

**III. ULUSLARARASI  
BİLİMSEL VE MESLEKİ  
ÇALIŞMALAR KONGRESİ – FEN VE SAĞLIK  
(BILMES SH 2019)  
TAM METİN BİLDİRİ KİTABI**



**III. INTERNATIONAL  
SCIENTIFIC AND VOCATIONAL  
STUDIES CONGRESS – SCIENCE AND HEALTH  
(BILMES SH 2019)  
FULL TEXT BOOK**

**EYLÜL / SEPTEMBER 2019**

---

Kitabın Adı: III. Uluslararası Bilimsel ve Mesleki Çalışmalar  
Kongresi -Fen ve Sağlık Tam Metin Bildiri Kitabı

ISBN: 978-605-82164-7-1

Hazırlayanlar: Tolga YÜCEHAN

e-mail: [tolgayucehan@gmail.com](mailto:tolgayucehan@gmail.com)

Umut SARAY

e-mail: [umutsaray@gmail.com](mailto:umutsaray@gmail.com)

Yayın Tarihi: 05.09.2019



## DÜZENLEME KURULU / ORGANIZING COMMITTEES

---

### Düzenleme Kurulu Başkanı / Organizing Committee Chairman

PhD. Cem Cüneyt Ersanlı Sinop University

### Düzenleme Kurulu Başkan Yardımcısı / Organizing Committee Vice-Chairman

PhD. Canan Başlak Selçuk University

### Düzenleme Kurulu Üyeleri / Organizing Committee Members

PhD.	Özlem Toprak	Tokat Gaziosmapaşa University
Lect.	Atiye Kaş	Pamukkale University
Lect.	Sefa Ersan Kaya	Tokat Gaziosmapaşa University
Lect.	Dilek Aydemir	Tokat Gaziosmapaşa University
Lect.	Mustafa Tufan Altunok	Tokat Gaziosmapaşa University
Lect.	Onur Dal	Tokat Gaziosmapaşa University
-	Sinem Gülşen	-
-	Bahar Terzioğlu	-
Lect.	Celal Altıntaş	Tokat Gaziosmapaşa University
Lect.	Süheyla Biriz Duman	Tokat Gaziosmapaşa University
Lect.	Erdem Kanışlı	Tokat Gaziosmapaşa University

### Düzenleme Kurulu Sekreteryası / Organizing Committee Secretariat

Lect.	Umut Saray	Tokat Gaziosmanpaşa University
Lect.	Tolga Yücehan	Afyon Kocatepe University



## BİLİM KURULU / SCIENTIFIC COMMITTEES

Phd. Cem Cüneyt Ersanlı	Sinop University
Phd. Canan Başlak	Selçuk University
Phd. Öznur Gölbaşı	Cumhuriyet University
Phd. Nacima Memic	University of Sarajevo
Phd. Salim A. Messaoudi	King Fahd University of Petroleum and Minerals
Phd. Ya. Lepikh	Odessa I.I.Mechnikov National University
Phd. Yousef Nazzal	Zayed University
Phd. Alexey Babushkin	Ural Federal University
Phd. Mine Kürkçüoğlu	Anadolu University
Phd. Fatih Polat	Gaziosmanpaşa University
Phd. Nihan Kaya	Hitit University
Phd. Selçuk Arık	Gaziosmanpaşa University
Phd. İlhami Karataş	Gaziosmanpaşa University
Phd. Serpil Halıcı	Pamukkale University
Phd. Sait Altıkat	Dumlupınar University
Phd. Elif Tezel Ersanlı	Sinop University
Phd. Özer Özdemir	Anadolu University
Phd. Mehmet Şenol	Nevşehir Hacı Bektaş Veli University
Phd. Tülay Yağmur	Aksaray University
Phd. İlhami Karataş	Gaziosmanpaşa University
Phd. Necmi Dege	Ondokuz Mayıs University
Phd. Nermin Kahveci Yağcı	Kırıkkale University
Phd. Fethi Dağdelen	Fırat University
Phd. Neslihan Özbek	Kırşehir Ahi Evran University
Phd. Özlem Afacan	Kırşehir Ahi Evran University
Phd. İshak Afşin Kariper	Erciyes University
Phd. Zehra Küçükbay	İnönü University
Phd. Uğur Sarı	Kırıkkale University
Phd. Yusuf Sert	Bozok University
Phd. Mehmet Ali Balcı	Muğla Sıtkı Koçman University
Phd. Sevgi Ünal	Gazi University
Phd. Çiğdem Yüksektepe Ataol	Çankırı Karatekin University
Phd. Zehra Küçükbay	İnönü University
Phd. Süleyman Kaplan	Ondokuz Mayıs University
Phd. Mine Kürkçüoğlu	Anadolu University
Phd. Nuray Bayar Muluk	Kırıkkale University
Phd. Göknur Aktay	İnönü University
Phd. Adnan Özçetin	Düzce University
Phd. Ferhan Soyuer	Nuh Naci Yazgan University
Phd. Funda Demirtürk	Gaziosmanpaşa University
Phd. Ayhan Altıntaş	Anadolu University
Phd. Özgür Alparslan	Gaziosmanpaşa University
Phd. Özgür Kemal	Ondokuz Mayıs University
Phd. Azra Husic-Selimovic	University of Sarajevo
Phd. Sait Altıkat	Dumlupınar University
Phd. Şengül Cangür	Düzce University
Phd. Çiğdem Yücel	Erciyes University
Phd. Gökçe Şeker Karatoprak	Erciyes University
Phd. Pınar Etiz	Çukurova University
Phd. Nil Doğruer Ünal	Mersin University
Phd. Selda Doğan Çalhan	Mersin University
Phd. Aslıhan Ardıç Çobaner	Mersin University
Phd. Güngör Çağdaş Dinçel	Aksaray University
Phd. Meriç Lütü Avsever	Aksaray University
Phd. Erhan Devrılmaz	Karamanoğlu Mehmetbey University
Phd. Sabri Demir	Kırıkkale University
Phd. Faruk Pehlivanlı	Kırıkkale University



Phd.	Mehmet Ali Sungur	Düzce University
Phd.	Nuriye Yıldırım Şişman	Düzce University
Phd.	Shiv Prakash Sharma	Rajasthan University of Health Science
Phd.	Chandra Jeet Singh Chandel	Rajasthan University of Health Science
Phd.	Göknil Pelin Coşkun	Cumhuriyet University
Phd.	Serkan Yıldırım	Atatürk University
Phd.	Ebru Derici Eker	Mersin University
Phd.	Ayhan Erciyes	Aksaray University
Phd.	Fethi Dağdelen	Fırat University
Phd.	Halis Bilgil	Aksaray University
Phd.	Tunçar Şahan	Aksaray University
Phd.	Sedat Temel	Recep Tayyip Erdoğan University
Phd.	Emin Aygün	Erciyes University
Phd.	Aydın Keskinrüzgar	Adıyaman University
Phd.	Tuğbahan Yılmaz Alıç	Selçuk University
Phd.	Ali Aytekin	Pamukkale University
Phd.	Seyda Şahin	Cumhuriyet University



## KONGRE PROGRAMI / CONGRESS SCHEDULE

### ORAL PRESENTATION

**27 June 2019 - Thursday**

#### Session 1

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Ayhan Erciyes

**Session Vice-Chairman:** Lect. Erdem Kanişlı

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
09:00 - 09:15	Cat <sup>n</sup> -Objects in the Category of Crossed Modules	Tunçar Şahan, Berkan Zile	Tunçar Şahan	Tunçar Şahan
09:15 - 09:30	Local T1 Constant Limit Spaces	Ayhan Erciyes, Mehmet Baran	Ayhan Erciyes	Ayhan Erciyes
09:30 - 09:45	Stokes Flow Problem in S Shaped Cavity	Halis Bilgil	Halis Bilgil	Halis Bilgil
09:45 - 10:00	Generalized G-sequential Continuity	Tunçar Şahan, Zeynep Navruz	Tunçar Şahan	Tunçar Şahan
10:00 - 10:15	Local Pre-Hausdorff Constant Limit Spaces	Ayhan Erciyes, Mehmet Baran	Ayhan Erciyes	Ayhan Erciyes

Coffee Break

#### Session 2

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Prof. Dr. Cem Cüneyt Ersanlı

**Session Vice-Chairman:** Asst. Prof. Dr. Sure Köme

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
10:30 - 10:45	Numerical Approaches for Fractional Integro-Differential Equations	Bahar Terzioğlu, Mustafa Gülsu	Bahar Terzioğlu	Bahar Terzioğlu
10:45 - 11:00	A Numerical Approach for ABEL Differential Equation of Fractional Order	Eda Akarsu, Mustafa Gülsu	Eda Akarsu	Eda Akarsu
11:00 - 11:15	Some Characterizations for Tensor Product of Helix Hypersurfaces and Planar Curves	Musab Safa Özkan, Sema Kazan	Musab Safa Özkan	Musab Safa Özkan
11:15 - 11:30	Approximate Solutions of Linear Differential Equations of The Fractional Order	Sinem Gülşen, Mustafa Gülsu	Sinem Gülşen	Sinem Gülşen
11:30 - 11:45	On a New Generalization Fibonacci Sedenions	Sure Köme, Hafize Kırık	Sure Köme	Sure Köme
11:45 - 12:00	Use of MARS in Livestock and An Application	Demet Çanga, Mustafa Boğa	Demet Çanga	Demet Çanga

Lunch



**Session 3**

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Asst. Prof. Dr. Gökçe Şeker Karatoprak  
**Session Vice-Chairman:** Bahar Terzioğlu

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
13:00 - 13:15	The Antidiabetic and Cardioprotective Effects of <i>Ecklonia cava</i>	Elif Taşdemir	Elif Taşdemir	Elif Taşdemir
13:15 - 13:30	Some Pharmacological Effects of <i>Boswellia serrata</i>	Elif Taşdemir, Ali Taşdemir	Elif Taşdemir	Elif Taşdemir
13:30 - 13:45	The Evaluation of Biological Activities of Limi Basra Plant	Ahmet Çakır, Gökçe Şeker Karatoprak	Gökçe Şeker Karatoprak	Ahmet Çakır
13:45 - 14:00	Preparation of the New Graphene Oxide-Phthalocyanine Hybrid for Optoelectronic Applications	Ebru Yabaş	Ebru Yabaş	Ebru Yabaş
14:00 - 14:15	Synthesis and Properties of New Water Soluble Magnesium Phthalocyanine	Ebru Yabaş	Ebru Yabaş	Ebru Yabaş

**Session 4**

**Hall Name:** Meeting Hall 2

**Session Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Osman Serhat Tokgöz  
**Session Vice-Chairman:** Sinem Gülşen

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
13:00 - 13:15	In Vitro Antimicrobial Activities of <i>Hypericum crenulatum</i> and <i>Lysimachia savranii</i> Plants Endemic in Turkey.	Fatma Esin Kırık, Mahmut Ülger, Oktay Özkan, Ali Öztürk, Gönül Aslan	Fatma Esin Kırık	Fatma Esin Kırık
13:15 - 13:30	Hand Preference	Tokgoz O.S., Uca A.U., Altaş M.	Osman Serhat Tokgöz	Mustafa Altaş
13:30 - 13:45	The Diagnosis of Cutaneous Leishmaniasis Suspicious Cases with Molecular Methods in Clinical Parasatology Laboratories	İsmail Soner Koltaş, Mehtap Demirkazık	Mehtap Demirkazık	Mehtap Demirkazık
13:45 - 14:00	The Study of Cross-sectional Area of <i>Latissimus dorsi</i> Muscle in Olympic Style Weightlifting Athletes	Kenan Erdağı, Necdet Poyraz	Kenan Erdağı	Kenan Erdağı
14:00 - 14:15	The Effect of Breast Milk on Gastrointestinal System and Microbial Diversity	Tuğçe Muslu, Ergin Kariptaş, Esin Kıray	Tuğçe Muslu	Tuğçe Muslu

Coffee Break

**Session 5**

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Prof. Dr. Belgin Çamur Elipek  
**Session Vice-Chairman:** Lect. S. Biriz Duman

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
14:30 - 14:45	Investigation of Bacterial Flora in Cell Phones of Faculty of Pharmacy	İrem Önal, Nilay Ildız	İrem Önal	İrem Önal
14:45 - 15:00	The Evaluation of Some Macro Element Concentrations in Paddy Fields at Meriç-Ergene River Basin (Turkish Thrace)	Gazel Burcu Aydın, Belgin Çamur-Elipek	Belgin Çamur-Elipek	Belgin Çamur-Elipek



15:00 - 15:15	The Evaluation of Bio-Ecological and Hypothetical Potential Ecological Risk Analysis of the Paddy Fields at Meriç-Ergene River Basin (Turkish Thrace)	Gazel Burcu Aydın, Belgin Çamur-Elipek	Gazel Burcu Aydın	Gazel Burcu Aydın
15:15 - 15:30	Synthesis and Characterization of Lignin Peroxidase Based Nanocomposites	Emine Kışlakçı, İsmail Öçsoy	İsmail Öçsoy	Emine Kışlakçı
15:30 - 15:45	Yeni Bir İmmobilizasyon Yaklaşımı ile BSA-kobalt (II) Hibrit Nanoçiçeklerin Sentezi ve Karakterizasyonu	Zehra Karaağaç, İsmail Öçsoy	Zehra Karaağaç	Zehra Karaağaç

### Session 6

**Hall Name:** Meeting Hall 2

**Session Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Elif Tezel Ersanlı

**Session Vice-Chairman:** Asst. Prof. Dr. Kenan Erdağı

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
14:30 - 14:45	Seroepidemiology of Hepatitis in Yozgat by Age Groups in a 4-Year Process	Emine Yeşilyurt Şölen, Neziha Yılmaz	Emine Yeşilyurt Şölen	Emine Yeşilyurt Şölen
14:45 - 15:00	Different Musical Mirror Tasks: A Rhythm and Melody Playing	Tokgöz O.S., Altaş M.	Osman Serhat Tokgöz	Mustafa Altaş
15:00 - 15:15	<i>Demodex</i> spp. Identified in Clinical Samples	İsmail Soner Koltaş, Mehtap Demirkazık	Mehtap Demirkazık	Mehtap Demirkazık
15:15 - 15:30	Investigation of the in vitro Antimycobacterial Activities of <i>Hypericum crenulatum</i> and <i>Lysimachia sarranii</i> Plants Endemic in Niğde Provincence.	Mahmut Ülger, Fatma Esin Kırık, Oktay Özkan, Ali Öztürk, Gönül Aslan	Fatma Esin Kırık	Fatma Esin Kırık
15:30 - 15:45	The Study of Cross-sectional Area of Erector Spinae Muscle on L3-L4 Intervertebral Disc Level of Men and Women Athletes in Olympic Style Weightlifting	Kenan Erdağı, Necdet Poyraz	Kenan Erdağı	Kenan Erdağı

Coffee Break

### Session 7

**Hall Name:** Meeting Hall 2

**Session Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Sinem Erden Gülebağlan

**Session Vice-Chairman:** Sinem Gülşen

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
16:00 - 16:15	Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of 2-Aminophenol	Hasan İnaç, Necmi Dege	Hasan İnaç	Hasan İnaç
16:15 - 16:30	Science Students Examining Line Graph Drawing, Creation and Interpretation Skills	Hasan İnaç	Hasan İnaç	Hasan İnaç
16:30 - 16:45	Structural Electronic and Dynamic Properties of Li <sub>3</sub> Bi and Li <sub>2</sub> NaBi Cubic Structures	Sinem Erden Gulebaglan, Emel Kilit Dogan	Sinem Erden Gulebaglan	Sinem Erden Gulebaglan
16:45 - 17:00	Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of cis-bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)cadmium(II) nitrates	Necmi Dege	Necmi Dege	Necmi Dege
17:00 - 17:15	Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis of Hydrazine Sulfate	Necmi Dege	Necmi Dege	Necmi Dege
17:15 - 17:30	Seasonal Variations of Heavy Metals in Water, Sediment and Capoeta trutta in Ilisu Reservoir Region of Tigris River	Emel Kaçar, Hülya Karadede Akın	Emel Kaçar	Emel Kaçar





**28 June 2019 - Friday**

**Session 8**

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Lect. Celal Altıntaş

**Session Vice-Chairman:** Lect. Umut Saray

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
09:00 - 09:15	An Alternative Solution Approach for Conformable Fractional Partial Differential Equations	Dilay Sultan Duran, Ozan Özkan	Dilay Sultan Duran	Dilay Sultan Duran
09:15 - 09:30	Solutions of Conformable Fractional Partial Differential Equations Using Triple Conformable Laplace Transform	Dilay Sultan Duran, Ozan Özkan, Ali Kurt	Dilay Sultan Duran	Dilay Sultan Duran
09:30 - 09:45	Optical and Electrical Properties of SnO <sub>2</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis	Abuzer Yaman	Abuzer Yaman	Abuzer Yaman
09:45 - 10:00	Radiation Attenuation Properties of Selected Anti-cancer Drugs	Ozge Kilicoglu	Ozge Kilicoglu	Ozge Kilicoglu
10:00 - 10:15	Sentezlenen Schiff Bazı İçeren Bileşiğın Yapısal ve Spektroskopik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi	Tuncay Karakurt, Erbil Ağar, Songül Şahin, Şükrü Yıldız, Cemal Parlak	Tuncay Karakurt	Tuncay Karakurt

Coffee Break

**Session 9**

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Lect. Erdem Kamışlı

**Session Vice-Chairman:** Lect. Tolga Yücehan

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
10:30 - 10:45	Investigation of Herpes Simplex Virus Type 2 Seroprevalence in All Age Groups	Ayfer Bakır, Hilal Türkmen Albayrak, Mehmet Tefvik Yavuz	Ayfer Bakır	Ayfer Bakır
10:45 - 11:00	Investigation of the Frequency of Rotavirus Gastroenteritis in Hospitalized Children Between 0 And 5 Years Old	Hilal Türkmen Albayrak, Ayfer Bakır, Mehmet Tefvik Yavuz	Hilal Türkmen Albayrak	Hilal Türkmen Albayrak
11:00 - 11:15	Comparison of Vulvovaginal Infection Diagnostic Methods and Effects of Predisposing Factors	Hilal Türkmen Albayrak, Alper Murat Albayrak, Ayfer Bakır, İdris Şahin	Hilal Türkmen Albayrak	Hilal Türkmen Albayrak
11:15 - 11:30	Examination of the Effect of Regular Rope Jump Program on The Physical and Motoric Characteristics of Overweight and Obese Students Aged 13-14 Years Who Are Educated in Primary Education	Ayan Vedat, Kurt Hakan, Yüksek S.	Vedat Ayan	Hakan Kurt
11:30 - 11:45	Orientation of 10-12 Years Old Girls in Primary Education Institutions to Football Branch According to Their Somatotype Structure and Motoric Characteristics	Ayan Vedat, Akgündüz Mehmet, Yüksek S.	Vedat Ayan	Mehmet Akgündüz
11:45 - 12:00	The Study of the Body Mass Index and Somatotype of an Elite Female Boxer (A Longitudinal Study)	Vedat Ayan	Vedat Ayan	Vedat Ayan

Lunch



**Session 10**

**Hall Name:** Meeting Hall 1 **Session Chairman:** Lect. Celal Altıntaş  
**Session Vice-Chairman:** Lect. Umut Saray

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
13:00 - 13:15	Investigation of the Effect of Aspirin on Caspase-8 Gene Expression Levels in Human Neuroblastoma SK-N-MC Cell Line	Ebru Derici Eker	Ebru Derici Eker	Ebru Derici Eker
13:15 - 13:30	Synthesis Ir(III) Complex of Chiral Phosphinite and Investigation of Its Catalytic Activity in Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones	Nevin Arslan	Nevin Arslan	Nevin Arslan
13:30 - 13:45	Investigation of Immobilization of Laccase to Alginate-chitosan Polymer	Haydar Altınok	Haydar Altınok	Haydar Altınok
13:45 - 14:00				
14:00 - 14:15				

Coffee Break

**Session 11**

**Hall Name:** Meeting Hall 1 **Session Chairman:** Lect. Erdem Kanişlı  
**Session Vice-Chairman:** Lect. Tolga Yücehan

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
14:30 - 14:45	Quantum Chemical Calculations of ( <i>E</i> )-4-[(furan-2-ylmethylene)amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3(2 <i>H</i> )-one	Lawrence Nnamdi Obasi, Cem Cüneyt Ersanlı, Necmi Dege	Lawrence Nnamdi Obasi	Lawrence Nnamdi Obasi
14:45 - 15:00	Computational Density Functional Theory Study of (1 <i>E</i> ,2 <i>E</i> )-1,2-Bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine	Mustafa R. Albayati, Cem Cüneyt Ersanlı, Necmi Dege	Mustafa R. Albayati	Mustafa R. Albayati
15:00 - 15:15	X-ray Diffraction Crystallographic Characterization of Compound 3,3'-Bis(2-ethoxyphenyl)-4-methyl-2'-thioxo-[2,5'-bithiazolidin]-4'-one	Nourdine Boukabcha, Necmi Dege, Cem Cüneyt Ersanlı	Nourdine Boukabcha	Nourdine Boukabcha
15:15 - 15:30	Geometrical and HOMO/LUMO/MEP Analyses by using DFT/B3LYP Method: 4-Nitroaniline	Brahim Ayed, Necmi Dege, Cem Cüneyt Ersanlı	Brahim Ayed	Brahim Ayed
15:30 - 15:45	An Overview of Food Safety and ISO 22000 Standard	Gisele Ferreira Souza, Süheyla Biriz Duman Avşar	Gisele Ferreira Souza	Gisele Ferreira Souza

Coffee Break

**Session 12**

**Hall Name:** Meeting Hall 1 **Session Chairman:** Lect. Celal Altıntaş  
**Session Vice-Chairman:** Lect. Umut Saray

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
16:00 - 16:15	A Novel Synthesis of Carbon Quantum Nanoparticles from Tea Fungus	Canan Başlak	Canan Başlak	Canan Başlak



16:15 - 16:30	New Optical Sensor Based on Pillar[5]Arene-Carbon Quantum Dot Composite Material	Canan Baslak, Ahmed Nuri Kursunlu	Canan Başlak	Canan Başlak
16:30 - 16:45	Plants Helping Acne Treatment	Süheyla Biriz Duman Avşar, Ayhan Altıntaş	Biriz Duman	Biriz Duman
16:45 - 17:00	Medicinal Plants Traditionally Used in Diabetes Mellitus Treatment	Süheyla Biriz Duman Avşar, Ayhan Altıntaş	Biriz Duman	Biriz Duman
17:00 - 17:15	Sağlık Sektöründe Finansal Performans Değerlendirmesi: Topsis Örneği	Erdem Kanişlı	Erdem Kanişlı	Erdem Kanişlı
17:15 - 17:30				

**29 June 2019 - Saturday**

**Session 13**

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Prof. Dr. Zülbiye Kökbudak

**Session Vice-Chairman:** Bahar Terzioğlu

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
09:00 - 09:15	Synthesis of the New Schiff Bases from the Pyrimidine-2-(1 <i>H</i> )-one Compound	Mahmut Devim, Zülbiye Kökbudak, Halime Güzin Aslan	Mahmut Devim	Mahmut Devim
09:15 - 09:30	Synthesis of Schiff Bases from Furan-2,3-dione and Some Thiosemicarbazone Derivatives	Zülbiye Kökbudak, Mahmut Devim, Halime Güzin Aslan	Zülbiye Kökbudak	Mahmut Devim
09:30 - 09:45	Tekstil Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılmasında <i>Zostera Marina</i> L. Deniz Çayırının Kullanımı	Fatih Deniz, Elif Tezel Ersanlı	Fatih Deniz	Elif Tezel Ersanlı
09:45 - 10:00	Sucul Ortamdaki Sentetik Boya Kirliliğinin Biyoremediasyonu	Fatih Deniz, Elif Tezel Ersanlı	Fatih Deniz	Elif Tezel Ersanlı
10:00 - 10:15	Determining Water Quality of Iğdır Ground Waters in Term of The Toxicity of Boron and Arsenic using Multi Parameters	Servet Aşkın, Mehmet Harbi Çalmlı	Servet Aşkın	Servet Aşkın

**Session 14**

**Hall Name:** Meeting Hall 2

**Session Chairman:** Prof. Dr. Cem Cüneyt Eranlı

**Session Vice-Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Yusuf Sert

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
09:00 - 09:15	Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of 1D Cobalt(II)-Isophthalate Polymer with Isonicotinamide	Tuğba Aycan, Hümeyra Paşaoğlu	Tuğba Aycan	Hümeyra Paşaoğlu
09:15 - 09:30	Investigation of Nicotinamide in Molecular Structure, Supramolecular Architecture and Spectroscopic Properties	Tuğba Aycan	Tuğba Aycan	Tuğba Aycan
09:30 - 09:45	4-Hydroxy-3-Nitrocoumarin: Molecular Docking Study	Yusuf Sert	Yusuf Sert	Yusuf Sert
09:45 - 10:00	Enhancing the Device Performance using Methoxyphenyl Boronic Acid Derivative Self-Assembled Monolayer Molecules in Organic Field Effect Transistors	Tugbahan Yılmaz Alıç, Mamatimin Abbas, Mustafa Can, Mahmut Kuş	Tugbahan Yılmaz Alıç	Tugbahan Yılmaz Alıç
10:00 - 10:15				

Coffee Break



### Session 15

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Prof. Dr. Ferhan Soyuer

**Session Vice-Chairman:** Bahar Terzioğlu

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
10:30 - 10:45	Professional Self-Concept and Professional Values in Nursing Students	Mukadder Mollaoğlu, Esra Başer	Esra Başer	Esra Başer
10:45 - 11:00	Evaluation of Cognitive Functions and Care in Neurology Patients	Mukadder Mollaoğlu, Esra Başer	Esra Başer	Esra Başer
11:00 - 11:15	Alzheimer's Disease Home Care Process: Case Report	Betül Özen, Özlem Ceyhan, Gökçe Demir	Betül Özen	Betül Özen
11:15 - 11:30	Balance Assessments in Healthy Adolescents at 12-19 Years of Age with Timed Up-Go Test and Timed-Sit Up Tests	Ferhan Soyuer, Kübra İçoğlu, Samet Fidan, Kübra Mermer	Ferhan Soyuer	Kübra İçoğlu
11:30 - 11:45	Analysis of Life Satisfaction, Quality of Life and Self-Care Agency of Elderly Individuals Living at Nursing Home	Gülyeter Erdoğan Yüce	Gülyeter Erdoğan Yüce	Gülyeter Erdoğan Yüce
11:45 - 12:00	Forgotten Cut in Care; Relatives of Cancer Patients	Siddika Ersoy	Siddika Ersoy	Siddika Ersoy

### Session 16

**Hall Name:** Meeting Hall 2

**Session Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Elif Tezel Ersanlı

**Session Vice-Chairman:** Asst. Prof. Dr. İlhami Karataş

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
10:30 - 10:45	The Adjustment of Electrical Properties of PEDOT: PSS Films by Methoxy-ethanol-DMSO Mixture Additive and Their Solar Cells Performance	Selen Polat, Çisem Kırbıyık	Selen Polat	Selen Polat
10:45 - 11:00	Effects of Mixed Co-Solvents Addition on Properties of PEDOT: PSS Film and Performance of Polymer Solar Cells	Çisem Kırbıyık	Çisem Kırbıyık	Çisem Kırbıyık
11:00 - 11:15	Browning Problem in Plant Tissue Culture and Solution Suggestions	İlhami Karataş	İlhami Karataş	İlhami Karataş
11:15 - 11:30	Investigation of Total Phenolic, Flavonoid and Antioxidant Activities of Different Parts of Crocus ( <i>Crocus ancyrensis</i> ) Plant	İlhami Karataş, Rahime Karataş	İlhami Karataş	İlhami Karataş
11:30 - 11:45	Renewable Energy for a Secure Future	Cem Cüneyt Ersanlı, Elif Tezel Ersanlı	Elif Tezel Ersanlı	Cem Cüneyt Ersanlı
11:45 - 12:00				

Lunch

### Session 17

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Prof. Dr. H. Bayram Karadağ

**Session Vice-Chairman:** Sinem Gülşen

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
13:00 - 13:15	Collocation Finite Element Method for Numerical Solutions of them KdV Equation	Seydi Battal Gazi Karakoç, Tuncel Acer	Seydi Battal Gazi Karakoç	Tuncel Acer
13:15 - 13:30	Bulanık Küme Çeşitleri ve Metrik Uzaylığı	İbrahim Şanlıbaba	İbrahim Şanlıbaba	İbrahim



				Şanlıbaba
13:30 - 13:45	Ruled Surfaces whose Base Curves are Non-Null Curves with Vanishing Weighted Curvature in Lorentz-Minkowski Space with Density $e^{ax^2+by^2}$	Mustafa Altın, Ahmet Kazan, H. Bayram Karadağ	H. Bayram Karadağ	H. Bayram Karadağ
13:45 - 14:00	Rotational Surfaces Generated by Non-Null Curves with Vanishing Weighted Curvature in Lorentz-Minkowski Space with Density $e^{ax+by}$	Ahmet Kazan, Mustafa Altın, H. Bayram Karadağ	Ahmet Kazan	Ahmet Kazan
14:00 - 14:15	Convolution Manifolds Generated by Helix Hypersurfaces	Sema Kazan, Musab Safa Özkan	Sema Kazan	Sema Kazan

### Session 18

**Hall Name:** Meeting Hall 2

**Session Chairman:** Assoc. Prof. Dr. Yusuf Sert

**Session Vice-Chairman:** Lect. S. Biriz Duman

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
13:00 - 13:15	Molecular Docking Study of (E)-2-Bromobenzaldehyde Oxime	Yusuf Sert	Yusuf Sert	Yusuf Sert
13:15 - 13:30	X-Ray Diffraction and Quantum Mechanics Calculations of (E)-N-((5-Nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline Molecule	Özlem Deveci, Erbil Ağar	Özlem Deveci	Özlem Deveci
13:30 - 13:45	The Effect of Dielectric Thinckness on DNTT-Based Organic Field Effect Transistors (OFETs)	Tugbahan Yılmaz Alıç	Tugbahan Yılmaz Alıç	Tugbahan Yılmaz Alıç
13:45 - 14:00	Synthesis, Characterization and Biological Activities of Novel Thiazole-Pyrrolidine Derivatives Bearing Chromone / Indole Pharmacophore Groups	Samet Poyraz, Samet Belveren, Mahmut Ülger, H. Ali Döndaş	Samet Poyraz	Samet Poyraz
14:00 - 14:15				

Coffee Break

### Session 19

**Hall Name:** Meeting Hall 1

**Session Chairman:** Prof. Dr. Ferhan Soyuer

**Session Vice-Chairman:** Bahar Terzioğlu

Time	Title of Study	Authors	Corresponding Author	Presenter
14:30 - 14:45	The Relationship Between Physical Fitness and Balance and Mobility in Healthy Adolescents	Ferhan Soyuer, Kübra Fidan, Fatma Erdoğan	Ferhan Soyuer	Kübra Fidan
14:45 - 15:00	Balance Training in Ataxic Patients: Case Report	Muhammed Samed Dalakçı, Anıl Özüdoğru, İlyas Uçar	Muhammed Samed Dalakçı	Muhammed Samed Dalakçı
15:00 - 15:15	Prevalence of Low Back Pain among Physiotherapy Students	Şafak Yumuşak, Anıl Özüdoğru, İlyas Uçar	Şafak Yumuşak	Şafak Yumuşak
15:15 - 15:30	Physical Activity Levels of Healthy Adolescents Aged 12-19	Ferhan Soyuer, Kübra İçoğlu, Hümeyra Erdoğan, Elif Sena Coruk	Ferhan Soyuer	Kübra İçoğlu
15:30 - 15:45	6 Minute Walking Test Values in Healthy Adolescents Aged 12-19	Ferhan Soyuer, Kübra Fidan, İsmail Güneş, Sevinç Tanrıverdi	Ferhan Soyuer	Kübra Fidan



**Session 20****Hall Name:** Meeting Hall 2**Session Chairman:** Asst. Prof. Dr. Seyda Şahin**Session Vice-Chairman:** Sinem Gülşen

<b>Time</b>	<b>Title of Study</b>	<b>Authors</b>	<b>Corresponding Author</b>	<b>Presenter</b>
14:30 - 14:45	Determination of the Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Heat Treated Meat and Meat Products by High Performance Liquid Chromatography Method	Seyda Şahin, Halil İbrahim Ulusoy, Süleyman Alemdar, Selim Erdoğan, Sema Ağaoğlu	Seyda Şahin	Seyda Şahin
14:45 - 15:00	Investigation of the Damaging Effect of Gabapentin on Metacarpal and Metatarsal Bones of Rat Fetus	Muhammet Değermenci, İlyas Uçar, Erdoğan Unur	İlyas Uçar	İlyas Uçar
15:00 - 15:15	Effects of Thymoquinone on TAS and TOS Levels in Brain Tissue of Acrylonitrile-exposed Rats	Nil Doğruer Ünal, Metin Yıldırım	Nil Doğruer Ünal	Nil Doğruer Ünal
15:15 - 15:30	The Investigation of Achene Micromorphological, Anatomical and Palynological Properties of Endemic Cousinia bicolor Freyn & Sint. (Sect. Cousinia, Asteraceae) in Turkey	Osman Tugay, Deniz Ulukuş	Deniz Ulukuş	Deniz Ulukuş



## AÇILIŞ KONUŞMASI / OPENING SPEECH

---

Dear Academicians,

I would like to thank the congress organizing committee and the members of the scientific committee who contributed to the evaluation of the proceedings. I would also like to thank you, our esteemed academicians, who have come to share their scientific knowledge with us today. I would like to thank our professional staff and our valuable students who will benefit from this knowledge for your participation and support in advance.

When we look at the history of the world, the development of human beings in science and technology starts mostly after the 18th century. Today we see that this is actually a serious loss for human beings. Developments in the field of science today form the basis of many technological inventions and innovations. Therefore, studies in the field of science are very important in our country and in the world. In addition, according to the World Health Organization's 2018 report, the world's population has reached approximately 7.7 billion. As a result, the variety and incidence of health problems increase. For this reason, the importance of solutions to be created in the field of health for our country and our world is undeniable. In the light of all these evaluations, the importance of such organizations is increasing.

I hope that our congress, which will be held with the participation of many scientists from universities in Turkey and abroad, will contribute to science and literature. I believe that the studies presented here will serve as the basis for many scientific activities and common fields of study and will inspire our colleagues and students who are interested in science. I would like to thank all of our participants for their contributions and hope that our congress will be a success.

Best Regards.

PhD. Cem Cüneyt Ersanlı  
Sinop University  
Chairman



## DAVETLİ KONUŞMACILAR / INVITED SPEAKERS

### GEOMETRICAL AND HOMO/LUMO/MEP ANALYSES BY USING DFT/B3LYP METHOD: 4-NITROANILINE

**Brahim Ayed<sup>1\*</sup>, Necmi Dege<sup>2</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Monastir University, Faculty of Science of Monastir, Monastir, Tunisia*

*brahimayed123@hotmail.com*

<sup>2</sup> *Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey*

*necmid@omu.edu.tr*

<sup>3</sup> *Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey*

*ccersanli@sinop.edu.tr*

*\* Corresponding author*

#### Abstract

The optimal structure of 4-nitroaniline in 6-311++G(d,p) base set was calculated using the density functional theory. All data were calculated using the Gaussian 09W package program. It has been concluded that optimized molecular geometric parameters deviate slightly from experimental values. This is due to the fact that the experimental values of the investigated compound are calculated in the solid phase and the theoretical values are calculated in the gas phase. Nevertheless, experimental and theoretical geometric parameters can be said to be in harmony. In addition, theoretical HOMO, LUMO and MEP maps of the structure were obtained. We are on the wing that this study will support future spectroscopic and other related studies.

**Keywords:** *Nitroaniline, DFT, HOMO-LUMO, MEP*

### AN OVERVIEW OF FOOD SAFETY AND ISO 22000 STANDARD

**Gisele Ferreira Souza<sup>1\*</sup>, Süheyla Biriz Duman Avşar<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *University of São Paulo, Departamento de Medicina Preventiva, São Paulo, Brazil*

*semfungos@gmail.com*

<sup>2</sup> *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tıbbi Tanıtım Pazarlama Bölümü, Tokat, Türkiye*

*suheylabiriz.duman@gop.edu.tr*

*\* Corresponding author*

#### Abstract

The fact that human beings live in a state of complete well-being away from diseases is directly related to proper nutrition. In order to ensure proper nutrition, food quality is utmost importance as well as being balanced and sufficient for consumed foods. Nowadays, in order to produce long-lasting foods, to produce fast and numerous; protective substances and antibiotics are added. This situation which we can call food terror threatens food security. In our study, we will be informed about the programs prepared by various organizations in the face of the current situation and the ISO 22000 standard with international validity. In this way, it will contribute to ensure effective control of all stages of food production until raw material is supplied to the consumer.

**Keywords:** *Food safety, ISO 22000, Food production*





# QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF (E)-4-[(FURAN-2-YLMETHYLENE) AMINO]-1,5-DIMETHYL-2-PHENYL-1H-PYRAZOL-3(2H)-ONE

Lawrence Nnamdi Obasi<sup>1\*</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>2</sup>, Necmi Dege<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Nigeria, Department of Pure and Industrial Chemistry, Nsukka, Nigeria

*nnamdi.obasi@unn.edu.ng*

<sup>2</sup>Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey

*ccersanli@sinop.edu.tr*

<sup>3</sup>Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey

*necmid@omu.edu.tr*

\* Corresponding author

## Abstract

Pyrazole derivatives attracted much attention as they show broad spectrum of biological activities, such as anti-viral, anti-pyretic, anti-microbial, anti-inflammatory, anti-cancer, insecticidal, herbicidal, plant growth regulatory and also found active against several tumour cell lines. In this work, the (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one was studied using density functional theory (DFT). DFT method with 6-31G(d,p) basis set was used to calculate the optimized geometrical parameters. The calculated optimized geometrical values were compared with experimental geometrical values. The results represented that there was a good agreement between experimental and calculated values of (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one compound. In addition, the electronic properties, HOMO and LUMO, MEP, and Mulliken atomic charges of (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one compound have been investigated by using 6-31G(d,p) basis set with DFT/B3LYP.

**Keywords:** DFT, Pyrazole, HOMO-LUMO, MEP

# COMPUTATIONAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF (1E,2E)-1,2-BIS(1-(4-CHLOROPHENYL)ETHYLIDENE)HYDRAZINE

Mustafa R. Albayati<sup>1\*</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>2</sup>, Necmi Dege<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kirkuk University, College of Education, Department of Chemistry, Kirkuk, Iraq

*mustfaa70@yahoo.com*

<sup>2</sup>Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey

*ccersanli@sinop.edu.tr*

<sup>3</sup>Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey

*necmid@omu.edu.tr*

\* Corresponding author

## Abstract

Hydrazone derivatives play an important role in antimicrobial activity. Furthermore, a number of hydrazone and hydrazone derivatives have demonstrated to possess antibacterial, antifungal, anticonvulsant, anti-inflammatory, antimalarial and antituberculosis activities. There are two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit of the title compound, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The two molecules exist in an E,E configuration with respect to the two C=N double bonds. In the present study, we report a theoretical study on molecular structure and electronic properties of (1E,2E)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine by using density functional theory (DFT) methods employing B3LYP exchange correlation with 6-311G(d,p) basis set. The ground state molecular geometrical parameters have been calculated and



compared with experimental values. HOMO and LUMO were calculated in the gas phase. Finally, from the optimized geometry of the molecule, molecular electrostatic potential (MEP) distribution of the title compound have been calculated in the ground state theoretically. All theoretical structure Gaussian 09W and GaussView 5.0 interface programs were used in the analysis.

**Keywords:** *Hydrazine, DFT, HOMO-LUMO, MEP*

## **X-RAY DIFFRACTION CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF COMPOUND 3,3'-BIS(2-ETHOXYPHENYL)-4-METHYL-2'-THIOXO-[2,5'- BITHIAZOLIDIN]-4'-ONE**

**Nourdine Boukabcha<sup>1\*</sup>, Necmi Dege<sup>2</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Abdelhamid Ibn Badis University, Laboratory of Technology and Solid Properties, Mostaganem, Algeria*

*n.boukabcha@gmail.com*

<sup>2</sup> *Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey*

*necmid@omu.edu.tr*

<sup>3</sup> *Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey*

*ccersanli@sinop.edu.tr*

*\* Corresponding author*

### **Abstract**

The molecular and crystal structure of 3,3'-bis(2-ethoxyphenyl)-4-methyl-2'-thioxo-[2,5'-bithiazolidin]-4'-one, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, (**I**), has been determined by X-ray single crystal diffraction technique. The title molecule crystallizes in the monoclinic, space group P2<sub>1</sub>/c with unit cell dimensions a = 11.3355(10), b = 13.0701(9), c = 16.4532(15), β = 106.366(7)°, V = 2338.9(3)Å<sup>3</sup>, Z = 4, R<sub>1</sub> = 0.0846 and wR<sub>2</sub> = 0.1138. The crystal structure of 3,3'-bis(2-ethoxyphenyl)-4-methyl-2'-thioxo-[2,5'-bithiazolidin]-4'-one is stabilized by C-H...π, C-H...O interactions. The crystal structure is further stabilized by C-H...O and weak C-H...π interactions, supporting a three-dimensional architecture.

**Keywords:** *Thiazolidin, X-ray, C-H...π and C-H...O interactions*



# İÇİNDEKİLER / CONTENTS

<b>DÜZENLEME KURULU / ORGANIZING COMMITTEES</b> .....	<b>ii</b>
<b>BİLİM KURULU / SCIENTIFIC COMMITTEES</b> .....	<b>iii</b>
<b>KONGRE PROGRAMI / CONGRESS SCHEDULE</b> .....	<b>V</b>
<b>AÇILIŞ KONUŞMASI / OPENING SPEECH</b> .....	<b>XIV</b>
<b>DAVETLİ KONUŞMACILAR / INVITED SPEAKERS</b> .....	<b>XV</b>
GEOMETRICAL AND HOMO/LUMO/MEP ANALYSES BY USING DFT/B3LYP METHOD: 4-NITROANILINE.....	XV
AN OVERVIEW OF FOOD SAFETY AND ISO 22000 STANDARD .....	XV
QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF ( <i>E</i> )-4-[(FURAN-2-YLMETHYLENE) AMINO]- 1,5-DIMETHYL-2-PHENYL-1 <i>H</i> -PYRAZOL-3(2 <i>H</i> )-ONE .....	XVI
COMPUTATIONAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF (1 <i>E</i> ,2 <i>E</i> )-1,2-BIS(1-(4- CHLOROPHENYL)ETHYLIDENE)HYDRAZINE.....	XVI
X-RAY DIFFRACTION CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF COMPOUND 3,3'-BIS(2-ETHOXYPHENYL)-4-METHYL-2'-THIOXO-[2,5'-BITHIAZOLIDIN]-4'-ONE ...	XVII
<b>İÇİNDEKİLER / CONTENTS</b> .....	<b>xviii</b>
<b>SÖZLÜ SUNUMLAR / ORAL PRESENTATION</b> .....	<b>1</b>
HAZIRLANAN $\text{SnO}_2$ İNCE FİLMLEİNİN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ .....	2
1. Giriş .....	2
2. Materyal ve Metod.....	2
3. Bulgular .....	4
4. Sonuçlar .....	6
5. Kaynakça .....	6
LOCAL PRE-HAUSDORFF CONSTANT LIMIT SPACES.....	7
1. Introduction.....	7
2. Preliminaries .....	7
3. Local Pre-Hausdorff Constant Limit Spaces .....	8
4. References.....	10
LOCAL $T_1$ CONSTANT LIMIT SPACES .....	12
1. Introduction.....	12
2. Preliminaries .....	12
3. Local $T_1$ Limit Spaces .....	14
4. References.....	15
NÖROLOJİ HASTALARINDA BİLİŞSEL FONKSİYON VE BAKIMIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	16
1. Giriş .....	16
2. Gereç ve Yöntem.....	16
3. Bulgular .....	17
4. Tartışma ve Sonuç: .....	20



5. Kaynaklar.....	20
<b>HEMŞİRELİK ÖĞRENCİLERİNDE PROFESYONEL BENLİK KAVRAMI VE PROFESYONEL DEĞERLERİN İNCELENMESİ.....</b>	<b>21</b>
1. Giriş.....	21
2. Gereç ve Yöntem.....	21
3. Bulgular .....	22
4. Tartışma .....	24
5. Sonuç .....	24
6. Kaynaklar.....	24
<b>ALZHEIMER HASTALIĞI OLAN BİR YAŞLININ EVDE BAKIM SÜRECİ: OLGU SUNUMU .....</b>	<b>26</b>
1. Giriş.....	26
2. Olgunun Tanımlanması.....	26
3. Bulgular .....	27
4. Sonuç .....	28
5. Kaynaklar.....	28
<b>A NOVEL SYNTHESIS OF CARBON QUANTUM NANOPARTICLES FROM TEA FUNGUS .....</b>	<b>30</b>
1. Introduction.....	30
2. Materials and Methods.....	30
3. Results and Discussions .....	30
4. Conclusion .....	32
5. References.....	32
<b>NEW OPTICAL SENSOR BASED ON PILLAR[5]ARENE-CARBON QUANTUM DOT COMPOSITE MATERIAL.....</b>	<b>34</b>
1. Introduction.....	34
2. Materials and Methods.....	34
3. Results and Discussions .....	35
4. Conclusions.....	37
5. References.....	37
<b>GEOMETRICAL AND HOMO/LUMO/MEP ANALYSES BY USING DFT/B3LYP METHOD: 4-NITROANILINE.....</b>	<b>38</b>
1. Introduction.....	38
2. Materials and Methods.....	38
3. Results and Discussion .....	38
4. Conclusion .....	41
5. References.....	41
<b>HAYVANCILIKTA MARS KULLANIMI VE BİR UYGULAMA .....</b>	<b>43</b>
1. Giriş.....	43
2. Materyal ve Metod.....	44



3. Bulgular ve Tartışma .....	46
4. Sonuçlar .....	48
5. Referanslar .....	48
<b>OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN YENİ GRAFEN OKSİT-FTALOSİYANİN HİBRİDİNİN HAZIRLANMASI.....</b>	<b>50</b>
1. Giriş.....	50
2. Materyal ve Metod.....	50
3. Sonuçlar .....	51
4. Kaynaklar.....	52
<b>YENİ SUDA ÇÖZÜNEBİLEN MAGNEZYUM FTALOSİYANİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>54</b>
1. Giriş.....	54
2. Materyal ve Metod.....	55
3. Sonuçlar .....	55
4. Kaynaklar.....	56
<b>NUMERICAL APPROACH FOR ABEL DIFFERENTIAL EQUATION OF FRACTIONAL ORDER .....</b>	<b>58</b>
1. Introduction.....	58
2. Preliminaries .....	58
3. Operational Matrix of Fractional Derivative .....	60
4. Examples.....	60
5. Conclusion .....	62
6. References.....	62
<b>SOME PHARMACOLOGICAL EFFECTS OF BOSWELLIA SERRATA .....</b>	<b>63</b>
1. Introduction.....	63
2. Analgesic And Antiinflammatory Effect .....	63
3. Antimicrobial, Antiviral And Antifungal Effect.....	64
4. Treatment of Osteoarthritis, Rheumatoid Arthritis and Musculoskeletal Diseases.....	64
5. Importance of <i>Boswellia serrata</i> in Asthma Treatment .....	64
6. Result.....	65
7. References.....	65
<b>THE ANTIDIABETIC AND CARDIOPROTECTIVE EFFECTS OF ECKLONIA CAVA.....</b>	<b>67</b>
1. Introduction.....	67
2. Antidiabetic Effect of <i>E. cava</i> .....	67
3. Cardioprotective Effects of <i>E. cava</i> .....	68
4. Conclusion .....	68
5. References.....	68
<b>TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITILMASINDA <i>ZOSTERA MARINA</i> L. DENİZ ÇAYIRININ KULLANIMI .....</b>	<b>70</b>
1. Giriş.....	70



2. Materyal ve Metot .....	70
3. Bulgular ve Tartışma .....	71
4. Sonuç .....	74
5. Kaynaklar.....	75
SUCUL ORTAMDAKİ SENTETİK BOYA KİRLİLİĞİNİN BİYOREMEDİASYONU .....	76
1. Giriş.....	76
2. Materyal ve Metot .....	76
3. Bulgular ve Tartışma .....	77
4. Sonuç .....	81
5. Kaynaklar.....	81
TÜRKİYE'DE ENDEMİK <i>HYPERICUM CRENULATUM</i> BOİSS. VE <i>LYSİMACHIA SAVRANII</i> BİTKİLERİNİN <i>İN VİTRO</i> ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİ .....	83
1. Giriş.....	83
2. Gereç ve Yöntem:.....	84
3. Sonuç ve Tartışma: .....	85
4. Kaynaklar.....	87
STOKES FLOW PROBLEM IN S SHAPED CAVITY .....	89
1. Introduction.....	89
2. Flow region and Boundary Conditions .....	89
3. Biorthogonal Series Solution.....	91
4. Conclusions.....	93
5. References.....	94
2-AMİNOFENOL BİLEŞİĞİNİN KRİSTAL YAPISI VE HİRSFELD YÜZEY ANALİZİ .....	95
1. Giriş.....	95
2. Materyal ve Metod.....	95
3. Bulgular ve Tartışma .....	96
4. Sonuçlar .....	99
5. Kaynakça .....	99
EXAMINATION OF SCIENCE STUDENT'S DATA TABLE READING AND LINE GRAPH DRAWING SKILLS.....	100
1. Giriş.....	100
2. Yöntem .....	100
3. Bulgular ve Sonuçlar .....	101
4. Öneriler.....	107
5. Kaynakça .....	107
BULANIK KÜME ÇEŞİTLERİ VE METRİK UZAYLIĞI.....	109
1. Giriş.....	109
2. Bulanık Sayılar ve Bulanık Sayıların Dizileri .....	109
3. Sonuçlar .....	112



4. Kaynakça .....	112
<b>ÇİĞDEM (<i>CROCUS ANCYRENSIS</i>) BİTKİSİNİN FARKLI KISIMLARININ TOPLAM FENOLİK, FLAVONOİD VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI.....</b>	<b>113</b>
1. Giriş.....	113
2. Materyal ve Yöntem .....	113
3. Bulgular .....	114
4. Sonuç .....	115
5. Kaynaklar.....	115
<b>ECZACILIK FAKÜLTESİ ÖĞRENCİLERİNİN CEP TELEFONLARINDAKİ BAKTERİYEL FLORANIN İNCELENMESİ .....</b>	<b>116</b>
1. Giriş.....	116
2. Genel bilgiler.....	116
3. Gereç ve yöntem.....	120
4. Bulgular .....	122
5. Tartışma ve sonuç.....	123
6. Kaynakça .....	123
<b>LİGNİN PEROKSİDAZ TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU.....</b>	<b>126</b>
1. Giriş.....	126
2. Yöntem .....	126
3. Tartışma ve Sonuç .....	127
4. Sonuç .....	130
5. Kaynakça .....	130
<b>YENİ BİR İMMOBİLİZASYON YAKLAŞIMI İLE BSA- KOBALT (II) HİBRİT NANOÇİÇEKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....</b>	<b>132</b>
1. Giriş.....	132
2. Yöntem .....	132
3. Karakterizasyon Sonuçları .....	133
4. Sonuçlar ve Tartışma .....	133
5. Sonuç .....	136
6. Kaynaklar.....	136
<b>QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF (<i>E</i>)-4-[(FURAN-2-YLMETHYLENE) AMINO]-1,5-DIMETHYL-2-PHENYL-1<i>H</i>-PYRAZOL-3(2<i>H</i>)-ONE .....</b>	<b>138</b>
1. Introduction.....	138
2. Materials and Methods.....	138
3. Results and Discussion .....	138
4. Conclusion .....	143
5. References.....	143
<b>PİRİMİDİN-2 (1<i>H</i>)-ON BİLEŞİĞİNDEN YENİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ .....</b>	<b>144</b>
1. Giriş.....	144



2. Deneysel .....	145
3. Sonuçlar ve Tartışma .....	145
4. Kaynakça .....	148
<b>COMPUTATIONAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF (1<i>E</i>,2<i>E</i>)-1,2-BIS(1-(4- CHLOROPHENYL)ETHYLIDENE)HYDRAZINE.....</b>	<b>150</b>
1. Introduction.....	150
2. Materials and Methods.....	150
3. Results and Discussion .....	150
4. Conclusion .....	154
5. References.....	154
<b>CİS-BİS(4,4'-DİMETİL-2,2'-BİPİRİDİN)KADMİYUM(II) NİTRAT'IN KRİSTAL YAPISI VE HİRSHFELD YÜZEY ANALİZİ.....</b>	<b>155</b>
1. Giriş.....	155
2. Materyal ve Metod.....	155
3. Bulgular ve Tartışma .....	156
4. Sonuçlar .....	159
5. Kaynakça .....	159
<b>HİDRAZİN SÜLFAT'IN KRİSTAL YAPISI VE HİRSHFELD YÜZEY ANALİZİ .....</b>	<b>161</b>
1. Giriş.....	161
2. Materyal ve Metod.....	161
3. Bulgular ve Tartışma .....	162
4. Sonuçlar .....	165
5. Kaynakça .....	165
<b>X-RAY DIFFRACTION CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF COMPOUND 3,3'-BIS(2-ETHOXYPHENYL)-4-METHYL-2'-THIOXO-[2,5'-BITHIAZOLIDIN]-4'-ONE.....</b>	<b>166</b>
1. Introduction.....	166
2. Materials and Methods.....	166
3. Results and Discussion .....	167
4. References.....	170
<b>EL TERCİHİ .....</b>	<b>171</b>
1. Giriş.....	171
2. Gereç ve Yöntemler.....	171
3. Dizayn.....	171
4. İstatistiksel analiz .....	172
5. Sonuçlar .....	172
6. Tartışma .....	172
7. Referanslar .....	173
<b>DIFFERENT MUSICAL MIRROR TASKS: A RHYTHM AND MELODY PLAYING .....</b>	<b>175</b>
1. Introduction.....	175





2. Materials and Methods.....	175
3. Results .....	176
4. Discussion.....	176
5. Limitations in this study.....	177
6. Conclusions.....	177
7. References:.....	177
8. Figure legends .....	178
<b>(E)-N-((5-NİTROTHİOPHEN-2-YL)METHYLENE)-3-(TRİFLUOROMETHYL)ANİLİNE</b>	
<b>MOLEKÜLÜNÜN X-IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALARI.</b>	
1. Giriş.....	180
2. C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> S Tek kristalinin sentezi.....	181
3. Sonuçlar .....	188
4. Kaynakça .....	188
<b>APPROXIMATE SOLUTIONS OF THE LINEAR DIFFERENTIAL EQUATIONS OF THE</b>	
<b>FRACTIONAL ORDER .....</b>	
1. Introduction.....	190
2. Method of Solutions .....	190
3. Numerical Experiments.....	191
4. Conclusion .....	194
5. References.....	194
<b>ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (OFETLER) ÜZERİNDE YALITKAN</b>	
<b>KALINLIĞININ ETKİSİ.....</b>	
1. Giriş.....	195
2. OFET'lerin Üretimi ve Karakterizasyonu.....	195
3. Sonuçlar .....	197
4. Kaynakça .....	199
<b>ANNE SÜTÜNÜN GASTROİNTESTİNAL SİSTEM VE MİKROBİYAL ÇEŞİTLİLİĞE ETKİSİ</b>	
<b>.....</b>	
1. Giriş.....	200
2. Sonuç .....	204
3. Kaynakça .....	205
<b>SENTEZLENEN SCHİFF BAZI İÇEREN BİLEŞİĞİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK</b>	
<b>ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ.....</b>	
1. Giriş.....	208
2. Materyal ve Metodlar.....	208
3. Bulgular ve Tartışma .....	209
4. Sonuçlar .....	215
5. Kaynakça .....	215
<b>CAT<sup>1</sup>-CROSSED MODULES .....</b>	
1. Introduction.....	217



2. Crossed modules and $\text{cat}^1$ -groups .....	217
3. $\text{Cat}^1$ -crossed modules .....	218
4. References .....	219
<b>GENERALIZED <math>G</math> –SEQUENTIAL CONTINUITY .....</b>	<b>221</b>
1. Introduction .....	221
2. $G$ –sequential continuity .....	221
3. Generalized $G$ –sequential continuity .....	222
4. References .....	223
<b>THE INVESTIGATION OF ACHENE MICROMORPHOLOGICAL, ANATOMICAL AND PALYNOLOGICAL PROPERTIES OF ENDEMIC <i>COUSINIA BICOLOR</i> FREYN &amp; SINT. (SECT. <i>COUSINIA</i>, ASTERACEAE) IN TURKEY .....</b>	<b>225</b>
1. Introduction .....	225
2. Material and Methods .....	225
3. Result .....	226
4. Discussion and Conclusion .....	228
5. References .....	228
<b>İLKÖĞRETİM KURUMLARINDA ÖĞRENİM GÖREN 10-12 YAŞ ARASI KIZ ÖĞRENCİLERİN SOMATOTİP YAPILARINA VE MOTORİK ÖZELLİKLERİNE GÖRE FUTBOL BRANŞINA YÖNLENDİRİLMESİ .....</b>	<b>230</b>
1. Giriş .....	230
2. Materyal ve Metot .....	230
3. Bulgular .....	231
4. Tartışma .....	232
5. Kaynaklar .....	234
<b>ELİT KADIN BOKS SPORCUSUNUN BEDEN KİTLE İNDEKSİ VE SOMATOTİP YAPISININ İNCELENMESİ: (LONGİTUDİNAL BİR ÇALIŞMA) .....</b>	<b>235</b>
1. Giriş .....	235
2. Materyal ve Metot .....	235
3. İstatistiksel Analiz .....	235
4. Bulgular .....	236
5. Tartışma ve Sonuç: .....	237
6. Kaynaklar .....	237
<b>DÜZENLİ İP ATLAMA PROGRAMININ İLKÖĞRETİM KURUMLARINDA ÖĞRENİM GÖREN 13-14 YAŞ FAZLA KİLOLU VE OBEZ ÖĞRENCİLERİN FİZİKSEL VE MOTORİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ .....</b>	<b>239</b>
1. Giriş .....	239
2. Materyal ve Metot .....	240
3. Bulgular .....	240
4. Tartışma .....	242
5. KAYNAKLAR .....	244



FURAN-2,3-DİON VE BAZI TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNDEN SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ .....	246
1. Giriş .....	246
2. Deneysel Çalışmalar .....	247
3. Sonuçlar ve Tartışma .....	248
4. Kaynakça .....	249



## **SÖZLÜ SUNUMLAR / ORAL PRESENTATION**

---

# **SÖZLÜ SUNUMLAR ORAL PRESENTATION**



## HAZIRLANAN $\text{SnO}_2$ İNCE FİLMLERİNİN OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Abuzer Yaman

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu

yaman@yyu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada  $\text{SnO}_2$  ince filmleri püskürtme yöntemiyle hazırlandı. Bu yöntemde belli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler uygun sıcaklıklardaki alttabanlar üzerine püskürtülerek ince filmler elde edilebilmektedir. Püskürtme yöntemiyle hazırlanan  $\text{SnO}_2$  ince filmleri, yüksek optik geçirgenlikleri nedeniyle güneş pilleri yapımında pencere materyali olarak kullanılmaktadır.

$\text{SnO}_2$  ince filmlerinin optik ve elektriksel özellikleri incelendi. Optik geçirgenliğin görünür bölgede % 80-98 arasında olduğu gözlemlendi.

$\text{SnO}_2$  ince filmlerinin elektriksel özellikleri dört nokta ölçer aleti ile ölçüldü. Özdirenci 0,9-91,7  $\Omega\cdot\text{cm}$ , direnci  $0,79\times 10^2$ - $79,6\times 10^2 \Omega$ , katman direnci ise  $0,36\times 10^3$ - $36,1\times 10^2 \Omega/\square$  olarak bulundu. Özdirenç ayrıca Van der Pauw yöntemiyle de ölçüldü.  $\text{SnO}_2$ 'nin özdirenci  $0,12\times 10^{-2}$ - $40\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  olarak bulundu.

Elde edilen bulgulardan  $\text{SnO}_2$  ince filmlerinin güneş pilleri yapımında iyi bir yarıiletken ve iyi bir pencere materyali olduğu görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Püskürtme Yöntemi,  $\text{SnO}_2$  İnce Filmleri, Elektriksel Özellikler, Optik Özellikler, Güneş pilleri.

### 1. Giriş

Güneş pilleri, güneşten aldığı ışınları elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Bu özelliğinden dolayı fotovoltaik (photovoltaic) piller de denilmektedir. Işık anlamına gelen photo ve elektriksel voltaj anlamına gelen voltaic kelimelerinin birleşiminden meydana gelmiştir. Güneş pilleri p-tipi ve n-tipi iki yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle oluşur.  $\text{SnO}_2$  ince filmleri de n-tipi yarıiletken ve pencere materyali olarak güneş pili yapımında kullanılmaktadır. Bunlara  $\text{SnO}_2/\text{C}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{n-Si}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{CdTe}$  örnek olarak verilebilir [1, 2, 3].

$\text{SnO}_2$  geniş band aralıklı ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ) bir yarıiletken olup görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik, yüksek elektriksel iletkenlik, yansıma önleyici tabaka için uygunluk gösteren bir pencere materyalidir.  $\text{SnO}_2$  ince filmlerinin geniş uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

- Elektrikçe iletken  $\text{SnO}_2$ , metal-yarıiletken yapılarda metal elektrod gibi kullanılır [4].
- Foto-termal dönüşümlerde uygun bir ısı yansıtıcısı [5]
- Ucuz maliyetli heterokavşaklı güneş pillerinde saydam-iletken tabaka olarak kullanılması [6, 7]
- $\text{SnO}_2$  yansıma indeksinin uygun olmasından dolayı GaAs ve Si üzerinde yansımayı önleyici katman olarak kullanılması [8]

$\text{SnO}_2$  ince filmleri şimdiye kadar farklı yöntem ve tekniklerle hazırlandı. Bunlardan bazıları şunlardır: Buharlaştırma yöntemiyle oluşturulan kalay tabakasının oksitlenmesi,  $\text{SnO}_2$ 'nin inert atmosferde sputtering yoluyla çöktürülmesi, kalayın sputtering yöntemiyle çöktürülerek oksitlenmesi, kimyasal buhar çökeltilmesiyle, buharlaştırma yoluyla  $\text{SnO}_2$ 'nin elde edilmesi. Bu çalışmada ise kimyasal püskürtme yöntemi kullanıldı.

Bu çalışmada  $\text{SnO}_2$  ince filmleri püskürtme yöntemiyle hazırlandı. Yapısal optik ve elektriksel özellikleri incelendi.

### 2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada kimyasal püskürtme yöntemi kullanıldı. Bu yöntem, ilk olarak 1940 yılında optikçe geçirgen oksit filmlerin hazırlanması için ortaya atılmıştır. Kolay, ucuz ve pratik olduğundan araştırmalarda tercih edilmektedir. Chamberlin ve Skarman (1966), sülfid ve selenit ince filmlerini hazırlamada bu yöntemi kullanmışlardır.

#### 2.1. Püskürtme Yöntemi

Püskürtme yöntemi, basit olarak, belli konsantrasyonlarda ince şekilde atomize edilmiş sulu çözeltinin, uygun sıcaklıktaki bir alttabana püskürtülmesi işlemidir. Püskürtülecek çözeltide bulunan kimyasal maddeler şu koşulları sağlamalıdır:

- a) Isıl çözülmede, çözelti içindeki kimyasal maddeler, aktif kimyasal reaksiyonlara girebilecek, istenen ince film malzemesini oluşturabilecek köklere ve komplekslere sahip olmalıdır.
- b) Taşıyıcı sıvıyı içeren çözeltideki diğer bileşenler, alttaban sıcaklığında kolayca buharlaşabilmelidir.

Püskürtme yönteminde alttaban sıcaklığı, çöktürme işlemi için oldukça önemlidir ve çöktürülen filmin gerek yapısı gerekse özellikleri üzerinde çok etkilidir. İstenen sıcaklığın altında veya üstünde olduğu zaman cam alttaban yüzeyinde istenen özelliklerde film oluşmamaktadır. Ayrıca püskürtme hızı, püskürtme başlığının çapı, püskürtülen parçacıkların büyüklüğü gibi parametreler de önemlidir.



## 2.2. Cam Alttabanların Temizlenmesi

Bu çalışmada 2,5×7,5 cm boyutundaki camlar alttaban olarak kullanıldı. Cam temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapıldı. Çünkü elde edilecek filmin özelliği ve kalitesi cam alttabanların temiz olmasına sıkı bir şekilde bağlıdır. Camların temizlenmesi ve hazır hale getirilmesi şu aşamalarda yapıldı:

- Camlar önce deterjanlı suda yıkandı.
- Daha sonra saf su ile yıkandı.
- Üzerinde olabilecek yağ lekelerinin ve organik maddelerin yok edilmesi için üç dakika metil alkolde bekletilip kurutuldu.
- Son olarak izopropil alkolde üç dakika tutularak kurutuldu.

## 2.3. Çözeltiye Katılacak Miktarların Hesaplanması

SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin oluşması için gerekli olan kimyasal maddeler sıvı halde olduklarından çözeltiye katılma miktarları şu şekilde hesaplanır. Molaritesi ve derişik çözelti yüzdesi verilen sıvı haldeki bir maddenin, hazırlanmak istenen bir çözeltiye katılma miktarı,

$$M = \frac{1000(\%x)V_M\rho}{V_H M_A} \quad (1)$$

bağıntısı yardımıyla bulunabilir. Burada M, molarite, % x, katılma miktarı hesaplanmak istenen sıvının verilen saflık yüzdesi, V<sub>M</sub>, kullanılmak istenen sıvı maddeden alınması gereken miktar, ρ, o maddenin yoğunluğu, V<sub>H</sub>, hazırlanması istenen çözeltinin hacmi, M<sub>A</sub>, o maddenin molekül kütesidir.

## 2.4. SnO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilmesi

SnO<sub>2</sub> ince filminin özellikleri ve film kalitesi, kullanılan büyütme yöntemlerine, film kalınlığı, alttaban sıcaklığı, püskürtme hızı gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Aynı zamanda püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alttabandan uzaklığı, saf su oranı, çözeltideki metil alkol ve hidroklorik asit gibi deneysel parametrelerin hassas bir şekilde seçimi iyi kalitede film elde edilmesinde önemlidir [9].

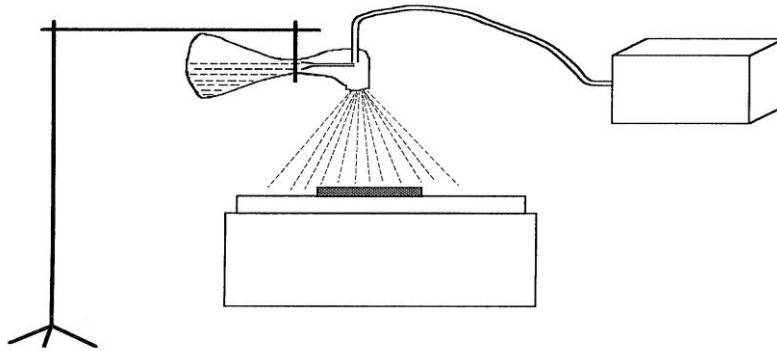
Bu çalışmada, temizlenmiş camlar alttaban olarak, yaklaşık 400 °C'ye kadar çıkabilen ısıtıcılar da alttaban ısıtıcısı olarak kullanıldı.

SnO<sub>2</sub> ince filmi hazırlamada kullanılan kimyasal maddeler sıvı halde olduklarından, her birinden hacimce yüzde oranları şu şekilde alındı: SnCl<sub>4</sub>: % 2-5; H<sub>2</sub>O: % 4-10; CH<sub>3</sub>OH: % 83-91; HCl: %3-8.

**Tablo 1: SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılan deney parametreleri**

Kimyasal bileşikler	SnCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O (saf su), CH <sub>3</sub> OH, HCl
Püskürtme başlığının çapı	0,2 mm
Püskürtme başlığının alttabana uzaklığı	30 cm
Cam alttaban sıcaklığı	300-400 °C
Püskürtme hızı	5-10 mL/dak

Tablo 1'de verilen kimyasal bileşiklerin her birinden değişik yüzde oranlarına göre alınarak hazırlanan çözelti, püskürtme kabına kondu. 300 ile 400 °C arasında değişen sıcaklıklardaki cam alttaban üzerine 3-4 saniyelik periyotlarla püskürtülerek SnO<sub>2</sub> ince filmleri elde edildi. SnO<sub>2</sub> ince filmlerini oluşturmada kullanılan deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmekte, deney parametreleri de Tablo 1'de verilmektedir. Bu filmlerin direnç, öz direnç, katman direnci ve kalınlık gibi özellikleri Dört Nokta Ölçer (Four Point Probe) yardımıyla ölçüldü.



**Şekil 1: Püskürtme yöntemiyle kalay oksit ince filmi hazırlamada kullanılan deney düzeneği**



## 2.5. SnO<sub>2</sub> İnce Filmlerinin Kalınlıklarının Bulunması

Hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin kalınlıkları, tartım yöntemiyle ve dört nokta ölçer cihazıyla olmak üzere iki yolla bulundu. Dört nokta ölçer olarak FPP5000 FOUR POINT PROBE Veeco INSTRUMENTS INC. cihazı kullanıldı.

Tartım yöntemiyle kalınlık hesabı yapıldığında şöyle bir yol izlendi: Cam alttabanın kütlesi, film oluşturulduktan sonraki kütleden çıkarılarak filmin kütlesi bulundu. Yani,  $m$ , filmin kütlesi;  $m_1$ , cam alttaban kütlesi;  $m_2$ , camın film oluştuktan sonraki kütlesi olmak üzere

$$m = m_2 - m_1 \quad (2)$$

Buna göre filmin kalınlığı ( $d$ ), filmin yoğunluğu ( $\rho$ ) ve filmin hacmi ( $V=dab$ ) ise,  $m=\rho V=\rho dab$  olmak üzere

$$d = \frac{m}{\rho ab} \quad (3)$$

olarak bulunur. Burada  $a$  ve  $b$  cam alttaban üzerindeki filmin eni ve boyudur. Bu çalışmada, virgülden sonra dört basamağa kadar hassas olan bir terazi kullanıldı.

## 2.6. Özdirenç Ölçümü

Bu çalışmada hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerin özdirençlerinin ölçümünde iki yöntem kullanıldı. Bunlar dört nokta ölçer ve Van der Pauw yöntemleridir. Dört nokta ölçer olarak FPP5000 FOUR POINT PROBE Veeco INSTRUMENTS INC. cihazı kullanıldı.

## 2.7. Optik Geçirgenlik Ölçümü

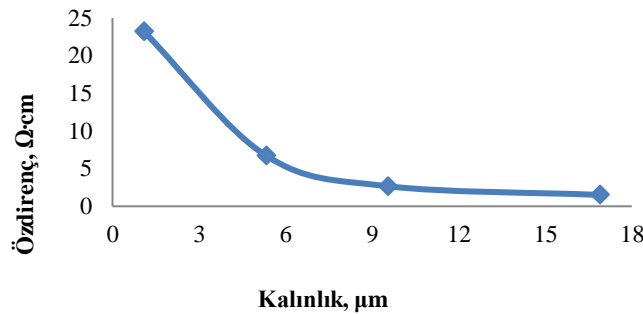
Hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerin optik geçirgenlikleri LKB BIOCHROM ULTROSPEC 4050 Spektrofotometresiyle ölçüldü. Spektrofotometrenin dalgaboyu aralığı 200 nm 900 nm arasında ve ışık kaynağı Halojen Tungsten + Deuterium Lambasıdır. Geçirgenlik ölçümleri alınırken alttaban olarak kullanılan camın optik geçirgenliği % 100 olarak alındıktan sonra film oluştuktan sonraki cam+filmin optik geçirgenliği ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan ince filmlerin yüzde optik geçirgenlikleri bulundu. Bu işlem ölçümü alınan her dalgaboyu için tekrarlandı.

## 3. Bulgular

SnO<sub>2</sub> ince filmlerin kalınlıkları (3) bağıntısından yararlanarak tartım yöntemiyle ve dört nokta özdirenç ölçeri yardımıyla bulundu. Direnç, özdirenç, katman direnci gibi elektriksel özellikler dört nokta ölçer cihazıyla ölçüldü. Tablo 2’de farklı alttaban sıcaklıklarında hazırlanan bazı SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin özdirenç ve kalınlıkları verilmektedir. Özdirenç kalınlıkla ve alttaban sıcaklığıyla ters orantılı olarak değiştiği Şekil 2 ve Şekil 3’teki grafiklerde açıkça görülmektedir.

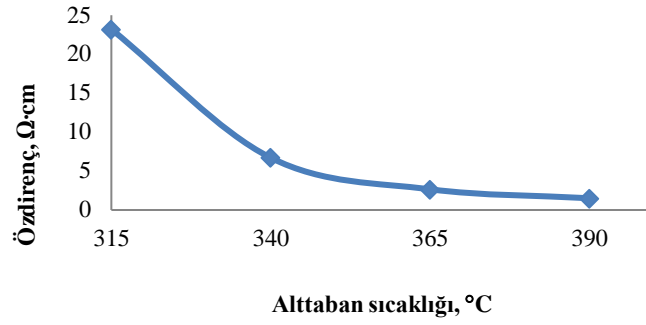
**Tablo 2: Bazı SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin farklı sıcaklıklardaki özdirenç ve kalınlık değerleri**

Örnek	Alttaban sıcaklığı (°C)	Özdirenç (Ω·cm)	Kalınlık (µm)	Direnç (×10 <sup>2</sup> Ω)	Katman direnci (×10 <sup>3</sup> Ω/□)
1	315±10	23,2	1,09	20,2	9,15
2	340±10	6,71	5,33	10,7	4,86
3	365±10	2,66	9,56	2,31	1,05
4	390±10	1,51	16,9	1,31	0,57



**Şekil 2. Bazı SnO<sub>2</sub> ince filmlerin özdirençinin kalınlıkla değişimi**



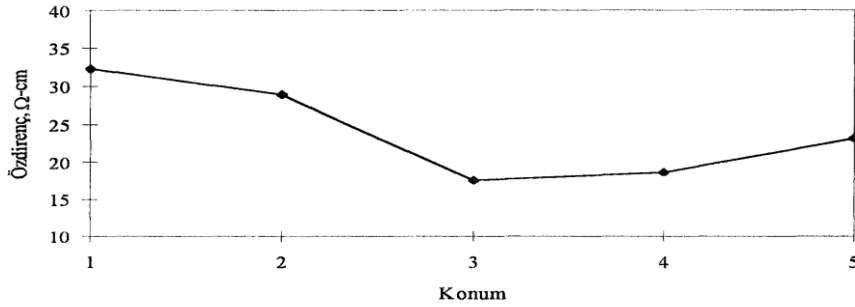


Şekil 3. Bazı SnO<sub>2</sub> ince filmlerin özdirencinin alttaban sıcaklığıyla değişimi

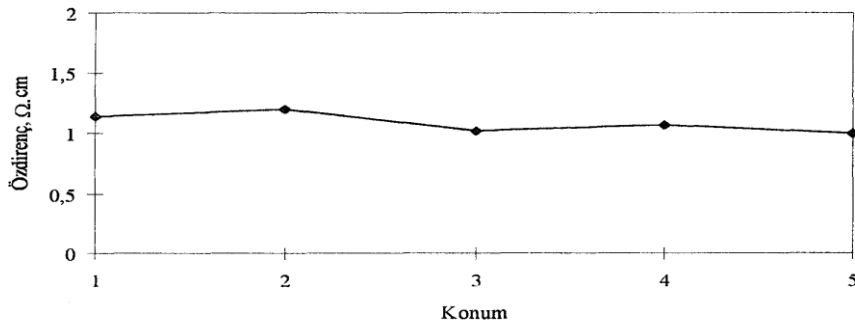
Farklı sıcaklıklarda hazırlanan iki kalay oksit filmin yüzeyinin değişik konumlarında ölçülen özdirenç değerleri Tablo 3'te verilmektedir. Bu iki SnO<sub>2</sub> ince filmin farklı konumlarında ölçülen özdirenç-konum grafikleri Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmektedir.

Tablo 3: Farklı sıcaklıklarda hazırlanan iki SnO<sub>2</sub> ince film yüzeyinin değişik konumlarında ölçülen özdirençleri

Konum	Örnek no.1 (315°C) Özdirenç (Ω·cm)	Örnek no.2 (390°C) Özdirenç (Ω·cm)
1	32,2	1,14
2	29,0	1,20
3	17,6	1,02
4	18,6	1,07
5	23,2	1,00



Şekil 4. 315 °C'de hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince film yüzeyinin değişik konumlarında ölçülen özdirençleri



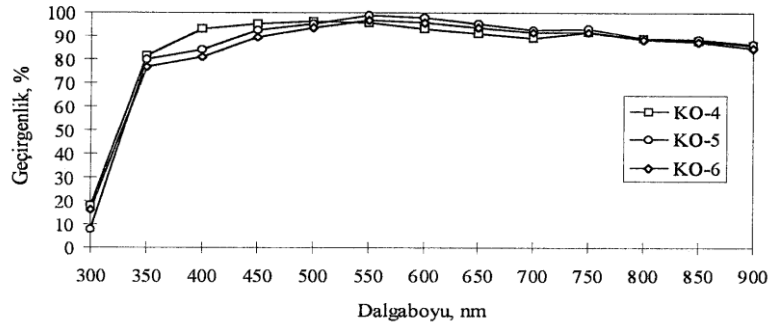
Şekil 5. 390 °C'de hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince film yüzeyinin değişik konumlarında ölçülen özdirençleri

Tablo 3'teki veriler, Şekil 4 ve Şekil 5'teki grafikler incelendiğinde SnO<sub>2</sub> ince filmlerini hazırlamada ideal alttaban sıcaklığının 390 °C olduğu anlaşılmaktadır.

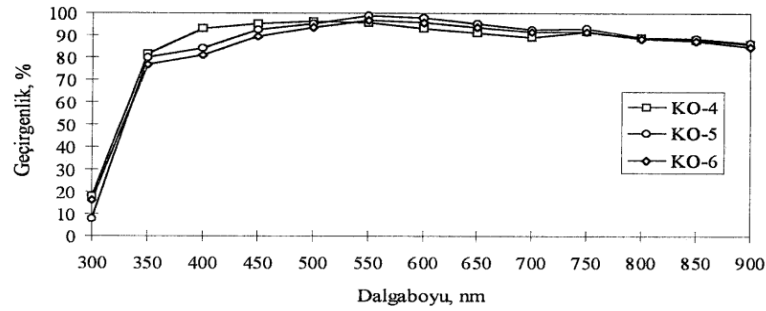
Püskürtmeyle hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin optik geçirgenlikleri Spektrofotometre ile ölçüldü. Ölçümü yapılan bazı kalay oksit ince filmlerinin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimini veren grafikler Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmektedir.







Şekil 6. Değişik SnO<sub>2</sub> ince filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimini.



Şekil 7. Değişik SnO<sub>2</sub> ince filmlerin optik geçirgenliklerinin dalgaboyuna göre değişimini.

#### 4. Sonuçlar

Püskürtme yöntemiyle hazırlanan SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin elektriksel özellikleri ve optik geçirgenlikleri incelendi. Elektriksel özellikler dört nokta ölçer cihazı ile ölçüldü. Filmlerin öz direncinin alttaban sıcaklığının artışıyla ve film kalınlığı ile ters orantılı olarak azaldığı, film hazırlamada en ideal alttaban sıcaklığının 390 °C olduğu görüldü. Yapılan ölçümlerde öz direncin 0,90-91,7 Ω-cm, direncin  $(0,79-79,6) \times 10^2 \Omega$  ve katman direncinin ise  $(0,36-36,1) \times 10^3 \Omega/\square$  arasında değiştiği gözlemlendi.

SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin kalınlıkları hem dört nokta ölçer hem de tartım yöntemiyle hesaplandı. Değişik parametrelerde hazırlanan ince filmler, dört nokta ölçer cihazıyla 7,13-11,1 µm arasında, tartım yöntemiyle ise 0,29-,31 µm arasında bulundu.

SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin optik geçirgenliğine de bakıldı. Geçirgenliğin görünür bölge spektrumunda % 80-98 arasında olduğu, bu sebeple bu filmlerin çok iyi bir pencere materyali olduğu görüldü.

#### 5. Kaynakça

- [1] Feng, T., Ghosh, A. K. and Fishman, C., "Spray-Deposited High-Efficiency SnO<sub>2</sub>/n-Si Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 266-268, 1979.
- [2] Calderer, J., Esta, J., Luquet, H. and Saandlli, M., "Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub>(spray)/CdTe (n or p) Photovoltaic Cells", *Solar Energy Material*, **5**, 337-347, 1981.
- [3] Tiwari, A. N., Pandya, D. K., and Chopra, K. L., "Analysis of the Photovoltaic Properties of Sprayed CuInSe<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>:F Solar Cells", *Solar Energy Material*, **15**, 121-133, 1987.
- [4] Manificier, J. C., De Nurcia, M. and Fillard, J. P., "Optical and Electrical Properties of SnO<sub>2</sub> Thin Films in Relation to Their Stoichiometric Deviation and Their Crystalline Structure", *Thin Solid Films*, **41**, 127, 1977.
- [5] Abass, A. K. and Mohammed, M. T., "Optical Properties of Fluorine-Doped SnO<sub>2</sub> Films", *J. Appl. Phys.*, **59**, 1641-1643, 1986.
- [6] Dubow, J., Shewchum, J., Wilmsen, C., Singh, R., Burk, D. and Wager, J. F., "The Operation of the Semiconductor-Insulator-Semiconductor Solar Cells: Experiment (a)", *J. Appl. Phys.*, **50**, 2832, 1979.
- [7] Sharman, P., Ashok, S. and Fonash, S. J., "Spray-Deposited ITO-Silicon SIS Heterojunction Solar Cells", *IEEE Transactions on Electron Devices*, **27**, 725-729, 1980.
- [8] Abass, A. K., Bakr, H., Jasim, S. A. and T. A., "Electrical and Optical Properties of Chemically Deposited SnO<sub>2</sub>:I Coating", *Solar Energy Material*, **17**, 425-431, 1988.
- [9] Agashe, C. and Marathe, B. R., "Influence of Film Thickness and Substrate on the Growth of Sprayed SnO<sub>2</sub>:F Films", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, 2049-2054, 1993.



## LOCAL PRE-HAUSDORFF CONSTANT LIMIT SPACES

Mehmet Baran<sup>1</sup>, Ayhan Erciyes<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Erciyes University, Faculty of Science, Mathematics Department

baran@erciyes.edu.tr

<sup>2</sup>Aksaray University, Faculty of Art and Sciences, Mathematics Department

ayhanerciyes@aksaray.edu.tr

\* Corresponding Author

### Abstract

In this paper, we characterize each of local Pre-Hausdorff constant filter convergence spaces and investigate the relationships among these various forms.

**Anahtar Kelimeler:** Topological category, Pre-Hausdorff Spaces, Constant Limit Spaces

### 1. Introduction

The concept of the filter was first introduced by Cartan [11,12] in 1937. Choquet [13], Hausdorff [15], Katetov [16], Kent [17], and others based on axioms for convergence instead of neighborhood their works. A *convergence space* is a generalisation of a topological space based on the concept of convergence of filters (or nets) as fundamental. In 1959, Fischer [14] used category-theoretical methods his paper about convergence of a filter. In 1966, Binz and Keller [10] showed that **Lim**, category of limit spaces, is cartesian closed. In 1991, Baran [2] introduced a local pre-Hausdorff topological space. Local pre-Hausdorff objects are used to define various forms of each of local Hausdorff objects [6] and local  $T_3$  objects, and local  $T_4$  objects [2] in arbitrary topological categories.

In this paper, we characterize local pre-Hausdorff constant limit spaces at point  $p$  and give some invariance properties of them.

### 2. Preliminaries

Let  $\mathcal{E}$  be a category and **Set** be the category of sets and functions. The functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow \mathbf{Set}$  is said to be topological or that  $\mathcal{E}$  is a topological category over **Set** if  $U$  is concrete (i.e., faithful and amnestic), has small (i.e., sets) fibers, and for which every  $U$ -source has an initial lift or, equivalently, for which each  $U$ -sink has a final lift [2]. If constant objects have a unique structure, then topological functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow \mathbf{Set}$  is said to be normalized [1]. Note that a topological functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow \mathbf{Set}$  has a left adjoint, called the discrete functor.

Let  $B$  be a set, and  $F(B)$  denote the set of filters on  $B$ . A filter  $\alpha$  on a set  $B$  is said to be proper (improper) if and only if  $\alpha$  does not contain (resp.,  $\alpha$  contains) the empty set,  $\emptyset$ . Let  $U \subset B$  and  $[U] = \{V \subset B: U \subset V\}$  and  $[x] = [\{x\}]$ .

#### Definition 2.1 ([21])

(1) Let  $B$  be a any nonempty set,  $F(B)$  set of all filters on  $B$  and a map  $K: X \rightarrow P(F(B))$ . If  $K$  satisfies the following three conditions, then  $(B, K)$  is called a constant limit space.

- (i)  $[x] \in K$  for all  $x \in B$ ,
- (ii) if  $\alpha \in K$  and  $\alpha \subset \beta$ , then  $\beta \in K$ ,
- (iii) if  $\alpha, \beta \in K$ , then  $\alpha \cap \beta \in K$ .

and the pair  $(B, K)$  is called a constant limit space. Let  $(B, K)$  and  $(C, L)$  be constant filter convergence spaces and  $f: B \rightarrow C$  be function. Then  $f$  is said to be continuous if for any  $\alpha \in K$  implies  $f(\alpha) \in L$  ( where  $f(\alpha)$  denotes the filter generated by  $\{f(U) : U \in \alpha\}$  i.e.,  $f(\alpha) = \{V \subset C: \exists U \in \alpha \text{ such that } f(U) \subset V\}$  ). The category of constant limit spaces and continuous maps is denoted by **ConLim** [20].

(2) A source  $\{f_i: (B, K) \rightarrow (B_i, K_i), i \in I\}$  in **ConLim** is an initial lift if and only if  $\alpha \in K$  precisely when  $f_i(\alpha) \in K_i$  for all  $i \in I$  [5].

(3) An epi sink  $\{f_i: (B_i, K_i) \rightarrow (B, K), i \in I\}$  is final if and only if  $\alpha \in K$  implies  $\bigcap_{i=1}^n f(\alpha_i) \subset \alpha$  for some  $\alpha_i \in K_i$  [5].

(4) The discrete structure  $(B, K)$  on  $B$  in **ConLim** is given by  $K$  on  $B$  is given by  $K = \{\alpha: \alpha \text{ contains a finite subset of } B\}$  [5].

**Proof.** It is proved in [2].



### 3. Local Pre-Hausdorff Constant Limit Spaces

In this section, we give the characterization of local pre-Hausdorff constant limit spaces and find out relationships among them.

Let  $B$  be set and  $p \in B$ . Let  $B \vee_p B$  be the wedge at  $p$  [4]. Define  $A_p: B \vee_p B \rightarrow B^2$  by  $A_p(x_1) = (x, p)$  and  $A_p(x_2) = (p, x)$ ,  $S_p: B \vee_p B \rightarrow B^2$  by  $S_p(x_1) = (x, x)$  and  $S_p(x_2) = (p, x)$ ,  $\nabla_p: B \vee_p B \rightarrow B$  by  $\nabla_p(x_i) = x$  for  $i=1, 2$ , where  $x_1$  (resp.  $x_2$ ) is in the first (resp. second) component of  $B \vee_p B$  [2, 4].

A map  $S_p: B \vee_p B \rightarrow B^2$  is called skewed  $p$ -axis map if

$$S_p(x_i) = \begin{cases} (x, x), & i = 1 \\ (p, x), & i = 2 \end{cases}$$

and  $A_p: B \vee_p B \rightarrow B^2$  is called principal  $p$ -axis map if

$$A_p(x_i) = \begin{cases} (x, p), & i = 1 \\ (p, x), & i = 2 \end{cases}$$

a map  $\nabla_p: B \vee_p B \rightarrow B$  is called folding map at  $p$  if  $\nabla_p(x_i) = x$ , for  $i = 1, 2$ .

**Definition 3.1** Let  $(X, \tau)$  be a topological space and  $p \in X$ .  $(X, \tau)$  is called pre-Hausdorff space at  $p$ , denoted by  $PreT_2$  at  $p$ , if for each point  $x$  distinct from  $p$ , a subspace  $\{x, p\}$  is not indiscrete, then the points  $x$  and  $p$  have disjoint neighborhoods [6, 9].

**Theorem 3.2** Let  $(X, \tau)$  be a topological space and  $p \in X$ . The followings are equivalent:

- (1)  $(X, \tau)$  is  $PreT_2$  at  $p$ ,
- (2) The initial topology induced from  $A_p: X \vee_p X \rightarrow (X^2, \tau_*)$  and  $S_p: X \vee_p X \rightarrow (X^2, \tau_*)$  are the same, where  $\tau_*$  is the product topology on  $X^2$ .
- (3) The initial topology from  $S_p: X \vee_p X \rightarrow (X^2, \tau_*)$  and the final topology from  $i_1, i_2: (X, \tau) \rightarrow X \vee_p X$  are the same, where  $i_1$  and  $i_2$  are the canonical maps [6].

**Definition 3.2** Let  $U: \mathcal{E} \rightarrow Set$  be a topological functor,  $X$  is an object of  $\mathcal{E}$  with  $U(X) = B$  and  $p \in B$ .

- (1) If the initial lift of the  $U$ -source  $A_p: B \vee_p B \rightarrow U(X^2) = B^2$  and the initial lift of the  $U$ -source  $S_p: B \vee_p B \rightarrow U(X^2) = B^2$  coincide, then  $X$  is called  $Pre\bar{T}_2$  at  $p$ , where  $D$  is discrete functor [2].
- (2) If the initial lift of the  $U$ -source  $A_p: B \vee_p B \rightarrow U(X^2) = B^2$  and the final lift of the  $U$ -sink  $i_1, i_2: U(X) = B \rightarrow B \vee_p B$  coincide, then  $X$  is called  $PreT_2'$  at  $p$  [7].

**Theorem 3.3** Every constant limit space is  $Pre\bar{T}_2$  at  $p$ .

**Proof.** Let  $(B, K)$  be a constant limit space with  $p \in B$  and  $K_{A_p}$  (resp.  $K_{S_p}$ ) be the initial structure on  $B \vee_p B$  induced by the principal (resp. skewed axis) map at  $p$   $A_p$  (resp.  $S_p$ ). By Definition 3.2, we need to show that  $K_{A_p} = K_{S_p}$ .

Suppose  $\sigma \in K_{A_p}$ , i.e.,  $\pi_1 A_p \sigma \in K$  and  $\pi_2 A_p \sigma \in K$ . We will show that  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ . If  $\sigma$  is improper, then  $\pi_2 A_p \sigma = [\emptyset] \in K$  and consequently,  $\sigma \in K_{S_p}$ . Suppose  $\sigma$  is proper. Note that  $\pi_1 A_p \sigma = \pi_1 S_p \sigma$ . We apply Theorem 3.11 in [2] with

$$\alpha_1 = \pi_1 A_p \sigma = \pi_1 S_p \sigma, \alpha_2 = \pi_2 A_p \sigma, \text{ and } \alpha_3 = \pi_2 S_p \sigma.$$

In case (1) of Theorem 3.11 of [2],  $\pi_1 S_p \sigma = [p]$  and  $\pi_2 A_p \sigma = \pi_2 S_p \sigma$  and consequently,  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ .

In case (2) of Theorem 3.11 of [2],  $\pi_2 A_p \sigma = [p]$  and  $\pi_1 A_p \sigma = \pi_1 S_p \sigma$  and consequently,  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ .

In case (3) of Theorem 3.11 of [2],

$$(\pi_1 A_p \sigma) \cap (\pi_2 A_p \sigma) = (\pi_2 S_p \sigma) \cap [p].$$

Since  $\pi_1 A_p \sigma, \pi_2 A_p \sigma \in K$  and  $(B, K)$  is a constant limit space,

$$(\pi_1 A_p \sigma) \cap (\pi_2 A_p \sigma) \in K$$

and consequently,  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ .

Hence,  $\sigma \in K_{S_p}$  and consequently,  $K_{A_p} \subset K_{S_p}$ .

Suppose  $\sigma \in K_{S_p}$ , i.e.,  $\pi_1 S_p \sigma \in K$  and  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ . Since  $\pi_1 A_p \sigma = \pi_1 S_p \sigma$ . We need to show that  $\pi_2 A_p \sigma \in K$ .



Again, we apply Theorem 3.11 of [2] with  $\alpha_1 = \pi_1 A_p \sigma = \pi_1 S_p \sigma$ ,  $\alpha_2 = \pi_2 A_p \sigma$ , and  $\alpha_3 = \pi_2 S_p \sigma$ .

In case (1) of Theorem 3.11 of [2],  $\pi_1 S_p \sigma = [p]$  and  $\pi_2 A_p \sigma = \pi_2 S_p \sigma$  and consequently,  $\pi_2 A_p \sigma \in K$ .

In case (2) of Theorem 3.11 of [2],  $\pi_2 A_p \sigma = [p]$  and  $\pi_2 A_p \sigma = \pi_2 S_p \sigma$  and consequently,  $\pi_2 A_p \sigma \in K$ .

In case (3) of Theorem 3.11 of [2],

$$(\pi_1 A_p \sigma) \cap (\pi_2 A_p \sigma) = (\pi_2 S_p \sigma) \cap [p].$$

Since  $\pi_1 A_p \sigma, \pi_2 A_p \sigma \in K$  and  $(B, K)$  is a constant limit space,

$$(\pi_1 A_p \sigma) \cap (\pi_2 A_p \sigma) \in K$$

and consequently,  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ .

Hence,  $\sigma \in K_{A_p}$  and consequently,  $K_{S_p} \subset K_{A_p}$ .

Thus,  $K_{S_p} = K_{A_p}$ . By Definition 3.2(1),  $(B, K)$  is a constant limit space.

**Theorem 3.4** Every constant limit space is  $PreT_2'$  at  $p$ .

**Proof.** Let  $(B, K)$  be a constant limit space with  $p \in B$ ,  $K_{S_p}$  be the initial lift of  $S_p$  and  $K_W$  be the final structure on  $B \vee_p B$  induced by the canonical maps  $i_1, i_2 (B, K) \rightarrow B \vee_p B$ . We show that  $K_{S_p} = K_W$ .

Suppose  $\sigma \in K_{S_p}$ . Then,  $\pi_1 S_p \sigma \in K$  and  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ .

If  $\sigma$  is improper, then  $\sigma \supset i_1 \pi_1 S_p \sigma$  and consequently,  $\sigma \in K_W$ .

If  $\sigma$  is improper, then we apply Theorem 2.4 with  $\alpha_1 = \pi_1 S_p \sigma$  and  $\alpha_3 = \pi_2 S_p \sigma$ .

In case (1) of Theorem 3.15 of [2],  $\pi_1 S_p \sigma = [p]$ . We show that  $\sigma \supset i_2 \pi_2 S_p \sigma$ . If  $U \in i_2 \pi_2 S_p \sigma$ , then  $U \supset i_2 \pi_2 S_p (W)$  for some  $W = U_1 \vee_p U_2 \in \sigma$ . Since  $\pi_1 S_p \sigma = [p]$  and  $\pi_2 S_p \sigma \notin [p]$ , we may assume  $U_1 = \emptyset$ . Hence,

$$W = U_2 = i_2 \pi_2 S_p (W) \subset U$$

and consequently,  $U \in \sigma$  and

$$\sigma \supset i_2 \pi_2 S_p \sigma.$$

In case (2) of Theorem 3.15 of [2],

$$\pi_1 S_p \sigma = \pi_2 S_p \sigma,$$

it follows that  $\sigma \supset i_1 \pi_1 S_p \sigma$ , indeed, if and

$$\pi_1 A_p \sigma = \pi_2 S_p \sigma$$

and consequently,  $\pi_2 S_p \sigma \in K$ .  $U \in i_1 \pi_1 S_p \sigma$ , then  $U \supset i_1 \pi_1 S_p W$  for some  $W = U_1 \vee_p U_2 \in \sigma$ . Since  $\pi_1 S_p \sigma \notin [p]$ ,  $U_2 = \emptyset$ , and

$$U \supset i_1 \pi_1 S_p W = U_1 = W$$

and consequently,

$$U \in \sigma, \text{ i.e., } \sigma \supset i_1 \pi_1 S_p \sigma.$$

In case (3) of Theorem 3.15 of [2],

$$\pi_1 S_p \sigma \supset (\pi_2 S_p \sigma) \cap [p],$$

we show that

$$\sigma \supset (i_1 \pi_2 S_p \sigma) \cap (i_2 \pi_2 S_p \sigma).$$

Suppose

$$U \in (i_1 \pi_2 S_p \sigma) \cap (i_2 \pi_2 S_p \sigma),$$

Then



$U \supset (i_1V_1) \cup (i_2V_2)$  for some  $V_1, V_2 \in \pi_2S_p\sigma$ . Note that  $V=V_1 \cap V_2 \in \pi_2S_p\sigma$  (since  $\pi_2S_p\sigma$  is a filter) and consequently,  $V \supset \pi_2S_pW$  for some  $W = U_1 \vee_p U_2 \in \sigma$ . Since

$$\pi_2S_pW = U_1 \cup U_2$$

and

$$U \supset (i_1V_1) \cup (i_2V_2) \supset (\pi_2S_pW) \vee_p (\pi_2S_pW) = (U_1 \cup U_2) \vee_p (U_1 \cup U_2) \supset U_1 \vee_p U_2 = W,$$

it follows that  $U \in \sigma$  and consequently,

$$\sigma \supset (i_1\pi_2S_p\sigma) \cap (i_2\pi_2S_p\sigma).$$

Hence,  $K_{S_p} \subset K_W$ .

Suppose  $\sigma \in K_W$ . There exists  $\alpha, \beta \in K$  such that  $\sigma \supset (i_1\alpha) \cap (i_2\beta)$ . Then

$$\pi_1S_p\sigma \supset \pi_1S_p((i_1\alpha) \cap (i_2\beta)) = \pi_1S_p(i_1\alpha) \cap \pi_1S_p(i_2\beta).$$

Since

$$\pi_1S_p(i_1\alpha) \cap \pi_1S_p(i_2\beta) \in K, \pi_1S_p\sigma \in K$$

and consequently,  $\sigma \in K_{S_p}$ . Hence,  $K_{S_p} \subset K_W$  and  $K_{S_p} = K_W$ . By Definition 3.2,  $(B, K)$  is  $\text{Pre}T_2'$  at  $p$ .

Let  $\text{Pre}T_2 \text{ ConLim}$  be the full subcategory of  $\text{ConLim}$  whose objects are local  $\text{pre}T_2$  constant limit spaces, where

$$\text{pre}T_2 = \text{pre}T_2' \text{ or } \text{pre}\bar{T}_2.$$

#### Remark

(1) By Theorems 3.3 and 3.4, the following categories are isomorphic.

- (a)  $\text{ConLim}$
- (b)  $\text{pre}T_2' \text{ ConLim}$
- (c)  $\text{pre}\bar{T}_2 \text{ ConLim}$

(2) By Part (1), Theorems 3.3 and 3.4,

$\text{Pre}T_2' \text{ ConLim}$  and  $\text{Pre}\bar{T}_2 \text{ ConLim}$  are topological categories.

(3) For an arbitrary topological categories, by Theorems 2.7 and 2.8 of [8],  $\text{pre}T_2'$  at  $p$  implies  $\text{pre}\bar{T}_2$  at  $p$  but the reverse implication is not true, in general. Also,  $\text{pre}T_2'$  at  $p$  objects could be only discrete objects [19],  $\text{pre}\bar{T}_2$  at  $p$  objects may be only indiscrete objects [3], and they could be all objects [18].

#### 4. References

- [1] Adamek, J., Herrlich, H., Strecker, GE., Abstract and Concrete Categories, New York, USA: Wiley, 1990.
- [2] Baran, M., Separation Properties, Indian J. Pure Appl. Math., 23, 333-341, (1991).
- [3] Baran, M., Separation Properties In Category Of Stack Convergence Spaces, Turkish Journal of Mathematics, 17, 55-62, (1993).
- [4] Baran, M., The Notion of Closedness in Topological Categories, Comment. Math. Univ. Carolinae 34, 383-395, (1993).
- [5] Baran, M., Separation Properties In Categories Of Constant Convergence Spaces, Turkish Journal of Mathematics, 18, 238-248, (1994).
- [6] Baran, M., Separation properties in topological categories, Math Balkanica 10, 39-48, (1996).
- [7] Baran M. and Altindis, H.,  $T_2$ -Objects in Topological Categories, Acta Math. Hungar. 71, 41-48, (1996).
- [8] Baran, M.,  $T_3$  and  $T_4$ -Objects In Topological Categories, Indian J. Pure Appl. Math., 29, 59-69, (1998).
- [9] Baran, M.,  $\text{Pre}T_2$  Objects In Topological Categories, Appl. Categor. Struct., 17, 591-602, (2009).
- [10] Binz, E. and Keller, H.H., Kunktionenraume in der Kategorie der Limesräume, No. 383 in Sero AI. Ann. Acad. Sci. Fennicae, (1966).
- [11] Cartan, H., Theorie des filtres, CR Acad. Paris, 205, 595-598, (1937).



- [12] Cartan, H., Filtres et ultrafiltres, CR Acad. Paris, 205, 777-779, (1937).
- [13] Choquet, G., Convergences, Ann. Univ. Grenoble Sect. Sci. Math. Phys. (NS) 23, 57-112, (1948).
- [14] Fischer, H. R , Limesraume , Math. Ann. 137, 269-303, (1959).
- [15] Hausdorff, F., Gestufte Raume. Fund. Math., 25, 486-502, (1935).
- [16] Katetov, M., On continuity structures and spaces of mappings. Comm. Math. Univ. Carolinae, 6, 257-278, (1965).
- [17] Kent, D. C., Convergence functions and their related topologies. Fund. Math., 54, 125-133, (1964).
- [18] Kula, M., Separation properties at  $p$  for the topological category of Cauchy Spaces. Acta Math. Hungar. 136, 1-15, (2012).
- [19] Kula, M. and Baran, T.M., Local Pre Hausdorff Extended Pseudo-Quasi-Semi Metric Spaces, Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Ser. A1 Math. Stat, 68, 862-870, (2019).
- [20] Nel, L.D., Initially structured categories and cartesian closedness, Canadian J.Math., 27, 1361-1377, (1975).
- [21] Schwarz, F. Hannover, TU., Connections Between Convergence And Nearness, The series Lecture Notes in Mathematics, 719, 345-357, (1979).



## LOCAL $T_1$ CONSTANT LIMIT SPACES

Ayhan Erciyes<sup>1\*</sup>, Mehmet Baran<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aksaray University, Faculty of Art and Sciences, Mathematics Department

ayhanerciyes@aksaray.edu.tr

<sup>2</sup>Erciyes University, Faculty of Science, Mathematics Department

baran@erciyes.edu.tr

\*Corresponding Author

### Abstract

The aim of this paper is to characterize local  $T_1$  limit spaces as well as to investigate some invariance properties of them.

**Anahtar Kelimeler:** *Topological Category,  $T_1$  Spaces, Constant Limit Spaces.*

### 1. Introduction

Convergence theory offers a versatile and effective framework for topology and analysis. A fundamental concept of convergence theory is that of filter. In 1937, Cartan [11] introduced filters to study the convergence of sequences without recourse to countability, the axiomatization of convergence evolved from examples of nontopological limit operations. In 1954, Kowalsky[14] gave a filter description of this convergence. In 1959, Fisher [12] used category theoretical methods and he took a special interest in applications to analysis. In 1964, Kent [13] considered an even more general class of convergence spaces by having axioms weaker than those of his predecessors. In 1966, E. Binz and H. H. Keller [10] showed that **Lim**, category of limit spaces, is cartesian closed. Same year, Nel [16] introduced **HLim**, category of Hausdorff limit spaces, and its properties examined in his paper.

In 1991, Baran [2] introduced local  $T_1$  separation property in order to define the notion of strong closedness [3] in set-based topological category. Also, local  $T_1$  is used to define local regular and normal objects [6,7] in topological categories.

The aim of paper is to characterize local  $T_1$  limit spaces and to investigate some invariance properties of them.

### 2. Preliminaries

Let  $\mathcal{E}$  be a category and  $Set$  be the category of sets and functions. the functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow Set$  is said to be topological or that  $\mathcal{E}$  is a topological category over  $set$  if  $U$  is concrete (i.e., faithful and amnestic), has small (i.e., sets) fibers, and for which every  $U$ -source has an initial lift or, equivalently, for which each  $U$ -sink has a final lift [1]. If constant objects have a unique structure, then topological functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow Set$  is said to be normalized. Note that a topological functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow Set$  has a left adjoint, called the discrete functor. Recall, in [1] or [17], that an object  $X \in \mathcal{E}$  is indiscrete if and only if every map  $U(Y) \rightarrow U(X)$  lifts to a map  $Y \rightarrow X$  for each object  $Y \in \mathcal{E}$  and an object  $X \in \mathcal{E}$  is discrete if and only if every map  $U(X) \rightarrow U(Y)$  lifts to map  $X \rightarrow Y$  for each object  $Y \in \mathcal{E}$ .

Let  $B$  be a set, and  $F(B)$  denote the set of filters on  $B$ . A filter  $\alpha$  on a set  $B$  is said to be proper (improper) if and only if  $\alpha$  does not contain (resp.,  $\alpha$  contains) the empty set,  $\emptyset$ . Let  $U \subset B$ ,

$$[U] = \{ V \subset B : U \subset V \}$$

and

$$[x] = [\{x\}].$$

Note that if  $\alpha, \beta \in F(B)$ , then

$$\alpha \cup \beta = [\{ U \cap V \mid U \in \alpha, V \in \beta \}]$$

and

$$\alpha \cap \beta = [\{ U \cup V \mid U \in \alpha, V \in \beta \}].$$

Let  $B$  be a any nonempty set,  $F(B)$  set of all filters on  $B$  and a map  $K: X \rightarrow P(F(B))$ . If  $K$  satisfies the following three conditions, then  $(B, K)$  is called a constant limit space.

(iv)  $[x] \in K$  for all  $x \in B$ ,



(v) if  $\alpha \in K$  and  $\alpha \subset \beta$ , then  $\beta \in K$ ,

(vi) if  $\alpha, \beta \in K$ , then  $\alpha \cap \beta \in K$ .

Let  $(B, K)$  and  $(C, L)$  be constant limit spaces and  $f: B \rightarrow C$  be function. Then  $f$  is said to be continuous if for any  $\alpha \in K$  implies  $f(\alpha) \in L$  ( where  $f(\alpha)$  denotes the filter generated by  $\{ f(U) : U \in \alpha \}$  i.e.,

$$f(\alpha) = \{ V \subset C : \exists U \in \alpha \text{ such that } f(U) \subset V \}.$$

The category of constant limit spaces and continuous maps is denoted by **ConLim**.

**Remark 2.1** Let  $\alpha, \beta \in F(A)$  and  $f: A \rightarrow B$  be a function. Then

(1)  $f(\alpha \cap \beta) = f(\alpha) \cap f(\beta)$ ,

(2)  $f(\alpha) \cup f(\beta) \subset f(\alpha \cup \beta)$ ,

(3)  $f^{-1}f\alpha \subset \alpha$ .

**Theorem 2.2**  $U: \mathbf{ConLim} \rightarrow \mathbf{Set}$  is a normalized topological functor, where for every  $(B, K) \in \mathbf{Ob}(\mathbf{ConLim})$ ,  $U((B, K)) = B$  and for every  $f: (B, K) \rightarrow (C, L)$  be continuous map  $U(f) = f$ .

**Proof.** (1) We will show that functor  $U: \mathcal{E} \rightarrow \mathbf{Set}$  is concrete. Let  $f, g: (B, K) \rightarrow (C, L)$  be continuous maps and  $U(f) = U(g)$ . Since  $U(f) = f$  and  $U(g) = g$ ,  $f = g$ . Hence,  $U$  is faithful. Furthermore, let  $f: (B, K) \rightarrow (B, L)$  be an isomorphism,  $U(f) = 1_B$  be identity map, and  $\alpha \in K$ . Since  $f$  is continuous,

$$\alpha = 1_B(\alpha) = f(\alpha) \in L$$

and hence,  $K \subset L$ . Let  $\alpha \in L$ . Since  $f^{-1}$  is continuous map,

$$\alpha = 1_B(\alpha) = f^{-1}(\alpha) \in K$$

and hence,  $L \subset K$ . As a result,  $K = L$  and  $U$  is amnesic.

(2) We will show that  $U$  has a small fiber, i.e.,  $U^{-1}(B)$  is a set for every set  $B$ . Note that

$$U^{-1}(B) = \{ (B, K) : U((B, K)) = B \}$$

and

let  $\Gamma = \{ K : K \text{ is constant limit structure on } B \} \subset P(P(B))$ . Define a function

$$f: U^{-1}(B) \rightarrow \Gamma \text{ by } f((B, K)) = K.$$

It is to see that  $f$  is one to one and onto and consequently,  $f$  is an isomorphism. Hence,  $U^{-1}(B)$  is a set.

(3) We show that **ConLim** has arbitrary products. Let  $\{ (B_i, K_i) : i \in I \}$  be class of constant limit spaces,  $B = \prod_{i \in I} B_i$ , and

$$K = \{ \alpha \in F(B) : \pi_i(\alpha) \in K_i, \text{ for all } i \in I \}.$$

First, we show that  $(B, K)$  is a constant limit space. Let  $a \in B$ . Since  $\pi_i(a) = a_i \in B_i$  and  $\pi_i([a]) = [a_i] \in K_i$  for all  $a \in B$ , it follows that  $[a] \in K$ . Suppose  $\alpha \in K$  and  $\alpha \subset \beta$ . Since  $\alpha \in K$ ,  $\pi_i(\alpha) \in K_i$  for all  $i \in I$  and consequently,  $\pi_i(\beta) \in K_i$  for all  $i \in I$ . Hence,  $\beta \in K$ . Suppose  $\alpha, \beta \in K$ . Since  $\alpha, \beta \in K$  and  $(B_i, K_i)$  is constant limit space for all  $i \in I$ , we have  $\pi_i(\alpha), \pi_i(\beta) \in K_i$  for all  $i \in I$  and by Remark 2.2,

$$\pi_i(\alpha) \cap \pi_i(\beta) = \pi_i(\alpha \cap \beta) \in K_i.$$

Consequently,  $\alpha \cap \beta \in K$  and  $(B, K)$  is constant limit space. Notice that the projections maps  $\pi_i$  are continuous.

Suppose  $(C, L)$  is any constant limit space,  $f_i: (C, L) \rightarrow (B_i, K_i)$  are continuous maps and  $h: C \rightarrow B$  is a function such that  $\pi_i \circ h = f_i$ . We show that  $h$  is continuous. Suppose  $\alpha \in L$ . Since  $f_i$  are continuous,  $f_i(\alpha) \in K_i$ , for all  $i \in I$ . Note that

$$(\pi_i \circ h)(\alpha) = \pi_i(h(\alpha)) = f_i(\alpha) \in K_i.$$

It follows that  $h(\alpha) \in K$  and consequently,  $h$  is continuous. Therefore,  $(B, K)$  is the product constant limit space and **ConLim** has arbitrary products.





(4) Next, we will show that category **ConLim** has arbitrary subspaces. Let  $(B, K)$  be a constant limit space and  $M \subset B$ . Let  $i: M \rightarrow B$ ,  $a \in B$ ,  $i(a) = a$  be the inclusion function. Define

$$K_M = \{ \alpha \in F(M) : i(\alpha) \in K \}.$$

Note that  $(M, K_M)$  is a constant limit space and  $i: (M, K_M) \rightarrow (B, K)$  is continuous. Hence, **ConLim** has arbitrary subspaces.

(5) Finally, we show that **ConLim** has the indiscrete constant limit space. Let  $B$  be a nonempty set and  $K=F(B)$ . Note that  $(B, F(B)) \in \text{Ob}(\mathbf{ConLim})$ . Suppose  $(C, L)$  is any constant limit space and  $f: C \rightarrow B$  is function. We need to show that  $f$  is continuous. If  $\alpha \in L$ , then  $f(\alpha) \in F(B) = K$  and  $f$  is continuous.

If  $B = \emptyset$ , then  $K=\{[\emptyset]\}$  and  $B = \{x\}$ , then

$$K=\{[\emptyset], [x]\} = F(B).$$

Hence, by Theorem 2.2.12 of [17] or Proposition 21.37 of [1], **ConLim** is a normalized topological category.

### 2.3 A source

$$\{ f_i: (B, K) \rightarrow (B_i, K_i), i \in I \}$$

in **ConLim** is an initial lift if and only if  $\alpha \in K$  precisely when  $f_i(\alpha) \in K_i$  for all  $i \in I$  [4,16].

2.4 The discrete structure  $(B, K)$  on  $B$  in **ConLim** is given by  $K = \{ \alpha : \alpha \text{ contains a finite subset of } B \}$  [4].

### 3. Local $T_1$ Limit Spaces

Let  $B$  be set and  $p \in B$ . Let  $B \vee_p B$  be the wedge at  $p$  [2], i.e., two disjoint copies of  $B$  identified at  $p$ . A point  $x$  in  $B \vee_p B$  will be denoted by  $x_1(x_2)$  if  $x$  is in the first (resp. second) component of  $B \vee_p B$ . Note that  $p_1 = p_2$ .

Define a map  $S_p: B \vee_p B \rightarrow B^2$  by

$$S_p(x_i) = \begin{cases} (x, x), & i = 1 \\ (p, x), & i = 2 \end{cases}$$

and a map  $\nabla_p: B \vee_p B \rightarrow B$  by  $\nabla_p(x_i) = x$ , for  $i = 1, 2$ .

Note that Let  $(B, \tau)$  be a topological space and  $p \in X$ . If for each point  $x$  of  $B$  distinct from  $p$ , there exists a neighborhood of  $p$  missing  $x$  and there exists a neighborhood of  $x$  missing  $p$ , then  $(B, \tau)$  is called  $T_1$  at  $p$  [5].

**Theorem 3.1** A topological space  $(X, \tau)$  is called  $T_1$  at  $p$  if and only if the initial topology induced from

$$S_p: X \vee_p X \rightarrow (X^2, \tau_*)$$

and

$$\nabla_p: X \vee_p X \rightarrow (X, P(X))$$

is discrete, where  $\tau_*$  and  $P(X)$  is the product topology on  $X^2$  and the discrete topology on  $X$ , respectively [5].

**Definition 3.2** (cf. [1]) Let  $U: \mathcal{E} \rightarrow \text{Set}$  be a topological functor,  $X$  is an object of  $\mathcal{E}$  with  $U(X) = B$  and  $p \in B$ .

If the initial lift of the  $U$ -source

$$\{ S_p : B \vee_p B \rightarrow U(X^2) = B^2 \text{ and } \nabla_p : B \vee_p B \rightarrow UD(B) = B \}$$

is discrete, then  $X$  is called  $T_1$  at  $p$ , where  $D$  is discrete functor.

**Theorem 3.3** Each constant limit space is  $T_1$  at  $p$ .

**Proof.** Let  $(B, K)$  be a constant limit space with  $p \in B$  and  $K_W$  be the initial structure on  $B \vee_p B$  induced by skewed  $p$ -axis map  $S_p$  and the fold map  $\nabla_p$  at  $p$ . Suppose  $\sigma \in K_W$ , i.e.,  $\pi_1 S_p \sigma, \pi_2 S_p \sigma \in K$  and  $\nabla_p \sigma \in K_d$ , where  $K_d$  is the discrete structure on  $B$ . By 2.4,  $\nabla_p \sigma \in K_d$  implies  $\nabla_p \sigma = [\emptyset]$  or  $[U]$ , where  $U$  is a finite subset of  $B$ .

If  $\nabla_p \sigma = [\emptyset]$ , then  $\sigma = [\emptyset]$ . Suppose that  $\nabla_p \sigma$  contains a finite subset  $U$  of  $B$ . Since  $U \in \nabla_p \sigma$ , it follows that there exists  $V \in \sigma$  such that  $U \supset \nabla_p V$ . Note that  $\nabla_p V$  is finite, i.e.,  $\nabla_p V = \{x^1, x^2, x^3, \dots, x^n\}$ . It follows that  $V = \{x_j^i : i = 1, 2, 3, \dots, n \text{ and } j = 1, 2\}$  is finite set of  $B \vee_p B$ . Hence,  $\sigma$  contains a finite set  $V$  and by 2.4,  $K_W$  is discrete structure on  $B \vee_p B$ . Hence, by Definition 3.2,  $(B, K)$  is  $T_1$  at  $p$ .

Let  $T_1 \mathbf{ConLim}$  be the subcategory of **ConLim** consisting of constant limit spaces  $T_1$  at  $p$  for all  $p \in B$ .

**Theorem 3.4** The category  $T_1 \mathbf{ConLim}$  and **ConLim** are isomorphic.



Proof. It follows from Theorem 3.3.

**Corollary 3.5**  $T_1ConLim$  is a topological category.

Proof. It follows from Theorems 2.2 and 3.4.

**Remark 3.6** (1) By Corollary 3.5,  $T_1ConLim$  has all limits (products, subspaces, equalizers, pullbacks) and all colimits (coproducts, quotients, coequalizers, pushouts).

(2) Local  $T_1$  are use to define the notion of strong closedness [8] in set-based some topological category and local, regular and normal objects [2,6,15] in topological categories.

(3) Note that all objects of a set-based arbitrary topological category may be local  $T_1$  (Theorem 3.4). Also, local  $T_1$  objects could be only discrete objects [16].

**Acknowledgement:** *This study was supported by Aksaray University Institute of Natural and Applied Sciences as BAP project (2018/004).*

#### 4. References

- [1] Adamek, J. , Herrlich, H. , Strecker, G.E., Abstract and Concrete Categories, John Wiley and Sons, New York, (1990).
- [2] Baran, M., Separation properties, Indian J. Pure Appl. Math., 23, 333-341, (1991).
- [3] Baran, M., The notion of closedness in topological categories, Comment. Math. Univ. Carolinae, 34, 383-395, (1993).
- [4] Baran, M., Separation Properties In Categories Of Constant Convergence Spaces, Turkish Journal of Mathematics, 18, 238-248, (1994).
- [5] Baran, M., Separation properties in topological categories, Math Balkanica 10, 39-48, (1996).
- [6] Baran, M., “ $T_3$  and  $T_4$ -objects in topological categories”, Indian J. Pure Appl. Math. 29, 59-69, (1998).
- [7] Baran, M., Completely regular objects and normal objects in topological categories, Acta Math. Hungar. 80, 211-224, (1998).
- [8] Baran, M., Compactness, perfectness, separation, minimality and closedness with respect to closure operators, Applied Categorical Structures, 10, 403-41, (2002).
- [9] Baran, T. M. and Kula, M.,  $T_1$  Extended pseudo-quasi-semi metric spaces , Mathematical Sciences and Appl. E-Notes, 5, 40-45, (2017).
- [10] Binz, E and Keller, H.H, Funktionrdume in der Kategorie der Limesrdume, Ann. Acad. Sci. Fenn. 383, 1-21, (1966).
- [11] Cartan, H., “Theorie des filters”, C.R. Acad. Sc. Paris, 205, 595-598, (1937).
- [12] Fischer, H.R., “Limesraume”, Math. Ann. 137, 269–303, (1959).
- [13] Kent, D.C., “Convergence functions and their related topologies”, Fund. Math. 54: 125–133, (1964).
- [14] Kowalsky, H.J., “Beitrage zur topologischen algebra”, Math. Nachrichten 11, 143–185, (1954).
- [15] Kula, M., Separation properties at p for the topological category of Cauchy Spaces. Acta Math. Hungar. 136, 1-15, (2012).
- [16] Nel, L.D., Initially structured categories and cartesian closedness, Canadian J.Math., 27, 1361-1377, (1975).
- [17] Preuss, G., Theory of Topological Structures, An Approach to Topological Categories, Dordrecht; D Reidel Publ Co, (1988).



## NÖROLOJİ HASTALARINDA BİLİŞSEL FONKSİYON VE BAKIMIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Mukadder Mollaoğlu<sup>1</sup>, Esra Başer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü

mollaoglumukadder@gmail.com

esra\_baser568@hotmail.com

### Özet

**Amaç:** Bu çalışmada nöroloji hastalarında bilişsel fonksiyonun ve hemşirelik bakımını nasıl değerlendirdiklerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

**Yöntem:** Tamamlayıcı nitelikte tasarlanan çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Hastanesinde nöroloji kliniğinde tedavi gören 64 hasta ile yapılmıştır. Araştırma verileri, Hasta Tanıtım Formu (HTF), Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçeği-Hasta (KBDÖ) Formu ve Standardize Mini Mental Test (SMMT) kullanılarak elde edilmiştir. Veriler SPSS 22.0 paket programında değerlendirilmiştir.

**Bulgular:** Araştırmaya katılan hastaların %60.9'u kadın, %67.2'si evli, %42.2'si okur yazar değil, %46.9' u ev hanımı, %46.9' unda kronik hastalık olarak ilk sırada hipertansiyon gelmektedir. Yatış tanısı olarak ilk sırada %56.2'sinde serebrovasküler hastalık (SVH) gelmektedir. Hastaların %92.2'si tam bilinçli, emosyonel olarak %73.4 sakin olarak değerlendirilmiştir. Bakımı değerlendirme ölçeği toplam puanı  $2.40 \pm 0.71$ , alt boyut puanları sırası ile Hasta Katılımı  $2.58 \pm 1.01$ , Karar Verme Desteği  $2.60 \pm 0.77$ , Amaç Belirleme  $2.31 \pm 0.83$ , Problem Çözme  $2.54 \pm 0.81$ , İzlem/Koordinasyon  $2.14 \pm 0.84$  olarak saptanmıştır. SMMT puan ortalaması  $24.32 \pm 1.56$  ve %62.5'sinde bilişsel fonksiyon normal olarak değerlendirilmiştir. Bilişsel fonksiyon ile karar verme alt boyut puanı arasında pozitif yönlü istatistiksel anlamlı bir ilişki saptanmıştır.

**Sonuç:** Bulgular doğrultusunda hastaların çoğunluğunun bilişsel fonksiyonunun etkilenmediği, verilen sağlık bakım hizmetlerinden memnuniyetin orta düzeyde olduğu belirlenmiştir. Verilen bakım hasta bireyin bilişsel özelliklerine göre düzenlenmesi tedaviye uyumunu arttıracak düşünülmektedir. Sağlık hizmetlerinin sunumunda hasta odaklı yaklaşımın ele alınması, hem hastalara holistik bakım vermeyi sağlayacak hem de hasta memnuniyetini arttıracak olması nedeniyle önerilir.

### Anahtar Kelimeler:

#### 1. Giriş

Nörolojik hastalıklar küresel düzeyde hastalık yükünde önemli bir paya sahiptir (Dönmez ve Kapucu, 2018). Nörolojik hastalıklar etkilediği beyin bölgesine göre çok hafif duysal sorunlardan ileri derecede yeti yitimine kadar değişen klinik durumlara neden olmaktadır (Tülek, 2013). Kognitif işlemler sistemik ya da nörolojik bir hasar sonucu bozulmaktadır (Erkol, 2005). Bilişsel fonksiyon, nörolojik hastalıklar sonucunda değişik oranlarda etkilenmektedir (Flöel, 2014).

Bilişsel fonksiyondaki bozulma bireyin günlük yaşam aktivitelerini, yaşam kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Multipl Skleroz (MS)'de hafıza, dikkat, yürütücü işlevlerde sorunlar yaşamaktadırlar (Engel ve ark., 2007). Serebrovasküler hastalıkta (SVH) etkilenen betin bölgesine göre bellekte, bilişsel işlevlerde hasar oluşmaktadır (Şahan ve ark., 2010).

Kronik hastalıklar; fonksiyonel yetenekte azalma, yaşam biçiminde bozulma ve rol performansında etkisizleşme gibi sorunlara yol açmaktadır. Nörolojik hastalıklar sonucunda da bireylerin bakım ihtiyacı artmaktadır (Volpe, 2001). Nörolojik hastalıklar kronik seyirli olması nedeniyle bakım sürecinin de uzun ve kapsamlı olması gerekmektedir (dönmez ve Kapucu, 2018). Kronik hastalıklarda bakım modeline göre temel amaç sağlık ekibi ile hasta arasında verimli bir etkileşimin olmasıdır. Model doğrultusunda yapılan dırılan kronik hastalık yönetimi ile hastaların, aktif katılımları ve ayrıntılı olarak bilgilendirilmeleri sağlanır, öz yönetim becerileri için desteklenir. Bu doğrultuda hasta için en uygun tedavi ve izlem planlanarak bakım sonuçlarında ve kalitesinde iyileşme; sonuçta da hasta memnuniyeti beklenir (Wagner ve ark., 2001).

Nöroloji hastalarında oluşan bilişsel bozulma tedavi sürecine uyumlarını ve katılımlarını etkileyebilmektedir. Verilen bakımdan memnuniyet, sağlık personeli ile işbirliği, kendi karar verme süreçlerinin bilişsel durumlarından etkilenip etkilenmediği nicelemek amacıyla bu çalışma planlanmıştır. Ülkemizde yapılan çalışmalar incelendiğinde nöroloji hastalarında bakım değerlendirme ölçeği kullanılmamıştır. Bu çalışmada nöroloji hastalarında bilişsel fonksiyonun ve hemşirelik bakımını nasıl değerlendirdiklerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

#### 2. Gereç ve Yöntem

Tamamlayıcı nitelikte tasarlanan çalışma bir üniversite hastanesi nöroloji kliniğinde tedavi gören 64 hasta ile yapılmıştır.

Araştırma verileri, Hasta Tanıtım Formu (HTF), Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçeği-Hasta (KBDÖ) Formu ve Standardize Mini Mental Test (SMMT) kullanılarak elde edilmiştir. Veriler SPSS 22.0 paket programında değerlendirilmiştir.



Hasta Tanıtım Formu: Literatürden yararlanılarak hazırlanmıştır. Form hastaların sosyodemografik ve hastalıkla ilgili özelliklerini belirlemeye yönelik ( Yaş, cinsiyet, medeni durum, eğitim durumu...) 16 sorudan oluşmaktadır.

Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçeği-Hasta Formu (KBDÖ): Araç, kronik bakım modeline dayalı olarak 2005 yılında Glasgow ve arkadaşları tarafından İngilizce’de geliştirildi. Kronik bakım modelinin temel altı ögesi doğrultusunda oluşturulan PACIC, 5 alt boyuttan oluşmaktadır. Bu alt boyutlar; (1) hasta katılımı, (2) karar verme desteği, (3) amaç belirleme/rehberlik, (4) problem çözme, (5) izlem/koordinasyondur.

Ölçek 20 sorudan oluşan 5’li likert tipindedir. Ölçek puanlarındaki artış, kronik hastalığı olan bireylerin aldıkları bakımdan memnuniyetlerinin yüksek ve kronik hastalık yönetiminin yeterli olduğunu gösterir (Glasgow ve ark., 2005b). Türkçe geçerlilik güvenilirliği İncirkuş ve Nacivan (2011) tarafından yapılmıştır.

Eğitilmiş Ve Eğitimsizler İçin Düzenlenmiş Standardize Mini Mental Test (SMMT): Folstein et al. tarafından bilişsel işlevleri değerlendirmek amacı ile 1975 yılında geliştirilen Standardize Mini Mental Test (SMMT)’in, Molloy et al. (103) geliştirdiği “Standardize Uygulama Kılavuzu” ile uygulanabilirliği ve güvenilirliği artırılmıştır. Bu test yönelim, kayıt hafızası, dikkat ve hesaplama, hatırlama ve lisan olmak üzere bilişsel işlevleri ölçen beş alt grupta toplanmış 11 maddeden oluşmaktadır. Toplam 30 puan üzerinden değerlendirilen SMMT’de, her doğru yanıtta bir puan verilmektedir.

Ülkemizde sosyokültürel farklılıklar göz önüne alınarak SMMT’in geçerlilik ve güvenilirliği Gülgen ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılmıştır.

Verilerin Analizi: Araştırma verilerinin istatistiksel analizi için SPSS 22.0 istatistik programı kullanılmıştır ve istatistiksel sonuçlar %5 güven aralığında değerlendirilmiştir.

Elde edilen verilerin değerlendirilmesinde tanımlayıcı istatistiklerin yanı sıra , t testi, Kruskal Wallis, Mann Whitney U, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır.

### 3. Bulgular

**Tablo 1: Hastaların Sosyodemografik Özellikleri**

	Sayı	%
<b>Cinsiyet</b>		
Kadın	39	60.9
Erkek	25	39.1
<b>Eğitim durumu</b>		
Okur-yazar değil	28	43.8
İlkokul mezunu	17	26.6
Lise mezunu	13	20.3
Lisans ve üzeri	6	9.4
<b>Mesleği</b>		
İşçi	7	10.9
Memur	5	7.8
Emekli	11	17.2
Ev Hanımı	30	46.9
Diğer	11	17.1
<b>Kronik Hastalıklar</b>		
Diyabetes Mellitus		
Var	13	20.3
Yok	51	79.7
Hipertansiyon		



Var	30	46.9
Yok	34	53.1
Koroner Arter Hastalığı (KAH)		
Var	9	14.1
Yok	55	85.9
Nörolojik Hastalık		
Var	27	42.2
Yok	37	57.8
Hastalık Süresi		
1-5 yıl	40	62.5
6-10 yıl	14	21.9
10 yıl ve üzeri	10	15.8
Emosyonel Durum		
Sakin	47	73.4
Anksiyeteli	13	20.3
Diğer	4	6.2
Yatış Tanısı		
SVH	36	56.2
Epilepsi	5	7.8
MS	9	14.1
Diğer	14	21.9

Tablo 1’de hastaların sosyodemografik özellikleri ve hastalık ile ilgili bilgileri verilmiştir.

**Tablo 2: Hastaların Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçek ve Alt Boyut Puanları**

Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçeği	Ortalama ± SS
Hasta Katılımı	2.58 ± 1.01
Karar Verme Desteği	2.60 ± 0.77
Amaç Belirleme	2.31± 0.83
Problem Çözme	2.54 ± 0.81
İzlem/Koordinasyon	2.14± 0.84
Toplam	2.40± 0.71

Hastaların bakım değerlendirme ölçeği toplam puanı 2.40± 0.71 olarak ve alt boyuttan en yüksek puanı 2.60 ± 0.77 ile karar verme desteği boyutundan almıştır. (Tablo 2)



**Tablo 3: Hastaların Bilişsel Durumu**  
**Standartize Mini Mental Test Sayı (%)**

Normal (24-30 puan)	40 (62.5)
Hafif evre (18-23 puan)	13 (20.3)
Orta evre (10-17 puan)	10 (15.6)
Ciddi demans (10 ve altı)	1 (1.6)

**Tablo 4: Sosyodemografik Özellikler ve Ölçek Puan Ortalamalarının Karşılaştırılması**  
**Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçeği**

Alt Boyutlar	Hasta Katılımı	Karar Verme Desteği	Amaç Belirleme	Problem Çözme	İzlem ve Koordinasyon	Toplam
Özellikler	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS
<b>Cinsiyet</b>					2.08±0.80	
Kadın	2.41±1.01	2.45±0.81	2.25±0.79	2.54±0.76		2.32±0.68
Erkek	2.84±0.96	2.84±0.64	2.41±0.91	2.55±0.90	2.23±0.90	2.52±0.76
p/Z	p: .110/ Z:-1.60	<b>p: .033 /Z:-2.13</b>	p: .529 /Z:-.629	p: .901/ Z:-.125	P: .566/Z:-.573	p: .370 /Z:-.598
<b>Hastalık Süresi</b>						
1-5 yıl	2.42±0.91	2.48±0.76	2.18±0.73	2.52±0.73	1.98±0.80	2.28±0.66
6-10 yıl	2.95±1.2	2.88±0.81	2.85±1.00	2.85±1.13	2.62±0.89	2.81±0.87
10 yıl ve üzeri	2.70±0.97	2.70±0.69	2.10±0.74	2.20±0.43	2.12±0.68	2.30±0.71
p/KW	p: .423/ KW:1.72	p: .313 KW:2.32	<b>p: .040 /KW:6.45</b>	p: .212 /KW:3.10	<b>p: .005/ KW:5.98</b>	p: .095/KW:4.70
<b>Emosyonel Durum</b>						
Sakin	2.49±0.90	2.58±0.79	2.34±0.75	2.52±0.75	2.10±0.74	2.38±0.64
Anksiyeteli	2.82±1.24	2.79±0.73	2.46±1.11	2.84±1.0	2.41±1.17	2.63±0.96
Diğer	2.83±1.55	2.16±0.33	1.46±0.19	1.81±0.23	1.70±0.50	1.90±0.37
p/KW	p: .744/KW:0.59	p: .335 KW:2.18	<b>p: .033 /KW:6.80</b>	p: .068 KW:5.36	p: 0.545/ KW:1.21	p: 311. KW:2.33
<b>Nörolojik Hastalık</b>						
Var	2.46±0.85	2.33±0.62	2.08±0.77	2.32±0.73	1.94±0.87	2.19±0.61
Yok	2.66±1.11	2.80±0.81	2.48±0.85	2.70±0.84	2.28±0.79	2.55±0.75
p/t	p: .445/ t:-.769	<b>p: .015 /t:-2.49</b>	p: .056 /t:-1.94	p: .062/ t:-1.90	p: .112/t:-1.61	<b>p: .044 /t:-2.05</b>

Sosyodemografik özellikler incelendiğinde erkek hastaların karar verme desteği alt boyut puanı istatistiksel olarak yüksektir. Hastalık süresi 6-10 yıl arası olanların amaç belirleme alt boyut puanı yüksektir. Emosyonel olarak anksiyeteli olanların amaç belirleme alt



boyut puanı daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kronik olarak nörolojik hastalığı olmayan bireylerin bakım değerlendirme toplam ve alt boyut puanları anlamlı yüksektir ( $p<0.05$ ).

#### 4. Tartışma ve Sonuç:

Bulgular doğrultusunda hastaların çoğunluğunun bilişsel fonksiyonunun etkilenmediği, verilen sağlık bakım hizmetlerinden memnuniyetin orta düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bilişsel fonksiyon ile bakımın değerlendirilmesi arasında da anlamlı bir ilişki saptanmamıştır.

Literatür incelendiğinde nörolojik hastalıklarda bilişsel fonksiyon ve verilen bakımdan memnuniyet arasında bir çalışma bulunamamıştır.

Nöroloji hastaları uzun dönem bakım gereksinimi olan kompleks hasta grubunu oluşturmaktadır. Dönmez ve Kapucu (2018) tarafından yapılan çalışmada öğrenci hemşirelerin nörolojik sistem rahatsızlığı olan hastalara bakım verme ve iletişim kurma sorunları yaşadıkları belirlenmiştir.

Bakım değerlendirme ölçeği toplam puanı yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında düşük olarak bulunmuştur (Ay ve Arpacı, 2017; İncirkuş ve Nahcivan, 2011). Bu sonuç örnekleme oluşturan grubun çoğunluğunun SVH geçirmiş olması ve tüm nörolojik hastalıklarda bakımın karmaşık ve kapsamlı olması ile açıklanabilir. Kaya ve arkadaşlarının (2013) yapmış olduğu çalışmaya benzer şekilde alt boyutlardan en yüksek puanı karar verme desteği boyutundan almışlardır.

Bulgulara göre hastaların cinsiyet, hastalık süresi ve sahip oldukları kronik hastalığa göre KBDÖ puanları arasında istatistiksel olarak farklılıklar bulunmuştur. Araştırmamız ile benzer olarak yapılan bir çalışmada kronik hastalığı olan bireylerin hastalık tipi ile bakımın değerlendirilmesi arasında ilişki olduğu saptanmıştır (Ay ve Arpacı, 2017). Araştırmamızda erkek hastaların karar verme, hastalık süresi arttıkça amaç belirleme ile izlem ve koordinasyon alt boyut puanları yüksek olarak bulunmuştur. Araştırmamızla benzer şekilde Apaydın Kaya ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan kronik hastalık bakımının hasta perspektifinden değerlendirildiği bir diğer çalışmada ise hastalık süresi üç yıldan fazla olanların KBDÖ puanları yüksek olarak bulunmuştur.

Verilen bakım hasta bireyin bilişsel özelliklerine göre düzenlenmesi tedaviye uyumunu arttıracığı düşünülmektedir. Sağlık hizmetlerinin sunumunda hasta odaklı yaklaşımın ele alınması, hem hastalara holistik bakım vermeyi sağlayacak hem de hasta memnuniyetini arttıracak olması nedeniyle önerilir.

#### 5. Kaynaklar

- Tülek Z. (2013). Nörolojik Sistem Hastalıkları ve Bakım. (İçinde). Durna Z. *İç Hastalıkları Hemşireliği*, Akademi Basın, İstanbul.
- Flöel, A. (2014). tDCS-enhanced motor and cognitive function in neurological diseases. *Neuroimage*, 85, 934-947.
- Erkol G. (2005). Kognitif Bozukluklar ve Demans. Nörolog Olmayanlar İçin Nöroloji Sempozyum Dizisi No: 42 ; s. 237-248.
- Engel C, Greim B, Zettl UK. (2007) Diagnostics of cognitive dysfunctions in multiple sclerosis. *J Neurol* (Suppl 2); II/30-II/34.
- Şahan M., Satar S., Koç F., Sebe A. (2010). İskemik İnme ve Akut Faz Reaktanları. *Arşiv*; 19: 85.
- Dönmez, A. A., & Kapucu, S. (2018). Öğrenci Gözüyle Nöroloji Hastasına Bakım Vermek: Nitel Bir Çalışma. *ACU Sağlık Bil Derg*; 9(2):124-129.
- Volpe BT. Palliative treatment for stroke. *Neurol Clin* 2001;19:903–20.
- Wagner, E. H., Austin, B. T., Davis, C., Hindmarsh, M., Schaefer, J., & Bonomi, A. (2001). Improving chronic illness care: Translating evidence into action interventions that encourage people to acquire self-management skills are essential in chronic illness care. *Health Affairs*, 20 (6), 64–78.
- Glasgow, R. E., Wagner, E. H., Schaefer, J., Mahoney, L. D., Reid, R. J., & Greene, S. M. (2005b). Development and validation of the patient assessment of chronic illness care (PACIC). *Medical Care*, 43(5), 436–444.
- İNCİRKUŞ, K., & NAHCIVAN, N. (2011). Kronik Hastalık Bakımını Değerlendirme Ölçeği-Hasta Formu'nun Türkçe Versiyonunun Geçerlik ve Güvenirliği. *DEUHYO ED*, 4 (1), 102-109.
- Folstein MF, Folstein SE, McHugh PR. "Mini Mental State" A practical method for grading the cognitive state of patients for the clinician. *Journal Psychiatric Research* 1975; 12(3): 189-198.
- Semra, A. Y., & Arpacı, P. Hastanede Yatan Hastaların Kronik Hastalık Bakımının Değerlendirilmesi. *Celal Bayar Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 527-532.
- Apaydın Kaya, Ç., Akturan, S., Şimşek, M., Uğuz, K., İçen, F. ve Akman, M. (2013). Kronik Hastalık Bakımının Hasta Perspektifinden Değerlendirilmesi. *Turkish Family Physician*, 4(3), 1-9.



## HEMŞİRELİK ÖĞRENCİLERİNDE PROFESYONEL BENLİK KAVRAMI VE PROFESYONEL DEĞERLERİN İNCELENMESİ

Mukadder Mollaoğlu<sup>1</sup>, Esra Başer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü

mollaoglumukadder@gmail.com

esra\_baser568@hotmail.com

### Özet

Bu çalışmada hemşirelik öğrencilerinin profesyonel benlik kavramı ve profesyonel değerlerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

**Yöntem:** Tanımlayıcı nitelikteki araştırmanın örneklemini Sağlık Bilimleri Fakültesi Hemşirelik Bölümü'nde öğrenim gören ve çalışmaya katılmaya istekli 176 öğrenciden oluşmaktadır. Araştırmanın verileri sosyo-demografik özellikleri tanımlamaya yönelik hazırlanan Öğrenci Tanıtım Formu (ÖTF), Öğrenci Hemşirelerde Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği (ÖHPBKÖ) ve Hemşirelerin Profesyonel Değerleri Ölçeği (HPDÖ) kullanılarak elde edilmiştir. Veriler SPSS 22.0 paket programında değerlendirilmiştir.

**Bulgular:** Öğrencilerin ÖHPBKÖ puan ortalaması 124.71±11.60, HPDÖ toplam puan ortalaması ise 100.69±18.57 olarak bulunmuştur. Sosyodemografik özellikler incelendiğinde hemşireliği isteyerek tercih etmeyenlerin benlik kavramı ölçeği alt boyutundan mesleki memnuniyet düzeyleri istatistiksel olarak yüksek bulunmuştur. Hemşirelik imajının olumlu olduğunu düşünenlerde mesleki yetkinlik ve mesleki nitelik alt boyut puanları yüksek olarak saptanmıştır. İki ölçek arasında pozitif yönlü istatistiksel anlamlı bir ilişki saptanmıştır (p<0.005).

