

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

**3,5-DİETİLPİROL ve 3,5-DİMETİLPİROL
BODIPY'LERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL ve
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim Halil BAYDİLEK

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

Temmuz 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**3,5-DİETİLPİROL ve 3,5-DİMETİLPİROL
BODİPY'LERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL ve
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

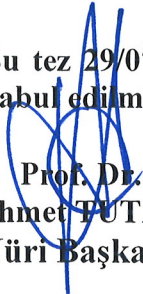
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim Halil BAYDİLEK

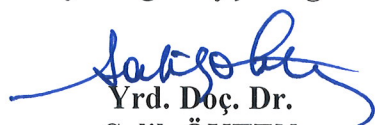
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 29/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Ahmet TUTAR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
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 şekilde 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.

İbrahim Halil BAYDİLEK
29.07.2016

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi olarak hiçbir desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışmasında bana yardımcı olan hocam Yrd.Doç.Dr. Salih ÖKTEN' e, laboratuvar arkadaşlarım Raşit Fikret YILMAZ' a, Yavuz DERİN' e, Dr. Makbule EKİZ' e, Yadigar ADILOĞLU' na, Büşra ALBAYRAK' a, Akın ÖZDEMİR' e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması sırasında ölçüm ve analiz sırasında bana yardımcı olan değerli hocam Doç.Dr. İlkey ŞİŞMAN'a ve arkadaşım Ertuğ YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Akademik hayatımın başlangıcında bana yol gösterip destek olan sayın hocam Doç. Dr. Koray KÖKSAL, Fatih KOÇ ve Mehmet ÖNCAN'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan anneme, babama ve benim için çok değerli olan ablalarım ve ablam Hanım BAYDİLEK'e teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No:2016-50-01-013) ve TÜBİTAK'a (Proje No:114Z176) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Piroller	2
2.1.1. Pirollerin yapısı.....	2
2.1.2. Pirolün bazı türevleri	3
2.1.3. Pirol komplekslerinin kondenzasyonu.....	4
2.2. Dipirin Kompleksleri	5
2.2.1. Dipirinlerin yapıları	5
2.2.2. Dipirinlerin floresan özellikleri	5
2.2.3. Dipirinlerin elektrokimyasal özellikleri.....	6
2.2.4. Dipirinlerin sentezi.....	6
2.2.5. Dipirometanların oksidasyonu	8
2.3. BODIPY	8
2.3.1. BODIPY sentezi	10
2.3.1.1. Süstitüe piroller ile aromatik aldehitlerden sentezi	10

2.3.1.2. Asit klorürleri/anhidritler ve pirollardan sentezi	13
2.3.1.3. Karbonil pirollardan BODIPY sentezi.....	14
2.3.2. BODIPY'lerin özellikleri	15
2.3.3. BODIPY'lerin kullanım alanları	18
2.3.3.1. pH sensörü olarak kullanımı.....	18
2.3.3.2. Biyo molekül problemleri ve biyolojik sistemlerin araştırılmasında kullanımı.....	19
2.3.3.3. Katyon ve anyon sensörü olarak kullanımı.....	19
2.3.3.4. Diğer kullanım alanları.....	19
2.3.4. Aza-BODIPY'ler.....	20
2.4. Floresans spektroskopisi.....	22
2.4.5. Floresans spektroskopisinin uygulama alanları.....	23
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal.....	24
3.2. Metot.....	27
3.2.1. Metil pirol sentezi (63)	27
3.2.2. Etil pirol sentezi(65)	30
3.2.3. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-Bor-3a,4a-Diaza-S- indasenin (68) sentezi.....	33
3.2.4. 4,4-Diflor-8-(4-fenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s- indasenin(71)sentezi.....	35
3.2.5. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s- indasenin (74) sentezi.....	37
3.2.6. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (77) sentezi.....	39
3.2.7. 4,4-Diflor-8-(4-fenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (80) sentezi.....	41
3.2.8. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s- indasenin (83) Sentezi.....	43

BÖLÜM 4.

TARTIŞMA VE SONUÇ	46
KAYNAKLAR	56
EKLER.....	60
ÖZGEÇMİŞ	76



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BODIPY	:4,4-Difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen
cm	: Santimetre
DDQ	: 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
d	: Dublet
DIPEA	: N,N-Diizopropilenetilamin
g	: Gram
Hz	: Hertz
IET	:Işık indüklü elektron transferi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
IR	: İnfrared spektroskopisi
LUMO	:En düşük enerjili boş orbital
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleermanyetikrezonans
RET	:Rezonans Enerji Transferi
TEA	: Trietilamin
TFA	: Trifloroasetikasit
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
t	:Triplet
UV	: Ultra viole
°C	: Santigratderece
ϵ	: Epsilon
λ	: Lamda
s	: Singlet
q	: quartet

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Pirolün yapısı	2
Şekil 2.2. Pirolün türevleri	3
Şekil 2.3. Pirollerin kondenzasyonu.....	4
Şekil 2.4. Dipirin ve dipirometan yapısı	5
Şekil 2.5. Bis(dipirinato-çinko) bileşiğinin yapısı	6
Şekil 2.6. Dipirometan sentezi	7
Şekil 2.7. Dipirometanların oksidasyonu	8
Şekil 2.8. Dipirometan ve BODIPY çekirdekleri ve numaralandırma sistemleri...	8
Şekil 2.9. 3,5-dimetil BODIPY	9
Şekil 2.10. BODIPY bileşiklerinin genel kullanım alanları.....	10
Şekil 2.11. Aldehitlerden BODIPY sentezi.....	11
Şekil 2.12. BODIPY sentezinde süstitüe pirol kullanımı.....	12
Şekil 2.13. Pirolde BODIPY sentezi	12
Şekil 2.14. Asit klorür ve pirolde BODIPY sentezi.....	13
Şekil 2.15. Karbonil pirolde sentezi	14
Şekil 2.16. Karbonil pirolde simetrik (a) ve ansimetrik (b) BODIPY sentezi	15
Şekil 2.17. Türevlendirilmiş BODIPY bileşikleri ve kuantum değerleri.....	15
Şekil 2.18. 1,7 pozisyonlarındaki hacimli alkil süstitüentlerin aril BODIPY üzerine etkisi	16
Şekil 2.19. BODIPY viskozite sensörü	17
Şekil 2.20. Furanil BODIPY	17
Şekil 2.21. Fonksiyonel pirolde BODIPY sentezi	18
Şekil 2.22. Aza-BODIPY'ler	20
Şekil 2.23. Aza-BODIPY sentezi.....	21
Şekil 2.24. Jablonski enerji diyagramı	22
Şekil 3.1. NMR cihazı.....	25

Şekil 3.2. Rotary evaporatör	26
Şekil 3.3. Hassas terazi.....	26
Şekil 3.4. Metil pirol(63) sentezi	27
Şekil 3.5. Sıcaklık kontrol cihazı	27
Şekil 3.6. Reflüks düzeneği.....	28
Şekil 3.7. Destilat düzeneği.....	28
Şekil 3.8. Metil pirol(63) ^1H -NMR spektrumu	29
Şekil 3.9. Metil pirol(63) ^{13}C -NMR spektrumu	30
Şekil 3.10. Etilpirol(65) sentezi	30
Şekil 3.11. Etilpirol(65) ^1H -NMR spektrumu	32
Şekil 3.12. Etilpirol ^{13}C -NMR spektrumu	32
Şekil 3.13. Bileşik 68'in sentezi.....	33
Şekil 3.14. Bileşik 68 ^1H -NMR spektrumu.....	34
Şekil 3.15. Bileşik 68 ^{13}C -NMR spektrumu.....	34
Şekil 3.16. Bileşik 71'in sentezi.....	35
Şekil 3.17. Bileşik 71 ^1H -NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.18. Bileşik 71 ^{13}C -NMR spektrumu.....	36
Şekil 3.19. Bileşik 74'ün sentezi.....	37
Şekil 3.20. Bileşik 74 ^1H -NMR spektrumu.....	38
Şekil 3.21. Bileşik 74 ^{13}C -NMR spektrumu.....	38
Şekil 3.22. Bileşik 77'nin sentezi.....	39
Şekil 3.23. Bileşik 6 ^1H -NMR spektrumu.....	40
Şekil 3.24. Bileşik 6 ^{13}C -NMR spektrumu	40
Şekil 3.25. Bileşik 80'in sentezi.....	41
Şekil 3.26. Bileşik 80 ^1H -NMR spektrumu.....	42
Şekil 3.27. Bileşik 80 ^{13}C -NMR spektrumu.....	42
Şekil 3.28. Bileşik 83'ün sentezi.....	43
Şekil 3.29. Bileşik 83 ^1H -NMR spektrumu.....	44
Şekil 3.30. Bileşik 83 ^{13}C -NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.1. Kolon sistemi	46
Şekil 4.2. 63 ve 65 bileşikleri için genel reaksiyon şeması	48
Şekil 4.3. 68,71,74,77,80 ve 83 molekülleri için genel reaksiyon şeması	49

Şekil 4.4. Floresans spektrumu	53
Şekil 4.5. Voltamogram grafiği.....	55



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Bileşiklere ait hesaplanan değerler	47
Tablo 4.2. BODIPY bileşiklere ait hesaplanan değerler	54



ÖZET

Anahtar kelimeler: Etil pirol, metil pirol, BODIPY, floresans,

Bu tez çalışmasında 3,5-dietil pirol ve 3,5-dimetil pirol BODIPY'ler sentezlenerek foto fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Metil-2-pirol keton ve pirol-2-karboksi aldehit gibi kolay temin edilebilen ve ucuz başlangıç maddelerinden yola çıkılarak etilpirol ve metilpirol sentezlenmiştir. Elde edilen etil pirol ve metil pirol simetrik BODIPY'lerin sentezinde ara ürün olarak kullanılacaktır. Simetrik BODIPY ilgili pirol ve karbonil bileşiğinden (asit klorür, anhidrit ve aldehit) çıkılarak sentezlenmiştir. İki benzer pirol halkası ilgili açıl klorürle (brombenzoil klorür, metoksibenzoil klorür ve benzoil klorür gibi) muamele edilerek dipirometen bileşiği oluşturulmuştur. Daha sonra elde edilen dipirometen, bortrifloroetileterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) ile bazik ortamda (genellikle trietil amin, TEA) kompleksleşmesi sonucu simetrik BODIPY'ler elde edilmiştir. Sentezlenen simetrik BODIPY bileşiklerinin ileri spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılarak, foto fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bordipirometen olarak bilinen ve BODIPY olarak da kısaltılan 4,4-Diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen, yüksek floresans boyaların başında yer almakla birlikte çok farklı alanlarda yaygın bir şekilde kullanılan eşsiz bir bileşiktir.

SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 3,5-DIETHYL AND 3,5-DIMETHYL BODIPYS

SUMMARY

Keywords: Ethyl pyrrole, methyl pyrrole, BODIPY, fluorescence

In this study, two kinds of BODIPY, 3,5-diethylpyrrole and 3,5-dimethylpyrrole, were synthesised and their photophysical and electrochemical properties were investigated. Ethylpyrrole and methylpyrrole were synthesised by starting with methyl-2-pyrrole ketone and ethyl-2-pyrrole ketone, cheap and easy available materials. The synthesised ethyl and methylpyrrole were used as intermediate to synthesise symmetrical BODIPYs. Symmetrical BODIPYs were synthesised by treating with pyrroles and some carbonyl compounds, such as acid chloride, anhydride and aldehyde. In the first step to obtain BODIPY, dipyrromethene was obtained by reacting with pyrrole cycles and corresponding alkyl chloride (bromobenzoyl chloride, methoxybenzoyl chloride, benzoyl chloride). In the next step, dipyrromethene and borontrifluorodimethyletherate, were treated in basic condition, then BODIPY was obtained by complexation of this treatment. The structures of obtained BODIPY compounds were determined by spectroscopic methods and their photophysical and electrochemical properties determined. 4,4-Difluoro-4-bor-3a,4a-diaza-s-indacene. Known as BODIPY or boron dipyrromethane is a unique compound due to its high fluorescence property and its usage in many areas.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dipirometen'in bordiflorür kompleksi olan BODIPY'in sentezi ilk kez Treibs ve Kreuzer tarafından 1968 yılında yapılmıştır. Bu moleküller suda çözünmez veya çok az çözünür, organik çözücülerdeki çözünürlükleri ise iyidir. Bor dipirolmetilen (BODIPY) floresans özellikli boya sınıfında yer almaktadır. Disübtitüe olmuş bor molekülünün dipirol metilenle kompleks oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Genellikle disübtitüe bor atomu BF_2 dir. IUPAC BODIPY çekirdeğini 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen olarak adlandırmıştır. BODIPY boyaları; spesifik stokes kayması, keskin absorpsiyon ve emisyon bantlarıyla, birçok organik çözücünde çözünmesi özelliğiyle farklılaşmış moleküllerdir. Bu özellikler BODIPY boyalarını görüntüleme uygulamalarında önemli bir araç haline getirmiştir. BODIPY (boron dipirin) türevleri bilinen iyi spektral özellikleri nedeniyle enerji transferi gerçekleştiren ve ışık hasat edebilen çeşitli sistemlerin (dendrimerler gibi) sentezinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yüksek floresans boyaların birçok sınıfının arasında, BODIPY bazlı boyalar belki de popüleritesi en çok artan boya olma özelliğini göstermektedir. Bu setin ilk üyesi yukarıda da belirtildiği gibi 1968'de Treibs ve Kreuzer tarafından rapor edilmesine rağmen, BODIPY bazlı boyaların kullanım amacıyla biyolojik etiketlemelerde, elektrolüminesans cihazlarda, ayarlanabilir lazer boyalar olarak, katı-hal solar konsantratörler için potansiyel aday olarak, floresans anahtar olarak sensörlerde ve etiketlerde tamamen tanınması ancak 1990'ların ortasından beri olmuştur. Sonuç olarak, araştırma makalelerinin ve patentlerin sayısı bu alana giren araştırmaların sayısındaki artışla önemli derecede artmıştır.

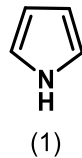
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Piroller

Heteroaromatik bir bileşik olan pirol çoğu doğal ürünlerin özünü oluşturmaktadır bu sebeple pirol sentezinin önemli bir yeri vardır [1]. Pirol türevlerinin çok iyi derecede biyolojik aktiviteye sahip olduğu keşfedilmiştir. Bu nedenle pirol sentezi önemli bir hal almakla birlikte pirol sentezinde çok sayıda metot olmasına karşın bu metotlar çok fazla sentetik basamak içerdiğinden dolayı pirolerin eldesinde verim düşük olmaktadır. Bu sebeple pirol sentezi ile ilgili yoğun bir şekilde çalışmalar devam etmektedir.

2.1.1. Pirolerin yapısı

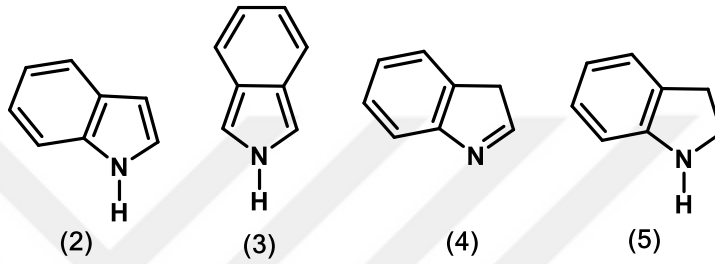
Pirol, taş kömürü katranında ve kemik, boynuz gibi hayvansal artıkların katranından destilasyon yöntemiyle doğal olarak elde edilebilmektedir. Pirolün [1,2] kaynama noktası 131°C olan renksiz ve sıvı bir bileşiktir. Pirol doğal yollardan 1858 yılına kadar elde edilememiştir.



Şekil 2.1. Pirolün yapısı

2.1.2. Pirolün bazı türevleri

Pirolün 3,4-benzo- ve 2,3-benzo- olmak üzere iki tane monobenzo türevi vardır. Bunlar sırasıyla indol (2) ve izoindol (3) adı ile bilinir. İndolenin (4), indolün izomeri, indolin (5) ise dihidro türevidir.



Şekil 2.2. Pirol türevleri

Pirol B₁₂ ve porfirin gibi daha birçok doğal molekülün ana yapısını oluşturmamasından dolayı heterosiklik kimyada önemli bir yeri vardır. Ayrıca piroler polipirollere dönüşerek polimerleştiklerinden dolayı endüstriyel alanda da önemli bir yere sahiptir. Polipirolün yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olmasından dolayı diğer polimerlere göre üstünlüğü çok iyi bir elektrot malzeme olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu elektrotlar modern tıp uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Polipiroller mikroeletrotlarla kimyasal transistör yapımında, iletken polimerlerde elektrokatalizör ve polipirol içinde bağlı kalan ftalosiyanın anyonunun oksijenini indirgemekte kataliz amaçlı kullanılmıştır [1].

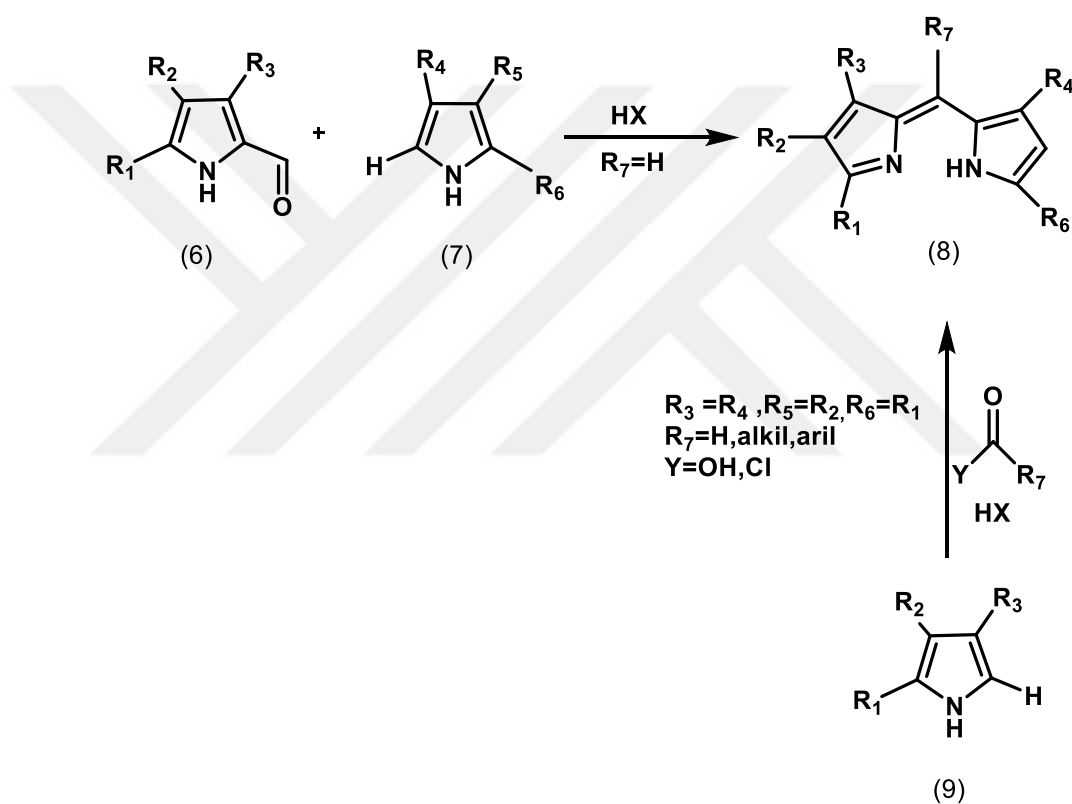
Pirol kaynaklı olan ve tıp alanında kullanılan porfirin biyolojik aktiviteye sahip bir pigmenttir. Porfirinler tıpta vücuttaki tümörlerin yok edilmesinde, kalpteki koroner damarların açılmasında, cilt hastalıkları tedavisinde ve enfeksiyona yol açan hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır.

Pirolerin bu kadar yaygın kullanım alanı olmasından dolayı pirol ve türevlerinin sentezi birçok kimyagere araştırma konusu olmuştur. Araştırmacılar pirolün kolay ve

yüksek verimle sentezlenmesini amaçlayan birçok çalışma yapmış ve bu çalışmalar halen devam etmektedir [3].

2.1.3. Pirol komplekslerinin kondenzasyonu

Pirol kondenzasyonu ile genelde asimetrik dipirinler sentezlenmektedir. Pirol ile 2-formil pirolün asit katalizli kondenzasyonu ile 5-pozisyonunda süstitüe olmamış dipirin kompleksi sentezlenir [4,13].



Şekil 2.3. Pirolerin kondenzasyonu

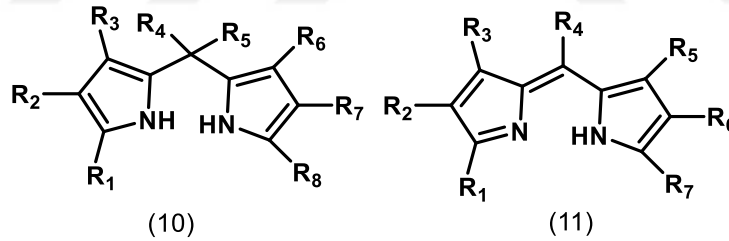
Organik çözücülerde dipirin tuzlarının çökmesi nedeniyle [4] bu izolasyon filtrasyon tekniğiyle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon veriminin 2-süstitüe olmamış pirollere elektron çekici gruplar bağlandığında azaldığı görülmüştür. Bu durum süstitüe olmamış pirolün daha az reaktiviteye sahip olmasına neden olmuştur [4]. Simetrik dipirinler ise yine benzer bir prosedürle süstitüe olmamış pirolerden karboksilik asitler ile sentezlenir.

2.2. Dipirin Kompleksleri

Dipirin kompleksleri genel olarak porfirin sentezleyen araştırma grupları tarafından sentezlenmiştir. Dipirinler ile yapılan araştırmaların bir çoğu çeşitli metallerle yüklü nötr komplekslerin sentezi ile yapılmıştır. İlk zamanlar dipirinlerin sentezi [3] verimi düşük ve karmaşık olmuştur. Dipirin ve dipirometan komplekslerinin daha basit yollarla sentezlenmesinden sonra dipirin kimyasında önemli gelişmeler olmuştur [4]. Dipirinlerin çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiş ve bunların geometrik yapıları analiz edilmiştir. Enerji transfer kasetleri ve fotonik sistemlerde dipirinlerin çeşitli özellik ve uygulama alanları araştırılmıştır.

2.2.1. Dipirinlerin yapıları

Dipirometan iki pirolün birleşmesiyle ve bir metilen köprüsünün 2,2 pozisyonundan birbirlerine bağlanmasıyla oluşur. Dipirin kompleksleri dipirometanların oksidasyon ürünleridir ve yapısal olarak benzerlik gösterirler.

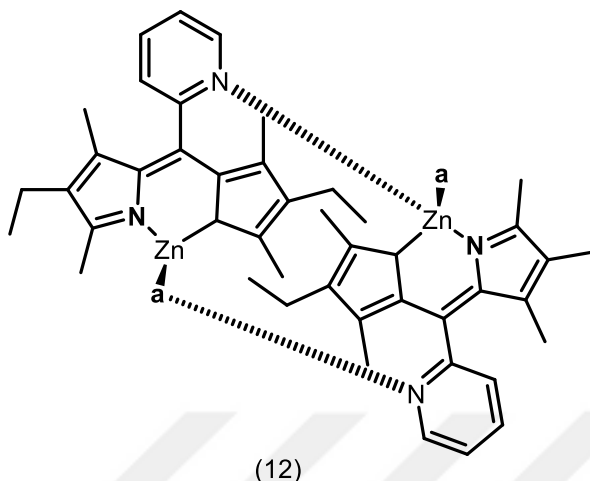


Şekil 2.4. Dipirometan ve dipirin yapısı

2.2.2. Dipirinlerin floresan özellikleri

Dipirinler ve kompleksleri yoğun konjugasyon özelliği gösterdiğinden dolayı fotoaktivitik özelliğe sahiptirler. Buna rağmen dipirin komplekslerinin 2004 yılına kadar floresan özelliklerinin olduğu bilinmiyordu. Sentezlenen ilk floresan dipirin 5-mezitildipirinato çinko (II) bileşiğidir. Bu bileşiğin kuantum verimi 0,36 olarak bulunmuştur. Bazı fenil gurplarıyla mezitil gruplarının yer değiştirmesi sonucu kuantum veriminde düşme görülmüştür. Bu düşüş fenil halkalarındaki elektronların iç dönüşümü süresince gerçekleşen sönmleme etkisinden kaynaklanmış olabilir [5].

Mezital grubu üzerinde yer alan 2,6 grupları bu rotasyonu önler. Bu şekilde uyarılma durumu floresan prosesi bozulmuş olur [5].



(12)

Şekil 2.5. Bis(dipirinato-çinko) bileşiğinin yapısı

Bu kompleks yalnızca 3,7 metil gruplarına değil aynı zamanda komşu gruptaki dipirin gruplarının üzerindeki piridil azot ve çinkonun koordinasyonu ile kısıtlanmış rotasyona sahiptir. Sonuç olarak kuantum verimi 0,057 olarak bulunmuştur [6,4].

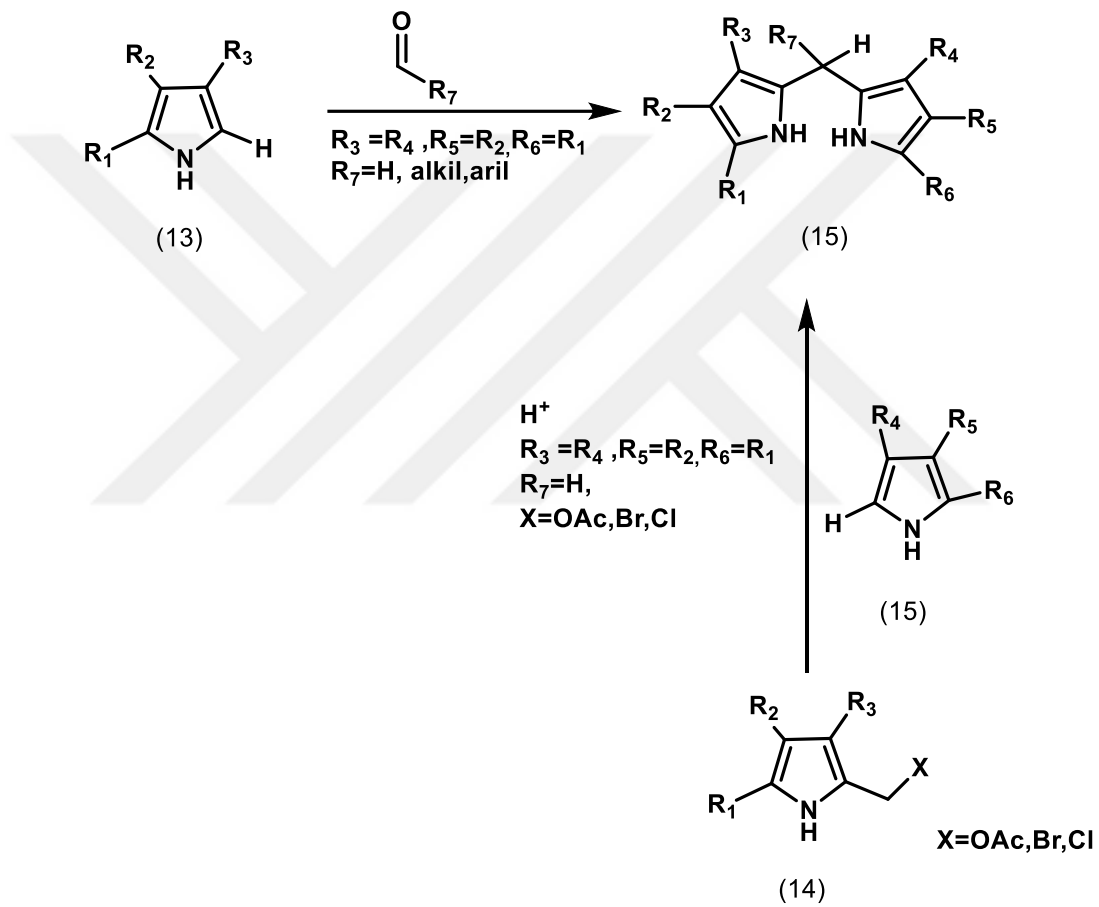
2.2.3. Dipirinlerin elektrokimyasal özellikleri

Dipirinlerin elektrokimyasal özelliklerinden ortaya çıkan sonuca göre dipirinler ligand merkezli yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında kararlı davranışlar göstermişlerdir [7]. Dipirin komplekslerinin redoks reaksiyonları onların protonlanmış hallerine benzemesine rağmen bu protonlanmış hal daha düşük yükseltgenme potansiyeli gösterir. Bu durum indirgenmiş elektronun varlığını ispat eder. Dipirin komplekslerinin metallerin koordinasyonuna bağlı olarak gösterdikleri farklı bağlanma özellikleri dipirinlerin elektrokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır [8].

