

**2,2'-BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN KARIŞIK
LİGANDLI FLAVONOİD-BAKIR(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

Nevra YÜCEL



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,2'-BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI FLAVONOİD-
BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

Nevra YÜCEL
501909009

Doç. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Nevra YÜCEL tarafından hazırlanan “2,2’-BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI FLAVONOİD-BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL

Başkan : Doç. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL İmza
0000-0002-0026-7755
Uludağ Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Rahmiye AYDIN İmza
0000-0003-4944-0181
Uludağ Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Yunus KAYA İmza
0000-0002-6624-2884
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
/ /2023

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/06/2023

Nevra YÜCEL

TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Doç.Dr.Hasene MUTLU GENÇKAL

Tarih

Nevra YÜCEL

Tarih

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2,2'-BİPİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI FLAVONOİD- BAKIR(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Nevra YÜCEL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL

Bu çalışmada flavonoidler ve 2,2'-bipiridin türevleri kullanılarak potansiyel biyolojik etkin olabilecek yeni karışık ligand-Cu(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması amaçlandı. Bu amaçla flavonoid olarak krisin, morin ve naringenin, 2,2'-bipiridin türevleri olarak, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ve 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin seçildi. Seçilen bu ligandların bakır(II) iyonu ile oluşturduğu altı adet yeni karışık ligand-Cu(II) kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC/TOF/MS, iletkenlik ve manyetik duyarlılık yöntemleri ile gerçekleştirildi.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre komplekslerdeki flavonoid monoanyonu, 2,2'-bipiridin türevi ve Cu(II) iyonu stokiyo-metrik oranı 1:1:1 olarak belirlendi ve sentezlenen kompleksler için:

[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)],

[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O,

[Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O,

[Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)],

[Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O,

[Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O formülleri belirtildi.

Ayrıca sentezlenen komplekslerin termal davranışları eş zamanlı TGA/DSC cihazı ile araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Krisin, morin, naringenin, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin, 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin, karışık ligand-Cu(II) kompleksleri

2023, ix + 70 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MIXED LIGANDED FLAVONOID-COPPER(II) COMPLEXES CONTAINING 2,2'- BIPYRIDINE DERIVATIVES

Nevra YÜCEL

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL

In this study, it was aimed to synthesize and elucidate the structures of new mixed ligand-Cu(II) complexes with potential biological activity using flavonoids and 2,2'-bipyridine derivatives. For this purpose chrysin, morin and naringenin were selected as flavonoids and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine were selected as 2,2'-bipyridine derivatives. Six new mixed ligand-Cu(II) complexes formed by these selected ligands with Cu(II) ion were synthesized. Their structural characterizations were performed by elemental analysis, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, LC/TOF/MS, conductivity and magnetic susceptibility methods.

According to the results obtained from characterization studies, the stoichiometric ratio of flavonoid monoanion, 2,2'-bipyridine derivative and Cu(II) ion in the complexes were determined as 1:1:1 and for the synthesized complexes:

[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)],

[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O,

[Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O,

[Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)],

[Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O,

[Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O formulas specified.

Moreover, the thermal behaviour of the synthesized complexes were investigated with the simultaneous TGA/DSC device.

Key words: Chrysin, morin, naringenin, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine, mixed ligand-Cu(II) complexes

2023, ix + 70 pages.

ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle yoluma ışık tutan, sonsuz sabrı ve bilgeliğiyle yolumdan dönmememi sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Hasene MUTLU GENÇKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine bağlı yürütülen FHIZ-2021-440 nolu proje ile desteklenmiştir. Çalışmalarımızı destekleyen Uludağ Üniversitesi BAP Birimine maddi ve teknik destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her ihtiyaç duyduğumda laboratuvarı ve ekipmanları ile birlikte yardımına koşan değerli hocalarım Prof. Dr. Bilgen OSMAN, Prof. Dr. Saliha ŞAHİN, Doç Dr. Serkan ÖZTÜRK ve çalışma arkadaşlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim başta Kimya İhtisas Dairesi Başkanı Sayın Fatih YİĞİT olmak üzere tüm Adli Tıp Kurumu'na ve değerli iş arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı yürütürken bıkmadan her sorunuma çözüm üretmeye çalışan ve beraber lisansüstü çalışmalarımıza başladığımız sevgili yol arkadaşlarım Mustafa GÖKER ve Samet CAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman yanımda olarak benden desteklerini esirgemeyen, çalışmalarım boyunca maddi manevi her konuda yanımda olan sevgili eşim Erdal YÜCEL, çocuklarım ve annem başta olmak üzere tüm geniş aileme minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Nevra YÜCEL
19/06/2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Flavonoidler.....	3
2.2. Flavonoidlerin Sınıflandırılması.....	4
2.3. Flavonlar, Flavonoller ve Flavanonlar.....	6
2.3.1. Krisin.....	7
2.3.2. Morin.....	7
2.3.3. Naringenin.....	8
2.4. Flavonoidlerin İnsan Sağlığına Etkileri.....	9
2.5. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin ve 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin.....	10
2.6. Bakır.....	11
2.7. Koordinasyon Bileşikleri.....	12
2.8. Cu(II) İyonu ve Krisin İçeren Kompleksler.....	13
2.9. Cu(II) İyonu ve Morin İçeren Kompleksler.....	15
2.10. Cu(II) İyonu ve Naringenin İçeren Kompleksler.....	18
2.11. Flavonoidlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	20
2.11.1. UV-Vis spektroskopisi.....	20
2.11.2. IR spektroskopisi.....	22
2.11.3. LC/TOF/MS.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	24
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	24
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	24
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	25
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1. Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	27
4.2. Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları.....	28
4.3. Komplekslerin Molar İletkenlik ve Manyetik Duyarlılık Sonuçları.....	28
4.4. UV-Vis Spektra.....	29
4.4.1. [Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin UV-Vis spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	31
4.4.2. [Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O ve [Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O komplekslerinin UV-Vis spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	33
4.4.3. [Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O ve [Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O komplekslerinin UV-Vis spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	35
4.5. IR Spektra.....	37
4.5.1. Ligandların IR spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	39
4.5.2. [Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin IR spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	41
4.5.3. [Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O ve [Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O komplekslerinin IR spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	43

4.5.4. [Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O ve [Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O komplekslerinin IR spektra verilerinin değerlendirilmesi.....	45
4.6. ESI-MS.....	46
4.7. Termal Analiz.....	50
4.7.1. [Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin termal analizi.....	50
4.7.2. [Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O ve [Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O komplekslerinin termal analizi.....	51
4.7.3. [Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O ve [Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O komplekslerinin termal analizi.....	53
5. SONUÇ.....	56
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
Ar	Argon
Cu	Bakır
BM	Bohr manyeton
mg	Miligram
nm	Nanometre
°C	Santigrad derece
cm	Santimetre
µM	Mikromolar

Kısaltmalar	Açıklama
Bphen	Batofenantrolin
bpy	2,2'-Bipiridin
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
4,4'-dmbpy	4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin
5,5'-dmbpy	5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin
dmpen	4,7-Dimetil-1,10-fenantrolin
ESI	Elektrosprey iyonlaştırıcı
ESR	Elektro spin rezonans
phen	1,10-Fenantrolin
Ph-tpy	4'-Fenil-2,2':6',2''-terpiridin
Fc-tpy	4'-Ferrosenil- 2,2':6',2''-terpiridin
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
chr-H	Krisin
m/z	Kütle/yük
L	Ligand
LC/TOF/MS	Likit kromatografi/uçuş zamanı/kütle spektrometri
mrn-H	Morin
mrp	Morpholine
nrp-H	Naringenin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TGA	Termogravimetrik analiz
tpy	2,2':6',2''-Terpiridin
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge
HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
ATR	Zayıflatılmış toplam yansıma

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Flavan ve (b) Flavon.....	3
Şekil 2.2. Flavonoidlerin bazı grupları.....	5
Şekil 2.3. Krisin.....	7
Şekil 2.4. Morin.....	8
Şekil 2.5. Naringenin.....	.8
Şekil 2.6. 2,2'-Bipiridin.....	10
Şekil 2.7. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin.....	10
Şekil 2.8. 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin.....	11
Şekil 2.9. Lin ve diğerleri tarafından sentezlenen [Cu(chr) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksine ait önerilen yapı (Lin vd., 2017).....	14
Şekil 2.10. Qi ve diğerleri tarafından sentezlenen [Cu(mrn) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksine ait önerilen yapı (Qi vd., 1996).....	16
Şekil 2.11. Jabeen ve diğerleri tarafından sentezlenen [Cu(mrn) ₂].2H ₂ O kompleksine ait önerilen yapı (Jabeen vd., 2017).....	17
Şekil 2.12. Tan ve diğerleri tarafından sentezlenen [Cu(nrg) ₂ (H ₂ O) ₂].H ₂ O kompleksine ait önerilen yapı (Tan vd., 2009).....	19
Şekil 2.13. Flavonoid iskelet yapısındaki benzoil ve sinemoil sistemleri.....	21
Şekil 4.1. (a) Metanol içerisinde hazırlanan krisin, 4,4'-dmbpy ve [Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1x10 ⁻⁵ M) (b) [Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] kompleks çözeltilisinin görünür bölge spektrumu (1x10 ⁻³ M).....	31
Şekil 4.2. a) Metanol içerisinde hazırlanan krisin, 5,5'-dmbpy ve [Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1x10 ⁻⁵ M) b) [Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] kompleks çözeltilisinin görünür bölge spektrumu (1x10 ⁻³ M).....	32
Şekil 4.3. a) Metanol içerisinde hazırlanan morin, 4,4'-dmbpy ve [Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1x10 ⁻⁵ M) b) [Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilisinin görünür bölge spektrumu (1x10 ⁻³ M).....	33
Şekil 4.4. a) Metanol içerisinde hazırlanan morin, 5,5'-dmbpy ve [Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1x10 ⁻⁵ M) b) [Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilisinin görünür bölge spektrumu (1x10 ⁻³ M).....	34
Şekil 4.5. a) Metanol içerisinde hazırlanan naringenin, 4,4'-dmbpy ve [Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1x10 ⁻⁵ M) b) [Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilisinin	

	görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M).....	36
Şekil 4.6.	a) Metanol içerisinde hazırlanan naringenin, 5,5'-dmbpy ve [Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1×10^{-5} M) b) [Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleks çözeltilerinin görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M).....	36
Şekil 4.7.	Krisin ligandına ait IR spektrumu.....	39
Şekil 4.8.	Morin ligandına ait IR spektrumu.....	39
Şekil 4.9.	Naringenin ligandına ait IR spektrumu.....	40
Şekil 4.10.	4,4'-dmbpy ligandına ait IR spektrumu.....	40
Şekil 4.11.	5,5'-dmbpy ligandına ait IR spektrumu.....	41
Şekil 4.12.	[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.13.	[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.14.	[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu..	44
Şekil 4.15.	[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu..	44
Şekil 4.16.	[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu...	46
Şekil 4.17.	[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu...	46
Şekil 4.18.	[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin ESI-MS spektrumu...	48
Şekil 4.19.	[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin ESI-MS spektrumu.....	48
Şekil 4.20.	[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin ESI-MS spektrumu.....	48
Şekil 4.21.	[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin ESI-MS spektrumu.....	49
Şekil 4.22.	[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin ESI-MS spektrumu.....	49
Şekil 4.23.	[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin ESI-MS spektrumu.....	49
Şekil 4.24.	[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin termal analiz eğrileri.....	50
Şekil 4.25.	[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin termal analiz eğrileri.....	51
Şekil 4.26.	[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin termal analiz eğrileri.....	52
Şekil 4.27.	[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin termal analiz eğrileri.....	53
Şekil 4.28.	[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin termal analiz eğrileri.....	54
Şekil 4.29.	[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin termal analiz eğrileri.....	55
Şekil 5.1.	(a)[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin, (b)[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin ve (c)[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin önerilen yapısı.....	59
Şekil 5.2.	(a)[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin, (b)[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin ve (c) [Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O kompleksinin önerilen yapısı.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı besinlerde bulunan flavonoid türleri ve bunların miktarları.....	4
Çizelge 2.2. Bazı flavonoid gruplarına ait örnekler.....	6
Çizelge 2.3. Cu(II) iyonunun koordinasyon sayısına göre komplekslerinde gözlenen geometriler (Cotton ve Wilkinson, 1972'dan değiştirilerek alınmıştır).....	12
Çizelge 3.1. Sentezlerde kullanılan ligandlar.....	26
Çizelge 4.1. Ligandlar ve elde edilen komplekslere ait bazı fiziksel veriler.....	27
Çizelge 4.2. Elde edilen komplekslerin elementel analiz verileri.....	28
Çizelge 4.3. Elde edilen kompleksler için belirlenen molar iletkenlik ve efektif manyetik moment değerleri.....	29
Çizelge 4.4. Metanol içerisinde hazırlanan $1 \times 10^{-5} M$ 'lık ligand ve kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektra verileri.....	.30
Çizelge 4.5. Metanol içerisinde hazırlanan $1 \times 10^{-3} M$ 'lık kompleks çözeltilerinin görünür bölge spektra verileri.....	30
Çizelge 4.6. Ligandların ve elde edilen komplekslerin önemli IR spektra verileri.....	.38
Çizelge 4.7. Komplekslerin metanol çözeltilerinde gözlenen iyon türleri ve bu iyon türlerine ait m/z oranları.....	47

1.GİRİŞ

Hareketsiz yaşam tarzı ve hormonlu gıdalarla beslenme insan sağlığını olumsuz etkileyip, kanser başta olmak üzere pek çok hastalığın hızla artış göstermesine yol açmıştır. Kişinin yaşam kalitesinde ciddi düşüslere, hatta ölümüne neden olabilecek bu hastalıkların tedavisi veya oluşmadan önce önlenbilmesi hususunda antioksidan olarak görev yapan çeşitli moleküllerin önemi büyüktür.

Flavonoidler doğada pek çok besinde değişen miktarlarda bulunan ve insanların günlük diyetleriyle vücutlarına aldıkları bileşiklerdir. Flavonoidlerin vücudumuzda oluşan ve başta kanser olmak üzere pek çok hastalığa neden olan serbest radikalleri vücuttan uzaklaştırdıkları ve antioksidan özellik gösterdikleri bilinmektedir (Hidalgo vd., 2010). Bunun yanı sıra antiviral (Lani vd., 2016), antialerjik (Shi vd., 2018), antiinflamatuvar (Mohamed vd., 2014) ve antikanser (Yang vd., 2014) özellikleri olduğu bilinen flavonoidler bilim insanlarının yaptığı çalışmalarda son yıllarda sık sık yer almaya başlamıştır.

Özellikle bitkisel gıdalarda bol bulunan flavonoidler, karbonhidratlar ve aminoasitler gibi birincil metabolitlerden türeyen ikincil metabolitlerdir (Kahraman vd., 2002).

İsimlerini genel olarak sarı renkte olmaları nedeni ile Latince sarı anlamına gelen flavus kelimesinden alan flavonoidlerin 8000'in üzerinde çeşidi olduğu bilinmektedir (Atınç ve Kalkan, 2018). Flavonoidler boyar madde olarak da kullanılırlar. Bu boyar maddelerden en önemli olanı luteolindir ve flavonoidlerin adını aldığı renk olan sarı rengi vermede kullanılmaktadır (Deveoğlu ve Karadağ, 2019).

Flavonoidler yapılarında bulunan hidroksil grupları ve oksijen atomları nedeniyle şelat oluşturmaya oldukça yatkın bileşiklerdir. Flavonoidlerin bu özellikleri onların metal iyonları ile bir araya geldiklerinde kolayca kompleks oluşturmalarına neden olmaktadır.

Flavonoidlerin insan sağlığı üzerindeki etkileri, araştırmacıların bu konu üzerinde yoğunlaşmalarına neden olmuş ve literatürde konu ile ilgili pek çok araştırma yayınlanmıştır. Flavonoidlerin metal iyonları ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerine ve özellikle karışık ligand komplekslerine ait çalışmaların sayısı ise diğer

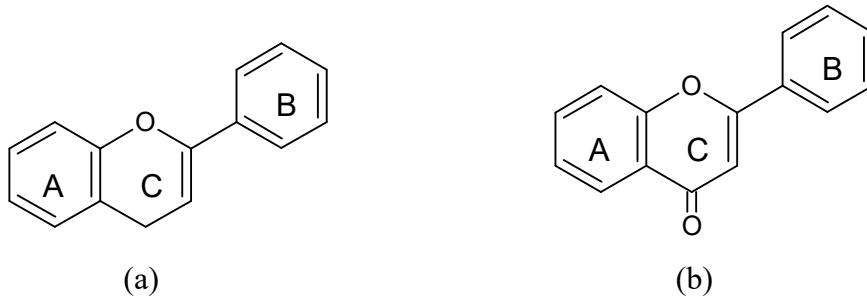
çalışmalara göre nispeten daha azdır. Bu nedenle yapılan bu çalışmada vücudumuzda bulunan ve yaşamsal fonksiyonlarda görev alan Cu(II) iyonunun flavonoidlerden krisin (chr-H), morin (mrn-H) ve naringenin (nrg-H) ile 2,2'-bipiridin türevleri olarak da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (4,4'-dmbpy) ve 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin (5,5'-dmbpy) kullanılarak altı adet yeni karışık ligand-Cu(II) kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısasal karakterizasyonları elementel analiz, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi, likit kromatografi/uçuş zamanlı/kütle spektrometrisi (LC/TOF/MS), iletkenlik ve manyetik duyarlılık yöntemleri ile gerçekleştirildi. Ayrıca eř zamanlı termogravimetrik analiz/diferansiyel taramalı kalorimetri (TGA/DSC) ile sentezlenen komplekslerin termal özellikleri araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Flavonoidler

2-Fenilbenzopiron yapısına sahip ve 15 karbon atomu bulunduran moleküller olan flavonoidler (C6-C3-C6) iskelet yapısına sahiptir.

Flavonoidlerin karbon iskeletleri iki adet fenil halkasının bir adet propan zinciri ile bağlanması sonucu meydana gelmiştir. Propan zinciri fenil halkası ile birleştiğinde beş veya altı üyeli heterosiklik üçüncü bir halka oluşmaktadır. Heterosiklik halkanın yükseltgenme derecesine göre iki farklı yapı söz konusudur. İskelet yapısında keto grubu bulundurmayanlar flavanoidler, keto grubu bulunduranlar ise; flavonoidler olarak adlandırılabilir (Çıkrıkçı, 2005). Şekil 2.1’de flavan ve flavon yapıları görülmektedir.



Şekil 2.1. (a) Flavan ve (b) Flavon

Flavonoidlerin pek çoğu bitkilerde glikozit bileşikleri olarak bulunmaktadır (Lakhanpal ve Rai, 2007). İnsanlar günlük diyetleri içerisinde yaklaşık olarak 20 ile 22 mg kadar flavonoid tüketebilirler. Yapılan çalışmalarda bu verilerin ülkelere göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (Sampson vd., 2002). Bunun yanı sıra vücuttaki emilimlerine bağlı flavonoid dozları yaş, cinsiyet, bağırsak florası ve genetik özelliklere göre de değişkenlik göstermektedir (Viskupicova vd., 2008; Heim vd., 2002).

Flavonoidlerin bulunduğu bazı besinler ve bulunan flavonoid miktarları Çizelge 2.1.’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı besinlerde bulunan flavonoid türleri ve bunların miktarları

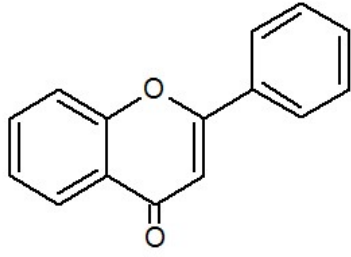
Besin	Flavonoid Türü	Bulunan Flavonoid Miktarı	Kaynaklar
Ceviz	Mirisetin	4565 mg/kg	Lugasi ve Hóvári, 2002
Böğürtlen	Kuersetin, Mirisetin	650,5 mg/kg	Lugasi ve Hóvári, 2002
Vişne, kiraz	Kuersetin	29,2-8,6 mg/kg	Lugasi ve Hóvári, 2002
Siyah çay	Toplam flavonoid	88,5-136,2 mg/100 ml	Brown vd., 1990
Kahve	Toplam flavonoid	89,3 mg/100 ml	Brown vd., 1990

İnsan sağlığı açısından son derece önemli olan flavonoidlerin doğal yollardan meyve ve sebzeler ile vücuda alınması uzmanlar tarafından tavsiye edilmektedir. Takviye gıda şeklinde ticari olarak piyasada bulunan ürünlerin kimyasal etkileri ve dozları ile ilgili ciddi bilgilere henüz ulaşılamamıştır (Yalçın, 2013). Bu nedenle uzmanlar flavonoidlerin aşırı dozlarda alımları sonucunda oluşabilecek ilaç etkileşimleri ve enzim metabolizmasındaki aksaklıklar ile ilgili insanları uyarmaktadır (Skibola ve Smith, 2000).

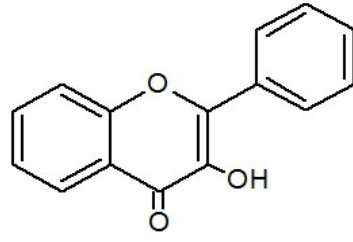
2.2. Flavonoidlerin Sınıflandırılması

Genel yapılarına göre flavan ve flavon olarak ikiye ayrılabilen gibi flavonoidler doymamışlık derecesi, fenil halkasının (B halkası) konumu, hidroksil grubu sayısı ve üçlü karbon kısmının oksidasyon derecesine bağlı olarak da farklı gruplara ayrılırlar.

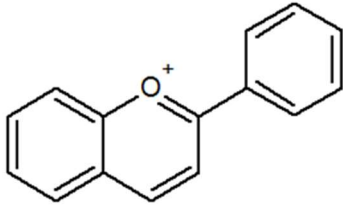
Bu gruplardan bazıları Şekil 2.2’de verilmektedir.



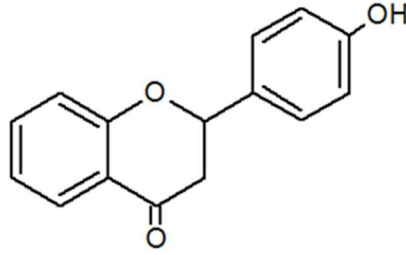
(a) Flavon



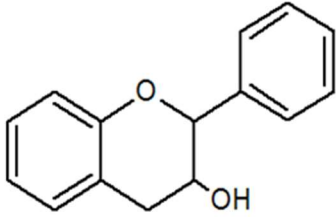
(b) Flavonol



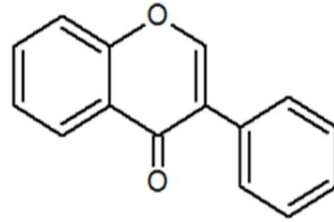
(c) Antosiyanidin



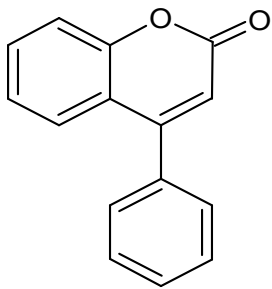
(d) Flavanon



(e) Flavanonol



(f) İzoflavon



(g) Neoflavonoid

Şekil 2.2. Flavonoidlerin bazı grupları

Çizelge 2.2’de ise bu gruplara ait bazı flavonoid çeşitlerine örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı flavonoid gruplarına ait örnekler

Flavonoid Grupları	Örnek
Flavonlar	Apigenin, krisin, luteolin, diosmin, diosmetin
Flavanonlar	Hesperitin, hesperetin, naringenin
Flavonoller	Kuersetin, kaempferol, morin, rutin, galangin, fisetin
İzoflavonlar	Genistein, daidzein, glisetin
Antosiyanidinler	Peonidin, petinidin, delfinidin, malvidin
Flavanonoller	Epikateşin, silbinin, silmarin, taksifolin, pinobanksin

2.3. Flavonlar, Flavonoller ve Flavanonlar

Şekil 2.2’de genel iskelet yapısı görülen flavonların hetero halkasında çift bağ bulunur. Flavonlar bitkilerde serbest halde veya glikozitleri halinde bol miktarda bulunurlar ve 400’ün üzerinde çeşidi bitkilerden elde edilmiştir (Dündar, 2009; Çıkrıkçı, 2005). Özellikle turunçgillerin kabuklarında bol miktarlarda flavon bulunmaktadır (Panche vd., 2016).

Yapısında bulunan 3 no’lu karbon atomuna bağlı olan –OH grubu nedeni ile 3-hidroksiflavon olarak da adlandırılan flavonoller, flavonoidlerin keto grubu bulunduran gruplarından biridir. Flavonoller C halkasının en fazla yükseltgendiği flavonoid grubudur. Şekil 2.2’te genel yapısı görülen flavonoller bitkilerde en sık rastlanan flavonoidlerdendir (Dündar, 2009).

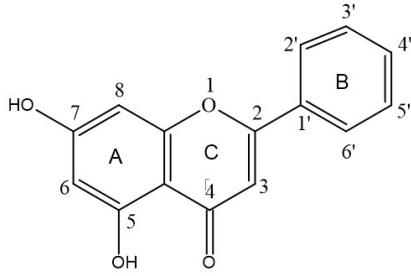
Şekil 2.2’de genel yapısı görülen flavanonların hetero halkasındaki 2 ve 3 no’lu karbon atomları arasında çift bağ bulunmamaktadır. Flavanonlar son derece aktif bileşikler olduklarından kolayca metilasyon, glikosilasyon ve hidroksilasyona uğrarlar (Deveoğlu ve Karadağ, 2019). Greyfurt, limon ve portakal gibi narenciye meyvelerinin kabuklarında bol miktarda bulunurlar ve acı tat verirler (Panche vd., 2016).

