



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORFİRİN ESASLI LİGANDLARIN VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SENSÖR VE BİYOLOJİK
AKTİVİTE ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

SAVAŞ PURTAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORFİRİN ESASLI LİGANDLARIN VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, SENSÖR VE BİYOLOJİK
AKTİVİTE ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

SAVAŞ PURTAŞ

Bu tez

Kimya Anabilim Dalında

DOKTORA

derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Savaş PURTAŞ** tarafından hazırlanan “ PORFİRİN ESASLI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, SENSÖR VE BİYOLOJİK AKTİVİTE ÇALIŞMALARININ YAPILMASI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 24/10/2019 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ferhan TÜMER (DANIŞMAN)

Kimya Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. RECEP ÖZEN (ÜYE)

Kimya Bölümü, Mersin Üniversitesi

Dr. Öğret. Üyesi. Selma BAL (ÜYE)

Kimya Bölümü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Sabri ULUKANLI (ÜYE)

Kimya Bölümü, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Doç. Dr. Süleyman KERLİ (ÜYE)

Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. MUSTAFA YAZICI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Savaş PURTAŞ



Bu çalışma TUBİTAK ve KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir.
TÜBİTAK Proje No: 113 Z 907, BAP Proje No: 2017/6-15D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, Çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**PORFİRİN ESASLI LİGANDLARIN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, SENSÖR VE BİYOLOJİK AKTİVİTE
ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

(DOKTORA TEZİ)

SAVAŞ PURTAŞ

ÖZET

Porfirin temelli bileşikler çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Porfirin ve türevlerinin kullanım alanlarının her geçen gün artmasına sebep olmuştur. Özellikle fonksiyonel grupları değiştirilerek sentezlenen yeni her türev kendine has özellikleri ve farklı kullanım alanları yeni malzemelerin ortaya çıkarılması için çok sayıda porfirin türevleri sentezlenmekte ve çeşitli uygulamaları araştırılmaktadır.

Bu doktora tezi kapsamında; 4-etil-2,6-diformil fenol, 4-tert-bütil-2,6-diformil fenol ve 4-metil-2,6-diformil fenol bileşikleri sentezlenerek, karakterize edildi. Sentezlenen karbonil bileşiklerinden Bis(hidroksi) metil fenol bileşikleri elde edildi. Daha sonra 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-trifenil porfirin (B) ve [5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin (C) maddeleri sentezlendi. Sentetik ve simetrik porfirin Schiff bazı ligandlarına Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+3} gibi çeşitli metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen tüm maddeler karakterize edilerek yapıları aydınlatıldı.

Tez çalışmalarında elde edilen maddelerden süperoksit dismutaz aktivitesi (SOD), DNA bağlanma özellikleri, elektrokimyasal ve termal analiz çalışmaları gerçekleştirildi. Fotoluminesans ile UV-vis özellikleri hem katı hemde sıvı olarak çalışıldı. Bunlara ilaveten sülfolanmış porfirin esaslı Schiff bazı (C) metal komplekslerinin kimyasal sensör ve agregasyon özellikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: DNA, Süper Oksit Dismutaz (SOD), Agregasyon, Kimyasal Sensör, Biyolojik aktivite

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Ekim/ 2019

Danışman: Prof. Dr. Ferhan TÜMER

Sayfa Sayısı: 181

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, SENSOR AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF PORPHYRINE BASED LIGANDS AND METAL COMPLEXES

(PhD. THESIS)

ABSTRACT

SAVAŞ PURTAŞ

Porphyrin-based compounds have a wide range of physical and chemical properties. These features and their fields of use of porphyrin derivatives have been increasing in each day. In particular, various porphyrin derivatives have been synthesized and various applications were investigated for the emergence of new materials with their unique properties and different usage areas.

As part of this PhD. thesis; various features on the basis of the Porphyrin molecule ligands and their Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+3} complexes have been synthesized. 4-Ethyl-2,6-diformylphenol, 4-tert-butyl-4-methyl phenol and 2,6-diformyl-2,6-diformyl phenol compounds synthesized were characterized. Bis(hydroxy)methyl phenol compounds were used to the synthesize carbonyl compounds. Additionally 5-(4-Aminofenil)-10.15-20-porphyrin (B) and [5-(4-aminofenil)-10.15-20-tris (sulfonato phenyl) porphyrin (C) substances were synthesized.

All the synthesized substances were characterized and their structures were elucidated. The substances obtained in the thesis were tested for their superoxide dismutase activity (SOD), DNA binding properties, electrochemical and thermal properties. Photoluminescence and UV-vis properties were studied in both solid state and solution. In addition, aggregation a sensor properties of sulfonated porphyrin based Schiff bases (C) their metal complexes.

Key Words: DNA, Super-Oxide Dismutase (SOD), Aggregation, Chemical Sensor, Biological activity

Kahramanmaras Sutcu Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, "October/2019"

Supervisor: Prof. Dr. Ferhan TÜMER

Page number: 181

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı, tez danışmanım sayın hocam **Prof. Dr. Ferhan TÜMER' e**

Tez çalışmalarım süresince ve lisans eğitimimden doktora eğitimim bitene kadar hocalığımı yapan aynı zamanda mesleki deneyimiyle bana her türlü konuda yardımcı olan sayın hocam **Prof. Dr. Mehmet TÜMER' e,**

Doktora çalışmalarım boyunca yardımlarından, bilgi birikiminden yararlandığım sayın hocam **Doç. Dr. Muhammet KÖSE'**ye analiz çalışmalarımda ki desteklerinden dolayı sayın hocam **Doç. Dr. Serhan URUŞ'a** ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran **K.S.Ü Kimya Bölümü** hocalarıma,

Tez İzleme Kurulu üyelerim olan; Mersin Üniversitesi Kimya bölümünden sayın **Prof. Dr. Recep ÖZEN'e,** üniversitemiz kimya bölümü öğretim üyelerimizden sayın hocam **Dr. Öğr. Üyesi Selma BAL'a**

Laboratuvar çalışmalarımda beraber çalıştığım; **Seyit Ali Güngör, Ahmet Raşit Çiftaslan, Sevim Çay, İrfan Şahin ve Özge Güngör'e**

Doktora eğitimim boyunca bana burs desteği ve laboratuvar çalışmalarımda kullanılan sarf malzemeler için finansal desteği sağlayan, **TÜBİTAK (Proje No: 113Z907)'a** ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (**BAP**) (**Proje No: : 2017/6-15D**),

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman varlıklarını arkamda hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen babam **Hasan PURTAŞ** ve annem **NURAN PURTAŞ'a**

Gerek doktora eğitimim gerekse tez çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olduğu, bana gösterdiği sabır, anlayış, destek ve birde güzel kahveler için hayatımın anlamı olan eşim **TUĞBA NUR PURTAŞ'a** ve kızımız **NUREFŞAN'a**

SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMLE.

SAVAŞ PURTAŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Porfirinler.....	1
1.2. Schiff Bazları.....	3
1.3. Süperoksit Dismutaz (SOD) Aktivitesi.....	4
1.4. Kimyasal Sensör.....	6
1.5. Nükleik Asitler ve Özellikleri.....	7
1.5.1 DNA'nın moleküllerle etkileşimi.....	9
1.6. Agregasyon Çalışmaları.....	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL ve METOT.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	17
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	18
3.2. Metot.....	19
3.2.1. Karbonil bileşiklerinin sentezi.....	19
3.2.1.1. 4-Tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi.....	19
3.2.1.2. 5-Tert-bütil-2-hidroksibezen-1,3-dikarbaldehit sentezi.....	21
3.2.1.3. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi.....	23
3.2.1.4. 4-Etil-2,6-diformil fenol sentezi.....	30
3.2.1.5. 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi.....	32
3.2.1.6. 4-Metil-2,6-diformil fenol sentezi.....	34

3.2.2.	Amino Porfirin Türevlerinin Sentezi.....	36
3.2.2.1.	5,10,15,20-Tetrafenil porfirin bileşiğinin sentezi (TPP).....	36
3.2.2.2.	5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin bileşiğinin sentezi (TPP-NO ₂).....	37
3.2.2.3.	[5-(4-Aminofenil)]-10,15-20-trifenilporfirin bileşiğinin sentezi (TPP-NH ₂) (B).....	38
3.2.2.4.	5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(4-4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum (sülfoTPP-NH ₂)(C) bileşiğinin sentezi.....	38
3.2.3.	TPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandlarının sentezi.....	39
3.2.3.1.	4-Tert-bütül-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (B ¹) sentezi ve karakterizasyonu.....	41
3.2.3.2.	4-Etil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin] fenol ligandının (B ²) sentez ve karakterizasyonu.....	43
3.2.3.3.	4-Metil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (B ³) sentezi ve karakterizasyonu.....	46
3.2.4.	SülfoTPP-NH ₂ Esaslı Porfirin Schiff Baz Ligandlarının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	49
3.2.4.1.	Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-tert-bütül-2,6-diformil fenol (C ¹) sentezi ve karakterizasyonu.....	50
3.2.4.2.	Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-etil-2,6-diformil fenol (C ²) sentezi ve karakterizasyonu.....	53
3.2.4.3.	Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-metil-2,6-diformil fenol (C ³) sentez ve karakterizasyonu.....	56
3.2.5.	Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi.....	58
3.2.5.1	TPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandları metal kompleksleri.....	58
3.2.5.2	SülfoTPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandları metal kompleksleri.....	61
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	65
4.1.	Porfirin Esaslı Schiff Baz Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Katı ve Çözeltilerde (DMF) UV-Vis Spektrumları.....	65
4.2.	Porfirin Esaslı Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Siklik Voltammogramları.....	105
4.3.	Simetrik Porfirin Esaslı Schiff Bazı Ligandları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	126
4.4.	Simetrik Porfirin esaslı Schiff Bazı Ligandları ve Metal Kompleksleri DNA Özellikleri.....	130
4.5.	SOD Aktivitesi Sonuçları.....	136

4.5.1. Süper Oksit Dismutaz Aktivitelerinin Ölçülmesi.....	136
4.6. Simetrik Porfirin Esaslı Schiff Bazı Ligandlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin MALDİ- TOFF-MS Spektrumları.....	142
4.7. ¹³ C NMR ve ¹ H NMR Özellikleri.....	150
4.8. Kimyasal Sensör Özellikleri.....	151
4.8.1. Katyon ve Anyonlara karşı kemosensör çalışmaları.....	151
4.8.2. Nitroaromatik bileşiklerin florimetrik tespiti çalışmaları.....	157
4.9. Agregasyon Çalışmaları.....	161
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	165
KAYNAKLAR.....	167
ÖZGEÇMİŞ.....	172



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C:	Derece Santigrat
ν :	Frekans
g:	Gram
λ_{\max} :	Maksimum Dalga Boyu
δ :	Kimyasal Kayma
ml:	Mililitre
mmol:	Milimol
cm:	Santimetre
nm:	Nanometre
% :	Yüzde
EtOH:	Etil alkol
DMF:	Dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DCM:	Diklorometan
E.N. :	Erime noktası
M.A. :	Molekül ağırlığı
CDCl ₃ :	Dötero kloroform
¹ H-NMR:	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR:	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis. :	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
MS:	Kütle Spektrometresi
CV:	Siklik Voltammogram
SOD:	Süperoksit dismutaz
IC ₅₀ :	Süperoksitin yarısının harcanması için gerekli olan metal konsantrasyonu
K _{cat} :	Reaksiyon hız sabiti
TGA:	Termogravimetrik Analiz
DTA:	Diferansiyel Termal Analiz
DTG:	Diferansiyel Termogravimetri
HS ¹ :	C ¹ Porfirin Ligandı
HS ² :	C ² Porfirin Ligandı

HS ³ :	C ³ Porfirin Ligandı
(K _{sv}):	Söndürme Sabiti
(K _b):	Bağlanma Sabiti
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
AFM:	Atomik kuvvet mikroskobu
RLS:	Özyinelemeli En Küçük Kareler



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Tetrafenil porfirin yapısı.....	1
Şekil 1.2. Porfirin halka yapısı.....	2
Şekil 1.3. Schiff bazı oluşum mekanizması.....	3
Şekil 1.4. <i>sitokrom c oksidazla</i> O ₂ 'nin indirgenme mekanizması	7
Şekil 1.5. Nükleik asiti oluşturan pentoz şeker ve baz yapıları.	9
Şekil 1.6. DNA sarmalı (Heliks Zinciri).....	9
Şekil 1.7. cis-Platinin DNA'ya kovalent bağlanması.	10
Şekil 1.8. DNA molekülünün negatif yüklü omurgası	11
Şekil 1.9. DNA'nın dar ve geniş oluk şeklinde bağlanması.	12
Şekil 1.10. Jablonski diyagramı.....	13
Şekil 2.1. Mangane porfirin komplekslerinin sentez tepkimesi.	14
Şekil 2.2. DNA ile etkileşen okso-Ti(IV) porfirin kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 2.3. t-CuPagg/DNA bileşiğinin ekzitasyon spektrumu..	15
Şekil 2.4. Stern-Volmer (A) ve Logaritmik (B) BSA ile komplekslerin bağlanma grafikleri	16
Şekil 3.1. 4-Tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi.....	19
Şekil 3.2. 4-Tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu... ..	20
Şekil 3.3. 4-Tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	21
Şekil 3.4. 5-Tert-bütil-2-hidroksibezene-1,3-dikarbaldehit sentezi.....	21
Şekil 3.5. 5-Tert-bütil-2-hidroksibezene-1,3-dikarbaldehit bileşiğine ait FT-IR grafiği....	22
Şekil 3.6. 5-Tert-bütil-2-hidroksibezene-1,3-dikarbaldehit bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	22
Şekil 3.7. 5-Tert-bütil-2-hidroksibezene-1,3-dikarbaldehit bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	23
Şekil 3.8. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi.....	24
Şekil 3.9. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	24

Şekil 3.10	4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu	25
Şekil 3.11	4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait FT-IR grafiği	25
Şekil 3.12	4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğinin kristal yapısı ve hidrojen bağı yapmış dimer şekli.....	26
Şekil 3.13	4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğinin birim hücre paket hali.....	26
Şekil 3.14	4-Etil-2,6-bis (hidroksimetil)fenol ve 4-etil-2,6-bis(formil)fenol bileşiklerinin asimetrik birimlerinin görüntüsü.	27
Şekil 3.15	4-Etil-2,6-bis(formil)fenol bileşiğinin paketlenmiş görüntüsü.....	27
Şekil 3.16.	4-Etil-2,6-diformil fenol sentezi	30
Şekil 3.17.	4-Etil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 3.18.	4-Etil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.19.	4-Etil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait FT-IR grafiği.....	31
Şekil 3.20.	4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi.....	32
Şekil 3.21.	4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	32
Şekil 3.22.	4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu	33
Şekil 3.23.	4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait FT-IR grafiği	33
Şekil 3.24.	4-Metil-2,6-diformil fenol sentezi	34
Şekil 3.25.	4-Metil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 3.26.	4-Metil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ¹³ C-NMR spektrumu	35
Şekil 3.27.	4-Metil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait FT-IR grafiği	35
Şekil 3.28.	5,10,15,20-Tetrafenil porfirin bileşiğinin sentezi.....	36
Şekil 3.29.	5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin bileşiğinin sentezi	37
Şekil 3.30.	[5-(4-Aminofenil)]-10,15-20-trifenil porfirin bileşiğinin sentezi.....	38
Şekil 3.31.	5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(4-4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum (sülfoTPP-NH ₂) (C) bileşiğinin sentezi	39
Şekil 3.32.	Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.....	40
Şekil 3.33.	B ¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.....	41

Şekil 3.34. B ¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının FT-IR Spektrumu	42
Şekil 3.35. B ¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu	42
Şekil 3.36. B ¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹ H-NMR Spektrumu	43
Şekil 3.37. B ² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.....	43
Şekil 3.38. B ² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹ H-NMR Spektrumu	44
Şekil 3.39. B ² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu	45
Şekil 3.40. B ² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının MALDI- TOFF-MS Spektrumu ...	45
Şekil 3.41. B ² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının FT-IR Spektrumu	46
Şekil 3.42. B ³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.....	46
Şekil 3.43. B ³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının FT-IR Spektrumu	47
Şekil 3.44. B ³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 3.45. B ³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹³ C-NMR Spektrumu	48
Şekil 3.46. SülföTPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandı teklif edilen yapısı	49
Şekil 3.47. C ¹ ligandının teklif edilen yapısı.	50
Şekil 3.48. C ¹ ligandının FT-IR Spektrumu	51
Şekil 3.49. C ¹ ligandının MALDİ-TOFF Spektrumu	52
Şekil 3.50. C ¹ ligandına ait ¹ H NMR spektrumu.	52
Şekil 3.51. C ² ligandının teklif edilen yapısı	53
Şekil 3.52. C ² ligandının FT-IR Spektrumu	54
Şekil 3.53. C ² ligandının MALDİ-TOFF Spektrumu	54
Şekil 3.54 C ² ligandına ait ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.55. C ³ ligandının teklif edilen yapısı.	55
Şekil 3.56. C ³ ligandının FT-IR Spektrumu	56
Şekil 3.57. C ³ ligandının MALDİ-TOFF Spektrumu	57
Şekil 3.58. C ³ ligandının ¹ H-NMR Spektrumu	57
Şekil 3.59. TPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff bazı Cu-Pt-Zn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı.....	58

Şekil 3.60. TPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff bazı Fe-Mn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı	59
Şekil 3.61. SülfotPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff bazı Cu ve Zn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı	61
Şekil 3.62. SülfotPP-NH ₂ esaslı porfirin Schiff bazı Fe ve Mn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı	62
Şekil 4.1. C ¹ ve Metal Kompleksleri 10 ⁻⁴ M DMF UV Grafiği.....	70
Şekil 4.2. C ² ve Metal Kompleksleri 10 ⁻⁴ M DMF UV Grafiği.....	70
Şekil 4.3. C ³ ve Metal Kompleksleri 10 ⁻⁴ M DMF UV Grafiği.....	71
Şekil 4.4. C ¹ ve Metal Kompleksleri Katı UV Analiz Sonucu Grafiği.....	71
Şekil 4.5. C ² ve Metal Kompleksleri Katı UV Analiz Sonucu Grafiği.....	72
Şekil 4.6. C ³ ve Metal Kompleksleri Katı UV Analiz Sonucu Grafiği.....	72
Şekil 4.7. B ¹ ve Metal Kompleksler 10 ⁻⁴ M DMF UV Grafiği.....	73
Şekil 4.8. B ² ve Metal Kompleksler 10 ⁻⁴ M DMF UV Grafiği.....	73
Şekil 4.9. B ³ ve Metal Kompleksler 10 ⁻⁴ M DMF UV Grafiği.....	74
Şekil 4.10. B ¹ ve Metal Kompleksler Katı UV Grafiği	74
Şekil 4.11. B ² ve Metal Kompleksler Katı UV Grafiği	75
Şekil 4.12 B ³ ve Metal Kompleksler Katı UV Grafiği	75
Şekil 4.13. C ¹ çözeltide excitation ve emission spektrumu	76
Şekil 4.14. C ¹ Katı excitation ve emission spektrumu.....	76
Şekil 4.15. C ¹ -Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu	77
Şekil 4.16. C ¹ -Cu Katı excitation ve emission spektrumu.....	77
Şekil 4.17. C ¹ -Fe çözeltide excitation ve emission spektrumu.....	78
Şekil 4.18. C ¹ - Fe Katı excitation ve emission spektrumu	78
Şekil 4.19. C ¹ -Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu	79
Şekil 4.20. C ¹ - Mn Katı excitation ve emission spektrumu.....	79
Şekil 4.21. C ¹ -Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu	80

Şekil 4.22. C ¹ - Zn Katı excitation ve emission spektrumu	80
Şekil 4.23. C ² çözeltilde excitation ve emission spektrumu	81
Şekil 4.24. C ² Katı excitation ve emission spektrumu.....	81
Şekil 4.25. C ² -Cu çözeltilde excitation ve emission spektrumu	82
Şekil 4.26. C ² - Cu Katı excitation ve emission spektrumu.....	82
Şekil 4.27. C ² - Fe çözeltilde excitation ve emission spektrumu.....	83
Şekil 4.28. C ² - Fe Katı excitation ve emission spektrumu	83
Şekil 4.29. C ² - Mn çözeltilde excitation ve emission spektrumu	84
Şekil 4.30. C ² - Mn Katı excitation ve emission spektrumu.....	84
Şekil 4.31. C ² - Zn çözeltilde excitation ve emission spektrumu	85
Şekil 4.32. C ² - Zn Katı excitation ve emission spektrumu	85
Şekil 4.33. C ³ çözeltilde excitation ve emission spektrumu	86
Şekil 4.34. C ³ Katı excitation ve emission spektrumu.....	86
Şekil 4.35. C ³ -Cu çözeltilde excitation ve emission spektrumu	87
Şekil 4.36. C ³ - Cu Katı excitation ve emission spektrumu.....	87
Şekil 4.37. C ³ - Fe çözeltilde excitation ve emission spektrumu.....	88
Şekil 4.38. C ³ - Fe Katı excitation ve emission spektrumu	88
Şekil 4.39. C ³ - Mn çözeltilde excitation ve emission spektrumu	89
Şekil 4.40. C ³ - Mn Katı excitation ve emission spektrumu.....	89
Şekil 4.41. C ³ - Zn çözeltilde excitation ve emission spektrumu	90
Şekil 4.42. C ³ - Zn Katı excitation ve emission spektrumu	90
Şekil 4.43. B ¹ çözeltilde excitation ve emission spektrumu.....	91
Şekil 4.44. B ¹ Katı excitation ve emission spektrumu	91
Şekil 4.45. B ¹ -Cu çözeltilde excitation ve emission spektrumu.....	92
Şekil 4.46. B ¹ -Cu Katı excitation ve emission spektrumu	92
Şekil 4.47. B ¹ -Fe çözeltilde excitation ve emission spektrumu.....	93

Şekil 4.48. B ¹ -Fe Katı excitation ve emission spektrumu	93
Şekil 4.49. B ¹ -Mn çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	94
Şekil 4.50. B ¹ -Mn Katı excitation ve emission spektrumu.....	94
Şekil 4.51. B ¹ -Zn çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	95
Şekil 4.52. B ¹ -Zn Katı excitation ve emission spektrumu.....	95
Şekil 4.53. B ² çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	96
Şekil 4.54. B ² Katı excitation ve emission spektrumu	96
Şekil 4.55. B ² -Cu çözeltilerde excitation ve emission spektrumu.....	97
Şekil 4.56. B ² -Cu Katı excitation ve emission spektrumu	97
Şekil 4.57. B ² -Fe çözeltilerde excitation ve emission spektrumu.....	98
Şekil 4.58. B ² -Fe Katı excitation ve emission spektrumu	98
Şekil 4.59. B ² -Mn çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	99
Şekil 4.60. B ² -Mn Katı excitation ve emission spektrumu.....	99
Şekil 4.61. B ² -Zn çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	100
Şekil 4.62. B ² -Zn Katı excitation ve emission spektrumu.....	100
Şekil 4.63. B ³ çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	101
Şekil 4.64. B ³ Katı excitation ve emission spektrumu	101
Şekil 4.65. B ³ -Cu çözeltilerde excitation ve emission spektrumu.....	102
Şekil 4.66. B ³ -Cu Katı excitation ve emission spektrumu	102
Şekil 4.67. B ³ -Fe çözeltilerde excitation ve emission spektrumu.....	103
Şekil 4.68. B ³ -Fe Katı excitation ve emission spektrumu	103
Şekil 4.69. B ³ -Mn çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	104
Şekil 4.70. B ³ -Mn Katı excitation ve emission spektrumu.....	104
Şekil 4.71. B ³ -Zn çözeltilerde excitation ve emission spektrumu	105
Şekil 4.72. B ³ -Zn Katı excitation ve emission spektrumu.....	105
Şekil 4.73. B ¹ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği	113

Şekil 4.74. B ¹ Cu Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	113
Şekil 4.75. B ¹ Fe Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği	114
Şekil 4.76. B ¹ Mn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	114
Şekil 4.77. B ² Simetrik Schiff Bazı Voltammogram Grafiği	115
Şekil 4.78. B ² -Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği	115
Şekil 4.79. B ² -Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği	116
Şekil 4.80. B ² -Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği	116
Şekil.4.81. B ² -Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği.....	117
Şekil 4.82. B ³ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	117
Şekil 4.83. B ³ -Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği	118
Şekil 4.84. B ³ -Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği	118
Şekil 4.85. B ³ -Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği	119
Şekil.4.86. B ³ -Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği.....	119
Şekil 4.87. C ¹ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	120
Şekil 4.88. C ¹ -Cu Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	120
Şekil 4.89. C ¹ -Zn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği	121
Şekil 4.90. C ¹ -Fe Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	121
Şekil 4.91. C ¹ -Mn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği	122
Şekil 4.92. C ² Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	122
Şekil 4.93. C ² -Cu Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	123
Şekil 4.94. C ² -Fe Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	123
Şekil 4.95. C ² -Mn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği	124
Şekil 4.96. C ² -Zn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği	124
Şekil 4.97. C ³ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	125
Şekil 4.98. C ³ -Cu Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	125
Şekil 4.99. C ³ -Fe Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	126

Şekil 4.100. C ³ -Mn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	126
Şekil 4.101. C ³ -Zn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği.....	127
Şekil 4.102. B ¹ Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi.....	128
Şekil 4.103. B ² Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi.....	129
Şekil 4.104. B ³ Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi.....	129
Şekil 4.105. C ¹ Schiff Baz Ligandına ait TGA/DTA/DTG eğrileri.	130
Şekil 4.106. C ² Schiff Baz Ligandına ait TGA/DTA/DTG eğrileri.	130
Şekil 4.107. C ³ Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi.....	131
Şekil 4.108. B ¹ Simetrik porfirin Schiff bazı üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	132
Şekil 4.109. B ² Simetrik porfirin Schiff bazı üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	133
Şekil 4.110. B ³ Simetrik porfirin Schiff bazı üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	133
Şekil 4.111. 1x10 ⁻⁶ M C ¹ -Cu üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	134
Şekil 4.112. 1x10 ⁻⁶ M C ² -Cu üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	134
Şekil 4.113. 1x10 ⁻⁶ M C ² -Zn üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	135
Şekil 4.114. 1x10 ⁻⁶ M C ² -Mn üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	135
Şekil 4.115. 1x10 ⁻⁶ M C ³ -Cu üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	136
Şekil 4.116. 1x10 ⁻⁶ M C ³ -Zn üzerine artan FSdsDNA derişimlerdeki etkileşimi.....	136
Şekil 4.117. 1x10 ⁻³ M DNA spektrumu.....	137
Şekil 4.118 SOD ölçümlerinde kullanılan WST-1 sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar..	138
Şekil 4.119. SOD aktivite ölçümlerinin şematik gösterimi.	139
Şekil 4.120. Süperoksitin metal kompleksi ile O ₂ ve H ₂ O ₂ 'ye dönüşümü.....	140
Şekil 4.121. C ¹ metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri	141
Şekil 4.122. C ² metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri	142

Şekil 4.123. C ³ metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri	142
Şekil 4.124. B ² metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri	143
Şekil 4.125. B ¹ porfirin Schiff bazı kütle spektrumu	146
Şekil 4.126. B ¹ Cu metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	146
Şekil 4.127. B ² porfirin Schiff bazı kütle spektrumu	147
Şekil 4.128. B ² Cu metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	147
Şekil 4.129. B ² Mn metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	148
Şekil 4.130. B ³ porfirin Schiff bazı kütle spektrumu.....	148
Şekil 4.131. B ³ Mn metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	149
Şekil 4.132. C ¹ Cu porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	149
Şekil 4.133. C ¹ Mn porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	150
Şekil 4.134. C ² Fe porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu	150
Şekil 4.135. C ³ Cu porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu.....	151
Şekil 4.136. HS ¹ -HS ³ (C ¹ -C ² -C ³) Sulu çözelti içerisinde ligandların anyonlara göre değişimi.....	153
Şekil 4.137. HS ¹ -HS ³ (C ¹ -C ² -C ³) Sulu çözelti içerisinde ligandların metal iyonlarına göre değişimi.....	154
Şekil 4.138. HS ¹ (C ¹) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği.....	155
Şekil 4.139. HS ² (C ²) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği.....	156
Şekil 4.140. HS ³ (C ³) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği.....	157
Şekil 4.141. a-c: Su çözeltisinde HS ² 'nin NB, DNP ve TNP ye karşı emisyon spektrumları d-f: Stern-Volmer verileri (d) NB, (e) 4-NP and (f) 2,4-DNP.....	160
Şekil 4.142. a-c: Su çözeltisinde HS ³ 'nin NB, DNP ve TNP ye karşı emisyon spektrumları d-f: Stern-Volmer verileri (d) NB, (e) 4-NP and (f) 2,4-DNP.....	161
Şekil.4.143. C ¹ ligandının farklı pH'larda Agregasyon görüntüleri.....	163

Şekil.4.142. C¹ Ligandının sulu çözeltide ki pH a bağlı UV vis spektrum grafiği..... 162



ÇİZELGELER DİZİNİ

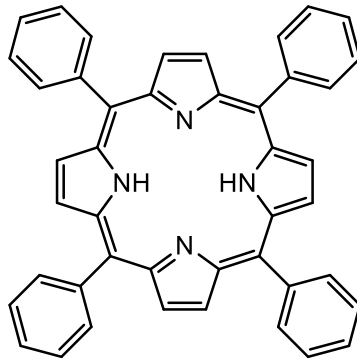
	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	19
Çizelge 3.2. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (A) ve 4-Etil-2,6-bis(formil)fenol (B) bileşiklerinin kristallografik verileri.	30
Çizelge 3.3. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (A) ve 4-Etil-2,6-bis(formil)fenol (B) bileşiklerinin H-bağı geometrileri.....	30
Çizelge 3.4. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil) fenol (A) ve 4-Etil-2,6-bis(formil) fenol (B) bileşiklerinin yapmış oldukları hidrojen bağları [\AA and $^{\circ}$].....	31
Çizelge 4.1. 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin katı ve çözelti hallerinde Uv-vis ve fotolüminesans spektral verileri.	66
Çizelge 4.2. 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-trifenil porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin katı ve çözelti hallerinde Uv-vis ve fotolüminesans spektral verileri.....	68
Çizelge 4.3. 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-trifenil porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin Siklik Voltommogram verileri.....	107
Çizelge 4.4. 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin Siklik Voltommogram verileri	110
Çizelge 4.5. B ve C serisi serisinin DNA bağlanma sabitleri (K_b).....	132
Çizelge 4.6. Porfirin metal komplekslerinin SOD aktivitesi verileri.	141
Çizelge 4.7. Nitro-aromatik bileşiklerin florimetrik algılama için söndürme sabit (K_{sv}) değerleri	162

1. GİRİŞ

1.1 Porfirinler

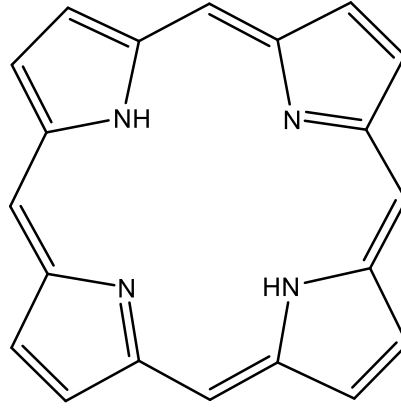
Porfirin bileşiklerinin sağlam ve kararlı yapıda olması çeşitli alanlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Çeşitli bitki ve hayvan topluluklarının var olmasının temelinde fotosentez ve solunumda kullanılan porfirin adı verilen bileşikler mevcuttur. Fotosentez için gerekli olan kloroplastın yapısında ve solunum için gerekli olan kırmızı kan hücrelerinde bulunan hemoglobinin yapısında porfirinler mevcuttur[1]. Porfirin sentezi ilk kez 1936 yılında Rothemund tarafından ağzı kapalı bir tüpte ve azot ortamında pirol ile aldehit fonksiyonel grubuna sahip bazı bileşiklerin piridin-metanol çözeltisinde sentezlenmiştir[2]. Adler ve arkadaşları bu yöntemi geliştirmişler, Adler'in sentezlediği yöntemde göre; pirol ve benzaldehit reflüks halindeki propiyonik asit reaksiyon sokularak 5,10,15,20-tetra fenilporfirin sentezlenmiştir. Bu yöntemin dezavantajı ise ortamdan reaksiyona girmeyen porfirinleri uzaklaştırmak ve saf tetra fenilporfirin elde etmektir[3-4].

Daha sonra geliştirilen yeni bir yöntemle Adler yönteminde ki en büyük sorun ortadan kaldırmıştır. Lindsey ve arkadaşları 1987 yılında benzaldehit ve pirolü az bir miktarda bor triflorüretat veya trifloroasetik asit ortamında reaksiyona tabi tutarak porfirinojen elde etmişlerdir. Porfirinojen ise daha sonra 2,3 dikloro-5,6-disiyano benzokinon gibi bir oksidant ile reaksiyonu gerçekleştirip porfirine dönüştürmüşlerdir[5-6].



Şekil 1.1. Tetra fenil porfirin yapısı

Porfirinler, dört meten köprüsü ile bağlanan pirol halkalarından oluşan yoğun renkli doymamış makro halkalı aromatiklerdir[7].



Şekil 1.2 Porfirin halkası yapısı

Porfirinlerin kullanım alanları porfirinin yapısına uygulanan işlemlere göre çeşitlenmektedir. Bunlardan birincisi porfirin yapısının merkezinde bulunan metallere göre farklı kullanım alanları oluşturulmasıdır. İkincisi ise porfirin yapısının uç kısımlarına farklı gruplar eklenerek oluşturulan yapılar olurken üçüncü kullanım alanı ise hem merkezdeki metal, hem de uçlardaki gruplar değiştirilerek elde edilen alanlardır [8].

Porfirinler, bünyesinde yer alan çift bağlardan dolayı soğut bandlarına sahiptirler, bu çift ve tek bağlar görünür ışığı absorplarlar ve bunların tespiti spektrofotometrik yöntemlerle gerçekleştirilir[9]. Porfirinler aromatik özelliklerinden ötürü sahip olduğu atomlar aynı düzlem üzerinde yer alırken, azot atomlarıysa molekülün merkezinde yer alır[10].

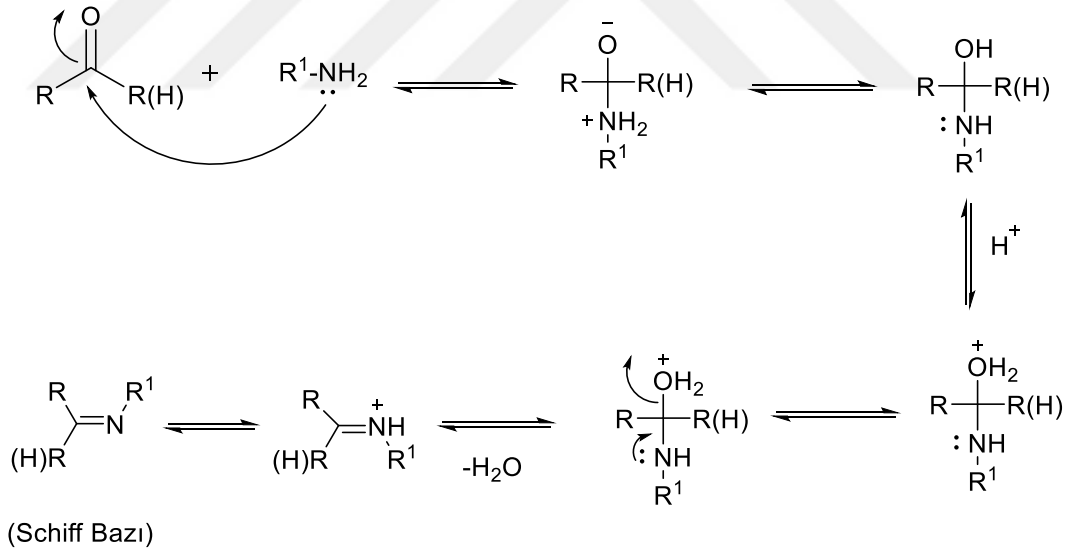
Schiff bazları ve porfirinler gibi multidentat ligandlar ve metal kompleksleri; biyolojik sistemlerde oksijen taşıyıcı model bileşikler olarak kullanılmaktadırlar. Genelde, şelat oluşturucu ligandların dioksijen bağlamayı kolaylaştırdığı bilinmektedir. Komplekslerde donör atom olarak azot ve oksijen atomu içeren bazı komplekslerin biyolojik aktivite, katalizör ve diğer uygulama alanlarında etkin oldukları belirlenmiştir [11].

Porfirinler, metallerin bir çoğu ile reaksiyona girerek kompleks bileşikler oluşturmaktadır. Metallerin yarıçapları porfirin halkasının boşluk büyüklüğünden daha büyükse metal porfirin düzleminin üzerinde yer alırken, metalin yükseltgenme basamağı +2'den daha büyük ise, iki porfirin ligandı sandviç türü koordinasyon bileşikleri oluştururlar. [12]. Porfirin bileşiklerinin kanser teşhisi, foto dinamik terapi ve bor nötron yakalama terapisi gibi özellikleri geniş olarak araştırılmaktadır [13].

Porfirinler önemli derecede kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptirler. Tetra pirollerin makro halka yapısı ve kimyasal reaktivitesi yapıya esneklik verir ve kimyasal, fiziksel ve optoelektronik parametrelerin kullanılabilir hale gelmesini sağlamaktadır. Sentetik metotlarla birleştirilmiş tetrapirrol halkasının kendine has optik özellikleri teorik ve spektroskopik alanda uygulanmakta ve bu alanda porfirinler hedef malzeme olmaktadır. Bu uygulamalar genellikle, porfirinlerin optik spektrumunun görünür ve yakın infrared bölgesindeki kararlı ve verimli ışık soğurabilmesiyle ilgilidir [14].

1.2 Schiff Bazları

1864 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları yapısal özelliklerinden dolayı günümüzde oldukça fazla sentezlenmektedir. Ligand olarak ise ilk kez 1931 yılında Pfeifer tarafından kullanılmıştır [15]. Laurent ve Gerhard anilin ve benzaldehiti reaksiyona sokarak ilk kez organik bir imin grubu sentezlenmişlerdir [16]. Schiff bazı sentezleri; karbonil bileşiklerinin kondenzasyon sentezi ya da nükleofilik katılma ayrılma tepkimeleridir. Schiff bazı ligandları $RCH=NR$ genel formülleriyle gösterilebilir, bu formülde R, alkil veya aril fonksiyonel gruplarıdır.



Şekil 1.3. Schiff bazı oluşum mekanizması

Schiff bazları; fotokromik ve termokromik özellikleri, tautomerik denge, analitik uygulamalar yanında biyolojik ve farmakolojik aktiviteler için de çok ilginç özelliklere sahip olduklarından ötürü fazla araştırılan bir konudur. Sentez aşamasındaki kolaylık ve ligandların kolayca esneyebilme özelliklerinden dolayı, birçok metal iyonunun tayini ve koordinasyonu için uygun ligandlar olmaları bu bileşiklerin büyük bir önem kazanmasına yol açmıştır [15].

Schiff bazların da karbon ve azot (C=N) ikili bağı dönmeyi engellediği için bağlı bulunan grupların yönlenmeleri izomerik yapılar meydana getirir. C=N bağı C=C bağından daha serbest olduğu için stereoizomerlerin birbirlerine dönüşmesi mümkündür. Eğer azometin grubunda elektron salıcı bir substituent varsa bağ polarizasyonu azalacağı için çifte bağ üzerinde dönmesi zorlaşır.

Schiff bazlarının stereokimyası irdelenirken imin grubuna bağlı grupların Chan Ingold-Prelog yasasına göre öncelikleri belirlenir. Şayet yapıda, yüksek öncelikli gruplar aynı taraftaysa *Z* (zusammen), karşıt taraftaysalar *E* (entgegen) izomer olarak adlandırılır. Schiff bazı *E* ve *Z* izomerlerinin bir karışımı olabilir. Karışımdaki izomerlerin oranları NMR spektroskopisi yardımı ile saptanabilir [17].

Aldehit ve aminlerin oldukça fazla çeşitleri olduğu için çok sayıda Schiff bazı elde edilebilir ama bu durumda her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları (Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R) içinde en iyi Schiff bazları imin grubuna *orto*- pozisyonunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir [18].

Aromatik Schiff bazı metal kompleksleri; tarımda, polimer teknolojisinde, polimer için anti statik madde olarak ve sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak yapımında televizyon ve bilgisayar ekranlarında kullanılmaktadırlar [19]. Çeşitli donör atomu (oksijen, azot ve kükürt) içeren ligandların oluşturduğu komplekslerin farklı aktiviteler (antitümör, antiviral, antifungal, antibakteriyel) göstermeleri ve endüstriyel alanda kullanılıyor olmaları bu alana olan ilgiyi artırmıştır [20].

Koordinasyon geometrilerinin çeşitliliği, koordinasyon sayısı ve ligandlar ile etkileşim şekilleri sayesinde metal kompleksleri kanser tedavisinde organik bileşiklere göre farklı alanların yollarına erişim sağlamaktadırlar [21].

Schiff bazı metal kompleksleri bağlayıcı ajan olarak veya reaktif monomer olarak kullanıldığı bu sayede çeşitli polimerizasyon mekanizmalarını kullanarak; poliamid, poliüretan, epoksi, gibi metal içeren polimer sentezlenmiş ve polimerle çeşitli uygulamalar sonucunda kendisine kullanım alanı bulmuştur [22].

1.3. Süperoksit Dismutaz (SOD) Aktivitesi

Serbest radikaller atomik orbitallerinin birinde bir eşleşmemiş elektrona sahip, kısa ömürlü, kararsız, molekül kütlesi düşük ve çok etkin moleküller olarak tanımlanırlar [23]. Serbest radikallerin dış orbitallerinde eşleşmemiş elektron bulunması, reaktivitelerinin olağanüstü yükselmesine neden olmaktadır. Serbest radikallerin başlıcaları; süperoksit radikali, hidroksil radikali, hidrojen peroksit, singlet oksijen ve nitrik oksit örnek olarak verilebilir [24].

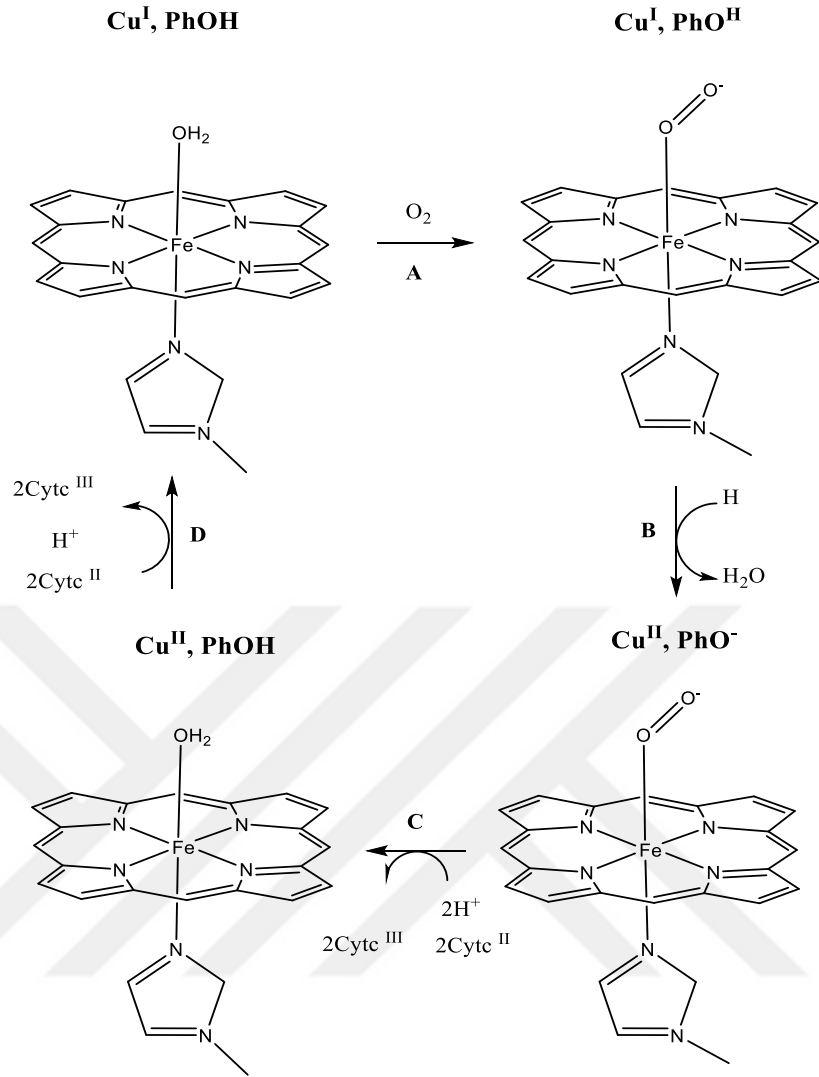
Serbest radikaller ve antioksidan savunma sistemleri arasındaki denge aerobik organizmaların fonksiyonu ve yaşamı için oldukça önemlidir. Serbest radikallerin lehine ve/veya antioksidanlar aleyhine bir dengesizlik, hücrelerde önemli hasara neden olmakta ve bu olay oksidatif stres olarak adlandırılmaktadır [25]. Bu radikallerin özelliklerinden birisi kısa ömürlü olmaları, bir diğeri ise radikal olmayan maddeler ile tepkimeye girerek yeni radikaller oluşturmaları ve zincir tepkimesi başlatabilmeleridir [26].

Süperoksit radikalının kimyası büyük ölçüde çözelti ortamına bağlı olarak farklılaşmaktadır. Süperoksit radikali sulu çözeltide askorbik asit, tiyol gibi molekülleri oksitleyebilen zayıf bir oksitleyici ajan olmasının yanı sıra güçlü bir indirgeyici ajan olup *sitokrom-C* ve *ferrik-EDTA* gibi çeşitli demir komplekslerini indirgeyebilmektedir [27].

Süperoksit anyonu (O_2^-) ve diğeri reaktif oksijen türleri canlıların oksidatif zararlarının ana kaynağıdır. Reaktif oksijen türleri birçok hastalığın sebepleri arasında gösterilmektedir. Yapılan araştırmalarda kanser ve alzheimer hastalarının hücrelerinde süperoksit seviyesinin sağlıklı kişilere oranla daha fazla olduğu bulunmuştur. Böylelikle oksidatif stresin tedavisi üzerine çalışmalar başlamıştır. Canlı vücudunda bu reaktif oksijen türlerinin zararsızlaştırılmasında aktif bölgelerinde (işlev gören bölge) geçiş metal iyonları bulunan süperoksit dismutaz enzimleri (SOD) bulunmaktadır. Aktif bölgelerde bulunan metal iyonları vasıtası ile bu enzimler süperoksit anyonunu moleküler oksijene ve hidrojen peroksite dönüştürmektedir.

Süperoksit dismutaz enziminin bakır-çinko süperoksit dismutaz (Cu-ZnSOD), mangan süperoksit dismutaz (MnSOD), ekstrasellüler süperoksit dismutaz (ECSOD) olmak üzere üç izoformu bulunmaktadır [28]. MnSOD; mitokondride süperoksit radikaline (O_2^-) karşı etkili tek enzim olduğundan hücrenin oksidatif hasardan korunmasındaki önemli enzimlerden biri olarak rol oynamaktadır [28,29].

Süperoksit dismutaz enzim aktivitesi gösteren birçok sistem izole edilmiştir ve SOD modeli olarak önerilmiştir. Cu, Mn, Fe ve Ni metal kompleksleri moleküler oksijen ve hidrojen peroksit'e göre aşırı süperoksit olarak bilinmektedirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalar geçiş metalleri arasında toksisitesi Cu(II) ve Fe(III)'e göre daha düşük olan Mn(III) kompleksleri üzerine yoğunlaşmıştır. Katyonik porfirin Mn(III) kompleksleri literatür de SOD enzim model bileşikleri olarak çalışılmıştır [30]. Oksijen solunum için elektron transfer halka zincirinin merkez alıcısıdır ve sitokrom c oksidaz enzimi tarafından indirgenmesiyle suda oluşan dört elektronu oksijene transfer eder. Fakat bu süreçte kullanılan oksijenler %100 etkili değildir ve dioksijenin önemli bir kısmı potensiyel olarak zararlı süperoksit ile peroksit türlerine dönüşmektedir. Oksijen diğer elektron taşıyan bileşiklerle çok az reaksiyon verir. Süperoksit (O_2^-): dioksijenin bir elektronunu kaybetmesiyle serbest radikale dönüşür [31].



Şekil 1.4. *sitokrom c oksidazla O₂'nin indirgenme mekanizması*

1.4 Kimyasal Sensör

Sensör teknolojisi, son yıllarda üzerinde önemle durulan ve her geçen gün artan ilgi ve gelişmelerin izlendiği bir sektördür. Sensörler, kimya bilimi içerisinde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Kimyasal sensörlerin, kullanım amaçlarına uygun olan çok fazla türü vardır [32].

Sensörler; kimya, biyoloji ve çevre bilimi alanlarında gelişme göstermektedir. Metal iyonlarına tepki veren kimyasal sensörler, metal iyonlarının basit yöntemlerle sürekli takibi hakkında sonuçlar ortaya koymaktadır [33]. Yapılan çalışmaların amacı birçok ağır metal iyonun tespiti için hızlı ve pratik yöntemler bulmaktır [34].

Sensörler, ölçülecek özellik dikkate alınarak sınıflandırılabilir: optik, elektrik, kütle duyarlı veya termal sensörler. Kimyasal sensörler, dönüştürücüleri dikkate alınarak elektrokimyasal, optik kütle duyarlı ve ısıya duyarlı olarak da sınıflandırılabilir [35]. IUPAC tanımına göre kimyasal bir sensörün tanımı şöyledir:

“ Kimyasal bir sensör, belirli bir bileşenin konsantrasyonundan toplam bileşim analizine kadar oluşan kimyasal bilgileri analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştüren cihazlardır.”[36].

Kimyasal Sensör çalışmalarının temeli, bir molekülün, belirli bir analit (metal iyonu) ile reaksiyonu sonucunda o molekülün floresans davranışında oluşan değişikliğin florimetre ile takibi ile oluşmaktadır. Özellikle belirli bir metal iyonun koordinasyonu ile ligandın floresans davranışında bir değişikliğin meydana gelmesi, bu bileşiklerin kemosensör olarak kullanılmasını sağlamaktadır [22].

1.5. Nükleik Asitler ve Özellikleri

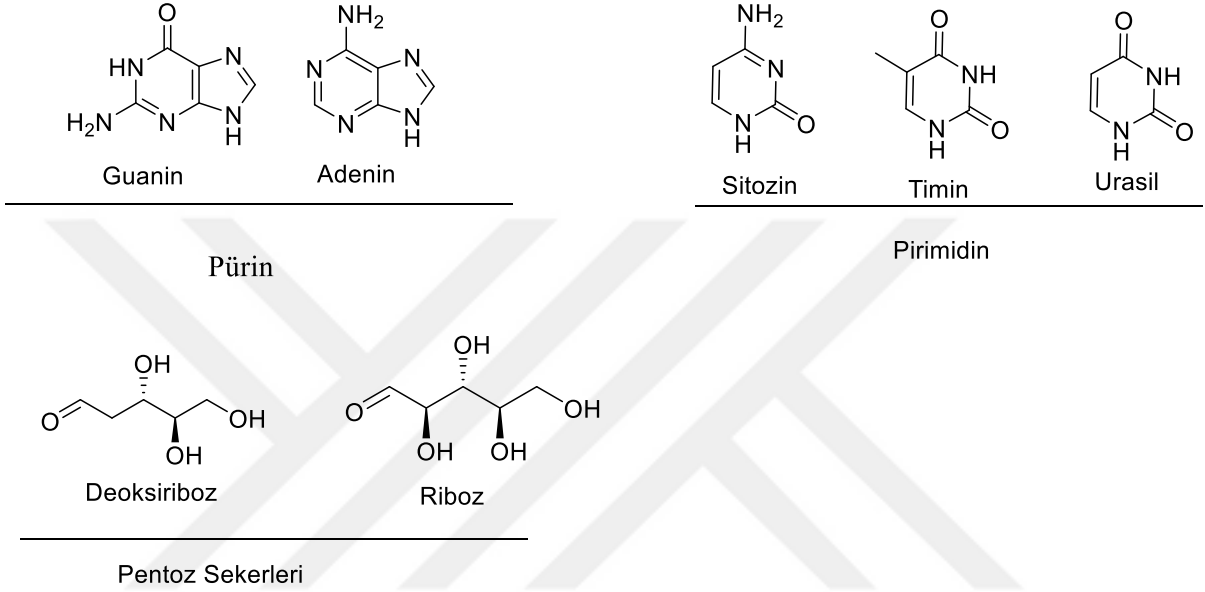
Canlı organizmaların neredeyse tamamı (%99) lipit, karbonhidrat, protein ve sudan meydana gelir. Çok az bir kısmını (%1) oluşturan maddelerden biride nükleik asitlerdir. Nükleik asitler, nükleotid adı verilen yapılardan oluşmaktadırlar. Nükleotidler üç bölümden oluşmaktadır:

- Bir azotlu heterosiklik yapılar purin (adenin, A; guanin, G) veya pirimidin bazları (timin, T; sitozin, C; urasil, U)
- Beş karbonlu pentoz şeker
- Bir fosfat grubu.

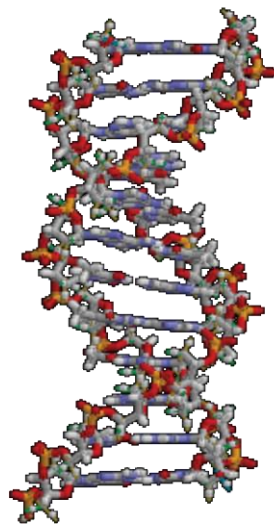
Nükleik asitler, deoksiribonükleik asit (DNA) ve ribonükleik asit (RNA) olmak üzere iki gruba ayrılır. Deoksiribonükleik asit, genetik işlem mekanizmalarının büyümesi, değişmesi ve hücre yaşlanması gibi hayati olayların anlaşılmasını sağlayan doğal bir biyomoleküldür [37].

DNA molekülüyle etkileşebilen küçük moleküller; elektrostatik etkileşimlerle negatif yüklü fosfat gruplardan, hidrojen bağları ile küçük veya büyük oluklardaki hidrojen kabul edici / verici bölgelerden, Van-der Waals etkileşimleri ile fosfat grubunun oksijen atomu üzerinden veya aromatik hidrofobik yüzeylerden DNA molekülüne bağlanabilir [38].

DNA hücre çekirdeği içinde, protein içerikli kromozomlardan oluşur. DNA ve RNA ortak olarak bir fosfat grubu içerir, fakat azot içeren bazlarda ve şekerlerde farklılıklar gösterirler. DNA, deoksiriboz şeker ve baz olarak ise Adenin, Guanin, Sitozin ve Timin içerirken, RNA ise riboz şekeri ve baz olarak Adenin, Guanin, Sitozin ve Urasil içerir.(Şekil 1.5). Nükleik asitler tek bir zincirden oluşabildikleri gibi birbirine sarılmış iki zincirden de oluşabilirler [39]. Tek sarmal nükleotidler karşılıklı hidrojen bağları ile bağlanarak merdiven görünümüne çift sarmallı (heliks) zincir oluştururlar (Şekil 1.6).



Şekil 1.5. Nükleik asiti oluşturan şeker ve baz yapıları



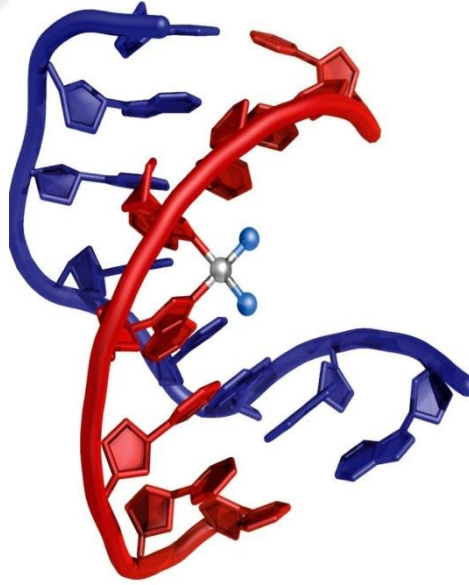
Şekil 1.6 DNA sarmalı (Heliks Zinciri)

1.5.1 DNA'nın moleküllerle etkileşimi

Moleküller ve DNA arasında etkileşimler oluşmaktadır. Bu etkileşimler DNA kopyalamaların etkileşmesinden ve DNA da bulunan bazların dizilişini tespit etmede ve DNA'nın yapısının anlaşılır hale gelmesinde rol oynadığı için oldukça önemlidir. Moleküllerin DNA ile etkileşimleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir [39,40].

1. İç küreden bağlanma

Bu tarz etkileşme, maddeler ve nükleik asit bazları arasında kovalent bağ oluşumu içerir. Tercih edilen bağlanma yerleri adenin molekülünün 1 nolu, sitozin molekülünün 3 nolu, adenin ve guanin moleküllerinin ise 7 nolu azot atomlarıdır. Bu tarz bağlanmanın önemli bir örneği olan ve kanser tedavisinde kullanılan *cis*-platin komşu guanin düzlemlerinin N7 azot atomlarına kovalent bağlanır (Şekil 1.7). *cis*-Platin molekülü hücre membranını hemen aşabilir. Hücre içine girdiğinde klorür atomları suyun hidroksil grubuyla yer değiştirir. Klorür iyonları hücre dışında yoğun olarak bulduklarından bu reaksiyon hücre dışında pek meydana gelmez. *cis*-Platin su içeren formuna dönüştüğünde nükleik asit veya proteinden oluşan yapılara kovalent bağlanır.



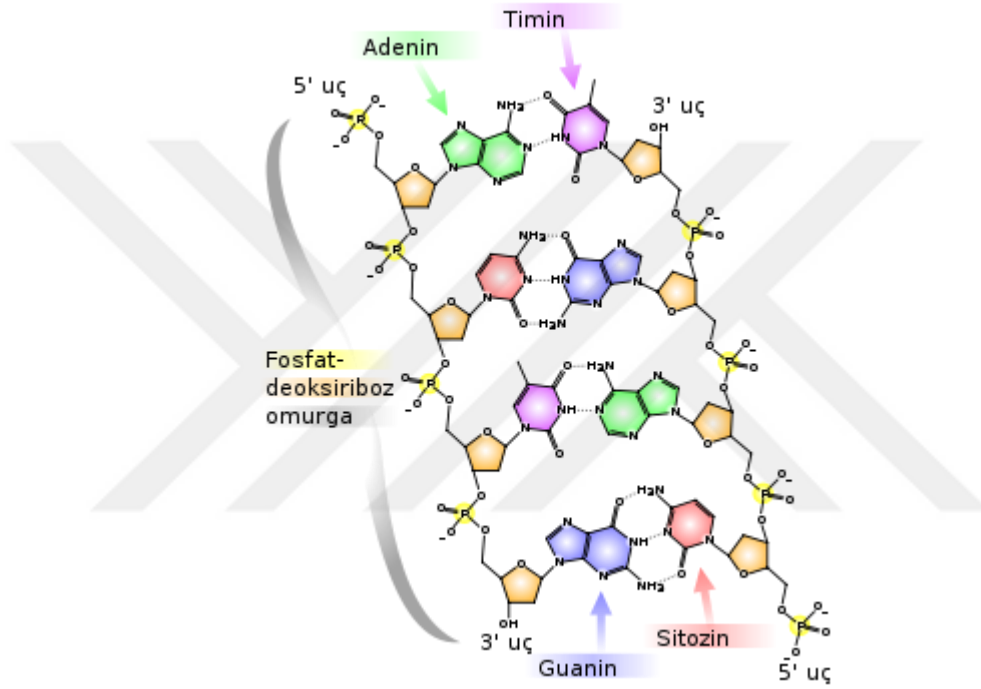
Şekil 1.7. *cis*-Platinin DNA'ya kovalent bağlanması

2. Dış Bağlanma

Dış küreden bağlanma, elektrostatik ve oluk bağlanması olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir.

- Elektrostatik etkileşimler:

DNA zincirinin negatif yüklü omurgası (Şekil 1.8), pozitif yüklü moleküllerle ya da oksijen üzerinden fosfat ile koordinasyon yoluyla etkileşebilir. Zincirin toplam yükü sağlamlık ve konformasyon etkileri ile indirgenmektedir. İnert metal kompleksleri dış küre mekanizmasıyla nükleik asitlerle etkileşir.



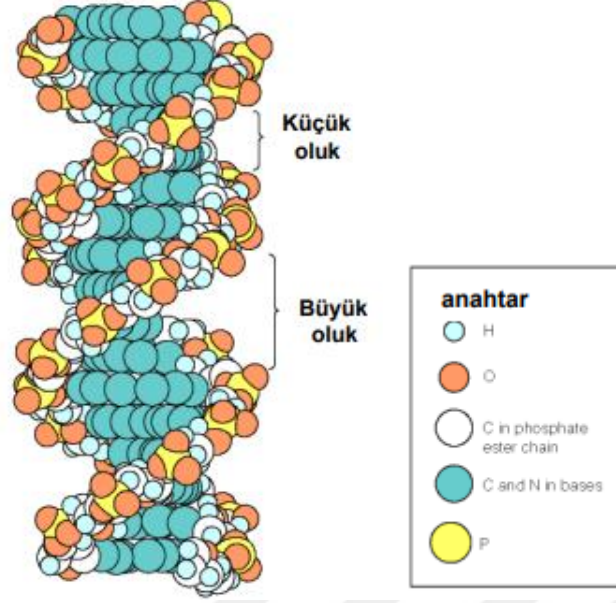
Şekil 1.8. DNA molekülünün negatif yüklü omurgası

- Oluk bağlanması:

Bu tür bağlanma, oluğa bağlanan molekül ile DNA'nın baz çiftlerinin köşeleri arasında direkt hidrojen bağlarını içerir. Oluk bağlanma iki yolla olabilir (Şekil 1.9.):

- 1- Dar oluk (küçük oluk) bağlanması
- 2- Geniş oluk (büyük oluk) bağlanması

Genellikle büyük moleküller DNA'ya geniş oluk üzerinden, küçük moleküller dar oluk yolu ile bağlanmayı gerçekleştirir. Dar oluk bağlanma molekülleri basit aromatik halkalardan oluşmaktadır. Örnek olarak furan, pirol ve benzen serbestçe dönmelerine olanak tanıyan basit bağlarla birbirine bağlanmaktadır. Buna ek olarak bazı katyonik yük içeren oluk bağlanma molekülleri elektrostatik etkileşme ile bağlanmayı güçlendirir.



Şekil 1.9. DNA'nın dar ve geniş oluk şeklinde bağlanması

3. Araya Girme

DNA komşu baz çifti arasına düzlemsel bir aromatik molekülün girmesiyle gerçekleşir. Aromatik düzlemsel molekülün DNA'nın baz çiftleri arasına yerleşmesi (enterkalasyon) için bazların birbirinden ayrılması ve çift sarmalın kısmen çözülmesi gerekir.

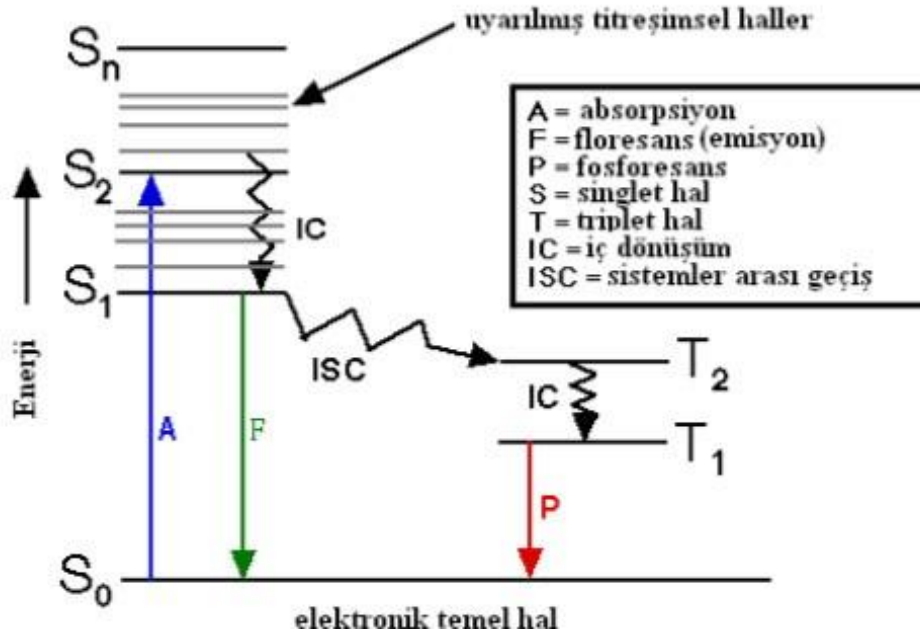
1.6 Agregasyon Çalışmaları

Agregasyonun tanımını yapacak olursak; benzer yapıdaki atomların ya da moleküllerin çözücü içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden ötürü kümelenmesidir. Bu kümeler agregat olarak adlandırılır. Moleküler agregatlar çözücü içerisinde monomerlere göre farklı absorpsiyon spektrumları verirler. Soğurma bandlarında meydana gelen bu kaymalara bakılarak agregatların nasıl düzenlendiği tahmin edilebilir [41]. Moleküllerin yan yana dizilimi ile meydana getirdiği agregatlara J tipi, karşılıklı (yüz yüze) dizilmesiyle oluşan agregatlara ise H tipi agregatlar denilmektedir [42].

Agregasyonu çözücü, sıcaklık, konsantrasyon gibi faktörler etkilerken elektronik spektroskopisi, florans spektroskopisi, NMR spektroskopisi gibi yöntemlerle varlığı tespit edilir.

Elektronik spektroskopide; çözücü içerisindeki bileşiklerin Q bandı belirlenir ve absorpsiyon değerleri ölçülür. Soret bandı ve Q bandı oluşturur. Q bandı derişime, sıcaklığa veya çözeltili içerisinde eklenen (kosolvent, tuz, surfaktant, asit/baz) kimyasala bağılı olarak farklılıklar gösterir. Agregasyonun varlığı en kolay UV-vis spektrumlarında Q bandının değişimiyle gözlemlenebilir [43].

Floresans spektroskopisi ise; bir molekül elektronlar tarafından uyarıldığında (uygun dalga boyundaki bir fotonu soğurduğunda), farklı yollarla temel hal (ground state)'e geri dönebilir (Şekil 1.10) [44]. Bunlardan birisi fotonun emisyonudur (geri verilmesi) ve floresans olarak adlandırılır. Emisyon esnasında molekül, yüksek enerjili pozisyondan daha düşük enerjili pozisyona geçer. Agregatların varlığı ise floresans olayının daha güç meydana gelmesine yol açar. Floresans spektroskopisi yöntemiyle dimerizasyon gözlemi yapılır ve floresans etkisini düşüren agregasyonun varlığı tespit edilir. [44].

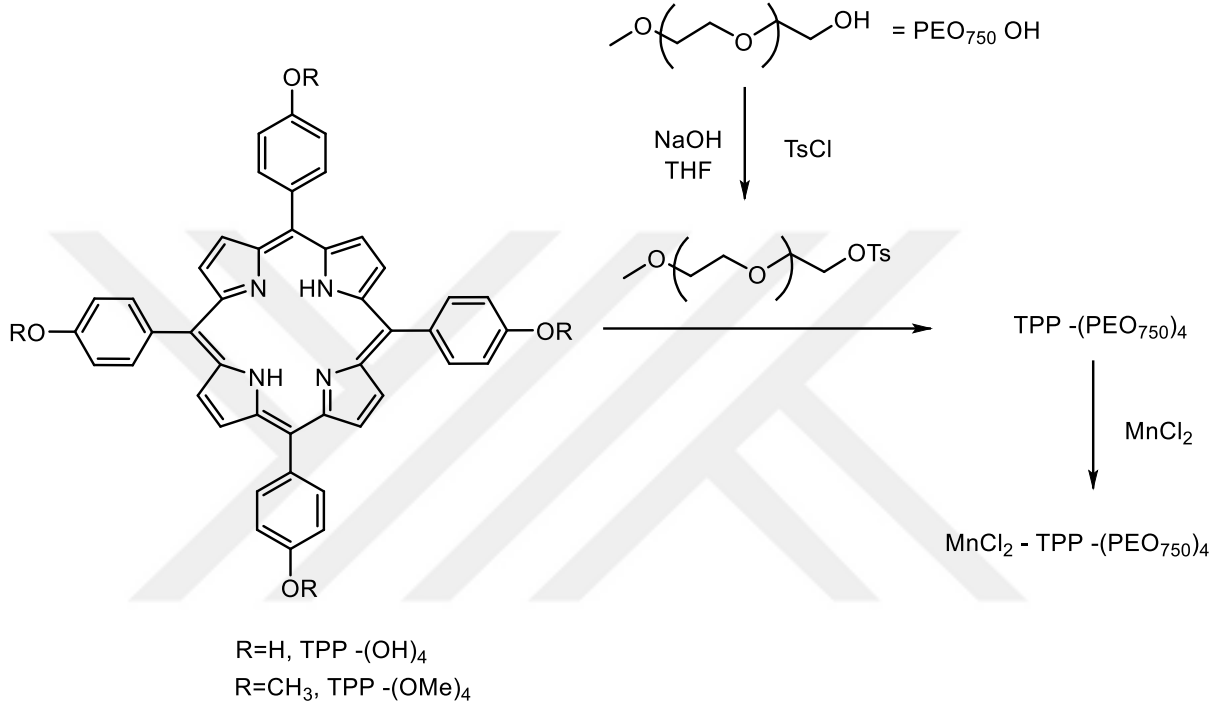


Şekil 1.10. Jablonski diyagramı.

NMR spektroskopisi: agregasyonu belirlemek için çeşitli konsantrasyonlarda NMR spektrumları alınarak elde edilir. Agregasyonun varlığı ilgili çekirdeklerin spektrumunda yukarı alanda rezonans vermeleriyle tespit edilir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

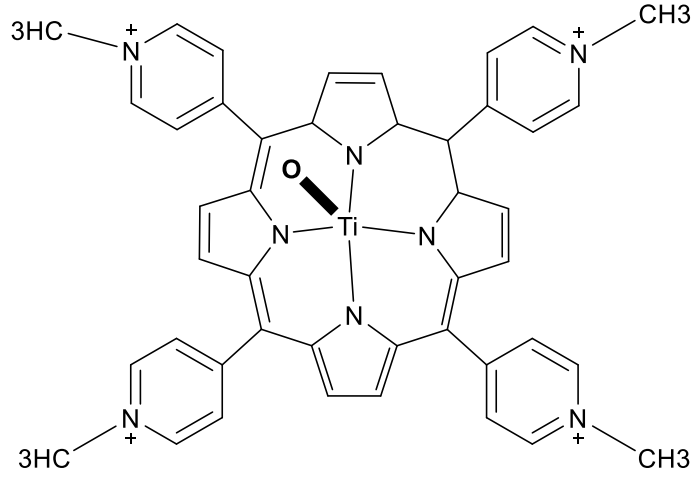
Liu ve ark. (2007) tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin bileşiğini sentezleyerek bileşiğe yan grup olarak polietilen glikol takmışlar ve bileşiğin hem suda hem de organik çözücülerde çözünür hale gelmesini sağlamışlardır [45]. Mangan metal iyonu ile bu porfirin molekülünün arasındaki tepkimeden kompleks bileşik elde edilmiş ve C=C çift bağının parçalanmasında katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Mangan porfirin komplekslerinin sentez tepkimesi.

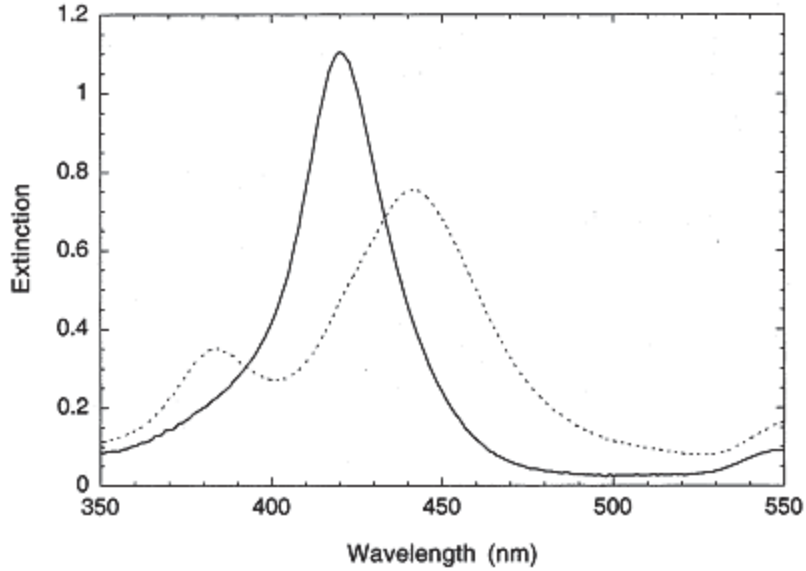
Mn-esaslı porfirin kompleksi kullanılarak çok sayıda olefenden aldehit sentezlemek mümkündür. Bu katalizörün OsO₄'den daha kolay elde edilebilmesi ve daha az toksik olması tercih edilmesini kolaylaştırmaktadır.

Yoon ve ark. (2009) suda çözünebilir okso-Ti(IV) meso- tetrakis(1-metil pridinyum-4-yl) porfirin (OTi(TMPyP)₄⁺) kompleksi (Şekil 2.2) ile FSDsDNA etkileşimini incelemiş ve AFM, SEM ve floresans spektroskopi teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Spektroskopik çalışmalar FSDsDNA ile porfirin kompleksinin farklı oranlarda etkileştiğini göstermektedir. AFM, SEM ve floresans spektroskopi sonuçları etkileşimin üç farklı şekilde olduğunu göstermektedir [46]. Yapılan morfolojik çalışmalardan FSDsDNA'nın morfolojisinin değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 2.2. DNA ile etkileşen okso-Ti(IV) porfirin kompleksinin yapısı.

Zhao ve ark. suda çözünebilir üç farklı bakır (Cu(II) porfirin türevi sentezleyerek DNA ile etkileşimlerini araştırmışlardır. DNA ile etkileştirilen porfirin Cu(II) geçiş metal kompleksleri floresans spektroskopisi, sirkular dikromizm, RLS ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilerek yapısı aydınlatılmıştır. DNA ile etkileştirilmiş komplekslerde 105-106 porfirin birimi olduğu belirlenmiştir [47]. *Trans*-bis(N-metilpridinyum-4-yl)difenil porfirin Cu(II) (t-CuPagg) kompleksinin DNA ile etkileştirilmiş türevinin fotoluminesans spektrumu şekil 2.3'te verilmiştir.



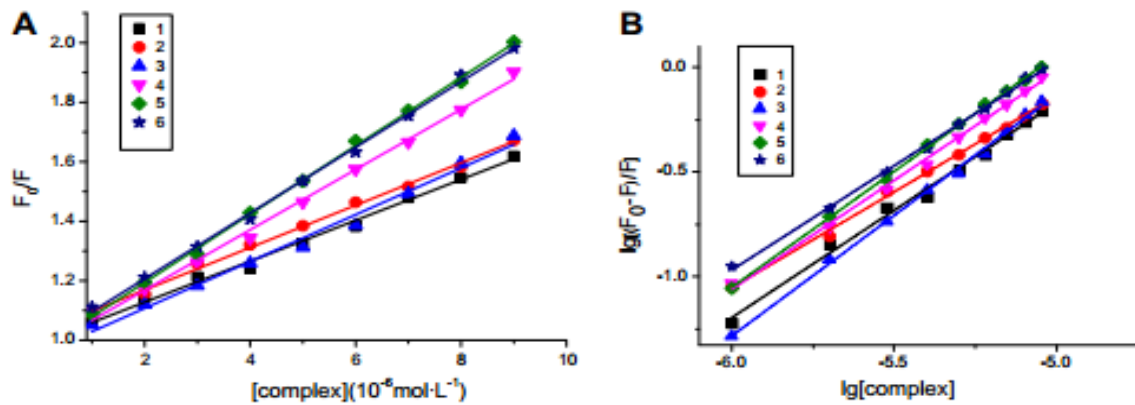
Şekil 2.3. t-CuPagg/DNA bileşiğinin ekzitasyon spektrumu.

Kathiresan ve çalışma arkadaşları, sentetik ilaçların DNA'nın hedefine ait biyolojik tercihi bulmak amacıyla 2,4-diiyodo-6-((piridin-2-il-metilimino)metil)fenol ligandının

Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II) komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Metal Schiff bazı kompleksler ile DNA arasındaki etkileşim eğilimini tris-HCl tamponu pH 7.1 ile inceleyerek etkileşim modelini doğrulamışlardır. Aynı zamanda komplekslerin birçok patojene karşı belirgin etkinliklerinin olduğunu gösteren antimikrobiyal araştırmalar da bulunmuşlardır [48].

Hayvalı ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tetrafenilporfirin ile dumanlı nitrik asiti reaksiyona girdirmiş ve sadece fenil halkalarının para pozisyonlarının nitrolandığını görmüştür ve nitrik asit miktarını ayarlayarak çeşitli türevlerini (*p*-mono, *p*-di ve *p*-tri nitrofenil porifirin) elde etmiştir. Bu maddeleri HCl li ortamda SnCl₂.2H₂O ile indirgenmesinden mono, di, tri, tetra aminofenilporfirin türevlerini sentezlemiştir. Sentezlenen nitro ve amin bileşiklerinin susuz nitrobenzen ortamında HClO₄ ile potansiyometrik titrasyonları yapılmış ve nitro ve amin gruplarının sayısının değişmesiyle porfirin halkasının bazlık gücünün değiştiğini gözlenmiştir [49].

Bian ve ark. 2015’de birçok Schiff bazı ligandlarıyla metal kompleksleri tedavi edici özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kiral Schiff bazı ligandları suda çözünmesinden kaynaklanan altı koordinasyonlu kompleksler sentezlenmiştir. Bu komplekslerden Cu(II)/Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları çözülmüştür. Bütün bileşikler kovalent bağı etkileşimi olmadan bovine serum albümin (BSA) ile bağlanabilir. Bağ sabitleri floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir. Metal kompleksleri ve onların BSA komplekslerinin SOD aktiviteleri incelenmiştir. Metal iyonu BSA’nın SOD aktivitesini etkileyebilir [50].



Şekil 2.4. Stern–Volmer (A) ve Logaritmik (B) BSA ile komplekslerin bağlanma grafikleri

3.MATERYAL METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
4-Metilfenol	$C_7H_8O_2$	Aldrich
4-Etilfenol	$C_8H_{10}O$	Aldrich
4- <i>Tert</i> -Bütilfenol	$C_{10}H_{14}O$	Aldrich
Demir (III) klorit hegzahidrat	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Merck
Bakır (II) klorit dihidrat	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Merck
Kadmiyum asetat	$Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	Merck
Mangan (III) asetat dihidrat	$C_6H_9MnO_6 \cdot 2H_2O$	Fluka
Cıva (II) klorür	$HgCl_2$	Merck
Kalay (II) klorür dihidrat	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Merck
Potasyum klorür	KCl	Merck
Sodyum klorür	NaCl	Merck
Kobalt (II) klorür hegzahidrat	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Alüminyum klorür	$AlCl_3$	Merck
Mangan (II) klorür	$MnCl_2$	Merck
Nikel (II) klorür hegzahidrat	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Merck
Çinko (II) klorür	$ZnCl_2$	Tekkim
Krom (III) klorit hegzahidrat	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Fluka
Mangan (IV) oksit	MnO_2	Merck
Moleküler siev(0.3 nm)		Merck
Sodyum Sülfat	Na_2SO_4	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler (Devamı)

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Potasyum hidroksit	KOH	Merck
Alüminyum hidroksit	Al(OH) ₃	Merck
Formaldehit	CH ₂ O	Merck
Tetrahidrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	Merck
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Aldrich
Dimetilformamid	C ₃ H ₇ NO	Aldrich
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	Aldrich
Propiyonik Asit	C ₃ H ₆ O ₂	Aldrich
Benzaldehit	C ₆ H ₅ CHO	Merck
Pirol	C ₄ H ₅ N	Merck
Kloroform	CHCl ₃	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	Merck
Dietil eter	C ₄ H ₁₀ O	Merck
Aseton	C ₃ H ₆ O	Merck
Dimetilsülfoksit	C ₂ H ₆ OS	Merck
Döterokloroform	CDCl ₃	Merck
SOD Assey Kit	-	Aldrich

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, KSÜ ÜSKİM.

UV-Vis Spektrofotometresi: UV-160A UV-Vis. Spektrophotometer Shimadzu (Japon) KSÜ ÜSKİM.

UV-Vis Spektrofotometresi: U-3900 Spectrophotometer Hitachi, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

¹H-¹³C Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi: Bruker 400 Mhz. Gazi Osman Paşa Üniversitesi, Tokat.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

Cyclic Voltammetry (CV): Ivium Stat Elektrokimya Cihazı, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

TG/DTA Termogravimetrik Analiz: Perkin Elmer, DSC 6000, STA 4000, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

Fotoluminesans: Perkin Elmer, LS55, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

MALDİ-TOFF MS: Bruker Microfleks LT maldi-Tof MS Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.

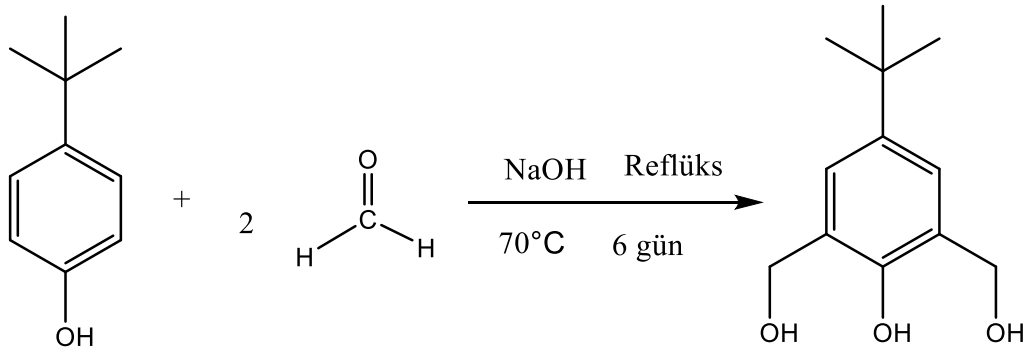
X-RAY: Veri toplama bir Bruker APEX2 CCD difraktometresi, veri azaltma Bruker SAINT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla SHELXS97 ve SHELXL2014 / 6, çözme ve yapıları aydınlatmak için kullanılmıştır. Loughborough Üniversitesi, İngiltere

3.2 Metot

3.2.1 Karbonil bileşiklerinin sentezi

3.2.1.1 4-Tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi

İki boyunlu bir litrelik balon içerisine 0,838 mol (33,52 gr) NaOH'in 800 ml saf su içerisinde iyice çözünmesi sağlanır. Çözünen NaOH üzerine 0,667 mol (100 gr) t-bütil fenol eklenir ve oda koşullarında soğutulur daha sonra çözelti üzerine %37'lik 1,42 mol (115 ml) formaldehit yavaş yavaş eklenir ve reaksiyon 144 saat (6 gün) reflüks edilir. 6 gün sonunda sarımtırak renkteki çözelti üzerine renk kahverengiye dönene kadar derişik 70-80 ml HCl ilave edilerek pH'nın 4-5 arasında olması sağlanır. Ayırma hunisine alınan çözeltide faz ayrımı oluşması beklenir üsteki kısım behere alınır. Altta kalan turuncu beyaz renkteki madde saf su ile en az üç kez yıkanır ve pH'nın 6-7 olması sağlanır.

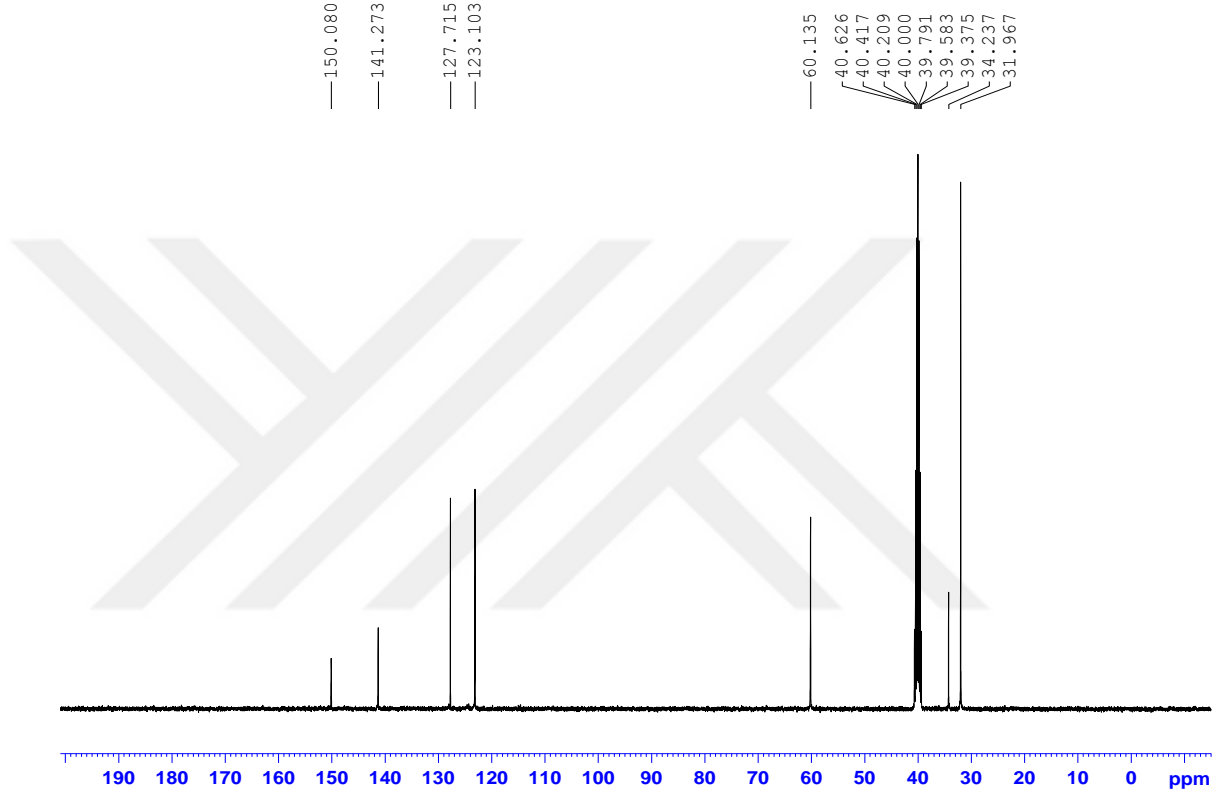


Şekil 3.1. 4-Tert-bütil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi

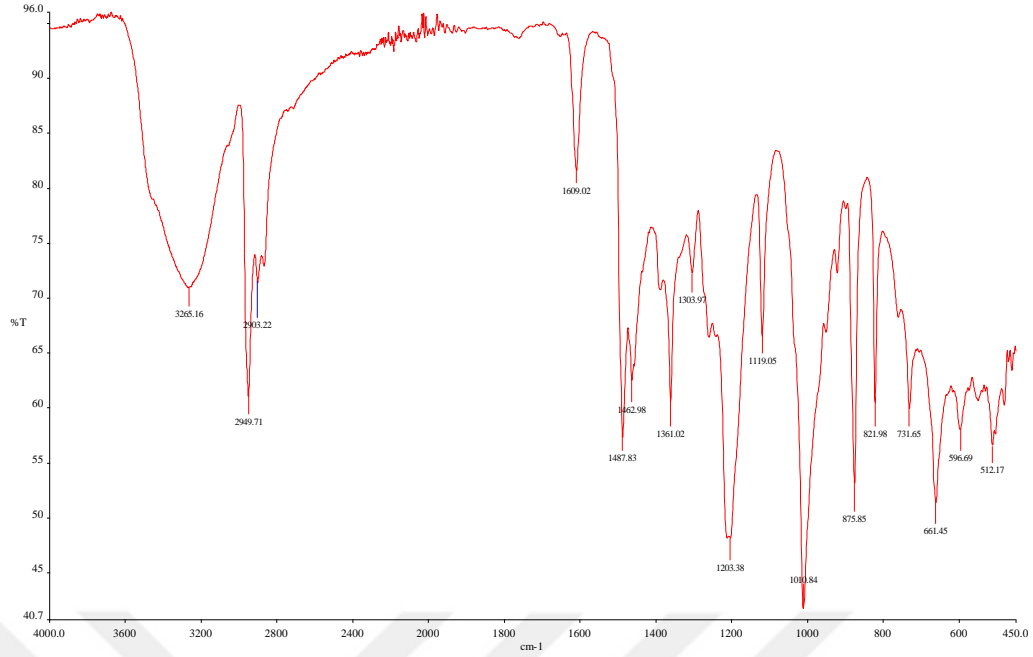
Oluşan madde ayırma hunisi yardımıyla saf su ve diklorometan ilavesi ile faz ayrımı sağlanır. Daha sonra organik faz ve sulu faz ayrılarak organik faz içerisindeki suyu tutmak için MgSO₄ ilave edilir ve bir gece bekletilir. Daha sonra madde evaporatör yardımıyla

diklorometanın uzaklaştırılması sağlanır ve beyaz renkli 4-Tert-bütül-2,6-bis(hidroksimetil) fenol isimli madde oluşur.

Erime noktası: 89 °C, verim: % 68, renk: beyaz ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS): δ 150.08-123.10 (Ar-C) FTIR (KBr, cm^{-1}): 3265 (OH gerilmesi), 2949 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1609 (aromatik, C=C gerilimleri), 1462 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1361 (OH gerilmesi), 821 (aromatik halka, düzlem dışı C-H titreşimleri).



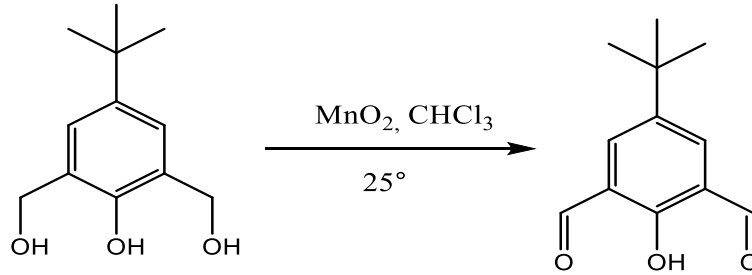
Şekil.3.2. 4-Tert-bütül-2,6-bis(hidroksimetil)fenol Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil.3.3. 4-Tert-bütül-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

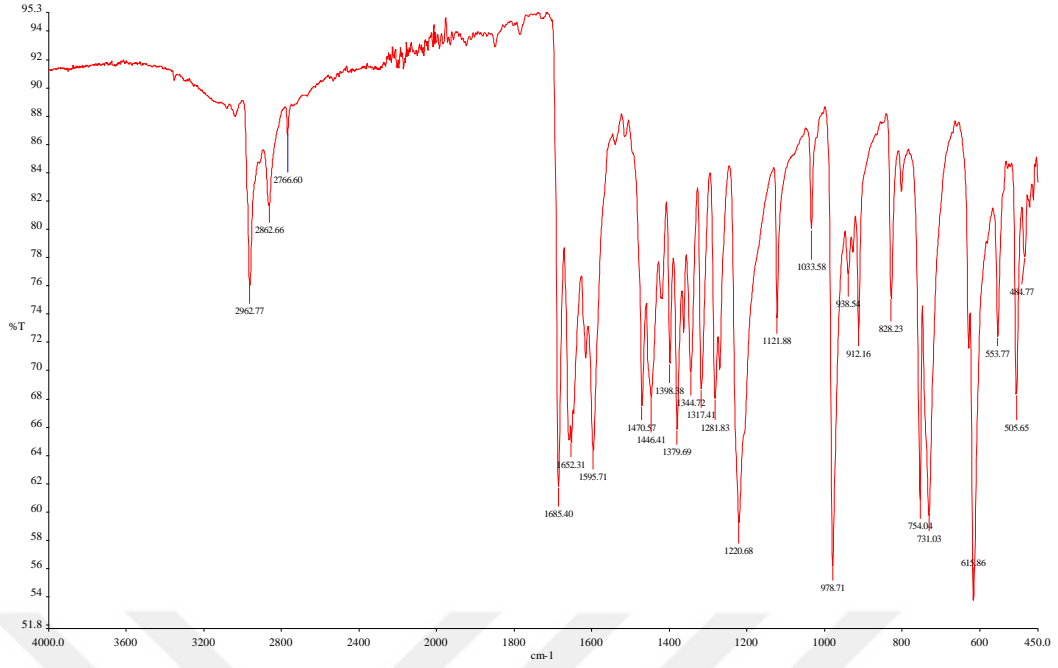
3.2.1.2 5-Tert-bütül-2-hidroksibezen-1,3-dikarbaldehit sentezi

Yüksek sıcaklıkta aktifleştirilmiş MnO_2 'den 10g hızlıca tartılır. 500mL'lik balonun içine konular üzerine yeterince kloroform hemen ilave edilir ve üzerine 4-Tert-bütül-2,6-bis(hidroksimetil)fenol maddesinden 1g tartılır ve eklenir. Tüm bu işlemler havadaki nemi tutmamak için hızlıca yapılır. Reaksiyon oda koşullarında 48 saat karışmaya bırakılır. Daha sonra TLC ile kontrol edilerek reaksiyon sonlandırılır.