**Sonuç:** Öğrencilerin ÖHPBKÖ ve HPDÖ ölçek puanları orta düzeyde yüksek bulunmuştur. Öğrencilerde profesyonel benlik kavramı ve profesyonel değerlerin yükseltilmesi, hemşireliğin standartlarını uygulamada kullanmaları açısından önemli yer tutmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Profesyonel benlik, Profesyonel değerler, Hemşirelik öğrencisi

### 1. Giriş

Hemşirelik sağlık sistemi içerisinde rol ve sorumlulukları gereği önemli bir konumdur. Hasta bireyler ile en çok vakit geçiren sağlık profesyonelleridir (Karagöz, 2004). Mesleklerin statü kazanmasında mesleki değerleri ve profesyonellik önemlidir (Yalçın ve ark., 2018). Profesyonellik bir işin alınan eğitim sonrası uzmanlaşmış kişiler tarafından gerekli mesleki örgütlerle desteklenerek verilen hizmettir. Günümüzde teknolojinin gelişmesi, dünyanın küreselleşmesi sonucu mesleki profesyonellik önem taşımaktadır (Adıgüzel ve ark., 2011). Profesyonel değerler eğitimsel hazırlık, araştırma, yayın, toplumsal hizmet sunma, mesleki organizasyonlara katılma, hemşirelik kodları, otonomi, teori ile yeterlik ve sürekli eğitimden oluşmaktadır (Adıgüzel ve ark., 2011). Öğrenci hemşirelerde profesyonel nitelikler eğitim süreci boyunca oluşur ve sonrasında devam etmektedir. Bu süreçte mesleki benlik kavramı da oluşmaktadır (Sabancıoğulları ve ark., 2011).

Mesleki profesyonel benlik ise mesleğin standartlarını, değerlerini bilmek ve bunları uygulamaya yansıtmasıdır (Sabancıoğulları ve Doğan, 2014). Eğitim süreci boyunca oluşan bilgi, tutum, değerler ve etik standartları benimseyerek oluşan benlik kavramı meslek hayatı boyunca devam etmektedir (Yalçın ve ark., 2018). Mesleki benliğin yetersiz oluşması rol ve sorumluluk alamamaya, alanda söz sahibi olamamaya, mesleğin standartlarını karşılamama gibi durumlara neden olmaktadır. Bunların sonucunda verilen hizmet yetersiz olmasına, memnuniyet düzeyinin düşmesine, kurumun ve hemşirelik imajının olumsuz yönde etkilenmesine neden olabilmektedir (Yalçın ve ark., 2018; Erbil ve Bakır, 2009). Yeterli mesleki benlik gelişimi meslekten doyum alma ve memnuniyetin arttığı, mesleki imajın artmasına neden olmaktadır (Sabancıoğulları ve Doğan, 2012).

Mesleki değerlerin gelişmesi eğitim sürecinin ilk yıllarından başlayarak mezuniyete kadar devam eden süreçte oluşmaktadır. Öğrencilerde ilk yıllarda insan onuru, saygı, bakım gibi değerler oluşurken son yıllarda hasta savunuculuğu yönünde gelişmeler olmaktadır (Arkan ve ark., 2018). Hemşirelik eğitiminde temel amaç öğrencilere profesyonel değerleri öğretmek ve bu değerleri uygulamaya dönüştürmesini sağlamak ve bunu yanında mesleki benliğini de olumlu olarak oluşturmaktır. Benlik kavramının gelişiminde mesleki deneyim, hemşirelik felsefesini içselleştirme, mesleki sorumluluğu alabilme ve öğretim elemanının öğrenciye rol model olması ve desteklemesi önem taşımaktadır (Altıok 2016; Çelik ve ark., 2012; Yalçın ve ark., 2018). Öğrencilerde profesyonel değerlerin ve benlik kavramının gelişmesi üniversite eğitimi sürecinde aldığı dersler, uygulamalı eğitimler ile gelişmektedir. Bu kavramların öğrencide ne düzeyde geliştiği uygulamaya yansımaları değerlendirilmelidir. Sunulan çalışma hemşirelik öğrencilerinin profesyonel benlik kavramı ve profesyonel değerlerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

### 2. Gereç ve Yöntem

Tanımlayıcı nitelikteki araştırmanın örneklemini Sağlık Bilimleri Fakültesi Hemşirelik Bölümü'nde öğrenim gören üçüncü sınıfı tamamlayan ve çalışmaya katılmaya istekli 176 öğrenciden oluşmaktadır. Araştırmanın verileri sosyo-demografik özellikleri tanımlamaya yönelik hazırlanan Öğrenci Tanıtım Formu (ÖTF), Öğrenci Hemşirelerde Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği (ÖHPBKÖ) ve Hemşirelerin Profesyonel Değerleri Ölçeği (HPDÖ) kullanılarak elde edilmiştir.





**Öğrenci Tanıtım Formu:** Literatürden yararlanılarak öğrencilerin sosyodemografik özelliklerini belirlemeye yönelik dokuz sorudan oluşmaktadır.

**Hemşirelikte Profesyonel Değerler Ölçeği (HPDÖ):** Weis ve Schank (2009) tarafından geliştirilmiş olup ülkemizde Geçkil ve ark. (2012) tarafından Türkçe'ye uyarlanarak geçerlilik ve güvenilirliği yapılmıştır. Hemşirelerin profesyonel değerlerini kendilerinin değerlendirdikleri bu ölçek 26 maddeden oluşan beşli likert tipi bir ölçektir. Ölçekteki her bir ifade 'çok önemlidir' den 'önemli değildir' şeklinde sıralanmakta ve her bir kategori 1, 2, 3, 4, 5 olarak puanlanmaktadır. Ölçekten alınabilecek en düşük puan 26, en yüksek puan ise 130'dur. Yüksek puanlar yüksek profesyonel değerleri göstermektedir.

**Öğrenci Hemşirelerde Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği (ÖHPBKÖ):** Sabancıoğulları ve Doğan (2011) tarafından geliştirilmiş ölçek 45 maddedir. Ölçekten alınabilecek puan 45-180 arasındadır. Alınan puanın yükselmesi profesyonel benlik kavramının olumlu yönde olduğunu göstermektedir. Ölçek, mesleki memnuniyet, mesleki nitelik ve mesleki yetkinlik olmak üzere üç alt boyuttan oluşmaktadır.

### 3. Bulgular

**Tablo 1: Öğrencilerin sosyodemografik özellikleri**

	Sayı	Yüzde
<b>Cinsiyet</b>		
Kadın	144	81.8
Erkek	32	18.2
<b>Yaş</b>		
18-25	176	100
<b>Hemşirelik bölümünü isteyerek mi tercih?</b>		
Evet	101	57.4
Hayır	75	42.6
<b>Hemşirelik imajı nasıldır?</b>		
Olumlu	121	68.8
Olumsuz	55	31.2
<b>Mezuniyet sonrası çalışma şekli</b>		
Akademisyen	51	29
Hastane	78	44.3
ASM	31	17.6
SML Öğretmen	7	4
Diğer	9	5.1

Öğrencilerin %81.8'i kadın, %57.4'ü mesleği isteyerek tercih etmişlerdir. Öğrencilerin diğer sosyodemografik özellikleri tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 2: Ölçeklerin alt boyut ve toplam puanı ortalamaları**

	Minimum	Maksimum	Ortalama ± SS
<b>Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği</b>	80	154	124.71 ± 11.60
Mesleki memnuniyet	12	27	19.67 ± 2.84
Mesleki yetkinlik	9	28	20.12 ± 3.31
Mesleki nitelikler	54	109	84.90 ± 8.62
<b>Profesyonel Değerler Ölçeği</b>	46	130	100.69 ± 18.57



**Tablo 3: Öğrencilerin sosyodemografik özellikleri ve ölçek puanlarının karşılaştırılması**  
**Mesleki Benlik Kavramı Ölçeği**

Alt Boyutlar	Mesleki Memnuniyet	Mesleki yetkinlik	Mesleki nitelikler	Toplam
Özellikler	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS
<b>Hemşirelik Tercihi</b>				124.74±10.31
Evet	19.03±2.62	20.31±2.94	85.36±7.59	
Hayır	20.53±2.91	19.86±3.75	84.26±9.85	124.67±13.21
p/t	<b>p:.001/ t:-3.56</b>	p:.374 /t:0.891	<b>p:.0.46 /t:0.85</b>	p:.966/ t:.043
<b>Hemşirelik İmajı</b>				
Olumlu	20.70±2.99	20.50±3.18	85.96±8.05	125.68±10.98
Olumsuz	19.20±2.65	19.29±3.46	82.58±9.42	122.58±12.70
p/KW	<b>p:.001/ t:-3.34</b>	<b>p:.024 /t:2.27</b>	<b>p:.015 /t:2.44</b>	p:.101 /t:1.64
<b>Mezuniyet sonrası çalışma alanı</b>				
Akademisyen	19.72±2.37	21.86±3.26	88.03±7.92	129.63±10.50
Hastane	19.21±2.91	19.94±2.69	84.71±7.10	123.88±9.63
ASM	19.87±2.89	18.80±3.45	81.19±10.36	119.87±13.62
SML Öğretmen	20.85±3.84	18.14±3.18	83.57±14.83	122.57±11.09
Diğer	21.77±2.94	17.88±3.98	82.66±7.54	122.33±11.60
p/KW	p:.066/KW:8.80	<b>p:.001 KW:31.01</b>	p:.052 /KW:9.39	<b>P: 0.12/ KW:12.92</b>

Tabloya göre hemşirelik mesleğinin isteyerek tercih etmeyenlerin mesleki memnuniyet puanlarının daha yüksek olduğu, isteyerek tercih edenlerin ise mesleki nitelikler alt boyut puanının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Hemşirelik imajının olumlu olduğunu düşünenlerin, mesleki memnuniyet, yetkinlik ve nitelikler alt boyut puanları istatistiksel olarak anlamlı yüksektir. Mezuniyet sonrası akademisyen olarak çalışmak isteyen öğrencilerin mesleki yetkinlik ve nitelik alt boyut puanları yüksektir (Tablo-3).

Ölçek alt boyut ve toplamı	1	2	3	4	5
1-Mesleki memnuniyet	r 1				
2-Mesleki yetkinlik	p .023	r 1			
	p .760				
3- Mesleki nitelik	r .172'	r .566''	r 1		
	p .022	p .001			
4- Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği Toplam	r .380''	r .712''	r .947''	r 1	
	p .001	p .001	p .001		
5-Profesyonel Değerler Ölçeği Toplam	r -.020	r .239''	r .363''	r .333''	r 1
	p .783	p .001	p .001	p .001	

**Tablo 4: Ölçek alt boyutları ve puanları arasındaki ilişkinin incelenmesi**

Tablo4'e göre iki ölçek arasında pozitif yönde anlamlı bir ilişki vardır.



#### 4. Tartışma

Hemşirelerin sağlık bakımında analitik düşünebilme, karar verebilmesi için profesyonel değerlerin gelişmiş olması gerekmektedir (Weis ve Shank, 2002). Profesyonel değerlerin gelişimi eğitim sürecin de başlamaktadır. Öğrencilik yıllarında gelişen profesyonel değerler ve benlik meslek hayatı boyunca kişinin mesleki kimliğini şekillendirecektir.

Çalışmamızda öğrencilerin profesyonel değerler ölçeği toplam puanı  $100.69 \pm 18.57$  olarak saptanmıştır. Öğrenciler ile yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar saptanmıştır (Geçkil ve ark., 2012; Lin ve Wang, 2010; Iacobucci ve ark., 2013).

Sunulan çalışmada hemşirelik mesleğini isteyerek tercih etmeyenlerin mesleki memnuniyet puanlarının yüksek olduğu belirlenmiştir. Öğrencilerin üçüncü sınıfta olmaları göz önünde bulundurulduğunda eğitim süreci içerisinde mesleği sevdikleri ve benimsedikleri yorumu yapılabilir. Arkan ve arkadaşlarının (2018) yapmış olduğu çalışmada mesleği isteyerek tercih edenlerin ve bölümü okumaktan memnun olanların mesleki değer puanları yüksek bulunmuştur. Kişi mesleğini isteyerek seçmesi meslek algısı üzerinde de etkilidir. Hemşirelik imajının olumlu olduğunu düşünen öğrencilerin mesleki değerler alt boyut puanı daha yüksektir.

Profesyonel benlik kavramı gelecekte hemşirelik mesleğini icra edecek olan öğrencilerde gelişmiş olması gerekmektedir. Meslekte girişken, özgüvenli bireylerin olması mesleğin imajını ve gücünü geliştirmektedir (Kılıç, 2018). Öğrencilerin profesyonel benlik algısı orta düzeyde yüksek bulunmuştur. Kılıç (2018) tarafından yapılan çalışmada farklı olarak benlik algıları yüksek olarak bulunmuştur. Ülkemizde yapılan diğer çalışmalarda benlik kavramının da orta ve yüksek düzey aralığında olduğu saptanmıştır (Dinçer ve ark., 2009; Uslusoy ve ark., 2016). Araştırmamızla benzer şekilde benzer şekilde mezuniyet sonrası akademisyen olmak isteyenlerin mesleki benlik puanları yüksek bulunmuştur (Çöplü ve Kartın, 2015).

İki ölçek arasında da pozitif yönlü bir ilişki bulunmuştur. Profesyonel değerleri yeterli olan öğrencilerin profesyonel benlik algıları da gelişmiştir.

#### 5. Sonuç

Öğrencilerin ÖHPBKÖ ve HPDÖ ölçek puanları orta düzeyde yüksek bulunmuştur. Öğrencilerde profesyonel benlik kavramı ve profesyonel değerlerin yükseltilmesi, hemşireliğin standartlarını uygulamada kullanmaları açısından önemli yer tutmaktadır. Öğrenim hayatları sırasında verilecek kapsamlı eğitimler ile profesyonel kimlik kazanmaları sağlanabilir.

#### 6. Kaynaklar

- Karaöz S. (2004). Hemşirelerin politik gücü. *Cumhuriyet Üniversitesi Hemşirelik Yüksekokulu Dergisi*; 8(1): 30-36.
- Yalçınar, N., Çam, O., Demir, B., İnce, Ş., Koçoğlu, Z., & Sağlam, B. (2018). Öğrenci Hemşirelerde Profesyonel Benlik Kavramı Ve Etkileyen Faktörler. *Ege Üniversitesi Hemşirelik Fakültesi Dergisi*, 34(1), 66-78.
- Adıgüzel, O., Tanrıverdi, H., & Özkan, D. S. (2011). Mesleki profesyonellik ve bir meslek mensupları olarak hemşireler örneği. *Yönetim Bilimleri Dergisi*, 9(2), 235-260.
- Sabancıoğulları S, Doğan S. (2014). Bir Üniversite Hastanesinde Çalışan Hemşirelerin Profesyonel Benlik Gelişim Düzeyleri ve Etkileyen Faktörler. *Journal of Anatolia Nursing*; 17(1): 15-22.
- Sabancıoğulları S., Doğan S., Bircan H. (2011). Klinik Hemşireleri İçin Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği (HPBKÖ): Geliştirilmesi, Geçerlik ve Güvenirlik Çalışması. *Türkiye Klinikleri J Nurs Sci* ;3(1):16-28.
- Erbil N, Bakır A. (2009). Meslekte Profesyonel Tutum Envanterinin Geliştirilmesi, *Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi*; 6(1): 290-302.
- Sabancıoğulları S, Doğan S. (2012). Profesyonel Kimlik ve Hemşirelik. *Anadolu Hemşirelik ve Sağlık Bilimleri Dergisi*; 15(4): 275-282.
- Arkan, G., Ordin, Y. S., & Haney, M. Ö. (2018) Hemşirelik Öğrencilerinin Mesleki Değerleri ve Tükenmişlik Düzeyi Arasındaki İlişki. *ACU Sağlık Bil Derg.*
- Altıok HÖ. (2016). Hemşirelik Eğitiminde Sosyalizasyon Süreci ve Profesyonel Kimlik Gelişimi. *Journal of Educational Sciences*; 7(2): 55-62.
- Çelik S, Ünal Ü, Saruhan S. (2012) Cerrahi Kliniklerde Çalışan Hemşirelerin Mesleki Profesyonelliklerinin Değerlendirilmesi. *İstanbul Üniversitesi Florence Nightingale Hemşirelik Dergisi* ; 20(3): 193-199.
- Geçkil E, Ege E, Akin B, Göz F. (2012). Turkish version of the revised nursing Professional values scale: validity and reliability assessment. *Jpn J Nurs Sci* ;9:195-200.
- Weis D, Schank MJ. (2009). Development and psychometric evaluation of the Nurses Professional Values Scale-Revised. *J Nurs Meas*;17:221-31.
- Sabancıoğulları S, Doğan S. (2011). Öğrenci Hemşirelerde Profesyonel Benlik Kavramı Ölçeği Geliştirilmesi, Geçerlilik ve Güvenirlik Çalışması. *Ege Üniversitesi Hemşirelik Yüksek Okulu Dergisi*; 27(2): 35-45.
- Weis D, Schank MJ. (2002). Professional values: key to professional development. *J Prof Nurs*;18:271-5.



- Iacobucci TA, Daly BJ, Lindell D, Griffin MQ. (2013). Professional values, self-esteem, and ethical confidence of baccalaureate nursing students. *Nurs Ethics*; 20:479-90.
- Lin YH, Wang LS. A (2010). Chinese version of the revised Nurses Professional Values Scale: reliability and validity assessment. *Nurse Educ Today*; 30:492-8.
- Çöplü M., Kartın T.p. (2015). İç Anadolu Bölgesi'ndeki Hemşirelik Bölümü Son Sınıf Öğrencilerinin Profesyonel Benlik Kavramı Ve Profesyonel Değerleri. Yüksek Lisans Tezi. Erciyes Üniversitesi Sağlık bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Kılıç, H. F. (2018). Hemşirelik Öğrencilerinin Eğitim Stresi ve Mesleki Benlik Saygısı Arasındaki İlişki. Hacettepe Üniversitesi Hemşirelik Fakültesi Dergisi, 5(1), 49-59.
- Diñer F, Öztunç G. (2009). Hemşirelik ve ebelik öğrencilerinin benlik saygısı ve atılganlık düzeyleri. Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Hemşirelik Dergisi; 16(2):22–33.
- Uslusoy EÇ, Paşlı G, Kurt D. (2006). Hemşirelerde mesleki benlik saygısı ve meslektaş dayanışması, Süleyman Demirel Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi; 7(1):29-35.



## ALZHEIMER HASTALIĞI OLAN BİR YAŞLININ EVDE BAKIM SÜRECİ: OLGU SUNUMU

Betül Özen<sup>1</sup>, Özlem Ceyhan<sup>2</sup>, Gökçe Demir<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Halk Sağlığı Hemşireliği

betulozen@erciyes.edu.tr

<sup>2</sup> Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi İç Hastalıkları Hemşireliği

ozlemceyhan06@gmail.com

<sup>3</sup> Ahi Evran Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu Halk Sağlığı Hemşireliği

gokce\_4068@hotmail.com

\*Sorumlu Yazar

### Özet

**Giriş ve amaç:** Bu olgu sunumunda, Alzheimer hastalığı olan bir yaşlının evde bakımında yaşlı/ailesinin uyumu ve yaşanan zorluklara yönelik planlanan hemşirelik bakım sürecine dikkat çekilerek bakıma bir örnek olması hedeflenmiştir.

**Olgunun Tanımlanması:** Olgu; yaşlı 86 yaşında, 65 yıldır evli, dört çocuk sahibi'dir. Yaşlıya on yıl önce Alzheimer tanısı konmuştur.

**Bulgular:** Yaşlı on yıl önce düşme sonucu kafa travması ile hastaneye başvurmuştur. Travma sonrası hasta gözlemlenmiş, herhangi bir problem gelişmediği için taburcu edilmiştir. Taburculuk sonrası yaşlıda unutkanlık ve şiddet içeren davranışlar gözlemleyen aile bir sağlık kuruluşuna başvurmuştur. Yaşlıda yapılan muayene ve tetkikler sonrası alzheimer tanısı konularak tedaviye başlanmıştır. Tedavi ile birlikte evde bakım sürecinde yaşlı ve ailesi uyum problemleri yaşamaya başlamıştır.

**Sonuç:** Alzheimer tanısı olan yaşlı ve ailesine evde bakım kapsamında verilen hemşirelik bakımı sonucunda; ailenin kaygısının azaldığı, ev ortamını yaşlıya uygun olarak düzenlediği ve hastanın bakımını gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Alzheimer, yaşlı, evde bakım, hemşirelik bakımı

### 1. Giriş

Alzheimer hastalığı sık görülen hafif-orta-ağır bellek bozukluğudur. Dünya çapında, yaklaşık 44 milyon insan Alzheimer hastalığı ile karşılaşmaktadır (1,2). ABD'de Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezi'nin (CDC) Ulusal Sağlık İstatistikleri Merkezi'nden alınan verilere göre 2014 yılında 93.541 kişinin Alzheimer hastalığından öldüğü ve Alzheimer hastalığı nedeniyle kaydedilen ölüm oranlarının %89 olduğu bildirilmiştir (3). Türkiye'de ölüm nedenleri ile ilgili kayıtlara göre alzheimer hastalığı nedeniyle ölen yaşlı nüfusun oranı 2011 yılında %2.9'dan, 2013 yılında %3.6'ya ulaştığı bildirilmiştir (4). 65 yaş ve üzerindeki bireyler ile yapılan bir çalışmada Alzheimer prevalansı %6.4 olarak bulunmuştur (5). Alzheimer hastalığı bilişsel, davranışsal ve motor fonksiyonlarda azalma, kişilikte bozukluk, nöropsikiyatrik bozukluklar ile karakterize kronik nörodejeneratif bir hastalıktır. Hastalığın ilerleyen dönemlerinde öz bakımda yetersizlik, yaşam kalitesinde bozulma ve günlük yaşamda temel ihtiyaçları karşılayamama gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır ve bu sorunlar aileler için büyük bir yük oluşturmaktadır (1,6-7). Alzheimer hastalığının tedavisi semptomatik olduğu için tıbbi yaklaşımın hedefi hasta ve yakınına destekleyici bakım sağlayarak yaşam kalitesini arttırmaktır. Bu bakım çoğunlukla evde yürütülmekte ve sorumluluğun büyük kısmı aile üyelerinde olmaktadır. Hastanın günlük yaşam aktivitelerinin sürdürülmesi ve boş zamanlarının değerlendirilmesi hastanın hayattan kopmasının engellenmesi açısından evde bakımın sağlanması oldukça önemlidir. Bu nedenle hastanın sağlığının, işlevselliğinin ve rahatının en üst düzeyde sürdürülmesi için ev ortamında bakım verilmesinde aile üyeleri hemşirelerin desteğine ve bakımına ihtiyaç duymaktadır (8-11).

#### 1.1. Amaç

Bu olgu sunumunda, Alzheimer hastası olan bir yaşlının evde bakımında yaşlı/ailesinin uyumu ve yaşanan zorluklara yönelik planlanan hemşirelik bakımına dikkat çekilmesi hedeflenmiştir.

### 2. Olgunun Tanımlanması

Olgu; yaşlı 86 yaşında, erkek, 65 yıldır evli, dört çocuk sahibi'dir. Yaşlının koroner arter hastalığı olduğu ve 18 yıl önce koroner arter bypass greft ameliyatı geçirdiği bilinmektedir. Yaşlıya on yıl önce Alzheimer tanısı konmuştur. Yaşlı günde kardiyovasküler sistem (aritmisi ve antihipertansif), sinir sistemi (alzheimer ve demans) ve endokrin sisteme (guatr) yönelik on adet ilaç kullanmaktadır. Yaşlı bir ilin merkezine bağlı bir ilçede, iki katlı bir evde eşi ile birlikte yaşamaktadır. Yaşlının gündüz bakımını oğlu, gece bakımını ise eşi yapmaktadır.



### 3. Bulgular

#### 3.1. Öykü

Yaşlı on yıl önce düşme sonucu kafa travması ile hastaneye başvurmuştur. Travma sonrası hasta gözlemlenmiş, herhangi bir problem gelişmediği için taburcu edilmiştir. Taburculuk sonrası yaşlıda unutkanlık ve şiddet içeren davranışlar gözlemlenen aile bir sağlık kuruluşuna başvurmuştur. Yaşlıda yapılan muayene ve tetkikler sonrası alzheimer tanısı konularak tedaviye başlanmıştır. Tedavi ile birlikte evde bakım sürecinde yaşlı ve ailesi uyum problemleri yaşamaya başlamıştır. Ailenin aile sağlığı merkezine başvurması sonucu bir hemşire haftada bir kez ev ziyareti planlanmıştır. Hemşire ailenin; yaşlının şiddet içeren davranışları ve unutkanlıkları nedeniyle kaygılı olduğunu, ilaçlarını vermede güçlük yaşadığını, ev ortamında nelerin düzenlenmesi gerektiğini bilmediklerini ve Alzheimer hastalığı ile baş etmede güçlük yaşadıklarını belirlemiştir.

#### 3.2. Hemşirelik Bakımı

Hemşire ev ziyaretlerinde Gordon'un günlük yaşam aktivitelerine ilişkin topladığı veriler ve belirlediği sorunlara yönelik bakım planı hazırlamış ve haftalık olarak girişim/değerlendirme yapmıştır. Hemşire evde bakım sürecinde aşağıda yer alan hemşirelik tanıları konulmuş ve buna yönelik hazırlanan hemşirelik bakım planı doğrultusunda girişimler yapılmıştır (6,7,11-15).

- Kaygı,
- Düşme Riski,
- Bilgi Eksikliği,
- Kaybolma Riski,
- Bakım verici Rolünde Zorlanma

**Tablo 1: Yaşlıya Yönelik Yapılan Hemşirelik Bakım Planı**

Hemşirelik tanısı	Amaç	Girişimler
Kaygı/Anksiyete	<ul style="list-style-type: none"><li>•Anksiyete'nin fiziksel belirti ve bulguları azalacak</li><li>•Yaşlı/ailesi psikolojik, ruhsal ve fizyolojik olarak rahatladığını ifade edecek</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•Her ev ziyaretinde anksiyetenin fiziksel göstergeleri olan taşıkardi, takipne, kan şekerinin yükselmesi gibi bulgular yaşlı ve ailesinde gözlemlenir.</li><li>•Yaşlı/ailesinin duygularını ifade etmesine yardımcı olunur.</li><li>•Yaşlıya ve ailesine yapılan işlemler hakkında bilgi verilir.</li><li>•Sakin ve destekleyici bir biçimde uygun bakımlar verilir.</li><li>•Hastalık, tedavi süreci ve gelişen yöntemler hakkında bilgilendirme yapılır.</li><li>•Yaşlı/ailesinin geçmişte ki baş etme yöntemleri değerlendirilir, uygun yöntemin kullanılması sağlanır (müzik, gevşeme ve rahatlama yönelik egzersiz, dua, meditasyon vb)</li><li>•Güven ortamı sağlanır.</li><li>• Yaşlı ve ailesine ihtiyacı oldukça telefonla veya yüz yüze danışmalık verilir.</li></ul>
Düşme Riski	<ul style="list-style-type: none"><li>•Hasta düşme deneyimlemeyecek</li><li>•Seçilen koruyucu önlemleri yaşlı/ailesi uygulayabilecek</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•Her ev ziyaretinde yaşlının bilinç düzeyi, yer ve zamana oryantasyonu belirlenir.</li><li>• Her ev ziyaretinde yaşlının yaşam bulguları/ ağrı düzeyi değerlendirilir ve takip edilir.</li><li>•Yaşlının bireysel risk faktörleri değerlendirilir ve düşme riskine yönelik ölçümleri yapılır (Zamanlı Kalk Yürü Testi, Yaşlılarda Düşme Davranışları Ölçeği vb).</li><li>•Yaşlı ve ailesi günlük yürüyüş yapması konusunda desteklenir ve yürüyüş sırasında olabilecek riskler konusunda ailesi bilgilendirilir.</li><li>• Yaşlının kullandığı ilaçların yan etkileri açısından hasta gözlenir.</li><li>•Yaşlı/ailesinin ev içi/dışı düşmeye yönelik risk faktörleri açısından değerlendirilir.</li><li>•Hasta ve ailesiyle düşme riskine neden olabilecek riskler paylaşılır. Ev içi/dışı'na yönelik alınması gereken önlemler ve ilaç kullanımı konusunda eğitim verilir.</li><li>•Aile ile birlikte alınması gereken önlemlere karar verilir.</li><li>•Aile Sağlığı merkezinde ki hekimiyle işbirliği yapılır.</li><li>• Yaşlı ve ailesine ihtiyacı oldukça telefonla veya yüz yüze danışmalık verilir.</li></ul>
Bilgi Eksikliği	<ul style="list-style-type: none"><li>•Yaşlı/ailesi Alzheimer hastalığı ve tedavisi süreci konusunda bilgi eksikliğinin giderildiğini ifade edecek</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Yaşlı ailesinin Alzheimer hastalığı ve tedavi sürecine ilişkin bilgi düzeyleri ve yanlış inanış/uygulamaları değerlendirilir. Değerlendirme sonrası eksik ve yanlış bilgilerine yönelik bir eğitim planı hazırlanır.</li></ul>



		<ul style="list-style-type: none"><li>●Hasta ve ailesine ilaçların kullanım şekli, etkisi ve yan etkileri konusunda eğitim verilir.</li><li>●Alzheimer hastalığına yönelik olarak ev ortamının düzenlenmesi ve güvenlik konularına ilişkin eğitim verilir.</li><li>●Hasta ve ailesine şiddet içeren davranışlar ve baş etmeye yönelik eğitim verilir. Gerekli durumlarda hasta/ailesine yönelik savunuculuk yapılır.</li><li>●Ailenin Alzheimer hastalığına bağlı karşılaşılabilecek zorluklara ilişkin baş etmesine yönelik olarak eğitim verilir ve sorunlara ilişkin ilgili kurumlarla işbirliği yapılır. (halüsinasyon, sinirlilik, unutkanlık vs).</li><li>●Gerekli durumlarda aile sağlığı merkezinde ki hekimiyle işbirliği yapılır.</li></ul>
Kaybolma Riski	<ul style="list-style-type: none"><li>●Yaşlının ailesi kaybolma riskine yönelik gerekli önlemleri aldığını ifade edecek</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>●Yaşlının ailesine kaybolma riskine ilişkin eğitim verilir (Yaşlının yalnız bırakılmaması, kapı ve balkon güvenliği, yabancı yerlerde oryantasyonunun sağlanması, yaşlının üzerinde adres, telefon ve hastalığının yazılı olduğu bir etiket hazırlanması, mümkünse cps özelliği olan bir alet bulundurulması vb).</li><li>●Yaşadığı çevredeki komşular, toplum liderleri (muhtar, imam vb) kişilerle işbirliği yapılarak yaşlının durumu ve yapılması gerekenler hakkında bilgi verilir.</li><li>● Yaşlı ve ailesine ihtiyacı oldukça telefonla veya yüz yüze danışmalık verilir.</li></ul>
Bakım Verici Rolünde Zorlanma	<ul style="list-style-type: none"><li>●Bakım veren kişi/kişiler bakım verirken baş edebildiklerini ve rahatladıklarını ifade edecek</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>●Bakım verenin aile içindeki alışagelmış rolü ve öncelikleri incelenir.</li><li>●Bakım vericinin evde bakımda destek alabileceği resmi ve gönüllü kuruluşlara ilişkin bilgisi değerlendirilir.</li><li>● Evde bakım sürecinin destek hizmet basamağıyla ilgili olarak ilgili kişilerle işbirliği yapılır.</li><li>● Evde bakım sürecinin sosyal hizmet basamağıyla ilgili olarak ilgili kişilerle işbirliği yapılır.</li><li>●Yaşlının ve bakım verenlerin bu kaynaklardan yararlanma istekleri ve yararlanma durumları değerlendirilir.</li><li>●Bakım vericilerle bakım verirken hangi konularda zorlandıkları ve yardıma gereksinim duydukları konuşulur.</li><li>●Bakım vericilerin zorlandığı bakımlar hemşire ile birlikte yapılır</li><li>●Bakım vericilere stresi azaltan yöntemler öğretilir.</li><li>●Aileye bakım verme süreciyle ilgili eğitim verilir.</li><li>●Diğer aile bireyleri ile bakım vericiyi rahatlatmaları için öğüt vermeden dinlenmeleri, onu takdir ettiklerini ve durumun zor olduğunu anladıklarını ifade etmeleri sağlanır. Ayrıca gerekirse onun yerine geçerek bir süre için rahatlamasını sağlamaları önerilir.</li><li>● Yaşlı ve ailesine ihtiyacı oldukça telefonla veya yüz yüze danışmalık verilir.</li></ul>

#### 4. Sonuç

Alzheimer hastası olan yaşlı ve ailesine evde bakım kapsamında verilen hemşirelik bakımı sonucunda; ailenin kaygısının azaldığı, ev ortamını yaşlıya uygun olarak düzenlediği, hastanın bakımını uygun şekilde gerçekleştirdiği, yaşlının kaybolma yaşamadığı ve ailenin gerekli önlemleri aldığı, bakım verici rollerinde destek aldıkları ve zorlanmalarının azaldığı belirlenmiştir. Evde bakım sonrasında yaşlının huzursuzluğunun azaldığı, günlük yürüyüş egzersizlerine uyum sağladığı ancak bir kez düşme geliştiği tespit edilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

1. Öztürk, G.B. and Karan, M.A., “Alzheimer Hastalığının Fizyopatolojisi”, *Klinik Gelişim*, 22, 32-46, 2009.
2. <https://www.alzheimers.net/resources/alzheimersstatistics/> (Erişim tarihi: 01.06.2019)
3. Kochanek, K.D., Murphy, S.L., Xu, J.Q. and Tejada Vera, B., Deaths: FinalData for 2014, *National Vital Statistics Reports*, 65(4), 2016.
4. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=18620> (Erişim tarihi: 01.06.2019)



5. Ertekin, A., Demir, R., Özdemir, G., Özel, L., Özyıldırım, E. and Ulvi, H., “An Investigation of the Risk Factors and Prevalence of Alzheimer’s Disease in the Eastern Region of Turkey: A Population Based Door-to-Door Survey”, *European Journal of General Medicine*, 12(2), 144-51, 2015.
6. Küçükgüçlü, Ö., “Alzheimer Hastalığı ve Hemşirelik Bakımı”, *Demans Dergisi*, 3, 86-92, 2003.
7. Nural, N. And Alkan S., “Alzheimer’lı Bireyde evde bakım”, *J Intern Med Nurs-pecial Topics*, 4(1), 53-9, 2018.
8. Akyar, A.G.İ. and Akdemir, N., “Alzheimer Hastalarına Bakım Verenlerin Yaşadıkları Güçlükler”, *Hacettepe Üniversitesi Hemşirelik Fakültesi Dergisi*, 16(3), 32-49, 2009.
9. Yalçın, B.M., Şahin, E.M., Yalçın, E. and Dikici, F.M., “Alzheimer Hastası ile Yaşamak”, *Türkiye Aile Hekimliği Dergisi*, 9(4), 167-73, 2007.
10. Uğur, H.G., Orak, O.S., Ağaçdiken, A.S., Yüksel, Ş., “Examining a Patient with Alzheimer's Disease Receiving Home Care According to Imogene King's Conceptual System: A Case Report”, *Journal of Psychiatric Nursing*, 8(1), 48-53, 2017.
11. Birol, L., *Hemşirelik Süreci*, Etki Matbaacılık Yayıncılık Ltd. Şti, İzmir, 2004.
12. Karadağ, G., and Parlar Kılıç, S., “Yaşlılarda evde bakım”, *J Intern Med Nurs-pecial Topics*, 4(1), 89-96, 2018.
13. American Nurses Association., *Home Health Nursing: Scope and Standards of Practice*, 2nd ed., Washington, 2014.
14. Bahar, Z., Aile ve aile hemşireliği süreci. In: Erefe, İ. *Halk sağlığı hemşireliği el kitabı*, Vehbi Koç Vakfı Yayınları, İstanbul, 1998.
15. Reed, J., Clarke, C. And Macfarlane., *Nursing Older Adults*, Çev ed: Karadakovan, A., Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Ltd. Şti., Ankara, 2015.





## A NOVEL SYNTHESIS OF CARBON QUANTUM NANOPARTICLES FROM TEA FUNGUS

Canan Baslak

Selcuk University, Science Faculty, Chemistry Department, 42075, Campus, Konya, Turkey

cananbaslak@gmail.com

### Abstract

Kombucha mushroom was used to synthesize a new type of carbon quantum nanoparticle (CQN, carbon nano-onions). Carbon nano-onions synthesis with this fungus species was carried out for the first time. The structure of the dots was tried to be clarified and their characterizations were made. It was reported that high emission intensity nanoparticles were obtained with this study.

**Keywords:** Carbon quantum nanoparticle, carbon nano-onions, emission.

### 1. Introduction

The tea fungus Kombucha colony/mat is a symbiosis of bacteria and various yeasts [1]. Kombucha is including tea fungus such as Cainiigrib, Cainii kvass, Japonskigrib, Kambucha, Jsakvasska, Heldenpilz, Kombuchaschwamm, and Funkochinese. Kombucha-fermented tea is a carbonated, acidic drink, and it is cultured over a 7–14 day period at room temperature. In this period, acetic acid bacteria in this community produce a thick cellulose biofilm pellicle on the surface of the liquid. Kombucha-fermented tea that has popularity used in homes as it is increasingly associated with health-promoting effects [2, 3]. Kombucha is non-toxic, it is easy to grow and grows quickly and its popularity makes an effective tool for scientists [4-6]

Carbon nanostructured materials have begun to emerge in molecular sensors, biosensors, energy storage and conversion devices due to their favourable optical, mechanical and electrical properties [7, 8]. The properties and behaviours of these nanomaterials are related to their shape, size and surface area. The carbon nanomaterials are carbon nanotubes, graphene and carbon dots and they have come under intense scrutiny in molecular-like sensors. Carbon nano-onions (CNOs) are a member of the fullerene family and they are structured by concentric shells of carbon atoms. CNOs consist of quasi spherical and polyhedral shaped graphitic layers with a size ranging from 2 to 50 nm, depending upon the method of synthesis [9-11]. When different synthetic methods are used, CNOs can be obtained with different sizes, shapes, core types and physicochemical properties [12]. The chemical functionalization of CNOs has been investigated in different fields of applications and chemically modified CNOs are promising nanomaterial that attracts a growing interest among researchers and scientific investigations [7].

In this study, it has reported that high fluorescent CNOs were firstly synthesized by using Kombucha tea mushroom. The obtained CNOs were characterized. They are thought to be promising materials for many different applications.

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Materials

Kombucha tea fungus were purchased commercially. All other chemicals are commercially available and analysis pure grade without further purification. Ethylene diamine ( $\geq 99\%$ , EDA), triethylamine ( $\geq 99.5\%$ , TEA), disodium hydrogen phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), sodium dihydrogen phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , NaOH and filter papers were purchased from Sigma–Aldrich. Milli-Q water was used in all synthesis and spectroscopic measurements.

#### 2.2. Apparatus and Characterization

Ultraviolet-visible (UV–Vis) absorption spectra and fluorescence spectra were recorded by using a Perkin Elmer Lambda 25 UV–vis spectrophotometer and Perkin Elmer LS 55luminescence spectrometer, respectively. The particle size and scanning measurements were performed on a JEOL JEM 2100 FHRTEM brand Transmission Electron Microscope (TEM). Caliskan Ultrasonic Cleaner was used to mixture and prepare the solutions. To adjust the pH of the solutions, Thermo Electron Corporation mark pH-meter was used.

#### 2.3. Synthesis of Carbon quantum nanoparticle

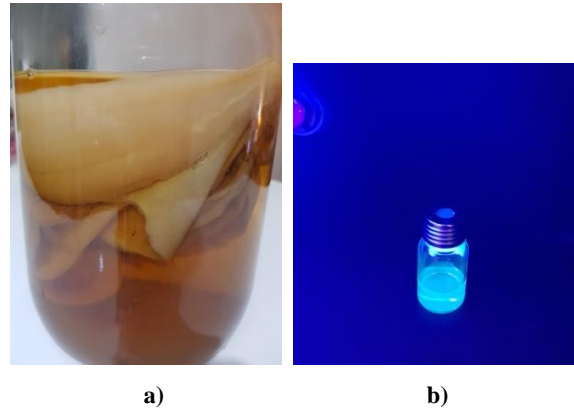
The fungus was used as the carbon resource to synthesize CNOs. The fungus was thoroughly cut into small pieces in the grinder. A solution was prepared with water. pH of the solution was checked and noted (pH=4). Amine surfactant was added to mixture [13]. The mixture solution is stirred vigorously and refluxed at a temperature lower than the boiling temperature. 4 hours later, CNOs was formed. The solution was filtered by a 0.2  $\mu\text{m}$  porous size filter.

### 3. Results and Discussions

The picture of the fungus used for the synthesis is shown in Figure 1a. As can be seen in the Figure 1a, the fungus waits in a stack and the fermentation continues in the bottle. These are fungi that have been left for fermentation for more than 15 days. A suitable portion of the fungus was taken and an aqueous solution was prepared and used for CNOs. Figure 1b shows the fluorescence

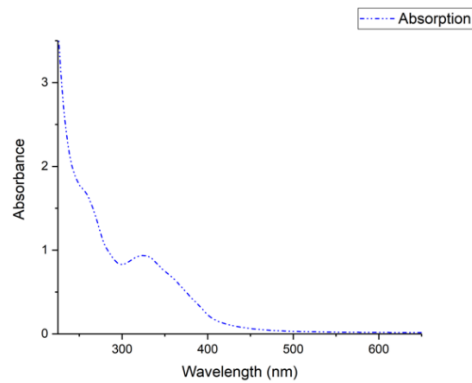


emission of the obtained CNOs. It is understood from the emission intensity that they have very high quantum yield. The resulting particles have a bright blue-green emission.



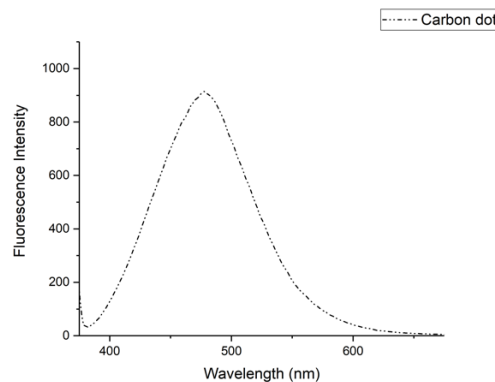
**Figure 1. a) Image of tea fungus and b) fluorescence emission image of CNOs.**

UV-vis absorption measurement is a simple method applicable to the analysis of the optical and structural changes of the particles. Absorption peaks of CNOs have been seen in Figure 2. CNOs have showed the maximum UV absorptions at around 250 and 330 nm. The peak at 330 nm is much more sharper than that of 250 nm. This is attributed to the presence of the amine edge on the surfaces of CNOs due to using amine in the synthesis. It is understood that the predominant absorption band located at 330 nm and the weak absorption band located at around 250 nm are related to the  $n-\pi^*$  transition of C=O and  $\pi-\pi^*$  transition of carbon, respectively [14]. It can also be understood that the particle size is homogeneous due to the sharp peaks.



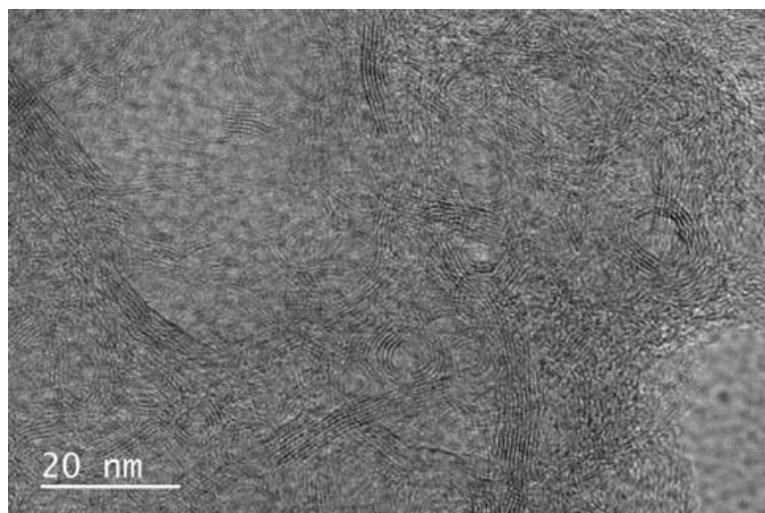
**Figure 2. Absorption spectrum of CNOs.**

The fluorescence behaviors of CNOs were examined under 360 nm, and it is found that the fluorescence emission at around 490 nm under this exciting wavelength (Figure 3). CNOs exhibited strong, almost symmetrical fluorescence spectrum and a large peak with 200 nm of half maximum wavelength. Additionally, freeze-dried CNOs was dissolved into PBS buffer to prepare 1 mg/mL CNO solution after storage of 7, 15, 30 and 60 days at 4 °C, and then analyzed by UV lamp and fluorescence spectrometer. CNOs was found stable even after 60 days and more than 60 days in the fluorescence intensity of stock (Figure 1b)



**Figure 3. Fluorescence spectrum of CNOs.**





**Figure 4. TEM image of CNOs.**

The morphology of CNOs was characterized by a TEM and it was found that the carbon layers are firmly surrounding as onion shaped with diameter ranging from 10 to 50 nm as seen in Figure 4. TEM image showed several different morphologies including layered film structures and the sizes of given carbon nanoparticles must be smaller than the 0.2  $\mu\text{m}$  porous size filter used to prepare the samples. The pristine CNOs exhibited concentric structures containing long-range ordered graphitic striations and an exterior amorphous region with a more crystalline interior. It is seen that in the figure large carbon onion structures were also produced which displayed graphitic crystal lattice spacings [15-17].

#### 4. Conclusion

In summary, high fluorescent CNOs were derived by a simple and quick synthesis method. CNOs were obtained for the first time using this type of tea fungus. The synthesized CNOs showed excellent optical properties and stability. It makes them a potential fluorescence probe for the selective detections. The CNOs were fully characterized by UV absorption and fluorescence spectroscopy and TEM. According to the results, it was found that the carbon layers are firmly surrounding as onion shaped. It is expected to be promising for many applications such as biological processes and sensors.

#### 5. References

- [1] Reiss, J., "Influence of different sugars on the metabolism of the tea fungus", *Zeitschrift fuer LebensmittelUntersuchung und Forschung*, 198, 128-261, 1994.
- [2] Greenwalt, C.J., Ledford, R.A., and Steinkraus, K.H., "Determination and characterization of the anti-microbial activity of the fermented tea Kombucha", Department of Food Science *Cornell University Ithaca*, New York 14853.
- [3] Sai Ram, M., Anju, B., Pauline, T., Prasad, D., Kain, A. K., Mongia, S. S., Sharma, S. K., Singh, B., Singh, R., Ilavazhagan, G., Kumar, D., Selvamurthy, W., "Effect of Kombucha tea on chromate(VI)-induced oxidative stress in albino rats", *Journal of Ethnopharmacology*, 71,235–240, 2000.
- [4] Niall May, A., Medina, J., Alcock, J., Maley, C., Aktipis A., "Kombucha as a model system for multispecies microbial cooperation: theoretical promise, methodological challenges and new solutions in solution", *Microbiome Digest-Bik's Picks*, 6 November 2017.
- [5] Trovatti, E., Serafim, L. S., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., "Gluconacetobacter sacchari: an efficient bacterial cellulose cell-factory", *Carbohydr. Polym.*, 86, 1417-1420, 2011.
- [6] Jiang, G. P., Zhang, J., Qiao, J. L., Jiang, Y. M., Zarrin, H., Chen, Z., Hong, F., "Bacterial nanocellulose/Nafion composite membranes for low temperature polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 273, 697-706, 2015.
- [7] Mykhailiv, O., Lapinski, A., Molina-Ontoria, A., Regulska, E., Echegoyen, L., Dubis, A. L., and Plonska-Brzezinska, M. E., "Influence of the Synthetic Conditions on the Structural and Electrochemical Properties of Carbon Nano-Onions", *ChemPhysChem*, 16, 2182 – 2191, 2015.
- [8] Baptista, F. R., Belhout, S. A., Giordanib S., and Quinn, S. J., "Recent developments in carbon nanomaterial sensors", *Chem. Soc. Rev.*, 44, 4433, 2015.
- [9] Bartelmess, J., and Giordani, S., "Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications", *Beilstein J. Nanotechnol*, 5, 1980–1998, 2014.
- [10] Al-Jishi, R., Dresselhaus, G., "Lattice-dynamical model for graphite", *Phys. Rev. B*, 26, 4514, 1982.



- [11] Camisasca, A., Giordani, S., “Carbon nano-onions in biomedical applications: Promising theranostic agents”, *Inorganica Chimica Acta*, 468, 67–76, 2017.
- [12] Mykhailiv, O., Zubyk, H., Plonska-Brzezinska, M. A., “Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications”, *Inorganica Chimica Acta*, 468, 49–66, 2017.
- [13] Zeng, X., Zhang, L., Yang, J., Guo, Y., Huang, Y., Yuan H., and Xie Y., “A novel carbon dots derived from reduced L-glutathione as fluorescent probe for the detection of the L-/D-arginine”, *New J. Chem.*, 41, 15216-15228, 2017.
- [14] Synthesis of novel nitrogen-doped carbon dots for highly selective detection of iron ion Pengfei Lv, Yixin Yao, Huimin Zhou, Jin Zhang, Zengyuan Pang, Kelong Ao, Yibing Cai and Qufu Wei, *Nanotechnology*, 28, 165502-165513, 2017.
- [15] Estes, C. S., Gerard, A. Y., Godward, J. D., Hayes, S. B., Liles, S. H., Shelton, J. L., Stewart, T. S., Webster, R. I., Webster, H. F., “Preparation of highly functionalized carbon nanoparticles using a onestep acid dehydration of glycerol”, *Carbon*, 142, 547-557, 2019.
- [16] Gao, Y., Zhou, Y. S., Qian, M., He, X. N., Redepenning, J., Goodman, P., Li, H. M., Jiang, L., Lu, Y. F., “Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes”, *Carbon*, 51, 52-58, 2013.
- [17] Tovar-Martinez, E., Moreno-Torres, J. A., Cabrera-Salazar, J. V., Reyes-Reyes, M., Chazaro-Ruiz, L. F., Lopez-Sandoval, R., “Synthesis of carbon nano-onions doped with nitrogen using spray pyrolysis”, *Carbon*, 140, 171-181, 2018.



## NEW OPTICAL SENSOR BASED ON PILLAR[5]ARENE-CARBON QUANTUM DOT COMPOSITE MATERIAL

Canan Baslak<sup>1\*</sup>, Ahmed Nuri Kursunlu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Selcuk University, Science Faculty, Chemistry Department, 42075, Campus, Konya, Turkey

cananbaslak@gmail.com\*, ankursunlu@gmail.com

### Abstract

In this study, fermented tea with Scoby mushroom was used to obtain a novel carbon quantum dots (CQDs). CQDs functionalized with Pillar[5]arene derivative by one pot synthesis route. The obtained CQDs-Pillar[5]arene composition was used to detect metal ions. The characterization of CQDs and Pillar[5]arene were done structurally and optically.

**Keywords:** Pillar [n] arenes, Carbon Quantum Dots, Sensing Applications

### 1. Introduction

Fluorometric sensors have been a very important technique in metals, toxic and other many chemicals determination for the last few years because they have easy application [1]. These techniques have unique advantages such as high sensitivity, good specificity, real-time determination and simple operation [2]. Since carbon dots are fluorescent materials, their use in fluorometric sensors has just begun to spread [3]. Carbon quantum dots (CQDs) have special properties like optical stability and excitation-dependent emission, especially good biocompatibility and low cytotoxicity and they have a wide range of applications in bioimaging, molecular detection and photocatalysis. It is possible to develop different sensors when the surfaces of carbon dots are functionalized with different organic materials [4-7].

Scoby tea is a slightly sweet, slightly acidic refreshing beverage. It is a recognized beverage in the world. Tea fungus is obtained by the fermentation of a symbiotic association of bacteria and yeasts fermented. The tea is derived from the infusion of tea leaves [8, 9]. In this study, fermented tea was used to obtain a novel CQDs.

Although a large number of macrocyclic compounds have been reported, their synthesis involves low yields, purification difficulties, and multi-step processes. Pillar [n] arenes reported by Ogoshi in 2008 have become a chemical focus in recent years. The present nomenclature is known as pillar[n]arene, where [n] indicates the number of aromatic rings in the macrocycle. Pillar[5]arene (P[5]), a 5-member macro-ring, and P[6], a 6-member macro-ring, are conformationally stable and are part of the macro-ring family of para-derived compounds due to the connection between the 2-5 positions of the aromatic rings. Pillar [n] arenes over other macro rings have some advantages: They can be synthesized using cheap reagents, can be easily recrystallized and have high yields. There are ten / twelve substituents on the main skeleton, along with substituents that contribute to the solubility of the compounds. About 600-700 papers have been reported on pillararenes between 2008 and 2018 [10, 11]

In this study, Pillar[5]arene (P[5]) was used for surface functionalization of carbon quantum dots. The composite material obtained was used for the fluorometric determinations.

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Materials

Scoby mushroom and black tea were purchased commercially. All other chemicals are commercially available and analysis pure grade without further purification. Boron trifluoride etherate, 4'-Hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid, carbon tetraiodide, 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzene, potassiumhydroxide, paraformaldehyde, potassium carbonate, 1,2-dichloroethane, ethylene diamine (≥99%, EDA), Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O and filter papers were purchased from Sigma–Aldrich. Milli-Q water was used in all synthesis and spectroscopic measurements.

#### 2.2. Apparatus

Ultraviolet-visible (UV–Vis) absorption spectra and fluorescence spectra were recorded by using a Perkin Elmer Lambda 25 UV–vis spectrophotometer and Perkin Elmer LS 55luminescence spectrometer, respectively. <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra were carried out at r.t. on a Varian 400 MHz. The elemental analyses results were taken from a TruSpec Elemental Analyzer. The infrared measurements were performed on a Bruker Fourier Transform Infrared FTIR (ATR). TEM images were obtained with a JEOL JEM 2100 FHRTEM.

#### 2.3. Synthesis Processes

##### 2.3.1. Synthesis of CQDs

The fermented tea was used as the carbon resource to synthesize CQDs. Firstly, to obtaine the fermented tea, tea leaves and copious amounts of sugar in boiling water were mixed. Then, Scoby mushroom was placed to this mixture. This is a mother biofilm. The



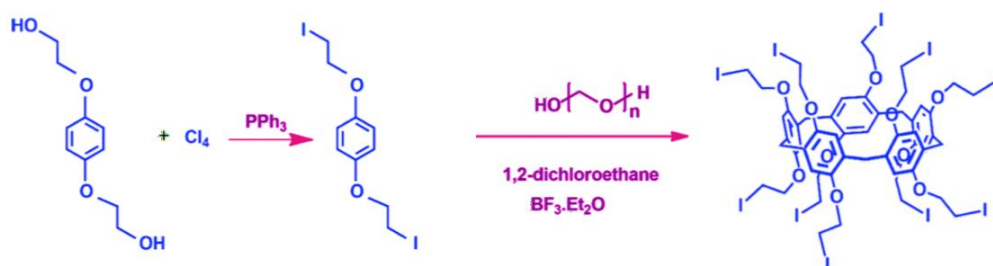
Scoby left in the mixture for 15-20 days. So, the fermentation occurs. During fermentation alcohol and acetic acid are produced. In addition to this, byproduct of this process is cellulose [12]. About 20 days later, fermented tea was filtered by a basic filter paper. EDA was added to filtered tea [13]. The mixture (tea and EDA) solution is stirred vigorously. 5-6 hours later, emission of CQDs was observed. The solution was filtered by a 0.2  $\mu\text{m}$  porous size filter. The obtained CQDs were used in analysis and characterization processes.

### 2.3.2. Synthesis of 1,4-bis(2-iodoethoxy)benzene

1,4-bis(2-iodoethoxy)benzene was obtained according to a known literature method [10]. To 100 mL of acetonitrile of triphenylphosphine (3.15 g, 6 mmol) and 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzene (1.19 g, 6 mmol) mixture solution, carbon tetrachloride (6.12 g, 12 mmol) was slowly added in small portions at 0 °C. The reaction was allowed to stir at room temperature for 4 h in an argon gas atmosphere. The resulting mixture was poured through 200 g of ice and 1,4-bis(2-iodoethoxy)benzene precipitated as a white solid. After filtration in vacuum, the product was washed with cold methanol:H<sub>2</sub>O (3:2). The product was dried in desiccator. (2.50 g, 86%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, chloroform-d, room temperature)  $\delta$  (ppm): 6.89 (s, 4H, ArH), 4.35 (t, J = 5.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.49 (t, J = 5.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz)  $\delta$  (ppm): 150.41, 116.00, 75.22, 4.35.

### 2.3.3. Synthesis of pillar[5]arene including deca-iodine

P[5] was obtained according to a known literature method [10]. 1,4-bis(2-iodoethoxy)benzene (2.82 g, 6.75 mmol) was solved in 1,2-dichloroethane (80 mL) at r. t. and then paraformaldehyde (0.51 g, 18 mmol) was added to this solution. After one hour, BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (0.8 g, 6.75 mmol) was injected by syringe to main mixture. Under a nitrogen atmosphere, the reaction was continued while stirring for 3 h in the absence of light. The polymer particles were observed and the heterogenic mixture was filtrated in rough column (dichloromethane:cyclohexane (50:50)). The pale yellow solid re-purified with same mixture solvent in column. White needle crystals were obtained (0.96 g, 35%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, chloroform-d, room temperature)  $\delta$  (ppm): 6.89 (s, 10 H), 4.33 (t, J = 5.4 Hz, 20 H), 3.86 (s, 10 H), 3.50 (t, J = 5.4 Hz, 20 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz)  $\delta$  (ppm): 149.92, 125.91, 116.29, 67.41, 29.59, and 3.89. Elemental Analysis calcd.: C<sub>55</sub>H<sub>60</sub>I<sub>10</sub>O<sub>10</sub>: C, 30.72; H, 2.81; found: C, 30.62; H, 3.11 (Scheme 1).



Scheme 1 Synthesis of P[5].

### 2.3.4. Synthesis of CQDs including P[5]

The surface of CQDs obtained is functionally highly active. P[5] was dissolved in chloroform and the solution was left in an ultrasonic bath for 2 minutes. 2 ml of methanol was added to this solution. The prepared CQDs solution was added to P[5] methanol mixture. The solution was stirred at 700 rpm and 45 °C overnight. The functionalized CQDs with P[5] were used for sensing applications.

## 3. Results and Discussions

As can be seen in Figure 1a, prepared CQDs have green and bright emission. The absorption and fluorescence emission spectra of the CQDs obtained are given in Figure 1b and c, respectively. As shown in the figure, the combination of CQD and P[5] has a very wide absorption peak. However, the fluorescence peak of the combination is a double peak in succession at around 450-500 nm.

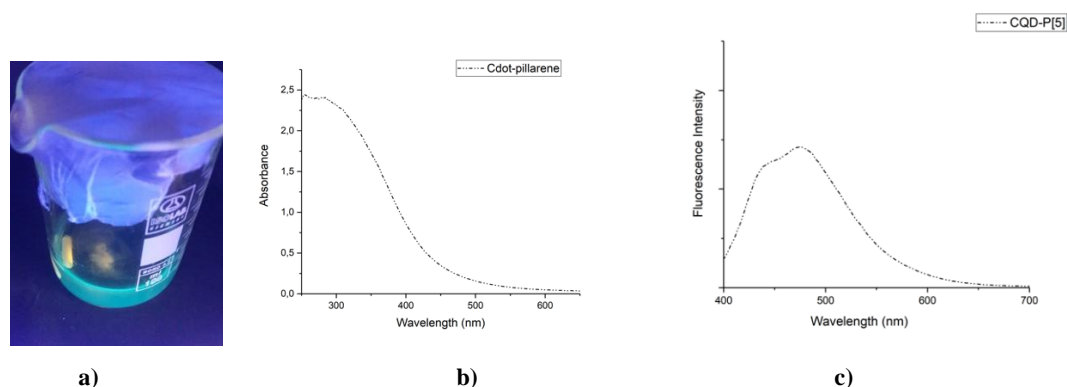


Figure 1. a) Fluorescence emission image, b) absorption and c) fluorescence spectrum of CQDs.



The morphologies of CQDs were investigated by TEM. Figure 2 shows that the prepared CQDs are nearly monodisperse and they have almost spherical shapes. The sizes of particles are about 5 to 10 nm.

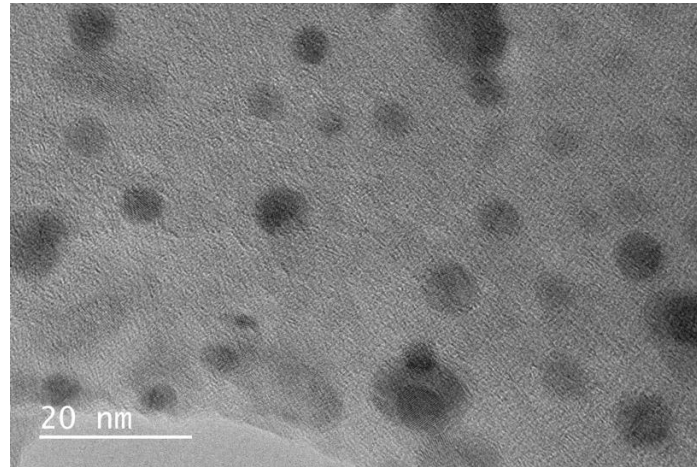


Figure 2. TEM image of CQDs.

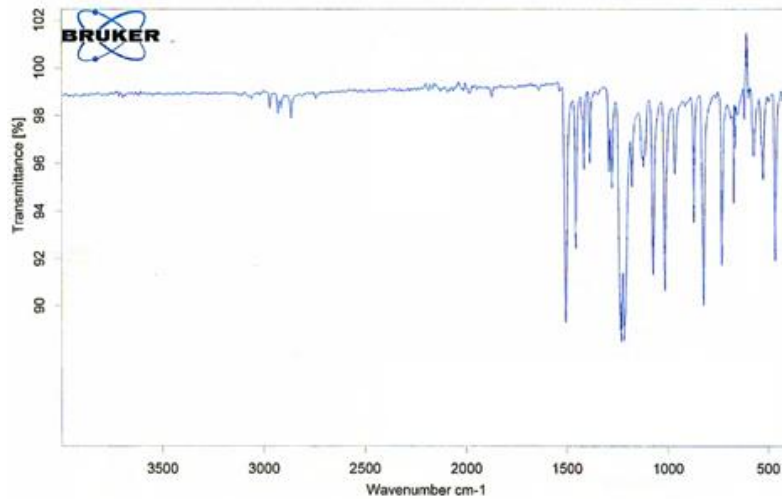


Figure 3. FTIR absorption spectra of P[5].

In the synthesized compounds, the small peaks around 2850 cm<sup>-1</sup> were attributed to the stretching vibrations of the aliphatic and aromatic vibrations of the C–H bond. Moreover, the multiple sharp bands between 1610–1400 cm<sup>-1</sup> assigned to the stretching vibrations of the aromatic C=C double bond were observed. The O–C stretching at 1235 cm<sup>-1</sup> with a broad peak in the spectrum of 1,4-bis(2-iodoethoxy)benzene clearly shifted to 1197 cm<sup>-1</sup> and 1192 cm<sup>-1</sup> in P[5] (Figure 3).

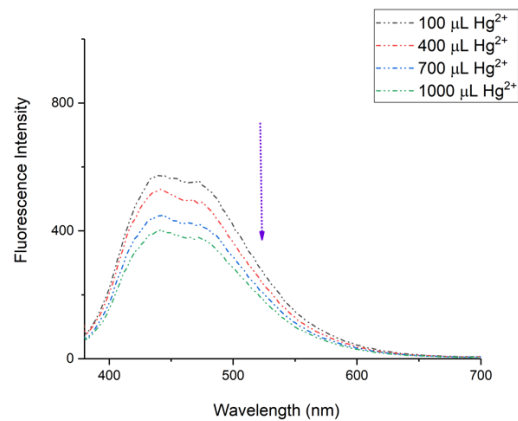


Figure 4. Fluorescence spectra of CQD-P[5] solution with different concentrations of Hg<sup>2+</sup>.



As shown in Figure 4, the fluorescence intensity of the CQD-P[5] solution with different concentrations of  $Hg^{+2}$  declined regularly. We could obviously find that the adjacent double peaks at 440 and 470 nm declines largely while the concentration of  $Hg^{+2}$  increases.

#### 4. Conclusions

In this study, a novel carbon dot were synthesized by using an unused source (fermented tea with Scoby) in literature. Characterization of obtained CQDs was performed. In addition, P[5], a macrocyclic compound, was synthesized and its structure was elucidated. Both types of materials were combined to create a new composition material. The resulting material was tested for optical sensor studies and a reduction in emission was observed with increasing concentration of Hg ions.

#### 5. References

- [1] Hongxia, L., Xu, Y., Geyu, L., Xingguang, S., “Carbon dot-based bioplatfrom for dual colorimetric and fluorometric”, *Sensors and Actuators B*, 260, 563–570, 2018.
- [2] Sofia, S., Rodrigues, M., Prieto, D. R., Ribeiro, D. S.M., Barrado, E., Prior, J. A.V., Santos, J. L.M., “Competitive metal–ligand binding between CdTe quantum dots and EDTA for free  $Ca^{+2}$  determination”, *Talanta*, 134, 173–182, 2015.
- [3] Zeng, X., Zhang, L., Yang, J., Guo, Y., Huang, Y., Yuan H., and Xie, Y., “A novel carbon dots derived from reduced L- glutathione as fluorescent probe for the detection of the L-/D-arginine”, *New J. Chem.*, 41, 15216, 2017.
- [4] Zhu, A., Qu, Q., Shao, X., Kong, B., and Tian, Y., “Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for In Vivo Imaging of Cellular Copper Ions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 7185–7189, 2012.
- [5] Zhanga, Y., Wanga, L., Yanga, M., Wanga, J., Shi, J., “Carbon quantum dots sensitized  $ZnSn(OH)_6$  for visible light-driven photocatalytic water purification”, *Applied Surface Science*, 466, 515–524, 2019.
- [6] Kang S., Singh, R. K., Kim, T. H., Kim, J. H., Patel, K. P., Kim, H. W., “Optical imaging and anticancer chemotherapy through carbon dot created hollow mesoporous silica nanoparticles”, *Acta Biomaterialia*, 55, 466–480, 2017.
- [7] Zou, Y., Yan, F., Zheng, T., Shi, D., Sun, F., Yang, N., Chen, L., “Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots as a nanosensor for sensitive and selective detection of quercetin in aqueous solution”, *Talanta*, 135, 145–148, 2015.
- [8] Jayabalan, R., Malbasa, R.V., Loncar, E. S., Vitas, J. S., and Sathishkumar, M., “A Review on Kombucha Tea—Microbiology”, *Comprehensive Reviewsin Food Science and Food Safety*, 13, 538-550, 2014.
- [9] Chen, C., Liu, B. Y., “Changes in major components of tea fungus metabolites during prolonged fermentation”, *J Appl Microbiol*, 89, 834–843, 2000.
- [10] Kursunlu, A.N., Acikbas, Y., Ozmen, M., Erdogan, M., Capan, R., “Preparation of pillar [5] arene-quinoline Langmuir-Blodgett thin films for detection of volatile organic compounds with host-guest principles”, *Analyst*, 142, 3689–3698, 2017.
- [11] Ogoshi, T., Yamagishi, T., Nakamoto, Y., “Pillar-shaped macrocyclic hosts pillar[n] arenes: new key players for supramolecular chemistry”, *Chem. Rev.*, 116, 7937–8002, 2016.
- [12] Gallegos A. M. A., Carrera, S. H., Parra, R., Keshavarz, T., Iqbal, H. M. N., “Bacterial Sellulose: A Sustainable Source to Develop Value-Added Products”, *Bioresources*, 11(2), 5641-5655, 2016.
- [13] Cheng, H. J., Kao, C. L., Chen, Y. F., Huang, P. C., Hsu, C.Y., Kuei, C. H., “Amino acid derivatized carbon dots with tunable selectivity as logic gates for fluorescent sensing of metal cations”, *Microchimica Acta*, 184, 3179–3187, 2017.





## GEOMETRICAL AND HOMO/LUMO/MEP ANALYSES BY USING DFT/B3LYP METHOD: 4-NITROANILINE

Brahim Ayed<sup>1\*</sup>, Necmi Dege<sup>2</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Monastir University, Faculty of Science of Monastir, Monastir, Tunisia

*brahimayed123@hotmail.com*

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey

*necmid@omu.edu.tr*

<sup>3</sup>Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey

*ccersanli@sinop.edu.tr*

\* *Corresponding author*

### Abstract

The optimal structure of 4-nitroaniline in 6-311++G(d,p) base set was calculated using the density functional theory. All data were calculated using the Gaussian 09W package program. It has been concluded that optimized molecular geometric parameters deviate slightly from experimental values. This is due to the fact that the experimental values of the investigated compound are calculated in the solid phase and the theoretical values are calculated in the gas phase. Nevertheless, experimental and theoretical geometric parameters can be said to be in harmony. In addition, theoretical HOMO, LUMO and MEP maps of the structure were obtained. We are on the wing that this study will support future spectroscopic and other related studies.

**Keywords:** Nitroaniline, DFT, HOMO, LUMO, MEP

### 1. Introduction

Nitroaniline-based compounds were reported to have bulk non-linear optical (NLO) properties [1]. We report here the theoretical structure of the 4-nitroaniline compound.

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Computational Details

In this work, calculations have been performed using Khone Sham's DFT method subjected to the gradient-corrected hybrid density functional B3LYP. This function is a combination of the Becke's three parameters non-local exchange potential with the non-local correlation functional of Lee et al. [2] For each structure, a full geometry optimization was performed using this function and the 6-311++G(d,p) bases set as implemented by Gaussian 09W package [3]. The electronic properties such as dipole moment ( $\mu$ ), point group,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  and HOMO-LUMO energy gap ( $\Delta E$ ) were calculated. The optimized molecular structure, HOMO and LUMO surfaces were visualized using GaussView 5.0 program [4]. The quantum chemical investigations were used to look for good theoretical parameters to be correlated with the inhibitive performance of the studied compound.

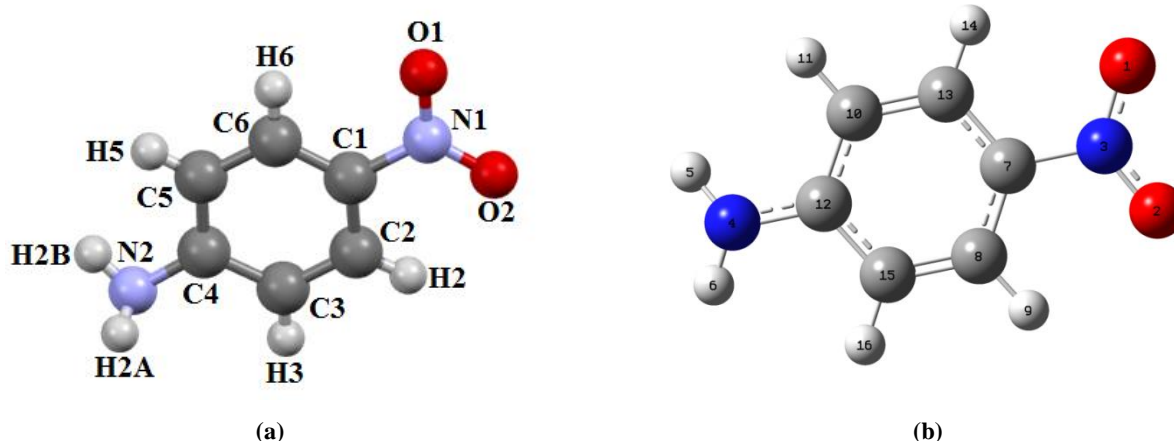
### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Molecular Geometries

The geometry of the optimized molecular structure of the structure obtained by X-ray diffraction method is calculated using the Mercury [5] diagram are shown in Figure 1.a. The equilibrium geometry was determined by the energy minimization. The ground state optimized geometrical structure and atomic labeling of 4-nitroaniline are shown in Figure 1.b.

The title compound has  $P2_1/n$  space group and monoclinic crystal. The results obtained from the geometry optimization of 4-nitroaniline in gas-phase cannot be verified experimentally. The optimized structural parameters (bond lengths and bond angles) of 4-nitroaniline are listed in Table 1 together with the comparative experimental X-ray values. The title compound has C1 point group symmetry. As could easily seen from the Table 1, C-C bond distances have been calculated in the range of 1.38312-1.40897 Å in the same method.





**Figure 1: a) X-Ray crystal structure of the title compound (b) The theoretical geometric structure of the title compound [optimized using the B3LYP/6-311++G(d,p)]**

The C-C bond distances are experimentally determined to be 1.367(6) and 1.407(8) Å. The N1-O1, N1-O2, N1-C1 and N2-C4 bond lengths are observed at 1.216(5), 1.217(6), 1.452(6) and 1.382(6) Å, respectively. These bond distances were calculated as 1.22882, 1.22883, 1.46155 and 1.37770 Å at B3LYP level. O1-N1-O2 angle was found at 122.1(5)°, and this angle has been calculated at 124.148° using B3LYP level. In Table 1, there exists great harmony between experimental and theoretically calculated parameters of the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecule.

**Table 1: Some optimized geometrical parameters of 4-nitroaniline compound**

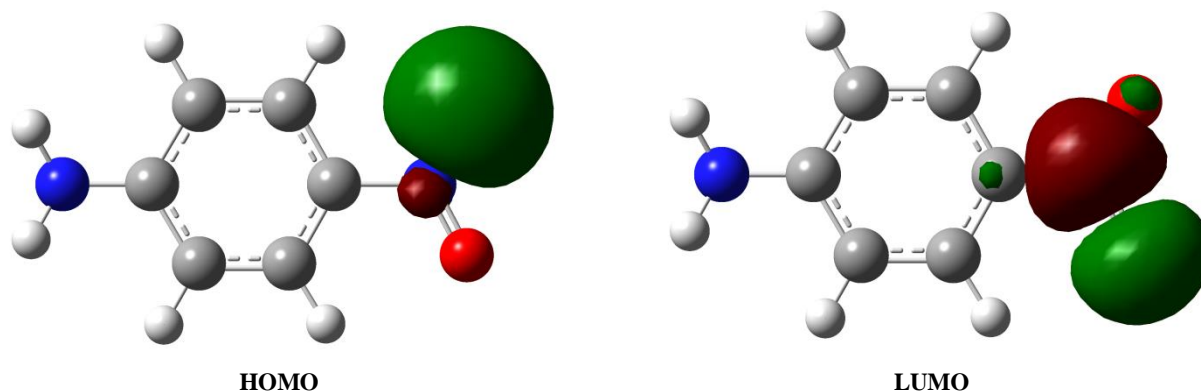
	Exp. (X-ray)	Theoretical (B3LYP/6-311++G(d,p))
<b>Bond lengths (Å)</b>		
O2-N1	1.217(6)	1.22883
O1-N1	1.216(5)	1.22882
N1-C1	1.452(6)	1.46155
N2-C4	1.382(6)	1.37770
C1-C6	1.355(8)	1.39492
C1-C2	1.400(6)	1.39484
C6-C5	1.385(7)	1.38312
C3-C2	1.367(6)	1.38319
C3-C4	1.407(8)	1.40888
C4-C5	1.394(7)	1.40897
<b>Bond angles (°)</b>		
O1-N1-O2	122.1(5)	124.148
O1-N1-C1	119.3(6)	117.920
O2-N1-C1	118.6(5)	117.932
C6-C1-C2	121.1(5)	120.895
C6-C1-N1	120.1(5)	119.555
C2-C1-N1	118.7(6)	119.550
C1-C6-C5	121.0(5)	119.510
C2-C3-C4	121.6(5)	120.664
N2-C4-C5	122.8(6)	120.601
N2-C4-C3	118.6(5)	120.609
C5-C4-C3	118.7(5)	118.753
C3-C2-C1	118.2(5)	119.513
C6-C5-C4	119.3(5)	120.666

### 3.2. HOMO, LUMO, MEP

The total energy of the title compound has been calculated by B3LYP/6-311++G(d,p) method are -492.25654877 Hartree. As E<sub>HOMO</sub> is often associated with the electron donating ability of a molecule, high value of E<sub>HOMO</sub> is likely to indicate the tendency of the molecule to donate electrons to an appropriate acceptor with lower energy empty molecular orbital. The calculated values of E<sub>HOMO</sub> of the studied inhibitors in gas phase are presented in Table 2 (Figure 2). Likewise, the E<sub>LUMO</sub> is associated with the electron accepting ability of the molecule, consequently, the low value of E<sub>LUMO</sub> the high tendency to accept electrons from suitable electron



donors. The values of the  $E_{LUMO}$  presented in Table 2 (Figure 2). The energy gap,  $\Delta E$  between the HOMO and LUMO orbitals reflects the static chemical reactivity of the studied molecule. The global hardness  $\eta$  is a very important parameter that describes the molecular reactivity. It is well established that hard molecules (atoms or ions) are more resistant to eventual deformation or polarization of the electronic cloud caused by a relatively small perturbation of molecular reactions [6]. Hence, inhibitors with the lowest values of global hardness are expected to be good corrosion inhibitors. The global hardness results presented in Table 2.



**Figure 2: HOMO and LUMO**

The  $IP$  and  $EA$  are ionization potential and electron affinity;  $IP = -E_{HOMO}$  and  $EA = -E_{LUMO}$  respectively. The (HOMO), (LUMO) and ( $\Delta E$ ) energies are -7.30354 eV, -3.42619 eV and 3.87735 eV, respectively. The calculation of electronegativity, chemical potential, chemical hardness and chemical softness are based on a finite difference method and thus,

$$X = \frac{(I+A)}{2} \quad (1)$$

$$\mu = -\frac{(I+A)}{2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (3)$$

$$s = \frac{1}{2\eta} \quad (4)$$

**Table 2: Electronic properties of the 4-nitroaniline compound calculated by B3LYP method with 6-311++G(d,p) bases set**

Electronic and electric values	DFT/ B3LYP/6-311++G(d,p)
$E_{HOMO}$ (eV)	-7.30354
$E_{LUMO}$ (eV)	-3.42619
Ionization potential ( $IP$ ) (eV)	7.30354
Electron affinity ( $EA$ ) (eV)	3.42619
Energy gap ( $\Delta E$ ) (eV)	3.87735
Electronegativity ( $\chi$ ) (eV)	5.36486
Chemical potential ( $\mu$ ) (eV)	-4.55580
Chemical hardness ( $\eta$ ) (eV)	1.93867
Chemical softness ( $s$ ) (eV) <sup>-1</sup>	0.25791
Dipole moment ( $\mu_{top}$ ) (Debye)	7.4983

The molecular electrostatic potential (MEP) is a property that the electrons and nuclei of a molecule create at each point an electrical potential in the surrounding space [7]. Electrostatic potential provides very useful information to explain hydrogen bonding, reactivity and structure-activity relationship of molecules and correlates with dipole moment, electronegativity, net atomic charges and site of chemical reactivity of the molecule. It gives a visualization to understand the relative polarity of a molecule. MEP map of the title compound was calculated by using the geometry obtained from DFT method at the B3LYP/6-311++G(d,p). The different values of the electrostatic potential at the surface are represented by different colors. The negative areas (red, orange and yellow color) of MEP were related to electrophilic reactivity, the positive areas (blue color) ones to nucleophilic reactivity and green color is neutral regions. According to the MEP map in Figure 3, negative region of compound is mainly focused on O1 (-0.05391 a.u.) and O2 (-0.05328 a.u.) atoms with the highest red color intensity which is caused by the contribution of lone-pair electrons of oxygen atom, therefore they are suitable site for electrophilic attack. Also, the positive potential sites (blue color) are around the hydrogen atoms. Positive region of compound is mainly focused on H2A (0.06215 a.u.) and H2B (0.06021 a.u.) atoms.



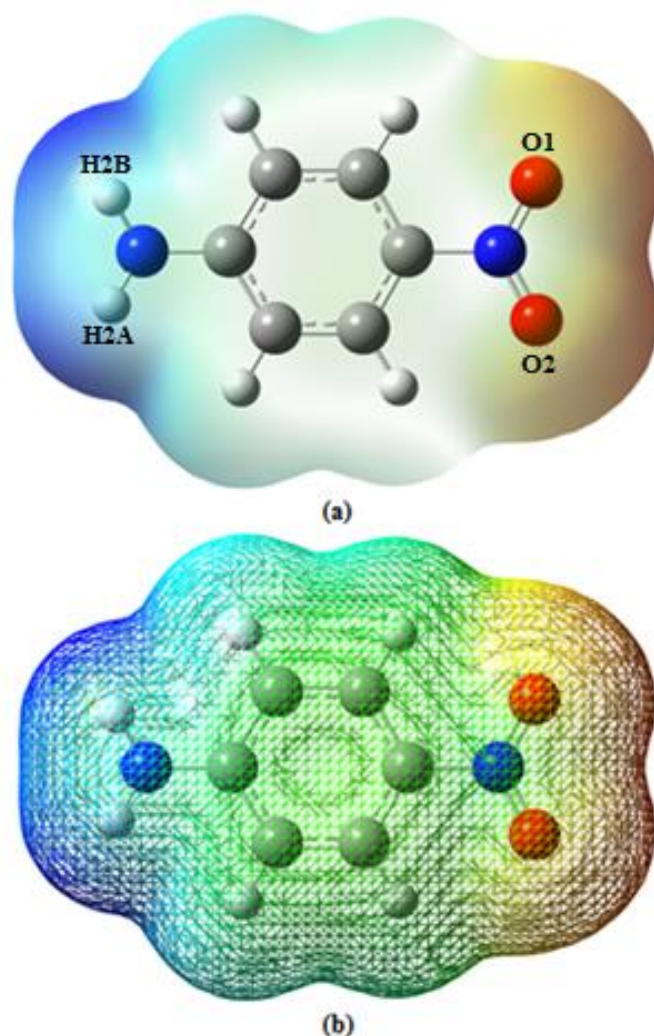


Figure 3: Molecular electrostatic potential (MEP) map and MESH format of the title compound calculated using the B3LYP/6- 311++G(d,p) level

#### 4. Conclusion

The geometry of 4-nitroaniline was optimized with DFT/B3LYP methods using 6-311++G(d,p) basis set. We can be concluded that the calculated values (geometric parameters) are in a good harmony with experimental ones. We have been calculated the parameters such as HOMO-LUMO energy gap, electronegativity, electrophilicity index and chemical hardness and softness values by means of HOMO-LUMO energy values for the title compound. The obtained HOMO and LUMO gap as 3.87735 eV for compound. From the MEP map, it can be seen negative region of the title compound is mainly focused on O1 and O2 atoms, therefore they suitable site for electrophilic attack.

#### 5. References

- [1] Zyss, J. (1993). *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices*. New York: Academic Press.
- [2] Lee, C., Yang, W., and Parr, R.G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B.*, 37, 2, 785, 1988.
- [3] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. and Fox, D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.



- [4] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J., GaussView, Version 5 *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, 2009.
- [5] Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., and Wood, P.A., “New features for the visualization and investigation of crystal structures”, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008.
- [6] Khon, W., Becke, A.D., and Parr, R.G., “Density functional theory of electronic structure”, *J. Phys. Chem.*, 100 (31), 12974-12980, 1996.
- [7] Politzer, P., Laurence, P.R., and Jayasuriya, K., “Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena”, *Environ. Health Perspect.*, 61, 191-202, 1985.



## HAYVANCILIKTA MARS KULLANIMI VE BİR UYGULAMA

Demet Çanga<sup>1</sup>, Mustafa Boğa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Osmaniye Korkuata Üniversitesi, Bahçe Meslek Yüksek Okulu, Osmaniye, Türkiye*

*demetcanga@osmaniye.edu.tr*

<sup>2</sup> *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Gıda İşleme Bölümü, Bor Meslek Yüksekokulu, Niğde, Türkiye.*

*mboga@ohu.edu.tr*

### Özet

Çalışmanın amacı, küçükbaş hayvanlardan elde edilen veri seti ile MARS veri madenciliği algoritmasının performans tahminini ve bu algoritmaya ait uyum iyiliği ölçütleri kullanarak incelemektir. Bu amaçla sürekli değişkeni (sütten kesim ağırlığını) tahmin etmek amacıyla 2018 yılında Niğde ili Çamardı ilçesinde 10 farklı çiftlikten elde edilen küçükbaş hayvanlara ilişkin bazı non-genetik faktörler (koyun ve kuzunun doğum yılı, koyun yaşı, kuzu ağırlığı, cinsiyet, kuzunun doğum ağırlığı) bağımsız değişken olarak kullanılmıştır. Bağımlı değişken bakımından gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki Pearson korelasyon katsayısı (r), belirleme katsayısı, (R<sup>2</sup>), düzeltilmiş determinasyon katsayısı, (Düz.R<sup>2</sup>) Akaike bilgi ölçütü, (AIC), düzeltilmiş Akaike bilgi ölçütü, (Düz.AIC), hata kareler ortalamasının karekökü, (HKOK), Ortalama hata, (OH), Ortalama mutlak sapma, (OMS), standart sapma oranı, (SS Oran), Global nispi yaklaşık hata, (NYH), varyasyon katsayısı (VK %) ve Ortalama mutlak yüzde hata, (OMYH) uyum iyiliği ölçütleri kullanılarak araştırılan algoritmaların performans tahminlerini ölçülmüştür. R yazılımı ile bu algoritmalara ilişkin uyum iyiliği ölçütleri hesaplanmıştır. MARS algoritması ile nicel bir özelliğin (sütten kesim ağırlığı) tahmin edilmesi sağlanmıştır. Sonuç olarak elde edilen verilerin sonuçlarına göre, bağımlı değişkenin üzerinde, önemli bağımsız değişkenlerin tespit edilmesi bakımından MARS algoritmasının kullanılmasının iyi bir tercih olabileceği gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** MARS, Veri Madenciliği, Akkaraman, Doğum ağırlığı, Cinsiyet

### 1. Giriş

Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler nedeniyle, son zamanlarda çok değişkenli karmaşık veri setlerinin istatistiksel analizlerinin yaygın olarak yapıldığı görülmüştür (Aytekin ve ark. 2018). Hayvan ıslahı açısından, yumurta, et ve süt gibi ticari değerlerin nicel özelliklerini etkileyen faktörleri doğru bir şekilde tanımlamak ve seçim stratejileri geliştirmek için, etkili istatistiksel yöntemleri kullanmak önemlidir (Mendeş ve Akkartal, 2009; Koc ve ark., 2017). (Bu bağlamda, temel istatistiksel varsayımların yerine gelmediği durumlarda, CART (Classification and Regression Tree), CHAID (Chi-Square Automatic Interaction Detector), Exhaustive CHAID, MLP (Multilayer Perceptron) ve RBF (Radial Basis Function) gibi veri madenciliği (yapay zeka) algoritmaları gibi oldukça iyi performans gösteren bu algoritmaların kullanılmasının çok doğru bir yaklaşım olduğu belirlenmiştir Celik ve ark., 2017; Eydurun ve ark., 2017; Mohammad ve ark., 2017; Oguntunji, 2017). Bu çalışmada ise bu algoritmaların içerisinde en iyi tahmini gerçekleştiren MARS (Multivariate Adaptive Regression Splines) veri madenciliği algoritması kullanılmıştır (Aksoy ve ark., 2018a; Sevgenler, 2019; Karadas, 2009).

CART algoritmasının bir düzenlemesi olan MARS veri madenciliği algoritmasının, değişkenlerin dağılımına ilişkin herhangi bir varsayım gerektirmez ve bununla birlikte bağımlı ve bağımsız değişkenlerin arasında fonksiyonel bir hipoteze gerek duymaması bu algoritmayı daha önce kullanılan diğer algoritmalarından farklı kılar. Yaygın olarak kullanılan lineer ve lineer olmayan regresyon modellerinin aksine, parametrik olmayan bir regresyon yöntemi olarak da bilinen MARS algoritması, bağımsız değişkenin farklı aralık değerleri için farklı katsayılar elde ederek ve etkileşim terimlerini dikkate alarak yüksek değişkenli performans modellerinin geliştirilmesine izin verir (Celik ve ark., 2017a; Sevgenler, 2019; Eydurun ve ark., 2019).

MARS algoritması, tahmin performansını geliştirmek için yinelemeli ayırma yönteminin geliştirilmiş bir sürümü ve kademeli doğrusal regresyon olarak düşünülebilir. MARS, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkileri doğrusal yapıya dönüştürmek için uygun dönüştürme tekniklerini kullanır (Tahtalı ve Berberoğlu, 2017; Aksoy ve ark., 2018b). Bağımlı değişkenin farklı değer aralıklarına karşılık gelen esas fonksiyonları kullanan MARS, bu yüzden esnek bir regresyon modelidir.

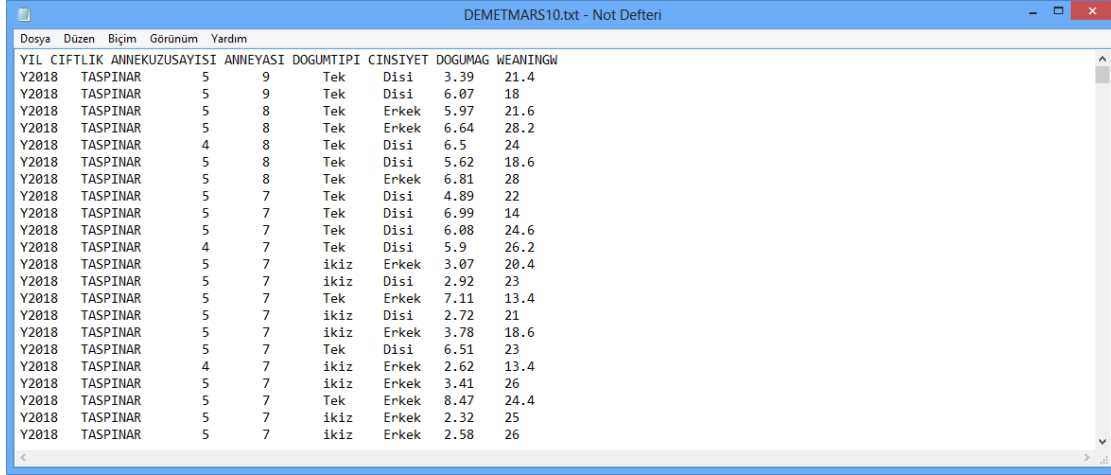
Bununla birlikte, yanıt yüzey yöntemine (response surface method) iyi bir alternatif olan MARS veri madenciliği algoritması ile, çoklu nicel özelliklerin eşzamanlı analizinde kolayca uygulanabilir (Eydurun ve ark., 2017a). MARS algoritmasının, diğer algoritmalara nazaran daha az kullanıldığı bildirilmiştir (Celik ve ark., 2017; Eydurun ve ark., 2017b; Celik ve Yilmaz, 2018; Ertürk, 2018; Ertürk ve ark., 2018; Zaborski ve ark., 2018). Uygunluk kriterlerinin hesaplanmasına ilişkin detaylar istatistiksel programlarda yetersiz olduğundan, bu çalışmada bu eksikliği gidermek amacıyla, MARS veri madenciliği algoritması (Sevgenler, 2019; Eydurun ve diğerleri, 2019) tarafından daha önce ele alınan R script dosyaları birlikte değerlendirilecektir. Bu sayede literatürdeki eksikliğe katkıda bulunulacaktır.



## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Materyal

2018 yılında Niğde ili Çamardı ilçesinde 10 farklı çiftlikten elde edilen toplam 500 adet küçükbaş hayvana ait bazı genetik olmayan faktörler (koyunun yaşı, kuzunun yaşı, doğum tipi, doğum cinsiyeti, kuzunun doğum ağırlığı) ile kuzunun sütten kesim ağırlığını tahmin etmek için MARS veri madenciliği algoritması kullanıldı (Karadas, 2017). Bu veriler "C: / DEMETMARS10.txt" olarak kaydedildi. Kaydedilen dosya Şekil 1'de gösterilmektedir.



YIL	ÇİFTLİK	ANNEKUZUSAYISI	ANNEYASI	DOĞUMTIPI	CİNSİYET	DOĞUMAG	WEANINGW
Y2018	TASPINAR	5	9	Tek	Disi	3.39	21.4
Y2018	TASPINAR	5	9	Tek	Disi	6.07	18
Y2018	TASPINAR	5	8	Tek	Erkek	5.97	21.6
Y2018	TASPINAR	5	8	Tek	Erkek	6.64	28.2
Y2018	TASPINAR	4	8	Tek	Disi	6.5	24
Y2018	TASPINAR	5	8	Tek	Disi	5.62	18.6
Y2018	TASPINAR	5	8	Tek	Erkek	6.81	28
Y2018	TASPINAR	5	7	Tek	Disi	4.89	22
Y2018	TASPINAR	5	7	Tek	Disi	6.99	14
Y2018	TASPINAR	5	7	Tek	Disi	6.08	24.6
Y2018	TASPINAR	4	7	Tek	Disi	5.9	26.2
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Erkek	3.07	20.4
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Disi	2.92	23
Y2018	TASPINAR	5	7	Tek	Erkek	7.11	13.4
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Disi	2.72	21
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Erkek	3.78	18.6
Y2018	TASPINAR	5	7	Tek	Disi	6.51	23
Y2018	TASPINAR	4	7	ikiz	Erkek	2.62	13.4
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Erkek	3.41	26
Y2018	TASPINAR	5	7	Tek	Erkek	8.47	24.4
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Erkek	2.32	25
Y2018	TASPINAR	5	7	ikiz	Erkek	2.58	26

Şekil 1. Sütten kesilme ağırlığına ait veri dosyası

### 2.2. Metod

MARS algoritması, bağımlı ve bağımsız veri setleri arasındaki korelasyonun en iyi tanımını sağlayan parametrik olmayan bir regresyon yöntemidir. Bağımlı ve bağımsız değişkenleri bulunduran MARS algoritmasıyla, değişkenlerin dağılımında herhangi bir varsayıma gerek yoktur.

MARS algoritması ile adım adım süreç (stepwise procedure) kapsamında olası tüm düğümler ve bununla birlikte interaksyon etkileri de katılarak esas fonksiyonlar oluşturulur. Temel fonksiyon çiftleri tanımlandıktan sonra, oluşturulan aday düğümleri belirlenir. Her adımda, MARS algoritması tarafından oluşturulan model, düğümleri ve en düşük hata farkını sağlayan temel fonksiyon çiftlerini kişiselleştirir. MARS ile oluşturulan modelde, tahmin performansını düşüren önemli olmayan fonksiyonlar geri eleme işlemi (backward procedure) ile kaldırılır (Zhang ve Goh, 2016; Celik ve ark., 2017b; Eyduran ve ark., 2017c; Sevgenler, 2019; Eyduran ve ark., 2019).

MARS algoritması için tahmin modeli aşağıdaki gibidir (Eyduran ve ark., 2019):

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{n=1}^M \beta_m \prod_{k=1}^{K_m} h_{km}(X_{v(k,m)}) \quad (1)$$

Burada;

$\hat{y}$ : Bağımlı değişkenin tahmin değeri,  $\beta_0$  sabit,  $h_{km}(X_{v(k,m)})$  temel fonksiyon, k. çarpanının m. bileşeninin bağımsız değişkene ait indeks, ve  $K_m$  is interaksyon derecesini sınırlayan parametre olarak verilmiştir.

Budama algoritması, genelleştirilmiş çapraz geçerlilik (generalized cross-validation error, GCV) metodu ile yapılır. GCV, modelin karmaşıklığını ve artıkların nerede olduğunu gösterir.

$$GCV(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip})^2}{[1 - \frac{M(\lambda)}{n}]^2} \quad (2)$$

Burada;

n: Denemede bulunan hayvan sayısı,

$y_i$ : bağımlı değişkenin i. hayvana ait değeri,

$y_{ip}$ : bağımlı değişkenin i. hayvana ait tahmin değeri ve

$M(\lambda)$ :  $\lambda$  terimlerini içinde bulunduran modelin karmaşıklığına ait ceza fonksiyonudur.



Aşağıda bu algoritmalara ait performansları kıyaslamak için kullanılacak model uyum iyiliği ölçütleri ve bu değerlere ilişkin formüller gösterilmiştir (Eyduran ve ark., 2017, Eyduran ve ark., 2017d; Sevgenler, 2019):

1. Bağımlı değişken açısından gerçek değerler ve tahmin edilen değerler arasındaki Pearson korelasyon katsayısı ( $r$ ),
2. Akaike bilgi ölçütü (Akaike information criterion, AIC)

$$AIC = n \ln \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip})^2 \right] + 2, \quad e\grave{g}ern/k > 40 \quad (1)$$

3. Hata kareler ortalamasının karekökü (Root-mean-square error, RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip})^2} \quad (2)$$

4. Ortalama hata (Mean error, ME) :

$$ME = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip}) \quad (3)$$

5. Ortalama mutlak sapma (Mean absolute deviation, MAD):

$$MAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - y_{ip}| \quad (4)$$

6. Standart sapma oranı (Standard deviation ratio, SDratio):

$$SD_{ratio} = \frac{S_m}{S_d} \quad (5)$$

7. Global nispi yaklaşık hata (Global relative approximation error, RAE):

$$RAE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{ip})^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2}} \quad (6)$$

8. Ortalama mutlak yüzde hata (Mean absolute percentage error, MAPE):

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - y_{ip}}{y_i} \right| \cdot 100 \quad (7)$$

Daha önce Milborrow (2018) tarafından literatüre katılan “earth” paketi R STUDIO programı kullanılarak, MARS algoritmasının analizleri yapılması sağlanmıştır (R Core Team, 2014). Oluşturulan R script dosyası, MARS analizini ve aynı zamanda MARS’a ait uyum iyiliği ölçütlerini hesaplanmasını sağlamaktadır. R stüdyo programında MARS algoritması için, aşağıdaki tanımlamalar yapılmıştır.

```
marsresult=earth(WEANINGW~CIFTLIK+DOGUMAG+CINSIYET+DOGUMTIPI+ANNEYASI+ANNEKUZUSAYISI,  
data=mydata, penalty=-1, nfold=10, degree=3,nk=500, pmethod="backward", keepxy=T)
```

Önemli değişkenlerden oluşturulan terimlere ilişkin katsayıların önem testlerini yapmak için aşağıdaki gibi tanımlar verilmiştir (Eyduran ve ark., 2019; Sevgenler,2019).

```
bx<-model.matrix(marsresult)
```

```
a.lm<-lm(mydata1$LBW~bx[,-1])
```

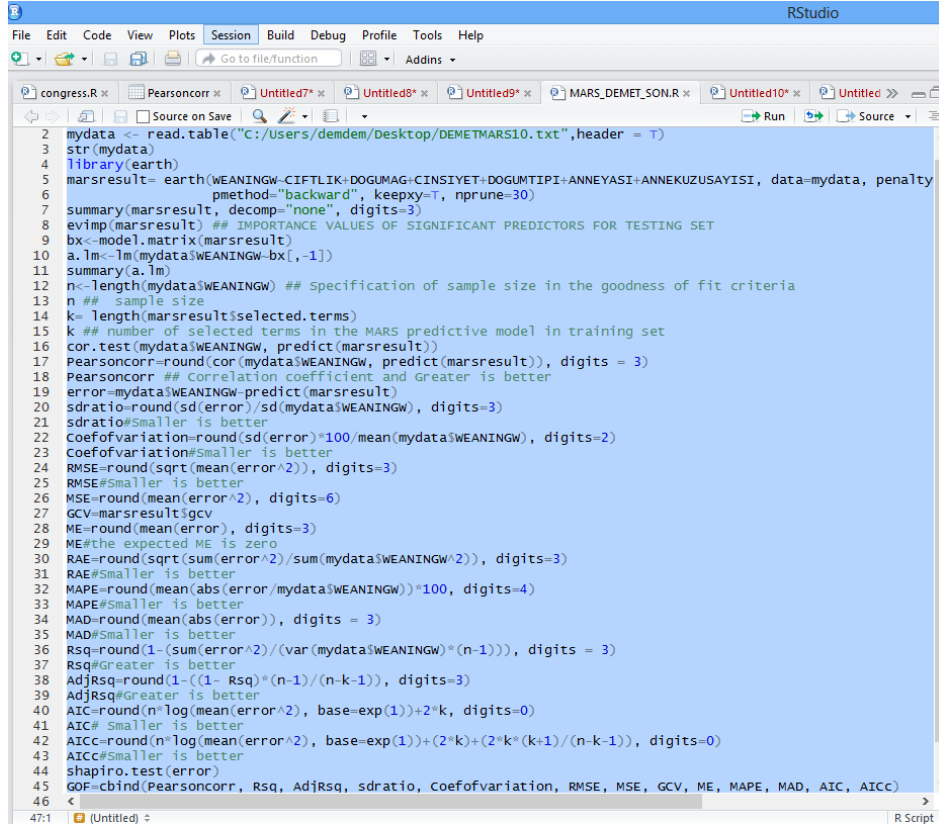
```
summary(a.lm)
```





### 3. Bulgular ve Tartışma

Sütten kesilmenin ağırlığının tahmini için R komutları Şekil 2' de bir komut dosyası "C:/Users/demdem/Desktop/DEMETMARS10.txt" olarak gösterilmektedir. R script dosyasını çalıştırmak için, tüm R kodları ctrl + A ile seçildi. Daha sonra R stüdyosunda "Çalıştır" tıklandı (Eyduran ve ark., 2019).



```
2 mydata <- read.table("C:/Users/demdem/Desktop/DEMETMARS10.txt", header = T)
3 str(mydata)
4 library(earth)
5 marsresult= earth((WEANINGW-CIFTLIK+DOGUMAG+CINSIYET+DOGUMTIPI+ANNEYASI+ANNEKUZUSAYISI, data=mydata, penalty
6 pmethod="backward", keepxy=T, nprune=30)
7 summary(marsresult, decomp="none", digits=3)
8 evimp(marsresult) ## IMPORTANCE VALUES OF SIGNIFICANT PREDICTORS FOR TESTING SET
9 bx<-model.matrix(marsresult)
10 a.lm<-lm(mydata$WEANINGW~bx[, -1])
11 summary(a.lm)
12 n<-length(mydata$WEANINGW) ## Specification of sample size in the goodness of fit criteria
13 n ## sample size
14 k= length(marsresult$selected.terms)
15 k ## number of selected terms in the MARS predictive model in training set
16 cor.test(mydata$WEANINGW, predict(marsresult))
17 Pearsoncorr=round(cor(mydata$WEANINGW, predict(marsresult)), digits = 3)
18 Pearsoncorr ## Correlation coefficient and Greater is better
19 error=mydata$WEANINGW-predict(marsresult)
20 sdratio=round(sd(error)/sd(mydata$WEANINGW), digits=3)
21 sdratio#Smaller is better
22 Coefofvariation=round(sd(error)*100/mean(mydata$WEANINGW), digits=2)
23 Coefofvariation#Smaller is better
24 RMSE=round(sqrt(mean(error^2)), digits=3)
25 RMSE#Smaller is better
26 MSE=round(mean(error^2), digits=6)
27 GCV=marsresult$gcv
28 ME=round(mean(error), digits=3)
29 ME#the expected ME is zero
30 RAE=round(sqrt(sum(error^2)/sum(mydata$WEANINGW^2)), digits=3)
31 RAE#Smaller is better
32 MAPE=round(mean(abs(error/mydata$WEANINGW))*100, digits=4)
33 MAPE#Smaller is better
34 MAD=round(mean(abs(error)), digits = 3)
35 MAD#Smaller is better
36 Rsq=round(1-(sum(error^2)/(var(mydata$WEANINGW)*(n-1))), digits = 3)
37 Rsq#Greater is better
38 AdjRsq=round(1-((1- Rsq)*(n-1)/(n-k-1)), digits=3)
39 AdjRsq#Greater is better
40 AIC=round(n*log(mean(error^2), base=exp(1))+2*k, digits=0)
41 AIC# Smaller is better
42 AICC=round(n*log(mean(error^2), base=exp(1))+2*k+(2*k*(k+1)/(n-k-1)), digits=0)
43 AICC#Smaller is better
44 shapiro.test(error)
45 GOF=cbind(Pearsoncorr, Rsq, AdjRsq, sdratio, Coefofvariation, RMSE, MSE, GCV, ME, MAPE, MAD, AIC, AICC)
46
```

Şekil 2. R veri komutları dosyası

Sütten kesim ağırlığını tahmin etmek için kullanılan MARS algoritmasının, earth paketi ile penalty=-1 ve degree=2 sınırlamaları yapılmaması sonucunda, alınan sonuçlar değerlendirildiğinde çok iyi bir tahmin performansına sahip olduğu gösterilmiştir. İyi tahminlemeler yapılabilmesi için bu bahsedilen paket programında penalty=-1 ile yüksek bir "nk" (maksimum terim sayısı) ve düşük bir "nprune" (istenilen terim sayısı) tanımlanması gerekli olduğu da vurgulanmıştır. Bununla birlikte, bazı kaynaklarda, MARS veri madenciliği algoritmasının çoklu bağlantı sorununa duyarlı olduğu belirtilmektedir (Friedman, 1971; Millborrow, 2018; Sevgenler, 2019).

Şekil 3'te ise MARS algoritması ile elde edilen tahmin denkleminde ait fonksiyonlar ve bu fonksiyona ait katsayıların verildiği görülmektedir. En düşük GCV (11.9) değerine karşılık gelen 500 terimlik modelden 168 tanesi seçilmiştir. 14 tahminci MARS'a katkıda bulunmuştur. MARS tahmin modelinde, belirleme sayısı 0.73 (Rsq) olarak hesaplanmıştır. Buna göre, bağımlı değişkenin özelliği ile ilgili toplam farkın% 73'ü modele dahil edilen terimlerle açıklandığı tespit edilmiştir (Eyduran ve ark., 2019). Modelde bulunan katsayıların tamamı istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (P<0.01).



```
RStudio
File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help
Source
Console
> summary(marsresult, decomp="none", digits=3)
Call: earth(formula=wEANINGW~CIFTLIK+DOGUMAG+CINSIYET+DOGUMTIPI+ANNEYA..., data=mydata, pmethod="backward",
keepxy=T, degree=3, nfold=10, penalty=-1, nk=500)

Coefficients
(Intercept) -12.8
CIFTLIKOZDEMIR 93.1
CIFTLIKOZDEMIR * CINSIYETERkek 7.4
CIFTLIKKARACA -550.9
CIFTLIKYANAR 10.5
h(ANNEYASI-8) -27.3
h(8-ANNEYASI) 2.6
CIFTLIKOZDEMIR * ANNEKUZUSAYISI 21.3
CIFTLIKKARACA * DOGUMTIPI 37.4
CIFTLIKOZDEMIR * h(DOGUMAG-4.53) -39.1
CIFTLIKOZDEMIR * h(4.53-DOGUMAG) 76.5
h(DOGUMAG-3.83) * h(8-ANNEYASI) 31.8
h(3.83-DOGUMAG) * h(8-ANNEYASI) 1.3
CIFTLIKYANAR * h(DOGUMAG-3.43) -5.4
CIFTLIKYANAR * h(3.43-DOGUMAG) 86.1
h(ANNEYASI-7) -25.7
CIFTLIKKARACA * CINSIYETERkek * DOGUMTIPI 7.6
h(ANNEYASI-8) * ANNEKUZUSAYISI 7.9
CIFTLIKKAPLAN * h(DOGUMAG-3.83) * h(8-ANNEYASI) 1.7
CIFTLIKSEVDI -32.8
CIFTLIKKARAKUS 4.7
CIFTLIKSEVDI * h(8-ANNEYASI) 0.8
CIFTLIKOZDEMIR * h(DOGUMAG-4.53) * ANNEKUZUSAYISI 9.8
CIFTLIKOZDEMIR * h(4.53-DOGUMAG) * ANNEKUZUSAYISI -19.4
h(DOGUMAG-4.22) * h(ANNEYASI-8) -13.5
h(4.22-DOGUMAG) * h(ANNEYASI-8) -1.0
h(DOGUMAG-4.57) * h(ANNEYASI-7) -29.4
h(4.57-DOGUMAG) * h(ANNEYASI-7) -8.0
CIFTLIKKARACA * h(DOGUMAG-3.48) -67.3

...

h(DOGUMAG-4.18) * CINSIYETERkek * h(4-ANNEYASI) -14.3
CIFTLIKSEVDI * h(DOGUMAG-4.18) * h(4-ANNEYASI) -16.5
CIFTLIKTASPINAR * h(DOGUMAG-4.18) * h(ANNEYASI-4) 0.4
CIFTLIKOZKAN * h(4.18-DOGUMAG) * CINSIYETERkek 7.2

Selected 168 of 168 terms, and 14 of 14 predictors
Termination condition: Rsq changed by less than 0.001 at 168 terms
Importance: CIFTLIKOZDEMIR, CINSIYETERkek, CIFTLIKKARACA, DOGUMTIPI, ANNEYASI, ANNEKUZUSAYISI, ...
Number of terms at each degree of interaction: 1 28 87 52
GCV 11.9 RSS 5940 GRSq 0.739 Rsq 0.739 CVRSq -14.9
```

Şekil 3. MARS tahmin modelinin özet sonuçları

```
RStudio
File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help
Source
Console
Note: the cross-validation sds below are standard deviations across folds
Cross validation: nterms 123.00 sd 29.33 nvars 13.90 sd 0.32
CVRSq sd MaxErr sd
-14.9 37.6 498 173
> evimp(marsresult) ## IMPORTANCE VALUES OF SIGNIFICANT PREDICTORS FOR TESTING SET
nsubsets GCV RSS
CIFTLIKOZDEMIR 167 100.0 100.0
CINSIYETERkek 167 100.0 100.0
CIFTLIKKARACA 166 90.5 90.5
DOGUMTIPI 166 90.5 90.5
ANNEYASI 165 88.3 88.3
ANNEKUZUSAYISI 165 88.3 88.3
CIFTLIKKAPLAN 164 86.5 86.5
DOGUMAG 164 86.5 86.5
CIFTLIKYANAR 163 84.7 84.7
CIFTLIKKARAKUS 154 75.3 75.3
CIFTLIKSEVDI 133 74.0 74.0
CIFTLIKTASPINAR 117 54.1 54.1
CIFTLIKOZKAN 116 53.3 53.3
CIFTLIKCETIN 104 44.8 44.8
> bx=lm(mydata$wEANINGW~bx[, -1])
> a.lm=lm(mydata$wEANINGW~bx[, -1])
> summary(a.lm)

Call:
lm(formula = mydata$wEANINGW ~ bx[, -1])

Residuals:
Min 1Q Median 3Q Max
-20.6032 -1.8174 0.0757 2.0473 15.1968

> n=length(mydata$wEANINGW) ## Specification of sample size in the goodness of fit criteria
> n ## sample size
[1] 500
> k=length(marsresult$selected.terms)
> k ## number of selected terms in the MARS predictive model in training set
[1] 168
> cor.test(mydata$wEANINGW, predict(marsresult))

Pearson's product-moment correlation

data: mydata$wEANINGW and predict(marsresult)
t = 37.506, df = 498, p-value < 2.2e-16
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
0.8345882 0.8807050
sample estimates:
cor
0.8593843

> Pearsoncorr=round(cor(mydata$wEANINGW, predict(marsresult)), digits = 3)
> Pearsoncorr ## Correlation coefficient and Greater is better
WEANINGW
[1,] 0.859
> error=mydata$wEANINGW-predict(marsresult)
> sdration=round(sd(error)/sd(mydata$wEANINGW), digits=3)
> sdration#smaller is better
[1] 0.511
> Coefofvariation=round(sd(error)*100/mean(mydata$wEANINGW), digits=2)
> Coefofvariation#smaller is better
[1] 14.83
```

Şekil 4. MARS tahmin modelinin özet sonuçları



Şekil 4 tahmin modelinin özet sonuçlarını ve Şekil 5 ise uyum iyiliğinin istatistiklerinin nispi önemini göstermektedir. Şekil 4’de görüldüğü üzere Özdemir çiftliği ve cinsiyetin erkek olmasının, sütten kesim ağırlığının tahmininde en yüksek nispi öneme sahip olduğu görülmektedir. Annenin yaşı, (GCV kriteri) ile (RSS kriteri) 88.3 olarak gösterilmiştir. Sütten kesim ağırlığının beklenen ve gözlemlenen değerleri arasındaki Pearson korelasyonu 0.859 olarak bulunmuştur ( $p < 0.01$ ). Standart sapma oranı 0.511, iyi bir uyum olduğunu gösterir. MARS prediktif model için varyasyon korelasyonu % 14.83, yani 0’a yakındır. Modelde seçilen terimlerin katsayılar için anlamlılık testi yapmak için "evimp (mars sonucu)" ve "n<-length(mydata\$WEANINGW)" komutu ile özel açıklamalar yapılabilir (Eyduran ve ark., 2019).

Burada aynı zamanda Uyum iyiliği kriterlerine uygunluğu (GOF- Goodness of fit) elde etmek için aşağıdaki komut çalıştırılmalıdır:

GOF=cbind(Pearsoncorr, Rsq, AdjRsqr, sdratio, Coefofvariation, RMSE, MSE, GCV, ME, MAPE, MAD, AIC, AICC)

GOF

```
> shapiro.test(error)
```

```
Shapiro-wilk normality test
```

```
data: error
```

```
w = 0.95952, p-value = 1.724e-10
```

```
> GOF=cbind(Pearsoncorr, Rsq, AdjRsqr, sdratio, Coefofvariation, RMSE, MSE, GCV, ME, MAPE, MAD, AIC, AICC)
```

```
> GOF
```

```
WEANINGW Rsq AdjRsqr sdratio Coefofvariation RMSE MSE GCV ME MAPE MAD AIC AICC  
[1,] 0.859 0.739 0.607 0.511 14.83 3.447 11.87993 11.87993 0 Inf 2.516 1573 1745
```

### Şekil 5. MARS modelinin GOF analizi

Şekil 5’teki sonuçlara göre ME beklediği gibi 0’a eşittir. Shapiro-Wilk normallik testi ( $P = 1.724e-10$ ) artıkların normal dağıldığını göstermektedir. Analiz, en düşük GCV hatası ve en yüksek korelasyon  $R^2$ , Adjusted $R^2$  ve  $CVR^2$  ile bir MARS modeli elde edilinceye kadar tekrarlanmıştır (Eyduran ve ark., 2019).

## 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, sürekli bir bağımlı değişken olan sütten kesilme ağırlığının tahmin edilmesi kapsamında, MARS veri madenciliği algoritması kullanılarak bu algoritmanın uygulanması ile ilgili detaylara yer verilmiştir. Çalışmada, üzerinde durulan MARS algoritmasının kullanımına ilişkin GOF (uyum iyiliği ölçütlerinin) değerlerinin hesaplanabilmesiyle ilgili yazılmış olan R script dosyaları kullanılarak literatür bilgisine destek olunmuştur. Uyum iyiliği ölçütleri GOF (goodness of fit criteria) ve bağımlı değişkenlerin gerçek tahmin edilen değerlerine göre, MARS veri madenciliği algoritması gerçek verilere yakın tahmin değerleri ürettiği görülmektedir. Bununla birlikte, bu algoritmayı kullanan araştırmacılara, MARS algoritması içerisinde en düşük GCV değerini elde etmek için etkileşimin derecesini kademeli olarak arttırması önerilebilir.

## 5. Referanslar

Aksoy, A., Ertürk, Y.E., Eyduran, E., Tariq, M.M., (2018a). Comparing predictive performances of MARS and CHAID algorithms for defining factors affecting final fattening live weight in cultural beef cattle enterprises. *Pakistan Journal of Zoology*, 50(6), 2279-2286.

Aksoy, A., Ertürk, Y.E., Eyduran, E., Tariq, M.M., (2018b). Utility of MARS algorithm for describing non-genetic factors affecting pasture revenue of Morkaraman breed and Romanov  $\times$  Morkaraman F1 Crossbred sheep under semi intensive conditions. *Pakistan Journal of Zoology*, 51(1), 235-240

Aytekin, I., Eyduran, E., Karadas, K., Akşahan, R., & Keskin, I. (2018). Prediction of Fattening Final Live Weight from some Body Measurements and Fattening Period in Young Bulls of Crossbred and Exotic Breeds using MARS Data Mining Algorithm. *Pakistan Journal of Zoology*, 50(1), 189-195. doi:10.17582/journal.pjz/2018.50.1.189.195.

Celik, S., Eyduran, E., Karadas, K., & Tariq, M. M. (2017). Comparison of predictive performance of data mining algorithms in predicting body weight in Mengali rams of Pakistan. *Revista Brasileira De Zootecnia*, 46(11), 863-872. doi:10.1590/s1806-92902017001100005.

Celik, S., Eyduran, E., Karadas, K., Tariq, M.M., (2017a). Comparison of predictive performance of data mining algorithms in predicting body weight in Mengali rams of Pakistan. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 46(11), 863-872.

Celik, S., Sengul, T., Inci, H., Sogut, B., Sengul, A.Y., Kuzu, C., Ayasan, T. (2017b). Estimation of egg weight from some external and internal quality characteristics in quail by using various data mining algorithms. *Indian Journal of Animal Sciences*, 87(12), 1524–1530.

Celik, S., & Yilmaz, O. (2018). Prediction of Body Weight of Turkish Tazi Dogs using Data Mining Techniques: Classification and Regression Tree (CART) and Multivariate Adaptive Regression Splines (MARS). *Pakistan Journal of Zoology*, 50(2). doi:10.17582/journal.pjz/2018.50.2.575.583.



- Ertürk, Y.E., (2018). Description of Factors Influencing Final Fattening Weight in Domestic Beef Cattle Breeds through MARS Algorithm. *Pakistan Journal of Zoology*, 50(5), 1731-1737.
- Ertürk, Y.E., Aksoy, A., Tariq, M.M., (2018). Effect of Selected Variables Identified by MARS on Fattening Final Live Weight of Crossbred Beef Cattle in Eastern Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, 50(4), 1403-1412.
- Eyduran, E., Zaborski, D., Waheed, A., Celik, S., Karadas, K., Grzesiak, W., (2017a). Comparison of the Predictive Capabilities of Several Data Mining Algorithms and Multiple Linear Regression in the Prediction of Body Weight by Means of Body
- Eyduran, E., Akkus, O., Kara, M.K., Tirink, C., Tariq, M. M. (2017b). Use of Multivariate Adaptive Regression Splines (Mars) in Predicting Body Weight from Body Measurements in Mengali Rams. *International Conference on Agriculture, Food, Veterinary and Pharmacy Sciences*, Cappadocia Turkey, 415.
- Eyduran, E., Tirink, C., Karahan, A.E., Türkoğlu, M. (2017c). Prediction of an upper bound of generalized cross validation in multivariate adaptive regression splines in agricultural studies. *International Conference on Computational and Statistical Methods in Applied Sciences*, Samsun Turkey, 176.
- Eyduran, E., Tirink, C., Karahan, A.E., Türkoğlu, M., Tariq, M.M. (2017d). Comparison of predictive performances of MARS and CART algorithms through R software. *International Conference on Computational and Statistical Methods in Applied Sciences*, Samsun Turkey, 181.
- Eyduran, E., Türkoğlu, M., (2017). Procedure of Mars Algorithm for Describing the Relationship Between Body Weight and Morphological Traits of Some Migratory Birds in Iğdır Province of Turkey. *II. International Iğdır Symposium*, Iğdır Turkey, 133.
- Eyduran, E., Akın, M., Eyduran, S.P., (2019). *Application of Multivariate Adaptive Regression Splines in Agricultural Sciences through R Software*. Nobel Bilimsel Eserler.
- Friedman, J. H. (1991). Multivariate adaptive regression splines. *The annals of statistics*, 19(1), 1-67.
- Karadas, K., Tariq, M., Tariq, M.M., Eyduran, E., (2017). Measuring predictive performance of data mining and artificial neural network algorithms for predicting lactation milk yield in indigenous Akkaraman sheep. *Pakistan Journal of Zoology*, 49(1), 1-7.
- Koc, Y., Eyduran, E., Akbulut, O., (2017). Application of Regression Tree Method for Different Data from Animal Science. *Pakistan Journal of Zoology*, 49(2), 599-607.
- Mendes, M. ve Akkartal, E., (2009). Regression tree analysis for predicting slaughter weight in broilers. *Italian Journal of Animal Science*, 8, 615-624.
- Milborrow, S., (2018). Milborrow. Derived from mda:mars by T. Hastie and R. Tibshirani. İnternet url: <https://CRAN.R-project.org/package=earth> (10.10.2018).
- Mohammad, M.T., Rafeeq, M., Bajwa, M.A., Awan, M.A., Abbas, F., Waheed, A., Bukhari, F.A., Akhtar, P., (2012). Prediction of body weight from body measurements using regression tree (RT) method for indigenous sheep breeds in Balochistan, *Pakistan. The Journal of Animal Plant Science*, 22(1), 20-24.
- Oguntunji, A. O., (2017). Regression tree analysis for predicting body weight of Nigerian muscovy duck (*Cairina moschata*). *Genetika*, 49(2), 743-753
- R Core Team., 2014 R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, 2014. <http://www.R-project.org>.
- Sevgenler, H., (2019). Keçilere Ait Kimi Özelliklerin Canlı Ağırlık Üzerindeki Etkilerini Belirlemek Amacıyla Kullanılan Veri Madenciliği Algoritmalarının (Cart, Chaid ve Mars) Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Iğdır.
- Zaborski, D., Grzesiak, W., Szewczuk, M., Eyduran, E., Tariq, M.M., Ali, M., (2018). The use of MARS method for predicting daily body weight gains in Harnai sheep. *IX International Scientific Agriculture Symposium "Agrosym 2018"*, Jahorina Bosnia Herzegovina.
- Zhang, W., & Goh, A. T. (2016). Multivariate adaptive regression splines and neural network models for prediction of pile drivability. *Geoscience Frontiers*, 7(1), 45-52.



# OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN YENİ GRAFEN OKSİT-FTALOSİYANİN HİBRİDİNİN HAZIRLANMASI

Ebru Yabaş

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sivas, Türkiye

yabasebru@gmail.com

## Özet

Grafen, oldukça ilginç elektronik ve optik özelliklerinden dolayı son yıllarda optoelektronik uygulamalarda ilgi görmektedir. Kararlı  $\pi$ -konjüge sisteme sahip ftalosiyanın bileşikleri de sahip oldukları fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı pek çok ileri teknolojik malzemelerin hazırlanmasında kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Bu kapsamda optoelektronik uygulamalarda aktif olabilecek bu iki grubun biraraya gelmesi ile oldukça ilginç özellikler göstermeleri beklenmektedir.

Bu çalışmada, yeni GO-Pc hibridi sonikasyon ile kolaylıkla elde edildi. Elde edilen bu yapı UV-Vis, floresans spektroskopileri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi. Sonikasyonun ve GO derişimin hibrit oluşumu üzerine etkisi UV-Vis ve floresans spektroskopileri ile incelendi. Ayrıca, elde edilen hibritin floresan özellikleri de incelendi. Sonuç olarak, elde edilen tüm veriler elde edilen yeni GO-Pc hibridinin optoelektronik uygulamalar için etkili bir malzeme potansiyelinin olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen Oksit, Ftalosiyanın, Hibrit, UV-Vis

## 1. Giriş

Grafen oksit (GO), grafitin güçlü oksidasyonu ile üretilen, oksijen içeren gruplarla bağlanmış, oksitlenmiş bir grafen türevidir. Grafen (G) trigonal olarak bağlanmış  $sp^2$  karbon atomlarından oluşurken, GO kenarlardaki bazal düzlemde ve karboksilik asit gruplarında fenol, hidroksil ve epoksit gruplarıyla kısmen kırık bir  $sp^2$ -karbon ağından oluşur. Bazal düzlemin önemli bir bölümünün karbon alanları içerdiği düşünüldüğünden, tabakaların bu bölgelerinin nispeten hidrofobik olduğu, yüksek asidik kenar bölgelerinin hidrofilik olduğu öne sürülmektedir. Bu nedenle, GO'nin adsorpsiyon ve toplanma davranışına katkıda bulunduğu düşünülmektedir. GO'nin çözücülerde kolaylıkla disperse olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. GO'nin genel uygulama alanları; membranlar ve kaplamalar, gaz taşımacılığı, su arıtma sistemleri, uyarılara duyarlı malzemeler, nem aktivasyonu, termal/ışığa duyarlı uygulamalarda, elektromekanik uygulamalarda, korozyon direncine ihtiyaç duyulan uygulamalarda, enerji depolama şeklinde sıralanabilir. GO filmleri herhangi bir substrat üzerinde biriktirebilir ve daha sonra bir iletkene dönüştürülebilir. Bu nedenle GO, esnek elektronikler, güneş pilleri ve kimyasal sensörler gibi optoelektronik uygulamalarda kullanıma uygundur. Ek olarak GO'nin bataryalarda ve dokunmatik ekranlarda da kullanıma potansiyeline sahiptir. Diğer yandan GO, yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve bu nedenle aküler, kapasitörler ve güneş pilleri için elektrot malzemesi olarak kullanıma uygun olabilir. GO, G'den daha ucuz ve üretilmesi kolaydır, bu nedenle seri üretime girebilir ve daha erken kullanılabilir. GO farklı polimerler ve diğer malzemelerle kolayca karıştırılabilir ve çekme dayanımı, elastikiyet, iletkenlik ve daha fazlası gibi kompozit malzemelerin özelliklerini geliştirebilir. GO, özellikle çeşitli tıbbi uygulamalar için uygun kılın floresandır. Biyo-algılama ve hastalık tespiti, ilaç taşıyıcılar ve antibakteriyel malzemeler GO'nun biyomedikal alanında sahip olduğu olanaklardan sadece birkaçıdır [1-3].

Ftalosiyanimler, yakın IR bölgede yoğun bir absorpsiyona sahip aromatik makrohalkalı bileşik sınıfındadır. Mükemmel termal ve fotokimyasal kararlılığa sahiptirler ve çok yönlüdürler. Çünkü merkez atomu ve periferal/non-periferal/aksiyel pozisyonlarda süstituentler eklemek mümkün olabilir, böylece fizikokimyasal ve optik özelliklerini ayarlama imkanı da sağlanır. Fotodinamik terapi için ışığa duyarlılaştırıcılar, sıvı kristaller ve doğrusal olmayan optik uygulamalarına ek olarak, fotovoltaiik cihazlar alanında ftalosiyanimler ortaya çıkmıştır. Her ne kadar ftalosiyanimler tamamen sentetik ligandlar olsalarda, genellikle porfirin kompleksleri ile ilişkilidir. Porfirine benzer bir yapıya sahip olan ftalosiyanın (Pcs) türevleri, birçok alanda önemli fonksiyonel materyallerde kullanılmıştır. Yüksek elektron transfer kabiliyetlerinden dolayı metalleri ftalosiyanimler (MPcs), moleküler elektronik, optoelektronik, fotonik vb. birçok alanda kullanılmaktadır. MPcs'nin işlevleri neredeyse evrensel olarak moleküler yapılarında bulunan  $18 \pi$  elektron eşlenik halka sistemi nedeniyle elektron transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır. Ftalosiyanimler genel olarak, sensörler, güneş pilleri, fotodinamik tedavi, optik diskler, katalizörler, optoelektronik, sıvı kristaller gibi uygulama alanlarında ilgi görmektedir [4-9].

Oldukça geniş uygulama alanına sahip bu iki yapının biraraya getirilmesi ile oluşacak sistemlerin oldukça ilginç özellikler göstermesi beklenmektedir. Literatürde Pc ve GO türlerinin biraraya gelmesi ile oluşturulan sistemler üzerine bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda özellikle bu iki türün biraraya gelmesi ile ilginç elektronik ve optik özellik oluşturdukları gözlenmektedir. Bu çalışmada da literatürden farklı olarak farklı tür Pc bileşiminin GO ile etkileşimi spektroskopik olarak incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Kimyasal

Bu çalışmada ilgili literatüre göre sentezlenen [10] çinko ftalosiyanın bileşiği kullanıldı. Kullanılan GO, Hummer yöntemi ile sentezlenerek kullanıldı. Çözücü olarak kullanılan DMSO, spektroskopik saflıktadır.



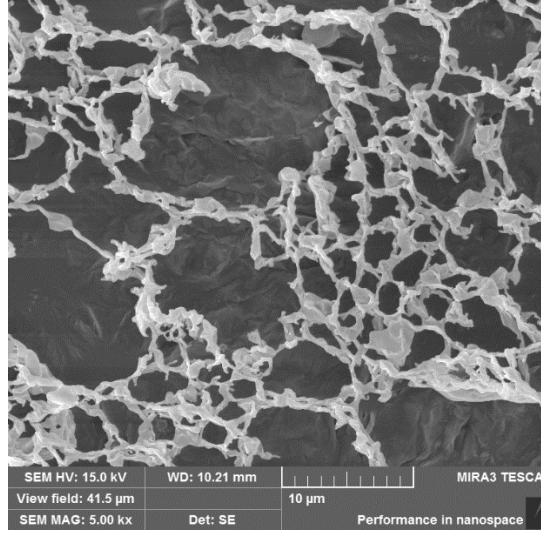
## 2.2. GO-Pc Hibridinin hazırlanışı

Sonikasyon işlemiyle Pc-GO hibridi elde edildi. 10 dk boyunca sonikasyonun ardından Pc-GO hibridi elde edildi. Zamana bağlı sonikasyon süresi 10dk olarak optimize edildi. Pc derişimi; 10mg/mL'dir. GO'in farklı derişimlerinde ayrı ayrı sonikasyon işlemi uygulandı. (0.0005-1 mg/mL). Sonikasyon işleminin ardından örnekler 3000 rpm'de santrifüjlendi ve spektroskopik ölçümler yapıldı. Reaksiyonlar Sonics marka sonikatör ile 700W'da gerçekleştirildi.

## 3. Sonuçlar

GO-Pc hibridinin oluşumu, SEM ve UV-Vis, floresans spektroskopileri ile incelendi.

GO-Pc hibridinin SEM görüntüsünde şekil 1'de de görüldüğü gibi GO'in SEM görüntüsünden farklı olarak GO-Pc hibridinin SEM görüntüsünde üç boyutlu network oluşumu gözlenmiştir. GO ve Pc ftalosiyanınin arasında muhtemelen  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ile bağlanma olduğu düşünülmektedir.

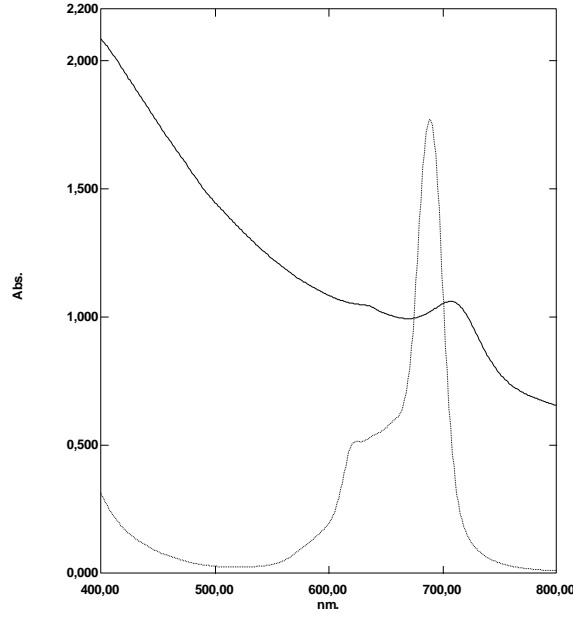


**Şekil 1: GO-Pc hibridinin SEM görüntüsü**

Sonikasyonun ardından elde edilen homojen DMSO çözeltileri spektroskopik olarak UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile incelendi. GO-Pc hibridinin Tüm UV spektrumları DMSO'da benzer koşullarda ölçüldü. UV-Vis ve floresans ölçümlerinde ayrı ayrı sabit derişimdeki 10 µg/mL ZnPc çözeltisi üzerine sırasıyla 0,0005 µg/mL; 0,005 µg/mL; 0,05 µg/mL; 0,1 µg/mL; 0,2 µg/mL; 0,4 µg/mL; 0,5 µg/mL; 1 µg/mL derişimlerdeki GO çözeltileri eklenecek 10 dk sonikasyon yapıldı.

UV-Vis spektrumunda şekil 2'de görüldüğü gibi ZnPc nin karakteristik UV-Vis spektrumu GO eklendikten sonra belirgin bir şekilde değişmektedir. Piklerin yayvanlaştığı ve kırmızıya kaymanın meydana geldiği gözlemlendi. ZnPc çözeltisi üzerine 1 µg/mL derişiminin üzerinde GO eklendikten sonra spektrumda herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. GO in 10 µg/mL ZnPc derişiminde maksimum bağlandığı GO derişimi 1 µg/mL'dir. Yeni hibrid oluşumu ile dalga boyunda 31 nm lik bir kırmızıya kayma gözlemlendi. Bu oldukça kaydedeğer bir değer olup elde edilen yeni bileşiğin teknolojinin pekçok alanında kullanılabilme potansiyelinin olduğunu göstermektedir.



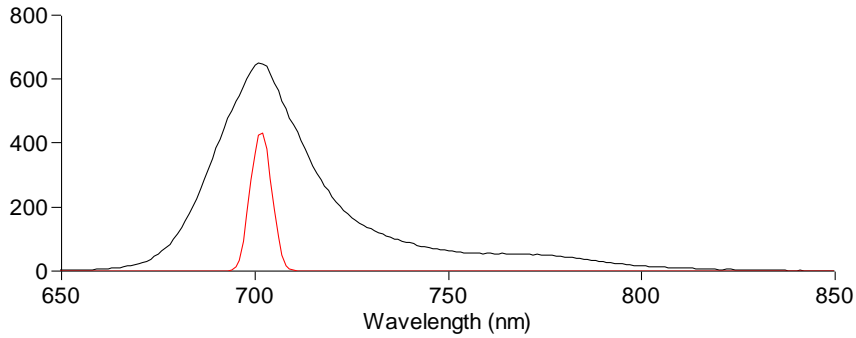


Şekil 2: Pc (...) ve GO-Pc (-) bileşiklerinin UV-Vis spektrumu

Elde edilen UV-Vis sonuçlarına göre, ftalosiyanın ve grafen türlerinin konjüge yapılarından kaynaklı  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri başta olmak üzere oldukça iyi koordine oldukları görülmektedir. Elde edilen bu makrohalkalı bileşiklerinin oldukça iyi optik özelliklerine sahip olabileceği ve pek çok ileri teknolojik uygulamada kullanılabilme potansiyeline sahip olabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen GO-Pc hibridinin çözeltiler eklendikten sonra uygulanan sonikasyon işleminin süresinin kompleks oluşumu üzerine etkisini incelemek için sonikasyon sürelerini değiştirerek kompleks oluşumu UV-Vis ile incelendi. Sonikasyon süresine bağlı olarak spektrum ve dolayısıyla kompleks oluşumu tamamlanmasında etkilenebilir. 10 dk sonikasyondan sonra spektrumda herhangi bir değişiklik gözlenmedi. 10 dk GO-Pc hibridi oluşumu için sonikasyon süresi olarak belirlenirken sonikasyon işleminin kompleks oluşumu üzerine oldukça önemli bir etkisinin olduğu tespit edildi.

GO-Pc hibridi, Pc'nin sabit derişimindeki çözeltilere artan derişimlerde GO eklenmesi ile hazırlandı. Bu çalışma sırasında Pc ye GO'in bağlanma kapasitesi, emisyon bandlarındaki derişimlerde incelendi (Şekil 3). UV spektrumlarında görüldüğü gibi, emisyon spektrumlarında da eklenen GO miktarı arttıkça derişimler gözlemlendi. GO miktarı arttıkça emisyon banlarının altında kalan alanın azaldığı gözlemlendi. Bu derişim Pc ile GO arasında etkileşim olduğunu da göstermektedir.



Şekil 3: Pc (-) ve GO-Pc (-) bileşiklerinin floresans spektrumu

Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan yeni Pc-GO hibridlerinin başta organik güneş pili uygulamaları olmak üzere optoelektronik uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline sahip olabileceği görülmektedir.

#### 4. Kaynaklar

- 1) Sun, L., Fugetsu, B., "Mass production of graphene oxide from expanded graphite", *Mater. Lett.*, 109, 207-210, 2013.
- 2) Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., Sun, L., "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites", *Nano Materials Science*, 1, 31-47, 2019.
- 3) McCoy, T. M., Turpin, G., MianTeo, B., Tabor, R. F., "Graphene oxide: a surfactant or particle", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 39, 98-109, 2019.



- 4) Sakamoto K., Ohno-Okumura E., “Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines”, *Materials*, 1127-1174, 2009.
- 5) Jiang J., (Editor), Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Structure and Bonding, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, ISBN 978-3-642-04751-0, 135, 1 (2010).
- 6) Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 1, *VCH publishers*, (1989).
- 7) Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 2, *VCH publishers*, (1993).
- 8) Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 3, *VCH publishers*, (1993).
- 9) Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 4, *VCH publishers*, (1993).
- 10) Söylemez, N., Yabaş, E., Şahin Bölükbaşı, S., Sülü, M., “Antioxidant activities of the new tetrasubstituted metal-free, Zn(II) and Co(II) monophthalocyanines”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 22, 233-242, 2018.

**NOT: Bu çalışmada Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (CÜTAM) laboratuvar olanakları kullanılmıştır.**





## YENİ SUDA ÇÖZÜNEBİLEN MAGNEZYUM FTALOSİYANİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Ebru Yabaş

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Sivas, Türkiye

yabasebru@gmail.com

### Özet

Fotodinamik Terapi (PDT), istenmeyen hücreleri yok etmek için  $O_2$ , ışık duyarlı ilaç ve görünür ya da yakın-IR radyasyonunun kullanıldığı bir tedavi yöntemidir. PDT özellikle kanser tedavisi için modern bir yöntemdir. PDT de kullanılacak fotoduyarlı ilaçların istenilen özelliklerde olması tedavi aşamasında önemlidir. Özellikle bu maddelerin suda çözünür olmaları uygulamada kullanım kolaylığı sağlayacaktır.

Bu çalışmada, 2-metokspiridin tetrasüstitüye magnezyum ftalosiyanın bileşiği, 2-metokspiridin süstitüye ftalonitril bileşiğinin metal tuzları varlığında tetramerizasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyanın quaternizasyon reaksiyonu sonucu ile suda çözünür yeni ftalosiyanın bileşiği hazırlandı. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin floresan özellikleri incelendi. Sonuç olarak bu bileşiğin PDT’de kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanın, PDT, Magnezyum, Floresan kuantum verimi

### 1. Giriş

Işığa duyarlı maddeler, Fotodinamik Kanser Tedavisi (PDT) alanında, moleküler oksijeni reaktif oksijen türlerine (singlet oksijen ( $^1O_2$ ), hidroksil radikali) dönüştürmesiyle yaygın kullanım alanı bulmaktadır. PDT genellikle, tetraprolik makrohalka içeren (porfirin gibi) ışığa duyarlı madde ve kırmızı lazer ışığının kombinasyonunun kullanıldığı bir kanser tedavisidir. PDT nin amacı sağlıklı hücreler korunurken hastalıklı hücrelerin seçici olarak yıkımıdır. Işığa duyarlı PDT maddelerinin ilk adımı hastalıklı hücrelere duyarlılığıdır. PDT mekanizmasında; fotoiletken madde kana enjekte edilir ve vücut içindeki hücreler tarafından absorbe edilir. Kısa bir sürede ilaç seçici olarak normal dokulardan temizlenerek hastalıklı hücrelerde yoğunlaşır. Lazer ışığına maruz kalana kadar ilaç inaktiftir. PDT için kullanılan ışığın dalga boyu görünür spektrumun kırmızı bölgesindedir. Çünkü kırmızı ışık daha fazla dokunun derinliklerine etki eder. Fotoduyarlı molekül ışığı absorpladığı zaman triplet basamağa uyarılır. Uyarılan molekül iki tür fotokimyasal reaksiyona girebilir. İlkinde, molekül direkt olarak biyolojik moleküllerle reaksiyona girebilir. Buda serbest radikal üretimine yol açar. İkincisinde ise, uyarılmış ışığa duyarlı molekül oksijen molekülü ile reaksiyona girer. Sonuç olarak singlet oksijen üretilir. Singlet oksijen kanserli hücrelerin yıkımı için güçlü bir oksidanttır. PDT de ışığa duyarlı maddeler için istenen özellikler: Saf bir bileşik olmalıdır, ışısız ortamda toksik olmamalıdır, dokunun kırmızı ışığı daha iyi absorplayabilmesi için dalga boyunun  $> 600$  nm aktif olmalıdır, sağlıklı hücrelerden çok tümör hücrelerine karşı daha seçici olmalıdır, tedaviden sonra hastanın normal güneş ışınlarından etkilenmesini azaltmak için vücuttan kolayca temizlenmelidir, vücut dokusu sıvılarında iyi bir şekilde çözünmelidir.

PDT nin avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

-Işığa duyarlı maddeler seçici olarak tümör hücrelerinde yoğunlaşır, tümör etrafındaki sağlıklı hücrelerden hızlı bir şekilde elimine edilir. Bu yüzden kırmızı ışık seçici olarak tümörlü hücreye zarar verir.

