



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORFİRİN TİPİ YENİ LİGANDLAR VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE YAPI-REAKTİVİTE
ÇALIŞMALARININ YAPILMASI**

SEYİT ALİ GÜNGÖR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2016

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORFİRİN TİPİ YENİ LİGANDLAR VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE YAPI-REAKTİVİTE
ÇALIŞMALARININ YAPILMASI

SEYİT ALİ GÜNGÖR

Bu tez
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Seyit Ali GÜNGÖR tarafından hazırlanan “ PORFİRİN TİPİ YENİ LİGANDLAR VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE YAPI-REAKTİVİTE ÇALIŞMALARININ YAPILMASI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 21/07/2016 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Mehmet TÜMER (DANIŞMAN)

Anorganik kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL (ÜYE)

Anorganik kimya, Adana Çukurova Üniversitesi

Doç. Dr. Muhammet KÖSE (ÜYE)

Anorganik kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. MUSTAFA ŞEKKELİ

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.

Seyit Ali GÜNGÖR



Bu çalışma TUBİTAK ve KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir.

TÜBİTAK Proje No: 113Z907, BAP Proje No: 2015/1-9 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.

**PORFİRİN TİPİ YENİ LİGANDLAR VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE YAPI-REAKTİVİTE ÇALIŞMALARININ
YAPILMASI**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

SEYİT ALİ GÜNGÖR

ÖZET

Bu tez çalışmasında porfirin esaslı simetrik ve asimetrik Schiff bazı ligandları ve bunların Cu(II), Fe(III), Mn(III) ve Zn(II) metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin yapıları elementel analiz, ^1H (^{13}C) 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. Sentezlenen ligantların metal iyonlarına karşı kemosenör özellikleri kolorimetrik ve spektrofotometrik yöntemlerle incelenmiştir. Sentezlenen porfirin esaslı ligantların Hg^{+2} iyonuna karşı seçici sensör özelliği gözterdiği tespit edilmiştir. Ligandların ve metal komplekslerinin 1931 CIE (x,y) kromatiklik koordinatları incelendi ve bileşiklerin x,y değerleri National Television Standard Committee (NTSC) standartlarına yakın değerler bulundu. Bunlara ilaveten Schiff bazı metal komplekslerinin süperoksit dismutaz (SOD) aktiviteleri incelenerek sonuçlar literatür değerleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Porfirin-Schiff bazı, kemosenör, SOD aktivitesi, yapı-reaktivite

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Temmuz/2016

Danışman: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Sayfa Sayısı: 109

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STRUCTURE-REACTIVITY
STUDIES OF NEW PORPHYRIN TYPE LIGANDS AND THEIR METAL
COMPLEXES**

(M.Sc. THESIS)

SEYİT ALİ GÜNGÖR

ABSTRACT

In this thesis, porphyrin based symmetric and asymmetric Schiff base ligands and their Cu(II), Fe(III), Mn(III) and Zn(II) complexes were synthesized. The ligands and their metal complexes were characterized by ^1H (^{13}C) 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. Chemosensor properties of the porphyrin based ligands against the metal ions were studied by colorimetric and spectrophotometric methods. The ligands were found to show colorimetric selectivity against the Hg^{+2} ion. 1931 CIE (x,y) chromaticity coordinates of the ligands and their metal complexes were studied and x,y values were found to be close the values of National Television Standard Committee (NTSC). Finally, superoxide dismutase activities of the complexes were studied and results were compared with literature values.

Key Words: Porphyrin-Schiff base, chemosensor, SOD activity, structure-reactivity

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Page number: 109

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı, tez danışmanım sayın hocam **Prof.Dr. Mehmet TÜMER'e**,

Tez çalışmalarım süresince mesleki deneyimiyle bana her türlü konuda yardımcı olan sayın hocam **Prof.Dr. Ferhan TÜMER'e** (Kimya Bölüm Başkanı), sayın hocam **Doç.Dr. Muhammet KÖSE'ye** ve sayın hocam **Yrd. Doç.Dr. Gökhan CEYHAN'a**, Ayrıca lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerini bana aktaran **K.S.Ü Kimya Bölümü hocalarıma**,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım ve bu süre boyunca bana gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı sayın hocam **Savaş PURTAŞ'a** laboratuvar çalışma arkadaşım **Ahmet Raşit ÇİFTASLAN'a**,

Her zaman desteklerini hissettiğim ve yanımda olduklarına inandığım değerli arkadaşlarım **Ahmet AĞAÇ, İrfan ŞAHİN** ve **Hamza ADIGÜZEL'e**,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana burs desteği sağlayan **TÜBİTAK** (Proje No: 113Z907)'ye ve laboratuvar çalışmalarımda kullanılan sarf malzemeler için finansal desteği sağlayan **TÜBİTAK** (Proje No: 113Z907)'ye ve Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (**BAP**) (Proje No: 2015/1-9 YLS)'ye,

Her zaman desteğini ve yardımını esirgemeyen nişanlım **Özge EREN'e**,

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman varlıklarını arkamda hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen çok değerli **AİLEME**,

Sağlamış oldukları destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Seyit Ali GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Porfirinler ve Porfirinlerin Genel Özellikleri	1
1.2. Doğal Porfirinler	3
1.3. Sentetik Porfirinlerin Uygulama Alanları	4
1.4. Schiff Bazları.....	4
1.5. Süperoksit Dismutaz (SOD) Aktivitesi	5
1.6. Kimyasal Sensör.....	7
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	7
3. MATERYAL VE METOT	14
3.1. Materyal	14
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	14
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	15
3.2. Metot	16
3.2.1. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil)fenol hazırlanışı	16
3.2.2. 4-Bromo-2,6-diformilfenol sentezi.....	17
3.2.3. 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (TPP) sentezi	17
3.2.4. 5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin (TPP NO ₂) sentezi.....	18
3.2.5. 5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 –trifenil porfirin (TPP-NH ₂) sentezi.....	19
3.2.6. 4-Bromo-2,6-Bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenillporfirin] fenol (HL ¹) ligandının sentezi.....	19
3.2.7. Asimetrik porfirin Schiff bazlarının sentezi	21
3.2.8. HL ¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının metal kompleksinin sentezi.....	22
3.2.9. Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının metal kompleksinin sentezi.....	24
3.2.10. Geçiş metal komplekslerinin süperoksit dismutaz (SOD) aktivite çalışmaları	

3.2.11. Kimyasal sensör çalışmaları	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	29
4.1. 2,6-Bis(Hidroksimetil) Fenol ve 4- Bromo-2,6-Diformil Fenol Bileşiklerinin $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR Spektrumları	30
4.2. 2,6-Bis(Hidroksimetil) Fenol ve 4- Bromo-2,6-Diformil (1) Fenol Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları	32
4.3. Schiff Bazı Ligandlarının $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR Spektrumları	34
4.4. Simetrik ile Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin MALDI- TOFF-MS Spektrumları	38
4.5. Schiff Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	42
4.6. HL^1 Porfirin Schiff Bazı Ligandı ile Metal Komplekslerinin Katı ve Çözeltide (DMF) UV-Vis ve Fotoluminesans Spektrumları	47
4.7. Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının (HL^2 - HL^4) ve Metal Komplekslerinin UV-Vis Fotoluminesans Spektrumları	55
4.8. Asimetrik Schiff Bazı HL^2 - HL^4 ve Metal Komplekslerinin 1931 CIE Kromatiklik Koordinatları	64
4.9. HL^1 - HL^4 Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Voltammogramları	67
4.9.1. HL^1 simetrik porfirin schiff bazı ligandının ile metal komplekslerinin voltammogramları	68
4.9.2. HL^2 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin voltammogramları	71
4.9.3. HL^3 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin voltammogramları	75
4.9.4. HL^4 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin voltammogramları	79
4.10. Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Termal Kararlılıkları	82
4.11. Asimetrik Schiff Bazı Ligandların Metal Komplekslerinin SOD Aktiviteleri .	85
4.12. Kimyasal Sensör	90
5. ŞONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	102

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C:	Derece Santigrat
v:	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:	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 Voltammogram
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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Porfirinin yapısı ve IUPAC adlandırma sistemi	1
Şekil 1.2. Porfin ve porfirin türevleri.....	3
Şekil 1.3. Doğal olarak oluşan bazı porfirin türevleri.....	3
Şekil 1.4. Schiff bazlarının oluşum sentezi.....	4
Şekil 1.5. Hem-Fe ^{II} /Cu ^{II} /fenol katalizliğinde <i>sitokrom c oksidazla</i> O ₂ 'nin indirgenme mekanizması	6
Şekil 2.1. $\mu\text{-}\eta^2\eta^2[\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)_2]\text{O}_2$ kompleksinin moleküler yapısı	8
Şekil 2.2. Porfirin Cu(II)-trirutenyum kompleksinin yapısı	9
Şekil 2.3. Fotosentezleyicilerin moleküler yapısı	10
Şekil 2.4. Karışık ligantlı Cu(II) komplekslerinin teklif edilen yapısı	10
Şekil 2.5. Polidentat Schiff baz sentezi.....	11
Şekil 2.6. Stern-Volmer (A) ve Logaritmik (B) BSA ile komplekslerin bağlanma grafikleri	12
Şekil 2.7. 1-Fe^{3+} 'nın önerilen bağ yapısı.....	13
Şekil 3.1. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil)fenol sentezi	16
Şekil 3.2. 4-Bromo -2,6-diformilfenol sentezi.....	17
Şekil 3.3. 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (TPP) sentezi.....	18
Şekil 3.4. 5-(4-nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin (TPP-NO ₂) sentezi	18
Şekil 3.5. 5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 –trifenil porfirin (TPP-NH ₂) sentezi.....	19
Şekil 3.6. HL ¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının sentezi.....	20
Şekil 3.7. Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının sentezi	21
Şekil 3.8. HL ¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının metal komplekslerinin sentezi... ..	23
Şekil 3.9. Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının metal komplekslerinin sentezi	25
Şekil 4.1. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 4.2. 4 -Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	30

Şekil 4.3.	4 -Bromo-2,6-diformilfenol (1) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	31
Şekil 4.4.	4 -Bromo-2,6-diformilfenol (1) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	31
Şekil 4.5.	4.5. 2,6-Bis(hidroksimetil) fenol ve 4- bromo-2,6-diformil fenol (1) bileşiklerinin FT-IR spektrumu	33
Şekil 4.6.	HL^1 simetrik porfirin Schiff bazı ligandının ^1H -NMR spektrumu	35
Şekil 4.7.	HL^1 simetrik porfirin Schiff bazı ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	35
Şekil 4.8.	HL^3 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ^1H -NMR spektrumu	36
Şekil 4.9.	HL^3 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	36
Şekil 4.10.	HL^4 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ^1H -NMR spektrumu	37
Şekil 4.11.	HL^4 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ^{13}C -NMR spektrumu	37
Şekil 4.12.	HL^1 simetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu .	38
Şekil 4.13.	HL^2 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu	39
Şekil 4.14.	HL^3 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu	39
Şekil 4.15.	HL^4 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu	40
Şekil 4.16.	$[\text{Cu}_4\text{L}^1\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ MALDI-TOFF MS spektrumu	40
Şekil 4.17.	$\text{Mn}_2\text{L}^3(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ MALDI-TOFF-MS spektrumu	41
Şekil 4.18.	$\text{Mn}_2\text{L}^4(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ MALDI-TOFF-MS spektrumu	41
Şekil 4.19.	HL^1 simetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları	43
Şekil 4.20.	HL^2 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları	44
Şekil 4.21.	HL^3 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları	45
Şekil 4.22.	HL^4 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları	46
Şekil 4.23.	HL^1 porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu	50
Şekil 4.24.	HL^1 porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide (DMF) UV-vis spektrumu.....	50

Şekil 4.25. HL ¹ porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerin katı excitation ve emission spektrumu	51
Şekil 4.26. HL ¹ porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide excitation ve emission spektrumu	51
Şekil 4.27. Metal tuzlarının katı excitation spektrumu.....	52
Şekil 4.28. Metal tuzlarının katı emission spektrumu	52
Şekil 4.29. CuCl ₂ .2H ₂ O tuzunun çözeltide emission spektrumu	53
Şekil 4.30. FeCl ₃ .6H ₂ O tuzunun çözeltide emission spektrumu.....	53
Şekil 4.31. C ₆ H ₉ MnO ₆ .2H ₂ O tuzunun çözeltide emission spektrumu.....	54
Şekil 4.32. ZnCl ₂ tuzunun çözeltide emission spektrumu	54
Şekil 4.33. HL ² - HL ⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının katı UV-vis spektrumu	58
Şekil 4.34. HL ² - HL ⁴ 'ün Cu metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu	58
Şekil 4.35. HL ² -HL ⁴ 'ün Fe metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu.....	59
Şekil 4.36. HL ² - HL ⁴ 'ün Mn metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu	59
Şekil 4.37. HL ² -HL ⁴ 'ün Zn metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu	60
Şekil 4.38. HL ³ ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide UV-vis spektrumu.....	60
Şekil 4.39. HL ⁴ ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide UV-vis spektrumu	61
Şekil 4.40. HL ² ligandının çözeltide excitation ve emission spektrumu	61
Şekil 4.41. HL ⁴ ligandının çözeltide excitation ve emission spektrumu	62
Şekil 4.42. CuL ² Cl(H ₂ O) kompleksinin çözeltide excitation ve emission spektrumu	62
Şekil 4.43. Fe ₂ L ⁴ Cl ₃ (H ₂ O) ₂ kompleksinin çözeltide excitation ve emission spektrumu	63
Şekil 4.44. Mn ₂ L ⁴ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂ kompleksin çözeltide excitation ve emission spektrumu	63
Şekil 4.45. Asimetrik Schiff bazı HL ² - HL ⁴ 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği	64
Şekil 4.46. Asimetrik Schiff bazı HL ² - HL ⁴ 'ün Cu metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği.....	65
Şekil 4.47. Asimetrik Schiff bazı HL ² -HL ⁴ 'ün Fe metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği.....	65

Şekil 4.48. Asimetrik Schiff bazı HL^2 - HL^4 'ün Mn metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği.....	66
Şekil 4.49. Asimetrik Schiff bazı HL^2 - HL^4 'ün Zn metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği.....	66
Şekil 4.50. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandının voltammogramı	69
Şekil 4.51. $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$ kompleksinin voltammogramı	69
Şekil 4.52. $Fe_3L^1Cl_4(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı	70
Şekil 4.53. $Mn_3L^1(AcO)_4(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı	70
Şekil 4.54. HL^2 ligandının voltammogramı	72
Şekil 4.55. $Cu_2L^2Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı.....	72
Şekil 4.56. $Fe_2L^2Cl_3(H_2O)_2$ kompleksinin voltammogramı	73
Şekil 4.57. $Mn_2L^2(AcO)_3(H_2O)_2$ kompleksinin voltammogramı.....	73
Şekil 4.58. $Zn_2L^2Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı.....	74
Şekil 4.59. HL^3 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının voltammogramı	76
Şekil 4.60. $Cu_2L^3Cl_3(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı	76
Şekil 4.61. $Fe_2L^3Cl_3(H_2O)_2$ kompleksinin voltammogramı.....	77
Şekil 4.62. $Mn_2L^3(AcO)_3(H_2O)_2$ kompleksinin voltammogramı.....	77
Şekil 4.63. $Zn_2L^3Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı.....	78
Şekil 4.64. HL^4 ligandının voltammogramı	80
Şekil 4.65. $CuL^4Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı	80
Şekil 4.66. $Fe_2L^4Cl_3(H_2O)_2$ kompleksinin voltammogramı	81
Şekil 4.67. $Zn_2L^4Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı.....	81
Şekil 4.68. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandının termal eğrisi.....	83
Şekil 4.69. HL^4 porfirin Schiff bazı ligandının termal eğrisi	83
Şekil 4.70. $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$ kompleksinin termal eğrisi.....	84
Şekil 4.71. $FeL^3Cl_3(H_2O)$ kompleksinin termal eğrisi.....	84
Şekil 4.72. Metal komplekslerin süperoksit dismutazın net reaksiyon denklemi.....	85

Şekil 4.73. WST-1 indirect assay metotunun şematik gösterimi	87
Şekil 4.74. L^2 (Cu, Fe ve Mn) metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği.....	89
Şekil 4.75. L^3 (Cu, Fe ve Mn) metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği.....	89
Şekil 4.76. L^4 (Cu, Fe ve Mn) metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği.....	90
Şekil 4.77. 1:1 (v/v, mL) oranında CH_3OH : DMSO'da (0.1 mM) farklı metal iyonlarının (0.1 mM) konsantrasyonlardaki HL^2 - HL^4 ligandlarıyla renk değişimleri.....	91
Şekil 4.78. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^2 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission spektrumu	93
Şekil 4.79. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^2 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission yoğunluğu	93
Şekil 4.80. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^3 ligandının 550 nm'deki excitationunun fluorescence emission spektrumu	94
Şekil 4.81. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^3 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission yoğunluğu	94
Şekil 4.82. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^4 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission spektrumu	95
Şekil 4.83. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^4 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission yoğunluğu	95
Şekil 4.84. HL^2 - HL^4 ligand- Hg^{+2} kompleksinin 1:1 stokiyometrik görünümünün job grafiği. Bağlanma sabitleri $HL^2=1.69 \times 10^4$, $HL^3=1.76 \times 10^4$, $HL^4=1.75 \times 10^4$	96

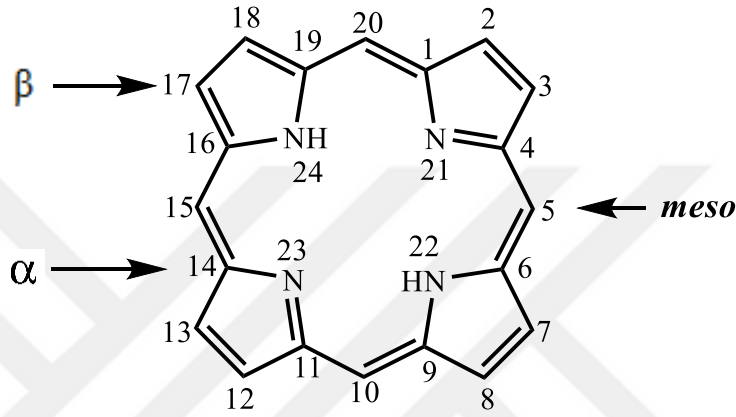
ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	14
Çizelge 4.1. HL ¹ porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin katı ve çözeltide (DMF) UV-vis ve fotoluminesans spektrum verileri.....	49
Çizelge 4.2. HL ² -HL ⁴ asimetric porfirin Schiff bazı ligandları ile metal komplekslerinin katı ve çözeltide (DMF) UV-vis spektrum verileri.....	56
Çizelge 4.3. Asimetric porfirin Schiff bazı ligandları ile metal komplekslerin çözeltide excitation ve emission spektrum verileri	57
Çizelge 4.4. HL ¹ porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs ⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri	68
Çizelge 4.5. HL ² asimetric porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs ⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri.....	71
Çizelge 4.6. HL ³ asimetric porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs ⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri.....	75
Çizelge 4.7. HL ⁴ asimetric porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs ⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri.....	79
Çizelge 4.8. Metal komplekslerinin SOD aktiviteleri için katalitik hız ve IC ₅₀ değerleri	88

1. GİRİŞ

1.1. Porfirinler ve Porfirinlerin Genel Özellikleri

Porfirin kelimesi Yunancada mor anlamına gelen “*Porphura*” kelimesinden gelir. Doğal olarak bulunanlar ve sentetik porfirinlerin tamamı koyu renkli bileşiklerdir. En basit porfirin halka yapısı; IUPAC adlandırma sistemiyle birlikte diğer adı porfin olarak da bilinen porfirinin en basit yapısı (Şekil 1.1)’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Porfirinin yapısı ve IUPAC adlandırma sistemi

Porfirinlerin halka içindeki iki NH gurubu (22, 24) dianyon oluşturmak için normal şartlarda protonunu kaybederler. Dianyon oluştuğundan sonra metaloporfirin oluşturabilmek için periyodik tablodaki hemen hemen her metalle koordine olabilirler [Atefi, F. 2007].

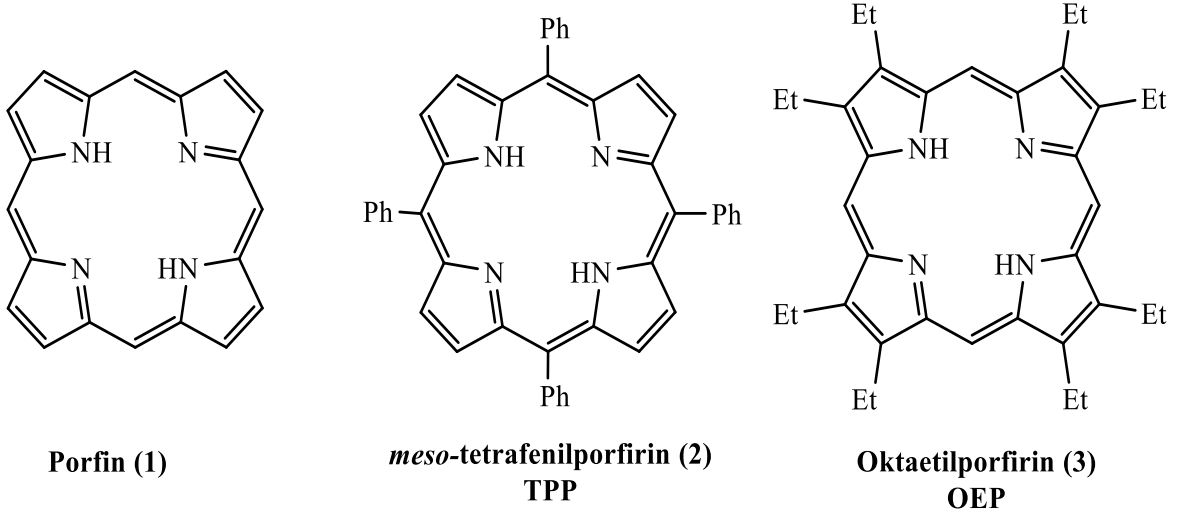
Porfirinlerin metal kompleksleri hem biyokimya hem de koordinasyon kimyası için çok önemlidir. Bu gibi bileşiklere kanda bulunan hemoglobini, yapraklarda bulunan klorofili ve hayvansal dokularda bulunan B12 vitamini gibi yapılar örnek verilebilir [Temelli, B. 2008].

Canlı organizmaların yapılarında çok önemli rol oynayan porfirinler doğal olarak oluşan makrosiklik bileşiklerdir. Porfirin yapıları dört pirol halkasının birbirine metin köprüleri (-CH=) aracılığıyla bağlanması sonucunda oluşur. Porfirinlerin halka çapı yaklaşık 37Å olup metallerle daha kolay koordine olabilecek uygun yapılarıdaki tetradentat ligandlardır. Porfirin metal kompleksleri biyolojik aktivitelerde önemli rol oynarlar; Hem-proteinlerindeki demir kompleksleri, krofillerdeki magnezyum kompleksleri ve B12 vitaminindeki kobalt kompleksleri bu bileşiklere örnek verilebilir.

Birçok doğal porfirin veya porfirin türevleri metal komplekslerinin biyosentetik şekilleri ve biyolojik tepkimeleri için araştırılmaktadır. Porphirin türevleri; fotosentezlerde, oksijen taşıma ve depolama gibi temel biyolojik süreçlerde önemli bir role sahiptir. Porphirin ligandları koordinasyon kimya açısından çok yönlü bileşiklerdir ve porfirinler bileşikleri hemen hemen bütün metallerle koordine olabilir. Böyle kompleksler metalloenzimlerde, oksijen taşıma ve biyolojik elektron taşımada model olarak birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır

Porfirinlerin genel bir özelliği de çok hassas kromojenik reaktif olmasıdır. Porphirin ve porfirinlerin metal şelat bileşikleri genellikle görünür bölgede yoğun ve şiddetli absorpsiyon bantları gösterir. Soret bantları 400-500 nm aralığında şiddetli absorpsiyon gösterirler. Metalloporfirinlerin Soret bantlarının varlığını belirlemek için spektrofotometrik yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır [Biesaga, M. et al. 2000].

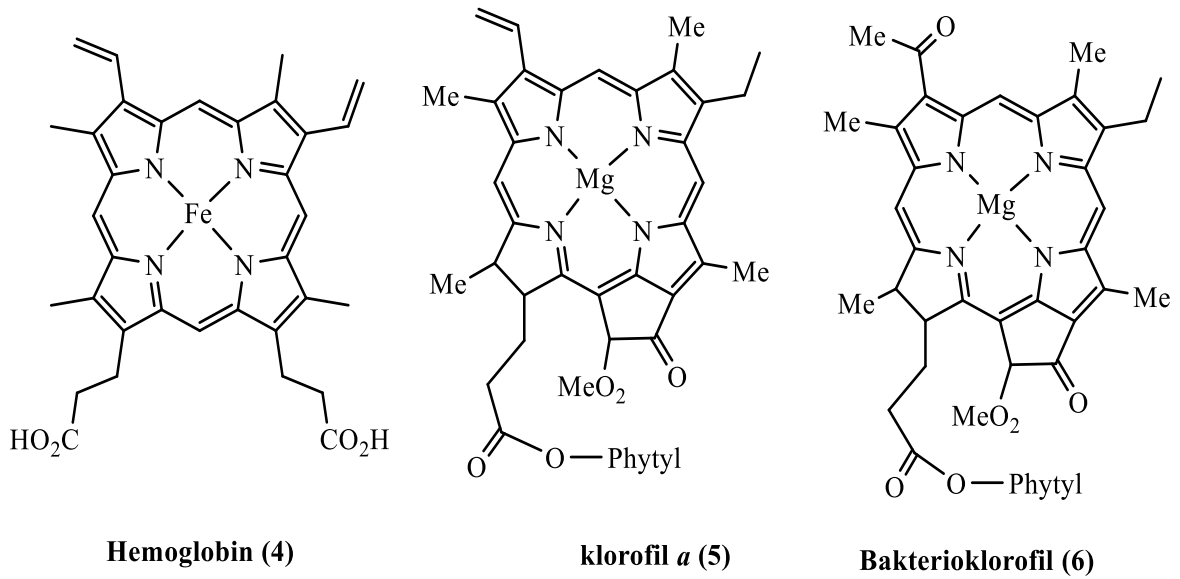
Makrosiklik porfirinlerin *meso*-karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapar. Aromatik porfirinlerin hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri genel olarak bilinmektedir. Bu tetrapirolik sistemler için kararlı olefinlerin uygun şekilde etkileşmesiyle yan yana örtüşen *p* orbitallerinin kendi aralarındaki döngüsüdür: Porphirinler 22 π -elektron yapısı ile; aromatiklik için Huckel'in $[4n + 2\pi]$ kuralına uyan altı farklı 18 *e*-delokalizasyon durumundan oluşur. Porphirinler tetrapirolik makrosiklik bileşiklerin büyük bir grubudur. Bu grubun bazı üyeleri klorin (indirgenmiş bir pirol halkası), bakterioklorin ve izobakterioklorin (indirgenmiş iki pirol halkası), florin (dört *meso*-pozisyonundan sadece bir *meso*-pozisyonu indirgenmiş) ve porfirinojendir (dört *meso*-pozisyonunun tamamı indirgenmiş). Sübstitüe makrosiklikler “porfirin” olarak adlandırılmalarına rağmen sübstitüe olmayan makrosiklikler “porfin” (1) olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.2). Sübstitüe porfirinlerin iki önemli sınıfı; i) *meso*-sübstitüe, ii) β -oktasübstitüe porfirinlerdir. Örneğin *meso*-tetrafenilporfirin (TPP) (2) ve β -oktaetilporfirin(OEP) (3) (Şekil 1.2)'de verilmiştir [Temelli, B. 2008].



Şekil 1.2. Porfin ve porfirin türevleri

1.2. Doğal Porfirinler

Doğadaki porfirinler ve porfirin benzeri bileşikler biyolojik sistemler için önemli rol oynarlar. Doğada oluşan porfirin ve porfirin türevleri metal kompleksler halinde bulunurlar. Porfirinler kanda kullanılan hem'lerin (1) oksijen taşımasından klorofillerin (2) ışık absorblamasına kadar birçok önemli doğal süreçlerde önemli rol oynarlar (Şekil 1.3). Bu moleküller çok farklı biyolojik fonksiyonlarda gerçekleşmesiyle süstituentler küçük değişimler göstererek biyolojik aktivitelere büyük katkılar oluşturabilirler [Esdaile, L. J. 2007].



Şekil 1.3. Doğal olarak oluşan bazı porfirin türevleri

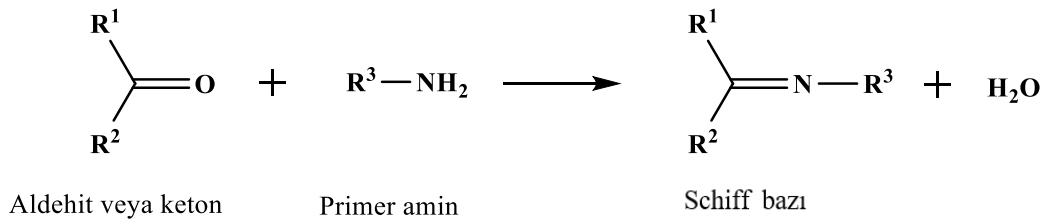
1.3. Sentetik Porfirinlerin Uygulama Alanları

- Fotodinamik terapilerde (PDT)
- Bazı enzimlerin biyomimetik modellerinde
- Katalizlerde (özellikle Fe, Mn, ve Pd metalloporfirinleriyle)
- Sensör ve biyosensörlerde

1.4. Schiff Bazları

1864'te Alman kimyacı Hugo Schiff organik bileşiklere yeni bir tür kazandırmıştır. Bu bileşiklerin sentezlenmesi kolay olduğu için çalışma konusu olarak daha çok ilgi çekmeye başlamıştır. Bazı araştırmacılar fark ettiler ki azometin gruplarının azot atom orbitalinde yalnızca bir çift elektronunun sp^2 hibrişleşmesi yapması biyolojik ve kimyasal açıdan çok önemlidir. Azot atomu sp^2 hibrişleşmesi yaptığı ligandlarda özellikle aromatik sistemin bir parçası olduğunda çok kapsamlı koordinasyon özelliği gösterir. Schiff bazları birçok metal ile kolayca koordine olabilmektedir.

Herhangi bir Schiff bazı sentezlemek için aldehit veya ketonların aminli bileşiklerle reaksiyona girmesiyle karbonil ($C=O$) grubunun imin grubuna ($-C=N-$) dönüşmesi sonucunda oluşur (Şekil 1.4). 1864 yılında imin bağı ($-C=N-$) keşfeden Alman kimyacı Hugo Schiff'in adı verilerek imin bağı "Schiff bazı" olarak değiştirilmiştir.



Şekil 1.4. Schiff bazlarının oluşum sentezi

Alkil sübstitüentleri içeren Schiff bazları oldukça kararsız iken aril sübstitüentleri içeren Schiff bazları ise oldukça daha kararlı ve daha kolay sentezlenmektedir. Aldehitlerin merkezindeki reaksiyonlar ketonlarınkinden steril olarak daha az engellendiği için kondenzasyon reaksiyonlarında aldehitler ketonlardan daha hızlı reaksiyon verirler. Ayrıca ketonun fazla karbonu azometin karbonuna elektron transferi yaptığı için, ketonlar aldehitlere göre daha az elektrofildir. Schiff bazı ligandları ile geçiş metalleri reaksiyonu sonucunda Schiff bazı metal kompleksleri oluşturmaktadır. Schiff bazları koordinasyon

kimyasında şelat ligandları olarak kullanılmaktadır. N ve S atomları birçok metallobiyobileşiklerin koordinasyon metallerin aktif bölgelerinde önmeli rol oynamaktadırlar.

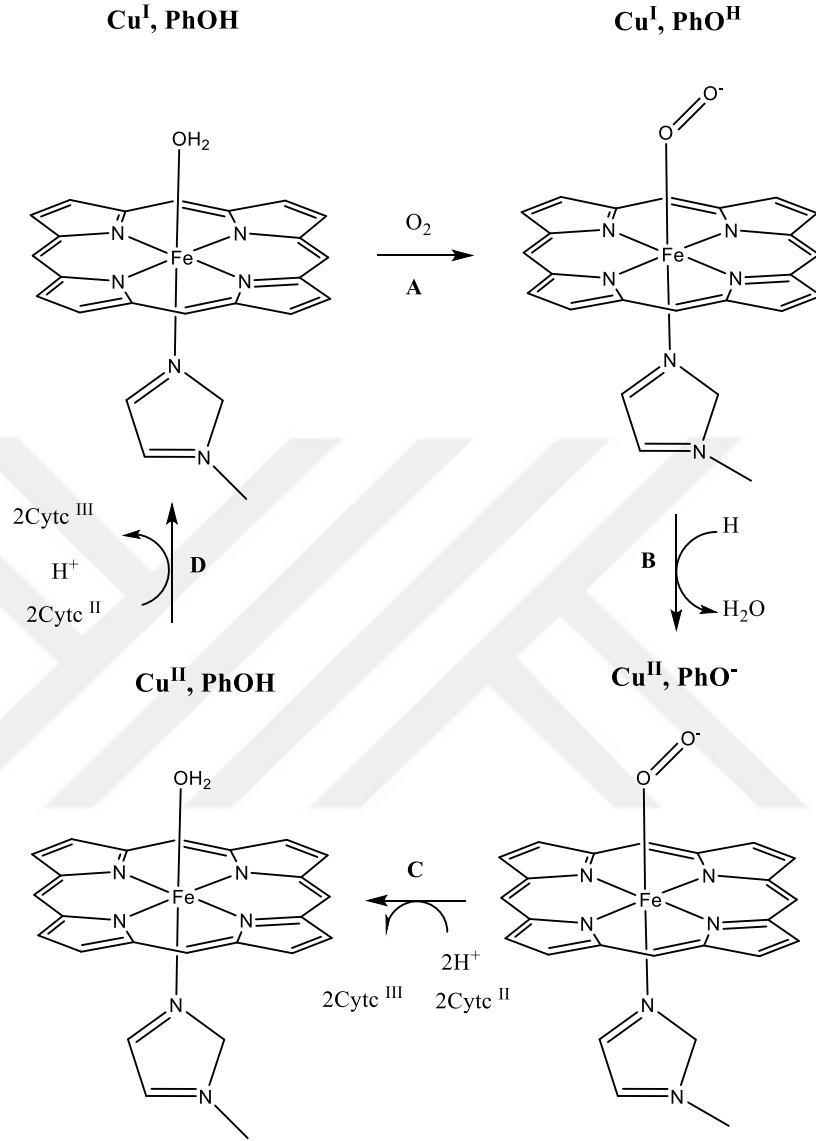
Schiff bazların metal kompleksleri endüstri alanlarında genellikle katalizör olarak, antifungal, antibakteriyal, antikanser, antiviral ve herbisidal gibi uygulama alanlarında kullanıldığından doalyı yaygın olarak hala çalışılmaktadır. Biyomimetik katalitik reaksiyonlarında bulunur ve biyolojik olarak önemli yapılar için model olarak kullanılır. N,O ve S donör atomları içeren şelat ligandları geniş biyolojik aktivite gösterir ve metal iyonlara farklı şekillerde bağlanmalarından dolayı çok tercih edilirler. Biyolojik olarak aktif bileşiklerle bağ yapan metal iyonları aktivitelerini artırabilir [Befekadu, A., 2013].

Porfirinler son yıllarda araştırma konusu olarak ilgi çekmektedir. Bunun başlıca sebepleri ise güneş pilleri ve non-linear optik metaryellerinin yanısıra moleküler anahtar görevi gören porfirin türevlerinin tasarlanması ve sentezlenmesiyle ilgilidir. Bu alanlarda fotoindüklenmiş elektronlarının araştırılması ile asimetric porfirinlerin enerji transferlerindeki mekanizmayı anlamak ve gelişmeleri değerlendirmek için gereklidir. Asimetric porfirinler özellikle tetrafenilporfirin (TPP) türevleri *meso*-pozisyonunda π -konjuge sistemlerinin genişlemesiyle yer değiştirir. Aldehit ve porfirin aminlerin reaksiyonu sonucunda oluşan porfirin Schiff bazları ile ilgili az sayıda çalışma mevcuttur [Wang, L. et al. 2008]. Bu tez kapsamında 4-bromo 2,6-diformilfenol, 3,5-diiodo salisilaldehit, 3,5-di kloro salisilaldehit, 4-metil salisilaldehit ile 5-(4-aminofenil)-10,15,20-tritritfenilporfirin (ATTP) arasında reaksiyon sonucunda yeni simetric ve asimetric porfirinler Schiff bazları sentezlendik.

1.5. Süperoksit Dismutaz (SOD) Aktivitesi

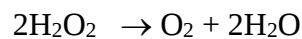
Aerobik non-fotosentetik organizmalar su molekülünde bulunan dioksijenlerin indirgenmesiyle enerji elde ederler. Dioksijenler solunum hücreleri için çok önemli ve kesintisiz kaynaktır. Tek hücreliler ve diğer küçük organizmalar tarafından oksijen difüzyonu hayatta kalmak için yeterli dioksijen sağlayabilir. Fakat çok hücreli canlılar için oksijen difüzyonu hayatta kalmaları için yeterli dioksijen sağlamayabilir. Hemoglobin ve miyoglobini: omurgalıların oksijeni hemen alması için dioksijeni serbest bırakan veya depolayan proteinlerdir. Oksijen solunum için elektron transfer halka zincirinin merkez alıcısıdır ve *sitokrom c* osidaz enzimi tarafından indirgenmesiyle suda oluşan dört elektronu oksijene transfer eder. Fakat bu süreçte kullanılan oksijenler %100 etkili değildir ve dioksijenin önemli bir kısmı potensiyel olarak zararlı süperoksit ile peroksit türlerine

dönüşmektedir. Oksijen diğer elektron taşıyan bileşiklerle çok az reaksiyon verir. Süperoksit ($O_2^{\bullet-}$): dioksijenin bir elektronunu kaybetmesiyle serbest radikale dönüşür [Köse, M. 2012].



Şekil 1.5. Hem-Fe^{II}/Cu^{II}/fenol katalizliğinde *sitokrom c oksidazla* O₂'nin indirgenme mekanizması

Canlı hücrelerin temel savunma mekanizması, süperoksit radikalleri ve hidrojen peroksit gibi zararlı ve reaktif oksijen türlerine karşı hücre yapısını korumak için süperoksit dismutaz ve katalaz enzimlerini devreye sokmaktır. Katalaz enzimleri dioksijen indirgenmesi sırasında hidrojen peroksidi su ve oksijene parçalayarak hücreleri oksidatif hasardan korumaktadır [Dismukes G. C. 1996]. Hidrojen peroksit'in H₂O ve O₂'ye parçalanma tepkimesi aşağıda verilmiştir.



Aerobik canlılar; gerekli olan enerjiyi dioksijenin (O_2) enzimatik olarak su molekülüne indirgemesi sonucunda elde ederler. Dioksijen 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 [Stohs, S. and Bagchi, D. 1995].

1.6. Kimyasal Sensör

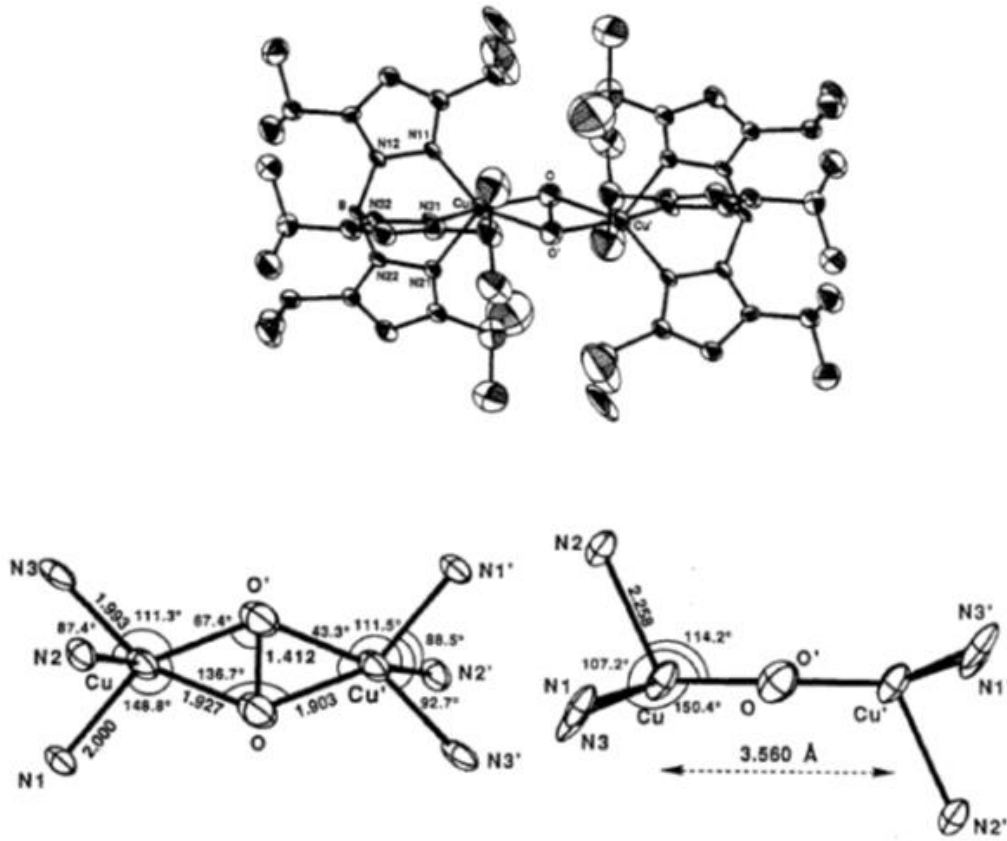
Cambridge tanımına göre: Kimyasal sensörler belirli bileşikler veya iyonlar varlığında karışık numulere bile online bilgi ve gerçek zamanı sunabilen minyatür cihazlardır [Wolfbeis O. S. 1991, (Orellana G. ve Moreno-Bondi M. C. 2005)]. Kimyasal sensör analit bilgileri elde etmek için belirli iletim teknikleri kullanılır. Kimyasal sensörlerde en yaygın kullanılan teknikler:

- Optik absorpsiyon,
- Lüminesans,
- Redoks potansiyeli

teknikleridir. Fakat bu tekniklerin yanı sıra optik parametre, kırınım indeksi ve yansıtma gibi diğer spektroskopilere dayalı olarak sensörlerde geliştirilmiştir [McDonagh C. et al. 2008].

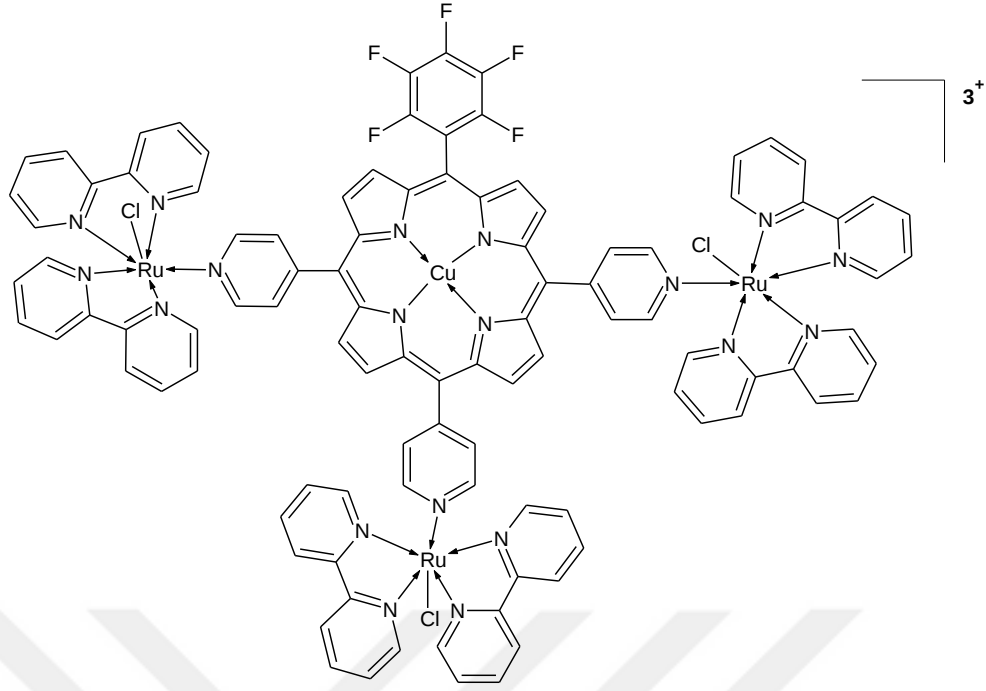
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kitajima ve ark. 1995'te metalloproteinlerdeki aktif bölgelere örnek olarak hidrotris(3,5-dialkil-1-pirazoil) borat bileşiğini hacimli tripodal ligand olarak kullanarak bakır, demir ve mangan geçiş metal iyonlarının bir seri dioksijen komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.1). Binükleer yapıdaki bakır perokso kompleksinin oksihemosiyaninin aktif bölgesi gibi davrandığı belirlenmiştir. Kompleks ve ilgili perokso Cu(II) komplekslerinin elde edilen oksijen bağlama reaktivite değerlerinden tirozinaz katalizi için yeni bir tip radikalik reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Liganddaki hidrojen atomu ve peroksit arasında hidrojen bağı oluşturan dioksijen bağlı mononükleer bir mangan kompleksi de elde edilmiştir [Moro-Oka Y. ve et al. 1995].



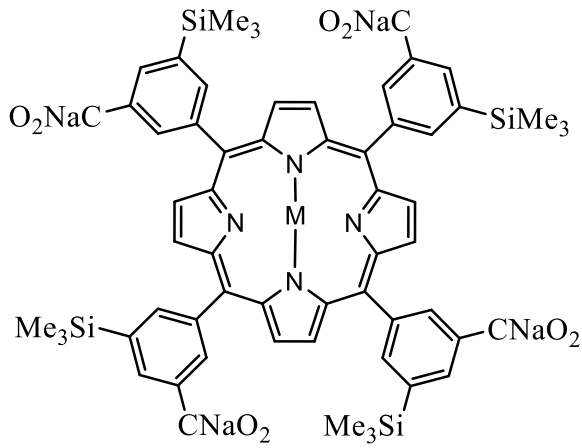
Şekil 2.1. $\mu\text{-}\eta^2\eta^2[\text{Cu}(\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3)_2]\text{O}_2$ kompleksinin moleküler yapısı

Swavey ve ark. 2010'da iki yeni metalloporfirin kompleksi sentezlemek için *meso*-5-(pentaflorofenil)-10,15,20-tris(4-pridil) porfirin bileşiğini ligand olarak kullanmışlardır. Cu(II) metal iyonunun porfirin merkezine eklenmesiyle Cu(II) porfirin kompleksi elde edilmiştir (Şekil 2.2). Hedef kompleksi sentezlemek için $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ (bipy:2,2'-bipridin) kompleksi ile Cu(II) porfirin kompleksi tepkimeye sokulmuştur. Cu(II) porfirin ve trirutenyum Cu(II) porfirin ile ilgili elektronik geçişlerde yoğun bir Soret bandı gözlenirken görünür bölgede zayıf bir Q-bandı tespit edilmiştir [McCrack E. A. ve et al. 2010].



Şekil 2.2. Porphirin Cu(II)-trirutenyum kompleksinin yapısı

Horiuchi ve ark. 2016'da yüksek fotodinamik etki gösteren 5,10,15,20-tetrakis(30-trimetilsilil-50 -karbosifenil) porfirin tetra sodyum bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Zn ve Pd metal merkezli olan 5,10,15,20-tetrakis(30-trimetilsilil-50-karboksifenil) porfirin tetra sodyum bileşiklerinde geçiş metalinin kuantum verimini artırdığını tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada sentezlenen metalo porfirinlerin sitotoksiteleri HeLa hücre hattı kullanılarak çalışılmıştır. Elde ettikleri sonuçta bu bileşiklerin sitotoksiteleri HeLa kanser hücresi üzerinde çok düşük bir toksisiteye sahip olduğu belirlenmiştir. Pd metalinin aynı zamanda hücredeki fotosentezin yoğunluğunu artırdığı ve bu nedenle de Pd metalinin fotodinamik aktivitesinin yükseldiği belirlenmiştir. Hücredeki fotosentezleyicilerin yoğunluğu ve absorpsiyon spekrumuyla singlet oksijenin hassaslığını kuantum verimi kullanarak ölçülmüş ve komplekslerin indüklenen fotodinamik aktivitesinin etkisi hücrede oluşan singlet oksijenlerinin miktarıyla açıklanmıştır [Horiuchi H. et al. 2016].



M: abbreviation

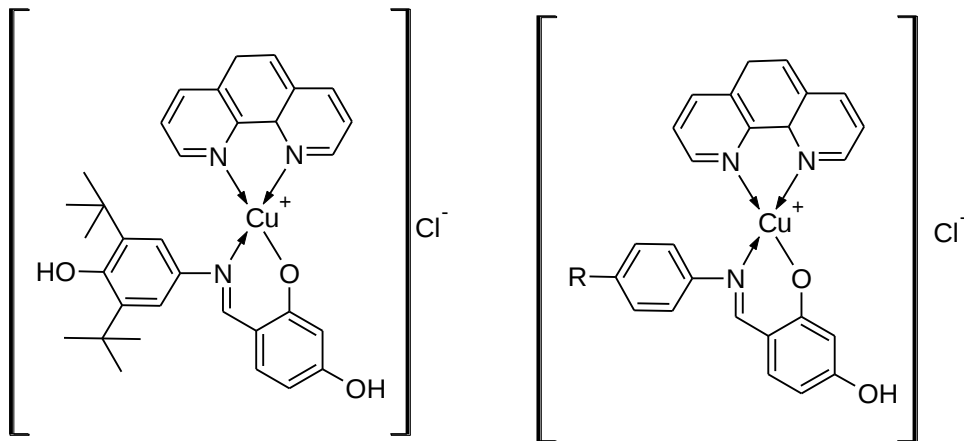
H₂ **1**

Zn **2**

Pd **3**

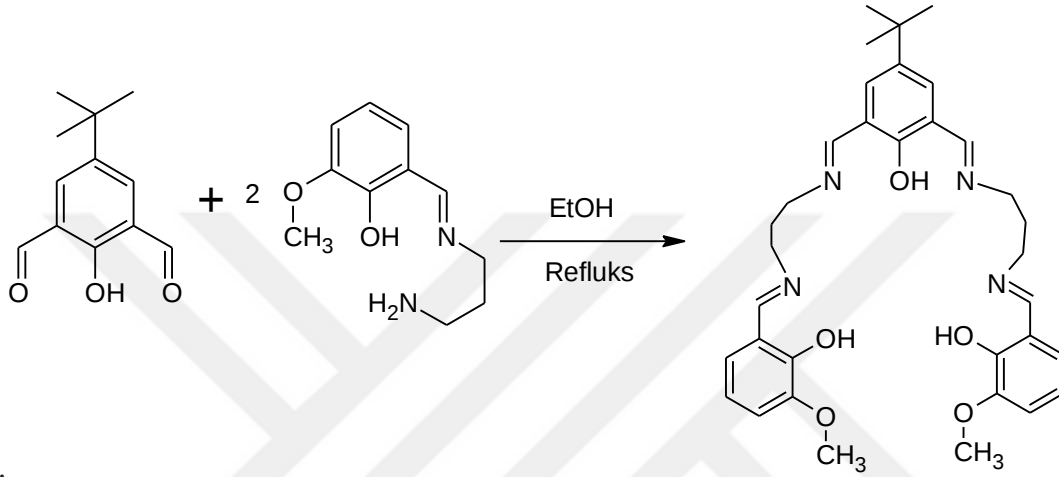
Şekil 2.3. Fotosentezleyicilerin mokeül yapısı

Tümer ve ark. 1999'da çeşitli Schiff bazları ve 1,10-fenantrolin ile karışık-ligandlı Cu(II) komplekslerini sentezleyerek komplekslerin yapısının elementel analiz, elektronik ve infrared spektral data, magnetik moment ve molar iletkenlik verileri ile karakterize etmişlerdir (Şekil 2.4). Schiff bazları bidentat ligandlar gibi davranmakta ve HL¹, HL² ve HL⁴ ligandlarının Cu(II) kompleksleri binükleerdir. Tüm kompleksler için iletkenlik verileri bir elektrolit için beklenen değerler ile uyuşmaktadır. Bazı ligand ve komplekslerin antimikrobial aktiviteleri *Bacillus megaterium* ve *Candida tropicalis*'e karşı test edilmiştir. Ligandların çözeltideki yapılarını aydınlatmak için, ¹H(¹³C) NMR spektrumları incelenmiştir. Bütün komplekslerin termal özellikleri DTA ve TGA teknikleriyle incelenmiştir [Tümer M. ve ark. 1999].