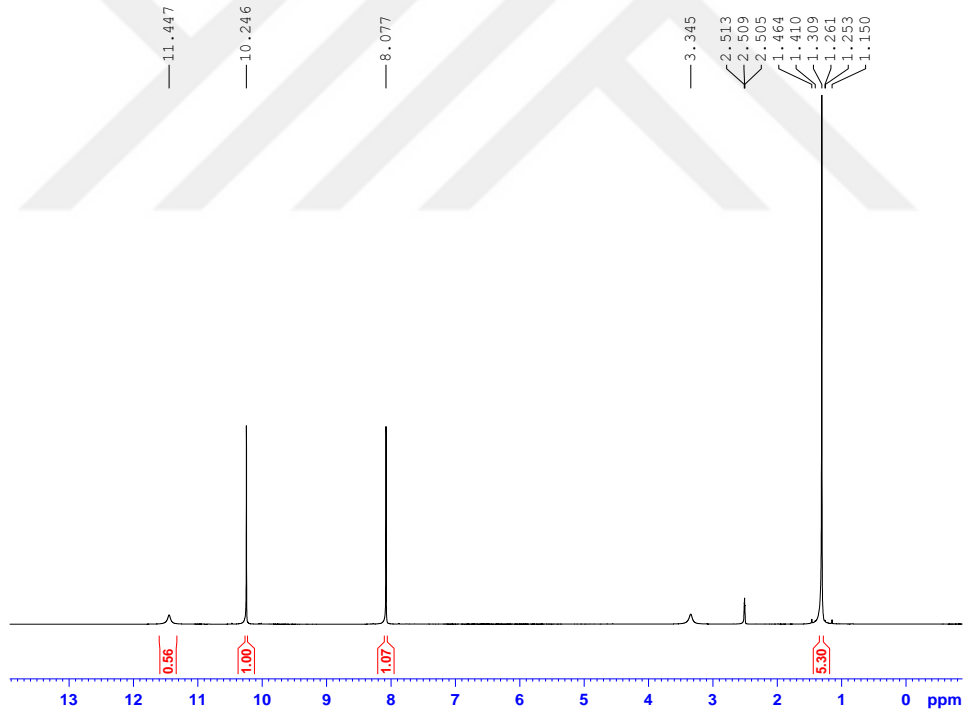


Şekil 3.4. 5-Tert-bütül-2-hidroksibezen-1,3-dikarbaldehit sentezi

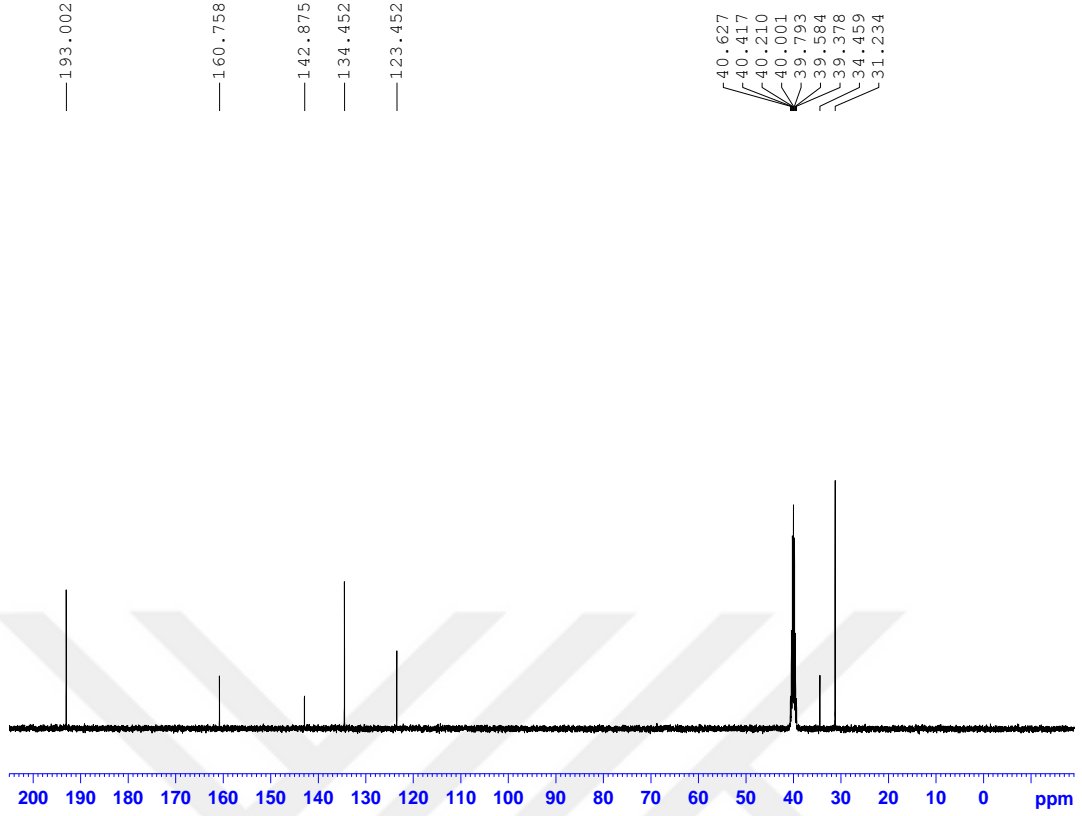
Erime noktası: 103 °C, verim: % 20, renk: kirli sarı. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS): δ 10.30 (s, 2H, karbonil-H), 8.10 (s, 2H, Ar-H), 2.58-2.57 (q, 2H, $-CH_2-$), 1.33-1.30 (t, 3H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, TMS): δ 193.00 (karbonil-C), 160.75-123.45 (Ar-C), 39.37 F-TIR (KBr, cm^{-1}): 3423 (OH gerilmesi), 2985 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1662 ve 1653 (C=O gerilimi), 1608 (aromatik, C=C gerilimleri), 1456 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1386 (OH gerilmesi), 818 (aromatik halka, düzlem dışı C-H titreşimleri) .



Şekil.3.5. 5-Tert-bütül-2-hidroksibezen-1,3-dikarbaldehit bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



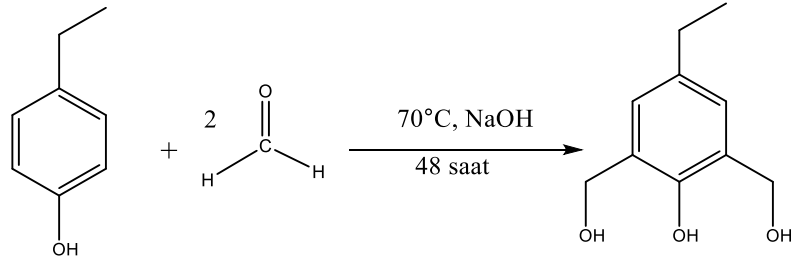
Şekil.3.6. 5-Tert-bütül-2-hidroksibezen-1,3-dikarbaldehit Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil.3.7. 5-Tert-bütil-2-hidroksibenzen-1,3-dikarbaldehit bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

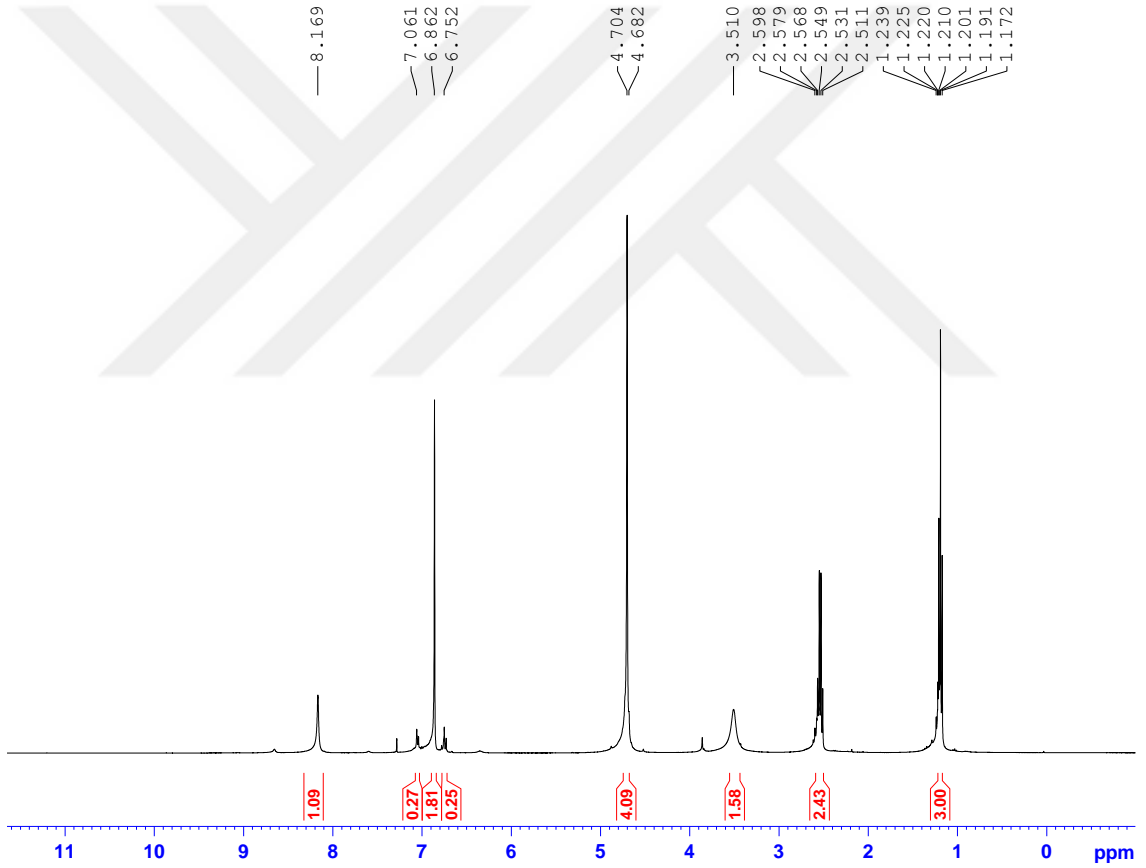
3.2.1.3 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi

Tek boyunlu 250 ml lik balonda geri soğutucu altında 6 g NaOH, 150 ml THF içinde 70 °C'de çözüldü. Bu çözelti içerisine 0,2 mol substitüe 4-etil fenol bileşiği eklendi. Yarım saat aynı sıcaklıkla karıştırıldı. Karışan çözelti üzerine 15 g paraformaldehit eklendi ve 48 saat aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım içindeki THF azalınca dek evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde üzerine 100 ml saf su ilave edilerek katının çözünmesi sağlandı. Ortam 0,5 M HCl ile asidik yapıldı ve dietil eterle ekstrakte edildi. Eterli çözelti Na_2SO_4 üzerinde kurularak süzüldü ve eter uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonucunda beyaz renkli kristaller elde edildi.

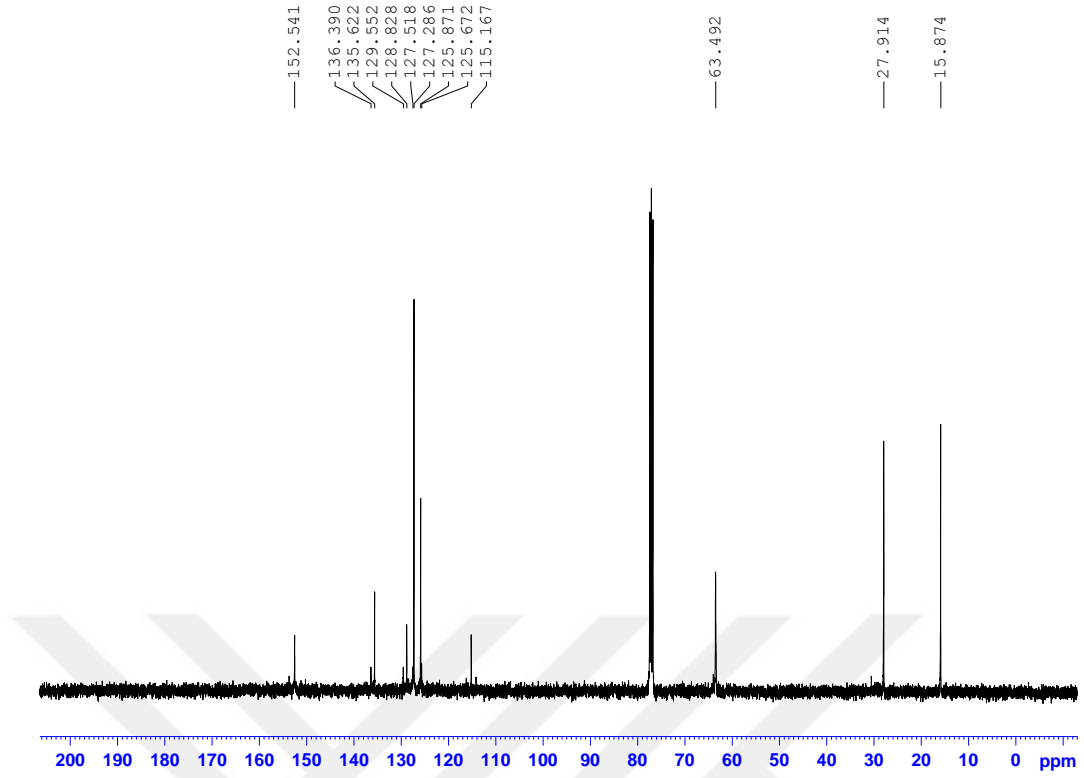


Şekil 3.8 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi

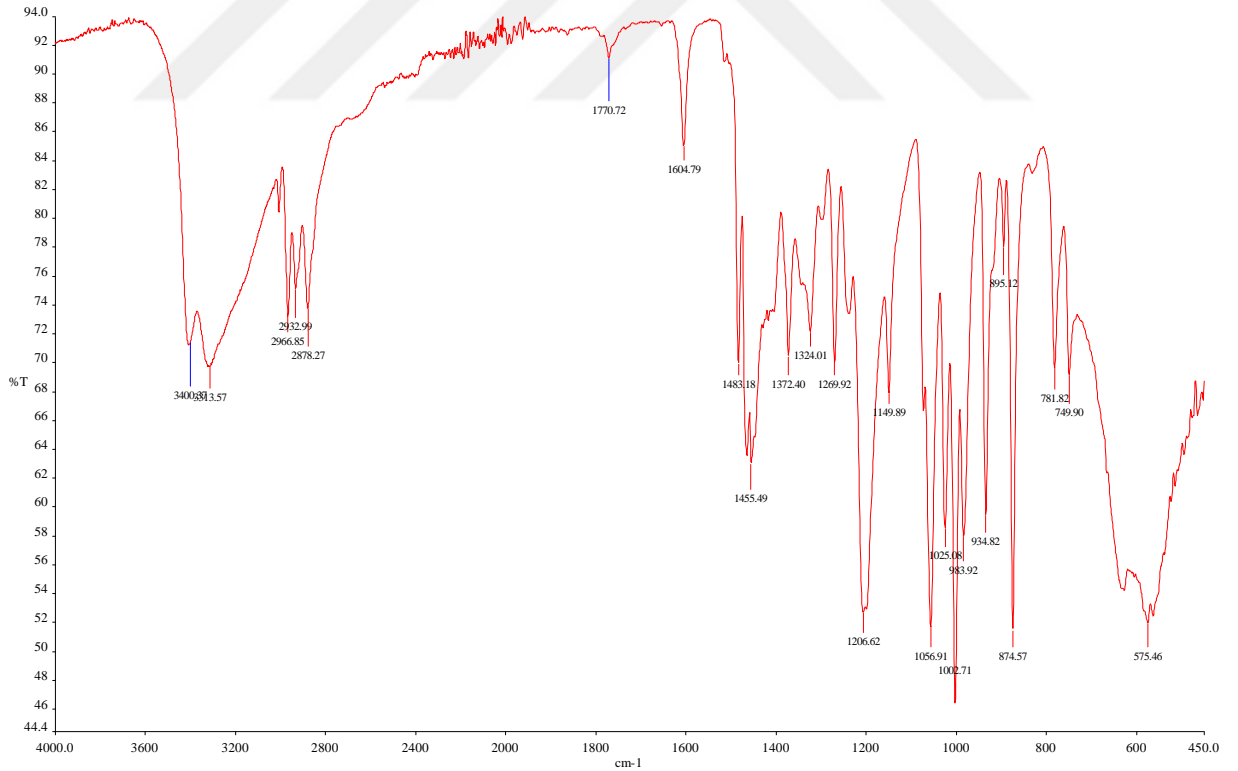
Verim: %67, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 6.90 (s, 2H, Ar-H), 4.80 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.60-2.55 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.23-1.19 (t, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ 152.54-115.94 (Ar-C), 63.49 ($-\text{CH}_2\text{O}$), 27.91 ($-\text{CH}_2$), 15.87 ($-\text{CH}_3$). FTIR(KBr)/ cm^{-1} : 3407 (CH_2OH), 3325 (Ph-OH), 2973 (aril CH), 1635, 1506 (aril C-C).



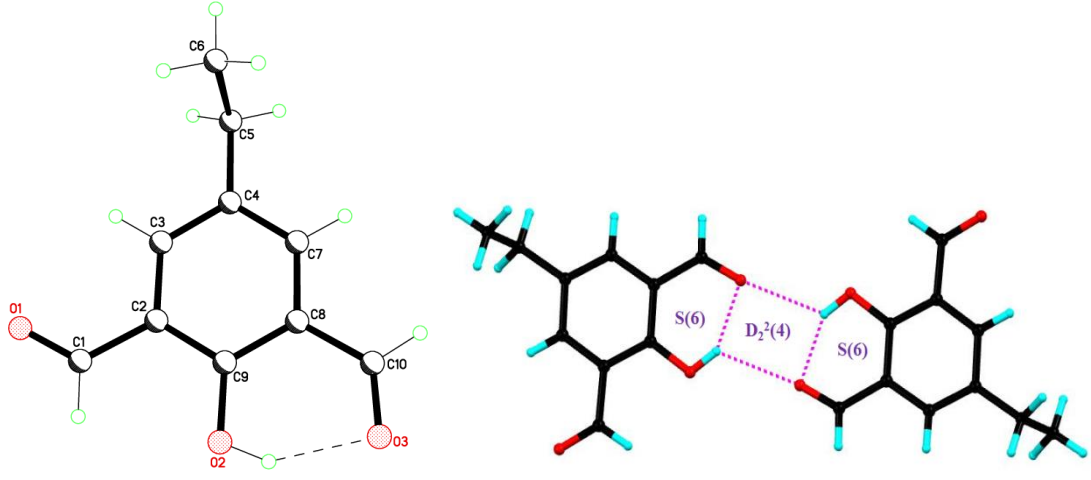
Şekil.3.9. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



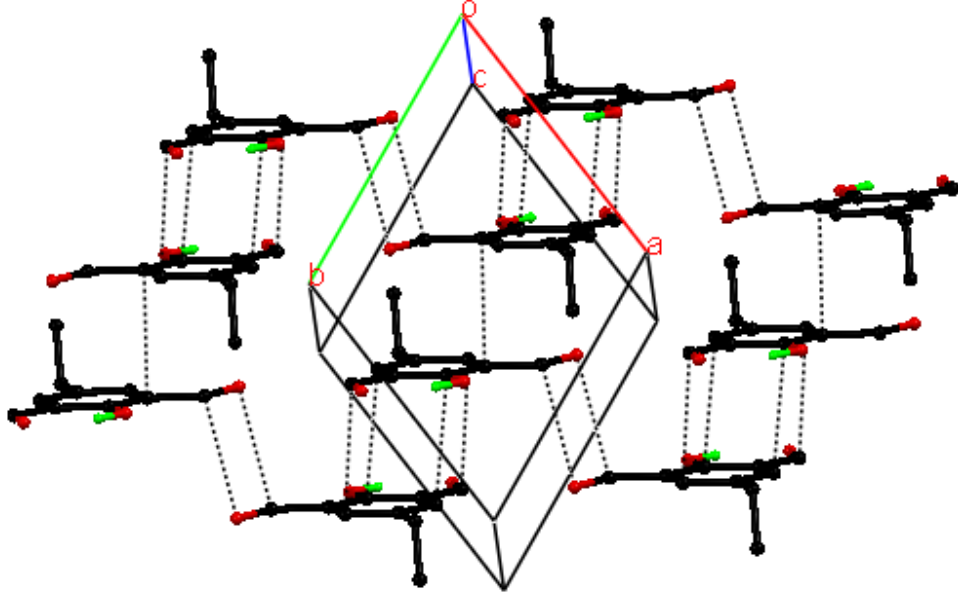
Şekil.3.10. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu



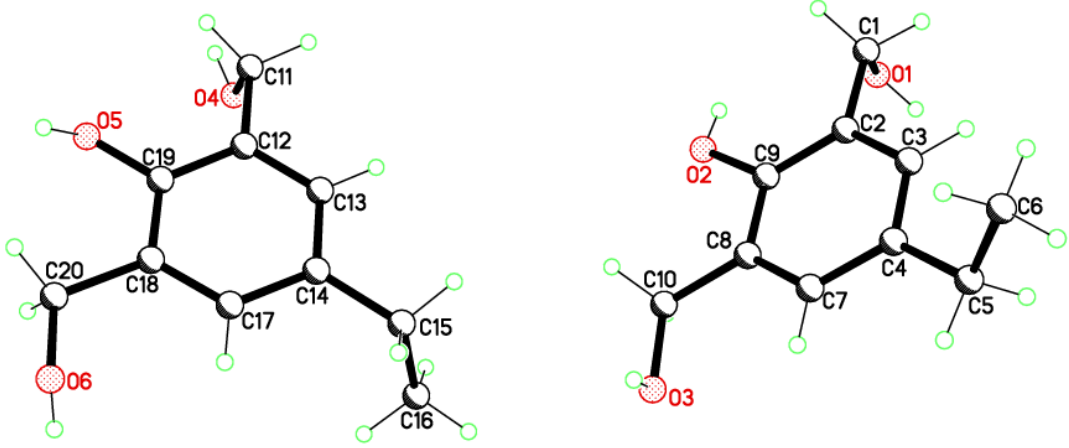
Şekil.3.11. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



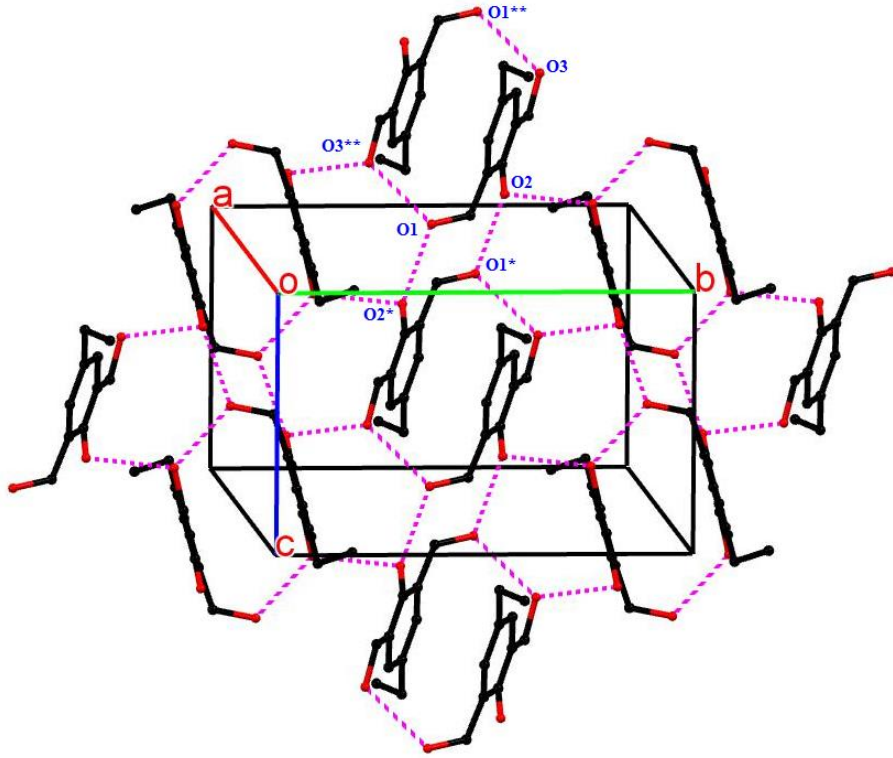
Şekil.3.12. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğinin kristal yapısı (sol taraftaki) ve hidrojen bağı yapmış dimer şekli (sağ taraftaki)



Şekil.3.13. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğinin birim hücre paket hali, π - π etkileşimleri siyah çizgi ile gösterilmiştir, hidrojen atomları gösterilmemiştir.



Şekil.3.14. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (sol taraf) ve 4-etil-2,6-bis(formil)fenol (sağ taraf) bileşiklerinin asimetric birimlerinin görüntüsü.



Şekil.3.15. 4-Etil-2,6-bis(formil)fenol bileşiğinin paketlenmiş görüntüsü (H-bağı ile etkileşimi).

Çizelge 3.2. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (A) ve 4-Etil-2,6-bis(formil)fenol (B) bileşiklerinin kristalografik verileri.

Bileşikler		A	B
Kapalı formül		C ₁₀ H ₁₄ O ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₃
Formüa ağırlığı		182.21	178.18
Kristal boyutu (mm ³)		0.41 x 0.36 x 0.08	0.31 × 0.23 × 0.10
Kristal rengi		Renksiz	Sarı
Kristal Sistemi		<i>Monoklinik</i>	<i>Triklirik</i>
Uzay grubu		<i>P2(1)/c</i>	<i>P 1̄</i>
Birim hücre	a (Å)	16.3457(16)	7.6563(6)
	b (Å)	13.3873(13)	7.8598(7)
	c (Å)	8.3694(8)	8.4085(7)
	α (°)	90	73.2310(10)
	β (°)	94.5084(15)	71.0790(10)
	γ (°)	90	66.6050(10)
Hacim (Å ³)		1825.8(3)	431.81(6)
Z		8	2
Abs. katsayı (mm ⁻¹)		0.097	0.101
Toplam yansıma		18678	5837
Tamlık (28.10°)		100%	99.6%
Ind. Refl. [R _{int}]		4535 [0.0330]	2105 [0.0201]
R1, wR2 [I>2σ (I)]		0.0408, 0.0981	0.0383, 0.1059
R1, wR2 (tüm data)		0.0534, 0.1076	0.0468, 0.1127
CCDC numarası		1038663	1038664

Çizelge 3.3. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (A) ve 4-Etil-2,6-bis(formil)fenol (B) bileşiklerinin H-bağı geometrileri.

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O2—H1A···O3	0.878 (19)	1.878 (19)	2.6508 (12)	145.8 (16)
O2—H1A···O3 ⁱ	0.878 (19)	2.400 (18)	2.9764 (12)	123.5 (15)
C7—H7···O1 ⁱⁱ	0.95	2.65	3.5230 (14)	153.0
C10— H10···O1 ⁱⁱ	0.95	2.60	3.4834 (15)	154.5

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z+2$; (ii) $x+1, y-1, z$.

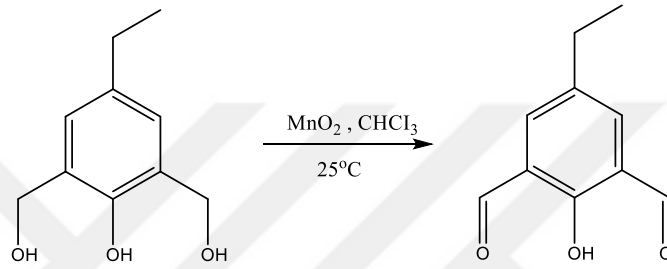
Çizelge 3.4. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol (A) ve 4-Etil-2,6-bis(formil)fenol (B) bileşiklerinin yapmış oldukları hidrojen bağları [\AA and $^\circ$].

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O(1)-H(1)...O(3) ⁱ	0.824(18)	2.000(19)	2.8179(14)	171.5(17)
O(2)-H(2)...O(1) ⁱⁱ	0.831(18)	1.905(18)	2.7043(13)	160.9(16)
O(3)-H(3A)...O(2) ⁱⁱⁱ	0.836(19)	2.025(19)	2.8610(14)	177.6(17)
O(4)-H(4)...O(5) ^{iv}	0.90(2)	1.92(2)	2.7609(14)	156.4(18)
O(5)-H(5)...O(6) ^v	0.901(19)	1.747(19)	2.6277(14)	165.0(17)
O(6)-H(6)...O(4) ^{vi}	0.882(19)	1.821(19)	2.6907(14)	168.4(17)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+2, -z$ (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$ (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$ (iv) $-x, -y+1, -z+1$ (v) $x, -y+1/2, z+1/2$ (vi) $-x, -y+1, -z$

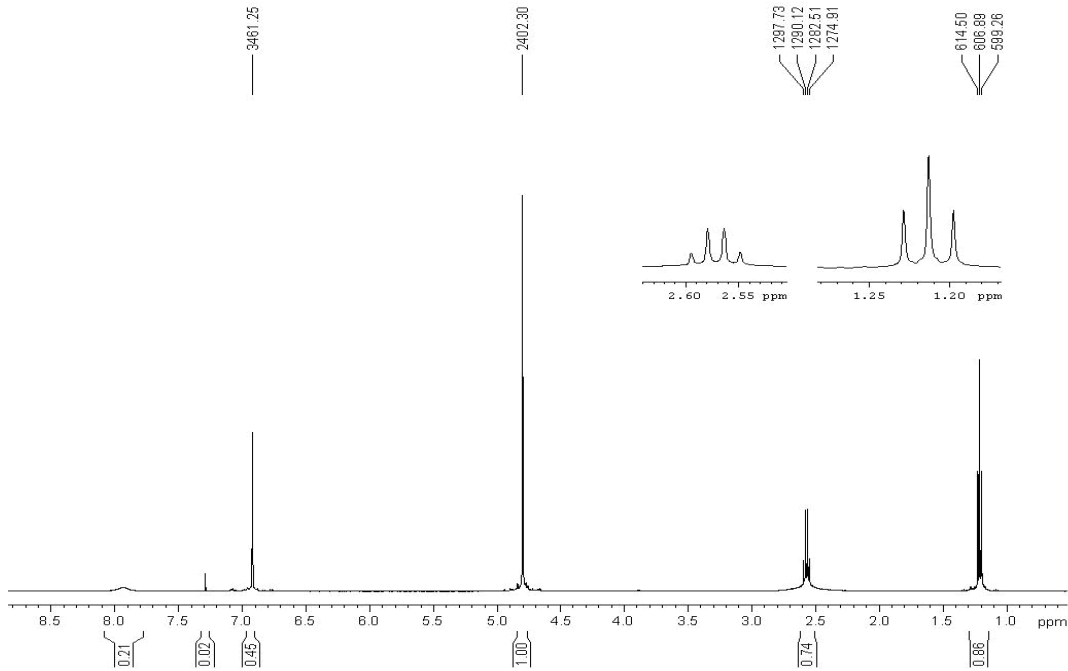
3.2.1.4 4-Etil-2,6-diformil fenol sentezi

Yüksek sıcaklıkta aktifleştirilmiş MnO_2 'den 10g hızlıca tartılır ve tek boyunlu balon içerisine konulur. Balon içerisine yeterince kloroform hemen ilave edilir ve üzerine 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol maddesinden 1g tartılır ve eklenir. Tüm bu işlemler havadaki nemi tutmamak için hızlıca yapılır. Reaksiyon oda koşullarında 48 saat karışmaya bırakılır. Daha sonra TLC ile kontrol edilir tek renk varsa reaksiyon bitirilir şayet çok renk varsa reaksiyona oda koşullarında devam edilir. Reaksiyon sonucunda sarı renkli kristaller elde edildi.

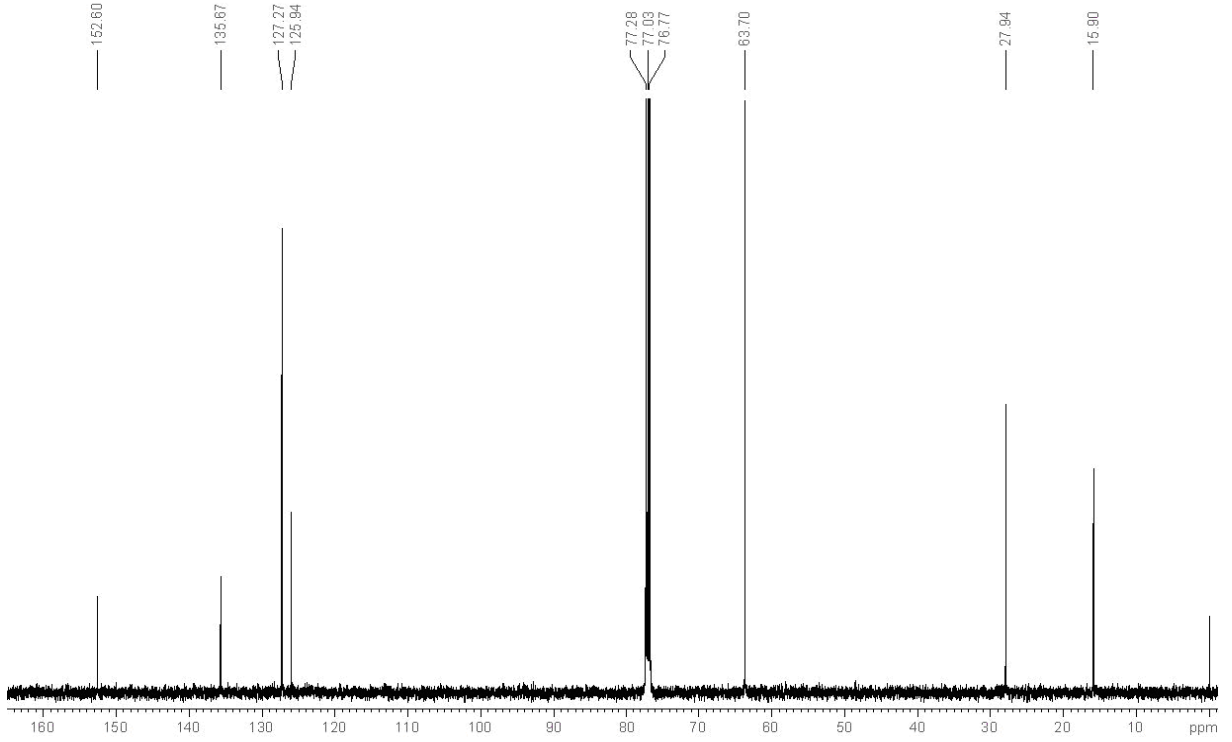


Şekil 3.16. 4-Etil-2,6-diformil fenol sentezi

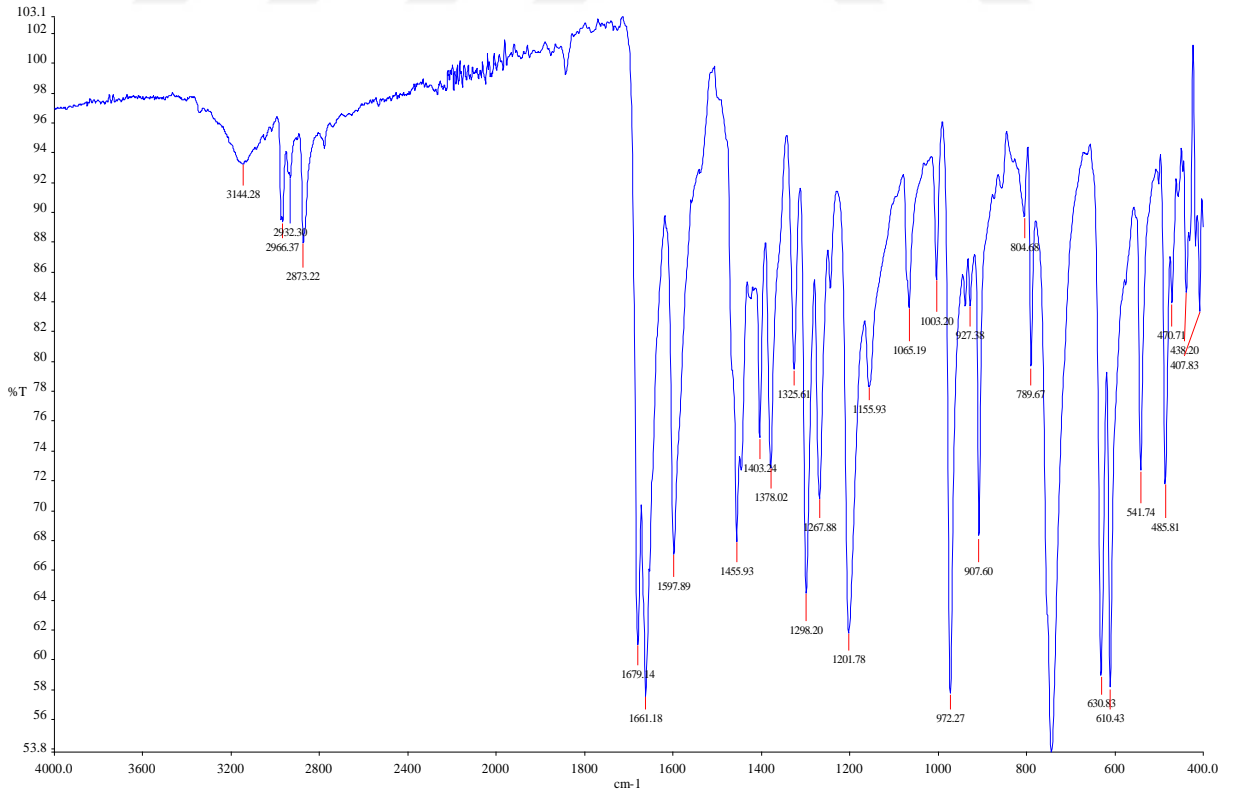
Verim:%53 Erime noktası: $103^\circ C$. 1H NMR ($CDCl_3$, TMS): δ 9.10 (s, 2H, karbonil-H), 7.70 (s, 2H, Ar-H), 2.58-2.57 (q, 2H, $-CH_2-$), 1.23-1.20 (t, 3H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, TMS): δ 151.55-125.30 (Ar-C), 27.94 ($-CH_2$), 15.90 ($-CH_3$). FTIR(KBr)/ cm^{-1} : 3144 (Ph-OH), 2965 (aril CH), 1661 (C=O), 1603, 1597 (aril C-C).



Şekil.3.17. 4-Etil-2,6-diformil fenol Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



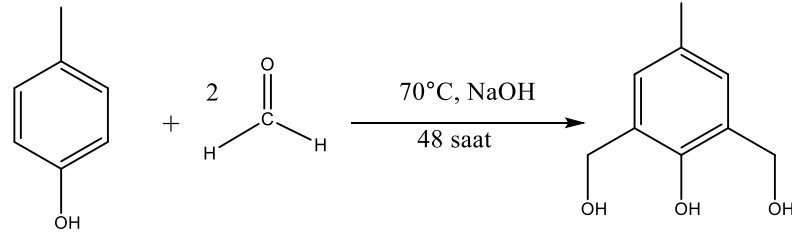
Şekil. 3.18. 4-Etil-2,6-diformil fenol Bileşiğine ait ¹³C-NMR Spektrumu



Şekil. 3.19. 4-Etil-2,6-diformil fenol Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

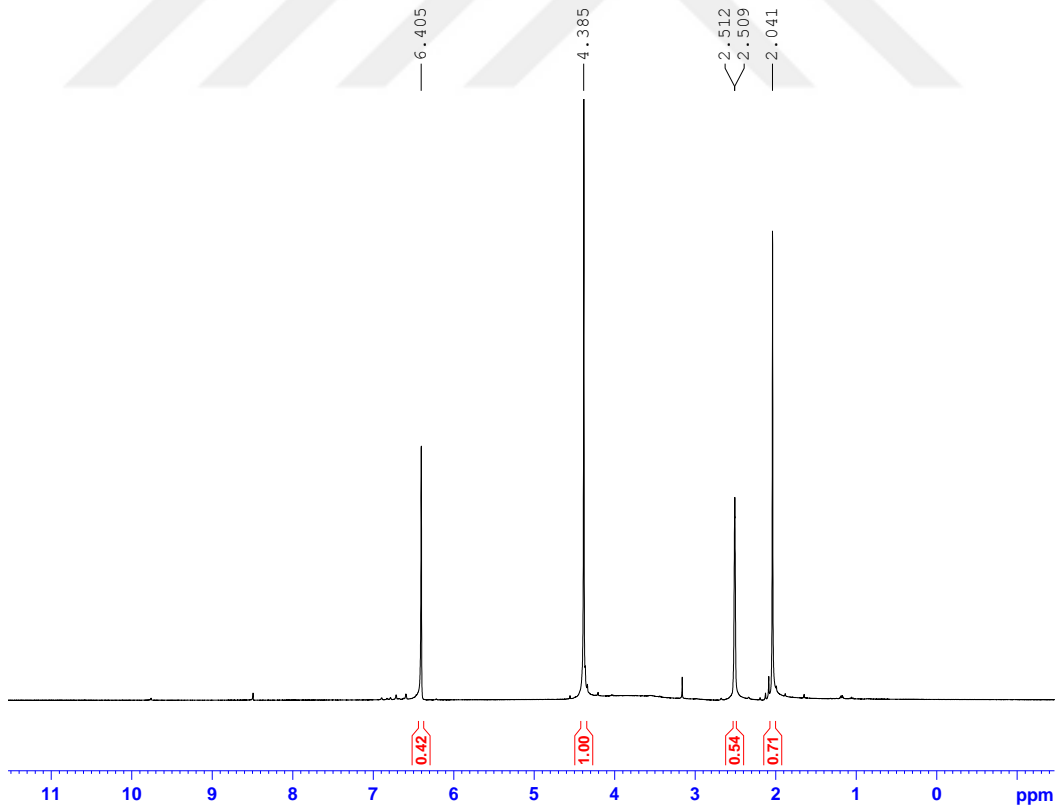
3.2.1.5 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi

500 ml'lik bir balonda geri soğutucu altında 25 g NaOH, 100 ml saf su içerisinde çözülür. İçerisine 54 gr *p*-kresol ilave edilir ve ısıtılarak çözünmesi sağlanır. Yarım saat refluks edildikten sonra içerisine 107,5 gr (109 ml) formaldehit damla damla ilave edilir ve 24 saat refluks edilir. Oluşan madde 100 ml derişik tuzlu suyla yıkanır ve kurutulur.

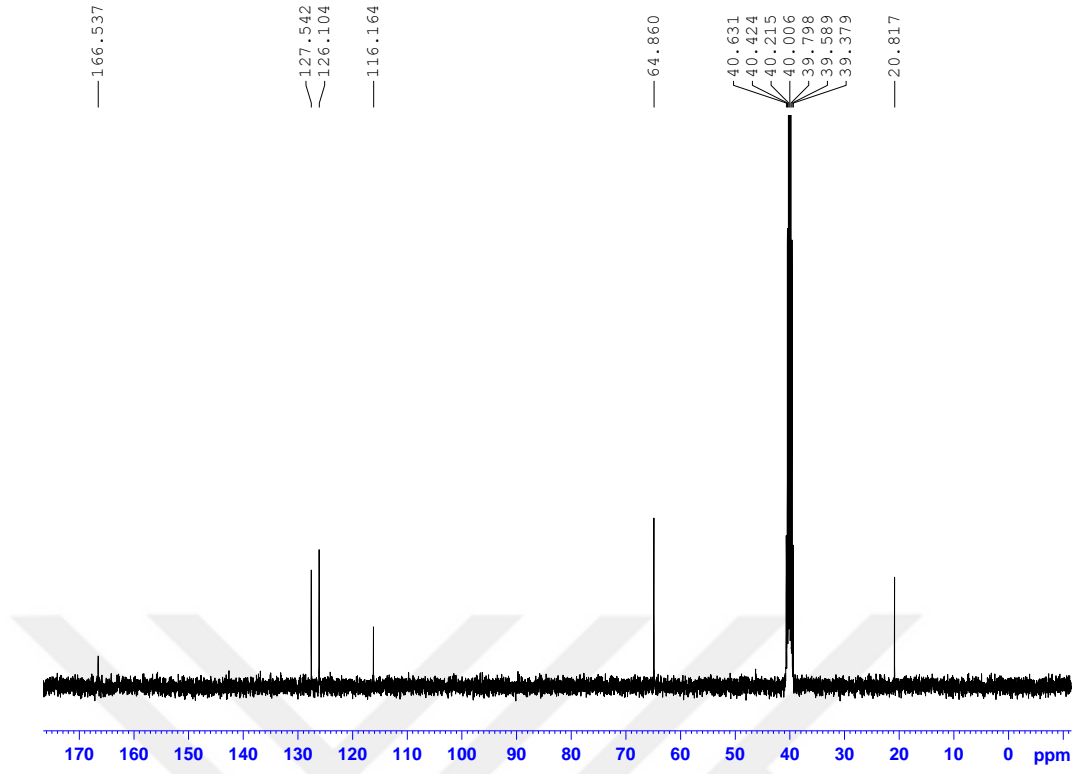


Şekil 3.20. 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi

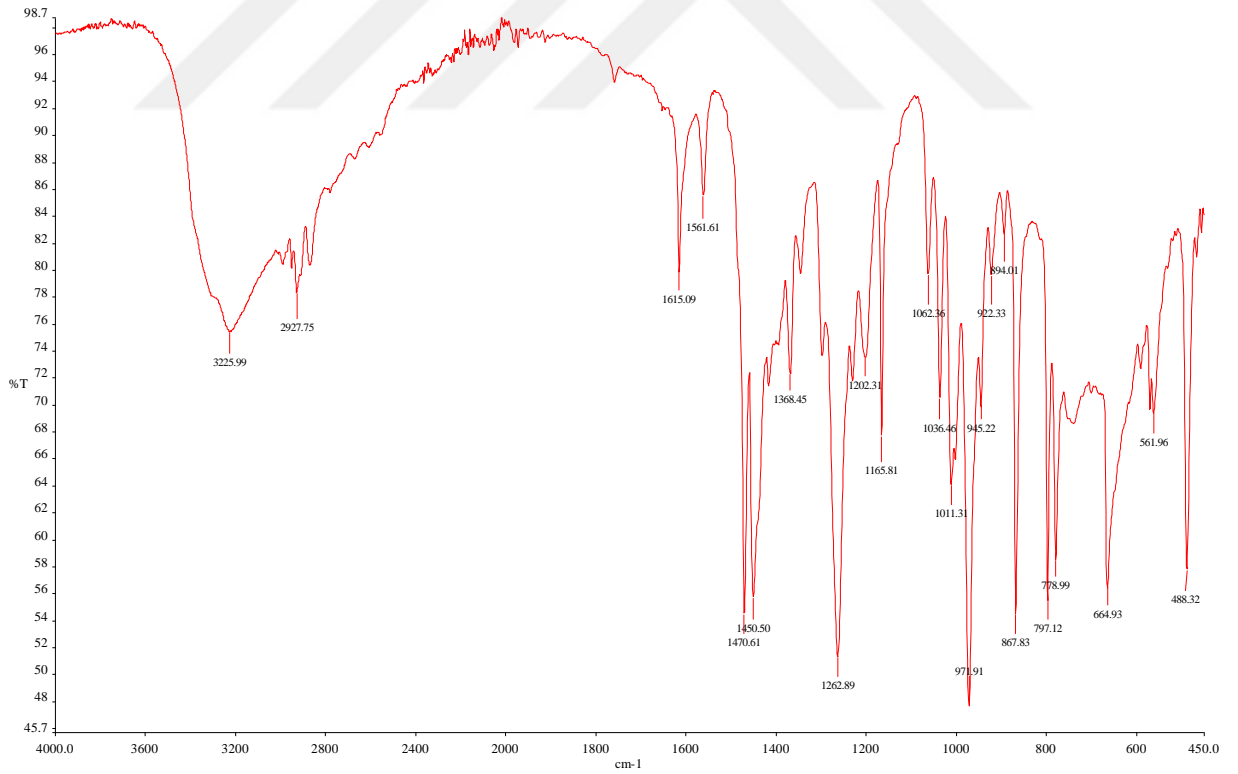
Renk: açık sarı, verim: % 79, erime nok.: 110 °C, ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ 6.405 ppm (s, 2H, Ar-H), 4.385 ppm (s, 4H, -CH₂O-). ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ 166–116 ppm (Ar-C), 64.86 ppm (-CH₂O). FT-IR (KBr)/cm⁻¹: 3225 (OH), 2927 (C-H)alif., 1561, 1450 (C-C)aril.



Şekil.3.21. 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşğine ait ¹H-NMR Spektrumu



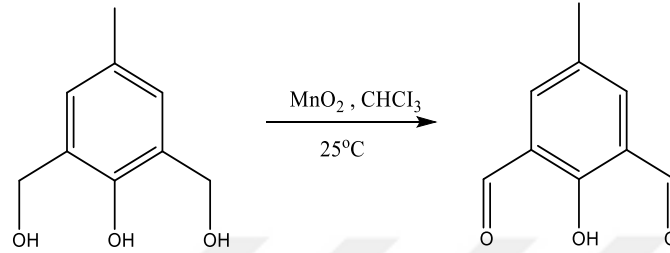
Şekil.3.22. 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil.3.23. 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

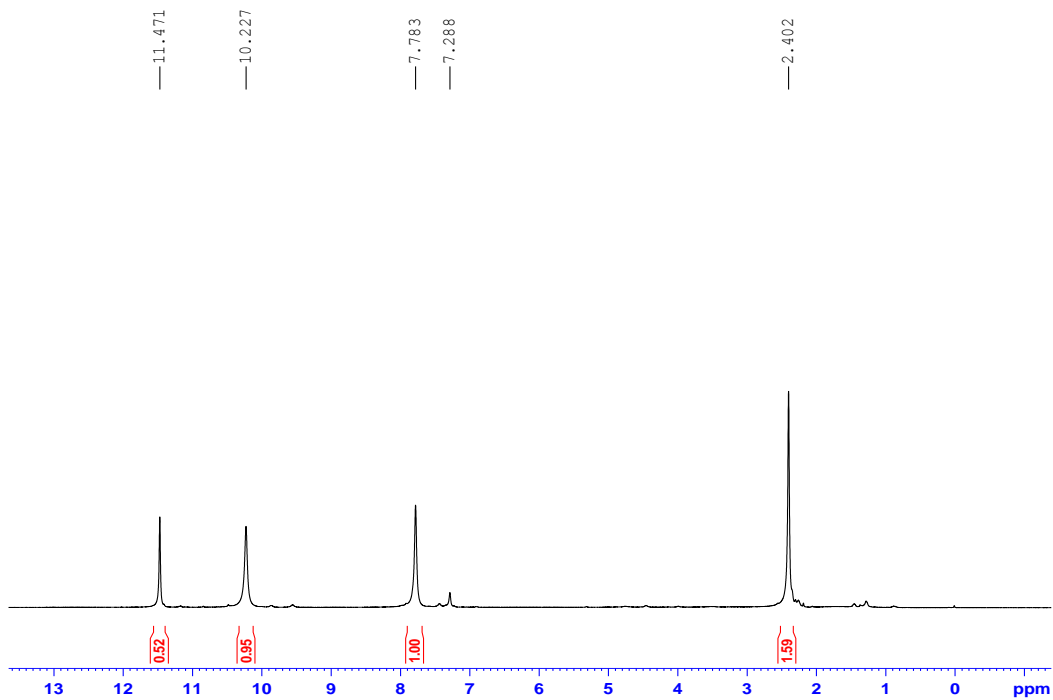
3.2.1.6 4-Metil-2,6-diformil fenol sentezi

Yüksek sıcaklıkta aktifleştirilmiş MnO_2 'den 10g hızlıca tartılır 500 ml'lik tek boyunlu balonun içine konular üzerine yeterince kloroform hemen ilave edilir ve üzerine 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol maddesinden 1g tartılır ve eklenir. Tüm bu işlemler havadaki nemi tutmamak için hızlıca yapılır. Reaksiyon oda koşullarında 48 saat karışmaya bırakılır. Daha sonra TLC ile kontrol edilerek reaksiyon sonuçlandırılır.

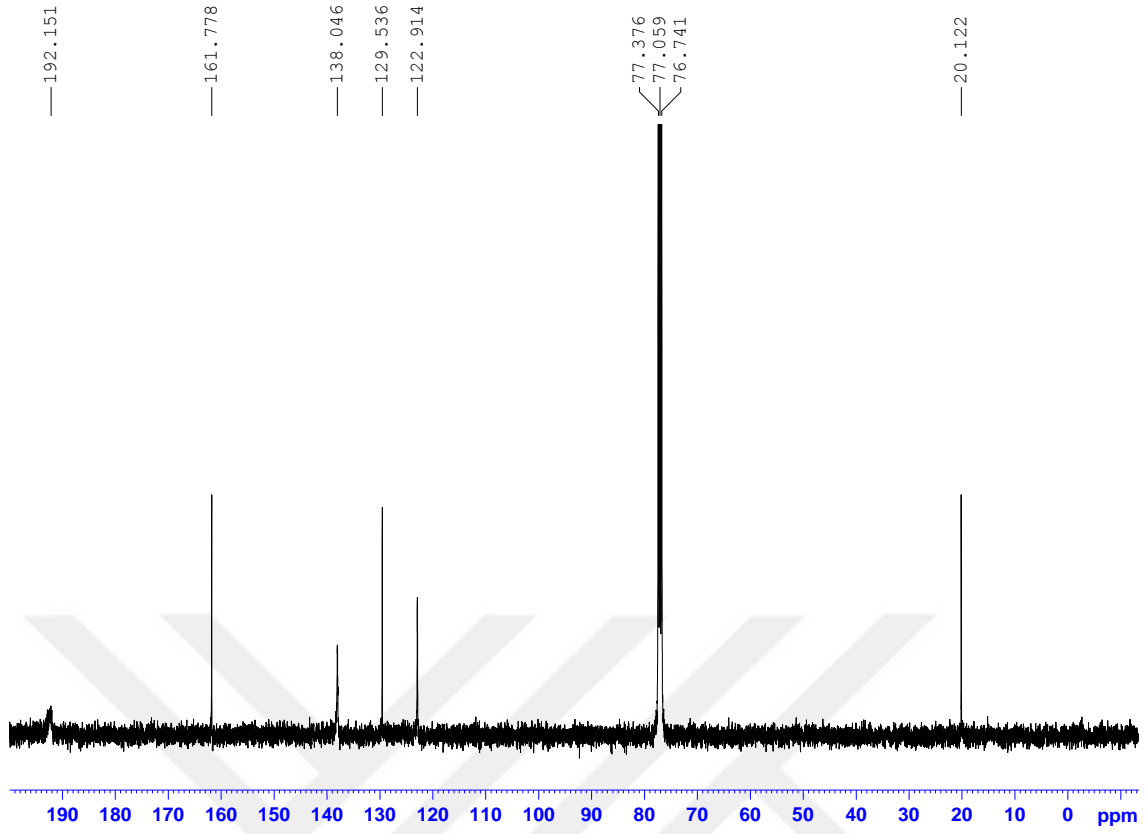


Şekil 3.24. 4-Metil-2,6-diformil fenol sentezi

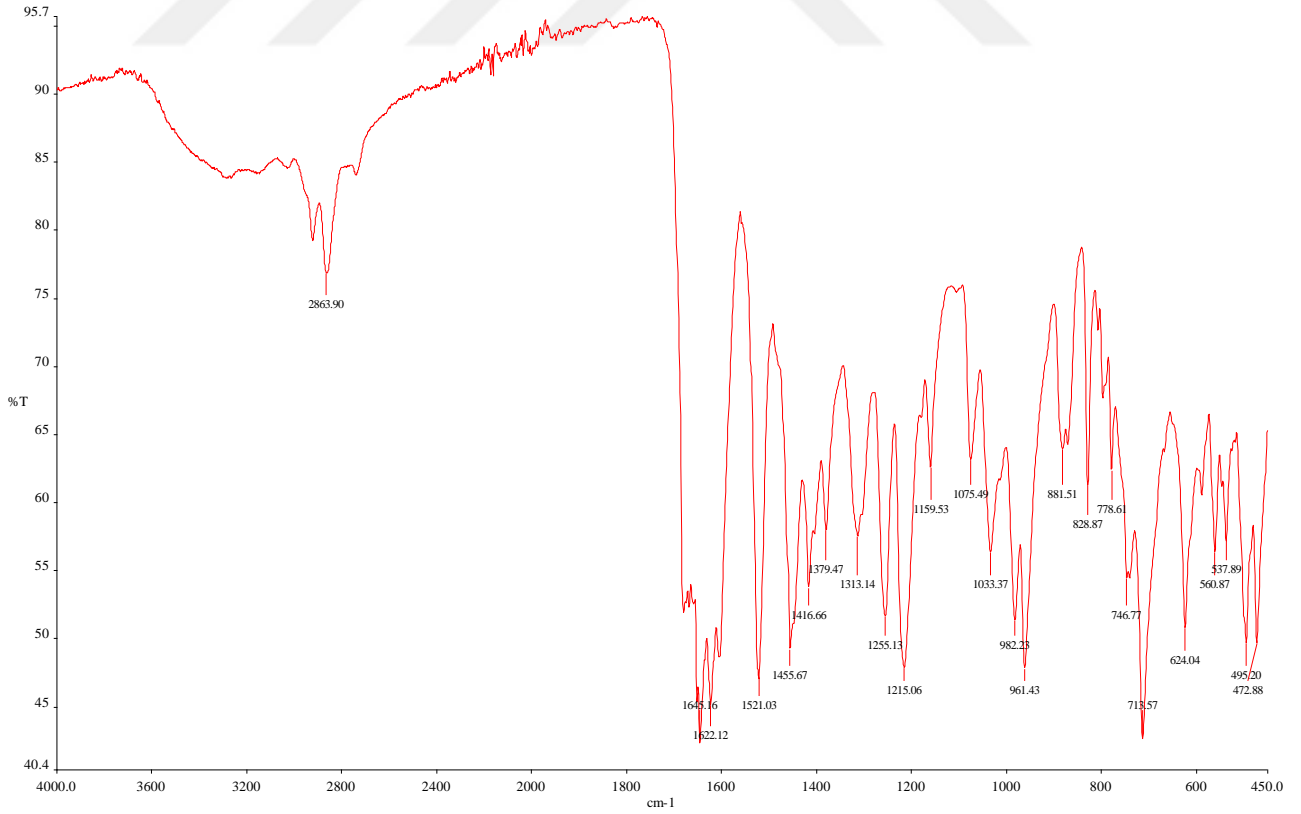
Açık kahve renkli kristaller; en. $130^\circ C$; verim % 26 FTIR (KBr, cm^{-1}): 3420 (OH gerilmesi), 2896 (aromatik, =C-H gerilimleri), 1691 ve 1684 (C=O gerilimi), 1602 (aromatik, C=C gerilimleri), 1495 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1379 (OH gerilmesi), 828 (aromatik halka, düzlem dışı C-H titreşimleri). 1H NMR ($CDCl_3$, TMS): 11.47 (karbonil-H) 7.83 (s, 2H, Ar-H), 1.20-1.23 (t, 3H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, TMS): δ 192.51 (karbonil-C), 122.91-139.04 (Ar-C), 20.83 ($-CH_3$).



Şekil.3.25. 4-Metil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait 1H -NMR Spektrumu



Şekil.3.26. 4-Metil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



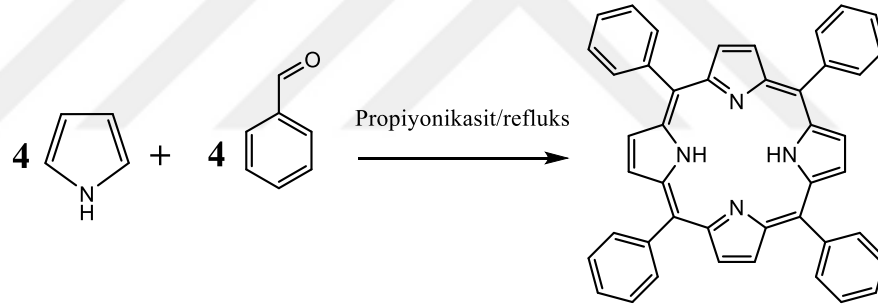
Şekil.3.27. 4-Metil-2,6-diformil fenol bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

3.2.2 Amino Porfirin Türevlerinin Sentezi

4-Amino porfirin bileşimini sentezleyebilmek için aşağıda belirtilen ara basamaklardan yararlanılmıştır.

3.2.2.1 5,10,15,20-Tetrafenil porfirin bileşiminin sentezi (TPP)

İki boyunlu bir balon içerisine 100 ml propiyonik asit alınarak kaynama noktasına kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Diğer bir balonda ise taze destillenmiş benzaldehit (9,51 g, 0.09 mol), taze destillenmiş pirol (6.03 g, 0.09 mol) iyice karışması sağlandıktan sonra basınç dengeli damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş propiyonik asit üzerine damlatıldı. Bu işlem 30 dk sürdü. Damlatma işlemi sona erene kadar sıcaklığın 120-125 °C arasında olması sağlandı. Elde edilen sıcak karışım süzgeç kâğıdın da süzüldü. Elde edilen süzüntü berraklaşincaya kadar önce sıcak su ile sonra da soğuk metanol ile yıkandı. Vakumlu etüvde 50 °C'de kurutuldu. Katı mor renkli TPP elde edildi (Şekil 3.28).

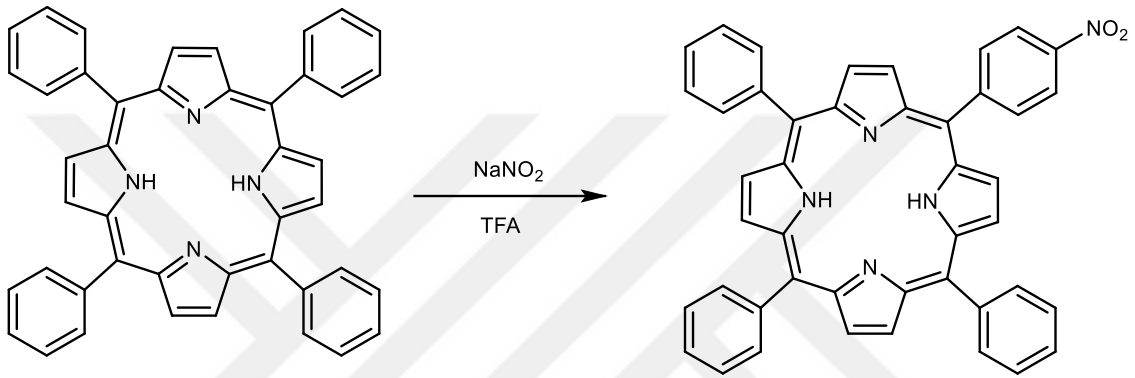


Şekil 3.28. 5,10,15,20-Tetrafenil porfirin bileşiminin sentezi

Verim: (2.61 g, 19%). Erime noktası: > 200 °C. ¹H NMR : (CDCl₃): δ_H 8.85 (s, 8H, pyr-CH), 8.29 (m, 8H, 4 x C₆H₅), 7.77 (m, 12H, 4 x C₆H₅), -2.71 (s, 2H, pirol internal NH). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3311 (NH), 3021 (aril C-H), 1594 (CH=N)_{porfirin}, 1553 (C-C)_{aril}, 1347 (C=C). UV-Vis [Toluen, λ_{max}(nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹): 416 nm (4.30 x 10⁵), 515 (1.30 x 10⁴), 550 (4.23 x 10⁴), 592 (1.71 x 10⁴), 648 (0.55 x 10⁴).

3.2.2.2 5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin bileşiminin sentezi (TPP-NO₂)

Bir balon içerisine 10 ml trifloroasetik asit konuldu. Asit çözeltisi üzerine 20 mg TPP (0.33 mmol) eklendikten sonra çözelti bir süre karıştırıldı. Karışım üzerine 40,5 mg NaNO₂ (0.59 mmol) eklendi, karışım 3 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 100 ml su içerisine döküldü ve diklormetan (6x25 ml) ile ekstrakte edildi. Organik kısım doymuş NaHCO₃ ve su ile birkaç defa yıkandıktan sonra MgSO₄ üzerinde kurutuldu. TPP-NO₂ bileşimini saflaştırmak için kolon kromatografisi uygulandı. Diklormetan uzaklaştırıldıktan sonra TPP-NO₂ elde edildi.

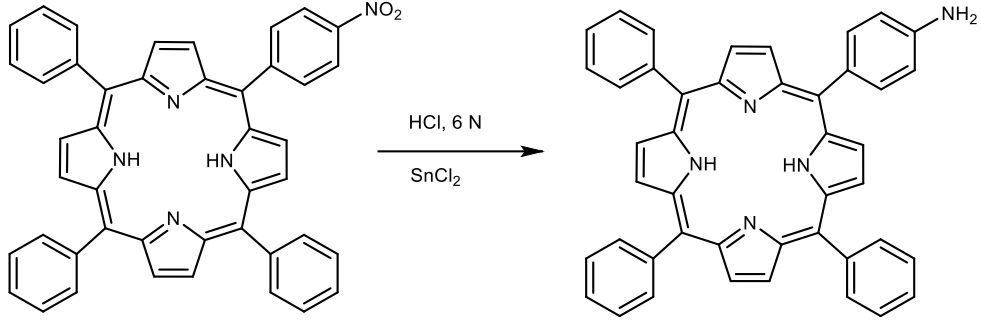


Şekil 3.29. 5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin bileşiminin sentezi

Verim: (0.14 g, 72%). Erime noktası: > 200 °C. ¹H-NMR: δ_H (CDCl₃)/ppm: 8.87 (m, 6H, pyr-CH), 8.77 (d, 2H, pir-CH), 8.69 (m, 2H, C₆H₄), 8.40 (m, 2H, C₆H₄), 8.24 (m, 6H, 3 x C₆H₅), 7.75 (m, 9H, 3 x C₆H₅), -2.72 (s, 2H, pirol internal NH). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3315 (NH), 2988 (C-H), 1594 (CH=N)_{porfirin}, 1557 (C-C)_{aril}, 1515, 1344 (NO₂), 1344 (C=C). UV-Vis [Toluen, λ_{max}(nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹): 418 (4.10 x 10⁵), 514 (3.11 x 10⁴), 549 (0.95 x 10⁴), 589 (0.88 x 10⁴), 646 (0.75 x 10⁴).

3.2.2.3 [5-(4-Aminofenil)]-10,15,20-trifenil porfirin bileşiminin sentezi (TPP-NH₂) (B)

5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin bileşiği (0.26 g, 0.39 mmol) balon içerisinde ve azot atmosferi altında 10 ml derişik HCl içerisinde çözüldü. Magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde karıştırılan çözeltiliye 0.28 g (1,2 mmol) SnCl₂.2H₂O eklenerek çözeltili dört saat boyunca 65 °C'de ısıtıldı. Karışımın oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi ve 30 mL soğuk su içerisine aktarıldı. Çözeltinin pH'sı derişik amonyak ile 8'e ayarlandı. Sulu faz kloroform ile ekstrakte edildi ve MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Organik faz deriştirildikten sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

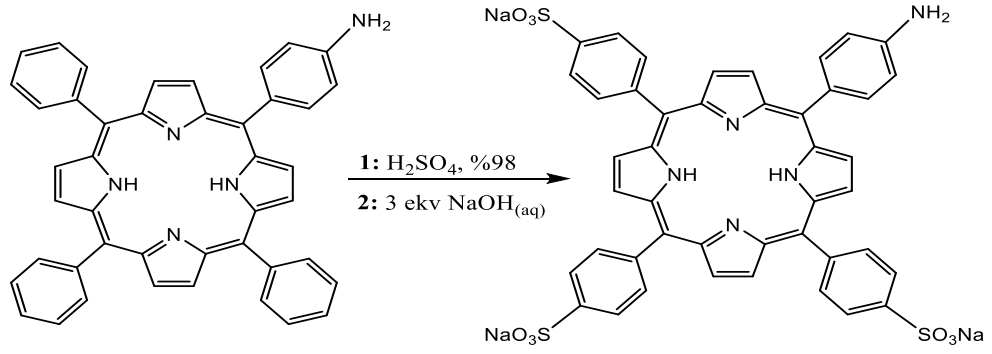


Şekil 3.30. [5-(4-Aminofenil)]-10,15-20-trifenil porfirin bileşiğinin sentezi

Verim: (0.22 g, 89%). $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ : 8.93 (d, 2H, β -pirol), 8.86 (d, 2H, β -pirol), 8.85 (s, 4H, β -pirol), 8.20 (m, 6H, *o*-trifenil), 8.01 (d, 2H, 4-aminofenil), 7.76 (m, 9H, *m*-/*p*-trifenil), 7.09 (d, 2H, 4-aminofenil), 4.04 (s, 2H, amino), -2.72 (s, 2H, pirol internal NH). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3318 (NH), 2973 (C-H), 1615 ($\text{CH}=\text{N}$)_{pirol}, 1506 (C-C)_{aril}, 1349 (C=C).

3.2.2.4 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(4-4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum (sülfoTPP-NH₂) (C) bileşiğinin sentezi

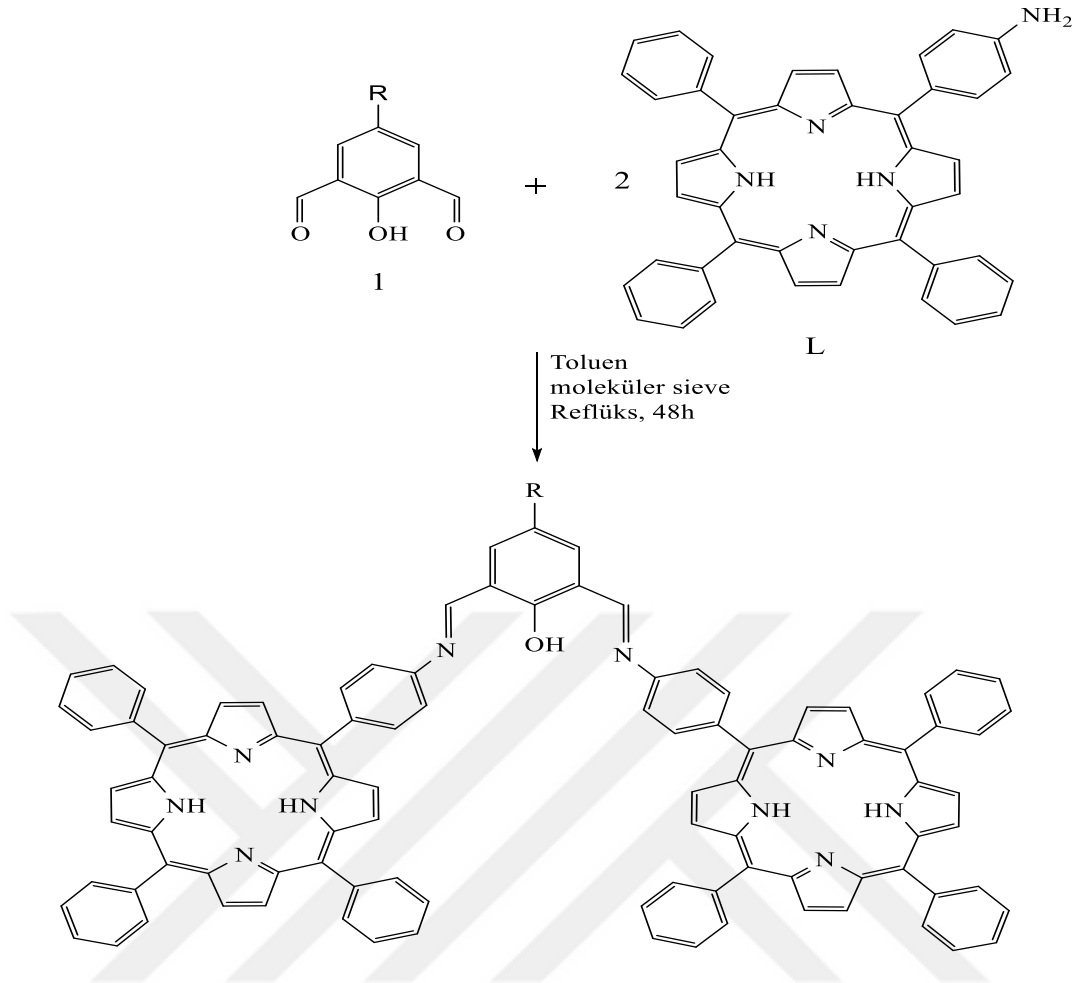
4 gr 5-(4-Aminofenil)-10,15,20-trifenil porfirin 600 ml'lik behere alınır, üzerine 40 ml %98 lik H_2SO_4 eklenip bagetle ezilerek çözüldü. Üzerine 100 ml %98 lik H_2SO_4 eklenip 4 saat sıcak su banyosunda ısıtılır. 44 saat oda sıcaklığında bekletilir. Önce vakumla filtre edilerek reaksiyona girmemiş amino grup porfirinden arındırılır. Süzüntü 3 hacmi kadar saf su ile seyreltilir. Adi süzgeç kâğıdı ile süzülür. Süzgeç kâğıdında kalan madde saf su, metanol ve asetonla yıkanır. Ürün 85°C etüvde kurutuldu. Ürün 3,87 gr (%85 verim) elde edildi. 3,87 gr 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil)porfirin 500 mL'lik balona alınarak üzerine 250 mL metanol eklendi. 3 ekv 'i kadar $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ eklenip 3 saat ısıtıldı. Adi süzgeç kâğıdıyla süzülür. Süzüntü evopare edildi. Ürün 4,275 gr (%99 verim) elde edildi. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_3$: 936 g/mol.



Şekil 3.31. 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(4-4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum (sülfoTPP-NH₂) (C) bileşiğinin sentezi

3.2.3 TPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandlarının sentezi

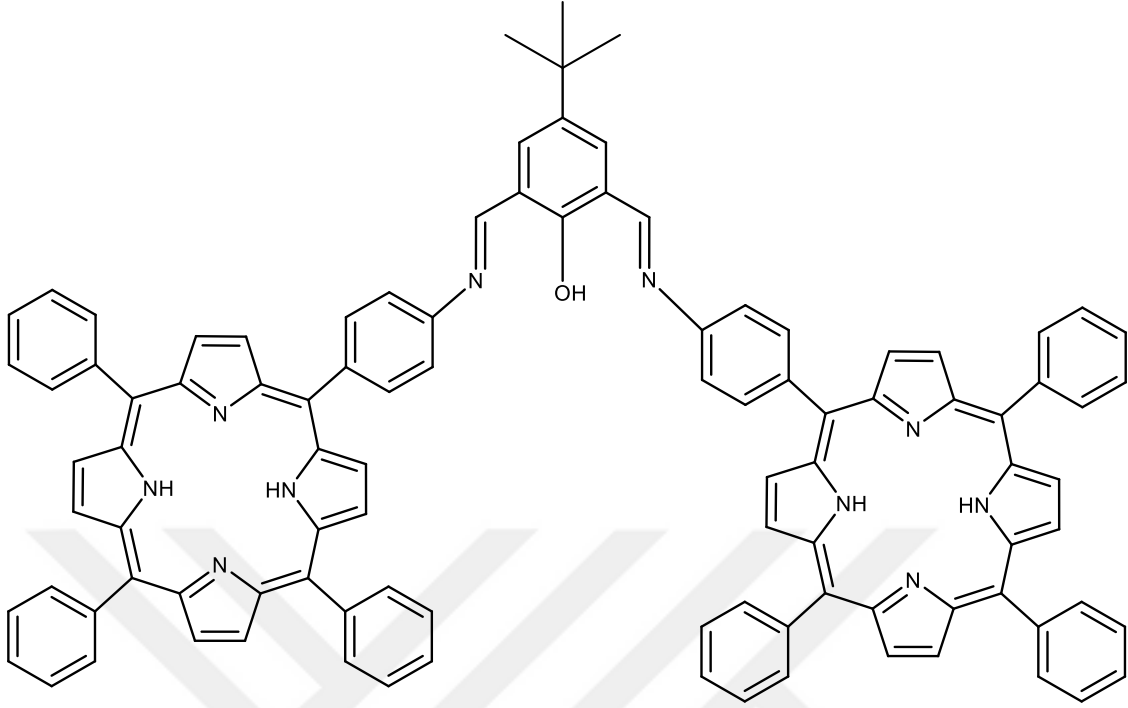
Simetrik porfirin Schiff baz ligandlarının sentezi için genel deneysel metot aşağıda verilmiştir. [5-(4-Aminofenil)-10,15-20-trifenil porfirin bileşiği (TTP-NH₂) (0.2 mmol, 1258 mg) tartıldı ve içerisinde 4 Å moleküler sieve bulunan 100 ml toluen çözeltisi içeren cam balona eklenerek magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde karıştırılarak çözüldü. Amino porfirin bileşiği ile kenetlenen dikarbonil bileşikler 4-R-2,6-diformilfenol karbonil bileşiği (R:0.1 mmol, 178 mg etil formil fenol; 164 mg metil-formil fenol; ve 206 mg *tert-bütül* formil fenol) tartılarak karıştırılan çözelti üzerine eklendi. Çözelti 48 saat boyunca reflüks edildi. Çözelti içerisindeki TTP-NH₂ sürekli olarak TLC ile kontrol edildi ve tepkimenin TPP-NH₂ gözlenmeyinceye kadar devam etmesi sağlandı. Tepkime sonlandırılarak çözelti içerisindeki toluen rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün diklormetan içerisinde çözüldü ve çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Çözücü uzaklaştırılınca mor renkli madde elde edildi.



R= *tert*-bütül-, etil-, metil-

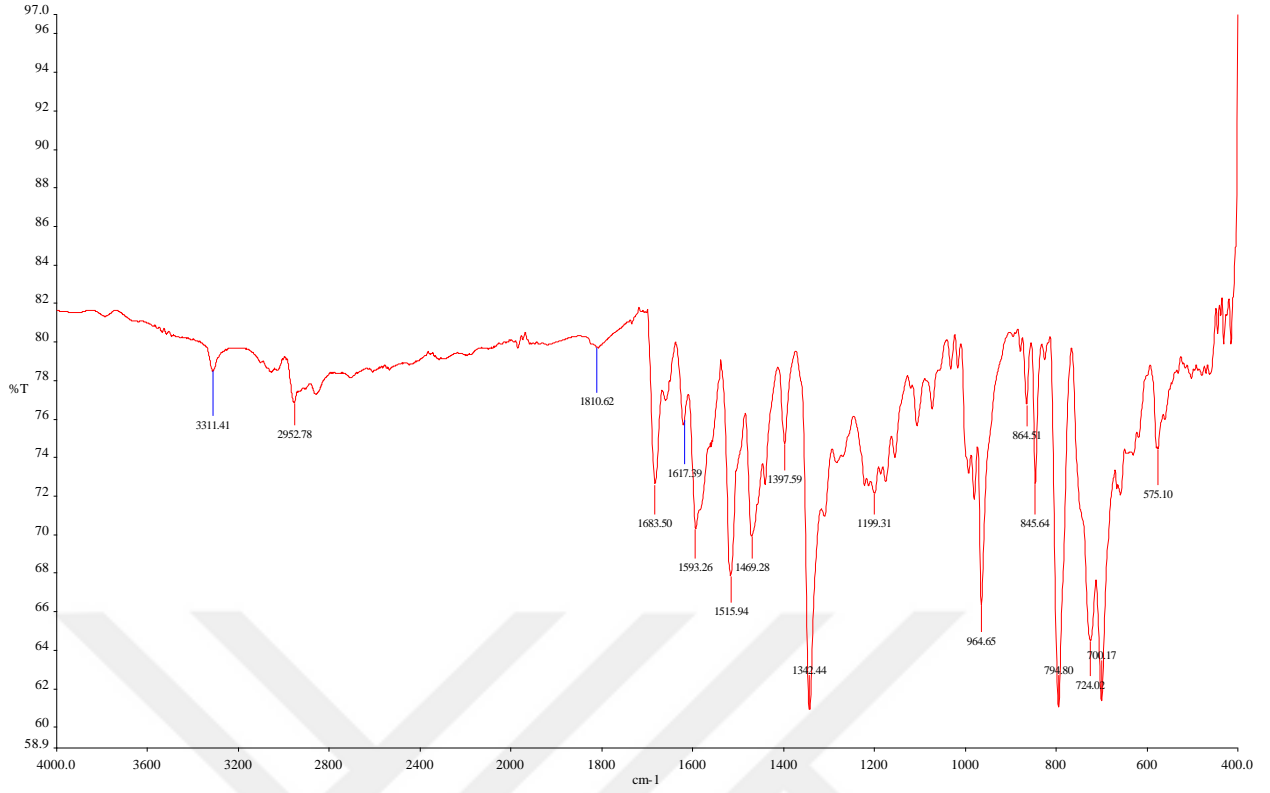
Şekil 3.32. Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.

3.2.3.1 4-Tert-bütil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (B¹) sentezi ve karakterizasyonu

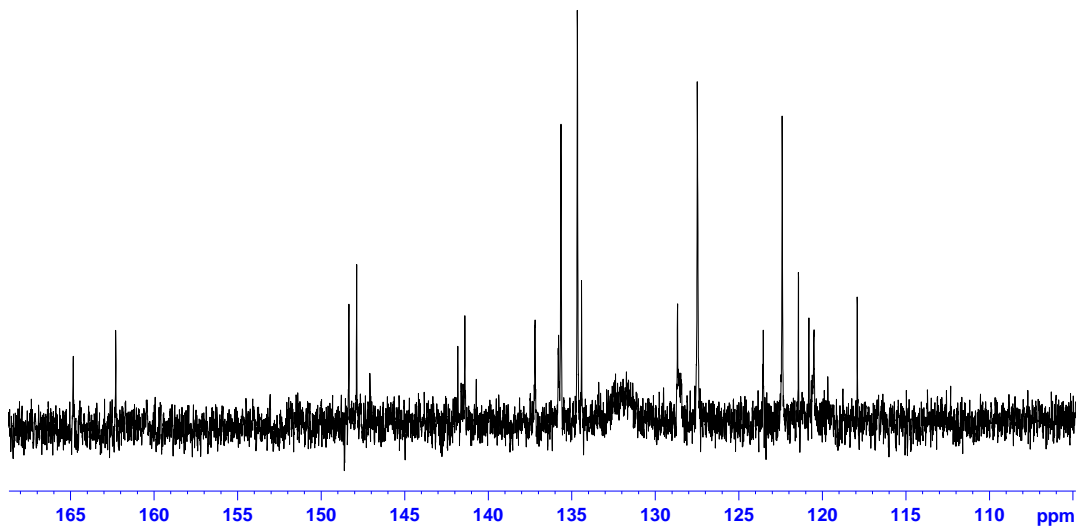
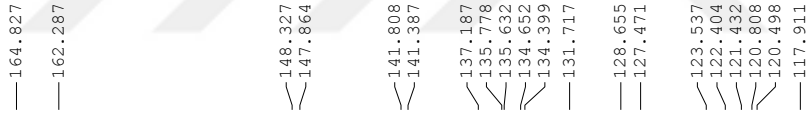


Şekil 3.33. B¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.

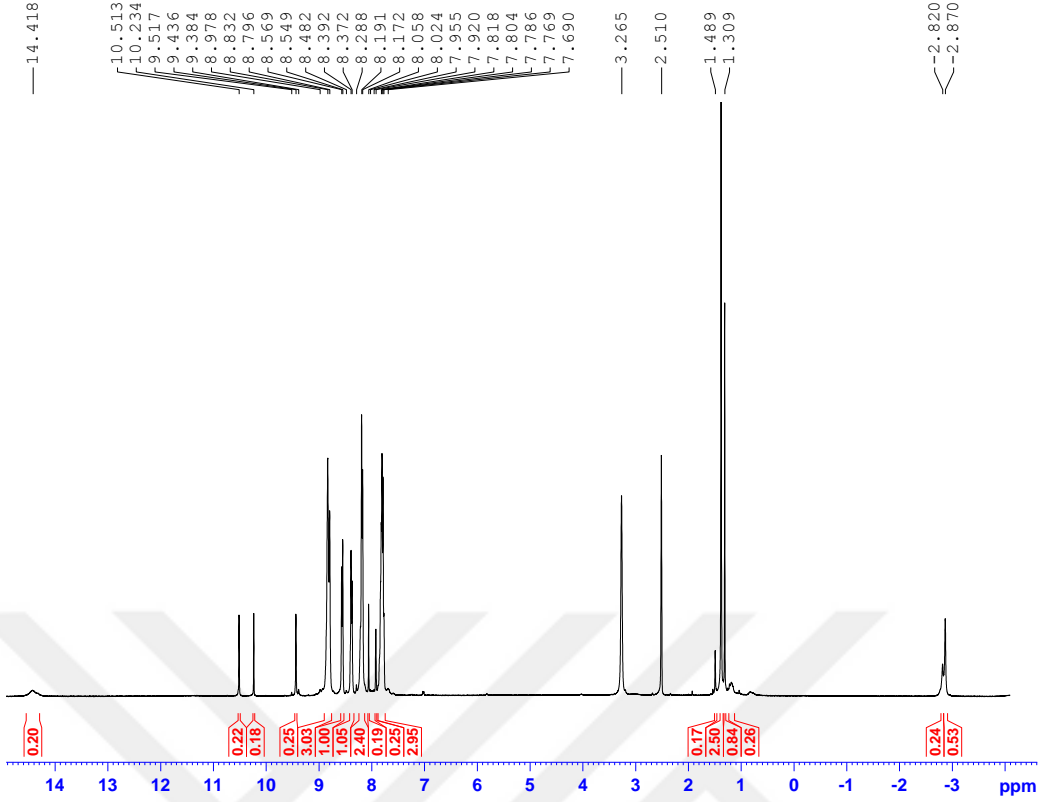
B¹: C₁₀₀H₇₂N₁₀O, verim: 77%, erime noktası: > 200 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 83.96 (84.01); H, 5.13 (5.08); N, 9.84 (9.80). ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14.41 (s, H, OH), 9.51 (d, 2H, β-pirol), 8.97 (s, 4H, β-pirol), 8.83 (d, 2H, β-pirol), 8.56 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.19 (m, 6H, *o*-trifenil-H), 8.05-7.78 (m, 9H+2H, (m-fenil-H) + (p-fenil-H) + aminofenil), 7.69 (s, 2H, diformil-H), -2.87 (s, 2H, pirol internal NH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 164.82, 162.28, 148.32, 147.86, 141.38, 137.18, 135.77, 131.71, 134.39, 127.47, 123.53, 121.36, 120.49, 117.91, 34.44, 31.24. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3311 (OH), 3090 (NH), 2952 (C-H)_{alifatik}, 1617 (CH=N), 1593 (C-C)_{aril}, 1515 (CH=N)_{pirol}, 1342 (C-O)_{fenolik}. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1429.70; bulunan: 1224.82 [C₈₈H₅₈N₈ + 3H]⁺, 1021.28 [C₇₃H₆₁N₆]⁺.



Şekil.3.34. B¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının FT-IR Spektrumu

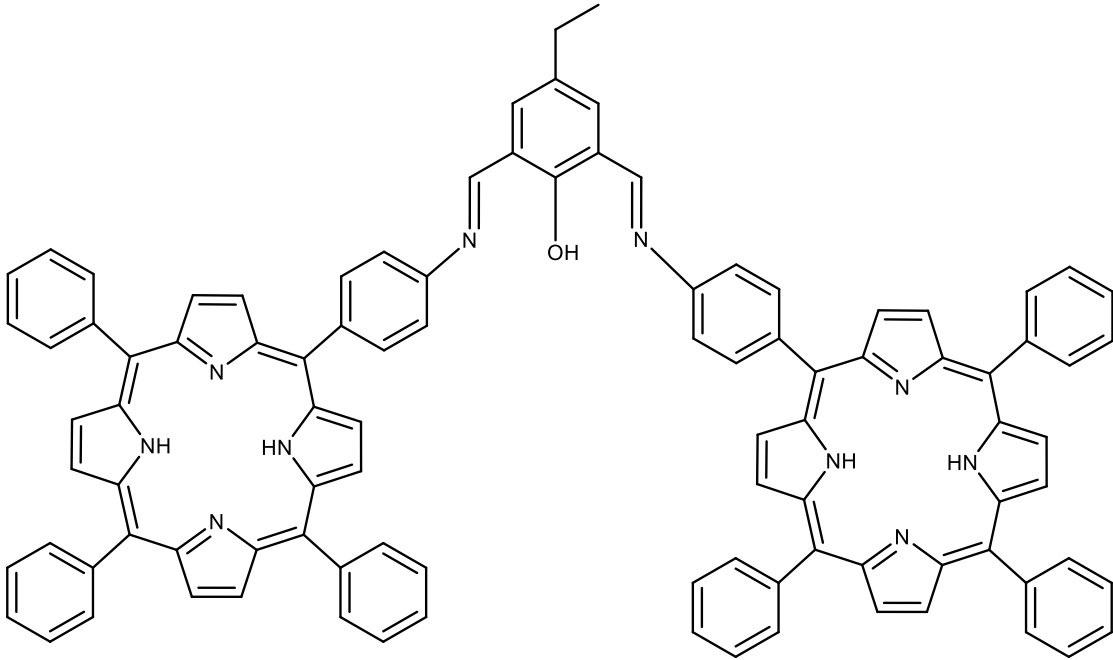


Şekil.3.35. B¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹³C-NMR Spektrumu



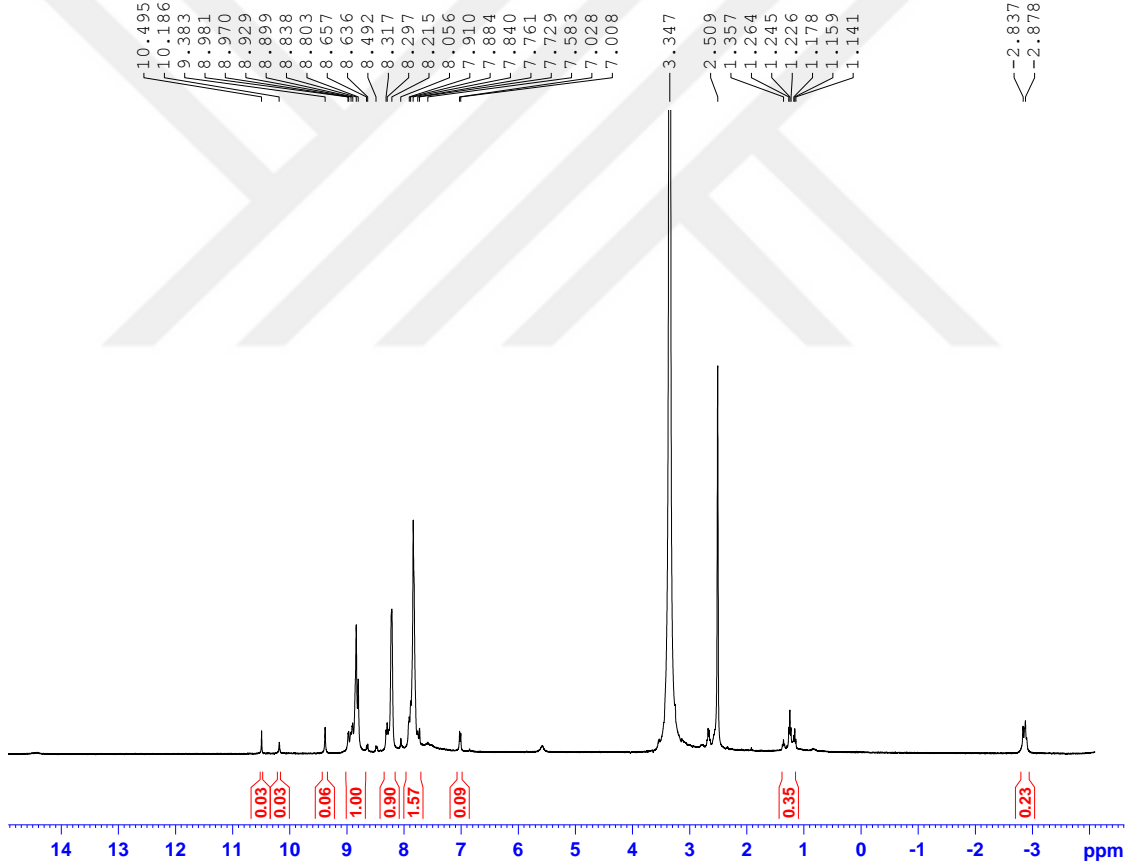
Şekil.3.36. B¹ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹H-NMR Spektrumu

3.2.3.2 4-Etil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (B²) sentez ve karakterizasyonu

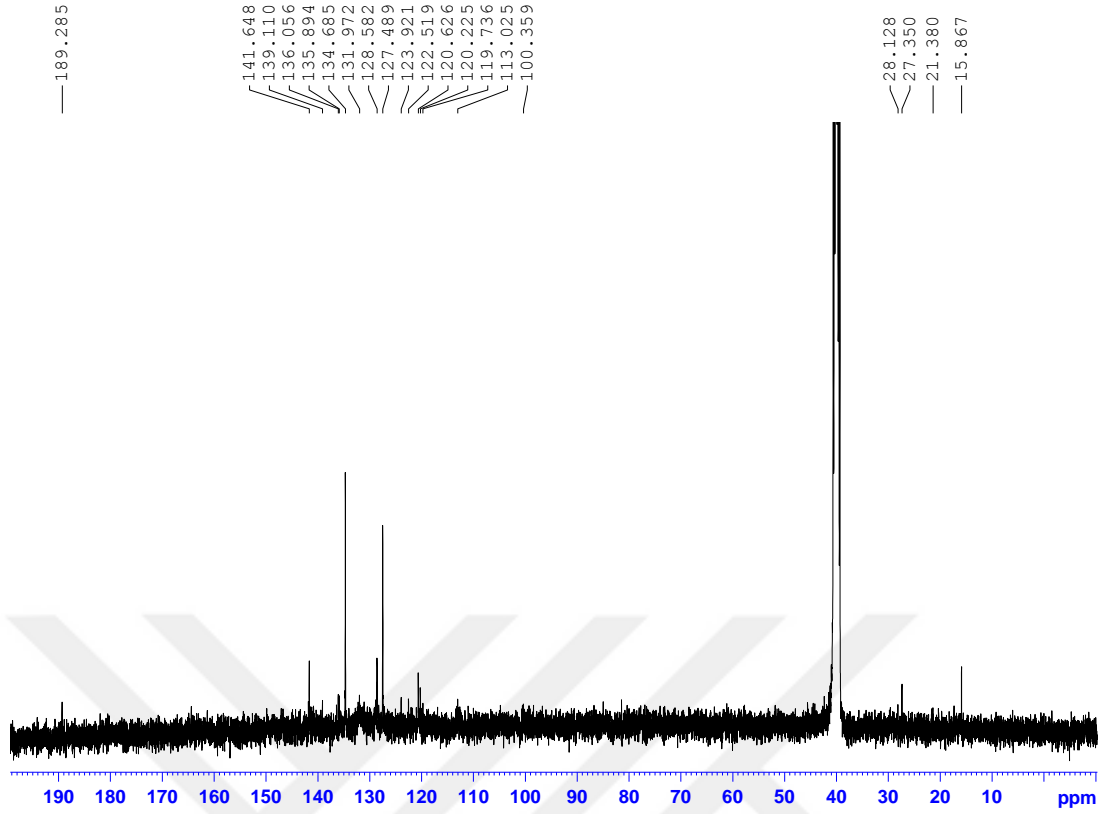


Şekil.3.37. B² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.

