

ISSN: 1308-9064

Cilt: 31 / Sayı: 1 / Yıl: 2019

# FIRAT ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ





**Fırat Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Dergisi (FBD)**  
**Cilt:31, Sayı:1, Yıl:2019**  
**ISSN: 1308 - 9064**

### **İletişim**

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
23119, ELAZIĞ

**Tel:** 0 424 212 27 07  
**Faks:** 0 424 236 99 55  
**e-posta:** [fenbilimdergi@firat.edu.tr](mailto:fenbilimdergi@firat.edu.tr)

**Baskı:** Fırat Üniversitesi Matbaası

**Bu dergi yılda 2 kez ve hakemli olarak yayımlanır.**

**Derginin Eski Adı:** Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi  
**Derginin Eski ISSN Numarası:** 1300-2708

<http://dergipark.gov.tr/fufbd>



**Fırat Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Dergisi (FBD)**

**Sahibi**

**Prof Dr. Kutbeddin DEMİRDAĞ**  
Fırat Üniversitesi Rektörü

**Genel Yayın Yönetmeni**

**Prof. Dr. Soner ÖZGEN**  
F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Editör**

**Doç. Dr. Erkan TANYILDIZI**  
Fırat Üniversitesi Enstitüsü Müdür Yrd.

**Editör**

**Dr. Öğr. Üyesi Sencer ÜNAL**  
Fırat Üniversitesi Enstitüsü Müdür Yrd.

**DANIŞMA KURULU**

|                           |                           |                         |                       |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| <b>Leyla AÇIK</b>         | Gazi Ü., Biyoteknoloji    | <b>Turgay SEÇKİN</b>    | İnönü Ü., Kimya       |
| <b>Haluk KORALAY</b>      | Gazi Ü., Fizik            | <b>İbrahim KARATAŞ</b>  | Selçuk Ü., Kimya      |
| <b>Mahmut ELP</b>         | Kastamonu Ü., Su Ürünleri | <b>Zihni DEMİRBAĞ</b>   | K.T.Ü., Biyoloji      |
| <b>Yusuf AYVAZ</b>        | S.Demirel Ü., Biyoloji.   | <b>Seyfettin ÇAKMAK</b> | S.Demirel Ü., Fizik   |
| <b>Mikail ET</b>          | Fırat Ü., Matematik       | <b>Orhan ERMAN</b>      | Fırat Ü., Biyoloji    |
| <b>Hikmet GEÇKİL</b>      | İnönü Ü., Biyoloji        | <b>Ömer AKIN</b>        | T.O.B.B. Matematik    |
| <b>Kenan GÜLLÜ</b>        | Muğla S.K.Ü. Su Ürünleri  | <b>Sinan AKPINAR</b>    | Fırat Ü., Fizik       |
| <b>Mehmet KAYA</b>        | Fırat Ü., Kimya           | <b>Ahmet ŞAHİN</b>      | Erciyes Ü., Biyoloji  |
| <b>İlhami KIZIROĞLU</b>   | Hacettepe Ü., Biyoloji    | <b>Kadir DEMİRELLİ</b>  | Fırat Ü., Kimya       |
| <b>S.Güneş KÜRKÇÜOĞLU</b> | Osmangazi Ü., Fizik       | <b>Kenan GÜLLÜ</b>      | Muğla Ü., Su Ürünleri |
| <b>Dursun ŞEN</b>         | Fırat Ü., Su Ürünleri     | <b>Vedat ASİL</b>       | Fırat Ü., Matematik   |
| <b>Serdar SALMAN</b>      | Marmara Ü. Metal. Müh.    | <b>Ertan GOKALP</b>     | K.T.Ü. Harita. Müh.   |
| <b>İzzet KARA</b>         | Pamukkale Ü., Fizik       | <b>Ekrem ARTUNÇ</b>     | S.Demirel Ü., Fizik   |



**Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (FBD)**  
**31-1, 2019**

| <b>İÇİNDEKİLER / CONTENTS</b>   |              |
|---|--------------|
| <b>1. Polietilen ve Demir Boru Sistemlerinde Oluşan Mikrobiyel Biyofilmlerin Karakterizasyonu</b><br><i>Microbial Biofilm Characterization of Polyethylene and Iron Pipe Systems</i><br><b>Nalan Oya SAN KESKİN, Emine Feride KAHVECİ.....</b>  | <b>1-8</b>   |
| <b>2. Poli(4-piridinil-3'-metakriloiloksistiril keton-ko-2-hidroksipropil metakrilat) : Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektriksel Özellikleri</b><br><i>Poly(4-pyridinyl-3'-methacryloyloxystyryl ketone-co-2-hydroxypropyl methacrylate): Synthesis, Characterization, Thermal and Electrical properties</i><br><b>Kenan KÖPRÜCÜ.....</b> | <b>9-16</b>  |
| <b>3. Bazı Koordinasyon Bileşiklerinde Ligand Alan Yarılmaları ve Spin Geçişlerinin İncelenmesi</b><br><i>Ligand Field Splitting and Spin Conditioning Transitions in Some Organometallic and Inorganic Compounds</i><br><b>Serdar ALTIN, Serkan DEMİREL, Ali BAYRİ .....</b>   | <b>17-22</b> |





## Polietilen ve Demir Boru Sistemlerinde Oluşan Mikrobiyel Biyofilmlerin Karakterizasyonu

Nalan Oya SAN KESKİN<sup>1,2\*</sup>, Emine Feride KAHVECİ<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Polatlı, 06900, Ankara

<sup>2</sup> Gazi Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Gölbaşı, 06830, Ankara

<sup>3</sup> Gazi Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyoloji ve Genetik Bölümü, Besevler, 06560, Ankara

\*<sup>1</sup> nalan.san@hbv.edu.tr

(Geliş/Received: 12/10/2017;

Kabul/Accepted: 11/02/2019)

**Özet:** Bakteriye adezyon ve biyofilm oluşumuna doğada ve endüstriyel süreçlerde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Adezyon ve biyofilm yapısının biyoteknolojik süreçlerde (atıksu arıtımı, biyoremediasyon, immobilizasyon vb.) kullanımı ile yarar sağlanabilirken, endüstriyel sistemler (fauling ve korozyon gibi) ve tıp alanında kullanılan malzemelerde (implant, protez ve dental sistemlerde) zararlı etkilere örneğin malzeme, sermaye, emek, enerji ve bilgi kaybı yolu ile büyük zararlara yol açmaktadır. Bu nedenle bakteriye adezyon mekanizması ve biyofilm tabakasının detaylı incelenmesi önem taşımaktadır. Elektrokimyasal aktif mikrobiyel biyofilmler (başka bir ifade ile mikroorganizmalar ve mikroorganizmalar tarafından sentezlenen hücre dışı polimerik matriks (EPS) buldukları çevreyle redoks reaksiyonları ile etkileşimleri mühendislik alanlarında özellikle mikrobiyel biyoelektrokimyasal sistemlerde kullanılmaktadır. Biyoelektrokimyasal süreçlerdeki başarılı iletişim, biyofilm tabakalarının içeriği, yapısı ve dinamikliğine bağlıdır. Çalışmada, endüstriyel sistemlerde sıklıkla kullanılan polietilen (PE) ve demir (FE) boru sistemlerinde oluşan biyofilm tabakasında meydana gelen değişimler çeşitli spektroskopik teknikler ile detaylı karakterize edilmiştir. Bu amaçla biyofilm tabakasının non invaziv karakterizasyonu: Konfokal Raman Mikroskopisi ve EPS'in yapısındaki fonksiyonel grupların araştırılması: Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi (FTIR) ile incelenmiştir. Çalışmada standart tekniklerin, özgün teknikler ile kombinasyonları sonucunda elde edilen veriler, bakteriye adezyon ve biyofilm tabakalarının yapısını aydınlatmış olup biyofilmin yapısal, fiziksel ve diğer özellikleri araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Biyofilm, Hücre dışı polimerik matriks, Konfokal Raman Spektroskopisi, FTIR

### Microbial Biofilm Characterization of Polyethylene and Iron Pipe Systems

**Abstract:** Bacterial adhesion and biofilm formation processes are encountered both in natural environments and in industrial processes. Their end results can be either beneficial, such as in biotechnology (wastewater treatment, bioleaching, bioremediation, immobilized cells in reactors), or detrimental, such as in industrial systems (fouling, corrosion) and in medicine (accumulation on teeth, implants and prosthetic devices). In these systems, biofilm formation generally leading to loss materials, effect and cost. In these reason investigation of bacterial adhesion and formation has huge significance. Electrochemically active microbial biofilms, i.e. microbial cells embedded in a self-produced extracellular polymeric matrix and interacting with their environment by redox reactions, can be exploited in engineered systems like microbial bioelectrochemical systems. As the success of bioelectrochemical processes relies on the microbial catalysis, the understanding of these biofilms, their composition, structure and dynamics is of utmost importance. Here, we present a non-invasive method based on confocal Raman microscopy for the morphological characterisation of living electrochemically active microbial biofilms in their physiological environment and Fourier transform infrared (FTIR) spectral analyses revealed characteristic functional groups of the polysaccharides for biofilm structure were used. In this study, data from combination of standart techniques and specific techniques were represented diversity of structural, physical, rheological and other unique properties biofilm thus that's maked EPSs a potential source for potential applications to biotechnological system.

**Key words:** Biofilm; Confocal Raman Spectroscopy; Extracellular polymeric matrix; FTIR

#### 1. Giriş

Biyofilmler, bir yüzeye yapışarak kendi ürettikleri polimerik yapıda jelsi bir tabaka içinde yaşayan mikroorganizmaların oluşturduğu topluluk olarak tanımlanabilir [1]. Bu jelsi tabaka, bakteri hücreleri tarafından

\* Sorumlu yazar: nalan.san@hbv.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0001-6645-3561, <sup>2</sup> 0000-0002-3946-0659

üretilen terminolojide “hücre dışı polimerik yapı”, “ekzopolisakarit” ya da “ekzopolimer (EPS)” adı verilen polisakarit bazlı bir ağ yapısıdır [2]. EPS jel ya da visko elastik davranış sergileyebilmekte, biyofilm yapısı protein,  $Ca^{+2}$  iyonları ve polisakaritler ile daha da sağlamlaşmaktadır [3]. Bununla birlikte, hidrolaz, liyaz, glikozidaz, esteraz ve diğer enzimler biyofilmin bileşimine ve fiziksel özelliklerine etki edebilir. Biyofilm yapısındaki bu enzimlerin birçoğu düşük molekül ağırlıklı parçalanma ürünlerinin oluşumuna neden olmakta, bunlar da biyofilme tutunan bakterilerin metabolizmasında karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir [4]. Biyofilm, bakterinin tutunma yüzeyi, sonradan bakteri tutunmasını etkileyen organik ve inorganik maddelere bağlı olarak içinde bakterilerin olduğu herhangi bir sulu yüzeyde oluşabilir. Örneğin *Pseudomonas aeruginosa* biyofilmleri büyük hücre yığınları geliştirdiği ve glikoprotein, ve musinin bulunduğu yüzeylerde geliştiğinde, tobramisin antibiyotikine karşı toleransının arttığı belirlenmiştir [5]. Bakteriler, farklı tipteki yüzeylere tutunabilirler. Bu nedenle de biyofilm oluşturma ve gelişimleri de bu yüzey koşullarına göre değişmektedir [6]. Örneğin *Legionella pneumophila* hücrelerinin kauçuk yüzeylere tutunma düzeyi  $2,2 \times 10^5$  kob/cm<sup>2</sup> civarında iken, etilen-propilen, polivinil klorür, polipropilen, yarı çelik, paslanmaz çelik ve cam yüzeylerde tutunma oranının daha az olduğu belirlenmiştir [7].

Su sistemlerinde bakteriler tarafından biyofilm oluşumun en büyük etkisi korozyona sebep olmalarıdır. Mikrobiyel Korozyon Etkisi (MIC), mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sonucu hem doğrudan hem de dolaylı olarak meydana gelen korozyon olayı ile metalin bozulmasıdır [8]. MIC ayrıca biyolojik korozyon, biyolojik olarak desteklenen korozyon ve biyokorozyon olarak da adlandırılmaktadır [9]. Korozyon hızı ve korozyonun mekanizması mikroorganizmalar tarafından oluşturulan ve gelişen biyofilmin farklı tiplerine göre değişmektedir. Suyun akış dinamiği ve kimyası, biyofilmin gelişmesini etkilemektedir. Tartışa bilinir üç biyofilm sistemi vardır [10]:

1. Tamamen aerobik biyofilm; sıvıda oksijen vardır ve tüm biyofilmin içine nüfuz etmektedir.
2. Tamamen anaerobik biyofilm; hem sıvı hem de biyofilme oksijen yoktur.
3. Aerobik/anaerobik biyofilm; sıvıda oksijen vardır ve biyofilmin içinde anaerobik mikro nişler ve/veya anaerobik bir tabaka mevcuttur.

