

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTTA GÜMÜŞ SENTEZİ VE TETRA PİROLLERLE
ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe Selda KESKİN

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTTA GÜMÜŞ SENTEZİ VE TETRA PİROLLERLE
ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe Selda KESKİN

509091030

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet GÜL (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Zehra A. BAYIR (İTÜ)

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (YTÜ)

HAZİRAN 2011

Aileme ve nişanlıma,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada nano boyutta gümüş sentezlenmiş ve tetrapireol türevi olan porfirazinlerle etkileşimleri incelenmiştir.

Çalışmamın başından itibaren her süreçte İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında, tez çalışmalarım için her türlü yardım ve desteği sağlayan, ilgi, anlayış ve değerli bilgileri ile yol gösteren saygıdeğer hocam, tez danışmanım ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Laboratuvar çalışmalarım süresince her an yanımda bulunup değerli zamanını benim için harcayan, bilgi ve birikimleriyle beni aydınlatan Araş. Gör. Dr. Altuğ Mert SEVİM'e,

Tez çalışmalarımı sonuçlandırmamda bana her türlü desteği sağlayan değerli hocam Uzman Dr. Barbaros AKKURT'a,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalındaki hocalarım Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. İsmail YILMAZ, Prof. Dr. Ozan ŞENTÜRK, Yrd. Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Araş. Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Şennur ÖKSÜZ ÖZÇELİK'e, özellikle Araş. Gör. Armağan ATSAY'a ve değerli arkadaşım Emre GÜZEL'e,

Bugüne kadar bilgi ve yardımlarıyla destek olmuş bütün hocalarıma,

Gerek öğrencilik hayatımda gerekse çalışmalarım sırasında hep yanımda olan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen çok değerli nişanlım Mustafa ÖZTÜRK'e,

Tez çalışmalarım süresince her konuda beni destekleyen, günlere gelmemi sağlayan biricik ve çok değerli aileme,

Sonsuz teşekkürler...

HAZİRAN 2011

Ayşe Selda Keskin

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Tetrapirrol Makrohalkaları	5
2.2 Porfirazinler	6
2.2.1 Porfirazinlerin sentez yöntemleri	7
2.2.2 Porfirazinlerin spektral özellikleri.....	10
2.2.3 Porfirazinlerin kullanım alanları	12
2.3 Gümüş Nanopartiküller	13
2.3.1 Gümüşün antimikrobiyal özelliği.....	14
2.3.2 Gümüş nanopartiküllerin sentez yöntemleri	15
2.3.3 Gümüş nanopartiküllerin kullanım alanları	15
2.3.4 Gümüş nanopartikülleri ile ilgili yapılan çalışmalar	16
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	19
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	21
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	21
4.2 Kullanılan Maddeler	21
5. DENEYSEL KISIM	23
5.1 Sodyumsiyanoeditiyoformiyat Sentezi [3].....	23
5.2 Ditiyomaleonitrildisodyum Tuzu Sentezi	23
5.3 β – dimetilaminoetilklorürhidroklorür.....	24
5.4 Bis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)maleonitril	24
5.5 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)porfirazinatomagnezyum (MgPz).....	25

5.6 [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltiyo)porfirazinatomagnezyum]oktaiyodür [Mg(Pzq) ⁸⁺ .8I]	26
5.7 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazin (H ₂ Pz)	27
5.8 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazinato Kobalt (II) (CoPz).....	28
5.9 Bis(hekziltiyo)maleonitril [13]	29
5.10.[2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(hekziltiyo)porfirazinatoN ²¹ N ²² N ²³ N ²⁴] Magnezyum (MgPz).....	30
5.11 PVP ile Stabilize Edilmiş Gümüş Nanopartikül Sentezi.....	30
5.12 Oleik Asit ile Stabilize Edilmiş Gümüş Nanopartikül Sentezi.....	31
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
6.1 Zeta Potansiyel Ölçümleri	36
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	45

KISALTMALAR

HEPA	:	High efficiency particulate air
H₂Pz	:	Metalsiz porfirazin
CoPz	:	Kobalt porfirazin
MgPz	:	Magnezyum porfirazin
PbPz	:	Kurşun porfirazin
TMS	:	Tetrametilsilan
DMSO	:	Dimetil sülfoksit
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
n-BuOH	:	n-butanol
EtOH	:	Etanol
t-BuOMe	:	Tersiyer bütül metil eter
AgNP	:	Gümüş nanopartikül
Ag(acac)	:	Gümüş asetilaseton
MDA	:	Malondialdehit
SDS	:	Sodyumdodesilsülfat
PVP	:	Polivinilpirolidon
UV	:	Morötesi (Ultraviyole)
Vis	:	Görünür bölge (Visible)
H-NMR	:	Proton NMR
¹³C-NMR	:	Karbon NMR
IR	:	Kızılötesi (Infrared)
FTIR	:	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:	X ışını kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: H ₂ Pz' de ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	12
Çizelge 5.1: Bis(2-dimetilaminoetiltiliyo)maleonitrile ait elementel analiz sonuçları.	25
Çizelge 5.2: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiliyo)porfirazinatomagnezyum (MgPz) maddesine ait elementel analiz sonuçları.	26
Çizelge 5.3: [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltiliyo) porfirazinato magnezyum] oktaiyodür maddesine ait elementel analiz sonuçları.	27
Çizelge 5.4: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiliyo)porfirazin (H ₂ Pz) maddesine ait elementel analiz sonuçları	28
Çizelge 5.5: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiliyo)porfirazinato kobalt (II) (CoPz) maddesine ait elementel analiz sonuçları.....	29
Çizelge 5.6: Bis(hekziltiyo)maleonitrile ait elementel analiz sonuçları.....	30
Çizelge 5.7: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiliyo)porfirazinatomagnezyum (MgPz) maddesine ait elementel analiz sonuçları.	30
Çizelge 6.1: MgPz'nin çeşitli solventlerdeki elektronik spektral verileri.	35
Çizelge 6.2: MPz'lerin etanoldeki elektronik spektral verileri.....	36

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikler, sırasıyla porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyenin (Pc) molekülleri	5
Şekil 2.2: Metalsiz ve metalli porfirazin.....	7
Şekil 2.3: Metalsiz porfirazin sentezi.	8
Şekil 5.1: Bis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)maleonitril(1) bileşiğinin sentezi	25
Şekil 5.2: [Oktakis (2-dimetilaminoetiltiltiyo) porfirazinato] magnezyum (MgPz) (2) bileşiğinin sentezi.	26
Şekil 5.3: [Oktakis (2-trimetilamonyumetiltiltiyo)porfirazinato kobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz) (5) bileşiğinin sentezi.	27
Şekil 5.4: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiltiyo)porfirazin (H ₂ Pz) (3) bileşiğinin sentezi.	28
Şekil 5.5: [Oktakis (2-dimetilaminoetiltiltiyo)porfirazinato kobalt(II) (CoPz) (4) bileşiğinin sentezi.	29
Şekil 6.1: Zeta potansiyelinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 6.2: a) Stern'e göre elektriksel çift tabaka ve b) Mikroelektroforez yöntemi ile zeta potansiyel ölçümü.	39
Şekil 6.3: AgNP üzerine QCoPz ilavesinin, nanopartikül zeta potansiyeli üzerine etkisi.	40
Şekil 6.4: Kuaternize edilmiş kobalt porfirazin (QCoPz) ve gümüş nanoparçacık (AgNP) etkileşimini gösteren UV spektrumu.	41

NANO BOYUTTA GÜMÜŞ SENTEZİ VE TETRA PİROLLERLE ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar. Sitokrom ve klorofil gibi doğal bileşikler, porfirin, korrin ve ftalosiyanın gibi makrosiklik halkaların komplekslerini içerdiklerinden dolayı çok ilgi çekmektedirler. Tetrapirrol türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu da en belirgin özellikleridir. Bu özellikleri tetrapirrol türevlerine elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal ve lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanı açmıştır.

Yüksek spesifik yüzey alanı ve yüzeyde yüksek oranda atom fraksiyonları bulunduran metal nanopartiküller (M-NP), katalitik aktivite, optik özellikleri, elektronik özellikleri, antimikrobiyal aktivite ve manyetik özellikleri gibi üstün fizikokimyasal özellikleri nedeniyle kapsamlı olarak incelenmişlerdir. M-NP'lerin arasında gümüş nanopartiküller (AgNP), inhibitör ve bakteri öldürücü etkiye sahip olarak bilinmektedirler. Yaşadığımız ortamda çok sayıda ve çok çeşitli tiplerde mikroorganizmalar vardır. Gümüş, güvenilir ve etkili bir bakteri öldürücü metaldir. Çünkü hayvan hücrelerine karşı toksik değildir ve bakterilere karşı oldukça toksiktir. Bu etkiyi, yüzey alanı ve yüzeyde taşıdığı yoğun atom fraksiyonlarının sağladığı düşünülmektedir. Gümüş, doğal ve yenilenebilir bir kaynak olması sebebiyle çok sayıda eşsiz özelliklere sahiptir ve günümüzde kimya, tıp, biyoteknoloji, gıda bilimi ve tekstil bilimi gibi bilimsel ve endüstriyel birçok farklı alanda giderek artan miktarda ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, periferik konumlarda dimetilaminoetiltilyo ve heksiltiyo grupları içeren, suda çözünür kuaterner kobalt porfirazin ve magnezyum porfirazin, uygun maleonitril türevlerinden başlanarak sentezlenmiştir. Çalışmanın devamında, gümüş nanopartikülleri ve tetrapirroller arasındaki etkileşim araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısı UV-Vis, FT-IR ve zeta potansiyeli gibi tekniklerle karakterize edilmiştir.

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR INTERACTIONS WITH TETRAPYRROLES

SUMMARY

Macrocyclic compounds have nine or more members, at least three of which are heteroatoms. Macrocyclic tetrapyrrole derivatives include porphyrins which take part in many biochemical mechanisms, together with porphyrazines, phthalocyanines and tetrabenzoporphyrins. Tetrapyrrolic macrocycles are potent catalysts due to their stable frameworks and conjugated π -electron systems. In addition, their high symmetry, planarity and electron delocalization are their most distinctive features. These properties have opened the ways for phthalocyanines to gain many attractive properties like electrophotography, optical data storage, gas sensors, liquid crystals, dyes for laser technology, etc.

Metal nanoparticles (M-NPs), which have a high specific surface area and a high fraction of surface atoms, have been studied extensively because of their unique physicochemical characteristics including catalytic activity, optical properties, electronic properties, antimicrobial activity, and magnetic properties. Among M-NPs, silver nanoparticles (Ag-NPs) have been known to have inhibitory and bactericidal effects. Human beings are often infected by numerous and various types of microorganisms such as bacteria, molds, yeasts, and viruses in the living environment. Silver is a safe and effective bactericidal metal because it is non-toxic to animal cells and highly toxic to bacteria. It can be expected that the high specific surface area and high fraction of surface atoms will enhance these activities in the case of silver nanoparticles (Ag-NPs). As a natural renewable resource that has a number of unique properties, silver now attracts an increasing amount of scientific and industrial interest from fields as diverse as chemistry, medicine, biotechnology, food science, and textile science.

In the present study, firstly we have synthesized a water-soluble quaternary cobalt porphyrazine and magnesium porphyrazines with dimethylaminoethylthio groups and hexylthio groups in peripheral positions starting from corresponding maleonitrile derivatives. Subsequently, we have investigated the interaction between tetrapyrroles and silver nanoparticles. The structures of synthesized compounds were characterized by UV-Vis, FT-IR spectra and zeta potential techniques.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, nano ölçek seviyesinde yeni malzemelerin üretilmesi amacıyla bilim ve teknoloji alanındaki uygulamalarıyla hızla gelişen bir alan olarak ortaya çıkmıştır. Nano ölçekli maddeler, geniş yüzey alanına ve eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalarından dolayı yeni nesil antimikrobiyal maddeler olarak ortaya çıkmışlardır.

Gümüşün yanık ve yara tedavisinde ve çeşitli bakteriyel enfeksiyonları iyileştirmedeki etkisi çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Gümüşün antibakteriyel etkiyi, tiyol gruplarıyla reaksiyona girip onları etkisiz hale getirerek veya bakteri DNA'sıyla etkileşip bakteri çoğalmasını engelleyerek sağladığı düşünülmektedir [1].

Nanopartiküllerin senteziyle ilgili günümüzde çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Prensip, nanopartiküllerin sentezi ile ilgili tüm yöntemleri iki büyük gruba ayırabiliriz. İlk grup, nano partikül çalışmalarına ve hazırlanmasına olanak sağlayan yöntemleri birleştirmektedir; fakat yeni materyallerin gelişmesine yeteri kadar katkısı yoktur. Bu gruptakilere örnek olarak çok düşük derecede kondenzasyon, çeşitli kimyasal, fotokimyasal ve radyasyon ile indirgenme ve lazerle indüklenmiş buharlaşma verilebilir. İkinci grup ise nano partikül esaslı nano kompozit ve nano materyal hazırlanmasına olanak sağlayan yöntemleri içerir. Bunlar temel olarak mekanokimyasal dağılımın farklı versiyonları, gaz fazdan kondenzasyon tepkimeleri, plazmakimyasal sentezler ve bazı diğer yöntemlerdir.

Kimyasal indirgeme daha yaygın olarak sulu ve susuz ortamlardan oluşan sıvı fazlar içinde alüminyum hidrürler, bor hidrürler, hipofosfitler, formaldehit ve oksalik-tartarik asit tuzları indirgeyici olarak vazife görür. Basit ve kullanılabilir olmasından dolayı bu yöntem geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kimyasal indirgeme çok faktörlü bir süreçtir. Kimyasal indirgeme, ortamın sıcaklık ve pH'sına olduğu kadar redoks çiftinin seçimine, bileşenlerin konsantrasyon, difüzyon ve sorpsiyon karakteristiğine de bağlıdır. Son zamanlarda, indirgeyicinin aynı zamanda bir stabilizatör olarak görev yaptığı prosesler geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tip

bileşiklere örnek olarak çok sayıda N-S- içeren yüzey aktif maddeler, tiyoller, nitrat tuzları ve fonksiyonel gruplar içeren polimerler verilebilir.

