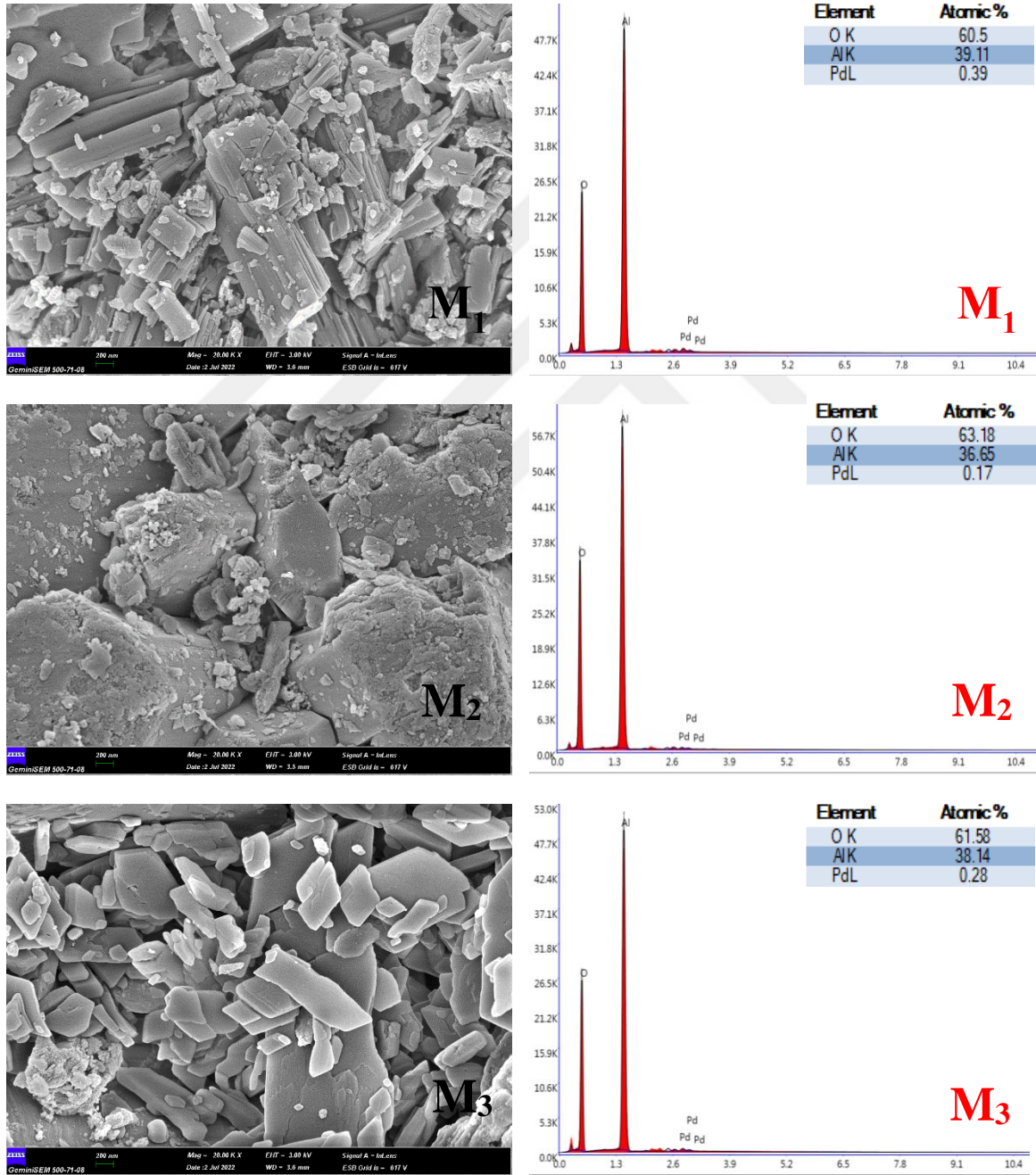
Şekil 27. S_3 ligandının moleküller arası etkileşimlerini gösteren kristal yapısının bir parçası.

Tablo 10S₃ için kristal verileri.

Renk/Şekil	Kahverengi/ Blok
Kimyasal Formül	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃ S
Molekül Ağırlığı	330.39
Sıcaklık (K)	296(2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo K α
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 ₁ /n (No. 14)
Birim hücre parametreleri	
<i>a, b, c</i> (Å)	8.9014(7), 18.1495(15), 10.3799(9)
α, β, γ (°)	90, 92.604(2), 90
Hacim (Å³)	1675.2(2)
Z	4
D_{calc.} (g/cm³)	1.310
μ (mm⁻¹)	0.209
F₀₀₀	696
Kristal boyutu (mm³)	0.18 × 0.15 × 0.14
Difraktometre	Bruker D8 QUEST
Ölçüm yöntemi	φ ve ω tarama
Endex aralıkları	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
θ veri toplama aralığı (°)	2.244 ≤ θ ≤ 28.280
Toplanan yansımalar	31769
Bağımsız/gözlenen yansımalar	4125/3325
R_{int.}	0.0287
Arıtma yöntemi	F ² _l de tam matrisli en küçük kareler
Veri/kısıtlamalar/parametreler	4125/0/218
F²_lde uyum iyiliği	1.168
Nihai R endeksleri [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0475, wR ₂ = 0.1341
R endeksleri (tüm veriler)	R ₁ = 0.0662, wR ₂ = 0.1614
$\Delta\rho_{\max.}, \Delta\rho_{\min.}$ (e/Å³)	0.33, -0.42

4.1.4. SEM Görüntüleri ve EDX Spektrumları

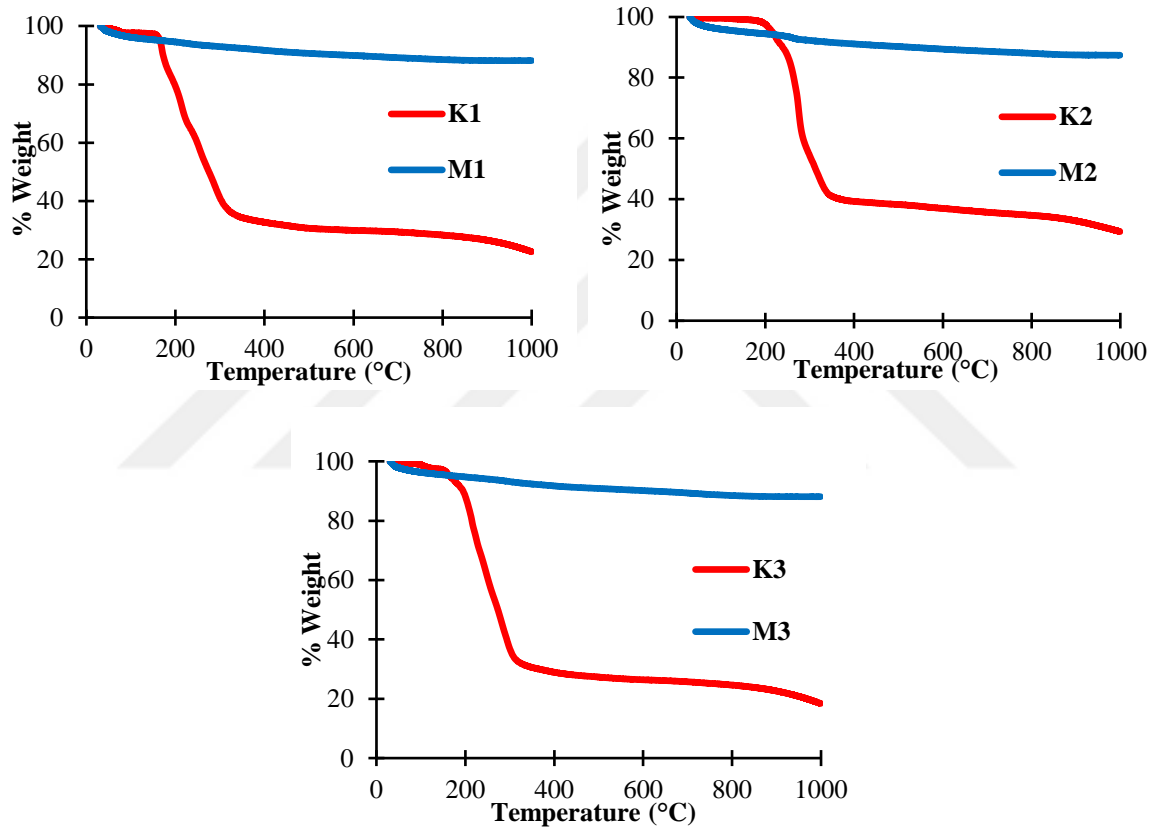
Hazırlanan Pd@Al₂O₃ malzemelerinin (M₁₋₃), SEM görüntüleri aynı oranda büyütme altında incelendiğinde, M₁ ve M₃ malzemelerin görüntüleri birbirinin aynısı ve pürüzlüdür. M₂'nin morfolojisinin daha düz yüzeye sahip olduğu gözlemlendi. Malzemelerin EDX spektrumlarına bakıldığında, başarıyla emdirme işleminin gerçekleştiğini gösterdi.



Şekil 28. M₁₋₃'ün SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.

4.1.5. Termal Gravimetri (TG)

K_{1-3} komplekslerinin ve M_{1-3} malzemelerinin termal özellikleri incelendi. Komplekslerde (K_{1-3}), iki basamaklı bozunmalar gözlemlendi. K_1 'in ilk bozunmasının 160°C 'de, K_2 ve K_3 'ün ilk bozunmalarının ise yaklaşık 200°C 'de olduğu görüldü. K_1 ve K_2 'nin ikinci bozunma basamakları 350°C , K_3 'ün ikinci bozunma basamağı ise 300°C 'dir. Malzemelerin (M_{1-3}), bozunma basamaklarının belirsiz olmasının sebebi az miktarda Pd(II) komplekslerinin olmasıdır. Malzemelerin kalan ağırlık yüzdelerine bakıldığında, emdirme işleminin başarılı olduğunu gösterdi.



Şekil 29. K_{1-3} ve M_{1-3} 'ün TG eğrileri.

Tablo 11

K_{1-3} ve M_{1-3} 'ün kalan ağırlık yüzdeleri.

Kompleksler	1000°C'deki Kalan ağırlık yüzdesi (%)	Malzemeler	1000°C'deki Kalan ağırlık yüzdesi (%)
K_1	23	M_1	88
K_2	29	M_2	87
K_3	18	M_3	88

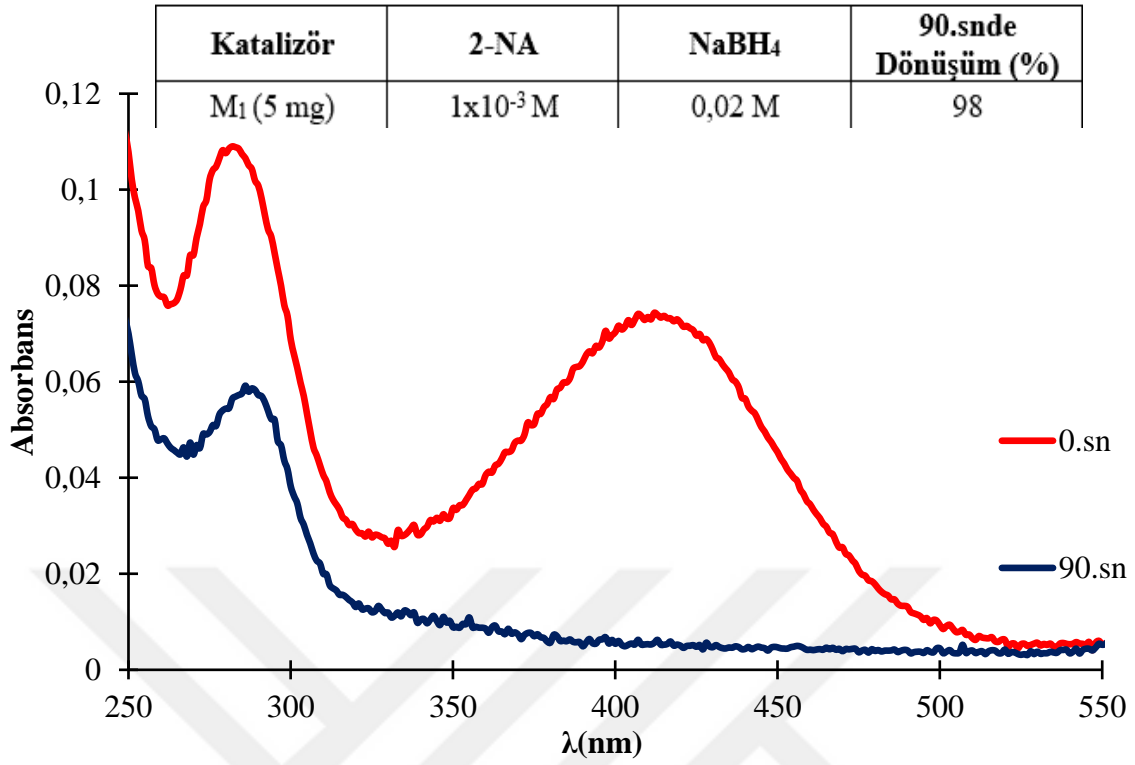
4.2. Katalitik Aktivite

Bu çalışmada, sentezlenen Pd(II) komplekslerden hazırlanan Al₂O₃ destekli malzemelerinin (M₁₋₃) sulu ortamda NaBH₄ varlığında 2-NA, 4-NA, EY ve MB substratlarının indirgenme/bozunması reaksiyonunda katalitik aktivitesi araştırıldı. Optimizasyon çalışmaları için, 2-NA ve katalizör olarak M₁ seçildi. Farklı koşullar altında elde edilen sonuçlar optimizasyon tablosunda verildi (Tablo 12). Denemelerin sonrasında, optimizasyon tablosunda ki (9) numaralı çalışmanın, ileri çalışmalar için uygun olduğu kabul edildi.

Tablo 12

M₁ malzemesinin 2-NA ile yapılan optimizasyon çalışmaları.

No	Katalizör	Katalizör Miktarı (mg)	2-NA (Molar)	NaBH ₄ (Molar)	Dönüşüm (%)			
					30.sn	60.sn	90.sn	120.sn
1	M ₁	2 mg	5x10 ⁻⁴	0,02	25	45	59	68
2	M ₁	5 mg	5x10 ⁻⁴	0,02	65	78	84	92
3	M ₁	1 mg	5x10 ⁻⁴	0,02	29	29	48	51
4	M ₁	5 mg	5x10 ⁻⁴	0,01	23	40	86	-
5	M ₁	2 mg	5x10 ⁻³	0,02	7	33	40	55
6	M ₁	5 mg	5x10 ⁻³	0,02	18	35	55	70
7	M ₁	5 mg	5x10 ⁻³	0,01	38	52	67	78
8	M ₁	2 mg	1x10 ⁻³	0,02	27	46	61	75
9	M ₁	5 mg	1x10 ⁻³	0,02	58	77	98	-
10	M ₁	5 mg	1x10 ⁻³	0,01	49	71	85	93
11	M ₁	1 mg	5x10 ⁻⁴	0,04	23	50	66	72
12	M ₁	2 mg	5x10 ⁻⁴	0,04	22	50	70	89
13	M ₁	5 mg	5x10 ⁻⁴	0,04	33	78	81	-
14	M ₁	1 mg	5x10 ⁻³	0,04	0,5	11	34	43
15	M ₁	1 mg	1x10 ⁻³	0,04	30	41	44	56



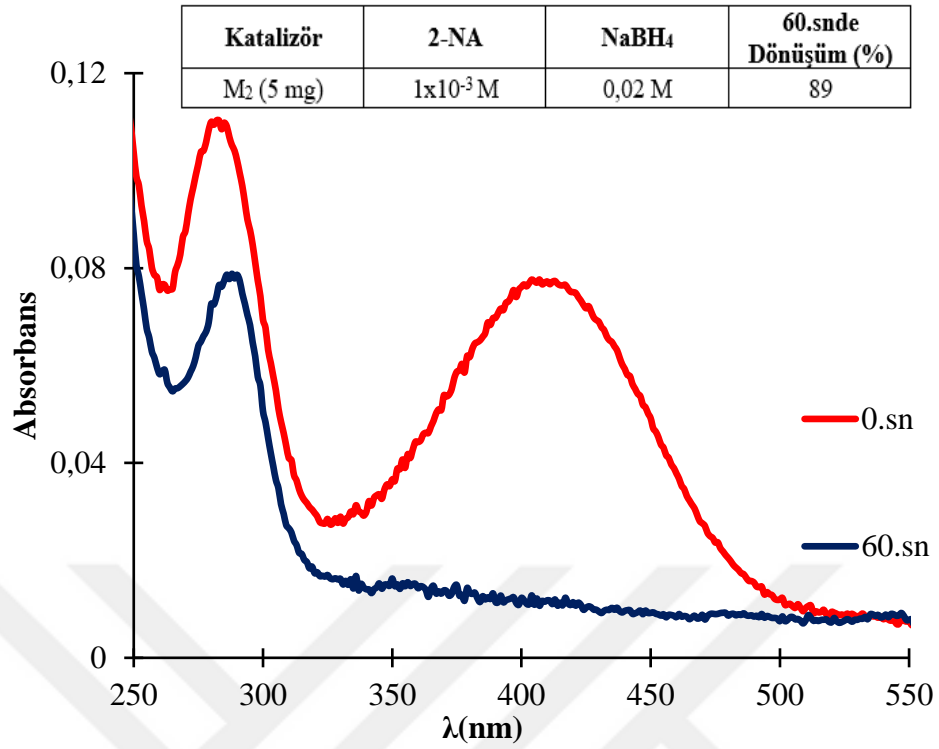
Şekil 30. (9) numaralı çalışmanın UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

Seçilen bu koşuldan yola çıkılarak, M₁₋₃ malzemeleri, 2-NA, 4-NA, EY ve MB substratlarının indirgenme/bozunması tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.

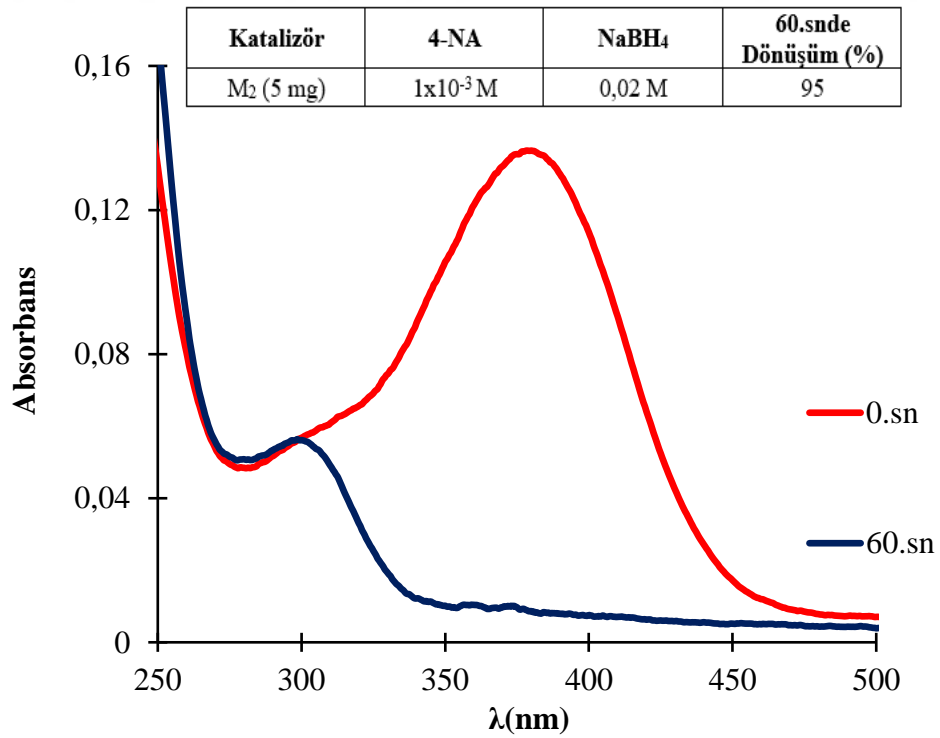
Tablo 13

Optimize edilmiş koşullar altında, katalitik indirgenme/bozunma tepkimelerinin 60.saniyede ki ortalama dönüşümleri (%).

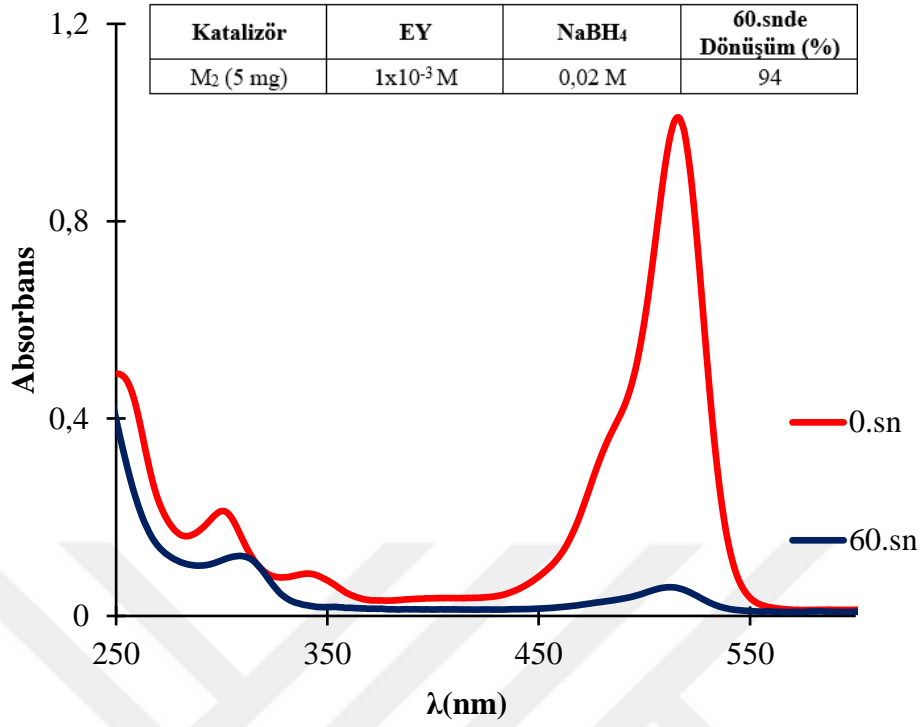
Katalizör	Dönüşüm (%)			
	2-NA	4-NA	EY	MB
M ₁	80	82	96	99
M ₂	86	95	94	99
M ₃	32	46	95	94
Al ₂ O ₃	5	8	11	17
NaBH ₄	15	4	7	27



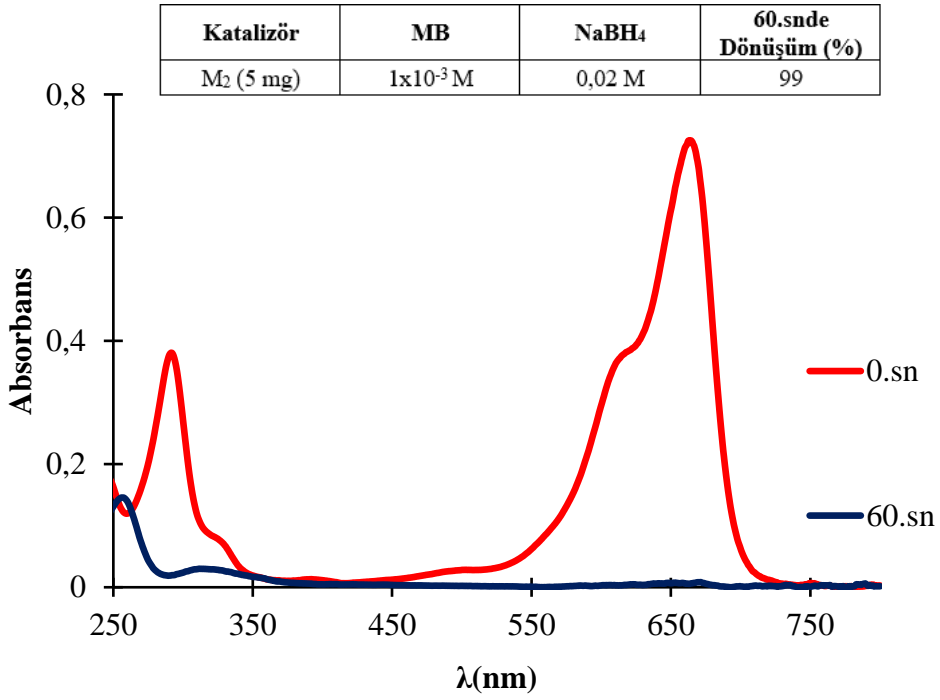
Şekil 31. M₂ katalizörünün 2-NA substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



Şekil 32. M₂ katalizörünün 4-NA substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



Şekil 33. M₂ katalizörünün EY substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.

