



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ASİMETRİK DİAMİNO PORFİRİN ESASLI
LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

SONGÜL ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2016

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ ASİMETRİK DİAMİNO PORFİRİN ESASLI
LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

SONGÜL ŞAHİN

Bu tez
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Songül ŞAHİN tarafından hazırlanan “*Yeni asimetrik diamino porfirin esaslı ligandların metal komplekslerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonunun incelenmesi*” adlı bu tez, jürimiz tarafından 09/12/2016 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ferhan TÜMER (DANIŞMAN)

.....

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet TÜMER (ÜYE)

.....

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Sabri ULUKANLI (ÜYE)

.....

Kimya Anabilim Dalı, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. MUSTAFA ŞEKKEİ

.....

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.

Songül ŞAHİN



Bu çalışma TUBİTAK ve KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir.

TÜBİTAK Proje No: 113Z907, BAP Proje No: 2016/3-14 YLS

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.

**YENİ ASİMETRİK DİAMİNO PORFİRİN ESASLI LİGANDLARIN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

SONGÜL ŞAHİN

ÖZET

Bu tez çalışmasında öncelikle α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiği sentezlendi. Tek kristalleri elde edilerek yapısı tek kristal X-ray metodu ile aydınlatıldı. Bu bileşiğin X-ray yapısı ilk defa grubumuz tarafından çözülmüştür.

Amino-TPP **38** bileşiği salisilaldehit türevleriyle (3,5-diiodo salisil aldehit, 3,5-dikloro salisil aldehit ve 3,5-di-*t*-butil salisil aldehit) reaksiyona sokuldu. Bu tepkimeden porfirin Schiff baz ligandları (HL¹, HL² ve HL³) elde edildi.

Sentezlenen bu Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Fe(III), Mn(III) ve Zn(II) geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, ¹H(¹³C) NMR, FTIR, TG/DTA, MALDI-TOFF MS ve UV-vis metodları kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon spektral özellikleri hem çözücü ortamında hem de katı halde incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri de incelendi ve farklı tarama hızlarında dönüşümlü ve dönüşümsüz redoks tepkimesi gösterdiği bulundu. Son olarak, Schiff bazı metal komplekslerinin süperoksit dismutaz (SOD) aktiviteleri incelenerek sonuçlar literatür değerleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tetrafenilporfirin, Schiff bazı, SOD aktivitesi, yapı-reaktivite

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Aralık/2016

Danışman: Prof. Dr. Ferhan TÜMER

Sayfa Sayısı: 89

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF METAL
COMPLEXES OF NEW ASYMMETRIC DIAMINO PORPHYRIN BASED
LIGANDS**

(M.Sc. THESIS)

SONGÜL ŞAHİN

ABSTRACT

In this thesis, firstly, α,α ,5,10-Bis-(o-aminophenyl)-15,20-diphenylporphyrin (**38**) was synthesized. Single crystals were obtained and the structure was illuminated by single crystal X-ray method. The X-ray structure of this compound has been solved for the first time by our group. Amino-TPP **38** was reacted with salicylaldehyde derivatives (3,5-diiodo salicyl aldehyde, 3,5-dichloro salicyl aldehyde and 3,5-di-t-butyl salicyl aldehyde). From this reaction, porphyrin Schiff base ligands (HL¹, HL² and HL³) were obtained. Transition metal complexes of Cu(II), Fe(III), Mn(III) and Zn(II) were synthesized from these Schiff base ligands. The ligands and their metal complexes were characterized by ¹H(¹³C) NMR, FTIR, TG/DTA, MALDI-TOFF MS and UV-vis methods.

Absorption and emission spectral properties of the synthesized compounds were investigated both in the solution media and solid state. Electrochemical features of the ligands and their metal complexes were studied and reversible and irreversible redox processes were found for the different scan rates.

Finally, superoxide dismutase activities of the complexes were studied and results were compared with literature values.

Key Words: Tetraphenyl porphyrin, Schiff base, SOD activity, structure-reactivity

Kahramanmaraş Sütçü Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, December/2016

Supervisor: Prof. Dr. Ferhan TÜMER

Page number: 89

TEŞEKKÜR

Tezimin konusunun belirlenmesinde, araştırma aşamasında, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi kısmında, yüksek lisans eğitimi boyunca ilminden faydalandığım, ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Ferhan TÜMER** 'e yol gösterici önerilerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince mesleki deneyimiyle bana her türlü konuda yardımcı olan sayın hocam **Prof. Dr. Mehmet TÜMER, Doç. Dr. Muhammed KÖSE, Yrd. Doç. Dr. Gökhan CEYHAN** ve **Dr. Mustafa ÇEŞME** 'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana burs ve laboratuvar çalışmalarında kullanılan sarf malzemeler için finansal desteği sağlayan **TÜBİTAK**'a (Proje No: 113Z907) ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (**BAP**) (Proje No: 2016/3-14 YLS),

Her zaman desteklerini hissettiğim ve yanımda olduklarına inandığım değerli arkadaşlarım **Mesut İKİZ, A.Raşit ÇİFTASLAN, S.Ali GÜNGÖR** ve **Vahide AKYAR**'a,

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen çok değerli babam **Bayram ŞAHİN**, annem **Müzeyyen ŞAHİN** ve kız kardeşlerime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Songül ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Doğal Ürünler.....	1
1.2. Doğal ve Sentetik Porfirinler.....	1
1.3. Schiff Bazları	4
1.4. Süperoksit Dismutaz (SOD) Aktivitesi	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Porfirin ve Türevlerinin Sentezine Yönelik Çalışmalar	7
2.2. MetalloPorfirin ve Türevlerinin Uygulama Çalışmaları	9
3. MATERYAL VE METOT	15
3.1. Materyal	15
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	15
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	15
3.2. Metot	16
3.2.1. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğinin sentezi	16
3.2.2. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğinin sentezi ..	17
3.2.3. Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı Schiff bazı ligandlarının genel sentez metodu.....	18
3.2.4. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu.....	19
3.2.5. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (40) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu.....	20
3.2.6. Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butilsalisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (41) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu.....	20
3.2.7. Geçiş metal komplekslerinin sentezi	20
3.2.8. Geçiş metal komplekslerinin süperoksit dismutaz (SOD) aktivite çalışmaları	23

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	24
4.1. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) Bileşiğinin Yapısal Analizi	24
4.2. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) Bileşiğinin Yapısal Analizi	26
4.3. Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı Schiff baz ligandlarının genel sentez metodu.....	35
4.4. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu	36
4.5. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (40) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu	40
4.6. Bis-(3,5-di- <i>tert-butil</i> salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (41) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu	75
4.7. Geçiş metal komplekslerinin sentezi.....	51
4.8. Schiff Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	51
4.9. Simetrik Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin MALDİ- TOFF-MS Spektrumları	57
4.10. Porfirin Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Katı ve Çözeltilerde (DMF) UV-Vis ve Fotoluminesans Spektrumları	61
4.11. HL ¹ -HL ³ Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Voltamogramları.....	71
4.12. Süperoksit dismutaz enzim aktivitelerinin incelenmesi.....	75
4.13. SOD aktivitelerinin ölçülmesi.....	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C:	Derece Santigrat
ν:	Frekans
g:	Gram
$\lambda_{\max}$:	Maksimum Dalga Boyu
δ :	Kimyasal Kayma
mL:	Mililitre
mmol:	Milimol
cm:	Santimetre
nm:	Nanometre
% :	Yüzde
EtOH:	Etil alkol
DMF:	Dimetilformamid
DMSO:	Dimetilsülfoksit
DCM(CH₂Cl₂):	Diklormetan
E.N. :	Erime noktası
M.A. :	Molekül ağırlığı
CDCl₃:	Dötero kloroform
¹H-NMR:	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR:	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis. :	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi

MS:	Kütle Spektrometresi
CV:	Siklik Voltamogram
SOD:	Süperoksit dismutaz
IC₅₀:	Süperoksitin yarısının harcanması için gerekli olan metal konsantrasyonu
K_{cat}:	Reaksiyon hız sabiti
TGA:	Termogravimetrik Analiz
DTA:	Diferansiyel Termal Analiz
DTG:	Diferansiyel Termogravimetri
rt:	Oda sıcaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Porfirinin konjuge elektron yapısı.....	1
Şekil 1.2. Porfirinin yapısı ve IUPAC numaralandırma sistemi	2
Şekil 1.3. Porfirin (1) , <i>meso</i> -tetrafenilporfirin (2).....	3
Şekil 1.4. Doğal olarak oluşan bazı porfirin türevleri	3
Şekil 1.5. Schiff bazı oluşum mekanizması.....	4
Şekil 2.1. Fischer yöntemine göre Porfirin sentezi.....	7
Şekil 2.2. Rothemund yöntemine göre Porfirin sentezi.....	7
Şekil 2.3. Tetrafenilporfirin (TPP) Sentezi.....	8
Şekil 2.4. İki farklı aldehit kullanıldığında oluşabilecek TPP ve türevleri.....	8
Şekil 2.5. Lindsey yöntemine göre TPP sentezi	9
Şekil 2.6. Temelli yöntemine göre TPP sentezi	9
Şekil 2.7. <i>Bis</i> -endoperoksit oluşumu	10
Şekil 2.8. Schiff bazı eldesi	10
Şekil 2.9. C-H aktivasyonu.....	10
Şekil 2.10. Oksidasyon reaksiyonu	11
Şekil 2.11. Au(III) tetraarilporfirin kompleksi	11
Şekil 2.12. Schiff Bazı 30'un Sentezi.....	11
Şekil 2.13. Metal komplekslerinin sentezi	12
Şekil 2.14. 33-35 nolu ligandların metal komplekslerinin sentezi	13
Şekil 2.15. Ligand 37'nin ve metal komplekslerinin sentezi	14
Şekil 3.1. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğinin sentez şeması .	17
Şekil 3.2. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38)' in sentezi.....	18
Şekil 3.3. Schiff bazlarının sentezi	19
Şekil 3.4. Süstitüe salen esaslı porfirin türevlerinin sentez tepkimeleri.....	21
Şekil 4.1. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.	24
Şekil 4.2. Bileşik 9'un ^1H -NMR spektrumunun genişletilmiş hali.	25
Şekil 4.3. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	25
Şekil 4.4. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	26
Şekil 4.5. AminoTPP (38)' in ^1H -NMR spektrumunun genişletilmiş hali.....	27
Şekil 4.6. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38)'in X-ray görüntüsü	28
Şekil 4.7. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğinin paketlenmiş görüntüsü. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.	29
Şekil 4.8. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	32
Şekil 4.9. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğine ait fotoluminesans spektrumu.	33

Şekil 4.10. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğine ait voltamogramı.....	33
Şekil 4.11. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğine ait katı UV-vis spektrumu.....	34
Şekil 4.12. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) bileşiğine ait çözeltide (DMF) UV-vis spektrumu	34
Şekil 4.13. α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğine ait TG/DTA, spektrumu	35
Şekil 4.14. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	36
Şekil 4.15. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	37
Şekil 4.16. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin FT-IR (a), MALDI-TOF (b), fotolüminesans (c), siklik voltamogram (d), UV-vis (e) ve TG/DTA (f) spektrum ve eğrileri.	40
Şekil 4.17. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (40) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	41
Şekil 4.18. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (40) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	41
Şekil 4.19. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (40) bileşiğinin FT-IR (a), MALDI-TOF (b), fotolüminesans (c), siklik voltamogram (d), UV-vis (e) ve TG/DTA (f) spektrum ve eğrileri.....	45
Şekil 4.20. Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (41) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	46
Şekil 4.21. Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (41) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	47
Şekil 4.22. Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin (41) bileşiğinin FT-IR (a), MALDI-TOF (b), fotolüminesans (c), siklik voltamogram (d), UV-vis (e) ve TG/DTA (f) spektrum ve eğrileri	51
Şekil 4.23. Ligand 39'un Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.24. Ligand 39'un Mn(III) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.25. Ligand 39'un Zn(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.26. Ligand 40'ın Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.27. Ligand 40'ın Fe(III) kompleksine ait FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.28. Ligand 40'ın Mn(III) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 4.29. Ligand 41'in Cu(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	55
Şekil 4.30. Ligand 41'in Fe(III) kompleksine ait FT-IR spektrumu	56
Şekil 4.31. Ligand 41'in Mn(III) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.32. Bileşik 39'un Cu(II) kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu	58
Şekil 4.33. Bileşik 39'un Mn(III) kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu	59
Şekil 4.34. Bileşik 40'ın Cu(II) kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu	60
Şekil 4.35. Bileşik 41'in Cu(II) kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu	61
Şekil 4.36. 39-Cu(II) kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu	66
Şekil 4.37. 39-Mn(III) kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu.....	67
Şekil 4.38. 40-Cu(II) kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu	67
Şekil 4.39. 40-Mn(III) kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu.....	68
Şekil 4.40. 41-Cu(II) kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu	68
Şekil 4.41. 41-Mn(III) kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu.....	69

Şekil 4.42. Bileşik 39'un elektrokimyasal döngüsü	71
Şekil 4.43. Bileşik 39'un Cu(II) kompleksinin elektrokimyasal döngüsü	72
Şekil 4.44. Bileşik 39'un Mn(III) kompleksinin elektrokimyasal döngüsü	72
Şekil 4.45. Bileşik (40)'ın elektrokimyasal döngüsü	73
Şekil 4.46. Bileşik 41'in Cu(II) kompleksinin elektrokimyasal döngüsü	73
Şekil 4.47. Bileşik 41'in Fe(III) kompleksinin elektrokimyasal döngüsü.....	74
Şekil 4.48. Bileşik 41'in Mn(III) kompleksinin elektrokimyasal döngüsü	74
Şekil 4.49. SOD aktivite ölçümlerinin şematik gösterimi	76
Şekil 4.50. Ligand 39'un Cu ve Mn metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği.....	77



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	15
Çizelge 4.1. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin kristal ve yapı arıtım verileri.	29
Çizelge 4.2. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin bağ uzunlukları [Å] ve bağ açıları [°].	30
Çizelge 4.3. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin hidrojen bağları [Å and °].	32
Çizelge 4.4. Bis-(<i>o</i> -aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı Schiff baz ligandlarının UV ve FL tablosu	70
Çizelge 4.5. Porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs ⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri voltamogramları	75
Çizelge 4.6. Metal komplekslerinin SOD aktiviteleri için katalitik hız ve IC ₅₀ değerleri...	78

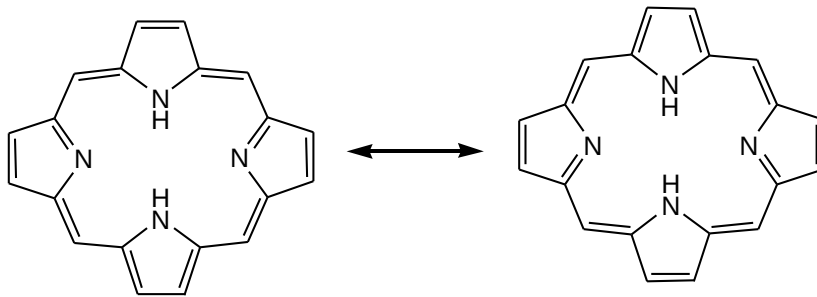
1. GİRİŞ

1.1. Doğal Ürünler

Doğada bulunabilen veya canlı organizmalar tarafından üretilen bileşik ya da maddelere doğal ürün adı verilir. Kimyasal sentezler yardımıyla da elde edilen doğal ürünler sentetik organik kimyanın gelişimine önemli katkıları olmuştur [1]. Doğal ürünlerin çoğu farmakolojik veya biyolojik aktiviteye sahip olduklarından bazen hastalıkların tedavisinde terapötik fayda sağlayabilirler. Bu nedenle, doğal ürünler aktif bileşenleri sayesinde sadece geleneksel ilaçlar olarak kullanılmazlar, aynı zamanda kimyasal sentez ile elde edilebilen ve sentetik analogları geliştirilmiş olan doğal ürünler birçok modern ilaçların başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır [2,3].

1.2. Doğal ve Sentetik Porfirinler

Hem doğada hem de sentetik sistemlerde yaygın olarak bulunan son derece önemli bir bileşik olan porfirinler dört tane pirol halkasının metilen köprüleriyle birleşerek oluşturdukları makrosiklik aromatik heterosiklik yapılardır [4]. Bütün çeşitleri renkli ve (çoğunlukla mor renkli) katı bileşiklerdir. Düzlem yapıdaki bu makrosiklik yapılara dikkatlice bakıldığında moleküldeki konjugasyon ve atomların sp^2 hibritleşme yaptığı görülmektedir. Tüm aromatik bileşiklerde yazabildiğimiz rezonans yapısını bu moleküller için de yazabiliriz (Şekil 1.1).

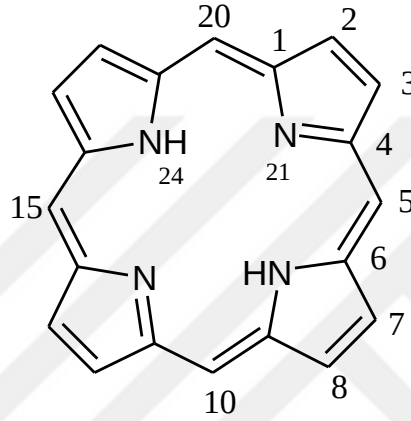


Şekil 1.1. Porfirinin konjuge elektron yapısı

Porfirin atomları aromatik karakterden dolayı aynı düzlemde bulunur ve moleküldeki azot atomları ise molekülün merkezinde bulunurlar [5].

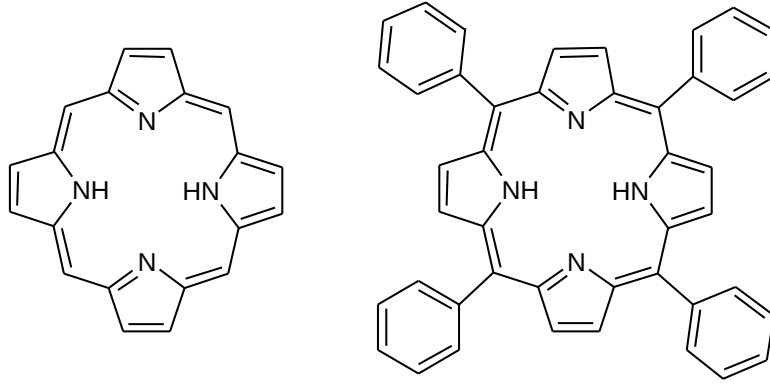
Doğal porfirinler porfirin çekirdeğindeki hidrojen atomlarının yerine farklı süstitüentlerin bağı olduğı yapılarıdır. Bu doğal porfirin türevlerine bitkilerde, gelişmiş organizmalarda, maya ve bakterilerde bulunurlar [6].

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



Şekil 1.2. Porfirinin yapısı ve IUPAC numaralandırma sistemi

Canlı organizmaların yapılarında çok önemli rol oynayan porfirinler doğal olarak oluşan makrosiklik bileşiklerdir [7]. Porfirin **(1)** ve tetrafenilporfirin **(2)** porfirinler arasında en fazla incelenen bileşiklerdir (Şekil 1.3). Porfirin ve türevlerinin doğrudan kullanılabilmelerinin yanı sıra halka içerisindeki –NH grupları metallerle dianyon oluşturarak metaloporfirinleri oluştururlar [8].

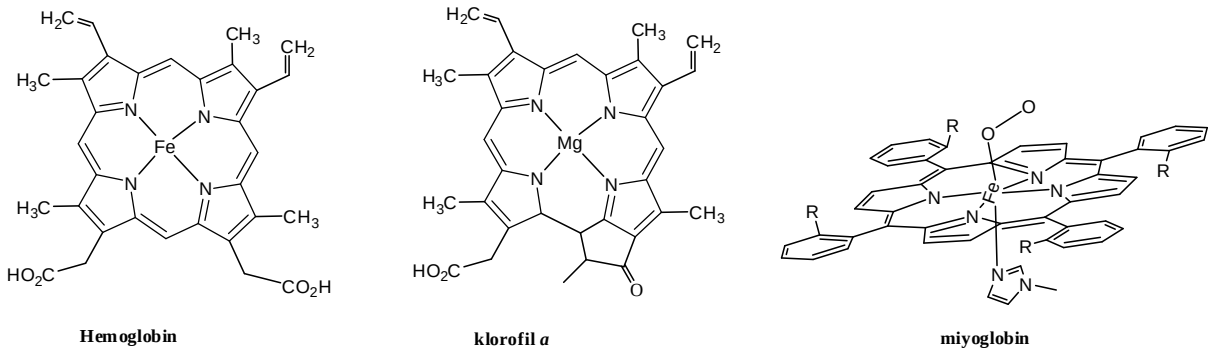


Porfin (1)

***meso*-tetrafenilporfirin (2)
TPP**

Şekil 1.3. Porfirin (1) , *meso*-tetrafenilporfirin (2)

Protoporfirinlerin demir metal iyonu içeren sistemleri arasında kana kırmızı rengini veren hemoglobin, kasın kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokrom, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidazlar sayılabilir. İlk kez 1966 yılında sekiz farklı türü olduğu belirlenen klorofil ise metal iyonu olarak Mg^{+2} iyonu içerir ve yeşil renkli olan bir porfirindir (Şekil 1.4). Hemoglobin ve miyoglobin porfirin molekülleri oksijen bağlayıcı proteinlerdir. Oksijen bağlama özelliğine sahip bu proteinler sadece kaslara kırmızı rengi vermekle kalmaz özellikle deniz memelilerine su altında uzun süre kalabilme özelliği kazandırır. Miyoglobinler bir anlamda omurgalı ve omurgasız canlıların kas hücrelerinde oluşan solunum pigmentleridir. Oksitlenme-redüklenme reaksiyonlarında elektron taşıyıcı bileşikler olan sitokromlar ve katalazlar demir içeren porfirinli enzimlerdir [7-11].



Hemoglobin

klorofil a

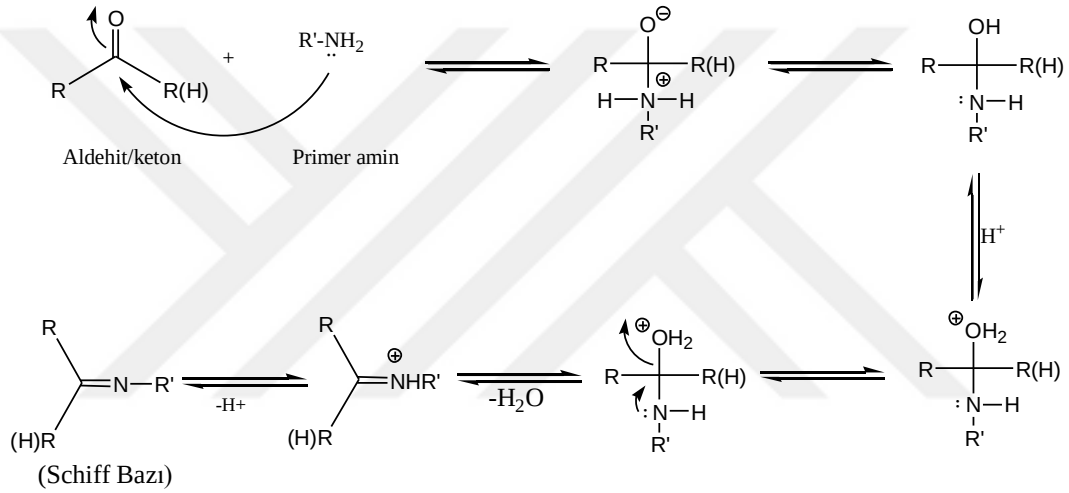
miyoglobin

Şekil 1.4. Doğal olarak oluşan bazı porfirin türevleri

Porfirin temelli bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri metal kompleksleri yapılarak veya farklı sübstitüe gruplar kullanılarak istenilen özellikte malzemeler oluşturulabilir.

1.3. Schiff Bazları

Bir aldehit ya da ketonun primer aminlerle vermiş olduğu kondenzasyon ürünü olan iminlerin (Schiff bazları) ilk sentezlenmelerinin üzerinden yaklaşık bir asırlık zaman geçmesine rağmen, Schiff bazları ve onların metal tuzları üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün daha da yoğunluk kazanarak devam etmektedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Schiff bazı oluşum mekanizması

Bu durum Schiff bazlarının hem endüstriyel alanda hem de biyolojik alanda kullanılabilmesinden kaynaklanır. Bu bileşikler antifungal, antibakteriyel, antikanser ve böcek öldürücü olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır [12-13]. Schiff bazları biyolojik olarak önemli model bileşikler olarak kabul edilir ve onların metal kompleksleri birçok biomimetik katalitik tepkimede kullanılmaktadır. Sayılan tüm bu avantajlar; Schiff bazlarını biyoinorganik kimyada, katalizde, kapsüllemede, taşıma ve ayırma işlemlerinde ve magnetokimyada [14] ilginç kompleksler sentezlemede önemli yapmaktadır. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [15]. Genelde renkli maddeler olmaları nedeniyle

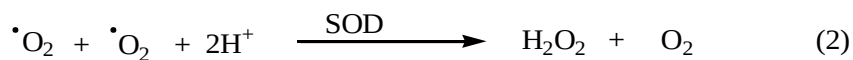
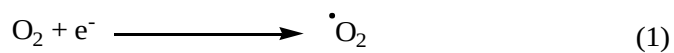
(fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi) boya endüstrisinin yanı sıra parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [16]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları birçok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, N-arilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β -laktamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür [17].

1.4. Süperoksit Dismutaz (SOD) Aktivitesi

Reaktif oksijen metabolitleri yetmişli yıllardan itibaren yoğun ilgi çekmeye başlamıştır. İlginin başlangıcı 1968’lerde süperoksit dismutaz adı verilen, kısaca «SOD» olarak gösterilen ve süperoksit radikalının ortamdan temizlenmesini sağlayan bir enzimin tanınmasını izleyen döneme rastlar [18].

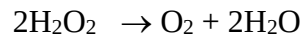
Oksijenli solunum yapan canlılar (aerobik), gerekli olan enerjiyi oksijen molekülünün (O_2) enzimatik yolla su molekülüne indirgeyerek elde ederler. Oksijen molekülü elektron taşıma zincirinde (ETS) ana elektron akseptörüdür ve *sitokrom c* oksidaz enzimi tarafından indirgenir. Fakat bu oksijen kullanan prosesler %100 verimli değildir ve dioksijenin önemli bir miktarı potansiyel olarak zararlı süperoksit ve peroksit türlerine dönüşmektedir. Süperoksit radikali; dioksijenin bir elektron indirgenmesi ile meydana gelen serbest bir radikaldir [19].

Oksijen molekülüne bir fazla elektronun eklenmesi sonucu oluşan bir reaktif oksijen metaboliti yani süperoksit radikalının ($\cdot O_2$) (Reaksiyon 1) ortadan kaldırılması, süperoksit dismutaz enziminin katalize ettiği dismutasyon reaksiyonu ile gerçekleşir. Dismutasyon reaksiyonu sırasında, bir süperoksit radikali oksijene yükseltgenirken bir başka süperoksit radikali ise hidrojen peroksite (H_2O_2) indirgenir (Reaksiyon 2).



Canlı organizmada, in vivo, aerobik koşullarda, sürekli olarak reaktif oksijen metabolitleri, özellikle de süperoksit radikali meydana gelir. İnsan organizmasında reaktif oksijen metabolit kaynaklarının ne denli yaygın olduğu bilinmektedir [20-24].

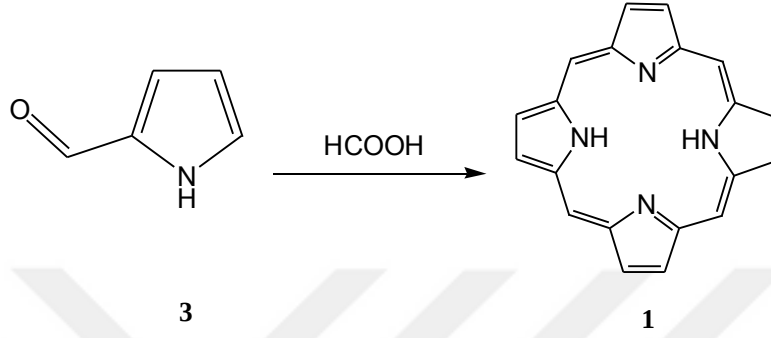
Canlı hücrelerinde kodlanmış olan savunma mekanizması, meydana gelen bu zararlı ve reaktif oksijen türlerine karşı hücre yapısını korumak için hemen süperoksit dismutaz ve katalaz enzimlerini devreye sokar. Katalaz enzimleri dioksijen indirgenmesi sırasında oluşan hidrojen peroksidi su ve oksijene parçalayarak hücreleri oksidatif hasardan korumakla görevlidir [25]. Aşağıda verilen mekanizmaya göre hidrojenperoksit H₂O ve O₂'ye parçalanır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

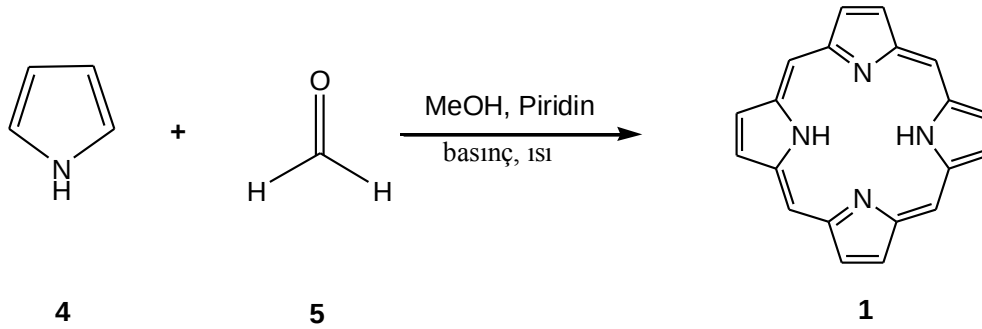
2.1. Porfirin ve Türevlerinin Sentezine Yönelik Çalışmalar

Sentetik olarak ilk porfirin sentezi 1935 yılında Fischer tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Piyol-2-aldehitin formik asitli ortamdaki tepkimesinden porfirin (**1**) elde edilmiştir [26].



Şekil 2.1. Fischer yöntemine göre Porfirin sentezi

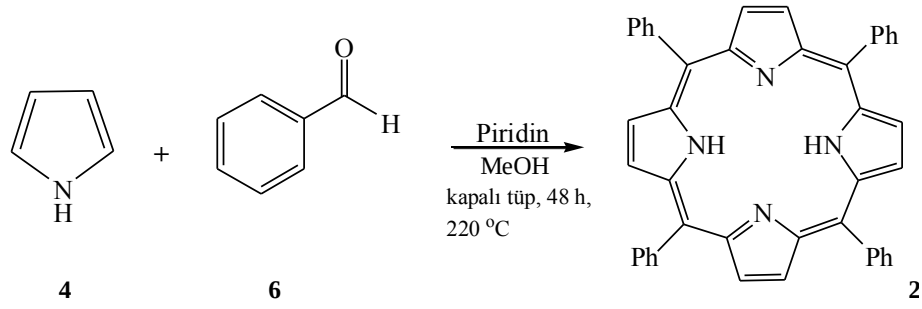
Aynı yıl Rothemund aldehit bileşiğinin asidik ortamdaki bu reaksiyonuna alternatif olarak piyol ve formaldehitin bazik ortamda yüksek sıcaklık ve basınç yardımıyla reaksiyonundan (Şekil 2.2) düşük verimle de olsa yine porfirin (**1**) bileşiğinin sentezlenebildiğini rapor etmiştir [27].



Şekil 2.2. Rothemund yöntemine göre Porfirin sentezi

Zaman içerisinde reaktif ve reaksiyon şartları değiştirilerek porfirin bileşiğinin sentezine yönelik çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir [28-29].

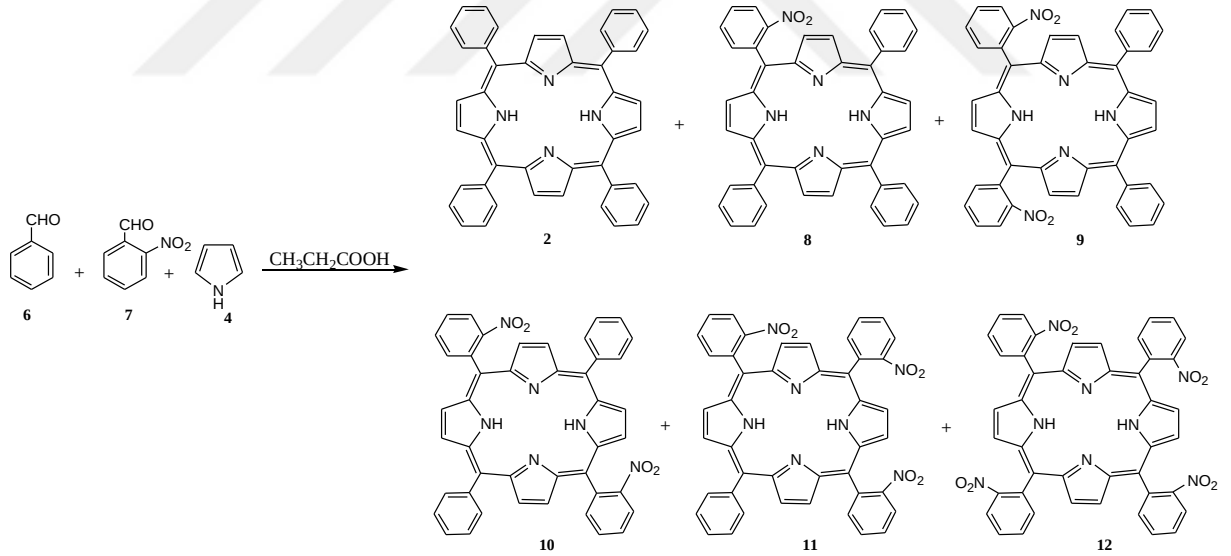
Doğal makrosiklik yapıların en önemli türevlerinden biri olan tetrafenilporfirinin (**2**) sentezine ait ilk çalışma 1941 yılında Rothemund tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3). Bu çalışmada benzaldehit ve piyol kapalı tüp içerisinde kaynatılarak TPP (tetrafenilporfirin) sentezlenmiştir [30].



Şekil 2.3. Tetrafenilporfirin (TPP) sentezi

TPP'nin gerçekleştirilen bu ilk sentezinden sonra bu bileşiğin daha iyi şartlarda ve daha yüksek verimle elde edilme çalışmaları başlamıştır. Adler 1941 yılında yapmış olduğu bir çalışmada %5 civarında elde edilebilen bu bileşiğin sentezi için bazik ortam yerine asidik ortam kullanarak gerçekleştirmiştir.

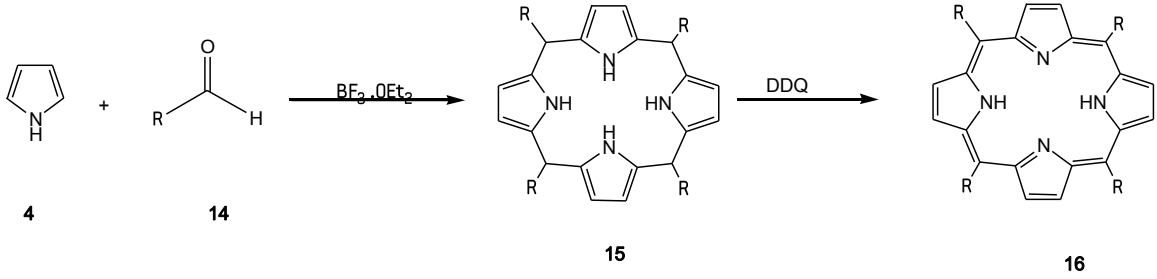
Aldehit olarak iki farklı aldehit kullanılarak asidik ortamda pirol ile tepkimeye sokulursa simetrik olmayan porfirinler sentezlenir. Bunlara *meso* porfirinler adı verilir. Bu tepkimede teorik olarak altı ürün oluşumu söz konusudur (Şekil 2.4). Bu yöntemle sentezlenen porfirinlerin saflaştırma işlemleri zor ve yorucudur.



Şekil 2.4. İki farklı aldehit kullanıldığında oluşabilecek TPP ve türevleri

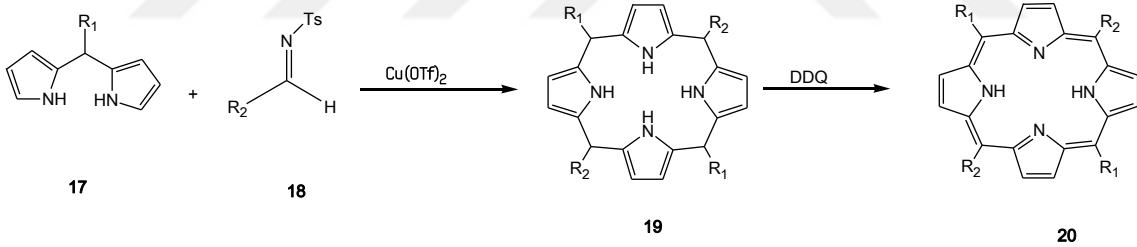
Birbirinin izomeri olan bu bileşikler ön saflaştırma işleminden sonra kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılabilirler. Bu yöntem uygulanarak nitro, amin, karboksi ve piridil gibi süstitüentler içeren porfirin sentezleri gerçekleştirilmiştir [31-34].

TPP sentezi için Lindsey tarafından geliştirilen yöntemde ise BF_3 -dietiletarat kullanılarak ılıman şartlarda istenilen bileşik sentezlenmiştir [35]. Tepkimede önce porpirinojen **15** bileşiği oluşur. Daha sonra, bunun DDQ yardımıyla oksidasyonu gerçekleştirilerek istenilen bileşiğe ulaşılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Lindsey yöntemine göre TPP sentezi

Bu yöntemin diğer yöntemlerden ayrıldığı nokta, A_2B_2 -meso substitüe porfirinlerin sentezi için parçalı sentez yöntemi geliştirilmesine öncülük etmiş olmasıdır. Bu yeni yönteme göre, pirol önce bir aldehit ile etkileştirilerek **17** nolu bileşik yapısı elde edilir (Şekil 2.6). Daha sonra ise N-tosil iminler kullanılarak *meso*-TPP türevleri sentezlenir [36].

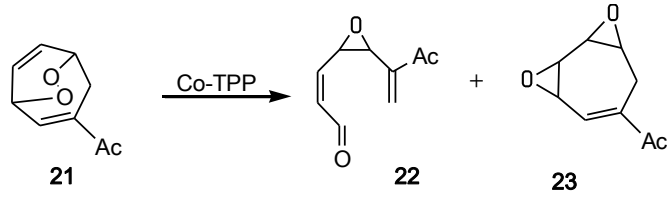


Şekil 2.6. Temelli yöntemine göre TPP sentezi

2.2. MetalloPorphirin ve Türevlerinin Uygulama Çalışmaları

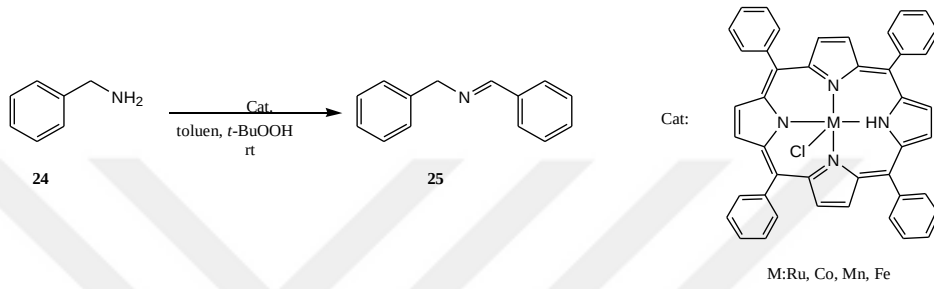
TPP ve türevlerinin sentezlerinin bu denli detaylı araştırılmasının nedenlerinden biri de TPP-metal komplekslerinin katalizör olarak pek çok farklı reaksiyonlarda kullanılıyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Endoperoxide **21** Co-TPP katalizörlüğünde (Şekil 2.7) ilgili epoxide **22** ve bisepoxide **23** ürününe dönüşümü sağlamıştır [37].