Metal iyonlarının indirgenmesinde en sık kullanılan reaktifler, her türlü asidik, nötral ve alkali sulu ortamda iş görebilen alkali metal tetrahidroboratlarıdır (MBH₄). Alkali metal tetrahidroboratları geçiş ve ağır metal katyonlarının çoğunu indirgeyebilir ki bu da $-0,5 \leq E \leq -1,0$ V aralığında değişim gösteren birçok metal iyonunun standart potansiyeli ile karşılaştırıldığında MBH₄'ün (1.24 V alkali ortamda) sahip olduğu yüksek redoks potansiyeliyle açıklanabilir. Metal iyonlarının indirgenmesinin, M·····H·····B köprü bağları ile kompleks oluşumlarını içerdiği gösterilmiştir. Bu da daha sonra köprü bağının kırılması ile hidrojen-atom transferini destekleyerek BH₃ oluşumu ile sonuçlanan B-H bağının kırıldığı bir redoks prosesini takip eder. Oluşan boran, metal parçacıkların yüzeyinde hidroliz ve katalitik bozunmaya uğrar. İndirgenen metal iyonu-indirgeyici sistemindeki kimyasal etkileşimler, elektron-transfer enerjisini düşüren bir ara ürün kompleks oluşumu vasıtasıyla indirgeyiciden metal iyonuna bir elektron transferi ile ilgilidir.

Nano gümüş yapısındaki ürünler oyuncaklar, giyecekler, bebek emzikleri, gıda depolama kapları, cilt maskeleri, HEPA filtreler, çamaşır deterjanları, nano gümüş kaplı buzdolapları, klimalar ve çamaşır makineleri gibi kullanımlarının dışında yana ve yarı tedavisinde uygulanan kremlerde de kullanım alanı bulabilmektedir. Ayrıca çeşitli bileşiklerle etkileşime girerek bazı reaksiyonları katalizlediği düşünülmektedir [2].

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Tetrapiroolitik makrohalka sistemlerinin iki ana yapısı porfirazinlerle ftalosiyaninleri içeren tetraazaporfirinler ve porfirinlerdir. Porfirinler ve ftalosiyaninler ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen porfirazinler elli yıl önce ilk sentez edildikleri tarihten beri daha az incelenen grup olmuştur. Çözünür türevlerinin son zamanlarda etkin bir şekilde sentez edilmesi ile porfirazinlerin yapı türevleri önem kazanmaya başlamıştır.

Porfirinler, ftalosiyaninler ve porfirazinler merkezinde çok çeşitli metal iyonu koordine edebilir. Tetraazaporfirinlerin porfirinlerden farkı, mezo pozisyonundaki azotun makro halkanın elektronik karakterlerini değiştirmesidir. Porfirazinlerin elektronik karakteri ve π - sistemi periferel metal koordinasyonu ile birleştirildiği

zaman oluşan yeni yapılar, spektroskopik, manyetik ve elektronik özellikleri ile çok metalli komplekslerin geniş bir çeşidinin hazırlanmasını sağlamıştır. Periferel süstitüe porfirazinlerin değişik optik, manyetik ve elektronik özellik sergileme potansiyelleri vardır.

Son yıllarda periferel süstitüe porfirazinlerle ilgili olarak yapılan geniş çaplı araştırmalar, bu tetrapireol türevlerinin, pek çok uygulama alanı olan ftalosiyanimlere alternatif olacağını göstermiştir. Bu alanlar; malzeme bilimi, tümörlerin fotodinamik terapisi, pigment ve boyar maddelerdir. Farklı süstitüentler, porfirazin ligandlarının ftalosiyanimlerle kıyaslandığında organik çözücülerde daha iyi çözümlerini sağlar.

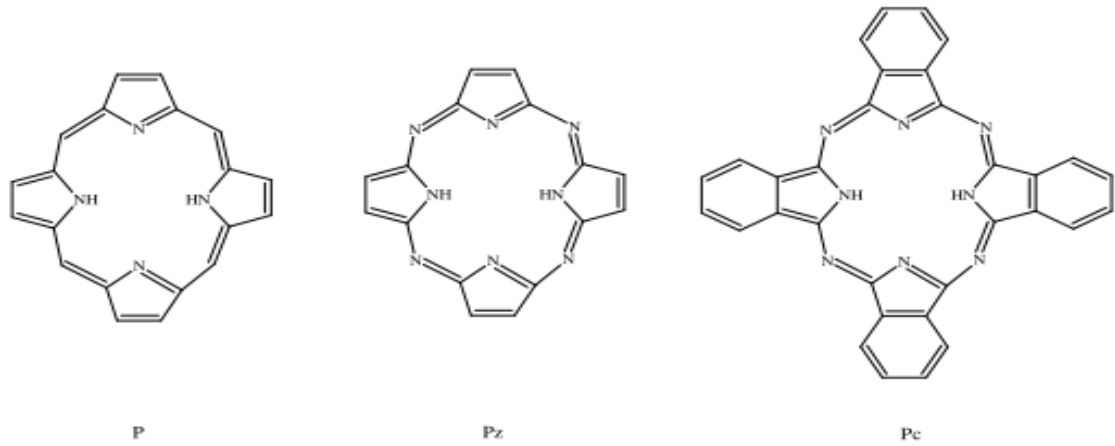
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve magnezyum tozunun 275 °C'deki reaksiyonundan % 92 verimle magnezyum porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren özellikle Luk'yanets grubu birçok çözüner porfirazin elde etmeyi başarmıştır.

Porfirazinler ftalosiyanimlere kıyasla organik çözücülerde daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünebilirlikleri periferel süstitüentlerinde yapılacak değişikliklerle de arttırılabilmektedir. Yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla elektrik, optik, manyetik özellikleri açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklara sahiptirler. Serbest porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforun 18 π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan 2p-elektronu) vardır. Porfirazin halkası amfoter özellik taşımaktadır. Asidik ortamda baz özelliği gösterme sebebi dört mezo atomuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği gösterme sebebi ise imino grubunun iyonlaşmasıdır. Metalsiz porfirazin çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Tetrapiol Makrohalkaları

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli ve en az üç hetero atom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapiol türevleri porfirin türevleri ile porfirazin, ftalosiyanın ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Tetrapiol türevi makrosiklik bileşikler, sırasıyla porfirin (P), porfirazin (Pz) ve ftalosiyanın (Pc) molekülleri.

En basit tetrapiol türevi olan porfirinler adından da anlaşılacağı gibi bir pirol iskeleti üzerinden oluşmaktadır. Dört pirol halkasının metilen köprüleri ile birleşmesi sonucu porfirinler oluşur. Ele geçen porfirin sisteminde pirol grubunun 3 ve 4 konumlarına periferik konumlar, metilen karbonunun olduğu konuma da mezo konumlar adı verilmektedir. Porfirin sentezinde eğer metal-kalıp etkisi kullanılırsa ele geçen ürün metalli porfirin olarak isimlendirilir. Özellikle hem canlı sistemde hem de doğada metalli porfirinler önemli rollere sahiptirler. Demir-porfirin bileşiği olan hemoglobindeki hem grubu ve magnezyum-porfirin bileşiği olan bitkilerdeki klorofil grubu bilinen iki önemli örnektir.

Porfirinlerdeki pirol halkalarını birbirine bağlayan metilen köprülerinin yerine eğer imino köprüsü olursa elde edilecek bileşikler tetraazaporfirinler yani porfirazinlerdir. Amfoter özellik gösteren porfirazinler 18π -elektronuna sahiptirler. Porfirinlerle ftalosiyanınlar arasında özelliklere sahip olan porfirazinler genellikle boya olarak

kullanılırlar. Lazer teknolojisi ve elektrooptik gibi ileri teknoloji uygulamaları da mevcuttur.

Tetrapireol türevleri içinde porfirazinler, ftalosiyeninlerle aynı zamanlarda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen bu bileşikler üzerindeki çalışmalar son derece sınırlı kalmıştır. Bu makrosiklik bileşikler, kare düzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları ve fiziksel özellikleri (çözünürlük özellikleri ve yüksek termal kararlılıkları gibi) açısından incelendiklerinde ftalosiyenin benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler.

Tetrapireol türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. Ayrıca gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonunda en belirgin özellikleridir. Bu özellikleri tetrapireol türevlerine elektrofotografi, optik veri toplaması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için boyar madde olarak kullanımı gibi pek çok uygulama alanı açmıştır. Porfirinler biyokimyasal işlemler için büyük bir önem taşıırken, ftalosiyeninler katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda yer almışlardır. Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya ve pigment olarak kullanılan ftalosiyeninlerin aksine tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır.

2.2 Porfirazinler

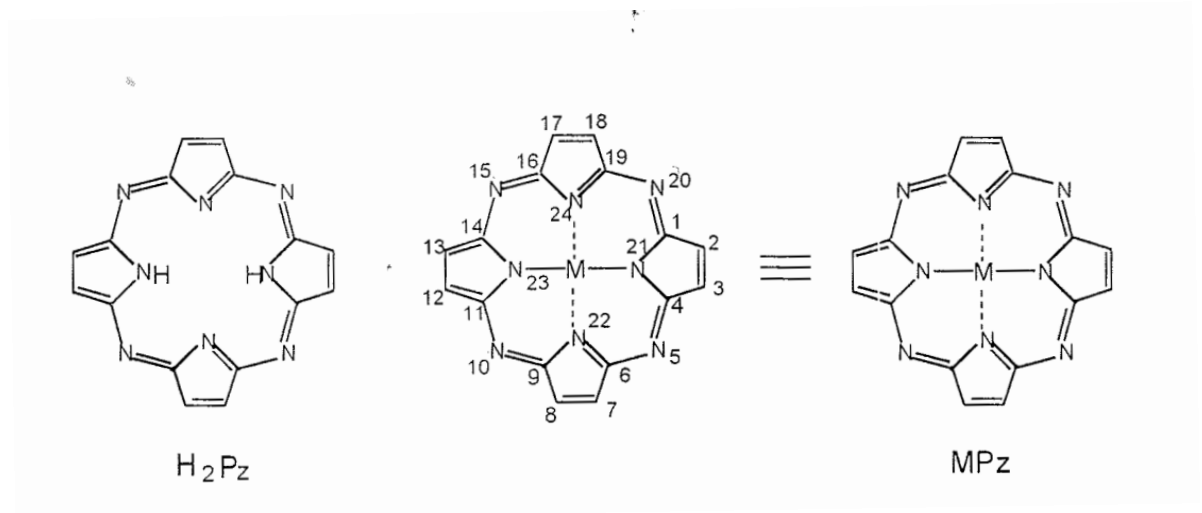
Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linstead ve Cook difenilmaleonitril ve Mg tozu ile 275°C'de 10 dakika süren bir reaksiyonla % 92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren porfirazinler ve türevleri tetrapireol çekirdeğine sahip makroheterosiklik yapılardır. Bazı porfirazin türevleri hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin fonksiyonel kısımlarını oluşturduklarından doğada fotosentez, hücreleri oksijenle besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirmek suretiyle önemli yere sahiptirler.

Porfirazin bileşikleri, kullanılan substitue gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar: tetraalkil, ter-butil, uzun alkil, tetraalkoksi (veya fenoksi), tetraalkil (veya fenil)tiyo, tetraalkilamino, tetrafenil, ve bu bileşiğin siyano, nitro, karboksi türevleri, oktaalkil(metil, etil, siklik veya kümeleşmişalkil),

oktaalkiltiyo, oktaariltiyo, oktaalkilamino, oktaalkoksi, oklafenil ve karışık π süstitüentli türevleri olarak sayılabilir.

Metalsiz porfirazinin (Şekil 2.21) IUPAC adlandırması-2,7,12,17,21,22,23,24-oktaazopentasiklo [16,2,1,1^{3,6},1^{18,11},1^{23,26}] tetrakozaundekan'dır. H₂Pz, porfirin ve ftalosiyanın arasında özellikler taşır. Porfirazin molekülünün yerleşik sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir ve iç kromoforunun 18 π -elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan iç 2 p- elektron) vardır.

Metalsiz porfirazin (Şekil 2.21) (H₂Pz) molekülünün geometrisi, metalsiz porfirinlerin (H₂P) yapısına benzer. Aynı H₂P' deki gibi, bütün C _{α} -C _{β} bağları (1,30-1,31 Å) aynıdır. C _{α} -C _{β} bağları (1,44-1,47 Å) tipik aromatik bağlar C-C (1,39 Å) ile kıyaslanabilecek uzunluktadır. C _{α} -N- C _{α} açısı protosuz azot atomunda (106,9°), protonlu azot atomu (111,7°)'na göre daha fazladır. H₂Pz' nin H₂P' den önemli farkı, C _{α} -N μ bağını H₂Pz de (1,31 Å) olup, H₂P' den (1,38 Å) kısa olmasıdır.



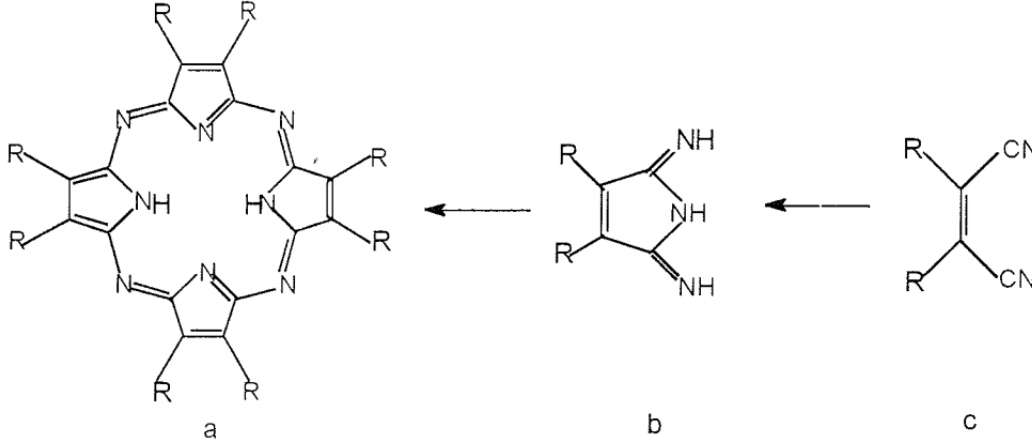
Şekil 2.2: Metalsiz ve metalli porfirazin.