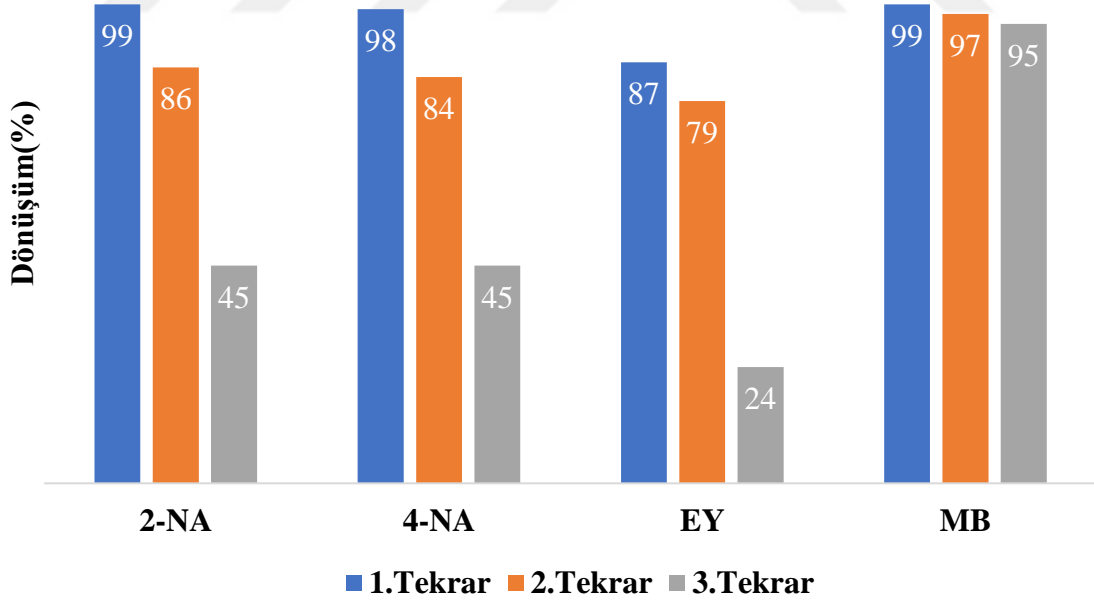


Şekil 34. M₂ katalizörünün MB substratı ile katalitik bozunmasının zamana bağlı UV-Vis spektrumu.

Tablo 13'deki verilere göre;

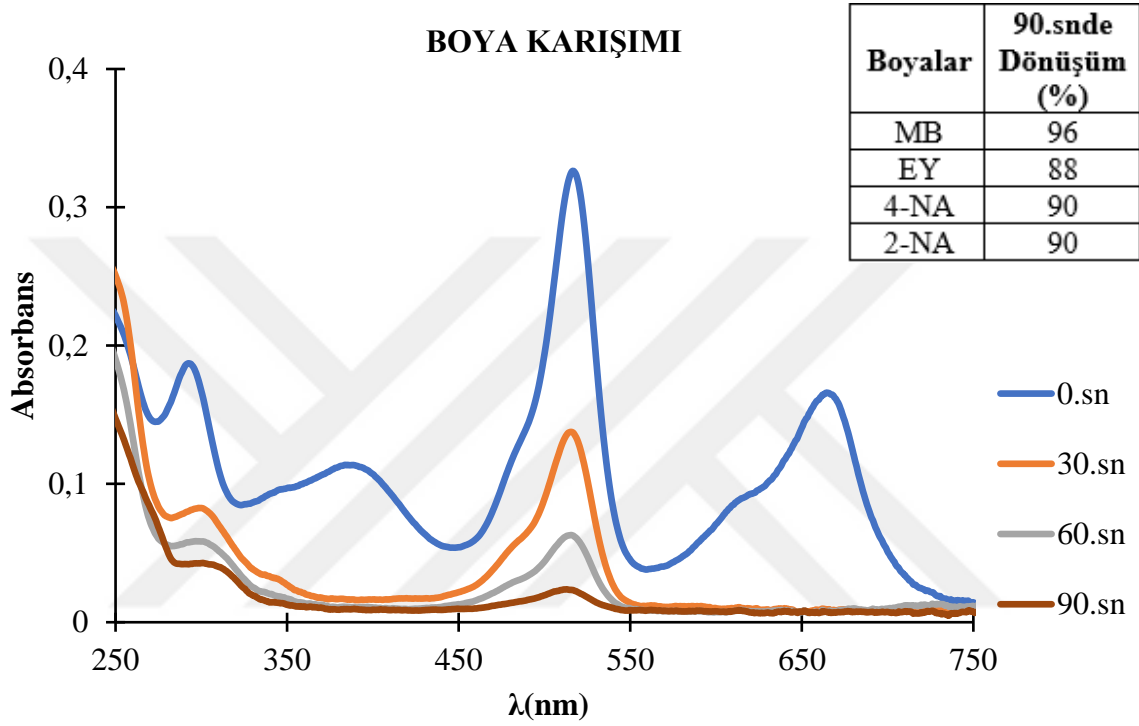
- Hazırlanan malzemeler genel olarak tüm substratlar için iyi dönüşümler sergiledi.
- Belirlenmiş optimize koşullar altında **M₂** en yüksek aktiviteye sahip katalizör olduğu tespit edildi.
- Belirtilen koşullarda Al_2O_3 ve $NaBH_4$ tek başına kullanıldığında ise katalitik dönüşüm en fazla %27 olduğu belirlendi.

Yeniden kullanılabilirlik çalışmaları için, **M₂** katalizörü seçildi. Bu sebeple, her döngünün sonunda **M₂** katalizörü santrifüjlenerek dekante edildi, kurutuldu ve katalizör olarak yeniden kullanıldı. Sonuçlara göre, **M₂** katalizörünün tüm substratların indirgenme/bozunma tepkimesi için üç defaya kadar kullanılabilceğini gösterdi.



Şekil 35. **M₂** katalizörünün, tüm substratlar için indirgenme/bozunma tepkimesinde yeniden kullanılabilirliği.

Boya karışımı deneyi için, 2-NA, 4-NA, EY ve MB substratları eşit konsantrasyonda (1×10^{-3} M, 1,25 mL) bir tüpte karıştırıldı ve M_2 katalizörü ile optimize koşullarda, sulu ortamda $NaBH_4$ varlığında test edildi. 90 saniye sonunda bu organik boya karışımı M_2 katalizörü, indirgenme/bozunma reaksiyonu için kısa zamanda yüksek aktivite gösterdi.

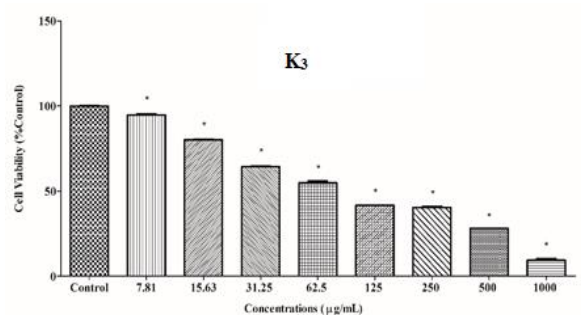
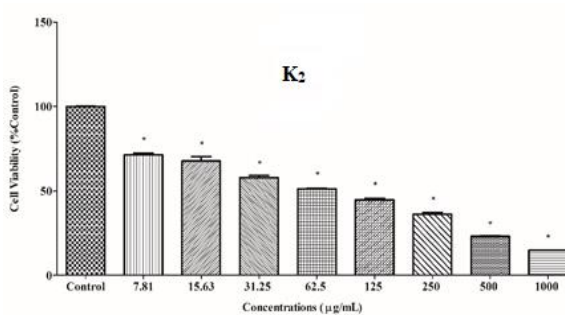
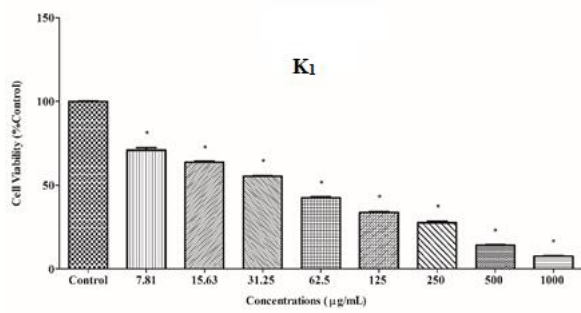
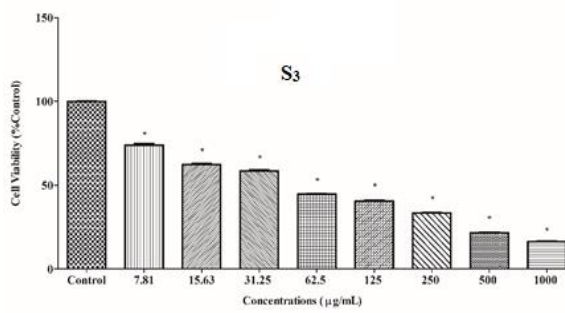
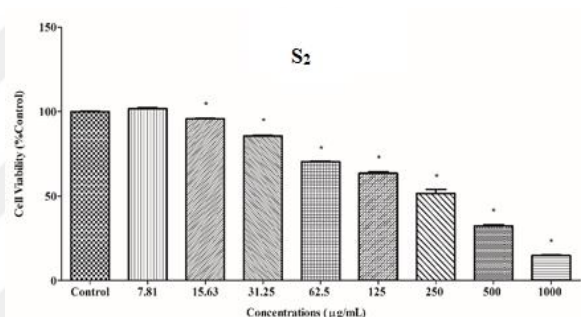
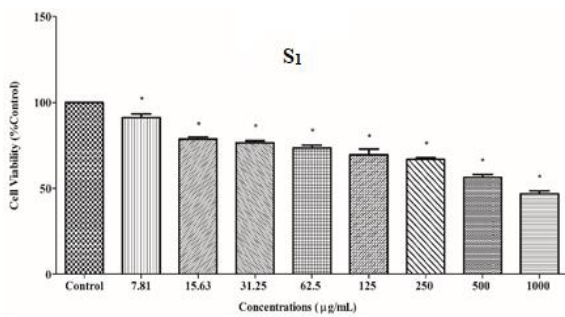
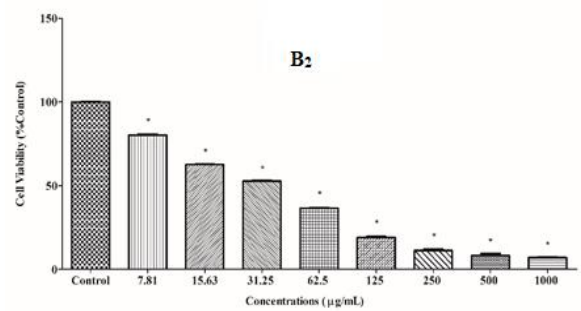
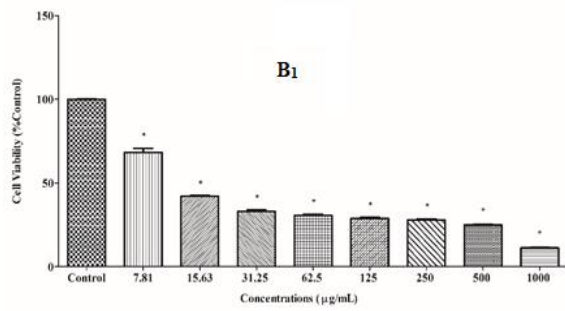


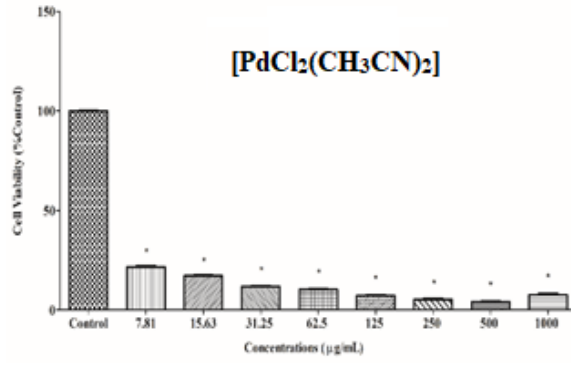
Şekil 36. M_2 katalizörü ile 2-NA, 4-NA, EY ve MB'den oluşan dördümlü boya karışımının indirgenme/bozunma tepkimesi için UV-GB absorpsiyon spektrumundaki değişim.

4.3. Biyolojik Aktivite

Bu çalışmada, sentezlenen B_{1-2} , S_{1-3} , K_{1-3} ve $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ maddeleri için antimikrobiyal özellikleri ve in vitro sitotoksitesileri araştırıldı. Tüm bileşikler, SH-SY5Y'e (insan nöroblastoma kanser hücreleri) karşı sitotoksitesitesi ve on beş bakteri suşuna (gram-pozitif, gram-negatif) etkileri incelendi.

4.3.1. Antikanser Aktivite





Şekil 37. B₁, B₂, S₁, S₂, S₃, K₁, K₂, K₃ ve [PdCl₂(CH₃CN)₂] maddeleri yukarıda verilen konsantrasyonlarda (1000, 500, 250, 125, 62.5, 31.25, 15.63 ve 7.81 µg/ml) eklendi. İnkübe edildikten sonra SH-SY5Y insan nöroblastoma hücrelerinin, kontrol hücresine (kimyasal maddeleri içermeyen ortam) göre (%) hücre canlılıkları (*p < 0.05 gösterildiği gibi yalnızca kontrole karşı istatistiksel olarak anlamlıdır).

Şekil 37'e göre;

- B₁ bileşiğinin tüm konsantrasyonlarda kontrol hücresine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisi olduğu tespit edildi. B₁'in en etkili dozu 1000 µg/ml olduğu gözlemlendi.
- B₂ bileşiğinin tüm konsantrasyonlarda kontrol hücresine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisi olduğu tespit edildi. Ayrıca B₂'nin dozu arttıkça etkisinin de önemli ölçüde arttığı gözlemlendi.
- S₁ ligandının tüm konsantrasyonlarda kontrol hücresine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisi olduğu tespit edildi. Bu etki, diğer maddelere göre fark yaratacak bir etkide olmadığı gözlemlendi.
- S₂ ligandının 7,81 µg/ml hariç tüm konsantrasyonlarda kontrol hücresine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisinin olduğu tespit edildi. S₂'nin dozu arttıkça etkisinin arttığı gözlemlendi.

- S_3 ligandının tüm konsantrasyonlarda kontrol hücrelerine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisinin olduğu tespit edildi. S_3 'ün dozu arttıkça sitotoksik etkisinin arttığı görüldü.
- K_1 kompleksinin tüm konsantrasyonlarda kontrol hücrelerine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisinin olduğu gözlemlendi. K_1 'in dozu arttıkça sitotoksik etkisinin arttığı görüldü.
- K_2 kompleksinin tüm konsantrasyonlarda kontrol hücrelerine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisinin olduğu tespit edildi. K_2 'in dozu arttıkça sitotoksik etkisinin arttığı görüldü.
- K_3 kompleksinin tüm konsantrasyonlarda kontrol hücrelerine göre SH-SY5Y'e sitotoksik etkisinin olduğu gözlemlendi. K_3 'in dozu arttıkça sitotoksik etkisinin arttığı görüldü.
- $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ bileşiğinin tüm konsantrasyonlarda kontrol hücrelerine göre SH-SY5Y'e oldukça yüksek sitotoksik etkisi olduğu görüldü.

Bu sonuçlara bakıldığında, genel olarak sentezlenen tüm maddeler SH-SY5Y'e (insan nöroblastoma hücreleri) antikanser aktivite gösterdi.

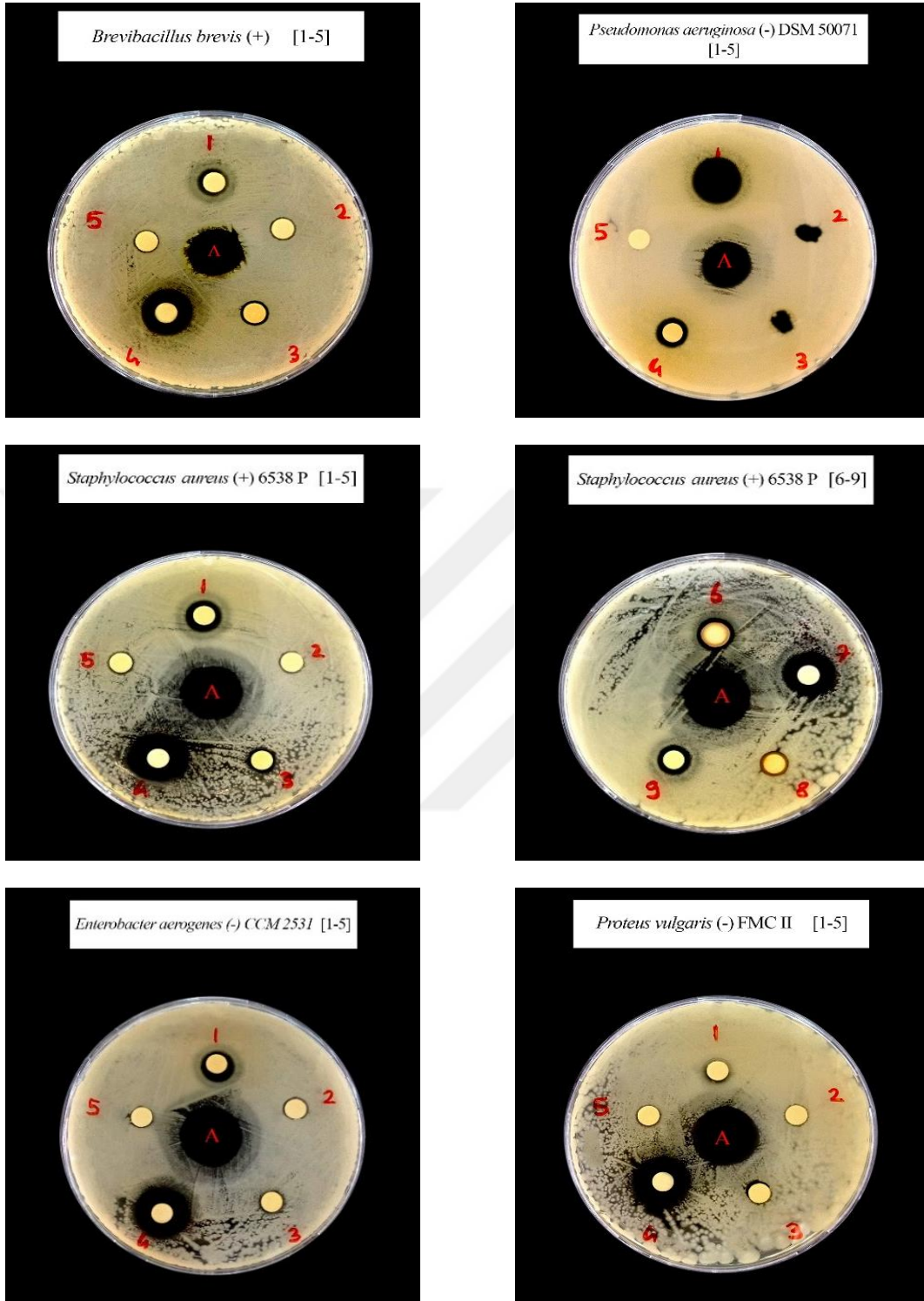
4.3.2. Antibakteriyel Aktivite

Tablo 14

B₁, B₂, S₁, S₂, S₃, K₁, K₂, K₃ ve [PdCl₂(CH₃CN)₂] maddelerinin antibakteriyel aktivite sonuçları.

BAKTERİLER	Gram	İnhibisyon bölge çapı (mm)									
		*Kontrol	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂	B ₁	B ₂	S ₁	S ₂	S ₃	K ₁	K ₂	K ₃
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6337	(+)	17.25±0.69	9.5±0.41	8.5±1.22	13±0.82	8±0.82	9.5±0.41	6±0	8.5±1.22	12±0	10.50±2.04
<i>Brevibacillus brevis</i>	(+)	17.5±0.96	7.5±0.41	8±0	12±0	7.5±0.41	10±0.82	7±0	7±0.82	13±0.82	8±0
<i>Bacillus megaterium</i> DSM 32	(+)	17±1.04	7.5±1.22	8.5±1.22	11.5±0.41	8±1.63	9±0.82	6±0	6.5±0.41	13.5±1.22	7.5±0.41
<i>Bacillus subtilis</i> IM 622	(+)	18±1.29	8.5±2.04	9.5±1.22	13±0	8±0.82	9±0.2	6.5±0.41	7±0	15±1.63	9±0.82
<i>Bacillus cereus</i> EMC 19	(+)	17.5±0.76	7.5±1.22	8±0.82	11±0.82	7±0.82	8.5±1.22	6.5±0.41	7±0	13±1.63	7±0
<i>Staphylococcus aureus</i> 6538 P	(+)	18.75±0.99	11±0.82	8±0	13±1.63	8±0.82	9.5±0.41	6.5±0.41	9.5±0.41	15±1.63	8.5±0.41
<i>Salmonella typhimurium</i> NRRLE 4413	(-)	18±1.04	9±0.82	8±0.82	11±0	8±0.82	11.5±2.04	6±0	6.5±0.41	11.5±0.41	7.5±0.41
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	(-)	18±1.04	9.5±2.04	7.5±1.22	11±0	8±0.82	9±0.82	7±0.82	7±0	12±0.82	8.5±1.22
<i>Enterobacter aerogenes</i> CCM 2531	(-)	17.75±0.9	9.5±0.41	7.5±0.41	13.5±0.41	8±0	12.5±2.04	6.5±0.41	6.5±0.41	15±0.82	9.5±1.22
<i>Klebsiella pneumoniae</i> EMCS	(-)	17.5±0.5	6.5±0.41	7.5±0.41	10.5±0.41	7±0.82	9±0.82	6±0	6.5±0.41	11±0	8.5±0.41
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	(-)	16.25±0.96	6±0	6±0	11±0	6±0	8±0.82	6±0	7±0.82	10.5±0.41	7.5±0.41
<i>Proteus vulgaris</i> FMC II	(-)	20±0.58	9±1.63	8.5±1.22	11.5±1.22	8±0.82	10±0	7±0.82	9±0.82	12.5±0.41	8.5±1.22
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> DSM 50071	(-)	16.25±1.73	14±0.82	8.5±0.41	11.5±0.41	8±0	8.5±0.41	6±0	7±0	11±0.82	8±0.82
<i>Proteus vulgaris</i>	(-)	16.25±1.63	9.5±1.22	8±0.82	11.5±1.22	7.5±0.41	8.5±0.41	6.5±0.41	8.5±1.22	13±0.82	7.5±0.41
<i>Salmonella enterica</i> ATCC 13311	(-)	14.75±0.69	8.5±0.41	8.5±0.41	11.5±1.22	8±0	10±1.63	8.5±0.41	8.5±0.41	9.5±0.41	6.5±0.41

*Kontrol: Penicillin-Streptomycin.



Şekil 38. Önemli etki gösteren maddelerin antibiyogramları (A:Kontrol (Penicillin-Streptomycin), 1: $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, 2: S₁, 3: B₁, 4: K₂, 5: S₃, 6: K₁, 7: B₂, 8: K₃, 9: S₂).

İnhibisyon bölge çapları incelendiğinde;

- K₂ kompleksinin birden fazla bakteri suşuna, kontrol maddesi olan Penicillin-Streptomycin'in etkisine yakın derecede aktivite gösterdiği bulundu. K₂'nin diğer bakterilere nazaran en etkili olduğu bakteri suşları; *Staphylococcus aureus* 6538 P (+) ve *Enterobacter aerogenes* CCM 2531 (-) olduğu görüldü.
- [PdCl₂(CH₃CN)₂] bileşiği sadece *Pseudomonas aeruginosa* DSM 50071 (-) bakteri suşu için, kontrol maddesi olan Penicillin-Streptomycin'in etkisine çok yakın aktivite gösterdi.
- B₂ bileşiği yalnızca *Staphylococcus aureus* 6538 P (+) bakteri suşu için, kontrol maddesi olan Penicillin-Streptomycin'in etkisine yakın aktiviteyi gösterdi.

Bu sonuçlara göre, K₂ kompleksinin sentezlenen tüm maddeler ile karşılaştırıldığında kontrol maddesine en yakın antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlendi.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, sülfonamid/sülfonat kısmı içeren iki farklı başlangıç maddesi (B₁₋₂) ve bunlardan üç farklı yeni Schiff bazı ligandı (S₁₋₃) sentezlendi. Elde edilen Schiff bazı ligandlarının [PdCl₂(CH₃CN)₂] ile reaksiyonundan Pd(II) kompleksleri (K₁₋₃) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Kristal yapıda olan S₃ ligandının, tek kristal X-ışınım kırınımı yöntemiyle moleküler yapısı karakterize edildi. Pd(II) komplekslerinden, emprenye yöntemi kullanılarak Al₂O₃ destekli malzemeler (M₁₋₃), %5'lik olacak şekilde (Al₂O₃/Pd(II): 95:5) hazırlandı. Hazırlanan destekli malzemelerin yapıları, FT-IR, SEM-EDX ve TG teknikleriyle karakterize edildi.

