



T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

AZA-BODİPY TABANLI BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şule ÖZER

Danışman: Prof. Dr. Nihal DELİGÖNÜL

TOKAT- 2023

Bu tez çalışması;

2022/101 nolu BAP projesi tarafından ve TÜBİTAK 219Z081 no'lu 1001 – Bilimsel ve Teknik Araştırma Projesi tarafından desteklenmektedir.

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Nihal DELİGÖNÜL danışmanlığında hazırlamış olduğum “Aza-BODİPY tabanlı bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu” adlı Yüksek Lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

.../.../...

Şule ÖZER

İmza

JÜRİ KABUL VE ONAY

Şule ÖZER tarafından hazırlanan “**Aza-BODİPY tabanlı bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24.08.2023 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dal’ında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Unvanı, Adı Soyadı)

İmzası

Üye (Başkan): Doç. Dr. Ferda ESER

Üye (Danışman): Prof. Dr. Nihal DELİGÖNÜL

Üye : Doç. Dr. Hüseyin AKBAŞ

ONAY

...../...../.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, akademik yaşama yönelmemde bana öncülük eden, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nihal DELİGÖNÜL'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca TÜBİTAK 219Z081 no'lu 1001 – Bilimsel ve Teknik Araştırma Projesi ve BİDEB 2210-A genel yurt içi yüksek lisans burs programı kapsamında burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Gerek tavsiyeleri ve yol göstermeleri ile gerek laboratuvarlarında bulunan imkanlardan yararlanmam için yardımcı olan Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Bana tez çalışmalarım esnasında her zaman psikolojik destek sağlayan cesaretlendiren yorulduğum yerde destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sayın jüri üyeleri Doç. Dr. Hüseyin AKBAŞ ve Doç. Dr. Ferda ESER'e değerli görüşleri ve önerileri için çok teşekkür ederim.

Tüm kararlarımda ve tercihlerimde yanımda olup bana destek olan eğitim hayatım boyunca bana yol gösteren. İstedikten sonra başaramayacağım hiçbir şey olmayacağını bana gösteren, tüm eğitim hayatım boyunca da her daim yanımda olan amcam Mustafa ÖZER'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan, bana sonuna kadar güvenerek tüm imkanları ile destek olan babam Bahtiyar ÖZER, annem Zeynep ÖZER ve kardeşlerim Resul ÖZER, Saliha ÖZER ve Miraç Tunahan ÖZER'e teşekkür ederim.

Şule ÖZER

ÖZET

Aza-BODİPY TABANLI BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZER, Şule

Yüksek Lisans, Eğitim Programları ve Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nihal DELİGÖNÜL

Ağustos2023, xvi + 120 sayfa

Sensör ailesinin bir üyesi olan kimyasal sensörler yarım asırdan fazla süredir aktif olarak kullanılmaktadır. Bu tür sensörler aynı zamanda uygun fiyatlı, taşınabilir ve çevre dostudur; bu nedenle çeşitli karmaşıklık matrisler gibi çok çeşitli örnek analizler için tercih edilen yöntemler haline gelmiştir. Kimyasal sensörlerin alt türevleri olan floresan sensörler, ilgili moleküllerin optik özelliklerine bağlı olarak aktivite gösterir. Floresan kemosensörler, reseptör ve florofor olmak üzere iki uçtan oluşmaktadır. Yapıda bu iki grup aynı anda çalışır ve florofor ucunda floresans oluşurken reseptör uçları örnekle etkileşime girer. Molekülün sensör aktivitesini gösterebilmesi için en önemli kriterlerden biri florofor ve reseptörün yüksek seçiciliği ve duyarlılığıdır. BODİPY ailesinin üyesi olan ve floresans aktivite sergileyen birçok Aza-BODİPY bazlı bileşik, ilginç fotofiziksel özellikleri sayesinde sensör araştırmalarında odak moleküller haline gelmiştir. Bu tip sensör yapılarında, Aza-BODİPY iskeletinin floresan özelliğinden yararlanılır ve bu grup yapıda florofor görevi görür. Son yıllarda yapılan çalışmalar, Aza-BODİPY bazlı floresan sensörlerin pH'a bağlı (asidik, bazik ve nötr pH değerlerinde çalışan), anyon-kasyon ve biyomoleküllerin belirlenmesinde kullanılabilme potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Bu tez bünyesinde kasyon ve anyonlara karşı sensör aktivitesi gösterme potansiyeline sahip, floresan Aza-BODİPY molekülleri sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Tez kapsamında sekizi başlangıç ve sekizi ürün olmak üzere toplam 16 yeni molekül sentezlendi ve karakterize edildi. Elde edilen bütün moleküller NMR, FTIR, QTOF-LC/MS, UV/Vis ve mümkün olduğu durumlarda ise X-ray kristallografi yöntemi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Aza-BODİPY, Metal, Floresan, Sensör, Kemosensör.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Aza-BODIPY-BASED COMPOUNDS

ÖZER, Şule

Master's Thesis, Division of Curriculum and Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Nihal DELİGÖNÜL

August 2023, xvi+ 120 pages

Chemical sensors, which are part of the sensor family, have been actively used for more than half a century. These types of sensors are also affordable, portable and environmentally friendly; that makes them a preferred method for a wide range of sample analysis in various complexity matrices. Fluorescent sensors are a type of chemical sensors that show fluorescence properties. They consist of two ends: receptor and fluorophore. In the structure, these two groups work simultaneously, and fluorescence occurs at the fluorophore end, while the receptor ends interact with the sample. One of the most important criteria for the molecule to display sensor activity is the high selectivity and sensitivity of the fluorophore and receptor. Many Aza-BODIPY based compounds, which are members of the BODIPY family and exhibit fluorescence activity, have become molecules of interest in sensor research thanks to their interesting photophysical properties. It exploits the fluorescence of the Aza-BODIPY skeleton in its sensor structure and acts as a fluorophore. Studies conducted in recent years have revealed the potential of Aza-BODIPY-based fluorescent sensors to be used in the determination of pH-dependent (operating at acidic, basic, and neutral pH values), anions-cations and biomolecules. In this thesis, fluorescent Aza-BODIPY molecules that have the potential to show sensor activity towards cations and anions were designed and synthesized. A total of 16 new molecules, eight reactants and eight products, were synthesized and characterized within the scope of the thesis. All synthesized molecules were characterized by NMR, FTIR, QTOF-LC/MS, UV/Vis and, where possible, X-ray crystallography.

Keywords: Aza-BODIPY, Metal, Fluorescent, Sensor, Chemosensor.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK SÖZLEŞME.....	ii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Aza-BODİPY	2
2.1.1. Aza- BODİPY Bileşiklerinin sentezinde kullanılan reaksiyonlar	3
2.2. Aza-BODİPY Kullanım Alanları	9
2.2.1. Sensörler	9
2.2.2. Floresans ve Fosforesans Nedir?	14
2.2.3. Floresan Görüntüleme (FI)	20
2.2.4. Fotoakustik Görüntüleme (FAI)	20
2.2.5. Fotodinamik Terapi (FDT)	21
2.2.6. Fototermal Terapi (FTT).....	22
2.3. Metalo Azadipirometen.....	23
2.4. Metal Floresan Probu	25
2.5. Ligandların Seçilme Nedenleri	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Tezde Üretilen Bileşiklerin Sentezi	30

3.1.1.	1a Bileşiminin sentezi	30
3.1.2.	2a Bileşiminin sentezi	31
3.1.3.	3a Bileşiminin sentezi	32
3.1.4.	4a Bileşiminin sentezi	33
3.1.5.	1b Bileşiminin sentezi.....	34
3.1.6.	2b Bileşiminin sentezi.....	35
3.1.7.	3b bileşiminin sentezi	36
3.1.8.	4b bileşiminin sentezi	37
3.1.9.	L1 Ligandının sentezi	38
3.1.10.	L2 ligandının sentezi.....	39
3.1.11.	L3 ligandının sentezi.....	40
3.1.12.	L4 ligandının sentezi.....	41
3.1.13.	L1-BF ₂ Kompleksinin sentezi.....	42
3.1.14.	L2-BF ₂ Kompleksinin sentezi.....	43
3.1.15.	L3-BF ₂ kompleksinin sentezi.....	44
3.1.16.	L4-BF ₂ kompleksinin sentezi	45
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
4.1.	Sentezlenen Moleküllere Ait ¹ H-NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	46
4.1.1.	L1 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ¹ H-NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	46
4.1.2.	L2 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ¹ H-NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	47
4.1.3.	L3 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ¹ H-NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	48
4.1.4.	L4 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ¹ H-NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	49

4.2.	Sentezlenen Moleküllere Ait ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	50
4.2.1.	L1 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	50
4.2.2.	L2 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	51
4.2.3.	L3 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	52
4.2.4.	L4 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	52
4.3.	Sentezlenen Moleküllere Ait ^{19}F -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:	53
4.4.	Sentezlenen Moleküllere Ait FTIR Spektrumlarının İncelenmesi:.....	54
4.5.	UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi.....	58
4.6.	Floresans Spektrumlarının İncelenmesi:	59
4.7.	Sentezlenen Moleküllere Ait HRMS Spektrumlarının İncelenmesi:	60
4.8.	X-Ray Kristallografi Spektrumlarının İncelenmesi:	61
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	65
6.	KAYNAKÇA	66
7.	EK 1.....	75
8.	EK 2.....	79
9.	EK 3.....	95
10.	EK 4.....	103
11.	EK 5.....	105
12.	EK 6.....	107
13.	EK 7.....	111

KISALTMALAR ve SİMGELER LİSTESİ

AIE	: Agregasyonla indüklenen emisyon
ATR	: Zayıflatılmış toplam yansıma
Aza-BODİPY	: Azadipirometen
BF ₃ .EOt	: Bor trifloro dietil eterat
BODİPY	: Bordipirrometan
CHEF	: Şelatasyonla indüklenen arttırılmış floresan
cm	: Santimetre
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
FAI	: Fotoakustik görüntüleme
FDT	: Fotodinamik terapi
FI	: Floresan görüntüleme
FRET	: Floresans rezonans enerji transferi
FTIR	: fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTT	: Fototermal terapi
g	: Gram
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbital
HRMS	: Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
IC	: İç dönüşüm
ICT	: Molekül içi yük transferi

IR	: Kızıl ötesi spektroskopisi
ISC	: Sistemler arası geçiş
KOH	: Potasyum hidroksit
LUMO	: En düşük enerjili boş molekül orbital
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
N,N-DIPEA	: N,N-Diizopropiletilamin
NaCl	: Sodyum klorür
NH ₄ OAc	: Amonyum asetat
NIR	: Yakın kızılötesi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
PET	: Foto indüklenen elektron transferi
pH	: Hidrojenin gücü
ppm	: Milyonda bir
QTOF LC/MS	: Sıvı kromatografi uçuş zamanlı kütle spektrometresi
ROS	: Reaktif oksijen türleri
THF	: Tetrahidrofuran
µm	: Mikrometre

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo No	Sayfa
Tablo 4.1: ^{19}F -NMR verileri	53
Tablo 4.2: FTIR Spektrum verileri (cm^{-1})	54
Tablo 4.3: Ligand ve bor komplekslerine ait absorpsiyon pikleri	58
Tablo 4.4: HRMS Spektrum verileri.....	60
Tablo 4.5: X-Ray kristallografi yöntemi deneysel verileri	64
Tablo 7.1: Tezde kullanılan kodlamalar	75
Tablo 13.1:Ligand L2'ye ait hidrojen bağları.....	111
Tablo 13.2: L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı	111
Tablo 13.3: Kompleks L2-BF ₂ 'nin bağ uzunlukları ve bağ açısı	116

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Aza-BODİPY	2
Şekil 2.2: O' Shea'nin Aza-BODİPY sentez metodu.....	3
Şekil 2.3: Carreira'nın Aza-BODİPY sentez metodu.....	4
Şekil 2.4: Lukyanets'in Aza-BODİPY sentez metodu	5
Şekil 2.5: Kalkon reaksiyonunun mekanizması.....	6
Şekil 2.6: Michael katılma reaksiyonunun mekanizması	7
Şekil 2.7: Aza-BODİPY sentezinin mekanizması	8
Şekil 2.8: Aza-BODİPY kullanım alanları	9
Şekil 2.9: Kemosensör şeması	10
Şekil 2.10: Sensörlerde konak – konukçu ilişkisi	11
Şekil 2.11: İlk sentezlenen floresan kemosensör	12
Şekil 2.12: Jablonski diyagramı	14
Şekil 2.13: Fotoindüklenmiş elektron transferi (PET) mekanizması.....	16
Şekil 2.14: Molekül içi yük transferi (ICT) mekanizması	18
Şekil 2.15: Floresans rezonans enerji transferi (FRET) mekanizması.....	19
Şekil 2.16: Fotodinamik terapi.....	21
Şekil 2.17: Bazı metallerin Aza-BODİPY ligandı ile yapmış oldukları kompleksler	23
Şekil 3.1: Bileşik 1a 'nın sentez şeması	30
Şekil 3.2: Bileşik 2a 'nın sentez şeması	31
Şekil 3.3: Bileşik 3a 'nın sentez şeması	32
Şekil 3.4: Bileşik 4a 'nın sentez şeması	33
Şekil 3.5: Bileşik 1b 'nin sentez şeması	34
Şekil 3.6: Bileşik 2b 'nin sentez şeması	35
Şekil 3.7: Bileşik 3b 'nin sentez şeması	36
Şekil 3.8: Bileşik 4b 'nin sentez şeması	37
Şekil 3.9: Ligand L1 'in sentez şeması.....	38
Şekil 3.10: Ligand L2 'in sentez şeması.....	39
Şekil 3.11 : Ligand L3 'ün sentez şeması	40
Şekil 3.12 : Ligand L4 'ün sentez şeması	41

Şekil 3.13: Kompleks L1-BF₂ 'nin sentez şeması	42
Şekil 3.14: Kompleks L2-BF₂ 'nin sentez şeması	43
Şekil 3.15: Kompleks L3-BF₂ 'nin sentez şeması	44
Şekil 3.16: Kompleks L4-BF₂ 'nin sentez şeması	45
Şekil 4.1: Genel nitrolama ürünü şeması	46
Şekil 4.2: Ligand L2 'nin termal elipsoid tasviri (%50 olasılık)	61
Şekil 4.3: Kompleks L2-BF₂ 'nin termal elipsoid tasviri (%50 olasılık). İşaretlenmemiş atomlar karbondur; netlik için hidrojen atomları çıkarılmıştır.	61
Şekil 4.4: Ligand L2 'nin birim hücresinin a boyunca görünümü. Kesik çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını gösterir	62
Şekil 4.5: Kompleks L2-BF₂ 'nin birim hücresinin a boyunca görünümü. Kesik çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını gösterir	63
Şekil 4.6: Kompleks L2-BF₂ 'nin termal elipsoid tasviri (%50 olasılık) iki kristalografik olarak bağımsız molekülü gösteriyor asimetrik birimde (%50 olasılık). Kısmi atom etiketleme şeması belirtilir. Netlik için hidrojen atomları çıkarılmıştır; etiketlenmemiş atomlar karbondur	63
<i>Şekil 8.1: Bileşik 1a'nın ¹H-NMR spektrumu</i>	<i>79</i>
Şekil 8.2: Bileşik 1a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	79
Şekil 8.3: Bileşik 2a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	80
Şekil 8.4: Bileşik 2a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	80
Şekil 8.5: Bileşik 3a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	81
Şekil 8.6: Bileşik 3a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	81
Şekil 8.7: Bileşik 4a 'nın ¹ H-NMR spektrumu	82
Şekil 8.8: Bileşik 4a 'nın ¹³ C-NMR spektrumu	82
Şekil 8.9: Bileşik 1b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 8.10: Bileşik 1b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	83
Şekil 8.11: Bileşik 2b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 8.12: Bileşik 2b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	84
Şekil 8.13: Bileşik 3b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	85
Şekil 8.14: Bileşik 3b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 8.15: Bileşik 4b 'nin ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 8.16: Bileşik 4b 'nin ¹³ C-NMR spektrumu	86

Şekil 8.17: Ligandı L1 'nin ^1H -NMR spektrumu	87
Şekil 8.18: Ligand L1 'in ^{13}C -NMR spektrumu	87
Şekil 8.19: Ligand L2 'nin ^1H -NMR spektrumu	88
Şekil 8.20: Ligand L2 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	88
Şekil 8.21: Ligand L3 'ün ^1H -NMR spektrumu	89
Şekil 8.22: Ligand L3 'ün ^{13}C -NMR spektrumu	89
Şekil 8.23: Kompleks L1-BF₂ 'nin ^1H -NMR spektrumu	90
Şekil 8.24: Kompleks L1-BF₂ 'nin ^{13}C -NMR Spektrumu	90
Şekil 8.25: Kompleks L2-BF₂ 'nin ^1H -NMR spektrumu	91
Şekil 8.26: Kompleks L2-BF₂ 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	91
Şekil 8.27: Kompleks L4-BF₂ 'nin ^1H -NMR spektrumu	92
Şekil 8.28: Kompleks L4-BF₂ 'nin ^{13}C -NMR spektrumu	92
Şekil 8.29: Kompleks L1-BF₂ 'nin ^{19}F -NMR spektrumu	93
Şekil 8.30: Kompleks L2-BF₂ 'nin ^{19}F -NMR spektrumu	93
Şekil 8.31: Kompleks L3-BF₂ 'nin ^{19}F -NMR spektrumu	94
Şekil 8.32: Kompleks L4-BF₂ 'nin ^{19}F -NMR spektrumu	94
Şekil 9.1: Bileşik 1a 'nın FTIR spektrumu	95
Şekil 9.2: Bileşik 2a 'nın FTIR spektrumu	95
Şekil 9.3: Bileşik 3a 'nın FTIR spektrumu	96
Şekil 9.4: Bileşik 4a 'nın FTIR spektrumu	96
Şekil 9.5: Bileşik 1b 'nin FTIR spektrumu	97
Şekil 9.6: Bileşik 2b 'nin FTIR spektrumu	97
Şekil 9.7: Bileşik 3b 'nin FTIR spektrumu	98
Şekil 9.8: Bileşik 4b 'nin FTIR spektrumu	98
Şekil 9.9: Bileşik L1 'in FTIR spektrumu	99
Şekil 9.10: Bileşik L2 'nin FTIR spektrumu	99
Şekil 9.11: Bileşik L3 'ün FTIR spektrumu	100
Şekil 9.12: Ligand L4 'ün FTIR Spektrumu	100
Şekil 9.13: Kompleks L1-BF₂ 'nin FTIR spektrumu	101
Şekil 9.14: Kompleks L2-BF₂ 'nin FTIR spektrumu	101
Şekil 9.15: Kompleks L3-BF₂ 'nin FTIR spektrumu	102
Şekil 9.16: Kompleks L4-BF₂ 'nin FTIR spektrumu	102

<i>Şekil 10.1: Ligand L1'in UV spektrumu</i>	103
<i>Şekil 10.2: Ligand L2'nin UV spektrumu</i>	103
<i>Şekil 10.3: Ligand L3'ün UV spektrumu</i>	103
<i>Şekil 10.4: Ligand L4'ün UV spektrumu</i>	103
<i>Şekil 10.5: Kompleks L1-BF₂'nin UV spektrumu</i>	104
<i>Şekil 10.6: Kompleks L2-BF₂'nin UV spektrumu</i>	104
<i>Şekil 10.7: Kompleks L3-BF₂'nin UV spektrumu</i>	104
<i>Şekil 11.1: Ligand L1'in emisyon spektrumu</i>	105
<i>Şekil 11.2: Ligand L2'nin emisyon spektrumu</i>	105
<i>Şekil 11.3: Ligand L3'ün emisyon spektrumu</i>	105
<i>Şekil 11.4: Ligand L4'ün emisyon spektrumu</i>	105
<i>Şekil 11.5: Kompleks L1-BF₂'nin emisyon spektrumu</i>	106
<i>Şekil 11.6: Kompleks L2-BF₂'nin emisyon spektrumu</i>	106
<i>Şekil 11.7: Kompleks L3-BF₂'nin emisyon spektrumu</i>	106
<i>Şekil 11.8: Kompleks L4-BF₂'nin emisyon spektrumu</i>	106
<i>Şekil 12.1: Bileşik 1b'nin HRMS spektrumu</i>	107
<i>Şekil 12.2: Bileşik 2b'nin HRMS spektrumu</i>	107
<i>Şekil 12.3: Bileşik 3b'nin HRMS spektrumu</i>	107
<i>Şekil 12.4: Bileşik 4b'nin HRMS spektrumu</i>	108
<i>Şekil 12.5: Ligand L1'in HRMS spektrumu</i>	108
<i>Şekil 12.6: Ligand L2'nin HRMS spektrumu</i>	108
<i>Şekil 12.7: Ligand L3'ün HRMS spektrumu</i>	109
<i>Şekil 12.8: Ligand L4'ün HRMS spektrumu</i>	109
<i>Şekil 12.9: Kompleks L1-BF₂'nin HRMS spektrumu</i>	109
<i>Şekil 12.10: Kompleks L2-BF₂'nin HRMS spektrumu</i>	110
<i>Şekil 12.11: Kompleks L3-BF₂'nin HRMS spektrumu</i>	110
<i>Şekil 12.12: Kompleks L4-BF₂'nin HRMS spektrumu</i>	110

1. GİRİŞ

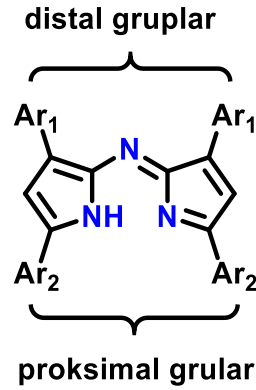
Aza- BODİPY'ler 1980'li yıllardan beri çalışılan mavi renkli yakın infrared bölgede absorpsiyon yapan boyalardır. Aza-BODİPY boyaları yüksek molar absorpsiyon katsayıları, floresan kuantum verimi, fotokararlılık ve biyouyumluluğa sahiptir (Pino ark., 2022a; Schäfer ark., 2022). Fotodinamik terapide (FDT), güneş pilleri ve kimyasal sensörler, Aza-BODİPY bileşiklerinin en yaygın kullanım alanlarındandır.

Aynı zamanda Aza-BODİPY bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri bu bileşiklerin floresan boyalar olarakta kullanımını mümkün kılmıştır. Bu özellikler biyomoleküller, asitler, bazlar, anyonlar ve katyonlar gibi birçok molekülün tayininde kullanılmıştır. Aza-BODİPY esaslı sensör çeşitleri; pH sensörleri, anyon sensörleri, katyon sensörleri ve biyomolekül sensörleri olarak sınıflandırılabilirler (Tun ve Prof, 2017; Yükseköğul ark., Mesut, 2017).

Kemosensörlerde temelde florofor ve reseptör olmak üzere iki farklı uç bulunur. Florofor floresans olayının gerçekleştiği, reseptör ise metallerle etkileşime giren kısımdır. Tez kapsamında sentezlenen Aza-BODİPY molekülleri sensörlerde florofor grup olarak kullanım potansiyeline sahiptir. (Ge ve O'Shea, 2016; Henari ark., 2019). Floresan kemosenörlerde analit tespiti genellikle molekül içi yük transferi (ICT), foto indüklenmiş elektron transferi (PET) ve floresans rezonans enerji transferi (FRET) gibi fotofiziksel mekanizmalar ile gerçekleşir (Kanegae et al., 2021; Wu et al., 2017). Aza-BODİPY esaslı sensörlerde kullanılan aktif uçların modifiye edilebilir olması, spektroskopik ve fotofiziksel özellikleri manipulasyonunu kolaylaştırarak istenilen sensör aktivitesinin elde edilmesini sağlamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Aza-BODİPY



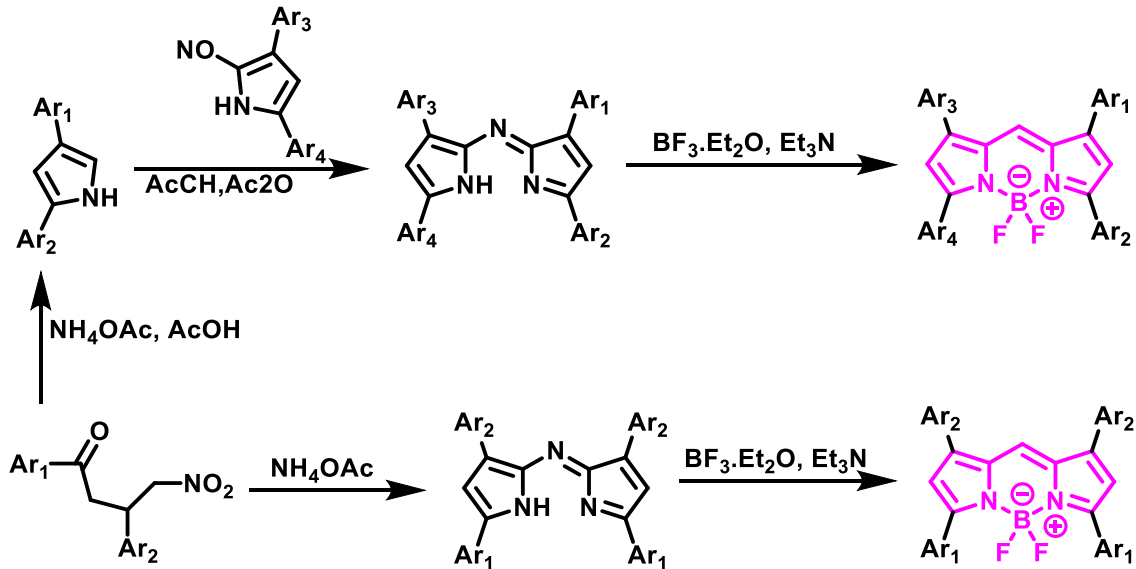
Şekil 2.1: Aza-BODİPY

Azadipirrometenler yakın kızılötesi bölgede absorpsiyon yapabilen mavi boyalar olarak ortaya çıkmaktadır (Ge ve O'Shea, 2016). Azadipirometenler, BODİPY'lerin mezo pozisyonunda bulunan karbon atomunun bir azot atomu ile değiştirilmesi sonucu oluşan analoglarıdır. İlk olarak 1943 yılında Davies ve Rogers tarafından sentezlenmiş ve daha sonra bileşiklerin hazırlanması için modifiye yöntemler 60 yıl sonra O'Shea ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu bileşiklerin sentezi üç ana basamakta gerçekleşir; reaksiyonun ilk basamakta kalkon adı verilen Aldol-Kondanzasyon ürünlerinin sentezi gerçekleştirilir. Oluşan kalkon, 1,4- Michael nitrometan katılma reaksiyonuna tabi tutulur ve bunun sonucunda nitrobütanon ara ürününün oluşumu sağlanır. Elde edilen ürün bir amonyum kaynağı varlığında, reflüks altında, protik çözücü içerisinde reaksiyona sokularak azadipirometenlerin ana iskeletinin oluşumu sağlanır. Çözücü içerisinde çökerek oluşan azadipirometan bileşiği süzülerek kolayca toplanabilir veya kromatografik yöntemler ile saflaştırılabilir. Elde edilen azadipirometan bileşikleri, geçiş metal komplekslerinin hazırlanmasında, bor

türevlerinin sentezlenmesinde ana ürün olarak kullanılır (Shamova ark., 2021). Sentez sonrası sayısız türevlendirme yapılabilmesi bunların hem biyolojik hem de malzeme bilimlerinde kullanımı açısından uygunluk sağlar (Ge ve O'Shea, 2016). Azadipirometan bileşiğinin mezo pozisyonunda bulunan azot atomuna yakın aril grupları distal gruplar olarak, mezo pozisyonunda bulunan azot atomuna uzak aril grupları ise proksimal gruplar olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.1) Yapısal olarak modifiye edilebildikleri için fotofiziksel özellikleri de kolaylıkla manipüle edilebilmektedir (Pino ark., 2022a; Schäfer ark., 2022). Her ne kadar floresan Aza-BODİPY boyalarına olan ilgi artmış olsada, floresan sensörlerde kullanımı hala sınırlıdır. Bunu yanı sıra BODİPY Aza-BODİPY'ler, ftalosiyanimlere yapısal benzerlikleri nedeniyle fototerapide kullanım için son yıllarda en uygun adaylar olarak gösterilmektedir (Pino ark., 2022b).

2.1.1. Aza- BODİPY Bileşiklerinin sentezinde kullanılan reaksiyonlar

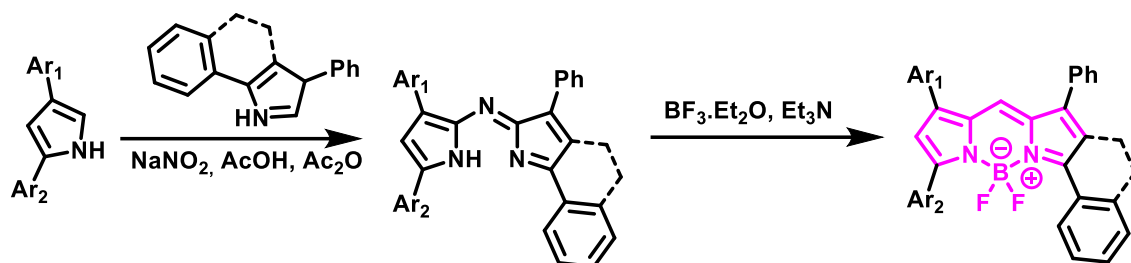
O' Shea'nin metodu



Şekil 2.2: O' Shea'nin Aza-BODİPY sentez metodu

Aza-BODİPY sentezi için üç ana yöntem belirlenmiştir. İlk olarak, O'Shea ve ark (Killoran ark., 2002), simetrik ve asimetrik ürünlerin nitrometan siklizasyonu ve Michael ilavesi yoluyla süstitüe edilmiş ketonları oluşturur. Ardından hedef ürünleri elde etmek için bor triflorür ile kompleksleştirme reaksiyonu yapılır. Sentez bu yöntemle basittir, reaksiyon koşulları ılımandır ve Aza-BODİPY reaksiyonunu değıştirilerek farklı süstitüentler elde edilebilir (Şekil 2.2). Ancak ürün verimi (%20-50) düşüktür (Shi ark., 2020).

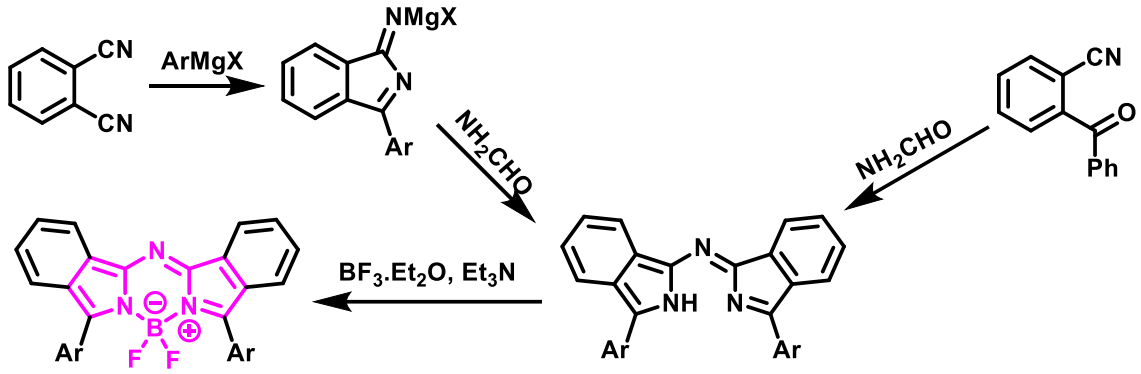
Carreira'nın metodu



Şekil 2.3: Carreira'nın Aza-BODİPY sentez metodu

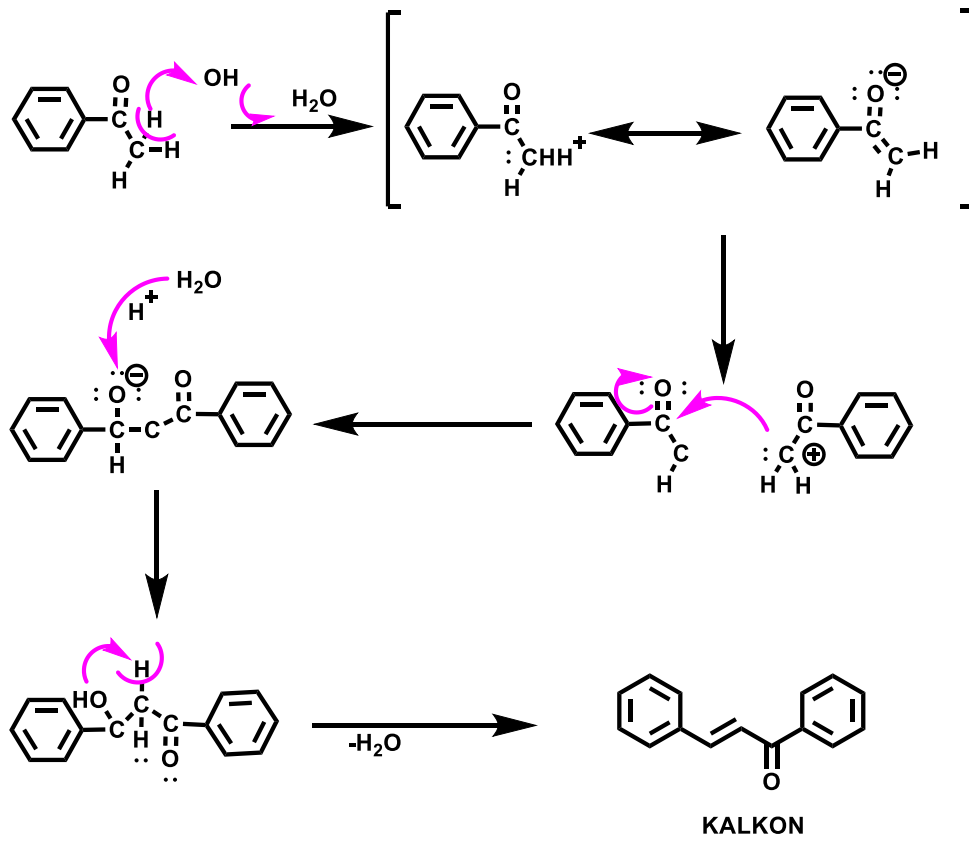
Carreira ve ark, Tarafından geliştirilen bu yöntemde simetrik veya asimetrik ürünlerin süstitüe pirolün doğrudan siklizasyonu ve daha sonra bor triflorür komplekslestirmesi ile elde edilir (Şekil 2.3). Bu yöntemin ürün verimi daha yüksektir (%50'nin üstünde). Ayrıca, O'Shea'nın moleküler yapısı ile karşılaştırıldığında, bu yöntemde pirol yüzeyine konjugasyon sayesinde ana iskeletteki molekülün yüzeyi arttırılabilir(Shi ark., 2020).

Lukyanets'in metodu

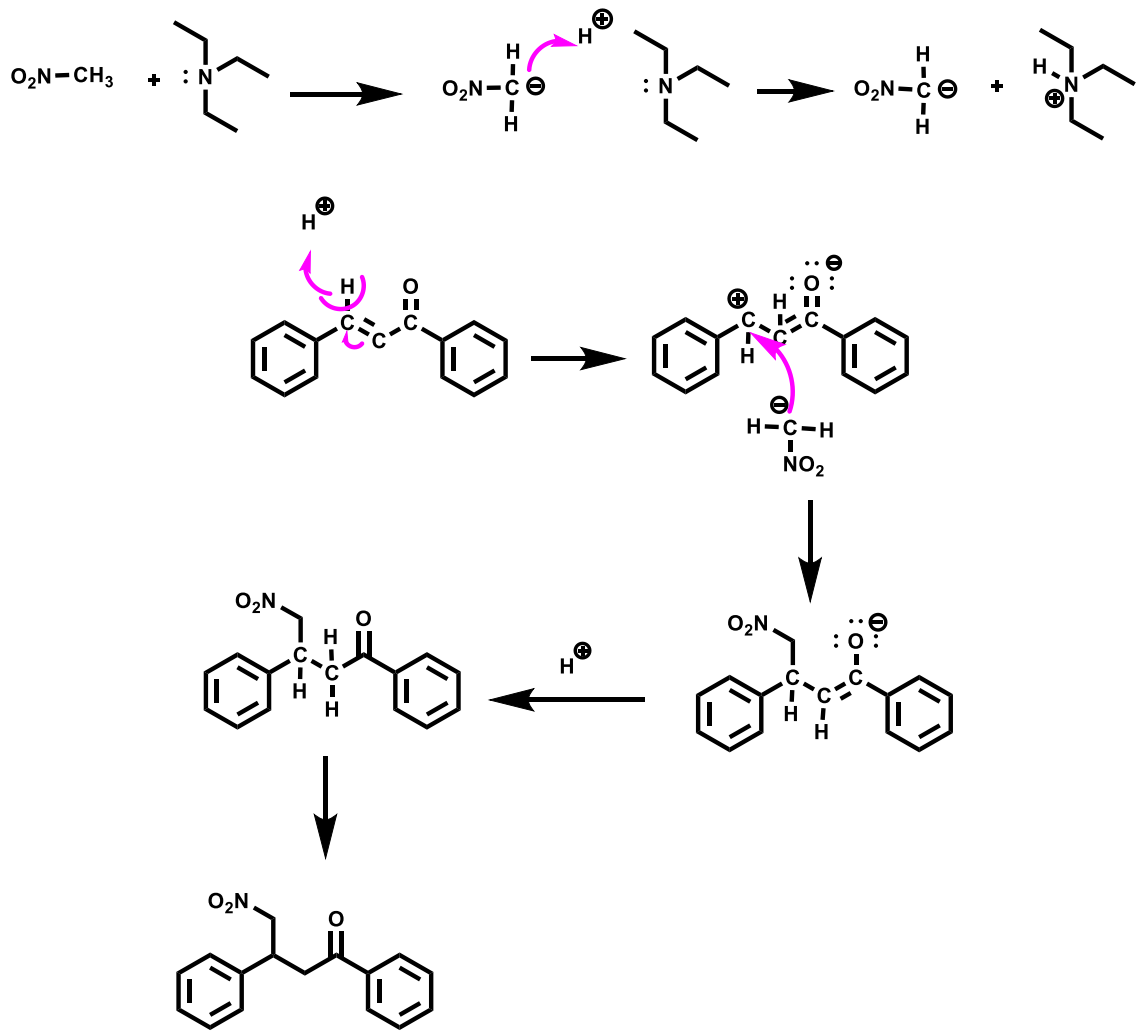


Şekil 2.4: Lukyanets'in Aza-BODİPY sentez metodu

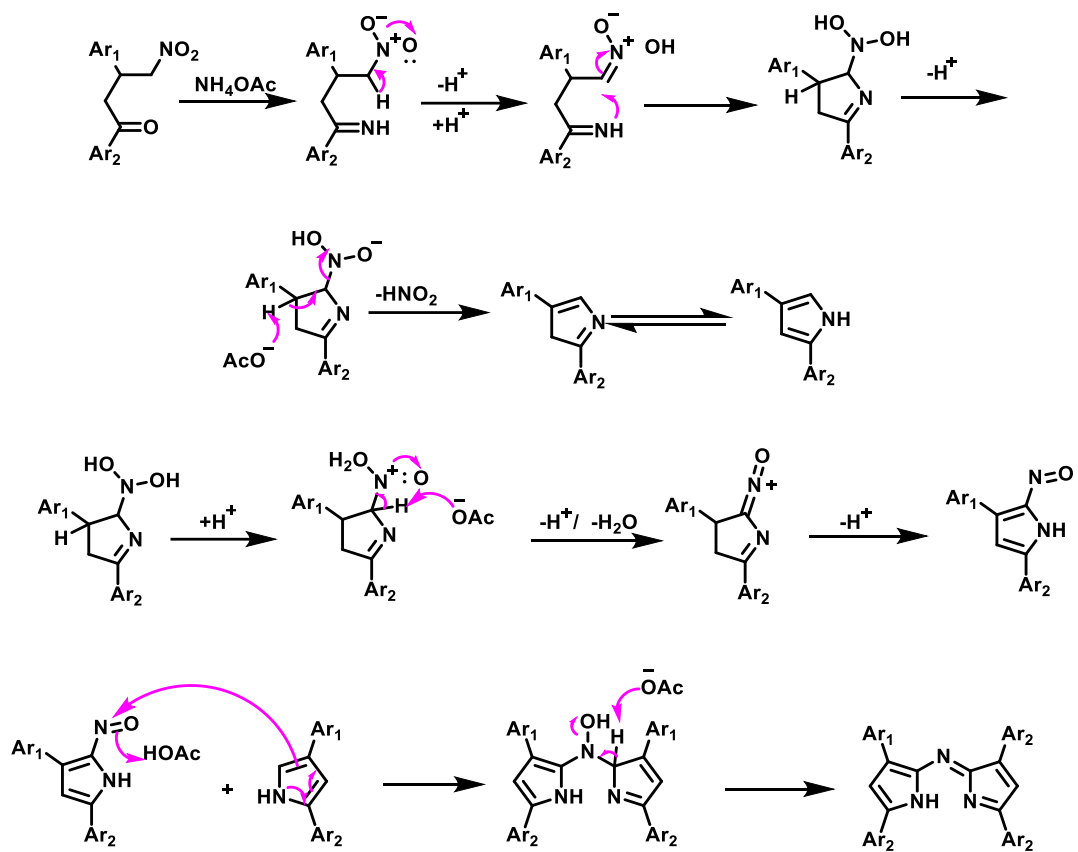
Lukyanets ve ark., tarafında geliştirilen son yöntemde ise, simetrik ürünlerin, aril magnezyum bromür ile ftalonitrilin reaksiyonunun ardından, bor triflorürün kompleksleştirilmesiyle istenilen ürün elde edilir (Şekil 2.4). Yine de, bu yöntem en düşük verimle (%10-30) sonuçlanır. Birlikte alındıklarında, üç yöntem Aza-BODİPY türevlerinin çoğunluğunun sentezlenmesi için bir temel sağlar (Shi ark., 2020). Aza-BODİPY ligandları ve BF₂ komplekslerinin sentezi için O'Shea ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu; kalkon (Şekil 2.5), Micheal katılma reaksiyonu (Şekil 2.6) ve Aza-BODİPY sentezinden (Şekil 2.7) oluşan üç basamaklı sentez yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 2.5: Kalkon reaksiyonunun mekanizması

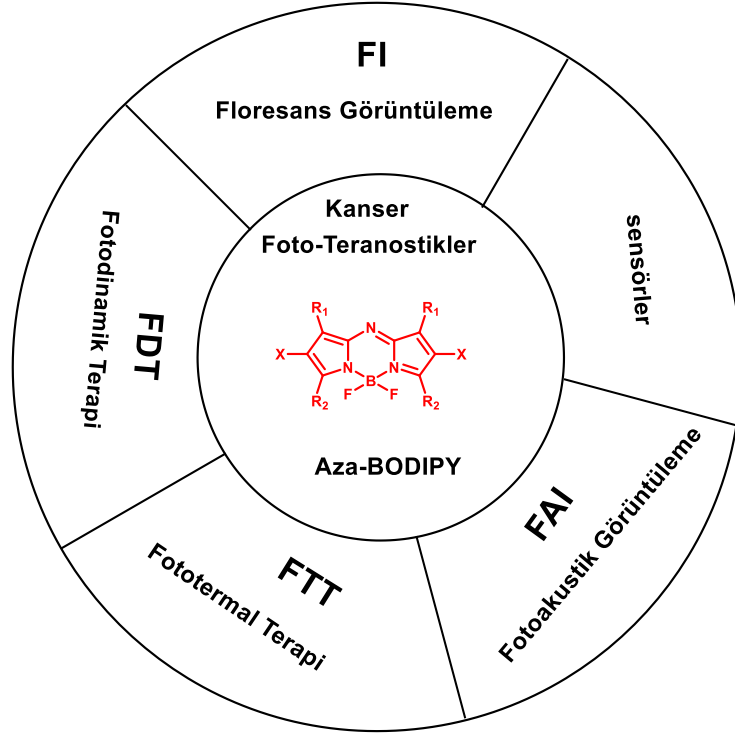


Şekil 2.6: Michael katılma reaksiyonunun mekanizması



Şekil 2.7: Aza-BODİPY sentezinin mekanizması

2.2. Aza-BODİPY Kullanım Alanları



Şekil 2.8: Aza-BODİPY kullanım alanları

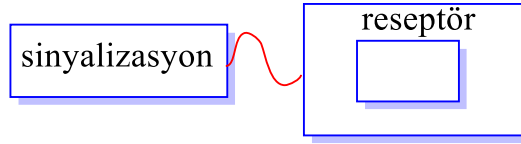
2.2.1. Sensörler

Sensör, belirli ortamlardaki olayları veya değişiklikleri algılamak ve bilgiyi bilgisayar işlemcisi gibi birbiriyle ilişkili diğer teknolojik cihazlara göndermek amacıyla kullanılan bir cihaz, modül veya alt sistemdir (Şekil 2.8). Günlük hayatta kullanılan, algıladıkları miktar ve niteliklere göre sınıflandırılan çok çeşitli sensörler vardır. Örnekler arasında elektriksel, manyetik, nem, akış, basınç, sıcaklık, optik, konum, biyolojik, çevresel ve kimyasal sensörler vardır.

Bir elektrik sensörü, belirli bir fiziksel parametreyi algılayan ve bunu elektrik sinyaline dönüştüren bir entegre devredir. Elektrik sensörünün çıkış sinyali işlenir ve bir ölçüm sağlamak veya bir eylemi tetiklemek için kullanılır. Örneğin sıcaklık veya nemi ölçmek için çevresel sensörler, vücut sıcaklığı ve kalp atış hızı gibi fizyolojik göstergeleri ölçmek için de biyosensörler kullanılır.

Biyosensör, biyolojik veya kimyasal algılama elemanlarını ve reaksiyonlarını ölçen analitik bir cihazdır (Coccia ark., 2021). Sensörler ve biyosensörler, insan hastalıklarının hızlı, güvenilir ve erken teşhisi için analitik bir araç olarak kilit rol oynamaktadır. Bu tür cihazlar, hava ve sudaki çevresel kirleticilerin hızlı bir şekilde izlenmesi için de kullanılabilir (Teodoro ark., 2021).