Yapılan bu çalışmada Cu(II) iyonu ile oluşturdukları koordinasyon bileşikleri incelenmek üzere seçilen flavonoidler sırasıyla flavon, flavonol ve flavanon gruplarına ait olan krisin, morin ve naringenindir.

2.3.1. Krisin

Flavonoidlerin flavon sınıfına ait olan krisin (chr-H), $C_{15}H_{10}O_4$ molekül formülüne sahiptir ve mol kütlesi 254,24 g/mol'dür. 5 ve 7 konumlarında -OH grubu bulundurduğundan IUPAC adı 5,7-dihidroksiflavon olan krisin besinlerde bal ve propoliste bol miktarda bulunmaktadır (Barbarić vd., 2011; Williams vd., 1997).

Krisinin antioksidan (Halevas vd., 2021), antikanser (Kasala vd., 2016; Yu vd., 2013), antibakteriyal (Suresh Babu vd., 2006) ve antiinflamatuvar (Yang vd., 2017) etkileri çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. Tsuji ve Walle, krisinin $2 \mu M$ 'a kadar olan dozlarının toksik olmadığını ancak $10 \mu M$ ve üzeri dozlarda toksik etkiler gösterdiğini ortaya koymuştur (Tsuji ve Walle, 2008).



Şekil 2.3. Krisin

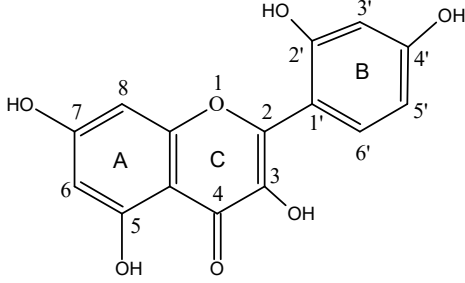
Şekil 2.3'te yapısı görülen krisin ile yapılan çalışmalarda 4-keto grubu oksijen atomu ve 5 konumundaki karbon atomuna bağlı oksijen atomu üzerinden metal iyonuna bağlanarak çift dişli bir ligand davranışı gösterdiği görülmektedir (Yang vd., 2022; Halevas vd., 2021; Mutlu Gençkal, 2020; Sporlein vd., 2013; Kim vd., 2008).

2.3.2. Morin

Flavonoidlerin flavonol sınıfına ait olan morin (mrn-H), $C_{15}H_{10}O_7$ molekül formülüne sahiptir ve mol kütlesi 302,24 g/mol'dür. 2',3,4',5,7-Pentahidroksiflavon olarak da adlandırılan morin kırmızı şarabın bazı çeşitlerinde (Fang vd., 2008) ve besinlerden en çok karadut bitkisinde bulunur (Chen vd., 2018).

Morin, nükleik asitler, enzimler ve proteinlerle etkileşim kurabilen önemli bir biyoaktif flavonoiddir. Deney fareleri üzerinde yapılan bir çalışma morinin anemi, oksidatif stres

ve karaciğer fonksiyon bozuklukları üzerinde ciddi etkileri olduğunu ortaya koymuştur (Subash ve Subramanian, 2009).

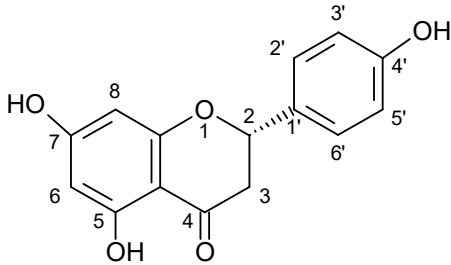


Şekil 2.4. Morin

Şekil 2.4'te yapısı görülen morin, yapısında bulunan hidroksil grubu sayısının fazla olması ve 4 konumundaki keto grubu oksijeni nedeniyle metal iyonuna birden fazla verici atomdan bağlanabilir. Literatürdeki bazı çalışmalarda yer alan morin komplekslerinde, morinin 3 konumundaki -OH ve 4-keto grubu oksijen atomlarından metal iyonuna bağlandığı önerilmektedir (Jomová vd., 2019; Jabeen vd., 2017; Pahnwar vd., 2010).

2.3.3. Naringenin

Flavonoidlerin flavanon sınıfına ait olan naringenin (nrg-H), 4',5,7-trihidroksiflavanon olarak da adlandırılır ve $C_{15}H_{12}O_5$ molekül formülüne sahiptir. Mol kütlesi 272,26 g/mol olan naringenin en bol bulunduğu besinler üzüm, çilek, ceviz ve domatestir (Harnly vd., 2006). Literatürde hakkında pek çok çalışma yapılan naringenin güçlü antioksidan özelliklerinin (Heo vd., 2004) yanı sıra melanom hücreleri üzerindeki anti kanser etkileri (Ohguchi vd., 2006; Harmon ve Patel, 2004) ve tip 2 diyabet (Zygmunt vd., 2010) üzerindeki olumlu etkileri belirtilmektedir.



Şekil 2.5. Naringenin

Şekil 2.5'te yapısı görülen naringenin, yapısında bulunan 5 konumundaki karbon atomuna bağlı oksijen atomu ve 4 konumundaki keto grubu oksijen atomu üzerinden elektron çifti sunarak, metal iyonları ile oluşturduğu komplekslerinde çift dişli ligand davranışı gösterir (Alper vd., 2019; Tan vd., 2009).

2.4. Flavonoidlerin İnsan Sağlığına Etkileri

Günümüzde gelişen teknoloji ve değişen yaşam koşulları ile birlikte gelen tüm yaşamsal avantajların yanı sıra, eskiye göre nispeten daha az hareketli yaşam tarzı ve artan nüfusun gıda ihtiyacını karşılamak üzere sentetik gıdalar ile beslenmedeki artış canlı sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açmıştır. Bu olumsuzlukların neden olduğu hastalıkların başında kanser, diyabet ve obezite gelmektedir.

Bahsi geçen hastalıkların tedavisinde her ne kadar her geçen gün yeni gelişmeler kaydedilse de, önleyici tedavilerin ve beslenmenin önemi uzmanlar tarafından vurgulanmaktadır. Hastalıklara karşı önlem alınmanın en etkili yollarından biri ise, sağlıklı beslenme ve vücudun ihtiyaçlarına yönelik maddelerin vücuda alınmasıdır.

Flavonoidlerin insan sağlığına olan olumlu etkileri ile ilgili literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Bu olumlu etkilerin başında flavonoidlerin antioksidan özellikleri gelmektedir (de Martino vd., 2012; Hidalgo vd., 2010). Özellikle naringenin ve morinin DNA'nın bozunmasına neden olan peroksil ve hidrosil radikallerini yakalamada etkileri olduğu bildirilmektedir (Sahu ve Gray, 1997).

Turtay ve diğerlerinin krisinin etkileri üzerine yaptıkları çalışmada, fareler üzerinde denemeler yapılmış, krisinin cilt yanıklarının iyileştirmede önemli etkilere sahip olduğu ve antibiyotik pomadlardan daha efektif olduğu belirtilmiştir (Turtay vd., 2021).

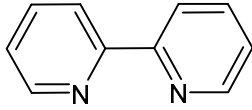
Rao ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada *Caesalpinia pulcherrima* L. bitkisinden izole edilen beş flavonoid üzerinde araştırma yapılmış, bu flavonoidlerin NO ve sitokinleri inhibe ederek antiinflamatuvar özellikler gösterdikleri rapor edilmiştir (Rao vd., 2005).

Hertog ve diğerlerinin 738 erkek hasta üzerinde yaptıkları bir çalışmada flavonoidlerden kuersetin, kaempferol ve mirisetin test edilmiş, düzenli flavonoid alımının sindirim ve solunum yolu kanserlerine yakalanma riskini azalttığı gözlenmiştir (Hertog vd., 1994).

Literatürde flavonoidlerin metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerle ilgili bazı çalışmalarda kompleks oluşumu ile oluşan komplekslerin biyolojik etkilerinin serbest flavonoidler ile karşılaştırıldığında en az onlar kadar ya da daha fazla etkinlik gösterdikleri rapor edilmiştir (Farhan, 2013; Li vd., 2011).

2.5. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin ve 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin

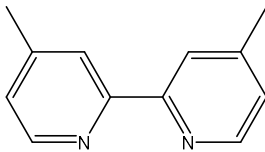
Bipiridinler iki piridin halkasından oluşmaları nedeniyle dipiridiller veya dipiridinler olarak da adlandırılabilirler. Azot atomu içeren heterosiklik yapılarıdır. $C_{10}H_8N_2$ molekül formülüne sahip olan ve yapısı Şekil 2.6'da verilen 2,2'-bipiridin (2,2'-bpy) renksiz bir katıdır. Mol kütlesi 156,188 g/mol'dür. Erime noktası 70-73°C ve kaynama noktası ise 273°C (Sigma Aldrich, 2023) olan 2,2'-bipiridin geçiş metallerinin pek çoğu ile şelat oluşturabilir.



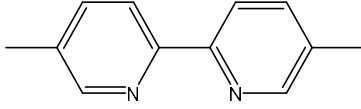
Şekil 2.6. 2,2'-Bipiridin

Yapılan bu çalışmada flavonoid türü ligandın yanı sıra, 2,2'-bipiridin türevi olan 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (4,4'-dmbpy) veya 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin (5,5'-dmbpy)'de ligand olarak kullanılmıştır. dmbpy ligandlarının her ikisinde molekül formülleri $C_{12}H_{12}N_2$ olup, mol kütleleri 184,24 g/mol'dür. Kristal toz halinde bulunan bu 2,2'-bipiridin türevleri, etanol, benzen, eter, toluen gibi çözücülerde çözünmektedir (PubChem, 2023).

4,4'-dmbpy ve 5,5'-dmbpy birbirinin izomeri olup, yapılarında bulunan $-CH_3$ gruplarının bağlanma noktaları farklıdır. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de ilgili ligandların yapıları görülmektedir.



Şekil 2.7. 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin



Şekil 2.8. 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin

2.6. Bakır

Metaller vücutta yaşamsal rol alıp almamalarına bağlı olarak ikiye ayrılırlar. Metabolik faaliyetlerde önemli role sahip olan enzimler, vitaminler ve proteinlerin yapısında bulunan metaller esansiyel metaller olarak adlandırılırlar ve bu metaller canlılarda belli derişimlerde bulunurlar. Diğer metaller ise non esansiyel metaller olarak adlandırılırlar ve bu metallerin eser miktarları bile canlılar için toksiktir (Özbolet ve Tuli, 2016).

Bakır, demir ve çinkodan sonra insan vücudunda en bol bulunan 3. elementtir ve hayati önem taşımaktadır (Cotton ve Wilkinson, 1972). Solunum enzimi olarak bilinen sitokrom C oksidaz enzimi bakır metalloenzimlerinden biridir (Özbolet ve Tuli, 2016).

Pek çok yiyecek çok az miktarlarda bakır içerir. Besinlerdeki bakır miktarları yetiştikleri bölgelerdeki toprak ve sulardaki bakır miktarları ile desteklenmektedir. Kabuklu deniz hayvanları, kurutulmuş meyve, sakatatlar, ceviz, fındık gibi kabuklu çerezler, yumurta sarısı, çikolata bakır yönünden zengin besinlerdir (World Health Organization, 1996).

Doğada en yaygın bulunan elementlerden biri olan bakır periyodik tabloda 4. periyot 11. grupta (1B grubu) yer alan bir geçiş metalidir. Simgesi Cu olan bakır elementinin rengi metalik kahverengidir. Çok iyi bir iletken olan ve şekil verilebilen bakır metali sıklıkla elektronik aletlerin yapımında ve iletken kablolarda kullanılmaktadır.

Atom numarası 29 olup, elektron diziliş $[Ar]3d^{10}4s^1$ şeklindedir. Atom kütlesi 63,7 akb'dir. Bileşiklerinde en sık rastlanan yükseltgenme basamakları +1 ve +2'dir. Cu(I) bileşiklerinin çoğu Cu(II)'ye yükseltgenmeye oldukça meyillidir (Cotton ve Wilkinson, 1972).

Bir d^9 iyonu olan Cu(II) iyonu komplekslerinde farklı geometrilere sahip olabilmektedir. Cu(II) iyonunun koordinasyon sayılarına göre gözlenen geometriler Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Cu(II) iyonunun koordinasyon sayısına göre komplekslerinde gözlenen geometriler (Cotton ve Wilkinson, 1972’den değiştirilerek alınmıştır)

Koordinasyon Sayısı	Geometri
3	Üçgen Düzlem
4	Tetrahedral (bozulmuş)
4	Kare Düzlem
5	Üçgen Çiftpiramit
5	Kare Piramit
6	Bozulmuş Sekizyüzlü
6	Sekizyüzlü
7	Beşgen Çiftpiramit
8	Bozulmuş Dodekahedron

Genel olarak bakır(II) komplekslerinin renkleri mavi ya da yeşil olduğundan bakır içeren bileşikler UV-Vis spektrumlarında 600-900 nm aralığında absorpsiyon bantları verirler (Cotton ve Wilkinson, 1972). Mononükleer bakır(II) komplekslerinin manyetik momentleri genellikle 1,75-2,20 BM aralığındadır (Cotton ve Wilkinson, 1972).

2.7. Koordinasyon Bileşikleri

Merkez metal atomuna, ligand adı verilen atom ya da atom gruplarının bağlanması ile oluşan bileşiklere kompleks veya koordinasyon bileşikleri adı verilir. Elektron çifti alıcısı olan merkez metal atomu genellikle artı yüklü, elektron çifti vericisi olarak davranan ligandlar ise genel olarak nötr veya anyonik olup, bu şekilde oluşan bileşiklerin oluşumuna ait tepkimeler Lewis asit-baz tepkimeleridir.

Merkez atom ve ligandlar arasında oluşan bağ, elektron çiftinin ligandın verici atomu tarafından sunulması ve ortaklaşa kullanılması nedeni ile koordine kovalent bağ olarak isimlendirilir. Ligandlar merkez atoma tek bir verici atom üzerinden bağlanıyorsa ise bu ligandlara tekdişli (monodentat) ligand, iki verici atom üzerinden bağlanıyor ise bu ligandlara ikidişli (bidentat) ligand denir. İki veya daha fazla verici atomdan merkez metal atomuna bağlanan ligandlara çokdişli (polidentat) ligandlar da denir. Birden fazla verici atoma sahip olan ligandlar bu verici atomları ile aynı merkez metal atomuna

bağlandığında merkez atomla şelat denilen halkalı yapılar oluştururlar. Merkez atomun etrafında koordine olan verici atomların sayısına koordinasyon sayısı adı verilir.

2.8. Cu(II) İyonu ve Krisin İçeren Kompleksler

Yapısında bulunan keto grubu ve hidroksil grupları sayesinde oldukça iyi bir elektron vericisi olan krisin, metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturmaya yatkın doğal bir liganttır.

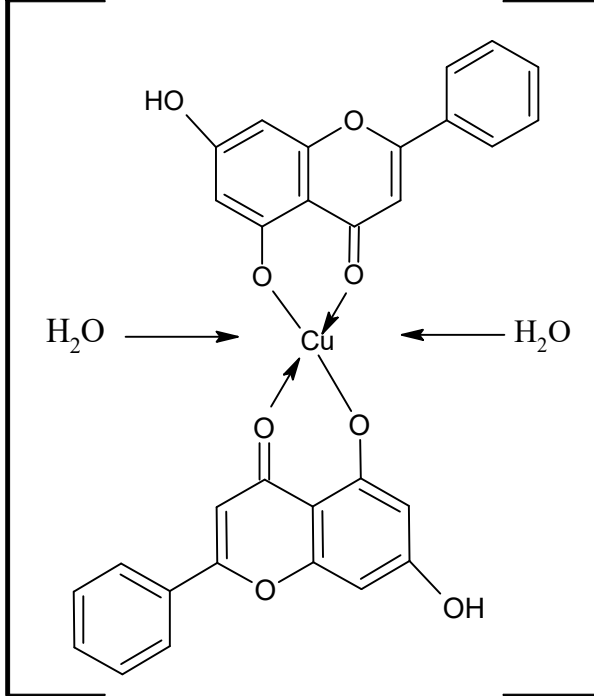
Literatürde yapılan çalışmaların bazılarında krisinin Cu(II) iyonu ile kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması çalışmalarına yer verilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, termal analiz, elementel analiz, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, manyetik duyarlılık, iletkenlik, X-ışını kristalografisi, kütle spektrometri (MS) gibi yöntemlerden yararlanılmıştır.

Pusz ve Nitka'nın yaptığı çalışmada, krisinin Cu(II) iyonununda aralarında bulunduğu çeşitli metal iyonları ile kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin karakterizasyon çalışmaları, termogravimetrik analiz, UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi ve manyetik duyarlılık yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz verilerine göre kompleksler için $(M(\text{chr})_2.n\text{H}_2\text{O})$ genel formülü önerilmiş ve Cu(II) kompleksinde n değeri 1 olarak rapor edilmiştir (Pusz ve Nitka, 1997).

Spoerlein ve diğerlerinin 2013 yılında yaptıkları çalışmada literatüre göre sentezlenen homoleptik $[\text{Cu}(\text{chr})_2]$ kompleksinin karakterizasyon çalışmaları elementel analiz, yüksek çözünürlüklü kütle spektrometri (HRMS) ve FT-IR spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilerek, bu kompleksin karsinoma ve melanoma hücreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir (Spoerlein vd., 2013).

Lin ve diğerlerinin 2017 yılında yaptıkları çalışmada literatüre göre $[\text{Cu}(\text{chr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi (Şekil 2.9) sentezlenerek, kompleksin yapısı MS, UV-Vis, FT-IR ve ^1H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. ESI kullanılarak gerçekleştirilen MS çalışmasında belirlenen iyon pikine göre komplekste metal(II) iyonu:ligand

stokiyometrik oranı 1:2 olarak önerilmiştir. Ayrıca kompleksin yapılan termogravimetrik analizinden, yapıda önerilen su moleküllerinin varlığı doğrulanmıştır (Lin vd., 2017).



Şekil 2.9. Lin ve diğerleri tarafından sentezlenen $[Cu(chr)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait önerilen yapı (Lin vd., 2017)

Deka ve diğerlerinin 2018 yılında yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonunun krisin ve 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridin (Ph-tpy) veya 4'-ferrosenil-2,2':6',2''-terpiridin (Fc-tpy) ile sırasıyla $[Cu(chr)(Ph-tpy)]NO_3$ ve $[Cu(chr)(Fc-tpy)]NO_3$ formülüne sahip kompleksleri sentezlenmiştir. Araştırmacılar sentezlenen komplekslerin yapısal aydınlatmasında elementel analiz, elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometri (ESI-MS), FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve molar iletkenlik yöntemlerini kullanmışlardır. Ayrıca yapılan bu çalışmada komplekslerin toksisiteleri incelenmiş ve komplekslerin kanser hücrelerine toksik etkileri saptanırken normal hücreler üzerinde daha az toksisiteye neden oldukları gözlenmiştir (Deka vd., 2018).

Mutlu Gençkal'ın 2020 yılında yaptığı çalışmada Cu(II) iyonunun, krisinin yanı sıra ikinci bir ligand olarak 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolin (dmphen) veya batofenantrolin (Bphen) kullanılarak $[Cu(chr)(bpy)]ClO_4 \cdot H_2O$, $[Cu(chr)(phen)]ClO_4 \cdot 1,5H_2O$, $[Cu(chr)(dmphen)]ClO_4$ ve

[Cu(chr)(Bphen)]ClO₄ kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin karakterizasyon çalışmaları elementel analiz, ESI-MS, UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi, termal analiz, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik gibi yöntemlerden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları kare düzlem geometri olarak önerilmiştir (Mutlu Gençkal, 2020).

Halevas ve diğerlerinin 2021 yılında yaptıkları çalışmada ise; ligand olarak krisin ve 1,10-fenantrolin veya 2,2'-bipiridin kullanıldığı karışık ligand Cu(II) kompleksleri, [Cu₂(chr)₂(phen)₂](NO₃)₂.MeOH ve [Cu(chr)(bpy)(MeOH)](NO₃).MeOH, sentezlenmiştir. Komplekslerin karakterizasyon çalışmaları X-ışını kristalografisi, elementel analiz, spektroskopik yöntemler (FT-IR, ESI-MS, UV-Vis ve floresans) ve termal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen komplekslerin yapıları kare piramidal geometri olarak rapor edilmiştir (Halevas vd., 2021).

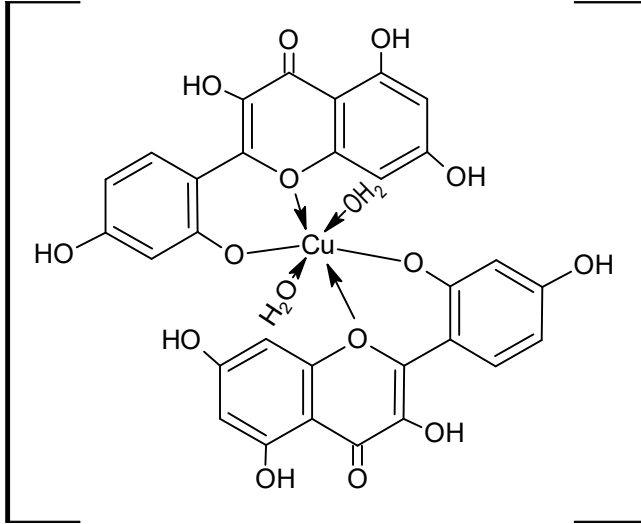
Mutlu Gençkal'ın yaptığı diğer bir çalışmada krisin ve 4,4'-di-ter-bütül-2,2'-bipiridin ligandlarının Cu(II) iyonu ile oluşturduğu karışık ligand-Cu(II) kompleksi sentezlenmiş ve sentezlenen kompleksin yapısı elementel analiz, iletkenlik, manyetik duyarlılık, MS, IR spektroskopisi ve TGA/DSC analizi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre karışık ligand kompleksi için [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dtbbpy)] formülü belirtilmiştir (Mutlu Gençkal, 2023).

2.9. Cu(II) İyonu ve Morin İçeren Kompleksler

Morin, yapısında bulunan 5 adet hidroksil grubu, 4 konumundaki keto grubu ve 1 konumundaki oksijen atomu ile metal iyonuna farklı konumlardan bağlanabilir. Genel olarak literatürdeki çalışmalarda Cu(II) iyonuna 3 konumundaki -OH grubunun oksijen atomu ve 4-keto grubunun oksijen atomu üzerinden bağlanarak çift dişli ligand davranışı gösterdiği görülmüştür (Jabeen vd., 2017; Malešev ve Kuntić, 2007).

Qi ve diğerlerinin 1996 yılında yaptıkları çalışmada elde edilen komplekslerden biri morinin Cu(II) iyonu ile oluşturduğu [Cu(mrn)₂(H₂O)₂] (Şekil 2.10) kompleksidir. Yapılan çalışmada sentezlenen kompleksin karakterizasyon çalışmaları elementel analiz, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, floresans spektroskopisi, termal analiz ve

molar iletkenlik yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IR spektroskopisi ve UV-Vis spektroskopisinden elde edilen verilere göre morin ligandının Cu(II) iyonuna 2'-OH grubundaki oksijen atomu ve 1 no'lu oksijen atomu üzerinden bağlandığı rapor edilmiştir (Qi vd., 1996).



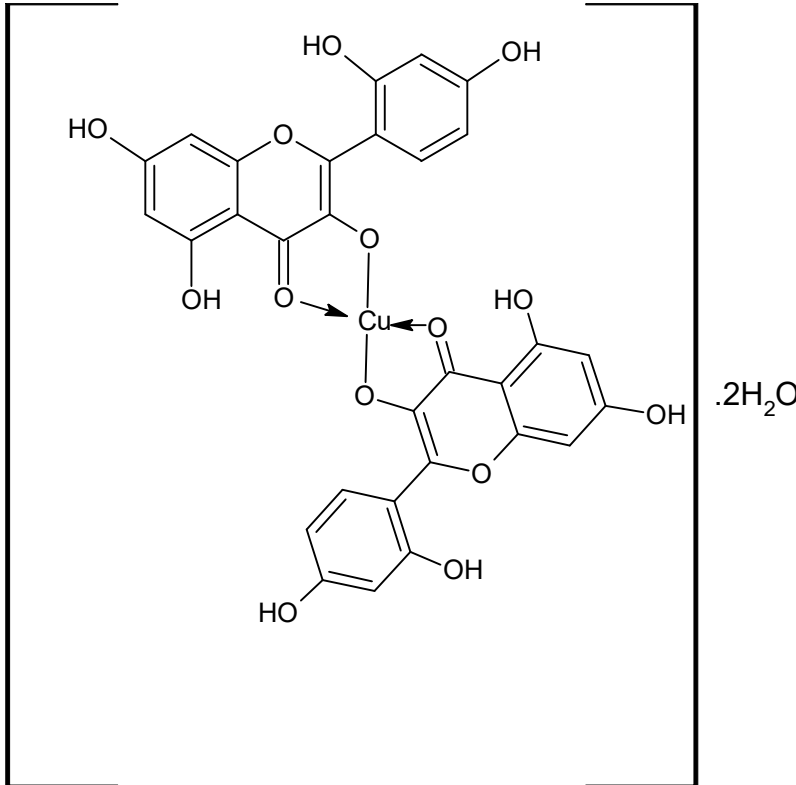
Şekil 2.10. Qi ve diğerleri tarafından sentezlenen $[Cu(mrn)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait önerilen yapı (Qi vd., 1996)

Pahnwar ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada $[Cu(mrn)(H_2O)_2]_2SO_4 \cdot H_2O$ kompleksi sentezlenerek, bu kompleksin yapısı UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi, 1H NMR spektroskopisi, gravimetrik analiz ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Yapılan çalışmada Job's metodu ile Cu(II) iyonu: morin stokiyometrik oranı 1:1 olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar elde edilen sonuçlara göre; Cu(II) iyonu ile koordinasyonun morinin 3-OH ve 4-keto grubu oksijen atomları üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Pahnwar ve diğerlerinin yaptığı çalışmada serbest ligand ve kompleksin antioksidan etkileri araştırılmış olup, sentezlenen kompleksin serbest radikal yakalama kapasitesinin serbest morine göre artış gösterdiği rapor edilmiştir (Pahnwar vd., 2010).