Pz halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane μ -azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. H₂Pz periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir [72].

2.2.1 Porfirazinlerin sentez yöntemleri

Monoaza, diaza ve tetraaza porfirinler yaklaşık D_{4h} simetrisine sahiptirler. Ftalosiyaninlere uygulanan sentez yöntemlerinin çoğu aynı zamanda porfirazinlere

de uygulanabilir. Bazı metalsiz porfirazinler (Şekil 2.22 a), süksinoimidinlerin (Şekil 2.22 b) klorbenzen, nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılması ile direkt olarak sentez edilebilmektedirler [73].



Şekil 2.3: Metalsiz porfirazin sentezi.

Ancak günümüzde metalsiz türevler genellikle magnezyum porfirazindeki magnezyumun asit kullanılarak uzaklaştırılması ile elde edilmektedir.

Magnezyum-porfirazinler maleonitrillerin (Şekil 2.22 c), Mg talaşı ve magnezyumalkoksit ile ısıtılmasıyla ya da daha düşük bir verimle süksinoimidinlerin (Şekil 2.22b) magnezyumformat ile ısıtılmasıyla elde edilirler [74].

Metalsiz porfirazinler metalli porfirazinlere sıcak DMF ya da diklorbenzen içerisinde, ya da verimi daha düşük olmasına rağmen doğrudan maleonitrilin metallerle veya metal tuzlarıyla reaksiyonu sonucu dönüştürülebilir [75]. Yapılan çalışmalara göre Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru, Os ve VO kompleksleri doğrudan elde edilmektedir. Metallerin koordinasyon küresi içerisindeki düzlemsel yapının korunmasının güçlüğü yöntemin verimini düşürmektedir.

Porfirazin sentezinde farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir. Buna göre:

- Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitrilin, metal veya metal tuzları ile reaksiyonunda
- Etilen-1,2-dikarboksilikasit dinitril çözeltisinin metaller ile kaynatılması
- H₂Pz çözeltisinin metal tuzları ile kaynatılması
- Pz metal komplekslerinin başka bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda istenilen metal kompleksli porfirazin elde edilebilir.

Çeşitli porfirazin komplekslerinin sentez yöntemleri ayrıntılı olarak örneklerle aşağıdaki başlıklar altında verilmiştir;

2.2.1.1 Magnezyum (II) porfirazinler

Mg^{II} (tetra-ter-butilporfirazin), ter-butilmaleonitril (1,5 g) ve magnezyum propoksit (0,134 g Mg'dan) 10 mL propanol içerisinde 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Karışım alkol ile hacimce 1:1 oranında seyreltilir. Mg (porfirazin) çökelti halinde % 79 verim ile 1,13 g olarak elde edilir.

Mg^{II} (tetrasiklohegzeno porfirazin), kuru izoamil alkol (100 mL) eteral metil magnezyum iyodüre (1,92 g magnezyum, 5,0 mL metil iyodür ve 50 mL eterden hazırlanır) kaynamaya izin vermeden yavaşça ilave edilir. Daha sonra 10,0 g tetrahidroftalonitril ilave edilir edilmez çözelti sarı renk alır. Dokuz saatlik bir kaynatmadan sonra çözücü destillenir. Kalıntı petrol eteri, derişik asetik asit (100 mL) ve 100 g buz ile 30 dakika muamele edilir. Ürün aseton ile ekstrakte edilir. Kalıntı safsızlıklar nedeniyle neredeyse siyahtır, saflaştıkça mavileşir. Ekstraksiyon bu aşamada durdurulur ve klorobenzen ile ikinci kez ekstraksiyon gerçekleştirilir. Elde edilen çözelti soğutulduktan sonra eşit miktarda petrol eteri ile seyreltilir. Çökelti süzülür. Benzen ve alkol ile yıkanır. MgPz % 62 verimle 6,88 g elde edilir.

2.2.1.2 Metalsiz porfirazinler

H₂(tetra-ter-butilporfirazin), 0,03 g ter-butil MgPz 3 mL derişik asetik asit içerisinde 30 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlenir. H₂Pz % 80 verim ile 0,022 g elde edilir.

H₂(tetrasiklohegzenoporfirazin), 2,33 g Mg(II)-(tetrasiklohegzenoporfirazindihidrat), 50 mL derişik asetik asit ile 15 dakika kaynatılıp 100 mL su ilave edilir. Çökelti ayrılır ve saf su ve alkol ile yıkanır. Ürün, safsızlıkları almak için 1 saat aseton ile ekstrakte edilir. Daha sonra klorobenzen ile ekstrakte edilir, soğutulur, çökelti süzülür. Benzen ve alkol ile yıkanır. % 90 verim ile 1,90 g ürün elde edilir.

H₂Pz, 110 mg MgPz porsiyonlar halinde 3 mL derişik asetik aside ilave edilir. Karışım ara sıra karıştırılarak bir kenara bırakılır. 1,5 saat sonra buz ilave edilir. Çökelti süzülüp su ve sıcak metanol ile yıkanır ve benzen ile ekstrakte edilir. Koyu mor H₂Pz % 74 verim ile 70,5 mg iğne kristaller halinde elde edilir.

H₂(tetrametilporfirazin), 202 mg metilsüksinimid'in 5 mL nitrobenzen ve 5 mL bütanol içerisindeki karışımı 6,5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. 153 mg katı madde süzülür ve benzen ile ekstrakte edilir. Ürün toz haline getirilmiş tartarik asit üzerinde kromatografi ile saflaştırılır. Ürün kuruluğa kadar buharlaştırılır. Elde edilen ham ürün benzenden kristallendirilir. H₂-(tetrametilporfirazin) elde edilir.

2.2.2 Porfirazinlerin spektral özellikleri

Porfirazinler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Porfirazinlerin, bilinen organik çözücülerde 10⁻⁴-10⁻⁵ M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında, B bandı ise 300-400 nm aralığında görülmektedir. Metalsiz porfirazinler (D_{2h} simetrisinde) 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli porfirazinler (D_{4h} simetrisinde) aynı bölgede şiddetli tek bir band verirler. Q bandı metalli ve metalsiz porfirazinleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü metalsiz porfirazinden metalli porfirazine geçişte iki eşit band tek banda geçer yani molekülün simetrisi yükselir (D_{2h}'dan D_{4h}'a). Guterman ve grubunun Hückel metoduna göre, valens elektronlarını göz önünde bulundurularak, yapmış olduğu hesaplamalara göre metalli porfirazinin elektron absorpsiyon spektrumunun Q bandı a_{1u}(π) \rightarrow e_g(π^*) gibidir. a_{1u} orbitali, C pirol halkasının α -atomlarıyla β -atomundan kurulmuştur. B bandı a_{2u}(π) \rightarrow e_g(π^*) gibidir. Burada a_{2u} orbitali pirol ve azotun μ -atomundan oluşmuştur. Porfirazinde ftalosiyanindeki gibi B bandı geniştir (yani σ - π^*). Altaki serbest moleküler orbital e_g molekülün hepsini kavramaktadır. İç molekülde 16 atomdan oluşan bir halkaya sahiptir.

π - π^* geçişlerinin şiddeti (Q bandının yeri) metal iyonuna, çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak değişmekte ve spektrumda farklılıklar meydana getirmektedir. Q bandının merkezdeki metal atomuna bağlı olarak yerinin değişmesine bir örnek olarak kobalt ve kurşun porfirazin verilebilir. CoPz' de Q bandı 570 nm' den başlarken PbPz' de 620 nm' de değişmeye başlar. MgPz' de molar absorblama katsayısı piridin de 4,8.10⁻⁵ l.mol⁻¹cm⁻¹'e eşittir. Ultraviyole alanda (330 nm) şiddetli B bandı ve zayıf N ve L bantları gözükür. B bandının durumu merkezdeki metale bağlıdır. Bazen bu bandın değişmesinin nedeni d_n \rightarrow π^* geçiştir. Porfirazin makrohalkasında elektron akseptör grupların fazla olması (siyano-,

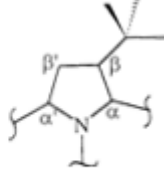
karboksi-, karbetoksi-, nitro gruplar ve klor, brom atomları) batokrom kaymaya yol açar ve Q bandı 30 nm, B bandı 20 nm kadar değişir.

Porfirazin molekülünde aynı anda dört elektron akseptör ve dört elektron donör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumundaki değişimler izlenebilir. Halkaya siyano, ter-butilamino- ya da n-dialkilanimofenil gruplarının girmesi Q bandınının 300 nm'ye kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor sistemin kayması görülmektedir.

Uygun çözücülerde çözünebilir porfirazinin sentezlenmesi, NMR ölçümlerin yapılmasını mümkün kılmıştır. ¹H-NMR spektrumlarında en önemli husus, porfirazin çekirdeğindeki N-H protonlarının, düzlemsel yapıdaki aromatik 18- π elektron sistemi nedeniyle TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Metalsiz porfirazinin ¹H-NMR (100 MHz) spektrum analizinde N-H'in proton akımının CS₂ 20-25°C'de akışının hızlı olduğu, -88 °C'de ise yavaşladığı görülmüştür. Pirolenin ve pirol halkasındaki β -protonun (8,69 ve 9,08 ppm) sinyali ve ter-bütül grubu protonlarının (2,15 ve 2,25 ppm) sinyal verdiği tespit edilmiştir.

Metalsiz porfirazinin döterokloroformda ve trifloroasetik asitte TMS ile ¹³C-NMR spektrumu alınmıştır (Çizelge 2.6). C _{β} atomunun sinyali protona bağlıdır. C _{α} ve C _{α} ¹ atomlarının sinyali ise biraz genişlemiştir Bunun nedeni ise N-H tautomerinin fazla olmasıdır. Doğrudan azot atomunun etkisi altında olduğu için C _{α} ve C _{α} ¹ atomlarının sinyalleri zayıf alanda yer alır. C _{β} 'dan farklı olarak C _{β} ¹ atomu, ter-bütül grubunun etkisinden dolayı zayıf alanı rekapitule etmektedir. CDCl₃'den CF₃COOH'e geçişte C _{β} ¹ atomunun sinyali zayıf alana kaymakta, C _{β} atomunun sinyali ise kuvvetli alana çekilmektedir. Bunun nedeni ise azotun mezo-atomunun protonlaşmasıdır. Metalli porfirazinin ¹³C-NMR spektrumu CDCl₃ de ter-bütül grubunun sinyalinin durumunu değiştirmez. Metalli porfirazinde C _{α} ve C _{α} ¹ atomlarının sinyalleri birbirine yaklaşıp.

Çizelge 2.1: H₂Pz'de ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.



Karbon Atom	CDCl ₃	CF ₃ COOH
β'	158,8	159,4
β	128,7	126,1
α'	154,6	151,7
α	152,8	150,8
CH ₃	32,2	31,4

Porfirazinlerin ve porfirinlerin IR ve Far-IR spektrumları da detaylı olarak incelenmiştir. Metalsiz ve metalli porfirazinlerin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir. Değişik metalli porfirazinlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli porfirazinlerin α ve β formları arasındaki farktan daha azdır. Bundan dolayı bandlar, metal-duyarlı olan ve olmayan absorpsiyonlar olarak ayrılmaktadır. Porfirin molekülü mezo-azosüstitüe bağlandığında, pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişimler olmaktadır. Örneğin IR spektrumunda porfirin 772 cm⁻¹'de metalsiz porfirazin ise 803 cm⁻¹'de pik vermektedir. Porfirinlere ait deformasyon bandı (δ CH) H₂Pz'de 900-1200 cm⁻¹ alanında, C-N titreşimi 1350-1550 cm⁻¹ alanında görülmektedir. N-H bağının simetrik gerilme titreşimi 3305 cm⁻¹ alanındadır ve iyonizasyonunun kuvvetli olması H₂Pz'nin porfirine göre daha asidik olduğunu göstermektedir. IR spektrumunda metalsiz porfirazinin piridin ile katılma bileşiğinin absorpsiyonu 1953-2012 cm⁻¹ alanındadır. Burada bu pikler C=NH grubuna bağlıdır. Bu spektrumda ν NH yoktur. Buda N-H bağının porfirazinde %100 iyonizasyonunun zayıf bazların katkısıyla oluştuğunu göstermektedir.

2.2.3 Porfirazinlerin kullanım alanları

Porfirazin türevlerinin kompleks yapma özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Bu amaç için kullanımları, çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanır. Yani spektrumun belirli bir alanında boyanın seçici absorpsiyonu vardır. Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğün iyi olması, görünür ve yakın IR alanlarında şiddetli absorpsiyon göstermesi, düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi, iletkenliğinin yarı iletkenlik

sırasında bulunması ve serbest kararlı radikaller oluşturabilmesi aranılan özellikleridir.

Porfirazinler ayrıca radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikro elektronikte, video cihazlarda, haberi gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte ışık filtrelerinin hazırlanmasında da kullanılırlar [3].

2.3 Gümüş Nanopartiküller

Gümüşün yanık ve yara tedavisinde ve çeşitli bakteriyel enfeksiyonları iyileştirmedeki etkisi çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Çeşitli antibiyotiklerin ortaya çıkmasıyla birlikte gümüş bileşiklerinin kullanımı önemli ölçüde azalmıştır [1]. İçinde bulunduğumuz yüzyılda nanoteknoloji, metalleri nano boyuta indirgeyerek, fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerini değiştirmedeki kabiliyetine bağlı olarak büyük bir hızla gelişmektedir. Metalik gümüş, gümüş nanopartikülleri formunda potansiyel bir antimikrobiyal madde olarak geri dönüş yapmıştır. Gümüş nanopartiküllerin, antibiyotiklere direnç gösteren bazı patojenik bakterilere karşı kullanımı da önemlidir. Bu nedenle gümüş nanopartiküller, gümüş içerikli giysilerden nanolosyon ve nanojel gibi gümüş kaplamalı medikal cihazlara kadar değişik medikal uygulamalara sahiptir.