2.2.4. Dipirinlerin sentezi

Dipirin komplekslerinin elektron zenginliği ve tamamen süstitüe olmamış halleri çözelti ortamında -40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek seviyede elektrofilik

atak söz konusu olduğundan kararsız yapıdadırlar [9]. Bu ataklar önlenebilirse dipirin kompleksleri kararlı hale gelebilir. Bu ancak uygun bir pirol yapısının sentezlenmesiyle mümkün olabilir. 1,2,3,7,8,9 konumunda süstitüe olmamış haldeki dipirin komplekslerinin 5 pozisyonundaki aril gruplarıyla birleşince izole olurlar. 5 pozisyonundaki aril grupları elektronun daha büyük lokalizasyonuna sebep olur. Bu durumda dipirin üzerindeki herhangi bir radikal katyon daha kararlı olur ve optokimyasal çalışmalar için tercih sebebidir [10].

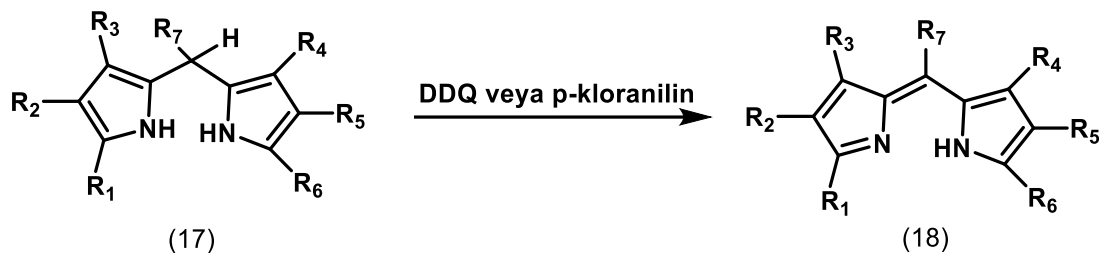


Şekil 2.6. Dipirometan sentezi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda dipirinler için daha iyi sentezleme metotları geliştirilmiştir. Bir aldehit ile pirolün asit katalizli reaksiyonundan dipirometan kompleksi sentezlenmiştir [10]. Mezomerik yapının oksidasyonu için DDQ veya p-kloranilin kullanılmaktadır. Bu şekilde sentezlenen kompleks kolon kromatografisiyle kolayca saflaştırılmaktadır. Bu tip reaksiyonlarda pirolün aşırısı

kullanılır. Reaksiyonda pirol çözücü olarak kullanıldığından başka çözücüye ihtiyaç kalmamaktadır.

2.2.5. Dipirometanların oksidasyonu

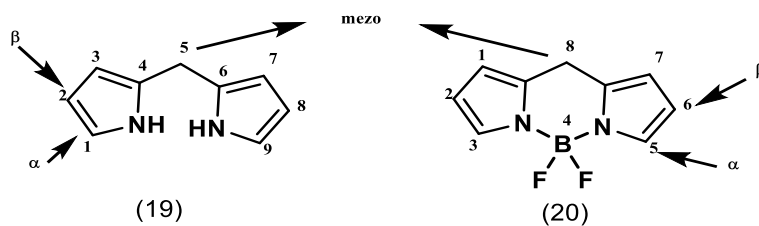


Şekil 2.7. Dipirometanların oksidasyonu

DDQ veya daha yumuşak bir oksidasyon ajanı kullanılmak istenirse p-kloranilin dipirometanların oksidasyonu için kullanılmaktadır. DDQ ve p-kloranilin 5-alkil ve 5 pozisyonundan türevlendirilmeyen dipirometan kullanıldığında sentezlenecek ürün elde edilmeden başlangıç ürününün tükendiği görülmüştür [12]. Serbest baz süstitüe dipirinlerin NMR'daki -NH sinyallerinin hızla kaybomasına neden olur. Bunun sebebi dipirinlerin NMR spektrumlarının hızla tautomerizasyona uğramasıdır [4].

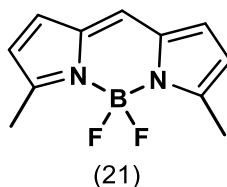
2.3. BODIPY

4,4-Difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen bileşği bilinen ve genel adıyla [15] BODIPY olan bileşikler ilk defa 1968 yılında sentezlenmiştir (Treibs ve Krauzer). Bu [16] bileşikler suda çok az veya hiç çözünmez, fakat organik çözücülerdeki çözünürlükleri iyidir [17,18].



Şekil 2.8. Dipirometan ve BODIPY çekirdekleri ve numaralandırma sistemleri

1968 yılından sonra sentezlenen ilk BODIPY 2-metil pirol kullanılarak yapılan 3,5 dimetil BODIPY bileşimidir. Bu bileşiğin başarılı sentezinden sonra BODIPY bileşiklerine olan ilgi hızla artmış ve farklı türevleri sentezlenmiştir [19].

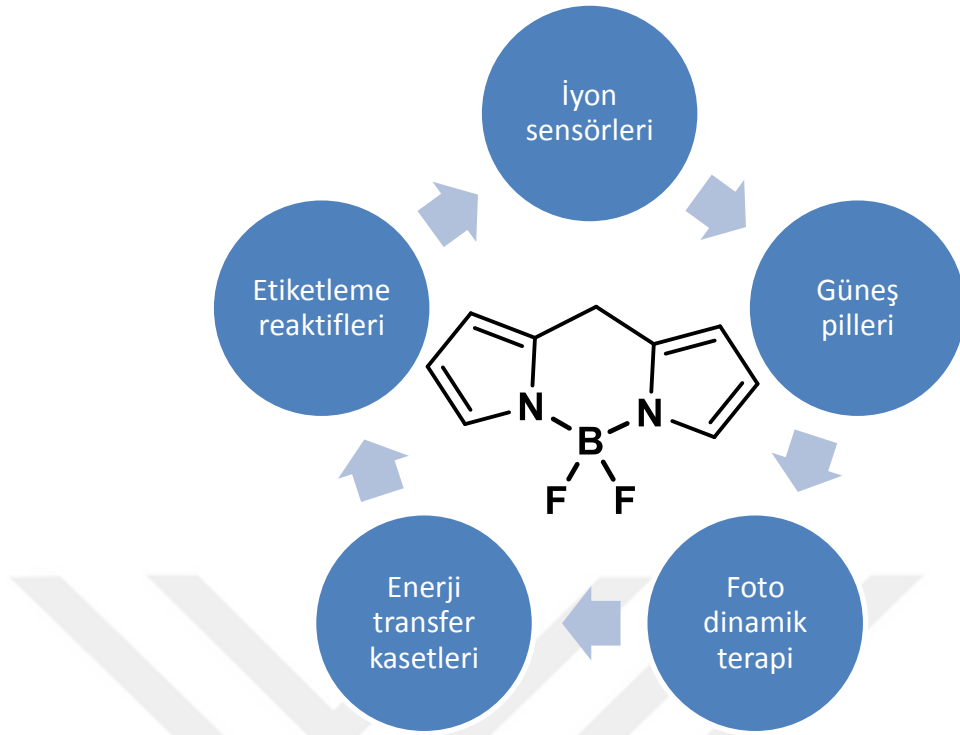


Şekil 2.9. 3,5-dimetil BODIPY

Bordipirometan bileşiği sentezindeki zorluklar nedeniyle uzun yıllar elde edilememiş 2009 yılında tam olarak istenilen bir sentez ancak gerçekleştirilebilmiştir.

BODIPY bileşikleri kimyasallara ve ışığa karşı dayanıklı yapılardır [20]. Absorbsiyon katsayıları ϵ 50000-100000 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir ve aynı zamanda görünür bölgedeki ışınları yoğun olarak absorblama kapasitesine sahiptirler. Floresans kuantum verimleri yüksek bileşiklerdir. Özellikle pirol halkasına bağlı süstitüe gruplar arttıkça bu verim daha da artmaktadır. BODIPY bu özeliğinden dolayı florofor maddeler arasında yer almaktadır [21].

Çözücü ve pH gibi değişkenlere bağlı olarak BODIPY bileşiği emisyon ve absorbsiyon değerlerinde önemli değişiklikler göstermektedir. Eğer BODIPY de bulunan süstitüe gruplar ile BODIPY çekirdeği arasında elektron aktarımı olursa bu gruba ait fotofiziksel özellikler değişmektedir. BODIPY bileşiklerine farklı gruplar bağlanarak asit-baz ve katyon-anyon indikatörü olarak kullanılabilir. BODIPY bileşikleri ticari olarak satılmakla birlikte güneş pillerinde, polimerlerde, lazer boyalarda ve birçok yerde kullanılmaktadır [22].



Şekil 2.10. BODIPY bileşiklerinin genel kullanım alanları

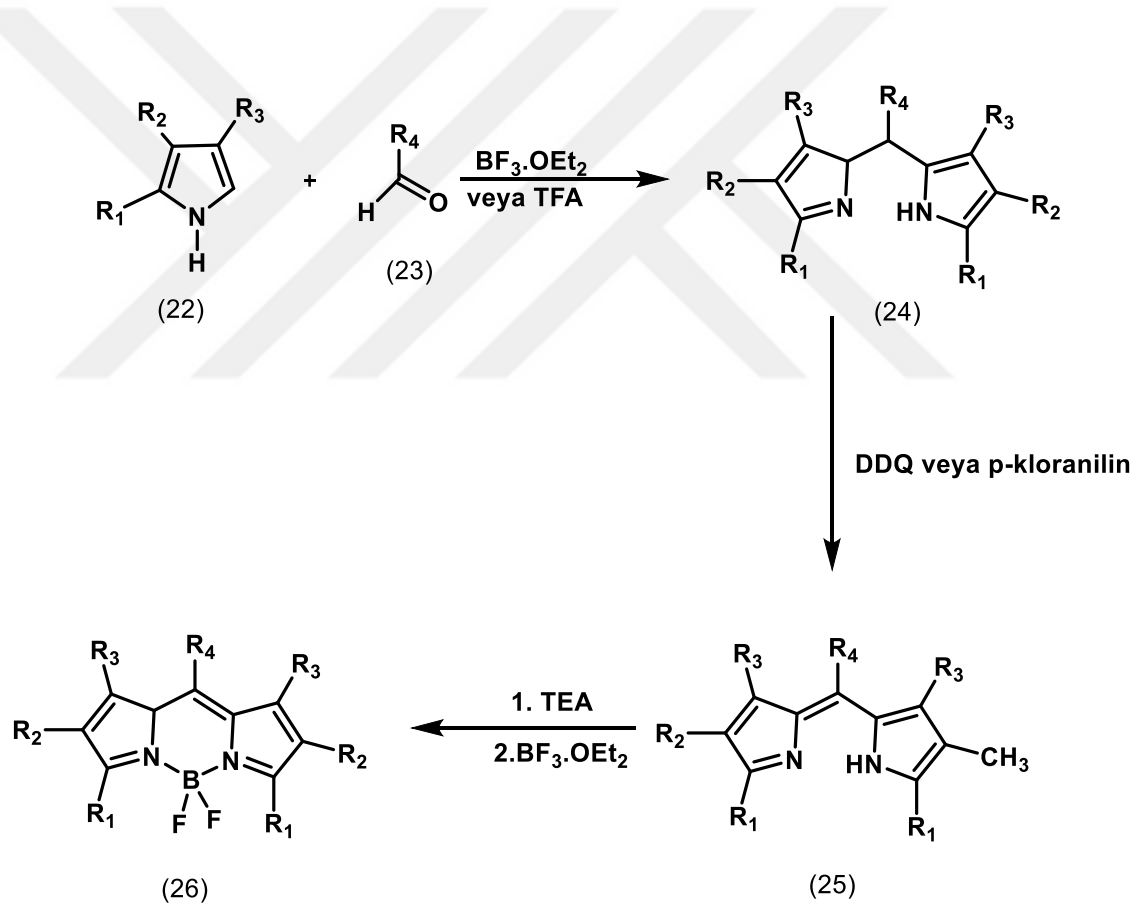
2.3.1. BODIPY sentezi

Bu kısımda BODIPY bileşiklerinin sentezi ile alakalı metotlar verilecektir. Reaksiyonlarda kullanılan çıkış maddeleri ve yöntemler BODIPY bileşiklerinde farklılıklara yol açmaktadır. BODIPY sentezinde birlikte oluşan dipirometen ve dipirometan saflaştırılarak birbirinden ayrılamazlar. Dipirometen ve dipirometan ara ürünlerdir ve bu bileşikler daha çok porfirin kimyasında bilinmektedir [22, 23]. Porfirin kimyasında yapılan çalışmalara göre üç farklı sentez yönteminden bahsedilebilir [24].

2.3.1.1. Sübstitüe piroller ile aromatik aldehitlerden sentezi

Bu sentez yöntemine göre BODIPY üç aşamada sentezlenir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için en önemli koşul kullanılan pirol bileşiğinin α konumundaki karbon atomunun boş olmasıdır. İlk aşamada dipirometan bileşiği oluşturulur. Bunun için uygun bir çözücü içerisinde aromatik aldehit ve pirol türevi bortriflorür dietiletarat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) yada trifloroasetikasit (TFA) katalizörleri eşliğinde oda

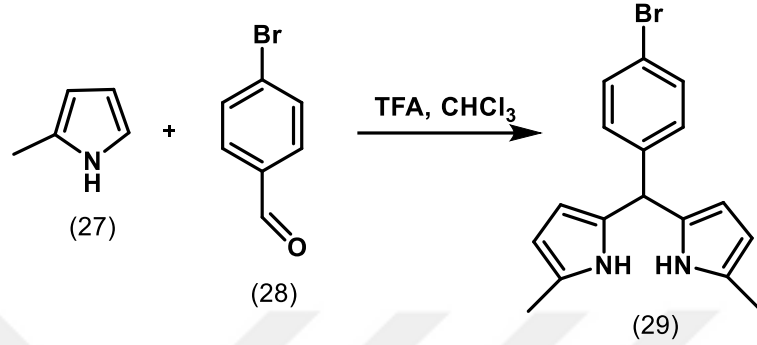
sıcaklığında reaksiyona sokularak dipirometan bileşiği elde edilir. Dipirometan bileşikleri kararsız bileşikler oldukları için ortamın pH'ı, hava ve ışık gibi etkilere karşı hassastırlar. Bu sebeple sentezlendikten hemen sonra kullanılmalıdır. Dipirometan bileşiği 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) veya tetrakloro-1,4-benzokinon (p-kloranilin) ile yükseltgenerek dipirometan bileşiğine dönüşürler. Dipirometan bileşiği üzerine trietilamin (TEA) diizopropil etilamin (hünig bazı, DIPEA) eklenerek azot atomu üzerindeki asidik protonun koparılması sağlanır ve daha sonra ardından $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bordipirometan kompleksi olan BODIPY sentezlenir. Bu metot ile sentezlenen BODIPY bileşiklerinin verimi yaklaşık olarak %8-%15 arasındadır.



Şekil 2.11. Aldehitlerden BODIPY sentezi

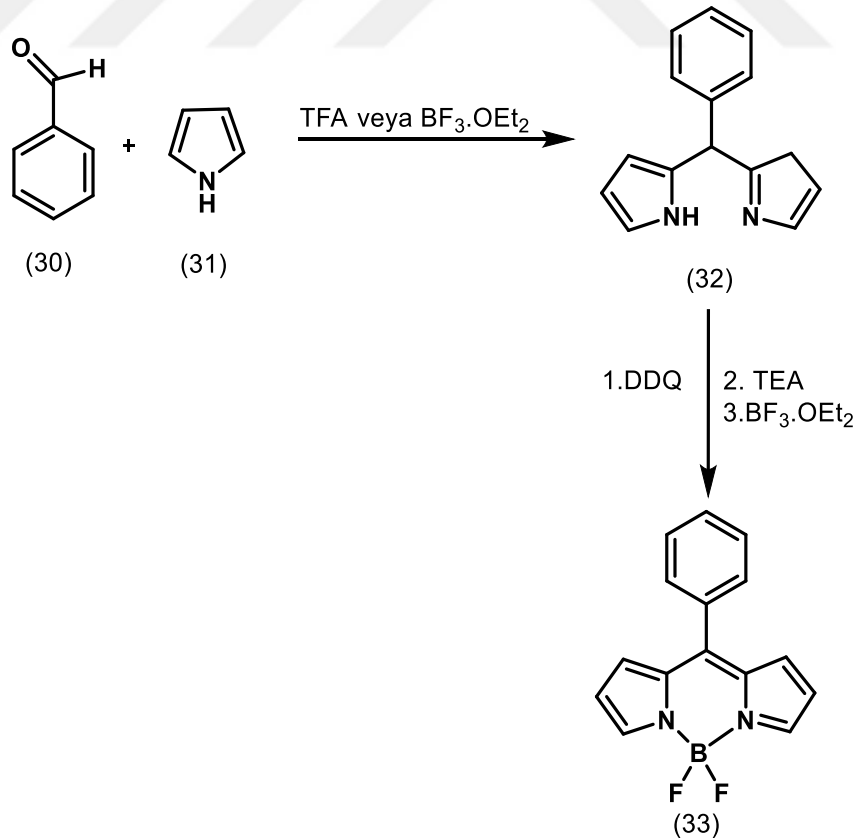
BODIPY bileşikleri sentezlenirken genellikle aromatik aldehitler kullanılır. Bunun sebebi alifatik aldehitler kullanıldığı zaman yükseltgenme aşamasında sorunlar olduğu görülmüştür [25]. Bunun yanında aromatik aldehitten yola çıkılarak yapılan

sentezde süstitüe pirollerle aromatik aldehitlerin pirometan basamağında yüksek verimle sonuçlandığı görölmüşür. Çünkü pirolün 2- ve 5- α konumlarında süstitüent bulunmadığı zaman reaksiyon polimerleşmeye doğru yönelir [25].



Şekil 2.12. BODIPY sentezinde süstitüe pirol kullanımı

2- ve 5- α konumlarında süstitüent bulunmayan pirol ile sentez yapılıyor ise polimerleşmeyi engellemek amacıyla pirol çözücü olarak kullanılabilir [26].

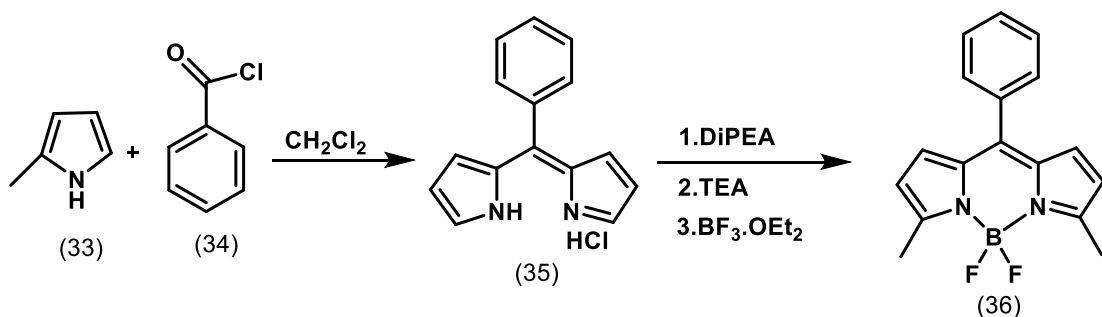


Şekil 2.13. Piroliden BODIPY sentezi

Bu metotta yükseltgeme işlemi için DDQ kullanılmasının daha verimli olduğu görülmüştür. Sübstitüe pirol kullanıldığında ise p-kloranilin kullanıldığında yükseltgeme işleminin daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [27].

2.3.1.2. Asit klorürleri\anhidritler ve pirolerden sentezi

BODIPY bileşikleri sentezlenirken aromatik aldehytler yerine asit klorürler veya anhidritler de kullanılabilir. Asit klorürler ile BODIPY sentezlenirken dipirometan ara ürünü oluşmaz. Dolayısıyla yükseltgemeye gerek kalmadan direk olarak dipirometan kompleksleri oluşur. Dipirometan komplekslerinin kararsız oldukları bilindiği dikkate alınırsa bu yöntemle direk dipirometan oluşumunun önemi ortaya çıkar. Piroler ile asit klorürlerden yola çıkılarak yapılan sentez yönteminde dipirometan bileşiğinin HCl tuzu oluşur, fakat bu tuz izole edilemez. Dipirometan-HCl tuzunun diizopropilamin (DIPEA) veya trietilamin (TEA) ve $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ile etkileştirilmesi sonucu BODIPY bileşikler sentezlenmiş olur. Bu yöntemin aldehytlerden yola çıkılarak yapılan sentez yöntemine göre üstünlüğü ara ürün olarak kararsız dipirometan kompleksleri oluşmaması ve aynı zamanda yükseltgeme işlemine gerek kalmamasıdır. Verimin de daha yüksek olması asit klorürler kullanılarak yapılan bu sentezi avantajlı hale getirmiştir [28].

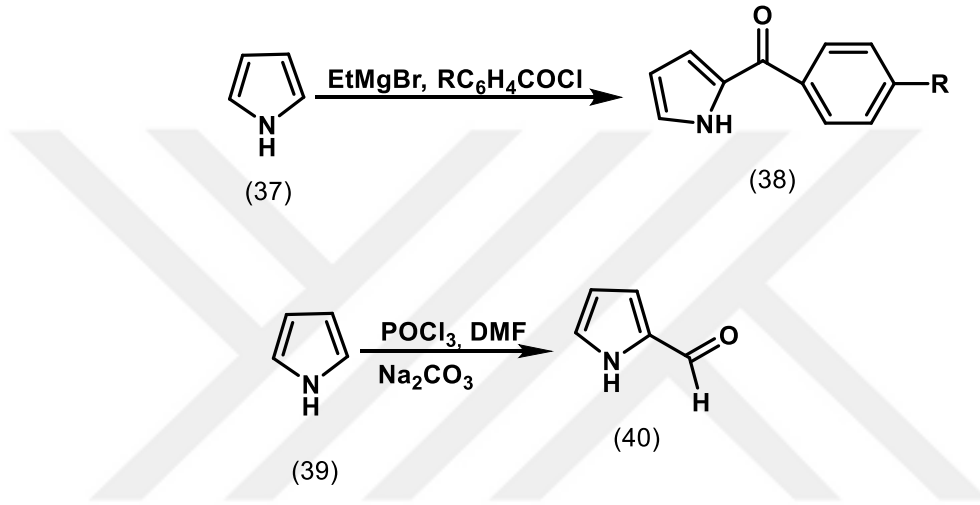


Şekil 2.14. Asit klorür ve pirolerden BODIPY sentezi

Asit klorürler ile yapılan BODIPY sentezinin diğer yöntemlere göre dezavantajı ise reaksiyon süresinin uzun olmasıdır. Ayrıca aromatik aldehyt çeşitlerinin fazla olması nedeniyle de bu yöntem pek fazla tercih sebebi değildir.

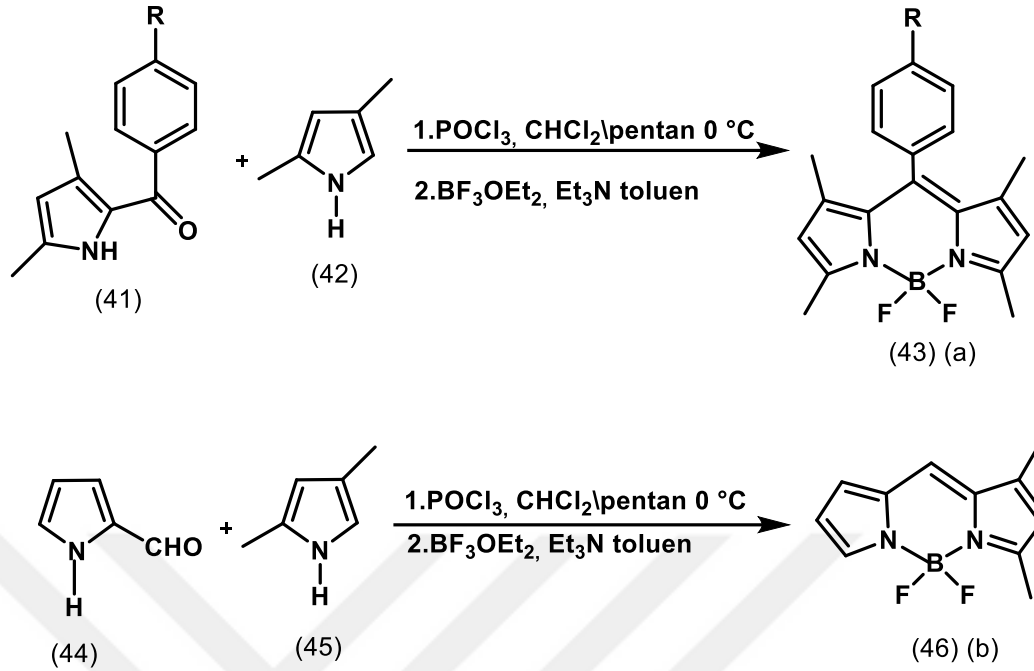
2.3.1.3. Karbonil pirollerden BODIPY sentezi

Bu metot ile yapılan sentezlerde oluşan BODIPY genelde asimetrik yapıdadır. Bu sentezin ilk aşamasında karbonil pirollar sentezlenir (Şekil 2.12) ve bu pirollerin farklı pirol gruplarıyla kondenzasyonu sonucunda asimetrik dipirometan bileşikleri sentezlenir. Sonrasında ise kompleksleşme işlemi yapılarak BODIPY bileşiği sentezlenir [29].



Şekil 2.15. Karbonil pirollerin sentezi

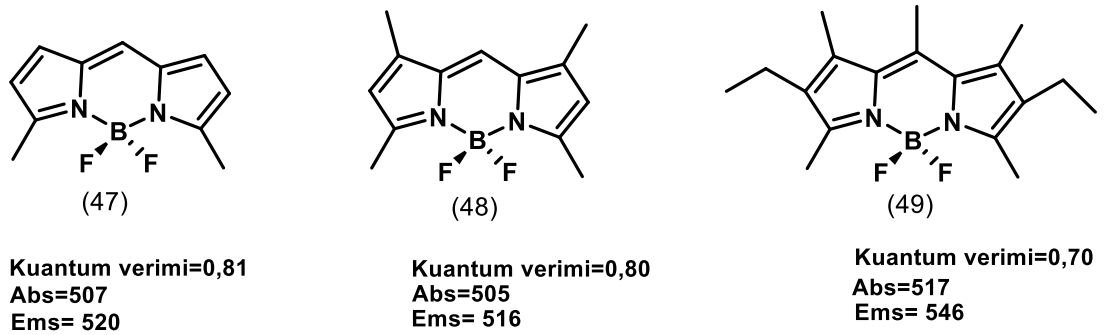
Eğer sentez sırasında aynı türden karbonil pirol kullanılarak BODIPY sentezi yapılırsa simetrik, farklı karbonil pirollar kullanılarak yapılırsa asimetrik BODIPY bileşikleri sentezlenmiş olur [30].



Şekil 2.16. Karbonil pirollardan simetrik (a) ve asimetrik (b) BODIPY sentezi

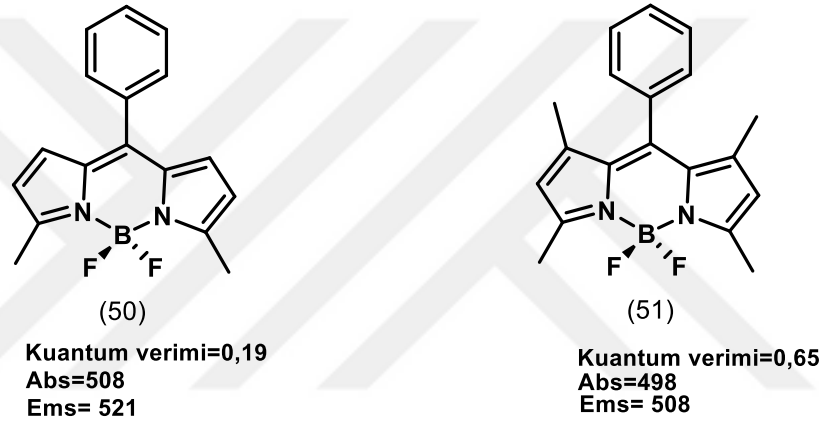
Bu yöntemlere alternatif olarak pirollerin karbonilpirollere ile olan reaksiyon önerilmiştir [31]. Buna göre ikinci pirol türevi her zaman gerekli değildir. Fosfor oksiklorürün pirol-2-karbaldehit ile reaksiyonu sonucu dipirometen ve buradan da simetrik BODIPY bileşiği elde edilmiş olur.

2.3.2. BODIPY'lerin özellikleri



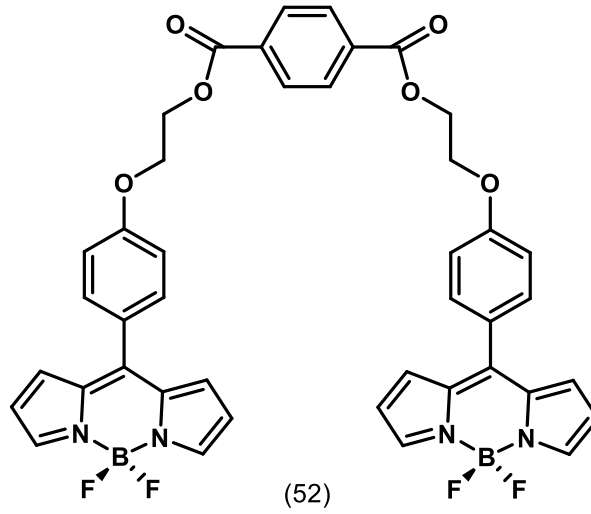
Şekil 2.17. Türevlendirilmiş BODIPY bileşikleri ve kuantum değerleri

Çeşitli BODIPY türevleri sentezlenmiş ve birbirine benzer güçlü floresan, keskin absorpsiyon ve emisyon pikleri görülmüştür [30]. Bu genel bir kuraldır ki; BODIPY'nin pirolik pozisyonu üzerindeki süstitüentlerin artmasıyla absorpsiyon ve emisyon dalga boyları batokromik olarak kayar [31]. 8-pozisyonundaki süstitüentlerin türevlendirilen BODIPY lerin floresan şiddetleri üzerinde fazla etkisi yoktur. Floresan şiddetindeki benzer bir azalma 8-pozisyonuna serbest bir aril grubu bağlandığı zaman görülmektedir. Bu etki diğer dipirin metal kompleksleri için pirolik ünitenin 1,7 pozisyonlarına veya halkanın 2,6 pozisyonlarına hacimli grupların bağlanmasıyla geçerli olabilir.