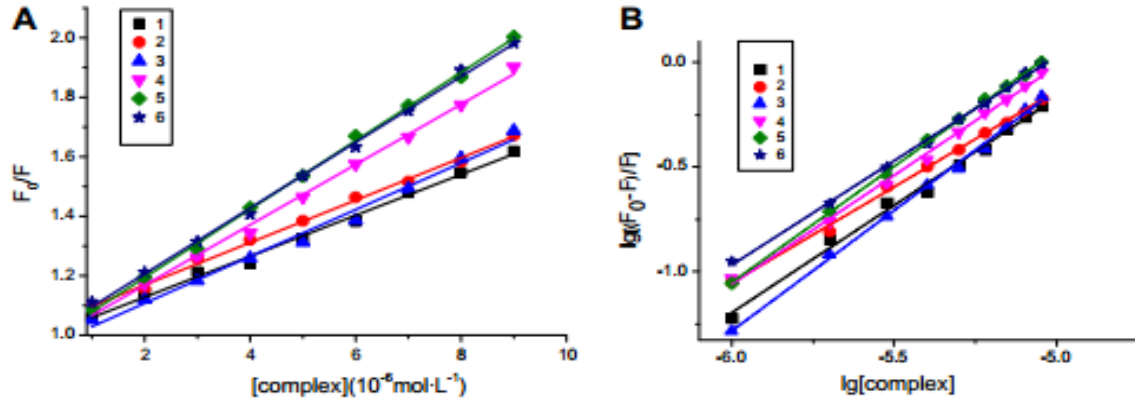
Şekil 2.4.Karışık ligantlı Cu(II) komplekslerinin teklif edilen yapısı

Tümer ve ark. 2006'da başlangıç maddesi olarak 2-(2-aminoetil iminometil)fenol bileşiği elde etmiş ve sonra ftaldialdehit, 4-metil-2,6-di-formilfenol ve 4-*tert*-butil-2,6-di-formilfenol karbonil bileşikleriyle reaksiyonlarından polidentat Schiff baz ligandları elde etmişlerdir (Şekil 2.5). Bu ligandlardan Cu(II) ve Cd(II) metal komplekslerini sentezleyerek bileşiklerin karakterizasyonlarını spektroskopik ve analitiksel olarak yapmışlardır. Ligandların ve Cu(II) komplekslerinin protonasyon sabitleri incelenmiştir [Demirelli H. ve ark. 2006].



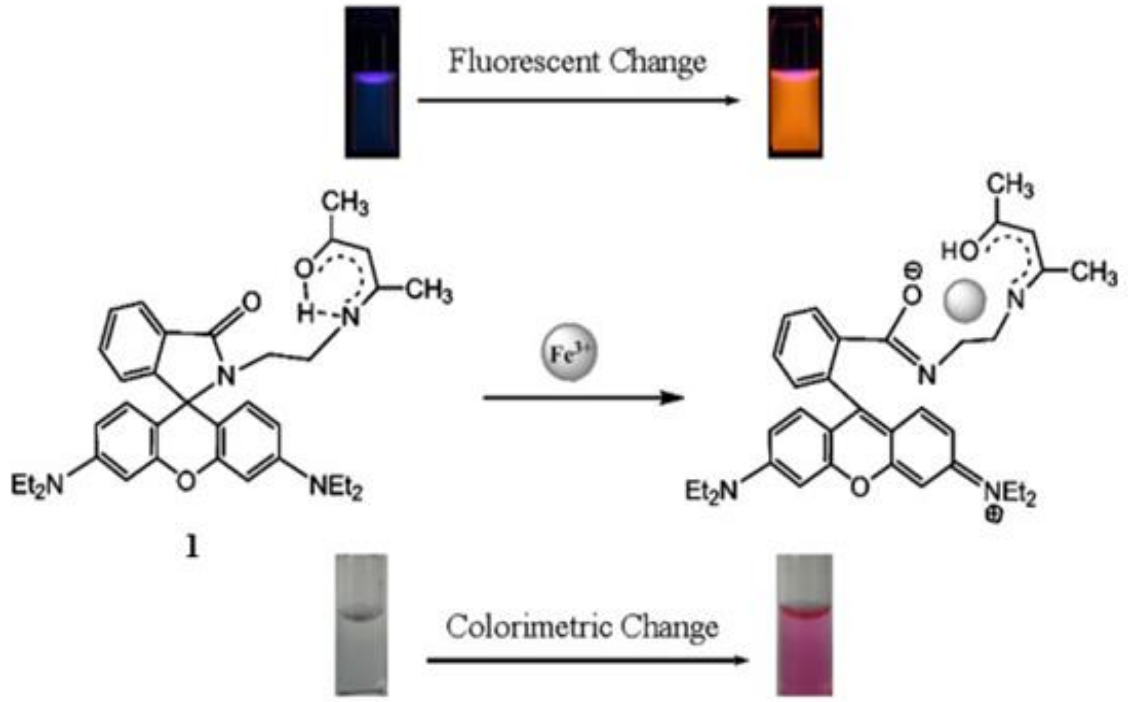
Şekil 2.5.Polidentat Schiff baz sentezi

Bian ve ark. 2015'de süperoksit dismutazın mimetikleri fizyolojik şartlar altında süperoksit radikalini yok edebilmesinden dolayı yeni ilaç olarak beklenilmiştir. Bazı Schiff bazı lagandlarıyla metal kompleksleri önemli ölçüde tedavi edici özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kiral Schiff bazı ligandları suda çözünmesinden kaynaklanan altı koordinasyonlu kompleksler sentezlenmiştir. Bu komplekslerden Cu(II)/Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları çözülmüştür. Bütün bileşikler kovalent bağı etkileşimi olmadan bovine serum albümin (BSA) ile bağlanabilir. Bağ sabitleri floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir. Metal kompleksleri ve onların BSA komplekslerinin SOD aktiviteleri incelenmiştir. Metal iyonu BSA'nın SOD aktivitesini etkileyebilir [Bian He-D. et al. 2015].



Şekil 2.6.Stern–Volmer (A) ve Logaritmik (B) BSA ile komplekslerin bağlanma grafikleri

Dong ve ark. 2010'da yeni rodamin B Schiff bazı sensörünü (1) etilendiamin ve asetilasetonun reaksiyondan elde etmişlerdir. (1) ligandının yapısı tek kristal X-ray, ^1H NMR, MS ve FT-IR analizleriyle karakterize edildi. Çeşitli metal iyonlarının floresan ve kolorimetrik olarak incelenmesi sonucunda rodamin spirocycle yapısının halkadaki açıklığının etkisiyle yüksek hassasiyet ve seçiciliğinin ortamda bulunan metal iyonları arasında Fe^{3+} iyonunun renk değişimiyle gözlemlenmiştir. Etanollü ortamda ($v/v = 4/6$, tris-HCl tamponu, $\text{pH} = 7,0$) Fe^{3+} iyonunun varlığında elde edilen 1-iyon kompleksi spektroskopi, HPLC ve elektrokimyasal metot analizleri sonucunda yapısı aydınlatılır. Fe^{3+} iyonunun varlığını saptamak için nötral ortamda Fe^{3+} iyonunun potansiyel uygulamalarını göstermesi için 0.11 M (floresans ölçüm) ve 1.6M (UV-Vis ölçüm) konsantrasyonlarına düşürüldü [Dong L. et al. 2010].



Şekil 2.7.1- Fe^{3+} 'nın önerilen bağ yapısı

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
4-Bromofenol	C_6H_5BrO	Aldrich
3, 5 Di iyodo salisilaldehit	$C_7H_4I_2O_2$	Aldrich
3, 5 Di kloro salisilaldehit	$C_7H_4Cl_2O_2$	Aldrich
4-Metil salisilaldehit	$C_8H_8O_2$	Aldrich
Demir (III) klorit hegzahidrat	$FeCl_2.6H_2O$	Merck
Bakır (II) klorit dihidrat	$CuCl_2.2H_2O$	Merck
Kadmiyum asetat	$Cd(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$	Merck
Mangan (III) asetat dihidrat	$C_6H_9MnO_6.2H_2O$	Fluka
Cıva klorür	$HgCl_2$	Merck
Kalay klorür dihidrat	$SnCl_2.2H_2O$	Merck
Potasyum klorür	KCl	Merck
Sodyum klorür	$NaCl$	Merck
Kobalt (II) klorür hegzahidrat	$CoCl_2.6H_2O$	Merck
Aliminyum klorür	$AlCl_3$	Merck
Mangan (II) klorür	$MnCl_2$	Merck
Nikel (II) klorür hegzahidrat	$NiCl_2.6H_2O$	Merck
Çinko (II) klorür	$ZnCl_2$	Tekkim
Krom (III) klorit hegzahidrat	$CrCl_3.6H_2O$	Fluka
Mangan (IV) oksit	MnO_2	Merck
Moleküler siev(0.3 nm)		Merck
Sodyum Sülfat	Na_2SO_4	Merck
Sodyum hidroksit	$NaOH$	Merck
Potasyum hidroksit	KOH	Merck
Alüminyum hidroksit	$Al(OH)_3$	Merck
Formaldehit	CH_2O	Merck
Tetrahidrofuran (THF)	C_4H_8O	Merck

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler (Devamı)

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	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
Propiyonik Asit	C ₃ H ₆ O ₂	Merck
Benzaldehit	C ₆ H ₅ CHO	Merck
Pirol	C ₄ H ₅ N	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,

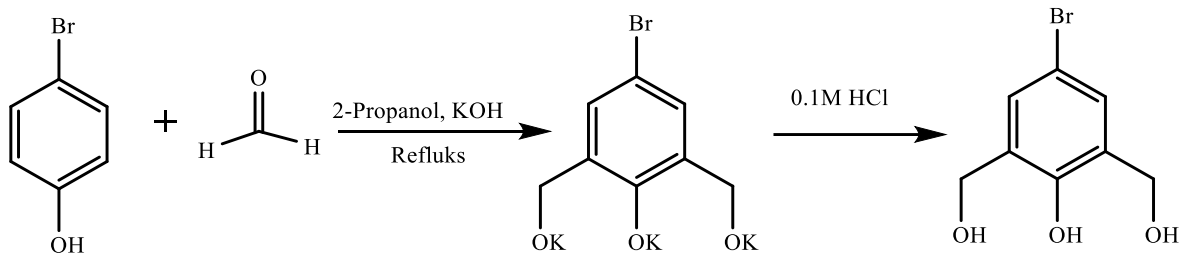
K.Maraş.

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

3.2. Metot

3.2.1. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil)fenol hazırlanışı

Geri soğutucuya bağlı 500 mL balona 18.5 g KOH konuldu ve üzerine 100 mL 2-propanol ilave edildi. 90 °C’de KOH tamamen çözünene kadar karıştırıldı. KOH çözündükten sonra 4-bromofenol’den 51.1 g tartılarak balona konuldu. 4-Bromofenol tamamen çözünene kadar beklendi ve 4-bromofenol çözünürken çözelti çürük vişne rengine döndü. Reaksiyonun sıcaklığı 40 °C’ye düşürüldü ve formaldehit (% 37)’den 300 mL reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Formaldehit ilavesi tamamlandıktan sonra renk açık vişne rengine dönüştü. 40 °C’de dört gün boyunca reflüks edildi. Çözeltinin rengi bir gece sonrasında tekrardan vişne rengine dönüştü. Bu sürenin sonunda reaksiyon durduruldu. Çözelti 2 L’lik behere döküldü ve çözelti üzerine 0.1 M’lık HCl çözeltisinden asidik yapıncaya kadar beklendi. Karışımın pH’sı sürekli kontrol edilerek 4-5 aralığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında dinlenmeğe bırakılan çözelti belli bir süre sonra çökmeğe başlamıştır. Beherdeki çözeltinin alt fazında yağimsı bir tabaka oluştu. Sarı renkteki faz alınarak -10 °C’de 1saat kadar bekletildi ve 1saat sonrasında oda sıcaklığının daha altındaki bir sıcaklıkta dinlenmeğe bırakıldı ve üç gün sonra beyaz rente toz kristaller çöktü. Çöken kısım vakumda süzülerek ayrıldı (Şekil 3.2.4).

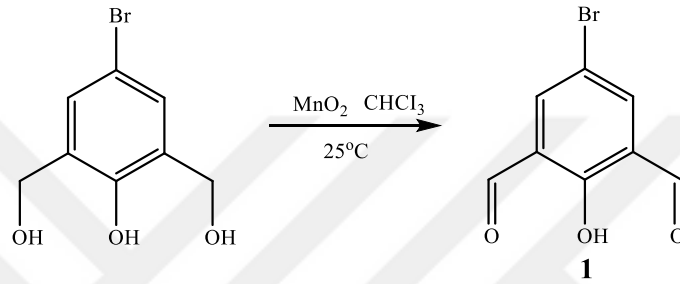


Şekil 3.1. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol sentezi

4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil)fenol; Renk: krem rengi, verim: % 70, erime nok.: 153 °C, M.A: 233.06 g/mol. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ 7.29-7.33 ppm (s, 2H, Ar-H), 4.52-4.71 ppm (s, 4H, -CH₂O-). ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ 111–150 ppm (Ar-C), 58 ppm (-CH₂O). FT-IR (KBr)/cm⁻¹: 3304-3405 ν (OH), 2889.74 ν (C-H)_{alif.}, 1594.75, 1446.29 ν(C-C)_{aril.}

3.2.2. 4-Bromo-2,6-diformilfenol sentezi

150 °C’de aktifleşmiş MnO₂’den 10 g tartıldı, 500 mL’lik balon içine konuldu ve üzerine yeterli miktarda kloroform eklendi. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol maddesinden 1 g tartıldı ve 500 mL’lik balona ilave edildi. Çözelti oda koşullarında iki gün karışmaya bırakıldı ve bu süre sonrasında tepkime ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Çözelti içerisinde bulunan MnO₂ katalizörü süzülerek çözültiden ayrıldı. Çözelti içerisindeki diformil fenol döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücünden ayrıldı ve 45 °C’de etüvde kurutuldu.

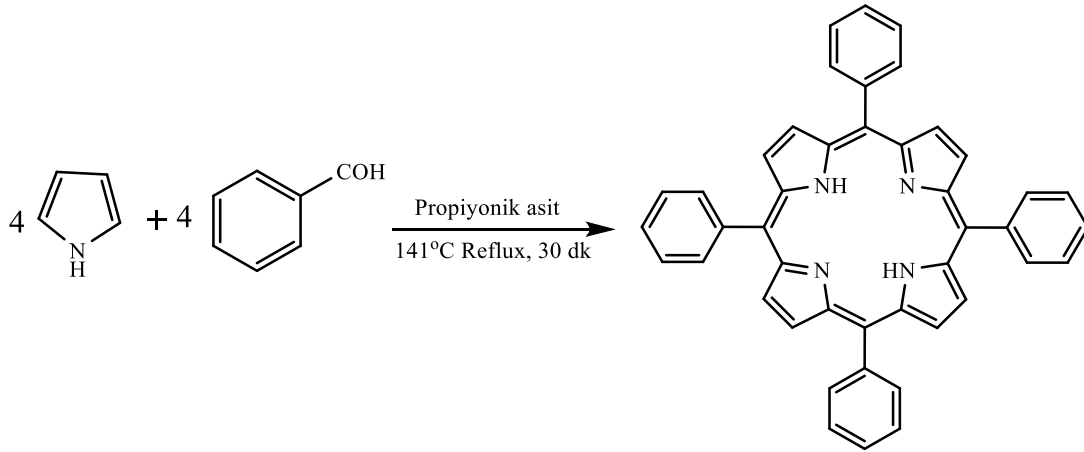


Şekil 3.2. 4-Bromo -2,6-diformilfenol sentezi

4-Bromo -2,6-diformilfenol: (C₈H₅BrO₃) . Verim: % 35, renk: sarı kristal, erime nok.; 127 °C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3423 (OH gerilmesi), 2985 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1662 ve 1653 (C=O gerilimi), 1608 (aromatik, C=C gerilimleri), 1456 (alifatik düzlem içi C-H titreşimleri), 1386 (OH gerilmesi), 818 (aromatik halka, düzlem dışı C-H titreşimleri).

3.2.3. 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (TPP) sentezi

250 mL’lik iki boyunlu bir balon içerisine propiyonik asit alınarak kaynama noktasına magnetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtıldı. Benzaldehit (9.51 g, 0.09 mol) ve pirol (6.03 g, 0.09 mol) basınç ayarlı damlatma hunisine alınarak yavaş yavaş propiyonik asit üzerine damlatıldı (yaklaşık 30 dk). Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Oda şartlarına kadar soğutulan madde adi süzgeç kağıdı ile süzüldü, süzüntü berraklaşmaya kadar soğuk metanol ile yıkandı. Katı ürün vakumlu etüvde 50 °C’de kurutuldu.

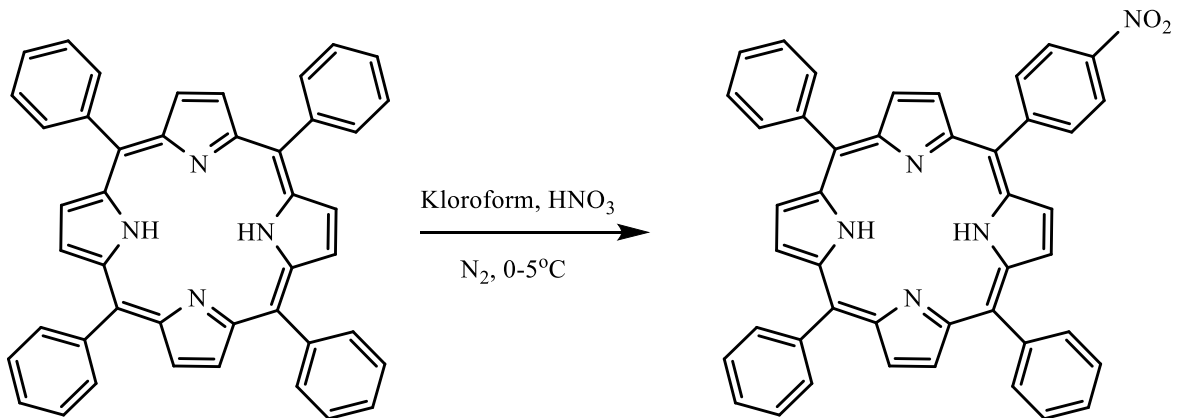


Şekil 3.3. 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (TPP) sentezi

TPP: Verim (2.61 g, 19%), erime nok. $> 200^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)/ppm: 8.85 (s, 8H, pyr-CH), 8.29 (m, 8H, 4 x C_6H_5), 7.77 (m, 12H, 4 x C_6H_5), -2.71 (s, 2H, pirol NH). FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3311 (NH), 3021 (C-H)_{aril}, 1594 ($\text{CH}=\text{N}$)_{porfirin}, 1553 (C-C)_{aril}, 1347 (C=C). UV-Vis [toluene, λ_{max} (nm), ϵ_{max} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 416 nm (4.30×10^5), 515 (1.30×10^4), 550 (4.23×10^4), 592 (1.71×10^4), 648 (0.55×10^4).

3.2.4. 5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin (TPP NO₂) sentezi

1000 mL'lik üç boyunlu balona 600 mL yeni destillenmiş kloroform alındı ve 4 g (6.5 mol) tetrafenil porfirin eklenerek çözüldü. Sıcaklık $0-5^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 atmosferinde 7.5 g (0.12 mol) %100'lük HNO_3 basınç ayarlı damlatma hunisi ile iki saat içerisinde ilave edildi ve daha sonra TLC ile kontrol edildi. TPP'nin tamamen bittiği görüldükten sonra saf su ile ekstrakte edildi ve kloroform fazı alındı ve Na_2SO_4 ile kurutularak evapore edildi. Elde edilen ürün soğuk metanol ile yıkandı.



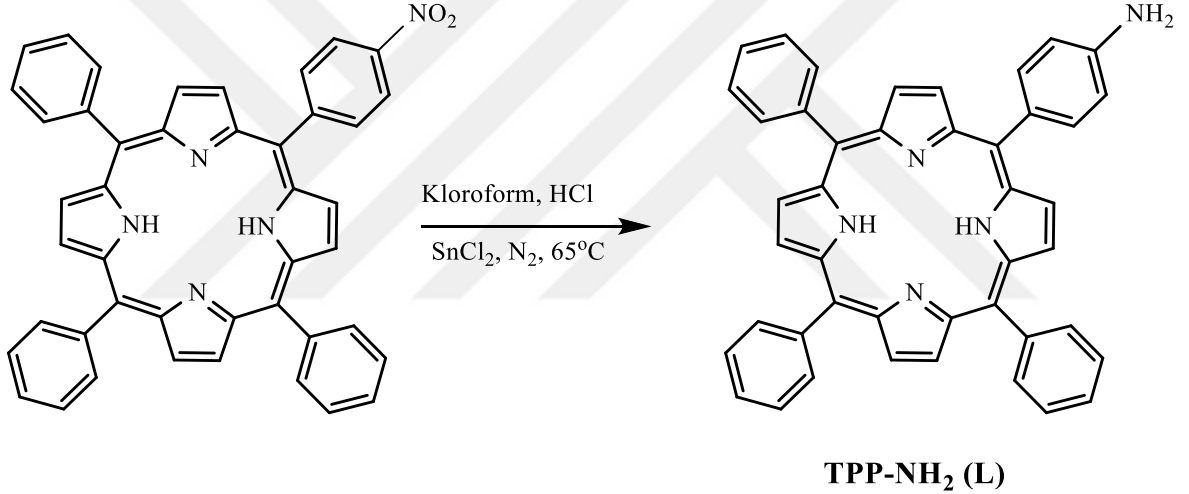
Şekil 3.4. 5-(4-nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin (TPP-NO₂) sentezi

TPP-NO₂: Erime nok. $> 200^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: δH (CDCl_3)/ppm: 8.87 (m, 6H, pyr-CH), 8.77 (d, 2H, pyr-CH), 8.69 (m, 2H, C_6H_4), 8.40 (m, 2H, C_6H_4), 8.24 (m, 6H, 3 x C_6H_5),

7.75 (m, 9H, 3 x C₆H₅), -2.72 (s, 2H, pirol iç NH). FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3315 (NH), 2988 (C-H), 1594 (CH=N)_{porfirin} 1557 (C-C)_{aril}, 1515, 1344 (NO₂), 1344 (C=C). UV-vis [Toluen, $\lambda_{\max}$ (nm), $\epsilon_{\max}$ (M⁻¹ cm⁻¹): 418 (4.10 x 10⁵), 514 (3.11 x 10⁴), 549 (0.95 x 10⁴), 589 (0.88 x 10⁴), 646 (0.75 x 10⁴).

3.2.5. 5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 –trifenil porfirin (TPP-NH₂) sentezi

5-(4-nitrofenil)-10, 15, 20-trifenil porfirin (0.26 g, 0.39 mmol) üzerine 10 mL %37'lik hidroklorik asit azot atmosferi altında eklendi. Daha sonra üzerine kalay klorür dihidrat (0.28 g, 1.2 mmol) eklenerek 65 °C'de 4 saat ısıtıldı. Porfirin çözeltisi soğutuldu ve üzerine 30 mL soğuk su ve konsantre amonyum hidroksit ilave edilerek pH=8 olacak şekilde ayarlandı. Kloroform ile ekstrakte edildi, magnezyum sülfat ile kurutuldu, Sıcak su ve metanol yardımı ile yıkandı.



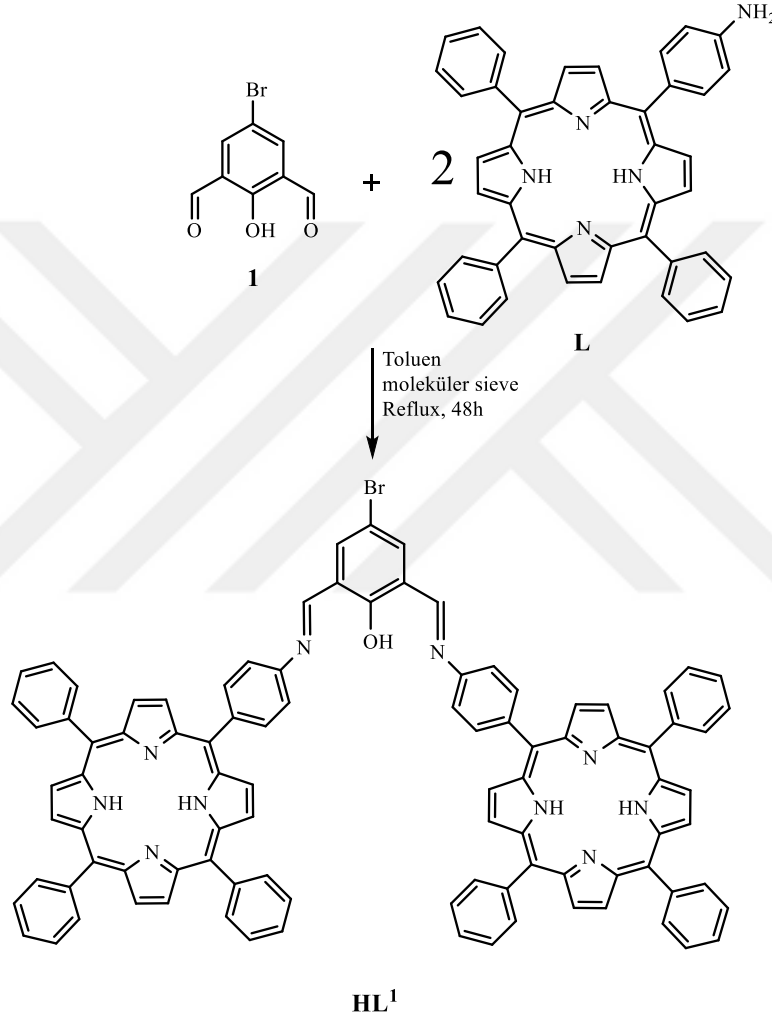
Şekil 3.5. 5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 –trifenil porfirin (TPP-NH₂) sentezi

L: Verim %89 (0.22g). ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8.93 (d, 2H, β -pirol), 8.86 (d, 2H, β -pirol), 8.85 (s, 4H, β -pirol), 8.20 (m, 6H, o-trifenil), 8.01 (d, 2H, 4-aminofenil), 7.76 (m, 9H, m-/p-trifenil), 7.09 (d, 2H, 4-aminofenil), 4.04 (s, 2H, amino), -2.72 (s, 2H, pirol iç NH). FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3318 (NH), 2973 (C-H), 1615 (CH=N)_{pirol}, 1506 (C-C)_{aril}, 1349 (C=C).

3.2.6. 4-Bromo-2,6-Bis[5-(4-iminofenil)-10,15,20-trifenillporfirin] fenol (HL¹) ligandının sentezi

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balon içerisine sırasıyla TPP-NH₂'den (0.2 mmol) 126 mg konuldu ve üzerine 25 mL tolueen eklendi. Reflüks sıcaklığına kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra beher içerisine 4-bromo-2,6-diformilfenol'den (0.1 mmol) 180 mg konularak bir miktar tolueen içerisinde çözündü.

Çözülme işlemleri tamamlandıktan sonra 4-bromo-2,6-diformilfenol damla damla TTP-NH₂ (L) üzerine ilave edildi. Son olarak bir miktar 4Å moleküler sieve eklendi. Reaksiyon 4 gün 150 °C'de reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışım süzülerek moleküler sievden uzaklaştırıldı, toluen ile yıkandı. Karışım içerisindeki toluen evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve Schiff baz ligandı (HL¹) çöktürülerek alındı. Elde edilen ligand metanol ile yıkanarak analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Sentez tepkimesi Şekil 3.6'de verilmiştir.



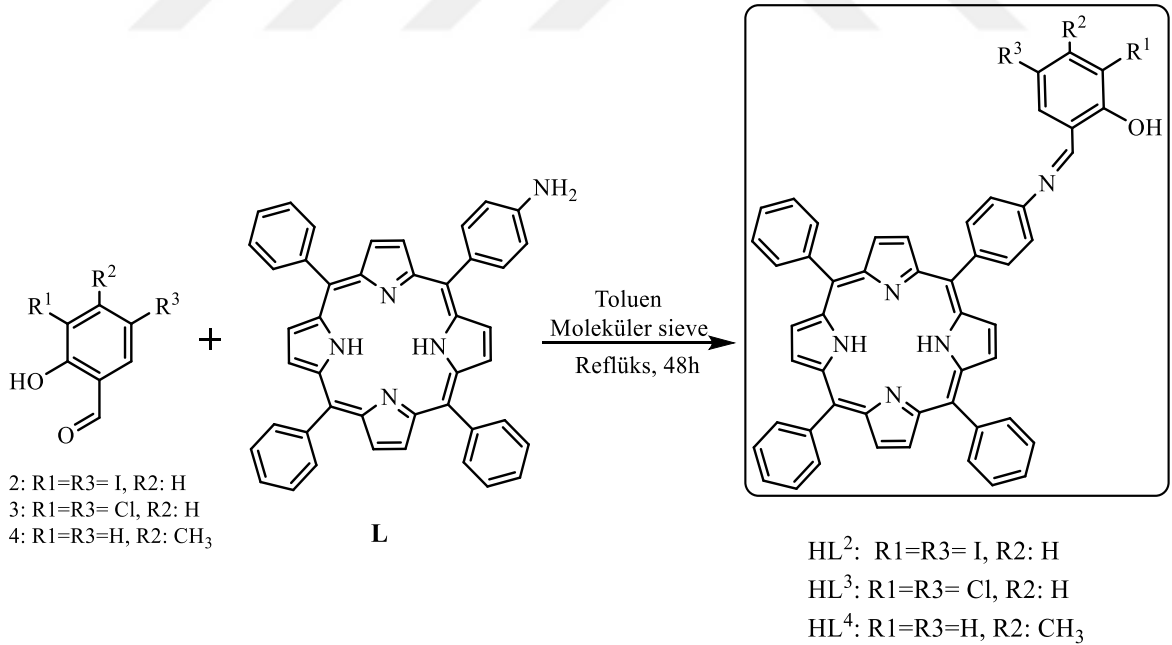
Şekil 3.6. HL¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının sentezi

HL¹: C₉₆H₆₃BrN₁₀O, verim: %65, erime noktası > 200 °C. renk: mor kristaller. Elementel analiz: bulunan (hesaplanan)%: C, 79.45 (79.38), H, 4.33 (4.37), 9.69 (9.64). ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 10.35 (s, H, OH), 9.34 (d, 2H, β-pirol), 8.98 (s, 4H, β-pirol), 8.88 (d, 2H, β-pirol), 8.31 (s, 2H, CH=N (imin)), 8.22 (m, 6H, o-trifenil-H), 8.16-7.88 (m, 9H+2H, (m-fenil-H) + (p-fenil-H) + aminofenil), 7.03 (s, 2H, diformil-H), -2.82 (s, 2H, pirol, iç NH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 110.27, 113.02, 120.66, 127.48, 128.49, 131.71, 134.68, 136.05, 141.64, 141.81, 145.60, 150.33, 154.65, 162.30. FT-IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3307 (OH),

3090 (NH), 1588 (CH=N), 1570 (C-C)_{aril}, 1485 (CH=N)_{pirol}, 1338 (C=C). MALDI-TOFF MS, (m/z): Hesaplanan: 1452.49; Bulunan: 1453.68 [C₉₆H₆₃BrN₁₀O + H]⁺, 841.77 [C₅₂H₃₅BrN₆O + 2H]⁺.

3.2.7. Asimetrik porfirin Schiff bazlarının sentezi

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balon içerisine sırasıyla TTP-NH₂'den (0.1 mmol) 62.97 mg konuldu ve üzerine 25 mL toluen eklendi. Reflüks sıcaklığına kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra beher içerisine [0.1 mmol, 37.39 mg (3,5-diiodo salisilaldehid) için HL², 19.10 mg (3,5- dikloro salisilaldehid) için HL³ ve 13.61 mg (4-metil salisilaldehid) için HL⁴] konularak bir miktar toluen içerisinde çözüldü. Çözülme işlemleri tamamlandıktan sonra aldehitler TTP-NH₂ üzerine damla damla ilave edildi. Son olarak bir miktar 4Å moleküler sieve eklendi. Reaksiyon 2 gün 150 °C'de reflüks edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra karışım süzülerek moleküler sievden uzaklaştırıldı, toluen ile yıkandı. Karışım içerisindeki toluen evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve Schiff baz ligandları çöktürülerek alındı. Elde edilen ligandlar metanol ile yıkanarak analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Sentez tepkimesi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Asimetrik porfirin Schiff bazı liganlarının sentezi

HL²: C₅₁H₃₃I₂N₅O, verim: %76, renk: koyu kahverengi, erime nok. > 200 °C. Elemental anal. hesap. (%): C, 62.15; H, 3.37; N, 7.11; bulunan, C, 62.20; H, 3.41; N, 7.16. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 13.52 (s, H, OH), 9.19 (d, 2H, β-pyrrole), 8.98 (s, 4H, β-pyrrole), 8.54

(d, 2H, β -pyrrole), 8.41 (s, 1H, CH=N (imine)), 8.19 (m, 6H, *o*-triphenyl-H), 7.88-7.69 (m, 9H+2H, (*m*-phenyl-H) + (*p*-phenyl-H) + aminophenyl), 7.68-7.04 (m, 3H, salicylidene ring), -2.88 (s, 2H, pyrrole internal NH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 119.29, 119.74, 120.53, 122.42, 127.05, 128.54, 129.35, 131.95, 134.35, 135.75, 140.41, 141.64, 147.94, 161.67, 163.59. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3305 (OH), 3080 (NH), 1614 (CH=N), 1590 (C-C)_{aryl}, 1495 (CH=N)_{pyrrole}, 1347 (C-O). MALDI-TOFF MS, (m/z): Hesap.: 985.64; bulunan: 988.09 $[\text{M} + 3\text{H}]^+$.

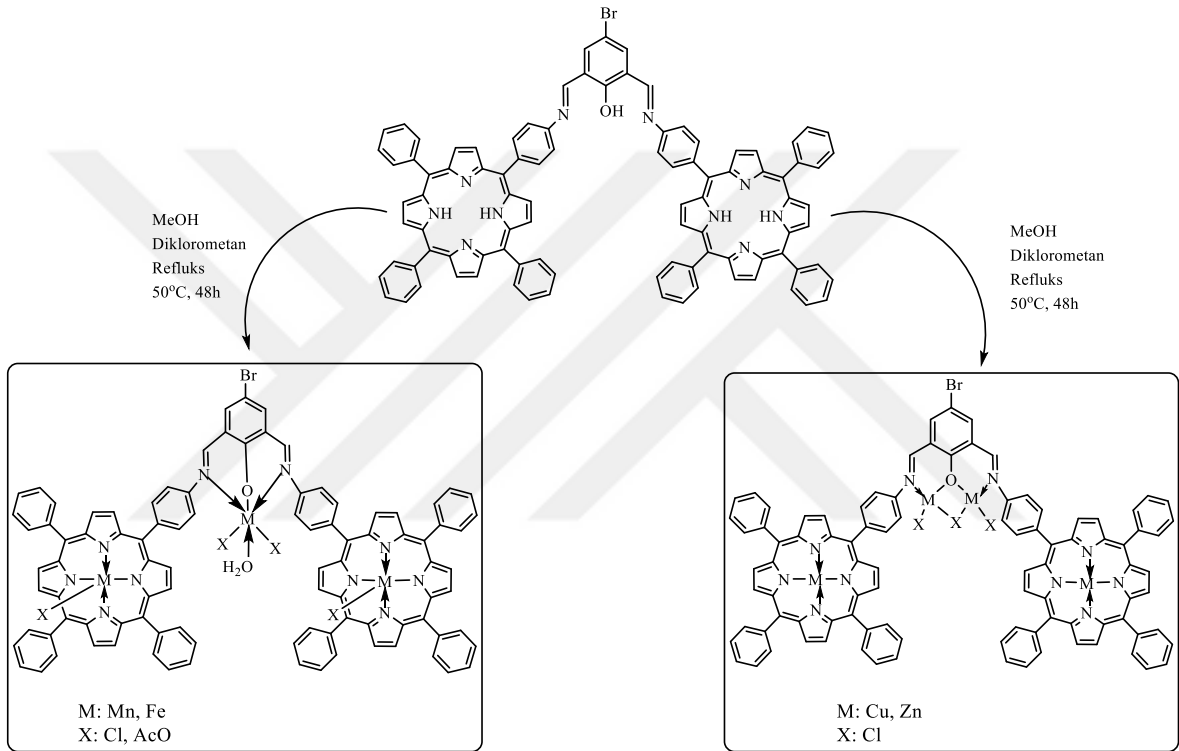
HL³: $\text{C}_{51}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}$, verim: %76, erime nok. > 200 °C. renk: parlak mor. Elemental anal. hesap(%): C, 76.31; H, 4.14; N, 8.72; bulunan, C, 76.35; H, 4.20; N, 8.79. ^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 14.50 (s, H, OH), 9.31 (d, 2H, β -pyrrole), 8.87 (s, 4H, β -pyrrole), 8.83 (d, 4H, β -pyrrole), 8.30 (s, 1H, CH=N (imine)), 8.22 (m, 6H, *o*-triphenyl-H), 8.20-7.81 (m, 9H+2H, (*m*-phenyl-H) + (*p*-phenyl-H) + aminophenyl), 7.77-7.81 (m, 2H, salicylidene ring), -2.87 (s, 2H, pyrrole internal NH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 119.54, 120.56, 121.10, 122.20, 127.46, 128.56, 131.25, 132.80, 134.66, 135.87, 141.65, 146.43, 156.43, 163.44. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3313 (OH), 3085 (NH), 1616 (CH=N), 1595 (C-C)_{aryl}, 1494 (CH=N)_{pyrrole}, 1348 (C-O). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 995.96, bulunan: 994.159 $[\text{M}+\text{DHB}+\text{K}]^+$; hesap.: 802.74; bulunan: 803.35 $[\text{M}]^+$; hesap.: 629.75, bulunan: 630.72 $[\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5]^+$.

HL⁴: $\text{C}_{52}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}$, verim: %76, erime nok. > 200 °C. Renk: parlak mor. Elemental anal. hesap(%): C, 83.51; H, 4.99; N, 9.36; bulunan, C, 83.46; H, 4.94; N, 9.40. ^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 13.19 (s, H, OH), 9.15 (d, 4H, β -pyrrole), 8.98 (s, 4H, β -pyrrole), 8.88 (d, 2H, β -pyrrole), 8.35 (s, 1H, CH=N (imine)), 8.18 (m, 6H, *o*-triphenyl-H), 8.16-7.69 (m, 9H+2H, (*m*-phenyl-H) + (*p*-phenyl-H) + aminophenyl), 7.57-6.79 (m, 3H, salicylidene ring), 2.20 (s, 3H, CH₃), -2.85 (s, 2H, pyrrole internal NH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 21.95, 113.03, 117.39, 120.36, 122.38, 127.43, 128.92, 133.09, 137.72, 139.96, 141.64, 144.68, 148.29, 160.97, 164.34. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3313 (OH), 3025 (NH), 2919 (C-H)_{alph}, 1616 (CH=N), 1557 (C-C)_{aryl}, 1494 (CH=N)_{pyrrole}, 1338 (C-O)_{phenolic}. MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 747.88, bulunan: 749.50 $[\text{M} + \text{H}]^+$; hesap.: 630.95, bulunan: 630.94 $[\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_5]^+$.

3.2.8. HL¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının metal kompleksinin sentezi

Geri soğutucu takılmış 100 mL' lik bir balon içerisine HL¹ porfirin Schiff bazı ligandından (0.5 mmol) 0.726 g alındı ve üzerine 20 mL diklorometan eklenildikten sonra

reflüks sıcaklığına gelinceye kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra metal tuzlarından [2 mmol, 0.273 g için ZnCl_2 ; 0.342 için $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0.542 için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0.464 g için $\text{Mn}(\text{AcO})_3$] behere alındı ve üzerine bir mitar CH_3OH ilave edilerek çözüldü. Tuz çözeltisi damla damla balonun içerisindeki B9 porfirin Schiff baz ligandının üzerine ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosunda 50°C ' de 48 saat reflüks edildi. Daha sonra evapore edilerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Elde edilen kompleks ile saf su ile yıkanarak saflaştırıldı. Analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edildi. Sentez tepkimesi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. HL^1 simetrik porfirin Schiff bazı ligandının metal komplekslerinin sentezi

$[\text{Cu}_4\text{L}^1\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$: Verim: 72.0%, renk: kiremit rengi, erime nok. $> 300^\circ\text{C}$. Anal. Hesap. $[\text{C}_{96}\text{H}_{63}\text{BrCl}_4\text{Cu}_4\text{N}_{10}\text{O}_3]$: C, 61.32; H, 3.38; N, 7.54%; bulunan: C, 61.26; H, 3.43; N, 7.59%. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3020 (C-H)_{aromatic}, 2921 (C-H)_{aliphatic}, 1610 (CH $\frac{1}{4}$ N)imine, 1531 (C-C)_{aromatic}, 1346 (C-O)_{phenolic}, 1002 (Cu-N)_{porphyrin}, 524 (Cu-O), 445 (Cu-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: $[\text{C}_{97}\text{H}_{67}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{BrCl}_3\text{Cu}_4]$: 1877.08; bulunan: 1879.51 $[\text{C}_{97}\text{H}_{67}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{BrCl}_3\text{Cu}_4+2\text{H}]^+$, 1860.93 $[\text{C}_{97}\text{H}_{67}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{BrCl}_3\text{Cu}_4-\text{H}_2\text{O}]^+$.

$\text{Fe}_3\text{L}^1\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})$: verim: 68%, renk: siyah kristal, erime nok. $> 300^\circ\text{C}$. Anal. Hesap. $[\text{C}_{96}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Fe}_3\text{Br}]$: C, 64.97; H, 3.41; N, 7.89 %; bulunan: C, 65.02; H, 3.48; N, 7.95 %. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3044 (C-H)_{aromatic}, 2988 (C-H)_{aliphatic}, 1622 (CH=N)_{imine}, 1536 (C-C)_{aromatic}, 1331 (C-O)_{phenolic}, 1002 (Fe-N)_{porphyrin}, 610 (Fe-O), 440 (Fe-N). MALDI-

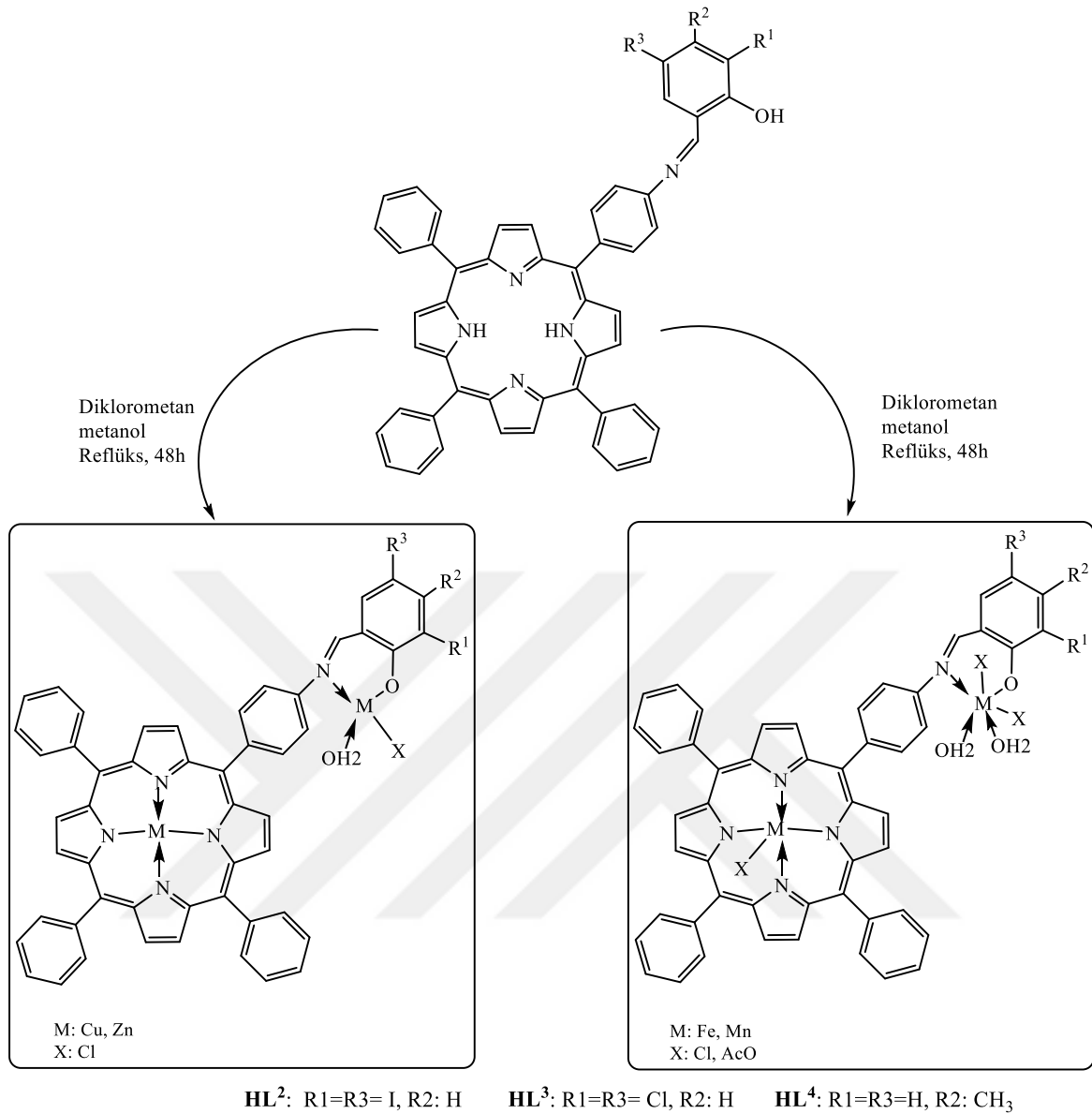
TOF-MS, (m/z): Hesap.: 1774.82; bulunan: 1703.80 $[C_{96}H_{60}N_{10}O_2Cl_2Fe_3Br - 2Cl]^+$, 1614.99 $[C_{96}H_{58}N_{10}OBrFe_3 - (2Cl + H_2O)]^+$.

Mn₃L¹(AcO)₄(H₂O): Verim: %65, Renk: koyu kahverengi, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. $[C_{104}H_{72}N_{10}O_{10}Mn_3Br]$: C, 66.92; H, 3.89; N, %7.50; bulunan: C, 67.00, H, 3.95; N, %7.56. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3350 (H₂O), 3040 (C-H)_{aromatic}, 2923 (C-H)_{aliphatic}, 1708 (C=O)_{acetic acid}, 1594 (CH=N)_{imine}, 1538 (C-C)_{aromatic}, 1344 (C-O)_{phenolic}, 1010 (Mn-N)_{porphyrin}, 580 (Mn-O), 445 (Mn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Calculated: 1866.46; found: 1867.70 $[C_{104}H_{72}N_{10}O_{10}Mn_3Br + H]^+$, 1676.45 $[(C_{100}H_{65}BrN_{10}O_5Mn_2 + 3H) - (2CH_3COO^- + H_2O)]^+$.

Zn₄L¹Cl₃: verim: %69, renk: mor kırmızısı, erime nok. >300 °C. Anal. Hesap. $[C_{96}H_{58}BrCl_3N_{10}OZn_4]$: C, 63.51; H, 3.22; N, %7.72; bulunan: C, 63.57; H, 3.28; N, 7.66%. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): (C-H)_{aromatik} 3015, (C-H)_{alifatik} 2920, (CH=N)_{imin} 1621, (C-C)_{aromatik} 1520, (C-O)_{fenolik} 1329, (Zn-N)_{porfirin} 993, (Zn-O) 555, (Zn-N) 465. MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 1815,45; bulunan: 1709,09 $[C_{96}H_{58}N_{10}OCl_3Zn_4]^+$, 876,14 $[C_{51}H_{32}N_5OBrZn]^+$.

3.2.9. Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının metal kompleksinin sentezi

Geri soğutucu takılmış 100 mL' lik bir balon içerisine HL² porfirin Schiff baz ligandından (1 mmol) 0.985 g [2 mmol, 0.276 g için ZnCl₂; 0.346 için CuCl₂.2H₂O; 0.548 için FeCl₃.6H₂O; 0.544 g için Mn(AcO)₃], HL³ porfirin Schiff baz ligandından (1 mmol) 0.802 g [2 mmol, 0.668 g için ZnCl₂; 0.425 g için CuCl₂.2H₂O; 0.674 g için FeCl₃.6H₂O; 0.668 g için Mn(AcO)₃] ve HL⁴ porfirin Schiff baz ligandından (1 mmol) 0.747 [2 mmol, 0.364g için ZnCl₂; 0.455 g için CuCl₂.2H₂O; 0.722 g için FeCl₃.6H₂O; 0.716 g için Mn(AcO)₃] alınır ve üzerine 20 mL diklorometan eklenildikten sonra reflüks sıcaklığına gelinceye kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra metal tuzlarını behere alındı ve üzerine bir mitar CH₃OH ilave edilerek çözüldü. Tuz çözeltisi damla damla balonun içerisindeki HL² HL³ HL⁴ ligandlarından üzerlerine ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosunda 50 °C'de iki gün reflüks edildi. Daha sonra evapore edilerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Elde edilen kompleksi ile saf su ile yıkayarak saflaştırıldı. Analitik ve spektroskopik metotlarla karakterize edildi. Sentez tepkimesi Şekil 3.9'de verilmiştir.



Şekil 3.9. Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının metal komplekslerinin sentezi

Cu₂L²Cl(H₂O): Verim: %69.0, renk: kiremit rengi, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₁H₃₂ClCu₂I₂N₅O₂]: C, 52.66; H, 2.77; N, %6.02; bulunan: C, 52.72; H, 2.83; N, %6.56. FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3009 (C-H)_{aromatik}, 1605 (CH=N)_{imin}, 1480 (C-C)_{aromatik}, 1344 (C-O)_{fenolik}, 1002 (Cu-N)_{porfirin}, 648 (Cu-O), 455 (Cu-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1163.18, bulunan: 1163.48 [M]⁺; hesap.: 1048.18, bulunan: 1047.93 [M-(Cu(Cl)H₂O)]⁺.

Fe₂L²Cl₃(H₂O)₂: Verim: %68, renk: mor, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₁H₃₄Cl₃Fe₂I₂N₅O₃]: C, 49.53; H, 2.77; N, %5.66; bulunan: C, 49.58; H, 2.71; N, %5.75. FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3016 (C-H)_{aromatik}, 1582 (CH=N)_{imin}, 1480 (C-C)_{aromatik}, 1336 (C-O)_{fenolik}, 1000 (Fe-N)_{porfirin}, 560 (Fe-O), 475 (Fe-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.:

1236.70; bulunan: 867.58 $[M - (FeC_2(Cl)I_2)]^+$; hesap.: 692.20; bulunan: 694.45 $[C_{45}H_{32}ClN_5O]^+$.

Mn₂L²(AcO)₃(H₂O)₂: Verim: %62, renk: mor kristal, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. $[C_{57}H_{43}I_2Mn_2N_5O_9]$: C, 52.43; H, 3.32; N, %5.36; bulunan: C, 52.48, H, 3.37; N, 5.41 %. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3313 (H₂O), 3020 (C-H)_{aromatik}, 2916 (C-H)_{alifatik}, 1695 (C=O)_{asetat}, 1583 (CH=N)_{imin}, 1480 (C-C)_{aromatik}, 1343 (C-O)_{fenolik}, 1001 (Mn-N)_{porfirin}, 610 (Mn-O), 460 (Mn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesaplanan: 1305.66; bulunan: 1191.68 $[M - (Mn(CH_3COO))]^+$; hesap.: 693.95, bulunan: 716.95 $[C_{13}H_{16}I_2Mn_2NO_9 + Na]^+$.

Zn₂L²Cl(H₂O): Verim: %70, renk: kiremit rengi, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. $[C_{51}H_{32}ClI_2N_5O_2Zn_2]$: C, 52.49; H, 2.76; N, %6.00; found: C, 52.42; H, 2.82; N, 6.06 %. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3472 (H₂O), 3015 (C-H)_{aromatik}, 1610 (CH=N)_{imin}, 1485 (C-C)_{aromatik}, 1339 (C-O)_{fenolik}, 993 (Zn-N)_{porfirin}, 630 (Zn-O), 450 (Zn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 1166.91; bulunan: 1113.94 $[M - ((Cl)H_2O)]^+$; hesap.: 614.87, bulunan: 613.72 $[C_{44}H_{29}N_4]^+$.

Cu₂L³Cl(H₂O): Verim: %62, renk: kiremit rengi, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. $[C_{51}H_{32}Cl_3Cu_2N_5O_2]$: C, 62.49; H, 3.29; N, %7.14; bulunan: C, 62.55; H, 3.25; N, 7.09 %. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3366 (H₂O), 3005 (C-H)_{aromatik}, 1600 (CH=N)_{imin}, 1593 (C-C)_{aromatik}, 1345 (C-O)_{fenolik}, 1002 (Cu-N)_{porfirin}, 550 (Cu-O), 455 (Cu-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 980.28, bulunan: 1003.27 $[M + Na]^+$; hesap.: 866.15, bulunan: 865.28 $[M - (CuCl(H_2O))]^+$.

Fe₂L³Cl₃(H₂O)₂: verim: 61%, renk: koyu mor. Erime nok. > 300°C. Anal. Hesap. $[C_{51}H_{34}Cl_5Fe_2N_5O_3]$: C, 58.13; H, 3.25; N, 6.65 %; bulunan: C, 58.18; H, 3.18; N, 6.71 %. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3310 (H₂O), 3015 (C-H)_{aromatik}, 1594 (CH=N)_{imin}, 1521 (C-C)_{aromatik}, 1339 (C-O)_{fenolik}, 1001 (Fe-N)_{porfirin}, 590 (Fe-O), 460 (Fe-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 1053.80; bulunan: 1054.45 $[M + H]^+$; hesap.: 893.03, bulunan: 892.72 $[M - (Fe(Cl)_2(H_2O)_2)]^+$.

Mn₂L³(AcO)₃(H₂O)₂: Verim: 62%, renk: koyu kahverengi. Erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. $[C_{57}H_{43}Cl_2Mn_2N_5O_9]$: C, 60.98; H, 3.86; N, 6.24 %; bulunan: C, 61.04, H, 4.01; N, 6.30 %. FT-IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3313 (H₂O), 3013 (C-H)_{aromatik}, 1695 (C=O)_{asetat}, 1590 (CH=N)_{imin}, 1556 (C-C)_{aromatik}, 1344 (C-O)_{fenolik}, 1010 (Mn-N)_{porfirin}, 557 (Mn-O), 440 (Mn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 1122.76, bulunan: 1107.74 $[M - (CH_3)]^+$; hesap.: 797.73, bulunan: 796.86 $[C_{48}H_{33}MnN_5O_4]^+$.