Bazı patojenik bakterilerin sebep olduğu bulaşıcı hastalıkların ve antibiyotiklere karşı direnç gösteren bazı bakteri türlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte, bazı araştırmacılar ve ilaç şirketleri yeni antibakteriyel madde araştırmalarına başladılar. Nano ölçekli maddeler, geniş yüzey alanına ve eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalarından dolayı yeni nesil antimikrobiyal maddeler olarak ortaya çıkmışlardır. Nanoteknoloji, nano ölçek seviyesinde yeni malzemelerin üretilmesi amacıyla bilim ve teknoloji alanındaki uygulamalarıyla hızla gelişen bir alan olarak ortaya çıkmıştır. “Nano” kelimesi metrenin milyarda birini ya da 10^{-9} mertebesini belirtmek için kullanılır. Nanoteknoloji terimi ilk olarak 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesinden Prof. Norio Taniguchi tarafından, nanometre seviyesinde üretilen malzemeleri tam olarak tanımlamak için ortaya atılmıştır. Nanoteknoloji kelimesini, “Aşağıda daha çok yer var” başlıklı konuşmasında fizikçi Prof. Richard P. Feynman kullanmıştır[4-5].

Metalik gümüş: Gümüşün antibakteriyel özelliği gümüş miktarına ve ortama salınan gümüş iyonlarının hızına bağlıdır. Metalik formda gümüş inerttir. Ancak derideki

nemle ve yaradaki sıvı ile reaksiyona girerek iyonize hale geçer. İyonlaşan gümüş oldukça reaktiftir ve dokudaki proteinlere bağlanarak bakteri hücre duvarında yapısal değişiklikler meydana getirir. Gümüş ayrıca bakteri DNA ve RNA'sına bağlanarak bakteri replikasyonunu denatürasyon ile inhibe eder.

Gümüş sülfadiazin: AgSD gümüş ve sülfadiazin kombinasyonudur. %1 suda çözünür krem halinde kullanılır. Geniş spektrumlu antibiyotiktir. Özellikle yanık yaralarının tedavisinde kullanılır. Yara ile etkileşime girerek, yarada gümüş rezervi olarak gümüş iyonları yayma işlevi görür. Bütün sülfü grubu ilaçlar gümüş ile kombine edilerek test edilmiş ve gümüş sülfadiazinin en etkili olduğu görülmüştür.

Gümüş zeolit: Gümüş zeolit, kristal aluminosilikat ile toprak alkali metallerin kompleks yapması sonrasında iyon değiştirme yöntemiyle kısmi olarak gümüş iyonları ile yer değiştirmesi ile oluşur. Japonya'da seramikler, ürünlerine antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla gümüş zeolit kaplanarak üretilir. Yiyeceklerin korunmasında, medikal ürünlerin dezenfeksiyonu için ve malzemelerin dekontaminasyonunda bu tür seramikler kullanılmaktadır [6].

2.3.1 Gümüşün antimikrobiyal özelliği

Gümüşün, yanık ve yara tedavisinde ve çeşitli bakteriyel enfeksiyonları iyileştirmedeki etkisi eski zamanlardan beri bilinmektedir. 16. yy'dan itibaren ise gümüş ile çeşitli hastalıkların tedavisinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. 19. yy'da ise, gümüşün bu özelliği klinik olarak tespit edilmiştir.

Gümüşün, antibakteriyel madde olarak çok önemli iki avantajı bulunmaktadır: Birincisi çok geniş spektrumu olan bir antibiyotik olması; ikincisi ise, gümüşe bakteri direncinin neredeyse hiç bulunmamasıdır. Gümüşün antibakteriyel etkiyi, tiyol gruplarıyla reaksiyona girip onları etkisiz hale getirerek veya bakteri DNA'sıyla etkileşip bakteri çoğalmasını engelleyerek sağladığı düşünülmektedir. Ancak, gümüş-bakteri etkileşiminin detaylı mekanizmasına dair bilgiler yetersizdir.

E.coli bakterilerinin faaliyetlerine gümüşün etkisi üzerine yapılan bir çalışmada, gümüş iyonlarının, bakterinin içerisine nüfuz ettiği, daha sonra bakteri ribozomuyla etkileşime girdiği ve böylece ATP üretimi için gerekli proteinlerin sentezini engelleyerek bakterinin yaşam faaliyetlerini durdurduğu görülmüştür.

Antibakteriyel özelliklerinden dolayı, gümüşün, gümüş nitrat formunda dezenfektan olarak kullanılması bilinen bir yöntemdir. Bunun yanında, gümüş, bahsedilen özelliklerinden dolayı çok farklı ürünlerin içeriğinde tercih edilmektedir.

Gümüş içeren antimikrobiyal maddelerin renksiz, kimyasal olarak dayanıklı ve gümüş iyonlarının salınımını uzun bir süre boyunca yavaş bir şekilde gerçekleştirebilmesi gerekmektedir [7].

2.3.2 Gümüş nanopartiküllerin sentez yöntemleri

Nanopartiküllerin senteziyle ilgili günümüzde çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Prensipine, nanopartiküllerin sentezi ile ilgili tüm yöntemleri iki büyük gruba ayırabiliriz. İlk grup, nanopartikül çalışmalarına ve hazırlanmasına olanak sağlayan yöntemleri birleştirmektedir; fakat yeni materyallerin gelişmesine yeteri kadar katkısı yoktur. Bu gruptakilere örnek olarak çok düşük derecede kondenzasyon, çeşitli kimyasal, fotokimyasal ve radyasyon ile indirgenme ve lazerle indüklenmiş buharlaşma verilebilir. İkinci grup ise nanopartikül esaslı nano kompozit ve nano materyal hazırlanmasına olanak sağlayan yöntemleri içerir. Bunlar temel olarak mekanokimyasal dağılımın farklı versiyonları, gaz fazdan kondenzasyon tepkimeleri, plazmakimyasal sentezler ve bazı diğer yöntemlerdir.

AgNP'lerin antibakteriyel etkiyi sağlamasında partiküllerin boyut ve şekli önemlidir. Kontrol edilebilir şekil, boyut ve boyut dağılımına sahip nanopartiküllerin sentezlenmesine ilişkin bir çok girişimde bulunulmuştur. Kimyasal indirgeme yöntemi, poliol yöntemi ve radyolitik proses olmak üzere pek çok sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en çok çalışılan yöntem kimyasal indirgeme yöntemidir. Yüksek verim, düşük maliyet ve agregasyona uğramadan yüksek verim gibi avantajlara sahip olan bu yöntem, sulu ortamda gümüş nitrat tuzunun indirgeyici bir madde ve stabilizer varlığında indirgenmeyi kapsar. Gümüş nitrat derişimi, gümüş nitrat/indirgeyici madde molar oranı ve stabilizer derişimi agregasyona, şekle ve tane boyutuna etki eden parametrelerdendir [2].

2.3.3 Gümüş nanopartiküllerin kullanım alanları

Nanopartiküllerin ve nano yapıda malzemelerin tasarlanması ve geliştirilmesi, optik, elektronik ve biyomedikal uygulamalar için yeni bir çağ açmıştır. Gümüş, altın ve bakır gibi nano boyutta metal partiküllerin mikroorganizmalar için oldukça toksik olduğu tüm dünya çapında yaygın olarak bilinmektedir. E.coli bakterileri başta

olmak üzere 16 bakteri çeşidi üzerinde biyosid etki göstermektedir. Oldukça geniş yüzey alanına sahip olan nanopartiküllerin, bu özelliklerinden dolayı bakteri ve mantarlarla etkileşimi ve bakteri ve mantarlar üzerindeki öldürücü etkisi önemli ölçüde artar. Gümüş nanopartiküller mikrobiyal DNA'lara bağlanarak bakteri replikasyonunu önler ve bakterinin metabolik enzimlerindeki tiyol gruplarıyla reaksiyona girip onları etkisiz hale getirerek inaktivasyonu sağlar. Bu sebeple AgNP'ler; yanık kapama, iskelet, cilt donörü gibi sağlık bakım ürünlerinde, su arıtma sistemlerinde ve medikal cihazlarda çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Son zamanlarda ise HIV-I virüsü ile boyuta bağlı etkileşime girdiği açıklanmıştır. Çok amaçlı sistemlerin bakteri ve virüslere karşı ortama toksik biyosidler yaymaksızın üstün nitelikte antibakteriyel etki göstermesi gerekmektedir [8].

Son yıllarda, antibakteriyel olarak kullanılan maddeleri; kuaterner amonyum tuzları, metal tuzu çözeltileri ve antibiyotikler olarak sıralayabiliriz. Ne yazık ki bu maddelerden bazıları ya toksik ya da doğal besin, filtreler, kumaşlar ve kirliliğin önlenmesi gibi alanlarda kullanımını uygunsuz hale getiren zayıf etkiye sahiptir. Bu durumun aksine, gümüş toksik özelliğe sahip değildir ve bakteriyel enfeksiyonların etkisini önemli ölçüde yok eder. Doğal ve yenilenebilir bir kaynak olan gümüş çok sayıda eşsiz özelliğe sahiptir. Kimya, tıp, biyoteknoloji, gıda ve tekstil bilimi gibi alanların gümüşe olan ilgisi hızla artmaktadır [9].

2.3.4 Gümüş nanopartikülleri ile ilgili yapılan çalışmalar

Son yıllarda, organik çözücülerde nanometre boyutundaki metal nanopartiküllerin sentezlenmesi için çok çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Nanopartiküllerin organik çözeltiler içinde hazırlanmasında çoğunlukla, faz transfer ajanı ile metalin sulu fazdan metal iyonlarının ekstraksiyonu ve capping maddesi varlığında organik fazda indirgenmesine dayanırken bu yöntem partikül boyutunun kontrol edilmesinde ve dağılımında çok verimli olmasına karşın, partiküllerin şeklini belirlemede çok fazla etkiye sahip değildir. Bu yayında çözücü değiştirme yöntemi kullanılarak sikloheksan içerisinde koloidal AgNP'ler sentez edilmiştir.

Sulu çözeltide pH'a bağlı olarak konformasyon ve boyutlar incelemiştir. Oleik asitle stabilize edilmiş AgNP'ler sulu fazda gümüş nitratin indirgenmesi ve oleik asidin yeniden yönlendirmesiyle organik çözeltiye transfer edilerek üretilmiştir [10].

Suda çözünebilen, son derece kararlı naked AgNP'ler, herhangi bir stabilizatör liganda ve harici indirgeyici bir maddeye ihtiyaç duyulmadan, gümüş (I) kompleksinin oda sıcaklığında tek adımlı basit parçalanmasıyla elde edilmiştir.

Raveendran ve ekibinin bir yayınında, metal nanopartiküllerin hazırlanmasında, sentez için uygun çözücü ortamının seçilmesi, çevreye zarar vermeyen indirgeyici maddelerin kullanılması ve partiküllerin stabil halde kalmasını sağlayacak maddenin seçilmesinde toksik olmayan maddelerin tercih edilmesi gerektiği savunulmuştur. Ayrıca Mirkhalaf ve ekibi ise azot, kükürt ve fosfor içermeyen stabilizatör ligandların seçilmesinin gerektiğini öne sürmüşlerdir.

Bu çalışmada ise gümüş nanopartiküllerinin sentezi için Ag(acac) kullanılmıştır. AgNPler, yeterli miktarda gümüş (I) kompleksinin oda sıcaklığındaki argon doyurulmuş suda çözülmesiyle doğrudan hazırlanmışlardır [11].

Ag-TiO₂ sisteminin, su içerisindeki E.coli hücrelerinin, ışık ile yok edilme etkisi üzerinde yapılan çalışmada, tüm mikroorganizmaların, lipidperoksidasyonu ile malondialdehyde (MDA)'de indirgendiğini ve sonrasında MDA'nın parçalanması ile zararsız ürünlere dönüştüğünü kaydedilmiştir.

Ag nanopartiküllerinin, bakteri içerisine penetre olabileceklerini ve DNA gibi sülfür ve fosfor içeren bileşiklerle etkileşerek daha ileri hasarlara sebebiyet verebileceklerini açıklanmıştır [2].

AgNP'ler kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sulu ortamda gümüş nitratin sodyumborhidrür ile indirgenmesinden oluşurken SDS stabilizatör olarak kullanılmıştır. Küresel ve 10-20 nm boyutundaki partiküller 400 nm'de maksimum absorbans yapmaktadır. Agregasyona bağlı olarak partiküllerin antibakteriyel etkisinin değiştiği gözlenmektedir [12].

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmada ilk olarak gümüş nanopartikülleri iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. İlk yöntemle göre gümüş nanopartikülleri sentezi için PVP, diğer yöntemle göre ise oleik asit stabilizatör olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın devamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin; periferik konumda dimetilaminoetilüyo grubu içeren kuaterner kobalt porfirazinlerle etkileşimi UV-Görünür bölge, zeta potansiyeli gibi tekniklerle incelenmiştir.

Gümüş nanopartikülleriyle etkileşime girmek üzere [oktakis(2-dimetilaminoetilüyo)-porfirazinato]kobalt (II) bileşüği ve hidrofobik gümüş nanotanecikleri ile etkileşime girebilecek oktakis(heksilüyo)porfirazinato magnezyum bileşüği sentezlenmiştir.

4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre : Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer
(ATR sampling accessory)

UV : Scinco SD 1000

Zetasizer : Malvern Zetasizer 2000, ZETA-METER 3.0 +

4.2 Kullanılan Maddeler

Sodyum siyanür, tiyonil klorür, β -dimetilaminoetanol, karbondisülfür, kloroform, trifloroasetik asit, isobutanol, butanol, diklorometan, iyodometan, eter, metanol, iyot, aseton, magnezyum, bromoheksan, dimetilformamid, kobalt asetat, dietileter, etanol, gümüş nitrat, sodyumborhidrür, oleik asit, fosforik asit, PVP, sodyum karbonat, sodyum sülfat, sikloheksan, Merck, Carlo Erba ve Aldrich firmalarına ait saf çözücü ve kimyasal maddelerdir.