-PDT, radyoterapi ve kemoterapiden avantajlıdır. Çünkü tedavi ile gelen yan etkiler uzun sürmez. Yalnızca, duyarlı maddelerin bir kısmının sağlıklı hücrelerde lokalize olması ihtimaliyle kısa bir süre hasta karanlıkta kalmak zorundadır.

-PDT ucuz bir tekniktir [1-3].

Ftalosiyaninler de PDT ilaçları olarak kullanılırlar. Ftalosiyaninlerdeki metal merkezinin ve süstitüentlerin değişmesiyle PDT ilaçları olarak kullanılan bu bileşiklerin özellikleri değişebilir. Örneğin, Zn ve Mg gibi metal merkezlerinin kullanımıyla PDT de kullanılan ftalosiyaninlerin ışığa duyarlılığı artırılabilir. PDT de ışığa duyarlı maddelerin suda ve yağda çözünür yapılar olması önemlidir (Maddenin vücut içinde taşınımını sağlamak için). Bu nedenle özellikle, ftalosiyaninlerin sudaki çözünürliğini artıracak süstitüentler kullanılır.

En önemli boyar madde gruplarından olan ftalosiyaninler (Pcs) ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir. Ftalosiyaninler, kararlı  $\pi$ -konjuge sistemine sahiptir. Bu özelliğide yoğun olarak çalışılmasına neden olmuştur. Keskin renk ve yüksek kararlılık ftalosiyaninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi onun kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak koyu maviden metalik bronz yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin tonu yüzeydeki süstitüye klor atomlarının sayısının artması ile yeşile doğru değişebilir. Ftalosiyaninler yüksek termal kararlılığa sahiptirler ve ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası tayin edilemediğinden dolayı bilinmemektedir. Yüksek vakum ve  $500^\circ C$  nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında  $900^\circ C$ ’de dahi termal stabildirler. Süstitüent içermeyen ftalosiyaninler, genellikle organik çözücülerde çözünür değildirler. Periferik pozisyonlara organik grupların bağlanması organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırmaktadır. Ftalosiyaninler sahip oldukları, optik, elektrokimyasal, kimyasal ve elektriksel özelliklerinden dolayı çok farklı uygulama alanında görülmektedir. [4-9]. Oldukça geniş uygulama alanında kullanıma potansiyeline sahip ftalosiyaninlerin sentezi



ve özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Bu çalışmada özellikle PDT alanında kullanılma potansiyeline sahip olabilecek yeni tür ftalosiyanın bileşiği sentezlendi ve özellikleri incelendi.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Kimyasal

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan pridin sübtitüye ftalonitril türevi ilgili literatüre göre sentezlendi [10]. Reaksiyonda kullanılan çözücüler ilgili literatürdeki yöntemlerle kurularak kullanıldı [11]. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan çözücüler analitik saflıktadır.

### 2.2. Sentez

Tüm reaksiyonlar vidalı kapaklı, teflon contalı şlenklerde, azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Saflaştırma işlemleri ise oda koşullarında yapıldı.

#### *MgPc sentezi;*

Pridin türevi sübtitüye ftalonitril (100.0 mg ve MgCl<sub>2</sub> (10 mg) karışımı DMSO'da (2 mL) DBU varlığında 180°C'de 18 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda oluşan karışım eterle çöktürüldü, santrifüjle katı sıvı fazdan ayrıldı ve kurutuldu. Elde edilen yeşil katı sırasıyla su, metanol ve aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Yeşil renkli katı THF de çözüldü ve çözünmeyen kısım uzaklaştırıldı. THF çözeltisi uzaklaştırıldı, katı eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.

Verim: 20.0 mg, E.n.: >300 °C.

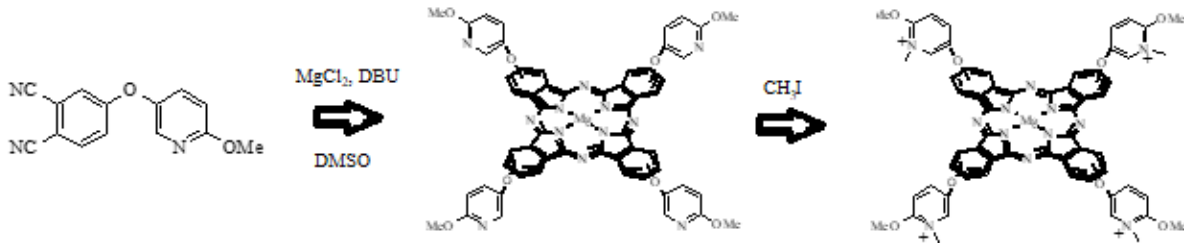
#### *Suda çözünen MgPc sentezi;*

Sentezlenen pridin türevi sübtitüye MgPc bileşiği (50 mg) THF'de çözüldü ve koyu renkli bu çözelti üzerine CH<sub>3</sub>I ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım eter ile çöktürüldü ve santrifüjlenerek çözücünden uzaklaştırıldı. Yeşil renkli katı eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen koyu yeşil katı CHCl<sub>3</sub>, THF, DMF ve DMSO'da çözünmektedir.

Verim: 46.0 mg, E.n.: >300 °C.

## 3. Sonuçlar

Ftalonitril türevinin tetramerizasyonu reaksiyonu sonucu elde edilen MgPc bileşiğinin CH<sub>3</sub>I ile kuarternizasyon reaksiyonu sonucu suda çözünebilir yeni MgPc bileşiği elde edildi (Şekil 1).

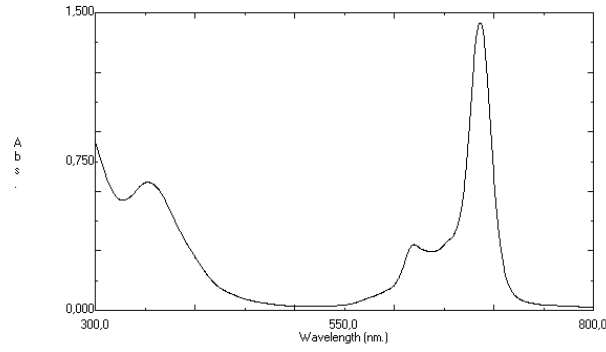


Şekil 1: Suda çözünen MgPc'nin sentezi genel gösterimi

Sentezlenen bileşikler <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV, MALDI-TOF kütle ve elementel analiz ile karakterize edildi. Elde edilen bileşiklerin saf oldukları gözlemlendi.

Suda çözünen MgPc bileşiğinin ölçülen UV-Vis spektrumlarında (Şekil 2), 694 nm'de Q-bandı ve 623 nm'de bir omuz gözlenirken, B-bandı 359 nm'de gözlenmektedir. Şekil 2'de de görüldüğü gibi suda çözünen MgPc bileşiğinin UV-Vis spektrumunda literatürde tanımlandığı gibi Q-bandı bölgesindeki tek pik metalli ftalosiyanın oluşumunu doğrulamaktadır [12].





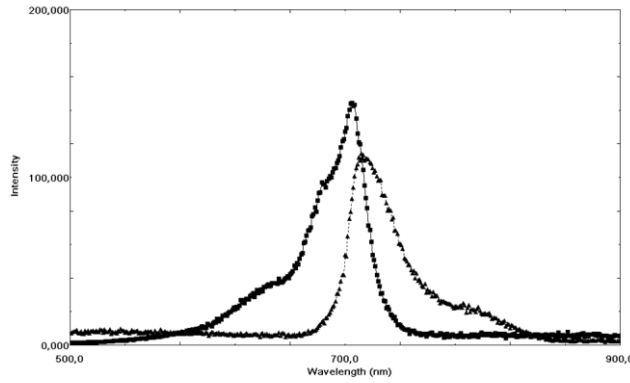
Şekil 2: Suda çözünen MgPc'nin UV-Vis spektrumu

Suda çözünen MgPc bileşiğinin DMSO-d<sub>6</sub>'da ölçülen <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, 8,7-7,2 ppm aralığında pridin ve ftalosiyanın halkalarına ait aromatik protonlar yayvan olarak gözlenmektedir. Pridin grupları üzerinde bağlı metil pikleri ise 1,7 ppm'de singlet olarak gözlemlendi.

Suda çözünen MgPc bileşiğinin IR spektrumunda, ftalonitrile ait -C≡N titreşim piki gözlenmedi. Bu durum ftalosiyanın oluşumunu doğrulamaktadır.

MgPc bileşiğinin MALDI-TOF MS ve elementel analiz sonuçları da bileşiğin oluşumunu doğrulamaktadır.

Suda çözünen MgPc bileşiğinin ölçülen emisyon spektrumuna göre (Şekil 3), bileşiğin floresans kuantum verimi ve stokes kayması hesaplanmıştır. Elde edilen veriler literatürdeki ftalosiyanın bileşikleriyle benzerdir [13-15].



Şekil 3: Suda çözünen MgPc'nin Excitation (■) ve Emission (▲) spektrumları

Floresan kuantum verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı [13,14];

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \frac{F \cdot A_{Std} \cdot n^2}{F_{Std} \cdot A \cdot n_{Std}^2},$$

Floresans kuantum verimi hesaplanırken standart referans olarak sübstityentsiz çinko ftalosiyanın (ZnPc) kullanılmaktadır.

Tablo 1: Suda çözünen MgPc bileşiğinin floresans özellikleri

Bileşik	Stokes kayması Δ (nm)	Φ <sub>F</sub>
MgPc	16	0.26
Unsübstitüe ZnPc	10	0.20

Elde edilen sonuçlara göre yeni sentezlenen suda çözünebilir ftalosiyanın bileşiğinin PDT'de kullanılabilir potansiyeline sahip olduğu gözlemlenmiştir.

#### 4. Kaynaklar

1. Kostka, M., Zimcik, P., Miletin, M., Klemera, P., Kopecky, K., Musil, Z.,” Comparison of Aggregation Properties and Photodynamic Activity of Phthalocyanines and Azaphthalocyanines”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 178, 16-25, 2006.



2. Lang, K., Mosinger, J., Wagnerova, D. M., “Photophysical Properties of Porphyrinoid Sensitizers Non-Covalently Bound To Host Molecules; Models For Photodynamic Therapy”, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 321-350, 2004.
3. Gray, J., MD, G. F., FRCS, “The Current Role of Photodynamic Therapy in Oesophageal Dysplasia and Cancer”, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 4, 151-159, 2007.
4. Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 1, VCH publishers, (1989).
5. Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 2, VCH publishers, (1993).
6. Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 3, VCH publishers, (1993).
7. Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P., Phtalocynines Properties and Applications, Cilt 4, VCH publishers, (1993).
8. Dumoulin, F., Durmuş, M., Ahsen, V., Nyokong, T., “Synthetic Pathways To Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs”, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2792-2847, 2010.
9. Giuntini, F., Raoul, Y., Dei, D., Mucchi, M., Chiti, G., Fabris, C., Colautti, P., Joria, G., Roncucci, G., “Synthesis of Tetrasubstituted Zn(II)-Phthalocyanines Carrying Four Carboranyl-Units As Potential BNCT and PDT Agents”, *Tetrahedron Lett.*, 46, 2979-2982, 2005.
10. Yabaş, E., Guo, L., Safi, Z. S., Kaya, S., “Phthalonitrile Derivatives Containing Different Heterocyclic Groups As New Corrosion Inhibitors for Iron (110) Surface”, Chapter 6, *AAP, CRC Press, Taylor and Francis Groups*, 2019.
11. Armarego, W.L.F., Chai, C.L.L., “Purification of Laboratory Chemicals”, *Fifth Edition; Butterworth/ Heinemann: Tokyo*, 2003
12. Nyokong, T., “Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines”, *Struct. Bond.*, 135, 45-88, 2010.
13. Nyokong, T., “Effects of Substituents on The Photochemical and Photophysical Properties of Main Group Metal Phthalocyanines”, *Coord. Chem. Rev.*, 251, 1707-1722, 2007.
14. Zimcik, P., Miletin, M., Ponec, J., Kostka, Fiedler, M., Z., “Synthesis and Studies on Photodynamic Activity of New Water-Soluble Azaphthalocyanines”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 155, 127-131, 2003.
15. Liu, M. O., Tai, C., Sain, M., Hu, A. T., Chou, F., “Photodynamic Applications of Phthalocyanines”, *J. Photochem. Photobiol. A*, 165, 131-136, 2004.

**NOT: Bu çalışmada Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (CÜTAM) laboratuvar olanakları kullanılmıştır.**



## NUMERICAL APPROACH FOR ABEL DIFFERENTIAL EQUATION OF FRACTIONAL ORDER

Eda Akarsu<sup>1\*</sup>, Mustafa Gulsu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mugla Sitki Kocman University, Department of Mathematics

edaakarsu@posta.mu.edu.tr

<sup>2</sup>Mugla Sitki Kocman University, Department of Mathematics

mgulsu@mu.edu.tr

\* Corresponding Author

### Abstract

In this study, operational matrix method is presented to solve the Abel differential equation of fractional order. The fractional derivative are described in the Caputo sense. For the numerical solution of Abel differential equation of fractional order, by the means of the shifted Legendre polynomials an equation system is obtained with the operational matrix. By the solution of the equation system, the shifted Legendre coefficients of the fractional Abel differential equations are found. An example is included to illustrate the validity and applicability of the method. Maple15 program is used for the calculations required in the study.

**Keywords:** *Abel Differential Equations of Fractional Order, Shifted Legendre Polynomials, Operational Matrix*

### 1. Introduction

Fractional calculus have a long history, the first known reference have been considered to be in the correspondence of Leibniz and L' Hospital in 1695. Fractional calculus is a generalization of ordinary differentiation to non - integer order. Recently fractional calculus has been applied to several field of mathematics, biology, engineering, bioengineering, physics, chemistry[1,6].

Fractional-order derivatives have been used different areas fluid-dynamic traffic model, viscoelasticity, robotics and control, signal processing, damping's laws, electromagnetic theories on [7,14]. There are different definitions of fractional derivative such as Riemann – Liouville' s, Grünwald - Letnikov' s, Laurent' s and Caputo definitions.

Abel differential equations is named from Norwegian mathematician Niels Henrik Abel. The Abel differential equation is an important fractional differential equation. A great deal of methods are developed and applied for solving fractional Abel differential equations. For example , the variation iteration method (VIM) , Homotopy perturbation method (HPM) , the Adomian decomposition method (ADM) and Homotopy analysis method (HAM) are also applied to give approximate solutions for linear and non linear systems of differential equations of fractional order in.

In this study, we consider non-linear fractional Abel equation

$$D^\alpha y(x) = A(x)y^3(x) + B(x)y^2(x) + C(x)y(x) + D(x), \quad 0 < \alpha < 1, \quad (1)$$

with the initial condition

$$y(0) = y_0. \quad (2)$$

where  $A(x) \neq 0$ ,  $B(x)$ ,  $C(x)$ ,  $D(x)$  are meromorphic functions.  $D^\alpha$  denotes the Caputo fractional derivative of order  $\alpha$ .

The study is organized as follows: In section 2, we introduce some preliminaries of Legendre polynomials, the operational matrix of fractional derivatives and the Legendre operational matrix of fractional derivative is obtained. In section 3, is used the Legendre operational matrix of fractional derivative for solving the non- linear fractional Abel differential equations. In section 4, is given illustrative examples. In last section, the conclusions are given.

### 2. Preliminaries

Definition 1: The Caputo fractional derivatives  $D^\alpha$  of order  $\alpha$  is defined as

$$D^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^x \frac{f^{(n)}(s)}{(x-s)^{(\alpha+1-n)}} ds, \quad n-1 < \alpha \leq n, \quad n \in N, \quad (3)$$

Caputo fractional derivative operator is a linear operation

$$D^\alpha (\xi f(x) + \eta g(x)) = \xi D^\alpha f(x) + \eta D^\alpha g(x),$$



where  $\xi$  and  $\eta$  are constants[15].

$$D^\alpha C = 0 \quad (C \text{ is a constant}).$$

In Caputo sense fractional derivative of the power function is given by following formula[16],

$$D^\alpha x^\beta = \begin{cases} 0 & , n-1 < \alpha < n, \beta \leq n-1, \beta \in N, \\ \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+1-\alpha)} x^{\beta-\alpha}, & n-1 < \alpha < n, \beta > n-1, \beta \in R. \end{cases}$$

### 2.1. The Shifted Legendre Polynomials

Legendre polynomials are defined on the  $[-1,1]$  and given by following recurrence relation[17],

$$L_{i+1}(z) = \frac{(2i+1)}{(i+1)} z L_i(z) - \frac{i}{(i+1)} L_{i-1}(z), \quad i = 1, 2, \dots$$

$$L_0(z) = 1, \quad L_1(z) = z.$$

Change of variable  $z = 2x - 1$  is performed and interval  $[-1, 1]$  is converted to interval  $[0, 1]$ . Shifted Legendre polynomials denoted by  $P_i(x)$  and  $P_i(x)$  is given by

$$P_{i+1}(x) = \frac{(2i+1)(2x-1)}{(i+1)} P_i(x) - \frac{i}{(i+1)} P_{i-1}(x), \quad i = 1, 2, \dots \quad (4)$$

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = 2x - 1. \quad (5)$$

The orthogonality condition is

$$\int_0^1 P_i(x) P_j(x) dx = \begin{cases} \frac{1}{2i+1}, & i = j \text{ için,} \\ 0, & i \neq j \text{ için.} \end{cases} \quad (6)$$

$P_i(x)$  is given in analytical form as following [18],

$$P_i(x) = \sum_{k=0}^i (-1)^{i+k} \frac{(i+k)!}{(i-k)! (k!)^2} x^k, \quad (7)$$

$$P_i(0) = (-1)^i, \quad P_i(1) = 1.$$

A square integrable function  $y(x)$  defined on the interval  $[0,1]$ , can be written as

$$y(x) \approx \sum_{j=0}^{\infty} c_j P_j = C^T \Phi(x).$$

The coefficients  $c_j$  are given by

$$c_j = (2j+1) \int_0^1 y(x) P_j(x) dx, \quad j = 1, 2, \dots$$

If only the first  $(n+1)$  term from shifted Legendre polynomials are taken. Then we can write

$$C^T = [c_0, \dots, c_n], \quad \Phi(x) = [P_0(x), P_1(x), \dots, P_n(x)]^T. \quad (8)$$

Shifted Legendre polynomials of vector of coefficient is denoted by  $C$  and shifted Legendre polynomials of vector is denoted by  $\Phi(x)$ [18].

The derivative of the vector  $\Phi(x)$  can be given following

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = D^{(1)} \Phi(x). \quad (9)$$

Theorem: [18] Let  $\Phi(x)$  be shifted Legendre vector and  $\alpha > 0$  then

$$D^\alpha \Phi(x) \approx D^\alpha \Phi(x), \quad (10)$$

Where  $D^\alpha$  is the  $(n+1) \times (n+1)$  operational matrix of fractional derivative of order  $\alpha$  in the Caputo sense and is defined as



$$D^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 \\ \sum_{k=[\alpha]}^{[\alpha]} \theta_{[\alpha],0,k} & \sum_{k=[\alpha]}^{[\alpha]} \theta_{[\alpha],1,k} & \dots & \sum_{k=[\alpha]}^{[\alpha]} \theta_{[\alpha],n,k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_{k=[\alpha]}^i \theta_{i,0,k} & \sum_{k=[\alpha]}^i \theta_{i,1,k} & \dots & \sum_{k=[\alpha]}^i \theta_{i,n,k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sum_{k=[\alpha]}^n \theta_{n,0,k} & \sum_{k=[\alpha]}^n \theta_{n,1,k} & \dots & \sum_{k=[\alpha]}^n \theta_{n,n,k} \end{pmatrix}, \quad (11)$$

Where  $\theta_{i,j,k}$  is given by

$$\theta_{i,j,k} = (2j+1) \sum_{l=0}^j \frac{(-1)^{i+j+k+l} (i+k)! (l+j)!}{(i-j)! k! \Gamma(k-\alpha+1) (j-l)! (l!)^2 (k+l-\alpha+1)}. \quad (12)$$

Note that in  $D^{(\alpha)}$ , the first  $[\alpha]$  rows, are all zero.

### 3. Operational Matrix of Fractional Derivative

The Legendre operational matrix of fractional derivatives is applied to solve with the non - linear fractional Abel differential equations.

We consider the following general non - linear fractional Abel differential equation of the type

$$D^\alpha y(x) = A(x)y^3(x) + B(x)y^2(x) + C(x)y(x) + D(x), \quad 0 < \alpha < 1,$$

with the initial condition

$$y(0) = y_0.$$

We approximate  $y(x)$  with shifted Legendre polynomials as given following

$$y(x) \approx \sum_{i=1}^n c_i P_i = C^T \Phi(x). \quad (13)$$

Where  $C^T$  is an unknown coefficient  $(1 \times n)$  matrix,

$$D^\alpha y(x) \approx C^T D^\alpha \Phi(x) \approx C^T \mathbf{D}^\alpha \Phi(x). \quad (14)$$

By substituting (14) in equation (1) we obtain

$$C^T \mathbf{D}^\alpha \Phi(x) - A(x)[C^T \Phi(x)]^3 - B(x)[C^T \Phi(x)]^2 - C(x)[C^T \Phi(x)] - D(x) = 0. \quad (15)$$

By substituting (13) in equation (2) we get

$$y(0) = C^T \Phi(0) = y_0. \quad (16)$$

To find approximate solution  $y(x)$ , equation (15) is collocated for  $(n-1)$  points. For appropriate collocation points the first  $(n-1)$  shifted Legendre roots of  $P_{n+1}(x)$  are used. In addition to these equations, from equation (16) is obtained another equation. These equations together generate  $(n-1)$  nonlinear equations. That equation system can solve with Newton's iterative method for unknown coefficient of vector. Consequently  $y(x)$  can be found.

### 4. Examples

In this section, we applied the method proposed in section 3 to solve fractional Abel differential equation.

Example 1: Consider the fractional Abel Differential equation[19]

$$D^\alpha y(x) = \sin(x)y^3(x) - xy^2(x) + x^2y(x) - y^3, \quad 0 < \alpha < 1, \quad x \in (0,1], \quad y(0) = 0$$

subject to the initial condition.



We solve this example with proposed technique for  $n = 1$  and  $\alpha = 0.95$ . The approximate solution of the example is

$$y(x) = c_0P_0 + c_1P_1 + c_2P_2 + c_3P_3 + c_4P_4 = C^T \Phi(x). \tag{17}$$

Equation (15) is transformed to the following matrix - vector form

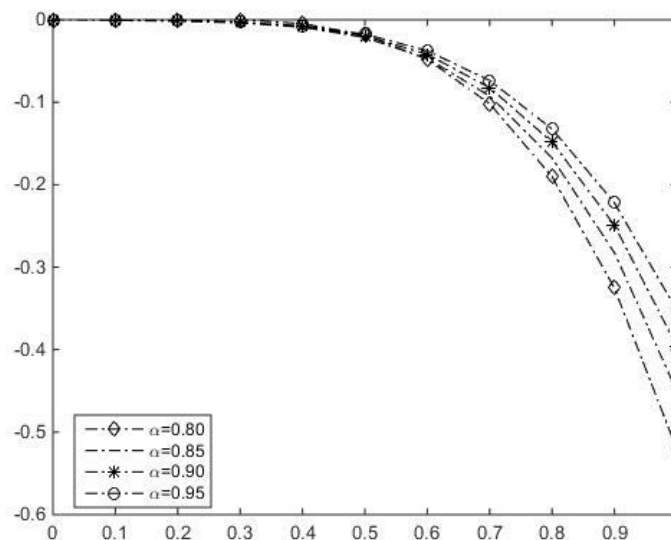
$$D^{0.95}C^T \Phi(x) - \sin(x)[C^T \Phi(x)]^3 C^T \Phi(x) + x[C^T \Phi(x)]^2 - x^2[C^T \Phi(x)] + x^3 = 0. \tag{18}$$

Equation (18) is collocated at the roots of  $P_5(x)$  and the initial condition is found another equation. From these equations are obtained a system of non - linear algebraic equations which contains five equations for the unknowns  $C^T = [c_0 \ c_1 \ c_2 \ c_3 \ c_4]$ . The system of equations is solved using the Newton iteration  $\alpha = 0.95$  to find unknowns. If substituting known coefficients in equation (17) finds the approximate solution  $y(x)$  as follows,

$$y(x) = 0.41 \cdot 10^{-6} - 0.000564x - 0.05472x^2 + 0.241074x^3 - 0.537963x^4.$$

**Table 1: Approximate Solutions of  $y(x)$  for difference values of  $\alpha$**

x	Present Method			
	$\alpha = 0.95$	$\alpha = 0.90$	$\alpha = 0.85$	$\alpha = 0.80$
0	$-0.41 \times 10^{-6}$	$-0.23 \times 10^{-6}$	$-0.4 \times 10^{-6}$	$-0.2 \times 10^{-6}$
0.1	-0.000416	-0.000527	-0.000687	-0.000057
0.2	-0.001233	-0.001465	-0.001774	-0.000537
0.3	-0.002942	-0.033480	-0.003824	-0.000032
0.4	-0.007324	-0.008760	-0.009099	-0.004631
0.5	-0.017450	-0.019417	-0.021571	-0.018399
0.6	-0.037685	-0.042007	-0.046912	-0.047986
0.7	-0.073684	-0.082346	-0.092502	-0.101874
0.8	-0.132392	-0.148304	-0.167424	-0.190317
0.9	-0.222045	-0.249214	-0.282465	-0.325338
1.0	-0.352173	-0.395881	-0.450118	-0.520729



**Figure 1: Plot of approximate solution  $y(x)$  for different values of  $\alpha$ .**

The comparison of the approximate solutions obtained with present method at different values of  $\alpha$  is shown in Table 1. The approximate solutions are plotted in Figure 1 for different values of  $\alpha = 0.95, 0.90, 0.85, 0.80$ .





## 5. Conclusion

In this study, the present method was used for solving the non-linear fractional Abel differential equations. The fractional derivative is used Caputo sense.

The examples given show the accuracy and efficiency of the method for fractional Abel differential equations. Numerical results show that the present method can be successfully applied to solve fractional Abel differential equation at high accuracy. From examples, it can be said that this present method can obtain accurate and consistent numerical results. All numerical results are using Maple 15 and Matlab programs.

## 6. References

- [1]Oldham, K. B, Spanier, J, The Fractional Calculus, Academic Press, (1999).
- [2]Bhrawy, A. H., Doha, E. H., Ezz- Eldien, S. S., Abdelkawy, M. A., A numerical technique based on the shifted Legendre polynomials for solving the time-fractional coupled KdV equations, *Calcolo*, 53, 1-17, (2016).
- [3]Magin, R.L., *Fractional Calculus in Bioengineering* (2006).
- [4]Douglas, J. F., Some applications of fractional calculus to polymer science, *Advances in chemical physics*, 102, (2007).
- 5]Origueira, M. D., *Fractional Calculus for Scientists and Engineers*, Springer, (2011).
- [6]Alireza, K., Golmankhaneh, V. F. and Baleanu, D., *Romanian Reports in Physics* 65, 84-93, (2013).
- [7]Zaborovsky, V. and Meylanov, R., *IEEE Informational Network Traffic Model Based on Fractional Calculus* (2002).
- [8]Soczkievicz, E., Application of fractional calculus in the theory of viscoelasticity *Molecular and Quantum Acoustics* 23, 397-404, (2002).
- [9]Monje, C. A., Chen, Y., Vinagre, B. M., Xue, D. and Feliu, V., *Fractional-order Systems and Controls: Fundamentals and Applications* Adva. Indus. Con. Springer-Verlag, (2010).
- [10] Vinagre, B. M. and Chen, Y.Q., *Fractional Calculus Applications In Automatic Control and Robotics*, 41st IEEE Conference on decision and control Tutorial Workshop 2, (2002).
- [11]Ozaktas, H.M., Kutay, M.A. and Bozdagi, G., *IEEE Trans. On Signal Processing* 44, (1996)2141.
- [12]Rüdinger, F., Tuned mass damper with fractional derivative damping, 28, 1774 - 1779, (2006).
- [13]Hu, S., Chen, W. and Gou, X., Modal Analysis of Fractional Derivative Damping Model of Frequency-Dependent Viscoelastic Soft Matter, *Advances in Vibration Engineering*, 10, 187-196, (2011) .
- [14]Tarasov, V. E. and Trujillo, J. J., *Annals of Physics* 334 (2013) 1-23.
- [15]Podlubny, I., *Fractional differential equations*, Academic Press, (1999).
- [16]Ishteva, M. K., Properties And Applications Of The Caputo Fractional Operator, Master Thesis, Karlsruhe University, (2005).
- [17]Khalil, H. and Khan, R.,A., A new method based on Legendre polynomials for solutions of the fractional two dimensional heat conduction equation, *Comp. & Mat. with App.* 67, 1938-1953, (2014).
- [18]Saadatmandi, A. and Dehghan, M., A new operational matrix for solving fractional-order differential equations, *Computers and Mathematics with Applications*, 59 , 1326-1336, (2010).
- [19] Xu, Y. and He, Z., The short memory principle for solving Abel differential equation of fractional order, **Comput. Appl. Math**, 62: 4796-4805, (2013).

**NOTE: “This presentation has been granted by the Mugla Sitki Kocman University Research Projects Coordination Office through Project Grant Number: (17/106)”**



## SOME PHARMACOLOGICAL EFFECTS OF BOSWELLIA SERRATA

Elif Taşdemir<sup>1</sup>, Ali Taşdemir<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmakoloji A.B.D. Eskişehir, Türkiye

eliftsdmr42@gmail.com

<sup>2</sup> Vitamin Eczanesi, Karapınar/Konya, Türkiye

alit\_42@hotmail.com

\*Corresponding Author

### Abstract

In some diseases, the inadequacy of chemical drugs or frequent side effects are sometimes directed to alternative methods and drugs. Herein, we have seen *Boswellia serrata* plant, which has been used for many years in Ayurvedic medicine and Chinese medicine. It is indicated to have importance especially in the treatment of osteoarthritis, rheumatoid arthritis and musculoskeletal diseases in literature. It was found that the extract of this plant reduced the level of inflammatory mediators such as interleukin-1 $\beta$  (IL-1 $\beta$ ), IL-6, IL-10, tumor necrosis factor- $\alpha$ , prostaglandin E<sub>2</sub> and the level of the biochemical parameters such as articular elastase, myeloperoxidase, nitric oxide, glutathione and superoxide dismutase in studies conducted. In relation to this, it has been shown to play a role in the treatment of various diseases by showing effects such as antioxidant, antiinflammatory, antimicrobial, antiviral, antifungal and analgesic activities via various studies. In this study, the place and importance of *Boswellia serrata*, which has been used since ancient times, is presented based on evidence in the treatment of some pathological conditions.

**Keywords:** *Boswellia serrata*, Osteoarthritis, Anti-inflammatory Effect

### 1. Introduction

*Boswellia* is a thin-shelled tree that grows in dry, inefficient, rocky areas and reaches 1.5-8 meters in length. The tree was named by the British botanist Johann Boswell, who depicted it in 1846 (Ataman, 2010). While *Boswellia serrata* is grown India, North Africa and the Middle East, evidence that it is grown in Turkey is not available (Dogan and Saracoglu, 2017). *Boswellia serrata*'s gumresin, is also known as incense or olibanum (Etzel, 1996).

*Boswellia serrata* Roxb. Ex Colebr. has been used in osteoarthritis, diarrhea, skin and blood diseases, bronchitis, asthma, cough, hair loss, jaundice, hemorrhoids, stomach ailments and so on for centuries (Dogan and Saracoglu, 2017). In traditional medicine, olibanum has been used as a diuretic and emenagogue and for the treatment of cough and asthma, while essential oil has been used as a fixative in perfumes, soaps, creams and lotions (Zaki *et al.*, 2014).

The highest biological activity is seen with 11-keto- $\beta$ -acetyl-beta-boswellic acid, acetyl-11-keto- $\beta$ -boswellik acid (AKBA) and acetyl- $\alpha$ -boswellik acid among the terpenes in *Boswellia serrata* (Al-Yasiry and Kiczorowska, 2016). Pharmacokinetic studies have shown that the bioavailability of boswellik acids (BA) is very low (Dogan and Saracoglu, 2017). Casperome® that used in studies is a 1: 1 *Boswellia serrata* extract (BSE) and Phytosome (soy lecithin) formulation (Du *et al.*, 2015). Some pharmacological effects of *Boswellia serrata* are described below.

### 2. Analgesic And Antiinflammatory Effect

Anti-inflammatory effects of BA and its derivatives are formed by inhibition of lipoxigenase (LOX) (Eshaghian *et al.*, 2019; Singh *et al.*, 2008), nitric oxide synthase, cyclooxygenase-2 and various prostaglandins (Eshaghian *et al.*, 2019). *Boswellia* preparations inhibit 5-LOX and prevent the release of leukotrienes (Al-Yasiry and Kiczorowska, 2016; Singh *et al.*, 2008). AKBA is the most potent inhibitor of 5-LOX, an enzyme responsible for inflammation (Prabhavathi *et al.*, 2014).

Lipopolysaccharide (LPS) administration causes atherosclerotic lesion development and inflammatory responses in apolipoprotein deficient (apoE - / -) mice. These LPS-treated mice were treated with AKBA and showed a 50% reduction in lesion size compared to the control group. Plant resins of the *Boswellia* family have been reported to be alternatives to chronic inflammatory diseases such as atherosclerosis (Cuaz-Pérolin *et al.*, 2008).

A study has been conducted on mice to determine whether systemic effects of BA are also effective in topical use. Arachidonic acid and croton oil-induced mouse ear edema, carrageenan-induced rat paw edema and adjuvant-induced arthritis in rats have been tested. BA containing ointment was applied topically in these models and it was seen that this ointment reduces edema and relieves discomfort (Singh *et al.*, 2008).

A recent study investigated the efficacy and safety of Opera® supplementation in patients with chemotherapy-induced peripheral neuropathy (CIPN). Opera® (GAMFARMA srl, Milan, ITALY) is a commercial product containing 240 mg alpha lipoic acid



(ALA), 40 mg *Boswellia serrata*, 200 mg methyl sulfonyl methane (MSM) and 20 mg Bromelain. Opera® was tested in 25 adult CIPN patients for 12 weeks. The evaluation revealed a decrease in both pain and sensory and motor neuropathic disorder. Opera® was well tolerated by all patients and no side effects or toxic effects were observed in this study. It was observed that treatment improved CIPN symptoms (Desideri *et al.*, 2017). In another study, the analgesic effect of *Boswellia serrata* (Shallaki® 125 mg, 2 capsules) was examined using mechanical pain model in healthy subjects (n = 12). Pain threshold strength and time, pain tolerance strength and time has been reported to increase with the use of *Boswellia serrata* (Prabhavathi *et al.*, 2014).

### 3. Antimicrobial, Antiviral And Antifungal Effect

The antifungal effect of *Boswellia serrata* has been demonstrated in a culture study. *Candida albicans*, *Candida albicans* clinic strain and *Candida kefyr* were used as fungal strains and *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aerius*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus mutans* and *Salmonella typhi* were used as bacterial strains. According to the results of this study, *Boswellia serrata* oleo-gum resin showed both antifungal and antibacterial activity. What is more, it was reported that gram-positive bacteria showed more sensitivity to essential oil than gram-negative bacteria (Gupta *et al.*, 2017).

The antifungal and antimycotoxigenic effects of the essential oil of *Boswellia serrata* leaves were investigated *in vitro* in one study. Its effect was investigated on 15 different fungi in field and storage grain (maize). These mushrooms are *Aspergillus flavus*, *A. fumigatus*, *A. ochraceus*, *A. tamarii*, *A. terreus*, *A. brassicicola*, *A. geophila*, *Fusarium equiseti*, *F. udum*, *F. verticillioides*, *F. lateritium*, *F. oxysporum*, *Penicillium citrinum*, *P. expansum*, *Curvularia tetramera*. The antifungal activity of this extract was evaluated in terms of percent inhibition and growth of micelle growth. This study showed that the extract significantly inhibited mycelial growth and mycotoxin production, such as aflatoxin B<sub>1</sub> and Fumonisin B<sub>1</sub>, in a dose-dependent manner. In addition, the content of ergosterol (the main sterol component of the fungal cell membrane) in the plasma membrane of fungi such as *A. flavus* and *F. verticillioides* was inhibited by this extract. According to this study, *Boswellia serrata* leaf extract showed antifungal and antimycotoxigenic activity (Venkatesh *et al.*, 2017).

BSE and  $\beta$ -BA ( $\beta$ -boswellic acid) inhibited the clinical isolates of wild-type and HSV-1 at approximately 10 and 30  $\mu$ g / ml, respectively in the experiment. It was found that the inhibitory effect was significant at 1 hour post-infection, and this effect was shown to be effective up to 4 hours. As a result, it has been shown that BSE and BA can be used in skin infections caused by HSV through early stage inhibition of HSV-1 replication (Goswami *et al.*, 2018).

### 4. Treatment of Osteoarthritis, Rheumatoid Arthritis and Musculoskeletal Diseases

Education and daily life activities given to the patient, exercise and movement therapies, physical therapy methods, balneotherapy, intraarticular injections, oral and topical drugs, surgical methods, alternative and complementary medicine were included on the basis of osteoarthritis treatment (Tuncer *et al.*, 2012). In clinical trials, the effects of BSE have been investigated by biochemical parameters, inflammatory mediators and histological studies in the joints. It was observed that BSE uptake decreased the level of inflammatory mediators such as IL-1 $\beta$ , IL-6, TNF- $\alpha$ , IL-10, interferon- $\gamma$  (IFN- $\gamma$ ), PGE<sub>2</sub>, and biochemical parameters such as articular elastase, myelo peroxidase, nitric oxide, glutathione and superoxide dismutase. Achilles tendonitis and epicondylitis are commonly encountered in daily life. In a review, a study of 60 patients (30 with Achilles tendonitis and 30 with epicondylitis) was mentioned. Accordingly, physical therapy was received to all patients. Fifteen patients with Achilles tendonitis and epicondylitis were treated with 250 mg Casperome® together with physical therapy. VAS was evaluated 30 days after the start of the study. Patients with Casperome® and physical therapy had a lower pain score than patients with physical therapy alone (Riva *et al.*, 2017).

The product H15, which contains 400 mg extract of *Boswellia serrata* gummi resin, has been reported to be effective in patients with rheumatoid arthritis. The effects of this product were compared with placebo in more than 260 patients perorally. Compared to placebo in patients receiving H15 product, swelling and pain in the joints decreased, morning eclipse and the desire and rate of analgesic anti-inflammatory drugs were found to be reduced (Etzel, 1996).

One study included 52 (25 Casperome® group, 27 control group) young rugby players with acute knee pain and inflammation. Parameters related to osteo-muscle pain and inflammation, such as pain-free walking distance, minimal joint effusion, structural damage, anterior knee thermal imaging, visual analog scale for pain, and measurements of joint health and function were evaluated at baseline and after 4 weeks of treatment. According to the results, significant beneficial effects were observed in the Casperome® group. It was proposed that Casperome® supplementation may represent an effective and safe, integrated approach to the treatment of osteo-muscular pain and inflammation (Franceschi *et al.*, 2018). Another study on this subject included 56 patients (26 of whom were Phytoproflex®) who received the best standard treatment with knee osteoarthritis. Patients receiving Phytoproflex® reported a significant reduction in pain and a significant improvement in fitness scale, indicating that fitness could perform normal daily tasks after 4 weeks. In addition, the change in painless walking distance was found to be significantly improved compared to the control group (Belcaro *et al.* 2018). In addition, it has been reported that osteoarthritis treatment improves the efficacy, probably due to the synergistic effects of curcumin and boswellik acid (Haroyan *et al.*, 2018).

### 5. Importance of *Boswellia serrata* in Asthma Treatment

When looking at the pathology of asthma, various immune cells (T lymphocytes, macrophages, neutrophils and eosinophils), cytokines (IL-4, IL-5, IL-6, TNF- $\alpha$ ) and chemokines play a role. Various data suggest that 5-LOX has an effective role in the onset and progression of airway inflammation (Yugandhar *et al.*, 2018). Inhalation and consumption of *Boswellia olibanum* have been reported to reduce the risk of asthma (Al-Yasiry and Kiczorowska, 2016). In a study of 32 subjects with asthma, 18 subjects received Casperome® (500 mg / day) in addition to their current medical treatment over a 4 week period. Others are in the control group. It is shown to decrease in the number of daily inhalation of individuals taking Casperome® 500 mg / day (Ferrara *et al.*, 2015).



The effects of *Boswellia serrata* gum resin and Aegle marmelos fruit extracts in a 1: 1 ratio called LI13109F (AlvioLife®) (also called Respikor) were investigated in asthma patients. The patients were divided into two groups and given 200 mg AlvioLife® for 56 days. Patients were evaluated on planned days with criteria such as bronchial asthma, difficulty in breathing, wheezing, cough, shortness of breath, mucus secretion status and difficulty in activities with AlvioLife® (n: 18) and placebo (n: 18) treatment. During the treatment, Alviolife® supplementation improved quality of life compared to placebo. According to the study, Alviolife® treatment has been shown to increase serum IFN- $\gamma$  secretion and decrease IL-4 secretion compared to placebo. In the same study, another *in vitro* examination was performed using rat tissue. According to this; said herbal mixture synergistically inhibited 5-LOX and regulated 5-LOX activator protein expression (Yugandhar *et al.*, 2018).

## 6. Result

*Boswellia* gum resin is considered to be a safe, effective, natural and economic potential cytoprotective agent (Yusif *et al.*, 2016). It has been shown that it has various pharmacological effects (antiulcer, antiinflammatory, analgesic, antioxidant). Therefore, it may be promising for chronic anti-inflammatory diseases such as asthma, osteoarthritis and rheumatoid arthritis. However, it should be monitored for effectiveness and safety.

## 7. References

- ATAMAN, A. (2010). Dünden Bugüne Kündürün Tedavideki Yeri. *Osmanlı Bilimi Araştırmaları*, 12 (1), 61-66. Retrieved from <http://dergipark.org.tr/iuoba/issue/1201/14133>
- AL-YASIRY, A. R. M., & KICZOROWSKA, B. (2016). Frankincense-therapeutic Properties. *Advances in Hygiene & Experimental Medicine/Postepy Higieny i Medycyny Doswiadczalnej*, 70.
- BELCARO, G., DUGALL, M., LUZZI, R., HOSOI, M., LEDDA, A., FERAGALLI, B., ... & GIACOMELLI, L. (2018). Phytoproflex®: Supplementary Management of Osteoarthritis: A Supplement Registry. *Minerva Med*, 109, 88-94.
- CUAZ-PÉROLIN, C., BILLIET, L., BAUGÉ, E., COPIN, C., SCOTT-ALGARA, D., GENZE, F., BUCHELE, B., SYROVETS, T., SIMMET, T., ROUIS, M. (2008). Antiinflammatory and Antiatherogenic Effects of the NF- $\kappa$ B Inhibitor Acetyl-11-Keto- $\beta$ -Boswellic Acid in LPS-Challenged ApoE<sup>-/-</sup> Mice. *Arteriosclerosis, Thrombosis and Vascular Biology*, 28 (2), 272-277.
- DESIDERI, I., FRANCOLINI, G., BECHERINI, C., TERZIANI, F., PAOLI, C. D., OLMETTO, E., ... & GRETO, D. (2017). Use of an Alpha Lipoic, Methylsulfonylmethane and Bromelain Dietary Supplement (Opera®) for Chemotherapy-induced Peripheral Neuropathy Management, A Prospective Study. *Medical Oncology* 34(3), 46.
- DOGAN, Z. and SARACOGLU, I. (2017). *Boswellia serrata*. O. DEMIREZER, T. ERSOZ, I. SARACOGLU, B. SENER, A. KOROGLU, F. N. YALCIN (Ed.), *FFD Monografileri Bitkiler ve Etkileri* içinde (s. 171-183). Ankara: Akademisyen Kitabevi.
- DU, Z., LIU, Z., NING, Z., LIU, Y., SONG, Z., WANG, C., LU, A. (2015). Prospects of Boswellic Acids as Potential Pharmaceuticals. *Planta Med*, 81, 259-271.
- ESHAGHIAN, R., MAZAHARI, M., GHANADIAN, M., ROUHOLAMIN, S., FEIZI, A., BABAEIAN, M. (2019). The Effect of Frankincense (*Boswellia serrata*, oleoresin) and Ginger (*Zingiber officinale*, rhizoma) on Heavy Menstrual Bleeding: A Randomized, Placebo-controlled, Clinical Trial. *Complementary Therapies in Medicine*, 42, 42-47.
- ETZEL, R. (1996). Special Extract of *Boswellia serrata* (H 15) in the Treatment of Rheumatoid Arthritis. *Phytomedicine*, 3(1), 91-94.
- FERRARA, T., DE VINCENZIIS, G., & DI PIERRO, F. (2015). Functional Study on *Boswellia* Phytosome as Complementary Intervention in Asthmatic Patients. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, 19(19), 3757-3762.
- FRANCESCHI, F., TOGNI, S., BELCARO, G., DUGALL, M., LUZZI, R., LEDDA, A., ... & GIACOMELLI, L. (2016). A Novel Lecithin Based Delivery form of Boswellic acids (Casperome®) for the Management of Osteo-muscular pain: a Registry Study in Young Rugby Players. *Eur Rev Med Pharmacol Sci*, 20(19), 4156-4161.
- GOSWAMI, D., MAHAPATRA, A. D., BANERJEE, S., KAR, A., OJHA, D., MUKHERJEE, P. K., CHATTOPADHYAY, D. (2018). *Boswellia serrata* Oleo-gum-resin and  $\beta$ -boswellic acid Inhibits HSV-1 Infection *in vitro* Through Modulation of NF- $\kappa$ B and p38 MAP Kinase Signaling. *Phytomedicine*, 51, 94-103.
- GUPTA, M., ROUT, P. K., MISRA, L. N., GUPTA, P., SINGH, N., DAROKAR, M. P., SAIKIA, D., SINGH, S. C., BHAKUNI, R. S. (2017). Chemical Composition and Bioactivity of *Boswellia serrata* Roxb. Essential Oil In Relation to Geographical Variation. *Plant Biosystems*, 151 (4), 623-629.
- HAROYAN, A., MUKUCHYAN, V., MKRTCHYAN, N., MINASYAN, N., GASPARYAN, S., SARGSYAN, A., ... & HOVHANNISYAN, A. (2018). Efficacy and Safety of Curcumin and Its Combination With Boswellic Acid in Osteoarthritis: A Comparative, Randomized, Double-blind, Placebo-controlled Study. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 18(1), 7.
- PRABHAVATHI, K., CHANDRA, U. S. J., SOANKER, R., & RANI, P. U. (2014). A Randomized, Double blind, Placebo Controlled, Cross Over Study to Evaluate the Analgesic Activity of *Boswellia serrata* in Healthy Volunteers Using Mechanical Pain Model. *Indian Journal of Pharmacology*, 46(5), 475.



- RIVA, A., ALLEGRINI, P., FRANCESCHI, F., TOGNI, S., GIACOMELLI, L., EGGENHOFFNER, R. (2017). A Novel Boswellic Acids Delivery Form (Casperome®) In The Management of Musculoskeletal Disorders: A Review. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 21, 5258-5263.
- SINGH, S., KHAJURIA, A., TANEJA, S. C., JOHRI, R. K., SINGH, J., & QAZI, G. N. (2008a). Boswellic acids: A Leukotriene Inhibitor Also Effective Through Topical Application In Inflammatory Disorders. *Phytomedicine*, 15(6-7), 400-407.
- TUNCER, T., CAY, H. F., KACAR, C., ALTAN, L., ATIK, O. Ğ., AYDIN, A. T., AYHAN, F. F., CÖREKÇİ YANIK, B., DURMAZ, B., ESKİYURT, N., GENÇ, H., GOKCE KUTSAL, Y., GUNAYDIN, R., HEPGULER, S., HIZMETLİ, S., KAYA, T., KURTAIS, Y., OLMEZ, N., SARIDOGAN, M., SINDEL, D., SONEL TUR, B., SUTBEYAZ, S., SENDUR, O. F., UGURLU, H., UNLU, Z. (2012). Diz Osteoartrit Tedavisinde Kanıtı Dayalı Öneriler: Türkiye Romatizma Araştırma ve Savaş Derneği Uzlaşı Raporu. *Turk J Rheumatol*, 27 (1), 1-17.
- VENKATESH, H. N., SUDHARSHANA, T. N., ABHISHEK, R. U., THIPPESWAMY, S., MANJUNATH, K., MOHANA, D. C. (2017). Antifungal and Antimycotoxigenic Properties of Chemically Characterised Essential Oil of *Boswellia serrata* Roxb. ex Colebr. *International Journal of Food Properties*, 20 (2), 1856-1868.
- YUGANDHAR, P., RAO, K. M., SENGUPTA, K. (2018). A Novel Herbal Composition Containing Extracts of *Boswellia serrata* Gum resin and *Aegle marmelos* Fruit Alleviates Symptoms of Asthma in a Placebo Controlled Double-Blind Clinical Study. *Phytotherapy Research*, 32, 140-150.
- YUSIF, R. M., HASHIM, I. I. A., MOHAMED, E. A., & BADRIA, F. A. E. (2016). Gastroretentive Matrix Tablets of *Boswellia* Oleogum Resin: Preparation, Optimization, In Vitro Evaluation, and Cytoprotective Effect on Indomethacin-induced Gastric Ulcer in Rabbits. *Aaps Pharmscitech*, 17(2), 328-338.
- ZAKI, A. A., HASHISH, N. E., AMER, M. A., LAHLOUB, M. F. (2014). Cardioprotective and antioxidant effects of oleogum resin “Olibanum” from *Boswellia carteri* Birdw. (Bursaceae). *Chinese Journal of Natural Medicines*, 12 (5), 345-350.



## THE ANTIDIABETIC AND CARDIOPROTECTIVE EFFECTS OF ECKLONIA CAVA

Elif Taşdemir

Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmakoloji A.B.D. Eskişehir, Türkiye

eliftsdmr42@gmail.com

### Abstract

One of the richest sources of bioactive compounds in nutraceutical and pharmaceutical fields is edible algae *Ecklonia cava* (*E. cava*), which has recently attracted attention. *E. cava* is a brown algae grown abundantly at the coast of Korea and Japan. Polyphenolic compounds, known as phlorotannins, are abundant in its content. There are some evidences that these compounds have biological effects such as antioxidant, antiproliferative, antiviral, antiinflammatory, antihypertensive, cardioprotective and antidiabetic activities.

According to World Health Organization data, more than 400 million people worldwide are diabetic. Although there are antidiabetic drugs used in the treatment, new treatment methods have continued to be developed due to their side effects. Studies on *E.cava* extracts have shown that it stimulates insulin secretion, inhibits hepatic glucose production and absorption, improves endothelial cell death and blood circulation. This suggests that *E. cava* has the potential to have a new therapeutic approach for diabetes and cardiovascular diseases. Antidiabetic, cardioprotective effects and possible mechanisms of action of *E.cava* are presented based on evidence in this study.

**Keywords:** *Ecklonia cava*, Antidiabetic Effect, Cardioprotective Effect, Phlorotannins

### 1. Introduction

*Ecklonia cava* (*E. cava*) is a brown algae growing on the coast of Japan and Korea (Lee *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2018; Yoon and Jun, 2017; You *et al.*, 2015). This plant is used as a foodstuff (Lee *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2018; Venkatesan *et al.*, 2019; You *et al.*, 2015), animal feed (Park *et al.*, 2018; Venkatesan *et al.*, 2019), fertilizer (Park *et al.*, 2018) and in traditional medicine (Park *et al.*, 2018; You *et al.*, 2015). Polyphenolic compounds called phlorotannins are abundant in the plant (Lee and Jeon, 2015; Lee *et al.*, 2012; Wijesekara *et al.*, 2010). There are some evidences that these compounds have biological effects such as antioxidant, antiproliferative, antiviral, anti-inflammatory, antihypertensive and antidiabetic (Wijesekara *et al.*, 2010).

### 2. Antidiabetic Effect of *E. cava*

Diabetes is one of the most common critical metabolic illness. This disease is characterized by impaired insulin secretion from the pancreas, insulin resistance and chronic hyperglycemia. (Kim, 2012). Type 2 diabetes leads to serious complications characterized by hypertension, retinopathy, renal failure and heart disease due to high blood sugar levels (Park *et al.*, 2018). Although there are antidiabetic drugs used in the therapy, new treatment methods continue to be developed due to the side effects of these drugs. (Lee and Jeon, 2015).

$\alpha$  - glucosidase (maltase), a hydrolase enzyme (Park *et al.*, 2018), plays an critical role in the conversion of disaccharides and oligosaccharides to glucose. The use of inhibitors of this enzyme is one of the therapeutic approaches to reducing postprandial hyperglycemia. They play a key role in disease control by delaying carbohydrate digestion and monosaccharide absorption after a meal (Kim, 2012; Park *et al.*, 2018; You *et al.*, 2015). Therefore, it is considered a good target for developing drugs in the treatment of type 2 diabetes. The use of  $\alpha$  - glucosidase inhibitors (miglitol, voglibose, acarbose and nojirimisin) in diabetes is limited due to side effects such as diarrhea, abdominal pain (Park *et al.*, 2018; You *et al.*, 2015), bloating and nausea - vomiting.

A recent study evaluated the inhibition of the catalytic reaction of  $\alpha$  - glucosidase with minor phlorotannins derived from *E. cava*. These compounds have been reported to exhibit inhibitory activity *in vitro*. It has been reported to while 2 - phloroeckol, one of the phlorotannins, has a non-competitive effect by settling on both the free enzyme and substrate-bound enzyme. 8,8' - bieckol and 2 - O - (2,4,6-trihydroxyphenyl) - 6,6' - bieckol compounds have a competitive effect only by docking on free enzyme (Park *et al.*, 2018). On the other hand; the accumulation of sorbitol in the cells causes diabetes complications such as cataract, neuropathy and retinopathy. In connection with this, it has been reported that phlorotannins are effective inhibitors of aldose reductase, which catalyzes glucose to sorbitol (Wijesekara *et al.*, 2010).

Regulation of postprandial hyperglycemia is thought to be important in the treatment of diabetic patients and in the prevention of cardiovascular complications. In one study, the effect of phlorofucofuroeckol A, a phlorotannin strain isolated from *E. cava*, was examined in mice (normal and streptozotocin-induced diabetic mice). The results of this study showed that phlorofucofuroeckol A is a potent  $\alpha$  - glucosidase and  $\alpha$  - amylase inhibitor (*in vitro*) and can alleviate postprandial hyperglycemia caused by starch (*in vitro*). These inhibitory activities of Phlorofucofuroeckol A were found to be higher (even at lower concentrations) than that of acarbose. The increase in postprandial blood glucose levels was significantly higher in the Phlorofucofuroeckol A group than in the control group in both diabetic and normal mice. (You *et al.*, 2015). In addition, it was shown that the expression of sodium dependent



glucose transporter 1 protein was down - regulated (31.4% reduction) in brushy surface membrane vesicles by *E. cava* (200 µg / mL). (Kim, 2012).

The first clinical trial of *E. cava* was conducted in 2015. In this study, the effects of 12-week supplementation of a dieckole-rich extract (dieckol-1500 mg / day-500 mg 3x1) obtained from *E. cava* were investigated. In the efficacy and safety study, 80 pre-diabetic individuals (fasting plasma glucose level; 100-180 mg / dL) were included. According to the results; postprandial glucose levels were significantly decreased compared to placebo group. Insulin and C - peptide levels were also decreased, but no differences were found between the dieckol and placebo groups. Therefore, it is possible that this extract may reduce insulin resistance. In addition, no adverse effects were observed during the use of dieckol consumption and biochemical and hematological parameters were maintained within the normal interval (Lee and Jeon, 2015).

15 to 20% of individuals with obesity become diabetic when beta-cells lose their compensatory ability. Therefore, it has been stated that an approach to the prevention and treatment of diabetes may be increased beta cell mass. Insulin deficiency causes lipolysis in adipose tissue, leading to hyperlipidemia and fatty liver. 0%, 3% and 5% *E. cava* diet were administered the normal and diabetic mice (streptozotocin-induced) for 4 weeks. It has been emphasized that, while *E. cava* administration increased serum insulin levels in diabetic mice in a dose-dependent manner, it did not affect serum glucose and insulin in normal mice. *E. cava*-supported diabetic mice have been reported to show significant improvement in histological changes in beta – cells in the pancreas. It was observed that increased islet size and less degenerative color change compared to diabetic control group. What is more, oral glucose tolerance test was also performed. According to the test results, 3% and 5% of the addition of *E. cava* showed a significant dose-dependent decrease at fasting blood glucose levels in diabetic mice. (Kim and Kim, 2012).

Glucose-induced insulin secretion was examined in a hyperglycemic state (16 mM) in an *in vitro* study using pancreatic beta-islet cells. *E-cava*-enhanced glucose-induced insulin secretion peaked at 50 µg / mL *E. cava* extract in the medium and was shown to be significantly reduced at *E. cava* concentrations higher than 50 µg / mL. (Kim and Kim, 2012). In another *in vitro* study; it has been founded, insulin secretion increased 2.9 fold in the control group, and 10.4 fold in the *E. cava* group compared to 3 mM glucose medium in the presence of 16 mM glucose (Kim, 2012). In addition, it has been shown that the concentration of glycosylated hemoglobin (HbA1c) in the blood is significantly reduced by *E. cava* administration in mice. (Lee *et al.*, 2012)

### 3. Cardioprotective Effects of *E. cava*

Obesity paves the way for the development of diseases such as diabetes, cardiovascular diseases and atherosclerosis. A study was conducted to assess the impact of *E. cava* on obesity triggered by a high-fat (60%) diet (HFD) in mice. In this study, the efficacy of *E. cava* from Jeju and Gijang (G-CA) was also compared. It was reported that G - CA showed to reduce body fat, hyperglycemia and a reduction in body weight gain of up to 40% (Park *et al.*, 2012). According to the results; it is possible that the part responsible for the antidiabetic effect of G - CA is polyphenolic compounds. In addition; triglyceride, total cholesterol and low-density cholesterol were suppressed dose-dependent manner in both normal and diabetic mice with *E. cava* supplementation. (Kim and Kim, 2012).

According to the results of histological research in the liver; diabetic control group showed the accumulation of hepatic lipid droplets and severe steatosis compared to the normal control group showing normal hepatic histology. A dose-dependent decrease in lipid droplets showing morphological liver status similar to that in the normal group was observed in *E. cava*-supported groups. (Park *et al.*, 2012). In one study, flavourzyme digest of *E. cava* was reported to be a potent angiotension converting enzyme inhibitor with an IC<sub>50</sub> of 0.3 µg/ml *in vitro*. (Athukorala and Jeon, 2005).

An *in vivo* study (doxorubicin (DOX) in-induced rat model) supporting the cardioprotective effects of phlorotannins was also conducted. Here, *E. cava* extract (FDA-1995-S-0039-0179) Seapolynol (SPN), approved by the Food and Drug Administration in the USA in 2008, was also used. According to the study; less myofibrillary damage was observed in the DOX + low-dose SPN group than in the DOX group. According to echocardiography evaluation; the left ventricular mass index did not increase compared to the control in the DOX + high-dose SPN group, but was significantly decreased compared to the DOX group. (Ahn *et al.*, 2017). It has been stated that blood circulation disorders such as hyperlipidemia and arteriosclerosis cannot be easily treated with dietary supplements, but can be alleviated. Pirogallol-phloroglucinol-6,6-bieckol (PPB) was administered orally for four weeks in two mouse models (diet-related obese model and diet-related hypertension model). It has been found that PPB significantly improves blood circulation by reducing adhesion molecule expression, endothelial cell death, excessive proliferation and migration of vascular smooth muscle cell (VSMC), blood pressure, lipoprotein and cholesterol levels. According to the results; it has been reported that PPB is a worthy active compound among phlorotannins and has the potential to be used in effective foods to improve blood circulation (Son *et al.*, 2019).

### 4. Conclusion

As a results; the products obtained from *E. cava*, rich in bioactive compounds, are an encouraging anti-diabetic agent or pharmaceutical source that will help improve quality of life for diabetic patients. What's more, I think that consumption of phlorotannins - rich foods may be beneficial in the treatment of diabetes and prophylaxis of cardiovascular diseases in light of the studies. However, preclinical and clinical studies about *E. cava* are needed.

### 5. References

AHN, H. S., LEE, D. H., KIM, T. J., SHIN, H. C., & JEON, H. K. (2017). Cardioprotective Effects of a Phlorotannin Extract Against Doxorubicin-Induced Cardiotoxicity in a Rat Model. *Journal of Medicinal Food*, 20(10), 944-950.



- ATHUKORALA, Y., & JEON, Y. J. (2005). Screening for Angiotensin 1-Converting Enzyme Inhibitory Activity of *Ecklonia cava*. *Preventive Nutrition and Food Science*, 10(2), 134-139.
- KIM, H. K. (2012). *Ecklonia cava* Inhibits Glucose Absorption and Stimulates Insulin Secretion in Streptozotocin-Induced Diabetic mice. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012
- KIM, M. J., & KIM, H. K. (2012). Insulinotrophic and Hypolipidemic Effects of *Ecklonia cava* in Streptozotocin-Induced Diabetic Mice. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 5(5), 374-379.
- LEE, S. H., & JEON, Y. J. (2015). Efficacy and Safety of a Dieckol-Rich Extract (AG-dieckol) of Brown Algae, *Ecklonia cava*, in Pre-Diabetic Individuals: A Double-Blind, Randomized, Placebo-Controlled Clinical Trial. *Food&Function*, 6(3), 853-858.
- LEE, S. H., MIN, K. H., HAN, J. S., LEE, D. H., PARK, D. B., JUNG, W. K., ... & JEON, Y. J. (2012). Effects of Brown Alga, *Ecklonia cava* on Glucose and Lipid Metabolism in C57BL/KsJ-db/dbmice, A Model of Type 2 Diabetes Mellitus. *Food and Chemical Toxicology*, 50(3-4), 575-582.
- PARK, S. R., KIM, J. H., JANG, H. D., YANG, S. Y., & KIM, Y. H. (2018). Inhibitory Activity of Minor Phlorotannins From *Ecklonia cava* on  $\alpha$ -Glucosidase. *Food Chemistry*, 257, 128-134.
- PARK, E. Y., KIM, E. H., KIM, M. H., SEO, Y. W., LEE, J. I., & JUN, H. S. (2012). Polyphenol-rich Fraction of Brown Alga *Ecklonia cava* Collected From Gijang, Korea, Reduces Obesity and Glucose Levels in High-fat Diet-induced Obese Mice. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012.
- SON, M., OH, S., LEE, H. S., RYU, B., JIANG, Y., JANG, J. T., ... & BYUN, K. (2019). Pyrogallol-Phloroglucinol-6, 6'-Bieckol from *Ecklonia cava* Improved Blood Circulation in Diet-Induced Obese and Diet-Induced Hypertension Mouse Models. *Marine Drugs*, 17(5), 272.
- VENKATESAN J, KEEKAN, K.K., ANIL, S., BHATNAGAR, I., KIM, S.K. (2019). Phlorotannins. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 3, 515-527.
- YOON, J. Y., CHOI, H., & JUN, H. S. (2017). The Effect of Phloroglucinol, a Component of *Ecklonia cava* Extract, on Hepatic Glucose Production. *Marine Drugs*, 15(4), 106.
- YOU, H. N., LEE, H. A., PARK, M. H., LEE, J. H., & HAN, J. S. (2015). Phlorofucofuroeckol A Isolated from *Ecklonia cava* Alleviates Postprandial Hyperglycemia in Diabetic Mice. *European Journal of Pharmacology*, 752, 92-96.
- WIJESEKARA, I., YOON, N. Y., & KIM, S. K. (2010). Phlorotannins from *Ecklonia cava* (Phaeophyceae): Biological Activities and Potential Health Benefits. *Biofactors*, 36(6), 408-414.





# TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ BİYOLOJİK ARITILMASINDA *ZOSTERA MARINA* L. DENİZ ÇAYIRININ KULLANIMI

Fatih Deniz<sup>1\*</sup>, Elif Tezel Ersanlı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Harran University, Bozova Vocational School, Department of Environmental Protection

f\_deniz@outlook.com

<sup>2</sup>Sinop University, Faculty of Arts and Science, Department of Biology

eersanli@sinop.edu.tr

\* Corresponding Author

## 1. Giriş

Sentetik boyalar, genellikle kompleks aromatik moleküler yapıya sahip organik bileşiklerdir ve hem biyota hem de çevre sağlığına ciddi zararlı etkileri olan kararlı kirletici kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedirler [1]. Sentetik azo grubu boyalar, kağıt, tekstil, deri ve gıda gibi birçok endüstriyel faaliyetlerde renklendirici ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama işlemi sırasında, proses sularında önemli oranlarda (%10-15) bağlanmamış formda boya kaldığı tahmin edilmektedir ve bu yüzden de büyük hacimlerde renkli endüstriyel atıksu oluşturulmaktadır. Bu nedenle, sentetik boyaların alıcı su sistemlerine deşarj edilmeden önce atıksulardan arındırılması, oldukça önemli bir konudur.

Biyosorpsiyon teknolojisi, yüksek performansı, düşük işletme maliyeti ve tasarım ve işletim kolaylığı nedeniyle renkli atıksular için en başarılı arıtım yaklaşımı olarak kabul edilmektedir. Geliştirilmiş gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı gibi yapısal özellikleri nedeniyle aktif karbon, bu arıtım teknolojisinde dünyanın en yaygın kullanılan materyalidir. Bununla birlikte, yüksek üretim maliyeti ve düşük rejenerasyon kapasitesi, geniş çaplı arıtım uygulamalarında kullanımını kısıtlamaktadır [2]. Aktif karbon kullanımındaki bu tür problemler, bilim insanlarını, alternatif biyosorbent materyali geliştirmeye yönlendirmiştir. Bu nedenle, son zamanlarda, renkli endüstriyel atıksuların biyoremediasyonu için düşük maliyetli ve aynı zamanda yüksek verimli biyosorbent malzemeleri üzerine araştırmalar hız kazanmıştır [3]. *Zostera marina* L., kuzey yarım kürenin ılıman sığ kıyı bölgelerinde bulunan en yaygın deniz çayırı türüdür. *Z. marina* L. çayırılık alanlarından kaynaklanan yapraksı atıklar, kıyı şeridi boyunca büyük miktarlarda birikmekte ve özellikle turistik bölgelerde, çevresel, estetik, hijyenik ve sosyoekonomik problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle, bu bitkisel atıklar, genellikle toplanmakta ve yakılmaktadır ki bu da önemli ölçüde kaynak kaybına ve potansiyel çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu çalışmada amacımız, bu atık biyomateryalin kimyasal olarak modifiye edilerek, renkli endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımı için yeşil nesil alternatif bir biyosorbent materyali olarak kullanılmasıdır. Biyosorbent malzemesinin boya biyosorpsiyon yeteneği, kinetik ve izoterm çalışmaları ile araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Deneysel Materyalleri

*Z. marina* L. deniz çayırının doğal atıkları, Sinop kıyı şeridinden toplanmıştır. Bu atık biyolojik materyaller, üzerlerindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması için önce musluk suyuyla, ardından da birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra sabit bir ağırlığa ulaşana kadar bir fırında kurutulmuştur. Materyaller, bir laboratuvar öğütücüsü kullanılarak parçalanmış ve 0,5 mm'lik standart bir elekten geçirilmiştir. Elde edilen örnekten 1 g alınarak, 0,3 M NaOH (100 mL) çözeltisi içine konulmuş ve bir manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat boyunca yavaş bir şekilde karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda fazla kimyasal maddenin giderilmesi için örnek, distile su ile iyice yıkanmış ve yukarıda bahsedildiği şekilde tekrar kurutulmuştur. Elde edilen final ürün, biyosorpsiyon analizleri için bir cam şişede muhafaza edilmiştir.

Basic red 46, lokal bir tekstil fabrikasından (Gaziantep) temin edilmiş ve renkli bir endüstriyel atıksuyu simüle etmek için tipik bir model sentetik azo boya olarak kullanılmıştır. Distile su kullanılarak bir stok boya çözeltisi (1 mg L<sup>-1</sup>) hazırlanmış ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir. Deneysel çözeltileri, stok solüsyonun dilüsyonuyla hazırlanmıştır. Her bir test çözeltisinin başlangıç pH'sı, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri (0,1 mol L<sup>-1</sup>) kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar, analitik saflığa sahiptir.

### 2.2. Deneysel Çalışmalar

Biyosorpsiyon çalışmaları, kesikli deney tekniği kullanılarak 100 mL basic red 46 solüsyonu içeren bir seri konik deney şişesi ile gerçekleştirilmiştir. Şişeler, oda sıcaklığında istenen temas süreleri için bir orbital çalkalayıcı kullanılarak 150 rpm'lik sabit bir hızla çalkalanmıştır. Daha sonra, deney ortamından yaklaşık 1-2 mL numune alınmış ve santrifüjlenmiştir. Numunelerdeki boya konsantrasyonu, 530 nm dalga boyunda bir UV-vis spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir. Biyosorbent tarafından tutulan boya miktarı ( $q_t$  ve  $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), aşağıda belirtilen kütle denkliği eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$



$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

Burada,  $C_0$ ,  $C_i$  ve  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sırası ile başlangıçta, herhangi bir  $t$  zamanında ve denge durumundaki boya konsantrasyonlarını,  $V$  (L), solüsyon hacmini ve  $M$  (g), biyosorbent kütlelerini göstermektedir. Biyosorpsiyon prosesi üzerine, pH (4-8), biyosorbent miktarı (10-30 mg), boya konsantrasyonu ( $10\text{-}30 \text{ mg L}^{-1}$ ) ve temas süresi (0-360 dk.) gibi işletme değişkenlerin etkileri, bu deney sistemi kullanılarak incelenmiş ve klasik optimizasyon yöntemi ile optimize edilmiştir.

### 2.3. Biyosorpsiyon Sisteminin Modellenmesi

Biyosorpsiyon sisteminin kinetiksel modellenmesi, yalancı birinci merteye [4], yalancı ikinci merteye [5], Elovich [6] ve parçacık içi difüzyon [7] modelleriyle yapılmıştır. Bu modellerin matematiksel formları sırası ile şöyledir:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

Burada,  $k_1$  ( $\text{dk}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ) ve  $k_p$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ ), sırasıyla yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve parçacık içi difüzyon modellerinin biyosorpsiyon hız sabitlerini,  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ), başlangıç biyosorpsiyon hızını,  $\beta$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) desorpsiyon sabitini ve  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), sınır tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir.

Biyosorpsiyon denge verileri, Freundlich [8], Langmuir [9] ve Dubinin-Radushkevich [10] izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir. Kullanılan modellerin matematiksel ifadeleri sırası ile aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

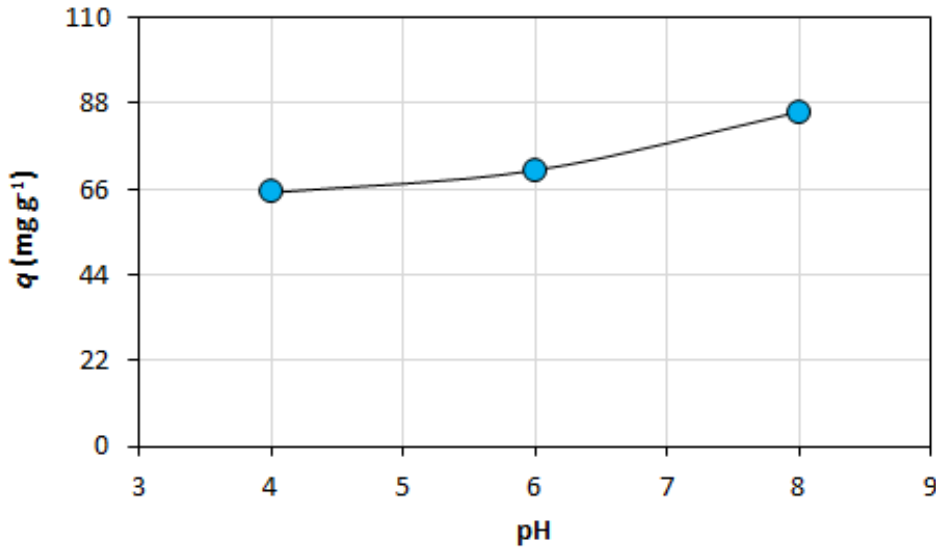
$$q_e = q_m e^{-B \epsilon^2} \quad (9)$$

Burada,  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n_F}$ ) ve  $n_F$  (-), sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitlerini,  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), biyosorbent maksimum boya biyosorpsiyon kapasitesini,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ), biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir denge sabitini,  $B$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ), biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabiti,  $\epsilon$ ,  $RT \ln(1 + (1/C_e))$ 'ye eşit olan Polanyi potansiyelini,  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), evrensel gaz sabitini ve  $T$  (K), mutlak sıcaklığı göstermektedir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. pH'nın Biyosorpsiyon Prosesi Üzerine Etkisi

Şekil 1, pH'nın biyosorpsiyon işlemi üzerine etkisini göstermektedir. Görüldüğü gibi ortam pH'sı, boya biyosorpsiyonunda önemli bir role sahiptir ve maksimum boya giderimi, pH 8 seviyesinde gözlenmiştir. Bu etki, biyosorbent negatif yüklü biyosorpsiyon alanları ile pozitif yüklü boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekim ile açıklanmaktadır. pH arttıkça, biyosorbent yüzeyindeki pozitif yük azalmakta ve negatif yüklü bölgelerin sayısı artmaktadır. Bu durum, elektrostatik çekim gücüne bağlı olarak biyosorbent, boya biyosorpsiyon potansiyelini artırmaktadır [11].

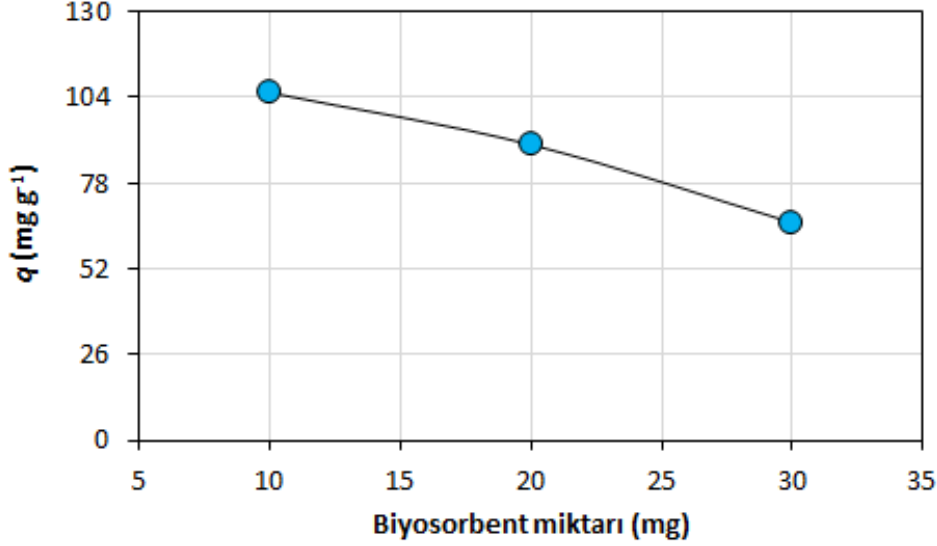


Şekil 1: pH'nın biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi



### 3.2. Biyosorbent Miktarının Biyosorpsiyon İşlemi Üzerine Etkisi

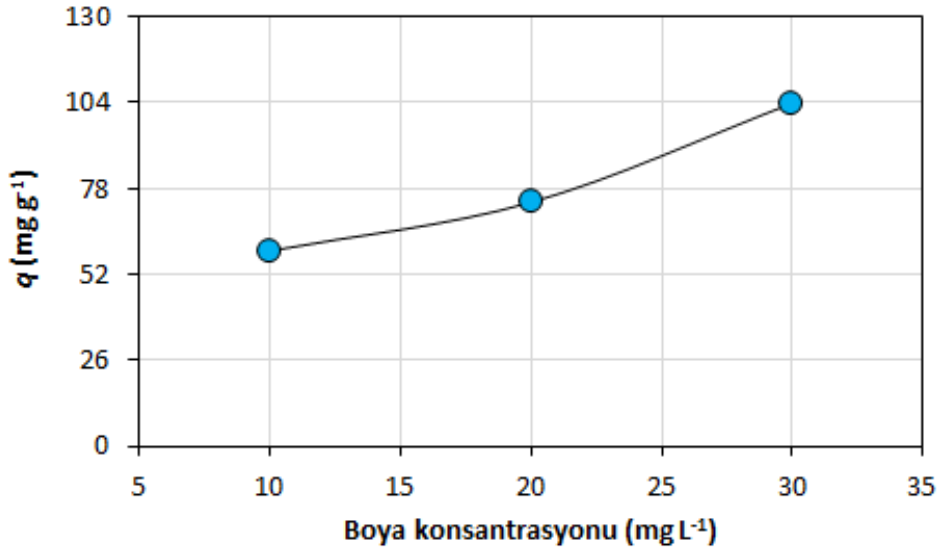
Biyosorbent materyalinin boya biyosorpsiyon verimi, miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil 2’de gösterilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi, artan biyosorbent miktarı ile azalmıştır. Bu azalma, biyosorpsiyon bölgelerinin doymamasına ve/veya biyosorbentün partikül agregasyonuna bağlanmaktadır [12, 13].



Şekil 2: Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon süreci üzerindeki etkisi

### 3.3. Boya Konsantrasyonunun Biyosorpsiyon Süreci Üzerine Etkisi

Şekil 3’te görüldüğü gibi, biyosorbentün boya giderim potansiyeli, artan boya konsantrasyonu ile artmıştır. Bunun nedeni, yüksek boya konsantrasyonunun, biyosorpsiyon ortamı ile biyosorbent arasındaki boya moleküllerinin kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için daha büyük bir itici güç sağlamasıdır [14].

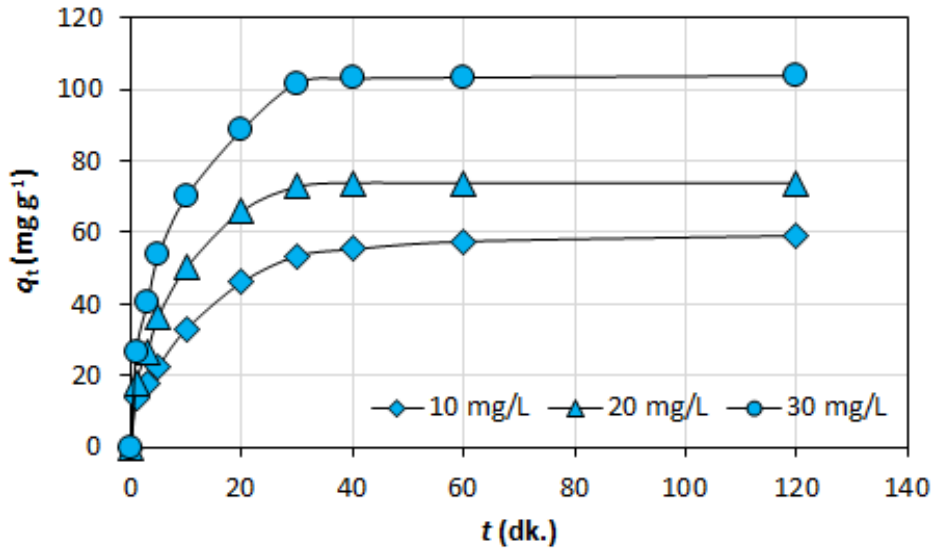


Şekil 3: Boya konsantrasyonunun biyosorpsiyon süreci üzerindeki etkisi

### 3.4. Temas Süresinin Biyosorpsiyon İşlemi Üzerine Etkisi

Şekil 4, değişik boya konsantrasyonlarında boya biyosorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisini göstermektedir. Biyosorbentün boya biyosorpsiyon kapasitesi, zamanla artmış ve daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır. İlk aşamalarda, yüksek boya biyosorpsiyonu, yüksek konsantrasyon gradientinin varlığı ve biyosorbent yüzeyinde bulunan çok sayıda boş alanın yüksek erişilebilirliği ile açıklanmaktadır. Son aşamalarda, düşük biyosorpsiyon hızı, aktif bölgelerin doygunluğuna ve biyosorbent üzerinde ve biyosorpsiyon ortamında bulunan boya molekülleri arasındaki itici kuvvetlerin artışına bağlanmaktadır [2, 15].





Şekil 4: Reaksiyon süresinin biyosorpsiyon süreci üzerine etkisi

### 3.5. Kinetik Modelleme Çalışmaları

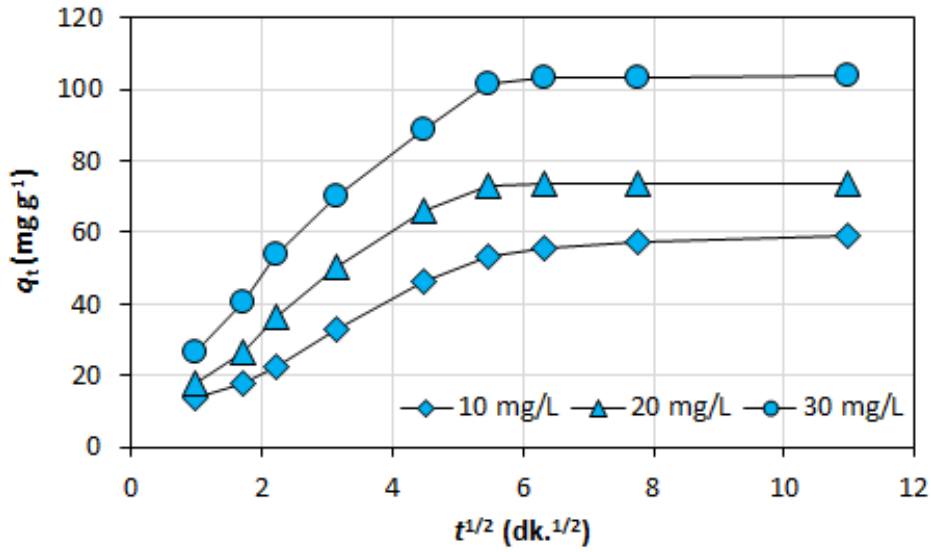
Boya biyosorpsiyon işleminin mekanizmasını ortaya koymak için kinetik veriler, yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak modellenmiştir. Bu modellerin parametreleri ve istatistiksel veriler, Tablo 1'de sunulmuştur. Yüksek  $R^2$  ve düşük SE değerleri göz önünde bulundurulduğunda, yalancı ikinci merteye modeli, boya biyosorpsiyonu deneysel verilerine en iyi uygunluğu sağlamıştır. Bu bulgu, boya biyosorpsiyonunun, kimyasal yüzey reaksiyonun bazlı olduğuna işaret etmektedir [16, 17].

Boya biyosorpsiyon süreci üzerine difüzyon olayının etkisini araştırmak için parçacık içi kütle transfer modeli kullanılmıştır. Bu modelin teorisi, deneysel verileri kullanarak,  $q_t$  ile  $t^{1/2}$  arasında çizilen şeklin doğrusal olması ve elde edilen bu doğrunun orijinden geçmesi durumunda, partikül içi difüzyonun, tek hız kontrol basamağı olmasıdır. Şekil 5'de görüldüğü gibi, bu çalışma için elde edilen şekiller, düz değildir ve orijinden geçmemiştir. Bu sonuçlar, biyosorpsiyon prosesinin, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetilebileceğini göstermiştir [2, 3].

Tablo 1: Biyosorpsiyon kinetik modelleme verileri

Model	Parametre	Değer
Yalancı birinci merteye	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	102,836
	$k_1$ (dk. <sup>-1</sup> )	0,139
	$R^2$	0,9792
	SE	5,285
Yalancı ikinci merteye	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	108,422
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dk. <sup>-1</sup> )	0,002032
	$R^2$	0,9874
	SE	4,119
Elovich	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> dk. <sup>-1</sup> )	13,671
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,073
	$R^2$	0,9120
	SE	10,879
Parçacık içi difüzyon	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	47,007
	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> dk. <sup>-1/2</sup> )	4,156
	$R^2$	0,5684
	SE	24,091





Şekil 5: Partikül içi difüzyon modeli

### 3.6. İzoterm Modelleme Çalışmaları

Biyosorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki etkileşimin doğasını ortaya koymak için deneysel biyosorpsiyon denge verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile modellenmiştir. Bu izoterm modellerinin parametreleri ve  $R^2$  ve SE değerleri, Tablo 2’de gösterilmektedir. İstatistiksel değerlendirme sonuçlarına göre, Freundlich modeli, boya biyosorpsiyonu denge verilerine en iyi uygunluğu göstermiştir. Freundlich izoterm modeli, kirletici biyosorpsiyonunun, biyosorbent heterojen yüzeyinde gerçekleştiğini ve kirletici artırımının, çok basamaklı bir biyosorpsiyon işleminden kaynaklandığını ifade etmektedir [18]. 1 ile 10 aralığındaki  $n_F$  değerleri ve 0 ile 1 aralığındaki  $R_L$  değerleri, boya biyosorpsiyon sisteminin, uygun bir artırım prosesi olduğunu göstermiştir [13]. Diğer taraftan,  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ’den küçük  $E$  değeri, biyosorpsiyon sürecinin, fiziksel mekanizmalar vasıtasıyla kontrol edilebileceğini göstermektedir [19].

Tablo 2: Boya biyosorpsiyon prosesi izoterm modelleme verileri

Model	Parametre	Değer
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n_F}$ )	25,376
	$n_F$ (-)	2,179
	$R^2$	0,9680
	SE	6,077
	Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,114
	$R_L$ (-)	0,226-0,467
	$R^2$	0,9184
	SE	9,710
Dubinin-Radushkevich	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	96,960
	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	0,416
	$R^2$	0,7743
	SE	16,150

## 4. Sonuç

Bu çalışmada, endüstride yaygın bir şekilde kullanılan model bir sentetik azo boya olan basic red 46’nın yeşil nesil alternatif bir biyosorbent materyali olarak kimyasal olarak modifiye edilmiş *Z. marina* L. biyolojik atıklarıyla sulcul ortamdan biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon prosesi, işletme koşullarından önemli ölçüde etkilendirilmiştir. Yalancı ikinci mertebe ve Freundlich



modelleri, boya biyosorpsiyonu deneysel verilerine en iyi uygunluğu sağlamıştır. Sonuçlar, biyosorbent malzemesinin, su ortamından boya giderimi için yüksek bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur.

## 5. Kaynaklar

- [1] Santos, S.C.R. & Boaventura, R.A.R. (2016). Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 1473-1483.
- [2] Li, C., Wang, X., Meng, D. & Zhou, L. (2018). Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of cationic dyes, *Int. J. Biol. Macromol.*, 107, 1871-1878.
- [3] Albadarin, A.B., Solomon, S., Daher, M.A. & Walker, G., (2018). Efficient removal of anionic and cationic dyes from aqueous systems using spent Yerba Mate “*Ilex paraguariensis*”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 82, 144-155.
- [4] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24, 1-39.
- [5] Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 136, 681-689.
- [6] Chien, S. & Clayton W. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 265-268.
- [7] Weber, W.J. & Morris, J.C., (1906). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (1963) 31-60.
- [8] Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- [9] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [10] Dubinin, M.M. & Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sec. USSR*, 55, 331-333.
- [11] Konicki, W., Helminiak, A., Arabczyk, W. & Mijowska, E. (2018). Adsorption of cationic dyes onto Fe@graphite core-shell magnetic nanocomposite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Chem. Eng. Res. Des.*, 129, 259-270.
- [12] Santos, A. dos, Viante, M.F., Pochapski, D.J., Downs, A.J. & Almeida, C.A.P. (2018). Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant, *J. Hazard. Mater.*, 355, 136-144.
- [13] Rangabhashiyam, S., Sujata, L. & Balasubramanian, P. (2018). Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto *Carica papaya* wood biosorbent, *Surf. Interfaces*, 10, 197-215.
- [14] Nayak, A.K. & Pal, A. (2017). Green and efficient biosorptive removal of methylene blue by *Abelmoschus esculentus* seed: Process optimization and multi-variate modeling, *J. Environ. Manage.*, 200, 145-159.
- [15] Reck, I.M., Paixão, R.M., Bergamasco, R., Vieira, M.F. & Vieira A.M.S. (2018). Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds, *J. Clean. Prod.*, 171, 85-97.
- [16] Hayeeye, F., Sattar, M., Chinpa, W. & Sirichote O. (2017). Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads, *Colloids Surf. A*, 513, 259-266.
- [17] Hu, H., Zhang, J., Lu, K. & Tian, Y. (2015). Characterization of *Acidosasa edulis* shoot shell and its biosorption of copper ions from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 357-364.
- [18] Mokhtar, N., Aziz, E.A., Aris, A. Ishak, W.F.W. & Mohd Ali, N.S. (2017). Biosorption of azo-dye using marine macro-alga of *Euchema spinosum*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 5721-5731.
- [19] Agarwal, S., Gupta, V.K., Ghasemi, M. & Azimi-Amin J. (2017). *Peganum harmala*-L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase, *J. Mol. Liq.*, 231, 296-305.



## SUCUL ORTAMDAKİ SENTETİK BOYA KİRLİLİĞİNİN BİYOREMEDİASYONU

Fatih Deniz<sup>1\*</sup>, Elif Tezel Ersanlı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Harran University, Bozova Vocational School, Department of Environmental Protection

f\_deniz@outlook.com

<sup>2</sup>Sinop University, Faculty of Arts and Science, Department of Biology

eersanli@sinop.edu.tr

\* Corresponding Author

### Özet

Bu çalışmada, *Ulva lactuca*, sucul ortamda var olan sentetik boya kirliliğinin biyolojik olarak iyileştirilmesi için kullanılmıştır. Fast Green FCF, model bir boya kirleticisi olarak kullanılmıştır. Biyoremediasyon deneyleri, solüsyon pH'ı, biyosorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi çevresel değişkenlerin biyosorpsiyon üzerine etkisini incelemek için yapılmıştır. İzoterm verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modelleri kullanılarak modellenirken, kinetik veriler, Elovich, parçacık içi difüzyon, yalancı birinci mertebeye ve yalancı ikinci mertebeye modelleri ile modellenmiştir. Denge verileri, en iyi Langmuir modeliyle modellenmiştir. Boya biyosorpsiyon kapasitesi, 98,395 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Elovich modeli, boya biyosorpsiyon kinetiğini en iyi şekilde tanımlamıştır. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, fiziksel bir biyosorpsiyon sistemi ortaya koymuştur. Bütün bulgular, *Ulva lactuca*'nın sucul ortamdaki sentetik boya kirliliğinin biyolojik arıtımı için potansiyel bir biyosorbent materyali olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

**Anahtar kelimeler:** *Ulva lactuca*, Biyoremediasyon, Sentetik boya kirliliği

### 1. Giriş

Sentetik boyalar, kağıt, tekstil, deri ve gıda gibi birçok endüstriyel faaliyetlerde renklendirici ajan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyama işlemi sırasında, proses sularında önemli oranlarda (% 10-15) bağlanmamış formda boya kaldığı tahmin edilmektedir ve bu yüzden de büyük hacimlerde renkli endüstriyel atıksu oluşturulmaktadır. Sentetik boyalar, genellikle kompleks aromatik moleküler yapıya sahip organik bileşiklerdir ve hem biyota hem de çevre sağlığına ciddi zararlı etkileri olan kararlı kirlenici kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedirler [1]. Bu nedenle, sentetik boyaların alıcı su sistemlerine deşarj edilmeden önce atıksulardan arındırılması, oldukça önemli bir konudur.

Biyosorpsiyon teknolojisi, yüksek performansı, düşük işletme maliyeti ve tasarım ve işletim kolaylığı nedeniyle renkli atıksular için en başarılı arıtım yaklaşımı olarak kabul edilmektedir. Geliştirilmiş gözenek yapısı ve geniş yüzey alanı gibi yapısal özellikleri nedeniyle aktif karbon, bu arıtım teknolojisinde dünyanın en yaygın kullanılan materyalidir. Bununla birlikte, yüksek üretim maliyeti ve düşük rejenerasyon kapasitesi, geniş çaplı arıtım uygulamalarında kullanımını kısıtlamaktadır [2]. Aktif karbon kullanımındaki bu tür problemler, bilim insanlarını, alternatif biyosorbent materyali geliştirmeye yönlendirmiştir. Bu nedenle, son zamanlarda, renkli endüstriyel atıksuların biyoremediasyonu için düşük maliyetli ve aynı zamanda yüksek verimli biyosorbent malzemeleri üzerine araştırmalar hız kazanmıştır [3]. Bu noktadan hareketle bu çalışmada amacımız, *Ulva lactuca* atık biyomasının kimyasal olarak modifiye edilerek, renkli endüstriyel atıksuların biyolojik arıtımı için yeşil nesil alternatif bir biyosorbent materyali olarak kullanılmasıdır.

### 2. Materyal ve Metot

#### 2.1. Kullanılan Materyaller

*U. lactuca* alginin doğal atıkları, Sinop kıyı şeridinden toplanmıştır. Bu atık biyolojik materyaller, üzerlerindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması için önce musluk suyuyla, ardından da birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra sabit bir ağırlığa ulaşana kadar bir fırında kurutulmuştur. Materyaller, bir laboratuvar öğütücüsü kullanılarak parçalanmış ve 0,5 mm'lik standart bir elekten geçirilmiştir. Elde edilen örnekten 1 g alınarak, sırası ile 1 M NaCl (100 mL) ve 0.05 M Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 100 mL) çözeltileri içine konulmuş ve bir manyetik karıştırıcı üzerinde 24 saat boyunca yavaş bir şekilde karıştırılmıştır. Bu işlemler sonunda fazla kimyasal maddelerin giderilmesi için örnek, distile su ile iyice yıkanmış ve yukarıda bahsedildiği şekilde tekrar kurutulmuştur. Elde edilen final ürün, biyosorpsiyon analizleri için bir cam şişede muhafaza edilmiştir.

Fast Green FCF, Merck firmasından temin edilmiş ve renkli bir endüstriyel atıksuyu simüle etmek için tipik bir model sentetik boya olarak kullanılmıştır. Distile su kullanılarak bir stok boya çözeltisi (1 mg L<sup>-1</sup>) hazırlanmış ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir. Deney çözeltileri, stok solüsyonun dilüsyonuyla hazırlanmıştır. Her bir test çözeltisinin başlangıç pH'sı, hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri (0,1 mol L<sup>-1</sup>) kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar, analitik saflığa sahiptir.



## 2.2. Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmaları, kesikli deney tekniği kullanılarak 100 mL Fast Green FCF solüsyonu içeren bir seri konik deney şişesi ile gerçekleştirilmiştir. Şişeler, oda sıcaklığında istenen temas süreleri için bir orbital çalkalayıcı kullanılarak 150 rpm'lik sabit bir hızla çalkalanmıştır. Daha sonra, deney ortamından yaklaşık 1-2 mL numune alınmış ve santrifüjlenmiştir. Numunelerdeki boya konsantrasyonu, 625 nm dalga boyunda bir UV-vis spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir. Biyosorbent tarafından tutulan boya miktarı ( $q_t$  ve  $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), aşağıda belirtilen kütle denkliği eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (2)$$

Burada,  $C_0$ ,  $C_t$  ve  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>), sırası ile başlangıçta, herhangi bir  $t$  zamanında ve denge durumundaki boya konsantrasyonlarını,  $V$  (L), solüsyon hacmini ve  $M$  (g), biyosorbent kütesini göstermektedir. Biyosorpsiyon prosesi üzerine, pH, biyosorbent miktarı, boya konsantrasyonu ve temas süresi gibi işletme değişkenlerin etkileri, bu deney sistemi kullanılarak incelenmiş ve klasik optimizasyon yöntemi ile optimize edilmiştir.

## 2.3. Matematiksel Modelleme

Biyosorpsiyon sisteminin kinetiksel modellenmesi, yalancı birinci merteye [4], yalancı ikinci merteye [5], Elovich [6] ve parçacık içi difüzyon [7] modelleriyle yapılmıştır. Bu modellerin matematiksel formları sırası ile şöyledir:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

Burada,  $k_1$  (dk.<sup>-1</sup>),  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> dk.<sup>-1</sup>) ve  $k_p$  (mg g<sup>-1</sup> dk.<sup>-1/2</sup>), sırasıyla yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye ve parçacık içi difüzyon modellerinin biyosorpsiyon hız sabitlerini,  $\alpha$  (mg g<sup>-1</sup> dk.<sup>-1</sup>), başlangıç biyosorpsiyon hızını,  $\beta$  (g mg<sup>-1</sup>) desorpsiyon sabitini ve  $C$  (mg g<sup>-1</sup>), sınır tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir.

Biyosorpsiyon denge verileri, Freundlich [8], Langmuir [9] ve Dubinin-Radushkevich [10] izoterm modelleri kullanılarak modellenmiştir. Kullanılan modellerin matematiksel ifadeleri sırası ile aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

$$q_e = q_m e^{-B \epsilon^2} \quad (9)$$

Burada,  $K_F$  (mg g<sup>-1</sup> (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n\_F</sup>) ve  $n_F$  (-), sırasıyla biyosorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilgili Freundlich model sabitlerini,  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>), biyosorbent maksimum boya biyosorpsiyon kapasitesini,  $K_L$  (L mg<sup>-1</sup>), biyosorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir denge sabitini,  $B$  (mol<sup>2</sup> kJ<sup>-2</sup>), biyosorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabiti,  $\epsilon$ ,  $RT \ln(1 + (1/C_e))$ 'ye eşit olan Polanyi potansiyelini,  $R$  (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), evrensel gaz sabitini ve  $T$  (K), mutlak sıcaklığı göstermektedir.

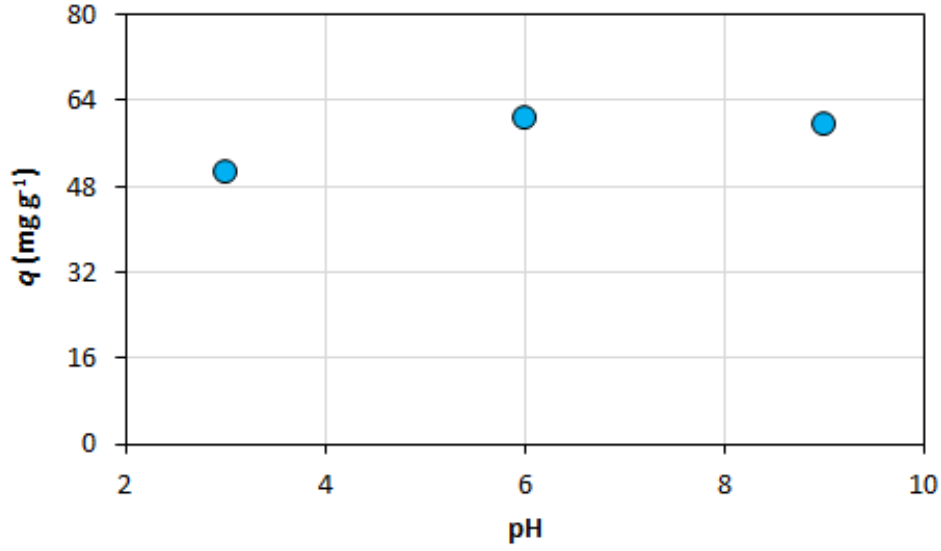
## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. pH

Şekil 1, pH'nın biyosorpsiyon işlemi üzerine etkisini göstermektedir. Biyosorbentten boya biyosorpsiyon kapasitesi, solüsyon pH'sı arttıkça artmış, sonra da hafifçe azalmıştır. Genel olarak, biyosorbentten mevcut aktif bağlanma bölgeleri için düşük pH değerlerinde biyosorpsiyon ortamında çok fazla H<sup>+</sup> mevcuttur. Yüksek H<sup>+</sup> konsantrasyonu, biyosorbent üzerinde bulunan fonksiyonel grupların protonasyonunu sağlamaktadır. Bu, elektrostatik çekim nedeniyle biyosorbentten boya biyosorpsiyon potansiyelini artırmaktadır. Bunun tersine, yüksek pH değerlerinde, biyosorbent üzerindeki fonksiyonel gruplar, OH<sup>-</sup> sayısındaki artışın neden olduğu pozitif yük yoğunluğundaki azalmadan dolayı deprotonasyona uğramaktadır. Bu, negatif yüklü biyosorbent yüzeyi ve boya anyonları arasındaki elektrostatik itme artışından dolayı biyosorbentten boya tutma performansını düşürmektedir. Bununla birlikte, Fast Green FCF boyası için elde edilen deneysel veriler bunun aksini göstermiştir. Bu durum, boya biyosorpsiyonunun sadece elektrostatik etkileşim yoluyla olmadığını ve hidrofobik-hidrofobik etkileşim ve hidrojen bağı gibi diğer çekici kuvvetlerin de önemli derecede dominant olabileceğini göstermiştir [11].



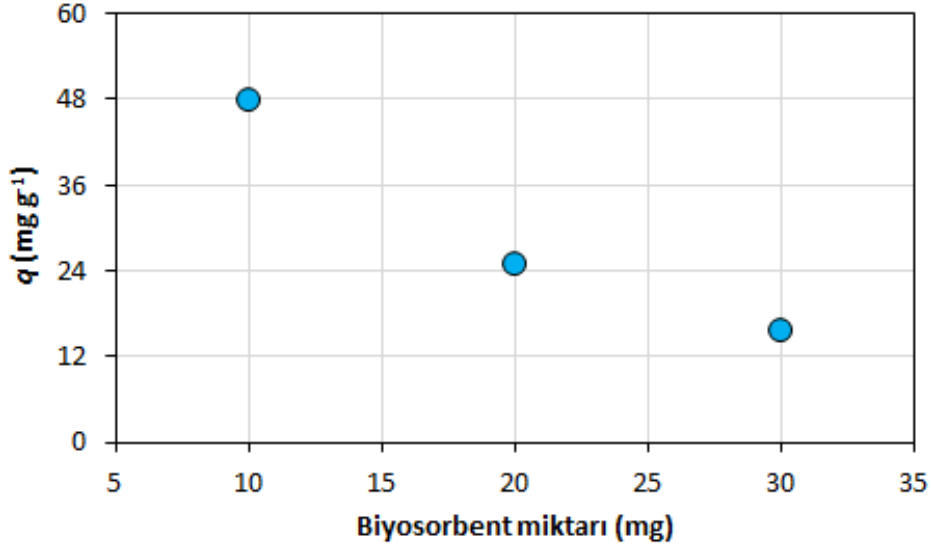




Şekil 1: pH'nın biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

### 3.2. Biyosorbent Miktarı

Biyosorbent materyalinin boya biyosorpsiyon verimi, miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil 2'de gösterilmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesi, artan biyosorbent miktarı ile azalmıştır. Bu azalma, biyosorpsiyon bölgelerinin doymamasına ve/veya biyosorbentün partikül agregasyonuna bağlanmaktadır [12, 13].

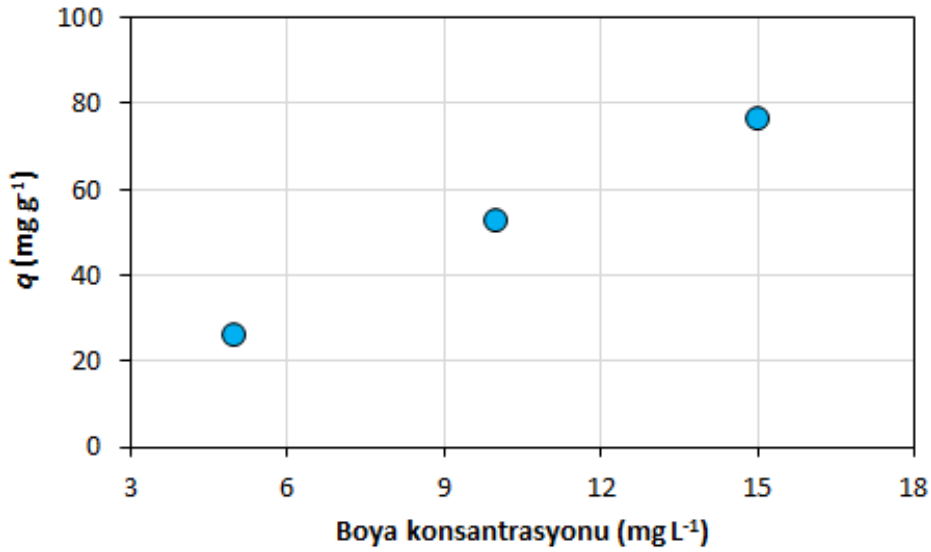


Şekil 2: Biyosorbent miktarının biyosorpsiyon prosesi üzerine etkisi

### 3.3. Boya Konsantrasyonu

Şekil 3'te görüldüğü gibi, biyosorbentün boya giderim potansiyeli, artan boya konsantrasyonu ile artmıştır. Bunun nedeni, yüksek boya konsantrasyonunun, biyosorpsiyon ortamı ile biyosorbent arasındaki boya moleküllerinin kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için daha büyük bir itici güç sağlamasıdır [14].

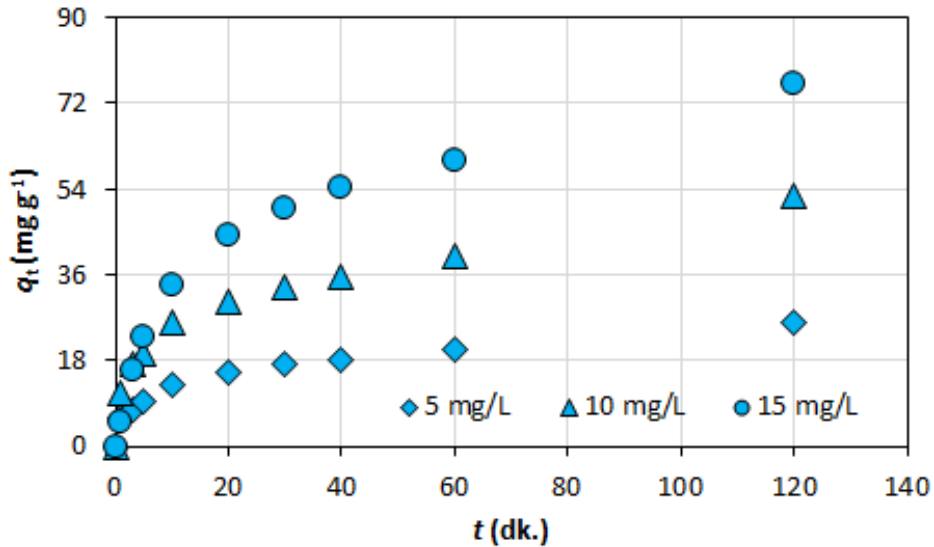




Şekil 3: Boya konsantrasyonunun biyosorpsiyon süreci üzerine etkisi

### 3.4. Temas Süresi

Şekil 4, değişik boya konsantrasyonlarında boya biyosorpsiyon süreci üzerine temas süresinin etkisini göstermektedir. Biyosorbentin boya biyosorpsiyon kapasitesi, zamanla artmış ve daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır. İlk aşamalarda, yüksek boya biyosorpsiyonu, yüksek konsantrasyon gradientinin varlığı ve biyosorbent yüzeyinde bulunan çok sayıda boş alanın yüksek erişilebilirliği ile açıklanmaktadır. Son aşamalarda, düşük biyosorpsiyon hızı, aktif bölgelerin doygunluğuna ve biyosorbent üzerinde ve biyosorpsiyon ortamında bulunan boya molekülleri arasındaki itici kuvvetlerin artışına bağlanmaktadır [2, 15].



Şekil 4: Temas süresinin biyosorpsiyon süreci üzerine etkisi

### 3.5. Kinetik Modelleme

Boya biyosorpsiyon işleminin mekanizmasını ortaya koymak için kinetik veriler, yalancı birinci merteye, yalancı ikinci merteye, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak modellenmiştir. Bu modellerin parametreleri ve istatistiksel veriler, Tablo 1’de sunulmuştur. Yüksek  $R^2$  ve düşük SE değerleri göz önünde bulundurulduğunda, Elovich modeli, boya biyosorpsiyonu deneysel verilerine en iyi uygunluğu sağlamıştır. Bu model, kirletici moleküllerin, heterojen biyosorbent yüzeyine kimyasal olarak bağlandığını öne sürmektedir [14, 16].

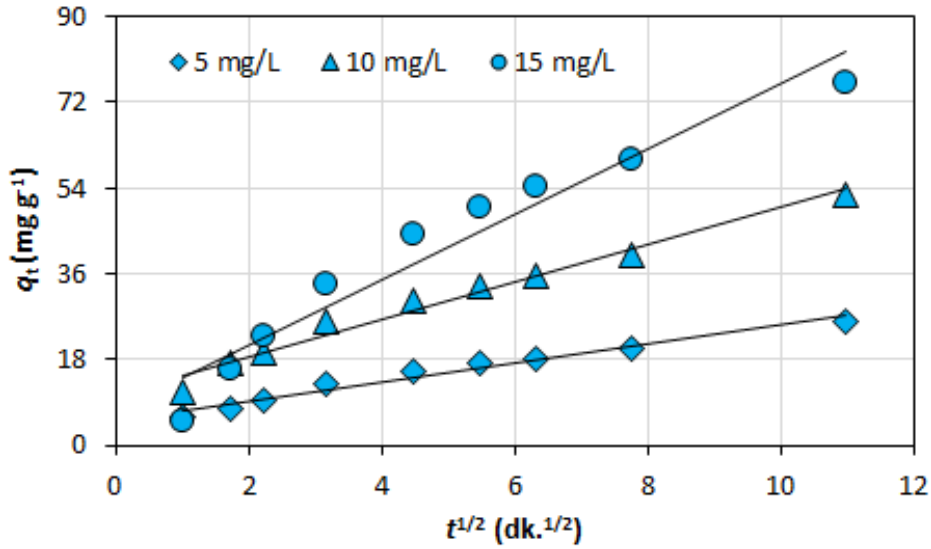
Boya biyosorpsiyon süreci üzerine difüzyon olayının etkisini araştırmak için parçacık içi kütle transfer modeli kullanılmıştır. Bu modelin teorisi, deneysel verileri kullanarak,  $q_t$  ile  $t^{1/2}$  arasında çizilen şeklin doğrusal olması ve elde edilen bu doğrunun orijinden



geçmesi durumunda, partikül içi difüzyonun, tek hız kontrol basamağı olmasıdır. Şekil 5’de görüldüğü gibi, bu çalışma için elde edilen şekiller, düz değildir ve orijinden geçmemiştir. Bu sonuçlar, biyosorpsiyon prosesinin, çok basamaklı mekanizmalar tarafından yönetilebileceğini göstermiştir [2, 3].

**Tablo 1: Biyosorpsiyon kinetik modelleme verileri**

Model	Parametre	Değer
Yalancı birinci mertebeye	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	66,352
	$k_1$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	0,059
	$R^2$	0,9530
	SE	5,745
Yalancı ikinci mertebeye	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	78,658
	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )	0,000870
	$R^2$	0,9845
	SE	3,301
Elovich	$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )	14,668
	$\beta$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	0,068
	$R^2$	0,9912
	SE	2,478
Parçacık içi difüzyon	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	7,395
	$k_p$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$ )	6,885
	$R^2$	0,9434
	SE	5,789



**Şekil 5: Partikül içi difüzyon modeli**

### 3.6. İzoterm Modellemesi

Biyosorbent yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki etkileşimin doğasını ortaya koymak için deneysel biyosorpsiyon denge verileri, Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile modellenmiştir. Bu izoterm modellerinin parametreleri ve  $R^2$  ve SE değerleri, Tablo 2’de gösterilmektedir. İstatistiksel değerlendirme sonuçlarına göre, Langmuir modeli, boya biyosorpsiyonu denge verilerine en iyi uygunluğu göstermiştir. Langmuir izoterm modeli, kirlenici biyosorpsiyonunun, biyosorbentin homojen yüzeyinde gerçekleştiğini ve kirlenici artırımının, tek basamaklı bir biyosorpsiyon işleminden kaynaklandığını ifade etmektedir [17]. 1 ile 10 aralığındaki  $n_F$  değerleri ve 0 ile 1 aralığındaki  $R_L$  değerleri, boya biyosorpsiyon sisteminin, uygun bir artırım prosesi olduğunu göstermiştir [13]. Diğer taraftan,  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ’den küçük  $E$  değeri, biyosorpsiyon sürecinin, fiziksel mekanizmalar vasıtasıyla kontrol edilebileceğini göstermektedir [18].



**Tablo 2: Boya biyosorpsiyon prosesi izoterm modelleme verileri**

Model	Parametre	Değer
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n_F}$ )	12,118
	$n_F$ (-)	1,081
	$R^2$	0,9978
	SE	1,665
Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	98,395
	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,019
	$R_L$ (-)	0,783
	$R^2$	0,9987
	SE	1,261
Dubinin-Radushkevich	$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	85,887
	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	0,537
	$R^2$	0,9546
	SE	7,565

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, endüstride yaygın bir şekilde kullanılan model bir sentetik boya Fast Green FCF'nin yeşil nesil alternatif bir biyosorbent materyali olarak kimyasal olarak modifiye edilmiş *U. lactuca* biyolojik atıklarıyla sucul ortamdan biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Biyosorpsiyon prosesi, işletme koşullarından önemli ölçüde etkilenmiştir. Langmuir ve Elovich modelleri, boya biyosorpsiyonu deneysel verilerine en iyi uygunluğu sağlamıştır. Sonuç olarak hazırlanan biyosorbentin, su ortamından boya arıtımı için yüksek bir kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- [1] Santos S.C.R. & Boaventura R.A.R. (2016). Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 1473-1483.
- [2] Li, C., Wang, X. Meng, D. & Zhou L. (2018). Facile synthesis of low-cost magnetic biosorbent from peach gum polysaccharide for selective and efficient removal of cationic dyes, *Int. J. Biol. Macromol.*, 107, 1871-1878.
- [3] Albadarin, A.B., Solomon, S., Daher, M.A. & Walker, G. (2018). Efficient removal of anionic and cationic dyes from aqueous systems using spent Yerba Mate “*Ilex paraguariensis*”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 82, 144-155.
- [4] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapskad. Handl.*, 24, 1-39.
- [5] Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.*, 136, 681-689.
- [6] Chien S. & Clayton W. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 265-268.
- [7] Weber, W.J. & Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60.
- [8] Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution, *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- [9] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- [10] Dubinin, M.M. & Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sec. USSR*, 55, 331-333.
- [11] Dahri, M.K., Kooh, M.R.R. & Lim, L.B.L. (2015). Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution, *Alexandria Eng. J.*, 54, 1253-1263.
- [12] Santos, A. dos, Viante, M.F., Pochapski, D.J., Downs, A.J. & Almeida, C.A.P. (2018). Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant, *J. Hazard. Mater.*, 355, 136-144.
- [13] Rangabhashiyam S., Sujata L. & Balasubramanian P. (2018). Biosorption characteristics of methylene blue and malachite green from simulated wastewater onto *Carica papaya* wood biosorbent, *Surf. Interfaces*, 10, 197-215.



- [14] Nayak A.K. & Pal A. (2017). Green and efficient biosorptive removal of methylene blue by *Abelmoschus esculentus* seed: Process optimization and multi-variate modeling, *J. Environ. Manage.*, 200, 145-159.
- [15] Reck, I.M., Paixão, R.M., Bergamasco, R., Vieira, M.F. & Vieira A.M.S. (2018). Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds, *J. Clean. Prod.*, 171, 85-97.
- [16] Arris, S., Bencheikh Lehocine, M. & Meniai A.-H. (2016). Sorption study of chromium sorption from wastewater using cereal by-products, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 10299-10310.
- [17] Oubagaranadin, J.U.K. & Murthy, Z.V.P. (2010). Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, 50, 409-413.
- [18] Agarwal, S., Gupta, V.K., Ghasemi, M. & Azimi-Amin J. (2017). *Peganum harmala*-L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase, *J. Mol. Liq.*, 231, 296-305.



## TÜRKİYE'DE ENDEMİK *HYPERICUM CRENULATUM* BOİSS. VE *LYSİMACHIA SAVRANII* BİTKİLERİNİN *İN VİTRO* ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTELERİ

Fatma Esin Kırık <sup>1\*</sup>, Mahmut Ülger <sup>2</sup>, Oktay Özkan<sup>3</sup>, Ali Öztürk <sup>1</sup>, Gönül Aslan <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Medicine, Department of Medical Microbiology, Niğde, TURKEY

fatmaesinkirik@ohu.edu.tr , ozturkali@ohu.edu.tr

<sup>2</sup> Mersin University, Faculty of Pharmacy, Department of Pharmaceutical Microbiology, Mersin, TURKEY

mahmutulger@mersin.edu.tr

<sup>3</sup>Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Medicine, Department of Medical Pharmacology, Niğde, TURKEY

oktay.ozkan@ohu.edu.tr

<sup>4</sup> Mersin University, Faculty of Medicine, Department of Medical Microbiology, Mersin, TURKEY

drgaslan@mersin.edu.tr

\*Corresponding author

### Özet

Bu çalışmada sıvı mikrodülsiyon yöntemiyle Türkiye'nin endemik türlerinden *Lysimachia savranii* ve *Hypericum crenulatum* bitkilerinin metanolik ekstraktlarının patojenik standart mikroorganizma suşlarına [ *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Staphylococcus epidermidis* 12228, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883, *Acinetobacter baumannii* RSKK 02026, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 22019] karşı *in vitro* antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmiştir. Bakterilere karşı minimal inhibitör konsantrasyon (MİK) değeri aralığı *H. crenulatum* için 6250-25000 µg/mL, *L. savranii* için 312,5- 2500 µg /mL, Gentamisin için 0,05-200 µg/ml iken mayalara karşı ise *H. crenulatum* için 781,25- 1562,5 µg/ml, *L. savranii* için 625-625 µg /mL, Flukonazol için ise 0,4- 0,8 µg /mL olarak belirlenmiştir. *L. savranii* ve *H. crenulatum* ekstraktlarının her ikisi de çalışmaya dahil edilen mikroorganizmaların tümüne karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir ancak kontrol ilaçlara kıyasla antimikrobiyal aktiviteleri daha zayıf bulunmuştur. *L. savranii* ekstraktı *H. crenulatum* ekstraktından daha güçlü antimikrobiyal aktivite göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Antimikrobiyal, Lysimachia, Hypericum, MİK, Mikrodülsiyon*

### 1. Giriş

Bitkiler günümüzde olduğu gibi yüzyıllardan buyana geleneksel tıpta pek çok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır (1). Bitkisel ilaçlara olan talep; düşük maliyetli olması, toksik yan etkilerinin az olması ve doğal olarak üretilmiş olmasından dolayı hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde artış göstermektedir (2). Bitkisel ilaçların kullanımı Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından da teşvik edilmektedir. DSÖ geleneksel tıbbın doğru kullanımı için uluslararası standartların geliştirilmesi gerektiğini bildirmekte ve geleneksel tıbbın ülkelerin ulusal sağlık sistemlerine entegre edilmesini önermektedir (3, 4).

Bitkilerin sentezlediği alkaloidler, flavonoidler, saponinler, terpenoidler, steroidler, glikozidler, taninler gibi sekonder metabolitler pek çok hastalığın tedavisinde terapötik etki gösteren bileşiklerdir. Bu bileşiklerin antiparaziter, antifungal, antibakteriyel, antiviral, anti-İnflamatuvar, anti-oksidan, anti-allerjik, anti-kanser özelliklere sahip oldukları çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (5).

Çoklu ilaç dirençli mikroorganizmalar son yıllarda giderek artış göstermekte, mevcut sentetik antibiyotikler ciddi yan etkiler göstermekte ve birçok enfeksiyonun tedavisinde yetersiz kalmakta, yüksek maliyet nedeniyle yeni kuşak antibiyotikler üretilmemektedir. Bu sorunlar araştırmacıları bitki kaynaklı yeni antibiyotiklerin keşfine yöneltmiştir (6).

Bitki florası bakımından oldukça çeşitlilik gösteren ülkemizde çok sayıda endemik bitki türü bulunmakta fakat bu türlerin bir çoğunun halen tıbbi önemi ve antimikrobiyal aktiviteleri tam olarak bilinmemektedir. Yeni antimikrobiyal ilaçların geliştirilmesinde bu bitkiler umut vaat etmektedir (7).

*Primulaceae* (Çuhaçiçeğigiller) familyası bitkilerinden olan *Lysimachia* (karga otu) cinsinin yeryüzünde 180 türü bulunmaktadır. Türkiye bitki örtüsünde 8 tür ile temsil edilmektedir. Bu türlerden *Lysimachia savranii* (Susuz karga otu) 2016 yılında Toros Dağları'nın Susuz Dağı bölgesinde yeni tanımlanmış ülkemiz için endemik bir türdür (8). *Lysimachia* türleri ülkemizde halk arasında "karga otu" olarak isimlendirilmekte, uzun yıllardan buyana halk tıbbında ateş, ağrı, diyare, dizanteri, kanser ve yara tedavisinde kullanılmaktadır (9). İçerdikleri saponin, flavonoid ve fenolik asitler gibi metabolitler sayesinde *Lysimachia* türlerinin



anti-kanser, anti- inflamatuvar, anti- oksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip olduğu çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (9, 10, 11,12, 13, 14).

*Hypericaceae* (Kantarongiller) familyası üyelerinden *Hypericum* cinsi Antartika hariç tüm dünya kıtalarında bulunabilen 484 türe sahip, çok yıllık otsu veya çalimsı bitkilerdir (15). Türkiye’de 100 takson ile temsil edilmektedir bunlardan 45 takson ise endemiktir (16). Ülkemizde ilk kez 2003 yılında Niğde ili Çamardı ilçesi Aladağlar Demirkazık Tepesi mevkiinde tanımlanan *Hypericum crenulatum* Boiss. (Niğde kanatronu) türü ülkemiz için endemik türlerden biridir (17). *Hypericum* türleri dünyada “St. John’s Wort” adıyla Türkiye’de ise “Sarı kantaron, yaraotu, binbirdelik otu, kanotu, kılıçotu” gibi adlarla uzun yıllardan beri çok iyi bilinen tıbbi bir bitkidir (18). Halk arasında,iltihap kurutucu, balgam söktürücü, kan yapıcı, parazit düşürücü, yatıştırıcı olarak , mide-bağırsak rahatsızlıkları, sarılık, safra kanalı rahatsızlıkları, yanık ve yara tedavisi için kullanıldığı rapor edilmiştir (15) *Hypericum* türleri üzerinde yapılan fitokimyasal araştırmalar, flavonoller (kateşinler), ksanfonlar kumarinler, glikozitler, antrakinonlar, floroglukinler, flavonoidler, flavonolglukozitler, laktonlar, pironlar, lipitler, triterpenler, tanenler ve esansiyel yağlar içerdiklerini göstermiştir (19). *Hypericum* bitkisinde bulunan bu bileşiklerin en çok antidepresan etkileri bilinse de antioksidan, analjezik, yara iyileştirici, karaciğer koruyucu, anti-inflamatuvar, antimikrobiyal özelliklerinin de olduğu pek çok çalışma da bildirilmiştir (16, 19, 20, 21, 22).

Ülkemiz için yeni tanımlanmış endemik türlerden olan *Lysimachia savranii* (Susuz karga otu) ve *Hypericum crenulatum* Boiss (Niğde kantaronu) türlerinin antimikrobiyal aktiviteleri ile ilgili ülkemizde ve dünyada bugüne kadar herhangi bir çalışma bildirilmemiştir. Bu çalışmada bu iki bitki türünden elde edilen metanolik ekstraktların insanlar için patojen olduğu bilinen mikroorganizmalara karşı in vitro antimikrobiyal aktivitelerinin sıvı mikrodilüsyon yöntemiyle belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Gereç ve Yöntem:

### 2.1. Bitki Örneklerinin Toplanması:

Toros Dağları’nın Niğde Ulukışla Bolkar Dağları bölgesinden toplanan *H. crenulatum* Boiss. ve Adana Karaisalı Susuz Dağı bölgesinden toplanan *L. savranii* bitki örneklerinin tür tanımlaması Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Botanik Anabilim Dalı öğretim üyesi Dr. Ahmet Savran tarafından yapılmıştır.

### 2.2. Bitki örneklerinin Ekstraksiyonu:

Direkt güneş ışığı görmeksizin 20 gün kurutulmuş bitki örnekleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Farmakoloji Anabilimdalı Laboratuvarın’na getirilmiştir. Kurutulmuş örneklerin yaprak ve diğer bileşenleri ayırılmalı ve yaprak kısımları öğütücüden geçirilmiştir.Toz haline getirilmiş örneklerden 20 gr alınarak selülöz kartuş içerisinde soxhlet cihazına yerleştirilmiş ve 500 ml metanolla 50 °C’de 3 saat süre ile ekstrakte edilmiştir. Çözeltildeki metanol 40 °C’de rotary evaporatörde (Wist, Wev 1001V) uçurulmuştur. Vakum evaporatörde yoğunlaştırılma işleminden sonra elde kalan özüt kullanılıncaya kadar -20 °C’de saklanmıştır (23, 24, 25).

### 2.3. Stok Bitki Ekstraktlarının ve Kontrol İlaçların Hazırlanması:

Metanolla hazırlanmış bitki ekstraktları başlangıç konsantrasyonu 50 mg/ml olacak şekilde distile su (*H. crenulatum*) ve %5 Dimetil sülfoksit (DMSO) (*L. savranii*)’ da çözdürülmüştür. Kontrol antibiyotik (Gentamisin, Sigma -Aldrich G1272) başlangıç konsantrasyonu 0,8 mg/ml olacak şekilde distile suda ve kontrol antifungal (Flukonazol, Sigma-Aldrich F8929) başlangıç konsantrasyonu 6.4 mg/ml olacak şekilde DMSO’da çözdürülerek stok solüsyonları hazırlanmıştır. Stok bitki ekstraktları ve kontrol ilaç çözeltileri 0.22 µm por çapındaki şırınga filtresi (Millipore A762933) ile steril edilmiş ve kullanılıncaya kadar -20 °C’de muhafaza edilmiştir.

### 2.4. Standart Mikroorganizma Suşları:

Çalışmada test edilen Staphylococcus aureus ATCC 29213, Staphylococcus epidermidis 12228, Escherichia coli ATCC 25922, Klebsiella pneumoniae ATCC 13883, Acinetobacter baumannii RSKK 02026, Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853, Bacillus subtilis ATCC 6633, Candida albicans ATCC 10231, Candida parapsilosis ATCC 22019 standart bakteri ve maya suşları T.C. Sağlık Bakanlığı’na bağlı Refik Saydam Ulusal Tıp Kültür Koleksiyonu (RSKK) Laboratuvarı ’ndan temin edilmiştir.

### 2.5. Kullanılan Besiyerleri:

Standart bakteri suşlarının çoğaltılması için Mueller Hinton Agar (MHA, Merck M105437, standart maya suşlarının çoğaltılması için Sabouraud’s %4 Dektroz Agar (SDA, Merck 105438) kullanılmıştır. Antibakteriyel duyarlılık testi için katyonu ayarlanmış Mueller Hinton Broth (MHB, Merck M110293), antifungal duyarlılık testi için 3- (N-morpholino) propan sulfonik asit (MOPS, Sigma M1254) ile son konsantrasyon 0.165 mol/L olacak şekilde tamponlanmış % 2 glukoz ilaveli, sodyum bikarbonat içermeyen, L glutamin içeren RPMI 1640 Medium (Gibco 51800019) kullanılmıştır.

### 2.6. Antibakteriyel ve Antifungal Aktivite testi:

Standart bakteri ve maya suşlarına karşı *H.crenulatum* ve *L. savranii* bitki ekstraktlarının in vitro antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri “European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST)” ve “Clinical Laboratory Standarts Insititute (CLSI)” standartlarının önerdiği şekilde “sıvı mikrodilüsyon yöntemi” ile belirlenmiştir (26, 27, 28). Bu yöntemde bitki ekstraktının 100µl’si 100’er µl sıvı besiyeri (bakteriler için katyonu ayarlanmış MHB besiyeri, Mayalar için %2 Glikoz içeren RPMI 1640 Medium) içeren 96 kuyucuklu konik tabanlı steril mikropiplaklarda iki kat seri sulandırımı yapılmıştır. Kuyucukların her birine son inokülüm bakteriler için 2-8 x 10<sup>5</sup> CFU/ml, mayalar için 0,5- 2.5 x10<sup>5</sup> CFU/ml olacak şekilde 0,5 Mc Farland standardında 100’er µl mikroorganizma süspansiyonu eklenmiştir. Aynı işlemler pozitif kontrol olarak kullanılan gentamisin ve flukonazol ilaçları için de



yapılmıştır. Ayrıca çözücü olarak kullanılan %5 DMSO'nun mikroorganizma üremesine etkisi de aynı şekilde besiyerleri ile DMSO'nun seri sulandırılmaları yapılarak ve inokülüm eklenerek değerlendirilmiştir. Sadece bitki ekstraktı / kontrol ilaç ve besiyeri içeren kuyucuk sterilite kontrolü, sadece inokülüm ve besiyeri içeren kuyucuk ise negatif kontrol (üreme kontrolü) değerlendirilmiştir. 35 ±2 °C'de 24±2 saat inkübasyon sonrasında gözle görülür bir üreme olup olmadığı incelenmiştir. Bitki ekstraktlarının/ kontrol ilaçların mikroorganizma üremesini tamamen engelleyen en düşük konsantrasyon (üremenin görüldüğü ilk kuyucuktaki konsantrasyon) minimal inhibitör konsantrasyon (MİK) değeri olarak hesaplanmıştır. Deneysel iki tekrarlı yapılmış ve her iki çalışmanın MİK değerlerinin ortalamaları karşılaştırılarak antibakteriyel ve antifungal aktivite belirlenmiştir (26, 27, 28,29).

### 3. Sonuç ve Tartışma:

Türkiye'de endemik *H. crenulatum* Boiss. ve *L. savranii* bitkilerinden elde edilen metanolik bitki ekstraktlarının standart bakteri ve maya suşlarına karşı in vitro antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri sıvı mikrodilüsyon yöntemi ile belirlenmiştir. Sıvı mikrodilüsyon yöntemine göre kontrol ilaç ve bitki ekstraktlarının MİK değerleri Tablo 1 ve 2 'de gösterilmektedir.

**Tablo 1: Sıvı mikrodilüsyon yöntemine göre standart bakteri suşlarına karşı kontrol ilaç ve metanollü bitki ekstraktlarının MİK değerleri**

STANDART BAKTERİ SUŞLARI	MİK DEĞERLERİ (µg/ml)		
	<i>H.crenulatum</i> ekstraktı	<i>L. savranii</i> ekstraktı	Kontrol (Gentamisin)
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213	12500	2500	0,15625
<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12228	6250	2500	0,05
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	25000	2500	0,3125
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	12500	1250	0,625
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	25000	1250	0,3125
<i>Acinetobacter baumannii</i> RSKK 02026	25000	312,5	200
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	12500	2500	0,4

**Tablo 2: Sıvı mikrodilüsyon yöntemine göre standart maya suşlarına karşı kontrol ve metanollü bitki ekstraktlarının MİK değerleri**

STANDART MAYA SUŞLARI	MİK DEĞERLERİ (µg/ml)		
	<i>H. crenulatum</i> ekstraktı	<i>L. savranii</i> ekstraktı	Kontrol (Flukonazol)
<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	781,25	625	0,8
<i>Candida parapsilosis</i> ATCC 22019	1562,5	625	0,4

Antibakteriyel aktivite testi sonuçlarına göre standart bakteri suşlarına karşı MİK değeri aralığı *H. crenulatum* için 6250-25000 µg/mL, *L. savranii* için 312,5- 2500 µg /mL, gentamisin için 0,05-200 µg/ml olarak belirlenmiştir. *L. savranii* 312,5 µg/mL MİK değeri ile en çok *A. baumannii* RSKK 02026 (Gentamisin MİK: 200 µg/mL) suşuna, *H. crenulatum* ise 6250 µg /mL MİK değeri ile en çok *S. epidermidis* ATCC 12228 (Gentamisin MİK: 0,05 µg/mL) suşuna karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Bu değerlere göre her iki bitki ekstraktı da çalışılan tüm bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktivite göstermiş, etkinlikleri kontrol ilaç gentamisinle kıyaslandığında ise daha düşük bulunmuştur. Her iki bitkinin antibakteriyel aktiviteleri kıyaslandığında ise *L. savranii* ekstraktının bakterilere karşı *H.crenulatum* ekstraktından daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo1)

Antifungal aktivite testi sonuçlarına göre standart maya suşlarına karşı MİK değeri aralığı *H. crenulatum* için 781,25- 1562,5 µg/ml, *L. savranii* için 625-625 µg /mL, flukonazol için ise 0,4- 0,8 µg /mL olarak belirlenmiştir. *L.savranii* 625 µg/mL MİK değeri ile hem *C. albicans* ATCC 10231 (Flukonazol MİK: 0,8 µg/mL) hem de *C. parapsilosis* ATCC 22019 (Flukonazol MİK: 0,8 µg/mL) suşlarına karşı, *H. crenulatum* ise 781,25 µg/ml MİK değeri ile en çok *C. albicans* ATCC (Flukonazol MİK: 0,8 µg/mL) suşuna karşı antifungal aktivite göstermiştir. Bu değerler her iki bitki ekstraktının da çalışılan tüm maya suşlarına karşı antifungal aktivite gösterdiğini fakat etkinliklerinin kontrol ilaç flukonazole kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. Her iki bitkinin antifungal aktiviteleri kıyaslandığında ise *L. savranii* ekstraktının mayalara karşı *H.crenulatum* ekstraktından daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2).

Literatür taramalarında çeşitli *Hypericum* ve *Lysimachia* türlerinin antibakteriyel, antifungal ve antimikobakteriyel aktivitelerinin olduğunu gösteren çeşitli çalışmalar mevcuttur ancak bizim çalışmamıza dahil ettiğimiz, yeni tanımlanmış ve Türkiye için endemik olan *Hypericum crenulatum* Boiss. ve *Lysimachia savranii* türlerinin antimikrobiyal aktiviteleri ile ilgili herhangi bir çalışma bildirilmemiştir.





*Hypericum* türleri çok eski yıllardan buyana geleneksel tıpta enfeksiyonlara karşı tedavide kullanılmıştır. Çok sayıda çalışma *Hypericum* türlerinin antimikrobiyal aktivitelerinin olduğunu göstermiştir. Bu çalışmalarda *Hypericum* ekstraktlarının özellikle gram pozitif bakterilere karşı gram negatif bakterilere göre daha etkili olduğu bulunmuştur. *Hypericum* türlerinin antifungal ve antimikobakteriyel aktiviteleri ile ilgili yapılan çalışma sayısı daha azdır (22).

Bizim çalışmamızda *Hypericum crenulatum* bitki ekstraktı çalışmaya dahil edilen tüm bakteri ve mantar suşlarına karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. *H. crenulatum* mayalardan en çok *Candida albicans* suşuna, bakterilerden ise en çok *Staphylococcus epidermidis* suşuna karşı etkili olmuştur. Diğer *Hypericum* türleri ile Portekiz’de yapılan bir çalışmada 15 farklı *Hypericum* türünden elde edilen ekstraktların ve *H.perforatum*’dan izole edilen referans bileşiklerin iki gram pozitif bakteri, iki gram negatif bakteri, 4 non-tüberküloz *Mycobacterium*, *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv, ilaç dirençli *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv ve 4 çoklu ilaç dirençli tüberküloz (ÇİD-TB) *Mycobacterium tuberculosis* klinik izolatlarına karşı sıvı dilüsyon yöntemi ile antimikrobiyal aktivitelerini araştırmış, *Hypericum* türlerinin çalışmaya dahil edilen mikroorganizmalara karşı antibakteriyel ve antimikobakteriyel aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir (30). Dall’Agnol ve ark. (2013)’ ları altı *Hypericum* türünün metanolik ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitelerini taramışlar, *Hypericum* ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*’ a karşı etkili, *Staphylococcus epidermidis* ve *Escherichia coli* ‘ye karşı etkisiz olduklarını bulmuşlardır (31). Dulger ve ark.(2005)’larının ülkemizde yaptığı çalışmada üç *Hypericum* türü ’nden elde edilen ekstraktların *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Micrococcus luteus*, *Bordetella bronchiseptica*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Corynebacterium xerosis*, *Mycobacterium smegmatis*, *Bacillus subtilis*, *Aeromonas hydrophila*, *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces fragilis* ve *Rhodotorula rubra* standart mikroorganizma suşlarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiş, *H. vacciniifolium*, *H. rupestre* ve *H. imbricatum* ekstraktlarının özellikle gram pozitif bakterilere karşı etkili olduğu, mayalara karşı antifungal aktivite göstermediği bildirilmiştir (32) . Radulovic ve ark (2007) ’nın Balkanlarda 9 *Hypericum* türü ile yaptığı çalışmada *Hypericum hirsutum* ekstraktının *Staphylococcus aureus* *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enteritidis*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans* standart bakteri ve maya suşlarına karşı güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir (33) Bir başka çalışmada üç farklı *Hypericum* türünden elde edilen bitki ekstraktlarının oniki referans bakteri ve maya suşuna karşı antimikrobiyal aktivitesi taranmış, *H. glandulosum*, *H.grandifolium* ve *H. canariense* ekstraktlarının *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus*, *Bordetella bronchiseptica* bakterilerine karşı 0.003-0.29 mg/ml MİK değeri aralığı ile antibakteriyel aktivite gösterdiği, mantar suşlarına karşı ise etkili olmadığı bildirilmiştir (34). Osman ve ark.(2012), *Hypericum acmosepalum* bitkisinden izole ettikleri hiperenon A ve hiperkalin B bileşiklerinin antimikrobiyal aktivitelerini araştırmışlar, her iki bileşiğin de çoklu ilaç dirençli *Staphylococcus aureus*’ a karşı etkili olurken *Escherichia coli*’ ye karşı etkili olmadığını sadece hiperenon A bileşiğin *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv suşuna karşı antimikobakteriyel etki gösterdiğini bildirmişlerdir (35). Sakar ve ark.(1990)’ nın yaptığı çalışmada *Hypericum avicularifolium*, *H. triquetrifolium*, *H. montbretii* ve *H. calycinum* bitki ekstraktlarının altı bakteri ve iki mantar suşuna karşı antimikrobiyal aktivitelerini incelemişler, bütün ekstraktların *S. aureus* ve *Mycobacterium smegmatis*’e karşı etkili olduğunu bulmuşlardır (36) . Meral ve Karabay (2002)’ın ülkemizde yaptığı bir çalışmada üç *Hypericum triquetrifolium*, *H.perforatum*, *H. empetrifolium* metanol ekstraktlarının *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitelerini araştırmışlar, bitki ekstraktlarının hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere karşı etkili olduğunu bildirmişlerdir (37). Fenner ve ark.(2005)’nın Brezilya’da yaptığı bir çalışmada *H. caprifoliatum*, *H. carinatum*, *H. connatum*, *H. ternum*, *H. myrianthum*, *H. piriari*, *H. polyanthemum* türlerinin metanolik ekstraktlarının çeşitli patojen maya, filamentöz mantar ve dermatofit türlerine karşı in vitro antifungal aktivitesi araştırılmış, *H. ternum* ekstraktının çalışmaya dahil edilen patojenik mantar türlerine karşı en yüksek antifungal aktiviteyi gösteren tür olmuştur (38). Kızıl ve ark. (2004) *Hypericum scabrum*, *Hypericum scabroides* ve *Hypericum triquetrifolium* esansiyel yağlarının dokuz mikroorganizma suşuna karşı antimikrobiyal aktivitesini incelemiş, bütün esansiyel yağların çalışmaya dahil edilen bakteri ve maya suşlarına karşı antifungal ve antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir (39) .

Kargaotu olarak bilinen *Lysimachia* türleri geleneksel tıpta çeşitli enfeksiyonların tedavisinde kullanılan bir bitkidir (40). Bizim çalışmamızda *Lysimachia savranii* bitki ekstraktı çalışmaya dahil edilen tüm bakteri ve mantar suşlarına karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. *L. savranii* ekstraktı bakterilerden en çok *Acinetobacter baumannii*, mayalardan en çok *Candida albicans* türlerine karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Literatür taramalarında diğer *Lysimachia* türlerinin antibakteriyel aktivitelerinin araştırıldığı çok az sayıda yayına rastlanmıştır. Podolak ve ark. (1998)’nın yaptığı bir çalışmada *L.vulgaris* bitkisinden izole edilen benzokinon pigmenti ve triterpen saponozid bileşiklerinin *Candida albicans* mantarına karşı antifungal aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir (40) . Xiang ve ark. (2009)’ larının 33 bitkisel baharatın etanolü ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, *Lysimachia capillipes* türünden elde edilen baharatların *E.coli* bakterisine karşı etki olduğunu bildirmişlerdir (41). Yıldırım ve ark. (2007)’nın ülkemizde yaptığı bir çalışmada *L. vulgaris* bitki örneklerinin aseton, su ve etanolü ekstraktlarının en çok gram pozitif bakterilerden *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* ve *Streptococcus pyogenes* türlerine karşı antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir (9). Joung ve ark. (2018) ise *L. clethroides* ekstraktının 15 farklı metisilin dirençli *Staphylococcus aureus* (MRSA) bakterisine karşı güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir (42).