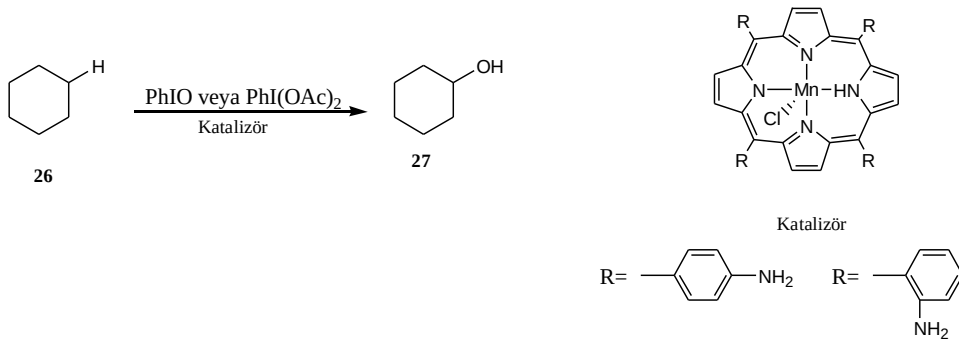
Şekil 2.7. Bis-endoperoksit oluşumu

Yuan ve arkadaşları benzilaminden **24** Schiff bazı elde ederken TPP metal kompleksleri kullanmışlar (Şekil 2.8) ve başarılı sonuçlar aldıklarını belirtmişlerdir [38].



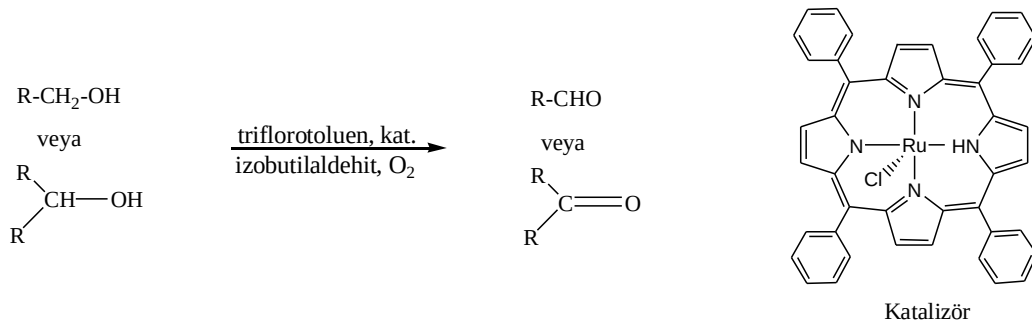
Şekil 2.8. Schiff bazı eldesi

Sentetik organik kimyada C-H bağının aktive edilmesi ılıman şartlarda oldukça güç reaksiyonlardan biri olmasına rağmen metalloporfirinler kullanılarak sikloheksanın sikloheksanole oksidasyonu (Şekil 2.9) Lemos ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [39].



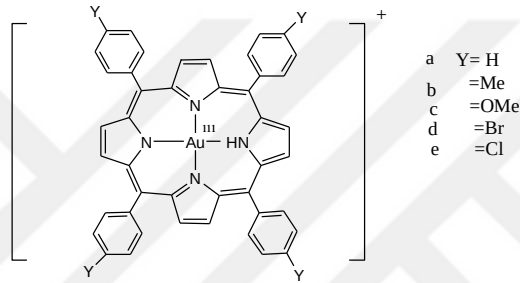
Şekil 2.9. C-H aktivasyonu

Primer veya sekonder alkollerin yükseltgenmesinde metalloporfirinler kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Ru-TPP metal kompleksi kullanılarak (Şekil 2.10) yapılan reaksiyonda çeşitli çözücülerdeki dönüşüm ve verimleri kıyaslanmıştır [40].



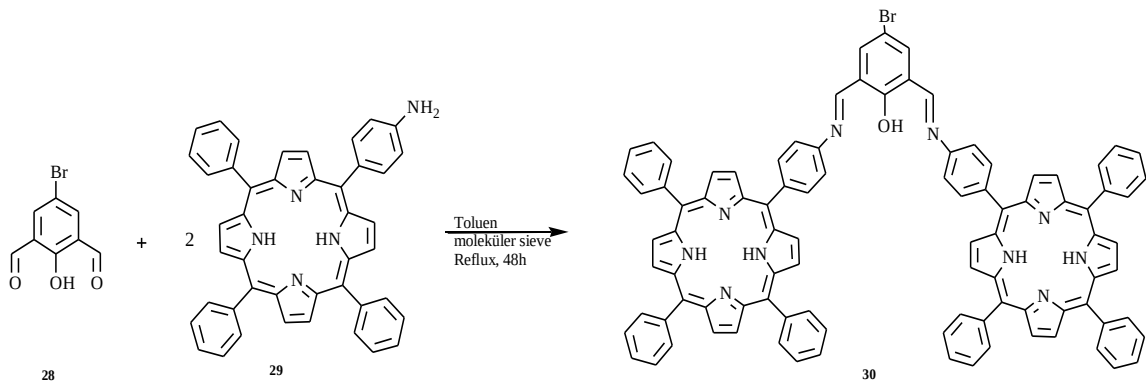
Şekil 2.10. Oksidasyon reaksiyonu

Che ve arkadaşları porfirin-Au(III) kompleksini (Şekil 2.11) kanserli hücrelerin tedavisinde kullanmışlar ve *cis*-platinden daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir [41].



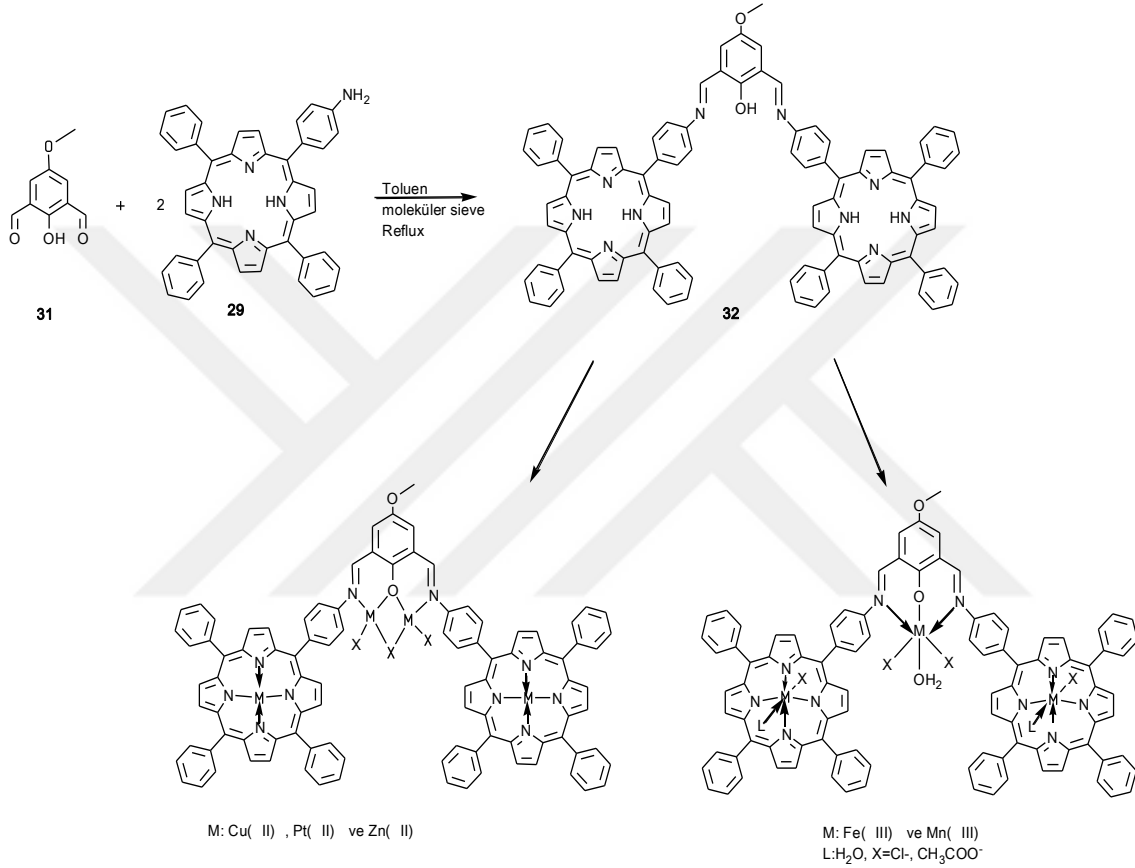
Şekil 2.11. **Au(III)** tetraarilporfirin kompleksi

Tümer ve arkadaşları *p*-amino TPP bileşiği **29**'u sentezleyip, onun dialdehit **28** ile olan ilgili Schiff bazını sentezledikten sonra Fe(III) ve Mn(III) ile metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Metal komplekslerinin çok iyi lüminesans özelliklere sahip olduklarını belirtmişlerdir [42].



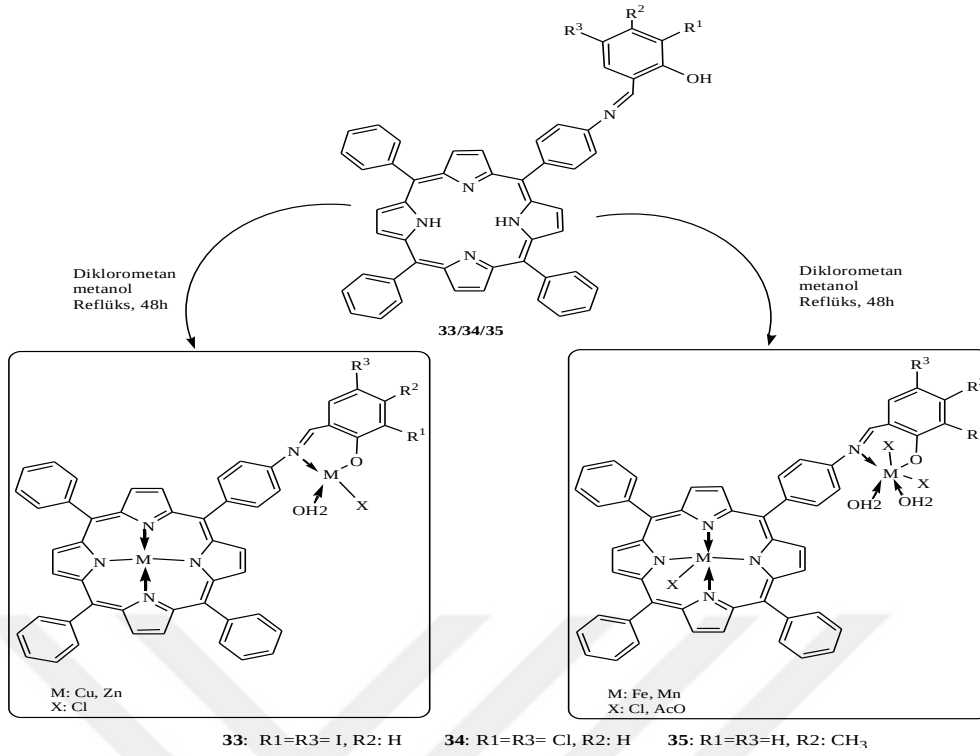
Şekil 2.12. Schiff Bazı **30**'un sentezi

Çay ve arkadaşları yeni simetrik porfirin Schiff bazı **32**'yi sentezlemişler ve yapısını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.13). Bu bileşiğin çok ilginç fotoluminesans özellikler gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, **32** nolu bileşiğin metal kompleksleri sentezlenerek SOD aktiviteleri incelenmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır [43].



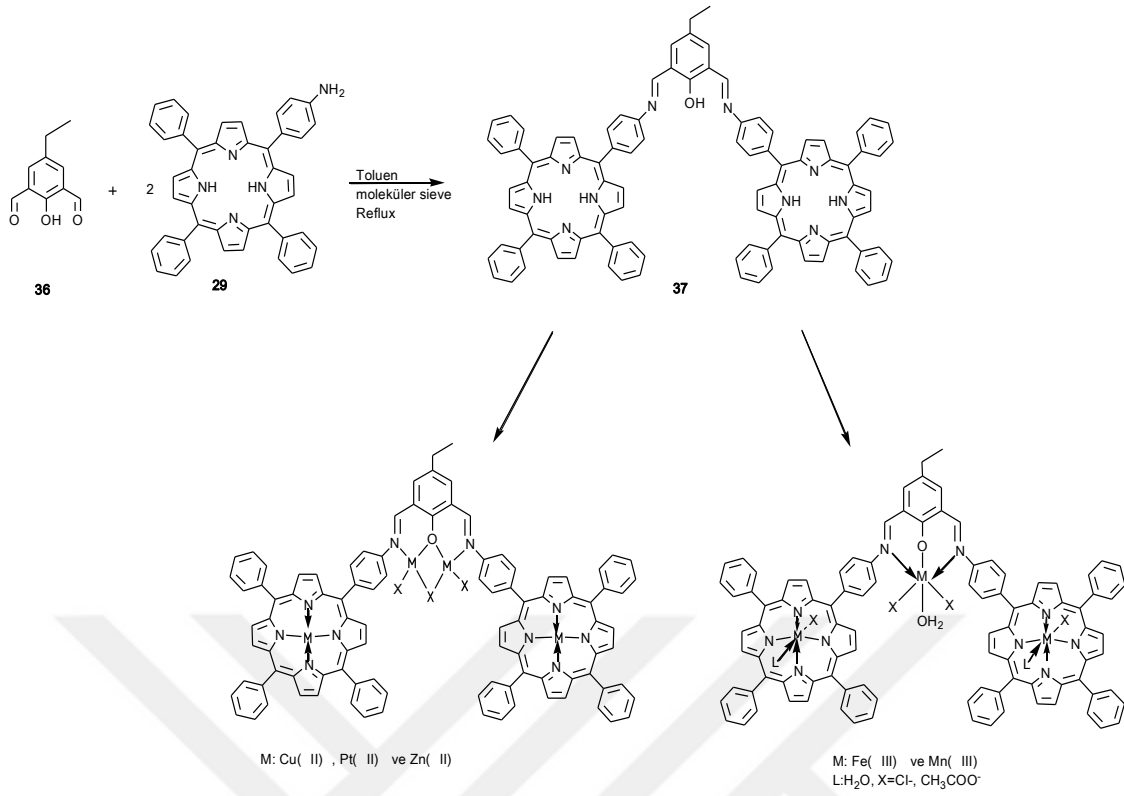
Şekil 2.13. Metal komplekslerinin sentezi

Güngör ve arkadaşları **33**, **34** ve **35** nolu Schiff bazlarını sentezleyerek (Şekil 2.14) yapılarını karakterize etmişler ve ilginç fotofiziksel özellikler gösterdiklerini rapor etmişlerdir. Bu ligandların ayrıca Cu, Fe ve Mn metal komplekslerinin SOD aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada, sentezlenen bu yeni ligandların önemli oranda aktivite gösterdiği belirtilmiştir [44].



Şekil 2.14. 33-35 nolu ligandların metal komplekslerinin sentezi

Purtaş ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yeni simetrik porfirin Schiff bazı türevi **37** sentezlenmiş ve yapısı karakterize edilmiştir.



Şekil 2.15. Ligand **37**'nin ve metal komplekslerinin sentezi

Sentezlenen ligand **37**'nin çeşitli geçiş metalleriyle olan kompleksleri sentezlenerek (Şekil 2.15) fotofiziksel, elektrokimyasal ve termal davranışlarının yanı sıra SOD aktivitesi de araştırılarak önemli sonuçlar elde etmişlerdir [45].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Formaldehit	CH ₂ O	Merck
3, 5 Di iyodo salisilaldehit	C ₇ H ₄ I ₂ O ₂	Aldrich
3, 5 Di kloro salisilaldehit	C ₇ H ₄ Cl ₂ O ₂	Aldrich
Demir (III) klorit heksahidrat	FeCl ₂ .6H ₂ O	Merck
Bakır (II) klorit dihidrat	CuCl ₂ .2H ₂ O	Merck
Tetrahidrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	Merck
Kalay klorür dihidrat	SnCl ₂ .2H ₂ O	Merck
Sodyum klorür	NaCl	Merck
Pirol	C ₄ H ₅ N	Merck
Alüminyum hidroksit	Al(OH) ₃	Merck
Mangan (II) klorür	MnCl ₂	Merck
Potasyum hidroksit	KOH	Merck
Çinko (II) klorür	ZnCl ₂	Tekkim
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Sodyum Sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck
Metanol	CH ₃ OH	Merck
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Aldrich
Dietil Eter	(C ₂ H ₅) ₂ O	Merck
Aseton	C ₃ H ₆ O	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Nitrit asit	HNO ₃	Merck
Kloroform	CH ₃ Cl	Merck
Dimetilsülfoksit	C ₂ H ₆ OS	Merck
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	Aldrich
Dimetilformamit	(CH ₃) ₂ N(O)H	Merck
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	Merck

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, K.S.Ü. ÜSKİM.

UV-Vis Spektrofotometresi: UV-160A UV-Vis. Spektrophotometer Shimadzu (Japon) K.S.Ü. 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.

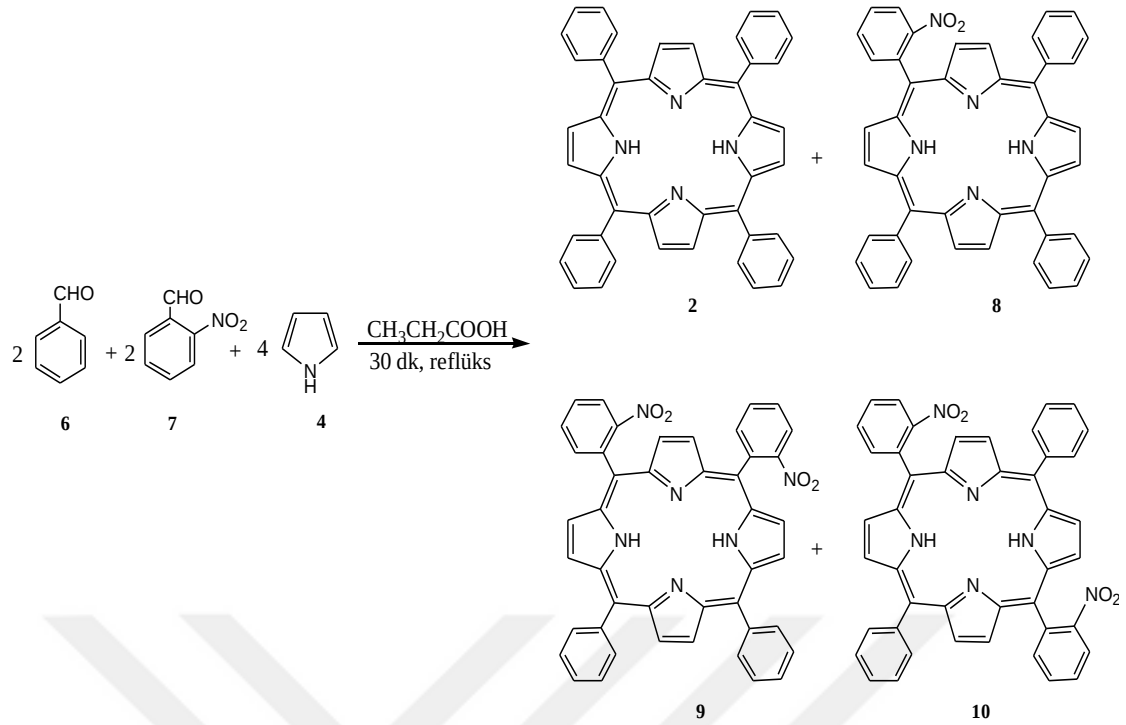
Fotoluminesans: Perkin Elmer, LS55, K.S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, K.Maraş.

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

3.2. Metot

3.2.1. α,α -5,10-Bis-(*o*-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğinin sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine 100 mL propiyonik asit alınarak kaynama noktasına kadar magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Başka bir balonda 4.755 g taze destillenmiş benzaldehit (0.045 mol), 6.77 g 2-nitrobenaldehit (0.045 mol) ve 6.03 g taze destillenmiş pirol (0.09 mol) iyice karıştırıldıktan sonra basınç dengeli damlatma hunisine alınarak yavaş yavaş propiyonik asit üzerine yarım saatte damlatıldı. Damlatma işlemi tamamlanıncaya kadar sıcaklığın 120-125 °C arasında olmasına dikkat edildi. Damlatma bitince aynı sıcaklıkta 10 dakika daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kâğıdı yardımıyla sıcak sıcak süzüldü. Süzüntü berraklaşınca kadar önce sıcak su ile daha sonra ise soğuk metanol ile yıkandı. Ön saflaştırma işlemi yapılan bu ürün karışımı ileri saflaştırma işlemi için vakumlu etüvde 50 °C'de kurutuldu. Katı mor renkli TPP (2) ve TPP türevleri **8**, **9** ve **10** elde edildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. α,α -5,10-Bis-(*o*-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (**9**) bileşiğinin sentez şeması

Çalışmalarımızda kullanacağımız diortonitro-TPP **9** bileşiğinin saflaştırılması için silikajel kolon kullanıldı. Çözücü olarak 1:4 CHCl_3 -hekzan kullanılarak önce TPP (**2**), daha sonra çözücü oranı 2:3 CHCl_3 -hekzan yapılarak polarite arttırıldı mono nitro TPP **8** bileşiği izole edildi. Polarite 1:1 hale getirildi ve eluatlar toplandı. Yapılan TLC sonucuna göre aynı olanlar birleştirilip çözücü evapore edildi. Oluşan ürünler izole edilen verimlerine göre TPP (**2**) 2.75 g (%20), mono-nitro **8** bileşiği 2.80 g (%18), dinitro **9** bileşiği 3.15 g (%21) ve dinitro **10** bileşiği 3.0 g (%19) olarak izole edilmiştir.

3.2.2. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğinin sentezi

500 mL'lik iki boyunlu bir balona 2 g 5,10-(2-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği alınarak (0.39 mmol) üzerine 75 mL %37'lik hidroklorik asit azot atmosferi altında eklendi. Balonun boyunlarından birine geri soğutucu diğerine ise azot gazı takıldı. Daha sonra üzerine 2.1 g kalay klorür dihidrat (1.2 mmol) eklenerek 65 °C'de 4 saat ısıtıldı. Reaksiyon takibi TLC yardımıyla yapıldı. Dönüşüm tamamlandıncaya, oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı bir tuz-buz banyosuna alınarak üzerine seyreltik sodyum hidroksit ilave edilerek pH=8 'e ayarlandı. 2x100 mL kloroform ile ekstrakte edilerek magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen kırmızı-mor renkli katı madde kazınarak adi süzgeç

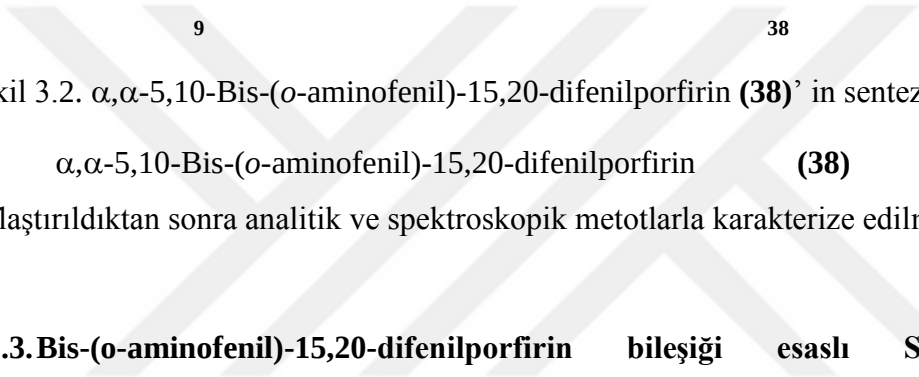
9 38

Şekil 3.2. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)' in sentez

α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)

laştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

3.3. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı S



9 38

Şekil 3.2. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)' in sentez

α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)

laştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

3.3. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı S

9 38

Şekil 3.2. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)' in sentez

α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)

laştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

3.3. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı S

9 38

Şekil 3.2. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)' in sentez

α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)

laştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

3.3. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı S

9 38

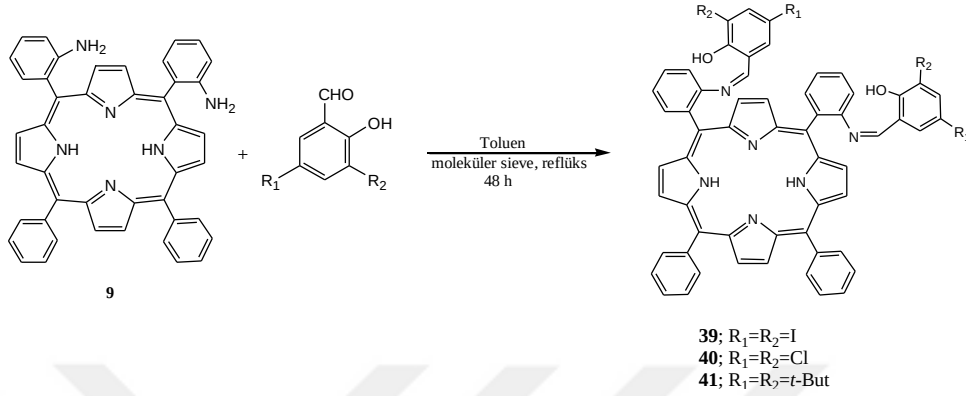
Şekil 3.2. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)' in sentez

α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**)

laştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

3.3. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı S

saflaştırmak için CHCl₃-hekzan (v/v, 1/3) çözücü karışımından ligandlar tekrar kristallendirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Schiff bazlarının sentezi

3.2.4. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu

39: C₅₈H₃₆I₄N₆O₂, verim: 38%, erime noktası: > 200 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: calcd.(%): C, 51.35; H, 2.67; N, 6.20; bulunan, C, 51.43; H, 2.74; N, 6.25. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 12.38 (s, 2H, OH), 9.54 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.73-7.01 (m, 28H, β -pirol, fenil ve salisiliden), -2.78 (s, 2H, pirol internal NH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 160.71, 159.05, 152.75, 148.64, 148.56, 142.14, 140.10, 140.06, 136.30, 136.26, 134.97, 134.57, 134.52, 130.89, 129.85, 127.73, 127.71, 126.74, 125.84, 120.26, 118.48, 115.72, 100.01, 86.53. FTIR (KBr, ν , cm⁻¹): 3313 (OH), 3090 (NH), 1607 (CH=N), 1586 (C-C)_{aril}, 1469 (CH=N)_{pirol}, 1347 (C-O).

MALDI-TOF-MS, (m/z): hesaplanan:1356.56; bulunan: 1356.92 [C₅₈H₃₆I₄N₆O₂]⁺, hesaplanan: 1230.66, bulunan: 1230.49 [C₅₈H₃₆I₄N₆O₂ - I]⁺.

3.2.5. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (40) bileşiminin sentez ve karakterizasyonu

40: $C_{58}H_{36}Cl_4N_6O_2$, verim: 40%, erime noktası: > 200 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: calcd.(%): C, 70.31; H, 3.66; N, 8.48; bulunan, C, 70.36; H, 3.72; N, 8.55. ^1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 12.07 (s, 2H, OH), 9.31 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.71-6.61 (m, 28H, β -pirol, fenil ve salisiliden), -2.78 (s, 2H, pirol internal NH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 161.12, 154.88, 149.13, 142.13, 136.53, 136.22, 134.82, 134.60, 134.58, 132.20, 129.88, 129.38, 127.79, 127.77, 127.74, 126.75, 126.73, 126.01, 122.64, 122.09, 120.78, 119.84, 118.28, 115.70. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3400 (OH), 3075 (NH), 1614 (CH=N), 1575 (C-C)_{aril}, 1444 (CH=N)_{pirol}, 1350 (C-O).

MALDI-TOF-MS, (m/z): hesaplanan: 990.75; bulunan: 989.48 [$C_{58}H_{36}Cl_4N_6O_2 - H$]⁺.

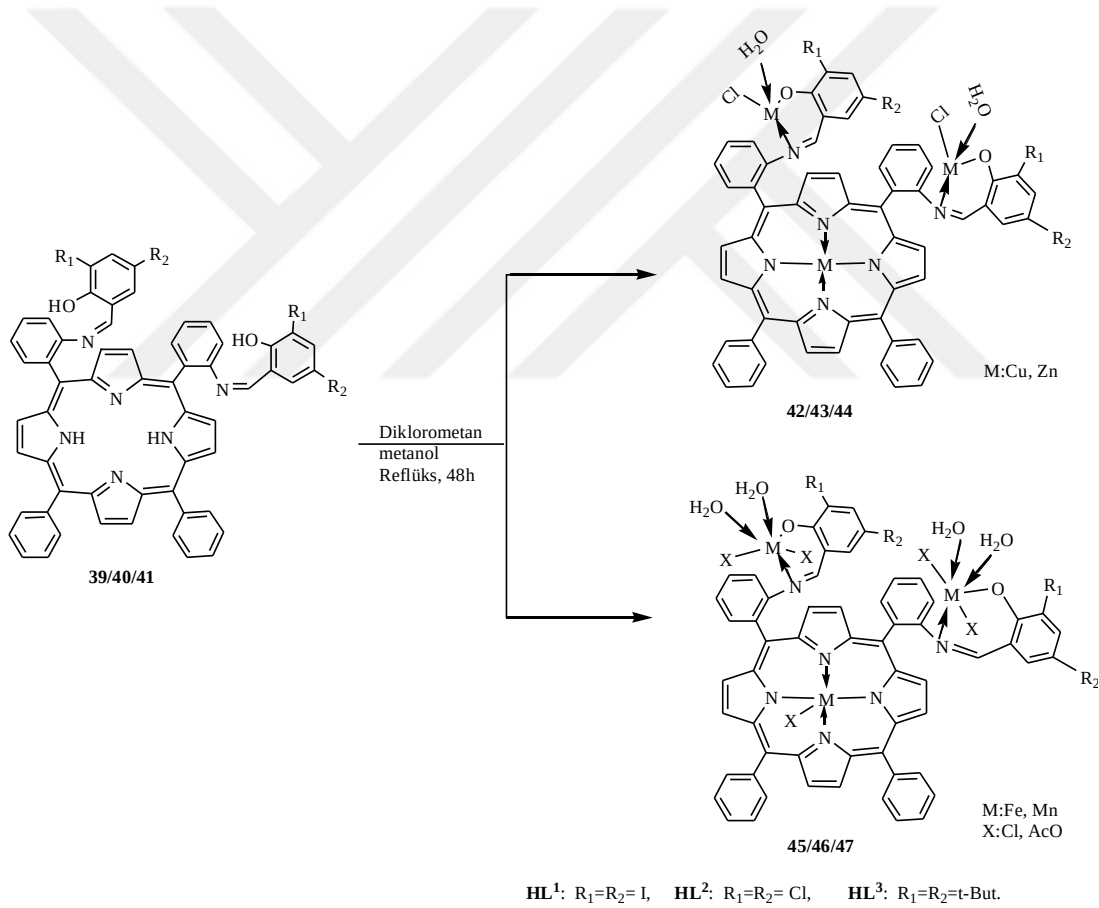
3.2.6. Bis-(3,5-di-*tert*-butilsalisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (41) bileşiminin sentez ve karakterizasyonu

41: $C_{77}H_{72}N_6O_2$, verim: 35%, erime noktası: > 200 °C. Renk: mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: calcd.(%): C, 82.49; H, 6.74; N, 7.80; bulunan, C, 82.55; H, 6.79; N, 7.87. ^1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 11.66 (s, 2H, OH), 9.79 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.76-6.68 (m, 28H, β -pirol, fenil ve salisiliden), 1.36 (s, 9H, *tert*-butil), 1.25 (s, 9H, *tert*-butil) -2.73 (s, 2H, pirol internal NH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 163.61, 157.41, 142.42, 139.60, 136.13, 135.70, 134.82, 134.75, 134.59, 131.92, 131.22, 129.64, 129.54, 127.87, 127.52, 127.50, 127.47, 127.39, 127.30, 127.55, 126.23, 124.81, 120.12, 118.32, 117.67, 116.38, 34.29, 33.80, 31.19, 28.59. FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3316 (OH), 3085 (NH), 2952 (C-H)_{alfa}, 1615 (CH=N), 1585 (C-C)_{aril}, 1465 (CH=N)_{pirol}, 1391 (C-O).

MALDI-TOF-MS, (m/z): hesaplanan: 1077.40; bulunan: 1076.19 [$C_{77}H_{72}N_6O_2 - H$]⁺; hesaplanan: 1309.65; bulunan: 1309.66 [$C_{77}H_{72}N_6O_2 + DHB + 2K$]⁺.

3.2.7. Geçiş metal komplekslerinin sentezi

Komplekslerin sentezi bilinen literatür metoduna göre yapılmıştır. Metal komplekslerin sentezi sırasında ligandlar ve metal tuzlarından stokiometrik oranlarda kullanılmıştır. Porfirin Schiff baz ligandları (0.5 mmol) 20 mL diklorometan içerisinde çözüldü ve ligand içeren çözelti içerisinde metal tuzları [1.5 mmol, ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mn}(\text{AcO})_3$ eklenerek karışım bir gün boyunca reflüks edildi. Reaksiyonun ilerleyişi her on dakikada UV-vis spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Ayrıca tepkime TLC ile de kontrol edilerek komplekslerin saflıkları incelenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Sübstitüe salen esaslı porfirin türevlerinin sentez tepkimeleri

[HL¹-Cu(II)] [$\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_3\text{I}_4\text{N}_6\text{O}_4$], verim: 46%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 42.25 (42.22); H, 2.16 (2.20); N, 5.05 (5.09). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1608 (CH=N), 1560 (C-C)_{aril}, 1447 (CH=N)_{pirol}, 1372 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1650.10,

bulunan: 1652.73 $[M + 2H]^+$; hesaplanan: 1788.37, bulunan: 1788.52 $[M + 3K + Na - 2H]^+$; hesaplanan: 1417.69, bulunan: 1417.88 $[M - C_3H_3ClIO_2]^+$.

[HL¹-Mn(III)] $[C_{68}H_{55}I_4Mn_3N_6O_{16}]$, verim: 42%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 43.30 (43.34); H, 2.99 (2.94); N, 4.52 (4.46). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1714 (C=O), 1609 (CH=N), 1585 (C-C)_{aril}, 1435 (CH=N)_{pirol}, 1380 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1884.62, bulunan: 1967.56 $[M + 2K + Na - 2H]^+$; hesaplanan: 1418.41, bulunan: 1418.21 $[C_{58}H_{34}I_4Mn_2N_5]^+$.

[HL²-Cu(II)] $[C_{58}H_{36}Cl_6Cu_3N_6O_4]$, verim: 41%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 54.19 (54.24); H, 2.88 (2.83); N, 6.60 (6.54). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1610 (CH=N), 1558 (C-C)_{aril}, 1442 (CH=N)_{pirol}, 1347 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1284.30, bulunan: 1179.63 $[M - 3Cl]^+$; hesaplanan: 1110.05, bulunan: 1110.02 $[M - 5Cl]^+$; hesaplanan: 923.88, bulunan: 923.14 $[C_{58}H_{40}Cl_2N_6O_2]^+$.

[HL²-Mn(III)] $[C_{68}H_{55}Cl_4Mn_3N_6O_{16}]$, verim: 45%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 53.81 (53.77); H, 3.69 (3.65); N, 5.47 (5.53). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1740 (C=O), 1611 (CH=N), 1559 (C-C)_{aril}, 1443 (CH=N)_{pirol}, 1361 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1518.82, bulunan: 1310.44 $[M - (Mn(CH_3COO)_2(H_2O)_2)]^+$; hesaplanan: 1043.67, bulunan: 1043.25 $[C_{58}H_{34}Cl_4MnN_6O_2]^+$.

[HL³-Cu(II)] $[C_{74}H_{72}Cl_2Cu_3N_6O_4]$, verim: 45%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 64.89 (64.83); H, 5.34 (5.29); N, 6.09 (6.13). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1608 (CH=N), 1585 (C-C)_{aril}, 1439 (CH=N)_{pirol}, 1344 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1370.94, bulunan: 1369.01 $[M - H]^+$; hesaplanan: 1171.82, bulunan: 1172.02 $[C_{66}H_{56}Cu_3N_6O_3]^+$; hesaplanan: 1136.72, bulunan: 1136.92 $[C_{64}H_{45}Cu_3N_6O_3]^+$.

[HL³-Mn(III)] $[C_{85}H_{93}Mn_3N_6O_{15}]$, verim: 43%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 63.62 (63.67); H, 5.80 (5.85);

N, 5.32 (5.24). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1720 (C=O), 1616 (CH=N), 1570 (C-C)_{arıl}, 1460 (CH=N)_{pirol}, 1390 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1603.49, bulunan: 1706.55 $[\text{M} + 2\text{K} + \text{Na} + 2\text{H}]^+$; hesaplanan: 1379.06, bulunan: 1379.48 $[\text{C}_{69}\text{H}_{61}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_{15}]^+$.

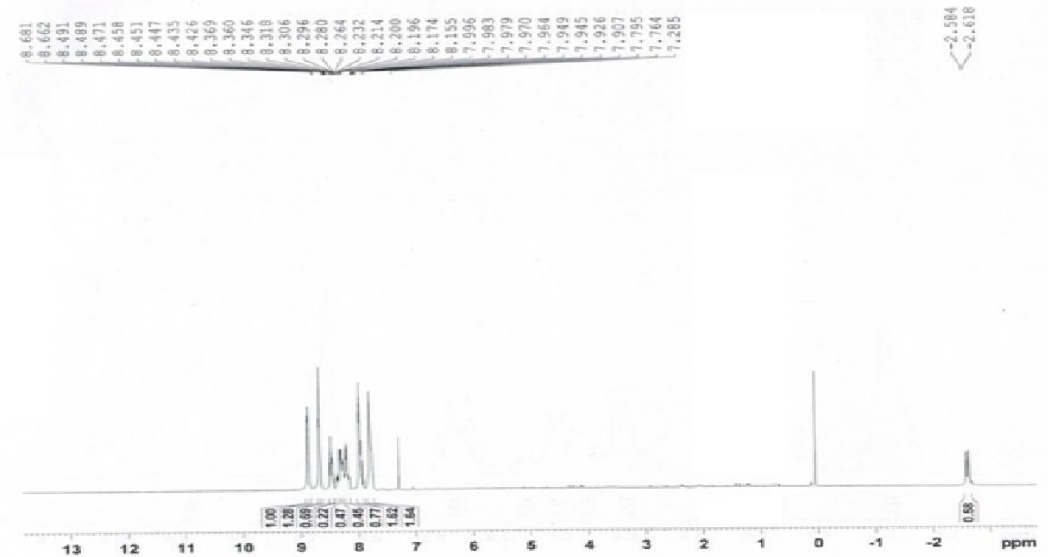
3.2.8. Geçiş metal komplekslerinin süperoksit dismutaz (SOD) aktivite çalışmaları

Çalışmamızda sentezlenen metal komplekslerinin SOD aktiviteleri SOD assay kit-WST enzimi kullanarak spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Bu metoda göre; ksantin oksidaz enzimi aerobik olarak ksantini üreye dönüştürerek O_2^- radikali oluşturmaktadır. 2-(4-İyodofenil)-5-(2,4-disulfofenil)-2*H*-tetrazolyum, monosodyum tuzu (WST-1) reaksiyonunda oluşan süperoksit (O_2^-) 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 formazon molekülünün azalmasına bağlı olarak abzorbanda düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş kompleks molekülünün süperoksit ile reaksiyona girmek için WST-1 molekülü ile yarıştığını göstermektedir. Absorpsiyon değişimindeki oran WST-1’in WST-1 formazona dönüşümünün % inhibisyonu (IC_{50}) olarak hesaplandı. WST-1 enzim sistemi ile yapılan SOD ölçümleri indirekt bir metot olup sarı renkli formazonun metal kompleksi varlığında inhibisyonu komplekslerin SOD aktiviteleri olarak değerlendirilmektedir [46]. Bütün reaktantlar Sigma–Aldrich Chemical Co. Ltd.’den satın alındı ve enzim 1mL’lik çözeltisi halindeydi.

