

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**3, 5-DİARİL BODİPY BORONİK ASİT PİNAKOL ESTERLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL ve
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yavuz DERİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TUTAR

Haziran 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,5-DİARİL BODİPY BORONİK ASİT PİNAKOL ESTERLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOFİZİKSEL ve
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yavuz DERİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

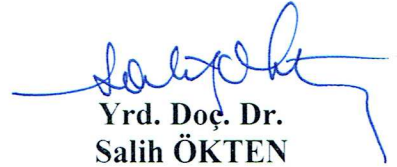
Bu tez 15/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Abdil ÖZDEMİR
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Ahmet TUTAR
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Salih ÖKTEN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Yavuz DERİN

12.07.2017

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her bir adımında fikir ve tecrübelerinden yararlandığım beni sabırla yetiştiren kıymetli hocam Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a (Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü), sentezlenen bileşiklerin spektroskopik ve elektrokimyasal analizlerinin yapılmasında ve sonuçların yorumlanmasında emeği olan sayın hocam Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e, bileşiklerin sentezlenmesi aşamasında fikirlerinden istifade ettiğim ve deneylerde bizzat yardımcı olan hocam Yrd. Doç. Dr. Salih ÖKTEN (Kırıkkale Üniversitesi Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü) ve Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a

Ayrıca burada sayamacağım kadar emeği olan, benden yardımlarını esirgemeyen kıymetli dostlarım ve meslektaşlarım olan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü doktora öğrencileri Raşit Fikret YILMAZ ve Yadigâr ADILOĞLU'na, yüksek kimyager İbrahim Halil BAYDİLEK'e, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü yüksek lisans öğrencileri Büşra ALBAYRAK'a, Akın ÖZDEMİR'e, Merve MUTLU'ya, Şerife ÇETİN'e, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü lisans öğrencisi Emre BOSLU'ya

İlk okuma yazmayı öğrendiğim günden bugüne kadar üzerimde emeği bulunan kıymetli öğretmenlerime

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca daima yanımda olan maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme

Bu tezin yapılmasına maddi destek sağlayan TÜBİTAK (Proje no: 114Z176), Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler birimine (Proje no: 2016-50-01-039), Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığına ve tüm öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Dipirometen ve BODIPY Bileşiklerinin Adlandırılması.....	3
2.2. BODIPY Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri	3
2.3. BODIPY Çekirdeğinin Türevlendirilmesi	5
2.3.1. C-8 konumundan yapılan türevlendirmeler	6
2.3.2. 1,3,5,7 pozisyonlarının türevlendirilmesi	7
2.3.3. Bor merkezinin türevlendirilmesi.....	8
2.3.4. Halka kaynaşması.....	9
2.4. Ninhidrin Kimyası ve Uygulamaları.....	9
2.5. Lüminesans.....	12
2.5.1. Floresans parametreleri	13
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	16

3.1. Materyal	16
3.2. Saflaştırma.....	16
3.3. Kullanılan Araç-Gereçler	17
3.4. Spektroskopik Yöntemler.....	17
3.5. UV lambası ve Kabini.....	17
3.6. Rotari Evaporatörler	17
3.7. Hasas Terazî.....	18
3.8. Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Ölçümler.....	18
3.9. Tez Çalışmasının Amacı	18

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
4.1. 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun Sentezi	20
4.2. N-tert-butoksikarbonil-2-bromopirol Sentezi	23
4.3. N-tert-butoksikarbonil-2-arilpirollerin Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetleme Reaksiyonu ile Sentezi.....	25
4.4. N-tert-butoksikarbonil-2-Arilpirollerin Hidrolizi.....	31
4.5. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s- indasen (BODIPY) Bileşiklerinin Sentezi.....	37
4.6. 4,4-Diflor-8-(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolane)-fenil)- 3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen Bileşiklerinin Sentezi.....	44
4.7. 4,4-Diflor-8-(4-(5'-2',2'-dimetoksi-1',3'-indandion)-fenil)-3,5- bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen) Bileşiğinin Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetleme Reaksiyonu ile Sentezi.....	51

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ	55
5.1. Yapı Karakterizasyonu	55
5.2. Fotofiziksel Veriler.....	55
5.3. Elektrokimyasal Veriler.....	62

KAYNAKLAR	71
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ	80



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

A	Amper
Boc ₂ O	Di-tert-bütil dikarbonat
BODIPY	Dipirometenlerin BF ₂ kompleksi
Bpin	Boronik asit pinakol ester
cm	Santimetre
DDQ	2,3-Dikloro-5,6-disiyanobenzokinon
dk	Dakika
DMAP	N,N-Dimethyl-4-aminopyridine
DMSO	Dimetil sülfoksit
Et ₃ N	Trietilamin
F	Floresans şiddeti
g	Gram
h	Saat
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
IC	İç dönüşüm
IR	Kızıl ötesi
ISC	Sistemler arası geçiş
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
M	Molar
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mV	Milivolt
NHD	2,2-dimetoksi-1,3-indandion
NIR	Yakın İnfrared Bölge
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans

s	Saniye
S_0	Temel hal
S_1, S_2	Singlet uyarılmış hal
T_1, T_2	Triplet uyarılmış haller
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV- vis	Ultraviyole- visible
V	Volt
VR	Titreşimsel durulma
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Φ	Kuantum verimi
δ	Kimyasal kayma
ϵ	Molar absorblama katsayısı
λ	Dalga Boyu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Dipirometen ve BODIPY çekirdeğinin yapısı.....	1
Şekil 1.2.Yıllara göre BODIPY bileşikleri ile ilgili yayınlanan makale sayısı...	2
Şekil 1.3. BODIPY bileşiklerinin bazı uygulama alanları	2
Şekil 2.1. Dipirometan, dipirometen ve BODIPY bileşiğinin numaralandırılması	3
Şekil 2.2. Pirol ve aldehitlerden BODIPY sentezi.....	4
Şekil 2.3. Pirol ve açıl klorürlerden BODIPY'lerin sentezi.....	4
Şekil 2.4. Karboksili asit türevlerinden BODIPY sentezi.....	4
Şekil 2.5. Asimetrik sübsititüe BODIPY sentezi	5
Şekil 2.6. BODIPY ve Aza-BODIPY boyalarının yapılarının kıyaslanması	6
Şekil 2.7. Pozitif yükün BODIPY çekirdeğinde delokalizasyonu	7
Şekil 2.8. 2, 6 fonksiyonalize BODIPY yapısına örnek bileşikler	8
Şekil 2.9. Aromatik halka kaynaşmış BODIPY örnekleri	9
Şekil 2.10. Ruhemann Moru'nun oluşumu	10
Şekil 2.11. Bazı ninhidrin türev ve analogları	11
Şekil 2.12. Bazı ninhidrin türev ve analogların sentezlerinin brominasyon ve oksidasyon basamakları	11
Şekil 2.13. Jablonski diyagramı.....	12
Şekil 3.1. Sentezlenmesi hedeflenen bileşikler	19
Şekil 4.1. 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun sentezi	20
Şekil 4.2. Bileşik 4 ün ¹ H-NMR spektrumu (300MHz/CDCl ₃)	21
Şekil 4.3. Bileşik 4 ün ¹³ C-NMR spektrumu (75MHz/CDCl ₃)	22
Şekil 4.4. N-tert-butoksikarbonil-2-bromopirol sentez şeması.....	23
Şekil 4.5. Bileşik 5 in ¹ H-NMR spektrumu (300MHz/CDCl ₃)	24
Şekil 4.6. Bileşik 5 in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	24
Şekil 4.7. N-tert-butoksikarbonil-2-arilpirollerin sentez şeması.....	25

Şekil 4.8. Bileşik 6-OCF ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃)	26
Şekil 4.9. Bileşik 6-OCF ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	26
Şekil 4.10. Bileşik 6-OCF ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl ₃).....	27
Şekil 4.11. Bileşik 6-OCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	28
Şekil 4.12. Bileşik 6-OCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	28
Şekil 4.13. Bileşik 6-SCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	29
Şekil 4.14. Bileşik 6-SCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	30
Şekil 4.15. N-tert-butoksikarbonil-2-Arilpirollerin hidroliz reaksiyon şeması...	31
Şekil 4.16. Bileşik 7-OCF ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	32
Şekil 4.17. Bileşik 7-OCF ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	32
Şekil 4.18. Bileşik 7-OCF ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl ₃).....	33
Şekil 4.19. Bileşik 7-OCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/DMSO).....	34
Şekil 4.20. Bileşik 7-OCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/DMSO).....	34
Şekil 4.21. Bileşik 7-SCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/DMSO).....	35
Şekil 4.22. Bileşik 7-SCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/DMSO).....	36
Şekil 4. 23. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s- indasen (BODIPY) bileşiklerinin sentez şeması.....	37
Şekil 4.24. Bileşik 8-OCF ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	38
Şekil 4.25. Bileşik 8-OCF ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	38
Şekil 4.26. Bileşik 8-OCF ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl ₃).....	39
Şekil 4.27. Bileşik 8-OCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	40
Şekil 4.28. Bileşik 8-OCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	40
Şekil 4.29. Bileşik 8-OCH ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl ₃).....	41
Şekil 4.30. Bileşik 8-SCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	42
Şekil 4.31. Bileşik 8-SCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	42
Şekil 4.32. Bileşik 8-OCF ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl ₃).....	43
Şekil 4.33. Bpin-BODIPY bileşiklerinin sentez şeması.....	44
Şekil 4.34. Bileşik 9-OCF ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	45
Şekil 4.35. Bileşik 9-OCF ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	45
Şekil 4.36. Bileşik 9-OCF ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	46
Şekil 4.37. Bileşik 9-OCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	47
Şekil 4.38. Bileşik 9-OCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	47

Şekil 4.39. Bileşik 9-OCH ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	48
Şekil 4.40. Bileşik 9-SCH ₃ in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃).....	49
Şekil 4.41. Bileşik 9-SCH ₃ in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃).....	49
Şekil 4.42. Bileşik 9-SCH ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃)	50
Şekil 4.43. Bileşik 8-OCF ₃ in ¹⁹ F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl ₃)	51
Şekil 4.44. Bileşik 10 in ¹ H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl ₃)	52
Şekil 4.45. Bileşik 10 in ¹³ C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃)	52
Şekil 4.46. Bileşik 10 in ¹⁹ F-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl ₃)	53
Şekil. 5.1. BODIPY bileşiklerinin UV spektrumu.....	55
Şekil. 5.2. BODIPY bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumu.....	56
Şekil. 5.3. BODIPY-Bpin bileşiklerinin UV spektrumu.....	56
Şekil. 5.4. BODIPY-Bpin bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumu.....	57
Şekil. 5.5. Bileşik 10'un UV spektrumu..	57
Şekil. 5.6. Bileşik 10'un normalize edilmiş UV spektrumu.....	58
Şekil. 5.7. BODIPY bileşiklerinin emisyon spektrumu.....	58
Şekil. 5.8. BODIPY bileşiklerinin normalize edilmiş emisyon spektrumu.....	59
Şekil. 5.9. BODIPY-Bpin bileşiklerinin emisyon spektrumu.....	59
Şekil. 5.10.BODIPY-Bpin bileşiklerinin normalize edilmiş emisyon spektrumu.....	60
Şekil. 5.11. Bileşik 10'un emisyon spektrumu.....	60
Şekil. 5.12. Bileşik 10'un normalize edilmiş emisyon spektrumu.....	61
Şekil. 5.13. 8-OCF ₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram.....	62
Şekil. 5.14. 8-OCH ₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram....	63
Şekil. 5.15. 8-SCH ₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram.....	63
Şekil. 5.16. 8-OCF ₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram....	64
Şekil. 5.17. 8-OCH ₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram...	64
Şekil. 5.18. 8-SCH ₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram....	65
Şekil. 5.19. 9-OCF ₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram.....	65
Şekil. 5.20. 9-OCH ₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram....	66
Şekil. 5.21. 9-SCH ₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram.....	66
Şekil. 5.22. 9-OCF ₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram....	67
Şekil. 5.23. 9-OCH ₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram...	67

Şekil. 5.24. 9-SCH ₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram....	68
Şekil. 5.25. 10 bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltomogram.....	68
Şekil. 5.26. 10 bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltomogram.....	69



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 5.1. BODIPY ve BODIPY türevlerinin fotofiziksel	
Parametreleri.....	61
Tablo 5.2. BODIPY ve BODIPY türevlerinin elektrokimyasal	
Parametreleri.....	69

ÖZET

Anahtar kelimeler: 2- arilpirol, BODIPY, boronik asit pinakol ester, kenetleme reaksiyonları, floresans spektroskopisi

Bu tez çalışmasında öncelikle Suzuki Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonu ile 3 farklı 2-arilpirol sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin her birinin ayrı ayrı 4-brombenzoil klorür ile reaksiyonundan 3 farklı BODIPY bileşiği sentezlenmiş ve sonra bu BODIPY'ler borpinakol esterine dönüştürülmüştür. Son olarak da Bpin-BODIPY ile 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion arasında Suzuki Miyaura Kenetleme reaksiyonu gerçekleştirilerek Ninhidrin-BODIPY ürünü elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapı karakterizasyonu ^1H , ^{13}C , ^{19}F -NMR ve IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Floresans özellik gösteren BODIPY ve BODIPY türevi bileşiklerin fotofiziksel özellikleri incelenmesi için UV spektroskopisi ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal özellikleri için ise dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır.

SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL and ELECTROCHEMICAL PROPERTIES of BODIPY BORONIC ACID PINACOL ESTERS

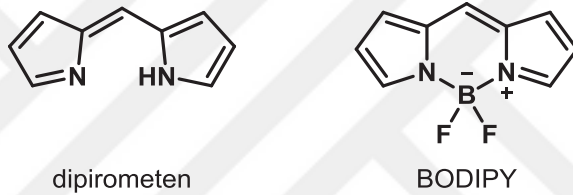
SUMMARY

Key words: 2- Arylpyrrole, BODIPY, boronic acid pinacol ester, coupling reaction, fluoresans

In this study, firstly three different 2-arylpyrroles were synthesised and three BODIPY compounds were synthesised from the reaction of each one of these compounds with 4-bromobenzoyl chloride and converted to bor pinacol ester derivatives. Finally Suzuki-Miyaura cross coupling reaction of Bpin-BODIPY with 5-brom-2,2-dimethoxy-1,3-indandion to obtain ninhydrin-BODIPY compound. Structures of synthesized compounds were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{19}F -NMR ve IR spectroscopy. UV and fluorescence spectroscopy methods were used for photophysical invastigation of BODIPY and BODIPY derivatives showing fluorescence properties. Cyclic voltametry was used for the electrochemical properties.

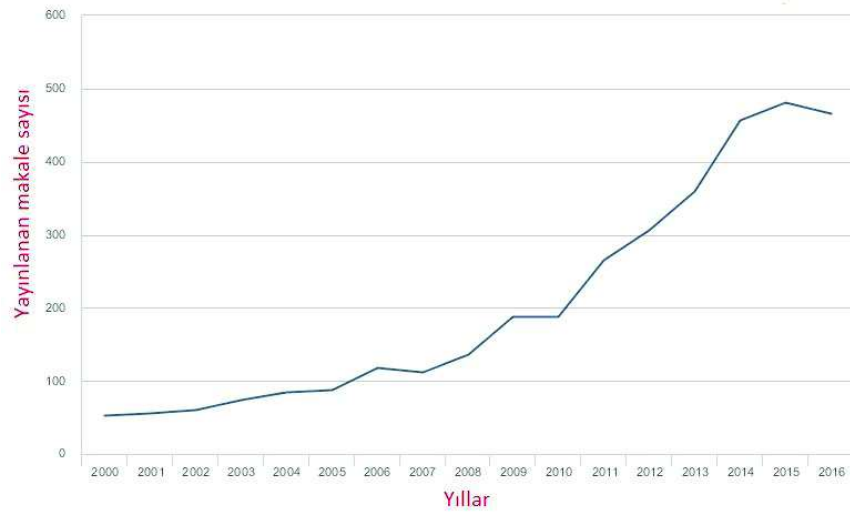
BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dipirometen ligantlarının bor atomu ile yaptığı bileşikler, bordipirometen veya BODIPY bileşikleri olarak adlandırılırlar. Bu bileşikler iki pirol halkasının mezo pozisyonunda meten köprüsüyle ve BF_2 biriminin birleşmesinden meydana gelmiştir ve yapısı Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Bu bileşiklerle ilgili ilk çalışma 1968 yılında Treibs ve Kreuzer tarafından yapılmıştır, ancak elde edilen BODIPY çekirdeğinin kararsız olduğu belirtilmiştir [1].



Şekil 1.1. Dipirometen ve BODIPY çekirdeğinin yapısı

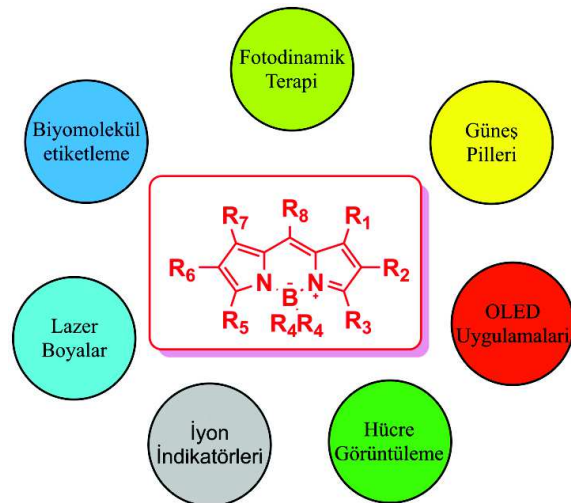
Ancak 1990’ların ortalarında biyolojik etiketlemede, elektrokemilüminesans cihazlarda, yapay fotosentezde bu bileşiklerin potansiyel kullanımı rapor edilinceye kadar yapılan araştırmalar çok nadirdir. Bundan sonra bu boyaların kullanım alanlarını geliştirmek amacıyla yeni türevlerin sentezlenmesi için sentetik yolların bulunmasında yoğun çaba harcanmıştır. Bu boyalar yüksek kuantum verimleri, makul derecedeki singlet uyarılmış yaşam süreleri, birçok çözücüdeki iyi çözünürlüğü, kimyasal kararlılığı ve yeni türevlerinin eldesinin kolay oluşundan dolayı yeni uygulamalar için kapsamlı olarak araştırılmıştır [2]. BODIPY bileşikleri hakkında yapılan bilimsel yayınların sayısının son 16 yıllık artan değişimi Şekil 1.2.’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Yıllara göre BODIPY bileşikler ile ilgili yayınlanan makale sayısı [3]

BODIPY boyaları kuvvetli UV ışını absorblayan ve yüksek kuantum verimli, keskin floresans pikine sahip küçük moleküllerdir. Bu bileşiklerin yapılarında yapılan küçük modifikasyonlarla floresans özellikleri farklı BODIPY boyaları elde edilebilir [4].

BODIPY bileşikler yukarıda bahsedilen ilginç fotofiziksel özelliklerinden dolayı kimya, biyokimya, malzeme bilim alanlarında başta olmak üzere birçok disiplin tarafından yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. BODIPY bileşiklerinin kullanım alanları Şekil 1.3.'de özetlenmiştir.

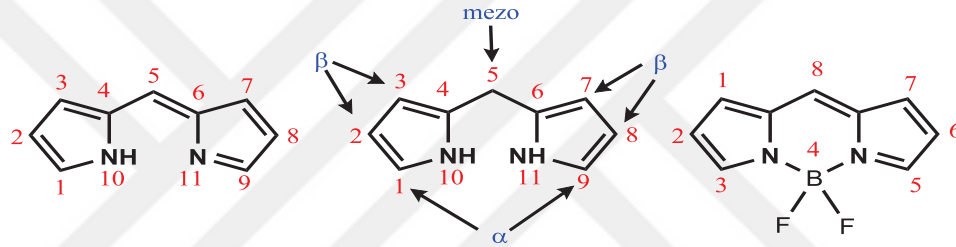


Şekil 1.3. BODIPY bileşiklerinin bazı uygulama alanları

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Dipirometen ve BODIPY Bileşiklerinin Adlandırılması

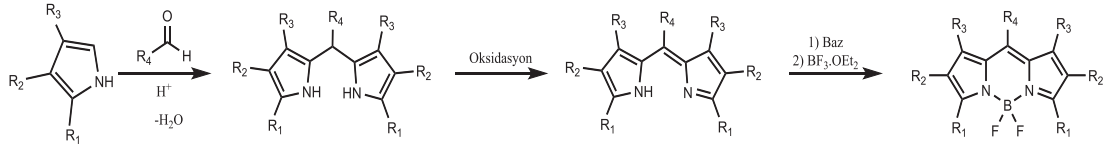
Bordipirometen bileşiklerinin numaralandırma ve adlandırma sistemi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.1.). IUPAC sisteminde BODIPY bileşiklerinin numaralandırılması dipirometen ve dipirometen bileşiklerinin numaralandırma sisteminden farklıdır. Ancak α , β ve mezo pozisyonları her üç tür içinde aynıdır [4].



Şekil 1.1. Dipirometen, dipirometen ve BODIPY bileşiğinin numaralandırılması

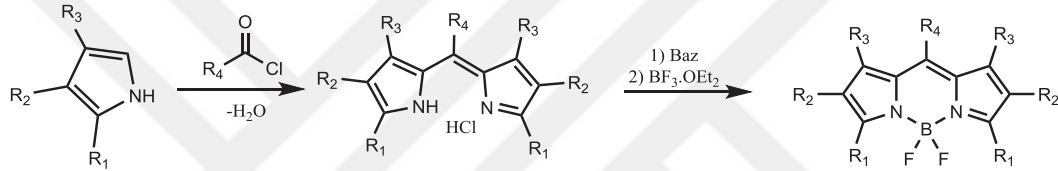
2.2. BODIPY Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Genel olarak simetrik BODIPY bileşikleri pirollerin aldehit, açıl klorür ya da asit anhidritlerle reaksiyonundan, asimetric BODIPY bileşikleri ise ketopirollerle reaksiyonu sonucu elde edilirler. Pirol ve aldehitlerin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı yöntem en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Çünkü bu yöntemin en uygun ve yüksek verimle gerçekleşen bir yöntemdir. Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi 1 eşdeğer aldehitin 2 eşdeğer pirolle (ya da aşırısı) uygun bir asit varlığında (ör. trifloroasetik asit) oda sıcaklığındaki kondenzasyonu sonucunda dipirometen ara ürününü verir. Bu ara ürün önce DDQ (2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokionon) ya da p-kloranil ile oksidasyona uğrar. Daha sonra bor triflorür dietileterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) ile kompleksleşmesi sonucu uygun BODIPY ürünü elde edilir. Bu sentetik yöntem kullanılarak çok sayıda BODIPY bileşiği sentezlenmiştir [5].



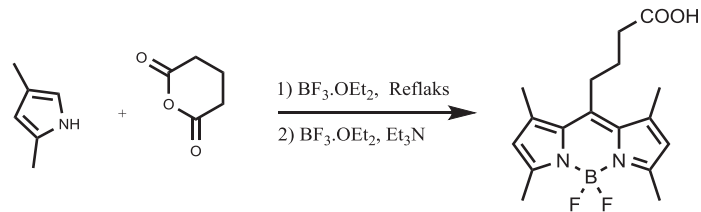
Şekil 2. 2. Pirol ve aldehytlerden BODIPY sentezi

BODIPY'ler pirolerin açıl klorürlerle kondenzasyonundan hazırlanabilirler. Bu dönüşüm ara ürün olarak dipirometen hidroklorür tuzlarını içerir. Bu ara ürünler reaksiyon sonucunda ayrılıp saflaştırılabilirler, fakat genel olarak sentez boyunca saflaştırılmazlar. Bu metotta karboksilik asitlerde başlangıç reaktifi olarak kullanılabilirler. Ancak tiyonil klorür ya da fosfor triklorür ile bir ön reaksiyona tabi tutulup uygun açıl klorürler dönüştürülmeleri gerekir [6].



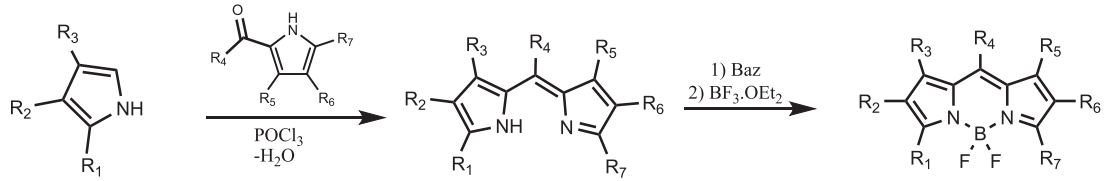
Şekil 2. 3. Pirol ve açıl klorürlerden BODIPY'lerin sentezi

Diğer aktif karboksilik asit türevleri açıl klorürlerin yerine kullanılabilirler. Şekil 2. 4., 2,4-dimetilpirol ve glutarik anhidritten BODIPY sentezini göstermektedir. Bu reaksiyonun ilgi çekici özelliği ise BODIPY'e bağlı serbest karboksil grubu daha sonra farklı işlevsel gruba dönüştürülebilmesidir [7].



Şekil 2. 4. Karboksilli asit türevlerinden BODIPY sentezi

Genel olarak asimetrik olarak süstitüe olmuş BODIPY bileşikler Lewis asit katalizörlüğünde (genellikle fosfor oksiklorür) ketopirolerin diğer pirol molekülüyle kondenzasyonu ile sentezlenirler (Şekil 2.5) [8].



Şekil 2. 5. Asimetrik süstitütie BODIPY sentezi

2.3. BODIPY Çekirdeğinin Türevlendirilmesi

Çarpıcı fotofiziksel özelliklerinin yanı sıra, doğası gereği elektronca zengin bu bileşikler sentezlemek ve türevlendirmek çeşitli reaksiyon tiplerine reaktivitesinden dolayı oldukça kolaydır. Sentezlenen bir BODIPY çekirdeğinin hemen hemen her pozisyonuna farklı fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Bu türevlendirme, sentezi mümkün olan ya da ticari olarak mevcut olan pirol, aldehit ve açıl klorürlerden başlayarak da gerçekleştirilebilir. BODIPY'nin absorpsiyon ve floresans özellikleri BODIPY çekirdeği etrafındaki elektron delokalizasyonunun boyutundan ve bağlı olan konjuge süstitüentlerden oldukça etkilenir. Böylece istenilen fotofiziksel özellikteki BODIPY boyası elektron delokalizasyonu ve konjuge süstitüentlerle ayarlanabilir. Ancak biyomoleküllerle kolaylıkla konjugasyonu sağlayabilecek fonksiyonel grupların yapıya bağlanabilme stratejisinde eksiklikler vardır. Birçok araştırma grubu bu boyaların fonksiyonlarının yanı sıra optoelektronik özelliklerinin modifikasyon yöntemleri üzerine yoğun bir şekilde araştırmalarına devam etmektedirler. Bu stratejiler şöyle sıralanabilir:

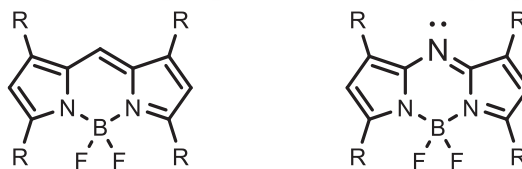
- 2 ve 6 pozisyonlarında elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları
- 3 ve 5 pozisyonlarındaki elektrofilik metil grupları aracılığıyla fonksiyonel stiril gruplarının eklenmesi
- 3 ve 5 pozisyonlarında nükleofilik yerdeğiştirme
- Halo türevli BODIPY'ler ile palladyum katalizli çapraz kenetleme
- Mezo karbonunun azot ile yerdeğiştirmesi
- Aromatik halkaların pirol birimine birleştirilmesi
- Pirolün yerine izoindol ve indol türevlerinin kullanılması
- Bor atomundaki flor atomlarının nükleofilik yerdeğiştirmesi

Bilhassa 2, 3, 5 ve 6 konumlarındaki halojenler metal katalizli çapraz kenetleme reaksiyonu verebilirler. Bu kenetleme reaksiyonlarına Suzuki-Miyaura, Sonagashira, Heck ve Stille kenetlemeleri örnek olarak verilebilir [9-10].

2.3.1. C-8 konumundan yapılan türevlendirilmeler

C-8 ya da mezo konumundan yapılan türevlendirilme pirolik konumdaki yer değiştirmeye kıyasla çok daha hızlı meydana gelir. Bu konumdaki fonksiyonel grup BODIPY sentezinin ilk aşamasında kullanılan aldehit ve açıl klorürden gelir. Bu pozisyon çok yönlü özelliklere sahip grupların yapıya kazandırılması için en yaygın olarak türevlendirilen pozisyonudur. Bu gruplara iyon yakalayan ligantlar, donör ve akseptör gruplar, suda çözünebilir gruplar ve biyomolekül grupları örnek verilebilir ve bu gruplar sayesinde elde edilen boyalar pH probu, biyolojik etiketlemede, kemosensörlerde, ışık hasat eden aygıtlarda kullanılabilirler [11-13].

Mezo-karbon atomunun azot atomu ile yer değiştirmesiyle aza-BODIPY olarak bilinen benzer bir bileşik sınıfı meydana gelir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. BODIPY ve Aza-BODIPY boyaalarının yapılarının kıyaslanması

BODIPY'ler gibi aza-BODIPY'ler yüksek molar absorplama katsayısına ve ortalama bir floresans kuantum verimine sahiptirler.

Azot üzerindeki yalın çift yapıyı kararlı kılarak HOMO-LUMO enerji aralığını büyük ölçüde etkiler. Artan kararlılık absorpsiyon ve emisyon spektrumunda 650-850 nm aralığında kırmızıya kayma meydana getirir [14].

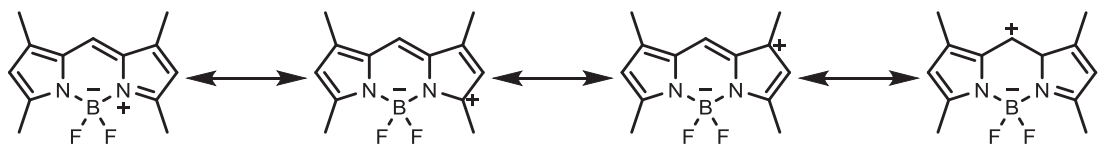
2.3.2. 1, 3, 5 ve 7 pozisyonlarının türevlendirilmesi

Elektron yoğunluğu BODIPY çekirdeğinin dokuz karbon ve iki azot grubunun içerisinde yoğunlaştığından 1, 3, 5 ve 7 konumlarındaki metil grupları kuvvetli nükleofiliktir. Bu konumlardan 3 ve 5 pozisyonundaki metil grupları en nükleofilik davranışa sahiptir ve orta bazik şartlarda kolaylıkla proton kaybederler. En yaygın olarak proton kaybeden anyonik metan elektronca zengin aromatik aldehite Knoevenagel kondenzasyonu ile stilil grubu oluşturmak üzere katılır.

3 ve 5 konumuna konjugasyon eklenmesi, 2 ve 6 pozisyonuna nazaran daha büyük batokromik kayma (50-100 nm) meydana getirir. Tüm dört konumunda stililik grubuna dönüştürüldüğünde en büyük kaymayı meydana getirir.

Bunlara ek olarak, 3 ve 5 konumunda bulunan klor, iyot ve brom gibi iyi ayrılan gruplar elektronca fakir BODIPY'ler meydana getirir ve bu BODIPY'ler nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu verirler. Karbon, azot, oksijen ve kükürt gibi bir çok nükleofil BODIPY molekülünü türevlendirilmesi, konjugasyonu artırmak ve bu bileşiklerin kırmızıya kaymış emisyon profilini elde etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca 3 ve 5 konumunda halojen bulunması palladyum destekli kenetleme reaksiyonlarıyla yapıya etil, etenil ve aril türevli BODIPY çekirdeğinin sentezini mümkün kılar.

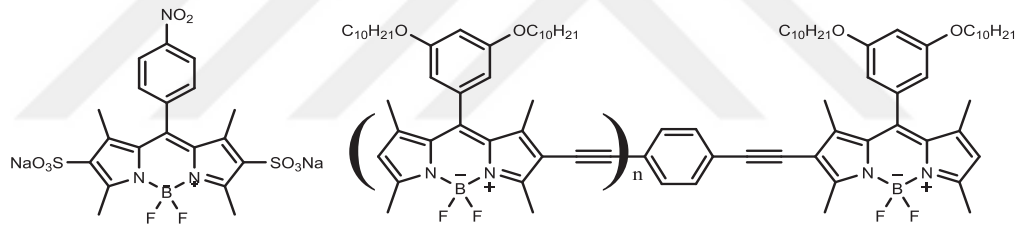
BODIPY çekirdeğinin rezonans yapısının elektronik haritalandırma çalışması 2 ve 6 konumlarının en düşük pozitif yüke sahip olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 2.7). Bu nedenden dolayı bu konumlar elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonları için en uygun pozisyonudur.



Şekil 2.7. Pozitif yükün BODIPY çekirdeğinde delokalizasyonu

Sadece çok az sayıda elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu vardır. Bunlar halojenleme (Br, Cl ve I), nitrolama (nitrik asitle), sülfolama (klorosülfonik asit kullanarak) ve formilleme örnek verilebilir. Bu reaksiyonlar sayıca az olmalarına rağmen yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Suda çözünmeyen BODIPY merkezinin optik özelliklerini etkilemeden suda çözünürlüğünü artırmak için sülfogruplarının kullanıldığına literatürde sıklıkla karşılaşılmaktadır. Bu sayede bu BODIPY'ler biyolojik amaçlı olarak kullanıldığı görülmektedir.

Halojenlerin bilhassa brom ve iyodun bu konumlarda yapıda olması, halojensiz BODIPY'e kıyasla absorpsiyon ve emisyon spektrumunda batokromik kaymaya ve floresansta sönmülemeye sebep olur. Bu olay ağır atom etkisine dayandırılabilir. Bunun yanı sıra brom ve klor gibi halojen bağlı BODIPY molekülleri Suzuki, Stille, Sonogashira ve Heck gibi palladyum katalizli kenetleme reaksiyonlarında kullanılırlar [15-16].



Şekil 2.8. 2, 6 fonksiyonize BODIPY yapısına örnek bileşikler

2.3.3. Bor merkezinin türevlendirilmesi

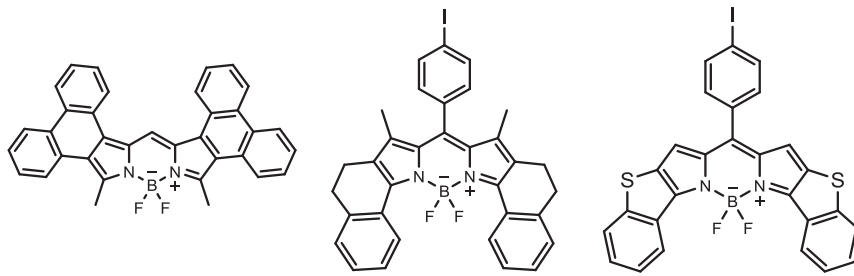
BODIPY yapısında bulunan BF_2 şelatındaki flor atomlarının başka atomlarla yerdeğişmesi literatürde rapor edilmiştir. Flor atomunun karbon, etil ve oksijen nükleofilleriyle yerdeğiştirmesi fotokararlı, yüksek lüminesans, redoks aktif olan, sırasıyla, C-BODIPY, E-BODIPY ve O-BODIPY'leri verir.

Bor şelatının modifiye edilmesi, floroforun Stoke kaymasını artırdığını göstermiştir. Florun yer değiştirmesini başarıyla gerçekleştirmek için organolityum ve Grignard kompleksleri gibi organometalik bileşiklerin kullanımı gerekir [4].