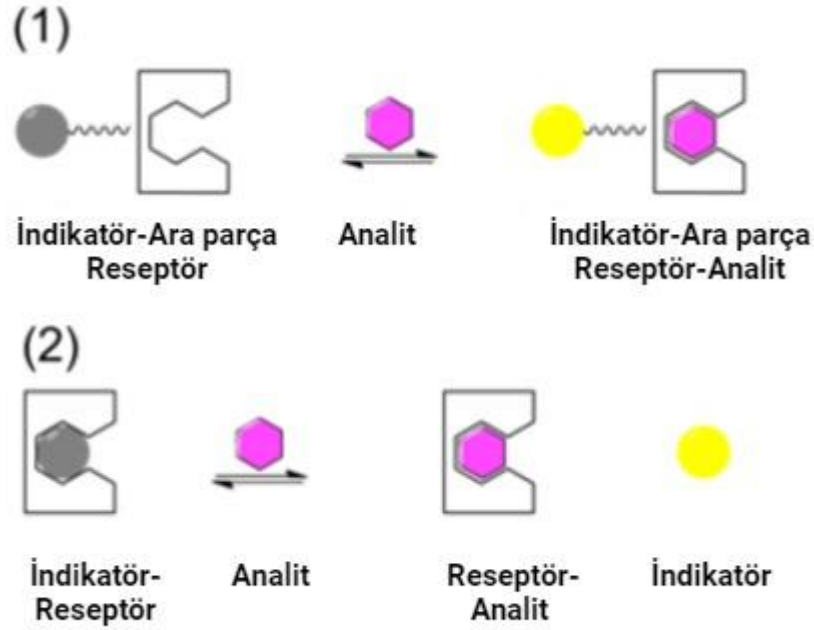
Kemosensör bir moleküler yapıdır. Bir kemosensörün etkisi, moleküler düzeyde meydana gelen bir etkileşime dayanır, genellikle belirli bir matristeki bir kimyasal türün aktivitesinin, tanımlanmasını sağlar.



Şekil 2.9: Kemosensör şeması

Kemosensörler; sinyalleşme parçaları ve bu iki parçayı birbirine bağlayan tanımlama parçalarından oluşur (Şekil 2.9). Bulunan reseptör grubu analit ile reaksiyona giren gruptur. Sinyalizasyon kısmı ise; aldığı bilgiyi fotofiziksel özelliklerindeki değişimler cinsinden bir optik sinyale dönüştürülmesini sağlayan gruptur. Bir kemosensörün özellikleri, seçiciliği ve spesifik analite karşı duyarlılığıdır yani iyon afinitesi, çözünürlük, parlak floresans veya görünür renk değişimi gibi özellikler, kemosensör tasarımında oldukça faydalı olan bir dizi fiziksel özelliği temsil eder. Kemosensörlerde yer alan faydalı etkileşimler arasında Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik etki, iyonik ve hidrojen-bağ etkileşimleri, π -katyon etkileşimleri, kovalent etkileşimler ve

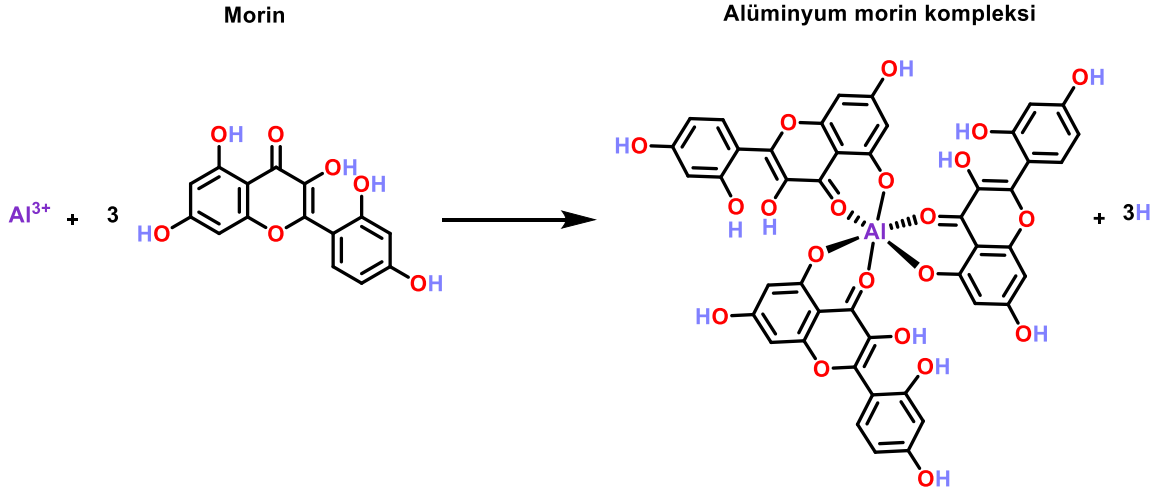
metal şelatasyonu bulunur. Kemosensör kısımlarının tasarımı böylece analitin algılanması sırasında hangi etkileşimin işlevsel olacağını belirler (Muhammad ark., 2022).



Şekil 2.10: Sensörlerde konak – konukçu ilişkisi

Kemosensörün reseptör grubu analite karşı seçicilik ve duyarlılık gösterir. Bu reseptör gruplar algılaması istenilen analit ile etkileşime girebilecek şekilde hazırlanırlar. Bu durumda analit ile reseptör grup arasında konak-konukçu ilişkisi olduğunu gösterir (Şekil 2.10). Bir analitin tespiti, konukçu-konuk kompleksi oluşumuna dayandığından, konuk bağlama işlevinin uygun şekilde görüntülenmesi için uygun bir analitin tanımlanmasındaki temel zorluk, dikkatli bir konukçu tasarımıdır. Reseptör için belirli bir kemosensörde istenen bağlanma parçasını tasarlamaya ve oluşturmaya yönelik bir günlük çeşitli stratejiler uygulanmaktadır. Bu bağlamda, hesaplamalı kimya kullanılarak yapı iskelesi tasarımı , sensörlerin kombinasyonel araştırması, moleküler baskılama ve dendrimer tabanlı sensörler en çok çalışılanlardır. Çeşitli organik, polimerik, inorganik ve hibrit malzemeler metal-organik çerçeveler gibi küçük verimli ve yüksek

yanıtlı kemosensörler geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır (Muhammad ark., 2022).



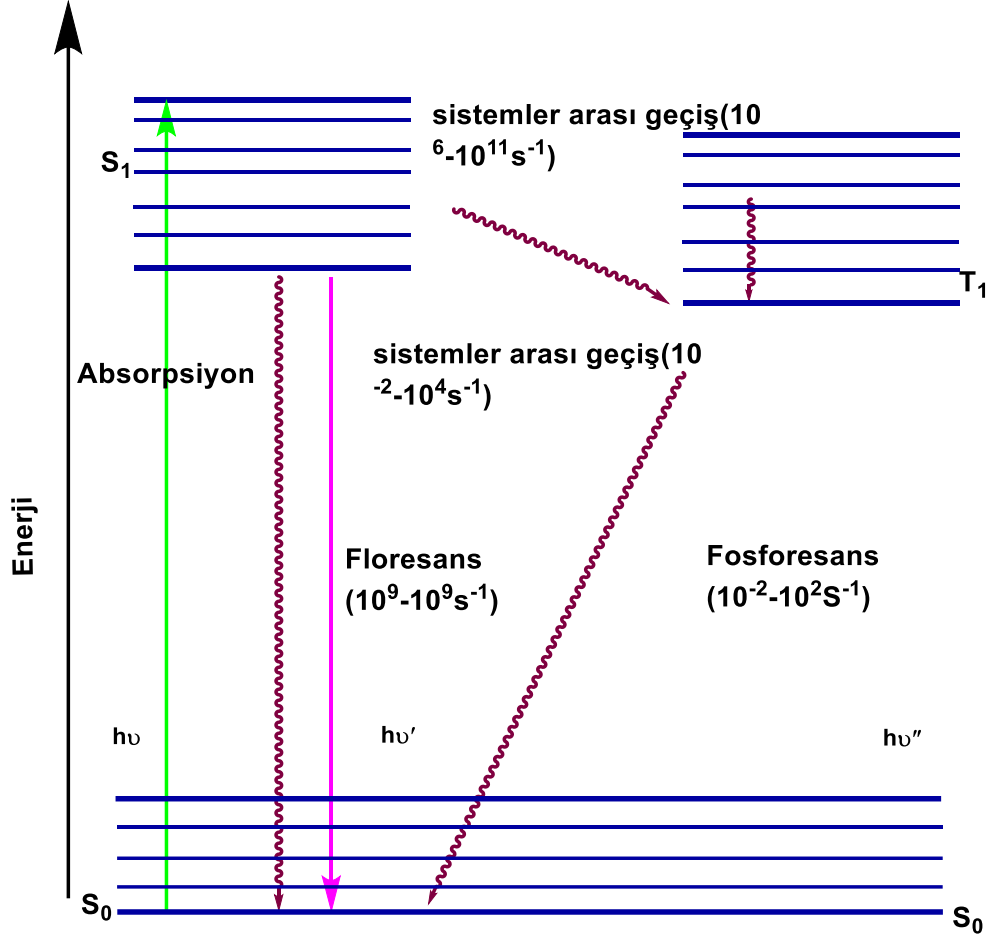
Şekil 2.11: İlk sentezlenen floresan kemosensör

İlk floresan kemosensör 1867'de F. Goppelsröder tarafından rapor edilmiştir (Şekil 2.11). Güçlü bir floresan morin şelatı oluşturarak alüminyum iyonunun (Al^{3+}) belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu, sonraki yıllar boyunca diğer birçok metal iyonunun belirlenmesi için bir dizi floresan kemosensörlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Aslında, ilk floresan kemosensörler, anyonların veya nötr türlerin tespiti yerine esas olarak metal iyonlarının tespiti üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Bunun nedeni, metal iyonlarının sudaki seçici bağlanmasının, anyonların veya nötr türlerinkinden önemli ölçüde daha kolay olmasıdır (Wu ark., 2017). Bununla birlikte, floresan kemosensörler; 1970'lerin sonları ve 1980'lerde Sousa, Bousa-Laurent, de Silva, Tsien, Czarnik ve diğerleri tarafından taç ve Azacrown eterleri veya diğer ligandların floroforlara bağlandığı floresan kemosensörlerin geliştirilmesine odaklanan öncü araştırmalar yapmışlardır (Kwon ark., 2018). Floresan kemosensörler kapsamlı bir şekilde geliştirilmiş ve uygulanabilirlik kapsamı biyolojik olarak önemli sayısız analiti içerecek şekilde genişletilmiştir (Wu ark., 2017). Florofor ve reseptör arasındaki iletişim için bir mekanizma bulundurulur. Ancak floresan sensör belirli bir analit ile geri dönüşü olmayan bir kimyasal reaksiyona katılırsa daha sonra genellikle floresan kemodozimetre olarak adlandırılır. Bununla

birlikte, son yıllarda floresan kemosensör ve floresan kemdozimetre terimleri birbirinin yerine kullanılmıştır. Floresan probalar özellikle biyolojik uygulamalarda kullanıldıklarında artık daha yaygın olarak her iki isimle de anılmaktadırlar. Bu kemosensörler floresan sinyallerinde meydana gelen değişiklikler yoluyla metal iyonlarını seçici bir şekilde tanır. Genellikle kemosensörler hedef analite karşı çok yüksek seçicilik gösterirler. Bu analitler; metal iyonları, anyonlar gibi analit türleri, reaktif oksijen türleri (ROS), biyotiyoller ve gazlardır (Kwon ark., 2018).

Özellikle biyolojik veya çevresel açıdan önemli katyonlar, anyonlar, küçük nötr moleküller ve ayrıca biyomakromolekülleri (proteinler ve DNA gibi) tanımak için floresan kemosensörler, mikroskobik görüntüleme teknolojilerindeki hızlı ilerlemeyle birlikte geliştirilmiştir. Bir floresan kemosensör tarafından analit tespiti, genellikle, şelatasyonla indüklenen arttırılmış floresan (CHEF), intramoleküler yük transferi (ICT), foto indüklenen elektron transferi (PET), agregasyonla indüklenen emisyon (AIE) dahil olmak üzere bir veya daha fazla yaygın fotofiziksel mekanizma yoluyla gerçekleştirilir. Yüksek hassasiyet seviyeleri ve özellikle *in vivo* görüntüleme uygulamaları için zamansal ve mekansal örnekleme için kullanılabilme yetenekleri nedeniyle, floresan kemosensörler biyoloji, fizyoloji, farmakoloji ve çevre bilimleri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır (Wu ark., 2017).

2.2.2. Floresans ve Fosforesans Nedir?



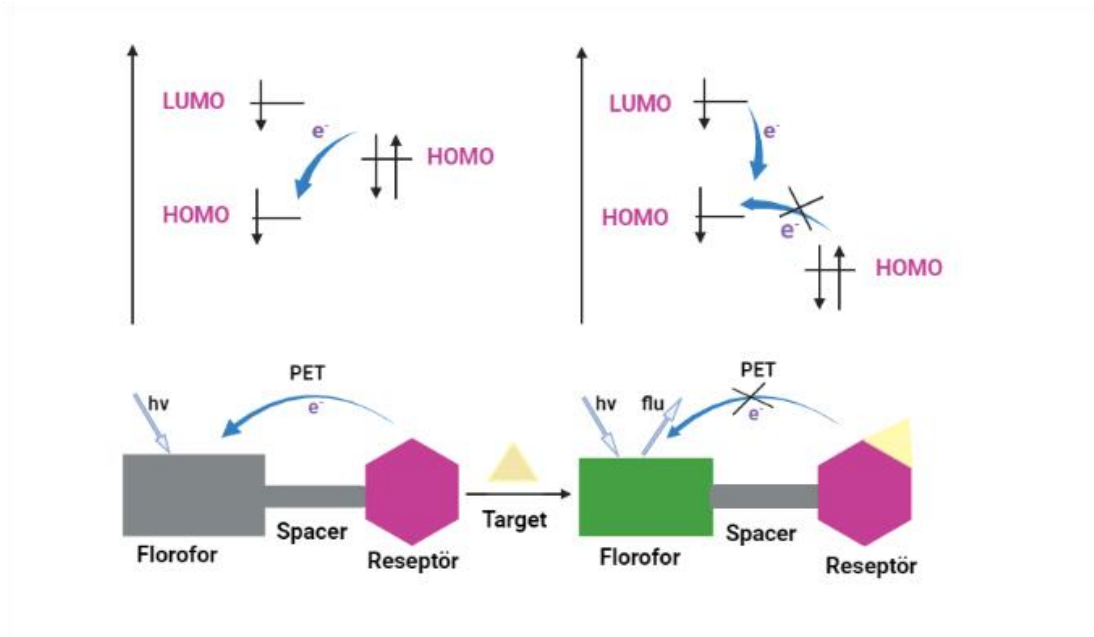
Şekil 2.12: Jablonski diyagramı

Floresans; temel halde bulunan bir elektronun bir foton ile uyarılması sonucu singlet hale geçtikten sonra uyarılmış singlet haldeki elektronun temel hale dönmesi işlemidir. Bu olay ışımalı ya da ışımasız olabilir. Harcanan enerjinin en fazla %25'i geri kazanılabilir (Şekil 2.12).

Sistemler arası geçiş; bir elektron triplet hale geçebilmek için yüksek enerjiye ihtiyaç duyar. Singlet haldeki elektron spin yönünün değişmesi ile ihtiyaç duyduğu enerjiyi kazanarak triplet hale geçer bu işleme sistemler arası geçiş denir.

Fosforesans; uyarılmış singet haldeki bir elektronun sipininin değişmesi yani elektron dönüş yönünün değişmesi (sistemler arası geçiş) ile triplet hale gezer. Triplet haldeki elektronun temel hale dönmesine denir. Bu olay ışımalı gerçekteşir. Fosforesans esnasında harcanan enerjinin en fazla %75'i kazanılır (Şekil 2.12) (Killoran ark., 2002; Kwon ark., 2018).

Metal iyonları için floresan problemler tipik olarak bir koordine edici ligand ünitesini bir floresans algılama ünitesine birleştirecek tasarlanır. Bir hedef metal iyonu için yüksek seçiciliğe ayarlanmış bağlanmaya sahip ligandların tasarımı, yıllarca koordinasyon kimyası ve supramoleküler kimya araştırmaları sonucunda elde edilen bilgilerin bir sonucu olarak geliştirilmiştir. Metal iyonu bağlama olayını bir floresan sinyal değişikliğine dönüştüren metal iyonu algılama için yeni mekanizmaların kullanılması, hala araştırılmaktadır. Geleneksel algılama mekanizması, PET (foto-indüklenmiş elektron transferi), AIE (toplanma kaynaklı emisyon) ve kimyasal reaksiyona dayalı mekanizmalarda son yıllarda metal iyonu algılaması için kullanılmaktadır. Bu tip floresan algılama mekanizmalarına ek olarak, metal iyonlarının çift emisyonlu oransal algılanması için ICT (molekül içi yük aktarımı) ve FRET (floresan enerji aktarımı) kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ICT yalnızca belirli bir florofor sınıfıyla çalışabildiğinden ve FRET, iki florofor kullanma gerekliliği nedeniyle karmaşık bir prob yapısı gerektirdiğinden, oldukça sınırlı bir kullanıma sahiptirler. Kantitatif ve doğru rasyometrik analiz için floresan problemlerin daha geniş uygulamasını kısıtlayan bu sınırlamalar göz önüne alındığında metal iyonlarının rasyometrik tespiti için hala yeni moleküler sistemlere ihtiyaç vardır. Bu tür yeni algılama sisteminin farklı florofor türleri ile esnek bir şekilde çalışması, basit moleküler mimariler içinde etkin bir şekilde çalışması ve çeşitli metal iyonlarına geniş çapta uygulanabilir olması gerekmektedir. Bu istenen işlevler, çeşitli metal iyonlarının istenen bir dalga boyunda nicel olarak saptanmasını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda belirli bir metal iyonunun yüksek doğrulukla tanımlanmasını da kolaylaştırır (Kanegae ark., 2021).



Şekil 2.13: Fotoindüklenmiş elektron transferi (PET) mekanizması

Floresans olayı ışımalı gerçekleşiyor ise; uyarılan molekülün en yüksek enerjili dolu molekül (HOMO) orbitalinde ki bir elektronun en düşük enerjili boş molekül (LUMO) orbitaline geçmesi ile gerçekleşir. Uyarılan ışığın dalga boyuna bağlı olarak moleküller farklı yoğunluklarda ışık yayabilir. Işık kaynağı durduğunda ışımada duruyor ise yayılan ışık floresan olarak bilinir. Floresans emisyonunun yoğunluğu birçok farklı metot ile zayıflatılabilir veya yok edilebilir. Emisyon yoğunluğundaki bu azalma floresansın sönümlenmesi olarak adlandırılır. Floresans sönümlenmesi ile sonuçlanabilecek mekanizmalardan biri olarak PET gösterilebilir (Şekil 2.13). PET esaslı floresans sensör sistemi tipik olarak, elektron donörü veya sönümleyici olarak hizmet eden bir reseptör, elektron akseptör olarak aktive gösteren florofor grubu ve son olarak, bu iki parçayı birbirine bağlayan bir spacer (bağlayıcı) içeren üç ana parçadan oluşur. Bu sistemde reseptörden flofora molekül içi elektron transferi floresansın sönümlenmesine yol açar. Ancak reseptör hedefleri üzerine bağlandığı zaman bu PET işlemi kısıtlanır ya da büsbütün bastırılır ve sonuç olarak sensör floresansını geri kazanır. PET esaslı floresans problemlerinin mekanizması sınır orbital teorisi tarafından açıklanabilir. Florofor uygun bir dalga boylu ışık tarafından uyarıldığı zaman HOMO

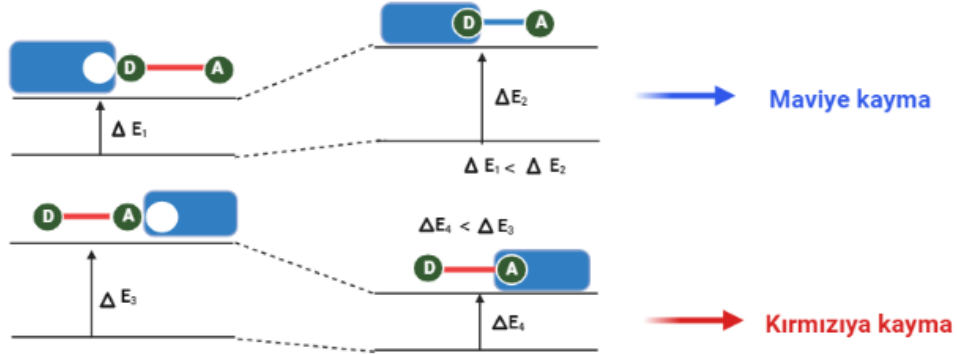
elektronunu LUMO' ya geçer. Reseptör florofora komşudur ve reseptörün HOMO enerji seviyesi floroforun LUMO ve HOMO sevipleri arasında olduğundan elektron reseptörün HOMO'sundan floroforun HOMO'suna transfer olur, bu da elektronun floroforun HOMO' suna geri dönmesini engeller ve ardından yayılan floresanı söndürmek için PET etkisi oluşur. Reseptör hedefe bağlandığında, reseptörün HOMO enerjisi, floroforun HOMO enerji seviyesinden daha düşük olacak şekilde değişir. Bu nedenle, PET işlemi bloke edilir ve floresan geri kazanılır (W. Zhang ark., 2014).

Molekül içi bir PET işleminde, verici ve alıcı aynı bileşikte bir arada bulunurken, moleküller arası bir PET işleminde farklı moleküllere karşılık gelirler. PET, örneğin fotovoltajik ve fotoluminesans sensörlerinden, doğal ve yapay fotosenteze kadar birçok kimyasal ve biyolojik olaylarda büyük bir öneme sahiptir. Moleküller arası PET işlemi için kinetik ve termodinamik temeller, sırasıyla 1950'lerde ve 1960'larda Marcus ve Weller'in çığır açıcı çalışmalarından beri bilinmektedir. PET, alıcı ve verici kısımların elektrokimyasal ve uyarılmış durum özellikleri tarafından modüle edilir. Diğer fotokimyasal alanlarda olduğu gibi, moleküller arası veya molekül içi PET, moleküler sistemlerin uyarılmış hallerinde meydana gelen diğer birçok floresanlı ve floresansız aktivasyon olmayanlarla doğrudan rekabet halindedir (Escudero, 2016).

Genel olarak PET hem kullanım ömürlerinde hem de emisyon kuantum verimlerinde azalmaya yol açar. Bununla birlikte, diğer mekanizmaların, örneğin iç dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçiş (ISC) mekanizmalarından enerji transfer süreçlerine kadar floresansın sönümlenmesinden sorumlu olabileceği genellikle ihmal edilir. PET'in varlığını açık bir şekilde kanıtlamak ve oranını ölçmek için zamana bağlı spektroskopilerle radikal iyonların saptanması gerekir. Bu nedenle, yük ayırma veya yeniden birleştirme (geri elektron transferi), işlemi gerçekleştirir. Örneğin, radikal anyon ve katyon türlerinin geçici absorpsiyonunu ölçen lazer flaş fotoliz deneyleri ile incelenebilir.

Zaman çözümü rezonans Raman, elektron spin rezonans ve kızılötesi spektroskopiler gibi diğer teknikler de yük ayırma ve yeniden birleştirme hakkında bilgi sağlayabilir. Molekül içi PET süreçleri, moleküller arası süreçlerle karşılaştırıldığında bu tekniklerle daha az kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Özellikle, floresan sensörler ve anahtarlar

alanında, gözlemlenen herhangi bir floresan söndürme, çoğu durumda, zorlayıcı deneysel kanıtlar olmaksızın otomatik olarak PET'e atfedilir (çoğu durumda PET' den kaynaklı olarak gerçekleşir) (Escudero, 2016).

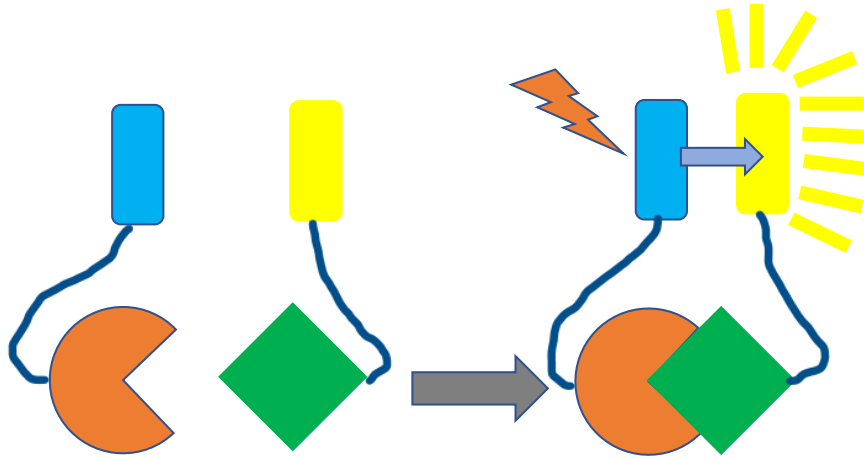


Şekil 2.14: Molekül içi yük transferi (ICT) mekanizması

Florofor ve reseptör birimlerinden oluşan moleküler sistem, foton ile uyarıldığında, elektron yük yoğunluğu sistemde dağılır ve bir dipol moment oluşur. Bu dipol moment, donörden akseptöre elektron transferini (ICT) başlatır. Uyarılmış haldeki bu moleküler sistemde dipol kuvvetlerinin pozitif veya negatif etkileşimlerinin sonucunda, analitin sisteme bağlanması gerçekleşir ve bu durum molekülün hem absorpsiyon hem emisyon spektrumunda önemli değişimlere neden olur. Analit moleküler sisteme iki farklı yerden bağlanabilmektedir. Analitin moleküler sisteme hangi kısımdan bağlanacağını, sistemin elektron yük dağılımı belirlemektedir. Eğer reseptör birim, florofor grupla konjuge olarak elektronegativitesi yüksek bir grup içeriyorsa, sistemin sahip olduğu bu fazla elektron yoğunluğunu azaltmak ve böylelikle daha kararlı bir hale gelmek için, bir kation ile etkileşime girecektir (Şekil 2.14). Bu etkileşim konjugasyonu azaltmaya yol açacağından absorpsiyon spektrumunda maviye kayma gerçekleşir. Kation, her zaman donör ile etkileşime girmez. Kation akseptör grubuyla, etkileşime girdiğinde, bu moleküler sistemin elektron çekici karakter özelliğini artırır ve absorpsiyon

spektrumunda kırmızıya kayma gerçekleşir (Funda, 2018a). Molekül içi yük transferi (ICT), birçok kimyasal ve biyolojik sistemdeki temel fotofiziksel süreçlerden biridir deneysel ve teorik olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Güçlü ICT karakterlerine sahip boyalar, genellikle büyük Stokes kaymalarını ve ICT ile ani kuantum verimi değişikliklerini gösterir. Doğal fotosentezde oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları, fotokatalitik metal kompleksleri, şarj enjeksiyonu dahil olmak üzere birçok uygulamada yük ayırma ve yük transferine yol açar (Lee ark., 2022).

Molekül içi yük transferi (ICT), genellikle floroforun emisyon spektrum bandında kırmızıya ya da maviye kaymaya sebep olan bir sinyal mekanizmasıdır. ICT-tabanlı kemosensörlerde florofor ve reseptör birimleri arasında boşluk olmaz (Funda, 2018b).



Şekil 2.15: Floresans rezonans enerji transferi (FRET) mekanizması

Donör-kromofor, düşük dalga boylarında absorpladığı enerjiyi daha yüksek dalgaboylarında floresans yapan akseptöre transfer eder (Şekil 2.15). Yani, uyarılmış haldeki donör, enerji transferiyle akseptörün uyarılmasını sağlar. FRET tipi mekanizmada, uyarılmış haldeki donörün, LUMO orbitalinde bulundurduğu bir elektron, kararlı hale gelebilmek için tekrar HOMO orbitaline döner. Donör elektronunun LUMO' dan HOMO' ya geçmesi sırasında enerji açığa çıkar ve bu enerjiyi akseptör absorplar. Akseptör birimin enerji absorplamasıyla, uyarılmış hale geçer ve

HOMO' daki bir elektronu LUMO' ya geçer. FRET tipi mekanizmada, genellikle donör ve akseptör birimler, konjuge olmayan bağlayıcılarla birbirine bağlıdır ve bu yüzden akseptör ile donör orbitalleri birbiriyle etkileşime girmez. FRET mekanizması orbital etkileşimine bağlı olmadığı için, akseptör ve donör birim arasındaki uzaklığın 10-100°A arasında olduğu moleküler sistemlerde görülmektedir. FRET tipi mekanizmanın gerçekleşmesi için donör-akseptör uzaklığının uygun olması yeterli değildir, akseptör tarafından absorbe edilen enerji bandının donörün emisyon dalgaboyu ile örtüşme göstermesi gerekir (Funda, 2018b).

2.2.3. Floresan Görüntüleme (FI)

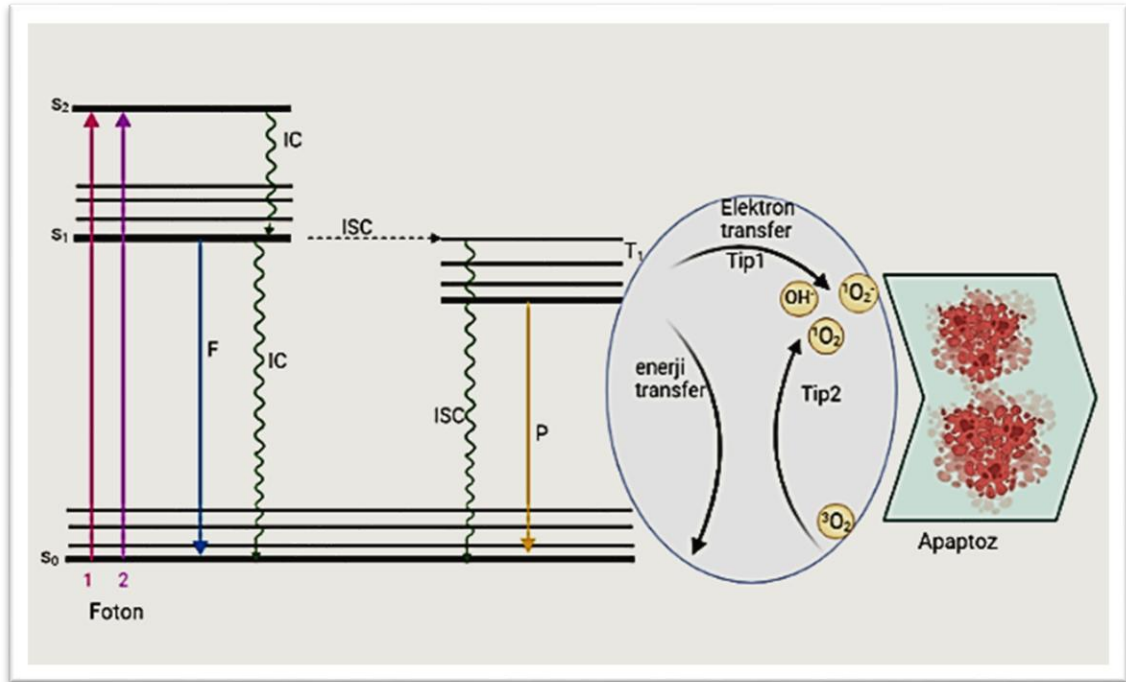
Floresan görüntüleme, tümörleri tespit etmek ve tedavi sürecini izlemek için önemli bir tanı aracıdır. Neoplastik dokuları normal dokulardan ayırt etmede kullanılır. NIR'de floroforlar üretilen gelişmiş fotostabilite ve biyouyumluluk ile nanopartiküller ve ayrıca *in vivo* biyolojik uygulamalar için kullanılabilir (Chen ark., 2020). Yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde, 700-1000 nm absorbe eden moleküller, *in vivo* moleküler hedefleri görselleştirmek ve araştırmak için verimli bir şekilde kullanılabilir çünkü çoğu doku çok az NIR floresansı üretir (Rao ark., 2007). En yaygın organik NIR floroforları polimetinlerdir (Chen ark., 2020).

2.2.4. Fotoakustik Görüntüleme (FAI)

Fotoakustik görüntüleme (FAI) şu anda hem optik hem de ultrason görüntüleme teknikleri için entegre görüntüleme özelliklerine sahip gelecek vadeden bir hibrit görüntüleme yöntemi olarak kabul edilmektedir; halihazırda çok çeşitli klinik öncesi ve klinik alanlarda kullanılmaktadır (J. Zhang ark., 2017). Çift görüntüleme özelliklerine dayanan FAI, yüksek ultrasonik çözünürlüğü korurken derin bölgeleri görüntüleme yeteneğine sahiptir. Bir nanosaniye darbeli lazer, absorbe edici kromoforlara sahip bir numuneyi aydınlattığında, ışık enerjisini emer ve ısı üretir. Isı nedeniyle sıcaklıktaki artış, termal elastik genleşmeye neden olarak dokuda akustik dalgaların oluşmasına

neden olur; bu etki fotoakustik (FA) etkisi olarak bilinir. Bu yayılan akustik dalgaları geleneksel ultrasonik dönüştürücüler ile algılayarak, FAI biyolojik dokudaki soğurucunun konumunun haritalanmasını sağlar. Saçılma ve ultrason hızı ışıktan daha az olduğundan, FAI derin doku görüntülemeye olanak sağlar (Jung ark., 2019). Aza-BODİPY ve türevlerinin doğal avantajları; yoğun NIR Emilimi ve iyi fotostabilite *in vivo* fotoakustik görüntüleme için mükemmel adaylar olmalarına izin verir. Aza-BODİPY nanoajanları ayrıca *in vivo* olarakda fotoakustik görüntüleme yoluyla tümör tespitinde kullanılır (Chen ark., 2020).

2.2.5. Fotodinamik Terapi (FDT)



Şekil 2.16: Fotodinamik terapi

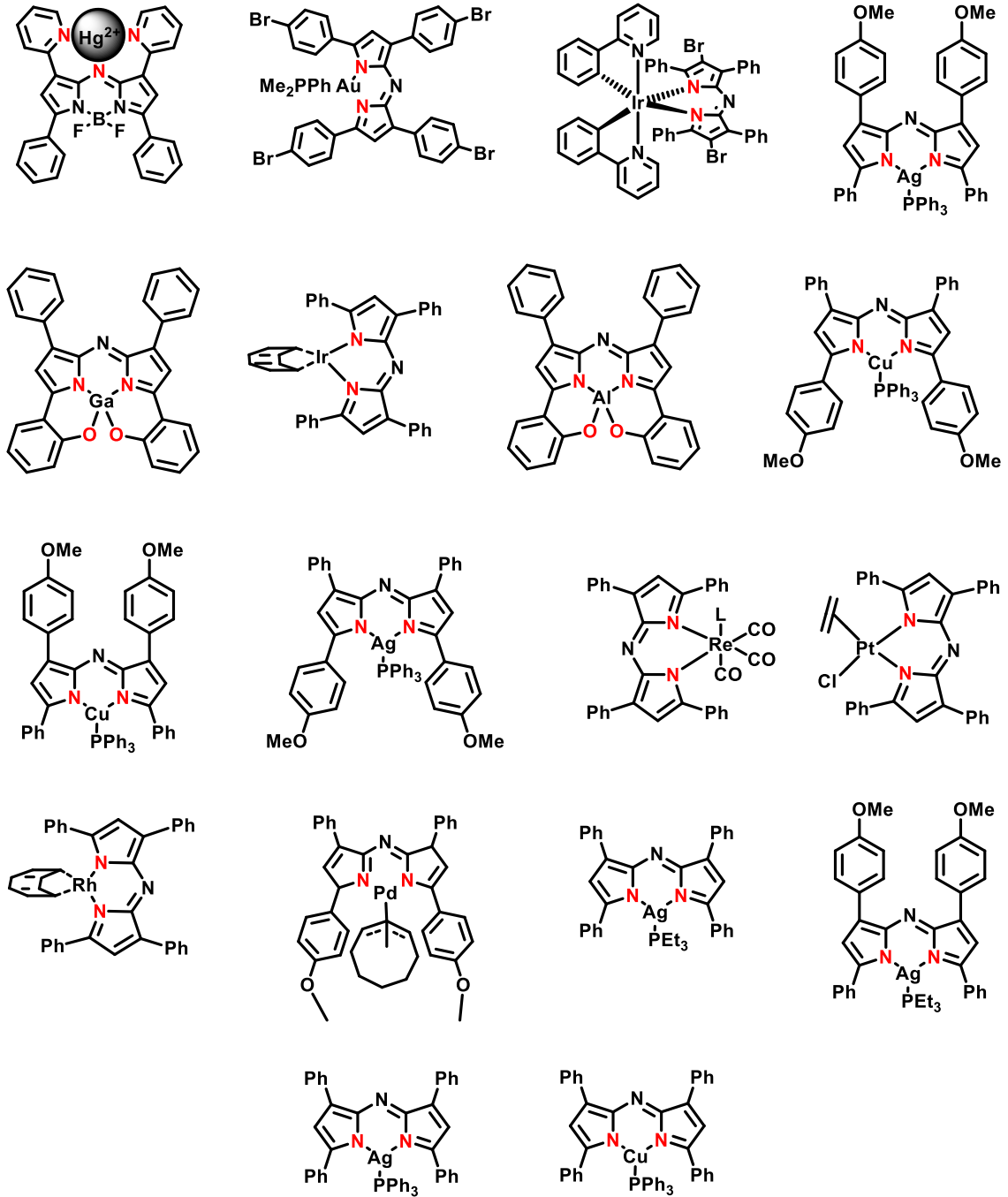
FDT'nin temelinde, ışığa duyarlılaştırıcıları aktive ederek reaktif oksijen türleri (ROS) üreten bir fotokimyasal reaksiyon sürecidir. ROS, yakındaki biyomakromoleküllerle

reaksiyona girerek sitotoksositeye neden olabilir ve sonuçta tümör hücrelerinin apoptozunu ve nekrozunu teşvik edebilir (Şekil 2.16) (Dai ark., 2021). ROS'a dayanan FDT kanser hücrelerini öldürmek için, tümör tedavisinde araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Lin ark., 2021). FDT için üç temel unsur gereklidir. Bunlar: ışığa duyarlaştırmacılar, ışık ve moleküler oksijendir (Chen ark., 2020). Işığa duyarlılaştırmacı, ROS oluşturmak için enerjiyi ışıktan moleküler oksijene aktarır. Bu reaksiyonlar, ışığı emen ışığa duyarlaştırmacının yakın bölgesinde meydana gelir. Işığa duyarlılaştırmacı, ışığın belirli dalga boylarına maruz kaldığında, temel halden uyarılmış hale aktive olur. Temel hale geri döndüğünde, singlet oksijen ve serbest radikaller gibi ROS oluşturmak için oksijene aktarılan enerjiyi serbest bırakır. Bu ROS ve hücrel toksositeye aracılık eder (Dennis E.J.G.J. Dolmans, 2003). Genel olarak FDT tip I ve tip II olarak sınıflandırılabilir (Ito ark., 2022a). ROS üretiminin yararları yüksek verimlilik, düşük karanlık toksitesi, yoğun NIR absorpsiyonu biyouyumluluk ve gelişmiş tümör birikim yeteneği gelecek vaat eden üçüncü nesil ışığa duyarlaştırmacılar olarak sınıflandırılır. Aza-BODİPY tabanlı nanotipler ağır iyot ve brom atomları ile mükemmel O₂ kuantum verimi göstermiştir (Agostinis ark., 2011; Chen ark., 2020, 2021; Dai ark., 2021; Ito ark., 2022b; X. Li ark., 2022).

2.2.6. Fototermal Terapi (FTT)

FTT dönüştürülmüş hipermetriyi kanser tedavisi için ışık üzerine yerel olarak üretilen hipermetri ışınlaması; neoplastik dokulara etkili bir şekilde zarar verir ve normal dokulara ihmal edilebilir hasar vererek tümör bünyesini engeller. Hipermetri tarafından yayılan kızıl ötesi radyasyon, fototermal terapi içinde kullanılabilir. Genel olarak hipertermi sıcaklığı kanser hücresi ölümünü artırmak için 42°C'nin üzerinde olmalıdır (Shen ark., 2021). Bugüne kadar birçok sayıda fototermal olarak optik ajan geliştirilmiştir. FI'daki benzersiz avantajların yanı sıra FAI ve FDT'deki önceki çalışmalar Aza-BODİPY'nin aynı zamanda FTT içinde mükemmel adaylar olduğunu gösterdi. Güçlü NIR absorpsiyonu yüksek sönme katsayısı ve iyi fotostabilite, yüksek dönüşüm verimliliği fototermalitelerine önemli ölçüde katkıda bulunur. FTT için kullanılmasını sağlar (Chen ark., 2020; A. Li ark., 2022; Sun ark., 2021).

2.3. Metalo Azadipirometen



Şekil 2.17: Bazı metallerin Aza-BODİPY ligandı ile yapmış oldukları kompleksler

Azadipirrometen bileşikleri metal atomlarına bağlanırken pirol halkasının azot uçlarından bağlanır. Azadipirrometen bileşikleri ile kompleks oluşturan ligantlara bağlı olarak; ligandların seçicilik gösterdiği metal atomları, ligantların üzerinden bağlanır. Azadipirrometen bileşikleri taç eterler gibi metal tanıyabilme özeliğine sahip spesifik gruplar ile konjuge edilerek kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. Azadipirrometenler metal komplekslerinde homonükleer ya da heteronükleer olarak bağlanabilir.

Metalo Azadipirrometenlar literatüre bor şelatlarından daha sonra girmiştir. Aza-BODİPY'lerin bakır, gümüş ve altın(I) çalışmaları 2007 ve sonrasında görünmüştür. Distal 2-piridil halkaları içeren bor Azadipirrometenler, Hg^{2+} için optik sensörleri olarak kullanılmıştır. d^{10} olmayan metallerin daha ağır kompleksleri nadirdir (Deligonul ark., 2014b). Azadipirrometen ligandlarının koordinasyon kimyası sürekli olarak gelişmektedir. İki dişli Azadipirrometen kompleksleri çinko, cıva, renyum(I), birinci sıra geçiş metalleri, (nikel(II), kobalt(II) ve demir(II)) için karakterize edilmiştir. Azadipirrometenler metallere bağlandıklarında kromoforik karakterini korurlar (Gao ark., 2012).

Azadipirrometen ligandları birinci sıra geçiş metali kompleksleri hala gelişmektedir. Azadipirrometenlar lewis asitidir. d^7 - d^9 birinci sıra geçiş iyonları ve çinkonun bis(Azadipirrometen) komplekslerinin stereokimyası dört koordinat arasına sıkıştırılmış tetrahedraldir. Bakır(II) ve gümüş(I)'in karışık fosfin Azadipirrometen kompleksleri trigonaldir. Cıva(II) bis(Azadipirrometen) kompleksi dört koordinatlı katı halde, düzensiz bozulmuş tetrahedral yapıdadır. Altın(I) mono(Azadipirrometen) kompleksi genellikle yarı doğrusal bir koordinasyon geometrisine sahiptir veya üç koordinatlı trigonaldir. Azadipirrometenlar renyum(I)'in heteroleptik komplekslerinde oktahedral metal merkezine bağlanır. Bor Azadipirrometenların metal kompleksleri genellikle komplekslerin absorpsiyon özelliklerini korurlar ancak lümünesans değillerdir. Metalo Azadipirrometenlar genellikle katı halde kristallenir ve π istiflenmesine maruz kalır. Kare düzlem rodyum(I), iridyum(I), paladyum(II) ve platin(II) 16-elektronlu metal komplekslerine örnek teşkil eder. d^9 grubu iyonları için π -alıcı kompleksler baskındır (Şekil 2.17) (Adarsh ark., 2010; Deligonul ark., 2014a; Deligonul ve Gray, 2013; Gao ark., 2012; Godard ark., 2022; Partyka ark., 2009; Teets ark., 2007, 2009).

2.4. Metal Floresan Probu

Optik cihazlar, analitin sensörün reseptörü ile etkileşiminin sonucu olan soğurma, yansıtma, lüminesans, floresans gibi optik olayların değişikliklerine dayanır. Elektrokimyasal cihazlar, elektrokimyasal etkileşim analiti elektrottaki değişiklikleri voltametrik sensörler, potansiyometrik sensörler içeren bir sinyale dönüştürür. Elektrikli cihazlar, herhangi bir elektrokimyasal işlem olmaksızın analitin elektriksel özelliklerindeki değişikliği algılar. Birkaç örnek elektrolitik iletkenlik sensörleri, elektrik geçirgenlik sensörleridir. Ayrıca manyetik cihazlar, analiz edilen bir gazın paramanyetik özelliklerinin değişmesine dayanır. Son olarak, termometrik cihazlar, analiti içeren belirli bir kimyasal reaksiyonun veya adsorpsiyonun ısı etkilerinin ölçülmesine dayanır (Fernandes ark., 2021).