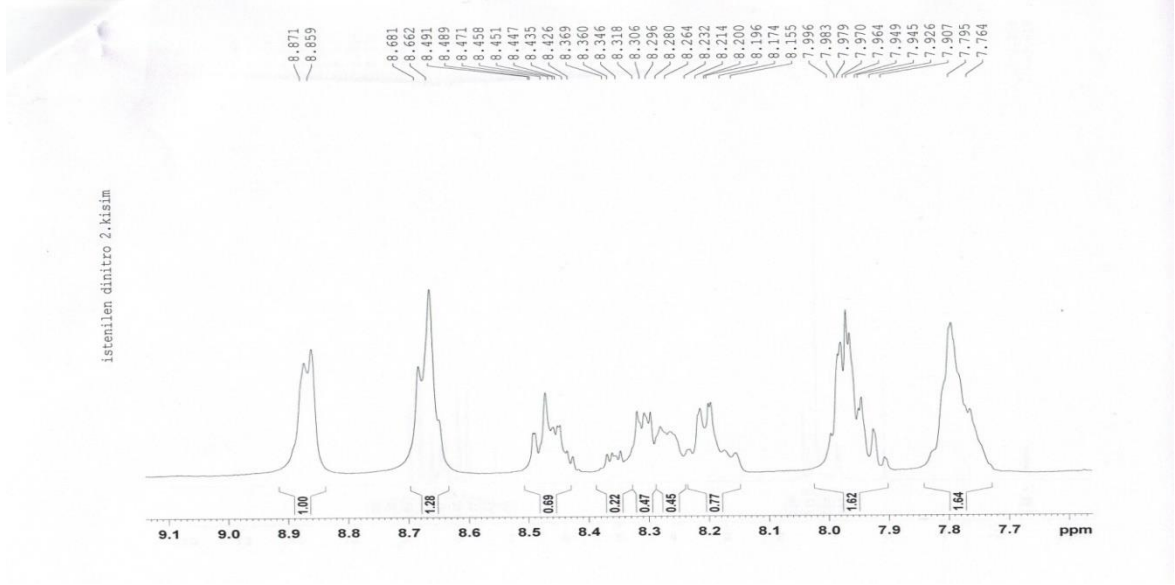
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez, TÜBİTAK (COST aksiyonu CM1003 proje numarası 113Z907) ve KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi (proje numarası 2016/3-14 YLS) tarafından desteklenen bir çalışmadır. Proje kapsamında simetrik yapıda sentetik tetrafenilporfirin Schiff bazı ligandları ve bu ligandların Zn(II), Cu(II), Fe(III) ve Mn(III) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandlar ve geçiş metal kompleksleri analitik ve spektroskopik metotlar ile karakterize edilmişlerdir. Simetrik tetrafenilporfirin Schiff bazı ligandlarının sentezine dinitroporfirin türevi **9**'un senteziyle başlandı. Yapılan reaksiyon sonunda karışım haldeki ürünün saflaştırılabilmesi için kolon kromatografisinden faydalanıldı. Tekrarlanan kolon çalışmaları sonunda arzu edilen dinitro-TPP bileşiği **9** izole edilmiştir. Bu çıkış bileşiği **9**'un karakterizasyonu spektroskopik metotlarla yapılmıştır. Bu **9** nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.1)'de verilmiştir. Dinitro-TPP **9** bileşiğinin Spektrum yapı ile uyum içindedir. Aromatik protonlar $\delta=8.87-7.76$ ppm arasında rezonans olurlarken, pirol halkasındaki iki -NH protonundan biri $\delta= -2.58$ ppm'de diğeri ise $\delta= -2.62$ ppm'de rezonans olmuşlardır.

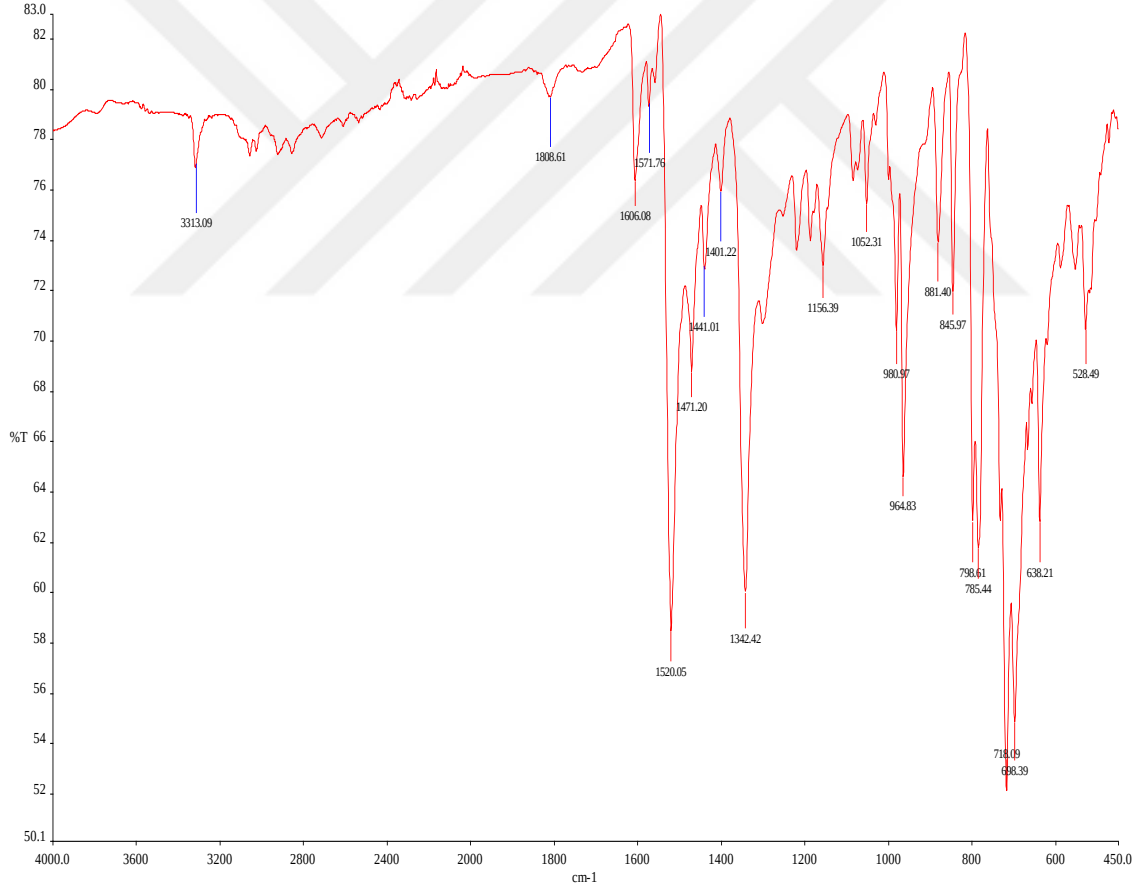
4.1. α,α -5,10-Bis-(o-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (**9**) Bileşiğinin Yapısal Analizi



Şekil 4.1. α,α -5,10-Bis-(o-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (**9**) bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 4.2. Bileşik 9'un ^1H -NMR spektrumunun genişletilmiş hali.



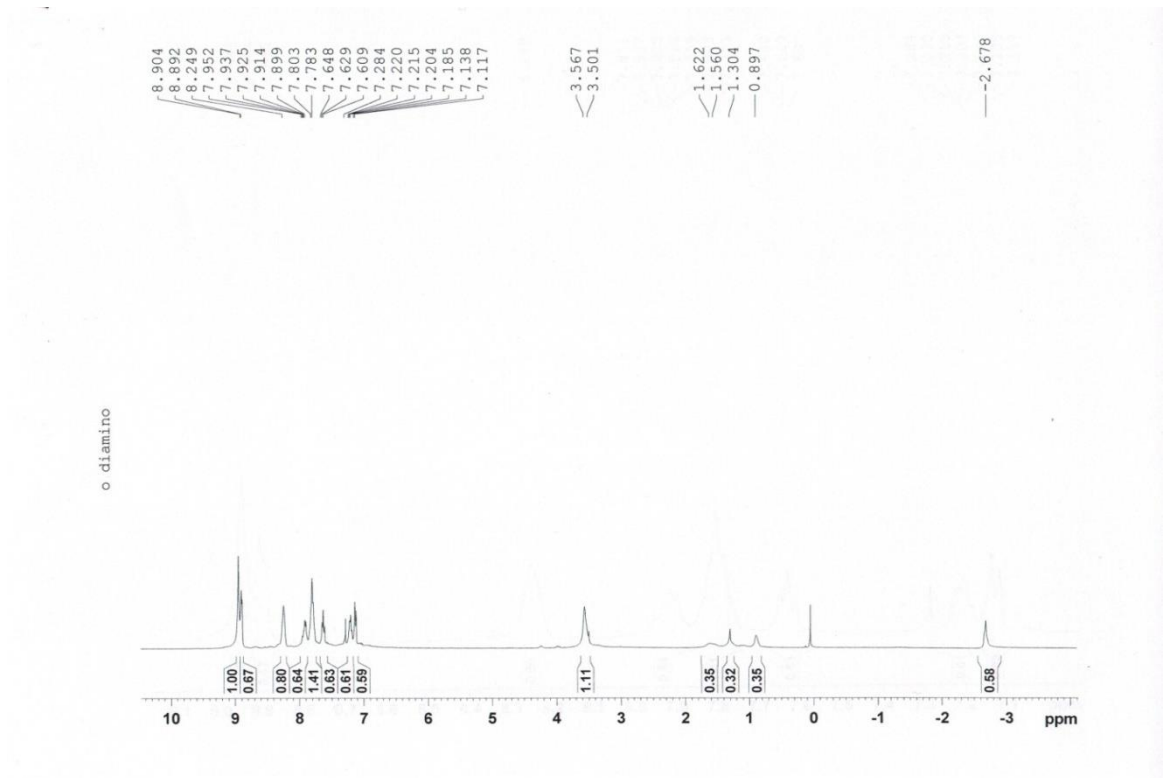
Şekil 4.3. α,α -5,10-Bis-(*o*-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

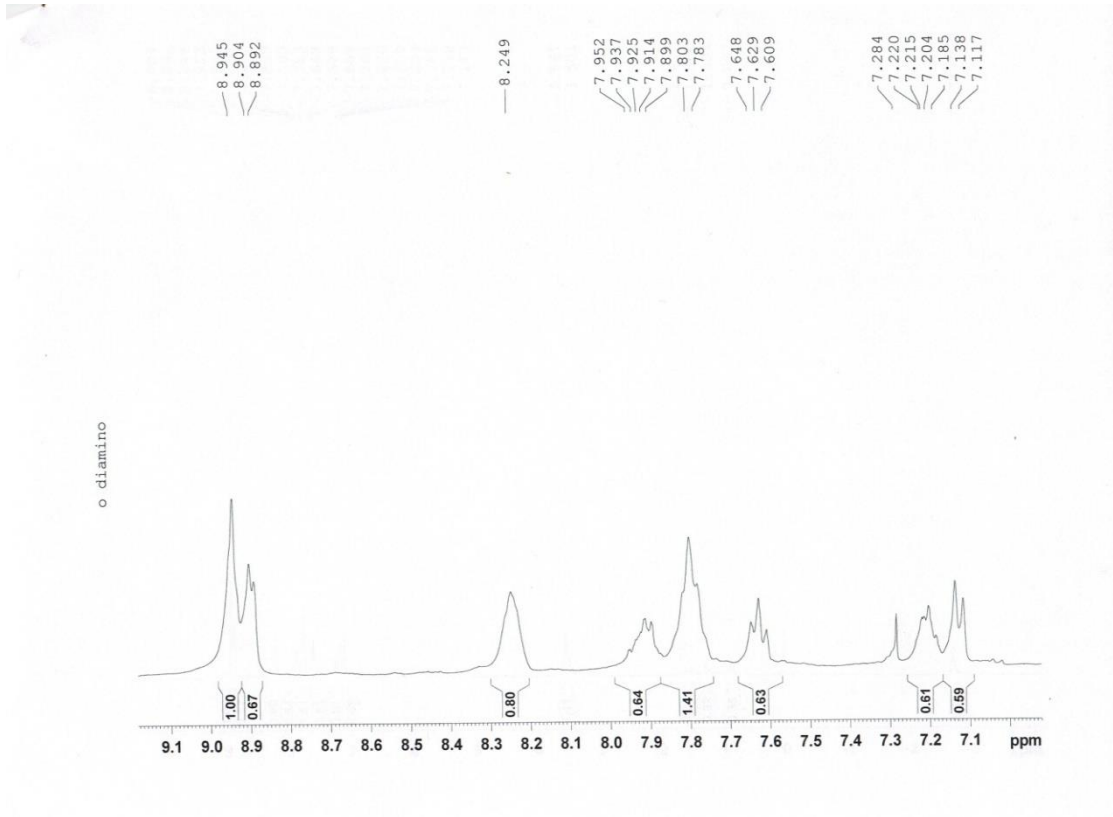
α,α -5,10-Bis-(*o*-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (9) bileşiğinin FT-IR spektrumunda görülen (Şekil 4.3) 3319 cm^{-1} sekonder amin (halka içi) gerilme, 3090 cm^{-1} C-H fenil gerilme titreşimi, 1606 cm^{-1} ve 1571 cm^{-1} de C=C ve C=N, 1520 cm^{-1} de NO_2 ,

1342 cm⁻¹de =C-N piki, 964 cm⁻¹ de C-H β-pirol ve 798 cm⁻¹ de ise pirol halkasına ait pikler görülmektedir. Karakteristik piklere bakıldığında yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

4.2. α,α-5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (38) Bileşiğinin Yapısal Analizi

α,α-5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin sentezlenip saflaştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.4)'de verilmiştir.



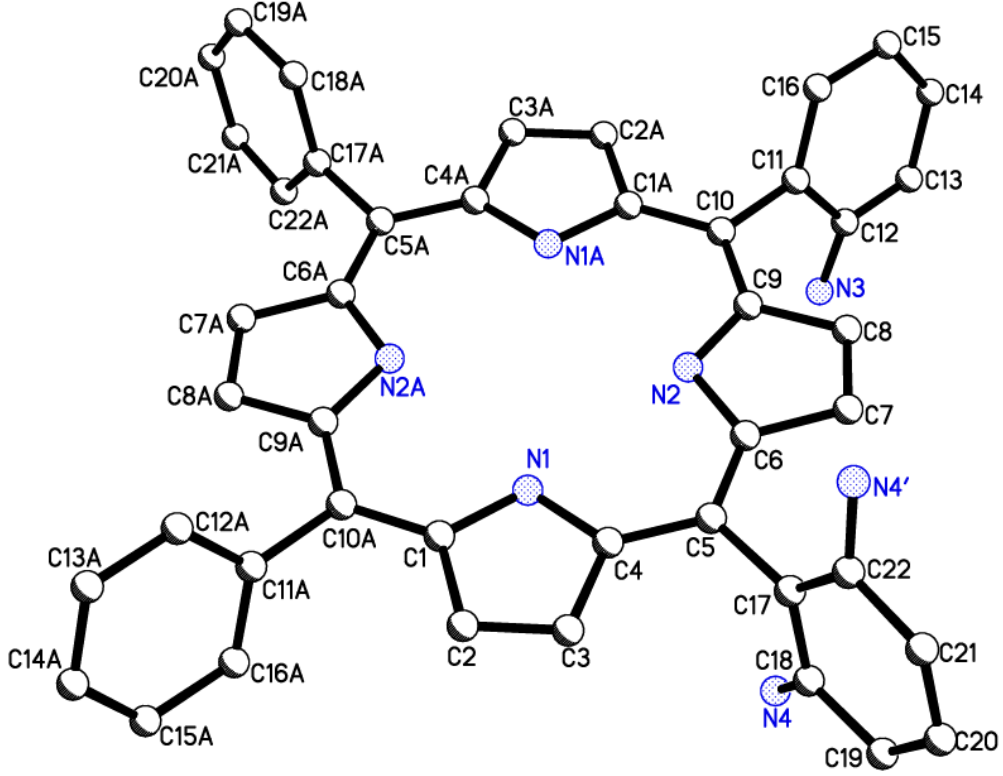


Şekil 4.5. AminoTPP (**38**)' in ^1H -NMR spektrumunun genişletilmiş hali.

Orto diamino-TPP (**38**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.4)'de görülmektedir. Bileşiğe ait aromatik protonlar $\delta=8.90\text{-}7.12$ ppm aralığında sinyaller verirken, $-\text{NH}_2$ gruplarının rezonans sinyalleri $\delta=3.53$ ppm'de görülmektedir. Piyol halkarındaki $-\text{NH}$ protonları beklenildiği gibi yine negatif bölgede $\delta=-2.68$ ppm'de rezonans olmuşlardır.

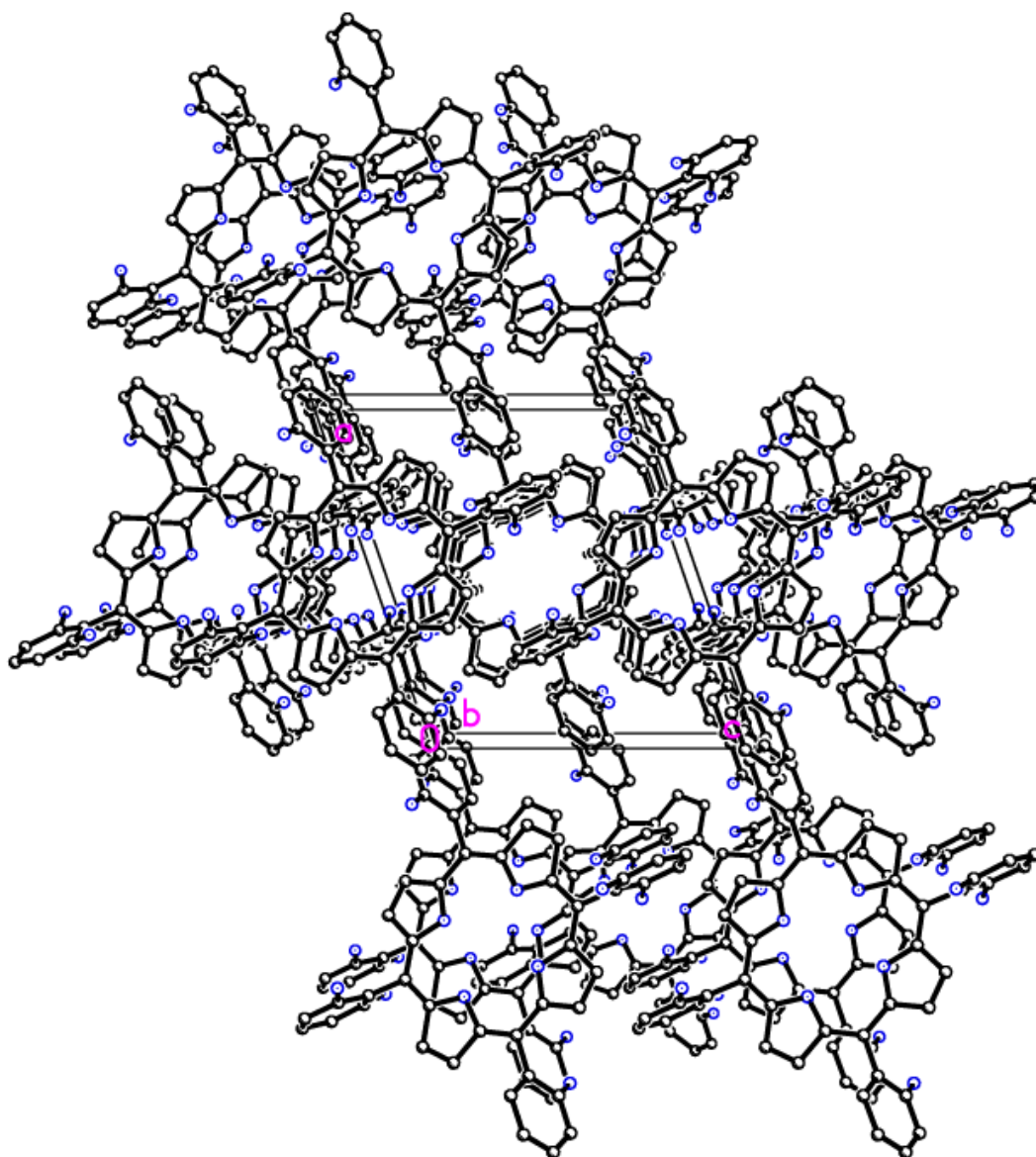
α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğinin saflaştırma aşamasından sonra CH_2Cl_2 çözücü ortamından tek kristalleri elde edilerek yapısı tek kristal X-ray metodu ile aydınlatılmıştır. Bileşiğin moleküler yapısı (Şekil 4.6)'da paketlenmiş görüntüsü ise (Şekil 4.7)'de verilmiştir. Bu bileşiğin X-ray yapısı ilk defa grubumuz tarafından çözülmüştür. Bileşiğin moleküler görüntüsünde, fenil halkasına bağlı amino grubunun biri (N4) çevrilmeye eksenini bozuluyor ve 0.5:0.5 (C18-N4:C22-N') oranında iki pozisyon üzerine yerleşmektedir. Porfirin halkası içerisindeki hidrojen atomu (H2) iki azot atomu arasında düzensiz bir yerleşim göstermektedir. Bu hidrojen atomu keyfi olarak sadece (N2) atomu üzerine yerleşmektedir. Diamino porfirin bileşiği $\text{P2}_{1/c}$ uzay grubuna ve mono klinik birim hücreye sahiptir. Fenil halkaları yaklaşık

60°'lik açıyla molekül düzleminin dışına doğru yerleşmiştir. Molekülde NH···N hidrojen bağı ve CH··· π etkileşimleri vardır.



Şekil 4.6. α,α -5,10-Bis-(o-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğinin X-ray görüntüsü

(N4') azot atomu (N4) atomunun bozunmuş tarafıdır. Hidrojen atomları belirtilmemiştir. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin kristal ve yapı arıtım verileri, bağ açıları ve uzunlukları ile hidrojen bağı etkileşimleri sırasıyla Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.7. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğinin paketlenmiş görüntüsü. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Çizelge 4.1. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin kristal ve yapı arıtım verileri.

Bileşik	A	
Kapalı formül	$C_{44}H_{32}N_8$	
Formül ağırlığı	672.77	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalga boyu	0.71073 Å	
Kristal sistem	Monoklinik	
Uzay grubu	$P2_1/c$	
Birim hücre boyutları	$a = 13.6508(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 11.2861(12)$ Å	$\beta = 109.010(3)^\circ$.
	$c = 11.8841(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Hacim	$1731.1(3)$ Å ³	
Z	2	

Yoğunluk (hesaplanan)	1.291 Mg/m ³
Absorpsiyon katsayısı	0.079 mm ⁻¹
F(000)	704
Kristal boyutu	0.12 x 0.09 x 0.07 mm ³
Veri toplama aralığı (theta)	3.157 to 26.468°.
İndeks aralığı	-16<=h<=17, -14<=k<=14, -14<=l<=14
Toplanan yansıma	21520
Bağımsız sapmalar	3560 [R(int) = 0.1067]
Tamlık (theta) = 25.242°	99.8 %
Absorpsiyon doğrulama	Semi-empirical (ekivalent)
Max. and min. geçiş	0.7454 ve 0.5690
Aritim metodu	Full-matrix least-squares on F2
Data / sınırlama / parametre	3560 / 0 / 234
Goodness-of-fit on F2	1.051
Son R endeksi [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1068, wR2 = 0.2865
R endeksi (tüm data)	R1 = 0.1847, wR2 = 0.3570
Sönme katsayısı	n/a
En büyük diff. pik ve çukur	0.721 and -0.384 e.Å ⁻³

Çizelge 4.2. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin bağ uzunlukları [Å] ve bağ açıları [°].

N(1)-C(4)	C(8)-C(9)
N(1)-C(1)	C(9)-C(10)
C(1)-C(10)#1	C(10)-C(1)#1
C(1)-C(2)	C(10)-C(11)
N(2)-C(9)	C(11)-C(16)
N(2)-C(6)	C(11)-C(12)
C(2)-C(3)	C(12)-C(13)
C(3)-C(4)	C(13)-C(14)
N(3)-C(12)	C(14)-C(15)
C(4)-C(5)	C(15)-C(16)
N(4')-C(22)	C(17)-C(18)
N(4)-C(18)	C(17)-C(22)
C(5)-C(6)	C(18)-C(19)
C(5)-C(17)	C(19)-C(20)

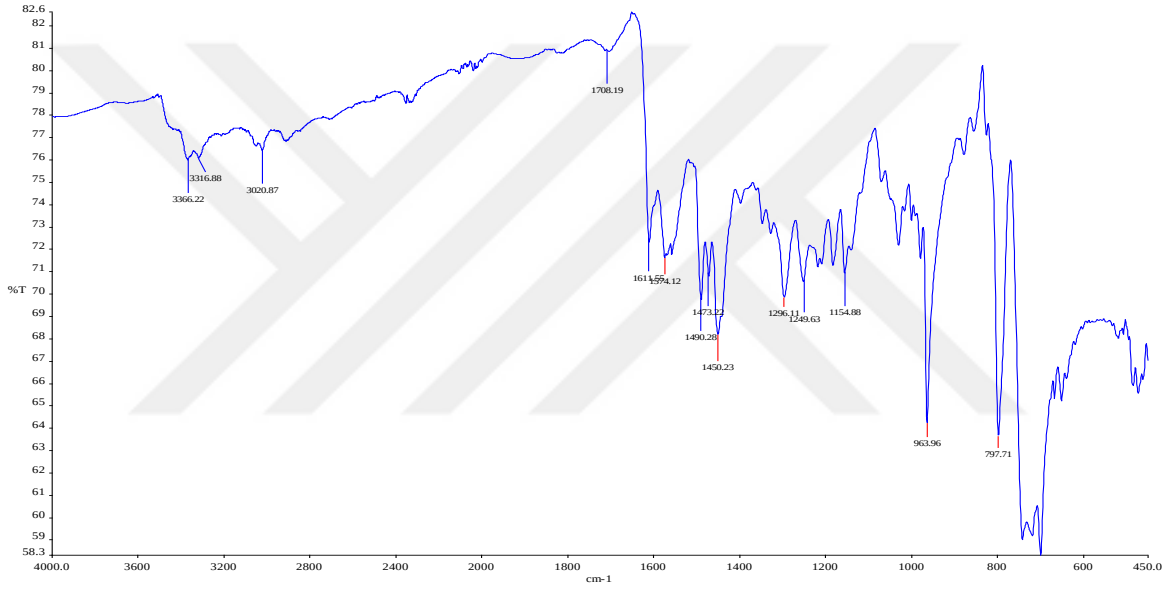
C(6)-C(7)		C(20)-C(21)	
C(7)-C(8)		C(21)-C(22)	
C(4)-N(1)-C(1)	108.0(3)	C(1)#1-C(10)-C(11)	117.6(4)
N(1)-C(1)-C(10)#1	126.1(4)	C(16)-C(11)-C(12)	117.4(5)
N(1)-C(1)-C(2)	109.1(4)	C(16)-C(11)-C(10)	121.3(4)
C(10)#1-C(1)-C(2)	124.8(4)	C(12)-C(11)-C(10)	121.3(4)
C(9)-N(2)-C(6)	107.7(4)	N(3)-C(12)-C(13)	116.8(12)
C(3)-C(2)-C(1)	106.9(4)	N(3)-C(12)-C(11)	119.6(11)
C(2)-C(3)-C(4)	108.1(4)	C(13)-C(12)-C(11)	122.3(6)
N(1)-C(4)-C(5)	126.8(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.2(6)
N(1)-C(4)-C(3)	107.9(4)	C(15)-C(14)-C(13)	121.0(6)
C(5)-C(4)-C(3)	125.2(4)	C(14)-C(15)-C(16)	120.3(6)
C(6)-C(5)-C(4)	125.5(4)	C(11)-C(16)-C(15)	119.7(6)
C(6)-C(5)-C(17)	117.6(4)	C(18)-C(17)-C(22)	117.5(5)
C(4)-C(5)-C(17)	116.8(4)	C(18)-C(17)-C(5)	120.1(5)
N(2)-C(6)-C(5)	126.3(4)	C(22)-C(17)-C(5)	122.4(4)
N(2)-C(6)-C(7)	107.7(4)	N(4)-C(18)-C(17)	120.9(11)
C(5)-C(6)-C(7)	125.9(4)	N(4)-C(18)-C(19)	118.0(11)
C(8)-C(7)-C(6)	107.7(4)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(7)
C(7)-C(8)-C(9)	107.7(4)	C(20)-C(19)-C(18)	120.6(8)
N(2)-C(9)-C(10)	126.6(4)	C(21)-C(20)-C(19)	118.7(6)
N(2)-C(9)-C(8)	109.1(4)	C(20)-C(21)-C(22)	122.1(7)
C(10)-C(9)-C(8)	124.2(4)	N(4')-C(22)-C(21)	114.3(9)
C(9)-C(10)-C(1)#1	124.3(4)	N(4')-C(22)-C(17)	123.9(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,-z+1

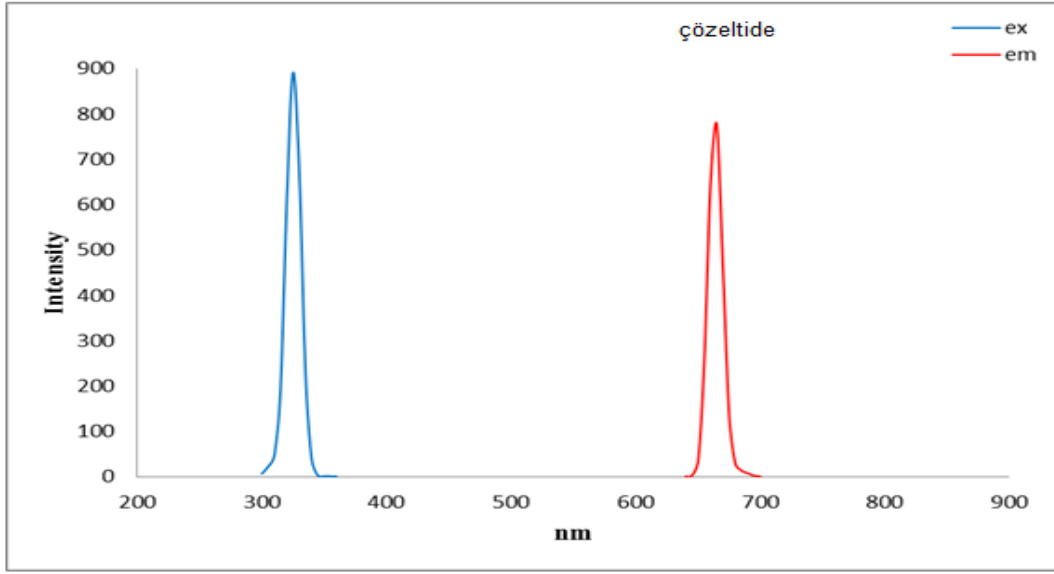
Çizelge 4.3. 5,10-Bis-(2-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğinin hidrojen bağları [$\text{\AA}$ and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N(2)-H(2)...N(1)	0.85	2.41	2.929(5)	120.0
N(2)-H(2)...N(1)#1	0.85	2.37	2.899(5)	120.8
N(3)- H(3B)...N(4')#2	0.86	2.83	3.64(3)	156.6

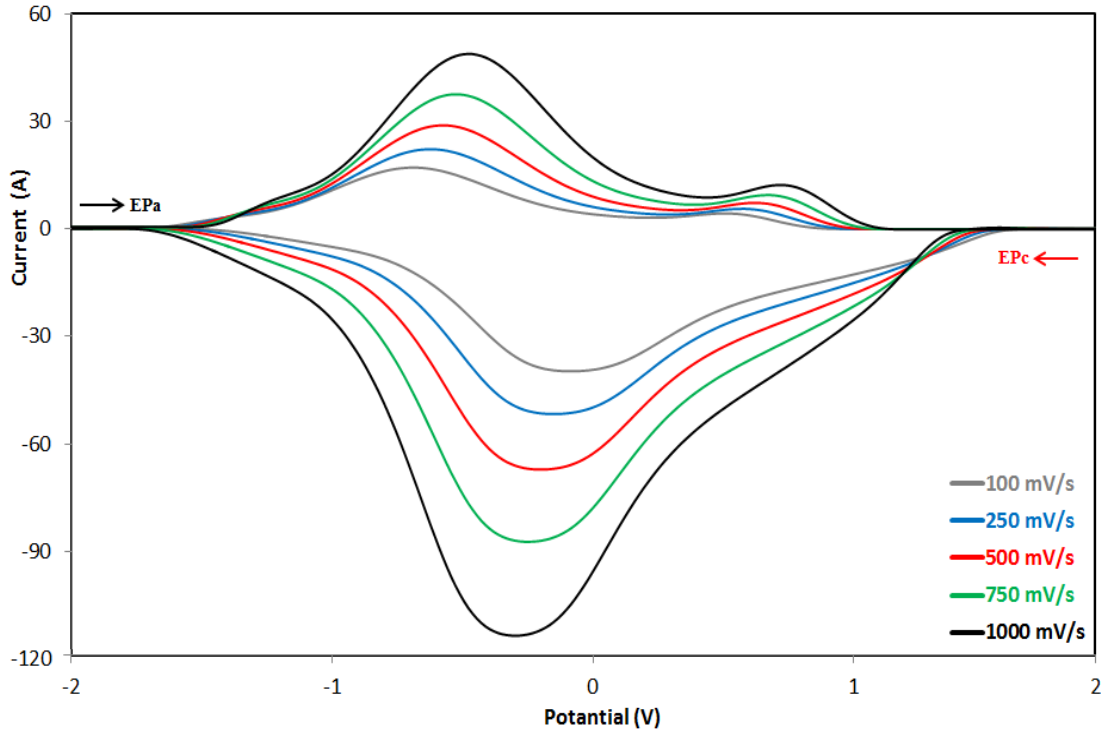
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,-z+1 #2 -x+1,y+1/2,-z+3/2



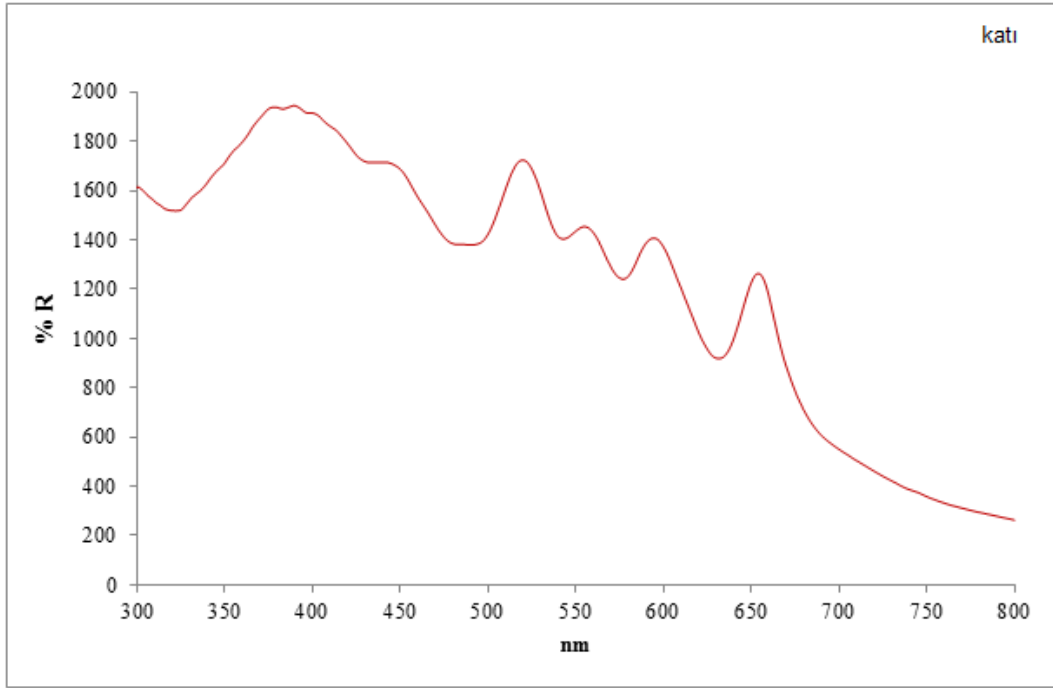
Şekil 4.8. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğine ait FT-IR spektrumu.



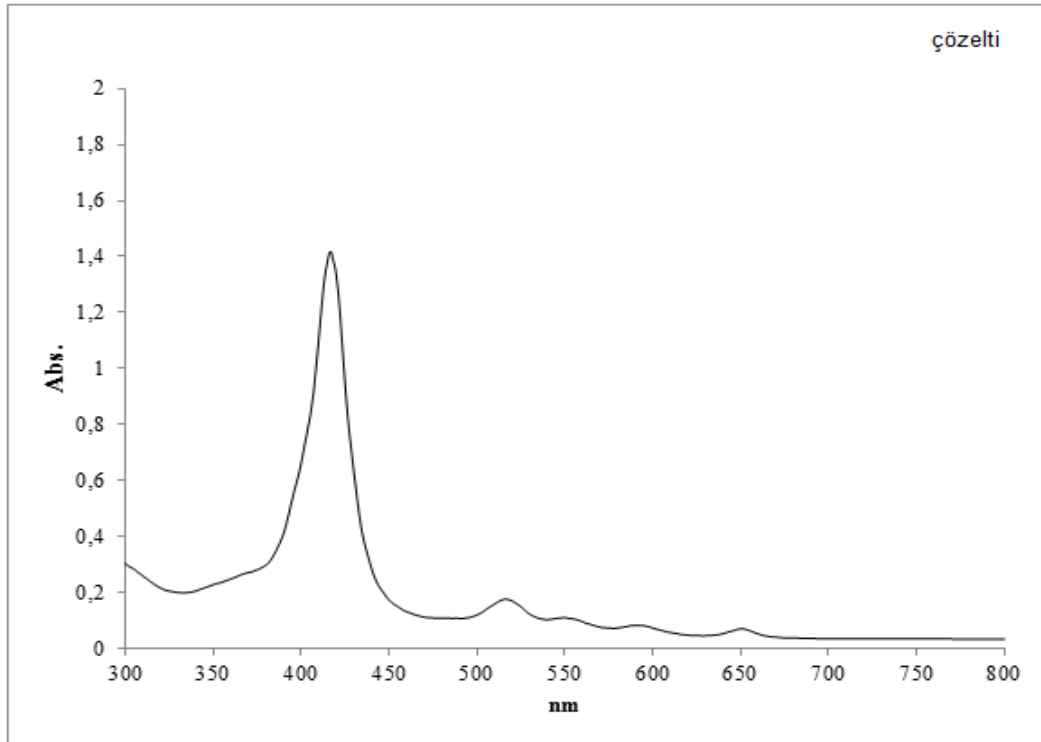
Şekil 4.9. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğine ait fotolüminesans spektrumu.