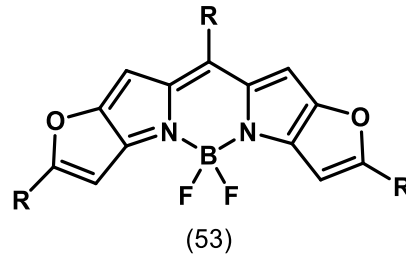
Şekil 2.18. 1,7 pozisyonlarındaki hacimli alkil süstitüentlerin aril BODIPY üzerine etkisi

Diğer bir etki viskoz bir prop olarak sentezlenmiş olan bir bileşik üzerinde araştırılmıştır. İki BODIPY kompleksinin uzun alkil zinciri tarafından 1,4-dikarboksilata bağlanmış ve 8-aril bileşiğinin rotasyon miktarı ağır bir şekilde çözeltinin viskozite artışıyla bağlantılı olarak sınırlandırılmıştır. Diğer başka bir çalışmada ise BODIPY 8-aril ünitesine 9 zincirli yapının eterik bağ ile bağlanmasıyla yeni bir prop sentezlenmiştir. Elektron rotasyonundaki bu kıyaslama artan çözelti viskozitesi ile beraber floresan kuantum veriminde artışa neden olmuştur [32].



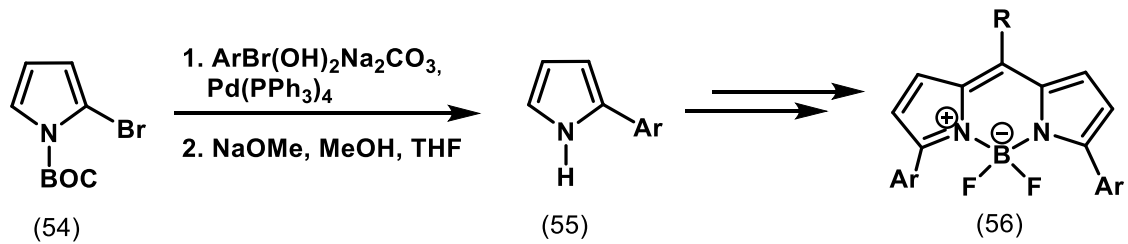
Şekil 2.19. BODIPY viskozite sensörü

Pirolük üniteye kaynamış halde olan çeşitli BODIPY ler için bağlanan süstitüent grupların fotofiziksel özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır [32]. Bu BODIPY'ler istenilen yapıya göre ön işlemlerden geçmiş pirolük ünitelerden yola çıkılarak sentezlenmiştir [32].



Şekil 2.20. FuranilBODIPY

BODIPY bileşiklerinin kromoforlarının fotofiziksel özelliklerine farklı grupların etkisini araştırmak amacıyla yönlendirici olarak pirolük ünitelerden çeşitli BODIPY'ler sentezlenmiştir. Uzun konjuge yapıların absorpsiyon ve emisyonları maksimuma doğru kaydırıldığı görülmüştür [33]. Elektron çekici ve verici grupların aril gruplarının farklı pozisyonlarına bağlanmasıyla fotofiziksel özellikleri büyük oranda değişmektedir.



Şekil 2.21. Fonksiyonel pirolden BODIPY sentezi

8- pozisyonundaki aril gruplarının moleküler hareketinden dolayı bu bileşiklerin floresan kuantum verimleri düşüktür [33]. Bunun sebebi aril gruplarının sterik engeller beraber azalan elektronların rotasyonundan kaynaklanabilir [33].

2.3.3. BODIPY'lerin kullanım alanları

2.3.3.1. pH sensörü olarak kullanımı

BODIPY bileşiklerinin pH sensörü olarak kullanılmasına ilişkin çalışmalar Daub, Wolfbeis ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [34]. Bu çalışma kapsamında ilk BODIPY tabanlı pH sensörü bazik ve nötral ortamda floresans yapmazken asidik ortamda floresans özellik gösterir ve bu floresan şiddeti gittikçe artar. Molekül nötr durumdayken indirgen IET'den dolayı floresan değildir. Ancak mezo-anilin protonlandığı zaman bu grubun HOMO seviyesi düşer ve indirgen IET gerçekleşmez. Böylece molekül floresan özellik göstermeye başlar.

Bu çalışmadan kısa bir süre sonra yine Daub, Wolfbeis ve arkadaşları IET mekanizmasından yararlanarak bu defa bazik ortamda floresan özellik gösteren bir molekül tasarladılar [35]. Mezo pozisyonunda fenol bulunan bu molekül nötral halde iken bazik ortamda fenolatın neden olduğu indirgen IET den dolayı floresan özellik göstermediği belirlenmiştir.

Koyashi ve ekibinin geliştirdiği moleküller kanserli hücreleri görüntülemeye başarılı olmuştur [36]. Bu moleküller mezo-fenil üzerindeki amin grubu IET ye sebep olduğundan, tümörlü hücrelerin dışındaki nötral bölgede floresan özellik

göstermediler. Fakat moleküller asidik olan tümörün içine geçince amin protonlanarak IET kesilmiş olur, molekül floresans özellik gösterir ve kanserli hücreler seçimli olarak görüntülenebilir. Bu moleküldeki azot atomu üzerindeki farklı grup ve atomların asitlik değerleri farklı moleküller oluşturmaktadır.

2.3.3.2. Biyomolekül problemleri ve biyolojik sistemlerin araştırılmasında kullanımı

BODIPY bileşiklerine entegre edilen fonksiyonel gruplar ile biyomoleküller arasında kimyasal bağlar oluşabilir [40]. Bu şekilde floresan monosakkarit ve amin problemleri geliştirilmiş ve bu moleküllerin florometrik yöntemler ile analizinin yapılmasına olanak sağlamıştır. Sugawara ve arkadaşları ise oleik asit içeren kesecikleri kendi sentezledikleri BODIPY bileşikleri sayesinde floresans mikroskobu altında görüntülemeyi başarmışlardır [40].

2.3.3.3. Katyon ve anyon sensörü olarak kullanımı

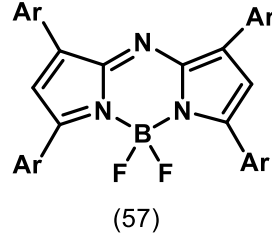
RET ve IET mekanizmalarında yararlanılarak BODIPY tabanlı çeşitli anyon ve katyon sensörleri geliştirilmiştir. Katyon/anyon sensörlerinde reseptör grup büyük oranda veya sadece belirli bir katyon/anyon ile etkileşime girmesi gerekir, diğer katyon/anyonların ortamda bulunması floresan özellikte herhangi bir değişime yol açmamaktadır [40].

2.3.3.4. Diğer kullanım alanları

BODIPY bileşikleri yüksek molar absorpsiyon, keskin floresans emisyonu, yüksek floresans kuantum verimleri ve yüksek fotofiziksel kararlılığı, optik ve kimyasal özellikleri nedeniyle floresan özellik gösteren bileşikler arasında son derece önemli bir yere sahiptir. Etiketleme reaktifleri, kemosensörler, optik materyaller, mesojenik materyaller, fotodinamik terapi, boyaya duyarlı güneş hücreleri ve enerji transfer kasetleri olarak çok yönlü çok amaçlı kullanımlara sahiptirler [39].

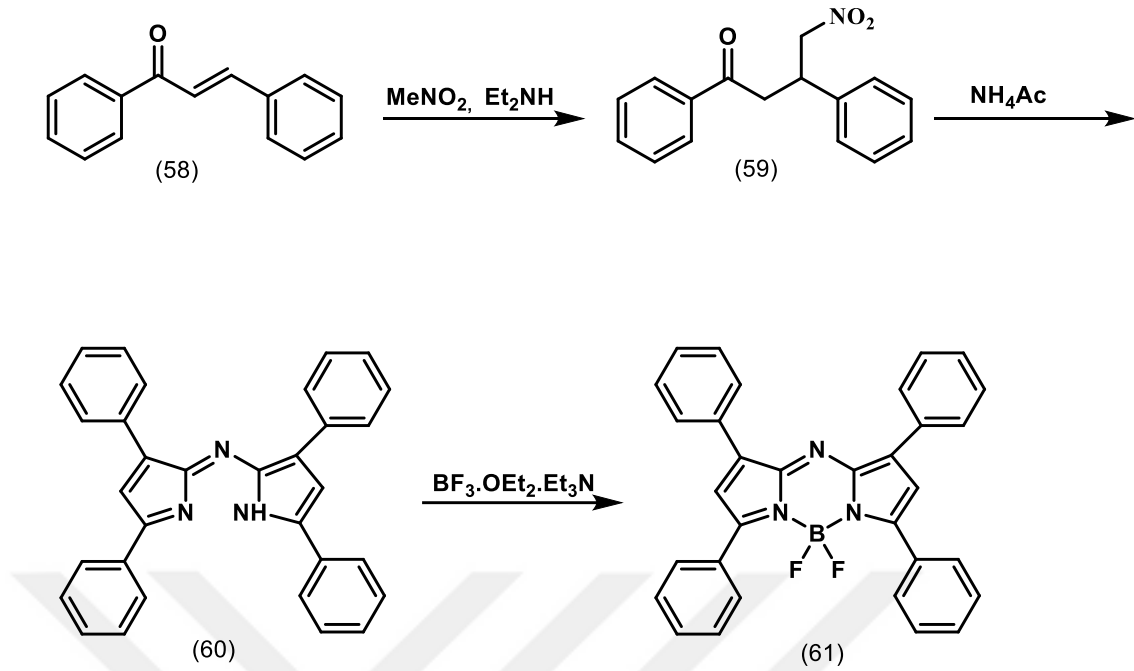
2.3.4. Aza-BODIPY'ler

Aza-BODIPY'ler 8 konumundaki bir karbonun bir azot atomu ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen BODIPY'lerdir.



şekil 2.22. Aza-BODIPY

Bu aza-dipirometanlar iki farklı metotla sentezlenmektedirler. Bunlardan ilki 2,4-diarilpirolün 5-nitrozo türevlerine dönüşümü ve akabinde ikinci bir pirol molekülünün asit kataliziyle olanıdır. Dięeri ise bir amonyak kaynağıyla Michael Kalkon ürününün reaksiyonudur [37]. Sonunda da bor merkezli bir koordinasyon ürününün senteziyle aza-BODIPY elde edilir. Sentetik ürünlerin doğası sebebiyle pirolik ara ürünler kararsızdırlar ve bu nedenle aza-BODIPY bileşikleri daima 1-,3-, 5- ve 7- pozisyonunda aril gruplarına sahiptirler. Tamamen süstitüe olmamış bir aza-BODIPY bileşiği sentezlenememiştir.



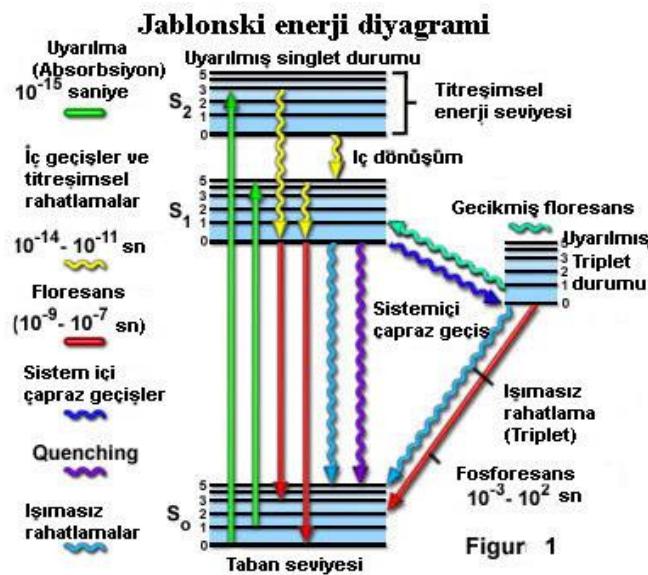
Şekil 2.23. Aza-BODIPY sentezi

Aza-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri bağlanan aril ünitelerinden büyük oranda etkilenir. Para pozisyonlarında bulunan elektron verici gruplar absorpsiyon maksimumunda önemli kırmızıya kaymaya sebep olmakla birlikte uyarılmakata sayısında bir artışa sebep olur [38]. 3- ve 5-aril grupları üzerinde yer alanlarla kıyaslandığında absorpsiyon ve emisyonunda daha büyük etkilere sahip olduğu görülür [39]. Basit bir aza-BODIPY yapısının eksitasyon kat sayısı $75000\text{-}85000\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ arasındadır. Bu onlara fotodinamik terapi uygulamalarında etkili bir singlet oksijen üretme olanağı sağlar ki bu durum uyarılmış triplet duruma karşılık gelen gelişmiş sistemler arası ağır metal atomları ile süstitüe olduğu zaman gerçekleşir [38]. Aza-BODIPY'ler tıpkı normalleri gibi geniş floresan kuantum verimlerine sahiptirler. Bu fotofiziksel özellik floresan bir molekülden beklenen bir durumdur. Örneğin, 1- ve 7-aril grubu üzerindeki bir para-brom süstitüenti floresan özellik üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmaz. Fakat aza-BODIPY çekirdeğinin 2- ve 6- pozisyonuna bromür bağlanmasıyla floresansta bir azalma ve singlet oksijen üretimde bir artma gözlemlenmiştir. Aza-BODIPY'ler için en büyük özellik pH sensörü ve kemosensör olarak kullanılabileceği görülmüştür [39].

2.4. Floresans Spektroskopisi

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir [37]. Elektromanyetik ışımının özelliği hem dalga hem tanecik özelliğine sahip olmasıdır. Interferans (girişim), difraksiyon (kırınım) gibi davranışlar dalga özelliğiyle açıklanır. Işıma ile bir elektronun koparılması olayına fotoelektrik olay denir. Işıma enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve emisyonu (yayınımı) olayları ise ışımının tanecik özelliği (foton) ile açıklanır [38].

Spektrofotometri moleküler floresans spektroskopisi olarak adlandırılan optik yöntemlerden biridir. Üzerine uygun dalga boyunda ışın yollanan molekül bu ışını 10^{-8} saniye gibi çok kısa bir sürede soğurmakta ve uyarılmış hale geçmektedir. Bu uyarılmış halde molekül kararsızdır. Uyarılmış haldeki molekül fazla enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybetmeden; ancak 10^{-8} s kadar bu halde kalabilmektedir. Uyarılmış haldeki birçok molekül fazla enerjilerini ısısal dağıtım yolu ile harcarlar. Bazı moleküller fazla enerjilerini ışıma yaparak harcar ve temel hale dönerler. Soğurulmuş ışının yeniden yayılması genel olarak fotoluminesans veya lüminesans olarak tanımlanır [39].



Şekil 2.24. Jablonski enerji diyagramı [41].

Jablonski enerji diyagramında (Şekil 2.24.) fotolüminesans gösteren bir molekülün kısmi enerji diyagramı görülmektedir. En alttaki yatay çizgi S_0 , molekülün temel haldeki enerji seviyesini göstermektedir. Çözeltideki moleküllerin hepsi oda sıcaklığında bu enerji seviyesinde bulunmaktadır. S_1 ve S_2 birinci ve ikinci uyarılmış singlet durumlar ve T_1 ise birinci uyarılmış triplet durumudur. Birinci uyarılmış triplet durumun enerjisi eşdeğer singlet durumun enerjisinden daha düşüktür. Molekülün uyarma dalga boyu λ_1 ve λ_2 gibi iki farklı dalga boyundaki ışının soğurulması ile olmuştur. Daha yüksek enerjili λ_2 dalga boylu ışının soğurumu ile daha yüksek enerjili S_2 uyarılmış singlet duruma geçerken ($S_0 \rightarrow S_2$) daha uzun dalga boylu λ_1 ışının soğurulması ile daha düşük enerjili S_1 , uyarılmış singlet duruma geçiş ($S_0 \rightarrow S_1$) olmaktadır. Bu soğurulma ile uyarılmış singlet durumu çeşitli titreşimsel seviyelerine geçiş olabilmektedir. Temel duruma dönme molekülün ve dış koşulların durumuna bağlı olarak ışımasız veya ışıma yaparak olabilir. Işıma, floresans veya fosforesans yayma olmak üzere iki farklı şekilde olabilmektedir [39]. Molekül temel hale geçmek için uyarılmış halin en kısa olduğu yolu tercih eder. Yani eğer floresans yayma işlemi, ışımasız yola kıyasla daha çabuk oluyorsa floresans yayar. Işımasız yol daha hızlı ise ışın yayma ya çok azdır veya yoktur. Eğer uyarılmış singlet hal nispeten dayanıksızsa molekül temel duruma genellikle ışıma yapmadan döner [40].

2.4.1. Floresans spektroskopisinin uygulama alanları [40]

- Fotofizik ve fotokimya
- Biyokimya ve ilaç alanında
- Petrol araştırmalarında
- Çevresel araştırmalarında
- Madde analizlerinde
- Enzim tayini
- Anorganik maddelerin analizi
- Organik maddelerin analizi
- Analitik kimya
- Farmakoloj

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Çözücüler ve kimyasallar

Deneylerde kullanılan çözücülerin ve kimyasalların hemen hemen tamamı yurt dışından satın alınmak suretiyle temin edilmiştir. Çalışmamızda Merck, Alfa Aesar, Fluka ve Aldrich marka kimyasal reaktif ve kurutucular kullanılmıştır. Sentezlerde ve kristallendirmelerde ithal etme yoluyla temin edilen ve oldukça saf olan çözücüler kullanılırken kolon kromatografisi ve yıkamalarda teknik (yerli) çözücüler uygun kurutucular üzerinden destile edildikten sonra kullanılmıştır.

Çalışmalarda çözücü olarak etilen glikol, dietil eter, 1,2-dikloreten, kloroform, hekzan kullanılmıştır.

Çalışmamızda yurt dışından ithal edilen ve yüksek saflıktaki potasyum hidroksit, pirol-2-karboksialdehit, metil-2-pirol keton, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, trietilamin, hidrazin hidrat, benzoil klorür, metoksi benzoil klorür, brom benzoil klorür, CaCl_2 ve Na_2SO_4 kullanılmıştır.

Genelde laboratuvar malzemelerinin temizleme işlemlerinde kullanılan aseton teknik olarak temin edilmiştir.

3.1.2. Saflaştırma

Deneyde kullanılan tüm çözücülerin saflaştırma işlemleri literatürde belirtildiği gibi modern yöntemlerle yapıldı.

Reaksiyonlarda ve kristallendirme işlemlerinde mutlak olarak saf olan ve yurt dışından temin edilen eter ve hekzan kullanılmıştır. Kolon ve ekstraksiyon işlemlerinde ise teknik klororformve hekzan kullanılmıştır.

3.1.3. Kromatografik yöntemler

Ayırma ve saflaştırma işlemlerinde çoğunlukla klasik kolon kromatografisi uygulanmıştır. Dolgu maddesi olarak Merck markalı silikajel 60-230 mesh kullanılmıştır. Kolon kromatografisinde yürütücü olarak hekzan-koroform, hekzan-metilen klorür karışımları kullanılmıştır.

3.1.4. Spektroskopik yöntemler



Şekil 3.1. NMR cihazı

Çalışmalarımız sonunda saf olarak elde edilen bileşiklerin yapı analizi için gerekli olan ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri bölümümüzde bulunan Varian Mercury 300 MHz NMR spektroskopisi kullanılarak alınmıştır. İnfrared spektrumlar ise bölümümüzde bulunan Prestige 21 FT-IR spektroskopisinden kaydedilmiştir. UV spektrumları ise SHIMADZU-2600 cihazında, floresans ölçümleri Hitachi F-2710 FL 4J1 marka ve model cihazda, elektrokimyasal ölçümleri ise GAMRY marka interface-1000 model cihazda ölçülmüştür.

3.1.5. UV lambası ve kabini

Reaksiyon takibi CAMAG markalı UV lambası ve kabininde yapılmıştır. İnce tabaka kromatografisine (TLC, Silica gel 60 F₂₅₄) tatbik edilen reaksiyon numunesi, içerisinde uygun çözücü karışımı belirli bir mesafe yürütüldükten sonra UV lambası altında incelenmiştir.

3.1.6. Rotari evaporatör



Şekil 3.2. Rotary evaporatör

Reaksiyon ortamındaki çözücülerini düşük vakumda uzaklaştırmak için Heidolph marka 4003-G3 dik tipli rotari evaporatör kullanılmıştır.

3.1.7. Hassas terazi

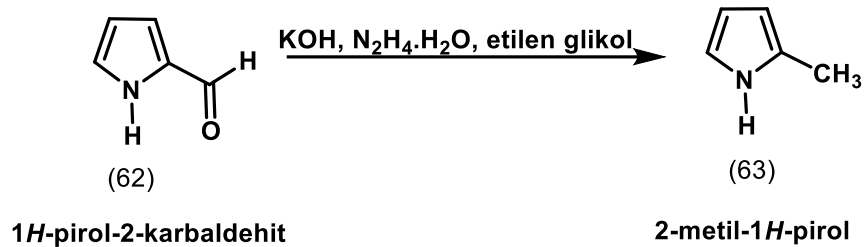


Şekil 3.3. Hassas terazi

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

3.2. Metot

3.2.1. 2-metil-1*H*-pirol sentezi (63)



Şekil 3.4. 2-metil-1*H*-pirol(63) sentezi

İki boyunlu (250 mL) reaksiyon balonu içerisine etilen glikol (80 mL), KOH (8g ,142 mmol), hidrazin hidrat (6 mL, 0,12 mmol) ve pirol-2-karboksialdehit (4g, 42 mmol) eklendi. Reaksiyon balonu ceketli ısıtıcı içerisine yerleştirilerek boyunlarından birisine sıcaklığı kontrol altında tutmak için sıcaklık kontrol cihazının probu takıldı ve prob reaksiyon ortamına temas edecek şekilde ayarlandı. Diğer boynuna reflüks sistemi bağlandı. Sıcaklık kontrol cihazı ilk 15 dakika 80°C’de sonra 130°C’ye getirilip 15 dakika karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça maddenin koyu sarı renkten açık limon sarısı renge dönüştüğü görüldü. 30 dakika sonunda sıcaklık 180°C’ye getirilerek 3 saat daha reflüks edildi. 3 saatin sonunda sıcaklık kapatılarak reaksiyon ortamının sıcaklığı 50°C’ye kadar düşmesi beklendi. Maddenin renginin iyice açık sarıya döndüğü görüldü (Şekil 3.6.).



Şekil 3.5. Sıcaklık kontrol cihazı



Şekil 3.6. 2-metil-1*H*-pirol(63) sentezi reflüks düzeneği

50°C'ye soğuyan reaksiyon sisteminin geri soğutucusu çıkarılarak yerine küçük destilat köprüsü yerleştirildi ve destilat köprüsüne ikimemeli toplama adaptörü, adaptörün iki ucuna da 25 mL lik reaksiyon balonları takıldı (Şekil 3.7.) ve destilat köprüsüne vakum bağlandı. Sistem tekrar açıldı ve sıcaklık ilk olarak 100°C'ye getirildi ve vakum motoru da basınç 6.2 mBar olacak şekilde ayarlandı. Sıcaklık 88,4°C'ye geldiğinde reaksiyon karışımının kaynamaya başladığı görüldü. İlk destilat 90°C'de 1. toplama balonuna gelmeye başladı.



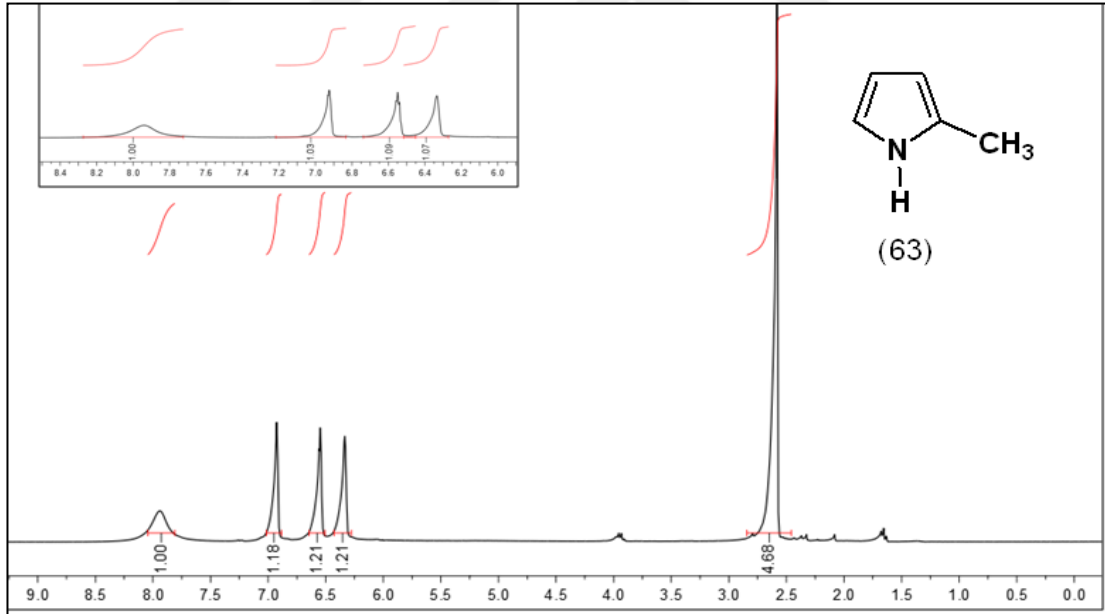
Şekil 3.7. 2-metil-1*H*-pirol(63) sentezi destilat düzeneği

35 dakika boyunca destilat toplandı ve sıcaklık yavaş yavaş düşmeye başladı. Daha sonra sıcaklık ve vakum kapatılarak reaksiyon düzeneğindeki parçalar dikkatlice çıkarıldı ve toplanan destilatın 18 mL olduğu ölçüldü. Destilasyondan alınan destilat dietileter (3x20 mL) ile ekstrakte edildi ve Na₂SO₄ üzerinden kurutularak aşırı çözücü vakum altında uzaklaştırıldı (açık sarı sıvı, 2,51g, %73).

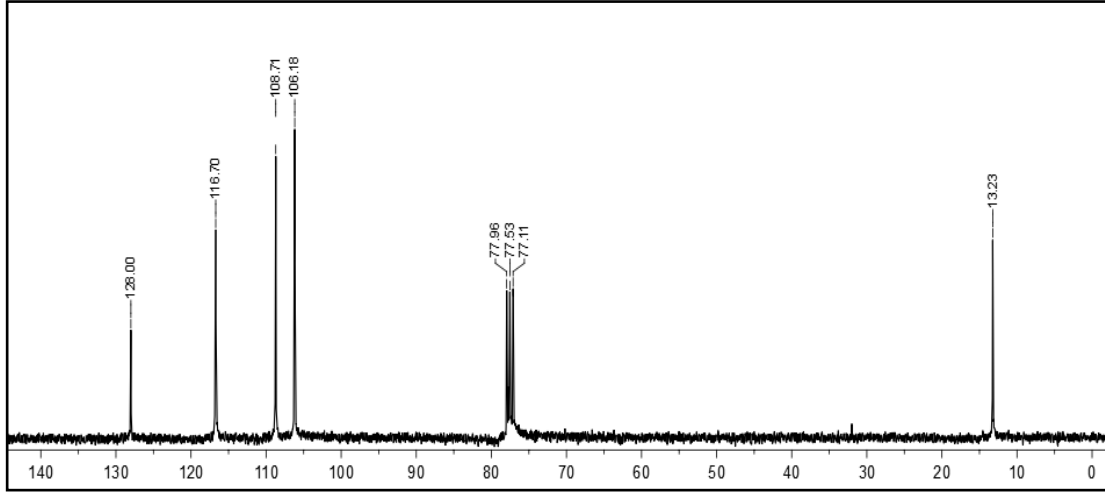
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ= ppm 7,95 (bs, H, N-H), 6,92 (s, H, Pi-H), 6,55 (t, *J* = 2,64 Hz H, Pi-H), 6,33 (s, H, Pi-H), 2,58 (s, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ= ppm 128,0, 116,7, 108,7, 106,1, 13,2.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 707, 782, 884, 951, 1025, 1094, 1117, 1269, 1412, 1457, 1571, 1684, 2916, 3097, 3376.