Su kalitesinin düşmesinde en önemli etken suda bulunan mikroorganizmaların sayısıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlediği standartlara göre içme suyundaki HPC (Heterotrofik Bakteri Sayısı) miktarı en fazla 100 CFU/ml (Koloni Oluşturan Birim/ml), total ve fekal koliform bakteri miktarı 0 CFU/100 ml olmalıdır. Türkiye'de de 1997 tarihinde uygulanmaya başlanan Türk Standartları 266 numaralı standardına göre Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği standartlar kullanılmaya başlanmıştır. Suya karışan mikroorganizmalar sistemde taşınırken boruların iç yüzeylerine tutunarak çoğalırlar. Mikroorganizmaların boru ve depo yüzeylerine yapışıp, çoğalarak oluşturduğu bu tabakaya “biyofilm” adı verilir [11]. Biyofilm tabakası mikroorganizmaları çeşitli etkenlerden korumaktadır ve çeşitli avantajlar sağlamaktadır [12]. Biyofilm tabakasında üreyen mikroorganizmalar yüzeyden zaman içinde koparak sudaki serbest yüzen mikroorganizma sayısında da artışa neden olur, dolayısıyla suyun hijyenik ve estetik kalitesi düşer. Ayrıca biyofilm sağlık açısından su dağıtım sistemleri ve gıda endüstrisinde de önemli sorunlara yol açmaktadır [13]. Mesela, biyofilm suda serbest halde bulunan patojen mikroorganizmaların kaynağını oluşturabilir ve patojen mikroorganizmanın biyofilmden koparak suya karışması ile salgınlar ortaya çıkabilir. Örneğin patojen bir mikroorganizma olan *Pseudomonas aeruginosa* biyofilm tabakasında sıkça rastlanan bakterilerdendir, aynı zamanda bu konuda en sık çalışılmış bakterilerin başında gelir. Bunun yanı sıra biyofilm üyesi mikroorganizmalar metal yüzeylerde korozyonu artırabilir. Williams ve Braun-Howland [14], yaptıkları bir çalışmada dinamik bir model sistemden yararlanarak hipoklorik asit ve monokloramin varlığında *Escherichia coli* bakterisinin cam ve demir yüzeylerde biyofilm oluşturabilme kapasitesini ölçmüşlerdir. Çeşitli bakteri türlerinin biyofilm oluşumunda yapısal bir grup yüzey proteinleri önemli bulunmuştur. Bu grupta ilk üyesi olarak *Staphylococcus aureus* mastitli sığırdan (*S. aureus* V329) izole edilen “biofilm associated protein” (bap) biyofilm oluşumu için gerekli yapılardan birisi olarak bildirilmiştir. Bap bakteriyel yüzeyinde yerleşmiş, yüksek molekül ağırlıklı, ardı ardına tekrarlayan C- domainleri içeren, bakterilere yüksek biyofilm oluşturma kapasitesi sağlayan ve enfeksiyon sürecinde önemli rol oynayan 2276 amino asitlik bir proteindir. Yapılan çalışmalarla abiyotik yüzeylere yapışma ve intersellüler adezyon basamaklarının her ikisinde de görev yaptığı gösterilmiştir [15]. Meng-Ying vd., [16] çevre kirliliğindeki biyolojik bozulma ve ekosistemdeki besin döngülerinde önemli rol oynayan biyofilm ile ilişkili bazı mikroorganizmalar ile yaptıkları çalışmada, toprak ve atık su sistemlerinden izole ettikleri 18 izolat ile çalışmış ve bu izolatlardan 7'sinin yüksek derecede biyofilm oluşturma kapasitesine sahip olduklarını görmüşlerdir. Bu izolatlar içerisinde yer alan *Pseudomonas* sp. *Pseudomonas putida*, *Aeromonas caviae* (*A. caviae*), *Bacillus cereus*, *Aeromonas hydrophila* ve *Comamonas testosteroni* gibi bakterileri içeren grupta *Aeromonas hydrophila* (*A. hydrophila*)'nın biyofilm oluşumunda en yüksek sonucu verdiği görülmüştür. Bu çalışmada *A. hydrophila* ve *A. caviae* karşılaştırıldığında *A. caviae*'nin *A. hydrophila*'ya göre daha düşük bir biyofilm oluşumu gösterdiği görülmüştür.

Çalışmada, endüstriyel sistemlerde sıklıkla kullanılan polietilen (PE) ve demir (FE) boru sistemlerinde oluşan biyofilm tabakasında meydana gelen çeşitli spektroskopik teknikler ile detaylı karakterize edilmiştir. Bu amaçla biyofilm tabakasının non invaziv karakterizasyonu: Konfokal Raman Mikroskopisi ve EPS'in yapısındaki fonksiyonel grupların araştırılması: *Fourier Dönüşümlü Kızılötesi* (FTIR) ile incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1 Biyofilm tabakası incelenmiş bakteriler

Çalışmada araştırılan biyofilm yapılarının üretilmesi amacıyla kullanılan bakteri, Türkiye'nin en büyük içme suyu arıtma tesisi olan Ankara İvedik Su Arıtma Tesisinin boru sistemlerinden alınan kazıntı ve su örneklerinden izole edilmiştir. İzole edilen bakterinin 16S rRNA filogenetik analizlerinin yapılmış ve izolatlar gen bankası veri tabanına kayıt ettirilmiştir. İzole edilen bu bakteri *Aeromonas eucrenophila* olduğu bulunmuştur [17].

### 2.2. Polietilen ve Demir Borular

Bu çalışmada su sistemlerinde sıklıkla kullanılan polietilen (PE) ve demir (FE) borulardan 5 cm uzunluğunda, 2 cm çapında kesilmiş bilezik şeklinde malzemeler kullanılmıştır.

### 2.3. Deney Düzenegi

Belirli ölçülerde kesilip hazırlanmış deney materyalleri, öncelikle alkol ve ultra viyole (UV) ile steril edilmiştir. PE ve demir bilezikler 250 ml'lik beherlerde 100 ml Mineral Salt Medium (MSM) içerisine yerleştirmiş ve bileziklerin iç yüzeyindeki biyofilm oluşumu 7, 15, 30 ve 60. günlerde biyofilm analizleri yapılması için hazırlanan deney düzenegi içerisinde yukarıda belirtilmiş sürelerde bekletilmiştir. Çalışmalar kontrollü bir şekilde, 3 paralel olacak şekilde dizayn edilmiştir. Kontrol grubu olarak içerisinde mikroorganizma bulunmayan MSM besiyeri içinde PE ve FE materyaller kullanılmıştır.

### 2.4. pH ve Çözünmüş Oksijen Ölçümleri

Sistemde yer alan su örneklerinin pH değerleri ve çözünmüş oksijen (DO) değerleri, pH metre ve DO cihazı (WTW Oxi-330) ile düzenli bir şekilde takip edilmiştir. Her kullanımdan önce cihaz kalibre edilmiştir.

### 2.5. Biyofilm Örneklerinde Mikroorganizmaların Sayımı

Biyofilm örneklerinin bakteriyolojik açıdan incelenmesi için belirlenmiş zaman aralıklarında PE ve demir boruların iç yüzeylerinden steril eküvyon ile toplanan sürüntü, içerisinde 10 ml steril fosfat tamponu (PBS) bulunan tüplere aktarılmıştır. Bu tüplerden 3 tekrarlı ekimler yapılmıştır. Korozyon etkisi belirlenmiş ve proje çalışmasında biyofilm tabakalarının araştırılması planlanmış bakteriler 'aerobik' olduklarından sayılarının tespit edilmesi için, selektif olmayan R2A agar besiyerine biyofilm süspansiyonlarından hazırlanan seri dilüsyonlardan 100 µl ekim yapılarak ve 30 °C'de 48 saat inkübasyon sonunda oluşan koloniler sayılmıştır.

### 2.6. EPS Eldesi

Yıkama işlemi: Biyofilm yüzeylerden steril eküvyon ile toplandıktan sonra 10 ml steril PBS içeren santrifüj tüplerinde 60 sn vortekslenerek süspanse elde edilmiştir. Biyofilm süspansiyonu 6000 devir/dakika'da 10 dk santrifüj edilerek ve üst sıvı fazı başka bir santrifüj tüpüne aktararak saklanmıştır.

Ayırma: Yıkama işleminden arda kalan biyofilm pelleti üzerine 10 ml % 8,5 NaCl ve % 0,22 formaldehit içeren çözeltiden konulmuş ve 1 dk vortekslenmiştir. Karıştırma işleminden sonra 1. ve 2. basamaktaki örnekler birleştirilmiştir.

Ekstraksiyon: Birleştirilmiş örnek kombinasyonu 11000 devir/dk'da 30 dk süresince santrifüj edilmiştir.

Filtrasyon ve toplama: Santrifüj sonunda üst sıvı fazı 0,22 µm por çaplı steril membran filtreden geçirilmiş ve analiz için kullanılmıştır.

## 2.7. Biyofilm Tabakasının Konfokal Raman Spektroskopisi Analizi

Biyofilm tabakası Konfokal Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Bu amaçla, PE ve FE borulardan steril eküvyonlar ile toplanan sürüntülerin direkt olarak yüzeye sürülmesi ile spektrumlar elde edilmiştir. Konfokal Raman Spektroskopisi çalışmalarında, 20x objektifte, 1 saniye süre ile 10 tekrar olacak şekilde, 9 mW lazer gücünde çalışılmıştır.

## 2.8. Fourier-Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi (FT-IR)

EPS'nin yapısındaki majör yapısal grupların araştırılmasında FT-IR (Shimadzu) kullanılmıştır. PE ve demir bilezikler, belirlenen sürelerde ortamlarında bekletilmiş ve direkt olarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  spektrum aralığında analizler tamamlanmıştır.

## 2.9. Anti-biyofilm Aktivitesi

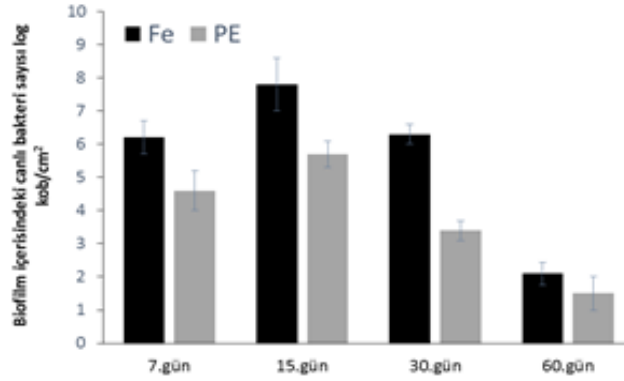
Bakteriden elde edilen EPS tabakasının anti-biyofilm aktivitesinin ölçülmesi amacıyla *S. aureus* ATCC 25923 bakterisi kullanılmıştır. Nutrient Broth besiyerinde 24 saat 37 °C'de inkübe edilen bakterinin OD değeri 620 nm absorbansta OD: 0,1 olarak ayarlanmıştır. Bakteri ile birlikte ekstrakte edilmiş EPS tabakası 96 kuyucuklu mikropate'e aktarılmış ve 37 °C'de 100 rpm'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Kontrol olarak sadece bakteri içeren mikropate'ler kullanılmıştır. EPS tabakasının bakteri üzerinde gelişme etkinine CFU metodu kullanılarak bakılmıştır. Kuyucuklar yıkanmış, kurutulmuş ve %1'lik kristal viyole ile boyandıktan sonra 200  $\mu\text{l}$  etanol eklendikten sonra 590 nm'de absorban değerleri okunmuştur. Analizler üç paralel olacak şekilde yapılmış olup verilere standart sapma değerleri eklenmiştir.  $\text{OD}_{590} > 1,00$  güçlü biyofilm üreticisi,  $0,31 < \text{OD}_{590} < 1,00$  zayıf biyofilm üreticisi ve  $\text{OD}_{590} < 0,31$  ise biyofilm oluşturmaz olarak değerlendirilmiştir.

## 2.10. Hidrokarbonlara Mikrobiyel Adezyon (MATH) Testi

MATH testi 24 saat geliştirilmiş bakteri örnekleri ile yapılmaktadır. 10 dakika 10,000 rpm'de santrifüj edilerek toplanmış hücreler, PBS ile iki kez yıkanmış ve biyokütle 150 mM KCl (pH 7) içerisinde süspansiyon haline getirilmiştir. 1 ml  $\text{OD}_{595}$  değeri 1 olan hücre steril polistiren tüplere alınarak ve n-hekzadekan ilave edilmiştir. Bu karışım 15 dk, 30 °C'de inkübe edilmiş ve 2 dk vorteklendikten sonra oda sıcaklığında bekletilmiştir. Tüp içerisinde iki farklı faz oluşacak ve sıvı faz üst kısımdan dikkatli bir şekilde alınarak 595 nm'de absorban değerinde okutulmuştur.

## 3. Sonuçlar

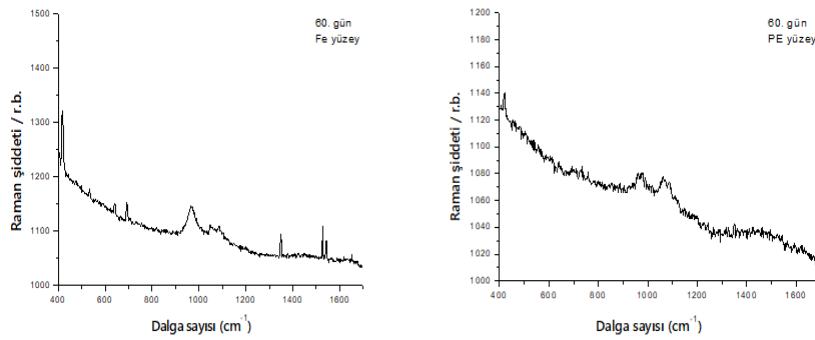
Şekil 1'de deney süresince malzemeler üzerinde tespit edilmiş olan canlı *A. eucrenophila* bakterisinin sayıları verilmiştir. Veriler, üç tekrarlı analizlerin ortalamalarıdır ve log10 tabanında gösterilmiştir. Su sistemlerinde çelik, polipropilen, polietilen, polibütan, ve bakır gibi birbirinden çok farklı maddelerden üretilmiş borular kullanılabilir [18]. Kullanılan boru tipleri sistemin biyofilm tutabilme özelliğini değiştirmektedir. *Aeromonas eucrenophila* bakterisinin hem demir hem de PE borularda tutunma ve biyofilm oluşturma özelliğinin güçlü olduğu bulunmuştur. *A. eucrenophila* bakterisi 15. günde hem PE hem de FE boru sistemlerinde en fazla koloni sayısına ulaşmıştır. Bakteriyi malzemeler ile karşılaştırdığımızda ise PE yüzeylerde FE yüzeye göre daha az sayıda bakteri yer almakta ve etkisiz bir biyofilm tabakası oluşturduğu belirlenmiştir.



**Şekil 1.** Deney süresince malzemeler üzerinde tespit edilmiş olan canlı *A. eucrenophila* bakteri sayıları. Veriler, üç tekrarlı analizlerin ortalamalarıdır ve log10 tabanında verilmiştir.

Deney süresince, bakteri inoküle edilmiş PE ve FE yüzeyler içeren ortamların pH değerleri zamana bağlı olarak takip edilmiştir. Yüzeyler üzerinde oluşan biyofilm tabakaları içerisinde gelişen bakteriler ve malzemelerden korozyon sebebi ile oluşan kopmalar nedeni ile besiyerinin pH'ında değişimler gözlenmiştir. İnkübasyonlardan önce pH 7,0 civarında iken inkübasyon sonrası bu değerlerde asidik tarafa doğru azalmalar gözlenmiştir. pH değişimi en çok *A. eucrenophila* bakterisinin FE yüzeylerinde göstermiş ve pH değeri 6,1 değerlerine kadar düşmüştür. Bakteri özellikle FE yüzeylerde korozyon sonrası açığa çıkan korozyon ürünlerinden dolayı pH değerleri asidik değerlere doğru kaymaktadır [17].