2.3.4. Halka kaynaşması

BODIPY'nin emisyon ve absorpsiyon profilinin uzak kızıl ve IR bölgesi aralığına kaydırmak için uzatılmış elektron delokalizasyon yolu gereklidir. Literatürde sıklıkla görüleceği gibi bu elektron delokalizasyonu Knoevenagel kondenzasyonu ile başarılabilir ki bu konu önceki bölümde tartışılmıştır. Konjugasyonu arttırmanın diğer bir yolu benzen halkasının pirol halkasına direk kaynaşmasıdır.

Uzak ve yakın IR ışığı yayan boyalar biyolojik görüntüleme için önemli hedef bileşikler olmuşlardır. BODIPY çekirdeğine aromatik halka kaynaştırması uzun dalga boylu boyaları elde etmekte kullanılmaktadır. Aril kaynaşık pirollerin, 2-asetil fenollerin ve norbornan türevli pirollerin retro Diels-Alder sentezinin kullanımı gibi stratejiler uzun π sistemlerin oluşumunu sağlar (Şekil 2.9.). Çeşitli benzen, süstitüe benzen, indol, izoindol ve daha büyük aromatik sistemleri kaynaşık olarak bulunduran BODIPY çekirdekleri serbest yapıdaki benzerlerine göre kırmızıya kaymış, daha parlak ışık yayan floroforları mümkün kılar. Tüm bu değişik BODIPY çekirdeğinin modifiye etme yollarının hepsi bu boyaların çok yönlülüğünü büyük ölçüde artırır. Basit modifikasyonlar bu bileşiklerin belirli dalga boylarına ve fonksiyonlara ayarlanmasını mümkün kılar. Kolayca sentezlenebilen ve fonksiyonlandırılabilen bu küçük bileşiklerin muhtemel kullanımları sınırsızdır [17-18].

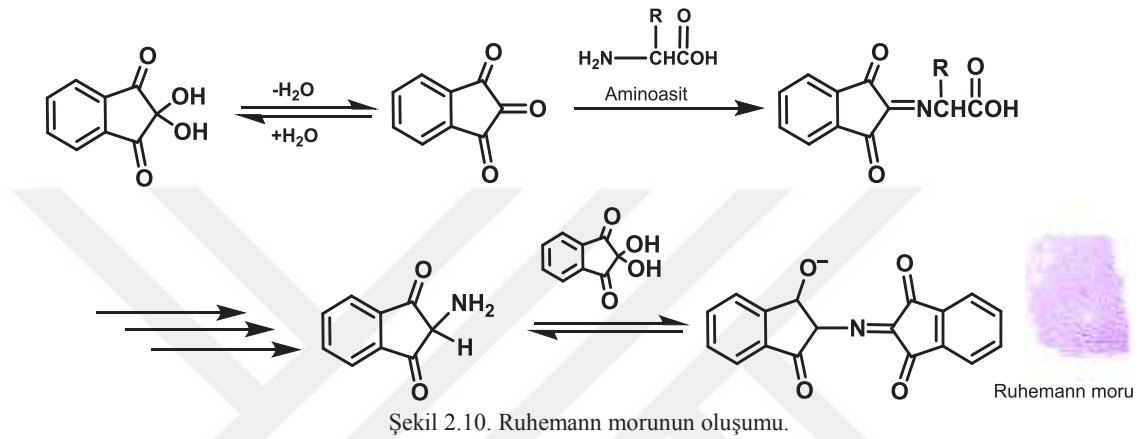


Şekil 2.9. Aromatik halka kaynaşmış BODIPY örnekleri [16-17].

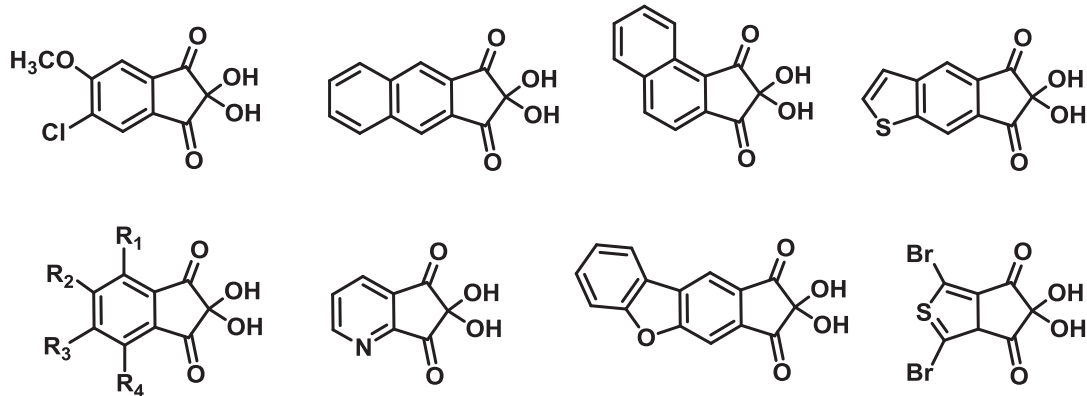
2.4. Ninhidrin Kimyası ve Uygulamaları

Ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion), aynı zamanda 1,2,3-indantrion monohidrat veya 1,2,3-trikethidrin monohidrat olarak da bilinir. Ninhidrin; organik, biyokimya, analitik kimya ve adli bilimlerde önemli bir bileşik olarak yer almaktadır.

Ninhidrin ile triketon arasında bir denge vardır. Ninhidrin yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında triketona dönüşürken, triketon ise havanın nemiyle ninhidrine dönüşmektedir. Triketon amino asitlerle tepkimeye girerek Ruhemann tarafından tesadüfen bulunan ve Ruhemann Moru adı verilen bir dimeri oluşturur (Şekil 2.10.). Ziraat ve biyomedikalde aminoasitlerin, peptitlerin ve proteinlerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

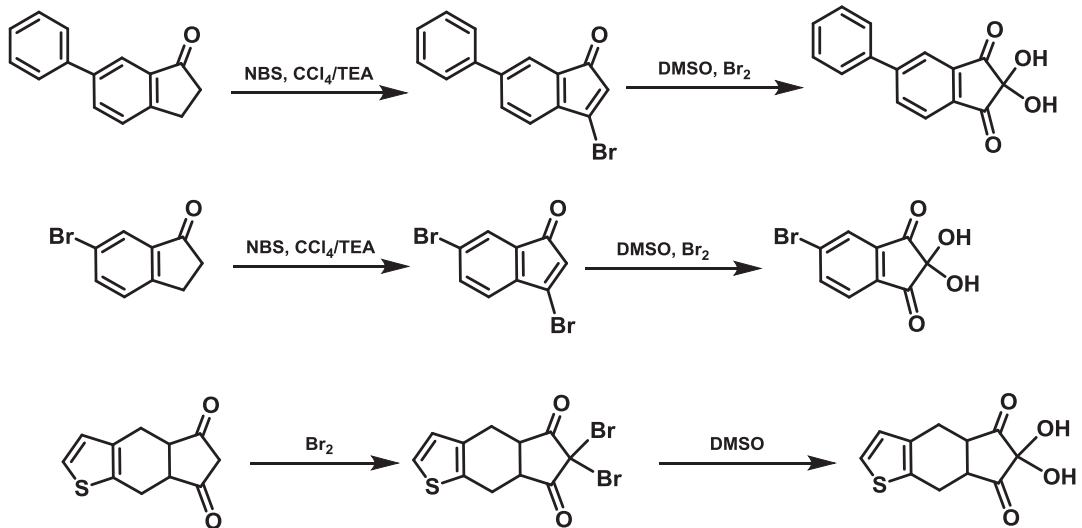


Aminoasitlerle tepkimeye girerek renk vermesi neticesinde 1954 yılından sonra parmak izi tespitinde kullanılmıştır. Parmak izi tespitindeki etkinliğinden dolayı ninhidrin türev ve analoglarının sentezine ilgi artmıştır. Son zamanlarda 100'den fazla ninhidrin türev ve analogu sentezlenmiştir (Şekil 2.11.). Kirli ve pürüzlü yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin belirlenmesi amacıyla floresans özelliği fazla bileşiklerin sentezi önem kazanmıştır. Bu amaçla en çok üzerinde durulan bileşiklerden bir tanesi de benz[f]ninhidrinidir. Literatürde benz[f]ninhidrin türevlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bromlu türevler başarı ile sentezlenmiştir.



Şekil 2.11. Bazı ninhidrin türev ve analogları

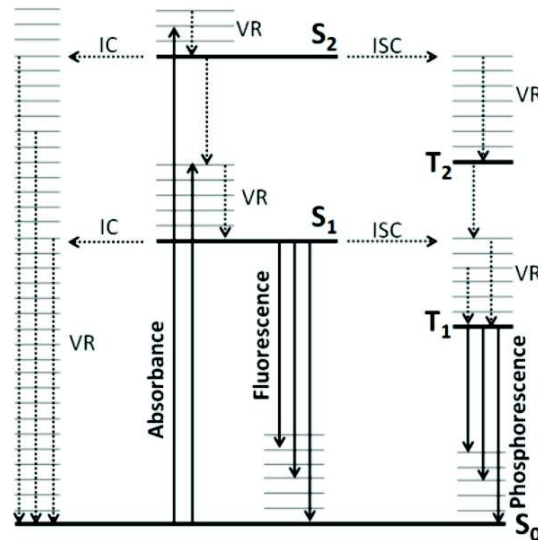
Ninhidrin türev ve analogları çeşitli başlangıç maddelerinden sentezlenebildiği ilgili literatürlerde rapor edilmiştir. Ancak yapılan tüm çalışmalara rağmen floresans özelliği yüksek ve ticari uygulanabilirliği olan ninhidrin türev ve analogların sentezi başılamamıştır. Ninhidrinlerin bir önceki basamakları genellikle inden ve indenonun bromlu türevleridir. Yükseltgeme reaktifi olarak genellikle DMSO kullanılmıştır. Şekil 2.12.'de bazı ninhidrin türev ve analogların sentezlerine yer verilmiştir. Çok sayıda basamaktan meydana gelen bu sentezlerin sadece brominasyon ve oksidasyon kısmına yer verilmiştir. Literatürlerde bromlu inden ve indanonlar yüksek verimlerle sentezlenmiştir. Şimdiye kadar sentezlenen ninhidrin türev ve analogların tamamı ilgili literatür de görülebilir [18].



Şekil 2.12. Bazı ninhidrin türev ve analogların sentezlerinin brominasyon ve oksidasyon basamakları

2.5. Lüminesans

Bir kavram olarak floresans lüminesansın hususi bir durumudur. Genel kapsamda lüminesans elektronik olarak uyarılmış durumdaki herhangi bir bileşen tarafından ışığın emisyonudur. Uyarılma kimyasal reaksiyon (kemilüminesans), elektrik akımı (elektrokemilüminesans), mekanik olaylarla (mekanolüminesans), ısıma (radyolüminesans) ve benzeri yollarla meydana gelebilir. Fotolüminesans ışın kuantasının absorpsiyonu ile uyarılması üzerine fotonun emisyonudur. Uyarılmış durumun doğasına bağlı olarak fotolüminesans ikiye ayrılır. Singlet durumdan ışığın emisyonu meydana geldiğinde, uyarılmış orbitaldeki elektronun spini temel haldeki orbitaldeki elektronun spinine göre zıttır. Bu elektronun enerji kaybederek temel hale dönmesi izinlidir ve çok hızlı gerçekleşir. Bu olaya floresans denir. Normal olarak, bir floroforun uyarılmış haldeki bulunma süresi organik boyalar için $10^{-8} - 10^{-11}$ s aralığındadır. Öte yandan, fosforesans singlet durumdaki elektron bir foton absorplaması ile sistemler arası geçiş (ISC) yoluyla aynı spine sahip triplet durumdaki elektron olarak temel hale geçer (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Jablonski diyagramı; S₀ – Temel hal, S₁, S₂ – singlet uyarılmış hal, T₁, T₂ – triplet uyarılmış haller
VR – titreşimsel durulma, ISC – sistemler arası geçiş, IC – iç dönüşüm

Jablonski diyagramı şematik olarak boya molekülündeki fotonun meydana getirdiği değişimleri göstermektedir. Her bir elektronik durum bir dizi titreşimsel seviyelere sahiptir. Bir fotonun absorplanması üzerine bir molekül temel seviye olan S₀'dan daha yüksek titreşimsel seviyelere S₁ ve S₂'ye uyarılır. Bu işlem çok hızlıdır ve

çekirdeğin koordinatlarını değiştirmesi için bu süre çok kısadır. Daha sonra molekül daha düşük titreşimsel seviyeye S_1 durulur. Buna iç dönüşüm denir. Floresans genellikle S_1 'in en düşük titreşimsel seviyesinden S_0 'ın titreşimsel seviyelerinden birine geçişte gerçekleşir. Durulma ve uyarılma genellikle çok hızlı gerçekleşir (Toplam olarak 10^{-12} s). Bundan dolayı floresans ömrü temel olarak molekülün uyarılmış haldeki geçirdiği zamana denir. Aynı zamanda uyarılmış molekül triplet haldeki en yüksek titreşimsel seviyelerin birine geçişte yapabilir. Bu olaya sistemler arası geçiş denir. Böylesi bir triplet durum uyarılmış durum orbitalindeki elektronun temel haldeki elektronla aynı spine sahip olması ile karakterize edilir. Bunun temel hale geçişi yasaklıdır ve kinetik olarak tercih edilmez. Ancak yine de gerçekleşir ama floresansa göre oldukça yavaş bir süreçtir. Normalde fosforesans ömrü milisaniye düzeyindedir fakat dakikalarca hatta saatlerce süren fosforesans ömürlerine sahip bileşikler mevcuttur. Ağır atomlar sistemler arası geçiş ihtimalini artırır ve böylece ağır atomlu moleküller için fosforesans oldukça yaygın bir durumdur. Bazı moleküller ortalama floresans ömrüne sahiptir ve bazı organik bileşiklerin ağır atomlu komplekslerinde olduğu gibi fosforesansı floresanstan ayırt etmek güçtür.

2.5.1. Floresans parametreleri

Bir kavram olarak floresans birçok parametre tarafından karakterize edilir. Tüm floresans duyarlı teknikler bu parametrelerdeki değişimlerin takibine dayalıdır. Floresans şiddeti (F) belirli uyarma ve emisyon dalga boylarındaki florofor tarafından yayılan ışının ölçülen şiddetidir. Bu; sıcaklık, boyanın derişimi, ışın kaynağının şiddeti ve dalga boyu, çözücü, sönmüleyici reaktifin bulunması gibi birçok fiziksel şartlara bağlıdır. Floresans şiddetinin dalga boyuna bağlılığı emisyon spektrumunu verir. Emisyon spektrumunun şekli normal olarak uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Bu uyarılan molekülün en düşük titreşimsel seviyeye S_1 hızlı durulmasıdır. Böylece aynı enerji seviyesi S_1 'den S_0 titreşimsel enerji seviyelerinin birine uyarma dalga boyuna bağlı olarak emisyon meydana gelir. Bu olayın diğer önemli bir sonucu emisyon spektrumu genellikle absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. S_0 dan S_1 'in titreşimsel seviyelerinin birine uyarılma gerçekleşir ve emisyon ise temel hal S_1 'den S_0 titreşimsel seviyelere emisyon meydana gelir. Birçok floroforda S_0 ve S_1 titreşimsel enerji seviyeleri çok benzerdir ve S_0 ve S_1 'in

farklı elektronik dağılımlarıyla büyük ölçüde değişmez. Bu da simetrik absorpsiyon ve emisyon spektrumuna neden olur. Ancak ayna görüntüsü kuralına birçok istisna bulunur. İki foton absorpsiyonu, S_0 'dan S_2 'ye uyarılması, uyarılmış durum reaksiyonları ve uyarılmış dimer oluşumu floresans spektrumunu değiştiren süreçlere bir kaç örnektir. Eğer emisyon şiddeti uyarılma dalga boyuna karşı ölçülürse bu uyarma spektrumunu verir. Floroforun diğer karakteristik parametreleri absorbans ve emisyon maksimumudur (λ_{abs} , λ_{em}). Floresans genellikle uyarılmaya göre daha düşük enerjili ve daha uzun dalga boylarında meydana gelir. λ_{abs} ve λ_{em} arasındaki farka stokes kayması denir. Bu olgu G. G. Stokes tarafından ilk defa 1852'de gözlemlenmiştir [19]. Stokes Kaymasının en yaygın nedeni ışımasız titreşimsel durulumalar sırasındaki enerji kaybıdır. Fakat kompleks oluşumu, enerji transferi, uyarılmış halin çözeltide kararlı kılınması gibi nedenler buna ek enerji kayıplarına neden olur.

Floresans anizotropi ve floresans polarizasyonu floroforun çevresi hakkında bilgi veren birbirini ile ilişkili iki parametredir. Ayrıca biyokimyasal ve biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Çözeltinin polarize ışın ile aydınlatılması ile sadece geçiş momenti polarize ışığın elektrik vektörü aynı olan moleküller bu ışığı absorblayabilir. Viskozitesi düşük olan ortamda moleküllerin dönmesi floresans hızından oldukça fazladır. Böylece floresans ömrü boyunca molekül yönelmesini birçok defa değiştirir, bu da yayılan ışında polarizasyon kaybına neden olur. Örneğin çevrenin viskozitesi artırılarak engellenmiş dönme ya da boya bir polimerin parçası olduğu durumda polarize emisyonu neden olur. İki farklı açıda floresans polarizasyonu ölçülerek anizotropi ölçülebilir.

Floresans kuantum verimi, floresansla ışın yayan floroforun verimliliğinin bir ölçütüdür. Benzer bir deyişle floresans kuantum verimi, floresansla yayılan foton sayısının absorplanan toplam foton sayısına oranıdır. Floresans kuantum verimi (Φ) değeri 1'e yakın olan floroforlar en iyi ışın yayan moleküller iken floresans olmayan moleküller için bu değer 0'a yaklaşır. Kuantum verimi; sıcaklık, çözücü, polarite ve florofordaki süstitüentler gibi birçok şarta bağlıdır.

Son olarak floroforların bir diğ er önemli parametresi floresans ömrü ( ) d r. Temel olarak floresans ömrü molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış halde harcadığı ve floresans spektroskopisi tarafından tayin edilen ortalama süredir. Floresans  mr  ışımalı ve ışımasız durulma basamaklarının her ikisini birden içerir. Floresans maddeler için floresans ömrü normal olarak 10 ns civarındadır. Floresans ömrünü değiştiren birçok faktör vardır. Örneğin ağır atomun yapıya dahil olması ışımasız sönümlenme ihtimalini artırır ve böylece daha düşük kuantum verimine neden olarak floresans ömrünü azaltır [19].



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneylerde kullanılan çözücüler ve kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Deneysel çalışmaların sentez ve kristallendirme adımlarında oldukça saf olan çözücüler kullanılmıştır. Ancak kolon kromatografisinde teknik (yerli) çözücüler uygun kurutucular üzerinden destile edildikten sonra kullanılmıştır. Ayrıca cam malzemelerin temizlenmesi için teknik saflıkta temin edilen çözücüler herhangi bir destilasyon işlemine tabi tutulmadan direk olarak kullanılmıştır. Çalışmada aseton, asetik asit, diklormetan, karbon tetraklorür, kloroform, hekzan, dimetil süfoksit, dimetil formamit, dietil eter, metanol, toluen, 1,4-dioksan, THF (tetrahydrofuran), etil asetat ve 1,2-dikloreten çözücülerini kullanılmıştır.

3.2. Saflaştırma

Yapılan deneysel çalışmalarda aseton, metanol, etanol, asetik asit, diklormetan, karbon tetraklorür, kloroform, hekzan, dietil eter, toluen, 1,4-dioksan, THF (tetrahydrofuran), etil asetat, dimetil süfoksit, dimetil formamit, dietil eter ve 1,2-dikloreten çözücülerini kullanılmıştır. Reaksiyon, kristallendirme çalışmalarında yüksek saflıktaki ithal çözücüler kullanılırken kromatografik yöntemler uygulanırken ve ekstraksiyon işlemlerinde yerli ve teknik saflıktaki çözücüler tekrardan laboratuarda literatürde belirtilen yöntemlerle destile edilerek kullanılmıştır.

Teknik saflıkta temin edilen hekzan, kloroform, diklorometan ve etil asetat CaCl_2 üzerinden destile edilerek.

Tüm ithal ve yüksek saflıktaki çözücüler herhangi bir destilasyon işlemine tabi tutulmadan kullanılırken, yine yüksek saflıktaki THF nem tutucu olması nedeni ile kullanılmadan önce benzofenon ve sodyum metali ile koyu lacivert renk dönüşümüne kadar kaynatılıp sonra destile edilip kullanılmıştır. Her bir çözücü kullanımı esnasında güvenlik tedbirleri alınıp dikkatli bir şekilde çalışılmıştır.

3.3. Kromatografik Yöntemler

Ayırma saflaştırma işlemlerinde klasik kolon kromatografisi kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak Merck markalı silika jel 60-230 mesh kullanılmıştır. Yürütücü faz olarak diklorometan, etil asetat, hegzan çözücülerinin uygun karışımlarından yararlanılmıştır.

3.4. Spektroskopik Yöntemler

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sentezlenen ve saflaştırılan bileşiklerin yapısal karakterizasyonu Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü NMR araştırmaları laboratuvarında bulunan Varian Mercury 300MHz NMR spektroskopisi ve Prestij 21 FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır.

3.5. UV lambası ve Kabini

Devam eden reaksiyonların bitip bitmediğinin takibinde ve kolon kromatografisinde elde edilen fraksiyonların birleştirilmesinde ince tabaka kromatografisi (TLC, silika jel 60 F254) yöntemi kullanılmış ve TLC tabakası üzerinde oluşan spotlar CAMAG marka UV lambası altında incelenmiştir.

3.6. Rotari Evaporatör

Reaksiyon ortamındaki çözücülerin uzaklaştırılması için Heidolph markalı rotari evaporatörler kullanılmıştır.

3.7. Hassas terazi

Tartım işlemleri Precisa markalı, 220 g kapasiteli, 0,0001 g hassasiyetli hassas terazi ile yapılmıştır.

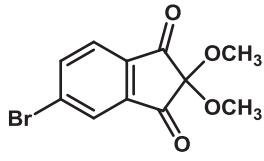
3.8. Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Ölçümler

Bu tez çalışmasında sentezlenen BODIPY ve türevlerinin görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-2600 markalı spektrofotometre cihazı, floresans emisyon spektrumları ise Hitachi F-7000 marka Floresans spektrofotometre cihazı kullanılarak alınmıştır. Bunun yanı sıra sentezlenen bileşiklerin dönüşümlü voltomogramları Gamry markalı potansiyostat ile alınmıştır.

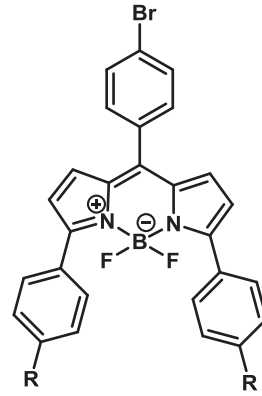
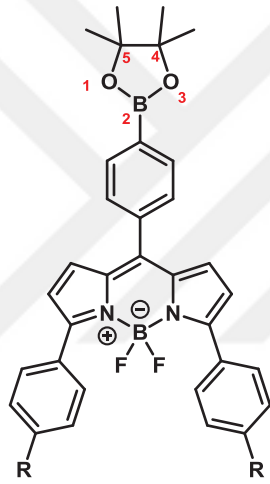
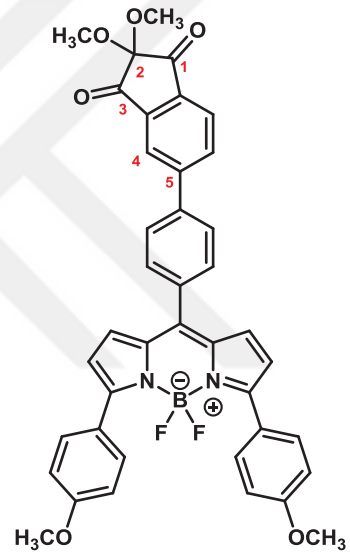
3.9. Tez Çalışmasının Amacı

Bu tez çalışmasında floresans özellik gösteren 3, 5 diaril BODIPY bileşikleri ve bu BODIPY bileşiklerinin boronik asit pinakol ester (Bpin-BODIPY) türevlerinin sentezi amaçlanmıştır. Boronik asit ve boronik asit pinakol esterler birçok farklı kenetleme reaksiyonunda kullanılan bileşiklerdir. Bundan dolayı sentezlenen Bpin-BODIPY bileşiklerinin 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion ile kenetleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion bileşiği bir ninhidrin türevidir. Ninhidrin bileşikleri adli vakalarda parmak izi tespitinde kullanılan önemli bir bileşiktir. Bundan dolayı BODIPY-ninhidrin ikili bileşiği floresans özelliğinden dolayı gizli parmak izi tespitinde daha başarılı olacağı ön görülmüştür. Ancak bu çalışmada sentezlenen bileşiğin parmak izi tespitinde kullanılabilmesi için metoksit gruplarının uygun bir yöntemle hidroksit gruplarına dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm bu tez kapsamında yapılmamıştır ve ileriki çalışmalarda yapılması planlanmaktadır. Son olarak da elde edilen floresans bileşiklerin fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri bu tez kapsamında incelenmesi hedeflenmiştir.



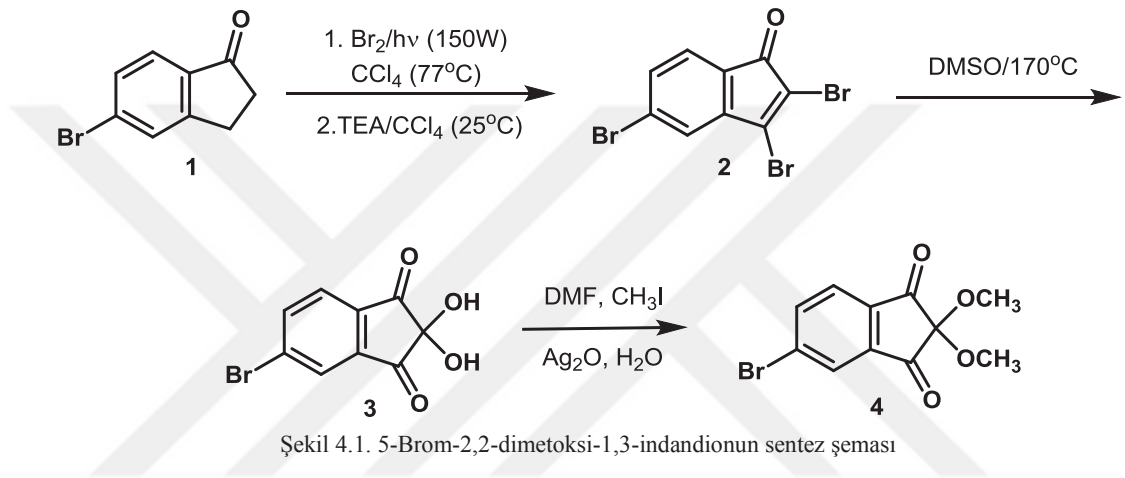
5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion

4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**BODIPY**)4,4-Diflor-8-(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolane)-fenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
(**Bpin-BODIPY**)4,4-Diflor-8-(4-(5'-(2',2'-dimetoksi-1',3'-indandion)-fenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
(**NHD-BODIPY**)

Şekil 3.1. Sentezlenmesi hedeflenen bileşikler

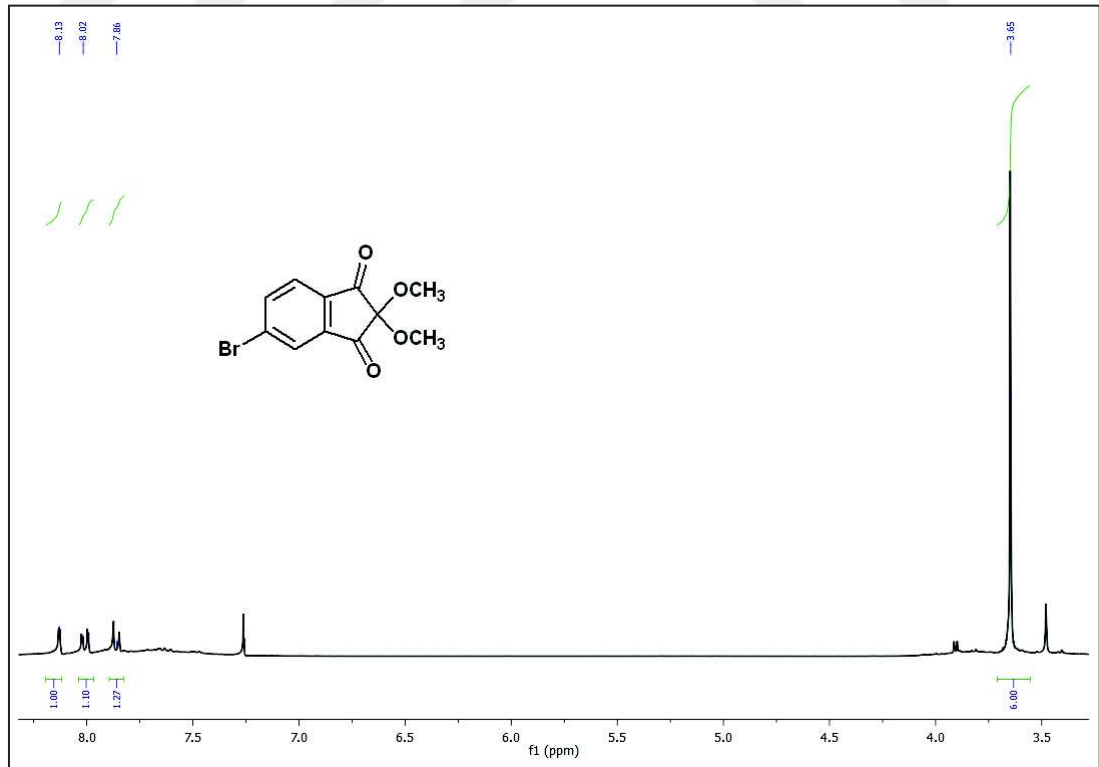
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (4) Sentezi

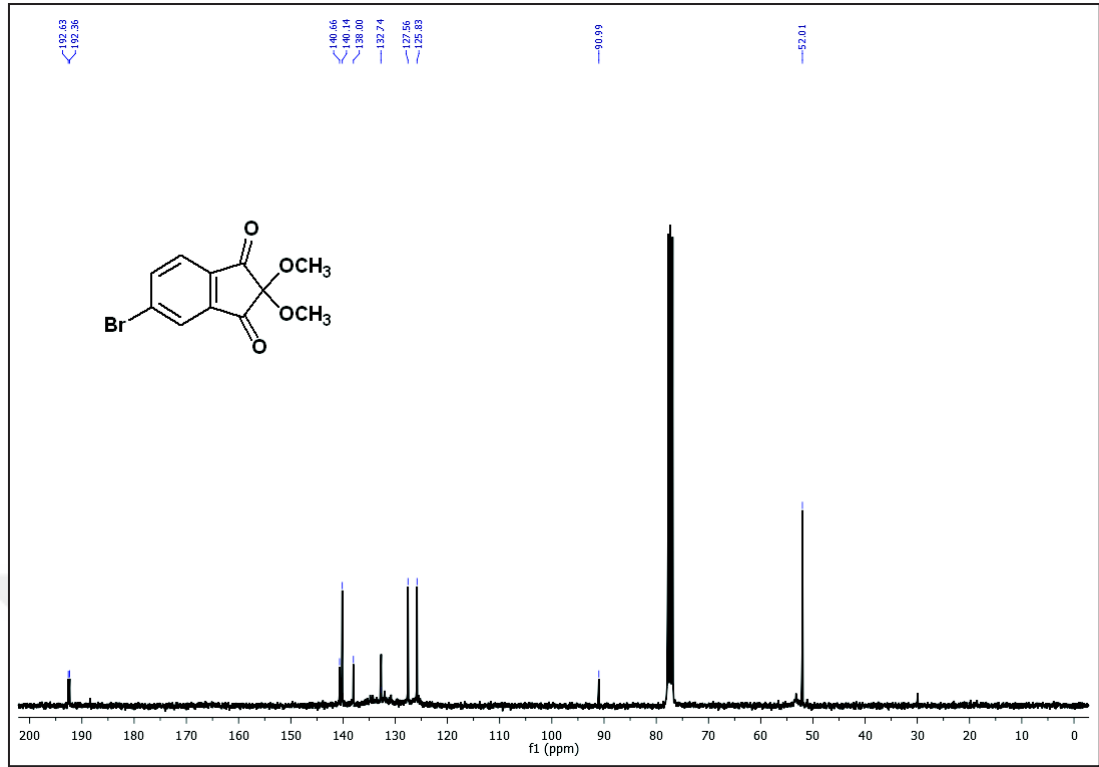


Sentez üç aşamada gerçekleştirilmiştir. 5-Bromindanon (**1**) (0,42 g, 2 mmol) özel yaptırılan içten ışıktandırılmalı fotobrominasyon reaktörü içerisindeki karbon tetraklorürde (15 mL) çözüldü. Damlatma hunisindeki karbon tetraklorürün (15 mL) brom çözeltisi (0,96 g, 6 mmol) 150 W ışık eşliğinde 90 dakika süre ile damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra ışıktandırmaya 90 dakika daha devam edildi. Ortamda kalan aşırı brom ve oluşan HBr'nin tamamen uzaklaşması için çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Oluşan yağımsı ham ürün tekrar CCl₄ de (15 mL) çözüldü. Reaksiyon çözeltisi buz banyosu içerisinde iken karbon tetraklorürdeki (10 mL) trietilamin (TEA, 0,21 g, 2,1 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Sarı çökeltilerin oluştuğu reaksiyon karışımı 120 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Silikajel ile klasik süzme yapıldı. Süzmede kullanılan çözücü karışımı (hekzan/etilasetat) rotari evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra tribromindenon **2** sarı iğnemsı kristaller (0,87 g, %75) halinde elde edildi. Önceden azot geçirilmiş balona tribromindenon **2** (1,05 g) ilave edildi. Balona taze kurutulmuş dimetilsülfoksit

(DMSO, 20 mL) eklendi. DMSO'lu indenon çözeltisine 2-3 damla moleküler brom eklendikten sonra 170 °C de dört saat süreyle ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğuması beklenen çözeltiye su (200 mL) eklendi ve etil asetat (4 x 100 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz doygun tuzlu su (3 x 25 mL) ile tekrar yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Klasik kolon kromatografisi ile süzülüp organik çözücü karışımı (hekzan/metilen klorür) vakumda uzaklaştırıldıktan sonra açık yeşil renkli bir katı elde edildi (5-bromninhidrin **3**, 0,38 g, %93). Bileşik **3** (1 g, 4 mmol) DMF de (40 mL) çözüldü. DMF çözeltisine metil iyodür (1,12 g, 18 mmol), gümüş oksit (1,63 g, 7 mmol) ve su (20 damla) ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Kloroform (250 mL) ilave edildikten sonra oluşan çökelti dekante edildi. Dekante edilen katı, kloroform (150 mL) ile tekrar yıkandı. Kloroform çözeltileri birleştirildi ve % 5'lik sulu KCN (200 mL) ilave edildikten sonra su (4 x 75 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra organik çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi (hekzan) ile saflaştırıldı. Bileşik **4** sarımsı katı halde elde edildi (0,44 g, %40) (Şekil 4.1).



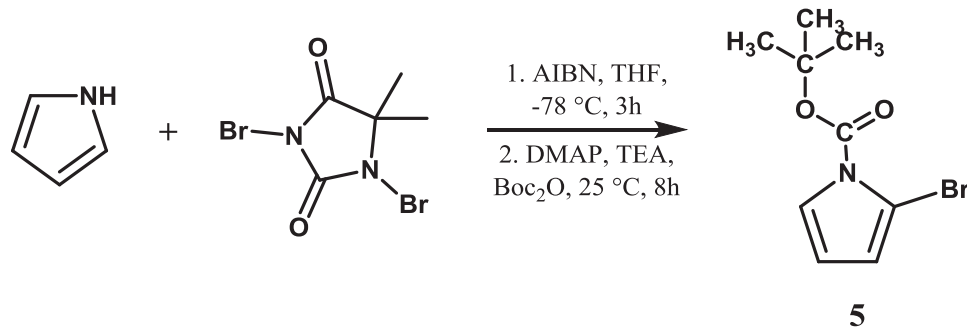
Şekil 4.2. Bileşik 4'ün ¹H-NMR spektrumu (300MHz/CDCl₃)



Şekil 4.3. Bileşik 4'ün ^{13}C -NMR spektrumu (75MHz/ CDCl_3)

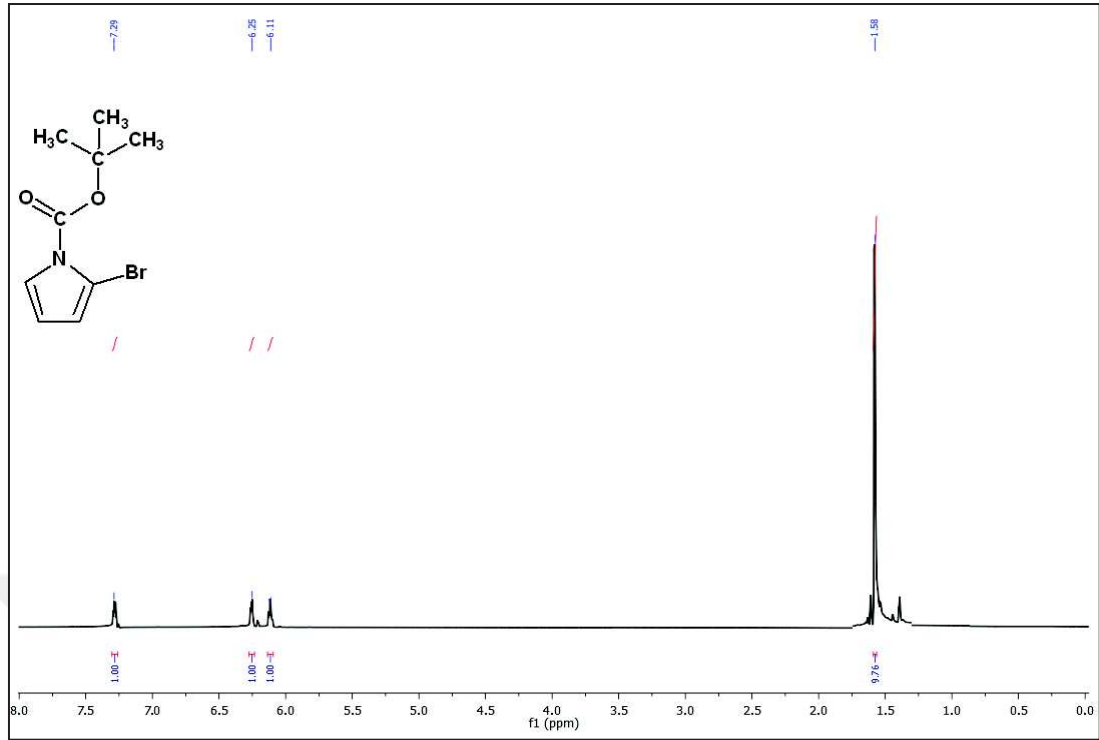
Bileşik 4'e ait proton NMR spektrumunda fenil halkasına ait 1 proton (başka bir proton bulunduran karbonla komşuluğu olmayan proton) 8,13 ppm'de singlet olarak diğer iki proton ise 8,02 ppm'de dublet, 7,86 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir. Bunun yanı sıra 2 tane $-\text{OCH}_3$ grubuna ait 6 proton 3,65 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.2.). ^{13}C NMR spektrumunda yapıda bulunan 11 karbon atomu 192,63, 192,36, 140,66, 140,14, 138,00, 132,74, 127,56, 125,83, 90,99, 52,01 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir. Her iki $-\text{OCH}_3$ karbonu 90,99 ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 4.3.).

4.2. N-tert-bütoksikarbonil-2-bromopirol Sentezi

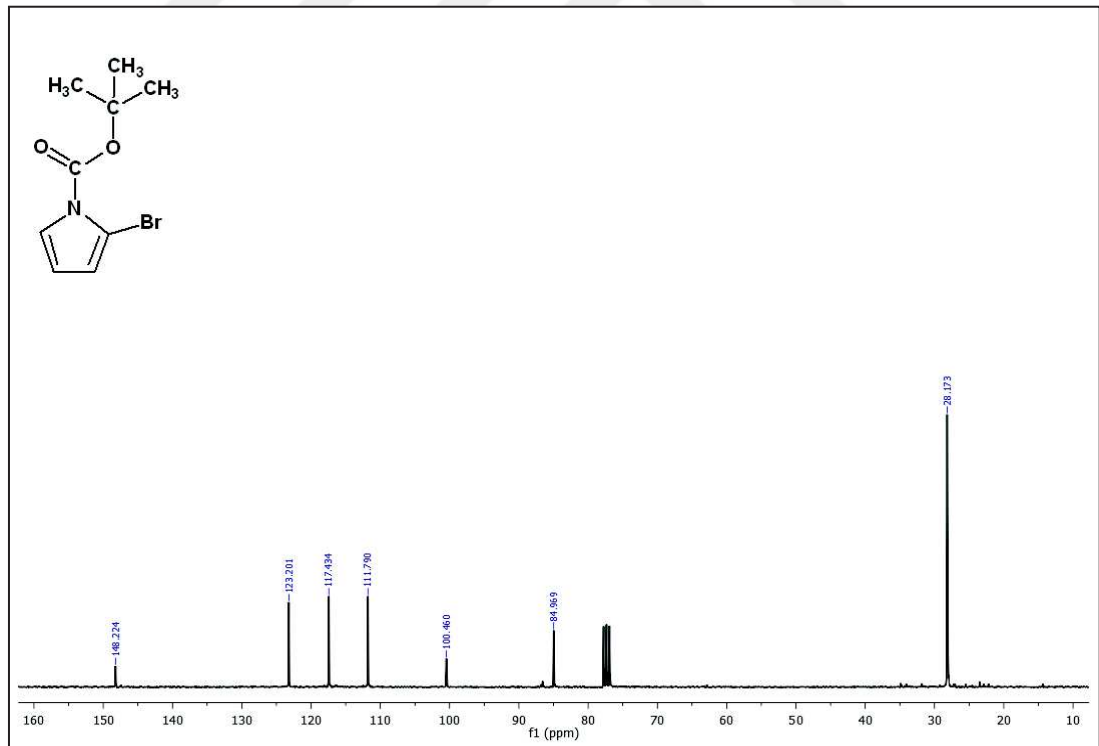


Şekil 4.4. N-tert-bütoksikarbonil-2-bromopirol sentez şeması

100 ml hacimli üç boyunlu, yuvarlak dipli balona azot gazı eşliğinde pirol (2,1 ml, 29 mmol) ve taze destillenmiş THF (40 mL) oda sıcaklığında ilave edildi. Bu karışımın üzerine bir spatül ucu 1,1'-Azobis(siklohegzankarbonitril), (AIBN), eklendi ve balon $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki aseton banyosuna alındı. Daha sonra 3 dk ara ile 0,42 g (toplamda 4,2 g, 14,7 mmol) 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoin $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ilave edildi. Ekleme tamamlandıktan sonra reaksiyon $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra soğukda trietilamin (TEA, 1,6 mL, 11,9 mmol) eklendi. Reaksiyon 10 dk daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon balonu aseton banyosundan çıkarılıp oda sıcaklığına getirildi. Ardından katalitik miktarda 4-Dimetilaminopiridin (DMAP) ve di-tert-bütil dikarbonat (Boc_2O , 9,12 mL, 39,7 mmol) ilave edildi ve reaksiyon 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre tamamlandıktan sonra reaksiyon balonuna 100 mL hegzan ilave edilerek 10 defa saf su (75ml) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulup süzöldükten sonra çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün saflaştırılması için % 5'lik TEA hegzan çözeltisi ile nötralize edilmiş silikajel kolonu hazırlanıp 200 mL hegzan ile yıkandıktan sonra ham ürün kolona tatbik edildi. Ürünün olduğu fraksiyonlar TLC ile tespit edildi ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün sarı yağimsı olarak elde edildi (4,2 g, % 59) ve yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ ve IR spektroskopisi ile aydınlatıldı (Şekil 4.4.).



Şekil 4.5. Bileşik 5' in ¹H-NMR spektrumu (300MHz/CDCl₃)

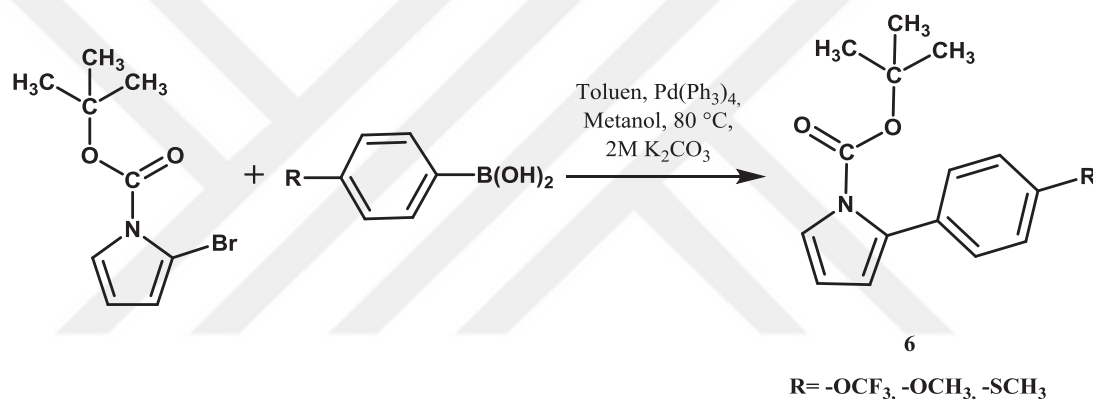


Şekil 4.6. Bileşik 5' in ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

Bileşik 5'e ait proton NMR spektrumunda pirol halkasında bulunan 3 proton ayrı ayrı 7,29-7,26 ppm'de multiplet, 6,27-6,23 ppm'de multiplet 6,13-6,09 ppm'de

multiplet şeklinde sinyal vermiş ve bunun yanı sıra tersiyer bütoksit grubuna ait 9 proton singlet olarak 1,58 ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 4.5.). ^{13}C NMR spektrumunda karbonil grubuna ait karbon atomu 148,22 ppm'de, tersiyer bütoksit grubunda bulunan kuaterner karbon atomu 123,20 ppm'de, pirol halkasını oluşturan 4 karbon ise 117,43, 111,79, 100,46, 84,97 ppm'de, tersiyer bütoksit grubunda bulunan 3 tane $-\text{CH}_3$ grubunun karbon atomu ise 28,17 ppm'de sinyal vermiştir. (Şekil 4.6.).

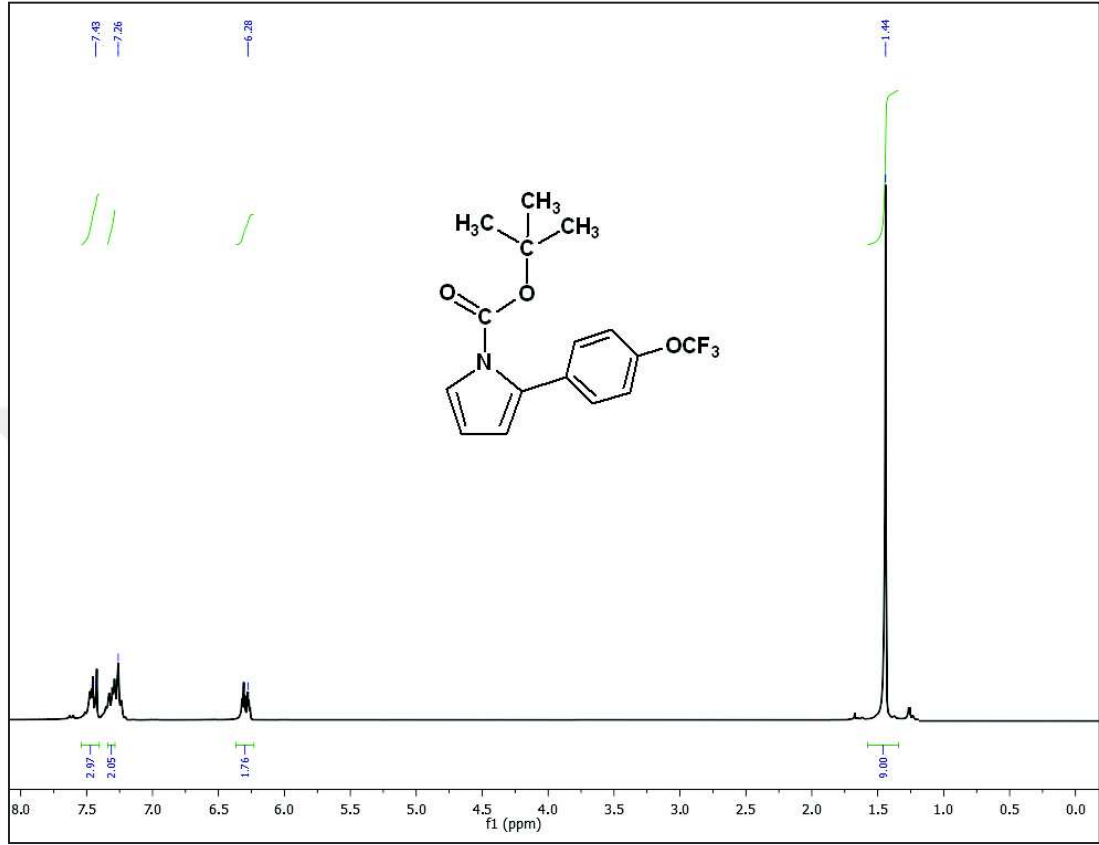
4.3. N-tert-bütoksikarbonil-2-arilpirollerin Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetleme Reaksiyonuyla Sentezi



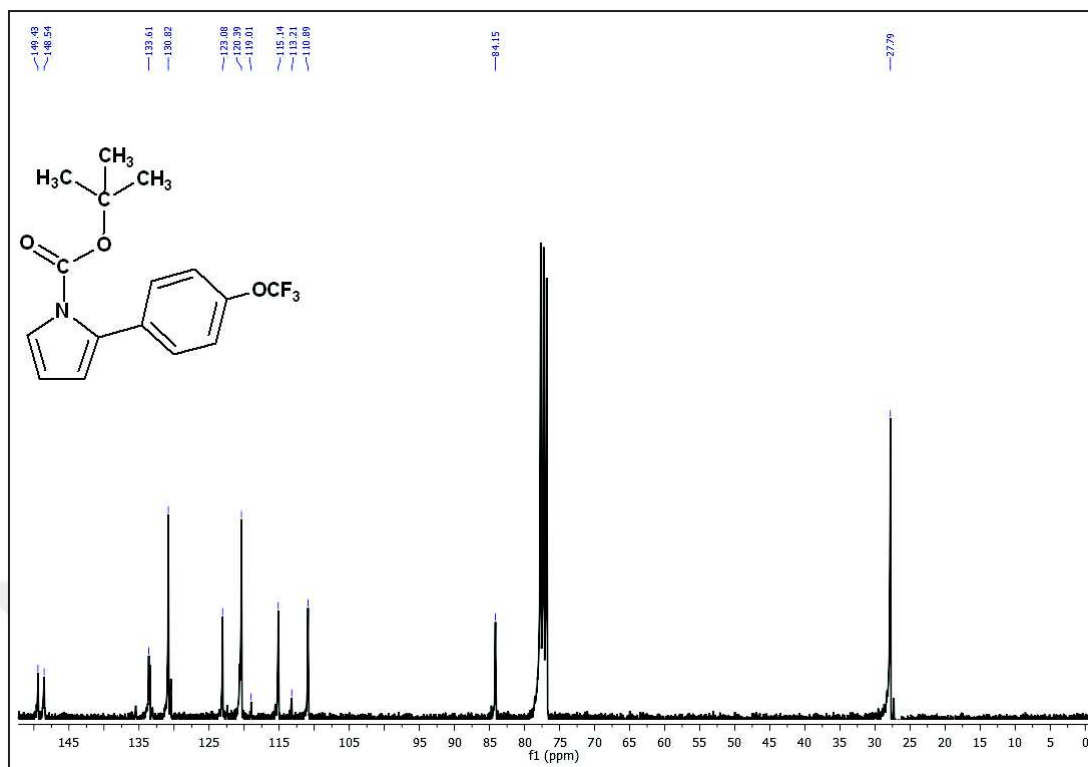
Şekil 4.7. N-tert-bütoksikarbonil-2-arilpirollerin sentez şeması

Üç boyunlu reaksiyon balonunun içerisine azot gazı ortamında oda sıcaklığında 1 eşdeğer N-tert-bütoksikarbonil-2-bromopirolün (1 Eşdeğer) toluendeki (50 mL) çözeltisi eklendi. 0,2 g tetrakis(trifenilfosfin)paladyum (0), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ katalizörünün metanoldeki (20 mL) süspansiyonu ilave edildi. Daha sonra aril boranik asit (1.2 eşdeğer) ilave edildi ve ardından potasyum karbonat çözeltisi (2 M, 50 mL) eklenerek refluks edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon tamamlanınca reaksiyon balonuna hegzan (100 mL) eklenerek 3 defa saf su (75 mL) ve doymuş tuzlu su çözeltisi (75 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulup süzüldü ve aşırı çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Silikajel ile kolon hazırlandı ve madde kolona tatbik edilerek 30:1 (Hegzan:EtOAc) çözücü sisteminde saflaştırıldı. Elde edilen fraksiyonlar TLC ile kontrol edilerek N-tert-

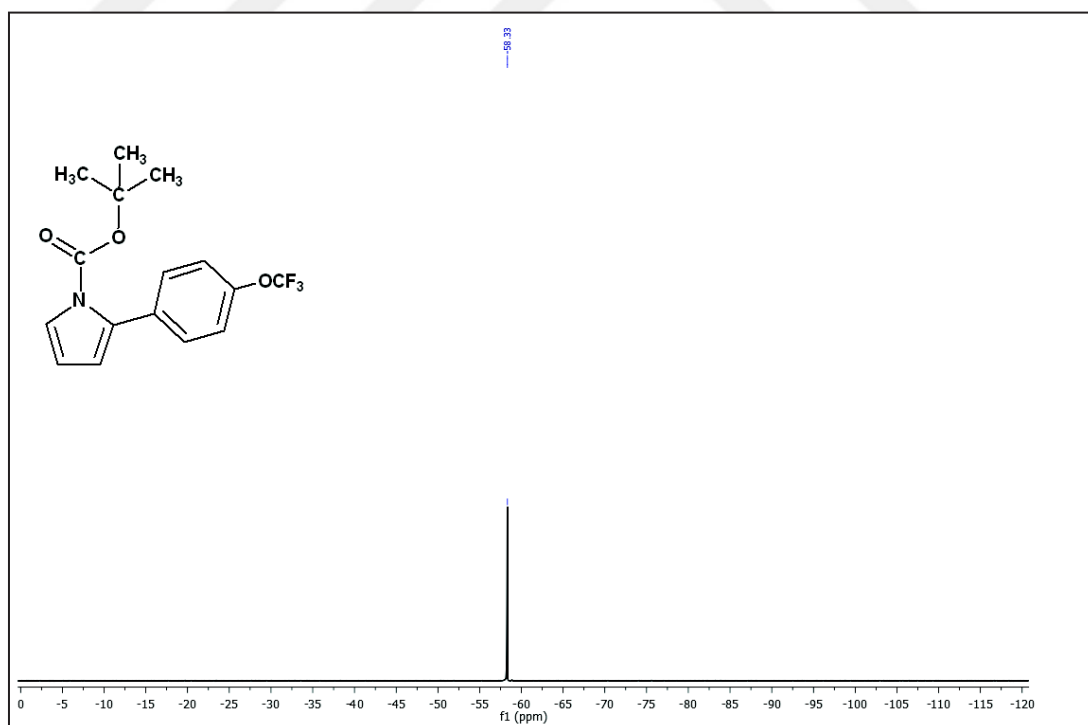
bütoksikarbonil-2-arilpirol ürünleri elde edildi. Saf ürünlerin yapıları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{19}F -NMR ve IR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatıldı (Şekil 4.7).



Şekil 4.8. Bileşik 6-OCF₃' in ^1H -NMR spektrumu (300 MHz/ CDCl_3)

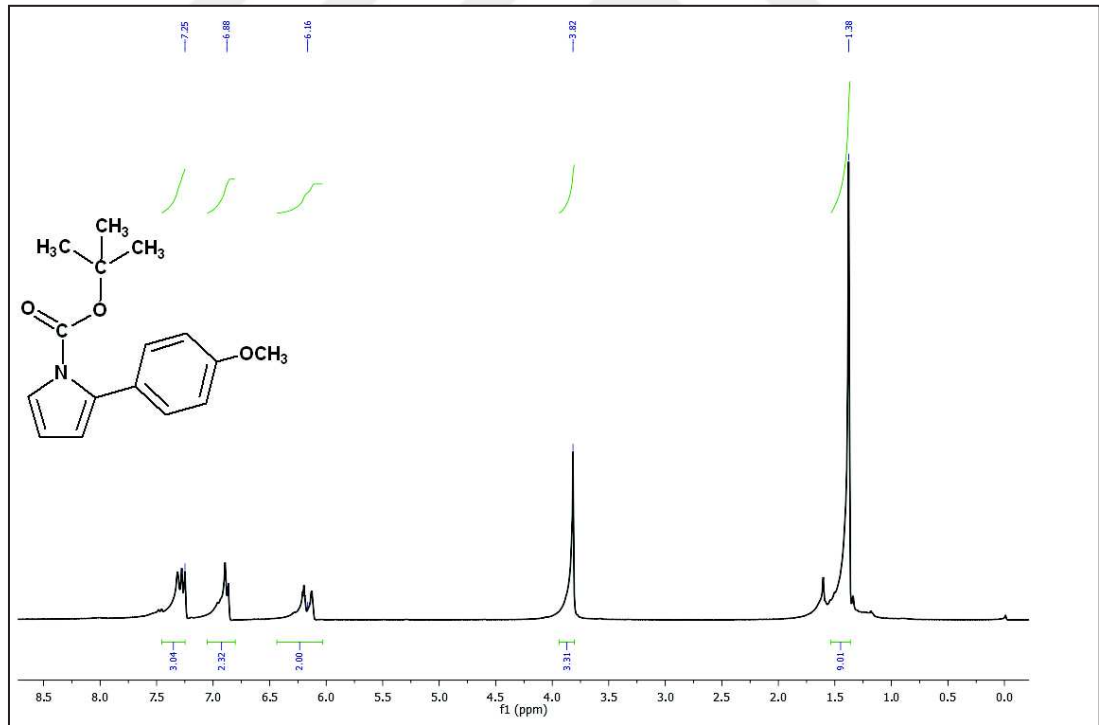


Şekil 4.9. Bileşik 6-OCF₃ ' in ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

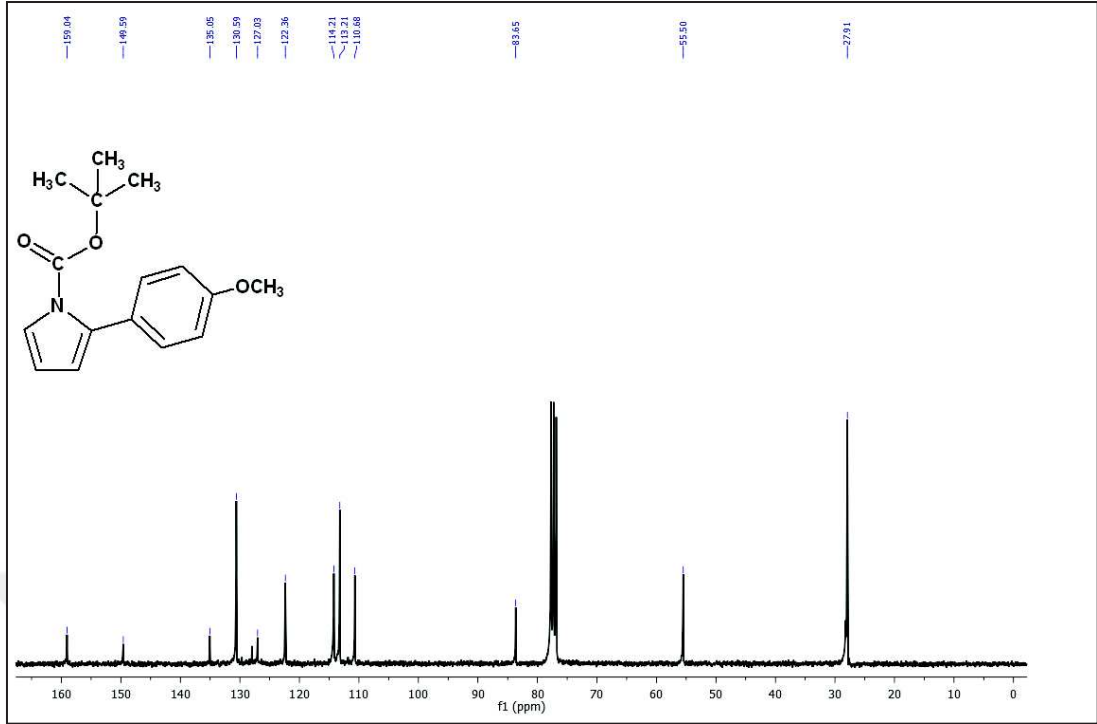


Şekil 4.10. Bileşik 6-OCF₃ ' in ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

6-OCF₃'e ait proton NMR spektrumunda 7,56-7,40 ppm'de multiplet olarak 3 proton; 7,38-7,20 ppm'de multiplet olarak 2 proton ve 6,36-6,24 ppm'de multiplet olarak 2 proton sinyal vermiştir. Bu piklerin pirol ve fenil halkasındaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 1,58 ppm'deki singlet pik tersiyer bütoksitte bulunan 3 tane -CH₃ grubunun protonlarına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.8.). ¹³C-NMR spektrumunda karbonil grubuna ait karbon atomu 149,43 ppm'de, tersiyer bütoksit grubunda bulunan kuaterner karbon atomu 120,39 ppm'de, fenil halkasında bulunan 4 karbon (yapıdaki 2 karbon simetrik olduğundan 4 pik gözlenir) atomu 148,54, 133,61, 130,82, 123,08 ppm'de, pirol halkasında bulunan 4 karbon atomu 119,01, 115,14, 113,21, 110,89 ppm'de, -OCF₃ grubunda bulunan karbon 84,15 ppm'de ve tersiyer bütoksitte bulunan 3 tane -CH₃ grubundaki karbon atomları 27,79 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.9.). ¹⁹F-NMR spektrumunda ise -58,33 ppm'de gözlenen singlet pikinin -OCF₃ grubundaki flor atomuna ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.10.).

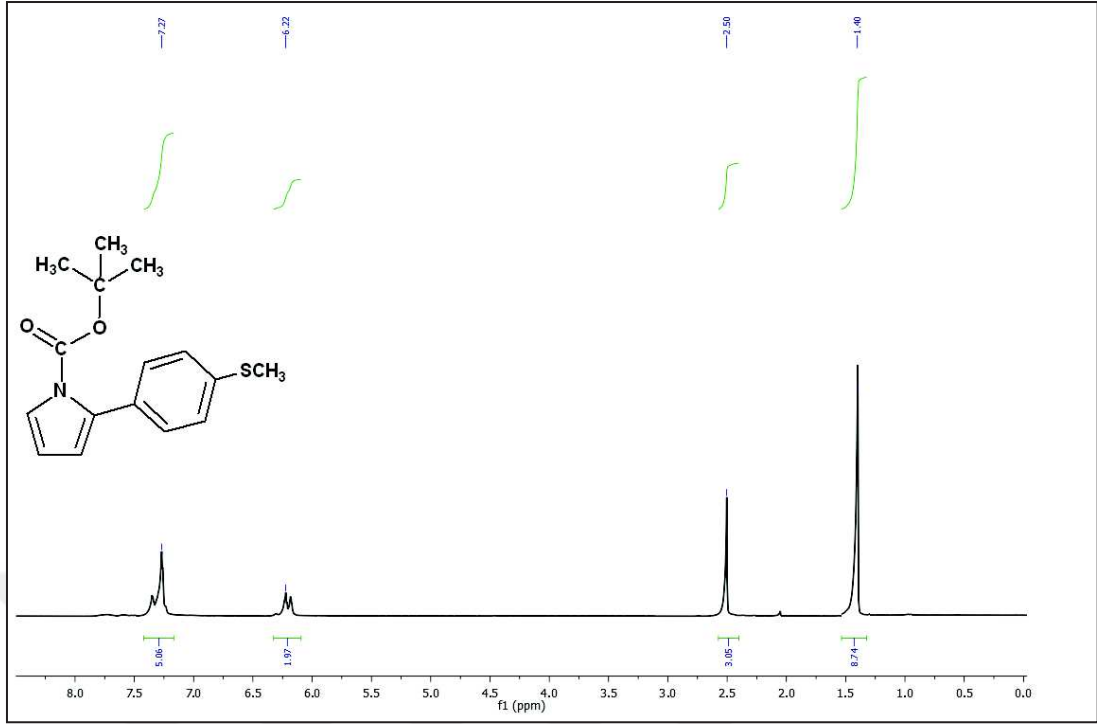


Şekil 4.11. Bileşik 6-OCH₃' in ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

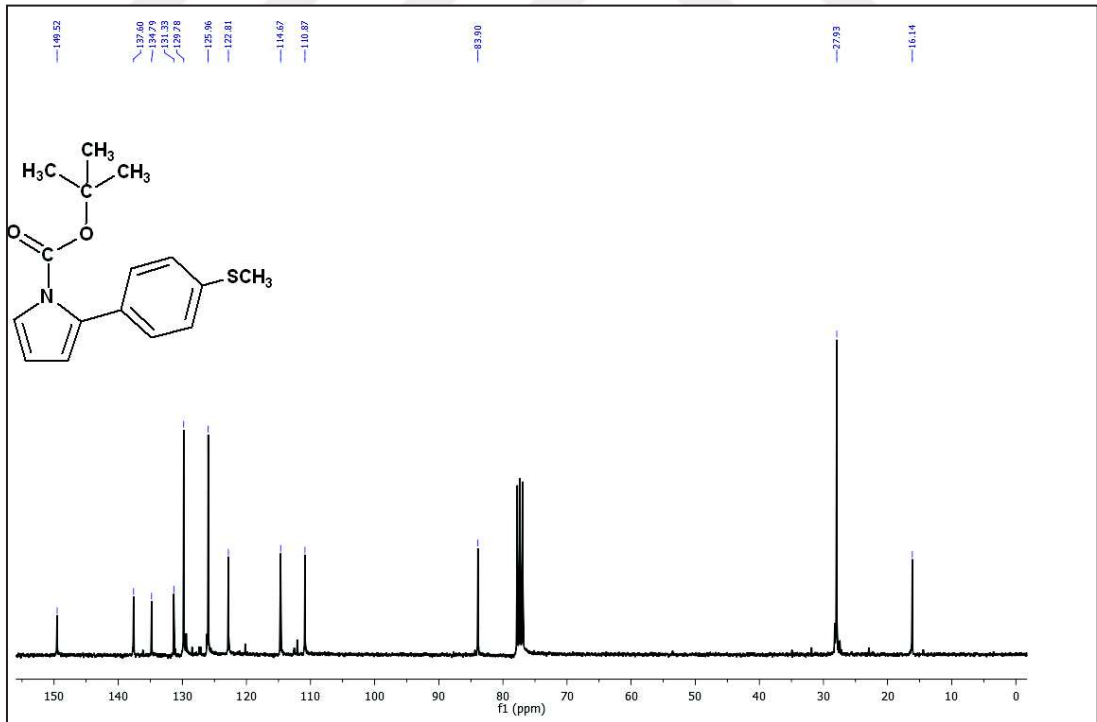


Şekil 4.12. Bileşik 6-OCH₃'in ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

6-OCH₃'e ait proton NMR spektrumunda 7,44-7,22 ppm'de multipler olarak 3 proton; 7,04-6,84 ppm'de multipler olarak 2 proton ve 6,30-6,12 ppm'de multipler olarak 2 proton sinyal vermiştir. Bu piklerin pirol ve fenil halkasındaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 3,82 ppm'de 3 proton ve 1,38 ppm'de 9 proton singlet olarak sinyal vermiştir. Bu piklerin sırasıyla -OCH₃ grubundaki 3 protona ve tersiyer bütoksitteki 3 tane -CH₃ grubunda bulunan 9 protona ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.11.). ¹³C-NMR spektrumunda karbonil grubuna ait karbon atomu 159,04 ppm'de, tersiyer bütoksit grubunda bulunan kuaterner karbon atomu 122,36 ppm'de fenil halkasında bulunan 4 karbon (yapıdaki 2 karbon simetrik olduğundan 4 pik gözlenir) atomu 149,59, 135,05, 130,59, 127,03 ppm'de, pirol halkasında bulunan 4 karbon atomu 114,21, 113,21, 110,68, 83,65 ppm'de, -OCH₃ grubunda bulunan karbon 55,50 ppm'de ve tersiyer bütoksitte bulunan 3 tane -CH₃ grubundaki karbon atomları 27,91 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.12.).



Şekil 4.13. Bileşik 6-SCH₃'in ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)



Şekil 4.14. Bileşik 6-SCH₃'in ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

Bileşik 6-SCH₃' e ait proton NMR spektrumunda 7,42-7,15 ppm'de multipler olarak 5 proton ve 6,30-6,12 ppm'de multipler olarak 2 proton sinyal vermiştir. Bu piklerin

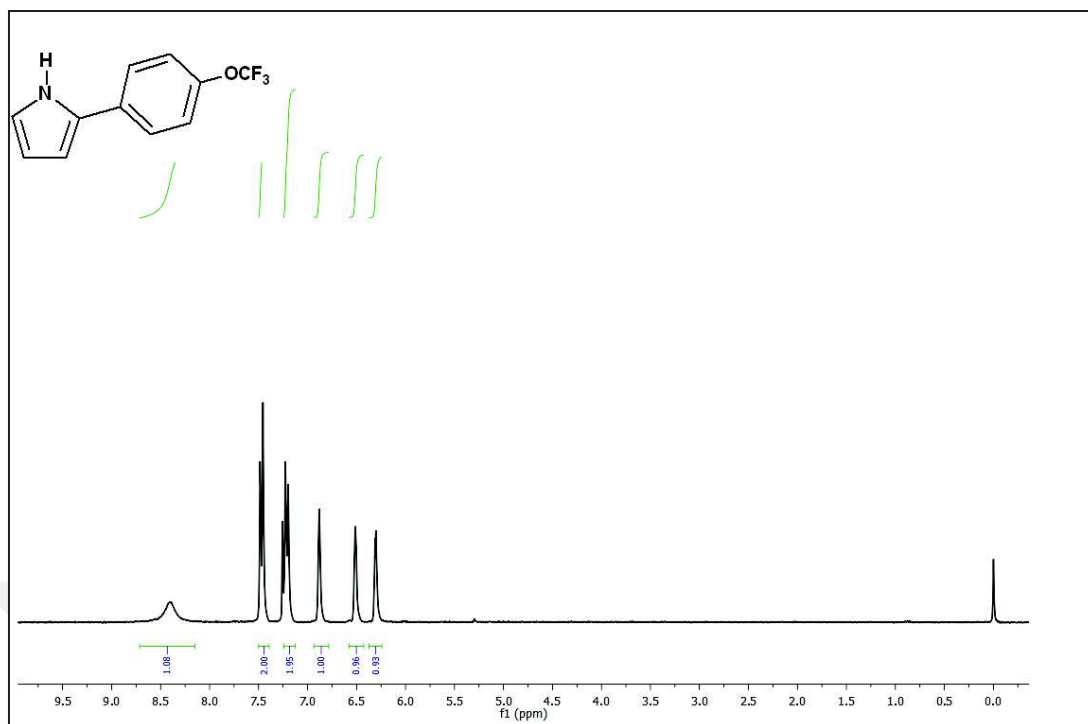
pirol ve fenil halkasındaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 2,50 ppm'de 3 proton ve 1,40 ppm'de 9 proton singlet olarak sinyal vermiştir. Bu piklerin sırasıyla -SCH₃ grubundaki 3 proton ve tersiyer bütoksitteki 3 tane -CH₃ grubunda bulunan 9 protona ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.13.). ¹³C-NMR spektrumunda karbonil grubuna ait karbon atomu 149,52 ppm'de, tersiyer bütoksit grubunda bulunan kuaterner karbon atomu 125,96 ppm'de, fenil halkasında bulunan 4 karbon (yapıdaki 2 karbon simetrik olduğundan 4 pik gözlenir) atomu 137,60, 134,79, 131,33, 129,78 ppm'de, pirol halkasında bulunan 4 karbon atomu 122,81, 114,67, 110,87, 83,90 ppm'de, -SCH₃ grubunda bulunan karbon 27,93 ppm'de ve tersiyer bütoksitte bulunan 3 tane -CH₃ grubundaki karbon atomları 16,14 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.14.).

4.4. N-tert-bütoksikarbonil-2-Arilpirolerin Hidrolizi

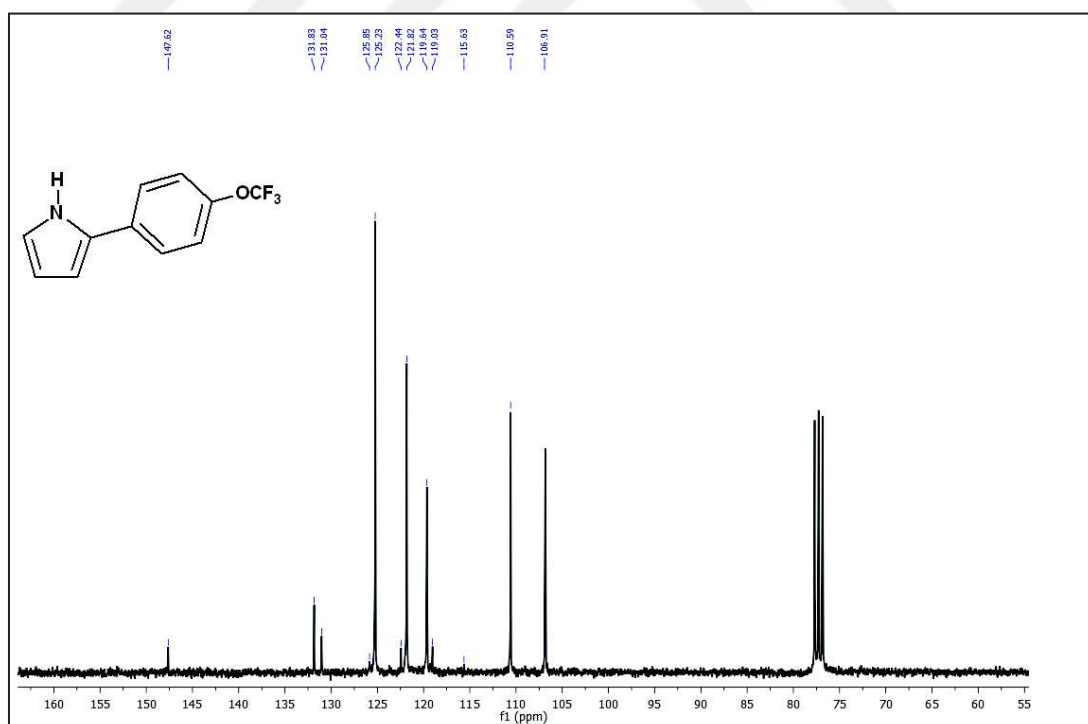


Şekil 4.15. N-tert-bütoksikarbonil-2-Arilpirolerin hidroliz reaksiyonu şeması

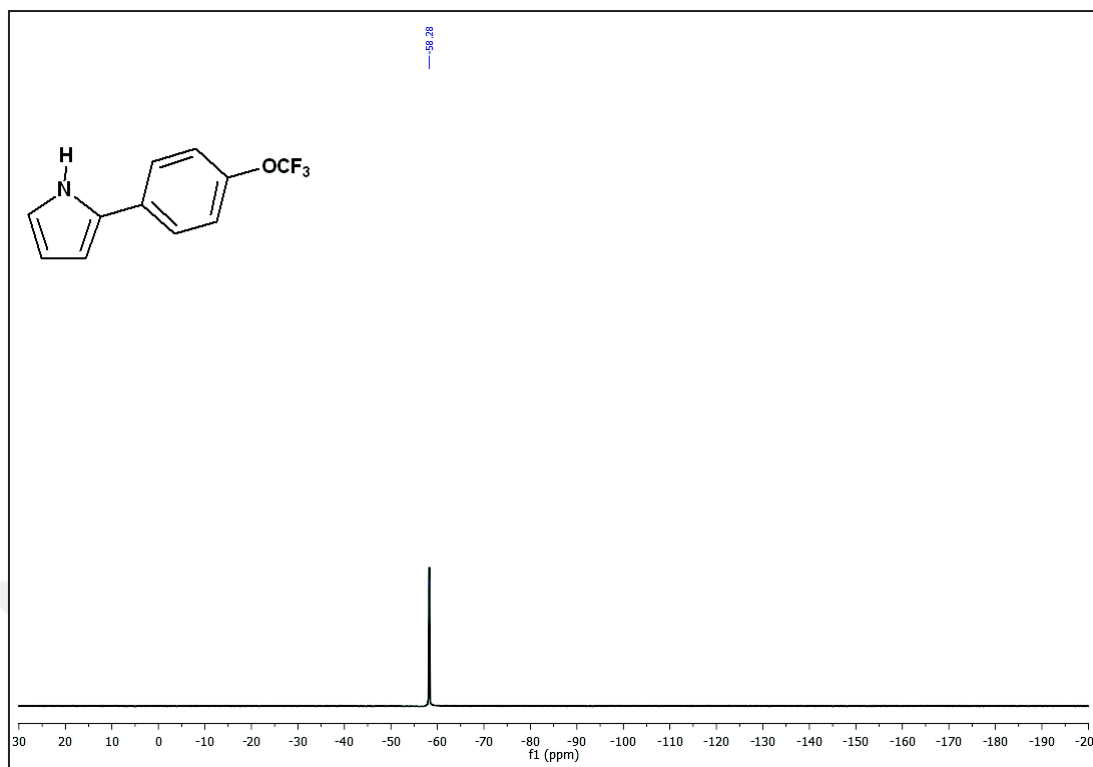
Üç boyunlu balonda azot gazı altında kenetlenme ürünü olan N-tert-bütoksikarbonil-2-arilpirol taze destillenmiş THF (50 mL)'de çözüldü. Daha sonra sodyum metali (0,8 g, 34,8 mmol) metanol (20 mL)'de çözülerek taze sodyum metoksit hazırlandı ve reaksiyon ortamına eklendi. 3 saat reaksiyon oda sıcaklığında devam ettirildi. Daha sonra balona hegzan (100 mL) eklendi. Karışım 3 defa su (75 mL) ve doymuş tuzlu su çözeltisi (75 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulup süzülde. Aşırı çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırılarak 2-arilpiroler elde edildi. Elde edilen saf ürünlerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR ve IR spektroskopisi ile aydınlatıldı.



Şekil 4.16. Bileşik 7-OCF₃' in ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

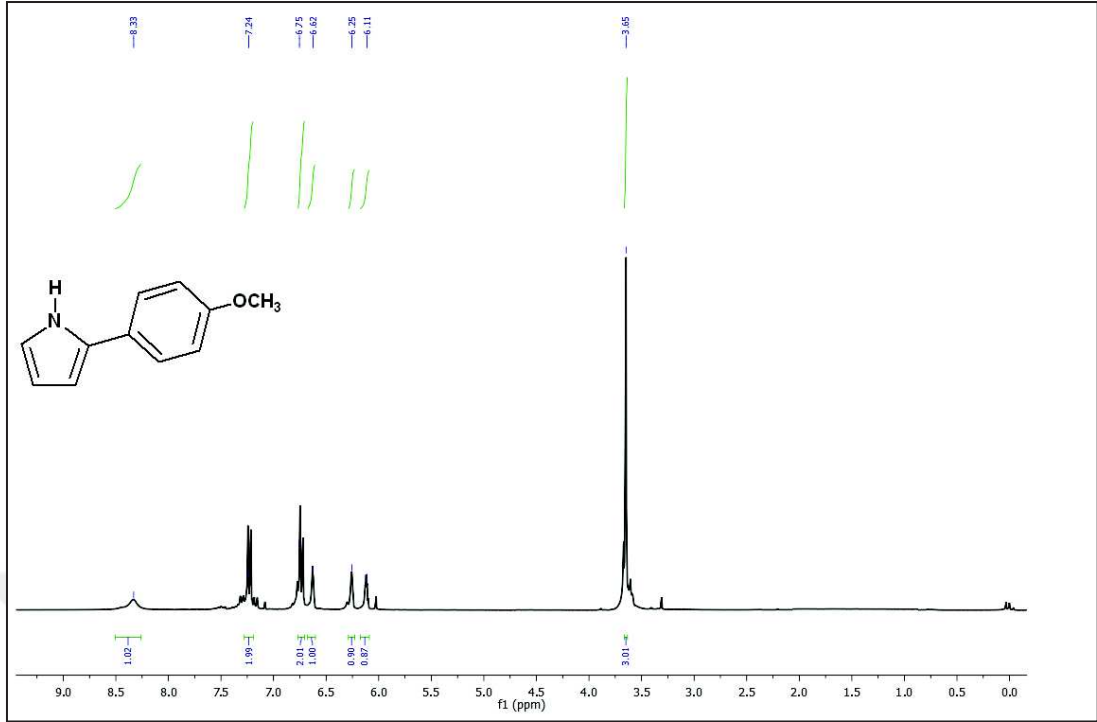


Şekil 4.17. Bileşik 7-OCF₃' in ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

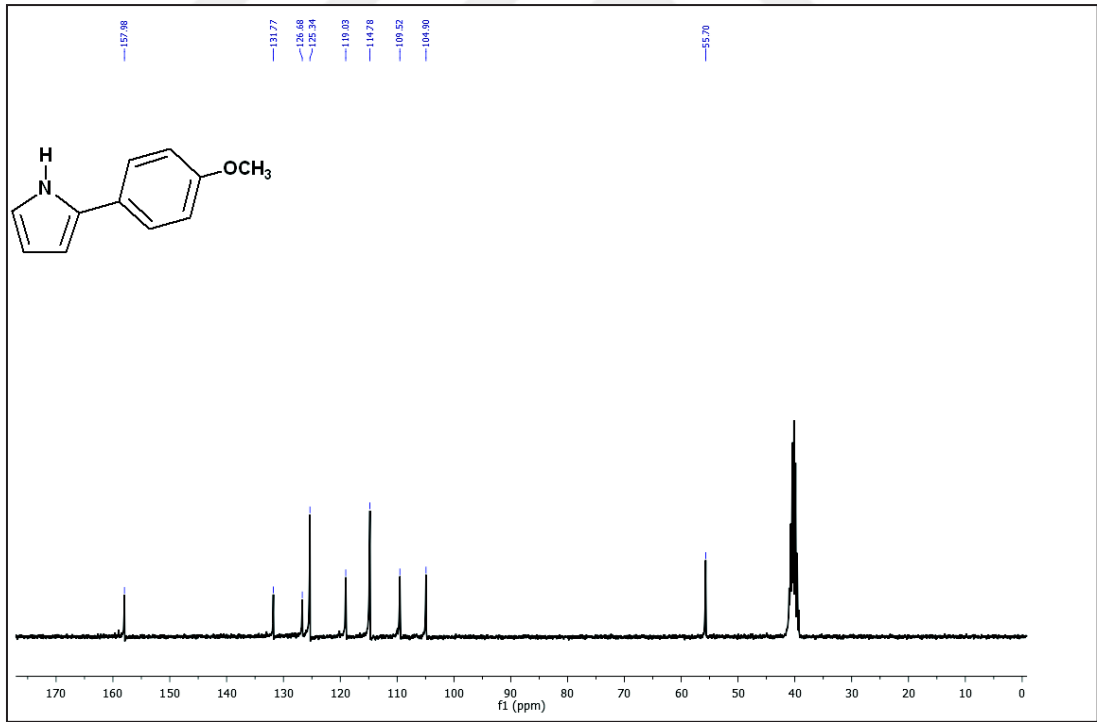


Şekil 4.18. Bileşik 7-OCF₃' in ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

Bileşik 7-OCF₃'ün proton NMR spektrumunda 8,38 ppm'de geniş bir singlet olarak N-H protonun, 7,46 ppm'de dublet olarak fenil halkasında bulunan 2 protonun, 7,20 ppm'de dublet olarak fenil halkasında bulunan diğer 2 protonun sinyal verdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra pirol halkasında bulunan 3 protonun ayrı ayrı 6,88 ppm, 6,51 ppm ve 6,30 ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 4.16.). ¹³C-NMR spektrumunda fenil halkasına ait 4 karbon atomu (yapıdaki 2 karbon simetrik olduğundan 4 pik gözlenir) 147,62, 131,83, 131,04, 125,85 ppm'de pirol halkasına ait olan 4 pik ise 125,23, 122,44, 121,82, 119,64 ppm'de sinyal vermiştir. -OCF₃ grubuna ait karbon atomu ise 113,11 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.17.). ¹⁹F-NMR spektrumunda ise -58,28 ppm'de gözlenen singlet pikinin -OCF₃ grubundaki flor atomuna ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.18.).



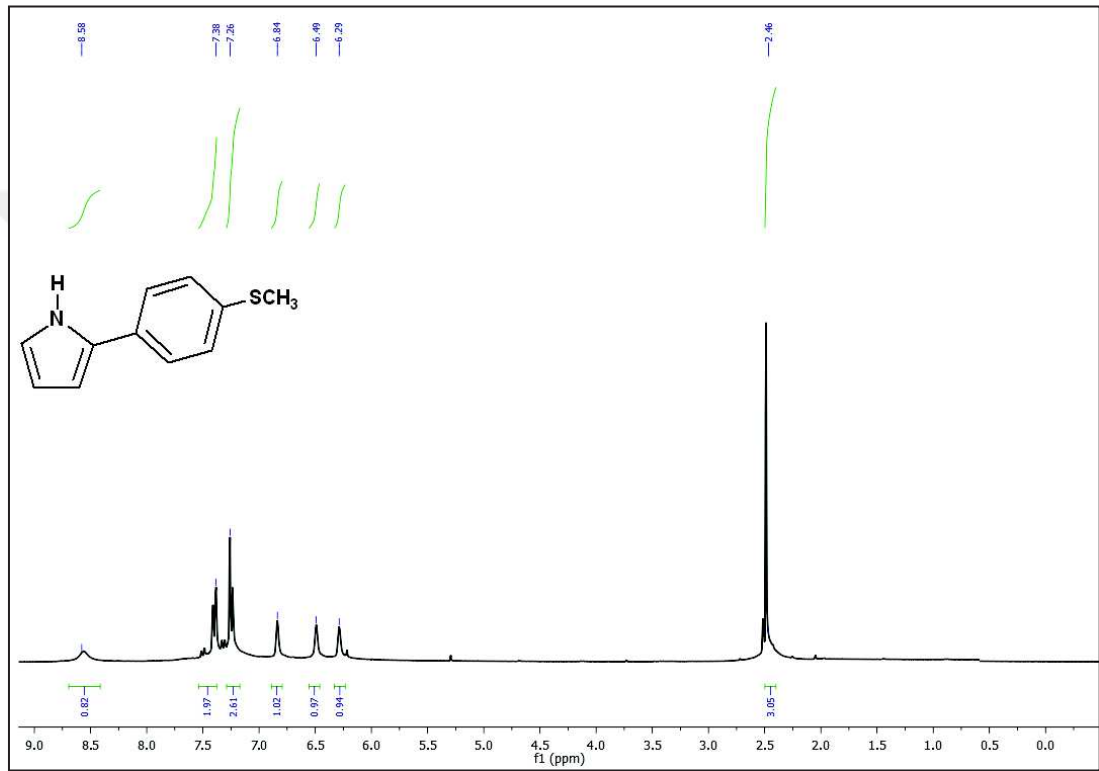
Şekil 4.19. Bileşik 7-OCH₃'ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/DMSO-d₆)



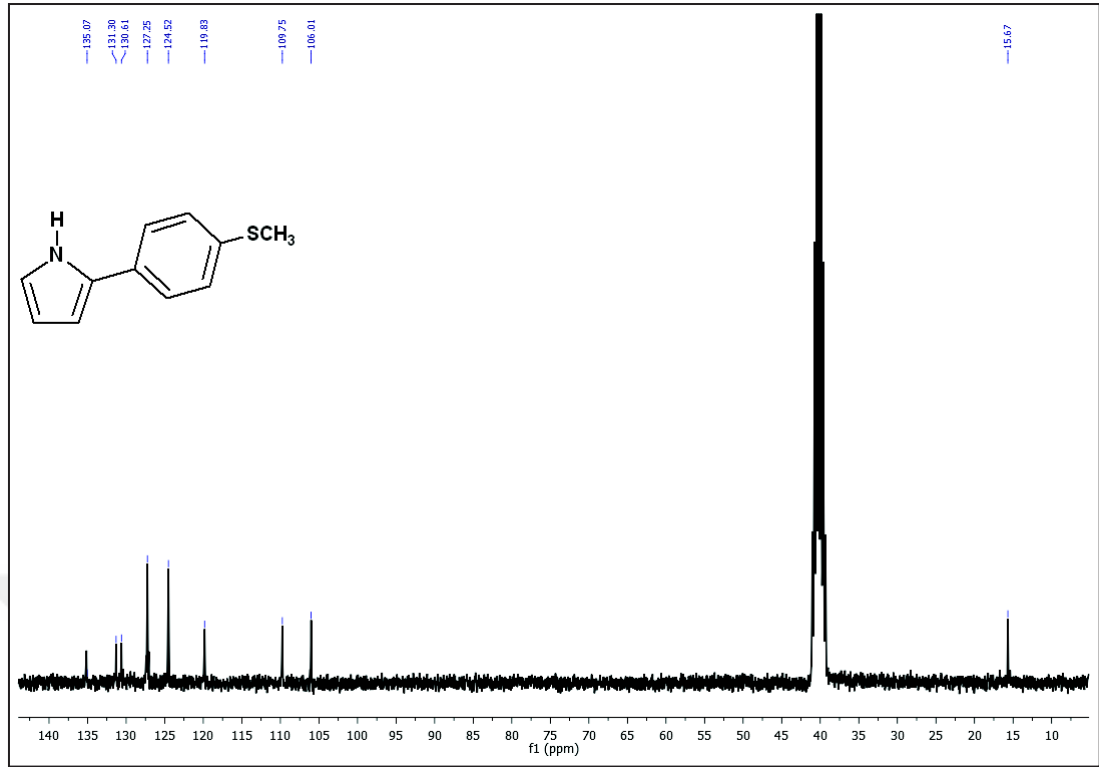
Şekil 4.20. Bileşik 7-OCH₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/DMSO-d₆)

Bileşik 7-OCH₃'ün proton NMR spektrumunda 8,33 ppm'de geniş bir singlet olarak N-H protonun, 7,24 ppm'de dublet olarak fenil halkasında bulunan 2 protonun, 6,75 ppm'de dublet olarak fenil halkasında bulunan diğer 2 protonun sinyal verdiği

görülmektedir. Bunun yanı sıra pirol halkasında bulunan 3 protonun ayrı ayrı 6,62 ppm, 6,25 ppm ve 6,11 ppm’de sinyal vermiştir ve yapıda bulunan $-OCH_3$ grubu protonları 3,65 ppm’de singlet olarak sinyal vermiştir (Şekil 4.19.). ^{13}C -NMR spektrumunda fenil halkasına ait 4 karbon atomu (yapıdaki 2 karbon simetrik olduğundan 4 pik gözlenir) 157,98, 131,77, 126,68, 125,34 ppm’de pirol halkasına ait olan 4 pik ise 119,03, 114,78, 109,52, 104,90 ppm’de sinyal vermiştir. $-OCH_3$ grubuna ait karbon atomu ise 55,70 ppm’de sinyal vermiştir (Şekil 4.20.).



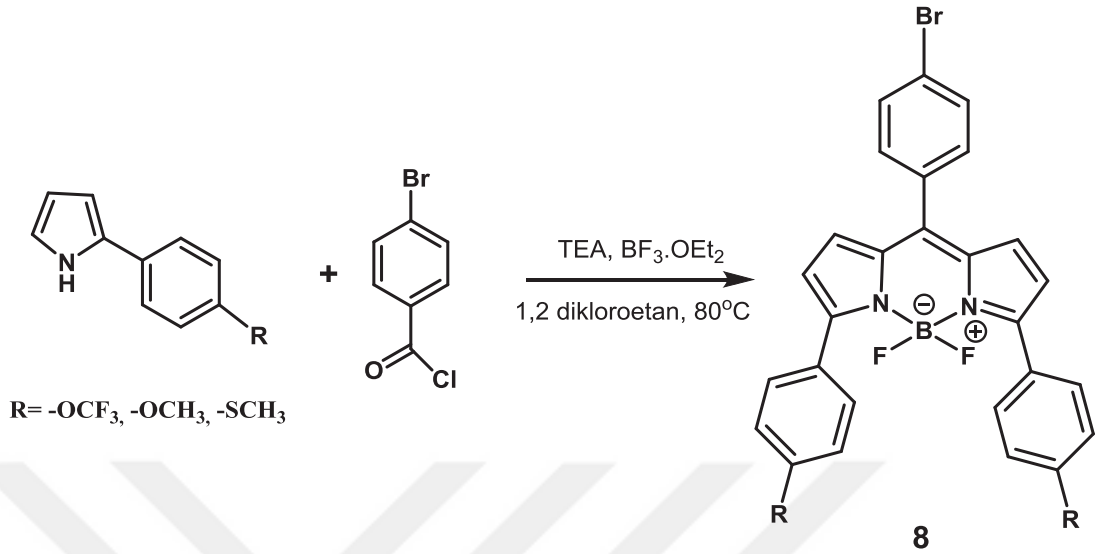
Şekil 4.21. Bileşik 7-SCH₃' ün 1H -NMR spektrumu (300 MHz/DMSO-d₆)



Şekil 4.22. Bileşik 7-SCH₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/ DMSO-d₆)

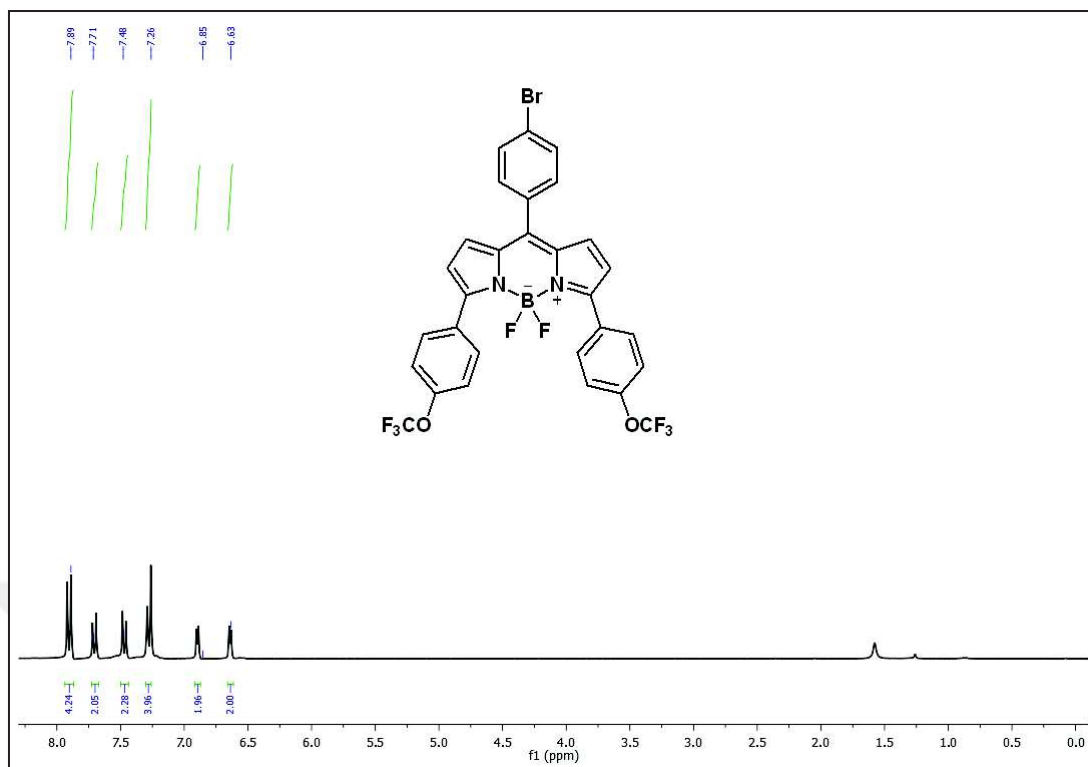
Bileşik 7-SCH₃'ün proton NMR spektrumunda 8,58 ppm'de geniş bir singlet olarak N-H protonun, 7,38 ppm'de dublet olarak fenil halkasında bulunan 2 protonun, 7,26 ppm'de dublet olarak fenil halkasında bulunan diğer 2 protonun sinyal verdiği görülmektedir. Bunun yanı sıra pirol halkasında bulunan 3 protonun ayrı ayrı 6,84 ppm, 6,49 ppm ve 6,29 ppm'de ve yapıda bulunan -SCH₃ grubu protonları 2,46 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir (Şekil 4.21.). ¹³C-NMR spektrumunda fenil halkasına ait 4 karbon atomu (yapıdaki 2 karbon simetrik olduğundan 4 pik gözlenir) 135,07, 131,30, 130,61, 127,25 ppm'de pirol halkasına ait olan 4 pik 124,52, 119,83, 109,75, 106,01 ppm'de sinyal vermiştir. -SCH₃ grubuna ait karbon atomu ise 15,67 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.22.).

4.5. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Bileşiklerinin Sentezi

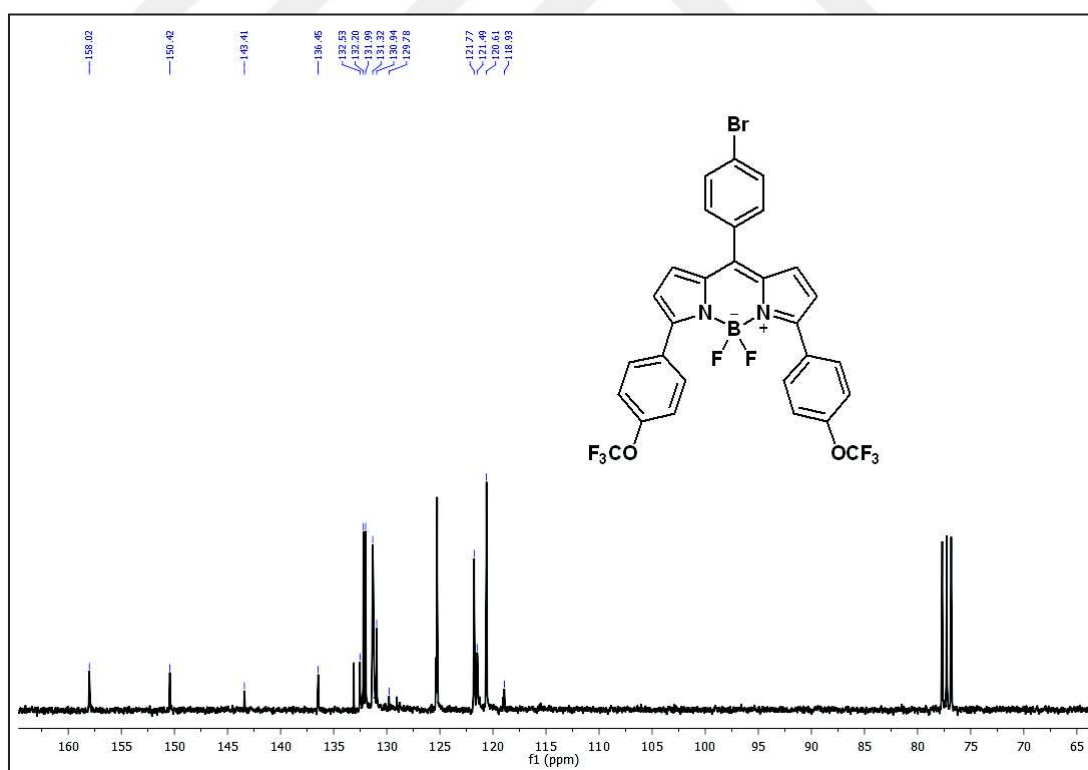


Şekil 4.23. BODIPY bileşiklerinin sentez şeması

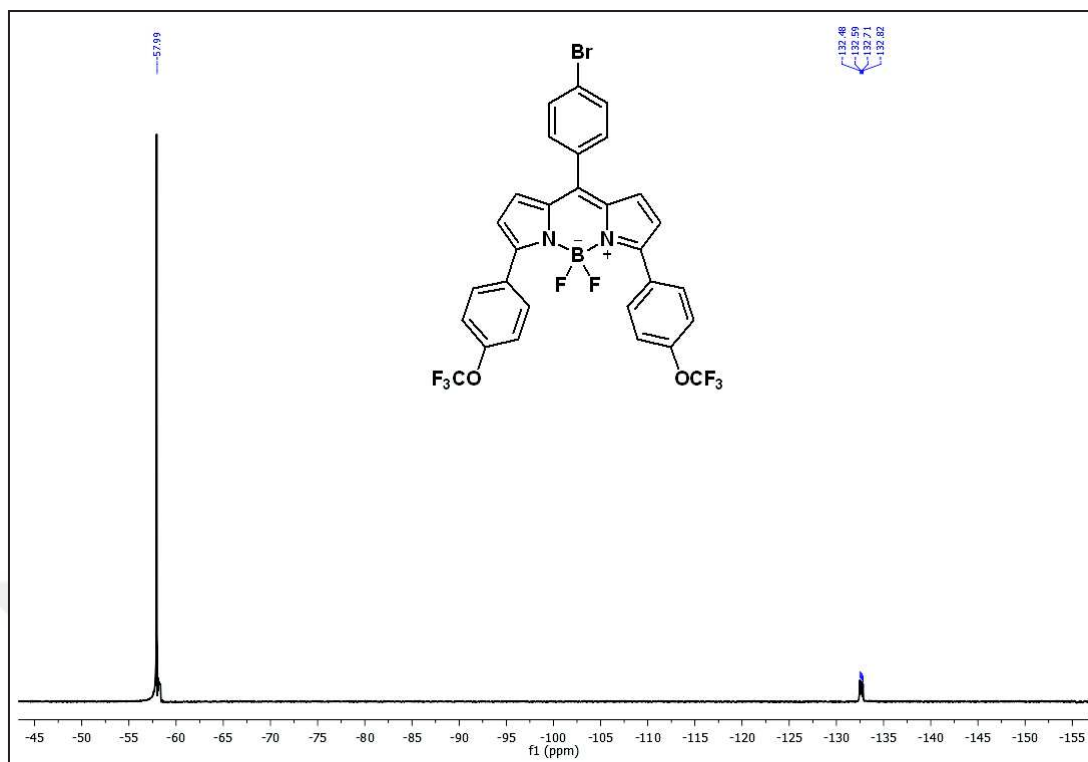
Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (50 mL) 2 eşdeğer 2-arilpirol, dikloreten (25 mL) ve 1 eşdeğer 4-brombenzoilchlorür eklendi. Argon gazı altında 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (TEA) (1,5 mL, 11,2 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında BF₃ eterat (2,5 mL, 20,3 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/metilen klorür) ile hassas saflaştırma yapıldı ve sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan).



Şekil 4.24. Bileşik 8-OCF₃' ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

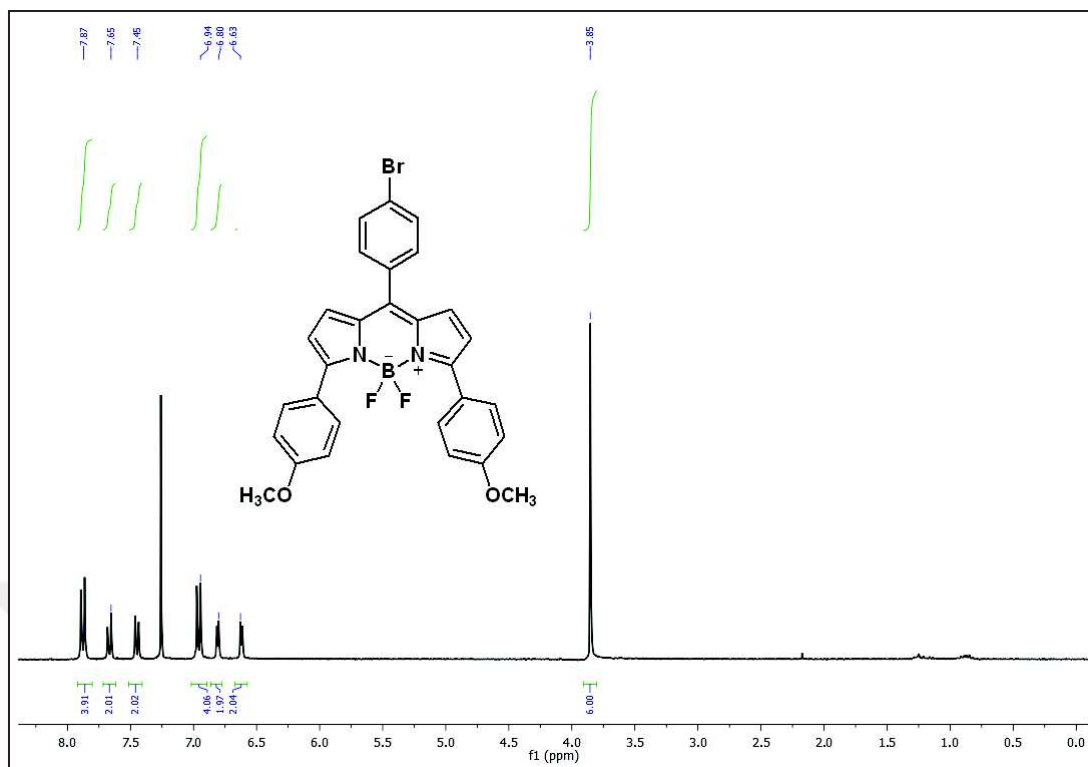


Şekil 4.25. Bileşik 8-OCF₃' ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

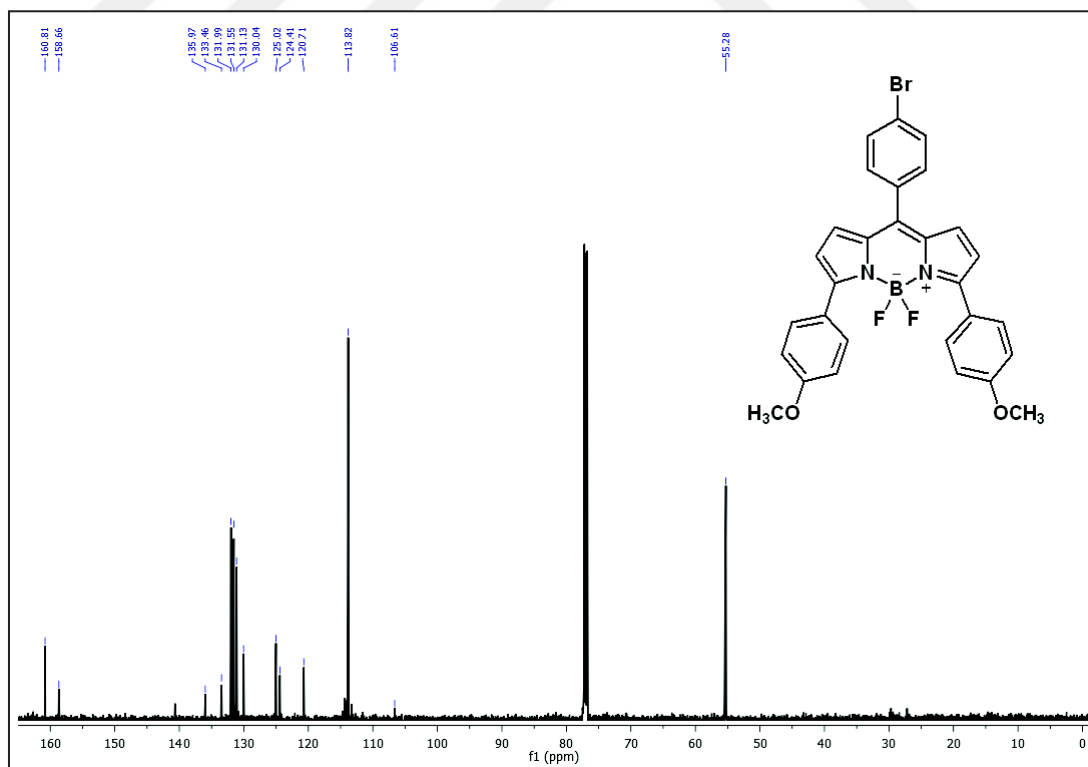


Şekil 4.26. Bileşik 8-OCF₃'ün ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

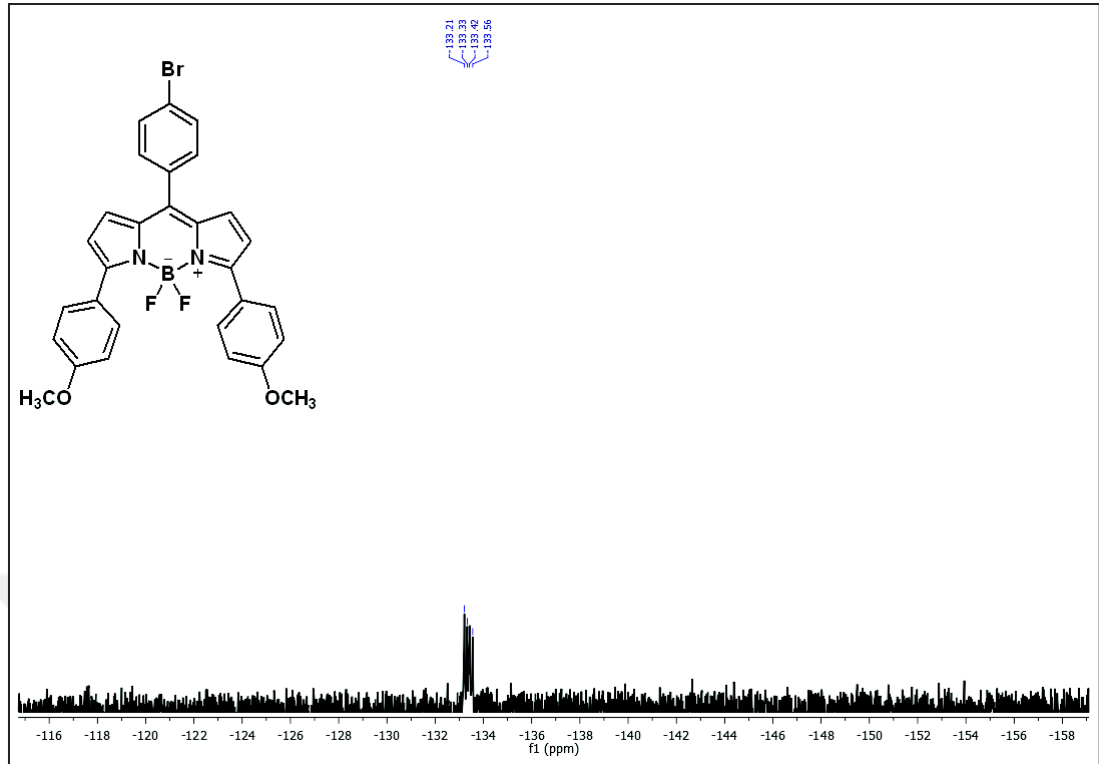
Bileşik 8-OCF₃'ün proton NMR spektrumunda fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,89 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 2 protonu (Ar-Br) 7,71 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-Br) 7,48 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,26 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,85 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının diğer 2 protonu 6,63 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir (Şekil 4.24.). ¹³C-NMR spektrumunda 14 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 158,02, 150,42, 143,41, 136,45, 136,45, 132,53, 132,20, 131,99, 131,32, 130,94, 129,78, 121,77, 120,61, 118,93 ppm'dir (Şekil 4.25.). ¹⁹F-NMR spektrumunda -57,99 ppm'de singlet olarak diğeri ise -132,65 ppm'de kuartet olarak sinyal vermiştir ve bu pikler sırasıyla -OCF₃ ve -BF₂ gruplarında bulunan flor atomlarına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.26.).



Şekil 4.27. Bileşik 8-OCH₃'ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

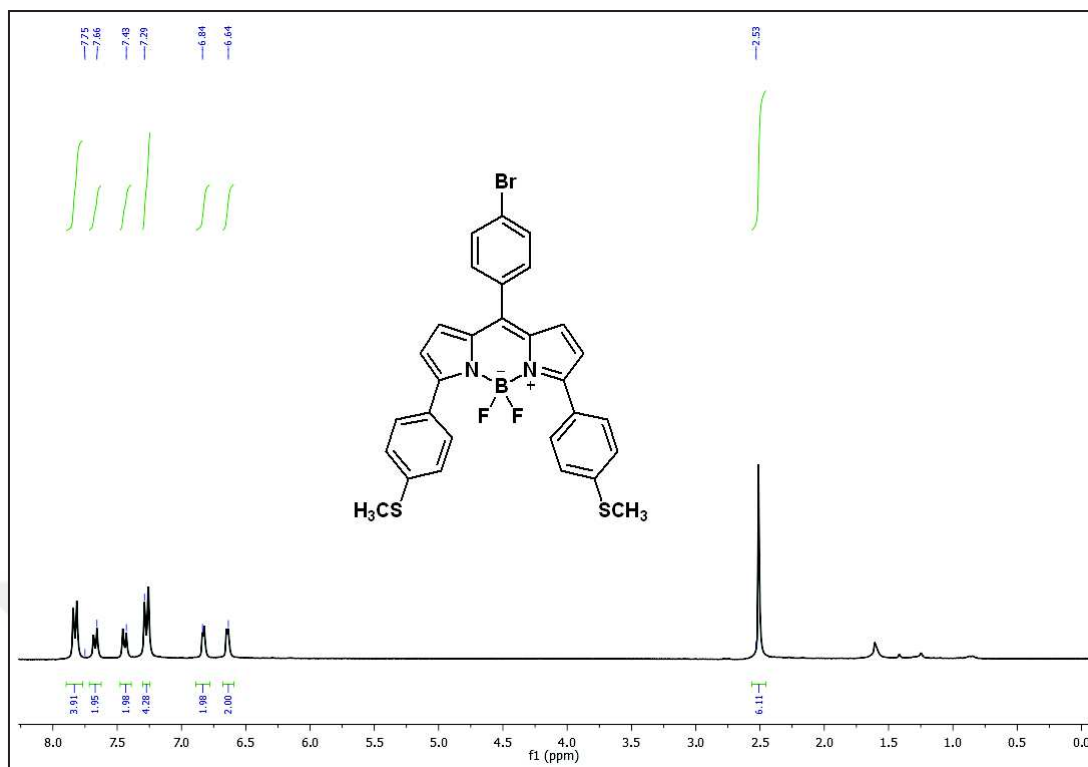


Şekil 4.28. Bileşik 8-OCH₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

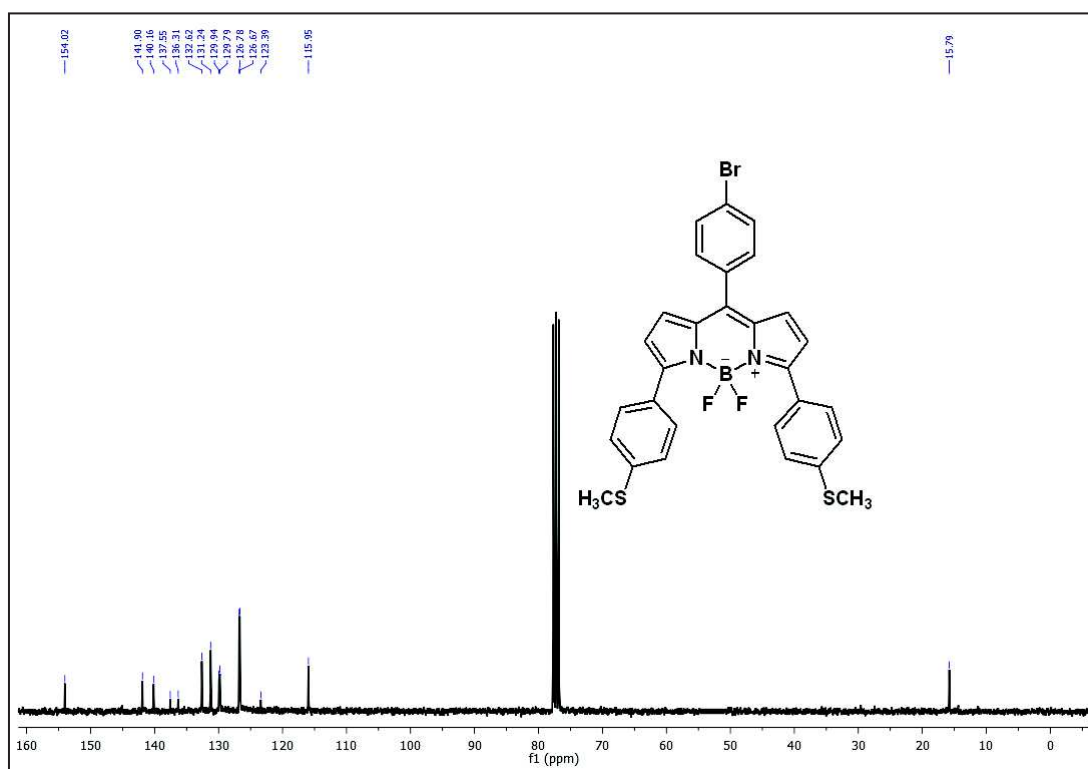


Şekil 4.29. Bileşik 8-OCH₃'ün ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

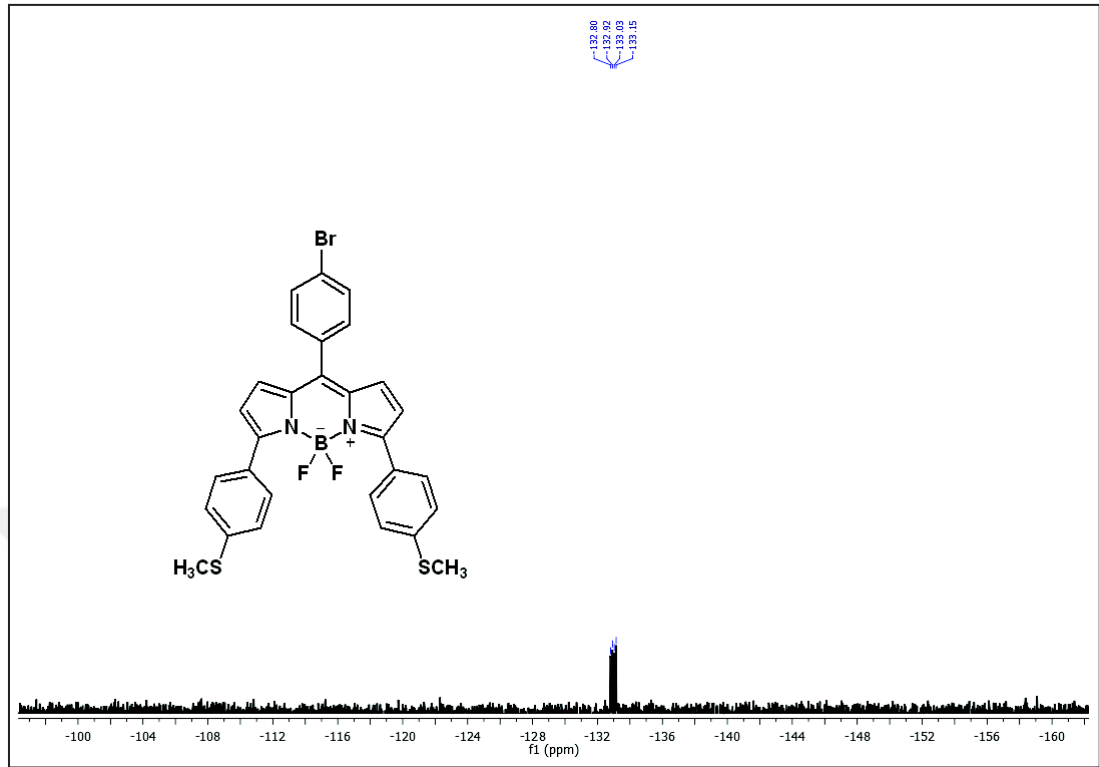
Bileşik 8-OCH₃'ün proton NMR spektrumunda fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCH₃) 7,86 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 2 protonu (Ar-Br) 7,69 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-Br) 7,44 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCH₃) 6,94 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,79 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının diğer 2 protonu 6,63 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir. Bunun yanı sıra 2 tane -OCH₃ grubunun 6 protonu 3,84 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir (Şekil 4.27.). ¹³C-NMR spektrumunda 14 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 160,81, 158,66, 135,97, 133,46, 131,99, 131,55, 131,13, 130,04, 125,02, 124,41, 120,71, 113,82, 106,61, 55,28 ppm'dir (Şekil 4.28.). ¹⁹F-NMR spektrumunda -133,38 ppm'de kuartet olarak sinyal vermiş ve bu pik -BF₂ grubundaki flor atomlarına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.29.).



Şekil 4.30. Bileşik 8-SCH₃'ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)



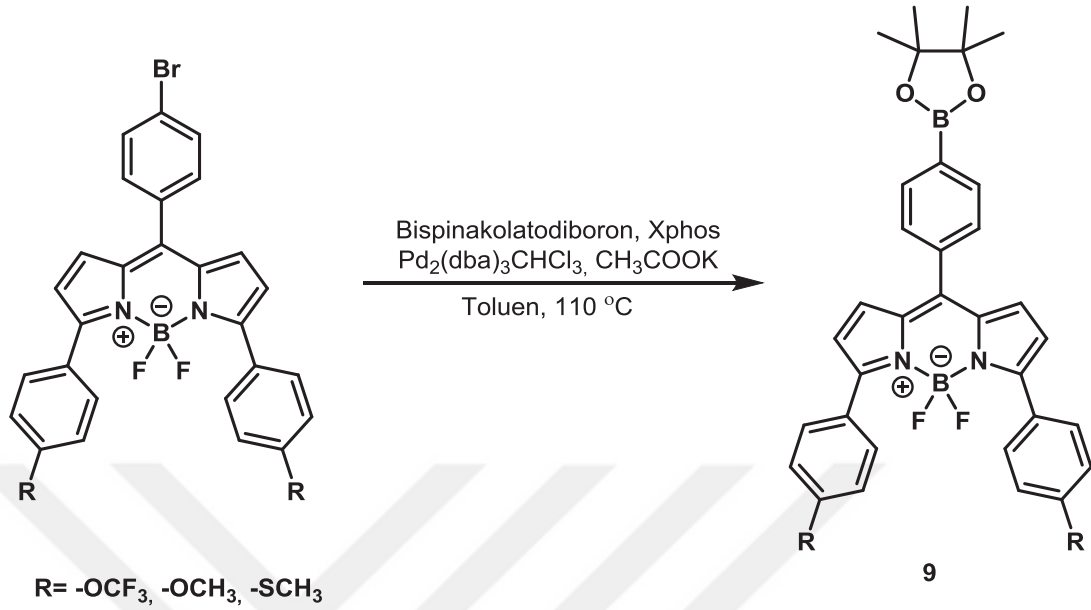
Şekil 4.31. Bileşik 8-SCH₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)



Şekil 4.32. Bileşik 8-OCF₃'ün ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

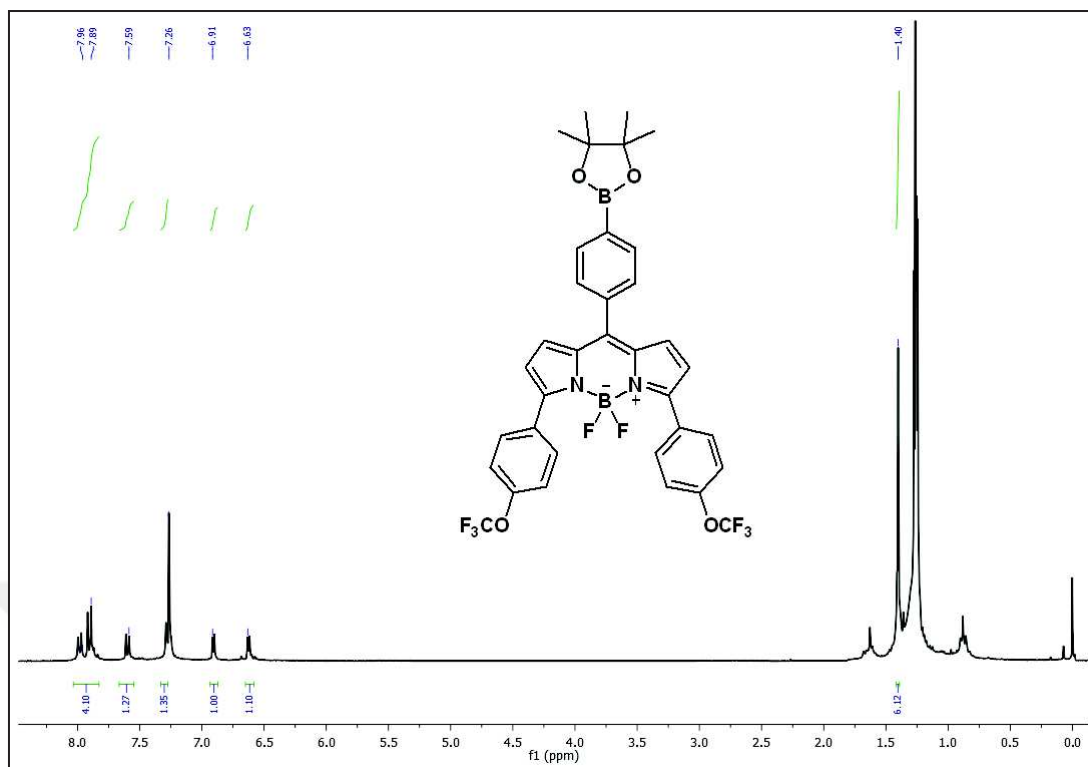
Bileşik 8-SCH₃'ün proton NMR spektrumunda fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCH₃) 7,75 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 2 protonu (Ar-Br) 7,66 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-Br) 7,43 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCH₃) 7,29 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,84 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının diğer 2 protonu 6,64 ppm'de dublet olarak sinyal vermiş. Bunun yanı sıra 2 tane -SCH₃ grubunun 6 protonu 2,53 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir (Şekil 4.30.). ¹³C-NMR spektrumunda 14 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 154,02, 141,90, 140,16, 137,55, 136,31, 132,62, 131,24, 129,94, 129,79, 126,78, 126,67, 123,39, 115,95, 15,79 ppm'dir (Şekil 4.31.). ¹⁹F-NMR spektrumunda -132,98 ppm'de kuartet olarak sinyal vermiş ve bu pik -BF₂ grubundaki flor atomlarına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.32.).

4.6. 4,4-Diflor-8-(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolane)-fenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen Bileşiklerinin Sentezi

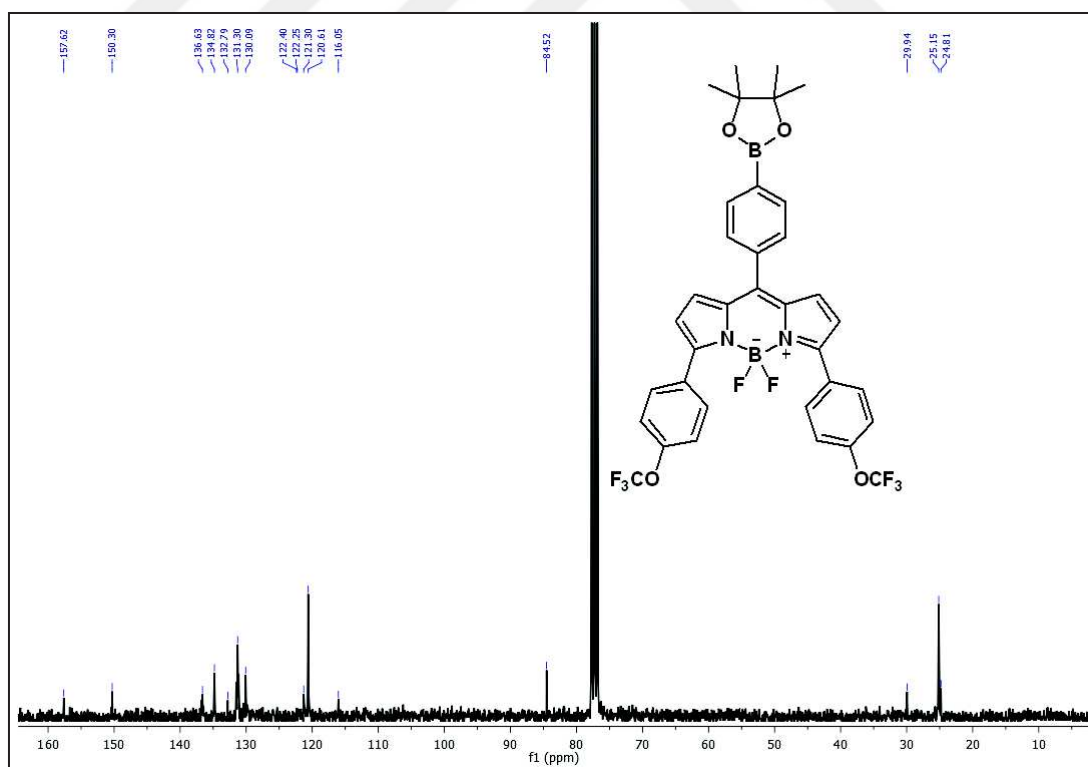


Şekil 4.33. BODIPY-Bpin bileşiklerinin sentezi şeması

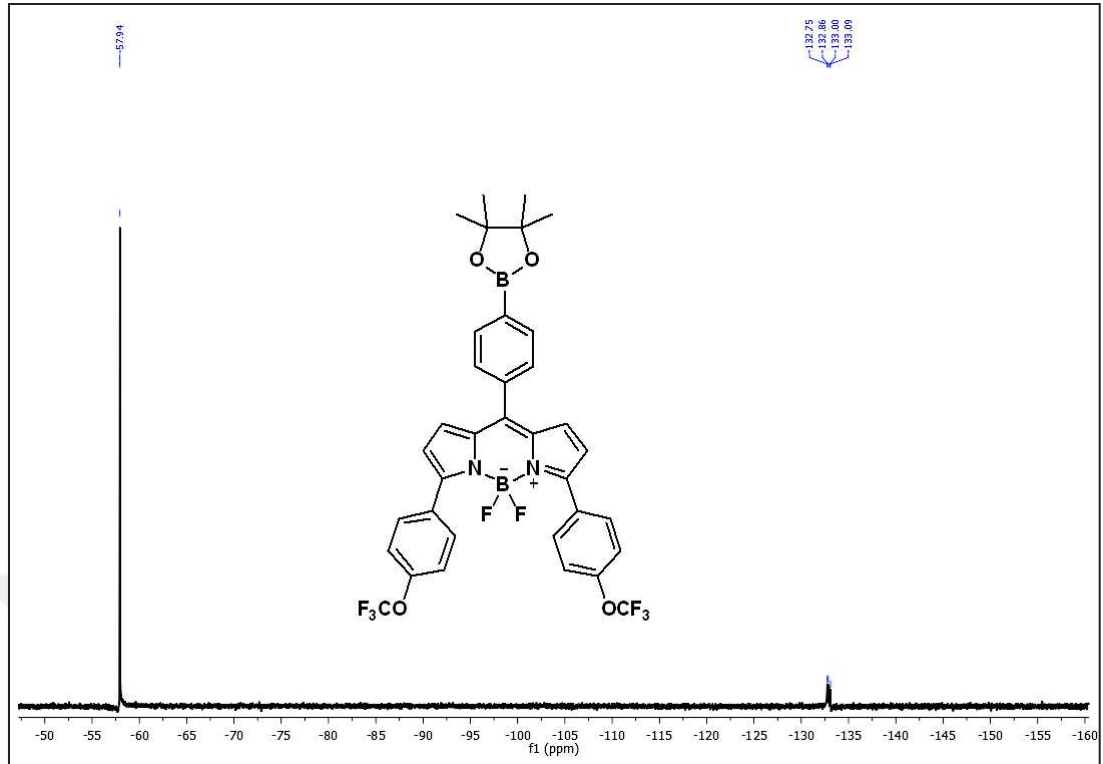
Bispinokolatodiboron (3 eşdeğer), BODIPY (1 eşdeğer)'in toluen (50 mL) içerisindeki çözeltisine azot atmosferi altında eklendi. Daha sonra reaksiyon balonuna Xphos (0,04 eşdeğer), Tris(dibenzilidenaseton)dipallayum(0) ($Pd_2(dba)_3CHCl_3$) (0,1 eşdeğer) ve KOAc (3 eş değer) ilave edildi. Reaksiyon 110 °C'de reflüks edildi ve TLC (hegzan/diklorometan, V/V=4/1) kontrolü ile sonlandırıldı. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silikajel, hegzan/diklorometan, V/V=4/1).



Şekil 4.34. Bileşik 9-OCF₃'ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

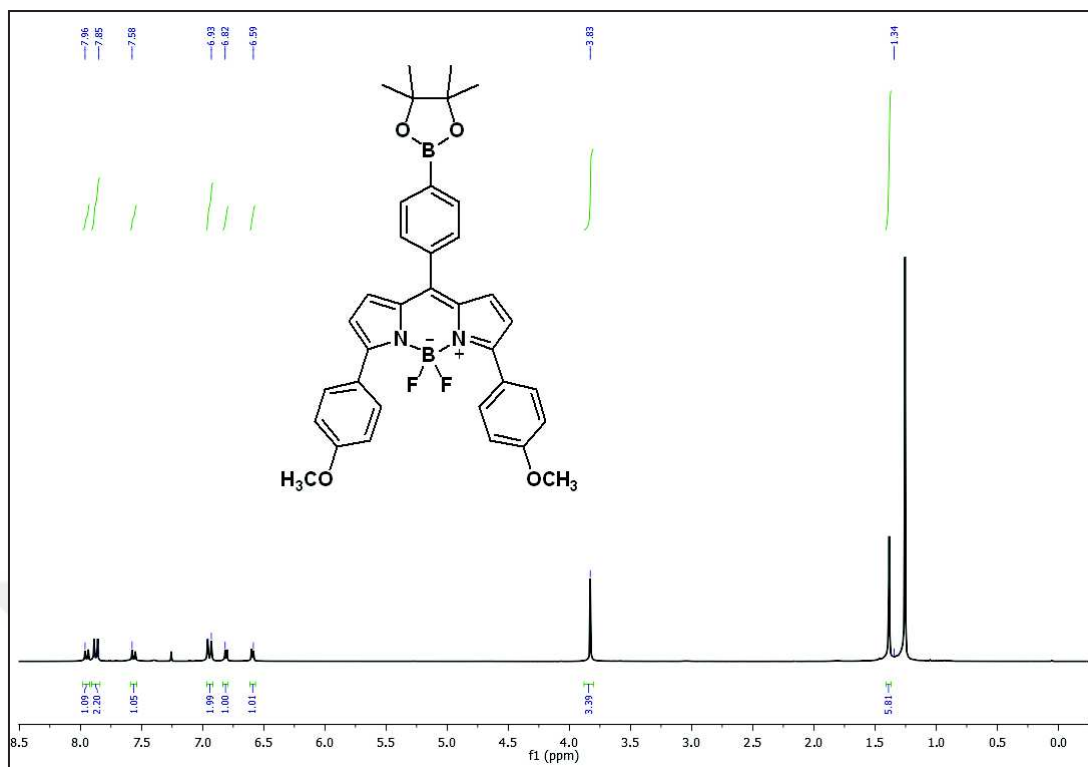


Şekil 4.35. Bileşik 9-OCF₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

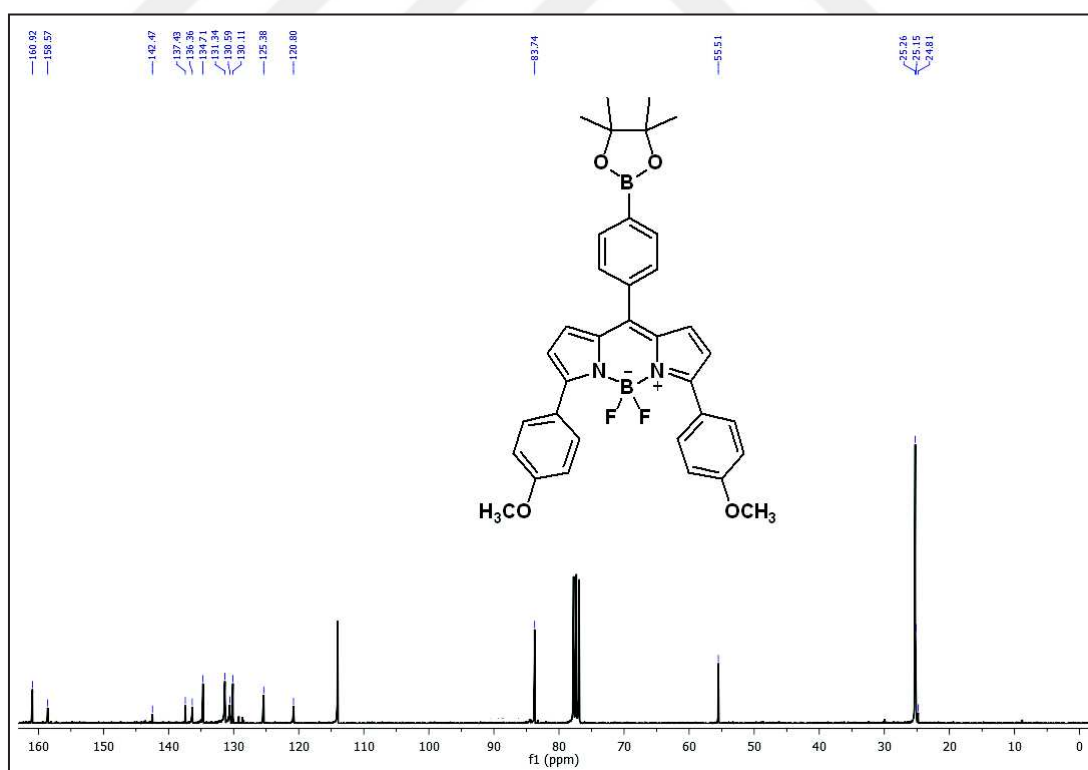


Şekil 4.36. Bileşik 9-OCF₃'ün ¹⁹F-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

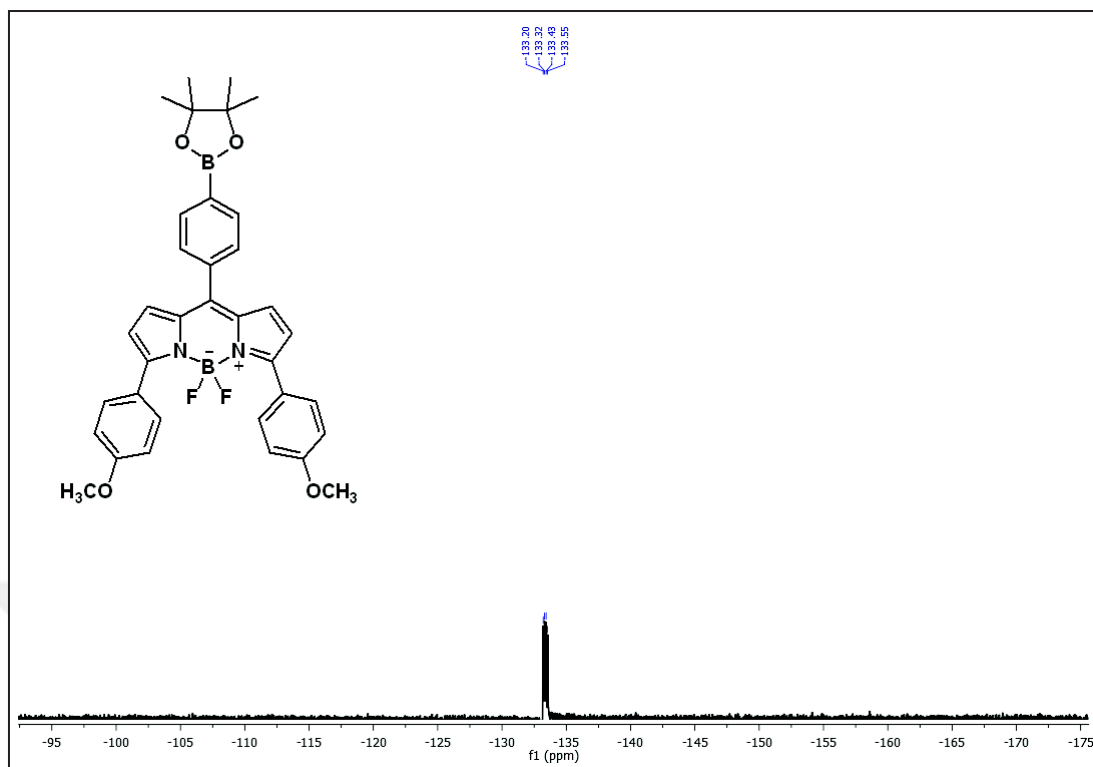
Bileşik 9-OCF₃'ün proton NMR spektrumunda fenil halkasının 2 protonu (Ar-Bpin) 7,96 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,89 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-Bpin) 7,59 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,26 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,91 ppm'de dublet olarak pirol halkasının diğer 2 protonu 6,63 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir. Bunun yanı sıra boronik asit pinokol ester (-Bpin) yapısında bulunan 4 tane -CH₃ grubu 1,40 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.34.). ¹³C-NMR spektrumunda 16 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 157,62, 150,30, 136,63, 134,82, 132,79, 131,30, 130,09, 122,40, 122,25, 121,30, 120,61, 116,05, 84,52, 29,94, 25,15, 24,81 ppm'dir (Şekil 4.35.). ¹⁹F-NMR spektrumunda -OCF₃ ve -BF₂ gruplarında bulunan flor atomlarının sırası ile -57,94 ppm'de singlet olarak diğeri ise -132,93 ppm'de kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.36.).



Şekil 4.37. Bileşik 9-OCH₃'ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)

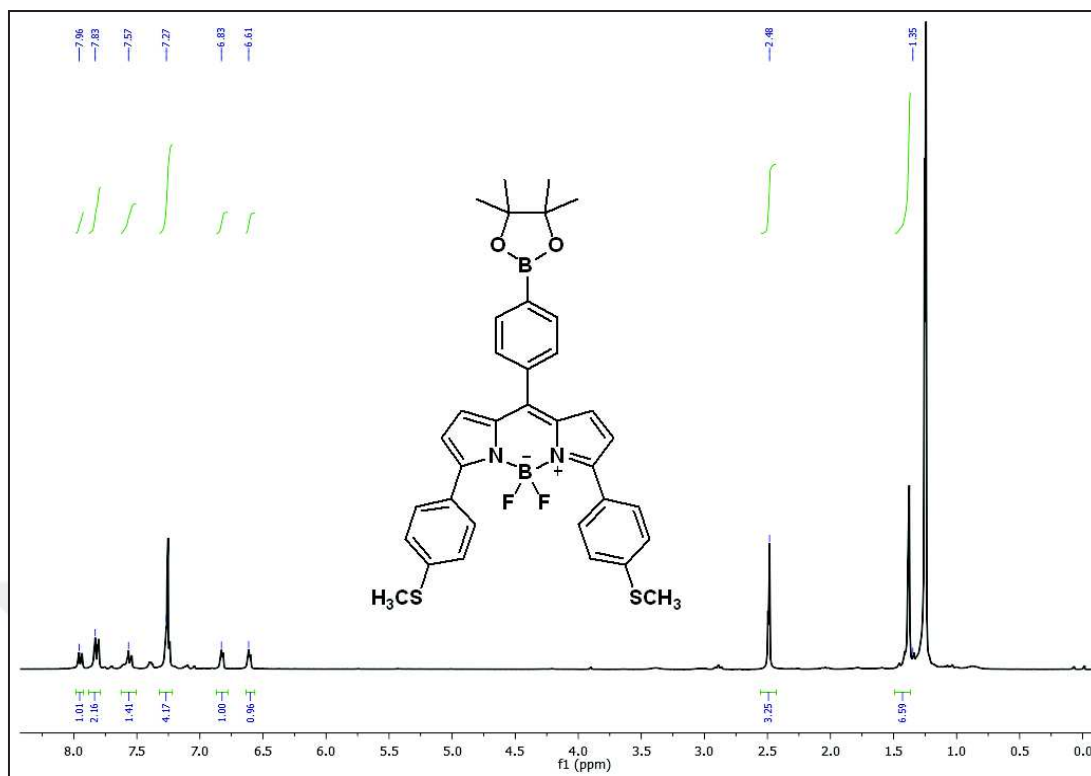


Şekil 4.38. Bileşik 9-OCH₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)

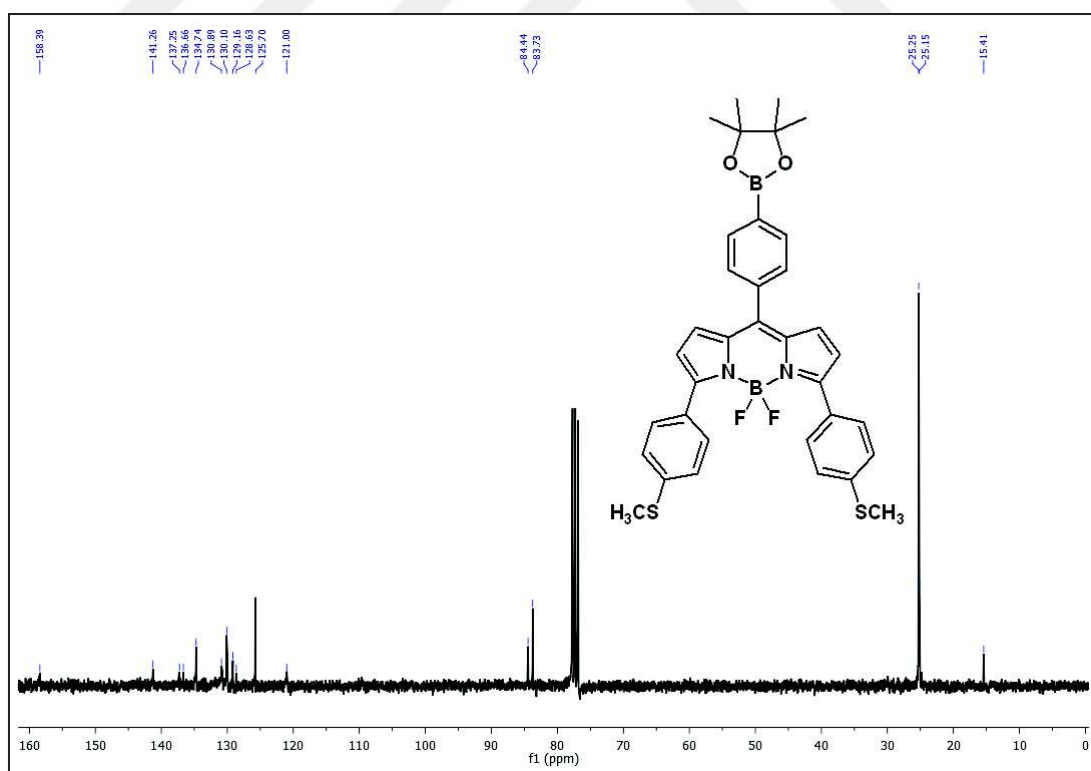


Şekil 4.39. Bileşik 9-OCH₃'ün ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

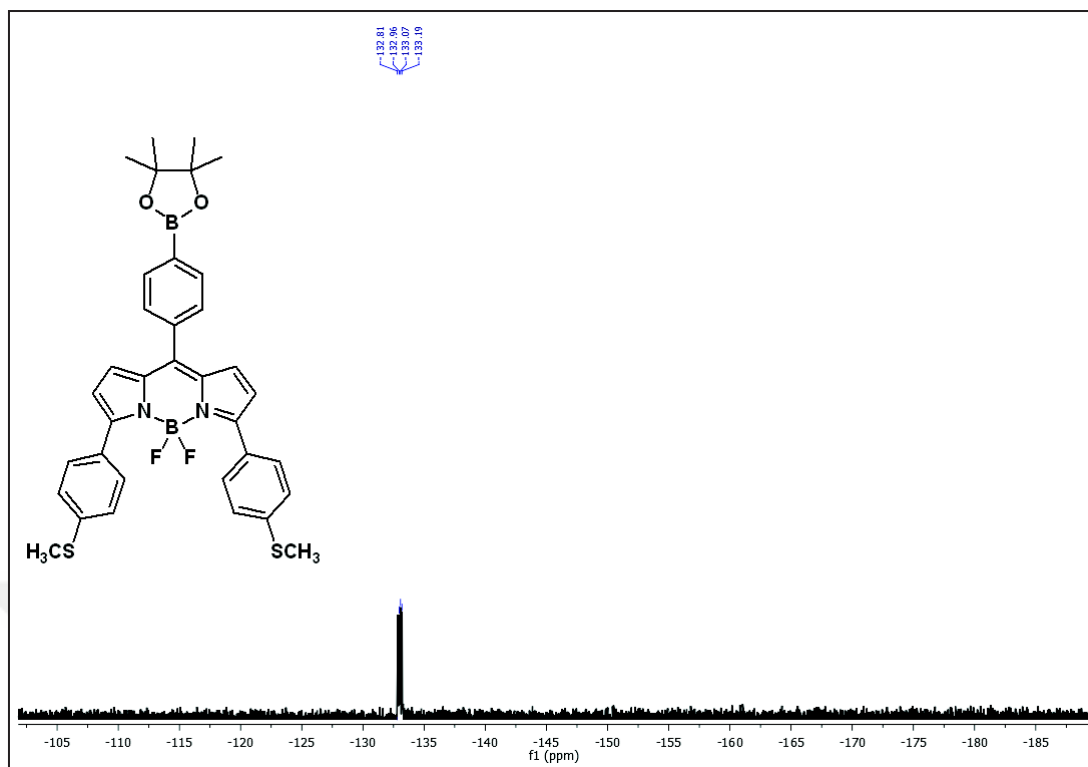
Bileşik 9-OCH₃'ün proton NMR spektrumunda fenil halkasının 2 protonu (Ar-Bpin) 7,96 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,85 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-Bpin) 7,58 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCF₃) 6,93 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,82 ppm'de dublet olarak pirol halkasının diğer 2 protonu 6,59 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir. Bunun yanı sıra -OCH₃ grubuna ait 6 proton ve bor pinokolat ester yapısında bulunan 4 tane -CH₃ grubu sırası ile 3,83 ppm ve 1,34 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.37.). ¹³C-NMR spektrumunda 16 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 160,92, 142,47, 137,43, 136,36, 134,71, 131,34, 130,59, 130,11, 125,38, 120,80, 84,41, 83,74, 55,51, 25,26, 25,15, 24,81 ppm'dir (Şekil 4.38.). ¹⁹F-NMR spektrumunda -BF₂ gruplarında bulunan flor atomları -133,37 ppm'de kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.39.).



Şekil 4.40. Bileşik 9-SCH₃'ün ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)



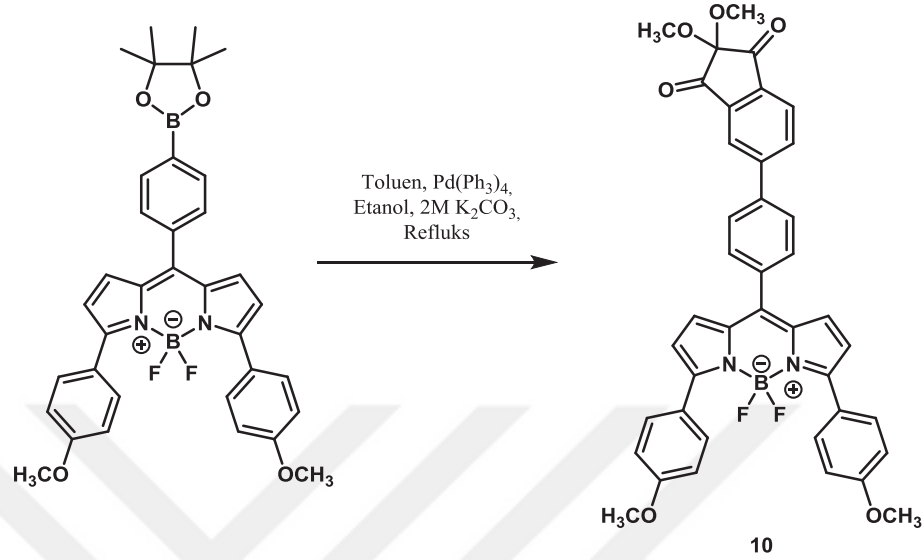
Şekil 4.41. Bileşik 9-SCH₃'ün ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)



Şekil 4.42. Bileşik 9-SCH₃'ün ¹⁹F-NMR spektrumu (282 MHz/CDCl₃)

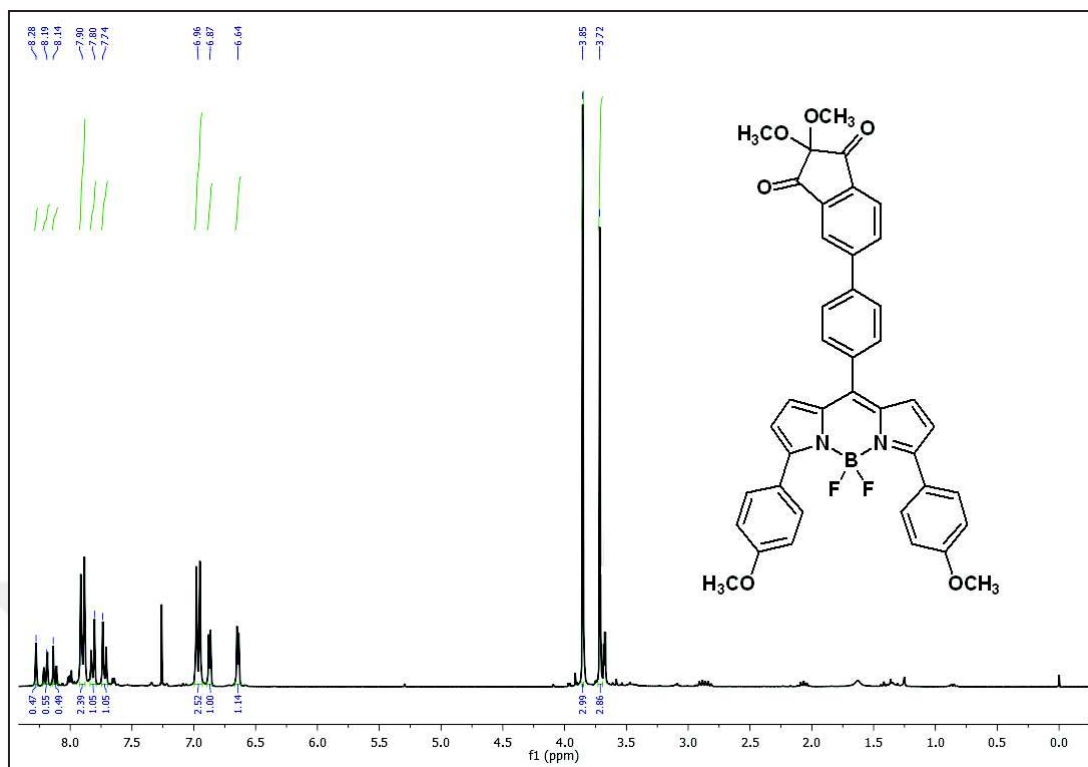
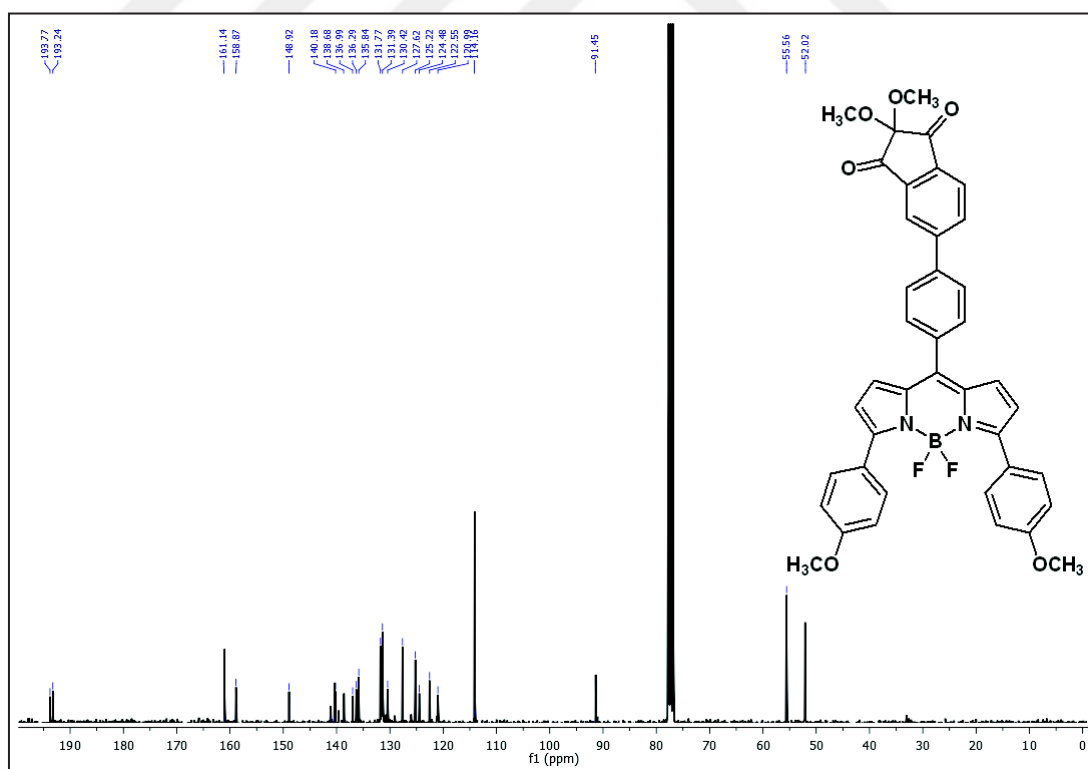
Bileşik 9-SCH₃'ün proton NMR spektrumunda fenil halkasının 2 protonu (Ar-Bpin) 7,96 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,83 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-Bpin) 7,57 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCF₃) 7,27 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,83 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının diğer 2 protonu 6,61 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir. Bunun yanı sıra -OCH₃ grubuna ait 6 proton 2,48 ppm'de ve boronik asit pinokolester yapısında bulunan 4 tane -CH₃ grubu 1,35 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.40.). ¹³C-NMR spektrumunda 16 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 160,92, 142,47, 137,43, 136,36, 134,71, 131,34, 130,59, 130,11, 125,38, 120,80, 84,41, 83,74, 55,51, 25,26, 25,15, 24,81 ppm'dir (Şekil 4.41.). ¹⁹F-NMR spektrumunda -BF₂ gruplarında bulunan flor atomları -133,37 ppm'de kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.42.).

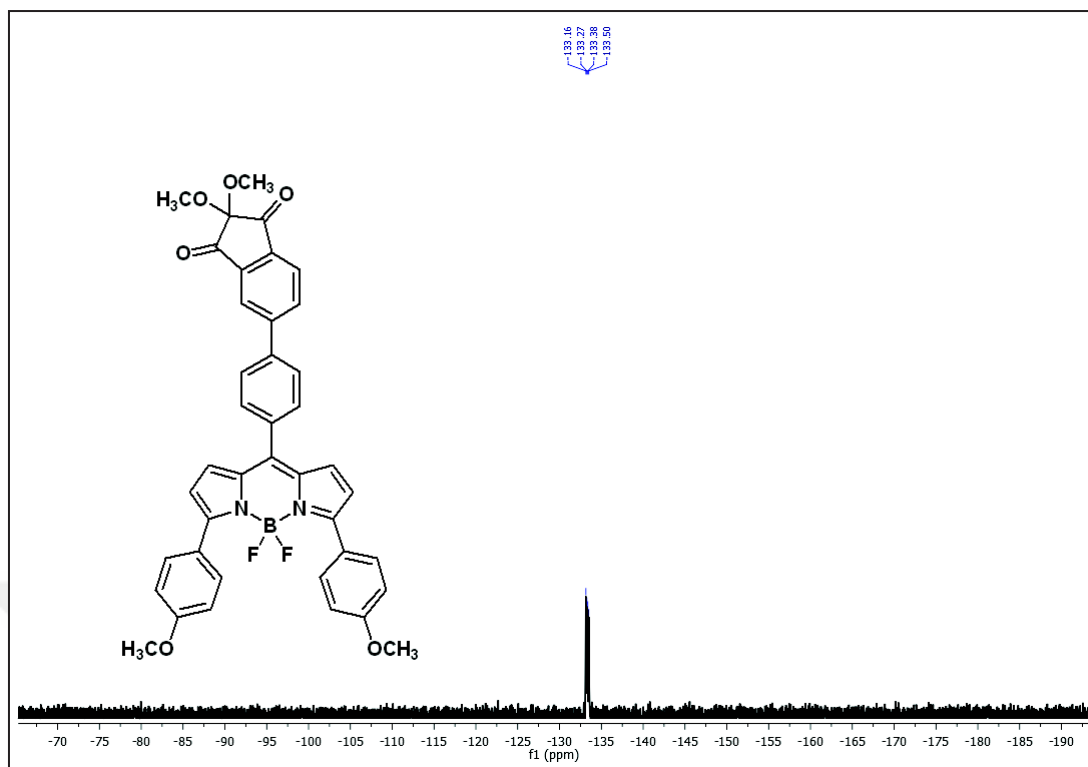
4.7. 4,4-Diflor-8-(4-(5'-2',2'-dimetoksi-1',3'-indandion)-fenil)-3,5-bis(aril)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen) Bileşiğinin Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetleme Reaksiyonuyla Sentezi



Şekil 4.43. BODIPY-NHD bileşiğinin sentez şeması

BODIPY-Bpin (1 eşdeğer, 9-OCH₃), ninhidrin (1,5 eşdeğer), Pd(PPh₃)₄ (katalitik miktarda) etanol (14 mL) içerisindeki süspansiyonu ve toluen (28 mL) azot atmosferi altında kuru bir balona eklendi. Bu karışım üzerine destile su ile hazırlanmış K₂CO₃ (3 eşdeğer) çözeltisi (7 mL) aktarıldı. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında 110 °C reflüks edildi. Reaksiyon TLC (hegzan/etilasetat, V/V=20/1) kontrolü ile sonlandırıldı. Karışım oda sıcaklığına getirildi, üzerine hegzan (100 mL) ilave edildi ve destile su ile ekstraksiyon yapıldı (3 x 50 mL). Daha sonra organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silikajel, hegzan/ etilasetat, V/V=20/1).

Şekil 4.44. Bileşik 10'un ¹H-NMR spektrumu (300 MHz/CDCl₃)Şekil 4.45. Bileşik 10'un ¹³C-NMR spektrumu (75 MHz/CDCl₃)



Şekil 4.46. Bileşik 10'un ^{19}F -NMR spektrumu (282 MHz/ CDCl_3)

Bileşik 10'un proton NMR spektrumunda ninhidrin molekülünün aromatik halkasında bulunan protonlar 8,28 ppm'de singlet olarak, 8,19 ppm'de ve 8,14 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 4 protonu (Ar-OCH_3) 7,90 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının 2 protonu (Ar-NHD) 7,80 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 2 protonu (Ar-ninhidrin) 7,74 ppm'de dublet olarak, fenil halkasının diğer 4 protonu (Ar-OCH_3) 6,96 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının 2 protonu 6,87 ppm'de dublet olarak, pirol halkasının diğer 2 protonu 6,64 ppm'de dublet olarak sinyal vermiştir. Bunun yanı sıra ninhidrinin 2 tane $-\text{OCH}_3$ grubunun 6 protonu 3,85 ppm'de ve diğer 2 tane $-\text{OCH}_3$ 3,72 ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 4.44.). ^{13}C -NMR spektrumunda 24 pik gözlemlenmiş ve bu piklerin kimyasal kayma değerleri 193,77, 193,24, 161,14, 158,87, 148,92, 141,02, 140,47, 140,18, 138,68, 136,99, 136,29, 135,84, 131,77, 131,39, 130,42, 127,62, 125,22, 124,48, 122,55, 120,99, 114,16, 91,45, 55,56, 52,02 ppm'dir (Şekil 4.45.). ^{19}F -NMR spektrumunda $-\text{BF}_2$ gruplarında bulunan flor atomları -133,28 ppm'de kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir (Şekil 4.46.).

4.2. Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Çalışmalar

Bu tez çalışmasında BODIPY ve türevi bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini incelemek için kloroform içerisindeki bir dizi seyreltik çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler UV spektrofotometresinde görünür bölgede taranarak UV spektrumları elde edilmiştir. Maksimum absorpsiyon değerleri kaydedilmiştir. Diğer bir taraftan hazırlanan bu çözeltilerin spektrofotometre cihazında maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda uyarılarak emisyon spektrumları elde edilmiş ve pik alanları kaydedilmiştir. Bahsi geçen bu işlemler çalışma aralığımızla uygun bir standart olan sülforodamin 640 bileşiği için tekrar edilmiştir. Bu elde edilen sonuçlardan sentezlenen her bir bileşik için maksimum absorpsiyon dalga boyu, maksimum emisyon dalga boyu, kuantum verimi ve Stokes kayması değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar için 0,1 M tetrabütülamonyumhegzaflorofosfatın asetonitrildeki çözeltisi hazırlanmıştır ve bu çözelti çözücü olarak kullanılarak sentezlenen BODIPY bileşiklerden 1×10^{-5} M derişimine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin potansiyostat cihazında 50 mV.s^{-1} tarama hızıyla dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlardan yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri, HOMO enerjileri, UV spektrumundan bulunan band aralığı değeri kullanılarak LUMO enerjileri hesaplanmıştır.

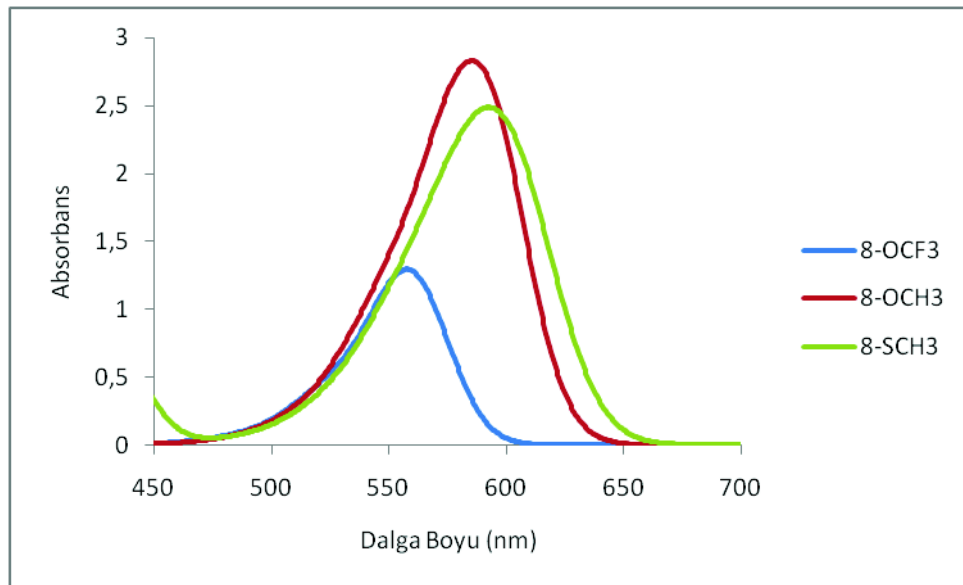
BÖLÜM 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Yapı Karakterizasyonu

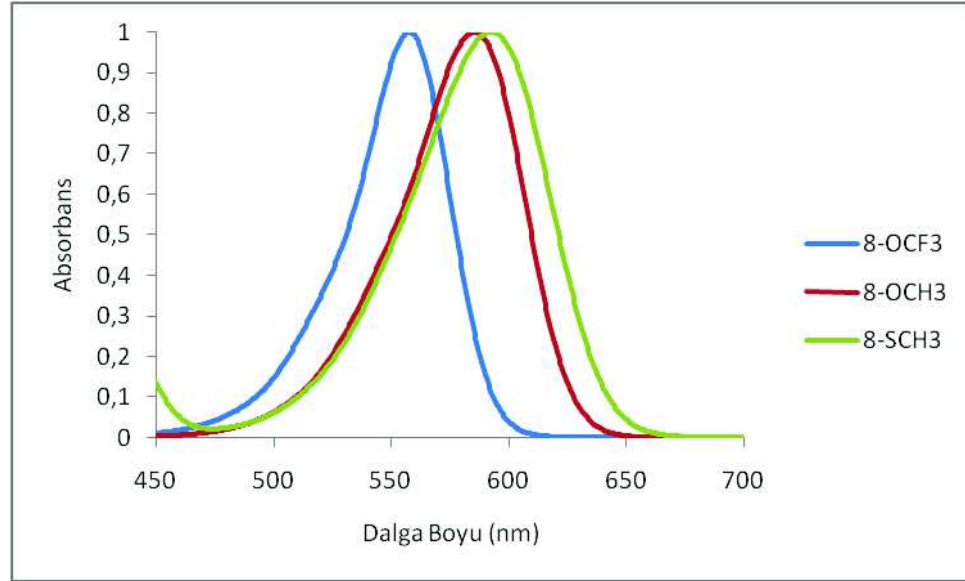
Bu tez çalışmasında çeşitli 2-arilpirol, BODIPY, borpinokolat türevli BODIPY ve dimetoksi ninhidrin türevli BODIPY bileşikleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Her bir bileşiğin yapı karakterizasyonu ^1H , ^{13}C , ^{19}F -NMR ve IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu NMR spektrumları Bölüm 4'te verilmiş olup her bir spektrum detaylı olarak açıklanmıştır. Bunun yanı sıra IR spektrumları EK-1'de verilmiş fakat yapı aydınlatılması için NMR spektrumları yeterli olduğundan IR verileri detaylı açıklanmamıştır.

5.2. Fotofiziksel Veriler

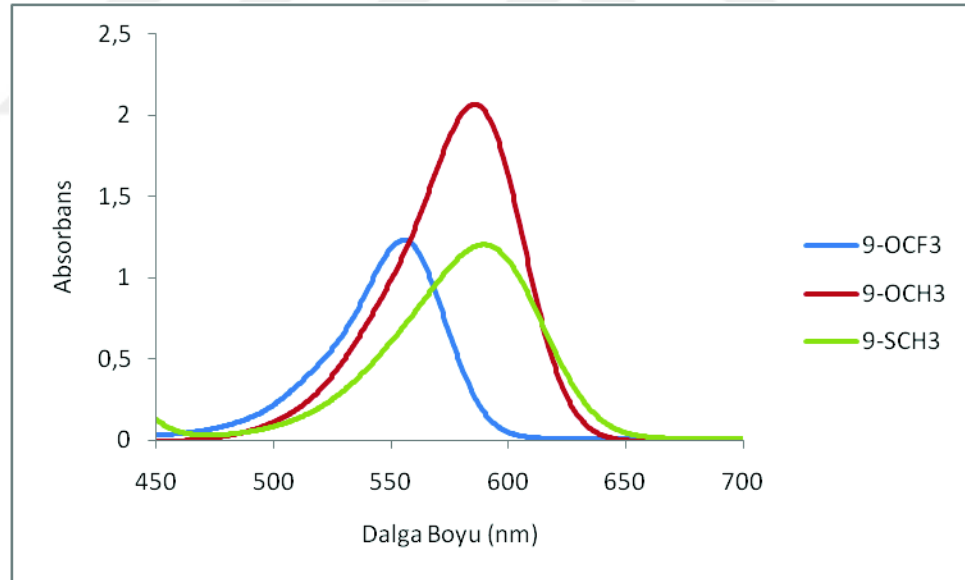
Sentezlenen BODIPY ve BODIPY türevli bileşiklerin UV ve emisyon spektrumları aşağıda verilmiştir.



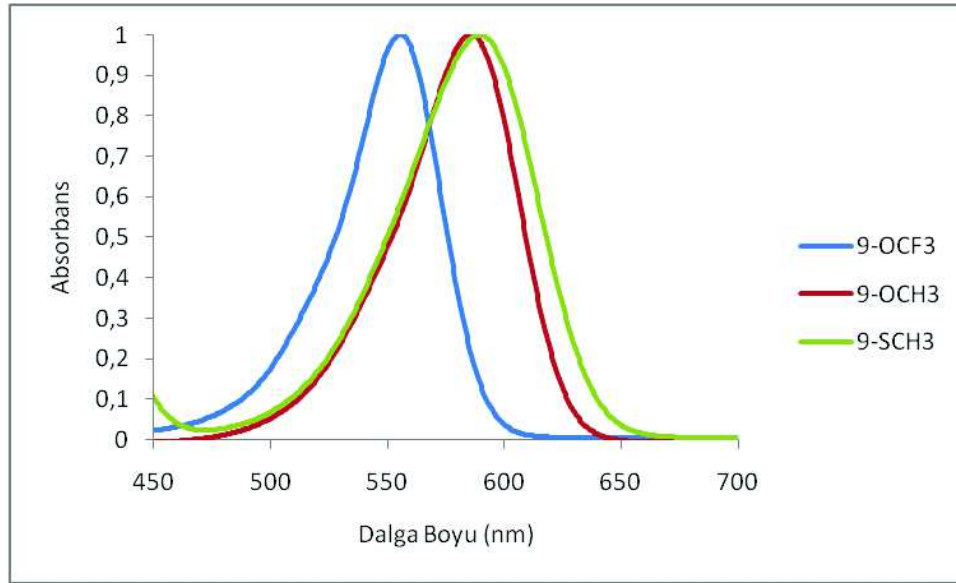
Şekil 5.1. BODIPY bileşiklerinin UV spektrumu



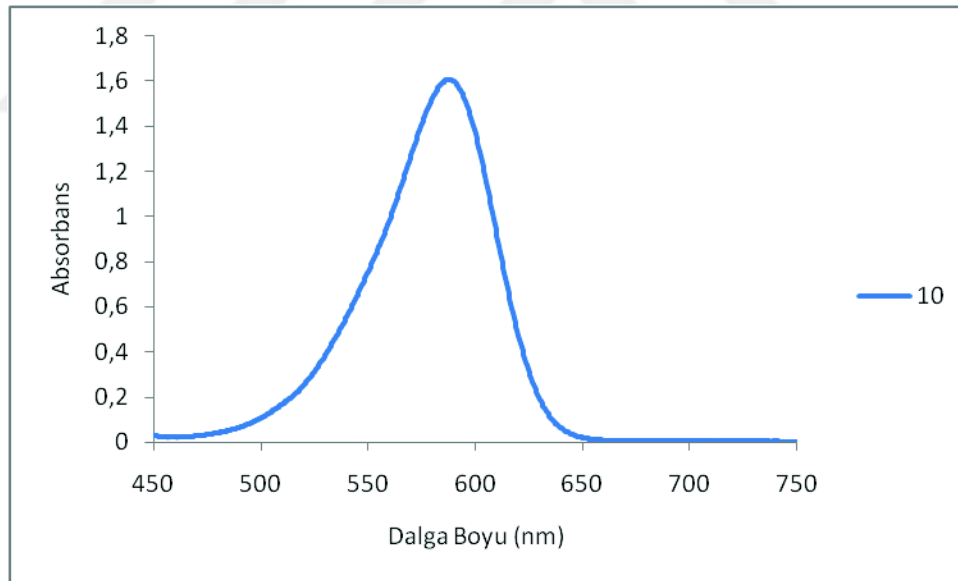
Şekil 5.2. BODIPY bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumu



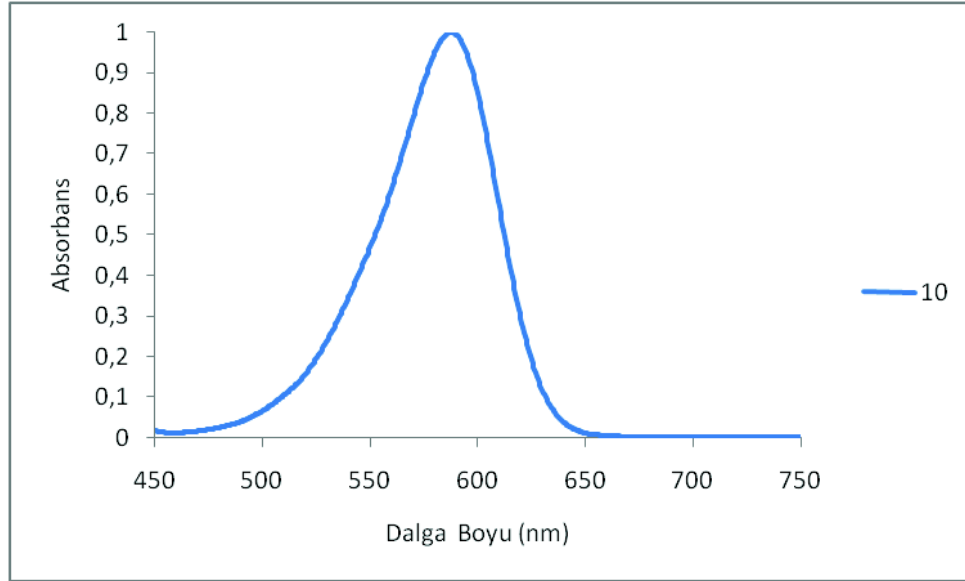
Şekil 5.3. BODIPY-Bpin bileşiklerinin UV spektrumu



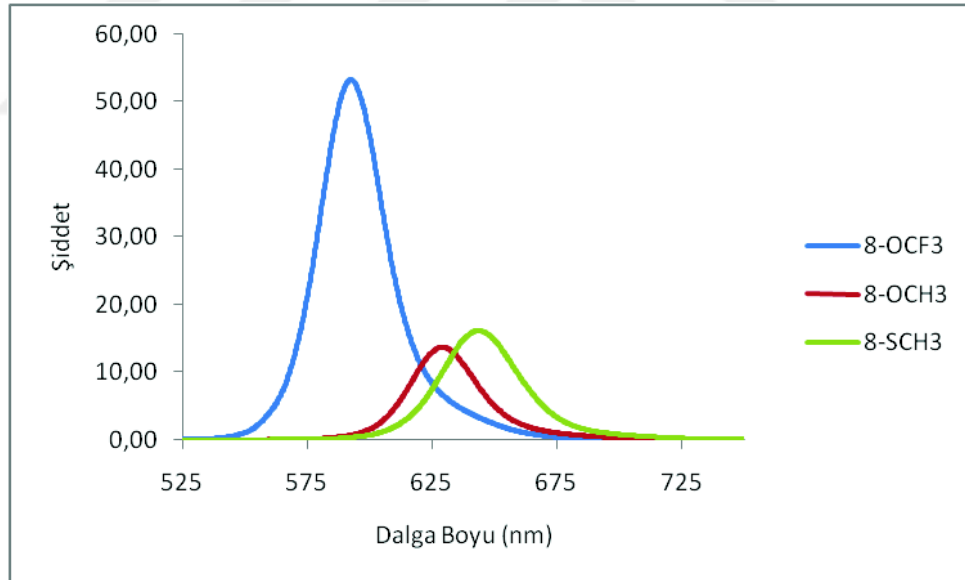
Şekil 5.4. BODIPY-Bpin bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumu



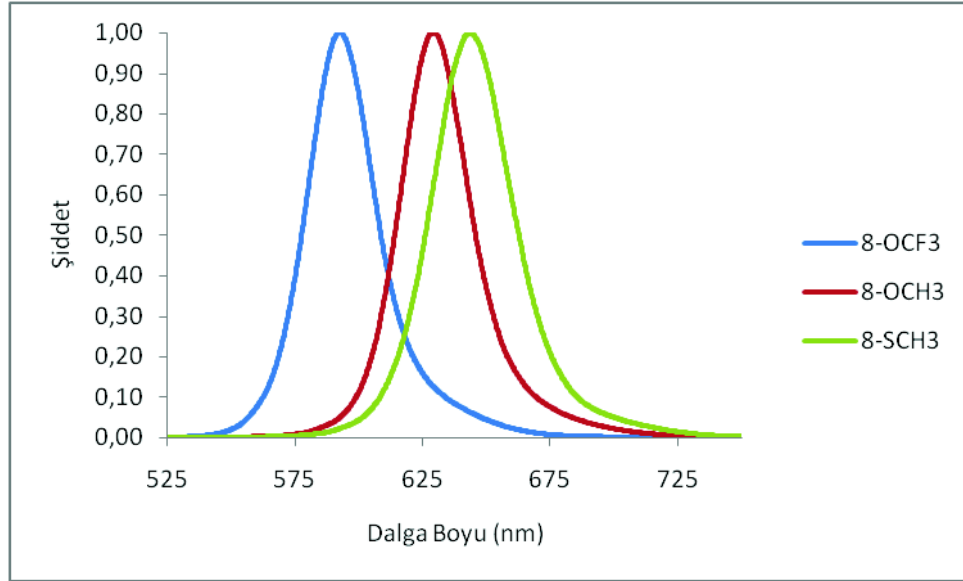
Şekil 5.5. Bileşik 10'un UV spektrumu



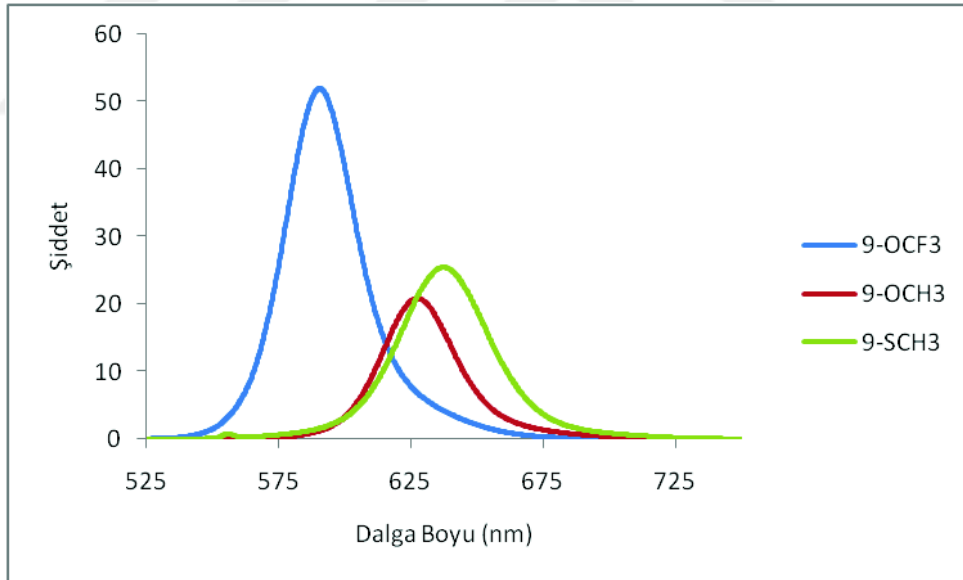
Şekil 5.6. Bileşik 10'un normalize edilmiş UV spektrumu



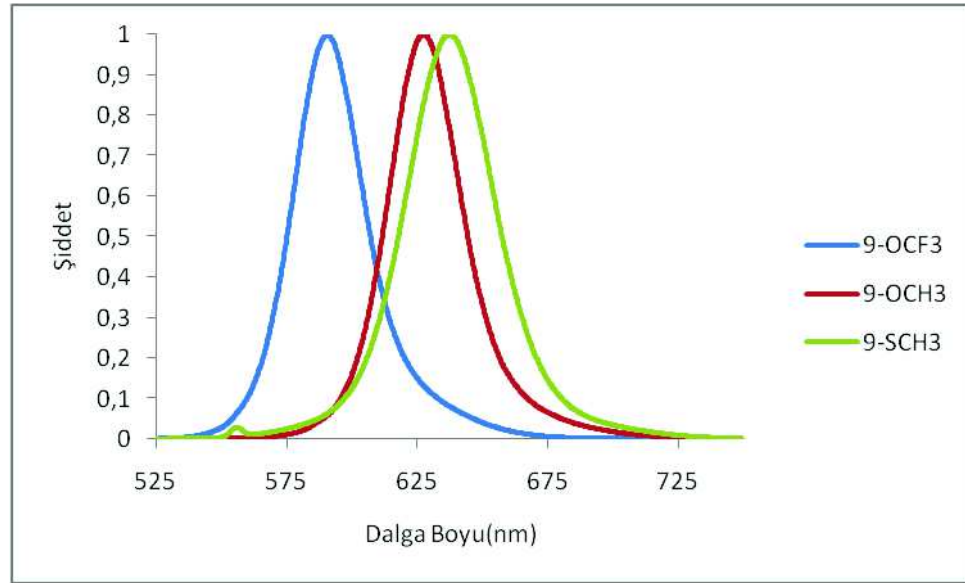
Şekil 5.7. BODIPY bileşiklerinin emisyon spektrumu



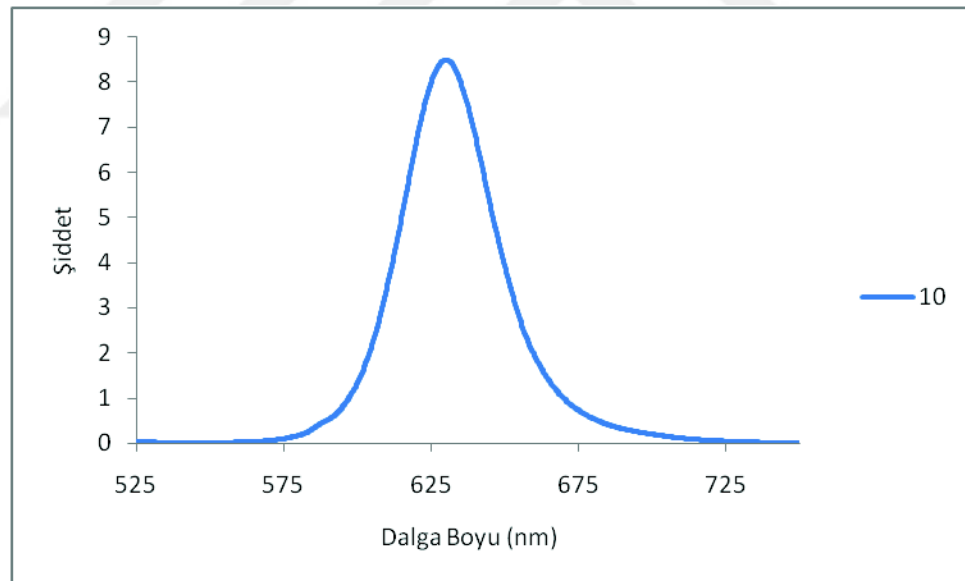
Şekil 5.8. BODIPY bileşiklerinin normalize edilmiş emisyon spektrumu



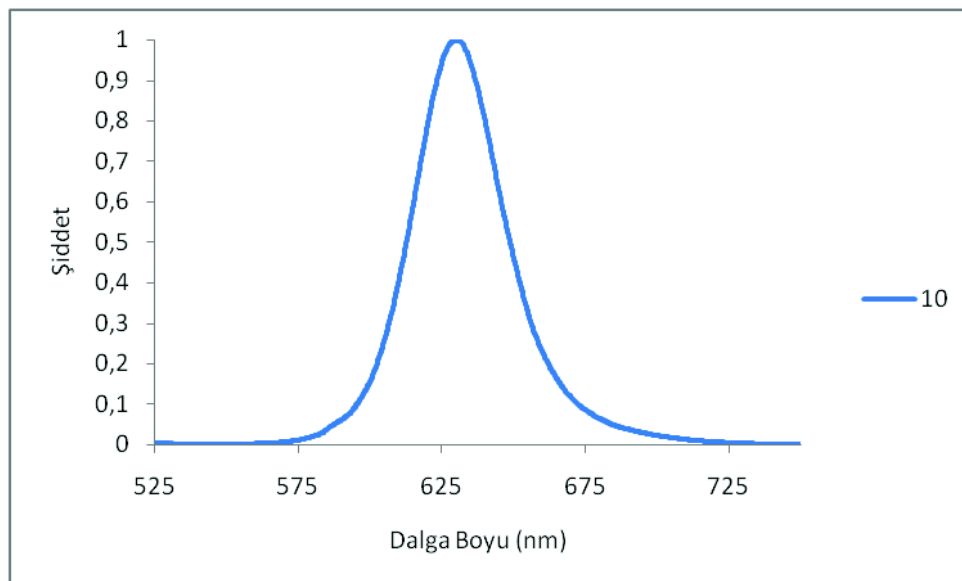
Şekil 5.9. BODIPY-Bpin bileşiklerinin emisyon spektrumu



Şekil 5.10. BODIPY-Bpin bileşiklerinin normalize edilmiş emisyon spektrumu



Şekil 5.11. Bileşik 10'un emisyon spektrumu



Şekil 5.12. Bileşik 10'un normalize edilmiş emisyon spektrumu

Yukarıdaki grafiklerden elde edilen değerler ve bu grafikler kullanılarak hesaplanan parametreler Tablo 5.1.' de verilmiştir. Bu değerler sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini tanımlayan parametrelerdir.

Tablo 5.1. BODIPY ve BODIPY türevlerinin fotofiziksel parametreleri

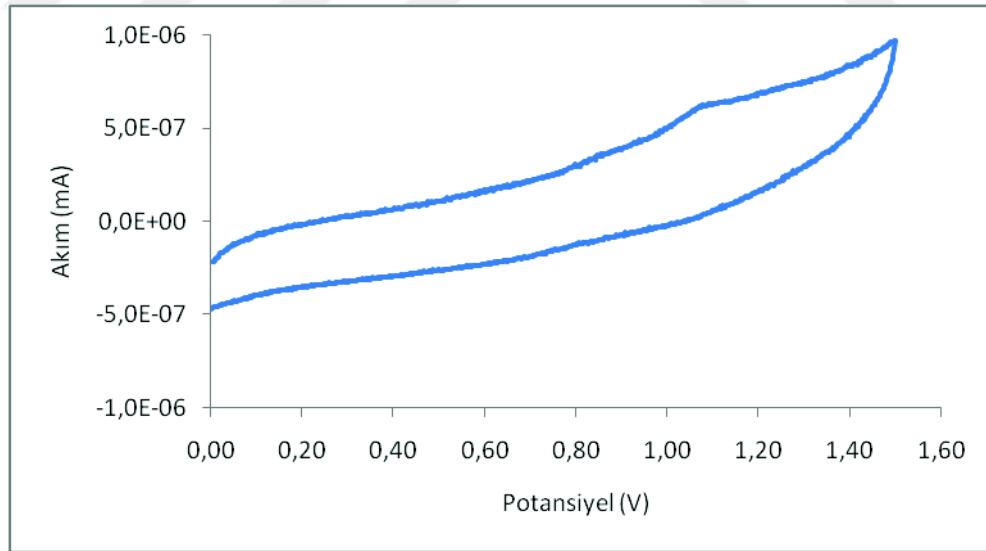
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	Stokes Kayması	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
8-OCF ₃	558	592	0,42	34	32307
8-OCH ₃	585	629	0,20	44	56250
8-SCH ₃	592	643	0,24	51	44667
9-OCF ₃	556	590	0,51	34	28461
9-OCH ₃	585	627	0,23	42	38000
9-SCH ₃	589	638	0,26	49	26428
10	588	630	0,08	42	38788

Sentezlenen bileşiklere ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendiğinde -SCH₃ ve -OCH₃ grubu bulunduran BODIPY ve BODIPY-Bpin bileşikleri birbirine benzer emisyon ve absorpsiyon profiline sahipken -OCF₃ grubu bulunduran BODIPY ve BODIPY-Bpin bileşikleri farklı absorpsiyon ve emisyon profiline sahip olduğu görülmektedir. Yani -OCF₃ grubu bulunduran BODIPY ve BODIPY-Bpin

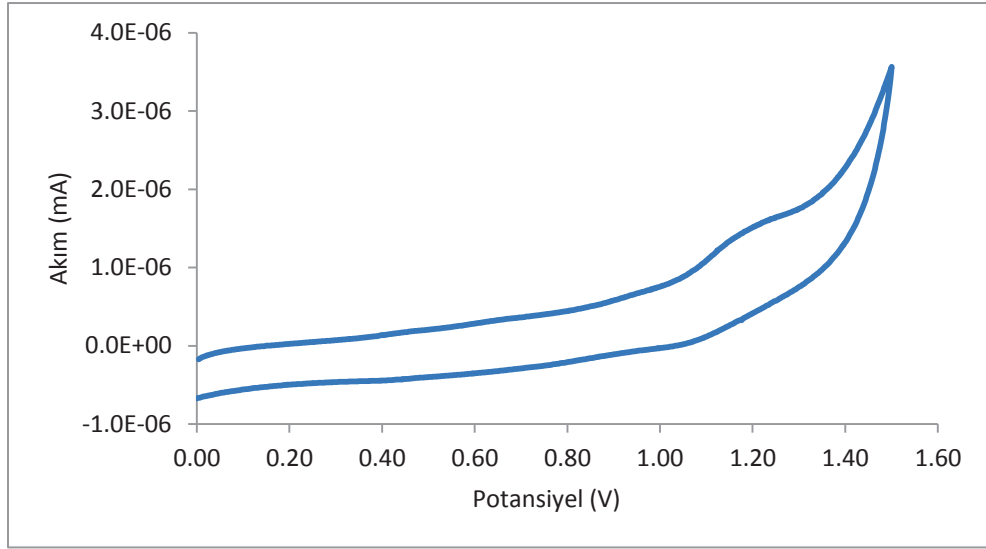
bileşiklerinin maksimum absorpsiyon dalga boyu ve emisyon dalga boyu daha düşük dalga boyundadır. Molar absorplama katsayısı (ϵ) $-\text{OCH}_3$ türevli bileşiklerde en yüksek olduğu görülmektedir. BODIPY molekülünün boronik asit pinokol esterine dönüştürülmesiyle floresans kuantum verimi (Φ) artarken, ninhidrin türevli BODIPY bileşğinde kuantum verimi azaldığı görülmektedir ($-\text{OCH}_3$ türevli seride). Bu eğilimin sebebi BODIPY bileşiklerinde bulunan bromun ağır atom etkisinden dolayıdır. Ninhidrin türevli olan BODIPY moleküllerinde ise yapısal rijitliğin az olmasından yani gruplar arasındaki serbest dönmelerin fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.3. Elektrokimyasal Veriler

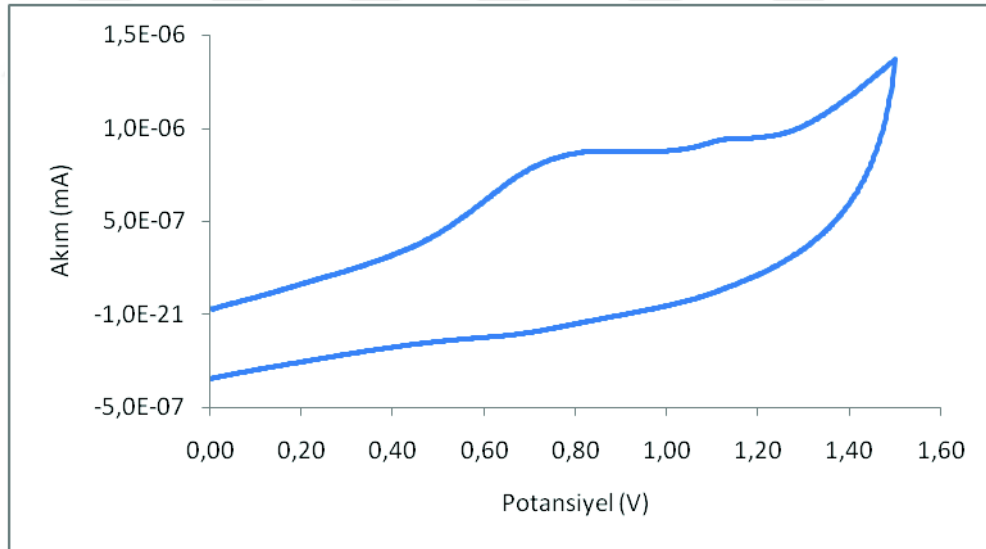
Sentezlenen BODIPY ve BODIPY türevli bileşiklerin dönüşümlü voltametri yöntemi ile pozitif ve negatif yöndeki 50 mV.s^{-1} tarama hızıyla elde edilen voltamogramları aşağıda verilmiştir:



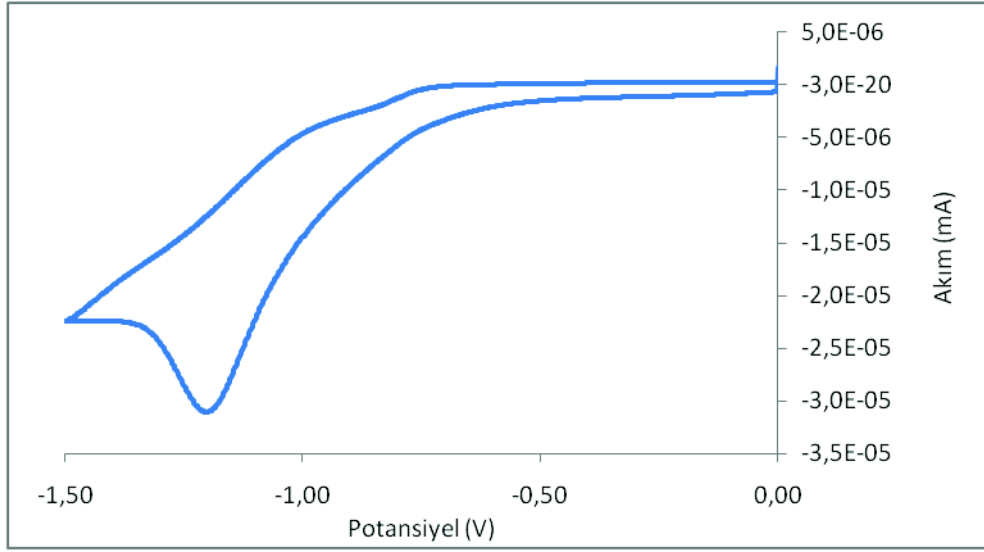
Şekil 5.13. 8-OCF₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram



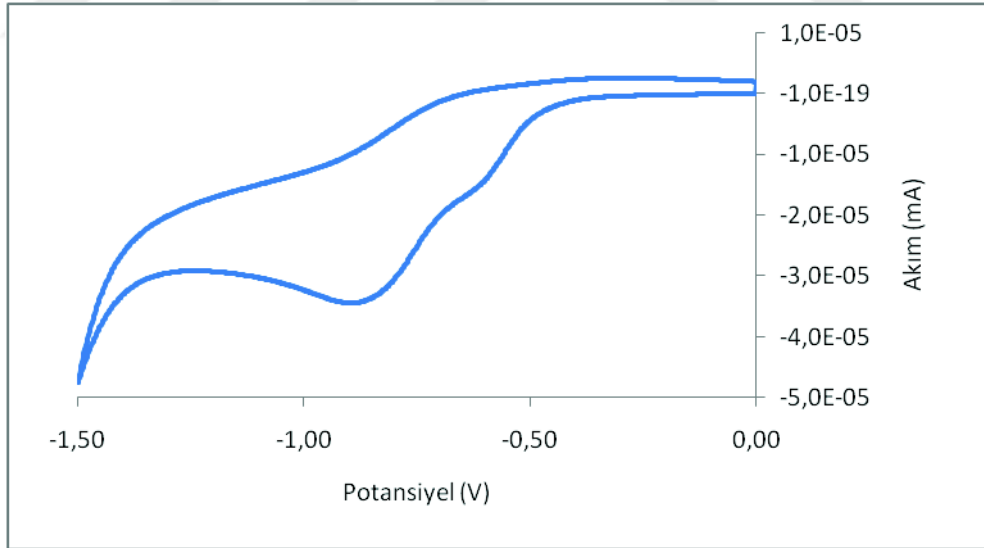
Şekil 5.14. 8-OCH₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram



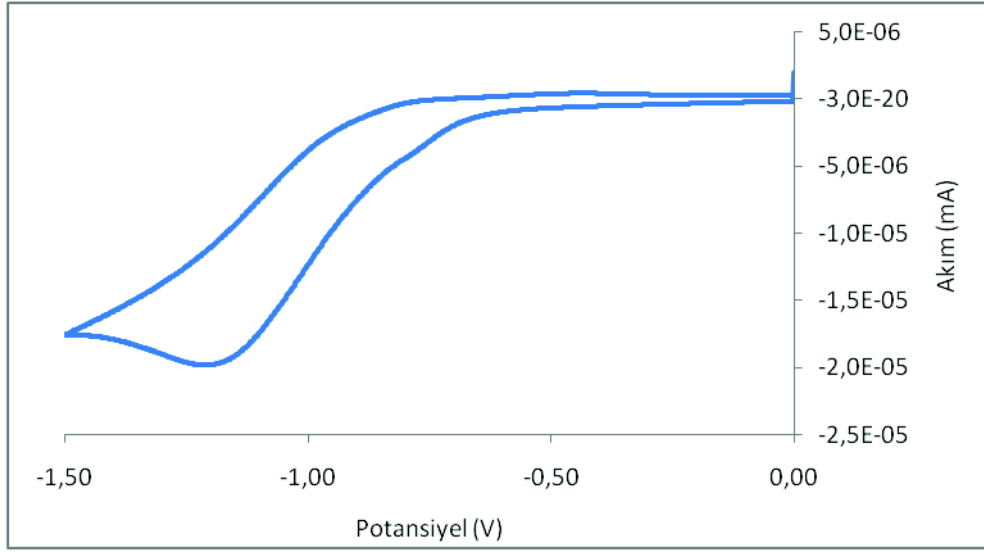
Şekil 5.15. 8-SCH₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram



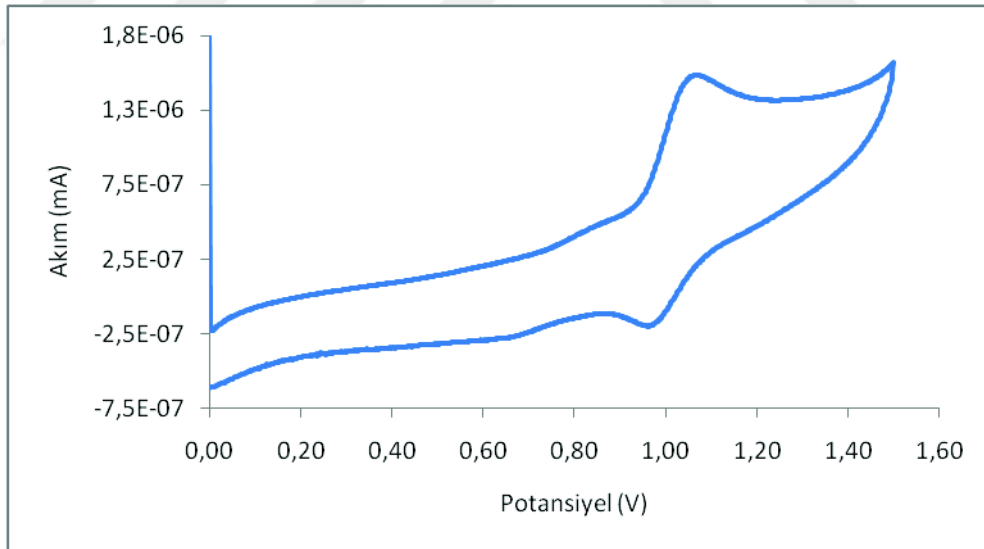
Şekil 5.16. 8-OCF₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltamogram



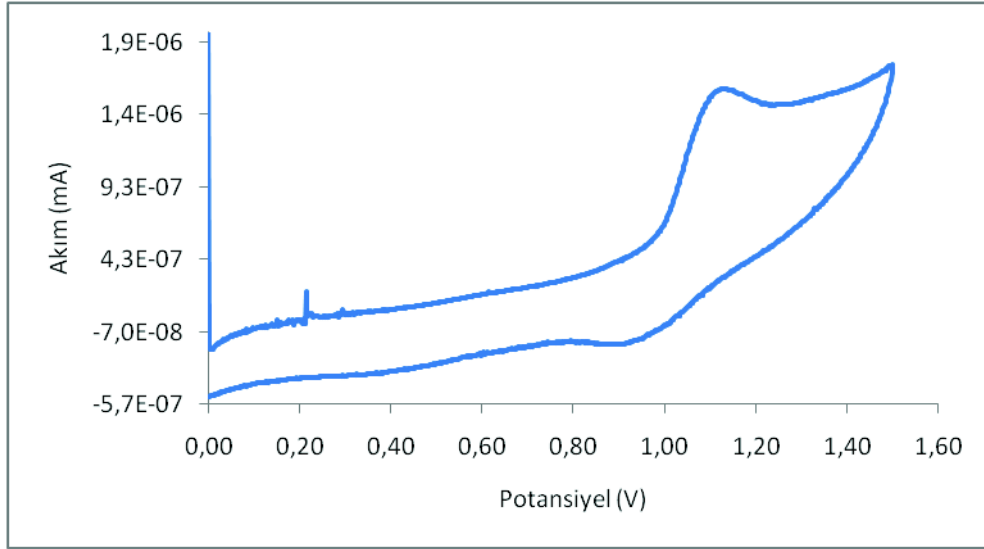
Şekil 5.17. 8-OCH₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltamogram



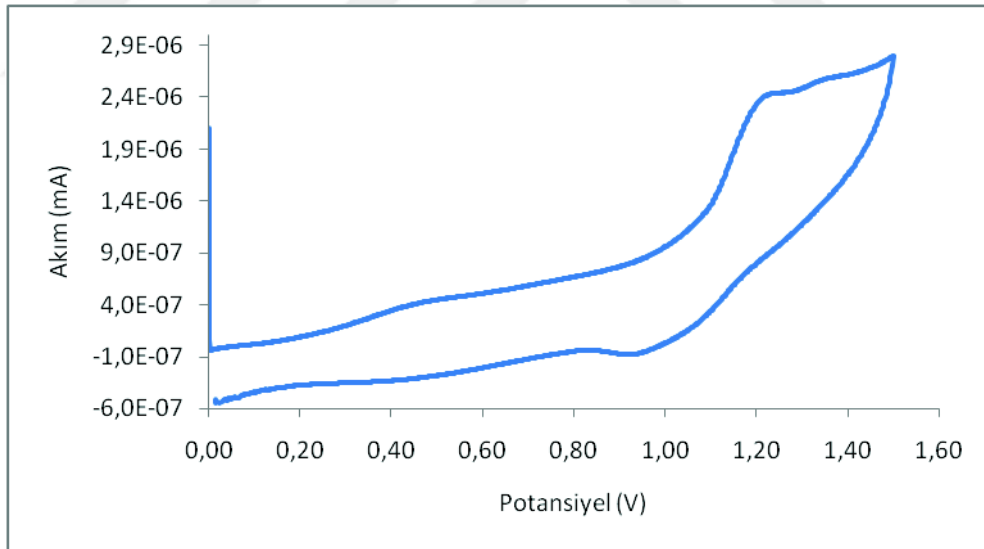
Şekil 5.18. 8-SCH₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltamogram



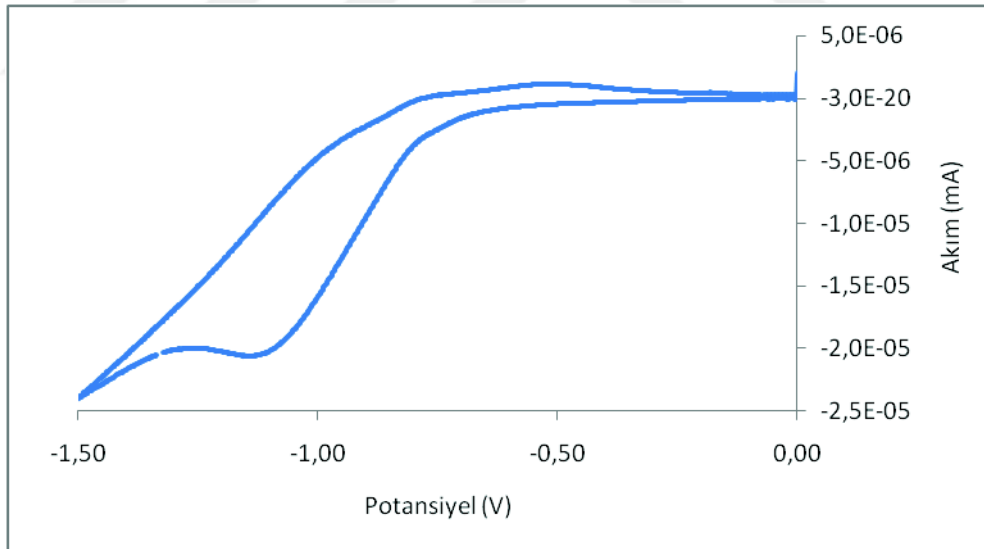
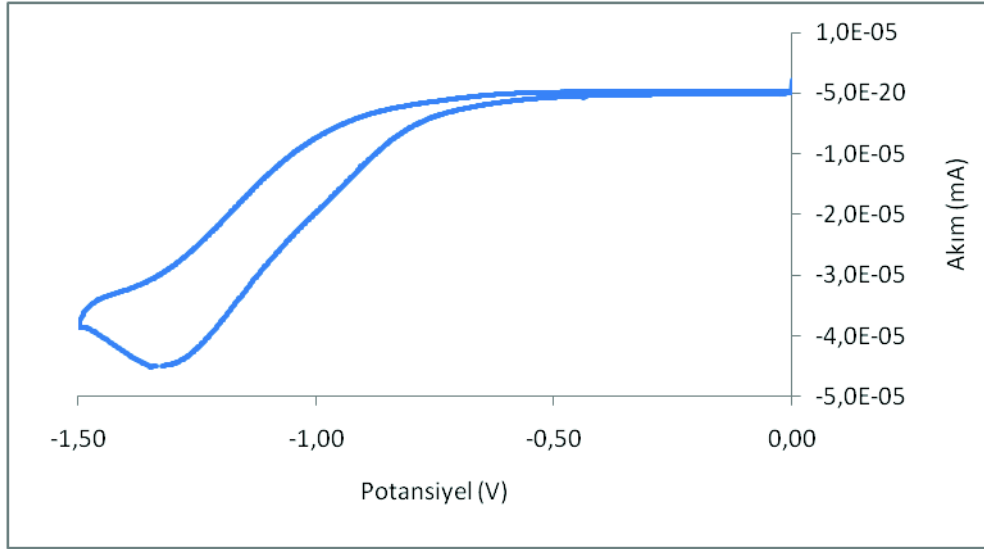
Şekil 5.19. 9-OCF₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram

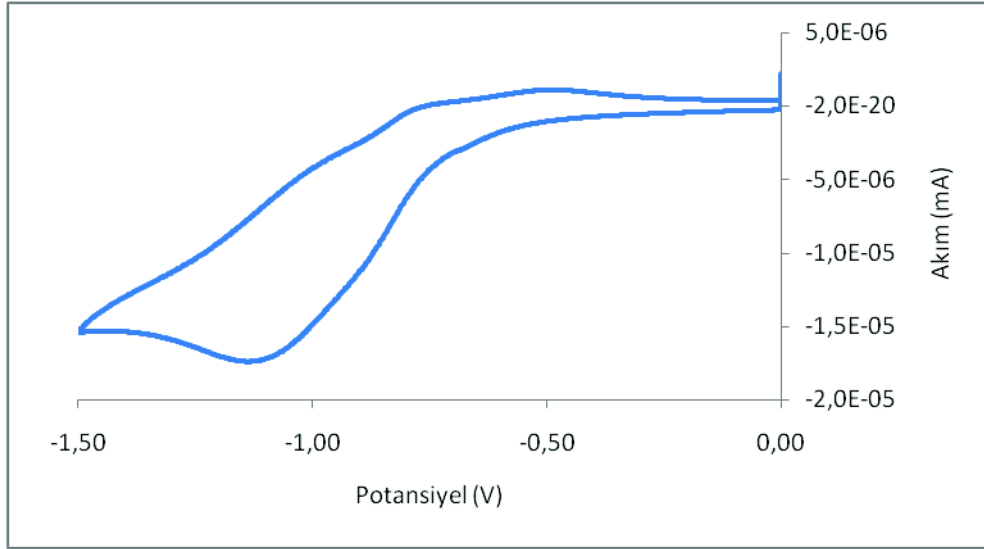


Şekil 5.20. 9-OCH₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram

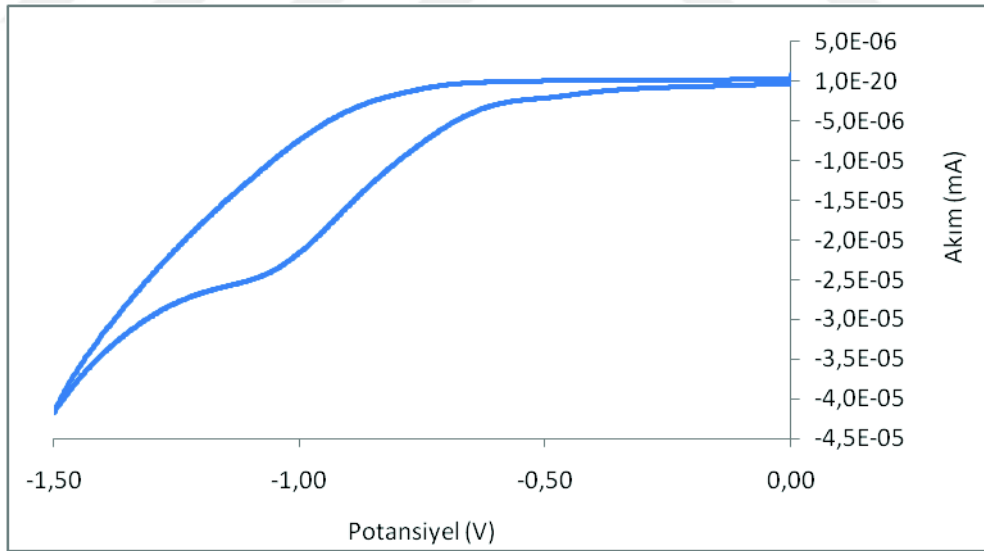


Şekil 5.21. 9-SCH₃ bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram

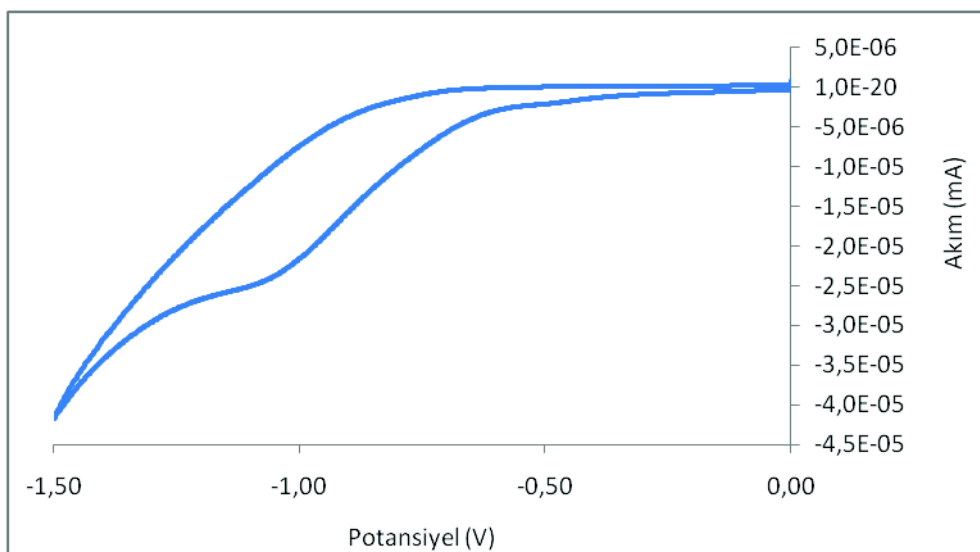




Şekil 5.24. 9-SCH₃ bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltamogram



Şekil 5.25. 10 bileşiğine ait negatif taramalı dönüşümlü voltamogram



Şekil 5.26. 10 bileşiğine ait pozitif taramalı dönüşümlü voltamogram

Yukarıdaki grafiklerden elde edilen değerler ve bu grafikler kullanılarak hesaplanan parametreler Tablo 5.2.' de verilmiştir. Bu değerler sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini tanımlayan parametrelerdir.

Tablo 5.2. BODIPY ve BODIPY türevlerinin elektrokimyasal parametreleri

Bileşik	E _{ox} (V)	E _{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Aralığı
8-OCF ₃	1,08	-1,19	-5,27	-7,36	2,09
8-OCH ₃	1,17	-0,88	-5,41	-7,39	1,98
8-SCH ₃	0,73	-1,20	-4,90	-6,83	1,93
9-OCF ₃	1,04	-1,32	-5,29	-7,39	2,10
9-OCH ₃	1,09	-1,12	-5,38	-7,36	1,98
9-SCH ₃	1,06	-1,13	-5,41	-7,38	1,97
10	1,16	-1,08	-5,37	-7,22	1,85

Sentezlenen BODIPY bileşiklerinin dönüşümlü voltammogramları incelendiğinde boronik asit pinokol ester türevli BODIPY bileşiklerinin redoks reaksiyonlarının tersinir olduğu ancak bunların dışındaki diğer BODIPY bileşiklerinin redoks

reaksiyonlarının tersinir olmadığı görülmektedir. Tablo 5.2. incelendiğinde yapıda elektron çekici bir grup olan $-\text{OCF}_3$ grubunun bulunmasıyla band aralığının arttığı, $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{SCH}_3$ gruplarının band aralığını çok değiştirmedeği görülmektedir. BODIPY-NHD (10) bileşiğinde ise band aralığının düştüğü ve bununda artan konjugasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

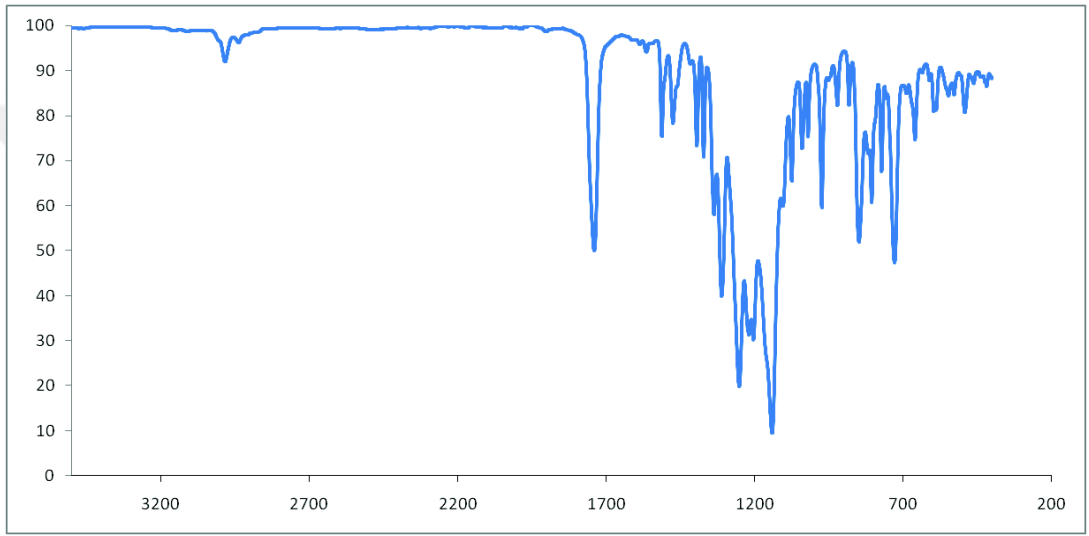
- [1] Alfred, T. and Kreuzer, F.H. Difluoroboryl complexes of di- and tripyrrylmethenes. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 718(1): 208-223, 1968.
- [2] Shi, W. Studies of functional boron dipyrromethene derivatives. The Chinese University of Hong Kong, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2013.
- [3] [www. scopus.com.](http://www.scopus.com), Erişim Tarihi: 23.04.2017
- [4] Loudet, A., Burgess, K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.*, 107, 4891-4932, 2007.
- [5] He, H.; Ng, D. K. P. A. ratiometric near-infrared pH-responsive fluorescent dye based on distyryl BODIPY. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9, 2610, 2011.
- [6] Bonardi, L., Ulrich, G., Ziessel, Tailoring the properties of boron–dipyrromethene dyes with acetylenic functions at the 2,6,8 and 4-B substitution positions. *Organic Letters*, 10, 2183-2186, 2008.
- [7] Li, Z., Mintzer, E., Bittman, First synthesis of free cholesterol–BODIPY conjugates. *Journal of Organic Chemistry.*, 71, 1718-1721, 2006.
- [8] Krumova, K., Cosa, G. Bodipy dyes with tunable redox potentials and functional groups for further tethering: Preparation, electrochemical, and spectroscopic characterization. *the American Chemical Society*, 132, 17560, 2010.
- [9] Yogo, T., Urano, Y., Ishitsuka, Y., Maniwa, F., Nagano, T., Highly efficient and photostable photosensitizer based on BODIPY chromophore. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 12162-12163. 2005.

- [10] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A., The chemistry of BODIPY: a new El Dorado for fluorescence tools. *New Journal of Chemistry*, 31, 496-501, 2007.
- [11] Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A., The chemistry of fluorescent BODIPY dyes: Versatility unsurpassed. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47, 1184-1201, 2008.
- [12] Zrig, S.; Remy, P.; Andrioletti, B.; Rose, E.; Asselberghs, I.; Clays, K., Engineering tuneable light-harvesting systems with oligothiophene donors and mono- or bis-bodipy acceptors. *Journal of Organic Chemistry*, 73, 1563-1566, 2008.
- [13] Raymer, B.; Kavana, M.; Price, A.; Wang, B.; Corcoran, L.; Kulathila, R.; Groarke, J.; Mann, T., Synthesis and characterization of a BODIPY-labeled derivative of soraphen A that binds to acetyl-CoA carboxylase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19, 2804-2807. 2009
- [14] McDonnell, S. O.; O'Shea, D. F., Near-infrared sensing properties of dimethylaminosubstituted BF₂-azadipyrromethenes. *Organic Letters*, 8, 3493-3496. 2006
- [15] Dost, Z.; Atilgan, S.; Akkaya, E. U., Distyryl-boradiazaindacenes: facile synthesis of novel near IR emitting fluorophores. *Tetrahedron*, 62, 8484-8488, 2006
- [16] Descalzo, A. B., Xu, H. J., Xue, Z. L., Hoffmann, K., Shen, Z., Weller, M. G., You, X. Z., Rurack, K., Phenanthrene-fused boron-dipyrromethenes as bright long-wavelength fluorophores. *Organic Letters*, 10, 1581-1584, 2008.
- [17] Chen, J., Burghart, A., Derecskei-Kovacs, A., Burgess, K., 4,4-difluoro-4-bora-3a,4adiaza-s-indacene (BODIPY) dyes modified for extended conjugation and restricted bond rotations. *Journal of Organic Chemistry*, 65, 2900-2906. 2000.
- [18] Ünlü, C. S. 2008. Benz[f]ninhidrinin Benz[f]indanondan sentez çalışmaları. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [19] G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. No. II *Philos. Trans. R. Soc. London*, 143, 385-396, 1853.

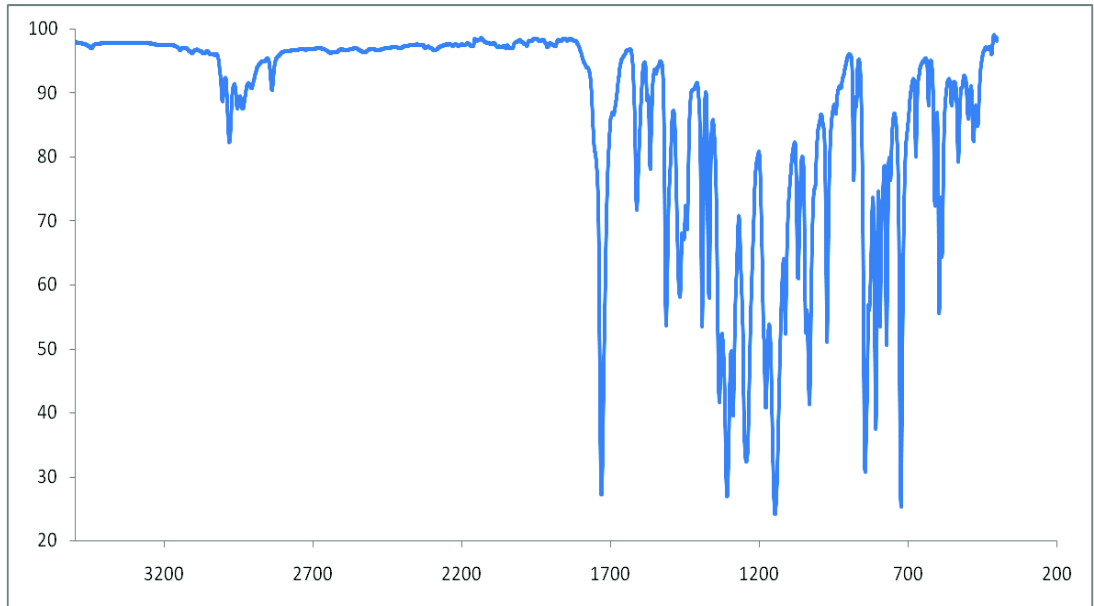
EKLER

EK 1:

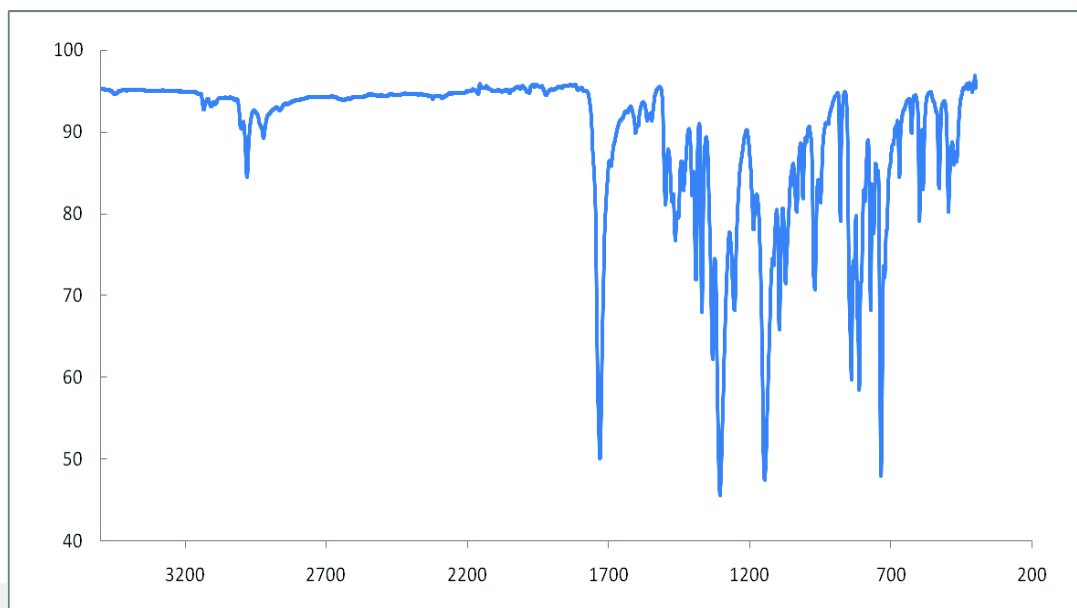
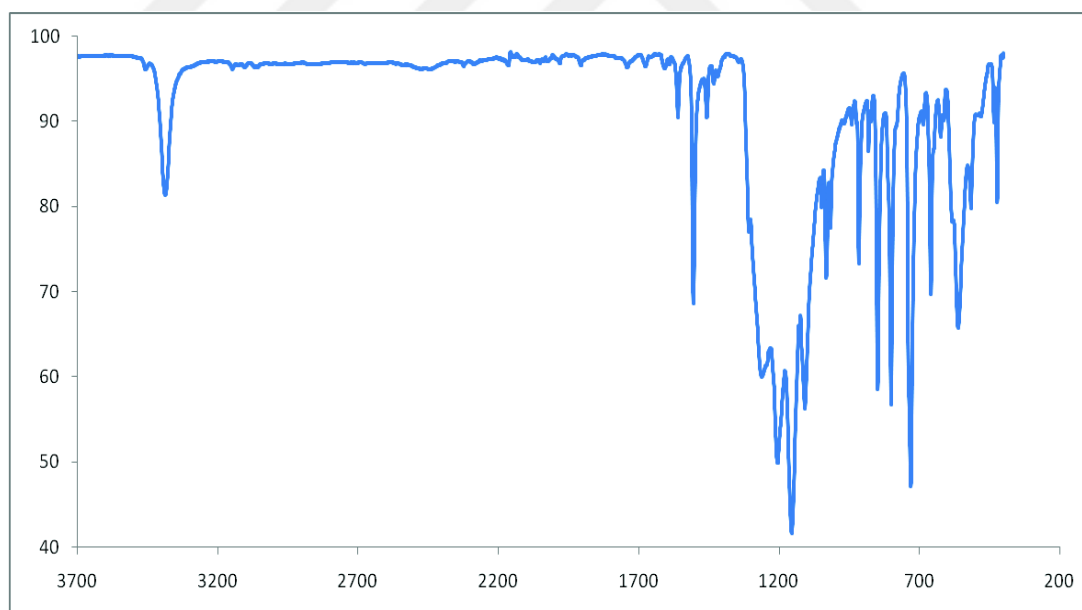
Sentezlenen bileşiklere ait IR spektrumları

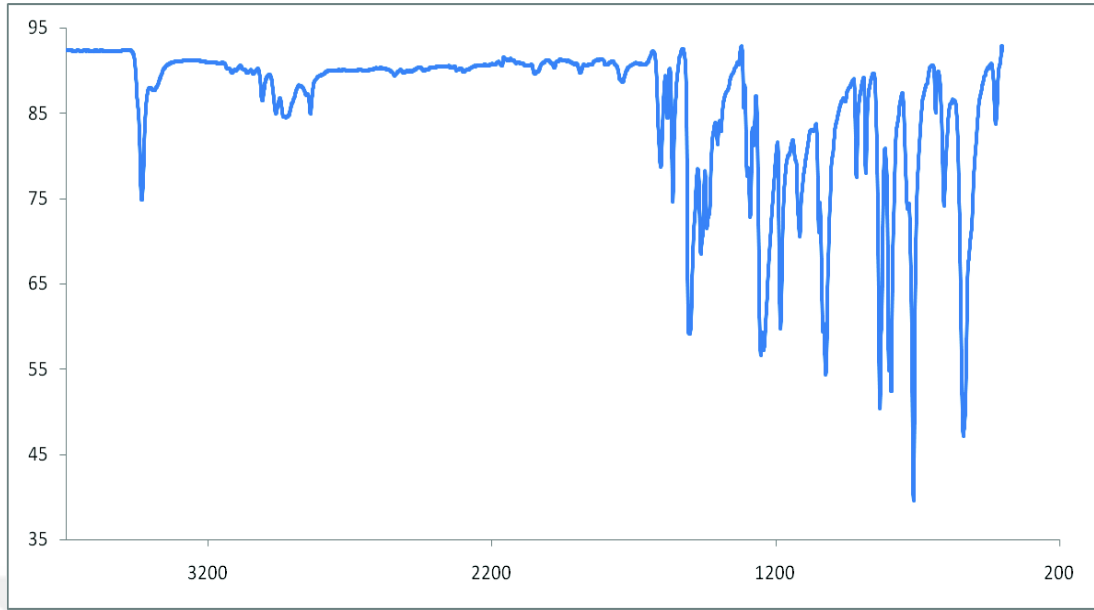
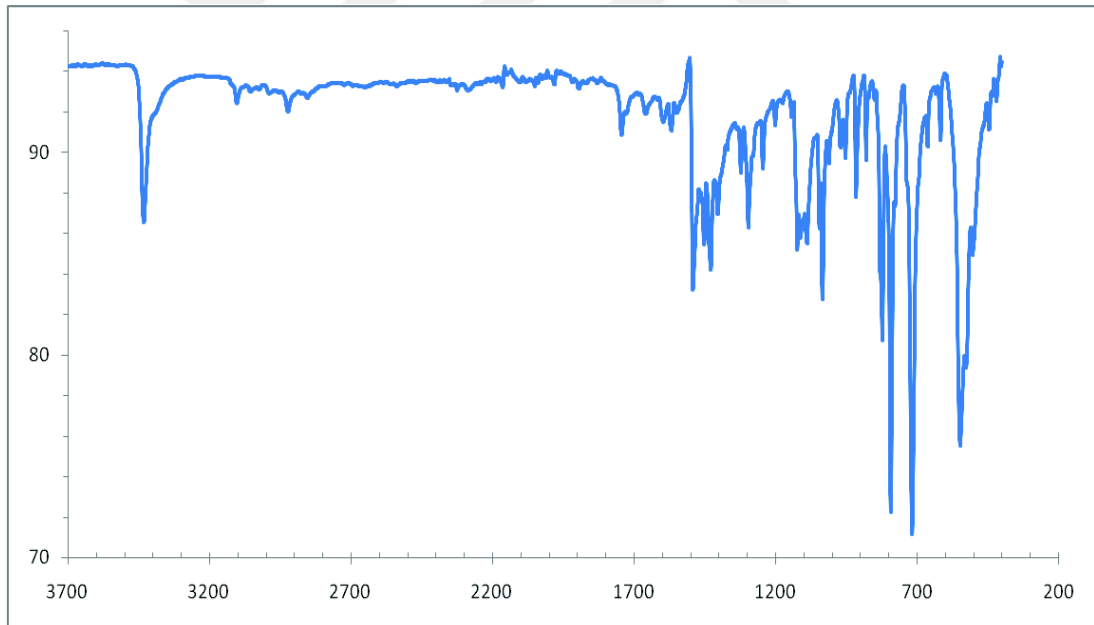


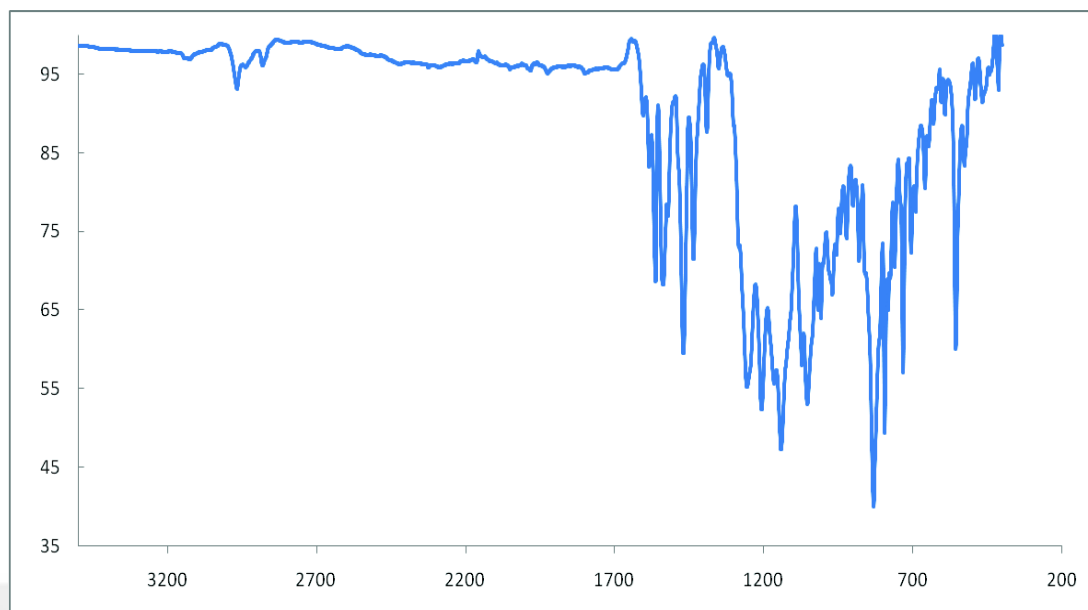
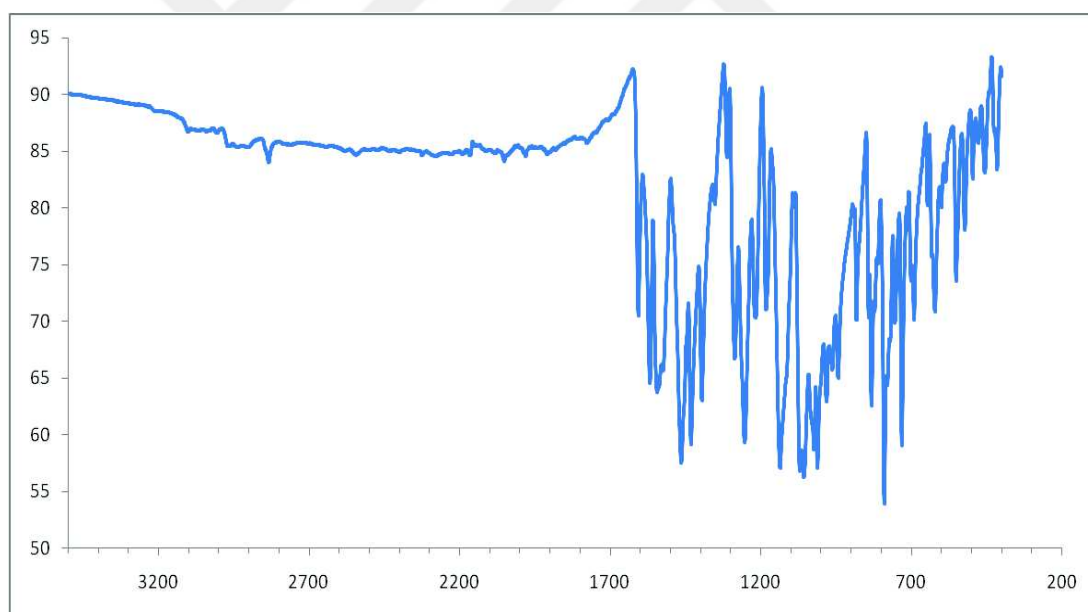
EK. 1.1. 6-OCF₃ bileşiğine ait IR spektrumu

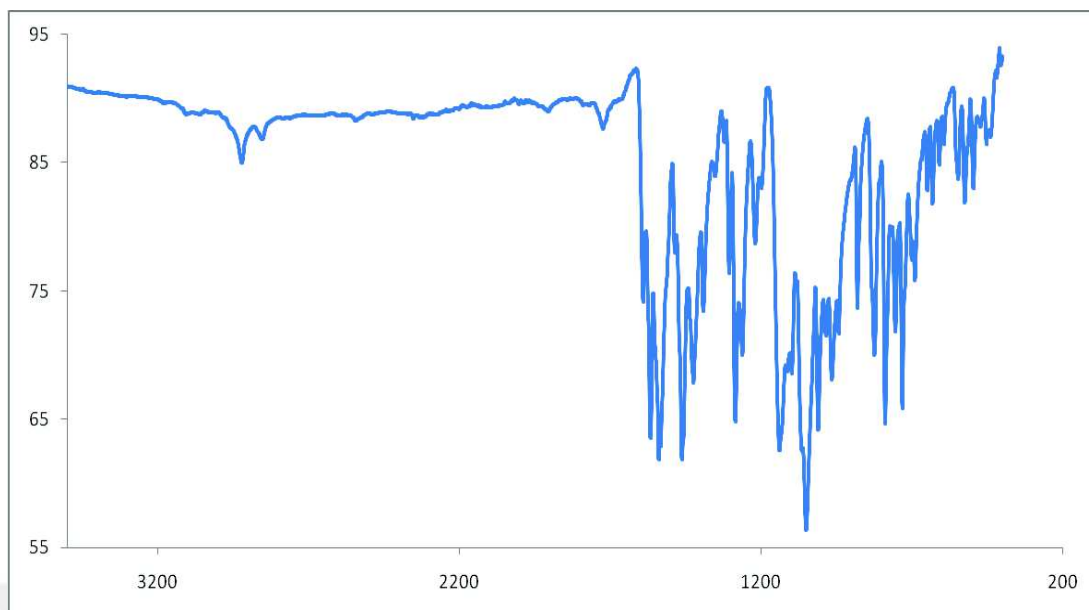
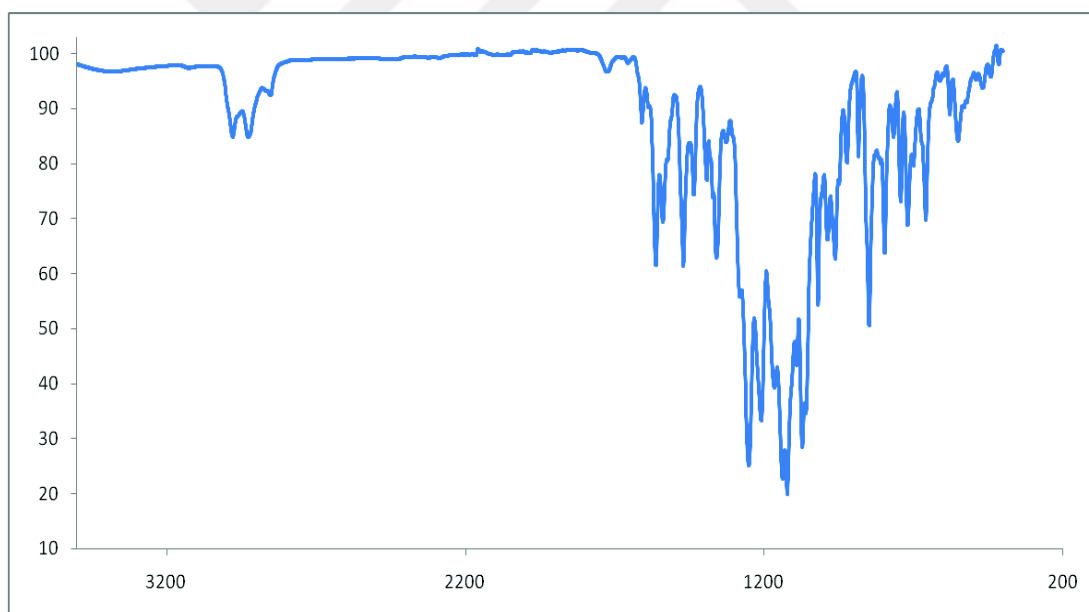


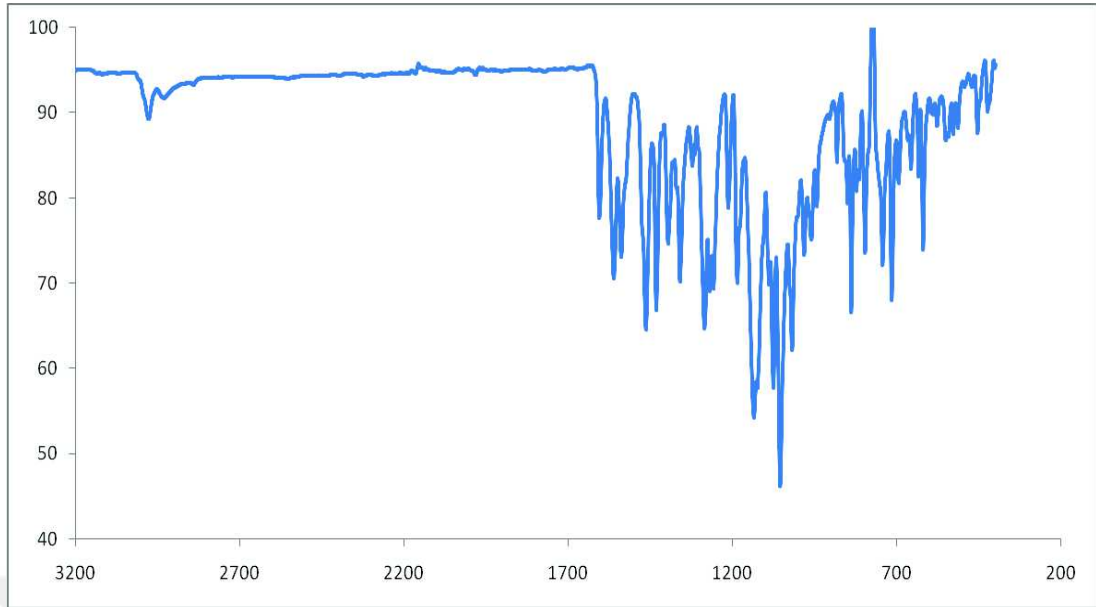
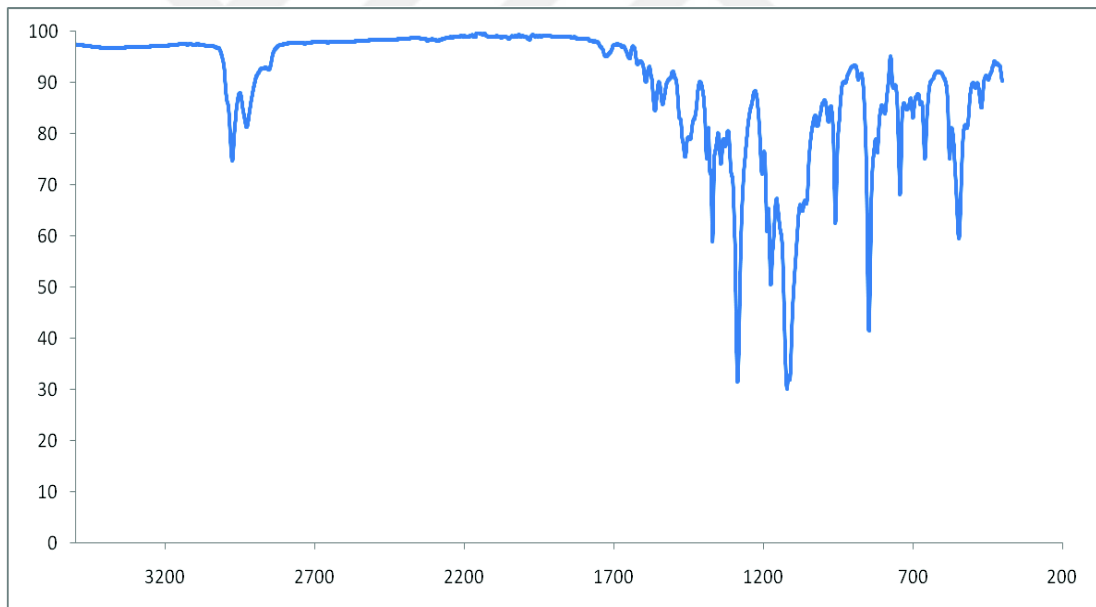
EK. 1.2. 6-OCH₃ bileşiğine ait IR spektrumu

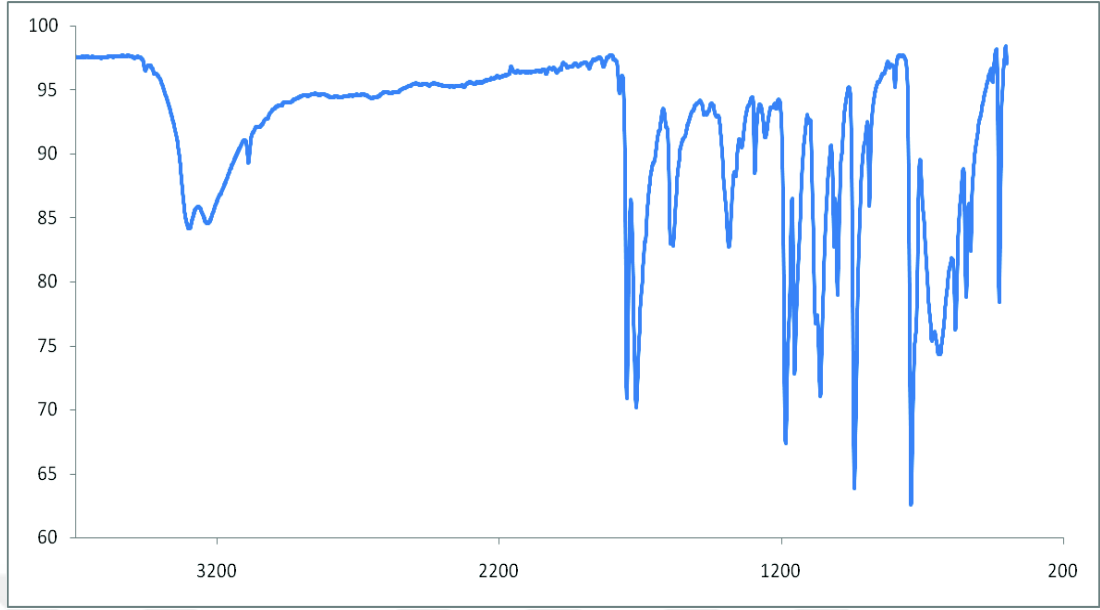
EK. 1.3. 6-SCH₃ bileşigine ait IR spektrumuEK. 1.4. 7-OCF₃ bileşigine ait IR spektrumu

EK. 1.5. 7-OCH₃ bileşğine ait IR spektrumuEK. 1.6. 7-SCH₃ bileşğine ait IR spektrumu

EK. 1.7. 8-OCF₃ bileşigine ait IR spektrumuEK. 1.8. 8-OCH₃ bileşigine ait IR spektrumu

EK. 1.9. 8-SCH₃ bileşigine ait IR spektrumuEK. 1.10. 9-OCF₃ bileşigine ait IR spektrumu

EK. 1.11. 9-OCH₃ bileşğine ait IR spektrumuEK. 1.12. 9-SCH₃ bileşğine ait IR spektrumu



EK. 1.13. 10 bileşigine ait IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Yavuz DERİN, 11.08.1990'da Aydın'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Aydın'da tamamladı. 2007 yılında Efeler Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2011 yılında bitirdi. 2013 yılında Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Akabinde yüksek lisans eğitimine Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde devam etti. Halen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.