Florokromlar ve floroforlar görünür veya UV ışığını emen ve daha uzun dalga boylarında floresan ışığı yayan bileşiklerdir. Bugüne kadar çok iyi fotofiziksel özellikleri nedeniyle oldukça uygun olan rodaminler ve floroseinler dahil olmak üzere ksantenler gibi ağır metal iyonları için kemosensörler olarak çeşitli floroforlar kullanılmıştır. Rodomin parçasının floreseinin hidroksil grubunun karboksifenil halkasının ve karboksilik asit grubunun modifiye edilmesi ile amino grupları hedef için aktif bir bağlanma bölgesi oluşturur. Metalleri kovalent olmayan ve tersinir şekilde bağlayan probalar genellikle kemosensör olarak adlandırılırken, metalleri kovalent ve tersinmez şekilde bağlayan probalar kemodozimetre olarak adlandırılır (Yang ark., 2013). Birçok biyo-esansiyel metal hedefli floresan prob Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cu^{+} ve Ni^{2+} için nötral metal homeostazını araştırmak için kullanılmıştır. Toksik metalleri hedefleyen probalar Pd^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{+} , Au^{+} ve Pt^{2+} için hücresel toksisite çalışmalarında kullanılmıştır (Beija ark., 2009; Hao ark., 2013; Na Kim ark., 2012; J. F. Zhang ark., 2011).

pH, birçok uygulamada en önemli parametrelerden biridir. pH elektrodu en yaygın kullanılan ölçüm cihazı olmaya devam etse de, optik pH sensörü malzemeleri son zamanlarda artan ilgi görmektedir. Ucuz tek kullanımlık sensörler olarak kullanılabilirler, fiber optik ile uzaktan okunabilirler, elektromanyetik parazitlerden

etkilenmezler ve çok çeşitli formatlarda üretilebilirler. Örneğin, optik pH sensörleri, görüntüleme için daha büyük sensör filmleri olarak mevcuttur, mikro akışkan cihazlara entegre küçük noktalar olarak veya mikrotiter plakalarda, sadece 8–140 µm uç çapına sahip konik lifler üzerinde veya nanopartiküller formunda. Optik pH algılaması için kullanılan malzemeler, farklı kromofor sınıflarına (floresinler, rodaminler, perilenler, 1,4-diketopirolo-piroller, HPTS, BODİPY'ler ve Aza-BODİPY'ler) ait floresan göstergelerini içerir. Bu boyaların çoğu, nötre yakın ve asidik aralıklardaki pH değişikliklerine yanıt vererek biyoloji, tıp, çevresel izleme ve biyoteknolojide sayısız uygulamaya olanak tanır. Buna karşılık, alkali koşullar altında yanıt veren floresan göstergeler nispeten nadirdir. Alkali aralığında algılama, özellikle kağıt endüstrisi, atık su arıtma, deri işleme ve metal madenciliği ve bitirme gibi alanlarda ve alkalifilleri içeren mikrobiyal üretim sırasında birincil ilgi alanıdır. Optik pH algılama ile ilgili olarak, asidik koşullar altında pH'a yanıt veren aromatik aminlere dayalı Aza-BODİPY'ler ve daha geniş bir kullanılabilir pKa değerleri aralığına sahip süstitüe fenollere dayalı olanlar rapor edilmiştir. Daha da önemlisi fenol reseptörünün (veya aminin) Aza-BODİPY çekirdeğine göre para -pozisyonunda deprotonasyonu, sadece akseptör uyarımlı PET nedeniyle floresans söndürmeyle sonuçlanmaz, aynı zamanda buna eşlik eder. Absorpsiyon spektrumunun güçlü batokromik kayması, ek ICT mekanizmalarını gösterir. Bu tür davranışlar çoğu uygulama için genellikle kritik olmasa da, kesinlikle daha karmaşık bir sensör davranışını ortaya koyar (McDonnell ve O'Shea, 2006; Staudinger ark., 2019; Strobl ark., 2015)

Biyogörüntüleme için yakın kızılötesi (NIR) floresan boyalar geliştirme çabaları son yıllarda katlanarak artmıştır. Bu teknik artık gerçek zamanlı biyoprosesleri izlemek veya ilgili bazı canlı hücreleri hedeflemek için *in vivo* tıbbi amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Görünür dalga boylarıyla karşılaştırıldığında, NIR ışığı dokuda daha az emilir, bu nedenle en yeni kızılötesi boyalar için birkaç santimetreye kadar daha derin bir penetrasyon derinliği sağlar. Çok sayıda floresan prob ailesi arasında, boron dipirometenlerin türevleri (BODİPY veya 4,4-difluoro-4-borata-3a,4a-diAza-s-indacene) ana tasarım hedeflerinden biri olarak belirlenmiştir. Fotovoltaik, FDT, ve biyogörüntüleme. BODİPY boyaları, büyük moleküler absorpsiyon katsayıları, iyi çözülmüş keskin spektral özellikleri ve yüksek fluoressan kuantum verimleri ile bilinir.

Ayrıca, BODİPY çekirdek yapısından başlayarak, fizikokimyasal özelliklerini ayarlamak için neredeyse sınırsız kimyasal modifikasyon mevcuttur (Berraud-Pache ark., 2019).

2.5. Ligandların Seçilme Nedenleri

Tez çalışmalarında sentezlenmesi hedeflenen bileşikler elektron çekici ve verici uçları ile zenginleştirilmiştir. Elektron verici uçlar, elektron yoğunluğunu artırır iken aynı zamanda iyi anti-invazif etki ve iyi anti-anjiyogenez aktivite gösterirler. Elektron çekici uçları ise hücre büyümesini engelleme eğilimini azaltır. Antimetastik etkilere katkıda bulunur. Çözünürlüğü artırır (Gao ark., 2012; Liew ark., 2020).

Kemosensörlerde kullanılan temel gruplardan biridetiyoftenlerdir, bu gruplar organik asitler, metal iyonları ve katyonlar için bir floresans sinyal promotörü olarak kullanılmıştır. Tiyoften en çok çalışılan beş üyeli heterosiklik bileşiklerden biridir. Beş üyeli heterosiklik bileşiklerin genellikle uzun emisyon ve absorpsiyon dalga boyları, geniş absorpsiyon katsayısı ve daha fazla floresan kuantum verimi gibi güçlü fotoluminesans özellikleri gösterdiği gözlemlenmiştir, ışık yayan malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu nedenle tiyoften kısmı, kemosenörün bir parçası olarak fonksiyonel bir grup olarak davranmaktadır. Yüksek yapısal varyasyon potansiyeli nedeniyle, halkadaki kükürt atomlarının yüksek polarize edilebilirliği, konjuge zincirin stabilizasyonu ile sonuçlanır, böylece muhteşem elektronik ve yük transfer özelliklerine sahip olur. Oligo ve politiyoftenler, geniş bir görünür aralıkta ayarlanabilen ve yüksek absorbanlara ve yüksek floresan verimlerine ve frekanslarına sahiptir. Bu nedenle proteinlerin saptanması için florometrik ve kolorimetrik kemosenörler olarak kullanılmaktadırlar (Fernandes ark., 2022; Jeong ark., 2017).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Infrared (IR) Spektroskopisi: IR spektrumları Jasco FT/IR 4700 FTIR spektrometresi zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).

Nükleer Manyetik Rezonans Cihazı: NMR spektrumları Bruker 400 ultrashield™ NMR spektrometresi ile 400MHz ve 101MHz de kaydedilmiştir. (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi).

UV / Görünür bölge spektroskopisi: UV-VIS Spektrumları SHIMADZU UV-2600 UV-VIS Spektrofotometresi ile 250-800nm aralığında kaydedilmiştir. (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).

Tek kristal x-ışınları difraktometresi (XRD): x-ray görüntüleri Bruker / D8 QUEST X-Işını Kaynağı: Molibden (Mo) Gonyometre 4-eksenli ($\phi=360^\circ$, ω , θ ve $\kappa=180^\circ$) Yüksek hassasiyete sahip PHOTON III C14 dedektöre sahip x-ray cihazı ile kaydedilmiştir. (Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi).

TOF Kütle Spektrometresi: HRMS spektrumları Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS (Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi).

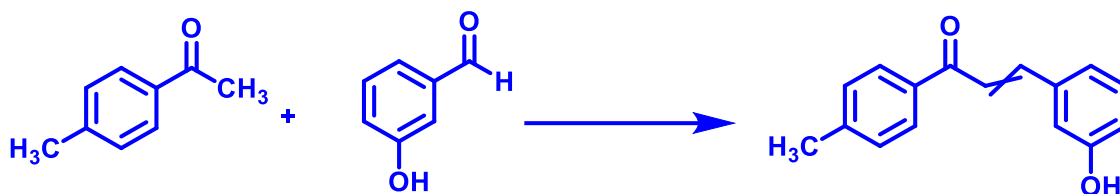
Floresans spektrofotometre: Jasco spectrolorometre FP-8300 cihazı (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi).

Deneyler esnasında kullanılan ekipmanlar; hasas terazi (Shimadzu), ince tabaka kromatografi kağıdı (Merck 20x20 cm), süzgeç kağıdı (Macherey-nagel, Ederol 40x40cm), mikro pipet (100-1000 μl , 20-200 μl Isolab), ısıtıcı (Velp Scientifica), evaporatör (Helzbad wb Heidolph), mikro pipet ucu (100-1000 μl , 20-200 μl Isolab), vortex v1 plus (Boesco v-1), pastör pipet (cam 145mm Isolab), ependorf (2ml Isolab), cam beher 100ml, 80ml, 50ml (Isolab), cam balon 150ml, 10ml (Isolab) dır.

Deneylerde kullanılan kiyasallar; 3-Hidroksibenzaldehit %98 (Merck), 4-metoksiasetofenon %99 (Sigma Aldrich), 4-metilasetofenon %95 (Merck), 2-asetiltiyofenon %98 (Merck), Trietilamin%99 (Sigma Aldrich), Nitrometan %98 (Abcr), Amonyum asetat %98 (Riedel-de Hean ag Seelze-Hannover), Boran triflorür dietil eterat (Sigma Aldrich), N,N-diizopropiletilamin %99 (TCI) (Tokyo Chemical Industry), Potasyum Hidroksit %86 (Sigma Aldrich), Sodyum Klorür Reag. Ph Eur (Merck), Silika jel 60 (0.063-0.200) (Merck), Asetik asit glacial (Carlo Erba), Alüminyum oksit 90 (Merck) ve çözücü olarak metanol, etanol, aseton, etilasetat, hekzan, diklorometan, kloroform, tetrahidrofuran (THF), ve dietileter çözücüleri Carlo Erba, Sigma Aldrich, Honeywell ve Tekkim firmalarından kullanılmıştır.

3.1. Tezde Üretilen Bileşiklerin Sentezi

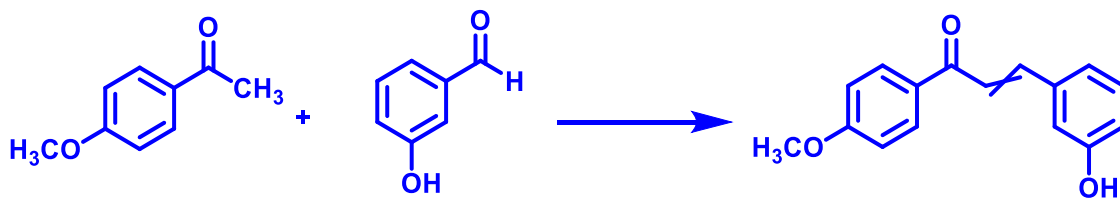
3.1.1. 1a Bileşiğinin sentezi



Şekil 3.1: Bileşik 1a'nın sentez şeması

100 mL'lik bir beher içerisine 40 mL etanol alındı. Üzerine (0.0164 mol, 0.920 g) KOH ilave edildi. Oluşan çözeltiye (8.188x10⁻³ mol, 1.098 mL) 4-metilasetofenon eklenildi ve 30 dakika oda sıcaklığında karışması sağlandı. Son olarak oluşan çözelti karışımına (8.188x10⁻³ mol, 1 g) 3-hidroksibenzaldehit eklenildi ve 48 saat oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışıma (0.0164 mol, 0.937 mL) asetik asit ilave edilerek çözelti nötral hale getirildi. Elde edilen karışım üzerine yavaş yavaş saf su ilave edilerek ürünün çökmesi sağlandı. Çöken numune filtre kağıdından süzildükten sonra saf su ile 3-4 defa yıkandı ve oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu %65 verim ile 1.268 g ürün elde edildi (Şekil 3.1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.03 – 7.95 (m, 2H, arom), 7.84 (d, J = 15.6 Hz, 1H, alif), 7.57 (dd, J = 15.7, 1.1 Hz, 1H, alif), 7.38 – 7.33 (m, 4H, arom), 7.29 – 7.27 (m, 1H, arom), 7 (dd, 2Hz, 1H, arom), 2.49 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.61 (C=O), 156.43 (arom), 144.70 (alif), 144.12 (arom), 136.60 (arom), 135.58 (arom), 130.31 (arom), 129.56 (arom), 128.89 (arom), 122.45 (alif), 121.02 (arom), 117.92 (arom), 115.32 (arom), 21.85 (-CH₃). IR (FT-IR) ν_{max}/cm⁻¹: 3345(-OH); 3058,3032 (C-H arom.); 2970, 2920 (C-H alif.); 1744 (C=O); 1649 (C=C arom.); 1586 (C=C alif.); 1037 (OH-C).

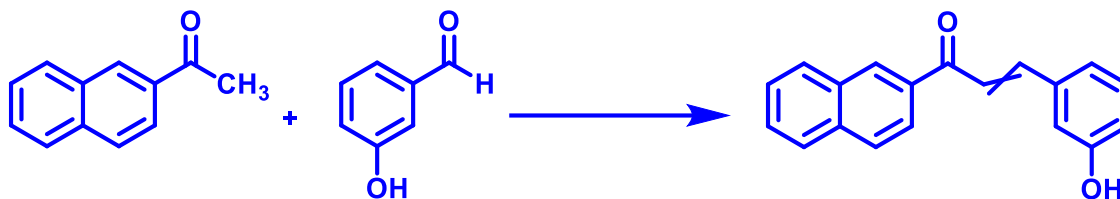
3.1.2. 2a Bileşığının sentezi



Şekil 3.2: Bileşik 2a'nın sentez şeması

100 mL'lik bir beher içerisine sırasıyla 40 mL etanol ve (0.0164 mol, 0.920 g) KOH alınarak oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Oluşan çözeltiye (8.188x10⁻³ mol, 1.229 g) 4-metoksiasetofenon eklenildi ve 30 dakika daha karışması sağlandı. Son olarak oluşan çözelti karışımına (8.188x10⁻³ mol, 1 g) 3-hidroksibenzaldehit eklenildi ve 48 saat oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma (0.0164 mol, 0.937 mL) asetik asit ilave edilerek çözelti nötral hale getirildi. Numuneyi çöktürmek için yavaş yavaş saf su eklendi. Çöken numune filtre kağıdından süzildükten sonra saf su ile 3-4 defa yıkandı ve oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu %65 verim ile 1.379 g ürün elde edildi (Şekil 3.2). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.75 (s, 1H, OH), 8.23 – 7.99 (m, 2H, arom), 7.82 (d, J = 1.2 Hz, 1H, alif), 7.63 (d, J = 1.1 Hz, 1H, alif), 7.37 – 7.13 (m, 3H, arom), 7.12 – 6.93 (m, 2H, arom), 6.86 (dd, J = 5.3 Hz, 1H, arom), 3.86 (s, 1H, -OCH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 187.73 (-C=O), 163.54 (arom), 158.16 (arom), 143.76 (alif), 136.41 (arom), 131.23 (arom), 130.80 (arom), 130.59 (arom), 130.17 (arom), 122.16 (alif), 120.03 (alif), 117.99 (alif), 115.55 (alif), 114.35 (alif), 114.16 (alif), 55.89 (-OCH₃). IR (FT-IR) ν_{max}/cm⁻¹: 3323(-OH); 3072,3027 (C-H arom.); 2967, 2844 (C-H alif.); 1741 (C=O); 1650 (C=C arom.); 1581 (C=C alif.); 1162 (C-O); 1021 (OH-C).

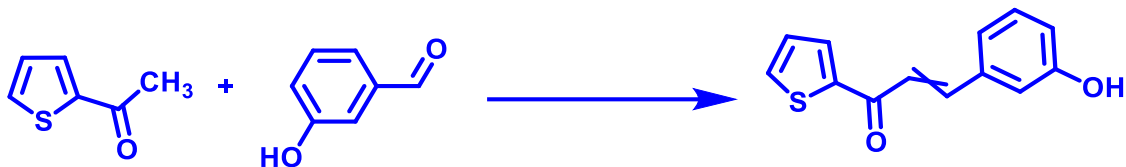
3.1.3. 3a Bileşığının sentezi



Şekil 3.3: Bileşik 3a'nın sentez şeması

100 mL'lik bir beherde 40 mL etanol içerisinde (0.0164 mol, 0.920 g) KOH oda sıcaklığında çözdürülmeye başlandı ve ardından çözeltiye (8.188x10⁻³ mol, 1.39 g) 2-naftoasetofenon eklenerek tamamen çözünmesi için 30 dakika boyunca karışması sağlandı. Son olarak oluşan çözelti karışımına (8.188x10⁻³ mol, 1 g) 3-hidroksibenzaldehit eklenildi ve 48 saat boyunca reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyonun sonunda çözücü içerisindeki numuneyi almak için (0.0164 mol, 0.937 mL) asetik asit ve bir miktar saf su yavaş yavaş ilave edilerek numune çöktürüldü. Çöken numune filtre kağıdından süzüldükten sonra saf su ile 3-4 defa yıkandı ve oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu %62 verim ile 1.415 g ürün elde edildi (Şekil 3.3). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.66 (d, J = 15.7 Hz, 1H, alif), 7.22 (s, 1H, alif), 6.95 (dd, J = 4.0 Hz, 1H, arom), 6.12 (s, 1H, arom), 8.52 (d, J = 1.7 Hz, 1H, arom), 8.08 (dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 1H, alif), 8.00 – 7.76 (m, 4H, arom), 7.63 – 7.53 (m, 2H, arom), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 1H, arom). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 190.92 (C=O), 156.58 (arom), 145.04 (alif), 136.95 (arom), 135.98 (arom), 132.97 (arom), 130.64 (arom), 130.51 (arom), 129.98 (arom), 129.08 (arom), 128.93 (arom), 128.27 (arom), 127.27 (arom), 124.87 (arom), 122.83 (alif), 118.21 (arom), 115.38 (arom). IR (FT-IR) ν_{max}/cm⁻¹: 3339(-OH); 3060,3027 (C-H arom.); 2974, 2864 (C-H alif.); 1650 (C=O); 1599 (C=C arom.); 1489 (C=C alif.), 1030 (OH-C).

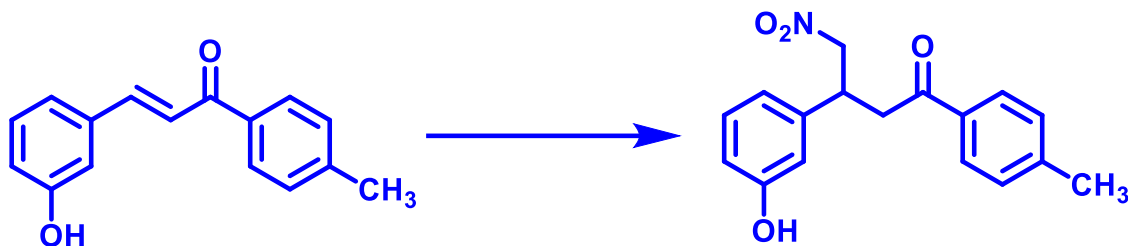
3.1.4. 4a Bileşiminin sentezi



Şekil 3.4: Bileşik 4a'nın sentez şeması

40 mL etanol, 100 mL'lik bir beher içerisinde (0.0164 mol, 0.920 g) KOH ile birlikte karıştırıldı. Üzerine (8.188×10^{-3} mol, 0.890 mL) 2-asetiltiyofenon eklenerek 30 dakika oda sıcaklığında karışması sağlandı. Son olarak oluşan çözelti karışımına (8.188×10^{-3} mol, 1 g) 3-hidroksibenzaldehit eklenildi. 24 saat oda sıcaklığında ve 24 saat 50°C'de olmak üzere toplamda 48 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışıma sırasıyla (0.0164 mol, 0.937 mL) asetik asit ve saf su ilave edilerek çöktürüldü. Çöken numune filtre kağıdından süzildükten sonra saf su ile 3-4 defa yıkandı ve oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu %55 verim ile 1.266 g ürün elde edildi (Şekil 3.4). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.65 (s, 1H, OH), 8.33 (dd, J = 3.8, 1.1 Hz, 1H, arom), 8.06 (dd, J = 5.0, 1.1 Hz, 1H, arom), 7.79 (d, J = 15.6 Hz, 1H, alif), 7.63 (d, J = 15.6 Hz, 1H, alif), 7.38 – 7.28 (m, 2H, arom), 7.29 – 7.16 (m, 2H, arom), 6.88 (dd, J = 5.4, 1.1 Hz, 1H, arom). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 181.61(C=O), 157.72 (arom), 145.46 (arom), 143.43 (alif), 135.77 (arom), 135.54 (arom), 133.68 (arom), 129.87 (arom), 128.94 (arom), 121.74 (alif), 119.92 (arom), 117.85 (arom), 115.32 (arom). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3334(-OH); 3096,3075 (C-H arom.); 2969, 2810 (C-H alif.); 1742 (C=O); 1642 (C=C arom.); 1572 (C=C alif.); 1064 (OH-C); 835,645 (C-S).

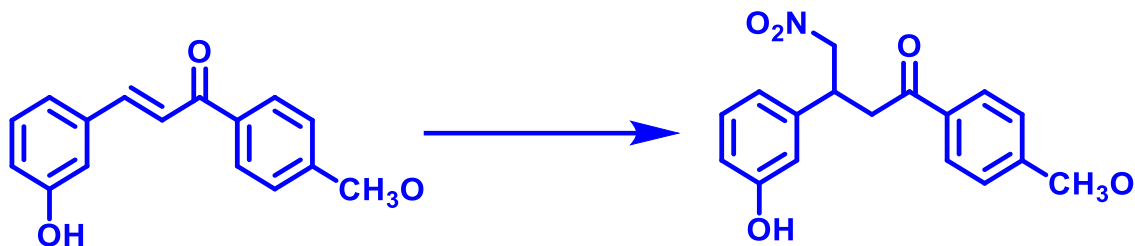
3.1.5. 1b Bileşiğinin sentezi



Şekil 3.5: Bileşik **1b** 'nin sentez şeması

100 mL'lik bir balona 1a bileşiğinden (1g, 4.19×10^{-3} mol) alındı ve üzerine 60 mL metanol eklendi. Daha sonra bu karışıma (0.0419 mol, 4.239 g) trietilamin ve ardından (0.0419 mol, 2.557 g) nitrometan eklenerek reflüks sıcaklığında 48 saat reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyon sonucunda çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve elde edilen yağimsı madde hekzan ve soğuk dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Reaksiyon sonucu %58 verim ile 0.728 g ürün elde edildi (Şekil 3.5). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.41 (s, 1H, -OH), 7.87 – 7.77 (m, 2H, arom), 7.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, arom), 7.07 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, arom), 6.80 – 6.67 (m, 2H, arom), 6.62 (dd, $J = 5.7, 1.0$ Hz, 1H, arom), 4.94 (dd, $J = 12.9, 5.6$ Hz, 1H, alif), 4.80 (dd, $J = 12.9, 9.7$ Hz, 1H, alif), 4.01 – 3.79 (m, 1H, alif), 3.50 – 3.35 (m, 2H, alif), 2.36 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 197.35 (C=O), 157.76 (arom), 144.23 (arom), 141.87 (arom), 134.41 (arom), 129.89 (arom), 129.69 (arom), 128.49 (arom), 118.52 (arom), 115.29 (arom), 114.61 (arom), 80.14 (alif), 56.48 (alif), 41.39 (alif), 21.55 (-CH₃). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3333(-OH); 3057,2984 (C-H arom.); 2964,2911 (C-H Alif.); 1681(C=O); 1606 (C=C arom.); 1550,1362(NO₂). HRMS (ESI): 301,1225. [m/z calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 301,1214].

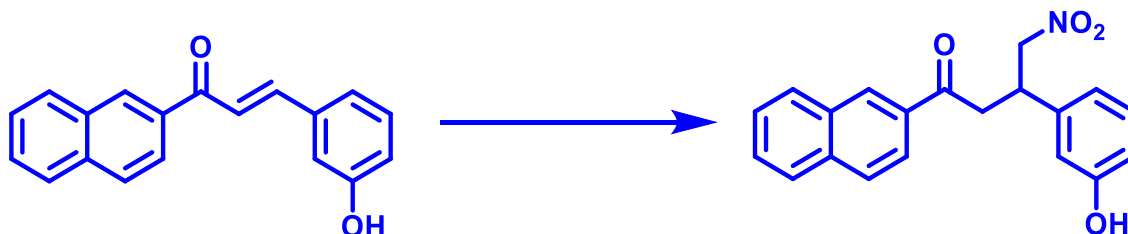
3.1.6. 2b Bileşiğinin sentezi



Şekil 3.6: Bileşik 2b'nin sentez şeması

100 mL'lik bir balona sırası ile (3.932x10⁻³ mol, 1 g) 2a bileşiği ve üzerine 60 mL metanol, daha sonra (0.0393 mol, 3.979g) trietilamin ve son olarak (0.0393 mol, 2.399g) nitrometan eklenerek reflüks sıcaklığında 48 saat reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyon sonucunda çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırılarak elde edilen yağimsı haldeki numune, hekzan ve soğuk dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Reaksiyon sonucu %57 verim ile 0.741 g ürün elde edildi (Şekil 3.66). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.97 – 7.87 (m, 2H, arom), 7.10 (td, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H, arom), 7.03 – 6.94 (m, 2H, arom), 6.86 – 6.76 (m, 2H, arom), 6.71 (dd, J = 8.3, 2.3 Hz, 1H, arom), 5.02 – 4.88 (m, 1H, alif), 4.83 (dd, J = 13.0, 9.9 Hz, 1H, alif), 4.08 – 3.95 (m, 1H, alif), 3.79 (d, J = 1.5 Hz, 3H, -OCH₃), 3.54 – 3.42 (m, 2H, alif). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 196.07 (C=O), 163.68 (arom), 158.06 (arom), 141.86 (arom), 130.66 (arom), 129.87 (arom), 129.76 (arom), 118.38 (arom), 115.31 (arom), 114.75 (arom), 114.20 (arom), 80.14 (alif), 56.60 (alif), 55.76 (-OCH), 41.12 (alif). IR (FT-IR) ν_{max}/cm⁻¹: 3333 (-OH); 3070,3028(C-H arom.); 2944,2843 (C-H Alif.); 1671(C=O); 1597 (C=C arom.); 1548,1362(NO₂); 1169 (CH₃-O); 1026 (OH-C). HRMS (ESI): 316,1140. [m/z calc. for [M+H]⁺: 316,1138].

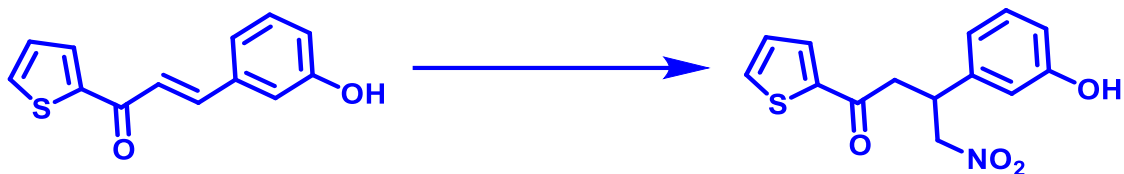
3.1.7. 3b bileşığının sentezi



Şekil 3.7: Bileşik **3b**'nin sentez şeması

100 mL'lik bir içerisinde (3.645x10⁻³ mol, 1 g) 3a bileşığı 60 mL metanolde çözdürüldü. Oluşan çözelti karışımı üzerine (0.0364 mol, 3.683 g) trietilamin ve (0.0364 mol, 2.222 g) nitrometan sırasıyla eklenerek reflüks sıcaklığında 48 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda çözücü evaporatör ile uzaklaştırılarak elde edilen yağimsı madde hekzan ve dietileter ile yıkanarak saflaştırıldı. Reaksiyon sonucu %34 verim ile 0.415 g ürün elde edildi (Şekil 3.7). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H, arom), 8.11 (d, J = 8.0 Hz, 1H, arom), 8.02 – 7.91 (m, 3H, arom), 7.70 – 7.57 (m, 2H, arom), 7.10 (td, J = 7.8, 1.9 Hz, 1H, arom), 6.82 (dd, J = 13.7, 4.9 Hz, 2H, arom), 6.64 (dd, J = 8.0, 2.5 Hz, 1H, arom), 5.00 (dd, J = 7.2, 5.2 Hz, 1H, alif), 4.86 (dd, J = 13.0, 9.5 Hz, 1H, alif), 4.11 – 3.95 (m, 1H, alif), 3.67 – 3.62 (m, 1H, alif), 3.48 – 3.42 (m, 1H, alif). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 197.81 (C=O), 157.84 (arom), 141.93 (arom), 135.54 (arom), 134.16 (arom), 132.58 (arom), 130.44 (arom), 130.02 (arom), 128.74 (arom), 128.10 (arom), 127.43 (arom), 123.85 (arom), 118.58 (arom), 115.32 (arom), 80.14 (alif), 56.49 (alif), 46.01 (alif). IR (FT-IR) ν_{max}/cm⁻¹: 3333(-OH); 3059,3033(C-H arom.); 2902,2852 (C-H alif.); 1676 (C=O); 1591 (C=C arom.); 1547,1361(NO₂); 1021 (OH-C). HRMS (ESI): 336,1191. [m/z calc. for [M+Na]⁺: 358,1044].

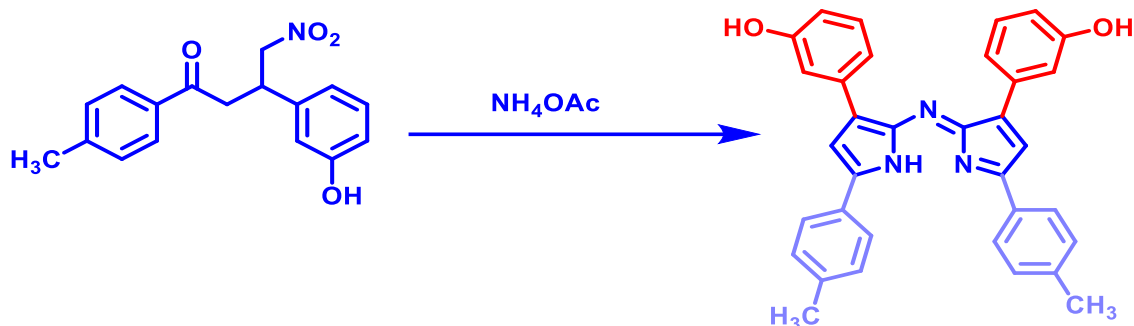
3.1.8. 4b bileşığının sentezi



Şekil 3.8: Bileşik **4b**’nin sentez şeması

4a bileşiği (4.34×10^{-3} mol, 1 g), 100 mL’lik bir balona alınarak üzerine 60 mL metanol eklenerek çözdürüldü. Daha sonra bu karışıma (0.0434 mol, 4.394 g) trietilamin ve ardından (0.0434 mol, 2.649 g) nitrometan eklenerek reflüks sıcaklığında 48 saat reaksiyona girmesi sağlandı. Elde edilen numunenin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırılarak hekzan ve dietil eter ile saflaştırıldı. Reaksiyon sonucu %55 verim ile 0.695 g ürün elde edildi (Şekil 3.8). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.85 – 7.55 (m, 2H, arom), 7.25 – 7.03 (m, 1H, arom), 6.92 – 6.69 (m, 4H, arom), 4.76 (dd, $J = 6.6, 5.4$ Hz, 1H, alif), 4.65 (dd, $J = 12.7, 8.3$ Hz, 1H, alif), 4.23 – 4.06 (m, 1H, alif), 3.38 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H, alif), 3.31 (dd, $J = 17.3, 7.3$ Hz, 1H, alif). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 190.59 (C=O), 156.55 (arom), 143.53 (arom), 140.62 (arom), 134.87 (arom), 132.93 (arom), 130.51 (arom), 128.60 (arom), 119.51 (arom), 115.32 (arom), 114.83 (arom), 79.54 (alif), 42.26 (alif), 39.60 (alif). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3340(-OH); 3107,3045 (C-H arom.); 2921,2822(C-H alif.); 1699(C=O); 1656 (C=C arom.); 1590,1363 (NO_2); 913(C-N); 860,700(C-S). HRMS (ESI): 292,0599. $[\text{m/z calc. for } [\text{M}+\text{H}]^+]$: 292,0633].

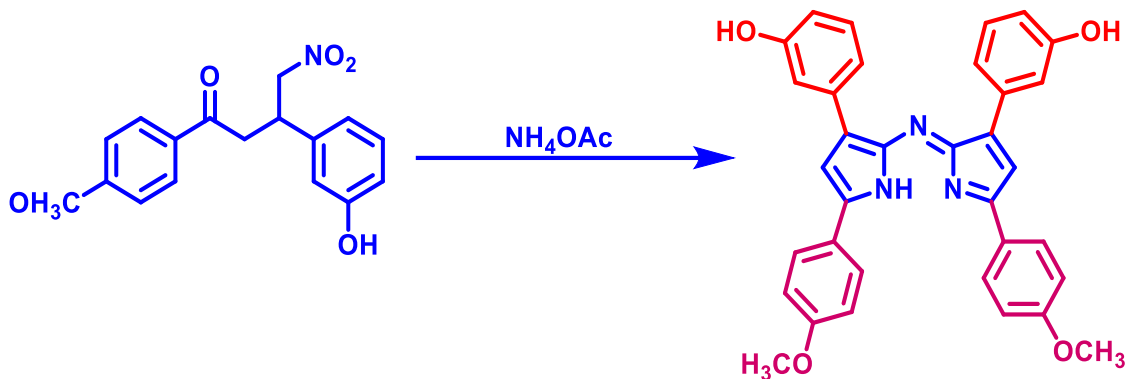
3.1.9. L1 Ligandının sentezi



Şekil 3.9: Ligand L1'in sentez şeması

100 mL'lik balon içerisine sırası ile (3.340×10^{-3} mol, 1 g) 1b ve (0.167 mol, 12.872 g) amonyumasetat ve 60 mL etanol eklenerek reflüks sıcaklığında 48 saat reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyon sonunda kırmızı renkteki çözelti maviye döndü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve geri kalan yağimsı solüsyon üzerine saf su eklenerek çöktürülmesi sağlandı. Çöken kısım filtre kağıdı ile süzüldü. 3-4 defa saf ile yıkanıp oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Kuruyan numune birkaç kere DCM ile yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması sağlandı. Reaksiyon sonucu %20 verim ile 0.341 g ürün elde edildi (Şekil 3.9). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.46 (s, 2H, -OH), 7.96 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, arom), 7.63 – 7.61 (m, 2H, arom), 7.53 (s, 2H, arom), 7.44 – 7.42 (m, 6H, arom), 7.24 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, arom), 6.80 (dd, $J = 8.1, 2.5$ Hz, 2H, Pry), 2.41 (s, 6H, -CH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.57 (arom), 154.84 (arom), 149.03 (arom), 141.92 (arom), 140.87 (arom), 134.64 (arom), 130.26 (arom), 129.49 (arom), 128.82 (arom), 126.77 (arom), 120.17 (arom), 115.79 (arom), 115.43 (pry), 21.36 (-CH₃). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3262(-OH); 3038,2955(C-H arom.); 2919,2857 (C-H alif.); 1666(N-H); 1600(N-C=N); 1549(C=C); 1455(C=N);1240(N-C). UV-vis (THF): λ (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 307(43848), 611(39668). HRMS (ESI): 510,2136. [m/z calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 510,2175].

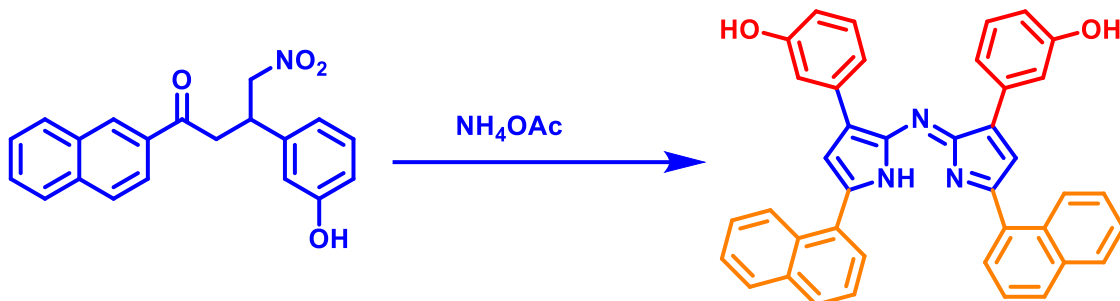
3.1.10. L2 ligandının sentezi



Şekil 3.10: Ligand **L2**'in sentez şeması

100 mL'lik bir balona (3.027×10^{-3} mol, 1 g) 2b ve (0.1514 mol, 11.666 g) amonyumasetat alındı ardından 60 mL etanol eklenerek reflüks sıcaklığında 48 saat reaksiyona girmesi sağlandı reaksiyonun gerçekleştiği esnada kırmızı renkteki çözeltinin maviye döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı ve geri kalan yağimsı solüsyon saf su ile çöktürüldü. Çöken numune süzülerek saf su ile 3-4 defa yıkandı. Oda sıcaklığında gece boyunca kurutuldu ve kuruyan numune birkaç defa DCM ile yıkanarak saflaştırıldı. Reaksiyon sonucu %24 verim ile 0.393 g ürün elde edildi (Şekil 3.10). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.56 (s, 2H, -OH), 8.02 (s, 4H, arom), 7.63 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, arom), 7.48 – 7.43 (m, 4H, arom), 7.26 – 7.17 (m, 6H, arom), 6.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, pry), 3.87 (s, 6H, -OCH₃). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 161.69 (arom), 157.77 (arom), 154.42 (arom), 149.08 (arom), 141.81 (arom), 135.00 (arom), 129.66 (arom), 128.72 (arom), 124.39 (arom), 120.37 (arom), 115.63 (arom), 115.54 (arom), 115.44 (pry), 55.93 (-OCH₃). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3350(-OH); 3081,2995(C-H arom.); 2919,2836 (C-H Alif.); 1671(N-H); 1601(N-C=N); 1551(C=C); 1505(C=N);1240(N-C). UV-vis (THF): λ (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 316(361998)sh, 404(107495)sh, 625(406159). HRMS (ESI): 542,2035. [m/z calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 542,2070]

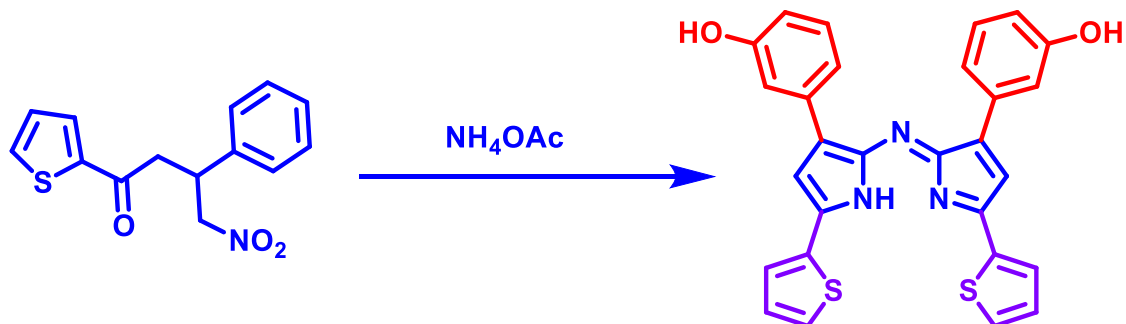
3.1.11. L3 ligandının sentezi



Şekil 3.11 : Ligand L3'ün sentez şeması

100 mL'lik balon içerisinde (2.981×10^{-3} mol, 1 g) 3b ve (0.1491 mol 11.488 g) amonyumasetat 60 mL etanol eklenerek çözdürüldü ve kırmızı renkli bir çözücü karışımı elde edildi. Reflüks altında karışım kaynamaya başladıktan bir süre sonra mavi renge döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon 48 saatte tamamlandı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı ve geri kalan yağimsı kısma saf su ile çöktürüldü. Çöken katı kısım filtre kağıdı ile süzülerek önce 3-4 defa saf su ve ardından etanol ile yıkanarak oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Kuruyan numune birkaç defa DCM ile yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması sağlandı. Reaksiyon sonucu %45 verim ile 0.781 g ürün elde edildi (Şekil 3.11). ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.46 (s, 2H, -OH), 8.70 (s, 2H, arom), 8.27 (dd, $J = 8.7, 1.7$ Hz, 2H, arom), 8.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, arom), 8.11 – 8.00 (m, 4H, arom), 7.75 (s, 2H, arom), 7.70 – 7.55 (m, 7H, arom), 7.49 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H, arom), 6.84 (dd, $J = 8.1, 2.4$ Hz, 2H, pry). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.65 (arom), 154.95 (arom), 149.52 (arom), 142.14 (arom), 134.61 (arom), 134.06 (arom), 133.28 (arom), 129.55 (arom), 129.19 (arom), 128.97 (arom), 128.89 (arom), 128.12 (arom), 127.81 (arom), 127.37 (arom), 127.11 (arom), 120.20 (arom), 116.47 (arom), 115.57 (pry). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3269(-OH); 3056,2931(C-H arom.); 1581(C=C); 1557(N-H); 1522(C=N); 1224(N-C). UV-vis (THF): λ (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 305(17531), 337(16725), 433(4417)sh, 627(19004). HRMS (ESI): 582,2136; 583,2170. [m/z calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 582,2173; 583,2158].

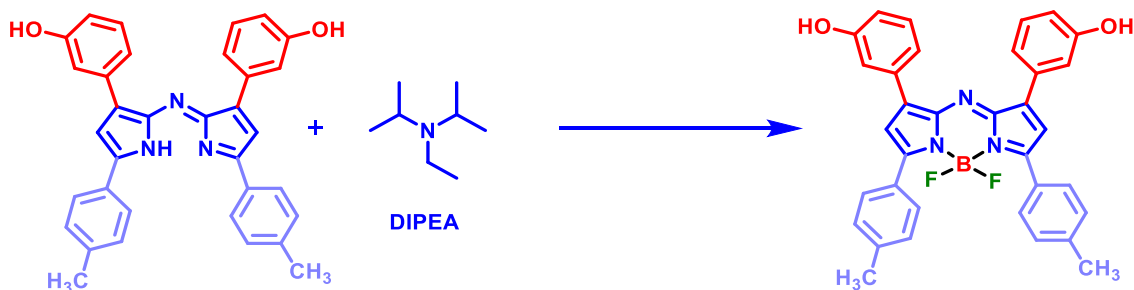
3.1.12. L4 ligandının sentezi



Şekil 3.12 : Ligand **L4**'ün sentez şeması

(3.432×10^{-3} mol, 1 g) 4b ve (0.1716 mol, 13.226 g) amonyumasetat 100 mL'lik bir balon içerisine alınarak 60 mL etanol eklendi. Reflüks sıcaklığında 72 saat reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyon gerçekleşirken kırmızı renkteki çözeltinin maviye döndüğü gözlemlendi. Elde edilen numunenin çözücüsü evaporatör ile uzaklaştırıldı ve geriye yağimsı bir madde kaldı. Kalan kısım saf su ile çöktürüldü. Çöken numune süzildükten sonra birkaç defa saf su ile ardından etanol ile yıkanarak oda sıcaklığında gece boyunca kurumaya bırakıldı. Kuruyan numune birkaç kez DCM ile yıkanarak safsızlıkların uzaklaştırılması sağlandı. Reaksiyon sonucu %40 verim ile 0.677 g ürün elde edildi (Şekil 3.12). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3348(-OH); 3182,3094(C-H arom.); 1652(C=C); 1591(N-H); 1550(C=N); 1156(N-C); 869,658(C-S). UV-vis (MeOH): λ (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 282(18742)sh, 323(17250)sh, 433(6486)sh, 636(11165). HRMS (ESI): 494,0952. [m/z calc. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 494,0998].

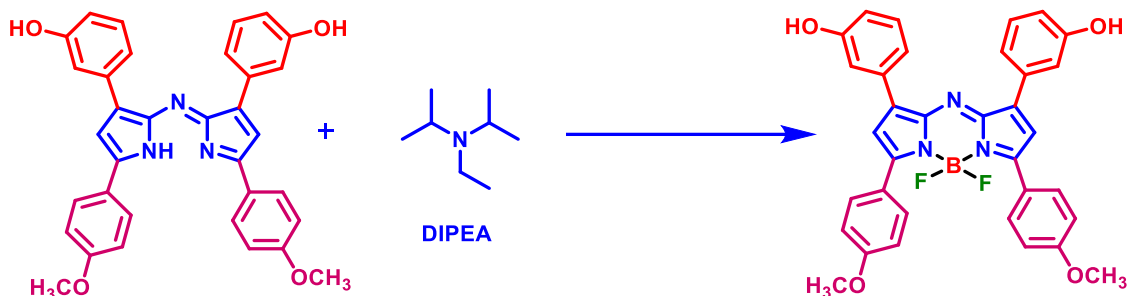
3.1.13. L1-BF₂ Kompleksinin sentezi



Şekil 3.13: Kompleks **L1-BF₂** 'nin sentez şeması

100 mL'lik bir balona L1 numunesinden (1.962×10^{-3} mol, 1 g) alınarak 50 mL DCM içerisinde çözünmesi sağlandı ve üzerine (0.0490 mol, 8.3417 mL) N,N-DIPEA eklenerek argon gazı geçirildi. Argon altında elde edilen çözelti karışımına (0.0981 mol, 12.107 mL) BF₃.EOt eklenerek oda sıcaklığında 72 saat reaksiyona sokuldu. Mavi renkte olan çözelti yeşile döndü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Geride kalan yağimsı malzeme üzerine doymuş NaCl çözeltisi ilave edilerek 12 saat bu solüsyon içerisinde bekletildi. Daha sonra oluşan katı numune birkaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında gece boyunca kuruması sağlandı. Reaksiyon sonucunda %701,7 verim ile 0.765g numune elde edildi (Şekil 3.13). ¹H NMR (400 MHz, MeOD) δ 8.07 (t, J = 6.7 Hz, 2H, arom), 8.00 (d, J = 8.1 Hz, 2H, arom), 7.89 (t, J = 7.5 Hz, 3H, arom), 7.66 – 7.60 (m, 3H, arom), 7.32 (t, J = 8.7 Hz, 6H, arom), 7.24 – 7.10 (m, 2H, arom), 6.91 – 6.87 (m, 2H, pry), 2.42 (s, 6H, -CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, MeOD) δ 130.69 (arom), 130.58 (arom), 130.20 (arom), 130.09 (arom), 127.94 (arom), 121.89 (arom), 116.92 (arom), 116.82 (pry), 21.11(-CH₃). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3377(-OH); 3118,3069(C-H arom.); 2965,2853(C-H Alif.); 1608(N-C=N); 1525(C=C); 1267(B-N); 1084(B-F). UV-vis (THF): λ (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 315(34696)sh, 406(11873)sh, 492(13588)sh, 667(77176). HRMS (ESI): 557,2156. [m/z calc. for [M+H]⁺: 557,2196].