Sonuç olarak, ülkemizde endemik olan iki bitki türünün antimikrobiyal aktivitesi ile ilgili yaptığımız bu çalışmada *Hypericum crenulatum* Boiss ve *Lysimachia savranii* metanolik ekstraktlarının her ikisi de çalışmaya dahil edilen tüm standart bakteri ve maya suşlarının hepsine karşı antibakteriyel ve antifungal aktivite göstermiştir ancak etkinlikleri kontrol ilaçlara kıyaslandığında daha düşük bulunmuştur. Her iki bitki kıyaslandığında *L. savranii* ekstraktı daha yüksek antibakteriyel ve antifungal aktivite göstermiştir. Bu çalışma Türkiye’de endemik olan *L. savranii* ve *H. crenulatum* Boiss bitkilerinin mikroorganizma kaynaklı enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde bitkisel antimikrobiyal ajanlar olarak tercih edilebileceğini göstermektedir. Ülkemizde antimikrobiyal aktiviteleri ve diğer farmakolojik özellikleri tam olarak bilinmeyen çok sayıda endemik tıbbi bitki türü bulunmaktadır. Tüm dünyada halk sağlığı problemi olan çoklu ilaç dirençli mikroorganizmaların neden olduğu enfeksiyon hastalıklarının önlenmesi için bu



bitkilerden yeni antimikrobiyal ilaçların geliştirilmesi gerekmekte ve konu ile ilgili daha fazla sayıda ileri düzey araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

**TEŞEKKÜR:** Bitki örneklerin toplanmasında ve tür tanımlanmasının yapılması sırasında değerli katkılarını esirgemeyen sayın Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Botanik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Dr. Ahmet Savran' a teşekkür ederiz.

**NOT:** Bu çalışma Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından SSB 2017/02 BAGEP nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.

#### 4. Kaynaklar

1. Njume, C., Afolayan, A.J., Ndip, R.N. (2009). An Overview of Antimicrobial Resistance and The Future of Medicinal Plants in The Treatment of Helicobacter pylori Infections. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.*, 3:685-699
2. Iwu, M. W., Duncan, A. R., Okunji, C. O. (1999). New antimicrobials of plant origin. *Perspectives on new crops and new uses. ASHS Press, Alexandria, VA*, 457-462.
3. Qi, Z. (2013). WHO Traditional Medicine Strategy. 2014-2023. *Geneva: World Health Organization*.
4. Tomlinson, T. R., Akerele, O. (Eds.). (2015). Medicinal plants: their role in health and biodiversity. *University of Pennsylvania press*.
5. Shakya, A. K. (2016). Medicinal plants: future source of new drugs. *International Journal of Herbal Medicine*, 4(4), 59-64.
6. Savoia, D. (2012). Plant-derived antimicrobial compounds: alternatives to antibiotics. *Future microbiology*, 7(8), 979-990.
7. Faydaoğlu, E., & Sürücüoğlu, M. S. (2011). Geçmişten günümüze tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılması ve ekonomik önemi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 11(1), 52-67.
8. Başköse, İ., Keskin, A., Gurbanov, K. (2016) *Lysimachia savranii* (Primulaceae), a new species from the eastern Taurus in Turkey. *Phytotaxa*. 267 (3): 228–23
9. Yıldırım, A. B., Guner, B., Karakas, F. P., & Turker, A. U. (2017). Evaluation of antibacterial, antitumor, antioxidant activities and phenolic constituents of field-grown and in vitro-grown *Lysimachia vulgaris* L. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 14(2), 177-187.
10. Podolak, I., Galanty, A., & Janeczko, Z. (2005). Cytotoxic activity of embelin from *Lysimachia punctata*. *Fitoterapia*, 76(3-4), 333-335.
11. Rui-yun, Y. A. N. G. (2009). Research on the Antibacterial Activity of Extracts from *Lysimachia foenum-graecum* [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 7.
12. Aydemir, I., Sari, I., Dönmez, G., Kırık, F. E., Özkan, O., Savran, A., & Tuğlu, M. İ. (2017). The Effect of *Lysimachia Savranii* on the Migration of the Breast Cancer Cells. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, 1(10), 990.
13. Chang, H. T., Kong, W. L., & Tu, P. F. (2004). Chemical and pharmacological advances of study on *Lysimachia*. *Zhongguo Zhong yao za zhi= Zhongguo zhongyao zazhi= China journal of Chinese materia medica*, 29(4), 295-298.
14. Dönmez, G., Kırık, F. E., Aydemir, I., Sari, I., Özkan, O., Savran, A., & Tuğlu, M. İ. (2017). The Cytotoxic Effect of *Lysimachia savranii* on the Neuroblastoma Cells. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, 1(10), 988.
15. Akgöz, Y. (2013) Türkiye Florası'na ait *Hypericum* L. cinsinin tehlike kategorileri ve bulunan yeni türleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18.1-2: 62-69.
16. Özkan, E. E., & Mat, A. (2013). An overview on *Hypericum* species of Turkey. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*, 5(3), 38-46.
17. Inan, M., & Kirici, S. (2003). The possibilities of domestication of some endemic *Achillea* and *Hypericum* species . *Agricoltura Mediterranea (Italy)*. 133(2), 124-129.
18. Baytop T. (1994) A Dictionary of Vernacular Names of Wild Plants of Turkey, Publication of Turk Dil Kurumu (Turkish Language Soc.) Ankara, No. 578, p. 152
19. Erken, S., Malyer, H., Demirci, F., Demirci, B., & Baser, K. H. C. (2001). Chemical investigations on some *Hypericum* species growing in Turkey-I. *Chemistry of Natural Compounds*, 37(5), 434-438.
20. Reichling, J., Weseler, A., & Saller, R. (2001). A current review of the antimicrobial activity of *Hypericum perforatum* L. *Pharmacopsychiatry*, 34(Sup. 1), 116-118.
21. Dall'Agnol, R., Ferraz, A., Bernardi, A. P., Albring, D., Nör, C., Sarmiento, L., ... & Schapoval, E. E. S. (2003). Antimicrobial activity of some *Hypericum* species. *Phytomedicine*, 10(6-7), 511-516.
22. Saddiqe, Z., Naeem, I., & Maimoona, A. (2010). A review of the antibacterial activity of *Hypericum perforatum* L. *Journal of ethnopharmacology*, 131(3), 511-521.
23. Ozkan, O., Metiner, K., Kart, A., & Ozkaya, S. (2016). Determination of antibacterial activities of different *Thymus praecox* subsp. *grossheimii* var. *grossheimii* extracts. *Indian J. Anim. Res.*, 50(1), 85-88.
24. Aslantürk, Ö.S. 2010 Aydın yöresinde kullanılan bazı tıbbi bitkilerin antioksidant ve sitotoksik etkilerinin araştırılması. Doktora Tezi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
25. Azwanida, N. N. (2015). A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. *Med Aromat Plants*, 4(196), 2167-0412.
26. Subcommittee on Antifungal Susceptibility Testing (AFST) of the ESCMID European Committee for Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST). (2008). EUCAST definitive document EDef 7.1: method for the determination of broth dilution MICs of antifungal agents for fermentative yeasts. *Clinical Microbiology and Infection*, 14(4), 398-405.
27. CLSI, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically, Approved Standard, 9th ed., CLSI document M07-A9. Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012



28. Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti (2016). Antibiyotik Duyarlılık Testleri, EUCAST: Uygulama, Yorum ve Uzman Kurallar. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*. Ek Sayı: 46.
29. Tan, J. B. L., & Lim, Y. Y. (2015). Critical analysis of current methods for assessing the in vitro antioxidant and antibacterial activity of plant extracts. *Food chemistry*, 172, 814-822.
30. Nogueira, T., Medeiros, M. A., Marcelo-Curto, M. J., Garcia-Perez, B. E., Luna-Herrera, J., & Costa, M. C. (2013). Profile of antimicrobial potential of fifteen Hypericum species from Portugal. *Industrial crops and products*, 47, 126-131.
31. Dall'Agnol, R., Ferraz, A., Bernardi, A. P., Albring, D., Nör, C., Sarmento, L., ... & Schapoval, E. E. S. (2003). Antimicrobial activity of some Hypericum species. *Phytomedicine*, 10(6-7), 511-516.
32. Dulger, B., Gonuz, A., Bilen, S., & Jäger, A. K. (2005). Antimicrobial studies on three Hypericum species from Turkey. *South African Journal of Botany*, 71(1), 100-103.
33. Radulović, N., Stankov-Jovanović, V., Stojanović, G., Šmelcerović, A., Spiteller, M., & Asakawa, Y. (2007). Screening of in vitro antimicrobial and antioxidant activity of nine Hypericum species from the Balkans. *Food chemistry*, 103(1), 15-21.
34. Rabanal, R. M., Arias, A., Prado, B., Hernández-Pérez, M., & Sánchez-Mateo, C. C. (2002). Antimicrobial studies on three species of Hypericum from the Canary Islands. *Journal of Ethnopharmacology*, 81(2), 287-292.
35. Osman, K., Evangelopoulos, D., Basavannacharya, C., Gupta, A., McHugh, T. D., Bhakta, S., & Gibbons, S. (2012). An antibacterial from Hypericum acmosepalum inhibits ATP-dependent MurE ligase from Mycobacterium tuberculosis. *International journal of antimicrobial agents*, 39(2), 124-129
36. Sakar, M. K., & Tamer, A. Ü. (1990). Antimicrobial activity of different extracts from some Hypericum species. *Fitoterapia*, 61(5), 464-466
37. Meral, G. E., & Karabay, N. U. (2002). In vitro antibacterial activities of three Hypericum species from West Anatolia. *Turk. Electron. J. Biotechnol.*, 6-10.
38. Fenner, R., Sortino, M., Rates, S. K., Dall'Agnol, R., Ferraz, A., Bernardi, A. P., ... & Zacchino, S. (2005). Antifungal activity of some Brazilian Hypericum species. *Phytomedicine*, 12(3), 236-240.
39. Kızıl, G., Toker, Z., Özen, H. Ç., & Aytekin, Ç. (2004). The antimicrobial activity of essential oils of Hypericum scabrum, Hypericum scabroides and Hypericum triquetrifolium. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 18(4), 339-341.
40. Podolak, I., Elas, M., & Cieszka, K. (1998). In vitro antifungal and cytotoxic activity of triterpene saponosides and quinoid pigments from Lysimachia vulgaris L. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 12(S1), S70-S73
41. Xiang, L. I. U., Lin, M. A., & Dong-yuan, L. V. (2009). Study on Antimicrobial Activities of 33 Herbal and Edible Spice plants [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 8.
42. Joung, D. K., & Shin, D. W. (2018). A Study on Antimicrobial Activity of Lysimachia clethroides Duby Root Extracts against Methicillin-resistant Staphylococcus aureus. *한국자원식물학회지*, 31(6), 719-724



## STOKES FLOW PROBLEM IN S SHAPED CAVITY

Halis Bilgil

Aksaray University / Department of Mathematics, Aksaray, TURKEY

halis@aksaray.edu.tr

### Abstract

In this study, basic information about *Stokes flow in two dimensional S shaped cavity* is given. The analytical solution mechanism of the Biharmonic equation, which is one of the fundamental equations of fluid mechanics, was created. Analytical solutions have been obtained for a two-dimensional S shaped flow regions (lid-driven cavity) which have moving boundaries. Flow structures and bifurcations in the cavity were investigated. The effects of the aspect ratio and speed ratios of moving lids on flow structures are presented.

**Keywords:** *Stokes flow, Biharmonic equation, Bifurcation, Flow structure*

### 1. Introduction

The lid-driven cavity flow always received considerable attention due to their wide variety of applications such as electronic equipments, lubrication technologies, glass production, coating systems, drying and geophysics phenomena [1-2]. The flow in a cavity with a single moving lid and varying aspect ratio,  $A$ , has been used extensively as a benchmark model for testing various numerical solution methods [3]. The firstly analytical solution of Stokes flow problem in curved channel was given by Khuri (2006). Although he solved for Stokes flow in a curved channel, he did not give the flow structures or streamlines. It is the aim of the present work to reveal the streamline topology in the bulk of a S shape cavity flow.

### 2. Flow region and Boundary Conditions

The flow region is given in Figure 1. Stokes flow is governed by the biharmonic equation as follow,

$$\nabla^4 \Psi = 0. \quad (1)$$

The boundary conditions and velocity components are given Eq. (2) to (5).

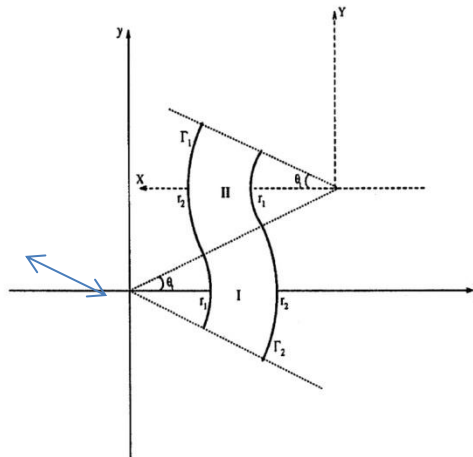


Figure 1. Flow region [4].

$$v_\theta = \frac{\partial \Psi}{\partial r}, \quad v_r = \frac{-1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$$

The stream functions  $\Psi_I$  and  $\Psi_{II}$  are solutions of subregions I and II respectively.

$$\nabla^4 \Psi_I(r, \theta) = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)^2 \Psi_I(r, \theta) = 0 \quad (2)$$

$$\Psi_I(r_1, \theta) = \Psi_I(r_2, \theta) - 1 = \frac{\partial \Psi_I}{\partial r}(r_1, \theta) = \frac{\partial \Psi_I}{\partial r}(r_2, \theta) = 0 \quad (3)$$



$$\nabla^4 \Psi_{II}(r', \theta') = \left( \frac{\partial^2}{\partial r'^2} + \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} + \frac{1}{r'^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta'^2} \right)^2 \Psi_{II}(r', \theta') = 0 \quad (4)$$

$$\Psi_{II}(r_1, \theta') - 1 = \Psi_{II}(r_2, \theta') = \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial r'}(r_1, \theta') = \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial r'}(r_2, \theta') = 0 \quad (5)$$

The solutions are given as follow [4],

$$\Psi_I(r, \theta) = \Psi_0(r) + \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \cos(\lambda_n \theta) \phi_1^{(n)}(r) \quad (6)$$

$$\Psi_{II}(r', \theta') = \hat{\Psi}_0(r') + \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \cos(\lambda_n \theta') \phi_1^{(n)}(r) \quad (7)$$

By using,

$$\nabla^4 \Psi_I(r, \theta) = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)^2 \Psi_I(r, \theta) = 0$$

and Eq. (6),  $\Psi_0(r)$  is found as,

$$\Psi_0(r) = a_n r^0 + b_n r^0 \ln r + c_n r^2 + d_n r^2 \ln r.$$

The coefficients can be found by using Eq.(3). Therefore  $\Psi_0(r)$  is given as,

$$\Psi_0(r) = \frac{1}{[(r_2^2 - r_1^2)^2 - 4r_1^2 r_2^2 \log^2(\frac{r_2}{r_1})]} \left\{ (2r_2^2 \log r_2 - 2r_1^2 \log r_1 + r_2^2 - r_1^2)(r^2 - r_1^2) - 4r_1^2 r_2^2 \log \frac{r_2}{r_1} \log \frac{r}{r_1} - 2(r_2^2 - r_1^2)(r^2 \log r - r_1^2 \log r_1) \right\}. \quad (8)$$

Similarly  $\hat{\Psi}_0(r')$  is given as [4],

$$\hat{\Psi}_0(r') = 1 - \Psi_0(r'). \quad (9)$$

The eigen function can be found as,

$$\phi_1^{(n)}(r) = a_n r^{\lambda_n} + b_n r^{-\lambda_n} + c_n r^{2-\lambda_n} + d_n r^{2+\lambda_n}$$

The coefficients  $a_n, b_n, c_n, d_n$  and the eigen value  $\lambda_n$  can be solved by using the boundary conditions [5-6].

### 2.1. Matching Eigenfunction Expansions

The streamfunctions are given in Eq. (6) and (7) and its first three partial derivatives with respect to  $\theta$  are continuous across the interface [4].

$$\Psi_I(r, \theta_1) = \Psi_{II}(r', -\theta_1) \quad (10)$$

$$\frac{\partial \Psi_I}{\partial \theta}(r, \theta_1) = \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial \theta}(r', -\theta_1) \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial \theta^2}(r, \theta_1) = \frac{\partial^2 \Psi_{II}}{\partial \theta^2}(r', -\theta_1) \quad (12)$$

$$\frac{\partial^3 \Psi_I}{\partial \theta^3}(r, \theta_1) = \frac{\partial^3 \Psi_{II}}{\partial \theta^3}(r', -\theta_1) \quad (13)$$

$$r_1 \leq r, r' \leq r_2$$

It is clear that,

$$y = Y + (r_1 + r_2) \sin \theta_1, \quad x = -X + (r_1 + r_2) \cos \theta_1 \quad (14)$$

or

$$r \sin \theta = r' \sin \theta' + (r_1 + r_2) \sin \theta_1, \quad r \cos \theta = -r' \cos \theta' + (r_1 + r_2) \cos \theta_1. \quad (15)$$

$$\frac{\partial \theta'}{\partial \theta} = \frac{r}{r'}; \quad \frac{\partial r'}{\partial \theta} = 0 \quad (16)$$



$$\frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} = r \left(1 + \frac{r}{r'}\right); \quad \frac{\partial^2 \theta'}{\partial \theta^2} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial^3 \theta'}{\partial \theta^3} = -\left(\frac{r}{r'}\right) - 3\left(\frac{r}{r'}\right)^2 - 2\left(\frac{r}{r'}\right)^3; \quad \frac{\partial^3 r'}{\partial \theta^3} = 0 \quad (18)$$

It is clear that,

$$r'^2 = r^2 - 2r(r_1 + r_2) \cos(\theta - \theta_1) + (r_1 + r_2)^2 \quad (19)$$

and on interface,

$$r' = (r_1 + r_2) - r \quad (20)$$

By using Eq. (10) - (13) it found that,

$$\begin{aligned} \Psi_0(r) + \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \cos(\lambda_n \theta) \phi_1^{(n)}(r) &= \hat{\Psi}_0(r') + \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \cos(\lambda_n \theta') \phi_1^{(n)}(r') \\ 0 &= (\Psi_0(r) - \hat{\Psi}_0(r'))|_{\theta=\theta_1} \\ &+ \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \cos(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r) - \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \cos(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r') \end{aligned} \quad (21)$$

$$0 = -\sum_{-\infty}^{\infty} E_n \lambda_n \sin(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r) - \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \lambda_n \sin(\lambda_n \theta_1) \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \phi_1^{(n)}(r') \quad (22)$$

$$\begin{aligned} 0 &= -\left(\frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \hat{\Psi}_0(r')\right)|_{\theta=\theta_1} - \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \lambda_n^2 \cos(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r) \\ &- \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \cos(\lambda_n \theta_1) \left[ \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') - \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^2 \phi_1^{(n)}(r') \right] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \lambda_n^3 \sin(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r) \\ &+ \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \lambda_n \sin(\lambda_n \theta_1) \left[ \phi_1^{(n)}(r') \left\{ \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 - \frac{\partial^3 \theta'}{\partial \theta^3} \right\} - 3 \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') \right] \end{aligned} \quad (24)$$

### 3. Biorthogonal Series Solution

The Eqs. (21) – (24) can be coupled as and therefore the biorthogonality conditions which is created by Khuri [5], is applied in the equations [4].

$$\int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r), \psi_2^{(m)}(r)] B(r) \begin{bmatrix} \phi_1^{(n)}(r) \\ \phi_2^{(n)}(r) \end{bmatrix} dr = P_n^* \delta_{mn} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \phi_2^{(n)}(r) &= r \phi_1''^{(n)}(r) - \frac{\mu_n}{2r} \phi_1^{(n)}(r) \\ \psi_1^{(m)}(r) &= \phi_2^{(m)}(r) \quad \psi_2^{(m)}(r) = \phi_1^{(m)}(r) \end{aligned} \quad (26)$$

here

$$\mu_n = 1 + 2\lambda_n^2$$

and

$$B(r) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2r^2} & 0 \\ \frac{3}{2r^3} & \frac{1}{2r^2} \end{pmatrix}$$



$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} [\Psi_0(r) - \hat{\Psi}_0(r')]_{\theta=\theta_1} \\ -\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \hat{\Psi}_0(r') \end{pmatrix} \\
 &+ \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \cos(\lambda_n \theta_1) \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2r} \phi_1^{(n)}(r) - r \phi_1^{(n)}(r) \end{pmatrix} \\
 &+ \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \cos(\lambda_n \theta_1) \begin{pmatrix} -\phi_1^{(n)}(r') \\ \frac{1}{r} \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^2 \phi_1^{(n)}(r') - \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') \end{pmatrix} \\
 &+ \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \cos(\lambda_n \theta_1) \begin{pmatrix} \phi_1^{(n)}(r) \\ \phi_2^{(n)}(r) \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{27}$$

By using the biorthogonality condition for Eq. (27), it founded that

$$V_{mn} = \int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r), \psi_2^{(m)}(r)] B(r) \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2r} \phi_1^{(n)}(r) - r \phi_1^{(n)}(r) \end{pmatrix} dr \tag{28}$$

$$W_{mn} = \int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r), \psi_2^{(m)}(r)] B(r) \begin{pmatrix} -\phi_1^{(n)}(r') \\ \frac{1}{r} \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^2 \phi_1^{(n)}(r') - \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') \end{pmatrix} dr \tag{29}$$

$$Q_{mn} = \int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r), \psi_2^{(m)}(r)] B(r) \begin{pmatrix} [\Psi_0(r) - \hat{\Psi}_0(r')]_{\theta=\theta_1} \\ -\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \hat{\Psi}_0(r') \end{pmatrix} dr \tag{30}$$

$$0 = Q_m + E_m \cos(\lambda_m \theta_1) P_m^* + \sum_{-\infty}^{\infty} E_n V_{mn} \cos(\lambda_n \theta_1) + \sum_{-\infty}^{\infty} F_n W_{mn} \cos(\lambda_n \theta_1) \tag{31}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} &= \frac{r}{r'} \quad , \quad r' = (r_1 + r_2) - r \\
 \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} &= \frac{r}{r'} = \frac{r_1 + r_2}{r'} - 1
 \end{aligned}$$

and,

$$\frac{\partial^3 \theta'}{\partial \theta^3} = -\left(\frac{r}{r'}\right) - 3\left(\frac{r}{r'}\right)^2 - 2\left(\frac{r}{r'}\right)^3 \quad , \quad \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} = \frac{r}{r'}$$

Therefore,

$$\begin{aligned}
 \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 - \frac{\partial^3 \theta'}{\partial \theta^3} &= \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 + \left(\frac{r}{r'}\right) + 3\left(\frac{r}{r'}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{r'}\right)^3 \\
 \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 - \frac{\partial^3 \theta'}{\partial \theta^3} &= \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 + \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right) + 3\left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 \\
 \lambda_n^2 \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 - \frac{\partial^3 \theta'}{\partial \theta^3} &= (\lambda_n^2 + 2) \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 + 3\left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^2 + \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)
 \end{aligned}$$

so Eq. (27) can be write as,

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n^3 E_n \sin(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r) - 3 \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n F_n \sin(\lambda_n \theta_1) \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') \\
 &+ \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n F_n \sin(\lambda_n \theta_1) \phi_1^{(n)}(r') \left\{ \left[ (\lambda_n^2 + 2) \left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^3 + 3\left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{r_1 + r_2}{r'} \right] - 1 \right\}
 \end{aligned} \tag{29}$$

From Eqs. (22) and (29),

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \sum_{-\infty}^{\infty} E_n \lambda_n \sin(\lambda_n \theta_1) \begin{pmatrix} \lambda_n^2 \phi_1^{(n)}(r) \\ -\left(\frac{\partial \theta'}{\partial \theta}\right)^{-2} \phi_1^{(n)}(r) \end{pmatrix} - \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n F_n \sin(\lambda_n \theta_1) \begin{pmatrix} \phi_1^{(n)}(r') \\ \phi_2^{(n)}(r') \end{pmatrix} \tag{30}$$



$$+ \sum_{-\infty}^{\infty} F_n \lambda_n \sin(\lambda_n \theta_1) \left\{ \left( \begin{array}{c} \phi_1^{(n)}(r') \left[ (\lambda_n^2 + 2) \left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^3 + 3 \left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{r_1 + r_2}{r'} \right] \\ \phi_2^{(n)}(r') - \left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^{-1} \phi_1^{(n)}(r') \end{array} \right) \right. \\ \left. + \left( \begin{array}{c} -3 \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') \\ 0 \end{array} \right) \right\}$$

and by using the biorthogonality condition,

$$\int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r'), \psi_2^{(m)}(r')] B(r') [ \cdot ] dr'$$

it can be found,

$$R_{mn} = \int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r'), \psi_2^{(m)}(r')] B(r') \phi_1^{(n)}(r) \left( -\frac{\lambda_n^2}{\left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^{-2}} \right) dr' \quad (31)$$

$$S_{mn} = \int_{r_1}^{r_2} [\psi_1^{(m)}(r'), \psi_2^{(m)}(r')] B(r') \left\{ \left( \begin{array}{c} -3 \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \frac{\partial^2 r'}{\partial \theta^2} \phi_1^{(n)}(r') \\ 0 \end{array} \right) \right. \\ \left. + \left( \begin{array}{c} \phi_1^{(n)}(r') \left[ (\lambda_n^2 + 2) \left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^3 + 3 \left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{r_1 + r_2}{r'} \right] \\ \phi_2^{(n)}(r') - \left( \frac{\partial \theta'}{\partial \theta} \right)^{-1} \phi_1^{(n)}(r') \end{array} \right) \right\} \quad (32)$$

$$0 = -\lambda_m F_m \sin(\lambda_m \theta_1) P_m^* + \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n E_n R_{mn} \sin(\lambda_n \theta_1) + \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n F_n S_{mn} \sin(\lambda_n \theta_1). \quad (33)$$

Therefore it can be found that,

$$0 = Q_m + E_m \cos(\lambda_m \theta_1) P_m^* + \sum_{-\infty}^{\infty} E_n V_{mn} \cos(\lambda_n \theta_1)$$

$$+ \sum_{-\infty}^{\infty} F_n W_{mn} \cos(\lambda_n \theta_1)$$

$$0 = -\lambda_m F_m \sin(\lambda_m \theta_1) P_m^* + \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n E_n R_{mn} \sin(\lambda_n \theta_1)$$

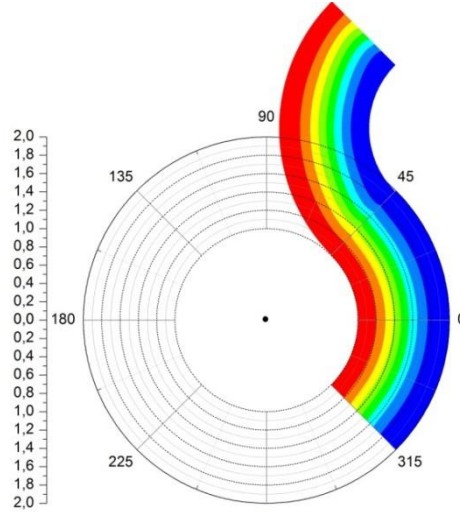
$$+ \sum_{-\infty}^{\infty} \lambda_n F_n S_{mn} \sin(\lambda_n \theta_1). \quad (34)$$

#### 4. Conclusions

The coefficients  $E_n$  and  $F_n$  are can be found via the Newton's iterations method [7-8]. All of the solution mechanisms are given by Khuri [4]. In this work, we prepared a computer code and firstly obtained the streamlines in the flow regions. The stream lines are given Figure 2.







**Figure 2. Stream lines in S shaped region.**

It is clear that, this region and flow structures can be find for different boundary conditions.

## 5. References

- [1] Gaskell, P. H., Savage, M.D., Summers, J.L. ve Thompson, H.M., 1995. Modeling and Analysis of Meniscus Roll Coating , J. Fluid Mech., 298, 113-137.
- [2] Gurcan, F., 1996. Flow Bifurcations in Rectangular, Lid-Driven, Cavity Flows, Phd Thesis, University of Leeds, United Kingdom.
- [3] Gurcan, F., Gaskell, P.H., Savage, M.D. ve Wilson, M., 2003. Eddy Genesis and Transformation of Stokes Flow in a Double-Lid-Driven Cavity, Proc. of The Instn. Mech. Eng. Part-C: Journal of Mechanical Engineering Science, 217, 3, 353-364.
- [4] S.A. Khuri, 2006, Stokes flow in curved channels, Journal of Computational and Applied Mathematics, 187, 2, 171-191.
- [5] Khuri, S. A., 1996, Biorthogonal series solution of stokes ow problems in sectorial regions, Siam., J. Appl. Math. 56, (1), 19-39.
- [6] Bilgil, H. ve Dolek Z., 2015. Effect of The Cavity Angle on Flow Structures in an Annular Wedge Cavity, Konuralp Journal of Mathematics, 3, 2, 1-16.
- [7] Bilgil, H., 2010. Sektörel Kavitelerdeki 2-D Navier-Stokes Denklemine Çözüm Hareketlerinin Çatallanmaları, PhD Thesis, Erciyes University, Kayseri.
- [8] Gürcan, F. ve Bilgil, H. 2013. Bifurcations and eddy genesis of Stokes flow within a sectorial cavity, European Journal of Mechanics-B/Fluids 39, 42-51.



## 2-AMİNOFENOL BİLEŞİĞİNİN KRİSTAL YAPISI VE HİRSHFELD YÜZEY ANALİZİ

Hasan İnaç<sup>1\*</sup>, Necmi Dege<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kırıkkale Üniversitesi, Matematik ve Fen Bilimleri/Fen Bilgisi Eğitimi, Kırıkkale, TÜRKİYE

hinac@kku.edu.tr

<sup>2</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, TÜRKİYE

necmid@omu.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

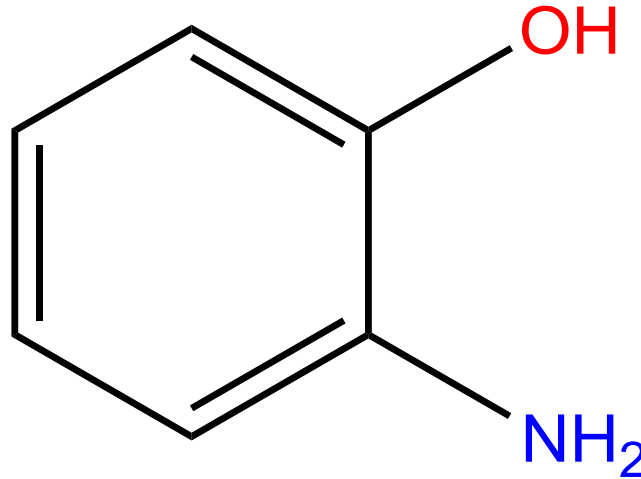
### Özet

Başlıkta görülen C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>1</sub>O<sub>1</sub> bileşiğinin kristal yapısı, hidroksil ve amino hidrojenlerinin yerleştirmesi ve moleküller arası hidrojen bağı yapısını teyit etmek için STOE IPDS II difraktometresinden alınan verilerin değerlendirilmesi ile yeniden belirlenmiştir. Kristallerin uzay grubu ortorombik Pbc<sub>a</sub>, örgü parametrelerinin değeri a = 7.2689 (5), b = 7.8547 (5) ve c = 19.7701 (14) Å ve hücre başına düşen molekül sayısı 8 dir. Moleküler geometri daha önce bildirilen ilgili türlerin yapıları ile karşılaştırıldı. Hirshfeld yüzey analizi, iki boyutlu parmak izi grafikleri ve moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyler, kristalde bulunan moleküller arası etkileşimleri analiz etmek için kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Kristal örgü, Aminofenol, Hirshfeld yüzeyi

### 1. Giriş

2-Aminofenol bileşiğinin kristal yapısı 1979 yılında Ashfaquzzaman ve Pant tarafından belirlenmiş ve 1981 yılında James ve arkadaşları tarafından tekrar ele alınmıştır. Bilgisayar ve yazılımların gelişmesiyle molekülün yapısını daha geniş kapsamlı inceleme fırsatı doğduğundan 2-Aminofenol molekülünün yapısının hirshfeld yüzey analizi de ilave edilerek ayrıntılı çalışması yapıldı ve elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldı (Ashfaquzzaman ve Pant, 1979, James ve arkadaşları, 1981 ). Bu çalışmada; sistematik adı 2-Aminofenol olan C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO tek kristalinin Tek Kristal X-Işınları Kırınım Metresi (STOE IPDS II) kullanılarak, kırınım verileri toplanıp kristalin yapısı çözüldü ve Hirshfeld yüzey analizi yapıldı (Turner ve ark., 2017). C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO, bileşiğinin tek kristali Ortorombik yapıda kristallendiği, uzay grubunun Pbc<sub>a</sub> ve örgü parametrelerinin: a=7.2689 (5)Å, b=7.8547 (5)Å, c=19.7701 (14)Å, α=90°, β=90°, γ=90° ve Z=8 değerinde olduğu tespit edilip Crystal Explorer 3.1 programı kullanılarak molekülün Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. Molekülleri bir araya getiren etkileşmeler hesaplanıp hidrojen bağları tespit edildi ve bunları ifade eden tablo ve şekiller oluşturuldu. Molekülün açık kimyasal formülü Şekil 1. de görülmektedir.



Şekil 1. 2-Aminofenol bileşiğinin açık kimyasal formülü.

### 2. Materyal ve Metod

#### 2.1. Hirshfeld Yüzey analizi

Hirshfeld analizinde (Spackman ve Jayatilaka, 2009) yazılım olarak Crystal Explorer programı (Turner ve ark., 2017) kullanıldı. Programın veri girişi için WinGx (Farrugia, L. J. 2012) programında anizotropik artım yapıp hidrojenler geometrik olarak yerleştirildikten sonra elde edilen cif uzantılı dosya kullanıldı.



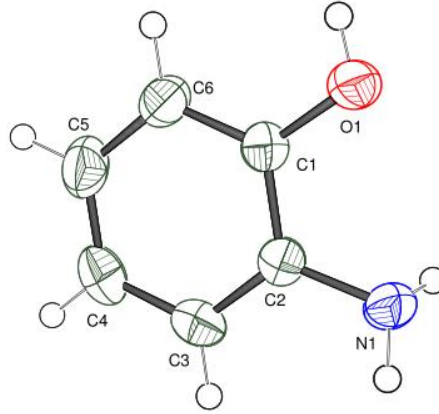
## 2.2. X-ışını Kırınım Verilerinin Analizi

Stoe IPDS II kırınım metresi ile toplanan ham verilerden X-RED ve X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılarak elde edilen hkl ve crs uzantılı data dosyaları elde edilmiştir. crs uzantılı dosyadan Olex2 (Dolomanov ve ark., 2009) yazılımı kullanılarak ins uzantılı kristal yapı çözümü için gerekli olan ins uzantılı giriş dosyası elde edildi. Giriş dosyası kristal yapı çözüm programı olan SHELXT-2015 (Sheldrick, 2015b) yazılımında kullanılarak kristal yapı çözümü yapıldı. Kristal yapı arıtımı için SHELXL-2015 (Sheldrick, 2015a) yazılımı kullanıldı. Molekül yapısına ait şekilleri çizmek için ORTEP-III (Burnett, M. N. & Johnson, C. K., 1996) ve Mercury (Macrae, C. F. ve ark., 2006) programları kullanıldı.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Kristal Yapı Çözümü

$C_6H_7NO$  bileşiğinin kristal yapısı, bileşiğe ait tek kristal kullanılarak X-ışını kırınımından elde edilen verilerin kristalografide yaygın kullanımı olan çeşitli programlar yardımı ile değerlendirilerek aydınlatıldı. Bileşiğin kristali ortorombik sistemde  $Pbca$  uzay grubunda kristallendiği tespit edildi. Kristalin birim hücre başına düşen molekül sayısı 8 olup birim hücre parametreleri;  $a=7.2689(5)\text{Å}$ ,  $b=7.8547(5)\text{Å}$ ,  $c=19.7701(14)\text{Å}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  olduğu görüldü. Molekülün hacmi  $V=1128.77(13)\text{Å}^3$  olarak hesaplandı. Deneysel çalışma sonucunda,  $C_6H_7NO$  bileşiğinin kristal yapısına ait molekül şekli %30 olasılıklı elipsoit ile çizilen Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2:  $C_6H_7NO$  bileşiğinin molekül şekli ORTEP-III ile %30 olasılıklı elipsoit ile çizildi

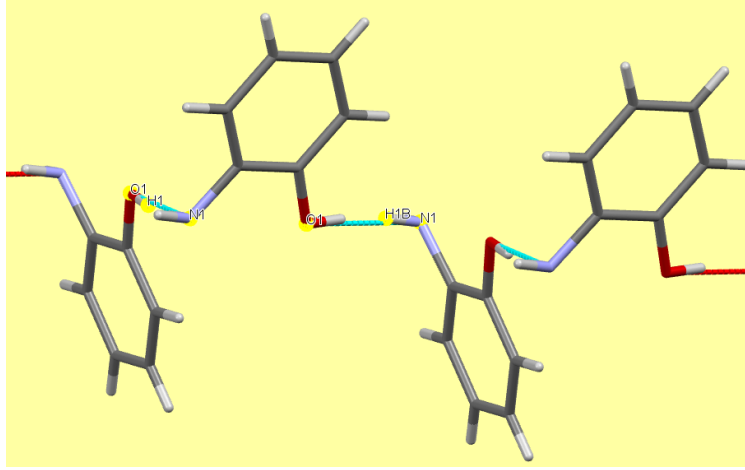
Molekülün paket yapısını oluşturmada ana etken olan güçlü iki adet moleküller arası hidrojen bağı değerleri Tablo 1'de görülmektedir. Moleküller arası hidrojen bağlarından biri oksijen atomunun hidrojeni ile azot atomu arasındadır. Diğer moleküller arası hidrojen bağı ise azot atomunun iki hidrojeninin birisi ile oksijen atomu arasında görülmektedir. Bu iki güçlü moleküller arası hidrojen bağı sayesinde, moleküller birbirine bağlanarak istiflenme oluşuyor ve madde katı faza geçip bileşiğin kristalini oluşturuyor. Şekil 3'de Mercury programı kullanılarak çizilmiş molekül yapısına ait hidrojen bağları görülmektedir. Tablo 2'de, kristale ait kristalografik değerler ve deney koşulları ile ilgili bilgiler görülmektedir.

Tablo 1: Hidrojen bağı geometrisi ( $\text{Å}$ ,  $^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O1-H1\cdots N1^i$	0.82	1.99	2.799 (3)	171
$N1-H1B\cdots O1^{ii}$	0.86	1.94	2.799 (3)	172

Simetri kodları: (i)  $x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (ii)  $x-1/2, -y+3/2, -z+1$ .



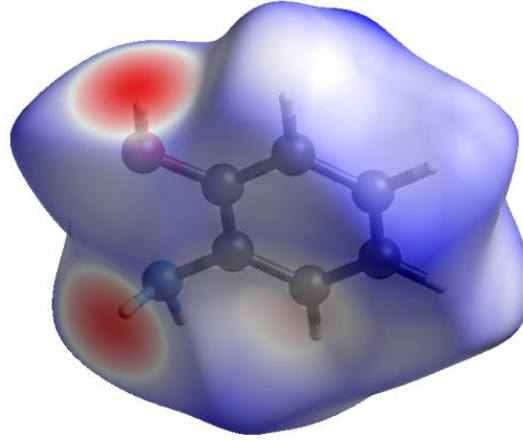


Şekil 3: Mercury programı kullanılarak çizilen C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO bileşiğinin hidrojen bağları

Tablo 1: Bileşiğe ait kristalografik değerler

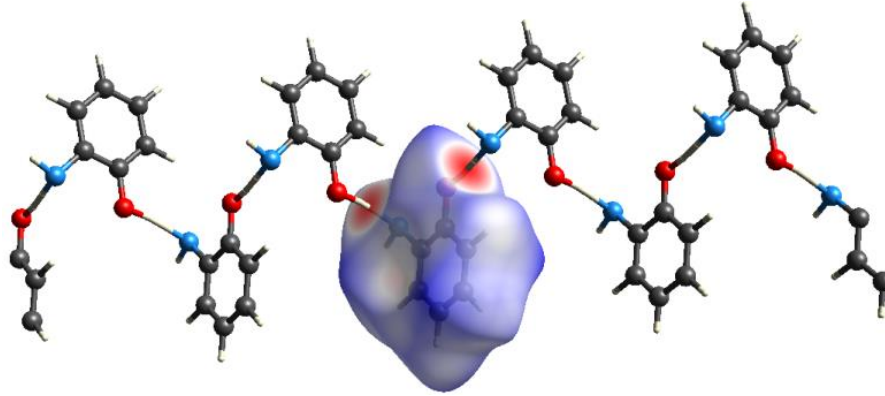
<b>Kristal Verileri</b>	
Kimyasal formül	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO
Ortam sıcaklığı (K)	296
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
Birim hücre parametreleri(Å)	a = 7.2689 (5), b = 7.8547 (5), c = 19.7701 (14)
Hacim, V (Å <sup>3</sup> )	1128.77 (13)
Z	8
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.09
F <sub>000</sub>	464
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m <sup>3</sup> )	1.287
<b>Veri Toplanması</b>	
Kırınım metre	STOE IPDS 2
Dalgaboyu (Å)	0.71073
θ <sub>min</sub> , θ <sub>mak</sub> (°)	2.1 ≤ θ ≤ 26.0
h <sub>min</sub> , h <sub>max</sub> , k <sub>min</sub> , k <sub>max</sub> , l <sub>min</sub> , l <sub>max</sub>	-24, 24, -8, 8, -21, 24
Ölçüm metodu	ω scan
Toplanan yansıma sayısı	11425
Bağımsız yansıma sayısı	1109
Gözlenen yansıma [I > 2σ(I)]	845
Soğurma düzeltmesi	Integrasyon
R <sub>int</sub>	0.065
<b>Aritma</b>	
Aritim metodu	SHELXL
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.061
wR(F <sup>2</sup> )	0.161
Goof = S	1.10
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0.44, 0.47





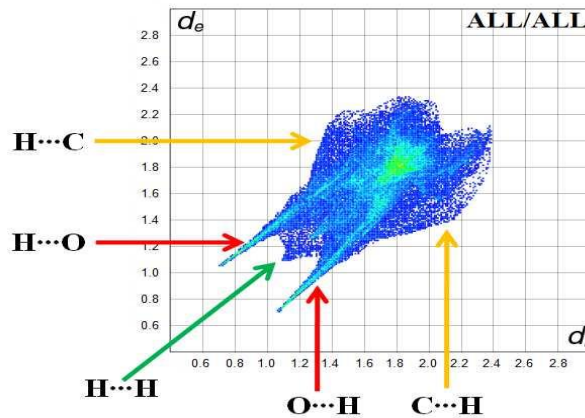
Şekil 4: Crystal Explorer 3.1 programı ile çizilmiş  $C_6H_7NO$  bileşiğinin hidrojen bağı yapma olasılığının olduğu atomlar bölgesi kırmızı renkli olan bölgelerdir.

Şekil 4’ de Crystal Explorer 3.1 programı kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda molekülleri bir araya getirip paket yapıyı oluşturan hidrojen bağları yapan atomların yakınındaki yüzeyler kırmızı renkle boyanmıştır. Bu bölgedeki kırmızı rengin koyuluğu ve büyüklüğü hidrojen bağının oluşma olasılığı ve bağın kuvvetli olması ile orantılıdır.



Şekil 5: Crystal Explorer 3.1 programı ile çizilmiş  $C_6H_7NO$  bileşiğinin paket yapısını oluşturan hidrojen bağları

Şekil 5’de molekülün yapmış olduğu hidrojen bağlarının molekülü birbirine bağlama noktaları görülmektedir. Şekil 6’da Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen parmak izi şeklinden görüldüğü gibi molekülleri bir arada tutan etkileşim oranları:  $H\cdots H$  51.9%,  $H\cdots C/C\cdots H$  30.6%,  $H\cdots O/O\cdots H$  11.2%,  $O\cdots N/N\cdots O$  3.2%,  $H\cdots N/N\cdots H$  2.8% görülmektedir.



Şekil 6: Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen parmak izi şeklinden görüldüğü gibi molekülleri bir arada tutan etkileşim oranları:  $H\cdots H$  51.9%,  $H\cdots C/C\cdots H$  30.6%,  $H\cdots O/O\cdots H$  11.2%,  $O\cdots N/N\cdots O$  3.2%,  $H\cdots N/N\cdots H$  2.8%



#### 4. Sonuçlar

Sonuç olarak; C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO bileşiğinin tek kristal verileri toplanıp geliştirilmiş en güncel kristalografi programları kullanılarak kristal yapısı hakkında deneysel verileri kullanarak elde edilebilecek hesaplamalar yapıp kristalin yapısı aydınlatıldı. Molekülün üç boyutlu yapısını gösterir şekiller çizildi. Molekülün paket yapısını oluşturan hidrojen bağları tespit edilip şekil ile gösterildi. Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. Yüzey analizi ile moleküldeki hidrojen bağlarının mevcut olduğu teyit edildi ve elde edilen kristalografik değerlerin literatürle uyum içinde olduğu görüldü.

#### 5. Kaynakça

- Ashfaquzzaman, S. ve Pant, A. K., *Acta Cryst. B* 35, 1394-1399, 1979.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. *ORTEP/III*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341, 2009.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45, 849-854, 2012.
- Korp J. D., Bernal I., Aven L. ve Mills J. L., *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 11, 117-124, 1981.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J., *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457, 2006.
- Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71, 3-8, 2015a.
- Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 3-8, 2015b.
- Spackman, M. A., ve Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *Cryst. Eng. Comm*, 11, 19-32, 2009.
- Stoe ve Cie *Program name(s)*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
- Turner, M., McKinnon, J., Wolff, S., Grimwood, D., Spackman, P., Jayatilaka, D., ve Spackman, M. *CrystalExplorer17*. University of Western Australia, 2017.



## EXAMINATION OF SCIENCE STUDENT'S DATA TABLE READING AND LINE GRAPH DRAWING SKILLS

Hasan İnaç

*Kırıkkale University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Turkey*

*hinac@kku.edu.tr*

### Özet

In this study, it was aimed to investigate the data table reading and graphing skills of pre-service science teachers related to the subjects covered in science course especially in physics course. Descriptive-scanning model was used in the research. The study was carried out with a total of 48 first class students studying in the Science Education Department of the Department of Mathematics and Science at Kırıkkale University. In order to collect data, a two-part material including graphic drawing and open-ended questions was applied to the students. As a result of the research, the science teacher candidates in the graphics; it was found that they had difficulty in determining the starting point of the graph, scaling the axes, merging the values on the graph, reading the data table and drawing the graph. In addition, it was determined that most of the students who correctly determine and scale the axes in the graphs they draw do not generally write the units of the concepts in the axes, and within the scope of open-ended questions, there are some misconceptions about graphical drawing and data entry.

**Keywords:** *Line graph, Graph Drawing, Data Table reading.*

### 1. Giriş

Teknolojiyle beraber bilginin hızla arttığı günümüzde bilim insanları çalışmalarını doğrultusunda elde ettikleri çok sayıda veriyi kısa bir sürede, sade, anlaşılır ve etkileyici kılabilmek için göze hitap edici görsel araçları kullanılmaktadır (Aydın ve Tarakçı, 2018). Bu görsel araçların kullanıldığı alanların başında da fen özellikle fizik konuları gelmektedir. Fen sadece dünya hakkındaki gerçeklerin bir toplamı değil aynı zamanda deneysel ölçütleri, mantıksal düşünmeyi ve sürekli sorgulamayı gerektiren araştırma ve düşünme yolu olarak tanımlanmaktadır (Çepni ve Çil, 2009). Fen konularının birçoğu genelde soyut kavramlar içerdiği için, öğrenciler tarafından anlaşılması pek kolay olmamakta ve dolayısıyla bu gibi durumlarda öğrenciler başarısız olmaktadır. Birçok değişik alanlarda kullanıldığı gibi Fen öğretiminde de deney çok önemlidir. Yapılan deneyler sonucunda nitel ve nicel veriler elde edildiği için verileri kaydetmek ve değerlendirmek için değişik harfler, semboller, tablo, grafik gibi görsel temsiller kullanılmaktadır. İlköğretimden üniversiteye kadar her seviyedeki fen programında sıkça kullanılan temsillerden bir tanesi de grafiklerdir. Grafikler, değişkenler arasında ilişki kurmada, bir takım istatistiksel bilgilerin anlaşılmasında çok büyük öneme sahiptir. Grafikler problem çözme sürecinde sergilenen düşüncelerin kâğıda aktarılacak şekilde görsel bir boyut kazanmasına olanak sağlar (Oruç ve Akgün 2010). Sözel, sayısal ya da cebirsel ifadeleri görselleştirerek anlaşılması zor kavram veya ilişkilerin anlaşılmasını kolaylaştırır (Çelik ve Sağlam Arslan, 2012). Ayrıca, grafikler çok sayıda veriyi özetlerken kavramlar arasındaki ayrıntıları da görmemize yardımcı olur (Demirci ve Uyanık, 2009). Grafiklerin etkin kullanımı öğrencilerin kavramsal bilgi edinmelerini kolaylaştırmanın yanı sıra uzamsal düşünme ve problem çözme yeteneklerinin gelişimine katkı sağladığı da bilinmektedir (Beyazıt, 2011).

Fen derslerinde öğretmenler, grafikleri bilimsel bir dil gibi kullanmalarına rağmen, araştırma sonuçları bu dilin öğrenciler tarafından etkili bir biçimde kullanılmadığını göstermektedir (Beichner, 1994). Dolayısıyla fen derslerinde tartışmasız öneme sahip grafik becerilerinin öğrencilere kazandırılması gerekmektedir. Öğrencilere bu yetenek ve becerilerin kazandırılması, etkili öğretim yöntemleriyle anlatılması büyük önem oluşturmaktadır. Eğitimde çok çeşitli grafikler kullanılmaktadır. Bunlar genellikle Çizgi, pasta, resim, alan ve sütun(bar) grafikler olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada sadece çizgi grafikleri kullanıldığı için bu grafik türündeki beceriler tespit edilmeye çalışılmıştır. Çizgi grafikleri, tablo şeklinde seçilen verilerin yatay ve dikey eksenlerde aldıkları değerlere göre grafik üzerinde işaretlemekle ve işaretlenen bu noktaları düz çizgilerle birleştirmekle çizilir. Bir çizgi grafiğini okumak için öncelikle grafik üzerinde bir nokta belirlenir. Bu noktanın hem yatay hem de dikey eksenlerdeki değerlerinden yararlanılır. Çoğu öğrenciler yatay ve dikey eksenlerin farklı şekillerde ölçeklendirilmesinden dolayı grafikleri yanlış yorumlarken kimileri de grafiğin ölçeğini dikkate almadan soruları yanıtlamaya çalıştıkları için hatalar yapmaktadır (Dunham ve Osborne, 1991). Dolayısıyla uluslararası literatürlerde yapılan çalışmalara genel olarak bakıldığında, farklı kademelerde bulunan ortaokul öğrencilerinin grafik oluşturma ve yorumlama becerilerinin birlikte ele alınarak konu alanından bağımsız bir şekilde çizgi grafikleri üzerinde çok az araştırmanın olması çalışmanın gerekliliğini ve orijinalliğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle yapılan çalışma, grafik türlerinden çizgi grafiği üzerine odaklanmıştır. Öğrenciler, bir tabloyu koordinat sistemi üzerinde grafik şeklinde gösterirken, eksenlerin eşit aralıklarla bölümlendirilmesi ve eksenlere hangi aralıklarla sayıların yerleştirilmesi gibi konularda karar veremедirler. Dolayısıyla bu çalışmada; fen bilgisi öğretmen adaylarının çizgi grafiği oluşturma becerilerinin incelenmesi ve bu becerileri ile oluşturdukları çizgi grafiklerinin karşılaştırmalı olarak ele alınıp analiz edilmesi amaçlanmaktadır.

### 2. Yöntem

Bu çalışma, çalışma konusu ile ilgili gerçekçi bilgilerin üretilmesi ve mevcut durumun daha kapsamlı bir şekilde araştırılmasını içeren nitel araştırma metodlarından örnek olay yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, mevcut durumun doğasının açıklanmasında belirli bir zaman dilimi içerisinde veri toplamayı ve karşılaştırma yapılan duruma karşı olan mevcut durumun



özelliklerini açıklamayı gerektirir (Cohen ve ark., 2005). Çalışma, 2017-2018 eğitim-öğretim yılı güz yarı yılında Kırıkkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Bölümü, Fen Bilgisi Programının da okuyan birinci sınıf 48 öğretmen adayı ile yapılmıştır.

İlk önce adaylara 1- Grafik nedir? 2- Grafik neden çizilir? Soruları soruldu ve sonra tablo halinde verilen verilerin çizgi grafiğinin çizilmesi istendi. Çalışmada Fen Bilgisi Öğretmenliğinde okuyan öğrencilerin işlenen konularla ilgili veri tablosunu okuma ve çizgi grafiği çizme becerilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşmak için aşağıdaki sorulara cevap aranmıştır. 1. Öğrencilerin veri tablosunu okuma becerileri nedir? 2. Öğrencilerin çizgi grafiği çizme becerileri nasıldır? 3. Öğrencilerin çizdikleri grafiklerde en çok rastlanan hatalar nelerdir?. Çalışmaya Fen Bilgisi Öğretmenliğinde okuyan gönüllü 48 öğretmen adayı katılmıştır. Veriler dönem boyunca uygulama yaparak adayların grafik çizmeleri istenilerek elde edilen örneklerden adayların grafik çizmedeki bilgi düzeyleri hakkında nitel verilerin elde edilmesi sağlanmıştır. Grafik çizimi esnasında şu esaslar dikkate alınmıştır (Erbahar, 2015). 1- Eksenleri belirleme, 2- Ölçeklendirme, 3- Noktaları yerleştirme, 4- Eğriyi çizme, 5- Eksen isimlendirme, 6- Birim yazma, 7- Grafik ismi belirleme ve 8- tablo okuma. Bu esaslar dikkate alınarak adayların grafik çizme becerilerinin ne derecede geliştiği sorgulanmak istenmiştir. Ölçme aracı olarak adaylara tablo halinde verilen bir deney sonuçlarının çizgi grafiğinin çizilmesi istenilmiş olup, yukarıda bahsedilen esaslar doğrultusunda aynı bölümdeki 3 fen bilgisi öğretimi, 1 fizik eğitimi ve 2 matematik öğretimi alanında uzman öğretim elamanlarının görüşleri doğrultusunda adaylardan toplanan sonuçlar analiz edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Sonuçlar

Bu bölümde; yöntem kısmında belirtilen uygulamaların yürütülmesi sonunda, elde edilen veriler verilmektedir. İlk önce birinci kısım olarak adaylara sorulan “Grafik nedir?” ve “Grafik niçin çizilir?” Sorularına adayların verdiği cevaplar Tablo 3.1 gösterilmektedir. Daha sonra adayların grafik çizme ile ilgili birkaç örnek grafikler verilerek bu örnekler üzerinde analiz yapılarak tüm sonuçlar ortaya konulmaya ve gereken öneriler yapılmaya çalışılmıştır.

**Tablo 3.1. Grafik nedir? ve Grafik niçin çizilir? Sorularına adayların verdiği cevaplar**

	Adayların cevapları	Aday sayısı
Grafik nedir?	Bir yada birden fazla değerın görselleştirilmesi	4
	Bir deney olay verilerinin toplandığı çizelge	3
	Değerlerin karşılaştırılması için yapılan veri tablosu	3
	Verileri görselleştirildiđi bir taslak	2
	Belirlenen verileri istatistiksel olarak sunma	2
	Koordinat sistemidir, x ve y kullanılır.	2
	Çizgi sütun şeklinde verileri gösteren çizimlerdir	3
	Planlı işlerin düzenlenmesinde kolaylık sağlayan tablodur	4
	Verilerin iki boyutlu düzleme aktarılması	4
	Cevap yok	1
	Birbirine dik doğruların oluşturduğu koordinat sistemi	3
	Verileri kullanarak elde edilen çizelge	5
	Deneylerin sonucunda çıkan sonuçların düzleme aktarılması	2
	Eksende değerleri yerine koyup incelediğimiz şey	3
	Bir şeyin ne kadar zamanda, hangi hızda olduğunu bulmaktır	1
	Verileri kağıda dökmek	2
	Matematiksel bir değeri görsel olarak ifade etme	3
Yaptığımız deneyleri sabit bir şekilde şekil kullanarak çizilmesi	1	

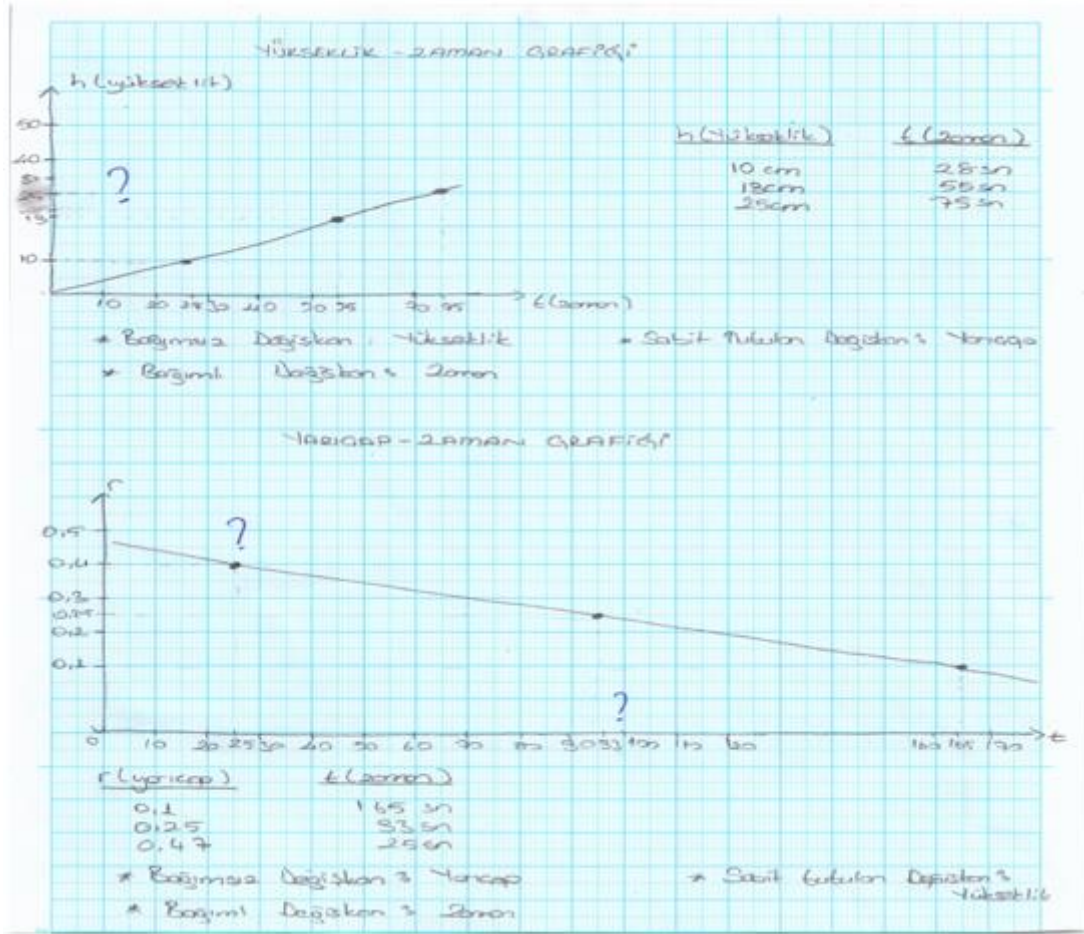




Grafik niçin çizilir?	Bir örgüyü sayısal bir şekilde ifade etmek için	2
	Birkaç verinin istatistik değerlerini ölçmek için	2
	Bir olayın ne kadar zamanda gerçekleştiğini bulmak için	3
	Yaptığımız deney, gözlem vs. gözlemlemek için	3
	Kendimizin düşüncelerini sonuçları ortaya koymak için	2
	Eğim bulmak, dağılımı bulmak ve değerleri görmek için	3
	Deney sonuçlarının doğru olup olmadığını görmek için	4
	Hatalarımızı görmek için	1
	Sayısal verileri anlamlı hale getirip bir bütün şeklinde okumak için	2
	Verilerin analizini daha kolay yapmak için	3
	Bizlere yapacağımız işlerde kolaylık sağlar onun için	1
	Verilerimizi başka insanların rahat bir şekilde görüp anlaması için	2
	Yaptığımız deneylerin düzenli bir şekilde gözükmesi için	3
	Verileri belli bir düzene koymak için	2
	Yapılan deneyden nasıl sonuç çıkacağını görmek için	3
	Verilerin zamana göre değişimlerini görmek için	2
	Verileri görsel ifade edip matematiksel olarak okumak için	3
	Değerleri karşılaştırıp sonuçların bulunması için çizilir	3
	Bir modelleme olduğu için dersin daha iyi anlaşılması için	1
	Bir deney sonucundaki verileri toplu olarak görmek için	3

Tablo 3.1 Fen bilgisi öğretmen adaylarının Grafik nedir? ve Grafik niçin çizilir? Sorularına verdiği cevapları ve aday sayılarını göstermektedir. Bu tablo incelendiğinde, fen bilgisi öğretmen adaylarının grafik çizme ile ilgili oldukça eksik bilgiye sahip olduklarını görmekteyiz. Örneğin Grafik nedir? sorusuna; Veri tablosu, verileri kağıda dökmek, değerleri eksende göstermek, koordinat sistemidir, başka kişilerin görmesi için çizilen taslak gibi hiç alakası olmayan cevapların verilmiş olması, Bende ilköğretimden itibaren verilen derslerde işlenen grafik ile ilgisi olan ünitelerdeki kazanımların tekrar gözden geçirilmesi kanaati oluşturmuştur. Grafik ile ilgili bu bilgilere sahip adayların grafik çizme becerilerine baktığımızda aşağıdaki şekillerde görülen durumlar ortaya çıkmıştır.

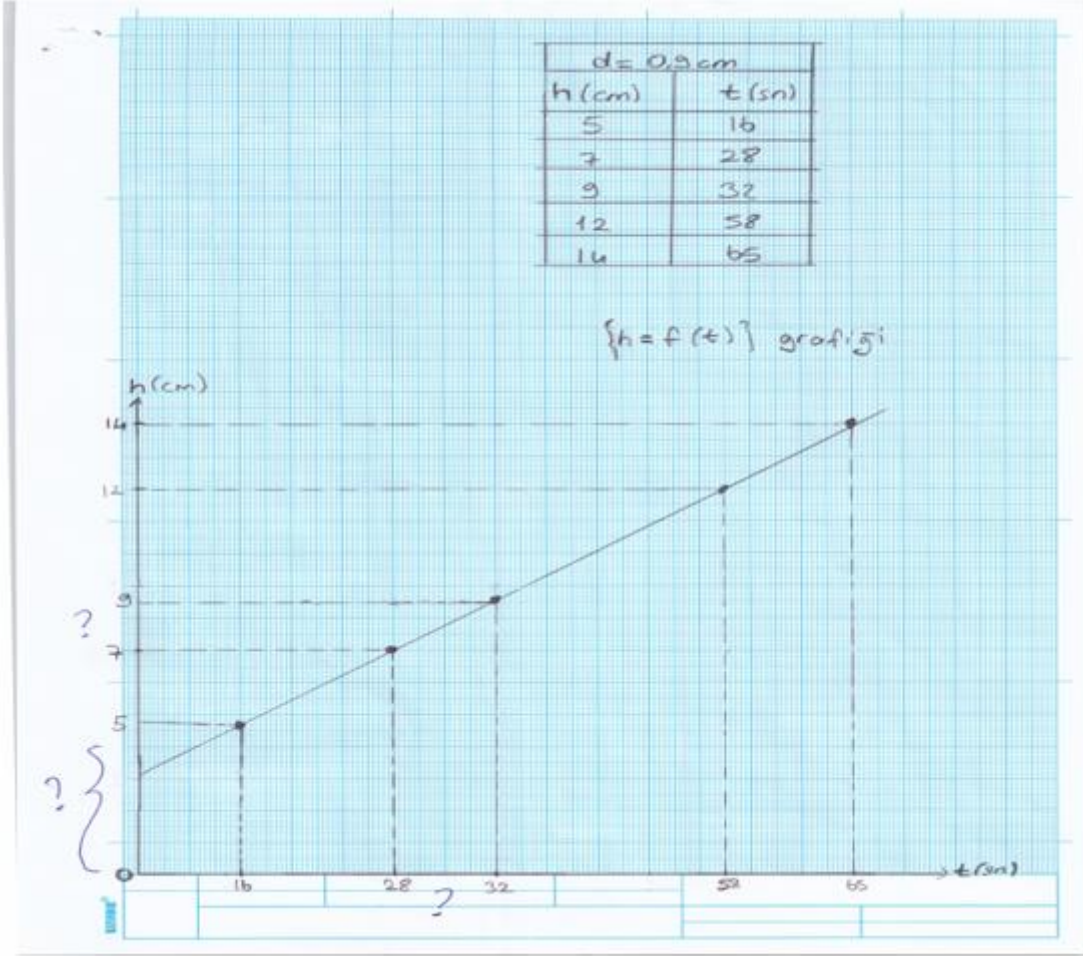




Şekil 3.1. Öğrencilerin grafik çiziminden örnek

Şekil 3.1 incelendiğinde; grafik çizimine öğrencilerin gereken özeni göstermediği, eksenlerin gelişigüzel çizildiği (cetvel kullanılmadığı), ilk grafikte eksen ve grafik isimlerinin kısmen olduğu, II. grafikte ise grafik isminde birim kullanılmadığı görülmektedir. Birinci grafikte yatay eksen normal ölçeklendirme yapılmasına rağmen dikey eksen 19, 25 ve 30 değerleri yanlış koyulmuştur. İkinci grafikte soru işaretinin olduğu noktanın sol tarafındaki her bölüm (her bir bölme 10 milimetre değeri gösteriyor) 1 santimetre değerine karşılık gelmesine rağmen 93 saniye değeri 96 saniyeye karşılık gelen noktaya yerleştirilmiştir. Benzer durum dikey eksen de mevcuttur. İkinci grafiğin alt kısmındaki veri tablosunda 25 saniye(sn) ye karşılık gelen  $r$  (yarıçap) değeri olan 0.47 değeri eksen üzerinde 0.4 olarak işaretlenmiştir. Dolayısıyla dikey doğrultuda eksenlerin eşit bölünmediği, sadece almış oldukları deney verilerinin eksen üzerinde rasgele serpiştirildiği görülmektedir.

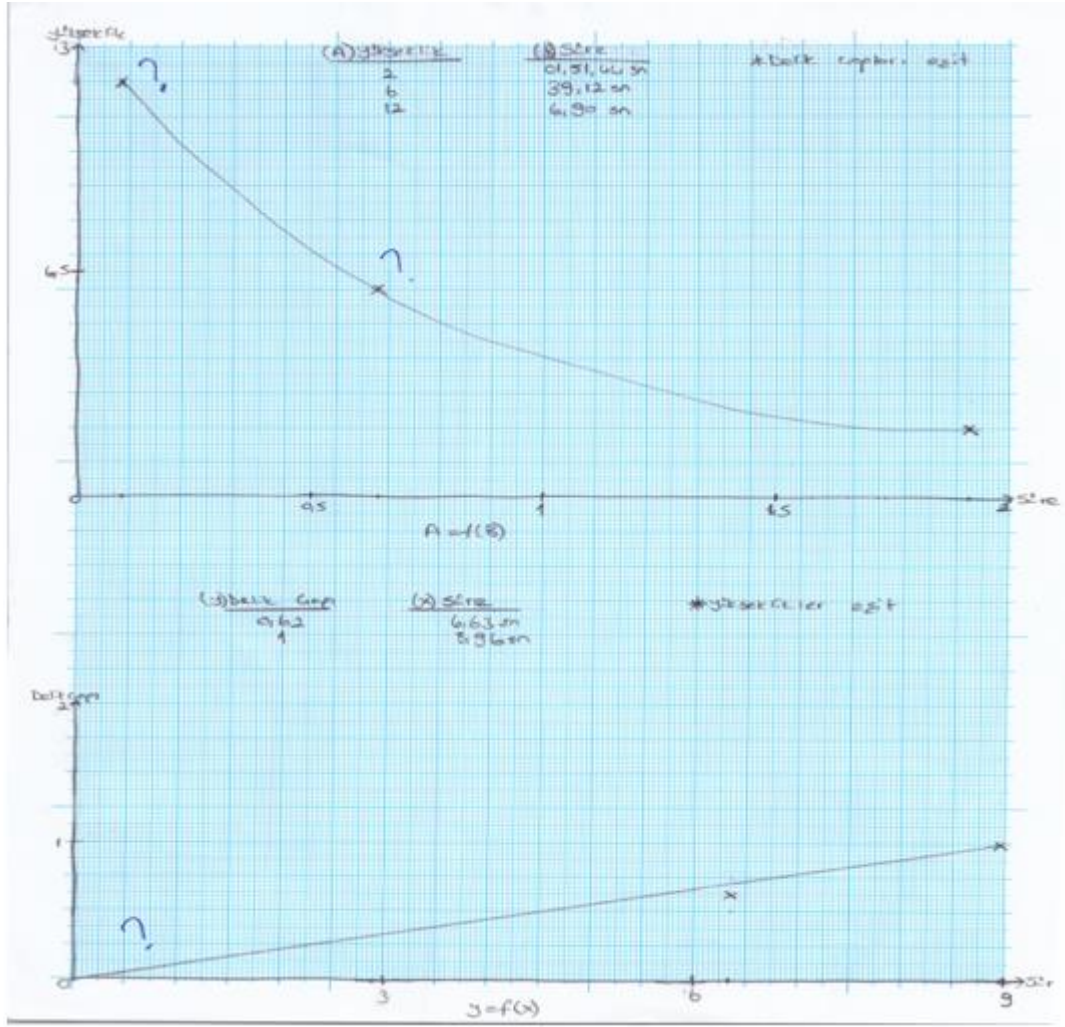




Şekil 3.2. Öğrencilerin grafik çiziminden örnek

Şekil 3.2 incelendiğinde; grafik adının matematiksel olarak olduğu, eksen aralıklarının ise yine orantsız bir şekilde sadece almış oldukları verileri göstermek için rasgele seçildiği açıkça görülmektedir. Grafikte eksen adlandırması sembollerle yapılmış, birimler belirtilmiş fakat grafiğin her iki ekseninde eşit ölçeklendirme yapılmayarak sadece tablo değerleri belirtilmeye çalışılmıştır. Zaman değerinin 0-16 aralığı 2 cm karşılık gelirken, 16-28 sn aralığı 3 cm karşılık gelmektedir. Yine aynı durum soru işareti ile belirtilen dikey ekseninde de görülmektedir. Hem şekil 3.1 hem de şekil 3.2 de bu durumların olmasının sebebi adaylarda “grafiklerin doğru çıkması gerekir” algı yanlışlığının olmasıdır.

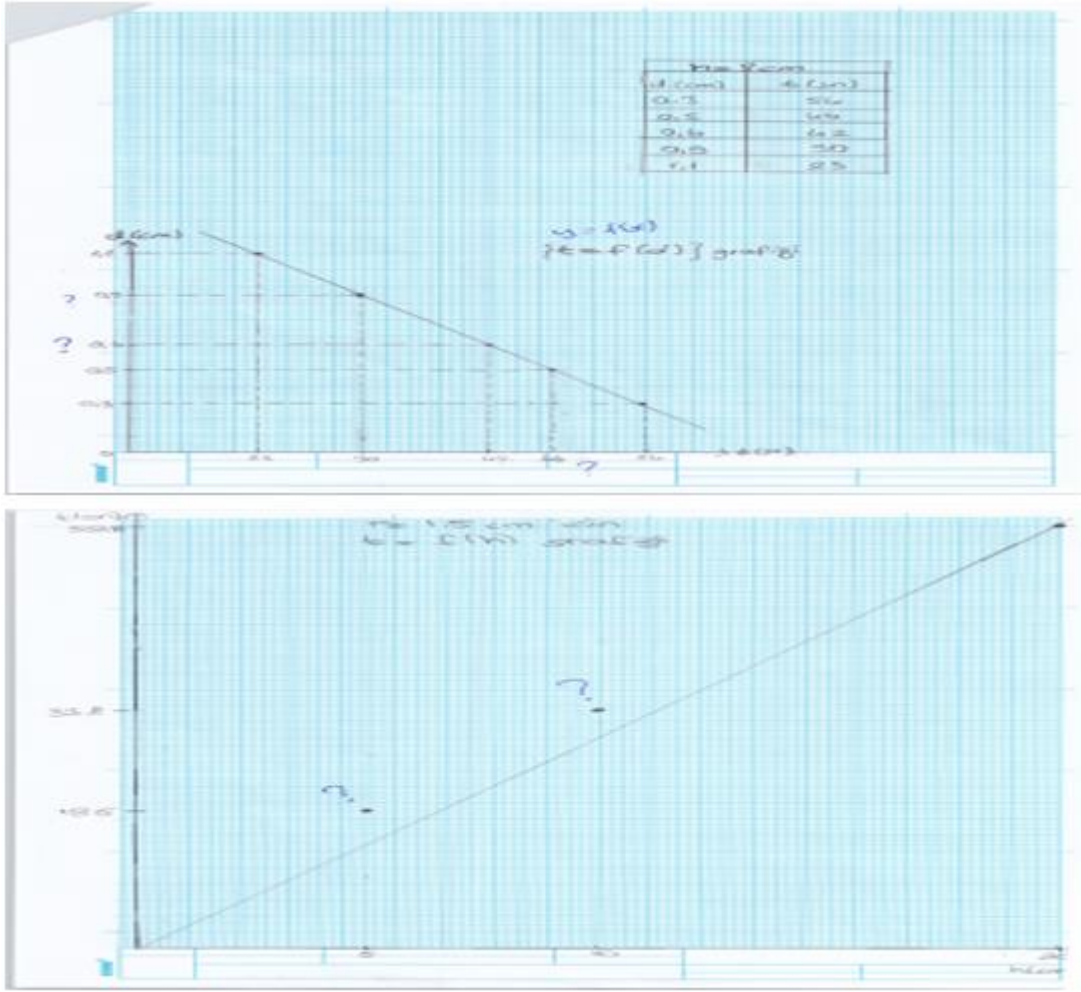




Şekil 3.3. Öğrencilerin grafik çiziminden örnek

Şekil 3.3’de gösterilen grafik incelendiğinde, birinci grafikte tabloda gösterilen verilerin grafik ekseninde olmadığını görmekteyiz. Verilen tablo değerleri A yükseklik (ama birim yok) değeri 2 için zaman değeri 1.51sn, A yükseklik değeri 6 için zaman değeri 39,12 sn ve A yükseklik değeri 12 için zaman değeri 6.90 sn olmasına rağmen bu tablo değerleri çizilen grafik eksenlerinde görünmemektedir. Yatay ekseninde zaman değerleri sırasıyla 0.5, 1, 1.5 ve 2 sn olarak kodlanmıştır. Aynı durum maalesef dikey ekseninde de vardır. Şekil 3.3’ de ikinci grafikte ise sadece iki veri alınmış, grafiğe işlenmiş fakat iki değer noktalarının birleştirilmesi gerekirken grafiğin çizgi grafiği sadece son değer ile başlangıç (orijin) birleştirilerek oluşturulmuştur. Buradan da anlıyoruz ki öğrencilerde “çizgi grafiği orijinden geçmeli” bilgi yanılması mevcuttur.





Şekil 3.4. Öğrencilerin grafik çiziminden örnek

Şekil 3.4 incelendiğinde, üstteki grafikte yine her iki eksenlerde de ölçekleme hatası yapıldığını görmekteyiz. Dikey eksen sıfırdan başlayıp 0.1, 0.2, 0.3 cm şeklinde alınmasına rağmen 0.6 ve diğerleri yanlış konumlandırılmıştır. Aynı şekilde yatay eksen 0-10-20 sn şeklinde aralıklara bölünmesine rağmen 43 sn karşılık değer 30 sn olarak işaretlenmiştir. İkinci grafik üzerinde 3 tane ölçüm değeri olmasına karşılık grafik eğrisinin sadece bir ölçüm değerinden geçtiği görülmektedir. Kısmen de olsa grafik isminin ve birimlerin yazıldığı ama öğrenci, verileri grafik üzerinde işlerken grafik çizgisinin doğru çizgi şeklinde olması ve başlangıç noktasından geçmesi için gerekeni yapmış(yanlış ölçeklendirme).

Bu çalışmada; görsel olarak sadece birkaç örnek verilen verilerin tamamı üzerinde analiz yapıldığını da fen bilgisi öğretmen adaylarının grafik çizme konusunda genellikle yaptıkları hata oranları Tablo 3.2 verilen oranlar şeklinde olmuştur (Toplam öğrenci sayısı=48 kişi).

Tablo 3.2. Öğrenci hataları

Öğrenci Hataları	Öğrenci Sayısı	%
Eksen Seçimi	18	37.5
Eksen Etiketleme	40	83.33
Eksenleri Ölçekleme	26	54.16
Tablo okuma	4	8.33
Nokta Oluşturma	9	18.75
Noktaları Birleştirme	38	79.16
Grafığe İsim Yazma	34	70.83
Birim Yazma	25	52.08

Tablo 3.2 incelendiğinde en fazla hata oranının %83.33 ile grafik ekseninin etiketlenmesinde olduğu görülmektedir. Sadece 8 aday doğru etiketleme yapmıştır. Bunu %79.16 oranıyla ölçüm değerlerinin belirlediği noktaların birleştirilmesi izlemektedir. Grafik üzerindeki noktaları doğru birleştirenlerin öğrenci sayısı 10 dur. Diğer hata oranlarını ise %70 oranında grafiğe isim yazmama,



yaklaşık %54 oranında ölçekleyememe, %52 oranında birim yazmama, %37.5 oranında eksem seçimi ve %18.75 oranında nokta oluşturmanın yanlış yapılması takip etmektedir. En az hata oranı ise %8.33 lik dilimiyle tablo okumada olmuştur. Coştu (2017)'nin yaptığı benzer çalışmada; Doğru, Kısmen Doğru ve Yanlış şeklinde değerlendirme yapılmıştır. Yani eksen ölçeklemede bir eksenin doğru diğer eksenin yanlış ölçeklendirilmesi kısmen doğru şeklinde değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ise, sadece doğru ve yanlış değerlendirilmesi yapılmıştır. Tüm bu bulgular değerlendirildiğinde; Öğrencilerin; eksen seçiminin yetersiz, eksen etiketlemede çok yetersiz, eksen ölçeklemede yetersiz, işaret noktalarını birleştirmede ve grafiğe isim yazmada çok yetersiz, birim yazma konusunda yetersiz olduklarını, sadece veri girişi konusunda normal olduklarını söyleyebiliriz. Bu genellemeyi yaparken araştırmacı ve fen öğretimi alanında uzman 5 öğretim üyesinin ortak kararı ile %20 nin altında olma durumunu çok yetersiz, %21-%40 aralığını yetersiz, %40-%60 aralığı normal, %60-%80 aralığı yeterli ve %80 in üzeri çok yeterli olarak değerlendirildi.

Bu bulgular ve elde edilen sonuçlar ışığında; genel analiz yaptığımızda üniversiteye gelmiş öğrencilerin tablodan veri okuma ve grafik çizme becerilerinde oldukça eksikliğin olduğunu söyleyebiliriz. Coştu (2017) ve Aydın ve Tarakçı (2018) nin yaptığı çalışmalarda, fen bilgisi öğretmen adaylarının grafik çizme konusunda, bir grafiğin çizimi için gerekli olan eksenlerin belirlenmesi, eksenlerin ölçeklendirilmesi, eksenlerin bölümlendirilmesi, veri çiftlerinin eksenlere doğru olarak yerleştirilmesi ve veri çiftlerinin uygun çizgilerle birleştirilmesi ile ilgili birtakım güçlüklerle karşılaştıklarını belirtmişlerdir. Yayla ve Özsevec (2014) in yaptığı bir başka çalışmada öğrencilerin en fazla noktaları birleştirme aşamasında (%54.84) ve eksenleri etiketleme aşamasında (%49.46) zorlandıkları; en az eksen seçimi (%2.15) ve veri girişi (%3.22) aşamasında zorlandıkları tespit edilmiştir. Benzer sonuçlar, literatürde yer alan diğer bazı araştırmacıların çalışmalarında da (Erbilgin ve Arıkan, 2015; Doğan, 2015; Berg ve Philips, 1994; Gültekin, 2009; Demirci ve Uyanık, 2009 ve İnaç, 2019) rastlamak mümkündür. Dolayısıyla yapılan bu çalışma literatürdeki benzer çalışma sonuçlarıyla uyum içindedir. Alan yazın taraması ve bu çalışma sonucun da fen bilgisi öğretmen adaylarının grafik çizme konusunda oldukça yetersiz oldukları ortaya çıkmıştır. En çok yanlış oldukları durum adaylarda grafiğin doğru şeklinde olması gerekir, orijinden geçmesi gerekir gibi büyük eksikliklerin olmasıdır. Birçok araştırmada da belirtildiği gibi bu eksiklikler konuların anlaşılmasını da zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla, tüm bilimlerde olduğu gibi fen bilimlerinde de öğrencilere fen eğitiminin sevdirilmesi, öğrenilmesi ve öğretilmesinde çok büyük öneme sahip olan deneylerin yaptırılması, deney verilerinin grafiğe dönüştürülmesi esnasında grafik çizme becerilerinin geliştirilmesi için gerekli becerileri kazandırmak için aşağıdaki öneriler yapılabilir.

#### 4. Öneriler

- Grafik becerilerine dair etkinliklere daha fazla yer verilebilir.
- Eksen etiketleme kazanımlara öğretim programında daha fazla yer verilebilir,
- Nokta bileştirme kazanımlara öğretim programında daha fazla yer verilebilir,
- Laboratuvarlarda grafik çizimine daha fazla önem verilebilir.
- Çizgi grafik oluşturma 2. Sınıftan itibaren öğretildiğine göre 2. Sınıf grafik kazanımları tekrar gözden geçirilebilir.

#### 5. Kaynakça

- Aydın, A. ve Tarakçı, F. (2018). Fen Bilimleri Öğretmen Adaylarının Grafik Okuma, Yorumlama ve Çizme Becerilerinin İncelenmesi, *Elementary Education Online*, 17(1): pp. 469-488.
- Beichner, R. (1994). Testing student interpretation of kinematics graphs. *American Journal of Physics*, 62, 750-762.
- Berg, C. A., & Philips, D.G. (1994). An investigation of the relationship between logical thinking and the ability to construct and interpret line graphs. *Journal of Research in Science Teaching*, 31(4), 323 – 344.
- Beyazıt, İ. (2011). Öğretmen adaylarının grafikler konusundaki bilgi düzeyleri. *Gaziantep Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 10(4), 1325-1346.
- Çelik, D. ve Sağlam Arslan, A. (2012). Öğretmen adaylarının çoklu gösterimleri kullanma becerilerinin analizi. *Elementary Education Online*, 11(1), 239-250.
- Çepni, S. ve Çil, E. (2009). *Fen ve teknoloji programı ilköğretim 1. ve 2. kademe öğretmen el kitabı* (1. Baskı). Ankara: Pegem A Akademi.
- Çepni, S. (2012). *Araştırma ve proje çalışmalarına giriş* (6 Baskı). Trabzon: Celepler Matbaacılık.
- Cohen, L., Manion, L. & Morrison, K. (2005). *Research methods in education*. (5th Ed.). London: Routledge Falmer.
- Coştu, F. (2017). *Fen bilgisi öğretmen adaylarının grafik çizme ve yorumlama düzeylerinin belirlenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Demirci, N., & Uyanık, F. (2009). Onuncu sınıf öğrencilerinin grafik anlama ve yorumlamaları ile kinematik başarıları arasındaki ilişki. *Necatibey Eğitim Fakültesi Elektronik Fen ve Matematik Dergisi*, 3(2), 22–51.
- Erbahar, D. (2015). [www.gtu.tr/files/userfiles/90/Deneysel metodlara giriş.Erişim:17.03.2019](http://www.gtu.tr/files/userfiles/90/Deneysel%20metodlara%20giris.Erisim:17.03.2019).
- Erbilgin, E., Arıkan, S. ve Yabanlı, H. (2015). Çizgi Grafiğini Yorumlama ve Oluşturma Becerilerinin Ölçülmesi, *Ahi Evran Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi Dergisi (KEFAD)* Cilt 16, Sayı 2, 43-61.



- Gültekin, C. (2009). *Ortaöğretim 9. sınıf öğrencilerinin çözeltiler ve özellikleri ile ilgili grafik çizme okuma ve yorumlama becerilerinin incelenmesi* (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.
- İnaç, H. (2019). Graphic Drawing Skills of Science Teaching Candidates, *International scientific and vocational journal*, 3(1),22-30.
- İşman, A. (2005). *Öğretim Teknolojileri ve Materyal Geliştirme*. Ankara, Pegem A Yayıncılık.
- Mckenzie, D. L. ve Padilla, M. J. (1986). The construction and validation of the test of graphing in science. *Journal of Research in Science Teaching*, 23(7), 571-579.
- Oruç, Ş. ve Akgün, İ. H. (2010). İlköğretim sosyal bilgiler 7. sınıf öğrencilerinin grafik okuma becerisini kazanma düzeyleri. *Uluslararası Avrasya Sosyal Bilimler Dergisi*, 1(1), 51-58.
- Temiz, B. K., & Tan, M. (2009). Grafik çizme becerilerinin kontrol listesi ile ölçülmesi. *Selçuk Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dergisi*, 27, 71-83.
- Tekay, T., & Doğan, M. (2015). İlköğretim 7. sınıf öğrencilerinin *doğrusal denklemlerin grafikleri ile ilgili soruları çözme becerilerinin değerlendirilmesi*. *MAT-DER Matematik Eğitimi Dergisi*, 2(1), 1-9.
- Yayla G. ve Özseveç, T. (2014). Ortaokul Öğrencilerinin Grafik Becerilerinin İncelenmesi: Çizgi Grafikleri Oluşturma ve Yorumlama, *K. Ü. Kastamonu Eğitim Dergisi*, 23 (3), 1381-1400.



## BULANIK KÜME ÇEŞİTLERİ VE METRİK UZAYLIĞI

İbrahim Şanlıbaba

Nevşehir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü

ibrahimsanlibaba@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada öncelikle bulanık küme tanımı yapıldı, bulanık kümelerin klasik kümelerden farklı yönleri vurgulandı. Sonra bulanık kümelerde işlemler gösterildi. Bulanık kümelerin oluşturduğu bulanık sayılar ve bulanık dizilerin üzerinde duruldu. Bulanık sayıların  $\alpha$  – kesim dizisi şekillerde gösterilerek, bulanık sayıların çeşitli dizi kümelerine yer verildi. Bulanık norm tanımı yapıldı. Bazı bulanık dizi kümeleri arasındaki kapsama durumları incelendi. Son olarak bulanık sayılar kümesinin metrik uzay olduğu gösterilerek tamlığına bakıldı ve tam metrik uzay olduğu ispatlandı.

**Anahtar Kelimeler:** Bulanık küme, Bulanık norm,  $\alpha$  – kesim, Cauchy dizisi, Tamlık.

### 1. Giriş

Tanım 1.1. (Bulanık küme)  $X$  evrensel küme olsun. O zaman  $X$  in bir  $A$  bulanık kümesi

$$\mu_A: X \rightarrow [0,1]$$

dönüşümü ile tanımlanır. Burada  $x \in X$  için  $\mu_A(x)$  dönüşümü  $X$  in  $A$  bulanık kümesine göre üyelik derecesidir.

$$A = \frac{\mu_A(x_1)}{x_1} + \frac{\mu_A(x_2)}{x_2} + \frac{\mu_A(x_3)}{x_3} + \dots + \frac{\mu_A(x_n)}{x_n} = \sum \frac{\mu_A(x_n)}{x_n} \quad (1.1)$$

şeklinde de gösterilebilir [1]. Burada  $\mu = \mu_A(x_n)$  ve  $i = 1, 2, \dots, n$  olup “+” sadece ifade gösterimi olarak kullanılmıştır.

Bildiğimiz üzere klasik kümeler özel anlamda bulanık kümelerdir. Klasik kümelerde kullanılan birçok cebirsel işlem bulanık kümelerde de geçerlidir, ayrıca De Morgan kanunları her zaman için bulanık kümelerde geçerli değildir. Dolayısıyla bulanık küme işlemlerinin, klasik küme işlemlerinden biraz daha farklı olduğu açıktır.

Tanım 1.2. (Bulanık kümelerde işlemler)  $A$  ve  $B$  bulanık kümelerine ait üyelik fonksiyonları sırasıyla  $\mu_A(x)$  ve  $\mu_B(x)$  olsun. İki bulanık kümenin birleşim, kesişim, tümlleme ve kapsama işlemleri  $X$  in alt kümelerinde aşağıda gösterilmiştir [2].

$$\mu_{A \cup B}(x) = \max\{\mu_A(x), \mu_B(x)\} \quad \forall x \in X \quad (\text{Birleşim}) \quad (1.2)$$

$$\mu_{A \cap B}(x) = \min\{\mu_A(x), \mu_B(x)\} \quad \forall x \in X \quad (\text{Kesişim}) \quad (1.3)$$

$$\mu_{\bar{A}}(x) = 1 - \mu_A(x) \quad \forall x \in X \quad (\text{Tümlleme}) \quad (1.4)$$

$$\mu_A(x) \leq \mu_B(x), \quad (A \subseteq B) \text{ ise} \quad \forall x \in X \quad (\text{Kapsama}) \quad (1.5)$$

### 2. Bulanık Sayılar ve Bulanık Sayıların Dizileri

Tanım 2.1. (Bulanık sayı)  $\mathbb{R}$  reel sayılar kümesi olsun.  $u: \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$  tanımlı fonksiyonu aşağıdaki özellikleri sağlıyorsa bulanık sayı denir.

1.  $u$  normaldir yani  $\exists x_0 \in \mathbb{R}$  için  $u(x_0) = 1$  dir.
2.  $u$  bulanık konvektir yani  $\forall t \in [0,1]$  ve  $\forall x, y \in \mathbb{R}$  için  $u(tx + (1-t)y) \geq \min\{u(x), u(y)\}$  olur.
3.  $u$  fonksiyonu üstten yarı süreklidir yani  $\forall \varepsilon > 0$  için öyleki  $|x - x_0| < \delta$  iken  $u(x) - u(x_0) < \varepsilon$  olacak şekilde bir  $\exists \delta > 0$  vardır.
4.  $u$  support (dayanağı) nın kapanışı kompakttır,  $\overline{u^0} = \overline{\{x \in \mathbb{R}: u(x) > \alpha\}}$  [3],[4],[5].

Tanım 2.2.  $u = (u_k)$  bulanık sayıların bir dizisi ve  $u, v \in E$  verilsin.  $G$  de tüm negatif olmayan bulanık sayıların kümesi olsun.

$\lambda(E)$  bulanık sayıların dizi uzaylarının bir alt kümesi,  $\|\cdot\|: \lambda(E) \rightarrow G$ , fonksiyonu eğer aşağıdaki özellikleri sağlıyorsa bulanık norm veya bulanık modül olarak adlandırılır:

$$(N1) \|u\| = \theta \Leftrightarrow u = \theta$$

$$(N2) \|\alpha u\| = |\alpha| \|u\|$$

$$(N3) \|u + v\| \leq \|u\| + \|v\|$$

Eğer,  $\|\cdot\|: \lambda(E) \rightarrow G$  fonksiyonu (N1), (N2), (N3) şartlarını sağlarsa  $\lambda(E)$  bulanık sayıların dizi uzaylarının bulanık normu olarak isimlendirilir [6, 7].

Tanım 2.3.  $\mathbb{N}$  doğal sayılar kümesi,  $F(\mathbb{R})$  de bulanık sayıların kümesi olsun.

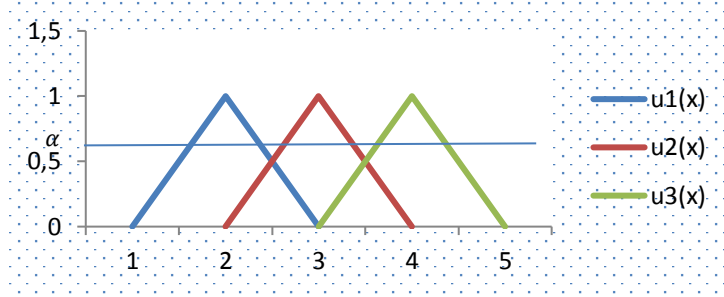




$f: \mathbb{N} \rightarrow F(\mathbb{R}) \quad k \rightarrow f(k) = u_k,$

$\forall k \in \mathbb{N}$  için  $u_k \in F(\mathbb{R})$  ile tanımlı  $f$  fonksiyonuna bulanık sayıların dizisi denir. Bulanık sayıların dizileri  $u = (u_k)$  ile gösterilirse açıkça görülür ki

$(u_\alpha) = (u_\alpha^k) = (u_\alpha^1, u_\alpha^2, \dots, u_\alpha^k, \dots)$  biçiminde verilen diziyeye  $u$  nun  $\alpha$  – kesim dizisi denir.



Şekil 2.3.  $\alpha$  – kesim dizisi

Tanım 2.4. Bulanık sayıların çeşitli dizi kümeleri aşağıda verilmiştir:

$c(F) = \{(u_k): \lim_k u_k = u_0, u_0 \in F(\mathbb{R}) \text{ ve } (u_k), F(\mathbb{R}) \text{ de bir dizi}\}$  ile yakınsak bulanık sayı dizileri

$c_0(F) = \{(u_k) \in F(\mathbb{R}): \lim_k u_k = \theta\}$  ile 0 a yakınsak bulanık sayı dizileri

$\omega(F) = \{(u_k) \in F(\mathbb{R}): \exists k_0 \in \mathbb{N} \text{ için } k \geq k_0 \text{ iken } u_k = \varphi\}$  ile bulanık sayı dizilerinin sonlu kümesi gösterilir.

$w(F) = \{(u_k) \in F(\mathbb{R}): k \in \mathbb{N}\} = \{f: \mathbb{N} \rightarrow F(\mathbb{R}), f(k) = u_k\}$  ile bulanık sayıların dizilerinin kümesi gösterilir.

$w(F)$  nin cebirsel yapısı aşağıdaki gibidir.

Toplama:

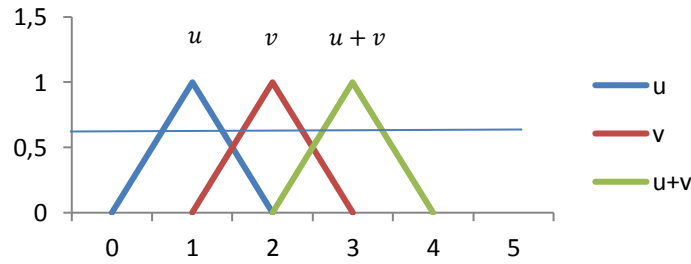
$+: w(F) \times w(F) \rightarrow w(F), u = (u_1, u_2, \dots)$  ve  $(v_1, v_2, \dots) \in w(F)$  için

$(u, v) \rightarrow u + v = u_k + v_k$

$(u_k) + (v_k) = (u_1, u_2, \dots, u_k, \dots) + (v_1, v_2, \dots, v_k, \dots)$   
 $= (u_1 + v_1, u_2 + v_2, \dots, u_k + v_k, \dots)$

Skalerle çarpma:

$\lambda \in \mathbb{R}$  olsun.  $\lambda(u_k) = (\lambda u_k) = (\lambda u_1, \lambda u_2, \dots, \lambda u_k, \dots)$



Şekil 2.4. Bulanık dizilerde işlemler

Skalerle çarpma işleminde  $(u^k) \in w(F)$  olmak üzere  $u_\alpha^k = [u_\alpha^{k-}, u_\alpha^{k+}]$  olarak  $\alpha$  – kesimler dizisi alınırsa;

$$\lambda u_k = \lambda u_\alpha^k = \lambda [u_\alpha^{k-}, u_\alpha^{k+}] = \begin{cases} [\lambda u_\alpha^{k-}, \lambda u_\alpha^{k+}], & \lambda \geq 0 \\ [\lambda u_\alpha^{k+}, \lambda u_\alpha^{k-}], & \lambda < 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Kapalı aralıkların kümesi toplama işlemine göre bir ters elemana sahip olmadığından klasik anlamda bulanık sayılar kümesinin toplamaya göre tersi yoktur. Dolayısıyla  $w(F)$  elemanları içinde aynı durum söz konusudur. Bu nedenle Zadeh anlamında toplama ve skalerle çarpma işlemleri kullanılarak  $w(F)$  bir vektör uzayına dönüştürülemez.

Tanım 2.5. (Bulanık sınırlı dizi)  $D(u_k, v_k) = \sup_k d(u_k, v_k)$  ile tanımlı fonksiyonu göz önüne alalım.



$l_\infty(F) = \{u = u_k : D(u_k, \theta_k) < \infty\}$  kümesine bulanık sayıların sınırlı dizilerinin kümesi denir.  $l_\infty$ ,  $F$  nin toplama işlemine göre bulanık sayıların dizisi üzerinde tanımlı toplama işlemine göre  $\theta = (\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_k, \dots)$  olup burada  $\forall k \in \mathbb{N}$  için  $\theta_k = [0, 0] = 0$  formundadır. Kapalı aralıkların toplamaya işlemine göre ters elemanı olmadığından  $l_\infty(F)$  bir grup olamaz. Fakat  $(l_\infty(F), D)$  bir tam metrik uzay olur.

Tanım 2.6. (Bulanık yakınsak dizi)  $(u_k)$  bulanık sayıların bir dizisi olmak üzere  $\forall \varepsilon > 0$  için  $D(u_k, u_0) = \sup_k d(u_k, u_0) < \varepsilon$  olacak şekilde bir  $u_0 \in F(\mathbb{R})$  varsa  $(u_k)$  ya bulanık sayıların yakınsak dizisi denir. Bu küme  $c(F) = \{(u_k) : \lim_k u_k = u_0\}$  ile gösterilir.

Teorem 2.1.  $c_0(F) \subset c(F) \subset w(F)$  kapsamasının olduğu açıktır.

Teorem 2.2. Bütün bulanık sayıların kümesini  $F(\mathbb{R})$  ile ve  $F(\mathbb{R}) = \{u | u: \mathbb{R} \rightarrow [0, 1]\}$  normal, üstten yarı süreklili, konveks ve  $\overline{u^0}$  kompakt olduğunu hatırlarsak,

$$u, v \in F(\mathbb{R}) \text{ için } d(u, v) = \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{|u^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\} \quad (2.2)$$

ile tanımlı  $d$  fonksiyonu metrik şartlarını sağlar ve  $(F(\mathbb{R}), d)$  bir metrik uzaydır.

İspat 2.2.  $u, v \in F(\mathbb{R})$  olsun. O halde

$$d(u, v) = 0 \Leftrightarrow u = v$$

$$d(u, v) = \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{|u^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\} = 0 \Leftrightarrow$$

$$|u^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}| = 0 \wedge |u^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}| = 0 \Leftrightarrow$$

$$u^{-(\alpha)} = v^{-(\alpha)} \wedge u^{+(\alpha)} = v^{+(\alpha)} \Leftrightarrow u = v$$

$$d(u, v) = \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{|u^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\}$$

$$= \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{|v^{-(\alpha)} - u^{-(\alpha)}|, |v^{+(\alpha)} - u^{+(\alpha)}|\} = d(v, u)$$

$$d(u, v) = \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{\max\{|u^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\}\}$$

$$= \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{\max\{|u^{-(\alpha)} - w^{-(\alpha)} + w^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - w^{+(\alpha)} + w^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\}\}$$

$$\leq \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{\max\{|u^{-(\alpha)} - w^{-(\alpha)}| + |w^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - w^{+(\alpha)}| + |w^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\}\}$$

$$\leq \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{\max\{|u^{-(\alpha)} - w^{-(\alpha)}|, |u^{+(\alpha)} - w^{+(\alpha)}|\}\} + \sup_{\alpha \in [0, 1]} \{\max\{|w^{-(\alpha)} - v^{-(\alpha)}|, |w^{+(\alpha)} - v^{+(\alpha)}|\}\}$$

$$= d(u, w) + d(w, v)$$

metrik aksiyonlarını sağladığından  $(F(\mathbb{R}), d)$  bir metrik uzaydır.

Tanım 2.7.  $u = (u_k)$  bulanık sayıların bir dizisi olsun. Eğer  $\forall \varepsilon > 0, \forall k \geq k_0$  ve  $\exists k \in \mathbb{N}$  için

$$d(u_k, u_0) = \sup_{\alpha \in [0, 1]} \bar{d}(u_k^\alpha, u_0^\alpha) < \varepsilon \text{ eşitsizliği sağlanıyorsa } (u_k) \text{ ya } (u_0) \in F(\mathbb{R}) \text{ ye yakınsaktır denir.}$$

$\bar{d}(u_k^\alpha, u_0^\alpha) = \max\{|u_k^{-(\alpha)} - u_0^{-(\alpha)}|, |u_k^{+(\alpha)} - u_0^{+(\alpha)}|\}$  dir. Kısaca  $\lim u_k = u_0$  ile gösterilir. Kapalı aralıkta ise

$$d([a, b], [c, d]) = \max\{|a - c|, |b - d|\} \text{ dir.}$$

Lemma 2.1.  $E = \{[a, b] | a \leq b \text{ ve } a, b \in \mathbb{R}\}$  bütün kapalı aralıkların kümesi olsun.  $\tilde{d}: E \times E \rightarrow \mathbb{R}$  olduğundan  $(E, \tilde{d})$  bir metrik uzaydır.

İspat 2.1.

$$([a, b], [c, d]) \rightarrow \tilde{d}([a, b], [c, d]) = \max\{|a - c|, |b - d|\} \quad (2.3)$$

ile tanımlı  $\tilde{d}$  metrik aksiyonlarını sağlar.

$$\tilde{d}([a, b], [c, d]) = 0 \Leftrightarrow \max\{|a - c|, |b - d|\} = 0 \Leftrightarrow |a - c| = 0 \text{ ve}$$

$$|b - d| = 0 \Leftrightarrow a = c, b = d \text{ yani } [a, b] = [c, d].$$

$$\tilde{d}([a, b], [c, d]) = \tilde{d}([c, d], [a, b]) \text{ olduğu açıktır.}$$

$$\tilde{d}([a, b], [c, d]) = \max\{|a - c|, |b - d|\}$$

$$= \max\{|a - c + e - e|, |b - d + f - f|\}$$

$$\leq \max\{|a - e| + |e - c|, |b - f| + |f - d|\}$$



$$= \tilde{d}([a, b], [e, f]) + \tilde{d}([e, f], [c, d]) \text{ olduğundan}$$

$(E, \tilde{d})$  bir metrik uzaydır.

Kabul edelim ki  $u_k = ([a_k, b_k])$  bir Cauchy dizisi olsun. Yani  $\forall \varepsilon > 0$  için  $\exists n_0 \in \mathbb{N}$  öyleki  $\forall i, k \geq n_0$  için  $d([a_k, b_k], [a_i, b_i]) < \varepsilon$  dir.

$\max\{|a_k - a_i|, |b_k - b_i|\} < \varepsilon$  olduğundan  $|a_k - a_i| < \varepsilon$  ve  $|b_k - b_i| < \varepsilon$  dir.  $(a_k)$  ve  $(b_k)$  dizileri de bir Cauchy dizisidir, tam olduğundan  $\lim_k a_k = a_0$  ve  $\lim_k b_k = b_0$ .  $a_k \leq b_k$  olduğundan  $a_0 \leq b_0$  olur.

Şu halde  $\lim_k u_k = \lim_k [a_k, b_k] = [a_0, b_0]$ . Yani  $(u_k)$  Cauchy dizisi yakınsaktır ve yakınsadığı  $[a_0, b_0] \in E$  olduğundan  $(E, \tilde{d})$  tam metrik uzaydır.

Teorem 2.4.  $F(\mathbb{R})$  tam metrik uzaydır.

İspat 2.4. Lemma 2.1 kullanılarak  $F(\mathbb{R})$  nin de tam olduğu ispatlanabilir.  $u \in F(\mathbb{R}) \Leftrightarrow u^\alpha = [u^{-\alpha}, u^{+\alpha}]$  olarak alınabilir. Çünkü

$(u_k) \in F(\mathbb{R})$  ise  $(u_k^\alpha)$  kesimleri  $\forall \alpha \in [0, 1]$  için  $E$  nin bir dizisini verir.  $E$  nin tamlığından  $F(\mathbb{R})$  nin tam olduğu açıkça görülür.

### 3. Sonuçlar

Bu çalışmada bulanık küme tanımını yaparak, çeşitli bulanık dizileri gösterdik. Bu bulanık dizilerin arasındaki kapsama ilişkilerini açıkladık. Bulanık kümeler dizisinin  $F(\mathbb{R})$  nin metrik uzay olduğunu ve tam olduğunu gösterdik. Sonuç olarak  $F(\mathbb{R})$  bulanık kümeler dizisinin tam metrik uzay olduğu ispatlanmış oldu.

### 4. Kaynakça

- [1] Özdağoğlu A.. "Bulanık İşlemler Durulaştırma ve Sözel Eşikler", Detay Yayıncılık, Ankara, 2016.
- [2] Barnabas B.. "Studies in Fuzziness and Soft Computing", Springer Heidelberg , New York, 2013.
- [3] Paksoy T., Pehlivan N., Özceylan E.. "Bulanık Küme Teorisi", Nobel Yayınevi, Ankara, 2013.
- [4] Szmidt E., "Studies in Fuzziness and Soft Computing", Distances and Similarities in Intuitionistic Fuzzy Sets, Springer, International Publishing Switzerland , London 2014.
- [5] Diamond P., Kloeden P., "Metric Spaces of Fuzzy Sets", World Scientific Publishing, River Edge, NJ, USA, 1994.
- [6] Choi H.C., "The completeness of convergent sequences space of fuzzy numbers," Kangweon-Kyungki Math. Jour., vol. 4, no. 2, pp. 117–124, 1996.
- [7] Şengönül M., Zararsız Z., "Some Additions to the Fuzzy Convergent and Fuzzy Bounded Sequence Spaces of Fuzzy Numbers", Hindawi Publishing Corporation Abstract and Applied Analysis, Volume, Article ID 837584, 12 pages doi:10. 1155/2011/837584, 2011.
- [8] Lowen R.. "Fuzzy Sets and Systems", Elsevier, 1980.
- [9] Zadeh L.. "Fuzzy Sets", Information and control sciences, vol. 8, no. 3, (1965), pp. 338-353.
- [10] Chaudhuri A., Ghosh S.K., "Studies in Fuzziness and Soft Computing", Springer International Publishing, Switzerland 2016.
- [11] Paksoy T., Pehlivan N., Özceylan E.. "Bulanık Küme Teorisi", Nobel Yayınevi, Ankara, 2013.



## ÇİĞDEM (*CROCUS ANCYRENSIS*) BİTKİSİNİN FARKLI KISIMLARININ TOPLAM FENOLİK, FLAVONOİD VE ANTIOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

İlhami Karataş<sup>1\*</sup>, Rahime Karataş<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Almus Meslek Yüksekokulu /Ormancılık Bölümü, Tokat, Türkiye

ilhami.karatas@gop.edu.tr

<sup>2</sup> Orta Karadeniz Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Tokat, Türkiye

rahime.karatas@tarim.gov.tr

\* Sorumlu Yazar

### Özet

Bitkilerin sekonder metabolit içerikleri, antioksidan aktiviteleri ve biyolojik fonksiyonları yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu araştırmaların temel hedefleri arasında gıda, sağlık, ziraat, kozmetik ve diğer sektörlerde değerli bileşiklerin ve doğal antioksidan formülasyonlarının kazandırılması bulunmaktadır. Bu bağlamda ülkemizde doğal olarak yetişen ve endemik olan Ankara çiğdemi (*Crocus ancyrensis*) bitkisi üzerine yeterince çalışma bulunmamaktadır. Ankara çiğdemi Iridaceae familyasının *Crocus* cinsine ait Orta Anadolu'da ve Batı Karadeniz bölgesinde doğal yayılış gösteren çok yıllık ve yumru bir bitkidir. Bu çalışmada çiğdem bitkisinin çiçek, yaprak ve sap kısımlarının toplam fenolik, flavonoid içeriği ve antioksidan aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Numunelerin antioksidan kapasitesi DPPH serbest radikal giderme aktivitesi ve demir indirgeme antioksidan gücü (FRAP) yöntemleriyle belirlenmiştir. Toplam fenolik bileşik içeriği Folin-Ciocalteu metodu ile belirlenirken flavonoid içeriği alüminyum klorür metodu ile belirlenmiştir. Bitki ekstraktlarının elde edilmesinde metanol-diklorometan (3:1) karışımı kullanılmıştır. Yapılan analizler neticesinde en yüksek fenolik miktarı, flavonoid içeriği ve antioksidan aktivitesi çiçekte belirlenmiştir. Çiçeğin fenolik içeriği  $10,40 \pm 0,48$  mg GAE/g olarak belirlenirken flavonoid içeriği  $19,76 \pm 0,64$  mg QUA/g olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla yaprak ve gövde kısımları takip etmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** *Antioksidan aktivite, Crocus ancyrensis, Flavonoid, Fenoli bileşik*

### 1. Giriş

*Crocus ancyrensis* (Çiğdem), Iridaceae familyasının *Crocus* cinsine ait Türkiye'ye endemik bir tür olup İç Anadolu, Orta Anadolu ve Batı Karadeniz'de yayılış göstermektedir. Altın sarısı çiçekleri olan bu tür, 1000-1600 m rakımda kayalık, çalılıklar ve çam ormanlarında yayılış göstermektedir. Ülkemizde doğal olarak yetişen 36 çiğdem türünün 19 endemiktir (Kravkaz ve ark., 2006; Sevindik, 2014; Sevindik ve Yalçın Mendi, 2016).

Bitkiler sekonder metabolit veya ikincil metabolitler olarak adlandırılan çok sayıda farklı bileşik üretmektedirler. Bu bileşiklerin bitkideki fonksiyonlarının yanında birçok sektörde çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Gıda, sağlık ve kozmetik sektörleri başlıca kullanılan sektörleri teşkil etmektedir. Bitki sekonder metabolitleri fenolik bileşikler, terpenler ve alkaloidler olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmaktadır (Karataş, 2013). Bu çalışmada Çiğdem (*Crocus ancyrensis*) bitkisinin çiçek, yaprak ve sap kısımlarının toplam fenolik miktarı, flavonoid içeriği ve antioksidan aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

#### 2.1. Bitkisel ekstraktlarının hazırlanması

Kuru bitki numunelerinin 1 g' ı 15 mL metanol-diklorometan (3:1) içerisinde ekstrakte edilmiştir.

#### 2.2. Total fenolik bileşik miktarının belirlenmesi

Bitki kısımlarının toplam fenolik bileşik içeriği Slinkard ve Singleton (1977) metoduna göre yapılmıştır. Numunelerin toplam fenolik madde miktarı kalibrasyon grafiği kullanılarak mg gallik aside eşdeğer (mg GAE/g DW (kuru ağırlık)) olarak belirlenmiştir.

#### 2.3. Flavonoid miktarının belirlenmesi

Bitki kısımlarının flavonoid miktarı Pekal ve Pyszynska (2014) metodunda küçük değişiklikler yapılarak kullanılmıştır. Flavonoid miktarı kalibrasyon grafiği kullanılarak mg kuersetine eşdeğer (mg KUE/g DW (kuru ağırlık)) olarak belirlenmiştir.

#### 2.4. Serbest radikal giderme aktivitesi (DPPH)

Serbest radikal (DPPH• : 2,2-difenil-1-pikril hidrazil) giderme aktivitesi Blois (1958) metoduna göre yapılmıştır. Sonuçlar IC<sub>50</sub> ( mg DW (kuru ağırlık)/ ml) değeri olarak verilmiştir.



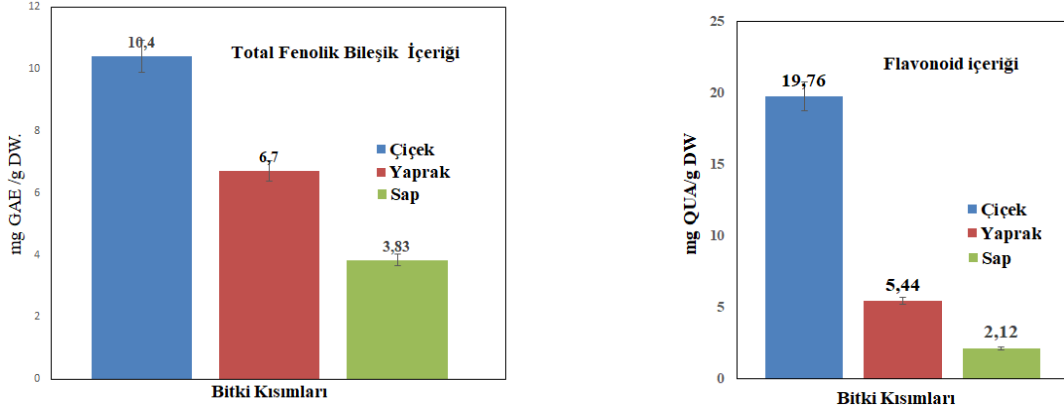
## 2.5. İndirgeme gücü aktivitesi (FRAP)

Demir indirgeme antioksidan gücü Oyaizu metoduna göre belirlenmiştir (Oyaizu, 1986). Numunelerin sonuçları Troloks ( $\mu\text{mol TE/g DW}$ (kuru ağırlık) eşdeğer olarak verilmiştir.

## 3. Bulgular

### 3.1. Total fenolik bileşik içeriği ve flavonoid miktarı

Çiğdem (*Crocus ancyrensis*) bitkisinin kurutulmuş çiçek, yaprak ve sap kısımların toplam fenolik bileşik içeriği Folin-Ciocalteu yöntemi ile belirlenerek sonuçlar gallik aside eşdeğer ( $\text{mg GAE/g DW}$  (kuru ağırlık)) olarak verilmiştir. Flavonoid içeriği ise alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) metoduna göre belirlenerek sonuçlar kuersetine eşdeğer ( $\text{mg QUA/g DW}$ (kuru ağırlık)) olarak verilmiştir. Bitki kısımlarının toplam fenolik bileşik ve flavonoid içeriği Şekil 1. de verilmiştir.

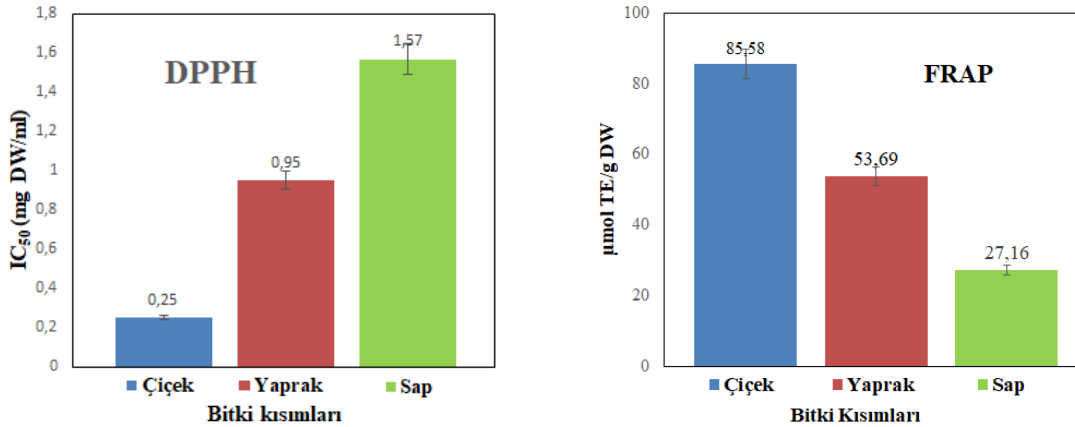


Şekil 1: Total fenolik bileşik içeriği ve flavonoid içeriği

Analizi yapılan bitki kısımlarının toplam fenolik bileşik içeriği  $3,83 \pm 0,19$  ile  $10,40 \pm 0,48$   $\text{mg GAE/g DW}$  arasında değişmektedir. En yüksek fenolik içeriği çiğdem bitkisinin çiçek kısmında belirlenirken en düşük içerik sap kısmında belirlenmiştir. Toplam fenolik bileşik içeriğine benzer şekilde flavonoid içeriği de en yüksek çiçek kısmında ( $19,76 \pm 0,64$   $\text{mg QUA/g DW}$ ) belirlenmiş bunu sırasıyla yaprak ( $5,44 \pm 0,21$   $\text{mg QUA/g DW}$ ) ve sap ( $2,12 \pm 0,11$   $\text{mg QUA/g DW}$ ) kısımları takip etmiştir.

### 3.2. Serbest radikal giderme (DPPH) ve indirgeme gücü aktiviteleri (FRAP)

Bitki kısımlarının antioksidan aktiviteleri Serbest Radikal Giderme Aktivitesi (DPPH) ve İndirgeme Gücü Aktivitesi (FRAP) yöntemlerine göre belirlenmiştir. DPPH aktivite sonuçları başlangıç radikal konsantrasyonunu % 50 oranında azaltan örnek konsantrasyonu ( $\text{IC}_{50}$ ) olarak ifade edilirken, indirgeme gücünün aktivitesinin sonuçları Troloks'a eşdeğer olarak ifade edilmiş ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2: Serbest Radikal Giderme(DPPH) ve İndirgeme Gücü Aktivitesi (FRAP) sonuçları

Analizi yapıları bitki kısımların antioksidan aktivitesi iki analiz metoduna göre de en yüksek çiçek kısmında belirlenmiştir. Bunu sırasıyla yaprak ve sap kısımları takip etmiştir. Bitki kısımlarının DPPH radikal giderme aktivitesi ( $\text{IC}_{50}$ )  $0,25 \pm 0,09$  ile  $1,57 \pm 0,18$   $\text{mg DW/ml}$  arasında değişmektedir. Çiçek, yaprak ve sap kısımlarının FRAP aktiviteleri sırasıyla  $85,58 \pm 1,15$   $\mu\text{mol TE/g DW}$ ,  $53,69 \pm 0,97$   $\mu\text{mol TE/g DW}$  ve  $27,16 \pm 0,76$   $\mu\text{mol TE/g DW}$  kuru doku olarak belirlenmiştir.



#### 4. Sonuç

Yapılan analizler neticesinde en yüksek fenolik miktarı, flavonoid içeriği ve antioksidan aktivitesi çiçekte belirlenmiştir. Çiçeğin fenolik içeriği  $10,40 \pm 0,48$  mg GAE /g DW olarak belirlenirken flavonoid içeriği  $19,76 \pm 0,64$  mg QUA/g DW olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla yaprak ve gövde kısımları takip etmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Blois, M.S., 1958. Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 26 1199-1200.
- Karataş, 2013. Siyah havuç (*daucus carota*) kallus ve hücre süspansiyon kültüründe antosiyanin üretimine uv-c stresinin ve riboflavinin etkilerinin belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora tezi.
- Kravkaz,İ.S., Vurdu,H., Türkyılmaz, E., 2006.Potansiyel Süs Bitkisi Olarak Çiğdemler (*Crocus spp.*) Gazi Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi-Kastamonu Cilt:6 No:1 ISSN 1303-2399.
- Oyaizu, M., "Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine. ". *Jpn. J. Nutr.* 1986, 44 307.
- Pekal, A. and Pyrzyńska, K., 2014. Evaluation of Aluminium Complexation Reaction for Flavonoid Content Assay. *Food Anal. Methods*, 7:1776–1782.
- Sevindik, B., 2014.Türkiye’ De Doğal Olarak Yetişen Ve Kültürü Yapılan Bazı *Crocus* Türlerinde Somatik Embriyogenesis’ İn Araştırılması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Sevindik, B., Yalçın Mendi, N. Y., 2016. Türkiye’de Doğal Olarak Yetişen Ve Kültürü Yapılan Bazı *Crocus* Türlerinde Somatik Embriyogenesisi’ in Araştırılması. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* Cilt:34-4
- Slinkard K. and Singleton, V.L., 1977. Total Phenol Analysis: Automation and Comparison with Manual Methods. *Am J Enol Viticult*, 28:49-55.



## ECZACILIK FAKÜLTESİ ÖĞRENCİLERİNİN CEP TELEFONLARINDAKİ BAKTERİYEL FLORANIN İNCELENMESİ

İrem Önal<sup>1</sup>, Nilay İldız<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, 38039, Kayseri, Türkiye

iremonal14@gmail.com

<sup>2</sup>Farmasötik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, 38039, Kayseri, Türkiye

nilaygucluer@erciyes.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

### Özet

Cep telefonu pek çok kişinin olduğu gibi sağlık çalışanlarının da sıklıkla temas halinde bulunduğu ve sürekli yanlarında taşıdığı bir cihazdır. Bu da cep telefonunu kontaminasyona elverişli bir hale getirmektedir. Kontamine olan cep telefonlarının kişiler arası mikroorganizma transfer aracına dönüşme riski söz konusudur. Tüm bunlar düşünüldüğünde cep telefonu hijyeninin ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada, birer sağlık çalışanı olarak gerek okul laboratuvarlarında gerekse hastane stajlarında veya eczane stajlarında pek çok enfeksiyon riskiyle karşı karşıya kalan 100 eczacılık fakültesi öğrencisinin cep telefonlarından örnekler alınmış ve patojen mikroorganizmalar tespit edilmiştir. Bunun yanında antimikrobiyal özelliği olduğu bilinen *Thymus vulgaris*, *Citrus limon*, *Eucalyptus globulus* ve *Rosmarinus officinalis* bitkilerinin uçucu yağları, identifiye edilen mikroorganizmalar üzerinde denenerek etkinlikleri incelenmiştir. Sonuç olarak cep telefonlarının taşıdığı kontaminasyon riski tespit edilmiş ve cep telefonu hijyeninin sağlandığında bu riskin anlamlı ölçüde azalacağı gösterilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Cep telefonu, kontaminasyon, *Thymus vulgaris*, *Citrus limon*, *Eucalyptus globulus*, *Rosmarinus officinalis*

### 1. Giriş

Günümüzde birçok kişi cep telefonlarıyla sıklıkla temas halinde bulunmaktadır. Cep telefonu, kişilerin sürekli yanlarında taşıdıkları bir cihaz olması sebebiyle kontaminasyona oldukça elverişlidir. Pek çok ortama girip çıkan cep telefonları özellikle hijyenleri düzenli sağlanmadığı takdirde sağlık açısından risk oluşturabilir.

Eczacılık fakültesi öğrencilerinin içerisinde buldukları kalabalık okul ortamının yanı sıra ders aldıkları laboratuvar ortamları da göz önünde bulundurulduğunda sürekli olarak yanlarında buldukları cep telefonları taşıdıkları kontaminasyon riski ile öğrencilerin sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca cep telefonlarının taşıdığı mikroorganizmaları çeşitli kişilere bulaştırma riski de söz konusudur.

Tüm bunlar cep telefonu hijyeninin önemini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada, eczacılık fakültesi öğrencilerinin cep telefonlarındaki bakteriyel floranın tanımlanması amaçlanmaktadır. Ayrıca *Thymus vulgaris* (Kekik), *Rosmarinus officinalis* (Biberiye), *Eucalyptus globulus* (Okaliptus) ve *Citrus limon* (Limon) bitkilerinin uçucu yağları ile toplanan mikroorganizmalar üzerinde testler yapılarak bu bitkilerin antibakteriyel özellikleri hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmaktadır.

### 2. Genel bilgiler

#### 2.1. *Thymus vulgaris* (Kekik)

##### 2.1.1. *Thymus vulgaris*'in genel özellikleri

*Thymus vulgaris* bitkisi özellikle Avrupada yetişen ülkemizde de kültürü yapılan, 20-30 cm boyunda, yarıçalı, sürünücü bir bitkidir. Yapraklar 4-12 mm, gri-yeşil renkli, sapsız ve kuvvetli kekik kokuludur. Çiçekleri beyaz renkli veya pembe renkli olabilir. Yaprakları %2.5 oranında uçucu yağ taşır ancak bu oran çeşitlilik gösterebilir. (Tanker ve ark., 2014)

*T. vulgaris* bitkisinin sistematigi:

Alem: Plantae

Bölüm: Magnoliophyta

Sınıf: Magnoliopsida

Takım: Lamiales

Familiya: Labiatae (Lamiaceae)

Cins: *Thymus*



Tür: *Thymus vulgaris*

Bitkinin toprak üstü kısımları (*Thymi herba*) ve uçucu yağı (*Thymi aetheroleum*) drog olarak kullanılır (Selçuk ve Eysan, 2012). Günümüzde kekik yağı yaygın olarak sabun, kozmetik ürünler, gargara ve diş macunu gibi preparatların içerisinde kullanılmaktadır. Parfümlerde ise kırmızı kekik yağı tercih edilir (Basch ve ark., 2004). Ayrıca baharat olarak da kullanımı yaygındır. Tüm bunların yanında *T.vulgaris* bitkisi tıpta da çeşitli endikasyonlar için önemli etkilerinden dolayı kullanılmaktadır.

### 2.1.2. *Thymus vulgaris*'in taşıdığı maddeler

Kekiklerin tıbbi etkileri çoğunlukla fenollerden oluşan ve bitkide %3.5%5.4 oranında bulunan uçucu yağlarına dayanır. Uçucu yağın en büyük ve en aktif bileşeni timoldür. Bunun yanında karvakrol, borneol, geraniol, linalol, metil eter ve alfa-pinen içermektedir. Kekik bitkisinin diğer bileşenleri arasında flavonoidler (apigenin, luteolin), polifenolik asitler (kafeik asit), triterpen asitler (ursolik asit, rosmarik asit), terpinen, tanenler, saponinler vb. bulunur.(Ozarowski ve ark., 1987).

### 2.1.3. *Thymus vulgaris*'in etkinlikleri ve tıbbi kullanımları

#### Antimikrobiyal aktivite

Kekiğin antimikrobiyal aktivitesi in vitro olarak incelendiğinde *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* ve *Helicobacter pylori* gibi çeşitli bakteri türlerine karşı antibakteriyel etkinliği olduğu gözlenmiştir (Manou ve ark., 1998).

Ayrıca timol; *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus flavus* ve *Candida albicans* gibi bazı mantar ve mayalara karşı da etkinlik göstermektedir ve in vitro olarak mantar büyümesini ve aflatoksin sentezini baskılamaktadır (Mahmoud A., 1994; Inouye ve ark., 2001).

Bu özellikleri sebebiyle kekik, ağız ve diş sağlığının sağlanmasına yönelik gargara olarak ve onkoliz gibi mantar enfeksiyonlarında topikal olarak kullanılmaktadır. (Basch ve ark., 2004)

#### Spazmolitik ve antitusif aktivite

Kekik ekstresi ile yapılan bir çalışmada in vitro olarak düz kasların spazmolitik aktivitesi incelenmiş ve sonuç olarak kekiğin kaslar üzerinde gevşetici etkisi olduğu gözlenmiştir (Van den Broucke ve Lemli, 1981). Buna bağlı olarak kekik bronşit ve öksürükte kullanılmaktadır.

#### Antioksidan aktivitesi

Sıçanlar üzerinde yapılan bir çalışmada yaşlanmaya bağlı çeşitli antioksidan parametreleri incelenmiş ve diyetleri kekik yağı ile takviye edilmiş olan sıçanlarda antioksidan faaliyetlerinin daha yüksek kaldığı ve yaşam süreleri boyunca daha uygun bir antioksidan kapasitesine sahip oldukları gözlenmiştir (Youdim ve Deans, 1999).

#### Antienflamatuvar aktivite

Kekikte bulunan timol ve karvakrol prostaglandin sentezini inhibe edici özelliğe sahiptir (Wagner ve ark., 1986) Bu özelliklerinden dolayı enflamatuvar cilt hastalıklarında kullanılabilir. (Basch ve ark., 2004)

## 2.2. *Rosmarinus officinalis* (Biberiye)

### 2.2.1. *Rosmarinus officinalis*'in genel özellikleri

*Rosmarinus officinalis* (Biberiye, kuşdili) Batı ve Güney Anadolu bitkilerindedir. Kışın yaprak dökmeyen sık dallı bir çalıdır. Yapraklarından elde edilen uçucu yağı (*Oleum Rosmarini*) tahriş edicidir. Haricen romatizmada kullanılır. Yaprakları (*Folia Rosmarini*) çeşitli yemeklerde baharat olarak tüketilir. (Tanker ve ark., 2014)

*Rosmarinus officinalis* bitkisinin sistematığı:

Alem: Plantae

Bölüm: Magnoliophyta

Sınıf: Magnoliopsida

Takım: Lamiales

Familiya: Labiales (Lamiaceae)

Cins: *Rosmarinus*

Tür: *Rosmarinus officinalis*

### 2.2.2. *Rosmarinus officinalis*'in Taşıdığı Maddeler

Biberiye esansiyel yağının ana bileşenleri 1,8-sineol,  $\alpha$ -pinen, kafur, kamfen, borneol,  $\beta$ -karyofilen ve bornil asetat olarak sayılabilir (Fu ve ark., 2007).

Biberiye ekstresi ise karnosol, karnosik asit, rosmanol, rosmadial, epirosmanol, isorosmanol, rosmaridifenol, rosmarikonon ve rosmarinik asit gibi fenollerden oluşur (Bracco ve ark., 1981).





### 2.2.3. *Rosmarinus officinalis*'in etkinlikleri ve tıbbi kullanımları

#### Antioksidan aktivitesi

Yapılan çalışmalarla *Rosmarinus officinalis*'in içerisindeki fenolik bileşenlerinden dolayı antioksidan aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir (Özcan, 1999; Baratta ve ark., 1998; Gachkar ve ark., 2007; Malayoğlu, 2010).

#### Antimikrobiyal aktivite

Biberiye esansiyel yağında bulunan 1,8-sineol,  $\alpha$ -pinen, kafur gibi bileşenler güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Yapılan çeşitli çalışmalarla biberiye uçucu yağının antimikrobiyal etkisi kanıtlanmıştır (Fu ve ark., 2007; Moghtader ve Afzali, 2009; Pandit ve Shelef, 1994).

### 2.3. *Eucalyptus globulus* (Okaliptus)

#### 2.3.1. *Eucalyptus globulus*'un genel özellikleri

*Eucalyptus* cinsinin esas yetiştiği bölge Avustralya kıtasıdır. Bu tür bitkiler kültür bitkileri olmalarına karşın Anadolu'nun bazı yerlerinde (Tarsus'ta bulunan Karabucak ormanı gibi) küçük ormanlar (okaliptetum) meydana getirmişlerdir. Dünya'da birçok bölgede, Türkiye'de de Güney ve Batı Anadolu'da bataklıkları kurutmak amacıyla kültürü yapılmaktadır. Bu tür bitkiler topraktan bol su emer ve bu suyu yaprakları aracılığıyla buharlaştırır. Okaliptus yaprağı (*Folia Eucalypti*) %3-5 kadar uçucu yağ (*Oleum Eucalypti*) taşır. Yaprakları çay şeklinde astım ve bronşit tedavisinde kullanılır. Uçucu yağı deri ve solunum sistemi hastalıklarında antiseptik olarak kullanılır. Diş macunu, gargara gibi bir çok preparatın bileşimine girer (Tanker ve ark., 2014)

*Eucalyptus globulus*'un sistematigi:

Alem: Plantae

Bölüm: Magnoliophyta

Sınıf: Magnoliopsida

Takım: Myrtales

Familiya: Myrtaceae

Cins: *Eucalyptus*

Tür: *Eucalyptus globulus*

#### 2.3.2. *Eucalyptus globulus*'un taşıdığı maddeler

Okaliptus esansiyel yağının temel bileşenleri 1,8-sineol, limonen,  $\alpha$  ve  $\beta$ pinen, p-cymene, mycene,  $\gamma$ -terpinen,  $\alpha$ -terpineol olarak sayılabilir (Chaleshtori ve ark., 2018; Cimanga ve ark., 2002).

#### 2.3.3. *Eucalyptus globulus*'un etkinlikleri ve tıbbi kullanımları

#### Antimikrobiyal aktivite

Okaliptus uçucu yağı bakteri üremesini inhibe ederek antibakteriyel etkinlik gösterir (Cimanga ve ark., 2002). Çeşitli Gram (-) ve Gram (+) bakterilerle yapılan çalışmalar sonucu bu etkinlik gözlemlenmiştir. (Bachir ve Benali, 2012; Chaleshtori ve ark., 2018)

### 2.4. *Citrus limon* (Limon)

#### 2.4.1. *Citrus limon*'un genel özellikleri

Meyvesi elipsoid, açık sarı renkli ve ekşi lezzetlidir. C vitamini ve sitrik asit bakımından zengindir. Olgun meyve kabukları Pericarpium Citri drogunu oluşturur. Bu kabuk uçucu yağ (*Oleum Citri*) ve flavonozitçe (hesperetol) zengindir (Tanker ve ark., 2014).

*Citrus limon*'un sistematigi:

Alem: Plantae

Bölüm: Magnoliophyta

Sınıf: Magnoliopsida

Takım: Geraniales

Familiya: Rutaceae

Cins: *Citrus*

Tür: *Citrus limon*



#### 2.4.2. *Citrus limon'un taşıdığı maddeler*

*C. limon* uçucu yağı içerisinde baskın olarak limonen ve  $\beta$ -pinen bulunmaktadır. Bunların yanı sıra linalol,  $\alpha$ -terpineol, linalil asetat, geranil asetat, sitral, C vitamini ve nerolidol gibi bileşenler de içermektedir (Ben Hsouna ve ark., 2017; Tanker ve ark., 2014).

#### 2.4.3. *Citrus limon'un etkinlikleri ve tıbbi kullanımları*

##### **Antimikrobiyal aktivite**

*C. limon* uçucu yağı ile yapılan bir çalışmada *A. niger*, *A. flavus*, *P. chrysogenum* ve *P. verrucosum* ile çalışılmış ve uçucu yağın bu türler üzerinde antifungal etkisi olduğu görülmüştür. Bu etkinin uçucu yağ içerisindeki Dlimonen, linalol ve sitral gibi bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Viuda-Martos ve ark., 2008).

Uçucu yağ aynı zamanda özellikle içerisindeki monoterpener ve seskiterpenlerin etkisiyle Gram (+) ve Gram (-) bakteriler üzerinde de antibakteriyel etkiye sahiptir (Ben Hsouna ve ark., 2017).

##### **Antioksidan aktivitesi**

Monoterpen hidrokarbonları; özellikle terpinolen,  $\alpha$  ve  $\gamma$ -terpinen antioksidan aktivite üzerinde en etkili bileşenlerdir (Ben Hsouna ve ark., 2017).

#### 2.5. Bakterilerin genel özellikleri

Bakteriler prokaryot özellikte, tek hücreli mikroorganizmalardır. Metabolik olarak aktiftirler. Tıbbi olarak önemli birer hastalık nedenidirler (Baron, 1996).

Bakteriler bölünerek çoğalırlar. Bir bakteri hücresi bölünmeye hazır olduğunda, hücre materyali hacmi neredeyse iki katına çıkana kadar yavaş yavaş artar. Hücre daha sonra ortada daralır. Bu daralma, hücre içeriğinin bir duvarla iki ayrı bölme tutulmasına kadar derinleşir. Sonuçta eski hücrenin ve birbirinin kopyası olan iki yeni hücre oluşturmak için ayrılma gerçekleşir. Her bir bakteri hücresi petri kabında çoğaldıkça, koloniler olarak bilinen grupları oluşturur (Introduction to the Microbiology of Food Processing, 2012).

Bakteriler mikroskopla bakıldığında çeşitli şekillerde veya formlarda görünür, ancak temel olarak yuvarlak şekilli (kok) veya çubuk (çubuk veya basil olarak adlandırılır) şeklindedirler.

Mikroorganizmaları sınıflandırmanın birçok farklı yolu vardır; mikroskopik görünüm, yiyecek olarak kullanabilecekleri malzemeler, bu yiyeceklerin parçalanmasından kaynaklanan yan ürünler, oksijene tolerans, büyüme sıcaklıkları, ısı ve kimyasallar gibi yıkıcı maddelere direnç, laboratuvarında belirli biyokimyasal reaksiyonları gerçekleştirme becerisi ve bazı genetik dizilere sahip olma gibi özellikler bunlardan bazılarıdır (Introduction to the Microbiology of Food Processing, 2012).

Hans Christian Gram'ın 1884'te geliştirdiği kristal viyole ile boyama yöntemine göre bakteriler Gram (+) ve Gram (-) olarak sınıflandırılabilir (Sizar ve Unakal, 2019).

##### 2.5.1. *Bakteriyel enfeksiyon*

Bazı bakteriler insan sağlığı için faydalı olabilirken (Örneğin bağırsak bakterileri) bazıları bir dizi enfeksiyondan sorumludur. Hastalık sebebi olabilen bakterilere "patojenik bakteri" denir. Bu bakterilere karşı antibiyotiklerle başarılı bir tedavi sağlansa da dirençli suşların ortaya çıkmaya başlamasıyla antibiyotiklerin yetersiz kaldığı enfeksiyonlar görülmeye başlanmıştır (Web 5).

Patojenik bakterilerin insan vücuduna bulaşması çeşitli şekillerde olabilir. Vücut yüzeyindeki kesikler aracılığıyla bakteriyel enfeksiyon oluşabilir, kontamine olmuş yiyecek ve sulardan veya musluk, kapı kolu, cep telefonu gibi yüzeylerden bulaş gerçekleşebilir veya enfekte bir kişiyle yakın temas edilmesiyle, kişinin öksürmesiyle havaya saçılan damlacıkların solunmasıyla enfeksiyon bulaşabilir (Web 5).

Vücut enfeksiyona karşı, lokal kan akışını (iltihabı) artırır ve bağışıklık sistemi hücrelerinin bakterilere saldırmasıyla tepki verir. Bağışıklık sistemi tarafından üretilen antikorlar bakterilere yapışır ve yıkımlarına yardımcı olur. Ayrıca belirli patojenler tarafından üretilen toksinleri etkisiz hale getirirler. *Hemophilus influenza* gibi bazı bakterilerin oluşturacağı enfeksiyonlara karşı ise aşılar mevcuttur (Web 5).

##### 2.5.2. *Gram (+) bakteriler*

Bu bakterilerde bulunan kalın peptidoglikan yapıları hücre duvarı kristal viyole boyasını tutarak bakterinin mikroskop altında mor renkli görünmesini sağlar. Daha kalın peptidoglikan tabakasına rağmen, Gram pozitif bakterilerde dış zar bulunmadığından dolayı, antibiyotiklere Gram negatif bakterilerden daha hassastırlar (Sizar ve Unakal, 2019).

Altı gram-pozitif cins tipik olarak insanlarda patojeniktir. Bunlardan ikisi, *Streptococcus* ve *Staphylococcus* kok şeklindedir. Kalan organizmalar basildir ve spor oluşturma yeteneklerine bağlı olarak alt bölümlere ayrılabilir. Spor oluşturmeyen formlar *Corynebacterium* ve *Listeria*, spor oluşturanlar ise *Bacillus* ve *Clostridium*'dur (Gladwin ve Trattler, 2007).

Gram pozitif bakteriler Gram negatif bakterilerde bulunan lipopolisakaritleri (LPS) içermezler, ancak LPS tarafından indüklenen sendroma benzer toksik şok sendromunu tetiklerler. Bu tepki, peptidoglikan (PGN) ve LTA gibi Gram pozitif bakterilerde bulunan hücre duvarı bileşenlerinden kaynaklanır (Akira, 2001).



Gram pozitif organizmalara bağlı enfeksiyonların çoğu, oldukça az sayıda antibiyotik ile tedavi edilebilir. Bu antibiyotiklere penisilin, eritromisin, daptomis, sefalosporinler örnek verilebilir (Eades ve ark., 2017)

Vankomisin, çeşitli ciddi gram pozitif enfeksiyonlar için güvenli ve etkili bir antibiyotiktir. Ancak enterokoklarda ve stafilokoklarda ortaya çıkan direnç ve vankomisine dirençli genlerin diğer gram pozitif organizmalara yayılma tehdidi nedeniyle, vankomisinin makul kullanımı teşvik edilmelidir (Lundstrom ve Sobel, 2000).

### 2.5.3. Gram (-) bakteriler

Gram negatif bakteriler antibiyotiklere karşı oldukça dirençli olmaları sebebiyle bu bakterilerin yol açtığı hastalıklar dünyadaki en önemli halk sağlığı sorunları arasında sayılmaktadır. Bu mikroorganizmalar yoğun bakım ünitesindeki hastalar için yüksek risk taşıdığından hastanelerde büyük klinik öneme sahiptir (Oliveira ve Reyaert, 2019).

Gram negatif bakteriler *Escherichia coli*'nin yanı sıra *Pseudomonas aeruginosa*, *Neisseria gonorrhoeae*, *Chlamydia trachomatis* ve *Yersinia pestis* gibi birçok patojenik bakteri içerir. Dış membranlarının onları birçok antibiyotikten (penisilin dahil) koruması tıbbi olarak zorluk oluşturmaktadır. Bu bakterilerin dış membranı bağışıklık sistemi hücreleri tarafından parçalandığında, toksik bir reaksiyona neden olabilen karmaşık bir lipopolisakarit (LPS) içerir. Bu toksik reaksiyon ateş, artmış solunum hızı ve düşük tansiyona sebep olabilir ve bu durum hayatı tehdit edici bir durum olabilir (Pellitier, 2017).