Destekli malzemeler (M₁₋₃), nitro-aromatik bileşiklerinin [2-nitroanilin (2-NA), 4-nitroanilin (4-NA)] ve organik boyaların [Eosin sarısı (EY), Metilen mavisi (MB)] katalitik indirgenme/bozunma tepkimelerinde sulu ortamda bir hidrojen kaynağı olan NaBH₄ varlığında, katalizör olarak kullanıldı. Bu deneylerin sonunda, tüm malzemeler için 60 saniyedeki ortalama dönüşümlerine bakıldığında, kısa sürede yüksek aktivite gösteren katalizörün M₂ olduğu belirlendi. Al₂O₃ ile hazırlanan destekli malzemelerin tüm substratlar için yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlendi. Destekli malzemelerin katalitik etkinliği sırasıyla; M₂>M₁>M₃ olarak belirlendi. Alümina destekli malzemelerinin hazırlanması ve yüksek katalitik aktivite göstermeleri, değerli metallerin daha az kullanılarak, kısa sürede, yüksek verim alınması ileri çalışmalar için oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra, katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik ve organik boya karışımı (2-NA, 4-NA, EY ve MB) çalışmaları, aktivitesi en yüksek katalizör olan M₂ malzemesi ile yapıldı. M₂ malzemesinin art arda üç kez kullanılabilmesi ve boya karışımı indirgenme/bozunma tepkimesini 90 saniye gibi kısa bir sürede başarıyla katalizlediği görüldü. Özellikle katı desteğe emdirilmiş geçiş metal kompleksleri heterojen kataliz için önemlidir. Heterojen katalizde, katalizörü ortamdan ayırmak ve tekrar kullanılmasını sağlamak mümkündür. Elde edilen verilere göre hazırlanan malzemelerin (M₁₋₃), organik boyaların indirgenme/bozunma yönteminde heterojen katalizörler olarak kullanılabilmesi belirlendi.

Önceki çalışmalara bakıldığında, bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin yapısında, biyolojik aktivite yönünden dikkat çeken gruplar vardır. Bundan yola çıkılarak, tüm bileşiklerin hem antikanser hem de antibakteriyel aktiviteleri incelendi. Bu kapsamda, insan nöroblastoma hücrelerine (SH-SY5Y) karşı sitotoksik ve on beş bakteri suşuna (gram pozitif ve gram negatif) karşı antibakteriyel etki çalışmaları yapıldı. Bu çalışmaların sonunda, sentezlenen tüm bileşikler SH-SY5Y'ye karşı antikanser aktivite ve K₂ kompleksi, sentezlenen tüm bileşikler ile karşılaştırıldığında kontrol maddesine en yakın antibakteriyel aktiviteyi gösterdi.

Yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde, sülfonamid işlevsel grubunu taşıyan yeni iki dişli Schiff bazı ligandlarının Pd(II) kompleksleri ve bunlardan Al₂O₃ destekli malzemeleri hazırlandı. Elde edilen verilere göre, hem katalitik hem de biyolojik aktivite çalışmalarında kullanılabilir özelliklerde oldukları belirlendi. Bundan sonra yapılacak çalışmalar için literatüre kazandırıldı.

KAYNAKÇA

- Abu Khalaf, R., Alwarafi, E. and Sabbah, D. (2021). "Piperazine sulfonamides as DPP-IV inhibitors: synthesis, induced-fit docking and in vitro biological evaluation". *Acta Pharmaceutica*, 71 (4), 631-643. <https://doi.org/10.2478/acph-2021-0034>.
- Akhtar, A., Danish, M., Asif, A., Arshad, M. N. and Asiri, A. M. (2021). "Docking assisted DNA-binding, biological screening, and nuclease activity of copper complexes derived from sulfonamides". *Journal of Coordination Chemistry*, 74 (12), 2092-2110. <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1931687>
- Alaghaz, A. N. M., Bayoumi, H. A., Ammar, Y. A. and Aldhlmani, S.A. (2013). "Synthesis, characterization and antipathogenic studies of some transition metal complexes with N, O-chelating Schiff's base ligand incorporating azo and sulfonamide moieties". *Journal of Molecular Structure*, 1035, 383-399. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.030>
- Allen, A. D., Kitamura, T., Roberts, K. A., Stang, P. J. and Tidwell, T. T. (1988). "Hydrolysis mechanisms of alkynyl benzoates, tosylates, and phosphates". *Journal of the American Chemical Society*, 110 (2), 622-624. <https://doi.org/10.1021/ja00210a065>
- Alyar, S., Özmen, Ü. Ö., Adem, Ş., Alyar, H., Bilen, E. and Kaya, K. (2021). "Synthesis, spectroscopic characterizations, carbonic anhydrase II inhibitory activity, anticancer activity and docking studies of new Schiff bases of sulfa drugs". *Journal of Molecular Structure*, 1223, 128911. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128911>
- Al Zoubi, W. (2013). "Biological activities of Schiff bases and their complexes: a review of recent works". *International Journal of Organic Chemistry*, 3 (3), 73-95. <http://dx.doi.org/10.4236/ijoc.2013.33A008>
- Amali, I. B., Kesavan, M. P., Vijayakumar, V., Gandhi, N. I., Rajesh, J. and Rajagopal, G. (2019). "Structural analysis, antimicrobial and cytotoxic studies on new metal (II) complexes containing N₂O₂ donor Schiff base ligand". *Journal of Molecular Structure*, 1183, 342-350. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.005>

- Athar, A., Batool, W., Ullah, F., Haq, Z. U., Ullah, M. A., Ahmed, F. and Khurram, J. (2016). "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of transition metal complexes of [NN] donor benzenesulfonamide based Schiff bases". *Asian Journal of Chemistry*, 28 (11), 2388-2392. <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2016.199770>
- Ayala, V., Corma, A., Iglesias, M., Rincón, J. A. and Sánchez, F. (2004). "Hybrid organic-inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines". *Journal of Catalysis*, 224 (1), 170-177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.017>
- Chandra, S., Bargujar, S., Nirwal, R., Qanungo, K. and Sharma, S. K. (2013). "Synthesis, spectral characterization, molecular modeling, thermal study and biological evaluation of transition metal complexes of a bidentate Schiff base ligand". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 164-170. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.114>
- Chohan, Z. H., Mahmood-ul-Hassan, Khan, K. M. and Supuran, C. T. (2005). "In-vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic properties of sulfonamide-derived Schiff's bases and their metal complexes". *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 20 (2), 183-188. <https://doi.org/10.1080/14756360500043257>
- Chohan, Z. H., Shad, H. A., Youssoufi, M. H. and Hadda, T. B. (2010). "Some new biologically active metal-based sulfonamide". *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (7), 2893-2901. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.03.014>
- Chohan, Z. H., Shad, H. A. and Supuran, C. T. (2012). "Synthesis, characterization and biological studies of sulfonamide Schiff's bases and some of their metal derivatives". *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 27 (1), 58-68. <https://doi.org/10.3109/14756366.2011.574623>
- Cozzi, P. G. (2004). "Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects". *Chemical Society Reviews*, 33 (7), 410-421. <https://doi.org/10.1039/B307853C>

- Cui, S., Wojtas, L. and Antilla, J. C. (2011). "Palladium-Catalyzed tunable functionalization of allylic imidates: regioselective aminodiacetylation and aziridination". *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (38), 8927-8930. <https://doi.org/10.1002/anie.201103500>
- Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M. (2022). "NaBH₄ hydrolysis performance and kinetic evaluation of synthetic Co-Mn-Pt catalyst prepared with different supports". *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (1), 423-437. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.877826>
- Çelen, B., Ekiz, D., Pişkin, E. and Demirel, G. (2011). "Green catalysts based on bio-inspired polymer coatings and electroless plating of silver nanoparticles". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 350 (1-2), 97-102. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.09.017>
- Dayan, S. and Kalaycioglu, N. O. (2013). "Synthesis, characterization and catalytic properties of novel palladium (II) complexes containing aromatic sulfonamides: effective catalysts for the oxidation of benzyl alcohol". *Applied Organometallic Chemistry*, 27 (1), 52-58. <https://doi.org/10.1002/aoc.2938>
- Dayan, S., Cetin, A., Arslan, N. B., Özpozan, N. K., Özdemir, N. and Dayan, O. (2015). "Palladium (II) complexes bearing bidentate pyridyl-sulfonamide ligands: Synthesis and catalytic applications". *Polyhedron*, 85, 748-753. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.09.042>
- Dayan, S., Öztürk, S., Kayacı, N., Ozpozan, N. K. and Öztürk, E. (2015). "Fabrication of MgAl₂Si₂O₈: M^{0.01} (M= Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ and Ru³⁺): Catalytic effects for the reduction of 2-or 4-nitroanilines in water". *Bulletin of Materials Science*, 38 (6), 1651-1663. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0981-1>
- Dayan, S., Kayacı, N., Özdemir, N., Dayan, O. and Kalaycioglu Ozpozan, N. (2020). "Palladium (II) complexes assembled on solid materials: as catalysts for the-NO₂ (nitro) to-NH₂ (amine) reactions". *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 151 (10), 1533-1548. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02679-2>

- Dayan, S., Tercan, M., Özdemir, F. A., Aykutoğlu, G., Özdemir, N., Şerbetçi, Z., Dinçer, M. and Dayan, O. (2021). "Catalytic and biological activities of homoleptic palladium (II) complexes bearing the 2-aminobenzothiazole moiety". *Polyhedron*, 199, 115106. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115106>
- Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V. and Verpoort, F. (2005). "Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses". *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (24), 3055-3074. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.05.003>
- Ebrahimi, H. P., Hadi, J. S., Almayah, A. A., Bolandnazar, Z., Swadi, A. G. and Ebrahimi, A. (2016). "Metal-based biologically active azoles and β -lactams derived from sulfa drugs". *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24 (5), 1121-1131. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.01.041>
- Edison, T. N. J. I., Sethuraman, M. G. and Lee, Y. R. (2016). "NaBH₄ reduction of ortho and para-nitroaniline catalyzed by silver nanoparticles synthesized using Tamarindus indica seed coat extract". *Research on Chemical Intermediates*, 42 (2), 713-724. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2051-0>
- El-Gammal, O. A., Mohamed, F. S., Rezk, G. N. and El-Bindary, A. A. (2021). "Synthesis, characterization, catalytic, DNA binding and antibacterial activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with new Schiff base ligand". *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115223. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115223>
- Fahim, A. M. and Ismael, E. H. (2021). "Theoretical investigation of some antimalarial sulfonamides as COVID-19 Drug utilizing computational calculations and molecular docking study". *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12 (1), 1208-1229. <https://doi.org/10.33263/BRIAC121.12081229>
- Fondo, M., Portela-García, C., Baleeiro-Tadiotto, A. H., García-Deibe, A. M. and Sanmartín-Matalobos, J. (2015). "A Useful Route to Metal Complexes of Poorly Coordinating Sulfonamides". *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015 (16), 2744-2751. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500205>

- Francis, S., Joseph, S., Koshy, E. P. and Mathew, B. (2018). Microwave assisted green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of elephantopus scaber and its environmental and biological applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 46 (4), 795-804. <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1345921>
- Gunnaz, S., Ozdemir, N., Dayan, S., Dayan, O. and Cetinkaya, B. (2011). "Synthesis of Ruthenium (II) complexes containing tridentate triamine ('N N N') and bidentate diamine ligands (N N'): as catalysts for transfer hydrogenation of ketones". *Organometallics*, 30 (15), 4165-4173. <https://doi.org/10.1021/om200470p>
- Gupta, K. C. and Sutar, A. K. (2008). "Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes". *Coordination Chemistry Reviews*, 252 (12-14), 1420-1450. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005>
- Gürbüz, N., Özdemir, I., Demir, S. and Çetinkaya, B. (2004). "Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209 (1-2), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.08.002>
- Hou, Y., Ji, X., Liu, G., Tang, J., Zheng, J., Liu, Y., Zhang, W. and Jia, M. (2009). "Immobilization of palladium in N-heterocyclic carbene functionalized SBA-15 for the catalytic application in aerobic oxidation of benzyl alcohol". *Catalysis Communications*, 10 (10), 1459-1462. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.03.020>
- Irfan, A., Ahmad, S., Hussain, S., Batool, F., Riaz, H., Zafar, R. and Mojzych, M. (2021). "Recent updates on the synthesis of bioactive quinoxaline-containing sulfonamides". *Applied Sciences*, 11 (12), 5702. <https://doi.org/10.3390/app11125702>
- Kâğıt, R., Dayan, O. and Özdemir, N. (2016). "Palladium (II) and Ruthenium (II) complexes bearing arylsulfonate based ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic properties". *Polyhedron*, 117, 504-512. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.044>
- Kılınç, D. (2018). "Silika destekli Ni (II)-salisilaldimin kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen üretimindeki katalitik etkisinin incelenmesi". *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (1), 296-310. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.398476>

- Komalam, A., Muraleegharan, L. G., Subburaj, S., Suseela, S., Babu, A. and George, S. (2012). "Designed plasmonic nanocatalysts for the reduction of eosin Y: absorption and fluorescence study". *International Nano Letters*, 2 (1), 1-9. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-26>
- Mahmoud, W. H., Deghadi, R. G. and Mohamed, G. G. (2020). "Metal complexes of ferrocenyl-substituted Schiff base: Preparation, characterization, molecular structure, molecular docking studies, and biological investigation". *Journal of Organometallic Chemistry*, 917, 121113. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121113>
- Mandal, U., Mandal, S., Chakraborty, B., Rizzoli, C. and Bandyopadhyay, D. (2020). "Synthesis and crystal structure of some first row transition metals containing a common Schiff base". *Polyhedron*, 177, 114320. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114320>
- Mathews, C. J., Smith, P. J. and Welton, T. (2004). "N-donor complexes of palladium as catalysts for Suzuki cross-coupling reactions in ionic liquids". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214 (1), 27-32. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.030>
- Nag, S., Pramanik, A., Chattopadhyay, D. and Bhattacharyya, M. (2018). "Green-fabrication of gold nanomaterials using *Staphylococcus warneri* from Sundarbans estuary: an effective recyclable nanocatalyst for degrading nitro aromatic pollutants". *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (3), 2331-2349. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0617-7>
- Özdemir, I., Yiğit, M., Çetinkaya, E. and Çetinkaya, B. (2004). "Synthesis of arylacetic acid derivatives from diethyl malonate using in situ formed palladium (1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene) catalysts". *Tetrahedron letters*, 45 (30), 5823-5825. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.06.012>
- Palanimurugan, A., Dhanalakshmi, A., Selvapandian, P. and Kulandaisamy, A. (2019). "Electrochemical behavior, structural, morphological, Calf Thymus-DNA interaction and in-vitro antimicrobial studies of synthesized Schiff base transition metal complexes". *Heliyon*, 5 (7), e02039. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02039>

- Patil, S. K. and Vibhute, B. T. (2021). "Synthesis, characterization, anticancer and DNA photocleavage study of novel quinoline Schiff base and its metal complexes". *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (8), 103285. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103285>
- Peker, E. and Serin, S. (2004). "Synthesis and characterization of some Cobalt (II), Copper (II), and Nickel (II) complexes with new Schiff Bases from the reaction of p-aminoazobenzene with salicylaldehyde". *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34 (5), 859-872. <https://doi.org/10.1081/SIM-120037512>
- Perry, M. C. and Burgess, K. (2003). "Chiral N-heterocyclic carbene-transition metal complexes in asymmetric catalysis". *Tetrahedron: Asymmetry*, 14 (8), 951-961. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(03\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(03)00037-5)
- Powell, M. T., Hou, D. R., Perry, M. C., Cui, X. and Burgess, K. (2001). "Chiral imidazolylidene ligands for asymmetric hydrogenation of aryl alkenes". *Journal of the American Chemical Society*, 123 (36), 8878-8879. <https://doi.org/10.1021/ja016011p>
- Ramadan, A. M., Bayoumi, H. A. and Elsamra, R. M. (2021). "Synthesis, characterization, biological evaluation, and molecular docking approach of nickel (II) complexes containing O, N-donor chelation pattern of sulfonamide-based Schiff bases". *Applied Organometallic Chemistry*, 35 (12), e6412. <https://doi.org/10.1002/aoc.6412>
- Rao, N. N., Gopichand, K., Nagaraju, R., Ganai, A. M. and Rao, P. V. (2020). "Design, synthesis, spectral characterization, DNA binding, photo cleavage and antibacterial studies of transition metal complexes of benzothiazole Schiff base". *Chemical Data Collections*, 27, 100368. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100368>
- Sahiner, N., Sagbas, S. and Aktas, N. (2015). "Very fast catalytic reduction of 4-nitrophenol, methylene blue and eosin Y in natural waters using green chemistry: p (tannic acid)-Cu ionic liquid composites". *RSC Advances*, 5 (24), 18183-18195. <https://doi.org/10.1039/C5RA00126A>
- Sahoo, R., Dutta, S., Pradhan, M., Ray, C., Roy, A., Pal, T. and Pal, A. (2014). "Arsenate stabilized Cu₂O nanoparticle catalyst for one-electron transfer reversible reaction". *Dalton Transactions*, 43 (18), 6677-6683. <https://doi.org/10.1039/C3DT53606H>

- Saritha, T. J. and Metilda, P. (2021). "Synthesis, spectroscopic characterization and biological applications of some novel Schiff base transition metal (II) complexes derived from curcumin moiety". *Journal of Saudi Chemical Society*, 25 (6), 101245. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101245>
- Selvi, G., Ozdemir, F. A., Aykutoglu, G., Özdemir, N., Şerbetçi, Z., Dinçer, M. and Dayan, O. (2021). "Synthesis, catalytic, cytotoxic, and antibacterial properties of new Ru (II) and Pd (II) complexes bearing bidentate Schiff base ligand". *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51 (12), 1697-1706. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852423>
- Selvi, G., Özdemir, F. A., Aykutoglu, G., Özdemir, N., Şerbetçi, Z., Cetinkaya, B. and Dayan, O. (2020). "A neutral arene ruthenium (II) complex with a sulfonated N, O-chelating ligand: Synthesis, characterization, in vitro cytotoxicity and antibacterial activity". *Polyhedron*, 176, 114300. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114300>
- Selvi, G., Tercan, M., Özdemir, N. and Dayan, O. (2020). "The preparation of new palladium (II) complexes with Schiff base type ligands and its impregnated Al₂O₃ materials: As the catalysts for degradation/reduction of organic dyes". *Applied Organometallic Chemistry*, 34 (12), e6009. <https://doi.org/10.1002/aoc.6009>
- Shahare, H. V., Lodha, G. S., Jain, S. R. and Patni, A. R. (2021). "Novel sulfonamide Schiff bases and their antimicrobial activity". *International Journal Pharmaceutical Sciences and Research*, 12 (4), 2466-2469. [http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.12\(4\).2466-69](http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.12(4).2466-69)
- Shah, S. A. S., Rivera, G. and Ashfaq, M. (2013). "Recent advances in medicinal chemistry of sulfonamides. Rational design as anti-tumoral, anti-bacterial and anti-inflammatory agents". *Mini reviews in medicinal chemistry*, 13 (1), 70-86. <https://doi.org/10.2174/138955713804484749>
- Singh, H. L. and Singh, J. (2012). "Synthesis, spectral, 3D molecular modeling and antibacterial studies of dibutyltin (IV) Schiff base complexes derived from substituted isatin and amino acids". *Natural Science*, 4 (3), 170-178. <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2012.43025>

- Srivastava, V. and Singh, P. P. (2017). "Eosin Y catalysed photoredox synthesis: a review". *RSC advances*, 7 (50), 31377-31392. <http://doi.org/10.1039/c7ra05444k>
- Stang, P. J. (1991). "Alkynyl carboxylate, phosphate, and sulfonate esters". *Accounts of Chemical Research*, 24 (10), 304-310.
- Sumrra, S. H., Hassan, A. U., Imran, M., Khalid, M., Mughal, E. U., Zafar, M. N. and Braga, A. A. (2020). "Synthesis, characterization, and biological screening of metal complexes of novel sulfonamide derivatives: Experimental and theoretical analysis of sulfonamide crystal". *Applied Organometallic Chemistry*, 34 (7), e5623. <https://doi.org/10.1002/aoc.5623>
- Taha, R. H., El-Shafiey, Z. A., Salman, A. A., El-Fakharany, E. M. and Mansour, M. M. (2019). "Synthesis and characterization of newly synthesized Schiff base ligand and its metal complexes as potent anticancer". *Journal of molecular structure*, 1181, 536-545. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.055>
- Togni, A. and Venanzi, L. M. (1994). "Nitrogen donors in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33 (5), 497-526. <https://doi.org/10.1002/anie.199404971>
- Ul-Hassan, M., Chohan, Z. H., Scozzafava, A. and Supuran, C. T. (2004). "Carbonic anhydrase inhibitors: Schiff's bases of aromatic and heterocyclic sulfonamides and their metal complexes". *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 19 (3), 263-267. <https://doi.org/10.1080/14756360410001689595>
- Wojnicki, M., Socha, R. P., Pędzich, Z., Mech, K., Tokarski, T. and Fitzner, K. (2018). "Palladium (II) chloride complex ion recovery from aqueous solutions using adsorption on activated carbon". *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63 (3), 702-711. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00885>
- Yilmaz, E., Tut, Y., Turkoglu, O. and Soylak, M. (2018). "Synthesis and characterization of Pd nanoparticle-modified magnetic Sm₂O₃-ZrO₂ as effective multifunctional catalyst for reduction of 2-nitrophenol and degradation of organic dyes". *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15 (8), 1721-1731. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1369-0>

Yıldırım, S. T. (2019). “Salisilaldehit Türevinden Schiff Bazı Ligandının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi”. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12 (3), 1329-1340. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.505339>

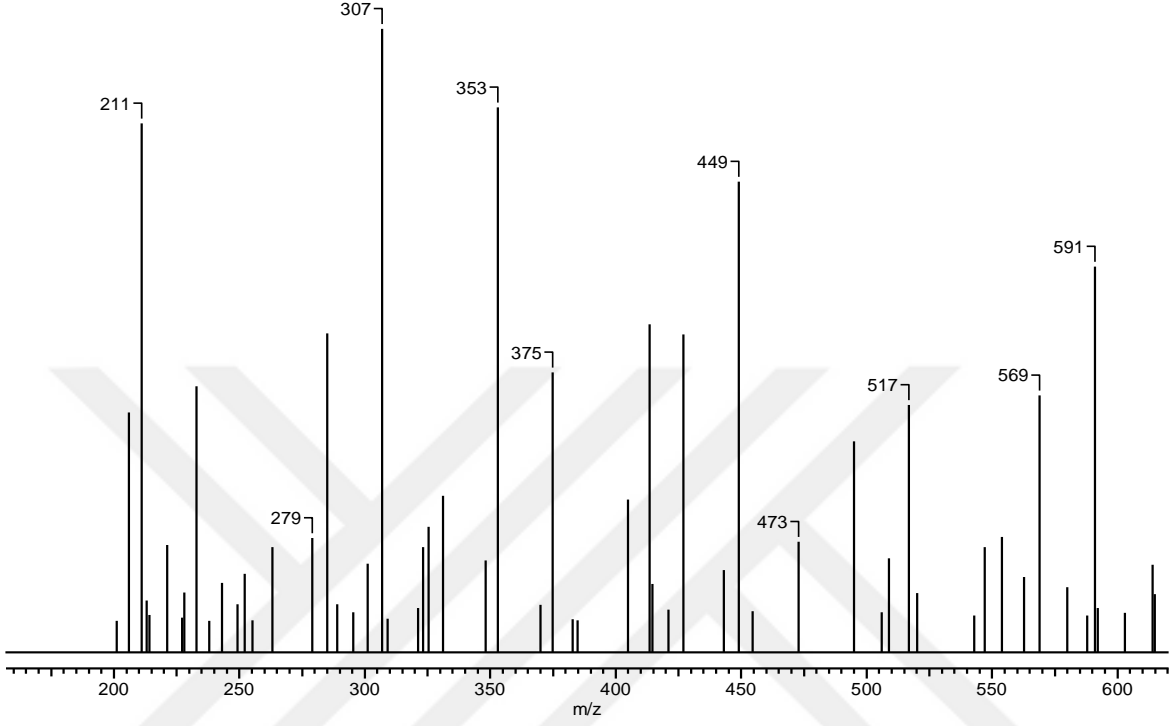
Zemedede, Y. B., Nithyakalyani, D. and Kumar, S. A. (2015). “Synthesis characterization and antimicrobial properties of some transition metal complexes with NS-chelating Schiff base ligand incorporating thiophene and sulfonamide moieties”. *Asian Journal Of Chemistry*, 27 (3), 941-948. <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2015.17627>