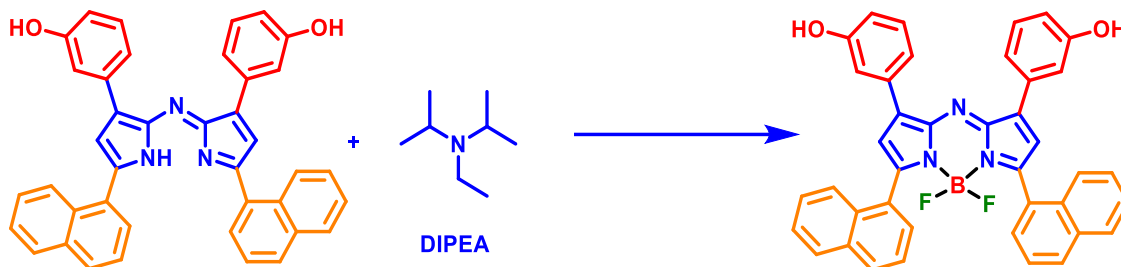
3.1.14. L2-BF₂ Kompleksinin sentezi



Şekil 3.14: Kompleks L2-BF₂'nin sentez şeması

100 mL'lik bir balona L2 numunesinden (1.846×10^{-3} mol, 1 g) alınarak 40 mL DCM içerisinde çözünmesi sağlandı ve mavi renkli bir çözelti elde edildi. Üzerine (0.0461 mol, 7.850 mL) N,N-DIPEA eklenerek argon gazı geçirildi. Elde edilen çözelti karışımından argon geçirildiği esnada (0.0923 mol, 11.3914 mL) BF₃.EOt eklenerek oda sıcaklığında 72 saat reaksiyona sokuldu. BF₃.EOt ilavesinden sonra hızla mavi renkte olan çözelti yeşile döndü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı. Geride kalan yağimsı malzeme üzerine doymun NaCl çözeltisi eklenerek 12 saat bekletildikten sonra numune süzülerek birkaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında gece boyunca kurutuldu. Reaksiyon sonucunda %88 verim ile 0.957g numune elde edildi (Şekil 3.14). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.60 (s, 2H, -OH), 8.17 (d, J = 8.6 Hz, 4H, arom), 7.66 (d, J = 7.7 Hz, 2H, arom), 7.50 (s, 2H, arom), 7.30 (t, J = 7.9 Hz, 3H, arom), 7.13 (d, J = 8.5 Hz, 5H, arom), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 2H, pry), 3.88 (d, J = 1.3 Hz, 6H, -OCH₃). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 162.36 (arom), 158.02 (arom), 144.85 (arom), 142.83 (arom), 133.43 (arom), 132.20 (arom), 130.06 (arom), 123.66 (arom), 120.74 (arom), 120.73 (arom), 120.11 (arom), 117.10 (arom), 116.16 (arom), 114.86 (pry), 56.01(-OCH₃). IR (FT-IR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3342(-OH); 2961, 2930(C-H arom.); 2849, 2804(C-H Alif.); 1601(N-C=N); 1538(C=C); 1257(B-N); 1025(B-F). UV-vis (THF): λ (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 318(33390)sh, 368(18143)sh, 461(17533)sh, 693(77301). HRMS (ESI): 589,2054. [m/z calc. for [M+H]⁺: 589,2094].

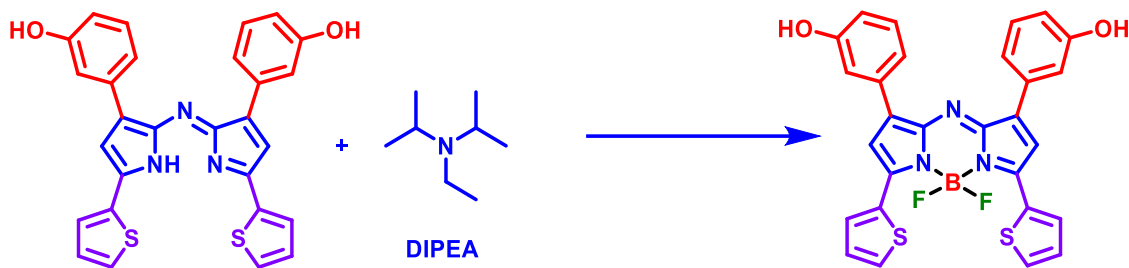
3.1.15. L3-BF₂ kompleksinin sentezi



Şekil 3.15: Kompleks L3-BF₂'nin sentez şeması

100 mL'lik bir balona L3 numunesinden (1.719×10^{-3} mol, 1 g) alınarak 50 mL THF içerisinde çözünmesi sağlandı ve üzerine (0.04297 mol, 7.609 mL) N,N-DIPEA eklenerek argon gazı geçirildi. Argon altında elde edilen çözelti karışımına (0.04297 mol, 5.303 mL) BF₃.EOt eklenerek reflüks altında 96 saat reaksiyona sokuldu ve mavi renkte olan çözelti kaynamaya başladıktan bir süre sonra yeşile döndü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra numune sıcakken süzüldü. Saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra numune balon içerisine alındı ve üzerine doymuş NaCl çözeltisi eklenerek 2 saat reflüks altında kaynatıldıktan sonra numune süzülerek birkaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında gece boyunca kurutuldu. Dietileter ile yıkanarak ve ardından kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Reaksiyon sonucunda %54 verim ile 0,7729 g numune elde edildi (Şekil 3.15). IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: IR (FT-IR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3253(-OH); 3057, 2935(C-H arom.); 1594(N-C=N); 1510(C=C); 1265(B-N); 1030(B-F). UV-vis (THF): λ (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 345(12778)sh, 683(12332). HRMS (ESI): 629,2156. [m/z calc. for [M+K]⁺: 629,2187]

3.1.16. L4-BF₂ kompleksinin sentezi



Şekil 3.16: Kompleks **L4-BF₂** 'nin sentez şeması

L4 numunesinden (2.274×10^{-3} mol, 1 g) alınarak 100 mL'lik bir balonda 50 mL THF içerisinde çözünmesi sağlandı ve üzerine ilk olarak (0.05686 mol, 10.06 mL) N,N-DIPEA eklenerek argon gazı geçirildi. Daha sonra argon altında elde edilen çözelti karışımına (0.1137 mol, 14.03 mL) BF₃.EOt eklenerek oda sıcaklığında 72 saat reaksiyona sokuldu mavi renkte olan çözelti BF₃EOt'nin eklenmesi ile yeşile döndü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra numune süzülerek saf su ile yıkama işlemi yapıldı. Kurutulduktan sonra numune doymuş NaCl çözeltisi içerisinde 2 saat reflüks altında kaynatıldı. Sıcısıcak numune süzülerek birkaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında gece boyunca kurutuldu. Son olarak dietileter ile yıkanıp kurutuldu. Reaksiyon sonucunda %54 verim ile 0.5025 g numune elde edildi (Şekil 3.16). ¹H NMR (400 MHz, MeOD) δ 8.33 (s, 1H, arom), 7.82 (d, J = 11.0 Hz, 2H, arom), 7.60 (m, 3H, arom), 7.30 – 7.28 (m, 4H, arom), 7.16 (s, 2H, arom), 7.05 (s, 2H, arom), 6.88 (s, 2H, pry). ¹³C NMR (101 MHz, MeOD) δ 201.83 (arom), 159.70 (arom), 131.00 (arom), 116.44 (pry), 95.93 (arom), 71.85 (arom), 56.07 (arom), 44.01 (arom), 27.73 (arom), 19.51 (arom), 18.92 (arom), 17.49 (arom), 13.36 (arom). IR (FT-IR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3338(-OH); 3083,2911(C-H arom.); 1587(N-C=N); 1549(C=C); 1236(B-N); 1080(B-F); 782,654(C-S). UV-vis (MeOH): λ (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) 331(12984)sh, 659(6883)sh, 718(11232). HRMS (ESI): 541,0971. [m/z calc. for [M+H]⁺: 541,0963].

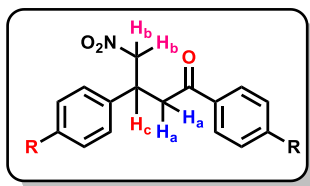
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Moleküllere Ait ^1H -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

4.1.1. L1 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^1H -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Her bir molekülün oluşumu ^1H -NMR spektrumu ile doğrulanmıştır. Kalkonların oluşumu sonunda başlangıç maddesi olan aldehitlere ve ketonlara ait pikler kaybolmuş ve ana iskelet üzerinde bulunan aromatik hidrojen ve alkenlere ait pikler gözlemlenmiştir. Sentezlenen her bir bileşiğe ait karakteristik NMR pikleri incelenmiş ve başlangıç malzemelerinin oluşum sonucu meydana gelen değişiklikler sırası ile aşağıda tartışılmıştır.

Bileşik 1a'nın ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.1) incelendiğinde karakteristik alken grubuna ait pikler 7.84 ppm (d, $J = 15.6$ Hz, 1H) ve 7.57 ppm (dd, $J = 15.7, 1.1$ Hz, 1H) gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan metil grubuna ait pik ise 2.49 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).



Şekil 4.1: Genel nitrolama ürünü şeması

Michael katılma reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin ^1H -NMR spektrumlarında başlangıç malzemeleri ile karşılaştırıldığında karakteristik piklerinde değişimler gözlemlenmiştir. Nitrometan grubu kalkon yapısına bağlandıktan sonra alken (CH=CH)

pikleri kaybolmuştur. Michael katılma reaksiyonlarının oluşumu sonucu değişim gözlemlenen piklerin takibini kolaylaştırmak amacı ile Ha, Hb ve Hc olarak Şekil 4.1'de görüldüğü gibi işaretlenmiştir

Bileşik 1b'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.9) incelendiğinde 1a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağ protonları kaybolmuştur. Nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 1b bileşiğinde yeni karakteristik protonlar oluşmuştur. Bu oluşan yeni yapıda C-Hc 3.94 ppm'de (m, 1H), C-Hb 4.80 ppm (dd, $J = 12.9, 9.7$ Hz, 1H) ile 4.94 ppm'de (dd, $J = 12.9, 5.6$ Hz, 1H), C-Ha 3.43 ppm'de (m, 2H) piki olarak gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan metil grubundan kaynaklanan protonlar ise 0.13 ppm kayarak 2.36 ppm'de (s, 3H) pik vermiştir.

Bileşik L1'in ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.17) incelendiğinde 1b bileşiğinde bulunan metil grubundan kaynaklanan proton piki 0.04 ppm kayarak 2.40 ppm'de (s, 6H) olarak gözlemlenmiştir. Başlangıç bileşiğindeki nitrometan eklenmesi ile oluşan karakteristik piklerin kaybolduğu ve oluşan L1 bileşiğinde pirolük pozisyonda iki protona ait 6.80 ppm'de (s, 2H) pik oluşmuştur. Yapıda bulunan diğer aromatik proton pikleri ise 6.79 ppm ile 7.97 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

Bileşik L1-BF₂'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.23) incelendiğinde L1 bileşiğinde bulunan metil grubundan kaynaklı proton piki 0.02 ppm kayarak 2.42 ppm 'de (S, 6H) olarak gözlemlenmiştir. Pirolük pozisyonda bulunan iki protona ait pikler ise 0.1 ppm kayarak 6.90 ppm (d, 2H) olarak gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan diğer aromatik proton pikleri ise 6.90 ppm ile 8.08 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.1.2. L2 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^1H -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 2a'nın ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.3) incelendiğinde karakteristik alken gruplarına ait pikler 7.82 ppm (d, $J = 1.2$ Hz, 1H) ve 7.63 ppm (d, $J = 1.1$ Hz, 1H)

gözlenmiştir. Yapıda bulunan metoksi grubuna ait pik ise 3.86 ppm (s, 3H) olarak gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 2b'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.11) incelendiğinde 2a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan protonlar kaybolmuştur. Nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 2b bileşiğinde yeni karakteristik protonlar oluşmuştur. Bu oluşan yapıda C-Hc 4.02 ppm (m, 1H), C-Hb 4.83 ppm (dd, $J = 13.0, 9.9$ Hz, 1H) ile 4.95 ppm'de (m, 1H), ve C-Ha 3.49 ppm'de (m, 2H) gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan metoksi grubundan kaynaklanan proton pikleri ise 0.06 ppm kayarak 3.79 ppm'de (s, 3H) gözlemlenmiştir.

Bileşik L2'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.19) incelendiğinde 2b bileşiğinde bulunan metoksi grubundan kaynaklanan proton piki 0.07 ppm kayarak 3.86 ppm'de (s, 6H) olarak gözlemlenmiştir. Başlangıç bileşiğindeki nitrometan eklenmesi ile oluşan karakteristik piklerin kaybolduğu ve oluşan L2 bileşiğinde pirolük pozisyonda iki protona ait 6.81 ppm'de (s, 2H) piki oluşmuştur. Yapıda bulunan diğer aromatik proton pikleri ise 6.78 ppm ile 8.02 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

Bileşik L2-BF₂'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.25) incelendiğinde L2 bileşiğinde bulunan metoksi grubundan kaynaklı proton piki 0.02 ppm kayarak 3.88 ppm'de (S, 6H) olarak gözlemlenmiştir. Pirolük pozisyonda bulunan iki protona ait pikler ise 0.08 ppm kayarak 6,89 ppm (S, 2H) olarak gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan diğer aromatik proton pikleri ise 6.66 ppm ile 8.18 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.1.3. L3 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^1H -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 3a'nın ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.5) incelendiğinde karakteristik alken grubuna ait pikler 8.08 ppm (dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, 1H) ve 7.66 ppm'de (d, $J = 15.7$ Hz, 1H) gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 3b'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.13) incelendiğinde 3a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan protonlar kaybolmuştur. Nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 3b bileşiğinde yeni karakteristik protonlar oluşmuştur. Bu oluşan yapıda C-Hc 4.02 ppm'de (m, 1H), C-Hb 4.86 ppm (dd, $J = 13.0, 9.5$ Hz, 1H) ile 5.00 ppm (dd, $J = 7.2, 5.2$ Hz, 1H), C-Ha 3.46 ppm (m, 1H) 3.64 ppm'de (m, 1H) gözlemlenmiştir.

Bileşik L3'ün ^1H -NMR Spektrumu (Şekil 8.21) incelendiğinde 3b bileşiğindeki nitrometan eklenmesi ile oluşan karakteristik piklerin kaybolduğu ve oluşan L3 bileşiğinde pirolük pozisyonda iki protona ait 6.83 ppm'de (s, 2H) piki oluşmuştur. Yapıda bulunan diğer aromatik proton pikleri ise 6.83 ppm ile 8.70 ppm aralığında gözlemlenmiştir. (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.1.4. L4 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^1H -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 4a'nın ^1H -NMR'spektrumu (Şekil 8.7) incelendiğinde karakteristik alken grubuna ait pikler 7.79 ppm (d, $J = 15.6$ Hz, 1H) ve 7.63 ppm'de (d, $J = 15.6$ Hz, 1H) gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 4b'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.15) incelendiğinde 4a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan protonlar kaybolmuştur. Nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 4b bileşiğinde yeni karakteristik protonlar oluşmuştur. Bu oluşan yapıda C-Hc 4.13 ppm (m, 1H), C-Hb 4.65 ppm (dd, $J = 12.7, 8.3$ Hz, 1H) ile 4.76 ppm'de (dd, $J = 6.6, 5.4$ Hz, 1H), C-Ha 3.31 ppm (dd, $J = 17.3, 7.3$ Hz, 1H) ile 3.38 ppm'de (t, $J = 8.5$ Hz, 1H) gözlemlenmiştir.

Bileşik L4-BF₂'nin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 8.27) incelendiğinde pirolük pozisyonda bulunan iki protona ait pikler 6.88 ppm'de (d, 2H) olarak gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan diğer aromatik pikler ise 6.88 ppm ile 8.33 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.2. Sentezlenen Moleküllere Ait ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

4.2.1. L1 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 1a'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.2) incelendiğinde karakteristik karbon pikleri sırasıyla alifatik çift bağda bulunanlar 122.45 ppm ve 144.70 ppm'de, karboksil grubunda bulunan 190.61 ppm'de, -OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu ise 156.43 ppm'de ve metil grubunda bulunan ise 21.85 ppm'de gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 1b'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.10) incelendiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan karbon atomlarına ait piklerinin kaybolduğu ve nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 1b bileşiğinde yeni karakteristik karbon pikleri oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu oluşan yapıda 41.39 ppm'de, 56.48 ppm'de ve 80.14 ppm'de pikler gözlemlenmiştir. Metil grubundan kaynaklanan pik ise 0.29 ppm kayarak 21.56 ppm'de gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan karbonil karbonunda kaynaklanan pik ise 6.74 ppm kayarak 197.35 ppm'de gözlemlenmiştir.

Bileşik L1'in ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.18) incelendiğinde 1b bileşiğinde bulunan metil grubundan kaynaklanan karbon piki 0.2 ppm kayarak 21.36 ppm'de gözlemlenmiştir. Başlangıç bileşiğinde nitrometan eklenmesi sonucu oluşan alifatik pikler kaybolmuş ve oluşan L1 bileşiğinde pirolük pozisyonlarda iki adet eş karbon piki 115.43 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşikte karbonil karbonuna ait olan pikinde kaybolduğu gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

Bileşik L1-BF₂'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.24) incelendiğinde Metil grubundan kaynaklanan karbon piki 0.25 ppm kayarak 21.11 ppm 'de gözlemlenmiştir. Pirolük pozisyonlarda bulunan eş karbon pikleri 1.39 ppm kayarak 116.82 ppm 'de gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.2.2. L2 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 2a'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.4) incelendiğinde karakteristik karbon pikleri sırasıyla alifatik çift bağda bulunanlar 122.16 ppm ve 143.76 ppm'de, karboksil grubunda bulunan 187.73 ppm'de, -OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu ise 158.16 ppm'de ve metoksi grubunda bulunan ise 55.89 ppm'de gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 2b'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.12) incelendiğinde 2a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan karbon piklerinin kaybolduğu ve nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 2b bileşiğinde yeni karakteristik karbon piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu oluşan yeni yapıda 41.12 ppm'de, 56.60 ppm'de ve 80.14 ppm'de pikler gözlemlenmiştir. Metoksi grubundan kaynaklanan pik ise 0.13 ppm kayarak 55.76 ppm'de gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan karbonil karbonundan kaynaklanan pik ise 8.34 ppm kayarak 196.07 ppm'de gözlemlenmiştir.

Bileşik L2'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.20) incelendiğinde 2b bileşiğinde bulunan metil grubundan kaynaklanan karbon piki 0.17 ppm kayarak 55.93 ppm'de gözlemlenmiştir. Başlangıç bileşiğinde nitrometan eklenmesi sonucu oluşan alifatik pikler kaybolmuş ve oluşan L2 bileşiğinde pirolük pozisyonlarda iki adet eş karbon piki 115.77 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşikte karbonil karbonuna ait olan pikinde kaybolduğu gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

Bileşik L2-BF₂'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.26) incelendiğinde metoksi grubundan kaynaklanan karbon piki 0.09 ppm kayarak 56.01 ppm 'de gözlemlenmiştir. Pirolük pozisyonda bulunan eş karbon atomlarına ait pikler 0.91 ppm kayarak 114.86 ppm 'de gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.2.3. L3 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 3a'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.6) incelendiğinde bileşiğin karakteristik karbon pikleri sırasıyla alifatik çift bağda bulunanlar 122.83 ppm ve 145.04 ppm'de, karboksil grubunda bulunan 190.92 ppm'de, -OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu ise 156.58 ppm'de gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 3b'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.14) incelendiğinde 3a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan karbon piklerinin kaybolduğu ve Nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 3b bileşiğinde yeni karakteristik karbon piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu oluşan yapıda 46.01 ppm'de, 56.49 ppm'de ve 80.14 ppm'de pikler gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan karbonil karbonundan kaynaklanan pik ise 6.89 ppm kayarak 197.81 ppm'de gözlemlenmiştir.

Bileşik L3'ün ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.22) incelendiğinde 3b bileşiğinde nitrometan eklenmesi sonucu oluşan alifatik karbon pikleri kaybolmuş ve oluşan L3 bileşiğinde pirolük pozisyonlarda iki adet eş karbon piki 115.57 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu bileşikte karbonil karbonuna ait olan pikinde kaybolduğu gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.2.4. L4 Serisi Ligandların Üretiminde Kullanılan Moleküllerin ^{13}C -NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Bileşik 4a'nın ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.8) incelendiğinde karakteristik karbon pikleri sırasıyla alifatik çift bağda bulunanlar 121.74 ppm ve 143.43 ppm'de, karboksil grubunda bulunan 181.61 ppm'de, -OH grubunun bağlı olduğu karbon atomu ise 157.72 ppm'de gözlemlenmiştir (Winter ark., 2014).

Bileşik 4b'nin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 8.16) incelendiğinde 4a bileşiğinde bulunan karakteristik olarak gözlenen alifatik çift bağda bulunan karbon piklerinin kaybolduğu

ve Nitrometan grubunun eklenmesi sonucu oluşan 4b bileşiğinde yeni karakteristik karbon piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu oluşan yapıda 42.26 ppm'de 103.83 ppm'de ve 78.54 ppm'de pikler gözlemlenmiştir. Yapıda bulunan karbonil karbonundan kaynaklanan pik ise 8.98ppm kayarak 150.59 ppm'de gözlemlenmiştir.

Bileşik L4-BF₂'nin ¹³C-NMR spektrumu (Şekil 8.28) incelendiğinde Pirolik pozisyonda bulunan eş karbon atomlarına ait pikler 116.44 ppm 'de gözlemlenmiştir (Bäumer ark., 2020; Larbi ark., 2015; Renner ark., 2020).

4.3. Sentezlenen Moleküllere Ait ¹⁹F-NMR Spektrumlarının İncelenmesi:

Tablo 4.1: ¹⁹F-NMR verileri

Bileşiğin kodu	BF ₂
L1-BF ₂	-131.54 ppm
L2-BF ₂	-131.89 ppm
L3-BF ₂	-129.15 ppm
L4-BF ₂	-136.11 ppm

Bileşik L1-BF₂'nin ¹⁹F-NMR spektrumu (Şekil 8.29) incelendiğinde -131.54 ppm'deki (dd, J = 64.3, 33.1 Hz) pik yapıda bir tane BF₂ olduğunu göstermektedir (Gao ark., 2012; Gorman ark., 2004).

Bileşik L2-BF₂'nin ¹⁹F-NMR spektrumu (Şekil 8.30) incelendiğinde -131.89 ppm'deki pik yapıda bir tane BF₂ olduğunu göstermektedir (Gao ark., 2012; Gorman ark., 2004).

Bileşik L3-BF₂'nin ¹⁹F-NMR spektrumu (Şekil 8.31) incelendiğinde -129.15 ppm'deki pik yapıda bir tane BF₂ olduğunu göstermektedir (Gao ark., 2012; Gorman ark., 2004).

Bileşik L4-BF₂'nin ¹⁹F-NMR spektrumu (Şekil 8.32) incelendiğinde -136.11 ppm'deki pik yapıda bir tane BF₂ olduğunu göstermektedir (Tablo 4.1) (Gao ark., 2012; Gorman ark., 2004).

4.4. Sentezlenen Moleküllere Ait FTIR Spektrumlarının İncelenmesi:

Tablo 4.2: FTIR Spektrum verileri (cm^{-1})

Bileşik kodu	-OH	C-H Arom asim	C-H Arom sim	C-H Alif asim	C-H Alif Sim	C=O	N-C=N	C=C Arom	C=N	NO ₂	NO ₂	C-N	C=C Alif	C-O	B-N	B-F	OH-C	C-S	C-S
1a	3345	3058	3032	2970	2920	1744		1649					1586				1037		
2a	3323	3072	3027	2967	2844	1741		1650					1581	1162			1021		
3a	3339	3060	3027	2974	2864	1650		1599					1489				1030		
4a	3334	3096	3075	2969	2810	1742		1642					1572				1064	835	645
1b	3333	3057	2984	2964	2911	1681		1681		1550	1362		1606						
2b	3333	3070	3025	2944	2843	1671		1597		1548	1362			1169			1026		
3b	3333	3059	3033	2902	2852	1676		1591		1547	1361						1021		
4b	3340	3107	3045	2921	2822	1699		1656		1590	1363							860	700
L1	3262	3038	2955	2919	2857		1600	1549	1455			1240							
L2	3350	3081	2995	2919	2836		1601	1551	1505			1240							
L3	3269	3056	2931					1581	1522			1224							
L4	3348	3182	3094					1652	1550			1156							
L1-BF ₂	3377	3118	3069	2965	2853		1608	1525							1267	1084			
L2-BF ₂	3342	2961	2930	2849	2804		1601	1538							1257	1025			
L3-BF ₂	3253	3057	2935				1594	1510							1265	1030			
L4-BF ₂	3338	3083	2911				1587	1549							1236	1080			

Bileşik 1a'nın FTIR spektrumu (Şekil 9.1) incelendiğinde 3345 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimi, 3058 ile 3032 cm^{-1} 'de Ar-H gerilme titreşimleri ve 2970 ile 2920 cm^{-1} de $-\text{CH}_3$ grubuna ait gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Diğer karakteristik absorpsiyon bantları ise sırası ile 1744 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1649 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1586 cm^{-1} 'de alifatik C=C gerilmesi ve 1037 cm^{-1} 'de OH-C eğilmesi gözlemlenmiştir (Salum ark., 2020).

Bileşik 2a'nın FTIR spektrumu (Şekil 9.2) incelendiğinde 3323 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimi, 3072 ile 3027 cm^{-1} 'de Ar-H gerilme titreşimleri ve 2967 ile 2844 cm^{-1} de $-\text{CH}_3$ grubuna ait gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Diğer karakteristik absorpsiyon bantları ise sırası ile 1741 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1650 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1581 cm^{-1} 'de alifatik C=C gerilmesi, 1162 cm^{-1} 'de C-O ve 1021 cm^{-1} 'de OH-C eğilmesi gözlemlenmiştir (Salum ark., 2020).

Bileşik 3a'nın FTIR spektrumu (Şekil 9.3) incelendiğinde 3339 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimi, 3060 ile 3027 cm^{-1} 'de Ar-H gerilme titreşimleri ve 2974 ile 2864 cm^{-1} de $-\text{CH}_3$ grubuna ait gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Diğer karakteristik absorpsiyon bantları ise sırası ile 1650 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1599 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1489 cm^{-1} 'de alifatik C=C gerilmesi ve 1030 cm^{-1} 'de OH-C eğilmesi gözlemlenmiştir (Salum ark., 2020).

Bileşik 4a'nın FTIR spektrumu (Şekil 9.4) incelendiğinde 3334 cm^{-1} 'de -OH gerilme titreşimi, 3096 ile 3075 cm^{-1} 'de Ar-H gerilme titreşimleri ve 2969 ile 2810 cm^{-1} de $-\text{CH}_3$ grubuna ait gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Diğer karakteristik absorpsiyon bantları ise sırası ile 1742 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1642 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1572 cm^{-1} 'de alifatik C=C gerilmesi, 1064 cm^{-1} 'de OH-C eğilmesi ve 835 ile 645 cm^{-1} 'de C-S eğilmesi gözlemlenmiştir (Salum ark., 2020).

Bileşik 1b'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.5) incelendiğinde kalkonda bulunan -OH grubu 12 cm^{-1} kayarak 3333 cm^{-1} 'de yayvan bir pik oluşturmuştur. Elde ettiğimiz bu molekülde 3 adet karakteristik pik bulunmaktadır. Bu absorpsiyon bantları sırası ile 1681 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi kalkona göre 63 cm^{-1} kaymıştır, 1550 cm^{-1} 'de N-O gerilmesi ve 1362 cm^{-1} 'de N=O gerilmesi olarak FTIR spektrumunda gözlemlenmiştir (Ikhtiarudin ark., 2020; Salum ark., 2020).

Bileşik 2b'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.6) incelendiğinde kalkonda bulunan -OH grubu 10 cm^{-1} kayarak 3333 cm^{-1} 'de yayvan bir pik oluşturmuştur. Elde ettiğimiz bu molekülde 3 adet karakteristik pik bulunmaktadır. Bu absorpsiyon bantları sırası ile 1671 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi kalkona göre 70 cm^{-1} kaymıştır, 1548 cm^{-1} 'de N-O gerilmesi ve 1362 cm^{-1} 'de N=O gerilmesi olarak FTIR spektrumunda gözlemlenmiştir (Ikhtiarudin ark., 2020; Salum ark., 2020)

Bileşik 3b'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.7) incelendiğinde kalkonda bulunan -OH grubu 6 cm^{-1} kayarak 3333 cm^{-1} 'de yayvan bir pik oluşturmuştur. Elde ettiğimiz bu molekülde 3 adet karakteristik pik bulunmaktadır. Bu absorpsiyon bantları sırası ile 1676 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1547 cm^{-1} 'de kalkona göre 28 cm^{-1} kaymıştır, N-O gerilmesi ve 1361 cm^{-1} 'de N=O gerilmesi olarak FTIR spektrumunda gözlemlenmiştir (Ikhtiarudin ark., 2020; Salum ark., 2020).

Bileşik 4b'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.8) incelendiğinde kalkonda bulunan -OH grubu 6 cm^{-1} kayarak 3340 cm^{-1} 'de yayvan bir pik oluşturmuştur. Elde ettiğimiz bu molekülde 3 adet karakteristik pik bulunmaktadır. Bu absorpsiyon bantları sırası ile 1699 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi kalkona göre 43 cm^{-1} kaymıştır, 1590 cm^{-1} 'de N-O gerilmesi ve 1363 cm^{-1} 'de N=O gerilmesi olarak FTIR spektrumunda gözlemlenmiştir (Ikhtiarudin ark., 2020; Salum ark., 2020).

Bileşik L1'in FTIR spektrumu (Şekil 9.9) incelendiğinde -OH ile N-H molekül içi hidrojen bağı oluşturduğu için 3200 civarı yaklaşık şiddetli bir pik verir -OH bandı düşük frekansa kayar 3262 cm^{-1} 'de -OH ile N-H çakışık halde bir pik verir. aromatik C-H gerilmesine ait pikler ise 3038 ile 2955 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilmesine ait pikler ise 2919 ile 2857 cm^{-1} 'de, N-H eğilmesine ait pikler ise 1666 cm^{-1} 'de ve C=C gerilmesine ait pikler 1549 cm^{-1} 'de, N-C=N gerilemesine ait gerilme piki 1600 cm^{-1} C=N gerilmesine ait pikler ise 1455 cm^{-1} 'de ve N-C gerilmesine ait pikler ise 1240 cm^{-1} 'de görülmektedir (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L2'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.10) incelendiğinde -OH ile -NH molekül içi hidrojen bağı oluşturduğu için yaklaşık 3300 civarında şiddetli pik verir. -OH gerilme piki 3350 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilmesine ait pikler ise 3081 ile 2995 cm^{-1} de, Alifatik C-H gerilmesine ait pikler 2919 ile 2836 cm^{-1} de, N-H eğilmesine ait pikler

1671 cm^{-1} de, N-C=N gerilmesine ait pikler ise 1601 de, C=C çift bağına ait gerilme pikleri 1551 cm^{-1} de, C=N gerilmesine ait pik 1505 cm^{-1} de ve N-C gerilmesine ait pikler ise 1240 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L3'ün FTIR spektrumu (Şekil 9.11) incelendiğinde –OH ile –NH molekül içi hidrojen bağı oluşturduğu için yaklaşık 3200 civarında şiddetli pik verir. –OH bandı düşük frekansa kayar 3269 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilmelerine ait pikler ise 3056 ile 2931 cm^{-1} , N-H eğilmesine ait pikler ise 1557 cm^{-1} de, C=C gerilmesine ait pikler 1581 cm^{-1} de ve C=N gerilmesine ait pik ise 1522 cm^{-1} de, N-C gerilmesine ait pikler ise 1224 cm^{-1} görülmektedir (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L4'ün FTIR spektrumu (Şekil 9.12) incelendiğinde -OH ile N-H molekül içi hidrojen bağı oluşturduğu için 3348 cm^{-1} 'de -OH ile N-H çakışık halde bir pik verir. aromatik C-H gerilmesine ait pikler ise 3182 ile 3094 cm^{-1} 'de, N-H eğilmesine ait pikler ise 1591 cm^{-1} 'de ve C=C gerilmesine ait pikler 1652 cm^{-1} 'de, C=N gerilmesine ait pikler ise 1550 cm^{-1} 'de ve N-C gerilmesine ait pikler ise 1156 cm^{-1} 'de ve C-S eğilmesine ait pikler ise 869 ile 658 cm^{-1} 'de görülmektedir (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L1-BF₂'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.13) incelendiğinde –OH gerilmesi 3377 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilmesine ait pikler 3118 ile 3069 cm^{-1} Alifatik C-H gerilmesine ait pikler 2965 ile 2853 cm^{-1} de, N-C=N gerilmesine ait pik ise 1608 cm^{-1} de, C=C gerilmesine ait pik 1525 cm^{-1} de, B-N gerilmesine ait pik ise 1267 cm^{-1} de ve B-F gerilmesine ait pik 1084 cm^{-1} de gözlemlenmiştir (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L2-BF₂'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.14) incelendiğinde –OH gerilmesine 3342 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilmesine ait pikler 2961 ile 2930 cm^{-1} de, Alifatik C-H gerilmesine ait pikler 2849 ile 2804 cm^{-1} de, N-C=N gerilmesine ait pik ise 1601 cm^{-1} de, C=C gerilmesine ait pik 1538 cm^{-1} de, B-N gerilmesine ait pik ise 1257 cm^{-1} ve B-F gerilmesine ait pik 1025 cm^{-1} de görülmüştür (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L3-BF₂'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.15) incelendiğinde –OH gerilmesine ait pik 3253 cm⁻¹ de, aromatik C-H gerilmesine ait pikler 3057 il 2935 cm⁻¹ de, N-C=N gerilmesine ait pik 1594 cm⁻¹ de, C=C gerilmesine ait pik 1510 cm⁻¹ de, B-N gerilmesine ait pik 1265 cm⁻¹ de ve B-F gerilmesine ait olan pik ise 1030 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

Bileşik L4-BF₂'nin FTIR spektrumu (Şekil 9.16) incelendiğinde –OH gerilme piki 3338 cm⁻¹ d, aromatik C-H gerilme pikleri 3083 ile 2911 cm⁻¹ de, N-C=N gerilmesine ait pikler 1587 cm⁻¹ de, C=C çift bağına ait pikler 1549 cm⁻¹ de B-N gerilmesine ait pikler 1236 cm⁻¹ de, B-F gerilmesine ait pikler ise 1159 cm⁻¹ ve C-S eğilmesine ait pikler ise 782 ile 654 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (Tablo 4.2) (He ark., 2012; Kubheka ark., 2020).

4.5. UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi

Tablo 4.3: Ligand ve bor komplekslerine ait absorpsiyon pikleri

Bileşik kodu	Dalga Boyu
L1	307(43848), 611(39668)
L2	316(361998)sh, 404(107495)sh, 625(406159)
L3	305(17531), 337(16725), 433(4417)sh, 627(19004)
L4	282(18742)sh, 323(17250)sh, 433(6486)sh, 636(11165)
L1-BF ₂	315(34696)sh, 406(11873)sh, 492(13588)sh, 667(77176)
L2-BF ₂	318(33390)sh, 368(18143)sh, 461(17533)sh, 693(77301)
L3-BF ₂	345(12778)sh, 683(12332)
L4-BF ₂	331(12984)sh, 659(6883)sh, 718(11232)

Her bir Aza ligandı ve bor kompleksi için UV-VİS spektrumlarını içeren datalar toplanmıştır. L1, L2, L3, L1-BF₂, L2-BF₂ ve L3-BF₂ moleküllerine ait spektrumlar THF çözücü olarak kullanılmış ve datalar toplanmıştır. L4 ile L4-BF₂ bileşiklerinin düşük çözünürlüğü nedeni ile datalar toplanırken metanol çözücü olarak kullanılmıştır.

L1 ligandın (Şekil 10.1) da 307 nm ve 611 nm de iki adet absorbands piki gözlenirken bor kompleksi olan L1-BF2 kompleksinde (Şekil 10.5) 315 nm, 406 nm, 492 nm ve 667 nm’de olmak üzere dört adet absorbands piki gözlenmektedir. L2 ligandın (Şekil 10.2) da 316 nm, 404 nm ve 625 nm olmak üzere üç adet absorbands piki gözlenirken bor kompleksi olan L2-BF2 kompleksinde (Şekil 10.6) ise 318 nm, 368 nm, 461 nm ve 693 nm olmak üzere dört adet absorbands piki gözlenmiştir. L3 ligandın (Şekil 10.3) da 305 nm, 337 nm, 433 nm ve 627 nm olmak üzere dört adet absorbands piki gözlenirken bor kompleksi olan L3-BF2 kompleksinde (Şekil 10.7) 345 nm ile 683 nm’de iki absorbands gözlenmiştir. L4 ligandın (Şekil 10.4) da 282 nm, 323 nm, 433 nm ve 636 nm olmak üzere dört absorbands piki gözlenirken bor kompleksi olan L4-BF2 kompleksinde (Şekil 10.8) 331 nm, 659 nm ve 718 nm olmak üzere üç absorbands piki gözlenmiştir. Aza-BODİPY ligandlarında ve BF2 komplekslerinde UV ve NIR bölgesinde pikler gözlenmiştir. Aza-BODİPY ligandlarında 625 nm civarında olan absorbands piki 691 nm civarına kaymıştır. Molar absortivitelelerinde artış gözlenmemiştir. Monomerik azadipirrometan bileşikleri ile karşılaştırıldığında bor komplekslerinden sonra bile absorbands piklerinde 700 nm’ye doğru bir kaymaya pek fazla rastlanmamaktadır (Tablo 4.3) (Aoife Gorman ark., 2004; Gorman ark., 2004).

4.6. Floresans Spektrumlarının İncelenmesi:

Ligandların ve BF2 komplekslerinin floresans spektrofotometre ile analizleri yapılır iken her numuneye ayrı ayrı ön dalga boyu taraması yapıldı. Belirlenen excitation dalga boylarında uyarılarak emisyon grafikleri elde edildi. L1 ligandı 326.8 nm’ de uyarıldığında 358 nm’ de emisyon verdiği gözlemlendi (Şekil 11.1). L2 ligandı 300.2 nm’ de uyarıldığında 374 nm’ de emisyon verdiği gözlemlendi (Şekil 11.2). L3 ligandı 300 nm’ de uyarıldığında 364 nm’ de emisyon verdiği gözlemlendi (Şekil 11.3). L4 ligandı 403 nm’ de uyarıldığında 443 nm’ de emisyon verdiği gözlemlendi (Şekil 11.4). L1-BF2 kompleksi 672.4 nm’ de uyarıldığında 693 nm’ de emisyon verdiği gözlemlendi (Şekil 11.5). L2-BF2 kompleksi 690.2 nm’ de uyarıldığında 721 nm’ de emisyon verdiği gözlemlendi (Şekil 11.6). L3-BF2 kompleksi 301.4 nm’ de uyarıldığında 712 nm’ de emisyon verdiği

gözlendi (Şekil 11.7). L4-BF₂ 700 nm’ de uyarıldığında 728 nm’ de emisyon verdiği gözlendi (Şekil 11.8).

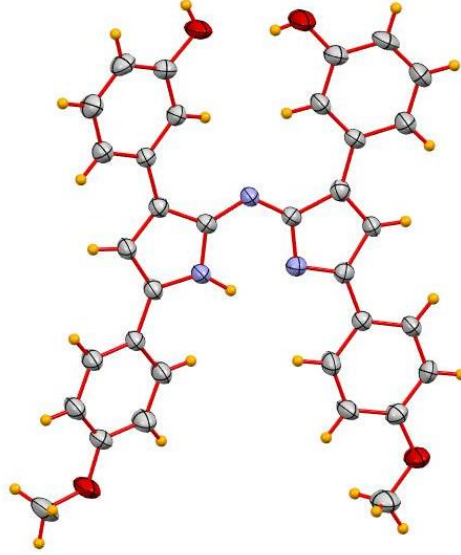
4.7. Sentezlenen Moleküllere Ait HRMS Spektrumlarının İncelenmesi:

Tablo 4.4: HRMS Spektrum verileri

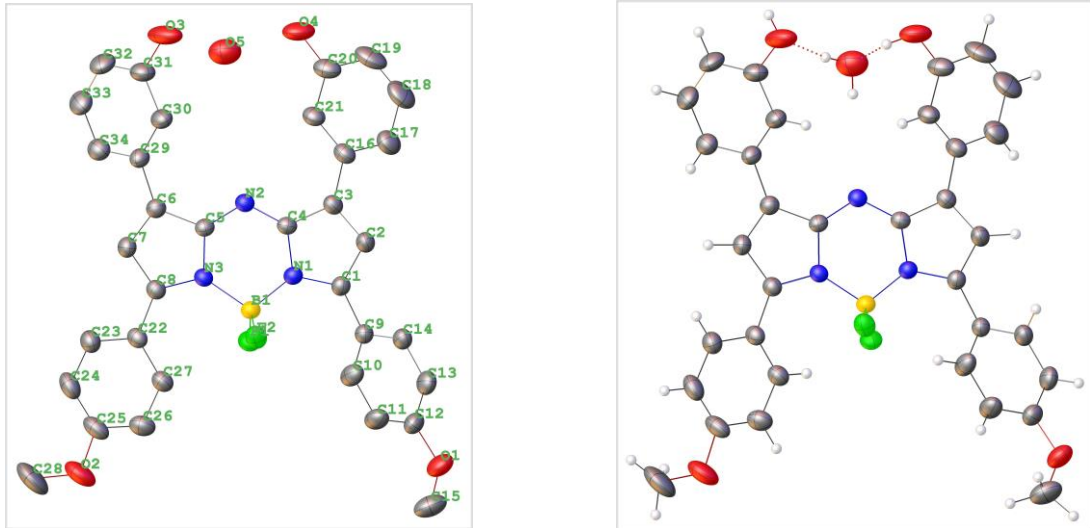
Bileşik kodu	Hesaplanan Kütle	Ölçülen Gerçek Kütle Değeri
1b	301.1225	301.1214
2b	316.1140	316.1138
3b	358.1010	358.1044
4b	292.0599	292.0633
L1	510.2136	510.2175
L2	542.2035	542.2070
L3	582.2136; 583.2170	582.2173; 583.2158
L4	494.0952	494.0998
L1-BF ₂	557.2156	557.2196
L2-BF ₂	589.2054	589.2094
L3-BF ₂	629.2156	629.2187
L4-BF ₂	541.0971	541.0963

Sentezlenen Michael nitrometan katılma reaksiyonu ürünleri (Şekil 12.1, Şekil 12.2, Şekil 12.3, Şekil 12.4), Aza-BODİPY ligandları (Şekil 12.5, Şekil 12.6, Şekil 12.7, Şekil 12.8) ve BF₂ komplekslerine (Şekil 12.9, Şekil 12.10, Şekil 12.11, Şekil 12.12) QTOF LC/MS cihazı ile yüksek çözünürlüklü kütle spektrumları toplanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin hesaplanan ve ölçülen kütle değerleri Tablo 4.4’ te verilmiştir.

4.8. X-Ray Kristallografi Spektrumlarının İncelenmesi:

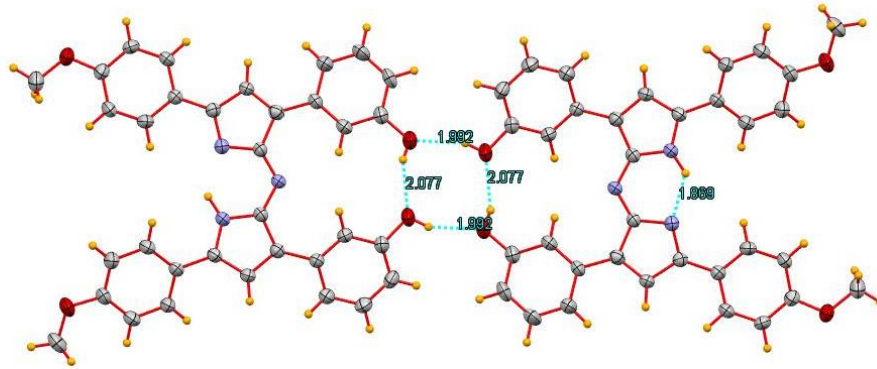


Şekil 4.2: Ligand **L2**'nin termal elipsoid tasviri (%50 olasılık)

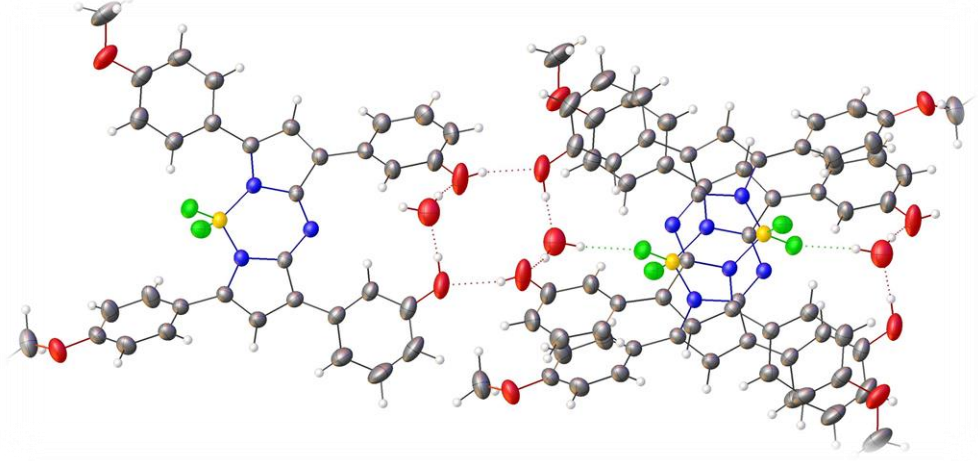


Şekil 4.3: Kompleks **L2-BF₂**'nin termal elipsoid tasviri (%50 olasılık). İşaretlenmemiş atomlar karbondur; netlik için hidrojen atomları çıkarılmıştır.