Dış membran, bakterileri iç membrana veya peptidoglikandan yapılmış hücre duvarına zarar verebilecek çeşitli antibiyotiklerden, boyalardan ve deterjanlardan korur. Dış membran, bu bakterileri lizozime ve penisiline karşı dirençli hale getirir. Ayrıca periplazmik boşluk (iki hücre zarı arasındaki boşluk) antibiyotikleri parçalayan veya modifiye eden enzimler içerir.

Gram negatif enfeksiyonları tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan ilaçlar arasında penisilinler (ampisilin, amoksisilin, pipersilin, ticarsilin) bulunur. Bu ilaçlar, kendilerini sindirebilecek enzimlerin varlığına karşı mücadele etmek için beta-laktamaz inhibitörleri ile kombine edilebilir. Gram negatifler üzerine etkili olan diğer ilaç sınıfları arasında sefalosporinler, monobaktamlar (aztreonam), aminoglikozitler, kinolonlar, makrolidler, kloramfenikol, folat antagonistleri ve karbapenemler bulunur (Glück ve Wenzel, 2003).

## 3. Gereç ve yöntem

### 3.1. Gereçler

#### 3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Tryptic Soy Agar besiyeri, Nutrient Broth besiyeri, EMB Agar besiyeri, Lugol çözeltisi, Kristal viyole boya çözeltisi, Sulu fuksin çözeltisi, Distile su, Etanol, Hidrojen peroksit solüsyonu, Kovacs ayracı, Metil kırmızısı solüsyonu, O'Meara ayracı

#### 3.1.2. Kullanılan alet ve cihazlar

Etüv, Otoklav, Hassas terazi, Buzdolabı, Tüp, Tüp sporu, Erlen, Beher, Balon, Balonjoje, Spatül, Mezür, Petri kabı, Steril pamuk, Öze, Steril pamuklu çubuk, Bek alevi

#### 3.1.3. Kullanılan kimyasalların hazırlanışı

Tryptic Soy Agar Besiyeri

Toz haldeki dehidre besiyerine 40,0 g/L olacak şekilde distile su eklenir ve ısıtılarak erimesi sağlanır. Daha sonra otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edilir ve steril petri kutularına aktarılır. Hazırlanmış besiyerinin son hali berraktır ve rengi sarımsı kahverengindedir.

Nutrient Broth Besiyeri

Toz haldeki dehidre besiyerine 8,0 g/L olacak şekilde distile su eklenir ve erimesi sağlanır. Daha sonra otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edilir ve steril tüplere aktarılır. Hazırlanmış besiyeri berrak ve sarımsı kahve renktedir.

EMB Besiyeri

Toz haldeki dehidre besiyerine 36,0 g/L olacak şekilde distile su eklenir ve ısıtılarak erimesi sağlanır. Daha sonra otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edilir ve steril haldeki petri kutularına aktarılır. Hazırlanmış besiyeri berrak ve kırmızımsı-kahve, menekşe-kahverengi rengindedir.

### 3.2. Yöntemler

#### 3.2.1. Cep telefonlarından örnek toplanması

Çalışma için Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi öğrencisi toplam 100 kişinin cep telefonlarından, steril pamuklu çubuk yardımıyla sürüntü örneği alınmıştır. Bunun için önce hazırlanıp sterilize edilen Nutrient Broth besiyeri her telefon için bir tane olmak üzere toplam 100 steril tüpe 3'er mL aktarılmıştır. Steril pamuklu çubuk tüp içerisindeki Nutrient Broth besiyerine batırılıp ıslatıldıktan sonra cep telefonunun ön yüzüne sürülmüş ve içinde Nutrient Broth bulunan tüp içerisinde konularak tüpün ağzı steril pamuk ile kapatılmıştır. Her bir telefon için bu işlem tekrarlandıktan sonra tüp içerisindeki örnekler etüve kaldırılarak 24 saat inkübasyona bırakılmıştır.



24 saatin sonrasında her bir örnek TSA ve EMB agar besiyerlerine kantitatif ekim yöntemiyle ekilerek etüv içerisinde inkübasyona bırakılmıştır.

### 3.2.2. Bakteri türlerinin tespiti

#### Gram boyama

Preparatın yayma, kurutma ve tespit işlemleri yapılarak hazırlanması sağlanır. Üzerine kristal viyole boya çözeltisi eklenir ve bu şekilde 1 dakika beklenir. Bol distile su ile yıkanması sağlanır. Üzerine lugol çözeltisi eklenir ve bu şekilde 1 dakika beklenir. Tekrar distile su ile yıkanır. Preparatın üzerine %95'lik etanol ilave edilerek 10-15 saniye bekletilir. Distile su ile yıkanır. Preparatın üzerine sulu fuksin veya safranin boya çözeltisi eklenir ve 30 saniye bu hale bekletilir. Tekrar bol distile su ile yıkanır. Preparat havada kurutulur veya kurutma işlemi için kurutma kâğıdı kullanılır. Mikroskopta incelemesi yapılır. Mor renkli görülen mikroorganizmalar Gram (+), pembe renkli görülen mikroorganizmalar ise Gram (-) olarak değerlendirilir.

#### Katalaz testi

TSA besi yerinde üremiş olan mikroorganizma kolonileri platin öze kullanılarak alınır ve temiz bir lamın üzerine konulur. Üzerine % 30'luk hidrojen peroksitten bir damla damlatılır. Hidrojen peroksit katılmasından sonra kabarcık gözlenirse veya çıkarsa reaksiyon pozitif olarak değerlendirilir.

#### Koagülaz testi

Temiz bir lam üzerine bir damla distile su konur. Buna agar besiyerinden bir iki koloni eklenerek sıvı ile süspansiyon oluşturulur. Üstüne bir damla steril taze plazma konur ve homojenize edilir. Lam üzerinde 3-5 saniye içinde oluşan kümeleşme pozitif reaksiyon olarak kabul edilir.

#### Oksidaz testi

Katı besiyerinde üremiş olan mikroorganizma kolonileri üzerine ayıraç (%0.5 tetrametil-p-fenilendiamin) damlatılır. 1-2 dakika bekletildikten sonra kolonilerin kırmızı-mavi renkte görünmesi pozitif oksidaz testi olarak kabul edilir.

### İndol, Metil Kırmızısı, Voges Proskauer, Sitrat (İMVİC) testi

#### İndol Testi

- 1- Mikroorganizmaların sıvı besiyerine ekimi yapılır ve 37°C'de 1-5 gün inkübasyona bırakılır.
- 2- İnkübasyondan sonra kültürler Kovacs ayırıcından 0.5 ml eklenir. Birkaç dakika sonra tüplerin üst kısmında oluşan kırmızı halka, reaksiyonun pozitif olduğunu gösterir.

#### Metil Kırmızısı Testi

- 1- Mikroorganizmaların sıvı besiyerine ekimi yapılır ve 37°C'de 2-7 gün inkübasyona bırakılır.
- 2- İnkübasyondan sonra kültürler 4-5 damla metil kırmızısı damlatılır ve karışması sağlanır. Tüpün üst kısmında kırmızı halkanın oluşması pozitif metil reaksiyon olduğunu gösterir. Sarı halka görülmesi ise reaksiyonun negatif olduğunu gösterir.

#### Voges Proskauer Testi

- 1- İçerisinde glikoz ve tampon çözeltisi bulunan besi yerine kültürlerden ekim yapılır ve 37°C de 2-7 gün inkübasyona bırakılır.
- 2- Üzerine 1 ml O'Meara ayırıcı eklenir ve hafifçe çalkalanır. Sonrasında su banyosunda 37°C'de 4 saat tutulur. Bekleme süresi boyunca ara ara hafifçe çalkalanır. Üst kısımda 2-5 dakika sonra oluşan pembe renk pozitif reaksiyon olarak kabul edilir.

#### Sitrat Testi

- 1- Saf haldeki kültürler steril fizyolojik suyla sulandırıldıktan sonra "Simmons citrate" besiyerine ekim yapılır. Tüpler 2-7 gün 37°C'de inkübasyona bırakılır.
- 2- Bu süreden sonra üreme yoksa ve ortam kendi yeşil rengini koruyorsa, reaksiyon negatif olarak değerlendirilir. Ekim yapılan hat üzerinde üreme olmasıyla beraber koyu mavi renk oluşması ise reaksiyonun pozitif olduğunu gösterir.

### 3.2.3. Ekstraksiyon işlemi

#### Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon

Uçucu yağ eldesinde kullanılan ekstraksiyon yöntemlerinden birisi olan süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminin çalışma prensibi şu şekildedir:

- 1- Sıvı akışkan bir pompa yardımıyla ayarlanması gereken basınç değerine getirilir.
- 2- Pompadan ısıtıcıya gönderilen akışkan istenilen sıcaklık değerine ayarlanır. Bu şekilde akışkanın süperkritik sıcaklık ve basınç değerlerine getirilmesi sağlanır.
- 3- Daha sonra akışkan sıcaklığı sabit olan ekstraktöre gönderilir ve ekstraktörde bulunan maddelerle temas etmesi sağlanır.



- 4- Maddelerin süperkritik akışkanda çözünmesiyle oluşan karışım ayırıcıya gönderilir ve basıncının düşürülmesi sağlanır.
- 5- Basıncı düşürülünce akışkan çözme gücünü kaybeder ve üründen ayrılır.
- 6- Süperkritik gaz ayırıcıdan alınır ve geri kazanımının sağlanması için soğutucuya gönderilerek sıcaklığı düşürülür.
- 7- Soğutucudan çıktıktan sonra sıvı akışkan sisteme dönmek üzere sıvı CO2 tüpünden gönderilen akım ile karıştırılır.
- 8- Ayırıcının altından sonuç ürün yada ürünler toplanır.

#### 3.2.4. Antimikrobiyal aktivite tayini

##### Disk difüzyon testi

- 1- Öncelikle değerlendirilecek olan mikroorganizmanın tryptic soy agarda 2 saat 37°C'de inkübasyonu sağlanır.
- 2- Daha sonra McFarland 0.5 (108 mikroorganizma/ml)'e ayarlanarak standart bir bulanıklık oluşması sağlanır.
- 3- Oluşan süspansiyondan steril eküvyon aracılığıyla örnek alınarak MuellerHinton agara ekim yapılır.
- 4- *T. vulgaris*, *E. globulus*, *C. limon* ve *R. officinalis* uçucu yağlarını içeren diskler ile trimetoprim, siprofloksasin, tetrasiklin ve kloramfenikol disklerinin steril pens aracılığıyla agar yüzeyine yerleşmesi sağlanır.
- 5- Sonrasında besiyerleri 18-24 saat boyunca 35°C'de inkübasyona bırakılır ve sonuçta oluşan inhibisyon zonları ölçülür.

##### Minimum İnhibitör Konsantrasyon tayini (MİK)

MİK değerinin tespiti için dilüsyon testi kullanılır. Bu testte, antimikrobiyal maddenin çeşitli konsantrasyonlarını içeren mikrolate kuyucuklarında gözle görülebilir bir üremenin olması esas alınır. Mikroorganizma üremesinin görünebilir şekilde inhibisyona uğradığı minimum antimikrobiyal madde konsantrasyonu “Minimal İnhibitör Konsantrasyon (MİK)” olarak değerlendirilir.

##### Minimum Bakterisidal Konsantrasyon tayini (MBK)

MBK yönteminin esası bir gecelik uçucu yağ-bakteri etkileşimi ile yapılan inkübasyon sonrası (18-24 saat) canlı bakterilerin sayılmasına dayanır. Belirlenen bu değer, başlangıçtaki bakterilerin belirli bir bölümünü öldüren en düşük antibakteriyel uçucu yağ konsantrasyonudur.

#### 4. Bulgular

Çalışmaya Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nden her sınıftan 20 kişi olmak üzere toplam 100 öğrenci dahil edildi. Erciyes Üniversitesi Sosyal ve Beşeri Etik Kurulundan gerekli etik kurul onayı (Başvuru numarası: 75) alındı. Gönüllülere ilgili formlar iletilerek rızaları doğrultusunda çalışmaya dahil edildi. Alınan örneklerin % 17'si erkek %83'ü kız öğrencilere aitti.

Toplamda saf kültür olarak 19 Gram negatif basil, 4 Gram pozitif kok ve 21 adet maya olmak üzere 44 numunede patojen mikroorganizma üredi. Gram negatif bakterilerden 11'i *Escherichia coli*, 3'ü *Klebsiella pneumoniae*, 2'si *Serratia marcescens*, 2'si *Enterobacter spp.* ve 1 tanesi *Pseudomonas aeruginosa* olarak tanımlandı. Gram pozitif kokların tamamı *Staphylococcus aureus* olarak identifiye edildi. Mayalardan 18 tanesi *Candida albicans*, 3 tanesi ise *Candida tropicalis* olarak tanımlandı.

Tüm Gram pozitif ve negatif mikroorganizmaların antibiyotik duyarlılıkları CLSI 2018 standartlarına göre tüm Gram pozitif ve Gram negatif bakteriler için ortak olan antibiyotikler seçilerek denendi. Bu amaçla her grupta ortak olan antibiyotiklerden trimetoprim (5 µg), siprofloksasin (5 µg), tetrasiklin (30 µg) ve kloramfenikol (30 µg) kullanıldı. *Pseudomonas aeruginosa* için bu antibiyotiklerden sadece siprofloksasin uygun olduğu için bu antibiyotiğin duyarlılığı değerlendirildi. *E.coli* izolatlarından sadece 1 tanesi siprofloksasin dirençli idi. Diğer tüm Gram pozitif ve negatif bakterilerde belirtilen antibiyotiklere karşı direnç saptanmadı. Bu nedenle üretilen mikroorganizmaların öğrencilerin eczane ve hastane stajları ile ilişkili olmayacağı kanaatine varıldı ve toplumsal kaynaklı olduğu düşünüldü.

Gram negatif mikroorganizmalar cinsiyet açısından değerlendirildiğinde 5 erkek, 14 kız öğrenciye ait cep telefonunda Gram negatif mikroorganizma tespit edildi. Erkek öğrencilerin %29,4'ünde kız öğrencilerin ise %1,1'inde Gram negatif mikroorganizma üremesi gerçekleşti.

Tespit edilen patojen mikroorganizmalar sınıflara göre değerlendirildiğinde 1. sınıfta 11, 2. sınıfta 4, 3. sınıfta 9, 4. sınıfta 10 ve 5. sınıfta 6 cep telefonunda görülmüştür.

Saf kültür olarak üretilen 44 adet mikroorganizmanın kekik, biberiye, okaliptus ve limon yağları kullanılarak disk difüzyon ve minimum inhibitör konsantrasyon (MİK) ile minimum bakterisidal konsantrasyon (MBK) değerleri Tabia firmasından alındığı şekilde herhangi bir dilüsyon yapılmadan disk difüzyon yöntemi ile ve 1, 1:1, 1:5 ve 1:10 oranlarında dilüsyon yapılarak MİK ile MBK yönünden değerlendirildi. Tüm denemeler 3 tekrarlı olarak yapıldı.

Disk difüzyon sonuçlarına göre Gram negatif izolatlar ve *S. aureus* için genel olarak Kekik>Limon>Okaliptus>Biberiye olmak üzere zon çapları 26,13±0,18 – 11,56±0,62 mm arasında değişen değerlerde tespit edildi. *Candida albicans* suşlarında genel olarak limon yağı daha etkiliyken (24,625±0,883 – 10,05±0,07 mm), *C. tropicalis* suşlarında 28,64±0,509 – 13,565±0,615 mm arasında değişen değerlerde olmak üzere en yüksek oranda okaliptus yağının etkili olduğu görüldü.



## 5. Tartışma ve sonuç

Cep telefonu gün içerisinde en sık temas edilen, kişiyle birlikte her ortama girip çıkan bir cihaz olması sebebiyle kontaminasyona oldukça elverişlidir. Sağlık çalışanları açısından düşünüldüğünde cep telefonlarının kişi ile hasta arasında mikroorganizmalar için bulaş kaynağı olma riski fazladır.

Bu konuda Samsun’da yapılmış bir çalışmada; yoğun bakım ünitesi ve ameliyathanelerde çalışan sağlık personellerinin, kullanmakta oldukları telefonlarından ve ellerinden örnekler alınarak yapılan değerlendirmede cep telefonlarında %94,5 oranında bakteri kolonizasyonu bulunmuştur. Çalışmada üreyen mikroorganizmaların oranları, cep telefonları ve eller için sırasıyla; *S.aureus* (%16,2, %15,9), *Streptococcus spp.* (%3,9, %5,4), *KNS* (%58,9, %57,9), *Enterococcus spp.* (%2,2, %2,7), non-fermentatif Gram negatifler (%6,1, %7,8), koliform bakteriler (%4,8, %3,6), küf mantarı (%6,5, %5,7), maya (%0,9,%0,9) olarak bulunmuş, eldeki ve cep telefonlarındaki bakteri kolonizasyonlarının benzerliği, nozokomiyal etkenlerin varlığı ve el ile bakteri bulaşının önemi ve vurgulanmıştır (Ulger ve ark., 2009).

288 sağlık çalışanının cep telefonlarından alınan örneklerle yapılan bir çalışmada, örneklerin %43,6’sının enfektif organizmalar içerdiği tespit edilmiştir (Sadat-Ali ve ark., 2010).

Bir diş hekimliği fakültesinde yapılan çalışmada ise örnek alınan cep telefonlarının %98’inde bakteriyel üreme gözlenirken %34’ünde patojen bakteriler tespit edilmiştir. Bunun yanında yine aynı çalışmada cep telefonlarının alkolle temizlenmesi sonucu bakteriyel yükün yaklaşık %87 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Singh ve ark., 2010).

Yine üniversite öğrencileri ve profesörlerin cep telefonları kullanılarak yapılan bir başka çalışmada ise en yaygın olarak kültürlen organizmaların *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* ve *Pseudomonas aeruginosa* olduğu belirlenmiştir (Fard ve ark., 2017).

Hasta ziyaretçilerinin cep telefonları kullanılarak yapılan bir çalışmada; *MRSA*, *E.coli* ve *Klebsiella*, yüksek düzey aminoglikozid dirençli *Enterococcus* ve karbapenem dirençli *Acinetobacter baumannii* üremelerine rastlanmıştır (Tekerekoglu ve ark., 2011)

Hastane personelinin katılımıyla yapıla bir çalışmada incelenen cep telefonlarının beşte birinin patojenik mikroorganizmaları barındırdığı, bu cihazların hastalara iletilmesinde vektör olarak görev yapabileceği gösterilmiştir (Goldblatt ve ark., 2007).

Cep telefonları gibi sık kullanılan cihazlardan olan bilgisayar klavye ve fareleriyle yapılan bir çalışmada; 38’i hastane kliniklerinde doktorlar ve hemşirelerin kullandığı, 32’si tıp fakültesi öğrencilerinin, 328’i ise üniversite öğrencisi bilgisayar laboratuvarlarında bulunan toplam 398 bilgisayar klavye ve faresiyle çalışılmış ve % 96.7’sinde koagülaz-negatif *Staphylococcus*, %13.1’inde Gram pozitif spor oluşturuca basil, % 8.8’inde *Corynebacteria* ve % 4.2’sinde *Candida spp.* tespit edilmiştir (Doğan ve ark., 2008)

Ortopedi cerrahlarının cep telefonları ile yapılan bir çalışmada telefonların yüksek oranda patojenik bakteri ve organik madde kirliliğine sahip olduğu görülmüştür. Her ikisi de tek bir dezenfeksiyon işleminden sonra azalmış ancak sonrasında yeniden kirlenme meydana gelmiştir. Bu yüzden telefonları rutin olarak dezenfekte etmenin veya ameliyathanede kullanılmasından kaçınmanın akıllıca olacağı sonucuna varılmıştır (Shakir ve ark., 2015)

45 hastane çalışanın cep telefonlarıyla yapılan bir çalışmada 37 örnekte patojen mikroorganizma tespit edilmiş ve bunların %51,6’sı metisilin duyarlı koagülaz negatif *Stafilococcus* (MSKNS), %20,9’u metisilin duyarlı *Stafilococcus aureus* (MSSA), %8,06’sı metisilin dirençli koagülaz negatif *Stafilococcus* (MRKNS), %11,2’si *Microccocus*, %6,4’ü *Bacillus spp.* ve %1,6’sı alfa hemolitik *Streptococcus* (AHS) olarak belirlenmiştir (Alpay ve ark., 2015)

Eczacılık fakültesi öğrencileriyle yaptığımız bu çalışmada ise toplanan telefon numunelerinin %44’ünde patojen mikroorganizma tespit edildi. Bunların %43,18’ini Gram negatif basiller, %9,09’unu Gram pozitif koklar ve %47,72’sini mayalar oluşturmaktadır. Tespit edilen patojen mikroorganizmalar üzerinde kekik, limon, okaliptus ve biberiye uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri değerlendirildiğindeyse bakteriler üzerinde kekik, mantarlar üzerindeyse limon ve okaliptus uçucu yağlarının daha etkili olduğu görüldü.

Tüm bu çalışmalar, cep telefonlarının mikroorganizmaların yayılmasına neden olabileceğini ortaya koymaktadır. Pek çok mikroorganizmayı üzerinde bulundurabilen cep telefonları, bu patojenleri cihaza temas eden hastalara veya sağlık çalışanlarına bulaştırarak enfeksiyonlara sebep olabilir. Bu riskler sebebiyle telefonların hijyenlerinin sağlanmasının ne kadar önemli olduğu görülmektedir. İçerisinde buldukları ortam düşünüldüğü zaman özellikle sağlık çalışanlarının bu konuda hassasiyet göstermesi gerekir. Enfeksiyon riski yüksek ortamlarda bulunan sağlık çalışanları el hijyenlerine dikkat etmeli, bunun yanı sıra cep telefonlarının düzenli olarak temizlenmesini sağlamalıdır. Bu konuyla ilgili farkındalığın artırılması sağlık çalışanlarının ve temasta buldukları hastaların olası enfeksiyon bulaş riskini azaltacaktır.

## 6. Kaynakça

Akira S., Toll-like Receptors and Innate Immunity, *Advances in Immunology* Volume 78, 2001: 1-56.

Alpay Y., İrvem A., Yücel M., Yavuz T., Sağlık Çalışanlarının Cep Telefonlarında Mikroorganizma Kolonizasyonunun Değerlendirilmesi, *Balıkesir Sağlık Bil Derg Cilt:4 Sayı:3 Aralık 2015*.

Bachir R.G., Benali M. Antibacterial activity of the essential oils from the leaves of *Eucalyptus globulus* against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Asian Pac J Trop Biomed*. 2012 Sep; 2(9): 739–742.



- Baratta M. T., Dorman, H. J. D., Deans, S. G., Biondi, D. M., Ruberto, G. Chemical composition, antimicrobial and antioxidative activity of laurel, sage, rosemary, oregano and coriander essential oils. *Journal of Essential Oil Research*, 1998; 10: 618-627.
- Baron S. *Medical Microbiology, Immunology Overview* In: University of Texas Medical Branch at Galveston (4); 1996.
- Basch E., Ulbricht C., Hammerness P. ve ark. Thyme (*Thymus vulgaris L.*), *Thymol. Journal Of Herbal Pharmacotherapy*, 4(1), 49–67 (2004).
- Ben Hsouna A., Ben Halima N., Smaoui S., Hamdi N. *Citrus lemon* essential oil: chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities with its preservative effect against *Listeria monocytogenes* inoculated in minced beef meat. *Lipids in Health and Disease*, 2017; 16(1).
- Bracco U., Löfliger, J., Viret, J.-L. Production and use of natural antioxidants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1981; 58:686-690.
- Chaleshtori F.S., Saholi M., Chaleshtori R.S. Chemical Composition, Antioxidant and Antibacterial Activity of *Bunium persicum*, *Eucalyptus globulus*, and Rose Water on Multidrug-Resistant *Listeria* Species, *Journal of Evidence Based Integrative Medicine*, 2018.
- Cimanga K, Kambub K., Tonab L., Apers S., De Bruyne T., Hermans N., Totté J., Pieters L., Vlietinck A.J. Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic Republic of Congo, *Journal of Ethnopharmacology* Volume 79, Issue 2, February 2002, 213-220.
- Dogan M, Feyzioglu B, Ozdemir M, Baysal B. Investigation of microbial colonization of computer keyboards used inside and outside hospital environments. *Mikrobiyol Bul.* 2008;42(2):331-6.
- Eades C., Hughes S., Heard K., Moore L. Antimicrobial therapies for Gram positive infections, *Clinical Pharmacist*, Vol 9, No 9 September 2017.
- Fard R.H., Fard R.H., Moradi M., Hashemipour M.A. "Evaluation of the cell phone microbial contamination in dental and engineering schools: Effect of antibacterial spray" *Journal of Epidemiology and Global Health* 2017 Oct.
- Fu Y., Zu, Y., Chen, L., Shi, X., Wang, Z., Sun, S., Efferth, T. Antimicrobial activity of clove and rosemary essential oils alone and in combination. *Phytotherapy Research* 2007; 21: 989-994.
- Gachkar L., Yadegari, D., Rezaei, M.B., Taghizadeh, M., Astaneh, S.A., Rasooli, I. Chemical and biological characteristics of *Cuminum cyminum* and *Rosmarinus officinalis* essential oils. *Food Chemistry* 2007; 102:898-904.
- Gladwin M., Trattler B., *Clinical Microbiology Made Ridiculously Simple*. Miami, Florida: MedMaster. 2007: 4–5.
- Glück T., Wenzel RP et al. Gram-Negative Bacteria and Broad-Spectrum Antibiotics: Good News Except for Fluoroquinolones, *Antimicrob Agents Chemother*, 2003 Oct.
- Goldblatt JG, Krief I, Klonsky T, Haller D, Milloul V, Sixsmith DM, et al. Use of cellular telephones and transmission of pathogens by medical staff in New York and Israel. *Infect Control Hosp Epidemiol.* 2007;28(4):500-3.
- Inouye S, Uchida K, Yamaguchi H. In-vitro and in-vivo anti-Trichophyton activity of essential oils by vapour contact. *Mycoses* 2001;44(3-4):99-107.
- Introduction to the Microbiology of Food Processing, Small Plant News Guidebook Series, United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service, August 2012: 9-11.
- Lundstrom TS, Sobel JD. Antibiotics for gram-positive bacterial infections. Vancomycin, teicoplanin, quinupristin/dalfopristin, and linezolid. *Infect Dis Clin North Am.* 2000 Jun;14(2):463-74.
- Mahmoud AL. Antifungal action and antiaflatoxicogenic properties of some essential oil constituents. *Lett Appl Microbiol* 1994;19(2):110-113.
- Malayoğlu H.B. Biberiyenin (*Rosmarinus officinalis L.*) Antioksidan Etkisi, *Hayvansal Üretim* 51(2): 59-67, 2010.
- Manou I, Bouillard L, Devleeschouwer MJ ve ark. Evaluation of the preservative properties of *Thymus vulgaris* essential oil in topically applied formulations under a challenge test. *J Appl Microbiol* 1998;84(3):368-376.
- Moghtader M., Afzali D. Study of the antimicrobial properties of the essential oil of rosemary. *American-Euroasian J. Agric. & Environ. Sci.* 2009; 5(3): 393-397.
- Oliveira J., Reygaert W.C. Gram Negative Bacteria, March 9, 2019.
- Ozarowski A, Jaroniewski W. *Rosliny lecznicze*. Warszawa: IWZZ, 1987.
- Özcan M., Antioxidant activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) extracts on natural olive and sesame oils, *Grasas y Aceites* Vol. 50. Fase. 5 (1999), 355-358.
- Pandit V.A., Shelef L.A. Sensitivity of *Listeria monocytogenes* to rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*). *Food Microbiol.* 1994; 11: 57-63.



- Pellitier LL Jr., "Microbiology of the Circulatory System" "NCBI Bookshelf", April 18, 2017.
- Sadat-Ali M, Al-Omran AK, Azam Q, Bukari H, Al-Zahrani AJ, Al-Turki RA, Al-Omran AS. "Bacterial flora on cell phones of health care providers in a teaching institution" American Journal of Infect Control 2010 Jun;38(5):404-5.
- Selçuk S.S., Eyisan S. Türkiye'deki Eczanelerde Bulunan Bitkisel İlaçlar, Marmara Pharmaceutical Journal 16: 164-180, 2012.
- Shakir IA, Patel NH, Chamberland RR, Kaar SG. Investigation of cell phones as a potential source of bacterial contamination in the operating room. J Bone Joint Surg Am. 2015;97(3):225-31.
- Singh S, Acharya S, Bhat M, Rao SK, Pentapati KC. "Mobile phone hygiene: potential risks posed by use in the clinics of an Indian dental school" Journal of Dental Education 2010 Oct;74(10):1153-8.
- Sizar O., Unakal C.G. Gram Positive Bacteria, The University of the West Indies, April 1, 2019.
- Tanker N., Koyuncu M., Coşkun M. Geraniales, In: Farmasötik Botanik (4), Ankara, 2014: 247.
- Tanker N., Koyuncu M., Coşkun M. Lamiales, In: Farmasötik Botanik (4), Ankara, 2014: 292.
- Tanker N., Koyuncu M., Coşkun M. Lamiales, In: Farmasötik Botanik (4), Ankara, 2014: 296.
- Tanker N., Koyuncu M., Coşkun M. Myrtales, In: Farmasötik Botanik (4), Ankara, 2014: 259-260.
- Tekerekoglu MS, Duman Y, Serindag A, Cuglan SS, Kaysadu H, Tunc E, et al. Do mobile phones of patients, companions and visitors carry multidrug resistant hospital pathogens? Am J Infect Control. 2011;39(5):379-81.
- Ulger F, Esen S, Dilek A, Yanik K, Gunaydin M, Leblebicioglu H. Are we aware how contaminated our mobile phones with nosocomial pathogens? Ann Clin Microbiol Antimicrob. 2009;8:7.
- Van den Broucke CO, Lemli JA. Pharmacological and chemical investigation of thyme liquid extracts. Planta Med 1981;41(2):129-135.
- Viuda-Martos M., Ruiz-Navajas Y., Fernández-López J., Pérez-Álvarez J. Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon L.*), mandarin (*Citrus reticulata L.*), grapefruit (*Citrus paradisi L.*) and orange (*Citrus sinensis L.*) essential oils. Food Control, 19(12), 2008; 1130–1138.
- Wagner H, Wierer M, Bauer R. In vitro inhibition of prostaglandin biosynthesis by essential oils and phenolic compounds. Planta Med 1986;(3):184-187.
- Youdim KA, Deans SG. Dietary supplementation of thyme (*Thymus vulgaris L.*) essential oil during the lifetime of the rat: its effects on the antioxidant status in liver, kidney and heart tissues. Mech. Ageing Dev. 1999;109(3):163-175.
- Web 1: BetterHealth.com  
<https://www.betterhealth.vic.gov.au/health/ConditionsAndTreatments/infectionsbacterial-and-viral>  
Erişim Tarihi: 23.05.2019





## LİGNİN PEROKSİDAZ TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Emine Kışlakçı<sup>1</sup>, İsmail Öçsoy<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Erciyes üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Kayseri, Türkiye

eminekislakci25@gmail.com

ismailocsoy@erciyes.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

### Özet

Serbest enzimlerin katalitik aktivite ve stabilitesinin yüksek sıcaklıktan, organik çözücü varlığından, çok düşük ve yüksek pH değerlerinden olumsuz etkilenmesi enzimlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Konvansiyonel immobilizasyon yöntemleri ile serbest enzimlerin aktivite ve kararlılığının artması amaçlanmış olmasına rağmen, sadece kararlılıkta artış görülmüş ve aktivitede ise dikkate değer azalma görülmüştür. Son zamanlarda, yeni bir enzim immobilizasyon yöntemi keşfedilerek, yüksek aktivite ve kararlılık gösteren immobilize enzimler üretilmiştir. Burada ilk defa, lignin peroksidaz içeren çiçek şekilli hibrit nanokompozitlerin sentezini karakterizasyonu ile sunuyoruz. Lignin peroksidaz nanokompozitlerinin (LP NC'ler) morfolojisine bakır iyonlarının ( $Cu^{+2}$ ), pH değerlerinin ve klorür iyonlarının ( $Cl^-$ ) fonksiyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. LP NC'lerin yapısı Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) ve Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ile aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hibrit nano kompozit, Lignin peroksidaz, karakterizasyon

### 1. Giriş

Lignin peroksidaz (LiP) enzimi, mantar ve bakteriler tarafından üretilen bitkilerin hücre duvarlarında yaygın olarak bulunan bir biyopolimer olan ligninin parçalanmasını katalize eden bir enzimdir(1). Lignin peroksidaz enzimi kağıt endüstrisi, tekstil endüstrisi ve boya endüstrisinde atık suların renk giderimi gibi çeşitli endüstriyel alanda kullanımı vardır(2,3).

Serbest enzimlerin reaksiyon ortamından izole edilmesinin güçlüğü endüstriyel alanda maliyetinin fazla olmasına neden olmaktadır (4). Enzimler daha ekonomik elde edilmeli ve aktivitelerinde artış sağlanmalıdır. Enzimlerin kararlılığını arttırmak için kullanılan yöntemlerden birisi de enzim immobilizasyonudur. Bir maddenin destek görevi gören başka bir materyale bağlanmasına "immobilizasyon" denir. Kovalent bağlama, çapraz bağlama, adsorpsiyon, tutuklama ve adında dört çeşit yöntem vardır (5). Bu tekniklerden ilk olarak 1916'da adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Immobilizasyon tekniği ile stabilitede artış olması enzim kullanımını daha ekonomik hâle getirir (6). Fakat immobilizasyon yöntemleriyle, bazın stabilitesi artarken ters orantılı bir şekilde aktivitelerinde azalma gözlenmiştir (7). Bu durumun nedeni işlem sırasında enzimi inaktive eden solvan kullanımı, kütle transferinin olmaması ve enzimle destek arasında gerçekleşen kimyasal tepkimenin enzimin yapısını değişikliğe uğratması olabilir.

Dr. Zare ve arkadaşları mevcut enzim immobilizasyon tekniklerine alternatif olacak yeni bir teknik geliştirmişlerdir(8). Dr. Zare ve arkadaşları ilk olarak Bovine Serum Albumin (BSA),  $Cu(II)$  iyonu ve ortam olarak fosfat tamponu kullanarak çiçek şekilli hibrit nano yapılar sentezlemişlerdir (9-13). Sentezlenen yeni yapı, nano boyutta ve çiçeğe benzediği için nanoflower olarak adlandırılmaktadır (14,15). Diğer immobilizasyon teknikleri ile kıyaslandığında bu teknik sayesinde enzimlerin katalitik aktivite ve stabilitelelerinde ciddi bir artış elde edilmiştir(16-19). Aktivite artışının sebebi yeni yapıların yüzey alanının artması böylelikle kütle transfer sınırlamasının ortadan kalkması olabilir(20,21). Bu çalışmada yeni immobilizasyon tekniği Lignin Peroksidaz enzimine de uygulanarak sonuçlar incelenmiştir. Lignin Peroksidaz- $Cu^{+2}$  hibrit nano yapılar meydana gelmiştir. Sentez aşamasında PBS tamponu, inorganik bileşen olarak  $Cu(II)$  iyonu, organik bileşen olarak Lignin Peroksidaz enzimi kullanılmıştır. SEM, XRD, FTIR, DLS ve Zeta potansiyel analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır.

### 2. Yöntem

120 mM konsantrasyonunda  $CuSO_4$  stok çözeltisi hazırlanır. 0.02 mg/mL Lignin peroksidaz içeren, pH değeri 7.4 ve derişimi 10 mM olan fosfat tamponuna sentez ortamında konsantrasyonu 0.8 mM olacak şekilde  $CuSO_4$  eklenir ve hızla vorteks edilir. Karışım  $+4^{\circ}C$ 'de 72 saat inkübasyona bırakılır. 72 saat sonunda karışım santrifüj edilir ve elde edilen mavi renkli pellet etüvede kurutulur.

Hibrit nanokompozitlerin sentezi; ilk aşamada bakır ( $Cu^{+2}$ ) ve fosfat ( $PO_4^{3-}$ ) iyonları reaksiyona girerek  $Cu_3(PO_4)_2$  kristallerini meydana getirir. Sonrasında  $Cu(II)$  iyonları ile proteinin yapısındaki amin grupları koordinasyon bağı ile bağlanmasıyla agregatlar oluşur. Bu agregatlar  $Cu_3(PO_4)_2$  nanokristallerinin çekirdeklenme fazının oluşmasını sağlar. İkinci aşamada protein molekülleri ve primer kristaller ayrı ayrı yapıları oluşturur. Nano boyuttaki bu yapılar bir araya gelerek birbirine bağlanır ve çiçek benzeri şekiller oluşturur.



Lignin peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> nanokompozitlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi. X-ışını kırınım (XRD) ile kristal yapıları ve FTIR ile kimyasal yapıları anlaşılırken, dinamik ışık saçılımı (DLS) ile etkin yarıçapları ve Zeta potansiyel ile yüzey yüklerin türü ve şiddeti ölçüldü.

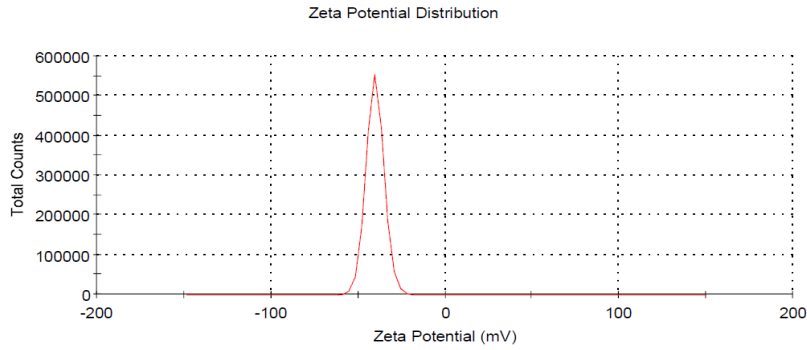
### 3. Tartışma ve Sonuç

Sentez ortamının pH değerlerinin ve klorür iyonlarının (Cl<sup>-</sup>) konsantrasyonunun, LiP-Cu hibrit nanokompozitlerin morfolojilerini nasıl etkilediğini inceledik. Klorür (Cl<sup>-</sup>) iyonu konsantrasyonunun 5 M ve üstünde olması hibrit nanokompozitlerin iskeletini oluşturan Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristallerinin yapısındaki Cu(II) iyonunun klorür (Cl<sup>-</sup>) iyonu ile hızlı tepkimeye girerek suda iyi çözünen CuCl<sub>2</sub> tuzunun oluşmasına neden olur. İskeletin bozulması nedeniyle hibrit nanokompozit yapısı da dağılır. Lignin peroksidaz enziminin izoelektrik noktası (pI) 4.0 dır(22). Sentez aşamasında fosfat tamponunun pH değeri belirtilen izoelektrik noktası değerinin çok altında olması halinde enzim molekülleri fazla pozitif yük ile yüklenir. Cu<sup>+2</sup> pozitif yüklü olması nedeniyle aralarında itme meydana gelir ve bağ oluşmaz. İzoelektrik noktasının çok üstündeki pH değerlerinde ise bakır ile enzim arasında bağ oluşsa da bu kompleksler de negatif yüklü olduğu için biraraya gelemezler. Her iki koşulda da oluşmadığı şekil 8’de gösterilmiştir. Bu nedenle hibrit nanokompozitlerin oluşabilmesi için optimum pH aralığı 5-9 olarak saptanmıştır.

Hibrit nanokompozitlerin yüzeyindeki yük tipini ve yoğunluğunu belirlemek için Zeta potansiyel ölçümleri uygulanmıştır sonuçları şekil 1’de gösterilmiştir. pH 7.4’de oluşturulan HNK’ler -40 mV ile negatif olarak yüklenmiştir. Yükün türü ve büyüklüğü sentez ortamının pH değerine bağlıdır değerin artırılması ile yüzey negatif yüklenir. LiP-Cu HNK’lerin kimyasal yapısı ve oluşumu, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak değerlendirildi. Şekil 2’de yer alan analizde Fosfat grubunun varlığı ~1137 cm<sup>-1</sup> ve ~ 623 cm<sup>-1</sup>’de P-O ve P=O bağına ait bantların elde edilmesiyle ispatlandı. 1622 cm<sup>-1</sup>’deki titreşim bandı ise Lignin peroksidaz enziminin içerdiği NH<sub>2</sub> gruplarının varlığını gösterdi. FTIR analizi sayesinde nanokompozit yapısının sahip olduğu ve çiçeğe benzer yapının petallerini oluşturan bağların varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 3’de görüldüğü üzere EDX ile hibrit nano yapıların element analizi yapılmış sistemin inorganik bileşeni olan bakır iyonunun varlığı saptanmıştır. Şekil 4’de XRD ile hibrit nanokompozitin iskeletini oluşturan Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristalinin yapısı aydınlatılmıştır. Bu kristallere amin gruplarının bağlanmasıyla 72 saat inkübasyon süresi sonunda yapının morfolojisi çiçeğe benzeyen bir şekil alır. Şekil 5’de; Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile çiçeğe benzer hibrit yapıların üç boyutlu yapısı gösterilmiştir. Şekil 6’daki DLS analizi, sentezlenen hibrit nano yapının 2,5-3 µm boyut aralığında olduğunu göstermiştir. Bu analiz sentezlenen HNK’lerin uniform olduğunu göstermektedir.

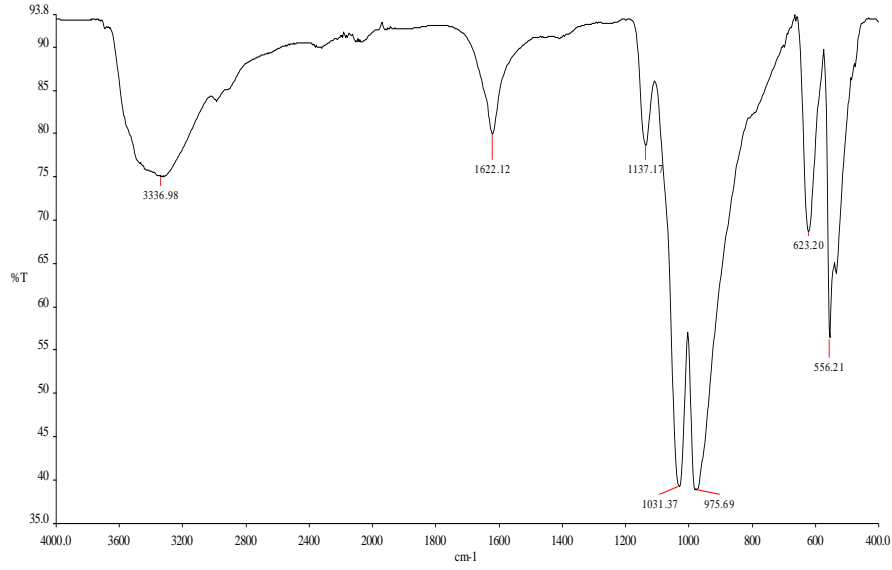
	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
<b>Zeta Potential (mV): -40,2</b>	<b>Peak 1:</b> -40,2	100,0	5,22
<b>Zeta Deviation (mV): 5,83</b>	<b>Peak 2:</b> 0,00	0,0	0,00
<b>Conductivity (mS/cm): 0,0772</b>	<b>Peak 3:</b> 0,00	0,0	0,00

**Result quality Good**

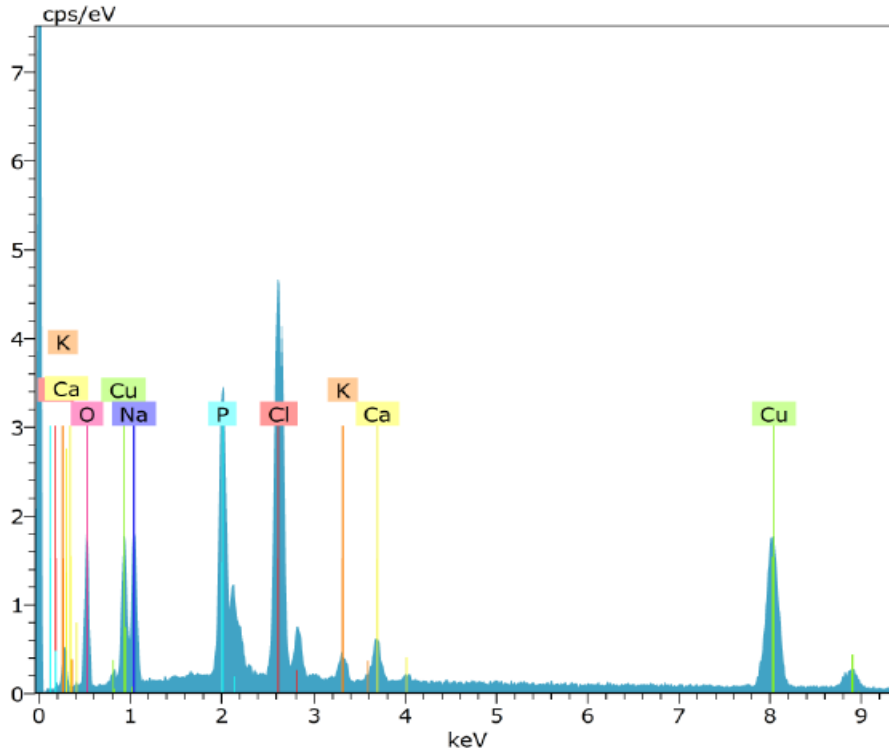


Şekil 1: Lignin Peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> nanokompozitlerin Zeta potansiyeli ölçümü



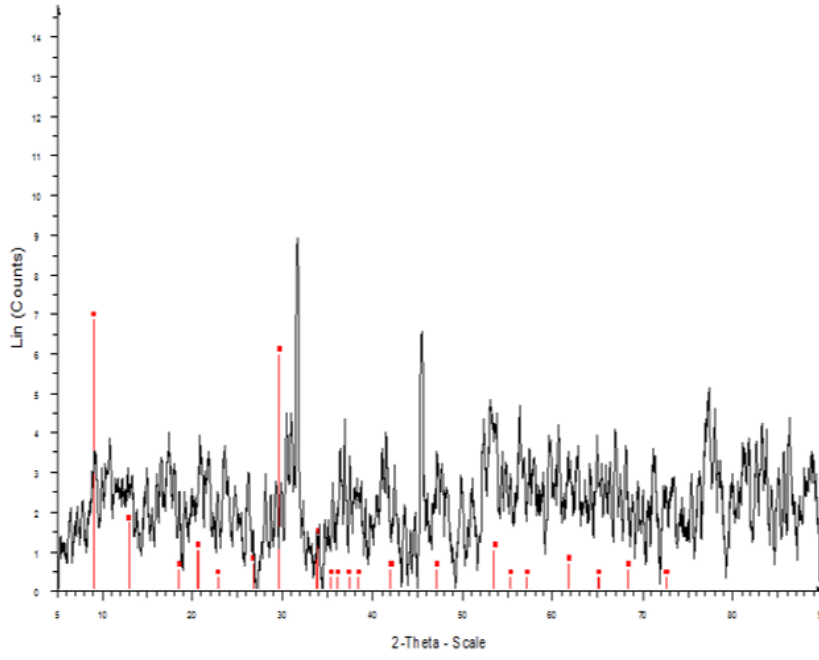


Şekil 2: Lignin Peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> nanokompozitlerin FTIR analiz sonuçları

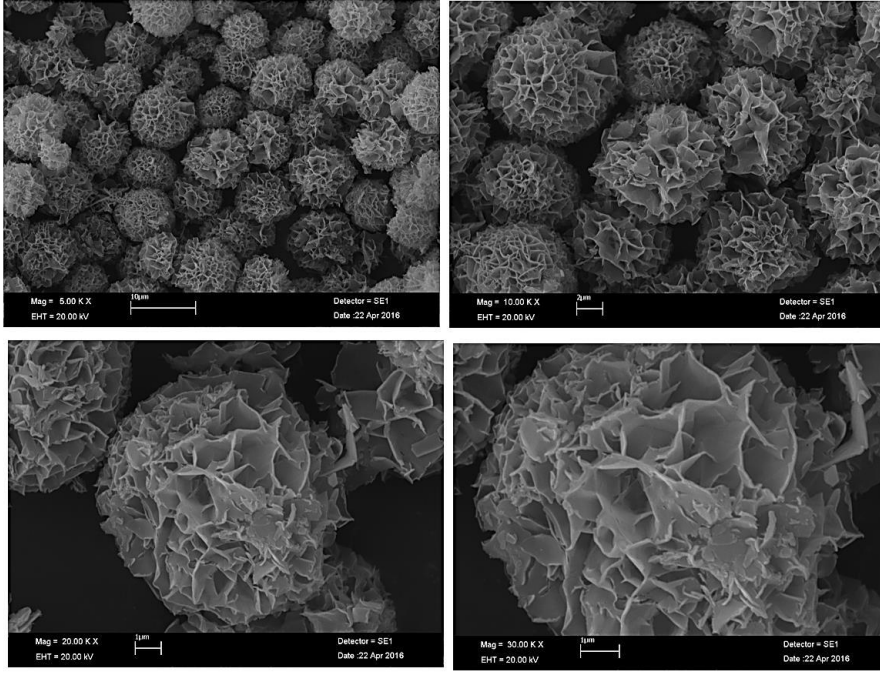


Şekil 3: Lignin Peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> nanokompozitlerin EDX analizi

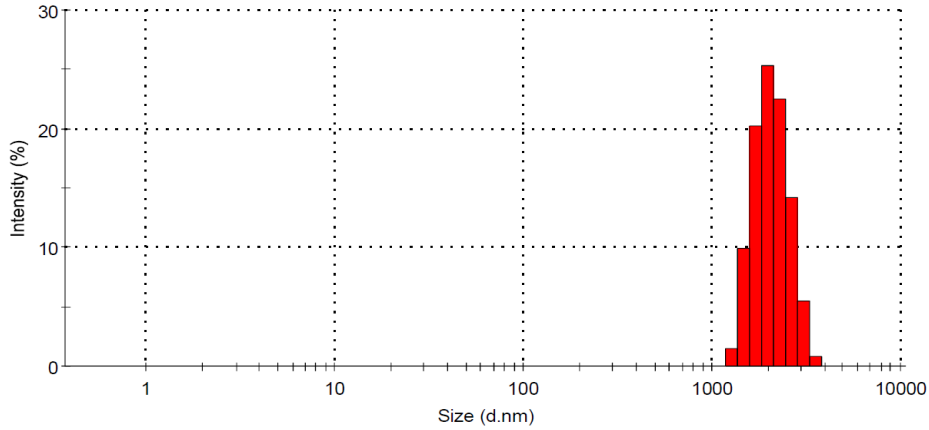




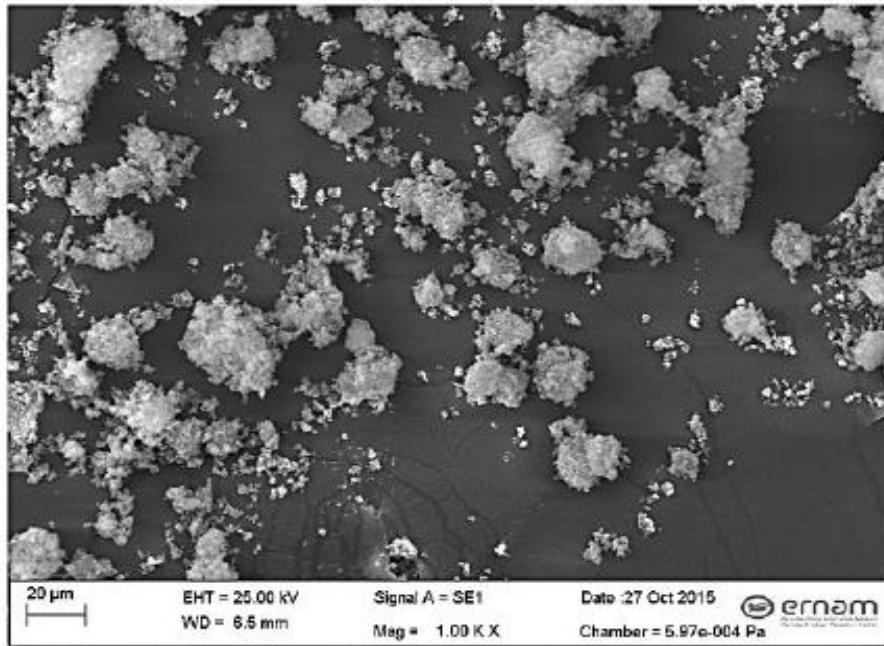
Şekil 4: Lignin Peroksidaz-Cu<sup>2+</sup> nanokompozitlerin XRD analizi



Şekil 5. Lignin Peroksidaz-Cu<sup>2+</sup> çiçek şekilli hibrit nano yapıların SEM görüntüsü



Şekil 6: Lignin Peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> nanokompozitlerin DLS analizi



Şekil 7: Lignin Peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> nanokompozitler oluşmamıştır

#### 4. Sonuç

Lignin Peroksidaz enzimi organik kısım olarak , Cu<sup>+2</sup> iyonları ise inorganik kısım olarak kullanılıp, fosfat tamponu ortamında Lignin Peroksidaz-Cu<sup>+2</sup> hibrit nanokompozitler (HNK) sentezlenmiş, morfolojileri, karakterizasyonları incelenmiştir. İlk kez Lignin Peroksidaz enziminden çiçek şekilli hibrit nanokompozitler hazırlanmıştır. Farklı deneysel parametrelerin morfoloji üzerine etkileri araştırılmıştır. Ortamın klorür (Cl-) iyonu konsantrasyonunun 5 M ve üstünde, pH değerinin ise 5'in altında ve 10'un üstünde olduğu takdirde nanokompozitler oluşmamıştır. SEM ile yapının üç boyutlu görüntüleri analiz edilmiştir. EDX ile hibrit nano yapıların içerisindeki element analizi yapılmış, XRD ile kristal yapısı aydınlatılmış ve FTIR ile içerdiği fonksiyonel gruplar incelenmiştir. Yeni immobilizasyon tekniğinin en büyük avantajı yüksek aktivite ve kararlılığa sahip enzim elde etme potansiyeliyle birlikte düşük maliyete sahip olmasıdır.

#### Teşekkür

Bu çalışmamız Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FLO-2018-7163nolu proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

#### 5. Kaynakça

- [1] De Gonzalo, G., Colpa, D.I., Habib, M.H. and Fraaije, M.W., "Bacterial enzymes involved in lignin degradation", *Journal of Biotechnology*, 236, 110-119, 2016
- [2] Abdel-Hamid, A.M., Solbiati, J.O. and Cann, I.K., "Insights into lignin degradation and its potential industrial applications", *In Advances in Applied Microbiology*, 82, 1-28, 2013



- [3] Selvam, K., Swaminathan, K. and Chae, K.S., “Decolourization of azo dyes and a dye industry effluent by a white rot fungus *Thelephora sp*”, *Bioresource Technology*, 88, 115-119, 2003
- [4] Mohamed, S. A. , Al-Malki, A. L., Kumosani, T. A. and El-Shishtawy, R. M. “Horseradish peroxidase and chitosan: Activation, immobilization and comparative results”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 60, 295–300, 2013
- [5] Sassolas, A. , Blum, L. J. and Leca-Bouvier, B. D., “Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors”, *Biotechnology advances*, 30, 489-511, 2012
- [6] Wang, P., “Nanoscale biocatalyst systems”, *Current Opinion in Biotechnology*;17, 574-579, 2006
- [7] Netto, C.G., Toma, H. E. and Andrade, L. H., “Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 85,71-92, 2013
- [8] Ge, J., Lei, J. and Zare, R. N., “Protein–inorganic hybrid nanoflowers”, *Nature nanotechnology*, 7, 428-432, 2012
- [9] Somturk, B. Hancer, M. Ocoy, İ. Özdemir, N., “Synthesis of Copper İon Incorporated Horseradish Peroxidase-Based Hybrid Nanoflowers For Enhanced Catalytic Activity And Stability”, *Dalton Trans.*, 44, 13845-13852, 2015.
- [10] Ocoy, I. Dogru, E. Usta, S., “A New Generation Of Flowerlike Horseradish Peroxides As A Nanobiocatalyst For Superior Enzymatic Activity”, *Enzyme and Microbial Technology*, 75, 25-29, 2015.
- [11] Somturk, B. Yilmaz, I. Altinkaynak, C. Karatepe, A. Özdemir, N. Ocoy, I., “Synthesis Of Urease Hybrid Nanoflowers And Their Enhanced Catalytic Properties”, *Enzyme and Microbial Technology*, 86, 134–142, 2016.
- [12] Yilmaz, E. Ocoy, I. Özdemir, N. Soylak, M., “Bovine Serum Albumin-Cu(II) Hybrid Nanoflowers: An Effective Adsorbent For Solid Phase Extraction And Slurry Sampling flame Atomic Absorption Spectrometric Analysis Of Cadmium And Lead İn Water, Hair, Food And Cigarette Samples”, *Analytica Chimica Acta*, 906, 110–117, 2016.
- [13] Altinkaynak, C. Yilmaz, I. Koksall, Z. Özdemir, H. Ocoy, I. Özdemir, N., “Preparation Of Lactoperoxidase Incorporated Hybrid Nanoflower And Its Excellent Activity and Stability, *International Journal of Biological Macromolecules*, 84, 402–409, 2016.
- [14] Altinkaynak, C. Tavlasoglu, S. Özdemir, N. Ocoy, I., “A New Generation Approach in Enzyme İmmobilization: Organic-Inorganic Hybrid Nanoflowers With Enhanced Catalytic Activity And Stability”, *Enzyme and Microbial Technology*, 86, 134-142, 2016.
- [15] Ocoy, I. Temiz, M. Celik, C. Altinsoy, B. Yilmaz, V. Duman, F., “A Green Approach For Formation Of Silver Nanoparticles On Magnetic Graphene Oxide And Highly Effective Antimicrobial Activity And Reusability”, *Journal of Molecular Liquids*,227, 147-152, 2017.
- [16] İldiz, N. Baldemir, A. Altinkaynak, C. Özdemir, N. Yilmaz, V. Ocoy, I., “Self Assembled Snowball-Like Hybrid Nanostructures Comprising *Viburnum Opulus L.* Extract And Metal İons For Antimicrobial And Catalytic Applications”, *Enzyme and Microbial Technology*, 102, 60–66, 2017.
- [17] Baldemir, Köse, A. Buse, N. İldiz, N. İlgin, S. Yusufbeyoğlu, S. Yilmaz, V. Ocoy, I., “Synthesis And Characterization Of Green Tea (*Camellia Sinensis (L.) Kuntze*) Extract And Its Major Components-Based Nanoflowers: A New Strategy To Enhance Antimicrobial Activity”, *RSC Advances*, 7, 44303-44308, 2017.
- [18] Altinkaynak, C. Tavlasoglu, S. Kalin, R. Sadeghian, N. Ozdemir, H. Ocoy, I. Ozdemir, N., “A Hierarchical Assembly Of Flower-Like Hybrid Turkish Black Radish Peroxidase-Cu<sub>2</sub> Nanobiocatalyst And Its Effective Use İn Dye Decolorization”, *Chemosphere*, 182, 122-128, 2017.
- [19] Ocoy, I. Yusufbeyoglu, S. Yilmaz, V. McLamore, E. S. İldiz, N. Ülgen, A., “Selected Various Aptamer Conjugated Gold Nanorod As A Nano Platform For Recognizing And Photothermally Killing Of Drug Resistance Pathogenic Bacteria”, *Colloids and Surfaces B*, 159, 16–22, 2017.
- [20] Celik, C. Tasdemir, D. Demirbas, A. Kati, A. Gul, O. T. Cimen, B. Ocoy, L. “Formation Of Functional Nanobiocatalysts With A Novel And Encouraging İmmobilization Approach And Their Versatile Bioanalytical Applications”, *RSC Advances*, 8, 25298 – 25303, 2018.
- [21] Baldemir, A. Karaman, Ü. Yusufbeyoğlu, S. Eken, A. İldiz, N. İlgin, S. Çolak, C. Kaçmaz, G. Ocoy, I., “Green Synthesis Of *Laurocerasus Officinalis* Roemer (Cherry Laurel) Fruit Extracts Based Nanoflower: İn Vitro Amoebicidal And Catalytic Activity”, *Mikrobiyoloji Bülteni*. 52, 56-71,2018.
- [22] Vares, T., Kalsi, M. and Hatakka, A., “Lignin Peroxidases, Manganese Peroxidases, and Other Ligninolytic Enzymes Produced by *Phlebia radiata* during Solid-State Fermentation of Wheat Straw”, *Applied and Environmental Microbiology*, 61, 3515-3520, 1995.



## YENİ BİR İMMOBİLİZASYON YAKLAŞIMI İLE BSA- KOBALT (II) HİBRİT NANOÇİÇEKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zehra Karaağaç<sup>1</sup>, İsmail Öçsoy<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Erciyes üniversitesi, Mühendislik Fakültesi/ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kayseri, Türkiye

zehraakcaay@gmail.com

<sup>2</sup> Erciyes üniversitesi, Eczacılık Fakültesi / Eczacılık, Kayseri, Türkiye

ismailöçsoy@erciyes.edu.tr

\*Sorumlu yazar

### Özet

Bu yapılan çalışmada; sığır serum albümini (BSA) ve kobalt (II) iyonları ile fosfat tamponlu salin (PBS) içinde ve çiçek benzeri yapılar farklı deneysel parametreler altında sentezlenerek oluşum mekanizması aydınlatılmaya çalışılmış ve elde edilen BSA- kobalt hibrit nano yapılar karakterize edilmiştir. Sentezlenen BSA- kobalt (II) nanoçiçeklerin morfolojik oluşumlarının anlaşılması için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), element analizi için Enerji Dağılımı X-Ray Analizi (EDX), yapı analizi için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR), kritikal yapı analizi için X ışını toz kırınımı (XRD) ve BSA kapsülleme oranı için ise bradford assay teknikleri kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** BSA-Kobalt Nanoflower, Hibrit Nano Yapılar, Karakterizasyon

### 1. Giriş

Organik ve inorganik yapı taşları kullanılarak karmaşık üç boyutlu (3D) fonksiyonel nano hibrid çiçeklerin sentezi; katalitik uygulamalar, enerji depolama sistemleri, ilaç taşıma sistemleri ve biyosensör uygulamaları gibi birçok farklı uygulama alanına sahiptir [1-7]. Nano çiçeklerin sentezinde, yeni alternatif sentetik yaklaşımlar ile özellikle de biyo ve organik malzemelerin kullanıldığı, yeşil kimyaya dayalı yöntemlerle ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple; DNA, RNA, protein, enzim ve standart bitki molekülleri iyi kontrol edilen bir ortamda farklı tipte nano-ölçekli yapılar inşa etmek için nanoçiçeklerin sentezi aşamasında sıkça kullanılmaktadır. Farklı biyomolekül ve metal kombinasyonunda sentezlenen nanoçiçeklerin karakterizasyonu kullanım alanının geliştirilmesi ve nano çiçek mekanizmasının anlaşılması için büyük önem arz etmektedir [8-20].

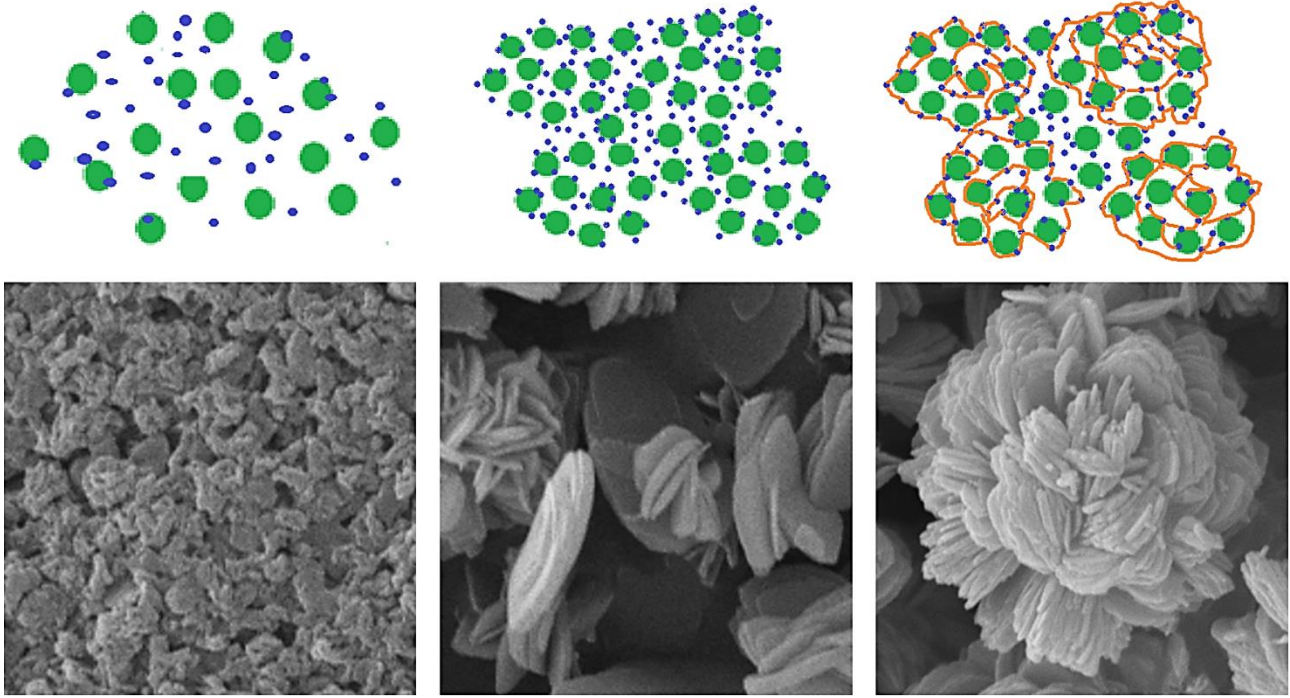
Bu yapılan çalışmada; sığır serum albümini (BSA) ve kobalt (II) iyonları ile fosfat tamponlu salin (PBS) içinde ve çiçek benzeri yapılar farklı deneysel parametreler altında sentezlenerek oluşum mekanizması aydınlatılmaya çalışılmış ve elde edilen BSA- kobalt hibrit nano yapılar karakterize edilmiştir. Sentezlenen BSA- kobalt (II) nanoçiçeklerin morfolojik oluşumlarının anlaşılması için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), element analizi için Enerji Dağılımı X-Ray Analizi (EDX), yapı analizi için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR), kritikal yapı analizi için X ışını toz kırınımı (XRD) ve BSA kapsülleme oranı için ise bradford assay teknikleri kullanılmıştır.

### 2. Yöntem

Yapılan çalışmada enerji depolama sistemlerinde, sensörlerde ve katalizde yaygın olarak kullanılması sebebiyle kobalt nanomalzemeler araştırılmıştır [21-22]. BSA / kobalt hibrit çiçeklerinin kendi kendine montaj yoluyla sentezi yapılmıştır. Öncelikle sentez ortamını oluşturacak olan fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisi bilinen prosödür ile hazırlandı. Sentez için kullanılacak olan BSA proteini farklı konsantrasyonlarda hazırlandı. Çiçek yapının oluşumunda kritik öneme sahip kobalt sülfat hidrat metal çözeltisi uygun konsantrasyonda hazırlandı. Sentez sürecinde; hibrit nanoçiçekler başlangıçta BSA'nın PBS çözeltisi ve kobalt sülfat hidrat içinde karıştırıldı. Fosfat tamponlu tuzlu su (PBS) tampon çözeltisi, metal iyonları ve protein içindeki fosfatın, doğrudan kendi kendine montaj yöntemi ile yapay hibrit çiçeklerin hiyerarşik nano ve mikro yapılar için ortam oluşturdu. Bu karışım 72 saat oda sıcaklığında inkübe edildi. İnkübasyon süresi sonunda karışım içinde çökelti gözlemlendi. Yıkama ve santrifüj işlemleri sonrasında; son çökelti olarak, BSA ve kobalttan oluşan pembe konsantre yapı elde edildi.

Kobalt sülfat hidrat (Sigma Aldrich, ABD), fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisi, sığır serum albümini (BSA, Sigma Aldrich, ABD) satın alındı. Nanoçiçeklerin oluşumunda BSA miktarının etkisinin araştırılması için; farklı miktarlarda nanoçiçek sentezi yapıldı. Başlangıçta, BSA (0.2 mg / ml, 1 mg / ml, 4 mg / ml, 8 mg / ml, 16 mg / ml) farklı miktarlarda stok çözeltileri hazırlandı. Tüm numuneler için uygun 6 ml BSA alınarak PBS tampon çözeltisine eklendi. Kobalt (10 mM) stok çözeltisinden her bir numune için 2 ml alınarak, aynı PBS içinde çözüldü. Karışım daha sonra 72 saat oda sıcaklığında bırakıldı. İnkübasyon süreci sonrasında çözelti kabındaki çökeltiler toplanarak, 5000 rpm'de 1 dakika santrifüjlendi ve kalan proteinleri ve metal iyonların tamamını toplayabilmek için birkaç kez PBS ile yıkandı. Elde edilen çökelti formundaki nanoçiçekler, oda sıcaklığında 3 gün kurumaya bırakıldı. 3 günün sonunda kurumuş haldeki pembe çökelti toplanarak XRD, SEM, DLS, ZETA ve FTIR analizleri yapıldı.





Şekil 1: BSA-Co nanoçiçeklerin oluşum mekanizması ve SEM resimleri: Çekirdeklene (sol), büyüme (orta) ve tamamlanma (sağ) resimlerde gösterilmiştir.

### 3. Karakterizasyon Sonuçları

Elde edilenlerin morfolojilerin gözlenmesinde SEM cihazı kullanıldı. BSA proteini miktarına göre ayrı ayrı hazırlanan numuneler için nanoçiçeklerin görüntüleri alındı. X-ışını difraktometresi (XRD) kullanarak nano çiçeklerin kristal yapılarını analiz edildi. FT-IR analizi, Perkin Elmer 400 marka FT-IR spektrometresi kullanılarak yapıldı. DLS analizleri nanoçiçeklerin sulu çözeltide çözünmesi sonucu incelendi ve yüzey büyüklükleri ölçüldü. ZETA analizi ile elde edilen nanoçiçeklerin yüzey yükü verilerine ulaşıldı. Dinamik ışık saçılım (DLS) analizi ile sentezlenen nanoçiçeklerin boyutu analiz edildi.

### 4. Sonuçlar ve Tartışma

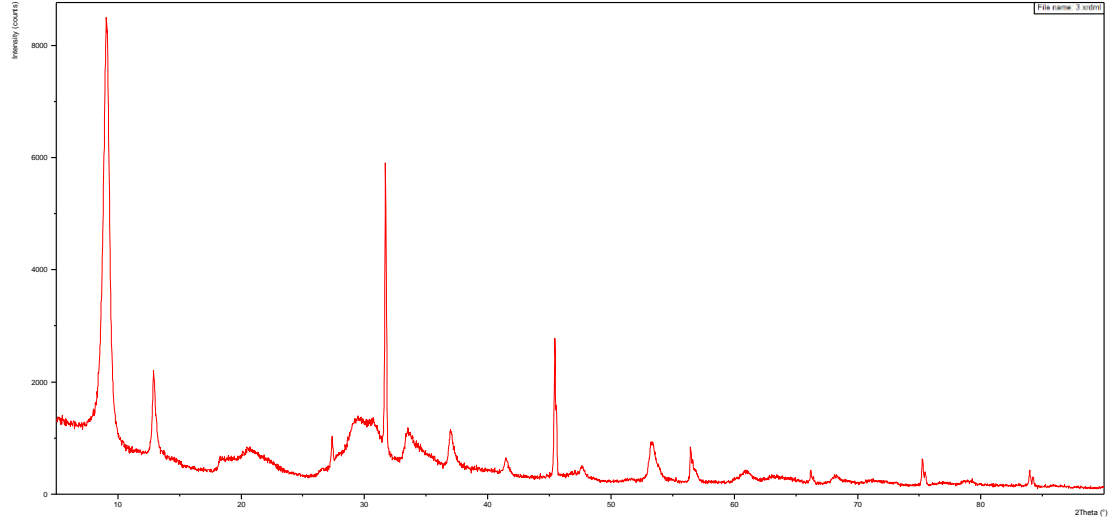
Nanoçiçekleri oluşturan kimyasal içeriklerin konumlanmasını, kristal yapılarını anlamak için X ışını kırınım (XRD) yöntemi ile karakterize edildi (Şekil 2). Yapılan analizde elde edilen nanoçiçekler ile cobalt metalinin tüm piklerinin mevcut yapısını koruduğu görüldü. O, C ve Co elementlerin tüm melez nano çiçeklerin yapısı ile örtüştüğü ve kobalt ve BSA'nın nanoçiçek yapıları üzerinde homojen dağılım gösterdiği bulunmuştur. Bu sonuç ile cobalt metalinin BSA ile aktifleşerek nanoçiçekleri oluşturduğu kanıtlandı.

Nanoçiçeklerin geliştirilmesi ve uygulama alanlarına entegrasyonu için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR) analizi yapıldı (Şekil 3). Sentezlenen nanoçiçeklere yapılan FTIR analizde  $\text{NH}_2$ 'nin titreşim bantları  $\sim 1622 \text{ cm}^{-1}$ dedir.  $1137 \text{ cm}^{-1}$  ve  $623 \text{ cm}^{-1}$   $\text{PO}_4^{3-}$  iyonunun titreşim bantlarıdır. FTIR analizi ile BSA-Co nanoçiçeklerin bağlanma mekanizmaları ve çiçek yapı oluşum mekanizması analiz edildi. Elde edilen veriler ışığında nanoçiçek yapılarının oluşumunda cobalt fosfat metal iyonları ile BSA proteinin reaksiyonu sonucu çiçek yapının oluştuğu kanıtlandı.

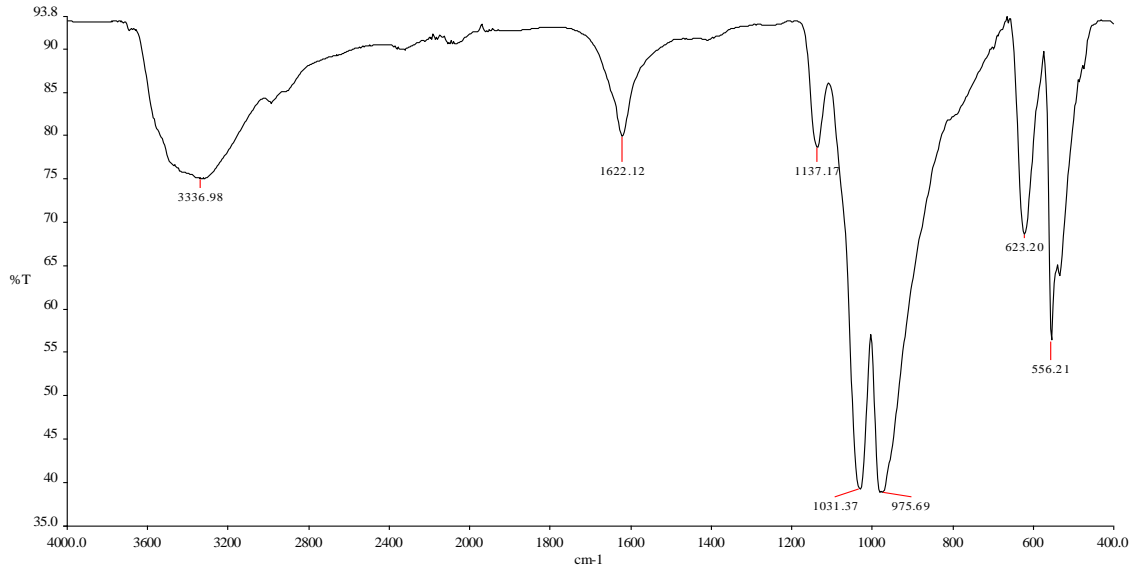
Yapılan çalışma ile sentezlenen BSA-Co nanoçiçeklerin morfolojik oluşumlarının anlaşılması için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Elde edilen görüntülerle nanoçiçek yapılarının oluşum şekilleri her bir numune için ayrı ayrı gözlemlendi. Görüntüler sonucunda nanoçiçek yapılarının oluşumundaki BSA miktarının etkisine yönelik veri elde edildi (Şekil 4).





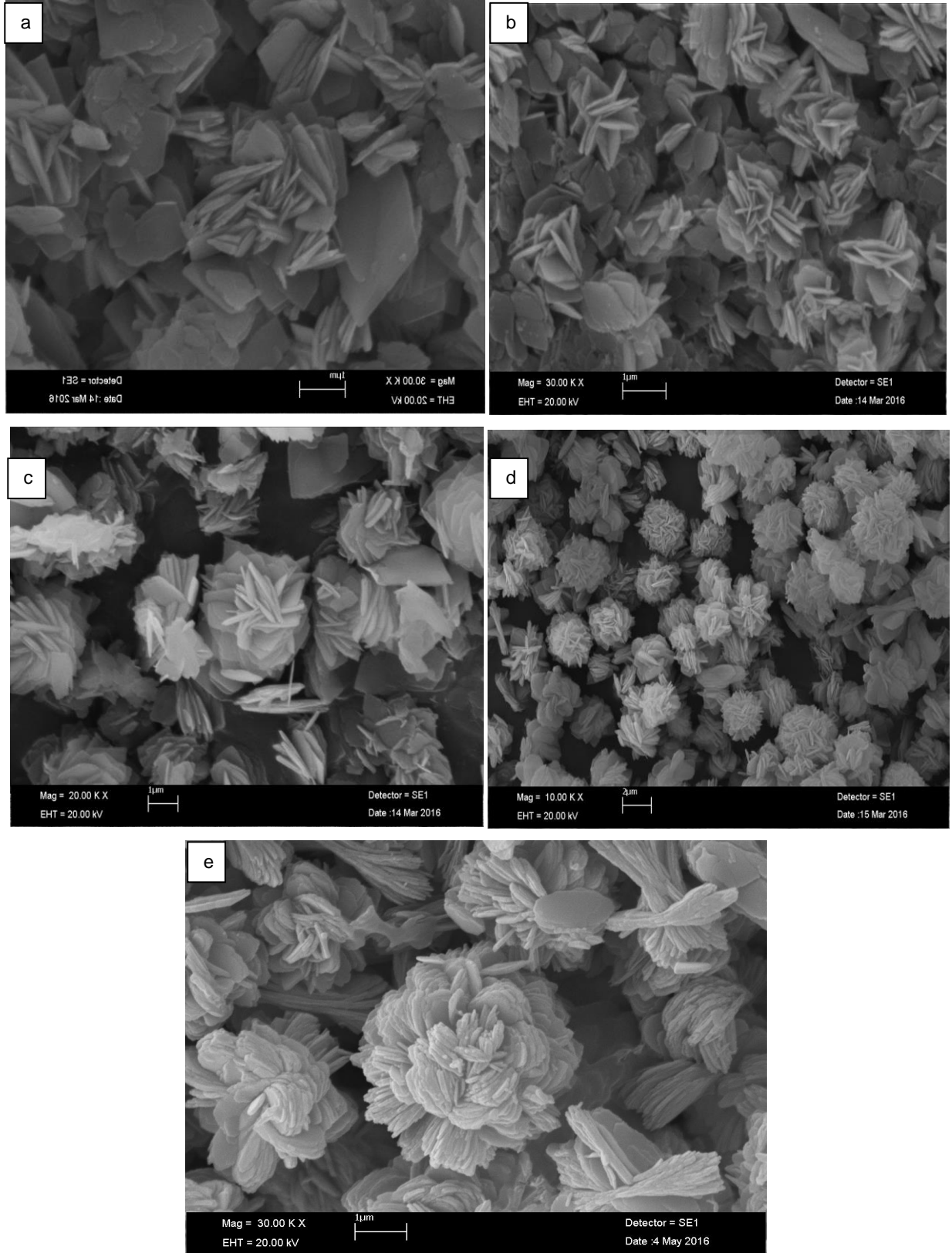


Şekil 2: BSA-Co nanoçeciklerin XRD analizi

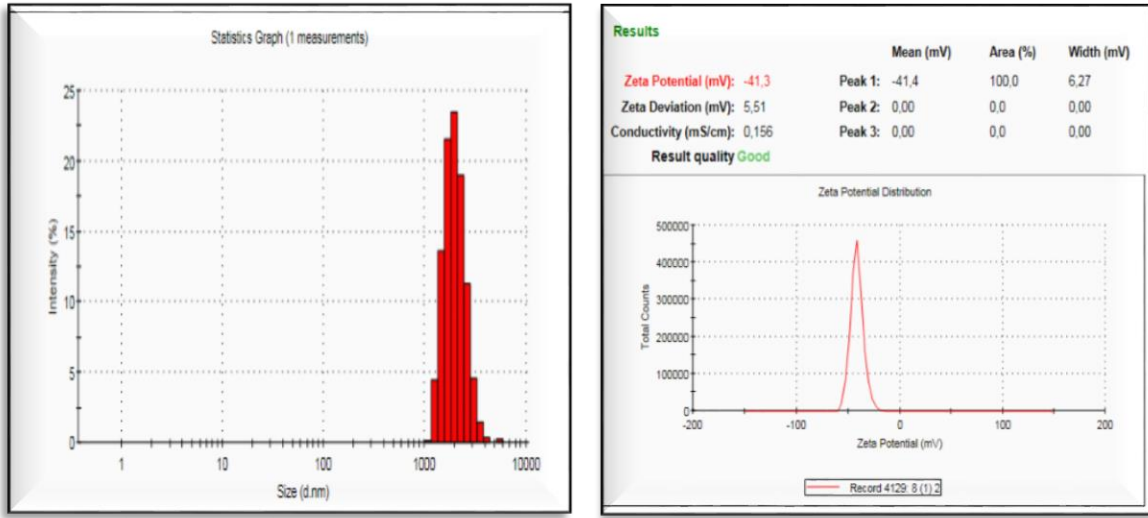


Şekil 3: BSA-Co nanoçeciklerin FTIR analiz sonuçları





Şekil 4: BSA miktarlarına göre nanoçiçek yapıların değişimlerinin SEM görüntüleri a) 0.2 mg / ml BSA, b) 1 mg / ml BSA c) 4 mg / ml BSA, d) 8 mg / ml BSA e) 16 mg / ml BSA



Şekil 5: Serbest BSA ZETA potansiyel analizi BSA-Co hibrit nanoçiçeklerin DLS analizi

Yapılan DLS analizinde sentezlenen nanoçiçeklerin boyutu karakterize edildi. Yapılan analiz sonucu ile 2,5-3 µm boyutta, dar boyut dağılımına sahip nanoçiçeklerin oluştuğu görüldü. Serbest BSA proteinini üzerinde yapılan ZETA potansiyeli ölçümü ile, BSA proteinin yüzey yükü belirlendi (Şekil 5).

## 5. Sonuç

BSA / kobalt nano çiçekleyicilerin sentezinde hızlı ve basit bir yöntem izleyerek, BSA protein miktarının nanoçiçek yapıların oluşum mekanizmasına etkilerini inceledik. Çalışmamızda, BSA ve Co metal hibrid yapıdan oluşan nano çiçeklerin oluşum mekanizmasını FTIR ve XRD analizleriyle kanıtladık. Belirlenen protein miktarına bağlı olarak; farklı morfolojik özellikler ve elementel kombinasyonlar oluşturduklarını SEM ve XRD analizleri ile belirledik. Analizler ve BSA miktarı optimizasyonu ile BSA-kobalt fosfat'ın oluşturdukları 1D, 2D yapıları ve son olarak 3D çiçeklerin oluşumunu gösterdik. Bu çalışmada yapılan protein optimizasyon tekniği, diğer protein / inorganik kompleks sistemlerin nanoçiçek oluşumunu ve büyüme mekanizmasını anlamak için genişletilebilir. BSA-Co nanoçiçeklerin oluşum mekanizmasına yönelik yapılan bu çalışma, inorganik protein bazlı hibrit nanoyapıların oluşturulmasına ve geliştirilmesi noktasında ışık olacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, bu çalışmada hazırlanan BSA / kobalt nano çiçekleri depolama sistemleri, çeşitli sensör yapıları ve nanoçiçeklerin kullanım alanına yönelik birçok çalışmada uygulanabilecektir.

## Teşekkür

Bu çalışmamız Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FCD-2018-8242 nolu proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

## 6. Kaynaklar

1. Kao, J. Thorkelsson, K. Bai, P. Rancatore, B.J. Xu, T., "Toward Functional Nanocomposites: Taking The Best Of Nanoparticles, Polymers, And Small Molecules", Chemical Society Reviews, 2654-2678, 42, 2013.
2. King, N.P. Bale, J.B. Sheffler, W. McNamara, D.E. Gonen, S. Gonen, T. Yeates, T.O. Baker, D., "Accurate Design of Co-Assembling Multi-Component Protein Nanomaterials", Nature 510, 103-108, 2014.
3. Kaushik, A. Kumar, R. Arya, S.K. Nair, M. Malhotra, B.D. Bhansali, S., "Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite-Based Gas Sensors for Environmental Monitoring", Chem. Rev. 115,4571-4606, 2015.
4. Brunetti, V. Bouchet, L.M. Strumia, M.C., "Nanoparticle-Cored Dendrimers: Functional Hybrid Nanocomposites as a New Platform For Drug Delivery Systems", Nanoscale, 7, 3808-3816, 2015.
5. Lim, E.K. Chung, B.H., "Preparation Of Pyrenyl-Based Multifunctional Nanocomposites For Biomedical Applications", Nat. Protoc., 11, 236-251, 2016.
6. Lok, C.-N. Zou, T. Zhang, J.-J. Lin, I.W.-S. Che, C.-M., "Controlled-Release Systems for Metal-Based Nanomedicine: Encapsulated/Self-Assembled Nanoparticles of Anticancer Gold(III)/Platinum(II) Complexes and Antimicrobial Silver Nanoparticles", Adv. Mater. 26, 5550-5557, 2014.
7. Yang, M. Choi, B.G. Jung, S.C. Han, Y.-K. Huh, Y.S. Lee, S.B., "Polyoxometalate-coupled Graphene via Polymeric Ionic Liquid Linker for Supercapacitors", Adv. Funct. Mater. 24,7301-7309, 2014.
8. Somturk, B. Hancer, M. Ocsoy, İ. Özdemir, N., "Synthesis of Copper İon Incorporated Horseradish Peroxidase-Based Hybrid Nanoflowers For Enhanced Catalytic Activity And Stability", Dalton Trans., 44, 13845-13852, 2015.
9. Ocsoy, I. Dogru, E. Usta, S., "A New Generation Of Flowerlike Horseradish Peroxides As A Nanobiocatalyst For Superior Enzymatic Activity", Enzyme Microb. Technol., 75, 25-29, 2015.



10. Somturk, B. Yilmaz, I. Altinkaynak, C. Karatepe, A. Özdemir, N. Ocsoy, I., “Synthesis Of Urease Hybrid Nanoflowers And Their Enhanced Catalytic Properties”, *Enzyme Microb. Technol.*, 86, 134–142, 2016.
11. Yilmaz, E. Ocsoy, I. Özdemir, N. Soylak, M., “Bovine Serum Albumin-Cu(II) Hybrid Nanoflowers: An Effective Adsorbent For Solid Phase Extraction And Slurry Sampling flame Atomic Absorption Spectrometric Analysis Of Cadmium And Lead In Water, Hair, Food And Cigarette Samples”, *Anal. Chim. Acta.*, 906, 110–117, 2016.
12. Altinkaynak, C. Yilmaz, I. Koksak, Z. Özdemir, H. Ocsoy, I. Özdemir, N., “Preparation Of Lactoperoxidase Incorporated Hybrid Nanoflower And Its Excellent Activity and Stability”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 84, 402–409, 2016.
13. Altinkaynak, C. Tavlasoglu, S. Özdemir, N. Ocsoy, I., “A New Generation Approach in Enzyme Immobilization: Organic-Inorganic Hybrid Nanoflowers With Enhanced Catalytic Activity And Stability”, *Enzyme Microb. Technol.*, 86, 134-142, 2016.
14. Ocsoy, I. Temiz, M. Celik, C. Altinsoy, B. Yilmaz, V. Duman, F., “A Green Approach For Formation Of Silver Nanoparticles On Magnetic Graphene Oxide And Highly Effective Antimicrobial Activity And Reusability”, *J. Mol. Liq.* 227, 147-152, 2017.
15. Ildiz, N. Baldemir, A. Altinkaynak, C. Özdemir, N. Yilmaz, V. Ocsoy, I., “Self Assembled Snowball-Like Hybrid Nanostructures Comprising Viburnum Opulus L. Extract And Metal Ions For Antimicrobial And Catalytic Applications”, *Enzyme Microb. Technol.*, 102, 60–66, 2017.
16. Baldemir, Köse, A. Buse, N. Ildiz, N. İlgün, S. Yusufbeyoğlu, S. Yilmaz, V. Ocsoy, I., “Synthesis And Characterization Of Green Tea (*Camellia Sinensis* (L.) Kuntze) Extract And Its Major Components-Based Nanoflowers: A New Strategy To Enhance Antimicrobial Activity”, *RSC Adv.*, 7, 44303-44308, 2017.
17. Altinkaynak, C. Tavlasoglu, S. Kalin, R. Sadeghian, N. Ozdemir, H. Ocsoy, I. Ozdemir, N., “A Hierarchical Assembly Of Flower-Like Hybrid Turkish Black Radish Peroxidase-Cu<sub>2</sub> Nanobiocatalyst And Its Effective Use In Dye Decolorization”, *Chemosphere*, 182, 122-128, 2017.
18. Ocsoy, I. Yusufbeyoglu, S. Yilmaz, V. McLamore, E. S. Ildiz, N. Ülgen, A., “Selected Various Aptamer Conjugated Gold Nanorod As A Nano Platform For Recognizing And Photothermally Killing Of Drug Resistance Pathogenic Bacteria”, *Colloids Surf., B. Biointerfaces* 159, 16–22, 2017.
19. Celik, C. Tasdemir, D. Demirbas, A. Kati, A. Gul, O. T. Cimen, B. Ocsoy, L. “Formation Of Functional Nanobiocatalysts With A Novel And Encouraging Immobilization Approach And Their Versatile Bioanalytical Applications”, *RSC Adv.*, 8, 25298 – 25303, 2018.



## QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF (E)-4-[(FURAN-2-YLMETHYLENE) AMINO]-1,5-DIMETHYL-2-PHENYL-1H-PYRAZOL-3(2H)-ONE

Lawrence Nnamdi Obasi<sup>1\*</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>2</sup>, Necmi Dege<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Nigeria, Department of Pure and Industrial Chemistry, Nsukka, Nigeria

*nnamdi.obasi@unn.edu.ng*

<sup>2</sup>Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey

*ccersanli@sinop.edu.tr*

<sup>3</sup>Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey

*necmid@omu.edu.tr*

\* Corresponding author

### Abstract

Pyrazole derivatives attracted much attention as they show broad spectrum of biological activities, such as anti-viral, anti-pyretic, anti-microbial, anti-inflammatory, anti-cancer, insecticidal, herbicidal, plant growth regulatory and also found active against several tumour cell lines. In this work, the (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one was studied using density functional theory (DFT). DFT method with 6-31G(d,p) basis set was used to calculate the optimized geometrical parameters. The calculated optimized geometrical values were compared with experimental geometrical values. The results represented that there was a good agreement between experimental and calculated values of (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one compound. In addition, the electronic properties, HOMO and LUMO, MEP, and Mulliken atomic charges of (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one compound have been investigated by using 6-31G(d,p) basis set with DFT/B3LYP.

**Keywords:** DFT, Pyrazole, HOMO-LUMO, MEP

### 1. Introduction

Pyrazoles are five-membered heterocycles that constitute a class of compounds particularly useful in organic synthesis. The presence of the pyrazole nucleus in different structures leads to diversified applications in different areas such as technology, medicine and agriculture. In particular, they are described as inhibitors of protein glycation, antibacterial, antifungal, anticancer, antidepressant, antiinflammatory, anti-tuberculosis, antioxidant as well as antiviral agents [1,2].

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Computational Details

Calculations have been performed using Khone Sham's DFT method subjected to the gradient-corrected hybrid density functional B3LYP. This function is a combination of the Becke's three parameters non-local exchange potential with the non-local correlation functional of Lee et al. [3] For each structure, a full geometry optimization was performed using this function and the 6-31G(d,p) bases set as implemented by Gaussian 09W package [4]. All geometries were visualized either using GaussView 5.0.9 [5].

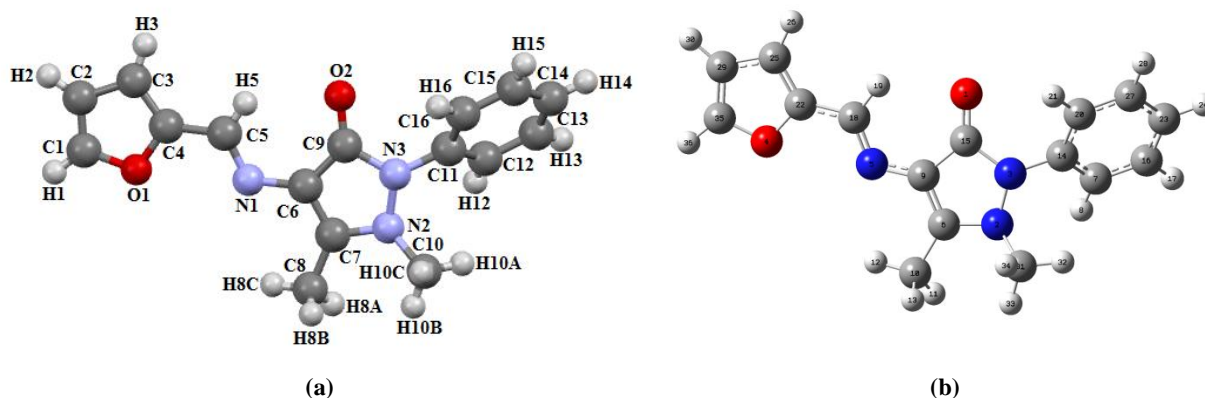
The quantum chemical investigations were used to look for good theoretical parameters to be correlated with the inhibitive performance of the studied pyridine-pyrazole derivative. To do so, some of molecular properties, Mulliken atomic charges describing the global reactivity such as: the energy of the highest occupied molecular orbital ( $E_{HOMO}$ ), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital ( $E_{LUMO}$ ), the energy gap ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), the electrical dipole moment ( $\mu$ ), the ionization potential (I), the electron affinity (E), the electronegativity ( $\chi$ ) and the global hardness ( $\eta$ ) were calculated.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Molecular Geometries

The geometry of the optimized molecular structure of the structure obtained by X-ray diffraction method is calculated using the Mercury [6] diagram and Gaussian software are shown in Figure 1.





**Figure 1:** a) The geometry Mercury of molecular structure obtained by X-rays can be seen b) The optimum shape of the structure by calculated with Gaussian software

The title compound has  $P2_1/c$  space group and monoclinic crystal. The calculated bond distances and the angles are listed in Table 1 together with the comparative experimental X-ray values. As could easily seen from the Table 1, C-C bond distances have been calculated in the range of 1.36515-1.49037 Å in the same method. The C-C bond distances are experimentally determined to be 1.294(5) and 1.472(3) Å. The C1-O1 and N2-N3 bond lengths are observed at 1.356(2) and 1.394(2) Å, respectively. These bond distances were calculated as 1.35697 and 1.41503 Å at B3LYP level. C7-N2-N3 angle was found at 107.24(11)°, and this angle has been calculated at 106.458° using B3LYP level. In Table 1, there exists great harmony between experimental and theoretically calculated parameters of the  $C_{16}H_{15}N_3O_2$  molecule.

**Table 1: Selected geometrical parameters of (E)-4-[(furan-2-ylmethylene) amino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one compound**

	Exp. (X-ray)	Theoretical (B3LYP/6-31G(d,p))
<b>Bond lengths (Å)</b>		
O1-C1	1.356(2)	1.35697
O1-C4	1.342(3)	1.37090
O2-C9	1.228(2)	1.22705
N1-C5	1.278(2)	1.29234
N1-C6	1.402(2)	1.38136
N2-C7	1.365(2)	1.38832
N2-N3	1.394(2)	1.41503
N2-C10	1.460(2)	1.46913
N3-C9	1.401(2)	1.41648
N3-C11	1.426(2)	1.41983
C2-C1	1.294(5)	1.36515
C3-C2	1.422(4)	1.42520
C4-C3	1.350(3)	1.37592
C5-C4	1.432(2)	1.44071
C6-C9	1.427(3)	1.46786
C7-C6	1.369(2)	1.37157
C7-C8	1.472(3)	1.49037
C11-C16	1.381(3)	1.40139
C12-C13	1.375(3)	1.39450
C12-C11	1.380(3)	1.40134



C13-C14	1.366(4)	1.39505
C14-C15	1.371(4)	1.39635
C16-C15	1.371(3)	1.39323
<b>Bond angles (°)</b>		
C7-N2-N3	107.24(11)	106.458
C7-N2-C10	122.91(18)	118.962
N3-N2-C10	117.80(14)	114.013
N2-N3-C9	109.54(12)	109.832
N2-N3-C11	119.96(11)	119.061
C9-N3-C11	124.49(16)	123.953
C4-O1-C1	106.16(19)	107.060
C5-N1-C6	120.48(18)	120.263
N2-C7-C6	109.28(16)	110.919
N2-C7-C8	121.33(13)	121.859
C6-C7-C8	129.39(14)	127.221
C13-C12-C11	118.9(2)	119.714
C7-C6-N1	122.01(17)	122.966
C7-C6-C9	108.91(13)	107.708
N1-C6-C9	129.00(15)	129.308
C12-C11-C16	120.76(18)	120.012
C12-C11-N3	120.81(16)	121.067
C16-C11-N3	118.42(16)	118.831
O2-C9-N3	123.61(16)	124.414
O2-C9-C6	131.96(14)	130.864
N3-C9-C6	104.41(14)	104.705
C14-C13-C12	120.5(2)	120.490
N1-C5-C4	121.2(2)	121.866
C15-C16-C11	119.3(2)	119.444
O1-C4-C3	109.56(17)	109.409
O1-C4-C5	119.41(16)	120.107
C3-C4-C5	131.0(2)	130.484
C13-C14-C15	120.4(2)	119.446
C4-C3-C2	106.2(2)	106.734
C16-C15-C14	120.1(2)	120.790
C1-C2-C3	106.10(18)	105.827
C2-C1-O1	112.0(3)	110.971

### 3.2. Global Molecular Reactivity

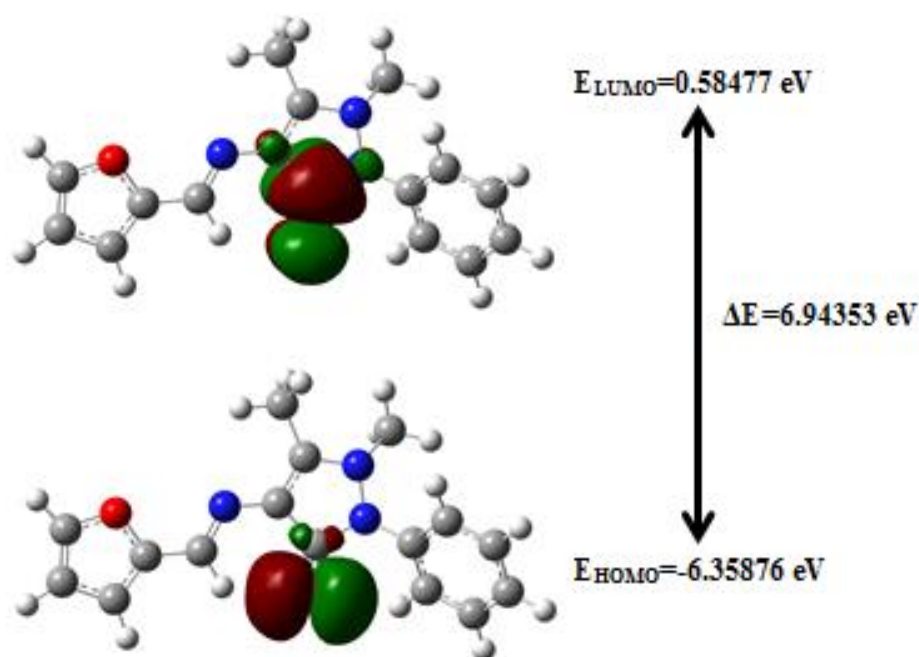
The total energy of the title compound is -933.4072742 Hartree calculated by B3LYP/6-31G(d,p) method. As  $E_{HOMO}$  is often associated with the electron donating ability of a molecule, high value of  $E_{HOMO}$  is likely to indicate the tendency of the molecule to donate electrons to an appropriate acceptor with lower energy empty molecular orbital. The calculated values of  $E_{HOMO}$  of the studied inhibitors in gas phase are presented in Table 2.



Likewise, the  $E_{LUMO}$  is associated with the electron accepting ability of the molecule, consequently, the low value of  $E_{LUMO}$  the high tendency to accept electrons from suitable electron donors. The values of the  $E_{LUMO}$  presented in Table 2.

The energy gap,  $\Delta E$  between the HOMO and LUMO orbitals reflects the static chemical reactivity of the studied molecule.

The global hardness  $\eta$  is a very important parameter that describes the molecular reactivity. It is well established that hard molecules (atoms or ions) are more resistant to eventual deformation or polarization of the electronic cloud caused by a relatively small perturbation of molecular reactions [7]. Hence, inhibitors with the lowest values of global hardness are expected to be good corrosion inhibitors. The global hardness results presented in Table 2. Figure 2 shows the HOMO and LUMO orbitals of the title compound obtained by B3LYP/6-31G(d,p) method.



**Figure 2: The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)**

The  $I$  and  $A$  are ionization potential and electron affinity;  $I = -E_{HOMO}$  and  $A = -E_{LUMO}$  respectively. The (HOMO), (LUMO) and ( $\Delta E$ ) energies are -6.35876 eV, 0.58477 eV and 6.94353 eV, respectively. The calculation of electronegativity, chemical potential, chemical hardness, chemical softness and electrophilicity index are based on a finite difference method and thus,

$$X = \frac{(I+A)}{2} \quad (1)$$

$$\mu = -\frac{(I+A)}{2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (3)$$

$$s = \frac{1}{2\eta} \quad (4)$$

$$w = \mu^2/2\eta \quad (5)$$

**Table 2: Electronic and electric values of title compound by B3LYP/6-31G(d,p) method**

Electronic and electric values	DFT/ B3LYP/6-31G(d,p)
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.35876
$E_{LUMO}$ (eV)	0.58477
Ionization potential ( $I$ ) (eV)	6.35876
Electron affinity ( $A$ ) (eV)	-0.58477
Energy gap ( $\Delta E$ ) (eV)	6.94353
Electronegativity ( $\chi$ ) (eV)	2.88699
Chemical potential ( $\mu$ ) (eV)	-2.88699
Chemical hardness ( $\eta$ ) (eV)	3.47177
Chemical softness ( $s$ ) (eV) <sup>-1</sup>	0.14402
Electrophilicity index ( $w$ )	1.20037
Dipole moment ( $\mu_{top}$ ) (Debye)	3.5988





The molecular electrostatic potential (MEP),  $V(r)$ , is well suited for analyzing processes based on the molecular recognition, as in drug-receptor, and enzyme-substrate interactions [8-10]. MEP map of the title compound (Figure 3) was calculated by using the geometry obtained from DFT method at the B3LYP/6-31G(d,p). The negative (red and yellow) and the positive (blue) regions in the MEP were related to electrophilic reactivity and nucleophilic reactivity, respectively. Negative electrostatic potential regions are mainly localized over the O and N atoms. The most negative regions are on the O2 and N1 atoms in compound and  $V(r)$  values are -0.05884 a.u. and -0.04984 a.u. for compound, respectively. The most positive region in MEP map are on the H atom bonded to pyrazole ring and this  $V(r)$  value is 0.03233 a.u. for compound. This simulated MEP map appear that the negative potential region are localized on oxygen and nitrogen atoms, while the positive ones are around the hydrogen atom. These regions give information about intermolecular interactions.

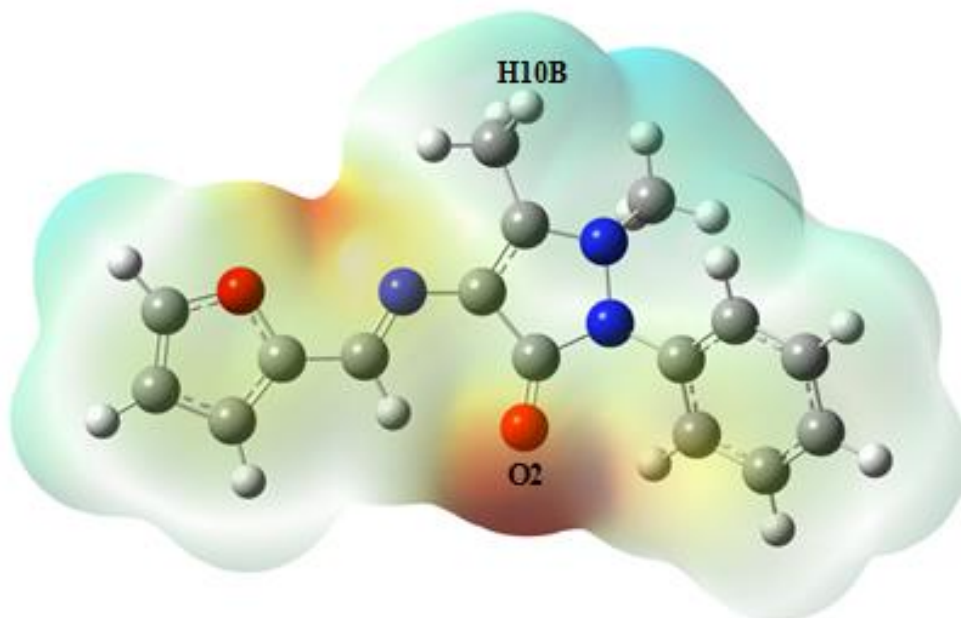


Figure 3: Molecular electrostatic potential map of the synthesized compound calculated at B3LYP/6-31G(d,p) level

### 3.3. Mulliken Population Analysis

The calculation of atomic charges of Mulliken plays an important role in the application of quantum-mechanical calculations to molecular systems [11]. Mulliken atomic charges for the compound in the gas phase were calculated at DFT/6-31G(d,p). These loads are given in Table 3. As seen in Table 3; All hydrogen atoms are positively charged. The H8C atom has the largest value among other hydrogen atoms and has a value of 0.157888e. In addition, C8 had the highest negative value and C9 had the highest positive value compared to other carbon atoms.

Table 3: Mulliken atomic charge values of the title compound

Atom	Mulliken charge (e)	Atom	Mulliken charge (e)
O1	-0.449798	C14	-0.036235
O2	-0.560608	C15	-0.059996
N1	-0.530277	C16	-0.014729
N2	-0.357329	H1	0.073330
N3	-0.446061	H2	0.054098
C1	0.187031	H3	0.055002
C2	-0.081323	H5	0.099699
C3	-0.105640	H8A	0.128157
C4	0.302001	H8B	0.133384



C5	0.113734	H8C	0.157888
C6	0.084616	H10A	0.131850
C7	0.298663	H10B	0.127897
C8	-0.329360	H10C	0.139622
C9	0.619481	H12	0.055944
C10	-0.142907	H13	0.054171
C11	0.217728	H14	0.049763
C12	-0.031915	H15	0.057450
C13	-0.060112	H16	0.064783

#### 4. Conclusion

The title compound has been characterized by B3LYP method with 6-31G(d,p) basis set theoretically. We can be concluded that the calculated values (geometric parameters) are in a good harmony with experimental ones. We have been calculated the parameters such as HOMO-LUMO energy gap, electronegativity, electrophilicity index and chemical hardness and softness values by means of HOMO-LUMO energy values for the title compound. The obtained HOMO and LUMO gap as 6.94353 eV for compound show that the compound is quite stable in term of energy and has high chemical hardness. The MEP map show that the negative potential regions are on oxygen and nitrogen atoms and the positive potential regions are around the hydrogen atoms. These regions may provide information about the possible reaction regions for the synthesized structure.

#### 5. References

- [1] Fustero, S., Sánchez-Roselló, M., Barrio, P., Simón-Fuentes, A., “From 2000 to Mid-2010: A fruitful decade for the synthesis of pyrazoles”, *Chem. Rev.*, 111, 6984-7034, 2011.
- [2] Ansari, A., Ali, A., Asif, M., “Biologically active pyrazole derivatives”, *New J. Chem.*, 41, 16-41, 2017.
- [3] Lee, C., Yang, W., and Parr, R.G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B.*, 37, 2, 785, 1988.
- [4] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. and Fox, D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [5] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J., GaussView, Version 5 *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, 2009.
- [6] Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., and Wood, P.A., “New features for the visualization and investigation of crystal structures”, *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008.
- [7] Khon, W., Becke, A.D., and Parr, R.G., “Density functional theory of electronic structure”, *J. Phys. Chem.*, 100 (31), 12974-12980, 1996.
- [8] Scrocco, E., Tomasi, J. Topics in Current Chemistry, vol. 7, Springer, Berlin, 1973.
- [9] Politzer, P., Laurence, P.R., and Jayasuriya, K., “Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena”, *Environ. Health Perspect.*, 61, 191-202, 1985.
- [10] Toy, M, and Tanak, H., “DFT quantum chemical studies on 1-[N-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2(1H)-naphtalene”, *J. Theor. Comput. Chem.*, 11, 745-762, 2012.
- [11] Mulliken, R.S., “Electronic population analysis on LCAO [Single Bond] MO molecular wave functions. I.”, *J. Chem. Phys.*, 23(10), 1833-1840, 1955.



## PİRİMİDİN-2 (1H)-ON BİLEŞİĞİNDEN YENİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ

Mahmut Devim, Zülbiye Kökbudak<sup>1</sup>, Halime Güzin Aslan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

kayseranr@gmail.com ,zulbiye@erciyes.edu.tr , guzina@erciyes.edu.tr

### Özet

Çalışmamız iki aşamalı olarak düzenlenmiştir. 1. Aşama da Schiff bazlarının elde edilmesi için kullanılan 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-pirimidin-2(1H)-on maddesi sentezlendi. Elde edilen bileşik Etil Alkol çözücüsü kullanılarak 2 defa kristallendirildi. Saf başlangıç maddesinden yola çıkılarak 2 adet yeni Schiff bazı sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarının Saflaştırma ve karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen yeni Schiff Bazları L<sub>1</sub> (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-[(1Z)-2,4-dimetoksifenilmetilen]amino} pirimidin-2(1H)-on) ve L<sub>2</sub> (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-[(1E)-tiyofen-2-ilmetilen]amino}pirimidin-2(1H)-on) olarak isimlendirildi. Metin içerisinde bileşiklerin isimleri L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub> olarak yer almaktadır. Schiff Bazları yapıları gereği pek çok çalışma da ligand olarak kullanılmaktadırlar. Yapılarındaki atomların üzerlerinde bulunan serbest elektron çiftleri sayesinde geçiş metalleri ile kompleksler oluşturmaktadırlar. Çalışma grubumuzda sentezlenen bu tip bileşiklerde çalışmamızın daha sonraki aşamalarında kompleks oluşturma çalışmalarında kullanılacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff Bazları, Sentez, Karakterizasyon.

### 1. Giriş

Schiff Bazlarını ilk kez 1869 yılında sentezleyen Alman kimyager Hugo Schiff'tir. Paul Pfeiffer ise Schiff bazlarını 1933 yılında ligand olarak kullanmıştır. Ligantlar koordinasyon bileşiminin oluşması sırasında metal iyonuna bir ya da daha çok elektron çifti verebilen yapılardır. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden ve kolay sentezlenebilmelerinden dolayı zaman içinde çok sayıda Schiff bazı ve bunların geçiş metal kompleksleri sentezlenip literatüre kazandırılmıştır [1-3].

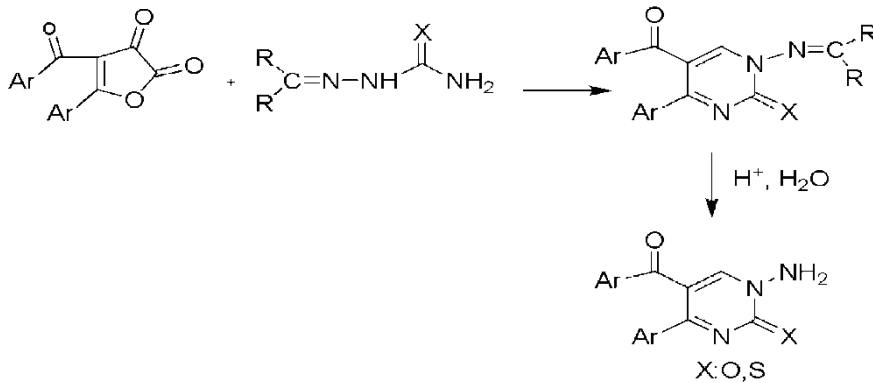
Schiff bazları RN=CHR genel formülü ile ifade edilirler. Schiff Bazları genel olarak iki yöntemle sentezlenirler:

1. Primer aminlerin aldehit veya ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon reaksiyonlarından.
2. Furan türevlerinin karbazon türevleri ile reaksiyonlarından.

Çalışma grubumuz tarafından 1. çalışma da 1. yöntem ile elde edilen Schiff bazı, ikinci sunumda ise 2. yöntem ile elde edilen Schiff bazı sunulmuştur.

Amonyakta bulunan hidrojenlerden birinin koparılıp yerine bir organik radikalın (R<sub>1</sub>) getirilmesiyle oluşan bileşiklere primer amin denir. Primer aminler R-NH<sub>2</sub> genel formülü ile gösterilirler.

Biz çalışmamızda önce aminopirimidin türevi bileşiği elde ettik. Bunun için ilk aşamada 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion bileşiğinden başlayarak bir seri reaksiyon sonucu başlangıç maddesi aminopirimidin türevi (1) sentez edilmiştir. Tablo 1 de genel reaksiyon denklemi yer almaktadır. Bu çalışma için kullanılan 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-pirimidin-2(1H)-on maddesi X ile gösterilen konumda oksijen atomu ihtiva etmektedir.



Şekil 1. Aminopirimidin türevi (1) 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-pirimidin-2(1H)-on (X:O)

Aminopirimidin ve türevleri biyolojik ve farmakolojik açıdan büyük öneme sahip heterosiklik bileşiklerdir. Son yıllarda antimikrobiyal, antikanser, antioksidant, antitümör, antialerjik, antiviral vb. biyolojik aktivite gösteren birçok aminopirimidin türevi bileşik sentezlenmiş ve literatüre kazandırılmıştır [4,5].



## 2. Deneysel

(1) bileşiğinin 2,4-dimetoksibenzaldehit ve Tiyofen-2-karbaldehit ile reaksiyonları yapılarak Schiff bazı türevi bileşikler (L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub>) sentezlenmiştir.

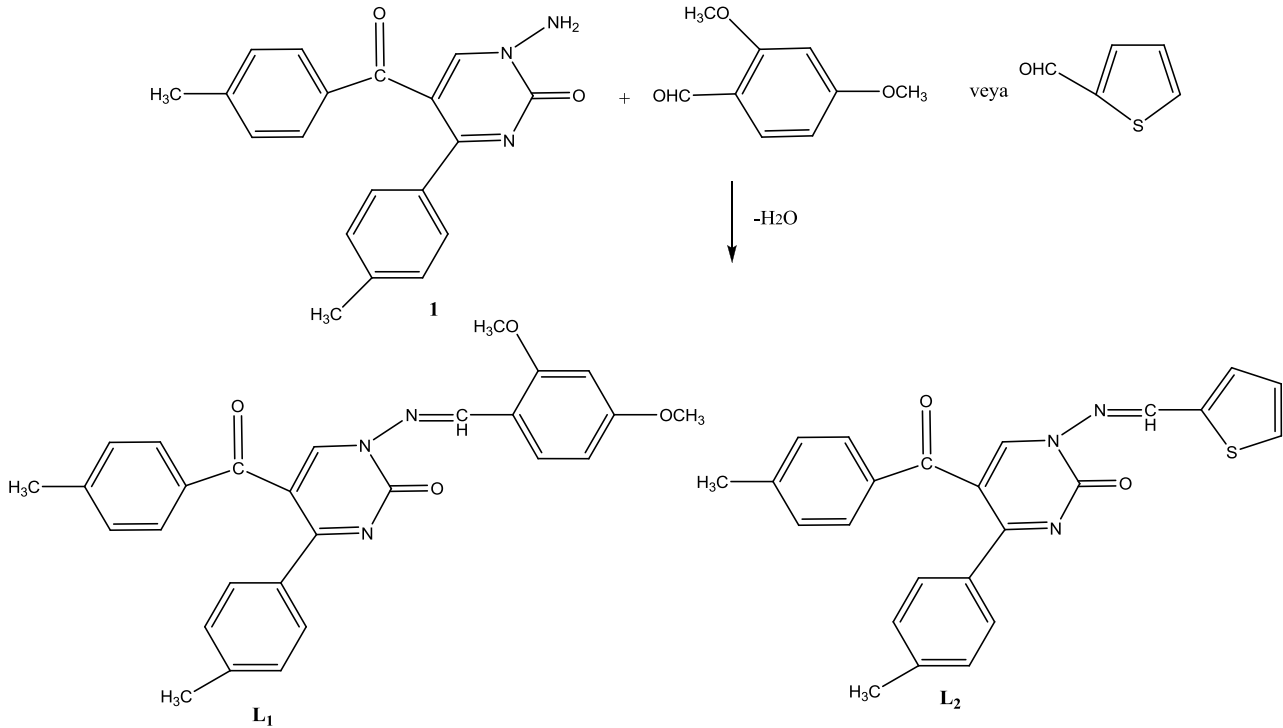
### 2.1. L<sub>1</sub> Bileşiğinin Sentezi

Yeni bileşikler daha önce literatürde yer alan çalışmalarımıza uygun şekilde sentezlenmiştir [6,7]. (1) bileşiği ve 2,4-dimetoksibenzaldehit (1:1) mol oranında reaksiyona sokuldu. Bunun için alınan 0,05 g (1) bileşiği etanol de çözüldü. 0,026 g 2,4-dimetoksibenzaldehit etanol de çözüldü. Çözeltiler birleştirildi. Katalizör olarak az miktarda p-toluensülfonik asit ilave edildi. Madde geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyonun sona erdikten sonra çözücü olan etanol rotavapor vasıtasıyla atıldı. Kalan yağimsı madde üzerine dietil eter ilave edildi. Madde oda sıcaklığında yaklaşık 2 gün magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Kaynama esnasında ve sonrasında değişik zamanlarda kromatogramlar (TLC-ince tabaka kromatografisi) alındı. Madde Gooch krozesi ile süzülde. Daha sonra aynı işlem maddelerin kütlece 2 katı alınarak tekrarlandı. Her iki denemedeki kromatogramlar benzer çıktığı için elde edilen ürünler birleştirildi ve spektroskopik analize verildi. Analiz sonuçları yorumlandı.

### 2.2. L<sub>2</sub> Bileşiğinin Sentezi

(1) bileşiği ve Tiyofen-2-karbaldehit (1:1) mol oranında reaksiyona sokuldu. Bunun için 0,05 g (1) bileşiği tartıldı ve etanol de çözüldü. Tiyofen-2-karbaldehit sıvı bir madde olduğundan yaklaşık 0,017 ml aldehit çözeltiliye eklendi. Katalizör olarak az miktarda p-toluensülfonik asit ilave edildi. Madde geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Çözücü olan etanol rotavapor vasıtasıyla atıldı. Kalan yağimsı madde üzerine dietil eter ilave edildi. Madde oda sıcaklığında yaklaşık 2 gün magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Kaynama esnasında ve sonrasında değişik zamanlarda kromatogramlar (TLC-ince tabaka kromatografisi) alındı. Madde Gooch krozeze süzülde. Daha sonra aynı işlem maddelerin kütlece 2 katı alınarak tekrarlandı. Her iki denemedeki kromatogramlar benzer çıktığı için elde edilen ürünler birleştirildi ve spektroskopik analize verildi. Analiz sonuçları yorumlandı.

L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub> maddeleri sentezlerine ait olan şeması Şekil 2 de yer almaktadır.



Şekil 2. L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub> maddelerinin Sentez Şeması L<sub>1</sub>: (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-[(1Z)-2,4-dimetoksifenilmetilen]amino} pirimidin-2(1H)-on) ve L<sub>2</sub> (5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-[(1E)-tiyofen-2-ilmetilen]amino}pirimidin-2(1H)-on)

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elde edilen yeni Schiff bazlarının yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR teknikleri ile aydınlatıldı ve karakterizasyonu yapıldı.

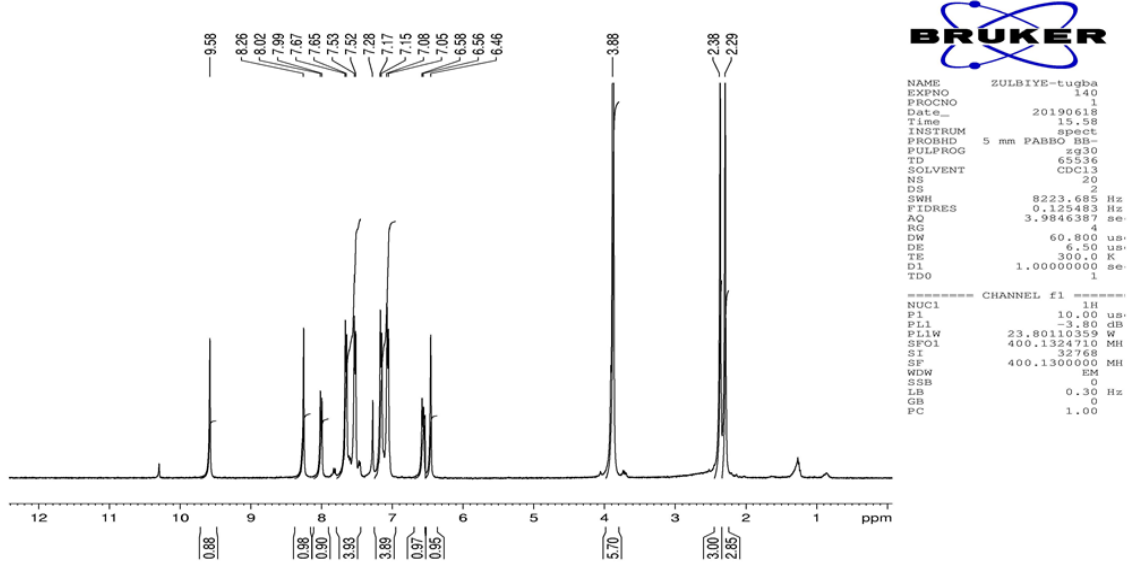
### 3.1. L<sub>1</sub> Bileşiği

Bileşiğin yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR teknikleri ile aydınlatıldı. Bileşiğe ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 3 de yer almaktadır. 9.58 (-N=CH, 1H, s) ppm de imin bağındaki karbon üzerinde yer alan hidrojen atomuna ait pik görülmektedir. 8.26 (-CH pirimidin, 1H, s) ppm de pirimidin halkasında yer alan hidrojen atomuna ait pik, 8.02-6.46 (aromatic, 11H, m) ppm de aromatic halkaya ait pikler,



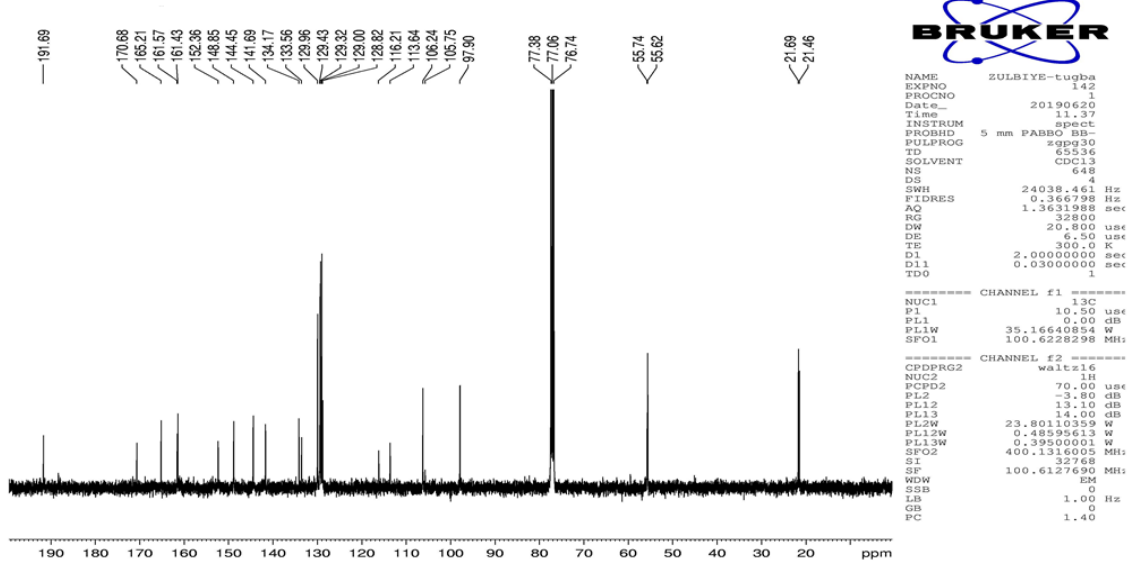
3.88-3.87 (6H, -OCH<sub>3</sub>, s) ppm de -OCH<sub>3</sub> grubuna ait pik ve 2.38-2.29 (6H, -CH<sub>3</sub>, s) ppm de maddenin yapısında yer alan -CH<sub>3</sub> gruplarına ait pik yer almaktadır. Şekil 4 de yer alan <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ise: 191.69 (Ph-C=O), 170.58, 165.21, 161.57, 161.43, 152.36, 148.85, 144.45, 141.69, 134.17, 133.56, 129.96, 129.43, 129.32, 129.00, 128.82, 116.21, 113.64, 105.24, 105.75, 97.90 (aromatik C), 55.74, 55.62 (2 -OCH<sub>3</sub>), 21.69, 21.46 (2 -CH<sub>3</sub>) pikleri tespit edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 5 yer almaktadır. 2921 cm<sup>-1</sup> de (aromatik C-H), 2828 cm<sup>-1</sup> de (alifatik C-H), 1682 - 1639 cm<sup>-1</sup> de (C=O), 1597 -1505 cm<sup>-1</sup> de (C=N ve C=C), 767-480 cm<sup>-1</sup> de (C-H) is.ger. gerilme titreşimleri tespit edilmiştir.

OA + 2,4-dimetoksibenzaldehit



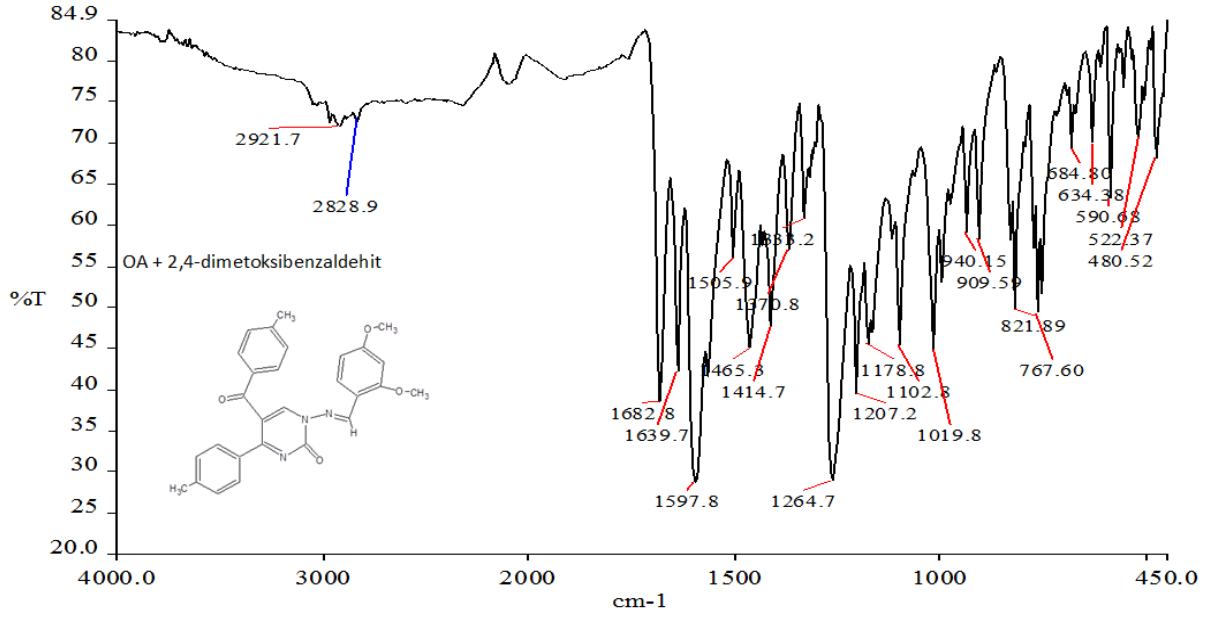
Şekil 3. L<sub>1</sub> Bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu

OA + 2,4-dimetoksibenzaldehit



Şekil 4. L<sub>1</sub> Bileşiğine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu

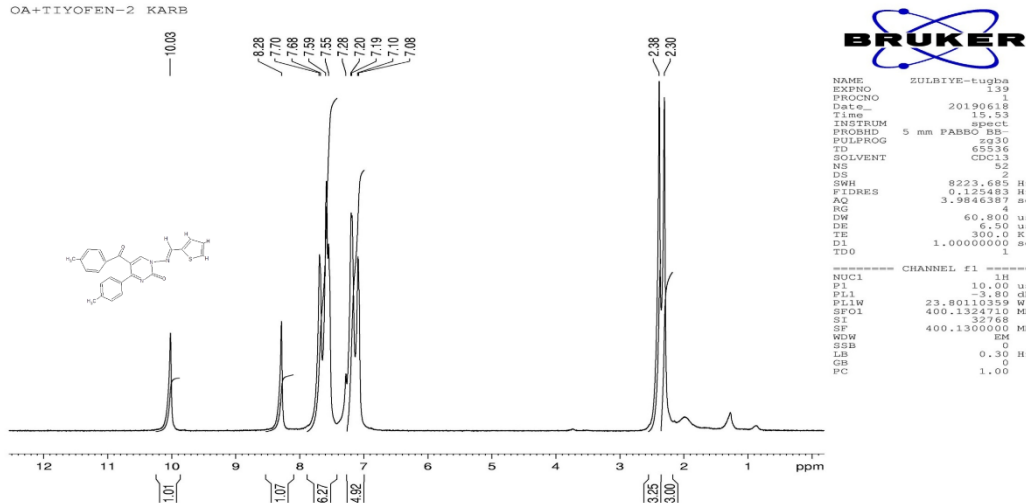




Şekil 5. L<sub>1</sub> Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

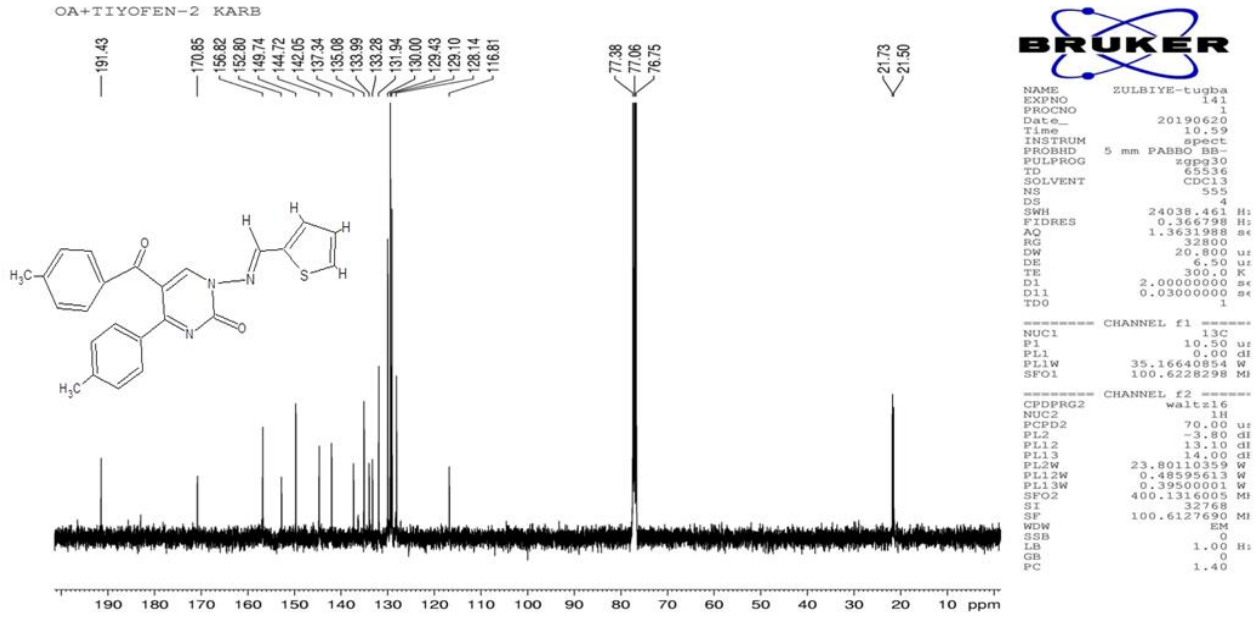
### 3.2. L<sub>2</sub> Bileşiği

Bileşiğin yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FT-IR teknikleri ile aydınlatıldı. Bileşiğe ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 6 de yer almaktadır. 10.03 (-N=CH, 1H, s) ppm de imin bağındaki karbon üzerinde yer alan hidrojen atomuna ait pik görülmektedir. 8.23 (-CH pirimidin, 1H, s) ppm de pirimidin halkasında yer alan hidrojen atomuna ait pik, 7.70-7.08 (aromatic, 11H, m) ppm de aromatik halkaya ait pikler, ve 2.38-2.30 (6H, -2CH<sub>3</sub>, s) ppm de maddenin yapısında yer alan -CH<sub>3</sub> gruplarına ait pik yer almaktadır. Şekil 7 de yer alan <sup>13</sup>C NMR spektrumunda ise: 191.43 (Ph-C=O), 170.85, 156.82, 152.80, 149.74, 144.72, 142.05, 137.34, 135.08, 133.99, 133.28, 131.94, 130.00, 129.43, 129.10, 128.14, 116.81(aromatic C), 21.73, 21.50 (2 -CH<sub>3</sub>) pikleri tespit edilmiştir. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 8 yer almaktadır. 3022 cm<sup>-1</sup> de (aromatik C-H), 2906 cm<sup>-1</sup> de (alifatik C-H), 1641 - 1601 cm<sup>-1</sup> de (C=O), 1469 - 1414 cm<sup>-1</sup> de (C=N ve C=C), 775-712 cm<sup>-1</sup> de (C-H) is. ger. gerilme titreşimleri tespit edilmiştir.

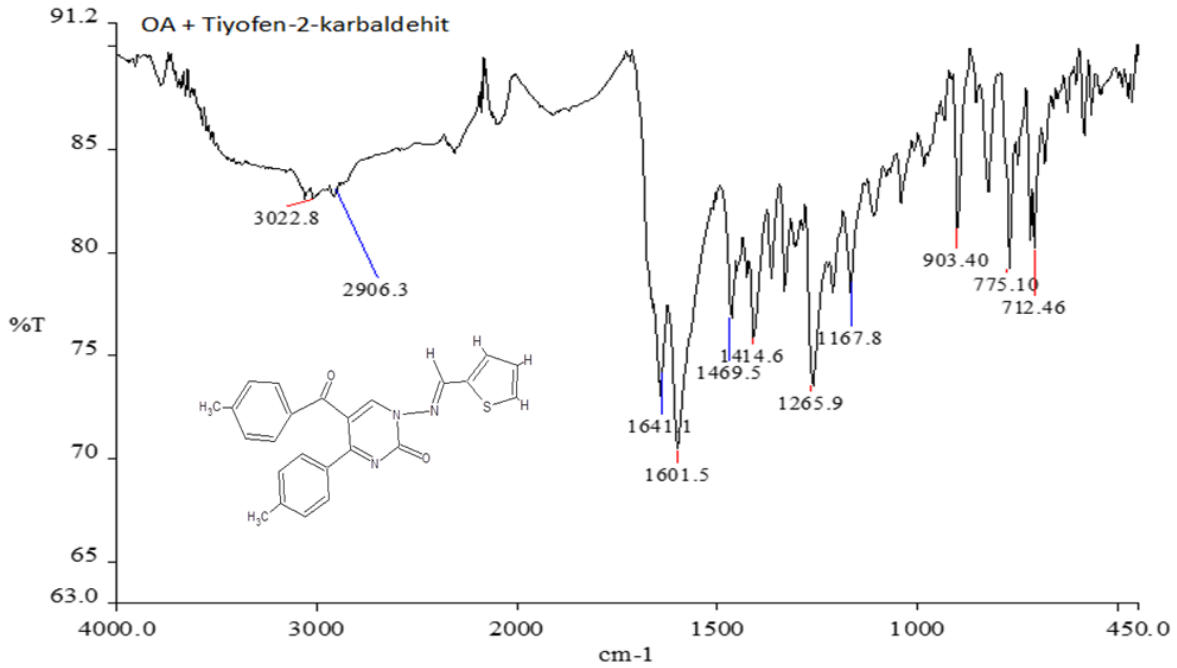


Şekil 6. L<sub>2</sub> Bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu





Şekil 7. L<sub>2</sub> Bileşiğine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 8. L<sub>2</sub> Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

#### 4. Kaynakça

- [1] Zhang, J. Xu, L. And Wong, W.Y., “Energy materials based on metal Schiff base complexes”, *Coordination Chemistry Reviews*, **355**, 180-198, 2018.
- [2] Kaczmarek, M.T. Zabiszak, M. Nowak, M. Jastrzab, R. “Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity”, *Coordination Chemistry Reviews*, **370**, 42-54, 2018.
- [3] Consiglio, G. Oliveri, I.P. Failla, S. and Di Bella, S. “On the Aggregation and Sensing Properties of Zinc(II) Schiff-Base Complexes of Salen-Type Ligands”, *Molecules*, **24**(13), 2514, 2019.



- [4] Rahim, A. Syed, R. Poornachandra, Y. Malik, M. S. Reddy, Ch. V. R. Alvala, M. Boppana, K. Sridhar, B. Amanchy, R. and Kamal, A. “Synthesis and biological evaluation of phenyl-amino-pyrimidine and indole/oxindole conjugates as potential BCR-ABL inhibitors” *Medicinal Chemistry Research*, 28, 5, 633–645, 2019.
- [5] Bai, S. Liu, S. Zhu, Y. Wu, Q. “Asymmetric synthesis and antiviral activity of novel chiral amino-pyrimidine derivatives”, *Tetrahedron Letters*, 59, 33, 3179-3183, 2018.
- [6] Aslan, H. G. Karacan, N. “Aromatic sulfonyl hydrazides and sulfonyl hydrazones: antimicrobial activity and physical properties” *Medicinal Chemistry Research*, 22, 3, 1330–1338, 2013.
- [7] Aslan, H. G. Akkoç, S. Kökbudak, Z. and Aydın, L. “Synthesis, characterization, and antimicrobial and catalytic activity of a new Schiff base and its metal(II) complexes” *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14, 11, 2263–2273, 2017.

**NOT: Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından (FYL-2018-8213) nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.**





## COMPUTATIONAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF (1E,2E)-1,2-BIS(1-(4-CHLOROPHENYL)ETHYLIDENE)HYDRAZINE

Mustafa R. Albayati<sup>1\*</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>2</sup>, Necmi Dege<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Kirkuk University, College of Education, Department of Chemistry, Kirkuk, Iraq

mustfaa70@yahoo.com

<sup>2</sup> Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey

ccersanli@sinop.edu.tr

<sup>3</sup> Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey

necmid@omu.edu.tr

\* Corresponding author

### Abstract

Hydrazone derivatives play an important role in antimicrobial activity. Furthermore, a number of hydrazide and hydrazone derivatives have demonstrated to possess antibacterial, antifungal, anticonvulsant, anti-inflammatory, antimalarial and antituberculosis activities. There are two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit of the title compound, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The two molecules exist in an E,E configuration with respect to the two C=N double bonds. In the present study, we report a theoretical study on molecular structure and electronic properties of (1E,2E)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine by using density functional theory (DFT) methods employing B3LYP exchange correlation with 6-311G(d,p) basis set. The ground state molecular geometrical parameters have been calculated and compared with experimental values. HOMO and LUMO were calculated in the gas phase. Finally, from the optimized geometry of the molecule, molecular electrostatic potential (MEP) distribution of the title compound have been calculated in the ground state theoretically. All theoretical structure Gaussian 09W and GaussView 5.0 interface programs were used in the analysis.

**Keywords:** *Hydrazine, DFT, HOMO-LUMO, MEP*

### 1. Introduction

Hydrazones have been demonstrated to possess, among other, antimicrobial, anticonvulsant, analgesic, antiinflammatory, antiplatelet, antitubercular and antitumoral activities. In recent years, a number of hydrazone compounds have been prepared and investigated for their biological properties such as antibacterial, antifungal [1], anticonvulsant [2], antiinflammatory [3], antimalarial [4], analgesic [5], antiplatelets [6], antituberculosis [7], and anticancer activities [8]. Hydrazones also act as herbicides, insecticides, nematocides, rodenticides, and plant growth regulators, and are used as plasticizers and stabilizers for polymers, polymerization initiators, antioxidants, etc. [9].