5. DENEYSEL KISIM

5.1 Sodyum Siyanoditiyoformiyat Sentezi [3]

9,8 g (0,2 mol) ince öğütülmüş kuru NaCN 60 mL DMF içinde 1 saat karıştırılır. Dıştan buzlu su ile soğutulan bu karışıma 12 mL (15,2 g, 0,2 mol) CS₂ 10 dakika içinde damlatılır. Damlatma bittikten sonra buzlu su uzaklaştırılıp, 30 dakika daha oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılır.

Koyu kırmızı-kahverengi macun haline gelen madde üzerine 70 mL isobutanol ilave edilerek, ürün tamamen çözününceye kadar ısıtılır. Reaksiyona girmemiş NaCN' ü uzaklaştırmak için çözelti sıcakken süzülür ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir.

Bir gece soğukta bekletilen ürün iğne halinde kristallenir. Çökelti eterle yıkanır, P₂O₅ üzerinden kurutulur. Elde edilen kristaller üç DMF molekülü de içermektedir. Ürün vakumda sülfat asidi yanında muhafaza edilmelidir.

Verim: 59,62 g (%87).

5.2 Ditiyomaleonitrildisodyum Tuzu Sentezi [3]

59,62 g (0,173 mol) sodyumsiyanoditiyoformiyat 100 mL kloroformda çözülüp, süzülür. Ele geçen koyu kırmızı-kahverengi çözelti 4-5 gün soğukta bekletilir. Bekletilen ürün süzülür, az miktarda kloroform ve eter ile yıkanır. Ele geçen ürün 70 mL metanol ile geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra süzülerek çözünmeyen kükürt uzaklaştırılır. Süzüntüdeki metanolün bir kısmı evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra eter ilave edilerek kristallendirilir. 80°C'de vakumda kurutulur. Oluşan açık sarı kristaller su, metanol ve etanolde çözünür; eter, benzen ve kloroformda ise çözünmez. 300°C'de erimeden bozunur.

Verim: 12 g (%74.,45).

5.3 β – dimetilaminoetilklorürhidroklorür [3]

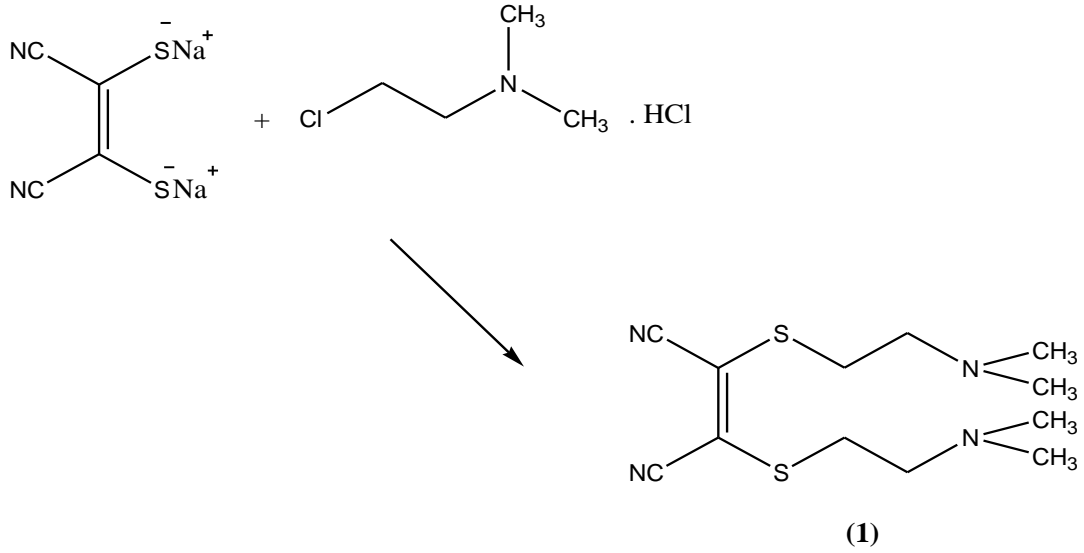
18 mL (29 g, 0,25 mol) tiyonil klorür, iki boyunlu reaksiyon kabına konulup, tuz-buz banyosunda iyice soğuması sağlanır. Üzerine bir saat içerisinde 24 mL (21 g, 0,235 mol) β - dimetilaminoetanol yavaş yavaş damlatılır. Bu reaksiyon oldukça ekzotermiktir. Damlatma esnasında SO₂ gazı açığa çıkmaktadır. Reaksiyonda, damlatma boyunca sıcaklık kontrol edilir. Sıcaklık 35-50 °C arasında sabit tutulmalıdır. Reaksiyon, damlatma bittikten sonra oda sıcaklığında bir saat daha karıştırılır. Reaksiyon ürünü kahve rengine ve yarı katı haldedir. İstenilen üründen başka ortamda aşırı tiyonil klorür ve bozunan ürünleri mevcuttur. Reaksiyon karışımına 100 mL etanol koyulup tekrar kaynatılır. Karışım, sıcakken süzülür. Çözünmeyen kısım ortamdan uzaklaştırılır. Süzüntü 1-2 saat buzdolabında bekletilerek kristallenmesi sağlanır. Oluşan kristal süzülür. Elde edilen kristaller beyaz, parlak, iğnemsiz haldedir. Vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinden kurutulur. Ürün oldukça higroskopiktir. E.N. 201-203 °C.

Verim: 22 g (% 75). M.A. = 144 g/mol (C₄H₁₁Cl₂N).

5.4 Bis(2-dimetilaminoetiltiyomaleonitril)maleonitril [3]

0,372 g (2 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu, 0,864 g (6 mmol) β - dimetilaminoetilklorürhidroklorür ve 2,12 g (20 mmol) Na₂CO₃'dan oluşan katı haldeki karışımın üzerine 50 mL aseton ilave edip, N₂ gazı altında, 4 saat boyunca, 92 °C'de kaynatılır. Reaksiyon karışımı süzülmeden, solventin yarısı, evaporatörde uzaklaştırılıp, geri kalan karışım buzun üzerine damla damla ilave edilir. Berrak çözelti elde edilinceye kadar karıştırma yapılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilip, kloroform fazı evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye, koyu kahverenginde, yağimsi bir kalıntı kalır. Ele geçen madde kloroform, aseton, etanol ve metanolde iyi çözünür.

Verim: 0,240 g (% 85). M.A. = 284 g/mol (C₁₂H₂₀N₄S₂).



Şekil 5.1: Bis(2-dimetilaminoetilthio)maleonitril(1) bileşiğinin sentezi.

Çizelge 5.1: Bis(2-dimetilaminoetilthio)maleonitrile ait elementel analiz sonuçları.

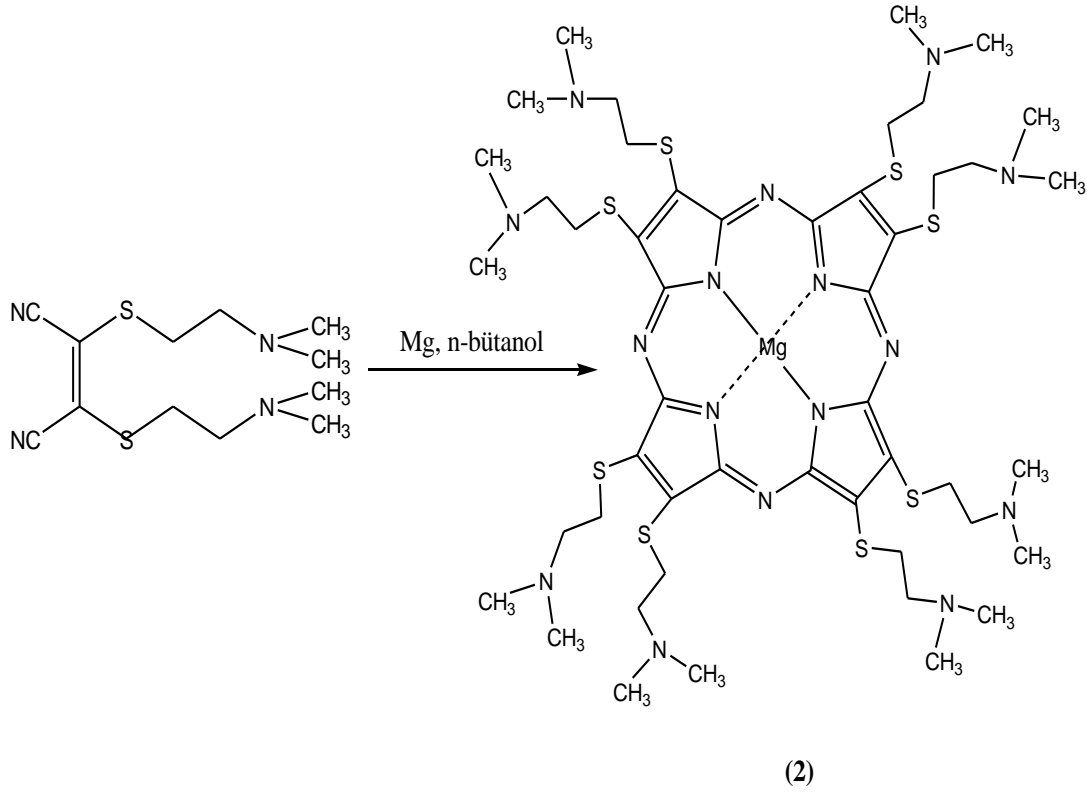
<u>Elementel Analiz</u>	C	H	N
Teorik	50,70	7,04	19,72
Pratik	50,10	7,85	20,11

5.5 Oktakis(2-dimetilaminoetilthio)porfirazinatomagnezyum (MgPz) [3]

0,100 g (4,17 mmol) Mg ve iki ufak I₂ kristali, 20 mL n-butanol içerisinde 8 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Mg çözünür ve (BuO)₂Mg oluşur. Oluşan (BuO)₂Mg süspansiyonuna 0,284 g (1 mmol) bis(2-dimetilaminoetilthio)maleonitril ilave edilir ve 4.5 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemi sürdürülür. Sonuçta koyu lacivert renkli bir ürün oluşmaktadır. BuOH uçurulur, kalan macun halindeki kalıntı n-hekzan ile yıkanır. Maddeyi Mg-tuzlarından kurtarmak için diklorometanda çözerek süzülür. Süzüntü evaporatörde tamamen buharlaştırılır. Elde edilen madde saf, kuru ve mavi renklidir. Etanol, metanol, aseton, etil asetat, kloroformda çok iyi, DMSO ve n-heptanda kısmen çözünür, n-hekzanda çözünmez.

Verim: 0,105 g (% 36).

M.A. = 1160 g/mol.



Şekil 5.2: [Oktakis (2-dimetilaminoetiltiliyo) porfirazinato] magnezyum (MgPz) (2) bileşğinin sentezi.

Çizelge 5.2: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiliyo)porfirazinatomagnezyum (MgPz) maddesine ait elementel analiz sonuçları.

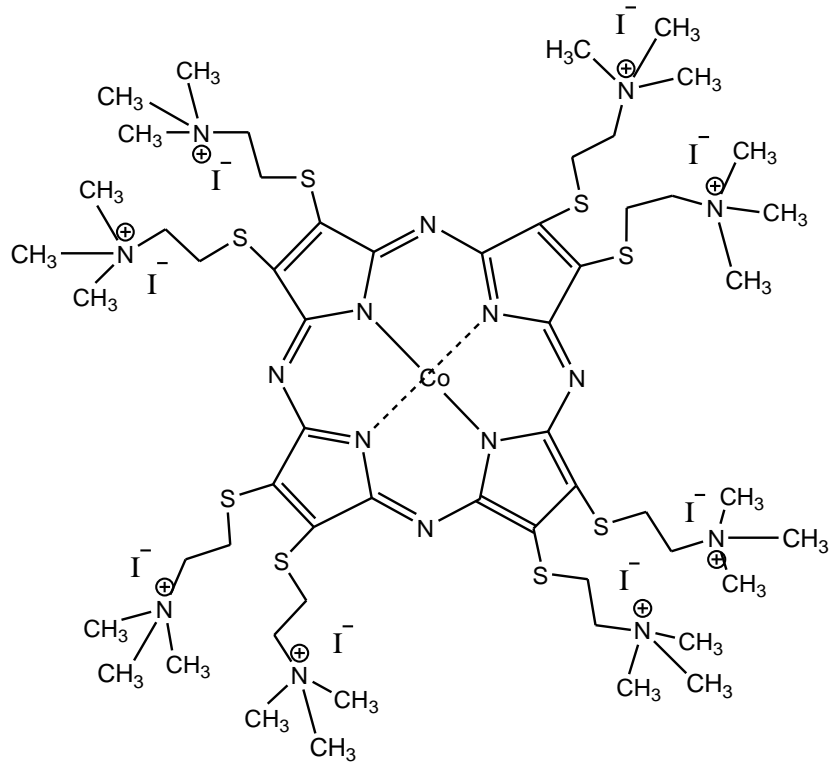
<u>Elementel Analiz</u>	C	H	N(C₄₈H₈₀MgN₁₆S₈)
Teorik	49,66	6,90	19,31
Pratik	50,10	7,21	18,95

5.6 [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltiliyo)porfirazinatomagnezyum]oktaiyodür [Mg(Pzq)⁸⁺.8I⁻] [3]

0,116 g (0,1 mmol) MgPz üzerine, 10 mL diklorometan ve 1,6 mL CH₃I ilave edilerek N₂ gazı altında, oda sıcaklığında, bir saat karıştırma yapılır. Balonun tüm çeperi, alüminyum folyo ile sarılıp, karanlıkta iki gün boyunca bekletilir. Madde santrifüjleme yolu ile çöktürülür. Yaklaşık 30 mL diklorometan ile 2-3 kez yıkanır, sonra dietileterle yıkanarak kurutulur. Saf madde, koyu lacivert renkli olup, oldukça higroskopiktir. Vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinden uzun süre kuru halde saklanabilir. Elde edilen ürün, suda çok iyi çözünür.