Zn₂L³Cl(H₂O): verim: %60, renk: kiremit rengi. Erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₁H₃₂Cl₃N₅O₂Zn₂]: C, 62.25; H, 3.28; N, %7.12; bulunun: C, 62.33; H, 3.23; N, %7.17. FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3373 (H₂O), 3020 (C-H)_{aromatik}, 1613 (CH=N)_{imin}, 1594 (C-C)_{aromatik}, 1338 (C-O)_{fenolik}, 995 Zn-N)_{porfirin}, 650 (Zn-O), 480 (Zn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 984.00, bulunun: 1006.99 [M + Na]⁺; hesap.: 866.13, bulunun: 866.72 [M – ZnCl(H₂O)]⁺.

CuL⁴Cl(H₂O): verim: %72, renk: mor, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₂H₃₆ClCu₂N₅O₂]: C, 67.49; H, 3.92; N, %7.57; bulunun: C, 66.55; H, 3.86; N, %7.51. FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3325 (H₂O), 3010 (C-H)_{aromatik}, 2972 (CeH)_{alifatik}, 1590 (CH=N)_{imin}, 1588 (C-C)_{aromatik}, 1342 (CeO)_{fenolik}, 995 (CueN)_{porfirin}, 610 (Cu-O), 465 (Cu-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 925.42, bulunun: 924.83 [M]⁺; bulunun.: 856.91, bulunun: 857.92 [C₅₁H₃₂Cu₂N₅O]⁺.

Fe₂L⁴Cl₃(H₂O)₂: Verim: %63, renk: siyah, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₂H₃₈Cl₃Fe₂N₅O₃]: C, 62.52; H, 3.83; N, %7.01; bulunun: C, 65.02; H, 3.48; N, %7.95. FTIR (KBr, ν , cm⁻¹): 3370 (H₂O), 3023 (C-H)_{aromatik}, 2973 (C-H)_{alifatik}, 1611 (CH=N)_{imin}, 1593 (C-C)_{aromatik}, 1339 (C-O)_{fenolik}, 1001 (Fe-N)_{porfirin}, 518 (Fe-O), 445 (Fe-N). MALDITOFF-MS, (m/z): Hesap.: 980.92, bulunun: 1003.91 [M + Na]⁺; hesap.: 801.71, bulunun: 800.96 [C₅₂H₃₅FeN₅O]⁺.

Mn₂L⁴(AcO)₃(H₂O)₂: verim: 64%, renk: kahverengi kristal, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₈H₄₇Mn₂N₅O₉]: C, 65.23; H, 4.44; N, 6.56 %; bulunun: C, 65.28, H, 4.49; N, 6.60 %. FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3314 (H₂O), 3024 (C-H)_{aromatik}, 2962 (C-H)_{alifatik}, 1693 (C=O)_{asetik asit}, 1593 (CH=N)_{imin}, 1557 (C-C)_{aromatik}, 1344 (C-O)_{fenolik}, 1010 (Mn-N)_{porfirin}, 560 (Mn-O), 450 (Mn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 1067.89; bulunun: 1090.81 [M + Na]⁺; hesap.: 799.79, bulunun: 799.70 [C₅₂H₃₄MnN₅O]⁺; hesap: 747.88 bulunun: 747.56 [M]⁺.

Zn₂L⁴Cl(H₂O): Verim: 61 %, renk mor, erime nok. > 300 °C. Anal. Hesap. [C₅₂H₃₆ClN₅O₂Zn₂]: C, 67.22; H, 3.91; N, 7.54 %; bulunun: C, 67.29; H, 3.97; N, 7.60 %. FT-IR (KBr, ν , cm⁻¹): 3330 (H₂O), 3014 (C-H)_{aromatik}, 2964 (C-H)_{alifatik}, 1614 (CH=N)_{imin}, 1591 (C-C)_{aromatik}, 1338 (C-O)_{fenolik}, 993 (Cu-N)_{porfirin}, 605 (Zn-O), 460 (Zn-N). MALDI-TOFF-MS, (m/z): Hesap.: 929.14, bulunun: 952.13 [M+Na]⁺; hesap.: 830.29, bulunun: 829.77 [M-(Zn+Cl)]⁺.

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

SOD assay kit-WST enzimi kullanarak metal komplekslerin SOD aktiviteleri spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Bu metotta ksantin oksidaz enzimi aerobik olarak ksantini üreye dönüştürerek $O_2^{\cdot-}$ radikali oluşturmaktadır. 2-(4-Iyodofenil)-5-(2,4-disulfofenil)-2H-tetrazolyum, monosodyum tuzu (WST-1) reaksiyonunda oluşan süper oksit ($O_2^{\cdot-}$) renksiz WST-1 formazan molekülünün sarı renkli formazan molekülüne indirgenmesiyle dönüşmektedir. WST-1 formazan molekülü UV spektrumunda 440 nm’de karakteristik bir absorpsiyon piki vermesiyle WST-1’in WST-1 formazan molekülüne dönüşümü kantitatif olarak görülebilir. Komplekslerin SOD aktiviteleri spektrofotometrik olarak (Shimadzu (Japan)) 440 nm’de, 25 °C’de, pH=7-8 aralığında ve 20 dakika aralıklarla ölçülmüştür. Komplekslerin varlığında 440 nm’deki WST-1 formazon molekülünün azalmasına bağlı olarak abzorban düşüşü gözlenmektedir. Bu düşüş kompleks molekülünün süperoksit ile reaksiyona girmek için WST-1 molekülü ile yarıştığını göstermektedir. Absorpsiyon değişimindeki oran WST-1’in WST-1 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 [Mccord J. M. et al. 1969]. Bütün reaktantlar Sigma–Aldrich Chemical Co. Ltd.’den satın alındı ve enzim 1mL’lik çözeltidi halindeydi.

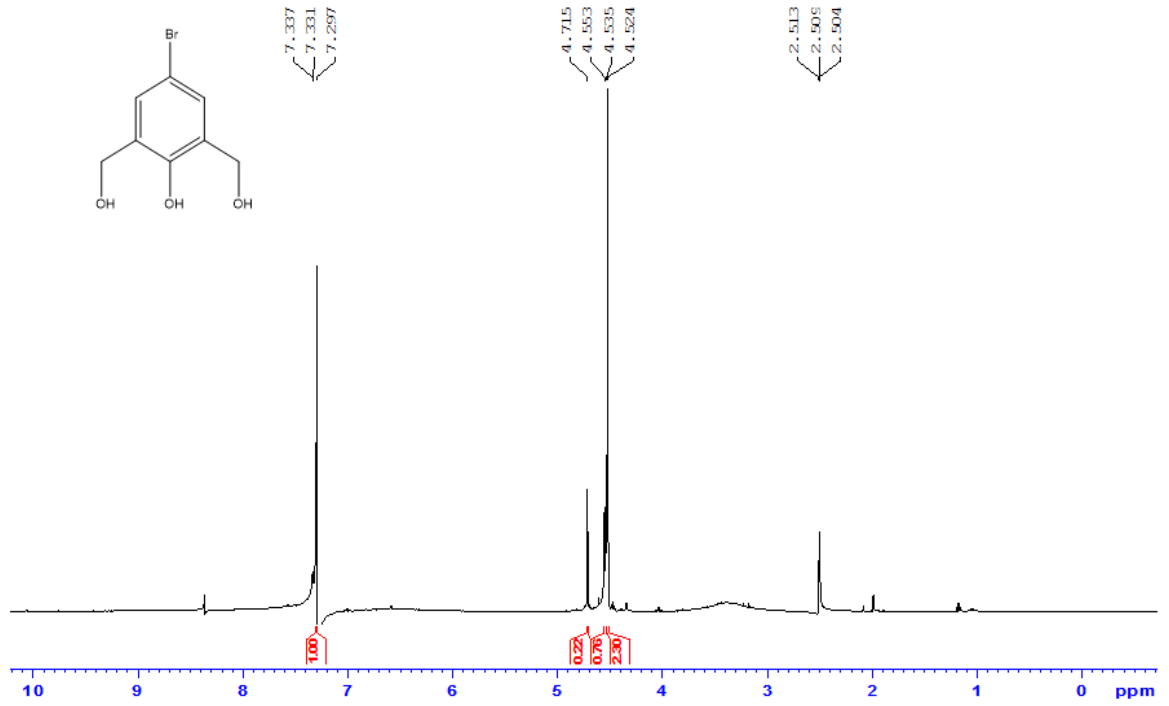
3.2.11. Kimyasal sensör çalışmaları

Sensör çalışmalarında ligandların çeşitli metal iyonlarına karşı sensör özellikleri spektroskopik değişimler incelenerek belirlenmiştir. Metal iyonlarını içeren çözeltinin ligand çözeltilerine ilavesi sonucu UV-vis absorpsiyon ve emisyon değişimleri incelenerek çalışılmıştır. Emisyon spektral çalışmaları oda sıcaklığında 10^{-6} M ligand ve metal çözeltileri 1:1 oranında karıştırılarak elde edilmiştir. Metal çözeltileri metal klorürlerin metanol içinde çözeltileri hazırlanmıştır. Ligand çözeltileri ise DMSO içerisinde hazırlanmıştır. Spektrumlar rutin olarak oda sıcaklığında 1 cm uzunluğunda 4 mL hacminde kuartz küvette farklı metal (Na^+ , K^+ , Mn^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Hg^{+2}) çözeltileri eklenerek yapıldı.

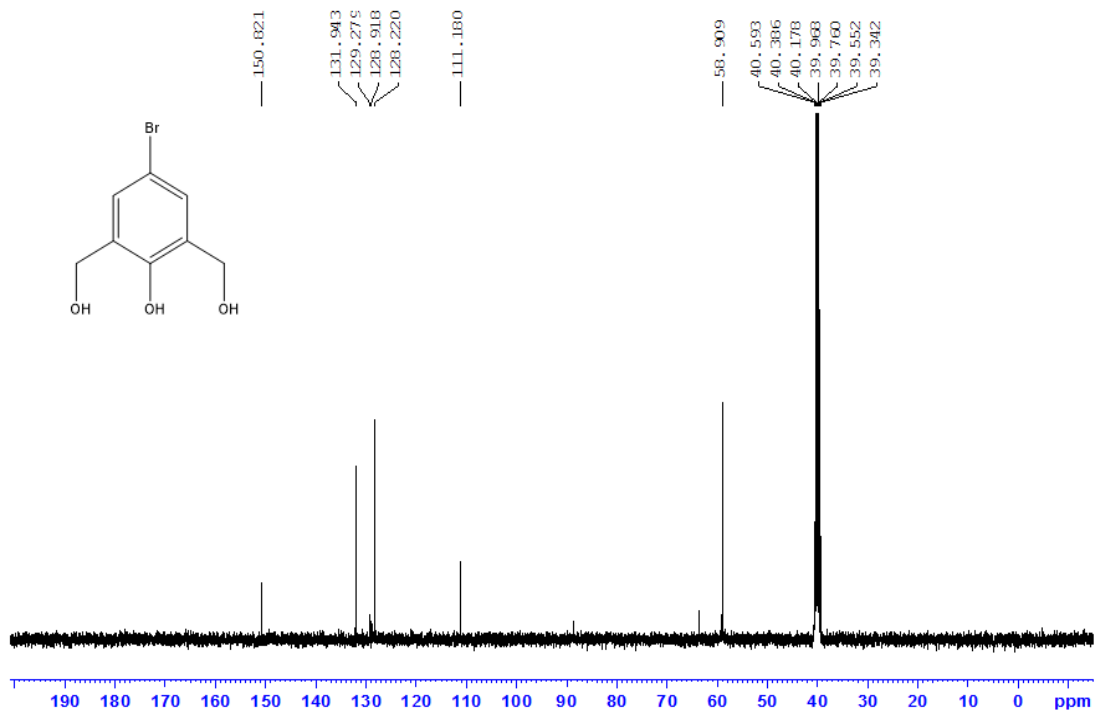
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Yüksek Lisans tez çalışması TÜBİTAK (COST aksiyonun CM1003 proje numarası 113Z907) tarafından desteklenen proje ile başlamış ve çalışmalar belirli bir aşamaya geldikten sonra sentezlenen maddelerin karakterizasyonu konusunda maddi açıdan bazı sıkıntılar yaşanmıştır. Bu sıkıntıları ortadan kaldırmak için KSÜ Bilimsel Araştırma Birimine (BAP, proje numarası 2015/1-9 YLS) müracaat edilmiş ve proje bu birim tarafından da cüzi oranda desteklenmiştir. Proje kapsamında simetrik ve asimetrik yapıda sentetik porfirin Schiff bazı ligandları ve bu ligantların Cu(II), Fe(III), Mn(III) Zn(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ligandlar ve geçiş metal kompleksleri analitik ve spektroskopik metotlar ile karakterize edilmişlerdir. Simetrik yapıdaki porfirin Schiff bazı ligandını sentezleyebilmek için önce 4-bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin karakterizasyonu spektroskopik metotlarla yapılmıştır. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğinin $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR spektrumu Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Daha sonra 4-bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiği; CHCl_3 ’lu ortamda MnO_2 ile yükseltgenerek 4-bromo-2,6-diformil fenol bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR spektrumları Şekil 4.3 ve 4.4’de verilmiştir. Bu bileşiklerin $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR spektrumları CDCl_3 çözücü ortamında alınmıştır. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğine ait ^1H NMR spektrumunda 7.337-7.297 ppm aralığındaki kuvvetli singlet piki aromatik halka protonlarına aittir. 4.53-4.24 ppm aralığındaki kuvvetli singletler metilen ($-\text{CH}_2-$) protonlarına aittir. 3-4 ppm aralığındaki geniş band ise hidroksi protonlarına aittir. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda ise aromatik halka karbon atomları 131.943-128.220 ppm aralığında gözlenmiştir. Spektrumda 111.180 ppm’deki sinyal C-Br grubu karbon atomuna aittir. 150.821 ppm’deki pik $-\text{C}-\text{OH}$ fenol karbon atomuna aittir. 40.593-39.342 ppm aralığındaki kuvvetli singletler $-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-$ karbon atomlarına aittir. 4-Bromo-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumunda 11.524 ppm’ de gözlenen geniş rezonans bandı fenolik OH protonuna aittir. Karbonil grubu protonları 10.243 ppm’de gözlenmiştir. Aromatik halka protonları ise kuvvetli singlet olarak 8.095 ppm’de gözlenmiştir. 4-Bromo-2,6-diformil fenol bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumunda 189.980 ppm’deki kuvvetli singlet karbonil grubundaki karbon atomlarına aittir. 159.870 ppm’deki singlet $-\text{C}-\text{Br}$ karbon atomuna aittir. 137.498 ve 129.641 ppm’deki sinyaller aromatik halka karbon atomlarını göstermektedir. 110.303 ppm’deki sinyal ise $-\text{C}-\text{OH}$ fenol grubundaki karbon atomunu göstermektedir.

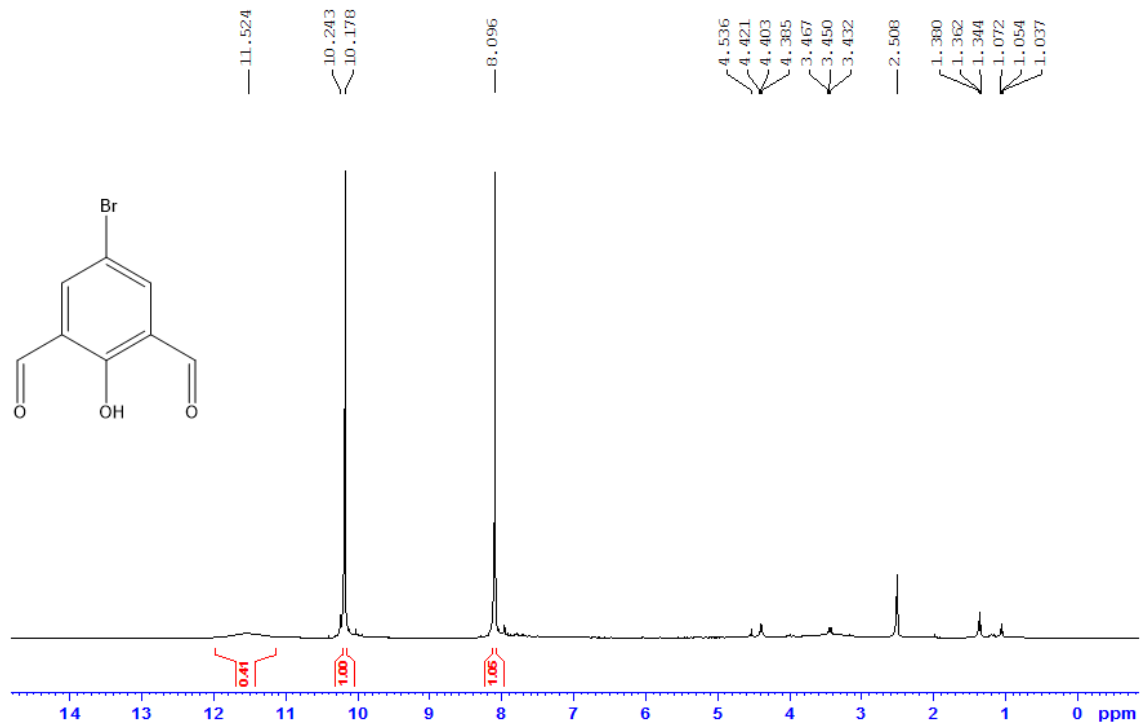
4.1. 2,6-Bis(Hidroksimetil) Fenol ve 4- Bromo-2,6-Diformil Fenol Bileşiklerinin $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR Spektrumları



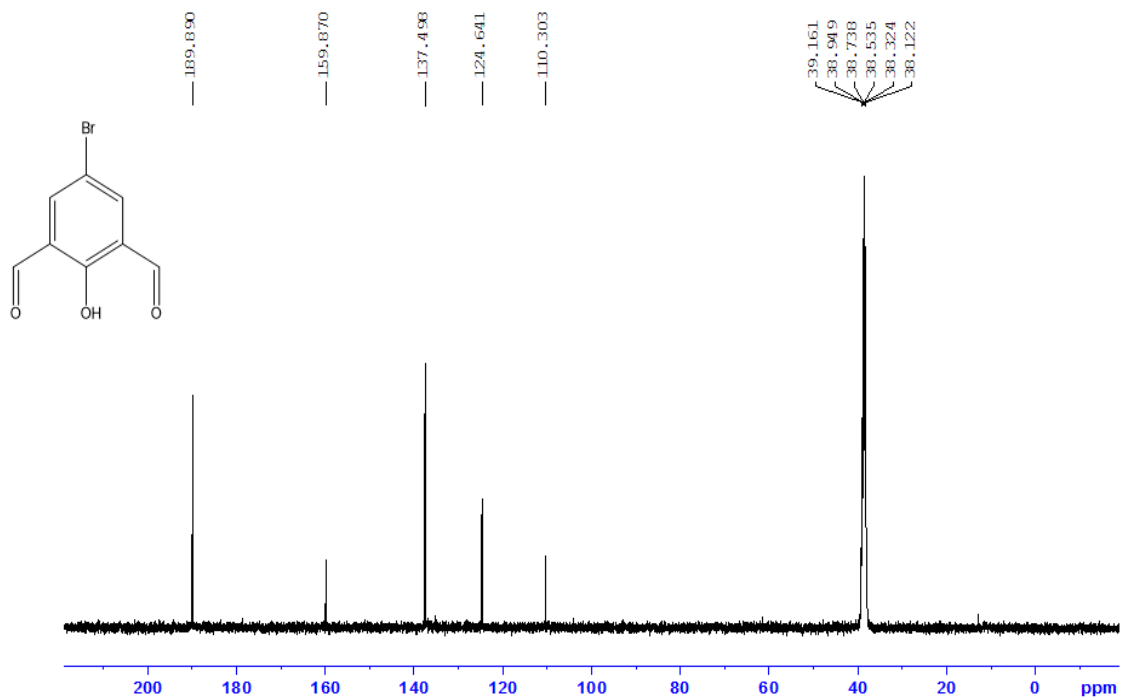
Şekil 4.1. 4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.2. 4 -Bromo-2,6-bis(hidroksimetil) fenol bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.3. 4 -Bromo-2,6-diformilfenol (1) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

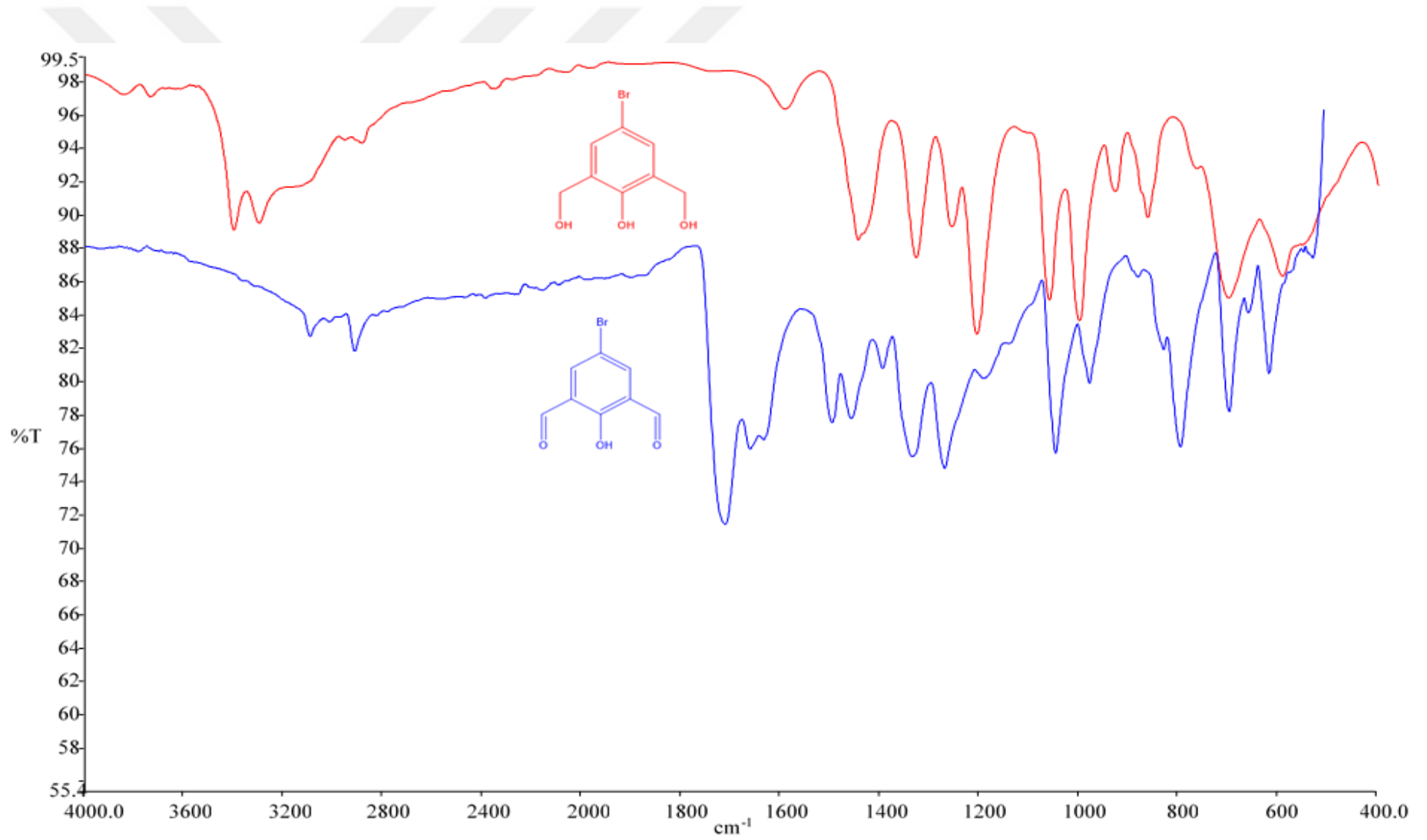


Şekil 4.4. 4 -Bromo-2,6-diformilfenol (1) bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

4.2. 2,6-Bis(Hidroksimetil) Fenol ve 4- Bromo-2,6-Diformil (1) Fenol Bileşiklerinin FT-IR Spektrumları

4-Bromo-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiğine ait FT-IR spektrumunda 3304 ve 3405 cm^{-1} 'deki titreşim bandları $\nu(\text{OH})$ grubuna aittir. FT-IR spektrumunda 2889 cm^{-1} 'deki titreşim bandı $\nu(\text{C-H})_{\text{alifatik}}$, 1594 ve 1446 cm^{-1} 'deki titreşim bandları $\nu(\text{C-C})$ titreşim bandları bu gruplarının varlığını göstermektedir. 4-Bromo-2,6-diformilfenol bileşiğine ait FT-IR spektrumunda ise 3405 ve 3304 cm^{-1} 'deki titreşim bantlarının kaybolduğunu ve 1656 cm^{-1} 'de (C=O) titreşim bandının olduğu görülmektedir. 3032 cm^{-1} 'de ($\text{C-H})_{\text{aromatik}}$, 2870 cm^{-1} 'de ($\text{C-H})_{\text{alifatik}}$, bu grupların varlığını göstermektedir. FT-IR spektrumu Şekil 4.5'de verilmiştir.





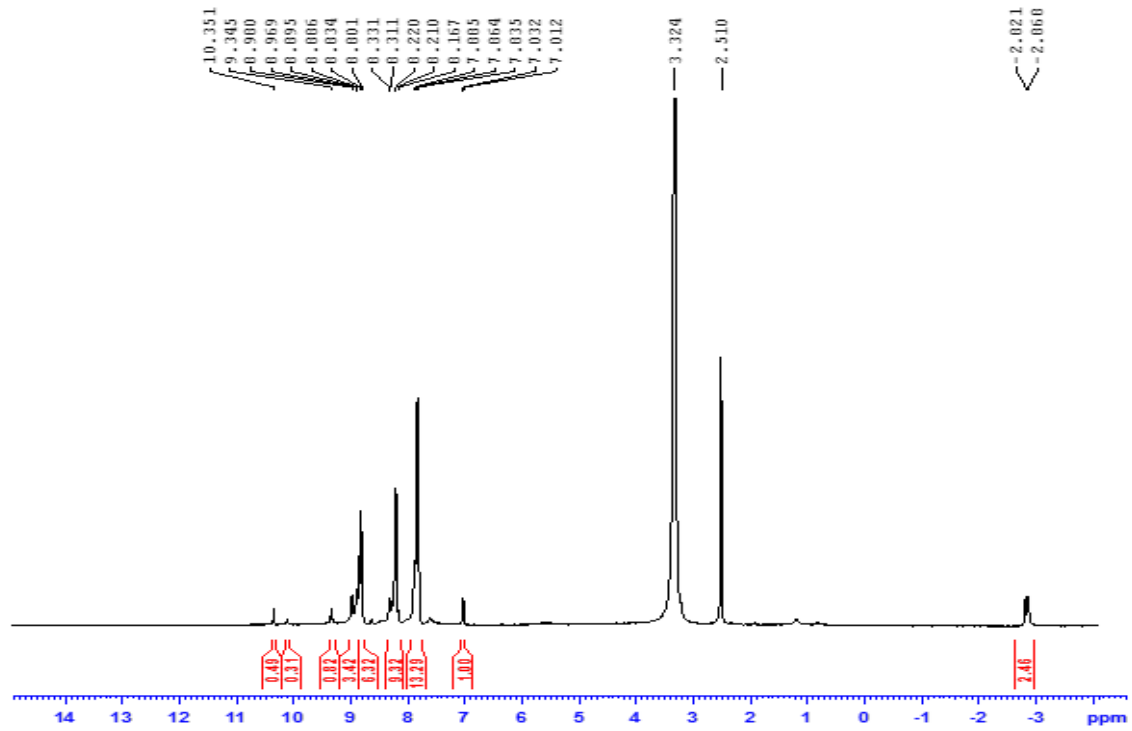
Şekil 4.5. 2,6-Bis(hidroksimetil) fenol ve 4- bromo-2,6-diformil fenol (1) bileşiklerinin FT-IR spektrumu

4.3. Schiff Bazı Ligandlarının $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR Spektrumları

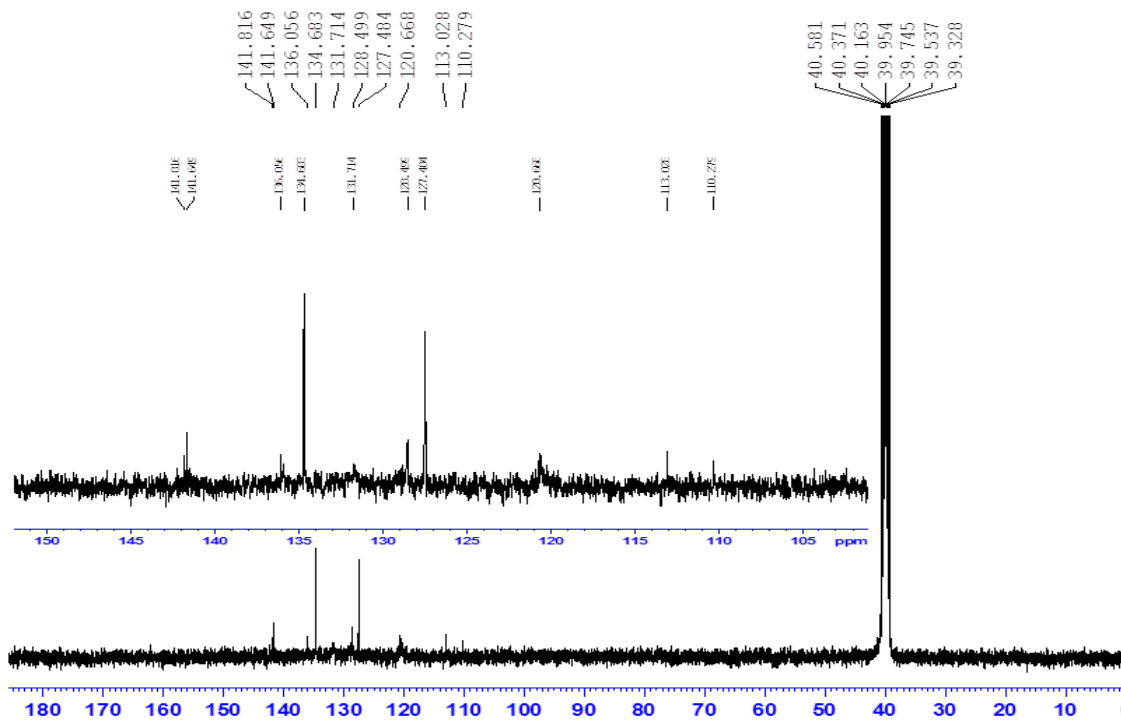
Simetrik Schiff baz ligandına (HL^1) ait ^1H -NMR spektrumunda 10.35 ppm'deki pik fenolik OH protonuna ait sinyal, 9.34-8.31 ppm aralığındaki pikler pirol halka protonlara ait sinyaller, 8.31 ppm'deki pik imin ($\text{CH}=\text{N}$) bağlarının protonlarına ait sinyaller, 8.22-7.88 ppm aralığındaki pikler fenil protonlarına ait sinyaller ve -2.82 ppm'deki pik ise TPP pirol halkaları iç NH protonlarına ait sinyaller olduğu Şekil 4.6'da gözlenmiştir. HL^1 Schiff baz ligandına ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 110-120 ppm aralığında pikler fenol karbon atomlarına ait sinyallerdir. Aromatik halka karbon atomlarına ait sinyaller 110 - 154 ppm aralığında ve azometin grubu karbon atomlarına ait pik ise 162 ppm'de Şekil 4.7'de görülmektedir.

Asimetrik Schiff bazı ligandlarının (HL^2 - HL^4) ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde 14.50-13.19 ppm aralığındaki sinyaller salisiliden halkasının OH protonlarına atfedilebilir. β -Pirol protonları ise 9.31-8.54 ppm aralığında görülmektedir. 8.41-8.30 ppm aralığında sinyallerin imin ($-\text{CH}=\text{N}-$) protonlarına ait olduğu görülmektedir. 8.22-8.18 ppm aralığındaki multipletler o-trifenil ait protonlarına ait sinyallerdir ve 8.20-7.69 ppm aralığındaki multipletler ise *m*-fenil, *p*-fenil ve aminofenil grupları hidrojen atomlarına ait proton sinyalleri olduğu görülmektedir. HL^4 ligandına ait spektrumda baktığımızda 2.20 ppm'deki singlet metil ($-\text{CH}_3$) grubunun protonlarına ait sinyal olduğu görülmektedir. (-2.88)-(-2.85) ppm aralığındaki pikler ise (L) halka içi pirolerin NH protonlarına ait sinyaller olduğu gözlenmiştir. Asimetrik Schiff bazı ligandlarının (HL^2 - HL^4) ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde 21 ppm gözlenen pikin ($-\text{CH}_3$) metilin karbon atomuna ait sinyal olduğu ve ligandların aromatik halka karbon atomlarına ait sinyallerin ise 113-156 ppm aralığında olduğu görülmektedir. Azometin gruplarına ait sinyallerin 160-164 ppm aralığında gözlenmiştir.

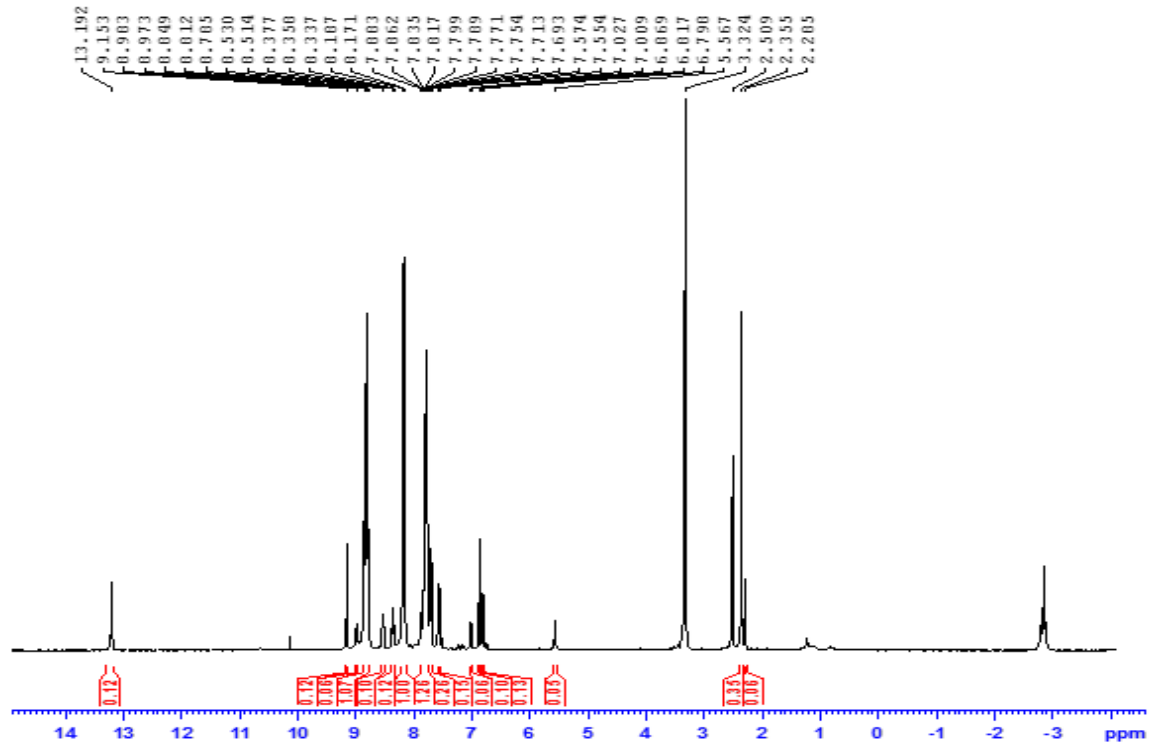
HL^1 - HL^4 Schiff baz ligandlarının CDCl_3 çözücü ortamında alınmış $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -NMR spektrumları aşağıda verilmiştir.



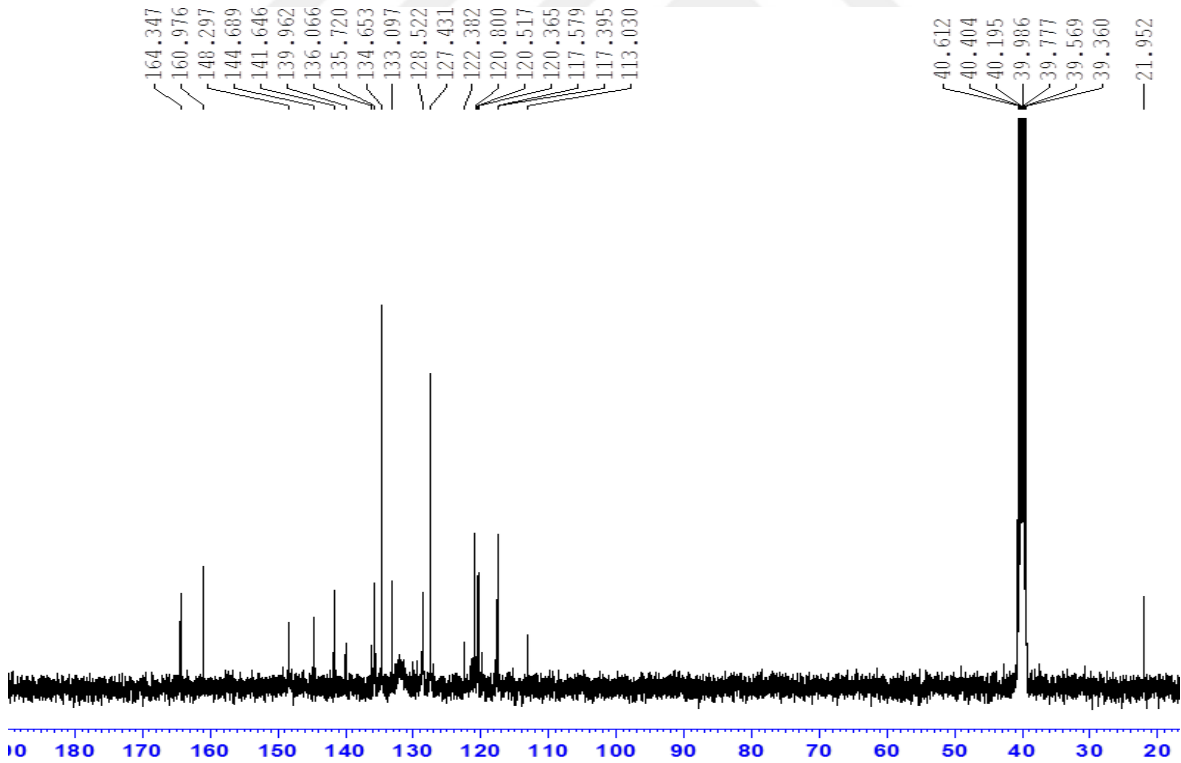
Şekil 4.6. HL¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.7. HL¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının ¹³C-NMR spektrumu



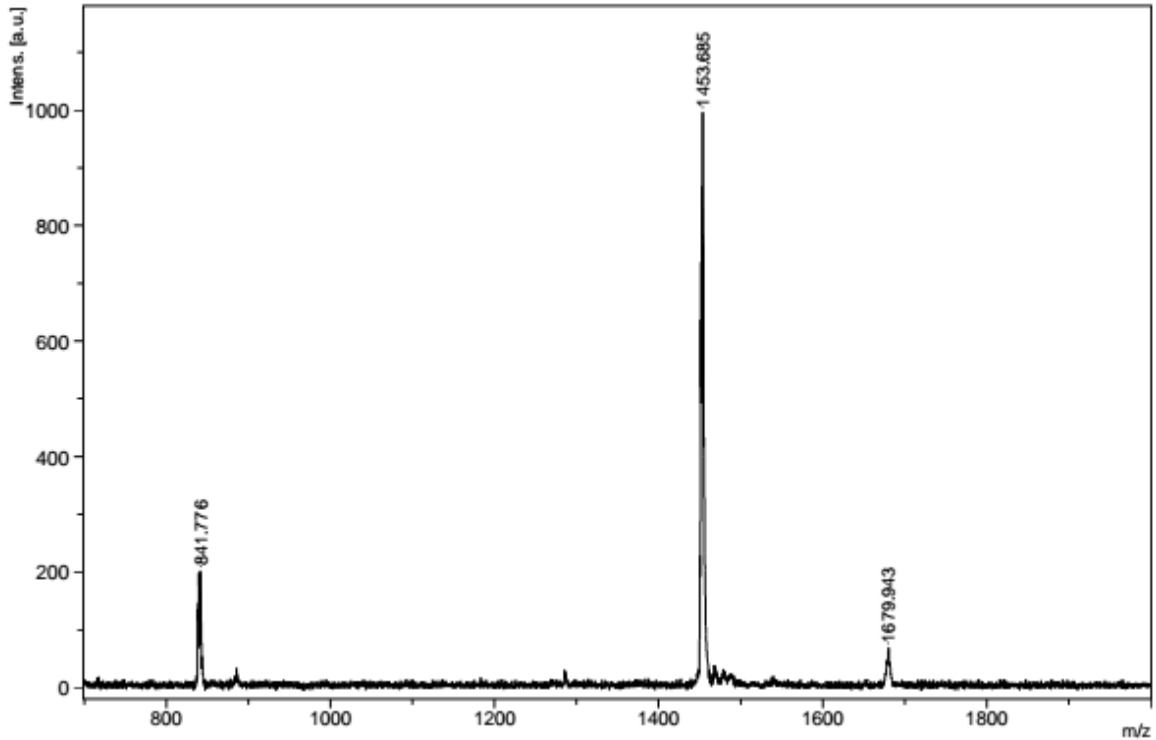
Şekil 4.10. HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ¹H-NMR spektrumu



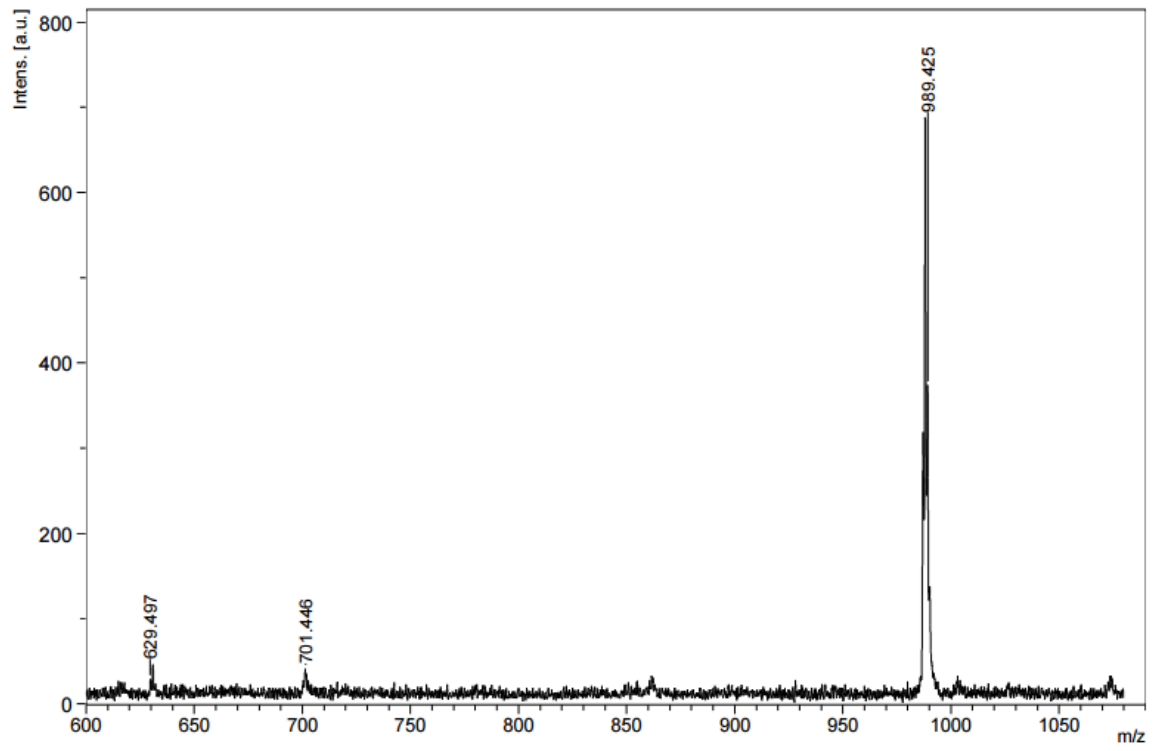
Şekil 4.11. HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ¹³C-NMR spektrumu

4.4. Simetrik ile Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Bazı Metal Komplekslerinin MALDI- TOFF-MS Spektrumları

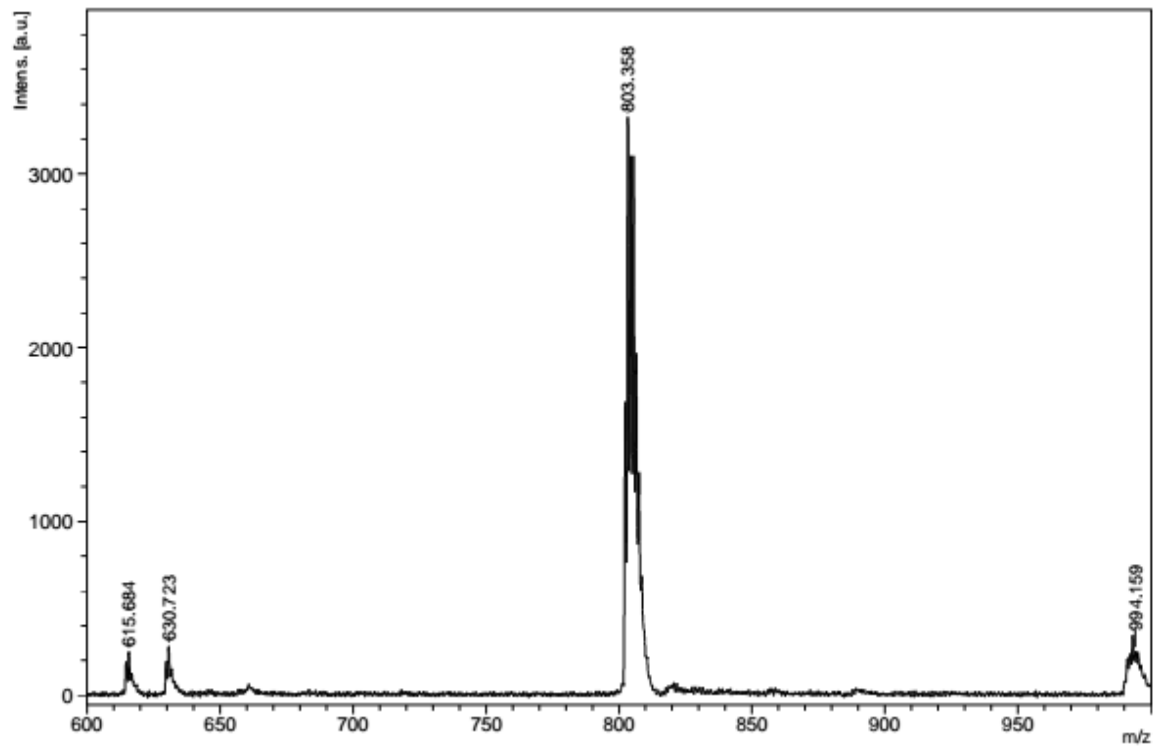
Simetrik ile asimetrik porfirin Schiff baz ligandlarının ve metal komplekslerinin amaçlanan yapılarını doğrulamak için MALDI-TOFF MS spektrumları alınmıştır. Elde edilen datalar Metaryel Metot kısımda verilmiştir. HL^1 - HL^4 ligandlarının MALDI-TOFF spektrumları (Şekil 4.12-4.15) verilmektedir. HL^1 - HL^4 ligandlarının MALDI-TOFF spektrumlarında m/z $[HL^1+H]^+$ 1453.68, $[HL^2 + 3H]^+$ 988.09, $[HL^3]^+$ 803.35 ve $[HL^4 + H]^+$ 749.50 ait pikler oldukları görülmektedir. HL^3 ligandının spektrumunda 994.159 m/z ait pik $[M+ DHB+ K]^+$ iyonuna atfedilebilir. HL^1 - HL^4 ligandların metal komplekslerinin MALDI-TOFF spektrumları sonucunda komplekslere ait moleküler iyon piklerinin varlığı tahmin edilen yapıları Şekil 4.16-4.18 aralığındaki spektrumlarlada doğrulamaktadır.