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Computational Details

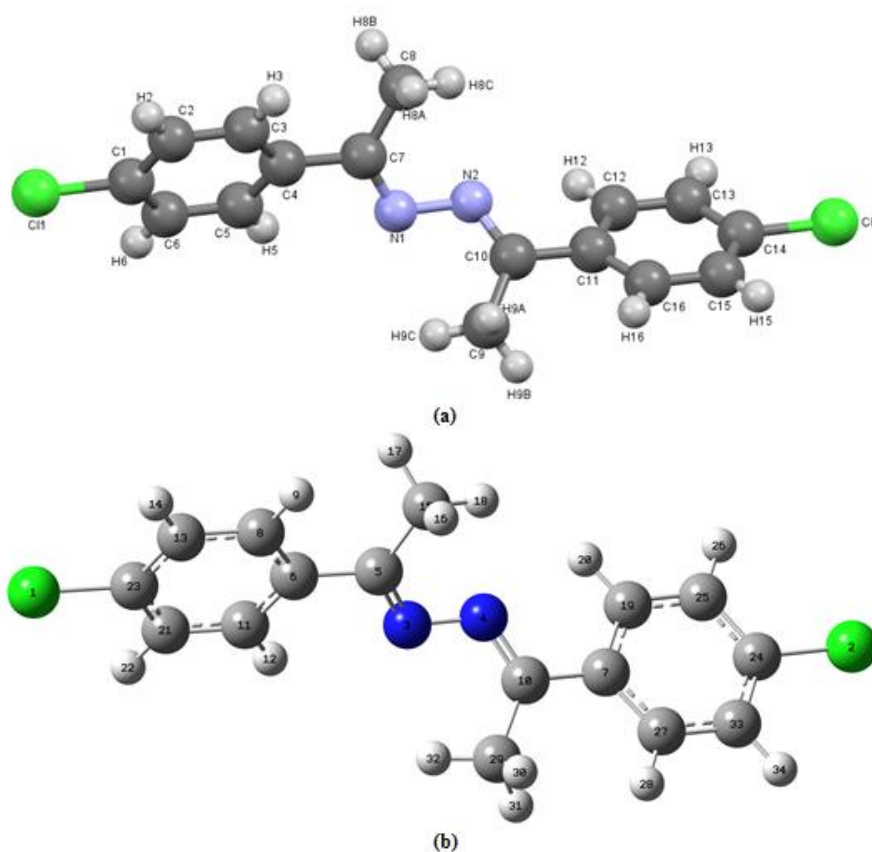
Gaussian 09W quantum chemical software was used in all calculations [10]. The optimized structural parameters for the (1E,2E)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine molecule were calculated by using B3LYP functional with 6-311G(d,p) basis set. All geometries were visualized either using GaussView 5.0 [11]. The most important orbitals in a molecule are the frontier molecular orbitals (Highest Occupied Molecular Orbitals, HOMOs, and Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMOs). These orbitals determine the way the molecule interacts with other species. The frontier orbital gap helps to characterize the chemical reactivity and kinetic stability of the molecule [12].

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Molecular Geometries

The geometry of the optimized molecular structure of the (1E,2E)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine structure obtained by X-ray diffraction method is calculated using the Mercury [13] diagram and Gaussian software [10,11] are shown in Figure 1.





**Figure 1:** a) The geometry Mercury of molecular structure obtained by X-rays can be seen b) The optimum shape of the structure by calculated with Gaussian software

The optimized geometrical parameters of (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine obtained by DFT-B3LYP/6-311G(d,p) level are listed in Table 1. From the structural data given in Table 1, it is observed that the various bond lengths and bond angles are found to be almost same at X-ray geometric parameters and B3LYP/6-311G(d,p) level. In Table 1, there exists great harmony between experimental and theoretically calculated parameters of the C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecule.

**Table 1: Geometrical parameters of (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine compound**

	Exp. (X-ray)	Theoretical (B3LYP/6-311G(d,p))
<b>Bond lengths (Å)</b>		
<b>Cl1-C1</b>	1.742(3)	1.75843
<b>Cl2-C14</b>	1.743(3)	1.75842
<b>N1-C7</b>	1.289(3)	1.28947
<b>N1-N2</b>	1.394(3)	1.36897
<b>N2-C10</b>	1.284(3)	1.28947
<b>C7-C4</b>	1.479(3)	1.48362
<b>C7-C8</b>	1.492(3)	1.50742
<b>C4-C3</b>	1.390(3)	1.40136
<b>C4-C5</b>	1.390(3)	1.40488
<b>C11-C16</b>	1.387(3)	1.40488
<b>C11-C12</b>	1.392(3)	1.40136
<b>C11-C10</b>	1.477(3)	1.48362
<b>C3-C2</b>	1.380(3)	1.39225



<b>C10-C9</b>	1.494(3)	1.50741
<b>C5-C6</b>	1.372(3)	1.40488
<b>C2-C1</b>	1.368(3)	1.38849
<b>C12-C13</b>	1.374(4)	1.39225
<b>C6-C1</b>	1.387(3)	1.39361
<b>C14-C15</b>	1.364(4)	1.38849
<b>C14-C13</b>	1.377(4)	1.39361
<b>C16-C15</b>	1.379(4)	1.39225
<b>Bond angles (°)</b>		
<b>C7-N1-N2</b>	115.19(18)	117.460
<b>C10-N2-N1</b>	115.34(19)	117.455
<b>N1-C7-C4</b>	115.82(19)	116.756
<b>N1-C7-C8</b>	124.5(2)	123.641
<b>C4-C7-C8</b>	119.72(19)	119.600
<b>C3-C4-C5</b>	118.0(2)	118.094
<b>C3-C4-C7</b>	121.5(2)	121.305
<b>C5-C4-C7</b>	120.48(19)	120.601
<b>C16-C11-C12</b>	117.7(2)	118.094
<b>C16-C11-C10</b>	121.5(2)	121.305
<b>C12-C11 -C10</b>	120.8(2)	120.601
<b>C2-C3-C4</b>	121.2(2)	121.288
<b>N2-C10-C9</b>	124.3(2)	123.636
<b>N2-C10-C11</b>	116.2(2)	116.757
<b>C11-C10-C9</b>	119.5(2)	119.605
<b>C6-C5-C4</b>	121.4(2)	121.215
<b>C1-C2-C3</b>	119.4(2)	119.146
<b>C13-C12-C11</b>	121.4(2)	121.215
<b>C5-C6-C1</b>	119.1(2)	119.285
<b>C2-C1-C6</b>	120.9(2)	120.972
<b>C2-C1-C11</b>	119.71(19)	119.559
<b>C6-C1-C11</b>	119.37(18)	119.469
<b>C15-C14-C13</b>	121.1(2)	120.971
<b>C15-C14-C12</b>	119.8(2)	119.559
<b>C13-C14-C12</b>	119.1(2)	119.469
<b>C12-C13-C14</b>	119.1(2)	119.285
<b>C15-C16-C11</b>	121.2(3)	121.288
<b>C14-C15-C16</b>	119.4(3)	119.146

### 3.2. HOMO, LUMO and MEP

The total energy of the (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine compound is -1648.2381388 Hartree calculated by B3LYP/6-311G(d,p) method. As E<sub>HOMO</sub> is often associated with the electron donating ability of a molecule, high value of E<sub>HOMO</sub> is

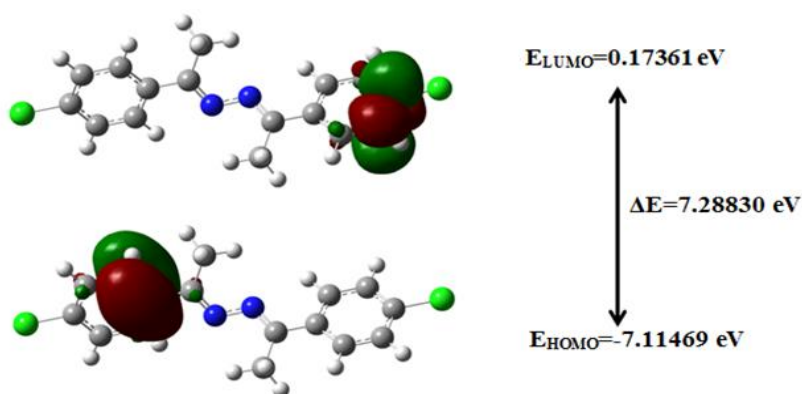


likely to indicate the tendency of the molecule to donate electrons to an appropriate acceptor with lower energy empty molecular orbital. The calculated values of  $E_{HOMO}$  of the studied inhibitors in gas phase are presented in Table 2. Likewise, the  $E_{LUMO}$  is associated with the electron accepting ability of the molecule, consequently, the low value of  $E_{LUMO}$  the high tendency to accept electrons from suitable electron donors. The values of the  $E_{LUMO}$  presented in Table 2. The energy gap,  $\Delta E$  between the HOMO and LUMO orbitals reflects the static chemical reactivity of the studied (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine molecule.

**Table 2: HOMO, LUMO and energy gap values of the the (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine compound by B3LYP/6-311G(d,p) method**

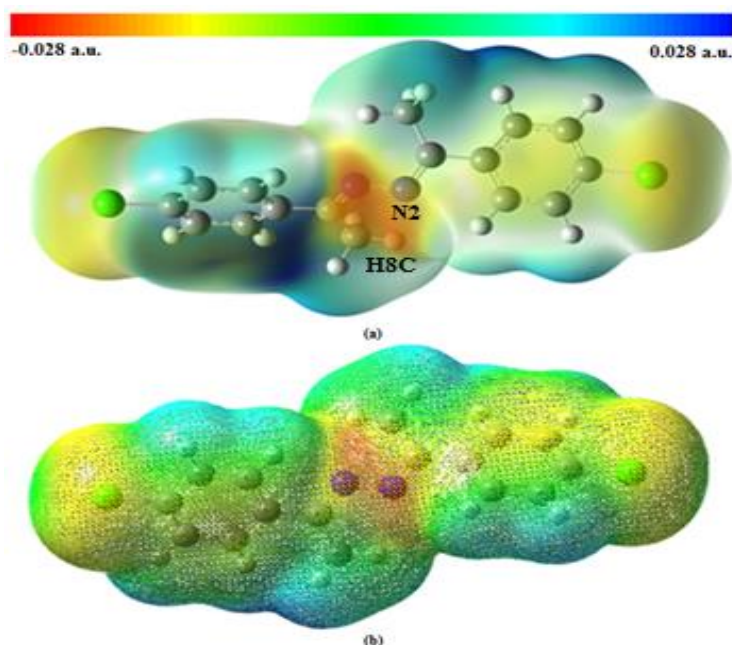
Electronic and electric values	DFT/ B3LYP/6-311G(d,p)
$E_{HOMO}$ (eV)	-7.11469
$E_{LUMO}$ (eV)	0.17361
Energy gap ( $\Delta E$ ) (eV)	7.28830

Figure 2 shows the HOMO and LUMO orbitals of the title compound obtained by B3LYP/6-311G(d,p) method.



**Figure 2: The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)**

The molecular electrostatic potential (MEP),  $V(r)$ , is well suited for analyzing processes based on the molecular recognition, as in drug-receptor, and enzyme-substrate interactions [14-16].



**Figure 3: (a) Molecular electrostatic potential map, (b) MESH of the synthesized compound calculated at B3LYP/6-311G(d,p) level**

MEP map of the title compound (Figure 3) was calculated by using the geometry obtained from DFT method at the B3LYP/6-311G(d,p). The negative (red and yellow) and the positive (blue) regions in the MEP were related to electrophilic reactivity and



nucleophilic reactivity, respectively. Negative electrostatic potential regions are mainly localized over the N atoms. The most negative regions are on the N1 and N2 atoms in compound and  $V(r)$  values are -0.02414 a.u. and -0.02222 a.u. for compound, respectively. The most positive region in MEP map are on the H atom bonded to C8 atom and this  $V(r)$  value is 0.02654 a.u. for compound. This simulated MEP map appear that the negative potential region are localized on nitrogen atoms, while the positive ones are around the hydrogen atom. These regions give information about intermolecular interactions.

#### 4. Conclusion

The (1*E*,2*E*)-1,2-bis(1-(4-chlorophenyl)ethylidene)hydrazine compound has been characterized by B3LYP method with 6-311G(d,p) basis set theoretically. We can be concluded that the calculated values (geometric parameters) are in a good harmony with experimental ones. We have been calculated the parameters such as HOMO, LUMO and energy gap values for the title compound. The MEP map show that the negative potential regions are on nitrogen atoms and the positive potential regions are around the hydrogen atoms. These regions may provide information about the possible reaction regions for the synthesized structure.

#### 5. References

- [1] C. Loncle, J.M. Brunel, N. Vidal, M. Dherbomez, Y. Letourneux, *Eur. J. Med. Chem.* 39, 1067, (2004).
- [2] Ş.G. Küçükgül, A. Mazi, F. Sahin, S. Öztürk, J. Stables, *Eur. J. Med. Chem.* 38, 1005, (2003).
- [3] R. Todeschini, A.L.P. de Miranda, K.C.M. da Silva, S.C. Parrini, E.J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.* 33, 189, (1998).
- [4] P. Melnyk, V. Leroux, C. Sergheraert, P. Grellier, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 16, 31, (2006).
- [5] P.C. Lima, L.M. Lima, K.C.M. da Silva, P.H.O. Léda, A.L.P. de Miranda, C.A.M. Fraga, E.J. Barreiro, *Eur. J. Med. Chem.* 35, 187, (2000).
- [6] C. Cunha, J.M. Figueiredo, J.L.M. Tributino, A.L.P. Miranda, H.C. Castro, R.B. Zingali, C.A.M. Fraga, M.C.B.V. de Souza, V.F. Ferreira, E.J. Barreiro, *Bioorg. Med. Chem.* 11, 2051, (2003).
- [7] K.K. Bedia, O. Elçin, U. Seda, K. Fatma, S. Nathaly, R. Sevim, A. Dimoglo, *Eur. J. Med. Chem.* 41, 1253, (2006).
- [8] N. Terzioğlu, A. Gürsoy, *Eur. J. Med. Chem.* 38, 781, (2003).
- [9] A.S. El-Tabl, F.A. Aly, M.M.E. Shakhofa, A.M.E. Shakhofa, *J. Coord. Chem.* 63, 700, (2010).
- [10] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. and Fox, D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [11] Dennington, R., Keith, T. and Millam, J., GaussView, Version 5 *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, 2009.
- [12] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [13] Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., and Wood, P.A., "New features for the visualization and investigation of crystal structures", *J. Appl. Cryst.*, 41, 466-470, 2008.
- [14] Scrocco, E., Tomasi, J. Topics in Current Chemistry, vol. 7, Springer, Berlin, 1973.
- [15] Politzer, P., Laurence, P.R., and Jayasuriya, K., "Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena", *Environ. Health Perspect.*, 61, 191-202, 1985.
- [16] Toy, M, and Tanak, H., "DFT quantum chemical studies on 1-[*N*-(2-pyridyl)aminomethylidene]-2(1*H*)-naphthalenone", *J. Theor. Comput. Chem.*, 11, 745-762, 2012.



## CİS-BİS(4,4'-DİMETİL-2,2'-BİPİRİDİN)KADMIYUM(II) NİTRAT'IN KRİSTAL YAPISI VE HİRSHFELD YÜZEY ANALİZİ

Necmi Dege

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

necmid@omu.edu.tr

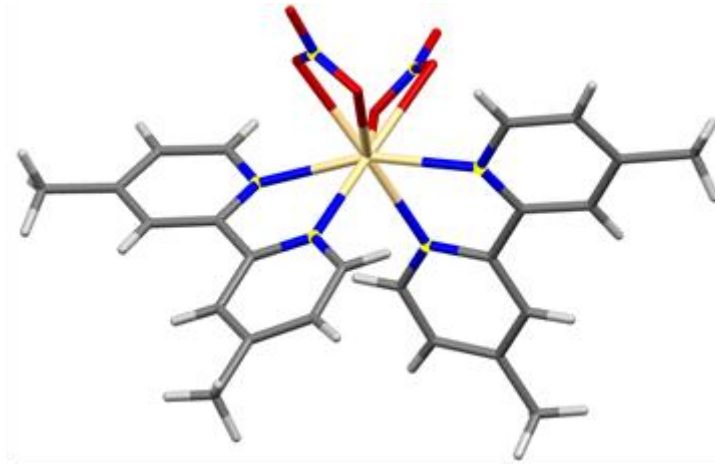
### Özet

Başlıkta görülen  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  bileşiğinin kristal yapısını ve moleküller arası hidrojen bağ yapısını doğrulamak için STOE IPDS II difraktometresinden alınan verilerin değerlendirilmesi ile yeniden belirlenmiştir. Kristallerin uzay grubu ortorombik Pbcn, örgü parametrelerinin değeri  $a = 15.7151(9)$ ,  $b = 10.5589(9)$  ve  $c = 15.8022(9)$  Å ve hücre başına düşen molekül sayısı 4'dür. Hirshfeld yüzey analizi, iki boyutlu parmak izi grafikleri ve moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyler, kristalde bulunan moleküller arası etkileşimleri analiz etmek için kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** nitrat, biperidin, Hirshfeld yüzey analizi

### 1. Giriş

Bu çalışmada sistematik adı, Cis-bis(4,4'-dimetil-2,2'-biperidin)Kadmiyum(II) nitrat'ın  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$ , Tek Kristal X-Işımları Kırınım Metresi (STOE IPDS II) kullanılarak deneysel kırınım verileri toplanıp kristalin yapısı çözüldü, Hirshfeld yüzey analizi yapıldı ve elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldı (Qian H. ve Huang W., 2006).  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  bileşiğinden elde edilen tek kristalin, Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. Molekülleri biraraya getirerek birbirine bağlayıp katı fazı oluşturan etkileşimler hesaplanıp hidrojen bağları tespit edildi ve bunları ifade eden tablo ve şekiller oluşturuldu. Molekülün kristal yapısının çizimi Şekil 1. de görülmektedir.



Şekil 1. Cis-bis(4,4'-dimetil-2,2'-biperidin) Kadmiyum(II) nitrat'ın moleküler yapısı

### 2. Materyal ve Metod

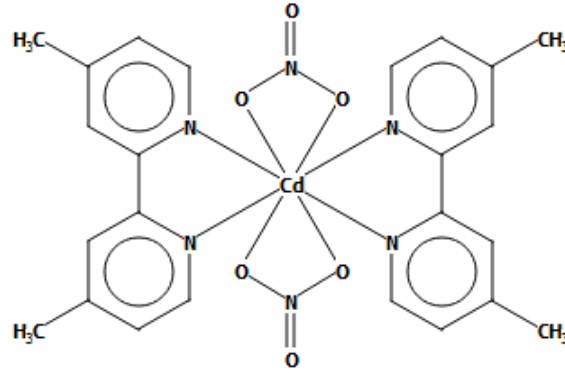
#### 2.1. Hirshfeld Yüzey analizi

Hirshfeld analizinde (Spackman ve Jayatilaka, 2009) yazılım olarak Crystal Explorer17 programı (Turner ve ark., 2017) kullanıldı. Programın veri girişi için WinGx (Farrugia, L. J. 2012) programında anizotropik arıtım yapıp hidrojenler fark fourier haritası verilerine göre yerleştirildi ve bu işlemin sonucuna elde edilen cif uzantılı dosya teorik hesaplamada kullanıldı.

#### 2.2. X-ışını Kırınım Verilerinin Analizi

Stoe IPDS II kırınım metresi ile toplanan ham verilerden X-RED ve X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılarak elde edilen hkl ve crs uzantılı data dosyaları elde edilmiştir. crs uzantılı dosyadan Olex2 (Dolomanov ve ark., 2009) yazılımı kullanılarak ins uzantılı kristal yapı çözümü için gerekli olan ins uzantılı giriş dosyası elde edildi. Giriş dosyası kristal yapı çözümü programı olan SHELXT-2015 (Sheldrick, 2015b) yazılımında kullanılarak kristal yapı çözümü yapıldı. Kristal yapı arıtımı için SHELXL-2015 (Sheldrick, 2015a) yazılımı kullanıldı. Molekül yapısına ait şekilleri çizmek için ORTEP-III (Burnett, M. N. & Johnson, C. K., 1996) ve Mercury (Macrae, C. F. ve ark., 2006) programları kullanıldı. Kristal yapı analizi elde edilen  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  molekülünün açık kimyasal şeması Şekil 2'de görülmektedir.



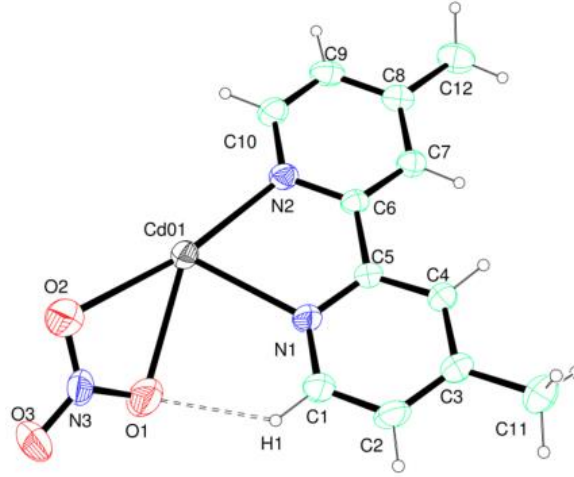


Şekil 2. Cis-bis(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)Kadmium(II) nitrat'ın molekülünün açık kimyasal şeması

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Kristal Yapı Çözümü

$C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  bileşiğinin kristal yapısı, bileşiğe ait tek kristal kullanılarak X-ışını kırınımından elde edilen verilerin kristalografide yaygın olarak kullanılmakta olan en güncel programlar yardımı ile değerlendirilerek aydınlatıldı. Bileşiğin kristali ortorombik sistemde  $Pbcn$  uzay grubunda kristallendiği tespit edildi. Kristalin birim hücre başına düşen molekül sayısı 4 dür. Birim hücre parametreleri;  $a = 15.7151(9)$ ,  $b = 10.5589(9)$  ve  $c = 15.8022(9)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  olduğu görüldü. Molekülün hacmi  $V = 2622.0(3)$  Å<sup>3</sup> olarak hesaplandı. Deneysel çalışma sonucunda, bileşiğin kristal yapısına ait molekülün antisimetrik biriminin %30 olasılıklı elipsoitle çizilen şekli Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3.  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  bileşiğinin ORTEP-III programı ile %30 olasılıklı elipsoitle çizilen molekül antisimetrik biriminin şekli, kesikli çizgi ile molekül içi hidrojen bağı gösterilmektedir

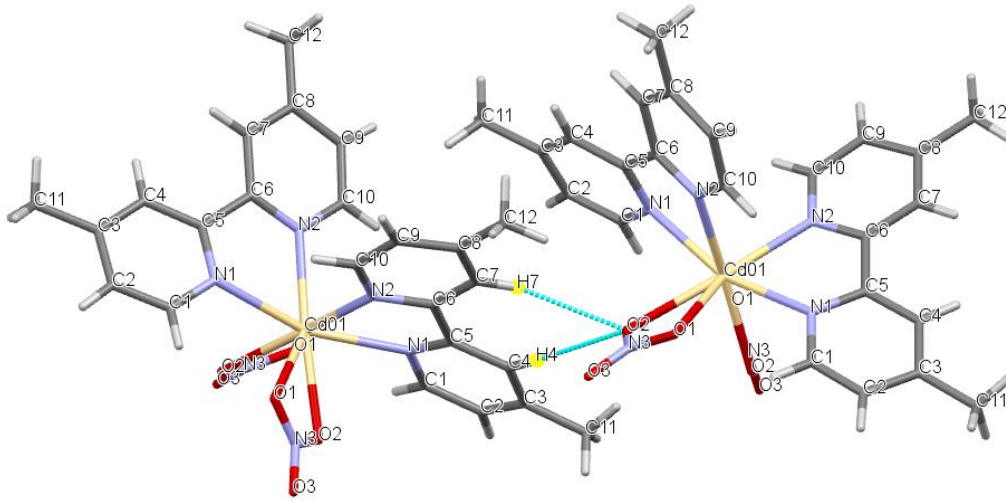
Molekülün paket yapısını oluşturmada ana etken olan iki adet moleküller arası ve bir adet molekül içi C–H...O hidrojen bağlarına ait sayısal değerler Tablo 1'de görülmektedir. Molekül içi hidrojen bağı Şekil 3'de görüldüğü gibi C1 atomunun hidrojeni ile O1 atomu arasındadır. Moleküller arası hidrojen bağlarından biri C7 atomunun hidrojeni ile O2 atomu arasında ve diğeri ise C4 atomunun hidrojeni ile O2 atomu arasında görülmektedir. Bu moleküller arası hidrojen bağları molekülleri biraraya getirerek katı yapıyı oluşturmada ana etken olmaktadır. Şekil 4'de Mercury programı kullanılarak çizilmiş molekül yapısına ait hidrojen bağları görülmektedir. Tablo 2'de, kristale ait kristalografik değerler ve deney koşulları ile ilgili bilgiler görülmektedir.

Tablo 1: Hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

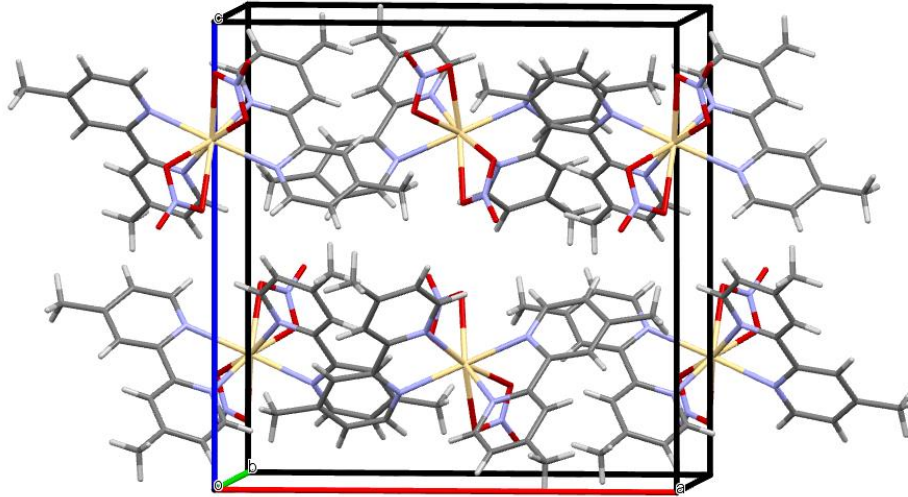
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C7-H7\cdots O2^i$	0.93	2.57	3.470 (4)	163
$C4-H4\cdots O2^i$	0.93	2.46	3.370 (5)	166
$C1-H1\cdots O1$	0.93	2.40	3.060 (5)	128

Symmetry code: (i)  $x-1/2, y-1/2, -z+1/2$ .





Şekil 4:  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  bileşiğinin moleküller arası hidrojen bağları



Şekil 5:  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$  bileşiğinin birim hücresi ve istiflenme yapısı

Şekil 5’de kristalin birim hücre içinde istiflenme yapısının b eksenine boyunca görünümü verildi. Molekülleri biraraya getirerek katı yapıyı oluşturan ana etken hidrojen bağlarıdır.

Tablo 1: Bileşiğin kristalografik değerleri ve deneysel veriler

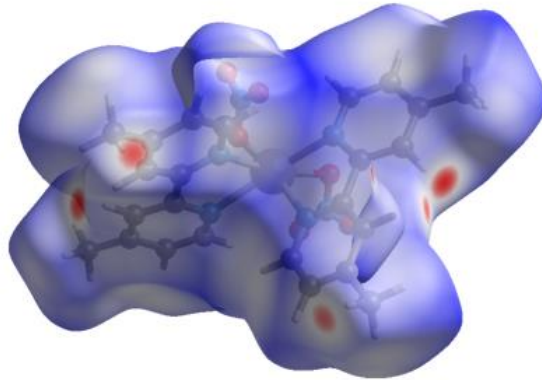
Crystal Data	
Kimyasal formül	$C_{24}H_{24}CdN_6O_6$
Ortam sıcaklığı (K)	296
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$Pbcn$
Birim hücre parametreleri(Å)	$a = 15.7166 (9), b = 10.5564 (10), c = 15.8036 (9)$
Hacim, V (Å <sup>3</sup> )	2622.0 (3)
Z	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.88
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m <sup>3</sup> )	1.287





#### Data collection

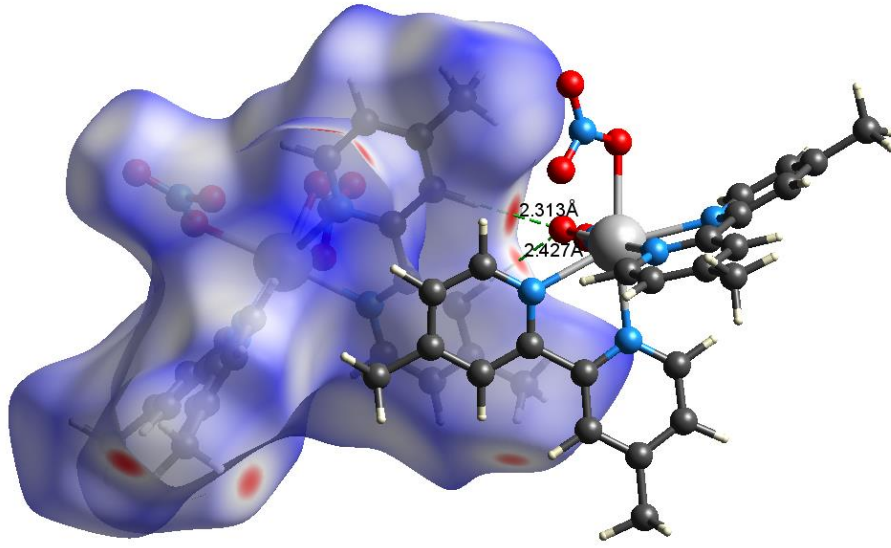
Kırınım metre	STOE IPDS 2
Dalgaboyu (Å)	0.71073
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$ (°)	$2.1 \leq \theta \leq 26.0$
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min}, l_{\max}$	-24, 24, -8, 8, -21, 24
Measurement method	$\omega$ scan
Ölçülen yansıma sayısı	7870
Bağımsız yansıma sayısı	2564
Gözlenen yansıma [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1638
Soğurma düzeltmesi	Integrasyon
$R_{\text{int}}$	0.028
<b>Refinement</b>	
Arıtım metodu	SHELXL
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.030
$wR(F^2)$	0.072
Goodness of fit	0.90
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0.31, 0.35



**Şekil 6: C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>CdN<sub>6</sub>O<sub>6</sub> bileşiğinin hidrojen bağı yapma olasılığının olduğu atomlar bölgesi kırmızı renkli olan bölgelerdir.**

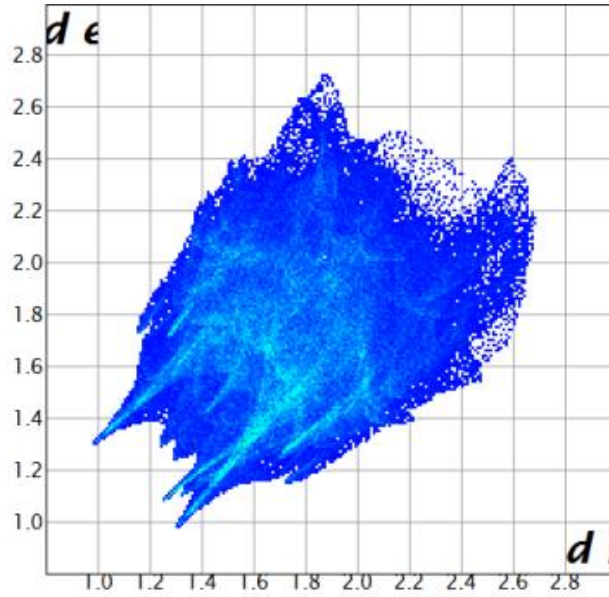
Şekil 6' de Crystal Explorer 17 programı kullanılarak yapılan teorik hesaplama sonucunda hidrojen bağları yaparak molekülleri biraraya getirip paket yapıyı oluşturan atomların yakınındaki yüzeyler kırmızı renkle boyanmıştır. Bu bölgedeki kırmızı rengin koyuluğu ve büyüklüğü hidrojen bağının oluşma olasılığı ve bağın kuvvetli olması ile orantılıdır.





Şekil 7: Crystal Explorer 3.1 programı ile çizilmiş  $C_6H_7NO$  bileşiğinin paket yapısını oluşturan hidrojen bağları

Şekil 7’de molekülün yapmış olduğu hidrojen bağlarının molekülü birbirine bağlama noktaları görülmektedir. Şekil 8’de Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen parmak izi şeklinden görüldüğü gibi molekülleri birarada tutan etkileşim oranları:  $H \cdots H$  51.9%,  $H \cdots C$  /  $C \cdots H$  30.6%,  $H \cdots O/O \cdots H$  11.2%,  $O \cdots N/N \cdots O$  3.2%,  $H \cdots N/N \cdots H$  2.8% görülmektedir.



Şekil 8: Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen parmak izi şekli ve molekülleri biraraya getirmede rol oynayan etkileşim oranları:  $H \cdots O/O \cdots H$  29.6%,  $C \cdots H$  22.1%,  $H \cdots H$  30.6%

#### 4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışma sonucunda,  $C_{24}H_{24}CdN_6O_6$ , bileşiğinin tek kristal verileri Tek Kristal X-ışınları Kırınım Metresi ile deneysel olarak toplanıp geliştirilmiş en güncel kristalografik programları kullanılarak kristal yapısı hakkında; deneysel verileri kullanarak elde edilebilecek hesaplamalar yapıp kristalin yapısı aydınlatıldı. Molekülün üç boyutlu yapısını gösterir şekiller çizildi. Molekülün istiflenme yapısını oluşturan etkileşimler tespit edilip şekil ile gösterildi. Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. Yüzey analizi ile molekülleri biraraya getiren etkileşimler ve oranları hesaplandı. Mevcut hidrojen bağlarının varlığı teorik hesaplamalar ile teyit edildi. Elde edilen kristalografik değerler literatürle uyum içinde olduğu görüldü.

#### 5. Kaynakça

Burnett, M. N. & Johnson, C. K. *ORTEP III*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.



- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341, 2009.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854, 2012.
- Korp J. D. , Bernal I, Aven L. ve Mills J. L., *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 11, 117-124, 1981.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J., *J. Appl. Cryst.* **39**, 453-457, 2006.
- Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71, 3-8, 2015a.
- Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 3-8, 2015b.
- Spackman, M. A., ve Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *Cryst. Eng. Comm*, **11**, 19-32, 2009.
- Stoe ve Cie *Program name(s)*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
- Qian H. ve Huang W., *Transition Metal Chemistry*, **31**:347–352, 2006.
- Turner, M., McKinnon, J., Wolff, S., Grimwood, D., Spackman, P., Jayatilaka, D., ve Spackman, M. *CrystalExplorer17*. University of Western Australia, 2017.



## HİDRAZİN SÜLFAT'IN KRİSTAL YAPISI VE HİRSHFELD YÜZEY ANALİZİ

Necmi Dege

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

necmid@omu.edu.tr

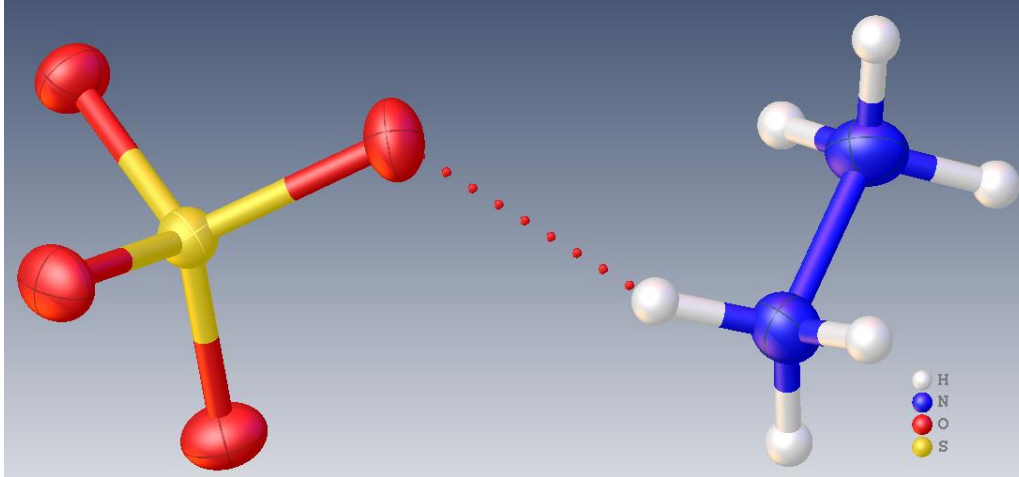
### Özet

Hidrazin sülfatın,  $H_6N_2O_4S$ , kristal yapısının aydınlatılması, moleküller arası etkileşimlerin ve hidrojen bağı değerlerinin deneysel olarak ölçülebilmesi için STOE IPDS II difraktometresi ile 296 K'da toplanan tek kristal X-ışını verileri kullanılıp arıtım yapıldı. Birim hücre parametreleri:  $a = 5.5762 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3640 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.2718 (10) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.210 (8)^\circ$ ,  $V = 417.47 (7) \text{ \AA}^3$ , uzay grubu  $P21/c$  olduğu tespit edildi. Elde edilen deneysel sonuçların teorik hesaplamalar ile teyit edilebilmesi için crystal explorer17 yazılımı kullanıldı. Bu yazılım ile Hirshfeld yüzey analizi yapıldı, iki boyutlu parmak izi grafikleri ve moleküller elektrostatik potansiyel yüzeyler, kristalde bulunan moleküller arası etkileşimleri hesaplamak için kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** hidrazin, sülfat, Hirshfeld yüzey analizi

### 1. Giriş

Bu çalışmada Hidrazin Sülfat (Hydrazine Sulfate)  $(NH_6)(SO_4)$ , tek kristalinin Tek Kristal X-Işınlari Kırınımnetresi (STOE IPDS II) kullanılarak, kırınım verileri toplanıp kristalin yapısı çözüldü ve Hirshfeld yüzey analizi yapıldı ve elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldı (Martin T. ve ark., 2017). Kırınımnetreden elde edilen veriler; WinGX, Shelx, Ortep-3, Platon, Mercury, Olex2 programlarında kullanılarak tek kristalin yapı çözümü yapıldı ve molekül şekli çizildi. Molekül içindeki atomların konumları ve birbirine göre Uzaklıkları, bağı uzunlukları ve bağı açıları hesaplandı. Molekülün kristal yapısının çizimi Şekil 1' de görülmektedir.



Şekil 1. Hidrazin Sülfat  $(NH_6)(SO_4)$  bileşiğinin moleküler yapısı, kesikli çizgi molekül içi hidrojen bağı göstermektedir.

### 2. Materyal ve Metod

#### 2.1. Hirshfeld Yüzey Analizi

Hirshfeld analizinde (Spackman ve Jayatilaka, 2009) yazılım olarak Crystal Explorer17 programı (Turner ve ark., 2017) kullanıldı. Programın veri girişi için WinGx (Farrugia, L. J. 2012) programında anizotropik arıtım yapıldı ve hidrojen atomları molekülün geometrik yapısına uygun yerleştirildi.  $H_6N_2O_4S$  molekülünün kristal yapısının çözümü ve arıtım işlemlerinin tamamlanmasından sonra elde edilen cif uzantılı dosya, Hirshfeld yüzey analizi yapabilmek için kullanılan Crystal Explorer 17 programının giriş dosyası olarak kullanıldı. Hirshfeld yüzeyinde haritalanmış elektrostatik potansiyel şekilleri çizildi.

#### 2.2. X-ışını Kırınım Verilerinin Analizi

Stoe IPDS II kırınımnetresi ile toplanan ham verilerden X-RED ve X-AREA (Stoe ve Cie, 2002) programları kullanılarak elde edilen hkl ve crs uzantılı data dosyaları elde edilmiştir. crs uzantılı dosyadan Olex2 (Dolomanov ve ark., 2009) yazılımı kullanılarak ins uzantılı kristal yapı çözümü için gerekli olan ins uzantılı giriş dosyası elde edildi. Giriş dosyası kristal yapı çözümü programı olan SHELXT-2015 (Sheldrick, 2015b) yazılımında kullanılarak kristal yapı çözümü yapıldı. Kristal yapı arıtımı için SHELXL-2015(Sheldrick, 2015a) yazılımı kullanıldı. Molekül yapısına ait şekilleri çizmek için ORTEP-III (Burnett, M. N. & Johnson, C. K., 1996) ve Mercury (Macrae, C. F. ve ark., 2006) programları kullanıldı. Molekül içindeki atomların konumları ve



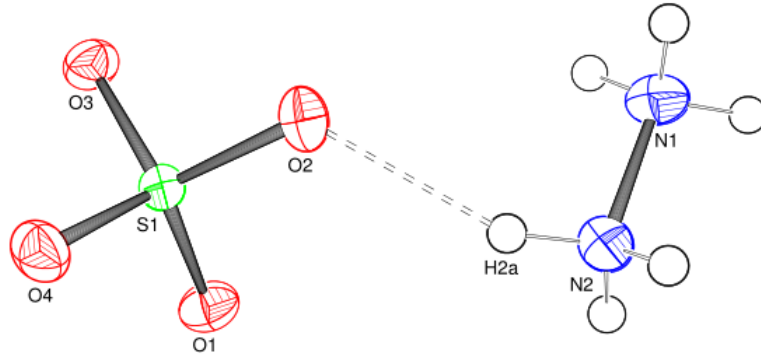
birbirine göre Uzaklıkları, bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplandı. Molekülleri birbirine bağlayarak kristal yapıyı oluşturan etkileşimler hesaplanıp üç boyutlu paket yapı şekilleri oluşturuldu.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Kristal Yapı Çözümü

Hidrazin Sülfat,  $(\text{NH}_6)(\text{SO}_4)$ , bileşiminden elde edilen tek kristallerden uygun olanı seçilip Tek Kristal X-ışınları kırınımına tabi edildi. Elde edilen bileşiğe ait ham data kristalografi’de yaygın olarak kullanılmakta olan en güncel programlar yardımı ile değerlendirilerek bileşiğin yapısı aydınlatıldı. Yapı çözümüne ham datanın ShelxT programında kullanılarak başlandı ve kristalin yapısı çözüldü. Hidrojen atomu haricindeki atomlar yerleştirildikten sonra ShelxL programı ile anizotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomları şeklin geometrisine dayalı olarak yerleştirildi. Yapıda artık pik kalmadığı görüldüğünde yapı çözümü sonuçlandırıldı. Daha sonra yapıdaki hidrojen bağları ve moleküller arası etkileşimler tespit edildi. Deneysel verilerden elde edilen değerler crystal Explorer programı ile yapılan teorik hesaplama sonuçları ile karşılaştırıldı.

Kristal yapı çözümü sonucunda bileşiğin tek kristalinin monoklinik sistemde  $P2_1/c$  uzay grubunda kristal oluşturduğu anlaşıldı. Kristalin birim hücre başına düşen molekül sayısı 4 dür. Birim hücre parametreleri;  $a = 5.5762(5)$ ,  $b = 7.3640(6)$  ve  $c = 10.2718(10)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  olduğu görüldü. Molekülün hacmi  $V = 417.47(7)$  Å<sup>3</sup> olarak hesaplandı. Deneysel çalışma sonucunda, bileşiğin kristal yapısına ait molekülün %30 olasılıklı elipsoidal çizilen şekli Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Yapıdaki N2 atomunun H2a hidrojeni ile O2 atomu arasında molekül içi hidrojen bağı vardır. Hidrazinin herbir azot atomu + yüklü ve buna karşılık sülfatın oksijen atomlarından ikisi “-“ yüklüdür.

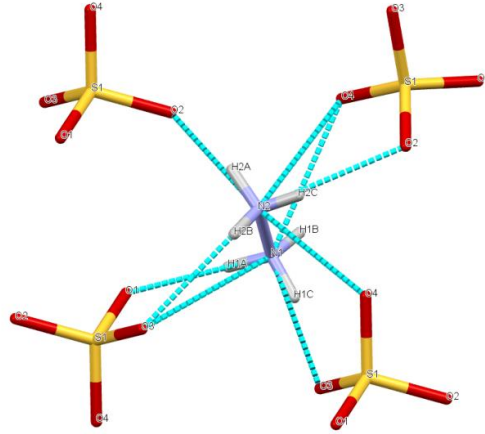
Molekülün paket yapısını oluşturmada ana etken olan 7 adet moleküller arası ve bir adet molekül içi N-H...O hidrojen bağlarına ait sayısal değerler Tablo 1’de görülmektedir. Molekül içi hidrojen bağı Şekil 2’de görüldüğü gibi hidrazin grubuna ait N2 atomunun H2a hidrojeni ile O2 atomu arasındadır. Moleküller arası hidrojen bağlarından ikisi zayıf bağ görülmekte iken diğer 5 tane hidrojen bağı güçlü yapıya sahiptir. Deneysel verilerden elde edilen bu sonuçlar; crystal Explorer 17 yazılımı ile yapılan teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Teorik hesaplama ile elde edilen Hirshfeld yüzey analizi şekillerine bakıldığında aynı hidrojen bağları görülmektedir. Hirshfeld yüzey analizi sonucu elde edilen moleküller arası etkileşimler ve hidrojen bağları Şekil 5 ve Şekil 6’da görülmektedir. Bu moleküller arası hidrojen bağları molekülleri bir araya getirerek katı yapıyı oluşturmada ana etken olmaktadır. Şekil 3’de Mercury programı kullanılarak çizilmiş molekül yapısına ait hidrojen bağları görülmektedir. Tablo 2’de, kristale ait kristalografik değerler ve kırınım metreye ait bilgiler görülmektedir.

Tablo 1:  $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  molekülünün hidrojen bağlarının geometrik değerleri (Å, °)

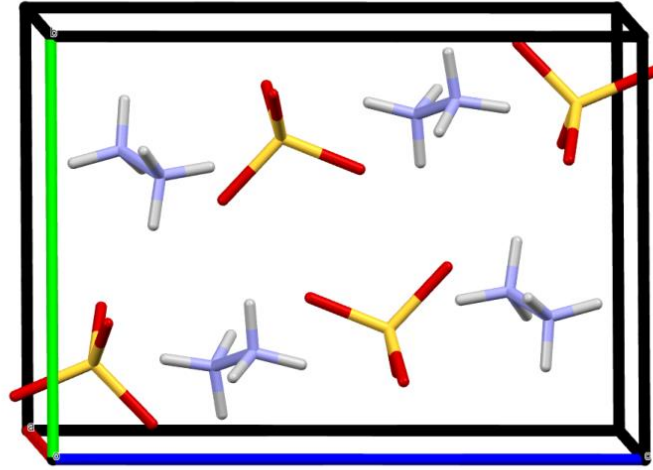
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1A\cdots O1^i$	0.86	1.92	2.773 (2)	171
$N1-H1B\cdots O4^{ii}$	0.86	2.46	3.057 (2)	127
$N1-H1B\cdots O3^{iii}$	0.86	2.16	2.803 (2)	132
$N2-H2A\cdots O2$	0.86	1.90	2.701 (2)	154
$N2-H2B\cdots O4^{iv}$	0.86	2.07	2.761 (2)	137
$N2-H2B\cdots O3^i$	0.86	2.34	2.946 (2)	128
$N2-H2C\cdots O2^{ii}$	0.78 (3)	2.07 (3)	2.826 (2)	164 (3)
$N1-H1C\cdots O3^v$	0.87 (4)	1.89 (4)	2.735 (2)	163 (3)



Symmetry codes: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $-x, y+1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x, y+1, z$ .



Şekil 3:  $H_6N_2O_4S$  bileşiğinin moleküller arasıhidrojen bağları



Şekil 4.  $H_6N_2O_4S$  kristalinin birim hücresi ve istiflenme yapısı

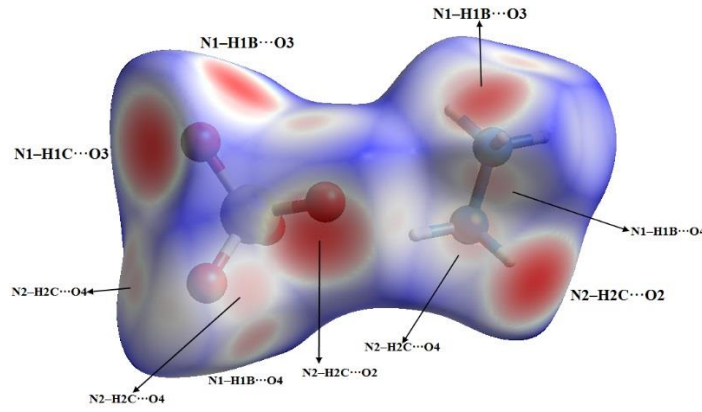
Şekil 5’de kristalin birim hücre içinde istiflenme yapısının b eksenine boyunca görünümü verildi. Molekülleri biraraya getirerek katı yapıyı oluşturan ana etken hidrojen bağlarıdır.

Tablo 1: Bileşiğin kristalografik değerleri ve deneysel veriler

Crystal Data	
Kimyasal formül	$(NH_6)(SO_4)$
Ortam sıcaklığı (K)	296
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
Birim hücre parametreleri(Å)	$a = 5.5762 (5), b = 7.3640 (6), c = 10.2718 (10)$
Hacim, V (Å <sup>3</sup> )	417.47 (7)
Z	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.68
Hesaplanan yoğunluk (Mg/m <sup>3</sup> )	1.301
Data collection	

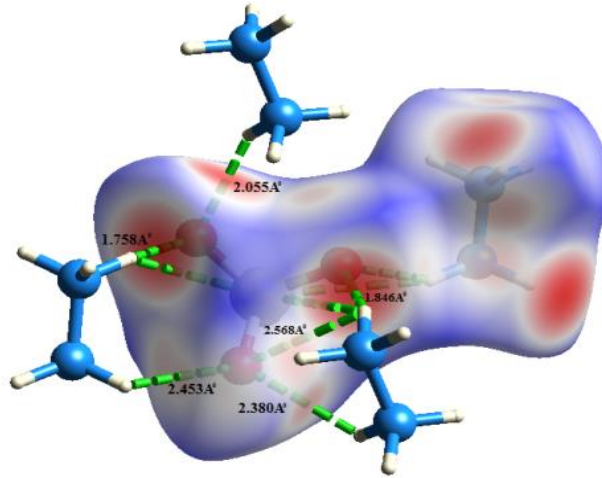


Kırınım metre	STOE IPDS 2
Dalgaboyu (Å)	0.71073
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$ (°)	$2.1 \leq \theta \leq 26.0$
$h_{\min}, h_{\max}, k_{\min}, k_{\max}, l_{\min}, l_{\max}$	-24, 24, -8, 8, -21, 24
Measurement method	$\omega$ scan
Ölçülen yansıma sayısı	2859
Bağımsız yansıma sayısı	822
Gözlenen yansıma [ $I > 2\sigma(I)$ ]	778
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
$R_{\text{int}}$	0.031
<b>Refinement</b>	
Arıtım metodu	SHELXL
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.027
wR(F <sup>2</sup> )	0.071
Goof = S	1.19
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0.33, 0.37



Şekil 5. (NH<sub>6</sub>)(SO<sub>4</sub>), bileşiğinin hidrojen bağı yapma olasılığının olduğu atomlar bölgesi kırmızı renkli olan bölgelerdir.

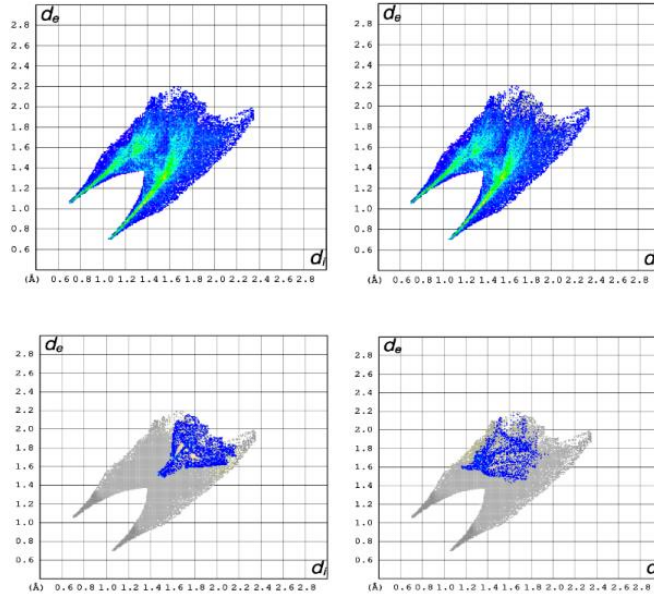
Şekil 5’ de Crystal Explorer 17 programı kullanılarak yapılan teorik hesaplama sonucunda hidrojen bağları yaparak molekülleri bir araya getirip paket yapıyı oluşturan atomların yakınındaki yüzeyler kırmızı renkle boyanmıştır. Bu bölgedeki kırmızı rengin koyuluğu ve büyüklüğü hidrojen bağının oluşma olasılığı ve bağın kuvvetli olması ile orantılıdır.



Şekil 6. Crystal Explorer 3.1 programı ile çizilmiş (NH<sub>6</sub>)(SO<sub>4</sub>) bileşiğinin paket yapısını oluşturan hidrojen bağları



Şekil 6’de molekülün yapmış olduğu hidrojen bağlarının molekülü birbirine bağlama noktaları görülmektedir. Şekil 7’de Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen parmak izi şekllinden görüldüğü gibi molekülleri birarada tutan etkileşim oranları: H···O/O···H 91.8%, O···O 4.4%, H···H 3.8% görülmektedir.



Şekil 7. Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen parmak izi şekli ve molekülleri biraraya getirmede rol oynayan etkileşim oranları: H···O/O···H 91.8%, O···O 4.4%, H···H 3.8%

#### 4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışma sonucunda, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>CdN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, bileşiğinin tek kristal verileri Tek Kristal X-ışınları Kırınımtesi ile deneysel olarak toplanıp geliştirilmiş en güncel kristalografî programları kullanılarak kristal yapısı hakkında; deneysel verileri kullanarak elde edilebilecek hesaplamalar yapıp kristalin yapısı aydınlatıldı. Molekülün üç boyutlu yapısını gösterir şekiller çizildi. Molekülün istiflenme yapısını oluşturan etkileşimler tespit edilip şekil ile gösterildi. Hirshfeld yüzey analizi yapıldı. Yüzey analizi ile molekülleri biraraya getiren etkileşimler ve oranları hesaplandı. Mevcut hidrojen bağlarının varlığı teorik hesaplamalar ile teyit edildi. Elde edilen kristalografik değerler literatürle uyum içinde olduğu görüldü.

#### 5. Kaynakça

- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. *ORTEP*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341, 2009.
- Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854, 2012.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J., *J. Appl. Cryst.* **39**, 453-457, 2006.
- Martin T., Fleissner J. Milius W. Ve Breu J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 643, 2019–2023, 2017.
- Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71, 3-8, 2015a.
- Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 3-8, 2015b.
- Spackman, M. A., ve Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *Cryst. Eng. Comm*, **11**, 19-32, 2009.
- Stoe ve Cie *Program name(s)*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
- Turner, M., McKinnon, J., Wolff, S., Grimwood, D., Spackman, P., Jayatilaka, D., ve Spackman, M. *CrystalExplorer17*. University of Western Australia, 2017.





## X-RAY DIFFRACTION CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF COMPOUND 3,3'-BIS(2-ETHOXYPHENYL)-4-METHYL-2'-THIOXO-[2,5'- BITHIAZOLIDIN]-4'-ONE

Nouridine Boukabcha<sup>1\*</sup>, Necmi Dege<sup>2</sup>, Cem Cüneyt Ersanlı<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Abdelhamid Ibn Badis, Laboratory of Technology and Solid Properties, Mostaganem, Algeria

n.boukabcha@gmail.com

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs University, Department of Physics, Samsun, Turkey

necmid@omu.edu.tr

<sup>3</sup>Sinop University, Department of Physics, Sinop, Turkey

ccersanli@sinop.edu.tr

\* Corresponding author

### Abstract

The molecular and crystal structure of 3,3'-bis(2-ethoxyphenyl)-4-methyl-2'-thioxo-[2,5'-bithiazolidin]-4'-one, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, (**I**), has been determined by X-ray single crystal diffraction technique. The title molecule crystallizes in the monoclinic, space group P2<sub>1</sub>/c with unit cell dimensions a = 11.3355(10), b = 13.0701(9), c = 16.4532(15), β = 106.366(7)°, V = 2338.9(3)Å<sup>3</sup>, Z = 4, R<sub>1</sub> = 0.0846 and wR<sub>2</sub> = 0.1138. The crystal structure of 3,3'-bis(2-ethoxyphenyl)-4-methyl-2'-thioxo-[2,5'-bithiazolidin]-4'-one is stabilized by C-H...π, C-H...O interactions. The crystal structure is further stabilized by C-H...O and weak C-H...π interactions, supporting a three-dimensional architecture.

**Keywords:** Thiazolidin, X-ray, C-H...π and C-H...O interactions

### 1. Introduction

Thiourea and its derivatives are an important group of organic compounds because of their diverse application in fields such as medicine, agriculture, coordination, and analytical chemistry [1-2]. The complexes with thiourea derivatives expressing biological activity have been successfully screened for various biological actions such as antibacterial, antifungal, anticancer, antioxidant, antiinflammatory, antimalarial, antiviral activity, as anti-HIV agents and also as catalysts [1] Thiazolidinones are nitrogen- and sulfur-containing five-membered heterocycles possessing a carbonyl group. Their derivatives with an exocyclic C=C double bond are frequently endowed with an array of biological activities, such as antibacterial, antiparasitic, antidiabetic, anticancer, antiinflammatory, antiviral, and anti- and pro-oxidant effects [3].

### 2. Materials and Methods

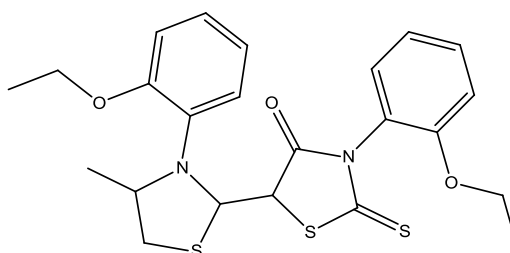


Figure 1: Chemical scheme of the title compound

#### 2.1. X-ray Diffraction Analysis

A suitable sample was selected for the single crystal X-ray study. All diffraction measurements were performed at room temperature (296 K) using graphite monochromated MoK $\alpha$  radiation and an STOE IPDS II diffractometer. Reflections were collected in the rotation mode and cell parameters were determined by using X-AREA software [4] Absorption correction was achieved by the integration method via X-RED32 software [4]. The structure was solved by direct methods using SHELXS-97 [5]. The refinement was carried out by fullmatrix least-squares method using SHELXL-97 on the positional and anisotropic temperature parameters of the non-hydrogen atoms, or equivalently corresponding to 283 crystallographic parameters [5]. Crystal data, data collection and



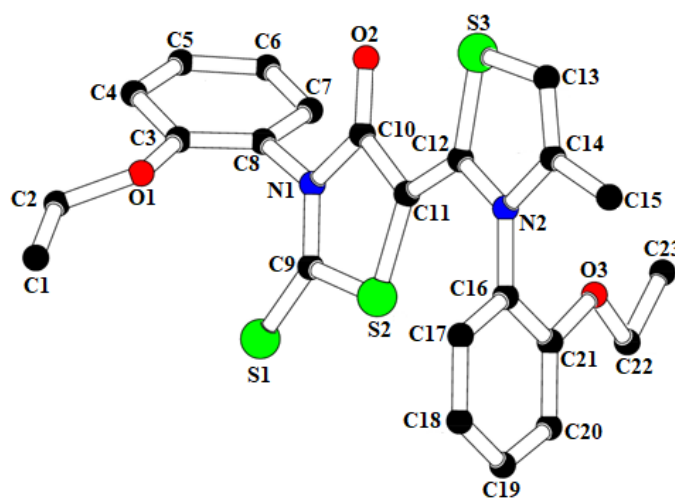
structure refinement details are summarized in Table 1. The hydrogen atoms were placed in calculated positions with C-H = 0.93-0.97 Å and refined using a riding model with fixed isotropic displacement parameters:  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$  for the methyl group and  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$  for the remaining H atoms. The following procedures were implemented in our analysis: program used for molecular graphics were as follow: MERCURY programs [6]; supramolecular analyses: PLATON [7]; software used to prepare material for publication: WinGX [8].

**Table 1: Crystal data and structure refinement parameters for compound**

Crystal data	(I)
Empirical formula	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	470.61
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> (Å)	11.3355(10)
<i>b</i> (Å)	13.0701(9)
<i>c</i> (Å)	16.4532(15)
$\beta$ (°)	106.366(7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2338.9(3)
<i>Z</i>	4
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1.336
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.344
$\theta$ range (°)	1.9-25.0
Measured refls.	15012
Independent refls.	4127
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.026
<i>S</i>	0.815
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0846 / 0.1138
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.249 / -0.239

### 3. Results and Discussion

The molecular structure of the compound are shown in Figure 2 and selected geometric parameters Table 2. The thiazolidine ring adopts its expected planar conformation with a maximum deviation of 0.0279(4) Å for C11.



**Figure 2: The molecular structure of the compound**



The dihedral angles between the thiazolidine (A: C9/N1/C10-C11/S2 and B: C12/S3/C13-C14/N2) and phenyl (C: C3-C8 and D: C16-C21) rings are [A/B: 2.11 (34)°, [A/C: 71.14 (42)°, [A/D: 75.33 (39)°, [B/C: 73.11 (43)°, [B/D: 75.05 (37)°] and [C/D: 68.90 (48)°] in (I).

**Table 2: Selected geometric parameters for compound (I) (Å, °)**

Bond lengths (Å)					
S2-C11	1.729(12)	S3-C12	1.722(12)	N1-C8	1.503(15)
S2-C9	1.791(11)	S3-C13	1.795(12)	N2-C16	1.395(13)
S1-C9	1.629(11)	O2-C10	1.202(13)	N2-C14	1.361(15)
O1-C3	1.331(14)	O1-C2	1.422(12)	N2-C12	1.425(13)
O3-C21	1.392(17)	O3-C22	1.450(14)	N1-C10	1.426(13)
N1-C9	1.311(13)	C15-C14	1.518(16)	C1-C2	1.471(17)
Bond angles (°)					
C11-S2-C9	93.3(6)	C3-O1-C2	120.5(11)	C14-C13-S3	110.6(11)
C12-S3-C13	89.5(7)	C21 O3-C22	115.8(11)	C10-C11-S2	110.8(9)
C9-N1-C10	121.9(11)	C9-N1-C8	118.6(10)	C11-C12-S3	126.3(10)
C10-N1-C8	119.5(11)	C14-N2-C16	125.4(11)	O1-C3-C8	118.8(15)
C14-N2-C12	110.6(11)	C16-N2-C12	123.7(10)	O3-C22-C23	102.3(12)
C21-C16-N2	122.0(15)	N2-C16-C17	116.2(14)	N2-C14-C15	119.9(13)
C16-C21-O3	115.3(15)	C20-C21-O3	121.9(15)	C12-C11-S2	132.9(10)
O2-C10-N1	125.0(13)	O2-C10-C11	128.3(11)	C11-C12-N2	122.7(11)
N1-C10-C11	106.7(12)	C7-C8-N1	114.7(13)	N2-C12-S3	110.8(8)
C3-C8-N1	119.0(14)	N1-C9-S1	132.8(9)	O1-C3-C4	124.4(13)
N1-C9-S2	107.3(8)	S1-C9-S2	119.9(8)	C13-C14-N2	118.2(14)
O1-C2-C1	111.5(12)	C13-C14-C15	121.8(14)	C7-C8-C3	126.2(15)
Torsion angles (°)					
C14-N2-C16-C21	-98.7(16)	C12-N2-C16-C21	75.2(16)	C14-N2-C16-C17	76.5(16)
C12-N2-C16-C17	-109.5(13)	N2-C16-C21-C20	-178.1(11)	N2-C16-C21-O3	-1.3(17)
C17-C16-C21-O3	-176.4(11)	C22-O3-C21-C16	-166.8(11)	C22- O3-C21-C20	10.0(17)
C9-N1-C10-O2	-179.3(13)	C8-N1-C10-O2	3.3(18)	C9 N1-C10 C11	1.0(14)
C8-N1-C10-C11	176.4(11)	C6-C7-C8-N1	-178.6(11)	C9-N1-C8-C7	-106.2(14)
C10-N1-C8-C7	71.3(14)	C9-N1-C8-C3	72.2(15)	C10-N1-C8-C3	-110.3(13)
C10-N1-C9-S1	179.5(9)	C8-N1-C9-S1	-3.1(19)	C10-N1-C9-S2	1.3(13)
C8-N1-C9-S2	178.7(9)	C11-S2-C9-N1	-2.5(9)	C11-S2-C9-S1	179.0(8)
C12-S3-C13-C14	1.7(12)	O2-C10-C11-C12	-2(2)	O2-C10-C11-S2	177.4(11)
N1-C10-C11-S2	-2.8(12)	S2-C11-C12-N2	-1.3(18)	S2-C11-C12-S3	-175.8(8)
C14-N2-C12-S3	-3.3(12)	C16-N2-C12-S3	-178.0(10)	C13-S3-C12-N2	1.0(9)
N1-C8-C3-O1	2.0(18)	S3-C13-C14-N2	-4.2(18)	S3-C13-C14-C15	178.3(10)
C16-N2-C14-C13	179.6(15)	C12-N2-C14-C15	-177.4(11)	C3-O1-C2-C1	165.0(13)

The C9-N1 and C9-S2 bond lengths are 1.311(13) Å and 1.791(11) Å, respectively, for structure (I). The N1-C9-S2 bond angle is found to be 107.3(8) in structure (I). Final atomic coordinates and equivalent isotropic thermal displacement parameters for non-hydrogen atoms are given in Table 3.

**Table 3: Fractional atomic coordinates and  $U_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) for non-H atoms**

Atom	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}^*$
S1	0.1521(3)	0.1391(3)	0.3448(3)	0.0909(12)
S2	0.3852(3)	0.2229(2)	0.4549(2)	0.0758(11)
S3	0.6137(3)	0.4889(2)	0.4267(2)	0.0749(11)
O1	0.0455(7)	0.3767(6)	0.3023(6)	0.080(3)
O2	0.3989(7)	0.4456(7)	0.3075(5)	0.080(3)
O3	0.6939(8)	0.1651(7)	0.4903(7)	0.089(3)
N1	0.2757(8)	0.3053(7)	0.3161(7)	0.059(3)
N2	0.6426(8)	0.3490(8)	0.5426(7)	0.067(3)
C1	-0.0827(12)	0.3671(14)	0.3952(10)	0.139(7)
C2	-0.0778(11)	0.3719(12)	0.3069(10)	0.106(5)
C3	0.0713(13)	0.3587(10)	0.2295(11)	0.081(4)
C4	-0.0122(12)	0.3811(11)	0.1455(10)	0.089(5)
C5	0.0277(15)	0.3591(12)	0.0775(9)	0.102(5)
C6	0.1433(16)	0.3225(12)	0.0832(11)	0.113(6)
C7	0.2244(11)	0.3035(10)	0.1649(11)	0.081(4)



C8	0.1840(13)	0.3249(10)	0.2317(10)	0.077(4)
C9	0.2596(10)	0.2256(9)	0.3602(8)	0.070(4)
C10	0.3797(10)	0.3710(11)	0.3445(8)	0.062(3)
C11	0.4555(10)	0.3286(9)	0.4256(9)	0.071(4)
C12	0.5624(11)	0.3786(8)	0.4627(8)	0.063(3)
C13	0.7433(10)	0.4904(12)	0.5194(9)	0.088(4)
C14	0.7411(13)	0.4130(11)	0.5659(10)	0.081(5)
C15	0.8419(10)	0.3934(9)	0.6474(8)	0.092(4)
C16	0.6263(11)	0.2609(10)	0.5861(9)	0.066(4)
C17	0.5893(11)	0.2764(12)	0.6617(9)	0.085(4)
C18	0.5713(11)	0.1909(14)	0.7021(9)	0.092(5)
C19	0.5939(12)	0.0973(11)	0.6743(11)	0.085(5)
C20	0.6339(12)	0.0816(11)	0.6021(11)	0.092(5)
C21	0.6523(11)	0.1678(10)	0.5622(12)	0.082(5)
C22	0.6963(12)	0.0650(11)	0.4529(9)	0.089(4)
C23	0.7317(14)	0.0903(12)	0.3729(10)	0.141(7)

In the crystal, C-H...O and C-H... $\pi$  interactions stabilize the molecular packing, forming a three-dimensional network, Figure 3 and Table 4.

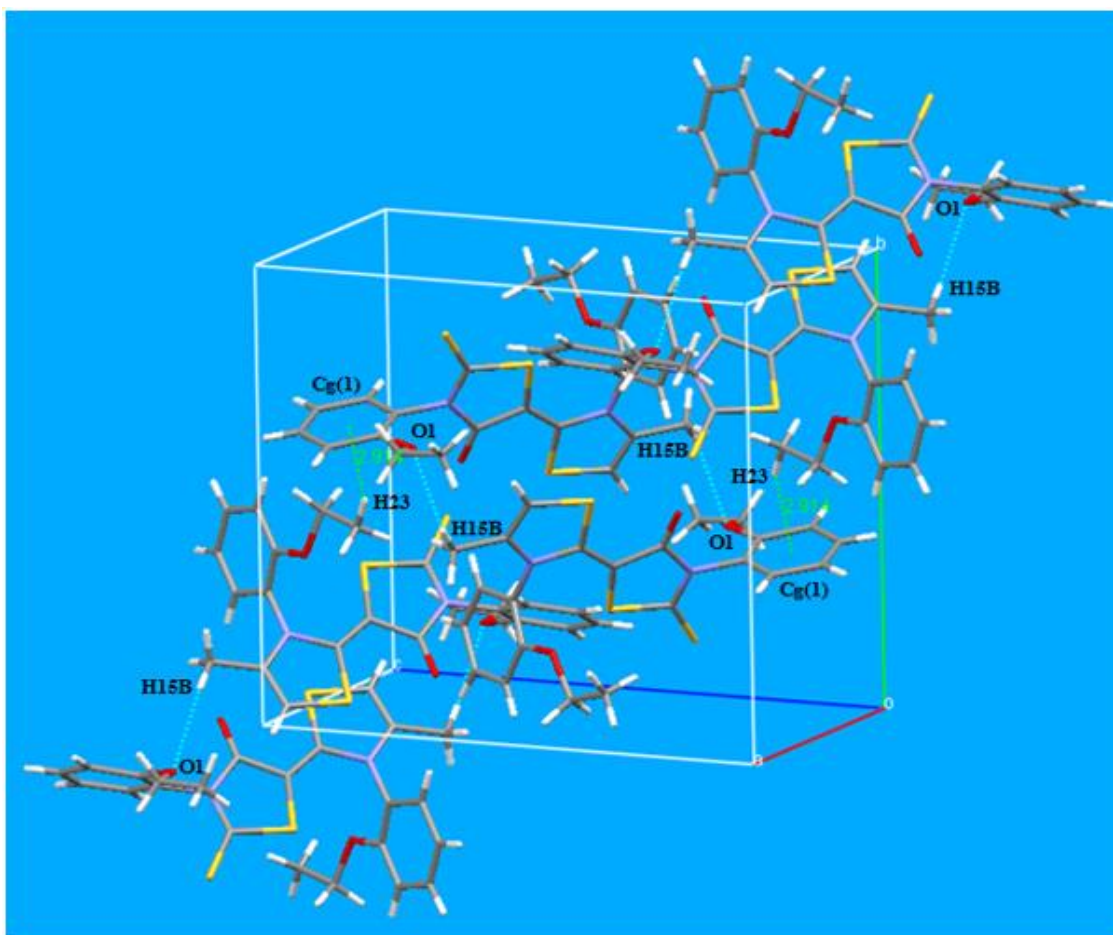


Figure 3: The molecular packing of the title compound

Table 4: Hydrogen-bonds and C-H... $\pi$  interaction parameters for compound (I) (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C15-H15B...O1 <sup>i</sup>	0.96	2.51	3.279 (14)	137
C23-H23...Cg(1) <sup>ii</sup>	0.93	2.914	3.825 (17)	158.80



**Symmetry codes:** (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ , Cg(1) is the centroid of the C3-C8 ring.

#### 4. References

- [1] Saeed, S., Rashid, N., Jones, P.G., Ali, M. & Hussain, R. (2010). *Eur. J. Med. Chem.* 45, 1323-1331.
- [2] Saeed, A., Flörke, U. & Erben, M.F. (2014). *J. Sulfur Chem.* 35, 318-355.
- [3] Kaminsky, D., Kryshchshyn, A. & Lesyk, R. (2017). *Eur. J. Med. Chem.* 140, 542-594.
- [4] Stoe & Cie. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04). 2002, Darmstadt, Germany.
- [5] Sheldrick, G. M. SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement. 1997, University of Göttingen, Germany.
- [6] Macrae, C.F., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G.P., Taylor, R., Towler, M., J. van de Streek, (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457.
- [7] Spek, A.L. (2001). Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 20.
- [8] Farrugia, L.J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.



## EL TERCİHİ

Osman Serhat Tokgöz<sup>1</sup>, Ali Ulvi Uca<sup>1</sup>, Mustafa Altaş<sup>1\*</sup>

*Necmettin Erbakan University, Meram Medical Faculty, Neurology department, Konya, Turkey.*

*osmanserhattokgoz@gmail.com, aulviuca@hotmail.com, drmustafaaltas@gmail.com*

*\*Sorumlu yazar*

### Özet

Sıklıkla bebeklikte görülen bimanual in-phase hareket santral sinir sistemi maturasyonu ile hayatın ilk dekatında kaybolur. El baskınlığı belirginleşir ve karşı elin baskılanması amacıyla interhemisferik inhibisyon devreye girer. Ancak in-phase hareketler günlük hayatımızda sıklıkla kullanılmaktadır.

Çalışmaya sağ el dominansı olan 30 öğrenci dahil edildi. Bir tahta düzlem üzerine yerleştirilmiş iki adet vida düzeneği sıkma veya gevşetme emrini yapabilmek amacıyla dizayn edildi.

Test 1: Her iki el ile aynı anda vidaları sıkması istendi

Test 2: Yalnızca sol eli ile vidayı sıkması istendi.

Cinsiyetler arası oranların karşılaştırılmasında Fisher's exact test kullanıldı.  $P < 0.05$  anlamlı kabul edildi.

Test 1: Bimanual vida sıkma testinde kadınlarda sol el %78.6 (11 kişi) oranında gönüllü doğru antiphase (paralel) hareket yerine mirror simetrik hareket yapmış ve sol el istemeden vidayı gevşetmiştir. Bu oran erkeklerde %37.5 (6 kişi) idi. Kadınlarda hata oranı daha yüksekti (kikare:0.021, p: 0.033).

Test 2: Unimanuel sol el vida sıkma testinde antiphase hareket yerine mirror simetrik hareket kadınlarda %50 (7 kişi), erkeklerde %31.3 (5 kişi) oranında idi. Sol el bu nedenle vidayı sıkma yerine gevşetme hareketi yaptı. İki grup arası fark bu test için bulunmadı (kikare: 0.295, p:0.457).

Yapılan testlerde kadın cinsiyetinde hatanın nisbeten daha yüksek olması erkek cinsiyetinin bu alet kullanımını önceden bilmesi ve bu nedenle anti-phase hareketi yapabilmesinden kaynaklanmaktadır. Yapılan sol el hatalarının nedeninin nondominant elin propriozeptif bilgilerinin hareketin gerçek yörüngesi ile uyumlu olan vizomotor bilgilerle olan çelişmesi olabileceği literatür eşliğinde tartışılmıştır.

### Anahtar Kelimeler:

#### 1. Giriş

Ayna simetrik hareketler (in-phase) vücudun bir tarafındaki istemli hareketlere eşlik eden vücudun diğer tarafındaki homolog kaslarda istemsiz hareketler olarak tarif edilir. Sıklıkla küçük sağlıklı bebeklerde görülür ve santral sinir sistemi maturasyonu ile hayatın ilk dekatında kaybolur. Aynı süreç içerisinde el baskınlığı belirginleşen bireyde dominant el kavramı gelişir. Dominant el ile yapacağı günlük aktiviteler için karşı eli baskılamak amacıyla interhemisferik inhibisyon (IHI) mekanizması devreye girer. IHI karşı hemisferin istenmeyen aktivitesini suprese ederek hemisferik dominansı idame ettirmeye yarayan fizyolojik bir fenomendir (1). El tercihi ise yazı yazmak, resim yapmak, çatal ve bıçak kullanmak gibi çeşitli el işlerini yapmak için sağ ya da sol elin tercih edilmesi olarak tanımlanır.

Bu çalışmada sağ eli gönüllülerde her iki el ile yapılan hareketin gerçek yörüngesi ile olan uyumu veya uyumsuzluğunu literatür eşliğinde tartışmak amaçlanmıştır.

#### 2. Gereç ve Yöntemler

Çalışmaya sağ el dominansı olan 30 öğrenci dahil edildi. Katılımcılara sağ el dominansinin derecesini tespit etmek için "Edinburg hand dominance test" uygulandı (2). Katılımcılardan bilgilendirilmiş onam formu alındı. Çalışma izni fakültemiz yerel etik kurulundan alındı. Bu çalışma Helsinki deklarasyonu ile uyumlu olarak yapıldı.

#### 3. Dizayn

Bir tahta düzlem üzerine yerleştirilmiş iki adet vidanın sıkılması veya gevşetilmesi üzerine planlanmış bir düzenek hazırlandı (Resim 1).

Test 1: her iki el ile aynı anda vidaları sıkması istendi

Test 2: yalnızca sol eli ile vidayı sıkması istendi.



#### 4. İstatistiksel analiz

SPSS 15 paket program kullanıldı. İki grup arası oranların karşılaştırılmasında Fisher's exact test kullanıldı.  $P < 0.05$  anlamlı kabul edildi.

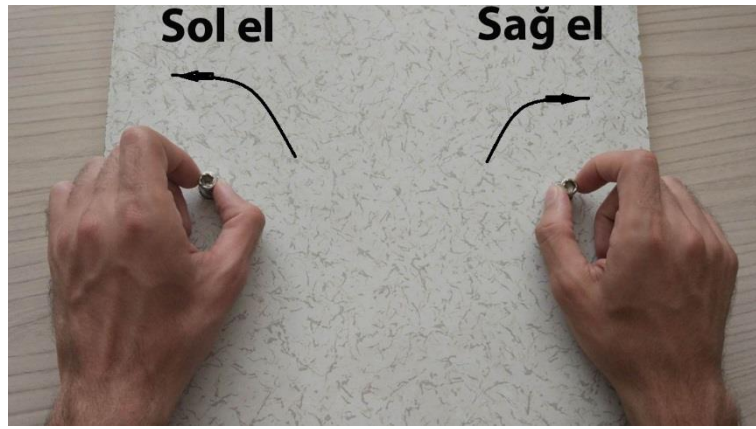
#### 5. Sonuçlar

Çalışmaya sağ eli 30 öğrenci (14 kadın 16 erkek) dahil edildi. Yaş ortalamaları  $19.37 \pm 1.19$  idi. Edinburg el dominansı skalası  $96.67 \pm 4.79$  idi ve cinsiyetler arası dominansı açısından anlamlı bir fark yoktu ( $z: -0.254$ ,  $p: 0.799$ ).

Daha önceden bilmedikleri bir düzenek ile verilen motor emirleri yerine getirmeleri istendi.

Test 1: Bimanual vida sıkma testinde kadınlarda sol el %78.6 (11 kişi) oranında gönüllü doğru antiphase (paralel) hareket yerine ayna simetrik hareket yapmış ve sol el istemeden vidayı gevşetmiştir. Bu oran erkeklerde %37.5 (6 kişi) idi. Kadınlarda hata oranı daha yüksekti (kikare:0.021,  $p: 0.033$ ).

Test 2: Unimanuel sol el vida sıkma testinde her iki elin aynı yönde hareketi yerine hata ile yapılan ayna simetrik hareket kadınlarda %50 (7 kişi), erkeklerde %31.3 (5 kişi) oranında idi. Sol el bu nedenle vidayı sıkma yerine gevşetme hareketi yaptı. İki grup arası fark bu test için bulunmadı (kikare: 0.295,  $p: 0.457$ ).



**Resim 1: Mid-sagittal planda düzlemde ayna simetrik hareket ile sağ eli taklit eden bir sol elin hareketin ters olarak saat yönünün tersinde hareket etmesi.**

#### 6. Tartışma

Yeni doğan döneminden itibaren ortaya çıkan primitif refleks hareketler (moro refleksi gibi) in-phase (ayna simetrik hareket) hareket karakterindedir. Bebek hareketlerinde tek ekstremitelerini kullanamaz ve bimanuel hareketler mid-sagittal bir axis etrafında ayna hareket zıtlığında oluşur.

In phase hareketlerin daha keskin ve stabil bir hareket olduğu iyi bilinmektedir ve daha az dikkat gerektirir (3, 4). Özellikle suplemer motor alanın (SMA) kompleks simetrik ve asimetric hareketlerin kontrolünde önemli bir merkez olduğu yönünde kuvvetli bulgular bulunmaktadır ve iki primer motor alan arasındaki interhemisferik seknkonizasyonu düzenlemede önemli bir role sahiptir(4).

Serebral maturasyonla gelişmeye başlaması ile birlikte bebek çevresel ve genetik sebepler çerçevesinde otomatik subkortikal inphase hareketlerden kurtulup tek eli kullanmak amacıyla el tercihi yapar. Bu el tercihi ile karşı elin nondominant hale gelmesi ve baskılanması ihtiyacı doğurur. Bu baskılanmada interhemisferik inhibisyon ile karşı hemisferin baskılanmasına dayanır(5). Özellikle korpus kallozum agenezi gibi yapısal hasarlarda istemsiz bimanual ayna hareketler literatürde yerini almıştır. Bu ise istemsiz olarak ortaya çıktığı zaman bir kaos ortamı oluştururken bimanual alet kullanımında otomatik ve stabil net bir harekettir (bimanual piyano çalmak gibi) (3, 6).

Doğuştan itibaren yapılan bimanuel ayna hareketleri yerini baskın el lehine gelişen nöroplastisiteye bırakmaktadır. Böylece dominant hemisfer hareketin başlatılmasında sürdürülmesinde ve bimanual kontrolünde baskın merkez konumuna geçmektedir (7).

Hareketin fizyolojisinde hareketler lineer ve yörüngesel hareketler şeklinde tanımlanabilir.

In-phase hareketlerde de mid-sagittal düzlemde birbirine yaklaşan ve uzaklaşan tarzda bir ayna simetrik hareket oluşur.

Dominant elini sağ el olarak seçen bir bebek ilk önce hayatında ilk defa gördüğü bu hareketleri izler ve mid-sagittal düzlemde orta hatta yaklaşan ve uzaklaşan yörüngesel hareketi görür. Bu hareket örneğin küçük "a" harfi için saat yönünün tersi şeklinde harekette tamamlanan bir harftir. Görsel olarak öğrendiği bu hareketin yörüngesini kendisi için dominant el olarak tercih ettiği sağ ele öğretmek için çaba içerisine girer bu çabalar sonucunda sağ elinin proprioseptif duyuları aynen görsel olarak öğrendiği saat yönünün tersi hareket şeklinde bir hareket ile dominant hemisfer ve periferik uzantılarına kaydeder. Böylece bebek proprioseptif ve vizüel



bilgilerinin de doğrulaması ile a harfini kolaylıkla yazabilir. Bebek artık bakmadan da a harfini bu yörüngeyi takip ederek kolayca yazar (8).

Ancak baskılanan bu in-phase hareketler bebeğin otomatik hareketlerinde ve doğasında halen mevcuttur ve bu öğrenilen a harfinin yörüngesini ayna zıtlığında yani saat yönünde bir yörünge ile karşı hemisfere kaydeder. Bu kayıt korpus kallozum sayesinde bilateral el koordinasyonu için gerekli bilgilerin interhemisferik transferi ile olur (7).

Bebeğin veya insanın nondominant elinde olan bu ayna simetrik proprioseptif bilginin vizüel bilgiler ile uyuşmadığı ve bir çelişkiye neden olduğu için sol el göz uyumu bozulur. Böylece sol elde bir beceriksizlik hali (yörünge çelişkisi nedeniyle) ortaya çıkar (9,10). Bu beceriksizlik nedeniyle sol el bu tür hareketlerin yapılmasında (yazı yazmak, resim yapmak, çatal ve bıçak kullanmak gibi) geri plana çekilir. Bu açıdan kullanılmayan serebral bölge dominant hemisferin aynı homolog bölgesine nazaran daha hipoaktif kalır. İlk 10 yıl içerisinde serebral maturasyon tamamlanması ile el tercihi tam olarak oturmuş olur. Posterior pariyetal korteks hareket için vizüel hedeflerin spasyal lokalizasyonu için kod oluşturur. Özellikle PPC nin uzayda hareketin planlanması ile ilgili bilgilerin kodladığı ve vizomotor transformasyonu bütünleştirdiği düşünülmektedir (7,11).

Literatür çoğunluğuna göre; sol hemisfer özellikle sağ el ve bimanuel hareketler ile güçlü bağlantılıdır halbuki sağ hemisfer çoğunlukla sol el hareketleri ile ilişkilidir. Yine gözlenmiştir ki kompleksite ve praksis gibi bazı hareket ilişkili faktörler primer olarak sol hemisfer tarafından sağlanmaktadır. Aksine sağ hemisfer çeşitli spasyal fonksiyonlarda (izleme gibi) belirgin olarak tutulur (11).

Bunun dışında bazı görüşlerde; kişi sadece sol eline farklı yörüngelerde yeni farklı bilgilerde vizüel ve proprioseptif uyum esası altında farklı bilgiler öğretebilir (piyano çalmak gibi). Böylece hem soldan sağa hemde sağdan sola yeni öğrenilmiş motor emirin hemen hemen tümünün transfer edilebileceği vetransferin el dominansı ile ilişkili olmadığı ileri sürülmektedir (dinamik dominansi hipotezi) (12,13). Bu görüşe göre hangi el hangi hareket yörüngesini önce öğrendi ise karşı tarafa bilgi aktarabilir.

Bu çalışmada aslında sağ elin öğrendiği vida sıkma becerisinin sol el homolog bölgelerine ayna zıtlığında transfer olduğunu göstermek amaçlanmıştır. Bu vizüel ve proprioseptif çelişkiyi ortadan kaldıracak bimanuel hareket dizaynlarının sol eli daha aktif kullanmak adına önemli olduğunu düşünmekteyiz.

## 7. Referanslar

1. Shin HW, Sohn YH. Interhemispheric transfer of paired associative stimulation-induced plasticity in the human motor cortex. *Neuroreport*. 2011 Mar 9;22(4):166-70.
2. Oldfield RC. The assessment and analysis of handedness: The Edinburgh inventory. *Neuropsychologia*. 1971;9:97–113.
3. Kelso, J. A. (1984). Phase transitions and critical behavior in human bimanual coordination. *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*,246(6).
4. Steyvers M, Etoh S, Sauner D, Levin O, Siebner HR, Swinnen SP, Rothwell JC. High-frequency transcranial magnetic stimulation of the supplementary motor area reduces bimanual coupling during anti-phase but not in-phase movements. *Exp Brain Res*. 2003 Aug;151(3):309-17. (motor öğrenme 11)
5. Ferbert A, Priori A, Rothwell JC. Interhemispheric inhibition of the human motor cortex, *J. Physiol. (London)* 453 (1992) 525–546.)
6. Japikse KC, Negash S, Howard JH Jr, Howard DV. Intermanual transfer of procedural learning after extended practice of probabilistic sequences. *Exp Brain Res* 2003; 148:38–49.
7. Koch G, Ruge D, Cheeran B, et al. TMS activation of interhemispheric pathways between the posterior parietal cortex and the contralateral motor cortex. *J Physiol*. 2009 Sep 1;587(Pt 17):4281-92. doi: 10.1113/jphysiol.2009.174086.
8. Motor öğrenme 15 Vidoni ED, McCarley JS, Edwards JD, Boyd LA. Manual and oculomotor performance develop contemporaneously but independently during continuous tracking. *Exp Brain Res*. 2009 Jun;195(4):611-20. doi: 10.1007/s00221-009-1833-2.
9. Osu R, Morishige K, Miyamoto H, Kawato M. Feedforward impedance control efficiently reduce motor variability. *Neurosci Res*. 2009 Sep;65(1):6-10. doi: 10.1016/j.neures.2009.05.012.
10. Miall RC, Cole J. Evidence for stronger visuo-motor than visuo-proprioceptive conflict during mirror drawing performed by a deafferented subject and control subjects. *Exp Brain Res*. 2007 Jan;176(3):432-9. Epub 2006 Jul 28.
11. Steyvers M, Etoh S, Sauner D, Levin O, Siebner HR, Swinnen SP, Rothwell JC. High-frequency transcranial magnetic stimulation of the supplementary motor area reduces bimanual coupling during anti-phase but not in-phase movements. *Exp Brain Res*. 2003 Aug;151(3):309-17.





12. Andree ME, Maitra KK. Intermanual transfer of a new writing occupation in young adults without disability. *Occup Ther Int.* 2002;9(1):41-56.
13. Sainburg RL. Evidence for a dynamic-dominance hypothesis of handedness. *Exp Brain Res.* 2002 Jan;142(2):241-58.



## DIFFERENT MUSICAL MIRROR TASKS: A RHYTHM AND MELODY PLAYING

Osman Serhat Tokgöz<sup>1</sup>, Mustafa Altaş<sup>1\*</sup>

*Necmettin Erbakan University, Meram Medical Faculty, Neurology department, Konya, Turkey.*

*osmanserhattokgoz@gmail.com , drmustafaaltas@gmail.com*

*\*Sorumlu yazar*

### Abstract

**Aim:** Bimanual mirror symmetrical movement (MSM) is important to motor rehabilitation. Different MSM tasks may help us to understand different rehabilitation approach. The purpose of this study is to compare electrophysiological features of a different MSM (melody playing and rhythm) such as hand movement variability.

**Materials and methods:** We examined the electrophysiological findings of the two groups [bimanual rhythm and bimanual melody playing with different keyboards (standard for the right and reversed for the left hand)] in fifteen right-handed pianists. Reaction time interval (RTI) of bimanual movement on ENMG was examined in both melody playing and rhythm groups.

**Results:** RTI distributions were similar and have oscillatory character in both melody playing and rhythm groups. The median RTI and the mode RTI in both melody playing and rhythm processes were zero (IQR= 0-16 msec, IQR= 0-13 msec, respectively), but there is a significant differences between the two groups (z:-3.174; p:0,002).

**Conclusions:** Melody playing with MSM is as symmetric and easy as rhythm electrophysiologically. Different mirror tasks may cause different brain activations and may be useful for the rehabilitation choose in the different stroke lesions, so that future studies are needed.

**Keywords:** *Mirror movement; Pianist; Motor Control; Interhemispheric interaction.*

### 1. Introduction

In-phase movement (mirror symmetric movement, MSM) is one of the bimanual movements and is known as a more primitive, stable and regular function in many organisms. Relaxed contralateral hand muscles are simply facilitated during voluntary contraction of the ipsilateral homolog muscle. The reaction time interval (RTI) between one side voluntary ENMG activity and its mirrored component (in-phase movement) is in the range of -14 to 14 msec in normal adults (1,2)

Music is also used in motor rehabilitation. Bimanual rhythm is one of the in-phase movement including simple homolog fingers movement. Unlike, bimanual piano playing includes antiphase movement, but it can be modified as in-phase movement. A keyboard modified reversely for left hand and a classic keyboard for right hand, which provide homolog finger tapping in melody playing. Therefore, left hand fingers easily mimic right hand homolog fingers without any left hand education as same as rhythm. (figure1).

We aimed to examine the bimanual movement's behaviors such as hand performance variability according to the two different inphase tasks (melody playing vs rhythm).

### 2. Materials and Methods

#### 2.1. Subjects

This study included 14 (7 female/7 male) volunteer right-handed pianists with an average of seven years (IQR:6-8) of music experience. The mean age of the participants was 21 (range: 18.4-21.2). The participants, who were healthy, were administrated the "Edinburg hand dominance test" to determine right hand preference (3). Approval forms were obtained from the volunteers regarding the procedures as was written informed consent. Endorsement from the local ethical committee at our Faculty of Medicine was received. The study was performed in accordance with the Declaration of Helsinki.

#### 2.2. Design

The volunteer groups have not already played the reverse keyboard for left hand. A simple known melody at a tempo of 60 beats per minute was used. The volunteers were asked to tap the rhythm and the melody playing with two keyboard (a keyboard modified reversely for left hand and a classic keyboard for right hand), which play the same notes with the same fingers in the melody playing (in-phase) (Figure 1. A). Later, volunteers were immediately directed to electromyography (ENMG).

#### 2.3. Electrophysiological Procedure:

ENMG electrodes were fixed to the abductor pollicis brevis (APB) muscles of both hands for only the re-note. The surface electrodes were coated with conductive gel. Prior to attachment of the electrodes, the skin was cleaned with alcohol and rubbed with an abrasive gel. A melody of six notes that did not require wrist movement was chosen, and the hands were placed on the knee in such a way that



the thumb could reach the greatest distance with higher amplitude and the other fingers resting on the knee would make smaller movements with less amplitude to reduce movement artifacts (Figure 1. B). The location for each electrode placement was chosen to maximize the signal-to-noise ratio while avoiding cross talk.

In this way, 5-7 minutes of recording were taken in the course of both bimanual melody playing and tapping (rhythm) to the same melody with the bilateral thumb. For ENMG recording, Micromed, a Brainquick EEG device with 32 channels, was used with notch filtering (1000 Hz Hi-pass, 2 Hz low-pass, 30v/cm amplitude level at 1 second page interval). The reaction time interval (RTI= left hand RT [RT1] – right hand RT [RT2], msec) of both hand movements was measured with the distance measurement program of the device (Figure 1. C). Negative values of RTI indicate that the left hand had an earlier reaction time than the right hand and positive values indicate that the right hand had an earlier reaction time in the study (Figure 2 A and B). A neurologist determined distributions of RTI.

#### 2.4. Statistical analysis for RTI:

RTI numerical data were imported into SPSS 15 package software for descriptive analysis and to design graphics. Due to the nonparametric distribution of RTI values, median and interquartile range (IQR) were determined. The significance level was taken as  $p < 0.05$ .

### 3. Results

All participants were right handed ( $96.7 \pm 4.9$ ) according to the “Edinburg hand dominance test”(3).

#### 3.1. Electromyographic Findings

There was not a difference in Edinburg hand dominance score of all volunteers ( $z: -0.33; p > 0.05$ ).

The median RTI and the mode RTI in both melody playing and rhythm processes were zero (IQR= 0-16 msec, IQR= 0-13 msec, respectively), but there is a significant differences between the two groups ( $z: -3.174; p: 0.002$ ) (figure 2B).

Interestingly, RTI's were in oscillatory character in both groups (figure 2A,B). The more lateralized and more synchronized tapping accumulations were seen in the tapping distribution (Figure 2,3).

### 4. Discussion

We know that interhemispheric interaction may be present at so many levels. This interaction may cause excitatory effect on the other side. So many studies have been conducted on whether this interaction is beneficial to the paretic upper extremity. Bimanual training can modulate the excitability in motor preparation and execution as well as improve upper-limb function in patient populations, the underlying neural mechanisms remain unclear (4):

Possible excitatory pathways for bimanual in-phase training; (5)

1. Collaterals of corticospinal neurons may be one the reasons. Possible excitatory pathway via common inputs to both motor cortices. The impulse may project from one M1 to the opposite M1 area via CC. Decreased interhemispheric inhibition and increased interhemispheric facilitation may be mediated by collaterals of corticospinal neurons, which project to the contralateral hemisphere via CC (5).
2. As the mechanism; signal transmission to opposite site through vermis, which is midline structure such as CC, (inferior center for movement design) may cause bilateral synchronized M1 activity in MSM via CCCL without using CC (6).
3. Uncrossed corticofugal fibers (anterior corticospinal tractus). Intended motor output may facilitate the unintended motor output of the contralateral extremity.
4. Branched bilateral corticomotor neuronal projections may also cause unintended motor output. It may cause obligate mirror movement.

Haslinger et al. (7) reported that cortical and sub-cortical systems are activated in mirror symmetric tapping sequence in both professional pianists and controls.

Antiphase movement is a difficult movement and mostly needs to attention rather than inphase movement. Stroke patients couldn't achieve to move their extremities as voluntarily. On the other hand, sometimes involuntary movement may be seen in the paretic extremities during yawning (8). Therefore, many cortical and subcortical connections may active to compensate for the functional failure of the hemiplegic extremity.

Melody playing with MSM is the complex in-phase task, and may cause to increase bilateral cortical activities. Studies have pointed the importance of increasing the complexity of tasks (9). EEG and TMS works suggests that in-phase bimanual training, but not antiphase, increases M1 excitability (4). When homologous muscles are activated together in stroke patients, cortical activity is enhanced in both hemispheres in undamaged M1 and damaged M1. Transcallosal neural excitatory activity may cause the increased activity in the bilateral M1.

In the literature, It is suggested that the cerebellum, projecting to the counter-dorsal prefrontal cortex, modulates the high cognitive function during the executive process of the contralateral cerebrocerebellar loop (CCCL) movement and modulates the acuity timing of previously learned behavior (10,11).

The spinal networks involved in bilateral coordination are also modulated from higher motor centers.



The electrophysiologic data (RTI) were similar between the two groups; as a result, melody playing with MSM is as stable as rhythm regarding to the RTI's. Interestingly, besides random variability, adjacent tappings had similar RTI and an oscillatory character of RTI's was seen in the two groups of all volunteers (figure2,3). The reason of RTI oscillation may be a motor presentation bimanual thalamic oscillation of RTI of eeg oscillation or artifact. In EEG recordings, alpha oscillation is associated with cortical idling and inattention. In attention situation, alpha oscillation is suppressed (12).

Corpus callosum (CC) is especially used during movements of attention and bimanual learning, and callosal transmission affects the degree of bilateral synchrony (13,14). Questions such as “does the lateralized tapping occur under the cortical control with CC passing time? ”, and “does the synchronized tapping occur under the subcortical control without CC passing time?” or “is it coincidence?” exist. New studies are needed for these questions. On the other hand, these electrophysiologic findings have pointed out that melody playing with msm is easy and can be used as different inphase tasks.

Subcortical structures are the most likely anatomical substrate for the generation of control signals emanating from both hemispheres. Subcortical bilateral interaction is suggested by studies demonstrating that splitbrain patients preserve temporal coordination, and TMS evoked responses from the motor cortex in the ipsilateral arm were facilitated by voluntary contractions of the contralateral hand in subjects with abnormalities of the corpus callosum (15).

## 5. Limitations in this study

Difficulties caused by artifacts in determination of parameters such as motor potential characteristics (16) are present in ENMG, but previous ENMG and trans magnetic stimulation studies are present in literature (17,18).

## 6. Conclusions

To the best of our knowledge, this is the first in-phase motor behavior study that compares melody playing with rhythm; as a result MSM makes possible. Melody playing with MSM is as symmetric and stable as rhythm in terms of RTI due to the nature of MSM.

Oscillation of the reaction time may be investigated to examine bimanual movement mechanisms such as cortical and subcortical control. New studies are needed to examine whether attention effects RTI oscillation.

MSM might provide material for motor behavior studies on melody playing with different techniques.

## 7. References:

1. Kelso JA. Phase transitions and critical behavior in human bimanual coordination. *Am J Physiol.* 1984;246:1000-4.
2. Cincotta M, Ziemann U (2008) Neurophysiology of unimanual motor control and mirror movements. *Clin Neurophysiol* 119;744-762.
3. Oldfield RC (1971). The assessment and analysis of handedness: The Edinburgh inventory. *Neuropsychologia* 9: 97–113.
4. Neva JL, Vesia M, Singh AM, Staines WR. Modulation of left primary motor cortex excitability after bimanual training and intermittent theta burst stimulation to left dorsal premotor cortex. *Behav Brain Res.* 2014;261:289-96.
5. Carson RG. Neural pathways mediating bilateral interactions between the upper limbs. *Brain Research Reviews.* 2005;49:641-662
6. Diedrichsen J, Verstynen T, Lehman SL, Ivry RB. (2005). Cerebellar involvement in anticipating the consequences of self-produced actions during bimanual movements. *J Neurophysiol.* 93: 801-812.)
7. Haslinger B, Erhard P, Altenmüller E, Hennenlotter A, Schwaiger M, Graf von Einsiedel H, Rummeny E, Conrad B, Ceballos-Baumann AO (2004) Reduced recruitment of motor association areas during bimanual coordination in concert pianists. *Hum Brain Mapp* 22:206-215.
8. Nascimento Alves P, de Carvalho M, Reimão S, Castro J, Fonseca AC, Canhão P. Voluntary control of a plegic limb during yawning. *J Neurol.* 2018 Jan 10. doi: 10.1007/s00415-017-8729-z.
9. Mark VW, Taub E, Morris DM. Neuroplasticity and constraint-induced movement therapy. *Eura Medicophys.* 2006 Sep;42(3):269-84.
10. Obayashi S (2004) Possible mechanism for transfer of motor skill learning: implication of the cerebellum. *The Cerebellum* 3:204-211.
11. Diedrichsen J, Gush S. (2009) Reversal of bimanual feedback responses with changes in task goal. *J Neurophysiol* 101: 283-8.
12. VanRullen R, Reddy L, Koch C (2005) Attention-driven discrete sampling of motion perception. *Vision Res* 45:3133-3144.
13. Andres FG, Mima T, Schulman AE, Dichgans J, Hallett M, Gerloff C (2009) Functional coupling of human cortical sensorimotor areas during bimanual skill acquisition. *Brain* 122: 855-870.
14. Eliassen JC, Baynes K, Gazzaniga MS (2000) Anterior and posterior callosal contributions to simultaneous bimanual movements of the hands and fingers. *Brain* 123: 2501-2511.
15. Hazeltine E, Weinstein A, Ivry RB J. Parallel response selection after callosotomy. *Cogn Neurosci.* 2008;20(3):526-40
16. Johanson ME, Radtka SA (2006) Amplitude threshold criteria improve surface electrode specificity during walking and functional movements. *Gait Posture* 24: 429-434.
17. Koch G, Rothwell JC (2009) TMS investigations into the task-dependent functional interplay between human posterior parietal and motor cortex. *Behav Brain Res* 202:147-52.
18. Fling BW, Seidler RD (2012) Task-dependent effects of interhemispheric inhibition on motor control. *Behav Brain Res* 226: 211-217.



## 8. Figure legends

### Figure 1 Recording procedures

A: Two keyboards (the left one modified reversely) B: Hand position for ENMG (2-5 fingers touch on knee) C: ENMG recordings: ENMG1: left hand motor potential (MP) (upper), ENMG2: right hand MP (lower) and temporal analysis (RTI: 15 msec, page extended to 1 second) in one volunteer; appearance of wave forms during recording on the lower left corner.

### Figure 2 Tapping distribution.

x: tapping order (1<sup>st</sup> to 100<sup>th</sup>), y: RTI msec (RTI:0 synchronized tapping, negative values: left hand leading, positive values: right hand leading). A: Rhythm, B: Melody playing.

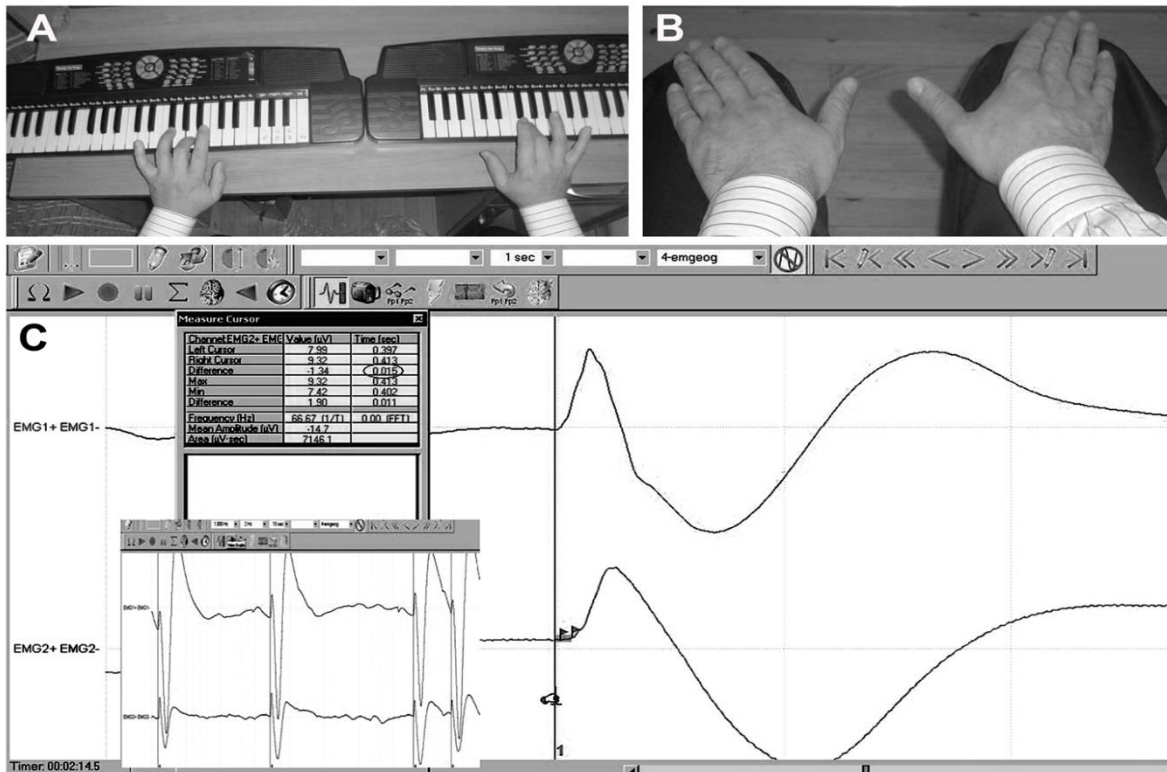


Figure 1:



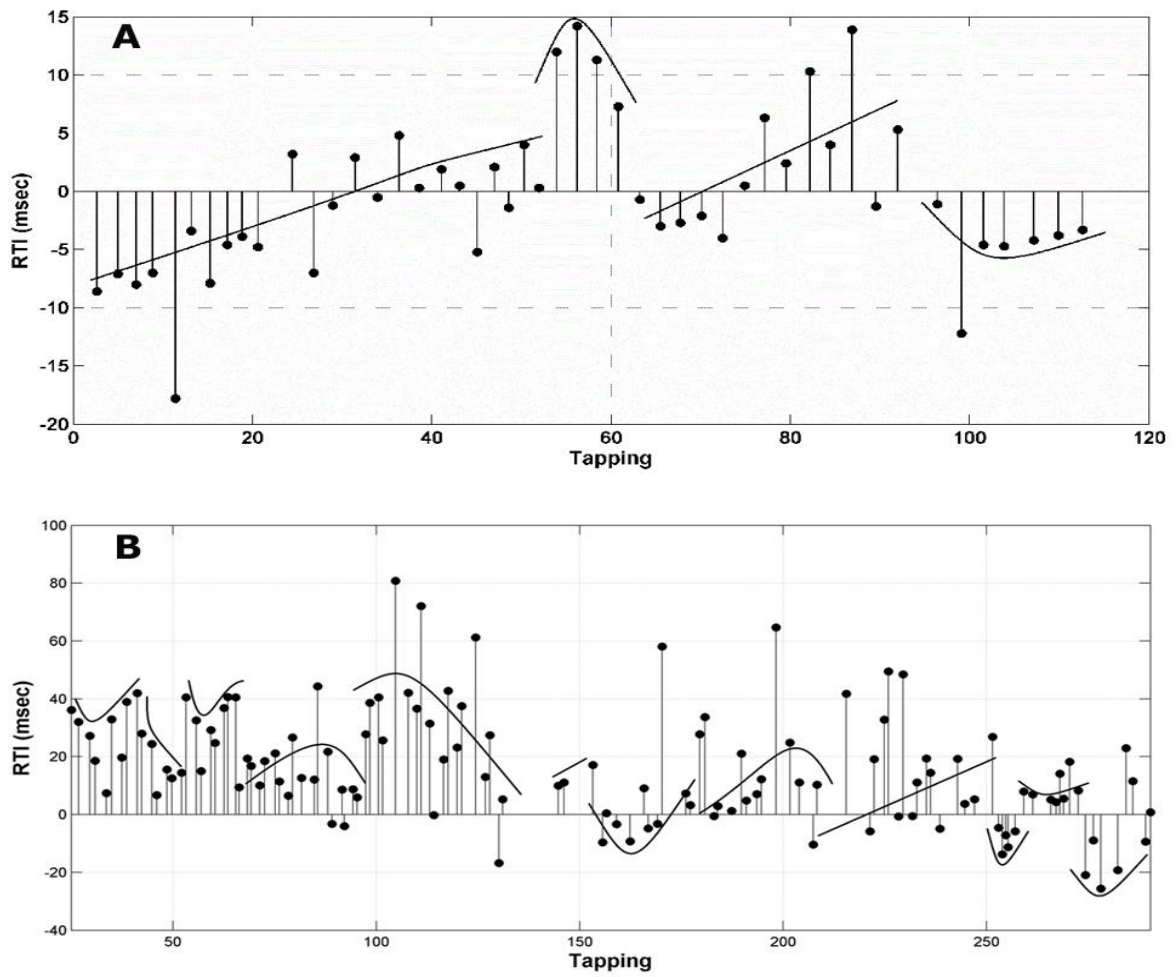


Figure 2: Tapping distribution (one sample). A: Rhythm B: Melody playing

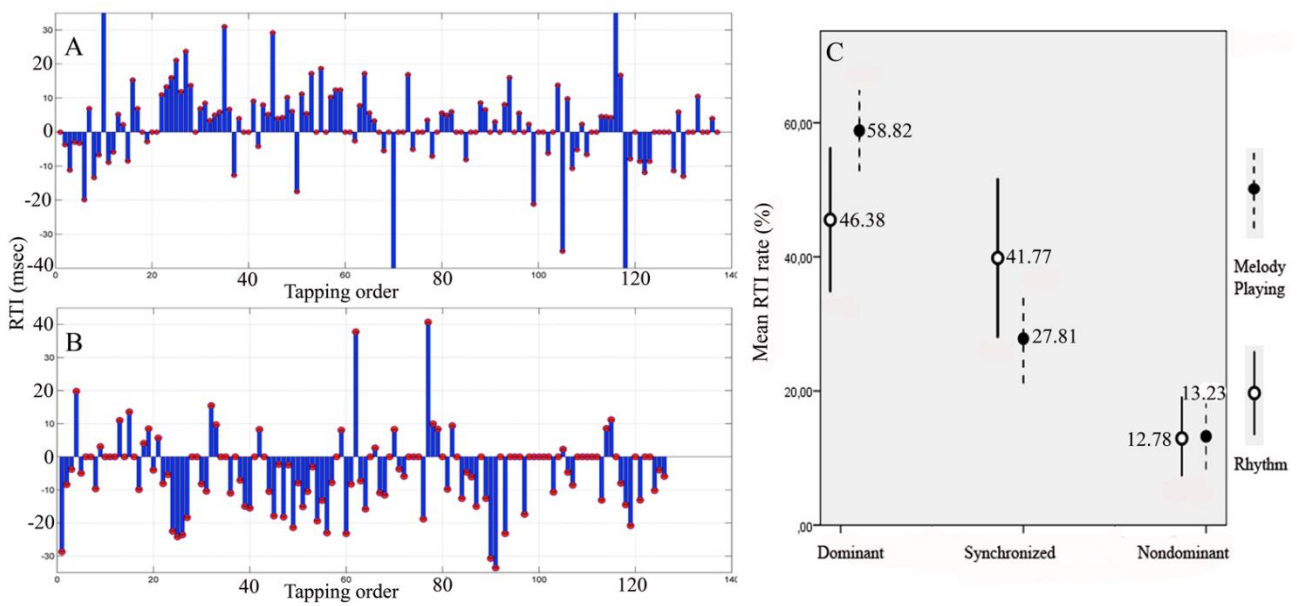


Figure 3: Tapping distribution sides, A: Melody playing, B: Rhythm in one sample, C: Tapping distribution rate of all participants.



## (E)-N-((5-NİTROTHİOPHEN-2-YL)METHYLENE)-3-(TRİFLUOROMETHYL)ANİLİNE MOLEKÜLÜNÜN X-IŞINI KIRINIMI VE KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALARI

Özlem Deveci<sup>1\*</sup> ve Erbil Ağar<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü, 55139, Samsun, Turkey

ozlemdeveci@hotmail.com, erbagar@omu.edu.tr

\*Sorumlu Yazar

### Özet

Tek kristali sentezlenen C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S Schiff bazının kristal yapısı X-ışınları kırınım tekniği ile belirlendi ve spektroskopik özellikleri ise IR, UV-VIS ve <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR deneysel metodları ile incelendi. Kristalografik analizi yapılan molekülün kuantum mekaniksel Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) teorik metodları ile incelendi. Moleküllerin enerjileri, konformasyon analizleri, yük dağılımları, moleküler elektrostatik potansiyelleri, dipol momentleri hesaplanarak elde edildi. Ayrıca, teorik hesaplama metodları ile temel haldeki serbest molekülün moleküler geometrisi, titreşim frekansları (IR), kimyasal kayma değerleri (NMR), sınır moleküler orbitalleri (HOMO ve LUMO) incelendi. Konformasyonel esnekliği ve tüm teorik hesaplamalar için baz seti olarak 6-31G(d) seçildi.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff Bazı, X-Işınları Kırınımı, Hartree-Fock Teorisi, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, UV-VIS, IR ve NMR spektroskopisi

### 1. Giriş

Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan STOE IPDS II difraktometresinde 0,71073Å dalgaboylu MoK $\alpha$  X-ışınları kullanılarak toplanmıştır. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA ve X-RED32 [1] programları kullanılmıştır. Yapı çözümünü sırasında WinGX paketi içindeki SHELXS-97 [2] programı ile direkt metodlar kullanılmıştır. Çözülen yapının artımı sırasında ise SHELXL-97 [3] programından yararlanılarak tam matris en küçük kareler yöntemini ile yapılmıştır. Gözlenen yansımalar  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan yansımalar kullanılarak yapı çözüldü.

Bu çalışmada teorik hesaplamalar için çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahip olan oldukça kapsamlı bir program olan Gaussian 03W [4] paket programı kullanılmıştır. Program kullanılırken ilk aşamada bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir. Bir sonraki adım ise bir temel set kümesi belirlemektir. Gaussian 03W programını kullanarak atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir.

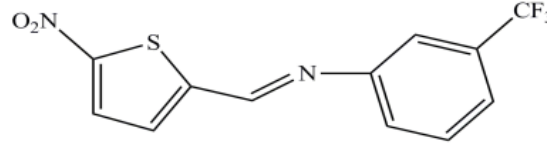
Programa veri girişi ve çizim için Gaussview 4.02 [5] paket programından yararlanıldı. Bu program Gaussian 03W paket programlarına dahil edilmiş olan bir grafik ara yüzüdür. GaussView programı, molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar, optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, UV-VIS spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı animasyonlar gibi sıralanabilir.

Yapısında imin grubu (-C=N-) bulunan Schiff bazları ilk defa 1869 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir [6] ve 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır [7]. Schiff bazları azometin veya imin olarak ta adlandırılır. Aldehit ya da ketonların primer aminlerle (RNH<sub>2</sub>) kondenzasyon reaksiyonu sonucu imin adı verilen karbon-azot çift bağlı (RCH=NR veya R<sub>2</sub>C=NR) ürünler oluşur [8]. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleks sentezlenmiş ve incelenmiştir [9].

Schiff bazları koordinasyon kimyasında biyolojik makromoleküller için model bileşikler oluştururken, kanser tedavisinde izleme maddeleri, sıvı kristal polimerleri ve metal kompleksleri elde etmek için kullanılırlar [10]. Schiff bazları biyolojik aktiviteye sahip olup kimya ve biyokimya alanında kullanılan antibakteriyel, antioksidan ve antikanser özellik gösteren bileşiklerdir [11]. Schiff bazı kompleksleri, oldukça etkin anti-tümör aktivitesi nedeniyle, yoğun ilgi görmektedirler [12]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında [13], bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak [14] kullanılmaktadır. Özellikle kükürt içeren Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliğinin ortaya çıkarılmasından sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artmıştır [15].

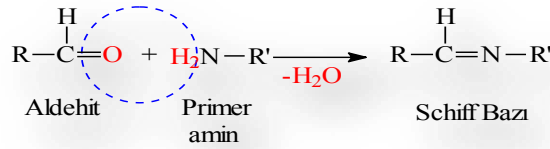


## 2. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S Tek kristalinin sentezi



Şekil 1: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülünün kimyasal diyagramı

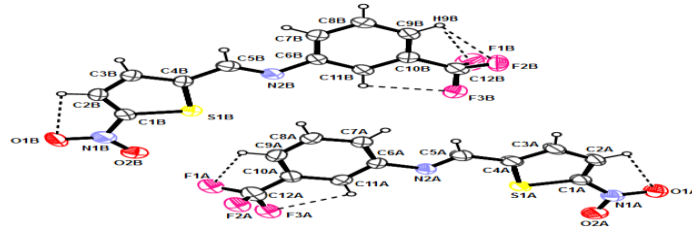
(E)-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline bileşiği, 20 ml etanolde 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit 0.050g (0.032 mmol) ve 20 ml etanolde 3-(triflorometil)anilin 0.051g (0.032 mmol) içeren çözeltinin karıştırılıp kaynatılması ile hazırlandı. Tepkime karışımı bir saat kaynatıldı. X-Işınları analizine uygun (E)-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)-3-(trifluoromethyl)aniline tek kristali etilalkolün yavaş buharlaştırılması ile elde edildi (Şekil 2). Verim = %66, erime noktası = 350-351 °K.



### 5-nitro-2-tiyofen-karboksialdehit + 3-(triflorometil)anilin

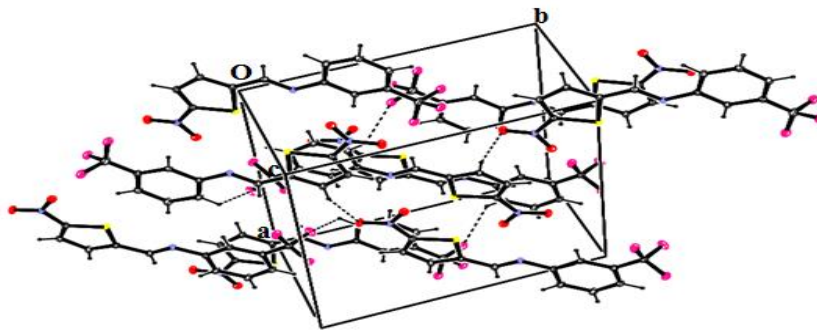
Şekil 2: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Tek kristalinin sentezi

### 2.1. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S Molekülünün X-ışınları kırınımı yapı analizi



Şekil 3: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülünün %30 olasılıklı ısısal elipsoidlerle çizilmiş ORTEP3 diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi C – H...O ve C – H...F etkileşmelerini ifade etmektedir

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S tek kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 3'te, moleküller arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 4'te, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Tablo 1'de, kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 4: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülü, ortorombik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir ve asimetric biriminde A ve B olarak adlandırılan, bağımsız iki moleküle sahiptir. Moleküller [011] doğrultusunda zigzag zincir şeklinde sıralanırken, istiflenme [100] doğrultusunda gözlemlendi. A ve B molekülleri C5=N2 çift bağına göre E izomer olarak kristallenmiştir. A ve B molekülleri neredeyse düzlemsel olup tiyofen ve benzen halkaları arasındaki dihedral açılar sırasıyla, 6.63(0.32)° ve 3.48(0.33)° olduğu gözlemlenmiştir. Bunların yanı sıra moleküllerin bulunduğu düzlemler arasındaki dihedral açının 4.73(0.33)° olduğu gözlemlendi. A ve B moleküllerine ait tiyofen halkalarındaki S1A–C1A, S1A–C4A, S1B–C1B ve S1B–C4B bağ uzunlukları sırasıyla 1.698(5) Å, 1.708(6) Å, 1.714(5) Å ve 1.724(5) Å'dır. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisindedir. A ve B moleküllerine ait nitro grubundaki N1A –O1A,





N1A–O2A, N1B–O1B ve N1B–O2B bağ uzunlukları sırasıyla 1.225(6) Å, 1.216(6) Å, 1.226(6) Å ve 1.227(7) Å. Bu değerler literatürdeki değerlerinden daha küçük olup biraz sapma göstermiştir [16]. Schiff bazına ait C5A=N2A ve C5B=N2B çift bağ uzunlukları 1.245(7) Å, 1.249(7) Å olup standart değeri 1.28 Å değerinden biraz sapma göstermiştir [17].

Yapıda  $C-H\cdots O$  ve  $C-H\cdots F$  tipi molekül içi hidrojen bağları ve molekülleri birbirine bağlayan moleküller arası  $C-H\cdots O$  ve  $C-H\cdots F$  tipi hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu hidrojen bağlarının yanı sıra moleküller arası zayıf  $C-H\cdots \pi$  etkileşimleri de üç boyutta paketlenmeye yardımcı olmuştur (Tablo 1). Molekül içi hidrojen bağları S(5) halka motifini oluşturmaktadır (Şekil 3).

**Tablo 1: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)**

D—H...A	D—H/O	H...A/O...Cg	D...A/D...Cg	D- H/O...A(Cg)
C2A—H2A...O1A	0.93	2.65	2.810(8)	89.8
C2B—H2B...O1B	0.93	2.68	2.829(7)	89.5
C9A—H9A...F1A	0.93	2.58	2.804(8)	94.0
C9B—H9B...F1B	0.93	2.93	2.997(8)	85.1
C9B—H9B...F2B	0.93	2.63	2.839(7)	93.3
C11A—H11A...F3A	0.93	2.46	2.763(7)	98.8
C11B—H11B...F3B	0.93	2.44	2.751(7)	99.6
C3A—H3A...O1B <sup>(i)</sup>	0.93	2.50	3.387(8)	159.5
C3B—H3B...O1A <sup>(ii)</sup>	0.93	2.48	3.368(8)	160.9
C7A—H7A...F1B <sup>(iii)</sup>	0.93	2.72	3.262(9)	118.4
C11B—H11B...F1B <sup>(iii)</sup>	0.93	2.93	3.451(8)	116.9
C7B—H7B...F2A <sup>(iv)</sup>	0.93	2.77	3.286(9)	115.9
N1A—O2A...Cg1 <sup>(v)</sup>	0.39	3.479(6)	3.867(6)	99.4(4)
N1B—O2B...Cg2 <sup>(vi)</sup>	0.38	3.571(6)	3.956(6)	99.2(4)

Simetri kodları: (i) x+1, y-1, z; (ii) x-1, y+1, z-1; (iii) -x+1, -y, -z+1; (iv) -x+1, -y+1, -z+1; (v) 1-x, 2-y, -z; (vi) 1-x, 1-y, 1-z

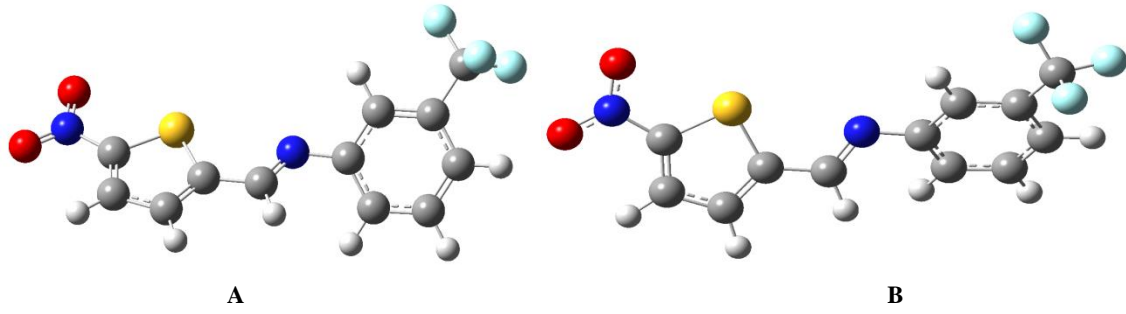
**Tablo 2: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülüne ait kristal verileri, data toplama ve arıtım değerleri**

Kimyasal Formül	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> S
Formül Ağırlığı (a.k.b.)	300.26
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
a (Å), b (Å), c (Å)	7.5700(11), 12.8280(16), 13.0170(16) 89.295(10),
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	88.691(11), 82.246(11)
V (Å <sup>3</sup> )	1252.1(3)
Z	4
Yoğunluk (mg.m <sup>-3</sup> )	1.593
F(000)	608
Soğurma katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.298
h, k, l aralığı	-9→9, -15→15, -16→16
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$ (°)	1.56, 26.00
Ölçülen Yansıma	15345
Bağımsız Yansıma	4928
R <sub>int</sub>	0.0758
Gözlenen Yansıma [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2541
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0701
wR [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.2564
S	1.0540
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.864, 0.962
( $\Delta\rho_{\max}$ ), ( $\Delta\rho_{\min}$ ) (e/Å <sup>3</sup> )	0.48, -0.60

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülüne ait kuramsal çalışmalar için başlangıç geometrisi olarak X-ışınları verilerinden elde edilen koordinatlar kullanıldı. Kristalin minimum enerjili konformasyonuna ulaşmak için kuramsal HF ve DFT/B3LYP yöntemleri 6-31G(d) baz seti seçilerek geometri optimizasyonu yapılmıştır.

Geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen minimum enerjili geometriler Şekil 5'te verilmiştir. Asimetrik birimde kristalografik olarak bağımsız bulunan A ve B moleküllerinin X-ışını deneysel sonuçları çok yakın olduğundan bir molekül için teorik hesaplamalar yapılmıştır.

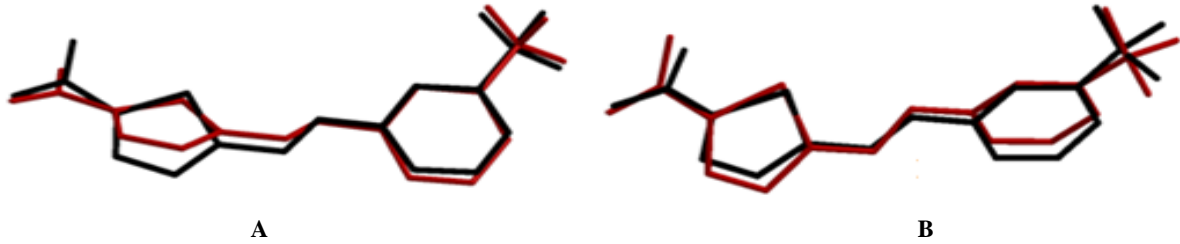




Şekil 5: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Kompleksinin geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen geometriler (A=HF; B=B3LYP)

Belirlenen optimum geometrilerde molekülün toplam enerjisi HF için -1412.81 Hartree, B3LYP için -1419.04 Hartree'dir. Bağ uzunlukları için hesaplanan A molekülüne ait hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri sırasıyla HF için 0.021 Å ve DFT için 0.025 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF yöntemi bağ uzunluğunu hesaplamada DFT yönteminden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan A molekülüne ait RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.82° ve DFT için 1.80° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF ve DFT yöntemleri yakın sonuçlar vermiştir. Bağ uzunlukları için hesaplanan B molekülüne ait RMSE değerleri sırasıyla HF için 0.017 Å ve DFT için 0.020 Å olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre HF yöntemi bağ uzunluğunu hesaplamada DFT yönteminden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bağ açıları için hesaplanan B molekülüne ait RMSE değerleri ise sırasıyla, HF için 1.26° ve DFT için 1.10° olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre DFT yöntemi HF yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Burulma açıları incelendiğinde ise deneysel ve kuramsal değerler arasındaki en büyük fark, T(S1–C4–C5–N2) burulma açısında gözlenmiştir. Burulma açıları için HF ve DFT yöntemleri ile elde edilen sonuçlar aynı derecede başarılı olmuştur.

Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıları bir bütün olarak karşılaştırmada kullanılacak en iyi yöntem yapıları üst üste bindirmektedir (Şekil 6.). Deneysel ve kuramsal olarak elde edilen geometrik yapıların örtüşmelerinden ortaya çıkan RMSE değerleri HF için 0.425 Å ve DFT için 0.376 Å olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni, kuramsal hesaplamaların gaz fazındaki yalnızca tek bir molekülü, deneysel çalışmaların ise katı fazdaki kristalde diğer moleküllerle etkileşim içinde olan bir molekülü temel almasıdır. Bu sonuçlara göre yarı deneysel DFT yöntemi daha az hata payına sahiptir ve moleküler geometriyi diğer yöntemlerden daha iyi karakterize etmektedir.



Şekil 6: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Kompleksi için X-ışınları kırınımından elde edilen geometri (siyah) ile HF(A) ve DFT(B) yöntemleri kullanılarak belirlenen optimum (kırmızı) geometrilerin üst üste örtüşmesini gösteren çizim. Hidrojen atomları ihmal edilmiştir

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülünün geometri optimizasyonu ile elde edilen geometrilerin minimum enerjili şekillenim araştırmasını yapmak için DFT yöntemi kullanılarak PEY (potansiyel enerji yüzeyi) analizi yapıldı. Molekülün PEY analizi için, aromatik halkaları birbirine bağlayan T(C5–N2–C6–C11) burulma açısı -180°/+180° aralığında 10° adımlarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjisi hesaplandı Şekil 7'de verildi.

Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi için, -150°, -50°, -10°, +140 ve +50° açı değerlerinde dört minimum gözlenmiştir. Global enerji minimumu -10°'de gözlenmiş olup, enerjisi -1419.0403 Hartree'dir. Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyi incelendiğinde, potansiyel engeli ve molekülün en yüksek enerjili (en kararsız) şekillenimi 0°'de gözlenmiş olup, enerjisi -1419.02992 Hartree olarak gözlenmiştir. T(C5–N2–C6–C11) burulma açısının X-ışınları kırınımından elde edilen deneysel değeri -176.7(6)°'dir. Optimize geometrilerde ise bu açı değerleri HF için -140.6° ve DFT için -147.5° olarak hesaplanmıştır. Seçilen burulma açısı için elde edilen optimize geometriler potansiyel enerji yüzeyi üzerinde global enerji minimumuna karşılık gelmektedir. X-ışınları ve kuramsal yöntemlerle elde edilen açı değerleri karşılaştırıldığında X-ışınlarının katı fazda, kuramsal yöntemlerin ise gaz fazında hesaplanması nedeniyle optimize açı değerlerinin deneysel değerlerden farklı olduğu görülmektedir. Gaz fazında moleküller arası etkileşimler ve kuvvetler olmadığından katı fazdaki geometriden farklı bir geometri elde edilmesine olanak sağlar [18]. Bu nedenle deneysel verilerden elde edilen moleküler şekillenim ile kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen moleküler şekillenim arasında bir karşılaştırma yapılırsa deneysel geometrinin en düşük enerjili şekillenime sahip olmadığı fakat buna yakın olduğu gözlenmiştir.

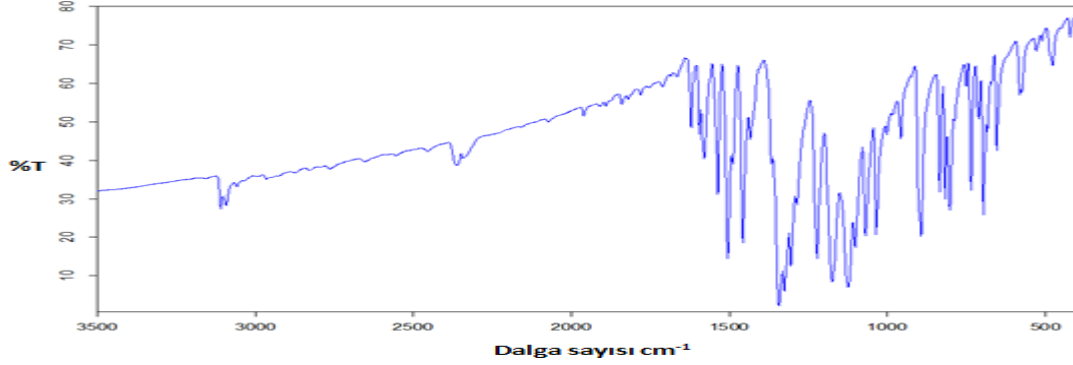
## 2.2. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S Molekülünün IR çalışmaları

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülüne ait IR spektrumu Şekil 7'de verilmiştir. IR spektrumu incelendiğinde, tiyofen halkasına ait C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3155 ve 3093 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir. Benzer şekilde benzen halkasına ait



C–H simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine ait bandlar sırasıyla 3110 ve 3059  $\text{cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Tiyofen ve benzen halkalarına ait C=C gerilme titreşimlerine ait bandlar 1504 ve 1594  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiştir. Bunlarla birlikte C–H gerilmesi ve nitro N–O<sub>2</sub> asimetric gerilmesine ait bandlar sırasıyla 2964 ve 1579  $\text{cm}^{-1}$ 'de belirlenmiştir. Schiff bazının N=C gerilme titreşimine ait band 1663  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş olup literatür değerinden biraz sapma göstermiştir [19].

Deneyisel ve teorik olarak elde edilen bazı titreşim bandları ve önerilen işaretlemeler Tablo 3'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin deneyisel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu anlamak ve kullanılan HF ve DFT yöntemlerini kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneyisel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur. Korelasyon grafiği hesaplamalarında çizgisel korelasyon değeri ( $R^2$ ), 1 değerine ne kadar yaklaşırsa grafikte karşılaştırılan parametreler o ölçüde birbiriyle uyum içersindedir.



Şekil 7: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülüne ait IR spektrumu

Optimumlaştırılan moleküllerin titreşim frekanslarının tümü 6-31G(d) seti için HF metodunda 0.8929 ve B3LYP metodunda 0.9613 uyum faktörleri ile ölçeklendirilmiştir [20].

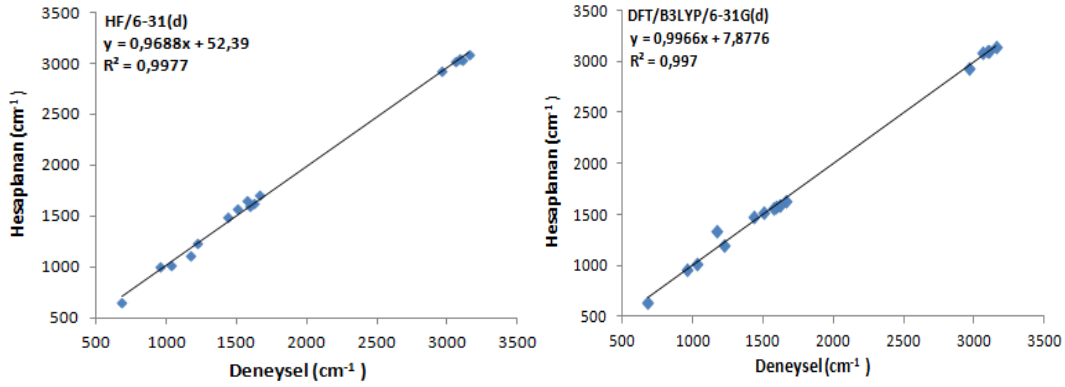
Şekil 8'da verilen korelasyon grafikleri incelendiğinde HF ve DFT yöntemleri için korelasyon değerleri sırasıyla 0.997 ve 0.997 oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara göre IR spektrumunu belirlemede B3LYP ve HF yöntemleri aynı derecede başarılı olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülüne ait deneyisel ve kuramsal olarak elde edilmiş bazı titreşim bandları ( $\text{cm}^{-1}$ )

Titreşimler	Deneyisel	HF	DFT
$\nu_s \text{C-H}(r)$	3155	3080	3143
$\nu_s \text{C-H}(R)$	3110	3036	3106
$\nu_{as} \text{C-H}(r)$	3093	3040	3103
$\nu_{as} \text{C-H}(R)$	3059	3024	3087
$\nu \text{C-H}$	2964	2923	2934
$\nu \text{N=C}$	1663	1704	1625
$\nu \text{C=C}(R) + \nu \text{N=C}$	1620	1627	1591
$\nu \text{C=C}(R)$	1594	1596	1571
$\nu_{as} \text{N-O}_2$	1579	1650	1562
$\nu \text{C=C}(r)$	1504	1575	1523
$\gamma(\text{C-H})(R)$	1433	1485	1472
$\nu(\text{C-N})(r) + \gamma(\text{C-H})(r) + \gamma(\text{C-H})$	1172	1115	1334
$\gamma(\text{C-H})(r)$	1220	1226	1198
$\alpha(\text{C-H})(r)$	1033	1019	1021
$\gamma \text{C-H}$	956	998	954
$\beta(R)$	682	645	638

Tablo 3'te verilen gerilmelere ait kısaltmalar:  $\nu$ , gerilme;  $\gamma$ , sallanma;  $\alpha$ , düzlemiçi bükülme; s, simetrik; as, asimetric;  $\beta$ , düzlem içi bükülme; R, benzen halkası; r, tiyofen halkası.





Şekil 8: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Kompleksinin IR titreşim bandları için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

### 2.3. C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S Molekülünün NMR çalışmaları

Bu bölümde, kristali sentezlenen [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S]molekülüne ait deneysel <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca HF ve DFT yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik hesaplama ile kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Komplekslerin deneysel NMR spektrumları incelendiğinde gözlenen kimyasal kayma değerlerinin, öngörülen formüllerle uygun olduğu görülmüştür.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülünün <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, tiyofen halkasındaki C1 ve C4 atomlarına ait pikler düşük alan şiddetinde sırasıyla 152.67 ve 147.75 ppm’de gözlenmişlerdir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 150.22 ppm’deki pikin azometin azotuna (-CH=N-) bağlı karbonuna ait olduğu tahmin edilmiştir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda, benzen halkasında meta-konumundaki C7-C11 atomlarına ait pikler sırasıyla 118.01 ppm ve 117.97 ppm’de düşük alan şiddetine kaydığı gözlemlendi.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise, 8.59 ppm’de bir protoluk pikin CH=N imin grubundaki -CH protununa ait olduğu düşünülmüştür. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 8.56 ppm ve 7.50 ppm’deki piklerin sırasıyla tiyofen halkasında bulunan H2 ve H3 protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda, benzen halkasının para-konumundaki H8 ve H11 sırasıyla 7.55 ppm ve 7.58 ppm’de multipler olarak kaydedildi.

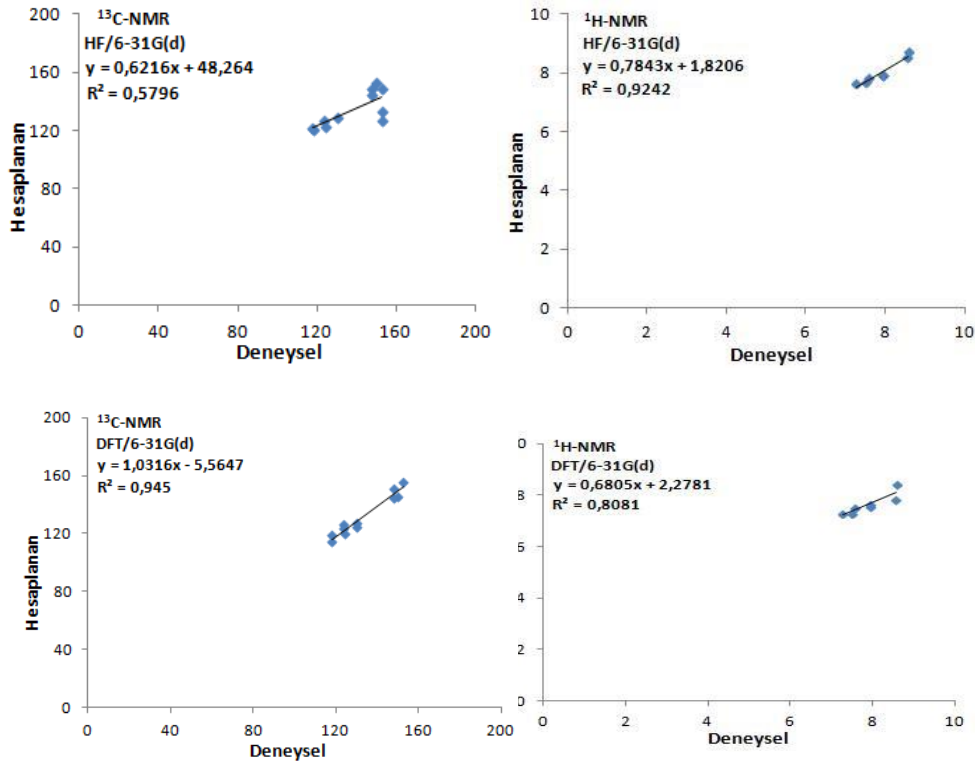
C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S molekülü için deneysel ve teorik olarak elde edilen <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 4’te karşılaştırmalı verilmiştir.