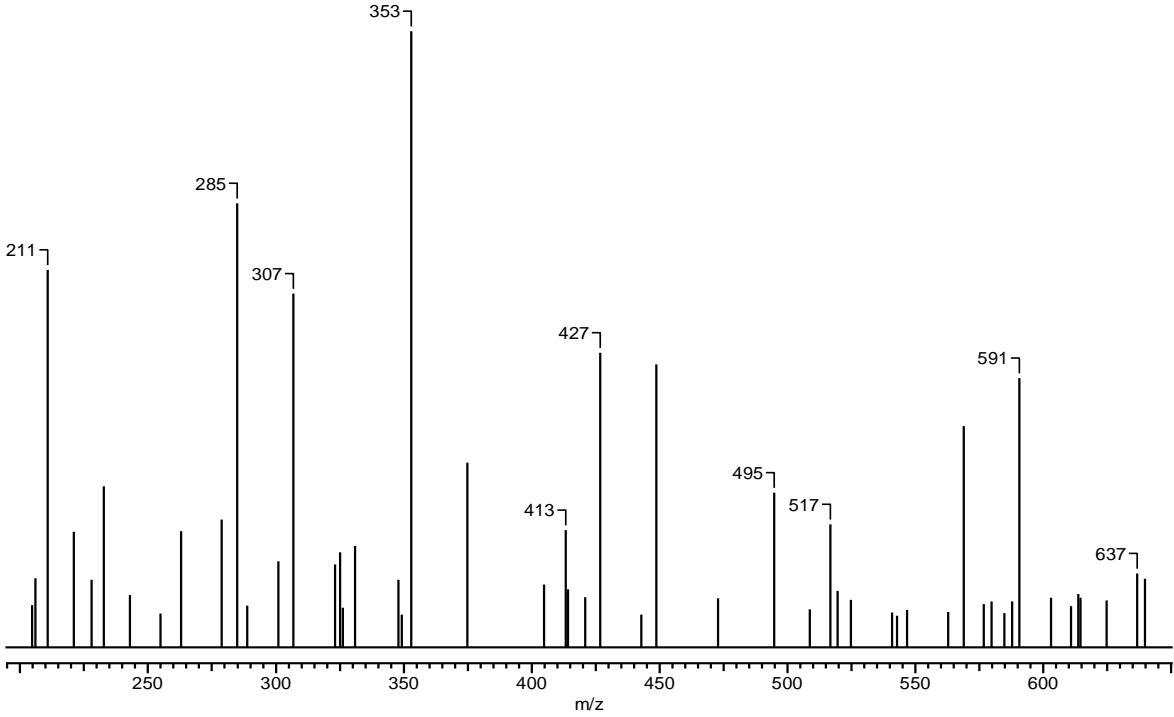
EKLER

EK 1

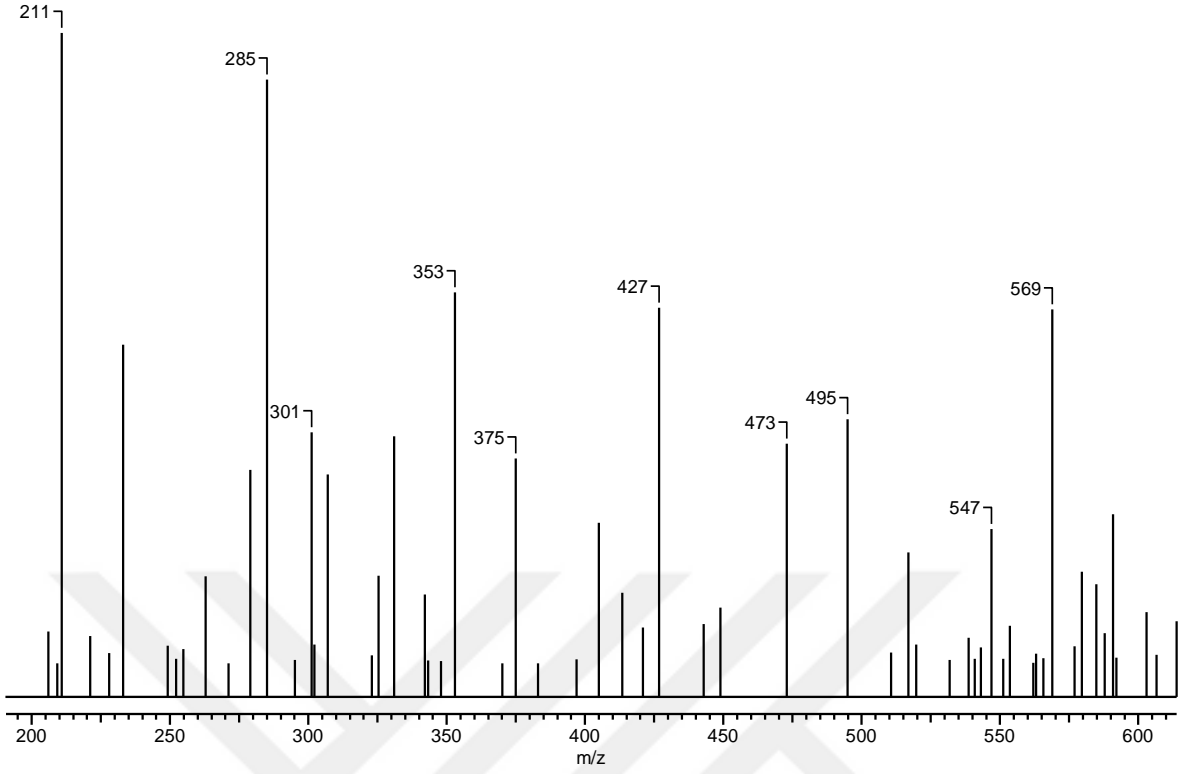
S₁₋₃ ligandlarının MS spektrumları



Ek Şekil 1. S₁ ligandının MS spektrumu.

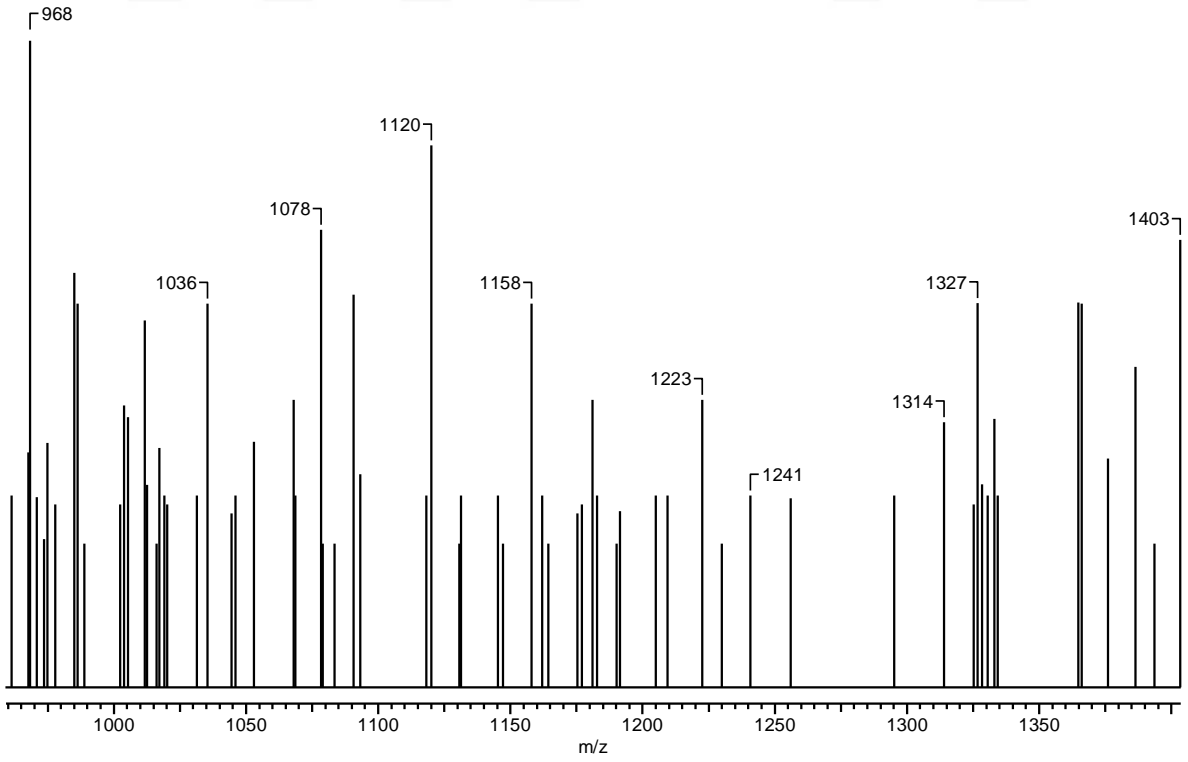


Ek Şekil 2. S₂ ligandının MS spektrumu.

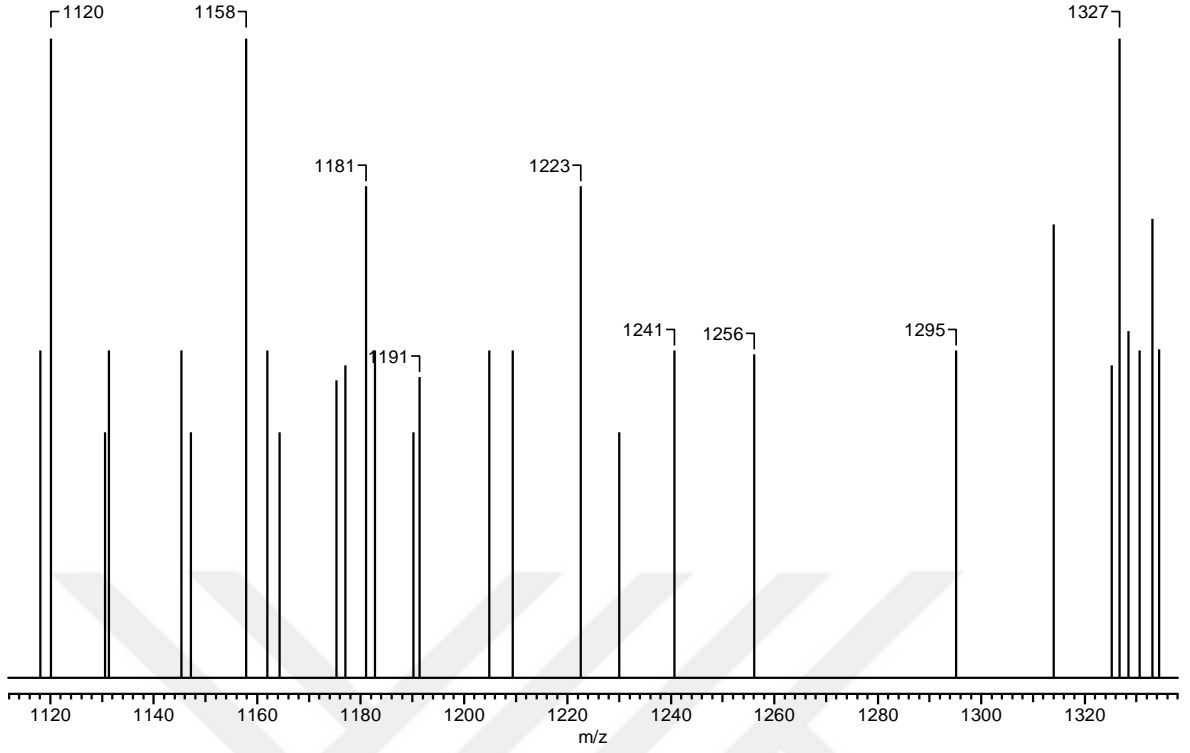


Ek Şekil 3. S₃ ligandının MS spektrumu.

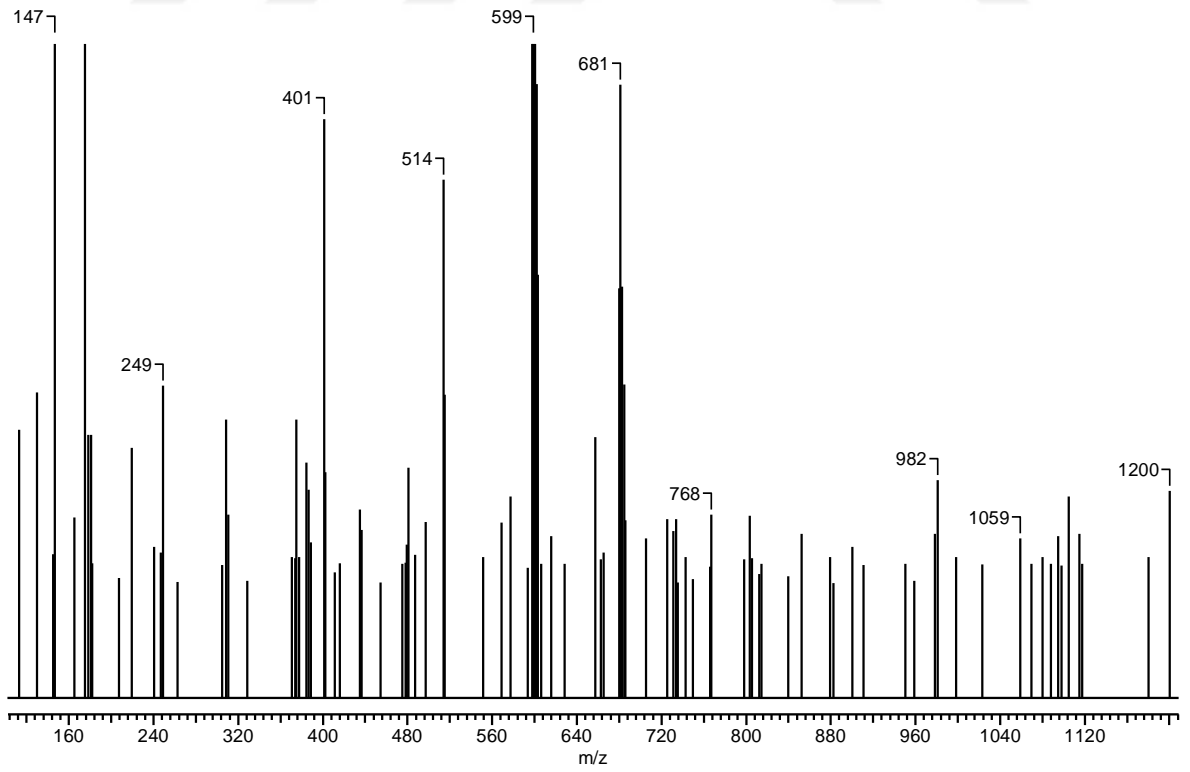
K₁₋₃ komplekslerinin MS spektrumları



Ek Şekil 4. K₁ kompleksinin MS spektrumu.



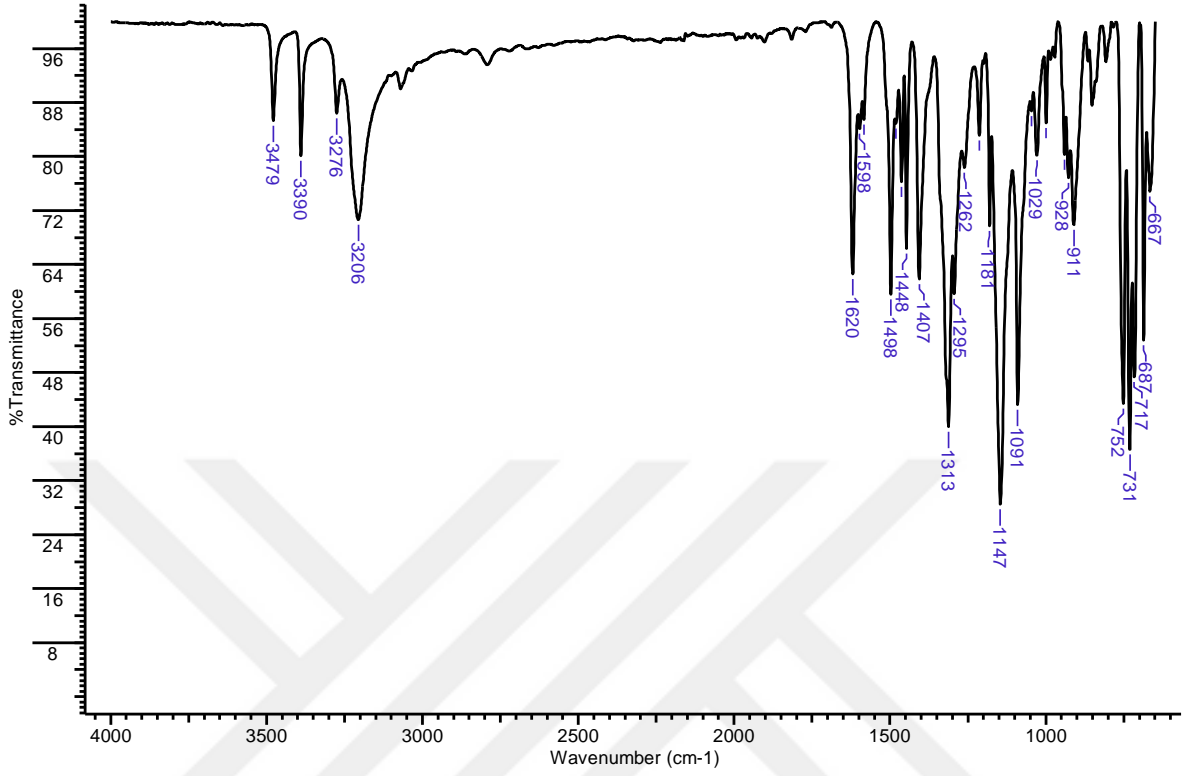
Ek Şekil 5. K₂ kompleksinin MS spektrumu.



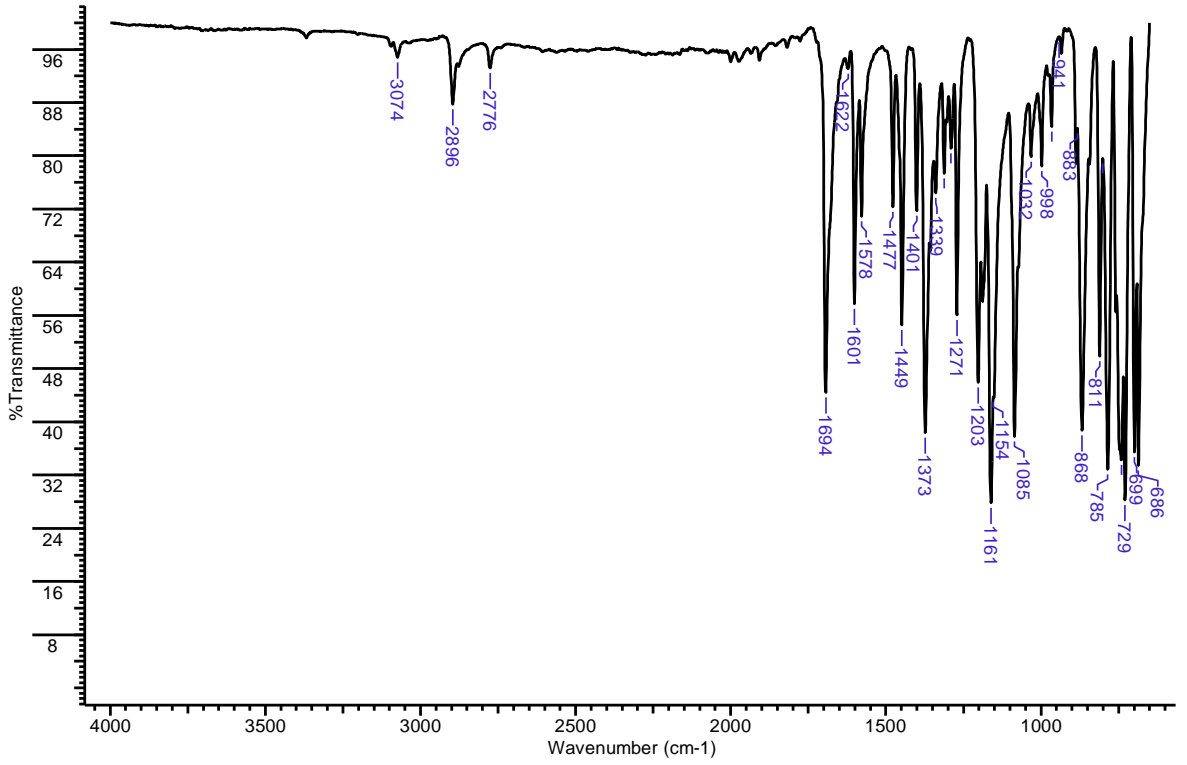
Ek Şekil 6. K₃ kompleksinin MS spektrumu.

EK 2

B₁₋₂ maddelerinin FT-IR Spektrumları

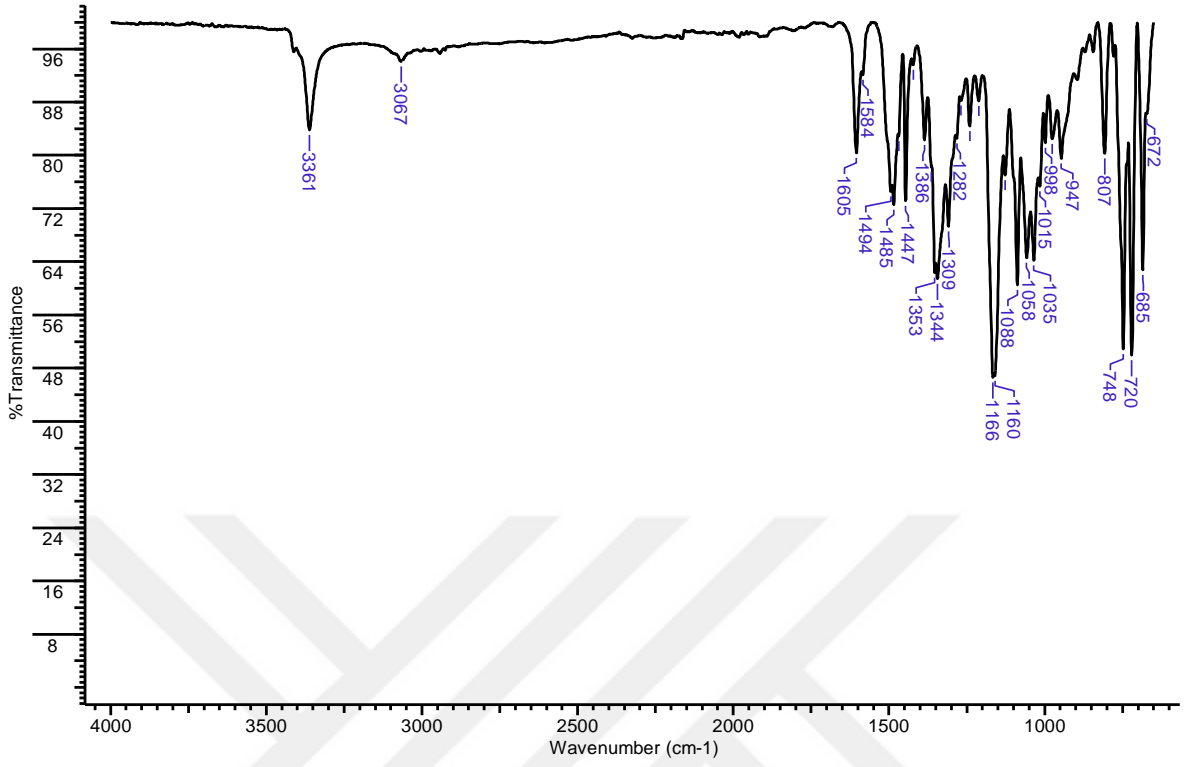


Ek Şekil 7. B₁ maddesinin FT-IR spektrumu.