Roy ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonu ile morinin, $[Cu(mrn)_2(H_2O)_2]$ kompleksi literatüre göre sentezlenerek, bu kompleksin yapısal karakterizasyonu elementel analiz, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve ESI-MS ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda morinin B halkasındaki 2'-OH grubu oksijen atomu ve C halkasındaki 1 no'lu oksijen atomu

üzerinden Cu(II) iyonuna bağlandığı ve Cu(II) iyonu:morin stokiyometrik oranının 1:2 olduğu rapor edilmiştir (Roy vd., 2016).

Jabeen ve diğerlerinin 2017 yılında yaptıkları çalışmada elde edilen komplekslerden biri Cu(II) iyonunun morin ile oluşturduğu komplekstir. Döngüsel voltametri, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve termal analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon sonucunda, literatüre göre sentezlenen kompleks için $[Cu(mrn)_2].2H_2O$ formülü önerilmiştir (Şekil 2.11). Bu çalışmada kompleksin IR spektrumu serbest morinin IR spektrumuyla karşılaştırıldığında (C=O) ve C₃-OH grubuna ait titreşim frekanslarında meydana gelen kaymalar nedeniyle morinin 3-OH ve 4 keto gruplarındaki oksijen atomları üzerinden Cu(II) iyonuna bağlandığı önerilmiştir. UV-Vis çalışmaları sonucunda bant 2’de meydana gelen kaymanın hafif olması ve 3-OH grubunun daha asidik protona sahip olması nedeniyle bağlanmanın 3-OH grubu üzerinden olduğu belirtilmektedir (Jabeen vd., 2017).



Şekil 2.11. Jabeen ve diğerleri tarafından sentezlenen $[Cu(mrn)_2].2H_2O$ kompleksine ait önerilen yapı (Jabeen vd., 2017)

Jomová ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonunun morin ile etkileşimi elektron paramanyetik rezonans (EPR) ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile araştırılmıştır. UV-Vis spektroskopisi kullanılarak Cu(II) iyonu: morin oranı 1:1 ve 1:2 olan çözeltilerle çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Cu(II) iyonu ve morin içeren çözeltilerin UV-Vis spektrumları morinin spektrumu ile karşılaştırıldığında, bant 1'in yaklaşık 19 nm kırmızıya kayması nedeniyle, morinin Cu(II) iyonuna 3-OH ve 4-keto gruplarındaki oksijen atomları ile koordinasyonu önerilmiştir (Jomová vd., 2019).

Tanui ve diğerlerinin 2022 yılında yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonunun morin ile kompleksi sentezlenmiş ve bu kompleksin yapısının aydınlatılmasında spektroskopik yöntemler (FT-IR ve UV-Vis) kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada metanol içerisinde hazırlanan çözeltiler ile Job's metodu kullanılarak kompleksin stokiometrisi (Cu(II) iyonu: morin) 1:2 olarak belirlenmiştir (Tanui vd., 2022).

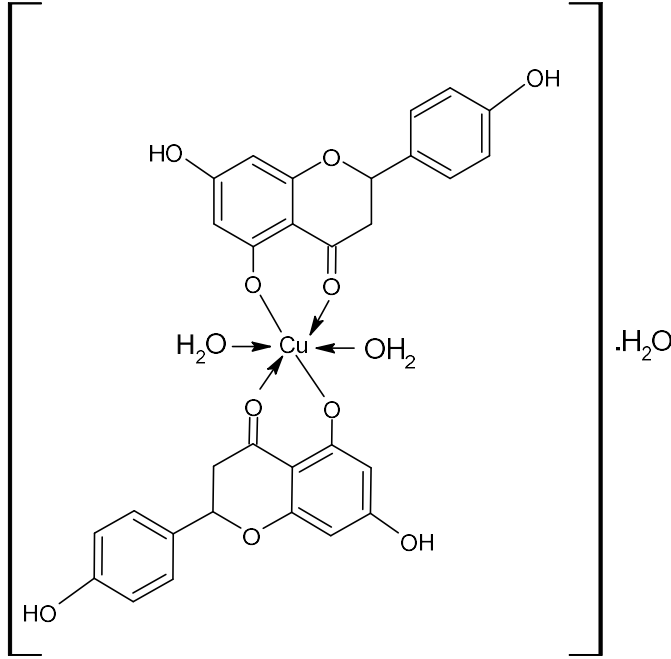
2.10. Cu(II) İyonu ve Naringenin İçeren Kompleksler

Yapısında bulunan 5-OH grubu ve 4-keto grubu oksijen atomları ile metal iyonuna bağlanarak çift dişli ligand davranışı gösteren naringenin ve merkez metal iyonu olarak Cu(II) içeren komplekslerin yer aldığı literatür çalışmalarından bazıları aşağıda verilmektedir.

Wang ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada sentezlenen komplekslerden biri de Cu(II) iyonunun naringenin ile oluşturduğu komplekstir. Sentezlenen kompleksin yapısal karakterizasyonu elementel analiz, molar iletkenlik, IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, termal analiz ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen Cu(II) kompleksi için $[Cu(nrg)(H_2O)_2].H_2O$ formülü belirtilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada sentezlenen kompleksin antioksidan aktivitesi serbest ligandınkiyle karşılaştırılmış ve $[Cu(nrg)(H_2O)_2].H_2O$ kompleksinin antioksidan aktivitesinin serbest liganda göre daha fazla olduğu rapor edilmiştir (Wang vd., 2006).

Tan ve diğerlerinin 2009 yılında yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonunun naringenininde aralarında bulunduğu çeşitli flavonoid türü ligandlarla kompleksleri sentezlenerek, bu komplekslerin yapılarının aydınlatılması elementel analiz, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR

spektroskopisi, ESI-MS ve termogravimetrik analiz ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre Cu(II) iyonu içeren kompleksin $[Cu(nrg)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ formülüne sahip olduğu önerilmiştir (Şekil 2.12). Ayrıca bu çalışmada sentezlenen komplekslerin karsinoma hücreleri üzerindeki aktiviteleri incelenmiş ve serbest ligandlar ile karşılaştırıldığında komplekslerin aktivitelerinin daha fazla olduğu saptanmıştır (Tan vd., 2009).



Şekil 2.12. Tan ve diğerleri tarafından sentezlenen $[Cu(nrg)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ kompleksine ait önerilen yapı (Tan vd., 2009)

Filho ve diğerlerinin 2014 yılında yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonunun naringenin ve 2,2'-bipiridin ile olan kompleksi sentezlenmiş ve sentezlenen kompleksin, UV-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi, HRMS ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre kompleks için $[Cu(nrg)(bpy)]$ formülü belirtilmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca naringenin ve $[Cu(nrg)(bpy)]$ kompleksinin bir meme kanseri hücre türü olan MDA-MB-231 hücreleri üzerindeki aktiviteleri de araştırılmış ve Cu(II) kompleksinin meme kanseri hücreleri üzerinde serbest naringenininden daha fazla aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır (Filho vd, 2014).

Tamayo ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada Cu(II) iyonunun naringenin ve 1,10-fenantrolin ile bir karışık ligand-Cu(II) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleksin

karakterizasyonu elementel analiz, IR spektroskopisi, molar iletkenlik, termogravimetrik analiz ve EPR yöntemleri ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kompleks için $[Cu(nrg)(H_2O)(phen)](ClO_4)$ formülü önerilmiştir. Ayrıca bu çalışmada sentezlenen $[Cu(nrg)(H_2O)(phen)](ClO_4)$ kompleksi antitümör aktivitesinin belirlenmesi amacıyla akciğer kanseri hücrelerine karşı denenmiş ve umut verici sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Tamayo vd., 2016).

Alper ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada sentezlenen komplekslerden biri Cu(II) iyonunun naringenin ve 2,2':6',2''-terpiridin ligandları kullanılarak elde edilen karışık ligand-Cu(II) kompleksidir. Sentezlenen kompleksin karakterizasyonu elementel analiz, IR spektroskopisi, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik ve termal analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre naringenin içeren karışık ligand-Cu(II) kompleksinin paramanyetik ve mononükleer yapıya sahip olduğu belirlenmiş ve kompleks için $[Cu(nrg)(tpy)Cl].H_2O$ formülü önerilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada komplekslerin antikanser etkileri de araştırılmış ve $[Cu(nrg)(tpy)Cl].H_2O$ kompleksinin meme kanseri hücrelerine karşı umut verici etkinliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Alper vd., 2019).

Caro-Ramírez ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada akciğer kanseri hücreleri üzerindeki aktivitesini incelemek için Cu(II) iyonunun, naringenin ve batofenantrolin ile $[Cu(nrg)(Bphen)Cl]_2.6H_2O$ kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kompleksin elementel analiz, molar iletkenlik, ESI-MS, termogravimetrik ölçümler ve spektroskopik yöntemler (Raman, 1H NMR, FT-IR, UV-Vis ve EPR) ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre kompleksin dimerik yapıda olduğu ve naringenin Cu(II) iyonuna 5-OH ve 4-keto grubu oksijen atomları ile bağlandığı belirtilmektedir (Caro-Ramírez vd., 2022).

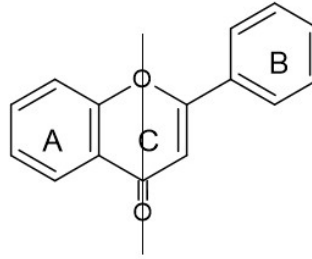
2.11. Flavonoidlerin Karakterizasyon Çalışmaları

2.11.1. UV-Vis spektroskopisi

Yapılarında bulunan kromofor gruplar nedeni ile flavonoidler UV-Vis spektrumlarında karakteristik bantlar gösterir. Aromatik kromoforların UV absorpsiyonları genel olarak 250 nm dalga boyu civarında olurken, karbonil kromoforlarının UV absorpsiyonları ise

genellikle 300 nm dalga boyu civarındadır. Aromatik halka ile konjuge olan karbonil kromoforlarda yaklaşık olarak 350 nm dalga boyunu absorbe ederler (Sisa vd., 2010).

Flavonoid içeren komplekslerin yapı aydınlatma çalışmalarında UV-Vis spektroskopisi sıklıkla yer almaktadır. Bazı flavonoid türü ligandlar ile yapılan UV-Vis spektroskopisi çalışmaları incelendiğinde flavonoidlerin yapılarında bulunan A halkasının (Şekil 2.12) benzoil sisteminin $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülen 290-240 nm dalga boyu aralığında (bant 2) ve B halkasının sinemoil sisteminin $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait olduğu düşünülen 500-300 nm dalga boyu aralığında (bant 1) bantlar tespit edilmiştir (Simunkova vd., 2021; Mirela Bratu vd., 2014; Pahnwar ve Memon, 2012; Pahnwar vd., 2010; Li vd., 2006; Wang vd., 2006).



Benzoil Sinemoil

Şekil 2.13. Flavonoid iskelet yapısındaki benzoil ve sinemoil sistemleri

Malešev ve Kuntić'in bir çalışmasında yüksek oksijen sayısına sahip olan flavonol ve flavonların diğerlerine göre daha uzun dalga boylarını soğurma eğilimi gösterdiği, -OH gruplarının metillenmesi veya glikolizasyonunun ise özellikle bant 1'de hipsokromik kaymaya (maviye kayma) neden olduğu tespit edilmiştir (Malešev ve Kuntić, 2007).

Serbest flavonoidlerin UV-Vis spektrumlarında gözlenen karakteristik bantların flavonoid-metal komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında çoğunlukla batokromik kaymalara (kırmızıya kayma) uğradığı görülmektedir (Simunkova vd., 2021; Mirela Bratu vd., 2014; Pahnwar ve Memon, 2012; Pahnwar vd., 2010). Bu kaymaların kompleksin oluşumu sırasında meydana gelen yeni halkanın yarattığı konjugatif etkiden (Malešev ve Kuntić, 2007) ve liganttan metale doğru gerçekleşen elektron transferinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Halevas vd., 2021; Mutlu Gençkal, 2020; Lin vd., 2017).

Literatürde morin flavonoidi ile gerçekleştirilen UV-Vis spektroskopisi çalışmalarında, serbest ligandın UV-Vis spektrumu ile kompleks spektrumları karşılaştırıldığında, özellikle bant 1’de meydana gelen belirgin kayma, morin-Cu(II) kompleksleri için 4 konumundaki keto ve 3 konumundaki -OH grupları ile metal iyonu arasındaki güçlü etkileşime yorumlanmıştır (Jomová vd., 2019; Roy vd., 2016; Pahnwar vd., 2010).

2.11.2. IR spektroskopisi

Literatürde flavonoid türü ligandlar ve bunların metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin IR spektrumları karşılaştırıldığında, serbest ligandların IR spektrumlarında $1666-1633\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen karbonil grubuna ait gerilim titreşiminin komplekslerin IR spektrumlarında daha düşük dalga sayısına kaydığı rapor edilmiştir. Bu durum keto grubu oksijen atomu üzerinden metal iyonuna bağlanma olduğunu göstermektedir (Alper vd., 2019; Mirela Bratu vd., 2014; Pahnwar ve Memon, 2012; Pahnwar vd., 2010; Pusz ve Nitka, 1997).

Komplekslerin bazılarında görülen $3600-2400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki geniş bantlar kompleks yapısında bulunan su moleküllerinin varlığına işaret eder (Alper vd., 2019; Pahnwar ve Memon, 2012; Pahnwar vd., 2010; Pusz ve Nitka, 1997).

Ayrıca sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarında $603-420\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen ve serbest ligandların IR spektrumlarında görülmeyen yeni bantlar $\nu(\text{M-O})$ titreşimlerine atfedilmiştir (Tanui vd., 2022; Jabeen vd., 2017; Roy vd., 2016; Pahnwar vd., 2010).

2.11.3. LC/TOF/MS

Eser miktarlardaki bileşenler üzerinde dahi inceleme yapılabilmesini mümkün kılan bu teknik, sıvı kromatografinin kütle spektrometresi ile birlikte kullanımı esasına dayanmaktadır. Analizi yapılmak istenilen maddeler çeşitli yöntemlerle iyonlaştırılır ve hareketli bir faz yardımı ile kolondan sürüklenerek kütle spektrometresine gelir (Skoog vd., 1998). Maddelerin yapı tayinlerinde sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Kromatografi cihazlarında en sık kullanılan iyonlaştırıcılardan biri elektrosprey iyonlaştırıcısıdır (ESI). Analizi yapılacak olan maddeleri aerosol haline getirerek

iyonlaştırmak amacıyla kullanılır. Literatürde flavonoid türü ligandlardan krisin, morin ve naringenin yer aldığı metal komplekslerinin yapı tayini ile ilgili yapılan çalışmalarda da sıvı kromatografisi kütle spektrometrisinde en çok kullanılan iyonlaştırıcılardan biri ESI'dır (Haleves vd., 2021; Mutlu Gençkal, 2020; Lin vd., 2017; Roy vd., 2016; Sánchez-Rabaneda vd., 2003).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

- Komplekslerin sentezinde metal tuzu olarak %98'lik Aldrich marka, bakır(II) perklorat heksahidrat, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kullanılmıştır.
- Komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılan krisin Aldrich marka olup, %97'lidir.
- Komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılan morin hidrat Sigma Aldrich markadır.
- Komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılan naringenin Aldrich marka olup, \geq %95'lidir.
- 4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin (%99) Sigma Aldrich marka olup, komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.
- 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin (%99,84) BLDpharm marka olup, komplekslerin sentezinde ligand olarak kullanılmıştır.
- Çözücüler ise; Fluka, Merck ve Sigma-Aldrich chemical co. firmalarından temin edilmiş, tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

- Komplekslerin bozunma aralıkları BUCHI B-540 dijital erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir.
- 4,4'-dmbpy kullanılarak elde edilen komplekslerin dimetilformamid (DMF)'de, 5,5'-dmbpy kullanılarak elde edilen komplekslerin ise metanolde hazırlanmış çözeltilerinin iletkenlik ölçümleri için WTW inoLab 730 kondüktometre kullanılmıştır.
- Bileşiklerin elementel analizleri (C, H ve N) Ordu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ODUMARAL) Elementar Vario Micro Tube elementel analiz cihazı ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ÇANKAM) Thermo Flash 2000 elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.
- Bileşiklerin termal analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ÇANKAM) TA Instruments marka SDT Q600 model eşzamanlı TGA/DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

- UV-Vis. spektrumları, tüm bileşiklerin 1×10^{-5} M'lık ve komplekslerde ayrıca 1×10^{-3} M'lık metanol çözeltileri kullanılarak Vwr UV-6300PC Double Beam Spektrofotometresi ile 800-200 nm dalga boyu aralığında alınmıştır.
- Ligandların FT-IR spektrumları ATR (Zayıflatılmış toplam yansıma) örnek ünitesi kullanılarak $4000-400$ cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrometresiyle ve komplekslerin FT-IR spektrumları ise; ATR örnek ünitesi kullanılarak $4000-525$ cm^{-1} dalga sayısı aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometresi ile kayıt edilmiştir.
- LC/TOF/MS çalışmaları Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (GRÜMLAB) Agilent Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi, 1260 infinity series model HPLC ünitesi ve Agilent 6200 series TOF/6500 series Q-TOF ünitesi ile yapılmıştır.

3.3 Komplekslerin Sentezi

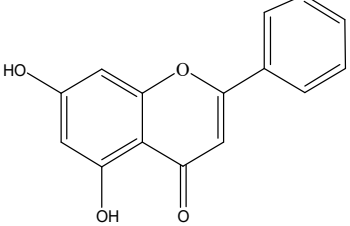
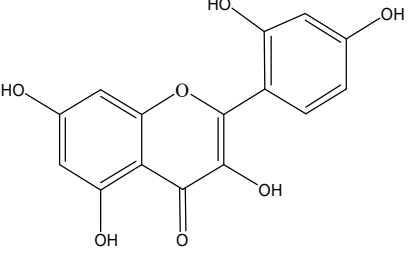
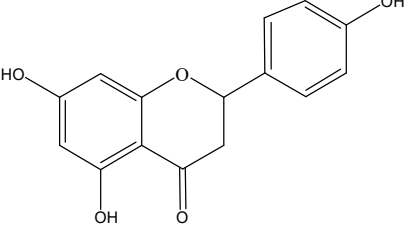
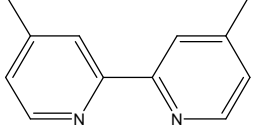
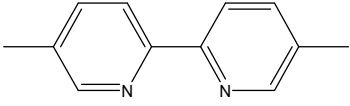
Komplekslerin eldesinde literatür yönteminden yararlanılmış (Mutlu Gençkal, 2020) ve elde edilen tüm kompleksler aşağıda verilen prosedüre göre hazırlanmıştır.

Yapılan bu çalışmada flavonoid türü ligand (krisin, morin veya naringenin), 2,2'-bipiridin türevi (4,4'-dmbpy veya 5,5'-dmbpy) ve Cu(II) iyonu 1:1:1 oranında kullanılmıştır ve $2,5 \times 10^{-4}$ mol üzerinden çalışmalar yürütülmüştür.

$2,5 \times 10^{-4}$ mol flavonoid türü ligandın 10 mL metanol içerisindeki çözeltisi oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 10 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine $2,5 \times 10^{-4}$ mol katı $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi ve karışım oda koşullarda yarım saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın üzerine $2,5 \times 10^{-4}$ mol 2,2'-bipiridin türevi eklendi ve oda sıcaklığında 4 saat daha karıştırıldıktan sonra oluşan katı süzüldü. Uygun çözücüler (soğuk metanol, soğuk etanol) ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı.

Çizelge 3.1'de sentezlerde kullanılan ligandlar ve bunların yapıları topluca verilmektedir.

Çizelge 3.1. Sentezlerde kullanılan ligandlar

Ligandlar	Mol Kütlesi, g mol ⁻¹	Kapalı Formül	Yapı
Krisin	254,24	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	
Morin	302,24	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	
Naringenin	272,26	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	
4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridin	184,24	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	
5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin	184,24	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bu çalışmada flavonoid türleri arasından seçilen krisin, morin ve naringenin ile 2,2'-bipiridin türevi ligandlar (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ve 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin) kullanılarak Cu(II) iyonunun oda koşullarında altı adet yeni karışık ligand-Cu(II) kompleksi sentezlendi. Kullanılan ligandlar ve elde edilen komplekslere ait bazı fiziksel veriler Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1. Ligandlar ve elde edilen komplekslere ait bazı fiziksel veriler

Bileşik	Mol Kütlesi, g mol ⁻¹	Verim, %	Erime Noktası, °C
Krisin (C ₁₅ H ₁₀ O ₄)	254,24	–	284-286 ^a
Morin (C ₁₅ H ₁₀ O ₇)	302,24	–	295-300 ^b
Naringenin (C ₁₅ H ₁₂ O ₅)	272,26	–	247-250 ^c
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin (C ₁₂ H ₁₂ N ₂)	184,24	–	169-174 ^d
5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin (C ₁₂ H ₁₂ N ₂)	184,24	–	114-117 ^e
[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] (C ₂₇ H ₂₁ O ₈ N ₂ CuCl)	600,47	84,68	326,9-330,3*
[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O (C ₂₇ H ₂₃ O ₁₂ N ₂ CuCl)	648,47	72,49	279,6-286,1**
[Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O (C ₂₇ H ₂₅ O ₁₀ N ₂ CuCl)	636,50	66,18	283-288,8**
[Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] (C ₂₇ H ₂₁ O ₈ N ₂ CuCl)	600,47	74,35	245,1-246,8*
[Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O (C ₂₇ H ₂₃ O ₁₂ N ₂ CuCl)	648,47	46,88	240*
[Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O (C ₂₇ H ₂₅ O ₁₀ N ₂ CuCl)	636,50	19,17	260**

*: Patlama; **: Bozunma; a: Sigma Aldrich. Krisin. (2023,06,11); b: Sigma Aldrich. Morin. (2023,06,11); c: Sigma Aldrich. Naringenin. (2023,06,11); d: Sigma Aldrich. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin. (2023,06,11); e: Sigma Aldrich. 5,5'-Dimetil-2,2'-Bipiridin. (2023,06,11)

Komplekslerde renk genel olarak yeşilin tonlarıdır. Kompleksler değişen yüzde verimlerle elde edilmiş olup; en yüksek verimle elde edilen kompleks %84,68 ile [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksi, en düşük verimle elde edilen kompleks ise; %19,17 ile [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksidir.

Komplekslerin yapılan çözünürlük denemelerinde dimetilformamid ve dimetilsülfoksit içerisinde çözünürlüğünün yüksek olduğu, benzen, kloroform ve tetrahidrofuranda ise çözünmediği görüldü.

4.2. Komplekslerin Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen kompleksler için hesaplanan karbon, hidrojen ve azot yüzde değerleri, elementel analiz verileri ile uyum içerisinde olup, bu bileşiklere ait hesaplanan değerler ve elementel analiz verileri Çizelge 4.2’de görülmektedir. Elde edilen elementel analiz sonuçlarından komplekslerde Cu(II) iyonu:flavonoid monoanyonu: 2,2’-bipiridin türevi oranının 1:1:1 olduğu ve komplekslerin yapısında ClO₄⁻ iyonunun yer aldığı belirlendi. Ayrıca naringenin ve morin monoanyonlarını içeren komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre bu komplekslerde su moleküllerinin bulunduğu anlaşıldı.

Çizelge 4.2. Elde edilen komplekslerin elementel analiz verileri

Bileşik	Elementel Analiz					
	Teorik %C	Deneysel %C	Teorik %H	Deneysel %H	Teorik %N	Deneysel %N
[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)]	54,00	54,03	3,52	4,12	4,67	4,88
[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	48,66	49,22	3,48	3,83	4,20	4,44
[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	50,94	51,46	3,96	4,31	4,40	4,68
[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)]	54,00	53,18	3,52	4,08	4,67	4,83
[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	48,66	48,36	3,48	3,16	4,20	3,92
[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	50,95	50,17	3,96	3,72	4,40	4,56

4.3. Komplekslerin Molar İletkenlik ve Manyetik Duyarlılık Sonuçları

Molar iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri yapı hakkında oldukça önemli bilgiler verdiği için yapılan çalışmada sentezlenen kompleks bileşiklerin yapısal aydınlatması için iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri de yapıldı. Çizelge 4.3’de sentezlenen komplekslerin molar iletkenlik ve efektif manyetik moment değerleri verildi.

Elde edilen molar iletkenlik sonuçlarından komplekslerin elektrolit yapıda olmadığı ve elementel analiz verilerinden kompleks yapısında bulunduğu anlaşılan ClO₄⁻ iyonunun koordinasyon küresi içerisinde yer aldığı saptandı (Geary, 1971). Elektrolit yapıda olmamasına rağmen sentezlenen maddelerden bazıları için belirlenen iletkenlik

değerlerinin literatürde 1:1 elektrolitler için belirtilen alt sınıra yakın olmasının nedeni çözelti ortamında donör kapasitesine sahip çözücü molekülü ile anyonik ligandın yer değiştirmesine atfedildi (Geary, 1971).