Teorik olarak elde edilen değerlerin deneysel değerlerle ne kadar uyum içerisinde olduğunu saptamak ve kullanılan HF ve DFT teorik yöntemleri kendi aralarında karşılaştırmak amacıyla, teorik ve deneysel değerler arasında korelasyon grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 9.). Elde edilen korelasyon grafiklerini incelediğimizde <sup>13</sup>C- ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kaymalarına ait korelasyon değerlerinin HF yöntemi için sırasıyla 0.5796 ve 0.9242, B3LYP yöntemi için ise sırasıyla 0.945 ve 0.8081 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre <sup>13</sup>C-NMR için B3LYP yöntemi daha başarılı iken, <sup>1</sup>H-NMR için HF yönteminin daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülüne ait deneysel ve hesaplama ile edilmiş <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm) (CDCl <sub>3</sub> )	Hesaplanan kimyasal kaymalar (ppm)	
		HF	DFT
C1	152.67	148.24	155.83
C2	129.98	132.67	124.33
C3	123.92	127.25	126.09
C4	147.75	149.20	150.96
C5	150.22	152.50	145.59
C6	147.75	144.57	144.18
C7	118.01	120.16	114.69
C8	123.92	127.25	123.96
C9	124.53	122.93	119.75
C10	130.25	128.77	127.42
C11	117.97	121.26	119.30
C12	-	107.25	126.89
H2	8.56	8.53	7.87
H3	7.50	7.68	7.31
H5	8.59	8.70	8.42
H7	7.28	7.64	7.31
H8	7.55	7.92	7.66
H9	7.95	7.91	7.58
H11	7.58	7.83	7.51

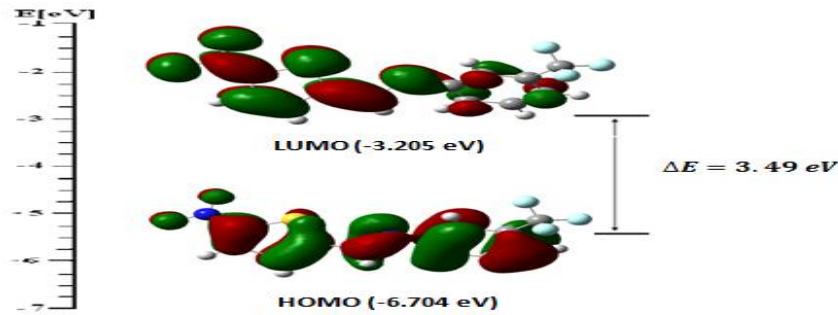




Şekil 9:  $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$  Molekülünün  $^{13}C$ -NMR ve  $^1H$ -NMR kimyasal kayma değerleri için deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki korelasyon grafikleri

#### 2.4. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ Molekülünün UV-VIS spektrumu ve sınır orbitalleri

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$  molekülünün UV-VIS spektrumu etanol çözücü kullanılarak elde edilmiştir.  $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$  molekülünün deneysel olarak elde edilen UV-VIS spektrumunda 242 nm [8.206 eV] ve 311 nm [6.386 eV] de iki pik gözlenmiştir. Bu enerji değerleri sırasıyla  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine denk gelmektedir. Bu geçişlere karşılık gelen molar soğuruculuk (242 nm) için  $\log \epsilon = 4.265$  ve maksimum dalga boyuna karşılık gelen ise (311 nm)  $\log \epsilon = 4.178$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 10:  $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$  Molekülünün HOMO ve LUMO görünümü

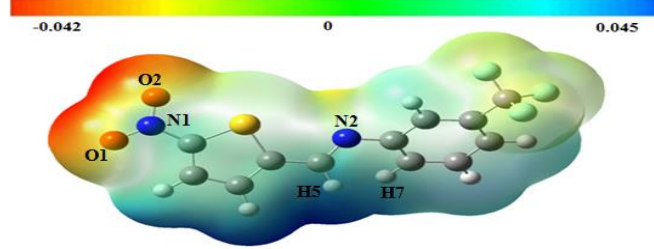
$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$  molekülüne ait en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) öncü orbitaller ve enerjileri arasındaki fark Şekil 10'de verilmiştir. Kristalde elektronlar tarafından işgal edilmiş 76 moleküler orbital vardır. Taban durumunda, DFT yöntemi, B3LYP karma fonksiyoneli ve 6-31G(d) baz seti kullanılarak hesaplanan LUMO-HOMO aralıkları sırasıyla, 0.118 a.u. (3.20 eV) ve 0.246 a.u. (6.70 eV) olup iki durum arasındaki enerji farkı ise  $\Delta E = 0.128 \text{ a.u.}$  ( $\Delta E = 3.49 \text{ eV}$ ) olarak hesaplanmıştır. DFT yöntemi kullanılarak hesaplanan UV-VIS spektrumuna göre maksimum geçiş dalga boyu 398 nm ve bu geçişe ait molar soğuruculuk  $\log \epsilon = 4.269$  olarak elde edilmiştir.

#### 2.5. $C_{12}H_7N_2O_2F_3S$ Molekülünün yük dağılım çalışmaları

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$  molekülüne ait Mulliken yük dağılımları HF ve DFT yöntemleri kullanılarak hesaplandı Tablo 5'te verildi. Yük dağılımları incelendiğinde negatif yüklerin elektronegatif O1, O2, F1, F2 ve F3 atomları üzerinde toplandığı görülmektedir. Negatif yüklerin O1, O2, F1, F2 ve F3 atomları üzerinde bulunmasının nedeni, molekül içi ve moleküller arası  $C-H \cdots O$  ve  $C-H \cdots F$  hidrojen bağlarının etkisi olarak düşünülebilir. Pozitif yük dağılımı ise en fazla N1 çevresinde yoğunlaştığı gözlenmiştir.



$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$  molekülüne ait MEP haritası DFT yönteminden elde edilen optimize geometri kullanılarak hesaplandı ve Şekil 11’de verildi. MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şekline bakıldığında negatif potansiyel bölgelerinin X-ışını kırınım verilerini doğrulayacak şekilde moleküller arası etkileşimlerde alıcı olarak hareket eden O (oksijen) atomları üzerinde yerleştiği görülmektedir. MEP haritası üzerinde gözlenen en negatif bölge (kırmızı) nitro grubuna bağlı O2 atomu üzerinde yerleşmiştir ve MEP değeri -0.042 a.u. olarak belirlendi. Molekülde en pozitif bölge ise H5 atomu çevresinde yerleşmiştir ve MEP değeri 0.045 a.u. olarak belirlenmiştir.



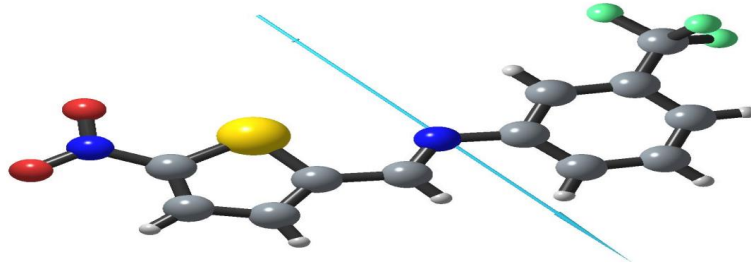
Şekil 11:  $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$  Molekülünün moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) görünümü (a.u.)

Tablo 5:  $[C_{12}H_7N_2O_2F_3S]$  Molekülüne ait Mulliken yük dağılımı (a.u.)

Atom	HF	DFT
C1	-0.051	0.035
C2	-0.128	-0.096
C3	-0.191	-0.135
C4	-0.264	-0.149
C5	-0.537	-0.073
C6	0.239	0.273
C7	-0.213	-0.145
C8	-0.202	-0.145
C9	-0.195	-0.153
C10	-0.195	-0.016
C11	-0.203	-0.185
C12	1.175	0.789
N1	0.531	0.391
N2	0.140	0.090
O1	-0.472	-0.398
O2	-0.449	-0.380
F1	-0.362	-0.270
F2	-0.068	-0.260
F3	-0.365	-0.266
S1	0.459	0.374

$C_{12}H_7N_2O_2F_3S$  molekülünün HF ve DFT yöntemleri kullanılarak hesaplanan toplam dipol moment büyüklüğünün değerleri HF için 7.0978 debye ve B3LYP için 6.4473 debye olarak elde edilmiştir ve Şekil 12’de dipol moment vektörü verilmiştir. Dipol moment vektörü incelendiğinde yönünün elektronegatifliğin yüksek olduğu O2 atomundan elektropozitifliğin yüksek olduğu bölge H5 ve H7 atomlarına doğru olduğu görülmüştür.





Şekil 12: [C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S] Molekülünün dipol moment vektörü

### 3. Sonuçlar

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S moleküllerini birbirine bağlayan moleküller arası C–H...O ve C–H...F tipi hidrojen bağlarının yanı sıra N–O...Cg ( $\pi$ -ring) tipi etkileşmelerinin katkısı bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla (x, y, z) konumundaki N1A atomunun, (1-x, 2-y, -z) simetrisindeki tiyofen halkasının kütle merkezi Cg1 ile N1A–O2A...Cg ( $\pi$ -ring) ve (x, y, z) konumundaki N1B atomunun, (1-x, 1-y, 1-z) simetrisindeki (C6–C11) benzen halkasının kütle merkezi Cg1 ile N1B–O2B...Cg ( $\pi$ -ring) etkileşmeleridir.

Moleküle ait deneysel <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR çalışması yapılmıştır. Ayrıca, HF/6-31G(d) ve DFT/6-31G(d) yöntemleri kullanılarak komplekslerin teorik olarak kimyasal kayma değerleri belirlenmiş ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılması yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda baz olarak TMS (Tetrametilsilan) molekülü kullanıldı. Deneysel olarak gözlenen NMR spektrumları, HF ve DFT yöntemleri kullanılarak belirlenen <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile kıyaslandığında deneysel ve teorik veriler arasında yakın bir uyum olduğu gözlenmiştir.

Moleküllerin hesaplanan dipol moment yön doğrultusuna bakıldığında elektronegatifliğin yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru yönelmiş olmasını gözlememiz de MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel) eş yüzey şeklindeki yük yoğunluğu sonuçlarını doğrulayacak şekilde desteklemiştir. Bunlarla birlikte HF ve DFT yöntemleri ile toplam dipol moment büyüklüğü moleküllere ait toplam dipol moment hesaplandı. Hesaplanan dipol momentlerin, moleküllerin elektronik dağılımlarının tanımlanmasında önemlidir. Bu çalışma sonucunda moleküle ait yapılan bütün analizlerde teorik olarak elde edilen verilerin deneysel veriler ile oldukça uyumlu olduğu gözlemlendi.

### 4. Kaynakça

- [1] Stoe & Cie (2002) X-AREA (Version 1.18) X-RED32 (Version 1.04) Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [2] Sheldrick, G. M., 1997b. SHELXS97, Program for the solution of crystal structures. University of Göttingen, D., Germany.
- [3] Sheldrick, G. M., 1997a. SHELXL97, Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, D., Germany.
- [4] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., 2004. Gaussian 03W, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [5] Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [6] Schiff, H. 1869. Liebigs Annlen der Chemie, 150,197.
- [7] Pfeiffer, P., Hesso, T., Pflitzner, H., School, W. and Thielert, H. 1937. Innere Komplexalze der Aldimin-und Azoreihe, 149, 217-296.
- [8] Ermiş, E., Berber, H. ve Dal, H., 2005. N-(2,2 $\phi$ -metilenbis(metoksifenil)-salisilidin ve n-(2,2'-metilenbis(metoksifenil)-2 hidroksi-1-naftalidin-metilamin bileşiklerinin sentezi ve fenol-imin keto-amin tautomerlerinin araştırılması, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.
- [9] Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A. 2003. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity. Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.), 115(3),161-167.
- [10] Atkins, R., Brfwer, G., Kokto, E., Mockler, G. and Sinn, E. Inorg. Chem. 1985, 24;128-134
- [11] Williams, D. R., 1972. Chem. Rev. 72, 203-213.
- [12] Zhou, Y.-S., Zhang, L.-J., Zeng, X.-R., Vital, J. J. & You, X.-Z., 2000. J. Mol. Struct. 533, 25-30.



- [13] Singh, D. P., 1986. Dinuclear Trivalent chromium, Manganese, Iron and Cobalt Complexes Bridged by Aromatic Diamines, *Trans. Metal Chem.*, 11 (1): 23-26.
- [14] Tarafder, M. T. H., 1986. Novel Peroxo Complexes of Zirconium Containing Organic-Ligands, *Inorg. Chem.*, 25 (13): 2265-2268.
- [15] Amirkhanov, V. M., Bundya E. A., Trush V. A., Ovchynnikov V. A. and Zaitsev V. N., 1999. Coordination compounds of Co(II), Ni(II), Mn(II), and Zn(II) with new representative of carbacylamidophosphates–potential anticancer drugs. 5th International symposium on applied bioinorganic chemistry. Corfu, 13-17, Greece.
- [16] Xu, X.Y., Huang, G., Zeng, X.C., Hu, F., 2010. *Acta Crystallogr.* E66 o1407.
- [17] Deveci, Ö., Işık, Ş., Erşahin, F. and Ağar, E., 2008. *Acta Cryst.* E64, o539.
- [18] Jian, F.F., Zhao, P.S., Bai, Z.S., Zhang, L., 2005. Quantum Chemical Calculation Studies on 4-Phenyl-1-(Propan-2-Ylidene)Thiosemicarbazide. *Struc. Chem.*, 16,635.
- [19] Çukurovalı, A., Yılmaz, I., Gür, S., Kazaz, C., 2006. *European Journal of Medicinal Chemistry* 41 201–207.
- [20] Merrick, J.P., Moran, D., Radom, L., 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11683-11700.





## APPROXIMATE SOLUTIONS OF THE LINEAR DIFFERENTIAL EQUATIONS OF THE FRACTIONAL ORDER

Sinem Gülşen<sup>1\*</sup>, Mustafa Gülsu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Matematik Bölümü, Muğla

sinemgulsen@posta.mu.edu.tr

<sup>2</sup> Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Matematik Bölümü, Muğla

mgulsu@mu.edu.tr

\*Corresponding author

### Abstract

In this study, solutions of fractional linear differential equations were investigated by using shifted Grünwald-Letnikov fractional derivative and fractional difference method. Recurrence relations for the solutions of problems according to the order of fractional order of linear differential equation were obtained by applying the definition of shifted Grünwald – Letnikov derivative to the equation and by using difference formula for initial conditions. Numerical examples are used to illustrate the preciseness and effectiveness of the proposed method. For all numerical algorithm we used Maple 15 and Matlab algebraic system. Fractional order approaches were found to be sufficiently accurate and the results were supported by tables and graphs.

**Keywords:** Shifted Grünwald – Letnikov Fractional Derivative, Linear Fractional Differential Equations, Fractional Difference Method

### 1. Introduction

Approximate solutions of fractional order linear differential equations,

$$\frac{d^n u(t)}{dt^n} - a \frac{d^\alpha u(t)}{dt^\alpha} - bu(t) = f(t), \quad t > 0, \quad n-1 < \alpha \leq n \quad (1.1)$$

with the following initial conditions

$$u^{(j)}(0) = c_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.2)$$

will be searched using the definitions of the shifted Grünwald – Letnikov fractional derivative. The initial conditions  $c_j$  given are arbitrary constants. We refer to Eq. (1.1) as to the composite fractional relaxation equation in the cases  $n=1$  and to the composite fractional oscillation equations in the cases  $n=2$  respectively [7]. The given fractional order linear differential equations physically examines the unstable motion of a particle, fluid dynamics, motion between particles [6]. Therefore, it is an equations frequently encountered especially in physics and engineering branches [3,5]. In additions to the definitions of an integer derivative of an equation, the definition of the fractional order derivative including the integer order derivative is defined in different ways. The main definitions of these derivatives are Riemann – Liouville, Grünwald – Letnikov, Caputo fractional derivative. In the calculation of numerical results, different methods such as Adomian Decomposition Method [2], Fractional Difference Method [7], Variational Iteration Method [7] which are in the same equivalence class with these derivative definitions are used. In this study, Fractional Difference methods, which are in the same equivalence class with these equations, will be used by using fractional derivative in the sense of shifted Grünwald – Letnikov and numerical results will be investigated. Since it is not always possible to find exact solutions of linear differential equations of fractional order, approximate numerical results will be found and compared for different  $\alpha$  values. The findings will be evaluated with tables and graphs.

### 2. Method of Solutions

In the solution of fractional order linear differential equations, the translation of the shifted Grünwald – Letnikov fractional derivative will be used. Numerical results of the problem for different  $\alpha$  values will be compared in tables and graphs.

Shifted Grünwald – Letnikov fractional derivative [8],



$$D^\alpha u(t) = \lim_{h \rightarrow 0} h^{-\alpha} \sum_{j=0}^{\lceil t/h \rceil} (-1)^j \binom{\alpha}{j} u(t_{m+1} - jh) \quad (2.1)$$

when the fractional order linear differential equations is written in its place and necessary operations are performed,

$$\frac{d^n u}{dt^n} - a \frac{d^\alpha u}{dt^\alpha} - bu = f(t) \quad (2.2)$$

the recurrence relation used in the solutions of the problem is given as follows. Discrete state of the equation is given by,

$$\sum_{j=0}^m c_j^m u_{m+1-j} - a \sum_{j=0}^{\lceil m/h \rceil} c_j^\alpha u_{m+1-j} - bu_{m+1} = f_{m+1} \quad (2.3)$$

where  $t_m = mh$ ,  $u_m = u(t_m)$ ,  $c_j^\alpha = h^{-\alpha} (-1)^j \binom{\alpha}{j}$   $j = 0, 1, 2, \dots$

for  $\alpha = m$ ,  $c_j^\alpha$  can be written by  $c_j^m = h^{-m} (-1)^j \binom{m}{j}$ . When these expressions are plug in Eq. (2.3) the recurrence relation used in the solution of the composite fractional relaxation equations for n=1 is obtained in the general form by

$$u_{m+1} = \frac{u_m + ah \sum_{j=1}^m c_j^\alpha u_{m+1-j} + hf_{m+1}}{1 - h(b + ah^{-\alpha})}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4)$$

the initial condition is given by  $u_1 = c_1$ . Recurrence relation used in the solution of composite fractional oscillation equation for n=2 is obtained in the general form by,

$$u_{m+1} = \frac{2u_m - u_{m-1} + ah^2 \sum_{j=1}^m c_j^\alpha u_{m+1-j} + h^2 f_{m+1}}{1 - h^2(b + ah^{-\alpha})}, \quad m = 2, 3, 4, \dots \quad (2.5)$$

the initial conditions is given by  $c_1 = u_1$ ,  $c_2 = \frac{u_2 - u_1}{h}$ .

### 3. Numerical Experiments

To verify the efficiency of the method discussed in the previous section, some numerical experiments are carried out. In this section, fractional difference method is applied for different values of composite fractional relaxation equations and composite fractional oscillation equations. The usefulness of the method were examined with the examples presented. The results were analyzed with tables and graphs. Maple and Matlab programs were used to find approximate solutions.

#### Example 3.1.

Let us consider the composite fractional relaxation equations,

$$\frac{du(t)}{dt} + 2 \frac{d^\alpha u(t)}{dt^\alpha} + 3u(t) = f(t) \quad t > 0, 0 < \alpha \leq 1$$

for different  $\alpha$  values and for  $f(t) = 0$ . Using shifted Grünwald – Letnikov fractional derivative definition in fractional difference method, and approximate the solution u(x) by the difference method, recurrence relation is obtained as follows.

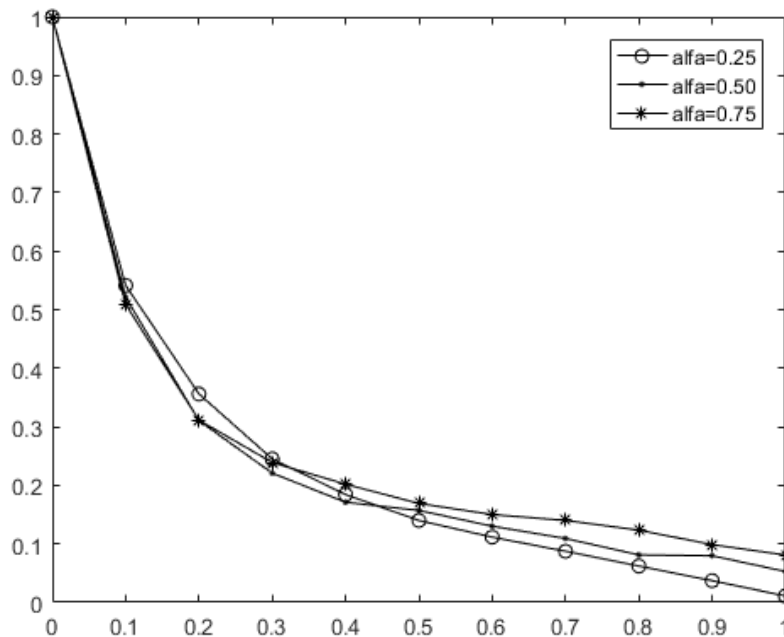
$$u_{m+1} = \frac{u_m + ah \sum_{j=1}^m c_j^\alpha u_{m+1-j} + hf_{m+1}}{1 - h(ah^{-\alpha} + b)}, \quad u_1 = c_1$$



Where  $u_1 = c_1 = 1$  and  $h = 0.1$ . We use the different alpha values to get the numerical solutions of the problem and we compare these solution in Table 3.1.

**Table 3.1: Approximate solutions of Example 3.1. for  $\alpha = 0.25, 0.50, 0.75$**

m	$u$	$\alpha = 0.25$	$\alpha = 0.50$	$\alpha = 0.75$
0	$u_0$	1	1	1
1	$u_1$	0.541394	0.521405	0.508983
2	$u_2$	0.356071	0.310572	0.311208
3	$u_3$	0.245088	0.220812	0.238902
4	$u_4$	0.184284	0.171087	0.201972
5	$u_5$	0.140037	0.157209	0.169105
6	$u_6$	0.111577	0.130215	0.150131
7	$u_7$	0.087422	0.109245	0.140089
8	$u_8$	0.062158	0.081234	0.123508
9	$u_9$	0.037251	0.079812	0.098753
10	$u_{10}$	0.011048	0.052845	0.081026



**Figure 3.1. Comparison of approximate solutions of different  $\alpha$  values of Example 3.1.**



**Example 3.2.**

Let us consider the composite fractional oscillation equation,

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{d^\alpha u}{dt^\alpha} + u = f(t) \quad t > 0, 1 < \alpha \leq 2$$

for different  $\alpha$  values of  $f(t) = 0$ . Using shifted Grünwald – Letnikov fractional derivative definition in fractional difference method, and approximate the solution  $u(x)$  by the difference method, recurrence relation is obtained as follows.

$$u_{m+1} = \frac{2u_m - u_{m-1} + ah^2 \sum_{j=1}^m c_j^\alpha u_{m+1-j} + h^2 f_{m+1}}{1 - h^2 (b + ah^{-\alpha})}$$

$$c_1 = u_1, \quad c_2 = \frac{u_2 - u_1}{h}$$

We use the different  $\alpha$  values to get the numerical solutions of the problem and we compare these solution in Table 3.2.

**Table 3.2: Approximate solutions of Example 3.2. for  $\alpha = 1.25, 1.50, 1.75$**

m	$u$	$\alpha = 1.25$	$\alpha = 1.50$	$\alpha = 1.75$
0	$u_0$	0.0	0.0	0.0
1	$u_1$	0.039471	0.039402	0.036117
2	$u_2$	0.157811	0.154621	0.139908
3	$u_3$	0.351412	0.343391	0.306399
4	$u_4$	0.621425	0.585162	0.532864
5	$u_5$	0.957856	0.921235	0.812891
6	$u_6$	1.361548	1.268121	1.147725
7	$u_7$	1.825264	1.716423	1.530122
8	$u_8$	2.341752	2.192492	1.961261
9	$u_9$	2.912321	2.712621	2.434125
10	$u_{10}$	3.518112	3.274085	2.950135



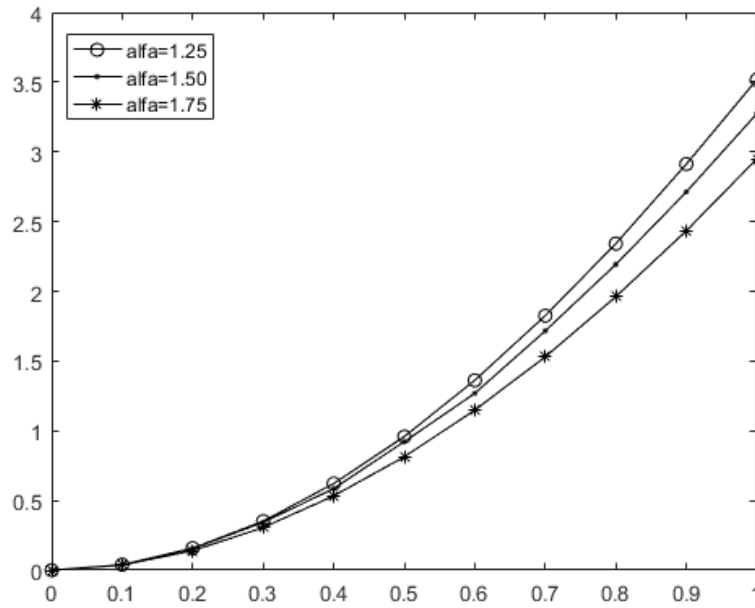


Figure 3.2. Comparison of approximate solutions of different  $\alpha$  values of Example 3.2.

#### 4. Conclusion

In this study, fractional difference method is investigated for approximate solutions of fractional order differential equations. The shifted Grünwald – Letnikov fractional derivative is applied to fractional order linear differential equations. Approximate solutions were obtained for different  $\alpha$  and  $m$  values for the usefulness of the method. Approximate solutions obtained were evaluated with tables and graphs. Approximate solutions for different  $\alpha$  and  $m$  values are compared in the tables and these solutions are examined on the graphs. Maple and Matlab computer programs were used for high precision solutions.

#### 5. References

- [1] Bhrawy, A. H., Doha, E. H., Ezz-Eldiden, S. S ve Abdelkawy, M. A. (2016) A numerical technique based on the shifted Legendre polynomials for solving the time-fractional coupled KdV equations, *Calcolo*, 53:1-17.
- [2] Caputo M. Linear models of dissipation whose Q is almost frequency independent. Part II. *J Roy Austral Soc* 1967;13:529-39
- [3] Engheta, N. (1997) On the role of fractional calculus in electromagnetic theory, *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 39:35-46.
- [4] He JH. (1998) Approximate solution of non linear differential equations with convolution product nonlinearities. *Comput Meth Appl Mech Eng* 167:69-73.
- [5] Hu, S., Chen, W. ve Gou, X. (2011) Modal analysis of fractional derivative damping model of frequency-dependent viscoelastic soft matter, *Advances in Vibration Engineering*, 10: 187-196.
- [6] Matusu, R. (2011) Application of fractional order calculus to control theory, *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 5: 1162-1169.
- [7] Momani S. ve Odibat Z., (2005) Numerical comparison of methods for solving linear differential equations of fractional order, *Chaos Solutions and Fractals*, 31:1248-1255.
- [8] Sausa E., (2010) How to approximate the fractional derivative of order  $CMUC$ , *Department of Mathematics, University of Coimbra*, 3001-454.
- [9] Podlubny, I. (1999) *Fractional differential equations*, San Diego, 340s.



## ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLER (OFETLER) ÜZERİNDE YALITKAN KALINLIĞININ ETKİSİ

Tugbahan Yılmaz Alic<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Selcuk University, Department of Physics, Konya/Turkey

<sup>2</sup>Université de Bordeaux, Laboratoire IMS, UMR CNRS 5218, ENSCBP, Bordeaux, France

tugbahanyilmazalic@selcuk.edu.tr

\* Sorumlu Yazar

### Özet

Yalıtkan katman, Organik Alan Etkili Transistörlerin (OFET) performansını arttırmak için önemli rol oynamaktadır. Özellikle, aygıt performansındaki olağanüstü gelişmeler dielektrik tabakanın ve kalınlığının dikkatli bir seçimine bağlanabilir. Bu çalışmada, dielektrik katman kalınlığının dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT) esaslı OFET'in performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tüm aygıtlar farklı kalınlıklarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielektrik katman kullanılarak elde edilmiştir. Yarıiletken tabaka olarak DNNT, dielektrik yüzeylere buharlaştırma tekniği ile deposizyon edilmiştir. Bu etkinin arkasındaki mekanizmayı anlamak için Temas Açısı ve Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile yüzeyler analiz edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yalıtkan katman, dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT), Organik Alan Etkili Transistörler (OFET)

### 1. Giriş

Organik yarı iletkenler, maliyetlerinin düşük olması, kolay uygulanabilir olması ve potansiyel elektronik uygulama alanlarının dolay büyük ilgi çekmektedir (Klaauk, 2010; Siringhaus, 2014). Organik yarı iletken materyaller 1940'lerden beri bilinmesine rağmen organik elektronik aygıtlara uygulanması Shirakawa ve ark., tarafından sentezlenen iletken polimerlerin keşfinden sonra olmuştur (Shirakawa, Louis, MacDiarmid, Chiang, & Heeger, 1977). İlk olarak iletken polimerler kullanılarak elde edilen iki katmanlı organik fotovoltaiik (OPV)'yi geliştirilmiş ve verimliliği %1' kadar arttırılmıştır (Tang, 1986). Ayrıca organik ışık yayan diyotlar (OLED) Tang ve VanSlyke tarafından ilk kez üretilmiştir (Tang & VanSlyke, 1987). Son olarak aktif yarı iletken katman için poliasetilen kullanılarak ilk organik transistör Ebisawa ve ark., tarafından üretilmiştir (Ebisawa, Kurokawa, & Nara, 1983). Tsumura ve ark., yarıiletken olarak politiyofen kullanarak ilk katı hal alan etkili transistör üretilmiştir (Tsumura, Koezuka, & Ando, 1986).

OFET'lerde yalıtkan yüzeyinde meydana gelen akım sızıntılarından dolayı transistörlerin yük hareketliliği değerlerinin düşük olması, geniş kullanım alanına sahip olan transistör teknolojisi açısından önemli problemlerden biridir (Bao & Locklin, 2007; Yoon, Kim, Facchetti, & Marks, 2006). Kapı yalıtkanının kapasitansı artırılarak çalışma gerilimi azaltılabilir: yüksek yalıtkan özelliğine sahip malzeme kullanarak yalıtkan yüzey bozulmadan ve büyük bir kapı sızıntısı olmadan uygulanan bir elektrik alanına dayanabilmesi koşuluyla yalıtkan katman kalınlığının azaltılmasıyla azaltılabilir (Facchetti, Yoon, & Marks, 2005; Yoon et al., 2006). Bu çalışmada, yalıtkan yüzeyin kalınlığının organik alan etkili transistör performansına etkisi incelenmiştir. Yük hareketliliği, eşik voltajı, açma/kapama akın oranı gibi transistör performansını etkileyen parametreler yalıtkan yüzey özelliklerine oldukça bağlı olduğu için yalıtkan yüzeyin özelliklerinin incelenmesi önemlidir.

### 2. OFET'lerin Üretimi ve Karakterizasyonu

#### 2.1. OFET'lerin Üretimi

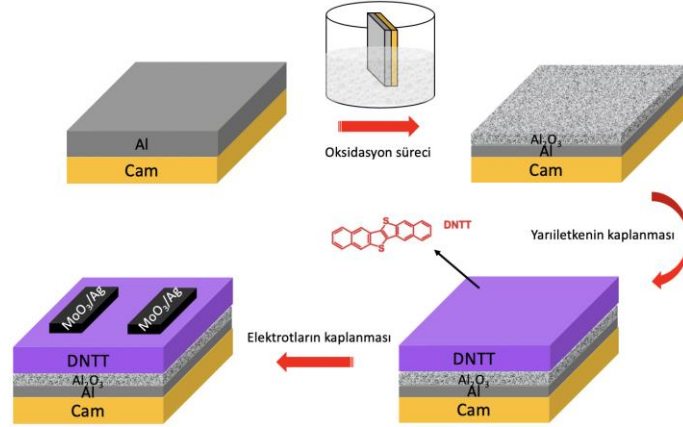
Üretilen OFET'lerin üretim aşamaları şekil 1'de gösterilmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzey elde etmek için, 1.5 cm x 1.5 cm boyutlarında cam yüzey, 300 ml H<sub>2</sub>O; 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5 ml NH<sub>4</sub>OH ile hazırlanan piranha çözeltisi içerisinde 1 saat süre ile 65 °C'de ultra sonik banyoda yıkama işlemine tutulmuştur. İşlem bittikten sonra cam yüzeyler ultra saf su ile yıkanıp N<sub>2</sub> gazı ile kurutulmuştur. Temizlenen cam yüzeyler, 2x10<sup>-6</sup> mbar vakum basıncı altında ve 0.5 nm/s kaplama hızı ile 100 nm alüminyum (Al) e-beam yardımıyla ile kaplanmıştır.

35 ml ultra saf su ve 40 mg sitrik asit ile 50 °C'de bir gece karıştırılmasıyla elde edilen sitrik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan sitrik asit çözeltisi yardımıyla Al kaplanmış cam yüzeylere oksidasyon işlemi ile 5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulayarak farklı kalınlıklarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeyin oluşturulması sağlanmıştır. Oksitlenen yüzeyler ultra saf su içerisinde bekletildikten sonra N<sub>2</sub> gazı ile kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra yüzeyden suyun uzaklaştırılması için 10 dakika 50 °C'de ısıtılmıştır. Son olarak ısıtılan yüzeyler 20 dakika süre ile UV'ye maruz bırakılmıştır.

*p*-tipi organik yarıiletken olan dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT), fiziksel buharlaştırma tekniği (PVD) ile 2x10<sup>-6</sup> mbar vakum basıncı altında ~0.1 Å/min buharlaşma hızı ile 30nm kalınlığında, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit yüzeyler üzerine kaplanarak aktif katman elde edilmiştir. Son olarak MoO<sub>3</sub>/Ag kaynak-akaç elektrotlar, 2x10<sup>-6</sup> mbar basınç altında 50 µm kanal uzunluğuna, 0.5 mm kanal



genişliğine sahip maske kullanılarak, 0.1-0.5 nm/s kaplama oranı ile 10nm/60nm kalınlıkta yarıiletken ince film üzerine PVD yardımıyla buharlaştırılarak transistör üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1: Organik alan etkili transistörlerin üretim aşamaları

## 2.2. OFET'lerin Karakterizasyonu

OFET'lerin performans karakteristikleri (çıkış karakteristiği ve transfer karakteristiği) glovebox içerisinde Keithley model 4200 yarıiletken karakterizasyon cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çıktı (Output) karakteristiği ölçümleri, OFET'in kapı elektrot ile kaynak elektrot arasında 0 V ile -3 V ( $\Delta V_{gs} = 0.5$  V) arasında değişen gerilimler ile uygulanan  $V_{gs}$  değeri için kaynak ile akaç elektrotları arasındaki akım ( $I_{ds}$ ), bu elektrotlara uygulanan gerilimin ( $V_{ds}$ ) fonksiyonu olarak çizilmiştir. Transfer karakteristiği ölçümleri, doyum bölgesinde, kaynak-akaç arasında  $V_{ds} = -3$  V; kapı-kaynak elektrotları arasında ise  $V_{gs} = 1 - (-3)$  V arasında gerilim uygulanmıştır. Böylece Akaç-kaynak arasındaki ( $I_{ds}$ ) akımının, kapı-kaynak elektrotları arasında uygulanan gerilime ( $V_{gs}$ ) göre değişim grafiği ile OFET'in performans parametreleri belirlenmiştir.

Bir OFET'in elektriksel performansını belirlemek için yük hareketliliği (mobilité,  $\mu$ ), eşik gerilimi ( $V_{th}$ ), alt eşik gerilimi eğimi (SS) ve açma / kapama akımı oranları ( $I_{on}/I_{off}$ ) değerleri önem taşımaktadır. Bu sebeple, yük hareketliliğinin hesaplanması için denk. 1 ve denk. 2 kullanılmıştır.

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_i W V_{ds}} \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \quad (1)$$

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_i W} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}} \right)^2 \quad (2)$$

Kapı geriliminin kanaldaki yük taşıyıcıları üzerindeki alan etkisini gösteren ve ara yüzeyde bulunan tuzakları hakkında bilgi veren alt eşik gerilim eğimi (SS) değeri denk. 3 ile hesaplanmıştır.

$$SS = \frac{\partial V_{gs}}{\partial (\log I_{ds})} \quad (3)$$

Bir transistörün açık ve kapalı durumları arasındaki ilişkisi  $I_{on}$  ve  $I_{off}$  arasındaki oranı ile belirlenmektedir. Bu oranın yüksek değerlerde olması transistör verimliliği ile doğru orantılıdır.

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{I_{D,sat}}{I_{D,lin}} \quad (4)$$

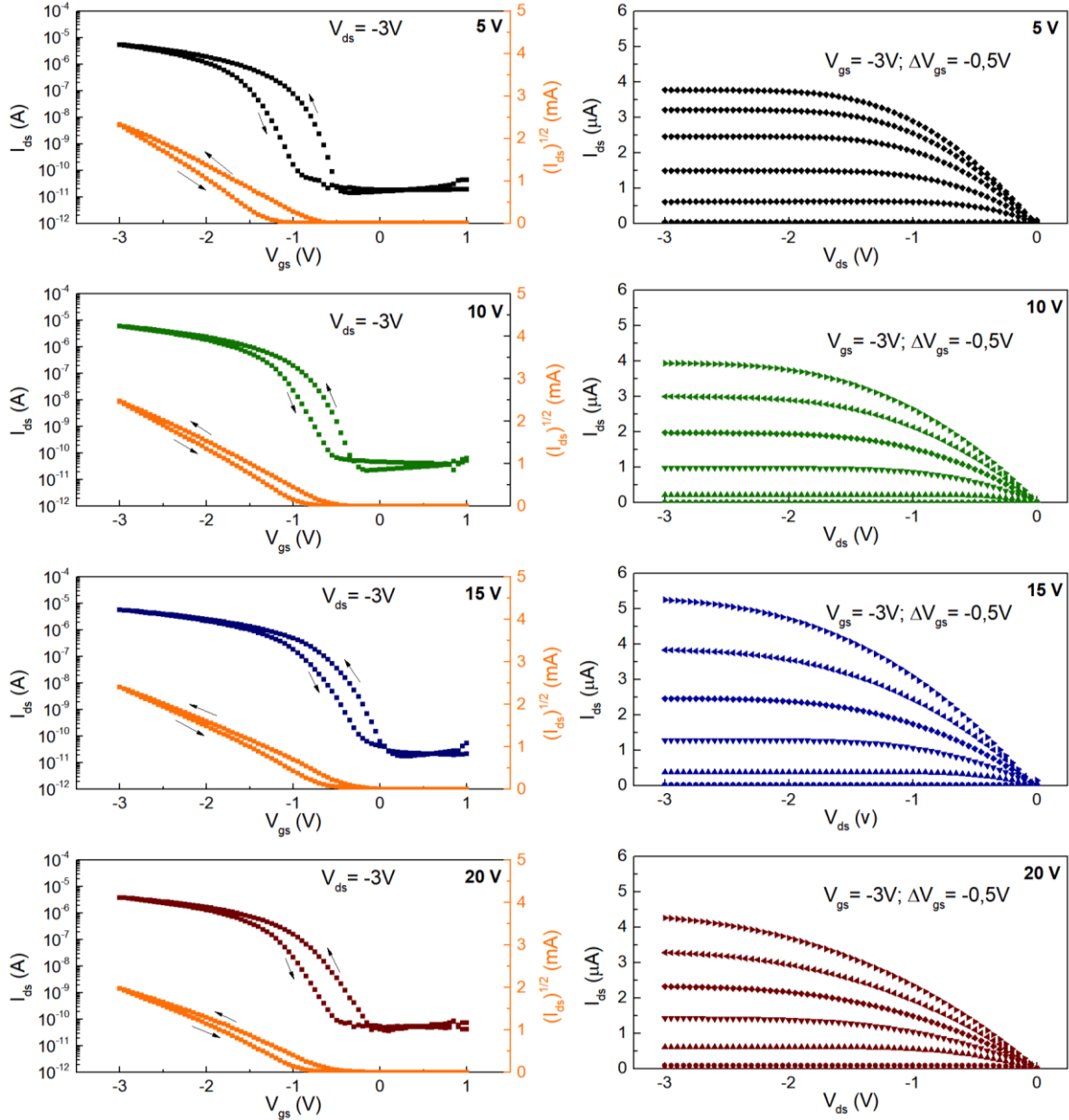
Eşik gerilimi ( $V_{th}$ ), organik yarı iletken-yalıtkan ara yüzündeki yük birikmesi birikmesiyle oluşur ve  $I_{ds}$ 'da arttıkça artış ile gözlemlenir. Eşik gerilimi,  $(I_{ds})^{1/2}$  ve  $V_{gs}$  eğrisinin çizgisel kısmının x-ekseni kesitiği nokta ile belirlenmiştir.

Üretilen OFET'lerin morfolojik karakterizasyonları, oda koşullarında "yarı-kontakt" mod kullanılarak NT-MDT INTEGRA Solaris model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve DSA 100 KRÜSS Temas Açısı ölçüm cihazı yardımıyla yapılmıştır.



### 3. Sonuçlar

Şekil 2, 5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulanarak elde edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yalıtkan yüzey ile üretilen ve düşük gerilim uygulanarak çalışan OFET'lerin transfer ve çıktı karakteristiği grafiklerini göstermektedir. Şekil 2(b)'de gösterilen çıktı karakteristikleri, üretilen transistörler için doğrusal/doyum davranışı göstermektedir. Tüm OFET'lerin elektriksel parametreleri bölüm 2.2.'de verilen denklemler ile hesaplanarak Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2: Üretilen OFET'lerin transfer ve çıktı karakteristikleri

5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulanan yalıtkan yüzeylerle elde edilmiş OFET'lerin transfer karakteristikleri eşik gerilim değeri (-0.35) - (-0.49), büyük açma/kapama oranı ( $10^6$ ) ve alt eşik gerilim eğimi değeri 0.17–0.22 V/dec olarak hesaplanmıştır. Yük hareketliliği değerleri lineer bölgede 0.19 - 0.36  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ; doyum bölgesinde 0.29 - 0.64  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen aygıtlarda yalıtkan kalınlığının etkisi açıkça görülmektedir. Yük hareketliliği, yalıtkan kalınlığının artmasıyla birlikte, yalıtkan morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, yalıtkan kalınlığı arttıkça hem lineer hem de doyum bölgesindeki yük hareketliliğinin artmış olduğu görülmektedir. Ayrıca, yalıtkan kalınlığı arttıkça yüzey dipollerinin azalması eşik voltajının düşmesine neden olmuştur. Böyle bir etki  $I_{\text{off}}$ 'un azalmasına katkıda bulunarak  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  değerinin artmasına yol açmaktadır. Ancak bu çalışmada  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  değerinin fazla değişmediği görülmüştür. Bununla birlikte,  $SS$  değerinin 0.22 V/dec'ten 0.17 V/dec'e düşmüş olması, yalıtkan kapasitansı ile doğrudan ilişkili olduğu için yüzey tuzak yoğunluğunun azaldığını göstermektedir.

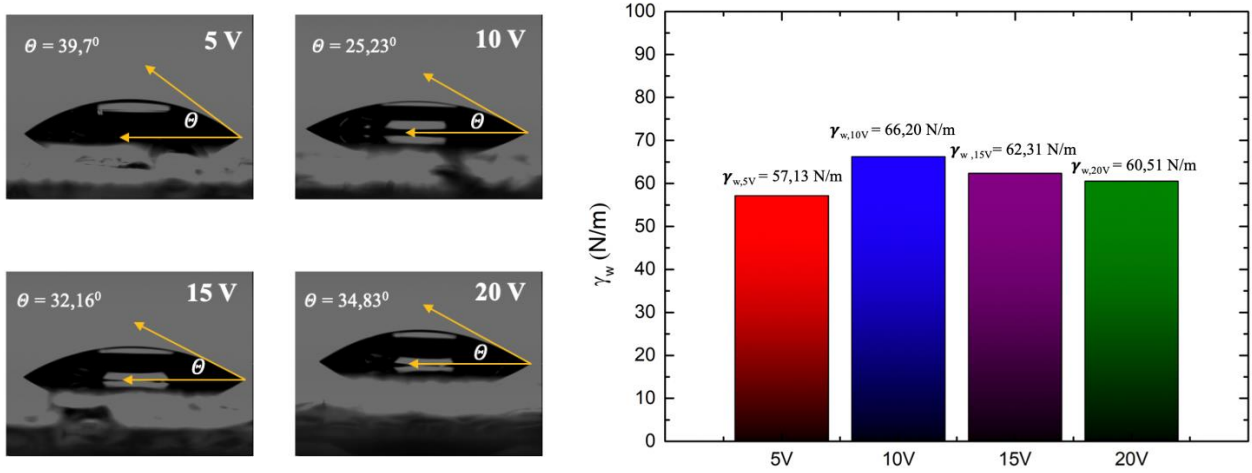




**Tablo 1. Farklı kalınlıklarda elde edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzey ile elde edilen OFET'lerin elektriksel parametreleri.**

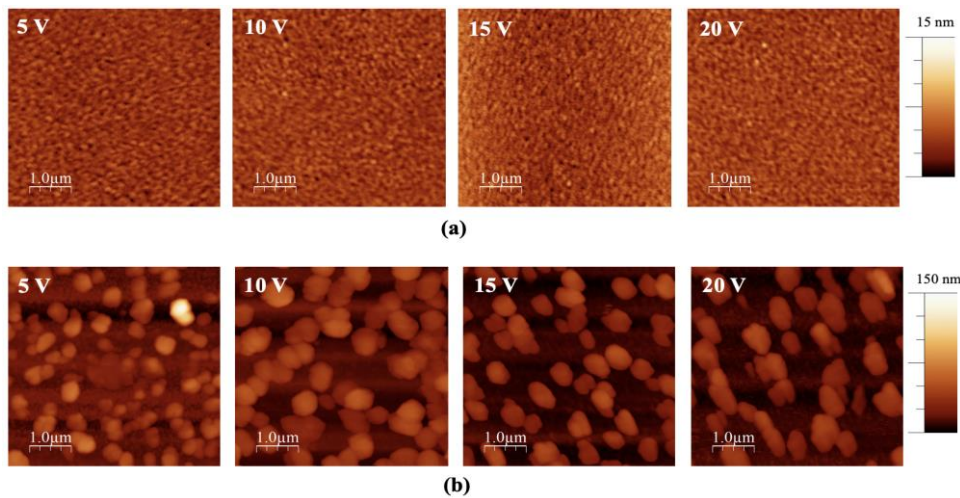
	$\mu_{\text{min}}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{\text{sat}}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$V_{\text{th}}$ (V)	$\Delta V_{\text{th}}$ (V)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	SS (V/dec)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5V)	0.19±0.02	0.29±0.04	-0.48±0.16	0.82±0.35	0.4x10 <sup>6</sup>	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10V)	0.32±0.04	0.49±0.03	-0.49±0.11	0.34±0.04	0.3x10 <sup>6</sup>	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15V)	0.36±0.01	0.54±0.08	-0.36±0.19	0.34±0.05	0.3x10 <sup>6</sup>	0.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20V)	0.33±0.04	0.64±0.08	-0.35±0.22	0.27±0.06	0.1x10 <sup>6</sup>	0.22

OFET'lerin elektriksel parametreleri, esas olarak yarı iletkenin üzerine oturduğu dielektrik yüzeyinden etkilenmektedir. Bu sebeple yalıtkan yüzeylerin, yüzey morfolojisi AFM ve Temas Açısı ölçüm yöntemleri incelenmiştir. Şekil 3'te 5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulanan yalıtkan yüzeylerin, temas açısı değerleri karşılaştırılmıştır. Ölçülen temas açısı değerlerindeki değişiklik, farklı gerilimler uygulanan yüzeylerin yüzey gerilimlerinin değiştiğini göstererek, yalıtkan yüzeyler su damlası arasındaki temas açısı değerleri 25 ° ile 39 ° arasında değişmiştir. Elde edilen temas açısı değerleri ile yüzeylerin hidrofilik karakter gösterdiği ve su damlasının yüzey üzerinde yayılma eğiliminin olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 3: Farklı gerilimler uygulanarak elde edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeylerin temas açısı sonuçları**

Şekil 4 (a), 5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeylerin, şekil 4 (b) bu yüzeylere yarı iletken kaplandıktan sonra morfolojinin nasıl değiştiğini görmek için 3 nm kalınlığında DNTT kaplandıktan sonra elde edilen yüzeylerin AFM yüzey morfolojisi görüntülerini göstermektedir.



**Şekil 4: 5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeylerin AFM görüntüleri (5 x 5 μm)**



Tablo 2’de 5 V, 10 V, 15 V ve 20 V gerilim uygulanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeylerin, 5 x 5 µm ölçeğinde, ortalama 0.56 nm pürüzlülüğe sahiptir. 3nm kalınlıkta DNNT kaplandıkta sonra ise, 5 x 5 µm ölçeğinde, 15 nm ortalama pürüzlülüğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca yarıiletkenin parçacık büyüklüğü 0.18 µm ile 0.76 µm arasında değişiklik göstermektedir. OFET’lerde yüzey pürüzlülüğü ve yük hareketliliği arasında ters orantı olmasına rağmen organik yarıiletkenin yüzeydeki dağılım yoğunluğunun artması, parçacıklar arası sınırları azaltacağı için yük hareketliliğini kolaylaştırmaktadır.

**Tablo 2. Farklı gerilimler uygulanan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeylerinin, DNNT yüzeylerinin pürüzlülük ve DNNT parçacık boyutlarının değerleri.**

	Yalıtkan yüzeyin pürüzlülüğü (nm)	DNNT yüzeyinin pürüzlülüğü (nm)	DNNT parçacık boyutu (µm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5V)	2.96	17	0.26 - 0.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10V)	2.68	14	0.18 - 0.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15V)	2.34	13	0.26 - 0.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20V)	2.29	19	0.28 - 0.56

Bu çalışmada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeyin kalınlığının değişmesi DNNT esaslı OFET parametrelerine etkisi araştırılmıştır. 20 V gerilim uygulanarak elde edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeyi ile üretilen OFET’in yük hareketliliği doyum bölgesinde fazla olmasına rağmen SS değerinin diğer transistörlere göre artmış olduğu görülmektedir. Ayrıca 5 V gerilim uygulanarak elde edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yalıtkan yüzeyi ile üretilen OFET, diğer aygıtlara göre hem lineer hem de doyum bölgesinde daha düşük yük hareketliliğine sahiptir. Ayrıca yüksek histeris etkisine sahip olduğuda görülmektedir. Uygulanan gerilim arttıkça yüzey tuzaklarının artmış olduğu, yüzey değişikliklerinin yarıiletken dağılımını da etkilediği görülmektedir.

#### 4. Kaynakça

- Bao, Z., & Locklin, J. (2007). *Organic Field-Effect Transistors*. Boca Raton, USA.: CRC Press,.
- Ebisawa, F., Kurokawa, T., & Nara, S. (1983). Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface. *J. Appl. Phys.*, 54(6), 3255-3259.
- Facchetti, A., Yoon, M. H., & Marks, T. J. (2005). Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics. *Advanced Materials*, 17(14), 1705-1725.
- Klauk, H. (2010). Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.*, 39(7), 2643-2666.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 24, 578–580.
- Sirringhaus, H. (2014). 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon. *Adv. Mater.*, 26(1319-1335).
- Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48(2), 183–185
- Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51(12), 913–915.
- Tsumura, A., Koezuka, H., & Ando, T. (1986). Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 49(18), 1210-1212.
- Yoon, M. H., Kim, C., Facchetti, A., & Marks, T. J. (2006). Gate dielectric chemical structure-organic field-effect transistor performance correlations for electron, hole, and ambipolar organic semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12851–12869.



## ANNE SÜTÜNÜN GASTROİNTESTİNAL SİSTEM VE MİKROBİYAL ÇEŞİTLİLİĞE ETKİSİ

Tuğçe Muslu<sup>1</sup>, Ergin Karıptaş<sup>2</sup>, Esin Kıray<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Moleküler Tıp Anabilim Dalı, Kırşehir, Türkiye

<sup>2</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı, Kırşehir, Türkiye

<sup>3</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Kırşehir, Türkiye

### Özet

Anne sütü, steril olan ortamdaki steril olmayan dünyaya gelen yenidoğanda antienfektif maddelerle bebeği enfeksiyonlara karşı koruyan, içerdiği enerji, makro ve mikro besin öğeleri ile optimal büyüme ve gelişmeyi sağlayarak yaşamın ilk 6 ayı boyunca su dahil başka hiçbir besine ihtiyaç duyurmayan mucizevi bir besindir. Besin faktörleri sayesinde bebeğin gastrointestinal gelişimini destekler ve kolonize eden faydalı bakterilerle bebeği patojen etmenlere karşı korur. Bebeğin metabolik ve beslenme gereksinimlerini büyüme dönemi boyunca karşılamak için tüm laktasyon süresi hatta emzirme süresi boyunca anne sütü bileşimi değişmektedir. Anne sütü ve formül mamaların karşılaştırıldığı pek çok çalışmada anne sütünün hastalık risklerini azaltmada ve bireyin ileri yaşamına olan olumlu katkıları kanıtlanmıştır. Bu yüzden WHO ve UNICEF tarafından tek başına ilk 6 ay, ek besinlerle birlikte 2 yıl anne sütü alımı önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Anne Sütü, Gastrointestinal Sistem, Mikrobiyal Çeşitlilik

### 1. Giriş

#### 1.1. Yenidoğanda Mikrobiyal Çeşitliliğe Etki Eden Faktörler

İnsan mikrobiyotası doğumdan önce var olmaya başlamaktadır. İnsan hayatının yaşlılık evresine kadar büyük ölçüde aynı kalan mikrobiyotanın şekillenmesinde hayatın ilk üç yılı önemlidir [1,2]. Bağırsak mikrobiyotasını etkileyen temel olaylardan birisi anne sütüyle beslenmedir [3]. Bunlara ek olarak tüm doğumların %5-18'ini oluşturan erken doğumlar da mikrobiyota, patojen yükü fazla olan yenidoğan yoğun bakım ünitesinde zararlı etmenlere maruz kalma, uzamış gastrointestinal geçiş zamanı, gestasyonel yaş, doğum kilosu, parenteral beslenme, gecikmiş enteral beslenme, anne cildi ve anne sütü mikrobiyomuna maruz kalmama gibi faktörlerden ötürü term bebeklerden mikrobiyotasından farklıdır [4,5,6].

Gastrointestinal sistem mikrobiyotasında en baskın faktörler vajinal doğum veya sezaryen ve anne sütü ile beslenmedir. Sezaryen doğumla doğan bebeklerde mikrobiyota incelendiğinde *Bacteroides fragilis* gibi anaerob bakteriler ve bifidobakteri türleri 100 kat daha düşükken; *Clostridium difficile* ve *Escherichia coli* genellikle 100 kat daha yüksektir [7]. Ayrıca sezaryen doğan bebeklerin vajinal yolla doğan bebeklerde bulunan bakterilere sayıca erişmesi bir ay kadar sürebilir [8].

Aagard ve ark. (2012) 24 sağlıklı kadınla yaptığı çalışmada gebe kadınlarda gebe olmayan kadınlara göre daha fazla *Lactobacillus*, *Clostridiales*, *Bacteroidales*, *Actinomycetales* saptamışlardır [9].

Annenin vajinal ve fekal mikrobiyotası, bebeğin dış çevreyle temasından önce doğal aşı görevi yapar. Anne bağırsak ve vajinasındaki mikrobiyal topluluklar birbirinden bağımsız değildir. 35-37. Haftadaki gebelerde *Lactobacillus* ve *Bifidobacterium* türleri rektum ve vajina arasında paylaşıldığı gösterilmiştir [10].

Doğum şekli özellikle *Bacteroides* açısından önem taşımakta olup vajinal yolla doğum ve maternal dışkı ile temas etmenin bebeğin bağırsak mikrobiyotaları üzerine güçlü etkisi bulunmaktadır. Evde vajinal yolla doğmuş ve anne sütüyle beslenen yenidoğanlarda en fazla miktarda bifidobakteri ve *C. difficile* ve *E. coli* sayılarıyla ilişkilidir. Ayrıca hastanede doğum ve prematürenin *C. difficile* ile; daha büyük kardeşleri olan yüksek konsantrasyonda bifidobakterilerle pozitif ilişkisi olduğu görülmüştür [7].

Liu ve ark. (2015), vajinal ve sezaryen doğan bebeklerin mikrobiyotasını karşılaştırdıkları çalışmada doğumdan sonraki 2-4. Günlerde bakteriyel çeşitlilik açısından fark olmamasına karşın vajinal yolla doğan bebeklerde *Escherichia coli*, *Bacteroides spp*, *Bifidobacterium longum* baskın türlerken; sezaryen yolla doğan bebeklerde *Staphylococcus spp*, *Clostridium spp*, *Enterobacter spp* ve *Streptococcus spp*'in daha baskın olarak bulunmuştur [11]. Anne ve bebeklerin feçeslerinin karşılaştırıldığı başka bir çalışmada vajinal yolla doğan bebeklerde sezaryenle doğan bebeklerden farklı olarak annenin doğum öncesi feçeslerinde bulunan bifidobakterilere rastlanmıştır [12].

Dominguez Bello ve ark. (2010), 21-33 yaş aralığındaki 9 gebe kadın ve 10 yenidoğanla yaptığı çalışmada 4 gebe kadın vajinal yolla doğum yapmış, 5 gebe kadın sezaryen yolla doğum yapmışlardır. Normal doğum yapanlara gebelik süresince antibiyotik verilmemiş olup sezaryen yolla doğum yapan gebelere doğumdan birkaç saat önce sefalosporin verilmiştir. Vajinal yolla doğum yapan gebelerde *Lactobacil*'lerin baskın olduğu görülmüştü. *Prevotella*, *Coriobacteriaceae* (*Atopobium*), *Sneathia* (*Fusobacteria*)'nın diğer baskın gruplar olduğu görülmüştür. Sezaryen doğan bebeklerde ise baskın türün *Staphylococcus*'ların olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca vajinal yolla doğan bebeklerin mikrobiyotası annenin vajinasına benzerken sezaryen yolla doğan bebeklerin mikrobiyotasının annenin cildindeki mikrobiyotaya benzer olduğu görülmüştür [13].



Vajinal yolla doğan bebeklerde *Lactobacillus* cinsinin sezaryen yolla doğan bebeklere kıyasla daha sık kolonize etmekte olduğu görülmüştür. Ayrıca vajinal yolla doğan bebeklerde genel olarak yedi *Lactobacillus* grubu (*L. gasseri*, *L. ruminis*, *L. casei*, *L. reuteri*, *L. sakei*, *L. plantarum*, *L. brevis*) tespit edilirken sezaryen yolla doğan bebeklerde sadece iki üye (*L. gasseri*, *L. brevis*) tespit edilmiştir [14]. Vajinal yolla doğan bebekler yaşamın ilk 3 ayında sonraki aylara göre *Clostridium* ve *Lactobacillus* cinsi tarafından daha sık kolonize edilmektedir [15].

## 1.2. Anne Sütünün Besin ve Mikrobiyal İçeriği

Anne bebek ilişkisinin erken kurulabilmesi, annenin kendini daha iyi hissetmesi, bebeğin anestezi almamış olmaması sebebiyle normal vajinal doğumun anne sütü alımına da olumlu etkileri vardır [16]. Anne sütünün çocuğun metabolik ve beslenme gereksinimlerine en iyi şekilde uyum sağlamak için tüm laktasyon dönemi boyunca sürekli olarak içeriği değişir. Anne sütü; kolostrum, geçiş sütü ve olgun süt olarak sınıflandırılır [17].

İlk birkaç gün yenidoğan bebekler tarafından tüketilen ve kolostrum olarak adlandırılan anne sütü antienfektif besin öğeleri yönünden zengin olup steril olan ortamdaki steril olmayan ortama geçiş yapan çocuğun ilk aşısı olarak hastalık ve ölüme karşı koruma sağlar [18,19]. Kolostruma sarı rengini veren içerdiği yüksek orandaki beta karotenden kaynaklanır [20]

Kolostrum; enfeksiyon ve alerjiden koruyan antikorlar, akyuvarlar, 20-30 g/l sekretuar IgA (olgun sütte 0,3 g/l), 3,54 mg/l laktoferrin (olgun sütte 1,7 mg/ml), olgun sütün 50 katı kadar polimorf nükleo lenfositler (PNL), makrofajlar, T ve B lenfositleri, olgun süttten daha fazla oranda protein (%3-3,5 g), yüksek düzeyde arginin, triptofan, A, D, ve B12 vitaminleri içerir. Mekonyumu temizleyerek sarılığın önlenmesine yardımcıdır. Yağ ve laktoz içeriği ise olgun süte kıyasla daha düşüktür. (çocuk hastalıklarında beslenme tedavisi kitabı). Bebek tarafından sindirilemeyen ve kalın bağırsaklara ulaşana kadar büyük oranda bozulmadan kalan oligosakkarit miktarı kolostrumda 20-23 g/l, olgun sütte 12-13 g/l'dir [21]. Oligosakkaritler insan sütünde bol miktarda bulunmakla birlikte bebeğe doğrudan besin değeri sunmaz birinci işlevi şekillendirmektir. *Bifidobacterium longum subspecies infantis* (*B. infantis*), diğer bakteri türlerinde bulunmayan bir dizi glikozidaz ve oligosakkarit taşıyıcı kodlayan bakteri genleri sonucu insan sütü oligosakkarit yapısını sindirir. *B. Infantis* oligosakkaritlerin varlığında daha fazla gelişme göstererek bağırsak hücrelerinde anti inflamatuvar etki gösterir ve bağırsak geçirgenliğini azaltır [22].

Geçiş sütü kolostrumdan sonra üretilir ve yaklaşık iki hafta sürer. Kolostrumdan daha yüksek düzeyde yağ, laktoz ve suda çözünen vitaminler ve kaloriye sahiptir [23].

Anne sütü, inek sütüyle karşılaştırıldığında daha fazla yağ, laktoz ve 3'de bir oranında daha az protein içerir. Keçi sütüyle kıyaslandığında ise daha az yağ, protein ve daha fazla laktoz içerir. İnek sütünde kazein/whey oranı 80/20, olgun sütte ise ortalama 40/60'dır yani anne sütü daha fazla oranda whey proteinleri barındırır. Whey proteinlerinin yapısında laktoz sentetaz enziminin yapısına girerek glikozun UDP- galaktoza bağlanması katalizleyerek meme bezlerinde laktoz sentezlenmesini sağlayan  $\alpha$ -laktalbumin; antienfektif laktoferrin, lizozim, immünooglobulinler ve serum albümini vardır. İnek sütü ise alerjik özelliklere sahip  $\beta$ -laktoglobulin içerirken anne sütünde  $\beta$ -laktoglobulin bulunmaz; inek sütü ester bağlı fosfat, yüksek oranda prolin ve düşük oranda sistein içeren çözünürlüğü düşük olan kazein proteinini daha yüksek miktarda içerir. Anne sütünde metionin/sistin oranı 0,69 iken inek sütünde bu oran 2,72'dir. Yenidoğanlarda metionini sistine dönüştüren enzimler yeterince gelişmemiş olduğundan sistin oranının yüksek olması önemlidir. Anne sütünde düşük yoğunlukta bulunan fenilalanin ve tirozin yenidoğanın metabolik hızına uygun oradadır. Yenidoğanda hücre membranının bütünlüğüne yardımcı olan ve retina zedelenmesini önleyen taurin ise anne sütünde inek sütüne göre 30-40 kat daha fazladır. Anne sütü epidermal büyüme faktörü (EGF), sinir büyüme faktörü (NGF), insüline benzer büyüme faktörü (ILGF-I), meme kaynaklı büyüme faktörü (MDGF), koloni uyarıcı faktör (CSF), taurin, etanolamin, fosfoetanolamin ve interferon gibi büyüme faktörlerini yüksek yoğunlukta içerir. Ayrıca anne sütünde bulunan bifidus faktörü bağırsakta, bağırsak pH'ını düşürerek diyareye neden olan mikroorganizma ve mantarların üremesini engelleyen *Lactobacillus bifidus*'ların oluşumunu sağlar [19]. Anne sütünün, inek sütü veya inek sütünden yapılan formül mamalara göre sindirimi daha kolaydır ve mideden boşalımı daha hızlıdır [20].

**Tablo 1 Olgun anne sütü ve inek sütü bileşimleri (100 ml) [19]**

Enerji ve Besin Öğeleri	Anne Sütü	İnek Sütü
Enerji (kkal)	69	61
Protein (g)	1,3	3,3
Laktoz (g)	7,2	4,7
Yağ (g)	4,1	3,0
Protein (%)	7,0	20,0
Laktoz (%)	42,0	30,0
Yağ (%)	51,0	50,0
Vitaminler		
Retinol ( $\mu$ g)	60	35
$\beta$ karoten ( $\mu$ g)	27	22



D (IU)	0,42	0,36
E (mg)	0,34	0,07
K (µg)	0,21	-
Tiamin (mg)	0,02	0,04
Riboflavin (mg)	0,03	0,19
Nikotinik asit (mg)	0,22	0,08
B <sub>12</sub> (µg)	0,1	0,3
B <sub>6</sub> (µg)	0,01	0,04
Folat (µg)	5,0	5,0
Pantotenik asit (mg)	0,25	0,35
Biotin (µg)	0,7	2,0
C (mg)	3,7	1,5
Mineraller		
Sodyum (mg)	14	35-90
Potasyum (mg)	58	110-170
Klor (mg)	42	90-110
Kalsiyum (mg)	34	110-130
Fosfor (mg)	14	90-100
Magnezyum (mg)	3,0	9-14
Demir (mg)	0,07	0,03-0,06
Bakır (mg)	0,04	0,01-0,03
Çinko (mg)	0,28	0,2-0,6
İyot (µg)	3,0	4,7
Manganez (µg)	0,1	24
Selenyum (mg)	14	0,5-5,0
Taurin (mg)	4,6	0,1
Kükürt (mg)	14	30
Böbrek solüt yükü (mmol/l)	75-80	218

Anne sütünün içeriği emzirme süresince değişir. Bebek emmeye başladığında gelen önsüt (fore milk) karbonhidrattan zengin ve sulu iken, sonsüt (hind milk) yağdan zengindir. Ön süt bebekte dehidratasyonu ve hipoglisemiyi önlerken son süt 3 kat fazla yağ ve 1,3 kat yüksek protein seviyesiyle doygunluk sağlar [19,20].

Anne sütü; *Streptococcus* ve *Staphylococcus*'ların en fazla olduğu, *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Enterococcus* ve *Veilonello*, *Propionibacterium*, *Faecalibacterium* gibi kısa zincirli yağ asidi üreten gibi bakterilerin de kolayca izole edildiği ml başına 100-105 CFU mikroorganizma içeren süttür [24].

### 1.3. Anne Sütünün Gastrointestinal Sistem ve Hastalıklarla İlişkisi

Bir araştırmaya göre anne sütüyle beslenen bebeklerin yaşamın ilk 6 ayında formül mama ile beslenen bebeklerin ölüm riskinin sadece %12'sine sahip olduğu görülmüştür [25]. Başka bir çalışmada ise 4 aydan daha uzun süre emzirmenin yaşamın ilk yılında artmış kortikosteroid ile tedavi edilen hırıltı atakları ile ilişkili olduğu bulunmuştur [26]. Altınkaynak ve ark., 2006 yılında yaptıkları çalışmaya göre 6 aydan fazla anne sütü alımının akut lösemi ve lenfoid malignitelerine karşı koruyucu etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [27].

Anne sütü almanın akut otitis medya, spesifik olmayan gastroenterit, ciddi alt solunum yolu enfeksiyonları, atopik dermatit, astım, obezite, tip I ve tip II diyabet, lösemi, ani bebek ölüm sendromu, nekrotizan enterokolit görülme riskinin daha düşük olmasıyla ilişkisi gösterilmiştir. En az 3 ay inek sütü proteinine maruz kalmayan bebeklerde tip I diyabet insidansında %30'a



**varan azalma azalma bildirilmiştir [28]. Bu çalışmanın aksine pek çok Avrupa ülkesini kapsayan çok merkezli bir araştırmada çocukların herhangi bir süre emzirilmesi tip I diyabet risk oranında risk oranında azalma ile ilişkililikten 3 aydan önce inek sütü veya formül mama ya da katı yiyeceklerin risk oranında önemli bir yükselme yapmadığı belirtilmiştir [29].**

Anne sütünün haemophilus influenzae tip B enfeksiyonlarına karşı 10 yıl, solunum yolu enfeksiyonlarına karşı 7 yıl, orta kulak iltihabına karşı 3 yıl, ishale karşı 2 yıl boyunca koruyucu etkisinin olduğu gösterilmiştir. Ayrıca anne sütüyle beslenen bebeklerde emme zamanının sonunda gelen son süt doyma hissini oluşmasına yardımcıdır. Anne sütüyle beslenen bebekler besin miktarını bebek belirlerken biberonla beslenen bebeklerde besin miktarını anne belirlemektedir. Anne sütüyle beslenen bebeklerde mevcut olan yüksek kan leptin düzeyinin bireyin ileri yaşamındaki obeziteye karşı koruyucu rol üstlenmekte olduğu düşünülmektedir [30]. Formül mamalarla beslenen bebeklerde sadece anne sütüyle beslenen bebeklere göre bakteriyel enfeksiyon riski, menenjit riski 4, akut ve gastroenterit riski 3-4, çocuk lenfomalarının görülme riski ise 5-8 kat artar [31].

Emzirme eksikliği özellikle yaşamın ilk 6 aylık döneminde uygun olmayan tamamlayıcı besinlerle beslenme; bebek ve çocukluk çağı için morbidite ve mortalitesi yüksek önemli risk faktörleridir. Dünyadaki bebeklerin %35'inden fazlası anne sütüyle beslenmemektedir. Yaşamın ilk 4 ayında tamamlayıcı besinler genellikle beslenme açısından yetersiz ve güvensizdir. Yetersiz beslenen çocuklar daha sık hastalanır ve gelişim bozukluğunun olumsuz sonuçlarına yaşam boyu maruz kalırlar. Bebekler optimal büyüme ve gelişmeyi sağlamak için 6 ay boyunca sadece emzirilmelidir. Yaşamın ilk iki yılı büyüme ve gelişmenin en hızlı olduğu dönem olduğundan bu dönemdeki beslenme şekli bireyin ileri yaşlarına da katkı sağlamaktadır. 6. Aydan sonra artan besin ihtiyacı için bebeklere yeterli ve güvenli tamamlayıcı gıdalar verilirken emzirme 2 yaşına kadar veya daha uzun süre devam eder. [20,32]

Emzirmenin hayatta kalmanın ötesinde çocukların beyin gelişimini arttırdığına ve aşırı kilo alımına karşı koruma sağladığına dair kanıtlar vardır. Ayrıca annelerde meme ve yumurtalık kanseri, Tip II diyabet ve anemi riskini azaltmada önemlidir [18,19].

Karataş 2008 yılında yaptığı çalışmada formül mamalarla beslenen bebeklerde anne sütüyle beslenen bebeklere göre leptin düzeyi daha düşük bulunmuştur. Bu da daha düşük doğum ağırlıklı olan bebeklerde daha hızlı kilo alımına neden olmuştur [33].

İlk 6 ay sadece anne sütüyle beslenmekle yılda 1,3 milyon bebeğin ölümünün önüne geçilebileceği düşünülmektedir [20]. 130.000'den fazla anne sütüyle beslenen yenidoğanın dahil edildiği dört ülkeden beş çalışmanın metaanalizine göre doğumdan 2-23 saat sonra emzirmeye başlanırlara, 1 saat içinde emzirmeye başlanırlara göre %33 daha fazla ölüm riski taşımakta; 24 saat veya daha geç emziren yenidoğanlarda ise risk 2 katından yüksektir [34].

WHO, 2001 yılına kadar yenidoğanların ilk 4-6 ay anne sütü alması gerektiğini önerirken daha sonra bu süre anne sütünün öneminin daha fazla kavranmasıyla ilk 6 aya çıkarılmıştır. Bununla birlikte doğumdan sonra ilk emzirmenin 30-45 dk içinde olması önerilmektedir [35].

Emzirilen ve formül mamalarla beslenen bebekler arasındaki en büyük fark mikrobiyolojik açıdan bifidobakterilerin tür bileşimi ve sayılarıdır. Anne sütünün faydaları özellikle bifidogenik faktörler, laktik asit ve bifidobakterilerin varlığı [36,37,38]. Yaşamın ilk 3 ayında sadece anne sütüyle beslenen bebeklerin toplam bakteri sayıları diğer beslenme türlerine göre daha düşük ancak *Staphylococcus* anne sütünden bebek bağırsağına aktarıldığından sayıca daha fazladır [39]. Emzirilen bebekler genellikle patojenitesi yüksek olan *E. coli*, *C. difficile* ve *B. fragilis* gibi patojenitesi yüksek olan bakterileri daha az barındırır [40]. Anne sütüyle beslenen bebekler bifidobakterilerin baskın olduğu bir mikrobiyotaya sahipken sadece formül mamalarla beslenen bebekler emzirilen bebeklerden daha fazla miktarda *Lactobacillus*, *Escherichia coli*, *C. difficile*, *Bacteroides* türleriyle kolonize olmaktadır [7].

*Bifidobacterium* ve *Lactobacillus*'lar fakültatif anaerob; laktik asit, butirat (kısa zincirli yağ asidi) üretebilmesi nedeniyle *Klebsiella proteus*, *Enterobacteriaceae* gibi bağırsaktaki fırsatçı paojenlerden ayrılır. Ayrıca *Lactobacillus* türleri gaita nemini, sıklığını ve hacmini artırır [41]

Formül mamalarla beslenen (sadece veya anne sütüyle birlikte) bebeklerin mikrobiyotasının değerlendirildiği başka bir çalışmada da formül mamalarla beslenen bebekleri daha sık kolonize eden bakteri grupları *Enterococcus*, *C. coccoides*, *Atopobium cluster*, *B. vulgatus*, *B. longum subsp. longum* olduğu belirtilmiştir [42]. Anne sütüyle beslenen bebeklerde *E.coli*, *C.difficile*, *B.fragilis* türleri daha az ancak bifidobakteriler yüksek oranda bulunmuştur özellikle *B.breve* ve *B. Longum* gibi bifidobakteriyel türler bebeklerde erken kolonizatörlerden olmakla birlikte *B. animalis subsp. lactis* yalnızca beslenme türüne bağlı olarak ortaya çıkmakta olup ortak bebek bağırsağı mikroorganizması değildir [7,43].

Solis ve ark., 2009 yılında yaptıkları 20 anne- bebek çiftinde doğumun 1,10,30 ve 90. Günlerinde yaptıkları araştırmada yenidoğanların 1.günlerinde feçeslerinde *Enterococcus* ve *Streptococcus* en sık izole edilen (sırasıyla %31 ve %28) mikroorganizmalardır. Bunlar arasında *Enterococcus faecalis* ve *Streptococcus salivarius* ana türlerdir. Diğer 10, 30, 90.günler %42 ila %59 oranında en sık *Bifidobacterium*'a ait mikroorganizmalar ve ile *Streptokoklar*, *Laktobasiller*, *Enterokoklar*. *Bifidobacterium longum subspecies*, *Bifidobacterium breve*, *Bifidobacterium bifidum*, *Bifidobacterium pseudocatenulatum*, *Streptococcus salivarius*, *Streptococcus vestibularis*, *Lactobacillus gasseri*, *Enterococcus faecalis* izole edilmiştir. Anne sütüne bakıldığında ise *Streptococcus salivarius* türleri yüksek izolasyon sıklığına sahip *Lactobacillus* cinsidir. *Lactobacillus* grubuna girmeyen *Staphylococcus* cinsi özellikle de *Staphylococcus epidermis* anne sütü izolatlarının %29-50'sini oluşturduğu görülmüştür. Toplam anne sütü izolatlarının %5'i *Lactobacillus* cinsine aittir, %5'i *Bifidobacterium* veya anne sütünden izole edilmeyen anaerobik mikroorganizmalardır. *Lactobacillus* arasında en sık bulunan tür *L. gasseri*. Anne sütü örnekleminden izole edilen bifidobakteriyel suşlar *B. longum*, *B. breve*, *Bifidobacterium* benzeri *Parascardovia denticolens*'dir [44].



Emzirilen bebekler tipik olarak bifidobakterilerin baskın olduğu bir mikrobiyotaya sahipken, formül mamalarla beslenen bebekler daha karmaşık bir mikrobiyotaya sahiptir. Katı besinlerle tanıştıktan sonra yavaş yavaş *Clostridium cluster IV* ve *XIV* gibi yetişkinlere benzer türlerle çeşitlenmeye devam eder [45,46].

Anne sütü; hücresel büyüme, sindirim sisteminin olgunlaşması, simbiyotik floranın oluşumu, bağırsaklarla ilişkili lenfoid dokuların gelişimini uyarmasıyla yenidoğanda gastrointestinal sistem üzerinde işlevleri olan besindir [47]. Anne sütünün bileşenleri; bu bileşenlerin gastrointestinal sistem mukozasına bağlanması, gastrointestinal sistemin gelişmesini ve fonksiyonlarını etkileyen ajanlar içerir. İnsan sütündeki interlökin (IL)-10 prematür bebeklerde nekrotizan enterokolite benzer enterokolite karşı koruma sağlar. Anne sütündeki bazı ajanlar, bebeklerdeki aynı ajanlardaki gelişimsel gecikmeleri telafi ederler, bebeğin gastrointestinal kanalında iltihaplanmayı önler ve kommensal enterik mikrofloranın oluşmasına yardımcı olur [48].

Esin K, 2011 yapmış olduğu beslenme şeklinin dışkı üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada sadece anne sütüyle beslenen bebeklerin %83,6'sı hergün dışkıları anne sütüyle birlikte ek besin veya mama alan bebeklerin ise %59'u her gün dışkılamaktadır. Sadece anne sütüyle beslenen bebeklerin %53,8'inin dışkı kıvamı püre iken, anne sütüyle birlikte ek besin ve/veya mama ile beslenen bebeklerin %39,3'ün dışkı kıvamı püre ve %34,4'ünde beze geçen yumuşaktır. Anne sütüyle beslenen bebeklerin dışkı *pH değeri 5.5; ek besin ve mama ile beslenenlerin 6.0 olarak tespit edilmiştir [49].*

***Tunc ve ark, 2008 yılında yapmış olduğu çalışmada da 0-4 aylık bebeklerde beslenme türü dışkı sıklığını etkilediği görülmüştür. Bu fark 6 aydan sonra ek besin verilmesiyle ortadan kalkmıştır. Sert dışkı sadece anne sütüyle beslenen bebeklerin %1,1'inde; formül mama ile beslenenlerde %9,2'sinde mevcuttur ve anne sütüyle beslenen bebeklerde dışkı daha yumuşaktır. [50].*** Anne sütündeki inhibitör polipeptit, motilin, nörotensin ve vazoaaktif bağırsak peptidi seviyelerinin midede artması ve anne sütünün proteinler ve sindirilmemiş oligasakkaritlerden zengin olmasıyla artan hacim, ozmolarite ve sonuçta artan dışkı miktarıyla açıklanabilir [51].

#### **1.4. Ülkemizde ilk 6 Ay Emzirme Oranları ve Emzirmeye Etki Eden Faktörler**

Emzirmeye erken başlanması anne rahminin kısa sürede eski haline dönmesi ve bebeğin kolostrum denilen antikor seviyesi yüksek süttten yararlanabilmesi açısından önemlidir. Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması-2013 verilerine göre çocukların %50'si doğumdan sonraki bir saat içinde emzirmeye başlanmakta olup bu oran hastanede sağlık personeli yardımıyla yapılan doğumlarda daha yüksektir. Emzirmeye erken başlama kırsal alanda kentsel alanlara göre daha az görülmektedir (% 44- 52). Erken emzirme ülkemizde doğudan batıya gidildikçe artar. Eğitim ve refah düzeyiyle de doğru orantılı olarak artar. Çocukların %26'sı anne sütünden önce başka gıdalarla beslenmektedir. Bebeklerin %58'i yaşamın ilk 2 ayında sadece anne sütü ile beslenmekte olup 4-5. aylara gelindiğinde bu oran %10'a düşmektedir. 2 aylıktan küçük çocukların %10'luk kısmı anne sütü ile birlikte anne sütü ile birlikte sıvı besin tüketmektedir. 2 aydan önceki çocukların %25'lik kısmı ise anne sütü dışında başka bir sütle beslenmektedir. Araştırmaya göre ülkemizde ortalama emzirme süresi 9,1 ay olup annenin eğitim ve yaşı arttıkça bu süre artmaktadır. Türkiye'de tek başına anne sütü alma süresi ise 5,3 ay olarak tespit edilmiştir. Annelerin eğitim düzeyi arttıkça tek başına anne sütü verilme süresi azalmaktadır. Çocuklarda anne sütü ile beslenme Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması-2008 verilerine göre %42 olmasına rağmen Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması-2013 verilerine göre bu oran %30'a düşmüştür. İki araştırma dönemi arasında bebeklerin ilk saatte beslenme oranı ilk saatte beslenme oranı %39'dan %50'ye yükselmiştir. Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması-2008 verilerine göre bebeklerin %8'i 6.aydan önce ek besin alırken; Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması-2013 verilerine göre %12'si 6.aydan önce ek besin almaktadır. Bebeklerin 6.aydan önce anne sütünün kesilme nedenleri anne sütü almama/yetersizliği (%47,6), bebeğin anne sütünü reddetmesi (%22,3), annenin sağlık sorunları (%9,5), annenin çalışması (%4,1), bebeğin sağlık sorunları (%3,7), annenin gebe kalması (2,4) olarak sıralanabilir [52].

Gölbashi ve Koç, 2008 yılında yapmış olduğu çalışmada araştırma grubuna alınan kadınların ilk 6 ayda sadece anne sütü verenlerin oranı %17,7 iken anne sütü yanında ek besin verenlerin oranı %82,4'tür. Araştırmaya alınan kadınların %34,3'ü ek besinlere 4. Aydan sonra başlarken %21,4'ü 1. Aydan sonra başlamaktadır. Ek besinlere erken başlayan gruba nedenleri sorulduğunda %41,4'ü bebeğin doymadığı ya da süttün yetersiz olduğunu düşündüğünü; %20'si doktor önerisi olduğunu; %11,4'ü ek besinlere alıştırmak istediklerini ifade etmişler [16].

#### **1.5. Emzirme Konusunda Verilen Eğitimlerin Etkinliği**

Onbaşı, 2007 yılında anne sütü ve emzirme eğitiminin sonuçlarının araştırıldığı bir çalışmada anne sütü ve emzirme konusunda eğitim alan grup ve kontrol grubunu içine alan 190 anneyi kapsayan çalışma evreni oluşturulmuştur. Çalışma sonucunda eğitim verilen gruptaki annelerin %95,6'sı, kontrol grubundaki annelerin ise %84'ü bebeklerine ilk besin olarak anne sütü vermiştir. Eğitim grubundaki anneler bebeklerini genellikle 10-15 dk, kontrol grubundaki anneler ise genellikle 5-10 dk süreyle emzirmiştir. Yaşamın ilk 6 ayında eğitim grubundaki annelerin %50'si, kontrol grubundaki annelerin %27,8'i bebeklerine su vermiştir. Eğitim grubundaki annelerin %32,2'si, kontrol grubundaki annelerin ise %72'si 6 aydan önce formül mama/ek gıda vermiştir. Formül mamaya eğitim alan gruptaki anneler en erken 2-3 ay içinde başlarken, kontrol grubunda doğum- 1.ay içinde başlamışlardır [53].

Öztürk 2018 yılında yapmış olduğu, antenatal dönemde verilen eğitimin emzirme davranışı üzerine etkisinin araştırıldığı, 40 eğitim grubu, 40 kontrol grubu olmak üzere 80 annenin dahil edildiği bir başka çalışmada ise eğitim grubundaki annelerin %47,1'i; kontrol grubu annelerinin %21,2'si bebeklerini doğumdan sonra ilk 30 dk içinde emzirmişlerdir. Eğitim alan annelerin %79,4'ü, kontrol grubundaki annelerin %30,3'ü bebeklerini 12-24 ay süreyle emzirmeyi planlamışlardır [54].

## **2. Sonuç**

Anne sütü bebeğin tüm besin ihtiyaçlarını ilk 6 ay tek başına karşılamaya yeterlidir. Dünya genelinde yapılan tüm çalışmalar anne sütünün diğer besinler veya formül mamalarla karşılaştırıldığında ölüm oranında, Tip I ve Tip II diyabet, nekrotizan enterokolit, orta



kulak iltihabı, astım başta olmak üzere tüm metabolik ve enfeksiyonel hastalıklardan koruyucu ve risk azaltıcı etkisini kanıtlamışlardır. Ancak tüm bu verilere ve önerilere rağmen emzirme düzeyi istenilen seviyede değildir. Bu da bireylerin sağlığını ve ülkelerin sağlık harcamalarını arttırmaktadır. Emzirme konusunda verilen eğitimler ve özendirme emzirme süresi ve oranlarında artış sağlamıştır. Unutulmamalıdır ki her canlının sütü kendi bebeğine özeldir ve anne sütünün yerini tam anlamıyla tutan hiçbir besin yoktur. Eğitimlerin artırılması, annelerin ve toplumun bu konuda daha çok bilinçlendirilmesi ve desteklenmesi gerekmektedir.

### 3. Kaynakça

- [1] Arrieta MC, Stiemsma LT, Amenyoğbe N, Brown EM, Finlay B. The intestinal microbiome in early life: health and disease. *Frontiers in Immunology*, Front Immunol. 5;5:427, 2014.
- [2] Ottman N, Smidt H, De Vos WM, Belzer C. The function of our microbiota: who is out there and what do they do?. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*. 2012.
- [3] Amenyoğbe N, Kollmann TR, Ben-Othman R. Early-Life Host-Microbiome Interphase: The Key Frontier for Immune Development. *Front Pediatr*, 24;5:111, 2017.
- [4] Romero R, Dey SK, Fisher SJ. Preterm labor: One syndrome, many causes. *Science*, 345(6198):760–765, 2014
- [5] Mshvildadze M, Neu J. The infant intestinal microbiome: friend or foe?, *Early Hum Dev*.86 Suppl 1:67–71, 2010.
- [6] Unger S, Stintzi A, Shah P, Mack D, O'Connor DL; Gut microbiota of the very-low-birth-weight infant, *Pediatric Research*, sayı 1, 205-213, 2015
- [7] Penders J, Thijs C, Vink C, Stelma FF, Snijders B, Kummeling I, van den Brandt PA, Stobberingh EE, Factors influencing the composition of the intestinal microbiota in early infancy. *Pediatrics*. 118(2):511–521, 2006
- [8] Grönlund MM, Lehtonen OP, Eerola E, Kero P, Fecal microflora in healthy infants born by different methods of delivery: permanent changes in intestinal flora after cesarean delivery. *J Pediatr Gastroenterol Nutr*, 28:19–25, 1999.
- [9] Aagard K, Riehle K, Ma J, Segata N, Mistretta TA, Coarfa C, Raza S, Rosenbaum S, Veyver I, Milosavljevic A, Gevers D, Huttenhower C, Petrosino J, Versalovic J, A metagenomic approach to characterization of the vaginal microbiome signature in pregnancy. *PLoS ONE*.; 7:e36466, 2012
- [10] El Aila NA, Tency I, Claeys G, Verstraelen H, Saerens B, Santiago GL, De Backer E, Cools P, Temmerman M, Verhelst R, Vanechoutte M, Identification and genotyping of bacteria from paired vaginal and rectal samples from pregnant women [indicates similarity between vaginal and rectal microflora. *BMC Infect Dis*, 9:167, 2009.
- [11] Liu D, Yu J, Li L, Ai Q, Feng J, Song C, Li H. Bacterial community structure associated with elective cesarean section versus vaginal delivery in Chinese newborns. *J Pediatr Gastr Nutr.*, 60(2):240–6, 2015.
- [12] Makino H, Kushiro A, Ishikawa E, Muylaert D, Kubota H, Sakai T, Oishi K, Martin R, Ben Amor K, Oozeer R, Knol J, Tanaka R, Transmission of intestinal *Bifidobacterium longum* subsp. *longum* strains from mother to infant, determined by multilocus sequencing typing and amplified fragment length polymorphism. *Appl Environ Microbiol.*; 77:6788–6793, 2011.
- [13] Dominguez-Bello MG, Costello EK, Contreras M, Magris M, Hidalgo G, Fierer N, Knight R, Delivery mode shapes the acquisition and structure of the initial microbiota across multiple body habitats in newborns, *PNAS*, no.26, 11971–11975, 29, 2010.
- [14] Nagpal R, Tsuji H, Takahashi T, Kawashima K, Nagata S, Nomoto K, Yamashiro Y, Sensitive Quantitative Analysis of the Meconium Bacterial Microbiota in Healthy Term Infants Born Vaginally or by Cesarean Section, *Front Microbiol*, volume 7, 2016.
- [15] Rutayisire E, Huang K, Liu Y, Tao F, The mode of delivery affects the diversity and colonization pattern of the gut microbiota during the first year of infants' life: a systematic review, *BMC Gastroenterology*, 16:86,2016.
- [16] Gölbaşı Z., Koç G., Kadınların Postpartum İlk 6 Aylık Süredeki Emzirme Davranışları ve Prenatal Dönemdeki Emzirme Tutumunun Emzirme Davranışları Üzerindeki Etkisi, *Sağlık Bilimleri Fakültesi Hemşirelik Dergisi* 16–31, 2008.
- [17] Di Benedetto MG, Bottanelli C, Cattaneo A, Pariante CM, Borsini A Nutritional and immunological factors in breast milk: a role in the intergenerational transmission from maternal psychopathology to child development, For submission to *Journal of Brain, Behavior and Immunity*, S0889-1591(19)30109-6, 2019.
- [18] Victora CG, Bahl R, Barros AJ, França GV, Horton S, Krasevec J, Murch S, Sankar MJ, Walker N, Rollins NC; Lancet Breastfeeding Series Group 'Breastfeeding in the 21st century: epidemiology, mechanisms, and lifelong effect'. *Lancet.*, vol.387, 475–90, 2016.
- [19] Köksal G, Gökmen H, Çocuk Hastalıklarında Beslenme Tedavisi Kitabı s.31-50, 2. Baskı, Hatiboğlu Yayınları, Ankara, 2013.
- [20] Neyzi O, Ertuğrul T, *Pediyatri* s. 211-213, Nobel Tıp Kitabevleri, Cilt 1, 4. Baskı, İstanbul, 2010.
- [21] Tao N, Wu S, Kim J, An HJ, Hinde K, Power ML, Gagneux P, German JB, Lebrilla CB. Evolutionary Glycomics: Characterization of Milk Oligosaccharides in Primates, Published in final edited form as: *J Proteome Res*. 1; 10(4): 1548–1557, 2011.





- [22] Underwood MA, German JB, Lebrilla CB, Mills DA., *Bifidobacterium longum* subspecies *infantis*: champion colonizer of the infant gut, *Pediatr Res.*, 77(1-2):229-35, 2014.
- [23] Gidrewicz DA, Fenton TR, A systematic review and meta-analysis of the nutrient content of preterm and term breast milk, *BMC Pediatr.* 30;14:216, 2014.
- [24] Amenyoğbe N, Kollmann TR, Ben-Othman R, Early-Life Host–Microbiome Interphase: The Key Frontier for Immune Development, *Front Pediatr.* 5: 111, 2017.
- [25] Bode L. Human milk oligosaccharides: every baby needs a sugar mama. *Glycobiology* 22:1147–62, 2012.
- [26] Alm B, Erdes L, Mollborg P, Pettersson R, Norvenius SG, Aberg N, et al. Neonatal antibiotic treatment is a risk factor for early wheezing. *Pediatrics*, 121:697–702, 2008.
- [27] Altinkaynak S, Selimoglu MA, Turgut A, Kilicaslan B, Ertekin V, Breast-feeding duration and childhood acute leukemia and lymphomas in a sample of Turkish children, *J Pediatr Gastroenterol Nutr.* ;42(5):568-72, 2006.
- [28] Massachusetts, Ip S., Chung M., Raman G., Chew P., Magula N., DeVine D, M.Litt, Trikalinos T, Lau J, Breastfeeding and Maternal and Infant Health Outcomes in Developed Countries, Evidence Report/Technology Assessment Number 153, 2007.
- [29] EURODIAB Substudy 2 Study Group, Rapid early growth is associated with increased risk of childhood type 1 diabetes in various European populations, *Diabetes Care.* 25(10):1755-60, 2002.
- [30] Fernandez- Twinn DS, Ozanne SE, Mechanisms by which poor early growth programs type- 2 diabetes- obesity and the metabolic syndrome, *Physiol Behav.* 88:234-243, 2006.
- [31] UNICEF, Ulusların Gelişmesi, Ticari Çıkarlara Değil Bebeklere Öncelik Verilmeli, 15-18, 1997.
- [32] Global Strategy For Infant And Young Child Feeding WHO, <https://www.who.int/nutrition/publications/infantfeeding/9241562218/en/>
- [33] Karataş Z., Anne sütü ve Formül Mama İle Beslenen Sağlıklı Term Bebeklerde Ghrelin ve Leptin Düzeyleri İle Anne Sütündeki Ghrelin, Leptin Ve Yağ Düzeylerinin Bebeklerin Büyümesi Üzerine Etkileri, T.C. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Tıp Fakültesi, Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Tıpta Uzmanlık Tezi, Eskişehir, 2008.
- [34] Smith Emily R, et al. ‘Delayed breastfeeding initiation and infant survival: A systematic review and meta-analysis.’ *PLoS ONE*, vol, 12, no. 7, 25, 2017.
- [35] Thompson J, Breastfeeding: benefits and implications. Part two, **London** Vol. 78, Iss. 6, 218-9, 2005.
- [36] Martín R, Langa S, Reviriego C, Jimenez E, Marin ML, Xaus J, Fernández L, Rodríguez JM, Human milk is a source of lactic acid bacteria for the infant gut. *J Pediatr*, 143:754e8, 2003.
- [37] Martín R, Jiménez E, Heilig H, Fernandez L, Marin ML, Zoetendal EG, Rodríguez JM, Isolation of bifidobacteria from breast milk and assessment of the bifidobacterial population by PCR-DGGE and qRTi-PCR. *Appl Environ Microbiol* 75:965e9, 2009.
- [38] Gueimonde M, Laitinen K, Salminen S, Isolauri E. Breast milk: a source of bifidobacteria for infant gut development and maturation? *Neonatology* 92:64e6, 2007.
- [39] Jimenez E, Delgado S, Maldonado A, Arroyo R, Albuja M, Garcia N, et al. *Staphylococcus epidermidis*: a differential trait of the fecal microbiota of breast-fed infants. *BMC Microbiol*; 8:143, 2008.
- [40] R Wall, R.P Ross, C.A Ryan, S Hussey, B Murphy, G.F Fitzgerald, and C Stanton, Role of Gut Microbiota in Early Infant Development, *Clin Med Pediatr*; 3: 45–54, 2009.
- [41] Norin KE, Persson AK, Saxerholt H, Midtvedt T. *Establishment of Lactobacillus and Bifidobacterium species in germfree mice and their influence on some microflora-associated characteristics.* *Appl Environ Microbiol*, 57(6):1850-1852,1991.
- [42] Martin R, Makino H, Cetinyurek Yavuz A, Ben-Amor K, Roelofs M, Ishikawa E, Kubota H, Swinkels S, Sakai T, Oishi K, Kushiro A, Knol J, Early-Life Events, Including Mode of Delivery and Type of Feeding, Siblings and Gender, Shape the Developing Gut Microbiota, *PLoS One.* 30;11(6):e0158498, 2016.
- [43] Mark A. Underwood, J. Bruce German, Carlito B. Lebrilla, and David A. Mills, *Bifidobacterium longum* subspecies *infantis*: champion colonizer of the infant gut, *Pediatr Res.*; 77(0): 229–235, 2015.
- [44] Solís G, de Los Reyes-Gavilan CG, Fernández N, Margolles A, Gueimonde M, Establishment and development of lactic acid bacteria and bifidobacteria microbiota in breast-milk and the infant gut, *Anaerobe.* ;16(3):307-10, 2010.
- [45] Koenig JE, Spor A, Scalfone N, Fricker AD, Stombaugh J, Knight R, et al. Succession of microbial consortia in the developing infant gut microbiome. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* 108 Suppl 1:4578–85, 2011.
- [46] Yatsunenکو T, Rey FE, Manary MJ, Trehan I, Dominguez-Bello MG, Contreras M, et al. Human gut microbiome viewed across age and geography. *Nature.* 486(7402):222–7, 2012.



- [47] Donovan S, Role of human milk components in gastrointestinal development: Current knowledge and future NEEDS, The Journal of Pediatrics, Volume 149, Issue 5, Supplement, Pages S49-S61, 2006.
- [48] Goldman AS, Modulation of the gastrointestinal tract of infants by human milk. Interfaces and interactions. An evolutionary perspective, J Nutr. ;130(2S Suppl):426S-431S, 2000.
- [49] Esin K, 0-6 Aylık Bebeklerde Anne Sütü İle Beslenmenin Büyüme ve Dışkılamaya Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, T.C. İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Pediatrik Temel Bilimler Anabilim Dalı Çocuk Beslenmesi Programı, İstanbul, 2011.
- [50] Tunc VT, Camurdan AD, Ilhan MN, Sahin F, Beyazova U, Factors associated with defecation patterns in 0-24-month-old children, Eur J Pediatr. ;167(12):1357-62, 2008.
- [51] Lucas A, Sarson DL, Blackburn AM, Adrian TE, Aynsley-Green A, Bloom SR, Breast vs bottle: endocrine responses are different with formula feeding, Lancet. 14;1(8181):1267-9, 1980.
- [52] Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması, Hacettepe Üniversitesi Nüfus Etütleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 2013.
- [53] Onbaşı Ş., Doğum Öncesinde Anne Adaylarına Verilen Anne Sütü ve Emzirme Eğitiminin Emzirme Oranına ve Süresine Etkisi, Uzmanlık Tezi, T.C. Trakya Üniversitesi Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Edirne, 2009.
- [54] Öztürk R., Antenatal Dönemde Verilen Anne Sütü ve Emzirme Eğitiminin Emzirme Başarısına ve Emzirme Özyeterliliğine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Balıkesir Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Hemşirelik Anabilim Dalı, Balıkesir, 2018.



## SENTEZLENEN SCHIFF BAZI İÇEREN BİLEŞİĞİN YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE TEORİK İNCELENMESİ

Tuncay Karakurt<sup>1\*</sup>, Erbil Ağar<sup>2</sup>, Songül Şahin<sup>3</sup>, Şükrü Yıldız<sup>4</sup>, Cemal Parlak<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği Bölümü

tuncaykarakurt@gmail.com

<sup>2,3</sup>Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

erbagar@omu.edu.tr, songul.sahin@omu.edu.tr

<sup>4</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

sukru.yildiz@ahievran.edu.tr

<sup>5</sup>Ege Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

cemal.parlak@ege.edu.tr

\*Sorumlu Yazar

### Özet

Bu çalışmada 4-(4,5-difloro-2-hydroxybenzylideneamino)-1,5-dimetil-2-phenylpyrazolidin-3-on tek kristali X-Işını analizi, FT-IR ve UV-Vis spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilerek yapısı aydınlatılmıştır. Deneysel verilerle karşılaştırmak için moleküle ait spektrumlar ve frontier moleküler orbitalleri (FMO), DFT yöntemi kullanılarak teorik olarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** IR, FMO, B3LYP

### 1. Giriş

Azometin bağları (-N=C-) içeren Schiff bazları genellikle, bir primer aminin, katı reaksiyon koşulları ve sadece yan ürün olarak su içermeyen basit protokollerin aracılık ettiği bir aldehit veya keton ile yoğunlaştırma reaksiyonu yoluyla oluşturulur [1].  $\pi$ -konjugasyonlu süstitüte edilmiş Schiff bazları elektronların lokalizasyonu nedeniyle yeni nesil elektronik ve fotonik cihazların geliştirilmesinde hayati bir rol oynamaktadır [2]. Schiff bazlarının veya metal komplekslerinin en önemli özellikleri arasında, katalitik [3] ve biyolojik aktiviteleri [4], metal iyon sensörleri [5], moleküler bozulma [6] ve ayrıca anti-kanser ajan özelliği [7] sayılabilir. Pirazol halkası, beş üyeli üç karbon atomu ve iki bitişik azot atomu ile karakterize edilen bir heterosiklik yapı olarak tanımlanır. Pirazoller ve türevleri çok çeşitli analjezikler, anti-inflamatuar, anti-tüberküler, anti-piretik, anti-bakteriyel ve anti-kanser ajanlar gibi ilginç biyolojik özellikler sergiler [8]. Ek olarak, birçok Pirazol türevi katalizlerde, fonksiyonel koordinasyon ligandlarında ve organik ışık yayan diyotlarda da kullanılmıştır [9].

Bahsedilen biyolojik etkiler ışığında yeni Schiff bazı ve pirazol halkası içeren tek kristal bir bileşik sentezlenmiş olup tek kristalin yapısı, X-Işınları kırınımı yöntemi, FT-IR ve UV-Vis spektral teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Teoriksel olarak da FT-IR ve UV-Vis spektrumları ve frontier moleküler orbitalleri (FMO) incelenmiştir. Son olarak moleküle ait sertlik parametresi de hesaplanmıştır

### 2. Materyal ve Metodlar

#### 2.1. X-Işını ve Teorik çalışmalar

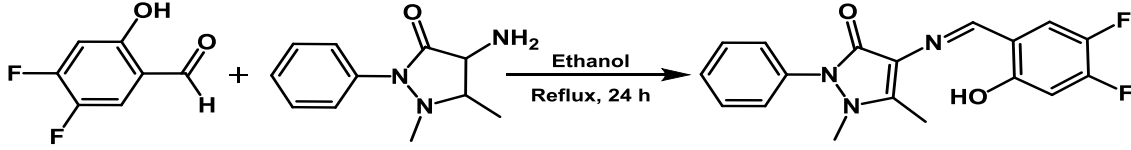
Tek Kristale ait X-ışını kırınım verileri, STOE IPDS-II difraktometresi ile toplanmıştır. Kristalin yapı çözümünde SHELXT-2014 [10], yapı arıtımında ise SHELXL-2014 [11] yazılımlarını kullanan Olex2 [12] programı kullanılmıştır. Arıtım esnasında hidrojen atomlarının konumları geometriksel olarak belirlenmiştir (aromatik C-H: 0.93 Å; CH<sub>2</sub>:0.97 Å). Teorik çalışmalar, Gaussian 09 paket programı [13] kullanılarak deneysel çalışmalar desteklenmiştir. Tüm teorik hesaplamalar için, DFT/B3LYP/6-31G(d) [14-16] yöntemi kullanılmıştır.

#### 2.2. Kristalinin Sentezi

15 mL etanol içinde 4-amino-1,5-dimetil-2-phenylpyrazolidin-3-on (6.4 mg, 0.03 mmol) içeren ve 15 mL etanol içinde 4,5-difloro-2-hidroksibenzaldehit (5.0 mg, 0.03 mmol) içeren çözeltiler geri çekme yöntemi ile karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyon karışımı, 24 saat boyunca geri akış altında karıştırıldı. X-ışını analizi tek kristal, bir etanol çözeltisinin yavaş buharlaştırılmasıyla elde edildi (Şekil 1). Verim: 70% (7.2 mg), E.N.: 226 °C/ 499 K. FTIR (ATR),  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3064 (Ar. CH) ; 2922, 2852 (Al. CH); 1651 (CH=N);



1583, 1517, 1490 (Ar. C=C); 1295, 1221 (C-O), 1121 (C-N), 838, 764, 702, 594, 519. UV-Vis (EtOH,  $1.15 \times 10^{-4}$  M),  $\lambda_{\max}$  nm (log $\epsilon$ ): 352 (3.98), 276 (3.43), 242 (3.85).

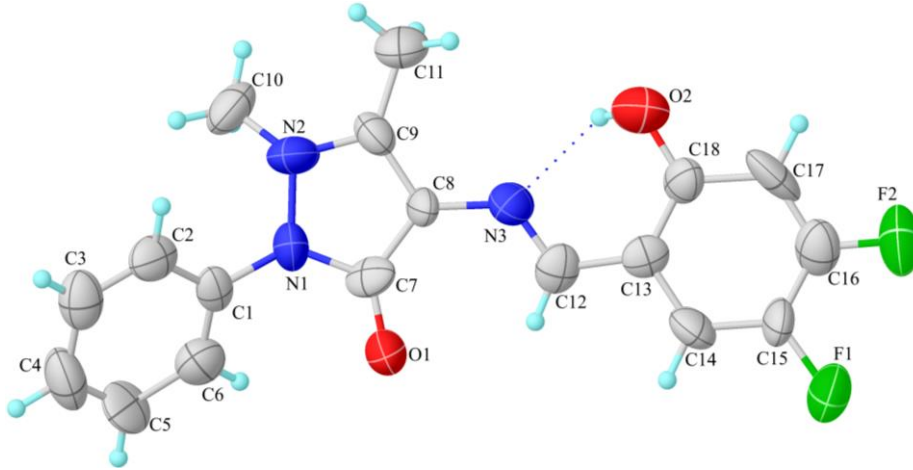


Şekil 1.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristalinin sentez prosedürü

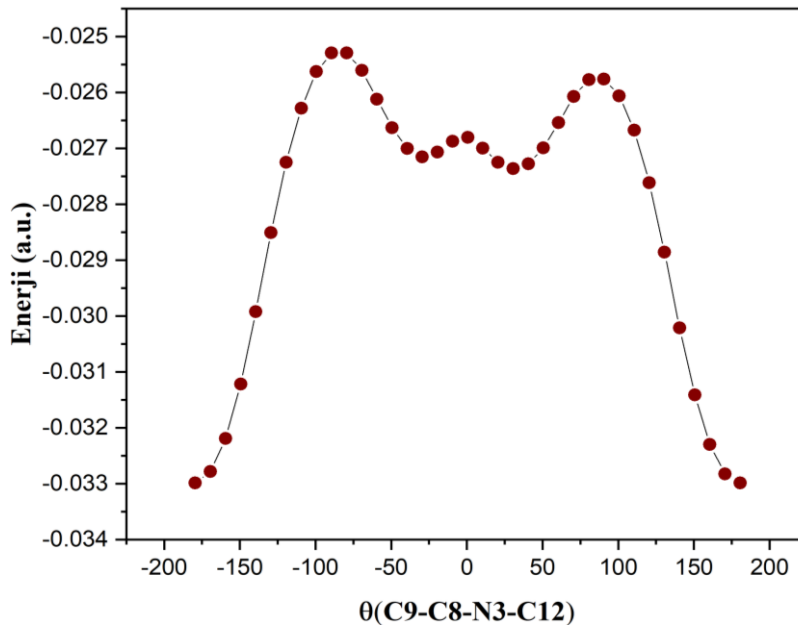
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Kristalinin X-Işını Yapı Analizi

$C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  kristalinin kristalografik parametreler ve arıtım sürecindeki ayrıntılar, Tablo 1’de, molekülün deneysel yapı çözümü ve arıtımı sonucu çizilmiş şekli Şekil 2, gaussian programı ile molekülün  $\theta(C9-C8-N3-C12)$  dihedral açısı  $-180/+180^\circ$  aralığında  $10^\circ$ ’lik değişimler yapılarak, her bir dereceye karşılık gelen konformasyonların toplam enerjileri hesaplandı. PES analizi (Şekil 3) sonucu 4 konformasyon (Konf1-4) ortaya çıkmıştır (Şekil 4). Bu 4 molekülün yeniden optimizasyonu sonucu en kararlı yapının Konf1 olduğu bulunmuştur. Teorik hesaplamalar bu yapı üzerinden yürütülmüştür.

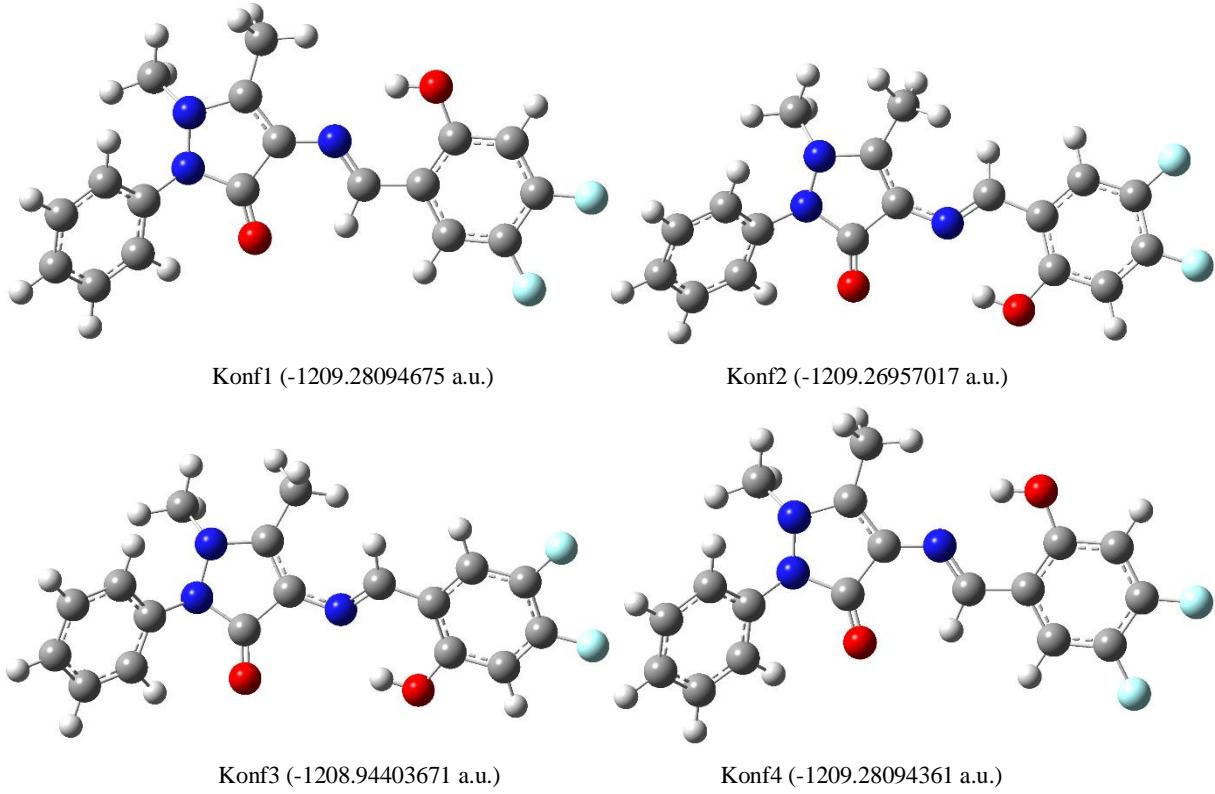


Şekil 2.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristalinin X-Işını analizi sonucu oluşan şekli



Şekil 3. Molekülün iki boyutlu PES analizi





Şekil 4.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristalinin PES analizi sonucu oluşan konformasyonları

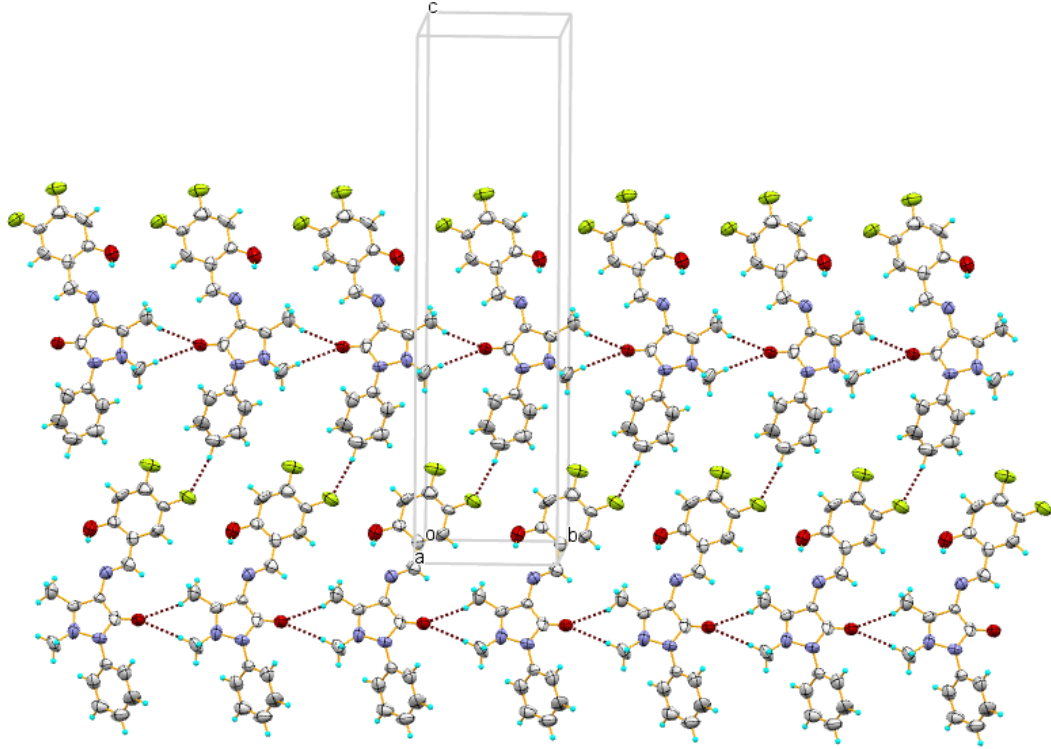
Tablo 1.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri

Moleküler Formül	$C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$
Formül Ağırlığı	343.33 (akb)
Sıcaklık	293(2) K
Kristal sistemi ve uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/n$
a, b, c	7.4521(7), 7.5821(4), 28.117(2) (Å)
$\beta$	94.183(7) (°)
V	1584.4(2) (Å <sup>3</sup> )
Z	4
D	1.439 g/cm <sup>3</sup>
$\mu$ (çizgisel soğurma katsayısı)	0.112 mm <sup>-1</sup>
F(000)	712.0
Kristal boyutları	0.670 × 0.323 × 0.050 (mm <sup>3</sup> )
Radyasyon	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$	6.204, 49.998 (°)
İndeks Aralığı	$-8 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 33$
Yansıma Sayısı	2777
Parametre sayısı	230
S (Yerleşim Doğrulama Faktörü)	0.880
R indeksi [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1080, wR_2 = 0.3431$
$\Delta\sigma_{max}, \Delta\sigma_{min}$ (e/ Å <sup>3</sup> )	0.31/-0.31
CCDC Numarası	1916299

Bileşik, fenol, benzen ve pirazol halkalarından oluşmaktadır. Kristalde moleküller arası iki tane C-H...F bir tane C-H...O ve molekül içi de 1 tane O-H...N hidrojen bağları gözlenmiştir. Molekül içindeki (x, y, z) konumunda bulunan C10 atomları sırasıyla, (1-x, 1-y, 1-z) ve (x, 1+y, z) konumlarında bulunan F ve O atomlarına, (x, y, z) konumunda bulunan C4 atomu da (1/2+x, 1/2-y, -1/2+z) konumundaki F atomuna hidrojen bağ donörü olarak görev yapmıştır. Moleküller birbirlerini bu etkileşimler ile tekrarlamıştır (Şekil 5). Hidrojen bağlarına ait etkileşimlerin geometrik bilgileri Tablo 2'de verilmiştir. Gözlenen ve hesaplanan geometriksel parametreler



Tablo 3’de gösterilmiştir. Moleküle ait deneysel ve hesaplanan değerler birbirlerine çok yakın olup Tablo 3’de görüldüğü gibi anlamlı sapma değerleri gözlenmemiştir.



Şekil 5.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristalin C-H...F ve C-H...O hidrojen bağları ile paketlenmiş gösterimi

Tablo 2.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristalinin hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C10-H10A...F1 <sup>i</sup>	0.96	2.45	3.336(14)	154
C10-H10B...O1 <sup>ii</sup>	0.96	2.59	3.546(15)	173
C4-H4...F1 <sup>iii</sup>	0.93	2.43	3.335(15)	165
O2-H2...N3	0.82	1.99	2.573(14)	128

Simetri kodları:i: 1-x,1-y,1-z; ii: x,1+y,z;iii: 1/2+x,1/2-y,-1/2+z

Tablo 3.  $C_{18}H_{15}F_2N_3O_2$  tek kristaline ait deneysel ve teoriksel parametreler

Bağ Uzunlukları(Å)	Deneysel	DFT/B3LYP/6-31G(d)
F2-C16	1.344(13)	1.34176
O1-C7	1.233(12)	1.22692
F1-C15	1.402(13)	1.34743
C13-C18	1.364(15)	1.42344
C13-C14	1.371(15)	1.41075
C8-C7	1.401(14)	1.46750
N3-C12	1.269(13)	1.30080
N3-C8	1.425(13)	1.38521
N2-N1	1.467(13)	1.41284
N2-C9	1.351(13)	1.38831
N2-C10	1.427(14)	1.46963
N1-C1	1.415(12)	1.42171

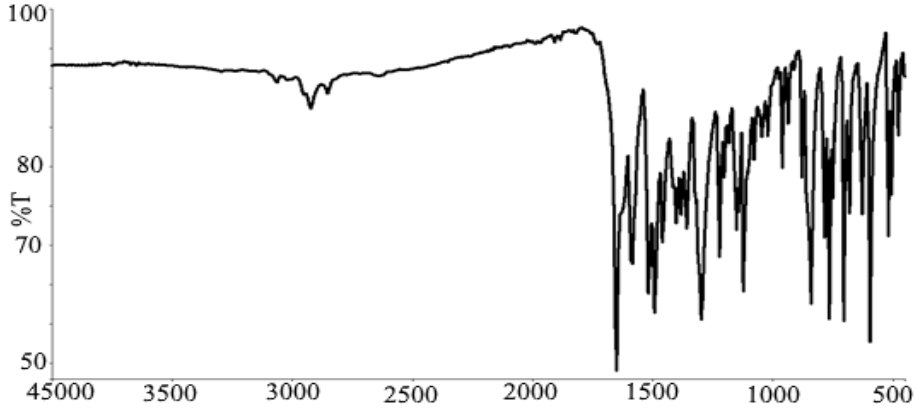


N1-C7	1.372(13)	1.41252
O2-C18	1.321(13)	1.34331
C1-C2	1.385(15)	1.40098
C1-C6	1.349(15)	1.40081
<b>Bağ Açılı (°)</b>		
C12-N3-C8	123.6(10)	121.43608
C9-N2-N1	106.4(9)	106.63507
C9-N2-C10	124.5(11)	119.15069
C10-N2-N1	117.1(9)	114.13499
C1-N1-N2	118.4(9)	119.20124
C7-N1-N2	108.2(9)	109.88323
C7-N1-C1	127.5(10)	124.01901
N2-C9-C8	108.6(10)	110.59248
N2-C9-C11	122.0(11)	119.15069
C8-C9-C11	129.4(10)	128.57192
N3-C12-C13	117.7(11)	121.39620
O1-C7-N1	122.5(11)	124.61563
O1-C7-C8	130.9(11)	130.71853
N1-C7-C8	106.5(9)	104.64735
C3-C2-C1	123.0(12)	119.66674
C1-C6-C5	121.3(12)	119.40128
<b>Dihedral açılar(°)</b>		
C6-C1-N1-N2	152(1)	158.13909
C9-C8-N3-C12	-177(1)	-179.40055
N3-C12-C13-C14	177(1)	179.68107
N3-C12-C13-C18	-3(1)	-0.29654

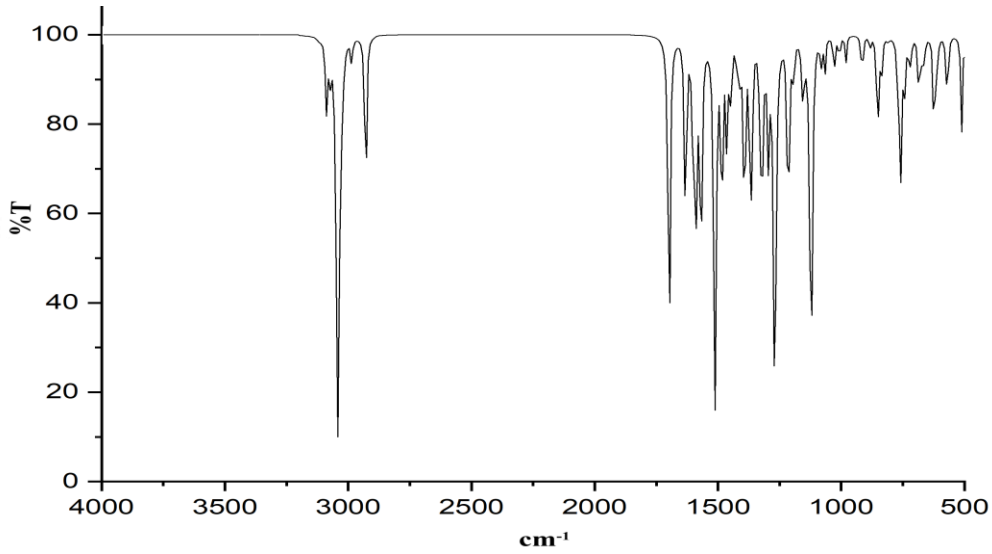
### 3.2. IR çalışmaları

40 atomdan oluşan molekül C1 nokta grubu simetrisine ve 114 temel titreşim frekansına sahip olup, tüm hesaplamalar DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile yapılmıştır. Deneysel ve hesaplanan spektrumlar Şekil 6 ve Şekil 7’de gösterilmiştir. Molekül içi hidrojen bağı yapmamış O-H grubuna ait serbest titreşim frekansı pikleri 3550-3700  $\text{cm}^{-1}$  [17] arasında gözlenirken, bağı yapmış bu pik 3550–3200  $\text{cm}^{-1}$  [17, 18] aralığında gözlenir. Bizim çalışmamızda X-ışını ile aydınlatılan yapıda molekül içi O-H...N varlığının olması spektrumda bu pikin deneysel olarak gözlenememesine sebep olmuştur [19]. Bu titreşim frekansı 3043  $\text{cm}^{-1}$  değerinde hesaplanmıştır. Aynı şekilde molekül içi hidrojen bağı yapan O-H grubuna ait bükülme titreşim frekans değerleri de artmaktadır [20]. O-H moduna ait düzlem içi bükülme titreşim piki, deneysel olarak literatürde 1392  $\text{cm}^{-1}$  [21] ve 1409 [22]  $\text{cm}^{-1}$  olarak belirtilmiş olup çalışmamızda 1631  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanırken düzlem dışı bükülme piki ise 759  $\text{cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Diğer gruplara ait C=C (Aromatik) C-O, C-N ve -C=N (imin grup) titreşim frekansları deneysel olarak sırasıyla, 1583-1490, 1295-1221, 1121 ve 1651  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlenmiş olup yapılan hesaplamada ise bu pikler sırasıyla, 1596-1580, 1215, 1190 ve 1604  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Aromatik CH titreşim frekans değerleri 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında deneysel olarak gözlemlenir [23]. Bu titreşim frekansı 3064  $\text{cm}^{-1}$  değerinde deneysel IR spektrumunda gözlenmiş olup literatür değeri ile (3110-3003  $\text{cm}^{-1}$  [24]) uyum içindedir. Teorik olarak da bu titreşim modu 3125-3065  $\text{cm}^{-1}$  aralığında hesaplanmıştır.





Şekil 6. Bileşiğin deneysel FTIR spektrumu



Şekil 7. Bileşiğin hesaplanan FTIR spektrumu

### 3.3. UV-vis ve FMO analizleri

Bileşiğin elektronik absorpsiyon spektrumu, etanol çözeltisi içinde ölçülmüş ve Şekil 8'de gösterilmiştir. Zamana bağlı DFT (TD-DFT) hesaplamaları ve etanol çözücü içerisinde optimize edilen moleküler yapıya ait elektronik spektrum da elde edilmiştir (Şekil 9). Şekil 8'de görüldüğü gibi sırasıyla ultraviyole bölgesinde 352, 276 ve 242 nm'de üç elektronik absorpsiyon gözlenmiştir. Bu absorpsiyon değerleri, sırasıyla 355, 319 ve 304 nm olarak hesaplanmıştır. Bu pikler,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin bir kombinasyonu olarak atanır. 352 nm'de gözlemlenen ve 355 nm olarak hesaplanan elektronik absorpsiyon, HOMO  $\rightarrow$  LUMO geçişine ait kombinasyonundan kaynaklanmıştır. Moleküle ait 319 nm olarak hesaplanan elektronik absorpsiyonu sırasıyla; HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO ve HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO kombinasyonlarına aittir. Aynı şekilde 304 nm olarak hesaplanan elektronik absorpsiyonu sırasıyla; HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO, HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO, HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO ve HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO geçişine ait kombinasyonlardır. Bu orbitaller, kimyasal reaksiyonlarda yer alan ana orbitallerdir. HOMO enerjisi elektron verme, LUMO enerjisi ise elektronun alma kabiliyetini karakterize eder [25]. Yapılan hesaplamada molekülün HOMO ve LUMO enerji değerleri sırasıyla, -5.64 ve -1.74 eV olarak bulunmuştur. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark ise ( $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ) 3.90 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 10'da gösterildiği gibi, HOMO ve LUMO orbitalleri, fenol, pirazol ve imin grupları üzerinde yerleşmiştir. Molekülün kararlı yapısına ait HOMO ve LUMO enerji değerlerinden sertlik parametresi elde edilmiştir. Kimyasal reaktiviteyi tahmin etmek için kullanılan kuantum kimyasında önemli parametre olan kimyasal sertlik ( $\eta$ ) HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak elde edilebilir.  $\eta$  moleküler bir sistemin elektronik konfigürasyonunu değiştirmedeki direncinin bir göstergesi olarak bilinir [26]. Moleküler sertlik parametresi, Parr ve Pearson [27, 28] tarafından önerilen sonlu fark formülü kullanılarak elde edilmiştir;

$$\eta = 1/2 (IE-EA) \quad (1)$$

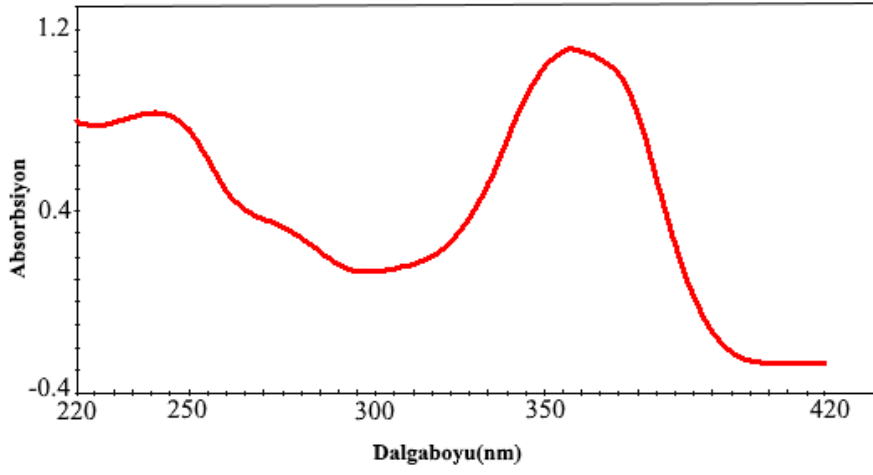
Burada IE, ilk iyonlaşma enerjisini (-HOMO) ve EA elektron ilgisi (-LUMO) gösterir. Bu durumda  $\eta$ ;

$$\eta = 1/2 (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (2)$$

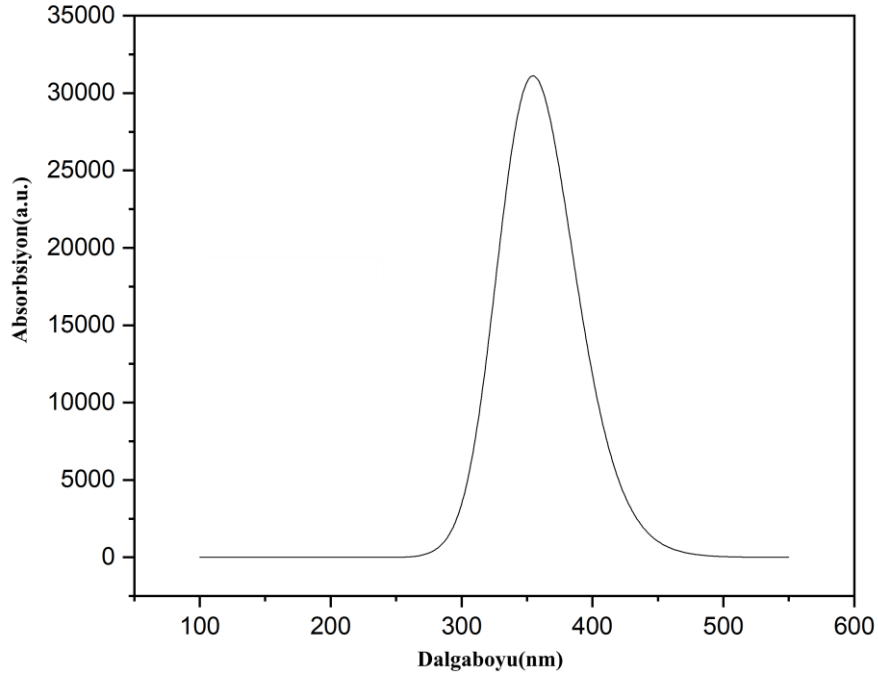
Şeklinde yazılabilir. Literatürdeki bazı çalışmalarda, sertlik parametresi  $\eta$ 'nin küçük olması yük transferinin artacağı yönünde etkisi olduğu belirtilmiştir [29-31]. Çalıştığımız molekülün sertlik değeri 1.95 olarak hesaplanmış olup literatürde hesaplanan 2.04 [21] ve 2.05 [32], değerlerinden küçük çıkması yük transferinin bu molekülde güçlü olacağını göstermektedir.



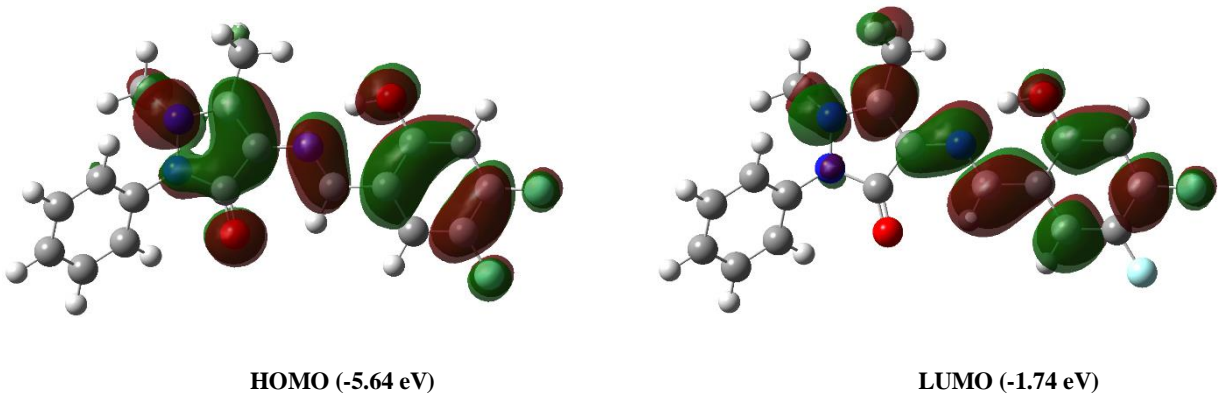




Şekil 8. Bileşiğin deneysel UV-Vis spektrumu



Şekil 9. Bileşiğin hesaplanan UV-Vis spektrumu



Şekil 10. Kristalin Frontier orbitalleri ve enerjileri

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, sentezlenen 4-(4,5-difloro-2-hidroxybenzylideneamino)-1,5-dimetil-2-phenylpyrazolidin-3-on tek kristalinin yapısı, X-ışınları kırınımı ve FT-IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, molekülün elde edilen deneysel sonuçları ile karşılaştırmak için teorik yöntemler kullanılarak molekülün geometrik parametreleri, FT-IR ve UV-Vis spektrumları belirlenmiştir. Bileşiğin kararlı yapısına ait HOMO, LUMO enerjileri ve bu enerjilerden sertlik parametresi elde edilmiştir. Bu çalışmada, molekülünün sertlik değerinin literatür değerlerinden küçük çıkması, molekül içinde güçlü yük transferi olacağı kanısına varılmıştır.

#### 5. Kaynakça

- [1] Sek, D., Siwy, M., Grucela, M., Małecki, G., Nowak, E. M., Lewinska, G., Santera, J., Laba, K., Lapkowski, M., & Kotowicz, S. New anthracene-based Schiff bases: Theoretical and experimental investigations of photophysical and electrochemical properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 175, 24-35, (2017)
- [2] Gandhimathi, S., Balakrishnan, C., Theetharappan, M., Neelakantan, M., & Venkataraman, R. Noncovalent interactions from electron density topology and solvent effects on spectral properties of Schiff bases, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 175, 134-144, (2017)
- [3] Nesterova, O. V., Chygorin, E. N., Kokozay, V. N., Bon, V. V., Omelchenko, I. V., Shishkin, O. V., Titiš, J., Boča, R., Pombeiro, A. J., & Ozarowski, A. Magnetic, high-field EPR studies and catalytic activity of Schiff base tetranuclear Cu II 2 Fe III 2 complexes obtained by direct synthesis, *Dalton Transactions*, 42, 16909-16919, (2013)
- [4] Peterson, M. D., Holbrook, R. J., Meade, T. J., & Weiss, E. A. Photoinduced electron transfer from PbS quantum dots to cobalt (III) Schiff base complexes: light activation of a protein inhibitor, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 13162-13167, (2013)
- [5] Kumari, S., & Chauhan, G. S. New cellulose-lysine schiff-base-based sensor-adsorbent for mercury ions, *ACS applied materials & interfaces*, 6, 5908-5917, (2014)
- [6] Azadbakht, R., & Khanabadi, J. A novel fluorescent nano-chemosensor for Al (III) ions using a new macrocyclic receptor, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 249-255, (2014)
- [7] Chakraborty, A., Kumar, P., Ghosh, K., & Roy, P. Evaluation of a Schiff base copper complex compound as potent anticancer molecule with multiple targets of action, *European journal of pharmacology*, 647, 1-12, (2010)
- [8] Nayak, N., Ramprasad, J., & Dalimba, U. Synthesis and antitubercular and antibacterial activity of some active fluorine containing quinoline-pyrazole hybrid derivatives, *Journal of Fluorine Chemistry*, 183, 59-68, (2016)
- [9] Herrmann, W. A., Kratzer, R. M., Ding, H., Thiel, W. R., & Glas, H. Methyltrioxorhenium/pyrazole—A highly efficient catalyst for the epoxidation of olefins, *Journal of organometallic chemistry*, 555, 293-295, (1998)
- [10] Sheldrick, G. M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 3-8, (2015b)
- [11] Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71, 3-8, (2015a)
- [12] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., & Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339-341, (2009)
- [13] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H. B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., & Petersson, G. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian, Inc., Wallingford, CT, 200, (2009)
- [14] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652, (1993)
- [15] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B*, 37, 785, (1988)
- [16] Foresman, J. B., & Frisch, A. Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian, (1996)
- [17] Karakurt, T., Cukurovali, A., Subasi, N. T., & Kani, I. Molecular structure and computational studies on 2-((2-(4-(3-(2, 5-dimethylphenyl)-3-methylcyclobutyl) thiazol-2-yl) hydrazono) methyl) phenol monomer and dimer by DFT calculations, *Journal of Molecular Structure*, 1125, 433-442, (2016)
- [18] Dabbagh, H. A., Teimouri, A., Chermahini, A. N., & Shahraki, M. DFT and ab initio study of structure of dyes derived from 2-hydroxy and 2, 4-dihydroxy benzoic acids, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, 449-459, (2008)
- [19] Karakurt, T., Cukurovali, A., Subasi, N. T., Onaran, A., Ece, A., Eker, S., & Kani, I. Experimental and theoretical studies on tautomeric structures of a newly synthesized 2, 2'(hydrazine-1, 2-diylidenebis (propan-1-yl-1-ylidene)) diphenol, *Chemical physics letters*, (2018)



- [20] Yüksektepe, Ç., Çalışkan, N., Yılmaz, I., & Çukurovalı, A. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Electronic Properties of (E)-Trans-2-(2-(Biphenyl-4-ylmethylene)Hydrazinyl)-4-(3-Methyl-3-Phenylcyclobutyl)Thiazole, Journal of Chemical Crystallography, 40, 1049-1059, (2010)
- [21] Tanak, H. Crystal structure, spectroscopy, and quantum chemical studies of (E)-2-[(2-Chlorophenyl) iminomethyl]-4-trifluoromethoxyphenol, The Journal of Physical Chemistry A, 115, 13865-13876, (2011)
- [22] Tamer, Ö., Avcı, D., & Atalay, Y. Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 78-86, (2014)
- [23] Varsányi, G. (1974). Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives. Halsted Press.
- [24] Avcı, D., Atalay, Y., Şekerci, M., & Dinçer, M. Molecular structure and vibrational and chemical shift assignments of 3-(2-Hydroxyphenyl)-4-phenyl-1H-1, 2, 4-triazole-5-(4H)-thione by DFT and ab initio HF calculations, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 73, 212-217, (2009)
- [25] Atkins, P. (2006). Paula J. Atkins' physical chemistry, New York: WH Freeman and Company.
- [26] Pearson, R. G. The electronic chemical potential and chemical hardness, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 255, 261-270, (1992)
- [27] Parr, R. G., & Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, Journal of the American Chemical Society, 105, 7512-7516, (1983)
- [28] Chandra, A. K., & Uchimar, T. Hardness profile: a critical study, The Journal of Physical Chemistry A, 105, 3578-3582, (2001)
- [29] Mandal, K., Kar, T., Nandi, P., & Bhattacharyya, S. Theoretical study of the nonlinear polarizabilities in H<sub>2</sub>N and NO<sub>2</sub> substituted chromophores containing two hetero aromatic rings, Chemical physics letters, 376, 116-124, (2003)
- [30] Nandi, P., Mandal, K., & Kar, T. Effect of structural changes in sesquifulvalene on the intramolecular charge transfer and nonlinear polarizations—a theoretical study, Chemical physics letters, 381, 230-238, (2003)
- [31] Nandi, P. K., Mandal, K., & Kar, T. Theoretical study of static second-order nonlinear optical properties of push-pull heteroquinonoid dimers, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 760, 235-244, (2006)
- [32] Tanak, H. Density functional computational studies on 2-[(2, 4-Dimethylphenyl) iminomethyl]-3, 5-dimethoxyphenol. Int. J. Quantum Chem., 112, 2392-402, (2012)

**NOT: Bu çalışma Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından (PYO-FEN.4001.13.011) nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.**



## CAT<sup>1</sup>-CROSSED MODULES

Tunçar Şahan<sup>1\*</sup>, Berkan Zile<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Aksaray University, Science and Art Faculty, Mathematics Department

tuncarsahan@gmail.com, berkan\_zile@hotmail.com

\* Sorumlu Yazar

### Abstract

It is a well-known fact that the category of crossed modules and the category of cat<sup>1</sup>-groups are naturally equivalent. Also crossed modules in the category of crossed modules are called crossed squares. In this study cat<sup>1</sup>-object structure in the category of crossed modules which will be called cat<sup>1</sup>-crossed module has been characterized.

**Anahtar Kelimeler:** Crossed module, cat<sup>1</sup>-object

### 1. Introduction

Crossed modules, defined by Whitehead [12], are algebraic models for connected homotopy 2-types. Crossed modules are widely used in algebra and other branches of mathematics such as homotopy theory, group representation theory, homology and cohomology on groups, algebraic K-theory, cyclic homology, combinatorial group theory and differential geometry. It was shown by various authors that crossed modules and category objects in the category of groups, which also called by group-groupoids or by 2-groups in the literature, are categorically equivalent. See for example [6]. This natural equivalence enables one to interpret a notion or a problem in one of this category which is known for the other one.

In 1982, Loday [9] introduced an algebraic object which is called cat<sup>1</sup>-group and proved that there is a natural equivalence between the category of crossed modules and the category of cat<sup>1</sup>-groups.

Main objective of this study is to characterize the cat<sup>1</sup>-objects in the category of crossed modules, which will be called cat<sup>1</sup>-crossed modules and investigate the properties of these kind of objects.

### 2. Crossed modules and cat<sup>1</sup>-groups

**Definition 2.1** A crossed module  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  in the category of groups is a system which consist of two groups  $A$  and  $B$ , a group homomorphism  $\alpha: A \rightarrow B$  and an (left) action  $\cdot: B \times A \rightarrow A$  of  $B$  on  $A$  denoted by  $b \cdot a$  for  $b \in B$  and  $a \in A$  satisfying the following conditions

$$[\text{CM1}] \quad \alpha(b \cdot a) = b + \alpha(a) + b,$$

$$[\text{CM2}] \quad \alpha(a) \cdot a_1 = a + a_1 - a$$

for all  $a, a_1 \in A$  and  $b \in B$ .