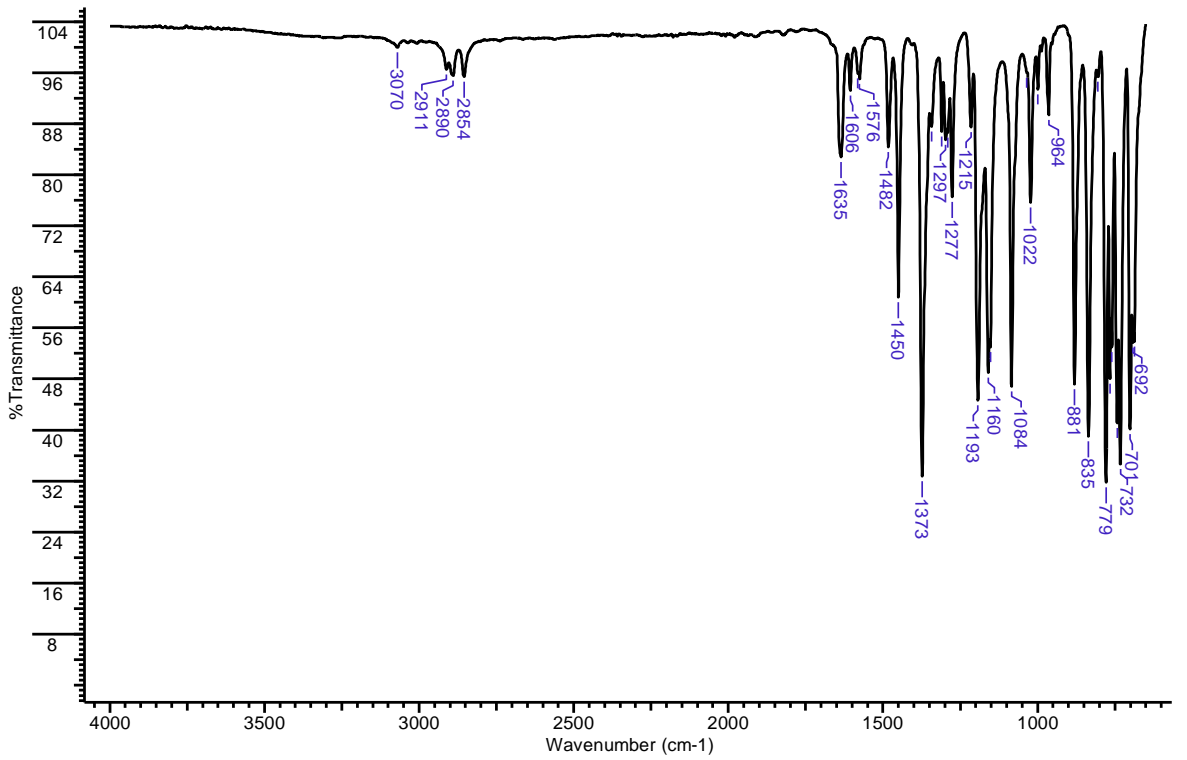


Ek Şekil 8. B₂ maddesinin FT-IR spektrumu.

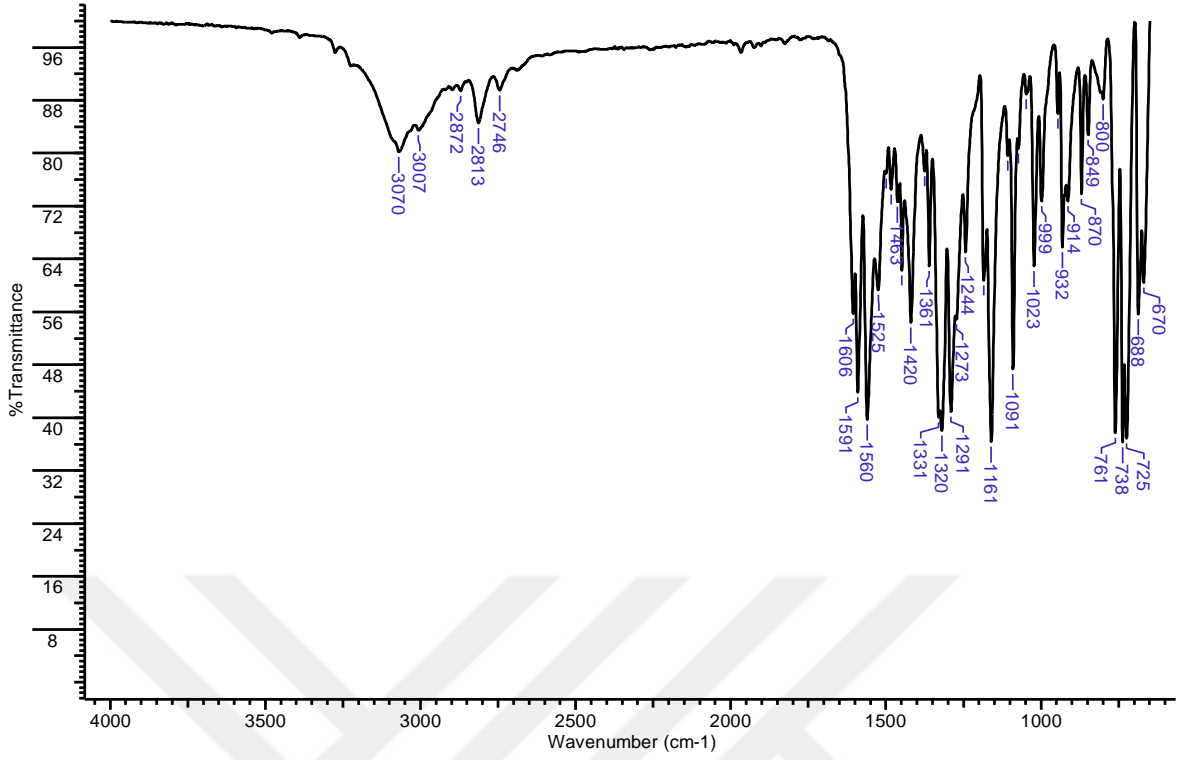
S₁₋₃ ligandının FT-IR Spektrumları



Ek Şekil 9. S₁ ligandının FT-IR spektrumu.

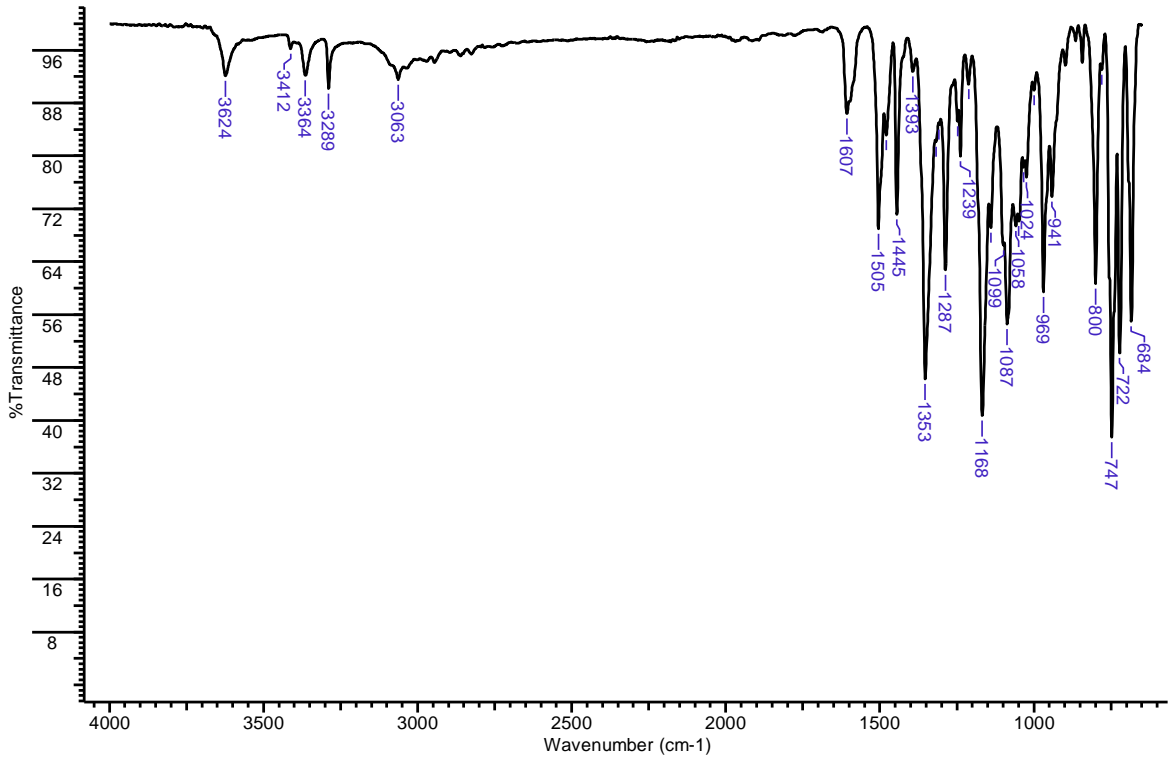


Ek Şekil 10. S₂ ligandının FT-IR spektrumu.

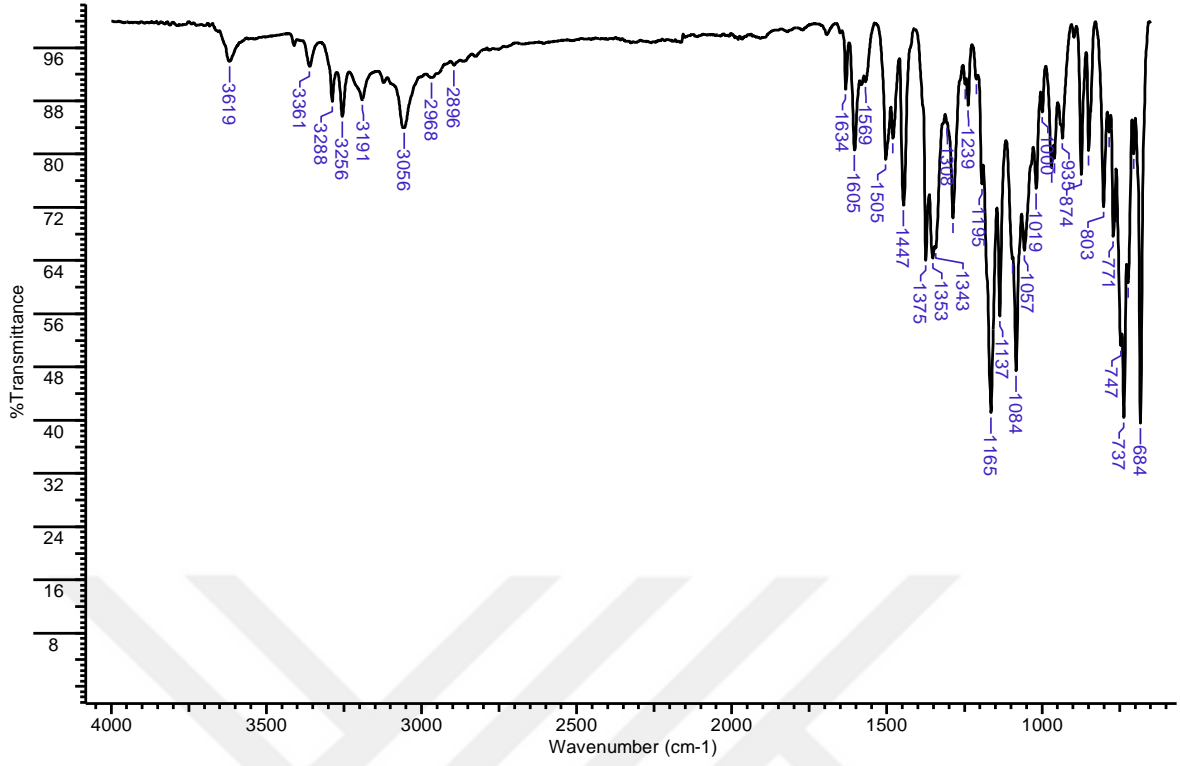


Ek Şekil 11. S₃ ligandının FT-IR spektrumu.

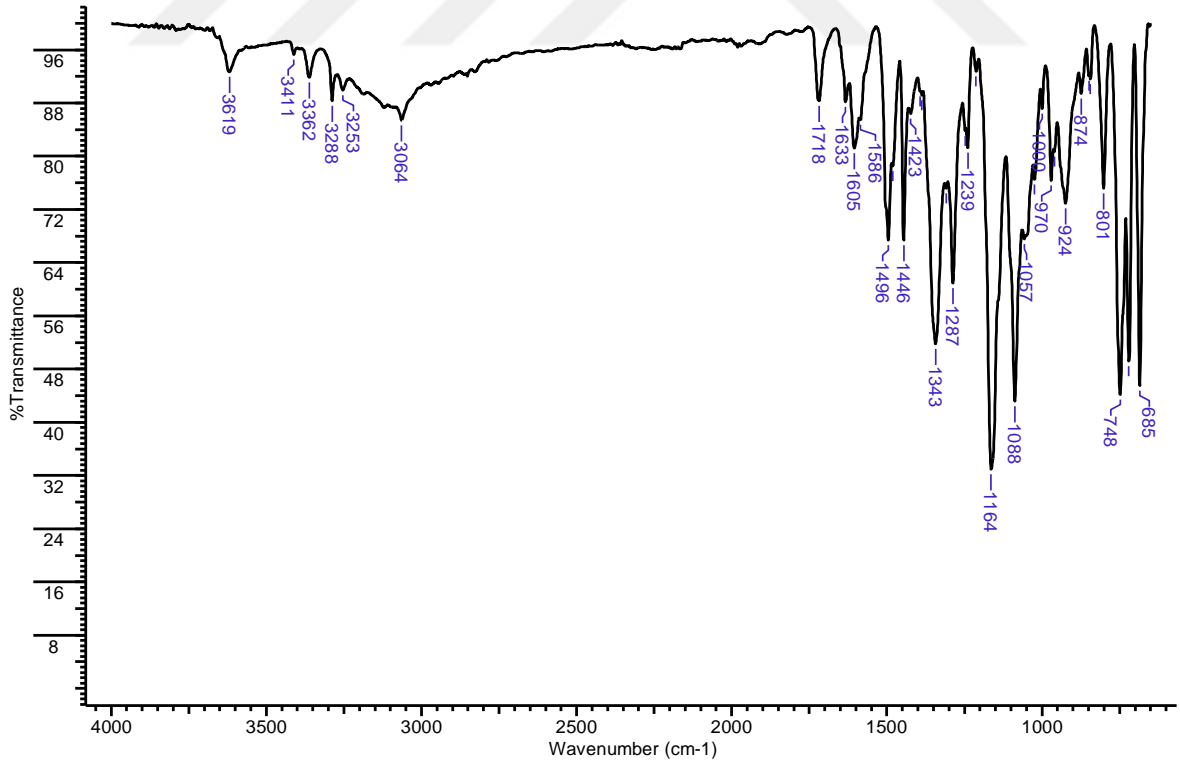
K₁₋₃ komplekslerinin FT-IR Spektrumları



Ek Şekil 12. K₁ kompleksinin FT-IR spektrumu.



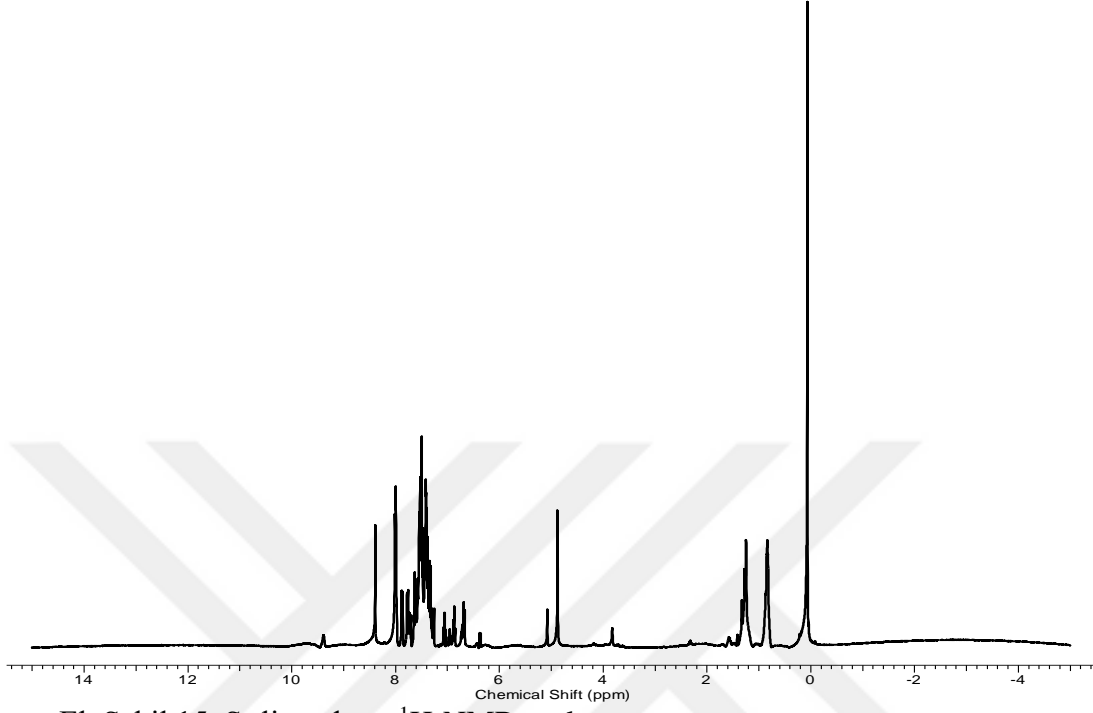
Ek Şekil 13. K₂ kompleksinin FT-IR spektrumu.



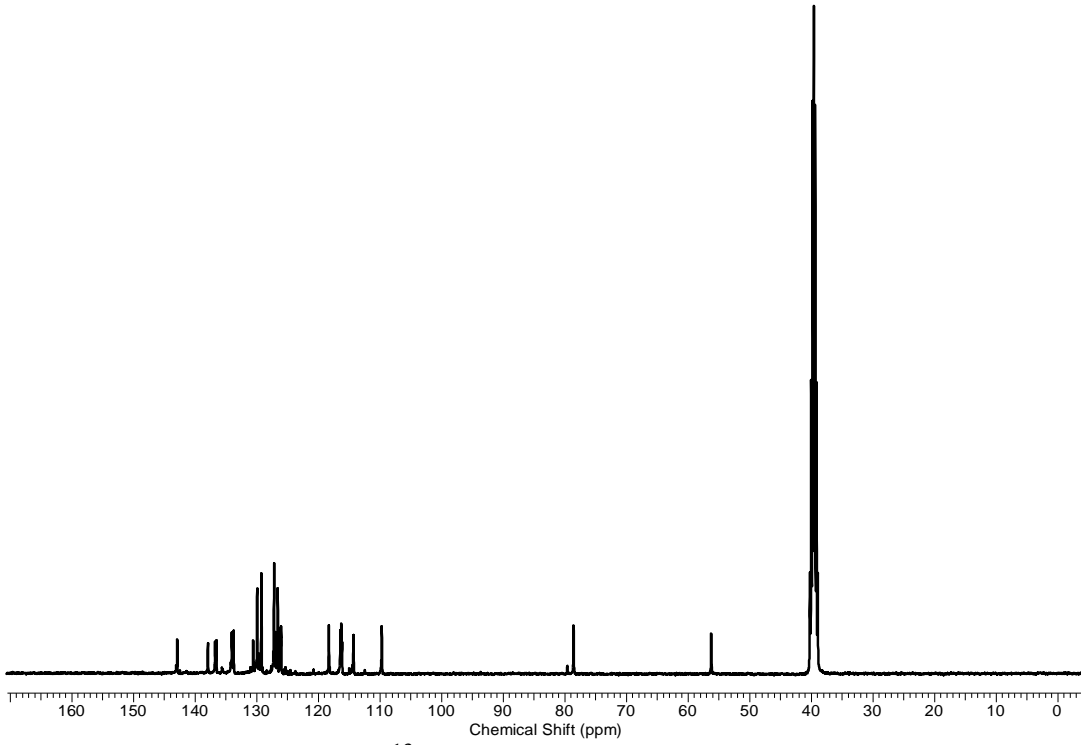
Ek Şekil 14. K₃ kompleksinin FT-IR spektrumu.

EK 3

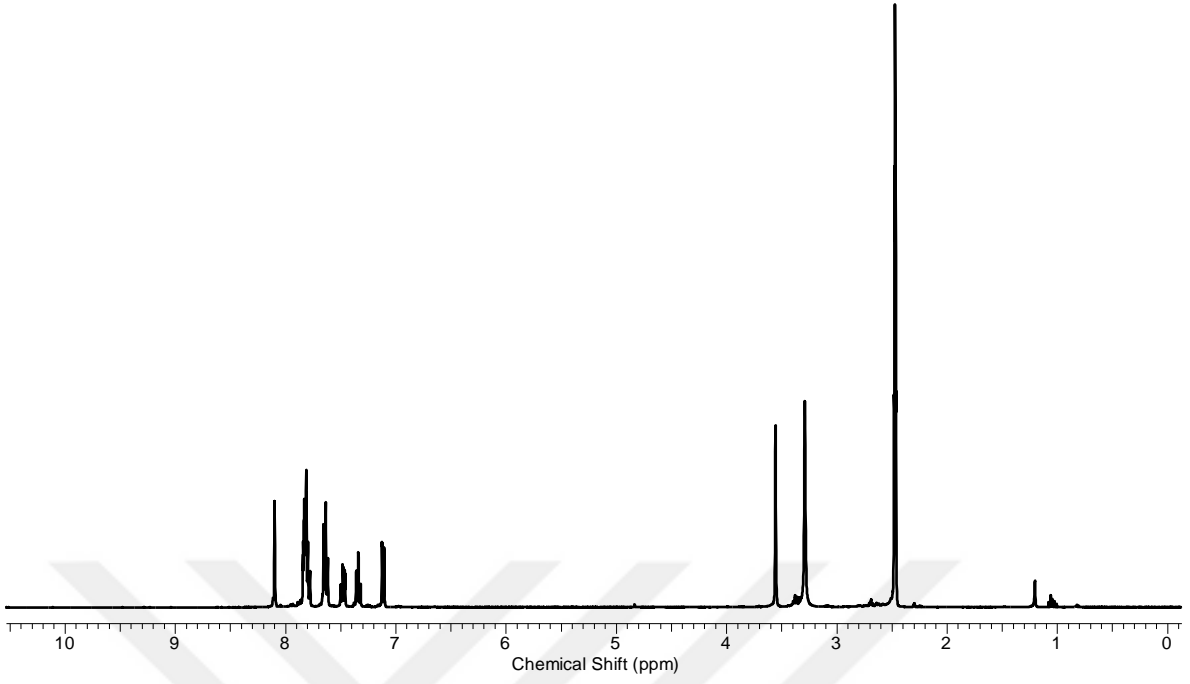
S₁₋₃ ligandlarının NMR Spektrumları



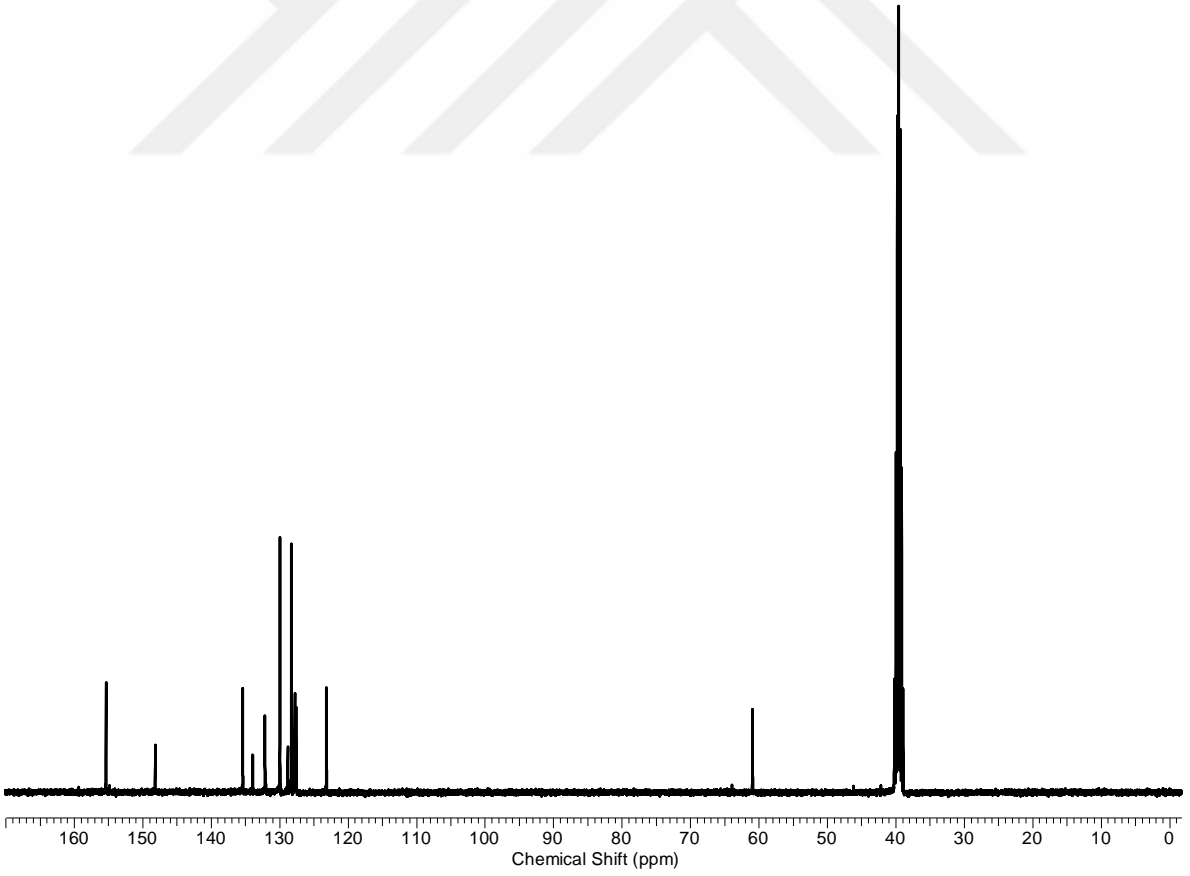
Ek Şekil 15. S₁ ligandının ¹H-NMR spektrumu.