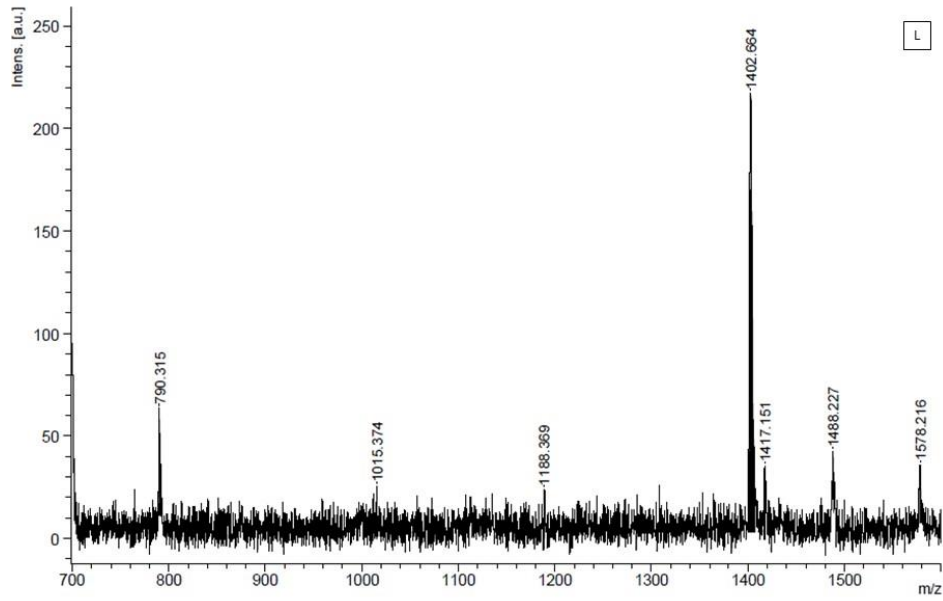
B²: (C₉₈H₆₈N₁₀O), verim: 68%, erime noktası: > 200 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 84.02 (83.98), H, 4.85 (4.89), 10.95 (9.99). ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.93 (d, 2H, β-pirol), 8.88 (s, 4H, β- pirol), 8.71 (d, 2H, β- pirol), 8.68 (s, H, CH=N (imin)), 8.45 (m, 6H, o-trifenil-H), 8.02-7.80 (m, 9H+2H, (m-fenil-H) + (p-fenil-H) + aminofenil), 7.65 (s, 2H, diformil-H), 2.61-2.59 (q, 2H, -CH₂-kısım (etil grubu)), 1.35-1.14 (t, 3H, CH₃- kısım (etil grubu)), -2.83 (s, 2H, pirol internal NH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 189.20, 141.64, 139.11, 136.05, 135.09, 134.60, 131.97, 128.58, 127.48, 123.92, 122.51, 120.62, 120.22, 119.73, 113.02, 100.35, 28.12, 27.35, 21.38, 15.86. FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3324 (OH), 3380 (OH), 2973 (CH)_{alph}, 1617 (CH=N), 1575 (C-C)_{aril}, 1492 (CH=N)_{pirol}, 1349 (C=C). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1401.65; bulunan: 1402 [C₉₈H₆₈N₁₀O]⁺.



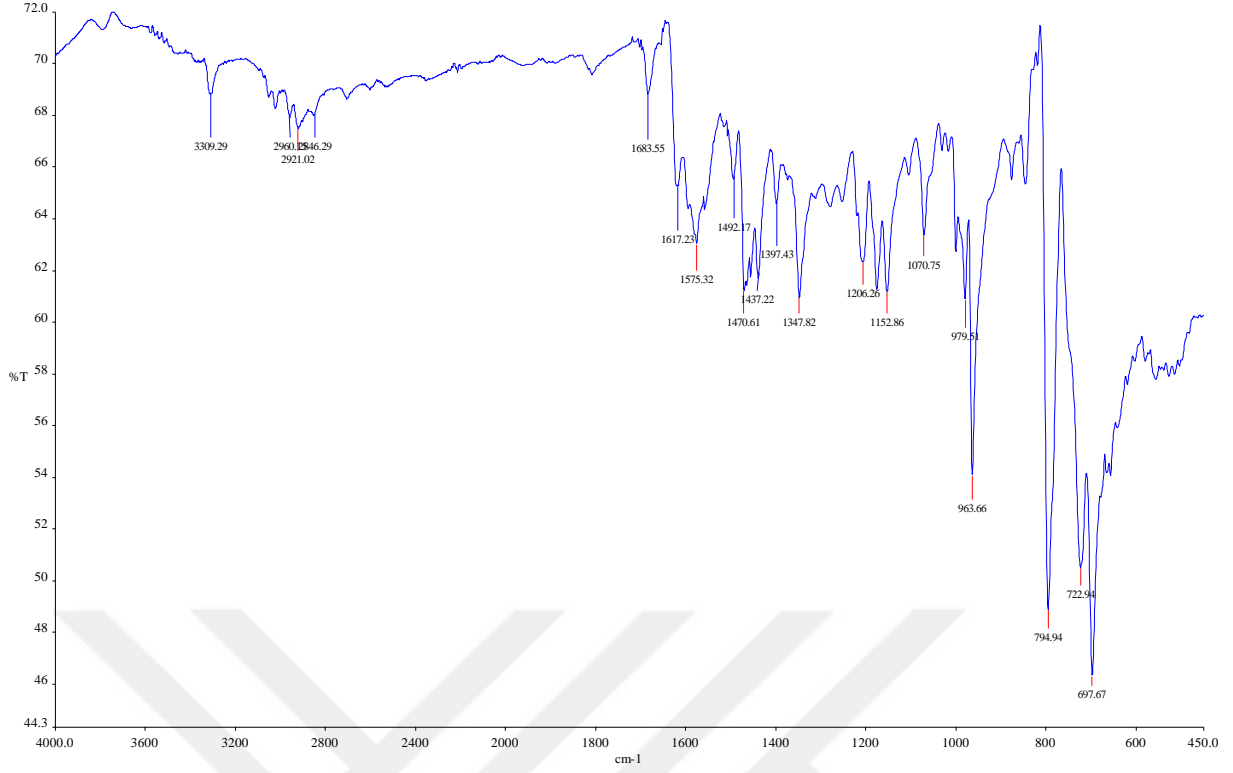
Şekil.3.38. B² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹H-NMR Spektrumu



Şekil.3.39. B² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹³C-NMR Spektrumu

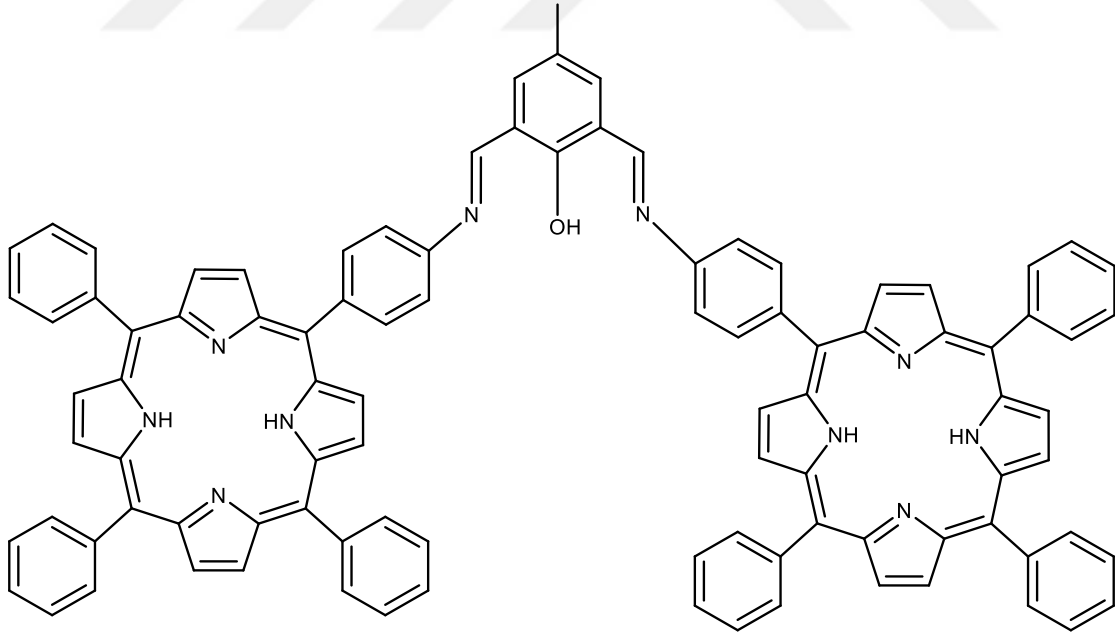


Şekil.3.40. B² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının MALDI-TOFF Spektrumu



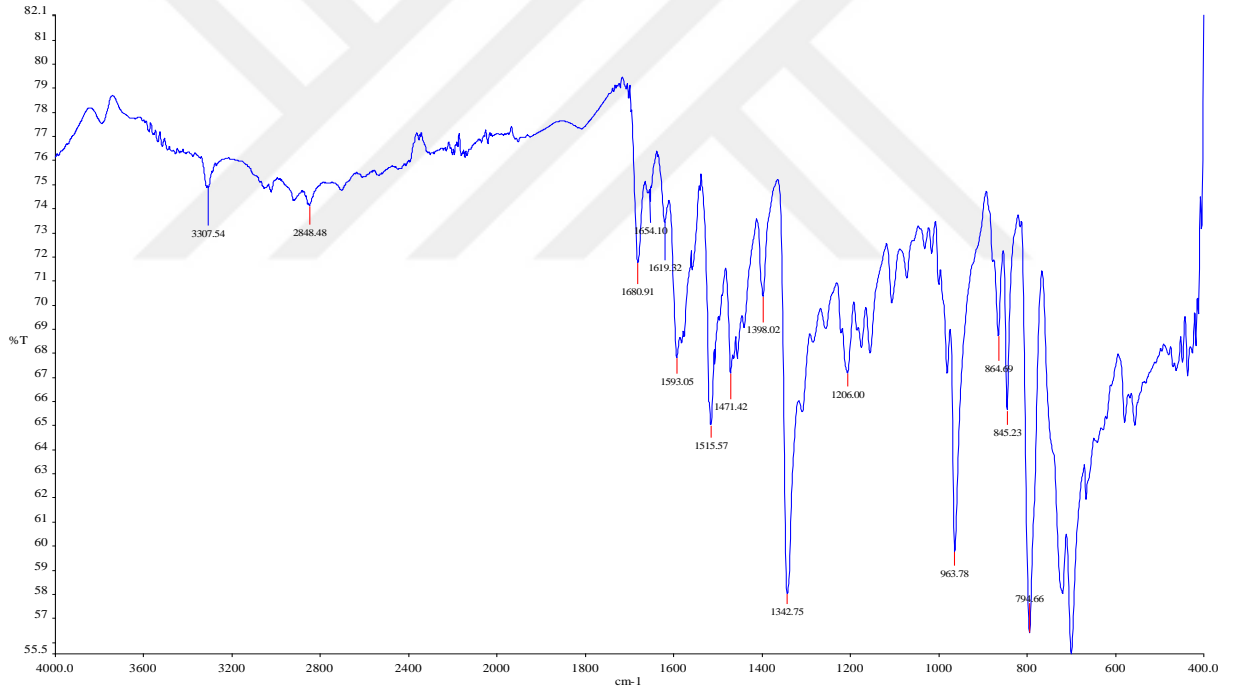
Şekil.3.41. B² Simetrik porfirin Schiff baz ligandının FT-IR Spektrumu

3.2.3.3 4-Metil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (B³) sentezi ve karakterizasyonu

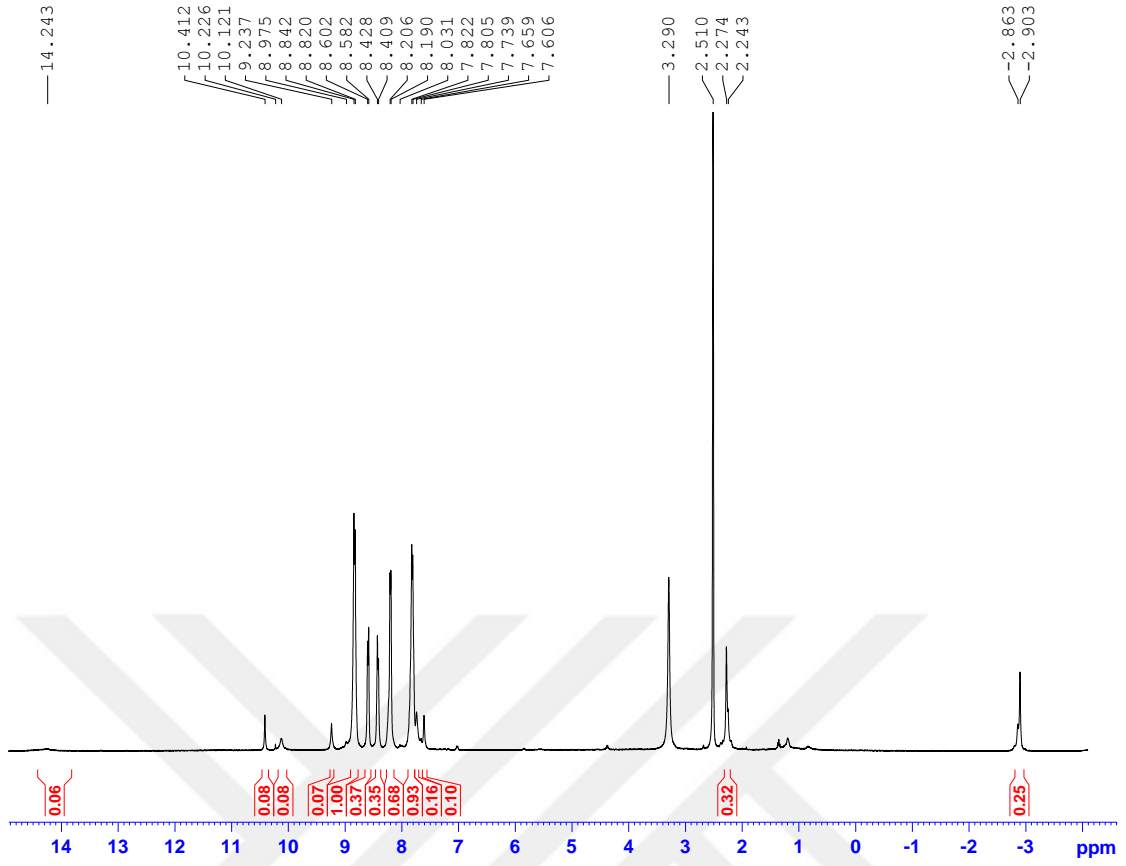


Şekil.3.42. B³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının teklif edilen yapısı.

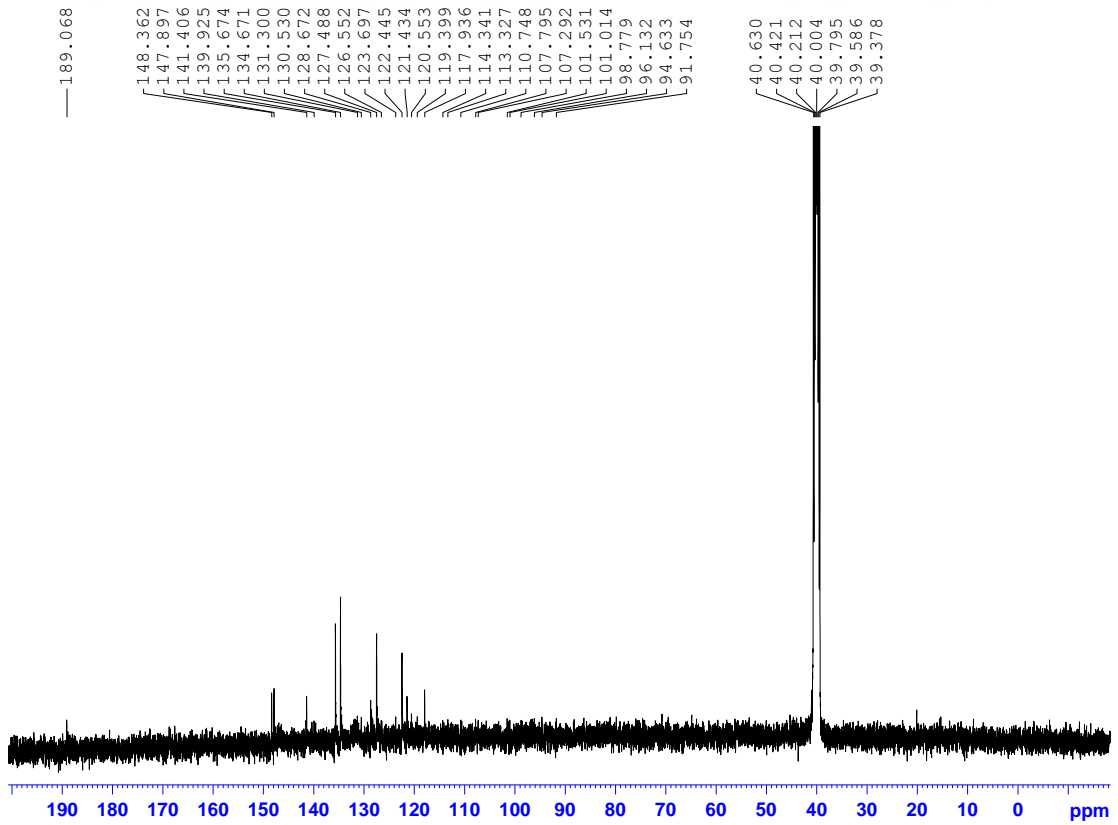
B³: C₉₇H₆₆N₁₀O, verim: 65%, erime noktası: > 200 °C. . Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 83.91 (83.96); H, 4.83 (4.79); N, 10.04 (10.09). ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 10.41 (s, H, OH), 9.23 (d, 2H, β-pirol), 8.97 (s, 4H, β-pirol), 8.84 (d, 2H, β-pirol), 8.58 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.20 (m, 6H, *o*-trifenil-H), 8.03-7.65 (m, 9H+2H, (m-fenil-H) + (p-fenil-H) + aminofenil), 7.60 (s, 2H, diformil-H), 2.24 (s, 3H, CH₃), -2.86 (s, 2H, pirol internal NH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 189.06, 148.36, 147.89, 141.40, 139.92, 135.67, 134.67, 131.30, 130.53, 128.67, 127.48, 126.55, 119.39, 117.93, 114.34, 113.32, 110.74, 107.79, 107.29, 101.53, 101.01, 98.77, 96.13, 94.63, 91.75, 40.63, 40.42, 40.21, 40.00, 39.79, 39.58, 38.38. FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3307 (OH), 3090 (NH), 2934 (C-H)_{alph}, 1654 (CH=N), 1593 (C-C)_{aril}, 1471 (CH=N)_{pirol}, 1342 (C-O)_{fenolik}. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1387.62; bulunan: 1098.57 [C₇₇H₄₉N₉O + H]⁺, 937.10 [C₆₆H₄₅N₆O + H]⁺.



Şekil.3.43. B³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının FT-IR Spektrumu



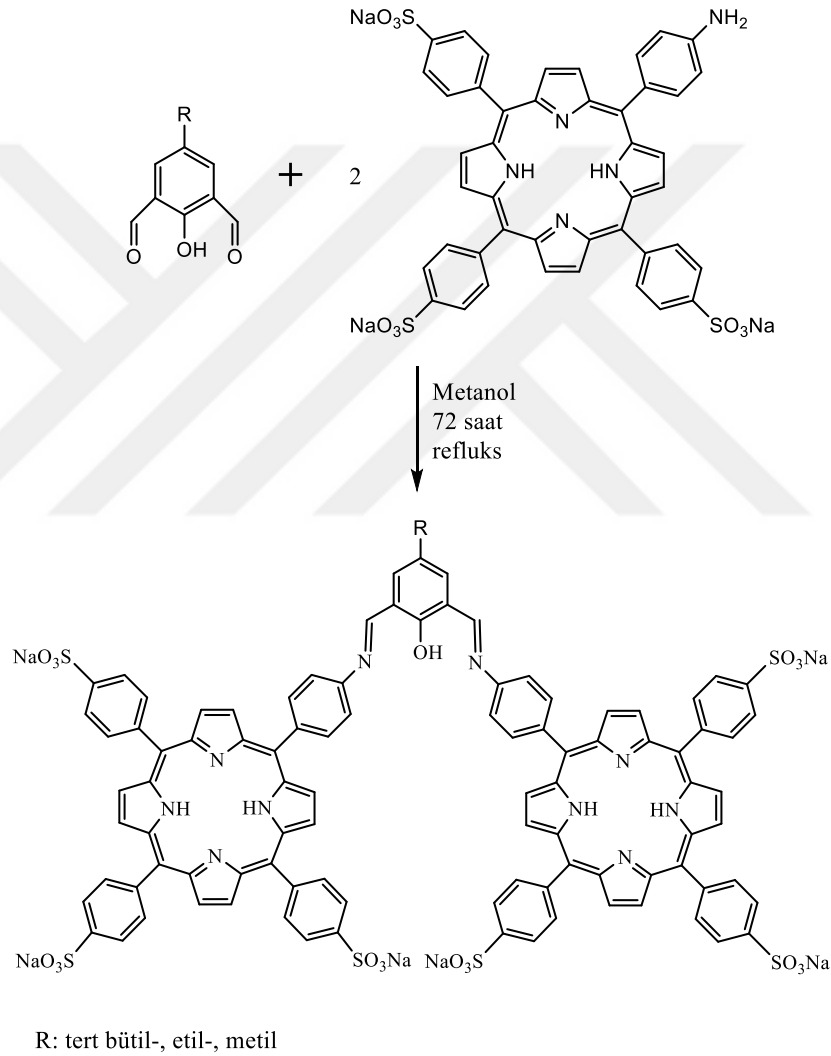
Şekil.3.44. B³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹H-NMR Spektrumu



Şekil.3.45. B³ Simetrik porfirin Schiff baz ligandının ¹³C-NMR Spektrumu

3.2.4 SülfotPP-NH₂ Esaslı Porfirin Schiff Baz Ligandlarının Sentezi ve Karakterizasyonu

5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum bileşiği ile çeşitli karbonil bileşiklerinin benzer metotla tepkimesinden suda çözünebilir özellikte porfirin esaslı Schiff baz ligandları sentezlenmiştir. Sentez metodu şu şekildedir: Stokiyometrik oranda 5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum bileşiği tartılıp geri soğutuculu balon içerisine konularak üzerine metanol çözücüsü eklendi ve oluşan çözelti magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde karıştırılarak çözüldü.



Şekil 3.46. SülfotPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandı teklif edilen yapısı

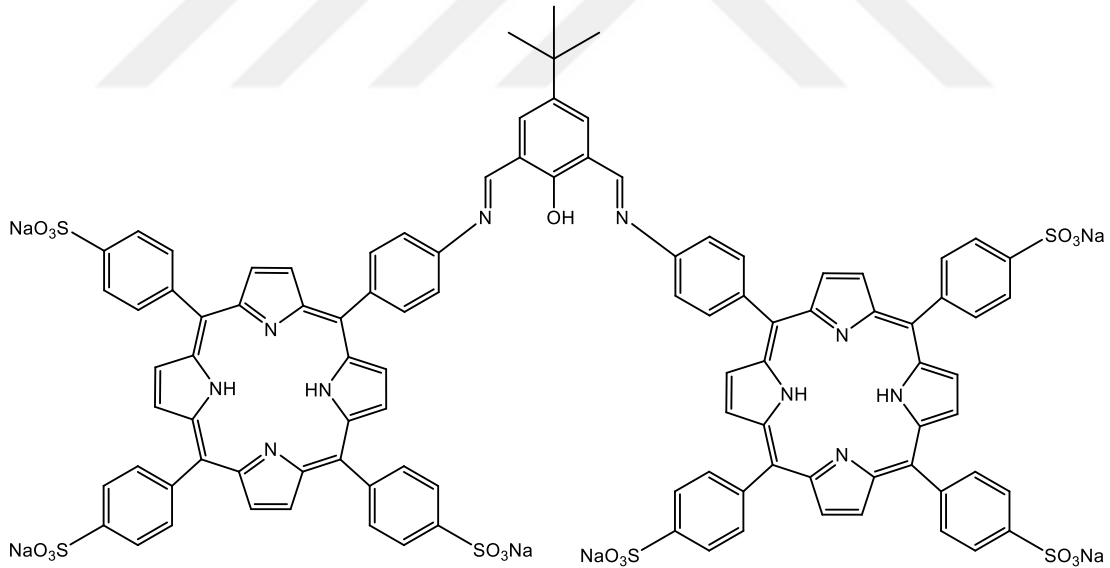
Çözeltinin pH'sının yaklaşık 10 olduğu pH metre ile belirlendi. Schiff bazı eldesinde kullanılacak karbonil bileşiği tartılıp metanolde çözüldükten sonra geri soğutuculu balon içerisinde ısıtılarak karıştırılan 5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(4-sülfonato fenil) porfirin trisodyum çözeltisi üzerine eklendi.

Karışım karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 1-2 saat boyunca refluks edildikten sonra çözelti içerisine moleküler sieve eklendi. Çözelti 24 saat boyunca refluks edildikten sonra tepkimenin ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi ve tepkime ilerleyişinin çok yavaş olduğu belirlendi. Tepkimeyi hızlandırmak için ortama 10-15 damla asetik asit çözeltisi damlatıldı.

Asetik asit katalizli tepkime 48 saat süreyle refluks edilmeye devam edilmiş ve tepkime ilerleyişi TLC ile kontrol edilerek reaksiyon buna göre sonlandırılmıştır. Tepkime sonlandırıldıktan sonra çözelti içerisindeki moleküler sieveden süzülerek ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki çözücü rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı, geriye kalan madde dietileter ile yıkandı ve vakumlu desikatörde kurutuldu.

3.2.4.1 Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-tert-bütil-2,6-diformil fenol (C¹) sentezi ve karakterizasyonu

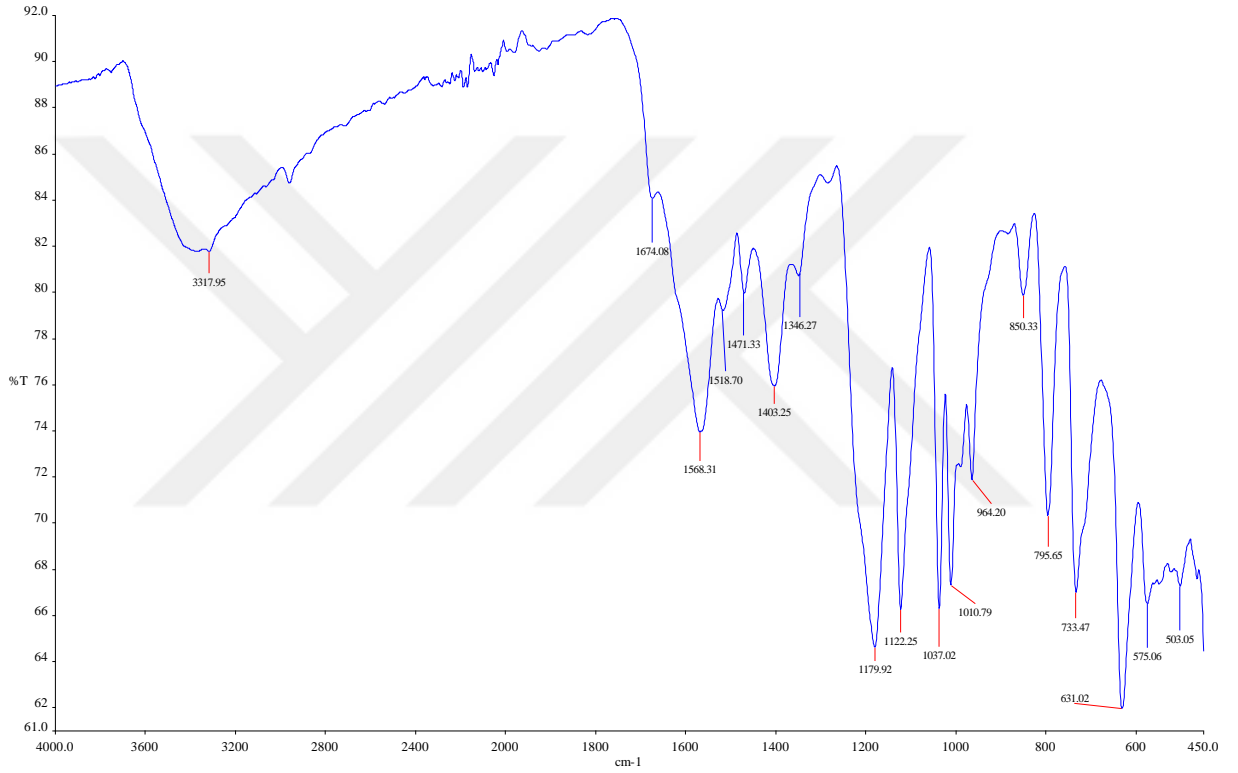
C¹ ligandının sentezi 5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin ve 4-tert-bütil-2,6-diformil fenol bileşiklerinin tepkimesinden Bkz: 3.2.4' de bahsedilen metoda göre sentezlenmiştir.



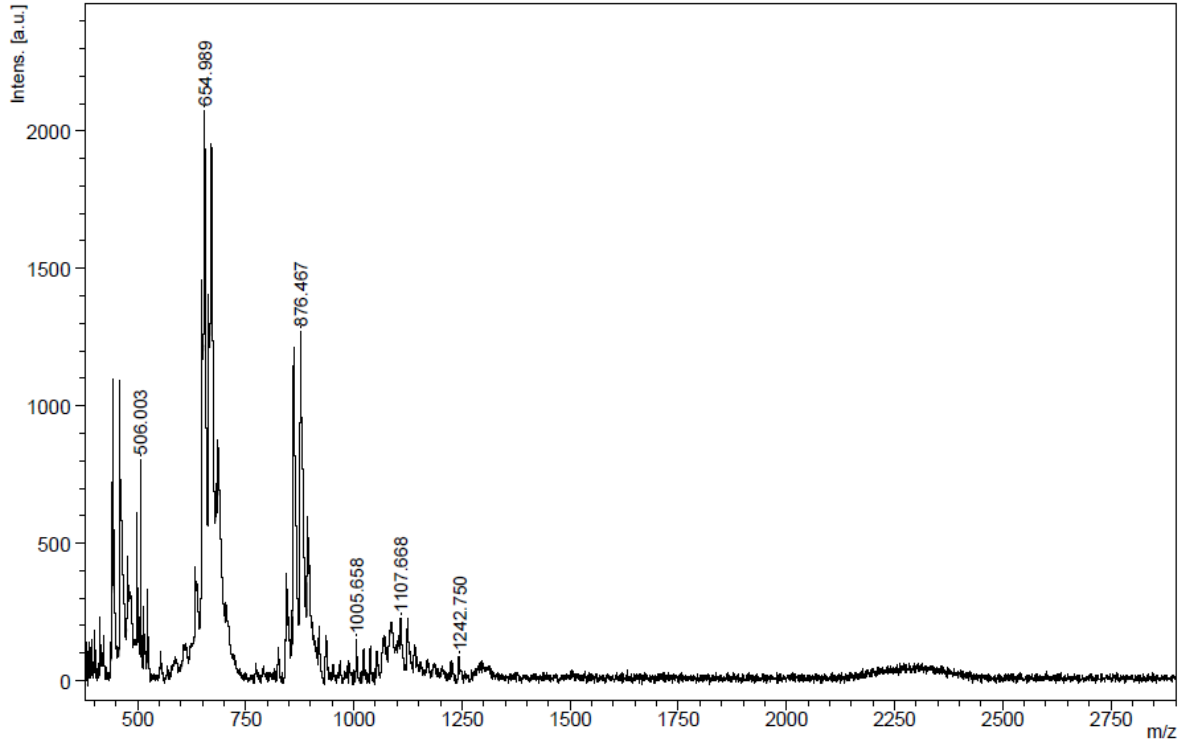
Şekil 3.47. C¹ ligandının teklif edilen yapısı.

C¹: [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆].8H₂O, verim: 75%, erime noktası: > 200 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 54.96 (54.89); H, 3.81 (3.75); N, 6.48 (6.40); S, 8.83 (8.78). ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 10.23 (s, H, OH), 9.78 (d, 2H, β-pirol), 9.15 (s, 4H, β- pirol), 8.95 (d, 2H, β- pirol), 8.70 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.25 (m, 6H, o-trifenil-H),

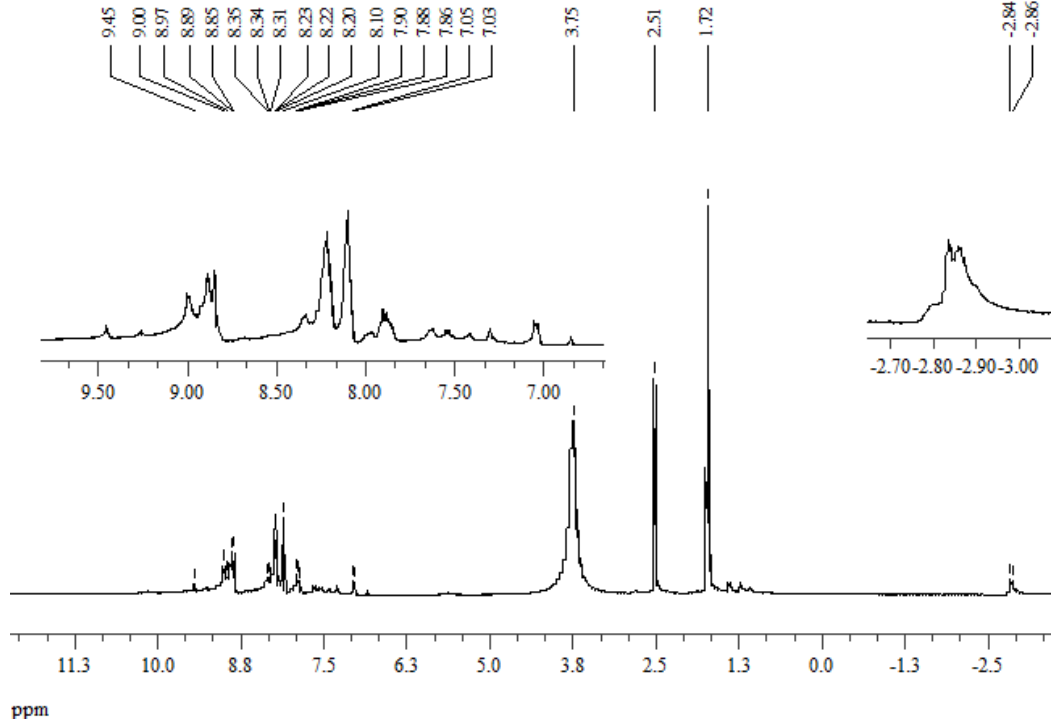
8.16-7.15 (m, 9H+2H, (m-fenil-H) + (p-fenil-H) + aminofenil), 7.69 (s, 2H, diformil-H), 3.65 (H₂O), 2.55 (H₂O-DMSO), 1.31 (s, 9H, t-butil), -2.81 (s, 4H, pirol internal NH). FTIR (KBr, ν , cm⁻¹): 3408 (OH), 3190 (NH), 2952 (C-H)_{alph}, 1615 (CH=N), 1554 (C-C)_{aril}, 1440 (CH=N)_{pirol}, 1320 (C-O)_{fenolik}, 1179, 1036, 631 (S=O). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2313.38, bulunan: 2314.66 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ + DHBA + 3K +H]⁺; hesaplanan: 1242.15; bulunan: 1242.75 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ - C₄₄H₂₅N₄Na₂O₅S₂]⁺; hesaplanan: 876.88, bulunan: 876.46 1021.28 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ - C₄₄H₂₂N₄Na₂O₈S₃]⁺; hesaplanan: 654.76, bulunan: 654.98 [C₄₅H₂₆N₄S]⁺.



Şekil 3.48. C¹ ligandının FT-IR Spektrumu



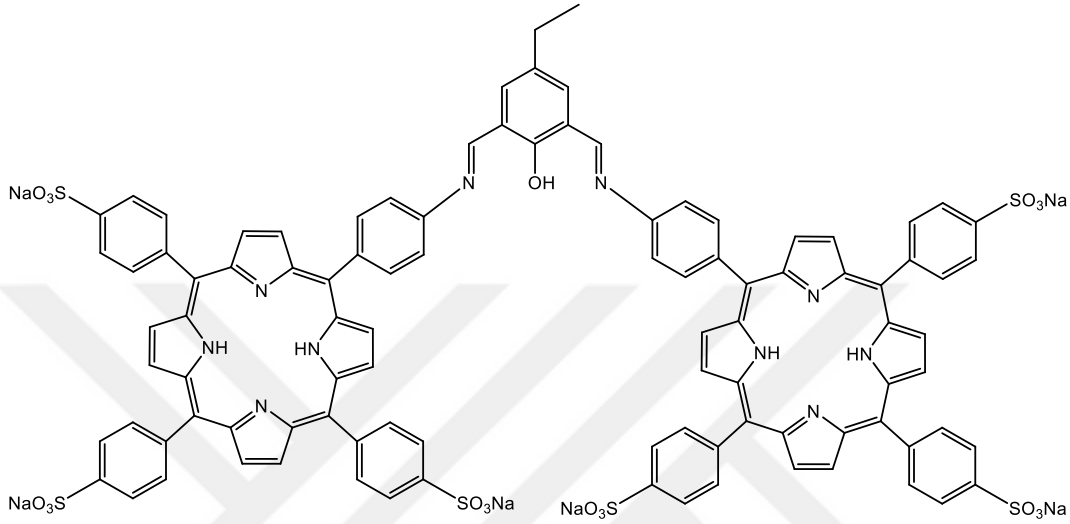
Şekil 3.49. C¹ ligandının MALDI-TOFF Spektrumu



Şekil 3.50. C¹ ligandına ait ¹H NMR spektrumu

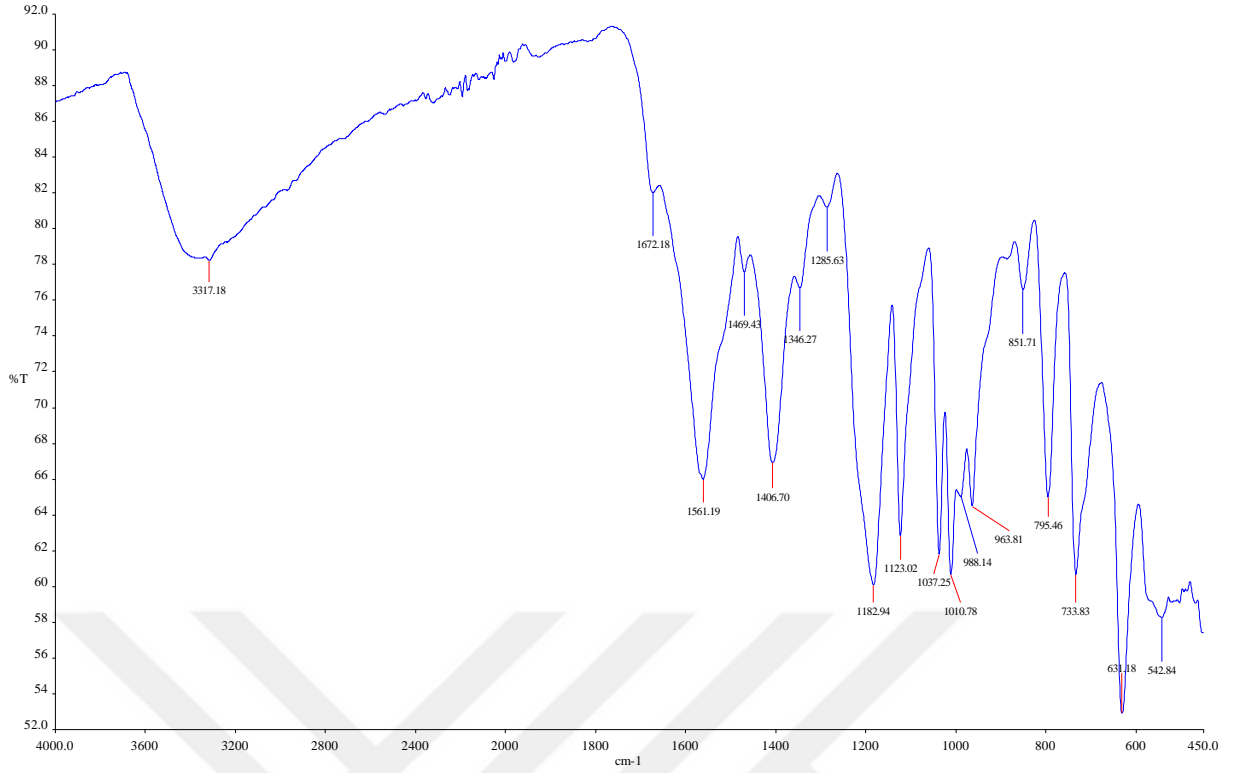
3.2.4.2 Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-etil-2,6-diformil fenol (C²) sentezi ve karakterizasyonu

C² ligandının sentezi 5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin ve 4-etil-2,6-diformil fenol bileşiklerinin tepkimesinden Bkz: 3.2.4' de bahsedilen metoda göre sentezlenmiştir.

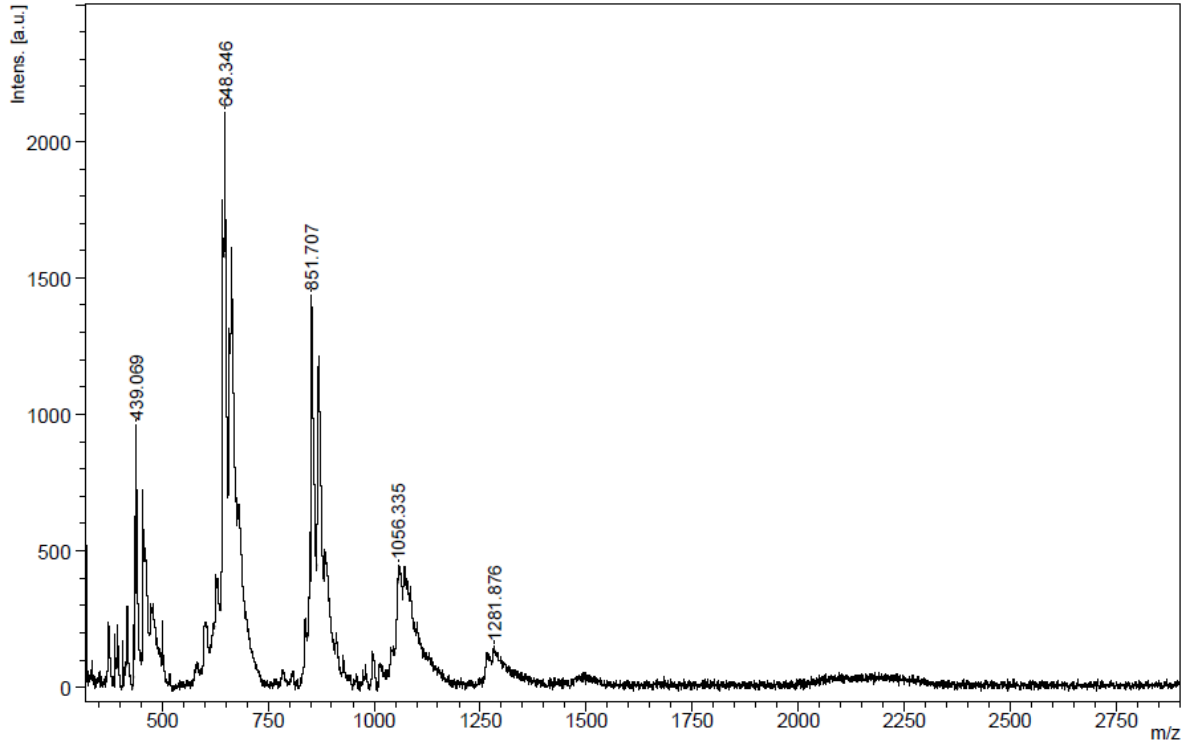


Şekil.3.51 C² ligandının teklif edilen yapısı.

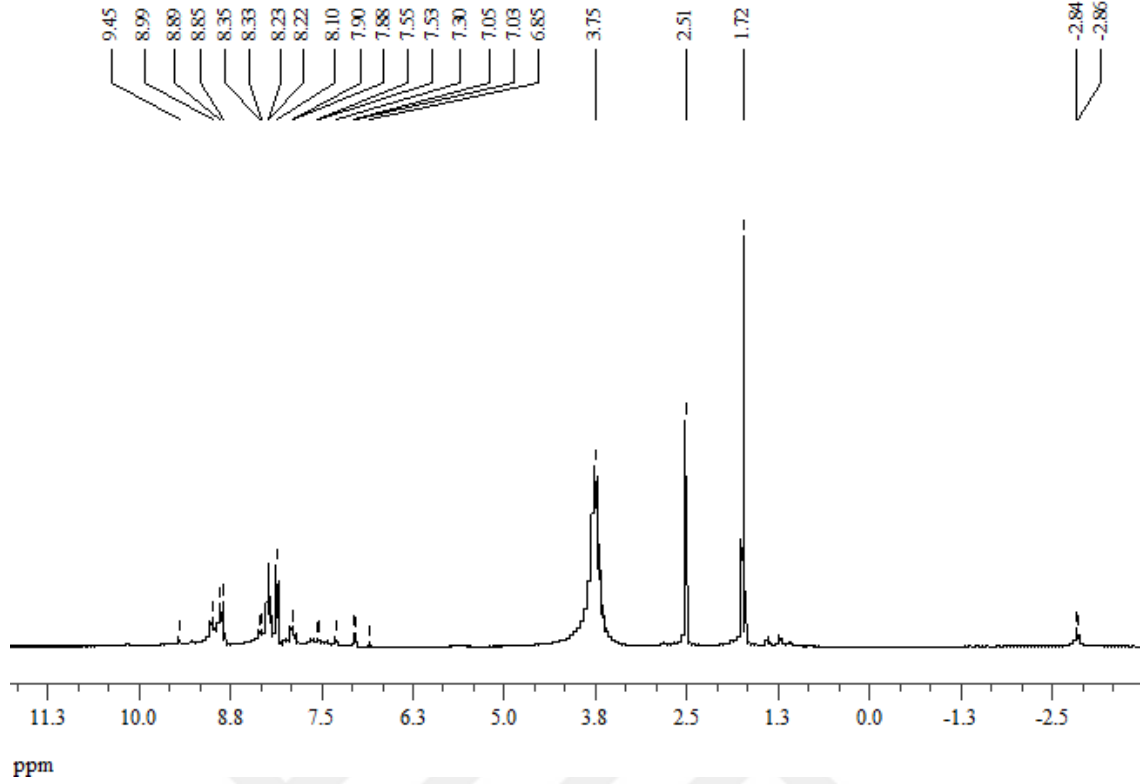
C²: [C₉₈H₆₂N₁₀Na₆O₁₉S₆].8H₂O, verim: 74%, erime noktası: > 200 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 54.49; H, 3.61; N, 6.48; S, 8.89; bulunan, C, 54.55; H, 3.68; N, 6.54; S, 8.95. ¹HNMR (CDCl₃) δ (ppm): 9.05 (d, 2H, β-pirol), 8.94 (s, 4H, β-pirol), 8.85 (d, 2H, β-pirol), 8.33 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.31 (m, 6H, o-trifenil-H), 8.22-7.84 (m, 9H+2H, (m-fenil-H) + (p-fenil-H) + aminofenil), 7.05 (s, 2H, diformyl-H), 3.62 (H₂O), 2.95 (q, 2H, -CH₂), 2.52 (H₂O-DMSO), 1.70 (t, 3H, CH₃-), -2.84 (s, 4H, pirol internal NH). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3444 (OH), 2973 (CH)alifatik, 1615 (CH=N), 1468 (CH=N)pirol, 1361 (C-O)_{fenolik}, 1176, 1123, 630 (S=O)_{sulfonil}. MALDI-TOF-MS, (m/z): hesaplanan: 2211.16, bulunan: 2211.78 [M + DHBA + K + 4H]⁺; hesaplanan: 1056.06, bulunan: 1056.33 [C₅₄H₃₇N₆Na₂O₉S₃]⁺; hesaplanan: 851.80, bulunan: 851.70 [C₄₄H₂₉N₄Na₂O₆S₃]⁺; hesaplanan: 648.70; bulunan: 648.34 [C₄₄H₂₆N₄OS]⁺.



Şekil.3.52. C² ligandının FT-IR Spektrumu



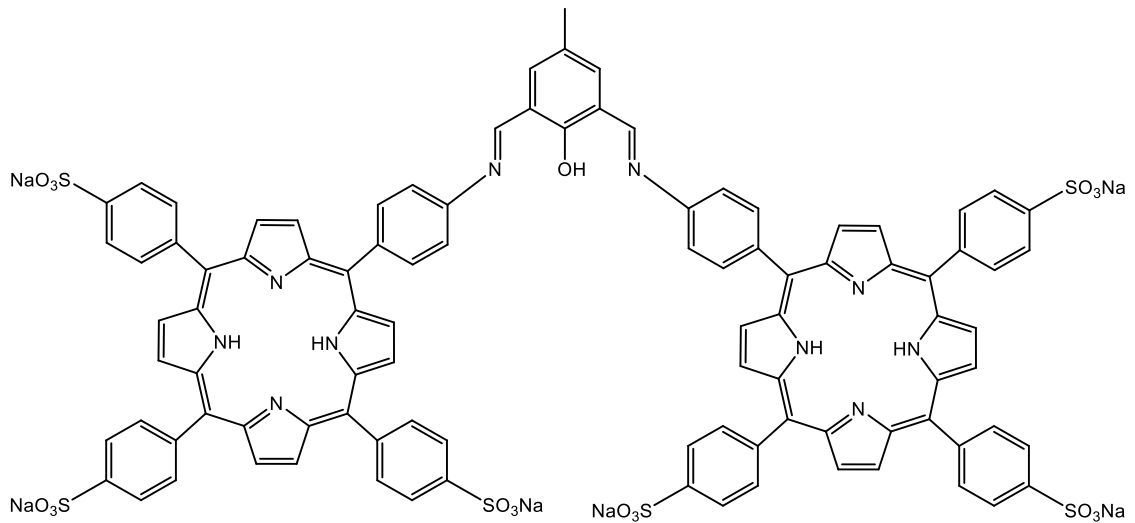
Şekil.3.53. C² ligandının MALDI-TOFF Spektrumu



Şekil 3.54. C² ligandına ait ¹H NMR spektrumu

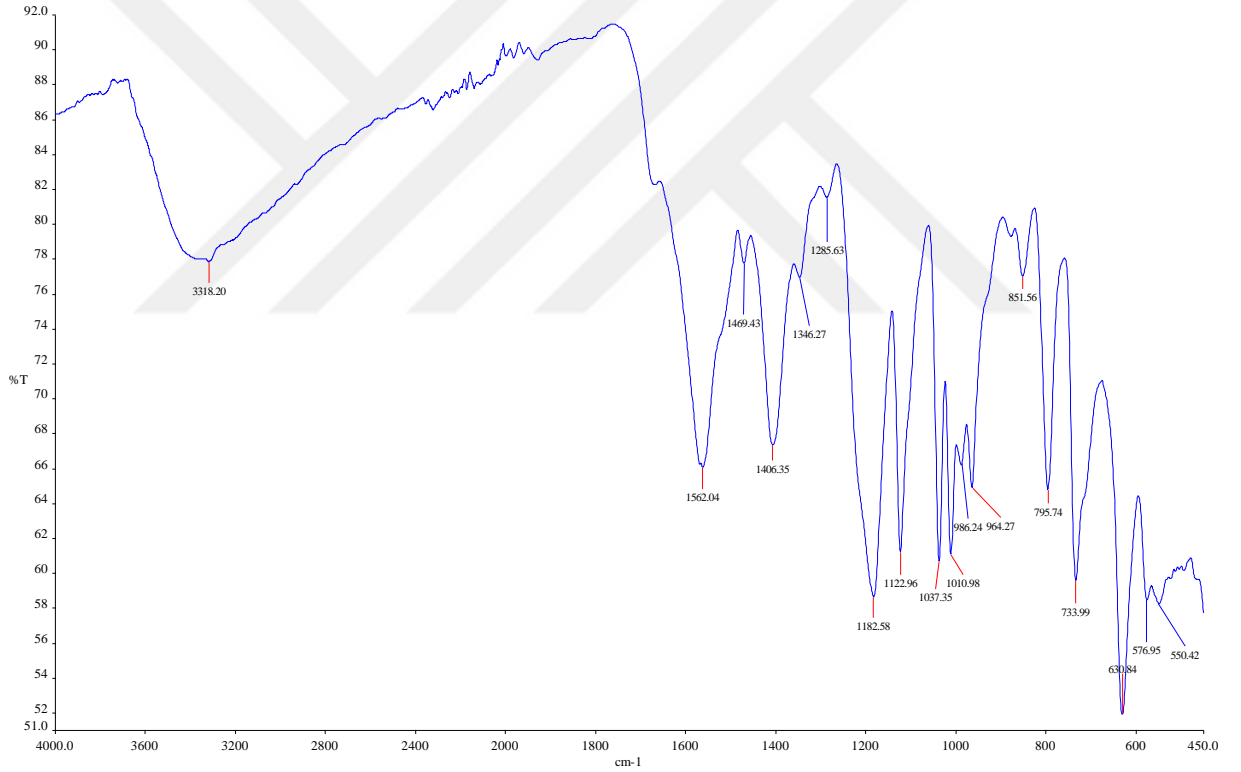
3.2.4.3 Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonatofenil)porfirinato]-4-metil-2,6-diformil fenol (C³) sentez ve karakterizasyonu

C³ ligandının sentezi 5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin ve 4-metil-2,6-diformil fenol bileşiklerinin tepkimesinden Bkz: 3.2.4' de bahsedilen metoda göre sentezlenmiştir.

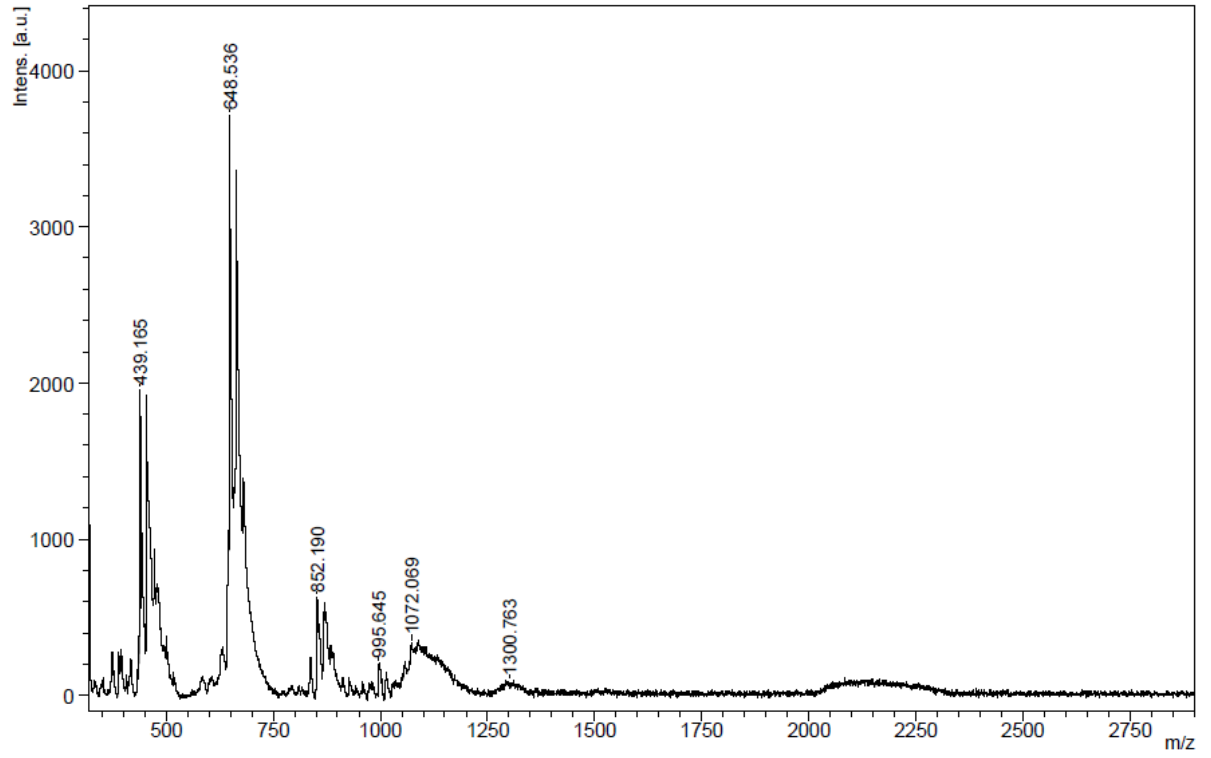


Şekil 3.55. C³ ligandının teklif edilen yapısı.

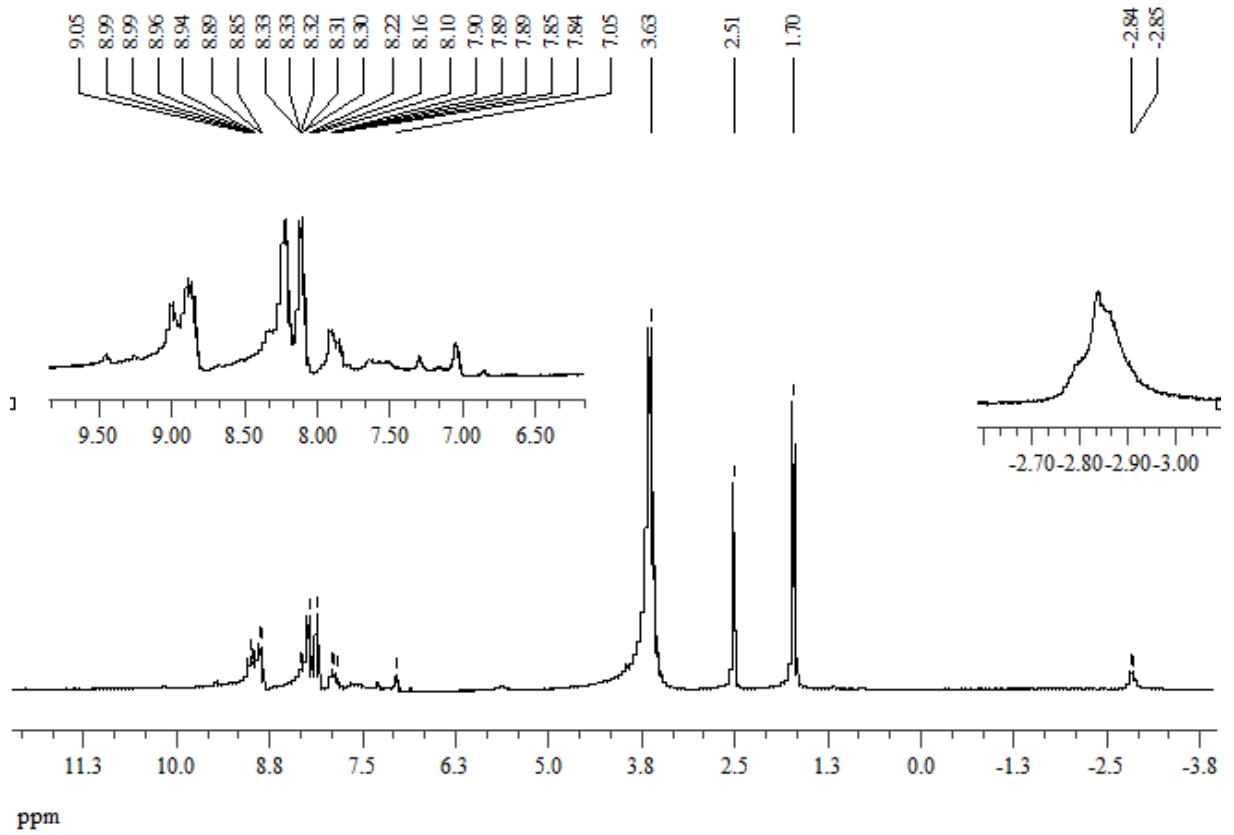
C^3 : $[C_{97}H_{60}N_{10}Na_6O_{19}S_6] \cdot 7H_2O$, verim: 77%, erime noktası: > 200 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 54.75; H, 3.48; N, 6.58; S, 9.03; bulunan, C, 54.81; H, 3.55; N, 6.64; S, 9.08. 1H -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 9.05 (d, 2H, β -pirol), 8.99 (s, 4H, β -pirol), 8.89 (d, 2H, β -pirol), 8.33 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.22 (m, 6H, *o*-trifenil-H), 8.16-7.05 (*m*, 9H+2H, (m-fenil-H) + (*p*-fenil-H) + aminofenil), 7.60 (s, 2H, diformil-H), 3.63 (H_2O), 2.51 (H_2O -DMSO), 1.70 (s, 3H, CH_3), -2.85 (s, 4H, pirol internal NH). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3399 (OH), 2965 (C-H)_{alph}, 1615 (CH=N), 1551 (C-C)_{aril}, 1470 (CH=N)_{pirol}, 1340 (C-O)_{fenol}, 1179, 1123, 631 (S=O)_{sülfonil}. MALDI-TOF-MS, (m/z): hesaplanan: 2164.17, bulunan: 2164.05 $[M + 3K + 2Na + H]^+$; hesaplanan: 1290.30, bulunan: 1291.95 $[C_{65}H_{43}N_6Na_2O_{13}S_4 + H]^+$; hesaplanan: 1088.03; bulunan: 1098.57 $[C_{53}H_{42}N_6Na_3O_{10}S_3]^+$, 937.10 $[C_{66}H_{45}N_6O + H]^+$; hesaplanan: 647.76, bulunan: 648.53 $[C_{43}H_{27}N_4OS]^+$.



Şekil 3.56. C^3 ligandının FT-IR Spektrumu



Şekil 3.57. C³ ligandının MALDI-TOFF Spektrumu

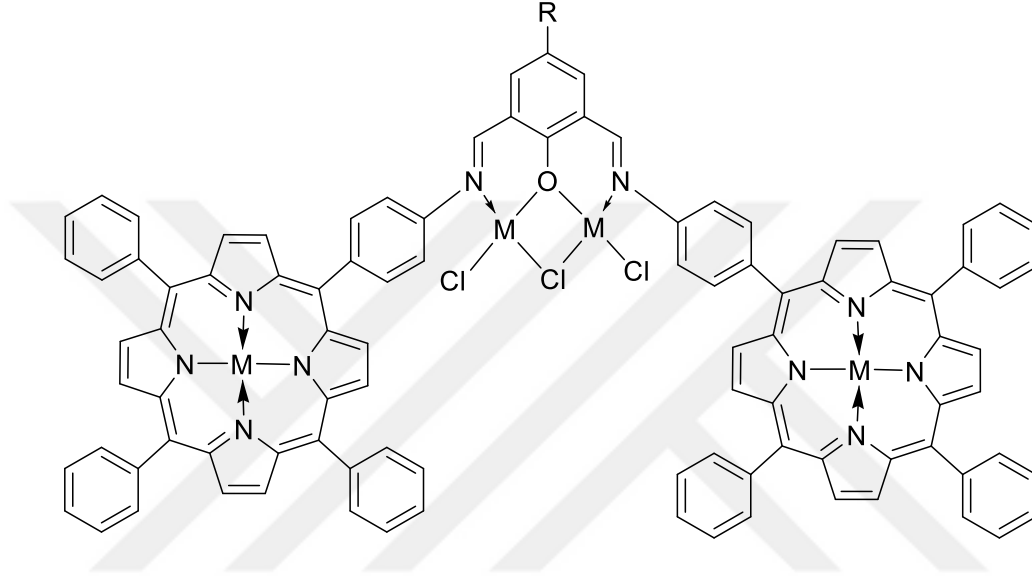


Şekil 3.58. C³ ligandının ¹H-NMR Spektrumu

3.2.5 Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

B ve C grubu ligandlarını oluşturan porfirin esaslı Schiff baz ligandları simetriktr. Porfirin Schiff baz ligandları (0.5 mmol) 20 mL diklormetan içerisinde çözüldü ve ligand içeren çözelti içerisinde metal tuzları 2 mmol, $ZnCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $K_2[Pt(Cl)_4]$, ve 1.5 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $Mn(AcO)_3$ eklenerek karışım bir gün boyunca refluks edildi. Reaksiyonun ilerleyişi belirli aralıklarla TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edilmiştir.

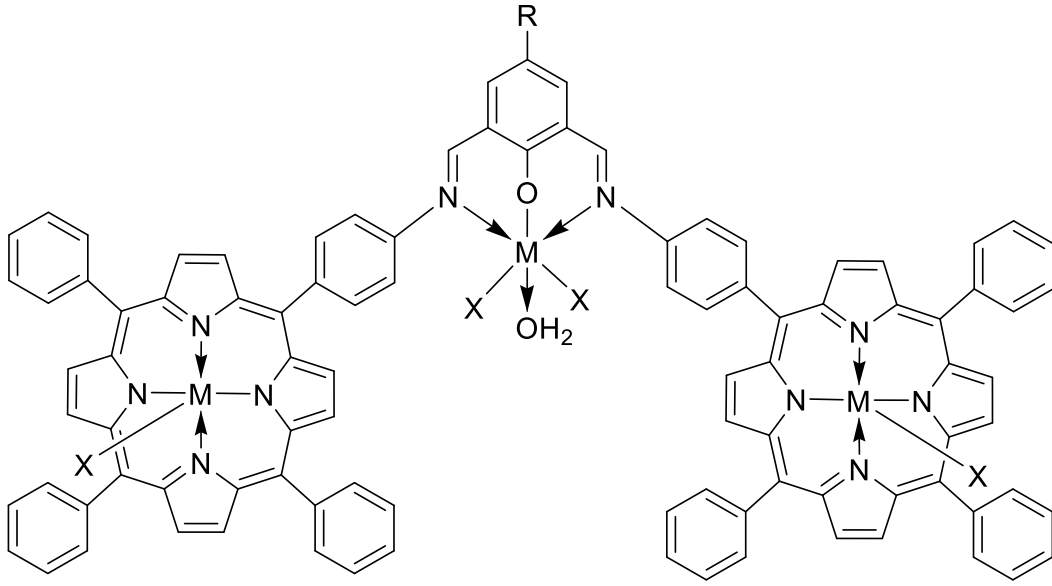
3.2.5.1 TPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff baz ligandları metal kompleksleri



M: Cu(II), Pt(II) ve Zn(II)

R: tert-bütül-, Etil-, Metil-,

Şekil 3.59. TPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff bazı Cu-Pt-Zn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı



M: Fe(III) ve Mn(III); X: Fe(III) için Cl⁻; Mn(III) için CH₃COO⁻

Şekil 3.60. TPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff bazı Fe ve Mn kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapılar.

B¹Cu₄Cl₃: [C₁₀₀H₆₇Cl₃Cu₄N₁₀O], verim: 68.0%, erime noktası > 300 °C. Renk: açık mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 67.35(67.28); H, 3.84(3.78); N, 7.90(7.85). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3010 (C-H)_{aromatik}, 2956 (C-H)_{alifatik}, 1619 (CH=N)_{imin}, 1594 (C=N)_{pirol}, 1531 (C-C)_{aromatik}, 1331 (C-O)_{fenolik}, 995 (Cu-N)_{porfirin}, 590 (Cu-O), 458 (Cu-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1877.16; bulunan: 1878.08 [M + 4Na]⁺; bulunan: 1557.58 [(C₁₀₀H₆₇Cl₃Cu₄N₁₀O)-(Cu₂Cl₂C₂H₆)]⁺; hesaplanan: 1785.21; bulunan: 1725.28 [(C₁₀₀H₆₇Cl₃Cu₄N₁₀O)- (C₄H₁₂)]⁺; bulunan: 1557.58 [(C₁₀₀H₆₇Cl₃Cu₄N₁₀O) - (Cu₂Cl₂C₂H₆)]⁺.

B¹Fe₃Cl₄(H₂O): [C₁₀₀H₆₉Cl₄Fe₃N₁₀O₂], verim: 64%, erime noktası > 300 °C. Renk: Açık siyah. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 68.61(68.55); H, 4.02(3.97); N, 8.05(7.99). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3275 (H₂O), 3044 (C-H)_{aromatik}, 2957 (C-H)_{alifatik}, 1615 (CH=N)_{imin}, 1594 (C=N)_{pirol}, 1521 (C-C)_{aromatik}, 1331 (C-O)_{fenolik}, 1000 (Fe-N)_{porfirin}, 530 (Fe-O), 445 (Fe-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1752.03; bulunan: 1663.25 [(C₁₀₀H₆₉Cl₄Fe₃N₁₀O₂) - (2Cl + H₂O)]⁺, 1537.36 [C₁₀₀H₆₈Fe₂N₁₀O]⁺.

B¹Mn₃(AcO)₄(H₂O): [C₁₀₈H₈₁Mn₃N₁₀O₁₀], verim: 65%, erime noktası > 300 °C. Renk: Koyu kahverengi. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 70.41(70.36); H, 4.48(4.43); N, 7.56(7.60). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3313 (H₂O), 3015 (C-H)_{aromatik}, 2957 (C-H)_{alifatik}, 1681 (C=O)_{asetat}, 1594 (CH=N)_{imin}, 1539 (C-C)_{aromatik}, 1345 (C-O)_{fenolik}, 1010 (Mn-

N₁₀porfirin, 560 (Mn-O), 440 (Mn-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1843.67; bulunun: 1844.70 [C₁₀₈H₈₁Mn₃N₁₀O₁₀ + H]⁺, 1707.67 [(C₁₀₈H₈₁Mn₃N₁₀O₁₀) - (2CH₃COO⁻ + H₂O)]⁺.

B²Cu₄Cl₃: [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Cu₄], verim: 87.6%, erime noktası > 300 °C. Renk: Yeşil. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 67.06(66.99); H, 3.67(3.61); N, 7.92(7.97). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3021 (C-H)_{aromatik}, 2922, 2840 (C-H)_{alifatik}, 1619 (CH=N)_{imin}, 1530 (C-C)_{aromatik}, 1281 (C-O)_{fenolik}, 1002 (Cu-N)_{porfirin}, 565 (M-O), 462 (M-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1780.14; bulunun: 1780.05 [M+Na]⁺, hesaplanan: 1519.67; bulunun: 1519.83 [C₉₈H₅₉Cu₂N₁₀O].

B²Pt₄Cl₃: [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Pt₄], verim: 83.2 %, erime noktası > 300 °C. Renk: Mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 51.60(51.55); H, 2.84(2.78); N, 6.17(6.13). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3015 (C-H)_{aromatik}, 2918, 2850 (C-H)_{alifatik}, 1610 (CH=N)_{imin}, 1518 (C-C)_{aromatik}, 1250 (C-O)_{fenolik}, 1007 (Pt-N)_{porfirin}, 558 (M-O), 450 (M-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2283.31; bulunun: 2284.57 [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Pt₄]⁺.

B²Zn₄Cl₃: [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Zn₄], verim: 65.4%, erime noktası > 300 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 66.75(66.70); H, 3.55(3.60); N, 7.88(7.94). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3021 (C-H)_{aromatik}, 2935, 2844 (C-H)_{alifatik}, 1621 (CH=N)_{imin}, 1520 (C-C)_{aromatik}, 1227 (C-O)_{fenolik}, 1005 (Zn-N)_{porfirin}, 580 (M-O), 456 (M-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1764.61; bulunun: 1765.08 [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Zn₄]⁺.

B²Fe₃Cl₄(H₂O): [C₉₈H₆₅N₁₀O₂Cl₄Fe₃], verim: 81.3%, erime noktası > 300 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 68.34(68.28); H, 3.86(3.80); N, 8.17(8.12). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3023 (C-H)_{aromatik}, 2930, 2845 (C-H)_{alifatik}, 1615 (CH=N)_{imin}, 1544 (C-C)_{aromatik}, 1230 (C-O)_{fenolik}, 1002 (Fe-N)_{porfirin}, 530 (M-O), 450 (M-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1723.97; bulunun: 1724.54 [C₉₈H₆₅N₁₀O₂Cl₄Fe₃]⁺.

B²Mn₃(AcO)₄(H₂O): [C₁₀₆H₇₇N₁₀O₁₀Mn₃], verim: 80.1%, erime noktası > 300 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 70.18(70.12); H, 4.32(4.27); N, 7.77(7.71). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3024 (C-H)_{aromatik}, 2925, 2850 (C-H)_{alifatik}, 1680 (C=O)_{asetik asit}, 1610 (CH=N)_{imin}, 1547 (C-C)_{aromatik}, 1240 (C-O)_{fenolik}, 1011 (Mn-N)_{porfirin}, 570 (M-O), 460 (M-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1815.62; bulunun: 1625.5 [C₁₀₆H₇₇N₁₀O₁₀Mn₃-Mn(AcO)₂(H₂O)]⁺.

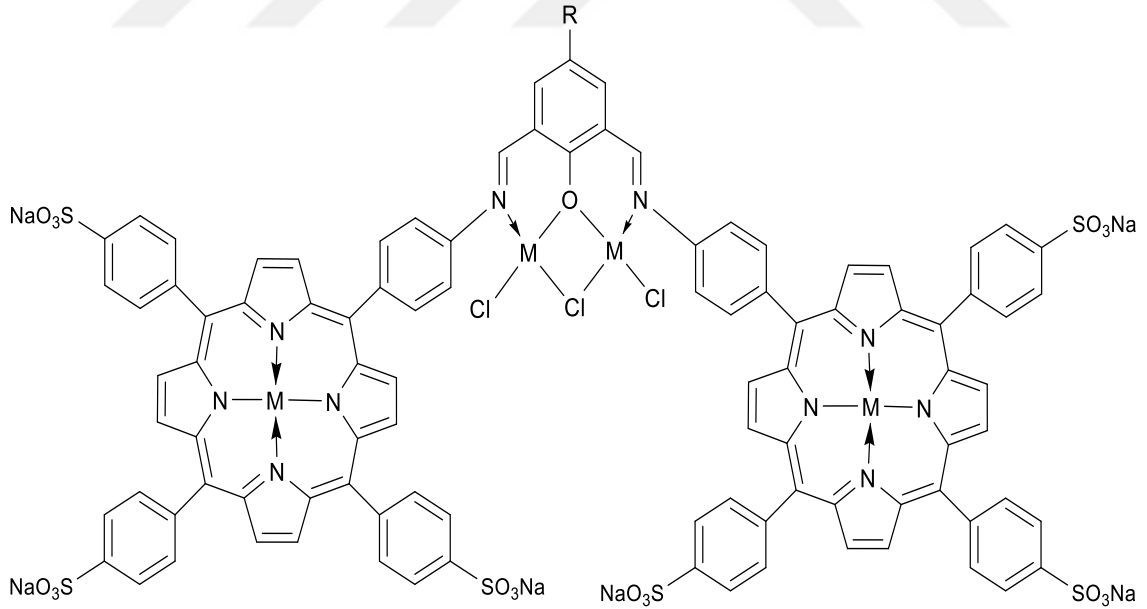
B³Cu₄Cl₃: [C₉₇H₆₁Cl₃Cu₄N₁₀O], verim: 65.0%, erime noktası > 300 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 66.90(66.84); H, 3.47(3.53); N, 8.01(8.04). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3010 (C-H)_{aromatik}, 2916 (C-H)_{alifatik}, 1619 (CH=N)_{imin}, 1594

(C=N)_{pirol}, 1531 (C-C)_{aromatik}, 1345 (C-O)_{fenolik}, 995 (Cu-N)_{porfirin}, 590 (Cu-O), 450 (Cu-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1743.13; bulunan: 1757.15 [C₉₇H₆₁Cl₃Cu₄N₁₀O]⁺, hesaplanan: 1525.68; bulunan: 1527.26 [C₉₇H₆₁Cl₃Cu₄N₁₀O]⁺.

B³Fe₃Cl₄(H₂O): [C₉₇H₆₃Cl₄Fe₃N₁₀O₂], verim: 62%, erime noktası > 300 °C. Renk: açık mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 68.07(68.13); H, 3.78(3.71); N, 8.25(8.19). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3280 (H₂O), 3025 (C-H)_{aromatik}, 2914 (C-H)_{alifatik}, 1619 (CH=N)_{imin}, 1593 (C=N)_{pirol}, 1538 (C-C)_{aromatik}, 1331 (C-O)_{fenolik}, 994 (Fe-N)_{porfirin}, 525 (Fe-O), 435 (Fe-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1709.95; bulunan: 1703.80 [C₉₇H₆₃Cl₄Fe₃N₁₀O₂ - 2Cl]⁺, 1614.99 [C₉₇H₆₃Cl₄Fe₃N₁₀O₂ - (2Cl + H₂O)]⁺.

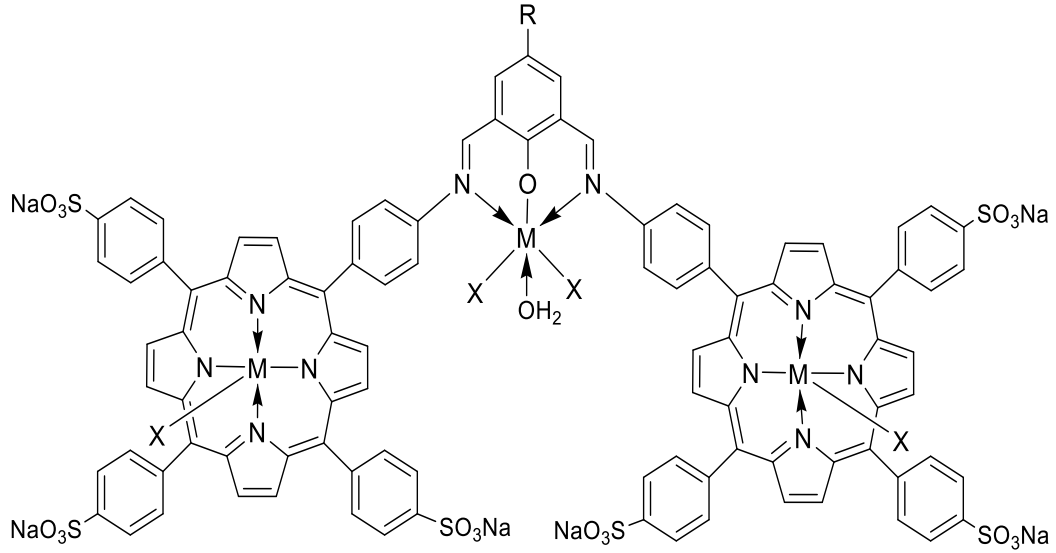
B³Mn₃(AcO)₄(H₂O): [C₁₀₅H₇₅Mn₃N₁₀O₁₀], verim: 65%, erime noktası > 300 °C. Renk: koyu mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 69.96(70.00); H, 4.29(4.20); N, 7.82(7.77). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3310 (H₂O), 3043 (C-H)_{aromatik}, 2918 (C-H)_{alifatik}, 1680 (C=O)_{asetat}, 1619 (CH=N)_{imin}, 1594 (C=N)_{pirol}, 1531 (C-C)_{aromatik}, 1344 (C-O)_{fenolik}, 995 (Mn-N)_{porfirin}, 565 (Mn-O), 430 (Mn-N). MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1866.46; bulunan: 1867.70 [C₁₀₅H₇₅Mn₃N₁₀O₁₀]⁺, 1676.45 [(C₁₀₅H₇₅Mn₃N₁₀O₁₀ + 3H) - (2CH₃COO⁻ + H₂O)]⁺.

3.2.5.2 SülfotPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff bazı ligandları metal kompleksleri



M: Cu(II), Zn(II); R: *t*-butil, etil, -CH₃,

Şekil 3.61. SülfotPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff bazı Cu ve Zn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı



R: *tert*-bütül, etil, -CH₃, -; M: Fe(III), Mn(III) X: -Cl, AcO

Şekil 3.62. SülföTPP-NH₂ esaslı porfirin Schiff bazı Fe ve Mn metal kompleksleri için teklif edilen muhtemel yapı

[C¹Cu₄Cl₃].5H₂O: [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O, verim: 62%, Renk: kahverengi. Erime noktası > 250 °C. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 49.06 (48.97); H, 3.16 (3.08); N, 5.82 (5.71); S, 7.95 (7.84). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3341 (H₂O), 2956 (C-H)_{alifatik}, 1604 (CH=N), 1552 (C-C)_{aril}, 1470 (CH=N)_{pirol}, 1393 (C-O)_{fenolik}, 1176, 1033, 633 (S=O)_{sülfonil}. Kütle (ESI)-MS, (m/z): Hesaplanan: 2452.60, bulunan: 2453.68 [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O + H]⁺; hesaplanan: 2553.86, bulunan: 2553.74 [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O + 2K + Na]⁺.

[C¹Fe₃Cl₄(H₂O)].4H₂O: [C₁₀₀H₆₃Cl₄Fe₃N₁₀Na₆O₂₀S₆].4H₂O, verim: 57%, Renk: siyah. Erime noktası > 250 °C. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 49.41 (49.30); H, 3.02 (2.94); N, 5.80 (5.75); S, 7.97 (7.90). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3343 (H₂O), 2962 (C-H)_{alifatik}, 1607 (CH=N), 1537 (C-C)_{aril}, 1470 (CH=N)_{pirol}, 1391 (C-O)_{fenolik}, 1171, 1034, 627 (S=O)_{sülfonil}. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2364.29, bulunan: 2403.54 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ + K]⁺; hesaplanan: 2185.73; bulunan: 2231.47 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ - (2FeCl)]⁺.

[C¹Mn₃(AcO)₄(H₂O)]: [C₁₀₈H₇₅Mn₃N₁₀Na₆O₂₈S₆], verim: 60%, Renk: siyah. Erime noktası > 250 °C. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 52.90 (52.82); H, 3.15 (3.08); N, 5.79 (5.70); S, 7.90 (7.83). FTIR (KBr, ν, cm⁻¹): 3389 (H₂O), 2968 (C-H)_{alifatik}, 1651 (C=O), 1600 (CH=N), 1553 (C-C)_{aril}, 1470 (CH=N)_{pirol}, 1398 (C-O)_{fenolik}, 1181, 1036,

631 (S=O)_{sülfolonil}. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2455.94, bulunan: 2185.17 [M-(Mn₂(C₄H₁₄O₅))⁺]; hesaplanan: 380.22; bulunan: 380.68 [C₁₄H₁₉N₂O₄Mn + 2Na]⁺.

[C¹Zn₄Cl₃].5H₂O: [C₁₀₀H₆₅ClN₁₀Na₆O₂₁S₆Zn₄].4H₂O, verim: 58%, erime noktası > 250 °C. Renk: koyu mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 49.27 (49.18); H, 3.10 (3.01); N, 5.82 (5.74); S, 7.98 (7.88). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3390 (H₂O), 2967 (C-H)_{alifatik}, 1619 (CH=N), 1524 (C-C)_{aril}, 1486 (CH=N)_{pirol}, 1333 (C-O)_{fenolik}, 1170, 1035, 631 (S=O)_{sülfolonil}. ESI-MS, (m/z): Hesaplanan: 2370.05, bulunan: 2334.02 [M- 2H₂O]⁺; hesaplanan: 2168.76; bulunan: 2168.08 [M - Zn₂Cl]⁺.

[C²Cu₄Cl₃].6H₂O: [C₉₈H₆₁ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].6H₂O, verim: 54%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 48.25 (48.19); H, 3.09 (3.01); N, 5.80 (5.73); S, 7.95 (7.88). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3442 (H₂O), 2963 (C-H)_{alifatik}, 1610 (CH=N), 1552 (C-C)_{aril}, 1445 (CH=N)_{pirol}, 1391 (C-O)_{fenolik}, 1176, 1035, 633 (S=O)_{sülfolonil}. Kütle (ESI)-MS, (m/z): Hesaplanan: 2452.60, bulunan: 2453.68 [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O + H]⁺.

[C²Fe₃Cl₄(H₂O)].4H₂O: [C₉₈H₅₉Cl₄Fe₃N₁₀Na₇O₂₃S₇].4H₂O, verim: 51%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 46.95 (46.87); H, 2.77 (2.69); N, 5.64 (5.58); S, 9.01 (8.94). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3343 (H₂O), 2962 (C-H)_{alifatik}, 1607 (CH=N), 1537 (C-C)_{aril}, 1485 (CH=N)_{pirol}, 1392 (C-O)_{fenolik}, 1171, 1033, 627 (S=O)_{sülfolonil}. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1770.55, bulunan: 1771.69 [M-C₁₈H₁₀ClFeN₃Na₂O₆S₂]⁺; hesaplanan: 1078.11; bulunan: 1077.56 [C₄₄H₂₃ClFeN₄Na₆O₉S₃ + 3Na]⁺; hesaplanan: 380.05; bulunan: 380.24 [C₁₀H₁₁Cl₂FeKN₂NaO₂ + Na + K]⁺.

[C²Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O: [C₁₀₆H₇₀Mn₃N₁₀Na₇O₃₁S₇].4H₂O, verim: 55%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 49.02 (48.93); H, 3.10 (3.02); N, 5.44 (5.38); S, 8.69 (8.63). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3369 (H₂O), 2961 (C-H)_{alifatik}, 1650 (C=O), 1600 (CH=N), 1552 (C-C)_{aril}, 1398 (CH=N)_{pirol}, 1340 (C-O)_{fenolik}, 1179, 1037, 633 (S=O)_{sülfolonil}. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2292.95, bulunan: 2292.91 [M-(Mn₂(H₂O)(CH₃)(AcO)₂)]⁺; hesaplanan: 2211.89, bulunan: 2211.78 [M-(Mn₂(H₂O)(CH₃)(AcO)₃)]⁺; hesaplanan: 2101.94; bulunan: 2102.25 [M-(Mn₃(H₂O)(CH₃)(AcO)₅)]⁺.

[C²Zn₄Cl₃].3H₂O: [C₉₈H₆₁ClN₁₀Na₆O₂₁S₆Zn₄].3H₂O, verim: 52%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 49.19 (49.12); H, 2.90 (2.82); N, 5.91 (5.85); S, 7.93 (8.03). FTIR (KBr, v, cm⁻¹): 3389 (H₂O), 2968 (C-H)_{alifatik}, 1619 (CH=N), 1524 (C-C)_{aril}, 1486 (CH=N)_{pirol}, 1391 (C-O)_{fenolik}, 1170, 1035, 631 (S=O)_{sülfolonil}.

Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2396.04, bulunan: 2358.03 $[M - (Na + CH_3)]^+$; hesaplanan: 2298.61, bulunan: 2298.26 $[M - (2Na + Cl + H_2O)]^+$.

[C³Cu₄Cl₃].4H₂O: $[C_{97}H_{59}ClCu_4N_{10}Na_6O_{21}S_6].4H_2O$, verim: 48%, erime noktası > 250 °C. Renk: kahverengi. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 48.78 (48.69); H, 2.88 (2.82); N, 5.93 (5.85); S, 8.10 (8.04). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3439 (H₂O), 2965 (C-H)_{alifatik}, 1600 (CH=N), 1553 (C-C)_{aril}, 1500 (CH=N)_{pirol}, 1391 (C-O)_{fenolik}, 1177, 1036, 633 (S=O)_{sülfonil}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2245.29, bulunan: 2245.50 $[C_{97}H_{55}ClCu_4N_{10}Na_5O_{18}S_6]^+$; hesaplanan: 1772.62, bulunan: 1772.64 $[C_{85}H_{51}ClCu_3N_{10}Na_3O_{12}S_3]^+$; hesaplanan: 1077.90, bulunan: 1077.84 $[C_{85}H_{51}ClCu_3N_{10}Na_3O_{12}S_3]^+$; hesaplanan: 696.16, bulunan: 696.01 $[C_{38}H_{17}CuN_4NaO_3S]^+$.

[C³Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O: $[C_{97}H_{57}Cl_4Fe_3N_{10}Na_6O_{20}S_6].3H_2O$, verim: 50%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 49.10 (49.03); H, 2.72 (2.67); N, 5.95 (5.89); S, 8.16 (8.10). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3336 (H₂O), 2962 (C-H)_{alifatik}, 1626 (CH=N), 1542 (C-C)_{aril}, 1483 (CH=N)_{pirol}, 1394 (C-O)_{fenolik}, 1174, 1034, 630 (S=O)_{sülfonil}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2143.65, bulunan: 2143.21 $[C_{97}H_{61}Cl_2FeN_{10}Na_6O_{20}S_6]^+$; hesaplanan: 1223.79, bulunan: 1224.32 $[C_{53}H_{35}Cl_2FeN_6Na_3O_{11}S_3]^+$.

[C³Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O: $[C_{105}H_{69}Mn_3N_{10}Na_6O_{28}S_6].4H_2O$, verim: 47%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 50.80 (50.73); H, 3.18 (3.12); N, 5.57 (5.63); S, 7.81 (7.74). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3336 (H₂O), 2963 (C-H)_{alifatik}, 1652 (C=O), 1602 (CH=N), 1569 (C-C)_{aril}, 1480 (CH=N)_{pirol}, 1394 (C-O)_{fenolik}, 1181, 1036, 634 (S=O)_{sülfonil}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2416.88, bulunan: 1776.90 $[M + 3H - (5SO_3Na + CO)]^+$; hesaplanan: 523.62, bulunan: 523.42 $[C_{38}H_{25}N_3]^+$.

[C³Zn₄Cl₃].4H₂O: $[C_{97}H_{59}ClN_{10}Na_6O_{21}S_6Zn_4].4H_2O$, verim: 52%, erime noktası > 250 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 48.60 (48.54); H, 2.87 (2.81); N, 5.92 (5.84); S, 8.09 (8.02). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3415 (H₂O), 2965 (C-H)_{alifatik}, 1610 (CH=N), 1534 (C-C)_{aril}, 1460 (CH=N)_{pirol}, 1391 (C-O)_{fenolik}, 1174, 1036, 633 (S=O)_{sülfonil}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 2237.94, bulunan: 2082.31 $[M - (Zn_2(H_2O)Cl)]^+$; hesaplanan: 983.25, bulunan: 984.45 $[C_{44}H_{24}N_4Na_3O_9S_3Zn]^+$.

4.BULGULAR TARTIŞMALAR

4.1 Porfirin Esaslı Schiff Baz Lgandlarının ve Metal Komplekslerinin Katı ve Çözeltide (DMF) UV-Vis Spektrumları

Porfirin esaslı Schiff baz ligandlarının ve onların metal komplekslerinin UV özellikleri DMF ortamında 1×10^{-4} konsantrasyonlarda incelenmiştir. Fotolüminesans çalışmaları sonucunda emisyon ve excitation değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda fotolüminesans ve uv analizleri katı olarakta çalışılmıştır.

Simetrik porfirin Schiff baz ligandının (B^2) spektrumunda soret ve Q-bantlarından farklı olarak 379 nm'de yeni bir absorpsiyon bandı oluşmuştur. Bu bant azometin grubu (-CH=N-) $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında porfirin bileşiğinin düzlem noktasında π -orbitallerinin asimetrisi ve n-orbitallerinin simetrisi çakışmadığından dolayı n- π^* geçişleri gözlenmemektedir. Ligandın farklı çözücülerdeki soret bantları 478-483 nm aralığında gözlemlenirken Q-bantları ise 514-649 nm aralığında gözlemlenmiştir. Schiff baz ligandının (B^2) geçiş metal kompleksleri sentezlenerek porfirin halkası içerisine metal iyonlarının girmesiyle bileşiklerin Uv-vis spektrumlarındaki soret ve Q-bantlarının absorpsiyonlarında yaklaşık 3-5 nm uzun dalga boyuna doğru kaymalar olmuştur. C serisi Schiff bazı ve metal kompleksleri de benzer karakterler göstermektedir. Aynı zamanda yapılan çözelti içerisindeki ve katı uv çalışmalarına ait sonuçlar çizelge 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin katı ve çözelti hallerinde Uv-vis ve fotolüminesans spektral verileri.

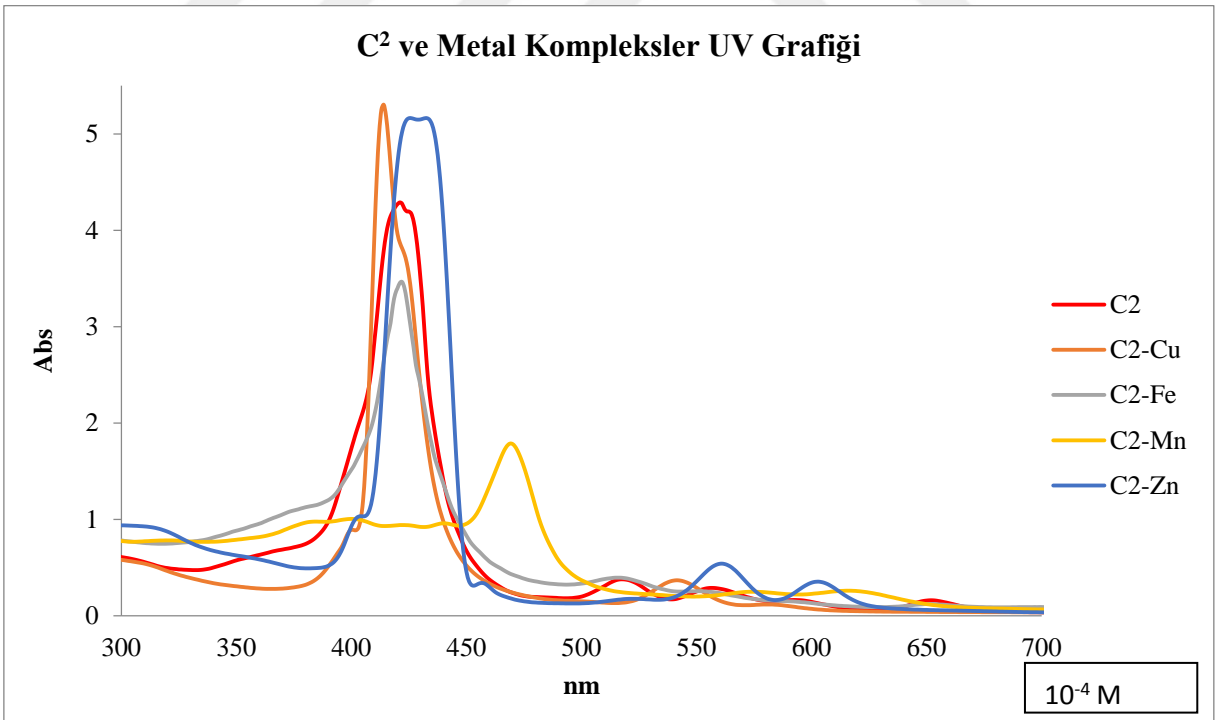
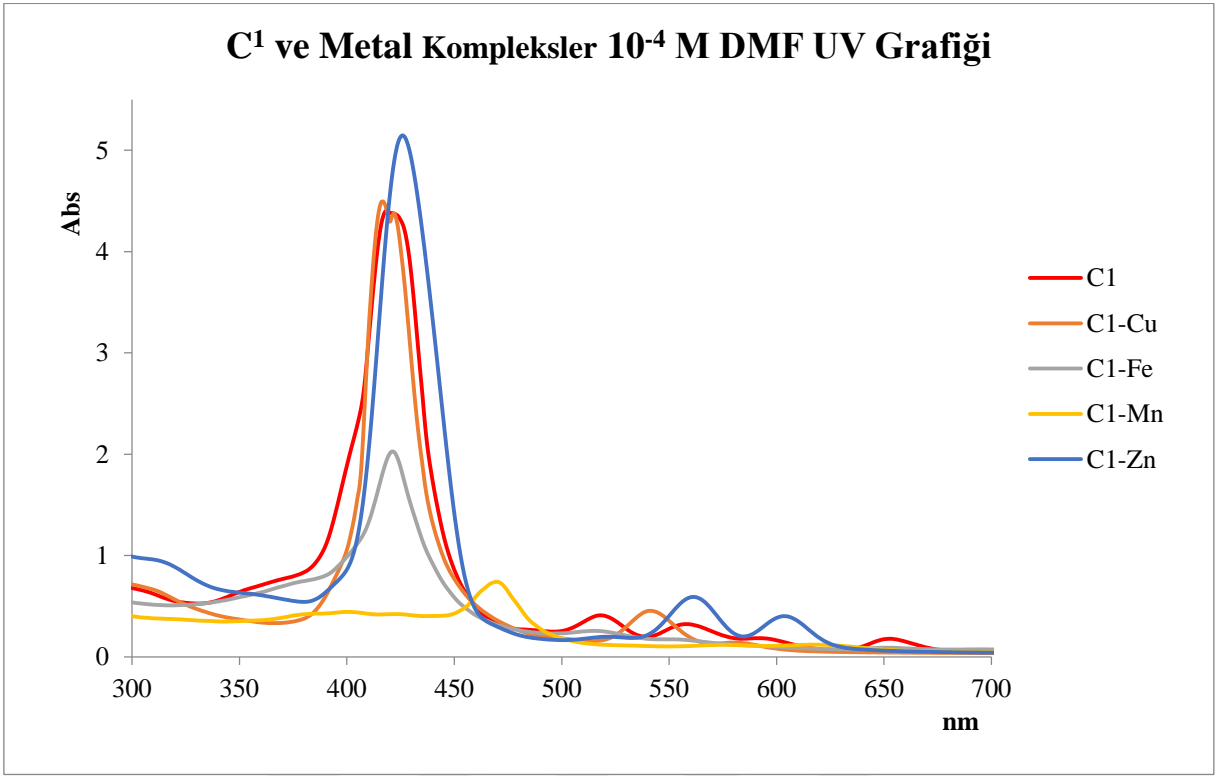
Çözelti, DMF (Katı)					
	Excitation λ (nm)	Intensty	Emission λ (nm)	Intensty	λ (ϵ)
C1	663 (648)	999 (432)	681 (666)	102 (465)	418(4.39x10 ⁴), 517(0.40x10 ⁴), 556(0.24x10 ⁴), 591(0.18x10 ⁴), 652(0.17x10 ⁴) (425, 524, 565, 598, 656)
C1-Cu	485 (674)	244 (469)	530 (693)	243 (487)	416(4.48x10 ⁴), 540(0.48x10 ⁴), 485(0.13x10 ⁴) (419, 546, 589)
C1-Fe	670 (366)	231 (23)	688 (368)	242 (28)	420(2.00x10 ⁴), 515(0.25x10 ⁴), 557(0.16x10 ⁴), 557(0.16x10 ⁴) (426, 696)
C1-Mn	492 (674)	130 (211)	525 (692)	172 (221)	470(0.74x10 ⁴), 576(0.12x10 ⁴), 618(0.18x10 ⁴) (476, 578, 617)
C1-Zn	390 (652)	84 (31)	484 (674)	117 (31)	425(5.13x10 ⁴), 560(0.58x10 ⁴), 603(0.40x10 ⁴) (433, 563, 609)
C2	471 (678)	729 (162)	486 (696)	734 (163)	420(4.27x10 ⁴), 516(0.37x10 ⁴), 556(0.29x10 ⁴), 596(0.16x10 ⁴), 651(0.16x10 ⁴) (424, 523, 564, 595, 657)
C2-Cu	488 (632)	77 (15)	533 (651)	233 (15)	414(5.30x10 ⁴), 542(0.36x10 ⁴), 581(0.11x10 ⁴) (418, 548, 589)
C2-Fe	394, 433 (633)	994, 754 (15)	622 (651)	746 (15)	422(3.46x10 ⁴), 515(0.39x10 ⁴), 554(0.25x10 ⁴), 654(0.12x10 ⁴) (426, 695)
C2-Mn	484 (624)	363 (108)	489 (644)	953 (112)	468(1.77x10 ⁴), 572(0.24x10 ⁴), 615(0.26x10 ⁴) (473, 585, 619)
C2-Zn	453, 487 (649)	290, 834 (403)	502 (667)	861 (419)	415(5.15x10 ⁴), 563(0.53x10 ⁴), 602(0.35x10 ⁴) (431, 563, 606)

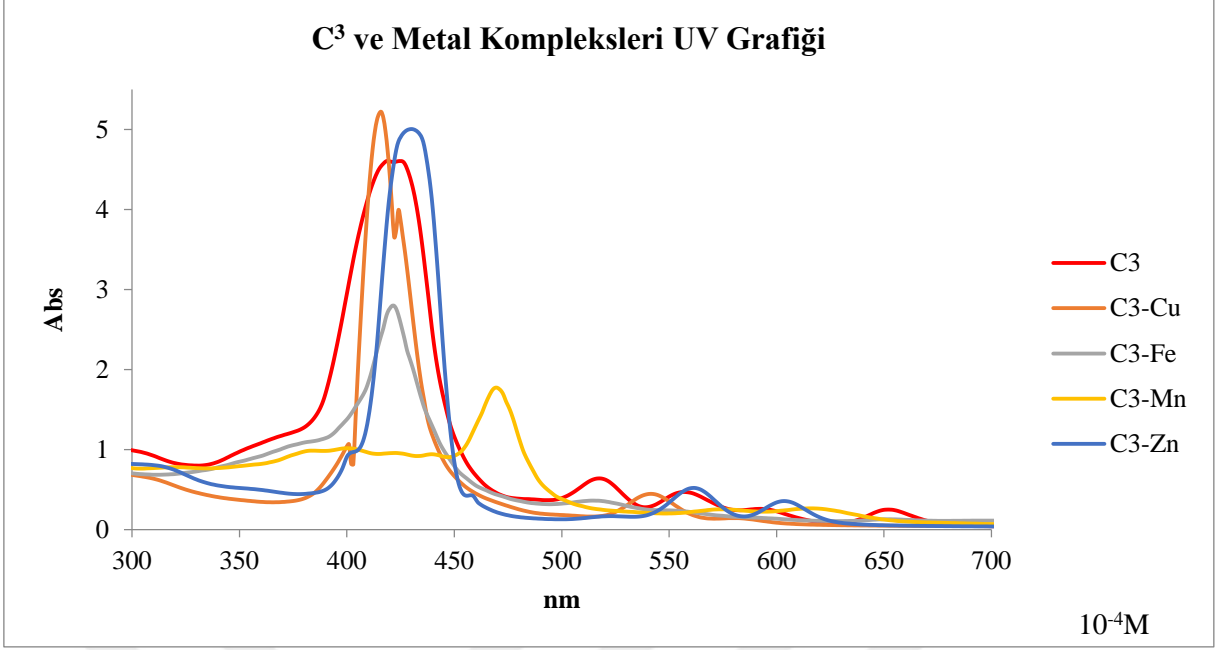
C3	489 (649)	75 (296)	540 (666)	79 (323)	424(4.60x10 ⁴), 517(0.63x10 ⁴), 557(0.46x10 ⁴), 594(0.25x10 ⁴), 651(0.24x10 ⁴) (424, 523, 564, 597, 655)
C3-Cu	493 (672)	113 (410)	535 (683)	120 (422)	415(5.19x10 ⁴), 540(0.44x10 ⁴), 581(0.17x10 ⁴) (420, 549, 589)
C3-Fe	445, 477 (695)	269, 505 (89)	491 (716)	514 (86)	423(2.75x10 ⁴), 515(0.36x10 ⁴), 552(0.23x10 ⁴), 654(0.12x10 ⁴) (427, 516, 699)
C3-Mn	493 (628)	106 (34)	539 (649)	160 (36)	468(1.75x10 ⁴), 573(0.25x10 ⁴), 615(0.26x10 ⁴) (478, 585, 620)
C3-Zn	448, 484 (676)	6, 15 (364)	499 (694)	16 (378)	430(5.00x10 ⁴), 564(0.50x10 ⁴), 606(0.34x10 ⁴) (431, 565, 608)

Çizelge 4.2 5-(4-Aminofenil)]-10,15-20-trifenil porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin katı ve çözelti hallerinde Uv-vis ve fotolüminesans spektral verileri.

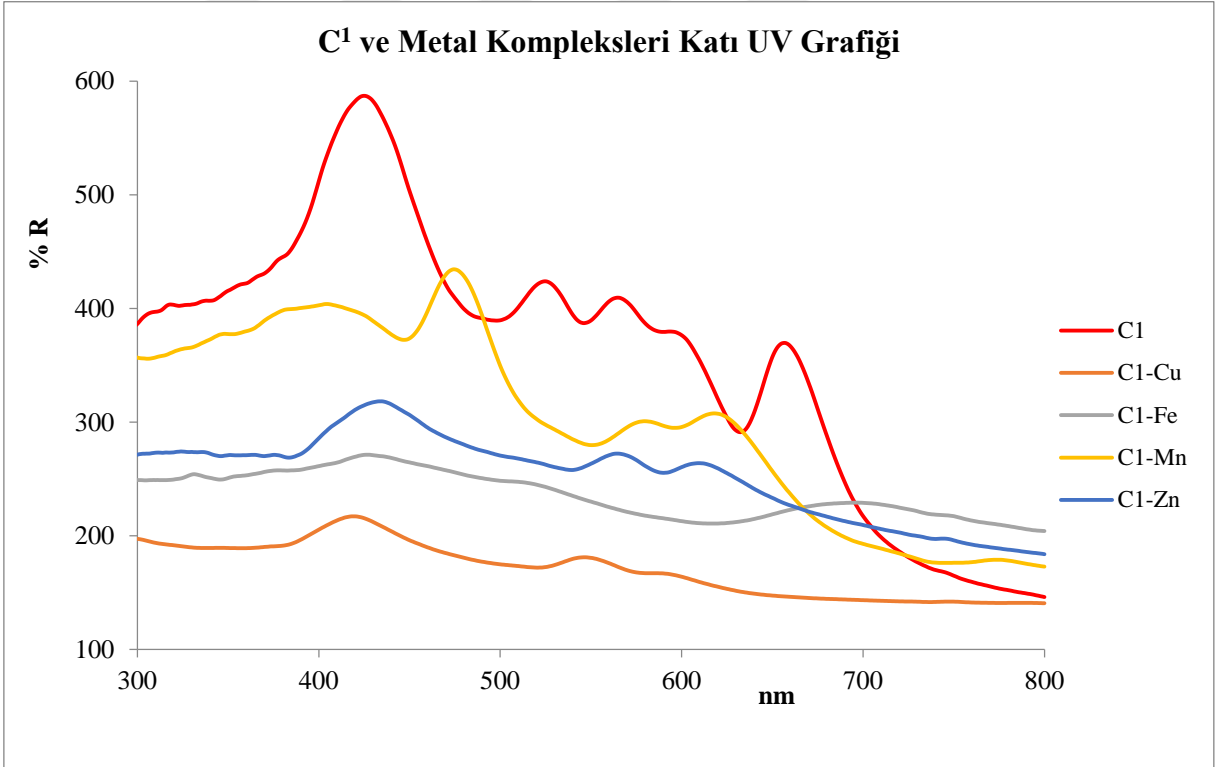
Çözelti, DMF (Katı)					
	Excitation λ (nm)	Intensty	Emission λ (nm)	Intensty	λ (ϵ)
B ¹	394 (342)	794 (886)	642 (442)	972 (770)	407(3.96x10 ⁴), 514(1.44x10 ⁴), 550(0.92x10 ⁴), 588(0.49x10 ⁴) (380, 470, 525, 565, 600, 660)
B ¹ -Cu	385 (377)	924 (941)	662 (439)	984 (775)	425(3.79x10 ⁴), 538(0.82x10 ⁴), 580(0.28x10 ⁴) (425, 550)
B ¹ -Fe	387 (382)	631 (1000)	617 (384)	595 (1000)	412(3.96x10 ⁴), 512(0.67x10 ⁴), 556(0.41x10 ⁴) (440, 675)
B ¹ -Mn	360 (346)	617 (985)	676 (381)	619 (988)	423(3.70x10 ⁴), 462(1.5 x10 ⁴), 513(0.73x10 ⁴), 550(0.48x10 ⁴), 587(0.33x10 ⁴) (395, 475, 525, 565, 605, 655)
B ¹ -Zn	418 (440)	526 (941)	618 (455)	567 (1084)	402(3.90 x10 ⁴), 515(0.64x10 ⁴), 557(1.12x10 ⁴) (460, 690)
B ²	345 (395)	550 (596)	646 (411)	772 (619)	414(4.21x10 ⁴), 517(1.07x10 ⁴), 556(0.61x10 ⁴), 594(0.36x10 ⁴), 652(0.30x10 ⁴) (385, 460, 525, 570, 600, 675)
B ² -Cu	346 (384)	652 (1111)	645 (406)	613 (1125)	416(5.07x10 ⁴), 544(0.39x10 ⁴)(420,450)
B ² -Fe	387 (418)	720 (983)	667 (436)	813 (1083)	412(4.36x10 ⁴), 517(0.81x10 ⁴), 551(0.66x10 ⁴), 588(0.39x10 ⁴)(350, 400, 515, 675)
B ² -Mn	346(383)	472 (969)	624 (410)	571 (1000)	431(4.28x10 ⁴), 520(1.35x10 ⁴), 556(0.81x10 ⁴), 595(0.48x10 ⁴), 655(0.81x10 ⁴) (375, 480, 525, 565, 600, 650)
B ² -Zn	364 (460)	555 (516)	656 (430)	524 (521)	423(4.41x10 ⁴), 520(1.78x10 ⁴), 561(2.68x10 ⁴), 603(1.41x10 ⁴), 653(0.40x10 ⁴) (445, 570)

B ³	367 (395)	849 (993)	643 (408)	917 (1002)	420(3.74x10 ⁴), 513(1.17x10 ⁴), 554(0.81x10 ⁴), 590(0.48x10 ⁴) (360, 480, 525, 560, 595, 655)
B ³ -Cu	344 (364)	573 (550)	685 (403)	609 (830)	403(3.99x10 ⁴), 538(1.15x10 ⁴), 580(0.34x10 ⁴) (420, 550, 690)
B ³ -Fe	351 (345)	803 (700)	676 (380)	915 (755)	405(3.97x10 ⁴), 511(1.07x10 ⁴), 551(0.66x10 ⁴), 588(0.39x10 ⁴) (460,675)
B ³ -Mn	379 (358)	106 (34)	678 (360)	648(635)	417(3.88x10 ⁴), 459(2.05x10 ⁴), 514(0.99x10 ⁴), 551(0.72x10 ⁴), 588(0.55x10 ⁴) (425, 480, 530)
B ³ -Zn	384 (370)	615 (364)	653 (431)	1000 (846)	410(3.94x10 ⁴), 515(0.68x10 ⁴), 556(1.08x10 ⁴) (460, 560, 615, 690)

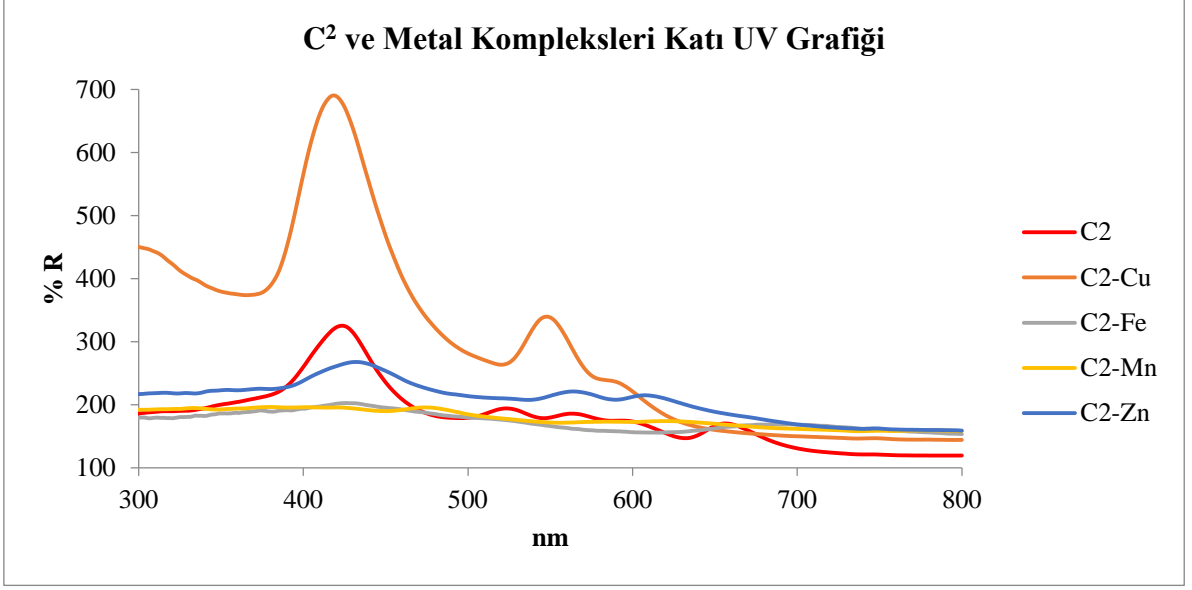




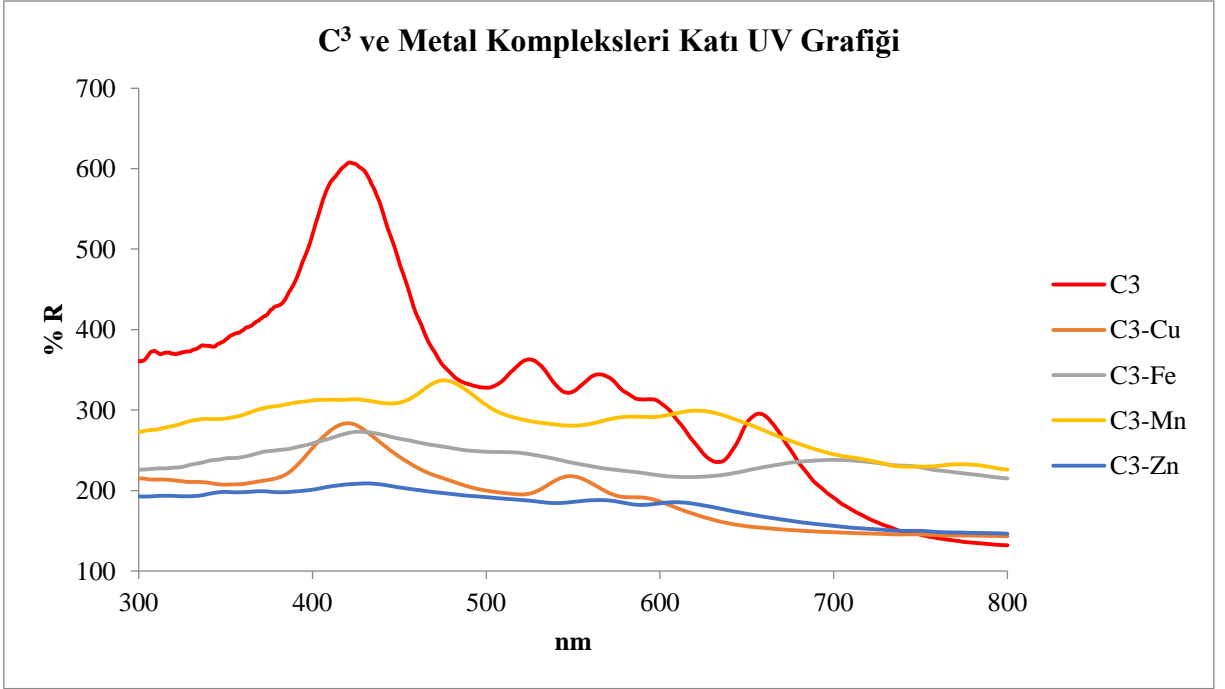
Şekil 4.3. C³ ve Metal Kompleksler $10^{-4} M$ DMF UV Grafiği



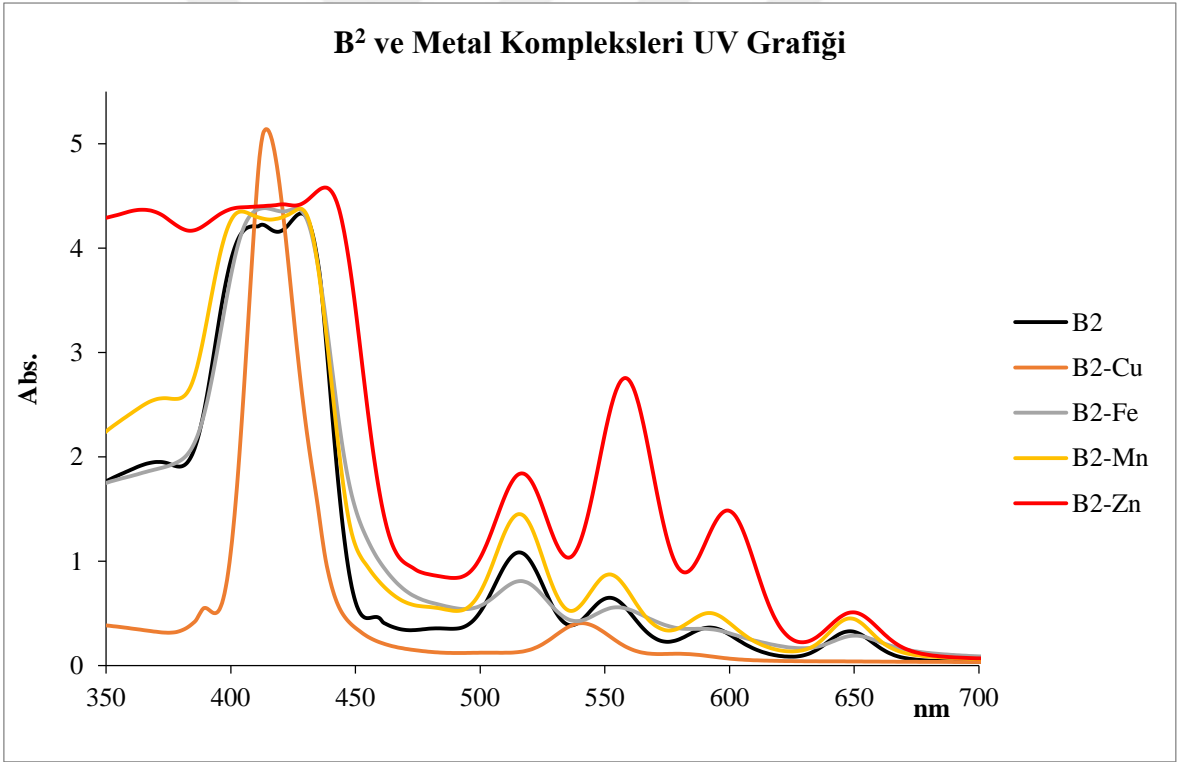
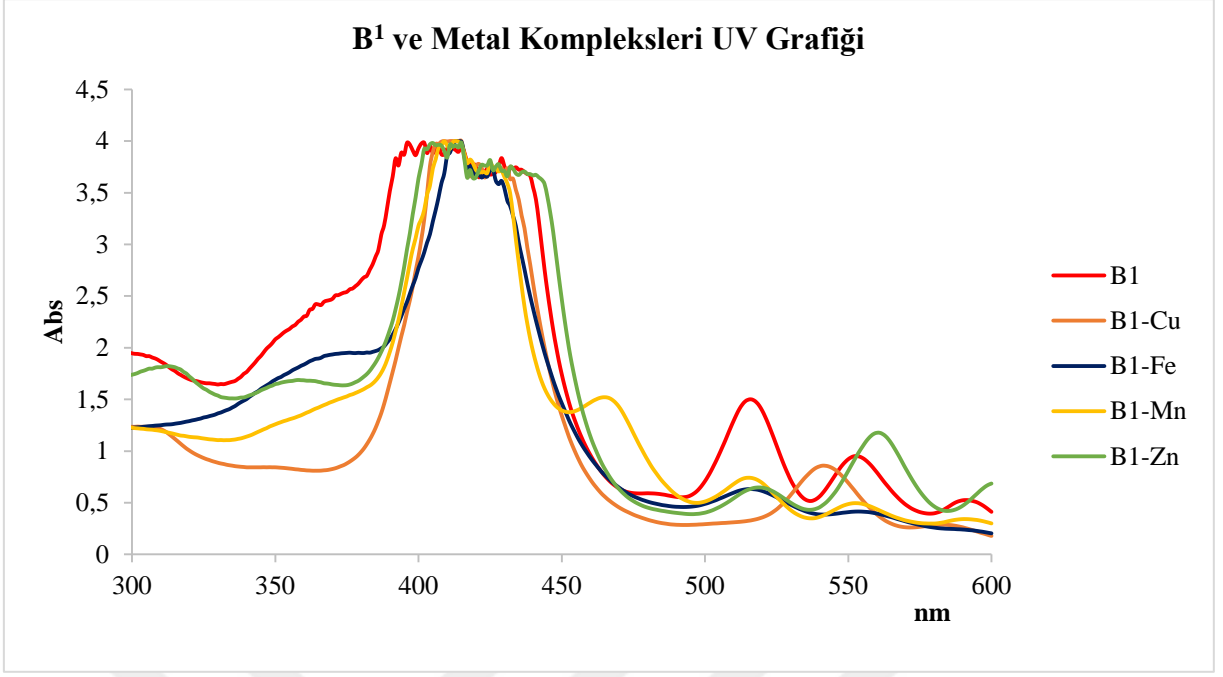
Şekil 4.4. C¹ ve Metal Kompleksleri Katı UV Analiz Sonucu grafiği

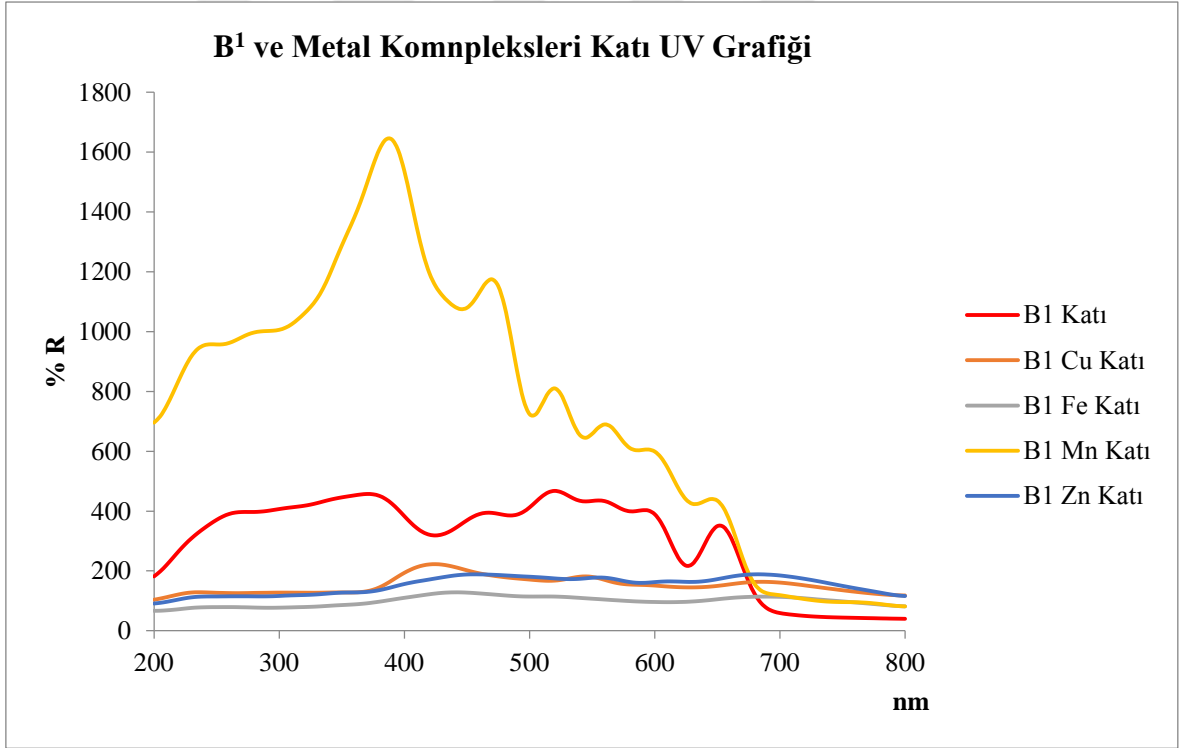
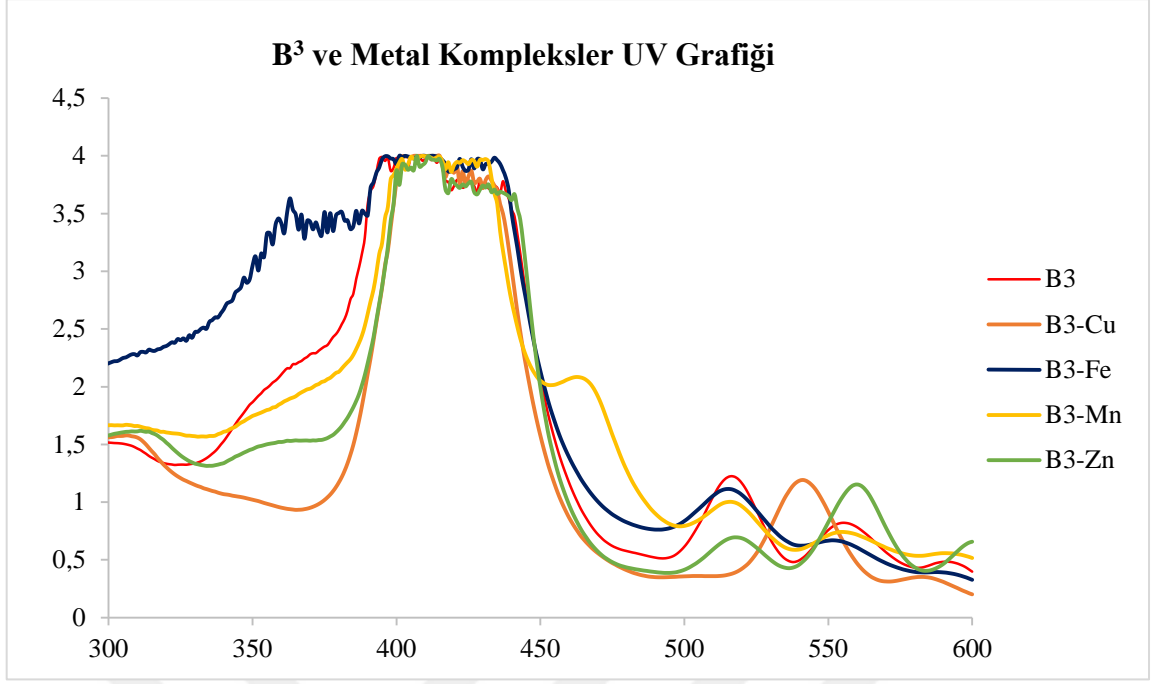


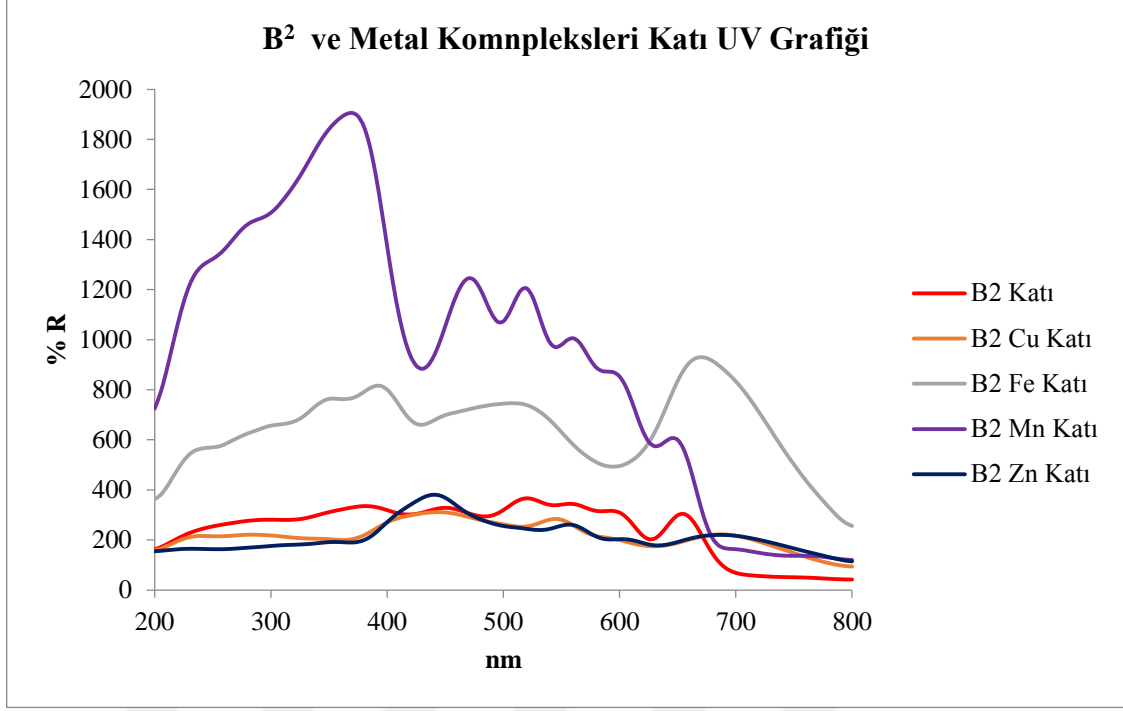
Şekil 4.5. C² ve Metal Kompleksleri Katı UV Analiz Sonucu grafiği



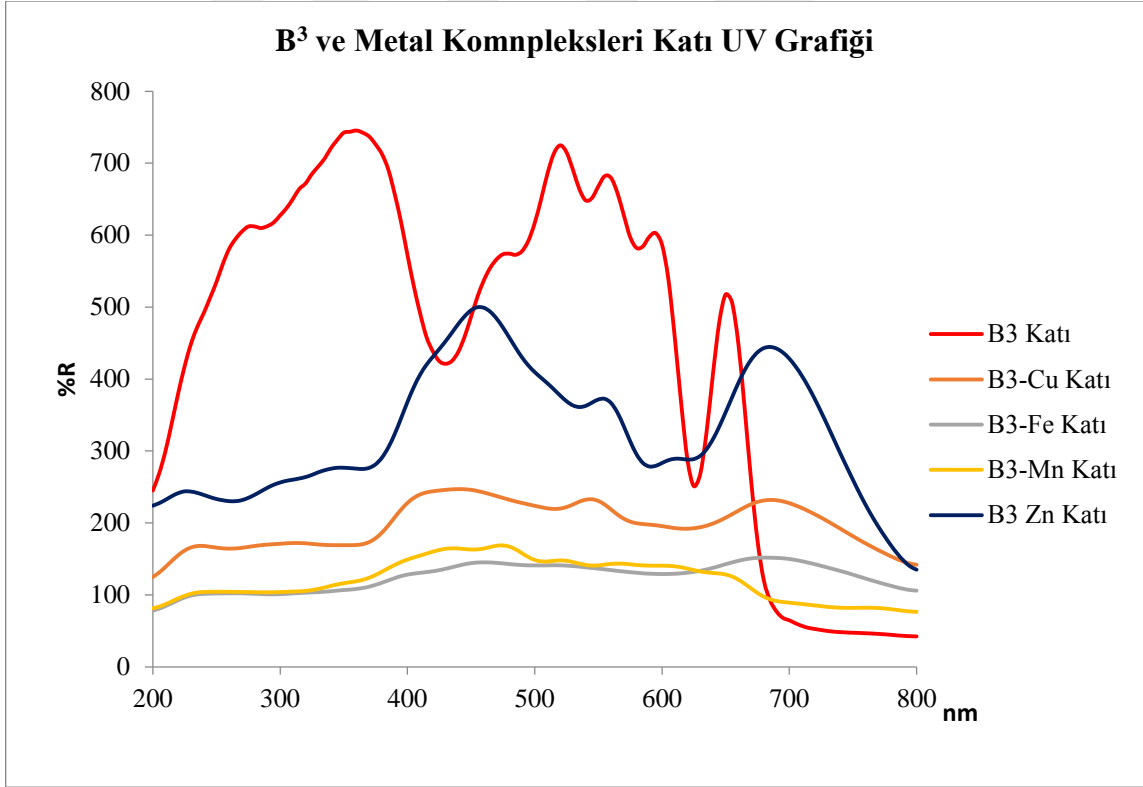
Şekil 4.6. C³ ve Metal Kompleksleri Katı UV Analiz Sonucu grafiği



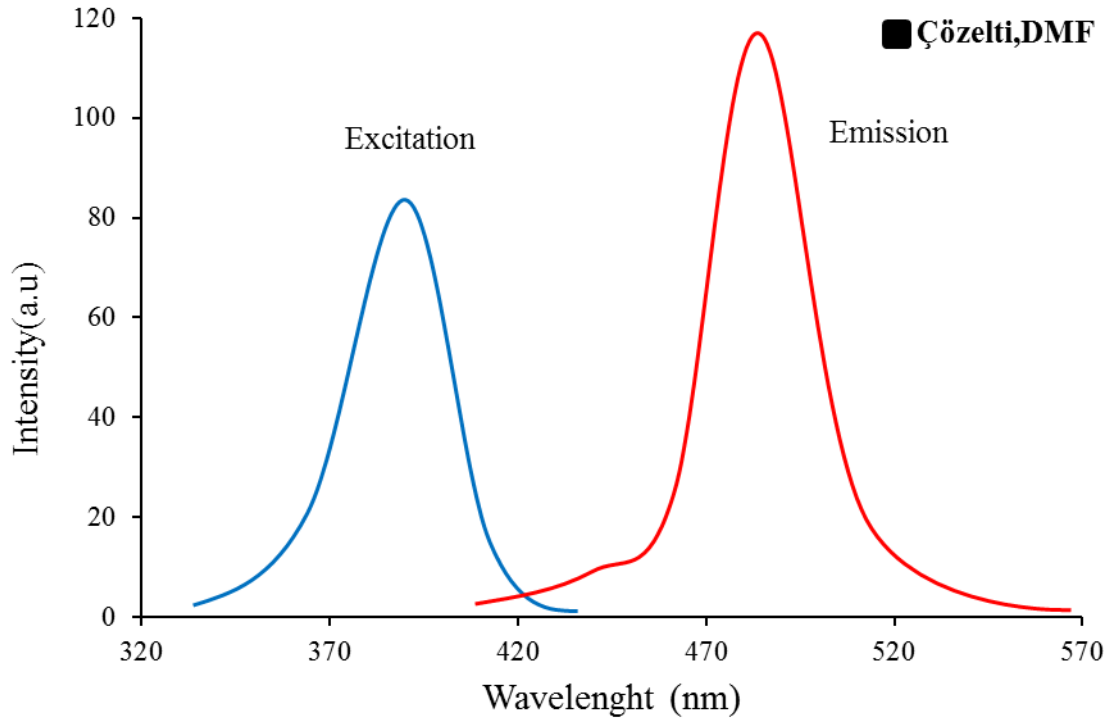




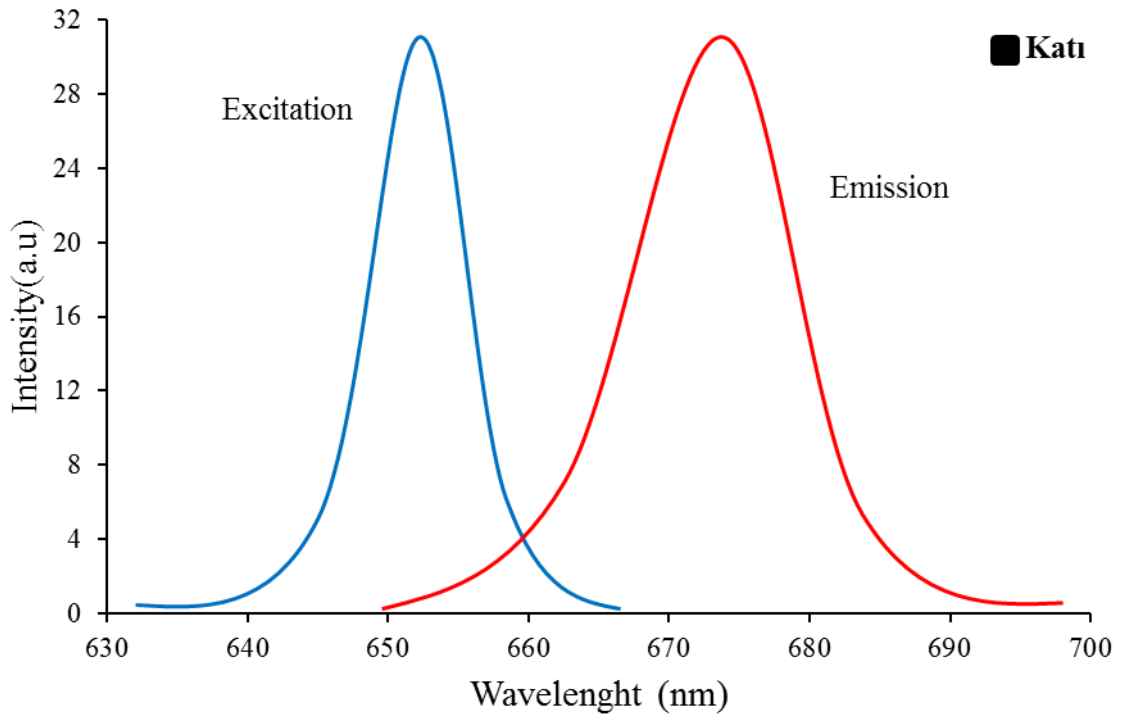
Şekil 4.11. B² ve Metal Kompleksler Katı UV Grafiği



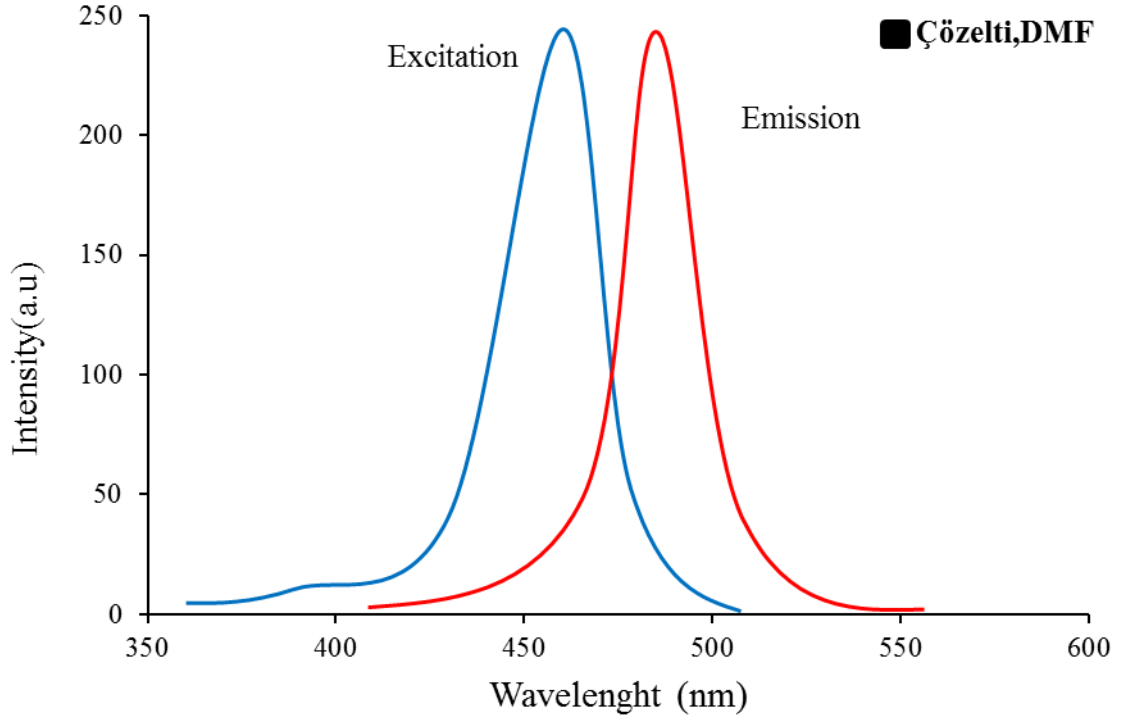
Şekil 4.12. B³ ve Metal Kompleksler Katı UV Grafiği



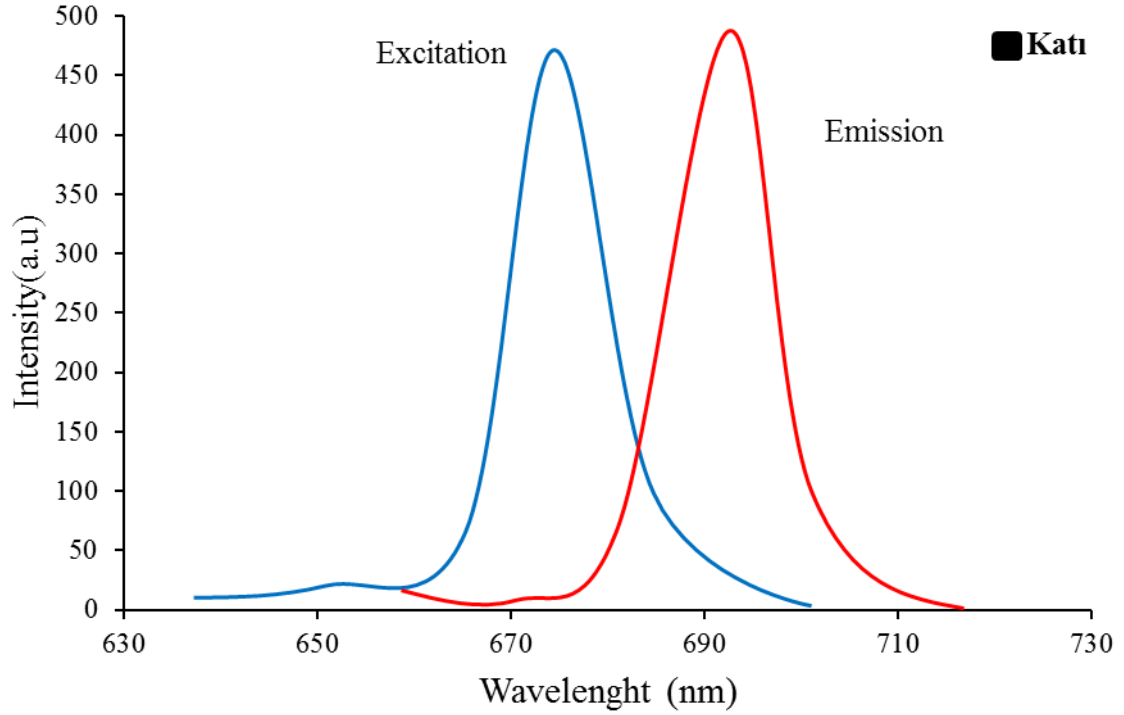
Şekil 4.13. C¹ çözeltide excitation ve emission spektrumu



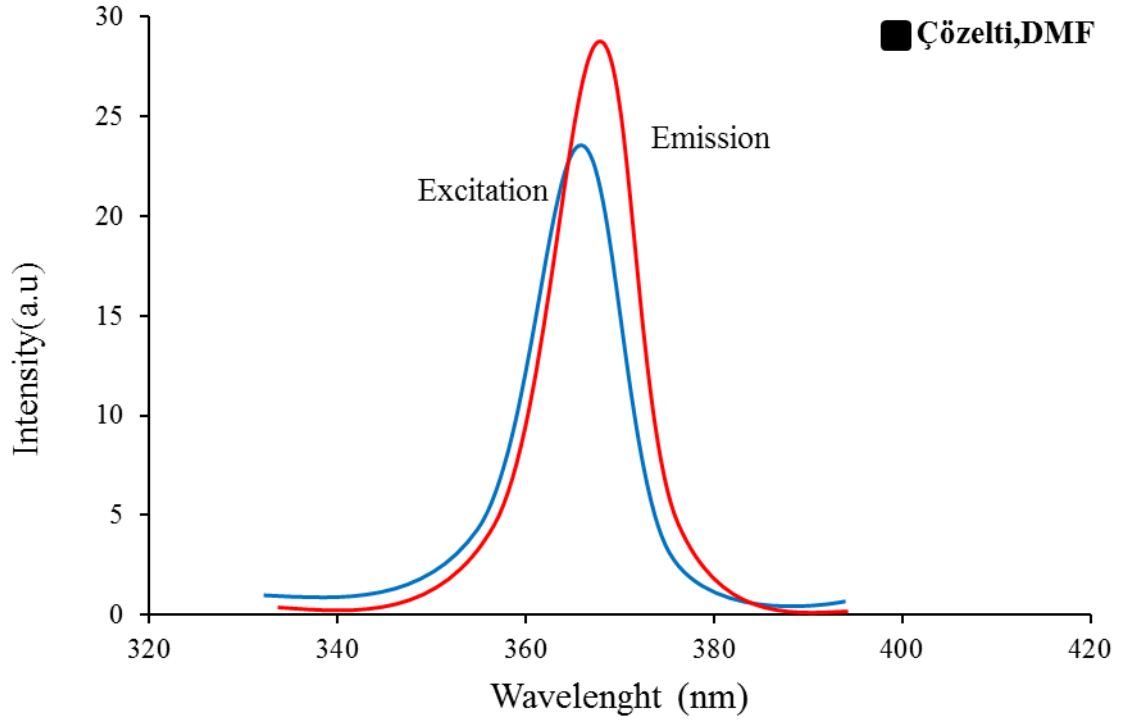
Şekil 4.14. C¹ Katı excitation ve emission spektrumu



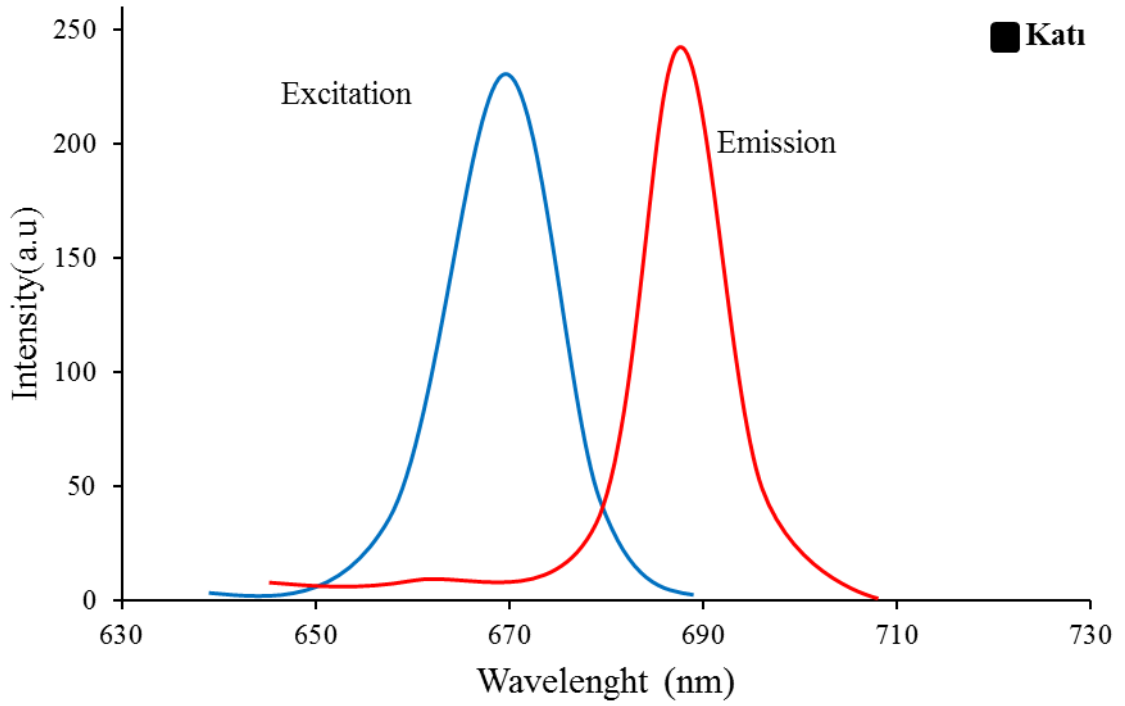
Şekil 4.15. C¹-Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu



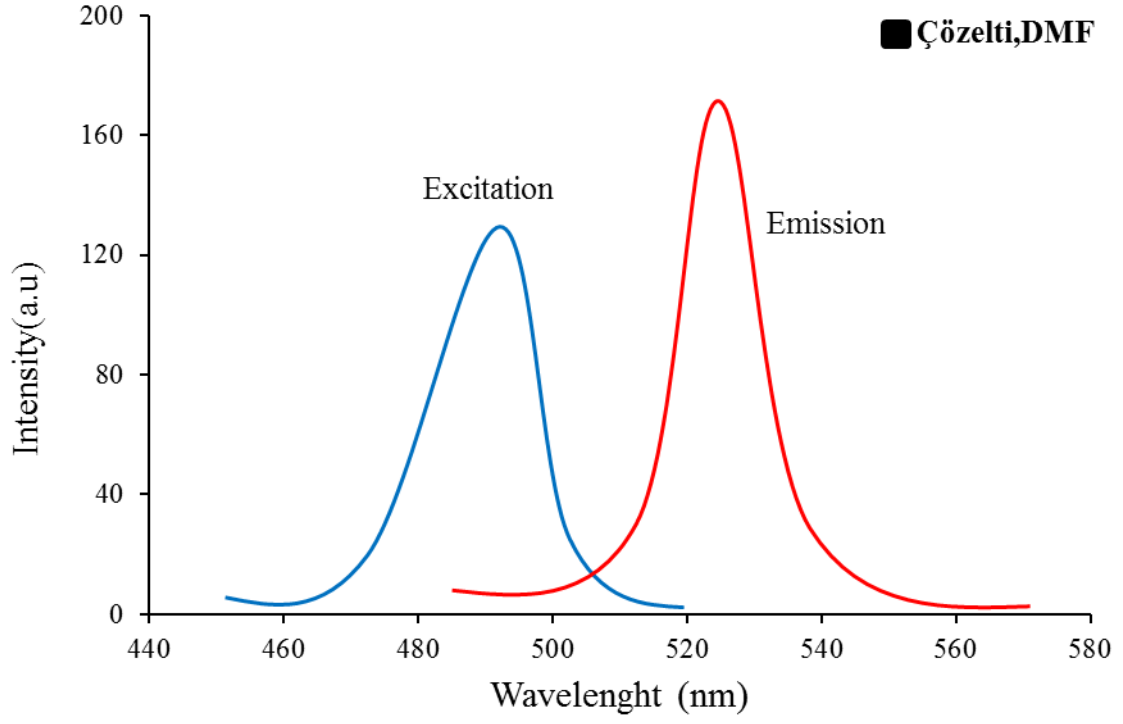
Şekil 4.16. C¹-Cu Katı excitation ve emission spektrumu



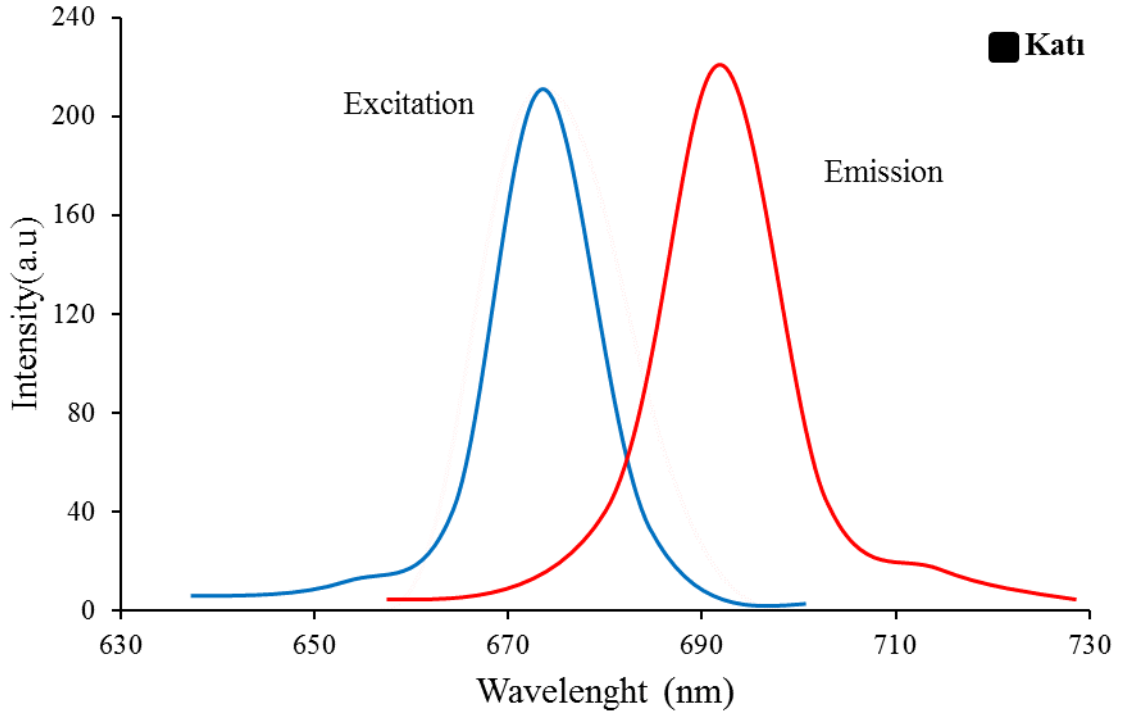
Şekil 4.17. C¹-Fe çözeltide excitation ve emission spektrumu



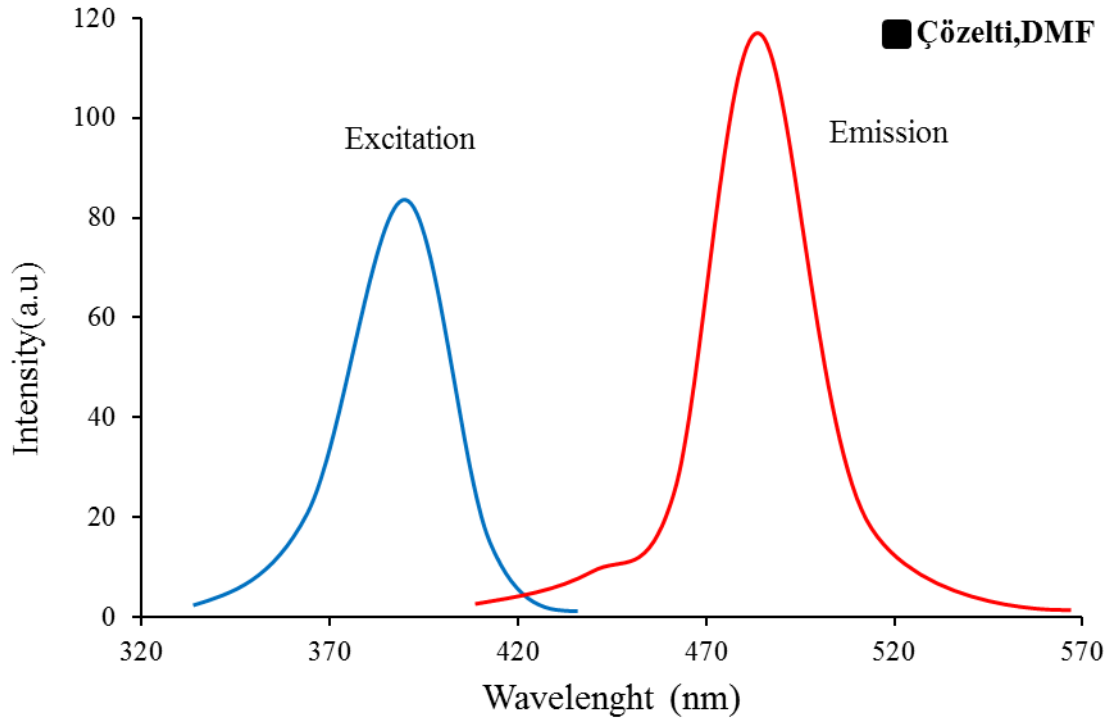
Şekil 4.18. C¹-Fe Katı excitation ve emission spektrumu



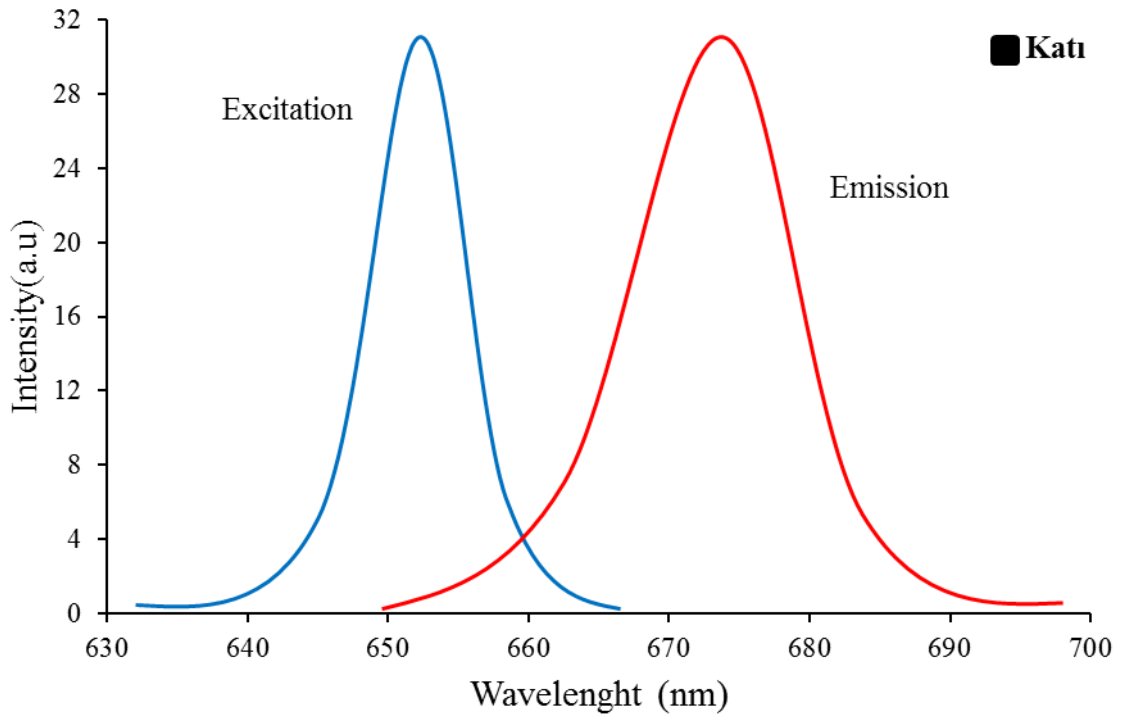
Şekil 4.19. C¹-Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu



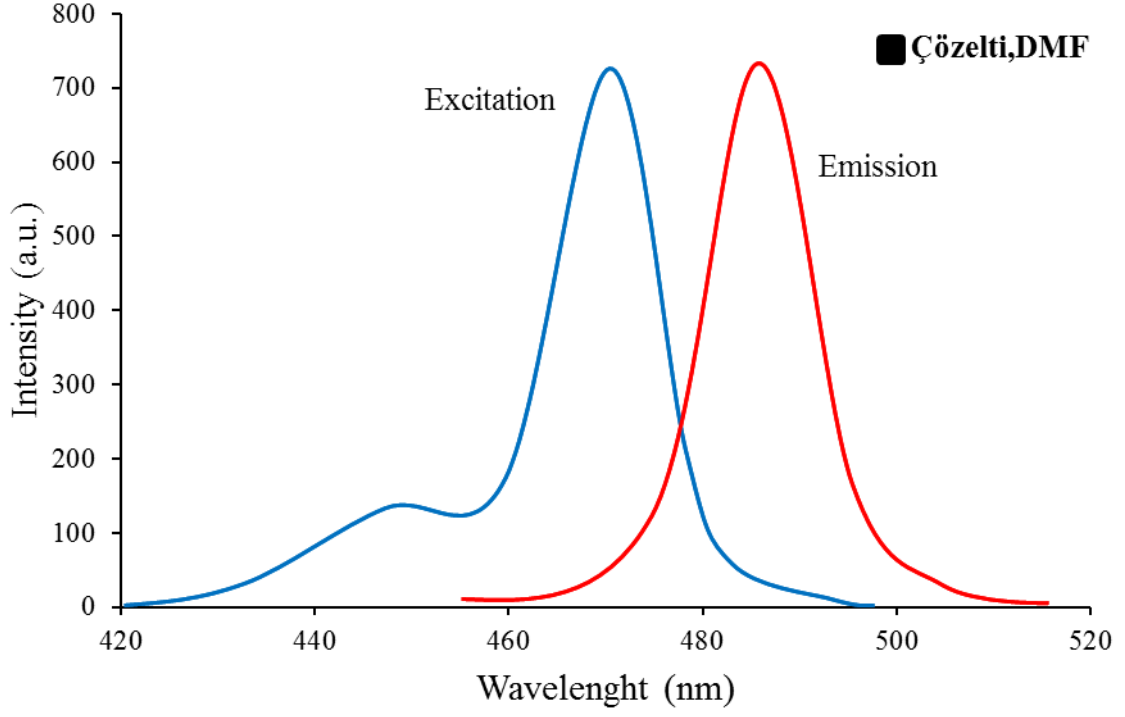
Şekil 4.20. C¹-Mn Katı excitation ve emission spektrumu



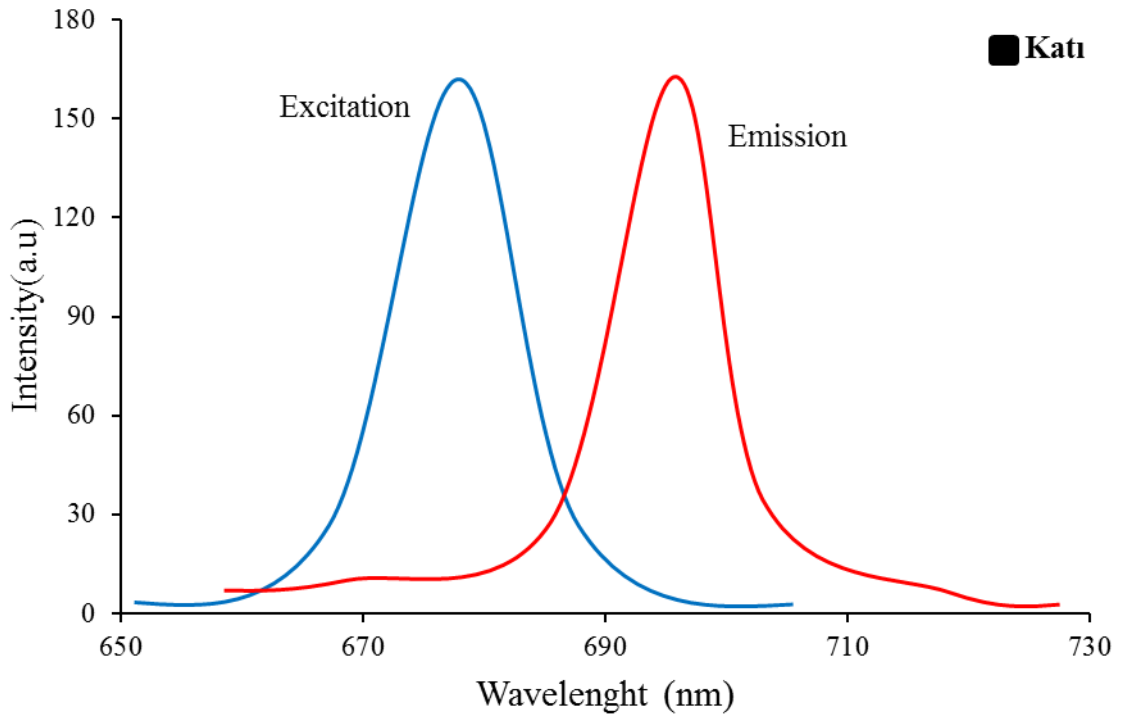
Şekil 4.21. C¹-Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu



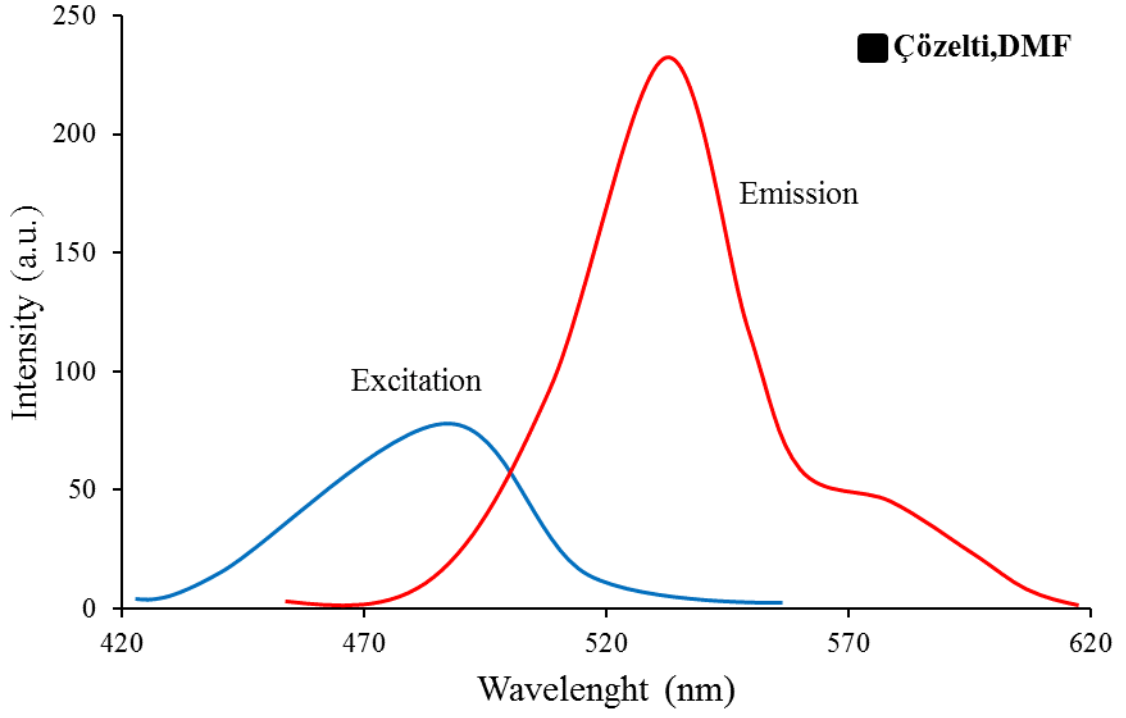
Şekil 4.22. C¹-Zn Katı excitation ve emission spektrumu



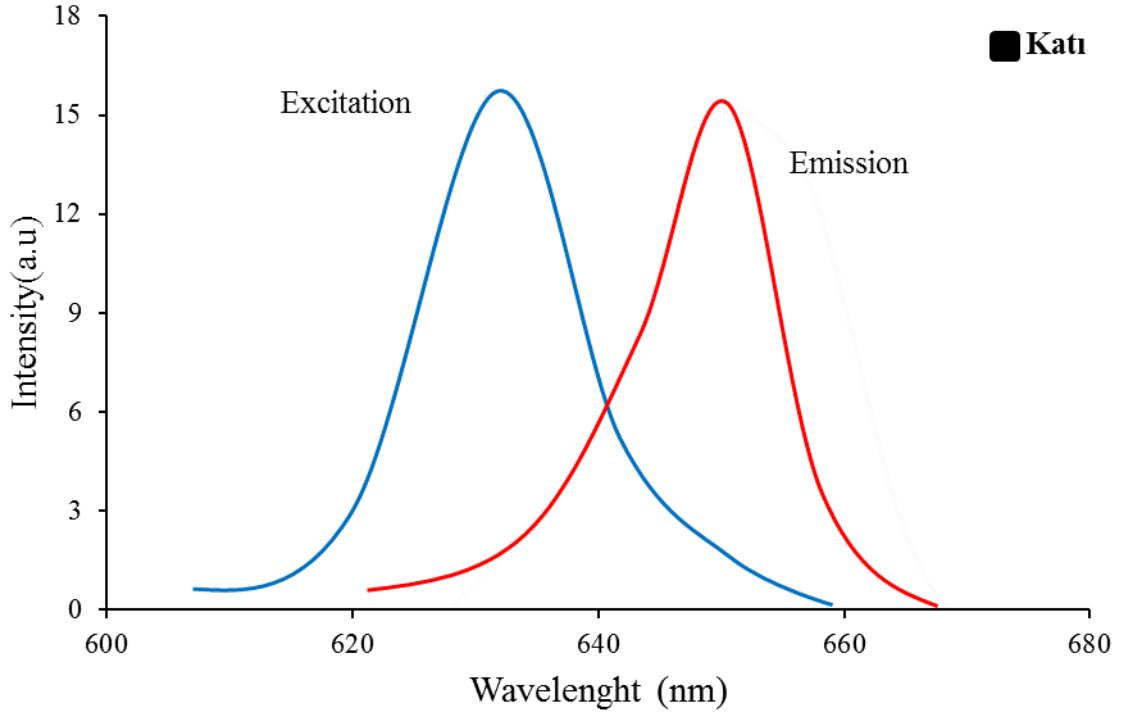
Şekil 4.23. C² çözültide excitation ve emission spektrumu



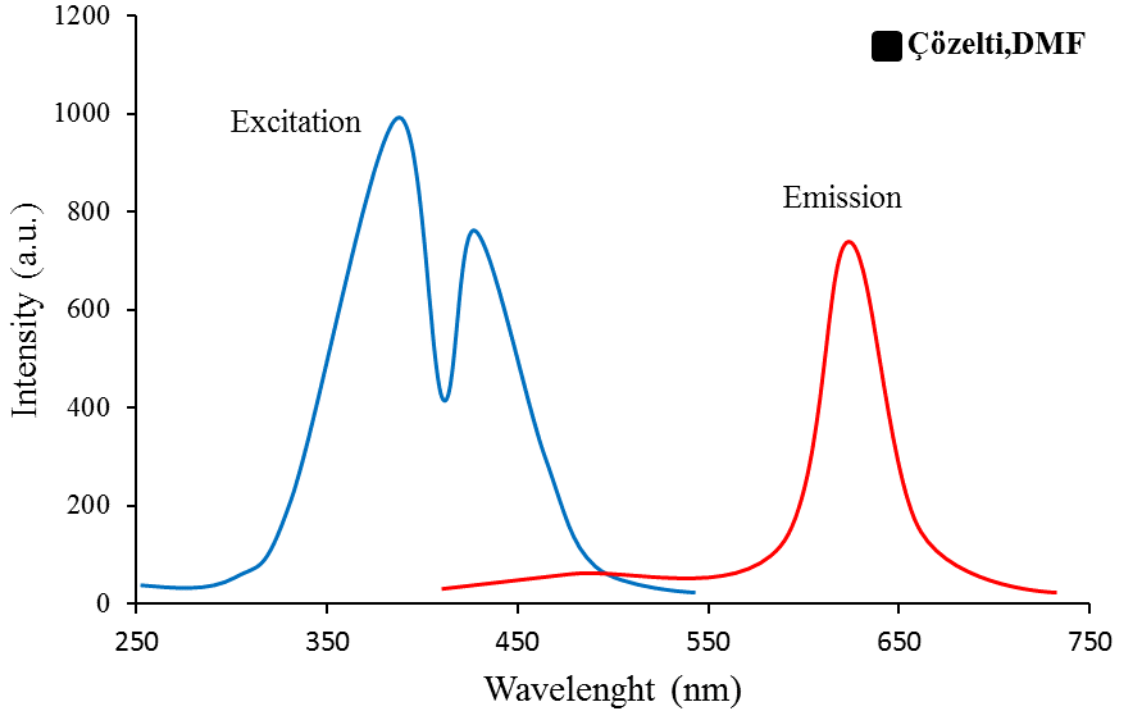
Şekil 4.24. C² Kati excitation ve emission spektrumu



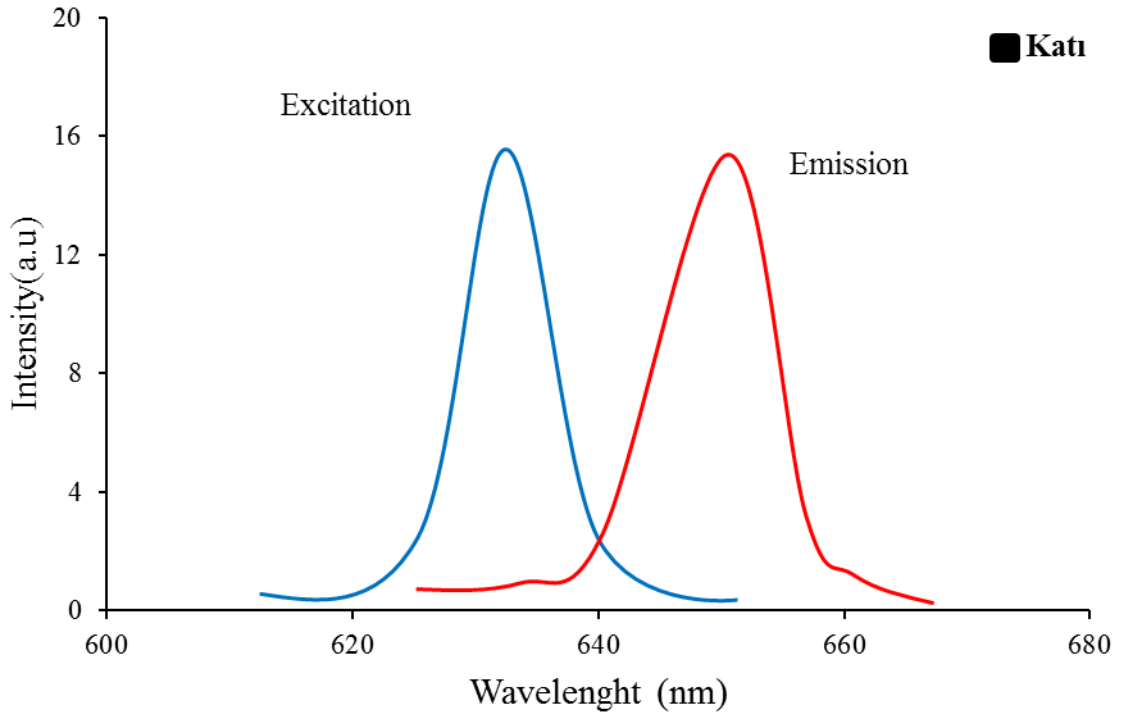
Şekil 4.25. C²-Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu



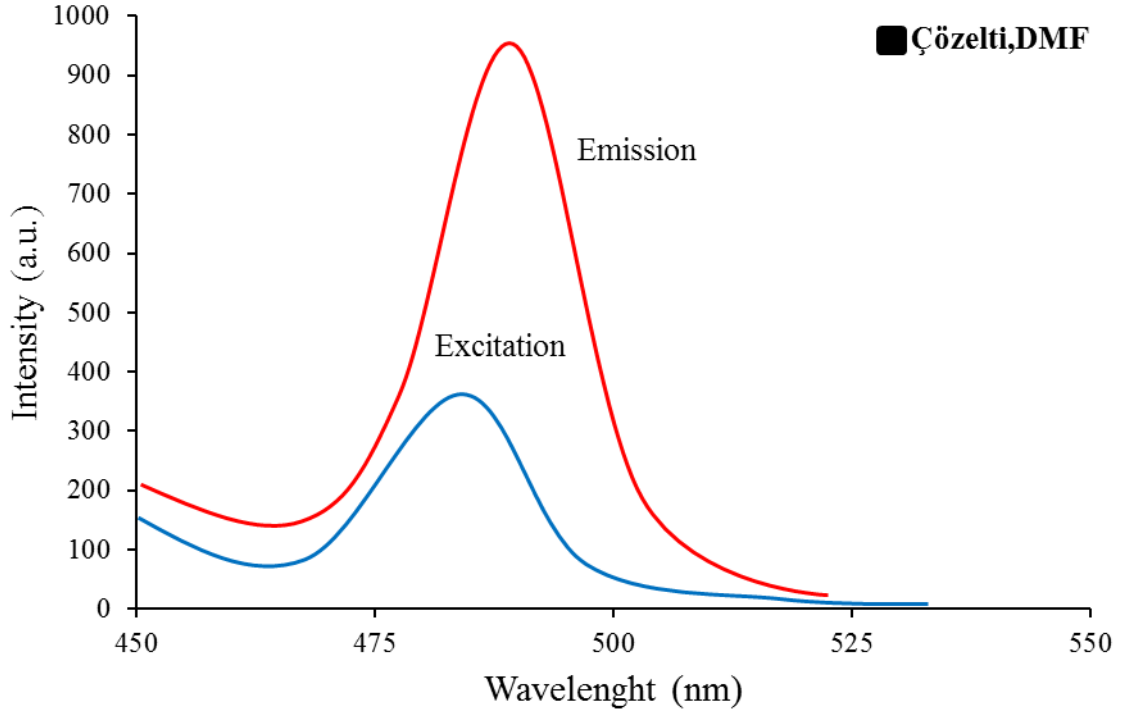
Şekil 4.26. C²-Cu Katı excitation ve emission spektrumu



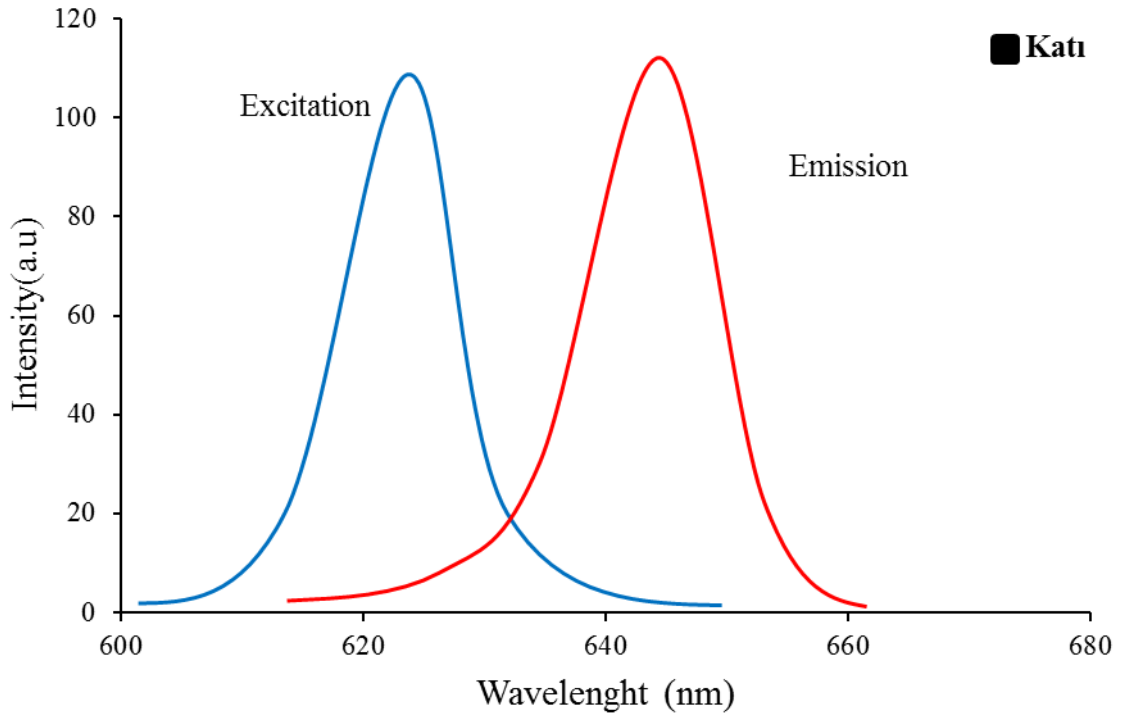
Şekil 4.27. C²-Fe çözeltide excitation ve emission spektrumu



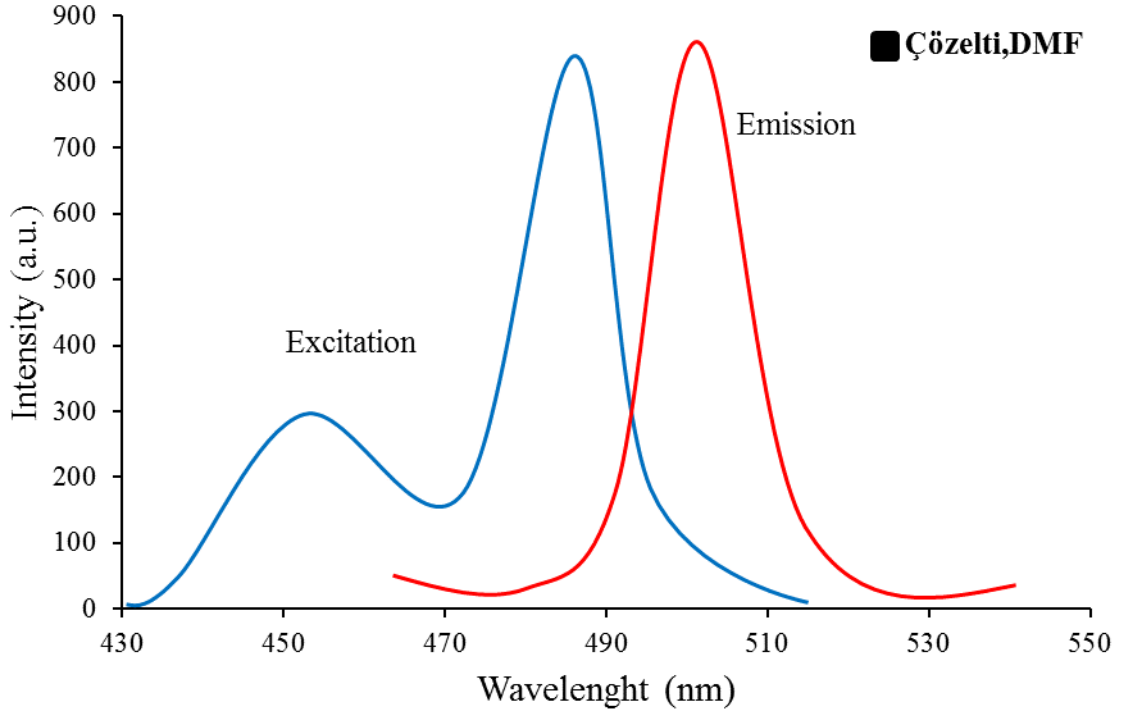
Şekil 4.28. C²-Fe Katı excitation ve emission spektrumu



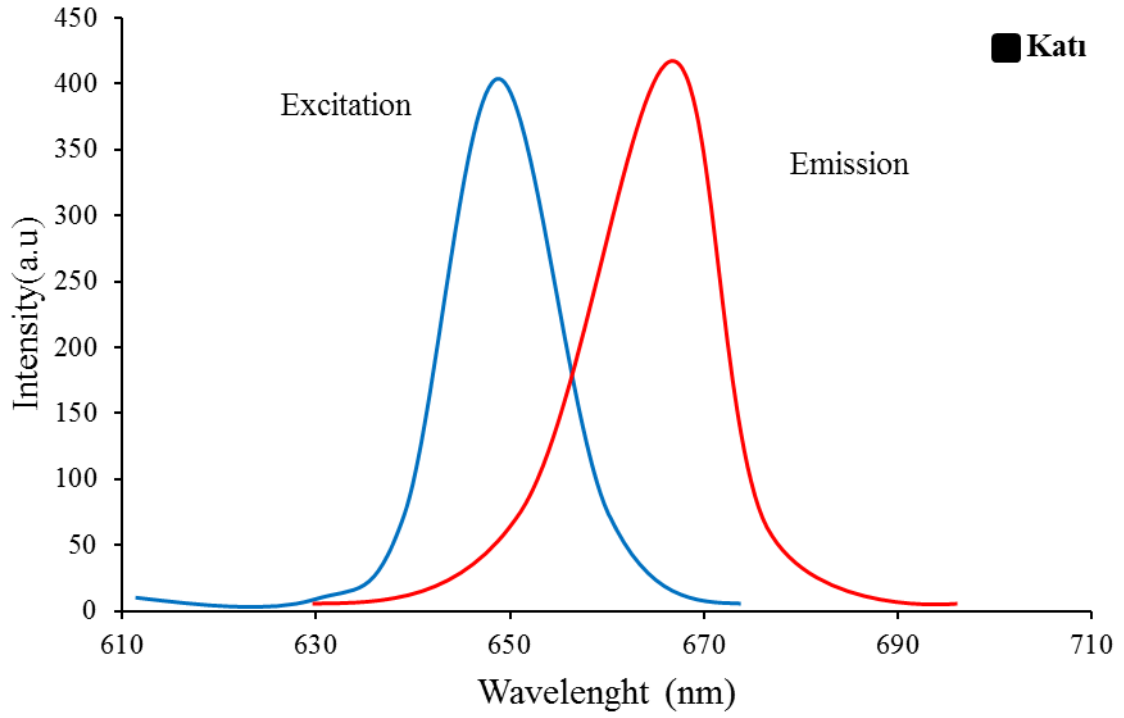
Şekil 4.29. C²-Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu



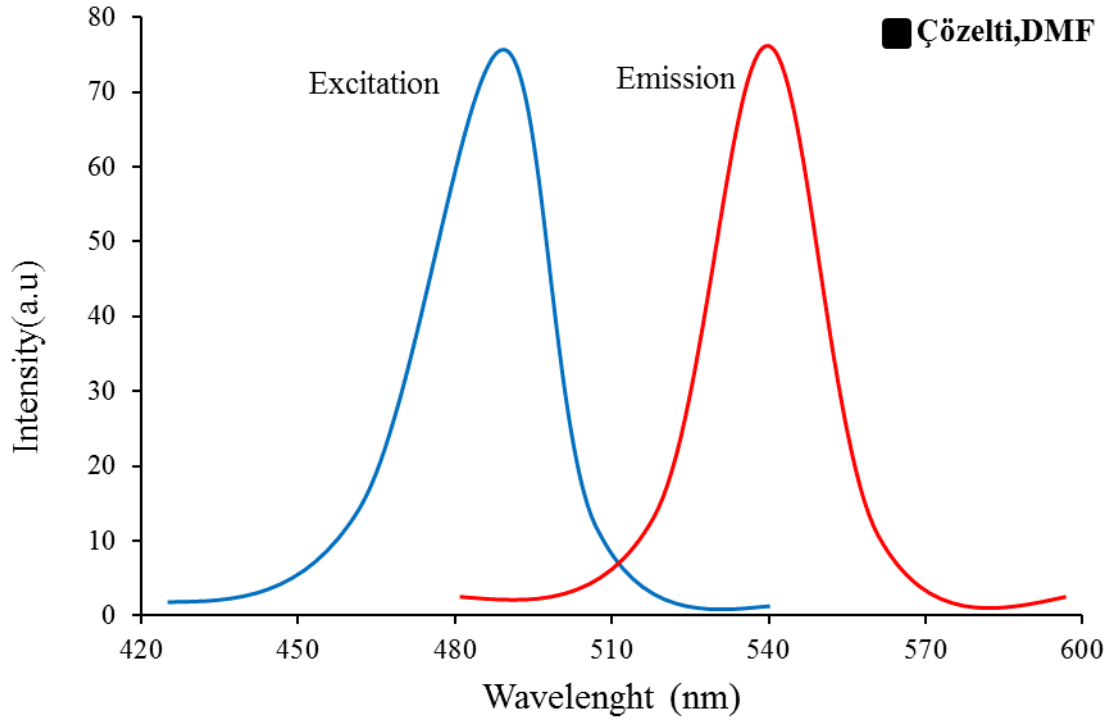
Şekil 4.30. C²-Mn Kati excitation ve emission spektrumu



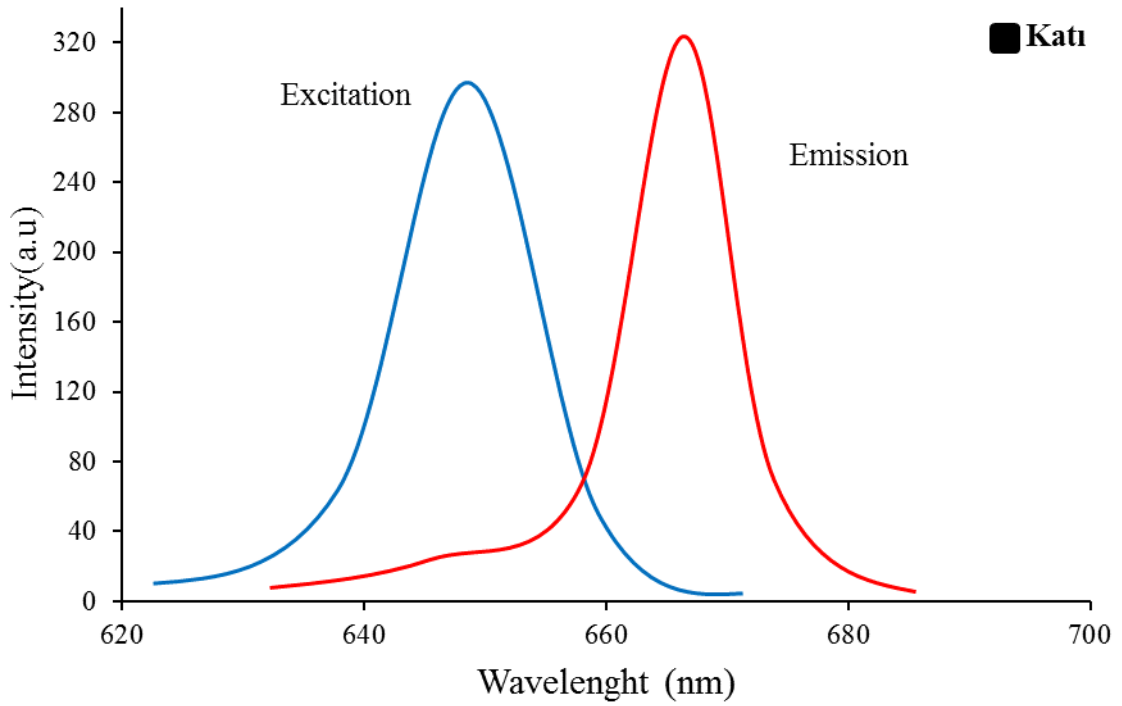
Şekil 4.31. C²-Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu



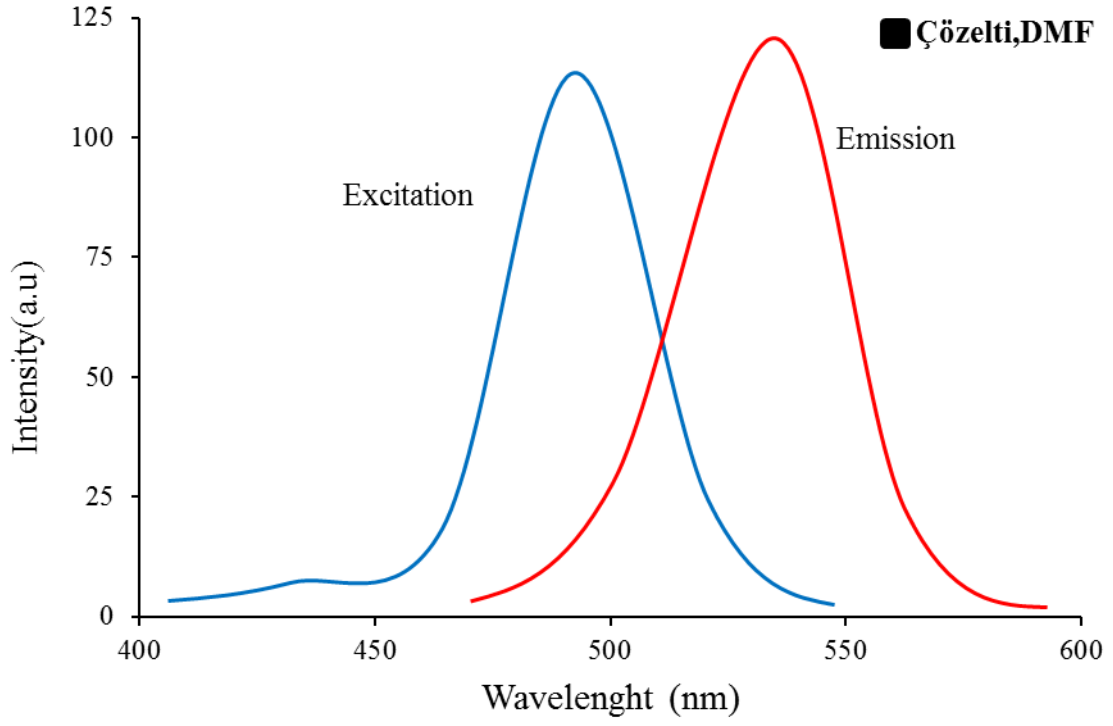
Şekil 4.32. C²-Zn Katı excitation ve emission spektrumu



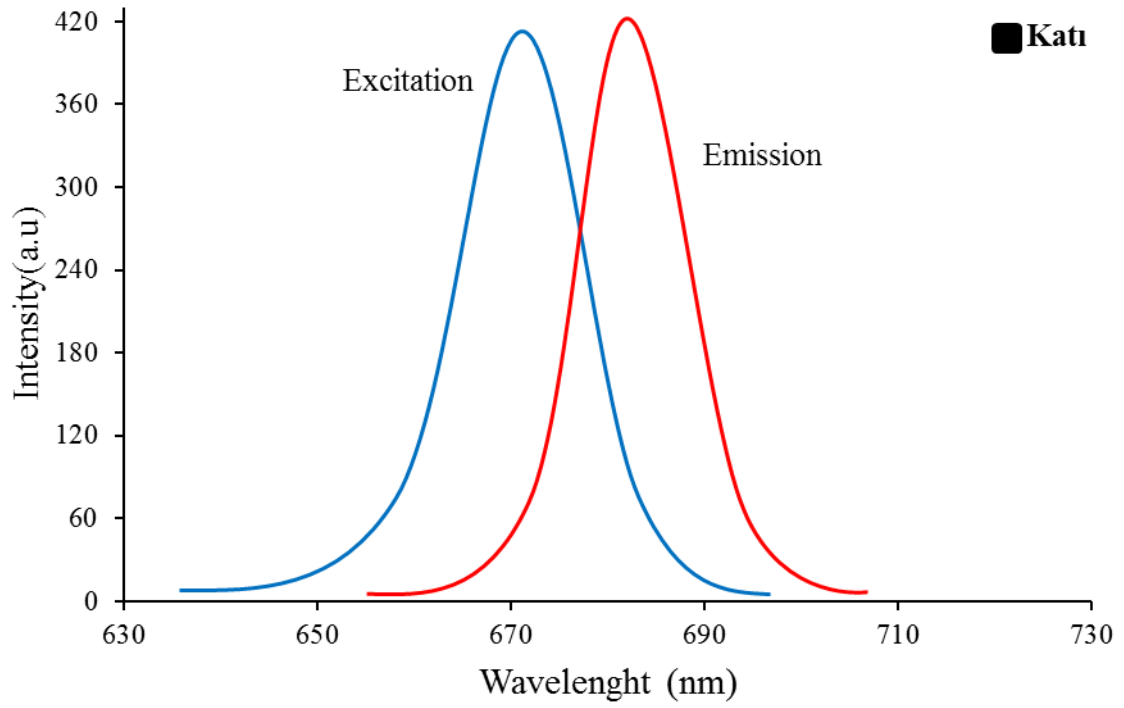
Şekil 4.33. C³ çözeltide excitation ve emission spektrumu



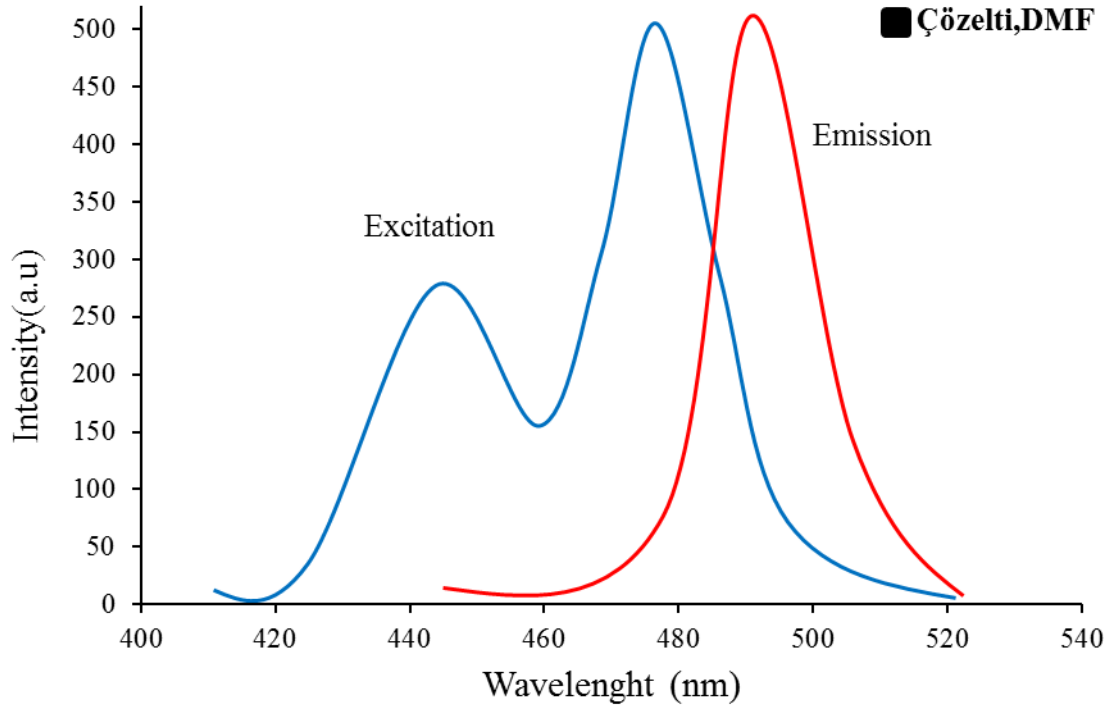
Şekil 4.34. C³ Kati excitation ve emission spektrumu



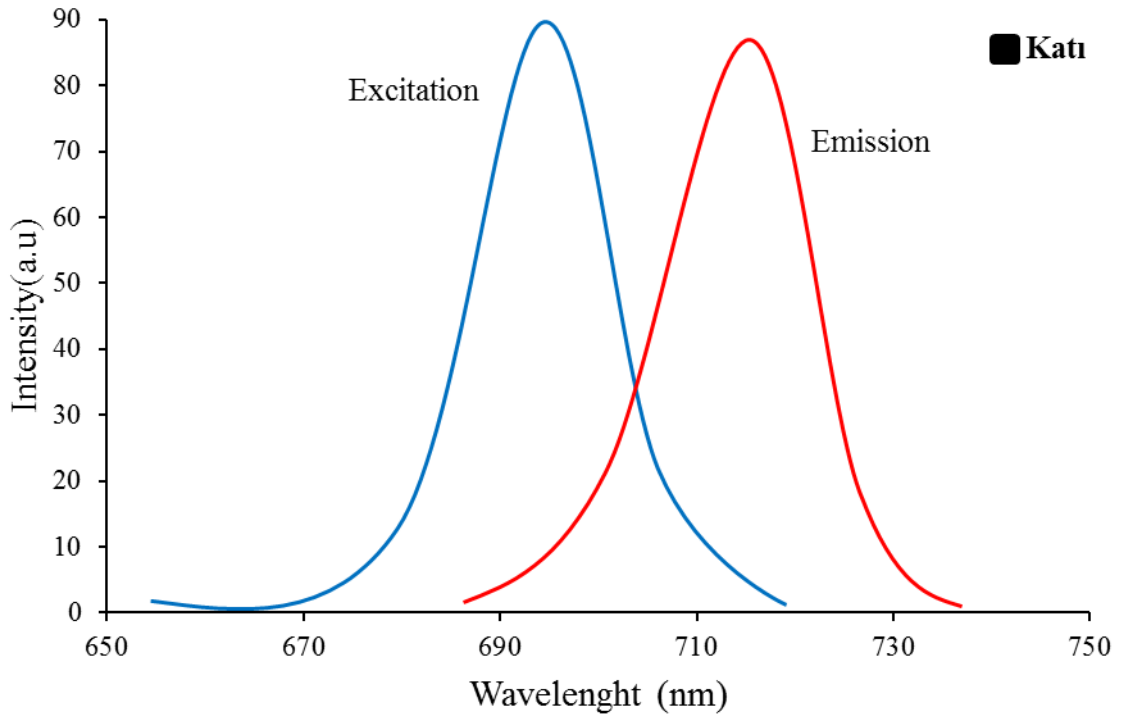
Şekil 4.35. C³-Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu



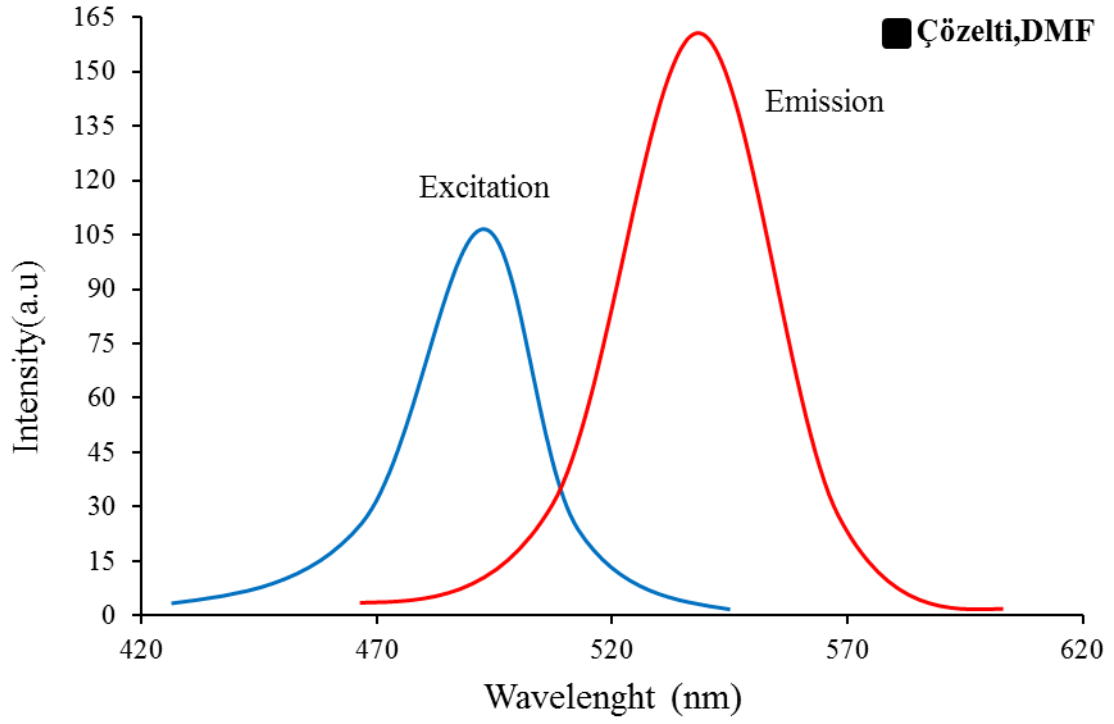
Şekil 4.36. C³-Cu Katı excitation ve emission spektrumu



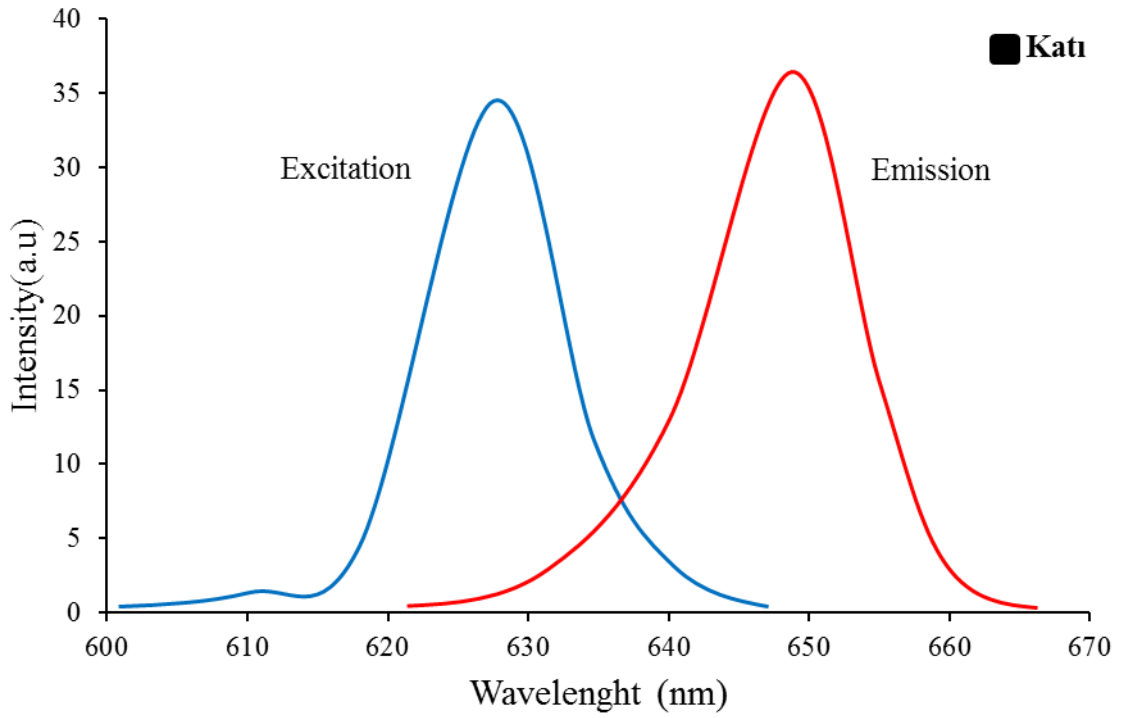
Şekil 4.37. C³-Fe çözeltide excitation ve emission spektrumu



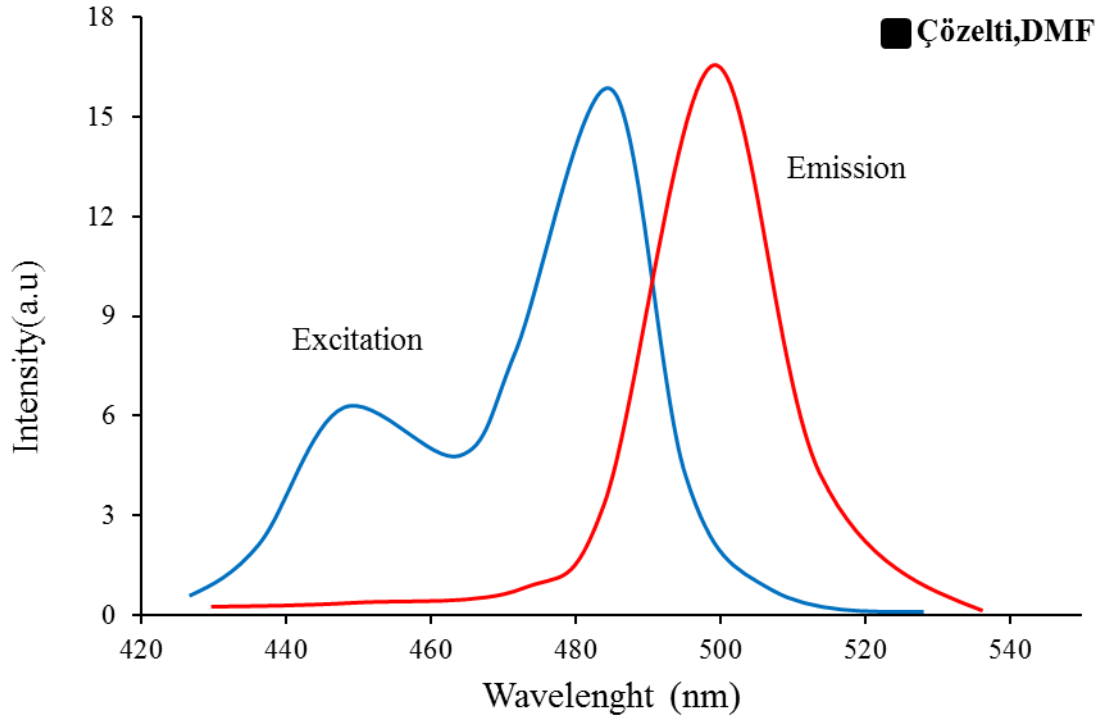
Şekil 4.38. C³-Fe Katı excitation ve emission spektrumu



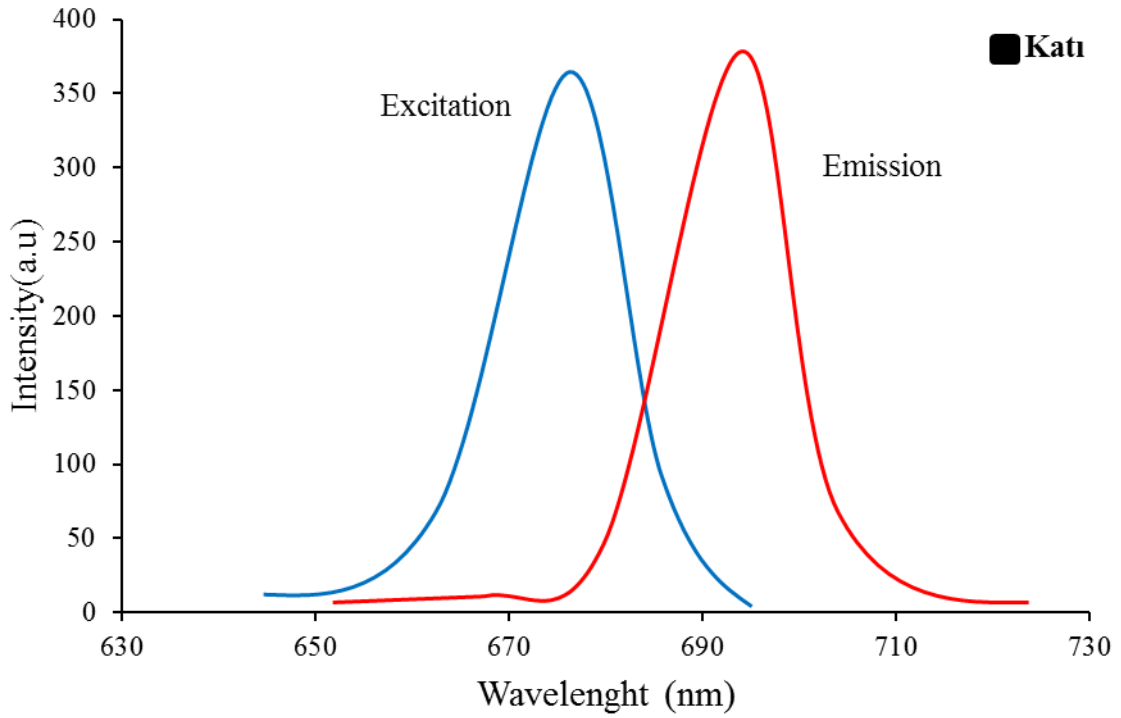
Şekil 4.39. C³-Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu



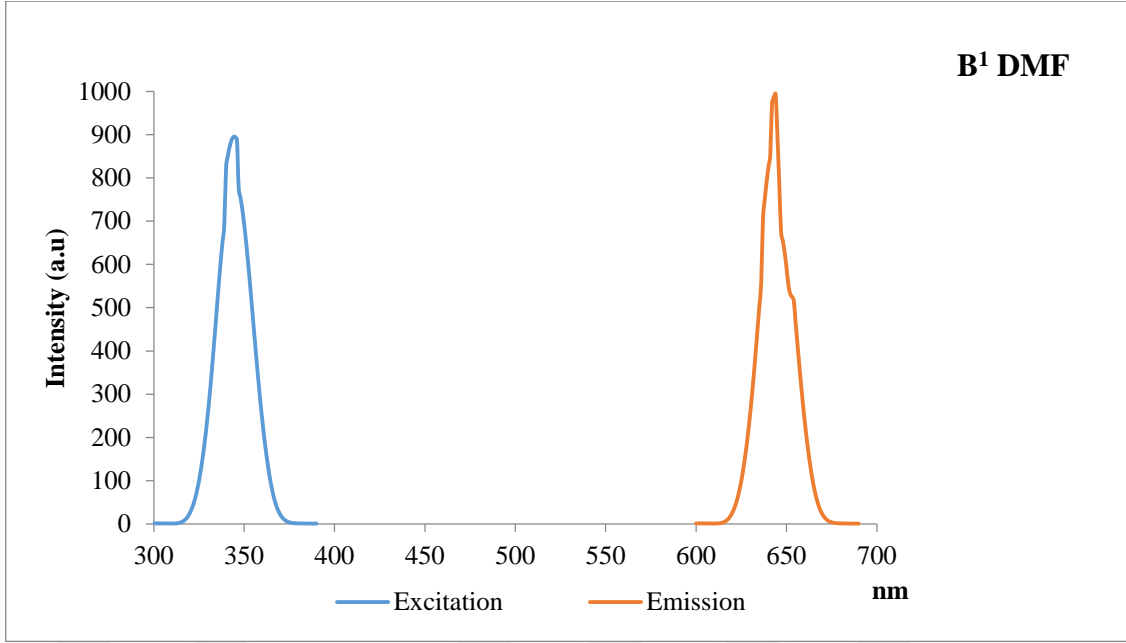
Şekil 4.40. C³-Mn Katı excitation ve emission spektrumu



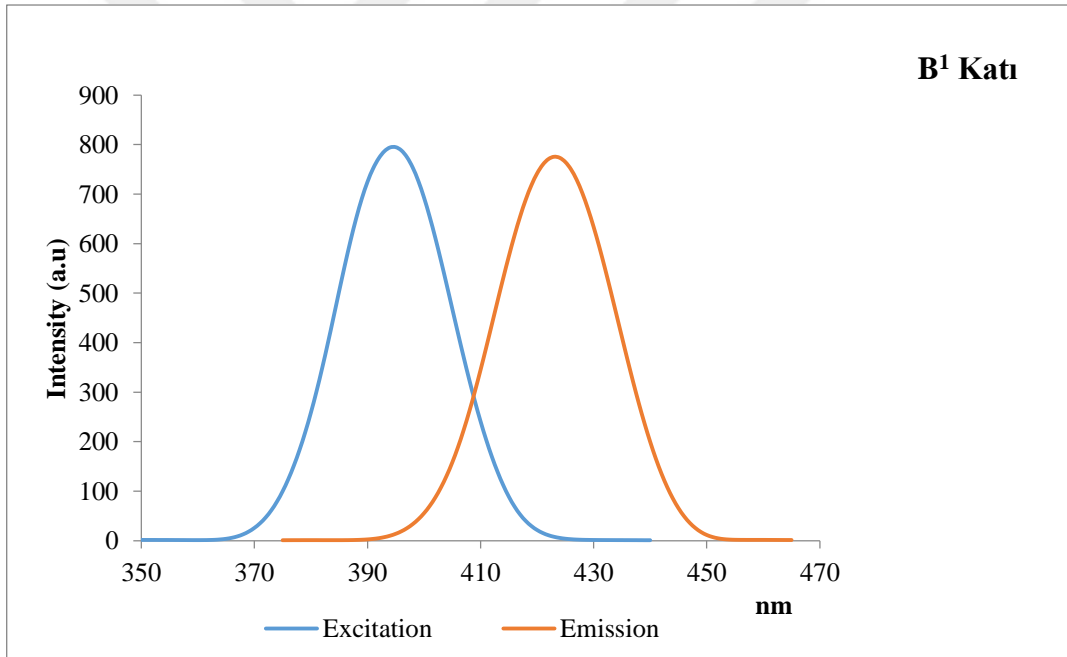
Şekil 4.41. C³-Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu



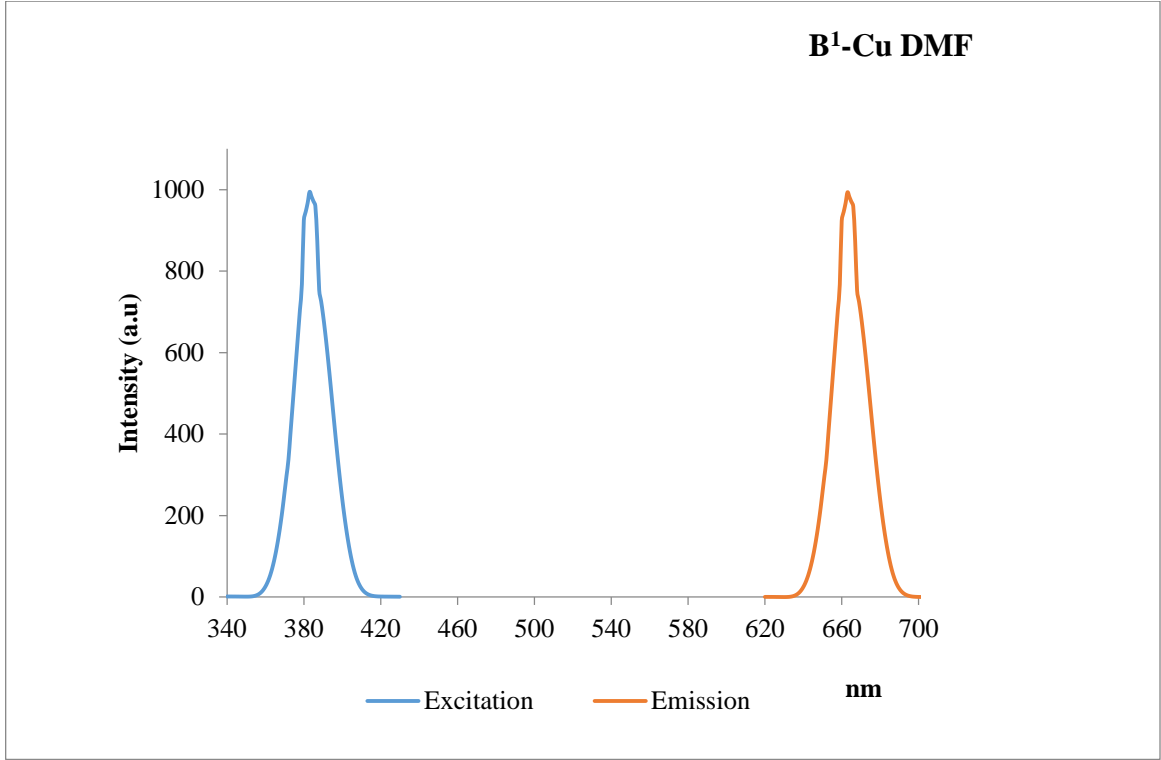
Şekil 4.42. C³-Zn Katı excitation ve emission spektrumu



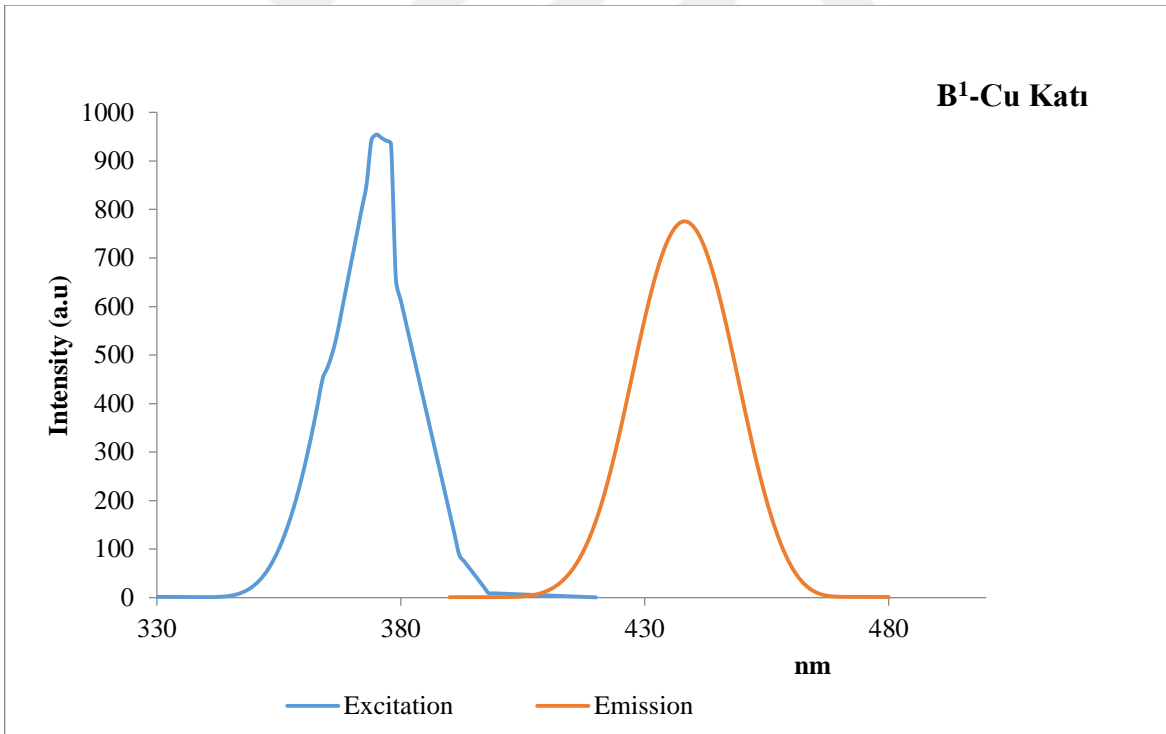
Şekil 4.43. B¹ çözeltide excitation ve emission spektrumu



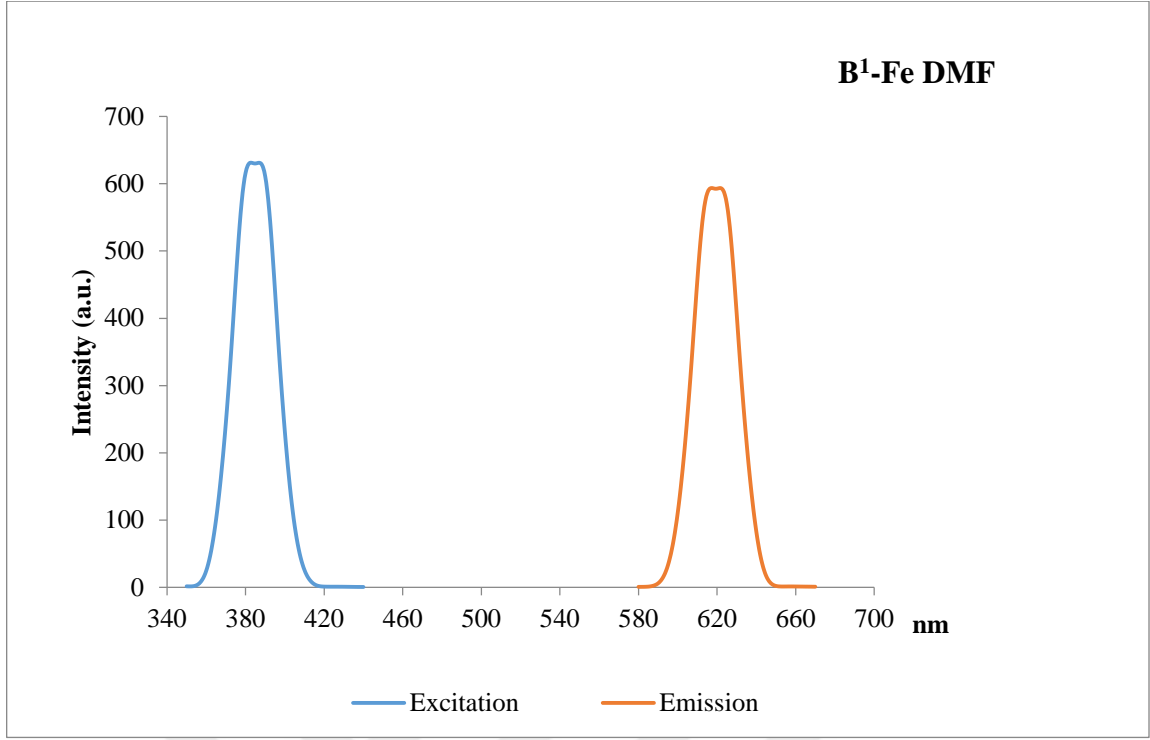
Şekil 4.44. B¹ Katı excitation ve emission spektrumu



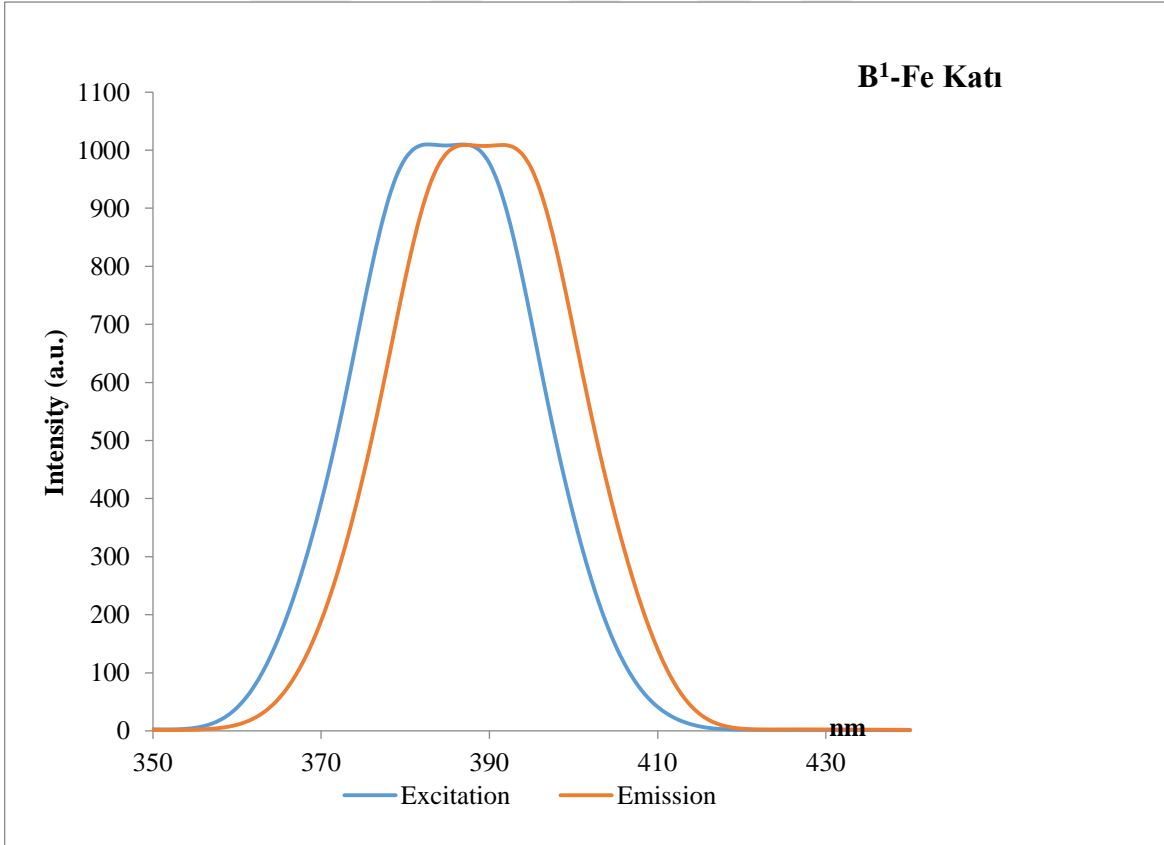
Şekil 4.45. B¹-Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu



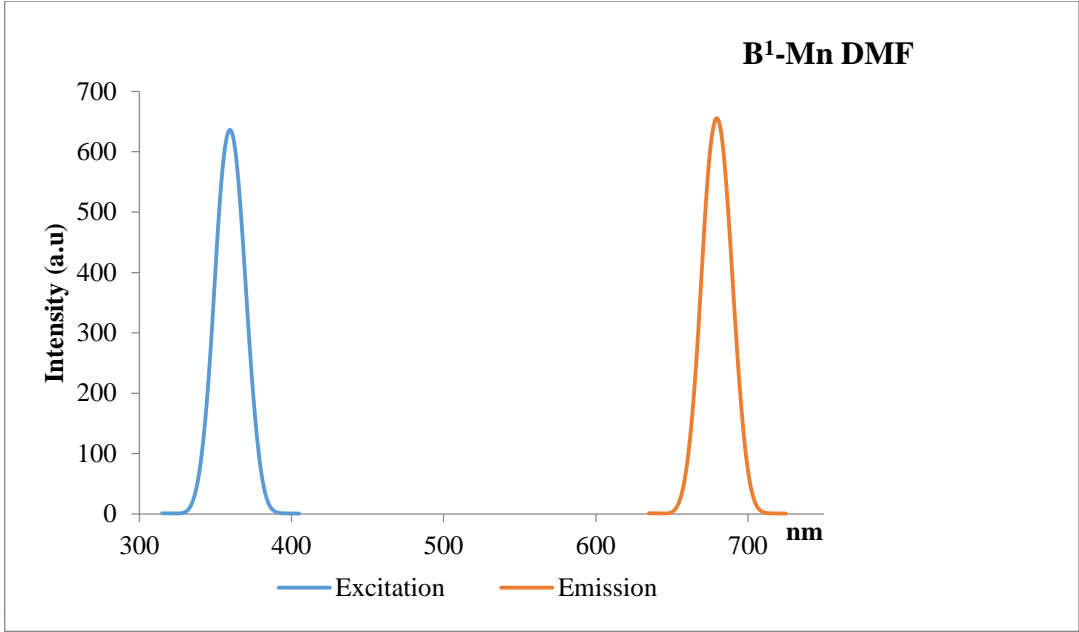
Şekil 4.46. B¹-Cu Katı excitation ve emission spektrumu



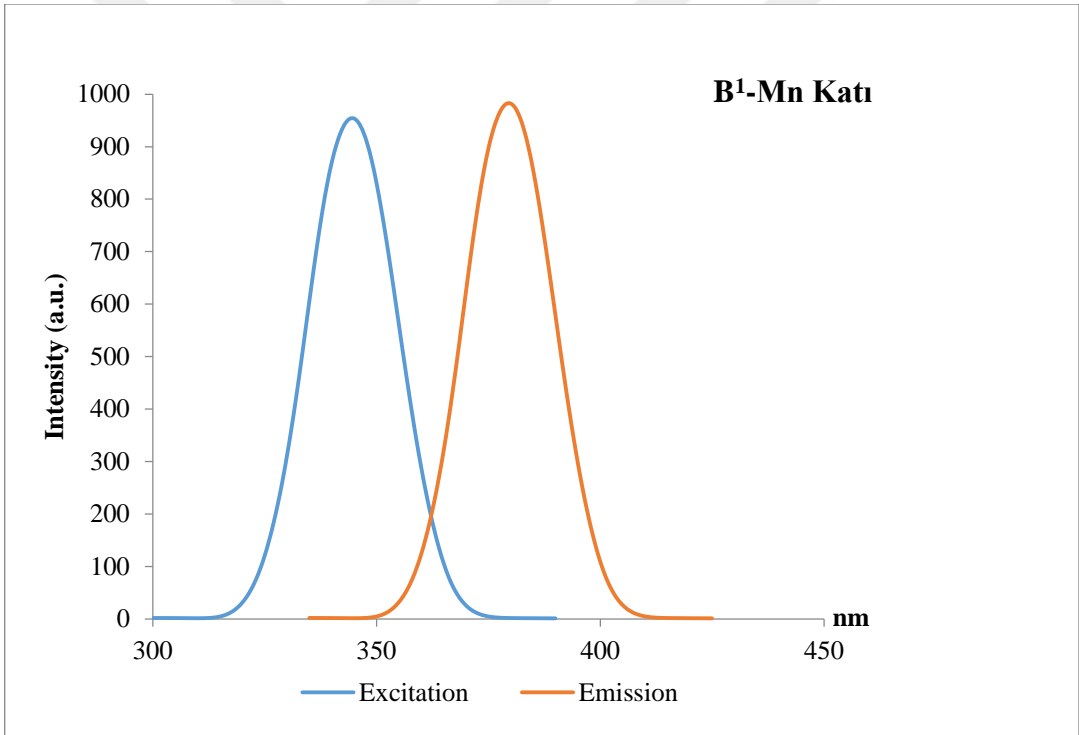
Şekil 4.47. B¹-Fe çözeltide excitation ve emission spektrumu



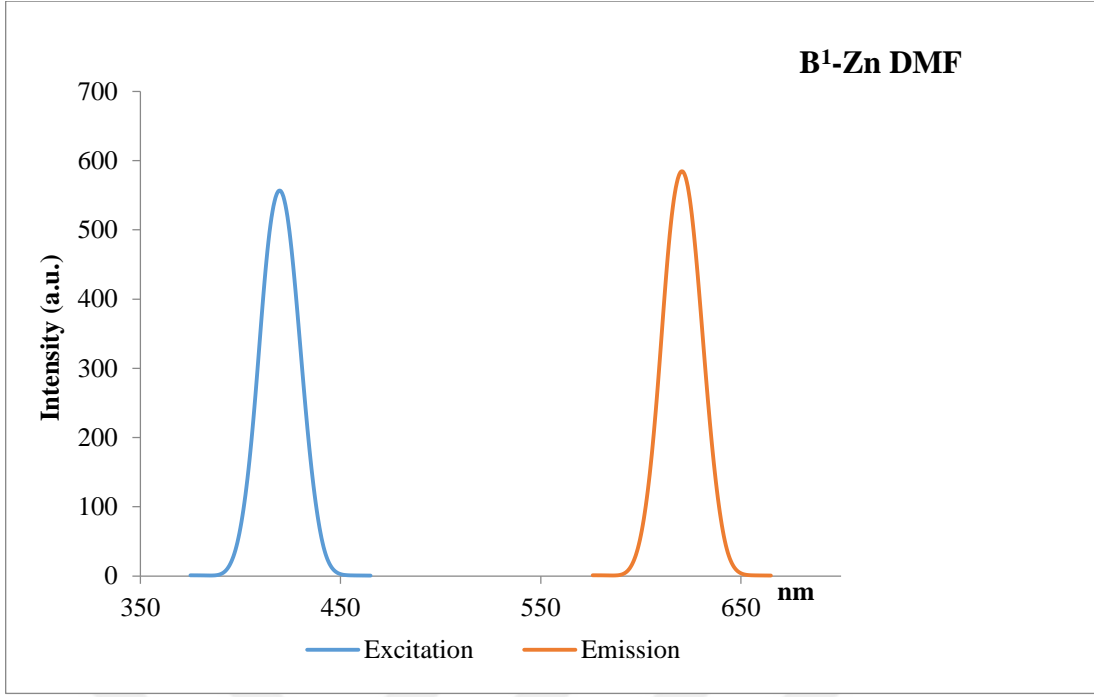
Şekil 4.48. B¹-Fe Katı excitation ve emission spektrumu



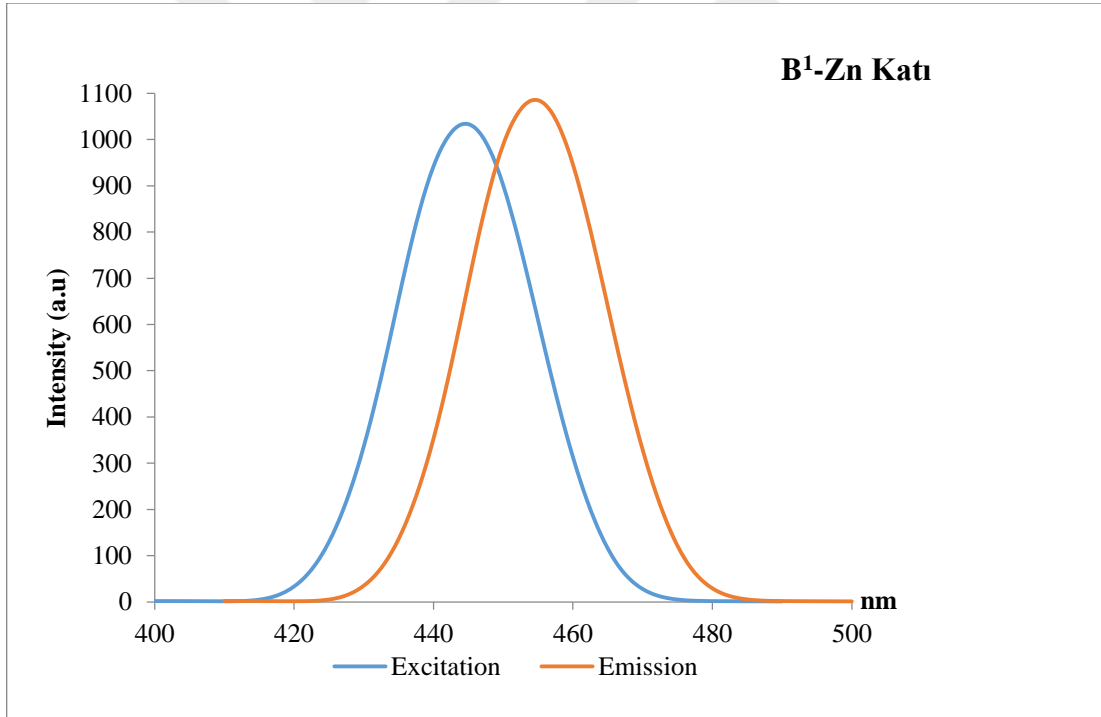
Şekil 4.49. B¹-Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu



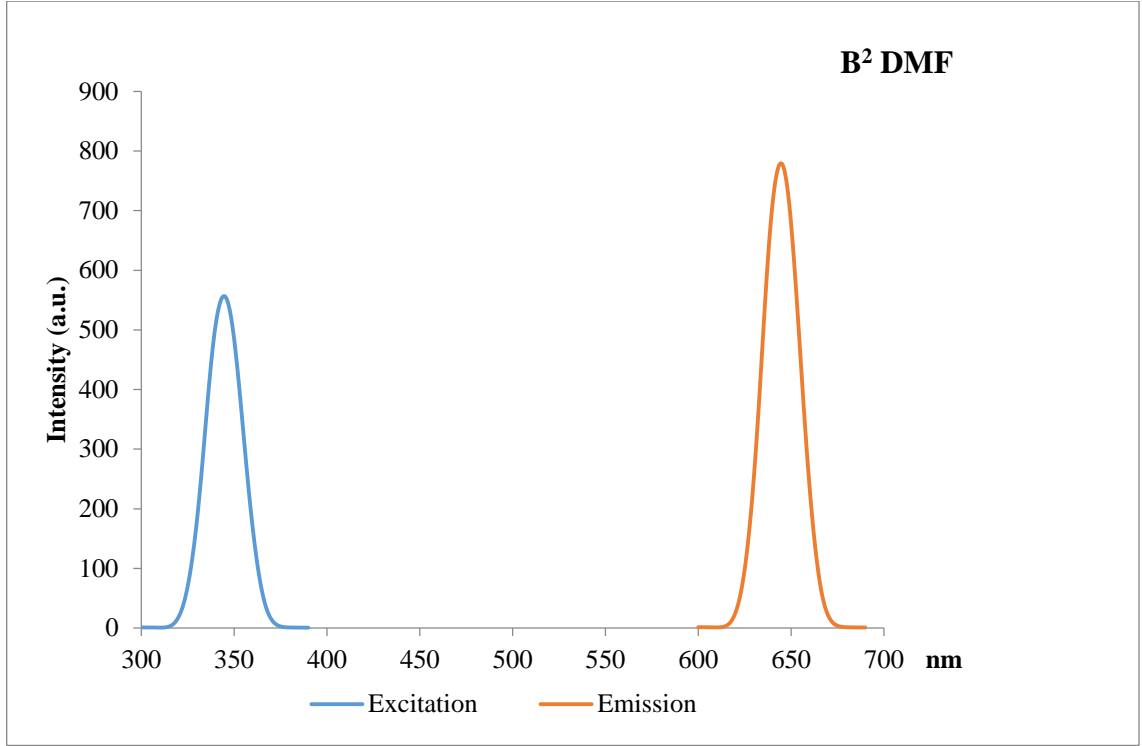
Şekil 4.50. B¹-Mn Katı excitation ve emission spektrumu



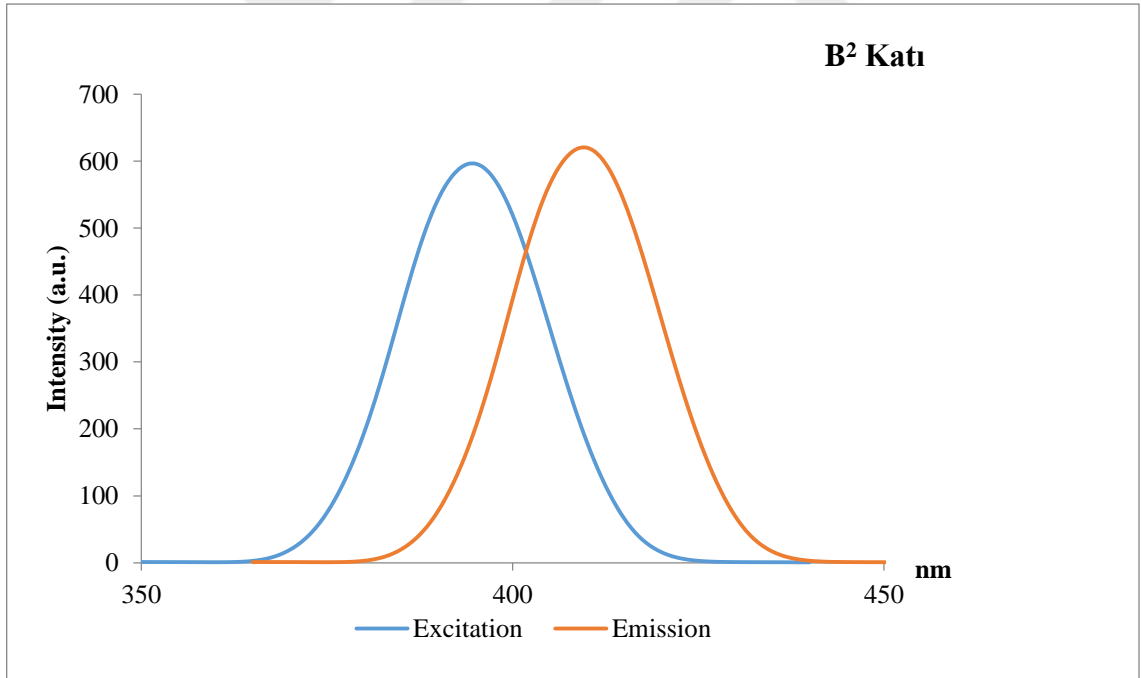
Şekil 4.51. B¹-Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu



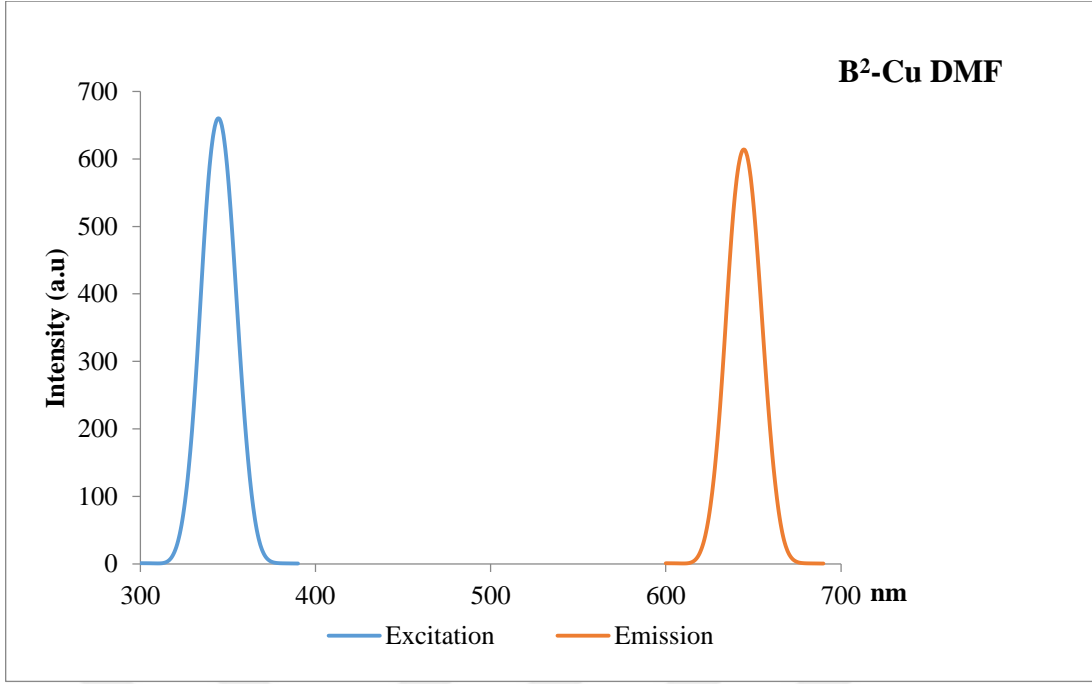
Şekil 4.52. B¹-Zn Katı excitation ve emission spektrumu



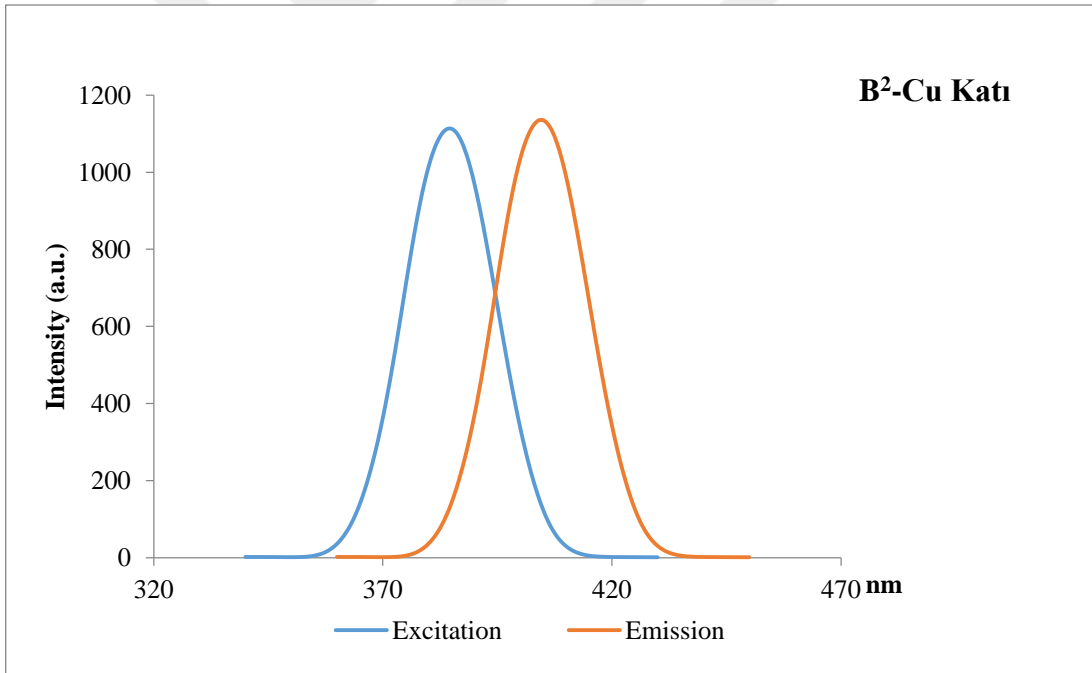
Şekil 4.53. B² çözeltide excitation ve emission spektrumu



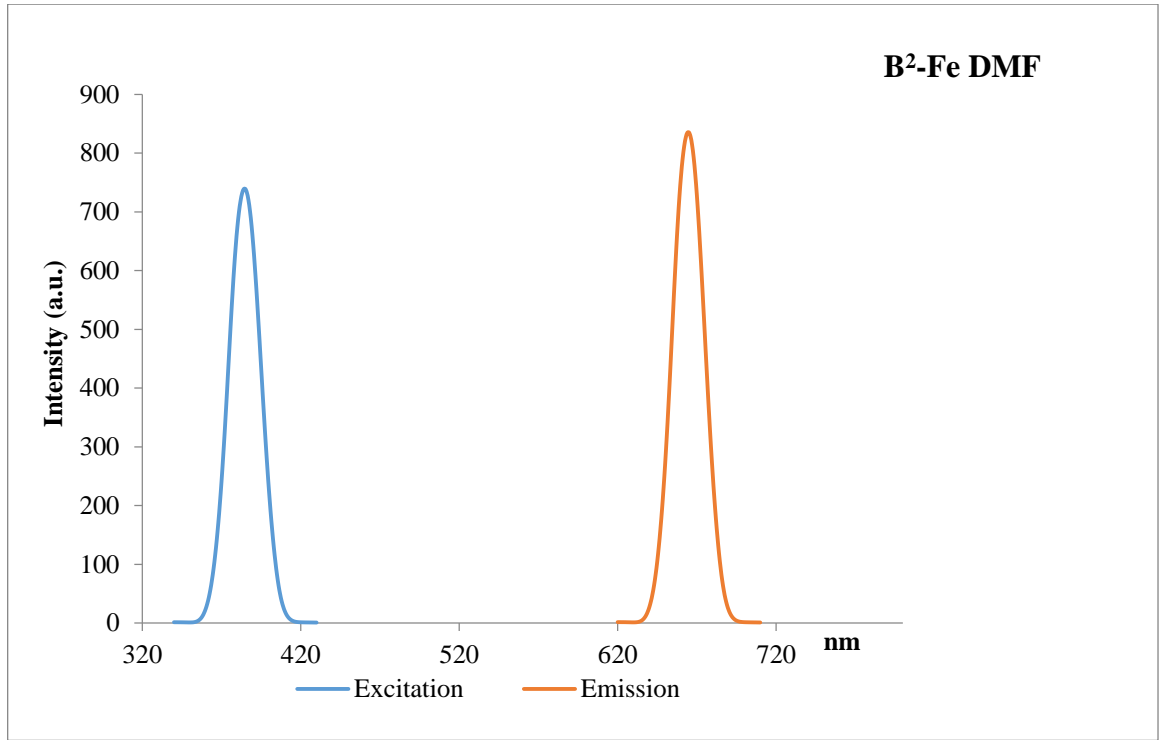
Şekil 4.54. B² Katı excitation ve emission spektrumu



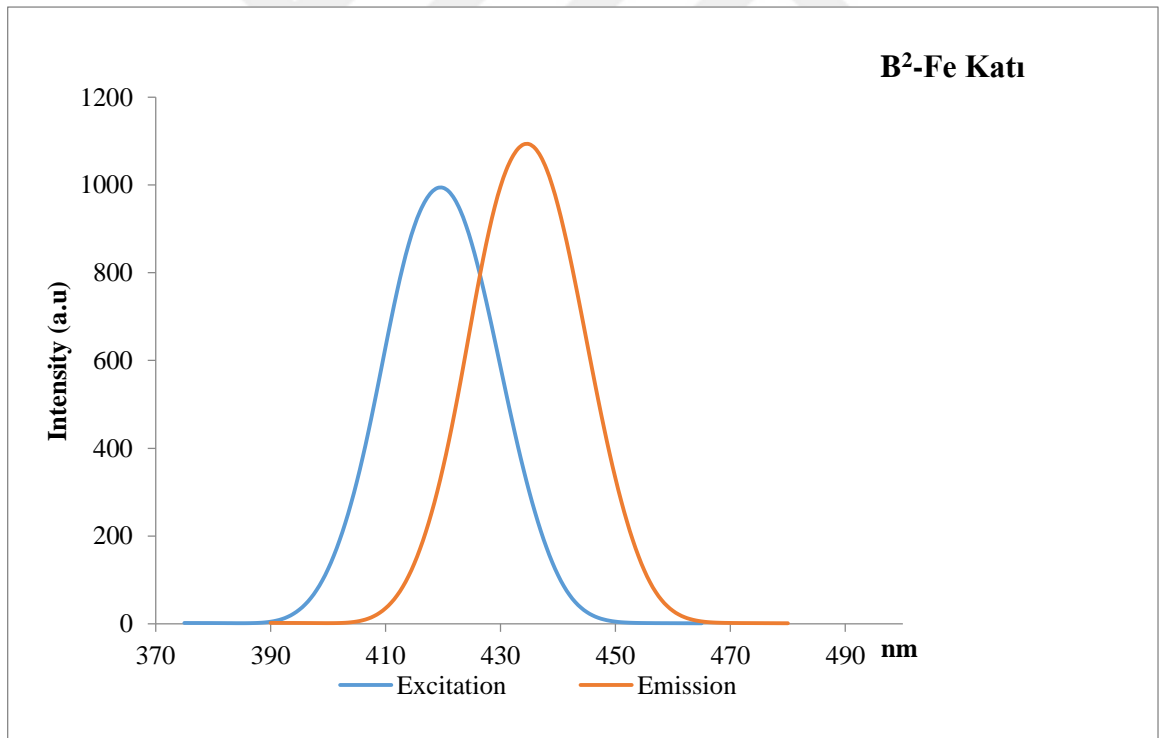
Şekil 4.55. B²-Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu



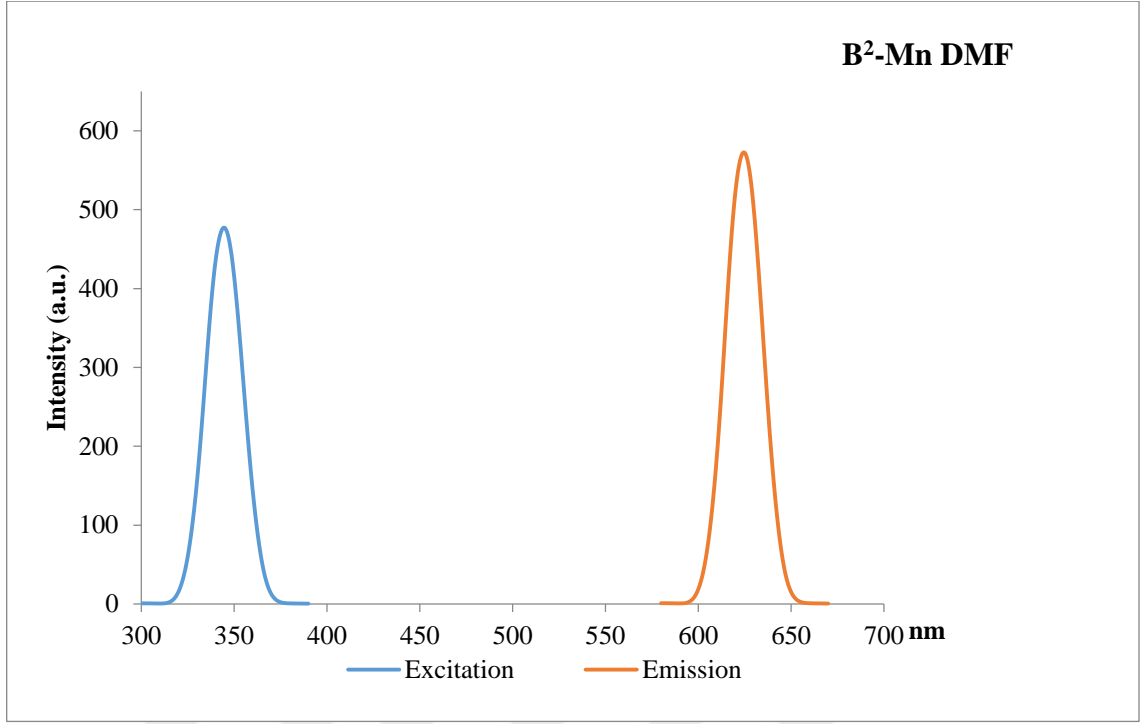
Şekil 4.56. B²-Cu Katı excitation ve emission spektrumu



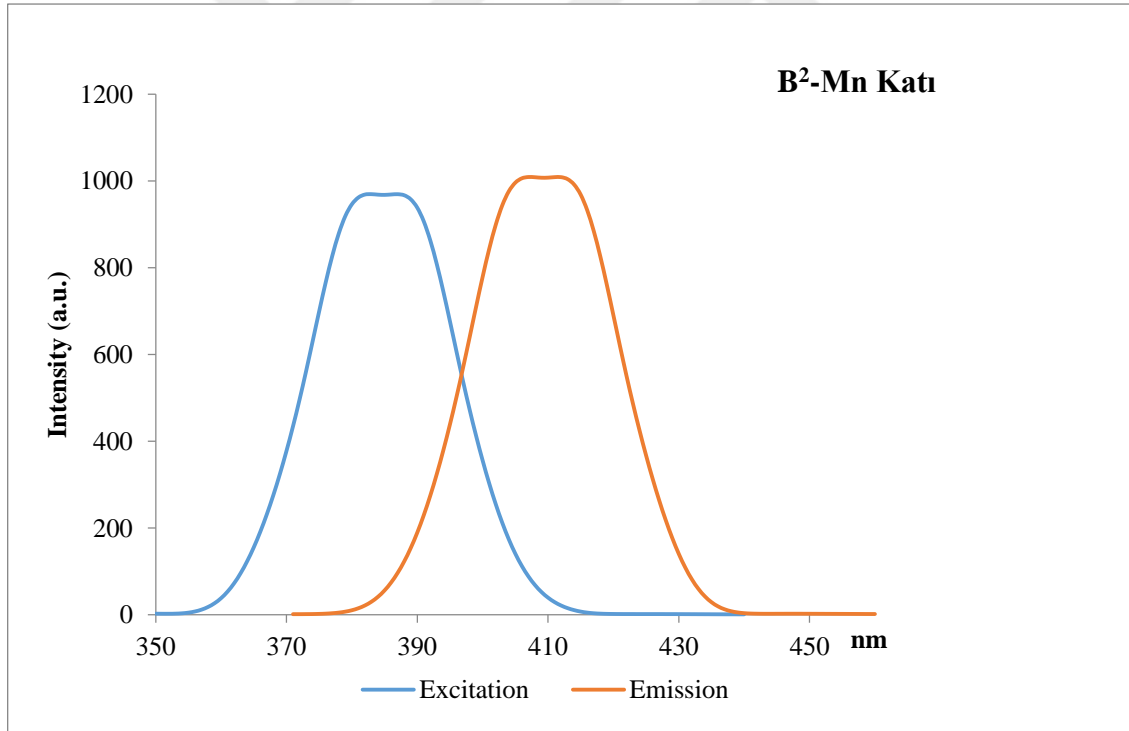
Şekil 4.57. B²-Fe çözeltide excitation ve emission spektrumu



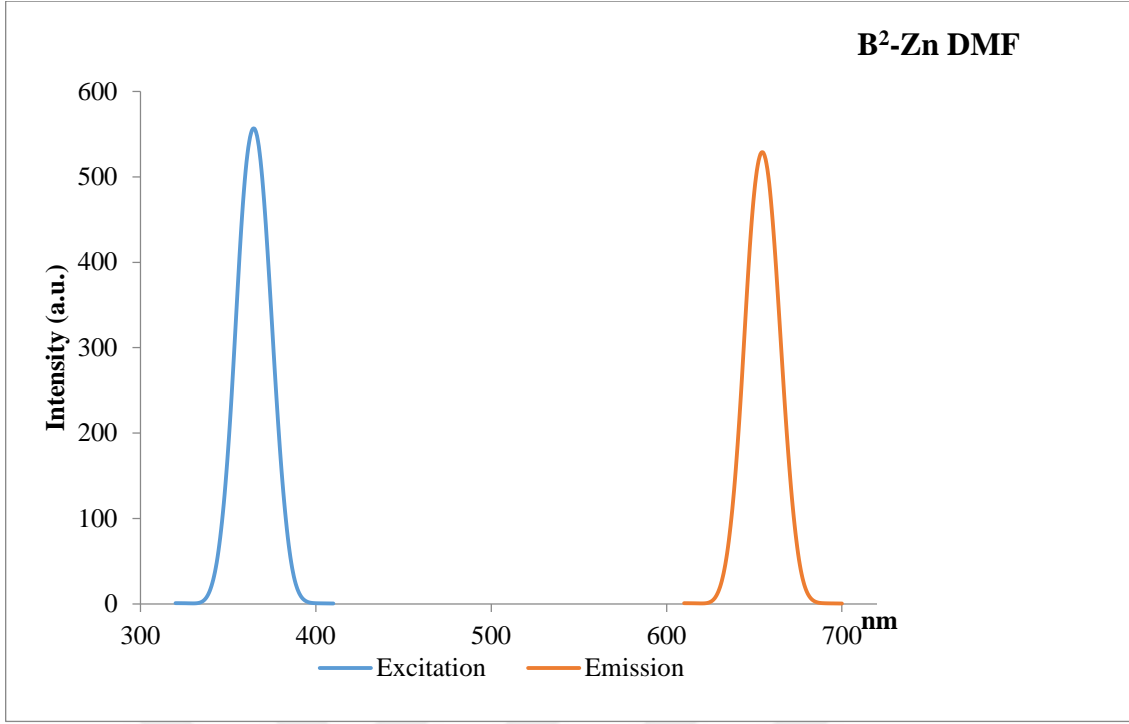
Şekil 4.58. B²-Fe Katı excitation ve emission spektrumu



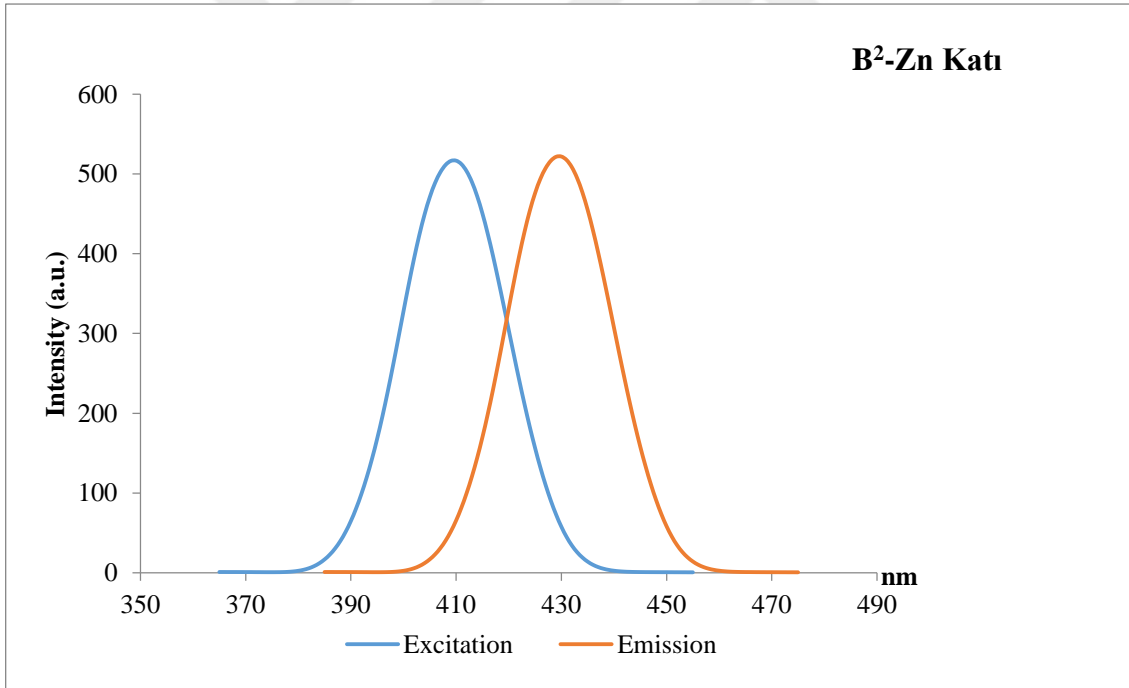
Şekil 4.59. B²-Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu



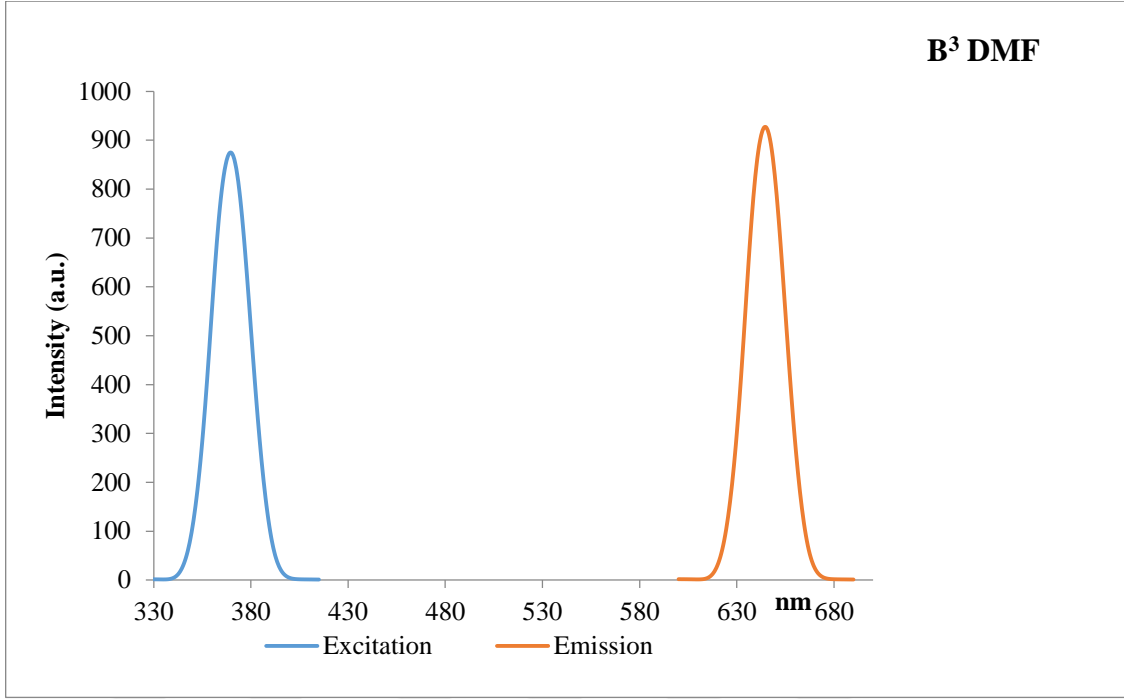
Şekil 4.60. B²-Mn Katı excitation ve emission spektrumu



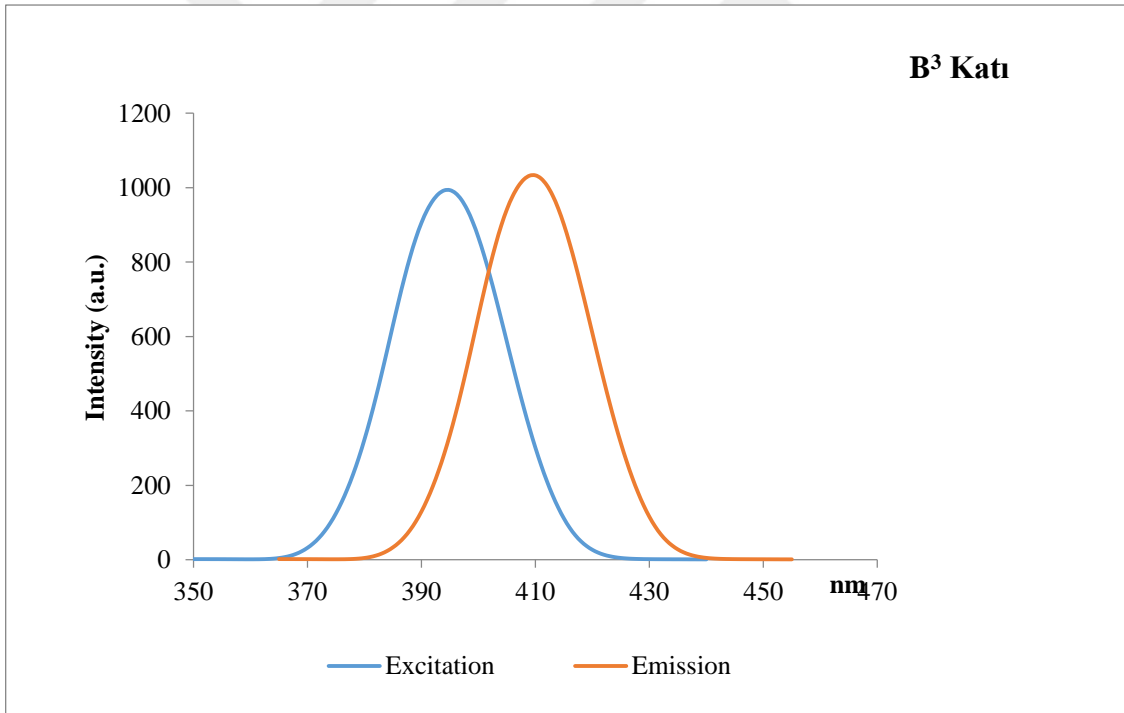
Şekil 4.61. B²-Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu



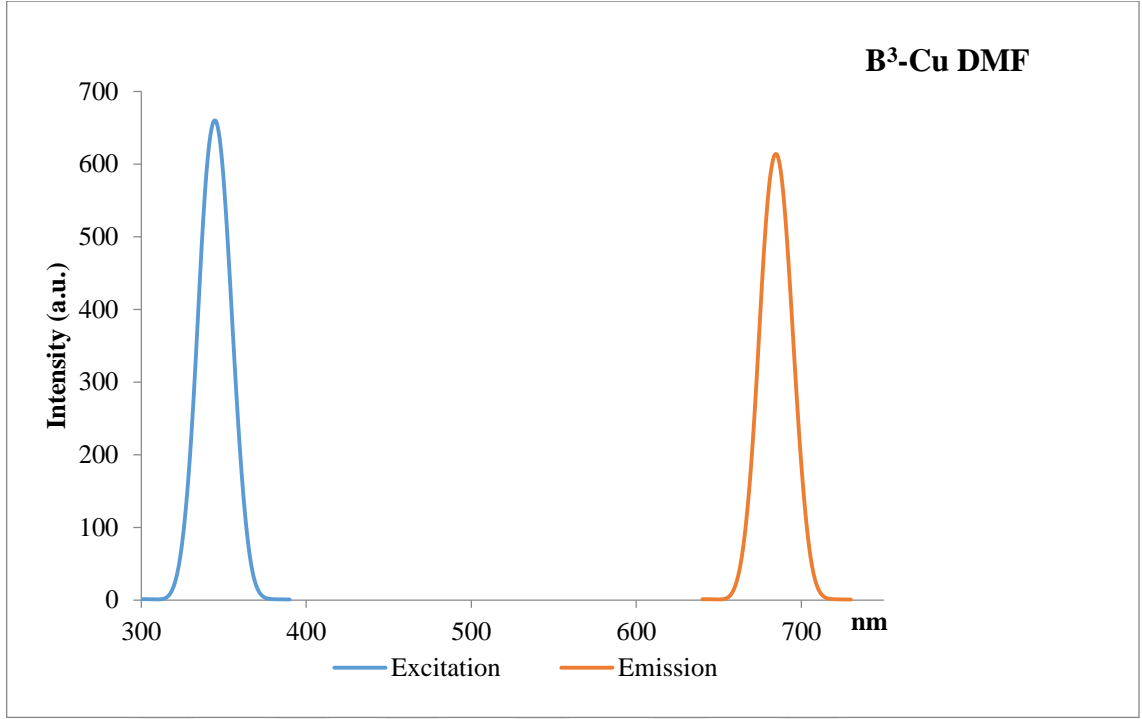
Şekil 4.62. B²-Zn Katı excitation ve emission spektrumu



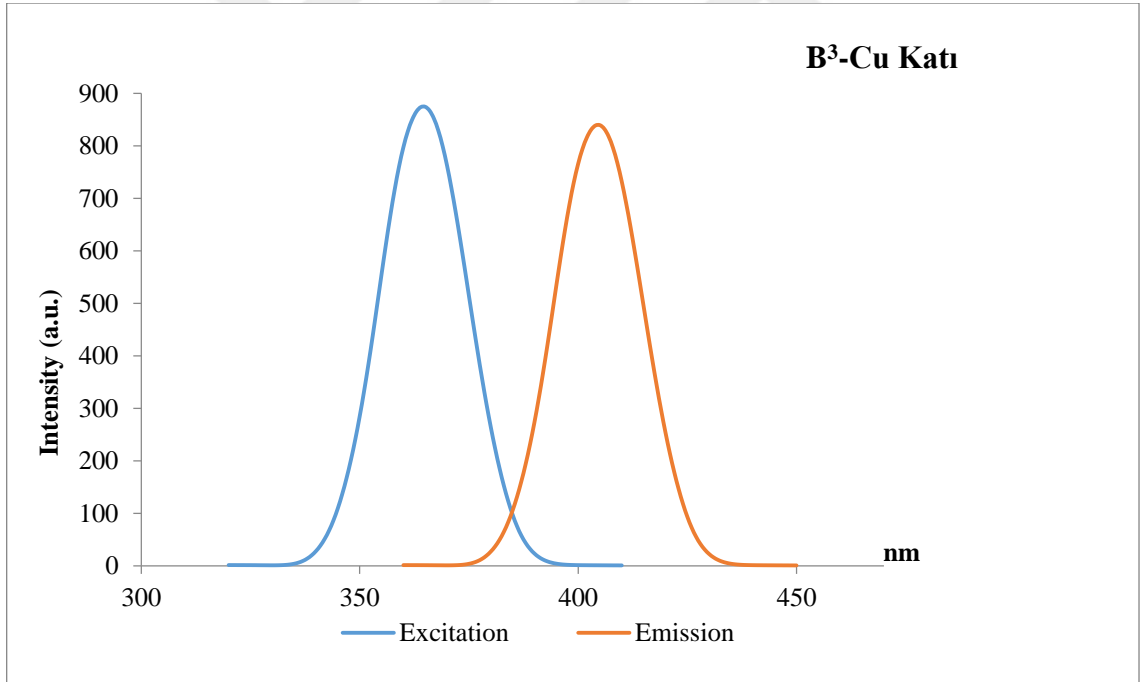
Şekil 4.63. B³ çözeltide excitation ve emission spektrumu



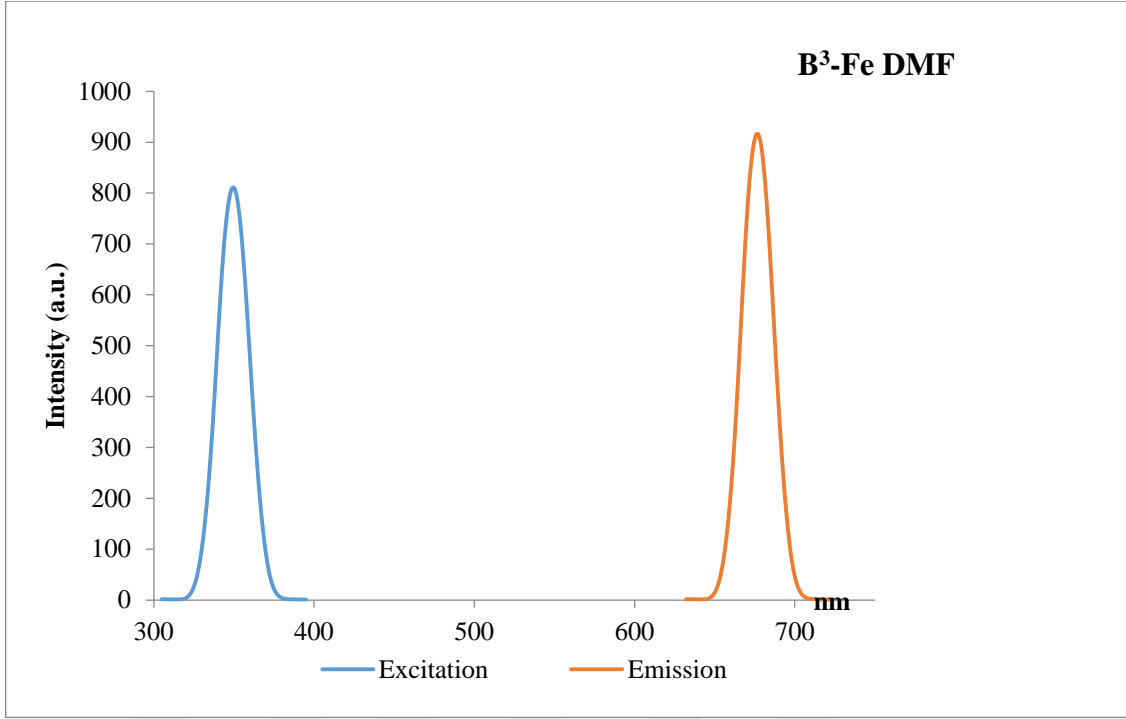
Şekil 4.64. B³ Katı excitation ve emission spektrumu



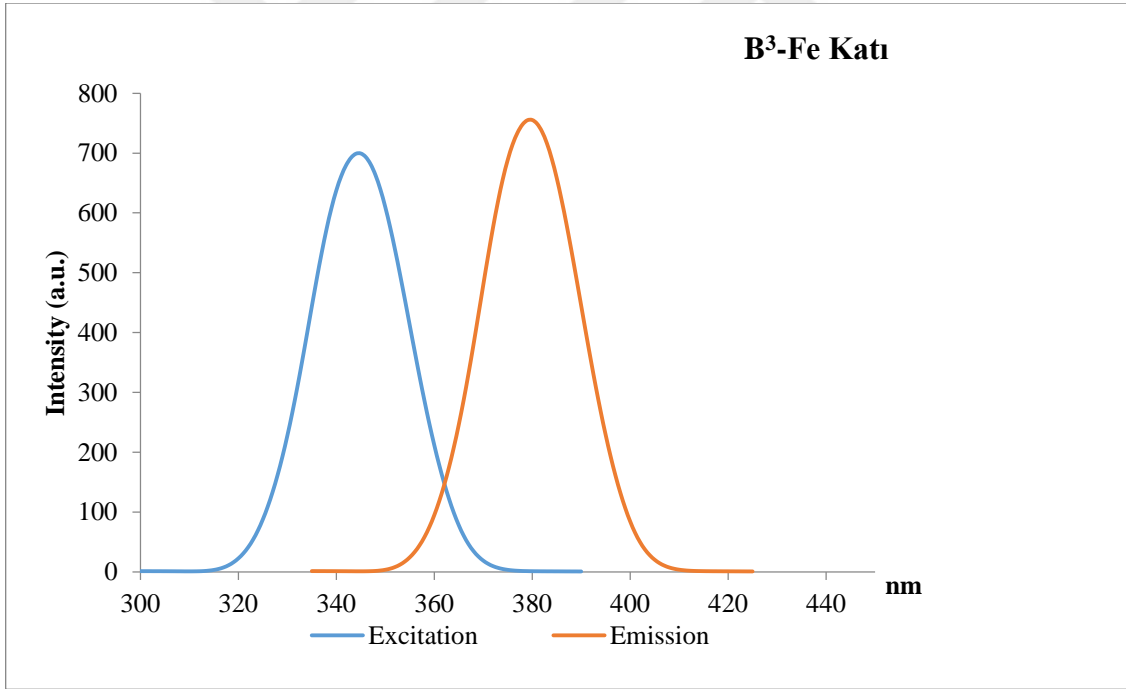
Şekil 4.65. B³-Cu çözeltide excitation ve emission spektrumu



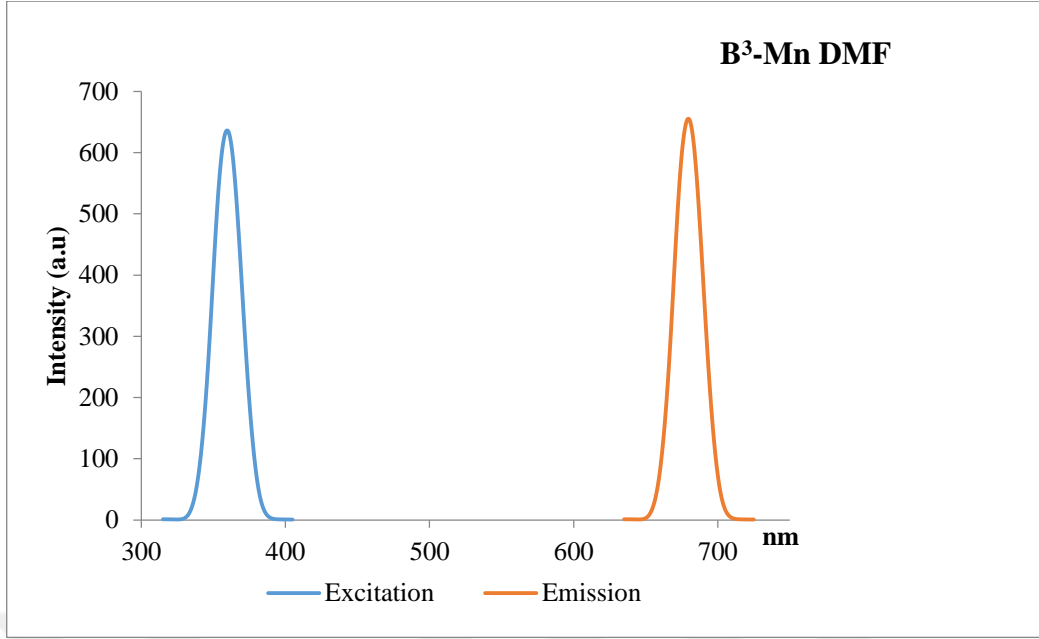
Şekil 4.66. B³-Cu Katı excitation ve emission spektrumu



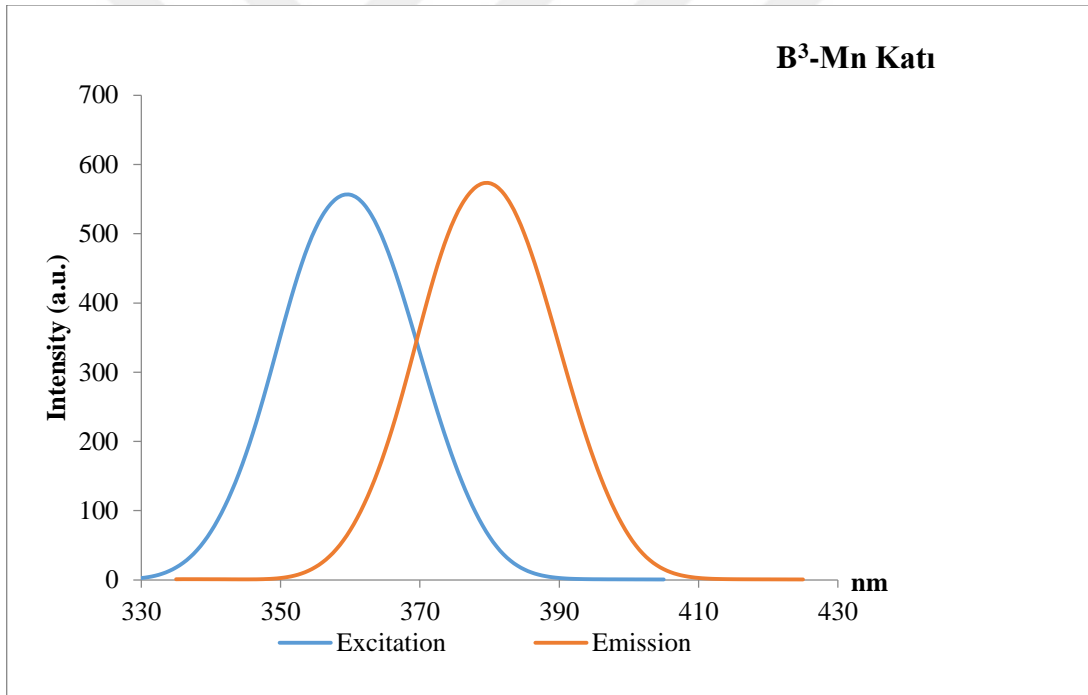
Şekil 4.67. B³-Fe çözeltilde excitation ve emission spektrumu



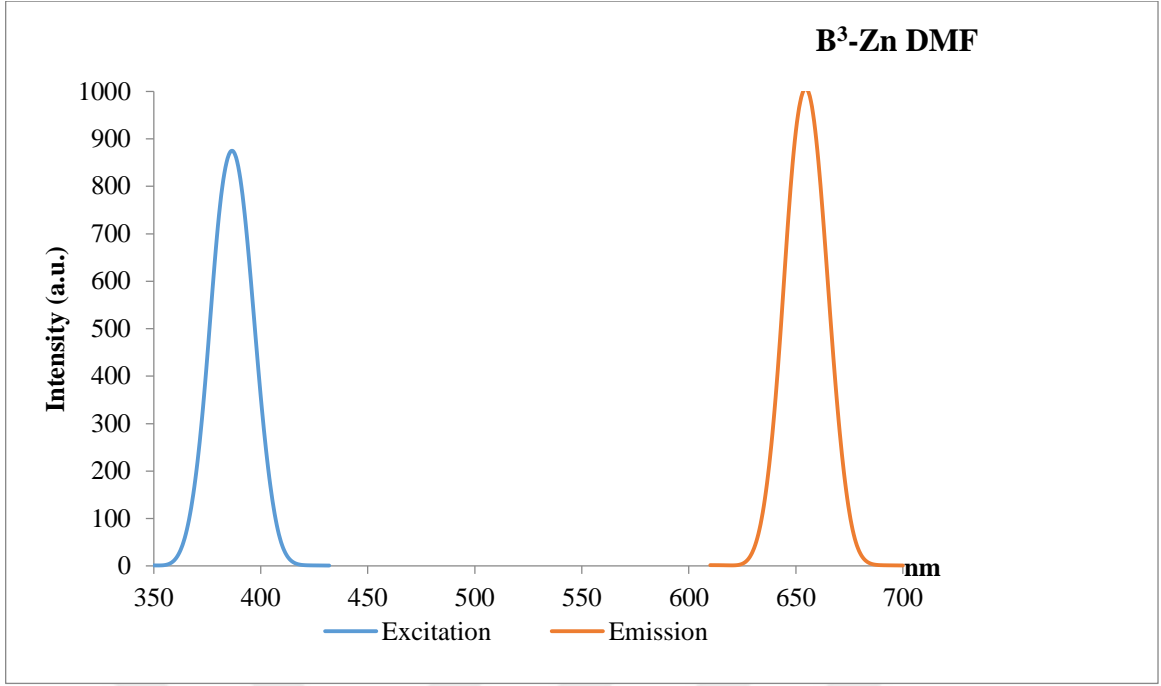
Şekil 4.68. B³-Fe Katı excitation ve emission spektrumu



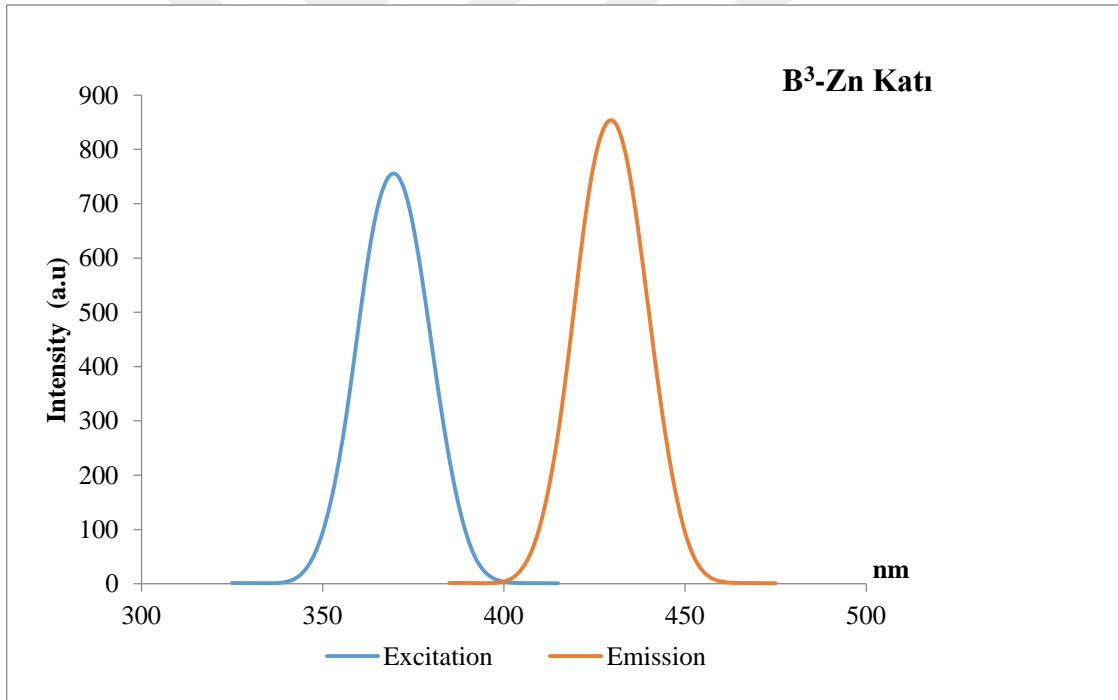
Şekil 4.69. B³-Mn çözeltide excitation ve emission spektrumu



Şekil 4.70. B³-Mn Katı excitation ve emission spektrumu



Şekil 4.71. B³-Zn çözeltide excitation ve emission spektrumu



Şekil 4.72. B³-Zn Katı excitation ve emission spektrumu

4.2 Porfirin Esaslı Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Siklik Voltammogramları

Tez kapsamında sentezlenen (B ve C Serisi) simetrik porfirin Schiff bazı liganlarının ve metal komplekslerinin ölçümleri; 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızları aralığında ferrosen-ferrosenyum standartı ve 293 K sıcaklık destek elektrolit olarak 0.1 M DMF-Bu₄NBF₄ tamponla voltammogramı incelendi. Elektrokimyasal çalışmalar 1.0x10⁻⁴ M çözeltide çalışıldı. Bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için Ag⁺/AgCl referans elektrodu, camısı karbon çalışma elektrodu ve platin tel (Pt) karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Her çalışma sonrasında elektrotlar parlatma pedi (polish pad) ile iyice temizlenmiş ve diğer çalışmalarda kullanılmıştır.

Ligandın 1.0x10⁻⁴ M'lık DMF çözeltisinde 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında -0.74-0.54 V potansiyel aralığında iki adet katodik piklere sahiptir. Diğer taraftan, ligand -0.11-(-0.15) V aralığında sadece bir anodik pike sahiptir. Ligand, 1.0x10⁻⁴ M'lık DMF çözeltisinde ise -0.54-0.39 ve -1.24-(-0.29) V aralıklarında iki adet anodik ve iki adet katodik piklere sahiptir. Her iki konsantrasyon da da ligandın tüm potansiyellerdeki redoks tepkimeleri dönüşümsüz olarak gerçekleşmektedir. B²Cu₄Cl₃ kompleksinin 1.0x10⁻⁴ M'lık DMF çözeltisinde 0.27/0.28 V, 0.28/0.29 V, 0.29/0.30 V, 0.30/0.31 V ve 0.31/0.32 V redoks çiftlerindeki tüm indirgenme yükseltgenme olayı dönüşümlüdür. Fakat 1.0x10⁻⁴ M'lık çözeltide Cu(II) kompleksinin tüm potansiyellerdeki redoks tepkimeleri dönüşümsüzdür. Zn(II) kompleksinin 1.0x10⁻³ M'lık çözeltisinde tüm potansiyellerde gerçekleşen redoks tepkimeleri dönüşümsüz iken 1.0x10⁻⁴ M'lık çözeltide ise redoks tepkimelerinin hepsi dönüşümlüdür. Fe(III) ve Mn(III) geçiş metal kompleksleri her iki farklı konsantrasyon ve tüm tarama hızlarında dönüşümsüz tepkimelere sahiptir.

C seri ligandların metal iyonlarıyla kompleksleşmesi redoks çiftlerinin daha pozitif değerlere kaymasına neden olmaktadır. C¹ ligandı için tersinir redoks tepkimesi iken Cu (II) ile kompleksleşince yarı tersinir hale gelmiştir. Mn (III) kompleksi 0.86-0.97 V aralığında geri dönüşümlü redoks tepkimesi gösterdi ve tarama hızındaki artış, tepe potansiyellerinde önemli bir kaymaya neden olmadı. Diğer ligand ve metal kompleksleri benzer davranışlar göstermektedir. Tarama hızları, iyonların çeşitliği gibi etkenler redoks tepkimelerinde değişikliğe sebep olmaktadır.

Çizelge 4.3. 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-trifenil porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin Siklik Voltommogram verileri

Bileşik	Çözücü	Tarama Hızı (mV/s)	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\frac{E_{pa}}{E_{pc}}$	$E_{1/2}(V)$ $E_{1/2} = 0.5 \times (E_{pa} + E_{pc})$	$\Delta E_p(V)$ $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$
B ¹	DMF	100	-1.10, 0.27	0.29, -0.82	0.93	-	-0.02
		250	-1.09, 0.29	0.30, -0.83	0.96	0.29	-0.01
		500	-1.08, 0.30	0.31, -0.84	0.97	0.30	-0.01
		750	-1.07, 0.31	0.32, -0.85	0.97	0.31	-0.01
		1000	-1.05, 0.32	0.32, -0.86	1.00	0.32	-
B ¹ -Cu		100	-0.58, 0.48	0,51	0.96	0.49	-0.03
		250	-0.59, 0.46	0,52	0.88	-	-0.06
		500	-0.60, 0.44	0,53	0.83	-	-0.09
		750	-0.61, 0.43	0,54	0.79	-	-0.11
		1000	-0.62, 0.42	0,55	0.74	-	-0.13
B ¹ -Fe		100	-0.44, 0.23, 1.08	0.27, -1.23	0.85	-	-0.04
		250	-0.45, 0.23, 1.09	0.28, -1.24	0.82	-	-0.05
		500	-0.47, 0.24, 1.10	0.29, -1.25	0.83	-	-0.05
		750	-0.50, 0.25, 1.10	0.31, -1.26	0.80	-	-0.06
		1000	-0.51, 0.26, 1.11	0.32, -1.27	0.81	-	-0.06
B ¹ -Mn		100	-0.88, 0.02, 0.98	0.50, -0.58	1.51	-	-0.07
		250	-0.90, 0.04, 0.96	0.48, -0.56	1.60	-	-0.44
		500	-0.91, 0.06, 0.94	0.46, -0.54	1.68	-	-0.47
		750	-0.93, 0.08, 0.92	0.44, -0.52	1.78	-	-0.41
		1000	-0.94, 0.10, 0.92	0.42, -0.50	1.88	-	-0.44
B ²	100	-0.50, 0.35	-0.25	2.0	-	-0.17	
	250	-0.52, 0.36	-0.26	2.0	-	-0.05	

		500	-0.53, 0.37	-0.27	1.99	-	0.07
		750	-0.54, 0.38	-0.28	1.92	-	0.14
		1000	-0.54, 0.39	-0.29	1.86	-	0.23
B ² -Cu		100	-0.37, 0.79	0.81, 0.04	0.97	0.80	-0.02
		250	-0.35, 0.80	0.83, 0.02	0.96	0.82	-0.03
		500	-0.33, 0.82	0.85, -0.01	0.96	0.82	-0.04
		750	-0.31, 0.83	0.87, -0.07	0.95	0.85	-0.04
		1000	-0.30, 0.85	0.89, -0.09	0.95	0.87	-0.04
B ² -Fe		100	-0.48, 0.84	0.79, -0.52	0.92	-	0.04
		250	-0.49, 0.83	0.77, -0.53	0.92	-	0.04
		500	-0.50, 0.82	0.76, -0.54	0.92	-	0.04
		750	-0.51, 0.81	0.75, -0.55	0.93	-	0.04
		1000	-0.52, 0.80	0.74, -0.56	0.93	-	0.04
B ² -Mn		100	-0.63, 0.72	0.93, -0.72	0.87	-	0.09
		250	-0.62, 0.73	0.92, -0.75	0.83	-	0.13
		500	-0.61, 0.74	0.91, -0.77	0.81	-	0.15
		750	-0.59, 0.76	0.90, -0.79	0.84	-	0.20
		1000	-0.55, 0.78	0.89, -0.80	0.87	-	0.25
B ² -Zn		100	-0.55, 0.56	0.73, -0.56	0.98	0.56	0.01
		250	-0.56, 0.55	0.74, -0.57	0.98	0.57	0.01
		500	-0.58, 0.54	0.75, -0.59	0.98	0.59	0.01
		750	-0.59, 0.53	0.76, -0.62	0.95	0.61	0.03
		1000	-0.60, 0.52	0.77, -0.67	0.90	-	0.07
B ³		100	-0.52, 0.69	0.75, 0.44, 0.63	0.92	-	-0.06
		250	-0.51, 0.71	0.76, 0.45, 0.62	0.93	-	-0.05
		500	-0.50, 0.74	0.77, 0.46, 0.61	0.96	0.76	-0.03
		750	-0.48, 0.76	0.78, 0.47, 0.60	0.97	0.77	-0.02
		1000	-0.47, 0.77	0.79, 0.48, 0.59	0.97	0.78	-0.02
		100	-0.63, 0.17	0.88, 0.30, 0.38	0.56	0.24	-0.13
		250	-0.62, 0.40	0.90, 0.29, 0.45	0.44	-	0.11

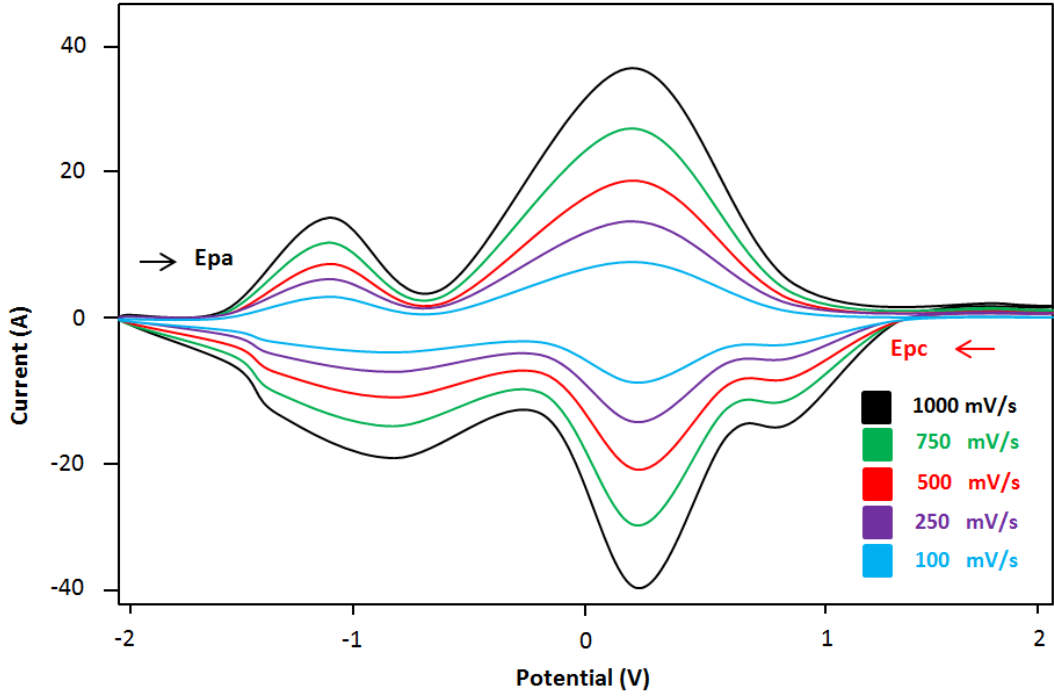
B ³ -Cu	DMF	500	-0.61, 0.57	0.92, 0.27, 0.52	0.63	-	-0.11
		750	-0.60, 0.70	0.94, 0.25, 0.62	0.96	0.61	0.02
		1000	-0.59, 0.80	0.96, 0.24, 0.72	0.83	-	0.13
B ³ -Fe		100	-0.47, 0.54	0.80, 0.04, 0.68	0.69	-	0.19
		250	-0.46, 0.55	0.81, 0.03, 0.71	0.64	-	0.25
		500	-0.45, 0.56	0.80, 0.02, 0.74	0.61	-	0.24
		750	-0.44, 0.57	0.79, 0.01, 0.77	0.57	-	0.22
B ³ -Mn		1000	-0.43, 0.58	0.78, -0.01, 0.80	0.53	0.62	0.20
		100	-0.63, 0.48	0.78, -0.82	0.76	-	0.19
		250	-0.62, 0.49	0.79, -0.83	0.74	-	0.21
		500	-0.61, 0.50	0.80, -0.84	0.72	-	0.23
B ³ -Zn		750	-0.60, 0.51	0.81, -0.85	0.70	-	0.25
		1000	-0.59, 0.52	0.82, -0.86	0.68	-	0.27
		100	-0.40, 0.56	0.67	0.83	-	-0.11
		250	-0.39, 0.57	0.66	0.86	-	-0.09
	500	-0.38, 0.58	0.65	0.89	-	-0.07	
	750	-0.37, 0.59	0.64	0.92	-	-0.05	
	1000	-0.38, 0.60	0.63	0.95	0.62	-0.03	

Çizelge 4.2 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirin esaslı Schiff baz ligandları ve geçiş metal komplekslerinin Siklik Voltommogram verileri

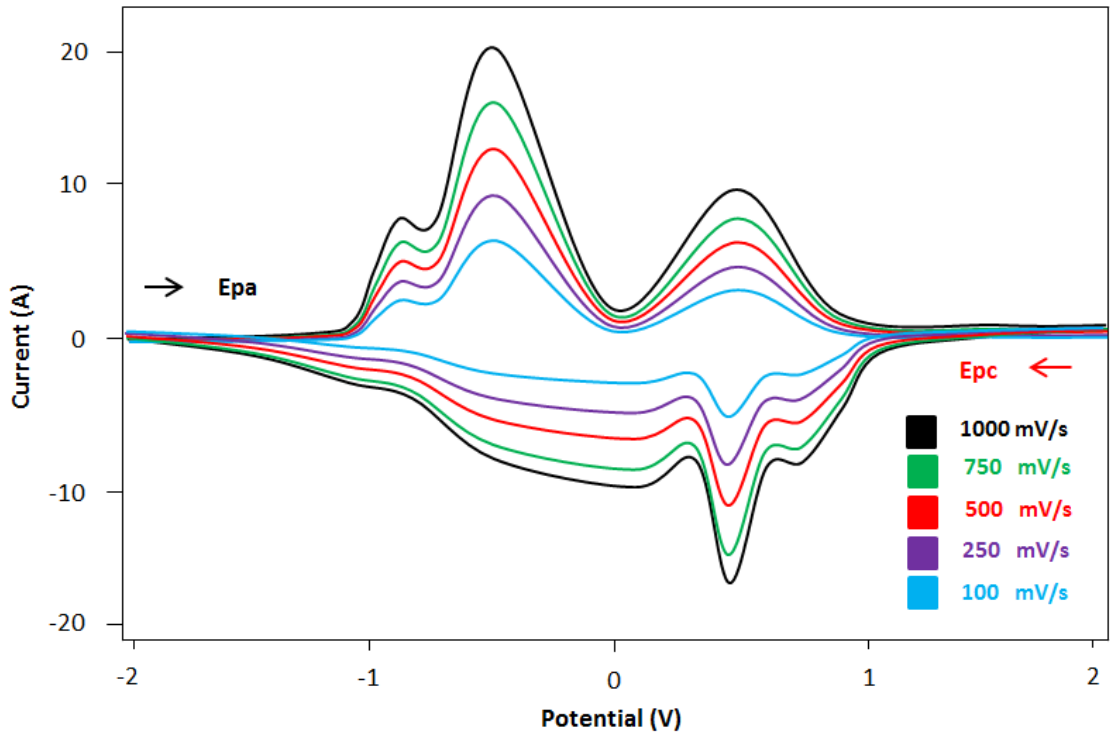
Bileşik	Çözücü	Tarama Hızı (mV/s)	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$\frac{E_{pa}}{E_{pc}}$	$E_{1/2}(V)$	$\Delta E_p(V)$
C1	DMF	100	-0.55, 0.47	0.45, -0.42	1.04	0.46	0.02
		250	-0.50, 0.52	0.44, -0.43	1.16	-	-0.07
		500	-0.49, 0.55	0.43, -0.44	1.11	-	-0.05
		750	-0.47, 0.59	0.42, -0.45	1.04	0.46	-0.02
		1000	-0.43, 0.60	0.41, -0.46	0.93	-	0.03
C1-Cu		100	-0.58, 0.48	0.90, 0.29, -0.41	0.53	0.69	-0.17
		250	-0.59, 0.46	0.89, 0.28, -0.42	0.51	0.68	-0.17
		500	-0.60, 0.44	0.88, 0.27, -0.43	0.50	0.66	-0.17
		750	-0.61, 0.43	0.87, 0.26, -0.44	0.49	0.65	-0.17
		1000	-0.62, 0.42	0.86, 0.25, -0.45	0.48	0.64	-0.17
C1-Fe		100	-0.53, 0.31	0.60, -0.55	0.51	0.46	0.02
		250	-0.54, 0.32	0.59, -0.56	0.54	0.46	0.02
		500	-0.55, 0.33	0.58, -0.57	0.96	0.56	0.02
		750	-0.56, 0.34	0.57, -0.58	0.96	0.57	0.02
		1000	-0.57, 0.35	0.55, -0.60	0.95	0.59	0.03
C1-Mn		100	-0.35, 0.86	0.93, -0.48	0.92	-	-0.07
		250	-0.36, 0.87	0.94, -0.44	0.92	-	-0.07
		500	-0.37, 0.88	0.95, -0.39	0.94	-	-0.07
		750	-0.38, 0.89	0.96, -0.35	1.08	-	-0.07
		1000	-0.39, 0.90	0.97, -0.33	0.92	-	-0.07
	100	-0.28, 0.67	0.40, -0.65	0.43	-	0.25	
	250	-0.29, 0.66	0.41, -0.64	0.45	-	0.23	

C1-Zn	500	-0.30, 0.65	0.42, -0.63	0.47	0.47	0.21
	750	-0.31, 0.64	0.43, -0.62	0.50	-	0.19
	1000	-0.32, 0.63	0.44, -0.61	0.52	0.47	0.17
C2	100	-0.54, 0.65	0.82, -0.41	0.79	-	-0.17
	250	-0.52, 0.72	0.77, -0.53	0.93	-	-0.05
	500	-0.50, 0.79	0.72, -0.60	1.09	-	0.07
	750	-0.48, 0.84	0.70, -0.68	1.20	-	0.14
C2-Cu	1000	-0.46, 0.89	0.66, -0.72	1.34	-	0.23
	100	-0.37, 0.79	0.81, 0.04	0.97	0.80	-0.02
	250	-0.35, 0.80	0.83, 0.02	0.96	0.82	-0.03
	500	-0.33, 0.82	0.85, -0.01	0.96	0.82	-0.04
	750	-0.31, 0.83	0.87, -0.07	0.95	0.85	-0.04
C2-Fe	1000	-0.30, 0.85	0.89, -0.09	0.95	0.87	-0.04
	100	-0.48, 0.84	0.79, -0.52	0.92	-	0.04
	250	-0.49, 0.83	0.77, -0.53	0.92	-	0.04
	500	-0.50, 0.82	0.76, -0.54	0.92	-	0.04
	750	-0.51, 0.81	0.75, -0.55	0.93	-	0.04
C2-Mn	1000	-0.52, 0.80	0.74, -0.56	0.93	-	0.04
	100	-0.63, 0.72	0.93, -0.72	0.87	-	0.09
	250	-0.62, 0.73	0.92, -0.75	0.83	-	0.13
	500	-0.61, 0.74	0.91, -0.77	0.81	-	0.15
	750	-0.59, 0.76	0.90, -0.79	0.84	-	0.20
C2-Zn	1000	-0.55, 0.78	0.89, -0.80	0.87	-	0.25
	100	-0.55, 0.56	0.73, -0.56	0.98	0.56	0.01
	250	-0.56, 0.55	0.74, -0.57	0.98	0.57	0.01
	500	-0.58, 0.54	0.75, -0.59	0.98	0.59	0.01
	750	-0.59, 0.53	0.76, -0.62	0.95	0.61	0.03
	1000	-0.60, 0.52	0.77, -0.67	0.90	-	0.07
	100	-0.52, 0.69	0.75, 0.44, 0.63	0.92	-	-0.06
	250	-0.51, 0.71	0.76, 0.45, 0.62	0.93	-	-0.05

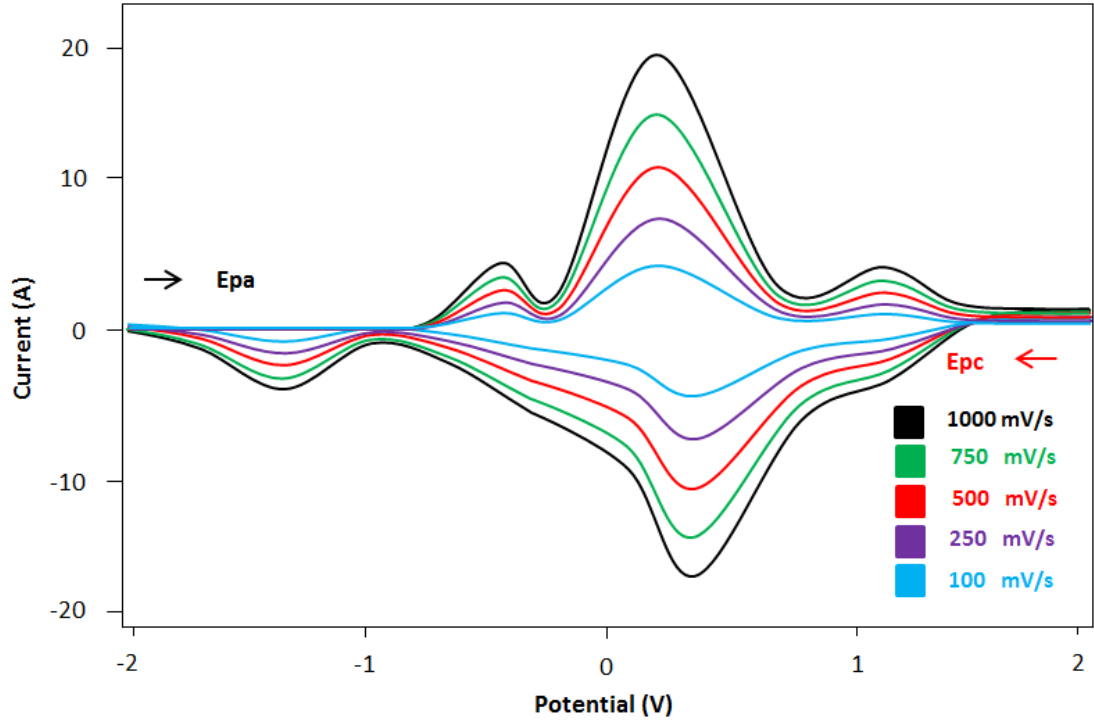
C3	DMF	500	-0.50, 0.74	0.77, 0.46, 0.61	0.96	0.76	-0.03
		750	-0.48, 0.76	0.78, 0.47, 0.60	0.97	0.77	-0.02
		1000	-0.47, 0.77	0.79, 0.48, 0.59	0.97	0.78	-0.02
C3-Cu		100	-0.63, 0.17	0.88, 0.30, 0.38	0.56	0.24	-0.13
		250	-0.62, 0.40	0.90, 0.29, 0.45	0.44	-	0.11
		500	-0.61, 0.57	0.92, 0.27, 0.52	0.63	-	-0.11
C3-Fe		750	-0.60, 0.70	0.94, 0.25, 0.62	0.96	0.61	0.02
		1000	-0.59, 0.80	0.96, 0.24, 0.72	0.83	-	0.13
		100	-0.47, 0.54	0.80, 0.04, 0.68	0.69	-	0.19
C3-Mn		250	-0.46, 0.55	0.81, 0.03, 0.71	0.64	-	0.25
		500	-0.45, 0.56	0.80, 0.02, 0.74	0.61	-	0.24
		750	-0.44, 0.57	0.79, 0.01, 0.77	0.57	-	0.22
C3-Zn		1000	-0.43, 0.58	0.78, -0.01, 0.80	0.53	0.62	0.20
		100	-0.63, 0.48	0.78, -0.82	0.76	-	0.19
		250	-0.62, 0.49	0.79, -0.83	0.74	-	0.21
C3-Zn	500	-0.61, 0.50	0.80, -0.84	0.72	-	0.23	
	750	-0.60, 0.51	0.81, -0.85	0.70	-	0.25	
	1000	-0.59, 0.52	0.82, -0.86	0.68	-	0.27	
C3-Zn	100	-0.40, 0.56	0.67	0.83	-	-0.11	
	250	-0.39, 0.57	0.66	0.86	-	-0.09	
	500	-0.38, 0.58	0.65	0.89	-	-0.07	
C3-Zn	750	-0.37, 0.59	0.64	0.92	-	-0.05	
	1000	-0.38, 0.60	0.63	0.95	0.62	-0.03	



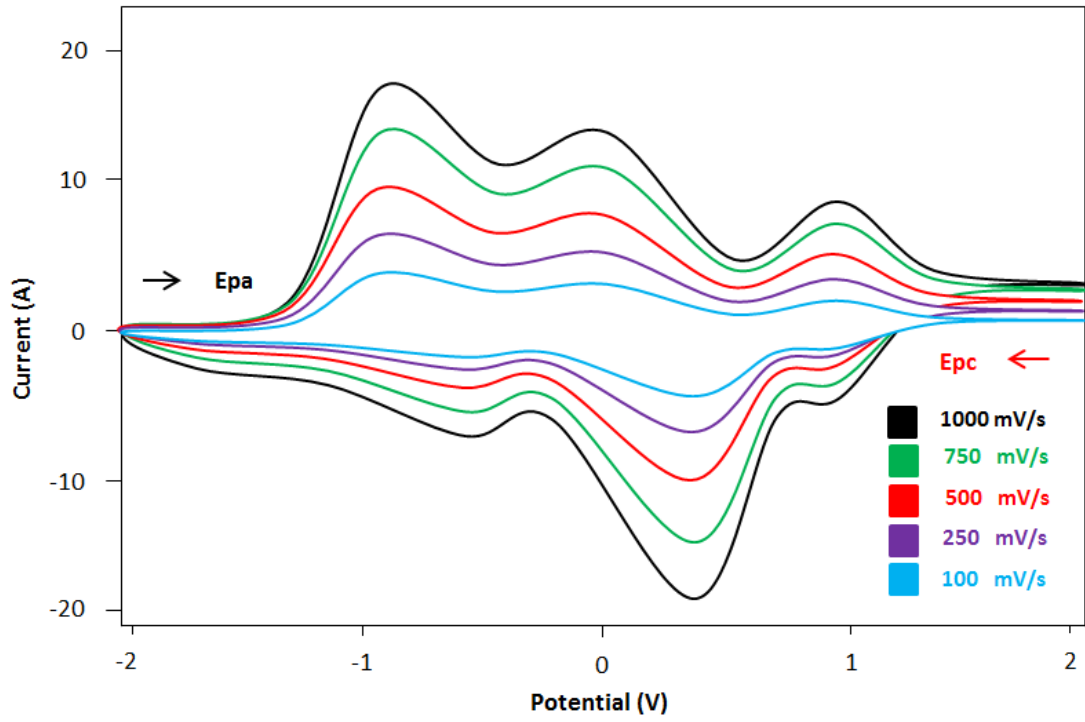
Şekil 4.73. B¹ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



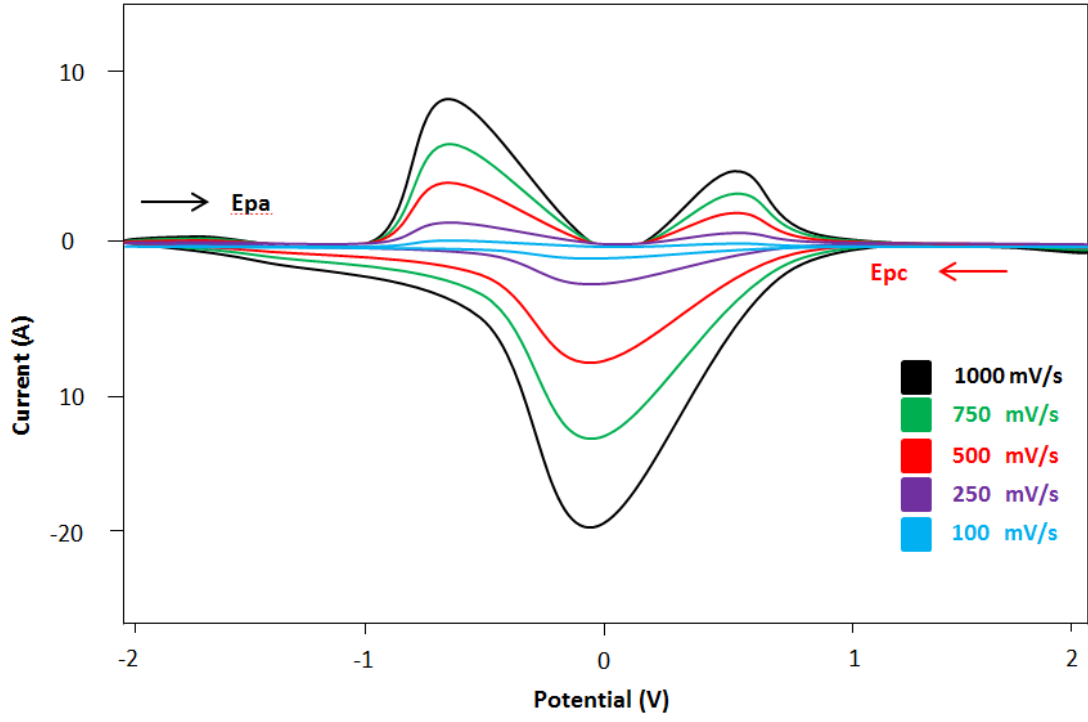
Şekil 4.74. B¹ - Cu Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



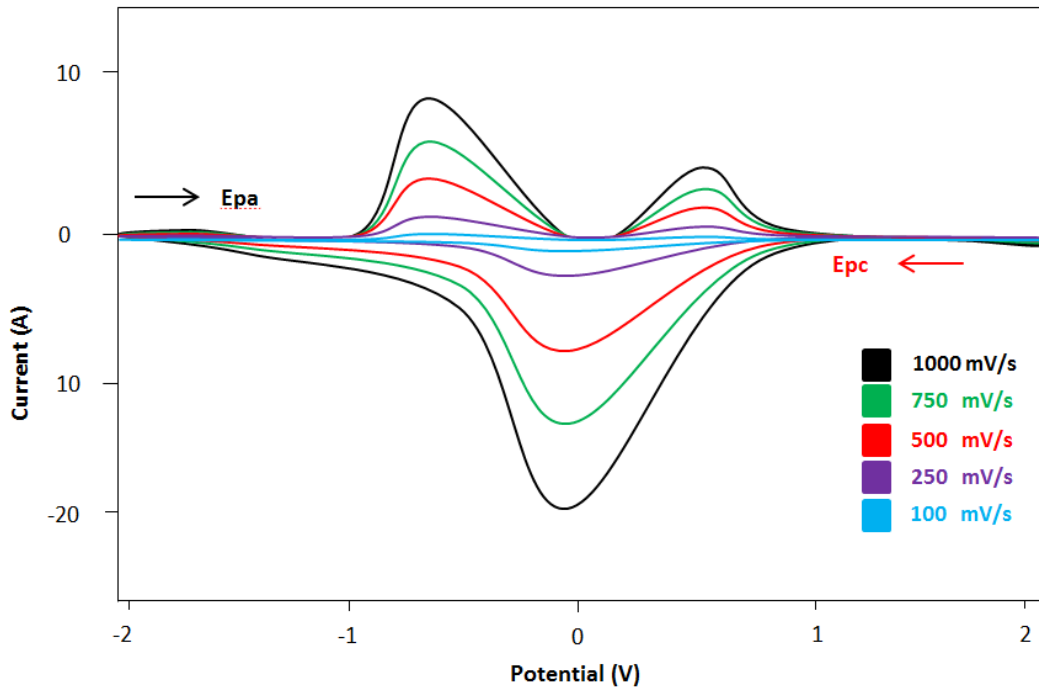
Şekil 4.75. B¹ Fe Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



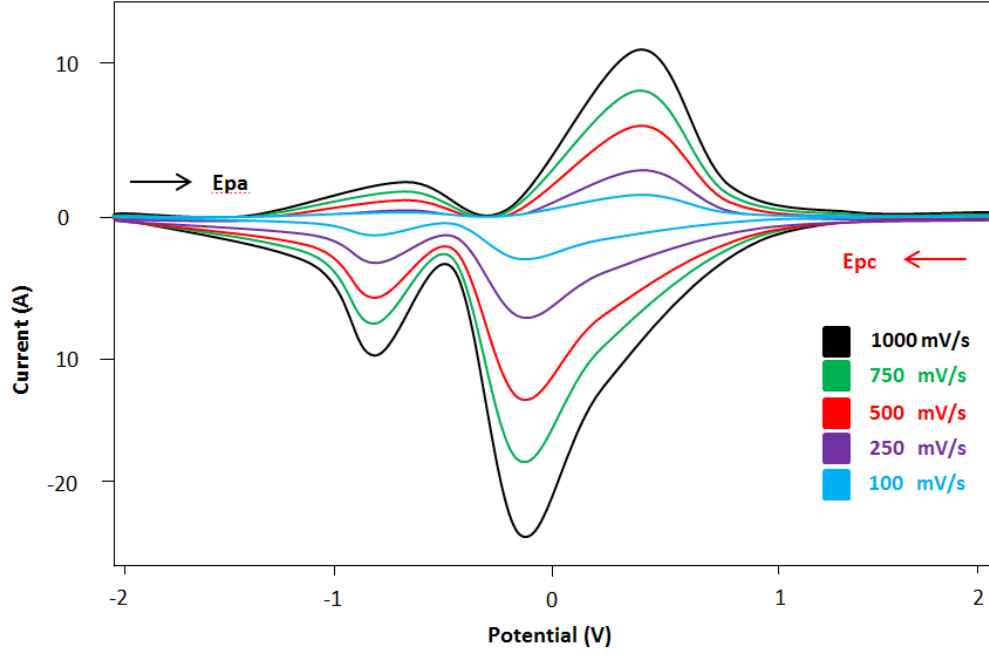
Şekil 4.76. B¹ Mn Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



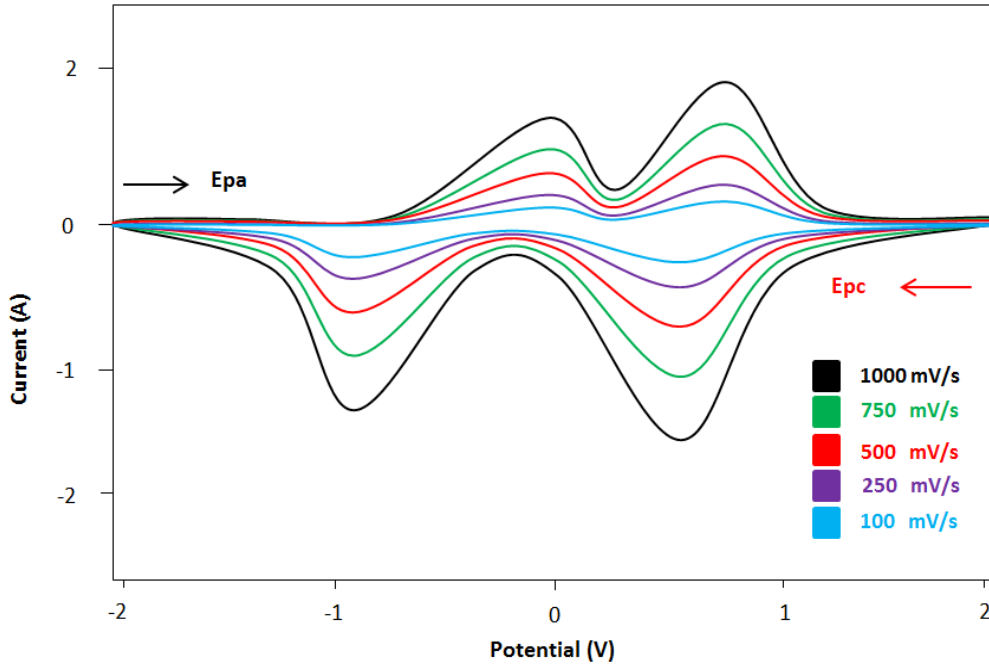
Şekil 4.77. B² Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



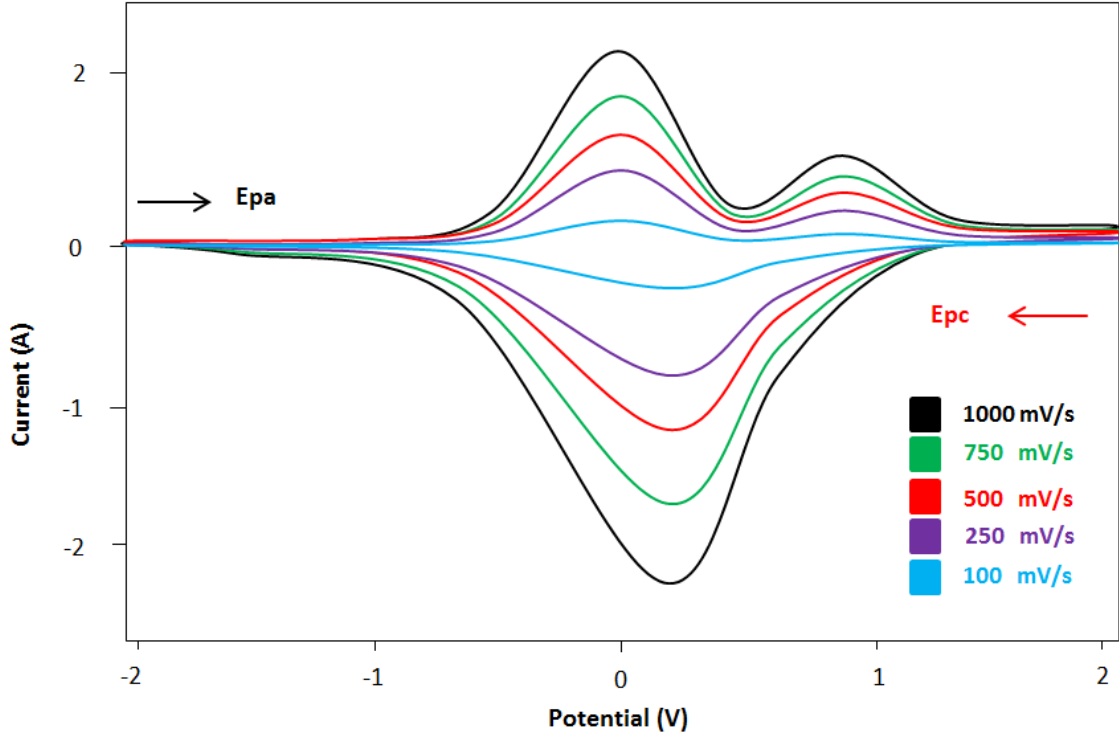
Şekil 4.78. B²-Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği



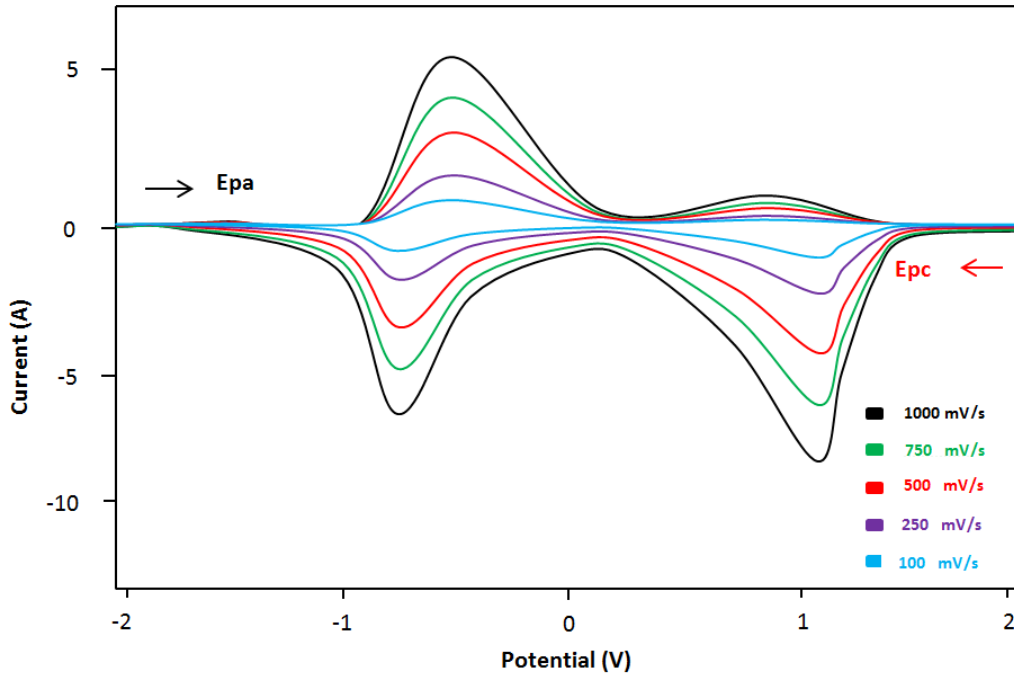
Şekil 4.79. B²-Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği



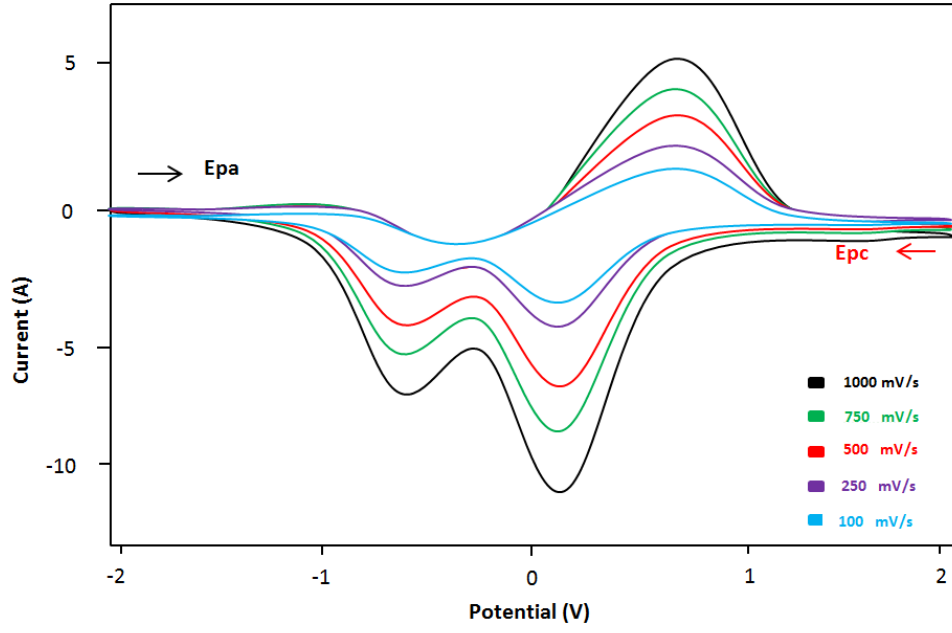
Şekil 4.80. B²-Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



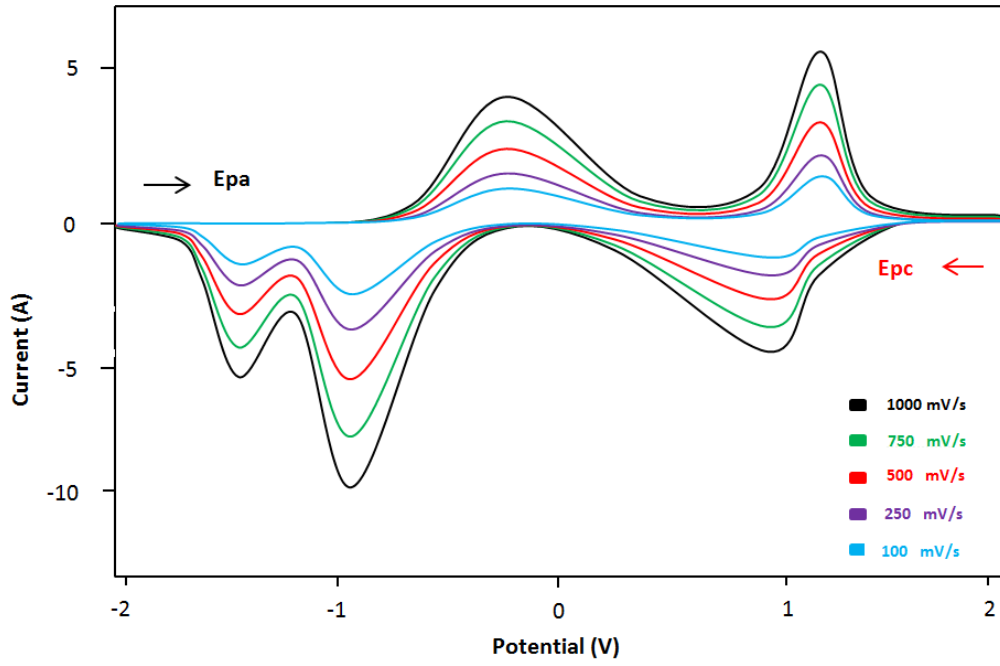
Şekil.4.81. B²-Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



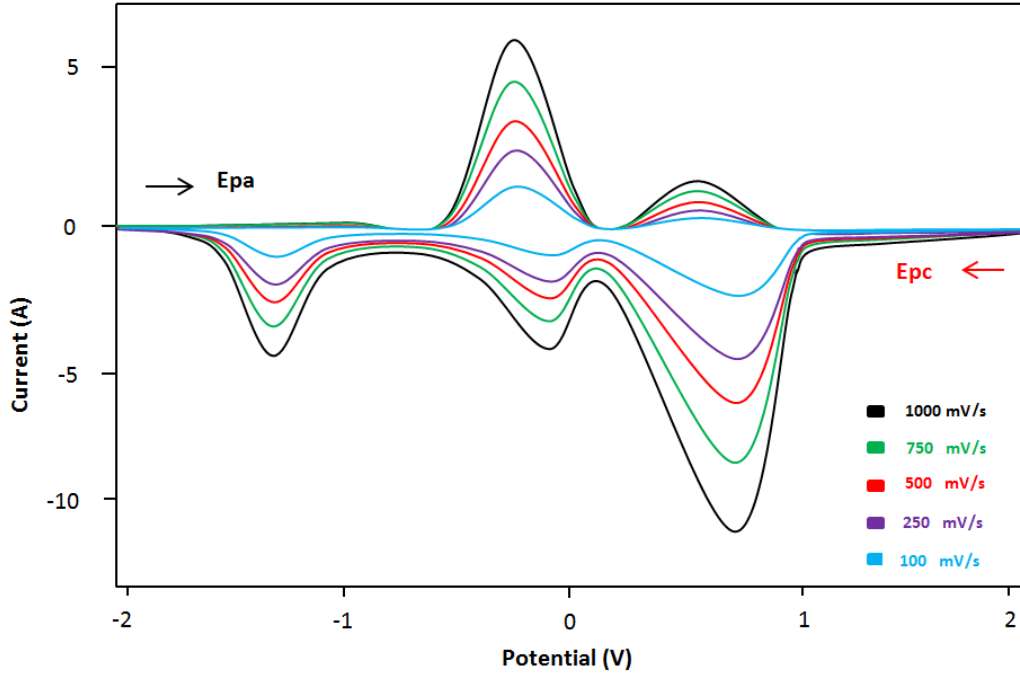
Şekil 4.82. B³ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



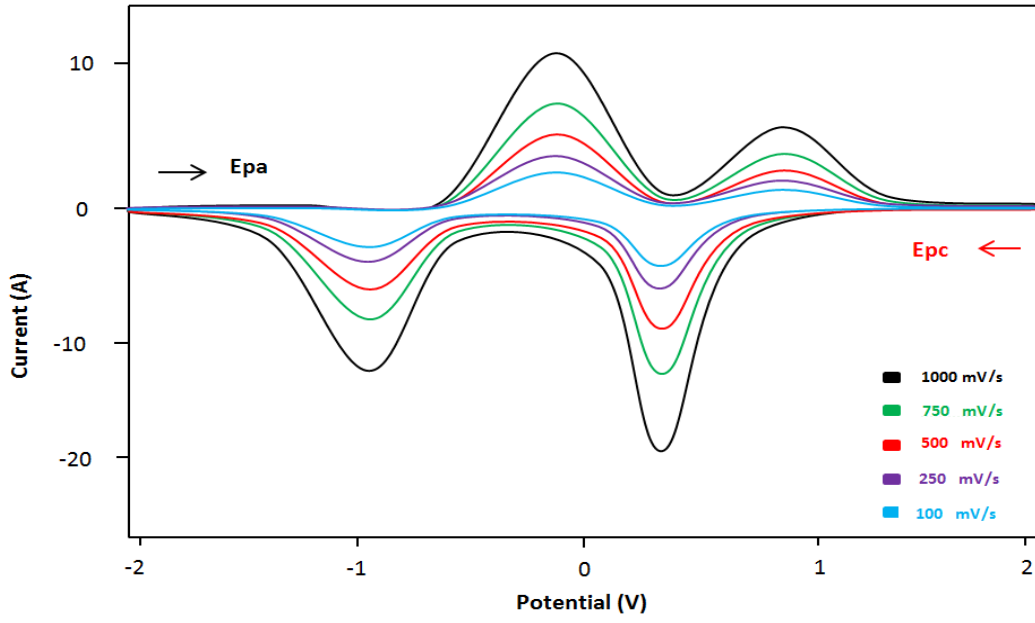
Şekil 4.83. B³-Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği



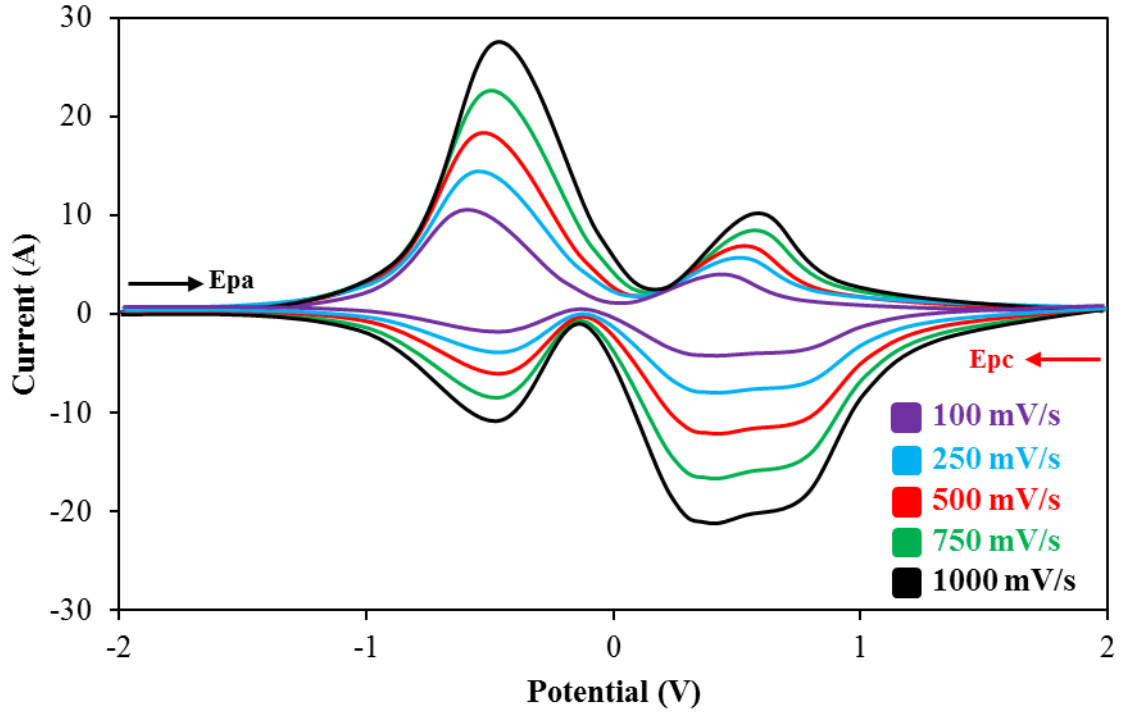
Şekil 4.84. B³-Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği



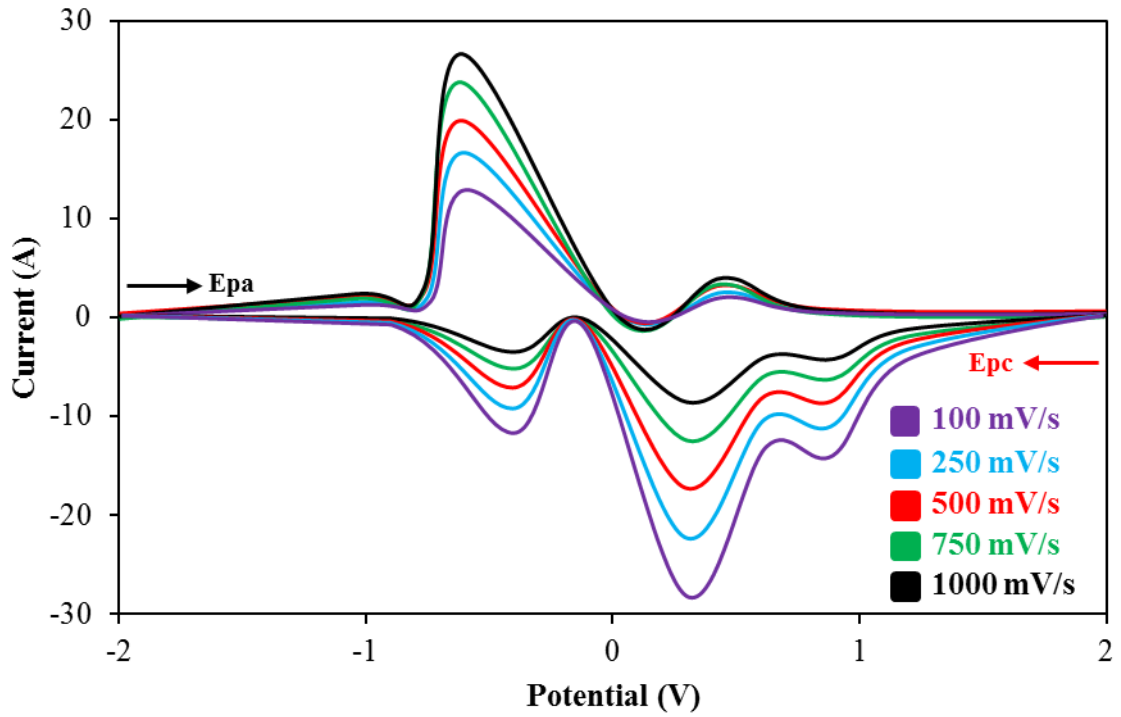
Şekil 4.85. B³-Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



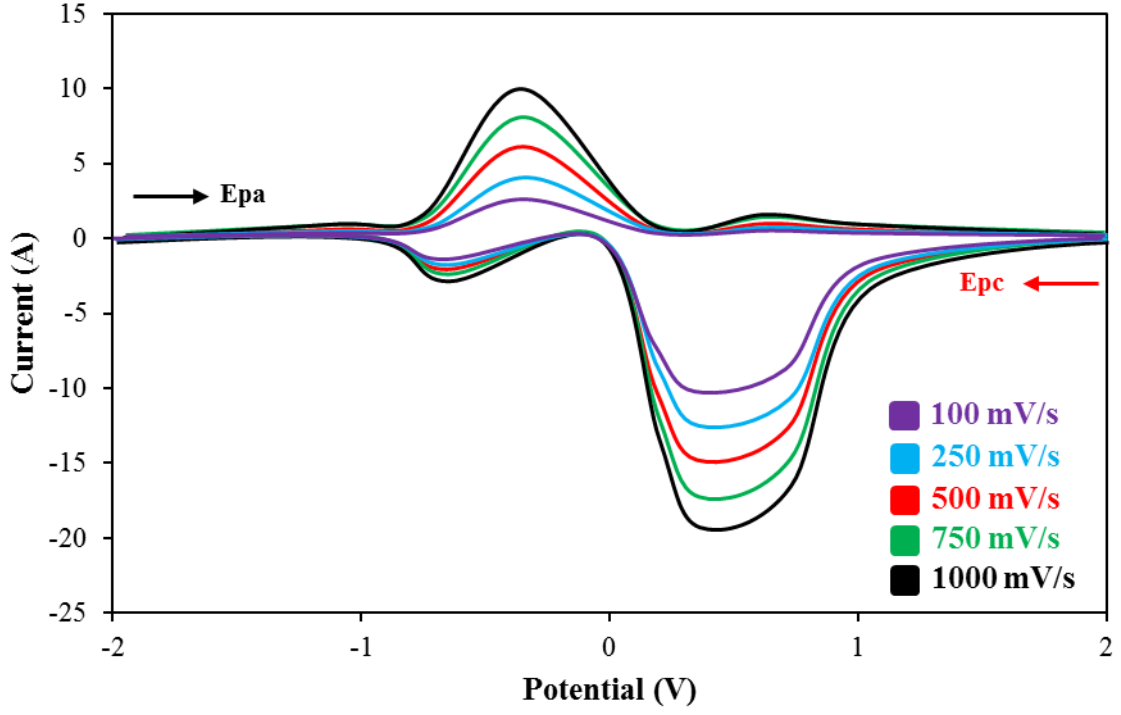
Şekil 4.86. B³-Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



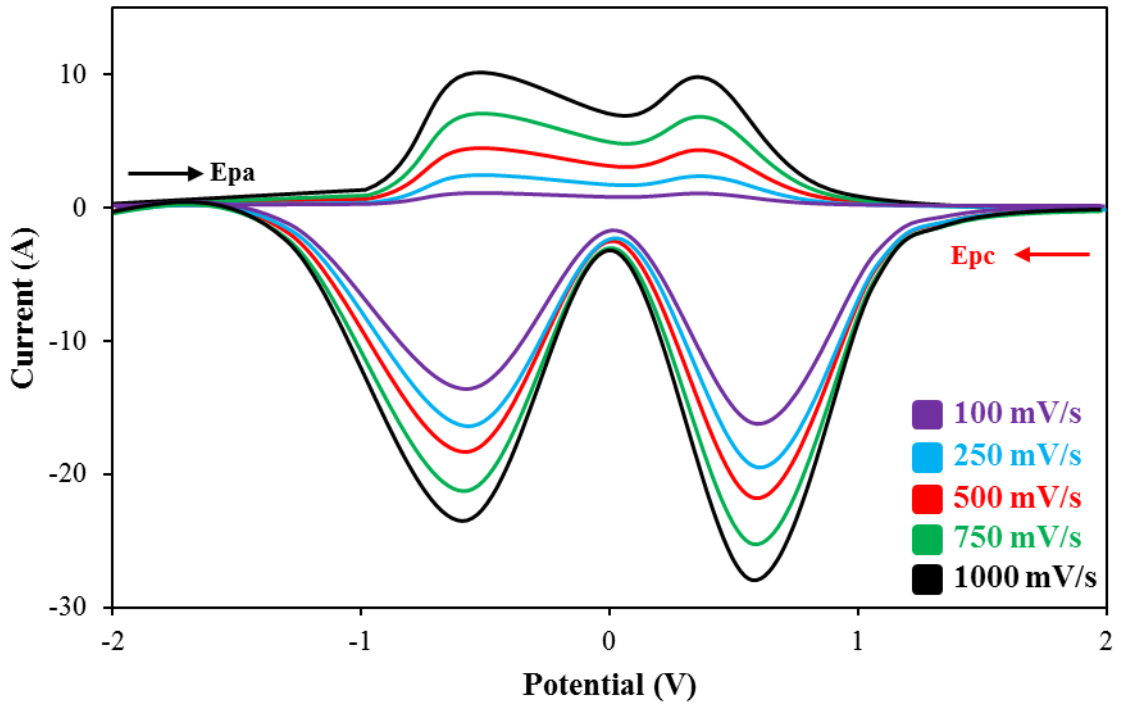
Şekil 4.87. C¹ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



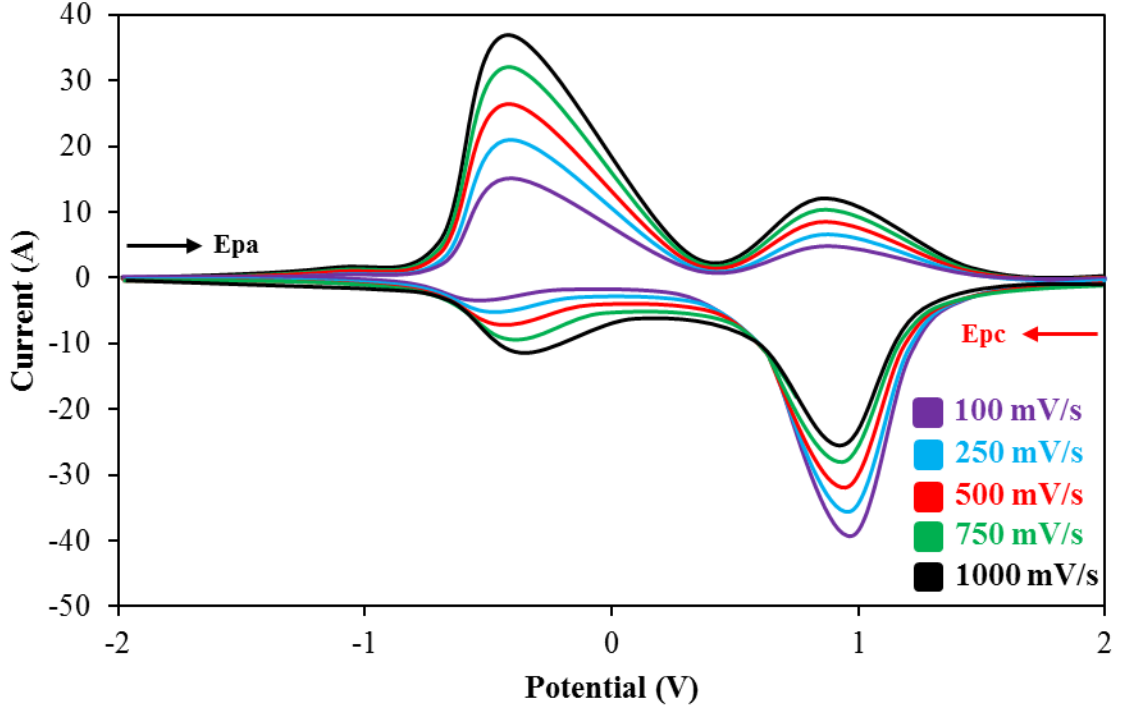
Şekil 4.88. C¹-Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği



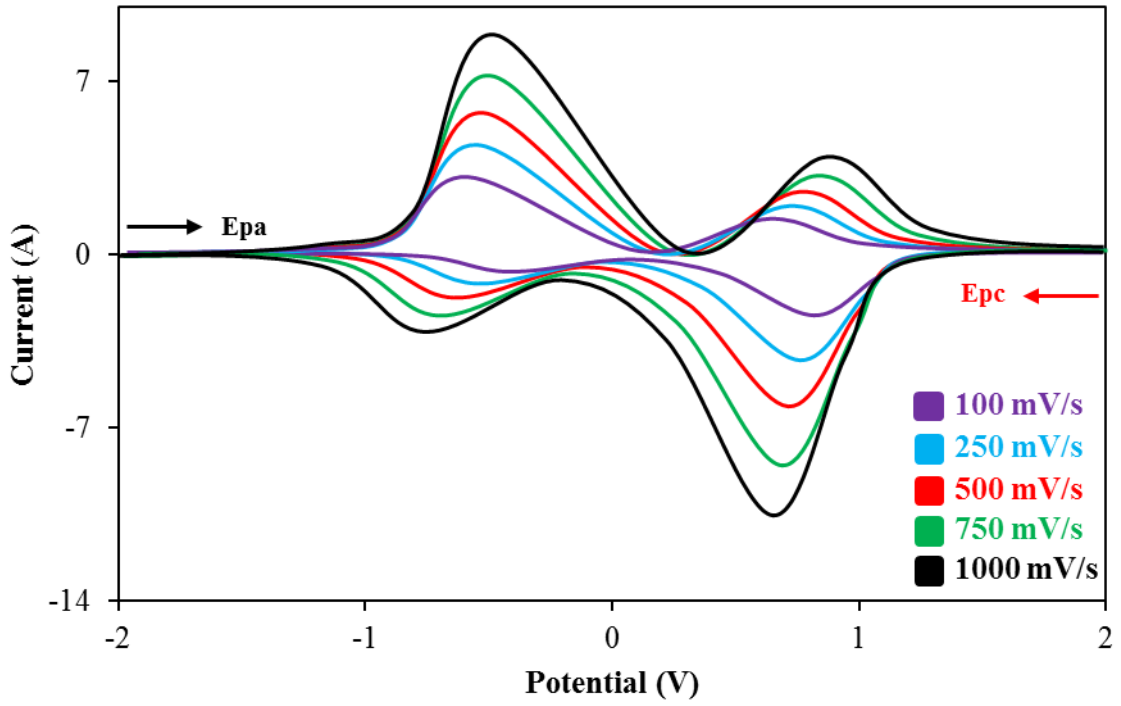
Şekil 4.89. C¹-Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



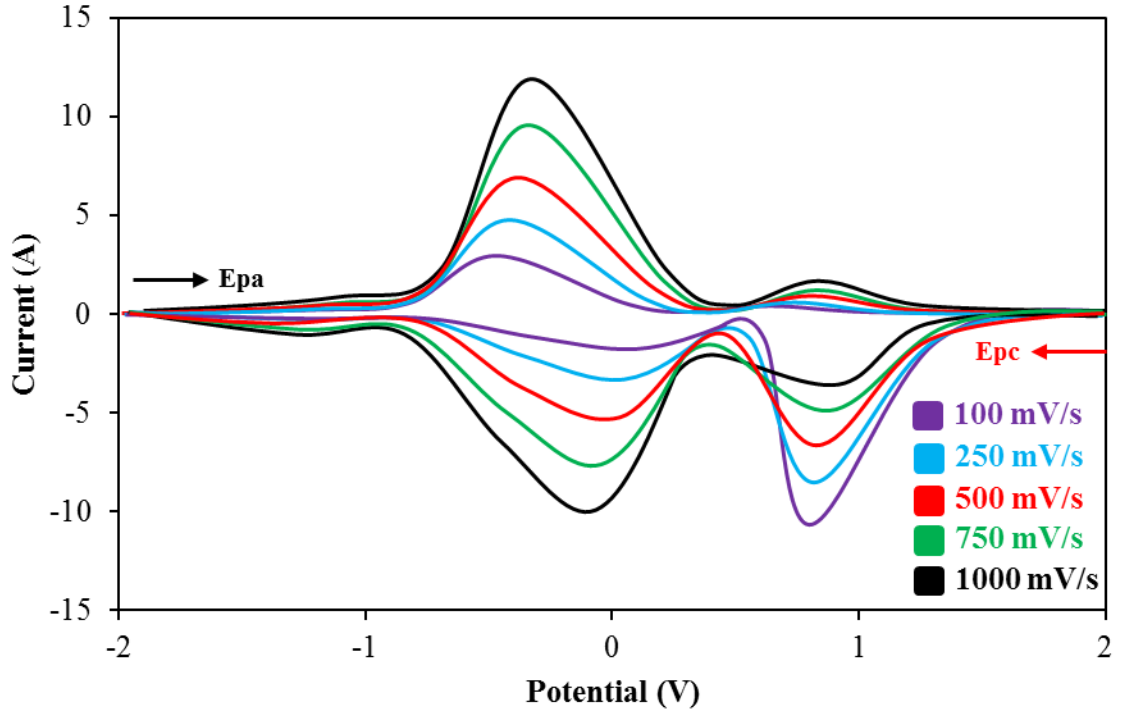
Şekil 4.90. C¹-Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği



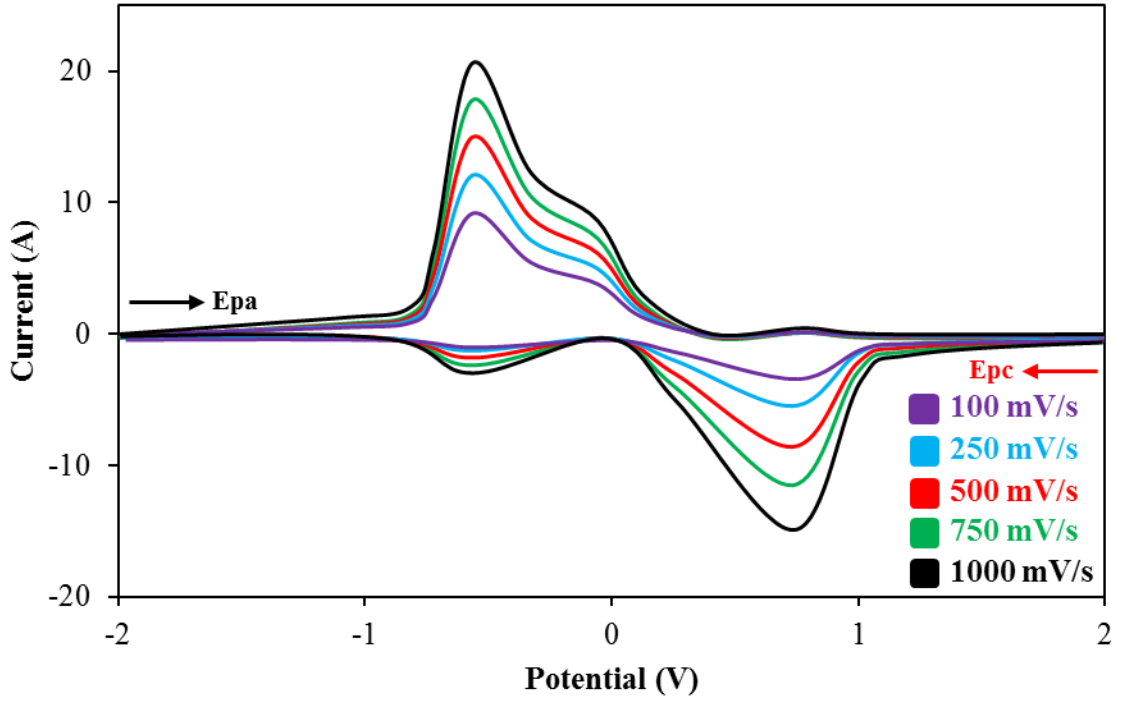
Şekil 4.91. C¹-Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



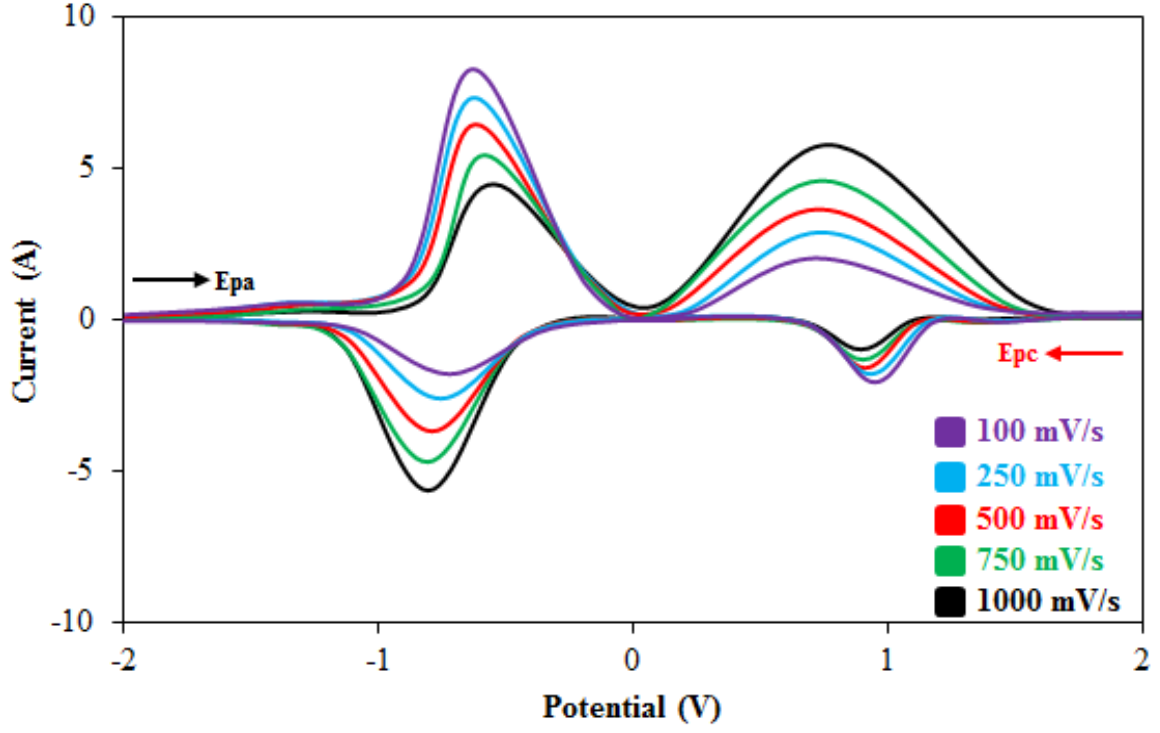
Şekil 4.92. C² Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



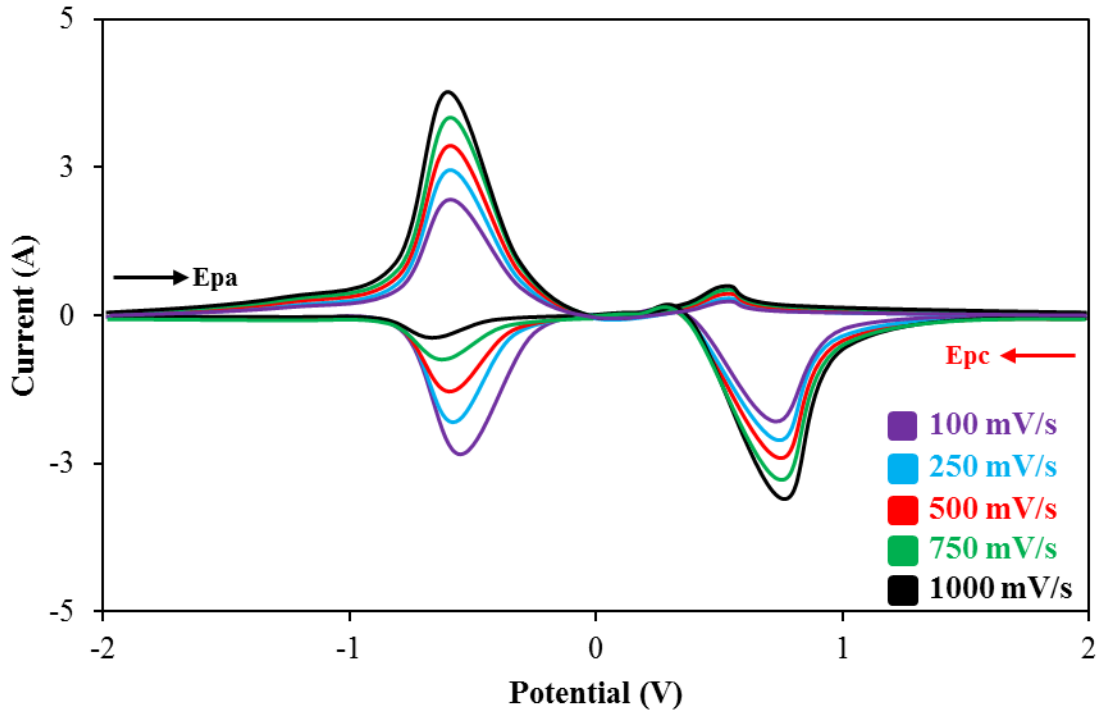
Şekil 4.93. C²-Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği



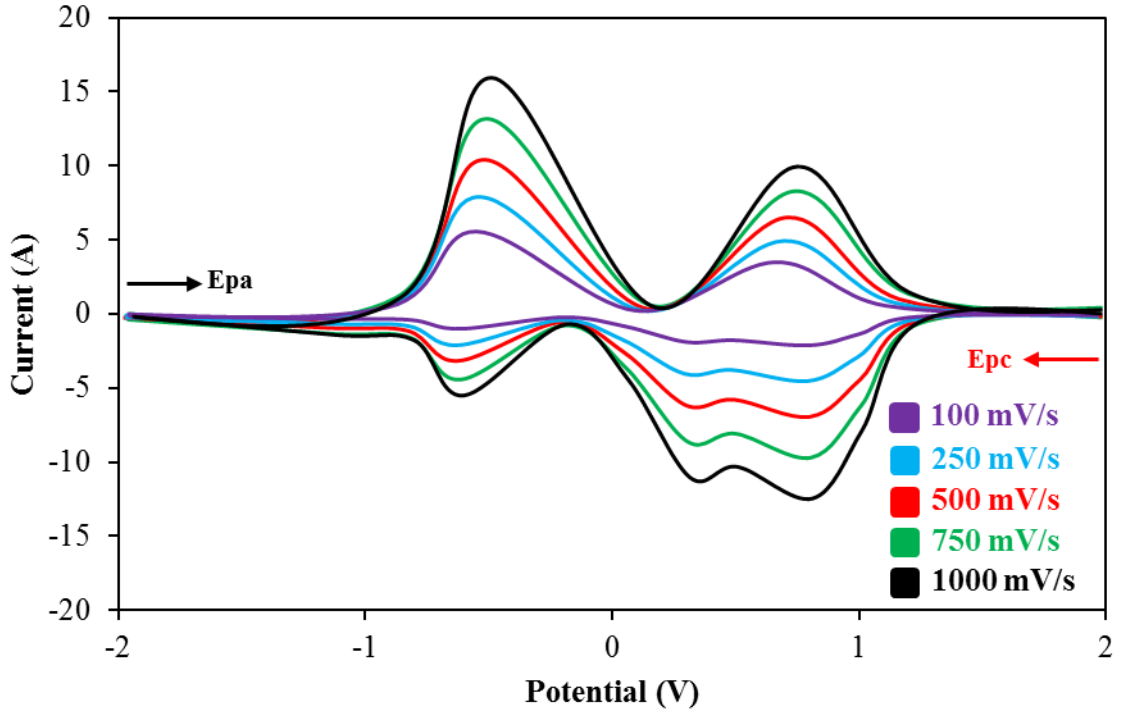
Şekil 4.94. C²-Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği



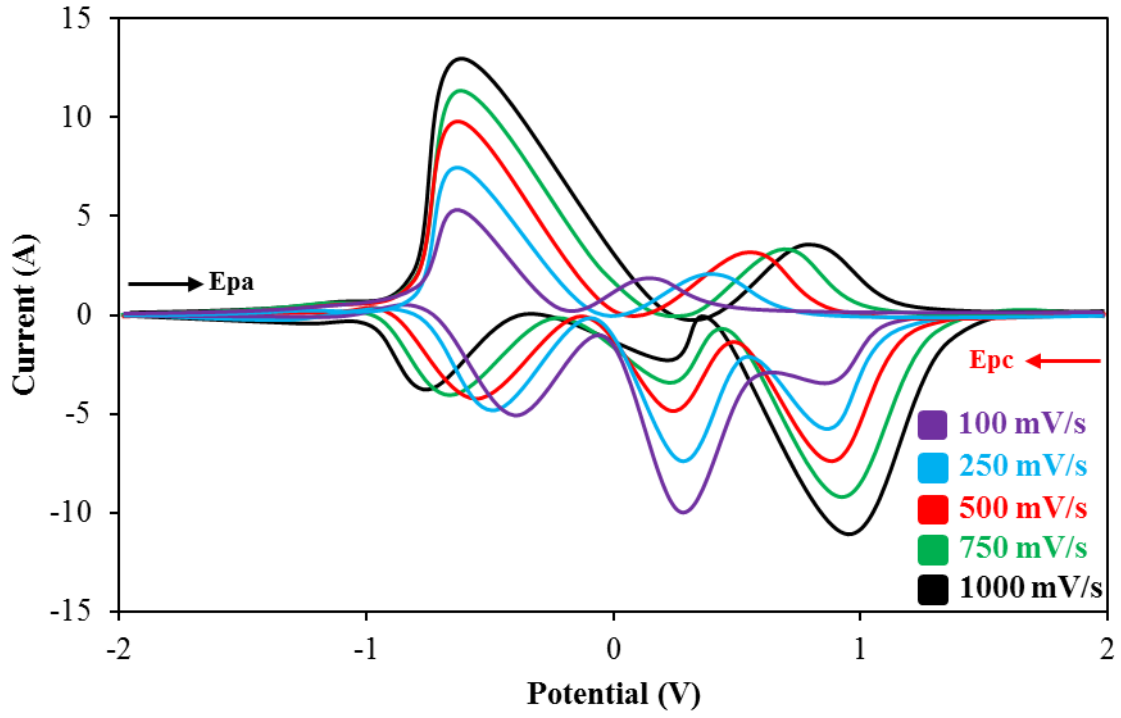
Şekil 4.95 C²-Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



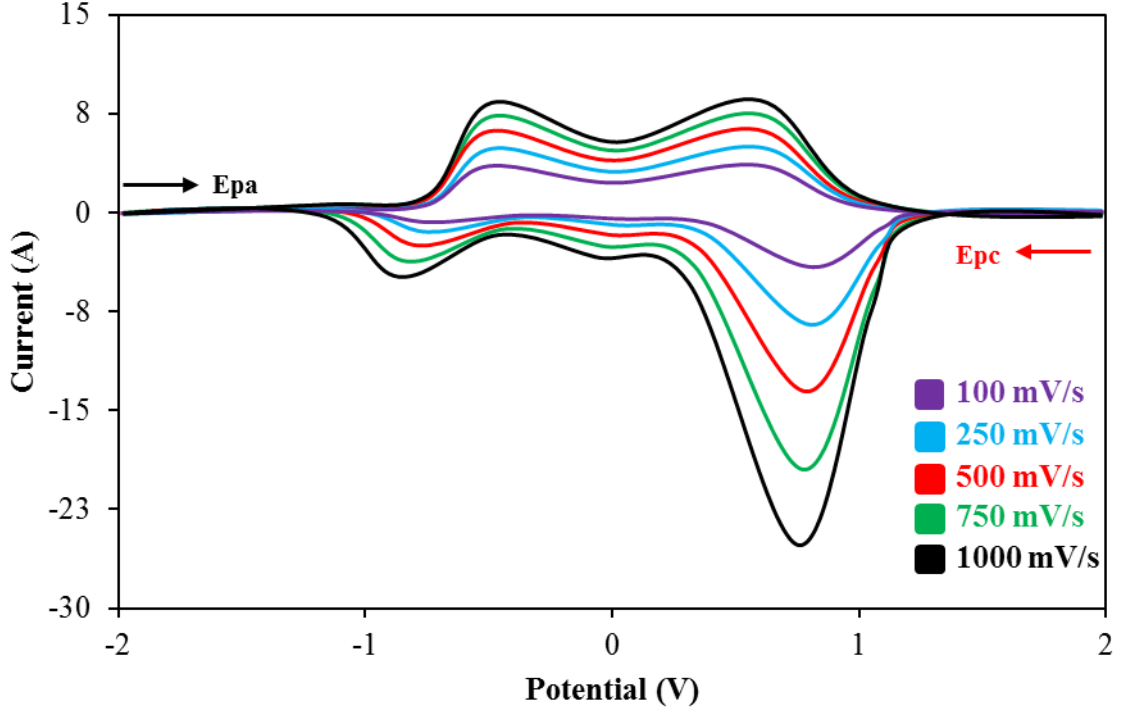
Şekil 4.96 C²-Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



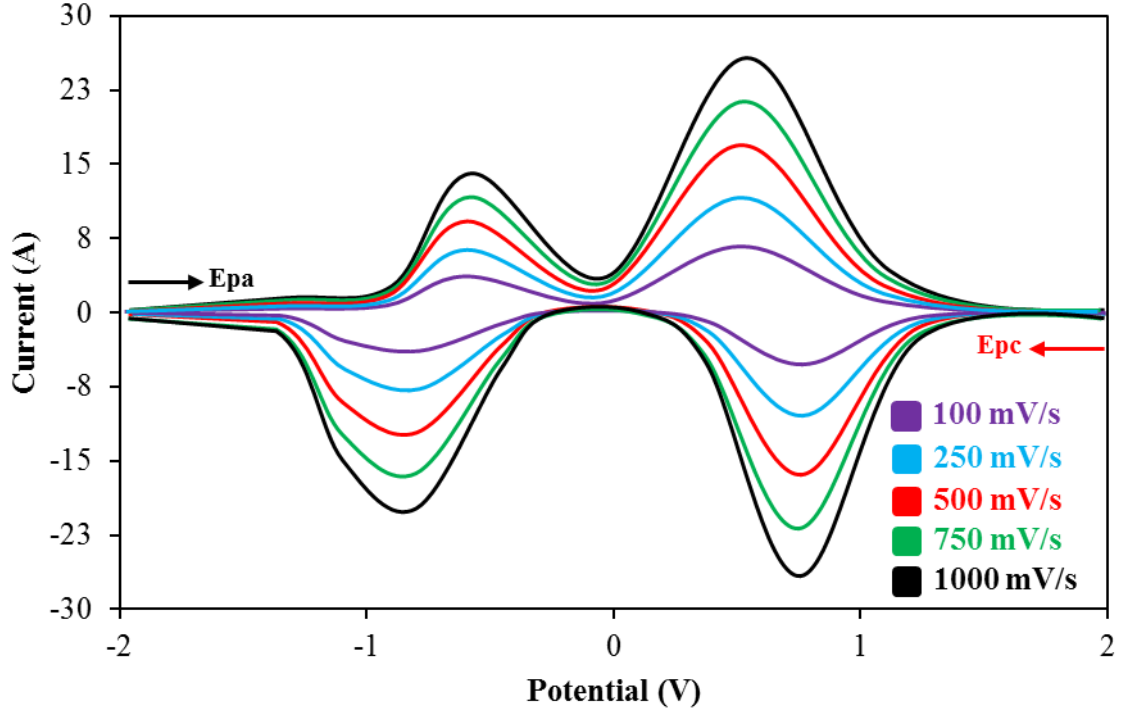
Şekil 4.97 C³ Simetrik Schiff Bazı Siklik Voltammogram Grafiği



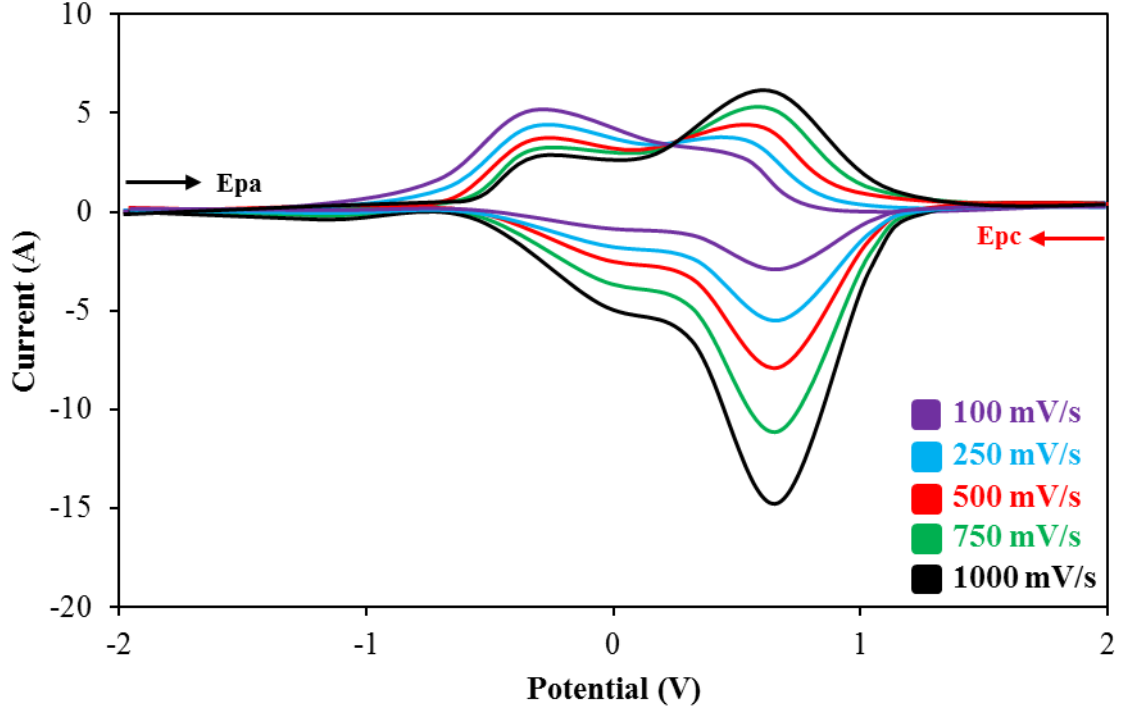
Şekil 4.98 C³-Cu Kompleksinin Voltammogram Grafiği



Şekil 4.99. C³-Fe Kompleksinin Voltammogram Grafiği



Şekil 4.100. C³-Mn Kompleksinin Voltammogram Grafiği



Şekil 4.101. C³-Zn Kompleksinin Voltammogram Grafiği

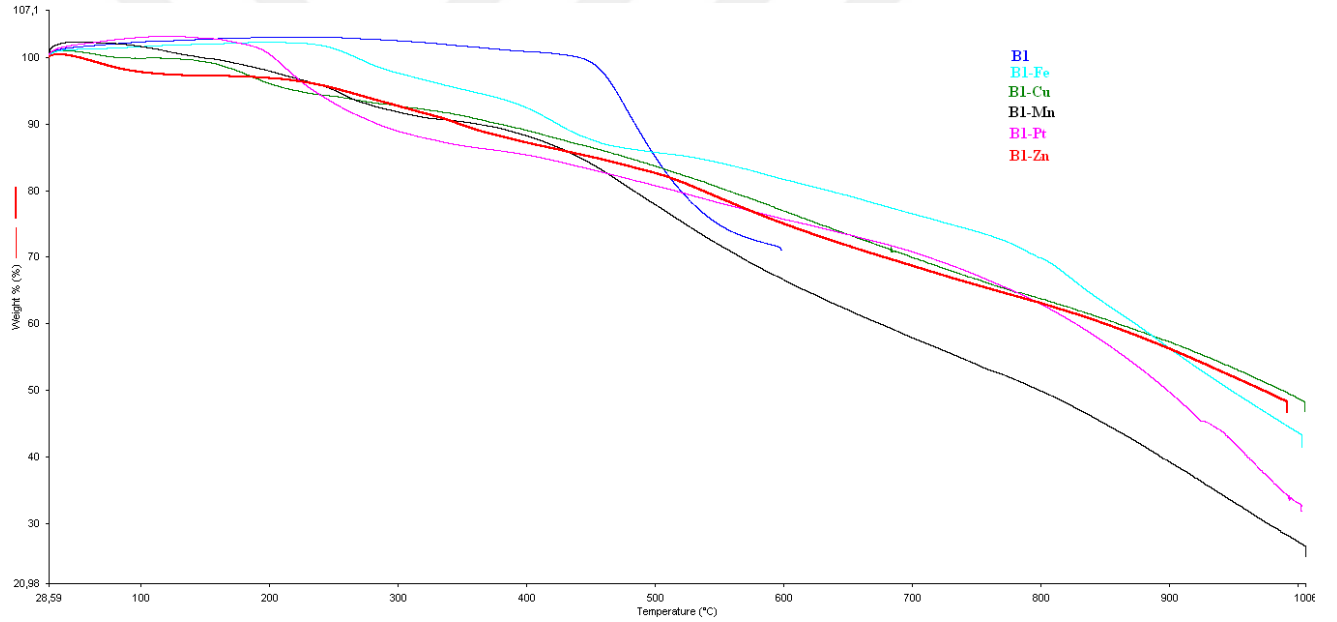
4.3 Simetrik Porfirin Esaslı Schiff Bazı Ligantları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Simetrik porfirin esaslı Schiff baz ligantları ve geçiş metal komplekslerinin termal kararlılığını araştırmak için termogravimetrik analiz (TGA) metodu ile termal bozunmaları 20-1000 °C sıcaklık aralığında azot atmosferinde ve 10 °C/dk sıcaklık artışı hızıyla incelenmiştir. Ligandlar benzer bozunma prosesleri göstermektedirler. B ve C serisi ait ligandlar 350 °C sıcaklığa kadar kararlıdır.