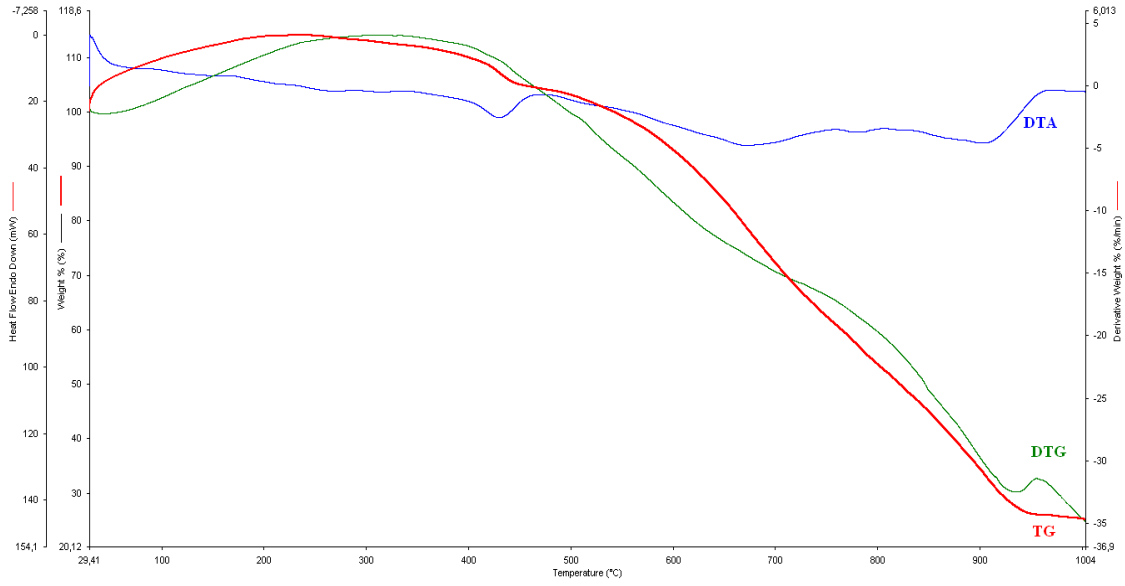
Şekil 4.10. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğine ait voltamogramı



Şekil 4.11. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğine ait katı UV-vis spektrumu



Şekil 4.12. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğine ait çözeltide (DMF) UV-vis spektrumu



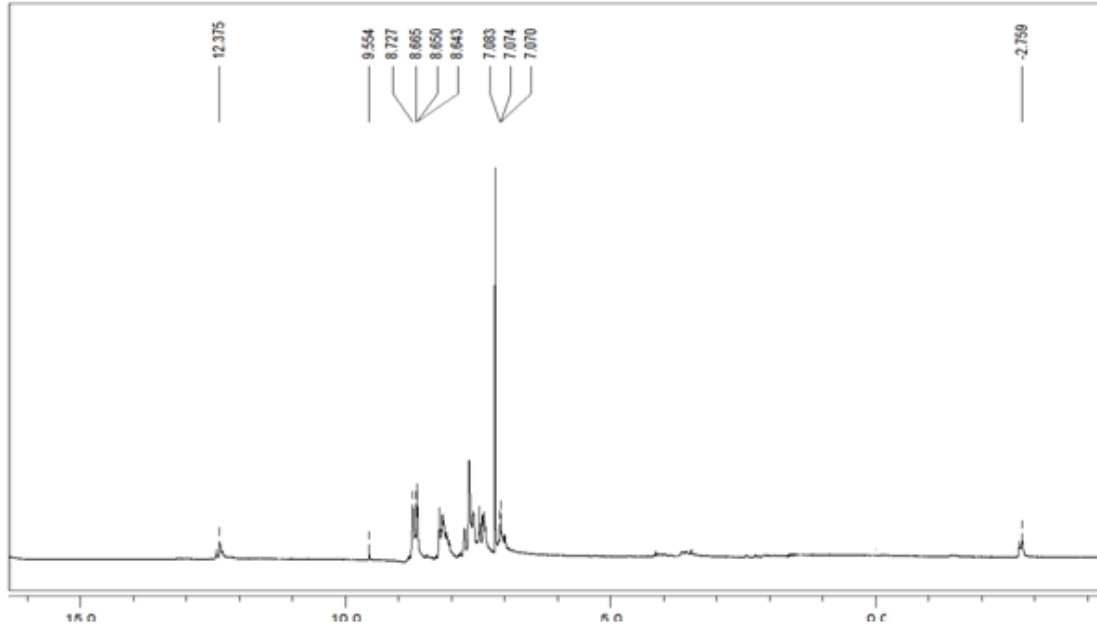
Şekil 4.13. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiğine ait TG/DTA, spektrumu

4.3. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı Schiff baz ligandlarının genel sentez metodu

Bu grupta yer alan tüm porfirin Schiff baz ligandları aynı metoda göre sentezlenmiştir. Porfirin Schiff baz ligandlarının sentezi için genel deneysel metot aşağıda verilmiştir. α,α -5,10-bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği (0.1 mmol, 645 mg) tartıldı ve içerisinde moleküler sieve bulunan 100 mL toluen içeren cam balona eklenerek magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde karıştırılarak çözüldü. Amino porfirin bileşiği ile kenetlenecek karbonil bileşikleri (0.2 mmol) tartılarak karıştırılan çözelti üzerine eklendi. Çözelti 48 saat boyunca refluks edildi. Çözelti içerisindeki α,α -5,10-bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği sürekli olarak TLC ile kontrol edildi ve tepkimenin diamino porfirin bileşiği gözlenmeyinceye kadar devam etmesi sağlandı. Tepkime sonlandırılarak çözelti içerisindeki toluen evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün diklormetan içerisinde çözüldü ve çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Çözücü uzaklaştırılınca çeşitli renklere sahip madde elde edildi. Elde edilen ürünü saflaştırmak için CHCl_3 -hekzan (v/v, 1/3) çözücü karışımından ligandlar tekrar kristallendirilmiştir.

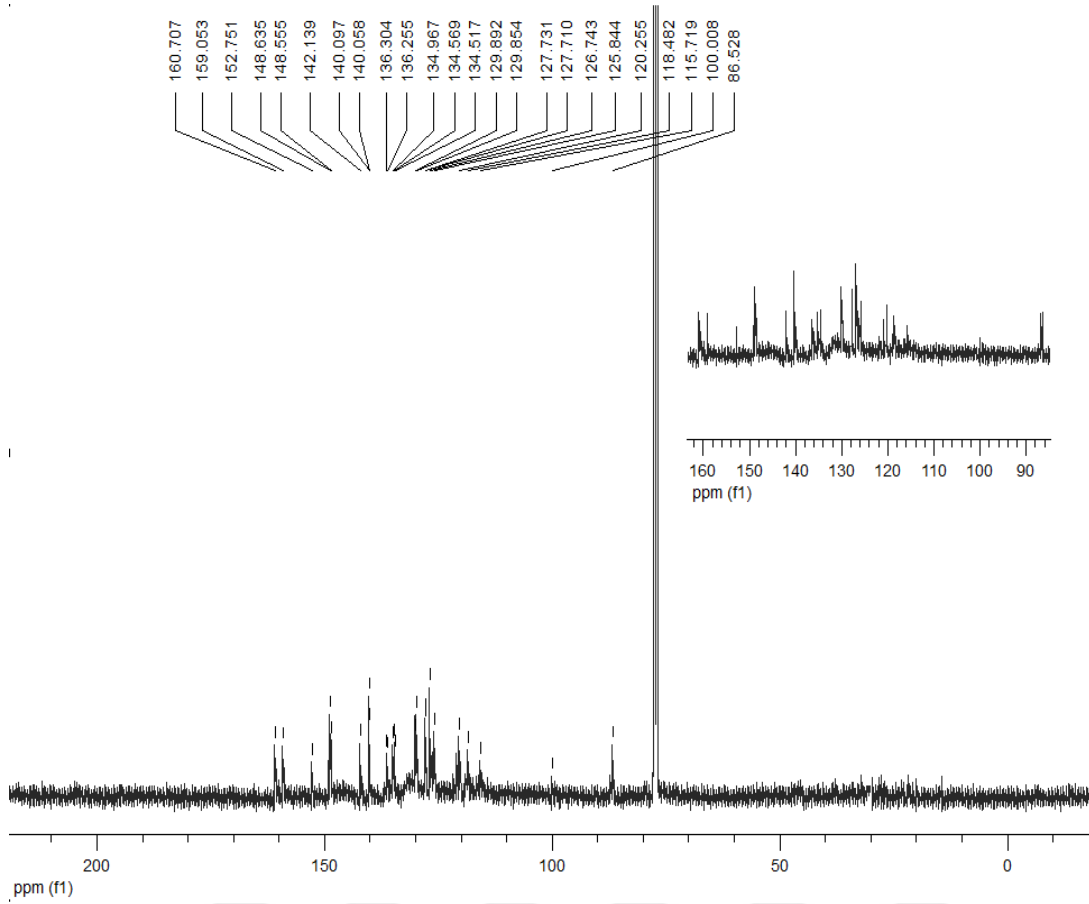
4.4. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu

Sentezi gerçekleştirilen HL¹ ligandı (39)'un yapısal karakterizasyonu için analitik yöntemlerden yararlanıldı. Bunun için bileşik (39)'un ¹H(¹³C)-NMR (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15) spektrumları alındı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapı ile uyum içinde olduğu görülmektedir. δ =12.38 ppm 'de görülen geniş singlet OH grubuna aittir. β -pirol halkasına ait sinyaller sırasıyla δ =9.54, 8.73 ve 8.65 ppm'de görülmektedirler. İmin grubuna ait sinyaller δ =8.64 ppm'de rezonans olurken, benzen halkalarına ait sinyaller δ =7.08-7.07 ppm arasında görülmektedir. Pirol halkalarına ait internal NH protonları δ =-2.78 ppm de rezonans olmuştur.



Şekil 4.14. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (39) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

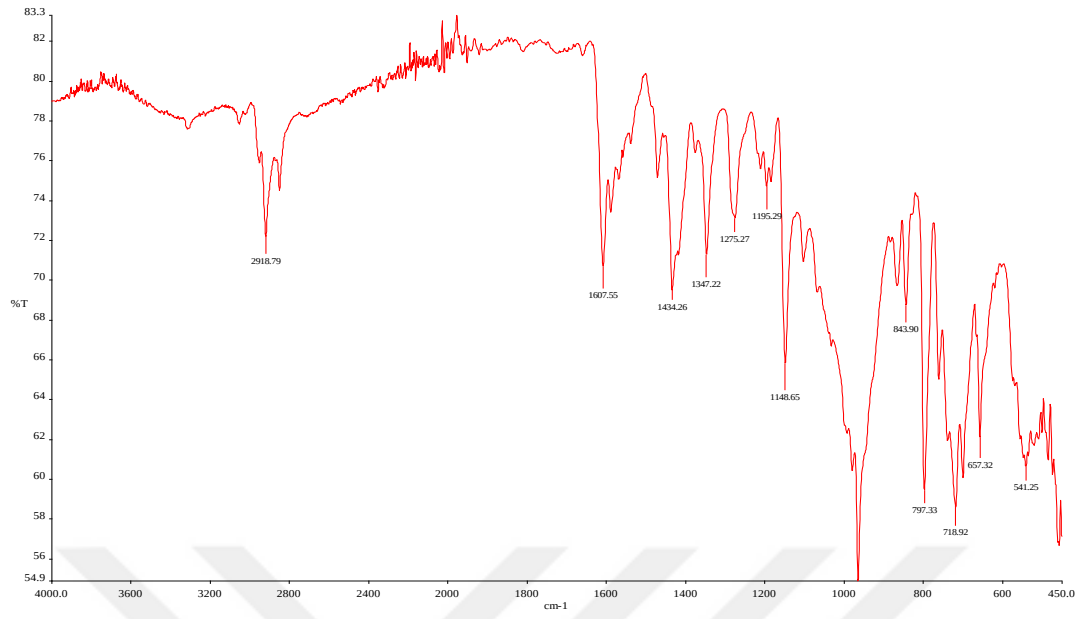
Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu şekil 4.15'de görülmekte olup yapı ile uyum içerisinde. Schiff bazı 39 yapısında iki adet iyot atomu içerdiğinden δ =100.08 ve 86.52 ppm'de iki adet sinyal görülmektedir. Azometin grubu δ =160.71 ppm'de rezonans olurken, moleküle ait diğer karbon atomlarının rezonans sinyalleri δ =159.05-115.72 ppm arasında görülmektedir. Sinyallerdeki sadelik moleküldeki simetriyi desteklemektedir.



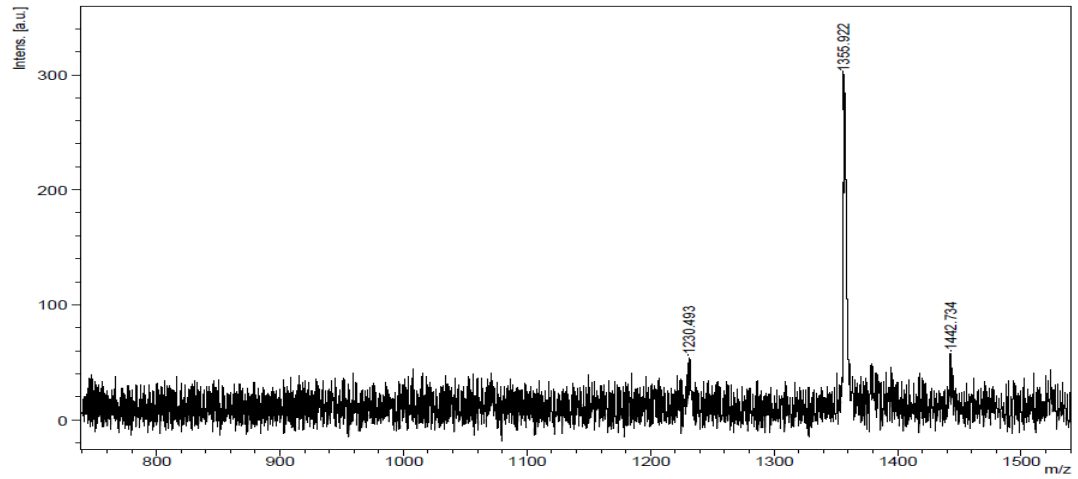
Şekil 4.15. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**39**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Schiff bazı (**39**)'un FT-IR spektrumunda 3313 cm^{-1} 'de hidroksil grubu, 3216 cm^{-1} 'de sekonder amin (halka içi) gerilme, 3090 cm^{-1} 'de C-H fenil gerilme titreşimi, 2918 ve 2845 cm^{-1} 'de C-H pikleri, 1607 cm^{-1} de H-C=N- (Schiff bazı), 1580 cm^{-1} de (C=C)_{aril}, 1434 cm^{-1} de (CH=N)_{pirol}, 1347 cm^{-1} de (C-O), 1148 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki, 985 cm^{-1} de C-H β -pirol ve 797 cm^{-1} de ise pirol halkasına ait pikler görülmektedir. Karakteristik piklere bakıldığında yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

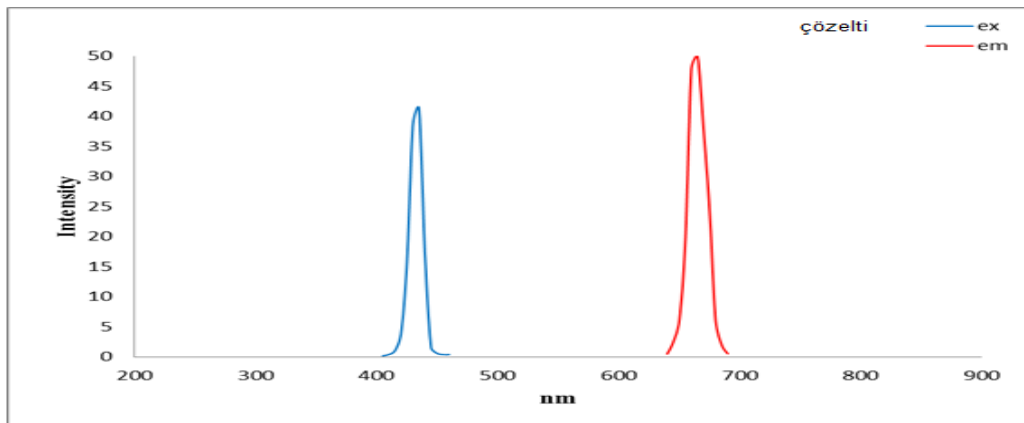
a)



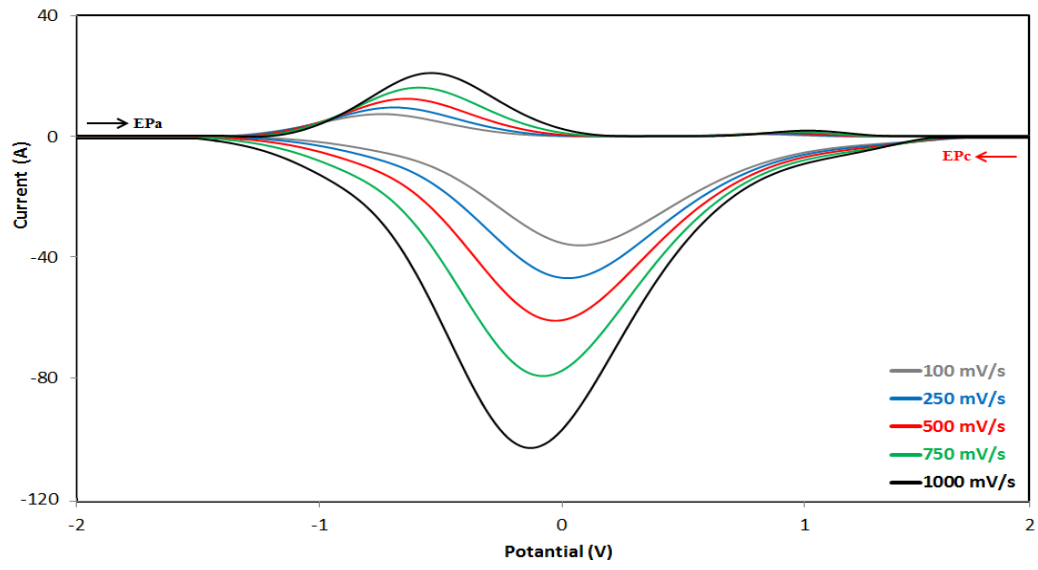
b)



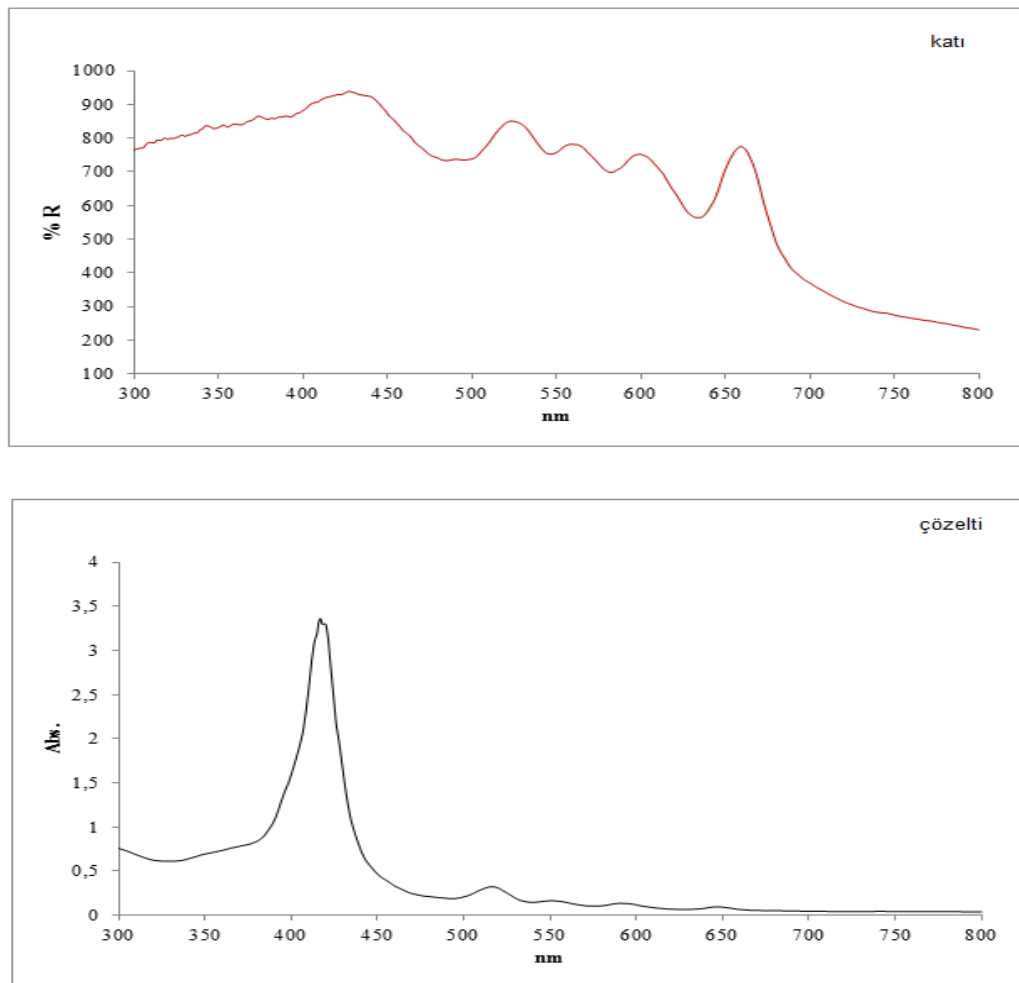
c)



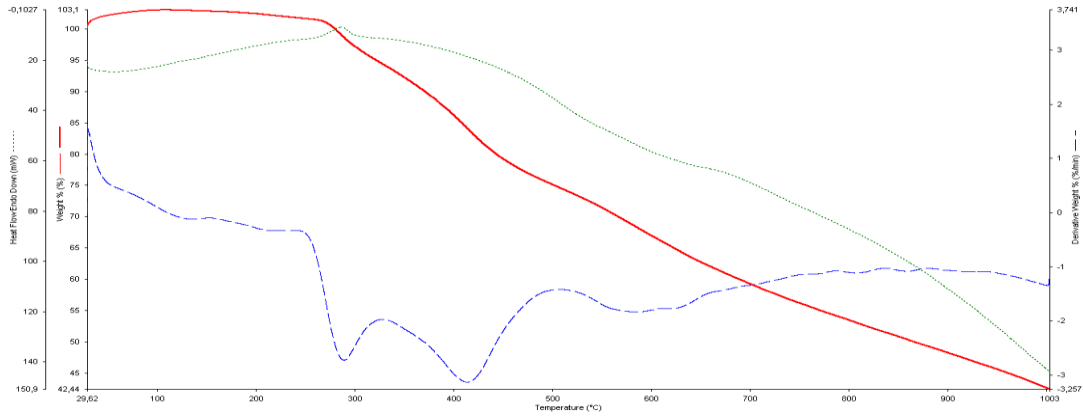
d)



e)



f)

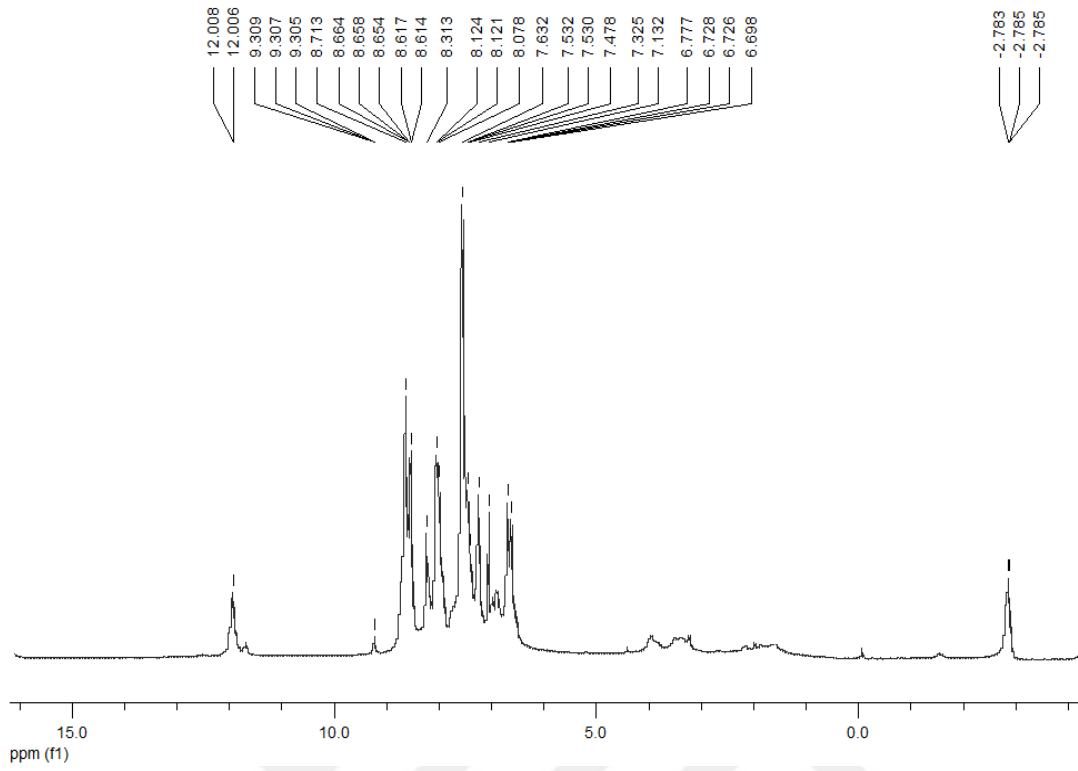


Şekil 4.16. Bis-(3,5-diiodo salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**39**) bileşiğinin FT-IR (a), MALDI-TOF (b), fotolüminesans (c), siklik voltamogram (d), UV-vis (e) ve TG/DTA (f) spektrum ve eğrileri.

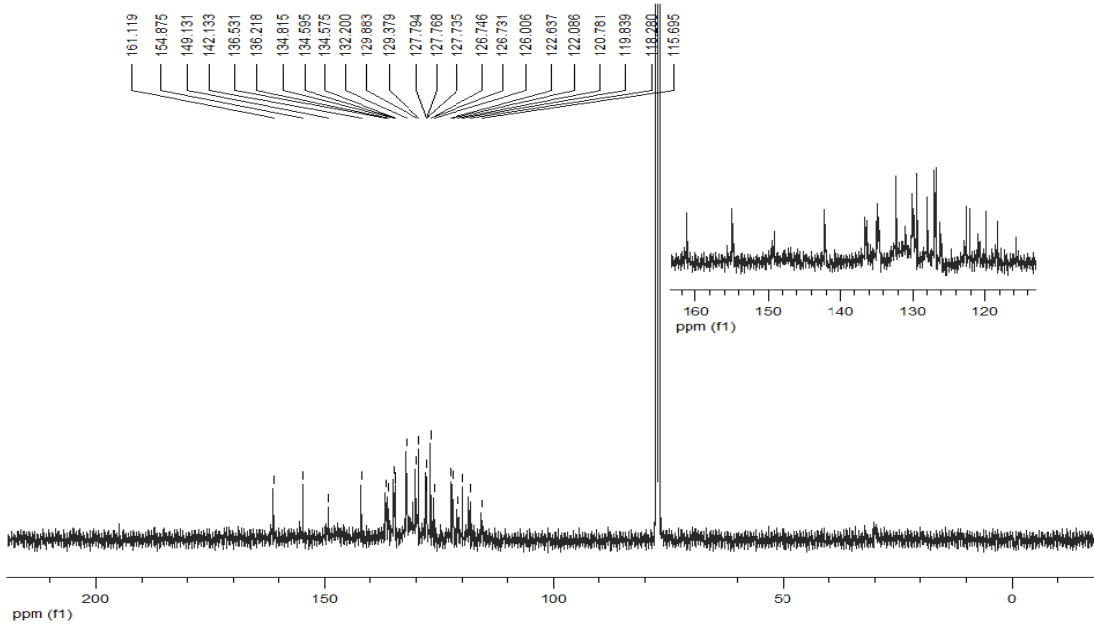
4.5. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**40**) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu

Sentezi ikinci olarak gerçekleştirilen HL^2 ligandı **40**'ın ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.17)'de verilmiştir. Spektrumda $\delta=12.02$ ppm 'de görülen geniş singlet OH grubuna aittir. β -pirol halkasına ait sinyaller sırasıyla $\delta=9.67$, 8.73 ve 8.65 ppm'de görülmektedirler. İmin grubuna ait sinyaller $\delta=8.64$ ppm'de rezonans olurken, benzen halkalarına ait sinyaller $\delta=7.08$ -7.07 ppm arasında görülmektedir. Pirol halkalarına ait internal NH protonları $\delta=-2.78$ ppm de rezonans olmuştur.

Bileşik **40**'ın ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 4.18) incelendiğinde sinyallerin 161.12-115.70 ppm arasında rezonans oldukları görülmektedir. Spektrum yapı ile uyum içerisindedir.



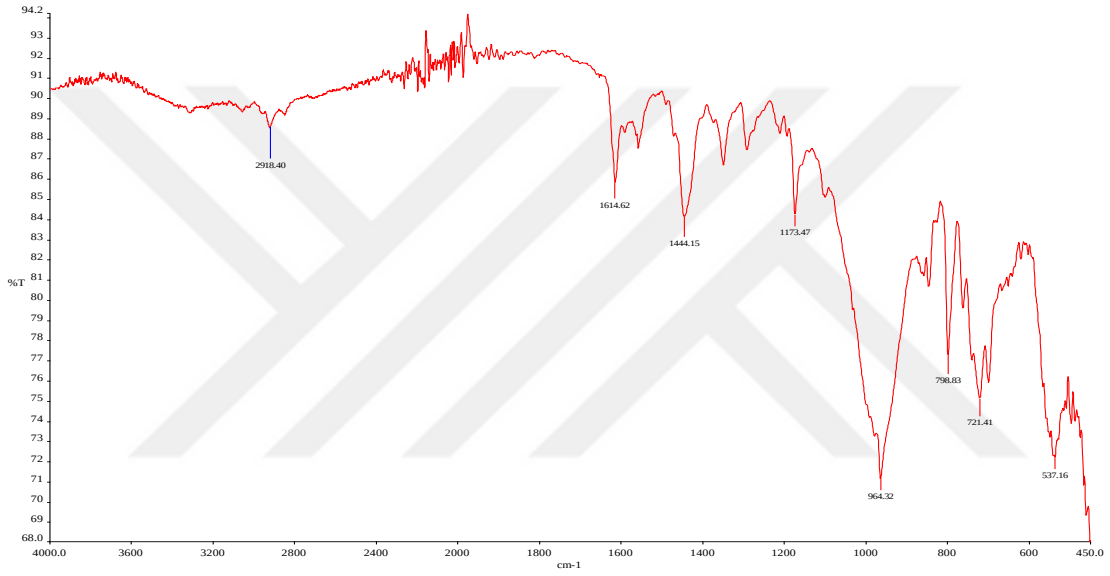
Şekil 4.17. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**40**) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



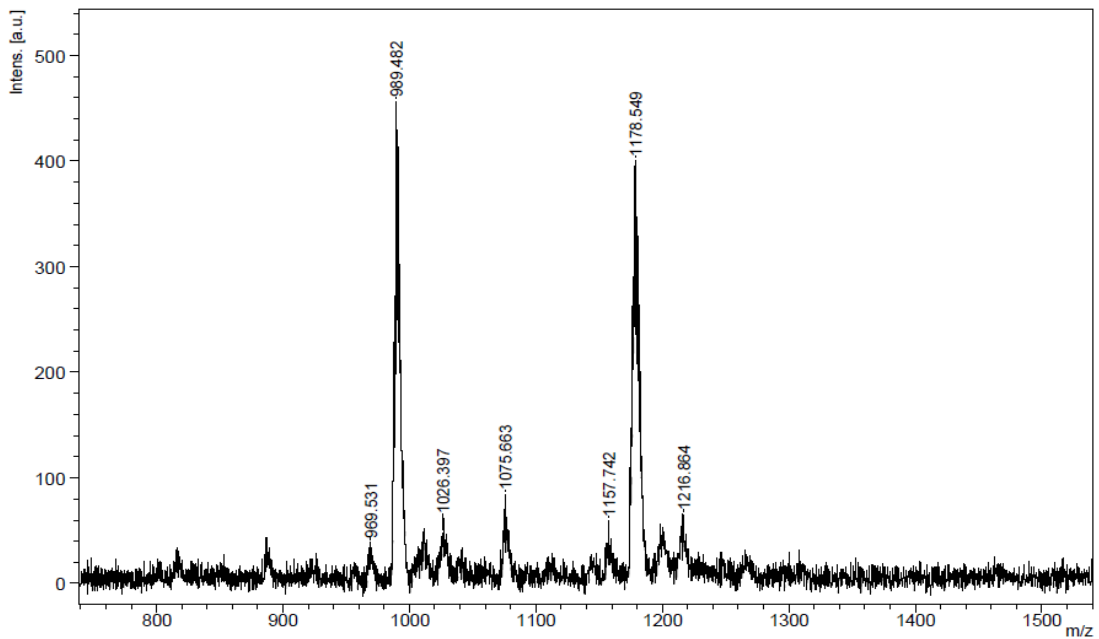
Şekil 4.18. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**40**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Schiff bazı **(40)**'ın FT-IR spektrumu incelendiğinde 3400 cm^{-1} 'de hidroksil grubu, 3075 cm^{-1} 'de sekonder amin (halka içi) gerilme, 3005 cm^{-1} 'de C-H fenil gerilme titreşimi, 2918 ve 2850 cm^{-1} 'de C-H pikleri, 1614 cm^{-1} de H-C=N- (Schiff bazı), 1580 cm^{-1} de $(\text{C}=\text{C})_{\text{aril}}$, 1444 cm^{-1} de $(\text{CH}=\text{N})_{\text{pirol}}$, 1352 cm^{-1} de $(\text{C}-\text{O})$, 1173 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki, 964 cm^{-1} de C-H β -pirol ve 798 cm^{-1} de ise pirol halkasına ait pikler görülmektedir. Karakteristik piklere bakıldığında yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

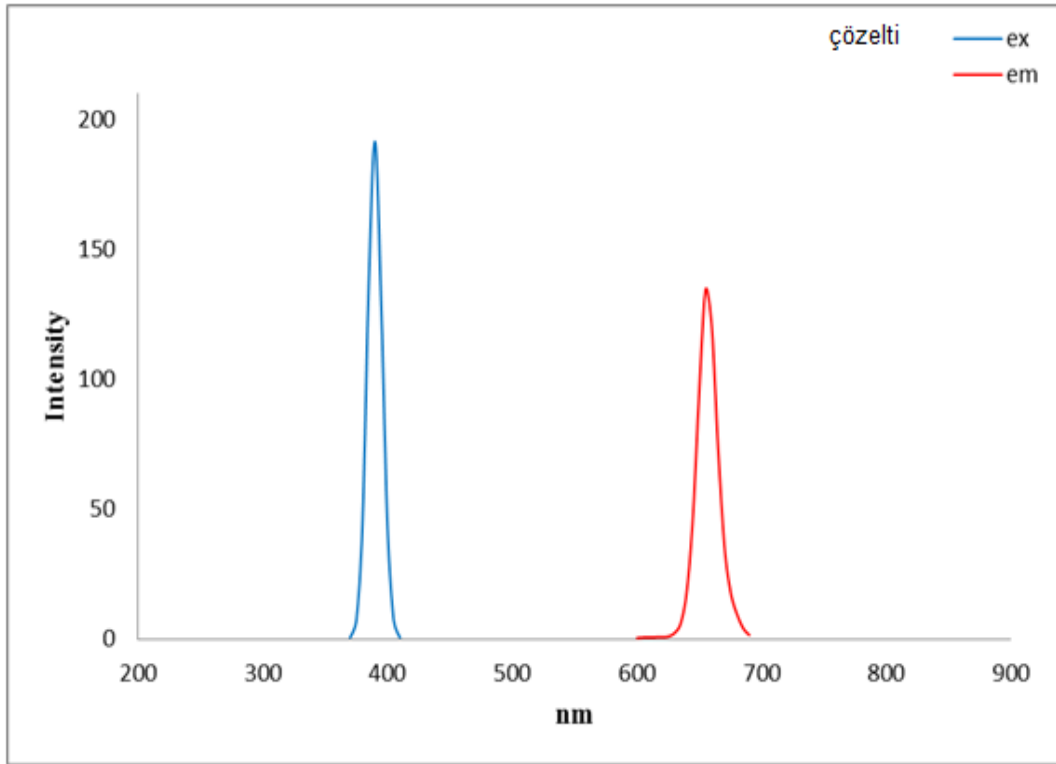
a)



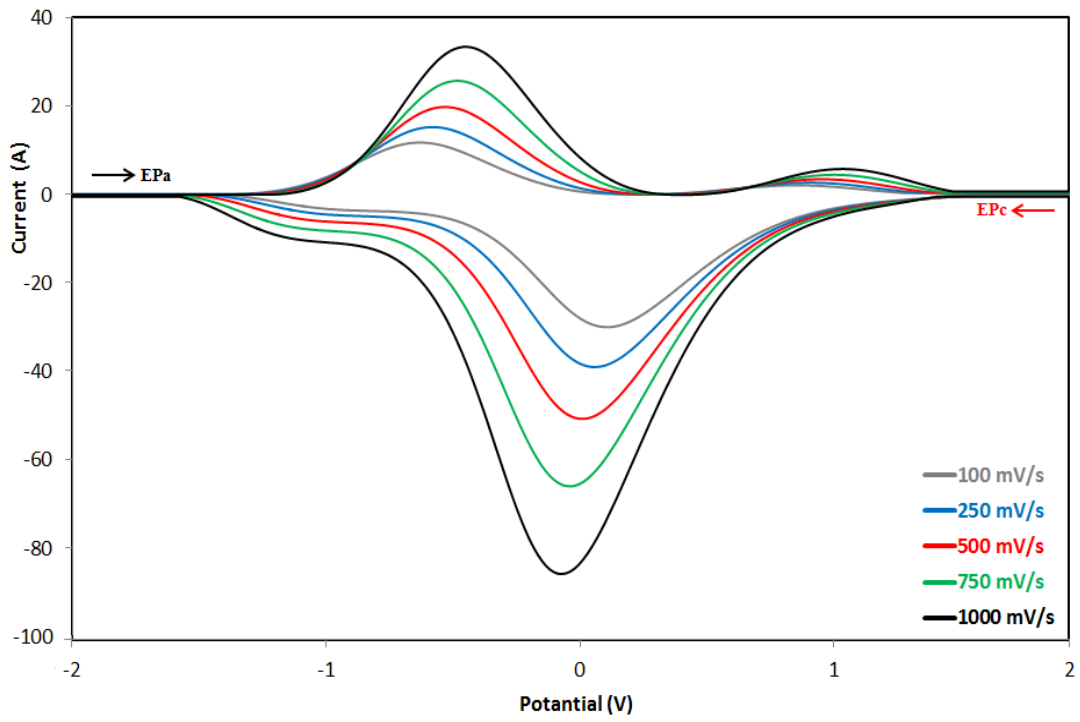
b)



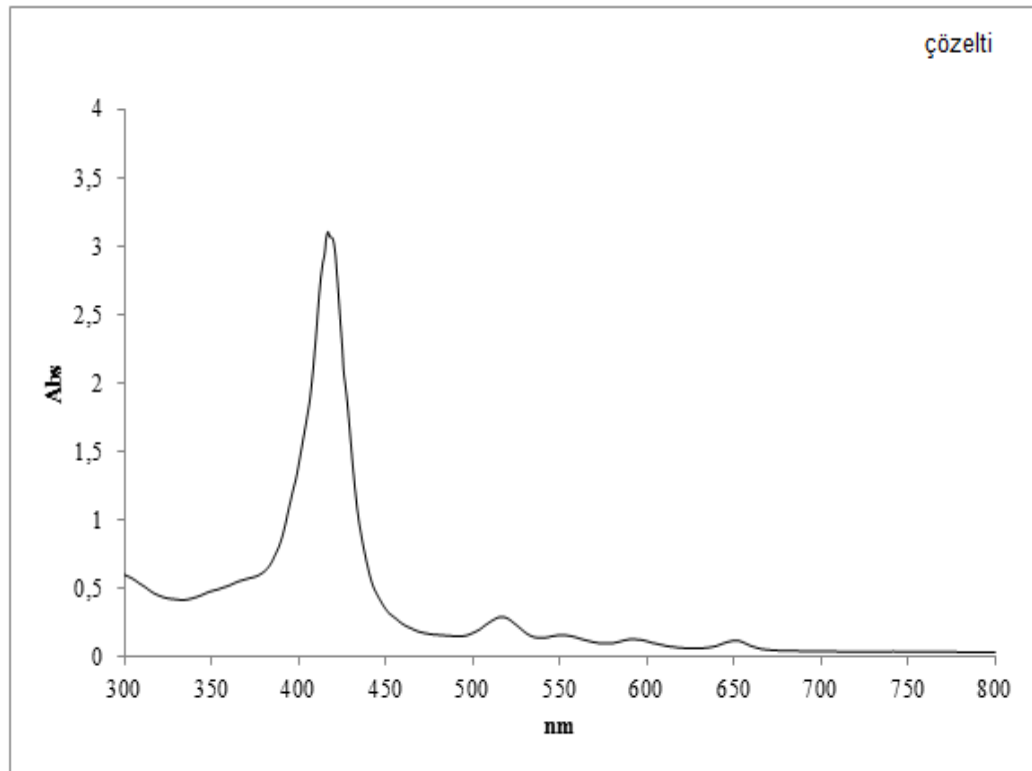
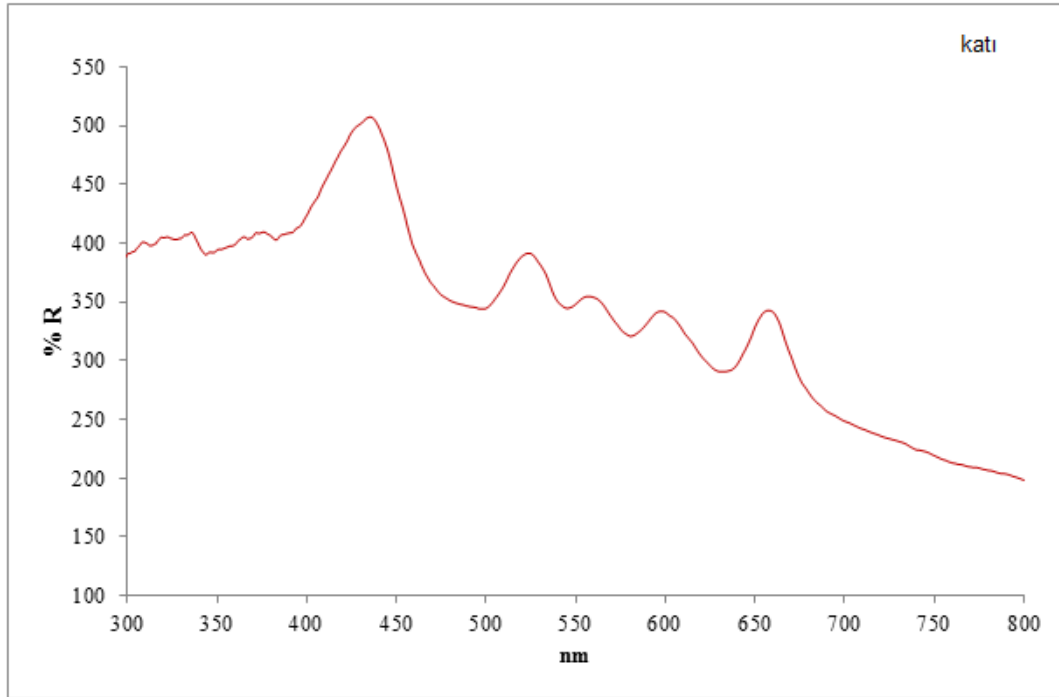
c)



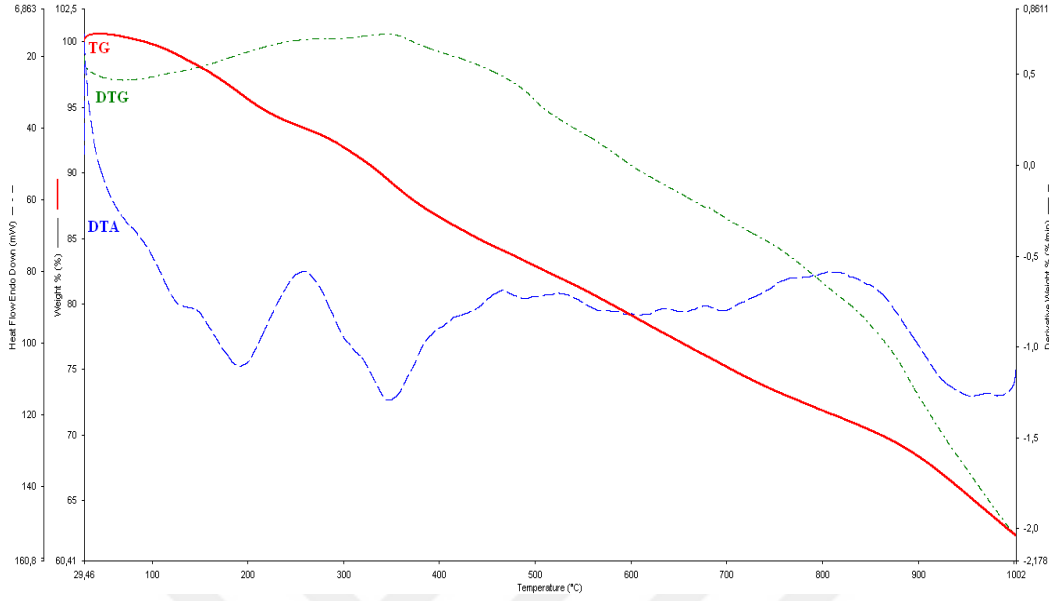
d)



e)



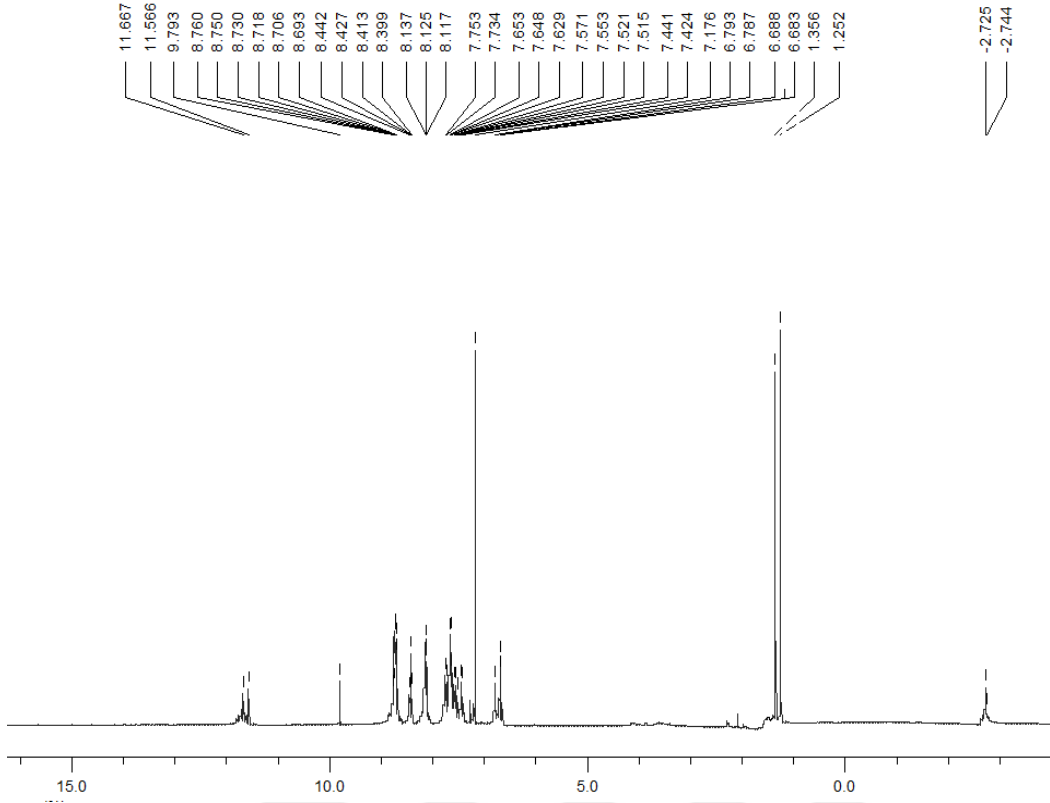
f)



Şekil 4.19. Bis-(3,5-dikloro salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilpor-firin (**40**) bileşiğinin FT-IR (a), MALDI-TOF (b), fotolüminesans (c), siklik voltamogram (d), UV-vis (e) ve TG/DTA (f) spektrum ve eğrileri.

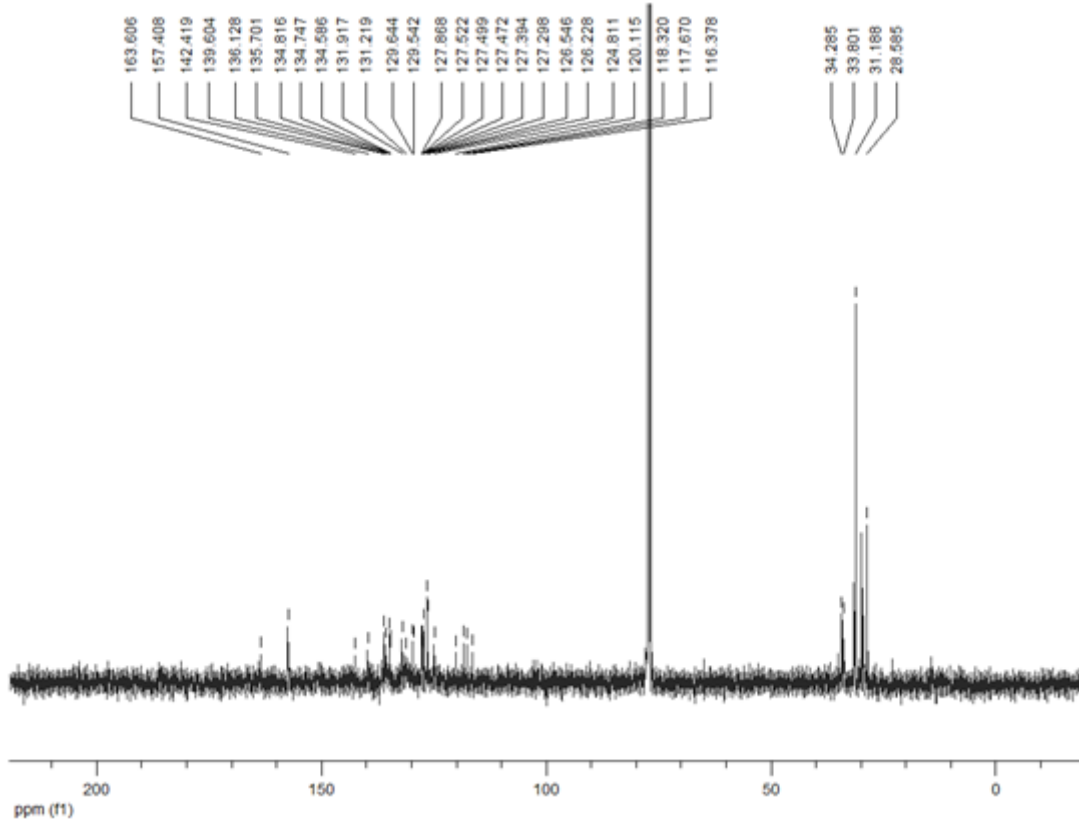
4.6. Bis-(3,5-di-*tert*-butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**41**) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu

Di-*tert*-butil **41** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.20) $\delta=11.64$ ppm 'de görülen geniş singlet OH grubuna aittir. β -pirol halkasına ait sinyaller sırasıyla $\delta=9.79$, 8.73 ve 8.69 ppm'de görülmektedirler. İmin grubuna ait sinyaller $\delta=8.69$ ppm'de rezonans olurken, benzen halkalarına ait sinyaller $\delta=8.40$ -6.68 ppm arasında görülmektedir. Yapıda iki farklı *t-butyl* grubu bulunduğu için bunlara ait sinyaller 1.35 ve 1.25 ppm'de keskin birer singlet vermişlerdir. Pirol halkalarına ait internal NH protonları ise $\delta= -2.71$ ppm de rezonans olmuştur.



Şekil 4.20. Bis-(3,5-di-*tert*-butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**41**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Bu bileşiğe ait ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 4.21)'de görülmektedir. Spektrum incelendiğinde imin grubuna ait karbon atomu 163.61 ppm'de rezonans olurken diğer aromatik karbonlara ait sinyaller 157.41-116.38 ppm arasında rezonans olmuşlardır. Yapıdaki alifatik grup olan *t*-butil karbonları ise 34.29, 33.80, 31.19 ve 28.59 ppm'de rezonans olmuşlardır.



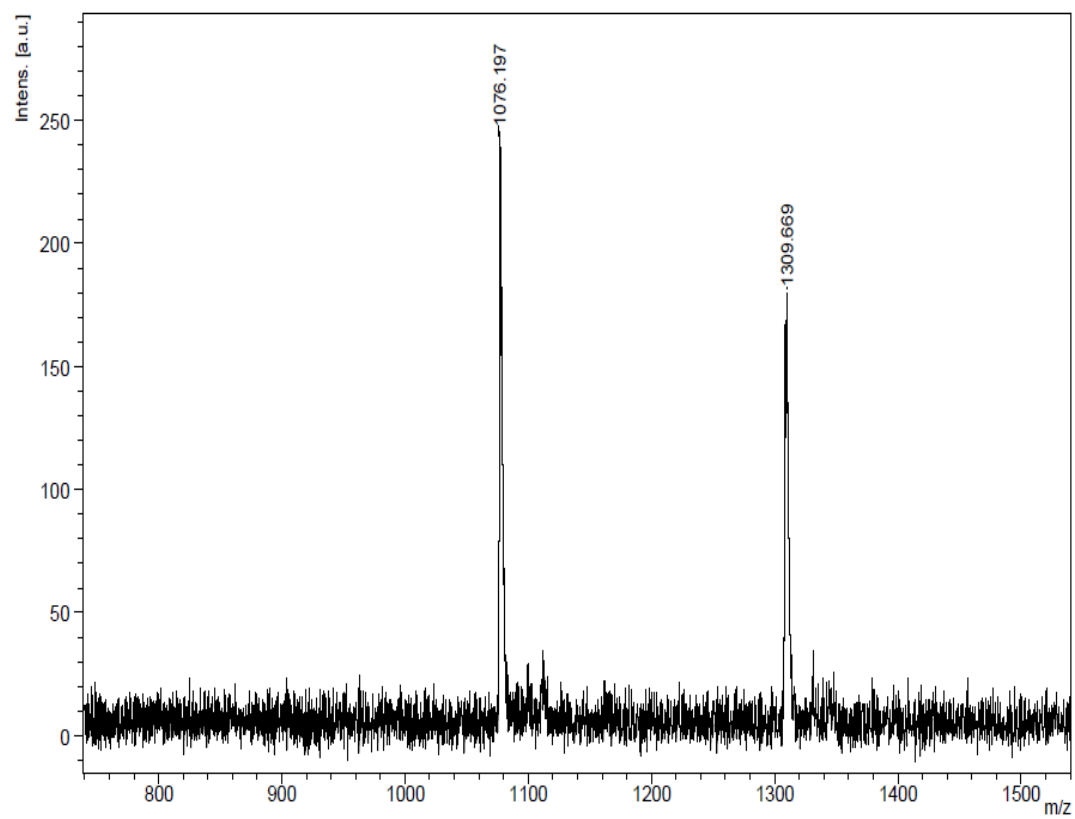
Şekil 4.21. Bis-(3,5-di-*tert*-butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**41**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Simetrik Schiff bazı **41**'in FT-IR spektrumunda 3316 cm^{-1} 'de sekonder amin (halka içi) gerilme, 3085 cm^{-1} 'de C-H fenil gerilme titreşimi, 2952 ve 2859 cm^{-1} 'de C-H pikleri, 1615 cm^{-1} de H-C=N- (Schiff bazı), 1585 cm^{-1} de (C=C)arıl, 1437 cm^{-1} de (CH=N)pirol, 1391 cm^{-1} de (C-O), 1167 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki, 965 cm^{-1} de C-H β -pirol ve 797 cm^{-1} de ise pirol halkasına ait pikler görülmektedir. Karakteristik piklere bakıldığında yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

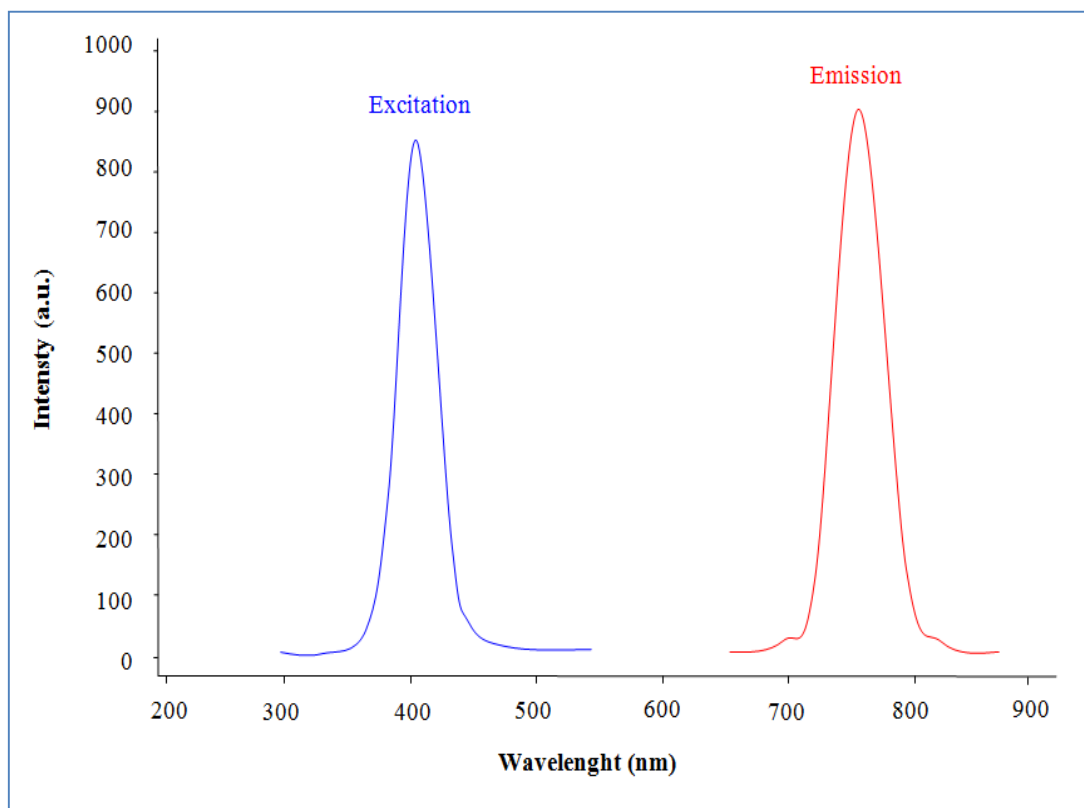
a)



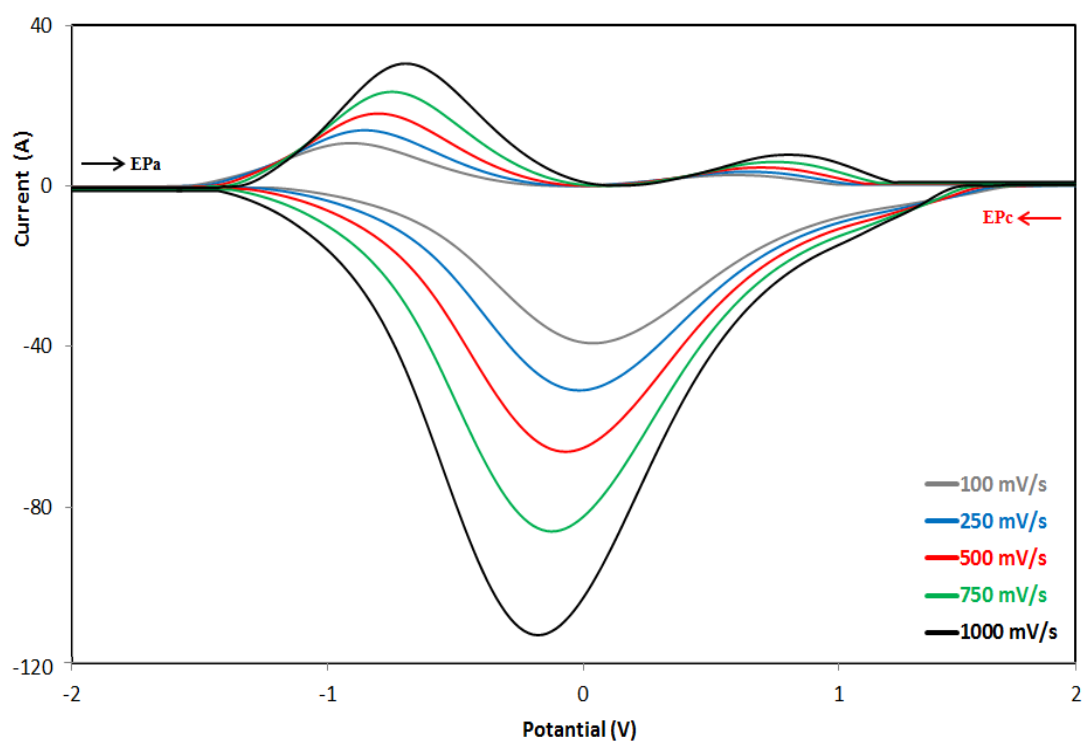
b)



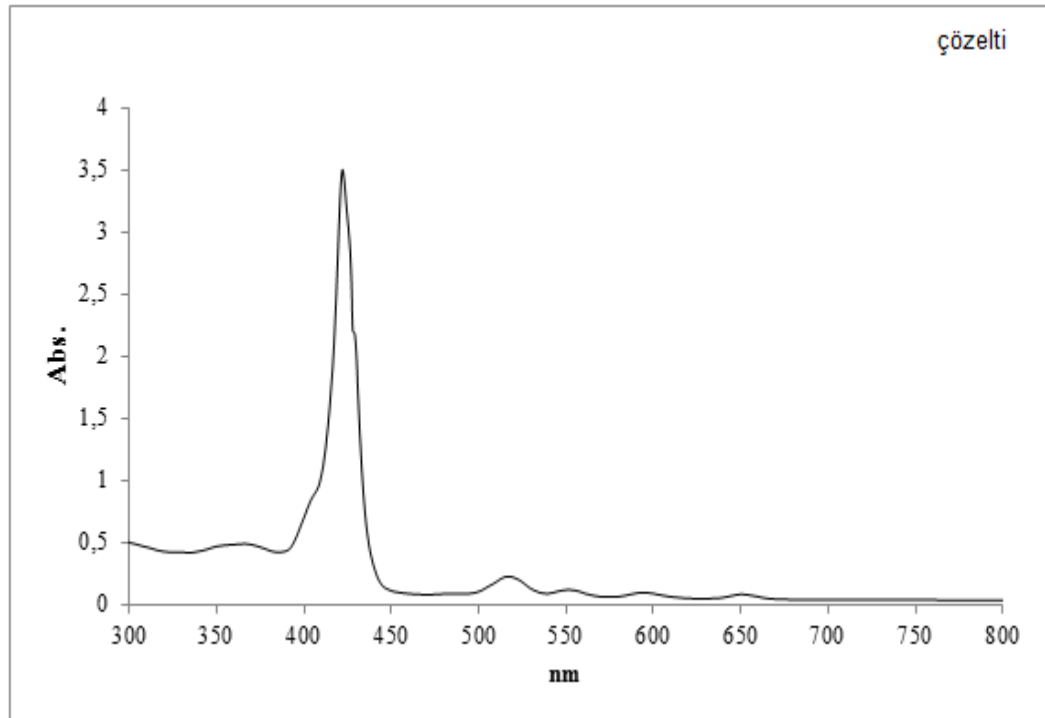
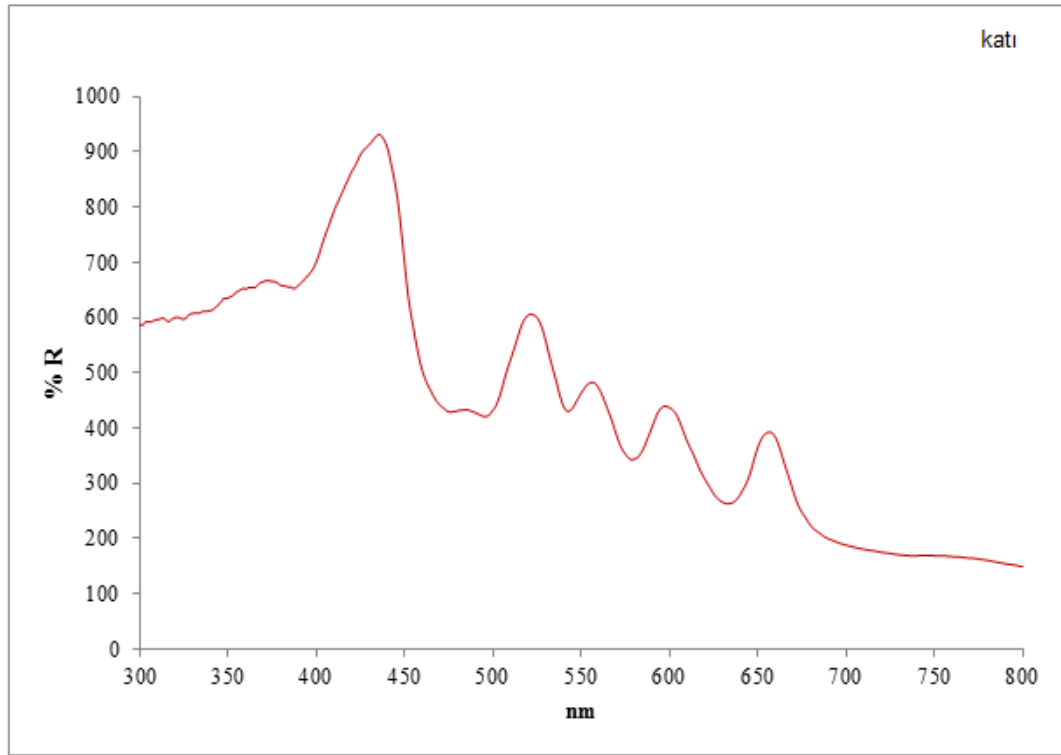
c)



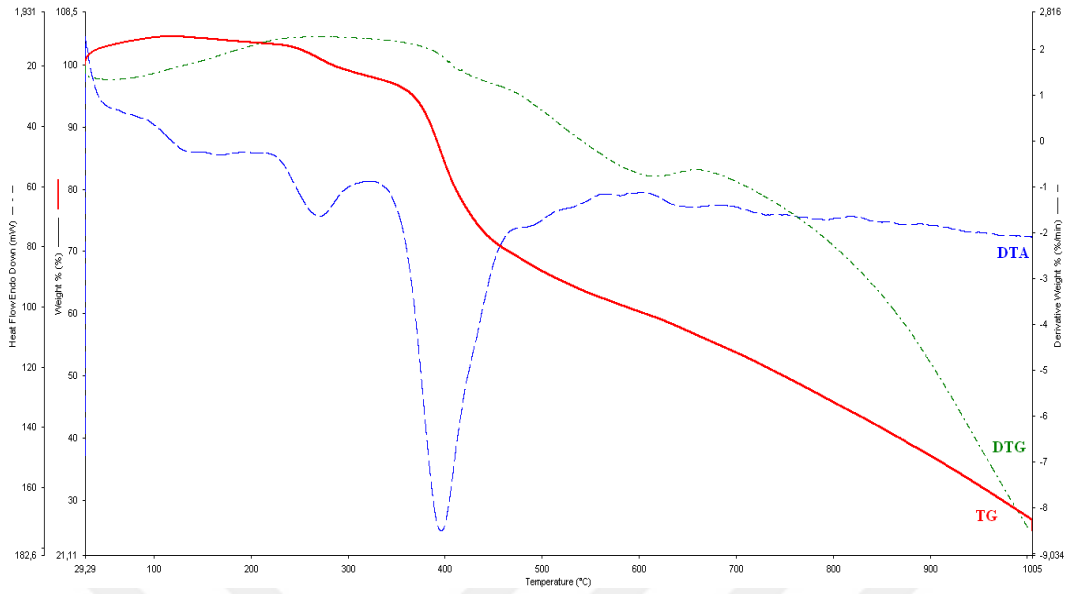
d)



e)



f)



Şekil 4.22. Bis-(3,5-di-*tert*-butil salisilaldimin)- α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**41**) bileşiğinin FT-IR (a), MALDI-TOF (b), fotolüminesans (c), siklik voltamogram (d), UV-vis (e) ve TG/DTA (f) spektrum ve eğrileri.

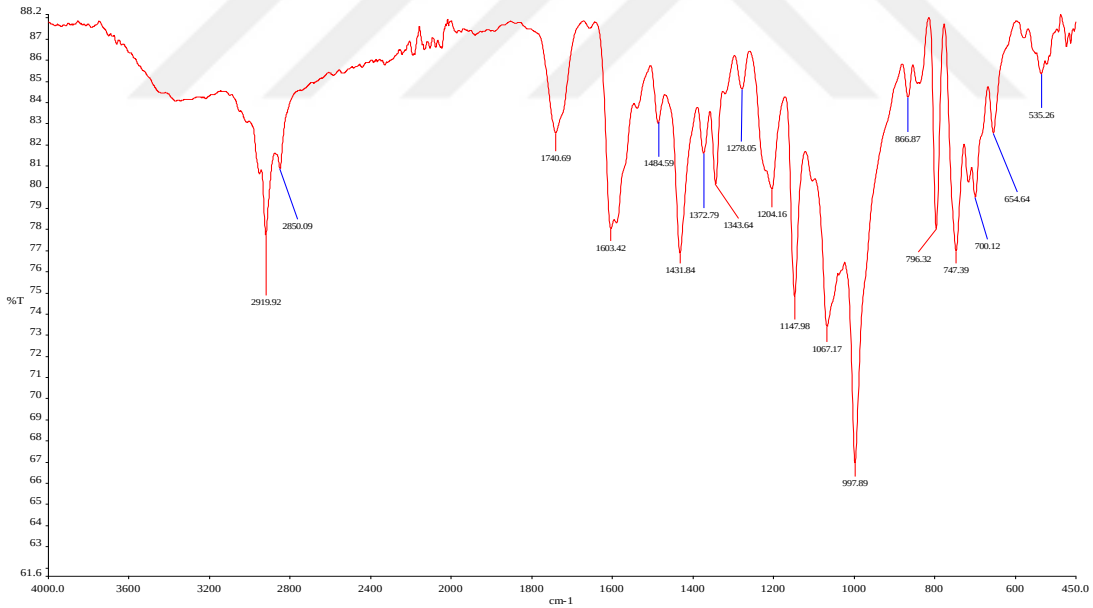
4.7. Geçiş metal komplekslerinin sentezi

Komplekslerin sentezi bilinen literatür metoduna göre yapılmıştır. Sentezlemiş olduğumuz porfirin esaslı Schiff baz ligandları simetrik yapısal özelliğe sahiptirler. Bu amaçla metal komplekslerin sentezi sırasında ligandlar ve metal tuzlarından stokiometrik oranlarda kullanılmıştır. Porphirin Schiff baz ligandları (0.5 mmol) 20 mL diklormetan içerisinde çözüldü ve ligand içeren çözelti içerisinde metal tuzları [1.5 mmol mmol, ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mn}(\text{AcO})_3$ eklenerek karışım bir gün boyunca reflux edildi. Reaksiyonun ilerleyişi her on dakikada UV-vis spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Ayrıca tepkime TLC ile de kontrol edilerek komplekslerin saflıkları incelenmiştir.

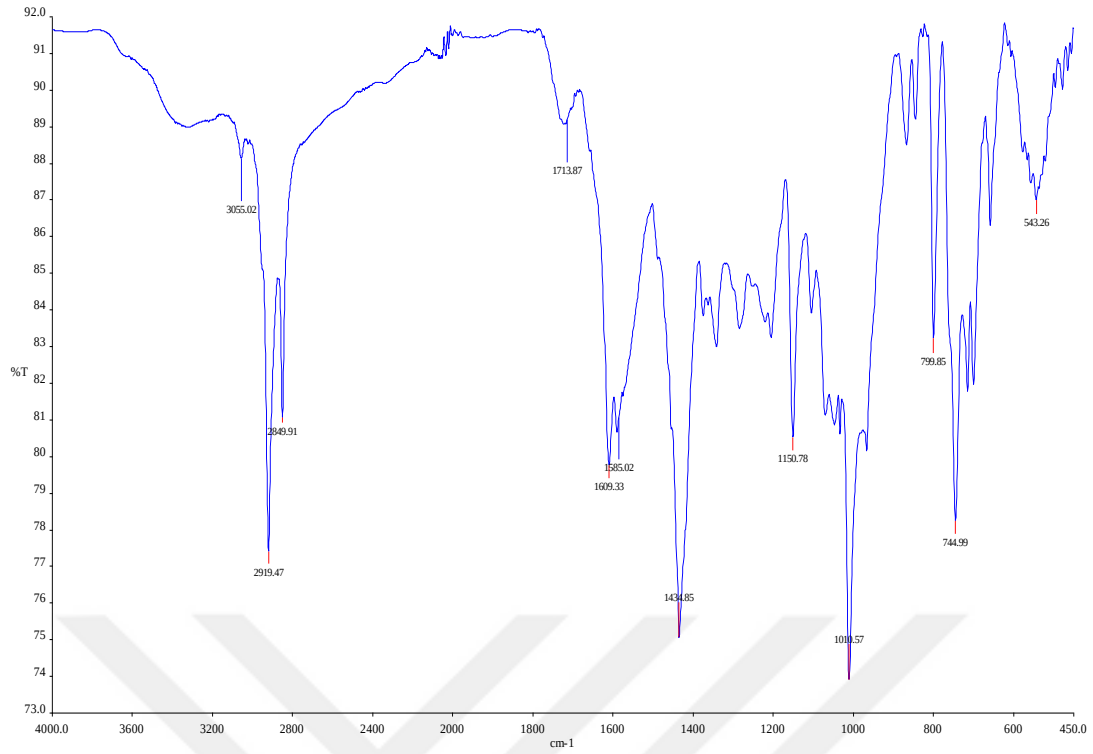
4.8. Schiff Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen porfirin Schiff bazı ligandlarından elde edilen ilgili metal komplekslerinin yapısal analizleri analitik metotlardan faydalanılarak yapıldı. Bu amaçla önce FT-IR spektrumları KBr standardı kullanılarak alındı yapıdaki karakteristik titreşim bantlarını belirlendi. Metal komplekslerine ait spektroskopik veriler Materyal

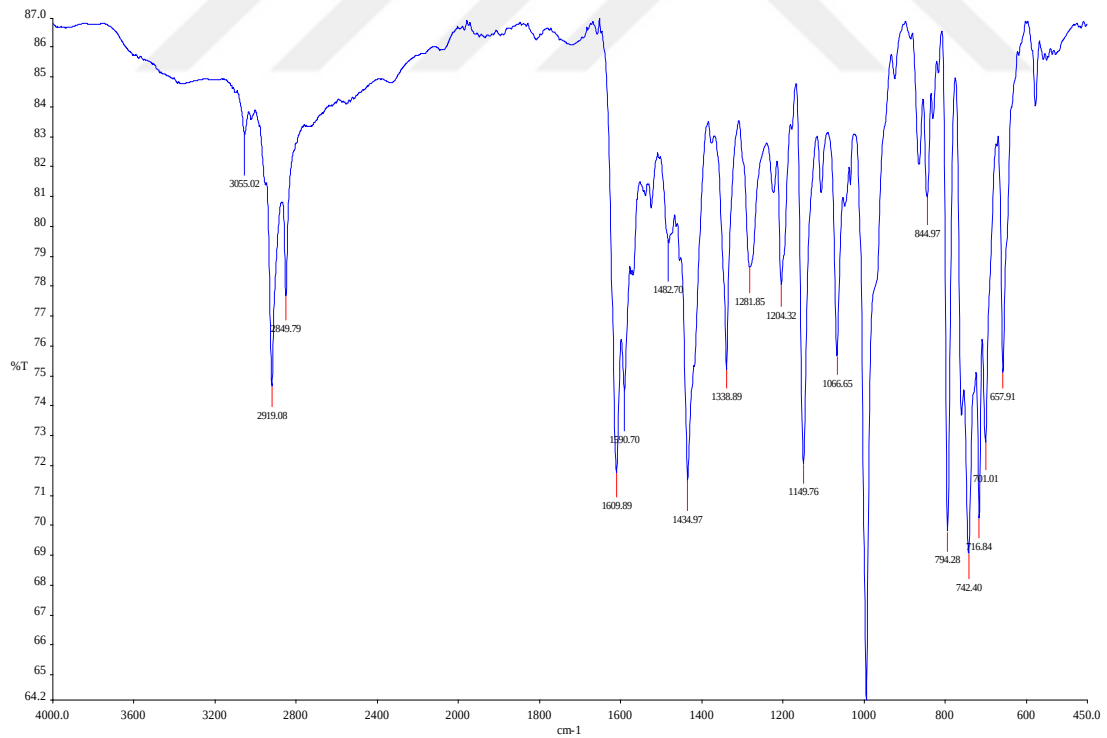
Metot kısmında verilmiştir. Ligandlarla metal komplekslerinin FT-IR spektrumları kıyaslandığında, fonksiyonel gruplara ait belirleyici sinyallerdeki farklılıklar göze çarpmaktadır. Şöyle ki; 3300 cm^{-1} civarında gözlenen fenolik –OH gruplarına ait titreşimlerin metal kompleksleri sentezlendiğinde kaybolduğu görülmektedir. Bu sinyallerin kaybolmasının nedeni fenolik oksijen atomlarının metal iyonlarına koordine olmasıdır. Metal komplekslerinin varlığını işaret eden ikinci bilgi ise 3200-3100 cm^{-1} aralığında görülen ve porfirinin merkezindeki NH titreşim bandları, azot atomları metal iyonları ile koordine olduğunda görülmemektedir. Porphirin halkasındaki azot atomlarının karakteristik $\nu(\text{M-N})$ titreşim bandları metal porfirin bileşiklerinin $[\text{M}=\text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(III)} \text{ ve } \text{Mn(III)}]$ oluşumlarını gösteren 1066-966 cm^{-1} aralığında görülmektedir. porfirin Schiff bazı ligandlarının azometin bandları 1615-1607 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Kompleks spektrumlarında azometin titreşimleri azot atomları ile koordine olduğunda daha yukarı bölgelere kaymaktadır. Yine kompleks oluşumuna işaret sinyallerden ve metal komplekslerinin M–O ve M–N titreşimleri 700–518 cm^{-1} aralıklarında görülmektedir. (Şekil 4.23-4.31) aralığındaki spektrumlarda verilmiştir.



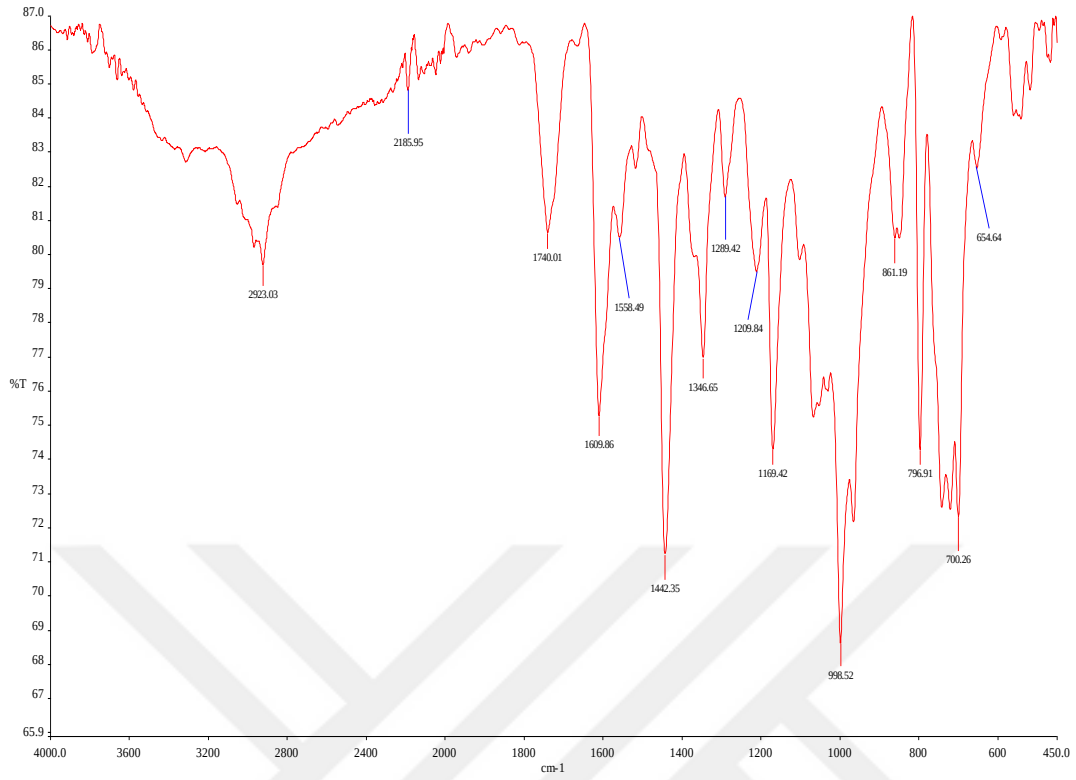
Şekil 4.23. Ligand **39**'un **Cu(II)** kompleksine ait FT-IR spektrumu



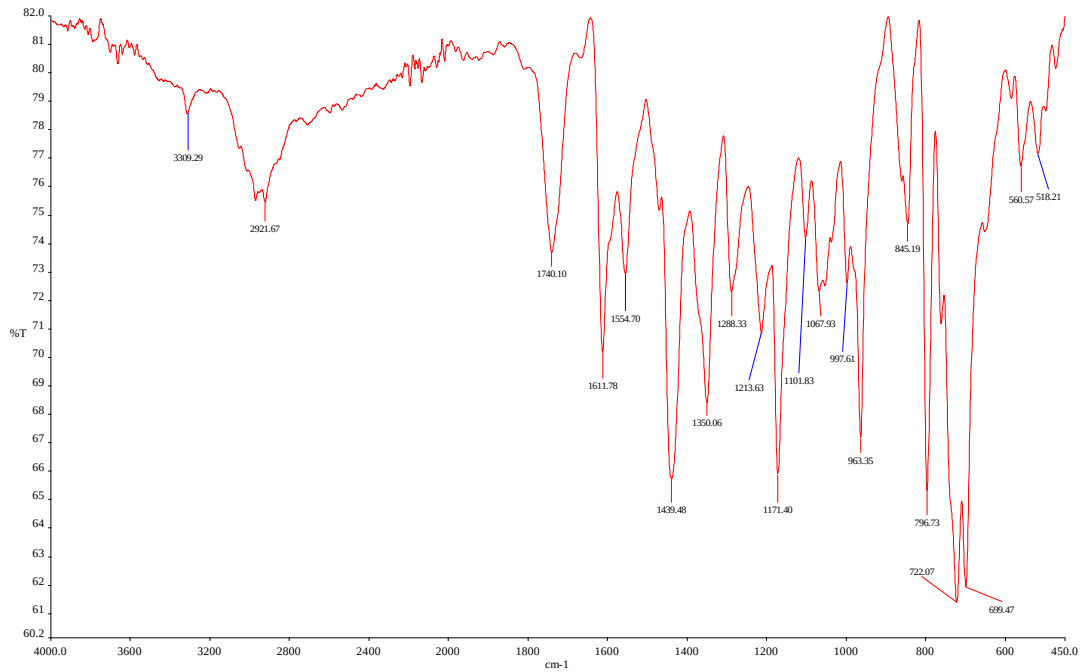
Şekil 4.24. Ligand 39'un Mn(III) kompleksine ait FT-IR spektrumu



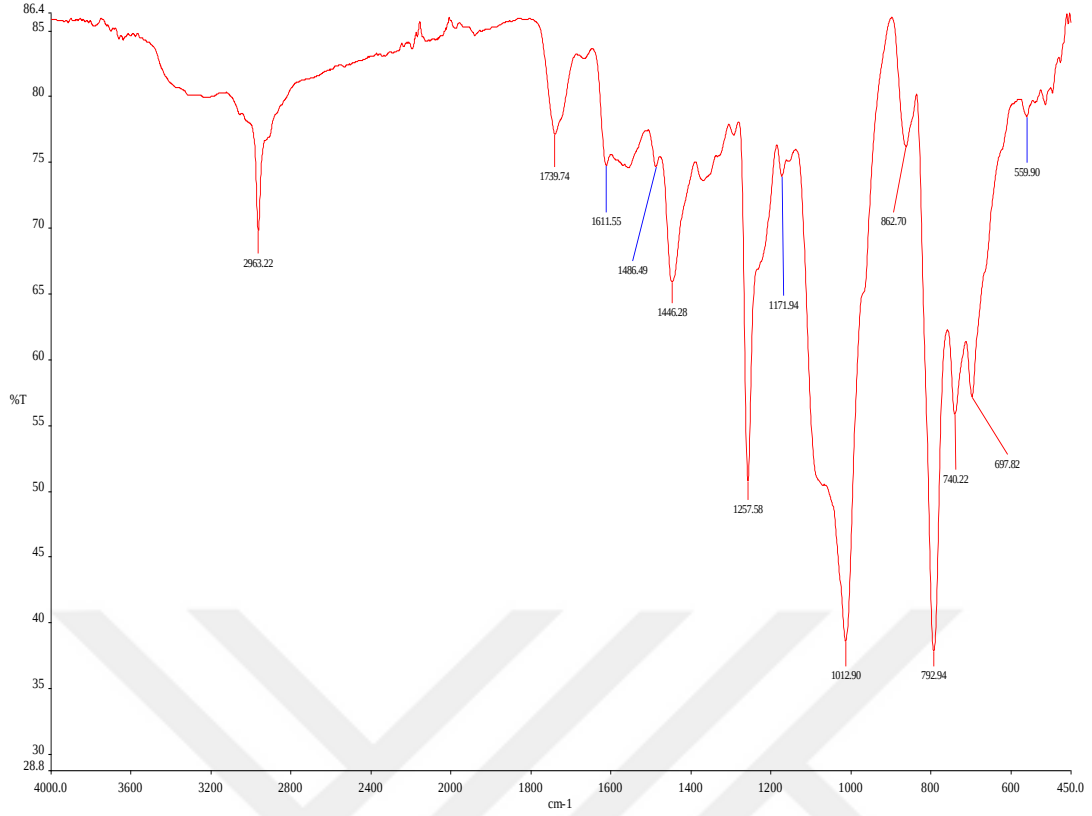
Şekil 4.25. Ligand 39'un Zn(II) kompleksine ait FT-IR spektrumu



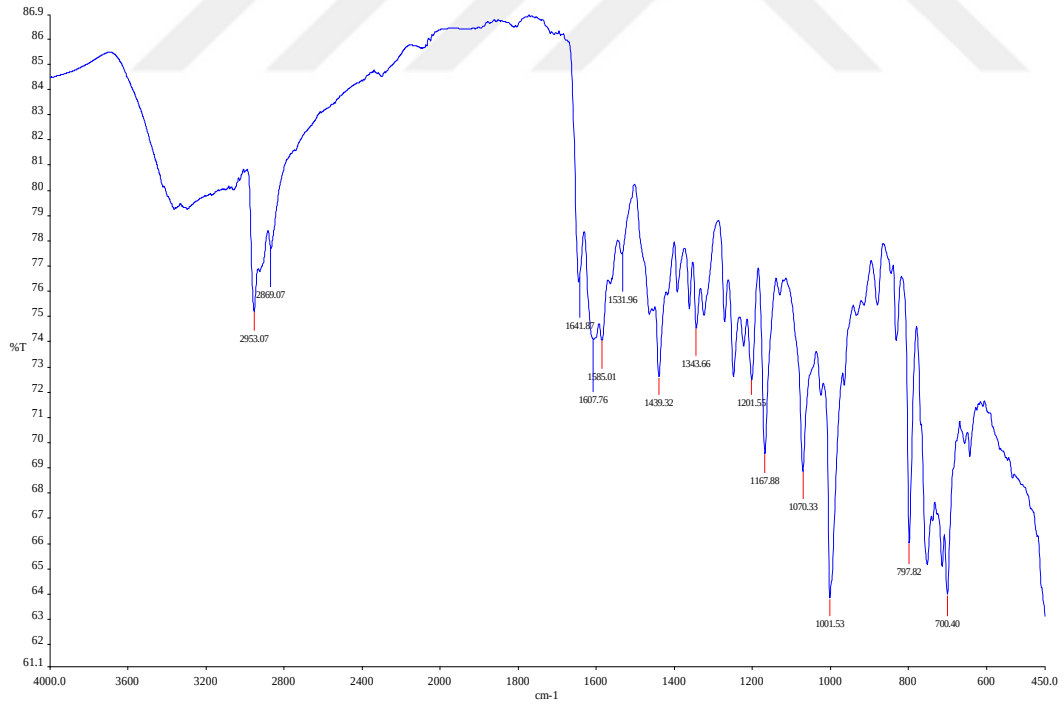
Şekil 4.26. Ligand **40**'ın **Cu(II)** kompleksine ait FT-IR spektrumu



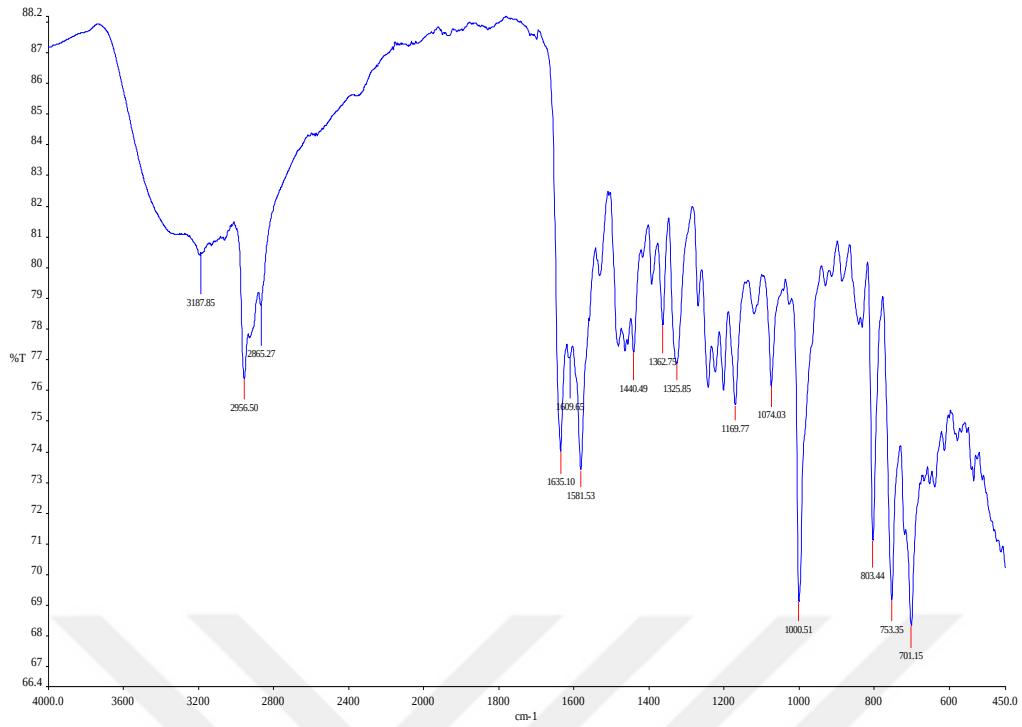
Şekil 4.27. Ligand **40**'ın **Fe(III)** kompleksine ait FT-IR spektrumu



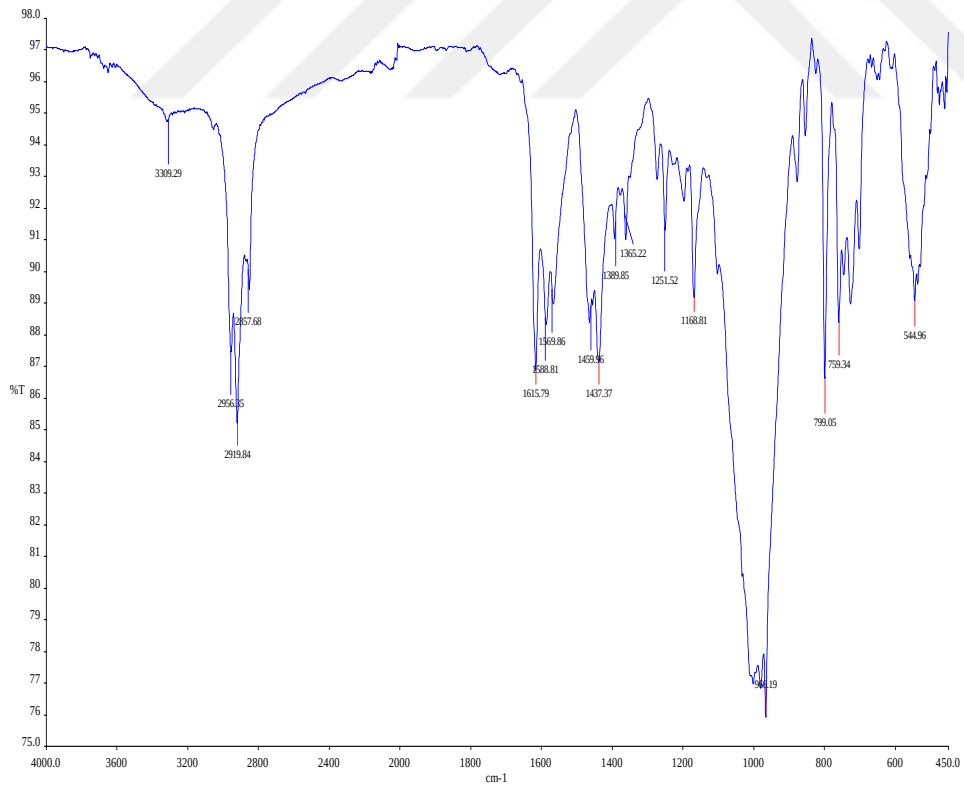
Şekil 4.28. Ligand **40**'in **Mn(III)** kompleksine ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.29. Ligand **41**'in **Cu(II)** kompleksine ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.30. Ligand **41**'in **Fe(III)** kompleksine ait FT-IR spektrumu

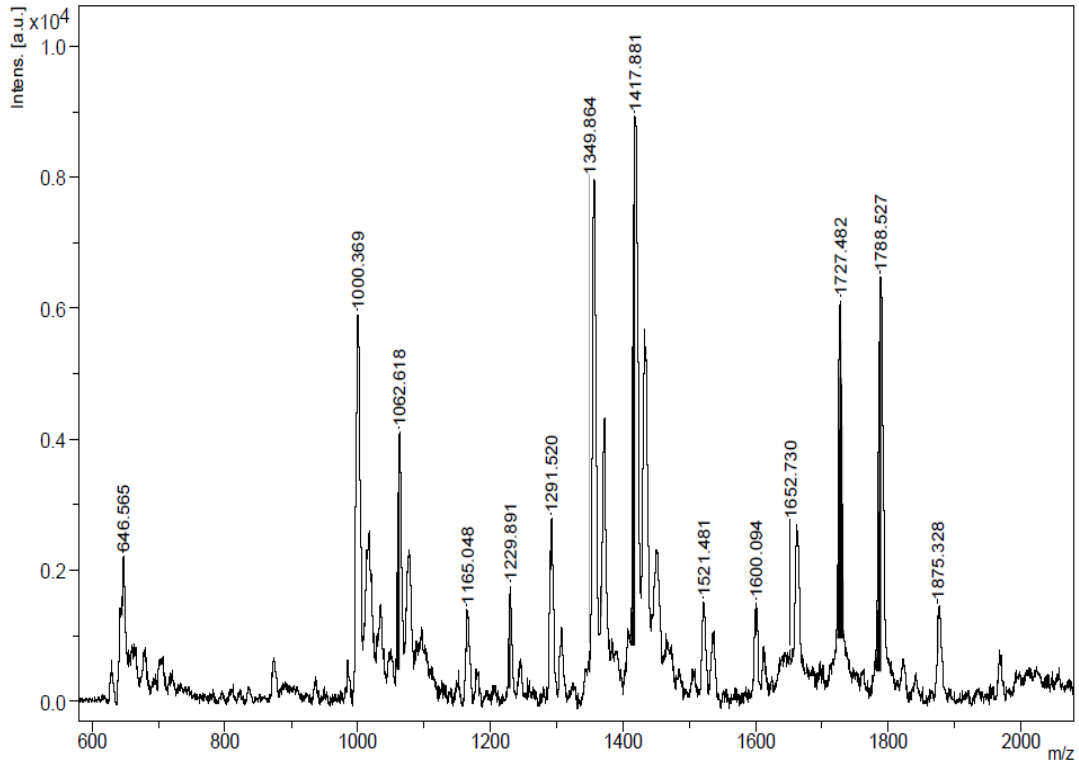


Şekil 4.31. Ligand **41**'in **Mn(III)** kompleksine ait FT-IR spektrumu

4.9. Simetrik Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin MALDI- TOFF-MS Spektrumları

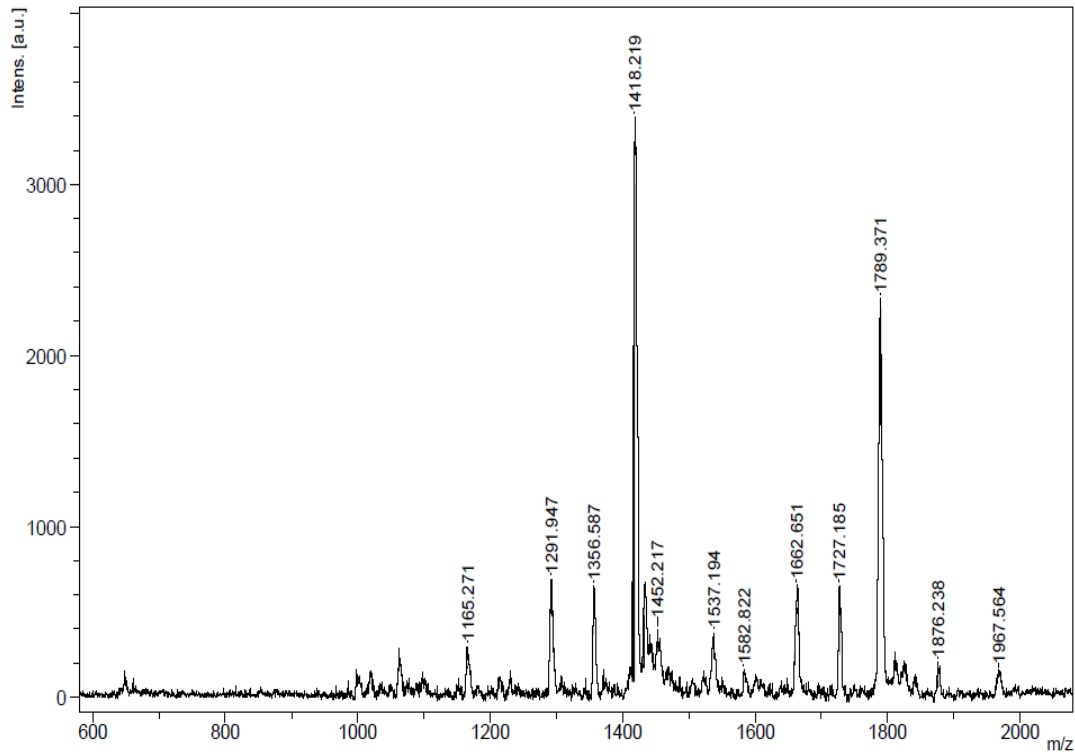
Simetrik yapıdaki porfirin esaslı Schiff baz ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonlarını ve önerilen yapılarını doğrulamak için en önemli spektroskopik metotlardan biri olan MALDI-TOF kütle spektrumları da incelenmiştir. Ligandlar ve bunlara ait geçiş metal komplekslerinden bazılarının kütle spektrumlarından elde edilen datalar Materyal ve Metot Bölümü'nde verilmiştir. Simetrik ligandlar olan 3,5-diiodo **39** bileşiğinin bileşiklerinin **Cu(II)** ve **Mn(III)** , 3,5-dikloro **40** ve 3,5-di t-butil **41** bileşiklerinin ise **Cu(II)** metal komplekslerine ait kütle spektrumları (Şekil 4.32-4.35)'de verilmiştir. **39** Bileşiğinin **Cu(II)** metal kompleksinin moleküler iyon piki ($[M]^+$) kütle spektrumunda m/z 1652.73'de ana pik olarak gözlenmiştir. Aynı bileşiğin **Mn(III)** metal kompleksinin kütle spektrumunda ise bu değer 1418.21 olarak karşımıza çıkmaktadır. Ligand **40** ve **41**'in **Cu(II)** metal komplekslerinin moleküler iyon pikleri ($[M]^+$) kütle spektrumunda sırasıyla m/z 179.63 ve 1369.01'de gözlenmiştir. Sentezlenen bu metal komplekslerinin spektrumlarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde teklif edilen yapılar ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

[39-Cu(II)] $[C_{58}H_{36}Cl_2Cu_3I_4N_6O_4]$, verim: 46%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 42.25 (42.22); H, 2.16 (2.20); N, 5.05 (5.09). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1608 (CH=N), 1560 (C-C)_{aril}, 1447 (CH=N)_{pirol}, 1372 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1650.10, bulunan: 1652.73 $[M + 2H]^+$; hesaplanan: 1788.37, bulunan: 1788.52 $[M + 3K + Na - 2H]^+$; hesaplanan: 1417.69, bulunan: 1417.88 $[M - C_3H_3ClIO_2]^+$.



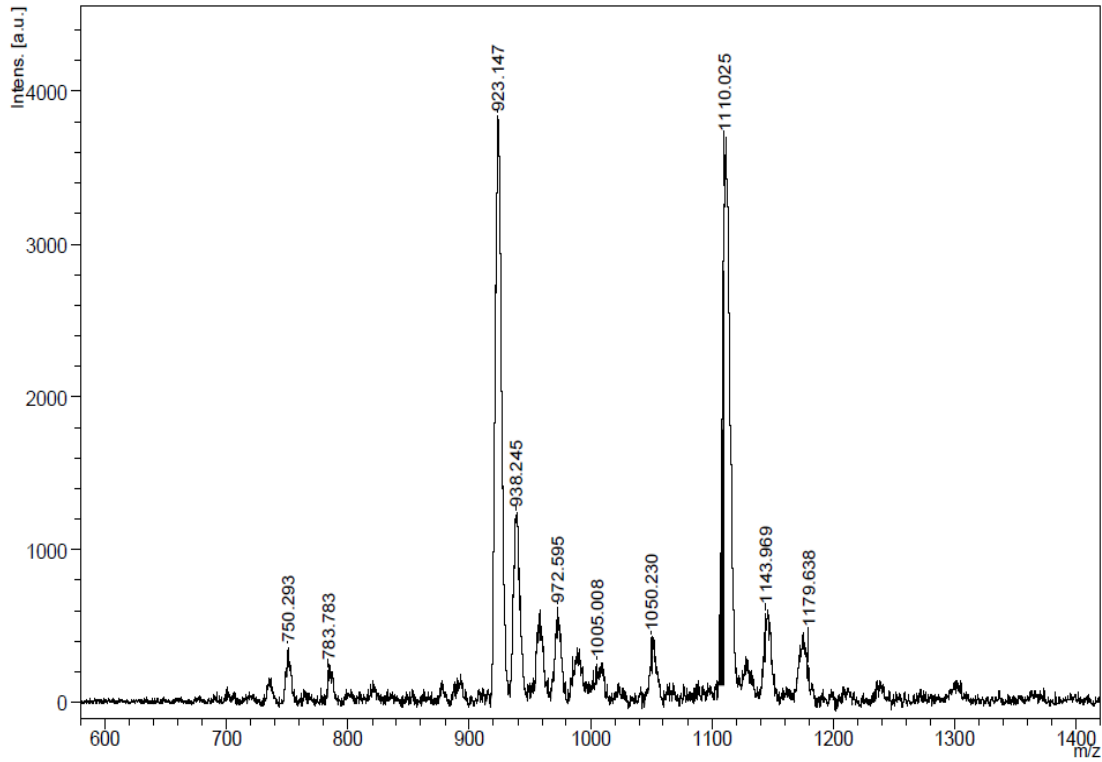
Şekil 4.32. Bileşik **39**'un **Cu(II)** kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu

[39-Mn(III)] $[C_{68}H_{55}I_4Mn_3N_6O_{16}]$, verim: 42%, erime noktası: $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 43.30 (43.34); H, 2.99 (2.94); N, 4.52 (4.46). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1714 (C=O), 1609 (CH=N), 1585 (C-C)_{aril}, 1435 (CH=N)_{pirol}, 1380 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1884.62, bulunan: 1967.56 $[M + 2K + Na - 2H]^+$; hesaplanan: 1418.41, bulunan: 1418.21 $[C_{58}H_{34}I_4Mn_2N_5]^+$.



Şekil 4.33. Bileşik **39**'un **Mn(III)** kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu

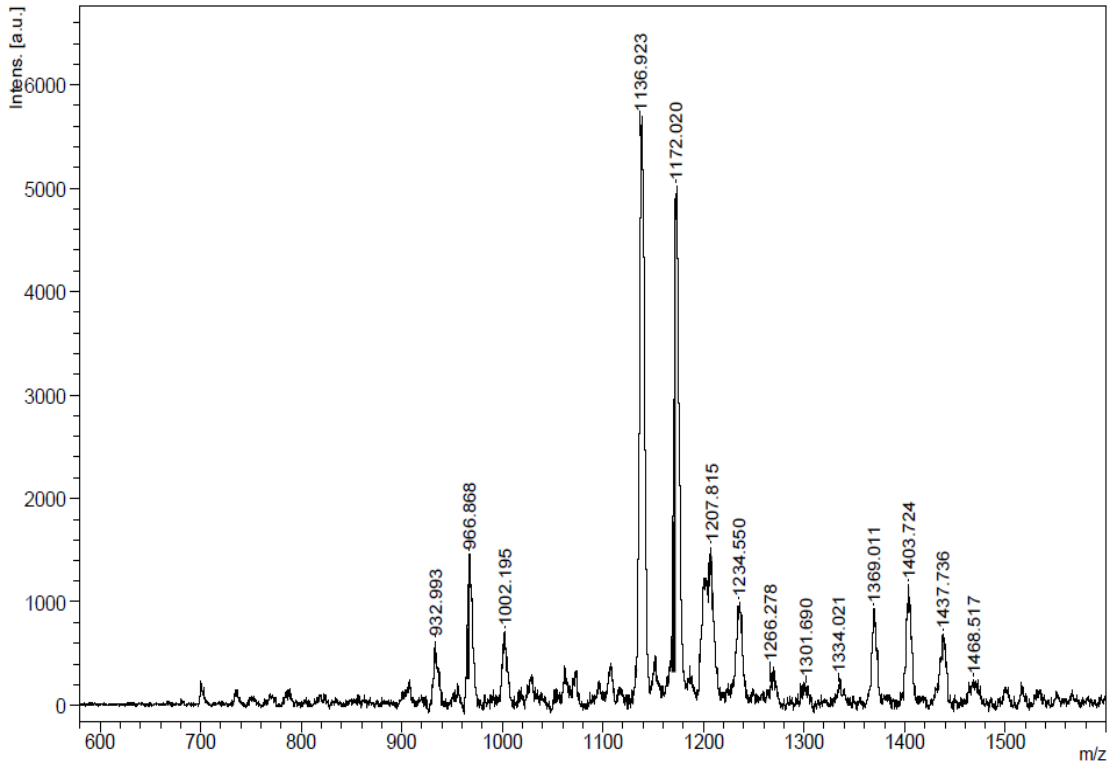
[40-Cu(II)] $[C_{58}H_{36}Cl_6Cu_3N_6O_4]$, verim: 41%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 54.19 (54.24); H, 2.88 (2.83); N, 6.60 (6.54). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1610 (CH=N), 1558 (C-C)_{aril}, 1442 (CH=N)_{pirol}, 1347 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1284.30, bulunan: 1179.63 $[M - 3Cl]^+$; hesaplanan: 1110.05, bulunan: 1110.02 $[M - 5Cl]^+$; hesaplanan: 923.88, bulunan: 923.14 $[C_{58}H_{40}Cl_2N_6O_2]^+$.



Şekil 4.34. Bileşik 40'ın **Cu(II)** kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu

[40-Mn(III)] $[C_{68}H_{55}Cl_4Mn_3N_6O_{16}]$, verim: 45%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 53.81 (53.77); H, 3.69 (3.65); N, 5.47 (5.53). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1740 (C=O), 1611 (CH=N), 1559 (C-C)_{aril}, 1443 (CH=N)_{pirol}, 1361 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1518.82, bulunan: 1310.44 $[M-(Mn(CH_3COO)_2(H_2O)_2)]^+$; hesaplanan: 1043.67, bulunan: 1043.25 $[C_{58}H_{34}Cl_4MnN_6O_2]^+$.

[41-Cu(II)] $[C_{74}H_{72}Cl_2Cu_3N_6O_4]$, verim: 45%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 64.89 (64.83); H, 5.34 (5.29); N, 6.09 (6.13). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1608 (CH=N), 1585 (C-C)_{aril}, 1439 (CH=N)_{pirol}, 1344 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1370.94, bulunan: 1369.01 $[M - H]^+$; hesaplanan: 1171.82, bulunan: 1172.02 $[C_{66}H_{56}Cu_3N_6O_3]^+$; hesaplanan: 1136.72, bulunan: 1136.92 $[C_{64}H_{45}Cu_3N_6O_3]^+$.



Şekil 4.35. Bileşik 41'in **Cu(II)** kompleksinin MALDI- TOFF-MS spektrumu

[41-Mn(III)] $[C_{85}H_{93}Mn_3N_6O_{15}]$, verim: 43%, erime noktası: > 250 °C. Renk: parlak mor. Elementel analiz: Bulunan (hesaplanan)%: C, 63.62 (63.67); H, 5.80 (5.85); N, 5.32 (5.24). FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 1720 (C=O), 1616 (CH=N), 1570 (C-C)_{aril}, 1460 (CH=N)_{pirol}, 1390 (C-O)_{fenolik}. Kütle MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1603.49, bulunan: 1706.55 $[M + 2K + Na + 2H]^+$; hesaplanan: 1379.06, bulunan: 1379.48 $[C_{69}H_{61}Mn_3N_6O_{15}]^+$.

4.10. Porfirin Schiff Bazı Ligandları ve Metal Komplekslerinin Katı ve Çözeltide (DMF) UV-Vis ve Fotoluminesans Spektrumları

Simetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının ve metal komplekslerinin fotofiziksel özellikleri incelendi. Elde edilen datalar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Ligandların ve bunların **Cu(II)**, **Zn(II)**, **Fe(III)** ve **Mn(III)** metal komplekslerinin katı ve çözeltideki absorpsiyon spektrumları aşağıda verilmiştir. HL¹ ligandının **39**'un alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumunda 400, 500 ve 585 nm'de bantlar görülmektedir. Bu bantlardan 419 nm'de olan Soret bandıdır ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. Ligandın Q bantları 500 ve 585 nm'de görülmektedir. Bu bantlar n- π^* geçişlerine ait olan sinyallerdir. Bantların

şiddeti konsantrasyona bağlı olarak değişmiş ve azalan konsantrasyonla bant şiddeti beklenildiği gibi azalmıştır.

Cu(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumunda bu geçişler 419, 539 ve 750 nm’de görülmektedir. Sinyallerdeki bu kayma kompleksleşmenin etkisiyle kırmızıya kayma olarak yorumlanabilir. Yine konsantrasyonun azalmasıyla sinyal şiddetleri azalmıştır. Mn(III) kompleksinde Soret bandı 421 nm’de görülürken, Q bantları 564 ve 599 nm’de görülmektedir. Gerek ligandın ve gerekse metal komplekslerinin UV–Vis absorpsiyon spektrumlarında gözlenen ve 280 nm’deki absorpsiyon bantları çözücünden kaynaklanan sinyallerdir.

HL² ligandının **40**’ın alınan katı UV–Vis absorpsiyon spektrumunda 439 nm’de Soret bandı gözlenirken, 527, 577, 600 ve 661 nm’de Q bantları görülmektedir. Çözeltide alınan UV-Vis spektrumunda gözlenen hafif kaymalar çözücü etkisinden kaynaklanmaktadır..

HL²Cu(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumunda bu geçişler 418, 518, 540, 596 ve 653 nm’de görülmektedir. Bu ligandın Mn(III) kompleksinde ise Soret bandı 422 nm’de, Q bantları ise 467, 516, 549 ve 592 nm’de karşımıza çıkmaktadır.

HL³ ligandının **41**’in alınan UV–Vis absorpsiyon spektrumunda 390 nm’de Soret bandı gözlenirken, 550 ve 650 nm’de Q bantları görülmektedir.

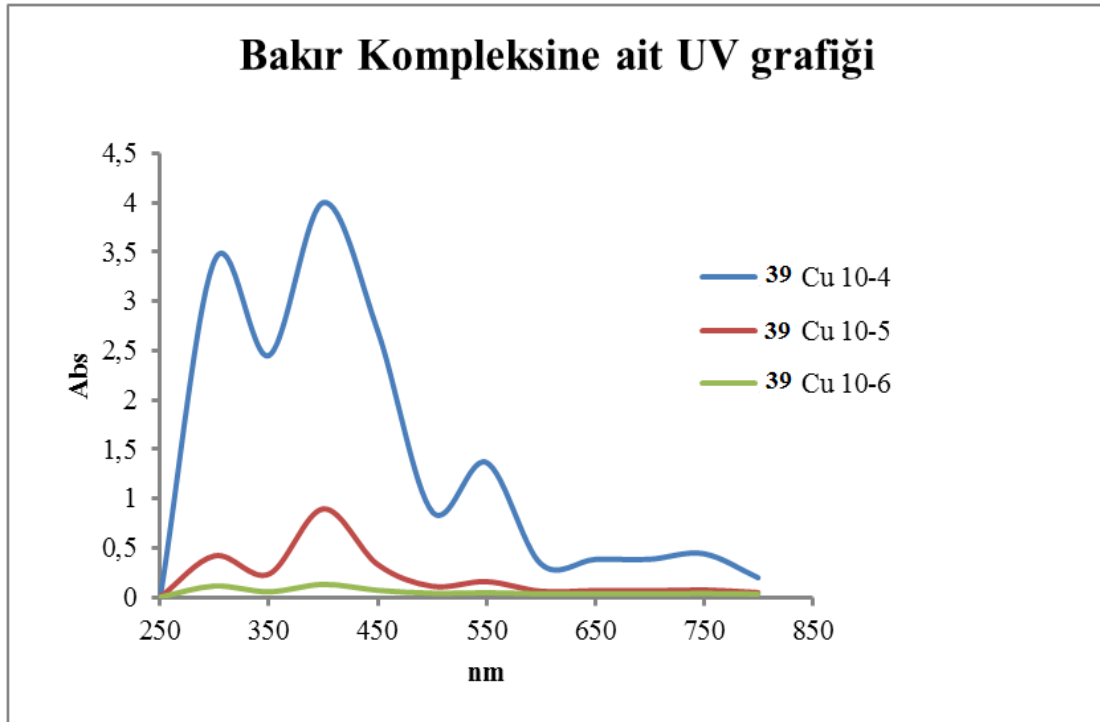
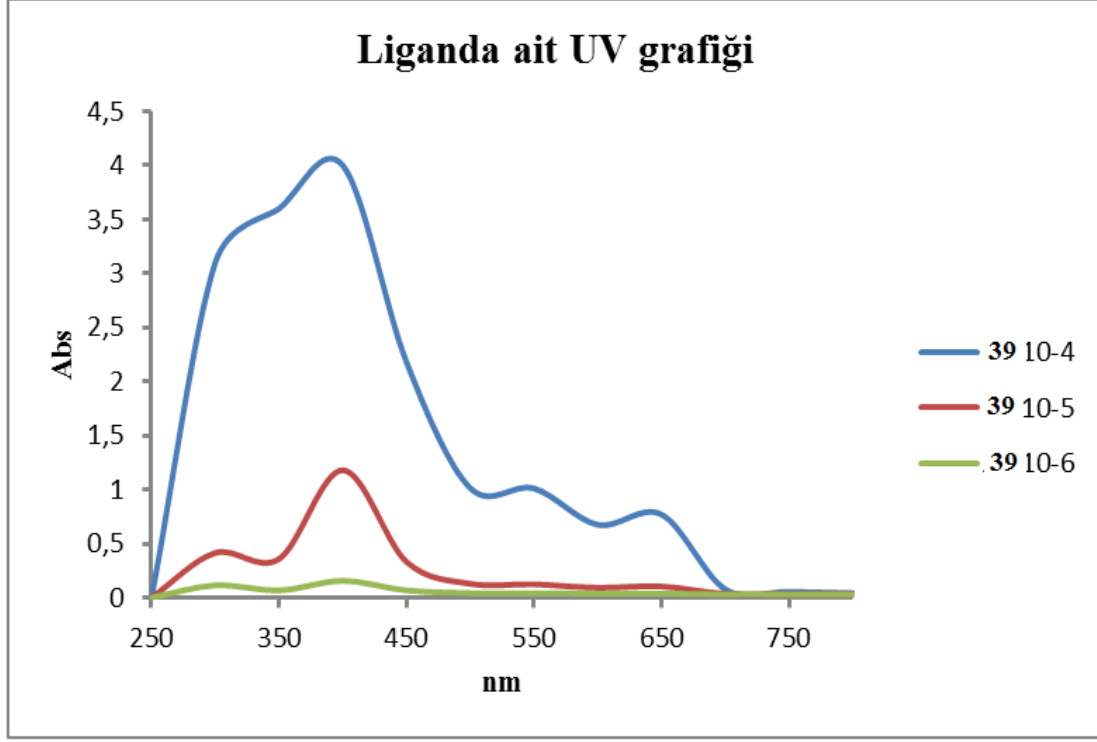
HL³Cu(II) kompleksinin absorpsiyon spektrumunda bu geçişler 410, 543, 630, ve 750 nm’de görülmektedir. Burada da sinyallerdeki kayma kompleksleşmenin etkisiyle kırmızıya kayma olarak yorumlanabilir. Mn(III) metal kompleksine ait spektrumda ise Soret bandı 425 nm’de gözlenirken Q bantları 472, 557, 595 ve 652 nm’de gözlenmiştir.