Verim: 0,120 g (% 52).

M.A. = 2296 g/mol (C₅₆H₁₀₄N₁₆S₈I₈Mg).



(5)

Şekil 5.3: [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltiyo)porfirazinato kobalt(II)] oktaiyodür (QCoPz) (5) bileşiğinin sentezi.

Çizelge 5.3: [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltiyo)porfirazinatomagnezyum] oktaiyodür maddesine ait elementel analiz sonuçları.

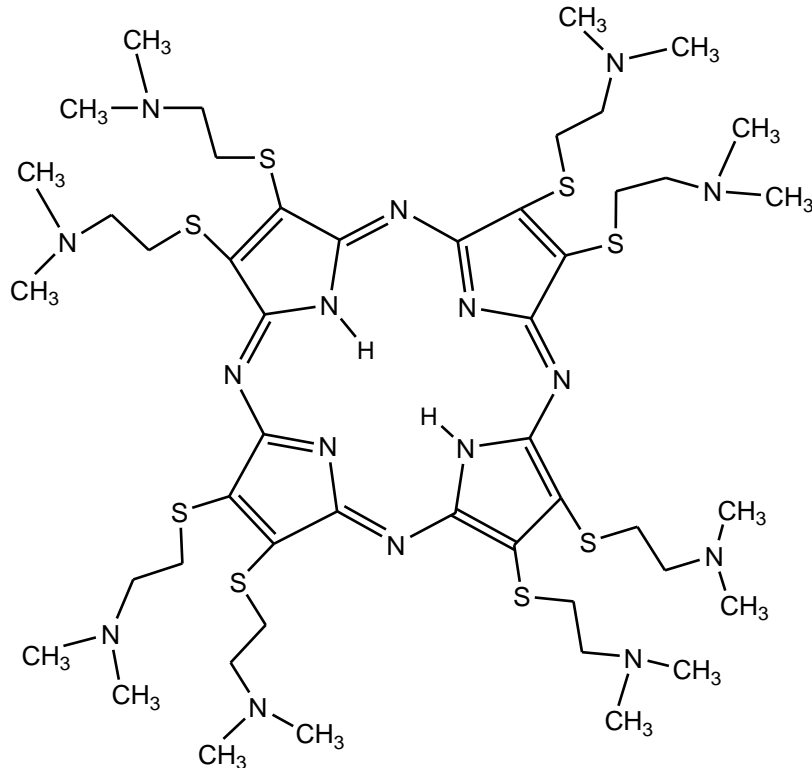
<u>Elementel Analiz</u>	C	H	N
Teorik	29,27	4,53	9,76
Pratik	28,80	4,95	9,44

5.7 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazin (H₂Pz) [3]

0,116 g (0,1 mmol) MgPz asgari miktarda CF₃ 1 mL) çözülür, 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Sonra amonyak çözeltisi ile nötrleştirilip 1-2 mL derişik NaOH ilave edilerek pH=12-13 olması sağlanır. Buzdolabında 2-3 saat bekletilir. Oluşan çökelti santrifüjleme yoluyla ayrılır. Çökelti etanolde çözülür, Na₂SO₄ üzerinden kurutulur, süzülür. Solvent evaporatörde tamamen buharlaştırılır. Sonuçta mor renkli metalsiz porfirazin elde edilir. Ürün etanol, aseton, kloroform, diklorometanda çok iyi; DMSO ve DMF’de kısmen çözünür.

Verim: 0,080 g (% 70).

M.A. = 1138 g/mol.



(3)

Şekil 5.4: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiy)porfirazin (H_2Pz) (3) bileşiminin sentezi.

Çizelge 5.4: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiy) porfirazin (H_2Pz) maddesine ait elementel analiz sonuçları

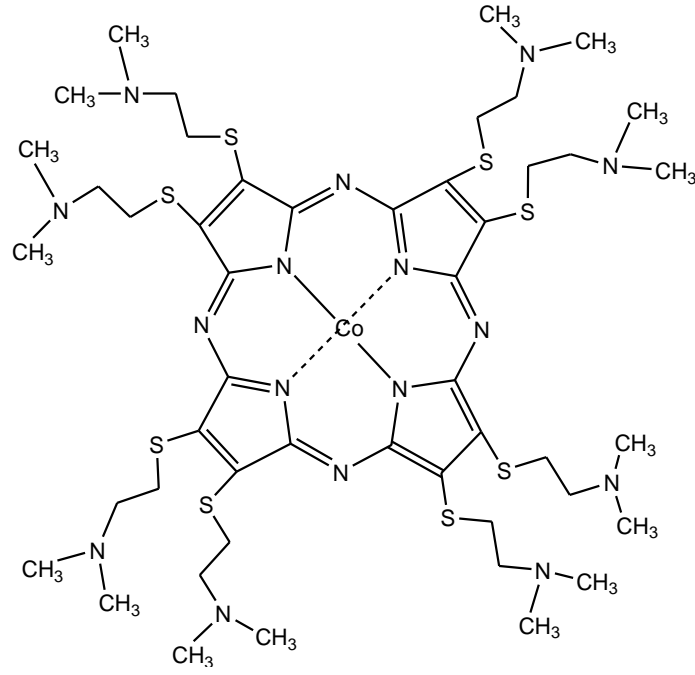
Elementel Analiz	C	H	N($C_{48}H_{82}N_{16}S_8$)
Teorik	50,62	7,21	9,76
Pratik	50,21	7,65	19,23

5.8 Oktakis(2-dimetilaminoetiltiy)porfirazinato kobalt (II) ($CoPz$) [3]

0,114 g (0,1 mmol) H_2Pz 'nin 15 mL etanoldeki karışımına 0,18 g (1 mmol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 30 mL etanolde çözülüp ilave edilir. Karışım 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan ürünün bir kısmı ve reaksiyona girmemiş $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ tuzundan ibaret çökelti süzülür, etanol ile yıkanarak porfirazin süzüntüye alınır. Birleştirilen süzüntüler, evaporatörde tamamen buharlaştırılır. Sonuçta mavi renkli, saf ürün elde edilir. Ürün etanol, aseton, kloroform, diklorometanda iyi çözünür.

Verim: 0,090 g (% 75).

M.A. = 1195 g/mol.



(4)

Şekil 5.5: [Oktakis (2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazinato kobalt(II) (CoPz) (4) bileşiğinin sentezi.

Çizelge 5.5: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazinato kobalt (II) (CoPz) maddesine ait elementel analiz sonuçları

<u>Elementel Analiz</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N (C₄₈H₉₀CoN₁₆S₈)</u>
Teorik	48,20	6,70	18,75
Pratik	47,85	7,13	18,33

5.9 Bis(heksiltiyo)maleonitril [13]

2,8 g (15 mmol) ditiyomaleonitrildisodyum tuzu, 8,6 g (45 mmol) n-bromoheksandan oluşan karışıma 75 mL metanol ilave edip, N₂ gazı altında, 24 saat boyunca, geri soğutucu altında kaynatılır. Metanol evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan yağimsı maddeye kloroform eklenir, dekante edilir, tuzlar uzaklaştırılır. Na₂SO₄ üzerinden kurutma yapılır. Kloroform fazı evaporatörde uzaklaştırılır. Ele geçen madde kloroform, diklorometan ve benzende iyi çözünür.

Verim: 3,7 g (% 85).

M.A. = 284 g/mol (C₁₂H₂₀N₄S₂).

Çizelge 5.6: Bis(hekziltiyo)maleonitrile ait elementel analiz sonuçları.

<u>Elementel Analiz</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Teorik	50,70	7,04	19,72
Pratik	50,10	7,85	20,11

5.10 [2,3,7,8,12,13,17,18-Oktakis(hekziltiyo)porfirazinatoN²¹N²²N²³N²⁴] magnezyum (MgPz) [13]

0,100 g (4,64 mmol) Mg ve bir küçük I₂ kristali, 20 mL n-butanol içerisinde 8 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Mg çözünür ve (BuO)₂Mg oluşur. Oluşan (BuO)₂Mg çözeltisine 3,72 g (12 mmol) 1,2-bis(hekziltiyo)maleonitril ilave edilir ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatma işlemi sürdürülür. Sonuçta koyu lacivert renkli bir ürün oluşmaktadır. BuOH uçurular, kalıntı aseton ile yıkanır ve aseton evaporatörde buharlaştırılır. Sonra ürün kloroform fazına alınır ve su ile yıkanır. Na₂SO₄ ile kurutma yapılır. Kloroform uçurulduğunda 3,29 g (2,6 mmol) MgPza elde edilir. Kloroform, diklorometan, benzen, hekzan ve asetonu iyi çözünür, etanol ve metanolde çözünmez.

Verim: 0,105 g (% 36).

M.A. = 1160 g/mol.

Çizelge 5.7: Oktakis(2-dimetilaminoetiltiyo)porfirazinatomagnezyum (MgPz) maddesine ait elementel analiz sonuçları.

<u>Elementel Analiz</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N (C₄₈H₈₀MgN₁₆S₈)</u>
Teorik	49,66	6,90	19,31
Pratik	50,10	7,21	18,95

5.11 PVP ile Stabilize Edilmiş Gümüş Nanopartikül Sentezi

0,017 g (0,1 mmol) AgNO₃ 100 mL saf suda çözülür ve 0,001 M AgNO₃ çözeltisi hazırlanır. 0,0189 g (0,2 mmol) NaBH₄ 250 mL saf suda çözülür ve 0,002 M NaBH₄ çözeltisi hazırlanır. 0,1 g PVP 33 mL saf suda çözülerek %0,3'lük PVP çözeltisi hazırlanır. Gerekli stok çözeltiler hazırlandıktan sonra 30 mL NaBH₄ reaksiyon kabına alınarak 0,5 mL PVP eklenir. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile iyice soğutulduktan sonra saniyede bir damla olacak şekilde AgNO₃ çözeltisinden 2 mL karışıma eklenir ve karıştırma işlemi sonlandırılır. Sonuçta açık sarı renkli gümüş nanopartikülleri elde edilir. Bu maddeye ait UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 6.3'te verilmiştir [14].

5.12 Oleik Asit ile Stabilize Edilmiş Gümüş Nanopartikül Sentezi

0,017 g (0,1 mmol) AgNO_3 100 mL saf suda çözülür ve 0,001 M AgNO_3 çözeltisi hazırlanır. 0,0189 g (0,2 mmol) NaBH_4 100 mL saf suda çözülür ve 0,004 M NaBH_4 çözeltisi hazırlanır. Gerekli stok çözeltiler hazırlandıktan sonra 1.57 mikro litre oleik asit çözülmüş 20 mL NaBH_4 üzerine 20 mL AgNO_3 çözeltisi saniyede bir damla olacak şekilde karışıma eklenir ve oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırma işlemi yapılır. Sonuçta kahverengimsi sarı renkli gümüş nanopartikülleri elde edilir. Bu maddeye ait UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 6.3'te verilmiştir [10].

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada porfirazin sentezi için çıkış maddesi olarak ditiyomaleonitril disodyum tuzu tercihen kullanılmıştır. Bu seçimde bir yandan söz konusu doymamış o-dinitril bileşiğinin CS₂ ve NaCN gibi basit bileşiklerden oldukça kolay bir şekilde elde edilebilmesi yanında, bu yöntemle elde edilen porfirazinlerde elektron verici hacimli S-donor gruplarının periferik konumda yer alması sonucunda ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileşmesi de diğer bir tercih nedeni olmuştur.

Porfirazinlerde genel olarak uygulanan yöntem magnezyum türevinin uygun bir asit ile muamele edilerek metallsiz türevine dönüştürülmesi, bu son ürünün de değişik metal tuzları ile reaksiyona sokularak istenilen metal porfirazinlerin hazırlanmasıdır [15, 16].

Bu çalışmanın ikinci bölümünde çözümlenebilir porfirazinler elde etmek amacı ön plana çıkarılmıştır. Bilindiği gibi ftalosiyanimlerde hacimli grupların eklenmesi apolar çözücülerdeki çözümlenebilirliği artırırken, sülfonyum veya kuaterner amonyum gruplar polar çözücülerde ve özellikle suda çözümlenebilir türevler vermektedir [17]. Ditiyomaleonitril disodyum tuzundan çıkılarak böyle bir yapının porfirazinlerde gerçekleştirilmesi tiyolat gruplarının β-dimetilaminoetil-klorür ile alkilenmesi suretiyle elde edilebilir. Alkilleme vasıtasıyla β-dimetilaminoetanolün tiyonil klorür ile klorlanması suretiyle hidroklorür tuzu halinde ele geçmektedir [18]. Alkilleme reaksiyonu sırasında ortamda aşırı miktarda Na₂CO₃ bulundurularak reaksiyonun bitirme işlemlerinde su ilave edildiğinde dimetilaminoetil grubunun baz etkisi ile serbest hale geçmesi amaçlanmıştır. Yağ halindeki ürün % 85 gibi bir verimle elde edilebilmiştir. IR spektrumunda C≡N, CH₃ ve CH₂ gruplarına ait gerilme titreşimleri sırasıyla 2210, 2780 ve 2920 cm⁻¹ de ortaya çıkmaktadır. Bu değerler literatürdeki ¹H-NMR spektrumunda üç tür proton net bir şekilde görülmektedir. 3.24 ve 2.64 ppm'deki tripletler S-CH₂ ve N-CH₂ gruplarına aittir. 2.25 ppm'deki singlet ise N-CH₃ gruplarına karşılık gelmektedir. Bu piklerin integral değerleri de beklenildiği şekilde 2 : 2 : 6 oranına uymaktadır.