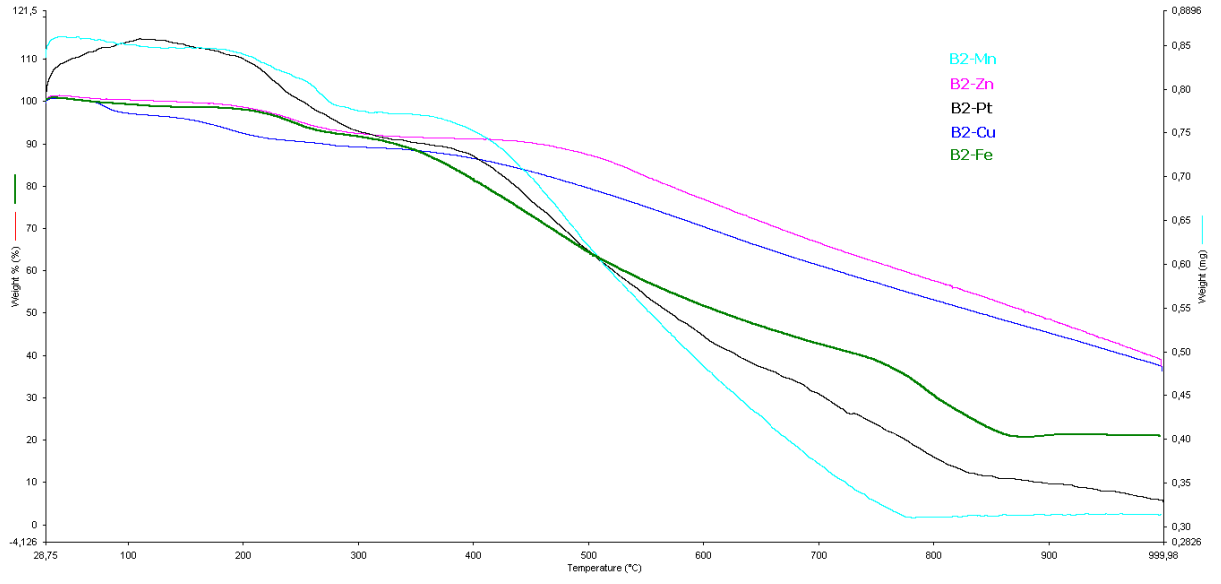
Ligandların bozunma işlemi iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, ligandlar 350-400 °C sıcaklık aralığında kütlelerinin yaklaşık %50.40'ını kaybetmektedirler. 400-540 °C sıcaklık aralığında ise ligandların geriye kalan kısımları bozunarak CO₂, H₂O, N_xO_y (x: 1 veya 2; y: 2 veya 4) ve SO_x (x: 2 veya 3) gazları şeklinde uzaklaşmaktadır. Diğer taraftan, sülfü grubu içeren (C serisi) porfirin esaslı Schiff baz ligandları diğer ligandlara oranla daha kararsızdır.

Ligandların termal kararlılıkları karşılaştırıldığında adsorbe suyunu kaybettikten sonra C serisini oluşturan ligandlar daha yüksek termal kararlılığa sahiptirler ve kararlılığın sebebi olarak sülfü grupları (-SO₃⁻Na⁺) gösterilebilir. Metal komplekslerinin termal eğrileri incelendiğinde ise ligandlara oranla daha düşük sıcaklıklarda kütle kayıplarına uğradıkları

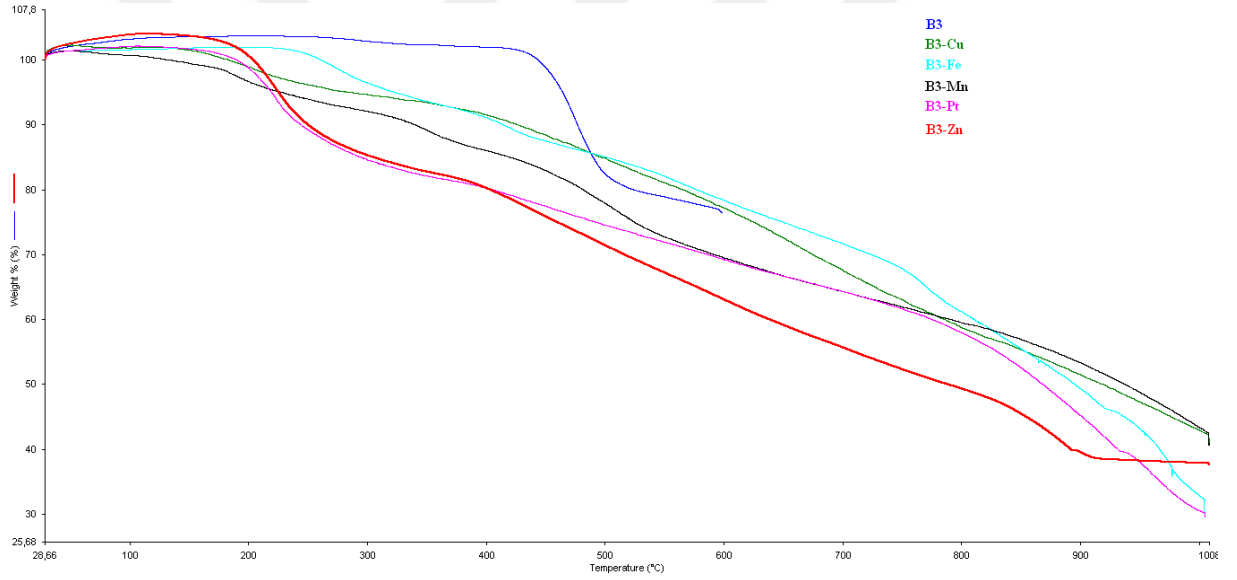
görülmektedir. Komplekslerdeki kütle kayıpları metallerin türüne ve yardımcı ligand olarak H_2O , Cl^- ve AcO^- (asetat iyonu) iyonlarının cinsine göre değişmektedir. Komplekslerin içermiş olduğu adsorbe H_2O molekülleri $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda uzaklaşırken koordine H_2O molekülleri ise $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaşmaktadır. $Mn(III)$ iyonlarına koordine olmuş asetat iyonları ise $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde uzaklaşmaktadır. $Fe(III)$ ve $Cu(II)$ geçiş metal komplekslerinde bulunan koordine haldeki Cl^- iyonları $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında uzaklaşmaktadır. Benzer sıcaklıklarda $Mn(III)$ iyonlarına koordine olmuş asetat (AcO^-) iyonu da uzaklaşmaktadır. Geçiş metal kompleksleri ısıtılmaya devam edildiklerinde kompleks bileşiklerinin en büyük kütle kayıplarının $400\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında olduğu görülmektedir. Tüm geçiş metal komplekslerinin termal bozulmalarında kompleksi oluşturan organik kısmın parçalanması sonucunda geriye metal oksitler kalmaktadır.



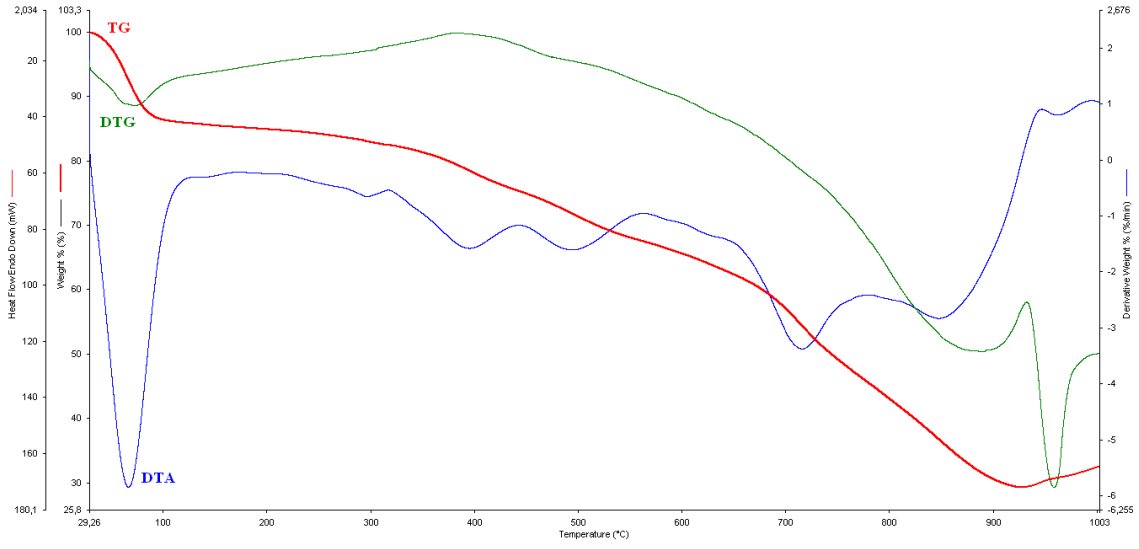
Şekil 4.102. B¹ Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi



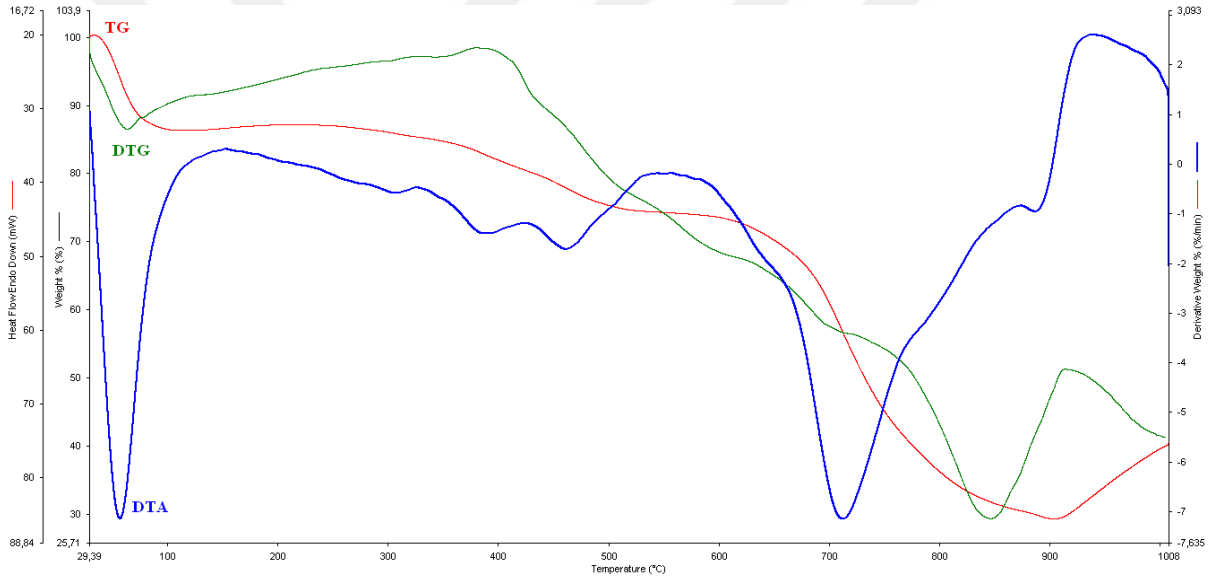
Şekil 4.103. B² Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi



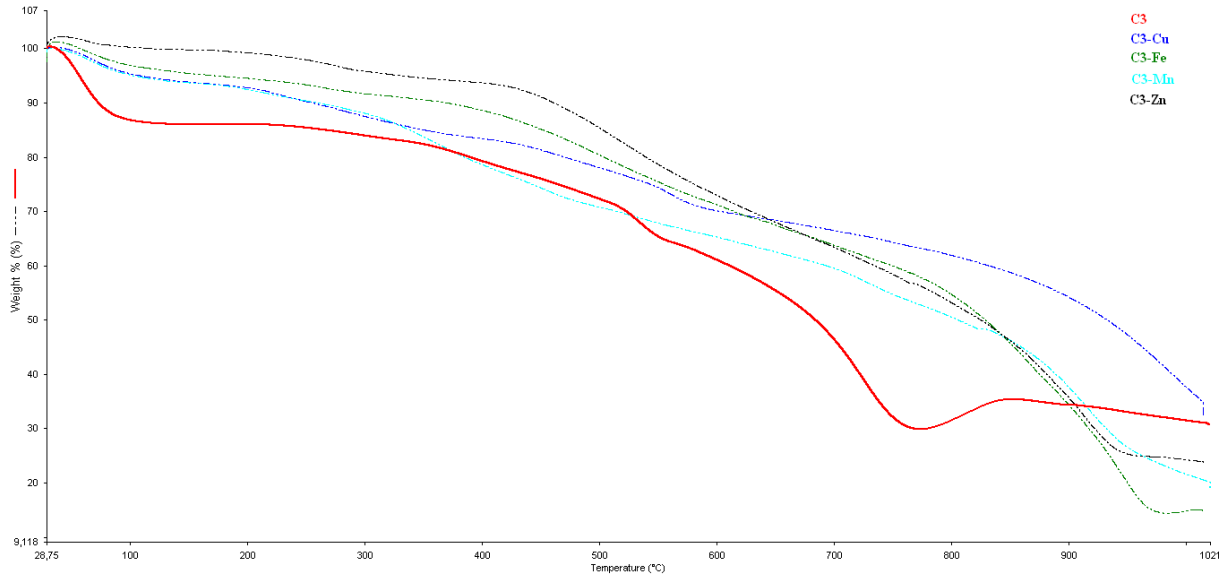
Şekil 4.104. B³ Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi



Şekil 4.105 C¹ Schiff Baz Ligandına ait TGA/DTA/DTG eğrileri.



Şekil 4.106 C² Schiff Baz Ligandına ait TGA/DTA/DTG eğrileri.



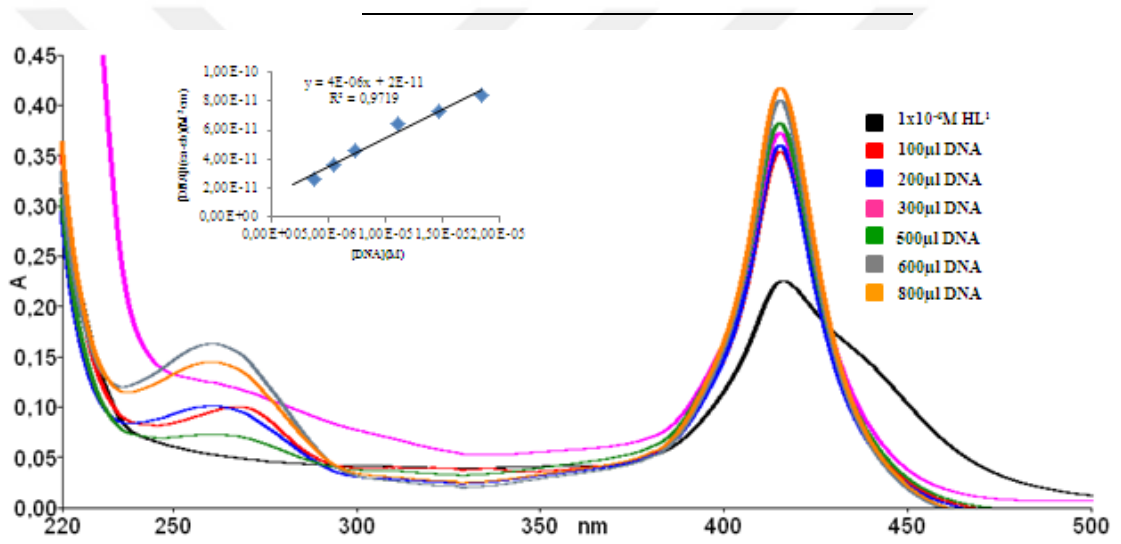
Şekil 4.107 C³ Schiff Baz Ligandı ve Metal Komplekslerine ait TGA eğrisi

4.4 Simetrik Porfirin esaslı Schiff Bazı Ligandları ve Metal Kompleksleri DNA Özellikleri

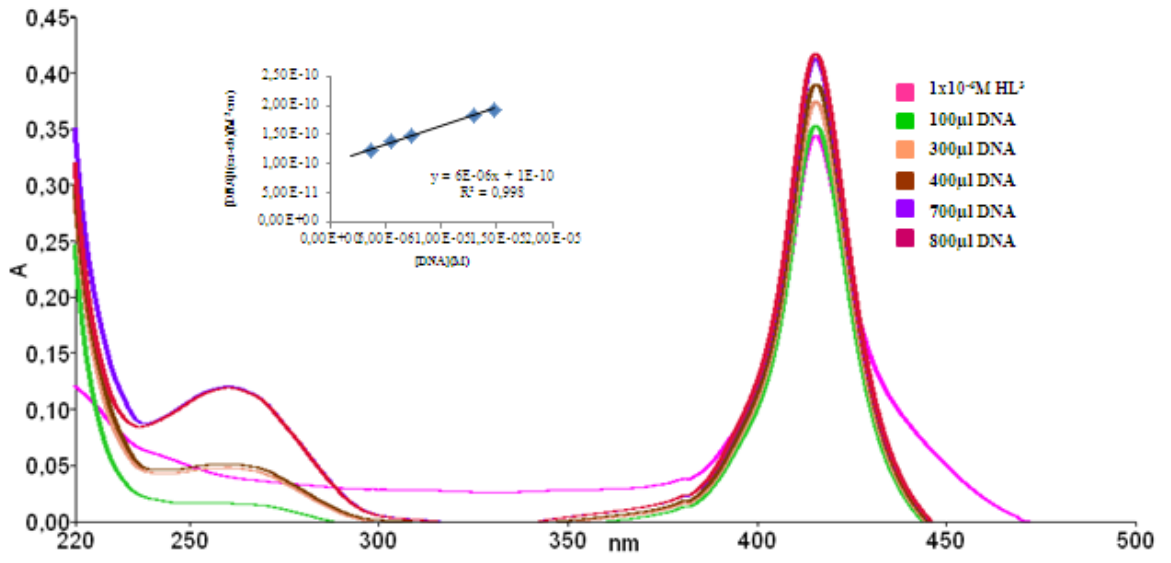
Simetrik porfirin Schiff bazı metal kompleksi DNA bağlama özellikleri spektroskopik olarak incelenmiştir. DNA çalışmalarında FSdsDNA bağlama özellikleri artan miktarlarda FSdsDNA varlığında 1/10 (DMSO/MeOH) çözücü karışımında 1×10^{-6} M derişimde incelenmiştir. FSdsDNA baz çifti ile ligandlar veya metal komplekslerinin aromatik kromofor grupları arasında stacking etkileşiminin sonucu hipsokromik ve batakromik kaymalar gözlenmektedir. Diğer taraftan porfirin ve metal kompleksinin DNA ile etkileşim yaptıklarında DNA ya hem kovalent hem de non-kovalent bağlandıkları bilinmektedir. DNA bağlama çalışmaları UV spektrometre cihazı ile yapılmıştır. UV spektrumunda gözlenen değişiklikler hipsokromik etkiden (kısa dalga boyuna kayma) dolaydır. UV titrasyon deneylerinde her bileşiğin ayrı ayrı bulunduğu ortamlarda FSdsDNA ölçümleri değişik konsantrasyonlar da yapılmıştır. Geçiş metal komplekslerine ait spektral değerler aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Çizelge 4.5. B ve C serisi serisinin DNA bağlanma sabitleri (K_b)

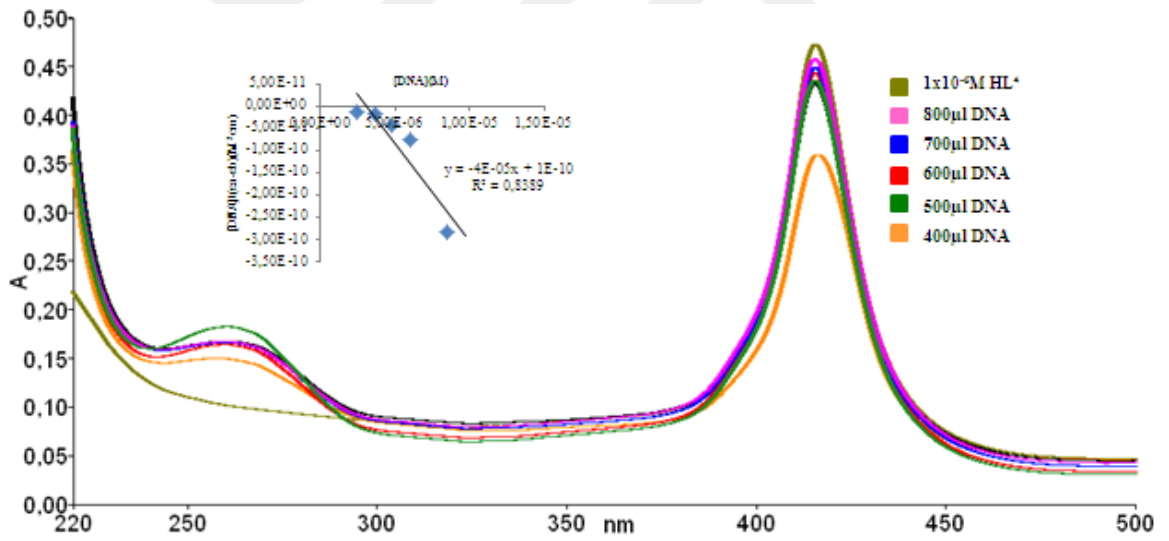
Bileşik	K_b
B1	2×10^5
B2	$1,75 \times 10^5$
B3	6×10^4
C1	3.5×10^4
C1-Cu	4×10^4
C1-Mn	2.5×10^4
C2	1×10^5
C2-Cu	3×10^4
C3	6×10^4
C3-Cu	5×10^4
C3-Zn	5×10^4
C3-Mn	5×10^4



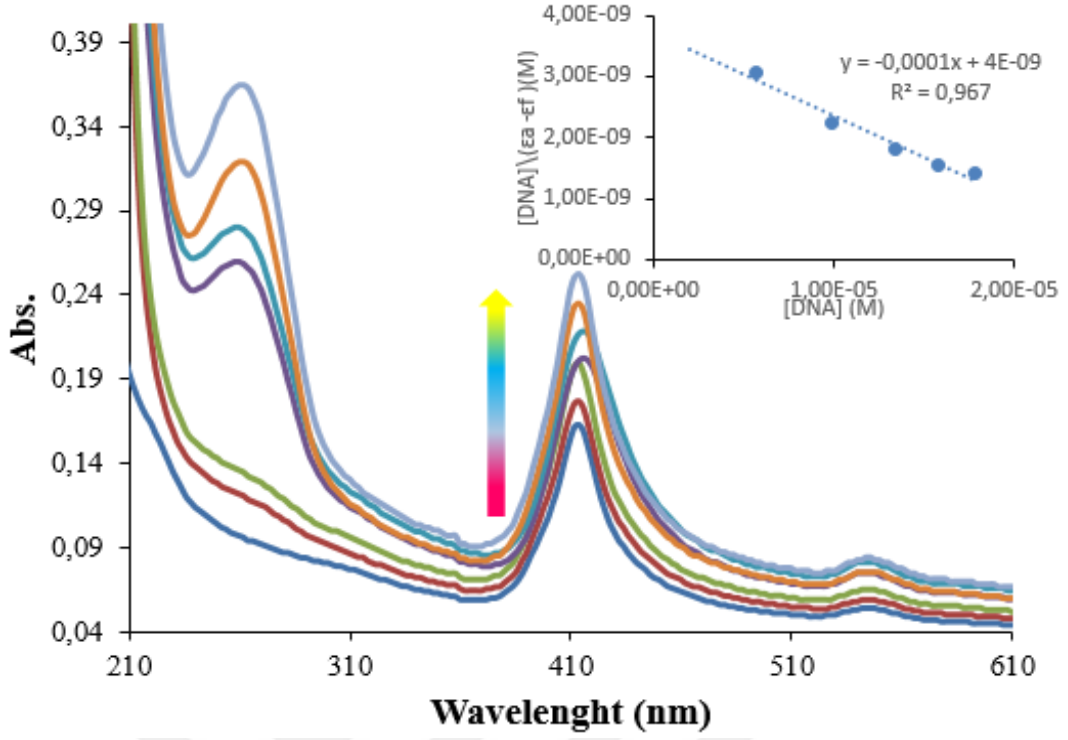
Şekil 4.108. B¹ Simetrik porfirin Schiff bazı üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



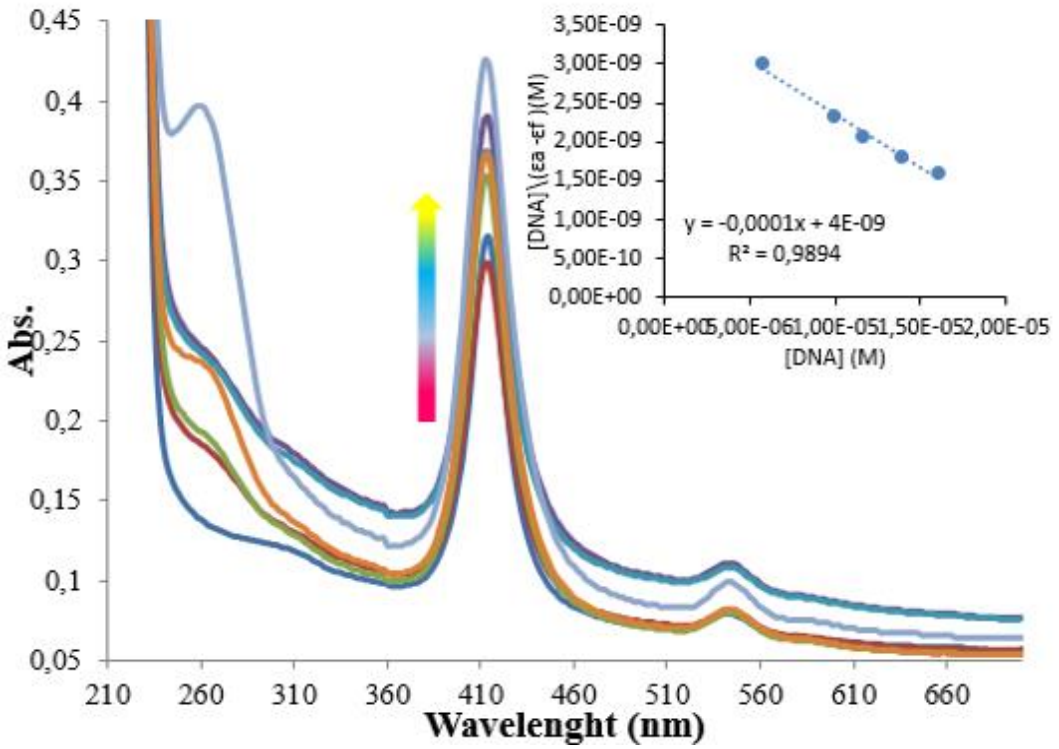
Şekil 4.109. B² Simetrik porfirin Schiff bazı üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



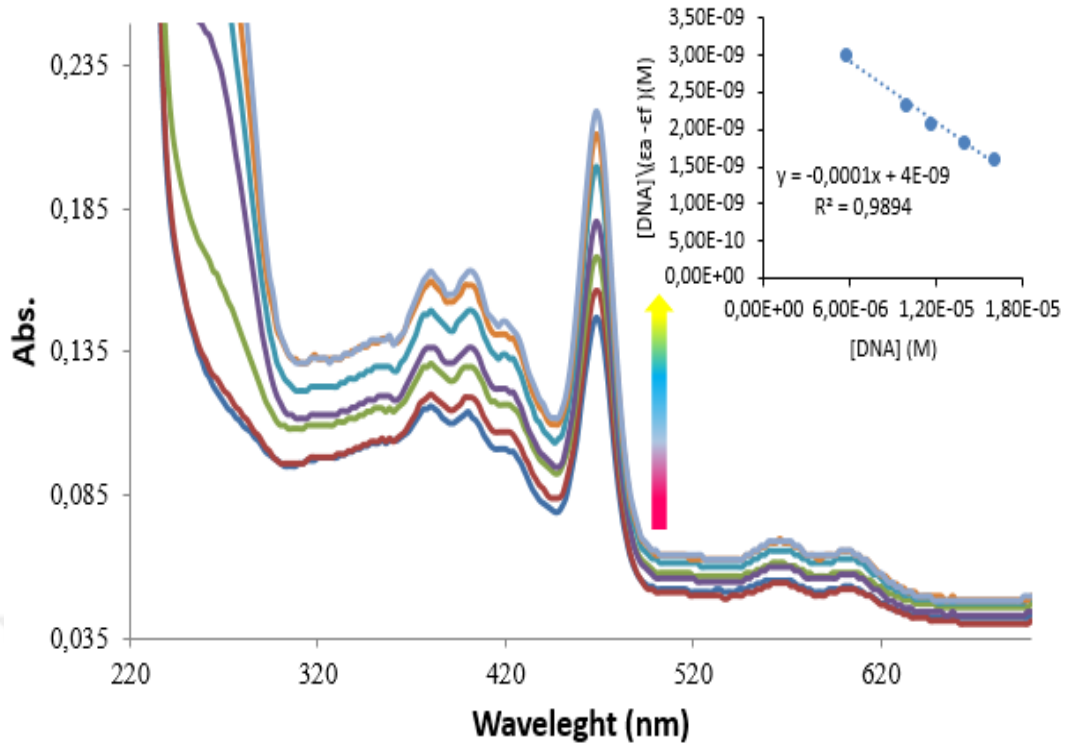
Şekil 4.110 B³ Simetrik porfirin Schiff bazı üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



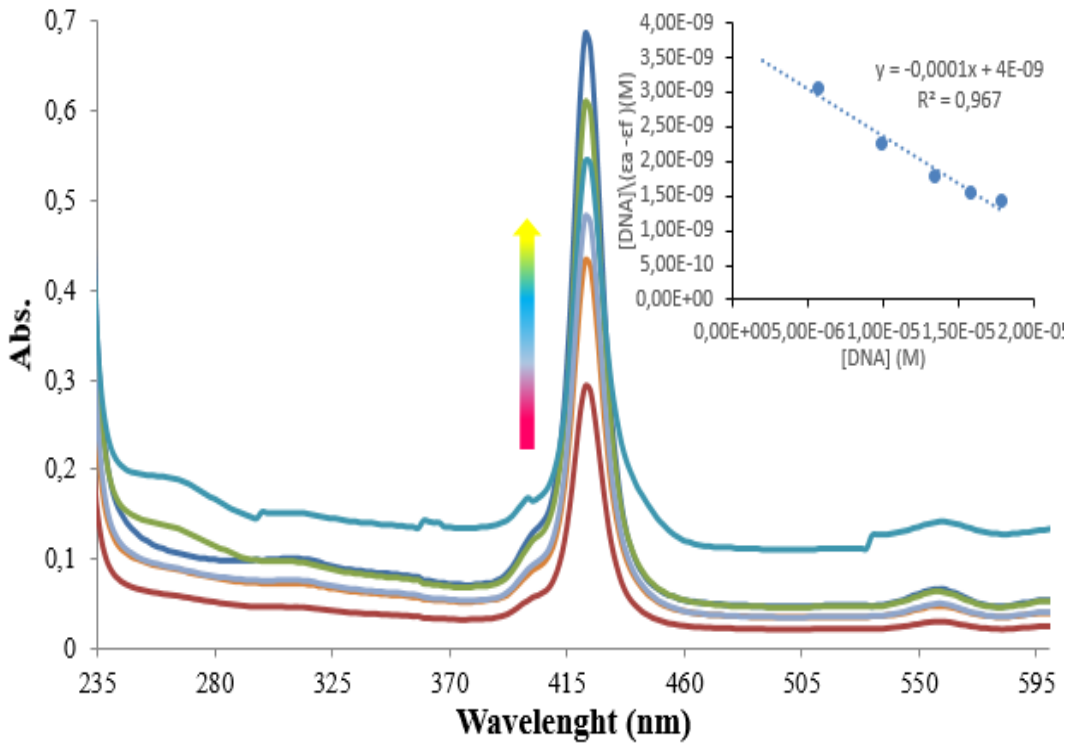
Şekil 4.111. $1 \times 10^{-6} \text{ M } C^1-Cu$ üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



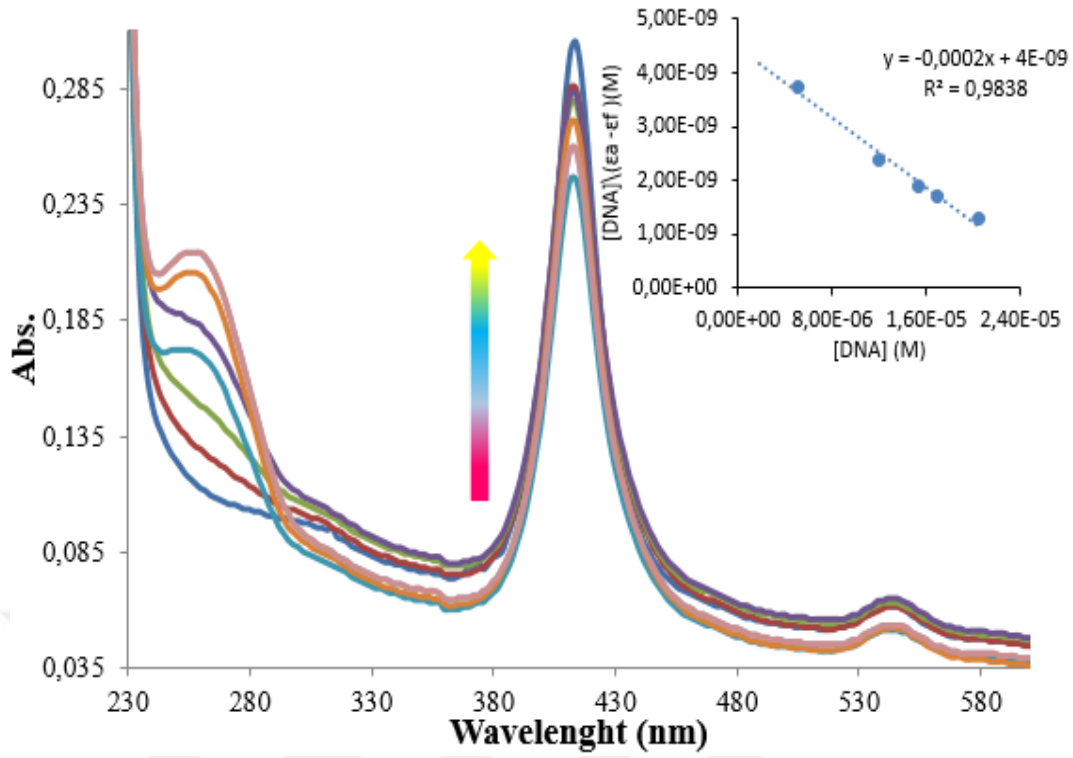
Şekil 4.112. $1 \times 10^{-6} \text{ M } C^2-Cu$ üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



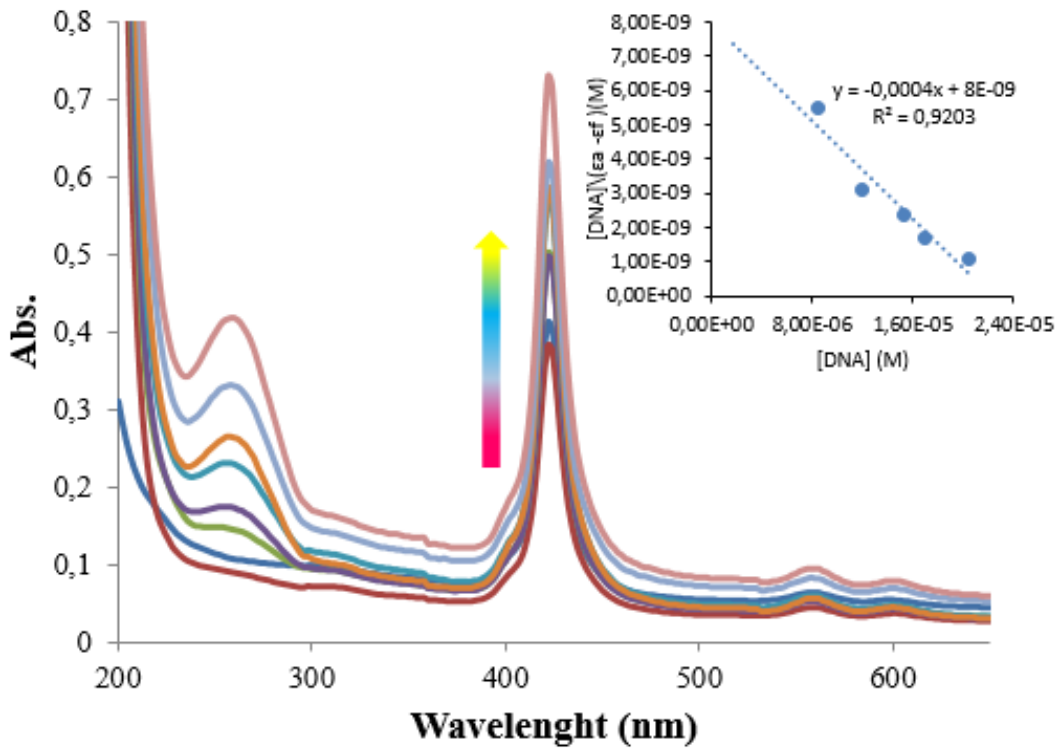
Şekil 4.113. 1×10^{-6} M C^{2-} -Zn üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



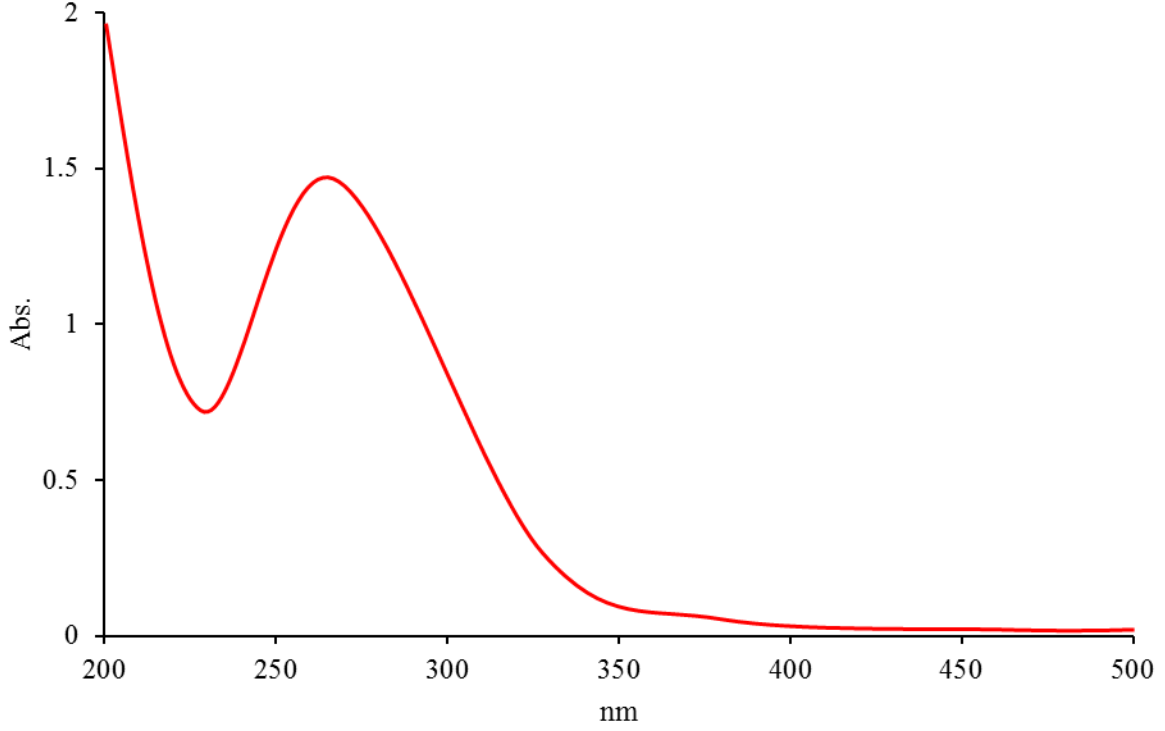
Şekil 4.114. 1×10^{-6} M C^{2-} -Mn üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



Şekil 4.115. 1×10^{-6} M Cu^{3+} üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



Şekil 4.116. 1×10^{-6} M Zn^{3+} üzerine artan FSdsDNA derişimlerindeki etkileşimi



Şekil 4.117. 1×10^{-3} M DNA spektrumu

4.5 SOD Aktivitesi Sonuçları

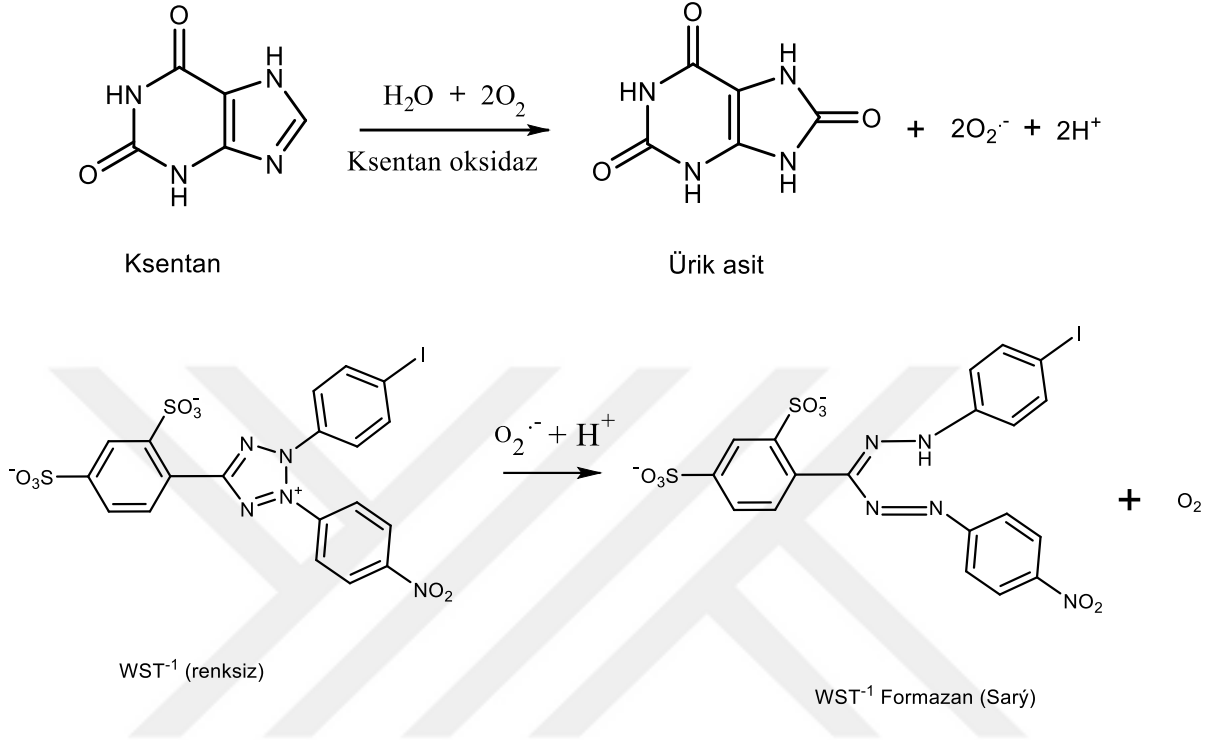
4.5.1 Süper Oksit Dismutaz Aktivitelerinin Ölçülmesi

SOD assay kit-WST enzimi kullanarak metal komplekslerin SOD aktiviteleri spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Bu metotta ksantin oksidaz enzimi aerobik olarak ksantini üreye dönüştürerek $O_2^{\cdot -}$ radikali oluşturmaktadır. 2-(4-İyodofenil)-5-(2,4 disulfofenil)-2H-tetrazolyum, monosodyum tuzu (WST-1) reaksiyonunda oluşan süper oksit ($O_2^{\cdot -}$) renksiz WST-1 formazan molekülünün sarı renkli formazan molekülüne indirgenmesiyle dönüşmektedir.

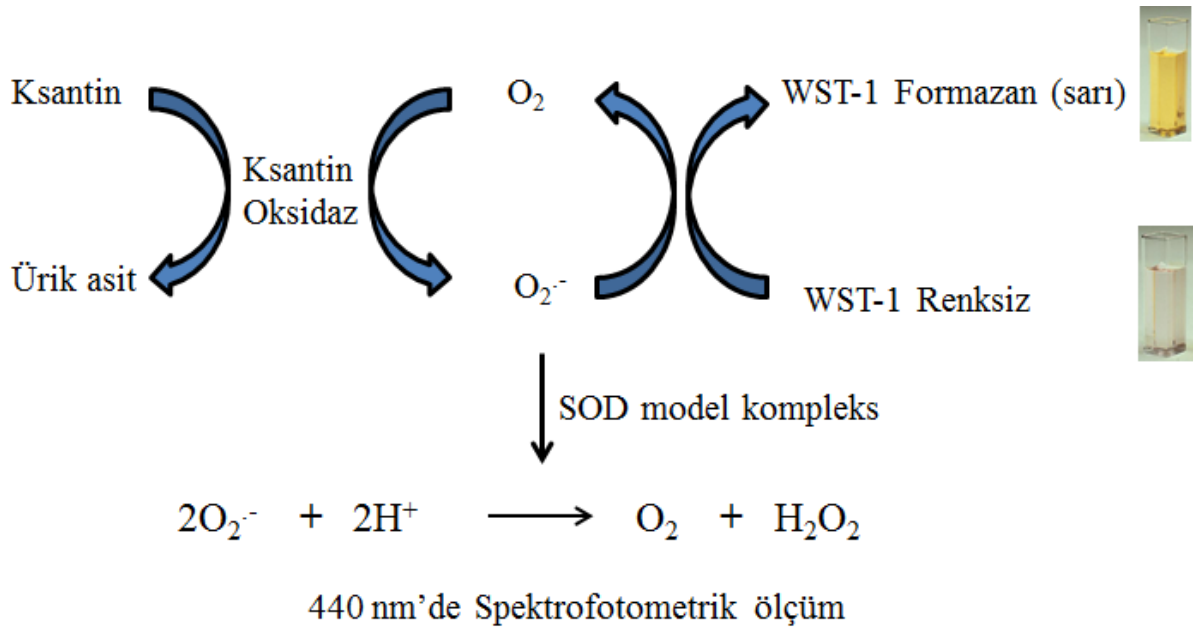
WST-1 formazan molekülü UV spektrumunda 440 nm'de karakteristik bir absorpsiyon piki vermesiyle WST-1'in WST-1 formazan molekülüne dönüşümü kantitatif olarak görülebilir. Komplekslerin SOD aktiviteleri spektrofotometrik olarak (Shimadzu, Japan) 440 nm'de, 25 °C'de, pH=7-8 aralığında ve 20 dakika aralıklarla ölçülmüştür. Komplekslerin varlığında 440 nm'deki WST-1 formazan molekülünün azalmasına bağlı olarak absorbans düşüşü gözlenmektedir. Bu düşüş kompleks molekülünün süperoksit ile reaksiyona girmek için WST-1 molekülü ile yarıştığını göstermektedir.

Absorpsiyon değişimindeki oran WST-1'in WST-1 formazana dönüşümünün % inhibisyonu (IC_{50}) olarak hesaplandı. WST-1 enzim sistemi ile yapılan SOD ölçümleri

indirekt bir metot olup sarı renkli formazanın metal kompleksi varlığında inhibisyonu komplekslerin SOD aktiviteleri olarak değerlendirilmektedir (20). Komplekslerin SOD analizlerde kullanılan tüm reaktantlar Sigma–Aldrich Chemical Co. Ltd.’den satın alınmıştır.



Şekil 4.118. SOD ölçümlerinde kullanılan WST-1 sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar.



Şekil 4.119 SOD aktvite ölçümlerinin şematik gösterimi.

WST-1 medotu ile süperoksit dismutaz enzim aktivitesinin deneysel ölçümü komplekslerin 0.4-1 µM konsantrasyonlara karşılık inhisbiyon değerleri grafiğe geçirilerek doğrunun eğiminden IC₅₀ değeri hesaplanmıştır.

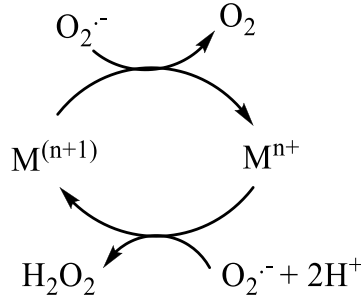
IC₅₀ değeri ortamda bulunan süperoksitin katalitik parçalanması için gerekli minimum kompleks konsantrasyonudur. Bu değer ne kadar düşük olursa kompleksin aktivitesi o kadar yüksektir. IC₅₀ değeri kullanılan indikatöre ve indikatör konsantrasyonuna bağlıdır. Literatürde farklı yöntemler ve farklı indikatörle IC₅₀ değerleri elde edilebilmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen IC₅₀ değerleri kendi aralarında kıyaslanabilir fakat literatürde farklı yöntemlerle elde edilen IC₅₀ değerleri ile kıyaslamak doğru değildir. Değişik yöntemlerle elde edilen IC₅₀ değerleri farklı olsa bile reaksiyon hız sabiti (K_{cat}) yöntemden bağımsızdır ve literatür kıyaslamalarında bu değer kullanılır. Bu çalışmada elde edilen komplekslerin SOD aktiviteleri için reaksiyon hız sabitleri *McCord & Fridovich* tarafından önerilen aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.[21]

$$K_{cat}=K_{WST-1} \times [WST-1]/IC_{50}$$

burada; K_{cat} : hız sabiti K_{WST-1} : WST-1 formazan'a dönüşüm hız sabiti: $3.7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ (pH 8), [WST-1]: indikatör konsantrasyonu. K_{cat} değeri hem kullanılan indikatörden hem de bunun konsantrasyonundan bağımsızdır.

Hem SOD enzimleri hem de SOD model bileşikleri süperoksiti hidrojen peroksite ve moleküler oksijene dönüştürmekte ve dönüşüm reaksiyonu *ping-pong* mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu mekanizmada metal iyonun oksidasyon basamağı (indirgenmiş ve yükseltgenmiş form) arasında gidip-gelerek iki redoks reaksiyonu gerçekleştirmektedir.

Bu mekanizmanın SOD aktivitesindeki gösterimi Şekil 4.93'de verilmiştir. Bu mekanizmaya göre önce süperoksit bir elektronu metal merkezine aktararak indirgenmiş metal iyonu ve moleküler oksijene (O₂) dönüşür. Daha sonra ikinci bir süperoksit anyonu metal merkezden elektron alır metal başlangıç oksidasyon basamağına dönerken kompleks başlangıç haline dönüşür.



Şekil 4.120. Süperoksitin metal kompleksi ile O₂ ve H₂O₂'ye dönüşümü.

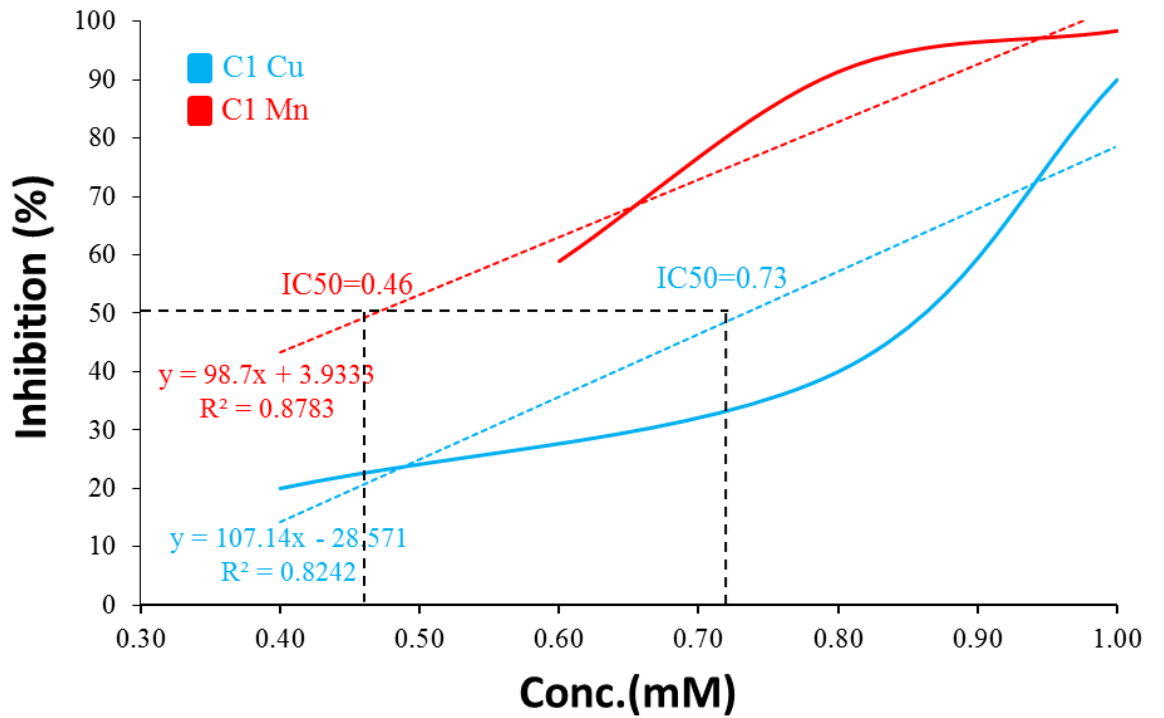
Simetrik porfirin temelli Schiff bazı metal komplekslerinden olan B serisi Porfirin Schiff bazlarının Mn(III), Fe(III) ve Cu(II) komplekslerinin SOD aktiviteleri incelenirken C serisi porfirin Schiff bazlarının Mn(III) ve Cu(II) kompleksleri incelenmiştir. Bu kompleksler de metal iyonlarının redoks potansiyel aralığı; yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucu süperoksitin hidrojen peroksit (H₂O₂) ve moleküler oksijene (O₂) dönüşümü için gerekli redoks potansiyeli sınırları içerisindedir. Porfirin Zn(II) komplekslerinin SOD aktiviteleri incelenmemiştir. Bunun nedeni Zn(II) iyonunun redoks potansiyelleri bu aralıkta değildir. Simetrik porfirin temelli Schiff bazı metal komplekslerine SOD aktiviteleri için IC₅₀ ve K_{cat} değerleri Çizelge 4.6'de verilmiştir. Simetrik porfirin metal komplekslerinin SOD aktivitesi sonuçları incelendiğinde süperoksitin katalitik olarak hidrojen peroksit ve moleküler oksijene dönüşümünde aktif olduğu bulunmuştur. Bileşiklerde bulunan metal iyonunun sayısı, cinsi ve süstitüe grupların SOD aktiviteleri üzerine önemli etkileri olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. Porfirin metal komplekslerinin SOD aktivitesi verileri.

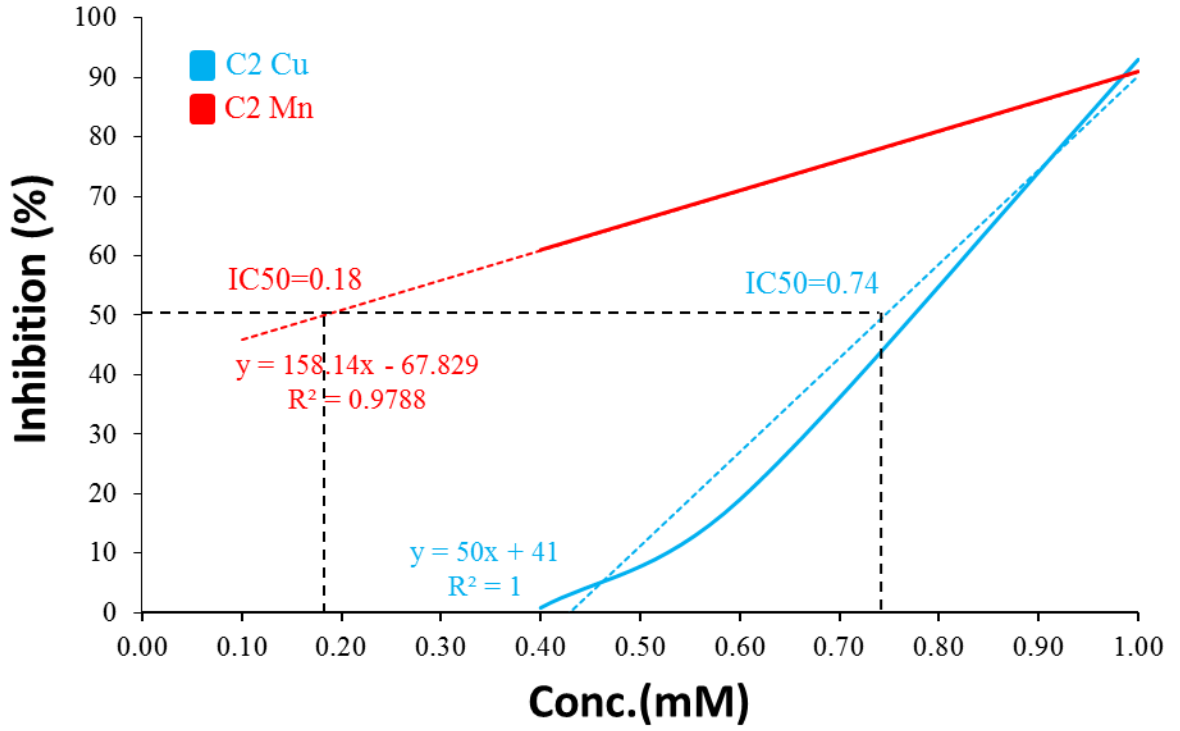
Bileşikler	IC ₅₀ (µM)	K _{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Referans
	WST-1 assay		
B ² Cu ₄ Cl ₃	0.84	1.90 × 10 ⁶	Bu çalışma
B ² Fe ₃ Cl ₃ (H ₂ O)	0.99	1.61 × 10 ⁶	Bu çalışma
B ² Mn ₃ (AcO) ₄ (H ₂ O)	0.69	2.32 × 10 ⁶	Bu çalışma
[C ¹ Cu ₄ Cl ₃].5(H ₂ O)	0.46	2.19 × 10 ⁶	Bu çalışma
[C ¹ Mn ₃ (AcO) ₄ (H ₂ O)]	0.73	3.48 × 10 ⁶	Bu çalışma
[C ² Cu ₄ Cl ₃].6(H ₂ O)	0.18	2.16 × 10 ⁶	Bu çalışma
[C ² Mn ₃ (AcO) ₄ (H ₂ O)].4(H ₂ O)	0.74	8.89 × 10 ⁶	Bu çalışma
[C ³ Cu ₄ Cl ₃].4(H ₂ O)	0.21	7.62 × 10 ⁶	Bu çalışma

$[C^3Mn_3(AcO)_4(H_2O)].4(H_2O)$	0.69	2.32×10^6	Bu çalışma
$Mn(ClO_4)_2$	-	1.3×10^6	Durot vd, 2005
$Mn(ClO_4)_2+EDTA$	-	3.4×10^4	Batinic, 1997
S,S-dimethyl-M40403	-	1.6×10^9	Riley, 1999
MnSalen(EUK8)	-	8×10^5	Riley, 1999
MnSOD	-	5.2×10^8	Liu, 2007
CuZnSOD (bovine)	-	2×10^9	Klugroth, 1973
$[Mn(TMPyP)] \cdot 5Cl$	-	4×10^6	Iranzo, 2011

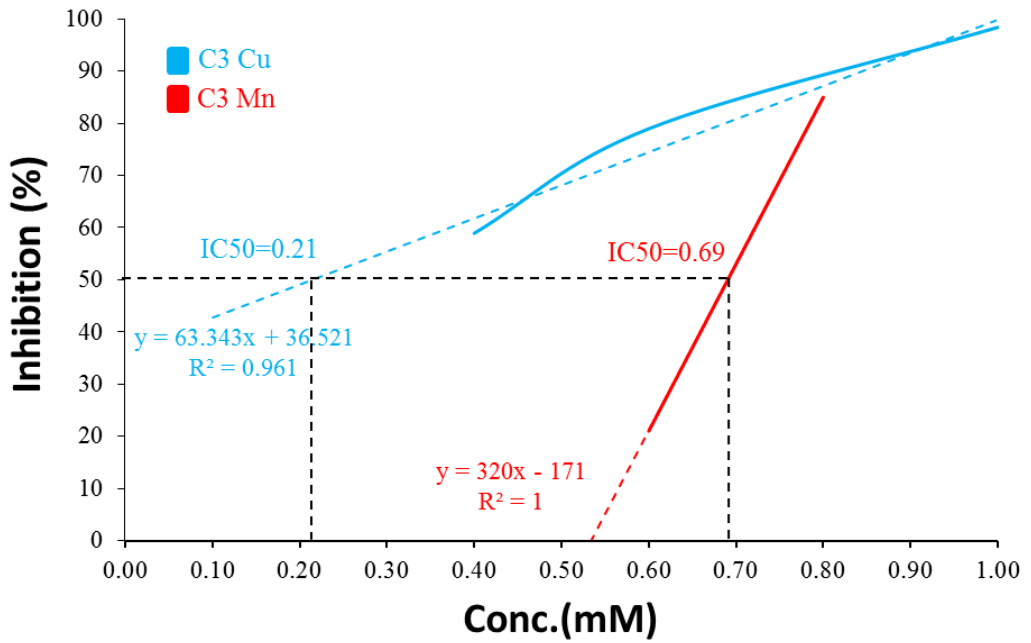
M40403:[manganese(II)dichloro{(4R,9R,14R,19R)-3,10,13,20,26-pentaazatetracyclo[20.3.1.0.4.9014,19]hexacosan-1(26),-22(23),24-triene}], S,S-dimethyl-M40403: S,S-dimethyl M40403.



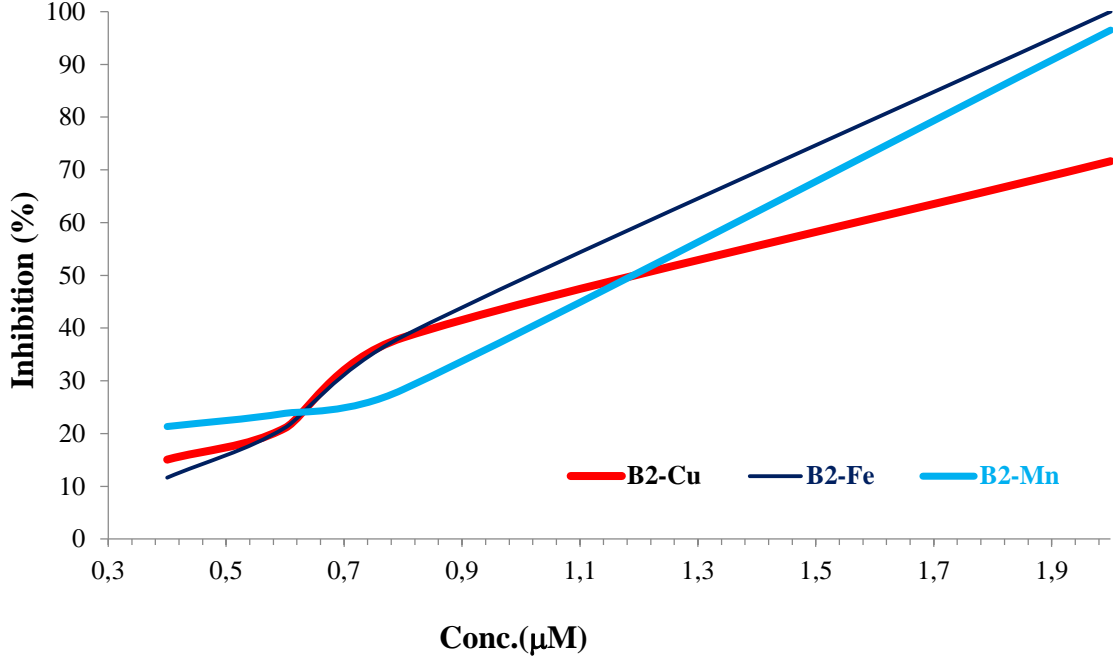
Şekil 4.121. C¹ metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri



Şekil 4.122. C² metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri



Şekil 4.123. C³ metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri



Şekil 4.124. B² metal kompleksleri SOD aktiviteleri için inhibisyon/konsantrasyon grafikleri

4.6 Simetrik Porfirin Esaslı Schiff Bazı Ligandlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin MALDİ- TOFF-MS Spektrumları

NH₂-TPP ve Sülfo NH₂-TPP Schiff bazları (B¹-B²-B³ ve C¹-C²-C³) ve metal komplekslerinin hedeflenen yapılarını ortaya çıkarmak için MALDI-TOFF MS spektrumları alınmıştır.

Çizelge 4.5 Simetrik porfirin esaslı schiff bazı ligandlarının ve bazı metal komplekslerinin hesaplanan ve bulunan Maldi-Toff değerleri

B¹(m/z):	Hesaplanan: 1429.70; bulunan: 1224.82 [C ₈₈ H ₅₈ N ₈ + 3H] ⁺ , 1021.28 [C ₇₃ H ₆₁ N ₆] ⁺ .
[B¹Cu₄Cl₃].4H₂O (m/z):	Hesaplanan: 1877.16; bulunan: 1878.08 [M + 4Na] ⁺ ; bulunan: 1557.58 [(C ₁₀₀ H ₆₇ Cl ₃ Cu ₄ N ₁₀ O)-(Cu ₂ Cl ₂ C ₂ H ₆)] ⁺ ; hesaplanan: 1785.21; bulunan: 1725.28 [(C ₁₀₀ H ₆₇ Cl ₃ Cu ₄ N ₁₀ O) - (C ₄ H ₁₂)] ⁺ ; bulunan: 1557.58 [(C ₁₀₀ H ₆₇ Cl ₃ Cu ₄ N ₁₀ O) - (Cu ₂ Cl ₂ C ₂ H ₆)] ⁺ .
[B¹Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O (m/z):	Hesaplanan: 1752.03; bulunan: 1663.25 [(C ₁₀₀ H ₆₉ Cl ₄ Fe ₃ N ₁₀ O ₂) - (2Cl + H ₂ O)] ⁺ , 1537.36 [C ₁₀₀ H ₆₈ Fe ₂ N ₁₀ O] ⁺ .
[B¹Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O (m/z):	Hesaplanan: 1843.67; bulunan: 1844.70 [C ₁₀₈ H ₈₁ Mn ₃ N ₁₀ O ₁₀ + H] ⁺ , 1707.67 [(C ₁₀₈ H ₈₁ Mn ₃ N ₁₀ O ₁₀) - (2CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O)] ⁺ .

B² (m/z): Hesaplanan: 1401.65; bulunan: 1402 [C₉₈H₆₈N₁₀O]⁺

[B²Cu₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 1780.14; bulunan: 1780.05 [M+Na]⁺, hesaplanan: 1519.67; bulunan: 1519.83 [C₉₈H₅₉Cu₂N₁₀O].

[B²Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O (m/z): Hesaplanan: 1723.97; bulunan: 1724.54 [C₉₈H₆₅N₁₀O₂Cl₄Fe₃]⁺.

[B²Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O (m/z): 1815.62; bulunan: 1625.5 [C₁₀₆H₇₇N₁₀O₁₀Mn₃-Mn(AcO)₂(H₂O)]⁺.

B²Pt₄Cl₃ (m/z): Hesaplanan: 2283.31; bulunan: 2284.57 [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Pt₄]⁺.

B²Zn₄Cl₃ (m/z): Hesaplanan: 1764.61; bulunan: 1765.08 [C₉₈H₆₃N₁₀OCl₃Zn₄]⁺.

B³ (m/z): Hesaplanan: 1387.62; bulunan: 1098.57 [C₇₇H₄₉N₉O + H]⁺, 937.10 [C₆₆H₄₅N₆O + H]⁺.

[B³Cu₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 1743.13; bulunan: 1757.15 [C₉₇H₆₁Cl₃Cu₄N₁₀O]⁺, hesaplanan: 1525.68; bulunan: 1527.26 [C₉₇H₆₁Cl₃Cu₄N₁₀O]⁺.

[B³Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O (m/z): Hesaplanan: 1709.95; bulunan: 1703.80 [C₉₇H₆₃Cl₄Fe₃N₁₀O₂ - 2Cl]⁺, 1614.99 [C₉₇H₆₃Cl₄Fe₃N₁₀O₂ - (2Cl + H₂O)]⁺.

[B³Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 1866.46; bulunan: 1867.70 [C₁₀₅H₇₅Mn₃N₁₀O₁₀]⁺, 1676.45 [(C₁₀₅H₇₅Mn₃N₁₀O₁₀ + 3H) - (2CH₃COO⁻ + H₂O)]⁺.

C¹ (m/z): Hesaplanan: 2313.38, bulunan: 2314.66 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ + DHBA + 3K + H]⁺; hesaplanan: 1242.15; bulunan: 1242.75 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ - C₄₄H₂₅N₄Na₂O₅S₂]⁺; hesaplanan: 876.88, bulunan: 876.46 1021.28 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ - C₄₄H₂₂N₄Na₂O₈S₃]⁺; hesaplanan: 654.76, bulunan: 654.98 [C₄₅H₂₆N₄S]⁺.

[C¹Cu₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2452.60, bulunan: 2453.68 [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O + H]⁺; hesaplanan: 2553.86, bulunan: 2553.74 [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O + 2K + Na]⁺.

[C¹Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O (m/z): Hesaplanan: 2364.29, bulunan: 2403.54 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ + K]⁺; hesaplanan: 2185.73; bulunan: 2231.47 [C₁₀₀H₆₆N₁₀Na₆O₁₉S₆ - (2FeCl)]⁺.

[C¹Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2455.94, bulunan: 2185.17 [M-(Mn₂(C₄H₁₄O₅)]⁺; hesaplanan: 380.22; bulunan: 380.68 [C₁₄H₁₉N₂O₄Mn + 2Na]⁺.

[C¹Zn₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2370.05, bulunan: 2334.02 [M- 2H₂O]⁺; hesaplanan: 2168.76; bulunan: 2168.08 [M - Zn₂Cl]⁺.

C² (m/z): hesaplanan: 2211.16, bulunan: 2211.78 [M + DHBA + K + 4H]⁺; hesaplanan: 1056.06, bulunan: 1056.33 [C₅₄H₃₇N₆Na₂O₉S₃]⁺; hesaplanan: 851.80, bulunan: 851.70 [C₄₄H₂₉N₄Na₂O₆S₃]⁺; hesaplanan: 648.70; bulunan: 648.34 [C₄₄H₂₆N₄OS]⁺.

[C²Cu₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2452.60, bulunan: 2453.68 [C₁₀₀H₆₅ClCu₄N₁₀Na₆O₂₁S₆].5H₂O + H]⁺.

[C²Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O (m/z): Hesaplanan: 1770.55, bulunan: 1771.69 [M-C₁₈H₁₀ClFeN₃Na₂O₆S₂]⁺; hesaplanan: 1078.11; bulunan: 1077.56 [C₄₄H₂₃ClFeN₄Na₆O₉S₃ + 3Na]⁺; hesaplanan: 380.05; bulunan: 380.24 [C₁₀H₁₁Cl₂FeKN₂NaO₂ + Na + K]⁺.

[C²Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2292.95, bulunan: 2292.91 [M-(Mn₂(H₂O)(CH₃)(AcO)₂]⁺; hesaplanan: 2211.89, bulunan: 2211.78 [M-(Mn₂(H₂O)(CH₃)(AcO)₃]⁺; hesaplanan: 2101.94; bulunan: 2102.25 [M-(Mn₃(H₂O)(CH₃)(AcO)₅]⁺.

[C²Zn₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2396.04, bulunan: 2358.03 [M - (Na + CH₃)]⁺; hesaplanan: 2298.61, bulunan: 2298.26 [M - (2Na + Cl + H₂O)]⁺.

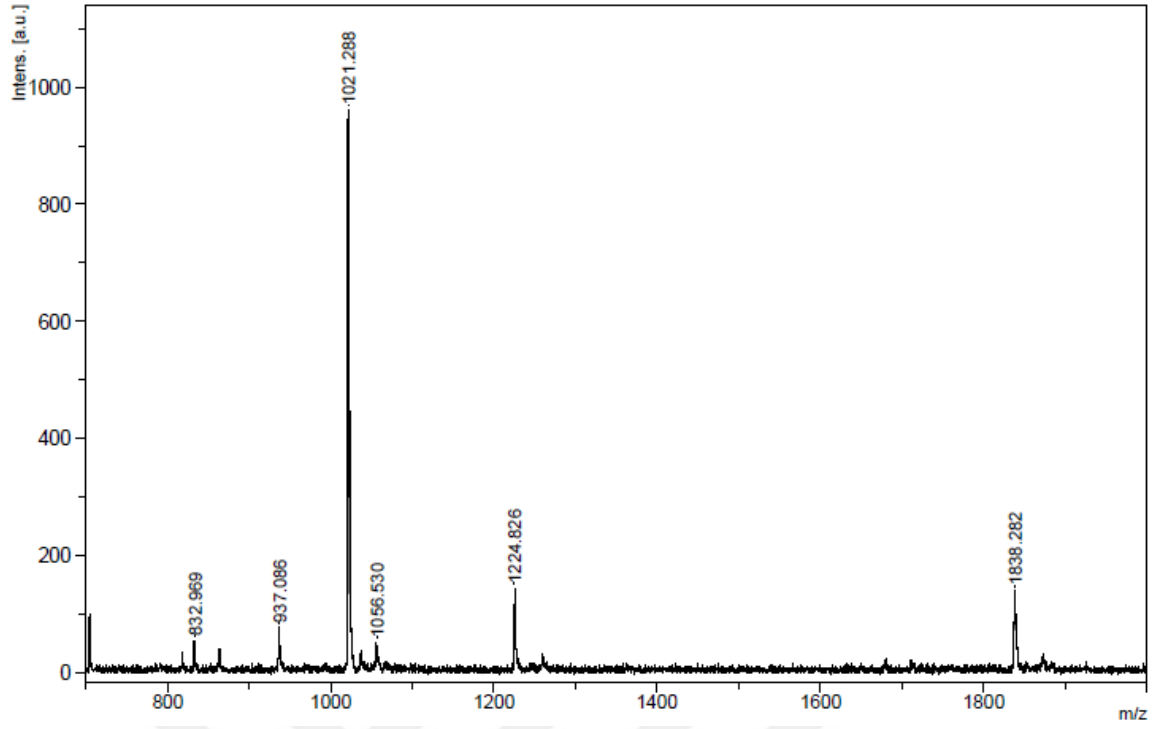
C³ (m/z): hesaplanan: 2164.17, bulunan: 2164.05 [M + 3K + 2Na + H]⁺; hesaplanan: 1290.30, bulunan: 1291.95 [C₆₅H₄₃N₆Na₂O₁₃S₄ + H]⁺; hesaplanan: 1088.03; bulunan: 1098.57 [C₅₃H₄₂N₆Na₃O₁₀S₃]⁺, 937.10 [C₆₆H₄₅N₆O + H]⁺; hesaplanan: 647.76, bulunan: 648.53 [C₄₃H₂₇N₄OS]⁺.

[C³Cu₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2245.29, bulunan: 2245.50 [C₉₇H₅₅ClCu₄N₁₀Na₅O₁₈S₆]⁺; hesaplanan: 1772.62, bulunan: 1772.64 [C₈₅H₅₁ClCu₃N₁₀Na₃O₁₂S₃]⁺; hesaplanan: 1077.90, bulunan: 1077.84 [C₈₅H₅₁ClCu₃N₁₀Na₃O₁₂S₃]⁺; hesaplanan: 696.16, bulunan: 696.01 [C₃₈H₁₇CuN₄NaO₃S]⁺.

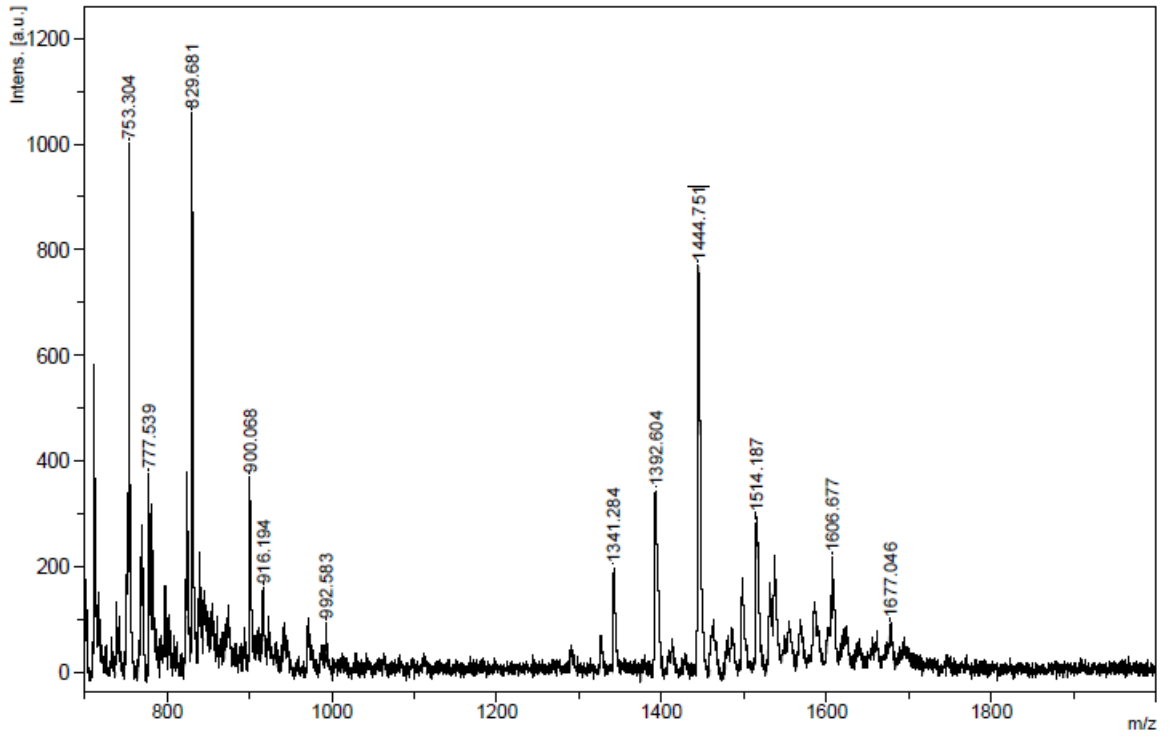
[C³Fe₃Cl₄(H₂O)].3H₂O (m/z): Hesaplanan: 2143.65, bulunan: 2143.21 [C₉₇H₆₁Cl₂FeN₁₀Na₆O₂₀S₆]⁺; hesaplanan: 1223.79, bulunan: 1224.32 [C₅₃H₃₅Cl₂FeN₆Na₃O₁₁S₃]⁺.

[C³Mn₃(AcO)₄(H₂O)].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2416.88, bulunan: 1776.90 [M + 3H-(5SO₃Na + CO)]⁺; hesaplanan: 523.62, bulunan: 523.42 [C₃₈H₂₅N₃]⁺.

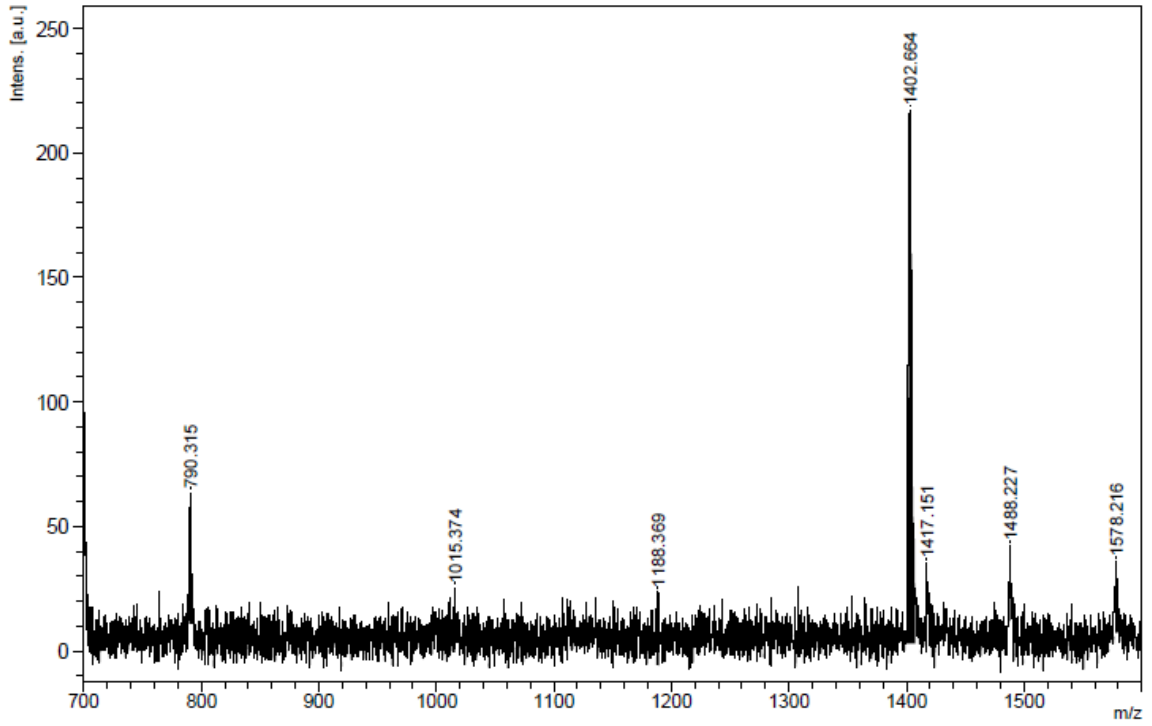
[C³Zn₄Cl₃].4H₂O (m/z): Hesaplanan: 2237.94, bulunan: 2082.31 [M - (Zn₂(H₂O)Cl)]⁺; hesaplanan: 983.25, bulunan: 984.45 [C₄₄H₂₄N₄Na₃O₉S₃Zn]⁺.