Bir eşleşmemiş elektron ile Cu(II) iyonunun spin kuantum sayısı S: ½'dir. Buna göre hesaplanan spin manyetik moment değeri ise; $\mu = 2\sqrt{S(S + 1)}$ formülünden $\mu = 1,73$ BM olur.

Yapılan çalışmada manyetik duyarlılık ölçümlerinden kompleksler için belirlenen efektif manyetik moment değerleri, hesaplanan manyetik moment değerlerine yakın bulundu. Belirlenen bu değerlere göre kompleksler paramanyetik olup, mononükleer yapıdadır.

Çizelge 4.3. Elde edilen kompleksler için belirlenen molar iletkenlik ve efektif manyetik moment değerleri

Bileşik	Molar İletkenlik, ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹	Manyetik Moment $\mu_{\text{eff}} (\mu_{\text{eff}})^*$, BM
[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)]	28,10	1,53 (1,60)
[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	20,40	1,54 (1,62)
[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	39,90	1,52 (1,60)
[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)]	63,70	1,56 (1,63)
[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	63,70	1,55 (1,63)
[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	70,90	1,54 (1,66)

* Diamanyetik ve paramanyetik düzeltmeler yapılarak elde edilen değer

4.4. UV-Vis Spektra

Krisin, morin, naringenin, 4,4'-dmbpy ve 5,5'-dmbpy ligandlarının UV-Vis spektrumları metanol içerisinde hazırlanan 1x10⁻⁵ M'lık çözeltileriyle ve bu ligandlar kullanılarak sentezlenen karışık ligand-Cu(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ise metanol içerisinde hazırlanan 1x10⁻³ ve 1x10⁻⁵ M'lık çözeltiler ile alındı. Kullanılan ligandların ve elde edilen komplekslerin 1x10⁻⁵ M'lık çözeltileri için UV-Vis spektrumlarından elde edilen maksimum absorpsiyonun gözlemlendiği dalga boyları ve bunlara karşılık gelen molar sönüm katsayısı değerleri Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4. Metanol içerisinde hazırlanan 1×10^{-5} M'lık ligand ve kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektra verileri

Bileşik	λ_{\max} , nm (ϵ , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin	241 (7073); 280 (11512)
5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin	245 (10679); 287 (16737)
Krisin	267 (22866); 310 (11266)
[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)]	288 (33576); 388 (40287)
[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)]	287 (40017); 387 (5189)
Morin	261 (16239); 357 (12442); 425*(3466)
[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	266 (22435); 295 (16467); 421 (15894)
[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	267 (31908); 308 (20789); 421 (17533)
Naringenin	287 (12245); 331 (1466)
[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	297 (28734); 376 (3197)
[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	256 (23010); 308 (28836); 376 (1795)

* omuz

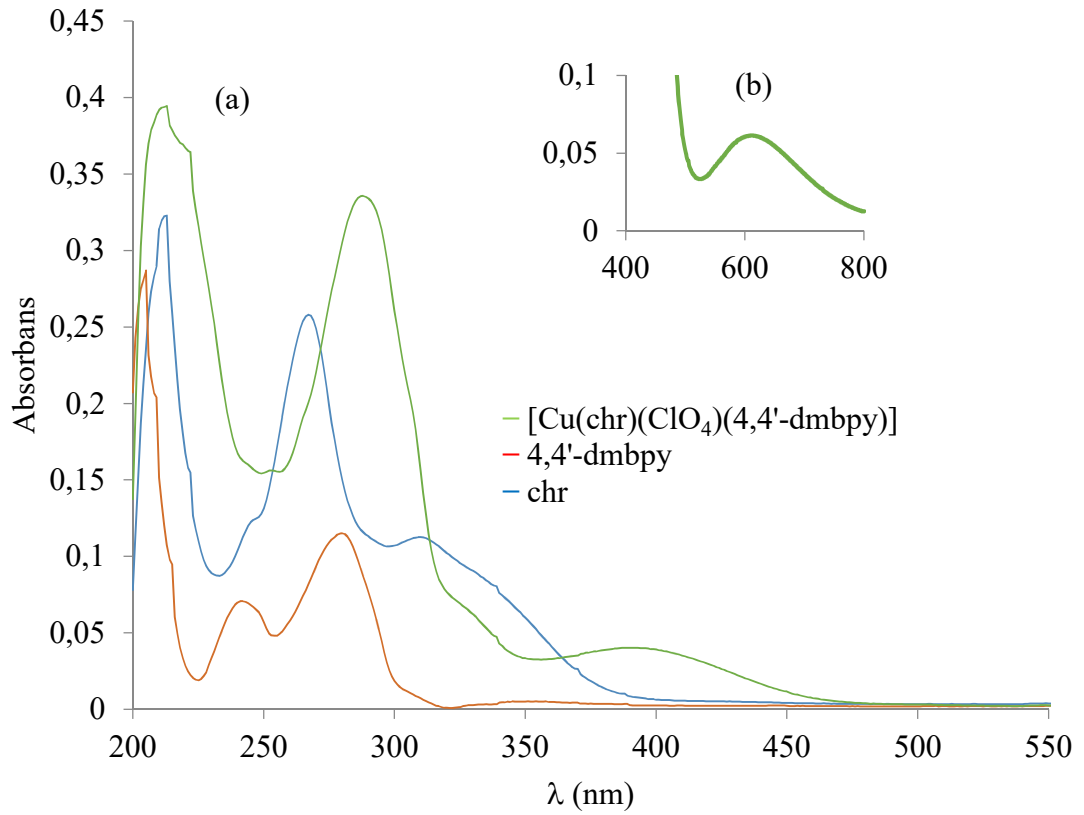
Çizelge 4.5'de ise sentezlenen komplekslerin 1×10^{-3} M'lık metanol çözeltilerinde elde edilen görünür bölge absorpsiyon bant maksimumları ve karşılık gelen molar sönüm katsayıları belirtildi.

Çizelge 4.5. Metanol içerisinde hazırlanan 1×10^{-3} M'lık kompleks çözeltilerinin görünür bölge spektra verileri

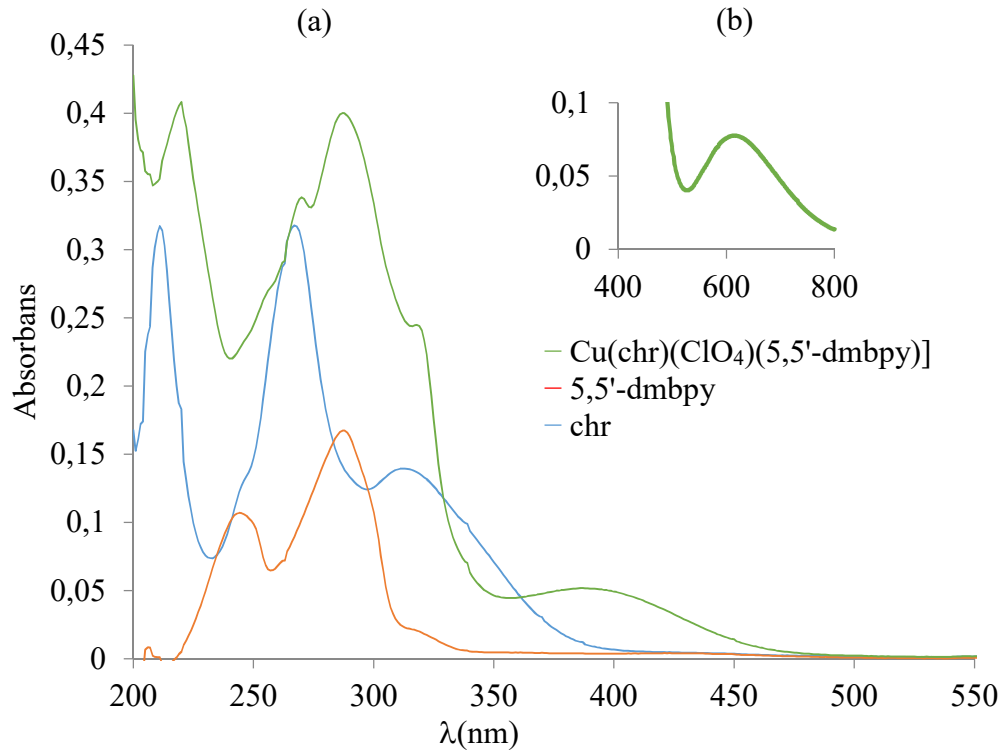
Bileşik	λ_{\max} , nm (ϵ , L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)]	611 (66,13)
[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	638 (58,53)
[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	610 (77,11)
[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)]	616 (77,48)
[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	629 (64,00)
[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	699 (98,04)

4.4.1. [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin UV-Vis spektra verilerinin değerlendirilmesi

Metanol içerisinde hazırlanan 1×10^{-5} M'lık [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksine ve bu kompleksin eldesinde kullanılan ligandlara ait çözeltilerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.1'de; [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksine ve bu kompleksin eldesinde kullanılan ligandlara ait çözeltilerin UV-Vis spektrumları ise Şekil 4.2'de verildi.



Şekil 4.1. (a) Metanol içerisinde hazırlanan krisin, 4,4'-dmbpy ve [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1×10^{-5} M) (b) [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleks çözeltilisinin görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M)



Şekil 4.2. (a) Metanol içerisinde hazırlanan krisin, 5,5'-dmbpy ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1×10^{-5} M) (b) [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleks çözeltisinin görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M)

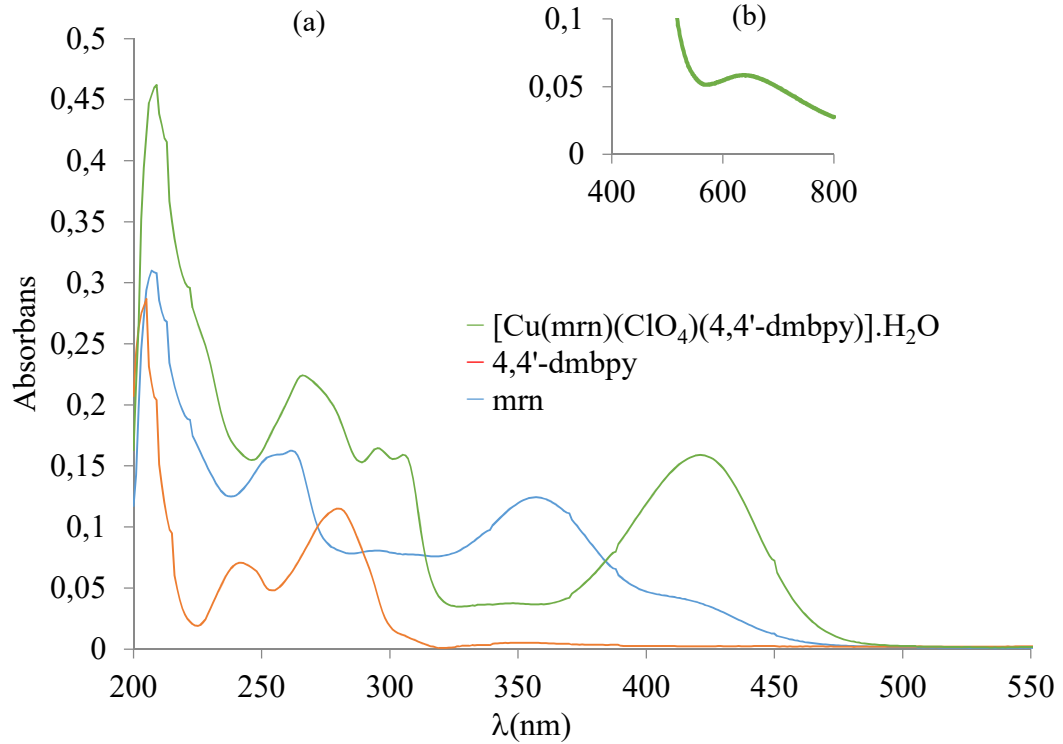
Ligandlara ait spektrumlar incelendiğinde gözlenen absorpsiyon bantlarının literatür ile uyumlu olduğu görüldü. Krisin için 267 nm ve 310 nm'de gözlenen absorpsiyon bant maksimumları sırasıyla krisin yapısında bulunan benzoil sistemine ait $\pi-\pi^*$ geçişlerine ve sinemoil sistemine ait $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedildi (Mutlu Gençkal, 2020; Pusz ve Nitka, 1997). 4,4'-dmbpy ve 5,5'-dmbpy ligandlarının $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon bant maksimumları ise, sırasıyla 280 nm ve 287 nm'de belirlendi (Amani vd., 2017).

Komplekslerin spektrumları serbest krisin spektrumu ile karşılaştırıldığında krisine ait benzoil ve sinemoil sistemi bant maksimumlarının kırmızıya kaydığı (batokromik kayma) görüldü. Burada bant 2'de meydana gelen kayma krisinin Cu(II) iyonuna 5 konumundaki karbon atomuna bağlı oksijen atomu üzerinden bağlanmasına, bant 1'de meydana gelen kayma ise sistemdeki konjugasyonun artmasına atfedildi. Kompleks spektrumlarında gözlenen bu durum literatür ile uyumludur (Malešev ve Kuntić, 2007; Pusz ve Nitka, 1997).

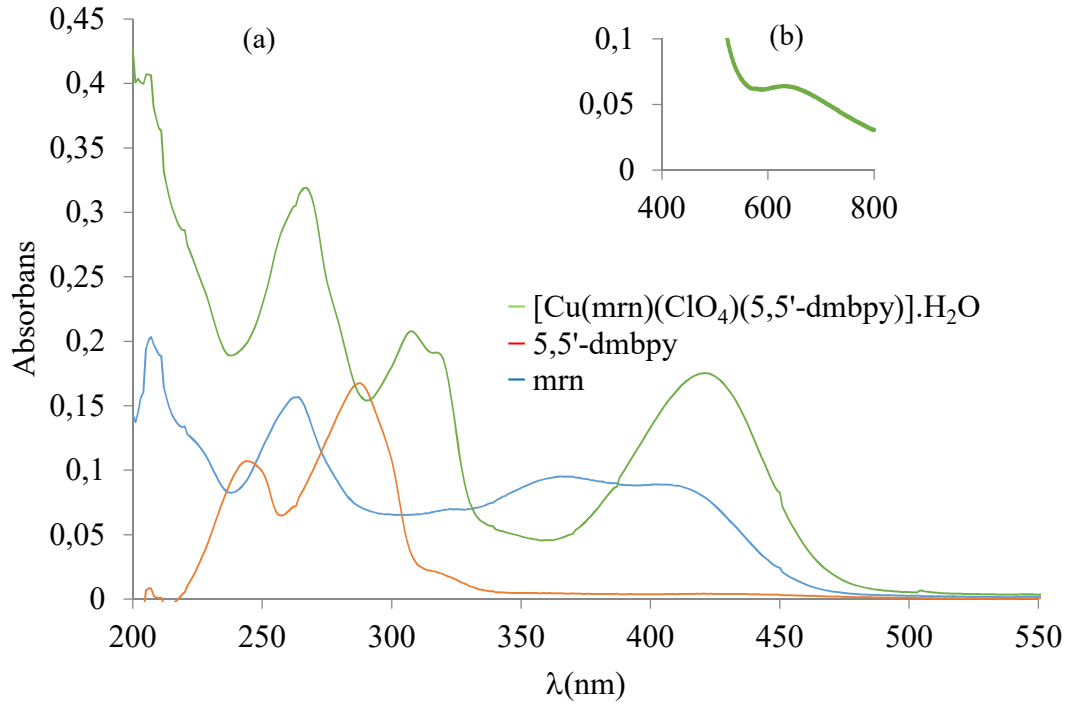
[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin 1x10⁻³ M'lık metanol çözeltilerine ait görünür bölge spektrumları (Şekil 4.1.(b) ve Şekil 4.2.(b)) incelendiğinde komplekslerin yapısında bulunan Cu(II) iyonunun d-d geçişleri nedeniyle kompleksler için sırasıyla 611 ve 616 nm'de absorpsiyon bant maksimumları belirlendi (Mutlu Gençkal, 2020).

4.4.2. [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinin UV-Vis spektra verilerinin değerlendirilmesi

Metanol içerisinde hazırlanan 1x10⁻⁵ M'lık, serbest ligandlar ve [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleksine ait çözeltilerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.3'de; serbest ligandlar ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksine ait çözeltilerin UV-Vis spektrumları ise Şekil 4.4'de verildi.



Şekil 4.3. (a) Metanol içerisinde hazırlanan morin, 4,4'-dmbpy ve [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1x10⁻⁵ M) (b) [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleks çözeltisinin görünür bölge spektrumu (1x10⁻³ M)



Şekil 4.4. (a) Metanol içerisinde hazırlanan morin, 5,5'-dmbpy ve $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1×10^{-5} M) (b) $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleks çözeltisinin görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M)

Serbest morinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 261 ve 357 nm'de iki adet karakteristik bant maksimumu görüldü. Bu bantlar sırasıyla morin yapısındaki benzoil sistemine ait $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine ve sinemoil sistemine ait $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerine atfedildi (Jomová vd., 2019; Roy vd., 2016; Pahnwar vd., 2010).

Bu çalışmada morin kullanılarak sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrumlarında 421 nm'de gözlenen bant maksimumunun literatürde yer alan Cu(II) iyonunun morin ile oluşturduğu kompleksler için belirlenen bant maksimumu değerleriyle oldukça uyumlu olduğu görüldü (Tanui vd., 2022; Roy vd., 2016; Pahnwar vd., 2010). Serbest morinin UV-Vis spektrumundaki bant maksimumuyla karşılaştırıldığında komplekslerin spektrumunda bant 1'de yaklaşık 64 nm'lik kırmızıya kayma saptandı (Roy vd., 2016; Pahnwar vd., 2010).

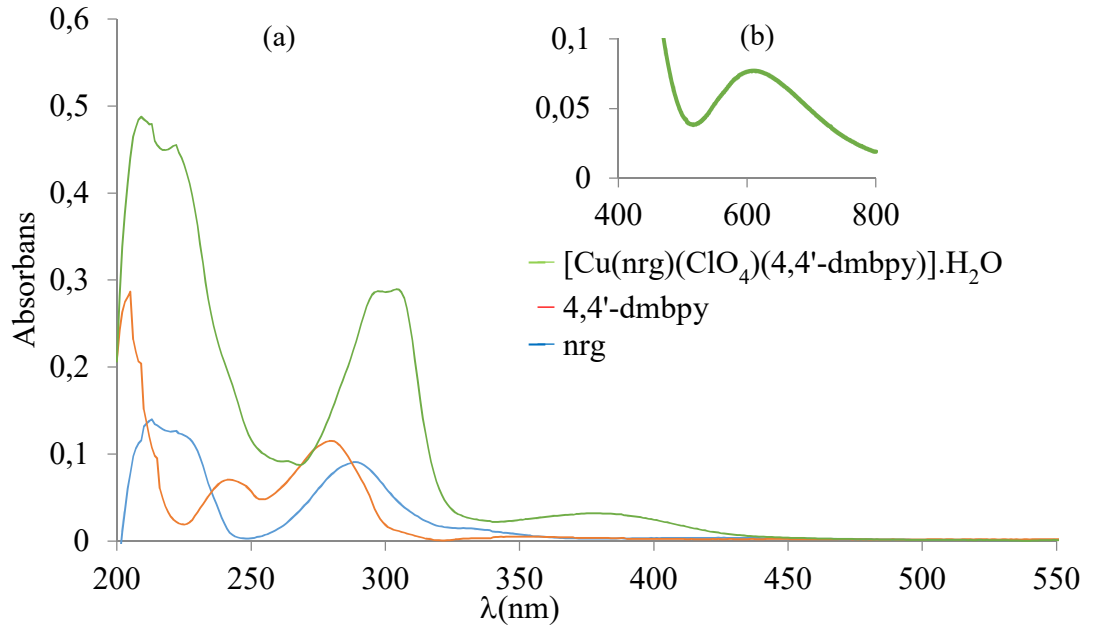
Morinin 3-OH grubunun daha asidik protona sahip olduğu literatürde belirtilmektedir (Jovanovic vd., 1994). Ayrıca morin komplekslerinin UV-Vis spektrumları serbest

morinin UV-Vis spektrumuyla karşılaştırıldığında bant 2’de meydana gelen kayma az, bant 1’de meydana gelen kayma ise oldukça fazladır (~ 64 nm’lik kırmızıya kayma). Bu nedenle morin monoanyonunun Cu(II) iyonuna 3 konumundaki C atomuna bağlı oksijen atomu ve 4-keto grubu oksijen atomu üzerinden koordinasyonu önerildi (Jomová vd., 2019; Roy vd., 2016; Pahnwar vd., 2010).

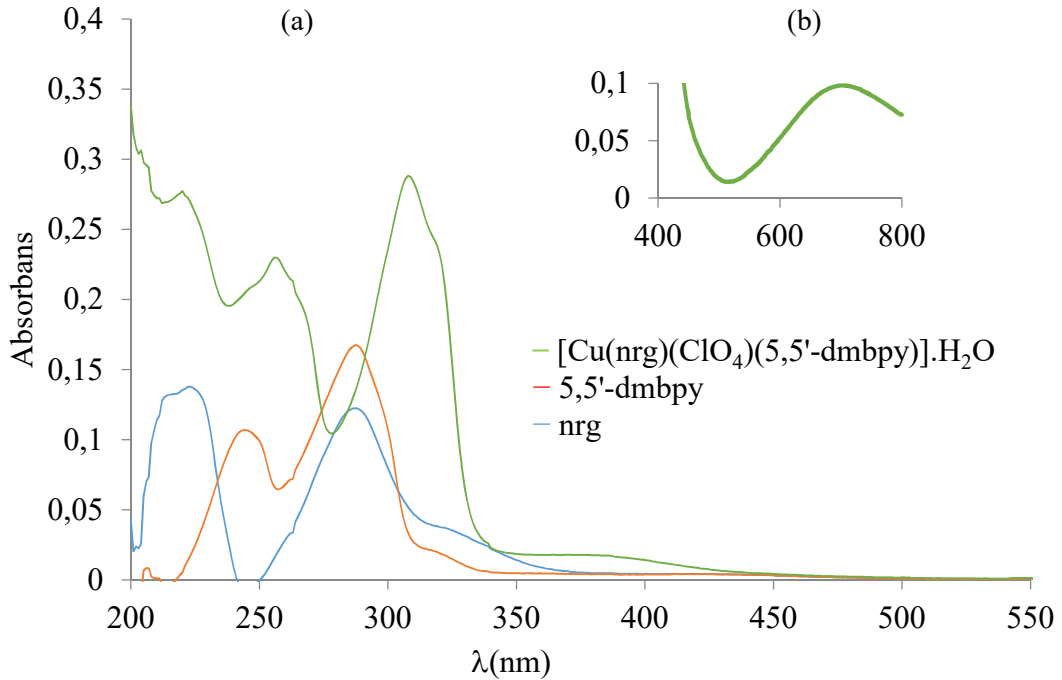
Metanol içerisinde 1×10^{-3} M’lık olarak hazırlanan $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleks çözeltilerine ait görünür bölge spektrumları (Şekil 4.3.(b) ve Şekil 4.4.(b)) incelendiğinde ise $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin yapısında bulunan Cu(II) iyonunun d-d geçişleri nedeniyle sırasıyla 638 ve 629 nm’de absorpsiyon bant maksimumları belirlendi (Mutlu Gençkal, 2020).

4.4.3. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin UV-Vis spektra verilerinin değerlendirilmesi

Metanol içerisinde 1×10^{-5} M’lık olarak hazırlanan serbest ligandlara ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait çözeltilerin UV-Vis spektrumları Şekil 4.5’de; serbest ligandlar ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait çözeltilerin UV-Vis spektrumları ise Şekil 4.6’da verildi.



Şekil 4.5. (a) Metanol içerisinde hazırlanan naringenin, 4,4'-dmbpy ve [Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1×10^{-5} M) (b) [Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleks çözeltisinin görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M)



Şekil 4.6. (a) Metanol içerisinde hazırlanan naringenin, 5,5'-dmbpy ve [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumları (1×10^{-5} M) (b) [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleks çözeltisinin görünür bölge spektrumu (1×10^{-3} M)

Naringenin ligandının UV-Vis spektrumunda 287 ve 331 nm’de gözlenen absorpsiyon bant maksimumları sırasıyla, naringenin yapısında bulunan benzoil sistemine ait $\pi-\pi^*$ geçişlerine ve sinemoil sistemine ait $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedildi (Caro-Ramírez vd., 2022; Wang vd., 2006).

Serbest naringenin ligandı için 287 ve 331 nm’de gözlenen bu bant maksimumları $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumunda sırasıyla 297 ve 376 nm’de, $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde ise sırasıyla 308 ve 376 nm değerlerinde belirlendi. Literatür ile de uyumlu olan bu değerler naringenin monoanyonunun 4-keto grubu ve 5 konumundaki C atomuna bağlı oksijen atomları ile Cu(II) iyonuna bağlandığını gösterdi (Caro-Ramirez vd., 2022; Celiz vd., 2019).

$[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin metanol içerisinde hazırlanan 1×10^{-3} M’lık çözeltileri kullanılarak elde edilen görünür bölge spektrumlarında (Şekil 4.5.(b) ve Şekil 4.6.(b)) bu kompleksler için sırasıyla 610 ve 699 nm’de belirlenen absorpsiyon bant maksimumları komplekslerin yapısında bulunan Cu(II) iyonunun d-d geçişlerine atfedildi (Caro-Ramírez vd., 2022; Celiz vd., 2019).

4.5. IR Spektra

Serbest ligandların ve elde edilen komplekslerin IR spektrumları ATR örnek ünitesi kullanılarak kaydedildi ve infrared spektrumları incelenerek sentezlenen komplekslerin yapı tayinlerinde kullanıldı. Serbest ligandlar ve sentezlenen komplekslere ait önemli bazı IR spektra verileri Çizelge 4.6’da sunuldu.

Çizelge 4.6. Ligandların ve elde edilen komplekslerin önemli IR spektra verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C/C=N})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
Krisin	3200- 2400y	*	1652o	1608o; 1575o; 1552o; 1499ş; 1465o; 1448ş	–
Morin	3600- 2400y	*	1663o	1629ş; 1611ş; 1508ş; 1457o	–
Naringenin	3275y	3108z; 3054z; 3035z; 2907z; 2825z	1626o	1600ş; 1586ş; 1519o; 1497o; 1460o	–
4,4'-dmbpy	–	3182z; 3057z; 3027z; 2921z	–	1591ş; 1550o; 1458o	–
5,5'-dmbpy	–	3010z; 2955z; 2921z; 2856z	–	1598z; 1553o; 1467ş	–
[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)]	3282y	3079z; 2927z	1631ş	1594ş; 1578ş; 1543ş; 1488ş	1102ş; 1040ş
[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O	3293y	3083z; 2997z; 2939z	1649ş	1626o; 1616o; 1591ş; 1538o; 1501ş; 1466ş	1090ş; 1040ş
[Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O	3463y	3129z; 3080z; 2911z	1606o	1579ş; 1519o; 1481o; 1436o	1091ş; 1069ş
[Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)]	**	3097z	1630ş	1595ş; 1577ş; 1551ş; 1484ş	1099ş; 1053ş; 1040
[Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O	3319y	3069z; 2936z	1647ş	1619o; 1595ş; 1553o; 1518ş; 1459ş	1092ş; 1053ş; 1035ş
[Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O	3523y	3044z; 2909z; 2830z	1604z	1588z; 1508z; 1480o	1093ş; 1051ş; 1019o

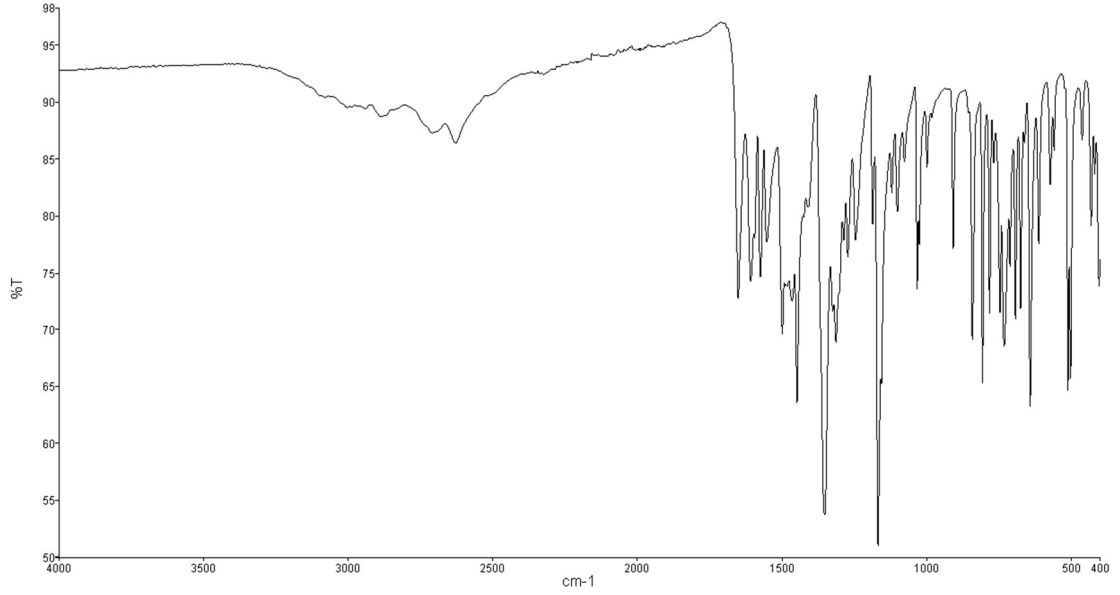
o: orta şiddette; ş: şiddetli; y: yayvan; z: zayıf

* : $\nu(\text{O-H})$ titreşimlerinin neden olduğu yayvan bantlar nedeni ile gözlenemedi.

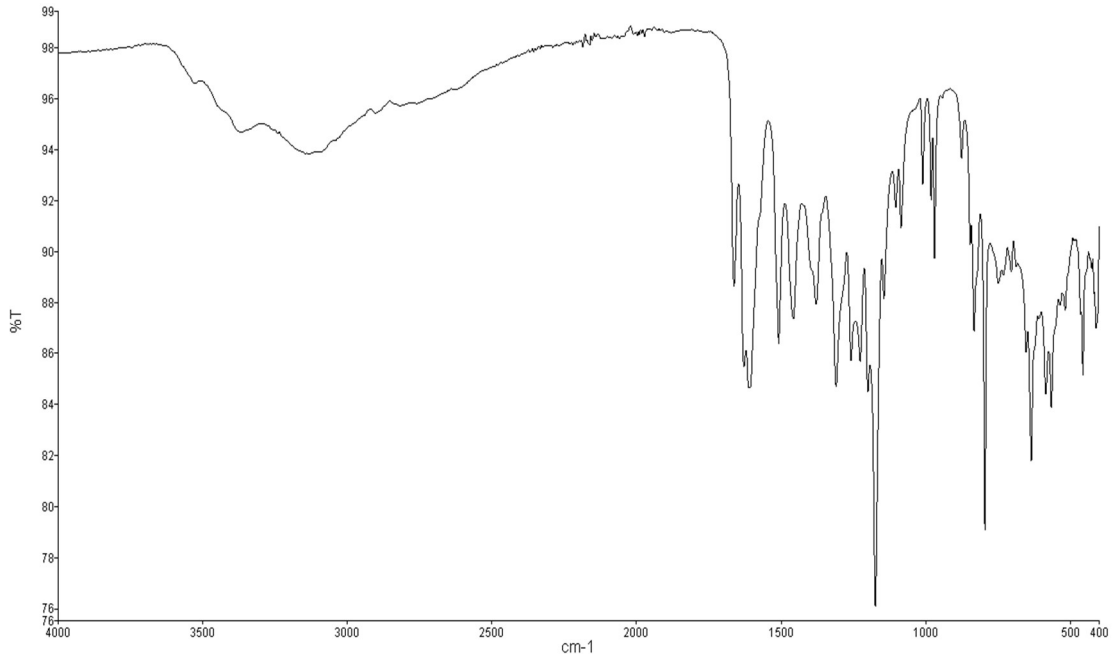
** : Gözlenmedi

4.5.1. Ligandların IR spektra verilerinin değerlendirilmesi

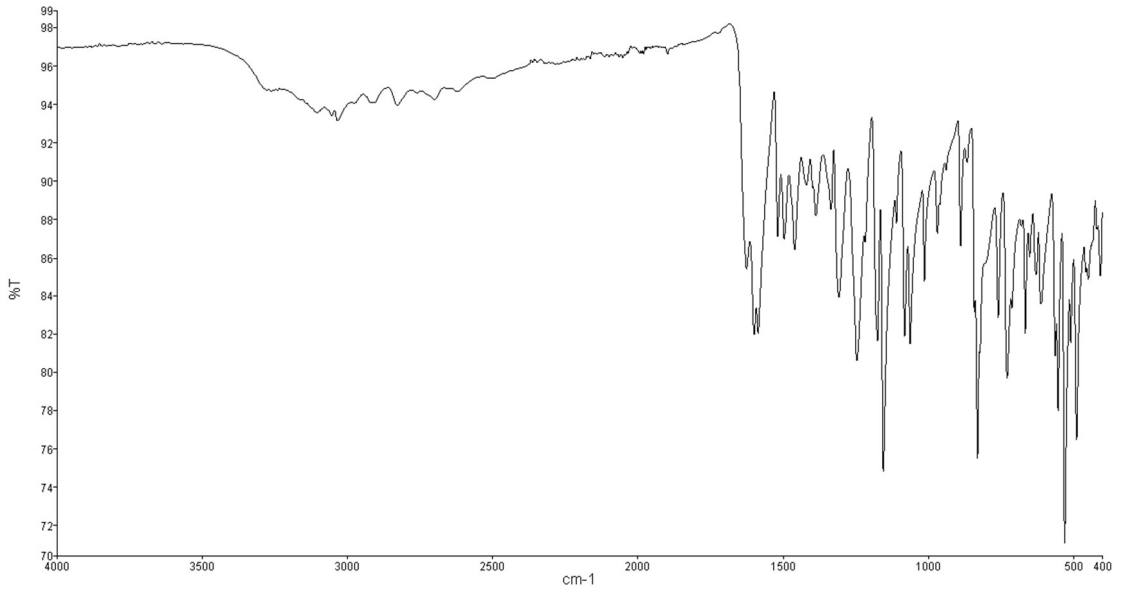
Serbest haldeki krisin, morin ve naringenin ligandlarına ait IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verildi.



Şekil 4.7. Krisin ligandına ait IR spektrumu



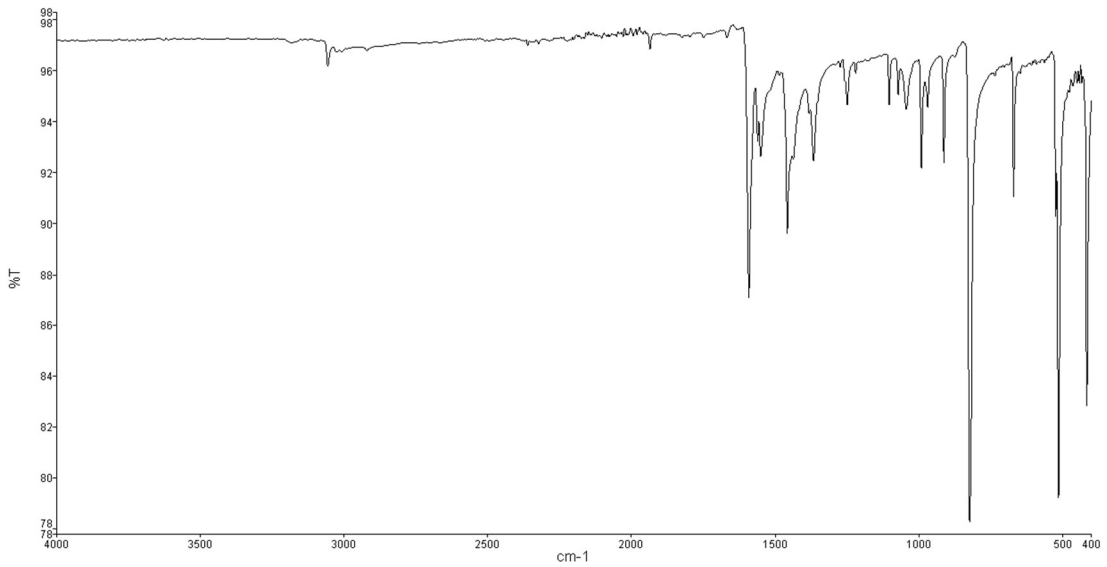
Şekil 4.8. Morin ligandına ait IR spektrumu



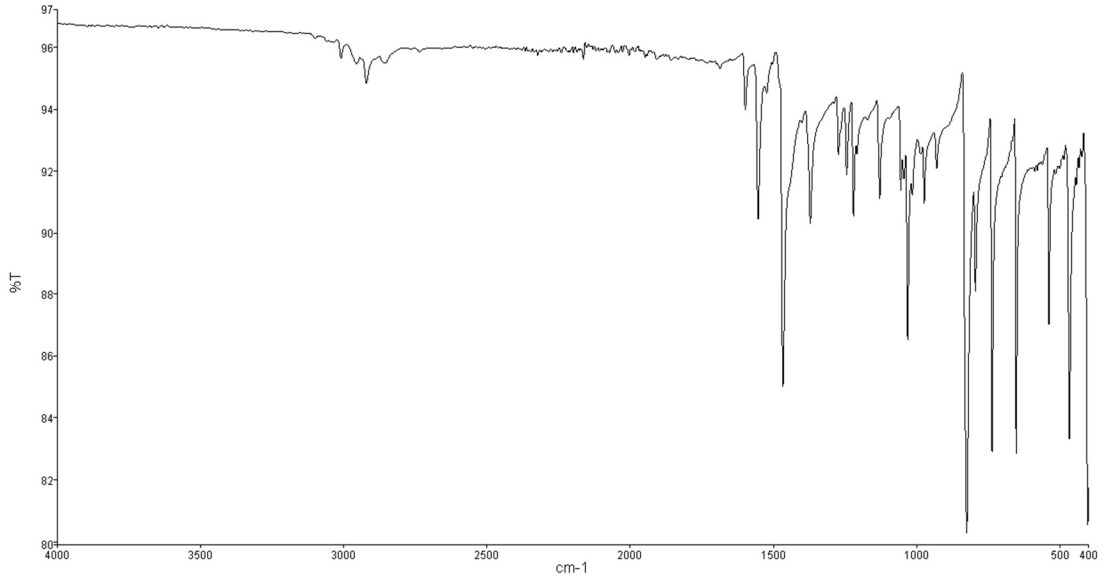
Şekil 4.9. Naringenin ligandına ait IR spektrumu

Serbest flavonoid ligandlarının IR spektrumları incelendiğinde literatürle uyumlu olarak (O-H) gerilme titreşimleri yayvan bir bant olarak $3600-2400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, (C=O) grubuna ait gerilme titreşimi ise; $1663-1626\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında belirlendi (Alper vd., 2019; Pahnwar vd., 2010; Pusz ve Nitka, 1997).

4,4'-dmbpy ve 5,5'-dmbpy ligandlarına ait IR spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verildi.



Şekil 4.10. 4,4'-dmbpy ligandına ait IR spektrumu

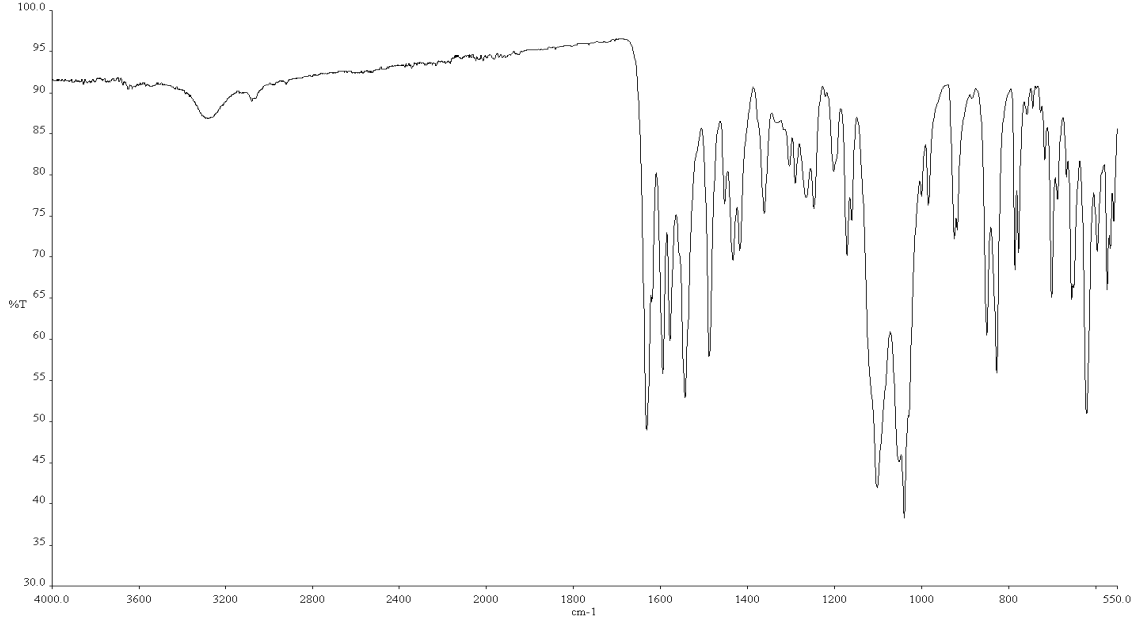


Şekil 4.11. 5,5'-dmbpy ligandına ait IR spektrumu

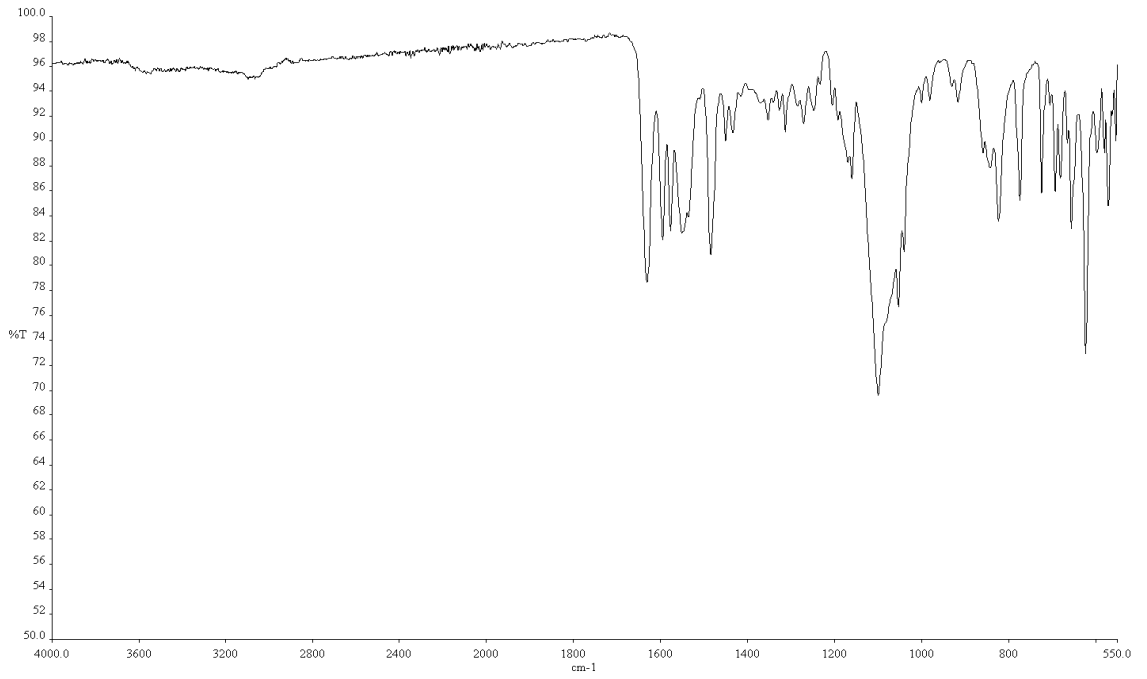
2,2'-Bipiridin türevi ligandlara ait IR spektrumları incelendiğinde ise (C-H) ve (C=C/C=N) gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla $3182-2856 \text{ cm}^{-1}$ ve $1598-1458 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında belirlendi. Belirlenen bu değerler literatürle de uyumludur (Queiroz vd., 2022; Santoz vd., 2019; Amani vd., 2017; de Faria vd., 2007).

4.5.2. [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin IR spektra verilerinin değerlendirilmesi

4,4'-dmbpy veya 5,5'-dmbpy ve krisin ligandlarının, Cu(II) iyonu kullanılarak sentezlenen komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmekte olup, [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerine ait bu spektrumlar incelendiğinde (C-H) gerilme titreşimlerine ait bant maksimumları sırasıyla $3079, 2927 \text{ cm}^{-1}$ ve 3097 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Belirlenen bu değerler literatürle uyumludur (Amani vd., 2017). Serbest krisin ligandının IR spektrumunda 1652 cm^{-1} 'de bant maksimumu belirlenen (C=O) gerilme titreşimi, [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksleri için sırasıyla 1631 cm^{-1} ve $1630' \text{ cm}^{-1}$ 'de saptandı. Dalga sayısındaki yaklaşık 22 cm^{-1} 'lik bu kayma değeri krisin monoanyonunun 4-keto grubu oksijen atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olduğunu gösterdi (Lin vd., 2017; Pusz ve Nitka, 1997).



Şekil 4.12. [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.13. [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin IR spektrumu

[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] bileşiklerinin IR spektrumlarında ligandların (C=C/C=N) gerilme titreşimlerine ait bant maksimumları 1595-1484 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında saptandı.

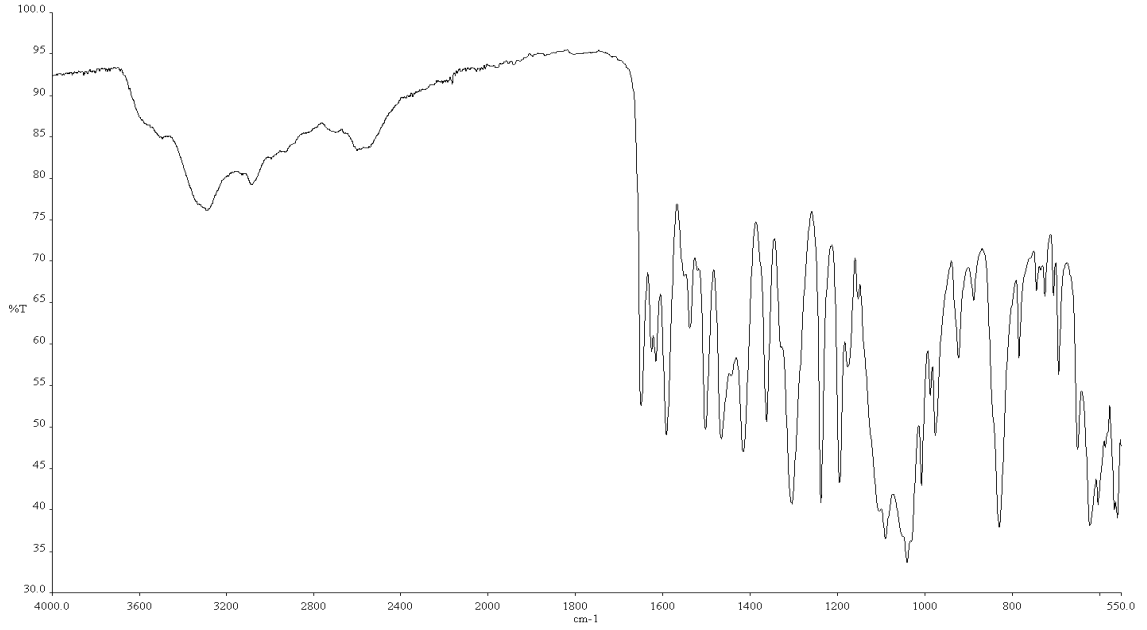
Ayrıca [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin IR spektrumlarında sırasıyla 1102-1040 cm⁻¹ ve 1099-1040 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki bant maksimumları perklorat iyonunun koordinasyon bileşiklerinde yer aldığını doğruladı (Mutlu Gençkal, 2020; Tamayo vd., 2016).

4.5.3. [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinin IR spektra verilerinin değerlendirilmesi

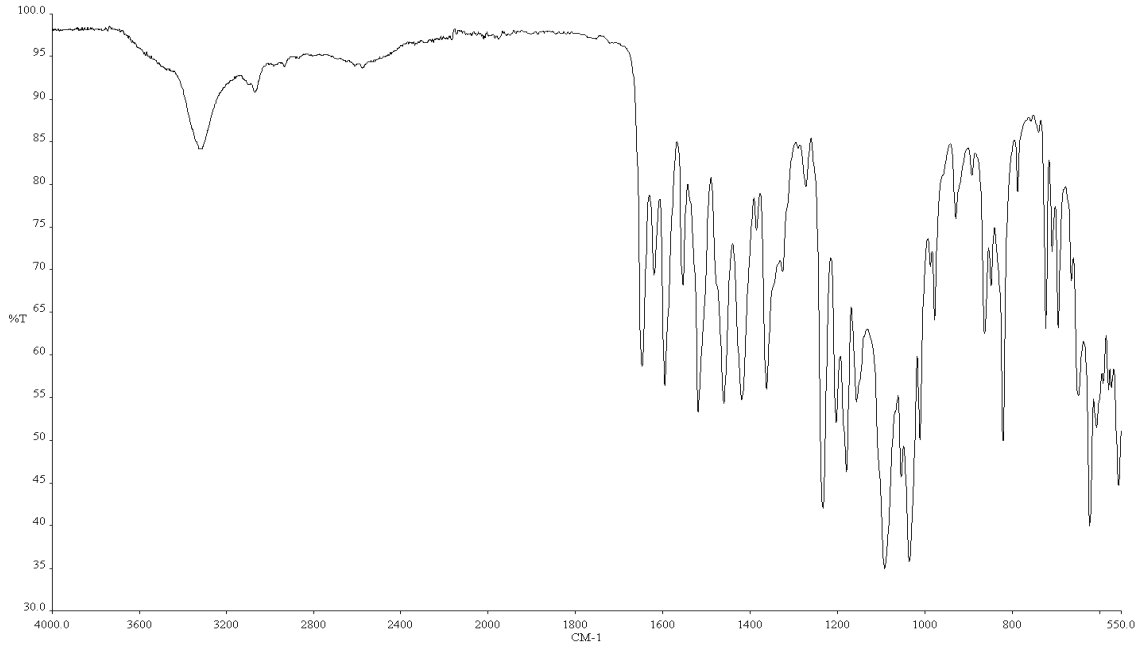
Flavonoidlerden morin ve 2,2'-bipiridin türevlerinden 4,4'-dmbpy veya 5,5'-dmbpy ligandlarının Cu(II) iyonu kullanılarak oluşturulan komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verildi.