Bis(2-dimetilaminoetil)maleonitrilinden porfirazin sentezi yine magnezyum alkolatlar yardımıyla gerçekleştirilebilmiştir [19]. n-Propanol kullanıldığında da reaksiyon gerçekleşmekle birlikte n-butanol daha yüksek verime ulaşılmasını sağladığından tercih edilmiştir. Siklotetramerizasyon sonucunda oktakis(2-dimetilaminoetil)porfirazinato magnezyum (MgPz) koyu mavi renkli bir ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 5.3). Etanol, aseton, metanol, etilasetat ve kloroformda çok iyi çözünen bu porfirazin türevi hekzan ve petrol eteri gibi apolar hidrokarbon çözücülerde çözünmemektedir.

Elementel analizi $C_{48}H_{80}N_{16}S_8Mg$ formülüne çok iyi uyum gösteren bu ürünün $CDCl_3$ içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda S- CH_2 , N- CH_2 ve N- CH_3 gruplarına ait kimyasal kaymalar 2.66, 2.18 ve 2.07 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu değerler başlangıç dinitril bileşiğinden biraz daha kuvvetli alana kaymışlardır. Ayrıca bir molekülde sekiz tane eşdeğer süstitüent bulunduğu için metilen grupları triplet yerine singlet veya dublet olarak görülmektedir. Spektrumda piklerin nispeten geniş olarak çıkması, NMR ölçülerinin gerektirdiği konsantrasyonlarda agregasyon oluştuğunun bir kanıtı olarak alınabilir.

MgPz'nin IR spektrumu $2760-2950\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki ν_{CH} titreşimleri ile porfirazin üzerindeki dimetilaminoetil grubunun varlığını doğrulamakta ve başlangıç maddesinin $C\equiv N$ titreşimlerine ait karakteristik 2210 cm^{-1} 'deki pikinin kaybolması da porfirazin oluşumunu desteklemektedir. İki değerlikli metallerin porfirazin çekirdekleri genellikle birbirine çok benzeyen parmak izi bölgesi titreşimlerine yol açmaktadır.

MgPz'nin elektronik spektrumu ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Bu bileşiğin çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünün iyi olması farklı ortamlarda spektrum almayı mümkün kılmıştır. D_{4h} simetrisindeki bu bileşik beklenildiği şekilde bir tane Q bandı, bir tane de B bandı vermiştir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine tekabül eden bu absorpsiyonlar 374-379 nm ve 664-675 nm aralığında gözlenmektedir. Çözücü etkisinin ftalosiyanın spektrumlarında yol açtığı farklılaşmalar bilindiğinden MgPz için değişen polarite ve donör özelliklerine göre aseton, etil alkol, metanol, DMF, kloroform, piridin çözücülerinde yaklaşık 10^{-4} M mertebesinde spektrumlar alınıp incelendiğinde absorpsiyon maksimumlarının dalga boyu ve molar absorplama katsayılarındaki değişimler Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu maddeye ait UV-Görünür bölge spektrumları ise Şekil 5.4'te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 6.1: MgPz'nin çeşitli solventlerdeki elektronik spektral verileri.

ÇÖZÜCÜ	B BANDI		Q BANDI	
	λ_{\max} (nm)	ϵ	λ_{\max} (nm)	ϵ
Aseton	374	44400	669	43320
Etanol	375	56800	668	59160
Metanol	376	74550	664	70750
DMF	376	56520	672	58520
Kloroform	378	48480	671	49920
Piridin	379	35080	675	36400

Tetrapirel bileşiklerinin suda çözünür türevleri gerektiğinde ilk akla gelen periferik konumlara sülfonat veya kuaterner amonyum gruplarının yerleştirilmesidir. Çeşitli organik çözücülerde son derece iyi çözünen MgPz'nin periferik dimetilaminoetil süstitüentleri alkil halojenürlerle reaksiyona sokularak kuaterner amonyum gruplarının oluşturulmasına son derece uygundur. Metil iyodür ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu reaksiyon, higroskopik ve suda çok iyi çözünen sekiz periferik kuaterner amonyum grubu taşıyan ürünü vermektedir. $[(MgPz)^{8+}8I^-]$ (Şekil 5.5).

Kuaternerleştirme IR spektrumunda özel bir farklılaşmaya yol açmamıştır. Ancak suda çok iyi çözünmesi kuaternerleşmenin olduğunu kesin bir şekilde kanıtlamaktadır. Suda alınan elektronik spektrumu 358 nm ve 660 nm'de maksimum absorpsiyon göstermektedir. Aynı bileşiğin aprotik bir solvent olan DMF ve DMSO ile etanoldeki spektrumlarında söz konusu Q ve B bandları Çizelge 6.2'de gösterilmiştir. Bu maddeye ait UV-Görünür bölge spektrumları Şekil 5.6'da gösterilmiştir. MgPz'nin metalsiz türevine dönüştürülmesi CF_3COOH ile oda sıcaklığında başarılmıştır. H_2Pz şeklinde gösterdiğimiz bu bileşiğin tanımlanması elementel analiz yanında ^1H-NMR , IR ve UV-Görünür bölge spektrumları yardımıyla sağlanmıştır. Aromatik yapıdaki porfirazin çekirdeğinin ortasında yer alan protonlar kuvvetli bir perdeleme etkisine maruz kaldıklarından TMS'den daha kuvvetli bir alanda görülmektedir. H_2Pz 'de de bu protonlar -1.0 ppm'de ortaya çıkmıştır. IR spektrumunda 3280 cm^{-1} 'de porfirazin çekirdeğindeki protonlara ait gerilme titreşimleri yer almaktadır. Metalsiz porfirazin oluşumu daha net bir şekilde elektronik spektrumların karşılaştırılmasıyla belirlenebilmektedir. Mg^{2+} gibi iki değerlikli metal iyonları bulunduğu takdirde porfirazinlerin Q bandları 600-700 nm bölgesinde tek bir kuvvetli absorpsiyon gösterirken, metalsiz porfirazinlerde bu pik bir tanesi daha yüksek enerjili bölgede, diğeri düşük enerjili bölgede olmak üzere iki tane pike ayrılmaktadır. MgPz için bu bölgede 672 nm'de tek bir pik varken, H_2Pz

için 638 ve 709 nm’lerde olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Bu farklılığın sebebi MgPz’nin D_{4h} simetrisinde olmasına karşılık, H_2Pz ’nin D_{2h} simetrisinde olmasıdır.

M herhangi bir divalent metali göstermek üzere MPz şeklinde formüle edilebilen metallo porfirazinlerin hazırlanmasında H_2Pz çıkış maddesidir. Uygun bir metal tuzu ile kaynatılması sonucunda protonlar metal iyonu ile yer değiştirmektedir. Bu yöntemle bir örnek olmak CoPz hazırlanmıştır. H_2Pz ve Co-asetatın etanol içerisinde uzunca bir süre kaynatılması ile elde edilmiştir. CoPz pek çok organize çözücüde gayet iyi çözünmektedir. IR spektrumu MgPz’ye büyük benzeşim göstermektedir. Etanolde alınan elektronik spektrumunda da yine MgPz’de olduğu gibi 635 nm’de tek bir Q bandı yer almaktadır. B bandı da 326 nm’de görülmektedir (Çizelge 6.2). Maddenin UV-Görünür bölge spektrumları gösterilmiştir (Şekil 5.7).

Çizelge 6.2: MPz’lerin etanoldeki elektronik spektral verileri.

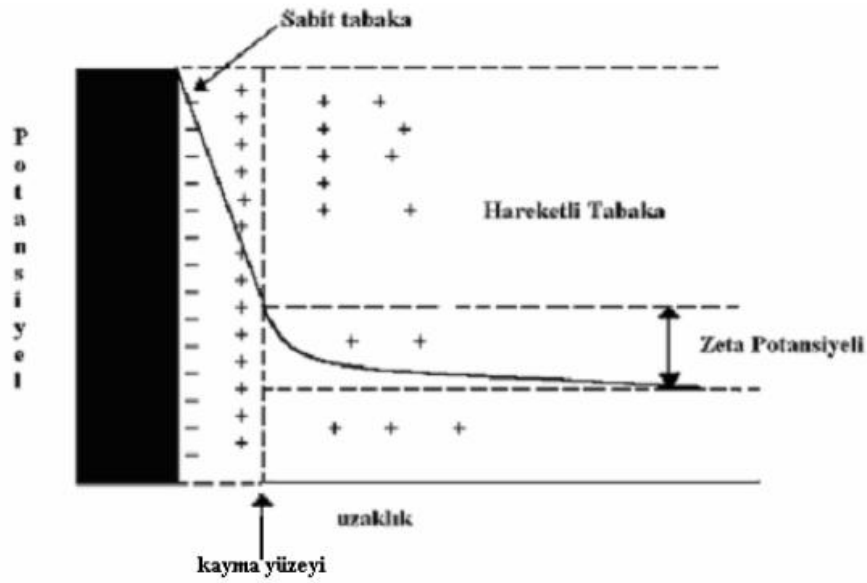
ÇÖZÜCÜ	MADDE	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ
Etanol	MgPz	668	59160	375	56800
Etanol	CoPz	635	14710	326	28420
Etanol	H_2Pz	638	20275	343	39475
		709	21775		

Sonuç olarak bu tez kapsamındaki çalışmalarda, periferik konumlarda heksiltiy ve dimetilaminoetil grupları olmak üzere iki farklı tür fonksiyonel grup içeren okta substitüe porfirazinler elde edilmiştir. Heksiltiy substitüe magnezyum porfirazinler organik çözücülerde iyi çözünürlük gösterirken, dimetilaminoetil substitüenti taşıyan porfirazinler, organik çözücülerde çok iyi çözümleri yanında bunların alkil halojenürlerle kuaternize edilmesiyle suda çözünür türler elde edilmiştir.

6.1 Zeta Potansiyel Ölçümleri

Kolloidal özellik gösteren parçacıklar bir çözücü içerisinde dağıtıldığında iyonik karakteristiklerinden ve dipolar özelliklerinden dolayı elektriksel olarak yüklü hale geçerler. Elektriksel yükten dolayı çözücü içerisinde dağılan her parçacık zıt yüklü iyonlar ile çevrilir. Parçacık yüzeyinin hemen dışındaki tabakaya sabit tabaka denir. Sabit tabakanın dışında, zıt polariteli değişik kompozisyonlarda iyonlar bulutumsu bir alan oluştururlar. Bu kısım elektriksel (hareketli) çift tabaka olarak tanımlanır. Hareketli çift tabaka ile birlikte parçacığın oluşturduğu tüm alan elektriksel olarak nötrdür.

Parçacıkların dağıtıldığı çözeltiliye bir voltaj uygulandığında, parçacıklar sabit tabakları ve hareketli çift tabakalarının bir kısmı ile kendi yüklerine zıt olan elektrod tarafından çekilirler. Hareketli çift tabakanın kalan kısmının oluşturduğu yüzeyin potansiyeli “zeta potansiyeli” olarak tanımlanır [20]. Yüklü kolloid partiküller arasındaki itme veya çekme değerinin bir ölçüsüdür. Kolloidal parçacığını çevreleyen elektriksel çift tabaka ile sıvı ortam arasındaki potansiyel parçacığın zeta potansiyel değeridir. Parçacık ile birlikte hareket eden sıvı zarfı ve esas sıvı ortam arasındaki kayma düzlemi potansiyelidir.



Şekil 6.1: Zeta potansiyelinin şematik gösterimi.

Çalışmanın bu kısmında AgNP lerin saf suda ve çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış kuaterner porfirazin bileşiği bulunan sulu ortamda yüzey elektrik yükü tespit edilmiştir. Bu ölçümler mikroeletroforez yöntemiyle çalışan (Şekil 4.2, b) “ZETA-METER 3.0 +” ve “ Malvern Zetasizer 3000” marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasıyla şu şekilde yapılmıştır:

Mikroeletroforez yöntemiyle çalışan “ZETA-METER 3.0 +” marka cihazla yapılan ölçümler:

İlk önce 40 mL’lik AgNP çözeltisi hazırlanır, üzerine 1 damla (0,05 mL) boyar madde ilave edilir.

Hücrenin her iki tarafındaki haznelerden birine molibden artı (+) diğerine ise platin eksi(-) elektrot yerleştirilir ve hücre cihaza yerleştirilir.

Hücredeki taneciklerin hareketini rahat izleyebilecek bir voltaj (genellikle 50-100 Volt arasında) uygulanarak ölçüm gerçekleştirilir.

Tanecik hareketinin izlenemeyecek kadar yavaş olduğu durumlarda çözelti bir behere alınarak yaklaşık 10 dak. Tyler marka ultrasonik banyoda bekletildikten sonra hücreye alınarak zeta potansiyel ölçümü gerçekleştirildi.