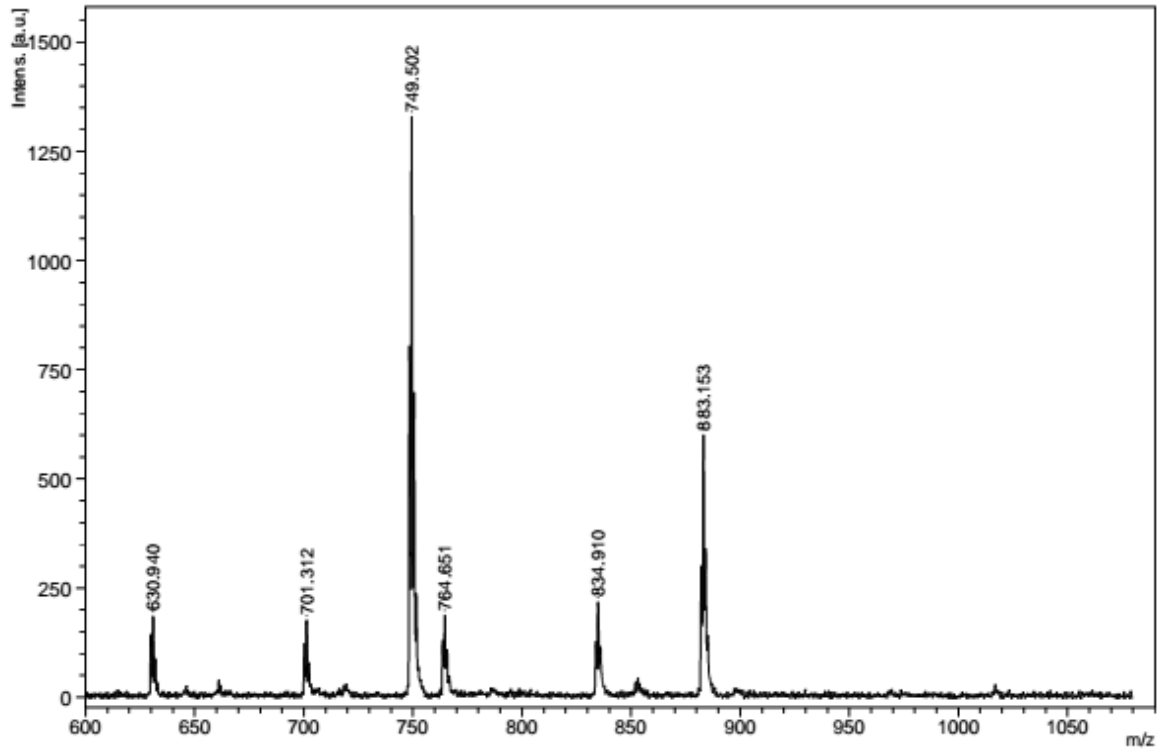
Şekil 4.12. HL^1 simetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu



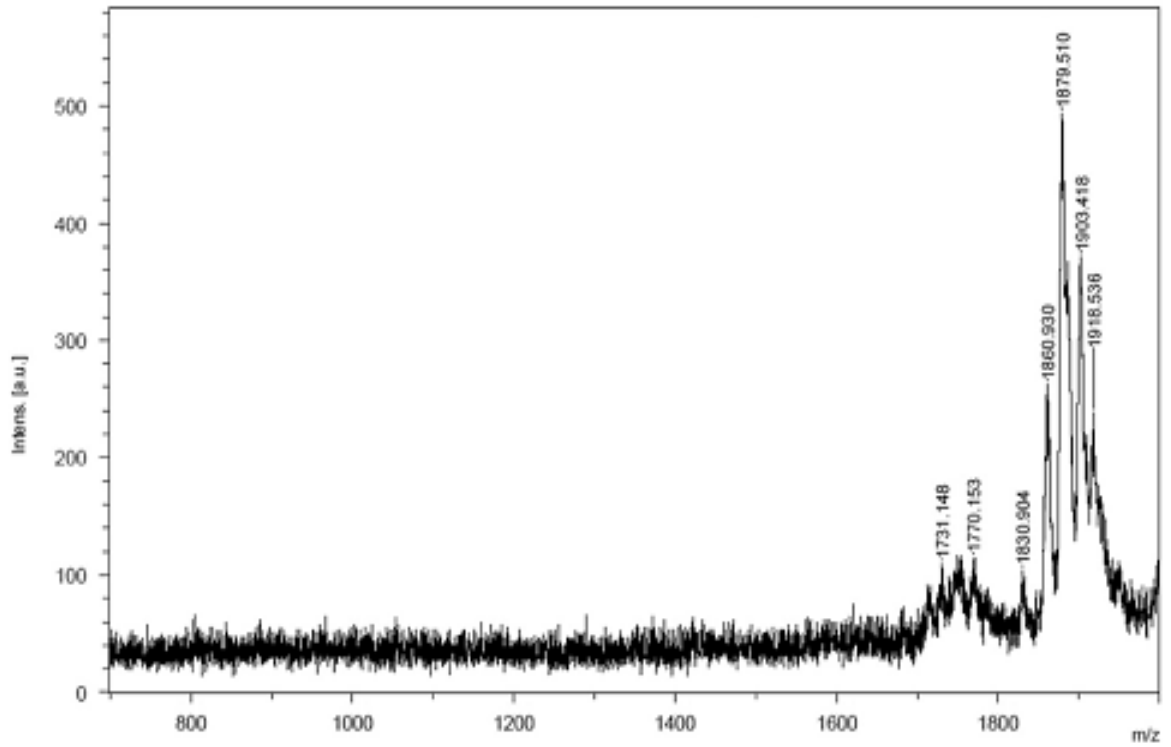
Şekil 4.13. HL² asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu



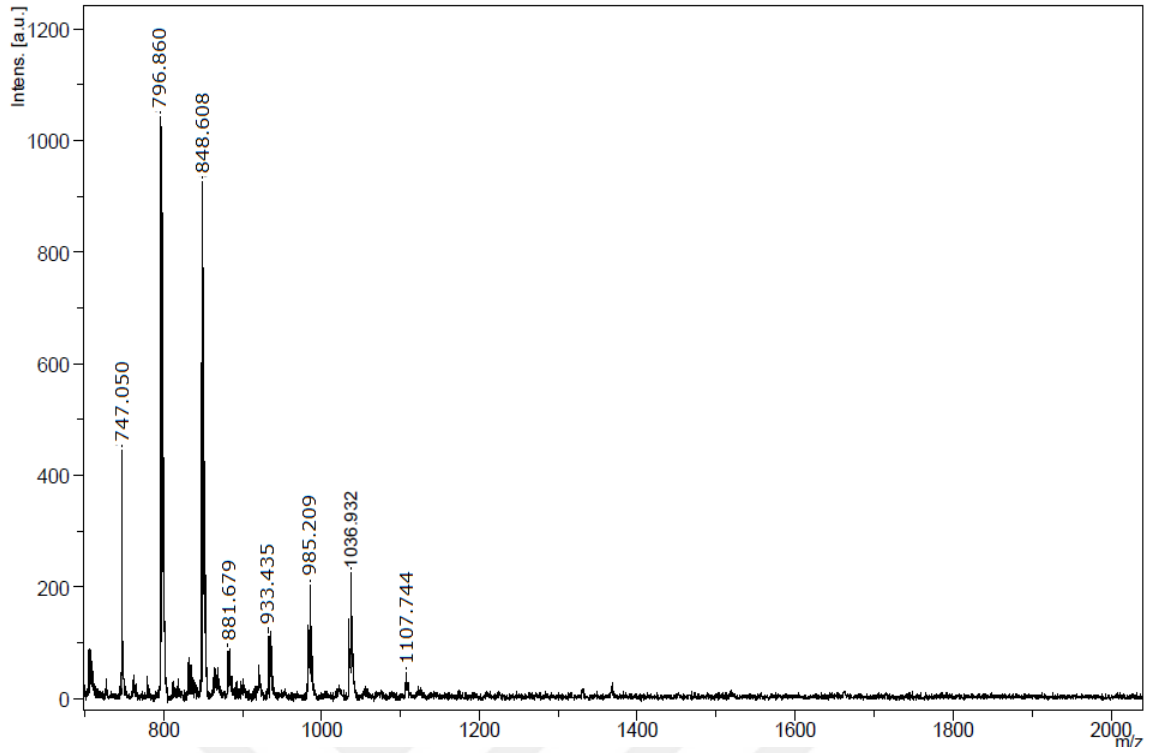
Şekil 4.14. HL³ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu



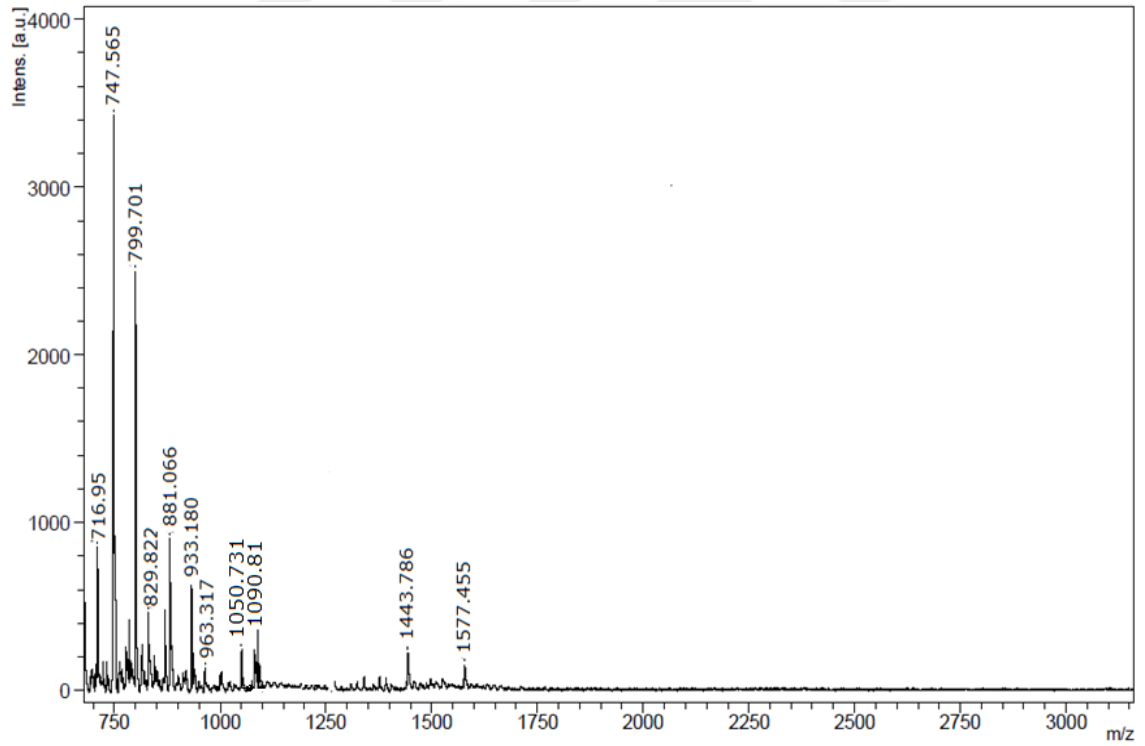
Şekil 4.15. HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının MALDI- TOFF-MS spektrumu



Şekil 4.16. [Cu₄L¹Cl₃(H₂O)₂]H₂O MALDI-TOFF-MS spektrumu



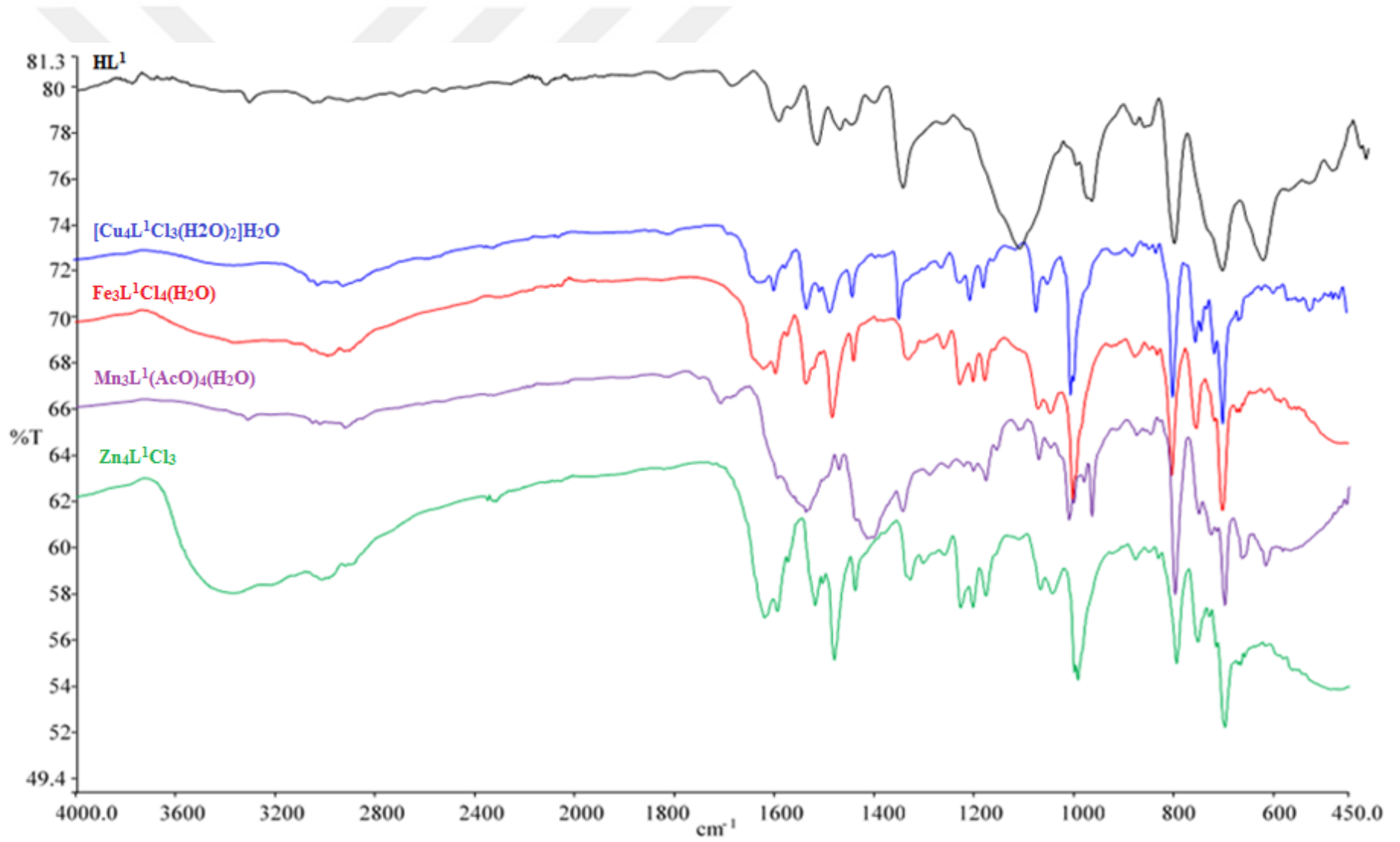
Şekil 4.17. $\text{Mn}_2\text{L}^3(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ MALDI-TOFF-MS spektrumu



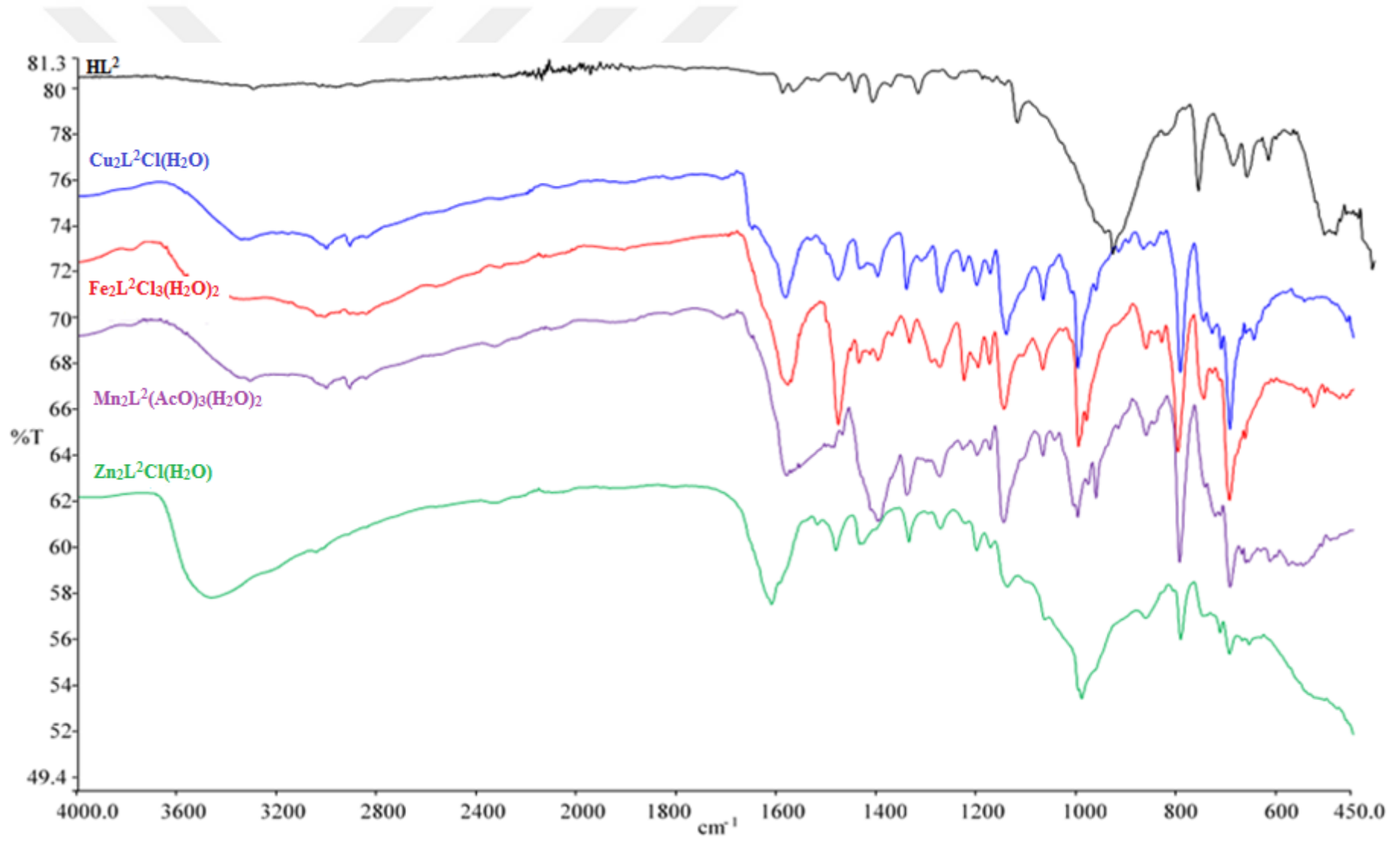
Şekil 4.18. $\text{Mn}_2\text{L}^4(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ MALDI-TOFF-MS spektrumu

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

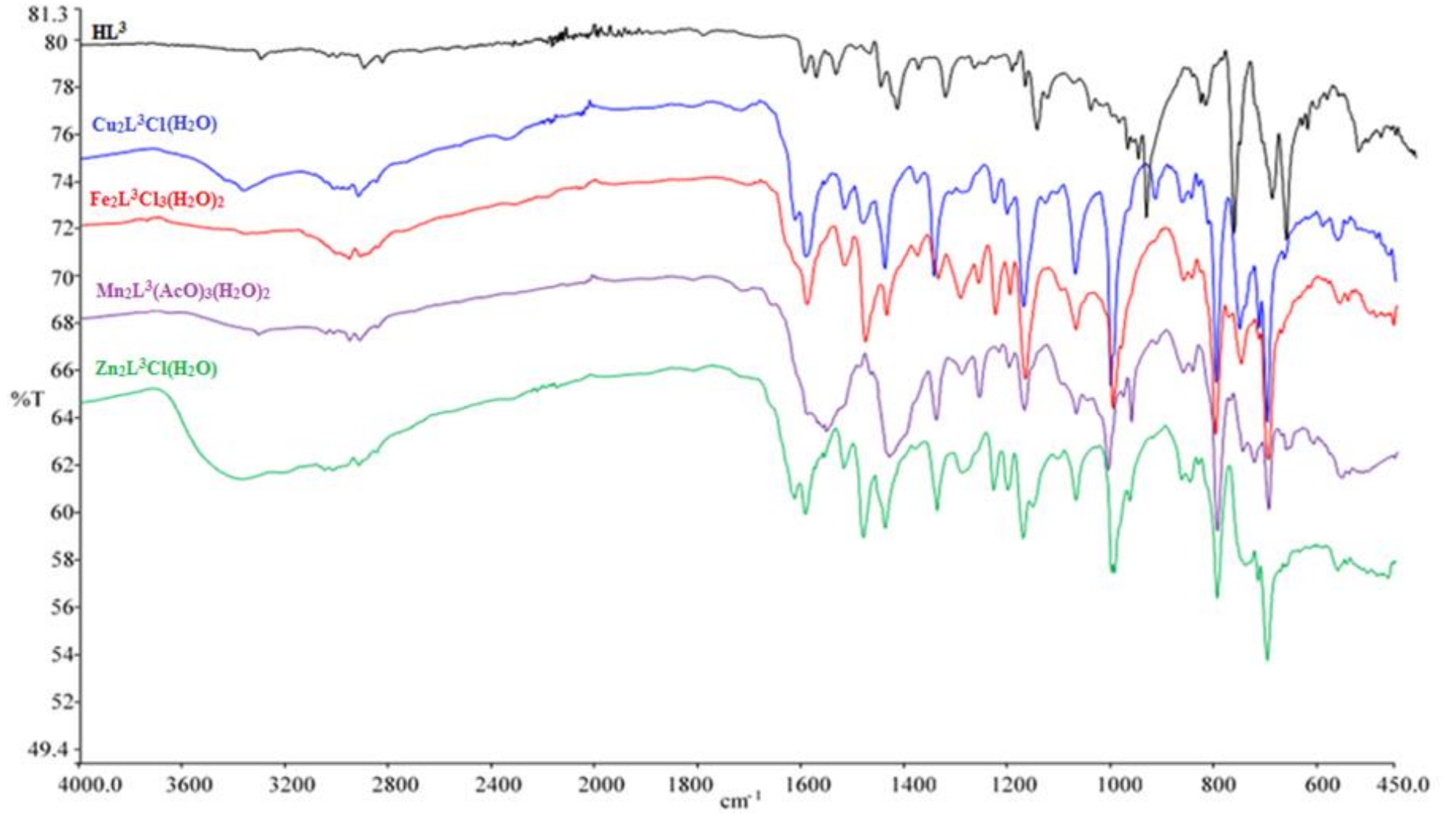
HL¹-HL⁴ porfirin Schiff bazı ligandlarının ve metal komplekslerinin karakteristik titreşim bantlarını belirlemek için FT-IR spektrumları KBr standardı kullanılarak alındı ve elde edilen spektroskopik veriler Materyal Metot kısmında verilmiştir. 3313 ve 3305 cm⁻¹ aralığında gözlenen bandlar fenolik n(OH) titreşimlerine aittir ve metal kompleksleri sentezlendiğinde bu bandlar kaybolmuştur. Bu bandların kaybolması fenolik oksijen atomlarının metal iyonlarına koordine olduğunu göstermektedir. Porfirinin merkezindeki NH titreşim bandları 3090-3025 cm⁻¹ aralığında görülmüştür. Azot atomları metal iyonları ile koordine olduğunda bu band komplekslerin spektrumlarında görülmemektedir. Porfirin halkasındaki azot atomlarının karakteristik $\nu(\text{M-N})$ titreşim bandları metal porfirin bileşiklerinin [M= Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Mn(III)] oluşumlarını gösteren 993–1010 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. HL¹- HL⁴ porfirin Schiff bazı ligandlarının azometin bandları 1588-1616 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. Su molekülleriyle koordine olmuş komplekslerin 3472-3250 cm⁻¹ aralığında geniş bandlar görülmektedir. Kompleks spektrumlarında azometin titreşimleri azot atomları ile koordine olduğunda daha yukarı bölgelere kaymaktadır. HL¹ metal komplekslerinin M–O ve M–N titreşimleri 610–440 cm⁻¹ aralığında, HL²- HL⁴ metal komplekslerinin M–O 650-518 cm⁻¹ ve M–N 480-440 cm⁻¹ aralıklarında görülmektedir. Şekil 4.19-4.22 aralığındaki spektrumlar verilmiştir.



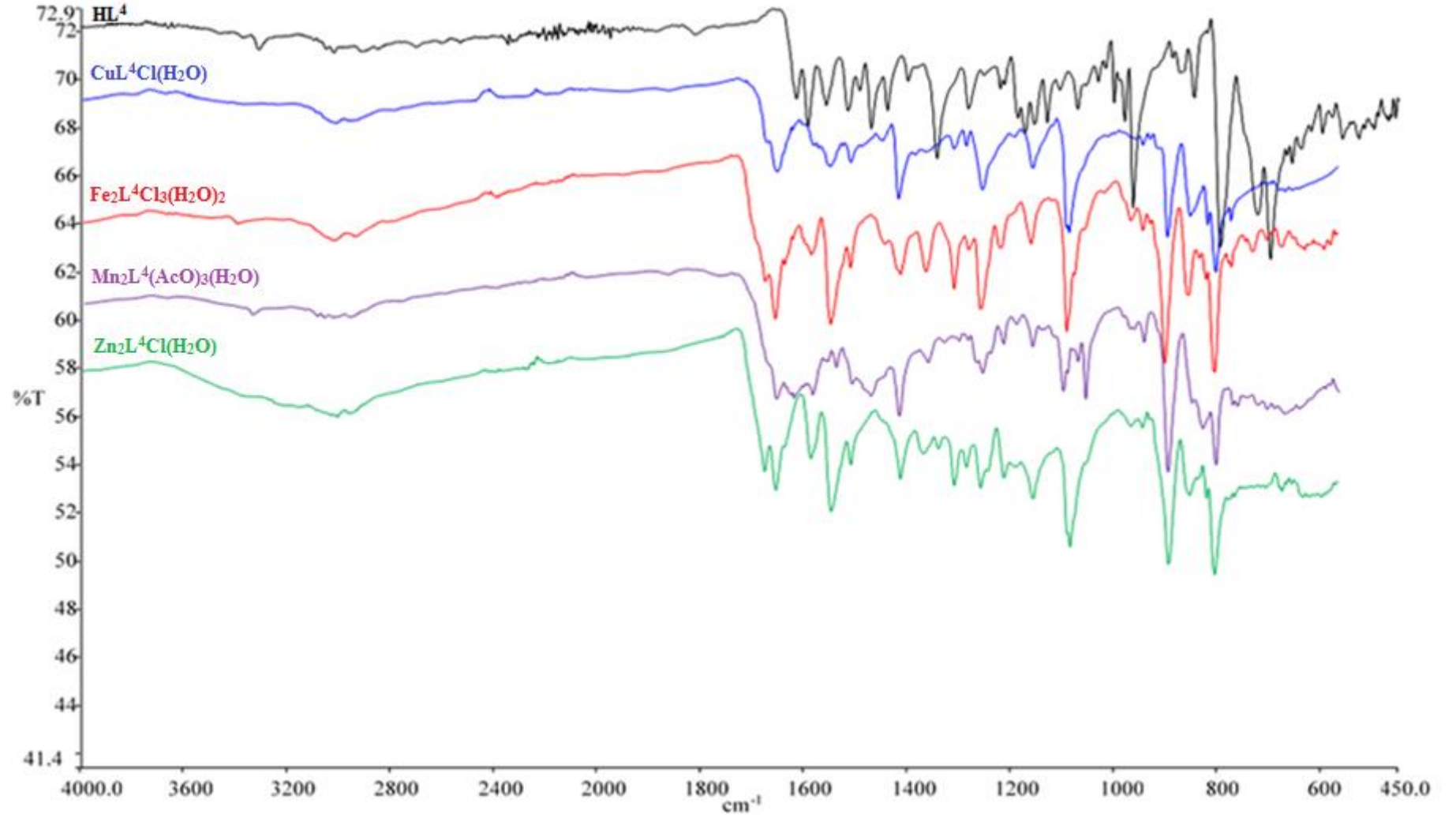
Şekil 4.19. HL¹ simetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.20. HL² asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.21. HL³ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.22. HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandının ve metal kompleksinin FT-IR spektrumları

4.6. HL¹ Porfirin Schiff Bazı Ligandı ile Metal Komplekslerinin Katı ve Çözeltide (DMF) UV-Vis ve Fotoluminesans Spektrumları

Simetrik HL¹ porfirin Schiff bazı ligandının ve metal komplekslerinin katı haldeki davranışlarını doğrulamak için katı haldeki elektronik absorpsiyon spektral özellikleri incelendi ve elde edilen datalar Çizelgede 4.1’de verilmiştir. Ligandın ve Cu(II), Fe(III) ve Zn(II) metal komplekslerinin katı ve çözeltideki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.23 ve 4.24’de verilmiştir. HL¹ ligandının katı haldeki UV-Vis absorpsiyon spektrumunda 235, 300, 400, 480, 535, 590, 650 nm bantlar görülmektedir. 235 ve 300 bantları sırasıyla $\delta-\pi^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. Ligandın katı haldeki Soret bandı 400 nm’de ($S_0 \rightarrow S_2$) ve Q bantları ($S_0 \rightarrow S_1$) (Qy(1-0), Qy(0-0), Qx(1-0) ve Qx(0-0)) sırasıyla 480, 535, 590 ve 650 nm’de görülmektedir. Çözelti ortamında ise (1.0×10^{-5} M DMF) 235 nm’de bant kayboldu ve 300 nm’deki bant daha yüksek dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Ligandın Soret bandı 425 nm’ye kaymıştır. Çözeltideki Soret bandının şiddeti katı halindeki göre daha fazla olduğu görülmektedir. Çözeltide Q bandının sayısı katı ile aynıdır, fakat bantlar daha yüksek dalga boylarına (535–685 nm aralığına) kaymıştır ve yoğunlukları da azalmıştır. Çözelti ortamında çözelti polaritesi Soret ve Q bantlarının geçişlerini önemli ölçüde etkilemiştir.

Cu(II) kompleksinin katı haldeki absorpsiyon spektrumunda ligand esaslı geçişler 285 ve 330 nm’de görülmektedir. Soret bandının 430 nm’ye kaydığı gözlenmiştir. Qy(1-0) ve Qx (1-0) bantlar kayboldu. Diğer taraftan Qy(0-0) ve Qx (0-0) bantlar sırasıyla 545 ve 700 nm’de görülmüştür. Çözeltide Soret bandı 430 nm’de görünürken Qy (0-0) ve Qx(1-0) geçişleri sırasıyla 550 ve 650 nm’de görülmektedir. Fe(III) kompleksinin katı haldeki absorpsiyon spektrumu 440, 540 ve 655 nm’deki bantlar Soret Qy (0-0) ve Qx(1-0) geçişlerine atfedilebilir. Çözeltinin absorpsiyon spektrumunda Soret bandı daha kısa dalga boyuna kaymıştır. Diğer taraftan Qy(0-0) ve Qx(1-0) geçişleri sırasıyla 545 ve 635 nm’de görülmektedir. Mn(III) kompleksinin katı haldeki absorpsiyon spektrumunda 230-340 nm aralığındaki bantlar ligandın $\delta-\delta^*$ ve $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Mn(III) kompleksinin Soret bandı 450 nm’de ve Q bantları ise 555-680 nm aralığında görülmektedir. Çözeltide Mn(III) kompleksinin Soret bandı 410 nm’de görülmüştür ve yaklaşık 40 nm daha kısa dalga boyuna kaymıştır. Mn(III) kompleksinin spektrumunda Qy(1-0), Qy(0-0), Qx(1-0) ve Qx(0-0) bantları 490-690 nm aralığında görülmektedir. Zn(II) kompleksinin katı haldeki absorpsiyon spektrumunda 300 nm’de ligandın $\pi-\pi^*$

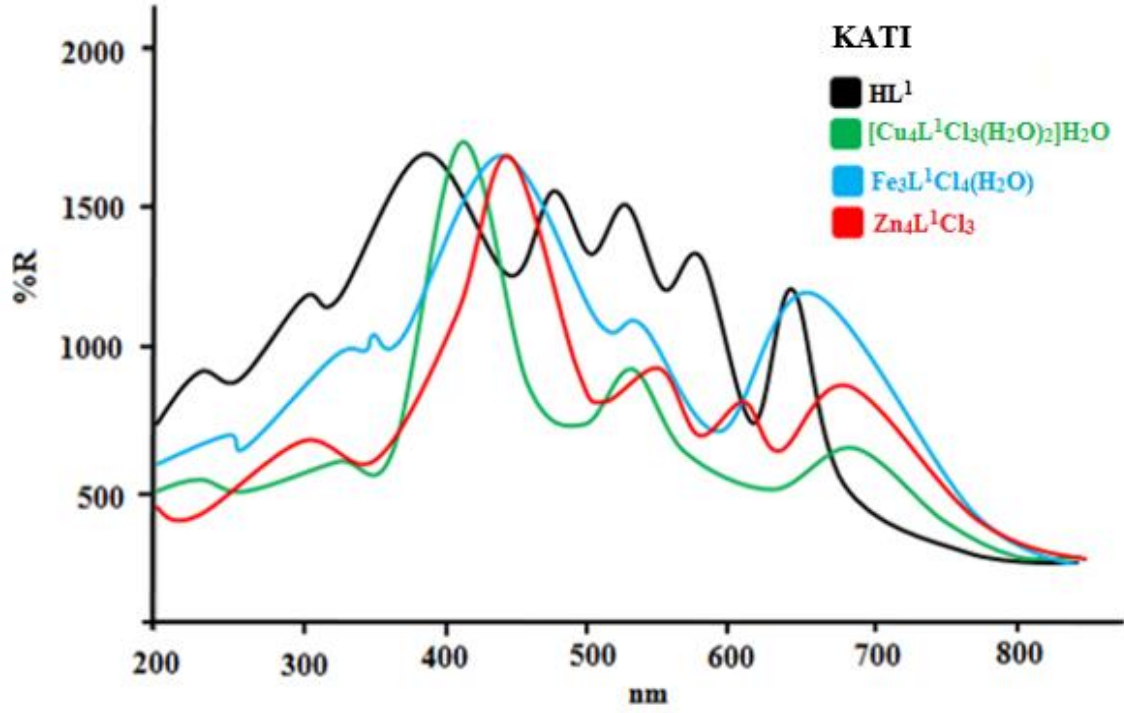
geçişlerine atfedilebilir. 425 nm 'deki bant Soret bandına aittir. Qy(0-0), Qx (1-0) ve Qx(0-0) bantlar sırasıyla 525, 588 ve 650 nm'de görülürken Qy(1-0) bandı ise Zn(II) kompleksinin spektrumunda görülmedi. Zn(II) kompleksinin çözeltideki absorpsiyon spektrumunda Soret bandı 400 nm'ye kaymıştır. Diğer taraftan Qy(1-0), Qy(0-0) ve Qx(1-0) bantları sırasıyla 510, 535 ve 600 nm'de görülürken Qx(0-0) bandı görülmemektedir.

Metal tuzlarının [CuCl₂.2H₂O, FeCl₃.6H₂O, Mn(AcO)₃.3H₂O ve ZnCl₂] katı halde ve çözeltide (1.0x10⁻⁵ M DMF), porfirin Schiff bazı ligandının geçiş metal komplekslerinin fotoluminesans (eksitasyon ve emisyon) çalışmaları yapıldı ve elde edilen veriler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Metal tuzlarının katı haldeki eksitasyon ve emisyon spektrumları Şekil'4.27 ve 4.28'de verilmiştir. Diğer taraftan metal tuzlarının çözeltideki spektrumları Şekil 4.29-4.32'de verilmiştir. Metal tuzlarının katı haldeki eksitasyon spektrumlarındaki eksitasyon bantları 320-388 nm aralığında görülmektedir. CuCl₂.2H₂O tuzunun eksitasyon bandı diğer tuzların eksitasyon banlarının dalga boylarından daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmüştür. Katı haldeki metal tuzların emisyon spektrumlarının değerleri 610-728 nm aralığındadır ve CuCl₂.2H₂O tuzunun emisyon değeri çok koyu kırmızı bölgeye kaymıştır. ZnCl₂ tuzunun emisyon değeri daha kısa dalga boyunda turuncu renge karşılık gelirken FeCl₃.6H₂O tuzunun emisyon değeri 620 nm'ye açık turuncu renge karşılık gelmektedir.

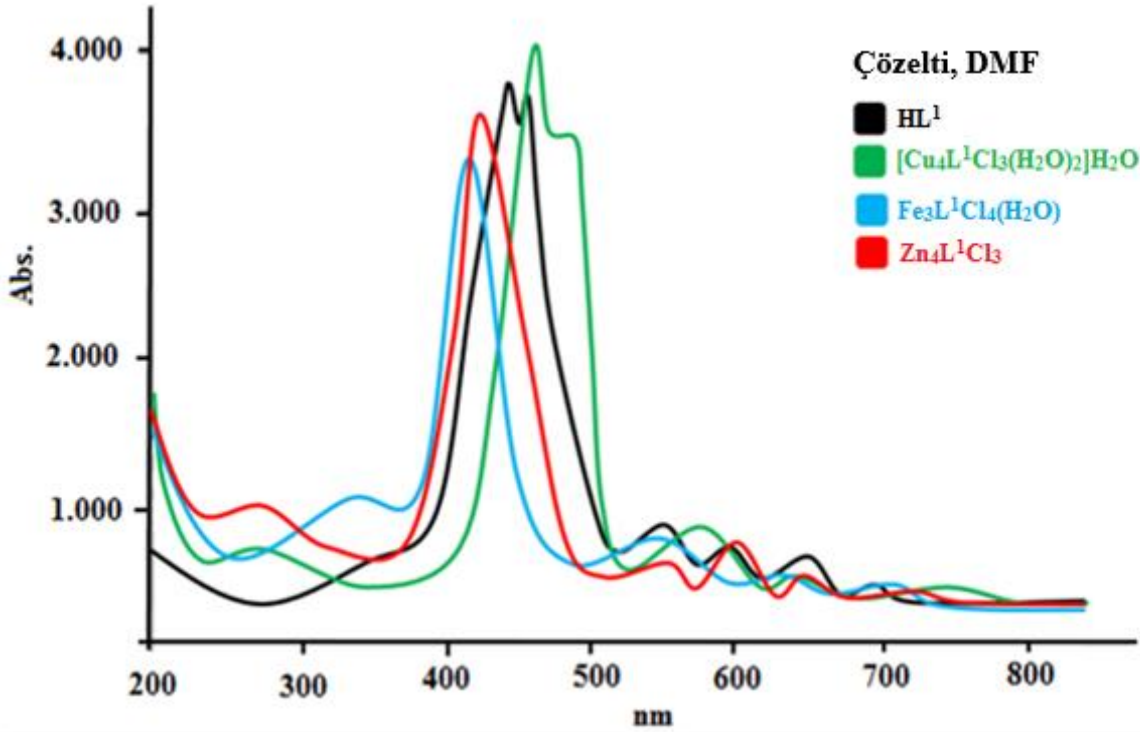
Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının ile metal komplekslerinin katı emisyon spektrumunda porfirin Schiff bazı ligandı 640 nm'de yoğun kırmızı emisyon bandı gösterdi ve bu bant çözeltide daha kısa dalga boyuna (627 nm) kaymaktadır. Katı haldeki ligandın eksitasyonun spektral değeri 320 nm'de gözlemlendi ve bu bandın çözelti içerisinde daha uzun dalga boyuna (400 nm) kaydığı gözlemlenmiştir. Komplekslerin katı haldeki emisyon spektral değerleri 655-798 nm aralığındadır. Metal tuzlarından farklı olarak metal komplekslerinin katı haldeki spektral ölçümlerde [Cu(II) kompleksi hariç] emisyon verilerinin daha yüksek dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Cu(II) emisyon değerleri Cu(II) tuzundan daha kısa dalga boyuna kaymaktadır. Mn(III) kompleksinde hiç koyu kırmızı renk gözlemlenmedi ve bu özelliğinden dolayı OLED uygulamaları için önemlidir. Çözeltilerin emisyon spektrumlarında komplekslerin emisyon bantları 322-632 nm aralığında görülmektedir. Komplekslerin çözelti polaritesi mavi bölgeye kaymasına sebep olmuştur.

Çizelge 4.1. HL¹ porfirin Schiff bazı liganndı ile metal komplekslerinin katı ve çözeltide (DMF) UV-vis ve fotoluminesans spektrum verileri

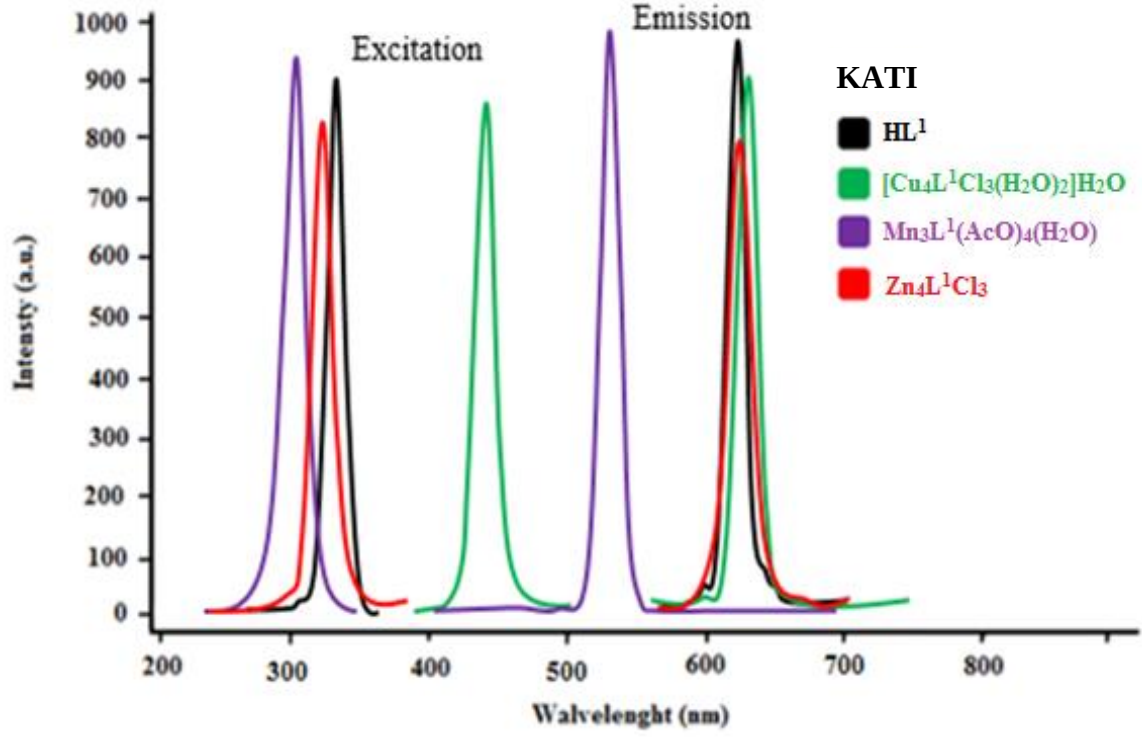
Bileşikler	Excitation (nm) katı (çözelti (DMF))	Emission (nm) katı (çözelti (DMF))	Absorption spectra ($\lambda_{\max}$ (nm), $\epsilon_{\max}$) katı (sıvı(DMF))
HL ¹	320 (400)	640 (627)	235, 300, 400, 480, 535, 590, 650 [425(3.34x10 ⁻⁴), 535(0.80x10 ⁻⁴), 630(0.64x10 ⁻⁴), 675(0.44x10 ⁻⁴)]
[Cu ₄ L ¹ Cl ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	430 (398)	700 (630)	285, 330, 430, 545, 700 [280(0.86x10 ⁻⁴), 430(4.00x10 ⁻⁴), 550(0.98 x10 ⁻⁴), 615 (0.48 x10 ⁻⁴), 700(0.44 x10 ⁻⁴)]
Fe ₃ L ¹ Cl ₄ (H ₂ O)	275 (402)	663, 798 (470)	250, 350, 440, 540, 655 [335(1.30x10 ⁻⁴), 410(3.45x10 ⁻⁴), 545(1.03 x10 ⁻⁴), 635 (0.80x10 ⁻⁴), 695(0.76x10 ⁻⁴)]
Mn ₃ L ¹ (AcO) ₄ (H ₂ O)	288 (435)	725, 795 (533)	255, 340, 450, 555, 595, 635, 680 [410(3.68x10 ⁻⁴), 490(1.55x10 ⁻⁴), 560(1.20x10 ⁻⁴), 605 (0.80x10 ⁻⁴), 690(0.61x10 ⁻⁴)]
Zn ₄ L ¹ Cl ₃	312 (448)	700, 745 (322)	300, 425, 525, 588, 650 [260(0.98 x10 ⁻⁴), 400(3.35x10 ⁻⁴), 510(0.70 x10 ⁻⁴) 535 (0.81x10 ⁻⁴), 600(0.63x10 ⁻⁴)]
CuCl ₂ .2H ₂ O	388(345)	728(445, 450)	
FeCl ₃ .6H ₂ O	336(432)	620(518)	
C ₆ H ₉ MnO ₆ .2H ₂ O	328(470)	612(535)	
ZnCl ₂	320(410)	610(481)	



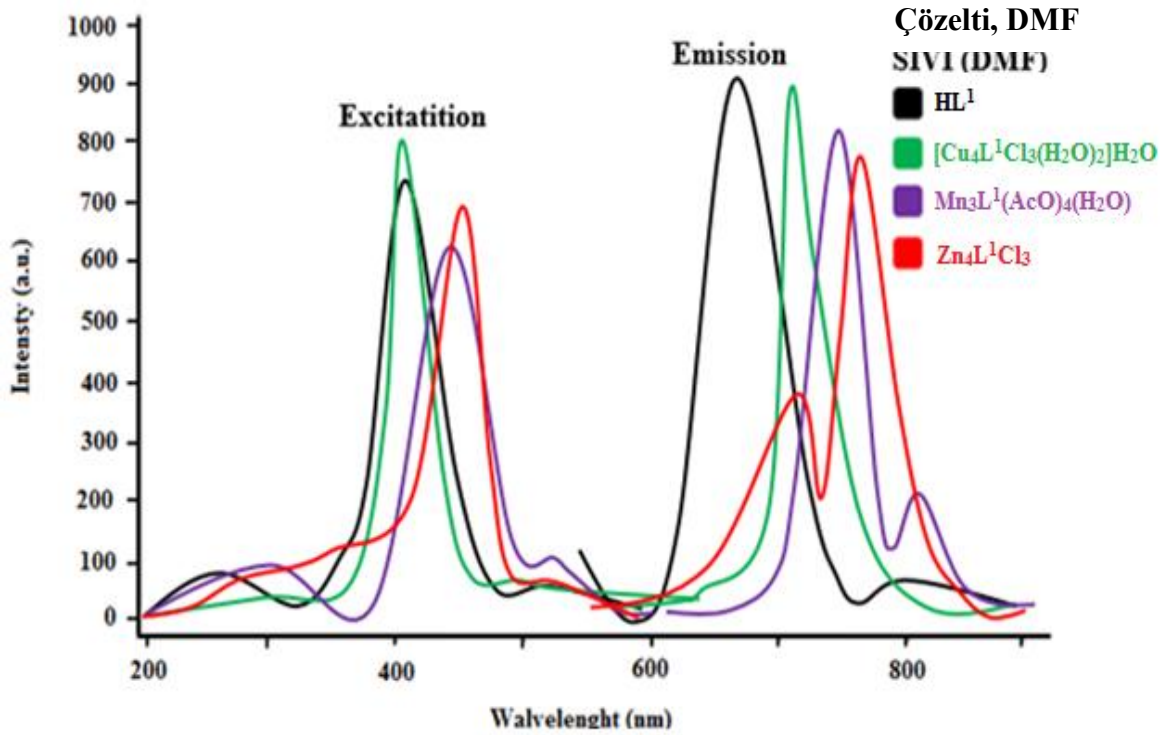
Şekil 4.23. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu



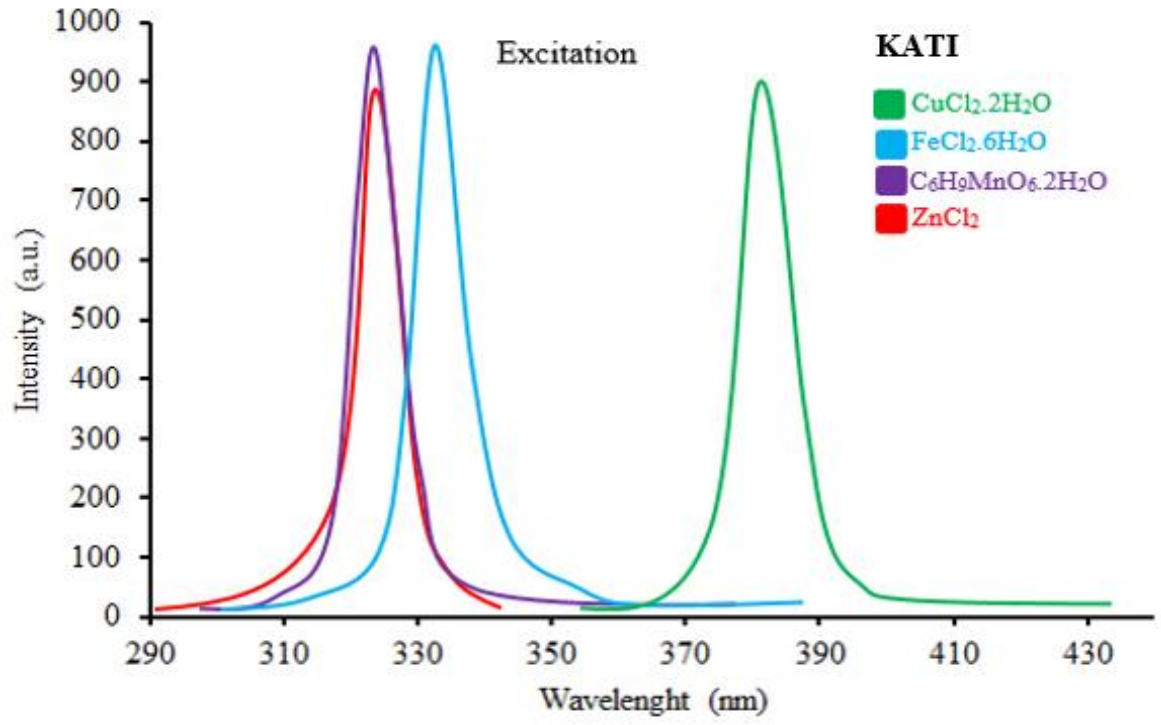
Şekil 4.24. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide (DMF) UV-vis spektrumu



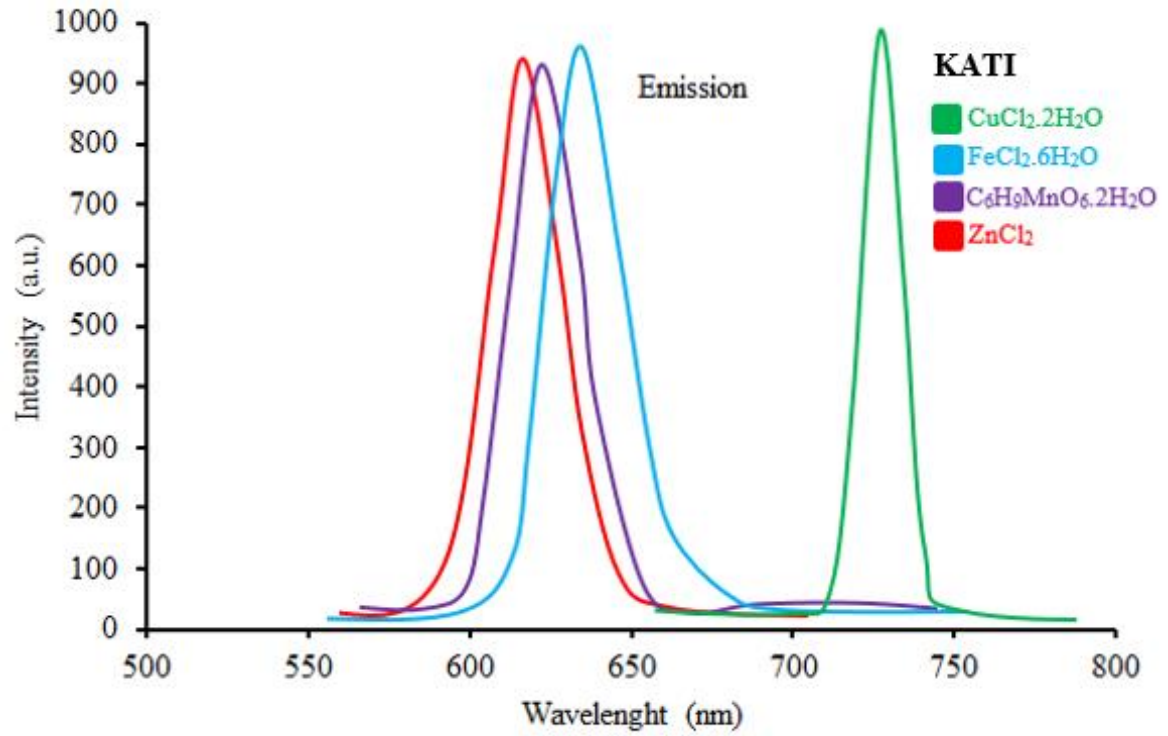
Şekil 4.25. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin katı excitation ve emission spektrumu



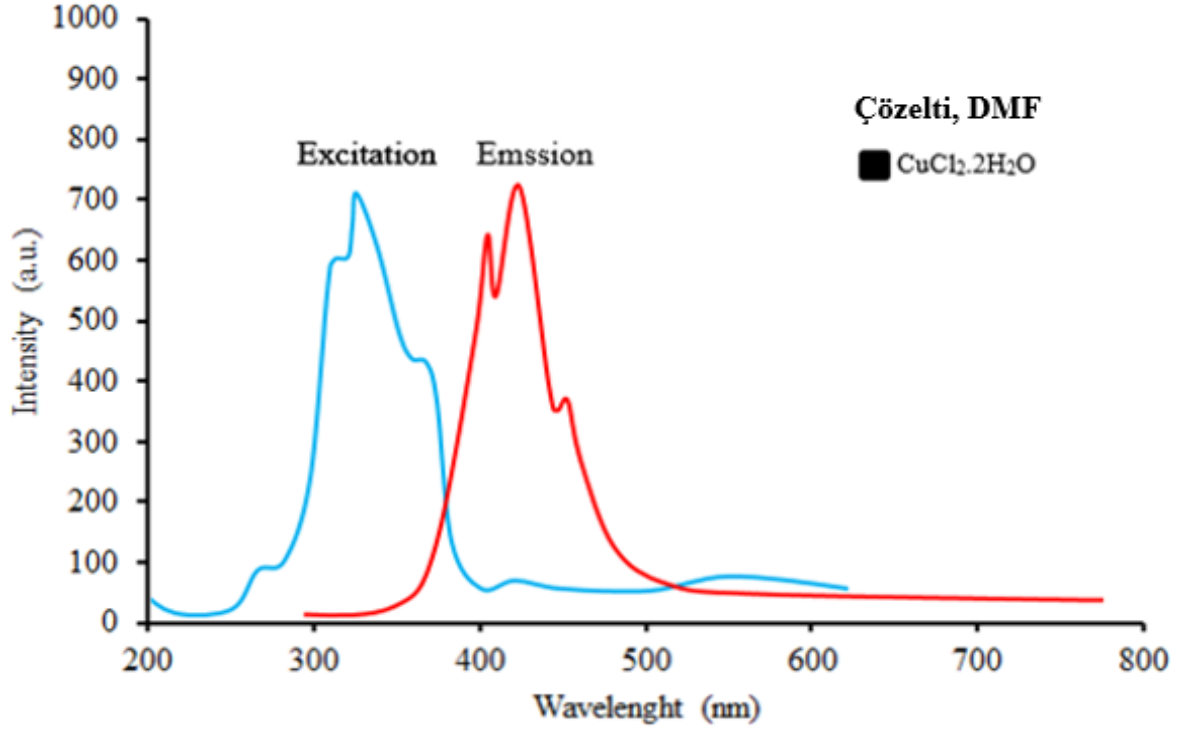
Şekil 4.26. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide excitation ve emission spektrumu



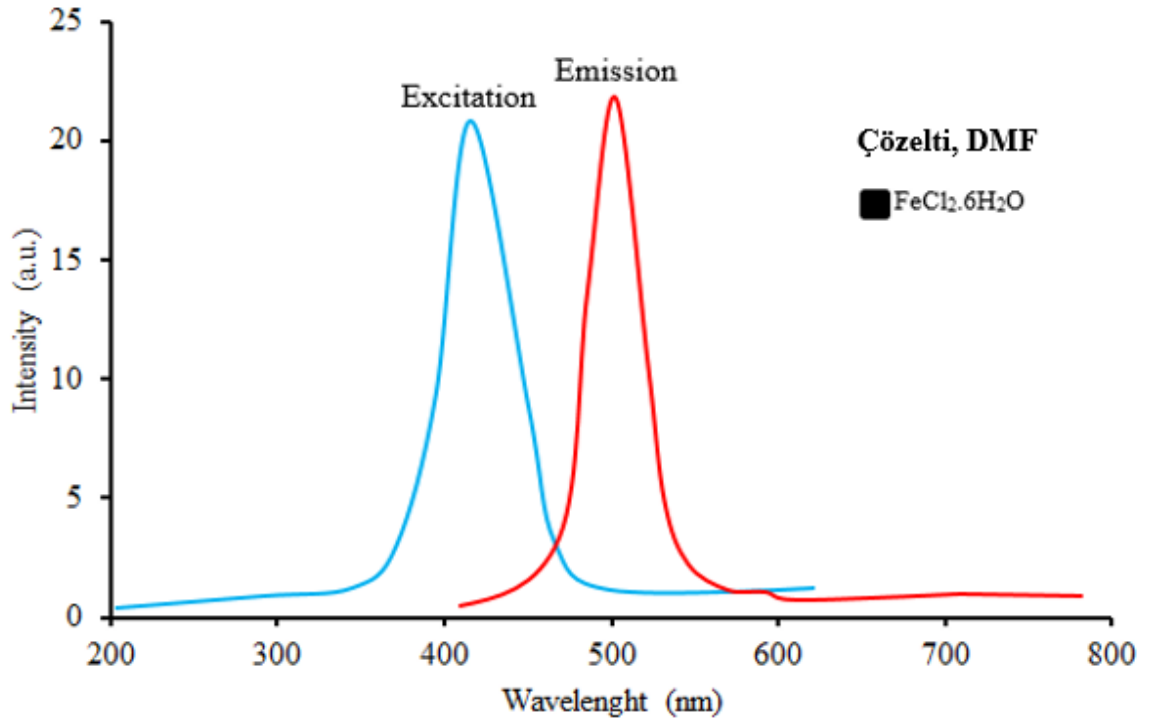
Şekil 4.27. Metal tuzlarının katı excitation spektrumu



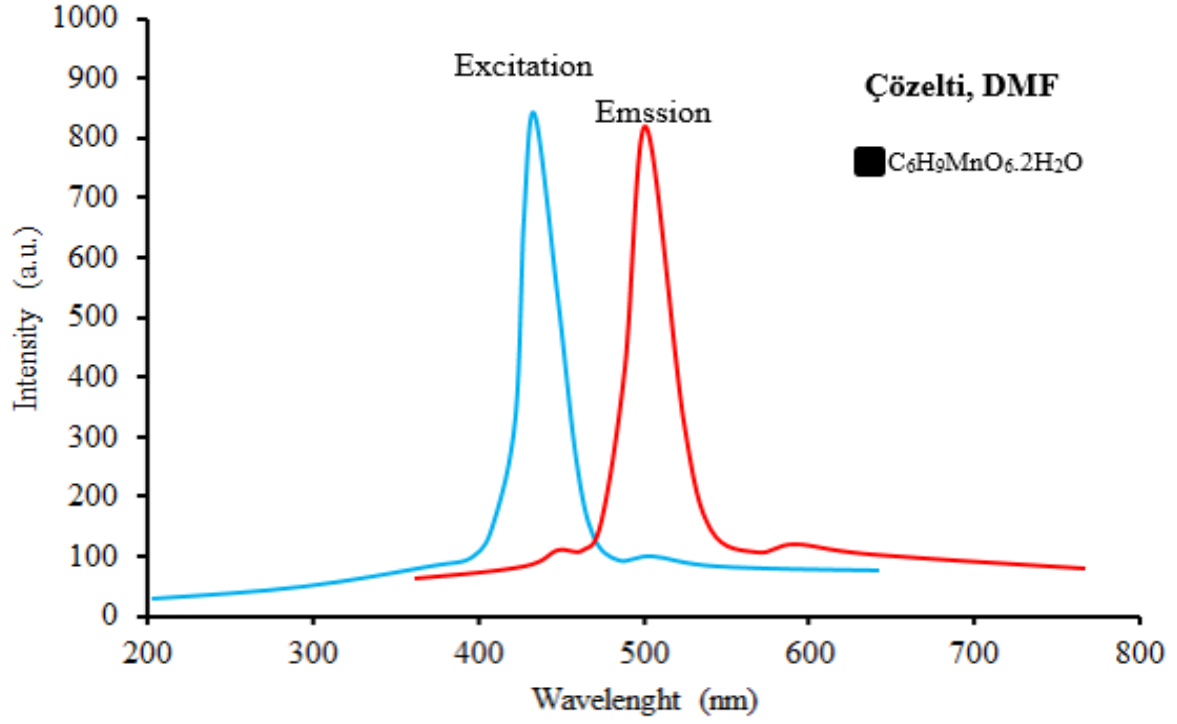
Şekil 4.28. Metal tuzlarının katı emission spektrumu



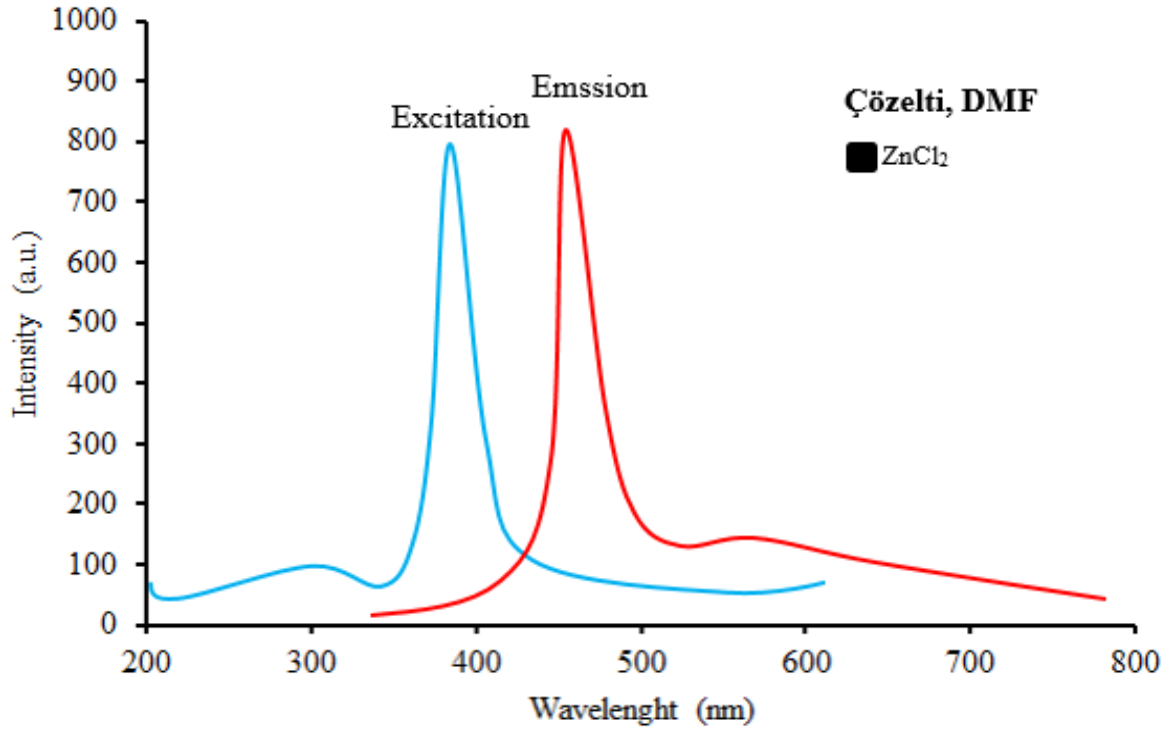
Şekil 4.29. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun çözeltide emission spektrumu



Şekil 4.30. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun çözeltide emission spektrumu



Şekil 4.31. $C_6H_9MnO_6 \cdot 2H_2O$ tuzunun çözeltide emission spektrumu



Şekil 4.32. $ZnCl_2$ tuzunun çözeltide emission spektrumu

4.7. Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının (HL^2 - HL^4) ve Metal Komplekslerinin UV-Vis Fotolüminesans Spektrumları

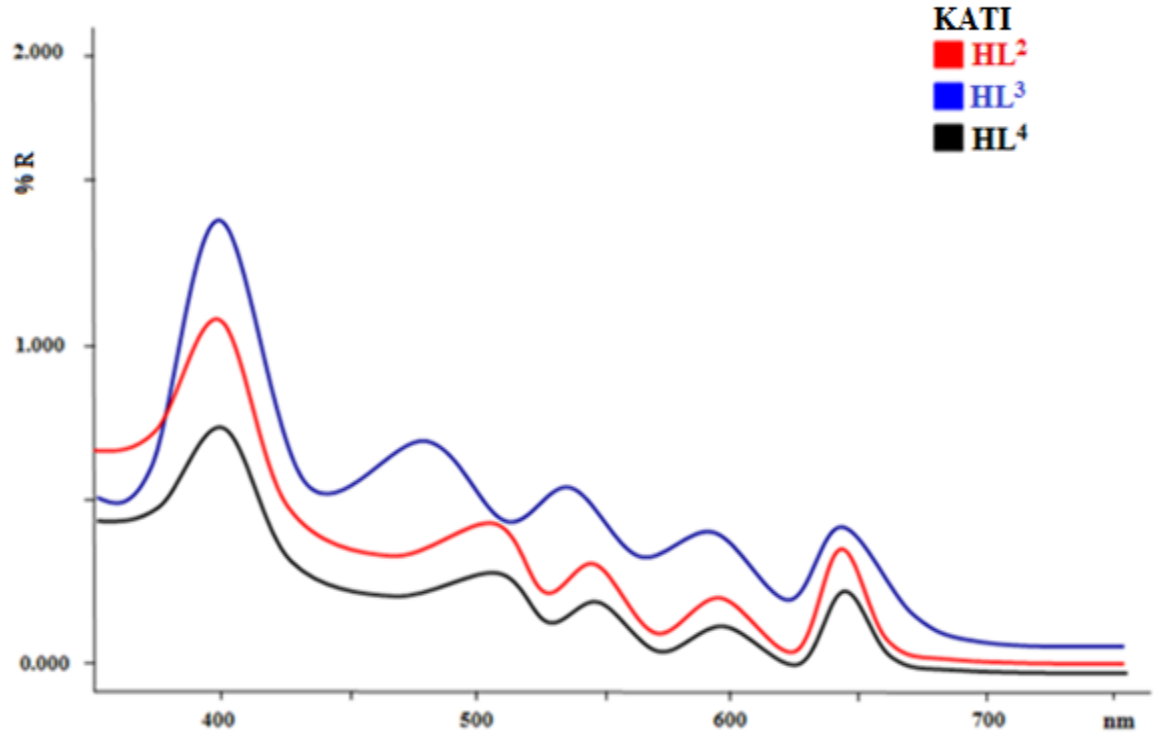
Asimetrik ligandların (HL^2 - HL^4) ile metal komplekslerinin katı ve çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları incelendi ve elde edilen veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ligandların (HL^2 - HL^4) ile metal komplekslerinin (Cu(II), Fe(III), Mn (III) ve Zn(II)) katı haldeki ve çözeltideki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.33-4.37’de verilmiştir. Ligandların (HL^2 - HL^4) katı haldeki absorpsiyon spektrumlarında Soret bantları 390-395 nm aralığında ve ligandların Q bantları ise 490-648 nm aralığında görülmektedir. DMF çözeltisinde ligandların Q ve Soret bantları daha yüksek dalga boylarına sırasıyla 410-417 ve 511-644 nm aralığına kaydığı gözlenmiştir. Çözelti ortamındaki çözücünün polaritesi bu değişimin sebebi olabilir. Metal komplekslerinin katı haldeki absorpsiyon spektrumlarında Soret bantları daha düşük dalga boylarına 398-430 nm aralığında kaydığı gözlenmiştir. Q bantları ise 490-677 nm aralığında görülmüştür. Fakat Q bantlarının sayısı pirol halkasıyla koordine olan metallerin sayısından daha azdır. Metal kompleksleri DMF çözeltisi içerisinde 409-425 nm aralığı Soret bantlarına atfedilebilir. Bu bantlar ligandların bantlarıyla kıyaslandığında daha düşük dalga boylarına kaydığı görülmüştür. Aynı zamanda Q bantlarının sayısı azaldı ve daha düşük bölgelere kaydığı görülmüştür. Ayrıca $Fe_2L^2Cl_3(H_2O)_2$, $Mn_2L^2(AcO)_3(H_2O)_2$, $Mn_2L^3(AcO)_3(H_2O)_2$ ve $Mn_2L^4(AcO)_3(H_2O)_2$ komplekslerinin spektrumlarında sırasıyla 359, 461, 459 ve 461 nm’lerde yeni bantlar görülmüştür. Ligandlar ile metal komplekslerinin fotolüminesans özellikleri DMF çözeltisinde (1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-7} M) incelendi ve elde edilen veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ligandların ve metal komplekslerinin spektrumları Şekilde 4.40-4.44’de verilmiştir. HL^2 - HL^4 ligandlarının eksitasyon spektrumunda eksitasyon bandları 540-547 nm aralığında görülmektedir. Ligandlarda salisilaldehite bağlı (Cl, I ve CH_3) sübstitue grublarının eksitasyon bantları üzerine etkisi yoktur. Komplekslerin spektrumunda eksitasyon bantları 520-594 nm aralığındadır. En yüksek kırmızıya kayma $Fe_2L^4Cl_3(H_2O)_2$ ’nin spektrumunda gözlenmiştir. Ligandların emisyon spektrumlarında emisyon bantları 642-655 nm aralığında görülmüştür. Komplekslerin emisyon spektrumlarında ise emisyon bantları 647-664 nm aralığında görülmektedir. Komplekslerin emisyon ve eksitasyon bantları ligandlarınkinden daha düşük dalga boylarında olduğu görülmüştür. Çözelti konsantrasyonu azaldığında bileşiklerin bant şiddetinde azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak konsantrasyonun değişmesi emisyon ve eksitasyon bantlarına çok az etki etmektedir.

Çizelge 4.2. HL²-HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandları ile metal komplekslerinin katı ve çözeltide (DMF) UV-vis spektrum verileri

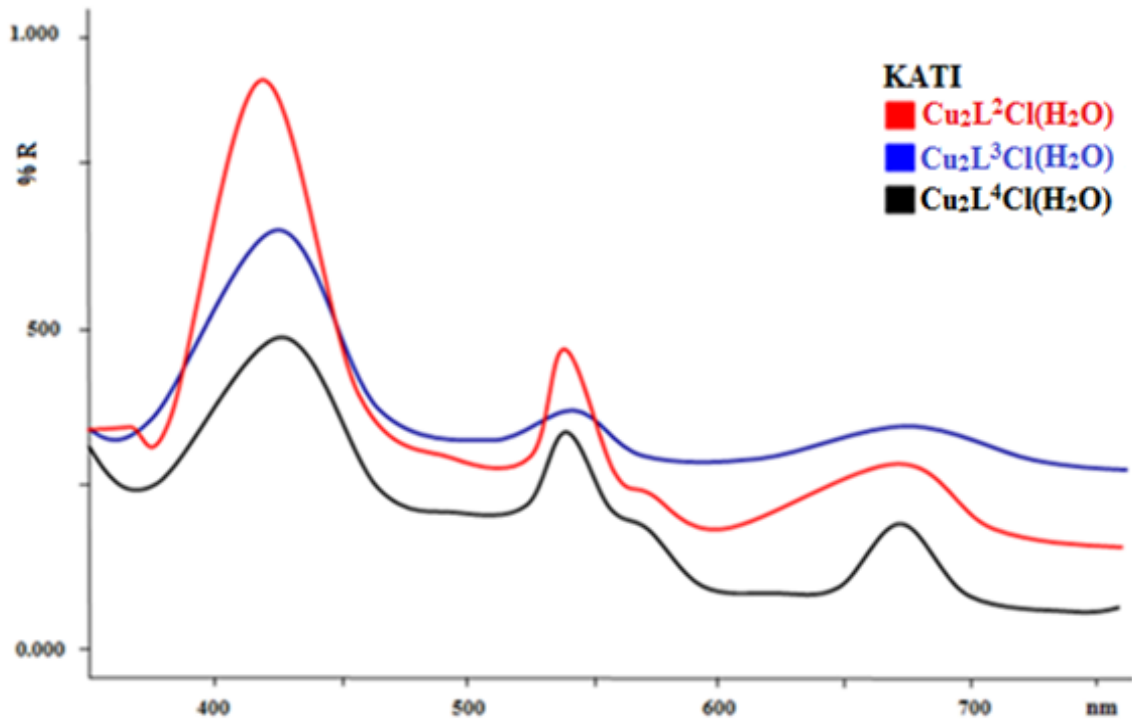
Bileşikler	($\epsilon_{\max}$) (Çözelti (DMF))	Katı
HL ²	410(3.85x10 ⁻⁴), 512(1.31x10 ⁻⁴), 547(0.78x10 ⁻⁴), 588(0.47x10 ⁻⁴), 644(0.44x10 ⁻⁴)	390, 505, 545, 593, 645
Cu ₂ L ² Cl(H ₂ O)	409(3.98x10 ⁻⁴), 538(0.81x10 ⁻⁴), 581(0.27x10 ⁻⁴), 648(0.10x10 ⁻⁴)	420, 538, 674
Fe ₂ L ² Cl ₃ (H ₂ O) ₂	2 359(3.38x10 ⁻⁴), 416 (3.91x10 ⁻⁴), 513(1.20x10 ⁻⁴), 549(0.70x10 ⁻⁴)	400, 498, 624
Mn ₂ L ² (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	413(4.00x10 ⁻⁴), 462 (2.57x10 ⁻⁴), 513(1.07x10 ⁻⁴), 550(0.71x10 ⁻⁴)	418, 498, 550, 595
Zn ₂ L ² Cl(H ₂ O)	417(3.96x10 ⁻⁴), 516(0.56x10 ⁻⁴), 558(2.20x10 ⁻⁴), 598(1.28x10 ⁻⁴)	425, 550, 648
HL ³	417(3.88x10 ⁻⁴), 512(0.20x10 ⁻⁴), 546(0.12x10 ⁻⁴), 585(0.34x10 ⁻⁴), 644(0.07x10 ⁻⁴)	392, 490, 530, 580, 644
Cu ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	415(2.0x10 ⁻⁴), 536(0.16x10 ⁻⁴)	425, 543, 677
Fe ₂ L ³ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	418(3.07x10 ⁻⁴), 510(0.30x10 ⁻⁴), 549(0.18x10 ⁻⁴)	398, 625
Mn ₂ L ³ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	419(2.65x10 ⁻⁴), 459(0.32x10 ⁻⁴), 513(0.20x10 ⁻⁴), 547(0.13x10 ⁻⁴), 587(0.10x10 ⁻⁴)	424, 508, 550, 580
Zn ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	424(1.78x10 ⁻⁴), 511(0.08x10 ⁻⁴), 552(0.10x10 ⁻⁴)	415, 530, 575
HL ⁴	415(3.38x10 ⁻⁴), 511(0.26x10 ⁻⁴), 548(0.17x10 ⁻⁴), 587(0.10x10 ⁻⁴), 641(0.08x10 ⁻⁴)	395, 515, 542, 596, 648
Cu ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	416(1.70x10 ⁻⁴), 536(0.11x10 ⁻⁴)	430, 540, 670
Fe ₂ L ⁴ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	418(1.99x10 ⁻⁴), 510(0.18x10 ⁻⁴), 546(0.11x10 ⁻⁴), 589 (0.08x10 ⁻⁴)	402, 625
Mn ₂ L ⁴ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	418(1.32x10 ⁻⁴), 461(0.14x10 ⁻⁴), 511(0.10x10 ⁻⁴), 546(0.07x10 ⁻⁴), 588(0.06x10 ⁻⁴)	420, 500, 550, 600
Zn ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	425(2.80x10 ⁻⁴), 511(0.11x10 ⁻⁴), 596(0.09x10 ⁻⁴)	430, 550, 645

Çizelge 4.3. Asimetrik porfirin Schiff bazı ligandları ile metal komplekslerin çözeltide excitation ve emission spektrum verileri

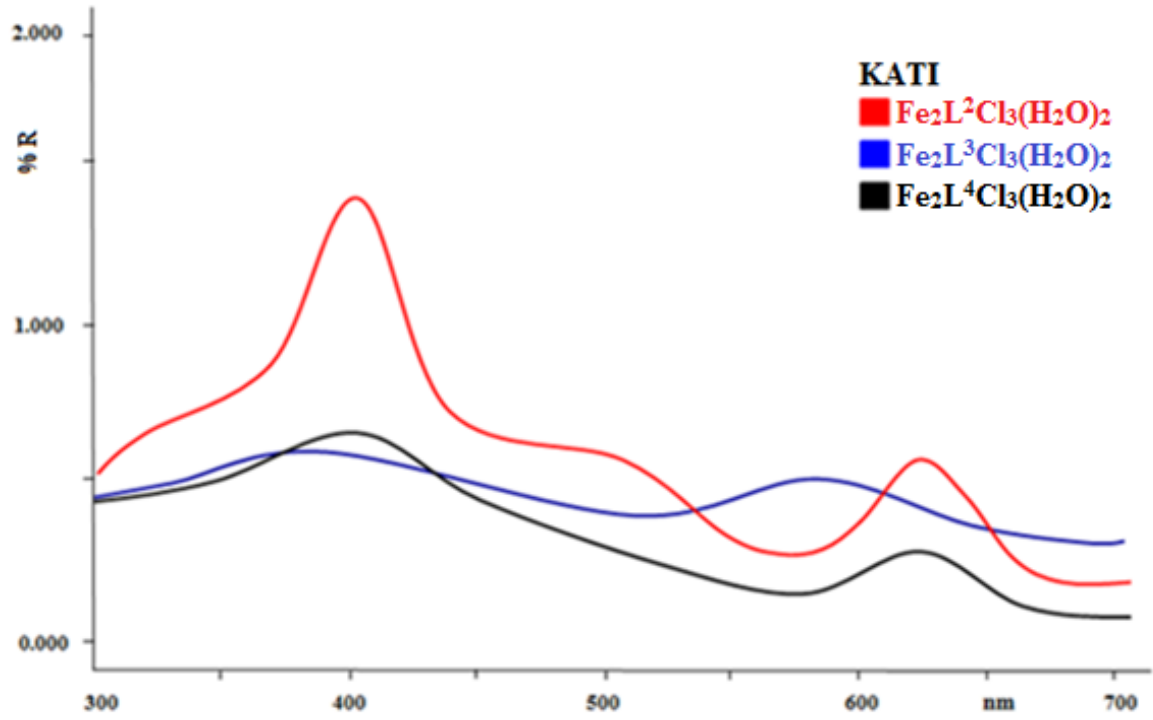
Excitation ($\lambda_{\max}$, nm)					Emission ($\lambda_{\max}$, nm)			
Compound	1×10^{-4} M	1×10^{-5} M	1×10^{-6} M	1×10^{-7} M	1×10^{-4} M	1×10^{-5} M	1×10^{-6} M	1×10^{-7} M
HL ²	540	543	546	546	648	649	653	655
Cu ₂ L ² Cl(H ₂ O)	551	552	553	553	649	649	649	649
Fe ₂ L ² Cl ₃ (H ₂ O) ₂	550	550	551	551	648	649	651	652
Mn ₂ L ² (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	542	542	543	545	655	655	655	655
Zn ₂ L ² Cl(H ₂ O)	547	549	547	551	650	650	653	654
HL ³	544	546	547	547	644	644	649	652
Cu ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	520	524	527	528	647	648	650	653
Fe ₂ L ³ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	549	550	551	552	657	659	661	664
Mn ₂ L ³ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	549	550	551	552	657	659	661	664
Zn ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	545	548	549	551	650	652	653	655
HL ⁴	544	544	545	545	642	645	649	650
Cu ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	513	514	514	514	647	648	650	652
Fe ₂ L ⁴ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	594	593	595	591	649	645	654	660
Mn ₂ L ⁴ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	545	546	547	547	647	647	649	653
Zn ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	537	538	538	539	648	648	650	652



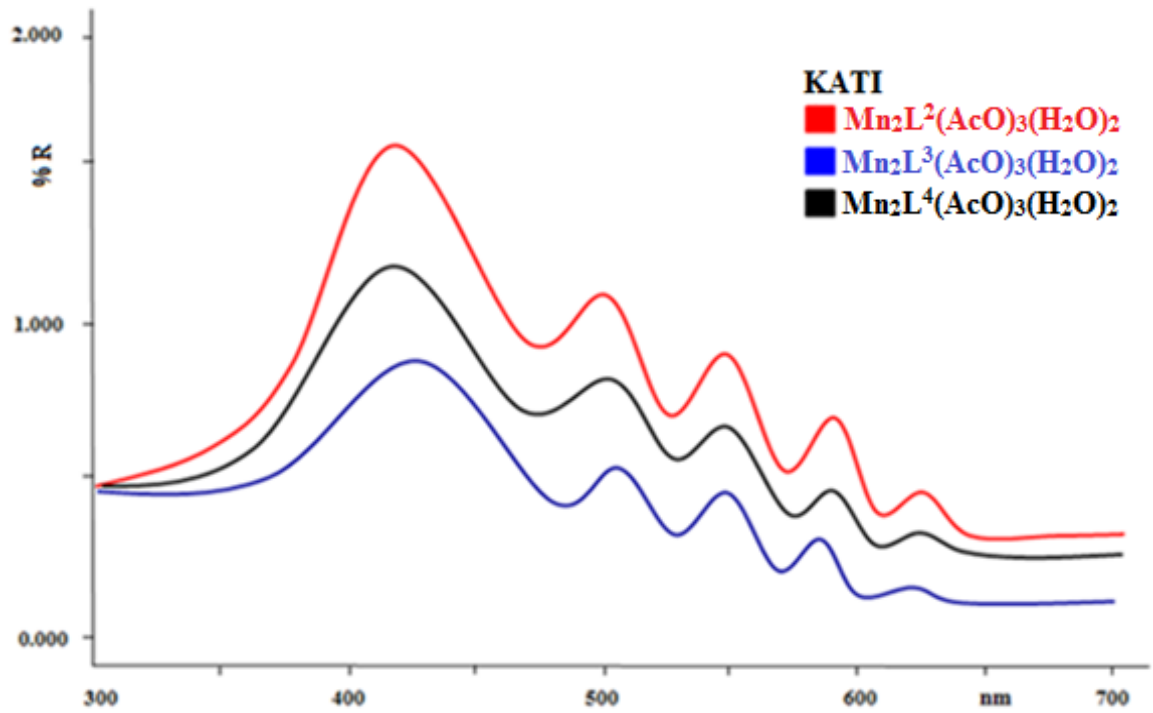
Şekil 4.33. HL^2 - HL^4 asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının katı UV-vis spektrumu



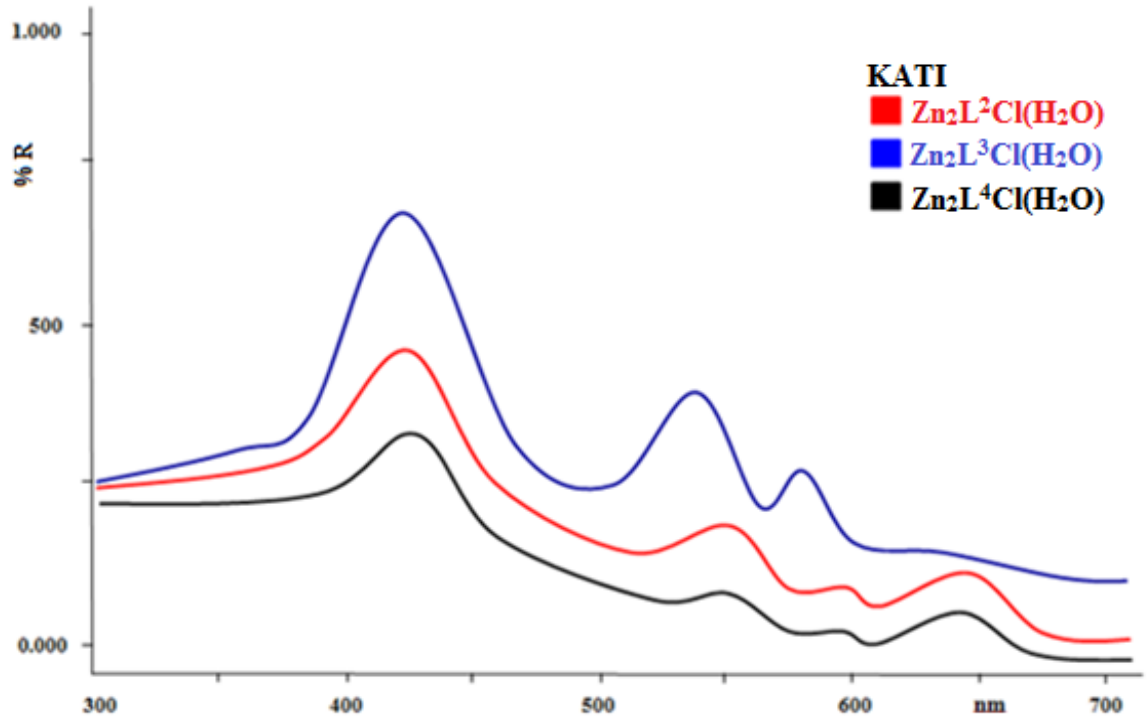
Şekil 4.34. HL^2 - HL^4 'ün Cu metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu



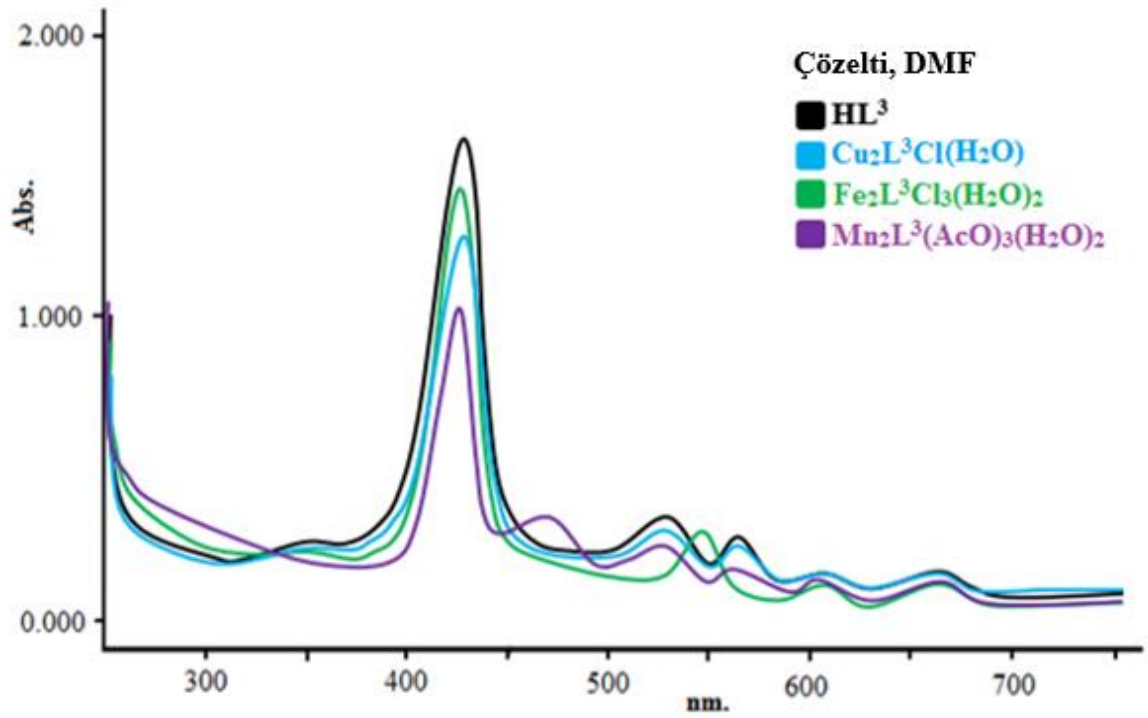
Şekil 4.35. HL²-HL⁴'ün Fe metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu



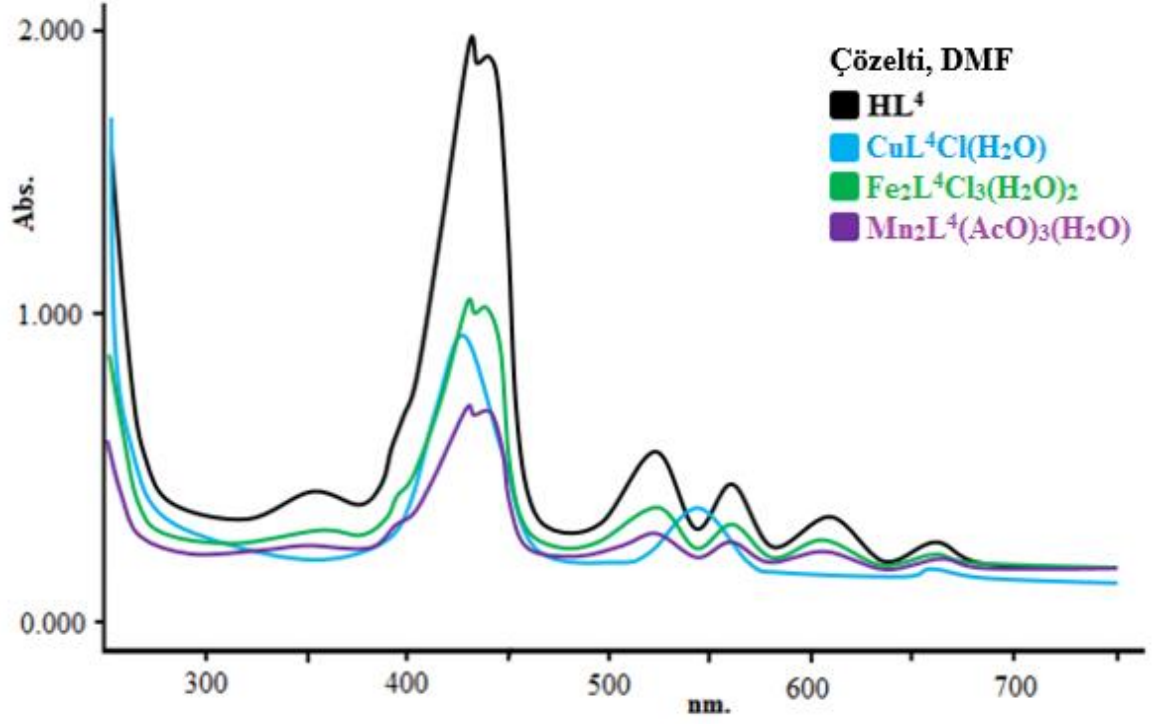
Şekil 4.36. HL²- HL⁴'ün Mn metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu



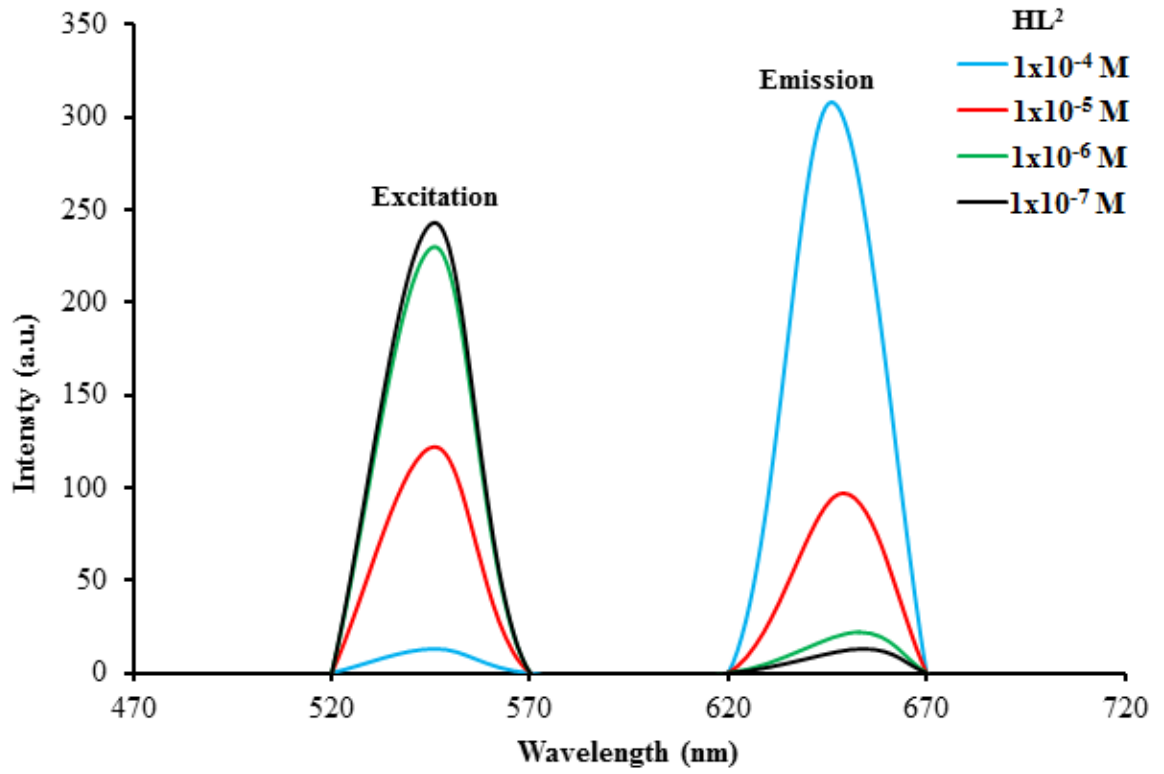
Şekil 4.37. HL^2 - HL^4 'ün Zn metal komplekslerinin katı UV-vis spektrumu



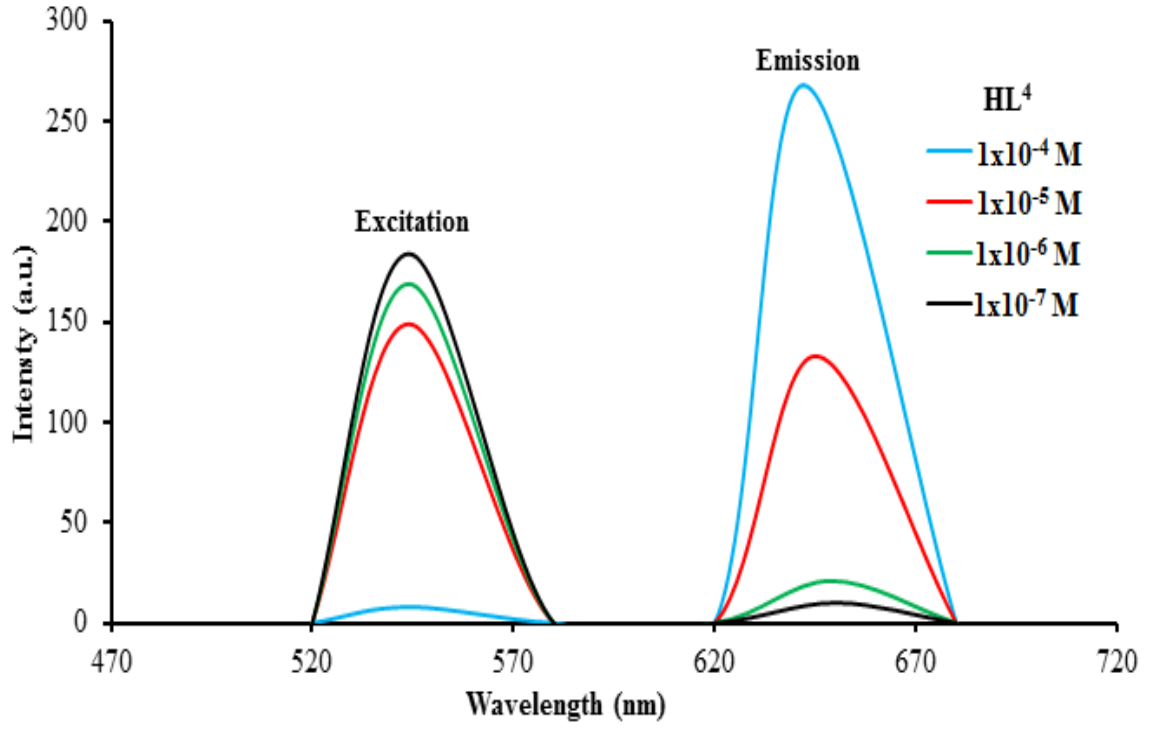
Şekil 4.38. HL^3 ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide UV-vis spektrumu



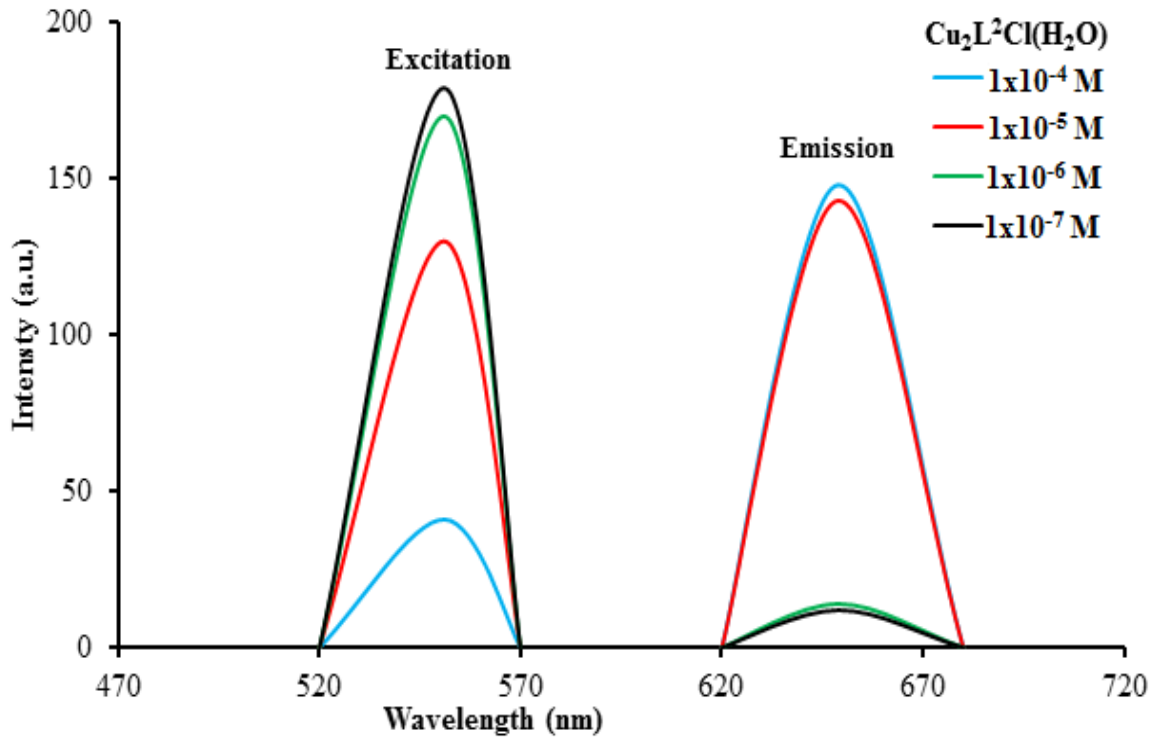
Şekil 4.39. HL^4 ligandı ile metal komplekslerinin çözeltide UV-vis spektrumu



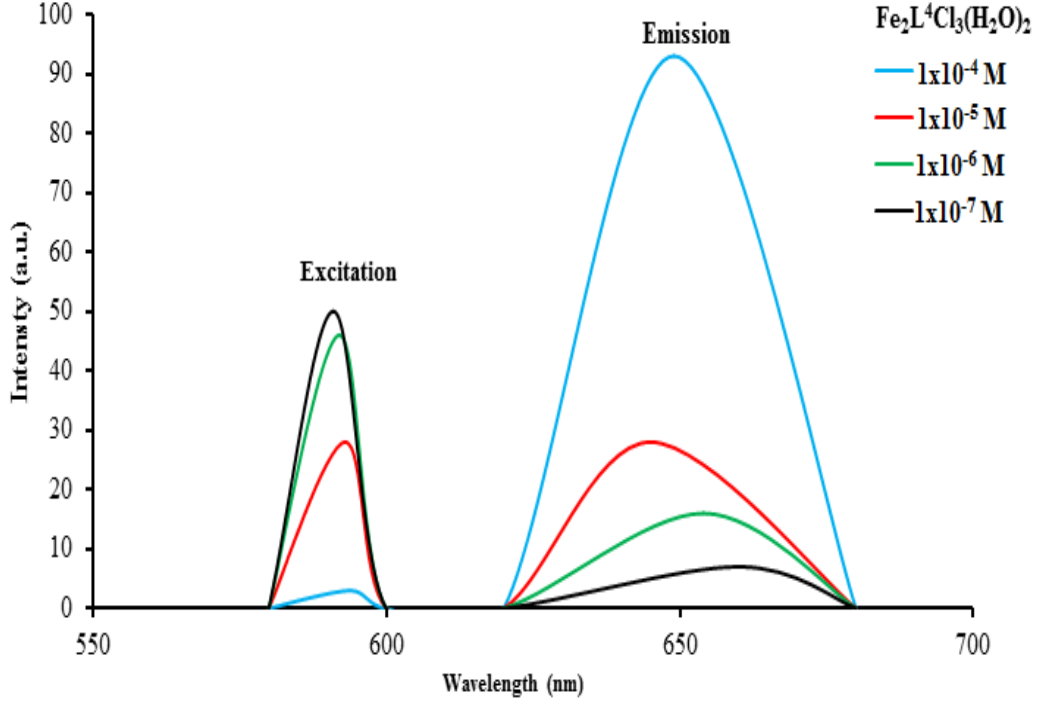
Şekil 4.40. HL^2 ligandının çözeltide excitation ve emission spektrumu



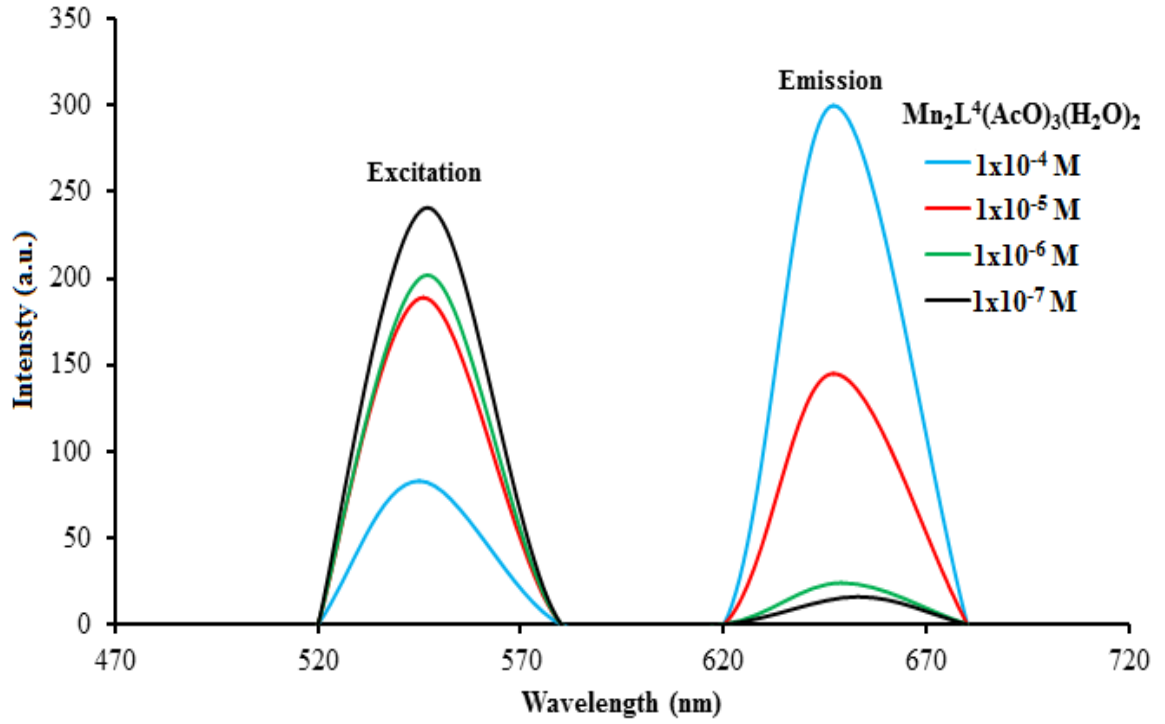
Şekil 4.41. HL^4 ligandının çözeltide excitation ve emission spektrumu



Şekil 4.42. $Cu_2L^2Cl(H_2O)$ kompleksinin çözeltide excitation ve emission spektrumu



Şekil 4.43. $\text{Fe}_2\text{L}^4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin çözeltide excitation ve emission spektrumu

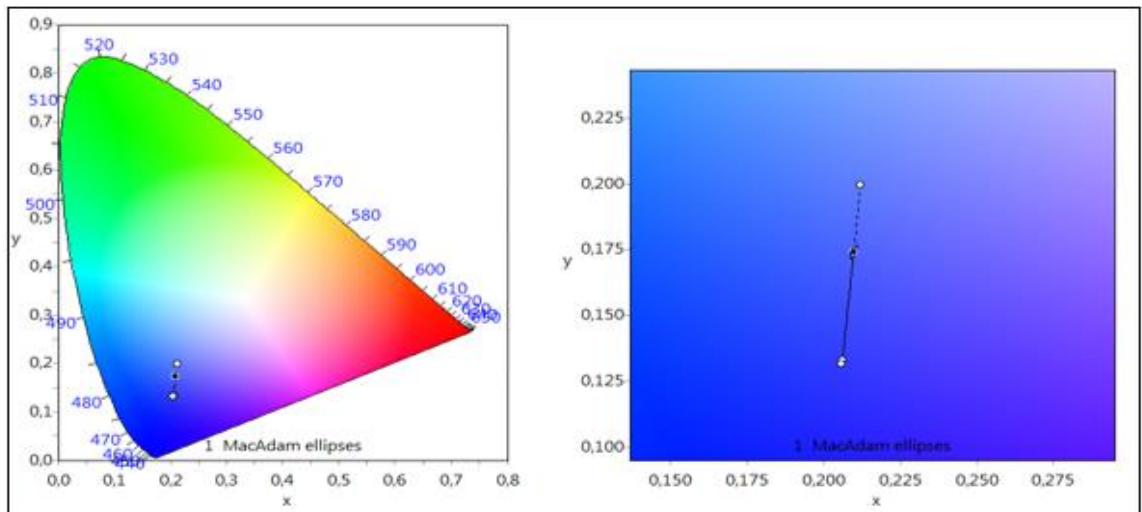


Şekil 4.44. $\text{Mn}_2\text{L}^4(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin çözeltide excitation ve emission spektrumu

4.8. Asimetrik Schiff Bazı HL^2 - HL^4 ve Metal Komplekslerinin 1931 CIE Kromatiklik Koordinatları

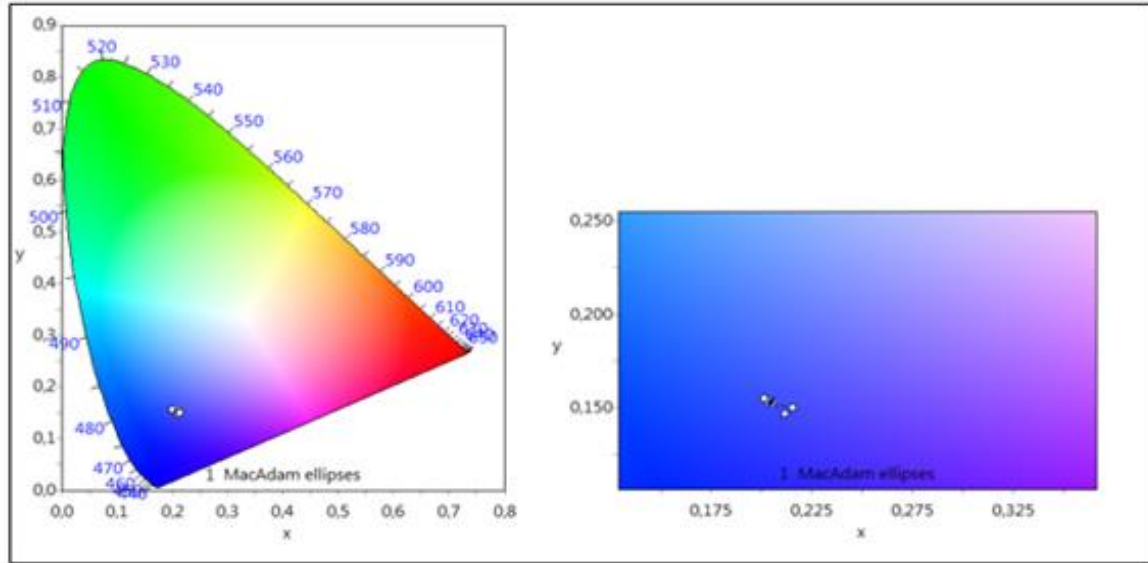
The CIE 1931 (The Commission Internationale de l'Eclairage) ışık, ışık kaynağı, renk, renk aralığı ve bu alanda uluslararası yetkilisidir. HL^2 - HL^4 ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin CIE (1931) kromatiklik koordinatları bilinen software programı kullanarak yapılmıştır [Osram S. 2013]. Ligandların kromatiklik koordinatları UV-vis (çözelti ve katıda) fotolüminesans eksitasyon ve emisyon spektrum dataları kullanılarak hesaplandı. HL^2 - HL^4 ligandlarının ve metal komplekslerinin kromatiklik diagramının renk alanları Şekil 4.45-4.49'de verilmiştir ve bu diagramlar ligandlar ile komplekslerin UV-vis verileri kullanılarak elde edilmiştir. DMF çözeltisindeki ligandların ve metal komplekslerinin x,y değerleri sırasıyla 0.2776-0.7223 ve 0.2003-0.7319 aralığındadır. Çözeltide bileşiklerin renkleri sarı renkten kırmızı rene değişmektedir. Komplekslerin kromatiklik koordinatlarının x,y değerleri ligandların değerinden daha küçüktür. Katı haldeki ligandların ve metal komplekslerinin x,y kromatiklik koordinatlarının değerleri büyüktür. Renkleri sarı renkten koyu kırmızı rene doğru değişmiştir. Ayrıca bileşiklerin elde edilen emisyon değerlerini kullanarak ligandların ve metal komplekslerinin kromatiklik koordinatları (x:0.7346 ve y:0.2653) kırmızı renk (x: 0.670, y: 0.330) için standart CIE değerleri National Television Standard Committee (NTSC)'ye yakındır [Shao G. ve et al. 2014].

	x	y
HL^2	0.2121	0.1996
HL^3	0.2063	0.1328
HL^4	0.2059	0.1316



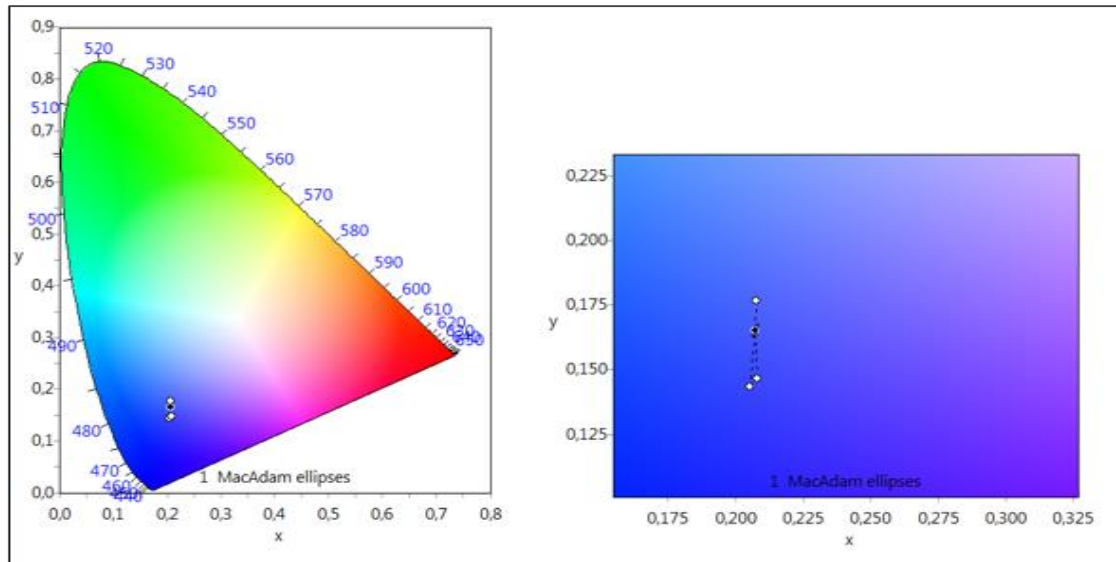
Şekil 4.45. Asimetrik Schiff bazı HL^2 - HL^4 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği.