[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinin IR spektrumlarında 3600-3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında bant maksimumları sırasıyla 3293 ve 3319 cm⁻¹ olan yayvan bantlar bu bileşiklerdeki su molekülünün varlığını gösterdi (Pahnwar vd., 2010).

[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinde (C-H) gerilme titreşimlerine ait bant maksimumları sırasıyla 3083-2939 cm⁻¹ ve 3069-2936 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında belirlendi (Amani vd., 2017). Morin ligandının IR spektrumunda 1663 cm⁻¹'de bant maksimumu gözlenen (C=O) gerilme titreşimi, [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinde sırasıyla 1649 cm⁻¹ ve 1647 cm⁻¹'de saptandı. (C=O) gerilme titreşimi için dalga sayısında belirlenen yaklaşık 15 cm⁻¹'lik bu kayma değeri morin monoanyonunun 4-keto grubu oksijen atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olduğunu gösterdi (Jabeen vd., 2017; Pahnwar vd., 2010).



Şekil 4. 14. $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

Kompleks yapılarında bulunan ligandlara ait (C=C/C=N) gruplarının gerilme titreşimleri ise; $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için $1626\text{-}1466\text{ cm}^{-1}$ ve $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için $1619\text{-}1459\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında belirlendi.

Ayrıca bu bileşiklerin yapısında perklorat iyonunun bulunduğunu gösteren bant maksimumları, $[\text{Cu}(\text{mnrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{mnrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin IR spektrumlarında $1092\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında saptandı (Mutlu Gençkal, 2020; Tamayo vd., 2016).

4.5.4. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin IR spektra verilerinin değerlendirilmesi

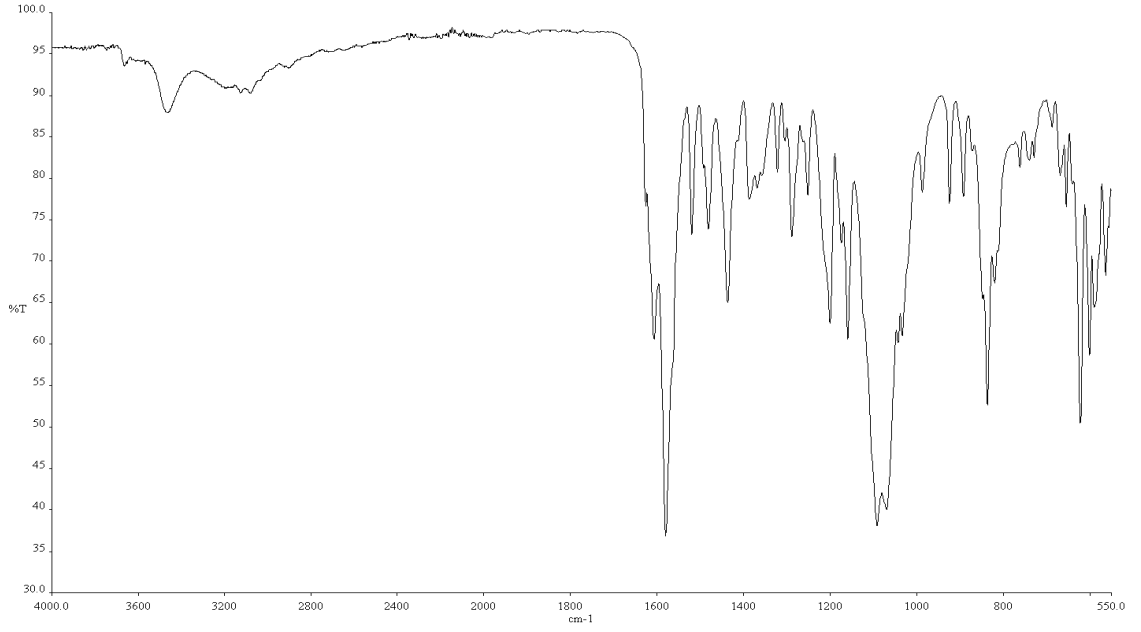
Naringenin ve 4,4'-dmbpy veya 5,5'-dmbpy ligandlarının Cu(II) iyonuyla oluşturdukları $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'te verildi.

$[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin IR spektrumlarında sırasıyla $3665\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ve $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında gözlenen yayvan bantlar komplekslerdeki su molekülünün varlığını destekledi.

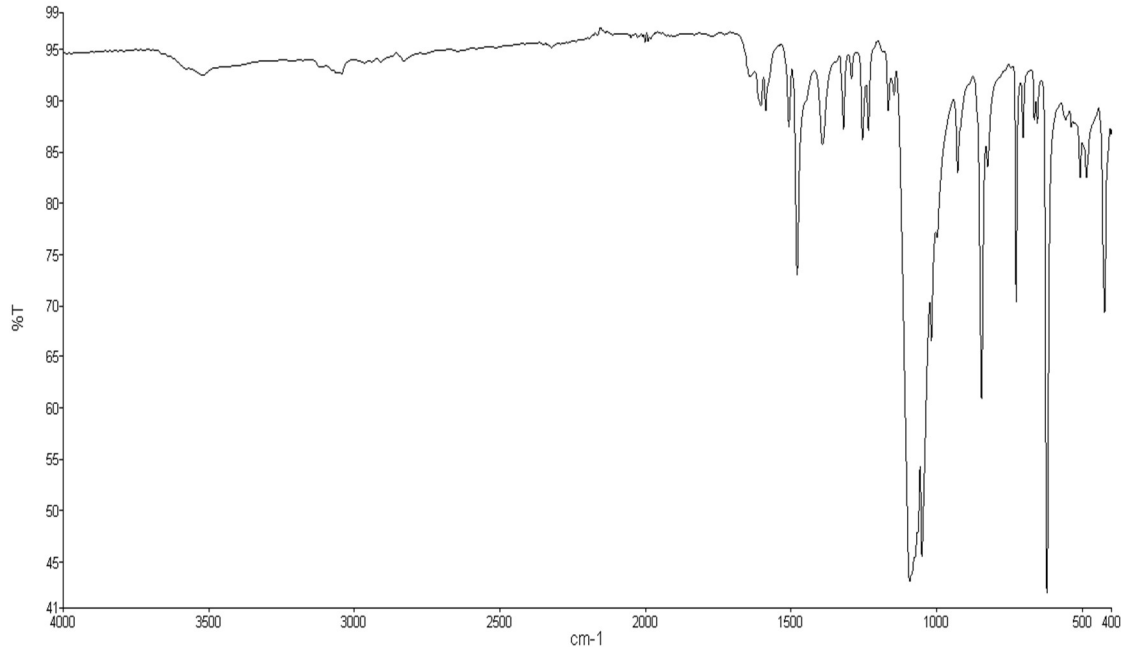
IR spektrumlarında (C-H) gerilme titreşimlerine ait bant maksimumları $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için; $3129, 3080, 2911\text{ cm}^{-1}$ 'de ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksi için; $3044, 2909, 2830\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi. Bu bantlar ligandların kompleks yapılarındaki varlığını doğruladı.

Serbest naringenin ligandı için belirlenen 1626 cm^{-1} 'deki (C=O) gerilme titreşimi $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumunda 1606 cm^{-1} 'de, $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumunda ise; 1604 cm^{-1} 'de tespit edildi. (C=O) gerilme titreşiminin komplekslerde daha düşük dalga sayısına kayması naringenin monoanyonunun (C=O) grubu oksijen atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olduğunu gösterdi.

$[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinde (C=C/C=N) gruplarının gerilme titreşimleri ise; $1588\text{-}1436\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında saptandı. Ayrıca bu komplekslerde perklorat iyonunun varlığını gösteren bant maksimumları sırasıyla $1091, 1069\text{ cm}^{-1}$ ve $1093, 1051, 1019\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi (Mutlu Gençkal, 2020; Tamayo vd., 2016).



Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

4.6. ESI-MS

Bu yöntem ile analizi yapılacak olan maddeler ilk olarak ESI tekniği ile iyonlarına ayrılır ve daha sonra kütle spektrometresine yönlendirilerek kütle spektrumları oluşturulur (Skoog vd., 1998).

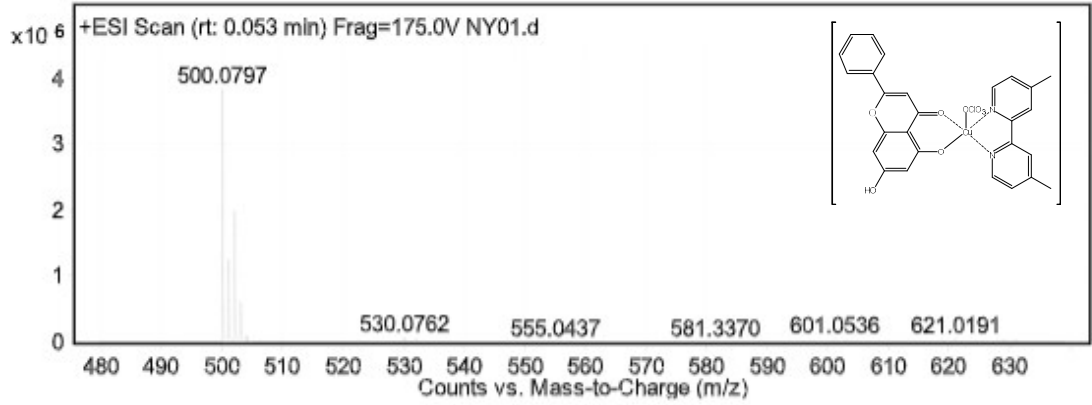
Yapılan bu çalışmada LC/TOF/MS cihazı kullanılarak sentezlenen kompleksler için alınan ESI-MS spektrumlarından, metanol çözeltilerinde oluşan iyon türlerine ait kütle/yük (m/z) oranları tespit edildi ve Çizelge 4.7’de verildi.

ESI-MS spektrumları incelendiğinde [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksi hariç diğer komplekslerde [Cu(flavonoid monoanyonu)(dmbpy)]⁺ türüne ait iyon piki gözlemlendi. Bu iyon piki aynı zamanda krisin ve morin monoanyonlarının yer aldığı kompleksler için temel iyon pikidir. [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksinin metanol çözeltisi içerisinde ise [Cu(ClO₄)(5,5'-dmbpy)₂]⁺ iyonunun oluştuğu saptandı. [Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleksi için ayrıca m/z oranı 619,02 olan iyon piki [M+H]⁺ spektrumunda görüldü.

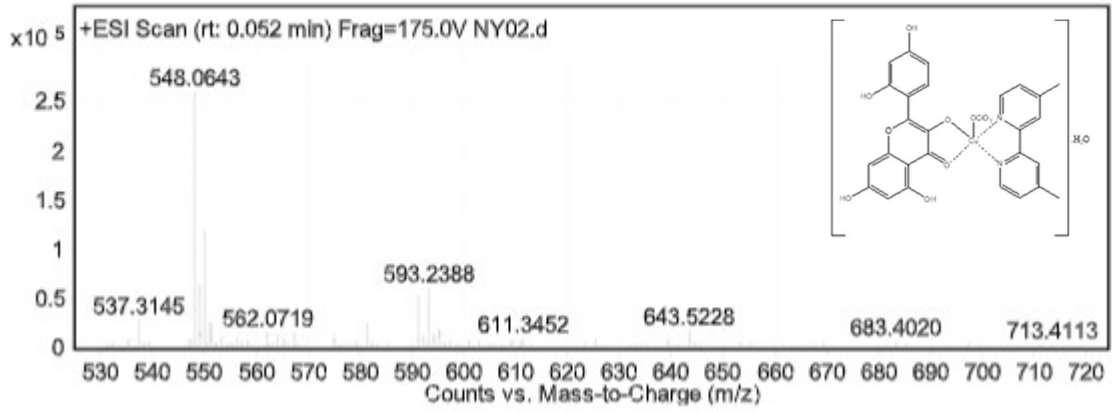
Çizelge 4.7. Komplekslerin metanol çözeltilerinde gözlenen iyon türleri ve bu iyon türlerine ait m/z oranları

Bileşik	İyon türü	İyon piki, m/z	
		DeneySEL	Hesaplanan
[Cu(chr)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)]	[Cu(chr)(4,4'-dmbpy)] ⁺	500,08	501,02
[Cu(mrn)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	[Cu(mrn)(4,4'-dmbpy)] ⁺	548,06	549,02
[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)].H ₂ O	[Cu(mrn)(H ₂ O) _{2,5} (4,4'-dmbpy)] ⁺	593,24	594,06
	[Cu(nrg)(4,4'-dmbpy)] ⁺	518,09	519,04
[Cu(chr)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)]	[Cu(nrg)(ClO ₄)(4,4'-dmbpy)+H] ⁺	619,02	619,50
	[Cu(chr)(5,5'-dmbpy)] ⁺	500,08	501,02
[Cu(mrn)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	[Cu(chr)(ClO ₄)(H ₂ O) _{0,5} (5,5'-dmbpy)] ⁺	610,99	609,48
	[Cu(H ₂ O) ₂ (5,5'-dmbpy) ₂ -H] ⁺	466,10	467,84
	[Cu(5,5'-dmbpy) ₂ -H] ⁺	431,12	431,02
	[Cu(mrn)(5,5'-dmbpy)] ⁺	548,06	549,02
[Cu(nrg)(ClO ₄)(5,5'-dmbpy)].H ₂ O	[Cu(H ₂ O) ₂ (5,5'-dmbpy) ₂ -H] ⁺	466,10	467,84
	[Cu(5,5'-dmbpy) ₂ -H] ⁺	431,13	431,02
	[Cu(ClO ₄)(5,5'-dmbpy) ₂] ⁺	530,08	531,48
	[Cu(H ₂ O) ₂ (5,5'-dmbpy) ₂ -H] ⁺	466,10	467,84
	[Cu(5,5'-dmbpy) ₂ -H] ⁺	431,13	431,02

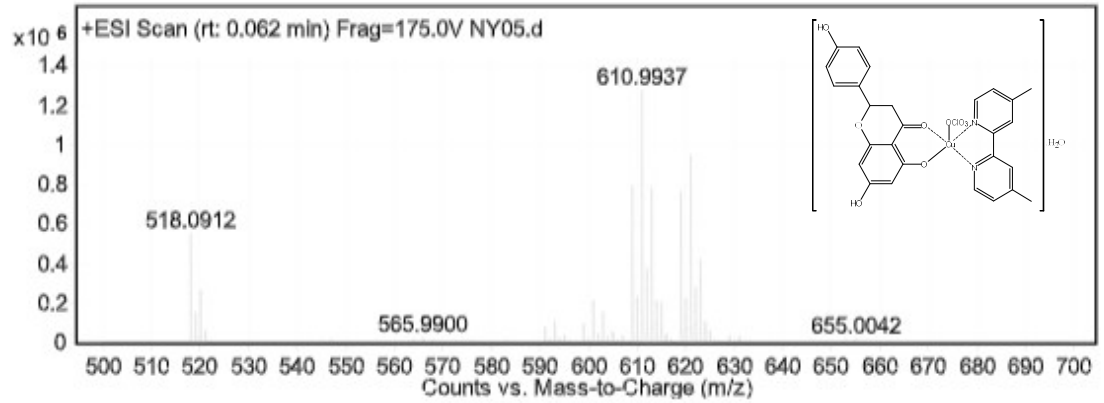
4,4'-dmbpy ligandı içeren komplekslerin ESI-MS spektrumları sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verildi.



Şekil 4.18. $[\text{Cu}(\text{chr})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]$ kompleksinin ESI-MS spektrumu

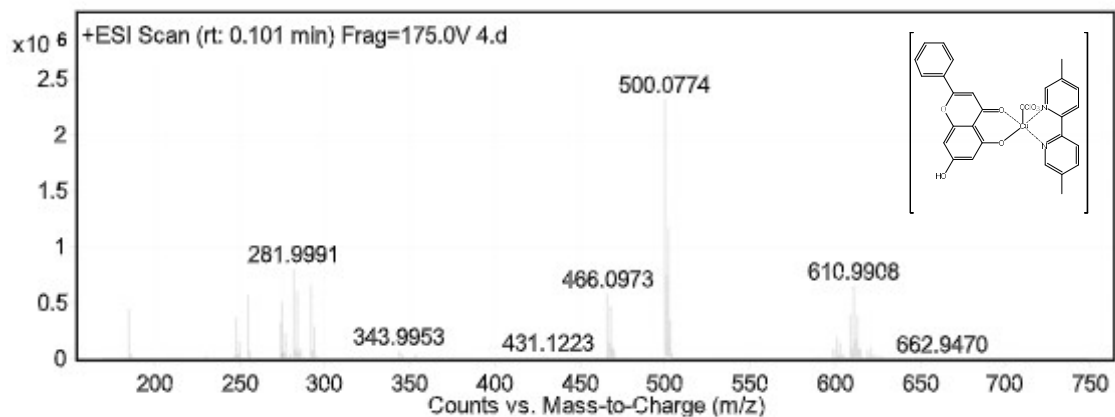


Şekil 4.19. $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ESI-MS spektrumu

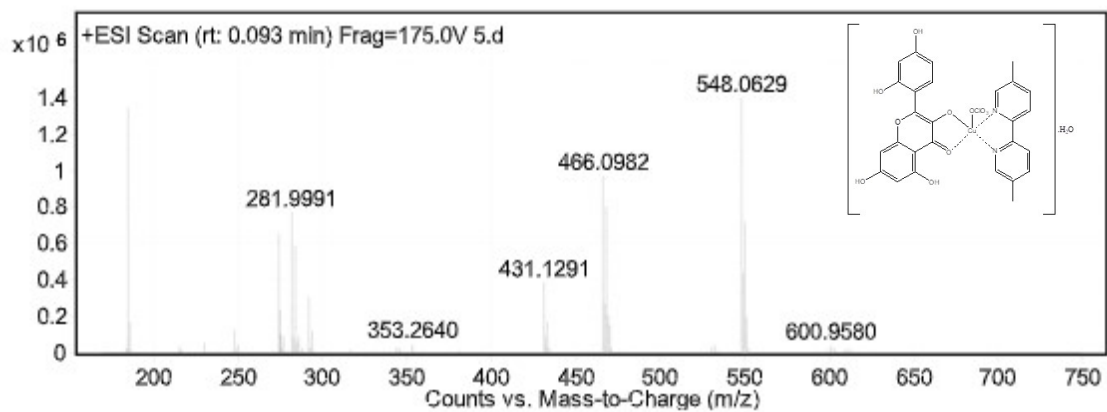


Şekil 4.20. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ESI-MS spektrumu

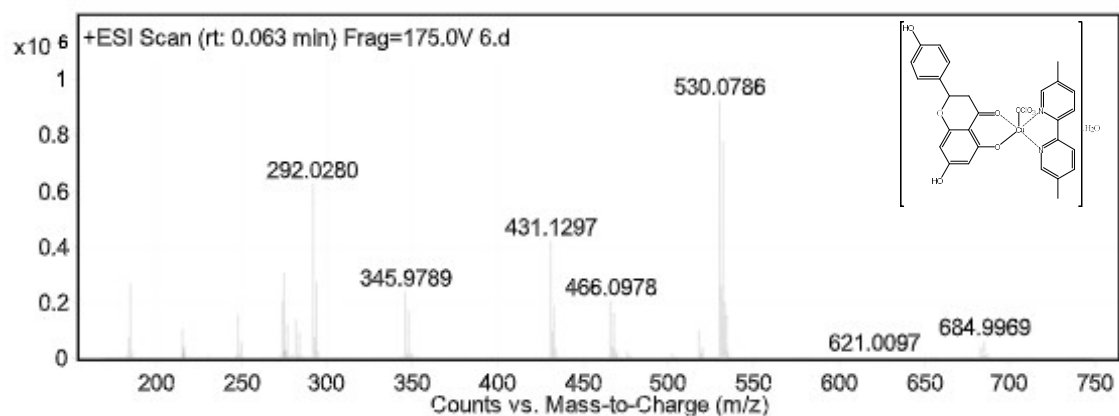
5,5'-dmbpy ligandı içeren komplekslerin ESI-MS spektrumları ise sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de sunuldu.



Şekil 4.21. [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin ESI-MS spektrumu



Şekil 4.22. [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksinin ESI-MS spektrumu



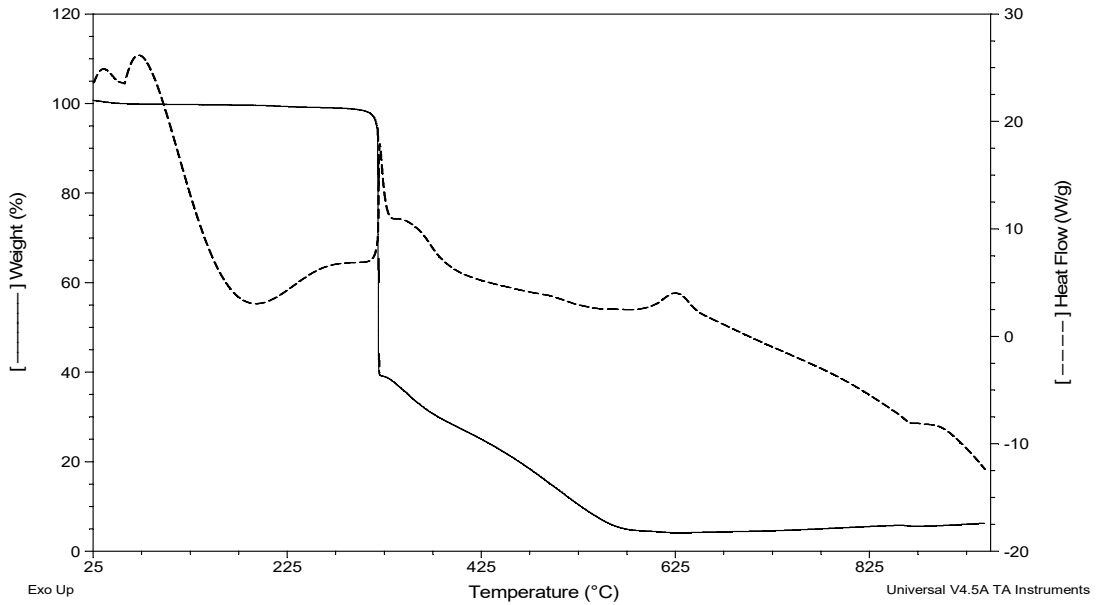
Şekil 4.23. [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksinin ESI-MS spektrumu

4.7. Termal Analiz

Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin termal analizleri azot atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 950°C'ye kadar eş zamanlı TGA/DSC cihazı ile gerçekleştirildi.

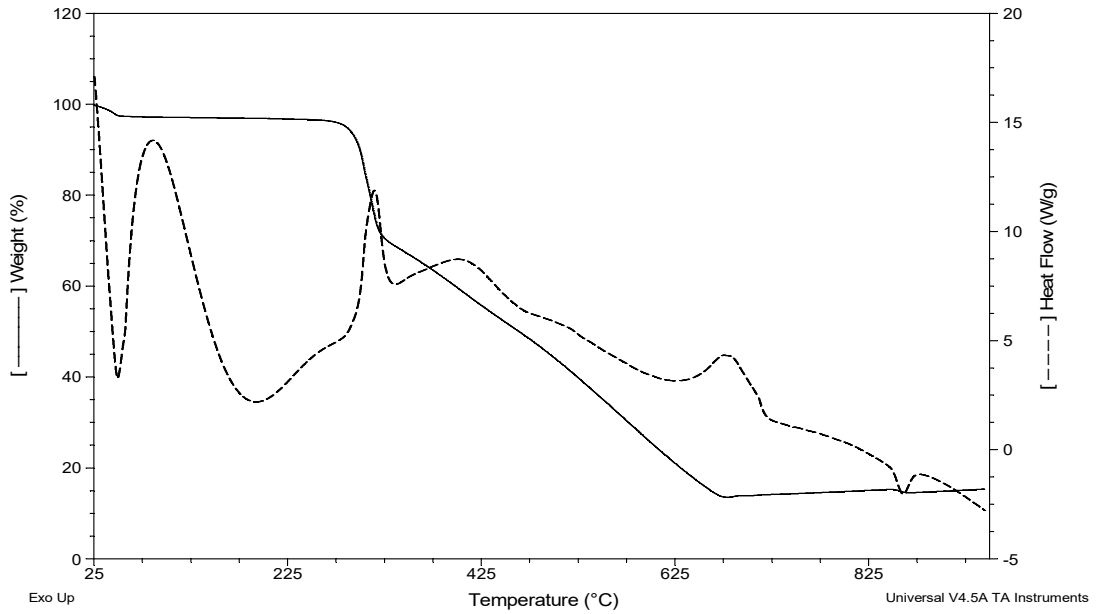
4.7.1. [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] ve [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] komplekslerinin termal analizi

[Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin Şekil 4.24'te verilen termal analiz eğrilerinden termogravimetrik analiz eğrisi incelendiğinde oda sıcaklığından 291,6 °C'ye kadar gözlenen plato, bu sıcaklığa kadar bir kütle kaybı olmadığını ve kompleksin kararlı olduğunu gösterdi. Ayrıca bu sonuç elementel analiz sonuçları ve IR spektrumundan da gözlemlendiği gibi kompleks yapısında su olmadığını doğruladı. 291,6 °C'den sonra %61,0'luk kütle kaybıyla 327,5 °C'de sonlanan ve DSC eğrisinden ekzotermik olduğu anlaşılan bozunma basamağında (DSC_{maks.}: 319,0 °C), yapıdaki perklorat ve 5,7-dihidroksiflavanonat gruplarının uzaklaştığı (hesaplanan değer: %58,9) düşünüldü. 327,5 °C'den hemen sonra 587,5 °C'de sonlanan ikinci bozunma basamağı sonucunda kalan kütle ise %4,6 olarak belirlendi.