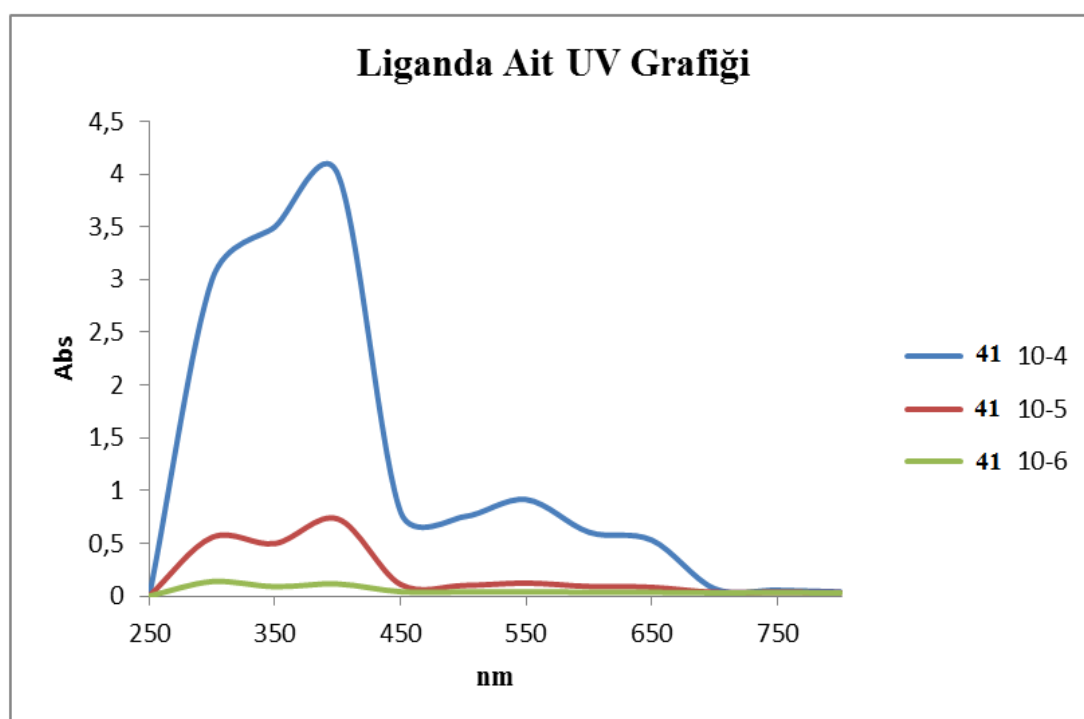
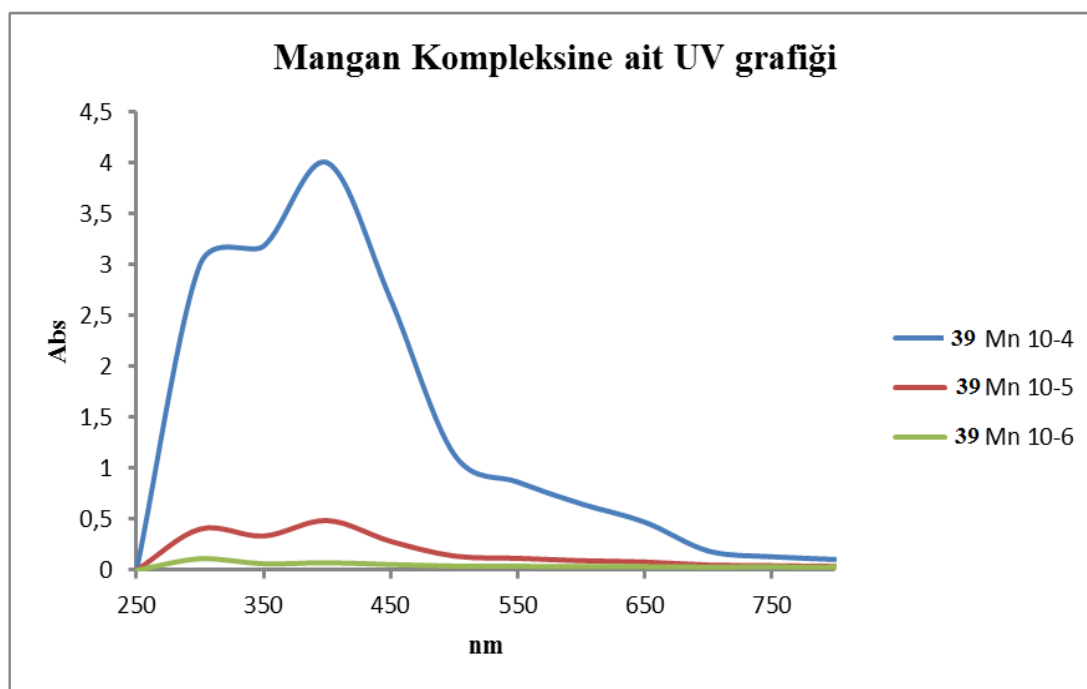
Metal tuzlarının [CuCl₂.2H₂O, FeCl₃.6H₂O, Mn(AcO)₃.3H₂O ve ZnCl₂] katı halde ve çözeltide (1.0x10⁻⁵ M DMF), Schiff bazı ligandlarının geçiş metal komplekslerinin fotoluminesans çalışmaları yapıldı ve datalar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Metal tuzlarının katı haldeki eksitasyon ve emisyon spektrumları Şekil’4.27 ve 4.28’de verilmiştir. L¹Cu(II) kompleksine ait ekzitasyon bandı 505 nm, emisyon bandı ise 520 nm’de görülmektedir. Aynı bileşiğin Mn(III) kompleksine ait sinyaller ise sırasıyla 498 ve 513 nm’de görülmektedir.

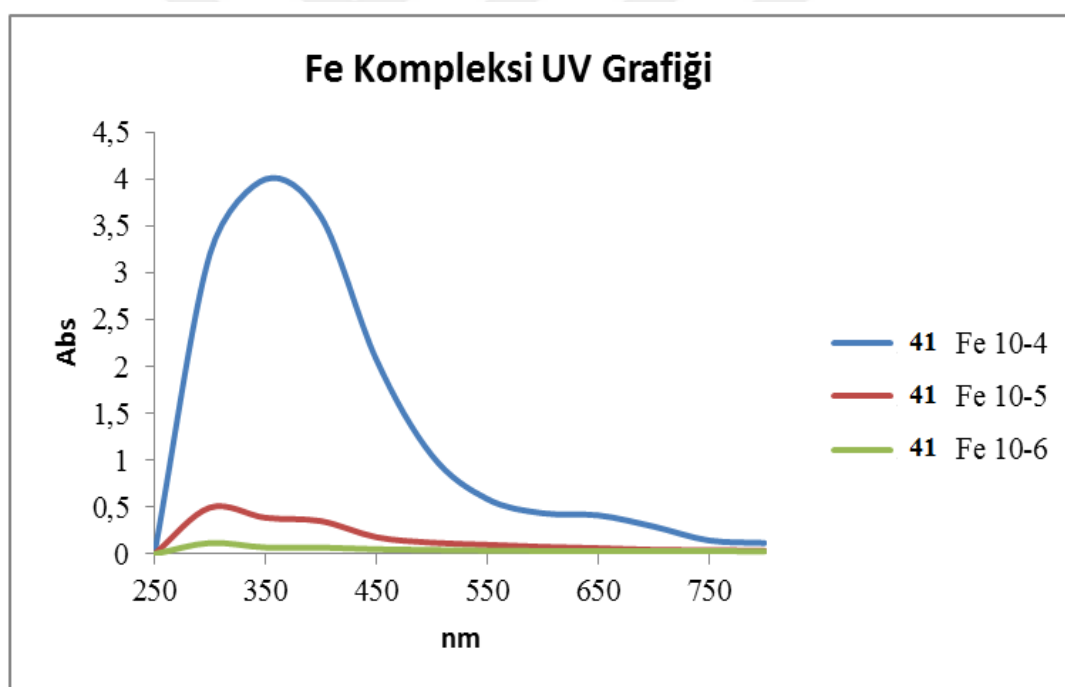
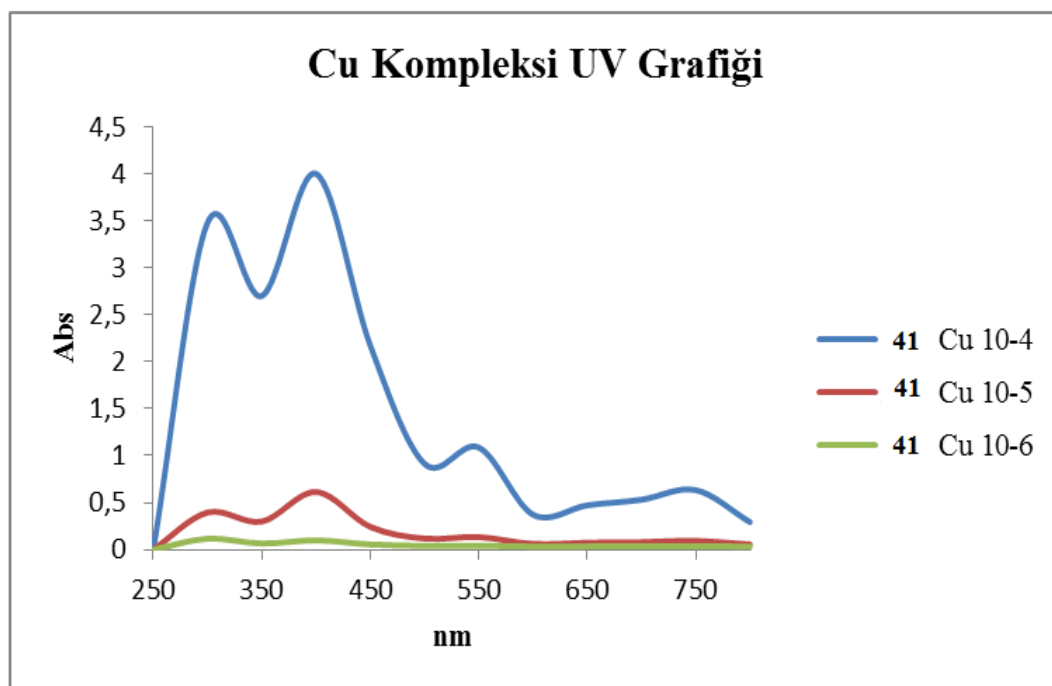
L²Cu(II) ve Mn(III) metal komplekslerinin ekzitasyon bantları sırasıyla 506 ve 512 nm’de görülürken, emisyon bantları 521 ve 529 nm’de görülmektedir.

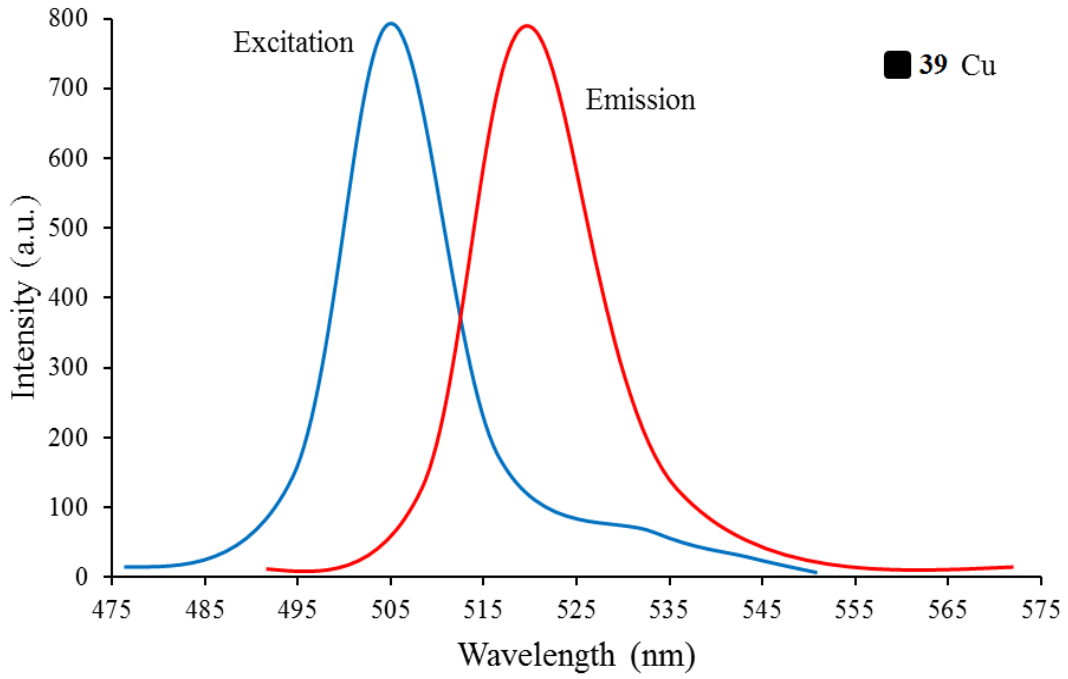
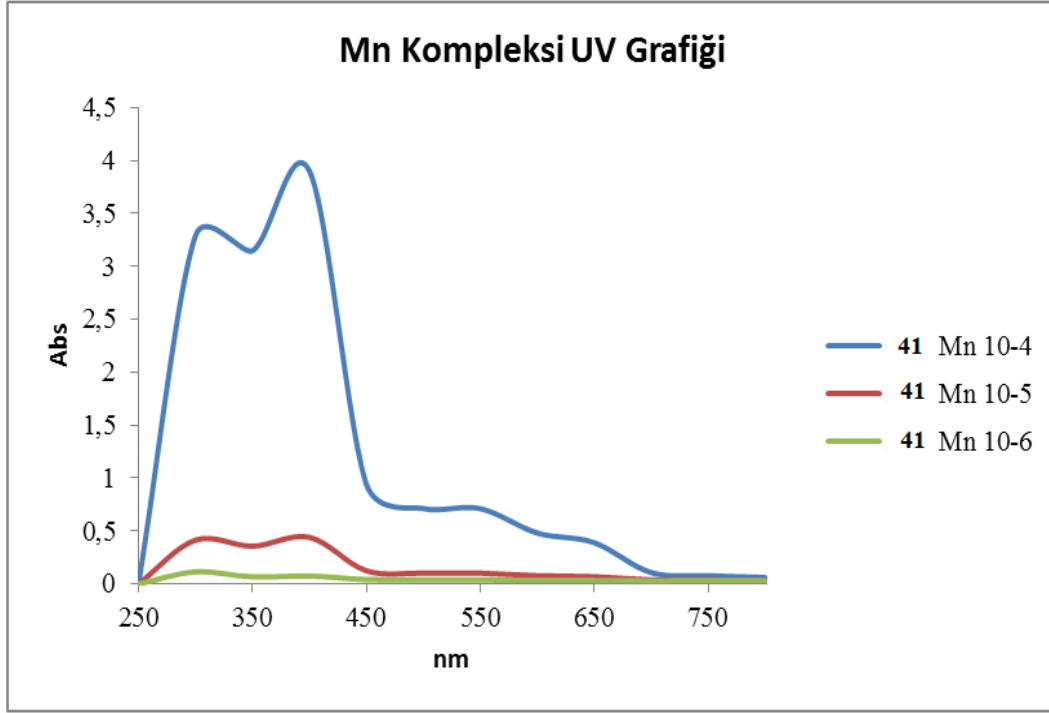
$L^3Cu(II)$ ve $Mn(III)$ metal komplekslerinin ekzitasyon bantları ise sırasıyla 568 ve 651 nm’de görülürken, emisyon bantları 584 ve 670 nm’de görülmektedir.

Bu sonuçlara göre özellikle ligand 40 ve 41’de turuncudan kırmızıya bir kayma olduğu söylenebilir.

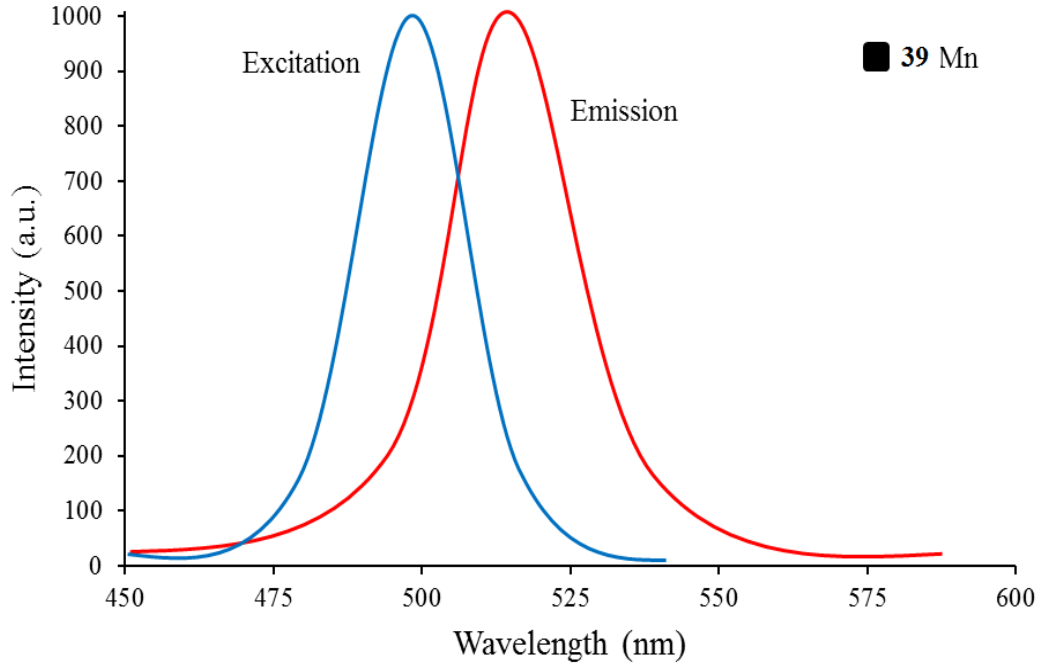




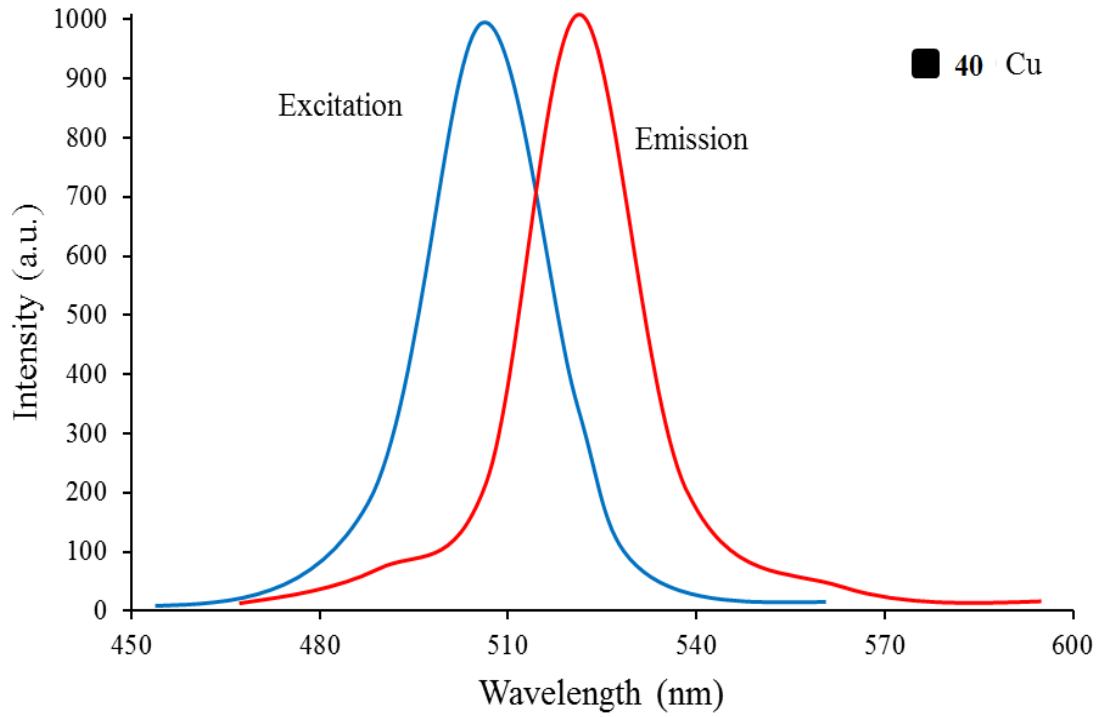




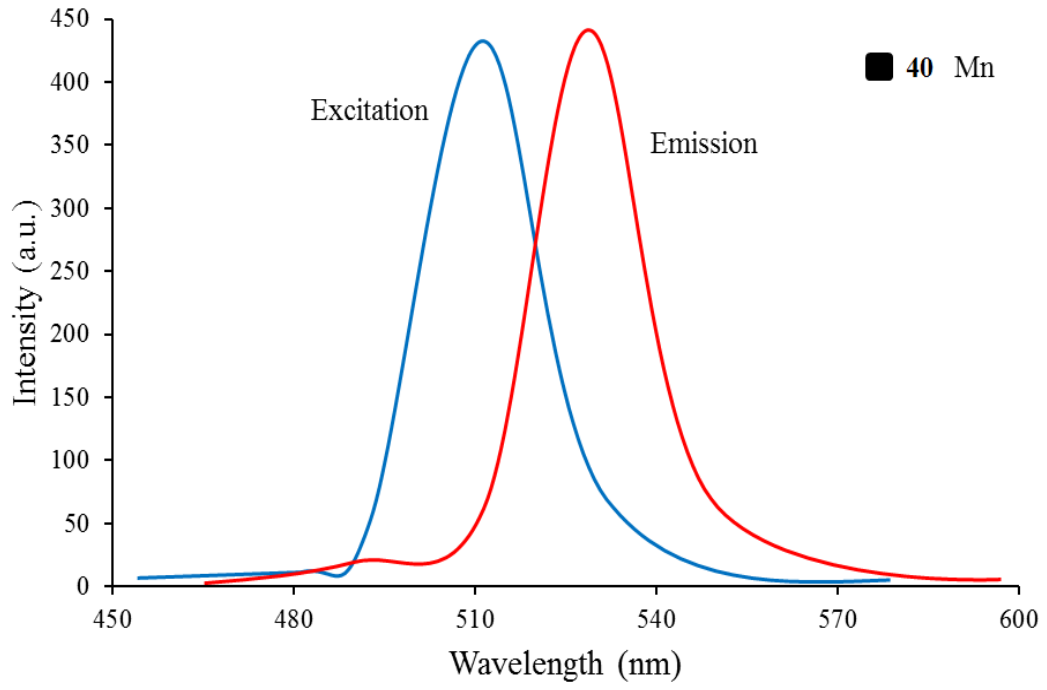
Şekil 4.36. **39-Cu(II)** kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu



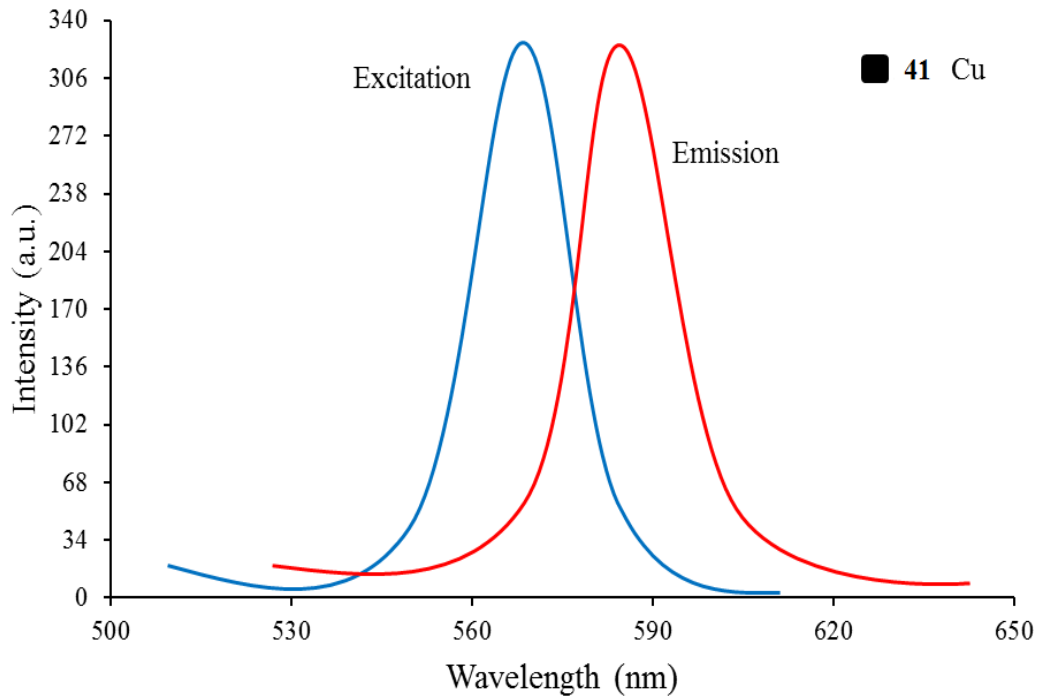
Şekil 4.37. **39-Mn(III)** kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu



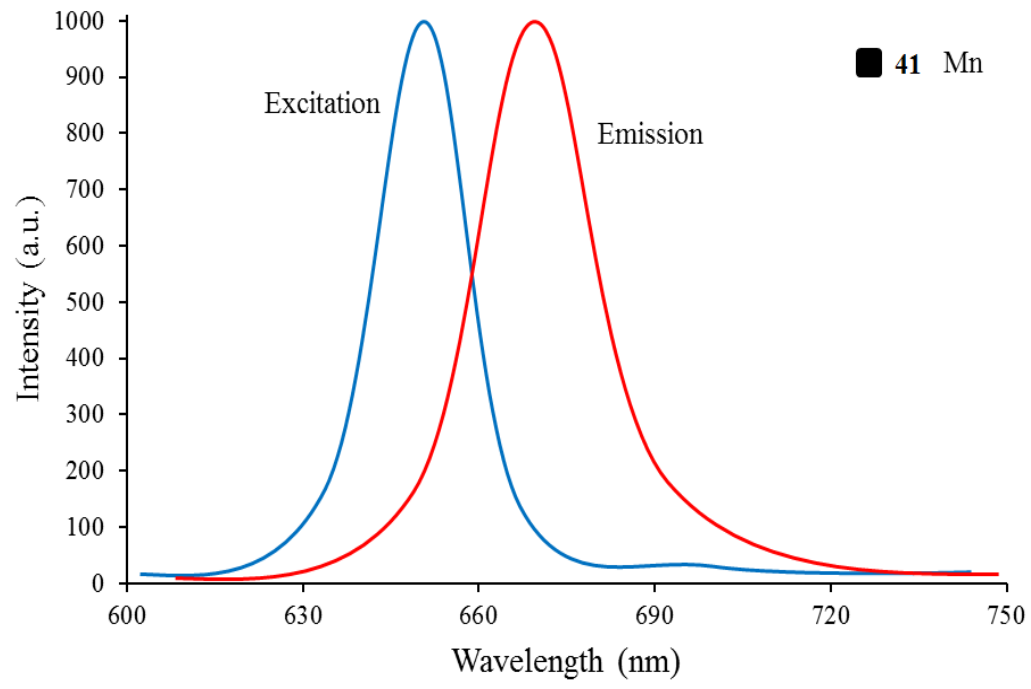
Şekil 4.38. **40-Cu(II)** kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu



Şekil 4.39. **40-Mn(III)** kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu



Şekil 4.40. **41-Cu(II)** kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu



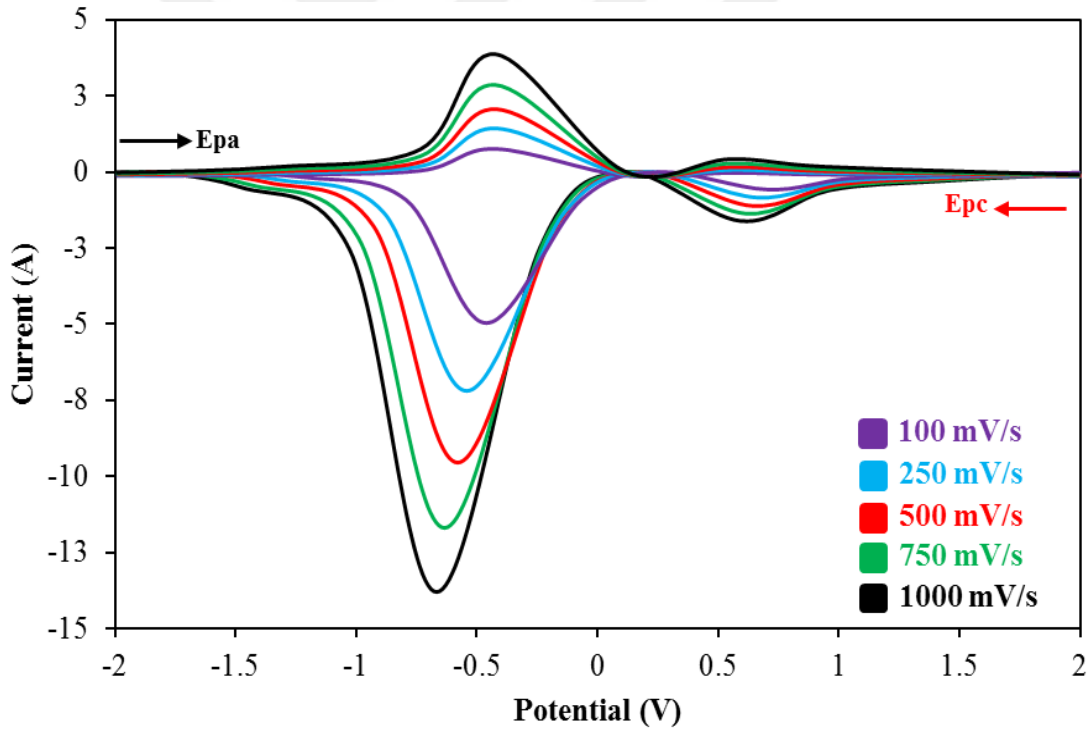
Şekil 4.41. **41-Mn(III)** kompleksinin çözeltide ekzitasyon ve emisyon spektrumu

Çizelge 4.4. Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin bileşiği esaslı Schiff baz ligandlarının UV ve FL tablosu

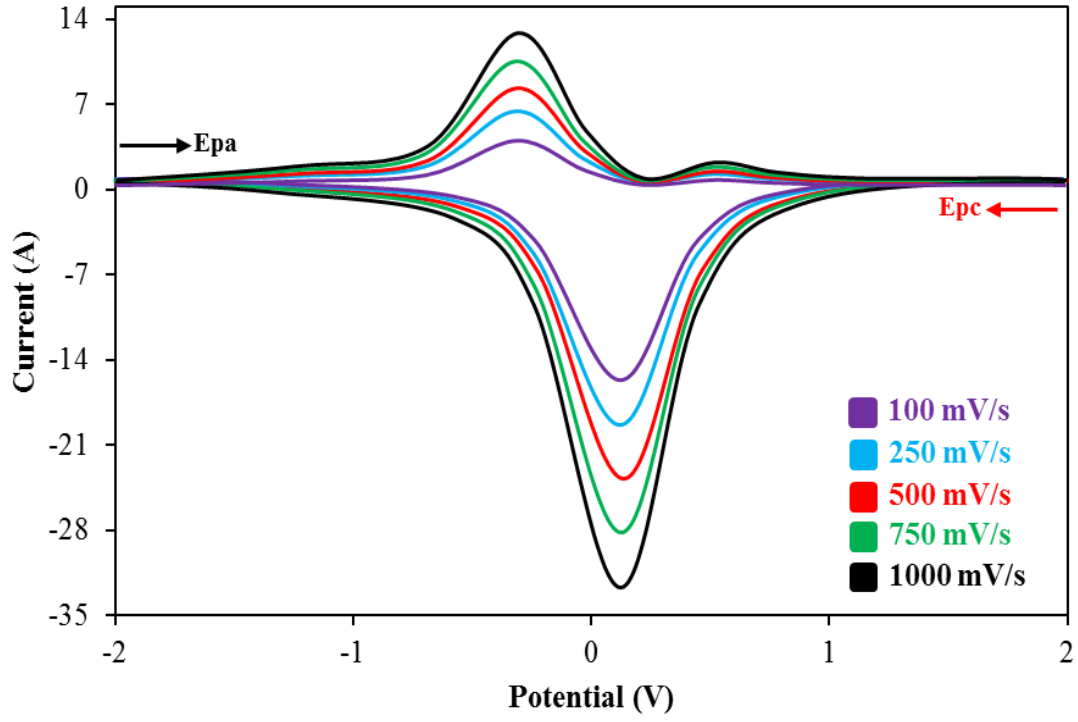
Çözelti, DMF		
Eksitasyon	Emisyon	
λ (nm)	λ (nm)	λ (ϵ)
39-Cu 505	520	419(4.82x10 ⁴), 539(0.65x10 ⁴)
39-Mn 498	513	421(4.18x10 ⁴), 469(3.50x10 ⁴), 514(0.87x10 ⁴), 564(0.67x10 ⁴), 599(0.51x10 ⁴), 654(0.37x10 ⁴)
40-Cu 506	521	418(4.28x10 ⁴), 518(0.32x10 ⁴), 540(0.43x10 ⁴), 596(0.15x10 ⁴), 653(0.23x10 ⁴)
40-Mn 512	529	422(4.87x10 ⁴), 467(0.95x10 ⁴), 516(0.92x10 ⁴), 549(0.69x10 ⁴), 592(0.47x10 ⁴), 650(0.27x10 ⁴)
41-Cu 568	584	422(4.64x10 ⁴), 543(0.38x10 ⁴)
41-Mn 651	670	425(5.17x10 ⁴), 472(0.41x10 ⁴), 519(0.44x10 ⁴), 557(0.23x10 ⁴), 595(0.19x10 ⁴), 652(0.13x10 ⁴)

4.11. HL¹-HL³ Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Voltamogramları

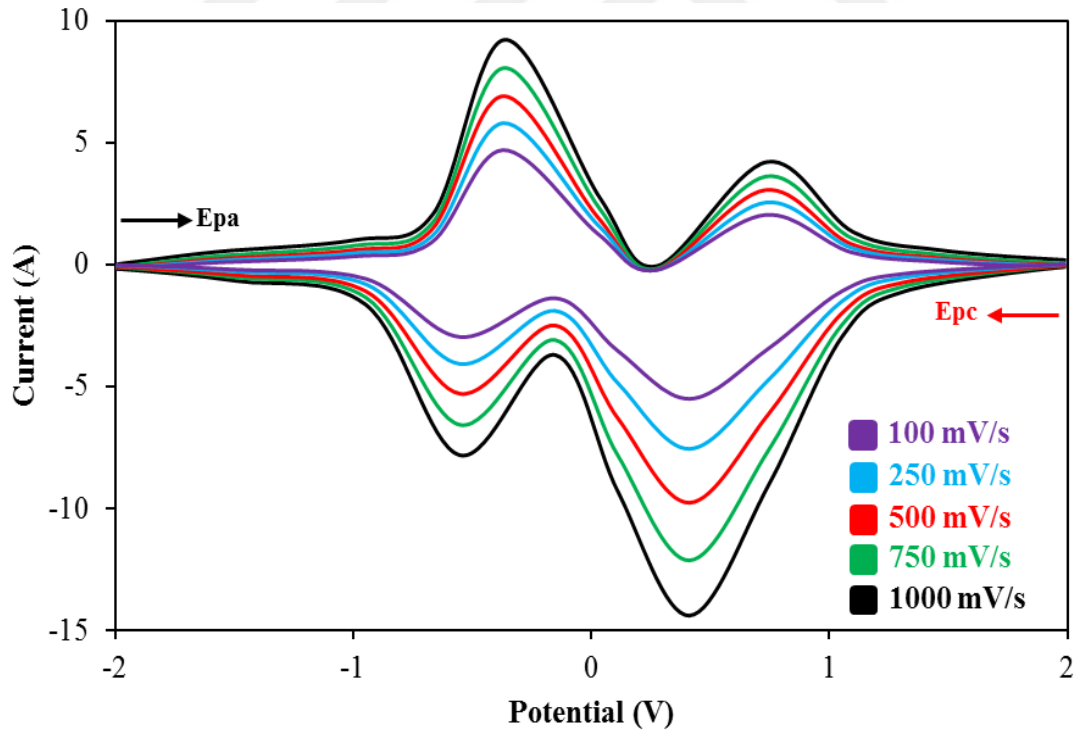
Yeni simetrik porfirin Schiff bazı ligandları HL¹, HL² ve HL³ ile bunların metal komplekslerinin 293 K sıcaklık destek elektrolit olarak 0.1 M DMF-Bu₄NBF₄ tamponla voltamogramları ayrı ayrı incelendi. Potansiyel ölçümlerinin tamamı 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızları aralığında ferrosen-ferrosenyum standartı kullanılarak yapıldı. Elektrokimyasal çalışmalarda 1.0x10⁻³ M çözeltilerde çalışıldı ve elde edilen veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Tarama hızları arttıkça anodik ve katodik pik potansiyel verileri eksi bölgeye doğru azalmıştır. Yapılan analizler sonunda sadece HL¹ ligandında redoks tepkimesi tam dönüşümlü iken, Mn(III) komplekslerinin yarı dönüşümlü olduğu hesaplanmıştır. Diğer ligand ve komplekslerin redoks tepkilerinin dönüşümsüz olduğu bulunmuştur.