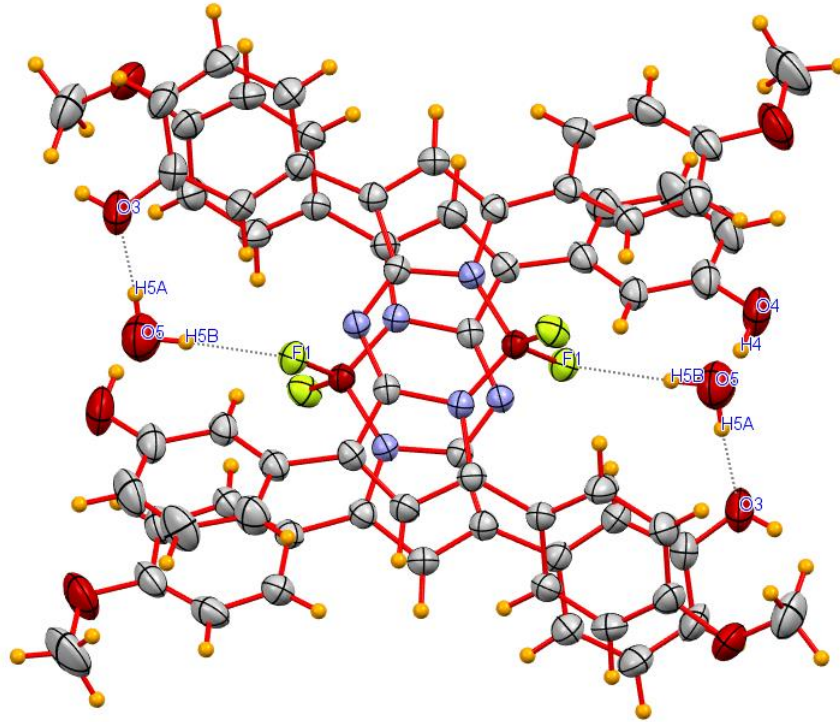
L2 ligandı (Şekil 4.2, Şekil 4.4)ve L2-BF₂ komplekslerine (Şekil 4.3, Şekil 4.5, Şekil 4.6) ait tek kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. L2 ligandının yapısı incelendiğinde önemli açılar sırası C8-N3-C5 109.20°, C5-N2-C1 121.81°, N3-C8-C9 122.44°, N1-C4-C16 122.25°, N3-C5-N2 124.82°, N1-C1-N2 125.01°, C8-C9-C10 121.92° ve C4-C16-C21 121.45° olarak belirlenmiştir. L2 ligandının bor kompleksmesi sonucu elde edilen yapı incelendiğinde C8-N3-C5 4.05°'lik değişimle 105.15°, C5-N2-C4 2.01°'lik değişimle 119.80°, N3-C5-N2 2.53°'lik değişimle 122.29°, N1-C4-N2 0.88°'lik değişimle 125.89°, N1-C1-C9 6.26°'lik değişimle 128.5° ve N3-C8-C22 2.54°'lik değişimle 124.98° olarak gözlenmiştir. Ek olarak bu yapıda N3-B1-N1 106.79°, F1-B1-F2 108.25°, C8-N3-B1 131.22° ve C1-N1-B1 129.54° açıları bulunmaktadır. L2-BF₂ kompleksinde BF₂ grubunun bağlandığı noktalarda atomlar arası mesafe B1-N3 arası 1.587Å, ile B1-N1 arası 1.521Å, olarak gözlemlenmiştir (Tablo 4.5, Tablo 13.1, Tablo 13.2, Tablo 13.3) (Deligonul & Gray, 2013; Jha et al., 2023; Ni et al., 2015; Scheepers & Lemmerer, 2022; Sheldrick, 2008, 2015; Teets et al., 2009).



Şekil 4.4: Ligand **L2**'nin birim hücresinin *a* boyunca görünümü. Kesik çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını gösterir



Şekil 4.5: Kompleks **L2-BF₂**'nin birim hücresinin *a* boyunca görünümü. Kesik çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını gösterir



Şekil 4.6: Kompleks **L2-BF₂**'nin termal elipsoid tasviri (%50 olasılık) iki kristalografik olarak bağımsız molekülü gösteriyor asimetrik birimde (%50 olasılık). Kısmi atom etiketleme şeması belirtilir. Netlik için hidrojen atomları çıkarılmıştır; etiketlenmemiş atomlar karbondur

Tablo 4.5: X-Ray kristallografi yöntemi deneysel verileri

Deneyler 273 K'de Mo Ka radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir. H atomları, bağımsız ve kısıtlı arıtmanın bir karışımı ile işlendi

	L2-BF ₂	L2
Kristal veriler		
Kimyasal formül	C ₃₄ H ₂₆ BF ₂ N ₃ O ₄ ·H ₂ O	C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₄
<i>M_r</i>	607.40	542.59
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Triklinik, <i>P</i> ⁻ 1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.2309 (16), 15.8031 (18), 14.6145 (15)	7.7851 (7), 13.1594 (11), 14.6033 (12)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>g</i> (°)	90, 118.476 (3), 90	113.495 (2), 95.580 (3), 104.048 (3)
<i>V</i> (Å ³)	2889.1 (6)	1298.97 (19)
<i>Z</i>	4	2
<i>m</i> (mm ⁻¹)	0.10	0.09
Kristal boyutu (mm)	0.18 × 0.13 × 0.11	××
Veri toplama		
difraktometre	Bruker APEX-II CCD	CCD alan dedektörü
Emilim düzeltmesi correction	çoklu tarama Absorpsiyon düzeltmesi için SADABS2016/2 (Bruker,2016/2) kullanıldı. wR2(int) düzeltmeden önce 0,0994 ve düzeltmeden sonra 0,0601 idi. Minimumdan maksimuma aktarım oranı 0,7551'dir. $\lambda/2$ düzeltme faktörü mevcut değil.	–
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.563, 0.746	–
Ölçülen, bağımsız ve gözlenen $[I > 2s(I)]$ yansımalar	86205, 7172, 4793	37314, 5732, 3411
<i>R</i> _{int}	0.059	0.091
(sin <i>q</i> / <i>l</i>) _{max} (Å ⁻¹)	0.687	0.642
incelik		
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 <i>s</i> (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.056, 0.149, 1.03	0.089, 0.227, 1.08
Yansıma sayısı	7172	5732
Parametre sayısı	513	384
<i>D</i> _{pmax} , <i>D</i> _{pmin} (e Å ⁻³)	0.28, -0.30	0.36, -0.32

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada Aza-BODİPY tabanlı yeni bileşikler sentezlenmiştir. Bunlar L1, L2, L3, L4, L1-BF₂, L2-BF₂, L3-BF₂ ve L4-BF₂ dir. Bu bileşiklerin sentezlenmesi için dört basamak izlenmiştir. İlk olarak bir keton ile aldehitin reaksiyonu olan kalkon reaksiyonu, ikinci olarak 1,4-michael nitrometan katılma reaksiyonu sonucu nitrobütanon oluşum reaksiyonu üçüncü olarak amonyum kaynağı ile protik çözücü içerisinde reaksiyona sokularak Aza-BODİPY ligandları sentezi son aşamada elde edilen Aza-BODİPY ligandı BF₃.EOt ile amin eşliğinde reaksiyona sokularak BF₂ komplekslerinin reaksiyonları gerçekleştirildi. Yapılan sentezlerde kalkon reaksiyonlarının ürünleri ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Michael katılma reaksiyonu sonucu elde edilen nitrobütanon ürünleri ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR ve QTOF-LC/MS ile karakterize edilmiştir. Elde edilen Aza-BODİPY ligandları ise ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FTIR, QTOF-LC/MS, UV/VIS Spektrofotometresi ve X-ray ile karakterize edilmiştir. BF₂ komplekslerinde ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, FTIR, QTOF-LC/MS, UV/Vis Spektrofotometresi ve X-Ray kristallografi yöntemi ile karakterize edilmiştir. Ancak, L4 ve L3-BF₂ numunelerine çözünürlük sıkıntısından dolayı ¹H-NMR ile ¹³C-NMR dataları toplanamamıştır. Çalışma sonucunda ürünler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. İlerleyen zamanlarda elde edilen ligandlar ve BF₂ kompleksleri ile ilgili metal bağlama testleri yapılarak sensör özellikleri çalışılabilir.

6. KAYNAKÇA

- Agostinis, P., Berg, K., Cengel, K. A., Foster, T. H., Girotti, A. W., Gollnick, S. O., Hahn, S. M., Hamblin, M. R., Juzeniene, A., Kessel, D., Korbelik, M., Moan, J., Mroz, P., Nowis, D., Piette, J., Wilson, B. C., & Golab, J. (2011). PHOTODYNAMIC THERAPY OF CANCER: AN UPDATE. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 61(4), 250. <https://doi.org/10.3322/CAAC.20114>
- Aoife Gorman, †, John Killoran, †, Caroline O'Shea, ‡, Tony Kenna, ‡, William M. Gallagher, ‡ and, & Donal F. O'Shea*, †. (2004). In Vitro Demonstration of the Heavy-Atom Effect for Photodynamic Therapy. *Journal of the American Chemical Society*, 126(34), 10619–10631. <https://doi.org/10.1021/JA047649E>
- Bäumer, N., Kartha, K. K., Palakkal, J. P., & Fernández, G. (2020). Morphology control in metallosupramolecular assemblies through solvent-induced steric demand. *Soft Matter*, 16(29), 6834–6840. <https://doi.org/10.1039/d0sm00537a>
- Beija, M., Afonso, C. A. M., & Martinho, J. M. G. (2009). Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2410–2433. <https://doi.org/10.1039/B901612K>
- Chen, D., Xu, Q., Wang, W., Shao, J., Huang, W., & Dong, X. (2021). Type I Photosensitizers Revitalizing Photodynamic Oncotherapy. *Small*, 17(31), 2006742. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202006742>
- Chen, D., Zhong, Z., Ma, Q., Shao, J., Huang, W., Dong, X., & Dong, X. (2020). Aza-BODIPY-Based Nanomedicines in Cancer Phototheranostics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(24), 26914–26925. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C05021>
- Coccia, M., Roshani, S., & Mosleh, M. (2021). Scientific Developments and New Technological Trajectories in Sensor Research. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 21(23). <https://doi.org/10.3390/S21237803>
- Dai, H., Wang, X., Shao, J., Wang, W., Mou, X., & Dong, X. (2021). NIR-II Organic Nanotheranostics for Precision Oncotherapy. *Small*, 17(44), 2102646.

<https://doi.org/10.1002/SMLL.202102646>

- Deligonul, N., & Gray, T. G. (2013). Azadipyrromethene complexes of d8 metal centers: Rhodium(I), iridium(I), palladium(II), and platinum(II). *Inorganic Chemistry*, 52(22), 13048–13057. https://doi.org/10.1021/IC4017239/SUPPL_FILE/IC4017239_SI_002.CIF
- Dennis E.J.G.J. Dolmans, D. F. and R. K. J. (2003, May 3). *Photodynamic therapy for cancer*. <https://www.nature.com/articles/nrc1071.pdf>
- Fernandes, R. S., Shetty, N. S., Mahesha, P., & Gaonkar, S. L. (2021). A Comprehensive Review on Thiophene Based Chemosensors. *Journal of Fluorescence* 2021 32:1, 32(1), 19–56. <https://doi.org/10.1007/S10895-021-02833-X>
- Fernandes, R. S., Shetty, N. S., Mahesha, P., & Gaonkar, S. L. (2022). A Comprehensive Review on Thiophene Based Chemosensors. *Journal of Fluorescence*, 32(1), 19. <https://doi.org/10.1007/S10895-021-02833-X>
- Funda. (2018a). *YENİ TASARLANMIŞ FERROSENİL ÜRE BENZİMİDAZOL SENSÖRLERİNİN METAL, REDOKS ve FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DFT METODU İLE İNCELENMESİ INVESTIGATION OF METAL, REDOX AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEWLY DESIGNED FERROCENYL UREA BENZIMIDAZOLE SENSORS BY DFT ME.* undefined-undefined. https://www.mendeley.com/catalogue/f275fadb-f635-3112-b413-8e7dab3ac57e/?utm_source=desktop&utm_medium=1.19.8&utm_campaign=open_catalog&userDocumentId=%7Bf275fadb-f635-3112-b413-8e7dab3ac57e%7D
- Funda. (2018b). *YENİ TASARLANMIŞ FERROSENİL ÜRE BENZİMİDAZOL SENSÖRLERİNİN METAL, REDOKS ve FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN DFT METODU İLE İNCELENMESİ INVESTIGATION OF METAL, REDOX AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEWLY DESIGNED FERROCENYL UREA BENZIMIDAZOLE SENSORS BY DFT ME.*
- Gao, L., Deligonul, N., & Gray, T. G. (2012). Gold(I) Complexes of Brominated Azadipyrromethene Ligands. *Inorganic Chemistry*, 51(14), 7682–7688.

<https://doi.org/10.1021/IC300709N>

Ge, Y., & O'Shea, D. F. (2016). Azadipyrromethenes: from traditional dye chemistry to leading edge applications. *Chemical Society Reviews*, 45(14), 3846–3864. <https://doi.org/10.1039/C6CS00200E>

Gorman, A., Killoran, J., O'Shea, C., Kenna, T., Gallagher, W. M., & O'Shea, D. F. (2004). In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy. *Journal of the American Chemical Society*, 126(34), 10619–10631. <https://doi.org/10.1021/ja047649e>

Hao, L., Li, J., Kappler, A., & Obst, M. (2013). Mapping of heavy metal ion sorption to cell-extracellular polymeric substance-mineral aggregates by using metal-selective fluorescent probes and confocal laser scanning microscopy. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(21), 6524–6534. <https://doi.org/10.1128/AEM.02454-13>

He, H., Si, L., Zhong, Y., & Dubey, M. (2012). Iodized BODIPY as a long wavelength light sensitizer for the near-infrared emission of ytterbium(III) ion. *Chemical Communications*, 48(13), 1886–1888. <https://doi.org/10.1039/C2CC17037J>

Henari, F. Z., O'Shea, D. F., & Wu, D. (2019). Nonlinear optical measurements of BF2-aza dipyrromethene fluorophores. *Chemical Physics Letters: X*, 2, 100020. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETX.2019.100020>

Ikhtiarudin, I., Agistia, N., Frimayanti, N., Harlianti, T., & Jasril, J. (2020). Microwave-assisted synthesis of 1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one and its activities as an antioxidant, sunscreen, and antibacterial. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*, 23(2), 51–60. <https://doi.org/10.14710/jksa.23.2.51-60>

Ito, A. M., Paul, M., Padaga, S. G., Ghosh, B., & Biswas, S. (2022a). Nanotherapeutic Intervention in Photodynamic Therapy for Cancer. *ACS Omega*. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C05852/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C05852_0008.JPEG

Ito, A. M., Paul, M., Padaga, S. G., Ghosh, B., & Biswas, S. (2022b). Nanotherapeutic Intervention in Photodynamic Therapy for Cancer. *ACS Omega*, 7(50), 45882–

45909.

https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C05852/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C05852_0008.JPEG

Jeong, H. Y., Lee, S. Y., Han, J., Lim, M. H., & Kim, C. (2017). Thiophene and diethylaminophenol-based “turn-on” fluorescence chemosensor for detection of Al^{3+} and F^- in a near-perfect aqueous solution. *Tetrahedron*, 73(18), 2690–2697. <https://doi.org/10.1016/J.TET.2017.03.069>

Jha, K. K., Kleemiss, F., Chodkiewicz, M. L., Dominiak, P. M., & Boutet, S. (2023). Aspherical atom refinements on X-ray data of diverse structures including disordered and covalent organic framework systems: a time-accuracy trade-off. *Journal of Applied Crystallography*, 56(1), 116–127. <https://doi.org/10.1107/S1600576722010883/TE5103SUP2.BIN>

Jung, D., Park, S., Lee, C., & Kim, H. (2019). Recent Progress on Near-Infrared Photoacoustic Imaging: Imaging Modality and Organic Semiconducting Agents. *Polymers*, 11(10). <https://doi.org/10.3390/POLYM11101693>

Kanegae, A., Takata, Y., Takashima, I., Uchinomiya, S., Kawagoe, R., Usui, K., Yamashita, A., Wongkongkatep, J., Sugimoto, M., & Ojida, A. (2021). A multicolor and ratiometric fluorescent sensing platform for metal ions based on arene–metal-ion contact. *Communications Chemistry* 2021 4:1, 4(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00541-y>

Killoran, J., Allen, L., Gallagher, J. F., Gallagher, W. M., & O'Shea, D. F. (2002). Synthesis of BF_2 chelates of tetraarylazadipyrrromethenes and evidence for their photodynamic therapeutic behaviour. *Chemical Communications*, 17, 1862–1863. <https://doi.org/10.1039/B204317C>

Kubheka, G., Mack, J., Nyokong, T., & Shen, Z. (2020). NIR absorbing AzaBODIPY dyes for pH sensing. *Molecules*, 25(16), 3689. <https://doi.org/10.3390/molecules25163689>

Kwon, N., Hu, Y., & Yoon, J. (2018). Fluorescent Chemosensors for Various Analytes Including Reactive Oxygen Species, Biothiol, Metal Ions, and Toxic Gases. *ACS*

Omega, 3(10), 13731–13751. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B01717>

- Larbi, A., Daaou, M., & Faraoun, A. (2015). Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents. *Petroleum Science*, 12(3), 509–517. <https://doi.org/10.1007/s12182-015-0041-x>
- Lee, S., Jen, M., Jang, T., Lee, G., & Pang, Y. (2022). Twisted intramolecular charge transfer of nitroaromatic push–pull chromophores. *Scientific Reports 2022 12:1*, 12(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10565-6>
- Li, A., Peng, X., Jiang, M., Wu, T., Chen, K., Yang, Z., Chen, S., Zhou, X., Zheng, X., & Jiang, Z. X. (2022). Synthesis of trifluoromethylated aza-BODIPYs as fluorescence-19F MRI dual imaging and photodynamic agents. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 20(16), 3335–3341. <https://doi.org/10.1039/D2OB00297C>
- Li, X., Wang, Y., Shi, Q., Zhen, N., Xue, J., Liu, J., Zhou, D., & Zhang, H. (2022). Zein-Based Nanomedicines for Synergistic Chemodynamic/Photodynamic Therapy. *ACS Omega*, 7(33), 29256–29265. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C03404/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C03404_0007.JPEG
- Liew, S. K., Malagobadan, S., Arshad, N. M., & Nagoor, N. H. (2020). A Review of the Structure–Activity Relationship of Natural and Synthetic Antimetastatic Compounds. *Biomolecules 2020, Vol. 10, Page 138*, 10(1), 138. <https://doi.org/10.3390/BIOM10010138>
- Lin, L., Song, X., Dong, X., & Li, B. (2021). Nano-photosensitizers for enhanced photodynamic therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 36, 102597. <https://doi.org/10.1016/J.PDPDT.2021.102597>
- Muhammad, M., Khan, S., Shehzadi, S. A., Gul, Z., Al-Saidi, H. M., Waheed Kamran, A., & Alhumaydhi, F. A. (2022). Recent advances in colorimetric and fluorescent chemosensors based on thiourea derivatives for metallic cations: A review. *Dyes and Pigments*, 205, 110477. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2022.110477>
- Na Kim, H., Xiu Ren, W., Seung Kim, J., & Yoon, J. (2012). Fluorescent and

- colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chemical Society Reviews*, 41(8), 3210–3244. <https://doi.org/10.1039/C1CS15245A>
- Ni, M., Li, Q., Chen, H., & Li, S. (2015). Crystal structure of [NaZn(BTC)(H₂O)₄]·1.5H₂O (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate): A heterometallic coordination compound. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 71(7), m143–m144. <https://doi.org/10.1107/S2056989015012001/ZP2017FIG4.TIF>
- Pino, Y. C., Aguilera, J. A., García-González, V., Alatorre-Meda, M., Rodríguez-Velázquez, E., Espinoza, K. A., Frayde-Gómez, H., & Rivero, I. A. (2022a). Synthesis of Aza-BODIPYs, Their Differential Binding for Cu(II), and Results of Bioimaging as Fluorescent Dyes of Langerhans β -Cells. *ACS Omega*, 7(47), 42752–42762. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C04151/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C04151_0008.JPEG
- Pino, Y. C., Aguilera, J. A., García-González, V., Alatorre-Meda, M., Rodríguez-Velázquez, E., Espinoza, K. A., Frayde-Gómez, H., & Rivero, I. A. (2022b). Synthesis of Aza-BODIPYs, Their Differential Binding for Cu(II), and Results of Bioimaging as Fluorescent Dyes of Langerhans β -Cells. *ACS Omega*. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C04151/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C04151_0008.JPEG
- Rao, J., Dragulescu-Andrasi, A., & Yao, H. (2007). Fluorescence imaging in vivo: recent advances. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(1), 17–25. <https://doi.org/10.1016/J.COPBIO.2007.01.003>
- Renner, R., Stolte, M., & Würthner, F. (2020). Self-Assembly of Bowl-Shaped Naphthalimide-Annulated Corannulene. *ChemistryOpen*, 9(1), 32–39. <https://doi.org/10.1002/open.201900291>
- Salum, K. A., Alidmat, M. M., Khairuldean, M., Kamal, N. N. S. N. M., & Muhammad, M. (2020). Design, synthesis, characterization, and cytotoxicity activity evaluation of mono-chalcones and new pyrazolines derivatives. *Journal of*

- Applied Pharmaceutical Science*, 10(8), 20–36.
<https://doi.org/10.7324/JAPS.2020.10803>
- Schäfer, C., Mony, J., Olsson, T., & Börjesson, K. (2022). Effect of the Aza-N-Bridge and Push-Pull Moieties: A Comparative Study between BODIPYs and Aza-BODIPYs. *Journal of Organic Chemistry*, 87(5), 2569–2579.
https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.1C02525/ASSET/IMAGES/LARGE/JO1C02525_0006.JPEG
- Scheepers, M. C., & Lemmerer, A. (2022). Design of a series of cocrystals featuring isoniazid modified with diacetone alcohol. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 78(6), 857–867.
<https://doi.org/10.1107/S2052520622009532/HTTPS://JOURNALS.IUCR.ORG/SERVICES/RSS.HTML>
- Shamova, L. I., Zatsikha, Y. V., & Nemykin, V. N. (2021). Synthesis pathways for the preparation of the BODIPY analogues: aza-BODIPYs, BOPHYs and some other pyrrole-based acyclic chromophores. *Dalton Transactions*, 50(5), 1569–1593.
<https://doi.org/10.1039/D0DT03964K>
- Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112–122.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930/HTTPS://JOURNALS.IUCR.ORG/SERVICES/PERMISSIONS.HTML>
- Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71, 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Shen, J., Chen, D., Liu, Y., Gao, G., Liu, Z., Wang, G., Wu, C., & Fang, X. (2021). A biodegradable nano-photosensitizer with photoactivatable singlet oxygen generation for synergistic phototherapy. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(24), 4826–4831. <https://doi.org/10.1039/D1TB00937K>
- Shi, Z., Han, X., Hu, W., Bai, H., Peng, B., Ji, L., Fan, Q., Li, L., & Huang, W. (2020). Bioapplications of small molecule Aza-BODIPY: From rational structural design

- to: From vivo investigations. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 49, Issue 21, pp. 7533–7567). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cs00234h>
- Sun, Q., Tang, K., Song, L., Li, Y., Pan, W., Li, N., & Tang, B. (2021). Covalent organic framework based nanoagent for enhanced mild-Temperature photothermal therapy. *Biomaterials Science*, 9(23), 7977–7983. <https://doi.org/10.1039/d1bm01245b>
- Teets, T. S., Updegraff, J. B., Esswein, A. J., & Gray, T. G. (2009). Three-coordinate, phosphine-ligated azadipyrromethene complexes of univalent group 11 metals. *Inorganic Chemistry*, 48(17), 8134–8144. <https://doi.org/10.1021/IC900208A>
- Tun, N., & Prof, E. R. (2017). *YÜKSEK pH DEĞERLERİNDE ÇALIŞAN BODIPY TABANLI FLORESAN pH SENSÖRLERİNİN TASARIMI VE SENTEZİ DESIGN AND SYNTHESIS OF BODIPY BASED FLUORESCENT pH SENSORS WORKING AT HIGH pH VALUES*.
- Winter, E., Devantier Neuenfeldt, P., Chiaradia-Delatorre, L. D., Gauthier, C., Yunes, R. A., Nunes, R. J., Creczynski-Pasa, T. B., & Di Pietro, A. (2014). Symmetric Bis-chalcones as a New Type of Breast Cancer Resistance Protein Inhibitors with a Mechanism Different from That of Chromones. *Journal of Medicinal Chemistry*, 57(7), 2930–2941. <https://doi.org/10.1021/jm401879z>
- Wu, D., Sedgwick, A. C., Gunnlaugsson, T., Akkaya, E. U., Yoon, J., & James, T. D. (2017). Fluorescent chemosensors: the past, present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(23), 7105–7123. <https://doi.org/10.1039/C7CS00240H>
- Yang, Y., Zhao, Q., Feng, W., & Li, F. (2013). Luminescent chemodosimeters for bioimaging. *Chemical Reviews*, 113(1), 192–270. <https://doi.org/10.1021/CR2004103>
- Yüksekoğlu, M., & Mesut. (2017). *Rodamin bazlı yeni Schiff bazı türevlerinin sentezi ve metal iyonlarına karşı florometrik ve kolorimetrik özelliklerinin incelenmesi*. <http://acikerisim.selcuk.edu.tr:8080/xmlui/handle/123456789/12465>
- Zhang, J. F., Zhou, Y., Yoon, J., & Kim, J. S. (2011). Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of precious metal ions (silver, gold

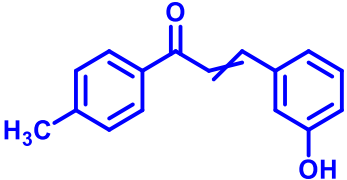
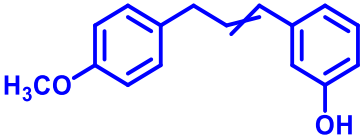
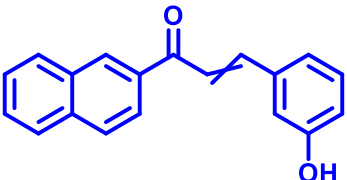
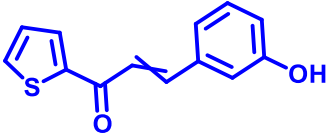
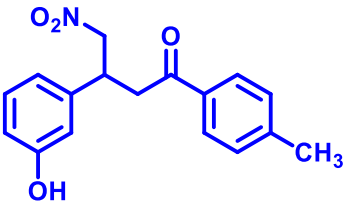
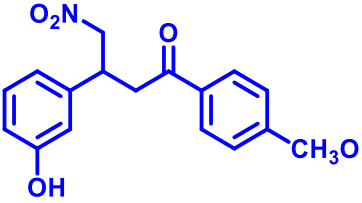
and platinum ions). *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3416–3429.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15028F>

Zhang, J., Smaga, L. P., Satyavolu, N. S. R., Chan, J., & Lu, Y. (2017). DNA Aptamer-Based Activatable Probes for Photoacoustic Imaging in Living Mice. *Journal of the American Chemical Society*, 139(48), 17225–17228.
https://doi.org/10.1021/JACS.7B07913/ASSET/IMAGES/LARGE/JA-2017-07913G_0003.JPEG

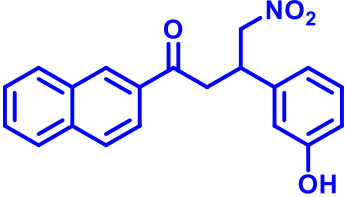
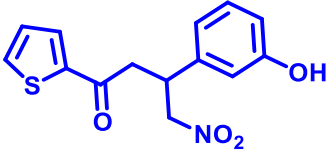
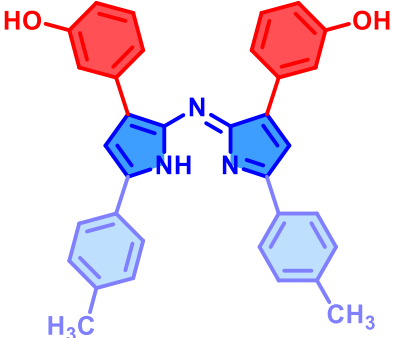
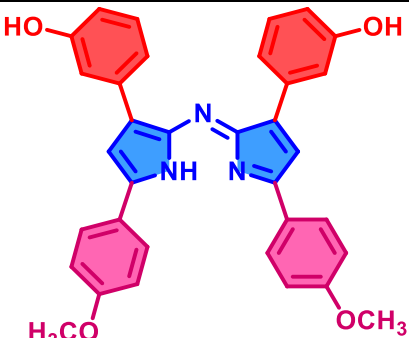
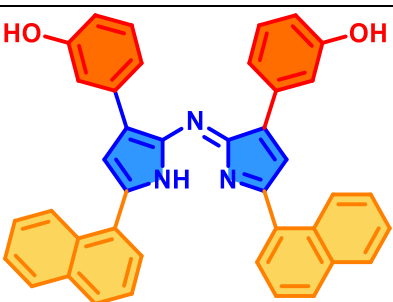
Zhang, W., Ma, Z., Du, L., & Li, M. (2014). Design strategy for photoinduced electron transfer-based small-molecule fluorescent probes of biomacromolecules. *The Analyst*, 139(11), 2641–2649. <https://doi.org/10.1039/C3AN02379F>

7. EK 1

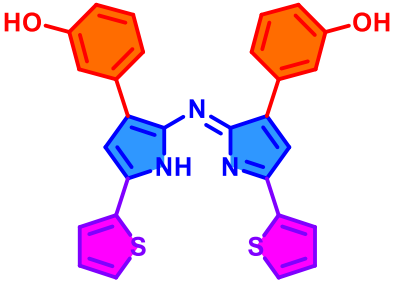
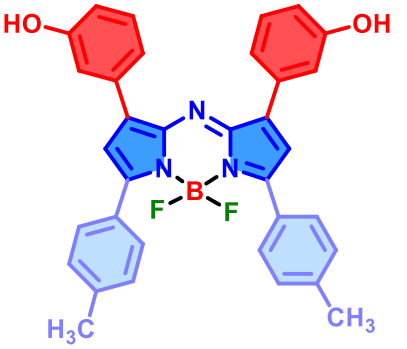
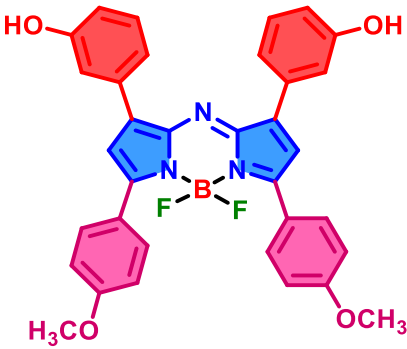
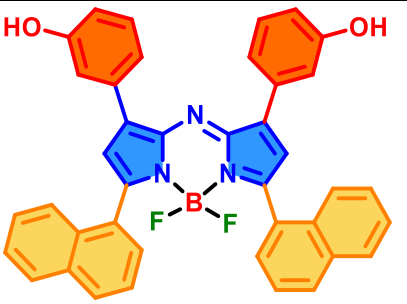
Tablo 7.1: Tezde kullanılan kodlamalar

Açık yapı	Kapalı formül	İsim	Kod
	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	3-(3-hidroksifenil)- 1-(p-tolil)prop-2-en-1- on	1a
	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	3-(3-hidroksifenil)- 1-(4-metoksifenil)prop- 2-en-1-on	2a
	C ₁₉ H ₁₄ O ₂	3-(3-hidroksifenil)- 1-(naftalen-2-il)prop-2- en-1-on	3a
	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ S	3-(3-hidroksifenil)- 1-(tiyofen-2-il)prop-2- en-1-on	4a
	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	3-(3-hidroksifenil)- 4-nitro-1-(p-tolil)bütan- 1-on	1b
	C ₁₇ H ₁₇ NO ₅	1-hidroksi-3-(1-nitro-4- okso-4- (4-(okso-16- metil)fenil)bütan-2- il)benzen	2b

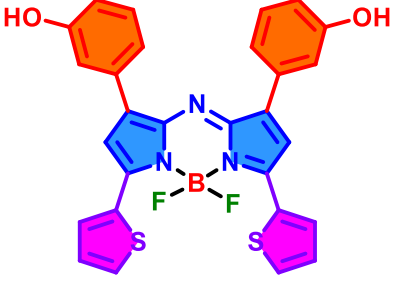
Tablo 7.1: (Devam) Tezde kullanılan kodlamalar

	$C_{20}H_{17}NO_4$	3-(3-hidroksifenil)- 1-(naftalen-2-il)-4- nitrobutan-1-on	3b
	$C_{14}H_{13}NO_4S$	3-(3-hidroksifenil)-4- nitro- 1-(tiyofen-2- il)bütan-1-on	4b
	$C_{34}H_{27}N_3O_2$	(Z)-3-(2-((3-(3- hidroksifenil)-5-(p- tolil)- 1H-pirol-2- il)imino)-5-(p-tolil)- 2H-pirol-3-il)fenol	L1
	$C_{34}H_{27}N_3O_4$	(Z)-3-(2-((3-(3- hidroksifenil)-5-(4- metoksifenil)- 1H-pirol-2-il)imino)-5- (4-metoksifenil)- 2H-pirol-3-il)fenol	L2
	$C_{40}H_{27}N_3O_2$	(Z)-3-(2-((3-(3- hidroksifenil)-5- (naftalen-1-il)-1H-pirol- 2-il)imino)-5-(naftalen- 1-il)- 2H-pirol-3-il)fenol	L3

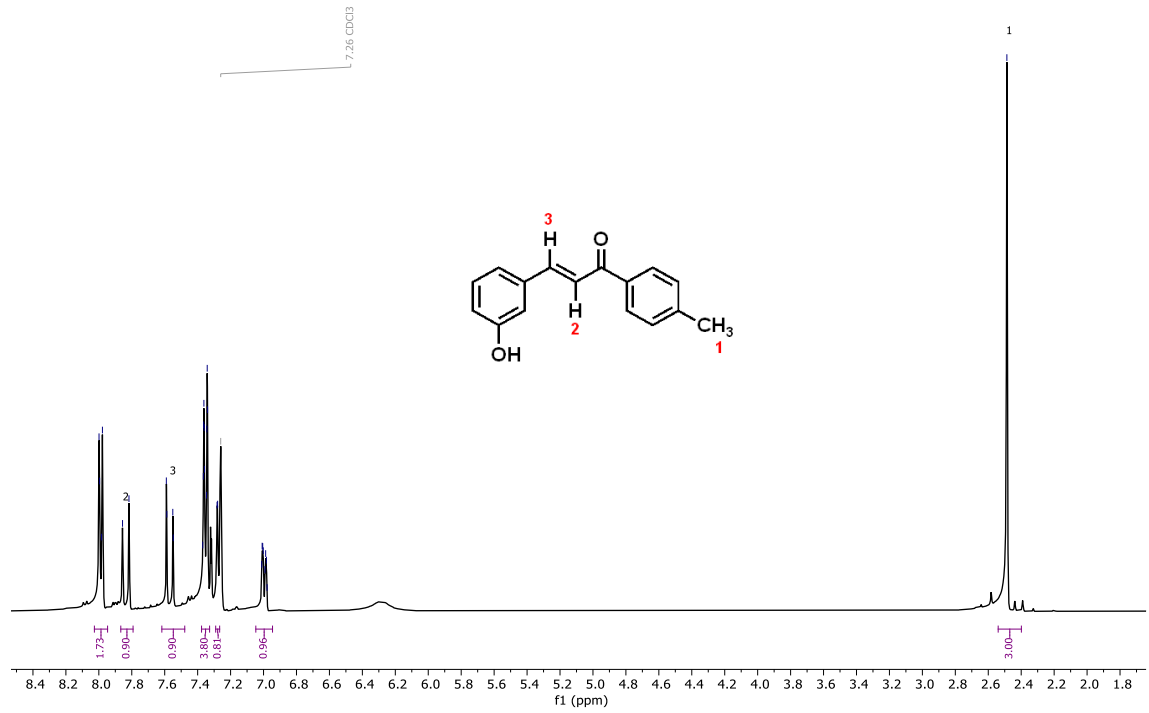
Tablo 7.1: (Devam) Tezde kullanılan kodlamalar

	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ S ₂	(Z)-3-(2-((3-(3-hidroksifenil)-5-(tiyofen-2-il)-1H-pirol-2-il)imino)-5-(tiyofen-2-il)-2H-pirol-3-il)fenol	L4
	C ₃₄ H ₂₆ BF ₂ N ₃ O ₂	3,3'-(5,5-difloro-3,7-di-p-tolil-5H-4,5,4'-dipirolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,5,2]triazaborinin-1,9-diil)difenol	L1-BF ₂
	C ₃₄ H ₂₆ BF ₂ N ₃ O ₄	3,3'-(5,5-difloro-3,7-bis(4-metoksifenil)-5H-4,5,4'-dipirolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,5,2]triazaborinin-1,9-diil)difenol	L2-BF ₂
	C ₄₀ H ₂₆ BF ₂ N ₃ O ₂	3,3'-(5,5-difloro-3,7-di(naftalen-1-il)-5H-4,5,4'-dipirolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,5,2]triazaborinin-1,9-diil)difenol	L3-BF ₂

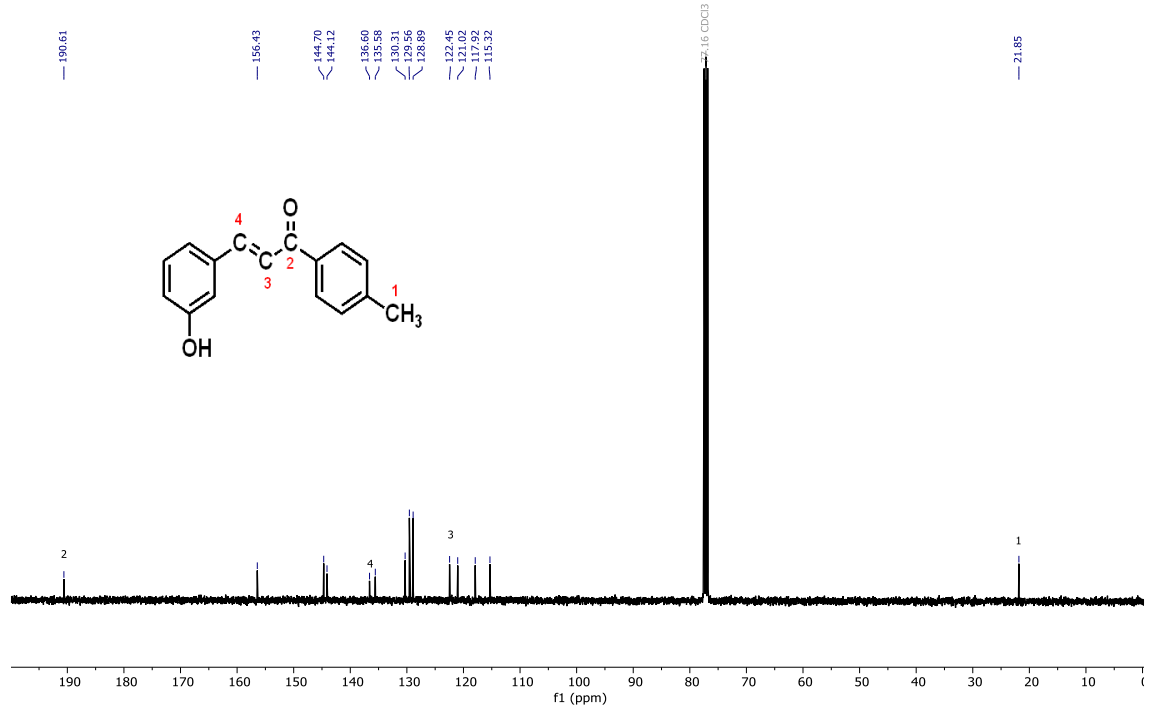
Tablo 7.1: (Devam) Tezde kullanılan kodlamalar

	$C_{28}H_{18}BF_2N_3O_2S_2$	3,3'-(5,5-difloro-3,7-di(tiyofen-2-il)-5H-4 Λ^4 ,5 Λ^4 -dipirolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,5,2]triazaborinin-1,9-diil)difenol	L4-BF ₂
---	-----------------------------	--	--------------------

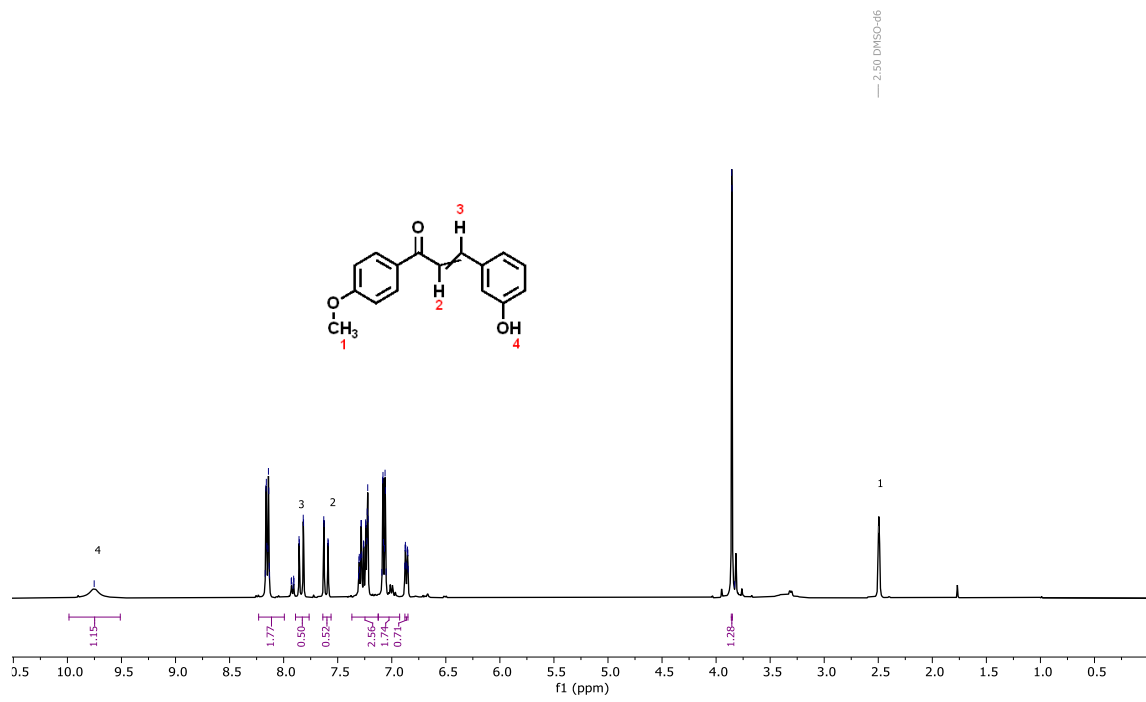
8. EK 2



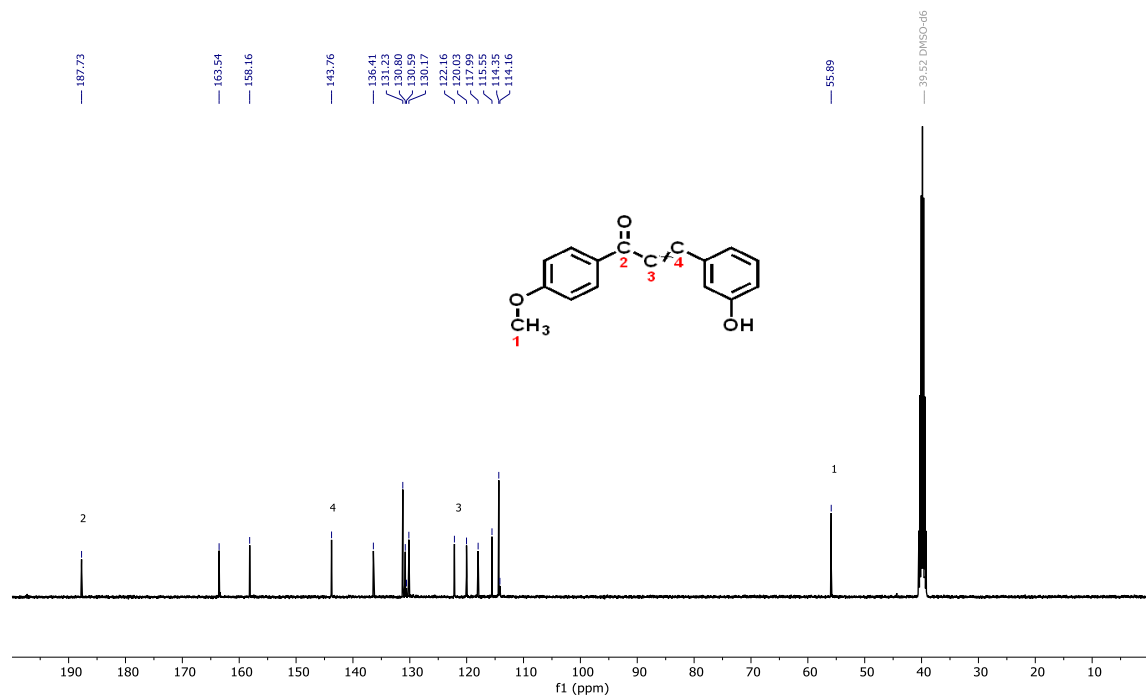
Şekil 8.1: Bileşik **1a**'nın ¹H-NMR spektrumu



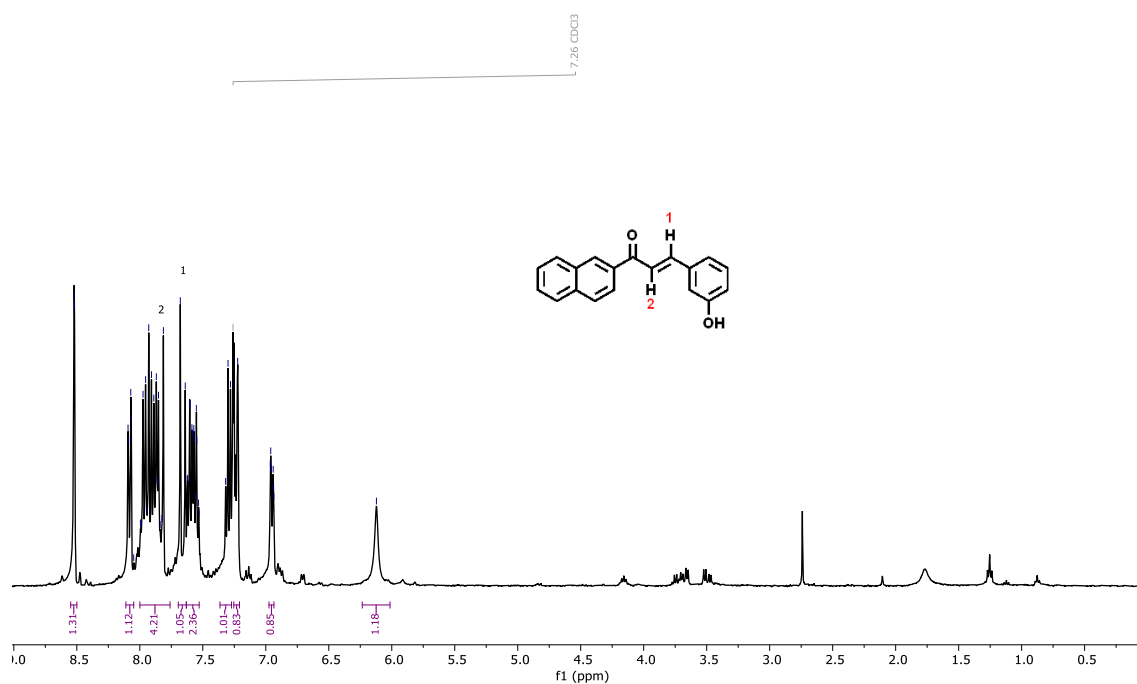
Şekil 8.2: Bileşik **1a**'nın ¹³C-NMR spektrumu



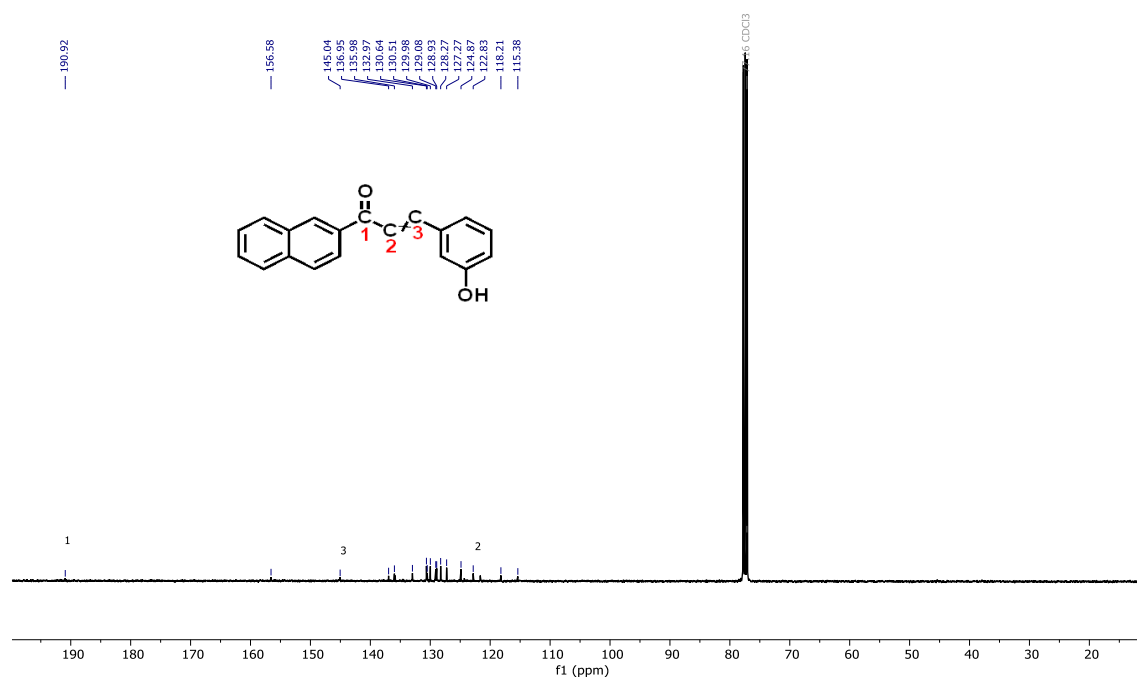
Şekil 8.3: Bileşik 2a'nın ^1H -NMR spektrumu



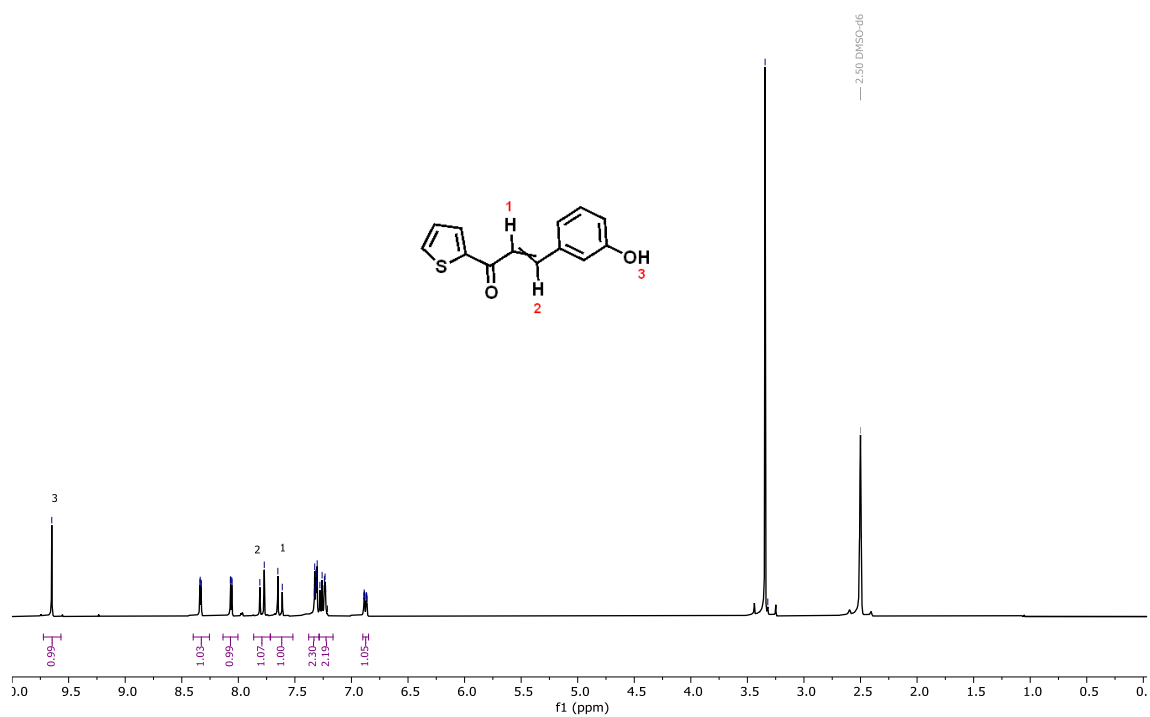
Şekil 8.4: Bileşik 2a'nın ^{13}C -NMR spektrumu



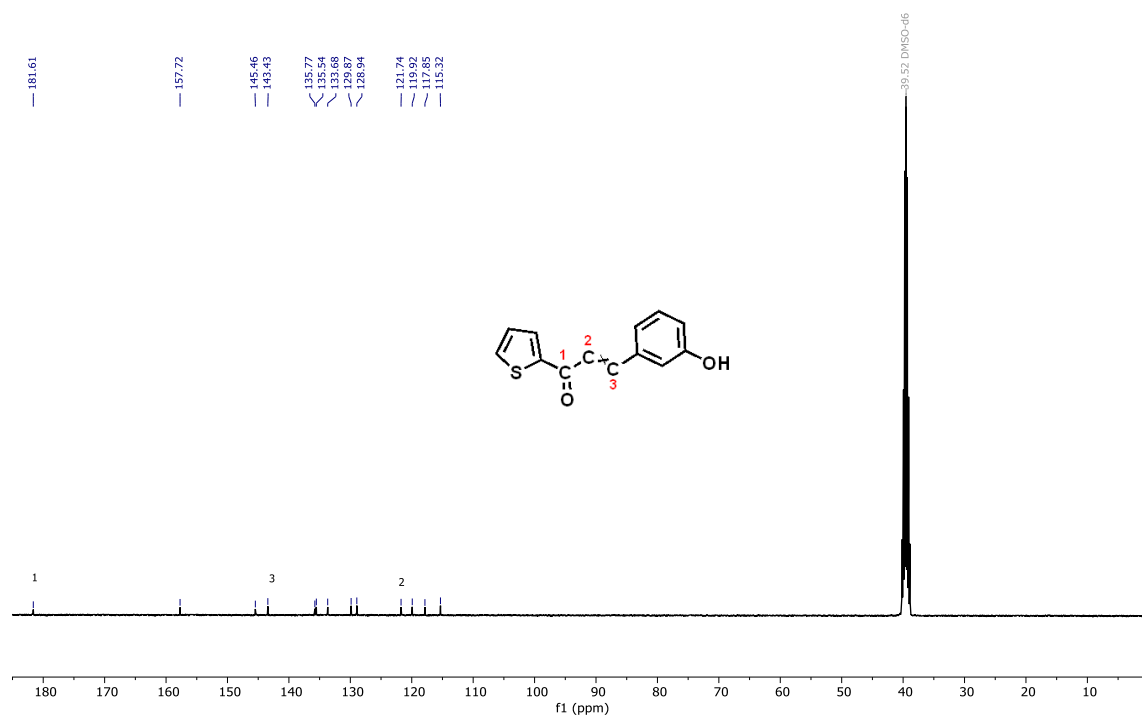
Şekil 8.5: Bileşik **3a** 'nın ¹H-NMR spektrumu



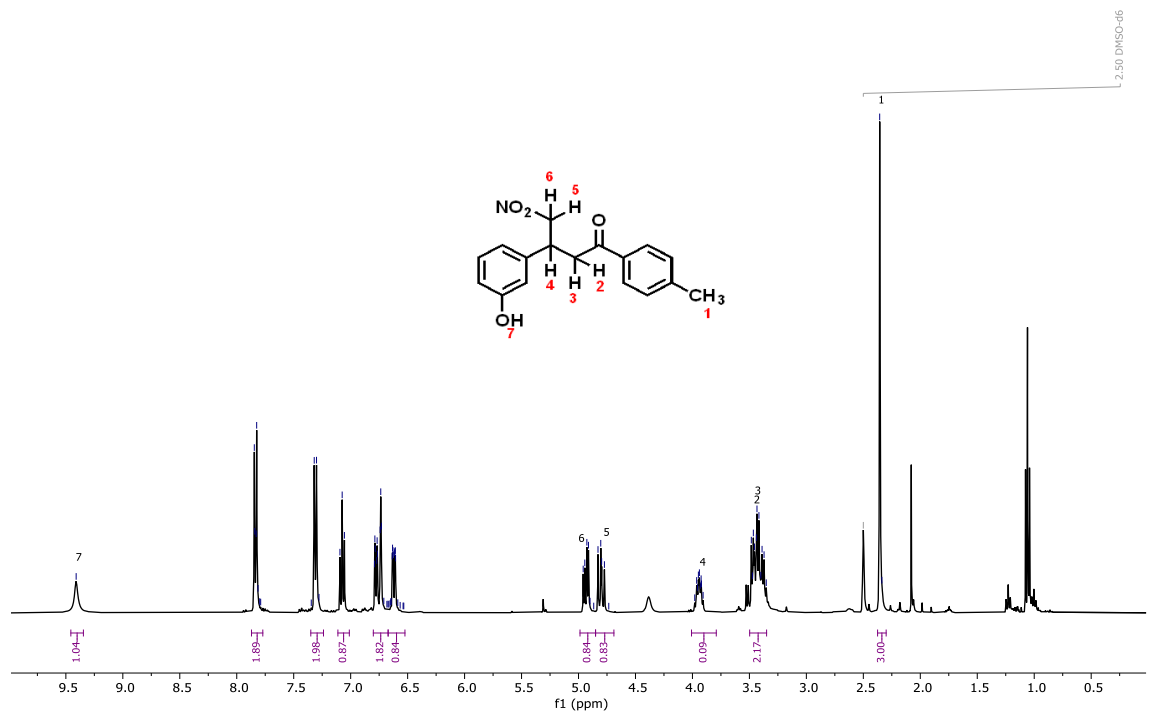
Şekil 8.6: Bileşik **3a**'nın ¹³C-NMR spektrumu



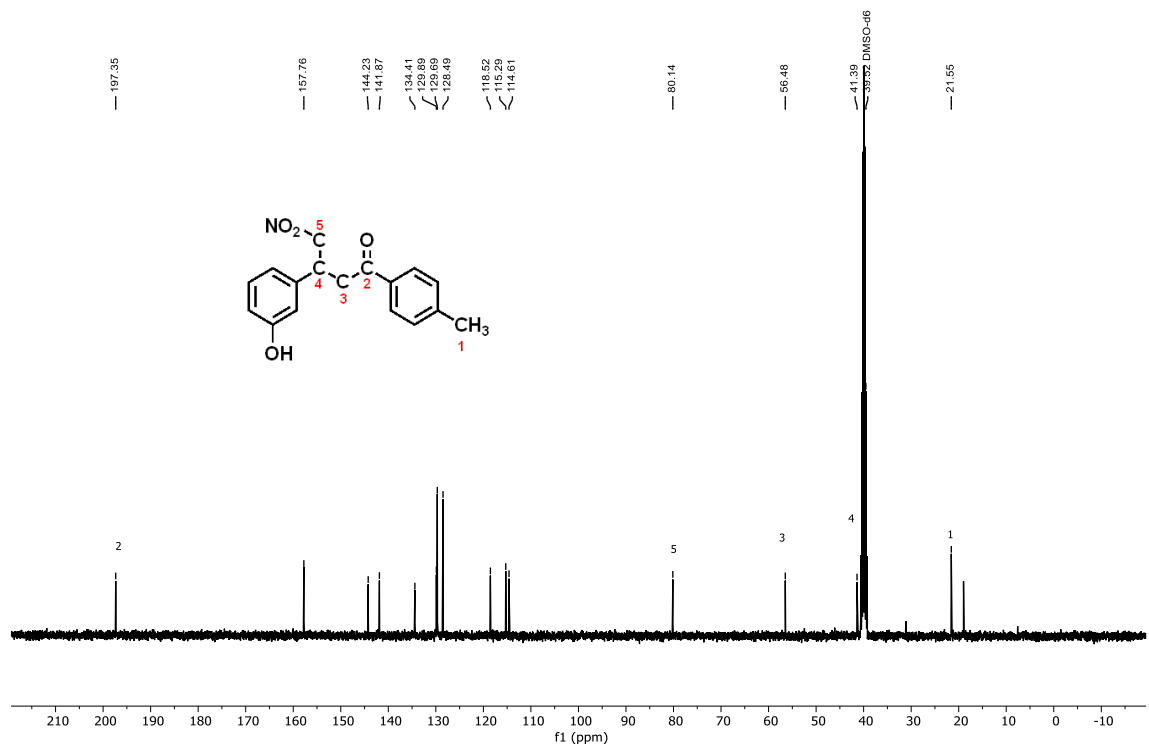
Şekil 8.7: Bileşik **4a**'nın ^1H -NMR spektrumu



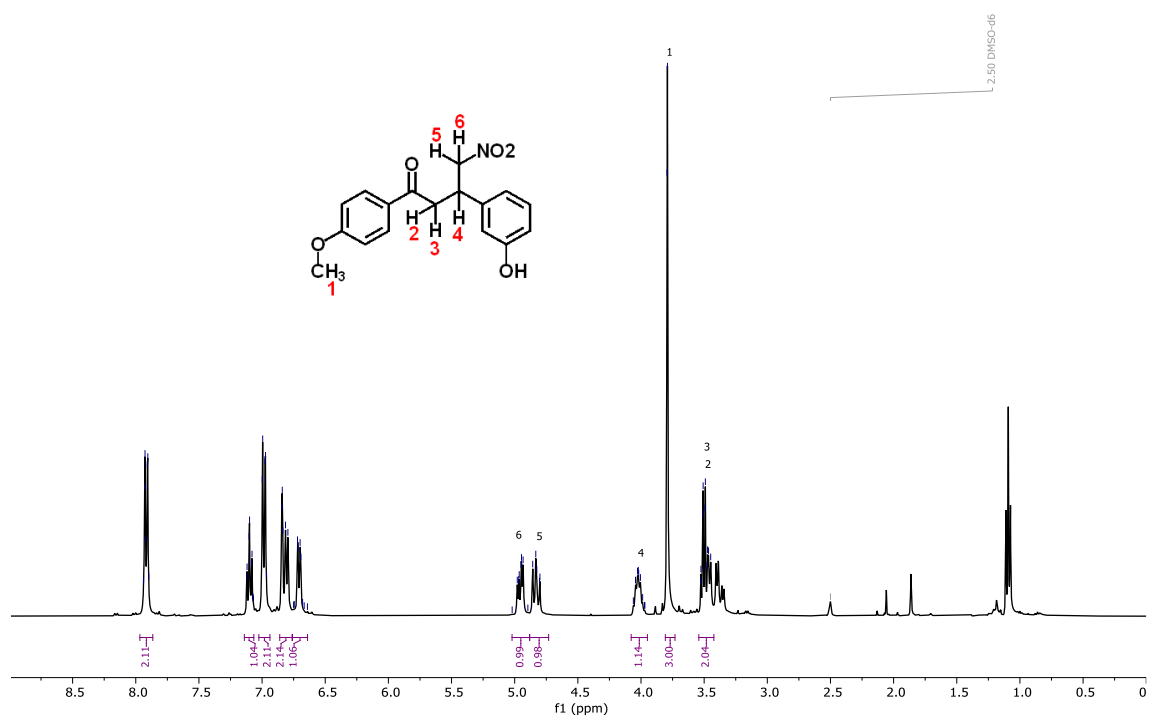
Şekil 8.8: Bileşik **4a**'nın ^{13}C -NMR spektrumu



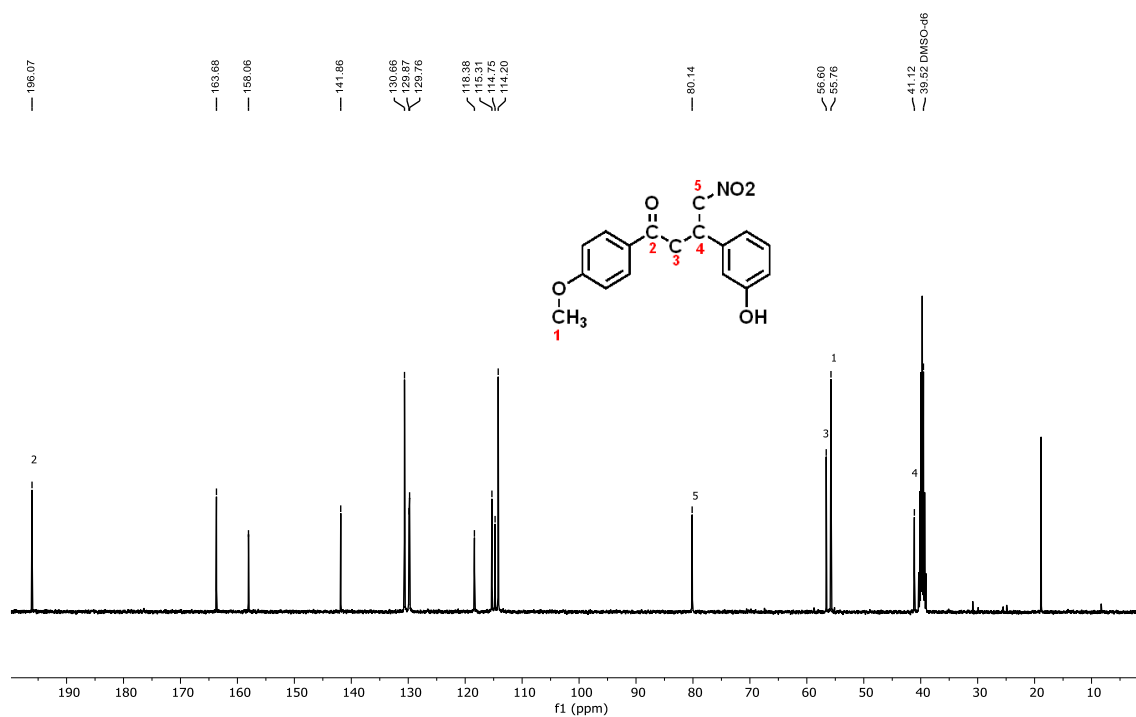
Şekil 8.9: Bileşik **1b**'nin ^1H -NMR spektrumu



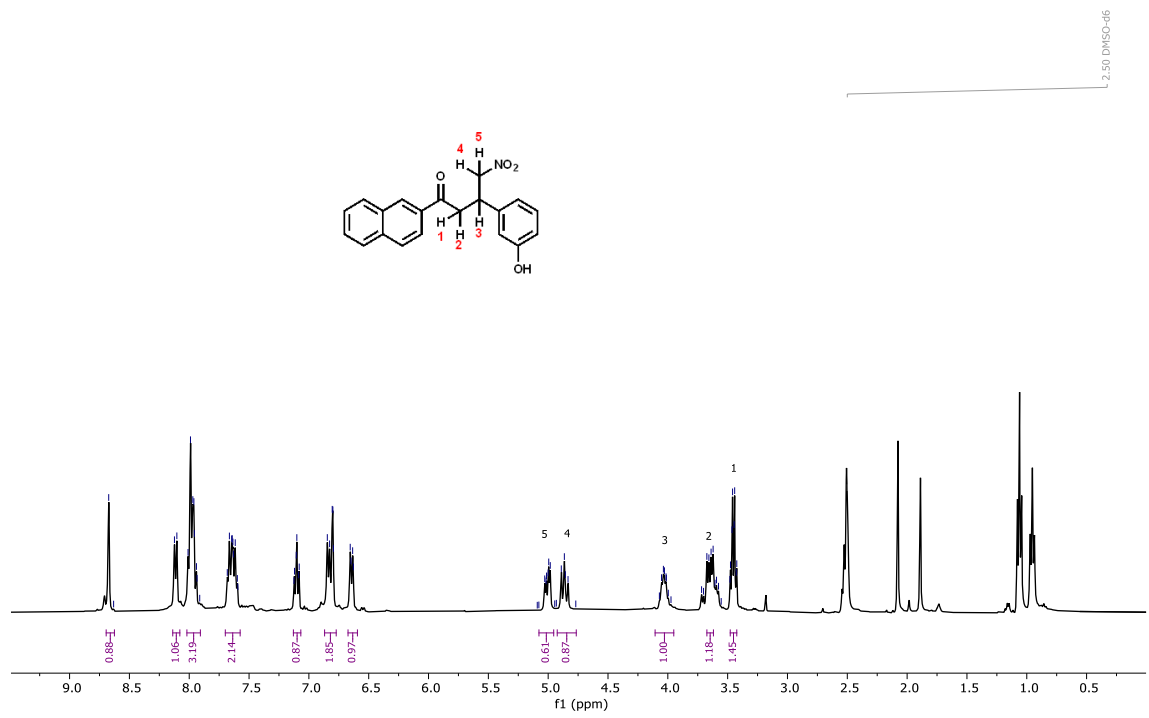
Şekil 8.10: Bileşik **1b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



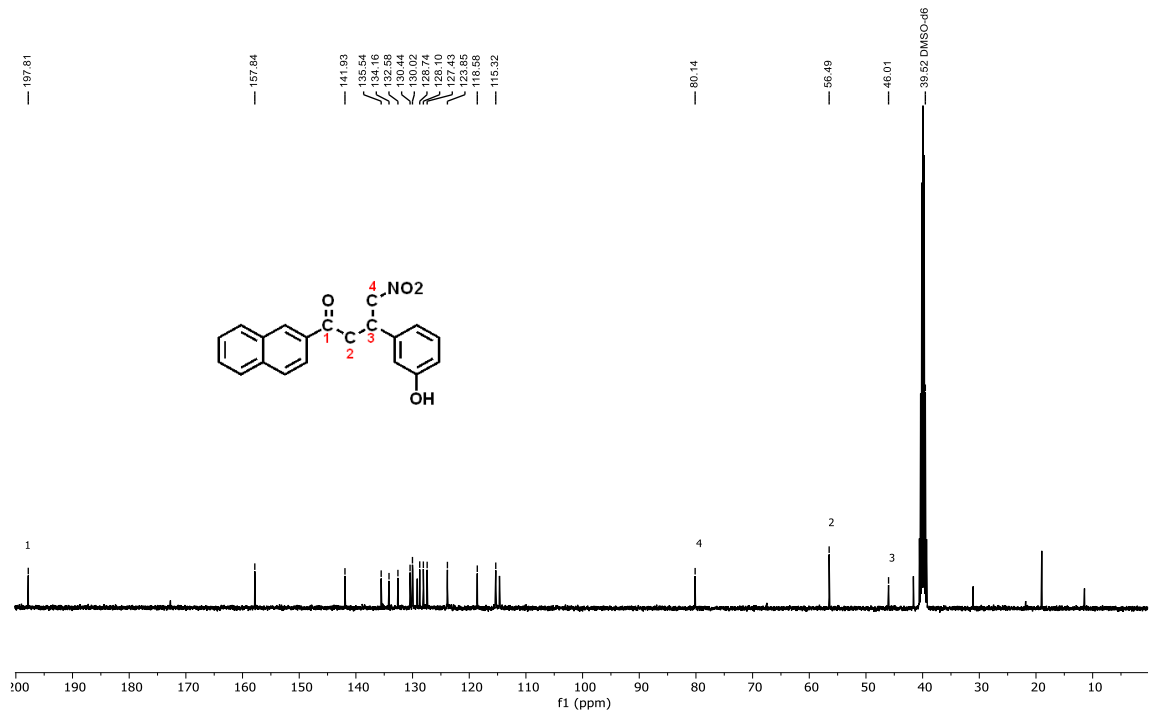
Şekil 8.11: Bileşik **2b**'nin ¹H-NMR spektrumu



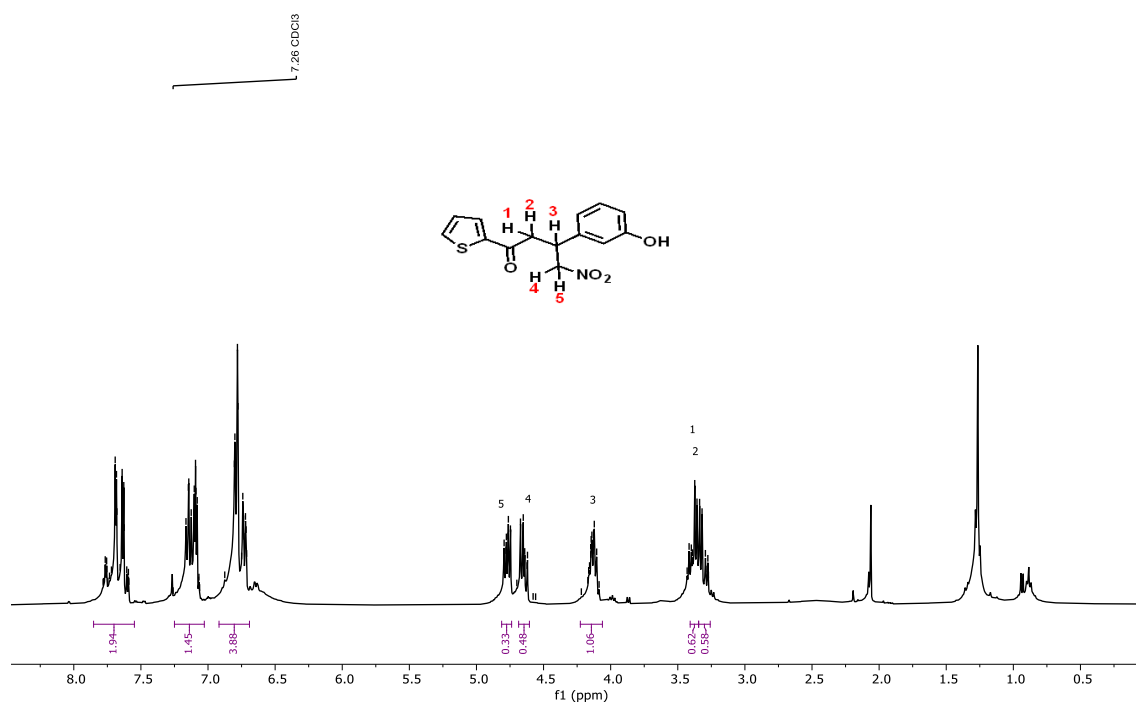
Şekil 8.12: Bileşik **2b**'nin ¹³C-NMR spektrumu



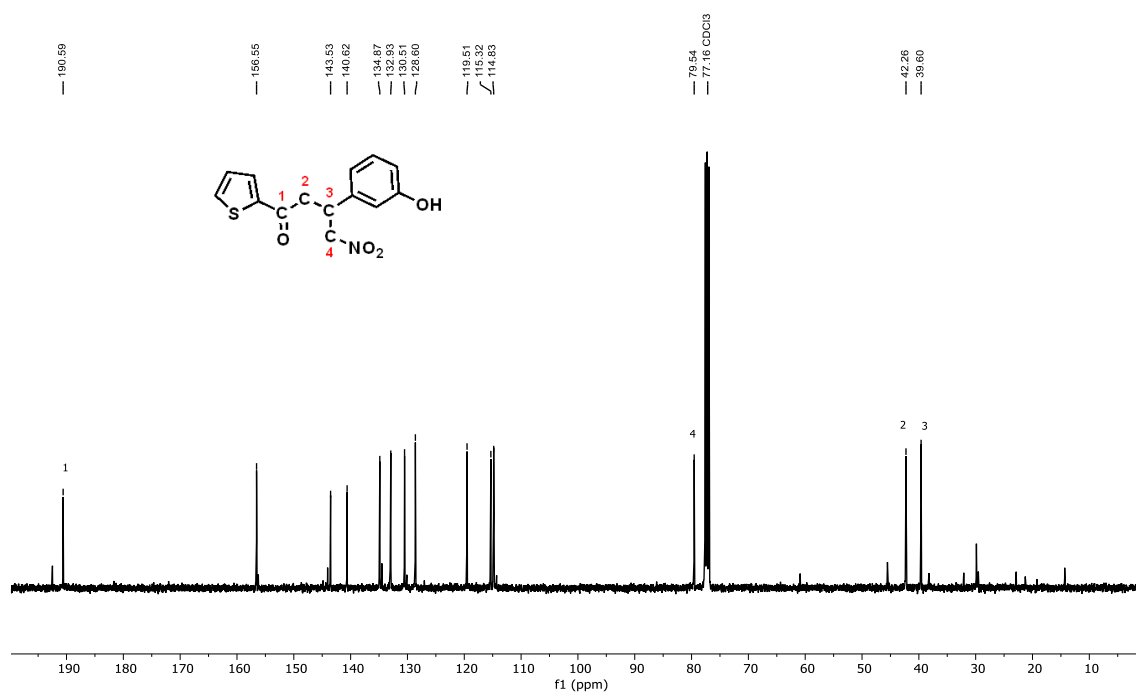
Şekil 8.13: Bileşik **3b**'nin ¹H-NMR spektrumu



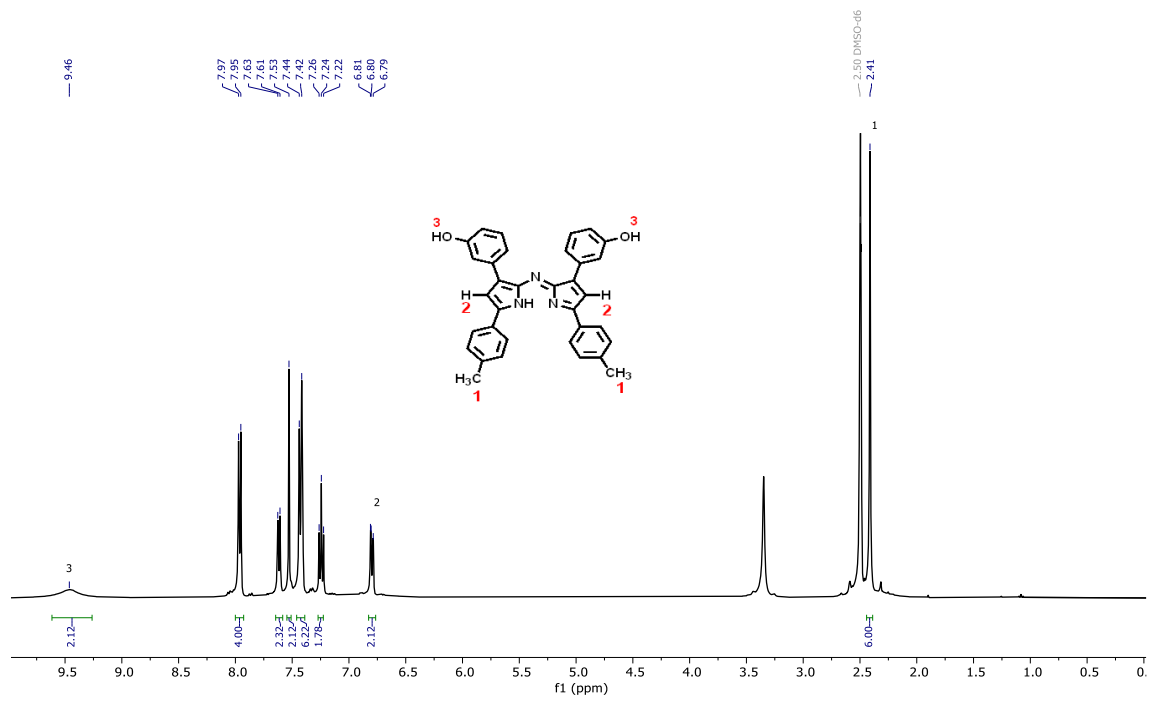
Şekil 8.14: Bileşik **3b**'nin ¹³C-NMR spektrumu



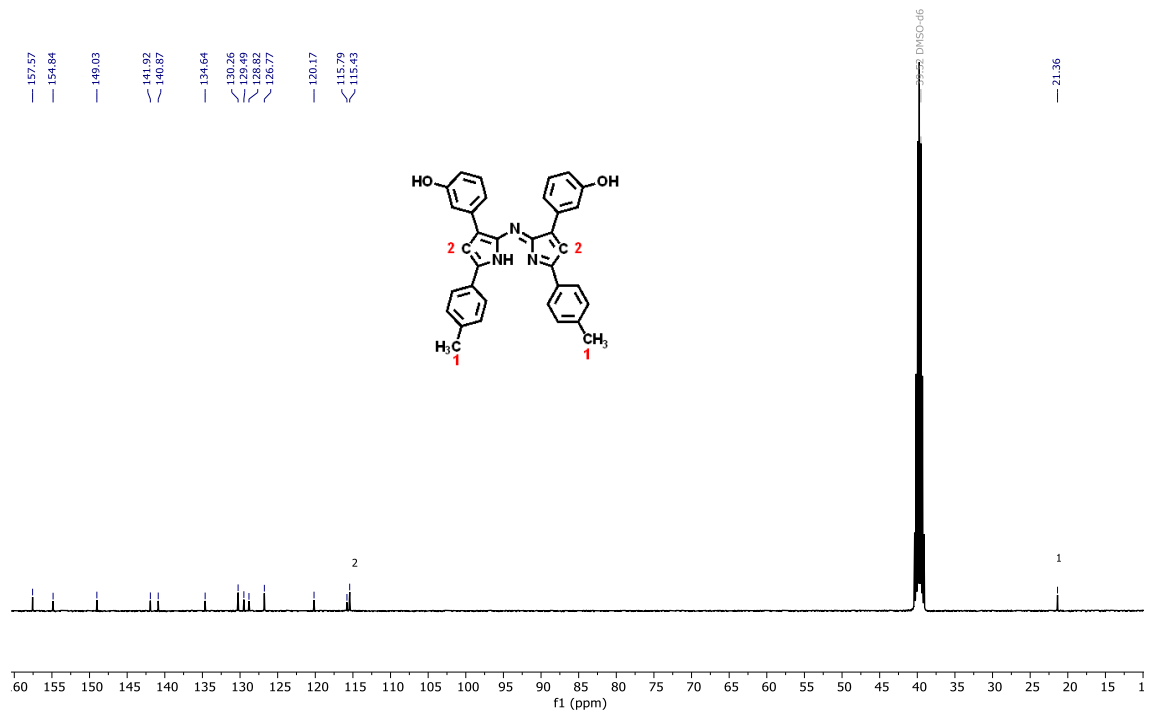
Şekil 8.15: Bileşik **4b**'nin ^1H -NMR spektrumu



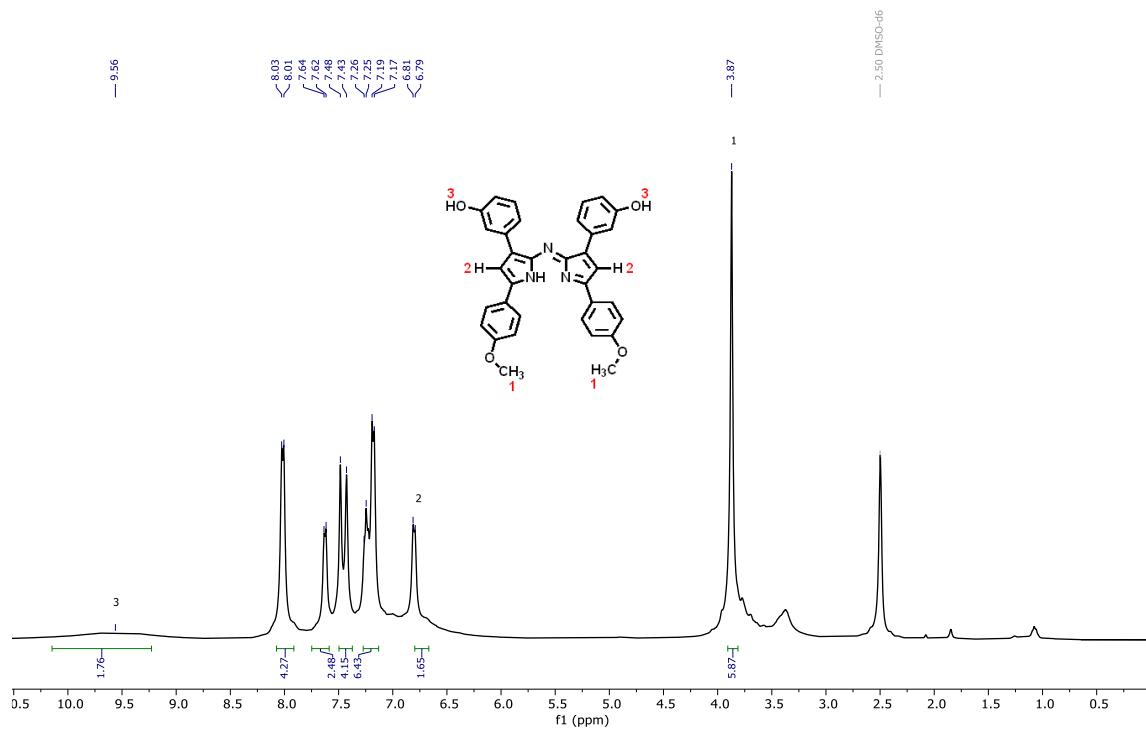
Şekil 8.16: Bileşik **4b**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



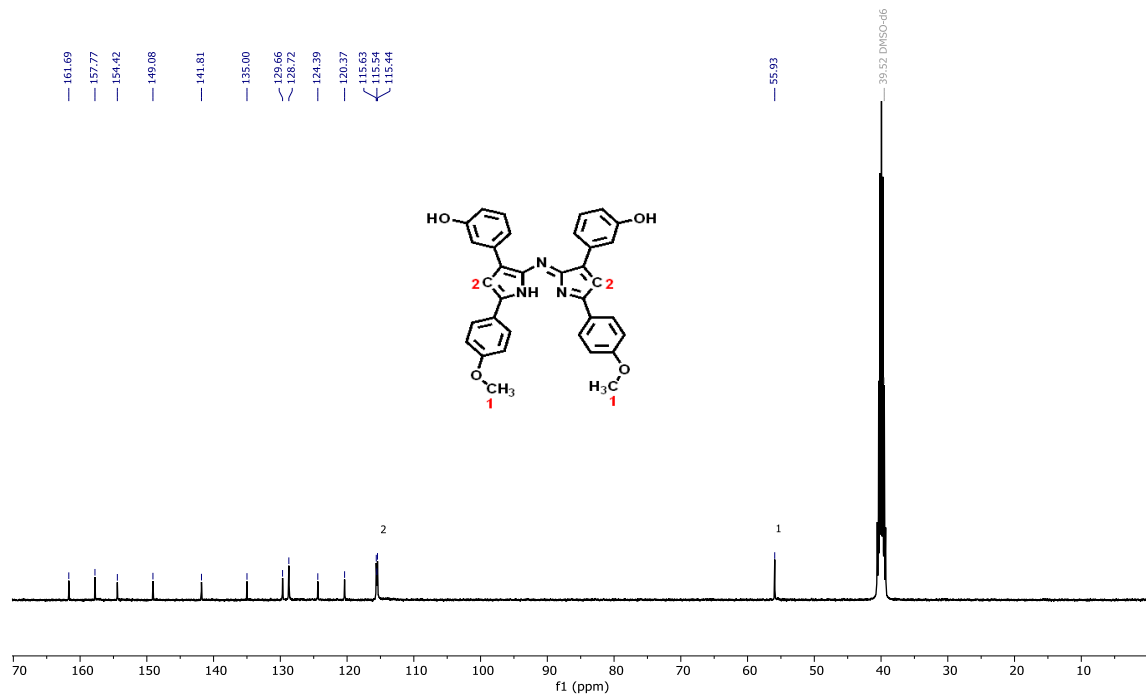
Şekil 8.17: Ligandı **L1**'nın ¹H-NMR spektrumu



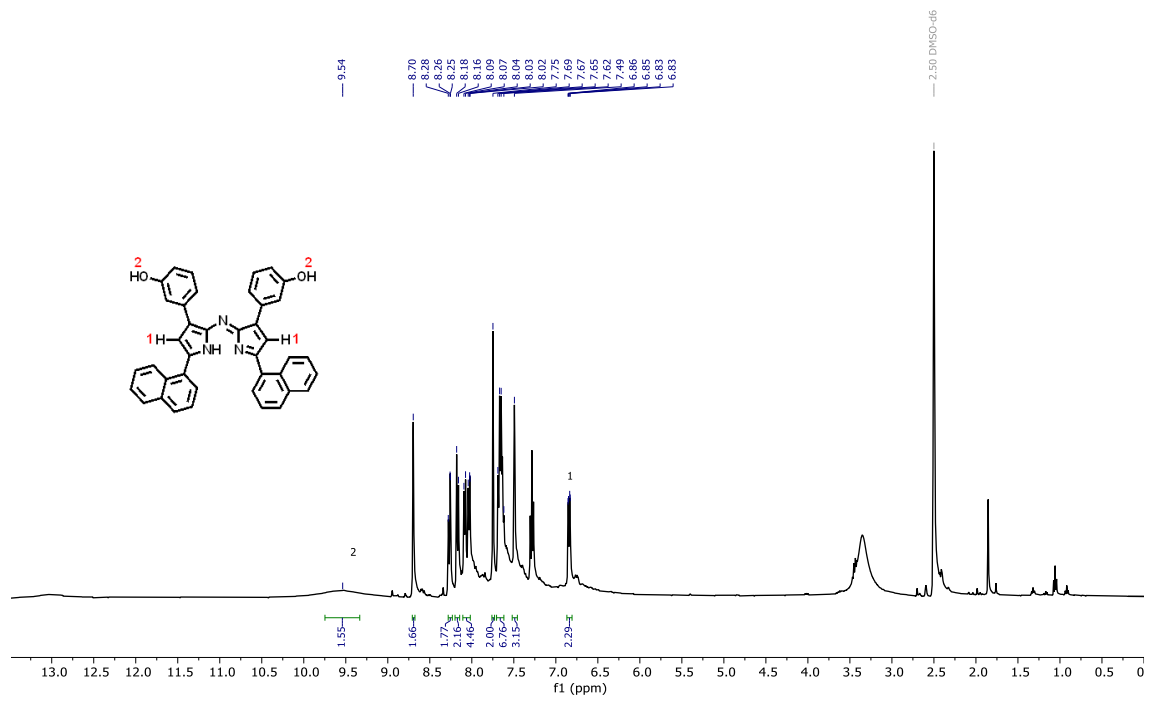
Şekil 8.18: Ligand **L1**'in ¹³C-NMR spektrumu



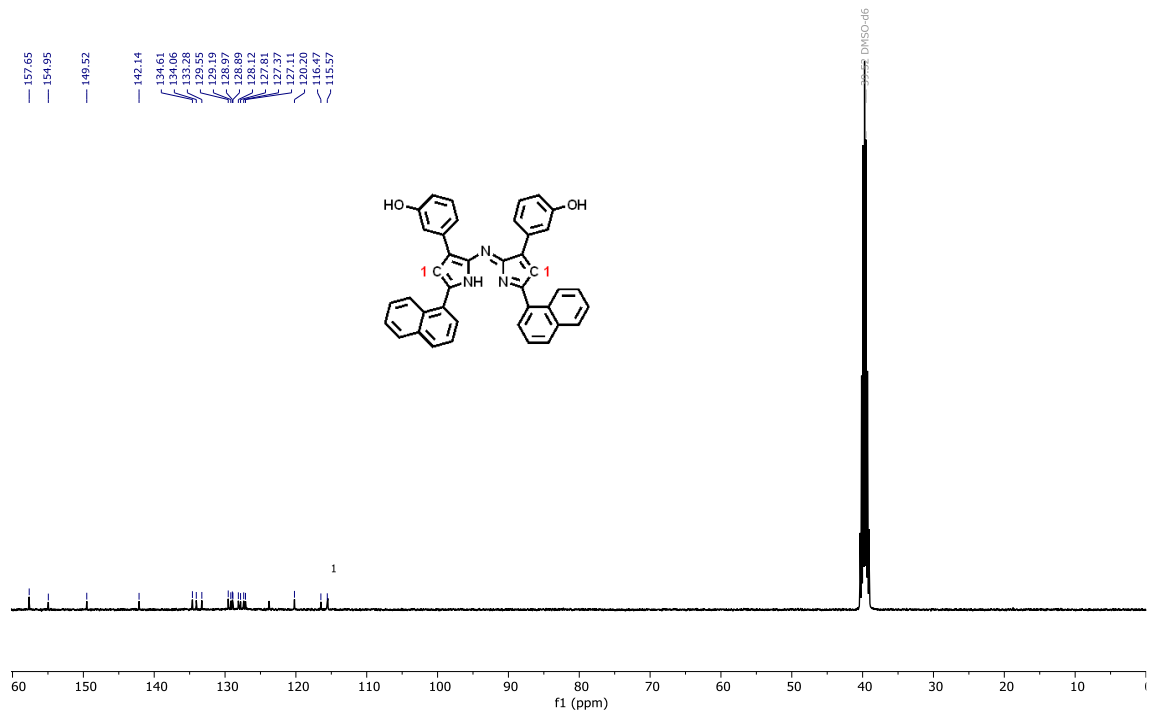
Şekil 8.19: Ligand **L2**'nin ^1H -NMR spektrumu



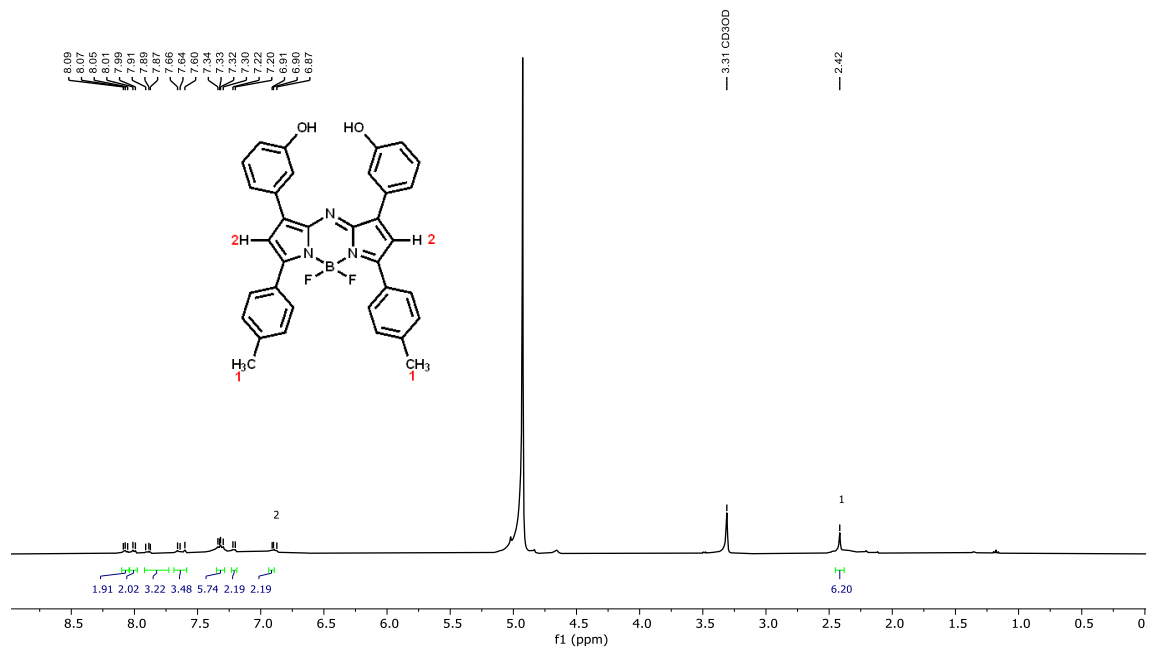
Şekil 8.20: Ligand **L2**'nin ^{13}C -NMR spektrumu



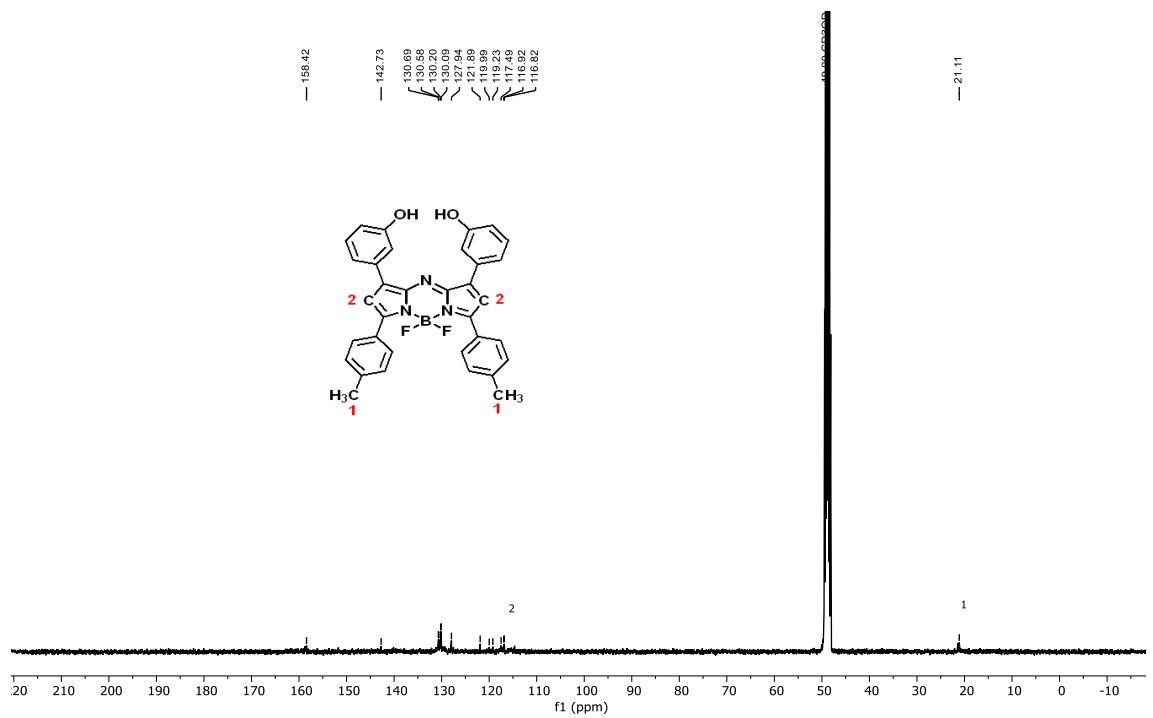
Şekil 8.21: Ligand L3'ün ¹H-NMR spektrumu



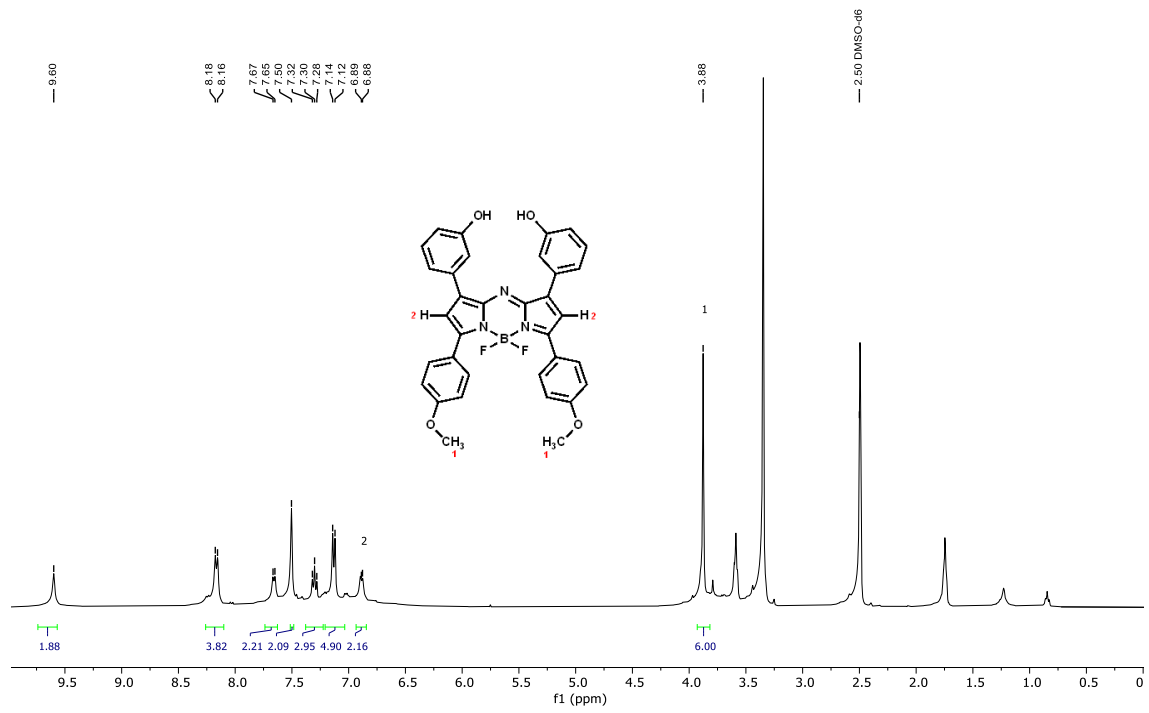
Şekil 8.22: Ligand L3'ün ¹³C-NMR spektrumu



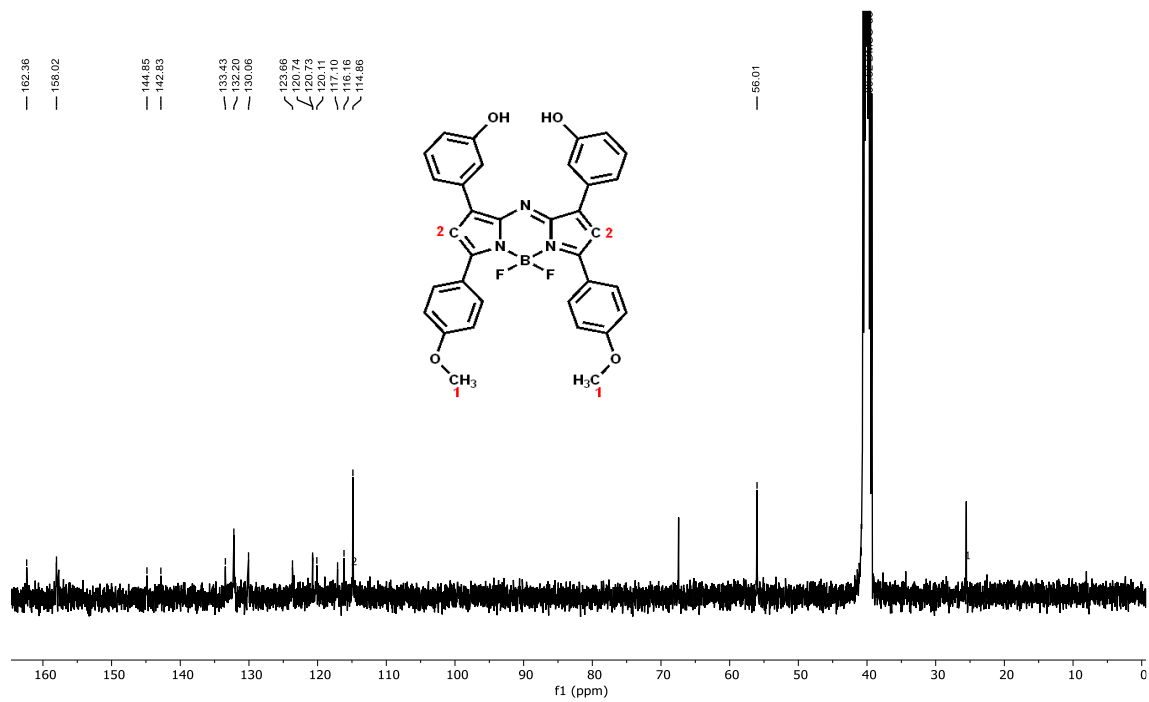
Şekil 8.23: Kompleks *L1-BF₂*'nin ¹H-NMR spektrumu



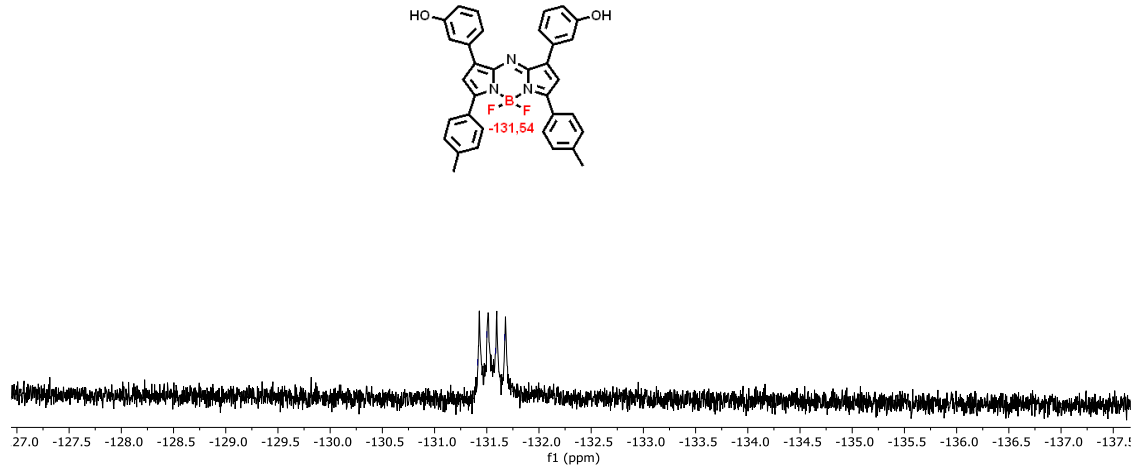
Şekil 8.24: Kompleks *L1-BF₂*'nin ¹³C-NMR Spektrumu



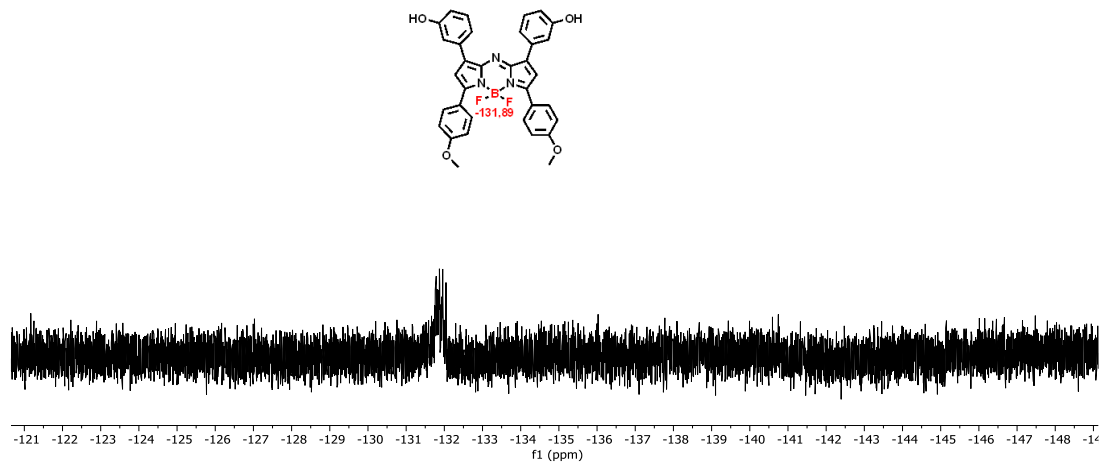
Şekil 8.25: Kompleks **L2-BF₂**'nin ¹H-NMR spektrumu



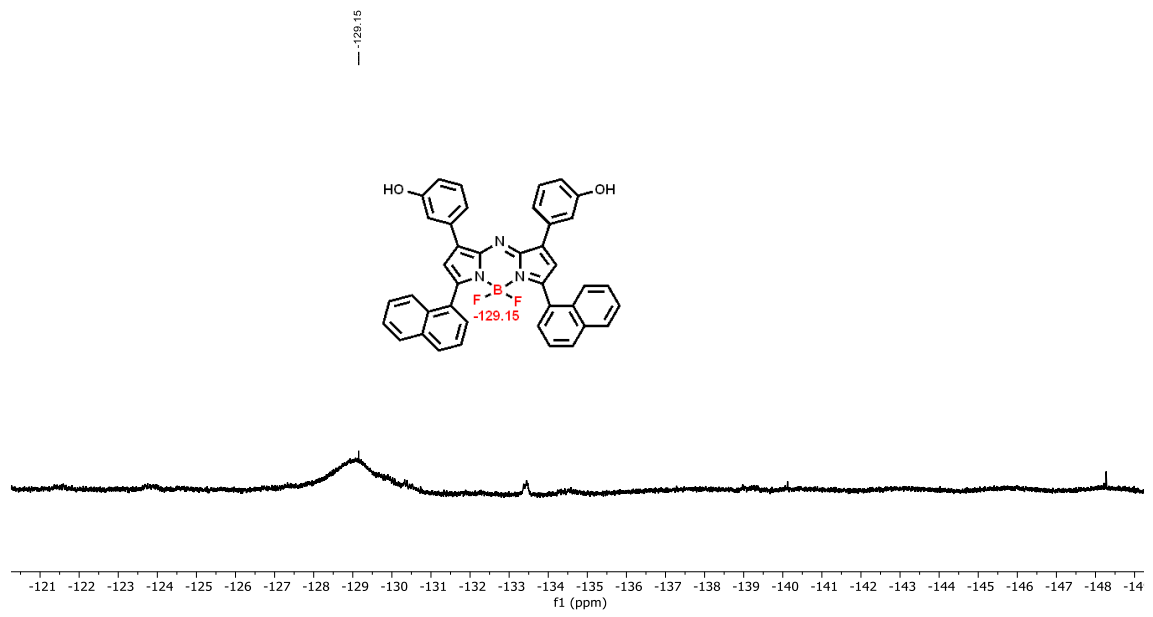
Şekil 8.26: Kompleks **L2-BF₂**'nin ¹³C-NMR spektrumu



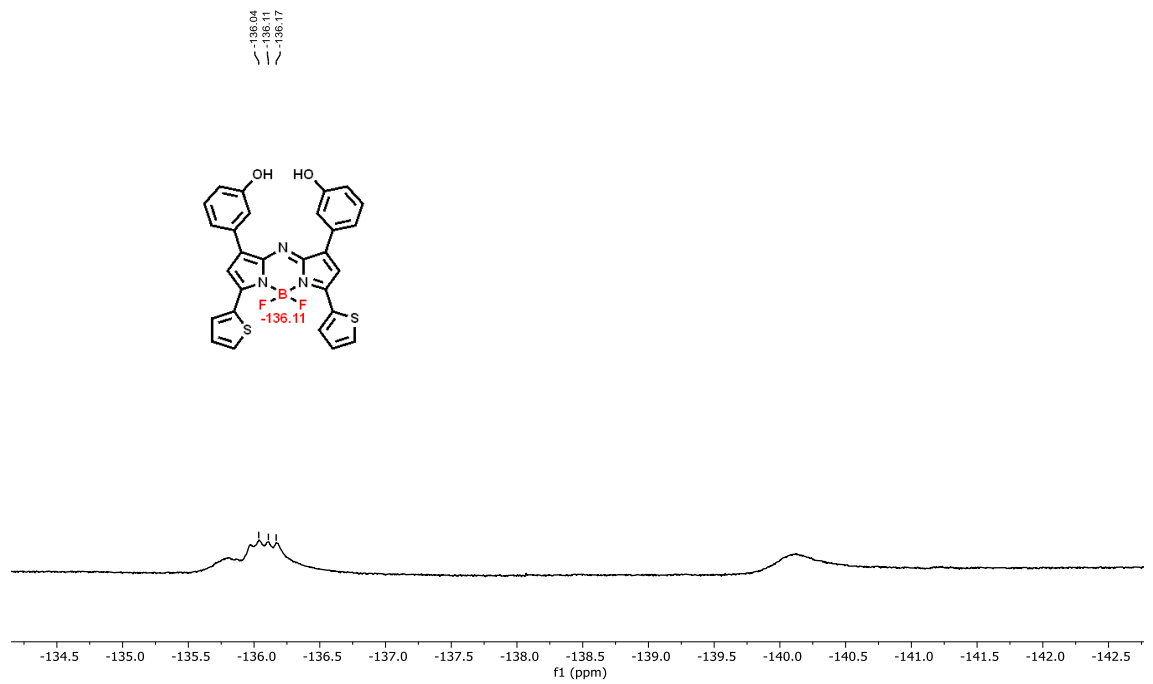
Şekil 8.29: Kompleks **L1-BF₂**'nin ¹⁹F-NMR spektrumu



Şekil 8.30: Kompleks **L2-BF₂**'nin ¹⁹F-NMR spektrumu

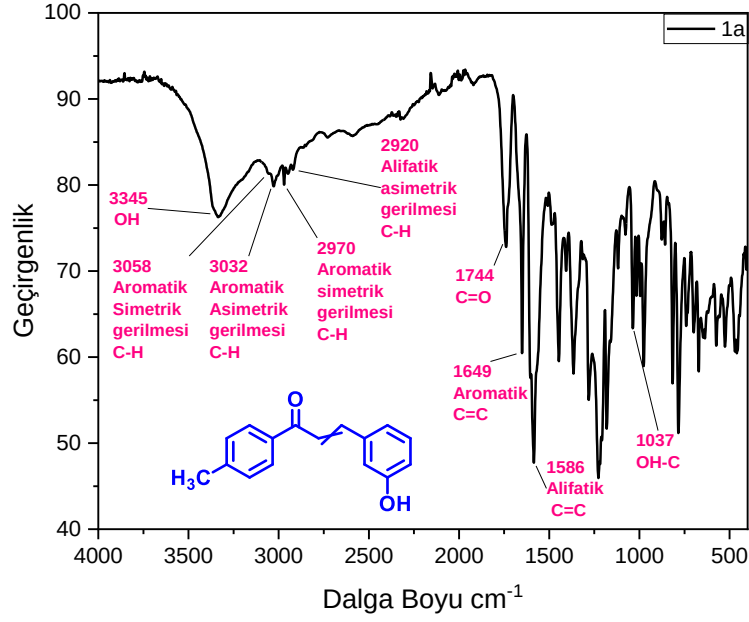


Şekil 8.31: Kompleks **L3-BF₂**'nin ¹⁹F-NMR spektrumu

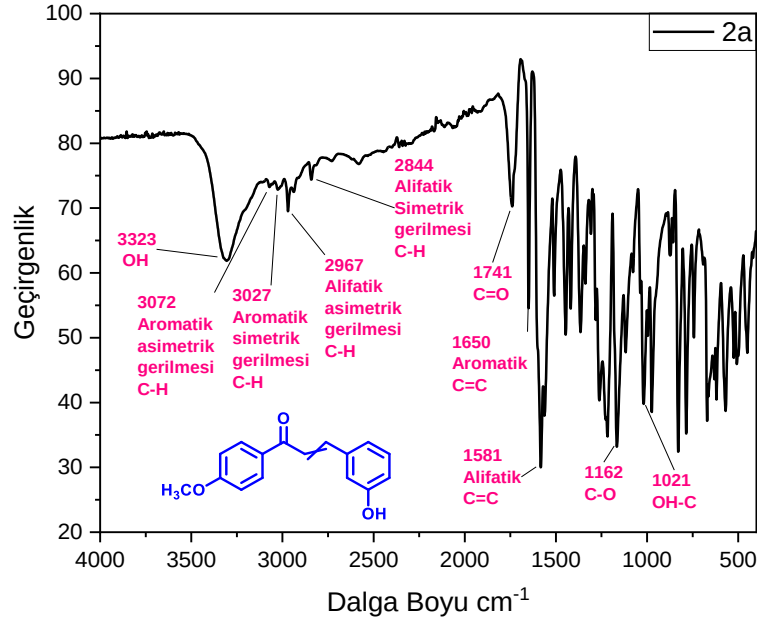


Şekil 8.32: Kompleks **L4-BF₂**'nin ¹⁹F-NMR spektrumu

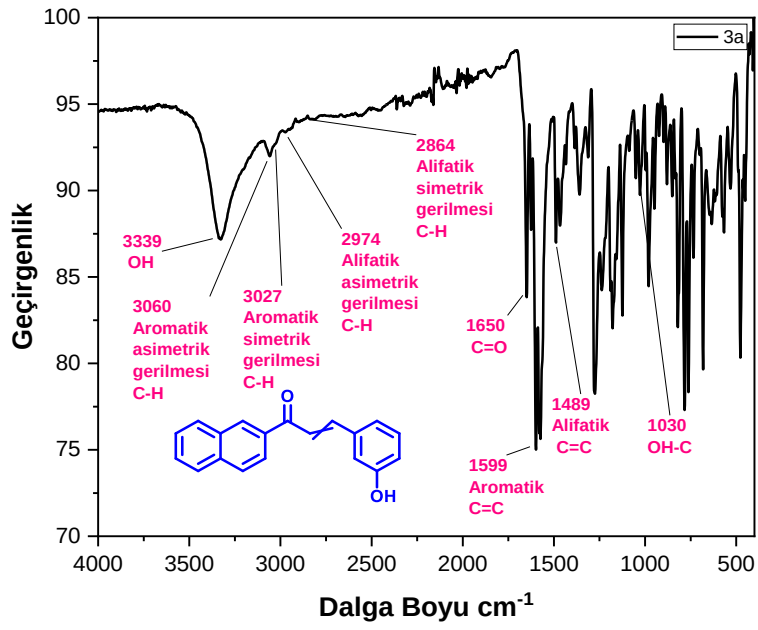
9. EK 3



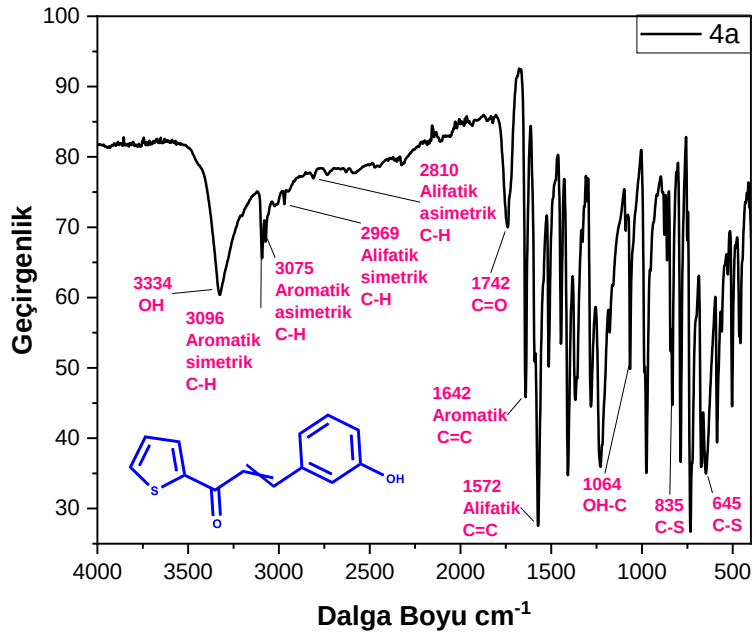
Şekil 9.1: Bileşik **1a**'nın FTIR spektrumu



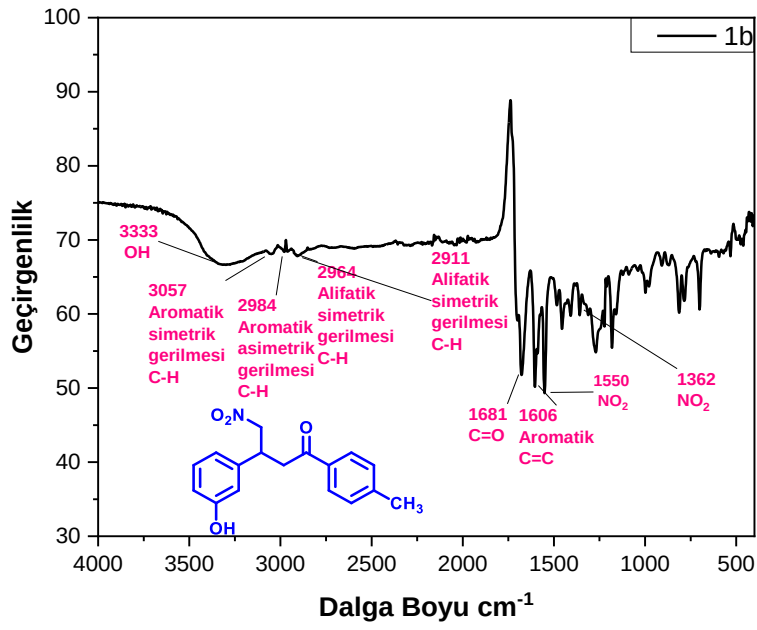
Şekil 9.2: Bileşik **2a**'nın FTIR spektrumu



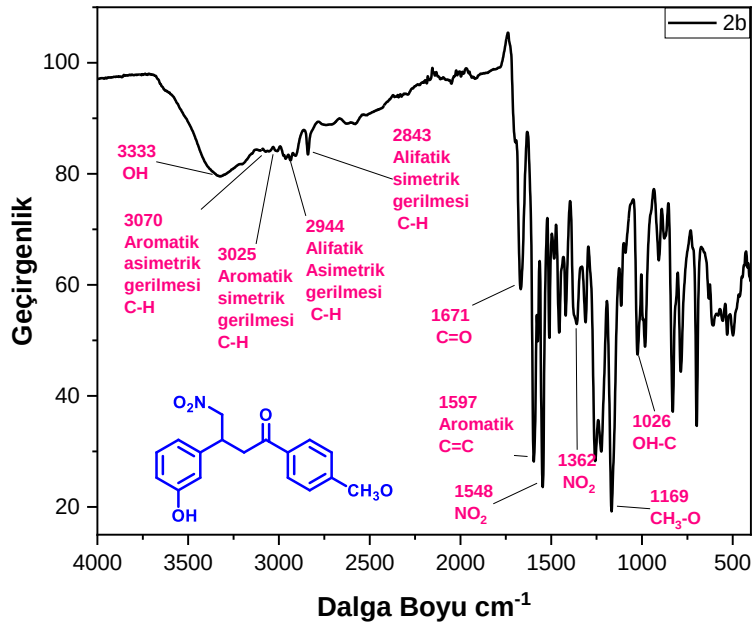
Şekil 9.3: Bileşik **3a** 'nın FTIR spektrumu



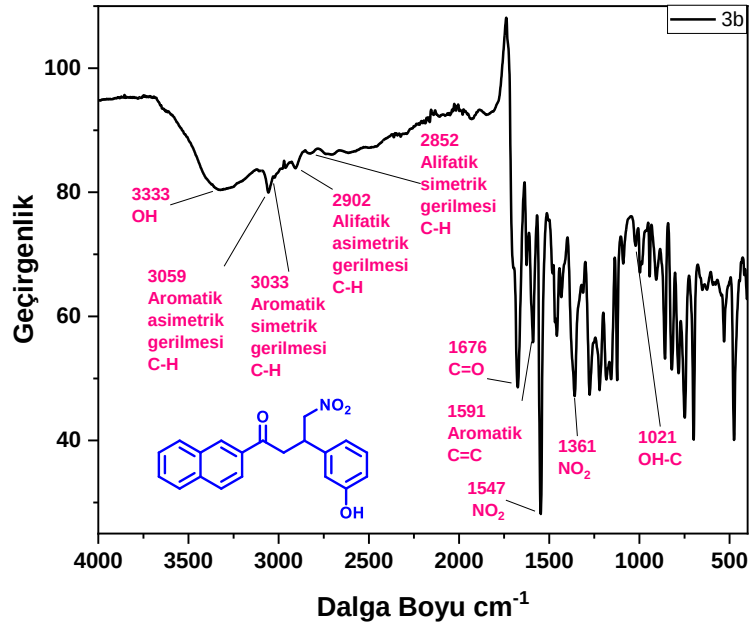
Şekil 9.4: Bileşik **4a** 'nın FTIR spektrumu



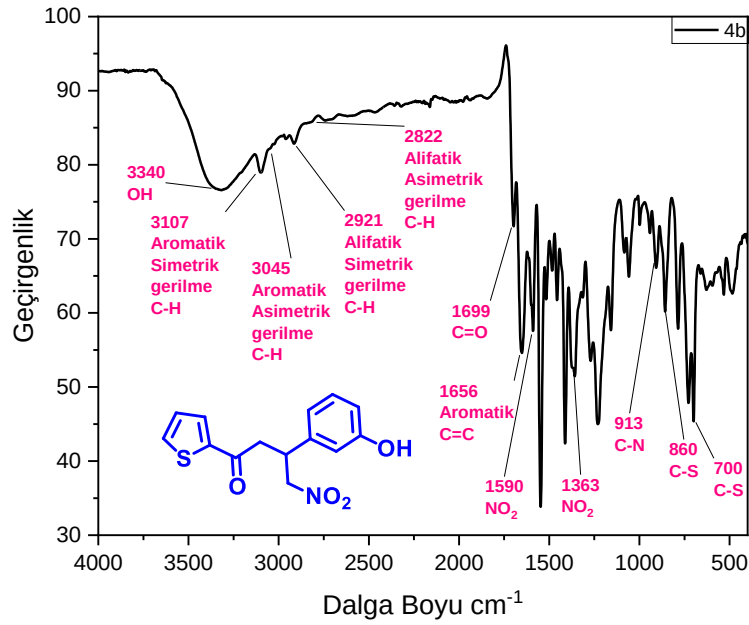
Şekil 9.5: Bileşik **1b** 'nin FTIR spektrumu



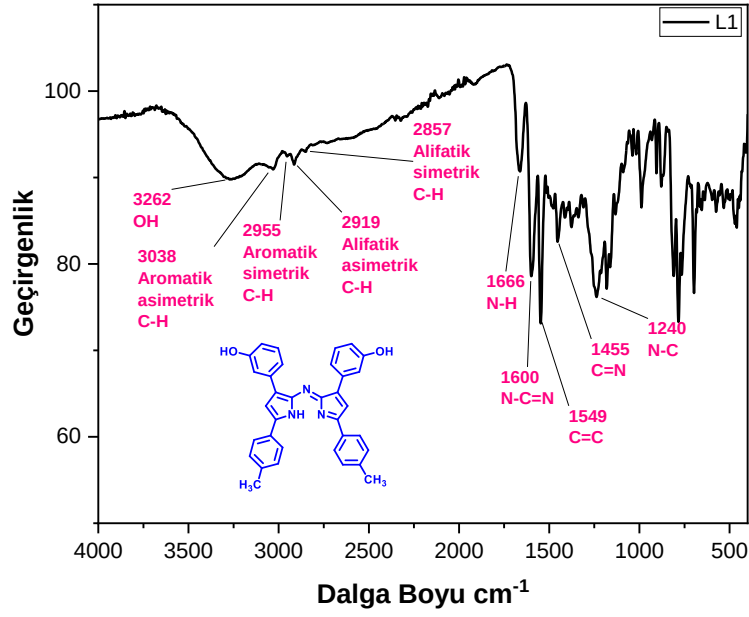
Şekil 9.6: Bileşik **2b** 'nin FTIR spektrumu



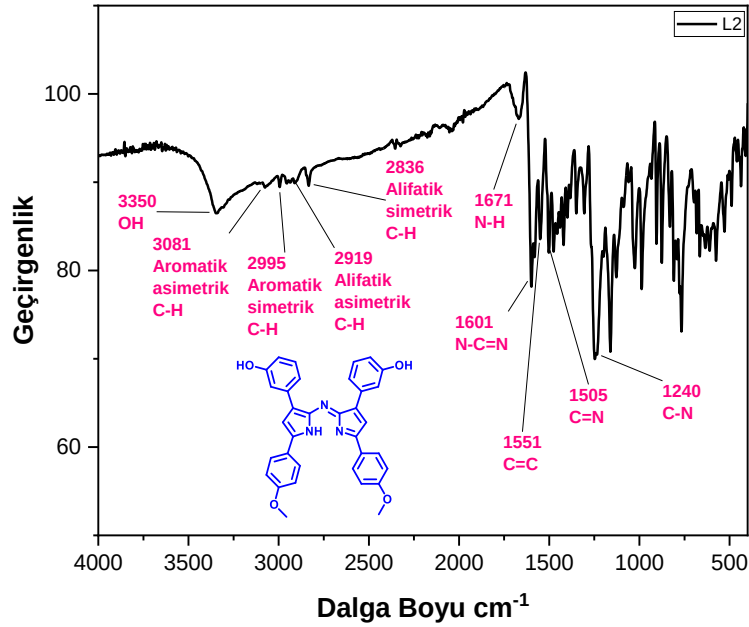
Şekil 9.7: Bileşik **3b**'nin FTIR spektrumu



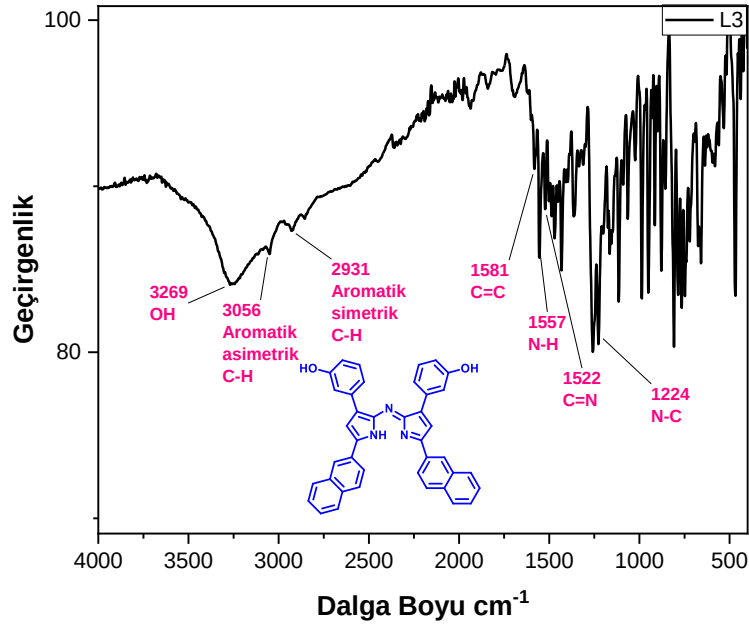
Şekil 9.8: Bileşik **4b**'nin FTIR spektrumu



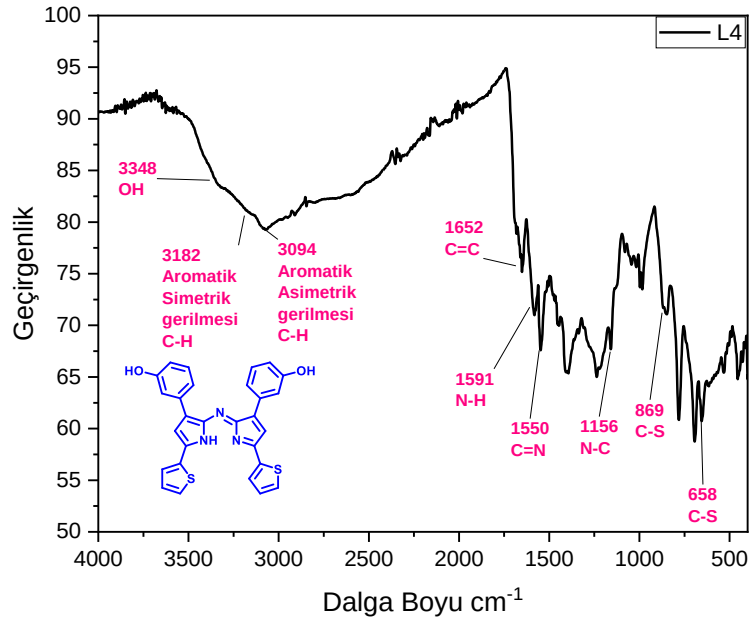
Şekil 9.9: Bileşik **L1**'in FTIR spektrumu



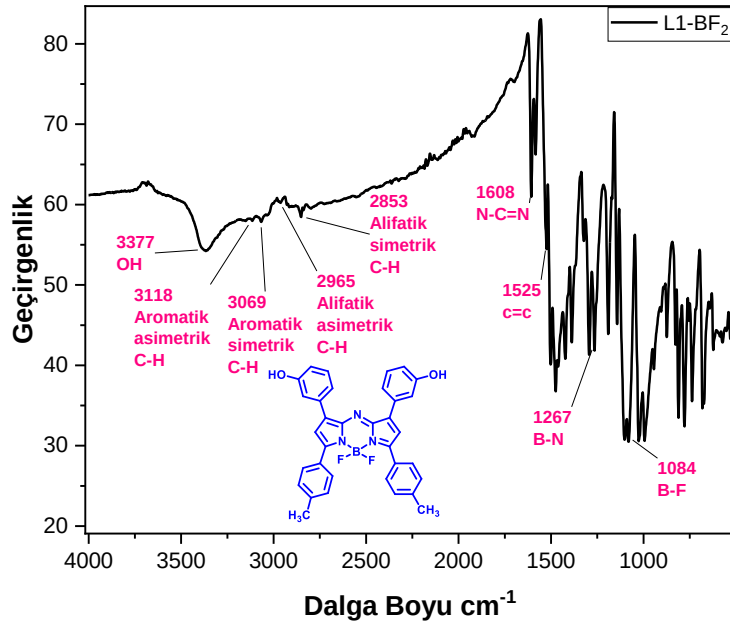
Şekil 9.10: Bileşik **L2**'nin FTIR spektrumu



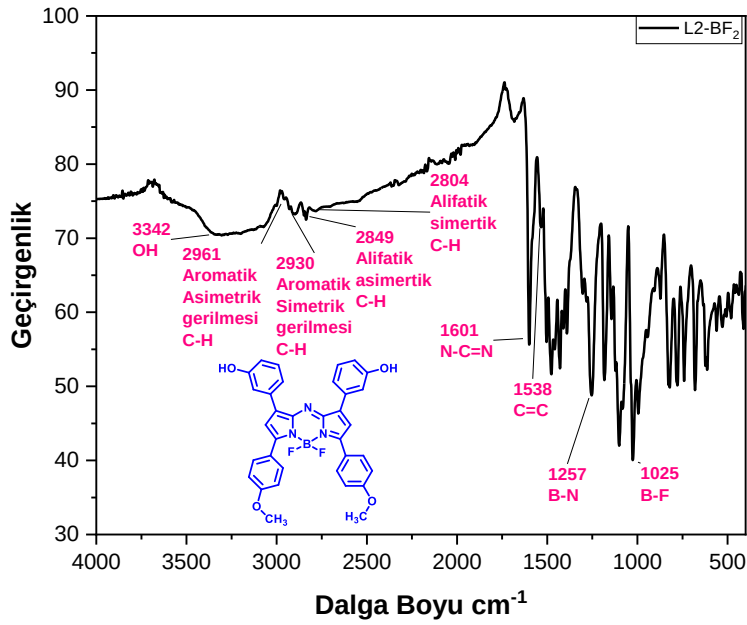
Şekil 9.11: Bileşik **L3**'ün FTIR spektrumu



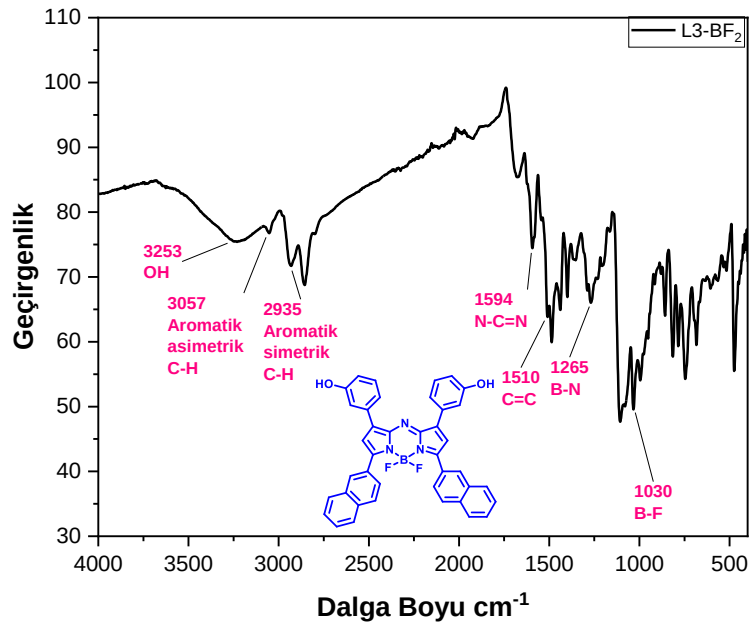
Şekil 9.12: Ligand **L4**'ün FTIR Spektrumu



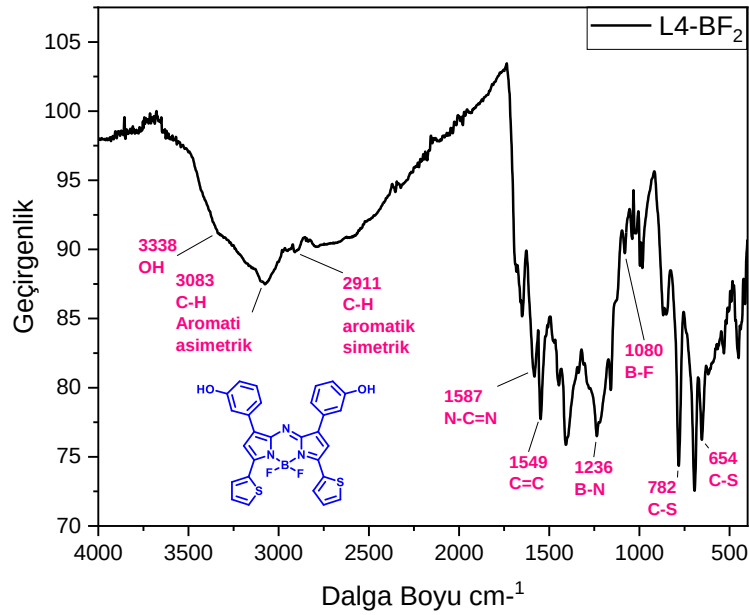
Şekil 9.13: Kompleks **L1-BF₂** 'nin FTIR spektrumu



Şekil 9.14: Kompleks **L2-BF₂** 'nin FTIR spektrumu

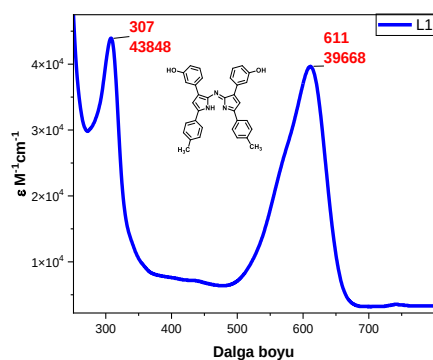


Şekil 9.15: Kompleks **L3-BF₂** 'nin FTIR spektrumu

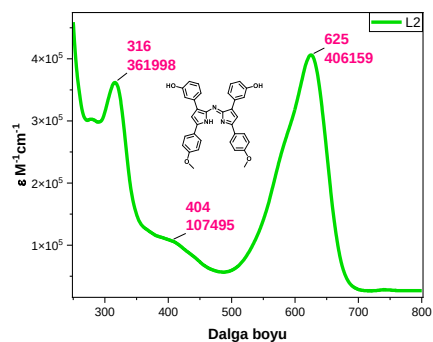


Şekil 9.16: Kompleks **L4-BF₂** 'nin FTIR spektrumu

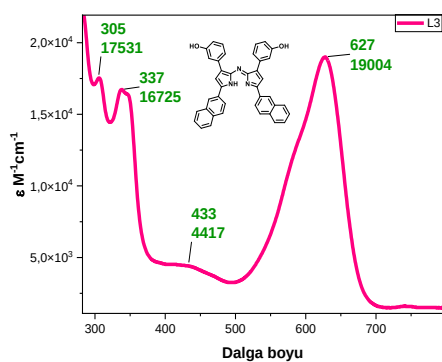
10. EK 4



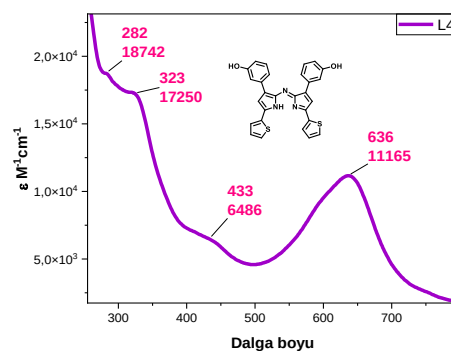
Şekil 10.1: Ligand **L1**'in UV spektrumu