	x	y
$\text{Cu}_2\text{L}^2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	0.2014	0.1549
$\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	0.2117	0.1470
$\text{Cu}_2\text{L}^4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	0.2158	0.1502



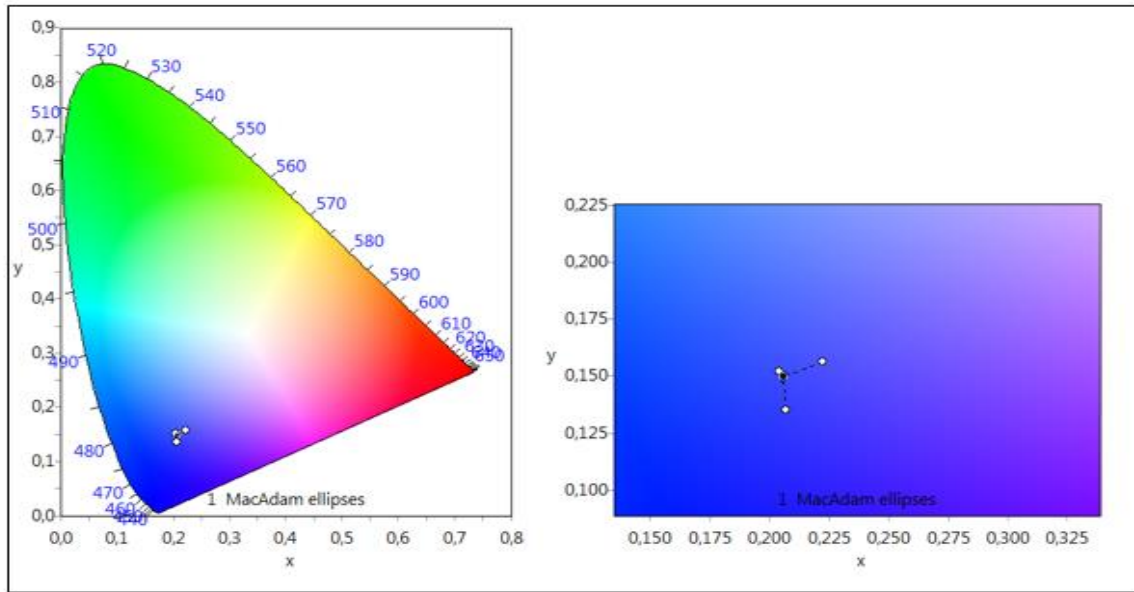
Şekil 4.46. Asimetrik Schiff bazı $\text{HL}^2\text{-HL}^4$ 'ün Cu metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği

	x	y
$\text{Fe}_2\text{L}^2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0.2076	0.1765
$\text{Fe}_2\text{L}^3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0.2053	0.1435
$\text{Fe}_2\text{L}^4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0.2080	0.1464



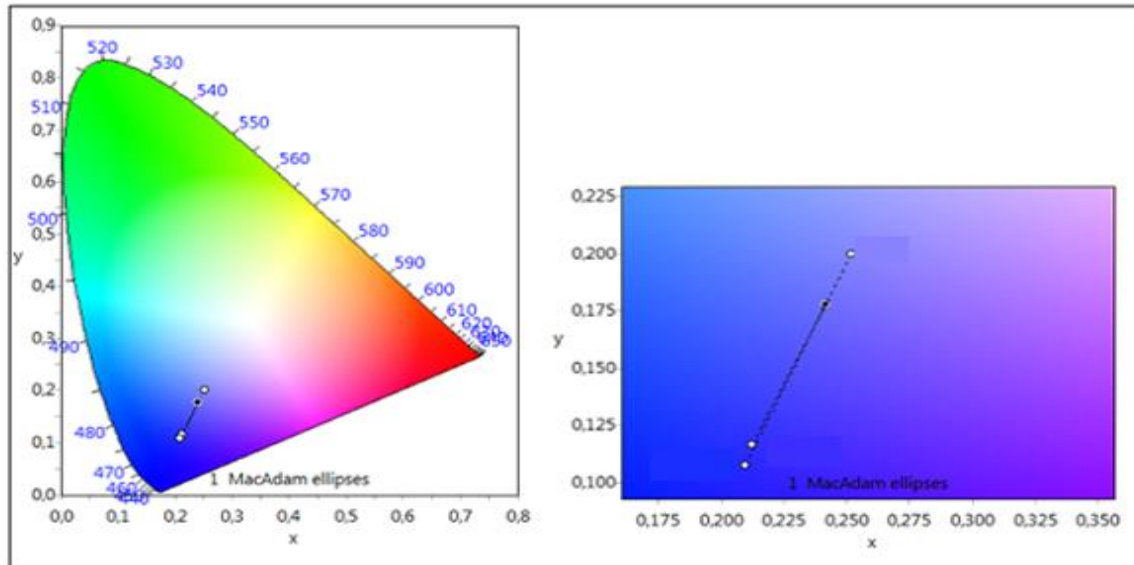
Şekil 4.47. Asimetrik Schiff bazı $\text{HL}^2\text{-HL}^4$ 'ün Fe metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği

	x	y
$\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0.2042	0.1519
$\text{Mn}_2\text{L}^3(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0.2069	0.1353
$\text{Mn}_2\text{L}^4(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0.2225	0.1563



Şekil 4.48. Asimetrik Schiff bazı HL^2 - HL^4 'ün Mn metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği.

	x	y
$\text{Zn}_2\text{L}^2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	0.2519	0.2001
$\text{Zn}_2\text{L}^3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	0.2123	0.1166
$\text{Zn}_2\text{L}^4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$	0.2096	0.1078



Şekil 4.49. Asimetrik Schiff bazı HL^2 - HL^4 'ün Zn metal komplekslerinin 1931 CIE kromatiklik koordinat grafiği

4.9. HL¹-HL⁴ Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Voltammogramları

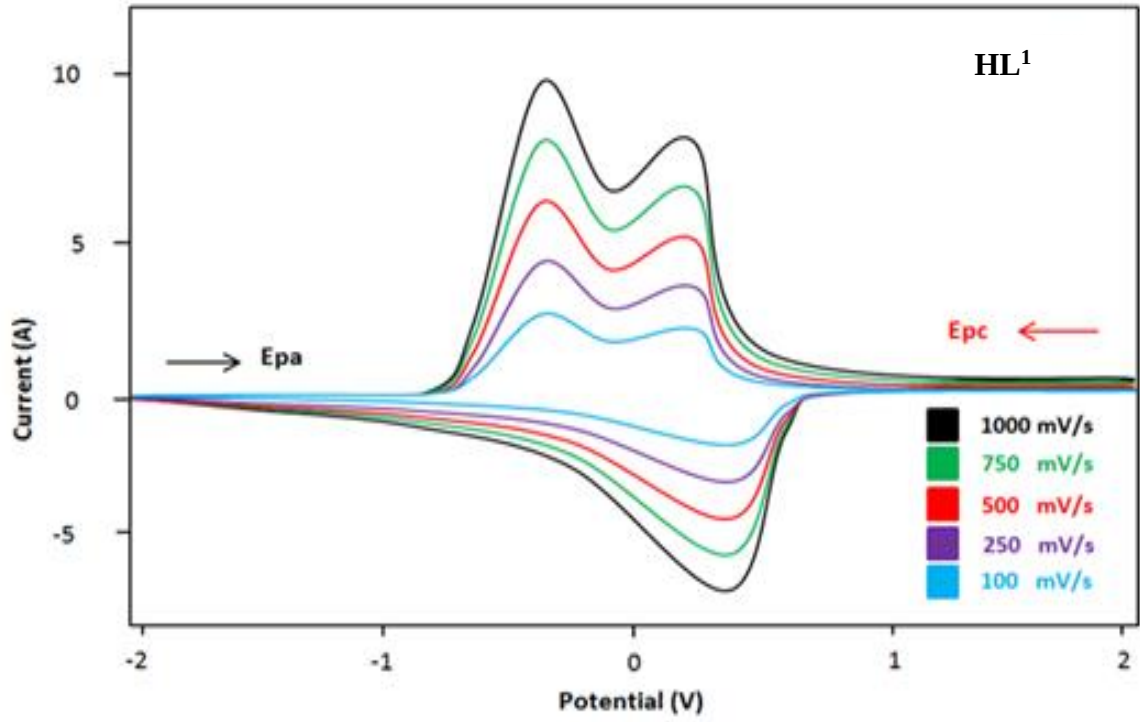
Yeni simetrik porfirin Schiff bazı ligandının (HL¹) ve metal komplekslerinin 293 K sıcaklık destek elektrolit olarak 0.1 M DMF-Bu₄NBF₄ tamponla voltammogramı incelendi. Potansiyel ölçümlerinin tamamı 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızları aralığında ferrosen-ferrosenyum standartı kullanılarak yapıldı. Elektrokimyasal çalışmalarda 1.0x10⁻³ M çözeltilerde çalışıldı ve elde edilen veriler Çizelge 4.4’de verilmiştir. HL¹ ligandı ile Cu(II), Fe(III) ve Mn(III) komplekslerinin sıklık voltammogram eğrileri Şekil 4.50-4.53’de verilmiştir. HL¹ porfirin Schiff bazı ligandında iki tane anodik ve bir tane katodik pik potansiyelleri sırasıyla (-0.41)-0.10 ve 0.33–0.36 V aralığında görülmektedir. Tarama hızları arttıkça anodik ve katodik pik potansiyel dataları eksi bölgeye doğru azalmıştır. Bütün potansiyellerin redoks tepkimeleri dönüşümsüzdür. Cu(II) kompleksi iki tane anodik pik ve üç tane katodik pike sahip ve bu piklerin değerleri sırasıyla (-0.40)-0.48 ve (-0.77)-0.60 V aralığındadır. Bu değerlerde 0.48/0.60–0.50/0.58 V redoks tepkimesi yarı dönüşümlüdür. Fe(III) kompleksi iki anodik pik ve bir katodik pike sahiptir ve bu değerler sırasıyla (-0.55)-0.42 ve (-0.58)-0.39 V aralığındadır. Redoks tepkimesi 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığında bu değerlerde 0.40/0.37–0.42/0.39 aralığında dönüşümlüdür. Diğer taraftan Mn(III) ve Zn(II) komplekslerinin redoks tepkimeleri dönüşümsüzdür.

Elektrokimyasal çalışmalarda 1.0x10⁻⁵ M çözeltilerde çalışıldı ve elde edilen veriler Çizelge 4.9.1.1, 4.9.2.1, 4.9.3.1 ve 4.9.4.1’de verilmiştir. HL² ligandı ile Cu₂L²Cl(H₂O), Fe₂L²Cl₃(H₂O)₂, Mn₂L²(CH₃COO)₃(H₂O)₂ ve Zn₂L²Cl(H₂O) komplekslerinin voltammogram eğrileri Şekil 4.9.2.1-4.9.2.5’de, HL³ ligandı ile Cu₂L³Cl(H₂O), Fe₂L³Cl₃(H₂O)₂, Mn₂L³(CH₃COO)₃(H₂O)₂ ve Zn₂L³Cl(H₂O) komplekslerinin voltammogram eğrileri Şekil 4.9.3.1-4.9.3.5’de ve HL⁴ ligandı ile Cu₂L⁴Cl(H₂O), Fe₂L⁴Cl₃(H₂O)₂ ve Zn₂L⁴Cl(H₂O) komplekslerinin voltammogram eğrileri Şekil 4.9.3.1-4.9.3.4’de verilmiştir. Çizelge 4.9.1.1 ve 4.9.3.1’de görüldüğü gibi HL² ve HL⁴ porfirin Schiff bazı ligandlarının (-0.91)-1.0 V aralığında iki anodik piki ve (-1.44)-1.02 V aralığında iki katodik piki gözlenmiştir. Diğer taraftan HL³ ligandı (-0.80)-0.10 V aralığında iki anodik pik ve (-0.25)-1.08 V aralığında üç katodik pik gözlenmiştir. HL³ ve HL⁴ ligandlarının redoks tepkimelerinin bütün tarama hızları hesaplamalar sonucunda dönüşümsüz oldukları görülmüştür. Diğer taraftan HL² ligandı hesaplamalar sonucunda 0.98/ 1.02-1.00/1.01 V aralıklarında dönüşümlü oldukları görülmektedir.

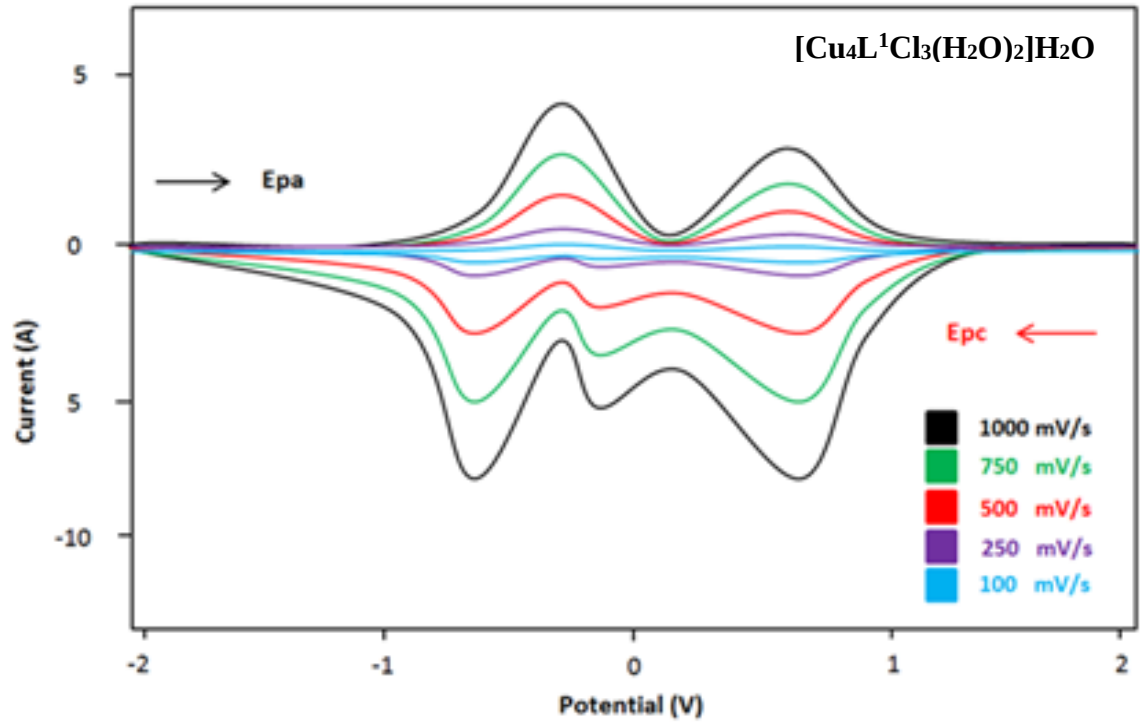
4.9.1. HL¹ simetrik porfirin schiff bazı ligandının ile metal komplekslerinin voltammogramları

Çizelge 4.4. HL¹ porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri

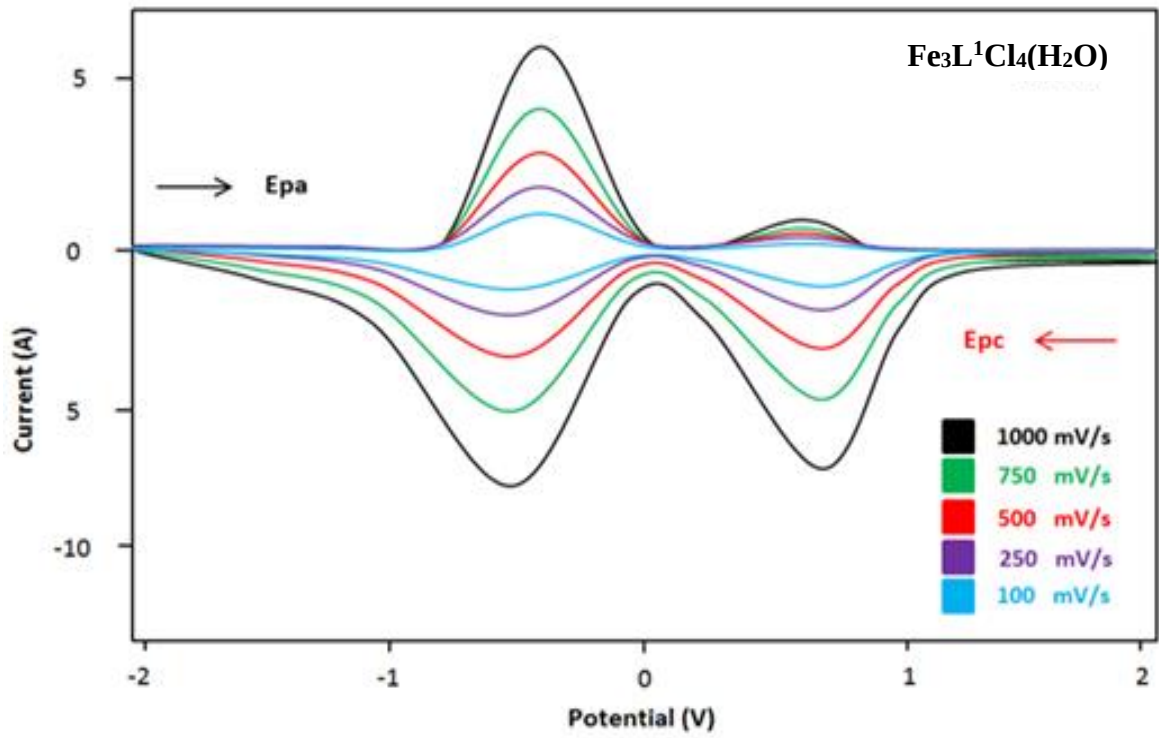
Bileşik	Çözücü	Tarama hızı (mV/s)	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	E_{pa}/E_{pc}	$E_{1/2}(V)$	$\Delta E_p(V)$
HL ¹	DMF	100	-0.39, 0.12	0.36	0.33	—	-0.24
		250	-0.39, 0.12	0.35	0.34	—	-0.23
		500	-0.40, 0.11	0.35	0.31	—	-0.24
		750	-0.40, 0.11	0.34	0.32	—	-0.23
		1000	-0.41, 0.10	0.33	0.30	—	-0.23
[Cu ₄ L ¹ Cl ₃ (H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O	DMF	100	-0.38, 0.48	0.60, -0.21, -0.77	0.80	—	-0.12
		250	-0.38, 0.48	0.60, -0.20, -0.77	0.80	—	-0.12
		500	-0.39, 0.49	0.59, -0.20, -0.76	0.83	—	-0.10
		750	-0.40, 0.50	0.59, -0.19, -0.75	0.84	—	-0.09
		1000	-0.40, 0.50	0.58, -0.19, -0.74	0.86	—	-0.08
Fe ₃ L ¹ Cl ₄ (H ₂ O)	DMF	100	-0.53, 0.40	0.37, -0.58	1.08	0.39	-0.05
		250	-0.53, 0.40	0.37, -0.57	1.08	0.39	-0.04
		500	-0.54, 0.41	0.38, -0.56	0.96	0.39	-0.02
		750	-0.54, 0.41	0.39, -0.55	0.98	0.55	-0.01
		1000	-0.55, 0.42	0.39, -0.55	1.00	0.55	-0.03
Mn ₃ L ¹ (CH ₃ COO) ₄ (H ₂ O) ₂	DMF	100	-0.33, 0.42	0.92, -0.10	0.45	—	-0.43
		250	-0.33, 0.41	0.91, -0.10	0.45	—	-0.43
		500	-0.34, 0.40	0.91, -0.11	0.43	—	-0.45
		750	-0.34, 0.40	0.90, -0.11	0.44	—	-0.45
		1000	-0.35, 0.39	0.90, -0.12	0.43	—	-0.47
Zn ₄ L ¹ Cl ₃	DMF	100	-0.20, 0.96	0.83, -0.41, -1.20	0.48	—	-0.21
		250	-0.20, 0.96	0.82, -0.42, -1.20	0.47	—	-0.22
		500	-0.19, 0.95	0.82, -0.42, -1.21	0.45	—	-0.23
		750	-0.19, 0.95	0.81, -0.43, -1.22	0.44	—	-0.24
		1000	-0.18, 0.94	0.81, -0.43, -1.22	0.44	—	-0.24



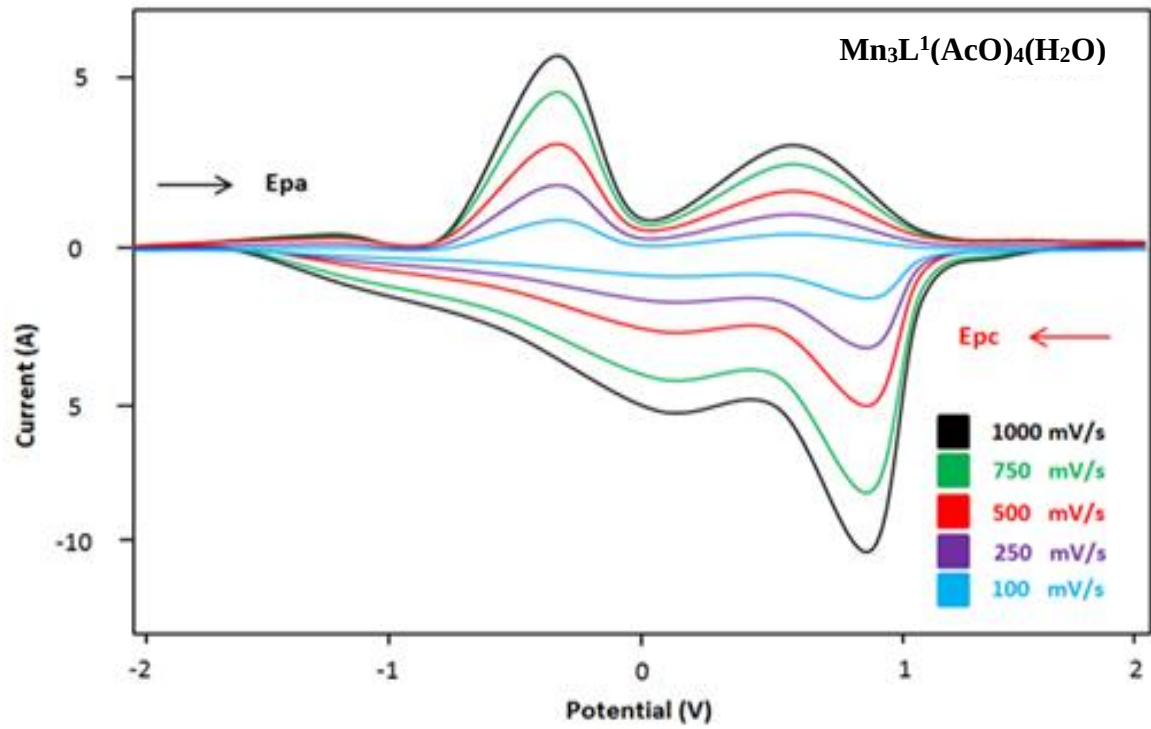
Şekil 4.50. HL^1 porfirin Schiff bazı ligandının voltammogramı



Şekil 4.51. $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$ kompleksinin voltammogramı



Şekil 4.52. $\text{Fe}_3\text{L}^1\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin voltammogramı

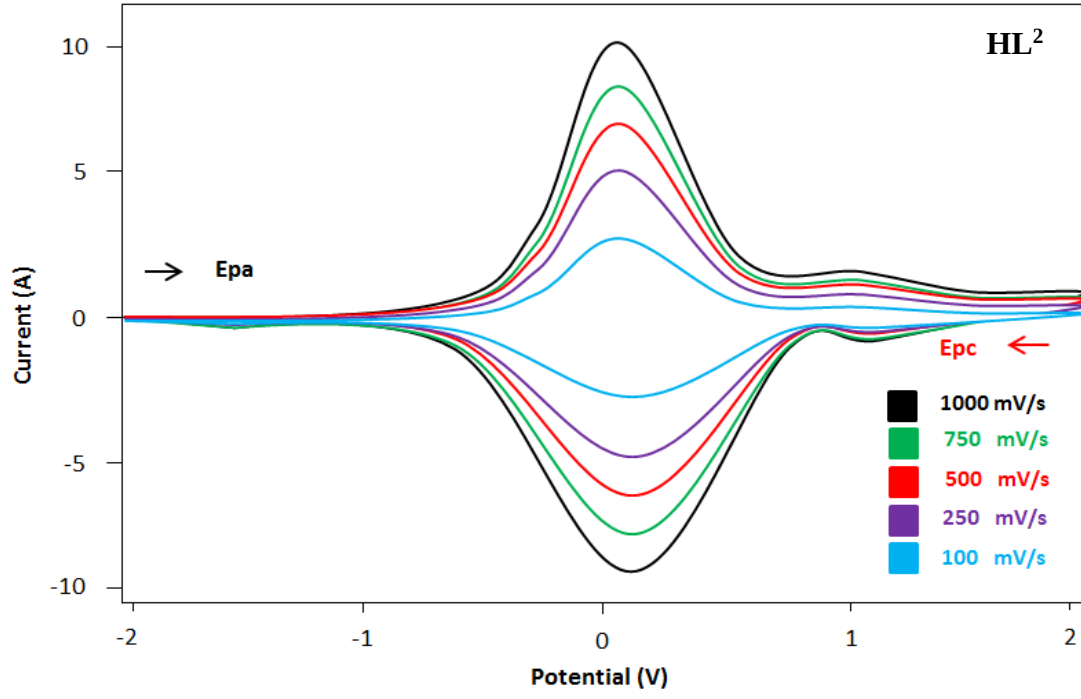


Şekil 4.53. $\text{Mn}_3\text{L}^1(\text{AcO})_4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin voltammogramı

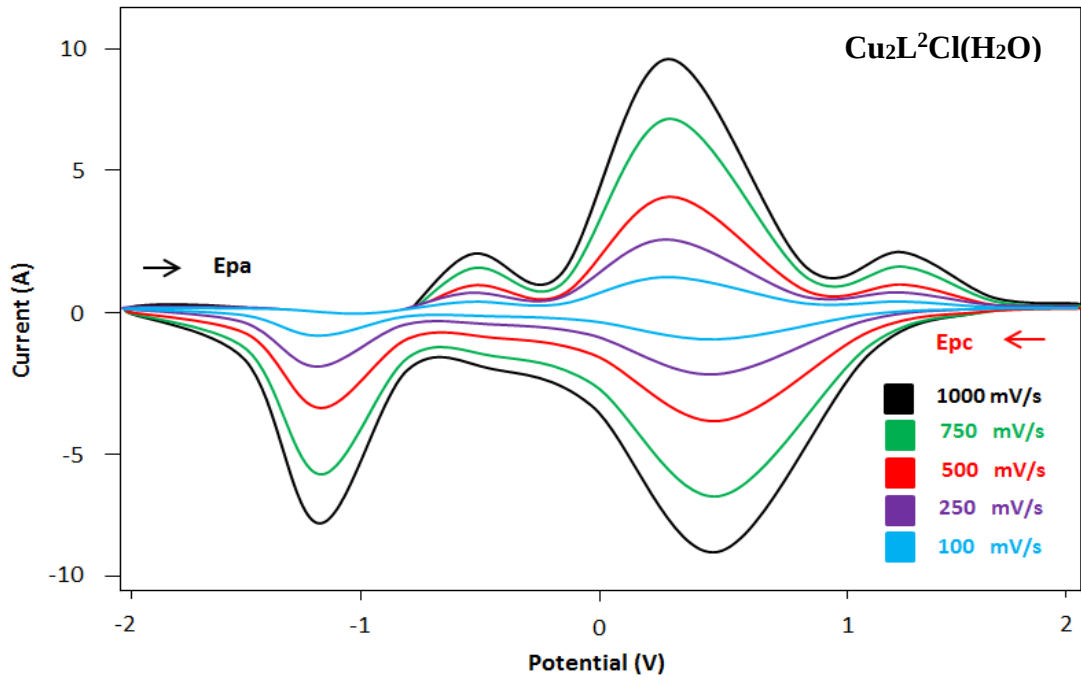
4.9.2. HL² asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin voltammogramları

Çizelge 4.5. HL² asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri

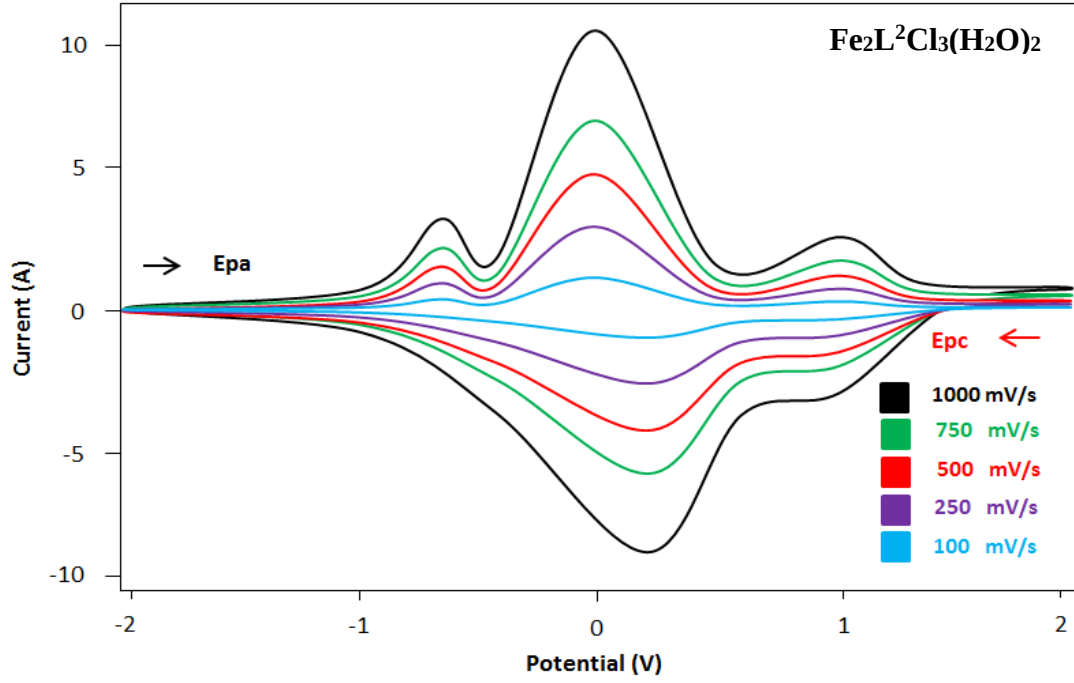
Bileşik	Çözücü	Tarama hızı (mV/s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa}/E_{pc}	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
HL ²	DMF	100	0.06, 0.98	1.02, 0.12	0.96	0.90	-0.04
		250	0.06, 0.98	1.02, 0.12	0.96	0.90	-0.04
		500	0.06, 0.99	1.01, 0.11	0.98	1.00	-0.02
		750	0.05, 0.99	1.01, 0.11	0.98	1.00	-0.02
		1000	0.05, 1.00	1.01, 0.10	0.99	1.01	-0.01
Cu ₂ L ² Cl(H ₂ O)	DMF	100	-0.52, 0.25, 1.20	0.48, -1.20	0.52	-	-0.23
		250	-0.52, 0.25, 1.20	0.48, -1.20	0.52	-	-0.23
		500	-0.51, 0.24, 1.21	0.47, -1.19	0.51	-	-0.23
		750	-0.51, 0.24, 1.21	0.47, -1.19	0.51	-	-0.23
		1000	-0.51, 0.23, 1.21	0.46, -1.18	0.50	-	-0.23
Fe ₂ L ² Cl ₃ (H ₂ O) ₂	DMF	100	-0.71, 0.01, 0.98	0.25	0.04	-	-0.24
		250	-0.71, 0.01, 0.98	0.25	0.04	-	-0.24
		500	-0.70, 0.02, 0.99	0.24	0.08	-	-0.22
		750	-0.70, 0.02, 0.99	0.24	0.08	-	-0.22
		1000	-0.69, 0.03, 1.00	0.23	0.13	-	-0.20
Mn ₂ L ² (CH ₃ COO) ₃ (H ₂ O) ₂	DMF	100	-0.85, 0.10, 0.40	0.25	0.40	-	-0.15
		250	-0.85, 0.10, 0.40	0.25	0.40	-	-0.15
		500	-0.84, 0.09, 0.40	0.24	0.37	-	-0.15
		750	-0.84, 0.09, 0.40	0.24	0.37	-	-0.15
		1000	-0.83, 0.08, 0.40	0.23	0.34	-	-0.15
Zn ₂ L ² Cl(H ₂ O)	DMF	100	0.70, -0.03, 0.98	0.60, -0.10	0.30	-	0.07
		250	0.70, -0.03, 0.98	0.60, -0.10	0.30	-	0.07
		500	0.71, -0.02, 0.99	0.61, -0.09	0.22	-	0.07
		750	0.71, -0.02, 0.99	0.61, -0.09	0.22	-	0.07
		1000	0.71, -0.01, 1.00	0.62, -0.08	0.12	-	0.07



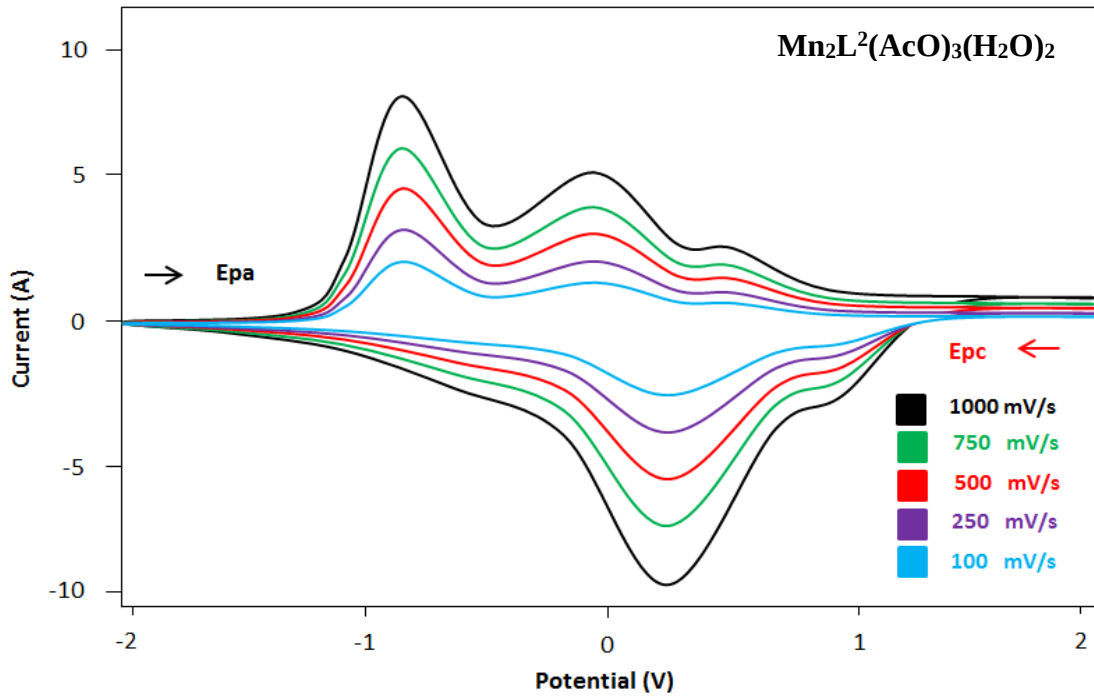
Şekil 4.54. HL^2 ligandının voltammogramı



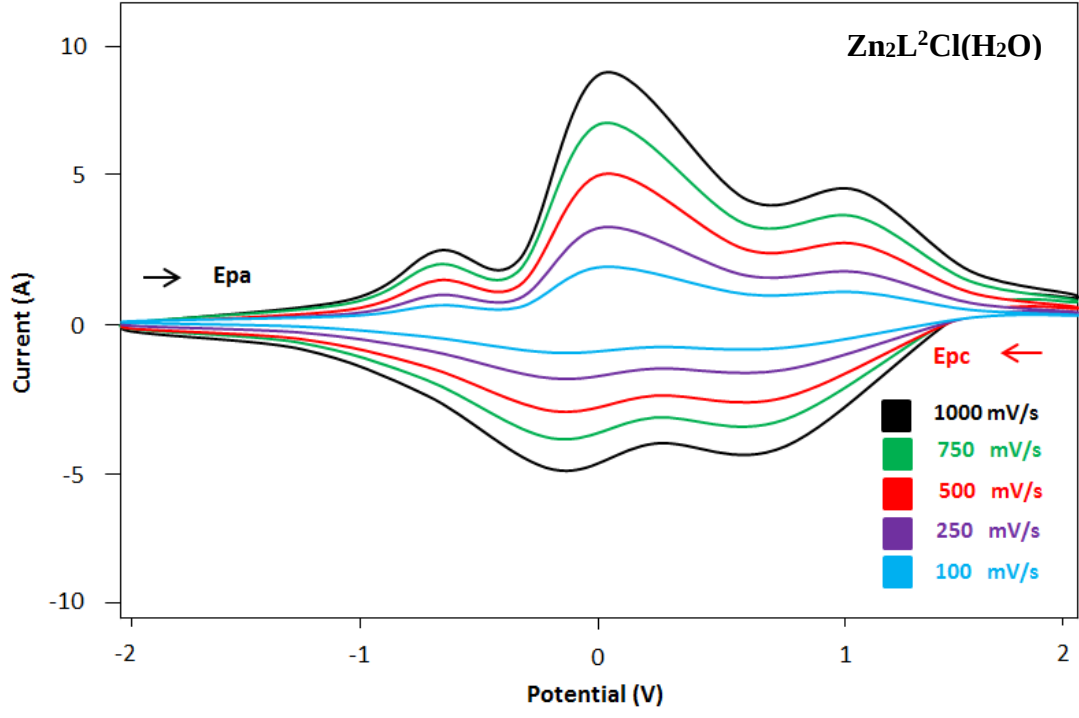
Şekil 4.55. $Cu_2L^2Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı



Şekil 4.56. $\text{Fe}_2\text{L}^2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin voltammogramı



Şekil 4.57. $\text{Mn}_2\text{L}^2(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin voltammogramı

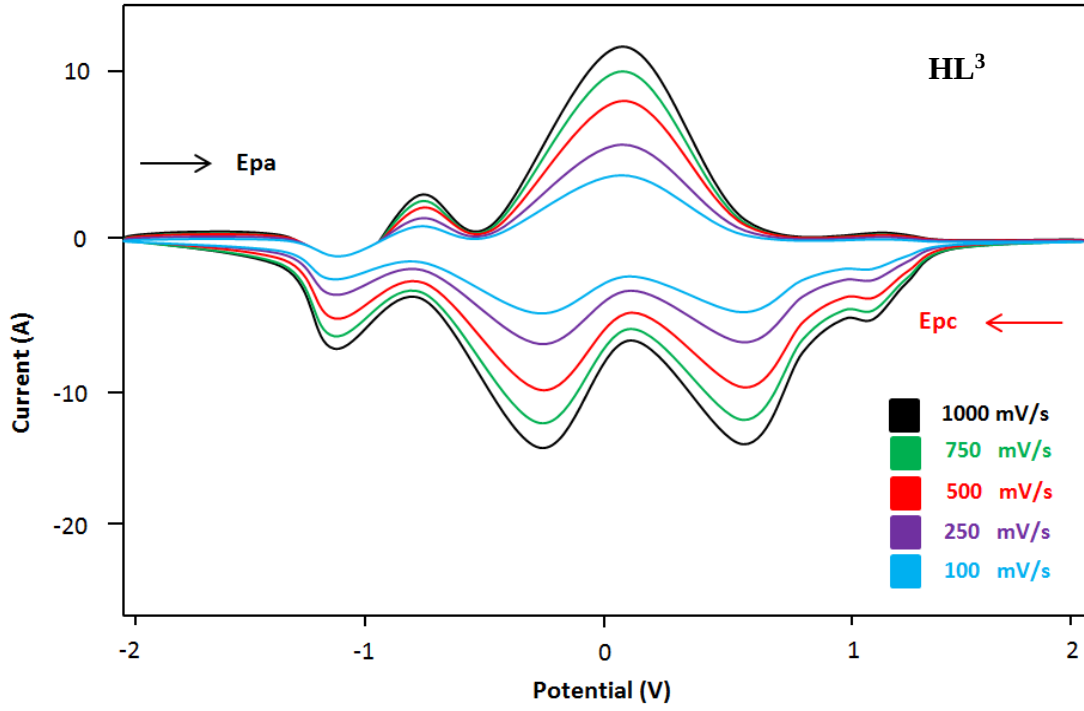


Şekil 4.58. Zn₂L²Cl(H₂O) kompleksinin voltammogramı

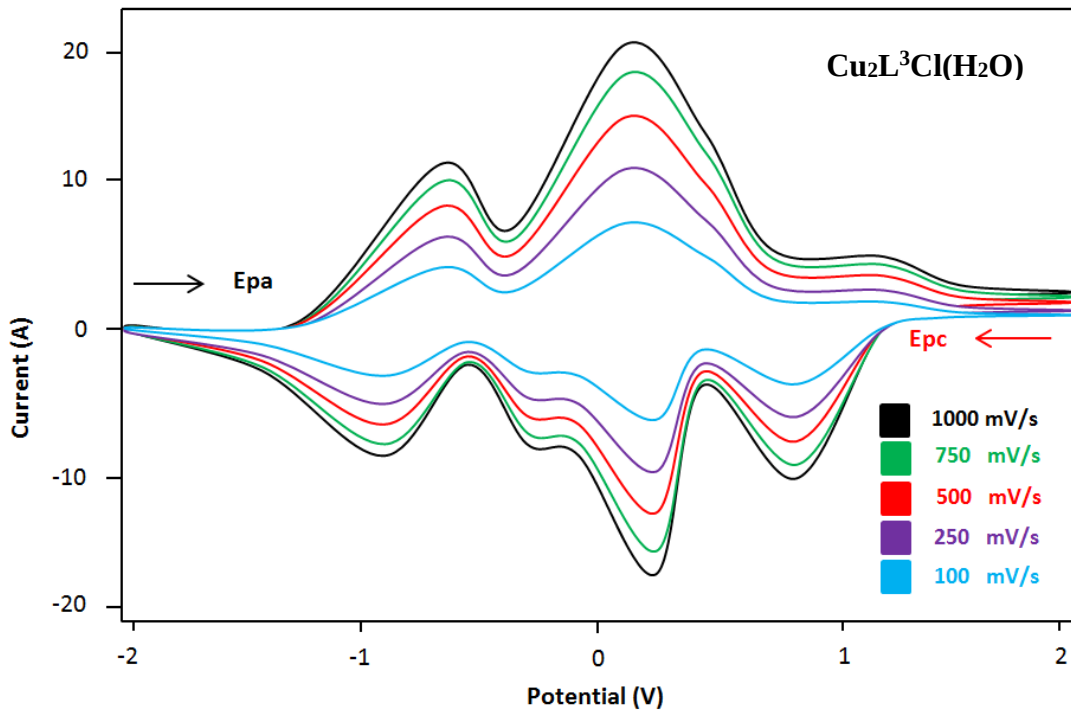
4.9.3. HL³ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin voltammogramları

Çizelge 4.6. HL³ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri

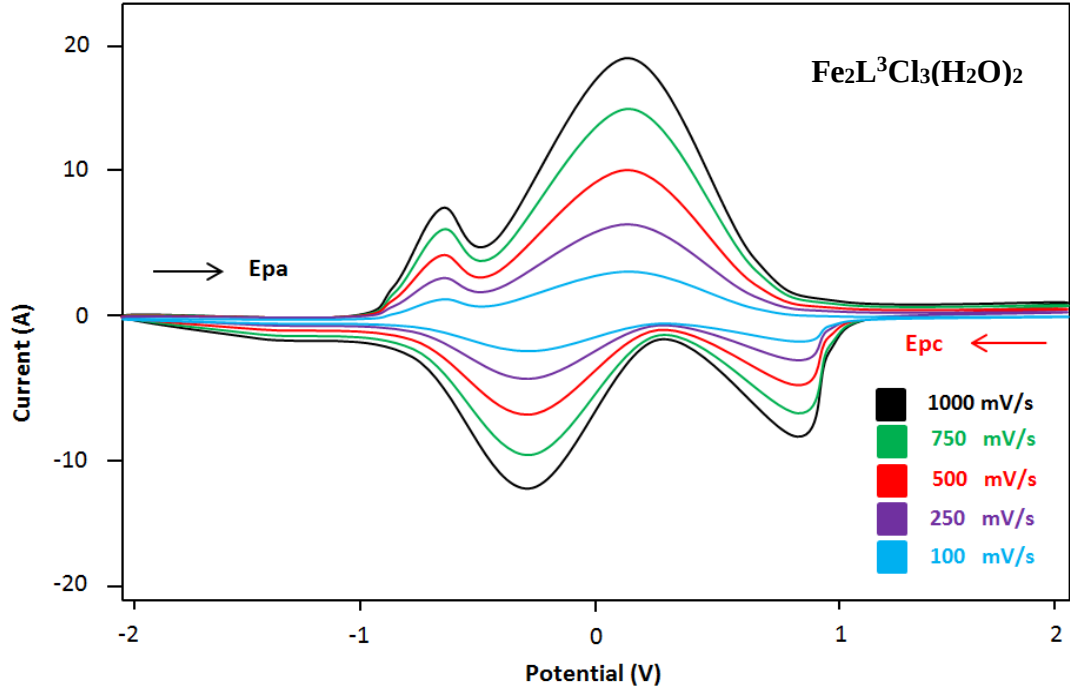
Bileşik	Çözücü	Tarama hızı (mV/s)	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	E_{pa}/E_{pc}	$E_{1/2}(V)$	$\Delta E_p(V)$
HL ³	DMF	100	-0.80, 0.10,	1.06, 0.68, -0.23,	0.43	-	-0.33
		250	-0.80, 0.10,	1.06, 0.68, -0.23	0.43	-	-0.33
		500	-0.79, 0.09,	1.07, 0.67, -0.24,	0.37	-	-0.33
		750	-0.79, 0.09,	1.07, 0.67, -0.24	0.37	-	-0.33
		1000	-0.78, 0.08,	1.08, 0.66, -0.25	0.32	-	-0.33
Cu ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	DMF	100	-0.65, 0.15, 1.07	0.82, 0.27, -0.88	0.55	-	-0.12
		250	-0.65, 0.15, 1.07	0.82, 0.27, -0.88	0.55	-	-0.12
		500	-0.66, 0.16, 1.08	0.81, 0.26, -0.89	0.61	-	-0.10
		750	-0.66, 0.16, 1.08	0.81, 0.26, -0.89	0.61	-	-0.10
		1000	-0.67, 0.17, 1.08	0.80, 0.25, -0.90	0.68	-	-0.08
Fe ₂ L ³ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	DMF	100	-0.70, 0.10	0.78, -0.25	0.40	-	0.35
		250	-0.70, 0.10	0.78, -0.25	0.40	-	0.35
		500	-0.71, 0.11	0.79, -0.26	0.42	-	0.37
		750	-0.71, 0.11	0.79, -0.26	0.42	-	0.37
		1000	-0.72, 0.12	0.80, -0.27	0.44	-	0.39
Mn ₂ L ³ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	DMF	100	-0.55, -0.27, 0.87	0.38, -0.42, -1.10	0.71	-	0.15
		250	-0.55, -0.27, 0.86	0.38, -0.42, -1.10	0.71	-	0.15
		500	-0.54, -0.26, 0.86	0.39, -0.41, -1.11	0.66	-	0.15
		750	-0.54, -0.26, 0.85	0.39, -0.41, -1.11	0.66	-	0.15
		1000	-0.54, -0.25, 0.85	0.40, -0.40, -1.12	0.61	-	0.15
Zn ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	DMF	100	-1.15, -0.50, 0.27	-0.30, -0.75	1.66	-	-0.20
		250	-1.14, -0.49, 0.26	-0.29, -0.74	1.68	-	-0.20
		500	-1.13, -0.47, 0.25	-0.27, -0.73	1.74	-	-0.20
		750	-1.12, -0.46, 0.23	-0.26, -0.72	1.76	-	-0.20
		1000	-1.10, -0.45, 0.22	-0.25, -0.70	1.78	-	-0.20



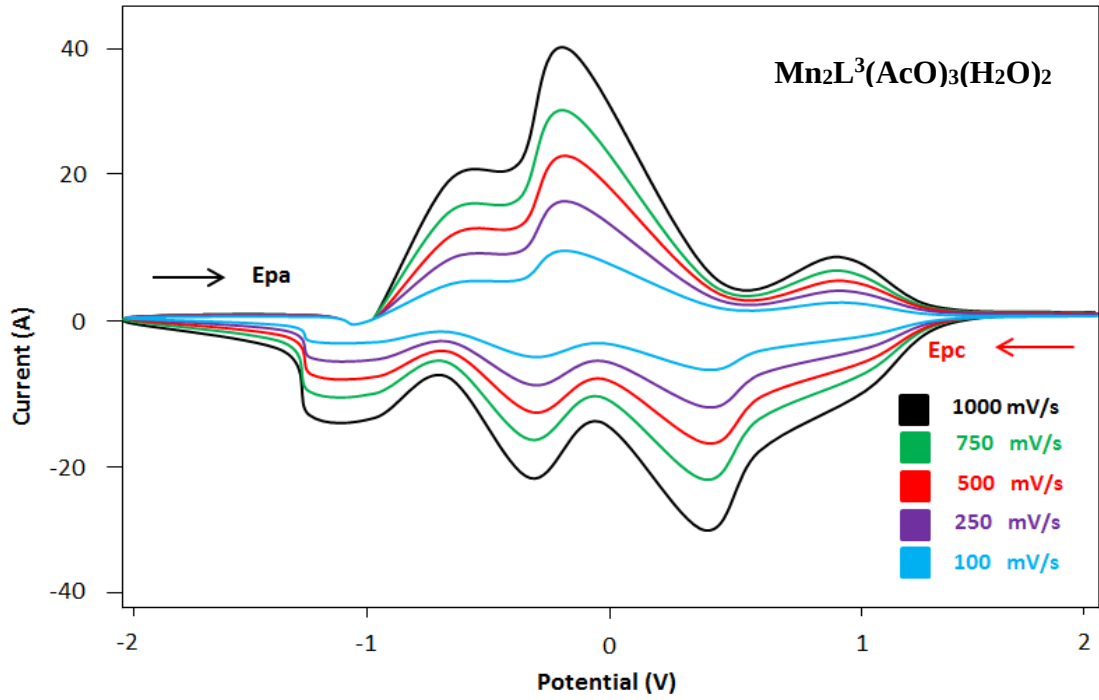
Şekil 4.59. HL^3 asimetric porfirin schiff bazı ligandının voltammogramı



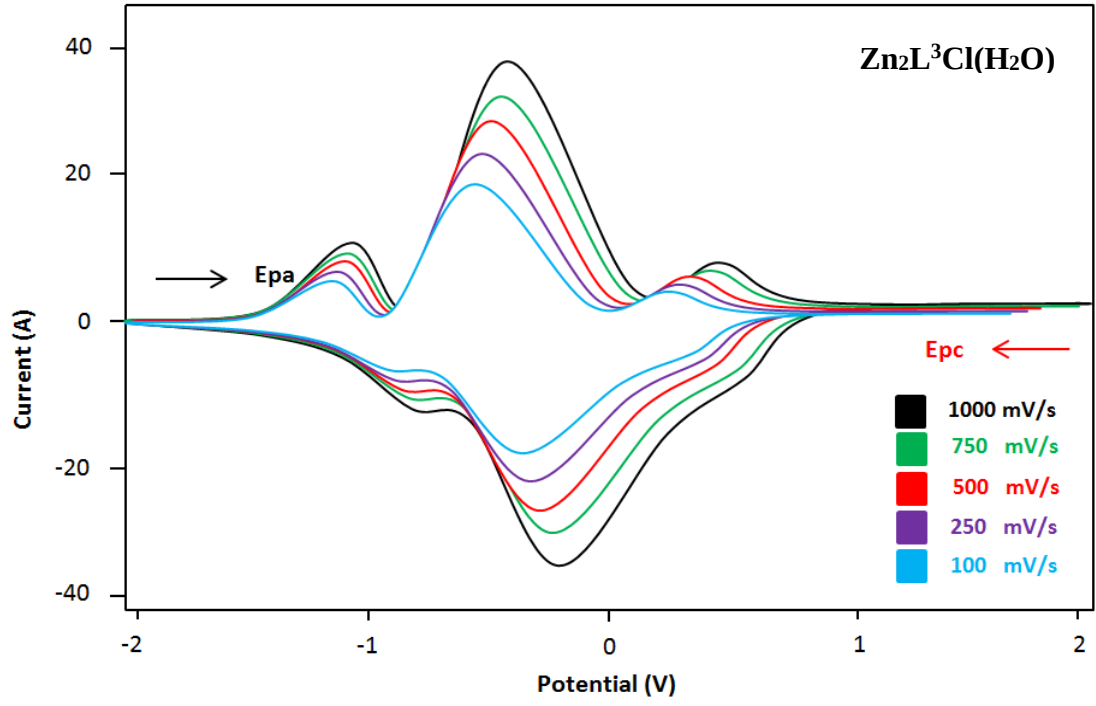
Şekil 4.60. $Cu_2L^3Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı



Şekil 4.61. $\text{Fe}_2\text{L}^3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin voltammogramı



Şekil 4.62. $\text{Mn}_2\text{L}^3(\text{AcO})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin voltammogramı

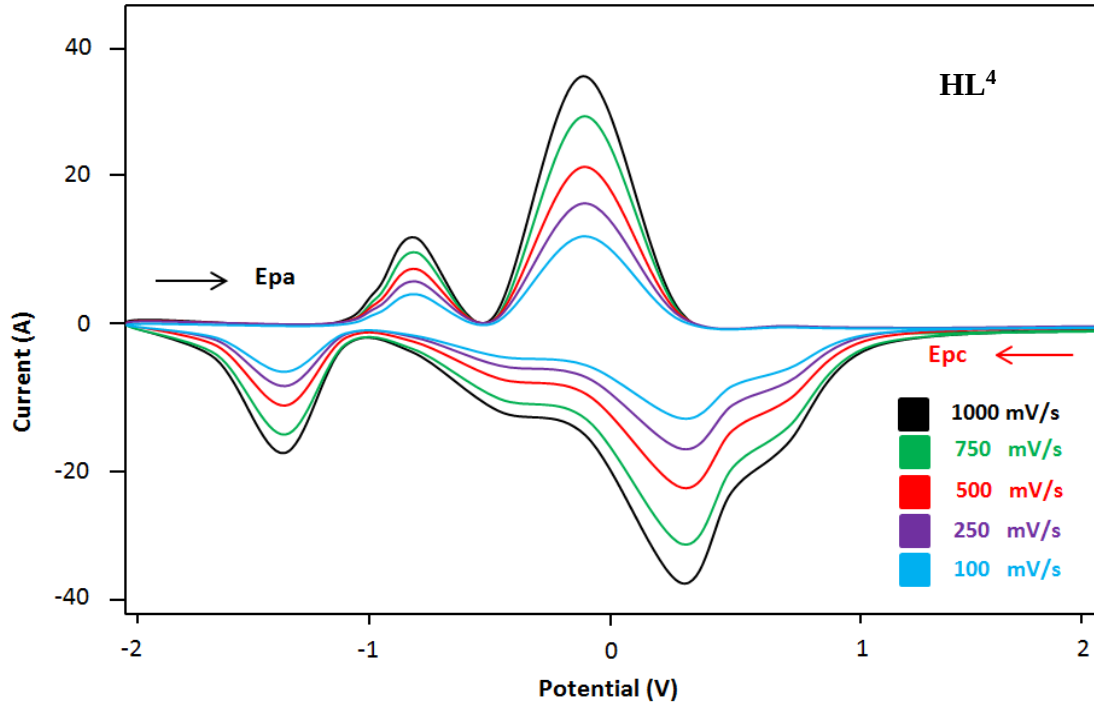


Şekil 4.63. Zn₂L³Cl(H₂O) kompleksinin voltammogramı

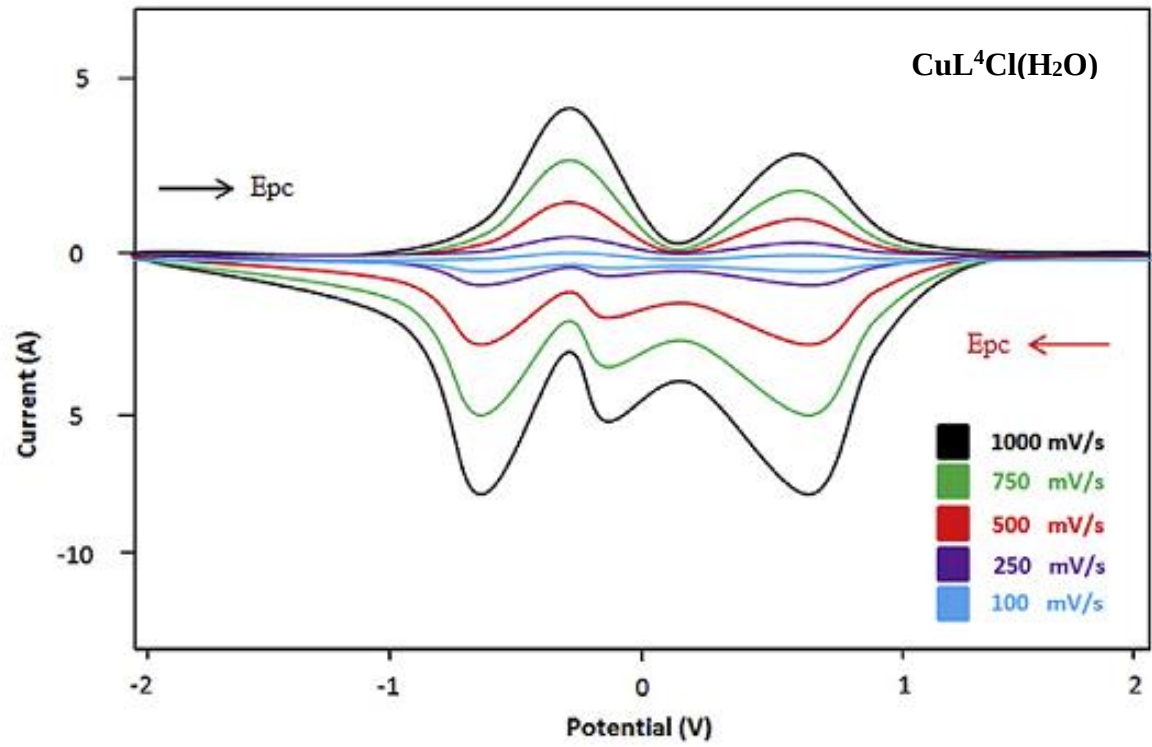
4.9.4. HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin voltammogramları

Çizelge 4.7. HL⁴ asimetrik porfirin Schiff bazı ligandı ile metal komplekslerinin 100-1000 mVs⁻¹ tarama hızı aralığındaki elektrokimyasal verileri

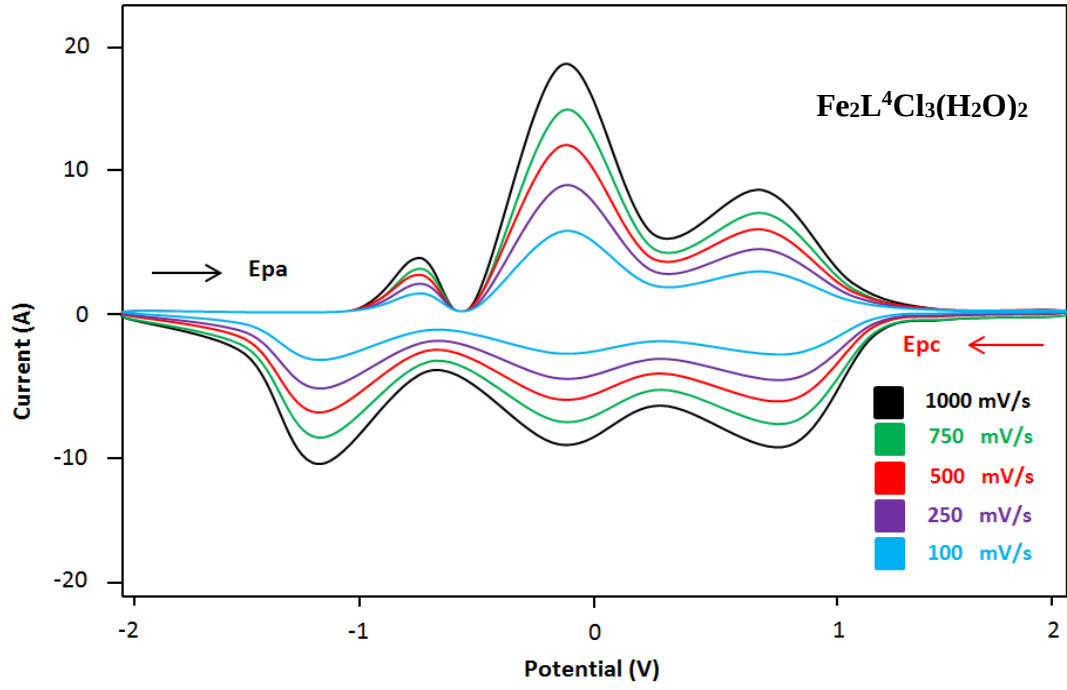
Bileşik	Çözücü	Tarama hızı (mV/s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa}/E_{pc}	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)
HL ⁴	DMF	100	-0.91,-0.28	0.38,-1.34	0.74	-	-0.66
		250	-0.88,-0.31	0.35,-1.37	0.88	-	-0.66
		500	-0.86,-0.33	0.34,-1.40	0.97	-	-0.65
		750	-0.83,-0.35	0.32,-1.42	1.09	-	-0.67
		1000	-0.81,-0.37	0.29,-1.44	1.27	-	-0.66
Cu ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	DMF	100	-0.88,-0.03, 0.64	0.79,-0.11, -1.14	0.81	-	-0.15
		250	-0.85,-0.06, 0.68	0.82,-0.14, -1.17	0.78	-	-0.14
		500	-0.82,-0.09, 0.72	0.84,-0.17, -1.20	0.85	-	-0.12
		750	-0.79,-0.12, 0.75	0.86,-0.20, -1.24	0.87	-	-0.11
		1000	-0.76,-0.14, 0.79	0.88,-0.24, -1.28	0.90	-	-0.09
Fe ₂ L ⁴ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	DMF	100	-0.64,-0.05, 0.73	0.91,-0.04, -1.10	1.25	-	-0.01
		250	-0.67,-0.07, 0.76	0.87,-0.07, -1.14	1.00	0.07	0.00
		500	-0.70,-0.09, 0.78	0.84,-0.10, -1.17	0.90	-	0.01
		750	-0.71,-0.11, 0.80	0.83,-0.13, -1.20	0.84	-	0.02
		1000	-0.73,-0.14, 0.82	0.79,-0.15, -1.23	0.93	-	0.01
Mn ₂ L ⁴ (AcO) ₃ (H ₂ O)	DMF	100	-0.70, 0.10	0.78, -0.25	0.40	-	0.35
		250	-0.70, 0.10	0.78, -0.25	0.40	-	0.35
		500	-0.71, 0.11	0.79, -0.26	0.42	-	0.37
		750	-0.71, 0.11	0.79, -0.26	0.42	-	0.37
		1000	-0.72, 0.12	0.80, -0.27	0.44	-	0.39
Zn ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	DMF	100	-0.85, -0.14, 0.61	0.70, 0.25	0.87	-	-0.09
		250	-0.82, -0.18, 0.63	0.67, 0.22	0.94	-	-0.04
		500	-0.79, -0.22, 0.66	0.64, 0.20	1.03	0.65	0.02
		750	-0.76, -0.26, 0.69	0.62, 0.17	1.11	-	0.07
		1000	-0.73, -0.30, 0.70	0.60, 0.14	1.16	-	0.10



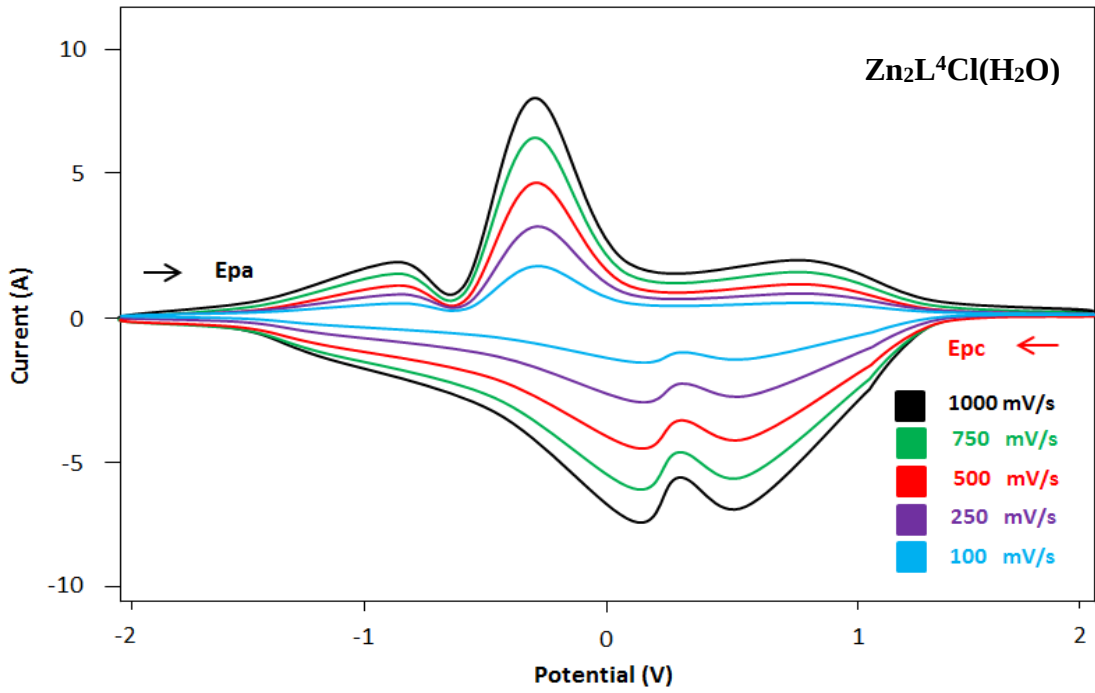
Şekil 4.64. HL^4 ligandının voltammogramı



Şekil 4.65. $CuL^4Cl(H_2O)$ kompleksinin voltammogramı



Şekil 4.66. $\text{Fe}_2\text{L}^4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin voltammogramı

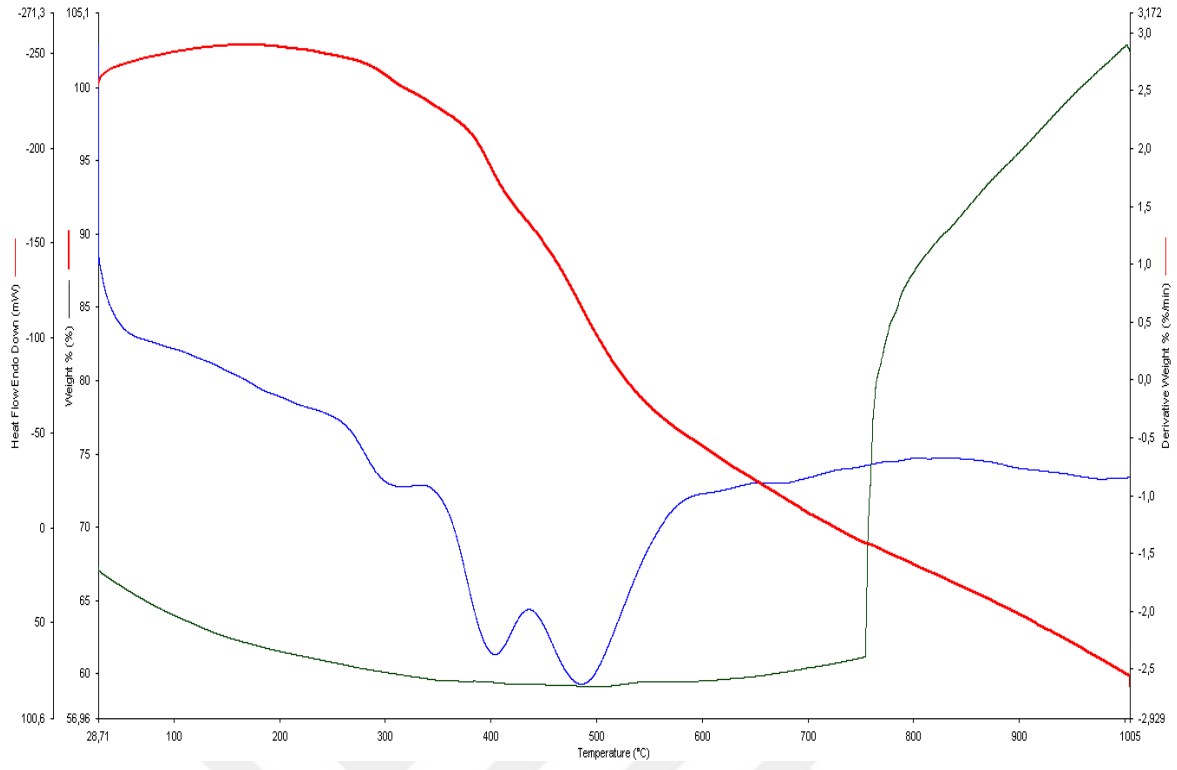


Şekil 4.67. $\text{Zn}_2\text{L}^4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin voltammogramı

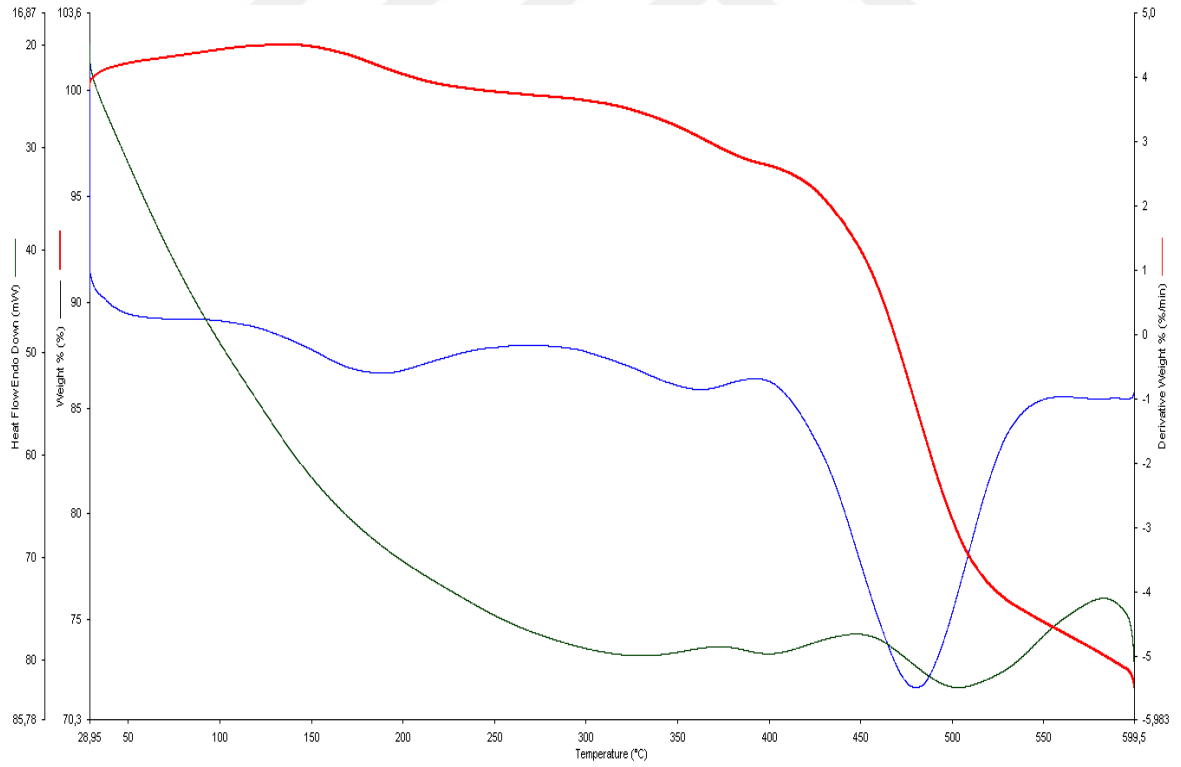
4.10. Porfirin Schiff Bazı Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Termal Kararlılıkları

Porfirin Schiff bazı ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin bazılarının termal eğrileri Şekil 4.68-4.71’de verilmiştir. Porfirin Schiff bazı ligandlarının ve geçiş metal komplekslerinin termal analiz çalışmaları sıcaklığı 10 °C/min artırarak yapıldı.

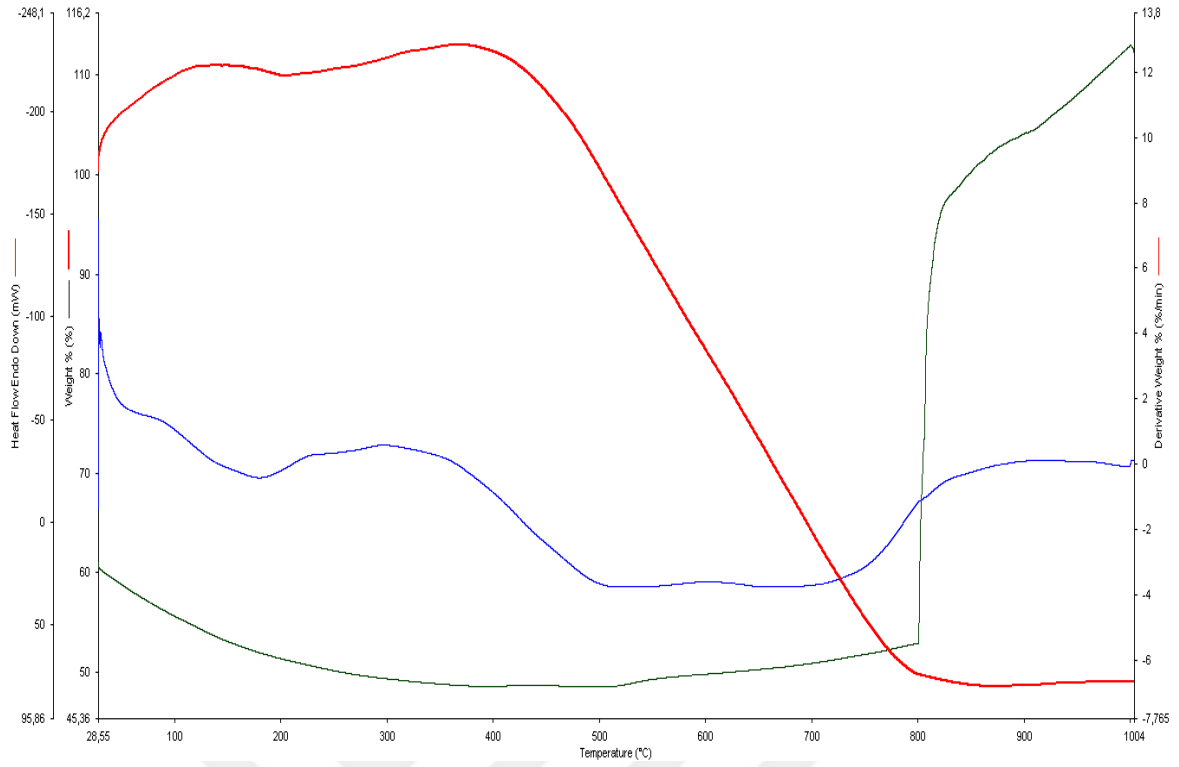
Simetrik porfirin Schiff bazı (HL^1) ligandı termal olarak 300 °C’ye kadar kararlıdır. HL^1 ligandının TG eğrisinde bozunma süreci üç aşamada olmuştur. Birinci adımda 300-400 °C sıcaklık aralığında az miktarda kütle kaybının olduğunu, ikinci adımda 400-450 °C aralığında yine az miktarda kütle kaybının olduğu ve üçüncü adımda ise 500-600 °C sıcaklık aralığında büyük miktarda kütle kaybının olduğu Şekil 4.68’de görülmektedir. HL^1 ligandının DTA eğrisinde 300-600 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı endotermik veya ekzotermik olarak görülmektedir. Ligandın termal eğresinde de görüldüğü gibi termal kararlılığı çok yüksektir ve bu durumundan dolayı ligandın uygulamalarda termoelektrik materyal olarak kullanılma imkânı vardır. Asimetrik porfirin Schiff bazı (HL^4) ligandının TGA eğrisinde bozunma süreci üç aşamada olmuştur. Birinci ve ikinci adımda 100-250 ve 250-400 °C sıcaklık aralıklarında az miktarda kütle kaybının olduğunu üçüncü adımda ise 400-600 °C sıcaklık aralığında büyük miktarda kütle kaybının olduğu Şekil 4.69’de görülmektedir. HL^4 ligandının DTA eğrisinde 100-600 °C sıcaklık aralığında kütle kaybı endotermik ve ekzotermik olarak görülmektedir. Diğer asimetrik porfirin Schiff bazı ligandlarının (HL^2 ve HL^3) termal özellikleri, HL^4 ligandının termal özelliğine benzer şekilde bozunma ve kütle kayıpları göstermişlerdir. Metal komplekslerinin TGA eğrilerinde $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$, $Zn_2L^2Cl(H_2O)$, $Cu_2L^3Cl_3(H_2O)$ ve $Zn_2L^3Cl(H_2O)$ kompleksleri hariç 100 °C’den önce ligandların diğer metal komplekslerinde bozunma başlamamıştır. $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$ kompleksinin TGA eğrisi bozunma süreci dört aşamada olduğu Şekil 4.70’de görülmektedir. $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$, $(Zn_2L^2Cl(H_2O))$, $Cu_2L^3Cl(H_2O)$ ve $Zn_2L^3Cl(H_2O)$ komplekslerinin birinci aşamasında hidrat su molekülleri 60 °C’de kompleksten uzaklaşmaktadır. İkinci aşamada 135–170 °C sıcaklık aralığında kompleks bileşiğine koordine olmuş su moleküllerinin uzaklaştığı, üçüncü aşamada 230–240 °C sıcaklık aralığında kompleks bileşiğindeki klor iyonlarının uzaklaştığı ve kompleks bileşiğinin büyük kütle kaybının 400–800 °C sıcaklık aralığında olduğu görülmektedir. Diğer kompker $[Cu_4L^1Cl_3(H_2O)_2]H_2O$ kompleksine benzer termal davranışlar göstermişlerdir. Ligandların ve metal komplekslerin termal eğrilerinde de görüldüğü gibi bileşikler yüksek termal özelliğe sahiptirler.



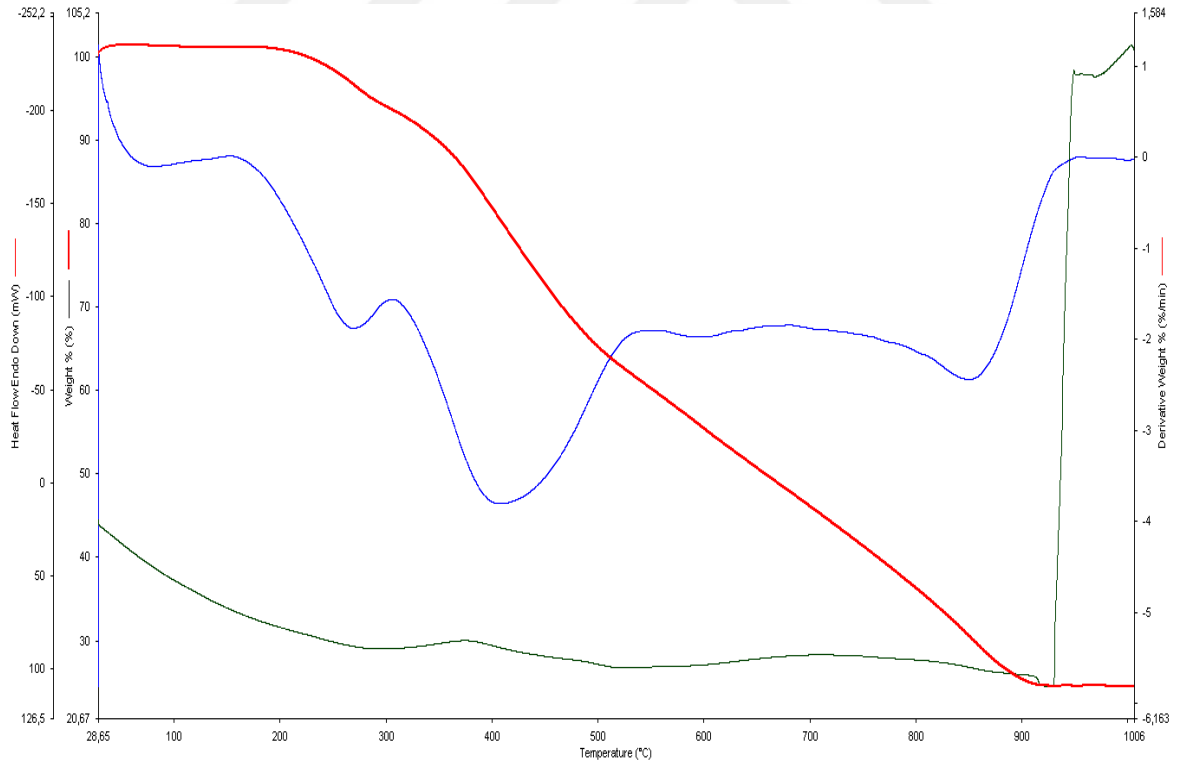
Şekil 4.68. HL¹ porfirin Schiff bazı ligandının termal eğrisi



Şekil 4.69. HL⁴ porfirin Schiff bazı ligandının termal eğrisi



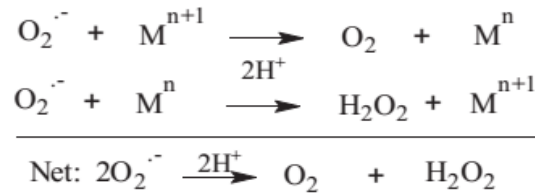
Şekil 4.70. $[\text{Cu}_4\text{L}^1\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal eğrisi



Şekil 4.71. $\text{FeL}^3\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin termal eğrisi

4.11. Asimetrik Schiff Bazı Ligandların Metal Komplekslerinin SOD Aktiviteleri

Moleküler oksijen ($O_2^{\cdot -}$) radikali nötral çözeltilerde yarı ömürleri kısa olduğu için süperoksit dismutaz (SOD) aktivite testleri oldukça farklıdır. SOD aktivite ölçümleri için bilinen birçok metot vardır. SOD aktivite ölçümleri için yaygın olarak kullanılan iki metot vardır: “*stoppedflow kinetic analysis and pulse radiolysis*” [Riley D.P. 1999]. Bu metotlar kullanılarak tampon çözelti içersindeki süperoksit anyonlarının kaybolmasını spektrofotometrik ölçümlerine bakılarak süperoksitin hızı belli değerlendirmelerle takip edilir. Bu metotların kullanımındaki başlıca problemler sınırlı ve maliyetli olmasıdır [Riley D.P. 1999]. “İndirekt” metodlarda süperoksit serbest radikalleri yok eden detektör moleküllerle reaksiyona girmek için ya enzimatik olarak ya da kimyasal olarak üretilir. Fridovich ve McCord’lardan sonra *sitokrom c* kullanarak assay geliştirilmiştir [McCord J.M., Fridovic I. 1969]. Bu metodu temel alarak birçok indirekt assay SOD aktivitelerinde denemek için önerilmiştir. Nitro blue tetrazolium (NBT) maddesi kolay kullanımından dolayı dedektör molekülü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Oysaki NBT ksantin oksidazı indirgenmeş şekilde etkileştiğinde sudaki çözünürlüğü de azaltır. Porfirin esaslı metal komplekslerin SOD aktivitesi indirekt kimyasal metodları modifiye ederek ölçmüştür [Zhou J.Y., Prognon P. 2006]. WST-1 metodunda süperoksit anyonları indirgenirken formazan boya sulu çözeltiye renk veren monosodyum tuzu [(WST-1), 2-(4-iyodofenil)-5-(2,4-disulfofenil)-2H-tetrazolyum] kullanılmaktadır. Ksatin-ksantin enzimi oksidaz sistemde süperoksit ($O_2^{\cdot -}$) kaynak olarak kullanılmıştır. SOD enzimi ve mimik metal kompleksleri ping-pong mekanizmasında süperoksit dismutazı katalizler. Bu mekanizmada metal atomu (veya iyonu) iki oksidasyon reaksiyonu arasında kalır.



Şekil 4.72. Metal komplekslerin süperoksit dismutazın net reaksiyon denklemi

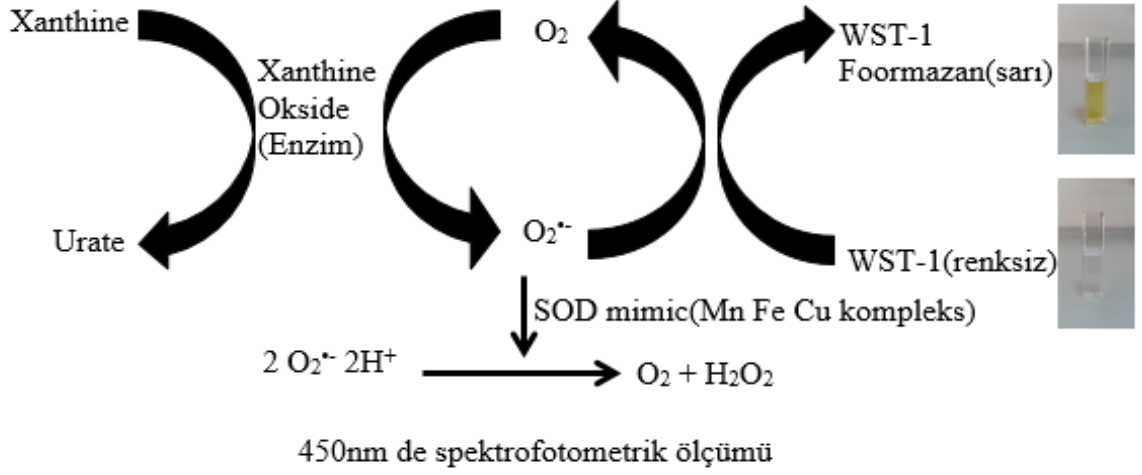
Sentezlen porfirin metal komplekslerinin ve literatür araştırmasında elde edilen SOD aktivite dataları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Komplekslerin 3.02×10^{-6} - $1.54 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ aralığındaki hız sabitleri ile SOD aktivitelerini göstermektedir. Cu(II) kompleksleri Fe(III) ve Mn(III) komplekslerinden biraz daha yüksek SOD aktivitesi gösterdi ve komplekslerin

SOD aktiviteleri arasında önemli farklılıklar yoktur. Komplekslerin SOD aktivitelerindeki bu farklılıklar ligandların fenol halkaları üzerindeki farklı sübstitüentlerden dolayı olabilir. Sentezlenen porfirin kompleksleri literatürdeki porfirin Mn(III) metal komplekslerinin türevleriyle ve doğal MnSOD ile kıyaslandığında kayda değer SOD aktivite değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Önceden yayınlanan diğer kompleksler ile sentezlenen komplekslerin SOD aktivitelerinin kullanılabilişliği için kıyaslamalar yapıldı. Mangan perklorat tuzunun yüksek oranda katalitik enzim aktivitesi gösterdiği bulunmuştur [Aston K. ve et al. 2001]; fakat EDTA'nın ilavesi önemli ölçüde enzimin katalitik hızını azaltmaktadır [Durot S. ve et al. 2005]. Porfirin esaslı metal komplekslerin SOD aktiviteleri doğal MnSOD'dan [Batinic-Haberle I. et al.1997] ve CuZnSOD (bovine) [Liu G. 2007] daha düşüktür. Mn(III) porfirinat kompleksleri bazı gruplar tarafından SOD mimik olarak bilinmektedir. Mn(III) porfirin kompleksi [Mn(TMPyP)].5Cl (TMPyP tetrakis(4-N-metilpiridil)porfin) *sitokrom c* assay kullanarak $\sim 4 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ hız sabiti ile SOD aktivitesi gösterdiği bulunmuştur [Klugroth D. ve et al. 1973]. Riley ve arkadaşları katalitik assay akışını durdurarak aynı komplekslerin SOD aktivitelerini daha sonra tekrardan ölçtü ve kompleks pH= 7.4-7.8 aralığında, sıcaklık 21 °C'de ve yaklaşık hız sabiti $1 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ süperoksit dismutaz katalizör özelliği göstermiştir. [Riley D.P. 1999].

[Cu(TMPyP)].4Cl kompleksi SOD aktivite özelliği göstermediği bilinmektedir ve bunun sebebinin kompleksin yapısında indirgenabilir elektron olmadığına atfedilmektedir. Porfirin Mn(III) komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarında O₂'nin (K_{cat}) kimyasal tepkimesi için hız sabiti ve metal merkezli redoks potansiyeller arasında doğrudan bir ilişki olduğu görülmüştür [Iranzo O. 2011]. Metal indirgenmesi SOD aktivite mekanizmalarında hız sınırlayıcı adım olarak düşünülür ve daha fazla pozitif potansiyele sahip olan Mn(III)'ün merkezi indirgemeyi kolaylaştırır ve daha iyi SOD aktivitesi gösterir. Ayrıca çok negatif Mn(III)/Mn(II) redoks potansiyellerinde [$E_{1/2} < 190 \text{ mV vs. NHE}$ (NHE = Normal Hidrojen Elektrotu)] kompleksler SOD aktivitesi ya hiç göstermedi ya da çok küçük gösterdiği ileri sürülmüştür [Batinic'-Haberle I. ve et al. 1999].

Sentezlenen porfirin temelli komplekslerden Mn(III), Fe(III) ve Cu(II) komplekslerinin SOD aktiviteleri incelenmiştir. Bu komplekslerde metal iyonlarının redoks potansiyel aralığı süperoksitin H₂O₂ ve moleküler oksijene (O₂) dönüşümü için gerekli redoks potansiyeli sınırları içerisindedir. Zn kompleksinin SOD aktivitesi incelenmemiştir. Bunun nedeni Zn⁺² iyonunun redoks potansiyelleri bu aralıkta değildir. Literatürde yapılan araştırmalarda Zn kompleksleri bu alanda (SOD mimik çalışmalarında)

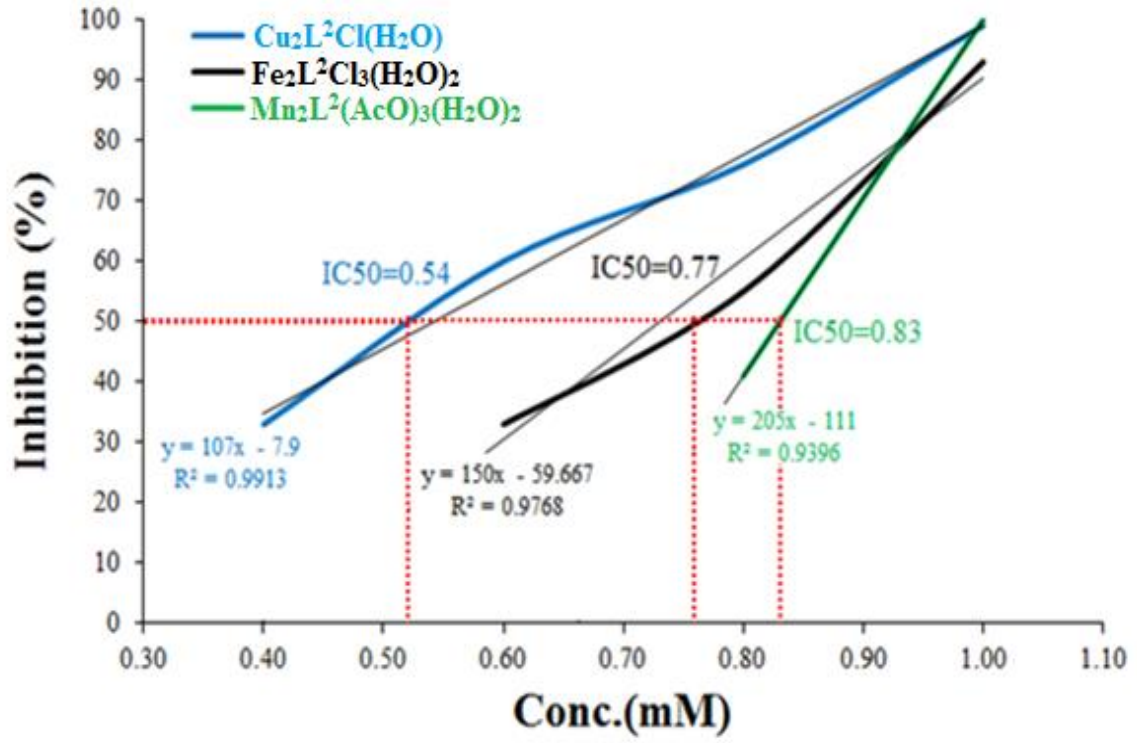
kullanılmamıştır. Nitekim SOD doğal enzimlerinin yapılarında redoks aktif metal olarak Mn^{+3} (MnSOD), Cu^{+2} (CuZnSOD), Fe^{+3} (FeSOD) ve hatta bazı bakterilerde Ni^{+2} (NiSOD) bulunmaktadır. CuZnSOD enziminin yapısında Zn^{+2} iyonları bulunmasına rağmen, Zn^{+2} redoks reaksiyonuna katılmayıp sadece süperoksit ile elektrostatik etkileşim yaptığı tespit edilmiştir.



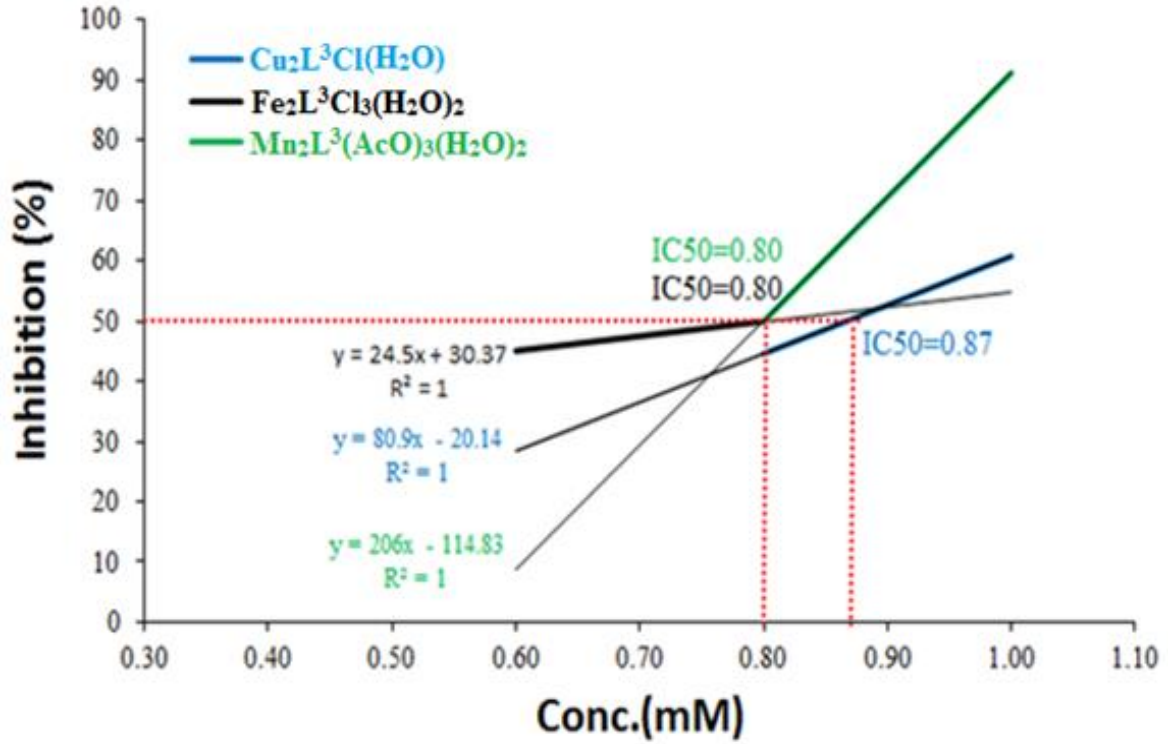
Şekil 4.73. WST-1 indirect assay metotunun şematik gösterimi

Çizelge 4.8. Metal komplekslerinin SOD aktiviteleri için katalitik hız ve IC₅₀ değerleri

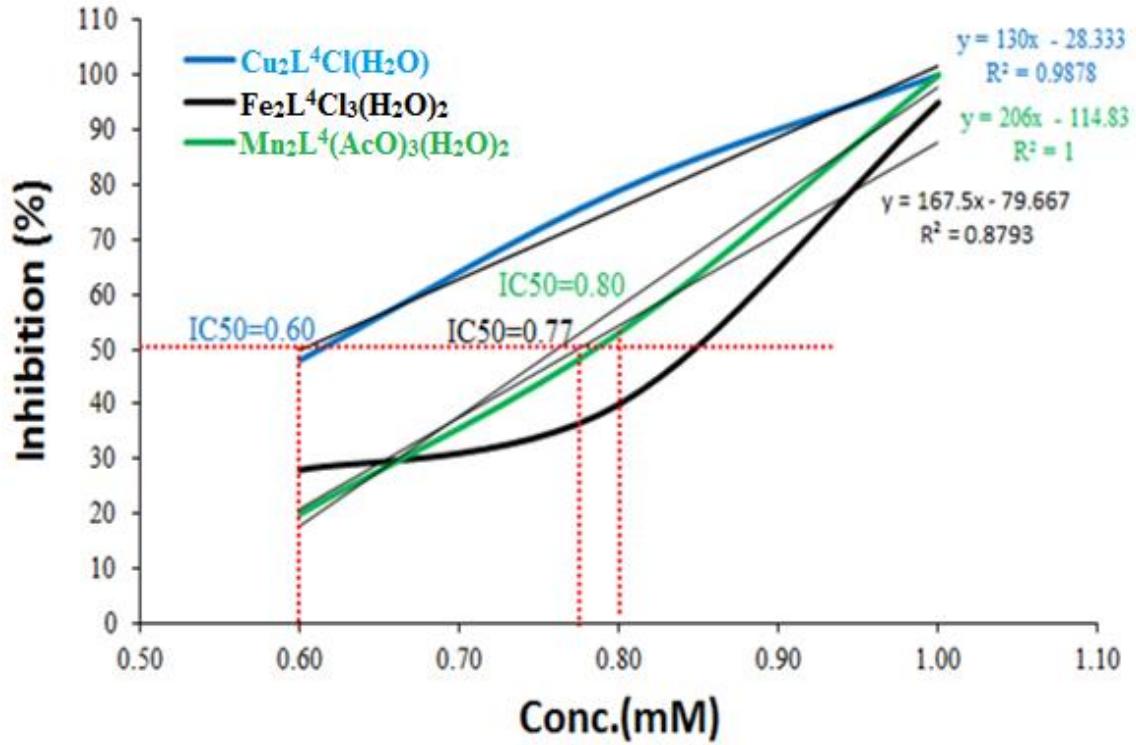
Bileşikler	IC ₅₀ (μM) WST-1 assay	K _{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Method	Referans
Cu ₂ L ² Cl(H ₂ O)	0.54	2.9 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Fe ₂ L ² Cl ₃ (H ₂ O) ₂	0.77	2.08 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Mn ₂ L ² (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	0.83	1.9 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Cu ₂ L ³ Cl(H ₂ O)	0.87	1.8 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Fe ₂ L ³ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	0.80	2.0 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Mn ₂ L ³ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	0.80	2.0 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Cu ₂ L ⁴ Cl(H ₂ O)	0.6	2.6 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Fe ₂ L ⁴ Cl ₃ (H ₂ O) ₂	0.77	2.08 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Mn ₂ L ⁴ (AcO) ₃ (H ₂ O) ₂	0.80	2.0 × 10 ⁶	İndirekt	Bu çalışmada
Mn(ClO ₄) ₂	-	1.3x10 ⁶	İndirekt	Durot S. ve et al. 2005
Mn(ClO ₄) ₂ +EDTA	-	3.4 × 10 ⁴	İndirekt	Batinic-Haberle I. et al.1997
MnSOD	-	5.2 × 10 ⁸	İndirekt	Liu G. 2007
CuZnSOD (bovine)	-	2 × 10 ⁹	Pulse radiolysis	Klugroth D. ve et al. 1973
[Mn(TMPyP)]·5Cl	-	4x10 ⁶	İndirekt	Iranzo O. 2011
[Mn(TMPyP)]·5Cl	-	1x10 ⁷	Stop-flow	Riley D.P. 1999
[Cu(TMPyP)]·4Cl	-	Aktif değil	İndirekt	Iranzo O. 2011



Şekil 4.74. L^2 (Cu, Fe ve Mn) metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği



Şekil 4.75. L^3 (Cu, Fe ve Mn) metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği



Şekil 4.76. L⁴ (Cu, Fe ve Mn) metal komplekslerinin konsantrasyona karşı inhibisyon (%) grafiği

4.12. Kimyasal Sensör

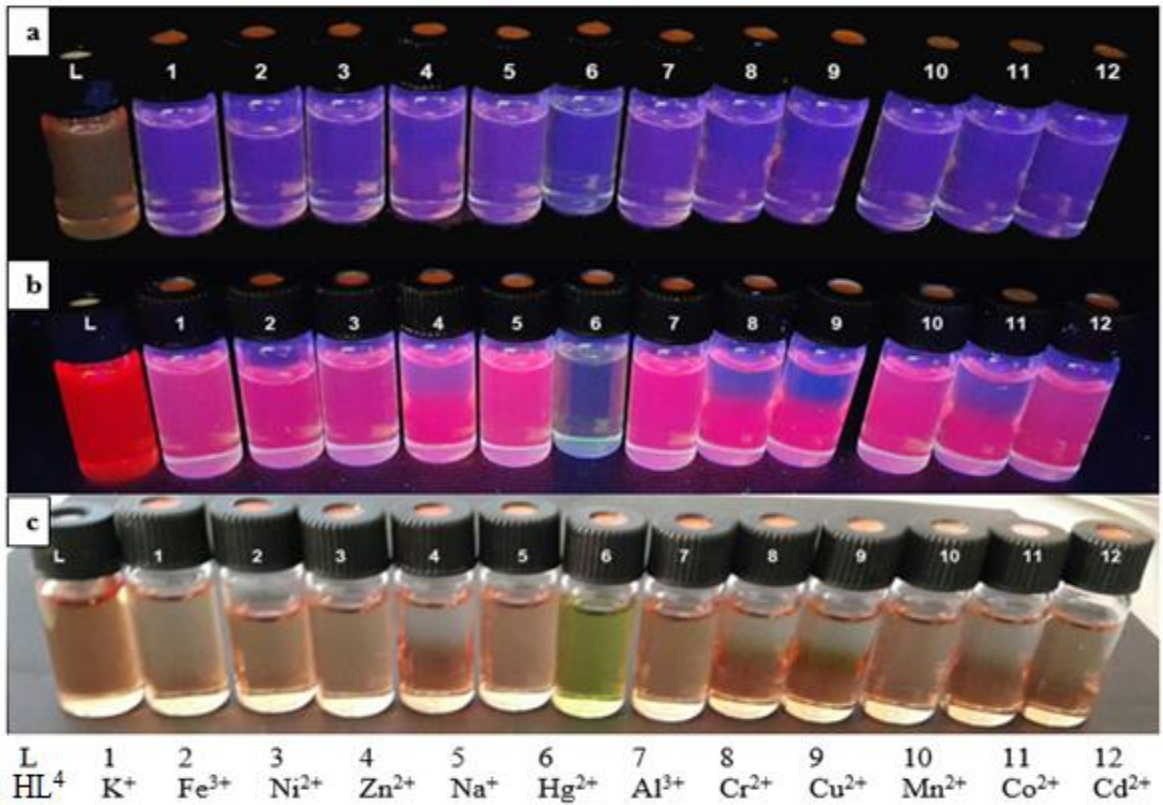
HL²-HL⁴ ligandlarının reseptör özellikleri incelemek için DMSO:MeOH çözelti karışımında ligandların ve çeşitli metal iyonlarının (Na⁺, K⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Co²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ve Hg²⁺) fotoluminesans ve UV-vis spektral metotları kullanılarak incelenmiştir. Ligandların kolorimetrik reseptör özellikleri üç farklı durum altında incelenmiştir. Bunlar gün ışığı, kısa dalga boyu (254 nm) ve uzun dalga boylarıdır (365 nm). Metal iyonları varlığında ligandlar için renk değişimleri Şekil 4.76'de verilmiştir. Farklı metal iyonları (0.1 mM in MeOH) ile ligandların (0.1 mM, DMSO) 1:1 (v/v, mL) oranında floresans emisyon spektrumu ve floresans emisyon yoğunlukları Şekil 4.77-4.82 aralığında verilmiştir. Kısa dalga boyu (254 nm) altında metal iyonları ilave edilmiş hiçbir ligandın kemosensör özelliği göstermediği belirlenmiştir. Uzun dalga boyu (365 nm) altında incelendiğinde bütün metal iyonları için HL⁴ ligandının turuncu rengi pembe renge dönüştüğü görülmektedir. Bu yüzden HL⁴ ligandı metal iyonlarına karşı hiçbir sensör özelliği göstermemiştir. HL² ligandı Na⁺, K⁺, Zn²⁺ ve Hg²⁺ iyonları için sensör özelliğine sahiptir. Diğer taraftan HL³ ligandı uzun dalga boyu (365 nm) altında sadece Hg²⁺ iyonu için seçici kemosensör özelliğine sahiptir. Gün ışığında üç ligand sadece Hg²⁺ iyonu için

seçici kemosensor özelliğine sahiptir. HL^2 - HL^4 ligandlarının floresans spektrumunda önemli sonuçlar elde edilmiştir. HL^4 ligandının spektrumunun 0.1 mM Cu(II), Al(III) ve Cr(III) metal zltilerine eklendiğinde emisyonlarının yoğunluklarında azalmalar olduğu görülmektedir. Diğer taraftan HL^2 ligandı Cu(II) ve Al(III) metal iyonları için benzer özellik gösterirken, HL^3 ligandı Al(III), Cr(III) ve Fe(III) metal iyonları için aynı zllikleri göstermektedir. Metal:ligand oranını belirlemek için Job metodu yapıldı. HL^2 - HL^4 ligandlarının Hg^{+2} iyonunun Job eğrileri ligand- Hg^{+2} komplekslerinin 1:1 stokiyometrik oranını göstermektedir. Bu bakımdan HL^2 - HL^4 ligandların metal iyonlarıyla bağlanan kısmı ya porfirinin merkezine ya da salisiliden ile bağ yapmış olabileceğini önerebiliriz.