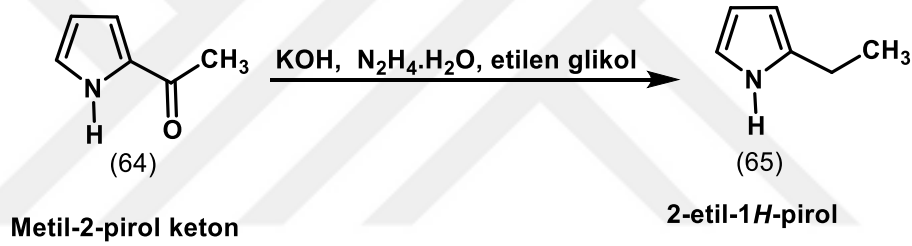


Şekil 3.8. 2-metil-1H-pirol(63) ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.9. 2-metil-1*H*-pirol(63) ¹³C-NMRspektrumu

3.2.2. 2-Etil-1*H*-pirol sentezi (65)



Şekil 3.10. 2-Etil-1*H*-pirol(65) sentezi

2-Etil-1*H*-pirol(65) sentezinde temel proses 2-metil-1*H*-pirol(63) ile aynıdır. İki boyunlu (250 mL) reaksiyon balonu içerisine 100 ml etilen glikol, KOH (10g, 177,5 mmol), hidrazin hidrat (8 mL, 0,16 mmol) ve metil-2-pirol keton(64) (5g, 45 mmol) eklendi. Reaksiyon balonu ceketli ısıtıcı içerisine yerleştirilerek boyunlarından birisine sıcaklığı kontrol altında tutmak için sıcaklık kontrol cihazının probu takıldı ve prob reaksiyon ortamına temas edecek şekilde ayarlandı. Diğer boynuna reflüks sistemi bağlandı. Sıcaklık kontrol cihazı ilk 15 dakika 100°C’de sonra 150°C’ye getirilip 15 dakika daha karıştırıldı. Reaksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça maddenin koyu sarı renkten açık limon sarısı renge dönüştüğü görüldü. 30 dakika sonunda sıcaklık 200°C’ye getirilerek 5 saat daha reflüks edildi. 5 saatin sonunda sıcaklık kapatılarak reaksiyon ortamının sıcaklığı 50°C’ye kadar düşmesi beklendi. Maddenin renginin iyice açık sarıya döndüğü görüldü.

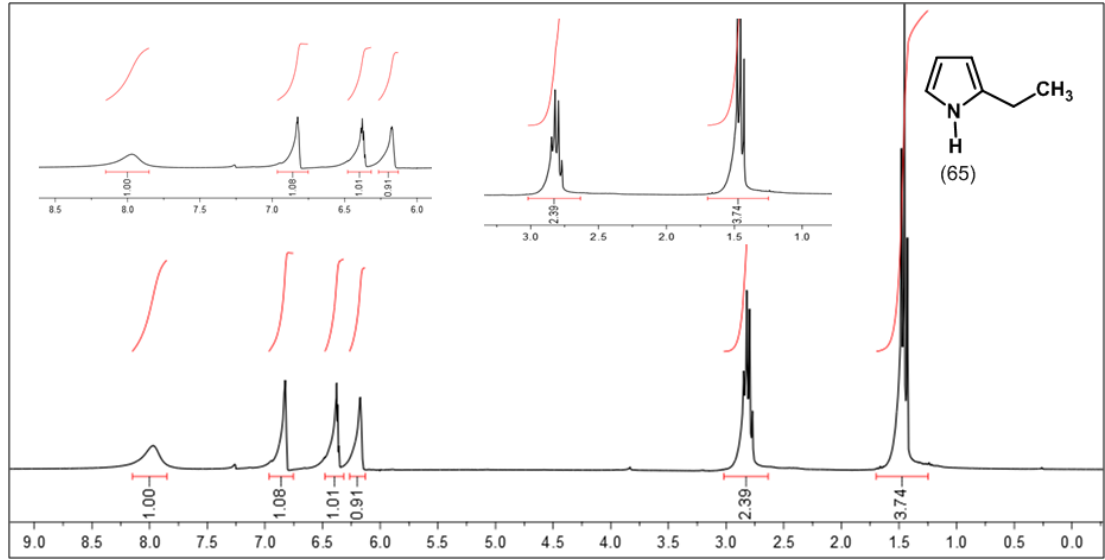
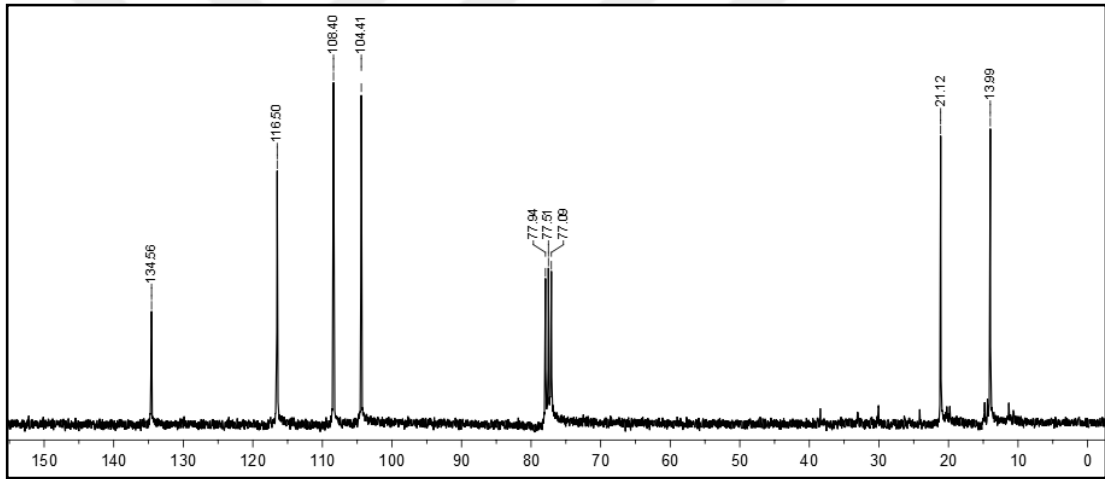
50°C'ye soğuyan reaksiyon sisteminin geri soğutucusu çıkarılarak yerine küçük destilat köprüsü yerleştirildi ve destilat köprüsüne iki memeli toplama adaptörü, adaptörün iki ucuna da 25 mL lik reaksiyon balonları takıldı (Şekil 3.4.) ve destilat köprüsüne vakum bağlandı. Sistem tekrar açıldı ve sıcaklık ilk olarak 100°C'ye getirildi ve vakum motoru da basınç 6.2 mBar olacak şekilde ayarlandı. Sıcaklık 92°C'ye geldiğinde reaksiyon karışımının kaynamaya başladığı görüldü. İlk destilat 97°C'de 1. toplama balonuna gelmeye başladı.

47 dakika boyunca destilat toplandı ve sıcaklık yavaş yavaş düşmeye başladı. Daha sonra sıcaklık ve vakum kapatılarak reaksiyon düzeneğindeki parçalar dikkatlice çıkarıldı ve toplanan destilatın 16 mL olduğu ölçüldü. Destilasyondan alınan destilat dietileter (3x20 mL) ile ekstrakte edildi ve Na₂SO₄ üzerinden kurutularak aşırı çözücü vakum altında uzaklaştırıldı (açık sarı sıvı, 3,11g, %64).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ = ppm 7,98 (bs, H, N-H), 6,82 (s, H, Pi-H), 6,38 (t, *J* = 2,80 Hz H, Pi-H), 6,17 (s, H, Pi-H), 2,80 (q, 2H, -CH₂) 1,45 (t, 3H, -CH₃).

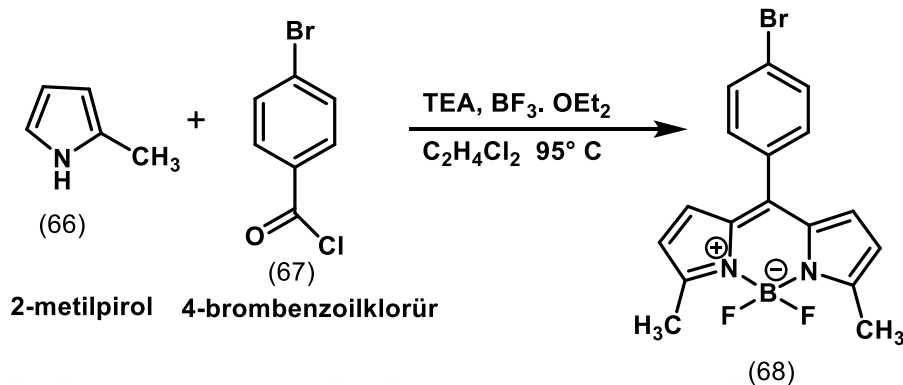
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ = ppm 134,5, 116,5, 108,4, 104,4, 21,1, 13,9.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 707, 794, 883, 932, 1022, 1096, 1117, 1209, 1326, 1459, 1568, 1630, 1685, 1875, 2967, 3100, 3381.

Şekil 3.11. 2-Etil-1H-pirol(65) ¹H-NMR spektrumuŞekil 3.12. 2-Etil-1H-pirol(65) ¹³C-NMR spektrumu

3.2.3. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (68)

sentezi



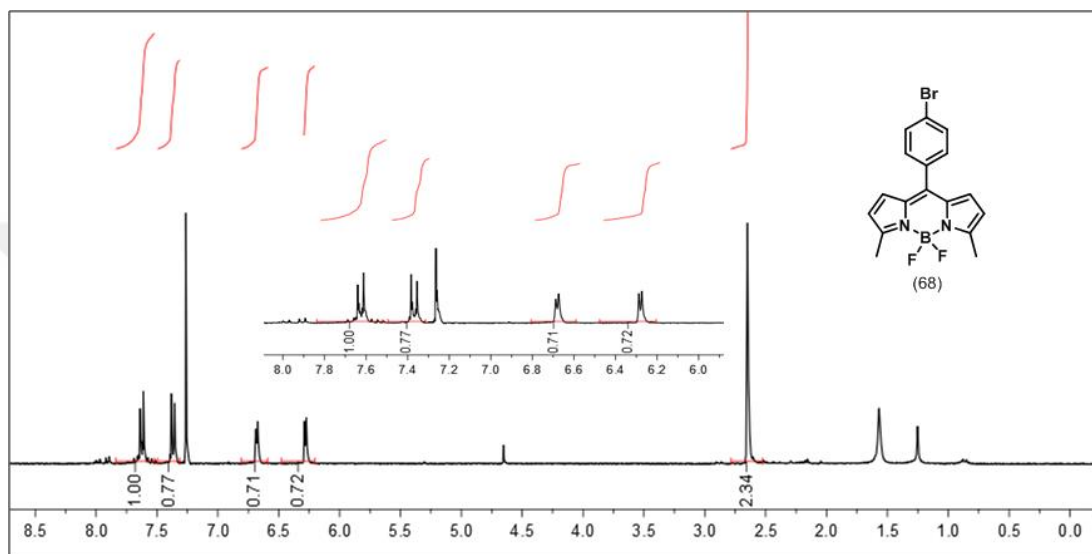
Şekil 3.13. Bileşik 68'in sentezi

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) 2-metilpirol (0,81g, 10 mmol), dikloreten (40 mL) ve 4-brombenzoiklorür (1,1g, 5 mmol) eklendi. Argon gazı altında 120°C'de 16 saat reflüks edildi (Sarımsı renk). Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (TEA, 3,4 mL, 25 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında BF₃·OEt₂(3,73 mL, 28 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı (mor-siyah renkte). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/kloroform, 3:1) ile hassas saflaştırmaya tabii tutuldu. Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125g, 70-230 mesh) ve yürütücü olarak hekzan:kloroform (3:1) kullanıldı. Her biri 50 mL olan 35 fraksiyon alındı. TLC ve NMR incelemeleri sonucu 15-28'inci fraksiyonlar arasında kırmızı toz (68) halde madde saf olarak elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan, 0,4g, %21).

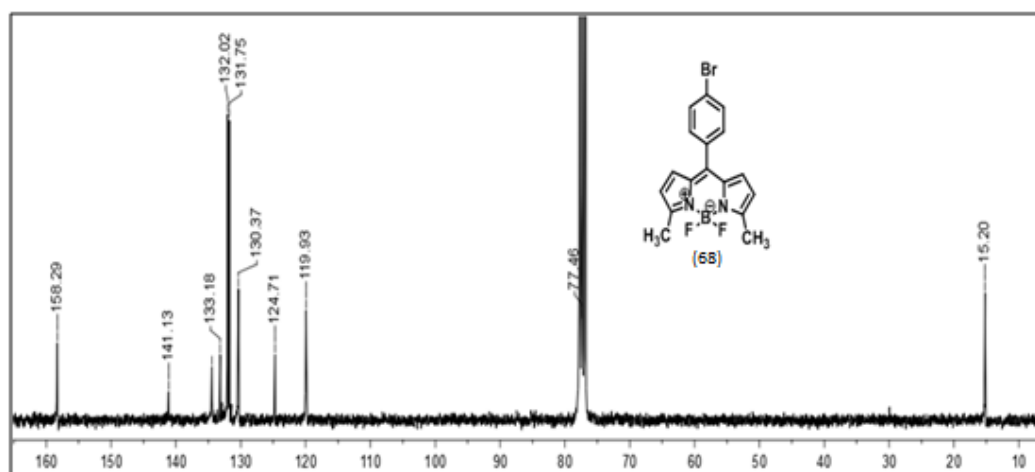
¹H NMR (CDCl₃) δ = ppm 7,63 (d, J = 8,36 Hz, 2H, Ar-H), 7,36 (d, J = 8,36 Hz, 2H, Ar-H), 6,68 (d, J = 4,15 Hz, 2H, Pi-H), 6,28 (d, J = 4,15 Hz, 2H, Pi-H), 2,65 (s, 6H, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ = ppm 158,3, 141,1, 134,4, 133,1, 132,0, 131,7, 130,39, 124,7, 119,9, 15,1.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm^{-1}): 735, 757, 786, 829, 882, 987, 1010, 1078, 1147, 1277, 1265, 1375, 1399, 1463, 1492, 1549, 1571, 1707, 2849, 2849, 2917.

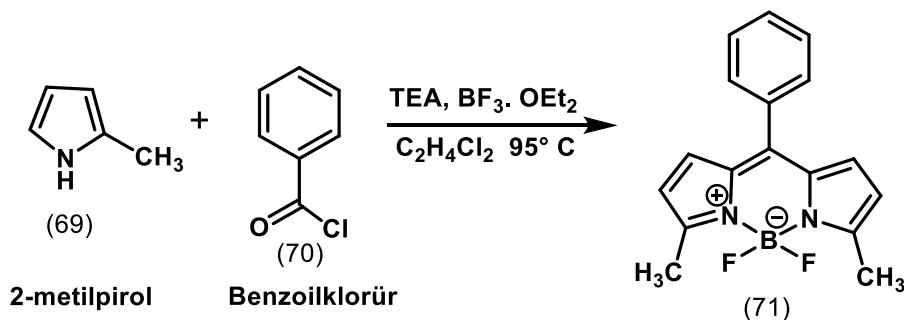


Şekil 3.14. Bileşik 68'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.15. Bileşik 68'in ^{13}C -NMR spektrumu

3.2.4. 4,4-Diflor-8-(4-fenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (71) sentezi



Şekil 3.16. Bileşik 71'in sentezi

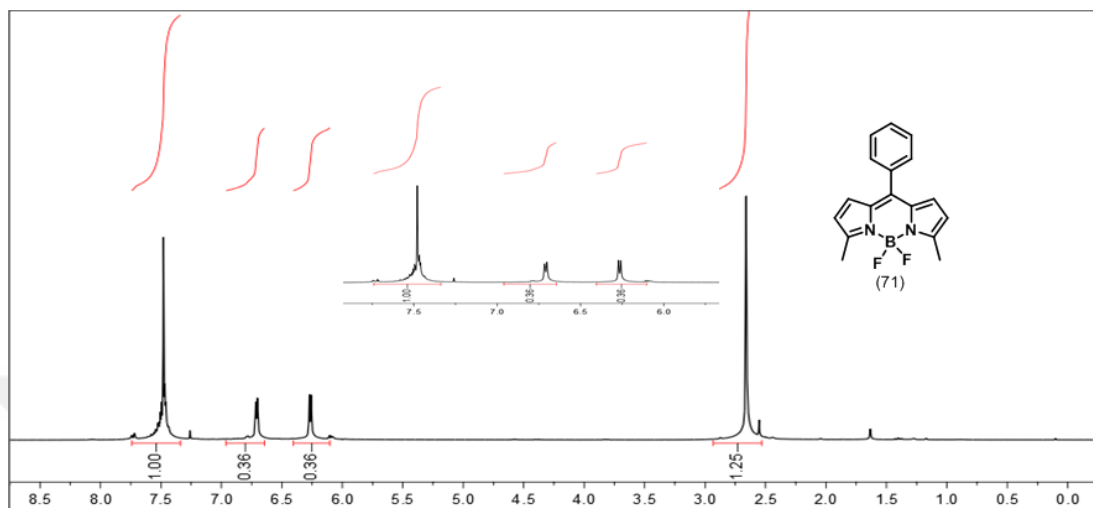
Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) 2-metilpirol (0,81g, 10 mmol), dikloreten (40 mL) ve benzoil klorür (0,7g, 5 mmol) eklendi. Argon gazı altında 120°C'de 16 saat reflüks edildi. Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (TEA, 3,4 mL, 25 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında BF₃·OEt₂ (3,73 mL, 30 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/kloroform, 3:1) ile hassas saflaştırmaya tabii tutuldu. Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125g, 70-230 mesh) ve yürütücü olarak hekzan:kloroform (3:1) kullanıldı. Her biri 50 mL olan 40 fraksiyon alındı. TLC ve NMR incelemeleri sonucu 11-30'uncu fraksiyonlar arasında yeşil (71) maddesi saf olarak elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan, 0,08g, %7).

¹H NMR (CDCl₃) δ = ppm 7,48 (m, 5H, Ar-H), 6,70 (d, *J* = 4,10 Hz, 2H, Pi-H), 6,26 (d, *J* = 4,10 Hz, 2H, Pi-H), 2,66 (s, 6H, CH₃).

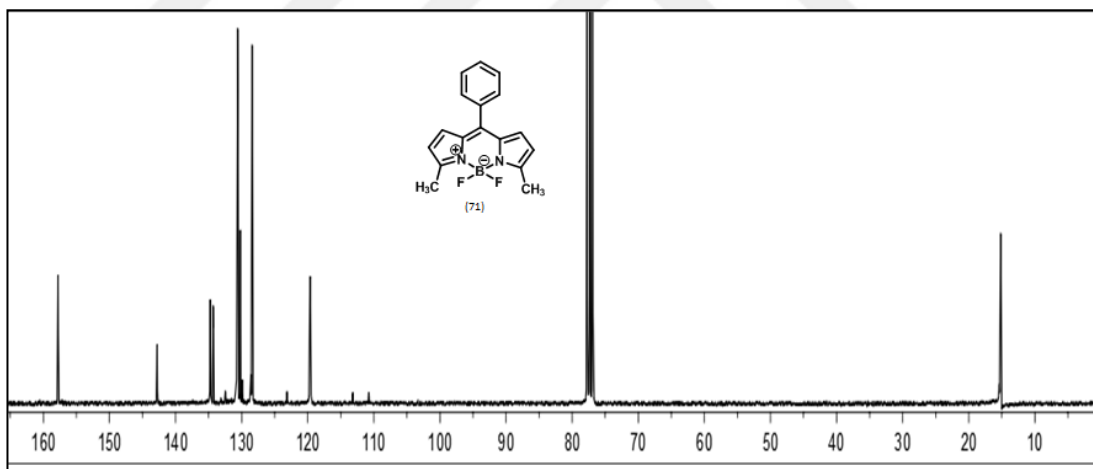
¹³C NMR (CDCl₃) δ = ppm 157,7, 142,7, 134,7, 134,2, 130,6, 130,6, 130,1, 128,4, 119,6, 15,1.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 718,46, 747,87, 783,25, 880,35, 888,98, 981,14, 995,02, 1027,91, 1066,27, 1109,06, 1135,99, 1291,80, 1261,20, 1369,44, 1397,52, 1438,59, 1454,87,

1491,32, 1539,11, 1575,60, 1721,01, 1775,67, 1900,05, 1984,74, 2162,20, 2855,95, 2918,44, 3053,74, 3121,20.



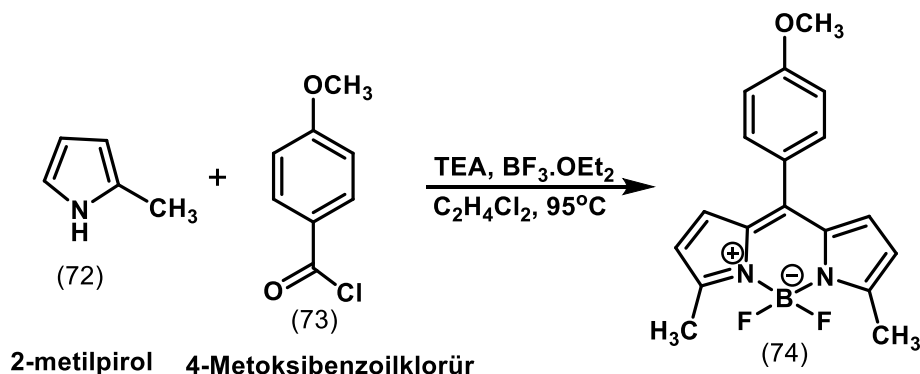
Şekil 3.17. Bileşik 71'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.18. Bileşik 71'in ^{13}C -NMR spektrumu

3.2.5. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin

(74) sentezi



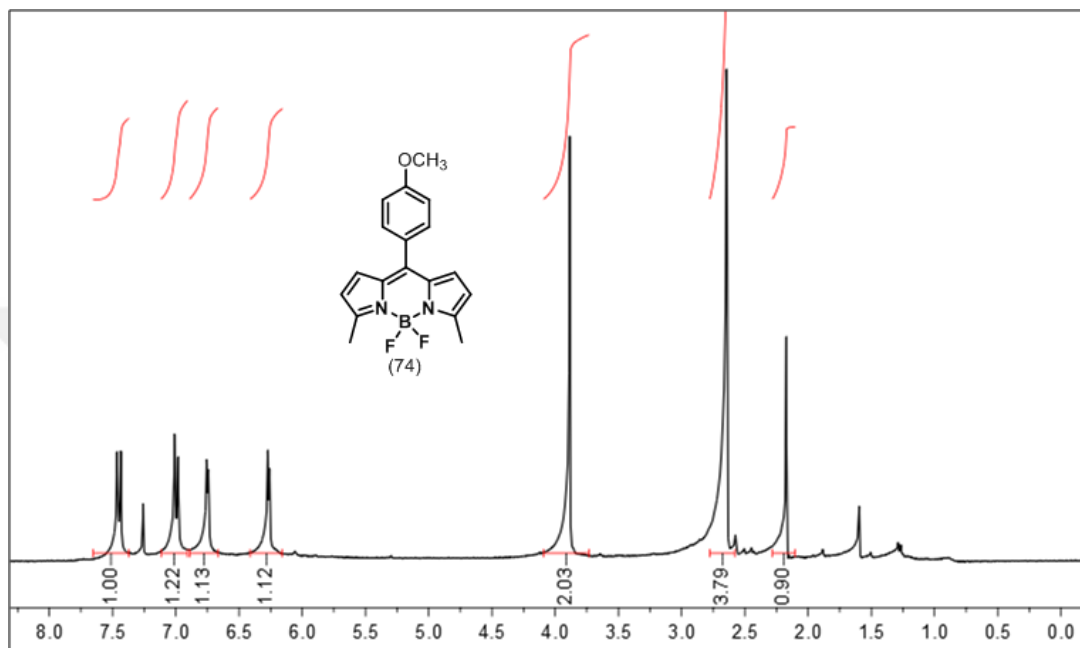
Şekil 3.19. Bileşik 74'ün sentezi

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) 2-metilpirol (1,6g, 20 mmol), diklorethan (40 mL) ve 4-metoksibenzoil klorür (1.53g, 9 mmol) eklendi. Argon gazı altında 120°C 'de 16 saat reflüks edildi (turuncu-sarı). Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (TEA, 6,06 mL, 45 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (6,21 mL, 50 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/kloroform, 3:1) ile hassas saflaştırmaya tabii tutuldu. Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125g, 70-230 mesh) ve yürütücü olarak hekzan:kloroform (3:1) kullanıldı. Her biri 50 mL olan 38 fraksiyon alındı. TLC ve NMR incelemeleri sonucu 9-29'uncu fraksiyonlar arasında turuncu (74) maddesi saf olarak elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan, 0,09g, %9).

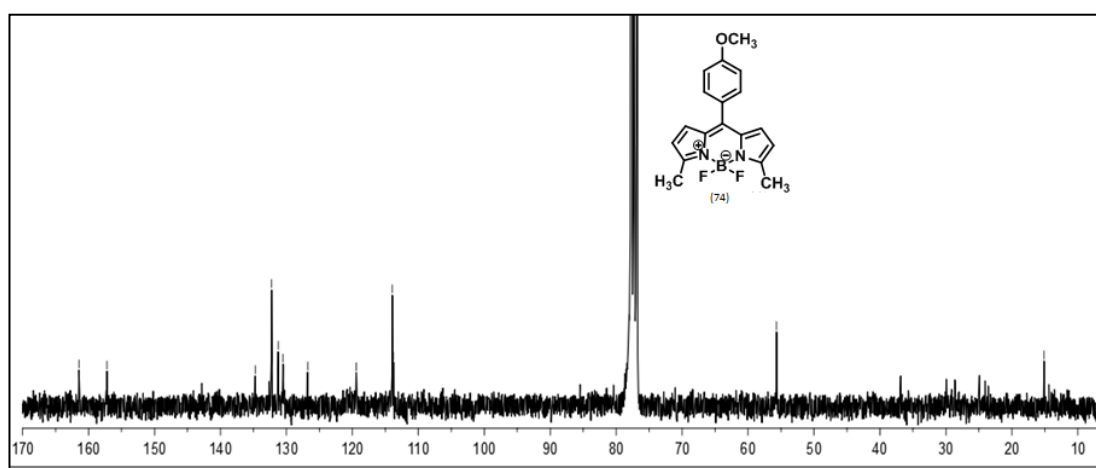
^1H NMR (CDCl_3) δ = ppm 7,45 (d, J = 8,83 Hz, 2H, Ar-H), 7,00 (d, J = 8,83 Hz, 2H, Ar-H), 6,76 (d, J = 4,10 Hz, 2H, Pi-H), 6,28 (d, J = 4,10 Hz, 2H, Pi-H), 3,89 (s, 3H, -OCH₃), 2,64 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ = ppm 157,2, 134,7, 132,3, 131,2, 130,5, 126,7, 119,4, 113,9, 113,7, 55,6, 15,1.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 659, 690, 710, 761, 784, 813, 839, 883, 966, 981, 995, 1026, 1073, 1112, 1135, 1175, 1221, 1251, 1265, 1295, 1352, 1400, 1446, 1489, 1510, 1544, 1572, 1603, 1657, 1875, 1928, 1988, 2036, 2274, 2544, 2612, 2848, 3110, 3125.



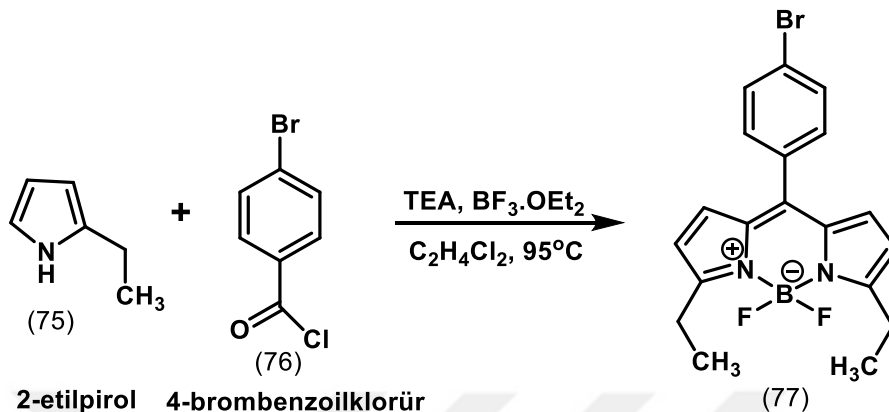
Şekil 3.20. Bileşik 74'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.21. Bileşik 74'nin ¹³C-NMR spektrumu

3.2.6. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (77)

sentezi



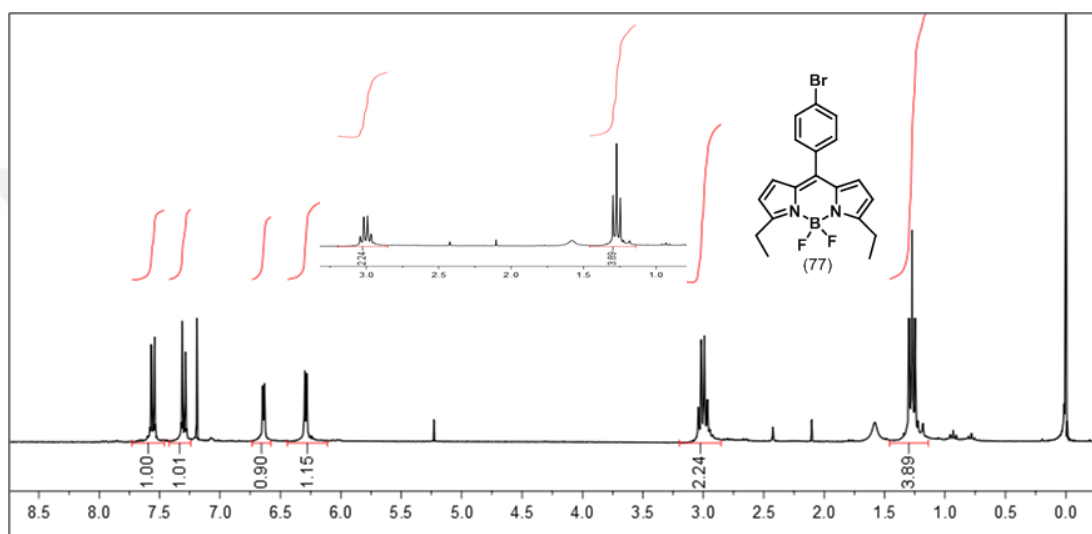
Şekil 3.22. Bileşik 77'nin sentezi

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) 2-metilpirol (0,4g, 5 mmol), dikloretan (40 mL) ve 4-brombenzoil klorür (0,66g, 2,5 mmol) eklendi. Argon gazı altında 120°C'de 16 saat reflüks edildi (kahverengi-siyah). Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (TEA, 1,68 mL, 12,5 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında BF₃.OEt₂(1,73 mL, 14 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/kloroform, 3:1) ile hassas saflaştırmaya tabii tutuldu. Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125g, 70-230 mesh) ve yürütücü olarak hekzan:kloroform (3:1) kullanıldı. Her biri 50 mL olan 30 fraksiyon alındı. TLC ve NMR incelemeleri sonucu 15-22'nci fraksiyonlar arasında koyu turuncu (6) maddesi saf olarak elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan, 0,23g, %25).

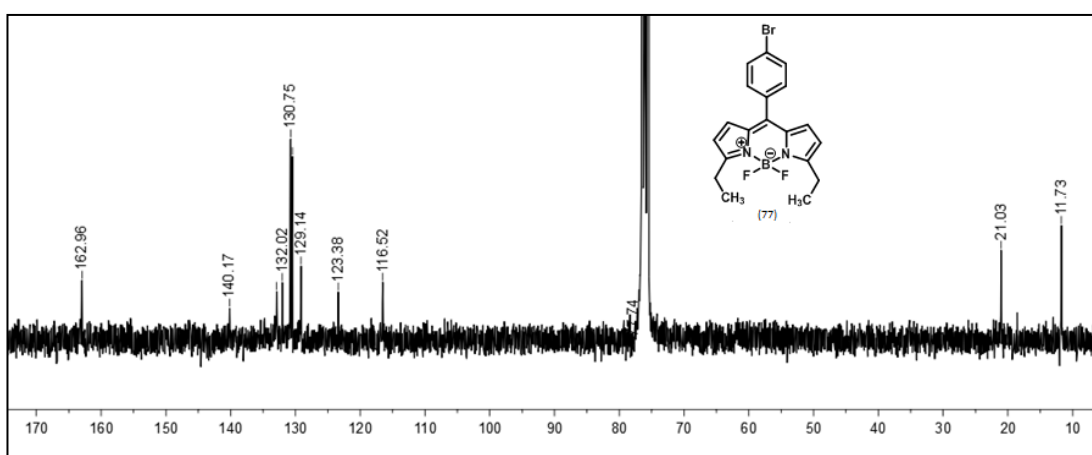
¹H NMR (CDCl₃) δ = ppm 7,56 (d, J = 8,58 Hz, 2H, Ar-H), 7,28 (d, J = 8,58 Hz, 2H, Ar-H), 6,64 (d, J = 4,22 Hz, 2H, Pi-H), 6,29 (d, J = 4,22 Hz, 2H, Pi-H), 3,00 (q, J = 7,57 Hz, 4H, CH₂), 1,27 (t, J = 7,57 Hz, 6H, CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ = ppm 162,9, 140,1, 132,9, 132,0, 130,7, 130,4, 129,1, 123,3, 116,5, 21,0, 11,7.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm^{-1}): 699, 731, 757, 769, 797, 881, 978, 1006, 1035, 1067, 1080, 1120, 1219, 1255, 1312, 1341, 1389, 1403, 1435, 1462, 1486, 1551, 1569, 1693, 1762, 1915, 2049, 2196, 2501, 2964, 3095.

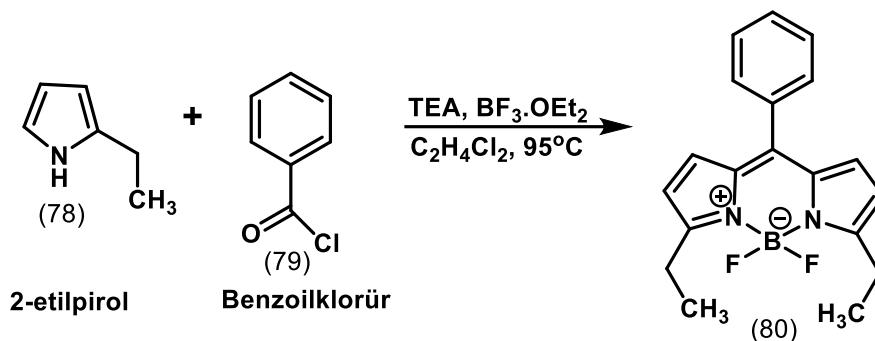


Şekil 3.23. Bileşik 77'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.24. Bileşik 77'nin ^{13}C -NMR spektrumu

3.2.7. 4,4-Diflor-8-(4-fenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (80) Sentezi



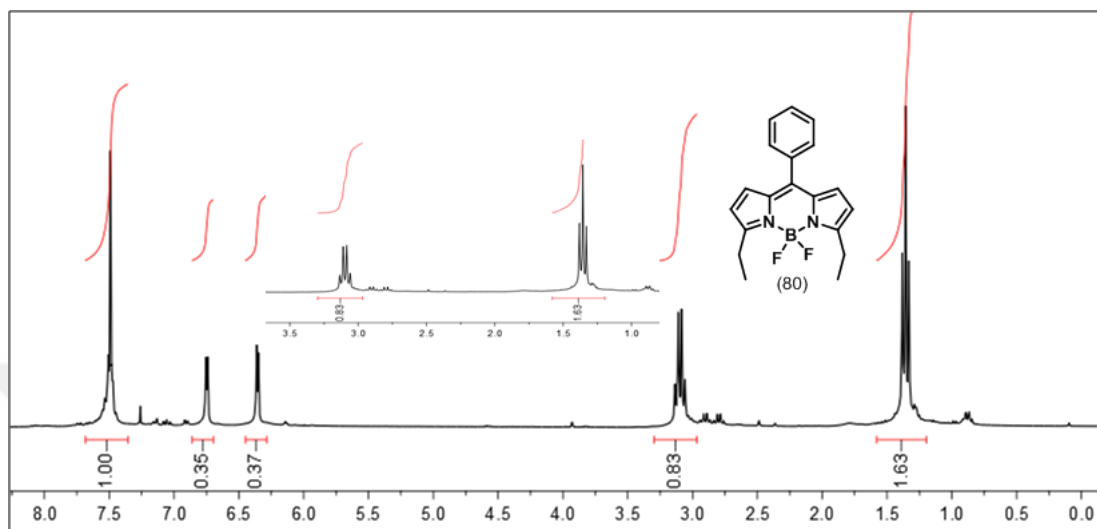
Şekil 3.25. Bileşik 80'in sentezi

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) 2-etilpirol (0,95g, 10 mmol), dikloreten (40 mL) ve benzoil klorür (0,7g, 5 mmol) eklendi. Argon gazı altında 120°C 'de 16 saat reflüks edildi (kahverengi-siyah). Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (TEA, 1,68 mL, 12,5 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1,73 mL, 14 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/kloroform, 3:1) ile hassas saflaştırmaya tabii tutuldu. Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125g, 70-230 mesh) ve yürütücü olarak hekzan:kloroform (3:1) kullanıldı. Her biri 50 mL olan 35 fraksiyon alındı. TLC ve NMR incelemeleri sonucu 13-25'inci fraksiyonlar arasında koyu turuncu (80) maddesi saf olarak elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan, 0,49g, %25).

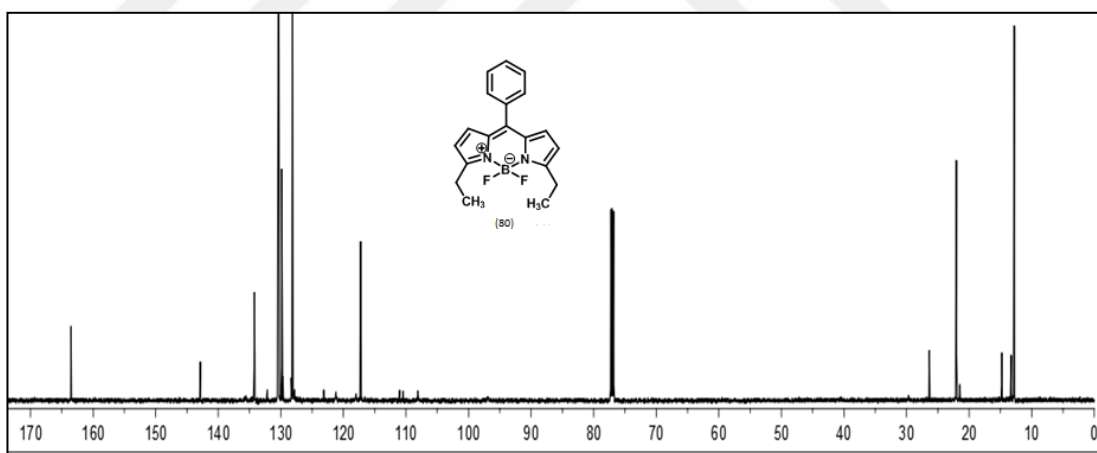
^1H NMR (CDCl_3) δ = ppm 7,49 (m, 5H, Ar-H), 6,75 (d, J = 4,18 Hz, 2H, Pi-H), 6,36 (d, J = 4,18 Hz, 2H, Pi-H), 3,10 (q, J = 7,57 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,35 (t, J = 7,58 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ = ppm 163,5, 142,7, 134,3, 134,2, 130,4, 130,4, 129,8, 128,1, 117,2, 22,0, 12,9 .

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 719, 737, 845, 881, 980, 998, 1015, 1070, 1069, 1214, 1255, 1285, 1314, 1347, 1370, 1048, 1429, 1438, 1456, 1490, 1551, 1574, 1722, 1779, 1808, 1886, 1904, 1982, 2050, 2502, 2571, 2875, 2936, 2971, 3050, 3097.

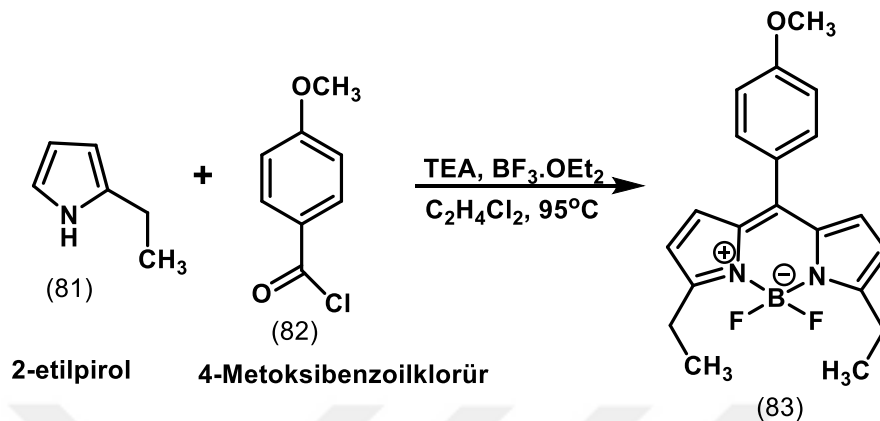


Şekil 3.26. Bileşik 80'in ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.27. Bileşik 80'in ¹³C-NMR spektrumu

3.2.8. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (83) sentezi



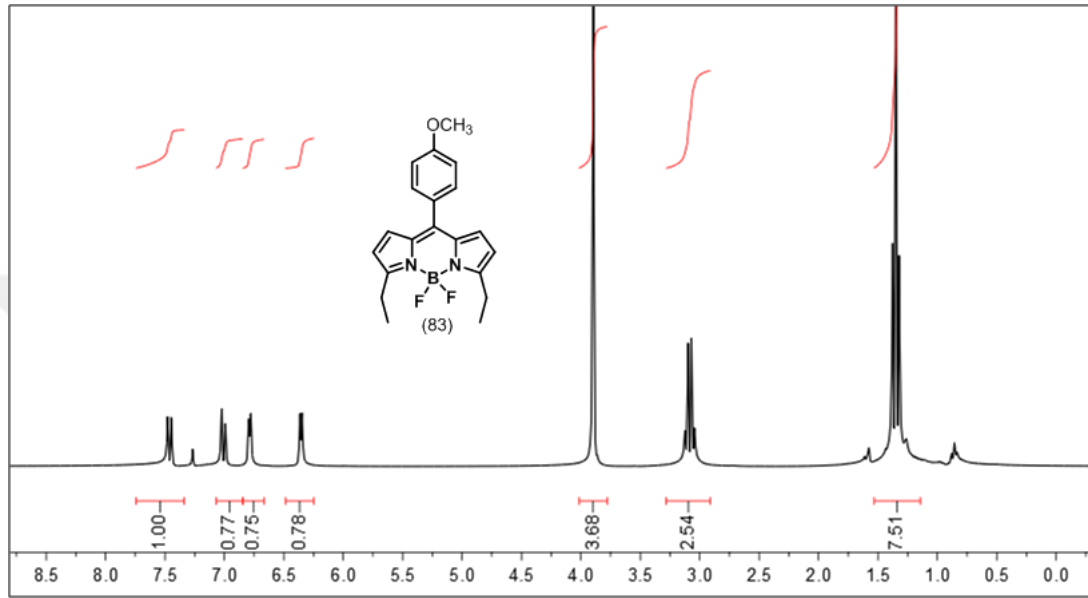
Şekil 3.28. Bileşik 83'ün sentezi

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) 2-etilpirol (0,95g, 10 mmol), dikloreten (40 mL) ve 4-metoksibenzoilklörür (0,85g, 5 mmol) eklendi. Argon gazı altında 120 °C'de 16 saat reflüks edildi (kahverengi-siyah). Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (1,68 mL, 12,5 mmol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında BF₃.OEt₂ (1,73 mL, 14 mmol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (hekzan/kloroform, 3:1) ile hassas saflaştırmaya tabii tutuldu. Kolonda dolgu maddesi olarak silikajel 60 (125 g, 70-230 mesh) ve yürütücü olarak hekzan:kloroform (3:1) kullanıldı. Her biri 50 mL olan 35 fraksiyon alındı. TLC ve NMR incelemeleri sonucu 14-23'üncü fraksiyonlar arasında kırmızı (83) maddesi saf olarak elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür-hekzan, 0,06g, %7).

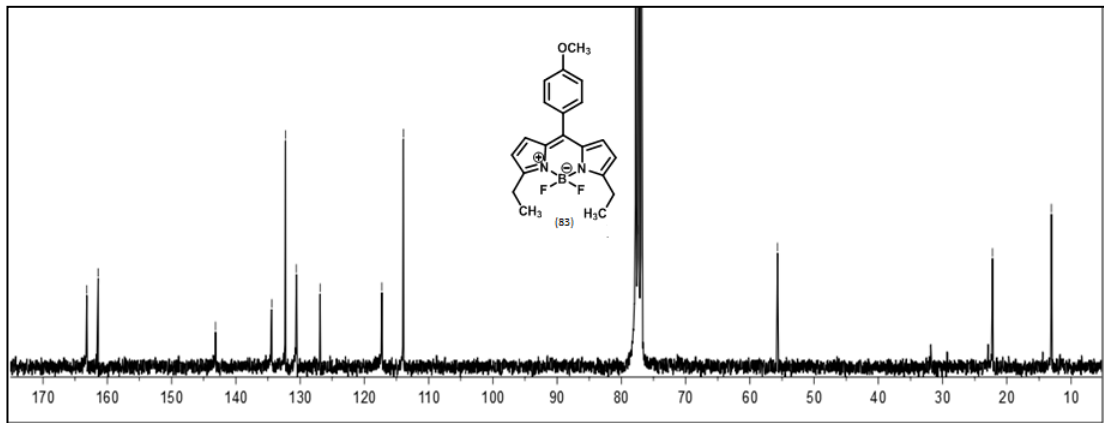
¹H NMR (CDCl₃) δ = ppm 7,47 (d, *J* = 8,62 Hz, 2H, Ar-H), 7,01 (d, *J* = 8,62 Hz, 2H, Ar-H), 6,78 (d, *J* = 3,95 Hz, 2H, Pi-H), 6,36 (d, *J* = 3,95 Hz, 2H, Pi-H), 3,90 (s, 3H, -OCH₃), 3,08 (q, *J* = 7,51 Hz, 4H, -CH₂-), 1,35 (t, *J* = 7,51 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃) δ = ppm 163,1, 161,4, 143,1, 134,4, 132,2, 130,5, 126,8, 117,2, 113,9, 55,6, 22,2, 13,0.

IR (neat, $\tilde{\nu}$ cm⁻¹): 668, 719, 760, 764, 774, 818, 833, 884, 939, 979, 999, 85, 1020, 1060, 1086, 1124, 1176, 1214, 1251, 1272, 1316, 1342, 1371, 1407, 1413, 1431, 1456, 1509, 1550, 1873, 1606, 1716, 1900, 1987, 2035, 2542, 2841, 2879, 3104.



Şekil 3.29. Bileşik 83'ün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.30. Bileşik 83'ün ¹³C-NMR spektrumu

BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında etkin ve seçkin yöntemler kullanılarak 8 adet madde sentezlenmiş ve bunların ^1H -NMR spektrumları, ^{13}C -NMR spektrumları, IR spektrumları, fotofiziksel ve elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler Ek'te yer almaktadır.

Çalışmamız sırasında ilk olarak BODIPY bileşiklerini sentezlemek için etil pirol ve metil pirol sentezleri Wolf-Kishner redüksiyonuna göre yapılmıştır. Sentez sonrasında etil pirol 65 % 64 ve metil pirol 63 %73 verim ile elde edilmiştir.

Elde edilen 63 ve 65 bileşiklerinden 68, 71, 74, 77, 80 ve 83 bileşikleri asit klorürler ve BF_3 ile etkileştirilerek BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin verimleri %5-%28 arasındadır (Tablo 4.1.) BODIPY bileşiklerinin karakteristik özelliklerden kaynaklı olarak bu bileşiklerin kolon kromatografisinde (Şekil 4.1.) izole edilmesi son derece güç olmuş ve madde kayıplarına neden olmuştur.



Şekil 4.1. Kolon sistemi

Kolon sisteminde alınan fraksiyonlar birleştirilirken renk değişimleri sonucu TLC ve NMR incelemeleri göz önünde bulundurularak birleştirme yapılmıştır. BODIPY bileşiklerinin kristallendirilmesi ise literatüre uygun olarak metilen klorür-hekzan ile yapılmıştır.

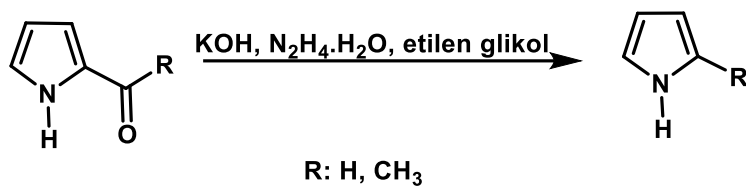
Yapılan çalışmada etil grubunun ve BODIPY çekirdeğine bağlı 8 konumundaki yapının maddenin karakteristiğini ve verimini etkilediği verimlerden yola çıkılarak anlaşılmıştır. Özellikle etil pirol yapılarının ve 8 konumunda bromlu yapıların olduğu bileşikler daha kolay izole edilmiş ve verimleri yüksektir. Buna göre bileşiğin molekül yapısı ne kadar büyük ise maddenin kolondan ayrıştırılmasının o kadar kolay olduğu görülmüştür.

Moleküllerin yapıları NMR sonuçlarına dayanarak aydınlatılmıştır. Aşağıdaki tabloda bileşiklere ait değerler verilmiştir.

Tablo 4.1. Bileşiklere ait değerler

Bileşik	Verim %	Rf Değeri	Molekül Ağırlığı gmol ⁻¹
63	73	0.556	81,12
65	64	0.510	95,15
68	21	0.442	375,02
71	7	0.402	296,03
74	9	0.431	326,15
77	25	0.400	403,08
80	11	0.419	324,18
83	7	0.405	354,21

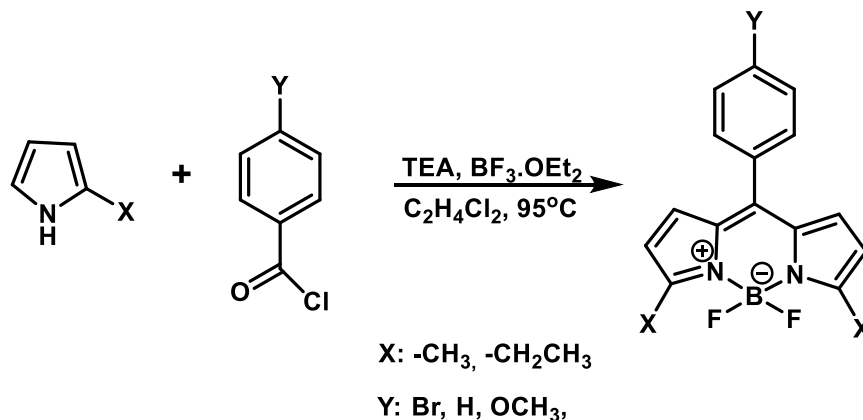
2-metil pirol(63) ve 2-etil pirol(65) molekülleri, bazik reaksiyon şartlarında Wolf-Kishner redüksiyonuyla yüksek verim ile elde edilmiştir.



Şekil 4.2. 63 ve 65 molekülleri için genel reaksiyon şeması

Bileşik 63 kimyasal formülü C₅H₇N, molekül ağırlığı 81,12 olarak hesaplanmıştır. Bileşik açık sarı renkte yağimsı ve sıvı haldedir. Alınan ¹H NMR spektrumuna göre 7,95 deki geniş singlet pirol halkasındaki N-H'ye aittir. 6,92, 6,55, ve 6,33 de görülen dublet ve triplet şeklinde rezonans olmuş olan sinyaller pirol halkasındaki CH'ye aittir. 2,58 deki singlet sinyal ise pirol halkasına bağlı metil grubundaki hidrojenlere aittir. Bileşiğin yapısında 5 karbon bulunmaktadır ve ¹³C NMR spektrumunda 5 sinyal vermiştir, 4 tanesi aromatik C, 1 adet alifatik C atomu sinyali vardır ve yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bileşiğin R_f değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak hekzan ile yürütülmüş ve 0,526 olarak hesaplanmıştır.

Bileşik 65'e ait molekül yapısı yukarıda gösterilmektedir. Bileşiğin kimyasal formülü C₆H₉N ve molekül ağırlığı 95,15 g olarak hesaplanmıştır. Bileşik açık sarı renkte yağimsı ve sıvı haldedir. Alınan ¹H NMR spektrumuna göre 7,98 deki singlet pirol halkasındaki N-H'ye aittir. 6,82, 6,38, ve 6,17 de görülen dublet ve triplet şeklinde rezonans olmuş olan sinyaller pirol halkasındaki CH'ye aittir, 2,80 ve 1,45 de görülen singlet ve triplet ise pirol halkasına bağlı etil grubundaki hidrojenlere aittir. Bileşiğin yapısında 6 karbon bulunmaktadır ve ¹³C NMR spektrumunda 4 adet sinyal aromatik bölgede, 2 adet sinyal alifatik bölgede vermiştir ve yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bileşiğin R_f değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak hekzan ile yürütülmüş ve 0,510 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. 68,71,74,77,80 ve 83 molekülleri için genel reaksiyon şeması

Bileşik 68'in kimyasal formülü $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BBrF}_2\text{N}_2$, molekül ağırlığı ise 375,02 g olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin erime noktası $180\text{-}182^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüş ve bileşiğin içerisinde hala çok az safsızlıklar olabileceğinden dolayı bu değerde çok küçük sapmalar olabilir. Bileşiğin yapısında toplamda 14 hidrojen ve 17 karbon bulunmaktadır. Alınan ^1H NMR spektrumu sonuçlarına göre 7,63 ve 7,36 ppm de dublet olarak rezonans olan protonlar fenil grubuna aittir. 6,68 ve 6,28 de ise pirol halkasının CH protonları dublet olarak rezonans olmuştur. 7,98 de metil-2pirol molekülünde görülen NH sinyalinin BODIPY molekülünde görülmemesi yapıya BF_3 molekülünün bağlandığını gösterir. 2,65 ppm'de singlet yapıdaki her iki pirole bağlı metil gruplarına aittir. İntegrasyon oranı iki adet CH_3 gurubu olduğunu göstermektedir. Bileşiğin yapısında 17 karbon bulunmaktadır. 9 adet aromatik bölgede 1 adette alifatik bölgede olmak üzere toplam 10 adet karbon molekülü sinyali vermiştir. Bileşiğin yapısı simetrik olduğundan dolayı ^{13}C NMR spektrumuna göre toplamda 10 karbon sinyali görülmektedir. Bileşik 68 UV ölçümlerinde maksimum Absorbans 516 nm olarak ölçülmüştür. Floresans ölçümlerinde ise madde 533 nm emisyon, 510 nm uyarma spektrumu vermiştir. Bileşiğe ait kuantum verimi 0,145, stokes kayması ise 23 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin Rf değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak kloroform ile yürütülmüş ve 0,442 olarak hesaplanmıştır.

Bileşik 71'in kimyasal formülü $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{N}_2$, ve molkeül ağırlığı 296,13 g olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin erime noktası $110\text{-}112^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüş ve literatürdeki

değeri (107°C) ile küçük sapmalar göstermektedir. Bileşik yapısında 15 hidrojen ve 17 karbon içermektedir. Alınan ^1H NMR spektrumu sonuçlarına göre 7,48 ppm de rezonans olan protonlar fenil grubuna aittirler. 6,70 ve 6.26 da ise pirol halkasının CH protonları dublet olarak rezonans olmuştur. 7,98 de metil-2pirol molekülünde görülen NH sinyalinin BODIPY molekülünde görülmemesi yapıya BF_3 molekülünün bağlandığını gösterir. 2,66 ppm de singlet yapıdaki her iki pirole bağlı metil gruplarına aittir. İntegrasyon oranı iki adet CH_3 gurubu olduğunu göstermektedir. Bileşiğin yapısında 17 karbon bulunmaktadır. 9 adet aromatik bölgede 1 adette alifatik bölgede olmak üzere toplam 10 adet karbon molekülü sinyali vermiştir. Bileşiğin yapısı simetrik olduğundan dolayı ^{13}C NMR spektrumuna göre toplamda 10 karbon sinyali görülmektedir. Bileşik 71 UV ölçümlerinde maksimum Absorbans 508 nm olarak ölçülmüştür. Floresans ölçümlerinde ise madde 532 nm emisyon, 499 nm uyarma spektrumu vermiştir. Bileşiğe ait kuantum verimi 0,396, stokes kayması ise 34 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin Rf değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak kloroform ile yürütülmüş ve 0,402 olarak hesaplanmıştır.

Bileşik 74'ün kimyasal formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$, ve molekül ağırlığı 326,15 g olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin erime noktası 188-190°C olarak ölçülmüş ve literatürdeki değeri (191°C) ile çok küçük sapmalar gözlemlenmiştir. Bileşik yapısında 17 hidrojen ve 18 karbon içermektedir. Alınan ^1H NMR spektrumlarına göre 7,45 ve 7,00 ppm de dublet olarak rezonans olan protonlar fenil halkasındaki CH protonlarına aittir. 6,76 ve 6,28 ppm'de ise her iki pirol halkasına bağlı CH protonları dublet olarak rezonans olmuştur. 3,89 ppm'de singlet olarak rezonans olan protonlar fenil halkasına bağlı metil grubuna aittir. 2,64 ppm'de singlet yapıdaki her iki pirole bağlı metil gruplarına aittir. İntegrasyon oranı iki adet CH_3 gurubu olduğunu göstermektedir. Bileşiğin yapısında 18 karbon bulunmaktadır. 9 adet aromatik bölgedeki karbonlara ait sinyaller vardır, 2 adet de alifatik bölgede toplam 11 adet sinyal vermiştir. Bileşiğin yapısı simetrik olduğundan dolayı ^{13}C NMR spektrumuna göre toplamda 11 karbon sinyali görülmektedir. Bileşik 74 UV ölçümlerinde maksimum Absorbans 511 nm olarak ölçülmüştür. Floresans ölçümlerinde ise madde 528 nm emisyon, 499 nm uyarma spektrumu vermiştir. Bileşiğe ait kuantum verimi 0,815, stokes kayması ise 29 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin Rf değeri 5 cm TLC

kartı üzerinde çözücü olarak kloroform ile yürütülmüş ve 0,431 olarak hesaplanmıştır.