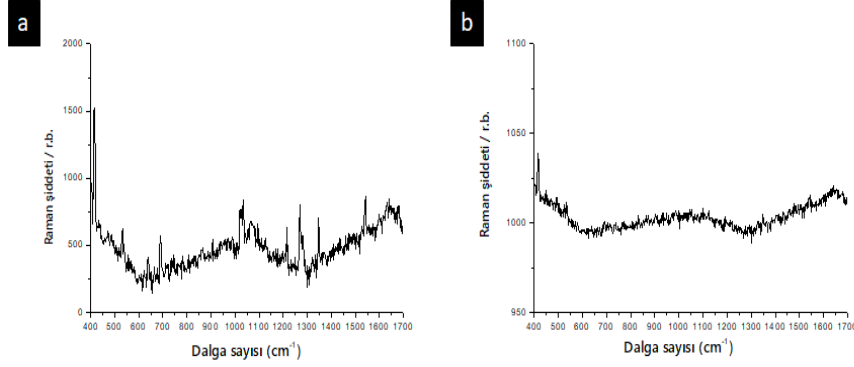
Konfokal Raman spektroskopisi analizlerinde, bakterilerin FE ve PE yüzeylerde oluşturdukları biyofilm tabakalarının analiz sonuçları direkt yüzeyden yapılan kazıma sonucu elde edilen tabakanın Konfokal Raman cihazının mikroskop aparatına yerleştirilmesi ile çalışılmıştır. Öncelikle optimum koşulların bulunması amacıyla biyofilm örneği farklı lazer güçlerinde, farklı objektifler ve farklı lazer sürelerinde analizler yapılmıştır. Bu çalışmalar sonunda, biyofilm tabakaları 20x objektifte, 1 saniye süre ile 10 tekrar olacak şekilde, 9 mW lazer gücünde çalışılmasına karar verilmiştir. İnkübasyon süresinin artması ile birlikte biyofilm tabakasının kalınlaşmasından kaynaklı Raman spektrumları 60 gün sonunda elde edilmeye başlanmıştır. Şekil 2'de *A. eucrenophila* bakterinin FE ve PE yüzeylerde 60 gün sonra oluşturduğu biyofilm tabakasının Konfokal Raman spektrumu verilmektedir.



**Şekil 2.** *Aeromonas eucrenophila* bakterisinin Fe ve PE yüzeylerde 60 gün sonra oluşturduğu biyofilm tabakası Raman spektrumu

Her iki spektrumda da  $405 \text{ cm}^{-1}$  (karbonhidrat) piki mevcuttur. Raman spektrumlarında bakterinin etkili biyofilm tabakası oluşturduğu ve  $1020\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pik, karbonhidrat,  $\text{-C-C}$  ve  $\text{-C-O}$  yapılarına karşılık gelmektedir.  $1340\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise özellikle protein (amid III) ve polisakarit yapılarına denk gelen pikler elde edilmiştir.

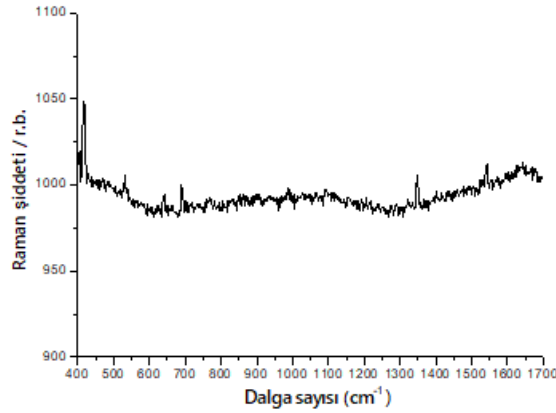
Raman analiz sonuçlarından görüldüğü üzere 60 gün sonunda oluşan ve direkt sürüntüden alınan spektrumlardan anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu nedenle proje çalışmasında 120 gün sonunda FE yüzeylerde *A. eucrenophila* bakterisinin oluşturduğu direkt sürüntü biyofilm (Şekil 3a) ve EPS yapıları (Şekil 3b), biyofilm tabakasının detaylandırılması amacıyla incelenmiştir.



Şekil 3. 120 gün sonunda *A. eucrenophila* bakterisinin Fe yüzeyde oluşturduğu biyofilm yapısının (a) direkt sürüntü ve (b) ekstraksiyon sonrası EPS'nin Raman spektrumu

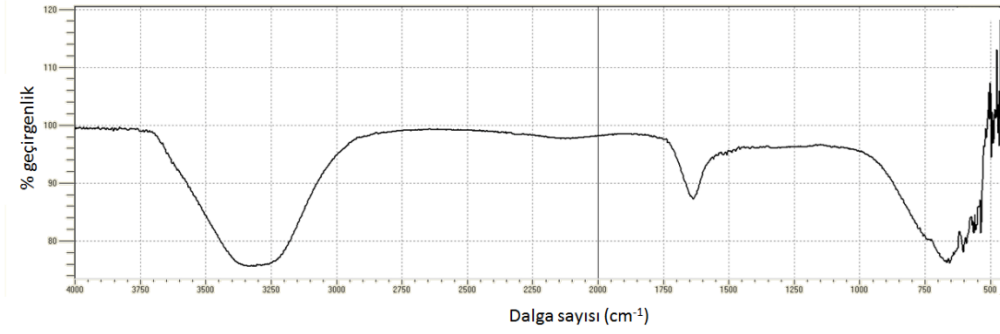
Yüzeyden alınan sürüntüden elde edilen Raman spektrumların pikler belirginleşmiş ve 60 gün sonundan elde edilen spektruma benzer bir spektrum elde edilmiştir. En belirgin pikler, 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$ 'de polisakarit bölgesidir.

*A. eucrenophila* bakterisinin PE yüzeyde 120 gün sonunda oluşturduğu biyofilm yapısının Raman spektrumuna (Şekil 4) bakıldığında ise karbonhidrat ( $405 \text{ cm}^{-1}$ ) piki ve zayıf protein (amid III) piki elde edilmiştir.



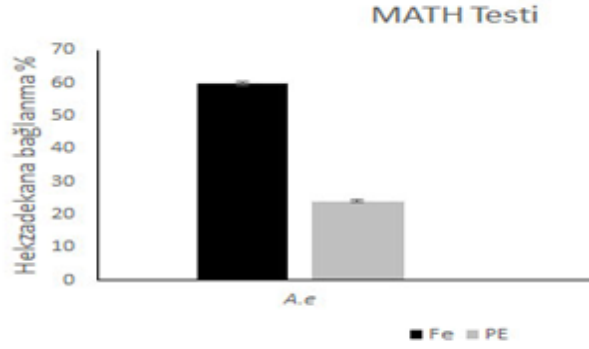
Şekil 4. 120 gün sonunda *A. eucrenophila* bakterisinin PE yüzeyde oluşturduğu biyofilm yapısının ekstraksiyon sonrası EPS'nin Raman spektrumu

ATR-FTIR analizleri direkt olarak yüzeylerden alınmış biyofilm tabakasının ATR aparatına yerleştirilmesi ile alınmıştır. Şekil 5'de 60 gün sonunda, Fe yüzeyde oluşan *A. eucrenophila* bakterisine ait biyofilm tabakasının ATR-FTIR spektrumu verilmektedir. Biyofilm tabakasının ana bileşenleri polisakarit, protein ve hidrokarbonlardır. Bu bileşenlerden, C=O (amid I) ve C-N (amid II) iki bant sırası ile  $1639$  ve  $1544 \text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilmiştir.  $3060-2800 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi ise C-H esnemesine karşılık gelmektedir.



Şekil 5. 60 gün sonunda Fe yüzeyde oluşan *A. eucrenophila* bakterisine ait ekstraksiyon sonrası biyofilm tabakasının ATR-FTIR spektrumu

MATH testi ile bakterilerin hücre yüzey hidrofobitelerin belirlenmesi sağlanmaktadır. Bu çalışmaya göre (Şekil 6), *A. eucrenophila* bakterisi PE yüzeylerde daha hidrofobik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 6. *A. eucrenophila* bakterilerinin MATH testi

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Dünya üzerinde en başarılı yaşam formu olarak kabul görmüş olan mikroorganizmalar tarafından oluşturulan, 'biyofilm tabakası' ile mücadele, modern çağın en önemli savaşlarından biridir. İstenmediği ortamlarda oluşmasını önlemek mümkün olmadığı için biyofilm tabakası ile mücadelede strateji belirlemek oldukça zordur. Farklı ve değişen ortam şartlarına son derece hızlı bir şekilde adapte olabilen biyofilmle ilişkili mikroorganizmalar, birçok alanda maddi zarara yol açmaktadır.

Bu konuda yapılan araştırmalar, biyofilmlerin sadece yüzeye yapışmış durumda bulunan ve içerisinde mikroorganizmaların bulunduğu homojen bir tabakadan ibaret olmadığını, bakterilerin belirli bir yapıya sahip, koordinasyon yeteneği bulunan fonksiyonel toplulukların oluşturduğu biyolojik sistemler olduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmada su dağıtım sistemlerinde sıklıkla kullanılan demir, paslanmaz çelik vb. metal esasl malzemeler ve bunların yerine son yıllarda tercih edilmeye başlanan polietilen ve polipropilenden yapılmış borularda meydana gelen biyofilm tabakası oluşumu ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla demir ve polietilen boru sistemlerinde çalışılmıştır. Bu boruların tercih nedenleri arasında korozyona dirençli olması, bakteri tutunmalarının azlığı, kurulum kolaylığı ve daha düşük maliyetli olması gelmektedir.

Bu çalışmada, 2 aylık deney periyodu sonunda, demir ve polietilen boruların iç yüzeyinde gözle görülebilen, beyaz ve kahverengi renkte, jel kıvamında ve heterojen yapıda ince bir biyofilm tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Bu tabaka özellikle demir boru sisteminde beyaz renkte olup oldukça kaygan ve kalın bir tabaka olduğu gözlemlenmiştir. Biyofilm kalınlığını etkileyen başlıca faktörler arasında, kullanılan malzemenin yüzey özelliği gelmektedir [19]. Sonuçlarımızı destekler nitelikte yapılan çalışmalarda plastik esasl malzemelerde (polipropilen, polietilen vb.) biyofilm oluşumunun gözlemlendiği ancak demir ve çelik gibi metal malzemelere göre biyofilm yoğunluğunun genellikle ya aynı ya da daha düşük olduğu rapor edilmiştir [20].

Sonuçta, yapılan bu çalışma ile yakın zamana kadar üzerinde çok fazla durulmayan fakat insanlar ve hayvanlar için fırsatçı patojen olarak değerlendirilen *Aeromonas* türünün farklı yüzeylerde etkili kolonize olma ve

biyofilm oluşturmalarından ötürü su arıtma ve gıda işletim sistemlerinde ki önemi dikkate alınarak biyofilm oluşumu üzerine daha fazla çalışmalar yapılması gerektiği ortaya konulmuştur.

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir;

Mikroorganizmalar, yüzeyin türüne bağlı olarak değişkenlik gösterebilir olsa bile, yüzeyde kısa sürede biyofilm oluşturabilme kapasitesine sahiptirler.

Bu çalışma sonucunda polietilen boruların iç yüzeyinde ince bir biyofilm tabakasının oluştuğu gözlenmiştir.

Demir boru sistemlerinde ise oldukça kalın biyofilm tabakası ve ilaveten oksit tabakası oluşmuştur.

*A. eucrenophila* bakterisi PE yüzeylerde daha hidrofobiktir olduğu bulunmuştur.

## Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 114Z102 kodlu 1002 programı desteği ile tamamlanmıştır.

## Kaynaklar

- [1] Leone S, Molinaro A, Alfieri F, Cafaro V, Lanzetta R, Donato A, Parrilli M. The biofilm matrix of *Pseudomonas* sp. OX1 grown on phenol is mainly constituted by alginate oligosaccharides. *Carbohydr Res* 2006; 34: 2456–2461.
- [2] Fujishige NA, Kapadia NN, Hirsch AM. A feeling for the microorganism: structure on a small scale. *Biofilms on plant roots. Bot J Linn Soc* 2006; 150(1): 79-88.
- [3] Hussain M, Wilcox MH, White PJ. The slime of coagulase negative Staphylococci: biochemistry and relation to adherence. *FEMS Microbiol* 1973; 10: 191-207.
- [4] Allison DG. The biofilm matrix. *Biofouling* 2003; 19(2): 139-150.
- [5] Lindsay D, Von Holy A. Bacterial biofilms within the clinical setting: what health care professionals should know. *J Hosp Infect* 2006; 1-13.
- [6] Mafu AS, Roy D, Goulet J, Magny P. Attachment of *Listeria monocytogenes* to stainless steel, glass, polypropylene and rubber surfaces after short contact times. *J Food Prot* 1990; 53: 742-746.
- [7] Rogers J, Dowsett AB, Dennis PJ, Lee JV, Keevil CW. Influence of plumbing materials on biofilm formation and growth of *Legionella pneumophila* in potable water systems. *J Appl Environ Microbiol* 1994; 60: 1842-1851.
- [8] Hadley RF. Corrosion by micro-organisms in aqueous and soil environments. In: UHLIG, H.H. (ed), *Corrosion handbook*, USA: John Wiley & Sons, 1948. pp. 466-470.
- [9] Borenstein SW. *Microbiologically influenced corrosion handbook*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 1994.
- [10] Videla HA. Prevention and control of biocorrosion. *Int Biodeterior Biodegradation* 2002; 49: 259-70.
- [11] Chang WS, Mortel M, Nielsen L, Guzman N, Li X, Halverson LJ. Alginate production by *Pseudomonas putida* creates a hydrated microenvironment and contributes to biofilm architecture and stress tolerance under water limiting conditions. *J Bacteriol* 2007; 8290-8299.
- [12] Schwartz T, Hoffmann S, Obst U. Formation and bacterial composition of young, natural biofilms obtained from public bank-filtered drinking water systems. *Water Res* 1998; 32: 2787-2297.
- [13] Storey MV, Ashbolt NJ. A comparison of methods and models for the analysis of water distribution pipe biofilms. *Water Sci Technol* 2002; 2: 73-80.
- [14] Williams MM, Braun-Howland EB. Growth of *Escherichia coli* in model distribution system biofilms exposed to hypochlorous acid or monochloramine. *Appl Environ Microbiol* 2003; 69: 5463-71.
- [15] Rodriguez GG, Phipps D, Ishiguro K, Ridgway HF. Use of a fluorescent redox probe for direct visualization actively respiring bacteria. *Appl Environ Microbiol* 1992; 6(58): 1801-1808.
- [16] Meng-Ying LI, Ji Z, Peng LU, Jing-Liang XU, Shun-Peng LI. Evaluation of biological characteristics of bacteria contributing to biofilm formation. *Pedosphere* 2009; 19: 554-61.
- [17] San NO, Nazır H, Dönmez G. Microbial corrosion of Ni–Cu alloys by *Aeromonas eucrenophila* bacterium. *Corros Sci* 2011; 53: 2216-2221.
- [18] Batte M, Appenzeller BMR, Grandjean D, Fass S, Gauthier V, Jorand F, Mathieu I, Boualam M, Saby S, Block JC. Biofilms in drinking water distribution systems. *Rev Environ Sci BioTechno* 2003; 2: 147-168.
- [19] Meltzer TH. *High-purity water preparation for the semiconductor, Pharmaceutical, and Power Industries*. Littleton, Colorado: Tall Oaks Publishing, Inc, 1997.
- [20] Türetgen İ, Çotuk A. Monitoring of biofilm-associated *Legionella pneumophila* growth. *Ann Microbiol* 2005; 55(3): 219-224.