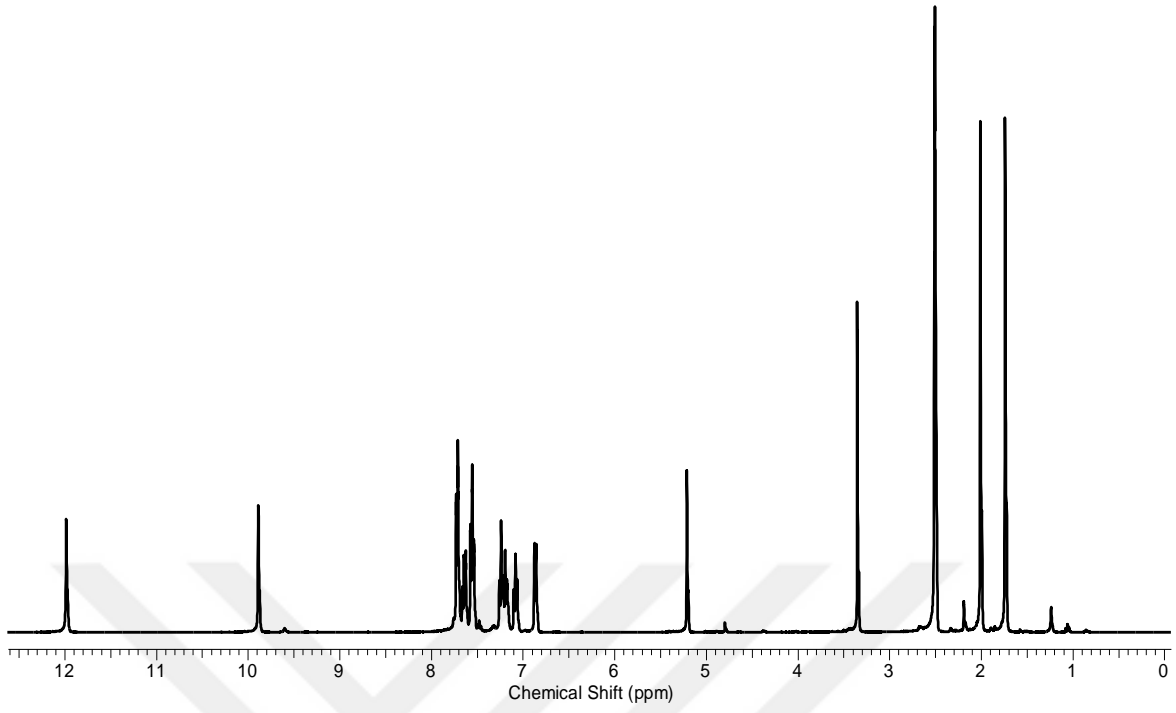
Ek Şekil 16. S₁ ligandının ¹³C-NMR spektrumu.



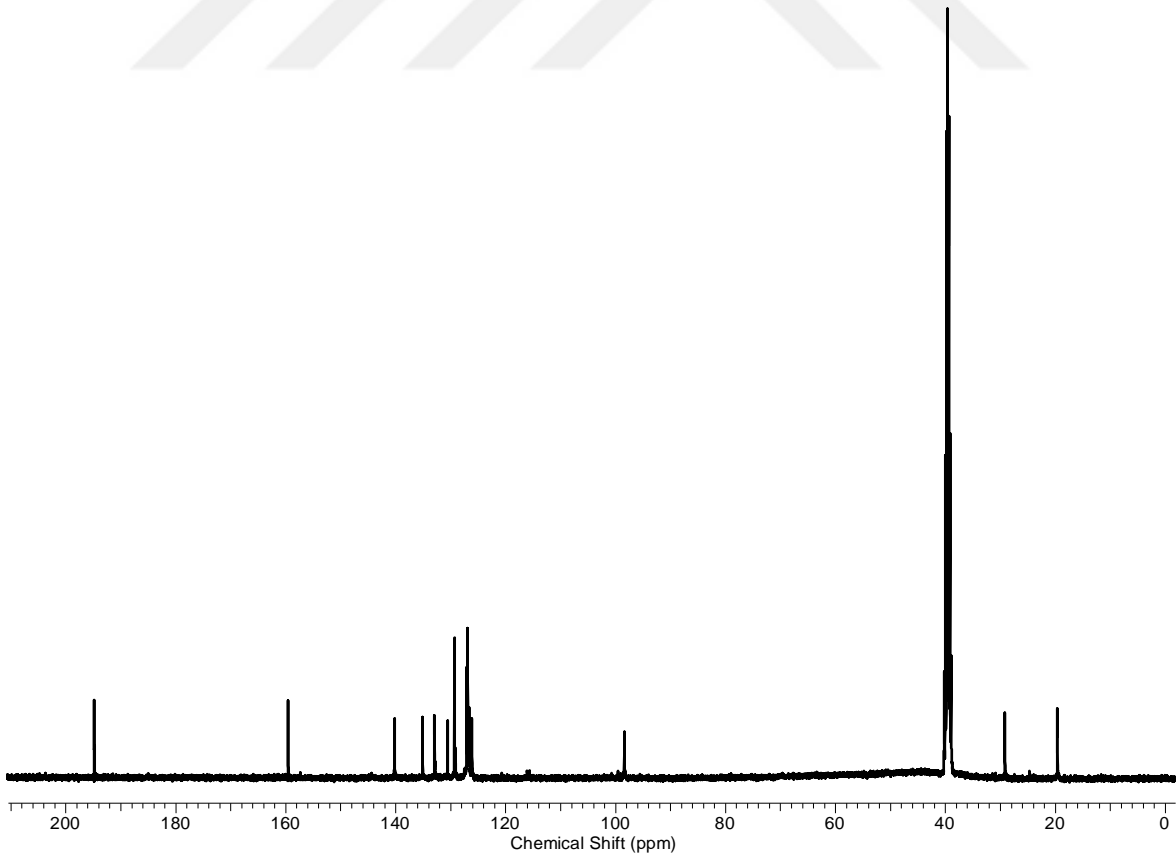
Ek Şekil 17. S_2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Ek Şekil 18. S_2 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

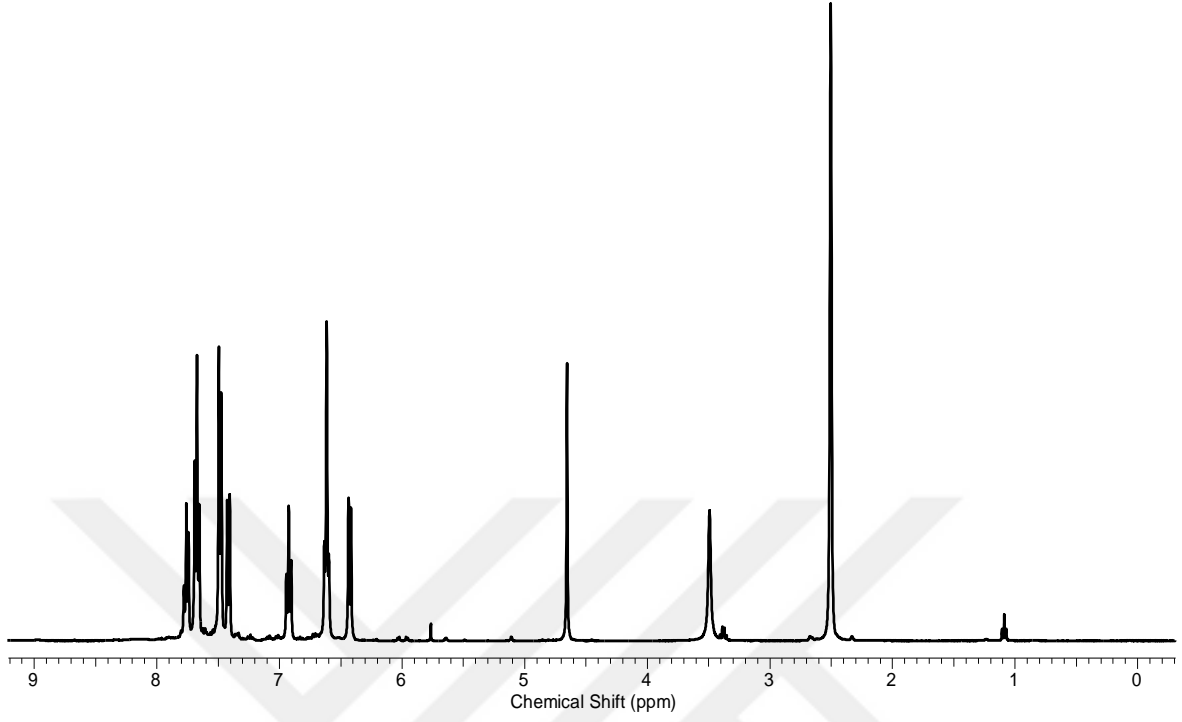


Ek Şekil 19. S_3 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

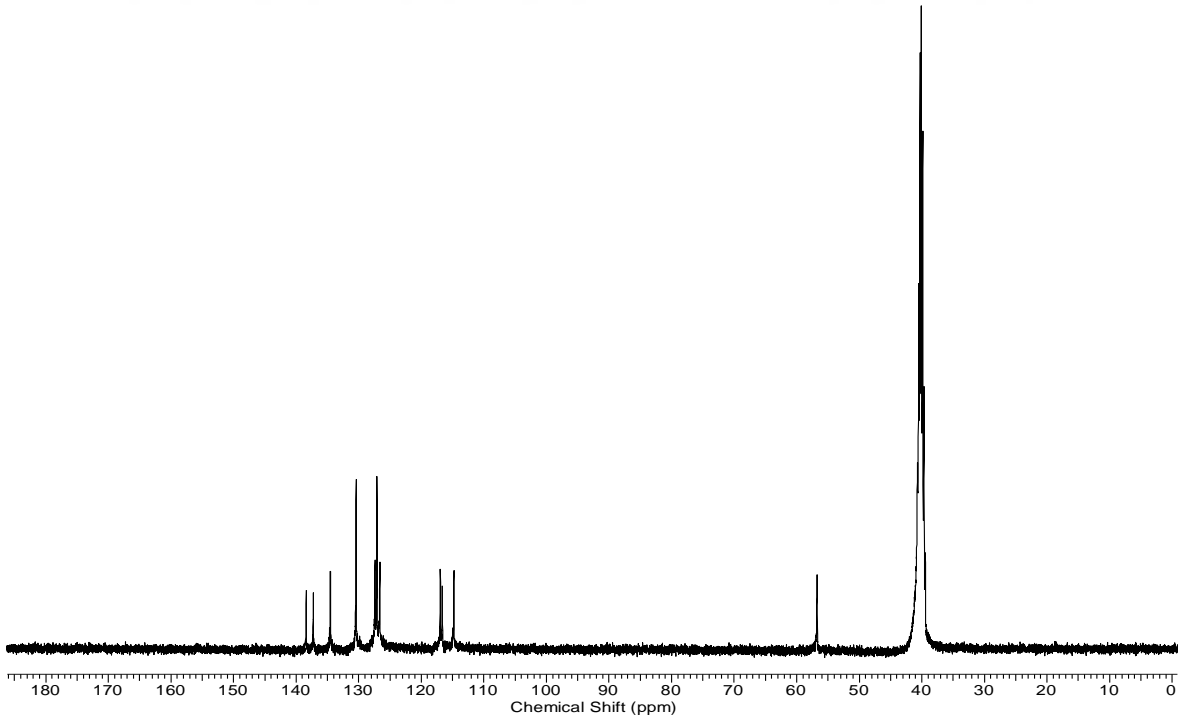


Ek Şekil 20. S_3 ligandının $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

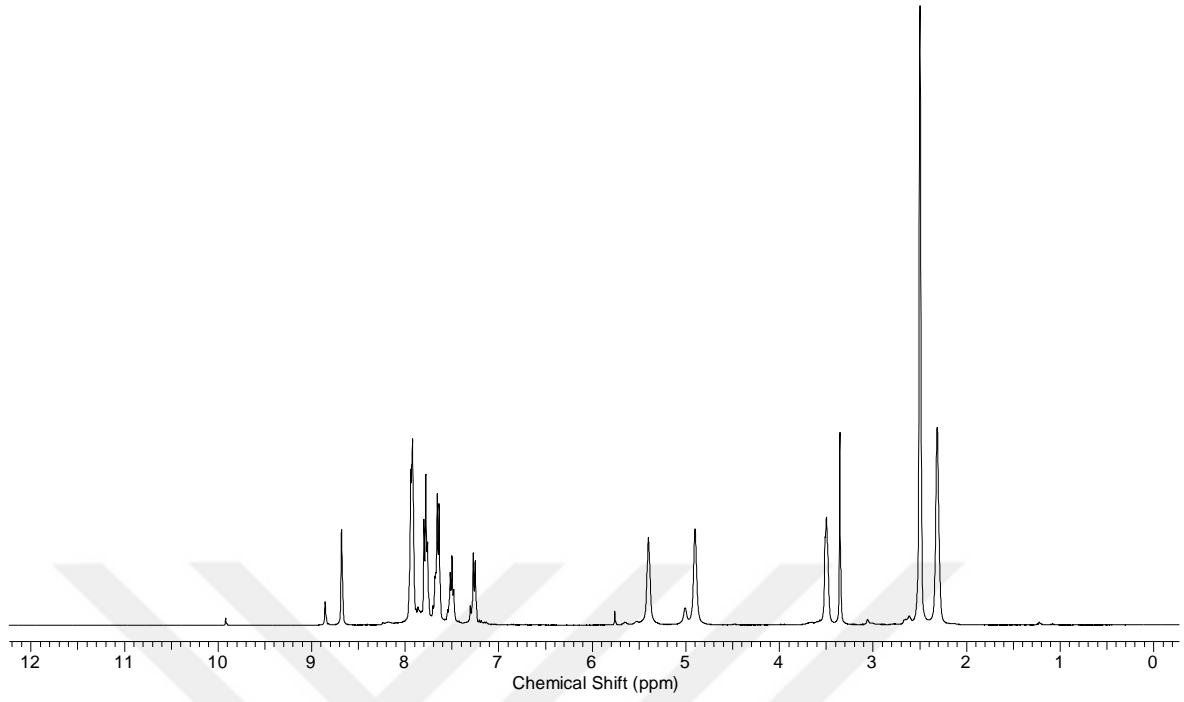
K₁₋₃ komplekslerinin NMR Spektrumları



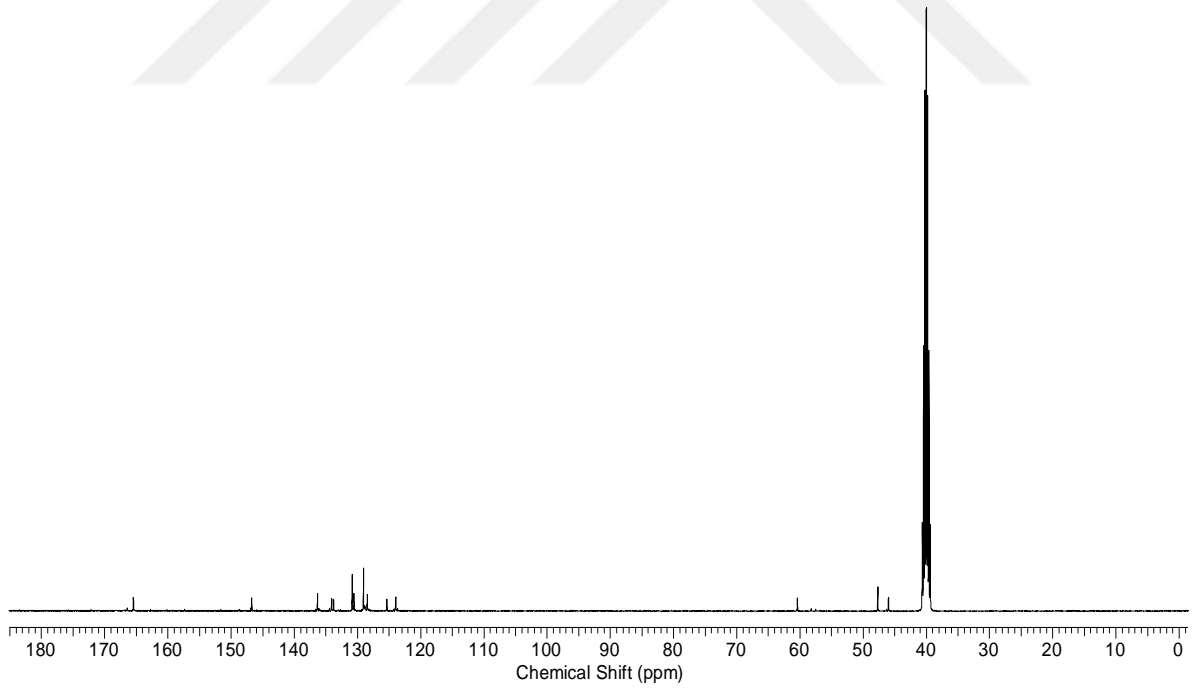
Ek Şekil 21. K₁ kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu.



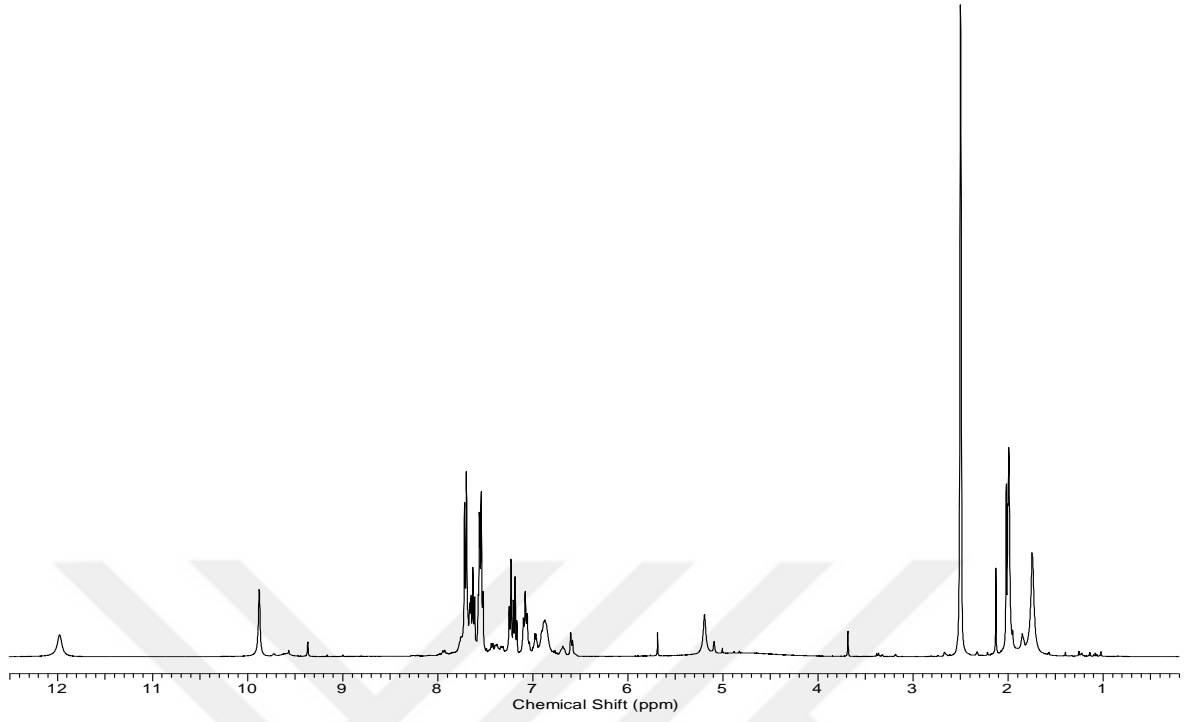
Ek Şekil 22. K₁ kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu.



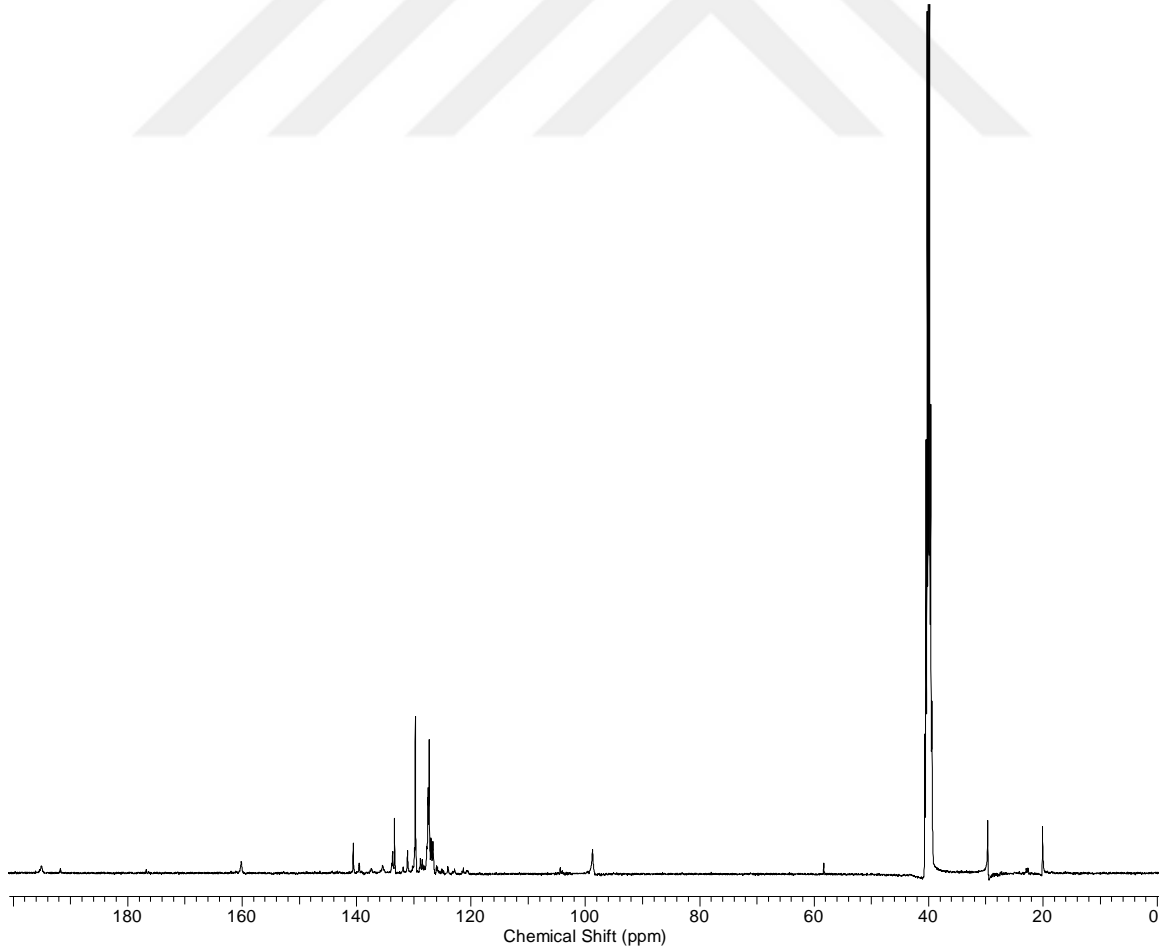
Ek Şekil 23. K_2 kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Ek Şekil 24. K_2 kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



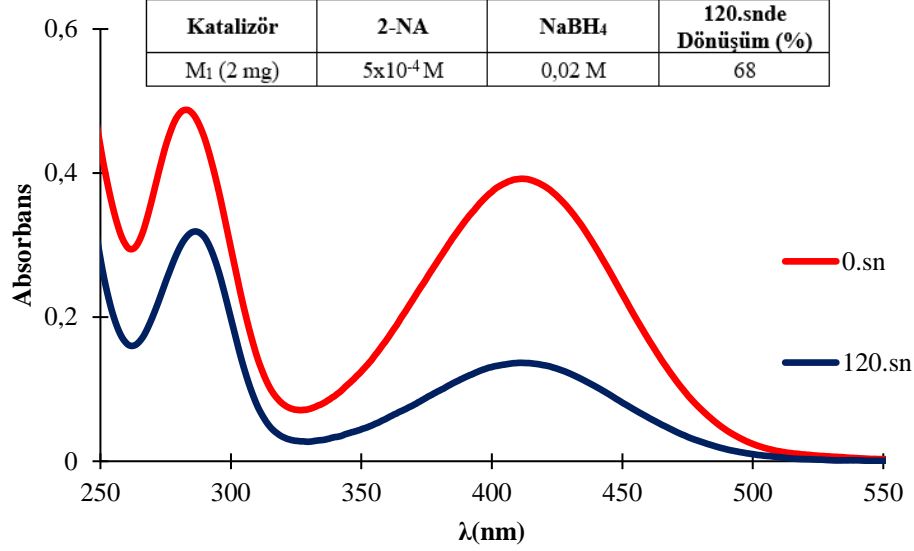
Ek Şekil 25. K_3 kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



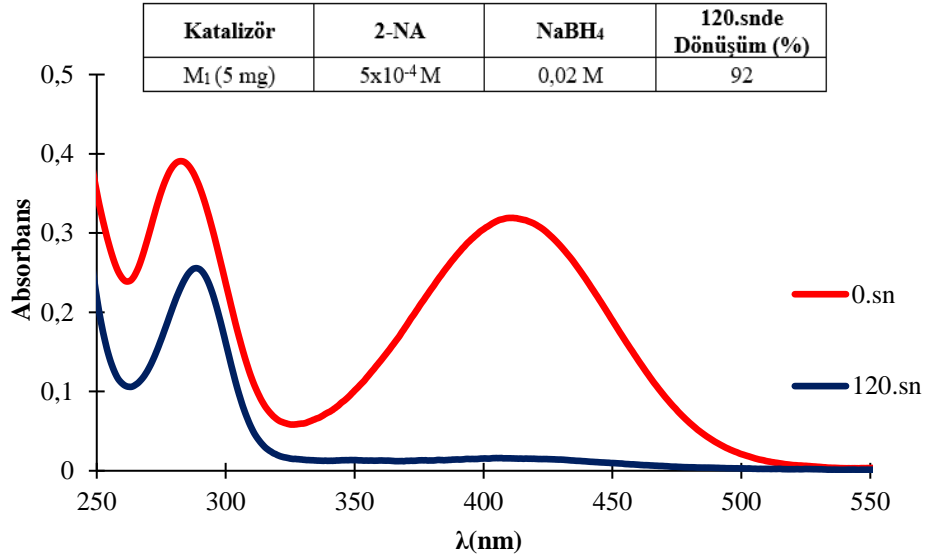
Ek Şekil 26. K_3 kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

EK 4

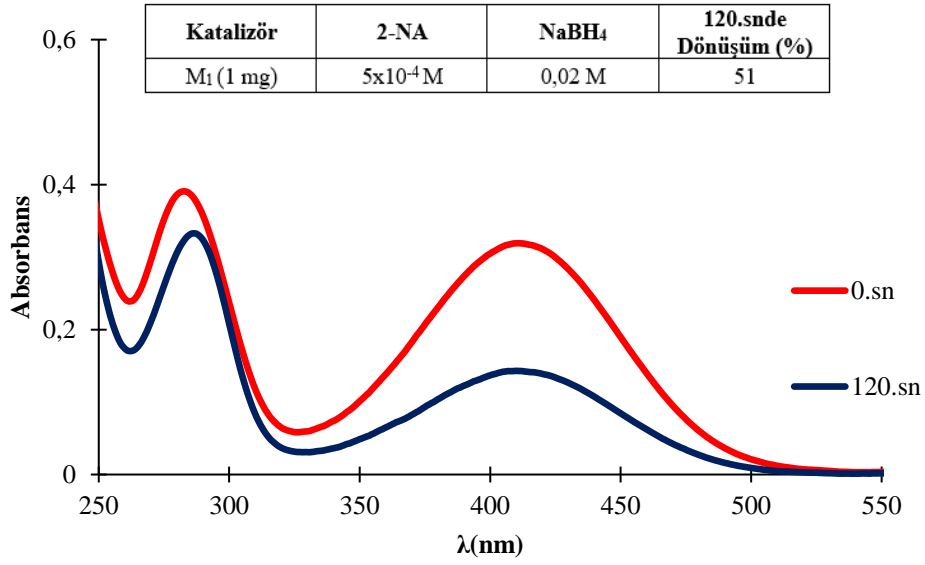
Katalitik aktivite için optimizasyon denemeleri



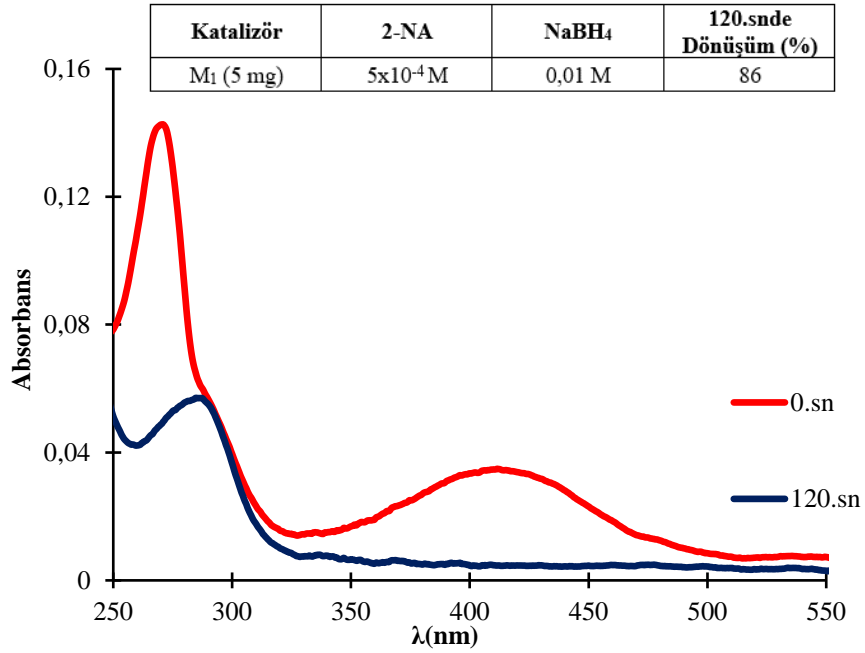
Ek Şekil 27. M₁ (2 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



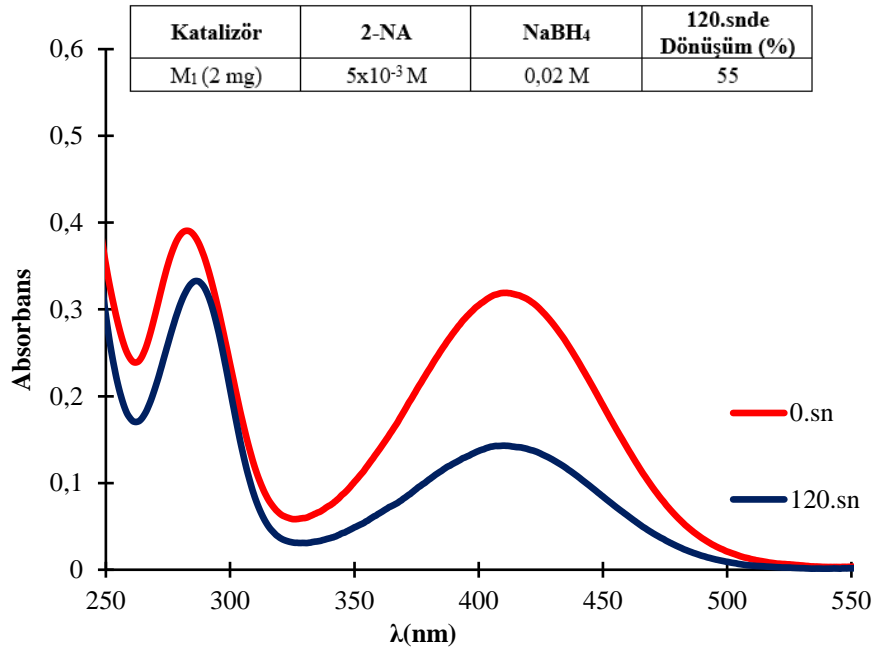
Ek Şekil 28. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



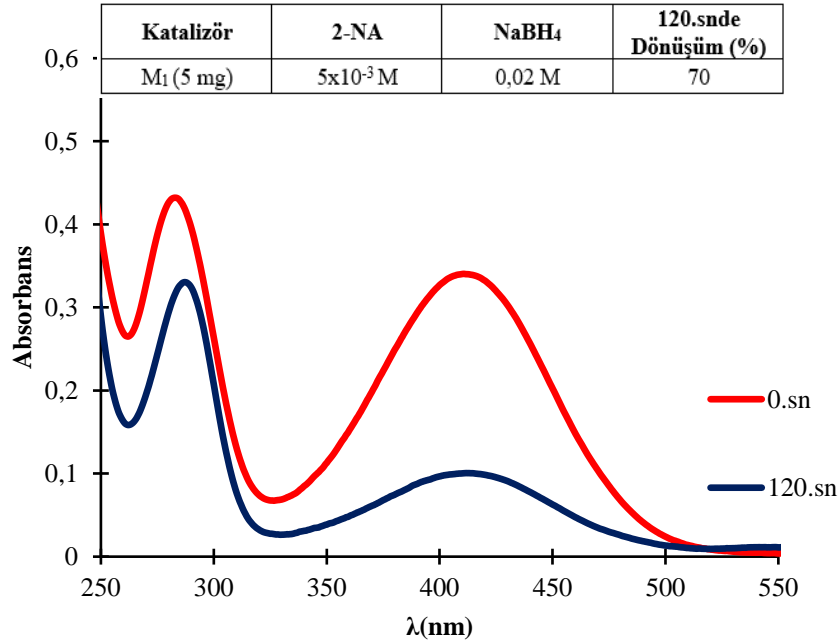
Ek Şekil 29. M₁ (1 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



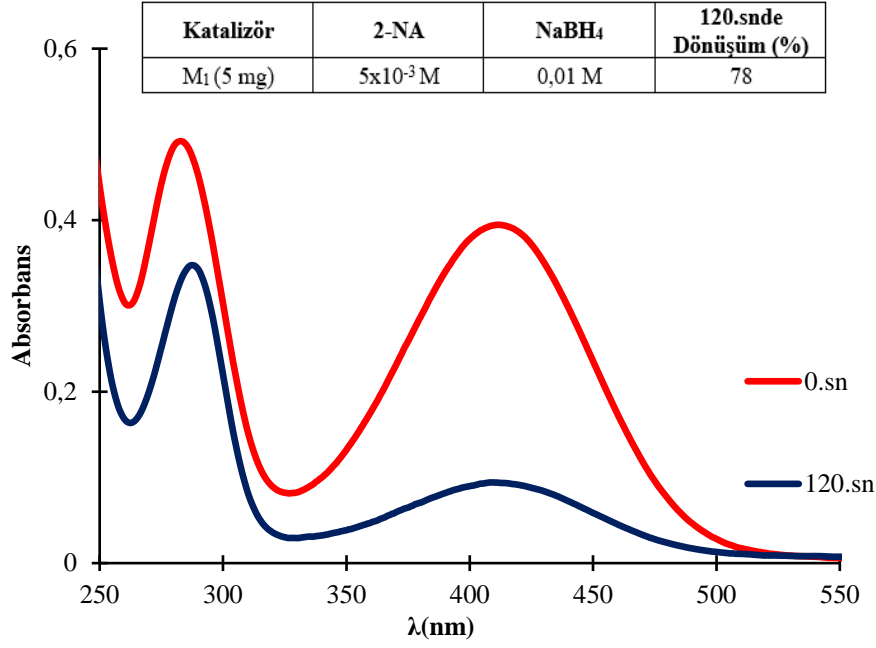
Ek Şekil 30. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,01M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



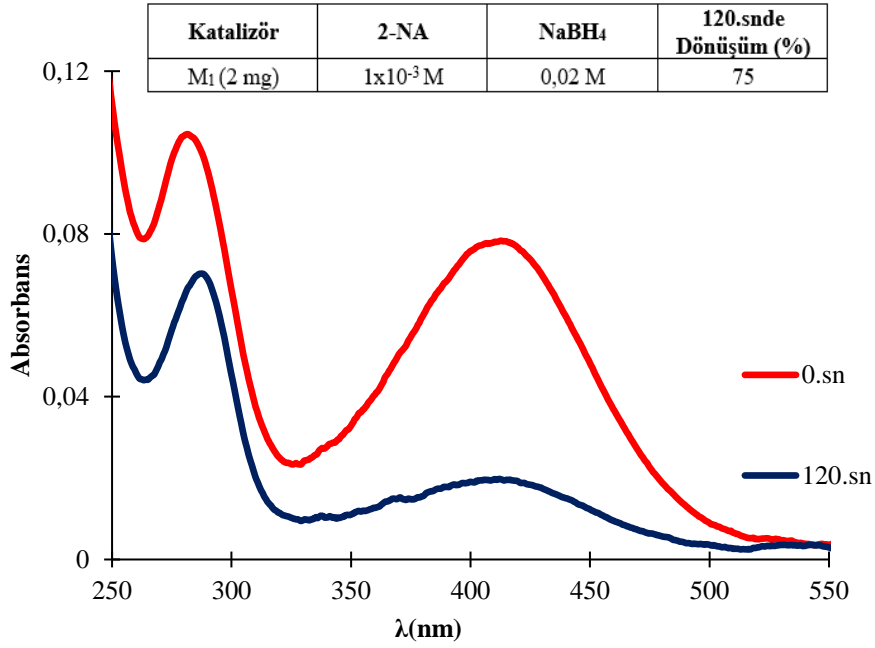
Ek Şekil 31. M₁ (2 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



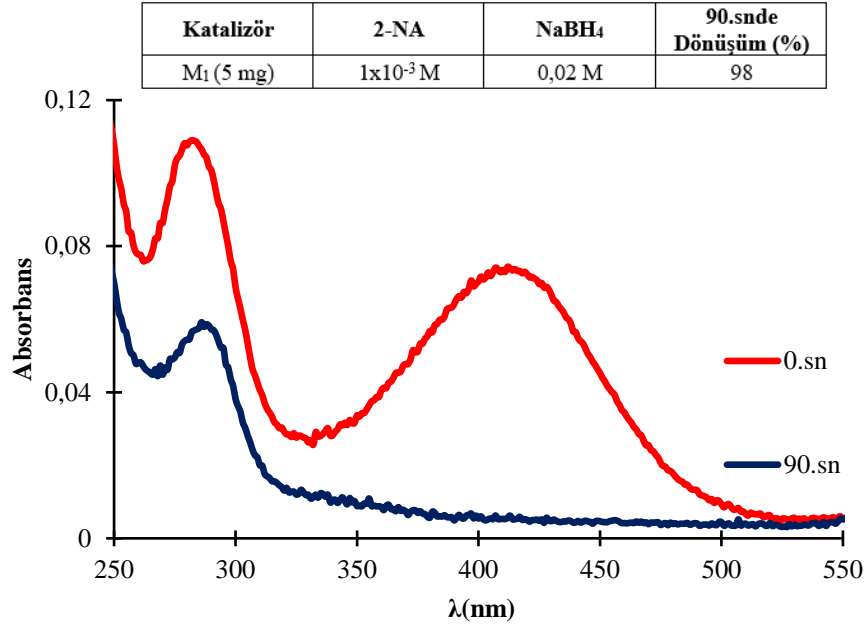
Ek Şekil 32. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



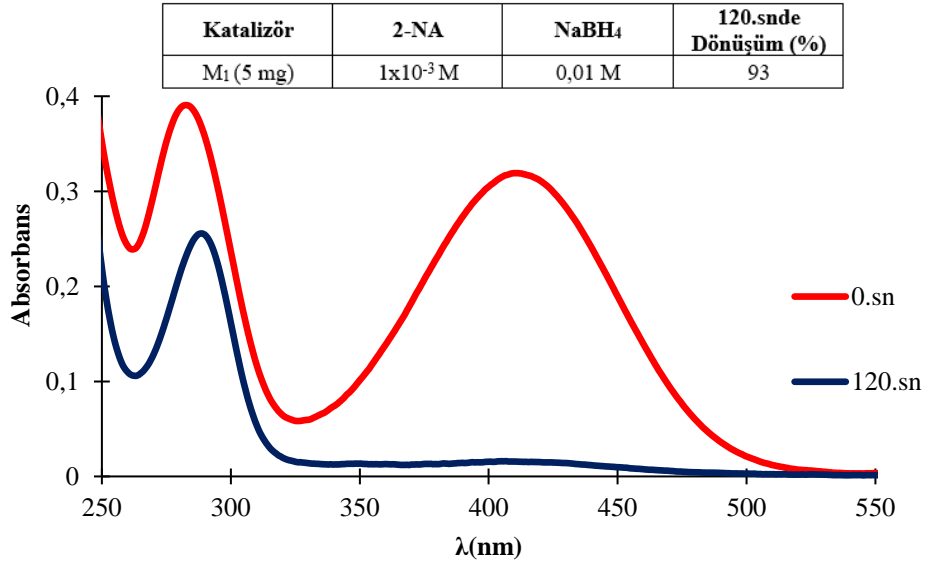
Ek Şekil 33. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,01M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



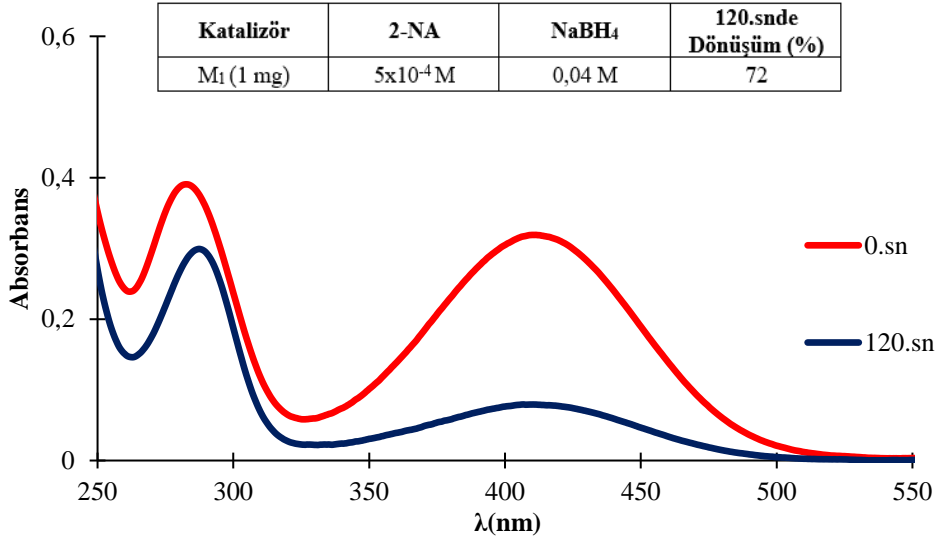
Ek Şekil 34. M₁ (2 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



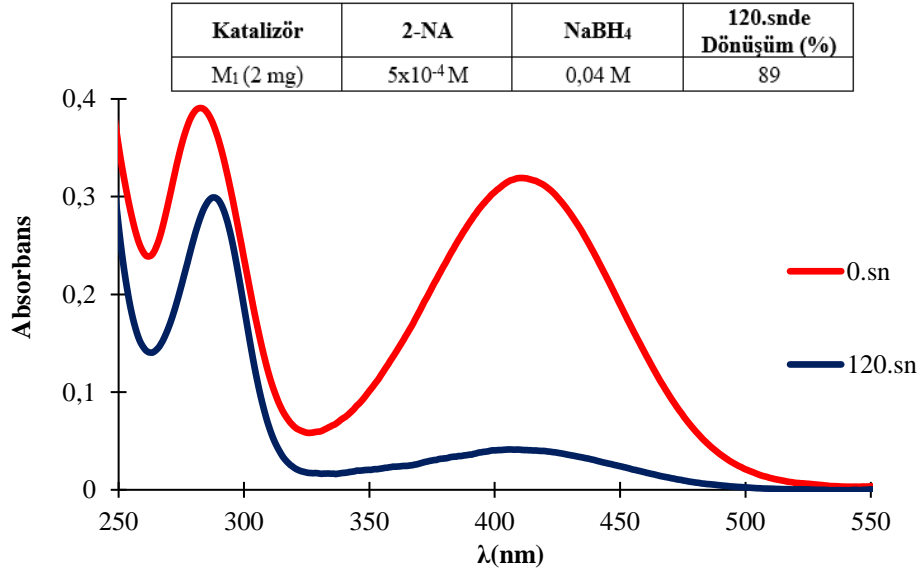
Ek Şekil 35. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



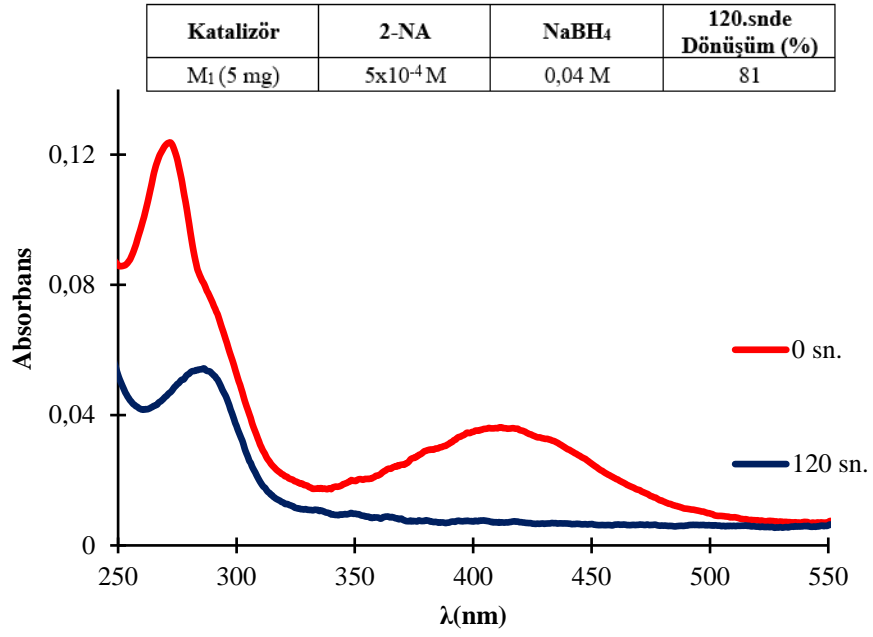
Ek Şekil 36. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,01M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



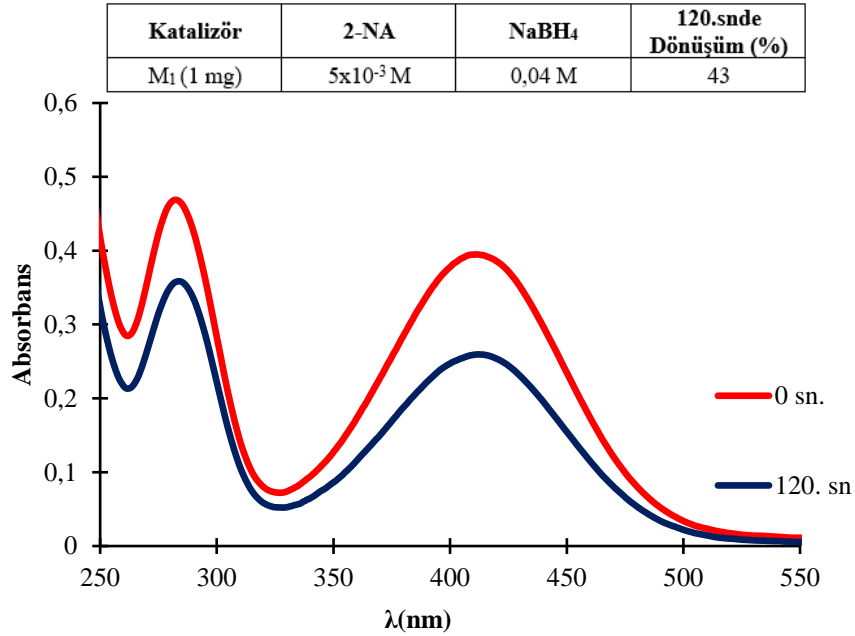
Ek Şekil 37. M₁ (1 mg) ve NaBH₄ (0,04M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