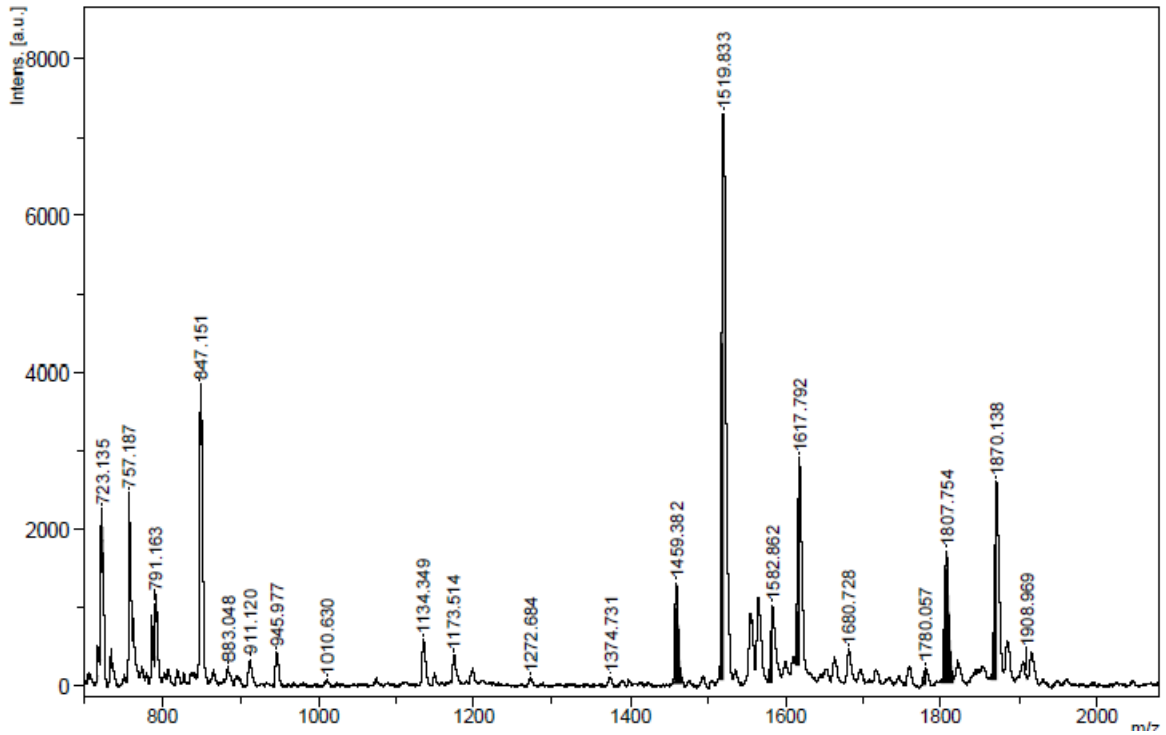
Şekil 4.125. B¹ porfirin Schiff bazı kütle spektrumu



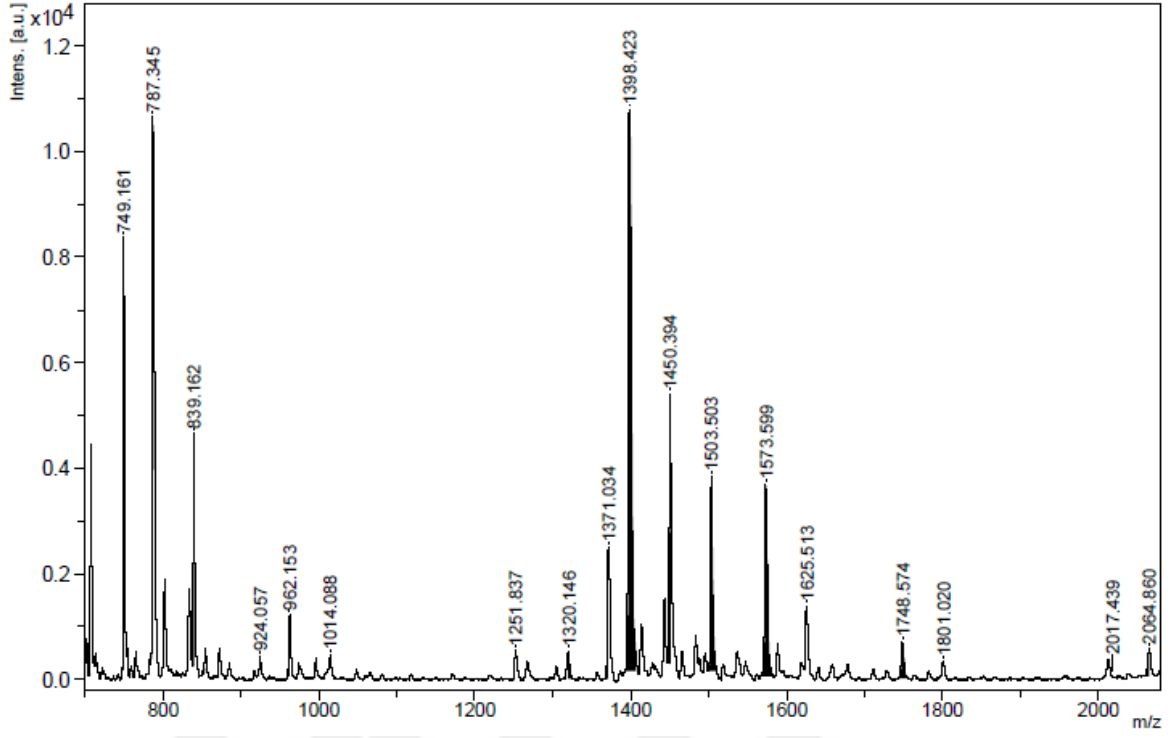
Şekil 4.126. B¹ Cu metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



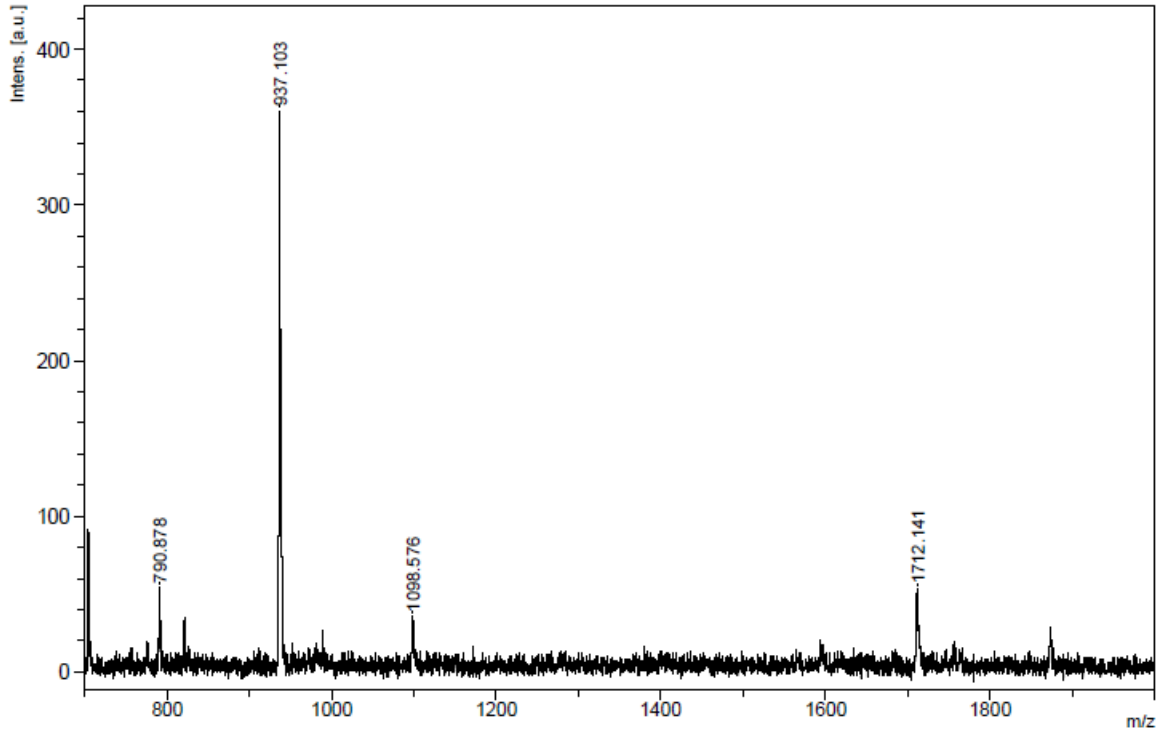
Şekil 4.127. B² porfirin Schiff bazı kütle spektrumu



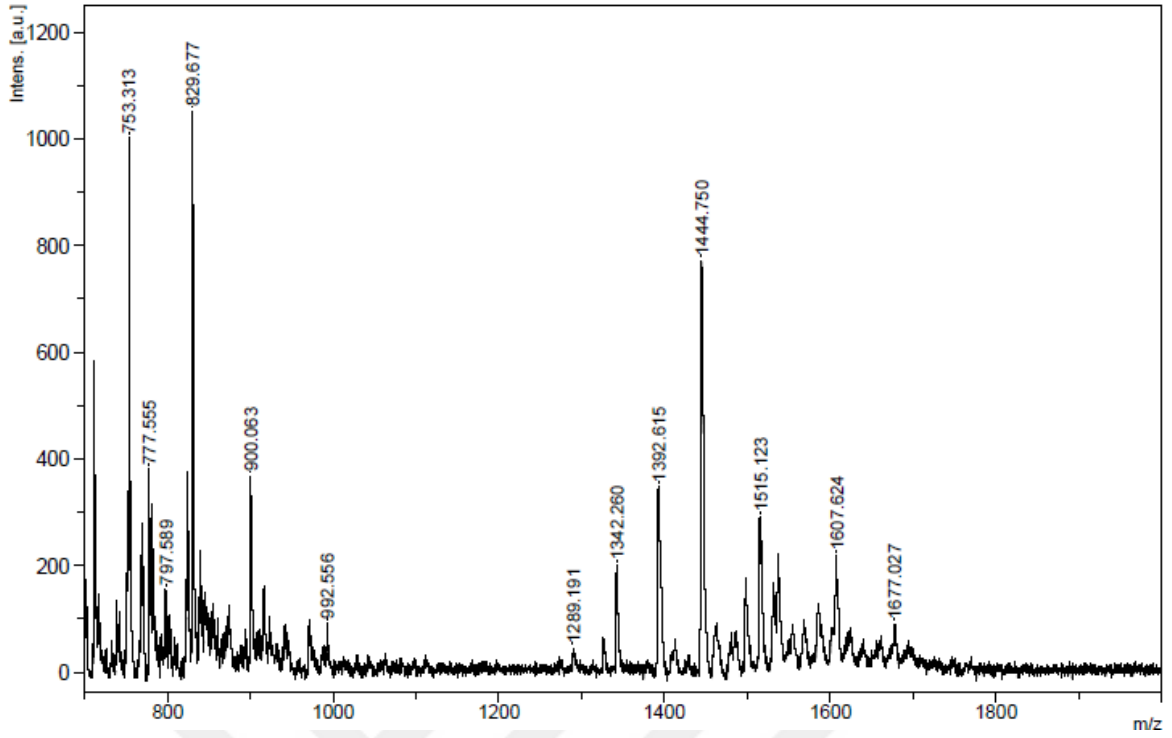
Şekil 4.128. B² Cu porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



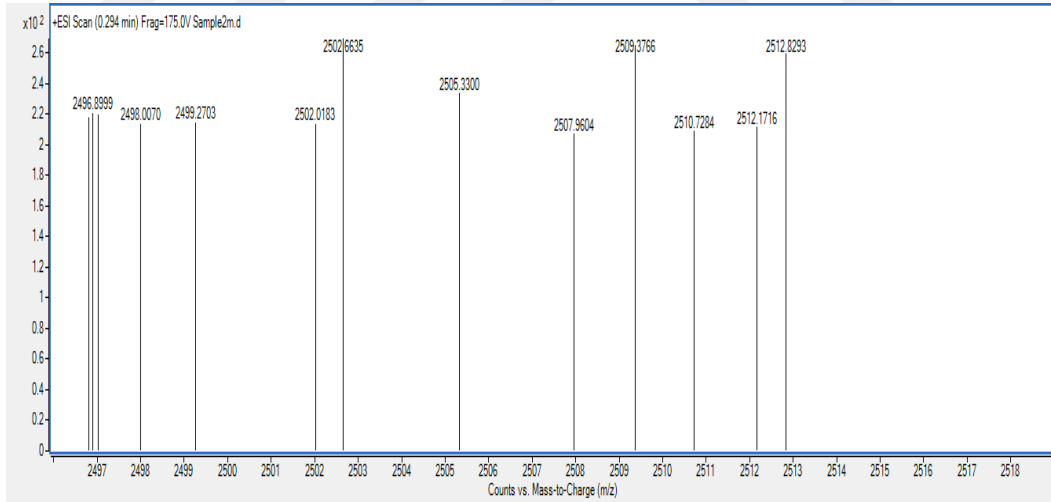
Şekil 4.129. B² Mn porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



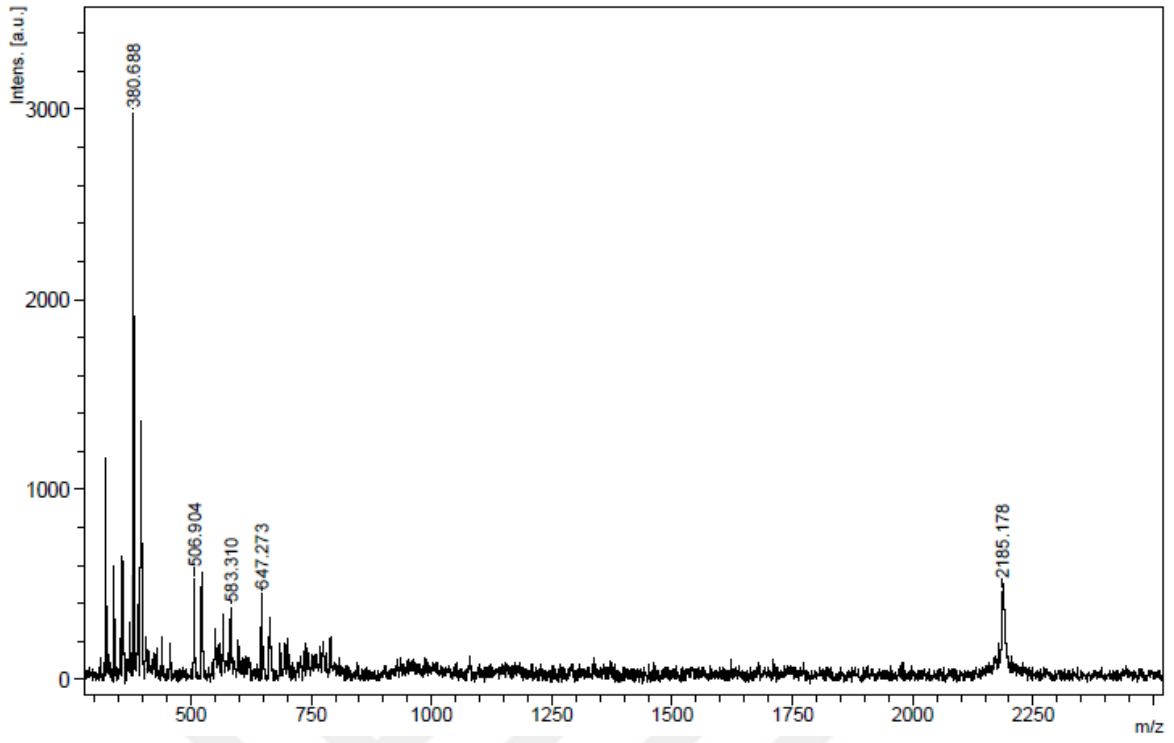
Şekil 4.130. B³ porfirin Schiff bazı kütle spektrumu



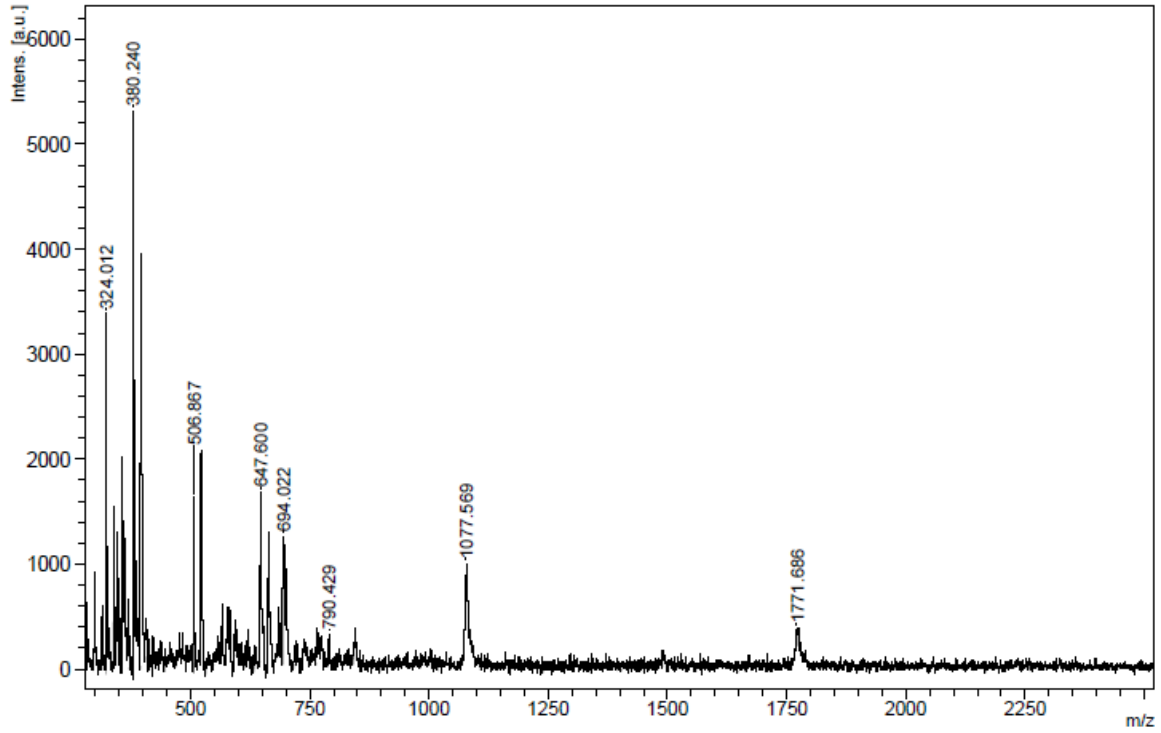
Şekil 4.131. B³ Mn porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



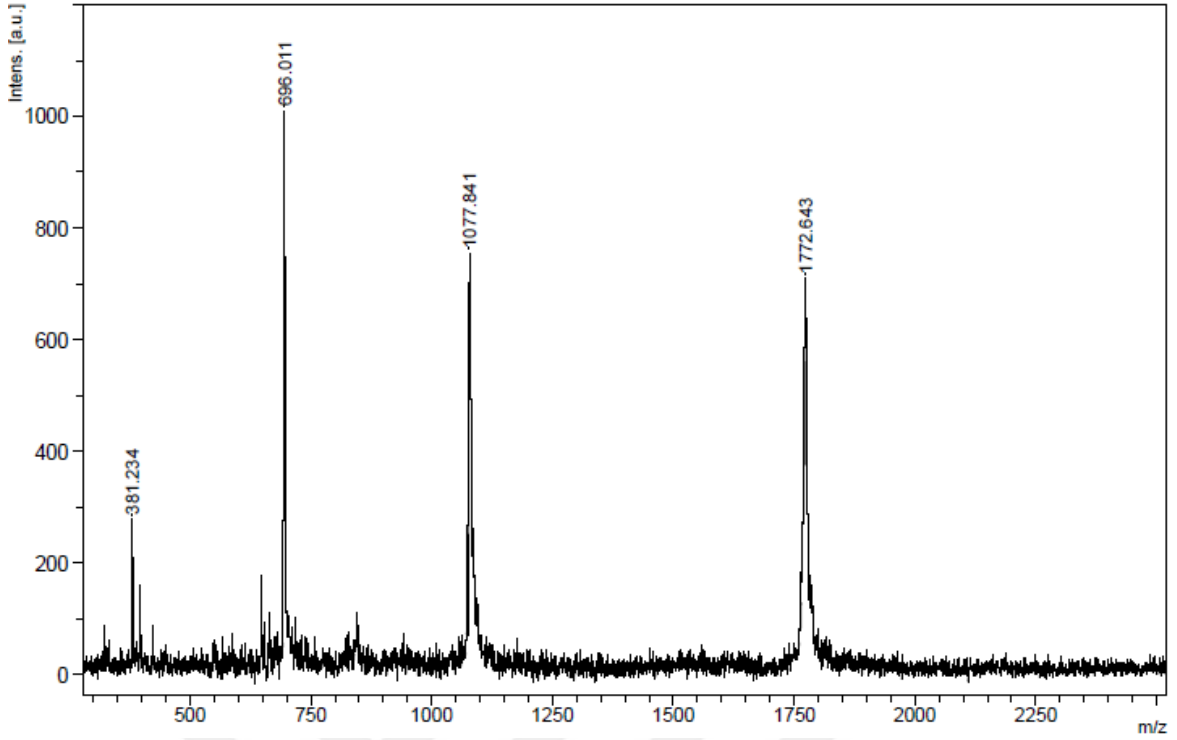
Şekil 4.132. C¹ Cu porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



Şekil 4.133. C¹ Mn porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



Şekil 4.134. C² Fe porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu



Şekil 4.135. C^3 Cu porfirin Schiff bazı metal kompleksine ait olan kütle spektrumu

4.7 ^{13}C NMR ve 1H NMR Özellikleri

Porfirin esaslı ligandların yapısal karakterizasyonlarını ortaya koymak için ligandların ^{13}C NMR ve 1H NMR spektrumları $CDCl_3$ ortamında alınmıştır. C^1 - C^3 ligandlarının ^{13}C NMR sinyalleri zayıf olduğu için, ligandların ^{13}C NMR spektrumları alınmamıştır. C^1 ligandının 1H NMR spektrumunda 10.23 ppm'de ki geniş sinyal formil halkasının hidroksil grubuna aittir. Bu 1H NMR spektrumunda ki geniş sinyal, diğer ligandların 1H NMR spektrumlarında belirlenmemiştir. Ligandlara ait β -pirol protonları 9.15-8.94 ppm aralığındadır. 1H NMR spektrumlarında, ligandların azometin grubu protonuna ait sinyaller, 8.70-8.33 ppm aralığında gösterildi. Porfirinin yapısında bulunan fenil halkasına ait hidrojen atomları 8.31-7.05 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Porfirin Schiff bazı ligandları simetrik bir yapıya sahip olduğundan, formil halkası m ve m' pozisyonlarında iki eşdeğer hidrojen atomuna sahiptir. Bu hidrojen atomları 7.69-7.05 ppm aralığındadır. C^1 - C^3 'ün spektrumlarında, 1.31, 2.95 ve 1.70 ppm'deki pikler, t-bütil grubuna, etil grubuna $-CH_2$ -kısımına ve $-CH_3$ gruplarına atfedilebilir. -2.85-2.81 ppm aralığında gözlemlenen sinyaller ise iç pirol $-NH$ gruplarına ait sinyallerdir.

B^1 - B^3 Porfirin Schiff bazı ligandlarının spektrumlarında, sekiz protonlu β -pirolü, iki gruba ayrıldı, bunlardan iki tanesi $C=N$ gruplarına yakın iken diğer altı proton ise farklı

bir kimyasal ortamlarda yer aldı. 8.93, 8.88 ve 8.71 ppm'deki sinyaller, β -pirol protonlarına ait $^1\text{H-NMR}$ sinyalleridir. Bu sinyaller, pirol halkasındaki elektronun delokalizasyonu olarak çok düşük bir alanda bulunur. 8,56, 8,58 ve 8,68 ppm'de ki sinyaller porfirin Schiff bazı ligandlarının ($\text{B}^1\text{-B}^3$) $\text{CH} = \text{N}$ grubunun sahip olduğu protona ait $^1\text{H-NMR}$ sinyalleridir.

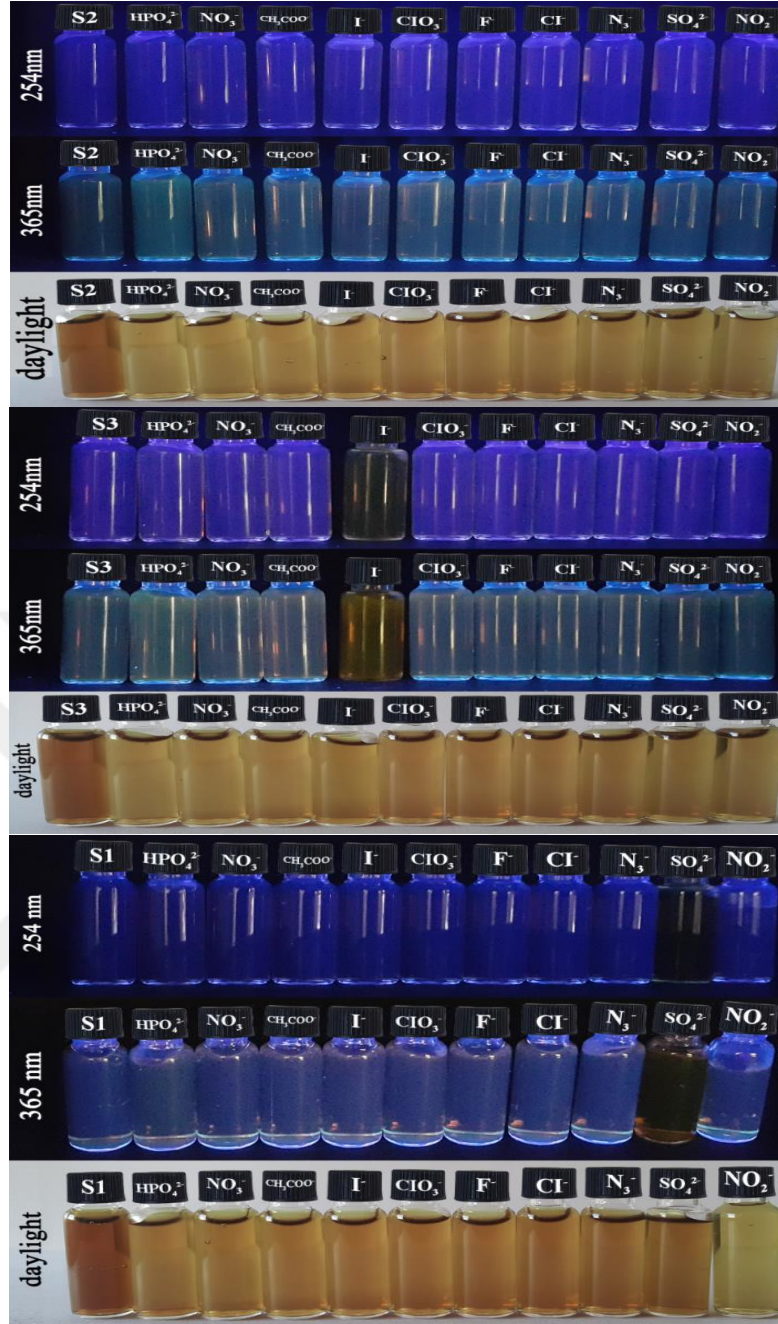
Ligandlara ait porfirin halkaları üzerinde bağlanmış fenil halkalarının protonlarına ait 8.45 ve 7.65 ppm aralığında çok sayıda sinyal görülmektedir. B^2 Ligandına ait 2.61 ve 2.59 ppm aralığındaki sinyaller, $-\text{CH}_2$ - grubunun protonlarına atfedilirken B^3 ligandına ait 2.24 ppm de bulunan sinyal $-\text{CH}_3$ protonlarına ait sinyaldir. NH protonuna ait sinyaller sırasıyla -2.87, -2.70 ve -2.90 ppm de görülmektedir.

Ligandların ($\text{B}^1\text{-B}^2\text{-B}^3$) ^{13}C NMR spektrumları altı keskin sinyali barındırır bu sinyaller; 121.36, 121.92 ve 121.43 ppm (C_{meso}), 127,47, 126.85 ve 128.67 ppm ($\text{C}_{\text{m,m}}$), 131.27, 128.06 ve 130.53 (C_{p}), 135.10, 134.54 ve 134.67 (C_{p}), 135.10 ($\text{C}_{\text{o, o}}$), 141.38, 141.65 ve 141.40 ($\text{C}_{\text{p}'}$) ppm sinyalleridir. Ligandların azometin grubunun karbon atomlarının sinyalleri 164.82, 164,90 ve 163,54 ppm'de görülmektedir.

4.8 Kimyasal Sensör Özellikleri

4.8.1 Katyon ve Anyonlara karşı kemosensör çalışmaları

Porfirin bazlı ligandların $\text{S}^1\text{-S}^3$ ($\text{C}^1\text{-C}^3$) anyon ve katyonlara karşı reseptör özellikleri, sulu çözeltilerde kolorimetrik ve spektrofotometrik yöntemler ile incelenmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrumları, metal iyonları veya anyonların $\text{S}^1\text{-S}^3$ reseptör ligandları ile karıştırıl karıştırılmaz ölçüldü. Anyon / katyonların ilavesiyle ligandların renk değişimi şekil.4.134. ve şekil.4.135.'de gösterilmiştir.

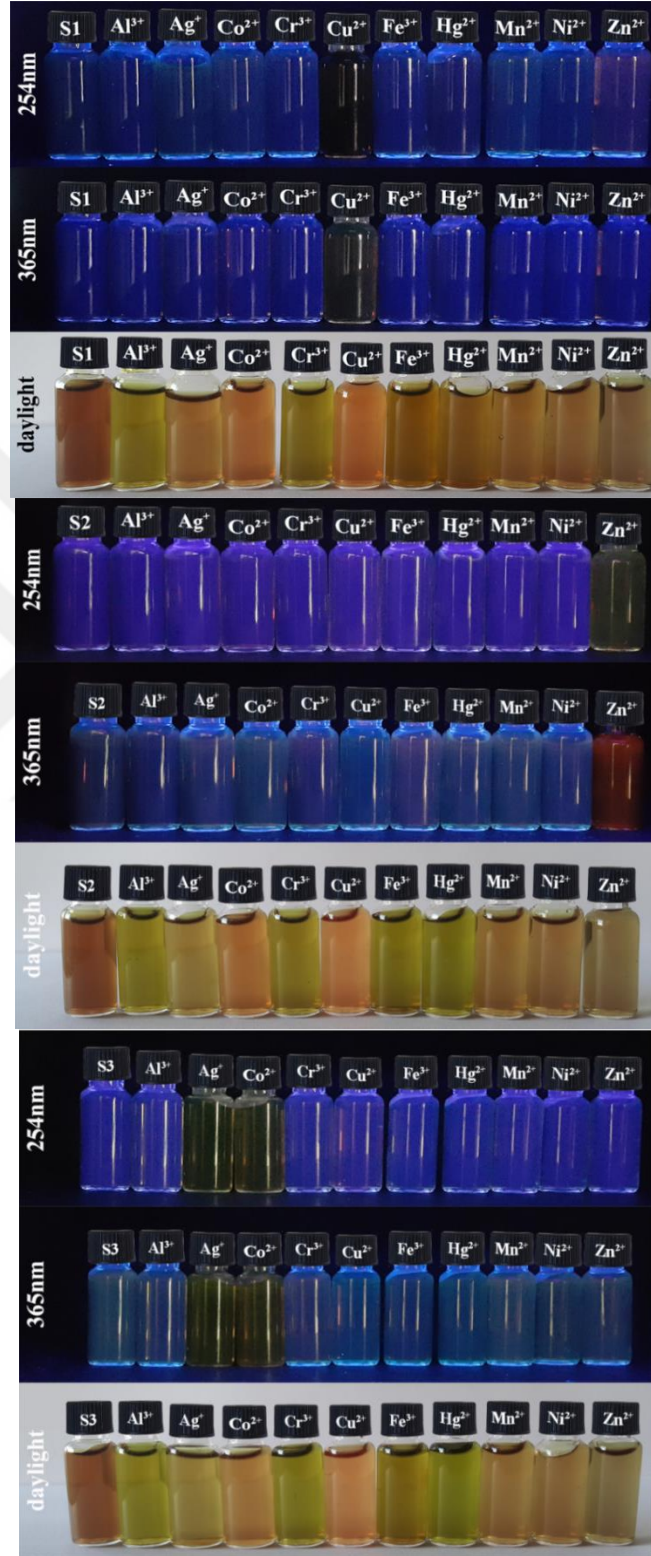


Şekil 4.136. HS¹-HS³ (C¹-C²-C³) Sulu çözelti içerisinde ligandların anyonlara göre değişimi

Çeşitli anyonların [HPO₄²⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, I⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, N₃⁻, SO₄²⁻ ve NO₂⁻] sodyum tuzlarının sulu çözeltileri (0.1 mM, 1 mL) ile ligandların(C¹-C³) sulu çözeltileri (0.1 mM, 1 mL) karışımına sadece renk değişimi ile de tespit edilebilir.

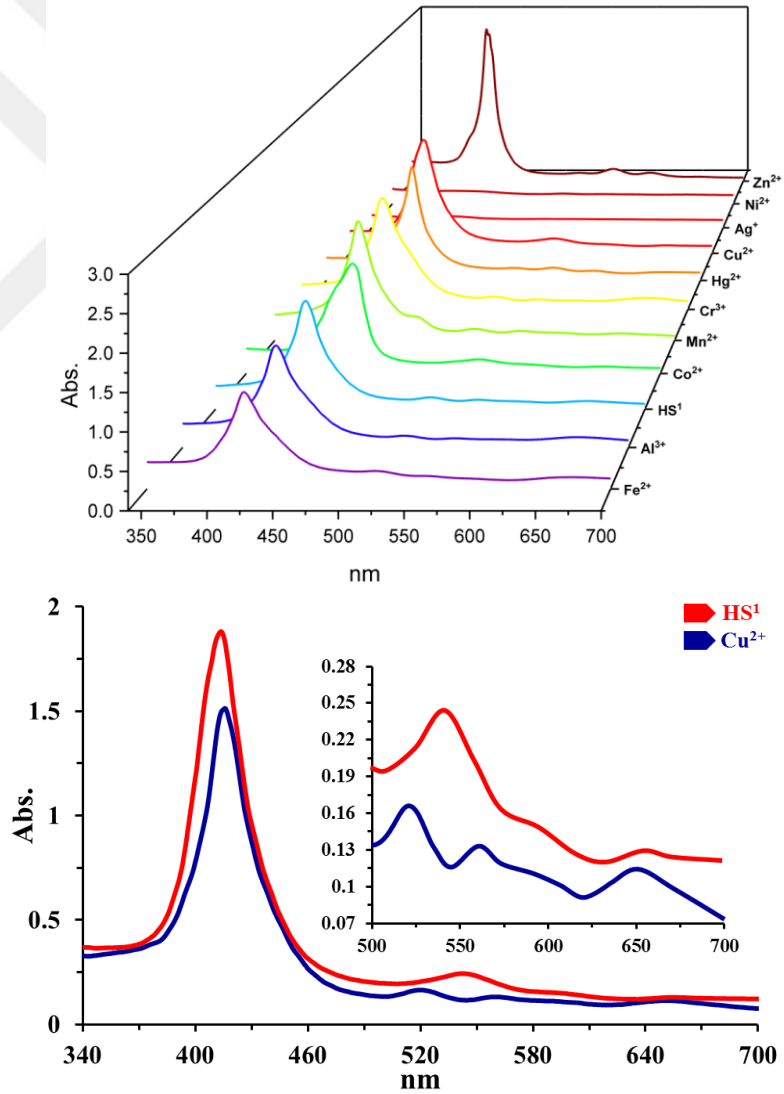
Bunu ligandların koyu kahve renkten açık kahve rengine dönüşümü gösterilebilir. Bununla birlikte, UV lambası (254 ve 365 nm) altında, SO₄²⁻ eklenmesiyle, C¹'in rengi mordan koyu kahverengi/siyaha döndü, diğer anyonlarda ise herhangi bir renk değişikliği meydana gelmedi. C1 ligandı Uv ışığı altında SO₄²⁻ e karşı seçici sensör özelliği gösterdi.

C^2 ligandına anyonların eklenmesine rağmen Uv ışığı altında herhangi bir değişim göstermedi. C^3 ligandı da I^- anyonuna karşı seçici sensör özelliği göstermiş ve mor rengiden koyu kahve ve siyah renge dönüşmüştür.



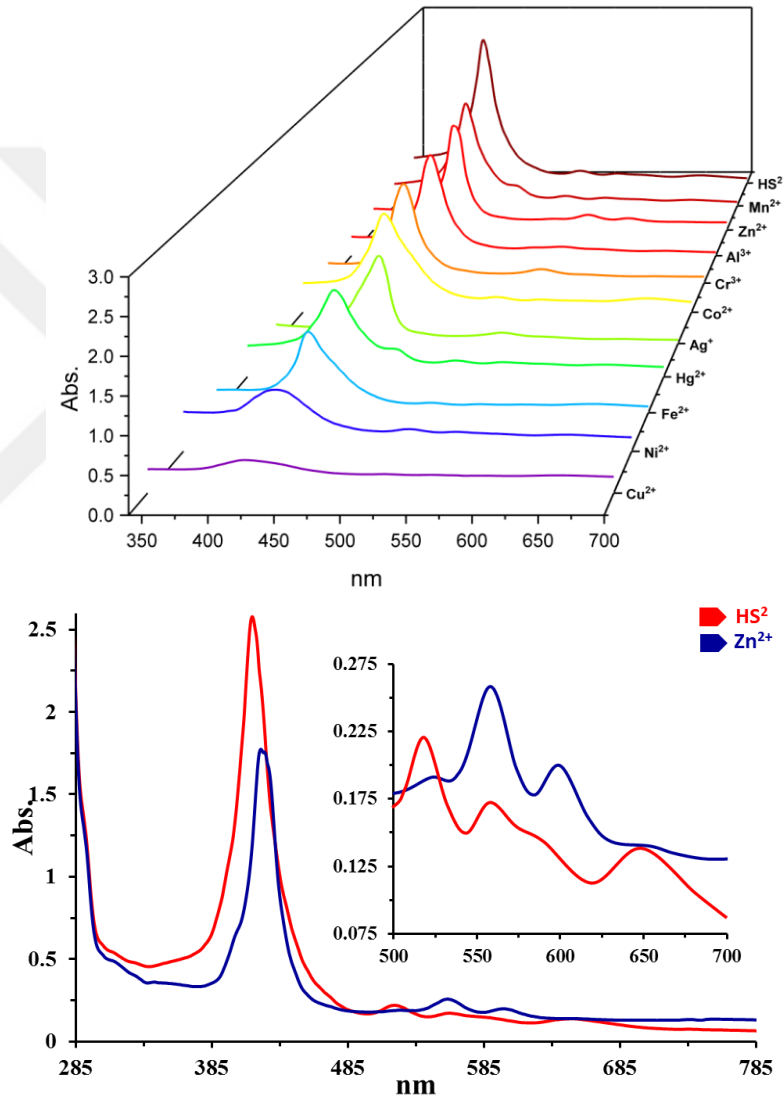
Şekil 4.137. HS¹-HS³ (C¹-C²-C³) Sulu çözelti içerisinde ligandların metal iyonlarına göre değişimi

Sulu çözeltilerdeki ligandların metal iyonlarına karşı arbsorpsiyon özellikleri de kolorimetrik ve UV-Vis ile de araştırıldı. Metal iyonlarının [Al^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}] sulu çözeltisinin (0.1 mM, 1 mL) eklenmesi üzerine ligandların (0.1 mM, 1 mL) sulu çözeltilerinin renk değişimi Şekilde gösterilmiştir. Gün ışığı altında, HS^1 (C^1) ligandının kahverengi rengi Al^{3+} ve Cr^{3+} için yeşil ve Cu^{2+} için pembe renge döndü. Diğer metal iyonları gün ışığı altında renk değişimi göstermedi. UV ışığı altında (254 and 365 nm), HS^1 (C^1) ligandının mavi mor rengi eş değer miktarda Cu^{2+} metal iyonu eklendiğinde rengi siyah renge dönerken diğer metal iyonlarında herhangi bir renk değişimi gözlenmemiştir. Cu^{2+} iyonu ligandın absorpsiyon spektrumunda önemli değişime sebep olmuştur şekil 4.136 da gösterilmiştir. Ligand üç tane Q bandına sahiptir bunlardan 1 tanesi 510-550 nm civarında örtüşen bir banttır.



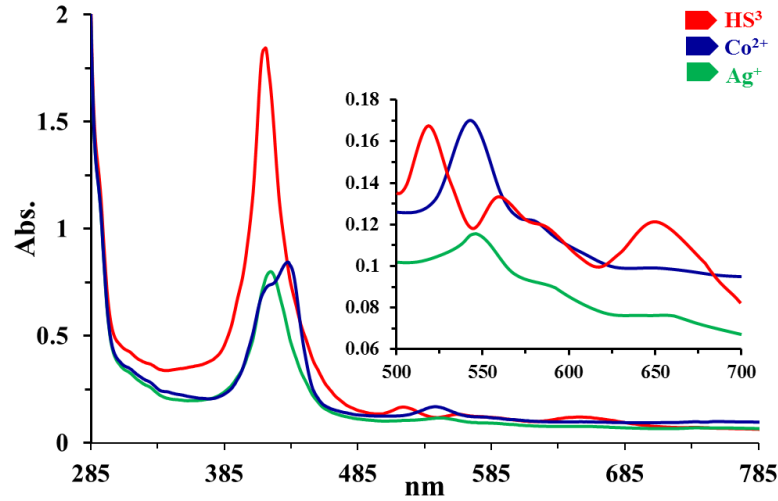
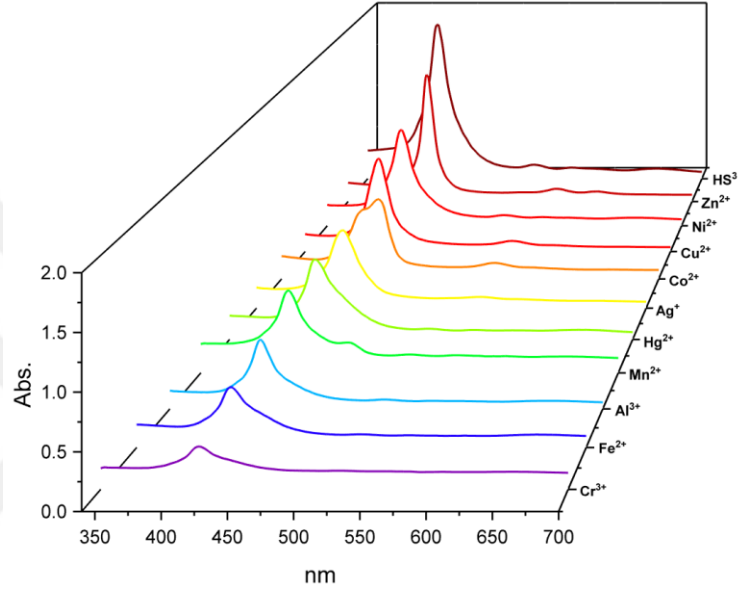
Şekil 4.138. HS^1 (C^1) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği

Metal iyonlarının varlığında [Al^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+}], reseptör C^2 'nin rengi gün ışığı altında kahverengi renkten yeşil veya pembeye renge döndü ve bazı metal iyonları için seçicilik gözlenmedi. Bununla birlikte, Zn^{2+} varlığı, ligandın rengini mordan koyu kırmızıya, UV ışığı 254 nm lambanın altında koyu kırmızı ve 365 nm lambanın altında kırmızıya dönüşürken, diğer metal iyonları için herhangi bir renk değişikliği gözlenmedi. Zn^{2+} varlığında HS^2 (C^2) ligandının absorpsiyon spektrumunda kırmızıya doğru bir kayma olurken Q bantı sayısı 2 ye düştü bu durum; Zn^{2+} nin porfirin merkezine bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.139. HS^2 (C^2) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği

HS^3 (C^3) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği 'ün UV lambası altında Ag^+ ve Co^{2+} metal iyonlarına karşı seçiciliği vardır (hem 254 hem de 365 nm ışığı için). HS^3 (C^3) 'ün mavi-mor rengi, Ag^+ veya Co^{2+} iyonlarının ilavesinden sonra siyaha dönüştü. Ag^+ ve Co^{2+} iyonlarının varlığı, Q-bantlarının pozisyonunda ve sayısında önemli değişikliklere neden olmuştur. Q-bandı sayısı Co^{2+} için ikiye ve Ag^+ için üçe düşmüştür. Q-bantlarının sayısındaki bu azalma, Ag^+ ve Co^{2+} metal iyonlarının porfirin merkezine koordinasyonuna delil olarak gösterilebilir.



Şekil 4.140 HS^3 (C^3) Ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği

4.8.2. Nitroaromatik bileşiklerin florimetrik tespiti çalışmaları

Trinitrotoluen (TNT) ve pikrik asit (TNP) gibi elektronca zayıf nitroaromatik bileşikler lüminesans değildir. Bu bileşiklerin belirli dalga boyu altında ışıldayan malzemelerle etkileşimleri, floresan probu ve analit arasında bir enerji transferine (foto-indüklenmiş elektron transferi veya floresan rezonans enerji transferi) neden olur. Bu enerji aktarımı, uyarılmış durumda, floresan tespitine izin veren floresan malzemenin emisyon bandında bir söndürmeye neden olur. Suda çözünebilen porfirin bileşiklerinin C^1-C^3 (HS^1-HS^3) iç çekirdeği, güçlü bir $\pi-\pi$ etkileşimleri veya algılayıcı bileşikler ile hidrojen bağlama etkileşimlerini ($NH \cdots$, O_2N-) içerebilir. Bu etkileşimlerin, enerji transferini başlatması ve bu yüzden belirli dalga boylarına uyarıldığında emisyon yoğunluklarında söndürülmeler beklenir. Farklı nitro-aromatiklerin söndürme hızı, problemlerin hassasiyetini belirlemek için önemlidir.

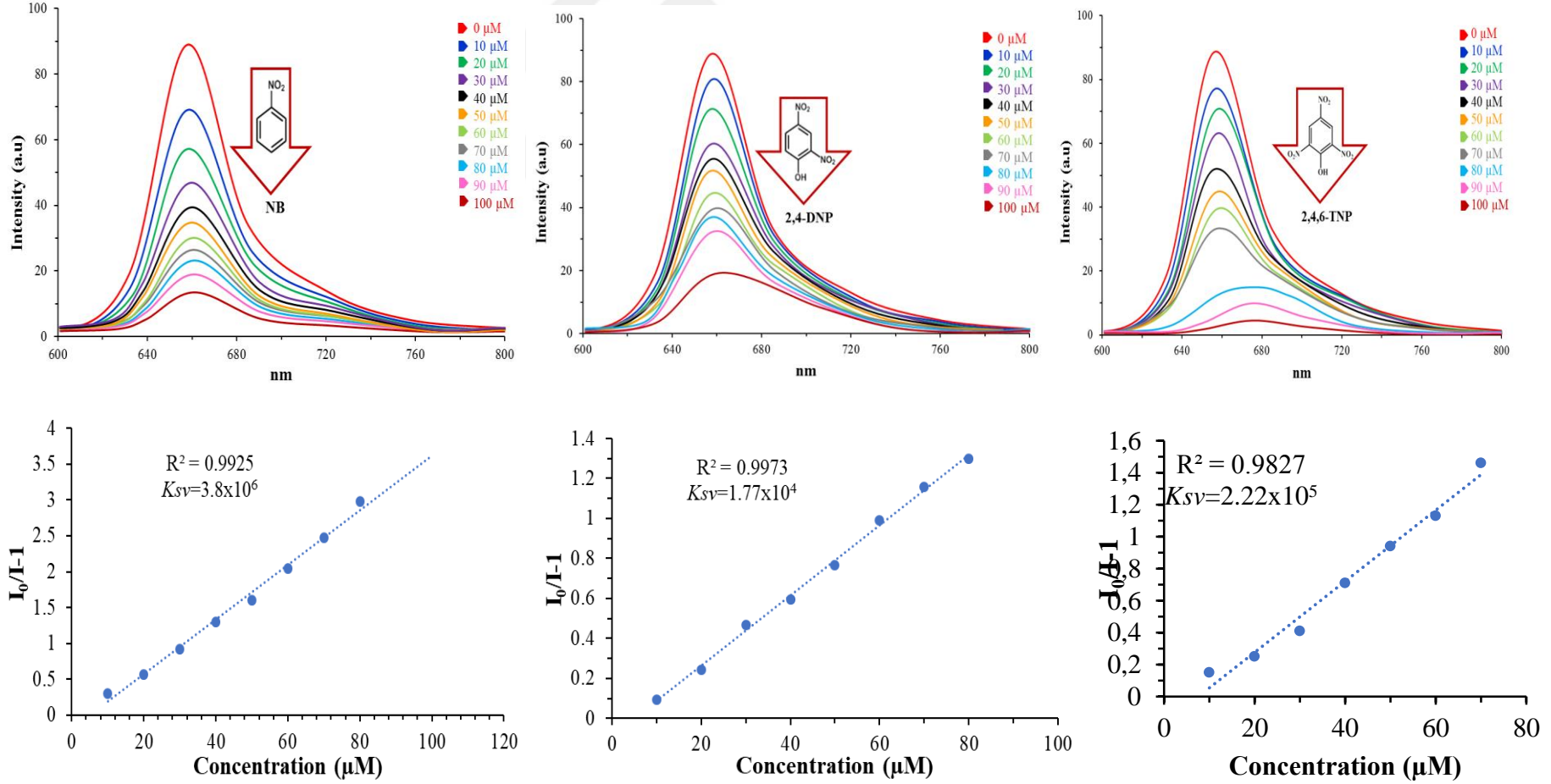
HS^1-HS^3 'ün sulu çözeltileri, 450-550 nm aralığında uyarıldığında 610-710 nm aralığında güçlü bir emisyon bandı gösterdi. DMF içerisindeki nitro-aromatik [nitrobenzen (NB), 2,4-dinitrofenol (DNP) ve 2,4,6-trinitrofenol (TNP)] kademelerinin HS^1-HS^3 çözeltilerine kademeli olarak eklenmesiyle, emisyon yoğunluğunda bir azalma (sönme etkisi) olmuştur. NB, DNP ve TNP'nin kademeli olarak artımlı eklenmesiyle oluşan söndürme etkisi, şekil.... Gösterilmiştir. Sulu bir HS^1-HS^3 ligandlarının sulu çözeltisine 10 μM NB eklenmesi, emisyon bantlarında sırasıyla yaklaşık% 20,% 22 ve% 33 söndürme meydana gelmiştir. Bu da NB eklenmesiyle emisyon yoğunluğunda bir azalmaya neden oldu.

10 μM NB eklendiğinde HS^3 'ün emisyon bandı hemen hemen % 92 oranında söndürülme meydana geldi. 10 μM DNP ve TNP ilavesi de HS^1-HS^3 'ün emisyon bantlarında söndürme göstermiştir, ancak söndürme oranı NB'den daha düşük olmuştur. 100 μM eklendiğinde HS^3 emisyon bandı neredeyse % 100 oranında söndürülmüştür.

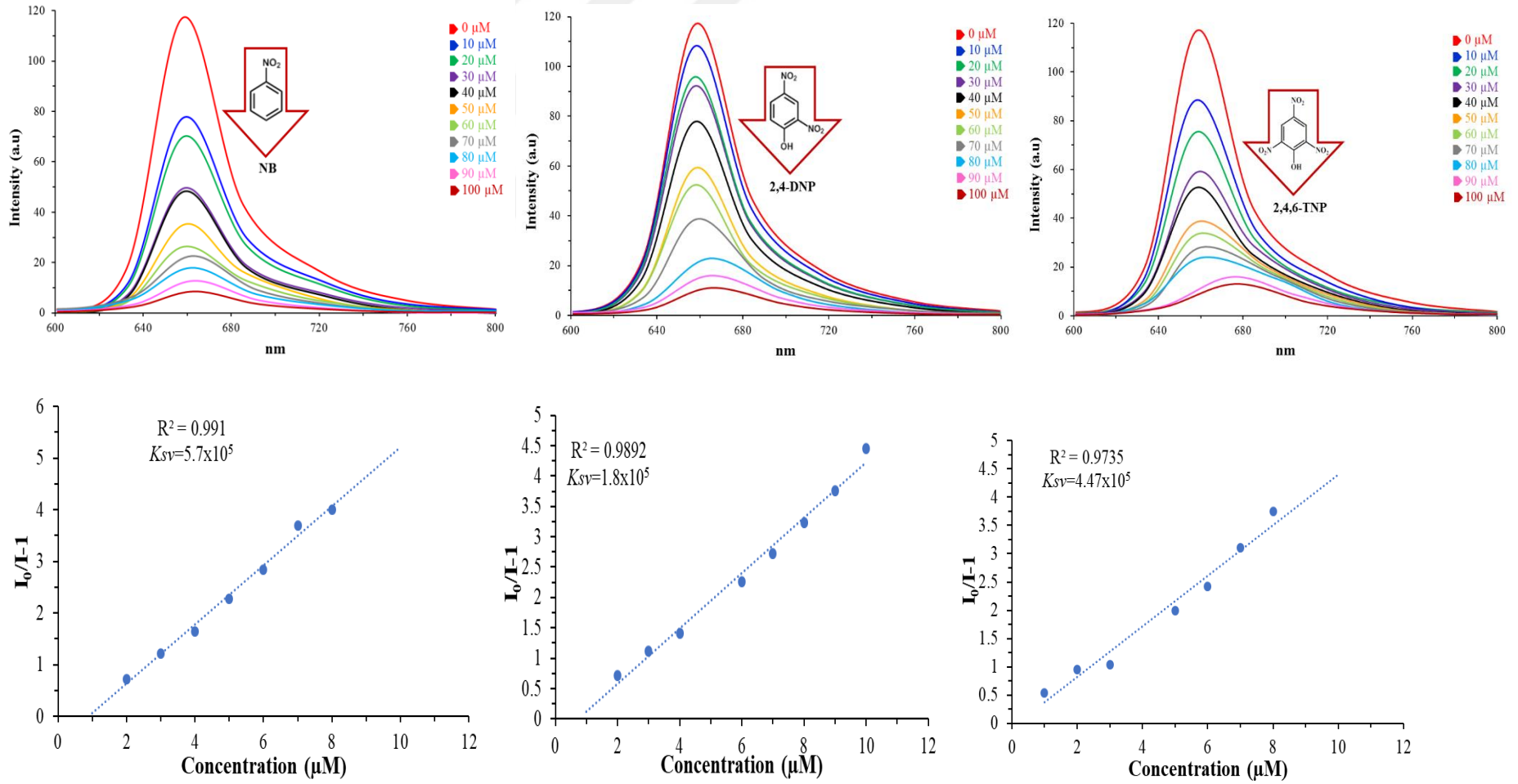
Söndürme sabiti (K_{sv}), algılayıcı malzemelerin hassasiyetini karşılaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Florimetrik kemosensörlerin (HS^1-HS^3) etkisini belirlemek için, Stern-Volmer (SV) formülü kullanılır. (şekil. 113-114) (55). Suda çözünür porfirin bazlı floresan problemlerin (HS^1-HS^3) NB, DNP ve TNP'ye karşı söndürme sabiti (K_{sv}), çizelge 4.7 'de verilmiştir.

HS¹-HS³ bileşikleri, NB için DNP ve TNP'den daha yüksek hassasiyet göstermiştir. HS² ligandı ise; $3.80 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ Ksv değeri ile nitrobenzen için önemli bir duyarlılık göstermiştir ve bu değer, literatürde bildirilen değerlerden daha yüksektir [56]. Bu Üç porfirin Schiff bazı ligantlarının tamamı, aynı zamanda, polimerik Zr (IV) kompleksine ve pirene dayalı bileşiğe benzer Ksv değerleri ile iyi söndürme verimi sergilemiştir [57, 58].





Şekil 4.141. a–c: Su çözeltisinde HS^{2-} 'nin NB, DNP ve TNP ye karşı emisyon spektrumları d-f: Stern-Volmer verileri (d) NB, (e) 4-NP and (f) 2,4-DNP.



Şekil 4.142. a–c: Su çözeltisinde HS^{3-} 'nin NB, DNP ve TNP ye karşı emisyon spektrumları d-f: Stern-Volmer verileri (d) NB, (e) 4-NP and (f) 2,4-DNP.

Çizelge 4.7 Nitro-aromatik bileşiklerin florimetrik algılama için söndürme sabit (K_{sv}) değerleri

Bileşikler	K _{sv} /M ⁻¹		
	NB	DNP	TNP
HS ¹	5.93 × 10 ⁴	1.50 × 10 ⁴	1.80 × 10 ⁵
HS ²	3.80 × 10 ⁶	1.77 × 10 ⁴	2.22 × 10 ⁵
HS ³	5.70 × 10 ⁵	1.80 × 10 ⁵	4.47 × 10 ⁵
	LOD (µM)		
	NB	DNP	TNP
HS ¹	0.0311	0.1151	0.0439
HS ²	0.0091	0.0986	0.0780
HS ³	0.0025	0.0057	0.0043

NB: Nitrobenzene, DNP: Dinitro fenol, TNP: Trinitro fenol

Nitro aromatik bileşik tespiti için tespit limiti (LOD) aynı zamanda, aşağıda verilen denklem hesaplandı:

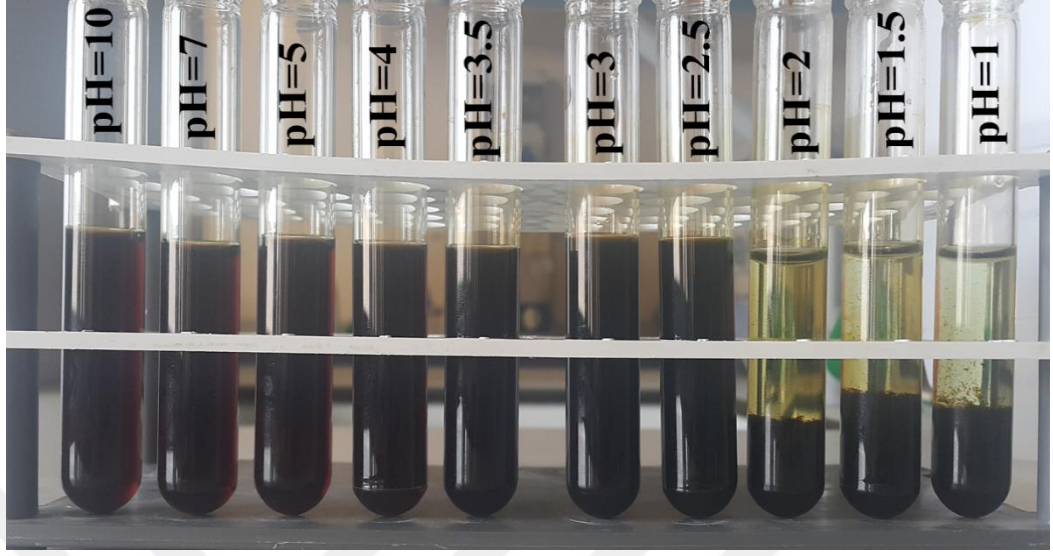
$$LOD = 3\sigma / k \quad (\sigma: \text{standard}, k: \text{slope})$$

NB, DNP ve TNP'nin algılanabilmesi için porfirin bazlı bileşiklerin LOD değerleri çizelgeye verilmiştir. HS² ligandı DNP ve TNP'nin LOD değerinden neredeyse on kat daha düşük olan (0.0091 uM) NB için en düşük LOD değerine sahiptir. Bütün bileşikler TNP için düşük LOD değerlerine sahiptirler. NB için yüksek K_{sv} ve düşük LOD değerleri, ligandların NB için (sulu çözeltide) DNP ve TNP'den daha yüksek hassasiyetlere sahip olduğunu göstermektedir. DNP ve TNP için ligandların daha düşük duyarlılığı, fenolik grubun fenil halkasının elektron yoğunluğunu arttırdığı ve porfirin bileşikleri ile zayıf etkileşimlere neden olduğu DNP ve TNP'de ki fenolik gruplara bağlı olabilir.

4.9 Agregasyon Çalışmaları

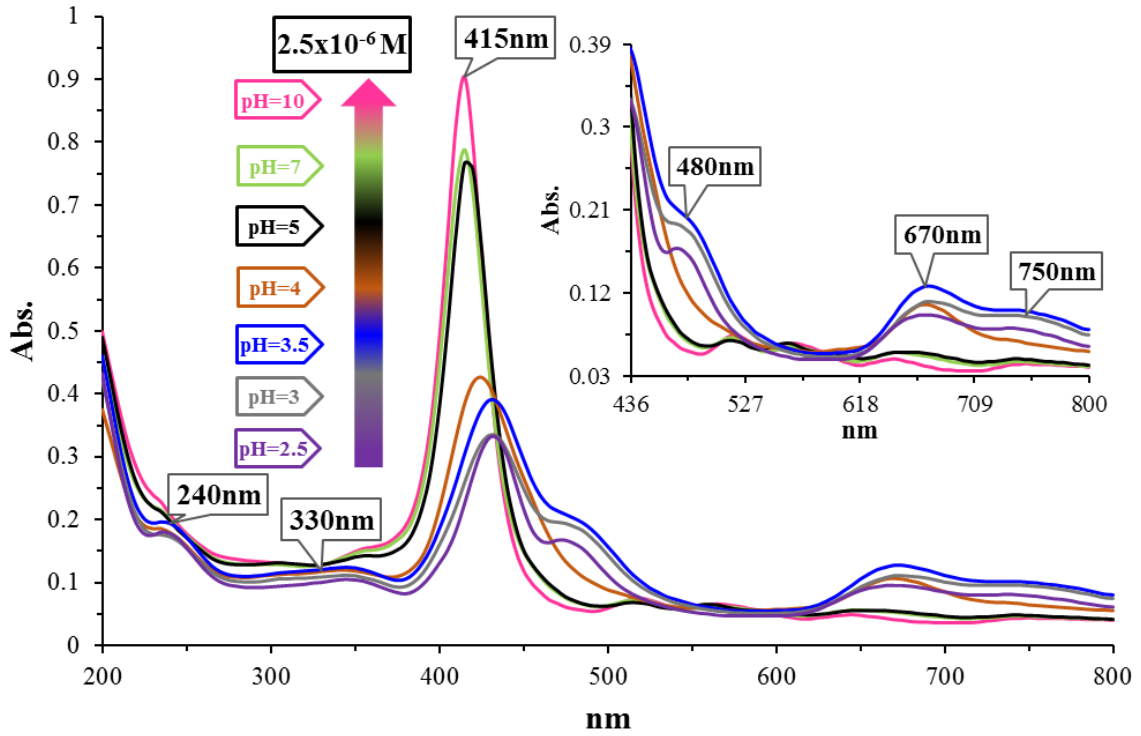
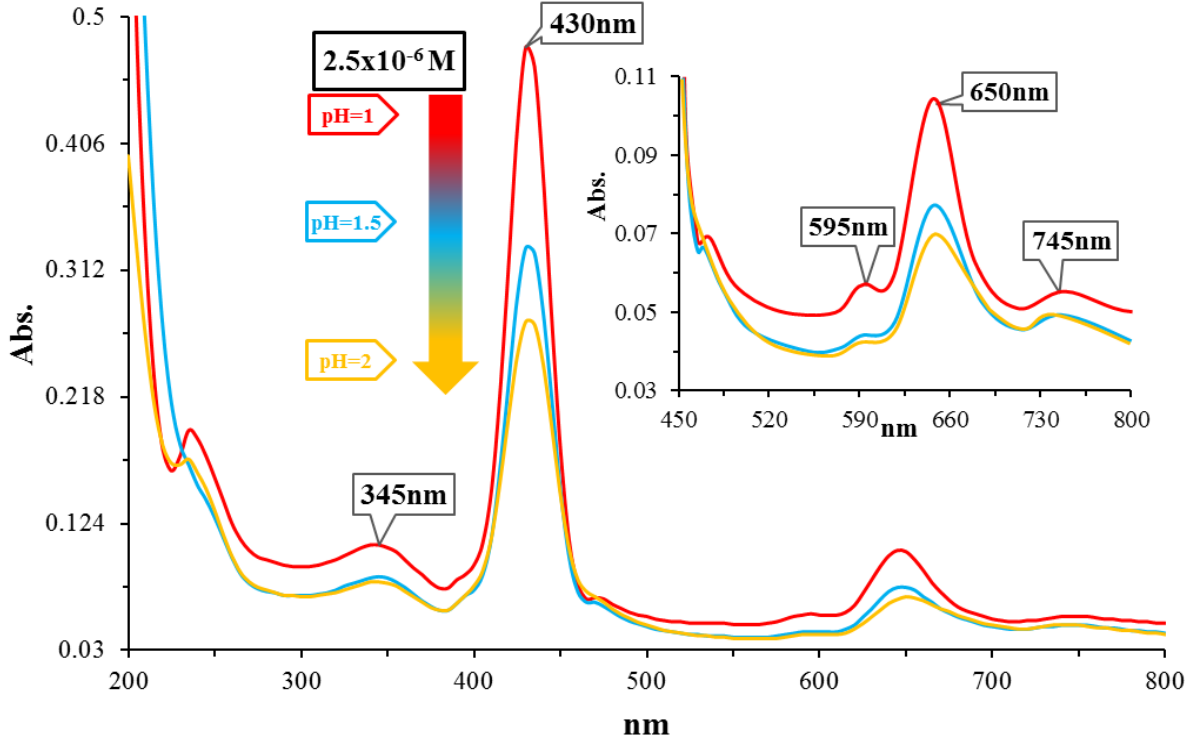
Elektronik ve fotoluminesans çalışmaları; ligand ve onun metal kompleksleri taze hazırlanarak gerçekleştirildi ama çökme görülmedi. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler hazırlandıktan ve karanlık bir yerde üç gün boyunca bekletildikten sonra, 2.5 x 10⁻³-2.5 x 10⁻⁵ M aralığında çökeltiler gözlemlendi. Diğer taraftan, pH 1.0, 1.5 ve 2.0'da (2.5 x 10⁻⁶

M), çözeltilerdeki ligandlarda da çökeltme belirlenmiştir. pH 2,5-10 arasında ki çözeltilerde ise çökeltme gözlenmemiştir.



Şekil.4.143 C¹ ligandının farklı pH'larda Agregasyon görüntüleri

Ligandın rengi ise giderek koyu mor renkten kırmızı renge dönüşmüştür. Ligandların Uv-Vis spektrumları suda alındı ve 400 nm şiddetli bir Soret bantı görünürken 500-700 nm aralığın da 4 adet zayıf Q bantı belirlendi. Ligandların UV-Vis absorpsiyon spektrumları (su içinde 2.5×10^{-6} M) pH 1-10 aralığında ölçüldü. Diğer ligandlarda benzer özellikler göstermektedir. Bundan dolayı sadece C¹ ligadına ait çalışmalar tezde yer almaktadır.



Şekil 4.144 C¹ Ligandının sulu çözeltide ki pH a bağlı UV vis spektrum grafiği

Ligandların hazırlanan ilk çözeltilerinin pH değerleri 5 civarındadır. Porfirin halkasında protonlanmaların pH değeri azalmış ve 1-4 civarlarında olmuştur. Soret grubu bantları kırmızıya doğru kayma gösterirken Q bantlarında önemli bir şekilde değişim gerçekleşti. Bu porfirin halkasında ki simetrisinin 2 katından 4 katına çıkmasıyla

açıklanabilir. pH 1.0-4.0'da, 600-700 nm aralığındaki Q-bandının yoğunluğu, çözeltideki J agregatlarının oluşumuna sebep olacak şekilde artmıştır.[58]

Buna ek olarak, bu pH'larda yaklaşık 745 nm'de bulunan zayıf bir absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bu zayıf absorpsiyon bandı imin fenol birimi üzerinden π -konjügasyon uzantısına hiper-porfirin etkisi olarak adlandırılabilir. 2.5, 3.0 ve 3.5 pH'larında, Soret bandında kırmızı bir kaymanın yanı sıra, porfirin halkalarının mono / di protonasyonunun karışım oluşumuna bağlı olarak ligandlara ait bir omuz bandı gözlemlenmiştir. Ligandlar, 5.0, 7.0 ve 10.0 pH'larında (bir Soret ve dört Q bandı) benzer emilim spektrumları gösterdi. Bununla birlikte, pH değeri 7.0 ve 10,0 Soret bandı, H-agregatların oluşumunu göstermektedir (pH = 5.0 de aynı bant ile ilgili olarak) mavi bir kayma göstermiştir [59].



5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tezi çalışmalarına öncelikle karbonil bileşiklerinin sentezi ile başlandı bu kapsamda; 4-Tert-bütül-2,6-bis(hidroksimetil)fenol, 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol ve 4-Metil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşikleri sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen karbonil bileşikleri MnO_4 ile yükseltgenerek 5-Tert-bütül-2-hidroksibenzen-1,3-dikarbaldehit, 4-Etil-2,6-diformil fenol ve 4-Metil-2,6-diformil fenol ligandları elde edildi. Elde edilen bileşikler NMR ve FTIR ları alınarak karakterize edildi. 4-Etil-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğinin kristali elde edildi ve kristal yapısı aydınlatıldı.

Pirol ve benzaldehit reaksiyonundan doktora tezin temel maddelerinden olan 5,10,15,20-tetrafenil porfirin (TPP) bileşiği ve TPP bileşiği nitrolama aşamasının ardından da 5-(4-nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin (TPP- NO_2) bileşiği elde edildi. Daha sonra bu bileşikler $SnCl_2$ indirgenerek 5-(4-aminofenil) 10,15,20-triphenylporphyrin (TPP- NH_2 (B)) bileşiği sentezlenmiştir. TPP- NH_2 (B) ve diformil yapıdaki bileşikler tepkimeye sokularak 4-Tert-bütül-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (HB^1), 4-Etil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (HB^2) ve 4-Metil-2,6-bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin]fenol ligandının (HB^3) simetrik porfirin Schiff bazı ligandları elde edilmiştir.

Diğer taraftan ise TPP- NH_2 ise literatürlere uygun olarak sülfolama yapılarak 5-(4-Aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) (C) ve C bileşiği de diformil bileşikleri ile sülfolamada ki Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-tert-bütül-2,6-diformil fenol (HC^1), Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-etil-2,6-diformil fenol (HC^2) ve 4.3 Bis[5-(4-aminofenil)-10,15-20-tris(sülfonato fenil) porfirinato]-4-metil-2,6-diformil fenol (HC^3) simetrik Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen tüm Schiff bazlarının Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} ve Zn^{2+} kompleksleri elde edildi. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları elementel analizi (C, H, N), $^1H(^{13}C)$ NMR, FTIR, TG/DTA, MALDİ-TOFF MS ve UV-vis yöntemleriyle karakterize edildi.

C grubu Schiff bazları ve metal komplekslerinin hem katı hemde çözücü içerisinde ki absorpsiyon ve emisyon özellikleri araştırıldı. Ligandlar porfirine bağlı azot atomlarının protonlanmasına bağlı olarak H ve J agregasyonu meydana gösterdi. Ligandların anyonlara [HPO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- , I^- , ClO_3^- , F^- , Cl^- , N_3^- , SO_4^{2-} ve NO_2^-] ve katyonlara karşı kolorimetrik algılama kabiliyeti [Al^{3+} , Ag^+ , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}] gün ışığı ve UV lambası altında incelenmiştir.

Ligandlar bazı anyonlar ve katyonlar için seçici kolorimetrik algılama özellikler göstermiştir. C¹'in rengi mordan koyu kahverengi/siyaha döndü, diğer anyonlarda ise herhangi bir renk değişikliği meydana gelmedi. C¹ ligandı Uv ışığı altında SO₄²⁻ e karşı seçici sensör özelliği gösterdi. C² ligandına anyonların eklenmesine rağmen Uv ışığı altında herhangi bir değişim göstermedi. C³ ligandı da I⁻ anyonuna karşı seçici sensör özelliği göstermiş ve mor rengiden koyu kahve ve siyah renge dönüşmüştür. C²'nin rengi gün ışığı altında kahverengi renkten yeşil veya pembeye renge dönerken ve bazı metal iyonları için seçicilik gözlenmedi. Bununla birlikte, Zn²⁺ varlığı, ligandın rengini gün ışığı altında mordan koyu kırmızıya, UV ışığı 254 nm lambanın altında koyu kırmızı ve 365 nm lambanın altında kırmızıya dönüşürken, diğer metal iyonları için herhangi bir renk değişikliği gözlenmedi. Zn²⁺ varlığında C² ligandının absorpsiyon spektrumunda kırmızıya doğru bir kayma olurken Q bantı sayısı 2 ye düştü bu durum; Zn²⁺ nin porfirin merkezine bağlandığını göstermektedir.

C³ ligandının farklı metal iyonları ilavesi ile değişen UV spektrum grafiği 'nin UV lambası altında Ag⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarına karşı seçiciliği Sulu çözelti içindeki algılayıcı nitro-aromatik bileşikler için Schiff bazı ligandlarının florimetrik algılama özellikleri incelenmiş ve C² ligandının nitrobenzen için seçici ve hassas algılama özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

B ve C grubu simetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının metal kompleksleri süperoksit dismutaz enzimi (SOD) analizleri yapılırken Zn kompleksi çalışılan aralığın dışında yer aldığı için çalışılmamıştır. SOD analiz sonuçları çizelge 4.4 de verilmektedir.

Simetrik porfirin Schiff bazı metal kompleksi DNA bağlama özellikleri spektroskopik olarak incelenmiştir. DNA çalışmalarında FSdsDNA bağlama özellikleri artan miktarlarda FSdsDNA varlığında 1/10 (DMSO/MeOH) çözücü karışımında 1x 10⁻⁶ M derişimde incelenmiştir. FSdsDNA baz çifti ile ligandlar veya metal komplekslerinin aromatik kromofor grupları arasında stacking etkileşiminin sonucu hipsokromik ve batakromik kaymalar gözlenmektedir. Ligandların metal komplekslerinin DNA bağlanma sabitleri çizelge 4.3 de verilmektedir. Uv-Vis grafikleri şekil 4.83 ile şekil 4.92 arasında görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Misra, R., Gautam, P., Meso-tetrakis(ferrocenylethynylphenyl) porphyrins: Synthesis and properties, *Journal of Organometallic Chemistry*, 776, 83-88 (2015).
- [2] Paul Rothmund, Clarke L. Gage, Concerning the Structure of "Acetonepyrrole", *Journal of the American Chemical Society*, 77 (12), pp 3340–3342 (1955).
- [3] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff, "A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphine," *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 32, No. 15, p. 476 (1967).
- [4] Banfi S, Montanari F, ve Quici S, Investigation on factors ruling catalytic efficiency and chemical stability of manganese(III) porphyrins in hypochlorous acid-olefin epoxidation: conditions for practical application, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 54 1850-1859 (1989).
- [5] Lindsey, J. S. , Schreiman, I. C. , Hsu, H. C. , Kearney, P. C. ve Marguerettaz, A. M., Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of 47 tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, 52(5), 827-836 (1987).
- [6] Lindsey J.S, Wagner, R.W. Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenyl porphyrins, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 54 828-836 (1989).
- [7] Milgrom L. R., The colours of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds, *Oxford University Press*, 1st Edition (1997).
- [8] Vicente M da G. H., Smith K. M., Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles", *Current Organic Synthesis*, 11 (1), 3-28 (2014).
- [9] Biesaga M., Pyrzyn'ska, K., Trojanowicz, M., Porphyrins in Analytical Chemistry. *Talanta*, 51: 209–224 2000.
- [10] Meunier B, Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, *Chemical Reviews*, 92, 1411-1456 (1992)
- [11] Tsuchida, E., Komatsu, T., Arai, K., & Nishide, H., Synthesis and dioxygen-binding properties of double-sided porphyrinatoiron (II) complexes bearing covalently bound axial imidazole, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (16), 2465-2469 (1993).

- [12] Sun, Y., A. E. Martell, M. Tsutsui., The synthesis and proton nuclear magnetic resonance study of some nitro- and amino-unsymmetrically meta-substituted tetraphenylporphyrins, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 23(2), 561-565 (1986).
- [13] Luguya, R., Jaquinod, L., Fronczek, F.R., Vicente, M. G.H., Smith, K.M. *Tetrahedron* 60, 2757–276 (2004).
- [14] Wade, L.G., *Organic Chemistry*, Wiley, New York, s.818-819 (1999).
- [15] Soliman, A. A., Linert, W., Structural Features of ONS-Donor Salicylidene Schiff Base Complexes, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 138(3), 175-189 (2007).
- [16] Laurent, Gerhard, C.R., *Rectification Recl. Trav. Chim*, 117-114, (1850).
- [17] Allan, J.R., Structural and Thermal Studies of The Colorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene, *Thermochimica Acta*, 208 : 125-131 1992.
- [18] Goppert-Meyer, M., Elementarakte Mit Zwei Quentensprungen. *Ann. Phys.* 9, 273-294, 1931.
- [19] Lakshmi, B., Shivananda N.K., Prakash, G. A. Arun M., Isloor M., Synthesis and characterization of Schiff base metal complexes and reactivity studies with maleimide epoxy resin, *Bulletin of the Korean Chemical Society.*, 33, 2, 473-482 (2012)
- [20] Riley, D. P., Lennon, P. J., Neumann, W. L., Weiss, R. H., Toward the rational design of superoxide dismutase mimics: mechanistic studies for the elucidation of substituent effects on the catalytic activity of macrocyclic manganese (II) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 119(28), 6522-6528 (1997).
- [21] Mccord J.M., Fridovic I., Superoxide dismutase: an enzymic function for erythrocyte hemocuprein (hemocuprein). *Journal of Biological Chemistry*. 244:6049-55 (1969)

- [22] Yang L., Zhu W., Fang M., Zhang Q., Li C., A new carbazole-based Schiff-base as fluorescent chemosensor for selective detection of Fe³⁺ and Cu²⁺, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 109, 186–192 (2013).
- [23] Sunucu Karafakıoğlu, Y., Antioksidanlar ve Bir Antioksidan Olarak Taurin, *Kocatepe Veteriner Dergisi*, 3(1), 55-61 2010.
- [24] McCord, J.M., The Evolution of Free Radicals and Oxidative Stress, *The American Journal of Medicine*, 108, 652-659 (2000).
- [25] Meotti, F.C., Stangherlin, E.C., Zeni, G., Nogueira, C.W. and Rocha, J.B.T., Protective Role of Arly and Alkly Diselenides on Lipid Peroxidation, *Environmental Research* 94, 276-282 (2004).
- [26] Ögüt, S., Atay, E., Yaşlılık ve Oksidatif Stres, *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi. Dergisi.*, 19(2) 68-74 (2012).
- [27] Gutteridge, J.M.C., Lipid Peroxidation and Antioxidants as Biomarkers of Tissue Damage, *Clinical Chemistry.*, 41(12), 1819-1828 (1995).
- [28] Helmut S. Oxidative stress: Oxidants and antioxidants. *Exp Physiol.*, 1997, 82: 291-295.
- [29] Zelko I.N., Mariani T.J., Folz R.J., Superoxide dismutase multigene family: a comparison of the CuZn-SOD (SOD1), Mn-SOD (SOD2), and EC-SOD (SOD3) gene structures, evolution, and expression, *Free Radical Biology and Medicine*, 33:337-349 (2002).
- [30] Goppert-Meyer, M., Elementarakte Mit Zwei Quantensprungen., *Annals of Physics*. 9, 273-294 (1931).
- [31] Köse M., Manganese complexes as catalase and superoxide dismutase mimics: structure and reactivity relationships. *Doktora Tezi. Loughborough University's* 305s., (2012).
- [32] Bakker E., Electrochemical Sensors, *Analytical Chemistry*, 76, 3285-3298 (2004).
- [33] Basabe-Desmonts, L., Reinhoudt, D. N., Crego-Calama, M., Design of fluorescent materials for chemical sensing, *Chemical Society Reviews.*, 36(6), 993–1017 (2007).
- [34] Zhang, J. F., Zhou, Y., Yoon, J., Kim, J. S., Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of precious metal ions (silver, gold and platinum ions), *Chemical Society Reviews.*, 40(7), 3416–3429 (2011).

- [35] Cattrall, R. W. Chemical sensors. New York: *Oxford University Press Inc.* (1997).
- [36] Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63 (9), 1247-1250 (1991).
- [37] Voet, D. J., Voet, J. G. and Pratt, C. W., Principles of Biochemistry. New Jersey, USA: John Wiley, Sons, 40-76 (2008).
- [38] Aleksić, M. M. and Kapetanović, V., An overview of the optical and electrochemical methods for detection of DNA–drug interactions. *Acta Chimica Slovenica*, 61(3), 555-573 (2014).
- [39] Pages, B. J., Ang, D. L., Wright, E. P., & Aldrich-Wright, J. R. Metal complex interactions with DNA. *Dalton Transactions*, 44(8), 3505-3526 (2015).
- [40] Erdem, A., Ozsoz, M. Interaction of the anticancer drug epirubicin with DNA. *Analytica Chimica Acta*, 437(1), 107-114 (2001).
- [41] Köç M., Dimerik ve Trimerik Ftalosiyeninlerin Aracı Moleküllerle Birbirine Bağlanmasıyla Değişen Geometrisi ve Agregasyon Özellikleri. *Doktora Tezi. Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.* 131s. (2016).
- [42] Köç M. Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyeninler, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.* (2011).
- [43] Kasha, M., Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates., *Radiation Research*, 178 (2) (2012).
- [44] Maurya, R.C., Verma, R., Singh, T., Synthesis, Magnetic, and Spectral Studies of Some Mono- and Binuclear Dioxomolybdenum(VI) Complexes with Chelating Hydrazones Derived from Acid Hydrazides and Furfural or Thiophene-2-aldehyde, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 33, 309-325 (2003).
- [45] Liu, G. F., Filipovic, M., Heinemann, F. W., Ivanovic- Burmazovic, I. Seven coordinate iron and manganese complexes with acyclic and rigid pentadentate chelates and their superoxide dismutase activity. *Inorganic chemistry*, 46(21), 8825-8835 (2007).
- [46] Jeon, K. S., Park, T. S., Suh, Y. D., Yoon, M.. AFM-correlated CSM-coupled Raman and fluorescence properties of water-soluble oxo-titanium (IV) porphyrin bound

- with DNA. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207(1), 20-27 (2009).
- [47] Zhao, P., Huang, J. W., Mei, W. J., He, J., Ji, L. N., DNA binding and photo cleavage specificities of a group of tricationic metalloporphyrins, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3), 1108-1114 (2010).
- [48] Kathiresan S., Anand T., Mugesh S., Annaraj J., Synthesis, spectral characterization and DNA bindings of tridentate N₂O donor Schiff base metal (II) complexes, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 148, s. 290-301, (2015).
- [49] Hayvalı, Z., Gündüz, N., Kılıç, Z. ve Weber, E., Synthesis and Characterization of New Bis(crown ether)s of Schiff Base Type Containing Recognition Sites For Sodium And Nickel Guest Cations, *Journal für praktische Chemie.*, 341: (6), 568-573 (1999).
- [50] Bian He-D., Wang, J., Wei, Y., Tang J., Huang, Fu-P., Yao, D., Yu Q., Liang, H., Superoxide dismutase activity studies of Mn(III)/Cu(II)/Ni(II) complexes with Schiff base ligands, *Polyhedron*, 90: 147–153 (2015).
- [51] Prins, L. J., Reinhoudt, D. N., Timmerman, P., Noncovalent synthesis using hydrogen bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(13), 2382-2426 (2001).
- [52] Huang, C. W., Chiu, K. Y., Cheng, S. H., Novel spectral and electrochemical characteristics of triphenylamine-bound zinc porphyrins and their intramolecular energy and electron transfer. *Dalton Transactions*, (14), 2417-2422 (2005).
- [53] Huang, Y. Synthesis and reduction of Iron(III) porphinone complexes and their spectroscopy studies, *Master's Theses*, pp. 1-90 2009.
- [54] Cai, S., Belikova, E., Yatsunyk, L. A., Stolzenberg, A. M., & Walker, F. A. Magnetic resonance and structural investigations of (Monooxoctaethylchlorinato) iron (III) chloride and its bis (imidazole) complex. *Inorganic chemistry*, 44(6), 1882-1889 (2005).
- [55] Zhang M., Zhang L., Xiao Z., Zhang Q., Wang R., Dai F., Sun D., Pentiptycene-Based Luminescent Cu(II) MOF Exhibiting Selective Gas Adsorption and Unprecedentedly High-Sensitivity Detection of Nitroaromatic Compounds (NACs), *Scientific Reports*. 6 1–10 (2016).
- [56] Güngör Ö., Köse M., Selective detections of nitroaromatic explosives by monomeric and polymeric Bi(III) complexes, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 264 363–371 (2018).

- [57] Nagarkar S.S., Desai A.V., Samanta P., Ghosh S.K., Aqueous phase selective detection of 2,4,6-trinitrophenol using a fluorescent metal-organic framework with a pendant recognition site, *Dalton Transactions*, 44, 15175–15180 (2015).
- [58] George R.C., Egharevba G.O., Nyokong T., Spectroscopic studies of nanostructures of negatively charged free base porphyrin and positively charged tin porphyrins, *Polyhedron*, 29, 1469–1474 (2010).
- [59] Rudine A.B., Delfatti B.D., Wamser C.C., Spectroscopy of protonated tetra phenyl porphyrins with amino/carbomethoxy substituents: Hyperporphyrin effects and evidence for a monoprotonated porphyrin, *Journal of Organic Chemistry*, 78, 6040–6049 (2013).



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :Savaş PURTAŞ
Yabancı Dil : İngilizce
Telefon : 0 506 206 91 65
E posta : savaspurtas@msn.com

Eğitim Durumu:

Lisans :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (2004-2008)
Yüksek Lisans :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı, İnorganik Kimya Bilim Dalı (2008-2011)
Doktora :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Bilim Dalı (20012-2019)

Yayınlar

1.Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler (SCI, SSCI, Arts and Humanities)

- 1.** Serhan Uruş, **Savaş Purtaş**, Gökhan Ceyhan, Ferhan Tümer, Solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Cr(III) with syringe technique using novel silica-supportedbis(diazoimine) ligands, Chemical Engineering Journal 220 (2013) 420–430
- 2.** Serhan Uruş, **Savaş Purtaş**, Gökhan Ceyhan, Tuğçe Erkenez, Highly effective solid phase extraction of some heavy metal ions using a cartridge filled with imprinted silica-supported N₄O₄ type bis(diazoimine) ligands, , Separation and Purification Technology 118, (2013), 432–447
- 3.** Muhammet Köse, Gökhan Ceyhan, **Savaş Purtaş**, Mehmet Tümer, Vickie McKee Crystal structure of the 2:1 complex of 2,6-dichloro-4-nitrophenol with 1,4-dioxane, Journal of Structural Chemistry. Vol. 55, No. 8, pp. (2014), 1624-1627
- 4.** Muhammet Köse, **Savaş. Purtaş**, Seyit Ali Güngör, Gökhan Ceyhan, Eyüp Akgun, Vickee McKee, A novel Schiff base: synthesis, structural characterisation and comparative sensor studies for metal ion detections, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 136 (2015) 1388–1394

5. Muhammet Köse, Gökhan Ceyhan, Seyit Ali Güngör, **Savaş Purtaş**, Vickee McKee, Structural characterisation and photoluminescence of a pyridine-diimine compound, Structural Chemistry, (2015) 1427-1433
6. **Savaş Purtaş**, Muhammet Köse, Ferhan Tümer, Mehmet Tümer, Ayşegül Gölcü, Gökhan Ceyhan, A novel porphyrin derivative and its metal complexes: Electrochemical, photoluminescence, thermal, DNA-binding and superoxide dismutase activity studies, Journal of Molecular Structure 1105 (2016) 293-307
7. Elif Yıldız, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, **Savaş Purtaş**, Ferhan Tümer, Thiophene based imine compounds: Structural characterization, electrochemical, photophysical and thermal properties, Journal of Molecular Structure, 1150 (2017) 55-60

2.Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. Gökhan Ceyhan, **Savaş Purtaş**, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, Vickie Mckee, Novel Polymeric Potassium Complex: Its Synthesis, Structural Characterization, Photoluminescence And Electrochemical Properties, 44th World Chemistry Congress, IUPAC, İstanbul, 2013
2. Gökhan Ceyhan, **Savaş Purtaş**, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, Vickie Mckee, Structural Characterization of Some Schiff Base Compounds: Investigation of their electrochemical, photoluminescence and thermal properties, 44th World Chemistry Congress, IUPAC, İstanbul, 2013
3. Hamza Adıgüzel, **Savaş Purtaş**, Mahmut İncesu, Serhan Uruş, Gökhan Ceyhan, Mehmet Tümer, Synthesis and Solid Phase Extraction Properties of Silica-Supported Bis(diazoimine) Ligand, 44th World Chemistry Congress, IUPAC, İstanbul, 2013
4. Mahmut İncesu, **Savaş Purtaş**, Hamza Adıgüzel, Serhan Uruş, Gökhan Ceyhan, Mehmet Tümer, Synthesis, Electrochemical and Photoluminescence Properties of Multifunctional Bis(diazoacetyl) Compound, 44th World Chemistry Congress, IUPAC, İstanbul, 2013
5. **Savaş Purtaş**, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, F. Tümer, A. Gölcü, Mehmet Tümer, A novel porphyrin derivative and its metal complexes: Electrochemical, photoluminescence, thermal, DNA-binding and superoxide dismutase activity studies, 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), Fırat University, Elazığ, 25-28 Mart 2015.

6. **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, S. Çay, A. R. Çiftaslan, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Ferhan Tümer, Mehmet Tümer, Novel porphyrine derivatives: Investigation of DNA binding, Superoxide dismutase activity and optical properties, 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), Fırat University, Elazığ, 25-28 Mart 2015.
7. G.Ceyhan, **S.Purtaş**, Transition Metal Complexes of Ligand in a Liquid Crystal Properties: Investigation of the Catalytic Activity, The 6th Catalysis Conference, 2016, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa
8. G.Ceyhan, **S.Purtaş**, Novel Gallic Esters: Its Synthesis, Structural Characterization, Photoluminescence, Electrochemical Properties And Alkene Epoxidation, The 6th Catalysis Conference, 2016, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa
9. Seyit Ali Güngör, Ferhan Tümer, **S.Purtaş**, Absorption and Emission Properties of “Porphyrine-Diimine” Compounds and Their Potential Applications, Third International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications (NTCA-2016), Antalya
10. Ferhan Tümer, Seyit Ali Güngör, Songül Şahin, **Savaş Purtaş**, Mehmet Tümer, Synthesis and electrochemical characterization of Novel porphyrine derivative, 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, 2016, Çukurova Üniversitesi, Adana
11. Ferhan Tümer, Seyit Ali Güngör, Songül Şahin, **Savaş Purtaş**, Mehmet Tümer, Superoxide Dismutase activities of the sulpho ligand and its metal complexes, 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, 2016, Çukurova Üniversitesi, Adana
12. Ferhan Tümer, Seyit Ali Güngör, Songül Şahin, **Savaş Purtaş**, Mehmet Tümer, Novel porphyrine derivative: Investigation of electrochemical, thermal and luminescence properties of the compound, 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, 2016, Çukurova Üniversitesi, Adana
13. Mehmet TÜMER, **Savaş PURTAŞ**, Ferhan TÜMER, Ayşegül GÖLCÜ, DNA Binding Studies of Water Soluble Free and Metalled Porphyrin Derivatives, Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 2018 Antalya

3.Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- 1. Savaş Purtaş**, Gökhan Ceyhan, F. T. Yılmaz, F. Pekdemir, *O*-Vanilin Esaslı Schiff Bazı ve Zn(II) Kompleksinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 25.Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2011
- 2. Savaş Purtaş**, E. İspir, C. Çelik, H. Köksal, Yeni Bir Schiff Baz ve Onun Metal Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi, 25.Ulusal Kimya Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2011
- 3. T. Erkenez, S. Uruş, Gökhan Ceyhan, Savaş Purtaş, Mehmet Tümer, M. Özdemir, Bis-Diazo Aril Aldehitlerinin Sentezi, Silikajele İmmobilizasyonu ve Katı Faz Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi, 26.Ulusal Kimya Kongresi Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 2012**
- 4. S. Uruş, T. Erkenez, E. Güler, Savaş Purtaş, Mehmet Tümer, Silika Destekli Bis-Diazo Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi, Mikrodalga Gücü Altında Oksidatif Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi, 26.Ulusal Kimya Kongresi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 2012**
- 5. S. Uruş, M. İncesu, Gökhan Ceyhan, Savaş Purtaş, H. Adıgüzel Mehmet Tümer, Yeni Multi fonksiyonel bis (diazoimin) Ligandlarının Silikaya İmmobilizasyonu ve Katı Faz Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi, VII. Ulusal Analitik Kongresi, Kahramanmaraş, 2014 (Düzenleme Kurulu)**
- 6. Savaş Purtaş, Muhammet Köse, Gökhan Ceyhan, Seyit Ali Güngör, V. Mckee, Mehmet Tümer, Synthesis, Structural Characterisation, Photoluminescence and Electrochemical Properties of a Pyridine-Diimine Compound, VII. Ulusal Analitik Kongresi, Kahramanmaraş, 2014 (Düzenleme Kurulu)**
- 7. Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Savaş Purtaş, Seyit Ali Güngör, Mehmet Tümer, Uzun Alkil Zinciri İçeren Ferrosen Esaslı Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, VII. Ulusal Analitik Kongresi, Kahramanmaraş, 2014 (Düzenleme Kurulu)**
- 8. Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Savaş Purtaş, Seyit Ali Güngör, Mehmet Tümer, Sıvı Kristal Özellikte Bazı Ferrosen Esaslı Bileşiklerin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, VII. Ulusal Analitik Kongresi, Kahramanmaraş, 2014 (Düzenleme Kurulu)**
- 9. Muhammet Köse, Savaş Purtaş, Seyit Ali Güngör, Gökhan Ceyhan, E. Akgün, V. Mckee, Comparative Sensor Studies for Metal Ion Detections of a Novel Schiff Base, VII. Ulusal Analitik Kongresi, Kahramanmaraş, 2014 (Düzenleme Kurulu)**

10. Muhammet Köse, Gökhan Ceyhan, **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, V. McKee, Mehmet Tümer, Molecular Structure of A Novel La(III) Complex and Its Photoluminescence Properties, IV. Ulusal Kristalografi Toplantısı, Diyarbakır, 2014
11. Muhammet Köse, Gökhan Ceyhan, **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, V. McKee, Mehmet Tümer, Structural Characterisation of Three Novel Isonicotinic Acid Hydrazide Base Schiff Bases: Hydrogen Bonding and π - π Interactions, IV. Ulusal Kristalografi Toplantısı, Diyarbakır, 2014
12. Gökhan Ceyhan, **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, Mehmet Tümer, Ferrocene Based Schiff Bases Metal Complexes: Synthesis and Investigation of Alkane Oxidation, V. Ulusal Kataliz Kongresi Çukurova Üniversitesi, Adana, 2014
13. Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, Mehmet Tümer, V. McKee, Hydrogen Bonding Interactions Between 2,6-Dichloro-p-Nitrophenol with 1,4-Dioxane: X-Ray Characterization, IV. Ulusal Kristalografi Toplantısı, Diyarbakır, 2014
14. Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, Mehmet Tümer, V. McKee, Synthesis, Structural Characterization of the 4- Heptyloxy -3-Methoxy Benzaldehyde Compound and Investigation of the Its Photoluminescence Properties, IV. Ulusal Kristalografi Toplantısı, Diyarbakır, 2014
15. **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, S. Çay, S. Şahin, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, A. Gölcü, Mehmet Tümer, Sülfü Grubu İçeren Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin DNA Bağlanma Özelliklerinin İncelenmesi, 27.Ulusal Genel Kimya Kongresi, Çanakkale, 2015
16. **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, S. Çay, A.R. Çiftaslan, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, Porfirin Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi Ve Metal İyonları İçin Kemosensör Özelliklerinin İncelenmesi, 27.Ulusal Genel Kimya Kongresi, Çanakkale, 2015
17. **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, F. Tümer, Geçiş Metali İçeren Sentetik Porfirinlerin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 2015
18. **Savaş Purtaş**, Seyit Ali Güngör, A.R. Çiftaslan, S. Şahin, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, F. Tümer Yeni Porfirin Diimin Ligandları Ve Metal Komplekslerinin; Sentez, Karakterizasyon Elektrokimyasal Ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, 27.Ulusal Genel Kimya Kongresi, Çanakkale, 2015

19. **Savaş Purtaş**, A.R. Çiftaslan, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, F. Tümer, Yeni Hidroksi Sübstitüe Metalli Ve Metalsiz Sentetik Porfirinlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
20. S. Çay, Seyit Ali Güngör, A.R. Çiftaslan, **Savaş Purtaş**, Mehmet Tümer, S. Şahin, F. Tümer, Yeni Bir Asimetrik Porfirin Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
21. Seyit Ali Güngör, **Savaş Purtaş**, S. Çay, A.R. Çiftaslan, S. Şahin, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, F. Tümer Yeni Asimetrik Monosübsitüe Porfirin Bileşiği ve Geçiş Metal Kompleksi Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özellikleri ve Süperoksit Dismutaz Aktivitelerinin İncelenmesi **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
22. Seyit Ali Güngör, **Savaş Purtaş**, A.R. Çiftaslan, S. Şahin, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, F. Tümer Sübstitüe Grupların Porfirin Geçiş Metali İçeren Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
23. Seyit Ali Güngör, **Savaş Purtaş**, A.R. Çiftaslan, S. Çay, Mehmet Tümer, S. Şahin, F. Tümer, Yeni Sentetik Asimetrik Porfirin Ligantı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
24. Seyit Ali Güngör, S. Çay, S. Şahin, **Savaş Purtaş**, Gökhan Ceyhan, Muhammet Köse, Mehmet Tümer, Yeni Porfirin Schiff Bazı Bileşiklerinin Terapötik Özelliklerinin İncelenmesi, **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
25. Seyit Ali Güngör, S. Çay, A.R. Çiftaslan, **Savaş Purtaş**, Mehmet Tümer, Asimetrik Porfirin Ligantlarının Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
26. **Savaş Purtaş**, E.Yıldız, S.Akar, Mehmet Tümer, Ferhan Tümer, New Schiff Base Compound Synthesis: Investigation of Its electrochemical, photoluminescence and thermal properties, **28. Ulusal Kimya Kongresi**, Mersin, 2016
27. **Savaş Purtaş**, E.Yıldız, S.Şahin, Muhammet Köse, Ferhan Tümer, Schiff Base and Metal Complex Synthesis and Characterisation, Investigation of Its properties Solid-Liquid UV and Solid-Liquid Luminescence, **28. Ulusal Kimya Kongresi**, Mersin, 2016

Projeler

1. Katı Destekli Schiff Baz Ligandlar Ve Bunların Metal Komplekslerinin Sentezi. Yapısal Karakterizasyonları, Alkan Oksidasyon Özelliklerinin Araştırılması, **TÜBİTAK Projesi**, 109T008 (Bursiyer)
2. Yeni Silika Destekli Multi fonksiyonel Azo Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi; Ligandların Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) Özelliklerinin ve Metal Komplekslerinin Mikrodalga Gücü Altında Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi, **TÜBİTAK Projesi**, 111T211,(Bursiyer)
3. Kızılçam Reçinesinden Kağıt Üretiminde Kullanılacak Su İtici ve Yangın Geciktirici Mikrokapsül Emülsiyon Üretiminin Araştırılması, Araştırmacı Yüksek Kimyager, **KOSGEB Ar-Ge İnovasyon Projesi**, Proje No 41795
4. Fonksiyonel Özellikli Sentetik Metalloenzim Tipindeki Yeni Metal Katalizörleri: Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, DNA ile Etkileşimleri, Elektrokimyasal ve Fotoluminesans Özellikleri İle Biyolojik Oksidasyon Reaksiyonlarında Yapı-Reaktivite İlişkinin Araştırılması, 113Z907, **COST Projesi**, (Doktora Bursiyer)
5. Sentetik Porfirin Schiff Bazı Ligandları ve Geçiş Metal Kompleksleri Sentezi, Karakterizasyonu -DNA Etkileşimlerinin ve Süperoksit Dismutaz Enzim Aktivitelerinin İncelenmesi. **KSU BAP Proje**, 2017/6-15 D, (2017-2018)

Staj _____:

KİPAŞ Fabrikaları Kahramanmaraş

İş Denevimi:

Çevmak Laboratuvar Analiz Hizmetleri Mühendislik San. Ve Tic. A.Ş

Laboratuvar Sorumlusu

Sertifikalar & Eğitimler:

1. Su ve Atıksudan Numune Alma Eğitimi Çevre Bakanlığı Kasım 2017 (5 yıl boyunca yetkili personel belgesi)
2. 17025 Kalite Yönetim Sistemleri (Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yeterliliği için genel şartları)
3. Ölçüm Belirsizliği Eğitimi & Metot Validasyon
4. Ultraviole Spectroscopy (UV)
5. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)
6. Cyclic Voltammetry (CV)
7. Termal Analize (DSC/TG/DTA)
8. Fotoluminesans Spektrofotometresi

- 9. High Liquid Pressure Chromatography (HPLC)**
- 10. Gas Chromatography (GC)**
- 11. Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC-MS)**
- 12. Ion Chromatography (IC)**
- 13. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)**
- 14. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MSMS)**
- 15. Atomik Absorption Spectroscopy (AAS)**