## Poli(4-piridinil-3'-metakriloiloksistiril keton-ko-2-hidroksipropil metakrilat) : Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektriksel Özellikleri

Ela Nur Aygün<sup>1</sup>, Mustafa Ersin Pekdemir<sup>2</sup>, Mehmet Coşkun<sup>3\*</sup>

<sup>1,2,3</sup> Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 23119 Elazığ-Türkiye  
elanuraygun@yahoo.com, epekdemir@firat.edu.tr, mcoskun@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 07/05/2018;

Kabul/Accepted: 07/02/2019)

**Öz:** İlgili kalkonun sentezi, 4-piridinil-3'-hidroksistiril keton, sulu NaOH çözeltisinde 4-asetil piridin ile 3-hidroksibenzaldehitin reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Yan zincirinde kalkon yapısı taşıyan bir metakrilat monomeri, 4-piridinil-3'-hidroksistiril ketonun metakriloil klorürle soğuktaki reaksiyonundan elde edildi. 4-Piridinil-3'-metakriloiloksistiril keton ve 2-hidroksipropil metakrilatın kopolimeri 70 °C de AİBN yanında serbest radikal polimerizasyonu ile elde edildi. Ürünlerin yapısal karakterizasyonu FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-APT teknikleriyle yapıldı. Kopolimerin termal karakterizasyonu için DSC ve TGA teknikleri kullanıldı. DSC eğrisi kopolimerin 82 °C lik bir camsi geçiş sıcaklığına sahip olduğunu gösterdi. TGA eğrisi uçucu madde veren parçalanmanın 210 °C de başladığını ve 500 °C de %16.4 kadar bir artık bıraktığını gösterdi. Kopolimerin dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), 100-700 Hz aralığında artan frekansla 3.82'den 2.62'ye düştü ve bu frekanstan sonra 2.60 gibi bir değerde yaklaşık sabit kaldı. Dielektrik kaybı ( $\epsilon''$ ) da 100-1130 Hz frekans aralığında 0.23 den 0.03 değerine hızlı bir düşüş gösterdi ve sonra  $\epsilon''$  değeri 1130-5000 Hz aralığında yaklaşık sabit kaldı. Kopolimerin  $\epsilon'$  değeri, sıcaklık 298 K'den 385 K'e artarken sadece 2.57'dan 3.03 çıktı. Aynı sıcaklık aralığında  $\epsilon''$  değeri ise 0.02'den 0.20'e yükseldi. Kopolimerin AC iletkenliği oda sıcaklığında frekansın 100 Hz'den 5000 Hz'e çıkmasıyla  $2.40 \times 10^{-10}$  S/cm'den  $64.57 \times 10^{-10}$  S/cm'e arttı. AC iletkenliği sıcaklık artışıyla çok az arttı (298 K'de  $1.36 \times 10^{-9}$  S/cm ve 385 K'de  $1.69 \times 10^{-9}$  S/cm).

**Anahtar kelimeler:** Kalkon, termal özellikler, iletkenlik, dielektrik sabiti.

## Poly(4-pyridinyl-3'-methacryloyloxystyryl ketone-co-2-hydroxypropyl methacrylate): Synthesis, Characterization, Thermal and Electrical properties

**Abstract:** Synthesis of related chalcone, 4-pyridinyl-3'-hydroxystyryl ketone, was carried out from the reaction of 4-acetyl pyridine and 3-hydroxybenzaldehyde in an aqueous solution of NaOH. The related methacrylate monomer was obtained from acylation of 4-pyridinyl-3'-hydroxystyryl ketone with methacryloyl chloride in the cold. The copolymer of 4-pyridinyl-3'-methacryloyloxystyryl ketone and 2-hydroxypropyl methacrylate was prepared by free radical polymerization in presence of AIBN at 70 °C. FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-APT spectroscopic techniques were used for structural characterization of the products. Thermal characterization of the copolymer was carried out using DSC and TGA techniques. DSC curve shows that this copolymer has a glass transition temperature of 82 °C. The TGA curve shows that decomposition given volatile product started at 210 °C and a residue of 16.4% left at 500 °C. Dielectric constant ( $\epsilon'$ ) of the copolymer decreased rapidly from 3.82 to 2.62 with increasing frequency in the range of 100-700 Hz, and after this frequency  $\epsilon'$  quantity remained nearly constant at a value such as 2.60. The dielectric loss ( $\epsilon''$ ) decreased rapidly from 0.23 to 0.03 with increasing frequency in range of 100-1130 Hz, and after that  $\epsilon''$  value remained nearly constant in range of 1130-5000Hz.  $\epsilon'$  Value of the copolymer increased only from 2.57 to 3.03 with increasing temperature from 298 K to 385 K. In the same temperature range, the  $\epsilon''$  value increased from 0.02 to 0.20. The ac conductivity of the copolymer increases from  $2.40 \times 10^{-10}$  S/cm to  $64.57 \times 10^{-10}$  S/cm as the frequency increased from 100 Hz to 5000 Hz at room temperature. The ac conductivity increases slightly with increasing temperature,  $1.36 \times 10^{-9}$  S/cm at 298 K, and  $1.69 \times 10^{-9}$  S/cm at 385 K.

**Key words:** chalcone, thermal properties, conductivity, dielectric constant

### 1. Giriş

Kalkonlar, bitişik vinil grubu ve karbonil grubuyla ayrılmış bikromoforik moleküllerdir. Bunlar çeşitli biyolojik aktivitelere ve fotokimyasal davranışlara sahip ilginç bileşiklerdir. Bu tür bileşikler lineer veya yaklaşık lineer düzlemsel yapıya sahip üç karbon atomuyla bağlı iki aromatik halka içerirler [1]. Sentetik kalkonlar çoğunlukla asetil grubu bağlı bir aromatik halka ile benzaldehit türevleri arasındaki asit veya baz katalizli Claisen-

\* Sorumlu yazar: [mcoskun@firat.edu.tr](mailto:mcoskun@firat.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0003-2779-1730, <sup>2</sup> 0000-0002-4979-1777, <sup>3</sup> 0000-0002-2379-1795

Schmidt kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler [2-6]. Kalkonların önemli özelliklerinden biri ultraviyole ışık altında fotoçapraz bağlanma kabiliyetine sahip olmalarıdır [7-11]. Fotokimyasal reaksiyonlar, çözünürlük, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği optik geçirgenlik ve kırılma indisi gibi pek çok fizikokimyasal özelliklerde değişmeye sebep olabilir [12,13].

Fotoduyarlı polimerlerin iletkenlik ve dielektrik özellikleri fazla çalışılmamıştır. Son zamanlarda K. Demirelli ve arkadaşları bir kumarin polimerinin termal ve dielektrik özelliklerini incelemişlerdir [14]. Panday ve arkadaşları kakon grubu taşıyan bir polimerin dielektrik özellikleri yanında optik özelliklerini de incelemişlerdir [15]. Yakın bir zamanda yan zincirinde kalkon yapısı taşıyan bir kopolimerin termal, elektriksel ve fotoçapraz bağlanma özellikleri üzerinde yapılmış yeni bir çalışma yayınlanmıştır [16].

Bu çalışmada, pridin halkası taşıyan bir kalkonun (4-piridinil-3'-hidroksistiril keton, 3-HBPK) sentezi, onun metakrilat monomerine (3-HBPKM) dönüştürülmesi, 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA) ile kopolimerinin sentezi ile sentezlenen maddelerin FTIR ve NMR ile yapısal karakterizasyonu yapıldı. Ayrıca poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın termal ve elektriksel özellikleri çalışıldı.

## 2. Deneysel

### 2.1. Materyaller

4-asetil pridin, 3-hidroksibenzaldehit, metakriloil klorür, metanol, THF, 1,4-dioksan ve NaOH Sigma-Aldrich'den alındı ve olduğu gibi kullanıldı. AIBN, Fluka'dan satın alındı ve kullanılmadan önce metanolden tekrar kristallendirildi.

### 2.2. 4-Pridinil-3'-hidroksistiril ketonun (3-HBPK) sentezi

Kalkonun sentezi literatürden uyarlanan yöntemle yapıldı [17]. İçinde 0.60 g (4.95 mmol) 4-asetil pridin 5 mL metanoldaki çözeltisi bulunan bir reaksiyon balonuna 0.61 g (5.0 mmol) 3-hidroksibenzaldehitin 5 mL metanoldaki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon içeriği 5 °C'ye kadar soğutuldu ve sonra reaksiyon balonuna yine 5 °C'ye soğutulmuş 0.1 M NaOH çözeltisinden 15 mL sıcaklık yükseldirmeden ilave edildi. Reaksiyon içeriği 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 100 mL soğuk suya ilave edilerek ürün çöktürüldü, süzüldü ve vakum altında 60 °C de 24 saat kurutuldu. Verim 0.90 g (%81); erime noktası 179-182 °C.

FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3345, 3200 (O-H gerilmesi), 3060 (aromatik ve olefinik =C-H gerilmesi), 1686 (kalkondaki C=O gerilmesi), 1601 (aromatik C=C gerilmesi), 1235 (aromatik eterdeki C-O gerilmesi), 817 ve 758 (4-süstitüe pridin halkasındaki =C-H düzlem dışı eğilme titreşimi), 758 ve 862 (m-disüstitüe aromatik halkadaki =C-H düzlem dışı eğilme titreşimi) (in Şekil 1a).

<sup>1</sup>H-NMR (kloroform-d + DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) : 5.4 (1H, -OH), 6.5-6.7 (3H, m-disüstitüe aromatik halkadaki oksijene göre orto ve para pozisyonundaki protonlar), 8.3-8.5 (2H, pridin halkasındaki 2,6 konumundaki aromatik protonlar), 7.5-7.8 (other aromatic ring protons).

<sup>13</sup>C-APT (kloroform-d + DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm): positif sinyaller: 192 (Kalkondaki C=O karbonu), 159 (oksijenin bağlı olduğu kuarterner karbon), 152-115 (aromatik ve olefinik CH karbonları).

Detaylı atıflar Şekil 2a'da verilmektedir.

### 2.3. 4-Pridinil-3'-metakriloiloksistiril ketonun (3-HBPKM) sentezi

50 mL'lik bir reaksiyon balonuna 3-HBPK (0.450 g, 2 mmol) ve 4-(N,N-dimetilamino)pridin (0.702 g, 5.75 mmol) kondu ve 10 mL THF'da çözüldü. Çözelti 0 °C'ye soğutuldu ve 3 mL THF çözülmüş metakriloil klorür (0.228 g, 2.2 mmol) sıcaklık 5 °C'nin üzerine çıkmayacak şekilde damlatarak ilave edildi. Sıcaklık 5 °C'nin altında tutularak 3 saat karıştırıldı. Sonra oda sıcaklığında 24 süreyle karıştırmaya devam edildi. Oluşan kuarterner amonyum tuzları süzülerek ayrıldı. THF'nin birazı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra ürün aşırı miktardaki soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve vakum altında 40 °C' de 24 saat kurutuldu. Verim 0.53 g (%90), erime noktası 155-158 °C.

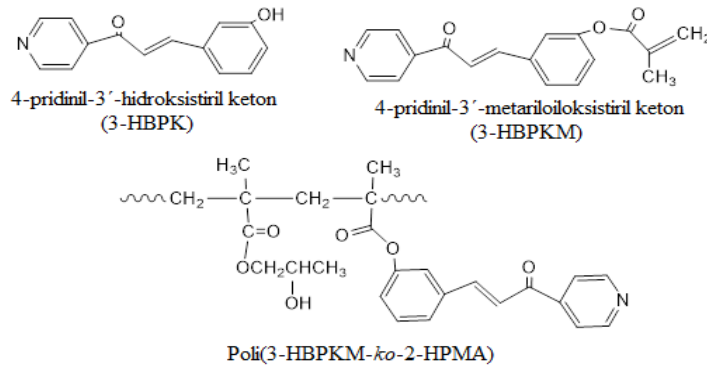
FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3065 (aromatik ve olefinik =C-H gerilmesi), 2800-2965 (alifatik C-H gerilmesi), 1735 (ester C=O gerilmesi), 1675 (kalkondaki C=O gerilmesi), 1650 (karbon-karbon çift bağ gerilmesi), 1240 [esterdeki C(=O)-O-C asimetric gerilmesi], 1154 [esterdeki C(=O)-O-C simetric gerilmesi].

<sup>1</sup>H-NMR (kloroform-d, ppm): 8.0-8.6 (pridin halkasının 2,6-pozisyonundaki aromatik protonlar), 7.7 ve 7.2 (kalkondaki olefini protonlar), 6.5-7.0 (m- disüstitüe aromatik halkadaki oksijene göre orto ve para

pozisyonundaki aromatik protonlar ve diğer aromatik protonlar), 5.5 ve 5.7 (metakrilattaki germinal protonlar) ve 1.5-2.0 (metil protonları).

## 2.4. Kalkon yan zincirli monomerin (3-HBPKM ) 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA) ile kopolimerizasyonu

İçinde 3-HBPKM'nin (0.700 g, 2.39 mmol) 1 mL 1,4-dioksan ve 0.5 mL THF'daki çözeltisi bulunan bir polimerizasyon tüpüne 2-HPMA (1.379 g, 9.56 mmol) ve toplam monomerlerin % 1 kadarını içeren 1 mL 1,4-dioksandaki AIBN çözeltisi ilave edildi. 10 dakika süreyle argon gazı geçirildikten sonra polimerizasyon tüpü kuvvetlice kapatıldı ve kopolimerizasyon 70 °C'de 5 saat süreyle gerçekleştirildi. Soğutulduktan sonra kopolimer çözeltisi biraz 1,4-dioksanla seyreltildi ve sonra polimer soğuk n-heksanda çöktürüldü, süzüldü ve saflaştırmak için yine 1,4-dioksan çözeltisinden aynı çöktürücüde çöktürüldü. Kopolimer vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu.