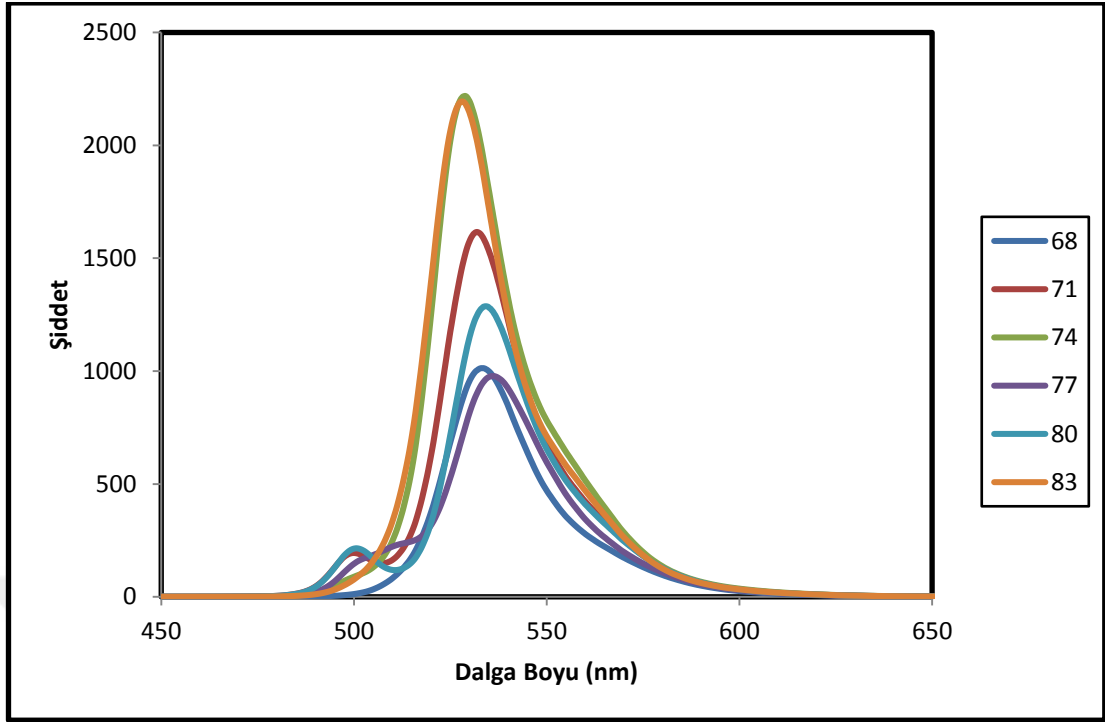
Bileşik 77'nin kimyasal formülü $C_{19}H_{18}BBF_2N_2$, molekül ağırlığı 403,08 g olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin erime noktası 138-139°C olarak ölçülmüş ve literatürdeki değeri ile (135-136°C) çok küçük sapmalar göstermektedir. Bileşik yapısında 18 hidrojen ve 19 karbon içermektedir. Alınan 1H NMR spektrumlarına göre 7,56 ve 7,28 ppm de dublet olarak rezonans olan protonlar fenil grubuna aittir. 6,64 ve 6,29 de ise pirol halkasının CH protonları dublet olarak rezonans olmuştur. 7,98 de metil-pirol molekülünde görülen NH sinyalinin BODIPY molekülünde görülmemesi yapıya BF_3 molekülünün bağlandığını gösterir. 3,00 ppm de her iki pirol halkasına bağlı etil grupları quartet olarak rezonans olmuştur, 1,27 ppm'de yine her iki pirol halkasına bağlı metil grupları triplet olarak rezonans olmuştur. Bileşiğin yapısında 19 karbon bulunmaktadır. 9 adet aromatik bölgedeki karbonlara ait sinyaller vardır, 2 adet de alifatik bölgede toplam 11 adet sinyal vermiştir. Bileşiğin yapısı simetrik olduğundan dolayı ^{13}C NMR spektrumuna göre toplamda 11 karbon sinyali görülmektedir. Bileşik 77 UV ölçümlerinde maksimum Absorbans 516 nm olarak ölçülmüştür. Floresans ölçümlerinde ise madde 534 nm emisyon, 501 nm uyarma spektrumu vermiştir. Bileşiğe ait kuantum verimi 0,148, stokes kayması ise 35 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin Rf değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak kloroform ile yürütülmüş ve 0,400 olarak hesaplanmıştır.

Bileşik 80'in kimyasal formülü $C_{19}H_{19}BF_2N_2$, molekül ağırlığı 324,18 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin erime noktası 155-157°C olarak ölçülmüştür. Bileşiğin yapısında 19 hidrojen ve 19 karbon bulunmaktadır. Alınan 1H NMR spektrumu sonuçlarına göre 7,49 ppm de rezonans olan protonlar fenil grubuna aittirler. 6,75 ve 6.36 da ise pirol halkasının CH protonları dublet olarak rezonans olmuştur. 7,98 de metil-2pirol molekülünde görülen NH sinyalinin BODIPY molekülünde görülmemesi yapıya BF_3 molekülünün bağlandığını gösterir. 3,10 ppm de her iki pirol halkasına bağlı etil grupları quartet olarak rezonans olmuştur, 1,35 ppm'de yine her iki pirol halkasına bağlı metil grupları triplet olarak rezonans olmuştur. Bileşiğin yapısında 19 karbon bulunmaktadır. 9 adet aromatik bölgedeki karbonlara ait

sinyaller vardır, 2 adet de alifatik bölgede toplam 11 adet sinyal vermiştir. Bileşiğin yapısı simetrik olduğundan dolayı ^{13}C NMR spektrumuna göre toplamda 11 karbon sinyali görülmektedir. Bileşik 80 UV ölçümlerinde maksimum Absorbans 514 nm olarak ölçülmüştür. Floresans ölçümlerinde ise madde 534 nm emisyon, 494 nm uyarma spektrumu vermiştir. Bileşiğe ait kuantum verimi 0,257, stokes kayması ise 40 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin Rf değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak kloroform ile yürütülmüş ve 0,419 olarak hesaplanmıştır.

Bileşik 83'ün kimyasal formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$, bileşiğin molekül ağırlığı 354,21 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin erime noktası 136-138°C olarak ölçülmüştür. Bileşiğin yapısında 21 hidrojen 20 karbon bulunmaktadır. Alınan ^1H NMR spektrumlarına göre 7,47 ve 7,01 ppm de dublet olarak rezonans olan protonlar fenil halkasındaki CH protonlarına aittir. 6,78 ve 6,36 ppm'de ise her iki pirol halkasına bağlı CH protonları dublet olarak rezonans olmuştur. 3,89 ppm'de singlet olarak rezonans olan protonlar fenil halkasına bağlı metil grubuna aittir. 3,08 ppm de her iki pirol halkasına bağlı etil grupları quartet olarak rezonans olmuştur, 1,35 ppm'de yine her iki pirol halkasına bağlı metil grupları triplet olarak rezonans olmuştur. Bileşiğin yapısında 20 karbon bulunmaktadır. 9 adet aromatik bölgedeki karbonlara ait sinyaller vardır, 3 adet de alifatik bölgede toplam 11 adet sinyal vermiştir. Bileşiğin yapısı simetrik olduğundan dolayı ^{13}C NMR spektrumuna göre toplamda 11 karbon sinyali görülmektedir. Bileşik 83 UV ölçümlerinde maksimum Absorbans 513 nm olarak ölçülmüştür. Floresans ölçümlerinde ise madde 528 nm emisyon, 506 nm uyarma spektrumu vermiştir. Bileşiğe ait kuantum verimi 0,727, stokes kayması ise 22 olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin Rf değeri 5 cm TLC kartı üzerinde çözücü olarak kloroform ile yürütülmüş ve 0,405 olarak hesaplanmıştır.

Floresans spektroskopisi: 68,71,74,77,80 ve 83 bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Ek: 2).



Şekil 4.4. Floresans spektrumu

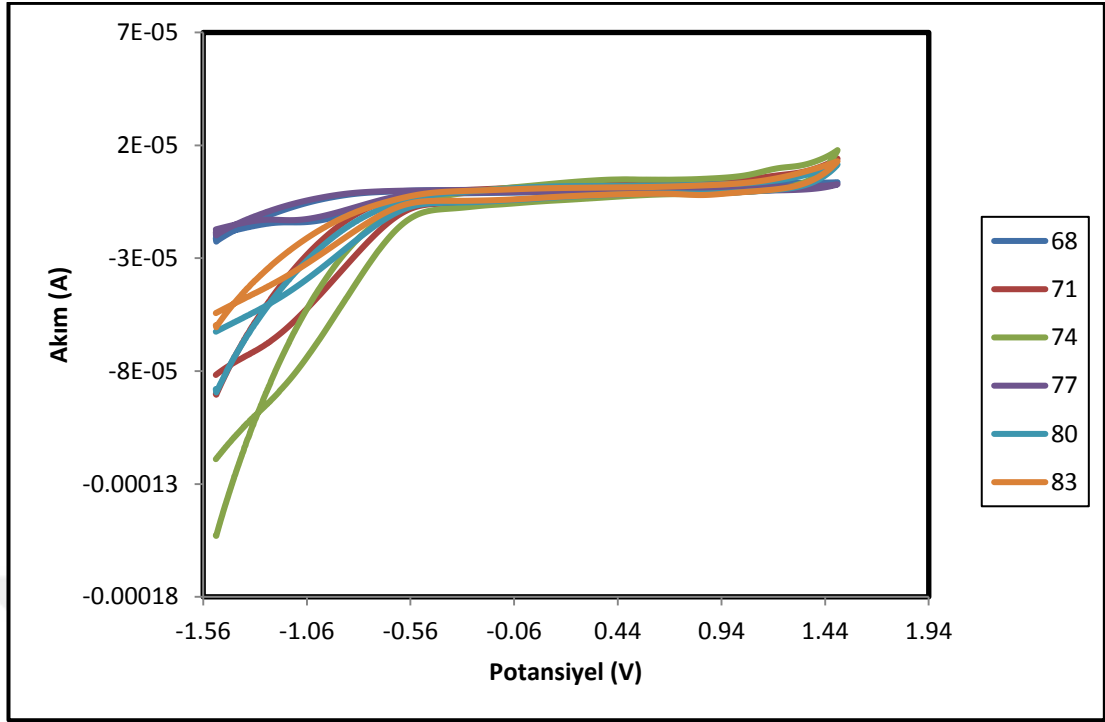
Yukarıdaki şekilde 68,71,74,77,80 ve 83 bileşiklerinin floresans spektrofotometre cihazından alınan ölçümlere göre grafikleri çizilmiştir. Bileşiklere ait grafikler yukarıda üst üste çakıştırılarak floresans özelliğindeki değişimler incelenmiştir. Bu grafiğe göre molekül yapıları birbirine benzeyen yapıların verdiği sinyallerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bileşiklerin kloroform çözeltisi içinde alınan floresans spektrumlarında hazırlanan bütün kompleksler için emisyon değerleri gözlenmiştir. Normalize edilen spektrumlarda UV spektrumlarında maksimum absorpsiyonun yapıldığı değerlere yakın dalga boylarında yapılan uyarma spektrumları ile elde edilen emisyon spektrumları genellikle ayna görüntüsü şeklinde ortaya çıkmıştır. Çözelti ortamında moleküllerin farklı hareketler sergilemesi farklı enerji geçişlerine sebep olması dolayısıyla uyarma ve emisyon spektrumları geniş bantlar şeklinde gözlenmiştir. Bileşiklere ait kuantum verimleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken standart olarak fluorescein kullanılmıştır.

Tablo 4.2. BODİPY bileşiklerine ait hesaplanan değerler

Bileşik	Absorbans (nm)	λ Emisyon (nm)	λ Uyarma (nm)	Kuantum verimi	Stokes kayması
68	516	533	510	0,145	23
71	508	532	499	0,396	34
74	511	528	499	0,815	29
77	516	534	501	0,148	35
80	514	534	494	0,257	40
83	513	528	506	0,727	22

Yukarıdaki sonuçlara bakılarak molekül yapısı birbirine yakın olan bileşiklerin kuantum verimlerinin birbirine yakın olduğu ve çok az değişiklikler olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bileşiklere ait stok kaymaları hesaplanmıştır. Bu kayma değerleri 22-40 arasında değişmektedir. Sırasıyla bu kayma değerleri 23, 34, 29, 35, 40 ve 22 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara da bakılarak yine molekül yapıları birbirine yakın olan yapıların stok kaymalarında yakın olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal ölçümler: 68, 71, 74, 77, 80 ve 83 bileşiklerinin voltamogram ölçümleri yapılmıştır (Ek: 1).Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler ile ilgili kalitatif bilgi edinmede kullanılan bir yöntemdir. Bu voltamogramların (akıma karşı potansiyel grafiği) incelenmesiyle bir sistemin kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasalaçından tersinir olup olmadığı ve indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı kolayca anlaşılır. Aşağıdaki şekilde voltamogram grafiklerinin çakıştırılmış hali bulunmaktadır. Bu grafikten yola çıkılarak bromlu bileşiklerin (68, 77) indigenme ve yükseltgenmelerinin diğer bileşiklere göre daha net olduğu görülmektedir. Molekül yapısı benzerlik gösteren bileşiklerde ise grafiklerin birbirinden pek farklı olmadığı görülmektedir. Bileşiklerin ayrı ayrı ölçüm grafikleri Ek:1 de verilmiştir. Bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme özellikleri bileşiklerin iletkenlikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu da BODİPY bileşiklerinin güneş pillerinde kullanılmasında referans olmaktadır.



Şekil 4.5. Voltamogram grafiği

KAYNAKLAR

- [1] Bülent, D. "Önemli Bir Beş-Üyeli Heteroaromatik Bileşik: "Pirrol." 2006.
- [2] Xu, Xiaoliang, And Yongmin Zhang. "Synthesis of 3H-pyrroles promoted by samarium/cat. iodine system." Synthetic communications 32.17: 2643-2650, 2002.
- [3] Eaton, S. S.; Eaton, G. R.; Chang, C. K., Synthesis and Geometry Determination of Cofacial Diporphyrins - Electron-Paramagnetic-Res Spectroscopy of Dicopper Diporphyrins in Frozen Solution, J. Am. Chem. Soc. 107, (11), 3177-3184, 1985.
- [4] A.N.Kurşunlu Bor-Dipirin' den Türeyen Yeni Ligantların Metal Komplekslerinin Sentez Ve LüminesansÖzelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2014.
- [5] Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Yu, L.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D., Structural Control of the Excited-State Dynamics of Bis(dipyrinato)zinc Complexes: Self-Assembling Chromophores for Light- Harvesting Architectures. J. Am. Chem. Soc., 126, 2664-2665, 2004.
- [6] Sutton, J. M.; Rogerson, E.; Wilson, C. J.; Sparke, A. E.; Archibald, S. J.; Boyle, R. W., Synthesis and structural characterisation of novel bimetallic dipyrromethene complexes: rotational locking of the 5-aryl group, Chem. Commun. 11, 1328-1329, 2004.
- [7] Falk, H.; Leodolter, A.; Schade, G., On the chemistry of pyrrole pigments, XIX.:The electrochemical oxidation of pyrromethenones and pyrromethenes (bilepigment partial structures). Beitrage zur Chemie der Pyrrolpigmente, 19. Mitt.:Die elektrochemische Oxidation von Pyrromethenonen und Pyrromethenen(Gallenpigment-Partialstrukturen) 109, 183-192, 1978.
- [8] Gill, H. S.; Finger, I.; Bozidarevic, I.; Szydlo, F.; Scott, M. J., Preparation of α,β - unsubstituted meso-arylbidipyrins via metal-templated, oxidative coupling of dipyrins, New J. Chem. 29, 68-71, 2005.

- [9] Vankoeveringe, J. A.; Lugtenburg, J., Novel Pyrromethenes 1-Oxygen and 1-Sulfur Analogs - Evidence for Photochemical Z-E Isomerization, *Recl. Trav.Chim. Pays-Bas*, 96, 55-58, 1977.
- [10] Kollmannsberger, M.; Gareis, T.; Heinl, S.; Breu, J.; Daub, J., Electrogenatedchemiluminescence and proton-dependent switching of fluorescence:Functionalized difluoroboradiaza-s-indacenes, *Angew.Chem. Int. Ed.*36, 1333-1335, 1997.
- [11] Lash, T. D.; Chen, S. H., Syntheses of per-N-15 labeled etioporphyrins I-IV and arelated tetrahydrobenzoporphyrin for applications in organic geochemistry andvibrational spectroscopy, *Tetrahedron*61, 11577-11600, 2005.
- [12] Yu, Y. H.; Descalzo, A. B.; Shen, Z.; Rohr, H.; Liu, Q.; Wang, Y. W.; Spieles, M.; Li, Y. Z.; Rurack, K.; You, X. Z.Mono- and di(dimethylamino)styrylsubstitutedborondipyrromethene and borondiindomethene dyes with intensenear-infrared fluorescence, *Chem.- Asian J.*, 1, 176-187, 2006.
- [13] Paine, J. B.The Porphyrins, ed. Dolphin, D. Vol. 1. New York: Academic Press. Patra S., Gunupuru R., Lo R., Suresh E., Ganguly B., Paul P., 2012, *New J. Chem.*, 36,988-1002, 1978.
- [14] Paul, D.; Wytko, J. A.; Koepf, M.; Weiss, J, Design and synthesis of a selfassembledphotochemical dyad based on selective imidazole recognition. *Inorg.Chem.* 41, 3699-3704,2002.
- [15] Loudet, A., Burgess, K., Bodipy dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties, *Chemical Reviews*, 107, 4891-4932, 2007.
- [16] Treibs, A., Kreuzer, F.H., Difluoroboryl complexes of di- and tripyrrylmethenes, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 718, 208, 1968.
- [17] E.Teknikel. YeniBODIPY Bileşiklerinin Sentezi Ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.Ankara, 2013.
- [18] Niu, S.-L., Ulrich, G., Retailleau, P., Harrowfield, J., Ziessel, R., New insights into the solubilization of BODIPY dyes, *Tetrahedron Letters*, 50, 3840-3844, 2009.
- [19] E. Vos De Wael, J. A. Pardoen, J. A. Van Koeveringe And J.Lugtenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, , vol; 96, pp. 306–309,1977.

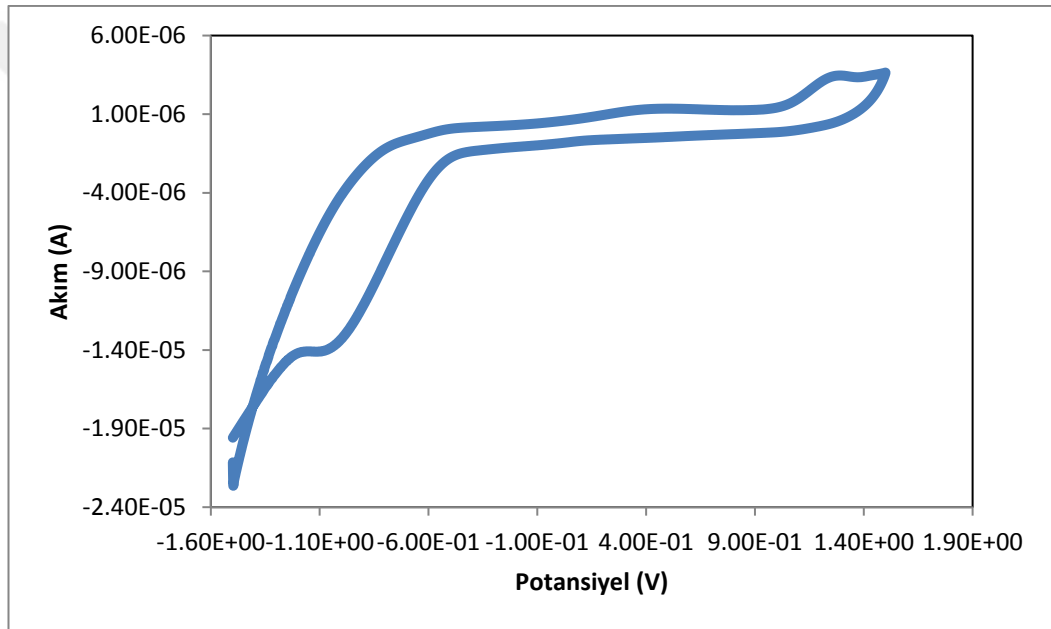
- [20] Hinkeldey B, Schmitt A, Jung G. Comparative photostability studies of BODIPY and fluorescein dyes by using fluorescence correlation spectroscopy. *Chemphyschem.* vol; 6;9(14), pp. 2019-27,2008.
- [21] Lin, Ying-Chun, Modified BODIPY Probes to explore peroxisome function, Durham theses, Durham University. Available at Durham E-Theses Online: <http://etheses.dur.ac.uk/647>,2010.
- [22] G. Sevinç, Bordipirometen (Bodipy) Bileşiklerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fenilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.
- [23] Wu, Y., Peng, X., Guo, B., Fan, J., Zhang, Z., Wang, J., Cui, A., Gao, Y. Boron dipyrromethene fluorophore based fluorescence sensor for the selective imaging of Zn(II) in living cells, *Org. Biomol. Chem.*, vol; 3, p. 1387,2005.
- [24] Wan, C. W., Burghart, A., Chen, J., Bergstroem, F., Johansson, L. B.A., Welford, M. F., Kim, T. G., Topp, M. R., Hochstrasser, R. M., Burgess, K. Anthracene-BODIPY cassettes: syntheses and energy transfer Chemistry, *A European Journal*, vol; 9(18), pp. 4430-4441, 2003.
- [25] Yu L., Muthukumaran K., Sazanovich I., Kirmaier C., Hindin E., Diers J., Boyle P., Yu, Y. H., Descalzo, A. B., Shen, Z., Rohr, H., Liu, Q., Wang, Y. W., Spieles, M., Li, Y. Z., Rurack, K., You, X. Z. Mono- and Di(dimethylamino)styryl-substituted borondipyrromethene and borondiindomethene dyes with intense near-infrared fluorescence , *Chem. Asian J.*, vol; 1, p. 176,2006.
- [26] Rao, P. D., Dhanalekshmi, S., Littler, B. J., Lindsey, J. S., Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituents. *Journal of Organic Chemistry*, vol; 65(22), pp. 7323-7344,2000.
- [27] Wagner, R. W., Lindsey, Jonathan, S. Boron-dipyrromethene dyes for incorporation in synthetic multi-pigment light-harvesting arrays. *Pure & Appl. Chemistry*, vol; 68, No. 7, pp. 1373-1380,1996.
- [28] Shah, M., Thangaraj, K., Soong, M. L., Welford, L., Boyer, J. H., Politzer, I. R., Pavlopoulos, T. G. Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes 1, *Heteroat. Chem.*, vol; 1,p. 389,1990.
- [29] G. Sevinç, Bordipirometen (Bodipy) Bileşiklerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fenilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.

- [30] Tahtaoui C., Thomas C., Rohmer F., Klotz, P., Duportail G., Mely Y., Bonnet, D., Hibert, M. Convenient method to access new 4,4-dialkoxy- and 4,4-diaryloxy-diaza-s-indacene dyes: Synthesis and spectroscopic evaluation, *The Journal of organic chemistry*, vol; 72(1), pp. 269-72,2007.
- [31] Wu, L. And Burgess, K. 2008. A new synthesis of symmetric boraindacene (BODIPY) dyes, *Chem. Commun*, 4933–4935,2008.
- [32] Kim, H., Burghar, A. , Welch, M. B., Reibenspies, J. And Burgess, K., Synthesis and spectroscopic properties of a new 4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dye .*Chem.Commun*; pp, 1889–1890, 1999.
- [33] Wan, C. W., Burghart, A., Chen, J., Bergstroem, F., Johansson, L. B.A., Wolford, M. F., Kim, T. G., Topp, M. R., Hochstrasser, R. M., Burgess, K. Anthracene-BODIPY cassettes: syntheses and energy transfer *Chemistry, A European Journal*, vol; 9(18), pp. 4430-4441, 2003.
- [34] Wu, L., Burgess, K., A new synthesis of symmetric boraindacene (BODIPY) dyes, *Chemical Communications*, 40, 4933-4935, 2008.
- [35] Gareis, T, Huber C, Wolfbeis O. S., Daub J., Phenol/phenolate-dependent on/off switching of the luminescence of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes, *Chemical Communications*, 1717-1718, 1997.
- [36] Urano, Y., Asanuma, D., Hama, Y., Koyama, Y., Barrett, T., Kamiya, M., Nagano, T., Watanabe, T., Hasegawa, A., Choyke, P.L., Kobayashi, H., Selective molecular imaging of viable cancer cells with pH-activatable fluorescence probes, *Nature Medicine*, 15, 104-109, 2009.
- [37] Erdik E., Sarıkaya, Y., Temel Üniversite Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara,1998.
- [38] Beiser, A.,Modern Fiziğin Kavramları, Akademi yayınevi, İstanbul, 1997.
- [39] Lakowicz, J.R.Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York and London, 1986.
- [40] E.Yıldırım. Polimerik Ve Oligometrik Yapılı Metal İçeren Epoksi Polimerlerinin Hazırlanması, Termal Ve Elektronik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Sakarya, 2014.

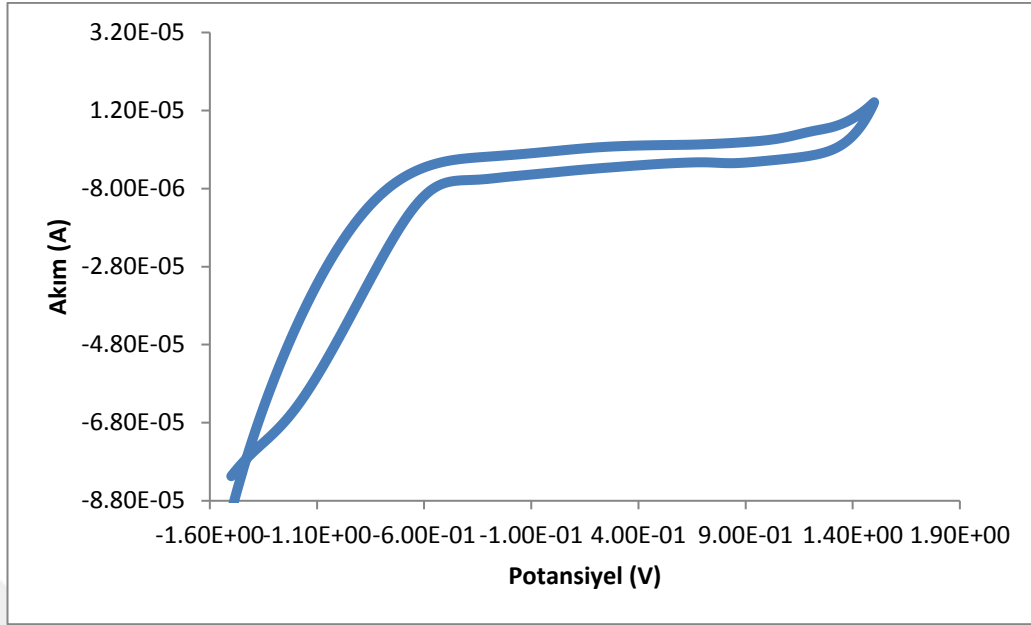
EKLER

EK 1:

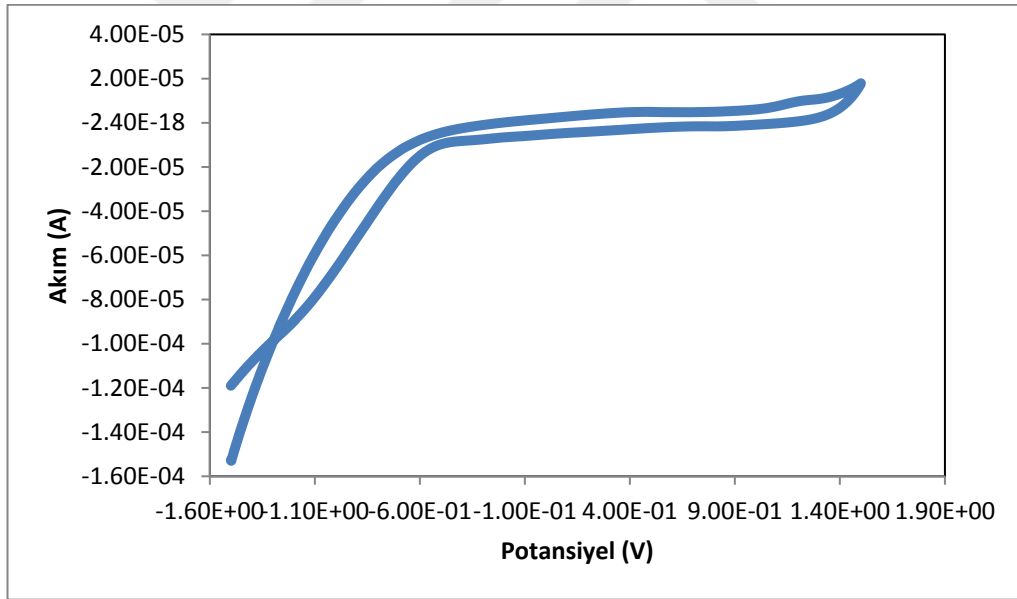
BODIPY bileşiklerine ait voltamogram ölçümlerinin grafikleri



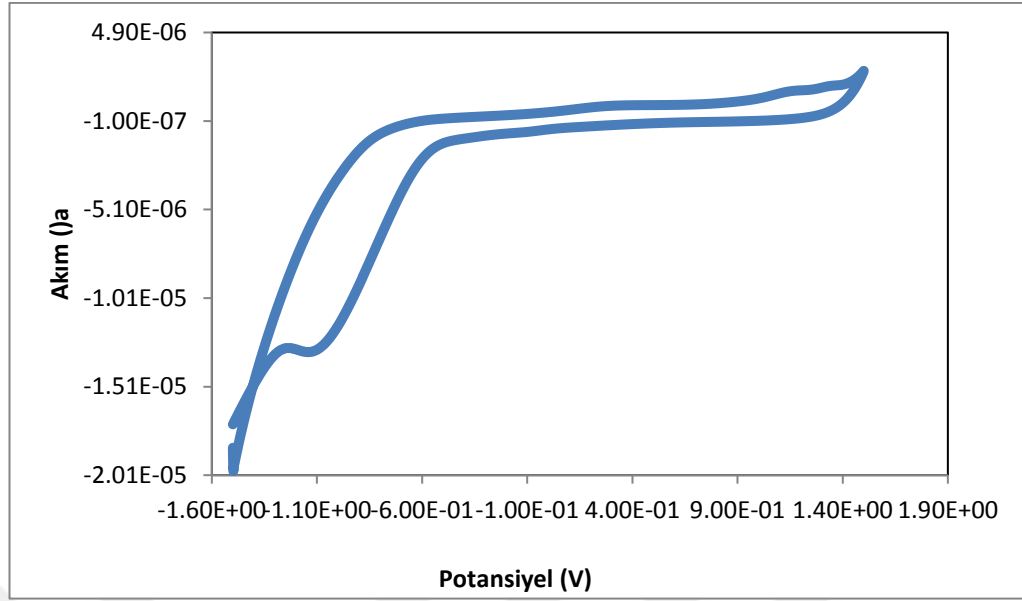
Ek 1.1. Bileşik 68'in voltamogram grafiği



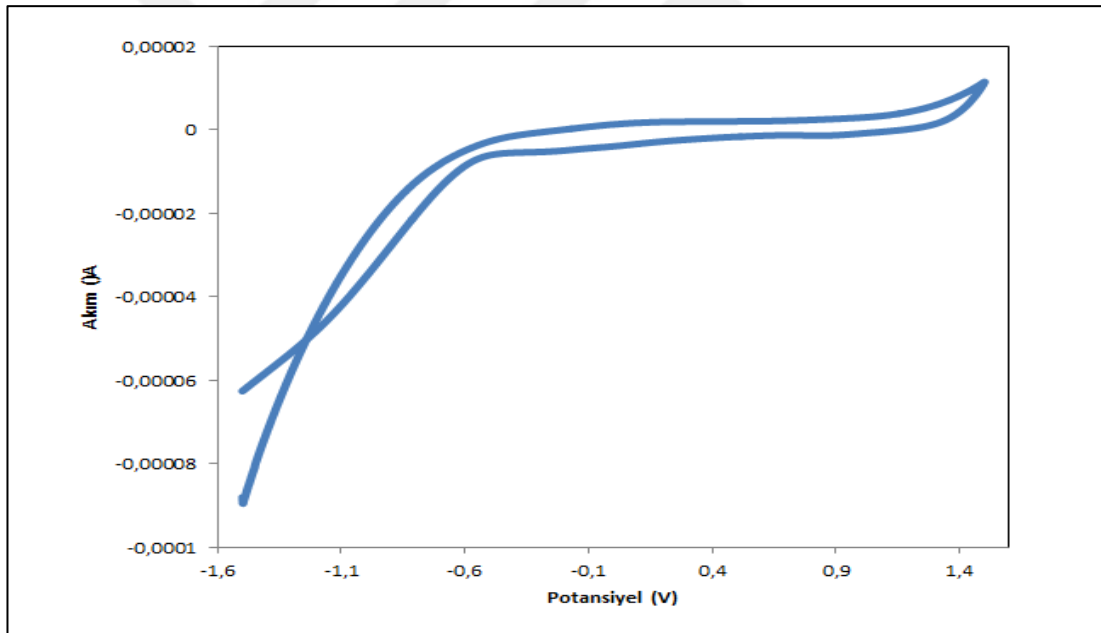
Ek 1.2. Bileşik 71'in voltamogram grafiği



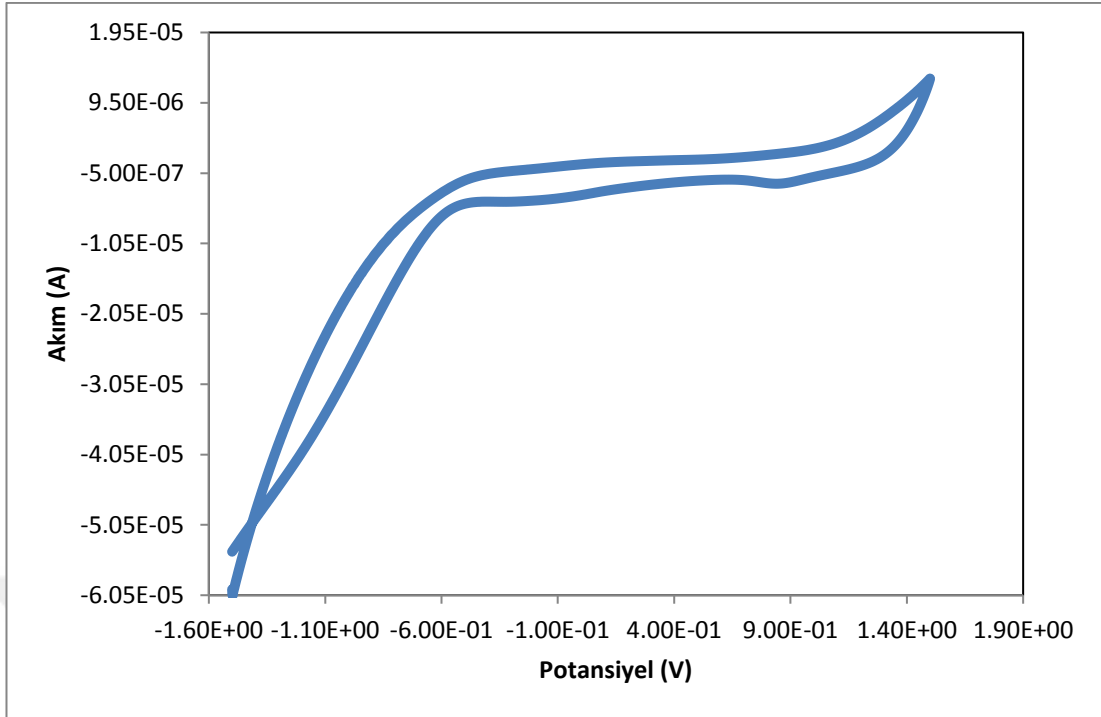
Ek 1.3. Bileşik 74'ün voltamogram grafiği



Ek 1.4. Bileşik 77'nin voltamogram grafiği



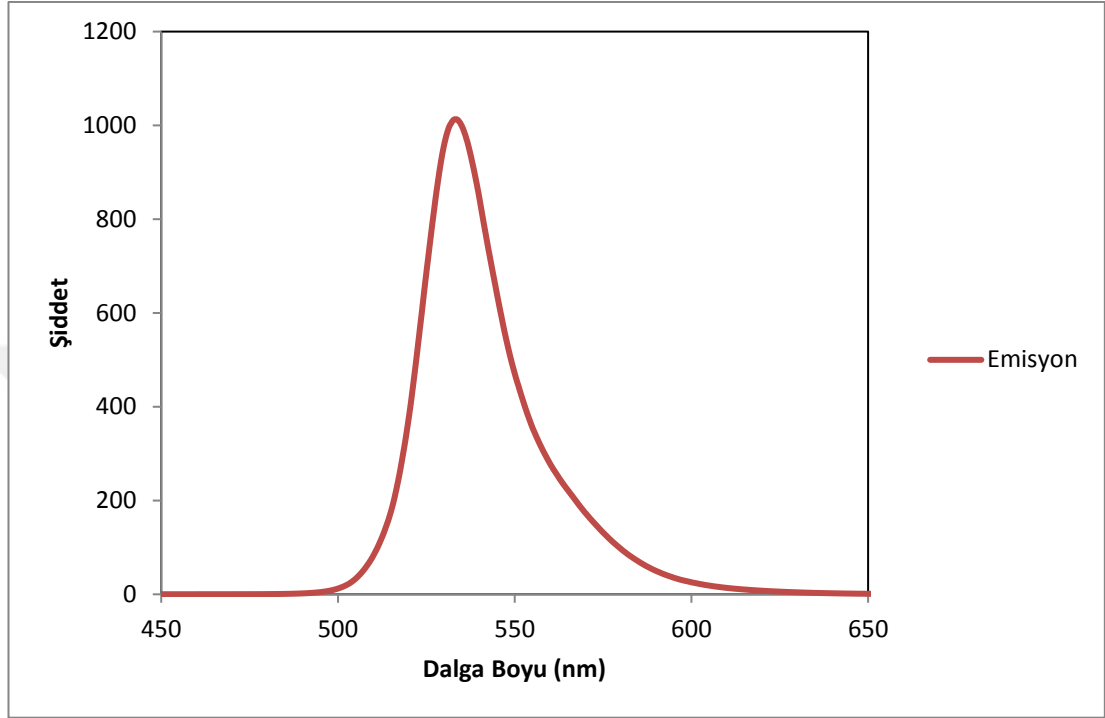
Ek 1.5 Bileşik 80'in voltamogram grafiği



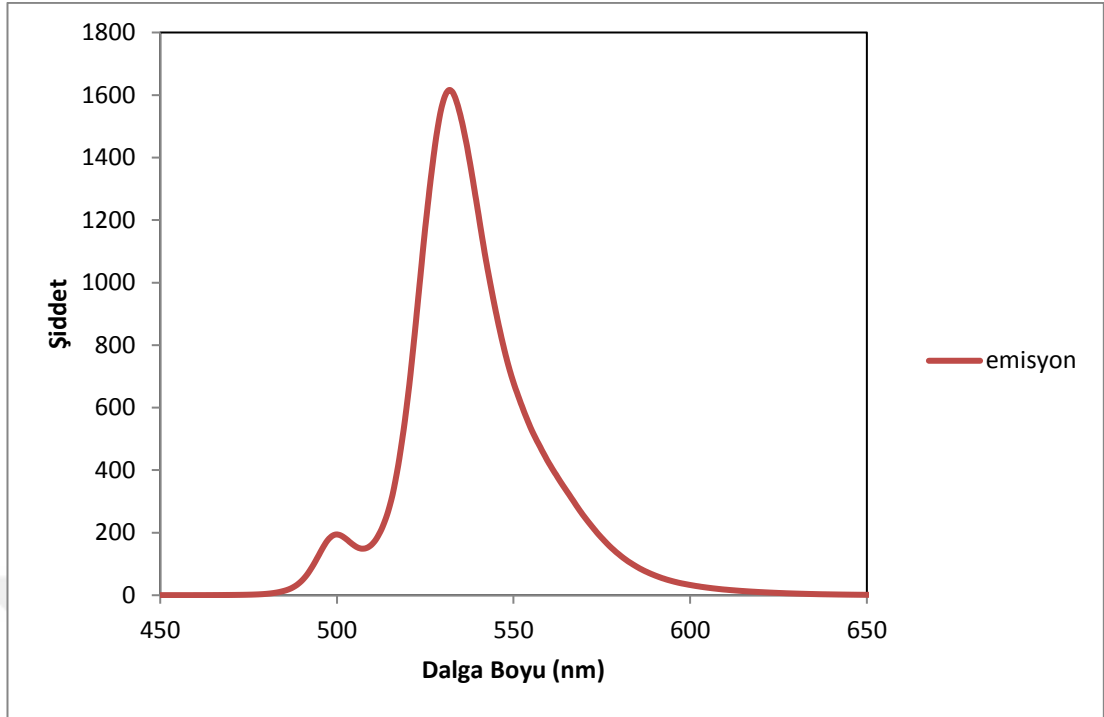
Ek 1.6. Bileşik 83'ün voltamogram grafiği

EK 2:

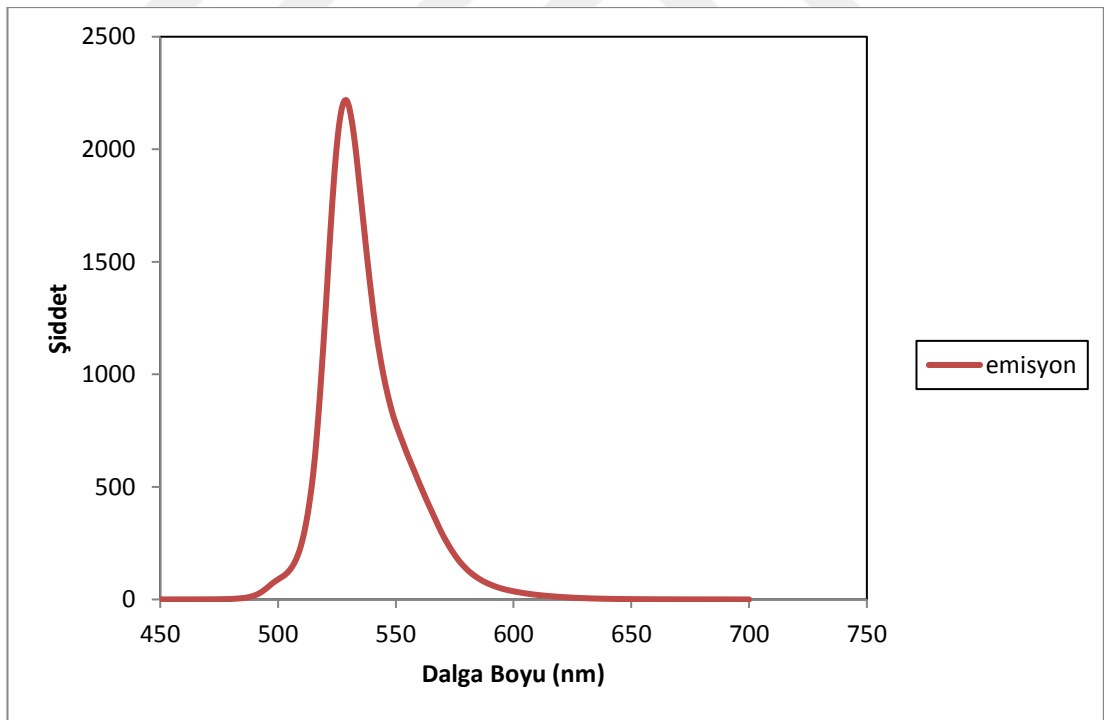
Floresans ölçümlerine ait grafikler



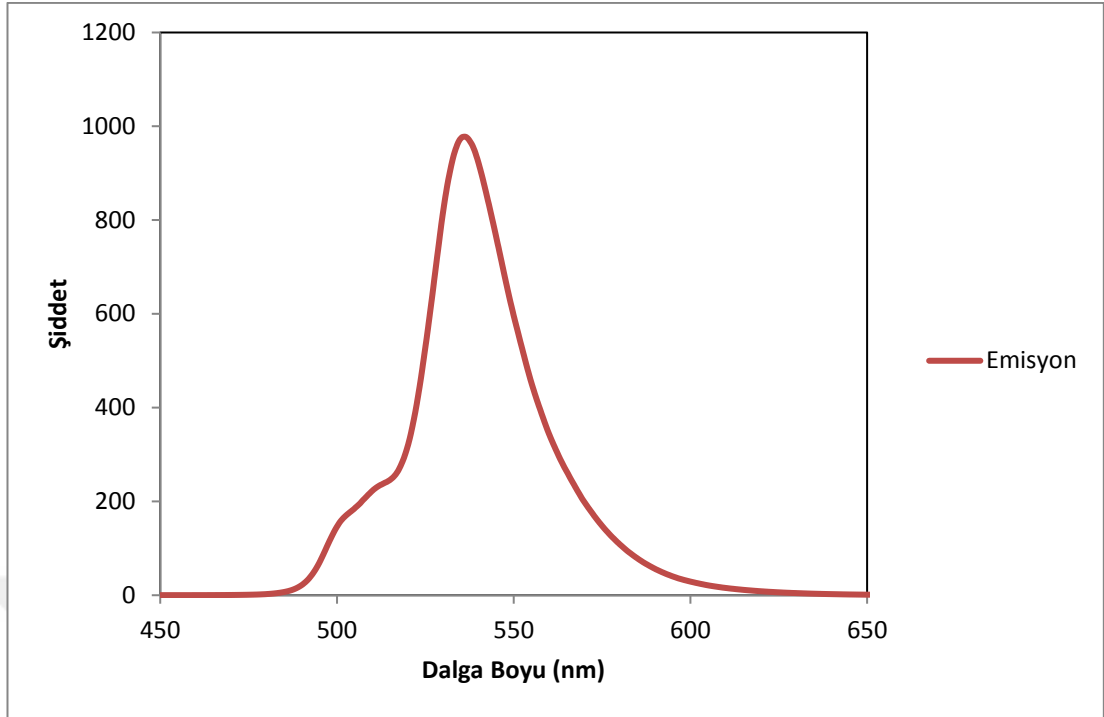
Ek 2.1. Bileşik 68'in floresans ölçüm grafiği



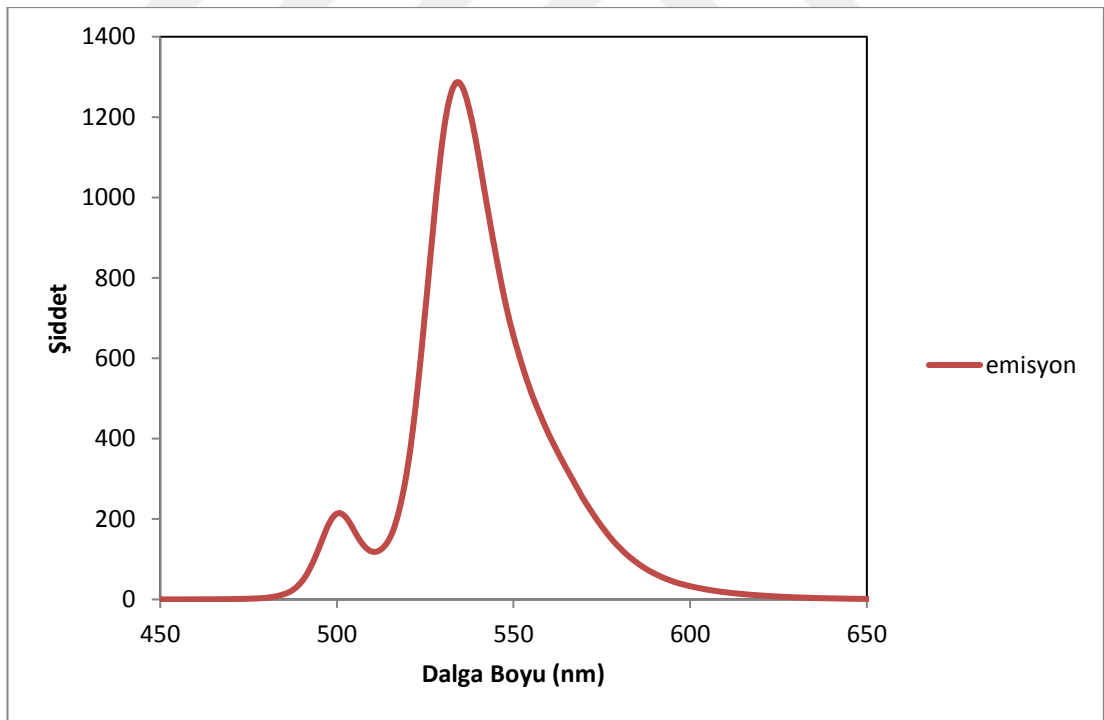
Ek 2.2. Bileşik 71'in floresans ölçüm grafiği



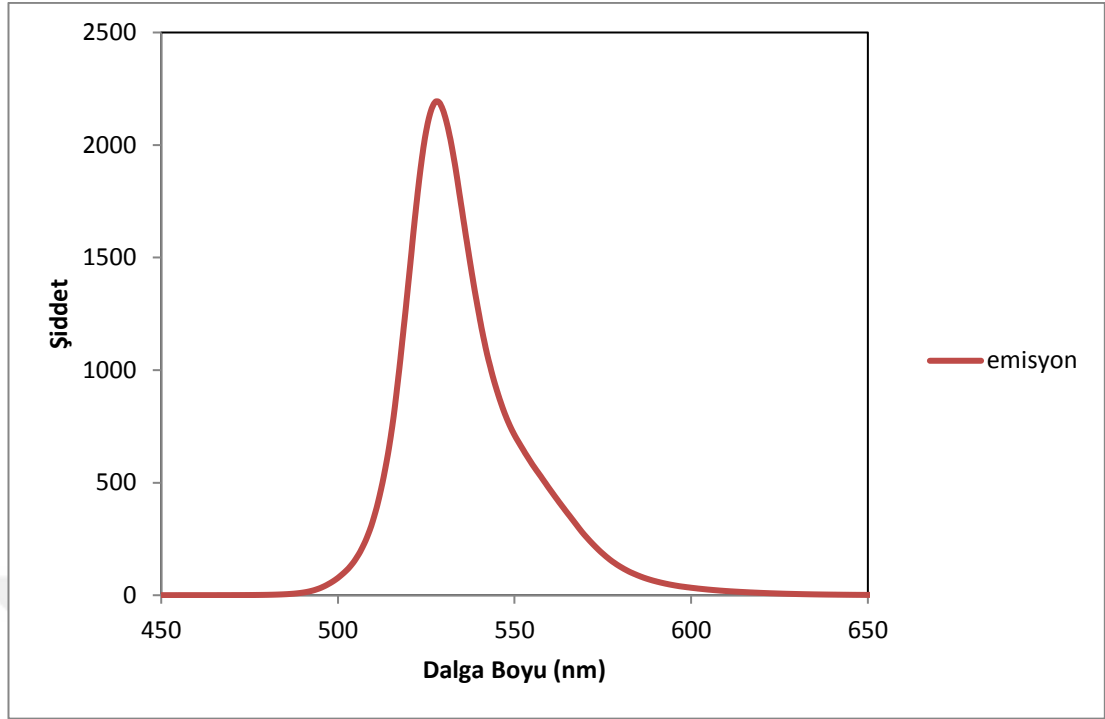
Ek 2.3. Bileşik 74'ün floresans ölçüm grafiği



Ek 2.4. Bileşik 77'nin floresans ölçüm grafiği



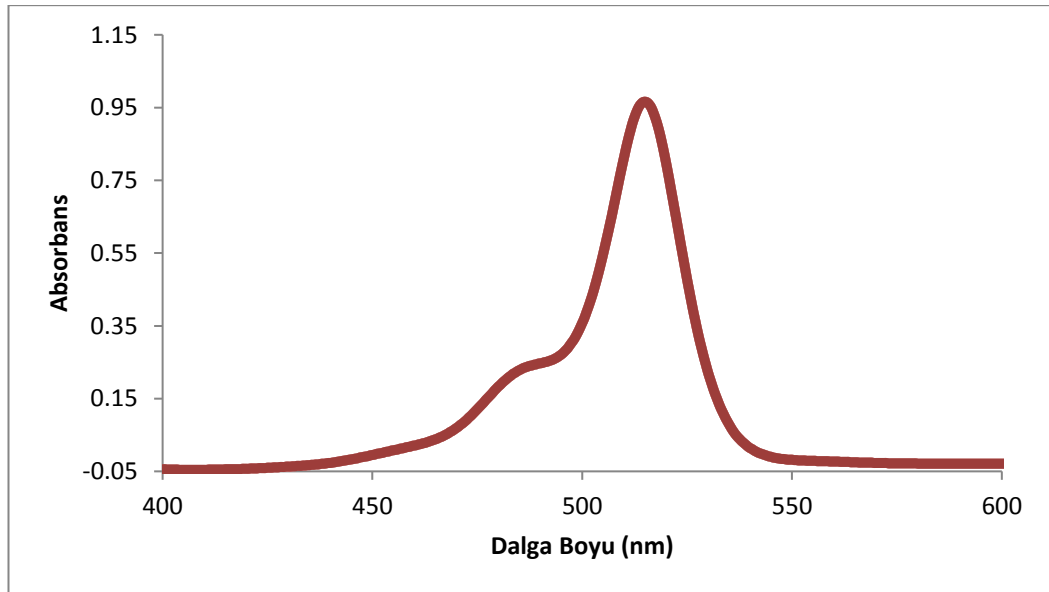
Ek 2.5. Bileşik 80'in floresans ölçüm grafiği



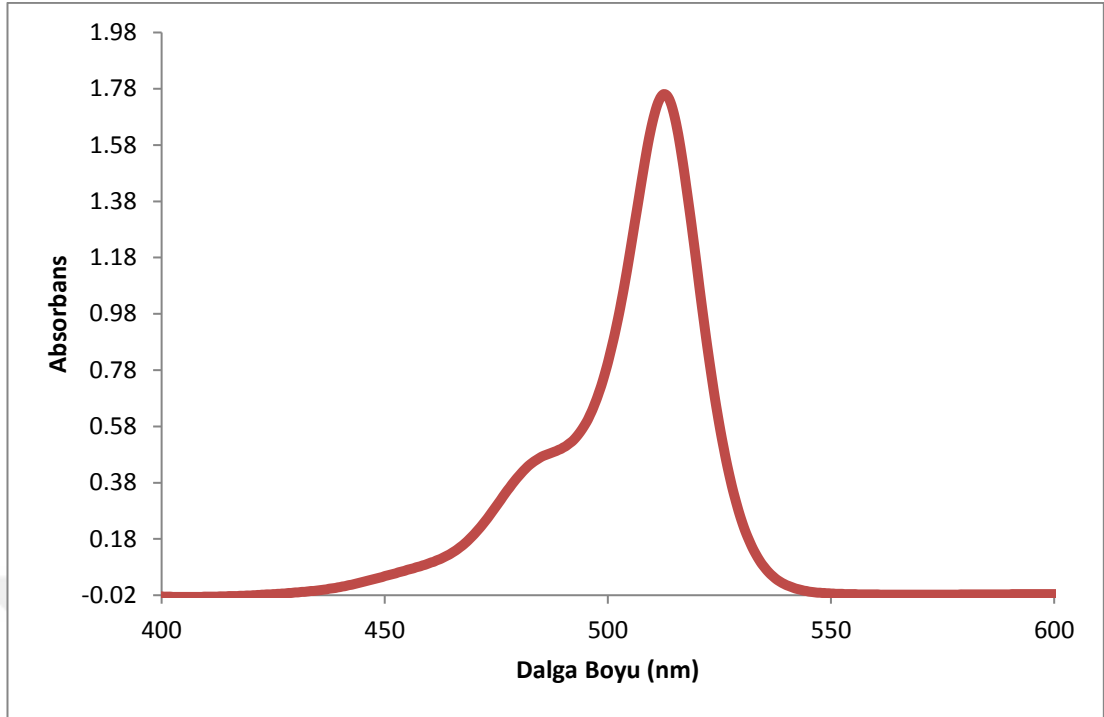
Ek 2.6. Bileşik 83'ün floresans ölçüm grafiği

EK 3:

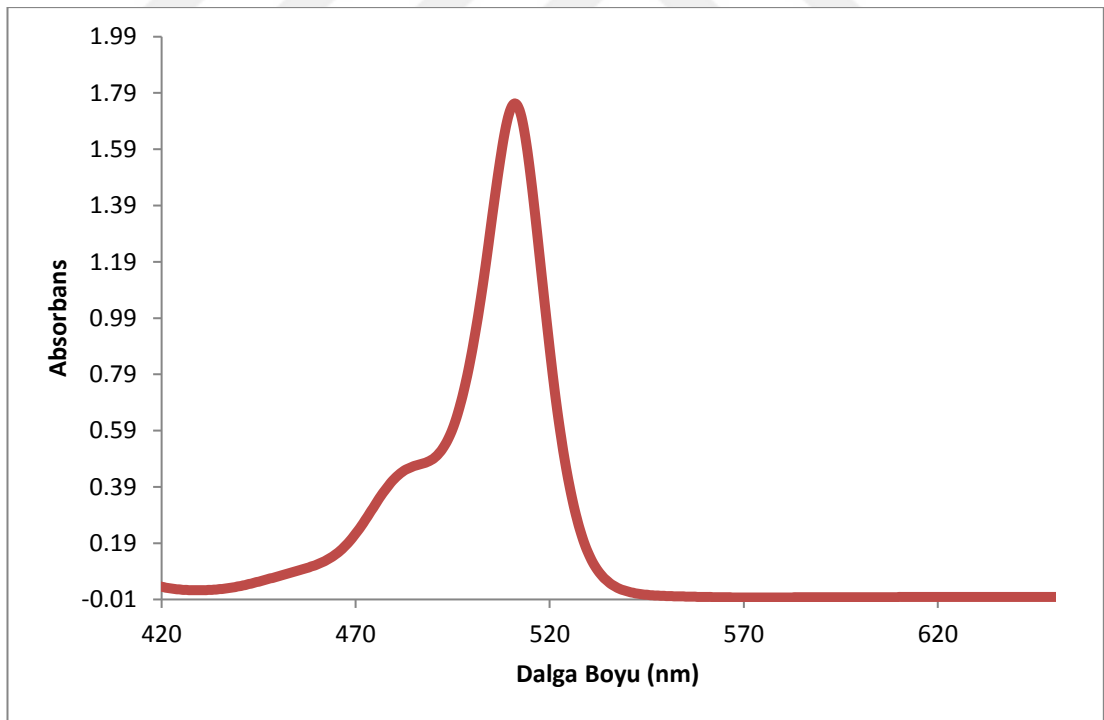
Sentezlenen BODIPY bileşiklerine ait UV ölçüm grafikleri