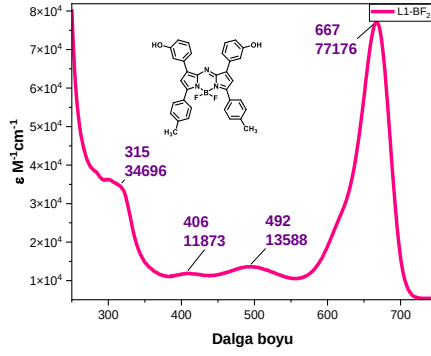
Şekil10.2: Ligand **L2**'nin UV spektrumu



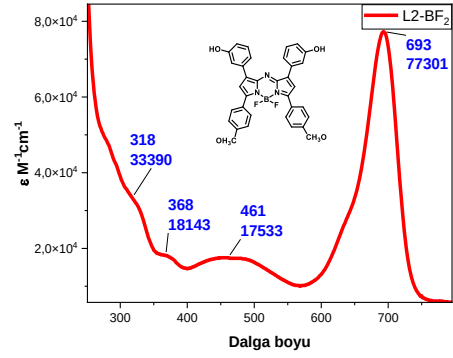
Şekil 10.3: Ligand **L3**'ün UV spektrumu



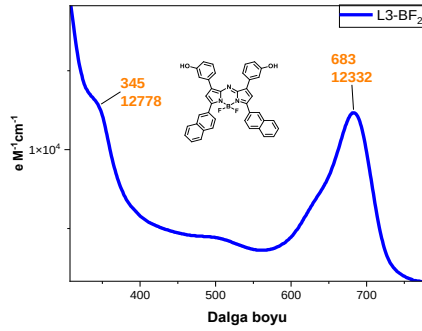
Şekil 10.4: Ligand **L4**'ün UV spektrumu



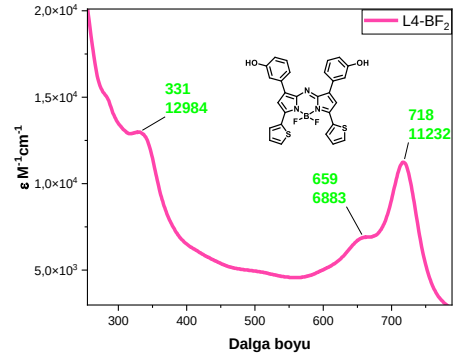
Şekil 10.5: Kompleks **L1-BF₂**'nin UV spektrumu



Şekil 10.6: Kompleks **L2-BF₂**'nin UV spektrumu

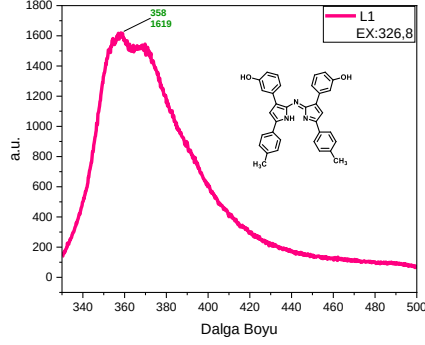


Şekil 10.7: Kompleks **L3-BF₂**'nin UV spektrumu

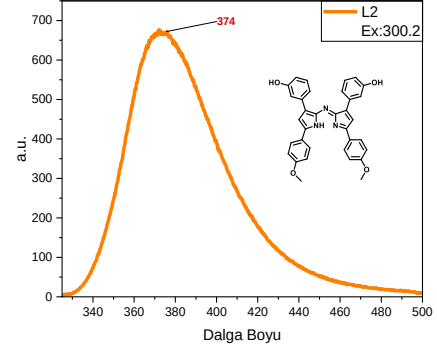


Şekil 10.8: Kompleks **L4-BF₂**'nin UV spektrumu

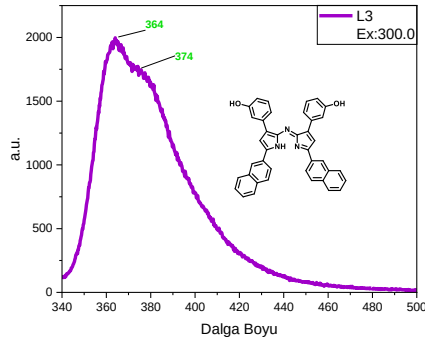
11. EK 5



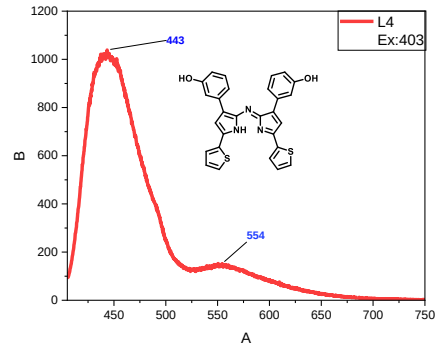
Şekil 11.1: Ligand **L1**'in emisyon spektrumu



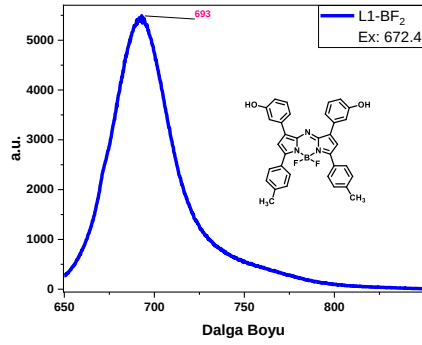
Şekil 11.2: Ligand **L2**'nin emisyon spektrumu



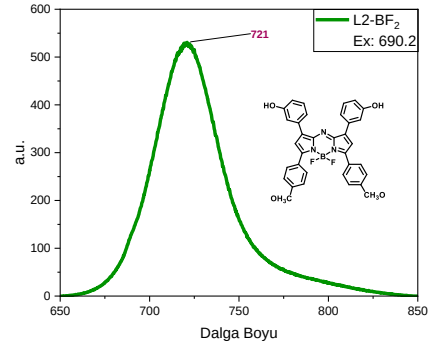
Şekil 11.3: Ligand **L3**'ün emisyon spektrumu



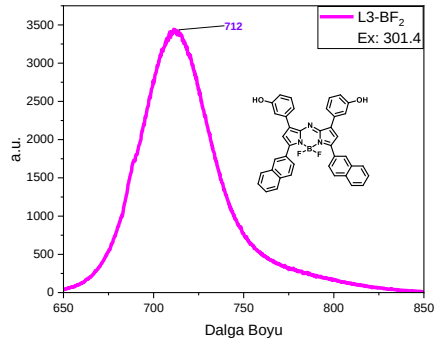
Şekil 11.4: Ligand **L4**'ün emisyon spektrumu



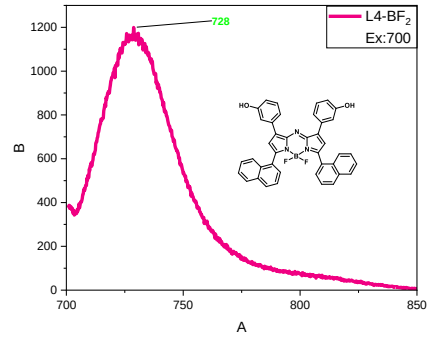
Şekil 11.5: Kompleks **L1-BF₂**'nin emisyon spektrumu



Şekil 11.6: Kompleks **L2-BF₂**'nin emisyon spektrumu

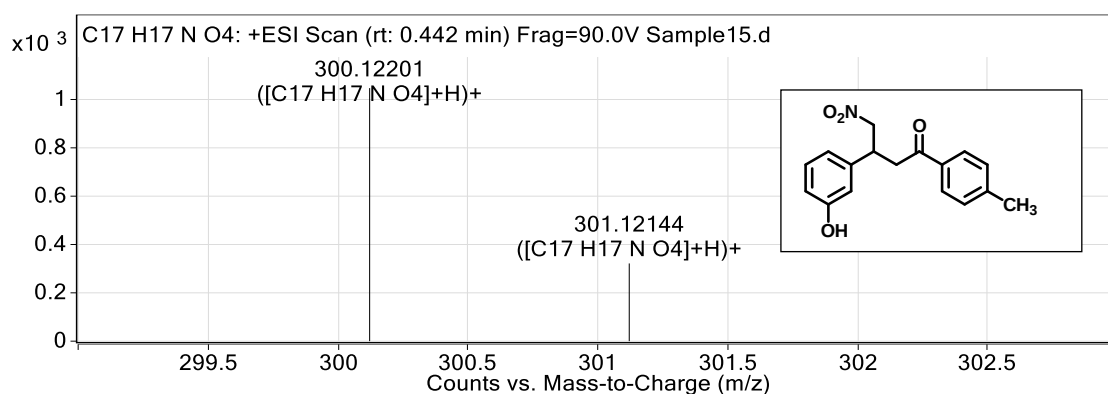


Şekil 11.7: Kompleks **L3-BF₂**'nin emisyon spektrumu

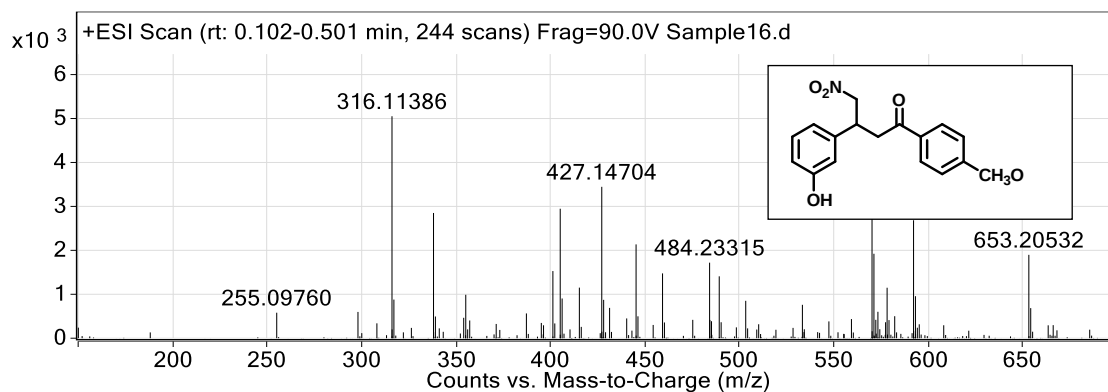


Şekil 11.8: Kompleks **L4-BF₂**'nin emisyon spektrumu

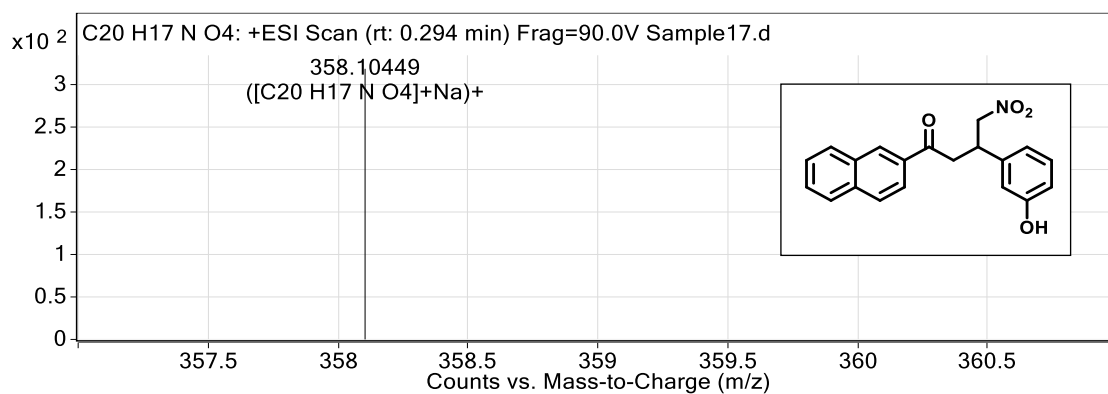
12. EK 6



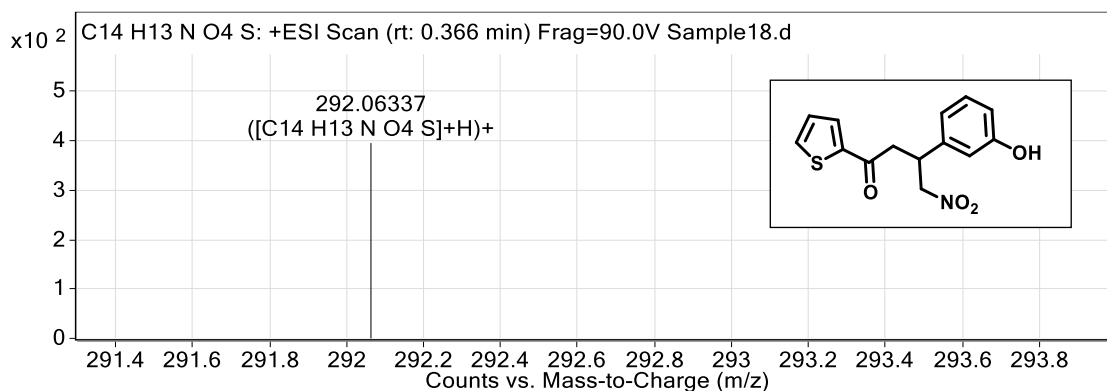
Şekil 12.1: Bileşik **1b**'nin HRMS spektrumu



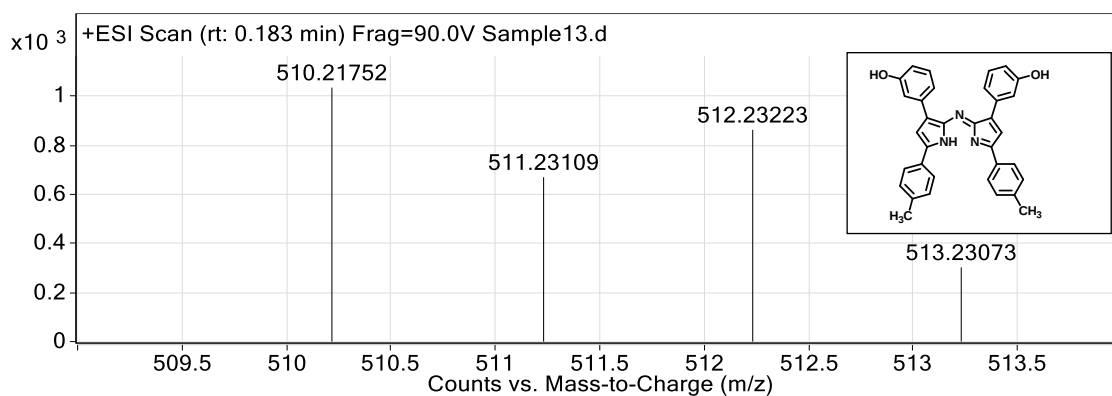
Şekil 12.2: Bileşik **2b**'nin HRMS spektrumu



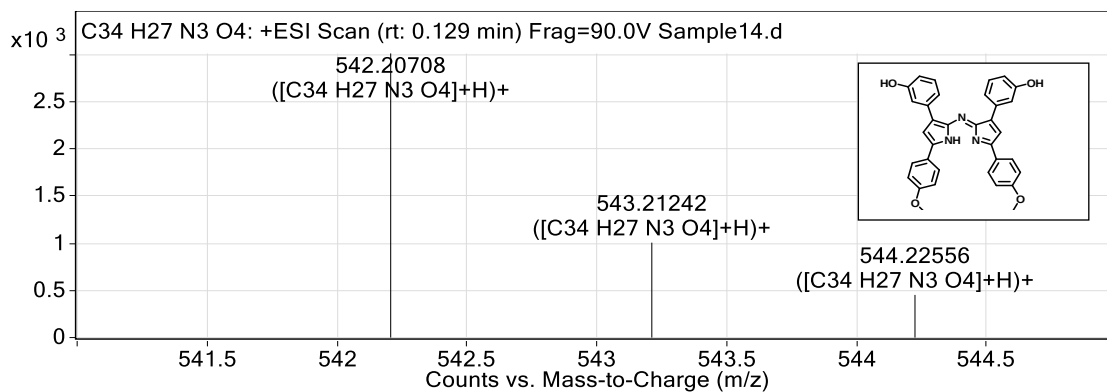
Şekil 12.3: Bileşik **3b**'nin HRMS spektrumu



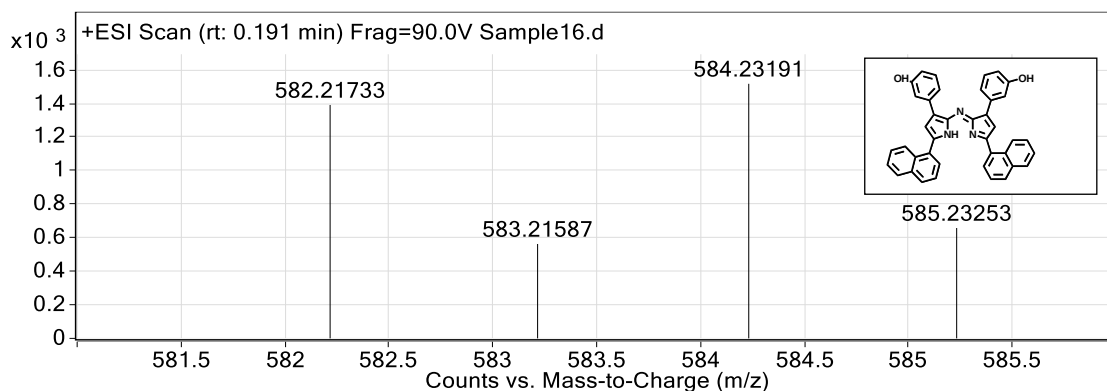
Şekil 12.4: Bileşik **4b**'nin HRMS spektrumu



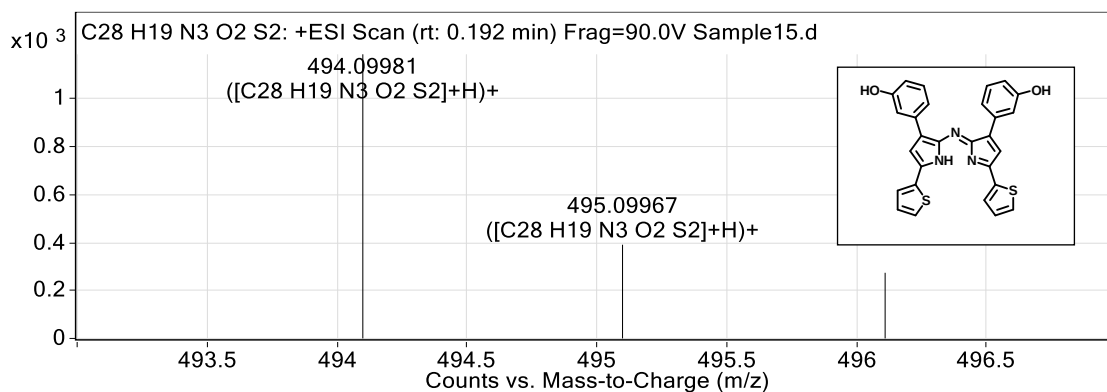
Şekil 12.5: Ligand **L1**'in HRMS spektrumu



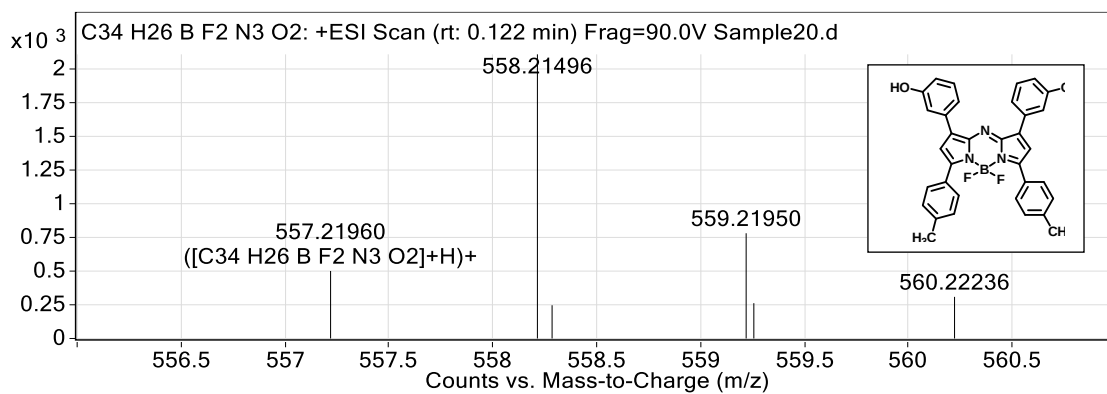
Şekil 12.6: Ligand **L2**'nin HRMS spektrumu



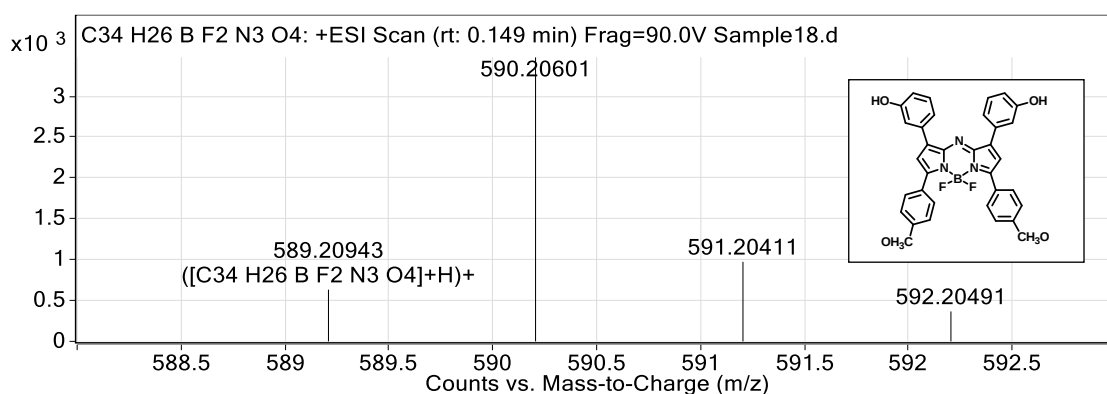
Şekil 12.7: Ligand **L3**'ün HRMS spektrumu



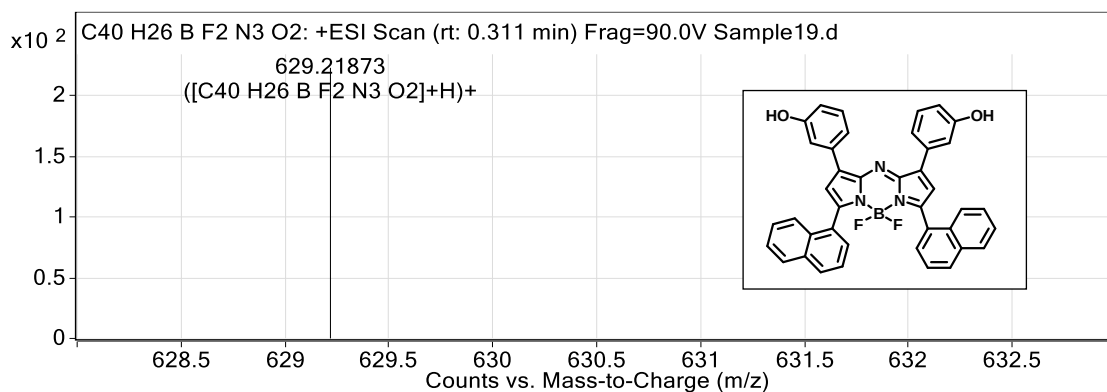
Şekil 12.8: Ligand **L4**'ün HRMS spektrumu



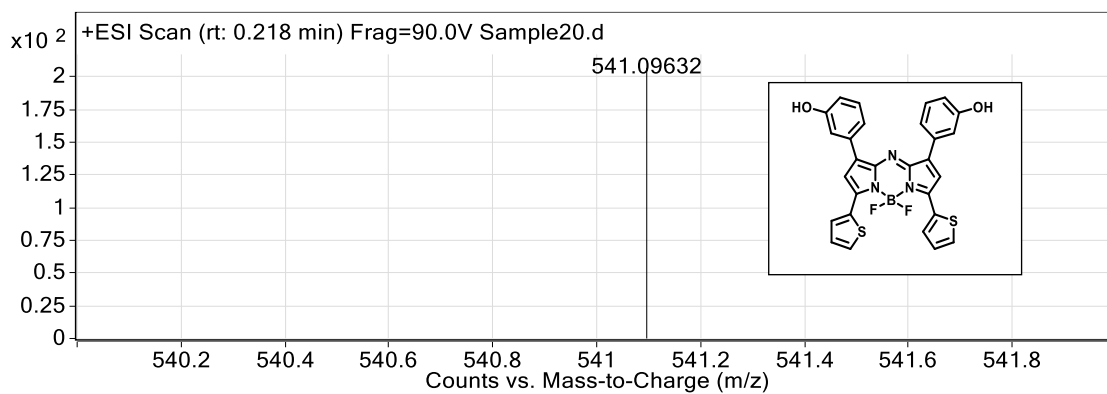
Şekil 12.9: Kompleks **L1-BF₂**'nin HRMS spektrumu



Şekil 12.10: Kompleks **L2-BF₂** 'nin HRMS spektrumu



Şekil 12.11: Kompleks **L3-BF₂** 'nin HRMS spektrumu



Şekil 12.12: Kompleks **L4-BF₂** 'nin HRMS spektrumu

13. EK 7

Tablo 13.1: Ligand L2'ye ait hidrojen bağları

Atom1- Atom1	Symm. op. 1	Symm. op. 2	Uzunluk
O4 O3	xyz	-1-x,1-y,-z	2.715
O4 O5	xyz	x,y,z	2.577
O3 O5	xyz	x,y,z	2.757

Tablo 13.2: L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı

L2 Molekülüne ait Bağ Uzunlukları ve bağ açısı tablosu						
Atom1	Atom2	Uzunluk	Atom1	Atom2	Atom3	Açı
N1	C1	13.872	C1	N1	C4	108.18
C1	N1	13.872	C4	N1	C1	108.18
N1	C4	13.397	C19	O4	C35	117.69
C4	N1	13.397	C35	O4	C19	117.69
O4	C19	13.645	C5	N2	C1	121.8
C19	O4	13.645	C1	N2	C5	121.8
O4	C35	1.423	H13	C13	C14	119.94
C35	O4	1.423	C14	C13	H13	119.94
N2	C5	13.465	H13	C13	C12	119.94
C5	N2	13.465	C12	C13	H13	119.94
N2	C1	13.209	C14	C13	C12	120.13
C1	N2	13.209	C12	C13	C14	120.13
C13	H13	0.93	C5	N3	C8	109.24
H13	C13	0.93	C8	N3	C5	109.24
C13	C14	13.777	C5	N3	H3	116.55
C14	C13	13.777	H3	N3	C5	116.55
C13	C12	1.373	C8	N3	H3	134.15
C12	C13	1.373	H3	N3	C8	134.15
N3	C5	13.814	N2	C5	N3	124.79
C5	N3	13.814	N3	C5	N2	124.79
N3	C8	13.414	N2	C5	C6	127.24
C8	N3	13.414	C6	C5	N2	127.24
N3	H3	0.9652	N3	C5	C6	107.97
H3	N3	0.9652	C6	C5	N3	107.97
C5	C6	14.365	O4	C19	C20	124.56
C6	C5	14.365	C20	C19	O4	124.56
C19	C20	13.836	O4	C19	C18	116.3
C20	C19	13.836	C18	C19	O4	116.3
C19	C18	13.835	C20	C19	C18	119.14
C18	C19	13.835	C18	C19	C20	119.14
C28	C6	14.679	C6	C28	C29	122.06
C6	C28	14.679	C29	C28	C6	122.06
C28	C29	13.821	C6	C28	C33	120.23
C29	C28	13.821	C33	C28	C6	120.23

Tablo13.2: (Devam) L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı

C28	C33	13.953	C29	C28	C33	117.69
C33	C28	13.953	C33	C28	C29	117.69
C14	H14	0.93	C13	C14	H14	119.17
H14	C14	0.93	H14	C14	C13	119.17
C14	C9	13.854	C13	C14	C9	121.66
C9	C14	13.854	C9	C14	C13	121.66
C1	C2	14.627	H14	C14	C9	119.17
C2	C1	14.627	C9	C14	H14	119.17
C16	C4	14.472	N1	C1	N2	125.03
C4	C16	14.472	N2	C1	N1	125.03
C16	C17	14.007	N1	C1	C2	108.57
C17	C16	14.007	C2	C1	N1	108.57
C16	C21	13.887	N2	C1	C2	126.4
C21	C16	13.887	C2	C1	N2	126.4
C10	H10	0.93	C4	C16	C17	121.59
H10	C10	0.93	C17	C16	C4	121.59
C10	C9	1.392	C4	C16	C21	121.44
C9	C10	1.392	C21	C16	C4	121.44
C10	C11	13.738	C17	C16	C21	116.97
C11	C10	13.738	C21	C16	C17	116.97
C9	C8	1.466	H10	C10	C9	119.4
C8	C9	1.466	C9	C10	H10	119.4
C2	C3	13.723	H10	C10	C11	119.4
C3	C2	13.723	C11	C10	H10	119.4
C2	C22	14.692	C9	C10	C11	121.21
C22	C2	14.692	C11	C10	C9	121.21
C6	C7	13.863	C14	C9	C10	117.57
C7	C6	13.863	C10	C9	C14	117.57
C3	H3A	0.93	C14	C9	C8	120.47
H3A	C3	0.93	C8	C9	C14	120.47
C3	C4	14.275	C10	C9	C8	121.94
C4	C3	14.275	C8	C9	C10	121.94
C8	C7	14.024	C1	C2	C3	105.08
C7	C8	14.024	C3	C2	C1	105.08
C17	H17	0.93	C1	C2	C22	129.16
H17	C17	0.93	C22	C2	C1	129.16
C17	C18	13.647	C3	C2	C22	125.72
C18	C17	13.647	C22	C2	C3	125.72
C20	H20	0.93	C5	C6	C28	128.85
H20	C20	0.93	C28	C6	C5	128.85
C20	C21	13.787	C5	C6	C7	105.3
C21	C20	13.787	C7	C6	C5	105.3
C7	H7	0.93	C28	C6	C7	125.83
H7	C7	0.93	C7	C6	C28	125.83
C29	H29	0.93	C2	C3	H3A	125.7
H29	C29	0.93	H3A	C3	C2	125.7
C29	C30	13.798	C2	C3	C4	108.6

Tablo 133.2: (Devam) L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı

C30	C29	13.798	C4	C3	C2	108.6
C18	H18	0.93	H3A	C3	C4	125.7
H18	C18	0.93	C4	C3	H3A	125.7
C23	H23	0.93	N3	C8	C9	122.41
H23	C23	0.93	C9	C8	N3	122.41
C23	C22	13.942	N3	C8	C7	108.61
C22	C23	13.942	C7	C8	N3	108.61
C23	C24	13.755	C9	C8	C7	128.97
C24	C23	13.755	C7	C8	C9	128.97
C22	C27	13.816	N1	C4	C16	122.32
C27	C22	13.816	C16	C4	N1	122.32
C21	H21	0.93	N1	C4	C3	109.57
H21	C21	0.93	C3	C4	N1	109.57
C26	C27	13.892	C16	C4	C3	128.1
C27	C26	13.892	C3	C4	C16	128.1
C26	O2	13.749	C16	C17	H17	119.34
O2	C26	13.749	H17	C17	C16	119.34
C26	C25	13.725	C16	C17	C18	121.32
C25	C26	13.725	C18	C17	C16	121.32
C27	H27	0.93	H17	C17	C18	119.34
H27	C27	0.93	C18	C17	H17	119.34
C35	H35A	0.96	C19	C20	H20	120.14
H35A	C35	0.96	H20	C20	C19	120.14
C35	H35B	0.96	C19	C20	C21	119.72
H35B	C35	0.96	C21	C20	C19	119.72
C35	H35C	0.96	H20	C20	C21	120.14
H35C	C35	0.96	C21	C20	H20	120.14
O1	C30	13.867	C6	C7	C8	108.88
C30	O1	13.867	C8	C7	C6	108.88
O1	H1	0.8168	C6	C7	H7	125.56
H1	O1	0.8168	H7	C7	C6	125.56
C31	H31	0.93	C8	C7	H7	125.56
H31	C31	0.93	H7	C7	C8	125.56
C31	C32	13.742	C28	C29	H29	119.4
C32	C31	13.742	H29	C29	C28	119.4
C31	C30	13.792	C28	C29	C30	121.2
C30	C31	13.792	C30	C29	C28	121.2
O2	H2	0.7504	H29	C29	C30	119.4
H2	O2	0.7504	C30	C29	H29	119.4
C32	H32	0.93	C19	C18	C17	120.81
H32	C32	0.93	C17	C18	C19	120.81
C32	C33	1.379	C19	C18	H18	119.59
C33	C32	1.379	H18	C18	C19	119.59
C33	H33	0.93	C17	C18	H18	119.59
H33	C33	0.93	H18	C18	C17	119.59
C24	H24	0.93	H23	C23	C22	119.4
H24	C24	0.93	C22	C23	H23	119.4

Tablo 133.2: (Devam) L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı

C24	C25	13.715	H23	C23	C24	119.39
C25	C24	13.715	C24	C23	H23	119.39
C25	H25	0.93	C22	C23	C24	121.21
H25	C25	0.93	C24	C23	C22	121.21
O3	C12	13.664	C2	C22	C23	119.97
C12	O3	13.664	C23	C22	C2	119.97
O3	C34	14.237	C2	C22	C27	122.56
C34	O3	14.237	C27	C22	C2	122.56
C12	C11	1.392	C23	C22	C27	117.47
C11	C12	1.392	C27	C22	C23	117.47
C11	H11	0.93	C16	C21	C20	122.04
H11	C11	0.93	C20	C21	C16	122.04
C34	H34A	0.96	C16	C21	H21	118.98
H34A	C34	0.96	H21	C21	C16	118.98
C34	H34B	0.96	C20	C21	H21	118.98
H34B	C34	0.96	H21	C21	C20	118.98
C34	H34C	0.96	C27	C26	O2	121.61
H34C	C34	0.96	O2	C26	C27	121.61
			C27	C26	C25	120.6
			C25	C26	C27	120.6
			O2	C26	C25	117.79
			C25	C26	O2	117.79
			C22	C27	C26	120.97
			C26	C27	C22	120.97
			C22	C27	H27	119.51
			H27	C27	C22	119.51
			C26	C27	H27	119.51
			H27	C27	C26	119.51
			O4	C35	H35A	109.47
			H35A	C35	O4	109.47
			O4	C35	H35B	109.47
			H35B	C35	O4	109.47
			O4	C35	H35C	109.47
			H35C	C35	O4	109.47
			H35A	C35	H35B	109.47
			H35B	C35	H35A	109.47
			H35A	C35	H35C	109.47
			H35C	C35	H35A	109.47
			H35B	C35	H35C	109.47
			H35C	C35	H35B	109.47
			C30	O1	H1	106.06
			H1	O1	C30	106.06
			H31	C31	C32	120.94
			C32	C31	H31	120.94
			H31	C31	C30	120.93
			C30	C31	H31	120.93
			C32	C31	C30	118.13

Tablo 133.2: (Devam) L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı

C30	C31	C32	118.13
C26	O2	H2	110.5
H2	O2	C26	110.5
C31	C32	H32	119.24
H32	C32	C31	119.24
C31	C32	C33	121.53
C33	C32	C31	121.53
H32	C32	C33	119.24
C33	C32	H32	119.24
C28	C33	C32	120.46
C32	C33	C28	120.46
C28	C33	H33	119.77
H33	C33	C28	119.77
C32	C33	H33	119.77
H33	C33	C32	119.77
C23	C24	H24	119.63
H24	C24	C23	119.63
C23	C24	C25	120.74
C25	C24	C23	120.74
H24	C24	C25	119.63
C25	C24	H24	119.63
C26	C25	C24	119
C24	C25	C26	119
C26	C25	H25	120.5
H25	C25	C26	120.5
C24	C25	H25	120.5
H25	C25	C24	120.5
C29	C30	O1	117.07
O1	C30	C29	117.07
C29	C30	C31	120.95
C31	C30	C29	120.95
O1	C30	C31	121.96
C31	C30	O1	121.96
C12	O3	C34	117.71
C34	O3	C12	117.71
C13	C12	O3	124.93
O3	C12	C13	124.93
C13	C12	C11	119.28
C11	C12	C13	119.28
O3	C12	C11	115.71
C11	C12	O3	115.71
C10	C11	C12	120.11
C12	C11	C10	120.11
C10	C11	H11	119.95
H11	C11	C10	119.95
C12	C11	H11	119.95
H11	C11	C12	119.95

Tablo 133.2: (Devam) L2 Ligandının bağ uzunlukları ve bağ açısı

	O3	C34	H34A	109.47
	H34A	C34	O3	109.47
	O3	C34	H34B	109.47
	H34B	C34	O3	109.47
	O3	C34	H34C	109.47
	H34C	C34	O3	109.47
	H34A	C34	H34B	109.47
	H34B	C34	H34A	109.47
	H34A	C34	H34C	109.47
	H34C	C34	H34A	109.47
	H34B	C34	H34C	109.47
	H34C	C34	H34B	109.47

Tablo 13.3: Kompleks L2-BF₂'nin bağ uzunlukları ve bağ açısı

L2-BF₂ Molekülüne ait Bağ Uzunlukları ve Bağ Açısı Tablosu						
Atom1	Atom2	Uzunluk	Atom1	Atom2	Atom3	Açı
F1	B1	13.584	C5	N2	C4	119.8(2)
B1	F1	13.584	C4	N1	C1	109.9(2)
F2	B1	14.166	C4	N1	B1	120.5(2)
B1	F2	14.166	C1	N1	B1	129.5(2)
N2	C5	13.021	C5	N3	C8	105.2(1)
C5	N2	13.021	C5	N3	B1	123.3(1)
N2	C4	13.511	C8	N3	B1	131.2(2)
C4	N2	13.511	N2	C5	N3	122.4(2)
N1	C4	14.072	N2	C5	C6	126.9(2)
C4	N1	14.072	N3	C5	C6	110.7(2)
N1	C1	13.808	C5	C6	C7	104.6(2)
C1	N1	13.808	C5	C6	C29	130.1(2)
N1	B1	15.211	C7	C6	C29	125.2(2)
B1	N1	15.211	C1	C9	C14	119.9(2)
N3	C5	13.985	C1	C9	C10	124.1(2)
C5	N3	13.985	C14	C9	C10	115.9(2)
N3	C8	13.577	N3	C8	C22	125.0(2)
C8	N3	13.577	N3	C8	C7	110.3(2)
N3	B1	15.867	C22	C8	C7	124.8(2)
B1	N3	15.867	N2	C4	N1	125.9(2)
C5	C6	14.591	N2	C4	C3	127.8(2)
C6	C5	14.591	N1	C4	C3	106.3(2)
C6	C7	13.466	C8	C22	C23	115.6(2)
C7	C6	13.466	C8	C22	C27	125.5(2)
C6	C29	14.899	C23	C22	C27	118.8(2)
C29	C6	14.899	N1	C1	C9	128.5(2)
C9	C1	14.892	N1	C1	C2	107.0(2)

Tablo 1313.3: (Devam) Kompleks $L2-BF_2$ 'nin bağ uzunlukları ve bağ açısı

C1	C9	14.892	C9	C1	C2	124.4(2)
C9	C14	14.071	C20	O4	H4	115(2)
C14	C9	14.071	C12	O1	C15	117.9(2)
C9	C10	1.394	C3	C16	C21	123.2(2)
C10	C9	1.394	C3	C16	C17	116.2(2)
C8	C22	14.417	C21	C16	C17	120.5(2)
C22	C8	14.417	C4	C3	C16	125.9(2)
C8	C7	14.393	C4	C3	C2	107.3(2)
C7	C8	14.393	C16	C3	C2	126.8(2)
C4	C3	14.121	C16	C21	C20	121.8(2)
C3	C4	14.121	C16	C21	H21	122(1)
C22	C23	13.908	C20	C21	H21	116(1)
C23	C22	13.908	C1	C2	C3	109.4(2)
C22	C27	14.374	C1	C2	H2	122(1)
C27	C22	14.374	C3	C2	H2	129(1)
C1	C2	1.387	C6	C7	C8	109.2(2)
C2	C1	1.387	C6	C7	H7	125(1)
O4	C20	14.069	C8	C7	H7	126(1)
C20	O4	14.069	C22	C23	C24	119.5(2)
O4	H4	0.9104	C22	C23	H23	120(1)
H4	O4	0.9104	C24	C23	H23	120(1)
O1	C12	13.884	C22	C27	C26	122.2(2)
C12	O1	13.884	C22	C27	H27	124(1)
O1	C15	14.335	C26	C27	H27	114(1)
C15	O1	14.335	C9	C14	C13	121.8(2)
C16	C3	14.595	C9	C14	H14	118(1)
C3	C16	14.595	C13	C14	H14	121(1)
C16	C21	1.424	C6	C29	C30	121.9(2)
C21	C16	1.424	C6	C29	C34	119.9(2)
C16	C17	13.776	C30	C29	C34	118.1(2)
C17	C16	13.776	C29	C30	C31	120.0(2)
C3	C2	14.025	C29	C30	H30	120(1)
C2	C3	14.025	C31	C30	H30	120(1)
C21	C20	1.374	C27	C26	C25	117.5(2)
C20	C21	1.374	C27	C26	H26	122(1)
C21	H21	0.9174	C25	C26	H26	121(1)
H21	C21	0.9174	C29	C34	C33	121.1(2)
C2	H2	0.9898	C29	C34	H34	118(2)
H2	C2	0.9898	C33	C34	H34	121(2)
C7	H7	0.9535	F1	B1	F2	108.2(2)
H7	C7	0.9535	F1	B1	N1	108.8(2)
C23	C24	13.575	F1	B1	N3	112.2(2)
C24	C23	13.575	F2	B1	N1	110.7(2)
C23	H23	0.9794	F2	B1	N3	110.1(2)

Tablo 133.3: (Devam) Kompleks L2-BF₂'nin bağ uzunlukları ve bağ açısı

H23	C23	0.9794	N1	B1	N3	106.8(1)
C27	C26	13.584	O1	C12	C13	117.3(2)
C26	C27	13.584	O1	C12	C11	124.3(2)
C27	H27	0.9253	C13	C12	C11	118.4(2)
H27	C27	0.9253	C31	O3	H3	116(4)
C14	C13	13.965	C25	O2	C28	114.7(3)
C13	C14	13.965	C14	C13	C12	120.9(2)
C14	H14	0.982	C14	C13	H13	120(2)
H14	C14	0.982	C12	C13	H13	119(2)
C29	C30	13.815	O4	C20	C21	123.0(2)
C30	C29	13.815	O4	C20	C19	119.6(2)
C29	C34	14.081	C21	C20	C19	117.4(2)
C34	C29	14.081	C26	C25	O2	112.1(2)
C30	C31	1.413	C26	C25	C24	121.6(2)
C31	C30	1.413	O2	C25	C24	126.3(2)
C30	H30	0.9577	C23	C24	C25	120.4(2)
H30	C30	0.9577	C23	C24	H24	116(2)
C26	C25	13.823	C25	C24	H24	124(2)
C25	C26	13.823	C9	C10	C11	122.9(2)
C26	H26	10.074	C9	C10	H10	118(2)
H26	C26	10.074	C11	C10	H10	119(2)
C34	C33	13.978	C33	C32	C31	118.2(2)
C33	C34	13.978	C33	C32	H32	119(2)
C34	H34	0.9475	C31	C32	H32	123(2)
H34	C34	0.9475	C34	C33	C32	121.0(2)
C12	C13	13.973	C34	C33	H33	122(2)
C13	C12	13.973	C32	C33	H33	116(2)
C12	C11	13.823	C12	C11	C10	120.1(2)
C11	C12	13.823	C12	C11	H11	120(2)
O3	C31	13.695	C10	C11	H11	120(2)
C31	O3	13.695	C16	C17	C18	116.9(2)
O3	H3	0.7542	C16	C17	H17	119(2)
H3	O3	0.7542	C18	C17	H17	124(2)
O2	C25	13.488	C20	C19	C18	121.0(3)
C25	O2	13.488	C20	C19	H19	114(2)
O2	C28	14.315	C18	C19	H19	125(2)
C28	O2	14.315	C30	C31	O3	117.1(2)
C13	H13	0.9934	C30	C31	C32	121.7(2)
H13	C13	0.9934	O3	C31	C32	121.3(2)
C20	C19	13.609	C17	C18	C19	122.4(3)
C19	C20	13.609	C17	C18	H18	114(2)
C25	C24	14.198	C19	C18	H18	124(2)
C24	C25	14.198	O2	C28	H28A	112(2)
C24	H24	0.966	O2	C28	H28B	100(2)

Tablo 133.3: (Devam) Kompleks L2-BF₂'nin bağ uzunlukları ve bağ açısı

H24	C24	0.966	O2	C28	H28C	108(2)
C10	C11	14.037	H28A	C28	H28B	114(3)
C11	C10	14.037	H28A	C28	H28C	102(3)
C10	H10	0.9101	H28B	C28	H28C	120(3)
H10	C10	0.9101	O1	C15	H15A	105(2)
C32	C33	13.743	O1	C15	H15B	104(2)
C33	C32	13.743	O1	C15	H15C	110(2)
C32	C31	13.897	H15A	C15	H15B	121(3)
C31	C32	13.897	H15A	C15	H15C	100(3)
C32	H32	0.9133	H15B	C15	H15C	116(3)
H32	C32	0.9133	H5A	O5	H5B	104.5
C33	H33	0.9698				
H33	C33	0.9698				
C11	H11	0.9021				
H11	C11	0.9021				
C17	C18	13.708				
C18	C17	13.708				
C17	H17	0.9659				
H17	C17	0.9659				
C19	C18	14.132				
C18	C19	14.132				
C19	H19	0.9673				
H19	C19	0.9673				
C18	H18	10.213				
H18	C18	10.213				
C28	H28A	10.597				
H28A	C28	10.597				
C28	H28B	0.9494				
H28B	C28	0.9494				
C28	H28C	10.706				
H28C	C28	10.706				
C15	H15A	10.887				
H15A	C15	10.887				
C15	H15B	10.108				
H15B	C15	10.108				
C15	H15C	10.426				
H15C	C15	10.426				
O5	H5A	0.85				
H5A	O5	0.85				
O5	H5B	0.8498				
H5B	O5	0.8498				