Şekil 1. Çalışma kapsamında sentezlenen maddeler

## 2.5. Ölçümler

İnfrared spektrumları KBr diski kullanılarak Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresinden kaydedildi. NMR spektrumları Bruker 400 MHz FT-NMR spektrometresinden tetrametil silan referansına karşı CDCl<sub>3</sub> veya DMSO-d<sub>6</sub> çözücülerini kullanılarak alındı. Kalorimetrik ölçümler Shimadzu DSC-50 cihazından 20 °C/dak ısıtma hızında yapıldı. Termogravimetrik ölçümler Shimadzu TGA-50 cihazından azot atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızında yapıldı. Daha önceki çalışmada verilen metoda göre [18] kapasitans ölçümleri yapıldı. Bunun için kopolimer bir havanda iyice toz haline getirildi ve bu ince tozdan 4 ton basınç altında 12 mm çapında ve 0.91 mm kalınlığında disk yapıldı. Diskin yüzeyine iletkenliği ve teması sağlamak için gümüş pastası sürüldü ve kapasitans ölçümleri QuaTech 7600 LRC meter impedans analizinde gerçekleştirildi. Dielektrik ölçümleri sabit sıcaklık ve farklı frekanslarda veya sabit frekans ve farklı sıcaklıklardaki ölçümlerden hesaplandı. Ayrıca alternatif akım iletkenliğinin sıcaklık ve frekansla değişimleri de incelendi.

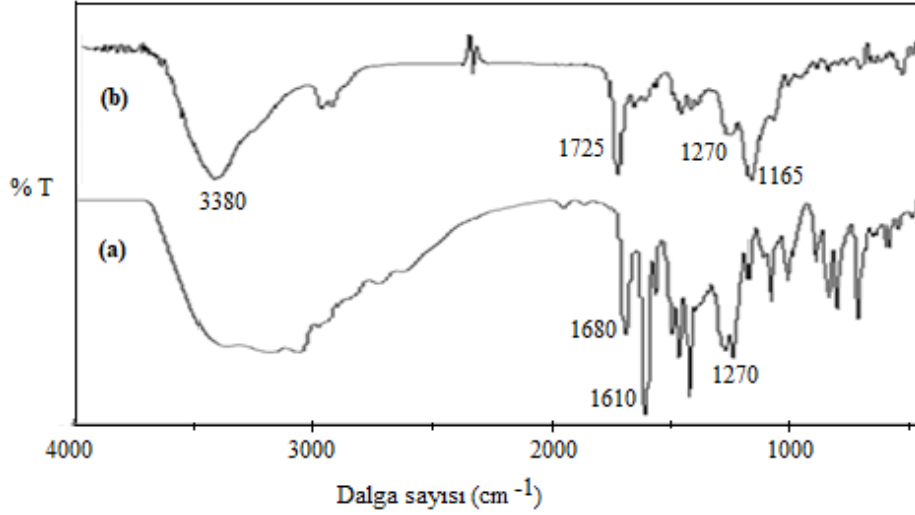
## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Sentez ve karakterizasyon

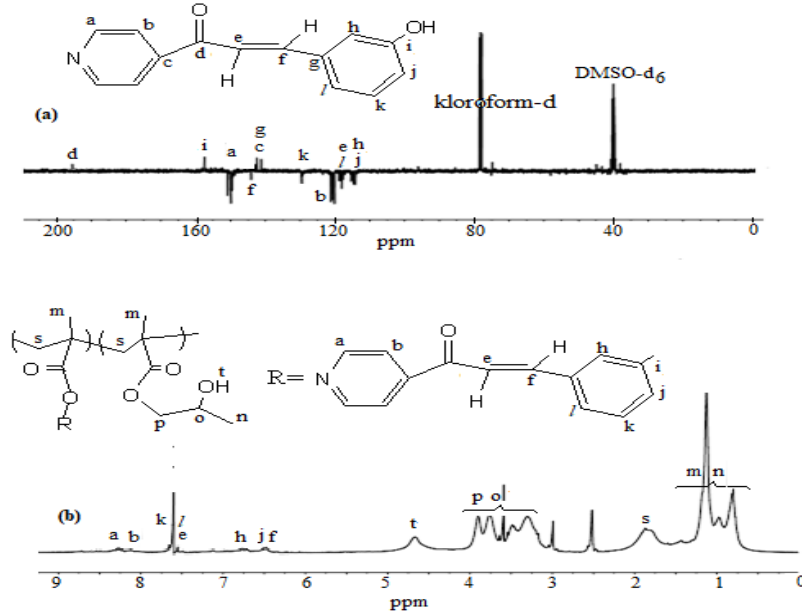
4-Pyridinyl-3'-hidroksistiril keton (3-HBPK, kalkon), 3-hidroksibenzaldehit ve 4-asetilpyridinin metanol içinde NaOH varlığındaki reaksiyonu ile sentezlendi. Kalkon yan zincirli metakrilat monomeri de (3-HBPKM) kalkonun metakriloil klorürle reaksiyonundan elde edildi. 3-HBPKM'nin 2-hidroksipropil metakrilat (2-HPMA) (başlangıç oranı: mol olarak 1:4) ile kopolimerizasyonu AIBN serbest radikal başlatıcısı yanında 70 °C'de 5 saat süreyle gerçekleştirildi.

Poli(3-HBPKM-co-2-HPMA)'ın FT-IR spektrumu (Şekil 2b), 3380 cm<sup>-1</sup> (O-H gerilmesi), 3050 cm<sup>-1</sup> (aromatik =C-H gerilmesi), 285-2980 cm<sup>-1</sup> (alifatik C-H gerilmesi) 1725 cm<sup>-1</sup> (esterdeki C=O gerilmesi), 1660 cm<sup>-1</sup> (kalkon birimlerindeki C=O gerilmesi) 1165 cm<sup>-1</sup> [ alifatik C(=O)-O asimetrik gerilmesi ve aromatik O-C(=O) simetrik gerilmesi] ve 1080 cm<sup>-1</sup> [alifatik C(=O)-O simetrik gerilmesi] karakteristik bandlarını gösterdi.

Kopolimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (Şekil 3) piridin halkasındaki azot atomuna komşu protonlar 8.0-8.5 ppm'de ve oksijene göre aromatic orto protonları ile kalkondaki karbonile göre α-konumudaki olefinik protonlar 6.5-6.7 ppm'de sinyal verdiklerini gösterdi. 7.5-7.8 ppm'deki sinyaller diğer aromatik protonlara ve kalkondaki karbonile göre β-konumundaki olefinik protona atfedildi. 3.0-4.0 ppm arasındaki sinyallerin (O=C)O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-yapısındaki protonları ve 4.7 ppm'deki yayvan sinyalin 2-HPMA birimlerindeki OH protonlarını karakterize ettiği söylenebilir. 0.8-2.0 ppm'deki sinyaller ana zincirdeki metilen protonları ve ana zincire bağlı metil protonlarına atfedildi.



Şekil 2. 3-HBPk'nın (a) ve poly(3-HBPk-co-2-HPMA)'ın (b) FT-IR spektrumları



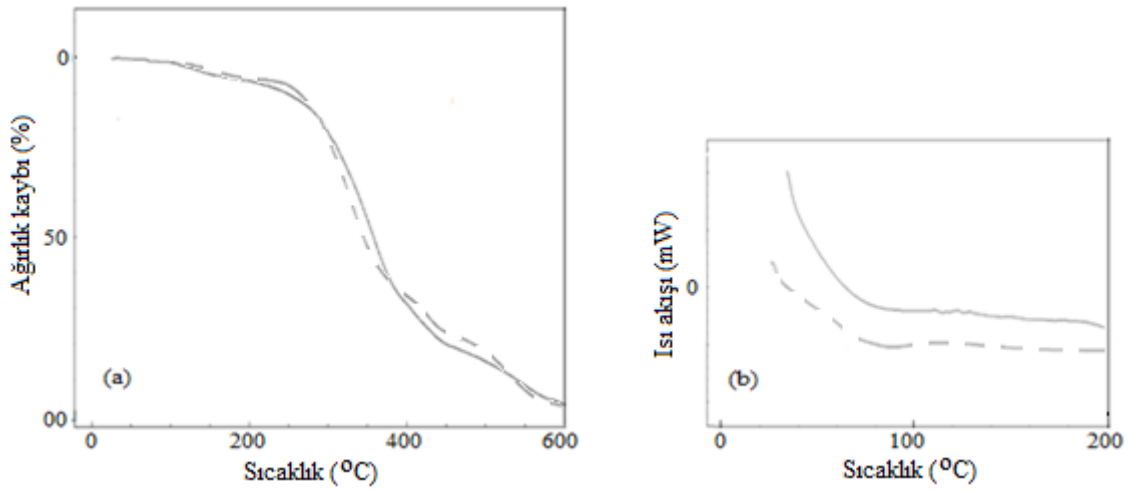
Şekil 3. (a) 3-HBPk'nın <sup>13</sup>C-APT spektrumu ve (b) poli(3-HBPk-co-2-HPMA)'ın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### 3.2. Termal inceleme

Termal inceleme TGA (Şekil 4a) ve DSC (Şekil 4b) teknikleriyle gerçekleştirildi. Termal incelemeler benzer yapıya sahip ve daha önce yayınlanan [16] 4-piridinil-4'-(2-metakrililoksi)stiril keton ve 2-hidroksipropil

metakrilatın kopolimeri, poli(PHSKM-*ko*-HPMA), ile karşılaştırmalı olarak verildi. Poli(3-HBPKM-*ko*-2-HPMA)'ın TGA eğrisi 100 °C civarında başlayan ve % 4.5 civarında bir ağırlık kaybından (muhtemelen çözücü, çöktürücüden ileri gelen) sonra hızlı ağırlık kaybının 210 °C civarında başladığını gösterdi. Parçalanmanın üç adımda olduğu birinci adımın 210-385 °C arası, ikinci adımın 385-442 °C arası ve üçüncü adımın 442-600 °C arası olduğu görüldü. Degradasyon 500 °C'de %16.4 ve 600 °C'de %3.5 artık bırakmıştır. %50 lik bir ağırlık kaybının da 355 °C gerçekleştiği görüldü. Poli(PHSKM-*ko*-HPMA) [16] biraz daha yüksek sıcaklıkta (230 °C) hızlı parçalanmaya başlamış benzer bir sıcaklıkta (350 °C) %50 ağırlık azalmasına ulaşmıştır.

DSC eğrisi Poli(3-HBPKM-*ko*-2-HPMA)'ın 79 °C civarında bir camısı geçiş sıcaklığı gösterdiği bu değerin de poli(PHSKM-*ko*-HPMA)'ınki (78 °C) [16] yaklaşık aynı olduğu görülür. Çünkü ağırlıklı olarak burada T<sub>g</sub> sıcaklığını belirleyen 2-HPMA birimleridir. Poli(2-HPMA) için kaynaklarda camısı geçiş sıcaklığı için 72 °C [19], 76 °C [20]. Hacimli bir kalkon yan grubunun kopolimerde bulunmasıyla camısı geçiş sıcaklığı poli(2-HPMA) için verilen değerlerden biraz yüksek çıkmıştır.



Şekil 4. Poli(3-HBPKM-*ko*-2-HPMA) (sürekli çizgi) ve poli(PHSKM-*ko*-HPMA)'ın (kesikli çizgi) TGA (a) ve DSC (b) eğrileri

### 3.3. Elektriksel inceleme

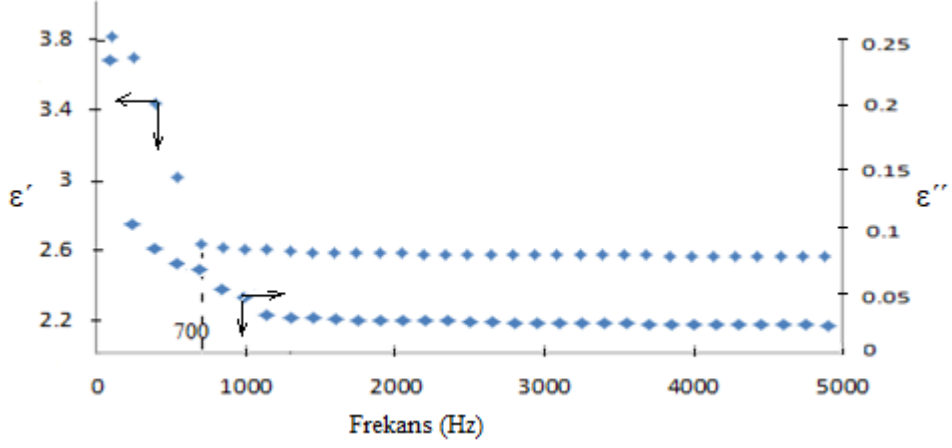
Dielektrik sabiti, bir elektrik yalıtkan madde (bir dielektrik) ile doldurulmuş bir kondansatörün kapasitesinin dielektrik madde olmadanki (vakumdaki) kapasitesine oranı olarak tanımlanan bir özelliktir. Yüksek dielektrik sabitine sahip bir madde bir elektrik alana konduğunda dielektrik hacim içinde elektrik alanını daha fazla düşürür. Başka bir ifadeyle dielektrik sabiti, bir malzemenin yük depolayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Dielektrik sabitinin büyük olması malzemenin elektrik yükünü daha uzun süre tutabilmesi demektir. Dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) aşağıdaki formül kullanılarak kapasitans ölçümlerinden hesaplanır:

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (1)$$

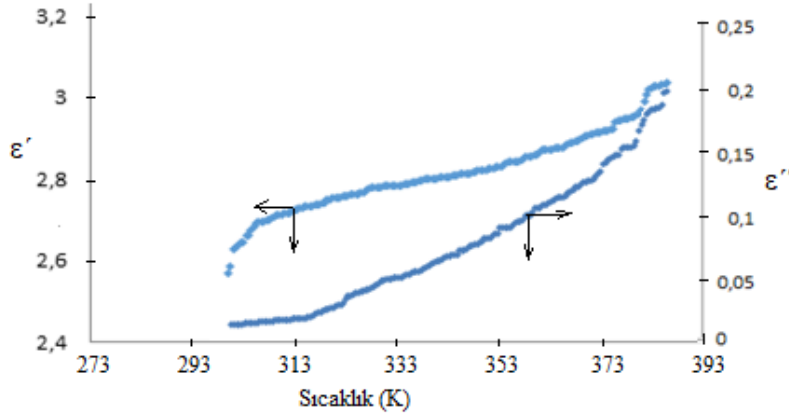
Burada  $\epsilon_0$  boşluğun geçirgenliği olup değeri  $\epsilon_0 = 8.856 \times 10^{-14}$  F/cm, C paralel kapasitans, d ve A örneğin sırasıyla kalınlığı ve yüzey alanıdır. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörünün frekansa bağlılığı Şekil 5'de verilmiştir. Frekansın 100 Hz'den 700 Hz'e yükselmesiyle dielektrik sabiti 3.82'den 2.62'ye düşmüştür. Frekansın 700 Hz'den 5000 Hz'e çıkarılmasıyla dielektrik sabiti 2.62'den sadece 2.58'e düşmüştür, yani yaklaşık sabit kalmıştır. Bu sonucun, uygulanan alanda kalıcı dipollerin çok düşük yönelme ve salınımindan ileri geldiği, yani polarizasyon etkisiyle alakalı olduğu söylenebilir [21,22]. Dielektrik maddeden yayılan enerjinin bir ölçüsü olan dielektrik kayıp faktörü frekansın 100 Hz'den 1100 Hz'e artmasıyla hızlı bir düşmesinden (0.23'den 0.03'e) sonra 5000 Hz'e kadar yaklaşık sabit kalmıştır (Şekil 5).

Kopolimerin 1 kHz sabit frekansta dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Sıcaklığın 298 K'den 385 K'e yani 87 decelik bir yükselmesiyle dielektrik sabitinin sadece 2.57 Hz'den 3.03'e yükselmesi yük taşıyıcılar ve dipollerden kaynaklanan toplam polarizasyondaki düşük artıştan ileri geldiği şeklinde yorumlanabilir [21]. Aynı sıcaklık aralığında dielektrik kayıp faktörü 0.02'den 0.20'ye artmıştır (Şekil 6).

Kopolimerin alternatif akım (AC) iletkenliğinin oda sıcaklığında 100-5000 Hz aralığında frekansla değişimi Şekil 7a'da görülmektedir. Frekansın 100 Hz'den 5000 Hz'e artırılmasıyla AC iletkenliğinin  $2.40 \times 10^{-10}$  S/cm'den  $64.57 \times 10^{-10}$  S/cm'ye arttığı görülür. Artış 1500 Hz'e kadar daha hızlı 1500-5000 Hz aralığında daha yavaştır.



Şekil 5. Poli(3-HBPKM-ko-HPMA)'ın dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ve dielektrik kayıp faktörünün ( $\epsilon''$ ) oda sıcaklığında frekansla değişimi



Şekil 6. Poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ve dielektrik kayıp faktörünün ( $\epsilon''$ ) 1 kHz sabit frekansta sıcaklıkla değişimi.

Açısal frekansa ( $\omega$ ) bağlı toplam iletkenlik,  $\sigma(\omega)$ , DC ve AC iletkenliklerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi tanımlanır [22-24]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (2)$$

Burada  $\sigma_{DC}$ , frekanstan bağımsız DC iletkenliği ve  $\sigma_{ac}(\omega)$  frekansa bağlı AC iletkenliğini gösterir.  $\sigma_{AC}(\omega)$  Almond-West evrensel güç yasasına Denklem 3 te verilen ifadeyle bağlıdır.

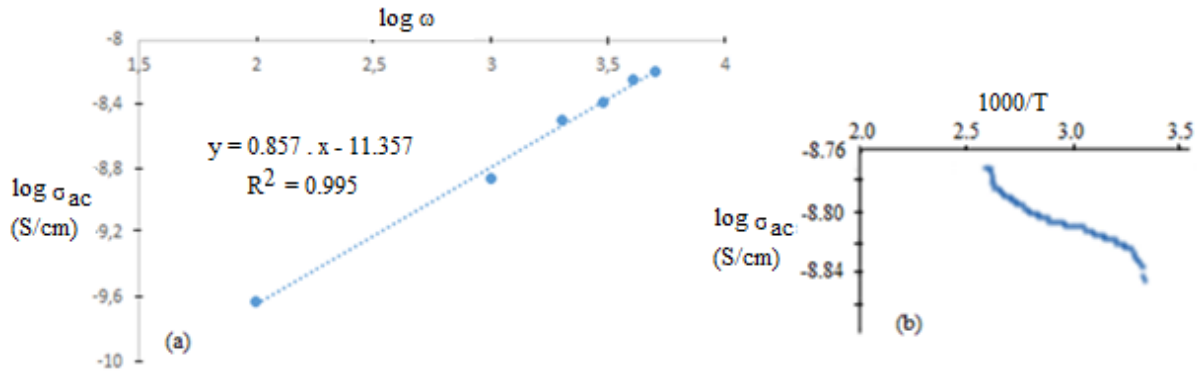
$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^n \quad (3)$$

Burada A frekanstan bağımsız, genellikle sıcaklığa bağlı ve dağılımın büyüklüğünü belirleyen bir katsayıdır.  $\omega$  Açısal frekans olup çizgisel frekansa  $\omega = 2\pi f$  ifadesiyle bağlıdır. Frekans üssü n maddeye bağlı olup AC iletkenliğin frekans bağıllığının bir ölçüsünü gösterir ve  $0 \leq n \leq 1$  sınırlar arasında değişir. Açısal frekans üssü n,  $\log \sigma_{ac}(\omega)$ 'ya karşı  $\log \omega$  grafiğinden hesaplanır (Şekil 7a). Poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın AC iletkenliği için çizilen Şekil 7a eğimi n üssünü veren bir doğrudur. Bu doğrunun denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\log \sigma_{ac}(\omega) = 0.857 \log \omega - 11.357 \quad (R^2=0.995) \quad (4)$$

Bu doğrusal ilişki oçusal frekans üssünün  $n = 0.857$ , üstel faktörün katsayısının  $A = 4.40 \times 10^{-12}$  olduğunu gösterir. Frekans üssü poli(vinil alkol/polipirol/demir-III klorür kompozitleri için 0.70 [23], (PEO)<sub>25</sub>-NaClO<sub>4</sub>+5 wt.% DMMT (montmorillanit)+ x wt.% PEG kompozitleri için artan PEG bileşimine bağlı olarak 0,796-0.875 arasında değerler bulunmuştur [24]. Bu çalışmada bulunan n üssünün  $0 < n < 1$  ifadesine uygun bir değer vermesi poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın AC iletkenliğinin Almond-West evrensel güç yasasına uyduğunu gösterir.

1 kHz sabit frekansta AC iletkenliğinin 298-385 K aralığında sıcaklığa bağlılığı Şekil 7b'de verilmiştir. 298 K'deki iletkenlik  $1.36 \times 10^{-9}$  S/cm iken 385 K'deki değer  $1.69 \times 10^{-9}$  S/cm olarak bulunmuştur. Bu değerler kopolimerin AC iletkenliğinin sıcaklıkla çok az arttığını gösterir. Yani 87 derecelik sıcaklık artışına karşılık iletkenlikteki artış sadece  $0.33 \times 10^{-9}$  S/cm kadar olmuştur. Bu değer de gösterir ki poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın AC iletkenliği ile alkali aktivasyon enerjisi çok küçüktür. 310-378 K arasından yaklaşık bir doğru geçiren eğiminden aktivasyon enerjisi tahmin edilirse yaklaşık 0.02 eV gibi bir değer bulunur. İletkenlikle alakalı aktivasyon enerjisi politiyofen için sentez zamanına bağlı olarak 0.56 ile 1.41 eV [25] arasında, polikarbonat için 0.134 [26] olarak bulunmuştur.



Şekil 7. Poli(3-HBPKM-ko-2-HPMA)'ın oda sıcaklığında Log  $\sigma_{ac}$  - Log  $\omega$  (a) ve 1 kHz'de Log  $\sigma_{ac}$  -1000 /T (K) (b) grafikleri

#### 4. Sonuçlar

Kalkon grubu taşıyan yeni bir metakrilat kopolimeri AIBN radikal başlatıcısı kullanılarak çözeltide sentezlendi. Kalkon, monomer ve kopolimerin yapısı FT-IR, 1H-NMR ve 13C-APT teknikleriyle karakterize edildi. Termal karakterizasyon, kopolimerin camsı geçiş sıcaklığının 79 °C, uçucu madde veren temel parçalanmaya başlama sıcaklığının 210 °C ve 500 °C'deki artışın % 16.4 olduğunu gösterdi. Elektriksel inceleme, kopolimerin dielektrik sabiti ve AC iletkenliğinin sıcaklığa çok az bağlı olduğunu gösterdi. Buna karşılık bu özelliklerin oda sıcaklığında özellikle düşük frekanslarda frekansa önemli ölçüde bağlı olduğu görüldü. Dielektrik sabiti 100-700 Hz aralığında frekansla önemli ölçüde düşerken, AC iletkenliği 100-1500 Hz aralığında frekansla hızlı arttı.

#### Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi (FÜBAP) tarafından FF.16.03 nolu proje olarak desteklenmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Yerragunta V, Kumaraswamy T, Suman D, Anusha V, Patil, Samhitha T. A review on Chalcones and its importance. Pharma.Tutor 2013; 1(2): 54-59.
- [2] Chavan B B, Gadekar A S, Mehta P P, Vawhal P K, Kolsure A K, Chabukswar A R. Synthesis and Medicinal Significance of Chalcones- A Review. Asian J Biomed Pharma Sci 2013; 6(56): 01-07.



- [3] Rusu E, Oncius M. Polycondensates of 2'-(Chalcone-4-Oxy)-Ethyl-3,5-Diaminobenzoate with Some Aromatic Dicarboxylic Acids, *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2005; 42: 1025–1036.
- [4] Kaniappan K, Murugavel SC. Synthesis and Characterization of Photosensitive Phosphorus Based Polymers Containing  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones in the Main Chain. *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2005; 42: 1589–1602.
- [5] Selvam P, Babu KC, Penlidis A, Nanjundan Dr S. Copolymers of 4-(3',4'-Dimethoxycinnamoyl)phenyl Acrylate and MMA: Synthesis, Characterization, Photocrosslinking Properties, and Monomer Reactivity Ratios. *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2004; A41(7): 791–809.
- [6] Faghihi K, Hajibeygi M, Shabani M. Synthesis and Characterization and Optically Active Poly(amide-imide)s Based on N,N-(pyromellitoyl)-bis-L-amino acid and Dibenzalacetone Moiety in the Main Chain: Synthesis and Characterization, . *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2010; 47: 144-153.
- [7] Rehab A. Studies of Photoreactive Poly(Norbornene Derivatives) Bearing Chalcone Units, . *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2003; A40(7): 689-703.
- [8] Perundevi TS, Jonathan DR, Kothai S. Synthesis And Characterization of Certain Photocrosslinkable Random Copolyesters With Bischalcone Moiet. *Int J Adv Research* 2015; 3(3): 1147-1154.
- [9] Nanjundan S, Selvamalar CSJ. Synthesis, Characterization and Photocrosslinking Properties of Poly(1-(4-Methacrylamidophenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-1-en-3-one. *JMS Part A: Pure and Appl Chem* 2006; 43: 1189-1203.
- [10] Balaji R, Nanjundan S. Studies on Photosensitive Homopolymer and Copolymers Having a Pendant Photocrosslinkable Functional Group. *J Appl Polym Sci* 2002; 86: 1023–1037.
- [11] Tamilvanan M, Pandurangan A, Subramanian K, Reddy BSR. Synthesis and characterization of mono- and di-methoxy substituted acrylate polymers containing photocrosslinkable pendant chalcone moiety. *Polym Adv Technol* 2008; 19: 1218–1225.
- [12] Balajia R, Grande D, Nanjundan S. Photoresponsive polymers having pendant chlorocinnamoyl moieties: synthesis, reactivity ratios and photochemical properties. *Polymer* 2004; 45: 1089–1099.
- [13] Rehab A, Salahuddin N. Photocrosslinked polymers based on pendant extended chalcone as photoreactive moieties. *Polymer* 1999; 40(9): 2197-2207.
- [14] Ayaz N, Bezzin F, Demirelli K. Polymers Based on Methacrylate Bearing Coumarin Side Group: Synthesis via Free Radical Polymerization, Monomer Reactivity Ratios, Dielectric Behavior, and Thermal Stabilities. *ISRN Polym. Sci.*, Article 2012; 1-13. ID 352759, doi:10.5402/2012/352759.
- [15] Pandey AS, Dhar R, Achalkumar AS, Yelamaggad CV. (2011). Thermodynamic, optical and dielectric properties of the twisted grain boundary phases of the homologous series of 4-n-alkyloxy-4'-(cholesteryloxy-carbonyl-1-butyloxy) chalcone. *Liquid Crystals* 2011; 38(6): 775–784.
- [16] Aygün EN, Coşkun M. Poly[4-pyridinyl-4'-(2-methacryloyloxyethoxy)styryl ketone-co-2-hydroxypropyl methacrylate]: Synthesis, Characterization, Thermal and Electrical properties, and Photocrosslinking behavior, *El-Cezeri J. Sci. Eng.* 2018; 5(8): 24-34.
- [17] Tamilvanan M, Pandurangan A, Reddy BSR, Subramanian K. Synthesis, characterization and properties of photoresponsive polymers comprising photocrosslinkable pendant chalcone moieties. *Polym Int* 2007; 56: 104–111.
- [18] Coşkun M, Seven P. Synthesis, characterization and investigation of dielectric properties of two-armed graft copolymers prepared with methyl methacrylate and styrene onto PVC using atom transfer radical polymerization. *React Funct Polym* 2011; 71: 395-401.
- [19] CROW logo Polymer Properties Database, Copyright © 2015 polymerdatabase.com.
- [20] <http://www.polysciences.com/skin/frontend/default/polysciences/images/logo.png>, CAS#: 25703-79-1.
- [21] So HH, Cho JW, Sahoo N G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *Eur Polym J* 2007; 43: 3750–3756.
- [22] Dutta P, Biswas S, Biswas GM, De S K, Chatterjee S. The dc and ac Conductivity of Polyaniline and Polyalcohol Blends. *Synth Met* 2000; 122: 455-461.
- [23] Harun M H, Saion E, Kassim A, Hussain M., Mustafa IS, Ali Omer, MA. Temperature Dependence of AC Electrical Conductivity of PVA-PPy-FeCl<sub>3</sub> Composite Polymer Films. *Malaysian Polym J (MPJ)* 2008; 3(2): 24-31.
- [24] Pradhan DK, Choudhary RNP, Samantaray BK. Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes. *Int J Electrochem Sci* 2008; 3: 597–608.
- [25] Olayo MG, Cruz G J, López S, Juan Morales J, Olayo R. Conductivity and Activation Energy in Polymers Synthesized by Plasmas of Thiophene. *J. Mex. Chem. Soc.* 2010; 54(1): 18-23.
- [26] Al-Ramdin Y, Zihlif A M, Elimat Z M, Ragosta G. Dielectric and AC Electrical Conductivity of Polycarbonate Kaolinite Composites. *J Thermoplast Comps Materials* 2009; 22: 617-632.



## Bazı Koordinasyon Bileşiklerinde Ligand Alan Yarılması ve Spin Geçişlerinin İncelenmesi

Serdar ALTIN<sup>1</sup>, Serkan DEMİREL<sup>2\*</sup>, Ali BAYRI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 44280 Malatya, Türkiye

<sup>2</sup> Iğdır Üniversitesi, Elektrik ve Enerji Bölümü, 76002 Iğdır, Türkiye

<sup>1</sup> serdar.altin@inonu.edu.tr, <sup>2</sup> demirel.srkn@gmail.com, <sup>3</sup> ali.bayri@inonu.edu.tr

(Geliş/Received: 18/05/2018;

Kabul/Accepted: 02/04/2019)

**Öz:** Metal içeren organik ve anorganik yapılarda elektron konfigürasyonu metalin çevresindeki ligand alan kuvvetine bağlı olarak değişebilmektedir. Bu durum üretilen malzemelerin spektroskopik özelliklerinin yanında manyetik ve elektriksel özelliklerini de güçlü bir şekilde etkilemektedir. Metal iyonunun yapısı ile birlikte son yörüngedeki elektronların dizilişi ve buna bağlı olarak metali çevreleyen ligandın kuvveti, orbitallerin yarılmasında en önemli parametrelerden biridir. Metal çevresindeki ligandların simetrik olmaması da eksensel olarak yarıma enerjilerini etkilemekte ve elde edilen komplekslerin özelliklerini değiştirmektedir. Metal-ligand bağ açısındaki çok küçük değişimler d orbitallerinin yarılmasını ve dolayısı ile elektronların dizilişini etkilemekte ve dolayısı ile manyetik ve UV özelliklerini kontrol etmektedir. Her iki açıdan da bu tür malzemelerin birçok teknolojik uygulamalarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Spin geçişleri, renk, organometalik kompleksler.

### Ligand Field Splitting and Spin Conditioning Transitions in Some Organometallic and Inorganic Compounds

**Abstract:** The configuration of electrons can change in metal-containing organic and inorganic structures depending on the ligand area around the metal. This strongly affects the magnetic and electrical properties as well as the spectroscopic properties of the produced materials. The arrangement of the electrons in the final orbit with the structure of the metal ion, and the strength of the ligands surrounding the metal is one of the most important parameters in the cleavage of electrons. The lack of symmetry of the ligands around the metal that affects axially splitting energies and changes the properties of the synthesized complexes. Very small changes in the metal-ligand bond angle affect the shape of the d-orbits and the location of the electrons and thus control the magnetic and UV properties. In both respects, it provides for the emergence of many technological applications of such materials.

**Key words:** Spin transitions, colour, organometallic complex

#### 1. Giriş

Metal içeren anorganik ve organometalik bileşiklerin özellikleri bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Bu tür bileşikler genel olarak metal merkezi ve ligand olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. Burada ligandın kuvveti ve metal ile yaptığı bağ tipi, bağ uzunluğu metalin değerlik elektronlarının sayısı ve dizilişi elde edilen bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini direk etkilemektedir [1-4].

Bunların yanında metalin çevresindeki ligandların uzaydaki yönelimleri metalin değerlik elektronlarının dizilişini direk etkileyen bir etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Burada örnek olarak oktahedral, karedüzlem, tetragonal alanda metal merkezinin düzenlenimi metalin diğer özellikleri yanında spin konfigürasyonunu etkileyen, manyetik ve renk özelliklerini değiştiren bir özellik olarak görülür [5,6].

Bu çalışmada metal merkezlerinin ve ligandın özelliklerine göre renk ve spin özelliklerinin nasıl değiştiği tartışılacaktır.

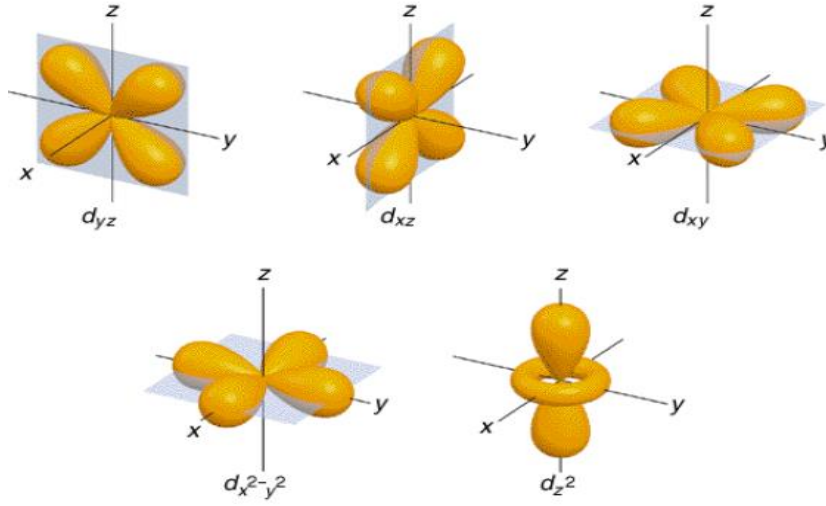
#### 2. Metal ve Ligand Etkileşimi

Organometalik ve anorganik bileşik ve komplekslerin yapısını oluşturan en önemli yapıtaşlarından birisi olan metaller elektrik ve ısıyı iyi iletirler ve bu duruma en önemli katkı son yörüngelerindeki elektronların sayısı ve düzenlenimi olarak görülebilir. Manyetik açıdan metal iyonları incelendiğinde son yörüngelerindeki d-orbitalleri

\* Sorumlu yazar: [demirel.srkn@gmail.com](mailto:demirel.srkn@gmail.com). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0002-4590-907X, <sup>2</sup> 0000-0003-1158-4956, <sup>3</sup> 0000-0002-8197-1604

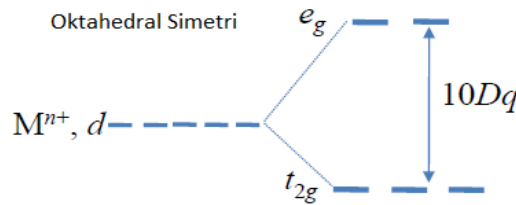
kısmen ve yarı dolu olanlar paramanyetik, çiftlenmiş şekilde tam dolu olanlar ise diyamanyetik özellik gösterir [7-10].

Burada organometalik ve anorganik bileşiklerde dikkat edilmesi gereken en önemli özelliklerinden birisi ise bunların metaldeki ligand kuvvetine bağlı olarak elektron dağılımının değişmesi ile farklı renkler sergilemesidir. Bunun temelinde ise değişik oksidasyon basamağında bulunabilmeleri olarak görülebilir. Geçiş metallerinde özellikle Mn elementinde tüm oksidasyon basamaklarını görmek mümkündür. Çoğu argümanlar 4d ve 5d geçiş metalleri için de geçerli olmakla beraber bazı parametrelerin değişeceği ve dolayısı ile 3d ye göre bazı sapmaların olası olması gerektiği göz ardı edilmemelidir. Birinci sıra geçiş metallerinde elektron konfigürasyonu genellikle  $[Ar]4s^23d^n$  olacak şekilde orbitallere yerleşir. Tüm d orbitallerinde olduğu gibi 3d orbitalleri de 5'li dejeneredir. Yani serbest iyonda elektronların gezdiği bölgeleri temsil eden 5 farklı fonksiyon aynı enerjiye sahiptir. Bu fonksiyonlarda elektronlar yer almaya başlayınca toplam enerjiyi minimuma indirme koşulları devreye girer. Bunlar da bilindiği gibi Pauli dışarlama ilkesi ve Hund kurallarını içerir. Ancak eğer iyon serbest değil de bir ortam içerisinde ise durum biraz değişebilir. Bilindiği gibi d elektronları ortamdaki ligandların elektron bulutları ile etkileşir ve dolayısı ile de bu dejenerelik bozulur. Oluşan yapının geometrisine bağlı olarak dejenerelik azalır. Böyle bir durumda elektronların orbitallere yerleşmesi serbest iyona göre farklılıklar gösterecektir (Şekil 1).



Şekil 1. d-Orbitallerinin sınır yüzey diyagramları [11].

Eğer d orbitalleri tamamen dolu değil ise, daha düşük enerji seviyesinde hareket eden bir elektron uygun bir foton soğurarak daha yüksek enerjili duruma geçebilir. Bu geçiş sadece d orbitalleri için değil, ligandan metale ve metalden liganda doğru olabilir. Tüm bu geçişler genellikle görünür bölgeye düştüğü için çoğu komplekslerin renklerinin nedeni bu geçişlerdir. Dejenereliğin bozulmasının temel nedeni tamamen elektrostatik etkileşimlerdir. Oktahedral alanda d yörüngelerini göz önüne alalım. Bu durumda d-orbitalleri Şekil 2' de görüldüğü gibi ikiye yarılr.



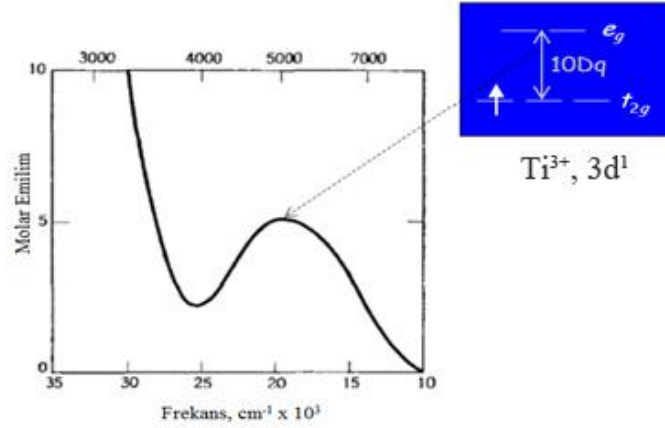
Şekil 2. Oktahedral alanda  $t_{2g}$  ve  $e_g$  orbitallerinin enerji değişimi [11,12].

Molekül içerisinde oktahedral alan için d-yörünge elektronlarının uzaysal bulunma bölgelerine bakılınca bu yörüngelerin neden bu şekilde yarılması gerektiği daha kolay sezilecektir. Ligand alan gücüne göre bu 5 eş enerjili durum 2'ye yarılacaktır. Oktahedral alanda 3'lü dejenerate  $t_{2g}$  orbitali 2'li dejenerate  $e_g$  orbitaline göre daha düşük

enerji durumunda olacaktır. Buradaki  $t_{2g}$  ve  $e_g$  isimlendirmeleri tamamen grup teoritiksel isimlendirmelerden gelmektedir. Tetrahedral bir alanda ise bu orbital isimleri  $t_2$  ve  $e$  olup enerjilerindeki değişim oktahedraldeki durumun tersi olacaktır. İki enerji seviyesi arasındaki fark  $10 Dq$  veya  $\Delta_0$  olarak adlandırılır. Tetrahedral alan oktahedral alana göre  $4/9$  oranında daha zayıftır.

### 3. UV-Spektrumunda Ligand Alan Kuvvetine Bağlı Olan Değişimler

Elektronlar tam dolu olmayan d yörüngesine yerleşmeye başlarken serbest iyonla göre farklılıklar gösterecektir. Yukarıda bahsedildiği gibi iki enerji seviyesi arasındaki farka göre Hund kuralından sapmalar gözlemlenebilir. Bu durum daha çok  $d^4$ - $d^7$  elektronu içeren metalallerde karşılaşılan bir durumdur. Bu durumdan önce bileşiklerin rengi ile ilgili durumlardan kısaca bahsedelim. Bilindiği gibi  $Ti^{3+}$  iyonu  $d^1$  elektronuna sahiptir. Oktahedral bir alanda bu bir elektron  $t_{2g}$  orbitalinde yer alır. Eğer  $t_{2g}$  ve  $e_g$  enerji aralığına uyan bir elektromanyetik ışık böyle bir sistem tarafından soğrulursa  $t_{2g}$ 'deki elektron  $e_g$  orbitallerinden birinde hareket etmeye başlayacaktır. Böyle bir yapının üzerine beyaz ışık gönderilince genellikle ışık küresindeki bu bölgeye karşılık gelen frekans soğurulacağından beyaz ışık artık tam anlamı ile yansıtılmayacaktır. Dolayısı ile böyle bir bileşiğin rengi, soğurulan renk dışındaki bileşim olan bir renk ile gözükülecektir. Renkli gözükmesinin temel nedeni bu ve ya ligand-metal ya da metal-ligand yük geçişlerinden kaynaklıdır. İşte bu enerji farkı görünür bölgeye denk gelmekte olup gözümüzün bu bileşikleri farklı renkte görmesinin altındaki en temel neden budur. Genellikle metalin d elektronları arasındaki geçişler ligand-metal ya da metal-ligand geçişlerinden farklılıklar gösterir. Bu farklılıklar sadece frekans bazında değil aynı zamanda soğurulma şiddeti bakımında da farklılıklar gösterir. Genellikle d-d geçişlerinde operatif olan seçim kuralları ligand-metal veya metal-ligand geçişlerinde operatif olmayacaktır. Bu da özellikle soğurulma spektrumunda çok büyük absorpsiyon farklılıklarının doğmasına neden olacaktır.  $Ti^{3+}$  durumuna dönersek, bu bileşik için absorpsiyon spektrumunu Şekil 3'de vermişizdir.



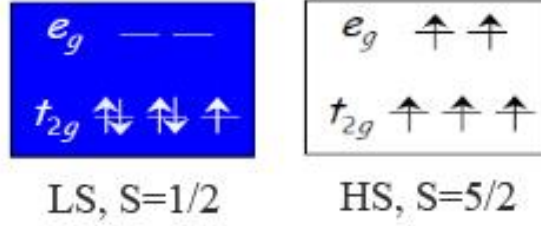
Şekil 3.  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  bileşiğinin optiksel absorpsiyon spektrumu [11,12].

### 4. Koordinasyon Bileşiklerinde Spin Konfigurasyonu

Özellikle  $d^4$ - $d^7$  elektron sayılarına sahip iyonlar için ligand alan yarılması çok daha önemlidir. Çünkü alanın zayıf veya güçlü olmasına göre iki hatta simetri bozukluklarını da göz önüne alırsak üç farklı elektron konfigürasyonu ile karşılaşmak mümkündür. Simetri bozulmasını bir kenara bırakıp sadece  $O_h$  geometriye sahip bir bileşik için zayıf alan ve güçlü alan yarılmalarını göz önüne alalım. Alanın gücüne göre elektron konfigürasyonu iki şekilde olabilir:

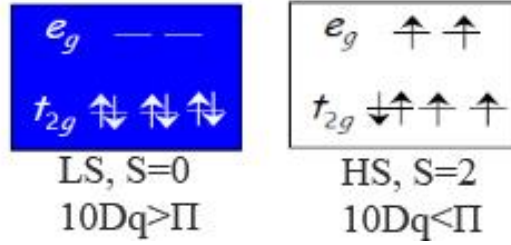
1-Düşük alan durumu: Bu durumda elektronlar tıpkı serbest iyonda olduğu gibi Pauli dışarlama ilkesi ve Hund kurallarına göre orbitallere yerleşecek ve dolayısı ile de maksimum spin (HS) manyetik momentine sahip olacaklardır. Bunlara yüksek spin kompleksleri de denmektedir.