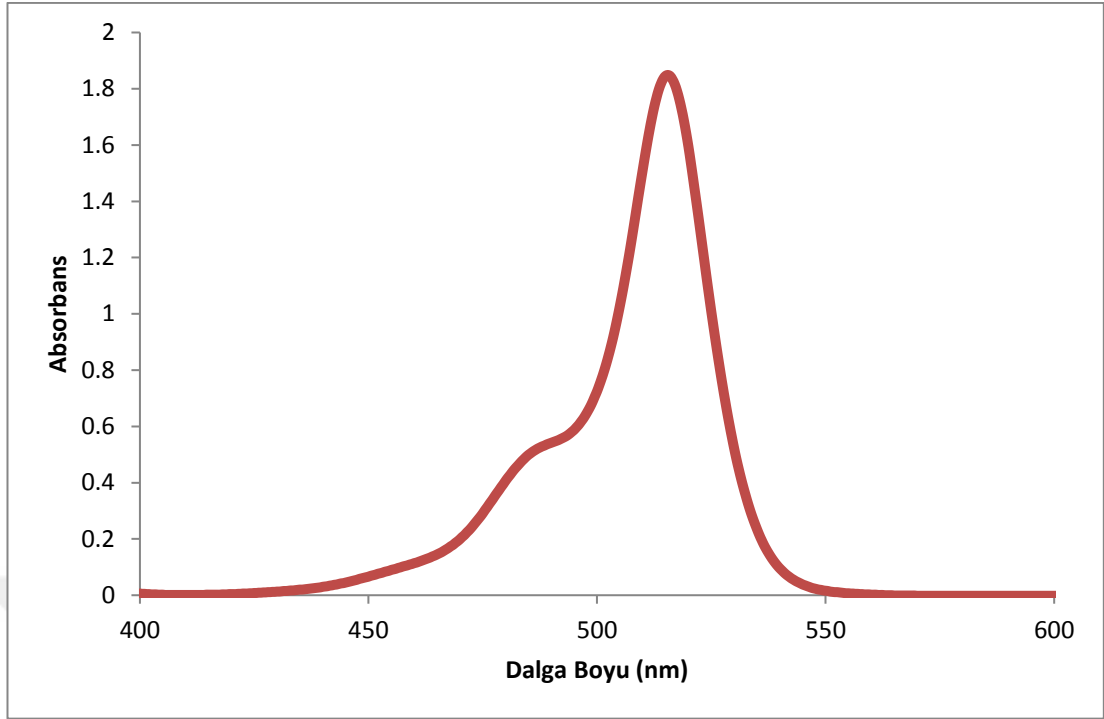
Ek 3.1. Bileşik 68'in UV ölçüm grafiği



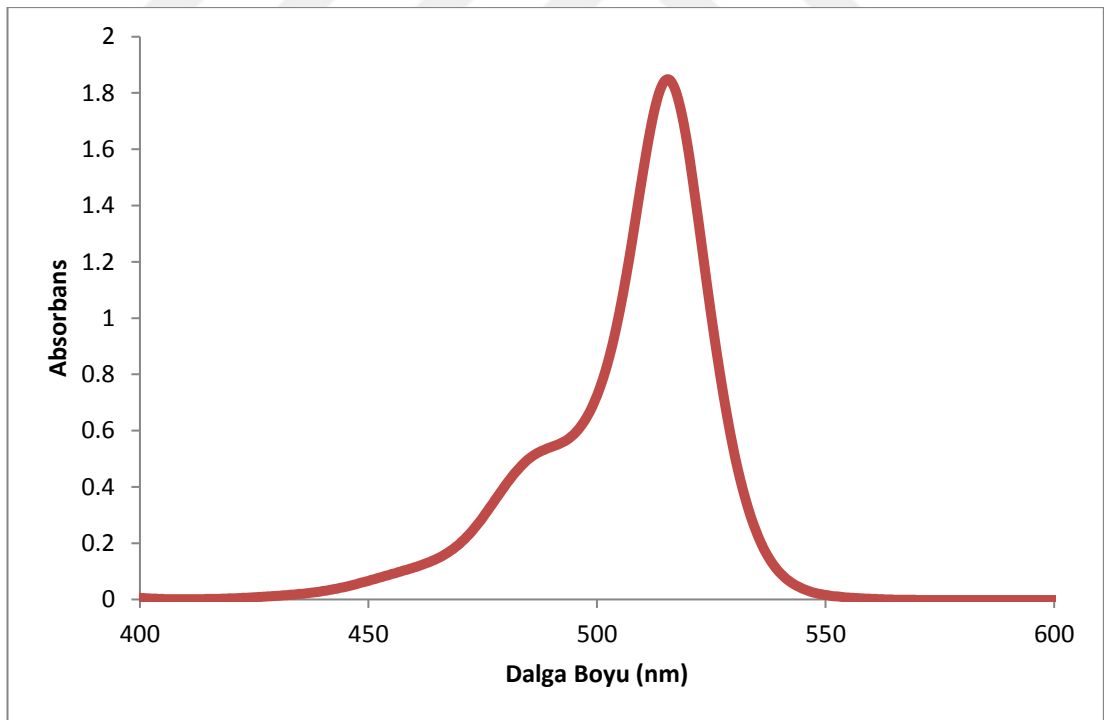
Ek 3.2. Bileşik 71'in UV ölçüm grafiği



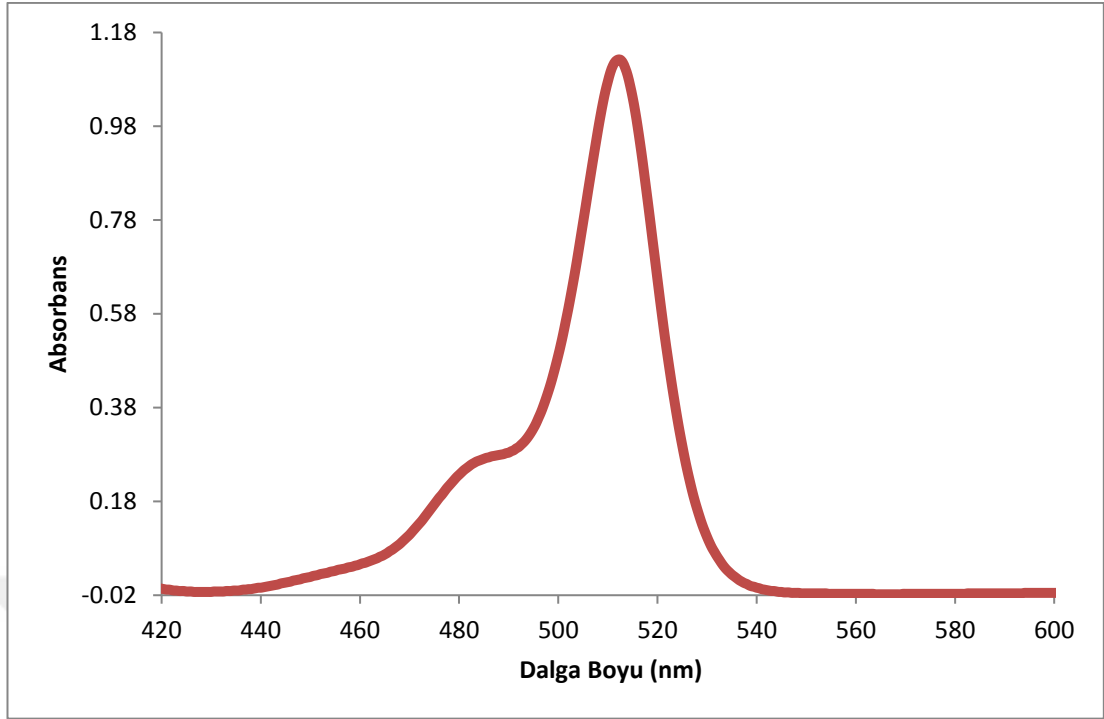
Ek 3.3. Bileşik 74'ün UV ölçüm grafiği



Ek 3.4. Bileşik 77'nin UV ölçüm grafiği



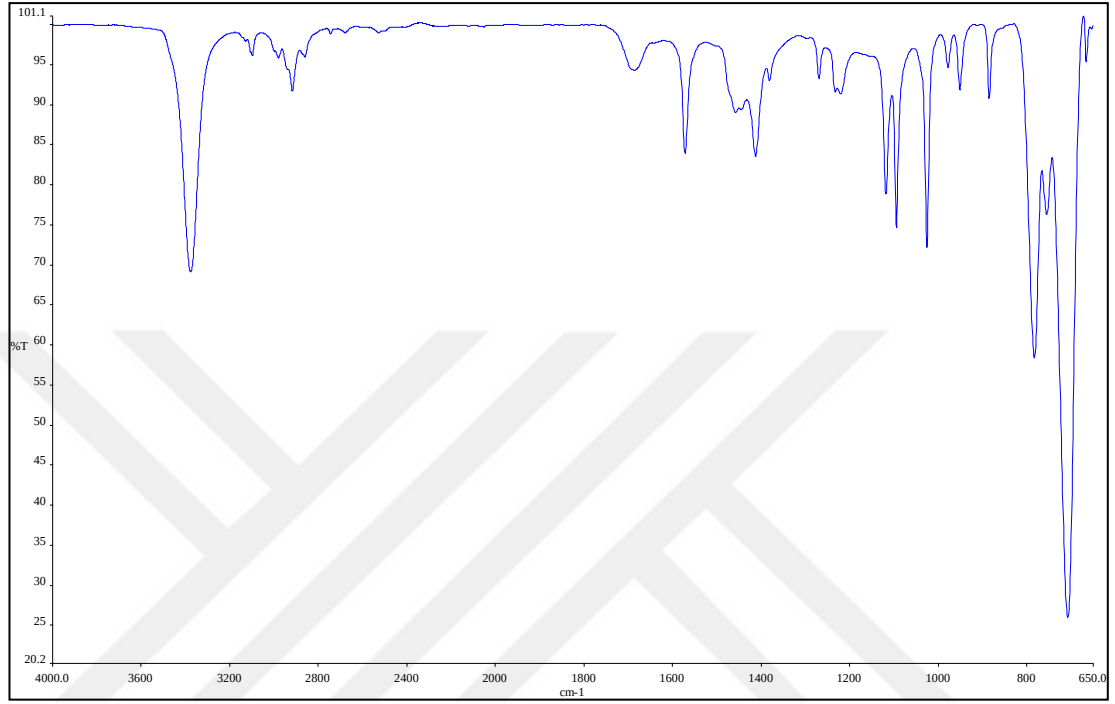
Ek 3.5. Bileşik 80'in UV ölçüm grafiği



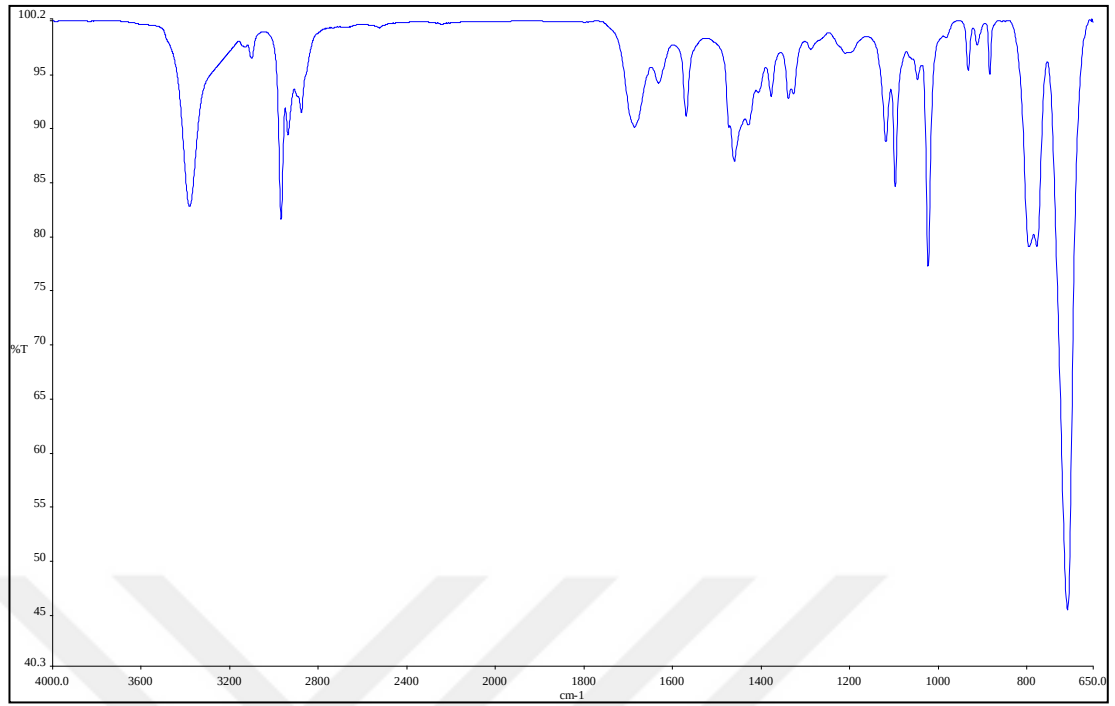
Ek 3.6. Bileşik 83'ün UV ölçüm grafiği

EK 4:

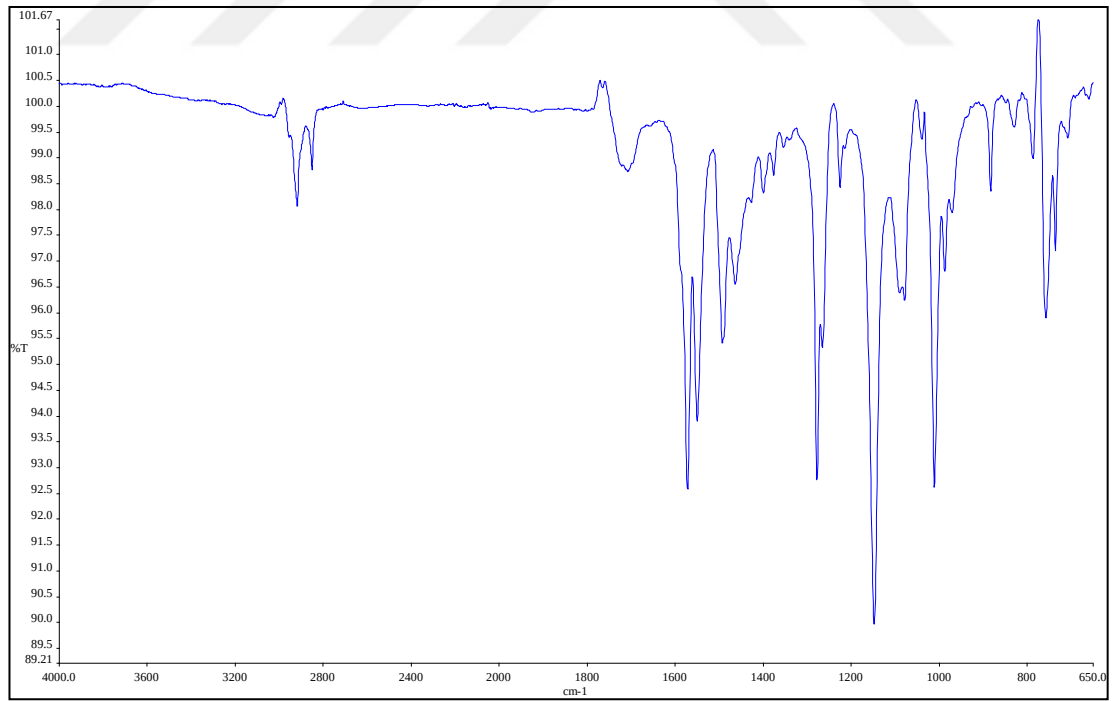
IR Spektrumları



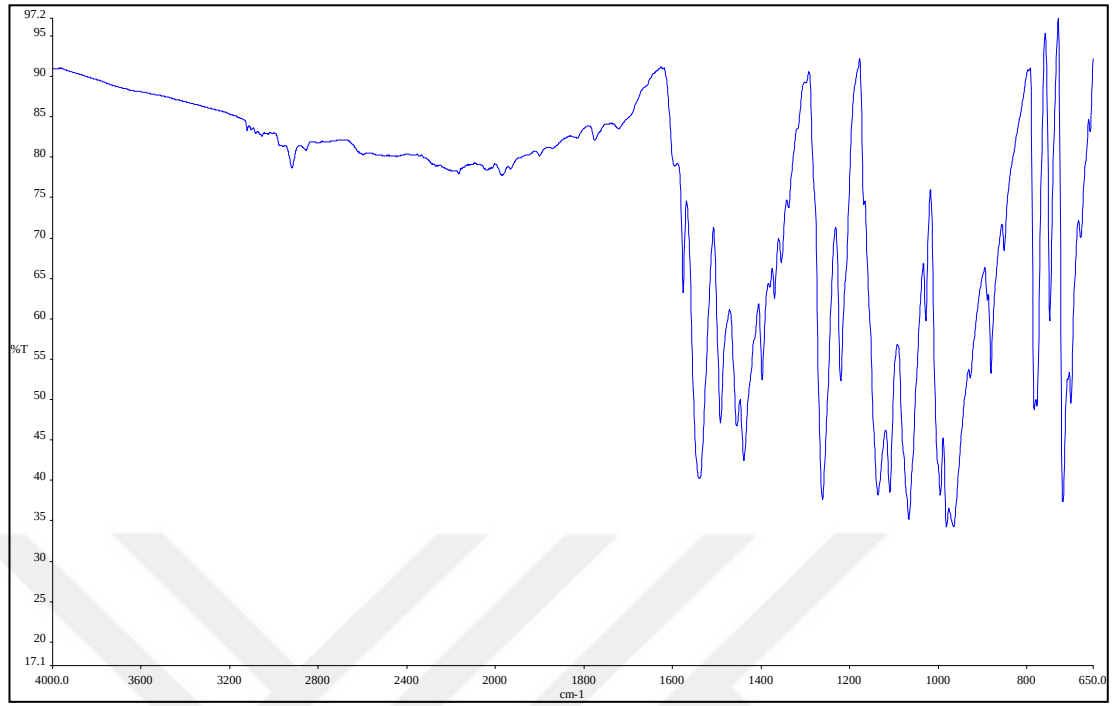
Ek 4.1. 2-metil-1H-pirol(63) IRspektrumu



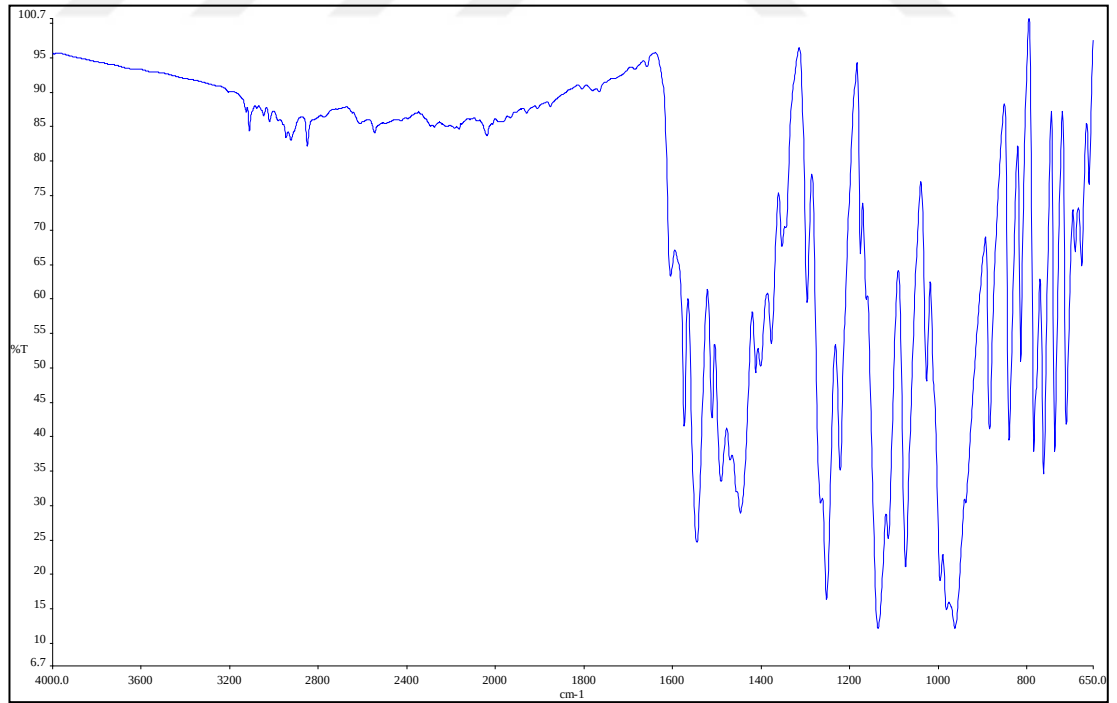
Ek 4.2. 2-metil-1*H*-pirol (65) IRspektrumu



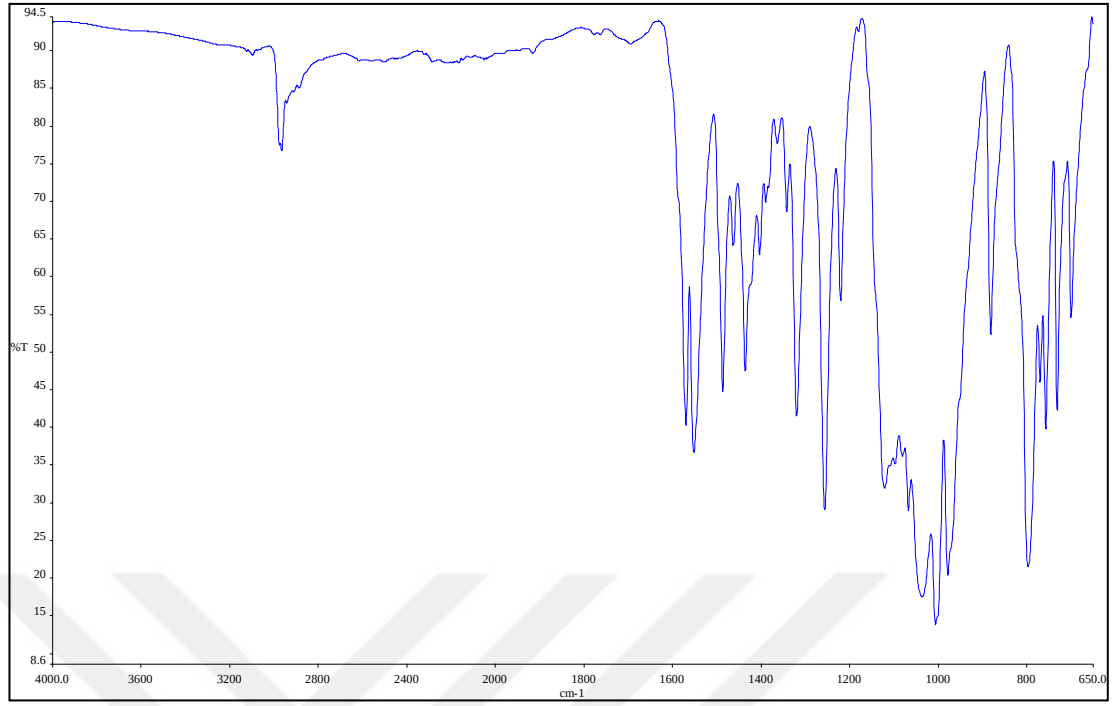
Ek 4.3. Bileşik 68'in IR spektrumu



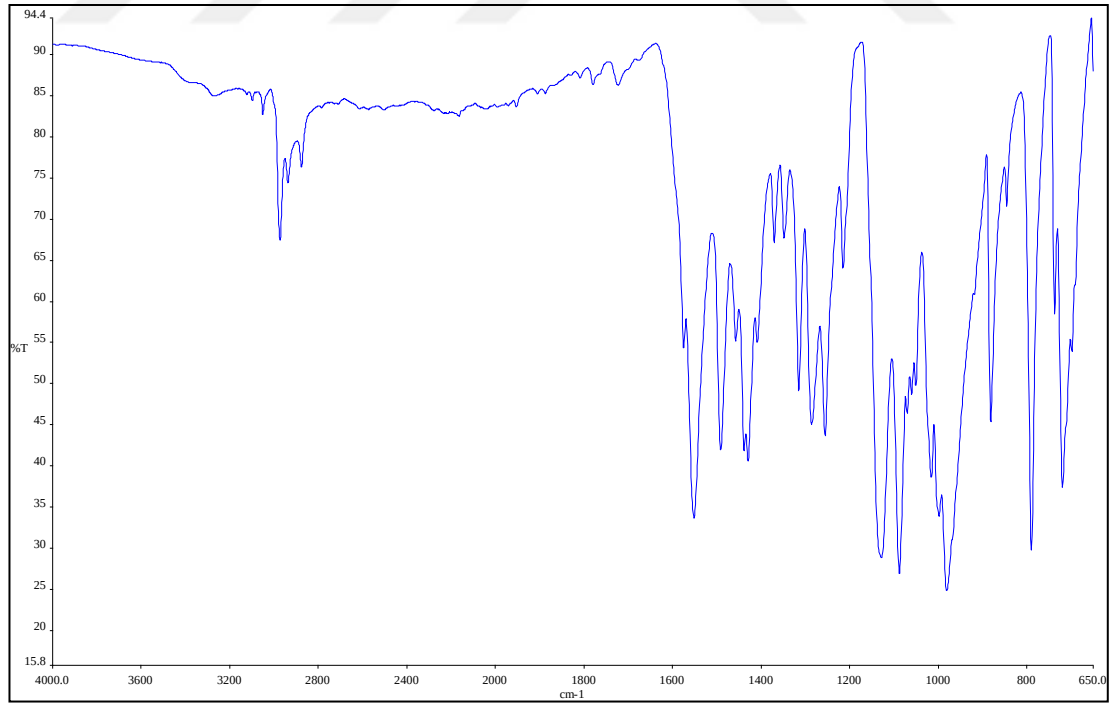
Ek 4.4. Bileşik 71'in IR spektrumu



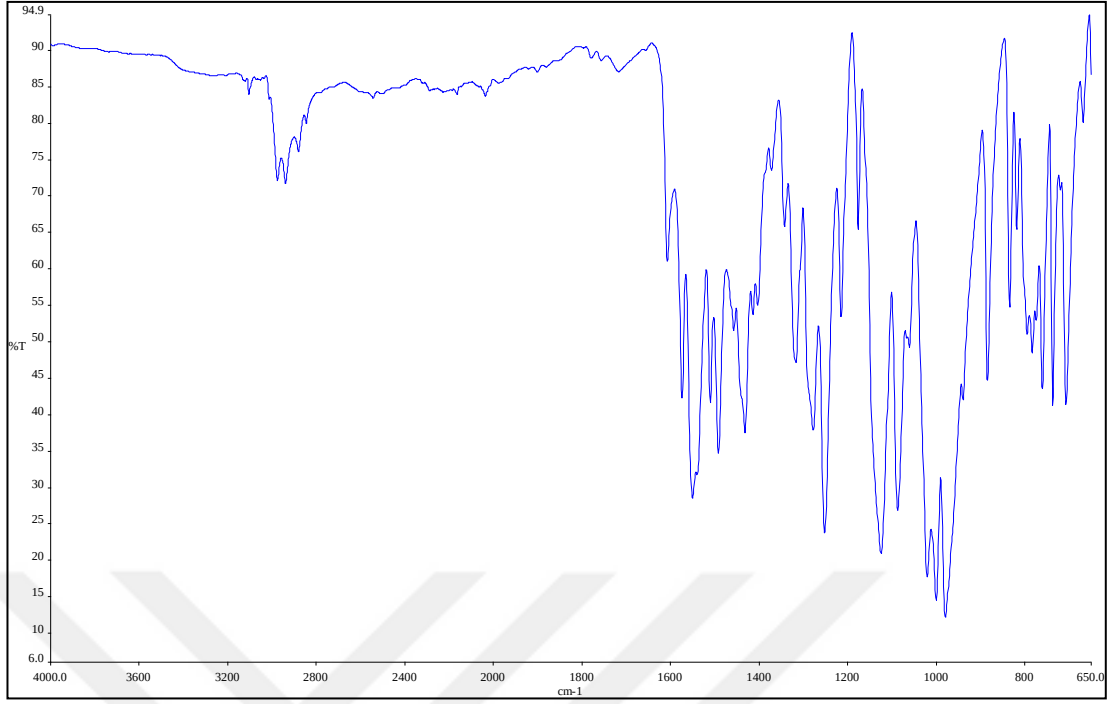
Ek 4.5. Bileşik 74'ün IR spektrumu



Ek 4.6. Bileşik 77'nin IR spektrumu



Ek 4.7. Bileşik 80'in IR spektrumu



Ek 4.8. Bileşik 83'ün IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Halil BAYDİLEK, 8 Ağustos 1987 tarihinde Gaziantep’te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gaziantep’te tamamladı. 2014 yılında Adnan Menderes Üniversitesi Kimya bölümünden mezun oldu ve 2014 yılında Sakarya Üniversitesi’nde Organik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans yapmaya başladı. Sakarya Üniversitesi Teknokent ADAPTTTO ofisinde uzman olarak çalışmaktadır.