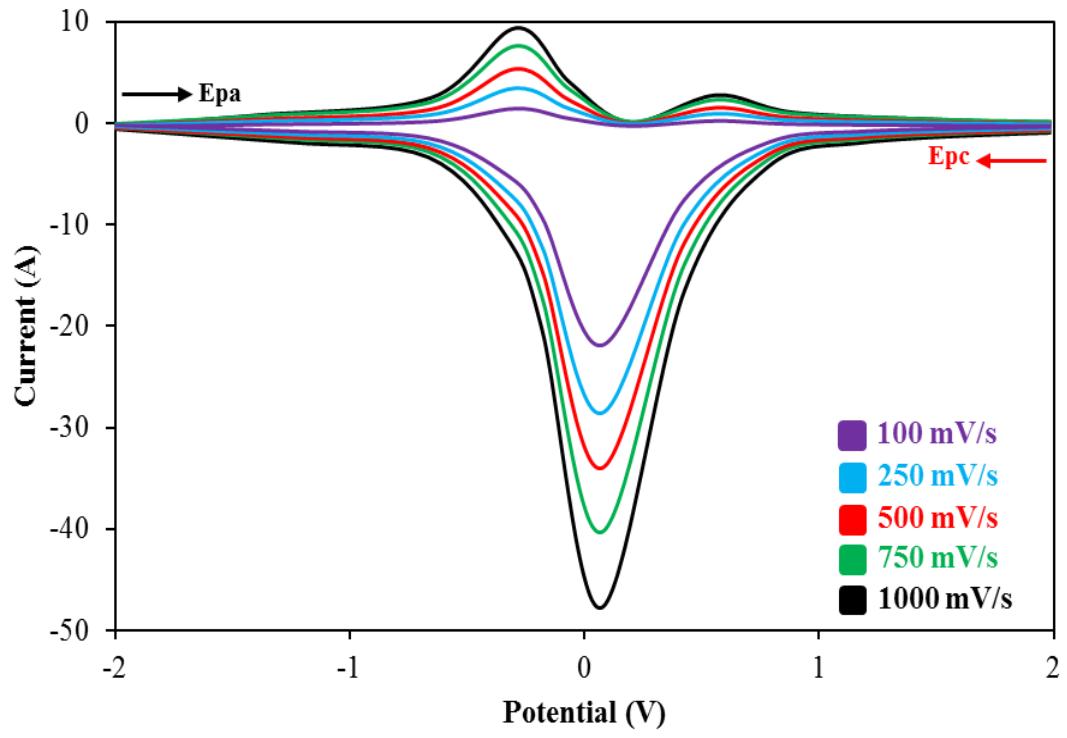
Şekil 4.42. Bileşik 39'un elektrokimyasal döngüsü



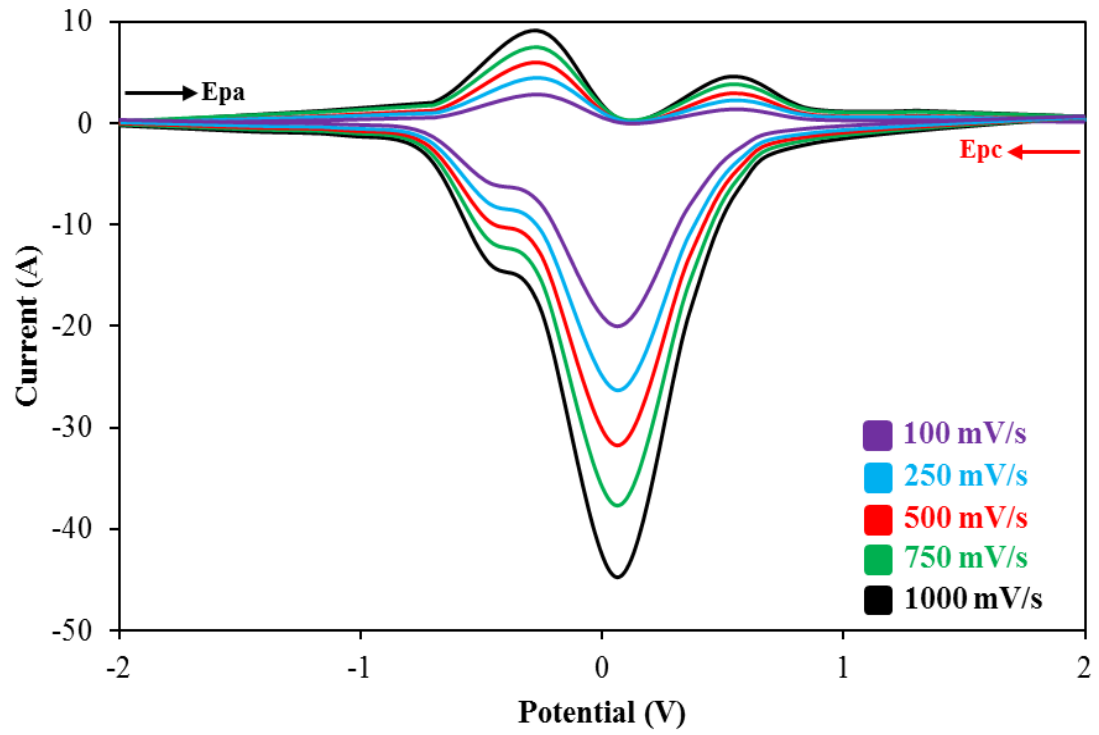
Şekil 4.43. Bileşik **39**'un **Cu(II)** kompleksinin elektrokimyasal döngüsü



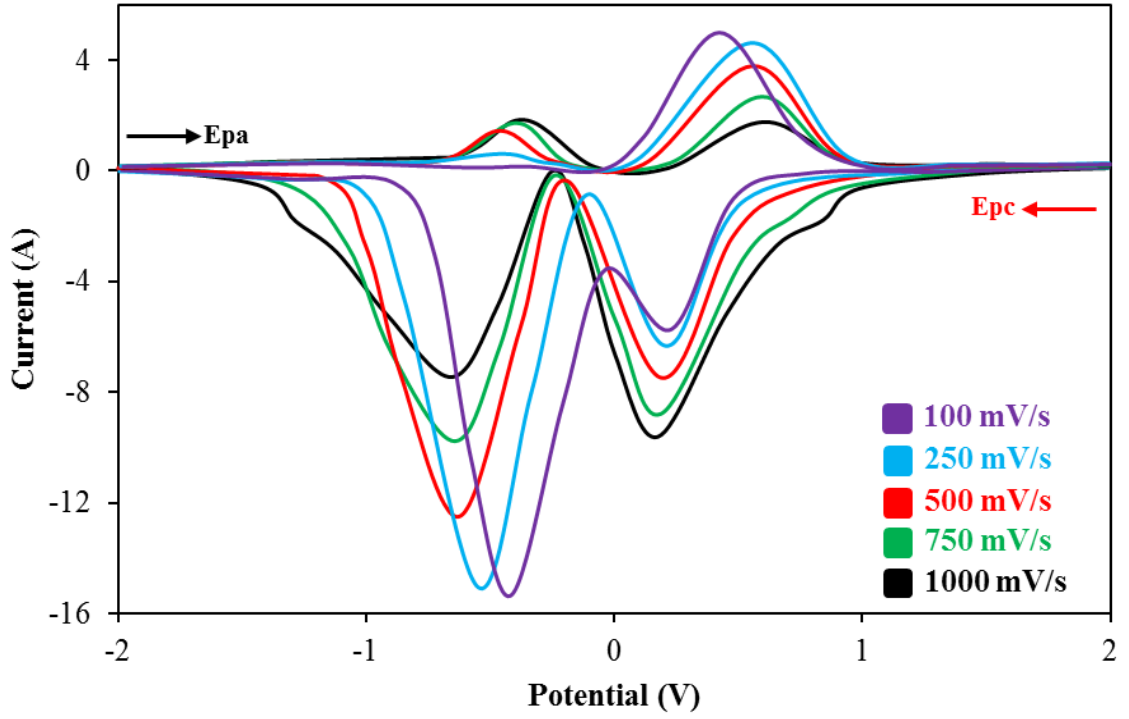
Şekil 4.44. Bileşik **39**'un **Mn(III)** kompleksinin elektrokimyasal döngüsü



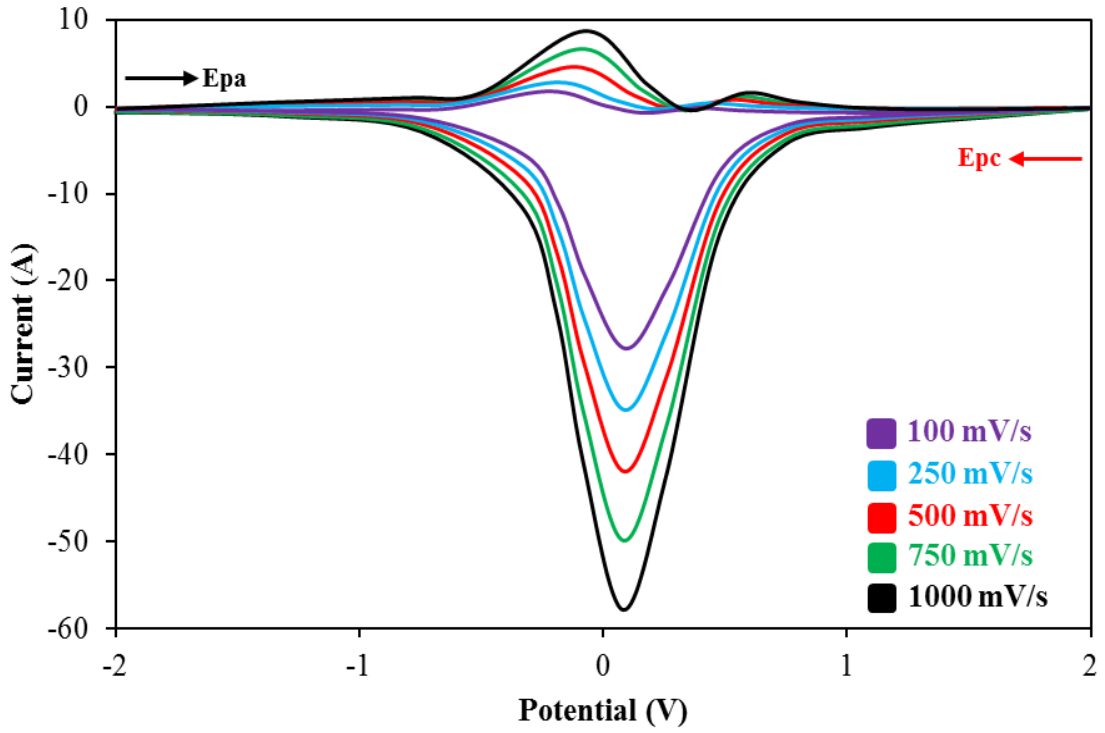
Şekil 4.45. Bileşik (40)'ın elektrokimyasal döngüsü



Şekil 4.46. Bileşik 41'in Cu(II) kompleksinin elektrokimyasal döngüsü



Şekil 4.47. Bileşik 41'in **Fe(III)** kompleksinin elektrokimyasal döngüsü



Şekil 4.48. Bileşik 41'in **Mn(III)** kompleksinin elektrokimyasal döngüsü

Çizelge 4.5. Porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri voltamogramları

Bileşik	Çözücü	Tarama hızı(mV/s)	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	E_{pa}/E_{pc}	$E_{1/2}(V)$	$\Delta E_p(V)$
39	DMF	100	-0.34, 0.32	0.32, -0.30	1.00	0.32	-0.04
		250	-0.38, 0.34	0.34, -0.45	1.00	0.34	0.07
		500	-0.40, 0.37	0.37, -0.56	1.00	0.37	0.16
		750	-0.43, 0.40	0.40, -0.64	1.00	0.40	0.21
		1000	-0.47, 0.43	0.43, -0.73	1.00	0.43	0.26
39-Cu		100	-0.50, 0.50	0.28	1.78	-	0.22
		250	-0.43, 0.47	0.24	1.95	-	0.23
		500	-0.40, 0.44	0.20	2.20	-	0.24
		750	-0.34, 0.42	0.16	2.62	-	0.26
		1000	-0.30, 0.40	0.10	4.00	-	0.30
39-Mn		100	-0.32, 0.61	0.48, -0.28	1.14	-	-0.08
		250	-0.29, 0.64	0.44, -0.46	0.63	-	-0.17
		500	-0.26, 0.67	0.42, -0.54	0.48	0.14	0.28
		750	-0.23, 0.70	0.40, -0.57	0.40	-	0.34
		1000	-0.20, 0.74	0.38, -0.60	0.33	-	0.40
41		100	-0.29, 0.57	0.23	2.47	-	0.34
		250	-0.24, 0.60	0.19	3.15	-	0.41
		500	-0.21, 0.64	0.15	4.26	-	0.49
		750	-0.18, 0.67	0.11	6.09	-	0.56
		1000	-0.15, 0.71	0.08	8.87	-	0.63
41-Cu	100	-0.44, 0.34	0.16	2.15	-	0.18	
	250	-0.38, 0.39	0.14	2.78	-	0.25	
	500	-0.32, 0.44	0.11	4.00	-	0.33	
	750	-0.28, 0.48	0.08	6.00	-	0.40	
	1000	-0.22, 0.52	0.05	10.00	-	0.47	
41-Mn	100	-0.32, 0.55	0.18	3.05	-	0.37	
	250	-0.26, 0.58	0.16	3,62	-	0.42	
	500	-0.19, 0.61	0.14	4.35	-	0.47	
	750	-0.12, 0.63	0.12	5.25	-	0.51	
	1000	-0.05, 0.65	0.08	8.12	-	0.57	

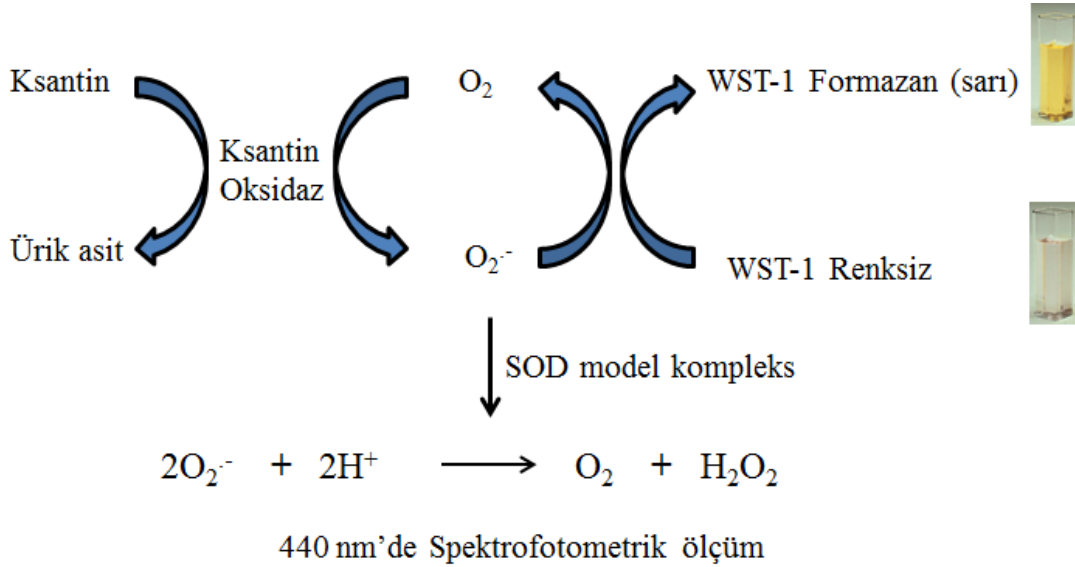
4.12. Süperoksit dismutaz enzim aktivitelerinin incelenmesi

Süperoksit anyonu (O_2^-) ve diğer reaktif oksijen türleri canlılar oksidatif zararların ana kaynağıdır. Reaktif oksijen türleri birçok hastalığın sebepleri arasında gösterilmektedir. Yapılan araştırmalarda kanser ve alzheimer hastalarının hücrelerinde süperoksit seviyesi 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. Oksijenli solunum yapan canlılarda oksidatif solunum

hücresinin mitokondrisinde cereyan ettiğinden reaktif oksijen türlerinin en fazla oluştuğu hücre organelidir. Mitokondriye özgü savunma sisteminde MnSOD enzimi süperoksitin katalitik parçalanmasında rol alan bir metaloenzimdir. Bu enzimlerin yetersiz kalması durumunda hücrede gerçekleşen oksidatif olaylar sonucu ortaya çıkan reaktif oksijen türlerinin seviyesi artar ve hücre bileşenlerine zarar vererek oksidatif stres oluşturur. İnsanlarda oksidatif stresin tedavisinde birçok antioksidan madde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu alanda yapılan son çalışmalarda geçiş metal kompleksleri oksidatif stresin tedavisinde kullanılabilme potansiyeli araştırılmaktadır. Bu amaç için çalışmalar süperoksit iyonunu moleküler oksijene ve hidrojen peroksite katalizleme yeteneğine sahip olan toksisitesi düşük, ucuz, küçük mol kütleli bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yüksek lisans projesinde porfirin temelli trinükleer kompleksin SOD aktivitesi incelenmiştir.

4.13. SOD aktivitelerinin ölçülmesi

Sentezlenen HL¹ ligandının Cu(II) ve Mn(III) metal komplekslerinin SOD aktiviteleri, spektrofotometrik yöntemle SOD assay kit-WST enzimi kullanarak ölçülmüştür. SOD enzimleri ve bu aktiviteyi gösteren metal kompleksleri süperoksiti parçalama reaksiyonunda Ping-Pong mekanizmasını kullanır. Bu mekanizmada metal iyonu iki oksidasyon basamağı arasında gidip gelir.



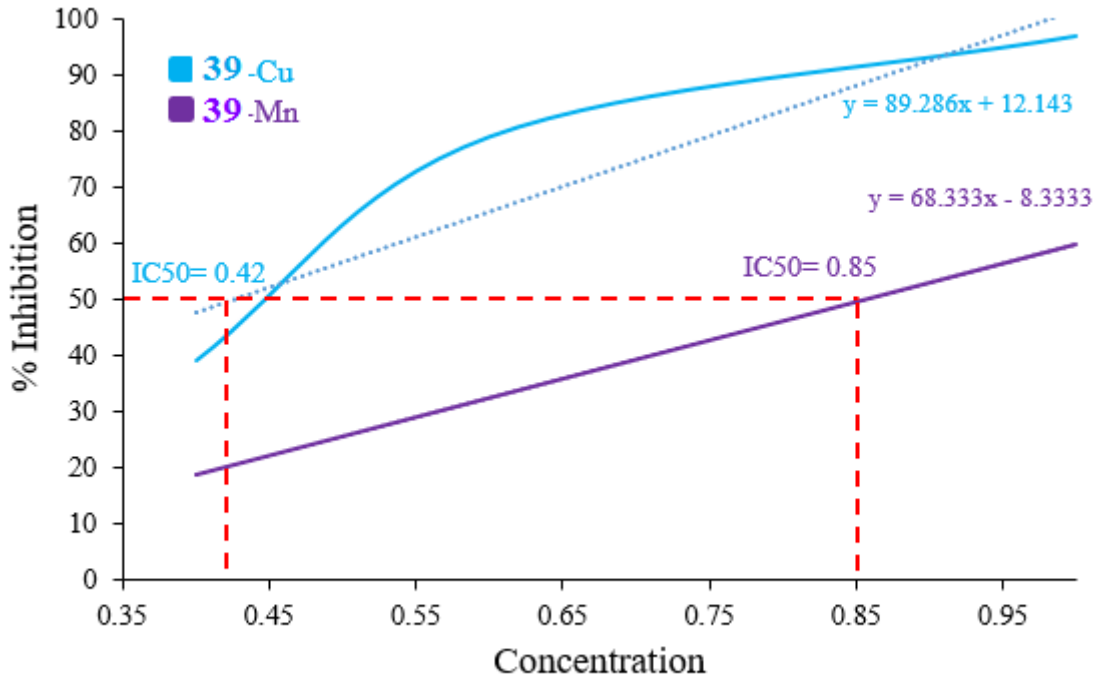
Şekil 4.49. SOD aktivite ölçümlerinin şematik gösterimi

WST-1 metodu ile süperoksit dismutaz enzim aktivitesinin deneysel ölçümü komplekslerin 0.4-1 mM konsantrasyonlara karşılık inhibisyon değerleri grafiğe geçirilerek doğrunun eğiminden IC₅₀ değeri hesaplanmıştır.

IC_{50} değeri ortamda bulunan süperoksitin katalitik parçalanması için gerekli minimum kompleks konsantrasyonudur. Bu değer ne kadar düşük olursa kompleksin aktivitesi o kadar yüksektir. IC_{50} değeri kullanılan indikatöre ve indikatör konsantrasyonuna bağlıdır. Literatürde farklı yöntemler ve farklı indikatörle IC_{50} değerleri elde edilebilmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen IC_{50} değerleri kendi aralarında kıyaslanabilir fakat literatürde farklı yöntemlerle elde edilen IC_{50} değerleri ile kıyaslamak doğru değildir. Fakat farklı yöntemlerle elde edilen IC_{50} 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 ve Fridovich tarafından önerilen aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

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

Burada; K_{cat} : Hız sabiti $KWST-1$: WST-1 formazon'a dönüşüm hız sabiti: $3.7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ (pH=8), $[WST-1]$: indikatör konsantrasyonu. K_{cat} değeri hem kullanılan indikatörden hemde bunun konsantrasyonundan bağımsızdır.



Şekil 4.50. Ligand 39'un Cu ve Mn metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği

Çizelge 4.6. Metal komplekslerinin SOD aktiviteleri için katalitik hız ve IC₅₀ değerleri

Bileşikler	IC ₅₀ (μM) WST-1 assay	K _{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Method	Referans
39-Cu	0.42	3.81×10^6	İndirekt	Bu çalışmada
39-Mn	0.85	1.88×10^6	İndirekt	Bu çalışmada
Mn(ClO ₄) ₂ +EDTA	-	3.4×10^4	İndirekt	[47]
MnSOD	-	5.2×10^8	İndirekt	[48]

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında pirol, benzaldehit ve orto-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan oluşan α,α -5,10-Bis-(*o*-nitrofenil)-15,20-difenilporfirin (**9**) bileşiği kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı. Daha sonra **9** bileşiği SnCl₂ yardımıyla inert ortamda indirgendi. α,α -5,10-Bis-(*o*-aminofenil)-15,20-difenilporfirin (**38**) bileşiğinin saflaştırma aşamasından sonra CH₂Cl₂ çözücü ortamından tek kristalleri elde edilerek yapısı tek kristal X-ray metodu ile aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin X-ray yapısı ilk defa grubumuz tarafından çözülmüştür. Bileşiğin moleküler görüntüsünde, fenil halkasına bağlı amino grubunun birisinin (N4) çevrilmeyle eksenini bozuluyor ve 0.5:0.5 (C18-N4:C22-N') oranında iki pozisyon üzerine yerleşmektedir. Porfirin halkası içerisindeki hidrojen atomu (H2) iki azot atomu arasında düzensiz bir yerleşim göstermektedir. Bu hidrojen atomu keyfi olarak sadece (N2) atomu üzerine yerleşmektedir. Amino-TPP **38** bileşiği salisilaldehit türevleriyle (3,5-diiodo salisil aldehit, 3,5-dikloro salisil aldehit ve 3,5-di-*t*-butil salisil aldehit) reaksiyona sokulmuş ve porfirin Schiff baz ligandları (HL¹, HL² ve HL³) elde edilmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazı ligandlarının Cu(II), Fe(III), Mn(III) ve Zn(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlar ve geçiş metal komplekslerinin yapıları elementel analizi (C, H, N), ¹H(¹³C)-NMR, FTIR, TG/DTA, MALDI-TOFF MS ve UV-vis yöntemleriyle karakterize edildi. Elde edilen tüm ligand ve metal kompleksleri yeni olup literatüre ilk kez girmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin Uv-vis spektrumlarında 418-425 nm aralığında gözlenen sinyaller karakteristik soğutma bantlarıdır. Porfirinler için karakteristik olan bir diğer bant ise Q bandıdır ve bunlar da 467-653 nm aralığında gözlenmiştir. HL¹, HL² ve HL³ ligandlarının ve ilgili metal komplekslerinin katı ve çözelti ortamında fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda kırmızı bölgeye doğru bir kayma olduğu belirlenmiştir. Metal komplekslerine ait Soğutma bandının şiddeti ligandlara oranla daha düşük olmasına rağmen Q-bandlarından daha şiddetlidir. Bunun sebebi olarak ligandlardan metal iyonlarına veya metal iyonlarından ligandlara doğru yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sonucunda sadece HL¹ ligandında dönüşümlü bir redoks tepkimesi olduğu diğer ligand ve metal komplekslerinde dönüşümsüz redoks tepkimeleri gözlenmiştir.

Bu çalışmada HL¹ ligandlarının Cu ve Mn metal komplekslerinin süper oksit dismutaz (SOD) aktivite çalışması UV-vis spektroskopisi ile yapılmış ve elde edilen sonuçlarda bazı metallerin ve referans olarak kullanılan Mn-SOD kıyaslandığında porfirin Schiff baz ligandlarının geçiş metal komplekslerinin önemli oranda SOD aktivitesi

gösterdiği belirlenmiştir. Bu aktivite çalışmasında, SOD emzimleri ve bu özelliği gösteren sentetik komplekslerdeki metal iyonları iki oksidasyon basamağı arasında redoks dönüşümü göstererek süperoksitin peroksite dönüşümünü katalizlemektedirler.



KAYNAKLAR

- [1] Cutler, H. G., Cutler, S. J., 1999. Biologically Active Natural Products: Agrochemicals. CRC Press.
- [2] Webster's Revised Unabridged Dictionary, 1913. "Natural product". Free Online Dictionary and C. & G. Merriam Co. A chemical substance produced by a living organism; - a term used commonly in reference to chemical substances found in nature that have distinctive pharmacological effects. Such a substance is considered a natural product even if it can be prepared by total synthesis.
- [3] "All natural". Nature Chemical Biology. 2007. 3 (7): 351. doi:10.1038/nchembio0707-351. PMID 17576412. The simplest definition for a natural product is a small molecule that is produced by a biological source
- [4] Ivanov, A. S., Boldyrev, A. I., 2014. "Deciphering aromaticity in porphyrinoids via adaptive natural density partitioning." *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12 (32): 6145-6150.
- [5] Lash, T. D., 2011. "Origin of aromatic character in porphyrinoid systems." *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 15 (11n12): 1093-1115.
- [6] Kadish, K. M., Smith, K.M., Guillard, R.,. 2000. *The Porphyrin Handbook: Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*. Vol. 3. Elsevier,
- [7] Davoras, E. M., Spyroulias, G. A., Eikros, E., Coutsolelos, A. G., 1994. "¹H-NMR Spectroscopic Elucidation of Stereochemical Effects of Substituted Cerium Porphyrin Double-Deckers." *Inorganic Chemistry*. 33 (15): 3430-3434.
- [8] Shinoda, S., 2007. "Nanoscale substrate recognition by porphyrin dendrimers with patched structures." *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 59 (1-2): 1-9.
- [9] Satake, A., Kobuke, Y., 2005. "Dynamic supramolecular porphyrin systems." *Tetrahedron*. 61 (1): 13-41.
- [10] Hayashi, T., Ayab, T., Nonoguchib, M., Mizutanib, T., Hisaedaa, Y., Kitagawab, S., Ogoshic, H., 2002. "Chiral recognition and chiral sensing using zinc porphyrin dimers." *Tetrahedron*. 58 (14): 2803-2811.

- [11] Dickert, F. L., Lieberzeit, P. A., 2004. "Encyclopedia of Supramolecular Chemistry."
- [12] Schiff, H., 1869. "Untersuchungen über salicinderivate." *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 150 (2): 193-200.
- [13] Yeap, G. Y., Ha, S. T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P. L., Mahmood, W. A. K., 2003. "Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines." *Journal of Molecular Structure*. 658 (1): 87-99.
- [14] Cesare, F., Düsing, G., Lürken, W., 1978. "Reaktionen der organischen Synthese: 2700 technische und präparative Herstellungs-und Umwandlungsreaktionen." Georg Thieme Verlag,
- [15] Othmer, K., 1938. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley , 16: 795- 804
- [16] Helmut, S., 1976. "Metal Ions in Biological Systems." *Marcel Dekker Inc* 5: 2-50.
- [17] Metzler, C.M., Cahill, A., Metzler, D.E., 1980. "Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases." *Journal of the American Chemical Society*. 102 (19): 6075-6082.
- [18] Albro, P. W., Corbett, J. T., Schroeder, J. L., 1986. "Generation of hydrogen peroxide by incidental metal ion-catalyzed autooxidation of glutathione." *Journal of Inorganic Biochemistry*. 27 (3): 191-203.
- [19] Stohs, S. J., Bagchi, D., 1995. "Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions." *Free Radical Biology and Medicine*. 18 (2): 321-336.
- [20] Buckman, T. D., Kling, A. S., Sutphin, M. S., Steinberg, A., Eiduson, S., 1990. "Platelet glutathione peroxidase and monoamine oxidase activity in schizophrenics with CT scan abnormalities: relation to psychosocial variables." *Psychiatry Research*. 31 (1): 1-14.
- [21] Curnutte, J. T., Bernard, M. B., 1987. "Chronic granulomatous disease." *Advances in Human Genetics*. Springer US, 229-297.
- [22] Halliwell, B., 1991. "Reactive oxygen species in living systems: source, biochemistry, and role in human disease." *The American Journal of Medicine* 91 (3): 14-S22.

- [23] Rump, A. F. E., Rösen, R., Klaus, W., 1993. "Cardioprotection by Superoxide Dismutase: A Catecholamine-Dependent Process?." *Anesthesia & Analgesia* 76 (2): 239-246.
- [24] Wolff, S. P., Dean, R. T., 1987. "Glucose autoxidation and protein modification. The potential role of 'autoxidative glycosylation' in diabetes." *Biochemical Journal*. 245 (1): 243-250.
- [25] Dismukes, G. C., 1996. "Manganese enzymes with binuclear active sites." *Chemical Reviews*. 96 (7): 2909-2926.
- [26] Fischer, H., Gleim, W., 1936. "Synthese des Porphins." *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 521 (1): 157-160.
- [27] Rothmund, P., 1935. "Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes." *Journal of the American Chemical Society*. 57 (10): 2010-2011.
- [28] Longo, F. R., Thorne, E. J., Adler, A. D., Dym, S., 1975. "Notes on the Synthesis of Porphin." *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 12 (6): 1305-1309.
- [29] Krol, S., 1959. "Notes-A New Synthesis of Porphin." *The Journal of Organic Chemistry*. 24 (12): 2065-2067.
- [30] Rothmund, P., Menotti, A. R., 1941. "Porphyrin Studies. IV. 1 The Synthesis of α , β , γ , δ -Tetraphenylporphine." *Journal of the American Chemical Society*. 63 (1): 267-270.
- [31] Tsuchida, E., Hasegawa, E., Kanayama, T., 1978. "Oxygenation of polymer-covalently bonded metalloporphyrins." *Macromolecules*. 11 (5): 947-955.
- [32] Collman, J. P., Brauman, J. I., Doxsee, K. M., Halbert, T. R., Bunnenberg, E., Linder, R. E., Lamar, G. N., Del Gaudio, J., Lang, G., Spartalian, K., 1980. "Synthesis and characterization of "tailed picket fence" porphyrins." *Journal of the American Chemical Society*. 102 (12): 4182-4192.
- [33] Kong, J. L. Y., Loach, P. A., 1980. "Syntheses of covalently-linked porphyrin-quinone complexes." *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 17 (4): 737-744.
- [34] Milgrom, L. R., 1984. "Synthesis of some new tetra-aryl porphyrins for studies in solar energy conversion. Part 2. Asymmetric porphyrins." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1483-1487.

- [35] Lindsey, J. S., Wagner, R. W., 1989. "Investigation of the synthesis of ortho-substituted tetraphenylporphyrins." *The Journal of Organic Chemistry*. 54 (4): 828-836.
- [36] Temelli, B., Unaleroglu, C., 2009. "Synthesis of meso-tetraphenyl porphyrins via condensation of dipyrromethanes with N-tosyl imines." *Tetrahedron* 65 (10): 2043-2050.
- [37] Sengül, M. E., Balci, M., 1997. "Thermolysis and Co II-tetraphenylporphyrin-catalysed decomposition of substituted cycloheptatriene endoperoxides: a new synthetic approach to substituted dihydrooxepines." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 14: 2071-2078.
- [38] Yuan, Q-L., Zhou X-T., Ji, H-B., 2010. "Efficient oxidative coupling of amines to imines catalyzed by manganese (III) meso-tetraphenylporphyrin chloride under ambient conditions." *Catalysis Communications*. 12 (3): 202-206.
- [39] Lemos, B.R.A., CarvalhoDa-Silva, D., Mussi, D.Z., Santos, L.S., da Silva, M.M., de Carvalho, M.E.M.D., Rebouças, J.S., Idemori, Y.M., 2011. "High selectivity toward cyclohexanol in oxidation of cyclohexane using manganese aminophenylporphyrins as catalysts." *Applied Catalysis A: General*. 400(1): 111-116.
- [40] Ji, H.B., Yuan, Q.L., Zhou, X.T., Pei, L.X., Wang L.F., 2007. "Highly efficient selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by ruthenium (III) meso-tetraphenylporphyrin chloride in the presence of molecular oxygen." *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 17.(22): 6364-6368.
- [41] Che, C.M., Sun, R.W.Y., Yu, W.Y., Ko, C.B., Zhu, N., Sun, H., 2003. "Gold (III) porphyrins as a new class of anticancer drugs: cytotoxicity, DNA binding and induction of apoptosis in human cervix epitheloid cancer cells." *Chemical Communications*. 14: 1718-1719.
- [42] Tümer, M., Güngör, S.A., Çiftaslan, A.R., 2016. "Solid state and solution photoluminescence properties of a novel meso-meso-linked porphyrin dimer Schiff base ligand and its metal complexes." *Journal of Luminescence*. 170: 108-120.
- [43] Cay, S., Kose, M., Tumer, F., Golcu, A., Tumer, M., 2015. "SOD activity and DNA binding properties of a new symmetric porphyrin Schiff base ligand and its metal

complexes." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 151: 821-838.

- [44] Güngör, S.A., Köse, M., Tümer, F., Tümer, M., 2016. "Photoluminescence, electrochemical, SOD activity and selective chemosensor properties of novel asymmetric porphyrin-Schiff base compounds." *Dyes and Pigments*. 130: 37-53.
- [45] Purtaş, S., Kose, M., Tumer, F., Tumer, M., Golcu, A., Ceyhan, G., 2016. "A novel porphyrin derivative and its metal complexes: Electrochemical, photoluminescence, thermal, DNA-binding and superoxide dismutase activity studies." *Journal of Molecular Structure*. 1105: 293-307.
- [46] Mccord J.M., Fridovic I., 1969. "Superoxide dismutase: an enzymic function for erythrocuprein (hemocuprein)". *Journal of Biological Chemistry*. 244:6049-55.
- [47] Batinic-Haberle, I., Spasojevic, I., Hambright, P., Benov, L., Crumbliss, A. L., and Fridovich, I., 1999. "Relationship among redox potentials, proton dissociation constants of pyrrolic nitrogens, and in vivo and in vitro superoxide dismutating activities of manganese (III) and iron (III) water-soluble porphyrins." *Inorganic Chemistry* 38 (18): 4011-4022.
- [48] Liu, G.-F., Filipovic, M., Heinemann, F.W., Ivanović-Burmazović, I., 2007. "Seven-coordinate iron and manganese complexes with acyclic and rigid pentadentate chelates and their superoxide dismutase activity." *Inorganic Chemistry*. 46 (21): 8825-8835

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :Songül ŞAHİN
Yabancı Dil : İngilizce
Telefon : 0553 090 44 52
E posta : sonqulsahin@hotmail.com

Eğitim Durumu:

Lisans :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (2010-2013)
Yüksek Lisans :Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,
İnorganik Kimya Bilim Dalı (2014-2016)

Yayınlar

1.Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. S.Ali GÜNGÖR, Songül ŞAHİN, Ferhan TÜMER, “Potential usage of a new structurally characterised porphyrin derivative in organic light emitting diodes” **2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)** May 17-19, Çanakkale, 2016
2. S.Ali GÜNGÖR, Songül ŞAHİN, Mehmet TÜMER, “Substituent and complexation effects on material properties of new porphyrin-imine compounds” **2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)** May 17-19, Çanakkale, 2016
3. Ferhan TÜMER, S.Ali GÜNGÖR, Songül ŞAHİN, Savaş PURTAŞ, Mehmet TÜMER, “Synthesis and electrochemical characterization of novel porphyrine derivative” **1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC)** October 26-28, Adana, 2016

4. Ferhan TÜMER, S.Ali GÜNGÖR, **Songül ŞAHİN**, Savaş PURTAŞ, Mehmet TÜMER, “Superoxide dismutase activities of the sulpho ligand and its metal complexes” **1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC)** October 26-28, Adana, 2016
5. Ferhan TÜMER, S.Ali GÜNGÖR, **Songül ŞAHİN**, Savaş PURTAŞ, Mehmet TÜMER, “Novel porphyrine derivative: investigation of electrochemical, thermal and luminescence properties of the compound” **1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC)** October 26-28, Adana, 2016
6. Ferhan TÜMER, **Songül ŞAHİN**, Mehmet TÜMER, Muhammet KÖSE, “Double Catalytic Centers: Potential Therapeutic Applications for the Treatment of Oxidative Stress” **NCC6-The 6th Catalysis Conference** April 27-30, Bursa, 2016
7. Muhammed KÖSE, Ferhan TÜMER, **Songül ŞAHİN**, “Bioactive material design: Modified tetraphenylporphyrin metal complexes and investigation of their therapeutic properties” **Third International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications (NTCA)** 25 to 28 May, Side-Antalya, 2016

2.Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. Savaş PURTAŞ, S.Ali GÜNGÖR, Sevim ÇAY, **Songül ŞAHİN**, Gökhan CEYHAN, Muhammet KÖSE, Ayşegül GÖLCÜ, Mehmet TÜMER, “Sülfo Grubu İçeren Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin DNA Bağlanma Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
2. Savaş PURTAŞ, S.Ali GÜNGÖR, A.Raşit ÇİFTASLAN, **Songül ŞAHİN**, Gökhan CEYHAN, Muhammet KÖSE, Mehmet TÜMER, Ferhan TÜMER “Yeni Porfirin Diimin Ligandları Ve Metal Komplekslerinin; Sentez, Karakterizasyon Elektrokimyasal ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015

3. S.Ali GÜNGÖR, Sevim ÇAY, **Songül ŞAHİN**, Savaş PURTAŞ, Gökhan CEYHAN, Muhammet KÖSE, Mehmet TÜMER “Yeni Porfirin Schiff Bazı Bileşiklerinin Terapötik Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
4. S.Ali GÜNGÖR, Savaş PURTAŞ, A.Raşit ÇİFTASLAN, **Songül ŞAHİN**, Gökhan CEYHAN, Muhammet KÖSE, Mehmet TÜMER, Ferhan TÜMER “Süstitüe Grupların Porfirin Geçiş Metali İçeren Schiff Bazlarının Elektrokimyasal ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
5. S.Ali GÜNGÖR, Savaş PURTAŞ, Sevim ÇAY, A.Raşit ÇİFTASLAN, **Songül ŞAHİN**, Gökhan CEYHAN, Muhammet KÖSE, Mehmet TÜMER, Ferhan TÜMER “Yeni Asimetrik Monosüstitüe Porfirin Bileşiği ve Geçiş Metal Kompleksi Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özellikleri ve Süperoksit Dismutaz Aktivitelerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
6. S.Ali GÜNGÖR, Savaş PURTAŞ, A.Raşit ÇİFTASLAN, Sevim ÇAY, Mehmet TÜMER, **Songül ŞAHİN**, Ferhan TÜMER “Yeni Sentetik Asimetrik Porfirin Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
7. Sevim ÇAY, S.Ali GÜNGÖR, A.Raşit ÇİFTASLAN, Savaş PURTAŞ, Mehmet TÜMER, **Songül ŞAHİN**, Ferhan TÜMER “Yeni Bir Asimetrik Porfirin Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
8. **Songül ŞAHİN**, Mehmet TÜMER, Ayşegül GÖLCÜ, Muhammet KÖSE, A.Raşit ÇİFTASLAN, Ferhan TÜMER, “Yeni Schiff Bazı İçeren Porfirin Metal Kompleksleri: DNA Bağlama ve Süperoksit Dismutaz Aktivitelerinin İncelenmesi” **3. İlaç Kimyası Kongresi**, Antalya, 2015

9. **Songül ŞAHİN**, Ferhan TÜMER, Muhammet KÖSE, Mehmet TÜMER, “Schiff Base Incorporated Porphyrine Derivatives and Their Metal Complexes: Their Photoluminescence and Electrochemical Properties” **7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi**, K.Maraş, 2014

Projeler

1. “Fonksiyonel Özellikli Sentetik Metalloenzim Tipindeki Yeni Metal Katalizörleri: Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, DNA ile Etkileşimleri, Elektrokimyasal ve Fotoluminesans Özellikleri İle Biyolojik Oksidasyon Reaksiyonlarında Yapı-Reaktivite İlişkisinin Araştırılması” 113Z907, COST Projesi, (Bursiyer)
2. “Yeni Asimetrik Diamino Porfirin Esaslı Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonunun İncelenmesi” KSU BAP Proje, 2016/3-14 YLS, (2015-2016)