2-Yüksek alan durumu: Bu durumda iki orbital arasındaki enerji farkı o kadar büyüktür ki Hund kurallarını işletmek artık mümkün değildir. Böyle bir durumda spin manyetik momentini serbest iyondakinden çok farklıdır. Böyle komplekslere düşük spin (LS) kompleksleri de denmektedir. 5 elektrona sahip  $d^5$  iyonu için bu iki durum aşağıdaki şekilde özetlenebilir:



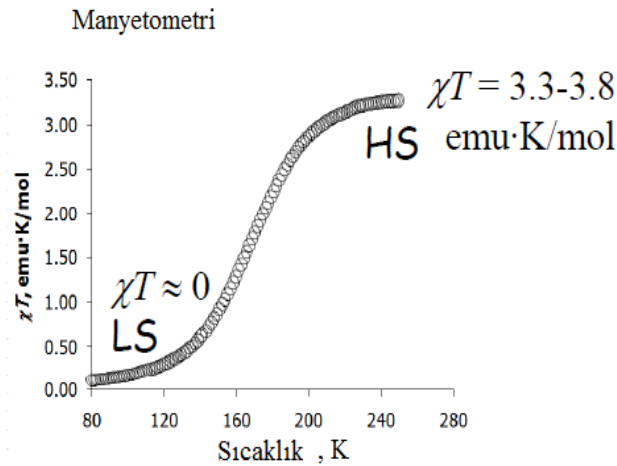
Şekil 4. d5 konfigürasyonlu iyon için LS ve HS durumları [12-14].

iki spin durumu arası geçiş spin geçişi (spin crossover) olarak adlandırılır. Bir bileşikte HS den LS'ye veya LS'den HS'ye geçiş gözlemlenebilir. Bu geçiş genellikle sıcaklık basınç veya fotouyarılmalar ile sağlanır. Literatürde daha çok demirli bileşikler ile ilgili çalışmalar karşımıza çıkmaktadır. Bunun da temel nedeni, hem demirin ucuzluğundan hem de pratik açıdan diğerlerine göre daha kolay spin-crossover gözlenmesinden kaynaklanmaktadır. Fe(II) için HS ve LS spin konfigürasyonu aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

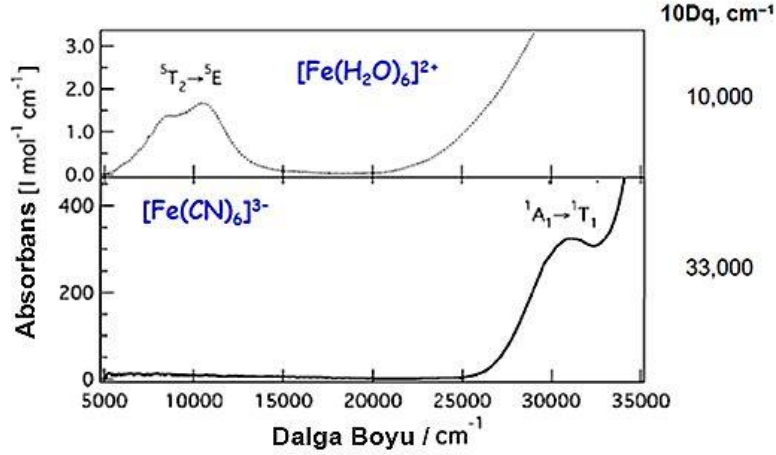


Şekil 5. Fe(II) için LS ve HS durumları [12-14].

Burada  $\Pi$  spin pairing (spin eşleme) enerji olarak adlandırılır. Düşük spinli durumlara bakıldığında genellikle demir-ligand bağ uzunlukları 1.9-1.95 Å iken yüksek spin durumlarında bu uzunluk 2.15-2.20 Å mertebesindedir. Dikkatli bir analiz yapıldığında  $10Dq_{HS} < 10,000 \text{ cm}^{-1}$  veya  $10Dq_{LS} > 23,000 \text{ cm}^{-1}$  ise, spin geçişinin (spin-crossover) mümkün olduğu gözlemlenmiştir [13,16]. Demir'in manyetik duyarlılığı ölçüldüğünde yüksek spin ve düşük spin durumları için aşağıdaki gibi bir değişim gösterir(Şekil 6). Buna ek olarak UV-spektrumundaki değişim de Şekil 7' de verilmiştir. Görüldüğü gibi spin konfigürasyonundaki değişim hem UV spektrumunda yani renginde değişime neden olurken manyetik özelliklerini de direkt etkilemektedir.

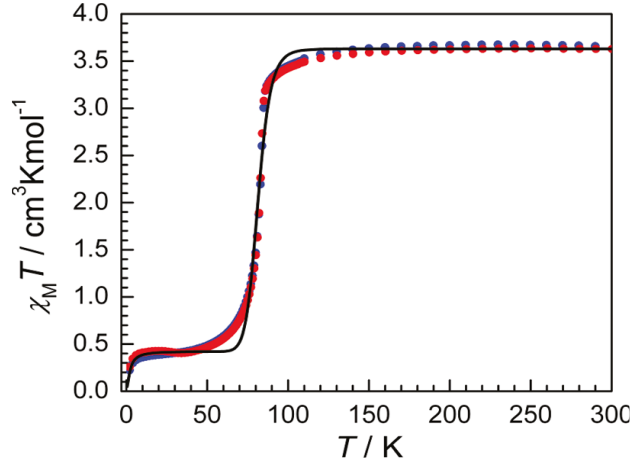


Şekil 6. Sıcaklığın fonksiyonu olarak duyarlılık değişimi [15].



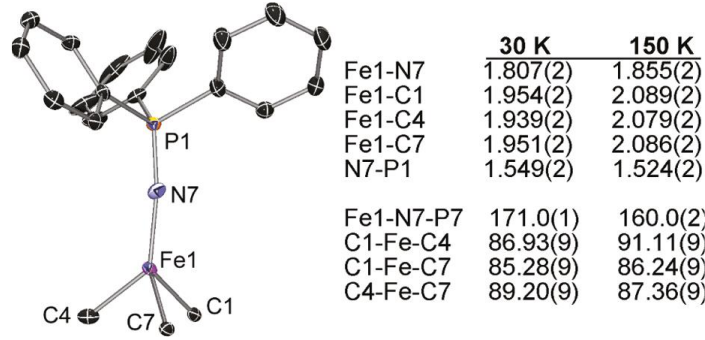
**Şekil 7.** Yüksek spin ve Düşük spin Fe(II) komplekslerinin UV-Viz spektrumu [16]. Burada  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  bileşiğinde izinsiz bir geçiş olduğu şiddet çok azdır ve y eksenindeki skala büyütülerek sunulmuştur.

Bu tür spin geçişleri daha çok 6'lı koordinasyona sahip bileşiklerde gözlenmekte olup 4'lü koordinasyonda çok fazla karşılaşılan bir durum değildir. Literatür çalışmaları incelendiğine spin geçiş özellikleri 4-lü koordinasyon bileşiklerinde nadiren gözlenmektedir. Bu duruma örnek olarak  $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Fe-NdPPh}_3$  kompleksi verilebilir. Bu kompleksin üretim tekniği ve karakterizasyonu [17] nolu referansta detaylı olarak verilmektedir. Sentezlenen 4 koordinasyonlu bu bileşiğin 80K civarında bir spin crossover gözlemlendiği tespit edilmiştir ve bu durum Şekil 8' de açıkça gözlenmektedir [17].



**Şekil 8.**  $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Fe-NdPPh}_3$  kompleksinde spin geçiş özelliği [17].

Burada manyetik duygunluk şeklinde görüldüğü gibi bir değişim göstermektedir. Her ne kadar spin crossover davranış önemli olsa bile bu kadar düşük bir sıcaklıkta gözlenmesi teknolojik olarak çok da kullanışlı bir durum değildir. Bu geçiş sıcaklığını oda sıcaklıklarına yaklaştırmak için bileşiğe ekstra eklemeler bu bileşiği teknolojik açıdan da popüler yapacağı kanaatindeyiz. Karakterizasyonu yapılan bu bileşikte demir ligand bağ uzunlukları ve bazı bağ açıları Şekil 9 da verildiği gibi tespit edilmiştir. Daha çok spin crossover'ın olduğu sıcaklık değerlerinde demir-karbon ve demir-azot bağlarının kısaldığı açıktır. Görüldüğü gibi Fe(II)'nin hem karbonlarla hem de azot ile yaptığı bağlarda anlamlı bir değişim söz konusudur. Magnetik açıdan bakıldığında, eğer bu bağları başka bir ligand takarak değiştirebilir isek bu magnetik spin crossover sıcaklığını pek ala farklı sıcaklıklarda görebilmemiz mümkün olabilecek gibi gözükmektedir. Özellikle Fe(II)'ye azotun olduğu bağ üzerinden N-Heterocyclic ligand bağlar isek demir üzerindeki yük yoğunluğunu değiştirme imkanımız olacaktır. Nümerik hesaplamalar bu bağların böyle bir ligand ile değişmesi durumunda bağ uzunluklarında anlamlı değişimler olacağını göstermektedir. Sentez çalışmaları devam etmekte olup yakın bir zamanda tamamlanıp manyetik analizi ile literatüre kazandırılacaktır.



Şekil 9. PhB(MesIm)<sub>3</sub>Fe-NdPPh<sub>3</sub> kompleksinde spin-crossover sıcaklıklarında belirlenen bağ uzunlukları [17].

## 5. Sonuç ve Yorum

Çalışma kapsamında organometalik komplekslerde metal iyonunun elektronlarının ligand ile etkileşimleri tartışılarak bu etkileşmeler sonucunda bileşiklerin fiziksel değişimleri incelenmiştir. Özellikle renk kavramının bu tür bileşiklerde nasıl oluştuğu, bir malzemenin renginin nasıl kontrol edileceği ve temel mekanizması tartışılmıştır. Bununla birlikte d-orbitallerinde elektronların dizilişi manyetik etkiler özellikler açısından sistemin paramanyetik ya da diyamanyetik olduğunu belirleyen bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum aslında metal komplekslerinde kullanılan ligandın kuvvetli alan ya da zayıf alan ligandı olmasına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Yani metal-ligand bağ açısındaki çok düşük değişimler d-orbitallerinin yarılmaları ve elektronların dizilişini etkilemekte dolayısı ile manyetik ve UV özelliklerini kontrol etmektedir. Her iki açıdan da bu tür malzemelerin birçok teknolojik uygulamalarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

## Kaynaklar

- [1] Alfredo T-F, Whetten RL, and Miguel J-Y. Ligand Effects on the Structure and the Electronic Optical Properties of Anionic Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> Clusters. *J Phys Chem C* 2013; 117: 20867-20875.
- [2] Kitchin JR, Nørskov JK, Barteau MA, and Chen JG. Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces. *Phys Rev Lett* 2004; 93: 156801.
- [3] Cotton FA, Carlos AM, Walton RA. Multiple Bonds between Metal Atoms. Springer-Verlag New York, 2005.
- [4] Brill AS. Transition Metals in Biochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
- [5] Poblet JM, López X and Bo C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. *Chem Soc Rev* 2003; 32: 297-308.
- [6] Ohkoshi S-I, Imoto K, Tsunobuchi Y, Takano S and Tokoro H. Light-induced spin-crossover magnet. *Nature Chem* 2011; 3: 564-569.
- [7] Mazin II and Singh DJ. Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites. *Phys Rev B* 2006; 56: 2556.
- [8] Spain EM and Morse MD. Bond strengths of transition-metal dimers: titanium-vanadium(TiV), vanadium dimer, titanium-cobalt (TiCo), and vanadium-nickel (VNi). *J Phys Chem* 1992; 96: 2479-2486.
- [9] Ditchfield R. Molecular Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility. *J Chem Phys* 1972; 56: 5688.
- [10] Maki K. Effect of Pauli Paramagnetism on Magnetic Properties of High-Field Superconductors. *Phys Rev* 1996; 148: 362.
- [11] Manfred R. Challenges in Molecular Structure Determination. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Springer, 2012.
- [12] Kallies B and Meier R. Electronic Structure of 3d [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> Ions from ScIII to FeIII: A Quantum Mechanical Study Based on DFT Computations and Natural Bond Orbital Analyses. *Inorg Chem* 2001; 40: 3101-3112.
- [13] Launay J-P, Verdagner M. Electrons in Molecules. From Basic Principles to Molecular Electronics, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [14] Jørgensen CK. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. Pergamon, Oxford UK, 1962.
- [15] König E and Madeja K. Unusual magnetic behaviour of some iron(II)-bis-(1,10-phenanthroline) complexes. *Chem Comm* 1966; 3: 61-62.
- [16] Hauser A. Ligand field theoretical considerations. *Top Curr Chem* 2004; 233: 49-58.
- [17] Scepaniak JJ, Harris TD, Vogel CS, Sutter J, Meyer K, and Smith JM. Spin Crossover in a Four-Coordinate Iron(II) Complex. *J Am Chem Soc* 2011; 133: 3824-3827





## Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi

### Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

Biz aşağıda gerekli bilgileri bulunan,

[Yazarların Adı / Author names]

.....

.....tarafımızdan yazılmış,

[Makale Adı / Article title]

.....

.....

başlıklı makale içeriği, sunduğu sonuç, bilgi, bulgu ve yorumları konusunda, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'nün hiç bir sorumluluk taşımadığını kabul ederiz.

Sunduğumuz makalenin orijinal olduğunu; herhangi bir başka dergiye yayınlanmak üzere gönderilmediğini; daha önce yayınlanmadığını; tümüyle yada bir bölümü herhangi bir kongre/sempozyum da sunulup fakat tam metin olarak basılmadığını ve orijinal telif hakkı devri formu ile birlikte Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü'ne gönderildiğini garanti ederiz.

Makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederek sorumluluğu üstlenir ve imza ederiz. Bu vesileyle makalenin telif hakkı Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne devredilmiştir. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayınlanabilmesi konusunda yetkili kılınmıştır. Bununla birlikte yazarların aşağıdaki hakları saklıdır:

Aşağıdaki ve diğer bütün durumlarda makalenin Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi tarafından yayımlandığına dair referans verilmelidir.

1. Telif Hakkı dışında kalan patent v.b. bütün tescil edilmiş haklar.
2. Makaleyi satmamak koşulu ile kendi amaçları için çoğaltma hakkı.
3. Yazarın gelecekteki kitaplar ve dersler gibi çalışmalarında; makalenin tümü ya da bir bölümünü ücret ödemeksizin kullanma hakkı.

**Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor:** (Sorumlu yazar/Corresponding author\*)

Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names

İmzası / Signature

Tarih / Date

1 .....

2 .....

3 .....

4 .....

5 .....

**NOT:** Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Lütfen formu doldurunuz, imzalayınız ve aşağıdaki adrese metinle birlikte gönderiniz.

Adres: Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 23119-Elazığ.