Şekil 4.24. [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksinin termal analiz eğrileri

[Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin termal analiz eğrileri Şekil 4.25'te verilmekte olup, termogravimetrik analiz eğrisinde oda sıcaklığından yaklaşık 57,1 °C'ye kadar gözlenen kütle kaybının nemden kaynaklandığı düşünüldü. Bu sıcaklıktan sonra kompleksin termogravimetrik analiz eğrisinde 240,5 °C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı olmadığı ve yapının kararlı olduğu görüldü. 240,5 °C'den sonra ise; TGA eğrisinden aralarında net bir ayrımın olmadığı ve DSC eğrisinden ekzotermik oldukları belirlenen bozunma basamakları (DSC_{maks.} :314,3 °C, 400,3 °C, 674,4 °C) nedeniyle 723,6°C'ye kadar kütle kaybı devam etti. 723,6 °C'de %14,13'lük (hesaplanan değer: %13,25) kütle miktarı ile CuO bileşiği kaldı.

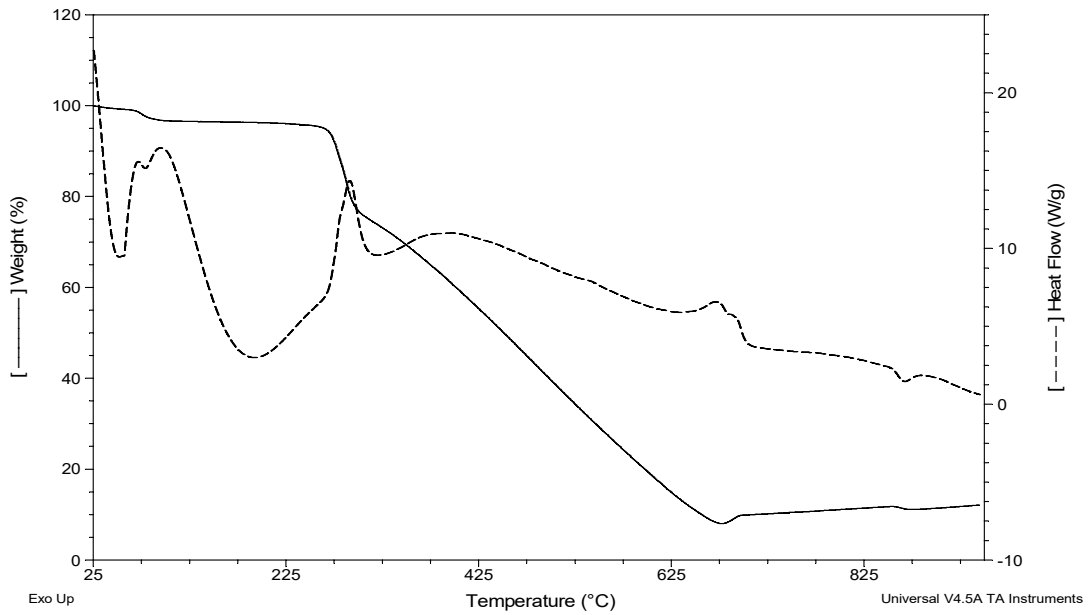


Şekil 4.25. [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)] kompleksinin termal analiz eğrileri

4.7.2. [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinin termal analizi

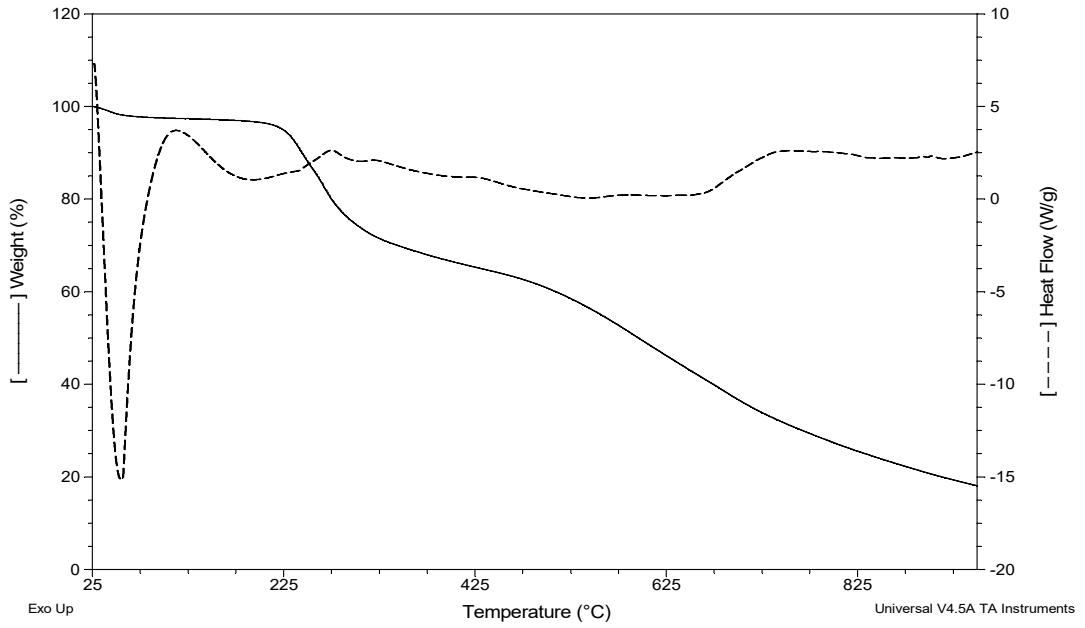
[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleksinin Şekil 4.26'da verilen termal analiz eğrilerinden termogravimetrik analiz eğrisi incelendiğinde 30,0 °C'den 101,6 °C'ye kadar devam eden %3,3'lük kütle kaybı tespit edildi. DSC eğrisinden endotermik olduğu belirlenen bu basamak (DSC_{maks.}: 53,4°C) dehidratasyon basamağı olup, yapıda önerilen bir mol suyu destekledi (hesaplanan kütle kaybı değeri: %2,8). Dehidratasyon

basamağından sonra 239,6 °C'ye kadar net bir kütle kaybı olmayıp, bu sıcaklığa kadar yapının kararlı olduğu görüldü. 239,6 °C'den sonra DSC eğrisinden ekzotermik (DSC_{maks} : 290,6°C, 394,6 °C, 671,5 °C) oldukları belirlenen iç içe geçmiş bozunma basamaklarının sebep olduğu kütle kaybının 703,7 °C'ye kadar devam ettiği TGA eğrisinden saptandı. 703,7 °C'de %9,9'luk (hesaplanan değer: %9,8) kütle miktarı ile elementel Cu kaldı.



Şekil 4.26. $[Cu(mrn)(ClO_4)(4,4'-dmbpy)].H_2O$ kompleksinin termal analiz eğrileri

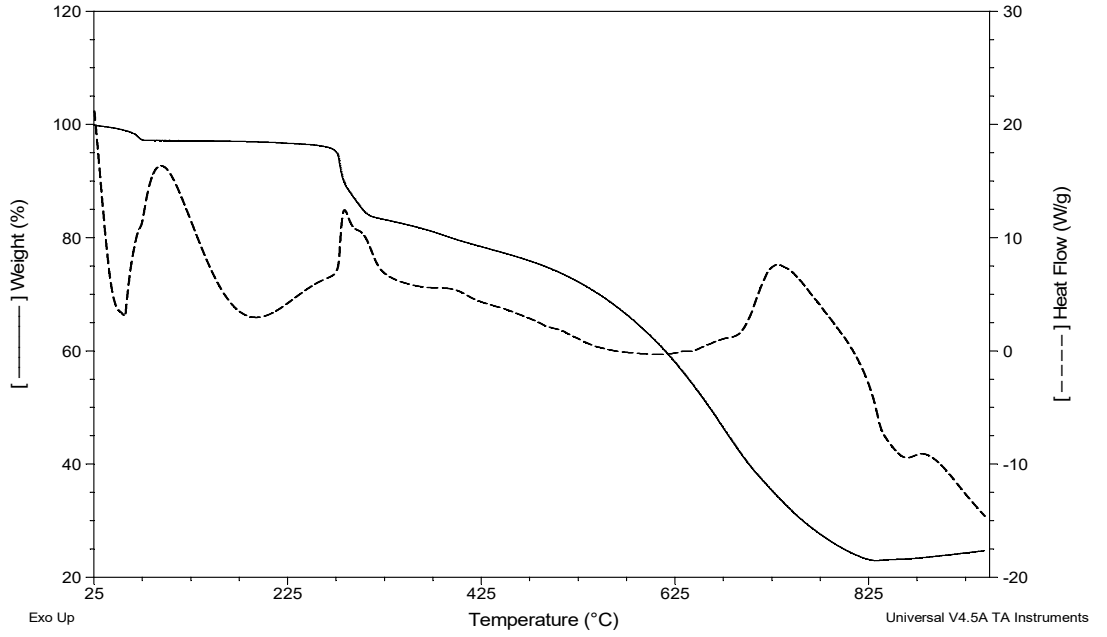
$[Cu(mrn)(ClO_4)(5,5'-dmbpy)].H_2O$ kompleksine ait Şekil 4.27'de verilen termal analiz eğrilerinden termogravimetrik analiz eğrisinde, 30 °C'den başlayarak 90,1 °C'ye kadar devam eden kütle kaybı belirlendi (Hesaplanan değer: %2,7; bulunan değer: %2,4). DSC eğrisinden endotermik olduğu belirlenen (DSC_{maks} : 56,1 °C) bu basamak yapıdaki bir mol suyun uzaklaşmasına karşılık gelen dehidratasyon basamağıdır. 90,1 °C'den sonra 176,3 °C'ye kadar net bir kütle kaybı olmaması, kalan yapının 176,3 °C'ye kadar kararlı olduğunu gösterdi. 176,3 °C'den sonra ise birbirinden net bir şekilde ayrılmayan bozunma basamakları (DTG_{maks} : 243,3 °C, 268,2 °C, 591,5 °C) nedeniyle TGA eğrisinde kütle kaybı saptandı ve 950,5 °C'ye gelindiğinde kütle kaybının devam ettiği görüldü.



Şekil 4.27. $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrileri

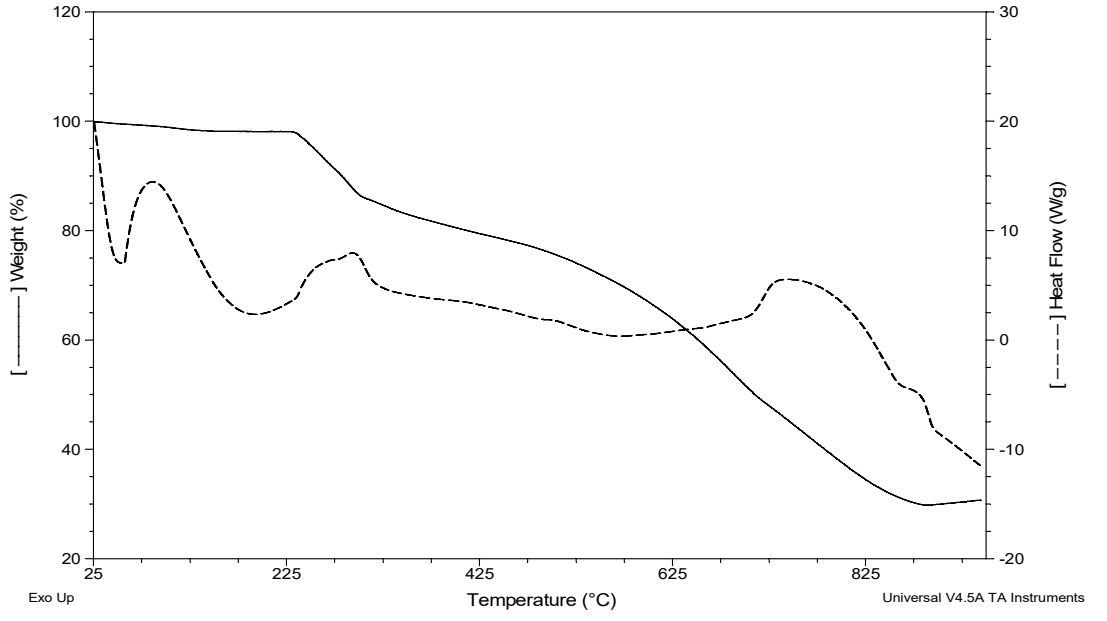
4.7.3. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin termal analizi

Şekil 4.28’de termal analiz eğrileri verilen $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termogravimetrik analiz eğrisi incelendiğinde 30,6 °C’den başlayıp 90,2 °C’ye kadar devam eden %2,8’lik kütle kaybı tespit edildi. DSC eğrisinden endotermik olduğu belirlenen ($\text{DSC}_{\text{maks}}: 56,2^\circ\text{C}$) bu basamak dehidratasyon basamağı olup, yapıdaki bir mol suyun varlığını doğruladı (Hesaplanan kütle kaybı değeri: %2,9). 90,2 °C’den sonra 237,7 °C’ye kadar net bir kütle kaybı olmaması, bu sıcaklığa kadar kalan yapının kararlı olduğunu gösterdi. 237,7 °C’den sonra bozunma başladı. TGA eğrisinden aralarında net bir ayrımın olmadığı ve DSC eğrisinden ekzotermik oldukları belirlenen bozunma basamakları ($\text{DSC}_{\text{maks}}: 282,1^\circ\text{C}; 730,2^\circ\text{C}$) nedeniyle kütle kaybı 883,3 °C’ye kadar devam etti. 883,3 °C’de %23,5’lik (hesaplanan değer: %23,1) kütle miktarı ile Cu_2O bileşiği kaldı.



Şekil 4.28. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrileri

$[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait Şekil 4.29’da verilen termal analiz eğrilerinden termogravimetrik analiz eğrisi incelendiğinde $30,6\text{ }^\circ\text{C}$ ’den $160,2\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar devam eden $\%1,9$ ’luk kütle kaybı görüldü. DSC eğrisinden endotermik olduğu belirlenen bu basamak ($\text{DSC}_{\text{maks}}: 54,3\text{ }^\circ\text{C}$) dehidratasyon basamağı olup kompleks yapısındaki 1 mol suyu doğruladı (Hesaplanan kütle kaybı değeri: $\%2,8$). Termogravimetrik analiz eğrisinde $160,2\text{ }^\circ\text{C}$ ’den $216,9\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar olan düzlük bu sıcaklıklar arasında bir kütle kaybı olmadığını ve yapının kararlı olduğunu gösterdi. $216,9\text{ }^\circ\text{C}$ ’den sonra ise kompleksin bozunmaya başladığı görüldü. TGA eğrisinden aralarında net bir ayrımın olmadığını ve DSC eğrisinden ekzotermik oldukları görülen bozunma basamaklarından sonra ($\text{DSC}_{\text{maks}}: 293,5\text{ }^\circ\text{C}, 740,6\text{ }^\circ\text{C}$) $905,1\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kalan kütle miktarı $\%30,0$ olarak tespit edildi.



Şekil 4.29. $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrileri

5. SONUÇ

Karışık ligand-Cu(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada altı adet yeni kompleks elde edildi. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, ESI-MS, iletkenlik ve manyetik duyarlılık yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin yapılarının desteklenmesi ve termal davranışlarının araştırılması amacıyla eş zamanlı TGA/DSC analizi gerçekleştirildi. Elde edilen analiz verilerine göre sentezlenen komplekslerin formülleri, $[\text{Cu}(\text{chr})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]$, $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{chr})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]$, $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlendi.

Sentezleri %84,68 - %19,17 arasında verim ile gerçekleştirilen komplekslerde, %84,68 ile en yüksek verim $[\text{Cu}(\text{chr})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]$ kompleksinde, %19,17 ile en düşük verim ise $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde saptandı.

Erime noktası gözlenmeyen komplekslerde, erime noktası tayini cihazı ile 279,6 °C-327,0 °C arasında gözlenen bozunmalar tespit edildi. Ayrıca bazı komplekslerin erime noktası tayininde, bu komplekslerin yapılarında yer alan perklorat iyonu nedeni ile patlamalar gözlemlendi.

Komplekslerin elementel analiz çalışmaları sonucunda elde edilen %C, %H ve %N verilerinin, teorik olarak hesaplanan değerler ile karşılaştırıldığında oldukça uyumlu oldukları, komplekslerin yapısında ClO_4^- iyonunun yer aldığı ayrıca naringenin ve morin monoanyonlarını içeren komplekslerde su molekülü bulunduğu anlaşıldı.

Hazırlanan kompleks çözeltilerinin oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümleri, komplekslerin elektrolit yapıda olmadığını ve elementel analiz sonuçları ile IR spektrumlarından kompleks yapısında varlığı tespit edilen ClO_4^- iyonunun koordinasyon küresi içerisinde yer aldığını gösterdi.

Sentezlenen komplekslerin manyetik duyarlılık çalışmalarından manyetik moment değerleri elde edildi. Elde edilen bu değerler bir eşleşmemiş elektrona sahip d^9 Cu(II)

iyonunun $\mu=1,73$ BM değerine yakın olup, komplekslerin mononükleer yapılarda olduğunu düşündürdü.

UV-Vis spektrumlarında gözlenen serbest flavonoid ligandlarının benzoil sistemine ait $\pi-\pi^*$ geçişleri ile sinemoil sistemine ait $\pi-\pi^*$ geçişlerinin neden olduğu iki adet karakteristik absorpsiyon bant maksimumlarının literatür değerleri ile uyumlu olduğu tespit edildi. Sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde ise söz konusu bantların kompleks oluşumunu destekler nitelikte kırmızıya kaydığı saptandı. Ayrıca sentezlenen komplekslerin 1×10^{-3} M'lık çözeltilerine ait görünür bölge spektrumlarında 700-600 nm dalgaboyu aralığında, kompleks yapısında bulunan Cu(II) iyonuna ait d-d geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantları belirlendi.

[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O, [Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O,
[Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinin IR spektrumlarında 3665-3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlenen geniş bantlar önerilen yapılardaki su molekülünün varlığını destekledi. Ayrıca tüm komplekslerin IR spektrumlarında flavonoid ligandlarının (C=O) grubuna ait gerilme titreşim değerlerinin, serbest flavonoid ligandları için IR spektrumlarından belirlenen (C=O) grubuna ait gerilme titreşim değerlerine göre daha düşük dalga sayısına kayması 4-keto grubuna ait oksijen atomu üzerinden Cu(II) iyonuna bağlanmanın gerçekleştiğini gösterdi. Elde edilen tüm komplekslerin IR spektrumlarında yapılardaki 2,2'-bipiridin türevleri nedeni ile (C=N) grubuna ait gerilme titreşimleri gözlemlendi ve perklorat iyonu nedeniyle de 1102-1019 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında şiddetli bantlar tespit edildi.

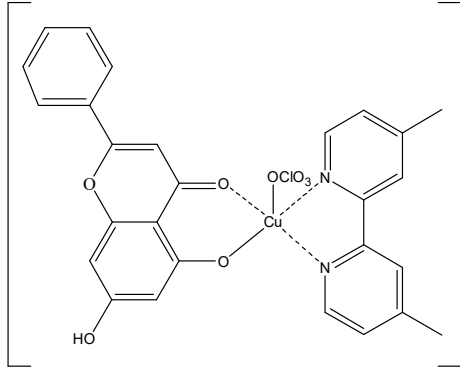
Sentezlenen komplekslerin ESI-MS çalışmalarında tespit edilen m/z oranları ile önerilen iyonik türler için hesaplanan değerlerin birbirleri ile uyumlu olduğu görüldü.

[Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O, [Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O,
[Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O komplekslerinin yapılarındaki su molekülünün varlığı termal analiz verileriyle de desteklendi. Termal analiz verilerinden, yapısında su molekülü bulunan komplekslerin öncelikle yapılarından dehidratasyon basamağı ile suyun uzaklaştığı ve sonrasında ise tüm komplekslerde ligandların birkaç bozunma basamağında uzaklaştığı saptandı. Genel olarak komplekslerin bozunma basamakları arasında net bir ayrımın olmadığı TGA

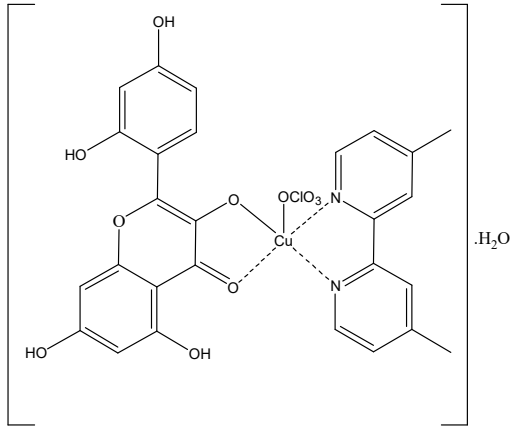
eğrilerinden görüldü. Komplekslerde (varsa yapılarındaki su molekülü uzaklaştıktan sonra) 176,3°C ile 291,6 °C sıcaklık aralığında değişen termal kararlılıklar belirlendi. Termal analiz verilerine göre en kararlı kompleks 291,6 °C de bozunmaya başlayan [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)] kompleksidir.

Yapılan yapısal aydınlatma çalışmalarına ait tüm veriler göz önünde bulundurulduğunda bazı komplekslerin yapısında örgü suyu içerdiği saptandı ve tüm kompleksler için merkezde Cu(II) iyonunun ve ona bağlı flavonoid monoanyonu, 2,2'-bipiridin türevi ve perklorato ligandlarının oluşturduğu bozunmuş kare piramit geometri önerildi.

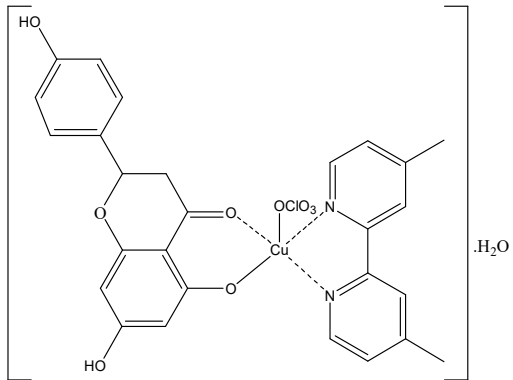
4,4'-dmbpy ligandı içeren [Cu(chr)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)], [Cu(mrn)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(nrg)(ClO₄)(4,4'-dmbpy)].H₂O kompleksleri için önerilen yapılar sırası ile Şekil 5.1'de, 5,5'-dmbpy ligandı içeren [Cu(chr)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)], [Cu(mrn)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O ve [Cu(nrg)(ClO₄)(5,5'-dmbpy)].H₂O kompleksleri için önerilen yapılar ise; sırası ile Şekil 5.2'de verildi.