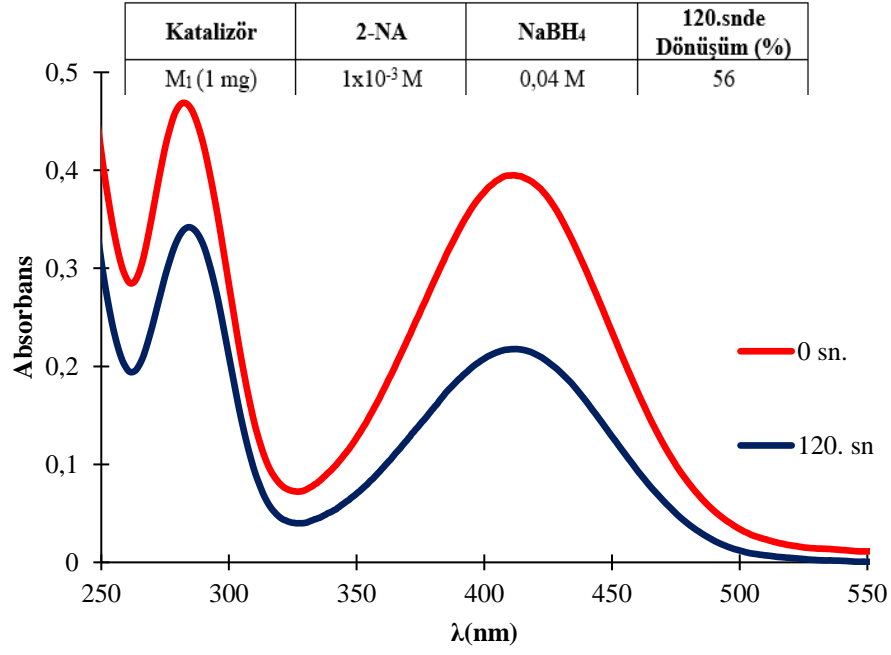
Ek Şekil 38. M₁ (2 mg) ve NaBH₄ (0,04M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



Ek Şekil 39. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,04M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻⁴M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



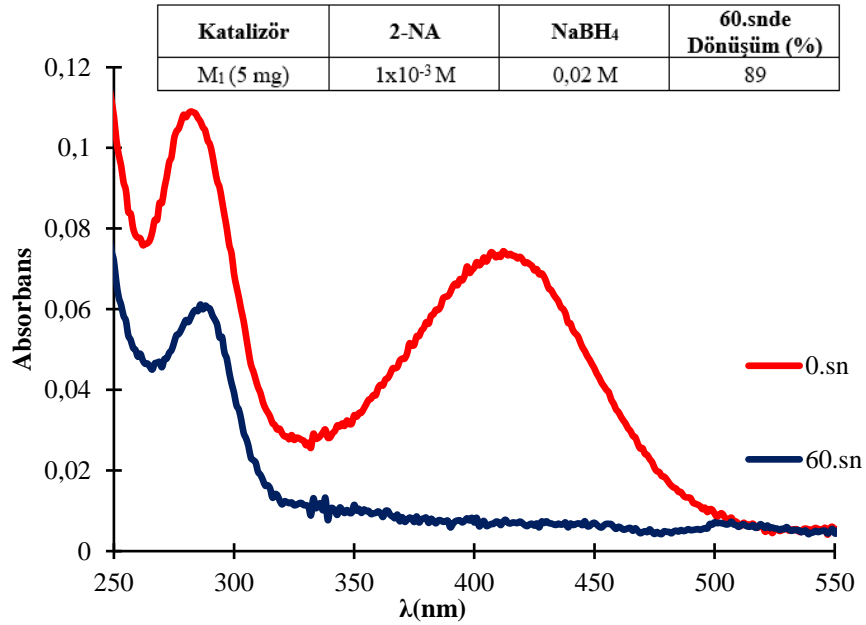
Ek Şekil 40. M₁ (1 mg) ve NaBH₄ (0,04M) katalizlenerek, 2-NA'nın (5x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



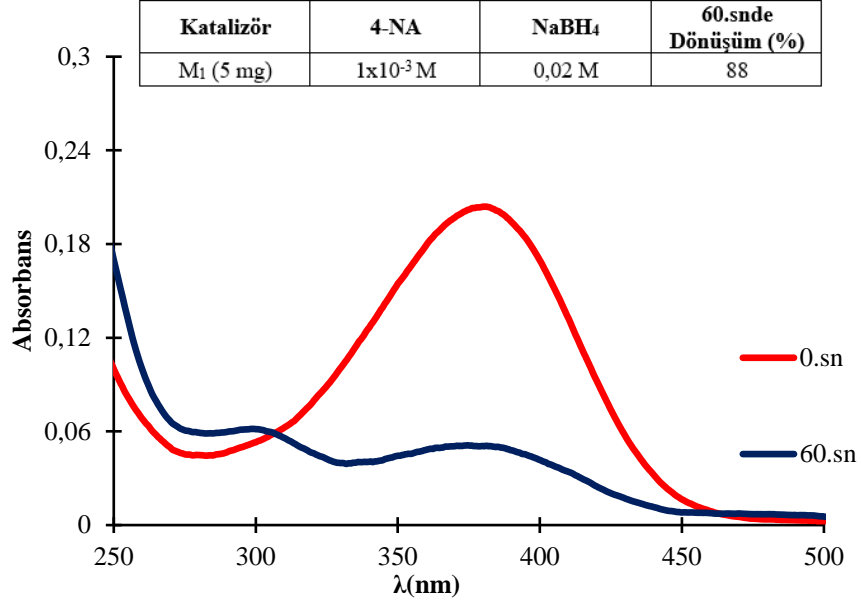
Ek Şekil 41. M₁ (1 mg) ve NaBH₄ (0,04M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.

EK 5

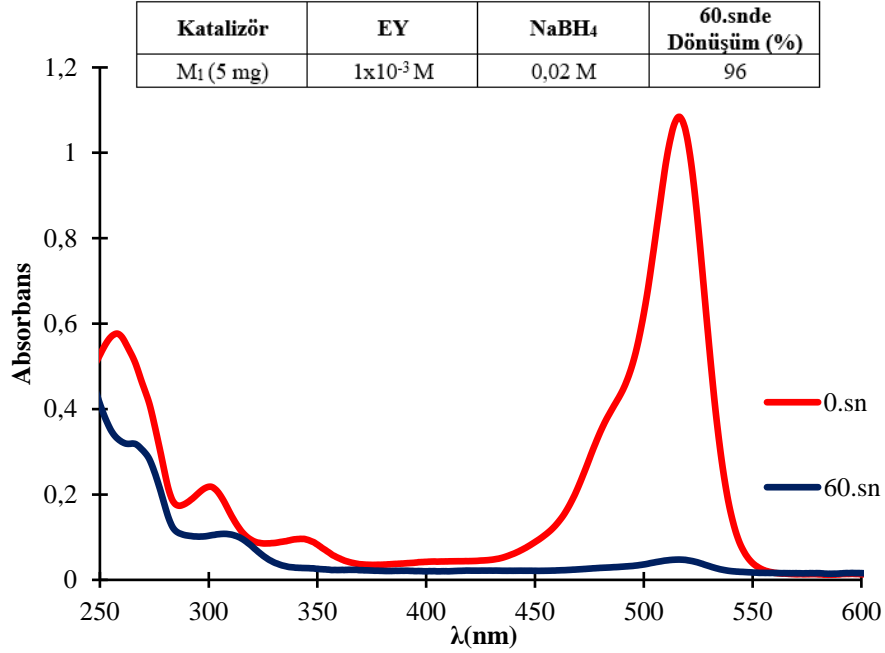
M₁₋₃ malzemelerinin Katalitik Denemeleri



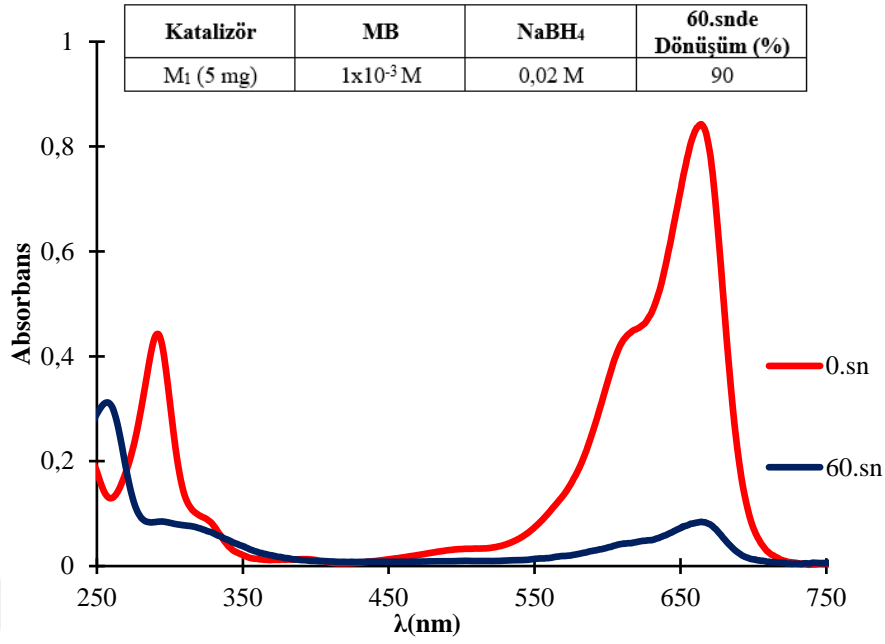
Ek Şekil 42. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



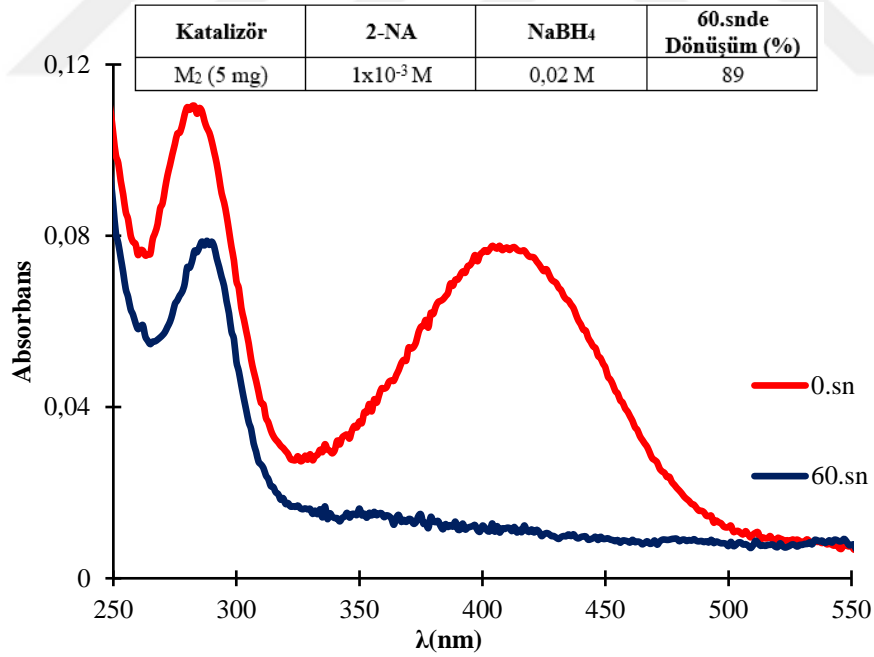
Ek Şekil 43. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 4-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



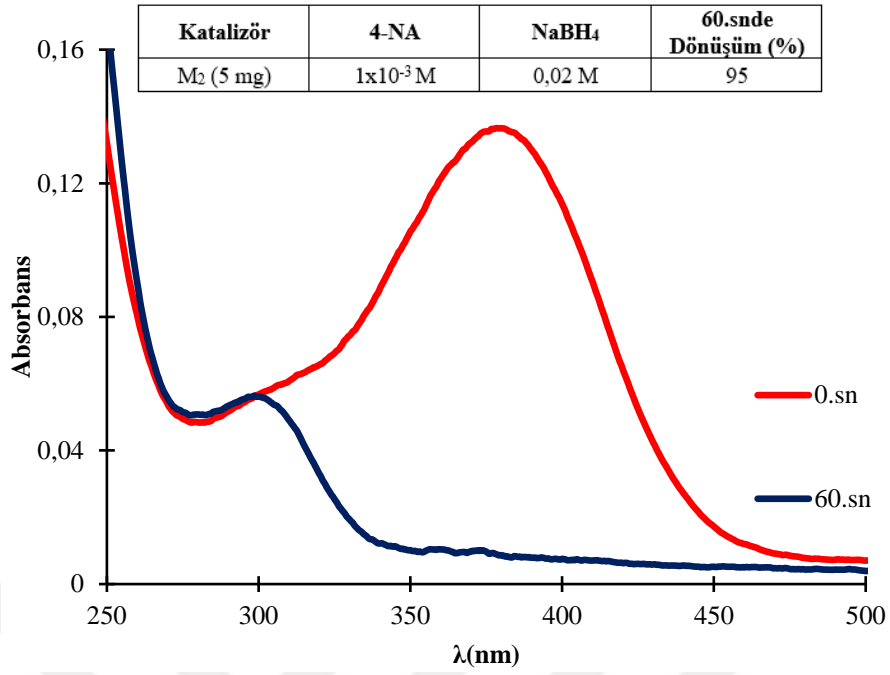
Ek Şekil 44. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, EY'nin (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



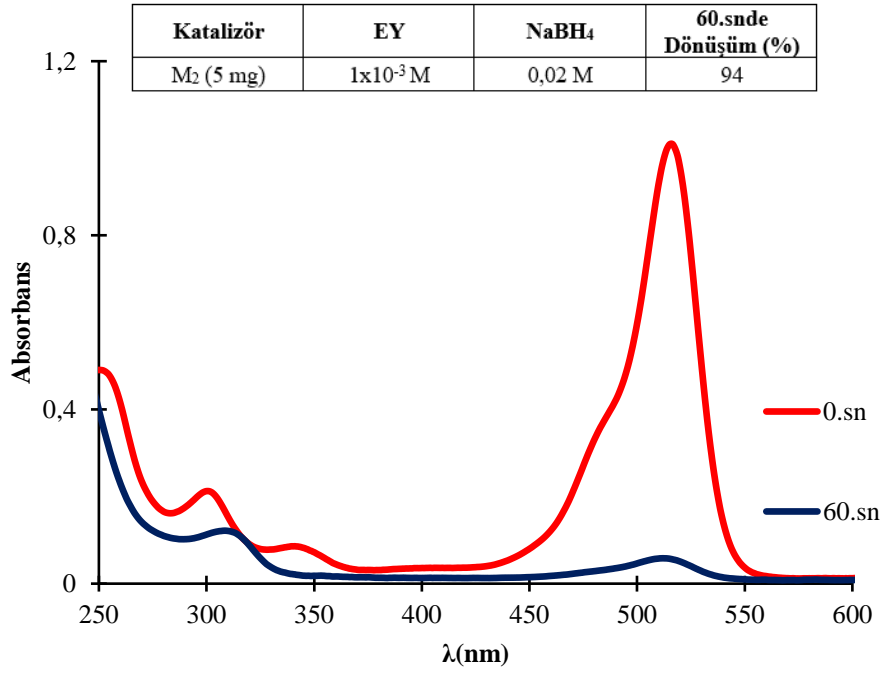
Ek Şekil 45. M₁ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, MB'nin (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



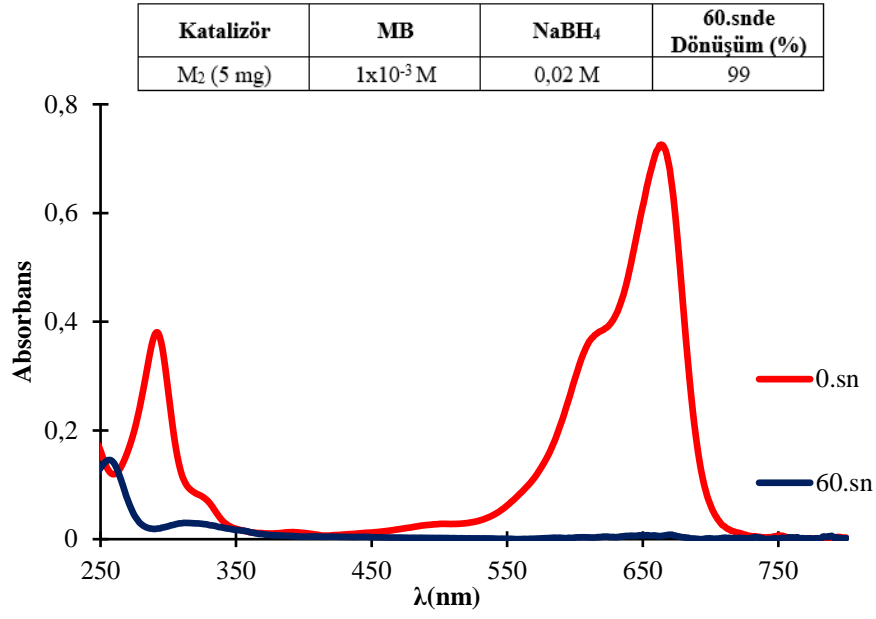
Ek Şekil 46. M₂ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



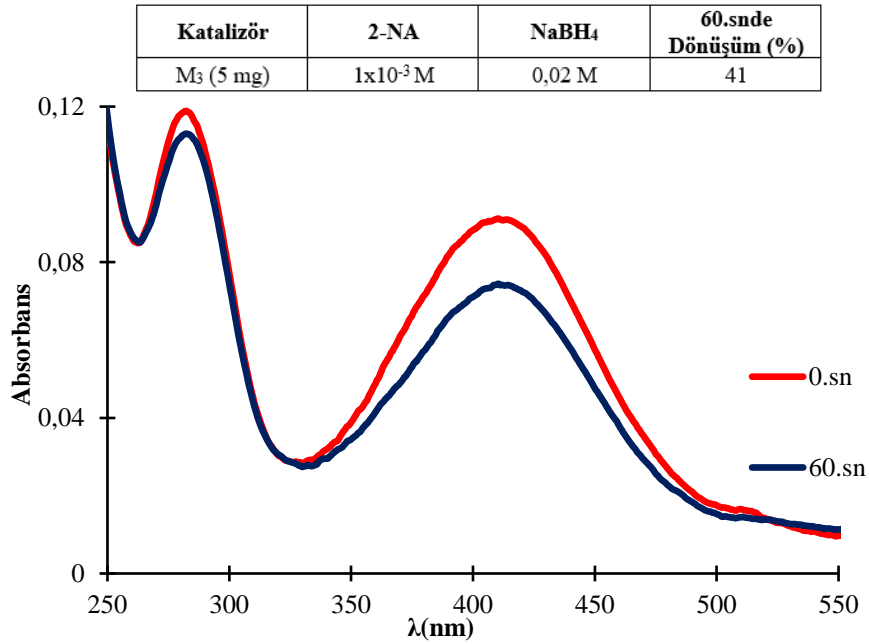
Ek Şekil 47. M₂ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 4-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



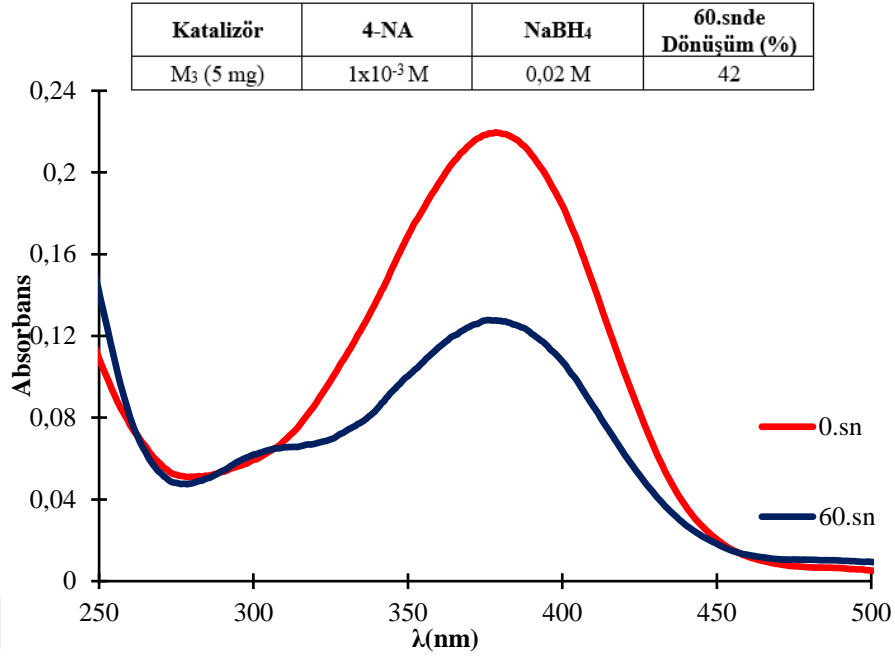
Ek Şekil 48. M₂ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, EY'nin (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



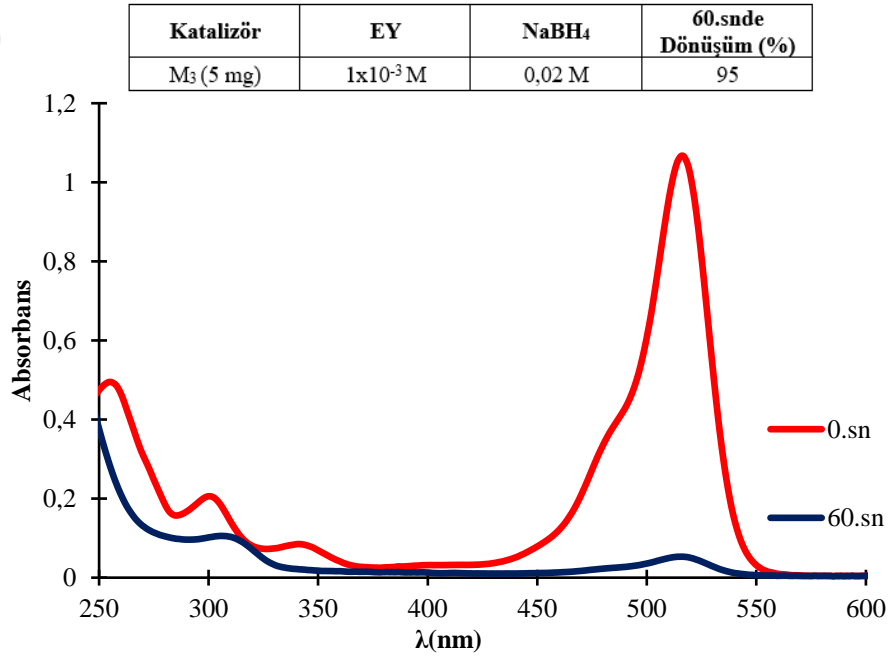
Ek Şekil 49. M₂ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, MB'nin (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



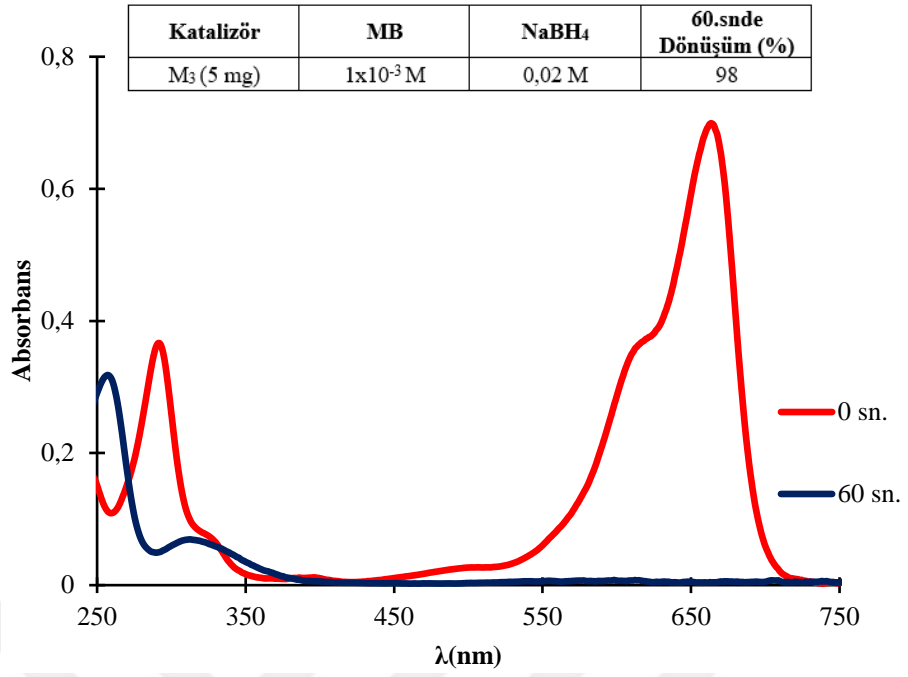
Ek Şekil 50. M₃ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 2-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



Ek Şekil 51. M₃ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, 4-NA'nın (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



Ek Şekil 52. M₃ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, EY'nin (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.



Ek Şekil 53. M₃ (5 mg) ve NaBH₄ (0,02M) katalizlenerek, MB'nin (1x10⁻³M) indirgenme/bozunma tepkimesinin zamana bağlı UV-Vis spektrumu.