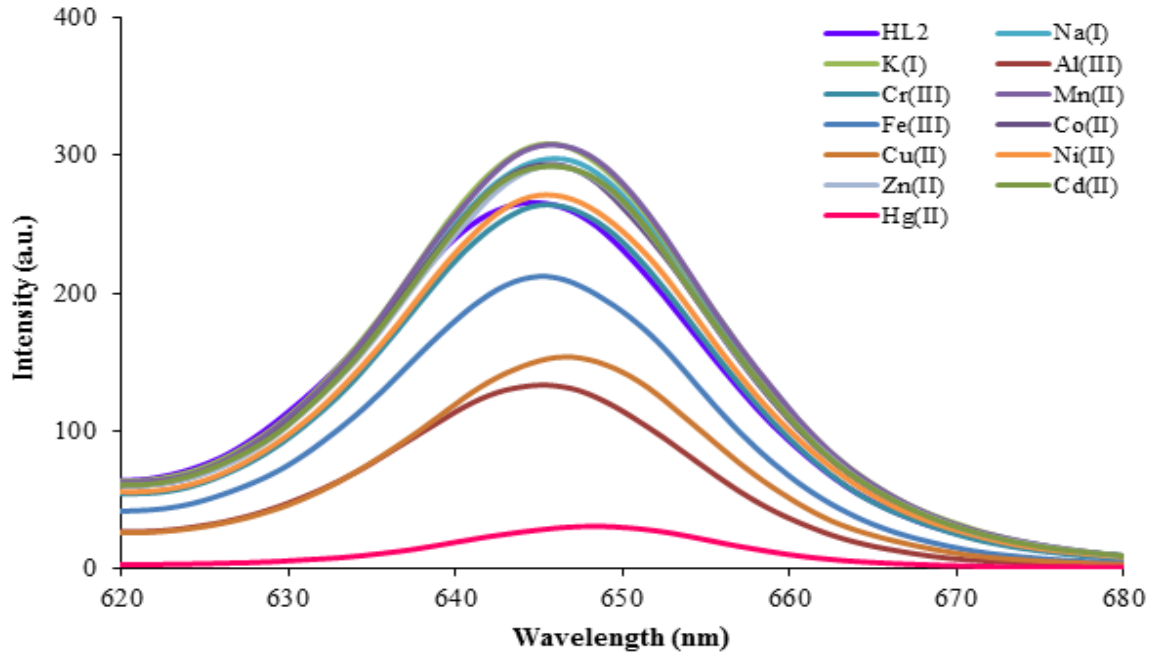


a: Kısa dalga boyu(254 nm); **b:** Uzun dalga boyu(365 nm); **c:** Günışığı

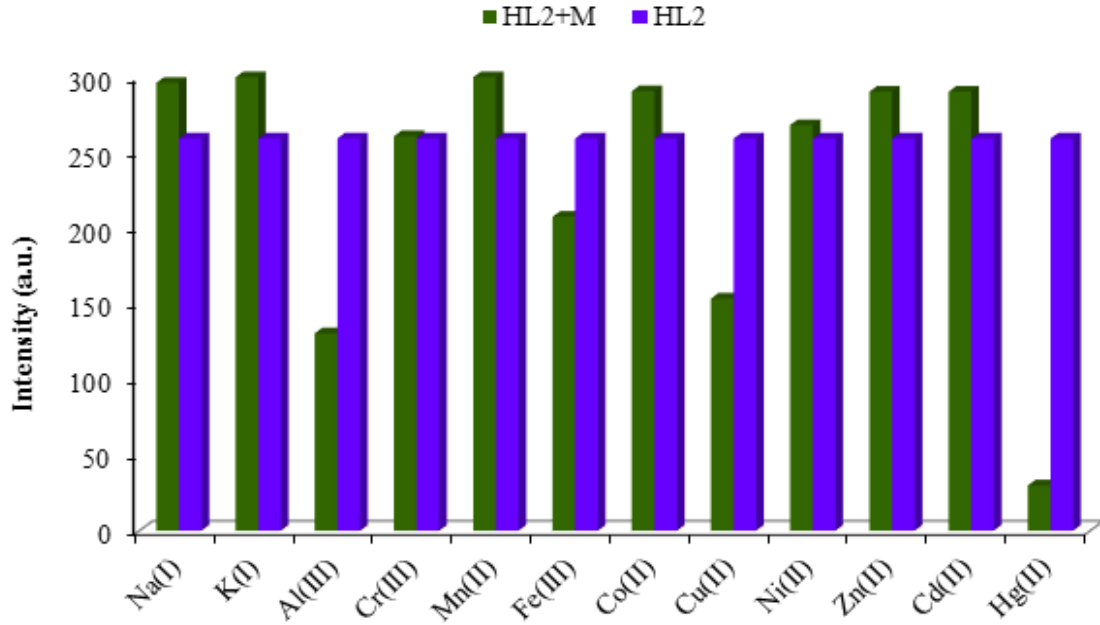
şekil 4.77. 1:1 (v/v, mL) oranında CH₃OH: DMSO'da (0.1 mM) farklı metal iyonlarının (0.1 mM) konsantrasyonlardaki HL^2 - HL^4 ligandlarıyla renk değişimleri



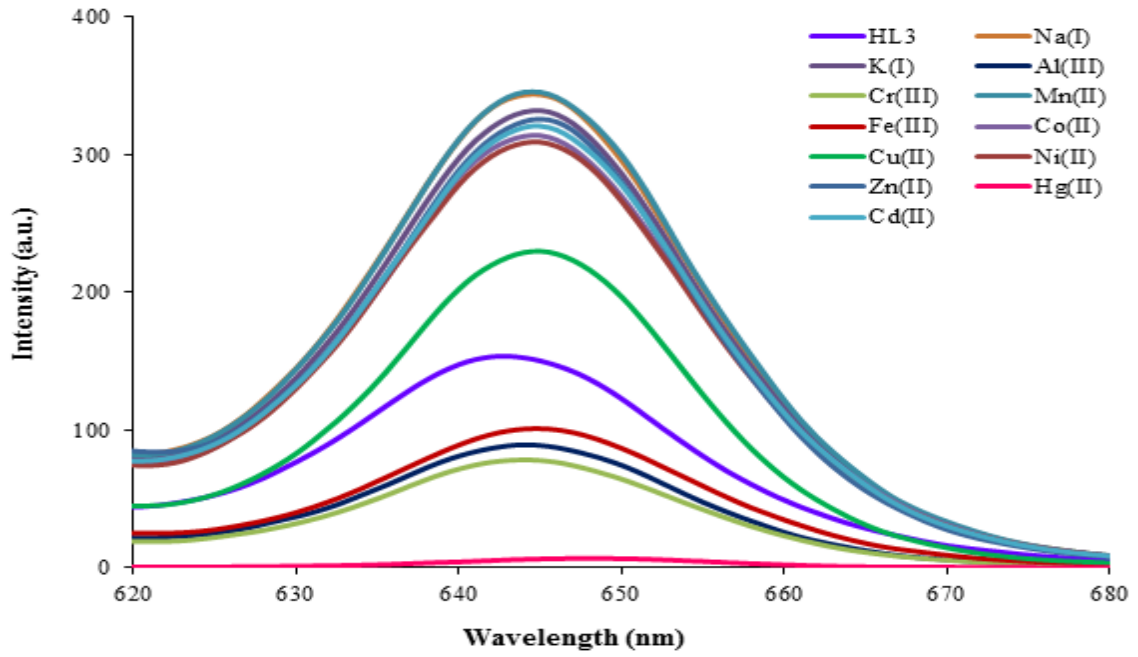
Şekil 4.77. 1:1 (v/v, mL) oranında CH_3OH : DMSO'da (0.1 mM) farklı metal iyonlarının (0.1 mM) konsantrasyonlardaki HL^2 - HL^4 ligandlarıyla renk değişimleri (Devamı)



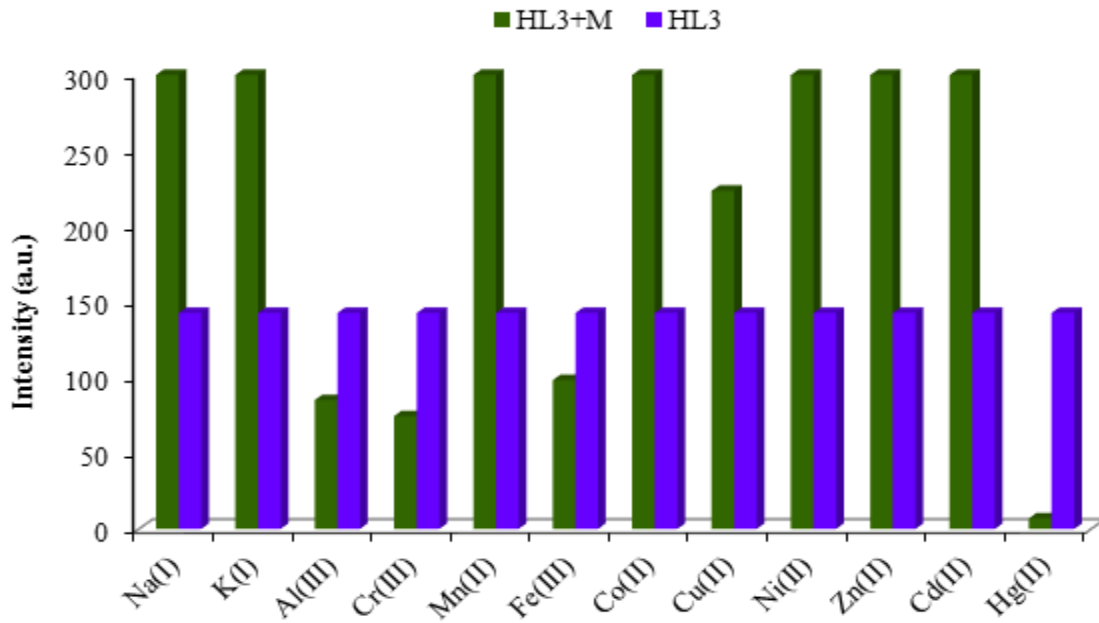
Şekil 4.78. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL² ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission spektrumu



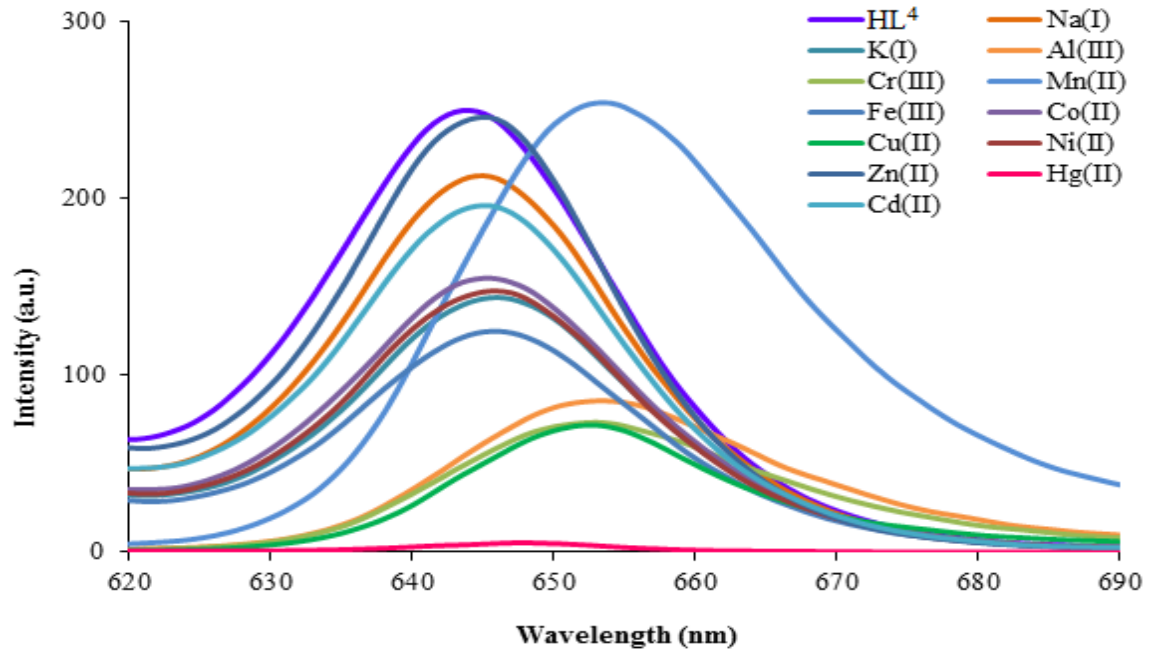
Şekil 4.79. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL² ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission yoğunluğu



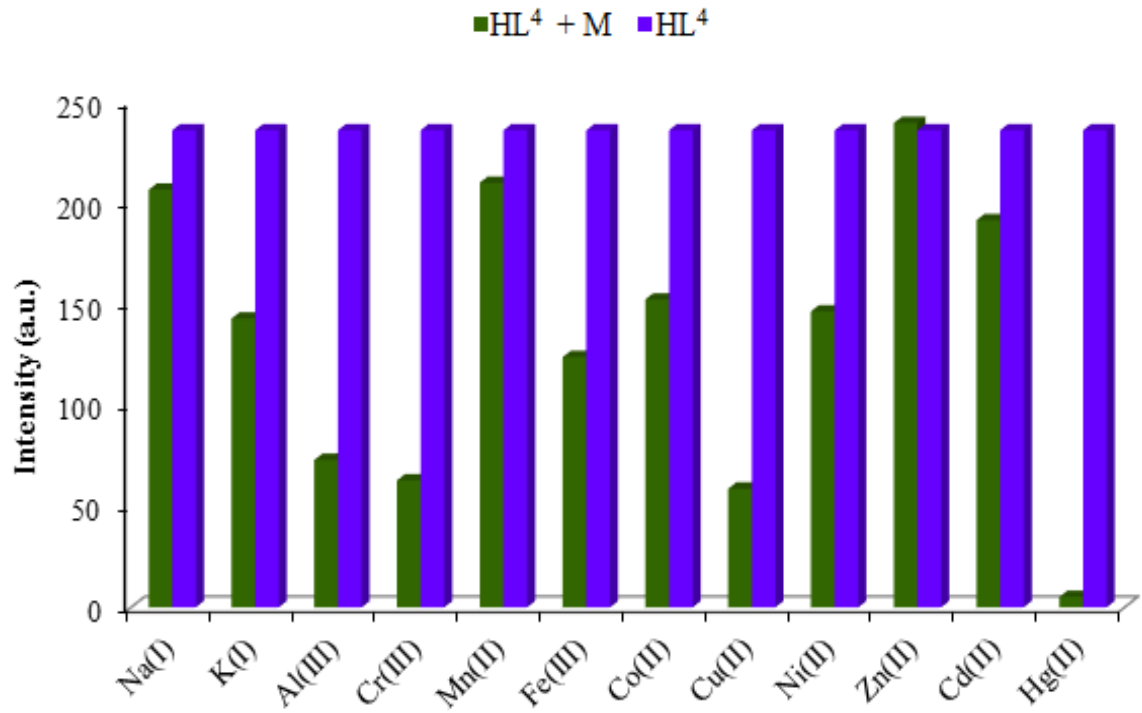
Şekil 4.80. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL³ ligandının 550 nm'deki excitationunun fluorescence emission spektrumu



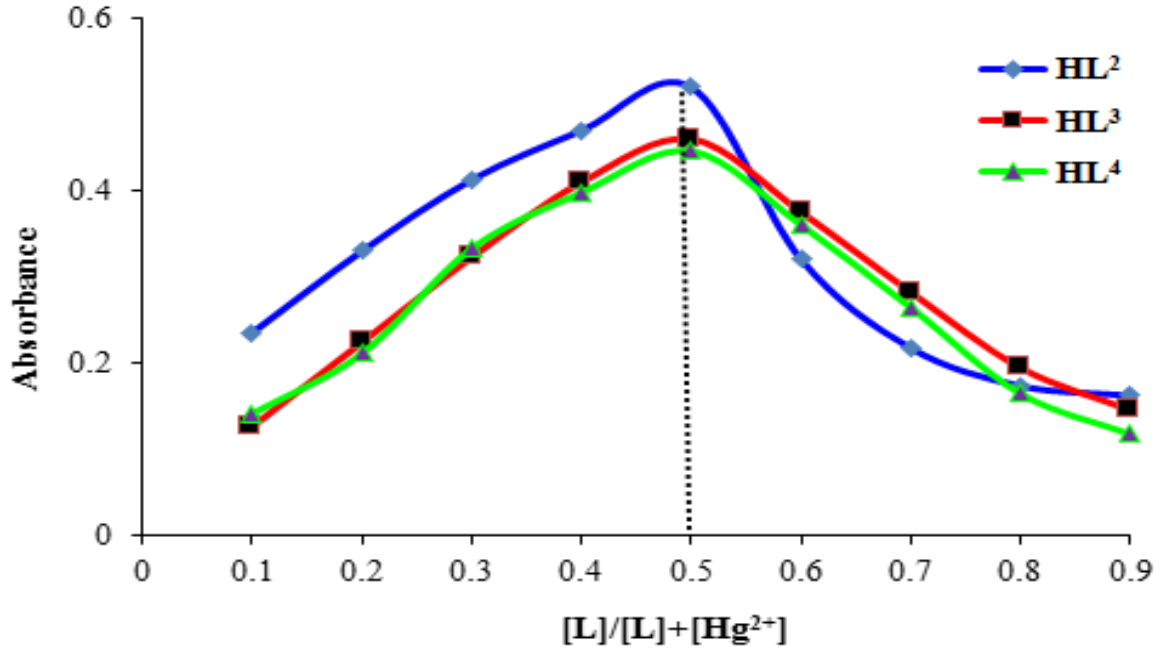
Şekil 4.81. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL³ ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission yoğunluğu



Şekil 4.82. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^4 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission spektrumu



Şekil 4.83. 1:1 (v/v, mL) oranında (0.1 mM MeOH'da) farklı metal iyonlarıyla (0.1 mM DMSO'da) HL^4 ligandının 550 nm'de excitationunun fluorescence emission yoğunluğu



Şekil 4.84. HL²- HL⁴ ligand-Hg⁺² kompleksinin 1:1 stokiyometrik görünümünün job grafiği.
Bağlanma sabitleri HL²=1.69 x10⁴, HL³=1.76x10⁴, HL⁴=1.75x10⁴

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında başlangıç olarak 4-bromo fenol bileşiğinden çıkarak 4-bromo-2,6-bis(hidroksimetil)fenol bileşiği ve bu bileşiğin de MnO_2 ile yükseltgenmesiyle 4-bromo-2,6-di-formil fenol karbonil (4) sentezlendi. Pirel ve benzaldehit reaktantlarını kullanarak 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP) bileşiği ve TPP bileşiğinin nitrolaması sonucunda da 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (TPP- NO_2) bileşiği elde edilerek spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmişlerdir. Nitro porfirin bileşiği SnCl_2 katalizörlüğünde indirgenerek 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (TPP- NH_2 (B)) bileşiği sentezlenmiştir. TPP- NH_2 ve 4-bromo-2,6-di-formil fenol karbonil bileşiklerinin reaksiyonu sonucu *meso-meso*-bağlanmış olan simetrik porfirin Schiff bazı ligandı (HL^1) elde edilerek yapısal olarak karakterize edilmiştir. Diğer taraftan, asimetrik porfirin Schiff baz ligandlarını elde etmek için TPP- NH_2 ve salisilaldehit türevleri (3,5-diiodo salisil aldehit, 3,5-dikloro salisil aldehit ve 4-metil salisil aldehit) arasında reaksiyon yapılmış ve asimetrik porfirin Schiff baz ligandları elde edilmiştir (HL^2 , HL^3 ve HL^4). Simetrik ve asimetrik porfirin Schiff baz 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), $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ NMR, FTIR, TG/DTA, MALDI-TOFF MS ve UV-vis yöntemleriyle karakterize edildi. B4 ligandının UV spektrumunda birici pik 235 ve 300 nm aralığında ve genellikle Soret badi absorpsiyon piki 263 ve 400 nm aralığındadır. Simetrik HL^1 ligandının ve metal komplekslerinin katı ve çözelti hallerindeki absorpsiyon spektrumları ve lüminesans özellikleri incelenmiş ve ligandın katı haldeki absorpsiyon değerinin kırmızı bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Metal komplekslerinin Soret 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 kaynaklanmaktadır. HL^1 ligandının ve metal komplekslerinin termal kararlılığını incelemek için TGA/DTA termal sisteminden yararlanılmıştır. Bileşiklerin termal olarak 350 °C'a kadar bozunmadığı ve iyi bir termal kararlılığa sahip oldukları belirlenmiştir. Benzer termal kararlılıklar diğer ligandlar ve geçiş metal kompleksleri için de gözlenmiştir. Simetrik HL^1 ligandının molekül boyunca hiperkonjugasyon gösterdikleri ve π -elektronları tarafından molekülde halka akım oluşturdıkları belirlenmiştir. Simetrik ve asimetrik porfirin Schiff baz ligandlarının ve metal komplekslerinin elektrokimyasal çalışmalarında HL^1 , HL^3 ve HL^4 ligandları 100-1000 mV/s aralığındaki tarama hızlarında dönüşümsüz redoks tepkimeleri

gösterirken HL² ligandı ise 0.98/1.02-1.00/1.01 V aralığında dönüşümlü redoks tepkimesi göstermiştir. Metal kompleksleri ise farklı konsantrasyonda ve farklı tarama hızlarında hem dönüşümlü hemde dönüşümsüz redoks tepkimeleri göstermiştir. Asimetrik Schiff baz ligandları HL², HL³ ve HL⁴ ligandlarının çok ilginç fotolüminesans özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada HL², HL³ ve HL⁴ ligandlarının Cu, Fe 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.

Simetrik ve asimetrik porfirin Schiff baz ligandlarının (HL¹, HL², HL³ ve HL⁴) ve metal komplekslerinin (Cu(II), Fe(III), Mn(III) ve Zn(II)) renk standartlarına (CIE 1931) uygunluğunun araştırılması için yapılan çalışmada UV-vis ve fotolüminesans (emission ve excitation) verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Simetrik HL¹ ligandının ve metal komplekslerinin CIE kromatiklik koordinatları kırmızı renk için uygun olan standart CIE değerlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ligand ve metal komplekslerinin x, y koordinatları değerleri aynı zamanda excitation spektrumundan da elde edildi ve elde edilen bu değerler sonucunda ligandların renklerinin kırmızı bölgeye daha yakın olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aston K., Rath N., Naik A., Slomczynska U., Schall OF., Riley D.P. 2001 Computer-aided design (CAD) of Mn(II) complexes: superoxide dismutase mimetics with catalytic activity exceeding the native enzyme. *Inorganic Chemistry*, 40:1779-89.
- Atefi F., 2007. Synthesis and Reactions of Organometallic Porphyrins. Doktora Tezi. Queensland University of Technology School of Physical and Chemical Sciences. Avustralya. 191s.
- Batinic-Haberle I., Liochev S.I., Spasojevic I., Fridovich I. A. 1997 potent superoxide dismutase mimic: manganese beta-octabromo-meso-tetrakis-(N-methylpyridinium-4-yl) porphyrin. *Arch Biochem Biophys*, 343:225-33.
- Batinic'-Haberle I., Spasojevic' I., Hambright P., Benov L., Crumbliss A.L., 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*, 38:4011-22
- Befekadu A., 2013. Synthesis and Characterization of Cu(II) and Ni(II) Schiff Base Complexes Derived from 2-Hydroxyphenyl Oxoacetaldehyde and Ethylenediamine. Doktora Tezi. Haramaya University Natural and Computational Sciences. Etiyopya. 71s.
- Bian He-D., Wang, J., Wei, Y., Tang J., Huang, Fu-P., Yao, D., Yu Q., Liang, H. 2015. Superoxide dismutase activity studies of Mn(III)/Cu(II)/Ni(II) complexes with Schiff base ligands. *Polyhedron*, 90: 147–153
- Biesaga M., Pyrzyn'ska, K., Trojanowicz, M., 2000. Porphyrins in Analytical Chemistry. *Talanta*, 51: 209–224.
- Demirelli H., Tümer, M. and Gölcü, A. 2006. Synthesis and Characterization of Polydentate Schiff-Base Ligands and Their Complexes. *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, 79(6): 867-875.
- Dismukes G. C. 1996. Manganese Enzymes with Binuclear Active Sites. *Chemistry Review*, 96: 2909-2926.
- Dong L., Wu, C., Zeng X., Mu L., Xue Sai-F., Tao, Z., Zhang, Jian-X. 2010. The synthesis of a rhodamine B schiff-base chemosensor and recognition properties for Fe³⁺ in neutral ethanol aqueous solution. *Sensors and Actuators B Chemical*, 145: 433–437.
- Durot S., Policar C., Cisnetti F., Lambert F., Renault J., Pelosi G., et al. 2005 Series of Mn complexes based on N-Centered ligands and superoxide reactivity in an anhydrous medium and SOD-like activity in an aqueous medium correlated to MnII/MnIII redox potentials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17:3513-23.
- Esdaile L. J. 2007. The Synthesis and Characterisation of Azoporphyrin- The Porphyrin Analogues of Azobenzene. Doktora Tezi. Queensland University of Technology School of Physical and Chemical Sciences. Avustralya. 249s.
- Horiuchi H., Terashima, K., Sakai, A., Suda, D., Yoshihara, T., Kobayashi, A., Tobita, S., Okutsu, T. 2016. The effect of central metal on the photodynamic properties of

- silylated tetraphenylporphyrin derivative. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 321:72–78
- Iranzo O. 2011 Manganese complexes displaying superoxide dismutase activity: a balance between different factors. *Bioorganic Chemistry*, 39:73-87
- Klugroth D., Fridovic I., Rabani J. 1973 Pulse radiolytic investigations of superoxide catalyzed disproportionation. Mechanism for bovine superoxide dismutase. *Journal of the American Chemical Society*, 95:2786-90.
- Köse M., 2012. Manganese complexes as catalase and superoxide dismutase mimics: structure and reactivity relationships. Doktora Tezi. Loughborough University's. İngiltere. 305s.
- Liu G., Filipovic M., Heinemann F.W., Ivanovic-Burmazovic I. 2007. Seven-coordinate iron and manganese complexes with acyclic and rigid pentadentate chelates and their superoxide dismutase activity. *Inorganic Chemistry*, 46:8825-35.
- McCrate E. A., Nielsen M., Swavey S. 2010. Tris-ruthenium(II)/copper(II) multimetallic porphyrin: Synthesis, characterization, DNA binding and supercoiled DNA photocleavage studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363 453–456.
- Mccord J.M., Fridovic I. 1969 Superoxide dismutase: an enzymic function for erythrocuprein (hemocuprein). *Journal of Biological Chemistry*. 244:6049-55.
- McDonagh C., Burke C. S., MacCraith B. D. 2008. Optical Chemical Sensors. *Chemistry Review*, 108, 400.
- Moro-Oka Y., Fujisawa K. and Kitajima N. Pure and Appl. Chem., 67 (1995) 241-248 erythrocuprein (hemocuprein). *Journal of Biological Chemistry*. 244:6049-55.
- Osram Sylvania. 2013. For CIE co-ordinates software, see available at: History.aspx [Erişim tarihi: 10/08/2015]. [https://www.sylvania.com/en-us/tools-and-resources/Pages/LED ColorCalculatorVersion](https://www.sylvania.com/en-us/tools-and-resources/Pages/LED%20ColorCalculatorVersion)
- Prodi L. 2005. Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 29, 20.
- Riley D.P. 1999 Functional mimics of superoxide dismutase enzymes as therapeutic agents. *Chemistry Review* 99:2573-87.
- Shao G., Yu H., Zhang N., He Y., Feng K., Yang X., et al. 2014 Synthesis and photophysical properties of europium(III)eb-diketonate complexes applied in LEDs. *Chemical Physics*, 16(2):695-702
- Stohs S. and Bagchi D. 1995. Oxidative Mechanisms In The Toxicity Of Metal Ions *Free Radical Biology and Medicine*, (18) :321-336.
- Temelli B., 2008. Addition Reactions of Aromatic Compounds to Multiple Bonds in The Presence of Metal Trifluoromethanesulfonates. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü. Ankara. 200s.
- Tümer M., Köksal H., Serin S. and Dıgırak M. 1999. Antimicrobial activity studies of mononuclear and binuclear mixed-ligand copper (II) complexes derived from Schiff base ligands and 1, 10-phenanthroline. *Transition Metal Chemistry*, 24(1): 13-17.

- Wang L., Feng Y., Xue J. and Li, Y. 2008. Synthesis and Characterization of Novel Porphyrin Schiff Bases. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73 (1): 1–6
- Wolfbeis O. S. 1991. Fibre Optic Chemical Sensors and Biosensors; CRC Press: Boca Raton, Vols. 1 and 2. ; Orellana G. and Moreno-Bondi M. C. 2005. Frontiers in Chemical Sensors: Novel Principles and Techniques, Springer: New York, vol 3.
- Zhou J.Y., Prognon P. 2006 Raw material enzymatic activity determination: a specific case for validation and comparison of analytical methodsdThe example of superoxide dismutase (SOD). *J Pharm Biomed Anal.* 40:1143-8.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Seyit Ali GÜNGÖR
Yabancı Dil : İngilizce
Telefon : 0531 231 00 39
E posta : gungorseyitali@gmail.com

Eğitim Durumu:

Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (2009-2013)
Yüksek Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,
İnorganik Kimya Bilim Dalı (2013-2016)

Yayınlar

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

1. Mehmet Tümer, **Seyit Ali Güngör**, Ahmet Raşit Çiftaslan “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 (2016) 108–120
2. **Seyit Ali Güngör**, Muhammet Köse, Ferhan Tümer, Mehmet Tümer Photoluminescence, electrochemical, SOD activity and selective chemosensor properties of novel asymmetric porphyrin-Schiff base compounds” *Dyes And Pigments*, 130 (2016) 37-53
3. Muhammet Köse, Savaş Purtaş, **Seyit Ali Güngör**, Gökhan Ceyhan, Eyüp Akgun, Vickie McKee “A novel Schiff base: synthesis, structural characterisation and comparative sensor studies for metal ion detections” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136 (2015) 1388–1394
4. Muhammet Köse, Gökhan Ceyhan, **Seyit Ali Güngör**, Savaş Purtaş, Vickie McKee ”Structural characterisation and photoluminescence of a pyridine-diimine compound” *Structural Chemistry*, (2015) 1427-1433

2.Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. S. Purtaş, **Seyit Ali Güngör**, S. Çay, A. R. Çiftaslan, G. Ceyhan, M. Köse, Ferhan Tümer, Mehmet Tümer “Novel porphyrine derivatives: Investigation of DNA binding, Superoxide dismutase activity and optical properties” **1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015)**, Fırat University, Elazığ, 25-28 Mart 2015.
2. **Seyit Ali Güngör**, Solgöl Şahin, 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, 2016 Çanakkale
3. **Seyit Ali Güngör**, Songül Şahin, 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, 2016 Çanakkale
4. **Seyit Ali Güngör**, Ferhan Tümer, Savaş Purtaş “Absorption and Emission Properties of “Porphyrine-Diimine” Compounds and Their Potential Applications” **Third International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications (NTCA-2016)** 25-28 May 2016, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Antalya
5. **Seyit Ali Güngör**, Ferhan Tümer, Mehmet Tümer, Muhammet Köse “Porphyrin Based “Synzmeys” and Their Terapautic Properties” **Third International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications (NTCA-2016)** 25-28 May 2016, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Antalya

3.Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. S.Purtaş, **Seyit Ali Güngör**, S. Çay, S. Şahin, G. Ceyhan, M. Köse, A. Gölcü, M. Tümer “Sülfo Grubu İçeren Asimetrik Porfirin Schiff Bazı Bileşikleri ve Metal Komplekslerinin DNA Bağlanma Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
2. S. Purtaş, **Seyit Ali Güngör**, A. R. Çiftaslan, S. Şahin, G. Ceyhan, M. Köse, M. Tümer, F. Tümer “Yeni Porfirin Diimin Ligandları Ve Metal Komplekslerinin; Sentez, Karakterizasyon Elektrokimyasal Ve Fotoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015

3. S.Purtaş, **Seyit Ali Güngör**, S. Çay, A.R. Çiftaslan, G. Ceyhan, M. Köse, M.Tümer, Porfirin Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi Ve Metal İyonları İçin Kemosensör Özelliklerinin İncelenmesi, **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
4. **Seyit Ali Güngör**, S. Çay, S. Şahin, S. Purtaş, G. Ceyhan, M. Köse, M. Tümer “Yeni Porfirin Schiff Bazı Bileşiklerinin Terapötik Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
5. **Seyit Ali Güngör**, S. Purtaş, A.R. Çiftaslan, S. Şahin, G. Ceyhan, M. Köse, M. Tümer, F. Tümer “Süstitüe Grupların Porfirin Geçiş Metali İçeren Schiff Bazlarının Elektrokimyasal Ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **27.Ulusal Genel Kimya Kongresi**, Çanakkale, 2015
6. **Seyit Ali Güngör**, S. Purtaş, S. Çay, A. R. Çiftaslan, S. Şahin, G. Ceyhan, M. Köse, M. Tümer, F. 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
7. S. Purtaş, **Seyit Ali Güngör**, G. Ceyhan, M. Köse, M. Tümer, F. Tümer “Geçiş Metali İçeren Sentetik Porfirinlerin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
8. **Seyit Ali Güngör**, S. Çay, A. R. Çiftaslan, S. Purtaş, M. Tümer “Asimetrik Porfirin Ligantlarının Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
9. **Seyit Ali Güngör**, S. Purtaş, A. R. Çiftaslan, S. Çay, M. Tümer, S. Şahin, F. Tümer “Yeni Sentetik Asimetrik Porfirin Ligantı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi” **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015
10. S. Çay, **Seyit Ali Güngör**, A. R. Çiftaslan, S. Purtaş, M. Tümer, S. Şahin, F. Tümer “Yeni Bir Asimetrik Porfirin Schiff Baz Ligandları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” **V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Mersin, 2015

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. “Porfirin Tipi Yeni Ligandlar ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Yapı-Reaktivite Çalışmalarının Yapılması” **KSU BAP Proje, 2015/1-9YLS, (2015-2016)**

Çalıştay: Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Eğitim Çalıştayı (**KİMYA-4 (Çalıştay 2013)), TÜBİTAK-BİDEB, VAN (25.06-04.07.2013)**

Faaliyetler:

Staj: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM .(2012)

Sertifikalar:

1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)
2. Gaz Kromatografisi (GC)



Solid state and solution photoluminescence properties of a novel *meso-meso*-linked porphyrin dimer Schiff base ligand and its metal complexes

Mehmet Tümer*, S. Ali Güngör, A. Raşit Çiftaslan

Chemistry Department, K.Maras Sütcü Imam University, K.Maras 46100, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2015

Received in revised form

3 September 2015

Accepted 9 September 2015

Available online 22 October 2015

Keywords:

Porphyrin

Schiff base

Photoluminescence

Electrochemistry

Thermal

UV–vis

ABSTRACT

We prepared novel *meso-meso* linked 4-bromo-2,6-bis[5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin] phenol (HL) and its Cu(II), Fe(III), Mn(III), Pt(II) and Zn(II) transition metal complexes. Structural characterizations of the ligand (HL) and its metal complexes were done by the spectroscopic and analytical methods. The electronic absorption and photoluminescence spectra of the ligand, its metal complexes and the metal salts used for preparing of the complexes were investigated in the solid and solution state. The emission and excitation data of the $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in both solid and the solution state were observed in the longest wavelength. On the other hand, the emission value of the ZnCl_2 salt was shown at the shortest wavelength. The emission values of the $[\text{LCu}_4\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ and LPt_4Cl_3 complexes in the solid state are bigger than the other metal salts. The ligand and its metal complexes show the very interesting absorption spectral properties in the solid state. Metal complexes have less number Q bands in the solid state. The electrochemical properties of the ligand and its metal complexes were investigated and found that they show the reversible or irreversible redox processes at the different scan rates. Thermal properties of the compounds were investigated in the 20–900 °C temperature range.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Porphyrins compounds are occurred by a central tetrapyrrole macrocyclic ring with big π -electron delocalization. In porphyrin compounds, there are methine bridges between the pyrrole rings and these compounds form the coupled system of double bonds, including 18 delocalized π electrons. Because of the porphyrin compounds have spectacular stability, unique photophysical and electrochemical properties, presumable and rigid structures, they show important application potentials in many fields. Porphyrin ligands are changeable molecules that their physicochemical properties can be easily arranged by variations of the electronic distribution on the aromatic ring via peripheral substitution. For instance, these fantastic curious compounds can behave as catalysts in many chemical reactions, they also perform the role of pigments and dyes, photoconductors and semiconductors, analytical reagents, alongside sensitizers in photodynamic therapy. In the time to come, they will be presumably used as active components of biosensors, molecular switches, components of selective electrodes, non-linear optical materials, parts of electrochromic displays or special equipment cumulating solar energy [1–6]. Organic

light-emitting diodes (OLEDs) are of excessive interest in the development of flat-panel display devices and for energy-efficient lighting [7]. In both states, three primary colors, blue, green, and red, are essential. In the commercial applications, the most achievement was obtained for green emitters [8]. For the blue light-emitting materials, such as polyfluorenes, high efficiency was achieved, but there are frequent problems with stabilities and lifetimes [9]. Many porphyrins emit quite strongly in the red region of the spectrum, owing to their rigid, highly conjugated structures. Moreover, they have quite narrow bandwidths, potentially favouring high color purity if used in an OLED.

Schiff base ligands may be easily synthesized from the reaction of the carbonyl compound (an aldehyde or ketone) and primary amines in the solution media. Schiff base ligands and their transition metal complexes are very important compounds in terms of the application. Schiff base ligands have comprehensive applications in a great deal of, such as biological, inorganic and analytical chemistry [10–12]. Schiff base ligands are used in optical and electrochemical sensors, and likewise in several chromatographic methods, to make possible detection of enhance selectivity and sensitivity [13].

Porphyrin Schiff base compounds and their transition metal complexes were rather than synthesized and characterized [14–19]. In this type compounds, structural characterization, UV–vis absorption studies, investigation of the electrochemical and photoluminescence properties were done.

* Corresponding author. Tel.: +90 344 280 14 44; fax: +90 344 280 13 52.
E-mail address: mtumer@ksu.edu.tr (M. Tümer).

Acknowledgments

We are grateful to The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) (Project number: 113Z907) for the support of this research.

References

- [1] K.S. Suslick, *Comprehensive Supramolecular Chemistry; Bioinorganic Systems*, Elsevier, Oxford, 1996.
- [2] C.F. Van Nostrum, R.J.M. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 2385.
- [3] J.W. Goodby, S. Robinson, B.K. Teo, P.E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 56 (1980) 303.
- [4] J. Ni, Q.M. Fu, L. Liu, Z.R. Gu, Z. Zhou, F.B. Li, S.X. Zhang, S.Z. Liu, Z.L. Du, *Thin Solid Films* 537 (2013) 247.
- [5] W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, X. Wang, J. Zhao, *Dyes Pigment* 89 (2011) 199.
- [6] W. Yuan, Y. Zhang, H. Li, Q. Ren, Y. Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* 45 (2014) 124.
- [7] J.R. Sheat, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, *Science* 273 (1996) 884.
- [8] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 402.
- [9] J. Rault-Berthelot, E. Raoult, F. Le Floch, *J. Electroanal. Chem.* 546 (2003) 29.
- [10] G. Ceyhan, C. Celik, S. Urus, I. Demirtas, M. Elmastas, M. Tümer, *Acta Part A* 81 (1) (2011) 184.
- [11] M. Tümer, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* 41 (2) (2011) 211.
- [12] M. Dolaz, V. McKee, S. Urus, N. Demir, A.E. Sabik, A. Gölcü, M. Tümer, *Spectrochim. Acta Part A* 76 (2) (2010) 174.
- [13] M. Köse, G. Ceyhan, M. Tümer, I. Demirtaş, İ. Gönül, V. McKee, *Acta Part A* 137 (2015) 477.
- [14] L. Wang, Y. Feng, J. Xue, Y. Li, *J. Serb. Chem. Soc.* 73 (1) (2008) 1.
- [15] L. Cuesta, E. Tomat, V.M. Lynch, J.L. Sessler, *Chem. Commun.* (2008) 3744.
- [16] J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Reed, T.R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (6) (1975) 1427.
- [17] D.M. Li, Z.X. Zhao, S.Q. Liu, G.F. Liu, T.S. Shi, X.X. Liu, *Synth. Commun.* 30 (22) (2000) 4017.
- [18] K. Rajesh, A.K. Rahiman, K.S. Bharathi, S. Sreedaran, V. Gangadevi, V. Narayanan, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (9) (2010) 2656.
- [19] W. Huangy, J. Jiangy, Z. Fengy, X. Kaiy, C. HU, H. Yuy, W. Yang, A. Schiff-base, *J. Coord. Chem.* 64 (12) (2011) 2101.
- [20] Z.-M. Ou, H. Yao, K. Kimura, *J. Photochem. Photobiolo. A: Chem.* 189 (2007) 7.
- [21] W. Lian, Y. Sun, B. Wang, N. Shan, T. Shi, *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (3) (2012) 335.
- [23] Z.L. Wang, H.B. Liang, M.L. Gong, *J. Alloy. Compd.* 432 (2007) 308.



Photoluminescence, electrochemical, SOD activity and selective chemosensor properties of novel asymmetric porphyrin-Schiff base compounds



S. Ali Güngör, Muhammet Köse, Ferhan Tümer, Mehmet Tümer*

Chemistry Department, K.Maras Sütcü Imam University, 46100, K.Maras, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2015

Received in revised form

16 February 2016

Accepted 6 March 2016

Available online 9 March 2016

Keywords:

Porphyrin-Schiff base

Chemosensor

SOD activity

Electrochemistry

Color

ABSTRACT

This paper reports synthesis and characterization of the novel asymmetric porphyrin Schiff base ligands (HL¹–HL³) and their Cu(II), Fe(III), Mn(III) and Zn(II) complexes. The ligands and their metal complexes were characterized by elemental analyses, ¹H(¹³C)NMR, MALDI-TOF mass, FTIR and UV–vis methods. Absorption values of the ligands and their metal complexes shifted to longer wavelength in the solid state. The sensor properties of the ligands against the metal ions were studied by the photoluminescence and UV–vis spectroscopies. All ligands showed the fluorescence chemosensor property for the detection of Hg²⁺ ion in the solution. Additionally, the superoxide dismutase activities and electrochemical properties of the metal complexes were investigated. The 1931 CIE (x,y) chromaticity coordinates of the ligands and their metal complexes were investigated and the x, y values of the compounds were found to be close to the National Television Standard Committee (NTSC) standard.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most important molecules typically found in the biological compounds is the porphyrins. The porphyrin ligands have the exigible molecular and material properties, consisting of very large dipole moments, polarizabilities and hyperpolarizabilities [1,2]. The non-linear optical properties of these materials are of particular interest, in some sense energy transfer with molecular control, and in some sense potential applications in optical communications, data storage and electro-optical signal processing [3–5]. The center of the porphyrin molecules is wide enough to bind almost all transition metal ions (e.g., Fe, Zn, Cu, Ni, Hg, Co, etc.) [6].

Chemical sensors have the molecular receptor properties and are used to determine the heavy metal contaminants such as, Hg²⁺ and Pb²⁺. A lot of porphyrin molecules have been reported to show selective chemosensor properties towards heavy metal ions [7–10]. Owing to the detection and quantification of the heavy metal pollutants by these molecules, the chemical sensors have been attracted interest in fields such as waste management, environmental chemistry, clinical toxicology, and bioremediation of

radionuclides [11,12]. Due to the high sensitivity that can be achieved with the technique, the most common chemical sensors are based on fluorescence signals. Mercury and lead are known as highly toxic heavy metals. There are several reason for mercury contamination including natural (volcanic activity) and industrial (mining, fossil fuels). Mercury exposure can lead to some health problems such as, damage to the brain, kidneys, and nervous system.

Schiff base compounds and their metal complexes have been known for a long time [13–15]. Free ligands and their metal complexes have been successfully used in many areas such as, catalysis, agrochemistry, medicine and optical and electrochemical sensors [16–18]. As the Schiff base ligands have high coordination capability, they are widely used in analytical applications.

In this manuscript, the asymmetric porphyrin Schiff base ligands (HL¹–HL³) and their transition metal complexes Cu(II), Fe(III), Mn(III) and Zn(II) were synthesized and characterized by the elemental analyses, ¹H(¹³C)NMR, FTIR, UV–Vis and MALDI-TOF MS methods. The electrochemical and photoluminescence properties of the ligands and their metal complexes were studied. SOD activity of the complexes were investigated. The cation (K⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Na⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Cr²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺) sensor properties of the ligands were investigated by the photoluminescence and UV–vis spectroscopic techniques. The CIE (1931) chromaticity

* Corresponding author.

E-mail address: mtumer@ksu.edu.tr (M. Tümer).

ligands. In the solid state, the ligands and their metal complexes have the major x, y chromaticity coordinates. Their colors were changed the pure yellow to the hyper red. As seen also from the obtained data using the emission values of the compounds, the chromaticity coordinates of the ligand and their metal complexes (x:0.7346 and y:0.2653) are close to National Television Standard Committee (NTSC) standard CIE values for red color (x: 0.670, y: 0.330) [35].

4. Conclusion

In this study, we obtained the 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP), 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (TPP-NO₂), and 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (TPP-NH₂) as starting materials. From the reaction of the salicylaldehyde derivatives and TPP-NH₂, novel asymmetric porphyrin Schiff base ligands were synthesized and characterized by the analytical and spectroscopic methods. In the electrochemical studies of the ligands and their metal complexes, while the novel ligands HL¹ and HL³ show the irreversible redox processes at all scan rates, the ligand HL² shows the reversible process in the 0.98/1.02–1.00/1.01 V range. The metal complexes have both reversible and irreversible redox processes in different concentrations and scan rates. The substituent effects on the electrochemical redox process were investigated. The compounds were found to exhibit very interesting photoluminescence properties.

The SOD test results indicated that the metal complexes in this study exhibit considerable SOD activity, as compared with native Mn-SOD and some complexes. SOD enzymes and mimic complexes catalyze the dismutation of superoxide and hydrogen peroxide in a ping-pong mechanism where the metal cycles between oxidized and reduced forms. The CIE 1931 chromaticity coordinates of the ligands and their metal complexes were calculated by using three different spectral data (Uv–vis, photoluminescence emission and excitation spectra). The x, y values obtained from the excitation spectra of the ligands and their metal complexes were investigated, the color of the ligands is close to the pure red.

Acknowledgments

We are grateful to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) (Project number: 113Z907) and K.Maraş Sütçü İmam University Research Foundation (Project No: 2015/1-9 YLS) for the support of this research.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.03.007>.

References

- [1] Srikanth M, Sastry GN, Soujanya Y. Molecular design of corrole-based D-p-A sensitizers for dye-sensitized solar cell applications. *Int J Quantum Chem* 2015;115:745–52.
- [2] Yan LK, Pomogaeva A, Gu FL, Aoki Y. Theoretical study on nonlinear optical properties of metalloporphyrin using elongation method. *Theor Chem Acc* 2015;125:511–20.
- [3] Seto J, Tamura S-I, Asai N, Kishii N, Kijima Y, Matsuzawa N. Macrocyclic functional dyes: applications to optical disk media, photochemical hole burning and nonlinear optics. *Pure Appl Chem* 1996;68(7):1429–34.
- [4] Li C, Ly J, Lei B, Fan W, Zhang D, Han J, et al. Data storage studies on nanowire transistors with self-assembled porphyrin molecules. *J Phys Chem B* 2004;108:9646–9.
- [5] Nissim M, Schlucker S, Popp J, Funk JM, Kiefer W. Polarization sensitive CARS spectroscopy of free-base porphyrins. *Spectrosc Biol Mol New Direc* 1999; 681–2.
- [6] Weng Y-Q, Teng Y-L, Yue F, Zhong Y-R, Ye B-H. A new selective fluorescent chemosensor for Cu(II) ion based on zinc porphyrin-dipyridylamino. *Inorg Chem Commun* 2007;10:443–6.
- [7] Venkatramiah N, Pereira CF, Mendes RF, Paz FAA, Tome JPC. Phosphonate appended porphyrins as versatile chemosensors for selective detection of trinitrotoluene. *Anal Chem* 2015;87:4515–22.
- [8] Lv Y, Cao M, Li J, Wang J. A sensitive ratiometric fluorescent sensor for zinc(II) with high selectivity. *Sensors* 2013;13:3131–41.
- [9] Arunkumar E, Chithra P, Ajayaghosh A. A controlled supramolecular approach toward cation-specific chemosensors: alkaline earth metal ion-driven exciton signaling in squaraine tethered podands. *J Am Chem Soc* 2004;126:6590–8.
- [10] Okamoto K, Chithra P, Richards GJ, Hill JP, Ariga K. Self-assembly of optical molecules with supramolecular concepts. *Int J Mol Sci* 2009;10:1950–66.
- [11] Koval CA, Drew SM, Noble RD, Yu J. Environmental inorganic chemistry. 1. Electrochemistry of a water-soluble iron porphyrin and its exploitation for selective removal and concentration of environmentally hazardous materials via electrochemically modulated complexation. *Inorg Chem* 1990;29: 4708–14.
- [12] Gmurek M, Miller JS. Photosensitized oxidation of a water pollutant using sulphonated porphyrin. *Chem Pap* 2012;66(2):120–8.
- [13] Ceyhan G, Tümer M, Köse M, McKee V, Akar S. Structural characterization, luminescence and electrochemical properties of the Schiff base ligands. *J Lumin* 2012;132(11):2917.
- [14] Ceyhan G, Köse M, Tümer M, Demirtaş İ, Yağlıoğlu AŞ, McKee V. Structural characterization of some Schiff base compounds: investigation of their electrochemical, photoluminescence, thermal and anticancer activity properties. *J Lumin* 2013;143:623–34.
- [15] Koçer S, Uruş S, Çakır A, Güllüce M, Diğrak M, Alan Y, et al. The synthesis, characterization and antimutagenic activities of hydroxyphenylimino ligands and their metal complexes of usnic acid isolated from *Usnea longissima*. *Dalton Trans* 2014;43(16):6148–64.
- [16] Valcarcel M, Laque de Castro MD. Flow-through biochemical sensors. Amsterdam: Elsevier; 1994.
- [17] Spichiger-Kelle U. Chemical sensors and biosensors for medical and biological applications. Weinheim: Wiley-VCH; 1998.
- [18] Lawrence JF, Frei RW. Chemical derivatization in chromatography. Amsterdam: Elsevier; 1976.
- [19] Mccord JM, Fridovic I. Superoxide dismutase: an enzymic function for erythrocyte (hemocytin). *J Biol Chem* 1969;244:6049–55.
- [20] Ponomarev GV, Maravin GB. Porphyrins. 14. Synthesis and properties of 1-substituted derivatives of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin. *Chem Heterocycl Compd* 1982;18(1):50–5.
- [21] Wang L, Feng Y, Xue J, Li Y. Synthesis and characterization of novel porphyrin Schiff bases. *J Serb Chem Soc* 2008;73(1):1–6.
- [22] Lian W, Sun Y, Wang B, Shan N, Shi T. Synthesis and properties of 5,10,15,20-tetrakis[4-(3,5-diethoxybenzamido)phenyl]porphyrin and its metal complexes. *J Serb Chem Soc* 2012;77(3):335–48.
- [23] Riley DP. Functional mimics of superoxide dismutase enzymes as therapeutic agents. *Chem Rev* 1999;99:2573–87.
- [24] Zhou JY, Prognon P. Raw material enzymatic activity determination: a specific case for validation and comparison of analytical methods—The example of superoxide dismutase (SOD). *J Pharm Biomed Anal* 2006;40:1143–8.
- [25] Aston K, Rath N, Naik A, Slomczynska U, Schall OF, Riley DP. Computer-aided design (CAD) of Mn(II) complexes: superoxide dismutase mimetics with catalytic activity exceeding the native enzyme. *Inorg Chem* 2001;40:1779–89.
- [26] Durot S, Policar C, Cisnetti F, Lambert F, Renault J, Pelosi G, et al. Series of Mn complexes based on N-centered ligands and superoxide – reactivity in an anhydrous medium and SOD-like activity in an aqueous medium correlated to Mn^{II}/Mn^{III} redox potentials. *Eur J Inorg Chem* 2005;17:3513–23.
- [27] Batinić-Haberle I, Liochev SI, Spasojević I, Fridovich I. A potent superoxide dismutase mimic: manganese beta-octabromo-meso-tetrakis-(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin. *Arch Biochem Biophys* 1997;343:225–33.
- [28] Liu G, Filipovic M, Heinemann FW, Ivanovic-Burmazovic I. Seven-coordinate iron and manganese complexes with acyclic and rigid pentadentate chelates and their superoxide dismutase activity. *Inorg Chem* 2007;46:8825–35.
- [29] Klugroth D, Fridovich I, Rabani J. Pulse radiolytic investigations of superoxide catalyzed disproportionation. Mechanism for bovine superoxide dismutase. *J Am Chem Soc* 1973;95:2786–90.
- [30] Iranzo O. Manganese complexes displaying superoxide dismutase activity: a balance between different factors. *Bioorg Chem* 2011;39:73–87.
- [31] Batinić-Haberle I, Spasojević I, Hambright P, Benov L, Crumbliss AL, Fridovich I. 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. *Inorg Chem* 1999;38:4011–22.
- [32] Peychal-Heiling GS, Wilson G. Electrochemical studies of some porphyrin IX derivatives in aprotic media. *Anal Chem* 1971;43(4):545–50.
- [33] Kadish KM, Shiu LR, Rhodes RK, Bottomley LA. Reactions of metalloporphyrin π radicals. 1. Complexation of zinc tetraphenylporphyrin cation and anion radicals with nitrogenous bases. *Inorg Chem* 1980;20:1274–7.
- [34] For CIE co-ordinates software, see Osram Sylvania. 2013. available at: <https://www.sylvania.com/en-us/tools-and-resources/Pages/LED-ColorCalculator-Version-History.aspx> [Accessed date: 10-08-15].
- [35] Shao G, Yu H, Zhang N, He Y, Feng K, Yang X, et al. Synthesis and photophysical properties of europium(III)– β -diketonate complexes applied in LEDs. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16(2):695–702.