(a)

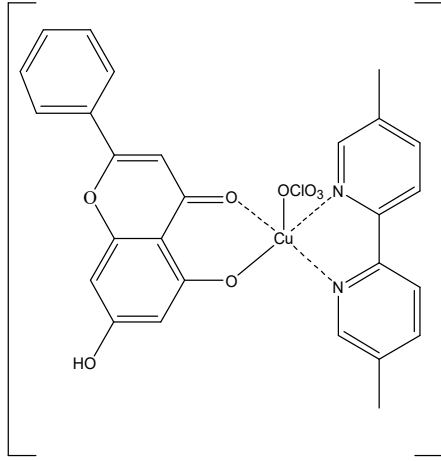


(b)

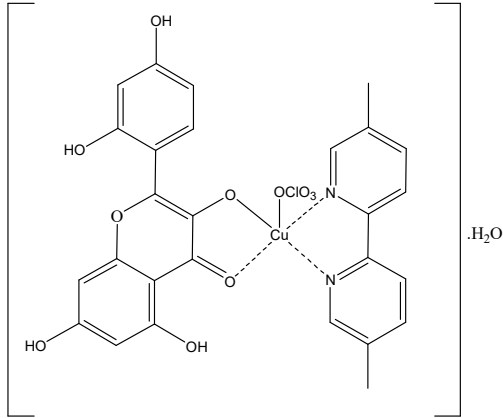


(c)

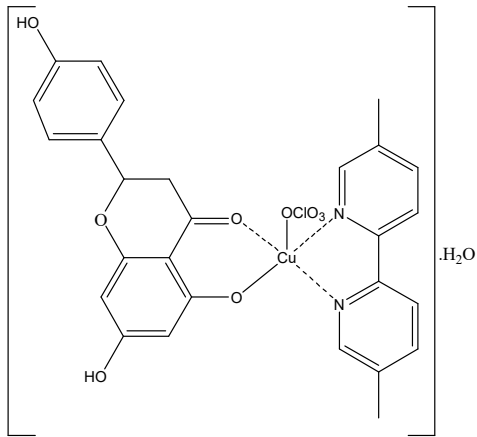
Şekil 5.1. (a) $[\text{Cu}(\text{chr})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})]$ kompleksinin, (b) $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ve (c) $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(4,4'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin önerilen yapısı



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.2. (a) $[\text{Cu}(\text{chr})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})]$ kompleksinin, (b) $[\text{Cu}(\text{mrn})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin ve (c) $[\text{Cu}(\text{nrg})(\text{ClO}_4)(5,5'\text{-dmbpy})].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin önerilen yapısı

KAYNAKLAR

- Alper, P., Erkisa, M., Mutlu Genckal, H., Sahin, S., Ulukaya, E., & Ari, F. (2019). Synthesis, characterization, anticancer and antioxidant activity of new nickel(II) and copper(II) flavonoid complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1196, 783–792. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.009>
- Amani, V., Alizadeh, R., Alavije, H. S., Heydari, S. F., & Abafat, M. (2017). Mononuclear mercury(II) complexes containing bipyridine derivatives and thiocyanate ligands: Synthesis, characterization, crystal structure determination, and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*, 1142, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.034>
- Atınç, M., & Kalkan, İ. (2018). Flavonoidler ve Sağlık Üzerine Etkileri. *Aydın Gastronomy*, 2(1), 31–38. <http://dergipark.org.tr/tr/pub/aydingas/issue/38092/439531>
- Barbarić, M., Mišković, K., Bojić, M., Lončar, M. B., Smolčić-Bubalo, A., Debeljak, Ž., & Medić-Šarić, M. (2011). Chemical composition of the ethanolic propolis extracts and its effect on HeLa cells. *Journal of Ethnopharmacology*, 135(3), 772–778. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.04.015>
- Brown, R. C., Klein, A., Simmons, W. K., Hurrell, R. F. (1990). The influence of jamaican herb teas and other polyphenol-containing beverages on iron absorption in the rat. *Nutrition Research*, 10(3), 343-353. [https://doi.org/10.1016/S0271-5317\(05\)80276-3](https://doi.org/10.1016/S0271-5317(05)80276-3)
- Caro-Ramírez, J. Y., Rivas, M. G., Gonzalez, P. J., Williams, P. A. M., Naso, L. G., & Ferrer, E. G. (2022). Copper(II) cation and bathophenanthroline coordination enhance therapeutic effects of naringenin against lung tumor cells. *BioMetals*, 35(5), 1059–1076. <https://doi.org/10.1007/s10534-022-00422-4>
- Celiz, G., Suarez, S. A., Arias, A., Molina, J., Brondino, C. D., & Doctorovich, F. (2019). Synthesis, structural elucidation and antiradical activity of a copper (II) naringenin complex. *BioMetals*, 32(4), 595–610. <https://doi.org/10.1007/s10534-019-00187-3>
- Chen, H., Yu, W., Chen, G., Meng, S., Xiang, Z., & He, N. (2018). Antinociceptive and antibacterial properties of anthocyanins and flavonols from fruits of black and non-black mulberries. *Molecules*, 23(1), 4. <https://doi.org/10.3390/molecules23010004>
- Cotton, F.A. & Wilkinson, G., (1972). *Advanced inorganic chemistry* (3 th ed.) Interscience Publishers A division of John Wiley & Sons <https://chemistlibrary.files.wordpress.com/2015/05/cotton-wilkinson-advanced-inorganic-chemistry.pdf>
- Çıkrıkçı, S. (2005). *4'-Dioktilamino-3-Hidroksiflavon Temelli Floresans Probların Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi*. [Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Ünivrsitesi]. Ulusal Tez Merkezi <http://hdl.handle.net/11527/7449>
- de Faria, D. M., Yoshida, M. I., Pinheiro, C. B., Guedes, K. J., Krambrock, K., Diniz, R.,

de Oliveira, L. F. C., & Machado, F. C. (2007). Preparation, crystal structures and spectroscopic characterization of oxalate copper(II) complexes containing the nitrogen ligands 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and di(2-pyridyl)sulfide. *Polyhedron*, 26(15), 4525–4532. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.06.027>

de Martino, L., Mencherini, T., Mancini, E., Aquino, R. P., de Almeida, L. F. R., & de Feo, V. (2012). In Vitro phytotoxicity and antioxidant activity of selected flavonoids. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(5), 5406–5419. <https://doi.org/10.3390/ijms13055406>

Deka, B., Bhattacharyya, A., Mukherjee, S., Sarkar, T., Soni, K., Banerjee, S., Saikia, K. K., Deka, S., & Hussain, A. (2018). Ferrocene conjugated copper(II) complexes of terpyridine and traditional Chinese medicine (TCM) anticancer ligands showing selective toxicity towards cancer cells. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4287. <https://doi.org/10.1002/aoc.4287>

Deveoğlu, O., & Karadağ, R. (2019). Doğal Boya Kaynağı – A Review on the Flavonoids – A Dye Source. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 31(3), 188–200. <https://doi.org/10.7240/jeps.476514>

Dündar, E. (2009). *Bazı Flavonoid Türevlerinin Susuz Ortamda Karbon Elektrotlar Yüzeyin Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Elektrokimyası Özelliklerinin İncelenmesi* [Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi]. Selçuk Üniversitesi Dijital Arşiv Sistemi. <http://acikerisimarsiv.selcuk.edu.tr:8080/xmlui/handle/123456789/7999>

Fang, F., Li, J. M., Zhang, P., Tang, K., Wang, W., Pan, Q. H., & Huang, W. D. (2008). Effects of grape variety, harvest date, fermentation vessel and wine ageing on flavonoid concentration in red wines. *Food Research International*, 41(1), 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.09.004>

Farhan, S. A. (2013). Study on the interaction of copper (II) complex of morin and its antimicrobial effect. *International Journal of Chemical Sciences*, 11(3), 1247–1255. <https://www.tsijournals.com/abstract/study-on-the-interaction-of-copper-ii-complex-of-morin-and-its-antimicrobial-effect-10632.html>

Filho, J. C. C., Sarria, A. L. F., Becceneri, A. B., Fuzer, A. M., Batalhão, J. R., da Silva, C. M. P., Carlos, R. M., Vieira, P. C., Fernandes, J. B., & Cominetti, M. R. (2014). Copper (II) and 2,2'-bipyridine complexation improves chemopreventive effects of naringenin against breast tumor cells. *PLoS ONE*, 9(9), Article e107058. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107058>

Geary, W. J. (1971) The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81–122. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)

Halevas, E., Mitrakas, A., Mavroidi, B., Athanasiou, D., Gkika, P., Antoniou, K., Samaras, G., Lialiaris, E., Hatzidimitriou, A., Pantazaki, A., Koukourakis, M., Sagnou, M., Pelecanou, M., & Lialiaris, T. (2021). Structurally characterized copper-chrysin

complexes display genotoxic and cytotoxic activity in human cells. *Inorganica Chimica Acta*, 515, 120062. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120062>

Harmon, A.W., & Patel, Y.M. (2004). Naringenin inhibits glucose uptake in MCF-7 breast cancer cells: a mechanism for impaired cellular proliferation. *Breast Cancer Research and Treatment*, 85, 103-110. <https://doi.org/10.1023/B:BREA.0000025397.56192.e2>

Harnly, J. M., Doherty, R. F., Beecher, G. R., Holden, J. M., Haytowitz, D. B., Bhagwat, S., & Gebhardt, S. (2006). Flavonoid content of U.S. fruits, vegetables, and nuts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26), 9966–9977. <https://doi.org/10.1021/jf061478a>

Heim, K. E., Tagliaferro, A. R., & Bobilya, D. J. (2002). Flavonoid antioxidants: Chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13(10), 572–584. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00208-5)

Heo, H.J., Kim, D., Shin, S.C., Kim, M.J., Kim, B.G., & Shin, D. (2004). Effect of Antioxidant Flavanone, Naringenin, from Citrus junos on Neuroprotection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(6), 1520-1525. <https://doi.org/10.1021/jf035079g>

Hertog, M. G. L., Feskens, E. J. M., Hollman, P. C. H., Katan, M. B., & Kromhout, D. (1994). Dietary Flavonoids and Cancer Risk in the Zutphen Elderly Study. *Nutrition and Cancer*, 22(2), 175–184. <https://doi.org/10.1080/01635589409514342>

Hidalgo, M., Sánchez-Moreno, C., & de Pascual-Teresa, S. (2010). Flavonoid-flavonoid interaction and its effect on their antioxidant activity. *Food Chemistry*, 121(3), 691–696. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.097>

Jabeen, E., Janjua, N. K., Ahmed, S., Murtaza, I., Ali, T., Masood, N., Rizvi, A. S., & Murtaza, G. (2017). DFT predictions, synthesis, stoichiometric structures and anti-diabetic activity of Cu (II) and Fe (III) complexes of quercetin, morin, and primuletin. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.003>

Jomová, K., Hudecova, L., Lauro, P., Simunkova, M., Alwasel, S. H., Alhazza, I. M., & Valko, M. (2019). A switch between antioxidant and prooxidant properties of the phenolic compounds myricetin, morin, 3',4'-dihydroxyflavone, taxifolin and 4-hydroxycoumarin in the presence of copper(II) ions: A spectroscopic, absorption titration and DNA damage study. *Molecules*, 24(23), 4335. <https://doi.org/10.3390/molecules24234335>

Jovanovic, S.V., Steenken, S., Tomic, M., Marjanovic, B., & Simic, M.G. (1994). Flavonoids as Antioxidants. *Journal of American Chemical Society*, 116(11), 4846-4851. <https://doi.org/10.1021/ja00090a032>

Kahraman, A., Serteser, M., & Köken, T. (2002). Flavonoidler. *Kocatepe Tıp Dergisi*, 3(1), 1–8. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kocatepetip/issue/17433/182601>

- Kasala, E. R., Bodduluru, L. N., Barua, C. C., Madhana, R. M., Dahiya, V., Budhani, M. K., Mallugari, R. R., Maramreddy, S., & Gogoi, R. (2016). Chemopreventive effect of chrysin, a dietary flavone against benzo(a)pyrene induced lung carcinogenesis in Swiss albino mice. *Pharmacological Reports*, 68(2), 1140-1734. <https://dx.doi.org/10.1016/j.pharep.2015.08.014>
- Kim, S. J., Kumar, A. P., & Lee, Y. I. (2008). Enhanced detection and structural characterization of flavonoids by complexation with N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide using electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 24(9), 1177–1182. <https://doi.org/10.2116/analsci.24.1177>
- Lakhanpal, P., & Rai, D. K. (2007). Quercetin: A Versatile Flavonoid. *Internet Journal of Medical Update - ejournal*, 2(2), 22–37. <https://doi.org/10.4314/ijmu.v2i2.39851>
- Lani, R., Hassandarvish, P., Shu, M. H., Phoon, W. H., Chu, J. J. H., Higgs, S., Vanlandingham, D., Abu Bakar, S., & Zandi, K. (2016). Antiviral activity of selected flavonoids against Chikungunya virus. *Antiviral Research*, 133, 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2016.07.009>
- Li, J., Wang, L., Bai, H., Ynag, B., & Yang, H. (2011). Synthesis, characterization, and anti-inflammatory activities of rare earth metal complexes of luteolin. *Medicinal Chemistry Research*, 20, 88-92. <https://doi.org/10.1007/s00044-009-9289-2>
- Li, Y., Yang, Z., & Wang, B. (2006). Synthesis, characterization and the antioxidative activity of zinc(II), copper(II) and nickel(II) Schiff-base complexes. *Transition Metal Chemistry*, 31, 598-602. <https://doi.org/10.1007/s11243-006-0033-1>
- Lin, S., Zeng, L., Zhang, G., Liao, Y., & Gong, D. (2017). Synthesis, characterization and xanthine oxidase inhibition of Cu(II)–chrysin complex. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 178, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.056>
- Lugasi, A., & Hóvári, J. (2002). Flavonoid aglycons in foods of plant origin II. Fresh and dried fruits. *Acta Alimentaria*, 31(1), 63–71. <https://doi.org/10.1556/AAlim.31.2002.1.7>
- Malešev, D., & Kuntić, V. (2007). Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(10), 921–939. <https://doi.org/10.2298/JSC0710921M>
- Mirela Bratu, M., Birghila, S., Miresan, H., Negrenau-Pirjol, T., Prajitura, C., & Calinescu, M. (2014). Biological Activities of Zn(II) and Cu(II) Complexes with Quercetin and Rutin: Antioxidant Properties and UV-Protection Capacity. *Revista de Chimie -Bucharest*, 65(5), 544-549. <https://www.researchgate.net/publication/263444002>
- Mohamed, G. A., Ibrahim, S. R. M., Al-Musayeib, N. M., & Ross, S. A. (2014). New anti-inflammatory flavonoids from *Cadaba glandulosa* Forssk. *Archives of Pharmacal*

Research, 37(4), 459–466. <https://doi.org/10.1007/s12272-013-0305-1>

Mutlu Gençkal, H. (2020). New heteroleptic Cu(II) complexes of chrysin with 2,2'-bipyridine and substituted 1,10-phenanthrolines: Synthesis, characterization, thermal stability and antioxidant activity. *Journal of Molecular Structure*, 1209, 127917. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127917>

Mutlu Gençkal, H. (2023). Bakır(II) iyonunun 5,7-dihidroksiflavon ve sübtitue 2,2'-bipiridin ile yeni bir karışık ligand kompleksi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(2), 701-709 <https://doi.org/10.25092/baunfbed.1203966>

Ohguchi, K., Akao, Y., & Nozawa, Y. (2006). Stimulation of melanogenesis by the citrus flavonoid naringenin in mouse B16 melanoma cells. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 70(6), 1499–1501. <https://doi.org/10.1271/bbb.50635>

Özbolat, G., & Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502–521. <https://doi.org/10.17827/aktd.253562>

Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: An overview. *Journal of Nutritional Science*, 5(1-15), e47. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>

Panhwar, Q. K., & Memon, S. (2012). Synthesis and properties of zirconium(IV) and molybdate(II) morin complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(7), 1130–1143. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.668617>

Panhwar, Q. K., Memon, S., & Bhangar, M. I. (2010). Synthesis, characterization, spectroscopic and antioxidation studies of Cu(II)-morin complex. *Journal of Molecular Structure*, 967(1–3), 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.037>

PubChem, (2023,06,11). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_2_-Bipyridine sitesinden 11,06,2023 tarihinde erişim.

Pusz, J., & Nitka, B. (1997). Synthesis and physicochemical properties of the complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II) with chrysin. *Microchemical Journal*, 56(3), 373–381. <https://doi.org/10.1006/mchj.1997.1449>

Qi, Z., Liufang, W., Xiang, L., Shuben, L., & Fengying, H. (1996). Synthesis, characterization and antitumour properties of metal(II) solid complexes with morin. *Transition Metal Chemistry*, 21, 23-27. <https://doi.org/10.1007/BF00166007>

Queiroz, E. C., Franco, C. H. J., Ferreira, M. S., Freire, R. O., & Machado, F. C. (2022). Photoluminescent complexes of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) with 3-thiopheneacetate and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine: Synthesis, characterization and photophysical properties. *Journal of Luminescence*, 249(2022), 118990. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118990>

Rao, Y. K., Fang, S. H., & Tzeng, Y. M. (2005). Anti-inflammatory activities of flavonoids isolated from *Caesalpinia pulcherrima*. *Journal of Ethnopharmacology*,

100(3), 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.02.039>

Roy, A. S., Samanta, S. K., Ghosh, P., Tripathy, D. R., Ghosh, S. K., & Dasgupta, S. (2016). Cell cytotoxicity and serum albumin binding capacity of the morin-Cu(II) complex and its effect on deoxyribonucleic acid. *Molecular BioSystems*, 12(9), 2818–2833. <https://doi.org/10.1039/c6mb00344c>

Sahu, S. C., & Gray, G. C. (1997). Lipid peroxidation and DNA damage induced by morin and naringenin in isolated rat liver nuclei. *Food and Chemical Toxicology*, 35(5), 443–447. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00011-2)

Sampson, L., Rimm, E., Hollman, P. C. H., De Vries, J. H. M., & Katan, M. B. (2002). Flavonol and flavone intakes in US health professionals. *Journal of the American Dietetic Association*, 102(10), 1414–1420. [https://doi.org/10.1016/S0002-8223\(02\)90314-7](https://doi.org/10.1016/S0002-8223(02)90314-7)

Sánchez-Rabameda, F., Jáuregui, O., Casals, I., Andrés-Lacueva, C., Izquierdo-Pulido, M., & Lamuela-Raventós, R. M. (2003). Liquid chromatographic/electrospray ionization tandem mass spectrometric study of the phenolic composition of cocoa (*Theobroma cacao*). *Journal of Mass Spectrometry*, 38(1), 35–42. <https://doi.org/10.1002/jms.395>

Santos, H. P., Gomes, E. S., dos Santos, M. V., D'Oliveira, K. A., Cuin, A., Martins, J. S., Quirino, W. G., & Marques, L. F. (2019). Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β -diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium(III) complex in OLED. *Inorganica Chimica Acta*, 484, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.030>

Shi, X., Niu, L., Zhao, L., Wang, B., Jin, Y., & Li, X. (2018). The antiallergic activity of flavonoids extracted from *Citri Reticulatae* Pericarpium. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(4), e13588. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13588>

Sigma Aldrich. 2,2'-Bipiridin. (2023,08,15). <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sial/d216305> (14.08.2023) tarihinde <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sial/d216305>'den erişim

Sigma Aldrich. 4,4'-Dimetil-2,2'-Bipiridin. (2023,06,11). <https://www.sigmaaldrich.com> adresinden (11.06.2023) tarihinde https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/245739?gclid=CjwKCAjw4ZWkBhA4EiwAVJXwqYYnT7wKDjDhjW5QYIBY_rz9vbXttU4Mt7ubSjWYc18qYDptMTenFBoC6EoQAvD_BwE&gclid=aw.ds'den erişim

Sigma Aldrich. 5,5'-Dimetil-2,2'-bipiridin. (2023,06,11). <https://www.sigmaaldrich.com> adresinden (11.06.2023) tarihinde https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/513040?gclid=CjwKCAjw4ZWkBhA4EiwAVJXwqfff54F9sZJhFbqRmnYhRW6jLObHD3CVKJPNTfVCubOZhwugtPhxUxoCEM8QAvD_BwE&gclid=aw.ds'den erişim

Sigma Aldrich. Krisin. (2023,06,11). <https://www.sigmaaldrich.com> adresinden (11.06.2023) tarihinde

https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sial/27214?gclid=CjwKCAjw4ZWkBhA4EiwAVJXwqUa1ZyX7sEczzvnbsme36I3MpPisJxPyYrcRadAfUXc_UL5yVq6O3RoCLw8QAvD_BwE&gclsrc=aw.ds'den erişim

Sigma Aldrich. Morin. (2023,06,11). <https://www.sigmaaldrich.com> adresinden (11.06.2023) tarihinde <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sigma/69870>'den erişim

Sigma Aldrich. Naringenin. (2023,06,11). <https://www.sigmaaldrich.com> adresinden (11.06.2023) tarihinde https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/n5893?gclid=CjwKCAjw4ZWkBhA4EiwAVJXwqdVpSTZMDywEnGh5GHOy8kLbropEGKCHgd98HN8cibL8TPS34m_ERoCv1oQAvD_BwE&gclsrc=aw.ds'den erişim

Simunkova, M., Barbierikova, Z., Jomova, K., Hudecova, L., Lauro, P., Alwasel, S. H., Alhazza, I., Rhodes, C. J., & Valko, M. (2021). Antioxidant vs. Prooxidant Properties of the Flavonoid, Kaempferol, in the Presence of Cu(II) Ions: A ROS-Scavenging Activity, Fenton Reaction and DNA Damage Study. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(4), 1619. <https://doi.org/10.3390/ijms22041619>

Sisa, M., Bonnet, S. L., Ferreira, D., & Van Der Westhuizen, J. H. (2010). Photochemistry of flavonoids. *Molecules*, 15(8), 5196–5245. <https://doi.org/10.3390/molecules15085196>

Skibola, C.F., & Smith, M.T., (2000). Potential health impacts of excessive flavonoid intake. *Free Radical Biology & Medicine*, 29(3-4), 375-383. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(00\)00304-x](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(00)00304-x)

Skoog, D.A., Holler, F. J., Crouch, D.R. (1998). *Principles of instrumental analysis* (6 th ed.) Thomson Brooks / Cole , Thompson corporation.

Spoerlein, C., Mahal, K., Schmidt, H., & Schobert, R. (2013). Effects of chrysin, apigenin, genistein and their homoleptic copper(II) complexes on the growth and metastatic potential of cancer cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 127, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.07.038>

Subash, S., & Subramanian, P. (2009). Morin a flavonoid exerts antioxidant potential in chronic hyperammonemic rats: A biochemical and histopathological study. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 327(1-2), 153–161. <https://doi.org/10.1007/s11010-009-0053-1>

Suresh Babu, K., Hari Babu, T., Srinivas, P. V., Hara Kishore, K., Murthy, U. S. N., & Rao, J. M. (2006). Synthesis and biological evaluation of novel C (7) modified chrysin analogues as antibacterial agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 16(1), 221–224. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.09.009>

Tamayo, L. V., Gouvea, L. R., Sousa, A. C., Albuquerque, R. M., Teixeira, S. F., De Azevedo, R. A., Louro, S. R. W., Ferreira, A. K., & Beraldo, H. (2016). Copper(II) complexes with naringenin and hesperetin: Cytotoxic activity against A 549 human lung

adenocarcinoma cells and investigation on the mode of action. *BioMetals*, 29(1), 39–52. <https://doi.org/10.1007/s10534-015-9894-0>

Tan, M., Zhu, J., Pan, Y., Chen, Z., Liang, H., Liu, H., & Wang, H. (2009). Synthesis, Cytotoxic Activity, and DNA Binding Properties of Copper (II) Complexes with Hesperetin, Naringenin, and Apigenin. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Article ID:347872. <https://doi.org/10.1155/2009/347872>

Tanui, H. K., Nkabyo, H. A., Pearce, B. H., Hussein, A. A., Lopis, A. S., & Luckay, R. C. (2022). Iron(III) and copper(II) complexes derived from the flavonoids morin and quercetin: Chelation, crystal structure and DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1257, 132591. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132591>

Tsuji, P. A., & Walle, T. (2008). Cytotoxic effects of the dietary flavones chrysin and apigenin in a normal trout liver cell line. *Chemico-Biological Interactions*, 171(1), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2007.08.007>

Turtay, M. G., Ciftci, O., Cetin, A., Gurbuz, S., Oguzturk, H., Basak, N., Firat, C., Guven, T., & Turgut, K. (2021). The effects of Chrysin on burn healing. *Acta Medica Mediterranea*, 37(2), 1101–1107. https://doi.org/10.19193/0393-6384_2021_2_169

Viskupicova, J., Ondrejovic, M., & Sturdik, E. (2008) Bioavailability and metabolism of flavonoids. *Journal of Food and Nutrition Research*, 47(4), 151-162. https://www.researchgate.net/publication/260529912_Bioavailability_and_metabolism_of_flavonoids

Wang, H. L., Yang, Z. Y., & Wang, B. D. (2006). Synthesis, characterization and the antioxidative activity of copper(II), zinc(II) and nickel(II) complexes with naringenin. *Transition Metal Chemistry*, 31(4), 470–474. <https://doi.org/10.1007/s11243-006-0015-3>

Williams, C. A., Harborne, J. B., Newman, M., Greenham, J., & Eagles, J. (1997). Chrysin and other leaf exudate flavonoids in the genus *Pelargonium*. *Phytochemistry*, 46(8), 1349–1353. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(97\)00514-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(97)00514-1)

World Health Organization. (1996). Trace elements in human nutrition and health World Health Organization. 360. <https://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/9241561734/en>

Yalçın, G.T., (2013). *Flavonoidlerin kanser hücrelerine etkisi*. [Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi]. Selçuk Üniversitesi Dijital Arşiv Sistemi. <http://hdl.handle.net/123456789/1190>

Yang, A., Liu, C., Zhang, H., Wu, J., Shen, R., & Kou, X. (2022). A multifunctional anti-AD approach: Design, synthesis, X-ray crystal structure, biological evaluation and molecular docking of chrysin derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 233, 114216. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114216>

Yang, B., Huang, J., Xiang, T., Yin, X., Luo, X., Huang, J., Luo, F., Li, H., Li, H., & Ren, G. (2014). Chrysin inhibits metastatic potential of human triple-negative breast cancer cells by modulating matrix metalloproteinase-10, epithelial to mesenchymal transition, and PI3K/Akt signaling pathway. *Journal of Applied Toxicology*, *34*(1), 105–112. <https://doi.org/10.1002/jat.2941>

Yang, J. H., Choi, M. H., Yang, S. H., Cho, S. S., Park, S. J., Shin, H. J., & Ki, S. H. (2017). Potent Anti-Inflammatory and Antiadipogenic Properties of Bamboo (*Sasa coreana* Nakai) Leaves Extract and Its Major Constituent Flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *65*(31), 6665–6673. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02203>

Yu, X., Phan, T., Patel, P. N., Jaskula-Sztul, R., & Chen, H. (2013). Chrysin Activates Notch1 Signaling and Suppresses Tumor Growth of Anaplastic Thyroid Carcinoma In Vitro and In Vivo. *Cancer*, *119*(4), 774–781. <https://doi.org/10.1002/cncr.27742>

Zygmunt, K., Faubert, B., MacNeil, J., & Tsiani, E. (2010). Naringenin, a citrus flavonoid, increases muscle cell glucose uptake via AMPK. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, *398*(2), 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.06.048>

ÖZGEÇMİŞ

- Adı Soyadı : Nevra Yücel
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir/1981
Yabancı Dil : İngilizce
- Eğitim Durumu
Lise : Atatürk Endüstri Meslek Lisesi/Kimya Bölümü
Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi/Kimya
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Özel Bursa Hastanesi
Doruk Özel Bursa Hastanesi
Amasya Üniversitesi Eğitim Fakültesi
Adli Tıp Kurumu Bursa Grup Başkanlığı
- Projeler : Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri, FHIZ-2021-440 no'lu proje
- Kongreler : 8. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi
(2021, Eylül 2-5). Flavonoid türü ligandlar ve
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin ile bakır(II) iyonunun
oluşturduğu yeni karışık ligand-Cu(II) komplekslerinin
sentezi ve yapısal karakterizasyonu [Sözlü Sunum].
- İletişim (e-posta) : 501909009@ogr.uludag.edu.tr