**Example 2.1** Every normal subgroup of a group forms a crossed module structure with the inclusion map where the action is given by conjugation.

Since every group is a normal subgroup of itself then crossed module can be considered as a generalization of both groups and normal subgroups. Following example, given in [12], is the geometric example of a crossed module which is the origin of the idea behind crossed modules.

**Example 2.2** Let  $X$  be a topological space,  $A \subseteq X$  and  $x \in A$ . Then the boundary map  $\partial: \pi_2(X, A, x) \rightarrow \pi_1(A, x)$  defines a crossed module with the standart action [12].

**Definition 2.2** Let  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  and  $C' := (A', B', \alpha', \cdot')$  be two crossed modules. A morphism  $f := (f_A, f_B)$  from  $C$  to  $C'$  consist of a pair of group homomorphisms  $f_A: A \rightarrow A'$  and  $f_B: B \rightarrow B'$  such that

$$[\text{CMM1}] \quad f_B \alpha = \alpha' f_A,$$

$$[\text{CMM2}] \quad f_A(b \cdot a) = f_B(b) \cdot' f_A(a)$$

for all  $a \in A$  and  $b \in B$ .

$$\begin{array}{ccccc} B \times A & \xrightarrow{\quad \cdot \quad} & A & \xrightarrow{\quad \alpha \quad} & B \\ f_B \times f_A \downarrow & & f_A \downarrow & & \downarrow f_B \\ B' \times A' & \xrightarrow{\quad \cdot \quad} & A' & \xrightarrow{\quad \alpha' \quad} & B' \end{array}$$



Crossed modules in the category of groups and morphisms between them as defined above forms a category, the category of crossed modules, which is denoted by  $\mathbf{XMod}(\mathbf{Gr})$ . See [1-5,7,8,10] for recent developments and higher analogues of crossed modules.

**Definition 2.3** A crossed module  $H := (C, D, \gamma, \cdot)$  is called a subcrossed module of the crossed module  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  if the following conditions are satisfied.

- [SCM1]  $C \leq A$  and  $D \leq B$ ,
- [SCM2]  $\gamma$  is the restriction of  $\alpha$  and
- [SCM3] the action of  $D$  on  $C$  is the induced one from the action of  $B$  on  $A$ .

In this case, this situation is denoted by  $H \leq C$ .

**Definition 2.4** A subcrossed module  $N := (S, T, \sigma, \cdot)$  is called a normal (or ideal) of the crossed module  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  if the following conditions are satisfied.

- [SCM1]  $T \trianglelefteq B$ ,
- [SCM2]  $b \cdot s \in S$  for  $b \in B$  and  $s \in S$ ,
- [SCM3]  $t \cdot a - a \in S$  for  $t \in T$  and  $a \in A$ .

In the case where  $N$  is an ideal of  $C$  we denoted this by  $N \trianglelefteq C$ .

Following definition is given by Salemkar et al. in [11].

**Definition 2.5** [11] Let  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  be a crossed module. If  $(S, H, \alpha)$  and  $(U, N, \alpha)$  are both ideals of  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$ , then the commutator subcrossed module  $[(S, H, \alpha), (U, N, \alpha)]$  is the ideal  $([N, S] + [H, U], [H, N], \sigma)$  of  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$ , where

$$[N, S] = \langle n \cdot u - u | s \in S, n \in N \rangle, \quad (1)$$

$$[H, U] = \langle h \cdot u - u | u \in U, h \in H \rangle, \quad (2)$$

$$[H, N] = \langle h + n - h - n | n \in N, h \in H \rangle \quad (3)$$

are the displacement subgroup of  $S$  relative to  $N$ , displacement subgroup of  $U$  relative to  $H$  and the commutator subgroup of  $H$  and  $N$ , respectively.

Crossed modules model all connected homotopy 2-types. In 1982, Loday [9] introduced the notion of  $\text{cat}^1$ -group which also model all connected homotopy 2-types.

**Definition 2.6** A  $\text{cat}^1$ -group  $G := (G, s, t)$  is a triple consisting a group  $G$  and two group endomorphism  $s, t$  of  $G$  satisfying

- [CG1]  $st = t, ts = s$  and
- [CG2]  $[\ker s, \ker t] = 0$

where the bracket stands for the commutator subgroup and  $0$  for the trivial group [9].

Every group is a  $\text{cat}^1$ -group where both  $s$  and  $t$  are the identity morphisms on  $G$ .

**Definition 2.7** Let  $G := (G, s, t)$  and  $G' := (G', s', t')$  be two  $\text{cat}^1$ -groups. A  $\text{cat}^1$ -group morphism from  $G$  to  $G'$  is a group homomorphism such that

- [CGM1]  $f s = s' f$  and
- [CGM2]  $f t = t' f$ .

$$\begin{array}{ccc} G & \begin{array}{c} \xrightarrow{s} \\ \xrightarrow{t} \end{array} & G \\ f \downarrow & & \downarrow f \\ G & \begin{array}{c} \xrightarrow{s} \\ \xrightarrow{t} \end{array} & G \end{array}$$

$\text{Cat}^1$ -groups and  $\text{cat}^1$ -group morphisms form a category which is called the category of  $\text{cat}^1$ -groups. We denote this category with  $\mathbf{Cat}^1 - (\mathbf{Gr})$ .

In [9] Loday proved that there is a categorical equivalence between crossed modules in the category of groups and  $\text{cat}^1$ -groups.

**Theorem 2.1** [9] There is a natural equivalence between the category  $\mathbf{XMod}(\mathbf{Gr})$  of crossed modules in the category of groups and the category  $\mathbf{Cat}^1 - (\mathbf{Gr})$  of  $\text{cat}^1$ -groups.

### 3. $\text{Cat}^1$ -crossed modules

In this section, we characterize the  $\text{cat}^1$ -objects in the category of crossed modules using the techniques given in [9] and [11]. These objects are model all connected homotopy 3-types.

**Definition 3.1** Let  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  be a crossed module and  $s := \langle s_A, s_B \rangle, t := \langle t_A, t_B \rangle$  be two endomorphisms of  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$ , that is,

$$s, t: C \rightarrow C \quad (4)$$



are crossed module morphisms. Then  $(C, s, t)$  is called a  $\text{cat}^1$ -crossed module if the following conditions hold.

- [CCM1]  $s_A t_A = t_A, s_B t_B = t_B, t_A s_A = s_A$  and  $t_B s_B = s_B,$
- [CCM2]  $n \cdot s = s$  for all  $n \in \ker t_B$  and  $s \in \ker s_A,$
- [CCM3]  $h \cdot u = u$  for all  $h \in \ker s_B$  and  $u \in \ker t_A,$
- [CCM4]  $[\ker s_B, \ker t_B] = 0.$

**Remark 3.1 (i)** It is easy to see that the condition [CCM1] is equivalent to that  $st = t$  and  $ts = s.$

(ii) By the conditions [CCM1] and [CCM4] one can see that  $(B, s_B, t_B)$  is a  $\text{cat}^1$ -group.

(iii) Moreover, since  $s, t: C \rightarrow C$  are crossed module morphisms then  $\ker s = (\ker s_A, \ker s_B, \alpha, \cdot)$  and  $\ker t = (\ker t_A, \ker t_B, \alpha, \cdot)$  are ideals of  $C.$  Hence the conditions [CCM2], [CCM3] and [CCM4] is equivalent to say that the commutator subcrossed module  $[(\ker s_A, \ker s_B, \alpha, \cdot), (\ker t_A, \ker t_B, \alpha, \cdot)]$  of  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  is the trivial crossed module  $(0, 0, 0).$

**Example 3.1** Let  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  be a crossed module. Then  $(C, 1_C, 1_C)$  is a  $\text{cat}^1$ -crossed module.

**Proposition 3.1** Let  $(C, s, t)$  be a  $\text{cat}^1$ -crossed module. Then  $(A, s_A, t_A)$  is a  $\text{cat}^1$ -group.

**Proof:** By the condition [CCM1] we only need to show that  $[\ker s_A, \ker t_A] = 0.$  Let  $x \in \ker s_A$  and  $z \in \ker t_A.$  It is clear that  $\alpha(x) \in \ker s_B$  and  $-x + z + x \in \ker t_A.$  Then by the condition [CCM3]

$$\alpha(x) \cdot (-x + z + x) = -x + z + x \quad (5)$$

and also since  $C$  is a crossed module by the condition [CM2] of the Definition 2.1

$$\alpha(x) \cdot (-x + z + x) = x + (-x + z + x) - x = z. \quad (6)$$

From these two equations we get

$$-x + z + x = z \quad (7)$$

which is equivalent to say that  $[\ker s_A, \ker t_A] = 0.$

**Remark 3.2** Here we note that a  $\text{cat}^1$ -crossed module can be seen as a crossed module object in the category of  $\text{cat}^1$ -groups, which also has not been characterized yet.

**Definition 3.2** Let  $(C, s, t)$  and  $(C', s', t')$  be two  $\text{cat}^1$ -crossed modules where  $C := (A, B, \alpha, \cdot)$  and  $C' := (A', B', \alpha', \cdot).$  Then a morphism of  $\text{cat}^1$ -crossed modules  $f := (f_A, f_B)$  consist of two group homomorphisms  $f_A: A \rightarrow A'$  and  $f_B: B \rightarrow B'$  such that

- [CCMM1]  $\langle f_A, f_B \rangle: C \rightarrow C'$  is a crossed module morphism and
- [CCMM2]  $f_A: (A, s_A, t_A) \rightarrow (A', s_{A'}, t_{A'})$  and  $f_B: (B, s_B, t_B) \rightarrow (B', s_{B'}, t_{B'})$  are  $\text{cat}^1$ -group morphisms.

$\text{Cat}^1$ -crossed modules and morphisms between them as defined above forms a category which is called by the category of  $\text{cat}^1$ -crossed modules. This category is denoted by  $\mathbf{Cat}^1 - (\mathbf{XMod}(\mathbf{Gr}))$  or briefly by  $\mathbf{Cat}^1 - \mathbf{XMod}.$

#### 4. References

- [1] Arvasi, Z., “Crossed Squares and 2-Crossed Modules of Commutative Algebras”, *Theory and Applications of Categories*, 3, 7, 160 – 181, 1997.
- [2] Arvasi, Z. and Porter, T., “Freeness Conditions for 2-Crossed Modules of Commutative Algebras”, *Applied Categorical Structures*, 6, 4, 455 – 471, 1988.
- [3] Arvasi, Z. and Ulualan, E., “Quadratic and 2-Crossed Modules of Algebras”, *Algebra Colloquium*, 14, 4, 669 – 686, 2007.
- [4] Brown, R., “Higher dimensional group theory”, in *Low Dimensional Topology, London Mathematical Society Lecture Note Series*, 48, 215 – 238, 1982.
- [5] Brown, R. and Higgins, P. J., “On the connection between the second relative homotopy groups of some related spaces”, *Proceedings of the London Mathematical Society*, 36, 193 – 212, 1978.
- [6] Brown, R. and Spencer, C.B., “ $G$ -groupoids, crossed modules and the fundamental groupoid of a topological group”, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen series A*, 79, 4, 296 – 302, 1976.
- [7] Conduché, D., “Modules croisés gèneralisès de longueur 2”, *Journal of Pure and Applied Algebra*, 34, 155 – 178, 1984.
- [8] Ellis, G.J., “Higher dimensional crossed modules of algebras”, *Journal of Pure and Applied Algebra*, 52, 277 – 282, 1988.
- [9] Loday, J.L., “Spaces with finitely many non-trivial homotopy groups”, *Journal of Pure and Applied Algebra*, 24, 179 – 202, 1982.



- [10] Lue, T., “Semi-complete crossed modules and holomorphs of groups”, *Bulletin of the London Mathematical Society*, 11, 8 – 16, 1979.
- [11] Salemkar, A. R., Mohammadzadeh, H. and Shahrokhi, S., “Isoclinism of crossed modules”, *Asian-European Journal of Mathematics*, 9 (3), 1650091–1–1650091–12, 2016.
- [12] Whitehead, J.H.C., “Note on a previous paper entitled "On adding relations to homotopy group"”, *Annals of Mathematics*, 47, 4, 806 – 810, 1946.



## GENERALIZED $G$ –SEQUENTIAL CONTINUITY

Tunçar Şahan<sup>1\*</sup>, Zeynep Navruz<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Aksaray University, Science and Art Faculty, Mathematics Department

tuncarsahan@gmail.com, zeynep\_navruz@hotmail.com

\* Sorumlu Yazar

### Abstract

Since the limit of a convergent sequence is unique in a Hausdorff space one can obtain a function  $\lim: c(X) \rightarrow X$  assigning every convergent sequence to its limit point where  $c(X)$  is the set of all convergent sequences in a Hausdorff space. Replacing the  $\lim$  functional with a  $G$  method the notion of  $G$  –sequential closed set and notions relative to this concept has been introduced in recent studies. In this way, the concept of sequential continuity defined via sequences is extended to  $G$  –sequential continuity. However, in this extension,  $G$  –sequential continuity is defined on the endomorphisms  $X \rightarrow X$ . In this study we extend the notion of  $G$ –sequential continuity for arbitrary maps  $X \rightarrow Y$  and investigate the properties of this type of extension.

**Anahtar Kelimeler:** Sequential continuity,  $G$  –sequential continuity,  $G - H$  –sequential continuity

### 1. Introduction

Continuity of real valued functions  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  can be described in terms of sequences. Connor and Grosse-Erdmann [4] investigated the effect of modifying the definition of sequential convergence on the continuity of the real functions. Many authors have replaced the usual definition of sequential convergence with one of a variety of other definitions and examined the effects of these replacements. See [1-3,8,10-14] for some of these replacements. In [7] Çakkalı generalized these definitions to Hausdorff topological groups satisfying the first axiom of countability (see also [5,6] for further studies).

Throughout this note,  $X$  and  $Y$  will denote Hausdorff topological groups written additively which satisfy the first axiom of countability. In first countable topological spaces the notions of continuity and of sequential continuity are coincide. Hausdorff spaces are also have a special property which is every convergence sequence in a Hausdorff space has a unique limit. These are the reasons for the conditions on  $X$  and  $Y$ . All  $X$  –valued sequences and all  $X$  –valued convergence sequences will be denoted by  $s(X)$  and by  $c(X)$ , respectively. So  $\lim$  is a linear functional with domain  $c(X)$  and codomain  $X$  which assigns each convergence sequence to its unique limit point.

### 2. $G$ –sequential continuity

Now we will recall some definitions and results given on  $G$  –sequential continuity from [7] and [9]. Recall from [7] that a method of sequential convergence which will be called by just a method is an additive function with domain  $c_G(X)$ , a subgroup of  $c(X)$ , and with codomain  $X$ .

$$G: c_G(X) \rightarrow X \quad (1)$$

**Definition 2.1** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ . Then a sequence  $(x_n)$  in  $X$  is said to be  $G$  –convergent to an element  $x$  in  $X$  if  $G((x_n)) = x$ .

**Definition 2.2** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ . Then  $G$  is called a *regular method* if whenever  $(x_n) \in c(X) \cap c_G(X)$ , then  $G((x_n)) = \lim_{n \rightarrow \infty} x_n$ .

**Definition 2.3** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ . Then  $G$  is called a *subsequential method* if  $G((x_n)) = x$  implies that there is a subsequence  $(x_{n_k})$  of  $(x_n)$  such that  $\lim_{k \rightarrow \infty} x_{n_k} = x$ .

**Example 2.1** Let  $X = \mathbb{R}$  with the usual metric topology and standart addition as group operation and  $G$  is defined by

$$G((x_n)) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (2)$$

for  $(x_n) \in c_G(\mathbb{R})$ . Then  $G$  is a regular method on  $\mathbb{R}$ . Let  $(x_n) = (1 - (-1)^n)$ . Then  $G((x_n)) = 1$  but there is not a subsequence  $(x_{n_k})$  of  $(x_n)$  such that  $\lim_{k \rightarrow \infty} x_{n_k} = 1$ . Thus  $G$  is not a subsequential method on  $\mathbb{R}$ .

Another important feature of the first countable topological spaces is that the closure points of a subset can be determined by means of sequences within that subset. Following definition, due to Çakkalı [7], is a generalization of this property to methods of sequential convergence.





**Definition 2.4** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ ,  $A$  a subset of  $X$  and  $x \in X$ . If there is an  $A$  –valued sequence  $(x_n)$  such that  $G((x_n)) = x$  then  $x$  is called a  $G$ –*sequential closure point* of  $A$ .

The set of all  $G$  –sequential closure points of a subset  $A$  of  $X$  is called the  $G$  –*sequential closure* of  $A$  and denoted by  $\overline{A}^G$ .

**Example 2.2** Let  $G$  be the method on  $\mathbb{R}$  as given in Example 2.1 and let  $A = \{0\}$  and  $B = \{1\}$ . Then  $\overline{A}^G = \{0\} = A$  and  $\overline{B}^G = \{1\} = B$ . However  $\overline{A \cup B}^G = \{0, \frac{1}{2}, 1\} \neq A \cup B$  and  $\overline{\overline{A \cup B}^G}^G = \{0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1\} \neq \overline{A \cup B}^G$ .

Let  $G$  be a method on  $X$ . A subset of  $X$  is called  $G$  –*sequential closed* if  $A$  contains all of its  $G$  –sequential closure points, that is if  $\overline{A}^G \subseteq A$  [7]. In general, there is no obligation to be  $A \subseteq \overline{A}^G$ . However it is true for regular methods. So, for regular methods, a set  $A$  is  $G$  –sequential closed if and only if  $A = \overline{A}^G$ . Moreover if  $G$  is a regular method on  $X$  then  $A \subseteq \overline{A} \subseteq \overline{A}^G$  for any subset  $A$  of  $X$  where  $\overline{A}$  denotes the standart closure of  $A$ . As seen in Example 2.2  $G$  –sequential closure of  $G$  –sequential closure of a set need not to be equal to the  $G$  –sequential closure of that set even for the regular methods.

**Definition 2.5** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ ,  $A$  a subset of  $X$  and  $x \in X$ . If there is an  $A \setminus \{x\}$  –valued sequence  $(x_n)$  such that  $G((x_n)) = x$  then  $x$  is called a  $G$ –*sequential accumulation point* of  $A$ .

The set of all  $G$  –sequential accumulation points of a subset  $A$  of  $X$  is called the  $G$  –*sequential derived set* of  $A$  and denoted by  $(A')^G$ .

**Definition 2.6** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ ,  $A$  a subset of  $X$  and  $x \in X$ . Then  $x$  is called the  $G$  –*sequential boundary point* of  $A$  if there exists sequences  $(x_n)$  and  $(y_n)$  in  $A$  and its complement, respectively, such that  $G((x_n)) = x$  and  $G((y_n)) = x$ .

The set of all  $G$  –sequential boundary points of a subset  $A$  of  $X$  is called the  $G$  –*sequential boundary* of  $A$  and denoted by  $(A^b)^G$ .

Now we can recall the definition of  $G$  –sequential continuity as given in [7].

**Definition 2.7** [7] Let  $G$  be a method on  $X$ ,  $f: X \rightarrow X$  is a function and  $x \in X$ . Then  $f$  is said to be a  $G$  –*sequential continuous function* at the point  $x$  if whenever there is an  $X$ -valued sequence  $(x_n)$  with  $G((x_n)) = x$ , then  $G((f(x_n))) = f(x)$ .

A function  $f: X \rightarrow X$  is called  $G$  –*sequential continuous on  $A$* , a subset of  $X$ , if  $f$  is  $G$  –sequential continuous at every point in  $A$ . Specially,  $f$  is just called, briefly,  $G$  –*sequential continuous* if it is  $G$  –sequential continuous at every point in  $X$ .

**Theorem 2.1** [7] Let  $G$  be a regular method on  $X$ ,  $A$  is a subset of  $X$  and  $f: X \rightarrow X$  is  $G$  –sequentially continuous function at a point  $x \in X$ . If  $x \in \overline{A}^G$  then  $f(x) \in \overline{f(A)}^G$ .

**Corollary 2.1** [7] Let  $G$  be a regular method on  $X$  and  $f: X \rightarrow X$  is  $G$  –sequentially continuous function. Then  $f(\overline{A}^G) \subseteq \overline{f(A)}^G$  for all  $A \subseteq X$ .

**Corollary 2.2** [7] Let  $G$  be a regular method on  $X$ . If a  $G$  –sequentially continuous function  $f: X \rightarrow X$  is a bijection (one-to-one and onto), then  $f((A')^G) \subseteq (f(A)')^G$  for every subset  $A$  of  $X$ .

**Corollary 2.3** [7] Let  $G$  be a regular method on  $X$ . If a  $G$  –sequentially continuous function  $f: X \rightarrow X$  is a bijection, then  $f((A^b)^G) \subseteq (f(A)^b)^G$  for every subset  $A$  of  $X$ .

In general topology, a function defined on a first countable topological space is sequential continuous (hence continuous) if and only if inverse image of every closed subset of codomain is closed subset of domain. This fact is generalized for  $G$  –sequential continuity by Çakallı in [7] as in the following.

**Theorem 2.2** Let  $G$  be a regular method on  $X$ . If a function  $f: X \rightarrow X$  is  $G$  –sequentially continuous, then for any  $G$  –sequential closed subset  $K$  of  $X$  the inverse image  $f^{-1}(K)$  of  $K$  is a  $G$  –sequentially closed subset of  $X$ .

This theorem modified for  $G$  –sequential open subsets by Mucuk and Şahan in [9]. In the following theorem, Çakallı has determined the conditions on the methods such that  $G$  –sequential continuity implies continuity.

**Theorem 2.3** Let  $G$  be a regular and subsequential method on  $X$ . Then any  $G$  –sequentially continuous function is also continuous.

### 3. Generalized $G$ –sequential continuity

There was a gap in the definition of generalized sequential continuity. Çakallı defined the  $G$  –sequential continuity just for the functions from  $X$  to itself. In order to fill this gap we introduce the notion of  $G$  – $H$  –sequential continuity for arbitrary functions from  $X$  with the method  $G$  on it to any first countable Hausdorff group  $Y$  with the method  $H$  on it. Further we investigate the similar properties of this novel generalization.

Let us first give the definition of  $G$  – $H$  –sequential continuity. From now on  $Y$  will denote a first countable Hausdorff topological group and  $H$  will denote the method of sequential convergence defined on  $Y$ .



**Definition 3.1** Let  $G$  and  $H$  be two methods given on  $X$  and  $Y$ , respectively. Let  $x \in X$ . A function  $f: X \rightarrow Y$  is called  $G - H$ -sequential continuous at  $x$  if whenever there is an  $X$ -valued sequence  $(x_n)$  with  $G((x_n)) = x$ , then  $H((f(x_n))) = f(x)$ .

A function  $f: X \rightarrow Y$  is called  $G - H$ -sequential continuous on  $A \subseteq X$ , if  $f$  is  $G - H$ -sequential continuous at every point in  $A$ . Specially,  $f$  is just called, briefly,  $G - H$ -sequential continuous if it is  $G - H$ -sequential continuous at every point in  $X$ .

**Theorem 3.1** Let  $G$  and  $H$  be two regular methods on  $X$  and on  $Y$ , respectively,  $A$  is a subset of  $X$  and  $f: X \rightarrow Y$  is  $G - H$ -sequentially continuous function at a point  $x \in X$ . If  $x \in \overline{A}^G$  then  $f(x) \in \overline{f(A)}^H$ .

**Proof:** Let  $x \in \overline{A}^G$ . Then there exist an  $A$ -valued sequence  $(x_n)$  such that  $G((x_n)) = x$ . Since  $f$  is  $G - H$ -sequentially continuous at  $x \in X$  then

$$H((f(x_n))) = f(G((x_n))) = f(x)$$

and by the fact that  $(f(x_n))$  is an  $f(A)$ -valued sequence we get  $f(x) \in \overline{f(A)}^H$ .

**Corollary 3.1** Let  $G$  and  $H$  be two regular methods on  $X$  and on  $Y$ , respectively and  $f: X \rightarrow Y$  is  $G - H$ -sequentially continuous function. Then  $f(\overline{A}^G) \subseteq \overline{f(A)}^H$  for all  $A \subseteq X$ .

**Proof:** This is a consequence of Theorem 3.1.

**Corollary 3.2** Let  $G$  and  $H$  be two methods on  $X$  and on  $Y$ , respectively. If a  $G - H$ -sequentially continuous function  $f: X \rightarrow Y$  is a bijection then  $f((A')^G) \subseteq (f(A)')^H$  for every subset  $A$  of  $X$ .

**Proof:** Let  $l \in (A')^G$ . The by the Definition 2.5 there is a sequence  $(x_n) \in A \setminus \{l\}$  such that  $G((x_n)) = l$ . Here  $(f(x_n))$  is a sequence in  $f(A \setminus \{l\})$  and since  $f$  is a bijection then  $f(A \setminus \{l\}) = f(A) \setminus \{f(l)\}$ . Also, since  $f$  is  $G - H$ -sequentially continuous then

$$H((f(x_n))) = f(G((x_n))) = f(l).$$

Hence  $f(l) \in (f(A)')^H$ . This proves that  $f((A')^G) \subseteq (f(A)')^H$  for every subset  $A$  of  $X$ .

**Corollary 3.3** Let  $G$  and  $H$  be two methods on  $X$  and on  $Y$ , respectively. If a  $G - H$ -sequentially continuous function  $f: X \rightarrow Y$  is a bijection, then  $f((A^b)^G) \subseteq (f(A)^b)^H$  for every subset  $A$  of  $X$ .

**Proof:** Let  $v \in (A^b)^G = \overline{A}^G \cap \overline{A^c}^G$ . Then there exist sequences  $(x_n)$  and  $(y_n)$  in  $A$  and in  $A^c$ , respectively, such that  $G((x_n)) = v$  and  $H((y_n)) = v$ . Since  $f$  is a bijection  $f(A^c) = f(A)^c$ . So,  $(f(x_n))$  and  $(f(y_n))$  became sequences in  $f(A)$  and in  $f(A)^c$ , respectively. Also, since  $f$  is  $G - H$ -sequentially continuous then

$$H((f(x_n))) = f(G((x_n))) = f(v) \in \overline{f(A)}^H$$

and

$$H((f(y_n))) = f(G((y_n))) = f(v) \in \overline{f(A)^c}^H.$$

Thus  $f(v) \in \overline{f(A)}^H \cap \overline{f(A)^c}^H = (f(A)^b)^H$  which implies that  $f((A^b)^G) \subseteq (f(A)^b)^H$  for every subset  $A$  of  $X$ .

**Theorem 3.2** Let  $G$  and  $H$  be two methods on  $X$  and on  $Y$ , respectively. If a function  $f: X \rightarrow Y$  is  $G - H$ -sequentially continuous, then for any  $H$ -sequential closed subset  $K$  of  $Y$  the set  $f^{-1}(K)$  is a  $G$ -sequentially closed subset of  $X$ .

**Proof:** Let  $(x_n)$  be a sequence in  $f^{-1}(K)$  with  $G((x_n)) = x \in X$ .  $(f(x_n))$  is a sequence in  $K$  and since  $K$  is an  $H$ -sequential closed subset of  $Y$  and  $f$  is  $G - H$ -sequentially continuous then  $H((f(x_n))) = f(G((x_n))) = f(x) \in K$ . This implies that  $x \in f^{-1}(K)$ .

Thus  $\overline{f^{-1}(K)}^G \subseteq f^{-1}(K)$ , that is,  $f^{-1}(K)$  is a  $G$ -sequentially closed subset of  $X$ .

#### 4. References

- [1] Antoni, J. and Salat, T., "On the  $A$ -continuity of real functions", *Acta Math. Univ. Comenian.*, 39, 159-164, 1980.
- [2] Antoni, J., "On the  $A$ -continuity of real functions II", *Math. Slovaca*, 36, 3, 283-287, 1986.
- [3] Borsik, J. and Salat, T., "On  $F$ -continuity of real functions", *Tatra Mt. Math. Publ.*, 2, 37-42, 1993.
- [4] Connor, J., and Grosse-Erdmann, K.-G., "Sequential definitions of continuity for real functions", *Rocky Mountain J. Math.*, 33(1), 93-121, 2003.
- [5] Çakalli, H. and Mucuk, O., "On connectedness via a sequential method", *Revista de la Union Matematica Argentina*, 54(2), 101-



109, 2013.

- [6] Çakallı, H., “Sequential definitions of connectedness”, *Appl. Math. Lett.*, 25, 461-465, 2012.
- [7] Çakallı, H., “On  $G$  –continuity”, *Comput. Math. Appl.*, 61, 313-318, 2011.
- [8] Iwinski, T.B., “Some remarks on Toeplitz methods and continuity”, *Comment. Math. Prace Mat.*, 17, 37-43, 1972.
- [9] Mucuk, O. and Şahan, T., “On  $G$  –sequential continuity”, *Filomat*, 28, 1181-1189, 2014.
- [10] Srinivasan, V.K., “An equivalent condition for the continuity of a function”, *Texas J. Sci.*, 32, 176-177, 1980.
- [11] Spigel, E. and Krupnik, N., “On the  $A$  –continuity of real functions”, *J.Anal.* 2, 145-155, 1994.
- [12] Öztürk, E., “On almost-continuity and almost  $A$  –continuity of real functions”, *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara Ser. A1 Math.*, 32, 25-30, 1983.
- [13] Savaş, E. and Das, G., “On the  $A$  –continuity of real functions”, *İstanbul Univ. Fen Fak. Mat. Derg.*, 53, 61-66, 1994.
- [14] Savaş, E., “On invariant continuity and invariant  $A$  –continuity of real functions”, *J. Orissa Math. Soc.*, 3, 83-88, 1984.



## THE INVESTIGATION OF ACHENE MICROMORPHOLOGICAL, ANATOMICAL AND PALYNOLOGICAL PROPERTIES OF ENDEMIC *COUSINIA BICOLOR* FREYN & SINT. (SECT. *COUSINIA*, ASTERACEAE) IN TURKEY

Deniz Ulukuş<sup>1\*</sup>, Osman Tugay<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya / Türkiye

ulukusdeniz@gmail.com, dulukus@selcuk.edu.tr

<sup>2</sup> Selçuk Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik ABD, Konya / Türkiye

otugay@gmail.com

\* Corresponding Author

### Abstract

With its containing about 700 species, Cousinia (Asteraceae, Cardueae) genus in terms of number of species is one of the richest genera in the Asteraceae family. Cousinia is represented with 38 species in six section in Turkey. This study is carried out in order to contribute to the taxonomy of Cousinia, describing features of anatomic, palynologic and achene micromorphologic of *C. bicolor* species in sect. Cousinia. Achene and pollen micromorphologic features of Cousinia bicolor species, photos of the species and distribution areas are shown on the map. In anatomic study of this species, stem, leaf and midrib characteristics and photographs of *C. bicolor* species are given. It is determined that the number of cortex layer, midrib shape and the number of vascular bundles is important. For palynologic measurement are used light microscopy and pollen shape is determined as subprolate. Pollen exine sculpturing is taken photo and determined verrucose by using SEM microscopy.

**Keywords:** Anatomy, Asteraceae, Cousinia bicolor, Micromorphology, Palynology

### 1. Introduction

*Cousinia* (Asteraceae, Cardueae) is one of the richest genera in the Asteraceae family, with about 700 species distributed in central and western Asia. (Rechinger, 1972, Rechinger, 1979, Rechinger, 1986, Attar and Djavadi, 2010). *Cousinia* is a typical genus for Irano-Turanian region and displays a high level of species endemism. *Cousinia* is represented with 38 species, 26 of which is endemic to Turkey. (Davis, 1975; Güner 2012). Sect. *Cousinia* belongs 22 species.

The genus *Cousinia* has been investigated from different point such as taxonomically (Boissier, 1875, Tscherneva, 1962, Rechinger, 1964, 1986, Schtepa, 1966, Schtepa, 1976, Tutin et al., 1976, Rechinger, 1979, Kuprianova and Tscherneva, 1982, Djavadi and Attar, 2005, Sennikov, 2010, Sennikov, 2011), anatomically (Attar et al., 2004), palynologically (Kuprianova and Tscherneva, 1982, Djavadi et al., 2007, Assadi, 2009, Saber et al., 2009, Ahmad et al., 2011, İlçim et al., 2013). Some of *Cousinia* species is used as dropsy, hematuria, vomiting diuretic, antiseptic, chronic diarrhea and dysentery using both roots and Fresh juice. Moreover, it is also used liver complaints and asthma (Tareen et al., 2010).

This study aims to present as a first detailed data of the anatomical, micromorphological and palynological characteristics of *Cousinia bicolor* Freyn & Sint. and to determine if these data will contribute to taxonomy of the genus.

### 2. Material and Methods

The plant specimens were collected from type localities in Turkey. The specimens have been kept in Selcuk University Herbarium (KNYA). The herbarium samples were examined using Flora of Turkey under the a stereo-binocular microscope. In pollen investigations, pollen material were obtained from herbarium specimens, The pollen slides were prepared according to Wodehouse's technique. Pollen grains were measured under the light microscope (1000x) and P/E ratios were calculated. To determine exine sculpturing of the pollen were used SEM microscope. For anatomical studies, living material was kept in 70 % ethanol. The paraffin method was used for cross sections of stems and leaves. The specimens were embedded in paraffin wax and then sectioned between 5 and 15 µm thickness with a Leica RM2125RT rotary microtome. All sections were stained with safranin-fast green and then mounted with Entellan. Measurements and photos were taken using binocular ligh microscope with a Leica DFC280 camera. Morphometric measurements of seeds were made under a stereomicroscope (Leica S8AP0) coupled to a Leica DFC 295 digital camera. The seed length and width of (10–) 30–35 seeds per species were measured. Measurements were made using the Image Tool software. Minimum-maximum ranges, mean, standard deviations of seed length and width, as well as length/width ratio, were calculated. SEM micrographs were used to determine seed coat sculpturing of the seeds. The terminology of Stearn (1983) was adopted to describe the SEM aspects of the seed coat.



### 3. Result

#### 3.1. Achen characteristics

In this study, Achens features of *C. bicolor* was investigated for the first time. It was observed that *C. bicolor* has obovate seed type with light brown. Seeds of species are 4.70–4.02 mm × 2.58–2.1 mm and the range of the L/W ratio  $1.77 \pm 0.14$  mm. Surface ornamentation of seed coat is striate-reticulate (Figure. 1A–B).

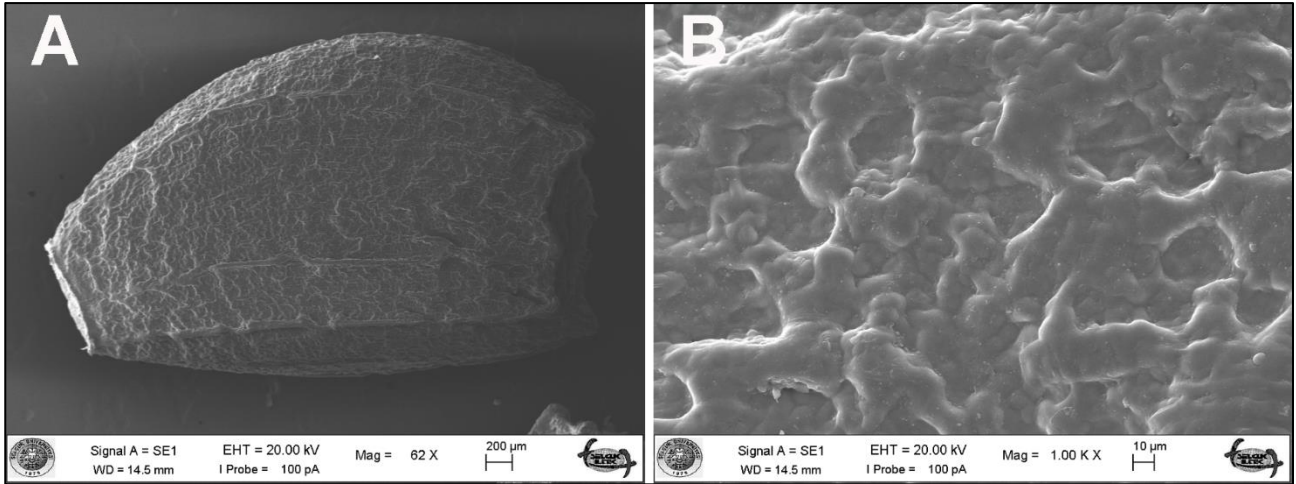


Figure 1. SEM photographs of seed *C. bicolor* A–B: general view and sculpturing

#### 3.2. Pollen characteristics

Pollen grains of *C. bicolor* is tricolporate, radially symmetrical, isopolar and pollen shape is subprolate. Polar axis (P) and equatorial axis (E) are  $34.90 \pm 1.25$  (mean  $\pm$  standard deviation)  $\mu\text{m}$  and  $30.07 \pm 0.78$   $\mu\text{m}$ , respectively. The ratio of P/E of pollen grains is 1.16  $\mu\text{m}$ . Colpus length is  $30.80 \pm 1.50$   $\mu\text{m}$  and colpus width is  $3.58 \pm 0.53$   $\mu\text{m}$ . The exine thickness is  $1.60 \pm 0.25$   $\mu\text{m}$  and the intine thickness is  $0.56 \pm 0.08$   $\mu\text{m}$ . Exine ornamentation is densely verrucose (Fig. 2A–B).

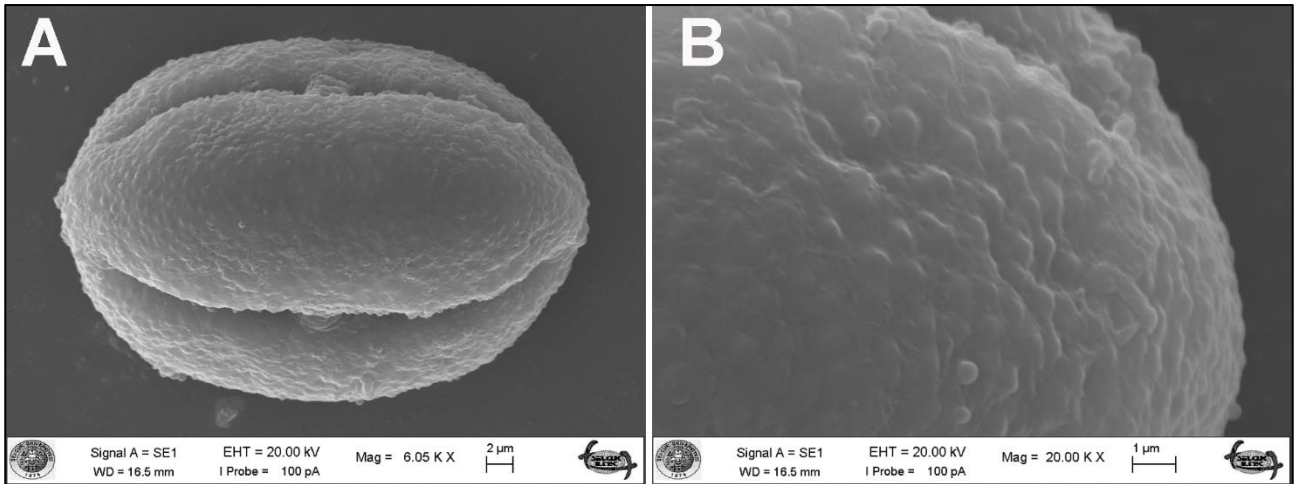


Figure 2. A–B. SEM micrographs of the pollen grains A, B equatorial view and exine sculpturing of *C. bicolor*

#### 3.3. Anatomy characteristics

##### 3.3.1. Stem

In transverse sections taken from the stem of *C. bicolor* shows that stem is nearly rounded, epidermis is 1 layered, contains oval or rectangular cells and covered by thick cuticle. The cortex is composed of 7–11 layers of oval, cylindrical, or rectangular parenchymatous cells. The phloem is encircled by sclerenchymatic cells. Vascular bundles is numerous and elliptic. The pith region comprises orbicular parenchymatous cells (Fig. 3A–B).



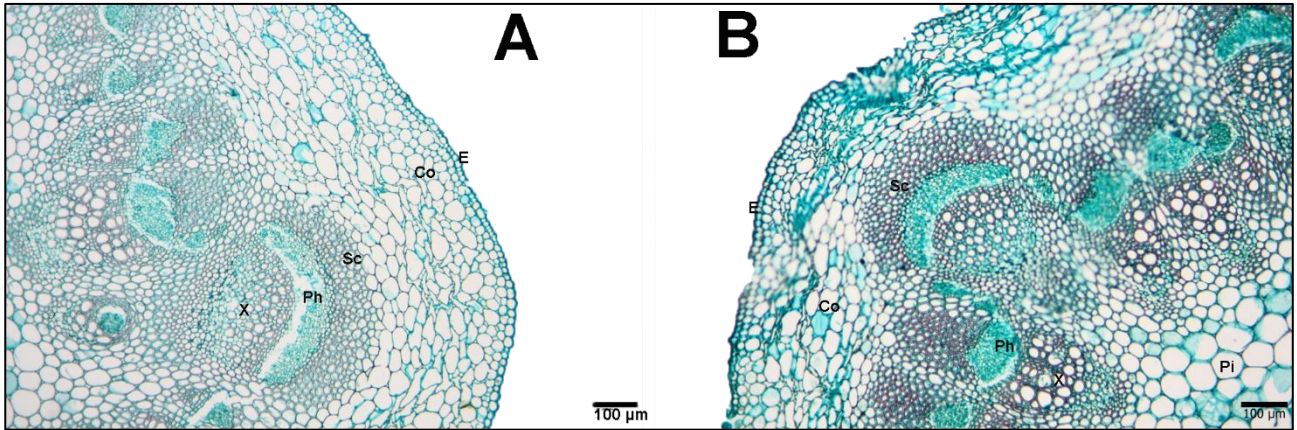


Figure 3. A–B. Transverse section of the stem: Co, cortex; E, epidermis; Pi, pith region; Ph, phloem; Sc, sclerenchyma; T, trachea; X, xylem;

### 3.3.2. Leaf

In transverse section the lamina shows the upper and the lower epidermis covered with a thin and cuticle layer. Both epidermises contain uniseriate oval and rectangular cells. The mesophyll is consist of 2 layer of elongated palisade parenchyma cells. Spongy parenchyma cells are 2–3 layer lower side. Spongiöse cells are irregular, compact, cubic or spherical (Fig. 4A–B).

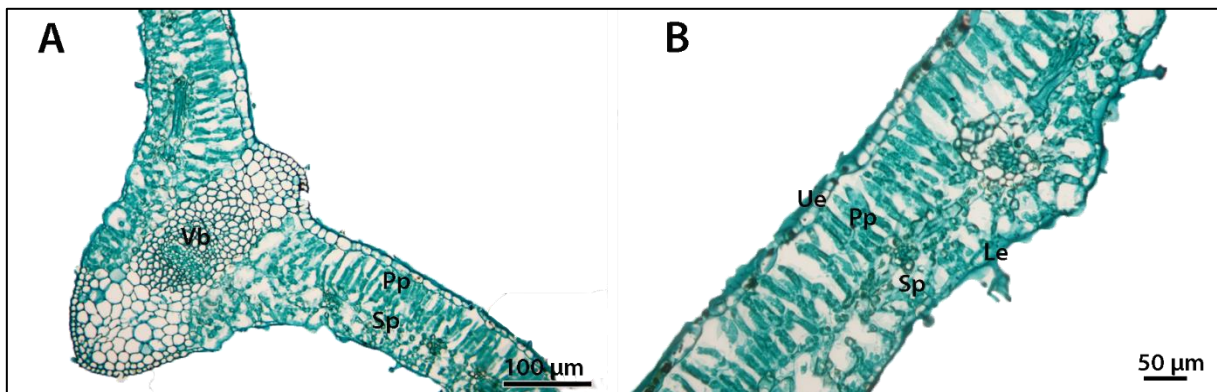


Figure 4. A–B. Transverse section of the lamina: Le, lower epidermis; Pp, palisade parenchyma; Sp Spongy parenchyma; Ue, upper epidermis.

### 3.3.3. Midrib

The midrib shape is nearly rectangular. Totally, it has six vascular bundle. There is three large vascular bundle in the center and is surrounded by a parenchymatic bundle sheat. Collenchymas of lower and upper epidermis are 230 µm and 120 µm respectively (Fig. 5A–B).

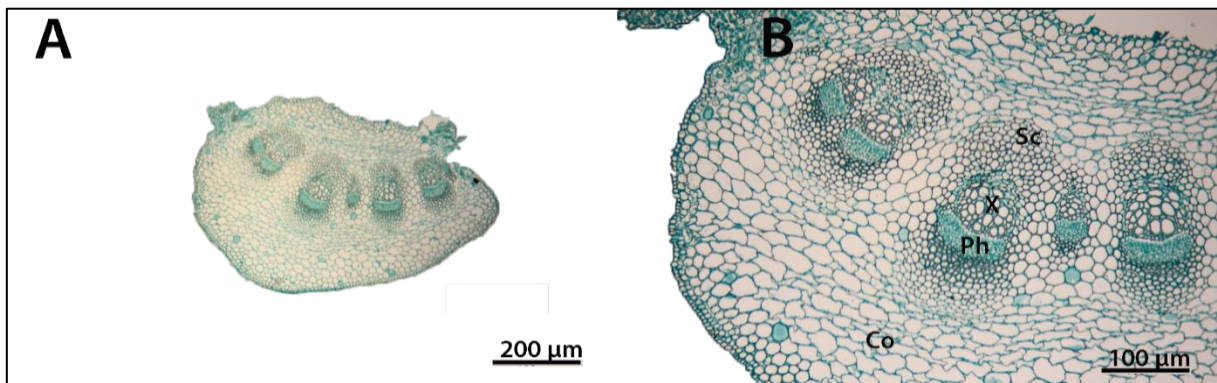


Figure 5. A–B. Transverse section of the midrib: Co, collenchyma; Sc, sclerenchyma; Ph, phloem; X, xylem

#### 4. Discussion and Conclusion

The present study provides useful micromorphological, anatomical and palynological information of the examined *Cousinia* taxa.

It is considered that the palynological character are significant in the taxonomy of the Asteraceae family (Wortley et al., 2007). Saber et al. (2009) investigated pollen morphological features 25 species belonging to sect. *Stenocephalae* from genus *Cousinia* and defined prolate, isopolar, tricolporate of pollen grains. Furthermore, they showed that exine ornamentation is densely or loosely verrucate. Meo and Khan (2003) reported that pollen grain shape of *Cousinia minuta* is prolate to spheroidal. Pollen shape of this species is dissimilar with *C. bicolor* including in our study. According to Ahmad et al. (2011), pollen grains of species belonging to sect *Cousinia* of *Cousinia* genus were spherical to cylindrical shape. As for our study, *C. bicolor* was subprolate. In our study showed that the pollen grains of studied species belong to sect. *Cousinia* have *Cousinia* pollen type and exine pattern of pollen is verrucose as previous study.

Anatomical studies showed that number of cortex layers and size of sclerenchymatous fibres both external and internal phloem respectively in stem are found to be important species specific characters. Hence, these characters could be used to distinguish the studied species. *C. bicolor* has 7–11 layered cortex tissue. On the other hand we observed that vascular bundle number and midrib shape in leaves is to be significant character for distinguishing studied species. The midrib shape of *C. bicolor* is nearly triangular and with 6 vascular bundle. (Fig. 3A, Fig. 5A).

#### 5. References

- Ahmad, K., Sheidai, M. & Attar F., (2011). Morphometry and palynological study of the genus *Cousinia* sect. *Cousinia* (Asteraceae) in Iran. *Iranian Journal of Botany*, 17: 158–166,
- Assadi, M., (2009). Four new species of the genus *Cousinia* Cass.(Asteraceae) from Iran. *Iranian Journal of Botany*, 15: 36–44.
- Attar, F., Ghahreman, A., Mahdigholi, K. & Sheidai, M., (2004). Anatomy-Taxonomy studies of the species of section *Serratuloideae* (*Cousinia*, Compositae) in Iran. *Iranian Journal of Botany*, 10: 119–141.
- Boissier, E., (1875). *Flora Orientalis*. Vol.3: 1033, Geneva & Basilea (Basel): H. Georg
- Davis, P.H. (1975). *Flora of Turkey and The East Aegean Islands*. vol: 5, Edinburg Üniv. Pres.
- Djavadi, S., Atar, F. & Eskandari, M., (2007). *Cousinia papillosa*, a new species from eastern Iran, including chromosome count and palynological studies. *Rostaniha*, 8: 63–73.
- Djavadi, S. B. & Attar, F., (2005). Sect. *Lasiandra* from genus *Cousinia* Cass.(Compositae) with emphasis to a new species from east of Iran. *Feddes Repertorium*, 116: 285–289.
- Djavadi, S. B. & Attar, F., (2010). New chromosome counts in the genus *Cousinia* (Asteraceae, Cardueae) from Iran. *Willdenowia*, 40: 351–357.
- Güner, A., (2012). A Check List of the Flora of Turkey (Vascular Plants). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları.
- İlçim, A., Özçelik, H & Çenet, M., (2013). A new natural hybrid of *Cousinia* Cass.(Asteraceae) from Türkiye. *Biodicon*, 6: 71–75.
- Kuprianova, L. & Tscherneva., O., (1982). Morfologija pyl'tzy I ultraskulptura palinodermy vidov roda *Cousinia* (Asteraceae) v svjazi s sistematikoï roda [Pollen morphology and ultrastructure of palynoderma in the species of the genus *Cousinia* (Asteraceae) in relation to the systematics of the genus]. *Botanicheskii Zhurnal*, 67: 581–589.
- Meo, A.A. & Khan, M.A., (2003). Pollen morphology of *Achillea* (Compositae-Anthemoideae). *Pak. J. Weed Sci. Res.*, 9: 253-258.
- Rechinger, K.H (1964). Flora of lowland Iraq.
- Rechinger, K.H., (1972). *Compositae-Cynareae I: Cousinia*. In: Rechinger, K. H. (Eds.) *Flora Iranica*. Vol. 90: (pp. 1–329), Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz.
- Rechinger, K.H., (1979). *Compositae-Cynareae III: Cousinia* In: Rechinger, KH (Eds.) *Flora Iranica*. Vol. 139: (pp. 108–153), Akademische Druckund Verlagsanstalt, Graz.
- Rechinger, K.H., (1986). *Cousinia*: morphology, taxonomy, distribution and phytogeographical implications. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section B-Biological Sciences*, 89: 45–58.
- Saber, A., Attar, F. & Djavadi, S., (2009). OStudies of Pollen Grains in the Sect. *Stenocephalae* (*Cousinia* Cass.-Asteraceae) in Iran. *Iranian Journal of Botany*, 15: 114–128.
- Schtepa, I., (1966). On the problem of the affinity between the genera *Arctium* L. & *Cousinia* Cass. of the family Compositae. The importance of palynological analysis for the stratigraphy and nuclear and chloroplast DNA analysis. *Collectanea Botanica*, 26: 101–118.
- Schtepa, I., (1976). Palynological investigation of *Cousinia* sect. *Eriocousinia* (Compositae). In 'Proceedings of the 4th International Palynological Conference', pp. 31–33.



Sennikov, A.N., (2010). A revision of *Cousinia* sections *Alpinae* (syn. *Carduncellus*), *Subappendiculatae* and *Tianschanicae* (Asteraceae) in the Kirghizian Tian-Shan and the neighbouring territories. *Phytotaxa*, 5: 1–30.

Sennikov, A.N., (2011). *Cousinia hystricocephala* (section *Tianschanicae*, Asteraceae), a new species from Central Asia. *Phytotaxa* 25: 23-30.

Stearn, W.T., (1983). *Botanical Latin*. 566 David & Charles. London.

Tareen, R. B., Bibi, T.Khan, M. A.Ahmad, M.Zafar, M. & Hina, S., (2010). Indigenous knowledge of folk medicine by the women of Kalat and Khuzdar regions of Balochistan. Pakistan. *Pak Journal of Botany*, 42: 1465-1485.

Tscherneva, O., (1962). *Cousinia* Cass. In B. Shishkin (Ed.), *Flora of the USSR* (Vol. 27, pp. 108–357). Leningrad: Akademiya Nauk.

Tutin, T.G., Heywood, V.H., Burges, N.A. & Valentine, D., (1976). *Flora Europaea: Plantaginaceae to Compositae (and Rubiaceae)*. 4. 505 pp, Cambridge University Press, Cambridge.

Wortley, A. H., Funk, V. A.Robinson, H.Skvarla, J. J. & Blackmore, S., (2007). A search for pollen morphological synapomorphies to classify rogue genera in Compositae (Asteraceae). *Rev. Palaeobot. Palynol.*, 146: 169-181.

***The samples studied were collected during the TÜBİTAK Project No. 111T364. Thus, I am grateful to TÜBİTAK.***





## İLKÖĞRETİM KURUMLARINDA ÖĞRENİM GÖREN 10-12 YAŞ ARASI KIZ ÖĞRENCİLERİN SOMATOTİP YAPILARINA VE MOTORİK ÖZELLİKLERİNE GÖRE FUTBOL BRANŞINA YÖNLENDİRİLMESİ

Vedat Ayan<sup>1</sup>, Mehmet Akgündüz<sup>2</sup>, Selami Yüksek<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trabzon Üniversitesi, Spor Bilimleri Fakültesi, Trabzon, TÜRKİYE

vayan61@gmail.com

selami.yuksekk@ktu.edu.tr

<sup>2</sup>Fatsa Büyük Ata ortaokulu, Ordu, TÜRKİYE

mehmetakgunduz1987@gmail.com

### Özet

Bu araştırma Ordu'nun Fatsa İlçesinde yer alan ilköğretim kurumlarında öğrenim gören 10-12 yaş arası kız öğrencilerin somatotip yapılarına ve motorik özelliklerine göre futbol branşına yönlendirilmesi amacıyla yapılmıştır.

Bu araştırma betimsel araştırma kapsamına giren, survey (alan tarama) yöntemine uygun yapılmıştır. Araştırmaya Ordu'nun Fatsa ilçesinde ortaokullarda öğrenim gören ve yaş ortalaması 11,20±0,55 yıl olan 120 kız öğrenci gönüllü olarak katılmıştır. Çalışmaya katılan kız öğrencilerin yaş, boy, kilo, deri kıvrımı kalınlıkları, çevre ölçümleri ve genişlik ölçümleri alınmıştır. Somatotip özelliklerini belirlemek amacıyla Heath-Carter yöntemi kullanılmıştır. Alınan bütün ölçümlerin aritmetik ortalamaları, standart sapmaları hesaplanmıştır. Kız öğrencilerin somatotip yapıları ile performansları arasında ilişkinin olup olmadığını belirlemek için korelasyon ilişkisine bakılmıştır. Ölçümlerin istatistiksel analizleri SPSS 23 programında yapılmıştır.

Çalışmaya katılan 120 kız öğrencinin boy ortalaması 143,025 cm, vücut ağırlıkları ortalaması 39,49±9,80 kg ve temel motorik özelliklerinin ortalama değerleri, dikey sıçrama hareketi ortalama değerleri 16,1±5,1 cm, durarak uzun atlama hareketi ortalama değerleri 129,8±20,4 cm, 20 m koşu ortalama değerleri 6,4±,3 sn, Flamingo denge testi ortalama değerleri 6,4±4,2, top fırlatma testi ortalama değerleri 261,2±68,3 cm ve illinois testi ortalama değerleri 21,1±1,5 sn olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, spor branşının karakteristik özelliğine uygun fiziki yapının performansı etkilediği ve motorik özellikleri ile somatotip bileşenleri arasında anlamlı ilişki olduğu bilinmektedir. Çalışmamızda da öğrencilerin ortalama somatotip değeri 2,9-3,5-2,6 endomorfik-mezomorf olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile kız çocukların somatotip yapılarını ve performans özelliklerini belirlemekle birlikte elde edilen verilerin erken dönem futbolcu seçiminde ve bu alanda gerçekleştirilen çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Antropometri, Somatotip, Motorik özellikler, Bayan futbolu.

### 1. Giriş

Spor branşlarındaki hızlı gelişim ve değişim sporcuların performans seviyelerinin üst düzeylere ulaşması, spora başlama yaşının giderek düşmesine sebep olmuştur. Buna bağlı olarak antrenman sistemlerinin antrenman bilimi ilkelerine uygun biçimde daha uzun sürece yayılmasına neden olmaktadır. Böylece tüm branşlarda, sporun özelliklerine bağlı olarak spora başlama yaşı değişmektedir<sup>(1)</sup>.

Diğer yandan basit şekilde sportif yetenek belirlemenin bireysel, çevresel ve genetik faktörler üçgeninde belirlendiğini görebilmekteyiz. Yetenek seçiminde en önemli nokta yeteneği geliştirmek yerine keşfedilmemiş bir yeteneği ortaya çıkarmak ve kaliteli bir şekilde eğitim vererek kişinin potansiyelini en üst düzeye çıkarmaktır<sup>(1)</sup>. Yine, dünyada çok geniş kitleleri yakından ilgilendiren ve büyük kitlelere hitap eden futbol branşının performans boyutu, bilimin bu alanda yoğunlaşmasını sağlamıştır<sup>(7)</sup>.

Somatotip, insan vücut yapısının incelik, kaslılık ve kitlesel özellikleri ile tanımlanması, bu niteliklerin bilimsel metotlarla belirlenmesidir<sup>(8)</sup>.

Ayrıca kişinin somatotip özelliği spor yeteneğinin ileriki dönemler için ipucu niteliğindeki genel bilgiler sunmasına karşın diğer kişisel özellikler olmaksızın tek başlarına bir anlam ifade etmezler<sup>(4)</sup>.

Bu bilgiler ışığında daha önce spora başlamamış çocukların antropometrik ölçümlerle somatotip yapılarına ve performans ölçümleriyle motorik özellikleri incelenerek futbol branşına yatkınlık durumlarına bakılacaktır. Bu çalışmamızın Türkiye'de kadın futbolu üzerine yapılan kısıtlı çalışmalara ve erken yaşta spora yönlendirme konusunun önemine katkı yapacağı kanısındayız.

### 2. Materyal ve Metot

Çalışmamızda betimsel araştırma kapsamına giren, survey (alan tarama) yöntemine uygun yapılmıştır. Araştırmaya Ordu il'inin Fatsa ilçesinde ortaokullarda (Büyükata O.O, Sakarya O.O, Toki O.O, Mehmet Akif O.O) öğrenim gören ve yaş ortalaması 11,20±0,55 yıl olan 120 kız öğrenci çalışmaya gönüllü katılmış ve ailelerinden gerekli izinler alınmıştır. Çalışmaya katılan kız öğrencilerin yaş,



boy, kilo, deri kıvrımı kalınlıkları, çevre ölçümleri ve genişlik ölçümleri alınmıştır. Somatotip özelliklerini belirlemek amacıyla Heath-Carter yöntemi kullanılmıştır. Alınan bütün ölçümlerin aritmetik ortalamaları, standart sapmaları hesaplanmıştır. Kız öğrencilerin somatotip yapıları ile performansları arasında ilişkinin olup olmadığını belirlemek için korelasyon ilişkisine bakılmıştır. Ölçümlerin istatistiksel analizleri SPSS 23 programında yapılmıştır.

### Heath-Carter Somatotip Formülü

$$\text{Endomorfi} = -0.7182 + 0.1451 * x - 0.00068 * x^2 + 0.0000014 * x^3$$

(x = “triceps” dkk + “suprailiac” dkk + “subscapula” dkk)

Boy Düzeltme Formülü = x \* 170.18 / boy (cm)

$$\text{Mezomorfi} = [0.858 + 0.601 * \text{dirsek genişliği} - \text{“bicondyalar humerus” (cm)} + 0.601 * \text{diz genişliği} - \text{“bicondyalar femur” (cm)} + 0.188 * \text{kol çevresi (cm)} + 0.161 * \text{baldır çevresi (cm)}] - [\text{boy (m)} * 0.131] + 4.50$$

$$\text{Ektomorfi} = (\text{Boy-ağırlık oranı}) * 0.732 - 28.58$$

$$(\text{Boy-ağırlık oranı} = \text{Boy} / \sqrt[3]{\text{Ağırlık}})$$

Somatokarta X ve Y koordinatları yerleştirilirken aşağıdaki formüle göre hesaplandı

$$x = \text{Ektomorfi} - \text{Endomorfi}$$

$$y = 2 * \text{Mezomorfi} - (\text{Endomorfi} + \text{Ektomorfi})$$

Bulunan x ve y koordinatları somatokarta işaretlenerek somatotip belirlenir<sup>(4)</sup>.

Ölçümlerin solunucunda elde edilen verilerin istatistiksel analizleri SPSS 23 programında yapıldı. Bu kapsamda verilerin tanımlayıcı istatistikleri değerlendirildi. Ayrıca kız öğrencilerin somatotip yapıları ile motorik özellikleri arasında Pearson korelasyon analizi ile ilişkisine bakıldı.

### 3. Bulgular

Çalışmamızdan ilk olarak kız öğrencilerin fiziksel özellikleri, antropometrik ölçümleri ve somatotip değerleri tablo 1’de, çalışmamıza katılan kız öğrencilerin temel motorik özellikleri tablo 2’de, çalışmaya katılan kız öğrencilerin somatotip değerleri ile performans değerlerinin korelasyonu 3’te verilmiştir. Kız öğrencilerin ortalama somatotiplerinin somatokart üzerindeki ortalama dağılımları şekil 1’de gösterilmiştir.

**Tablo 2. Öğrencilerin fiziksel, antropometrik ölçümleri ve somatotip değerlerine ait ölçüm sonuçları.**

	N	Min.	Max.	Ortalama	SS
Yaş (yıl)	120	10,00	12,00	11,20	,55
Vücut Ağırlığı (kg)	120	23,10	74,50	39,49	9,80
Boy (cm)	120	127,00	160,00	143,02	7,25
Triceps (mm)	120	3,00	30,20	10,71	4,43
Subscapula (mm)	120	2,00	26,20	8,01	4,72
Supraspinal (mm)	120	1,00	25,40	6,43	4,97
Calf (mm)	120	4,00	39,40	14,98	6,30
ÇevreBiceps (cm)	120	17,00	32,00	21,84	3,08
Çevre Calf (cm)	120	18,20	40,00	29,23	3,47
ÇapDirsek (cm)	120	3,70	6,90	5,32	,48
ÇapDiz (cm)	120	2,70	11,00	8,05	,88
Endomorf	120	,41	7,82	2,91	1,51
Mezomorf	120	,26	7,97	3,54	1,43
Ektomorf	120	,10	5,64	2,61	1,44





#### 4.1. Fiziksel ve Demografik Özellikler

Çalışmamız öğrencilerin yaş ortalaması 11,19±0,5 (yıl) boy ortalaması 143,05±7,25 cm, vücut ağırlığı ortalama değerleri 39,49±9,8 kg olarak bulunmuştur. Gür ve ark (2016) 9±1 yaş ortalaması olan 43 kız öğrenci üzerinde yaptığı çalışmada boy uzunluk ortalamasını 131,30±6,50 cm ve vücut ağırlığı ortalamasını ise 29±6,17 kg olarak bulmuştur<sup>(6)</sup>. Bu sonuç bizim çalışmamızın sonucuyla benzerlik göstermemiştir.

Yapılan çalışmalarla bizim çalışmamızdaki bulguların paralellik göstermemesi, bu dönemin hızlı bir büyüme dönemi olduğu, aynı yaş kategorisindeki kız ve erkek çocuklarındaki farkın kızların daha erken olgunlaşmaya başlamasından kaynaklanıyor olabileceği ve gelişim dönemi ve örneklem gruplarındaki yaş farkından kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.2. Antropometrik ölçümler

Çalışmamıza katılan öğrencilerin (n=120) triceps dkk ortalama değeri 10,71±4,43 mm, subscapula dkk ortalama değeri 8,01±4,72 mm, supraspinal dkk ortalama değeri 6,43±4,97 mm, calf dkk ortalama değeri 14,98±6,30 mm olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışmamıza katılan öğrencilerin biceps çevre ortalama ölçüm değeri 21,84±3,08 cm, çevre calf ortalama ölçüm değeri 29,23±3,47 cm olarak bulunmuştur ve çalışmamıza katılan öğrencilerin dirsek çap ortalama değeri 5,32±0,48 cm, diz çap ortalama değeri 8,05±0,88 cm olarak bulunmuştur.

Gür ve ark (2016) kız öğrenciler üzerinde yapmış olduğu çalışmada, (n=43) kız çocukların triceps dkk ortalama değeri 9,51±2,89 mm olarak bulunmuştur. Bu değerler bizim çalışmamızın değerleriyle paralellik göstermektedir<sup>(6)</sup>. Genç (2009) 7-10 yaş grubu öğrencilerle yapmış olduğu çalışmada, (n=264) erkek öğrencilerin subscapula dkk ortalama değerini 7,36±3,72 olarak bulmuştur<sup>(5)</sup>. Bu çalışmadaki değerler bizim çalışmamızdaki değerlerle paralellik göstermektedir. Canlı (2016) ortaokul öğrencileri üzerine yaptığı çalışmada, (n=143) 13 yaş kız öğrencilerin ortalama supraspinal dkk değerini 11,91±6,33 mm olarak bulmuştur<sup>(3)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermemektedir. Genç (2009) 7-10 yaş grubu öğrencilerle yapmış olduğu çalışmada, (n=264) erkek öğrencilerin calf dkk ortalama değerini 13,17±6,32 mm olarak bulmuştur<sup>(5)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir. Sanlav (2016) 13-15 yaş grubu futbolcular üzerinde yaptığı bir araştırmada, (n=56) ön test biceps çevre ortalama ölçüm değeri 24,44±2,54 cm olarak bulunmuştur<sup>(9)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermemektedir. Gür ve ark (2016) kız öğrenciler üzerinde yapmış olduğu çalışmada, (n=43) kız çocukların ortalama biceps çevresi değerini 19,99±2,03 cm olarak bulunmuştur<sup>(6)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir. Canlı (2016) ortaokul öğrencileri üzerine yaptığı çalışmada, calf çevresi ortalama değerini 33,57±4,01 cm olarak bulmuştur<sup>(3)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir. Gür ve ark (2016) kız çocukların üzerinde yapmış olduğu çalışmada kız çocukların ortalama dirsek genişlik değeri 5,04±0,47 cm, diz ortalama genişlik değeri 7,62±0,62 cm olarak bulunmuştur<sup>(6)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir.

Literatürde var olan çalışmalardan elde edilen veriler ile bizim çalışmamızda elde ettiğimiz veriler arasındaki farkların sebebi; öğrencilerin ve sporcuların büyüme ve gelişme özelliklerinden, cinsiyet özellikleri, kalıtsal ve çevresel özelliklerden ve alınan verilerin farklı spor branşlarından olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.3. Somatotip Yapı

Çalışmamıza katılan öğrencilerin (n=120) somatotip değerleri endomorf değeri 2,91±1,51 mezomorf değeri 3,54±1,43 ektomorf değeri 2,61±1,44 olarak bulunmuştur. Çalışmamıza katılan öğrencilerin ortalama somatotip değerleri 2,9-3,5-2,6 endomorfik-mezomorf olarak bulunmuştur. Gür ve ark (2016) kız öğrenciler üzerine yapmış olduğu çalışmada, (n=43) kız çocukların somatotip ortalama değerini 3,6-3,7-2,6 endomorfik mezomorf olarak bulmuştur<sup>(6)</sup>. Bu veriler bizim çalışmamızın verileriyle benzerlik göstermekte olup çalışmamızı desteklemektedir.

Yapılan literatür araştırmalarında göze çarpan sonuçlarla bizim elde ettiğimiz sonuçlar arasındaki farklar, büyüme ve gelişme dönemi, cinsiyet farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra çalışmamıza katılan 120 öğrencinin somatotip ortalamaları incelendiğinde endomorfik-mezomorf bir yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir. Fakat çalışmamıza katılan 120 öğrencinin somatotip yapıları kendi aralarında altı farklı yapıya ayrılmaktadır (grafik 1). Bu farklı somatotip yapıdan 48 öğrenci endomorfik-mezomorf yapıdadır. Literatür incelendiğinde Türkiye’de ve dünyada çocuk ve yetişkin bayanlar üzerinde yapılan çalışmalarda genel olarak somatotip değeri endomorfik-mezomorf olduğu görülmüştür. Bu sonuç çalışmamızdaki 48 endomorfik-mezomorf somatotip yapısı literatürdeki bayan futbolu somatotip yapıyla paralellik göstermektedir.

#### 4.4. Temel Motorik Özellikler

Çalışmamıza katılan (n=120) öğrencilerin dikey sıçrama ortalama değeri 16,18±5,14 cm olarak bulunmuştur. Gür ve ark (2016) kız öğrenciler üzerinde yapmış olduğu çalışmada, (n=43) kız çocukların dikey sıçrama değerini 15,82±5,50 cm olarak bulmuştur<sup>(6)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir. Çalışmamıza katılan (n=120) öğrencilerin durarak uzun atlama ortalama değeri 129,88±20,42 cm olarak bulunmuştur. Genç (2009) 7-10 yaş grubu öğrencilerin üzerinde yaptığı çalışmada, (n=264) erkek öğrencilerin durarak uzun atlama ortalama değerini 105,14±23,56 cm olarak bulmuştur<sup>(5)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermemektedir. Çalışmamıza katılan (n=120) öğrencilerin 20 metre sürat koşu değeri 4,36±0,37 sn olarak bulunmuştur. Canlı (2016) ortaokul öğrencileri üzerinde yapmış olduğu çalışmada, 20 metre sürat koşusu ortalama değerini 4,41±0,47 sn olarak bulmuştur<sup>(3)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir.



Çalışmamıza katılan (n=120) öğrencilerin flamingo denge testi hata ortalama değeri  $6,43 \pm 4,27$  olarak bulunmuştur. Canlı (2016), ortaokul öğrencileri üzerine yapmış olduğu çalışmasında flamingo denge testi ortalama hata sayısını  $14,28 \pm 2,56$  olarak bulmuştur<sup>(3)</sup>. Bu veri bizim çalışmamızın verileriyle paralellik göstermemektedir.

Çalışmamıza katılan (n=120) öğrencilerin sağlık topu fırlatma test ortalaması  $268,28 \pm 68,13$  cm olarak bulunmuştur. Yaman (2014) yetenek seçimi üzerine yapmış olduğu çalışmada, sağlık topu fırlatma ortalama değerini  $260,83 \pm 72,12$  cm olarak bulmuştur<sup>(10)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir.

Çalışmamıza katılan (n=120) öğrencilerin ilinois çeviklik testi ortalama değeri  $21,19 \pm 1,54$  sn olarak bulunmuştur. Ari (2018) 10 – 12 yaş grubu erkek öğrencilerin üzerinde yapmış olduğu çalışmasında, (n=188) öğrencilerin çeviklik testi ortalama değerini  $15,81 \pm 0,9$  sn olarak bulmuşlardır<sup>(2)</sup>. Bu çalışmadaki veriler bizim çalışmamızdaki verilerle paralellik göstermektedir.

Motorik özelliklerle ilgili literatür taraması sonuçlarıyla bizim çalışmamızın sonuçları arasındaki farklılıkların sebebi, büyüme ve gelişme dönemi, cinsiyet, genetik özellikler, çevresel özelliklerinden ve bireysel farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.5. Somatotip Yapı ile Temel Motorik Özelliklerin Korelasyonu

Çalışmamızda incelenen 120 öğrencinin ortalama somatotip değerleri 2,9-3,5-2,6 endomorfik-mezomorf olarak bulunmuştur. Çalışmamızda yapılan somatotip ile motorik özellikler arasındaki korelasyon analizi tablo 3'te verilmiştir. Buna göre öğrencilerde endomorf yapı ile 20 metre sürat, flamingo denge ve ilinois çeviklik, mezomorf yapı ile 20 metre sürat, top fırlatma ve ilinois çeviklik, ektomorf yapı ile uzun atlama değerleri arasında pozitif yönde anlamlı ilişki görülmektedir. Bunun yanında endomorf yapı görüldüğünde dikey sıçrama ve uzun atlama, mezomorf yapı ile uzun atlama, ektomorf yapı ile ise 20 metre sürat, flamingo denge, top fırlatma ve ilinois değerleri arasında negatif yönde anlamlı bir ilişki bulunmaktadır.

Yaptığımız literatür taramalarında genel olarak bayan futbolcuların somatotip yapılarının endomorfik-mezomorf olduğu görülmüş olup çalışmamızdaki öğrencilerin toplam somatotip değerleri ile benzerlik göstermektedir. Bunun yanında öğrencilerin somatotip yapıları ile motorik özelliklerini incelediğimizde mezomorfik-ektomorf yapıdaki öğrencilerin 20 metre sürat, ilinois çeviklik ve uzun atlama özelliklerinin iyi olduğu görülmektedir. Bu somatotip yapıdaki otuz bir mezomorfik-ektomorf öğrencilerin futbol branşına yönlendirilmesinin uygun olacağı kanaatindeyiz.

#### 5. Kaynaklar

- 1: Akın, G. (2013). Antropometri ve Spor., Bil Ofset Matbaacılık, Ankara.
- 2: Ari A, (2018). 10 – 12 yaş grubu erkek çocukların futbol branşına uygunluklarının değerlendirilmesi(batman ili örneği).Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 3: Canlı, U., (2016).Ortaokul öğrencilerinin antropometrik, biyomotor ve fizyolojik özelliklerinin akademik başarı ile ilişkisi.Doktora Tezi,Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- 4: Carter, J. E. L. Heath and Barbara H., (1990), Somatotyping - development and applications. New York: Cambridge University Press.
- 5: Genç, H., (2009). 7-10 yaş grubu çocukların antropometrik ve somatotip özelliklerine göre futbola yönlendirilmesi (Ankara ili örneği), Yüksek Lisans Tezi, T.C. Gazi Üniversitesi,Sağlık Bilimleri Enstitüsü Beden Eğitimi Ve Spor Ana Bilim Dalı. Ankara.
- 6: Gür, F. Ayan, V. Yüksek, S, (2016).Kız Çocuklarının Futbol Branşı İçin Somatotip Ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi. International Journal of Science Culture and Sport, Ankara.
- 7: Küçük. V. (2009).Futbolda Yetenek Seçimi.T.F.F Eğitim Yayınları. İstanbul
- 8: Özer, K., (1993). Antropometri, Sporda Morfolojik Planlama, S: 9-135, Kazancı Matbaacılık, İstanbul.
- 9: Sanlav, R (2016), 13-15 yaş grubu futbolculara uygulanan teknik ve kondisyonel çalışmaların bazı fiziksel ve biyomotorik parametrelere etkisinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, T.C. İstanbul Gelişim Üniversitesi Sağlık Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- 10: Yaman, N., (2014). Sporda Kronolojik Yaşa Göre Yapılan Yetenek Seçiminde Biyolojik Olgunluğun Motor Becerilere Etkisi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Ankara.



## ELİT KADIN BOKS SPORCUSUNUN BEDEN KİTLE İNDEKSİ VE SOMATOTİP YAPISININ İNCELENMESİ: (LONGİTUDİNAL BİR ÇALIŞMA)

Vedat Ayan

Trabzon Üniversitesi, Spor Bilimleri Fakültesi, Trabzon, TÜRKİYE

vayan61@gmail.com

### Özet

Bu çalışma elit kadın boks sporcusunun 3 yıl içerisinde beden kitle indeksi ve somatotip yapısındaki değişimi incelemek amacı ile yapıldı.

*Araştırma Trabzon ilinde Trabzon Belediye Spor Kulübünde lisanslı boks sporcusu olan Buse Naz SÜRMEDELİ ile 2014-2017 yılları arasında gerçekleştirildi. Araştırmada tek grup, ön test-son test desenli deneysel araştırma metodu kullanıldı. Sporcunun somatotip yapısını belirlemek için Heath-Carter metodu kullanıldı. Çalışma kapsamında kadın boks sporcusunun beden kitle indeksi ve somatotip yapısındaki değişimi incelemek amacıyla, 2014 yılı ve 3 yıl sonra 2017 yılında iki kez antropometrik ölçüm gerçekleştirildi. Elde edilen verilerin değerlendirilmesinde tanımlayıcı istatistik kullanıldı.*

*Çalışmada gerçekleştirilen öntestler sonucunda sporcunun yaşı; 16 yıl, boy uzunluğu; 167 cm, vücut ağırlığı; 71 kg, beden kitle indeksi; 25,4 kg/m<sup>2</sup> olarak belirlendi. Son testler sonucunda ise sporcunun yaşı; 19 yıl, boy uzunluğu; 170 cm, vücut ağırlığı; 74 kg, beden kitle indeksi; 25,6 kg/m<sup>2</sup> olarak belirlendi. Sporcunun somatotip değerleri ön test; endomorfi 5,0 mezomorfi 5,3 ektomorfi 1,0 ve son test; endomorfi 4,2 mezomorfi 5,0 ektomorfi 1,1 olarak bulundu.*

*Sonuç olarak; boks sporcularında atletik performansları için yüksek mezomorfi bileşene ve düşük endomorfi bileşene sahip olmaları beklenmektedir. Çalışmamızda da elit kadın boks sporcusunun yüksek mezomorfi bileşene ve düşük endomorfi bileşene sahip olduğu bulunmuştur. Bu açıdan sporcuların antrenman programlarında kas gücü geliştirici ve vücut yağını azaltıcı antrenmanlar programları uygulaması önerilir.*

**Anahtar Kelimeler:** Antropometri, Boks, Kadın, Somatotip.

### 1. Giriş

İlk çağlardan günümüze kadar uzanan süre içerisinde, üzerinde birçok değişik yoruma rastlanan vücut yapısı ile fiziksel aktivite arasındaki ilişki spor bilimcilerinin sürekli ilgisini çekerek gerek durum değerlendirmesi, gerek karşılaştırmalar, gerekse performans ile ilişkilendirilmesi bakımından birçok araştırmanın temel amacını oluşturmuştur<sup>(1)</sup>.

Bu yüzden spor bilimcileri, sporcuların fizyolojik profillerinin yanı sıra, vücut kompozisyonları ve fiziksel profillerini de yoğun bir şekilde incelemişlerdir<sup>(4)</sup>.

Sporsal performansı etkileyen faktörlerden biri de bedensel yapı yani fiziksel özelliklerdir. Çünkü bu özellikler fizyolojik kapasitelerin ortaya konulmasını etkilemektedir. Sahip olunan fiziksel yapının özelliği yapılan spor dalına uygun olmadıkça istenilen performans düzeyine ulaşmak pek mümkün değildir. Fiziksel yapı bir sporcunun yüksek düzeyde performans gösterebilmesi için gerekli olan özelliklerden sadece bir tanesidir<sup>(7)</sup>.

Çalışmamızda Trabzon il'inde Trabzon Belediye Spor Kulübünde lisanslı boks sporcusu ve Türkiye, Avrupa, Dünya Şampiyonu olan Buse Naz SÜRMEDELİ'nin BKİ ve Somatotip yapısındaki değişim incelenmiştir.

### 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmaya, Trabzon il'inde Trabzon Belediye Spor Kulübünde lisanslı boks sporcusu ve 75 kg'da Türkiye, Avrupa, Dünya Şampiyonu olan Buse Naz SÜRMEDELİ gönüllü olarak katılmıştır.

Araştırmada tek denekli, ön test-son test desenli deneysel araştırma metodu kullanıldı<sup>(3)</sup>.

Çalışmamıza katılan sporcudan “International Biological Programme (IBP)”<sup>(6)</sup> ve “International Society for the Advancement of Kinanthropometry (ISAK)”nin <sup>(8)</sup> öngördüğü teknikler doğrultusunda antropometrik ölçümler alınmıştır.

Çalışmamızda sporcunun somatotip özelliklerinin belirlemek için Heath-Carter yöntemi kullanılmıştır<sup>(2)</sup>.

### 3. İstatistiksel Analiz

Verilerin tanımlayıcı istatistiklerine bakıldı. Verilerin istatistiksel analizleri SPSS 22,0 programında yapıldı.

#### 3.1. Heath-Carter Somatotip Formülü

$$\text{Endomorfi} = -0.7182 + 0.1451 * x - 0.00068 * x^2 + 0.0000014 * x^3$$

(x = “triceps” dkk + “suprailiac” dkk + “subscapula” dkk)



Boy Düzeltme Formülü =  $x * 170.18 / \text{boy (cm)}$

**Mezomorfi** =  $[0.858 + 0.601 * \text{dirsek genişliği -“bicondyalar humerus” (cm)} + 0.601 * \text{diz genişliği -“bicondyalar femur” (cm)} + 0.188 * \text{kol çevresi (cm)} + 0.161 * \text{baldır çevresi (cm)}] - [\text{boy (m)} * 0.131] + 4.50$

**Ektomorfi** =  $(\text{Boy-ağırlık oranı}) * 0.732 - 28.58$

$(\text{Boy-ağırlık oranı} = \text{Boy} / \sqrt[3]{\text{Ağırlık}})$

Somatokarta X ve Y koordinatları yerleştirilirken aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$X = \text{Ektomorfi} - \text{Endomorfi}$$

$$Y = 2 * \text{Mezomorfi} - (\text{Endomorfi} + \text{Ektomorfi})$$

Bulunan X ve Y koordinatları somatokarta işaretlenerek somatotip belirlenir.

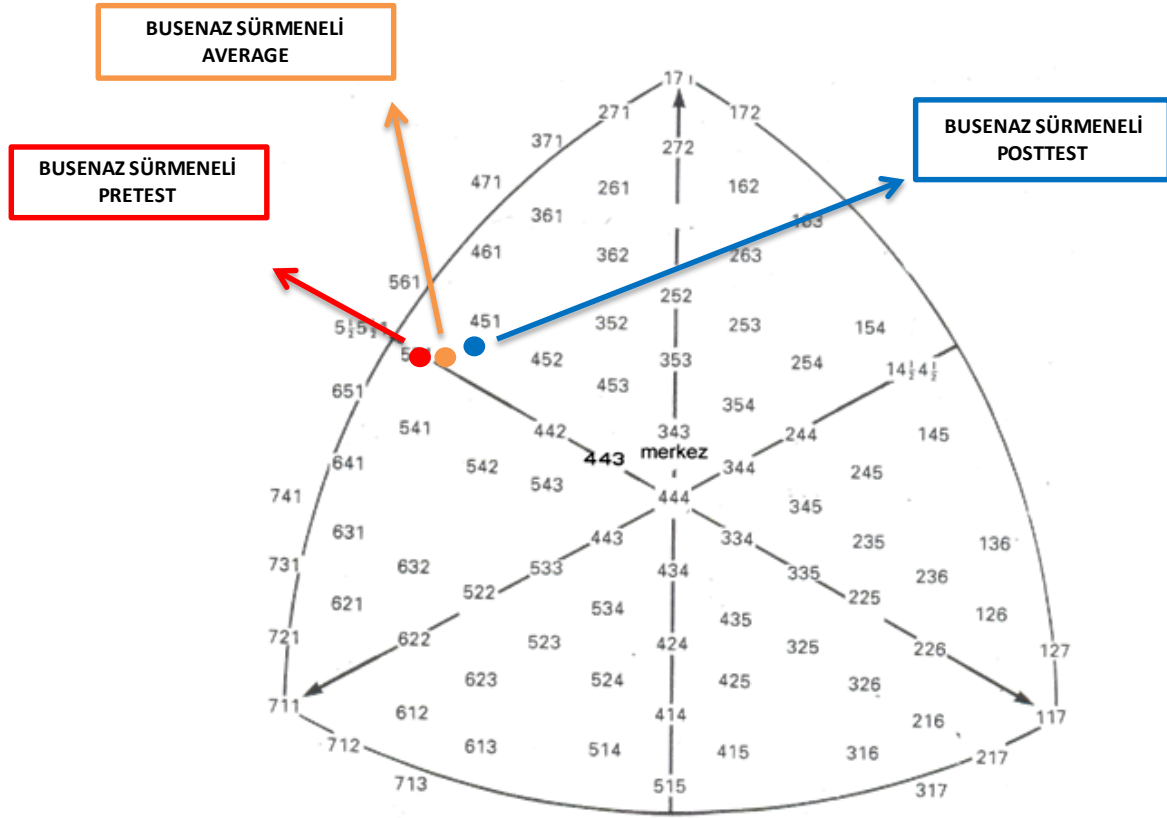
#### 4. Bulgular

Çalışmada kadın boks sporcusunun tanımlayıcı değerleri Tablo 1’ de verilmektedir.

**Tablo 1. Sporcuya Ait Tanımlayıcı Veriler**

	ÖNTEST	SONTEST	DEĞİŞİM (FARK)
Yaş (yıl)	16	19	+3
Vücut Ağırlığı (kg)	71	74	+3
Boy Uzunluğu (cm)	167	170	+3
Triceps Dkk (mm)	19	16,4	+2,6
Subscapula Dkk (mm)	13,6	13,2	+0,4
Supraspinal Dkk (mm)	16	11,4	+4,6
Calf Dkk (mm)	30,6	20,2	+10,4
Fbiceps Çevre (cm)	31,3	32,5	-1,2
Calf Çevre (cm)	37,5	37,2	-0,3
Dirsek Genenışliği (cm)	6,4	6,5	+0,1
Diz Genenışliği (cm)	10,2	9,6	-0,6
Endomorf	5	4	-1
Mezomorf	5	5	0
Ektomorf	1	1	0
VKİ	25,4	25,6	+0,2





Şekil 1. Sporcunun Öntest, SonTest ve Ortalama Somatotip Değerleri

## 5. Tartışma ve Sonuç:

Çalışmamızda kadın sporcunun ortalama BKİ  $26.5 \text{ kg/m}^2$  ve somatotip değeri 4-5-1 olarak bulundu (Tablo 1).

Noh, Woong ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada boks sporcularının BKİ ortalamalarını  $23.3 \pm 0.6 \text{ kg/m}^2$  olarak bulmuşlardır<sup>(5)</sup>.

Noh, Woong ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada boks sporcularının yüksek mezomorfik bileşen değerlerine ve daha düşük endomorfik bileşen değerlerine sahip olduğunu bildirmiştir. Yine aynı çalışmada elit boks grubunda mezomorf tiplerinin yüzdesini çok daha yüksek bulmuşlardır<sup>(5)</sup>.

Noh, Woong ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada orta sıklet (69-75 kg) boks sporcularının Somatotip değerlerini 2.1-3.5-2.6 olarak bulmuşlardır<sup>(5)</sup>.

Alonso, R.F yaş ortalamaları 12,5 yıl olan Kübalı erkek boksörlerin ortalama somatotip değerlerini 2,5-4,4-2,6 olarak bulmuşlardır<sup>(2)</sup>.

Çalışmamız ile Noh, Woong ve arkadaşlarının ve Alonso, R.F nin bokserler üzerinde yaptıkları çalışmalar benzerlik göstermemektedir.

**Sonuç olarak;** boks sporcularında atletik performansları için yüksek mezomorf bileşen ve düşük endomorf bileşene sahip olmaları beklenmektedir. Çalışmamızda da elit kadın boks sporcusunun yüksek mezomorf bileşene ve düşük endomorf bileşene sahip olduğu bulunmuştur. Bu açıdan sporcuların antrenman programlarında kas gücü geliştirici ve vücut yağını azaltıcı antrenmanlar programları uygulaması önerilir.

## 6. Kaynaklar

**1: Bilge, M., Tuncel, F.** Hentbolcularda anaerobik güç ve kapasite ile vücut kompozisyonu arasındaki ilişkinin incelenmesi, Gazi Beden Eğitimi ve Spor Bilimleri Dergisi, C: 8, S: 4, S. 68, **2003**.

**2: Carter, J.E.L., Heath, B.H.** Somatotyping - Development and Applications, Cambridge University Pres, **1990**.

**3: Çepni, Salih.** Araştırma ve Proje Çalışmalarına Giriş, Dördüncü Basılı, ISBN: 975-417-000-2.

**4: Gökdemir, K., Cicioğlu, İ., Günay, M.** Farklı branşlardaki erkek sporcuların fiziksel ve fizyolojik özelliklerinin karşılaştırılması, Gazi Beden Eğitimi ve Spor Bilimleri Dergisi, C: 1, S: 1, S: 16, **1999**.





- 5: Ji-Woong, Noh ve Arkadaşları.** Somatotype Analysis of Elite Boxing Athletes Compared with Nonathletes for Sports Physiotherapy. *J. Phys. Ther. Sci.* 26: 1231–1235, **2014**.
- 6: Lohman, TG., Roche, AF., Martorel, R.** Anthropometric Standardization Reference Manual. Illinois: Human Kinetics Books Champaign, **1988**.
- 7: Özkan, A., Arıburun, B., Kin-İşler, A.** Ankara'daki Amerikan Futbolu Oyuncularının Bazı Fiziksel ve Somatotip Özelliklerinin İncelenmesi. *Gazi Beden Eğitimi ve Spor Bilimleri Dergisi*, X(2): 35-42, 2005.
- 8: Ross, WD., Marfell-Jones MJ.** Physiological Testing of the High-Performance Athlete. (ed. MacDougall, J.D., Wenger, H.A., Green, H.J.) Kinanthropometry, Illinois: Human Kinetics Books Champaign, pp 230, **1991**.



## DÜZENLİ İP ATLAMA PROGRAMININ İLKÖĞRETİM KURUMLARINDA ÖĞRENİM GÖREN 13-14 YAŞ FAZLA KİLOLU VE OBEZ ÖĞRENCİLERİN FİZİKSEL VE MOTORİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Vedat Ayan<sup>1</sup>, Hakan Kurt<sup>2</sup>, Selami Yüksek<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trabzon Üniversitesi, Spor Bilimleri Fakültesi, Trabzon, TÜRKİYE

vayan61@gmail.com

selami.yuksekk@ktu.edu.tr

<sup>2</sup> Of Şehit Necmi Çakır Anadolu Lisesi, Trabzon, TÜRKİYE

hakankurt61@outlook.com

### Özet

Bu araştırmanın amacı, düzenli ip atlama programının ilköğretim kurumlarında öğrenim gören 13-14 yaş fazla kilolu ve obez öğrencilerin fiziksel ve motorik özelliklerine etkisinin incelenmesidir.

Araştırmanın evrenini; Trabzon İli Of İlçesindeki ilköğretim kurumlarında öğrenim gören, beden kitle indeksine göre fazla kilolu ve obez kız ve erkek öğrenciler oluşturdu. Örneklemi ise, 40 kız (20'si deney ve 20'si kontrol) ve 40 erkek (20'si deney ve 20'si kontrol) toplam 80 gönüllü öğrenci oluşturdu. Deney grubu öğrencileri, 12 hafta boyunca haftada 3 gün ve günde 12dk. ip atlama programına katılırken, kontrol grubu öğrencileri herhangi bir egzersiz programına katılmadı. Çalışma sonrasındaki iki grup arasındaki fiziksel ve motorik farklar incelendi. Araştırmamızda yarı deneysel ön test son test desenli yöntem kullanıldı. Katılımcıların ön test ve son test aşamalarında fiziksel özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla vücut ağırlığı, boy uzunluğu ve beden kitle indeksi; motorik özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla 20 m sürat, Flamingo denge, İllinois çeviklik, dikey sıçrama, sağlık topu fırlatma, durarak uzun atlama ve otur eriş esneklik testleri uygulandı. Araştırmadan elde edilen verilerin istatistiksel analizi için SPSS 25.0 istatistik programı kullanıldı ve anlamlılık düzeyi olarak  $p < 0,05$  değeri alındı.

Araştırmadan elde edilen bulgular sonucunda, deney grubu öğrencilerinin BKİ ve motorik özelliklerinde (20 m sürat, Flamingo denge, İllinois çeviklik, dikey sıçrama, sağlık topu fırlatma, durarak uzun atlama, otur eriş esneklik) pozitif yönde daha yüksek bir gelişim tespit edildi ( $p < 0,05$ ). Kontrol grubu öğrencilerinin BKİ ve motorik özelliklerinde anlamlı bir gelişim olmadığı tespit edildi ( $p > 0,05$ ).

Sonuç olarak; düzenli yapılan ip atlama egzersizleri, her yönden ekonomik olması, kolay elde edilebilir, ulaşılabilir ve öğrenilebilir olması, çocuklar için eğlenceli ve sevilen bir etkinlik olması ve tüm motor becerileri iyi düzeyde çalıştırabilmesi gibi sebeplerle, ülkemizde oldukça yaygın bir hastalık olan obezite ile mücadelede etkili bir araç olabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Obezite, İp Atlama, Motorik Özellikler, Gelişim.

### 1. Giriş

Gelişim temelde psikomotor, bilişsel ve duyuşsal olarak incelenirse de gelişimin bir bütün olduğu unutulmamalıdır. Dolayısıyla çocukların bütünüyle gelişim gösterebileceği etkinlikler, onların sağlıklı bir şekilde evrelerini tamamlayabilmeleri adına önemlidir. Bu noktada çocuk oyunları önemli bir pozisyon elde etmektedir.

Çocuklar, oyunlar aracılığı ile çevrelerinden haberdar olurlar ve çevreleri ile etkileşime girerler<sup>(8 Patrick, 1996)</sup>. Çocukluk çağında, koşma, durma, sıçrama, tutma gibi özellikleri içeren oyunlar, çocukların temel motorik özelliklerinin gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır<sup>(4 Kuru ve Köksalan, 2012)</sup>.

İp atlamak, çocukluk döneminin popüler sportif oyunlarından biridir. Maliyetsizliği, kolay ulaşılabilirliği, standart bir mekâna ait olmayışı, kolay öğrenilebilirliği ve eğlenceli bir etkinlik oluşu ile ip atlamak, günümüzde eskiden beri çocukların favorileri arasındadır.

Sportif bir etkinlik olarak incelendiğinde ise ip atlamak, neredeyse tüm vücudun antrene edilmesini sağlamaktadır ve bu yönüyle etkili bir antrenman aracıdır. Birçok spor dalında ip atlamanın ısınma ve antrenmana hazırlık aşamasından, koordinasyon gibi karmaşık antrenman hedeflerine kadar geniş bir yelpazede kullanıldığını görmekteyiz<sup>(6 Orhan, Pulur ve Erol, 2008; 1 Ağar, 2006)</sup>.

Sıçrama becerileri, koordinasyon ve ritmin yanı sıra, kuvvet ve dayanıklılığın etkili olduğu ip atlamak, kardiovasküler sistemin geliştirilmesinde ve korunmasında önemli bir uygulama olarak bilinmektedir<sup>(5 Orhan, 2013)</sup>.

İp atlamanın tamamen zararsız, etkili ve sağlıklı bir sportif etkinlik aracı olması ile çağımızın en büyük çocukluk sorunlarından biri olan obezite ve obeziteye bağlı gelişen çeşitli problemlerle baş edebilmede etkili bir araç olabileceği düşünülebilir. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre; dünyanın büyük bir kısmı obezite problemi ile iç içedir<sup>(11 URL-2, 2019)</sup>.



Türkiye’de de obezite oranı gittikçe artmaktadır. 10-19 yaş arası kız ve erkeklerin obezite oranı ise, yüzde 9 ve yine artış eğilimindedir (12 URL-3, 2019). Bu tablo, başta aileler olmak üzere tüm toplumu obeziteye karşı çözüm üretmeye itmektedir. Böyle bir probleme karşı, yine dünyanın her yerinde çeşitli isimlerle bilinen, tanınan ve sevilen bir etkinlik olan ip atlamanın, fayda sağlayabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, düzenli ip atlama programının ilköğretim kurumlarında öğrenim gören 13-14 yaş fazla kilolu ve obez öğrencilerin fiziksel ve motorik özelliklerine etkisinin incelemesidir.

## 2. Materyal ve Metot

Araştırmamızda yarı deneysel yöntem kullanıldı. Çalışmalarımıza Trabzon ili Of ilçesinde öğrenim gören ilköğretim kurumlarına devam eden, beden kitle indeksine göre aşırı kilolu ve obez olan 20’si erkek, 20’si kız toplam 40 kişilik deney grubu ve 20’si erkek, 20’si kız toplam 40 kişilik kontrol grubu olan toplamda 80 öğrenci gönüllü olarak katıldı. Bütün öğrencilere araştırmanın amacı ve süreçleri hakkında yazılı ve sözlü bilgilendirildi ve gerekli çalışma izinleri alındı.

12 haftalık çalışma öncesi ve sonrası, deney ve kontrol gruplarına temel motorik özellikleri ölçmek amacıyla fiziksel ve motorik testler uygulandı. Araştırmamızda, katılımcılara haftada 3 gün ve günde 2x6 dakika süreyle toplam 12 dk. ip atlama programı uygulandı. Program 12 hafta boyunca pazartesi, çarşamba ve cuma günleri 12:15-12:45 saatleri arasında uygulandı.

Oluşturulan deney ve kontrol gruplarının ön test ve son test aşamalarında boy, vücut ağırlığı ve beden kitle indeksi değerleri tespit edildi. Temel motorik özelliklerin saptanması amacıyla; 20 metre sürat, flamingo denge, İllinois çeviklik, dikey sıçrama, sağlık topu atma, durarak uzun atlama ve oturma eriş esneklik testleri uygulandı.

Araştırmaya ait verilerin analizi için lisanslı Spss 25.0 istatistik programı kullanıldı. Grupların genel özelliklerinin tespit edilmesinde tanımlayıcı istatistik yöntemleri kullanıldı. Araştırmada, verilerin normal dağılıma uygunluğu Shapiro – Wilk ile kontrol edildi. Grup içi ölçümlerde, farkların anlamlılık düzeylerinin tespiti için Wilcoxon ve Paired Samples T-Test kullanıldı. Gruplar arası ölçümlerde ise Mann-Whitney U Test ve Independent Samples T-Test kullanıldı.

## 3. Bulgular

### 3.1. Fiziksel ve Demografik Özelliklere Ait Ölçüm Sonuçları

**Tablo 1. Grupların Ön Test ve Son Test Fiziksel Özellikleri**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
Vücut Ağırlığı (kg)	DG	ÖT	75,05	9,82	-1,13	0,002*	70,15	6,83	-1,14	0,004*	72,60	8,71	-1,14	0,000*
		ST	74,20	9,25			69,35	6,75			71,78	8,36		
	KG	ÖT	78,25	7,02	0,19	0,634	77,15	10,82	1,30	0,007*	77,70	9,02	0,74	0,019
		ST	78,40	6,82			78,15	10,08			78,28	8,49		
Boy Uzunluğu (cm)	DG	ÖT	160,15	7,67	1,50	0,000*	157,45	6,43	1,08	0,000*	158,80	7,12	1,29	0,000*
		ST	162,55	7,61			159,15	5,95			160,85	6,96		
	KG	ÖT	166,10	4,60	0,60	0,001*	160,60	7,76	1,43	0,000*	163,35	6,88	1,01	0,000*
		ST	167,10	4,68			162,90	7,09			165,00	6,30		
BKİ (kg/m <sup>2</sup> )	DG	ÖT	29,09	2,50	-3,68	0,000*	28,26	2,34	-3,27	0,000*	28,67	2,42	-3,48	0,000*
		ST	28,01	2,17			27,33	2,14			27,67	2,16		
	KG	ÖT	28,26	2,50	-0,78	0,099	29,83	3,14	-1,58	0,015*	29,04	2,91	-1,19	0,005*
		ST	28,04	2,23			29,36	2,88			28,70	2,63		

DG: Deney grubu; KG: Kontrol grubu; BKİ: vücut kitle indeksi; \*p<0,05; \*\*p<0,01



### 3.2. Temel Motorik Özelliklere Ait Ölçüm Sonuçları

**Tablo 2. Grupların 20 m Sürat Testi Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
20 m sürat (sn.)	DG	ÖT	4,58	0,42	-2,27	0,147	5,12	0,45	-3,56	0,101	4,85	0,51	-2,95	0,028*
		ST	4,48	0,50			4,94	0,38			4,71	0,49		
	KG	ÖT	4,62	0,59	-0,16	0,896	4,94	0,38	4,64	0,019*	4,78	0,52	2,32	0,052
		ST	4,61	0,55			5,17	0,46			4,89	0,58		

DG: Deneysel grup; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test; \*p<0,05

**Tablo3. Grupların Flamingo Denge Testi Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
Flamingo Denge (adet)	DG	ÖT	16,35	4,03	-22,63	0,000**	19,10	3,13	-29,58	0,000**	17,73	3,82	-26,38	0,000**
		ST	12,65	2,85			13,45	3,91			13,05	3,40		
	KG	ÖT	14,95	2,95	-7,69	0,216	17,00	3,95	-6,18	0,272	15,98	3,59	-6,89	0,092
		ST	13,80	4,26			15,95	3,75			14,88	4,11		

DG: Deneysel grup; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test

**Tablo 4. Grupların İllinois Çabukluk Testi Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
İllinois Çeviklik (sn.)	DG	ÖT	24,89	0,75	-2,07	0,000**	25,48	1,11	-4,20	0,001**	25,19	0,98	-3,15	0,000**
		ST	24,37	0,51			24,41	0,87			24,39	0,70		
	KG	ÖT	23,62	2,32	2,18	0,128	25,21	1,76	1,32	0,092	24,42	2,19	1,74	0,028*
		ST	24,14	1,40			25,54	1,39			24,84	1,55		

DG: Deneysel grup; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test

**Tablo 3. Grupların Dikey Sıçrama Testi Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
Dikey Sıçrama (cm)	DG	ÖT	17,10	4,45	30,99	0,000**	17,25	3,78	36,23	0,000**	17,18	4,08	33,62	0,000*
		ST	22,40	4,27			23,50	3,40			22,95	3,85		
	KG	ÖT	24,30	6,63	-3,91	0,111	18,55	2,46	9,43	0,020*	21,43	5,73	1,87	0,421
		ST	23,35	5,50			20,30	3,57			21,83	4,83		

DG: Deneysel grup; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test

**Tablo 4. Grupların Sağlık Topu Fırlatma Testi Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
Sağlık	DG	ÖT	4,46	1,14	6,99	0,003**	3,81	1,01	8,59	0,000*	4,13	1,11	7,73	0,000**



Topu Fırlatma (m)	ST	4,77	0,93			4,14	0,95	*	4,45	0,98			
	ÖT	4,94	1,01	1,18	0,415	3,81	0,41	1,81	0,167	4,38	0,95	1,46	0,137
	KG	ST	5,00	0,81		3,88	0,41			4,44	0,85		

DG: Deney grubu; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test; \*\*p<0,01

**Tablo 7. Grupların Durarak Uzun Atlama Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
Uzun Atlama (cm)	DG	ÖT	140,75	22,96	2,84	0,027*	120,40	16,89	3,24	0,001**	130,58	22,41	3,03	0,000**
	ST	144,75	20,73	124,30			15,64	134,53			20,87			
	KG	ÖT	144,40	26,77	-2,49	0,050*	112,45	12,93	6,94	0,002**	128,43	26,31	1,64	0,206
	ST	140,80	22,21	120,25			11,25	130,53			20,26			

DG: Deney grubu; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test; \*p<0,05; \*\*p<0,01

**Tablo 5. Grupların Otur Eriş Esneklik Testi Sonuçları**

Değişkenler	Erkek Öğrenciler (n=20)				Kız Öğrenciler (n=20)				Tüm Öğrenciler (n=40)					
	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p	X	Sd.	Fark %	p		
Otur Eriş (cm)	DG	ÖT	21,85	6,44	8,01	0,003**	22,45	6,03	8,24	0,012*	22,15	6,17	8,13	0,000**
	ST	23,60	5,71	24,30			5,32	23,95			5,46			
	KG	ÖT	24,15	6,05	-2,90	0,209	24,05	5,70	-0,42	0,887	24,10	5,80	-1,66	0,365
	ST	23,45	5,06	23,95			4,24	23,70			4,61			

DG: Deney grubu; KG: Kontrol grubu; ÖT: Ön test; ST: Son test

#### 4. Tartışma

Araştırmaya ait tartışma; Fiziksel ve Demografik Özelliklere Ait Tartışma ve Temel Motorik Özelliklere Ait Tartışma ana başlıklarında gerçekleştirildi.

##### 4.1. Fiziksel ve Demografik Özelliklere Ait Tartışma

Araştırmada, 12 hafta süre ile ip atlama egzersizlerinin deney grubu öğrencilerinin fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelendi ve kontrol grubu ile karşılaştırıldı.

Öğrencilerin ön test ve son test fiziksel özelliklerinde oluşan değişimlerin incelenmesi sonucu; deney grubu erkek öğrencilerinin vücut ağırlığı, boy uzunluğu ve BKİ değişkenleri arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edildi. Kontrol grubu erkek öğrencilerinin vücut ağırlığı ve BKİ değişkenleri arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı fakat boy uzunluğu değerleri arasındaki farkın anlamlı olduğu tespit edildi. Deney grubunda meydana gelen değişimlerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Kontrol grubu boy uzunluğunda meydana gelen anlamlı farkın ise, gelişime bağlı büyüme faktörlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Deney grubu kız öğrencilerinin vücut ağırlığı, boy ve BKİ değişkenleri arasındaki farkın, deney grubu lehine anlamlı olduğu tespit edildi. Kontrol grubu kız öğrencilerinde ise; vücut ağırlığı, boy uzunluğu ve BKİ değişkenleri arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu, fakat vücut ağırlığı değişkenindeki anlamlı farkın kontrol grubu aleyhine olduğu saptandı. Öğrencilerin boy uzunluğu değerlerindeki anlamlı değişimin gelişimsel faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum kontrol grubunun BKİ değerlerini olumlu yönde etkilemiştir. Deney grubuna ait anlamlı gelişmelerin 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Genel incelemede ise, deney grubu öğrencilerinin vücut ağırlığı, boy uzunluğu ve BKİ değişkenleri arasındaki farkın deney grubu yararına istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı. Kontrol grubu öğrencilerinin vücut ağırlığı, boy uzunluğu ve BKİ değişkenleri arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu, fakat vücut ağırlığı ve BKİ değerlerindeki anlamlı gelişimin kontrol grubu aleyhine olduğu tespit edildi (**Bkz. Tablo 1**). Deney grubuna ait anlamlı gelişmelerin 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Eler ve Acar (2018)**, 120'si deney grubu olmak üzere toplam 240 öğrenci ile yaptığı çalışmada, sadece beden eğitimi dersine giren ve başka herhangi bir sportif etkinlik ile ilgilenmeyen kontrol grubu öğrencilerinin 10 haftalık çalışma süresi boyunca vücut yağ oranlarında %0,46 oranında anlamlı bir artış olduğunu, fakat beden eğitimi dersleri yanında haftada 3 gün ve 5'er dk. ip atlama



programına katılan deney grubu öğrencilerinin vücut yağ oranlarında %2.8 oranında bir azalma olduğunu kayıt etmişlerdir<sup>(3)</sup>. Yapılan çalışmalar, egzersiz ve fiziksel aktivitenin vücut kompozisyonuna etkileri bakımından çalışma sonuçlarımızı destekler niteliktedir. Çocuklarda tüm temel motorik özelliklerin eğlenceli yollarla oyun formatında çalıştırıldığı ip atlama egzersizleri ile çocukların vücut ağırlıklarında olumlu değişimler elde edilebileceğini düşünmekteyiz.

## 4.2. Temel Motorik Özelliklere Ait Tartışma

### 4.2.1. 20 m Sürat Testi

Grupların ön test ve son test sürat performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek ve kız öğrencilerin, ön test ve son test 20 m sürat testi sonuçları arasındaki farkın anlamlı olmadığı ( $p>0,05$ ), fakat toplam deney grubu öğrencilerinin ön test ve son test 20 m sürat testi sonuçları arasındaki farkın deney grubu lehine istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı. ( $p<0,05$ ) (Bkz. Tablo 2). Deney grubu sürat performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; kız öğrencilerin ön test ve son test 20 m sürat testi sonuçları arasındaki farkın kontrol grubu aleyhine istatistiksel olarak anlamlı olduğu ( $p<0,05$ ), fakat erkek öğrencilerin ve toplam kontrol grubu öğrencilerinin ön test ve son test 20 m sürat testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı saptandı ( $p>0,05$ ) (Bkz. Tablo 2). Yapılan incelemeler sonucu, erkek öğrencilerde istatistiksel olarak anlamlı fark olmasa da gruplardaki erkek ve kız çocukların sürat performanslarında gerileme olduğu anlaşılmaktadır. Bu gerilemenin sebebinin, kontrol grubu öğrencilerinin daha hareketsiz bir yaşam tarzından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

**Eler ve Acar (2018)**, 120'si deney grubu olmak üzere toplam 240 öğrenci ile yaptıkları çalışmalarında, beden eğitimi dersleri yanında haftada 3 gün ve 5'er dk. ip atlama programına katılan deney grubu öğrencilerinin sürat becerilerinde anlamlı bir gelişme olduğunu rapor etmişlerdir<sup>(3)</sup>. Yapılan çalışma sonuçları çalışma sonuçlarımızı destekler niteliktedir.

### 4.2.2. Flamingo Denge Testi

Grupların ön test ve son test denge performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek, kız ve toplam deney grubu öğrencilerinin, ön test ve son test flamingo denge testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (Bkz. Tablo 3). Deney grubu denge performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; erkek, kız ve toplam kontrol grubu öğrencilerinin ön test ve son test flamingo denge testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edildi (Bkz. Tablo 3).

**Trecroci, A., Cavaggioni, L., Caccia, R. and Alberti, G. (2015)**, 24 futbolcu öğrenci ile yaptıkları çalışmalarında, düzenli futbol antrenmanlarına dahil edilen ip atlama egzersizlerinin, öğrencilerin denge performanslarında anlamlı gelişmelere sebep olduğunu rapor etmişlerdir<sup>(9)</sup>. Yapılan çalışmalar ip atlama ve pliometrik egzersizlerle tasarlanan fiziksel aktivitelerin denge performansına etkileri bakımından çalışma sonuçlarımızı destekler niteliktedir.

### 4.2.3. İllinois Çeviklik Testi

Grupların ön test ve son test çeviklik performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek, kız ve toplam deney grubu öğrencilerinin, ön test ve son test illinois çeviklik testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (Bkz. Tablo 4). Deney grubu çeviklik performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; erkek ve kız öğrencilerinin ön test ve son test illinois çeviklik testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı, fakat toplam kontrol grubu öğrencilerinin ön test ve son test illinois çeviklik testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu, öğrencilerin çeviklik zamanlarında anlamlı bir artış olduğu tespit edildi (Bkz. Tablo 4). Kontrol grubu çeviklik performanslarında tespit edilen bu yavaşlamanın, öğrencilerin daha hareketsiz bir yaşam tarzından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

**Turgut ve diğerleri (2016)**, 25 kadın Adölesan voleybolcu ile yaptıkları 12 haftalık standart ve ağırlıklı atlama ipi eğitiminin çeviklik performansı üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında, ağırlıklı ve standart iple egzersiz yapan grupların kontrol grubuna kıyasla çeviklik performanslarında daha yüksek iyileştirmeler gösterdiğini rapor etmişlerdir<sup>(10)</sup>. Yapılan çalışmalara ilişkin bulgular; araştırmamıza ait sonuçları destekler niteliktedir.

### 4.2.4. Dikey Sıçrama Testi

Grupların ön test ve son test dikey sıçrama performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek, kız ve toplam deney grubu öğrencilerinin, ön test ve son test dikey sıçrama testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (Bkz. Tablo 5). Deney grubu dikey sıçrama performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; erkek ve toplam kontrol grubu öğrencilerinin ön test ve son test dikey sıçrama testi sonuçları arasındaki farkın anlamlı olmadığı, fakat kız öğrencilerinin ön test ve son test dikey sıçrama testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (Bkz. Tablo 5). Kontrol grubu kız öğrencilerine ait anlamlı gelişmenin, olgunlaşmaya bağlı gelişim faktörlerinden kaynaklandığını düşünmekteyiz.



**Turgut ve arkadaşları (2016)**, 25 adolesan kadın voleybolcu ile yaptıkları 12 haftalık ip atlama egzersizleri sonunda, sporcuların dikey sıçrama verilerinden elde edilen anaerobik güç performanslarında anlamlı bir artış olduğunu kaydetmişlerdir<sup>(10)</sup>. Yapılan araştırmalar; düzenli egzersizin ve yapılan egzersizlere ilave olarak yapılan ip atlama egzersizlerinin, dikey sıçrama performansına olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Bu açıdan araştırma bulguları çalışmamızı destekler niteliktedir.

#### 4.2.5. Sağlık Topu Fırlatma Testi

Grupların ön test ve son test sağlık topu fırlatma performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek, kız ve toplam deney grubu öğrencilerinin, ön test ve son test sağlık topu fırlatma testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (**Bkz. Tablo 6**). Deney grubu sağlık topu fırlatma performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; erkek, kız ve toplam kontrol grubu öğrencilerinin, ön test ve son test sağlık topu fırlatma testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı saptandı ( $p>0,05$ ) (**Bkz. Tablo 6**).

**Orhan ve diğerleri (2008)**, 24 basketbolcu ile yaptıkları çalışmalarında, ip egzersizlerine katılan öğrencilerin sağlık topu fırlatma becerilerinde anlamlı bir gelişme olduğunu kaydetmişlerdir<sup>(6)</sup>.

Yapılan çalışmalar, ip atlama egzersizlerinin üst ekstremité kuvvet gelişimine olumlu etkileri olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalar, çalışmamızı destekler niteliktedir.

#### 4.2.6. Durarak Uzun Atlama Testi

Grupların ön test ve son test durarak uzun atlama performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek, kız ve toplam deney grubu öğrencilerinin, ön test ve son test durarak uzun atlama testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (**Bkz. Tablo 7**). Deney grubu durarak uzun atlama performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; erkek ve kız öğrencilerinin ön test ve son test durarak uzun atlama testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu fakat toplam kontrol grubu öğrencilerinin, ön test ve son test durarak uzun atlama testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edildi (**Bkz. Tablo 7**). Kontrol grubu erkek öğrencilerindeki olumsuz gelişmenin, öncelikle sedanter yaşam biçimine bağlı hareketsizlik ve kilo alımından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Fakat kız öğrencilerinde gözlemlenen anlamlı gelişmenin, olgunlaşma ve motivasyonel faktörlerden kaynaklanmış olabileceğini düşünmekteyiz.

**Ölmez (2017)**, 28 çocuk ile yaptığı 10 haftalık araştırmasında; ritmik egzersizlere dahil olan çocukların durarak uzun atlama performanslarının %8,24'lük bir gelişim gösterdiğini, kontrol grubunu oluşturan çocukların ise standart antrenmanları ile %2,30'luk bir gelişim sergilediği rapor edilmiştir<sup>(7)</sup>. İp atlama egzersizlerinin pliometrik, ritmik ve motorik bir beceri bileşeni olduğu düşünüldüğünde, yapılan çalışmalar araştırma sonuçlarımızı destekler niteliktedir.

#### 4.2.7. Otur Eriş Esneklik Testi

Grupların ön test ve son test esneklik performansları arasındaki farklar karşılaştırıldı. Deney grubuna ait yapılan incelemede; erkek, kız ve toplam deney grubu öğrencilerinin, ön test ve son test otur eriş esneklik testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptandı (**Bkz. Tablo 8**). Deney grubu esneklik performanslarına ait gelişmelerin, 12 haftalık ip atlama programından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Kontrol grubuna ait yapılan incelemede ise; erkek, kız ve toplam kontrol grubu öğrencilerinin, ön test ve son test otur eriş esneklik testi sonuçları arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı saptandı. (**Bkz. Tablo 8**).

**Chen ve Lin (2012)**, 9 öğrenci ile yaptıkları çalışmada, ip atlama egzersizleri ile dizayn edilen fiziksel aktivite programlarının, öğrencilerin esneklik becerilerini anlamlı şekilde arttırdığını rapor etmişlerdir<sup>(2)</sup>. Yapılan araştırmalara ait bulgular bizim çalışmamızı desteklemektedir.

**Sonuç olarak:** Temel motorik özelliklerin gelişimi ve değişimi ile ilgili yapılan analizlerde; ip atlama egzersizlerine katılan deney grubu öğrencilerinin göstermiş olduğu gelişim oranlarının daha anlamlı ve daha yüksek olduğu tespit edildi. Bu durumun, ip atlama etkinliğinin doğasında var olan kuvvet, denge, dayanıklılık ve çeviklik özelliklerini etkileyen hareket formlarından ve ritmik sıçramalardan kaynaklandığını ifade edebiliriz.

İp atlama egzersizleri, oyun formatındaki yapısı ve tüm temel motorik özellikleri çalıştırabilmesi sebepleri ile obezite ve aşırı kilo alımı problemleri ile mücadelede için etkili bir araç olabileceği düşünülmektedir.

## 5. Kaynaklar

- 1: Ağar, E. (2006).** 9-11 yaş erkek çocuklarda ip atlama ve interval koşu egzersizlerinin performans ile etkileşimi (Yayınlanmamış yüksek lisans tezi). Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Sağlık Bilimler Enstitüsü, Bolu.
- 2: Chen, C. C., & Lin, Y. C. (2012).** Jumping rope intervention on health-related physical fitness in students with intellectual impairment. *The Journal of Human Resource and Adult Learning*, 8(1), 56-62.
- 3: Eler, N. ve Acar, H. (2018).** The effects of the rope jump training program in physical education lessons on strength, speed and vo2max in children. *Universal Journal of Educational Research*, 6(2), 340-345.



- 4: Kuru, O. ve Köksalan, B. (2012).** 9 yaş çocuklarının psiko-motor gelişimlerinde oyunun etkisi. Cumhuriyet International Journal of Education, 1(2), 37-51.
- 5: Orhan, S. (2013).** Effect of weighted rope jumping training performed by repetition method on the heart rate, anaerobic power, agility and reaction time of basketball players. Advance in Environmental Biology, 7(5), 945-951.
- 6: Orhan, S., Pulur, A. ve Erol, A. E. (2008).** İp ve ağırlıklı ip çalışmalarının basketbolcularda bazı fiziksel ve fizyolojik parametrelere etkisi. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 22(4), 205-210.
- 7: Ölmez, C. (2017).** Müzikli ritim çalışmaları ile yapılan taekwondo eğitiminin çocukların teknik ve motorik gelişimlerine etkisi (Yayınlanmamış yüksek lisans tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- 8: Patrick, T. (1996).** Play: an important component of preventative behavior management. Arkansas: Archild Inc.
- 9: Trecroci, A., Cavaggioni, L., Caccia, R. and Alberti, G. (2015).** Jump rope training: balance and motor coordination in preadolescent soccer players. Journal of Sports Science and Medicine, 14(4), 792.
- 10: Turgut, E., Çolakoğlu, F. F., Güzel, N. A., Karacan, S. ve Baltacı, G. (2016).** Effects of weighted versus standard jump rope training on physical fitness in adolescent female volleyball players: a randomized controlled trial. Fizyoterapi Rehabilitasyon, 27(3), 108-115.
- 11: URL-2,** [https://www.who.int/nmh/countries/tto\\_en.pdf](https://www.who.int/nmh/countries/tto_en.pdf) Obesity. 24 Şubat 2019.
- 12: URL-3,** [https://www.who.int/nmh/countries/tur\\_en.pdf](https://www.who.int/nmh/countries/tur_en.pdf) Turkey. 24 Şubat 2019.





## FURAN-2,3-DİON VE BAZI TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNDEN SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ

Zülbiye Kökbudak<sup>1\*</sup>, Mahmut Devim<sup>1</sup>, Halime Güzin Aslan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Kayseri, TÜRKİYE

zulbiye@erciyes.edu.tr, mahmutkayseran@gmail.com, guzina@erciyes.edu.tr

\*Sorumlu yazar

### Özet

Furan-2,3-dion bileşikler, oldukça aktif bileşiklerdir. Bu nedenle bir çok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Furan-2,3-dionların karbazon türevleriyle reaksiyonları pirimidin halkası içeren Schiff bazı türevlerini verir. Pirimidinhalkası bulunduran heterosiklik bileşikler, biyolojik ve farmakolojik özellikler bakımından önemli bileşikler grubunda bulunurlar. Schiff bazları da iyi bilinen ve aktif komplekslerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleridir. Bu nedenle bu çalışmada 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion'un (1), p-metilbenzaldehit tiyosemikarbazon ve p-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon ile reaksiyonları araştırıldı. Bu reaksiyonlardan yeni pirimidin halkası içeren Schiff bazı bileşikler (2 ve 3) sentez edildi. Yeni bileşiklerin yapıları IR ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopileri ile aydınlatılmıştır. Aynı zamanda elementel analiz sonuçları ile bileşiklerin yapısı doğrulanmıştır.

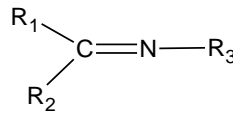
**Anahtar Kelimeler:** Furan-2,3-dion, Tiyosemikarbazon, Schiff Bazları, Sentez.

### 1. Giriş

Pirimidin türevlerinin heterosiklik bileşikler içerisinde önemi fazladır. Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimyacıların, bir çok heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı, aktif bileşikler sınıfından olan furan-dionlardan yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (1) bileşiği ve 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion, 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion bileşikler ve bu çalışmaya ışık tutmuşlardır [1-3]. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu maddelerin nükleofillere ve dienofillere karşı oldukça aktif oldukları gözlenmiştir. Furandion bileşiklerinin daha önce üreler, tiyöüreler, amitler, aniliter, semikarbazonlar ve semikarbazitler ile reaksiyonları çalışılmıştır [4-11].

Ayrıca pirimidin türevi bileşiklerin biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip heterosiklik bileşikler olduğunda bilinmektedir [12-15]. Bu nedenle son zamanlarda pirimidin türevlerini içeren sentezler önem kazanmıştır [16-23]. Üstelik pirimidin halkası içeren Schiff bazları yeni reaksiyonlar için başlangıç bileşiği olarak kullanılabilir. Schiff bazları yapılarındaki azot atomundan dolayı, donör ligandı olarak da bilinmektedir (Şekil 1). Bu ligandların özelliği koordinasyon bileşiğinin oluşması sırasında metal iyonuna, bir veya daha çok elektron çifti vererek Schiff bazlarının metal komplekslerini oluşturabilmesidir. Bu komplekslerin antimikrobiyal ve antikanser özelliklere sahip olduğu deneysel araştırmalar neticesinde tespit edilmiştir. Ayrıca Schiff bazlarının da inflamatuvar hastalıklara karşı da etkili olduğu gözlenmiştir [24-26].

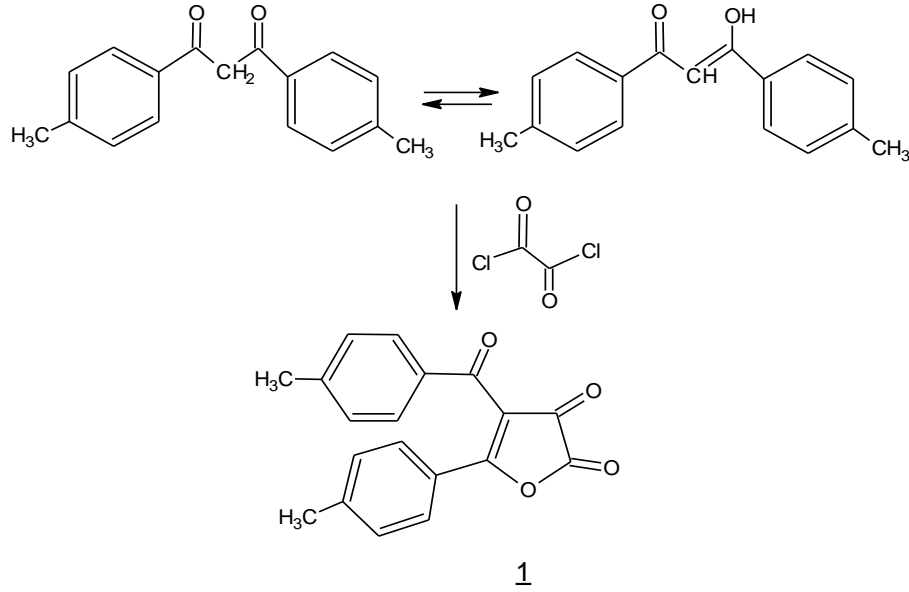
Bütün bu biyolojik ve farmakolojik özellikler göz önüne alındığında, pirimidin türevleri ve onların Schiff bazlarının sentezi önem kazanmaktadır. Çalışmamızın birinci basamağında, p-metilbenzaldehit ve p-metilasetofenon bileşiklerinden başlayarak bir seri reaksiyonlar sonucunda elde edilen, 1,3-bis(4-metilfenil)propan-1,3-dion (di-p-metilbenzoilmetan) bileşiğinin okzaliklorür ile siklokondenzasyon reaksiyonu sonucu başlangıç maddemiz olan (1) bileşiği sentez edildi (Şekil 2) [1]. İkinci basamakta (1) bileşiğinin, çeşitli tiyosemikarbazonlarla (p-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon, p-metilbenzaldehit tiyosemikarbazon) reaksiyonları çalışılarak yeni pirimidin halkası içeren Schiff bazları, 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilenamino)-1H-pirimidin-2-tiyon (2) ve 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilenamino)-1H-pirimidin-2-tiyon (3) elde edildi. Bu bileşiklerin açık formülleri ve reaksiyon denklemleri (Şekil 3 ve Şekil 4) de verildi. Bileşiklerin yapıları elementel analiz sonuçları, IR ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı.



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Alkil yada Aril

Şekil 1: Schiff bazlarının genel gösterimi





Şekil 2: (1) Bileşiğinin Sentez Denklemi.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Materyal ve Metod

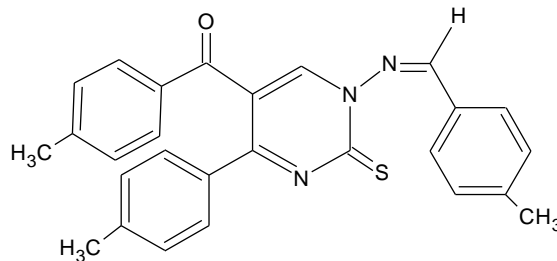
Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta, çözücüler de destile edilerek saflaştırılmış ve kullanılmıştır. DC Alufolien Kieselgel 60 GF 254 Merck TLC levhaları ile reaksiyonların ilerleyişi takip edildi ve bunun için Model Camag TLC lambası (254/366 nm) kullanıldı. Büchi erime noktası cihazıyla, erime noktaları tayin edildi. Carlo Erba Elemental Analiz Model 1108 marka cihazla elemental analiz yapıldı. IR spektrumu Shimadzu Model 435 V-04 spektrometresiyle KBr tekniği kullanılarak alındı. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ise Gemini-Varian 200 MHz spektrofotometresiyle TMS standardı kullanılarak alındı (δ, ppm).

### 2.2. Genel Sentez Yöntemi

Başlangıç bileşiği (1) ve tiyosemikarbazon bileşikleri (1:1 mol) oranlarında alınarak, uygun çözücü ortamında (benzen), geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımıyla atılır. Geriye kalan yağimsı madde susuz dietil eter ile muamele edilir. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken katı madde süzülerek alınır ve uygun çözücüde kristallendirilir (etanol, n-bütanol).

#### 2.2.1. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilenamino)-1H-pirimidin-2-tiyon (2)

0.5 g Bileşik (1) ve 0.35 g *p*-metil benzaldehit tiyosemikarbazon (1:1 mol) alınarak susuz benzende, geri soğutucu düzeneğine kurutma başlığı takılarak 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra koyu kırmızı renkli çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra, susuz dietiler ilave edilerek, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken turuncu ürün (2), süzülerek etanolde kristallendirildi. E.N.: 208 °C , verim: %76; IR (cm<sup>-1</sup>): 3057 (C-H, aromatik), 2920 (C-H, alifatik), 1655-1647 (C=O, karbonil), 1607-1593 (C=C ve C=N). <sup>1</sup>H-NMR (δ= ppm): 8.90 (s, 1H, imin), 8.16 (s, 1H, pirimidin), 7.82-7.01 (m, 12H, Ar-H), 2.44-2.33-2.27 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>). C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OS (437.55 g/mol) için hesaplanan: C, 74.10; H, 5.30; N, 9.61; S, 7.32. Bulunan: C,73.95; H, 5.41; N, 9.75, S, 7.20.

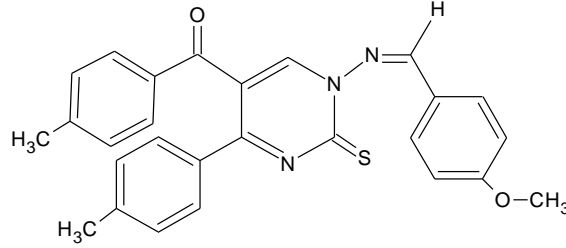


#### 2.2.2. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilenamino)-1H-pirimidin-2-tiyon (3)

0.5 g Bileşik (1) ve 0.35 g *p*-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak, benzende geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra, oluşan yağimsı ürün susuz eterle muamele edilerek, oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Oluşan sarı madde süzülerek, bütanolde kristallendirildi. E.N.: 194 °C , verim: %80; IR (cm<sup>-1</sup>): 3057 (aromatik, C-H ), 2927 (alifatik, C-H), 1643 (C=O), 1618-1604 (C=C ve



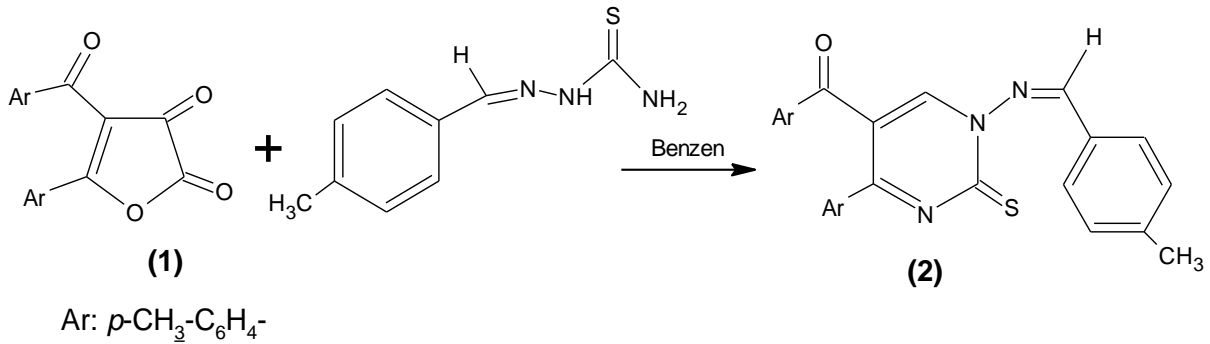
C=N). <sup>1</sup>H-NMR (δ= ppm): 8.86 (s, 1H, pirimidin), 8.82 (s, 1H, imin), 7.89-7.12 (m, 12H, Ar-H), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.51, 2.38, 2.26 ppm (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>). C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (453.55 g/mol) için hesaplanan: C, 71.48; H, 5.07; N, 9.27; S, 7.06. Bulunan: C, 71.28; H, 5.15; N, 9.50; S, 7.24.



### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Furandion bileşiği (1), literatüre göre 1,3-bis(4-metilfenil)propan-1,3-dion bileşiğinin okzalilklorür ile benzen ortamında kaynatılması ile elde edildi [1]. (1) Bileşiğinin tiyosemikarbazonlar ile reaksiyonlarından pirimidin halkası içeren Schiff bazları (2) ve (3) bileşikler (76-80%) verimle sentez edildi. Reaksiyonlar (1) bileşiği ve tiyosemikarbazonların çözücü ortamında kaynatılmasıyla gerçekleştirildi (Şekil 3 ve 4). Reaksiyonların tiyosemikarbazonların amino grubunun, (1) bileşiğinin, 5 nolu karbon atomuna Micheal-tipi katılmaya benzer şekilde nükleofilik saldırısı ile gerçekleştiği düşünülmektedir. İyi verimlerde sentezlene bütün bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçları ile karakterize edildi.

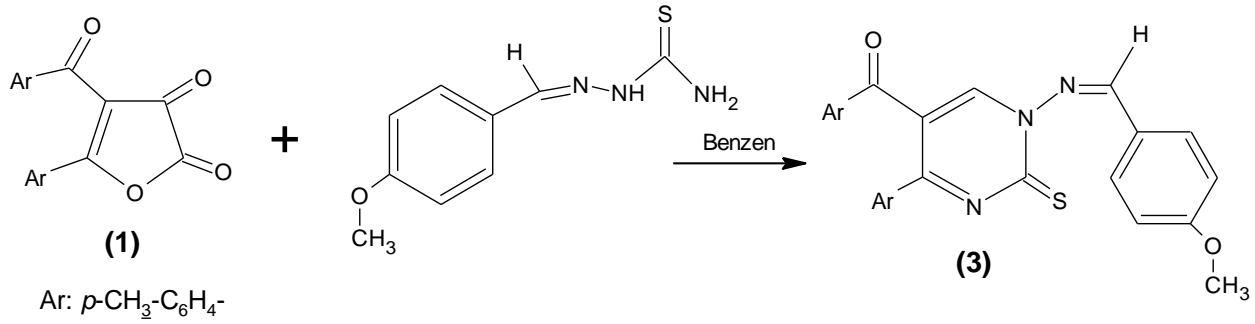
(2) Bileşiği, (1) bileşiği ve *p*-metilbenzaldehit tiyosemikarbazon'un (1:1 mol) oranında bir reaksiyon balonuna alınarak, susuz benzen içerisinde, 4 saat geri soğutucu altında, kaynatılmasıyla reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 3). (2) Bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3057 cm<sup>-1</sup> de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2920 cm<sup>-1</sup> deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini ve 1655-1647cm<sup>-1</sup> deki pikler karbonil (C=O) gruplarını gösterir. IR spektrumunda 1607-1593 cm<sup>-1</sup> deki pikler C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına ve 1286 cm<sup>-1</sup> deki pik tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 833-758 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimini gösterir. (2) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda δ= 8.90 imin protonu C-H, 8.16 ppm de pirimidin halkasına ait C-H protonu gözlemlendi. Aromatik protonlar 7.82-7.01 ppm de multiple, üç metil grubu protonları ise sırasıyla 2.44, 2.33, 2.27 ppm de singlet olarak belirlendi. Bileşiğin elementel analiz sonuçları ve diğer veriler deneysel bölümde sunulmuştur.



Şekil 3: (2) Bileşiğinin Sentezi için Reaksiyon Denklemi

(3) Bileşiği ise, (1) bileşiğinin *p*-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon ile destile benzende, 3 saat geri soğutucu altında kaynatılarak elde edildi (Şekil 4). Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde, 3057 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2927 cm<sup>-1</sup> deki pikler metil ve metoksi gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. Spektrumda 1643cm<sup>-1</sup> deki pikler C=O gruplarına, 1618 cm<sup>-1</sup> deki pik C=C ve 1604 cm<sup>-1</sup> deki pik ise C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. 1210-1160cm<sup>-1</sup> deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. C-O-C nun gerilme titreşimleri ise 1161 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. Spektrumun parmak izi bölgesinde 833-754 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir. Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu yorumlandığında; δ= 8.86 ppm deki singlet pikin N=CH protonuna ait olduğu belirlendi. δ= 8.82 ppm deki singlet pik pirimidin halkası hidrojenine ve δ= 7.89-7.12 ppm arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. δ= 3.85 ppm'deki singlet pik metoksi grubu protonlarına ve δ= 2.51, 2.38 ppm'deki pikler moleküldeki metil grubu protonlarına aittir. Bileşiğin elementel analiz değerleri ve diğer spektrum sonuçları deneysel çalışmalar kısmında açıklanmıştır.





Şekil 4: (3) Bileşiğinin Sentezi için Reaksiyon Denklemi

Sonuç olarak genel bir metod olarak bilinen aldehit ve aminlerin reaksiyonlarından Schiff bazı eldesinden farklı olarak, furandion bileşikleri ve tiyosemikarbazon bileşiklerinden, Schiff bazları sentez edilerek, yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen bileşikler ayrıca asidik ortamda hidroliz edildiklerinde aminopirimidin bileşikleri elde edilmektedir. Aminopirimidinler nükleofilik özellik göstererek bir çok sentezde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir özellikte bileşiklerdir. Bu nedenle çalışmada elde edilen bileşikler, yeni heterosiklik bileşiklerin sentezinde ve metal komplekslerinin sentezinde başlangıç maddesi olma özelliğine sahip önemli bileşiklerdir [18-21].

#### 4. Kaynakça

- [1] Yıldırım, İ., Koca, İ., "Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-Aroyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones", Kuwait Journal of Science and Engineering, 32 (1), 49-60, 2005.
- [2] Ziegler, E., et al., "Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid", Monatshefte für Chemie, 98, 2249-2251, 1967.
- [3] Bosshard, P., Eugster, C. H., The Development of The Chemistry of Furans, Academic Press, Newyork, 7: 377-488, 1966.
- [4] Kollenz, G., "Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalyverbindungen", Monatshefte für Chemie, 103, 947-950, 1972.
- [5] Altural, B., Kollenz, G., "Reactions of cyclic oxalyl compounds, Part 30: Some Reactions with, N-Amino-pyrimidine Derivatives", Monatshefte für Chemie, 121, 677-682, 1998.
- [6] Önal, Z., Yıldırım, İ., "Reactions of 4-(*p*-Methylbenzoyl)-5-(*p*-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi/thiosemicarbazones", Heterocyclic Communication, 13(2-3), 113-120, 2007.
- [7] Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., "Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion. Experimental and Theoretical Investigations", Journal Heterocyclic Chemistry, 34(4), 1047-1051, 1997.
- [8] İlhan, İ. Ö., et al., "Reactions of cyclic oxalyl compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine derivatives", Asian Journal of Chemistry, 15, 1373-1379, 2003.
- [9] Yıldırım, İ., Koca, İ., "4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione. Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines", Asian Journal of Chemistry, 16(2), 899-909, 2004.
- [10] Yıldırım, İ., et al., "Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-formyl furan-2,3-dione and Urea", Journal of Molecular Structure-Theochem, 334, 165-171, 1995.
- [11] He-Xi, C. and Kollenz, G., "4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with *N*-Nucleophiles", Journal of Heterocyclic Chemistry, 30, 501-504, 1993.
- [12] Kuyper, L.F., Garvey, J.M., Baccanari, D.P., Champness, J.N., "Stammers DK, Beddell CR., Pyrrolo[2,3-d]pyrimidines and pyrido[2,3-d]pyrimidines as conformationally restricted analogues of the antibacterial agent trimethoprim", Bioorganic & Medicinal Chemistry, 4, 593-602, 1996.
- [13] Gressler, V., Moura, S., Flores, A.F.C., Flores, D.C., Colepicolo, P., "Pinto E. Antioxidant and antimicrobial properties of 2-(4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl)-pyrimidine and 1-carboxamidino-1*H*-pyrazole derivatives", Journal of the Brazilian Chemical Society, 2, 1477-1483, 2010.
- [14] Zhang, H., Schinazi, R.F., Chu, C.K., "Synthesis of neplanocin F analogues as potential antiviral agents", Bioorganic & Medicinal Chemistry, 14, 8314-8322, 2006.
- [15] Nguyen, T.L., Targeting, R.S.K., "An Overview of Small Molecule Inhibitors", Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents, 8, 710-716, 2008.
- [16] Koca, İ., Yıldırım, İ., 2007. Synthesis and characterization of novel pyrimidine derivatives from 2,3-furandiones, Heterocyclic Communication, 15(5), 377-384
- [17] Altural, B., et al., "Reactions of cyclic oxalyl compounds, Part 29: A simple synthesis of functionalized 1*H*-pyrimidines", Monatshefte für Chemie, 120, 1015-1020, 1989.
- [18] Önal, Z., Atlı, N., İlhan, İ. Ö., "Reactions of 1-amino-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)pyrimidine-2(1*H*)-thione with various isothiocyanates", Heterocyclic Communication, 15(5): 385-388, 2009.
- [19] Önal, Z., Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Arslan, T., "Experimental and theoretical studies on the reactions of 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one/thione compounds with ethyl acetoacetate", Structural Chemistry, 21: 809,816, 2010.
- [20] Önal, Z., Altural, B., "Reactions of *N*-aminopyrimidine derivatives with 1,3-dicarbonyl compounds", Turkish Journal of Chemistry, 23: 401-405, 1997.
- [21] Önal, Z., Ceran, H. and Şahin, E., "Synthesis of novel dihydropyrazolo[1,5-*c*]pyrimidin-7(3*H*)-one/-thione derivatives", Heterocyclic Communication, 14(4): 245, 2008.



- [22] [22] Aslan, G., Önal, Z., “Novel Metal Complexes, “Their Spectrophotometric and QSAR Studies”, Medicinal Chemistry Research. 23, 2596-2607, 2014.
- [23] Saracoglu, M., Kandemirli, F., Ozalp, A., Kokbudak, Z., “Synthesis and Quantum Chemical Calculations of 2,4-dioxopentanoic Acid Derivatives-Part I”, *Chemical Science Review and Letters*, 6(21), 1-11, 2017.
- [24] Arora M, Saravanan J, Mohan S, Bhattacharjee S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some Schiff bases of 2-amino-N-(p-acetamidophenyl carboxamido)-4,5,6,7-tetramethylene thiophenes. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2013;5:315-9.
- [25] Silva da, C., Silva da, D., Modolo, L., Alves, R., “Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities”, *Journal of Advanced Research*, 2, 1-8, 2011.
- [26] Rehman, W., Baloch, M. K., Muhammad, B., Badshah, A., Khan, K. M., “Characteristic spectral studies and in vitro antifungal activity of some Schiff bases and their organotin (IV) complexes”, *Chinese Science. Bulletin*, 49, 119-122, 2004.