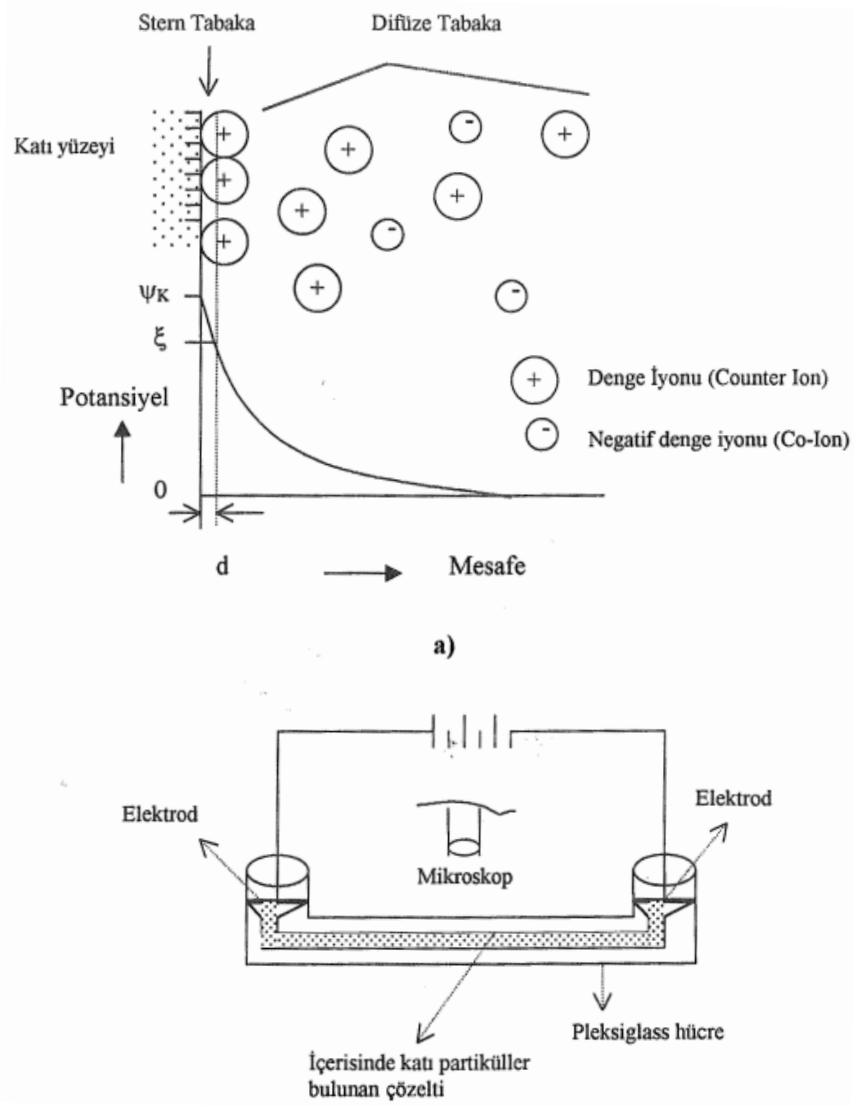
İletkenlik ölçümleri yine aynı cihazı kullanarak zeta potansiyeli ölçülen hücrede ölçülmüştür.

“ Malvern Zetasizer 3000” marka cihazla yapılan ölçümler:

İlk önce 40 mL’lik AgNP çözeltisi ve 20 mL’lik boyar madde çözeltisi hazırlanır, üzerine 1 damla (0,05 mL) boyar madde ilave edilir.

Molibden artı (+) ve platin eksi(-) elektroda sahip hücreye örnek enjeksiyon ile verilir.

Peş peşe 10 ölçüm alındıktan sonra belirli miktarlarda boyar madde ilave edilerek zeta potansiyelindeki değişimleri izlenir.



Şekil 6.2: a) Stern'e göre elektriksel çift tabaka ve b) Mikroelektroforez yöntemi ile zeta potansiyel ölçümü.

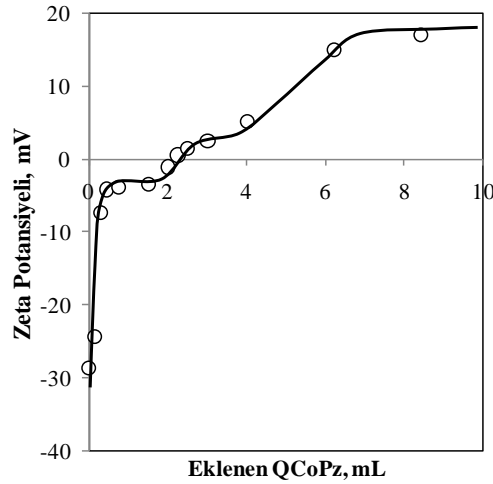
Kuaternize porfirazin türevinin UV-Görünür Bölge spektrumları genel olarak sulu çözeltilerde alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan tetrapirrol türevi kobalt porfirazin bileşiğinin spesifik karakterizasyon özelliklerinden biri de önceki bölümlerde açıklandığı gibi UV spektrumlarında gözlenen belirgin ve şiddetli B(Soret) bandı (300–350 nm) ve Q bandıdır (600–800 nm).

Yapılan taramalı UV ölçüm sonuçları incelendiğinde, UV absorbans grafiğinin 647 nm dalgaboyunda (Q bandı) en yüksek tepe noktasına ulaştığı belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında, daha önceden sentezlenen AgNP'lerin zeta potansiyel ölçümlerindeki değişimleri gözlemleyebilmek için oluşan nanopartiküllerin önce UV-Görünür bölge spektrumu alınmıştır. Şekil 6.4 te de görüldüğü gibi

nanopartiküllere ait karakteristik bant, literatür bilgileriyle uyumlu bir şekilde 400 nm civarında şiddetli absorpsiyon piki olarak belirlenmiştir.

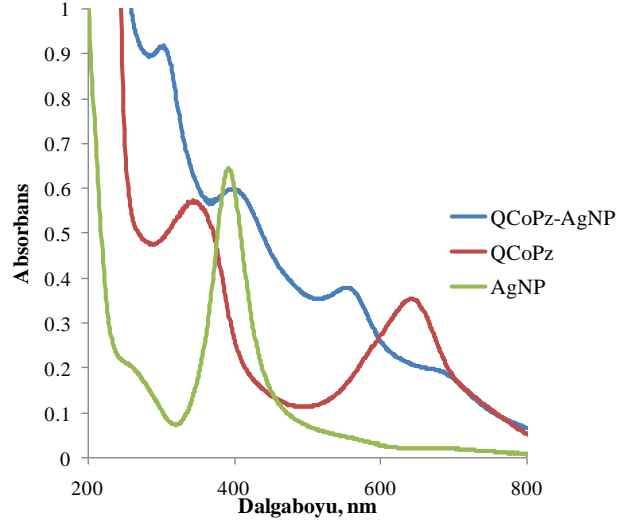
İlk olarak sentezlenen nanopartiküllerin su ortamında zeta ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil-X'de de görüldüğü üzere yapılan ölçüm sonucunda AgNP'lerin zeta potansiyeli - 26mV olarak saptanmıştır. Buda bize nano parçacıkların yüzeylerinin negatif iyonlarca sarıldığını göstermektedir. Akabinde AgNP çözeltisi üzerine belirli miktarda QCoPz ilavesiyle birlikte sıfır yük noktasına kadar zeta potansiyelinin hızlı bir şekilde -4 mV'a kadar yükseldiği, daha sonra QCoPz ilavesiyle zeta potansiyelinin pozitif değerlere yükselerek en son 8,4 mL QCoPz ilavesi sonucu + 17.12 mV değerine ulaştığı gözlenmiştir. Bu yüzey yükü değişimleri, yani ilave edilen QCoPz miktarındaki artışla AgNP yüzey yükünün pozitif olması, bize katyonik yapıdaki QCoPz'nin negatif yüklü AgNP yüzeylerine tutunduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 6.3: AgNP üzerine QCoPz ilavesinin, nanopartikül zeta potansiyeli üzerine etkisi.

Son olarak çalışmanın bu kısmında AgNP ile QCoPz moleküllerinin etkileşimi UV-Görünür bölge spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla önceden hazırladığımız nanopartikül çözeltisi üzerine QCoPz çözeltisi ilavesi sonucu her iki sistemin UV spektrumlarında da ciddi şekilde değişimler gözlenmiştir. Şekil 6.4 dikkatlice incelendiğinde QCoPz molekülünün karakteristik B ve Q bandlarının yüksek enerji bölgesine (hipsokromik) kaydığı görülmüştür. Bu kayma Q bandı için 647 nm'den 559 nm'ye yaklaşık 88 nm iken B bandı için 350 nm'den 307nm' ye yaklaşık 43 nm olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda gümüş nanoparçacıkların 394

nm’de gözlediğimiz karakteristik absorpsiyon bandının da QCoPz moleküllerinin tersine batokromik kaymaya uğradığı (402 nm) gözlenmiştir. Spektrumlardaki bu değişimler bize AgNP’lerin QCoPz molekülleriyle etkileştiğini açıkça göstermektedir. Sonuç olarak yapılan zeta potansiyeli çalışmaları sonucu gözlemlenen potansiyel değişimleri UV-Görünür bölge spektroskopisi çalışmalarından elde edilen verileri destekler niteliktedir.



Şekil 6.4: Kuarternize edilmiş kobalt porfirazin (QCoPz) ve gümüş nanoparçacık (AgNP) etkileşimini gösteren UV spektrumu.

AgNP sentezinde kullanılan stabilizatörlerden biri olan PVP ile partiküllerin 5 ay boyunca kararlılıklarını koruduğu gözlemlenmiştir. Yapılan UV-Görünür bölge spektroskopisi çalışmaları, PVP ile sentezlenen partiküllerin birkaç ay boyunca bozulmadan kaldığını desteklemektedir. Stabilizatör olarak kullanılan bir diğer madde olan oleik asit ile yapılan AgNP sentez çalışmaları sonucunda partiküllerin yüksek kararlılıkta olduğu yine aynı spektroskopi tekniği ile saptanmıştır. Sentez için kullanılan stabilizatör miktarının tesbiti için 0,25 mL, 0,50 mL ve 0,75 mL PVP ile hazırlanan 3 değişik numune incelenmiş ve optimum değer 0,50 mL olduğu saptanmıştır. Oleik asit miktarı için literatürdeki çalışmalardan yararlanılarak optimum değer seçilmiştir.

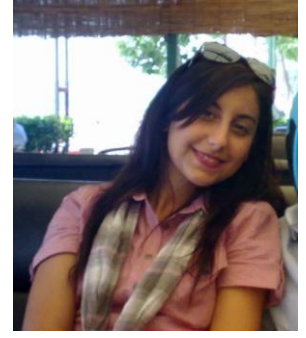
Sonuç olarak sentezlenen ve kararlı hale getirilen AgNP-QCoPz maddesi katalitik incelemeler için uygun bir başlangıç maddesi olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Samanta, S., Pyne, S., Sarkar, P., Sahoo, G.P., Bar, H., Bhui, D.K., Misra, A.,** 2010. Synthesis of Silver Nanostructures of Varying Morphologies Through Seed Mediated Growth Approach, *Journal of Molecular Liquids*, **153**, 170-173.
- [2] **Sevim, A.M.,** Tetrapirrol Türevlerinin Kil Minerallerine Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [3] **Leznoff, C. C., Lever A. B. P.,** *Phthalocyanines properties and applications*, vols 1-4 VCH, New York, 1996.
- [4] **Zaruba, K., Kralova, J., Rezanka, P., Pouckova, P., Veverkova, L. and Kral, V.,** Modified porphyrin–brucine conjugated to gold nanoparticles and their application in photodynamic therapy, *Org. Biomol. Chem.*, **8**: 3202–3206, 2010.
- [5] **Trana, H.V., Tran b L.D., Bac, C.T., Vua, H.D., Nguyena T. N., Phamc D.G., Nguyenb, P.X.,** 2010. Synthesis, Characterization, Antibacterial and Antiproliferative Activities of Monodisperse Silver Nano Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **10.1016/j.colsurfa**, 02.007.
- [6] **Rai, M., Yadav, A. ve Gade A.,** 2009. Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials, *Biotechnology Advances*, **27**: 76–83.
- [7] **Dadosh, T.,** 2009. Synthesis of Uniform Silver Nanoparticles With a Controllable Size, *Materials Letters*, **63**:2236–2238.
- [8] **Thomas, V., Yallapu, M.M. ve Sreedhar, B.,** 2007. A Versatile Strategy to Fabricate Hydrogel–Silver Nanocomposites and Investigation of Their Antimicrobial Activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**: 389–395.
- [9] **Jeong, S.H., Hwang, Y.H. ve Yi, S.C.,** 2005. Antibacterial Properties of Padded PP/PE Nonwovens Incorporating Nano-Sized Silver Colloids, *Journal of Material Science*, **40**: 5413–5418.
- [10] **Chauhan, R.P., Ratyakshi,** 2009. Colloidal Synthesis of Silver Nano Particles, *Asian Journal of Chemistry*, **Vol.21, No.10**, S113-116.
- [11] **Giuffrida, S., Ventimiglia, G., Sortino, S.,** 2009. Straightforward Green Synthesis of “Naked” Aqueous Silver Nanoparticles, *ChemComm*, **10.1039/b907075c**.
- [12] **Shahverdi, A.R., Fakhimi, A., Shahverdi, H.R. ve Minaian, S.,** 2007. Synthesis and Effect of Silver Nanoparticles on the Antibacterial Activity of Different Antibiotics Against Staphylococcus aureus and Escherichia coli, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* **3**:168– 171.
- [13] **Sesalan, B.Ş. ve Gül, A.,** 2003. Synthesis of Novel Maleonitrile Derivatives Phosphorous, *Sulfur, Silicon*, **178 (9)**: 2081-2086.

- [14] **Sharma, V.K., Yngard, R.A. ve Lin Y.**, 2009., Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, **145**: 83–96.
- [15] **Doppelt, P. ve Huille, S.**, 1990. Mesogenic Octakis (octylthio) Tatraazametalo porphyrins, *New L. Chem.*, 14: 607-609.
- [16] **Lelj, F., Morelli, G., Roviello, A. ve Sirigu, A.**, 1992. Discotic Mesomorphism of 2,3,7,8,12,13,17,18- Octakis (alkylthio) 5,10,15,20 Tetraazaporphyrin and its Complexes with Some Divalent Transition Metal Ions, *Liquid Crystals*, **12**: 941-960.
- [17] **Musluođlu, M., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekarođlu, Ö.**, 1991. Water-Soluble Phthalocyanines Cotaining Aza-Crown Ether Substituents, *Chem. Ber.*, **124**: 2531-2535.
- [18] **Luther, A.R.H., Verlinc, S. ve Burckhalter, J.H.**, 1963. B-dimethylaminoethylchloride hydrochloride, *Org. Synth.*, **39 (16)**: 333-335.
- [19] **Davison, A. ve Holm, R.H.**, 1967. Metal Complexes Derived from cis-1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate and Bis(trifluoromethyl)-1,2-dithiete, *Inorg. Synthesis*, **84**: 4756-4771.
- [20] **İşçi. S.**, Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Ayşe Selda KESKİN
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul / 04.02.1987
Adres : Güngören Mah. Kavisli Sok. Keskin Apt. Daire:4
Çekmeköy/İSTANBUL
Lisans Üniversite: Yıldız Teknik Üniversitesi
Yayın Listesi: