

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAARİLAZADİPİROMETEN LİGAND ve BORDİFLORÜR
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

HALİL YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TETRAARAİL AZADİPİROMETEN LİGAND ve BORDİFLORÜR KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Halil YILMAZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa HAYVALI

Bu çalışmada, çıkış maddeleri olan 1,3-diaril-2-propenon (kalkon) türevleri, asetofenon uygun ve aromatik aldehitlerin kondenzasyonundan sentezlendi. 1,3-diaril-2-propenona, nitrometanin Micheal katılması ile 4-nitro-1,3-diarilbutan-1-on elde edildi. Elde edilen bu çıkış maddelerinden, bazik ortamda azadipirometen ligandları sentezlendi. Sentezlenen ligandların bortriflorür eterat ile bordiflorür kompleksleri sentezlendi. Ayrıca azadipirometen halkasının 2- konumuna elektron salıcı ve elektron çekici gruplar bağlanarak simetrik ve ansimetrik Aza-BODİPY bileşikler hazırlandı. Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin yapıları; IR, UV, ^1H -, ^{13}C -, NMR ve MS spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı.

Bu tezin amacı, azadipirometen ligandlarının ve bordiflorür komplekslerinin 3-pozisyonundaki fenil halkasının süstitent gruplarının, bileşiklerin absorpsiyon dalga boyuna etkisini araştırmaktır.

Haziran 2011, 154 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Azadipirometen, Aza-BODİPY, Kalkon, 3-aril-4-nitro-1-fenilbütan-1-on

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF TETRAARYLAZADIPYRRROMETHENE LIGANDS AND THEIR BORONDIFLUORIDE COMPLEXES

Halil YILMAZ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa HAYVALI

In this study, initially 1,3-diaryl-2-propenone (chalcone) was prepared by condensation of acetophenone with suitable aromatic aldehydes. 4-Nitro-1,3-diarylbutan-1-one was synthesized from Michael addition of nitromethane to 1,3-diaryl-2-propenone. Azadipyrromethene ligands were obtained from this product in basic medium. Boron difluoride complexes were prepared from addition of BF_3OEt_2 to azadipyrromethene ligands. Besides, symmetric and unsymmetric Aza-BODIPY compounds were prepared with substitution of electron releasing and withdrawing groups on the 2-position of azadipyrromethene core. The structure of chalcone, 1,3-diaryl-2-propenone, azadipyrromethenes and their boron complexes have been determined using FTIR, UV, ^1H -, ^{13}C -, NMR and MS spectra data.

The aim of this thesis is to investigate the effects of phenyl ring substituents at 3-position to absorption maxima of azadipyrromethenes and their boron trifluoride complexes.

June 2011, 154 Pages

Key Words: Azadipyrromethenes, AzaBODIPY, Chalcones, 3-aryl-4-nitro-1-phenylbutan-1-one

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği veren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam, Doç. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi) şükranlarımı sunarım.

Yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden ötürü sevgili aileme teşekkür ederim.

04/2011-04/2013 TÜBİTAK 1001- Bilimsel ve Teknolojik araştırma Projelerini Destekleme Programı (110T630)

Proje başlığı :Aza Bor-Dipirometen (AzaBODİPY) ve Bor-Dipirometen (BODİPY) İçeren Bileşiklerin İki Foton Soğurma (TPA) Özelliklerinin Araştırılması

Halil YILMAZ

Ankara, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	11
2.1 Dipirometen Bileşiklerinin BF ₂ Kompleksleri (BODİPY).....	11
2.1.1 Dipirometen ve dipirometenlerin BF ₂ komplekslerinin (BODİPY) adlandırılması	11
2.1.2 BODİPY bileşiklerinin genel özellikleri.....	12
2.1.3 BODİPY bileşiklerinin sentezleri	12
2.1.3.1 Piroller ve aldehitlerden BODİPY sentezi	13
2.1.3.2 Asit klorürleri ile pirollerden sentezi	16
2.1.3.3 Karbonilpirollerden BODİPY sentezi	17
2.1.4 BODİPY bileşiklerinin reaksiyonları	18
2.1.4.1 Elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları.....	18
2.1.4.1.1 Sülfolama	19
2.1.4.1.2 Nitrolama	19
2.1.4.1.3 Halojenleme	19
2.2 Aza-Dipirometen Bileşiklerinin BF ₂ Kompleksleri (Aza-BODİPY).....	20
2.2.1 Azadipirometen ve dipirometenlerin BF ₂ komplekslerinin adlandırılması ...	20
2.2.3 Aza-BODİPY bileşiklerinin genel özellikleri	21

2.2.4.1 Bitişik halkalı Aza-BODİPY sistemleri.....	25
2.2.5 Aza-BODİPY bileşiklerinin reaksiyonları	26
2.2.5.1 Halojen katılma reaksiyonu.....	26
2.2.5.2 Formilleme reaksiyonu	27
2.2.5.3 Bor üzerindeki florların yer değiştirme reaksiyonu	28
2.2.6 Aza-BODİPY ve BODİPY bileşiklerinde floresansı etkileyen faktörler.....	28
2.2.6.1 BODİPY ve Aza-BODİPY bileşiklerinde substitüe grupların floresansa etkisi	29
2.2.6.2 Aza-BODİPY ve BODİPY bileşiklerinde fenil rijitliğin etkisi.....	33
2.2.6.3 Konjuge sistemler.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1 Materyal.....	38
3.1.1 Kullanılan cihazlar.....	38
3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılması	38
3.2 Yöntem	41
3.2.1 3-diaril-2-propenon (Kalkon) türevlerinin (1a, 1b, 1c, 1d) sentez yöntemi	41
3.2.2 1,3-diaril-2-propenon'un nitrolanması (2a, 2b, 2c, 2d)	41
3.2.3 Azadipirometen türevlerinin sentez yöntemi (3a, 3b, 3c, 3d).....	42
3.2.4 Aza-BODİPY bileşiklerinin sentez yöntemi (4a, 4b, 4c, 4d).....	42
3.2.5 Aza-BODİPY bileşiklerinin formillenmesi (4a1, 4c1).....	43
3.2.6 Aza-BODİPY bileşiklerinin 2 ve 8 konumlarının bromlanması (4b2).....	44
3.2.7 Hidroksi aromatik Aza-BODİPY bileşiklerinin (5a, 5b, 5c) sentez yöntemleri	44
4. DENEYSEL BÖLÜM	46
4.1 Kalkon Bileşiklerinin Sentezi.....	46
4.1.1 (2E)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1a).....	46
4.1.2 (2E)-3-(4-klorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1b)	46

4.1.3 (2E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1c)	46
4.1.4 (2E)-3-(3,4-dimetoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1d).....	46
4.2 Kalkon Türevlerinin Nitrolanması.....	47
4.2.1 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2a)	47
4.2.2 3-(4-klorfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2b).....	47
4.2.3 3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2c).....	47
4.2.4 3-(3,4-dimetoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2d)	47
4.3 Azadipirometen Ligandlarının Sentezi	48
4.3.1 [3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (3a)	48
4.3.2 [3-(4-klorfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (3b).....	48
4.3.3 [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (3c)	48
4.3.4 3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (3d)	49
4.4 Azadipirometen Ligandlarının BF ₂ Komplekslerinin Sentezi	49
4.4.3 Bor diflorür[3-(4-metoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4c).....	50
4.4.4 Bor diflorür [3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4d)	50
4.5 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Türevleri	50
4.5.1 Bor diflorür [4-Formil-3-(4-metilfenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4a1)	50
4.5.2 Bor diflorür [4-Brom-3-(4-klorfenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][4-bromo-3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4b2).....	51

4.5.3 Bor ,diflorür [4-Formil-3-(4-metoksifenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4c1)	51
4.6 Metoksi Aza-BODİPY Bileşiğinin Hidroliz Sentezi	51
4.6.1 Bor diflorür [3-(4-metoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (5a) ve Bor diflorür [3-(4-hidroksisifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (5b)	52
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	53
5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar	53
5.2 Spektral Analiz Yorumları.....	54
5.2.1 IR Spektrumu ile ilgili yorumlar	54
5.2.2 NMR spektrumları ile İlgili yorumlar	56
5.2.2.1 ¹ H-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar	56
5.2.2.2 ¹³ C-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar	58
5.2.2.3 UV spektrumları ve floresans spektrumları ile ilgili yorumlar	59
5.2.2.4 Kütle spektrumları ile ilgili yorumlar	61
6. SONUÇLAR	62
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	72
EK 1 IR SPEKTRUMLARI.....	73
EK 2 UV SPEKTRUMLARI	91
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI	105
EK 4 ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI.....	118
EK 5 ¹³ C-NMR SPEKTRUMLARI.....	129
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI	141
ÖZGEÇMİŞ.....	153

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kimyasal Simgeler

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	Bor Triflorür Eterat
CaCl_2	Kalsiyum klorür
CH_2Cl_2	Diklorometan
DIEA	Diizopropiletilamin
EtOH	Etil alkol
HCl	Hidroklorik asit
K_2CO_3	Potasyum karbonat
K_3PO_4	Potasyum fosfat
MeOH	Metil alkol
Mg_2SO_4	Magnezyum sülfat
Na_2SO_4	Sodyum Sülfat
THF	Tetrahidrofuran
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	Amonyum asetat

Terim Simgeleri

Aza-BODİPY	Azadipirometenlerin BF_2 kompleksi
BODİPY	Dipirometenlerin BF_2 kompleksi
ESI	Elektrospray
MS	Kütle spektroskopisi
NIR	Yakın İnfrared Bölge
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PDT	Fotodinamik Terapi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dipirometan ve BODİPY çekirdeklerinin numaralandırma sistemi	11
Şekil 2.2 BODİPY bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi	12
Şekil 2.3 Simetrik ve ansimetrik BODİPY bileşiklerine örnekler	13
Şekil 2.4 Simetrik tetra-, hekza- ve hepta alkili BODİPY sistemler	13
Şekil 2.5 Vinil tiyoeter kullanılarak sentezlenmiş BODİPY bileşiği	14
Şekil 2.6 Pirel ve aromatik aldehitten BODİPY sentezi	15
Şekil 2.7 -2- ve 5- konumunda sübtütient bulundurmıyan BODİPY bileşiğinin sentezi	16
Şekil 2.8 Asit klorürler ile pirollerden BODİPY sentezi	16
Şekil 2.9 Karbonilpirollerin sentez basamakları	17
Şekil 2.10 Karbonilpirollerden BODİPY sentezi	18
Şekil 2.11 BODİPY bileşiğinin Rezonans formları ve Elektrofiliik etkilere uygun bölgeleri	18
Şekil 2.12 BODİPY Bileşiklerinin Sülfolanması	19
Şekil 2.13 BODİPY Bileşiklerinin Nitrolanması	19
Şekil 2.14 BODİPY Bileşiğinin Halojenlenmesi	20
Şekil 2.15 Azadipirometen bileşiğinin numaralandırma sistemi	20
Şekil 2.16 Singlet oksijen oluşumu	22
Şekil 2.17 Aza-BODİPY Civa Kemosensörü	23
Şekil 2.18 Aza-BODİPY boyarmaddelerin reaksiyon mekanizması	24
Şekil 2.19 Bitişik halkalı Aza-BODİPY bileşiklerinin sentezi	25
Şekil 2.20 Bitişik halkalı ve tetraril Aza-BODİPY sistemleri	26
Şekil 2.21 Azadipirometenin bromlanması ve BF ₂ kompleksi	27
Şekil 2.22 Aza-BODİPY bileşiğinin Formillenmesi	28

Şekil 2.23 Bor üzerindeki florun yer değiştirme reaksiyonu	28
Şekil 2.24 BODİPY çekirdeği ve meso fenil süstitüe BODİPY bileşiği	29
Şekil 2.25 BODİPY çekirdeğinin 2 ve 6 pozisyonundaki elektron çekici ve salıcı gruplar	29
Şekil 2.26 BODİPY çekirdeğinin 2 ve 6 pozisyonundaki konjuge gruplar	30
Şekil 2.27 BODİPY çekirdeğinin 3 ve 5 pozisyonlarında metil ve fenil grupları	30
Şekil 2.28 BODİPY çekirdeğinin 3 ve 5 pozisyonundaki gruplar	31
Şekil 2.29 Aza-BODİPY bileşiğinin 3- pozisyonunda süstitüe fenil gruplar	31
Şekil 2.30 Aza-BODİPY bileşiğinin -5 süstitüe fenil bileşiği	32
Şekil 2.31 Aza-BODİPY bileşiğinde elektron salıcı ve elektron çekici gruplar.....	32
Şekil 2.32 Rijitleştirilmiş BODİPY bileşiği.....	33
Şekil 2.33 Bitişik halkalı BODİPY bileşikleri	34
Şekil 2.34 Bitişik halkalı Aza-BODİPY sistemler	35
Şekil 2.35 Knoevenagel Reaksiyonu ile BODİPY Sentezi.....	35
Şekil 2.36 BODİPY bileşiği ve Stril BODİPY bileşiği	36
Şekil 2.37 Heck Eşleşme Reaksiyonu.....	36
Şekil 2.38 Aza-BODİPY konjuge sistemlerin sentezi ve absorbsiyon dalga boyu.....	37
Şekil 6.1 Azadipirometen ligandlarının normalize edilmiş UV spektrumu (3a, 3b, 3c, 3d)	62
Şekil 6.2 Aza-BODİPY komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumları (4a, 4b, 4c, 4d)	63
Şekil 6.3 Azadipirometen ve Aza-BODİPY bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumları (3a, 3b, 3c, 3d, 4a, 4b, 4c, 4d).....	64
Şekil 6.4 Bileşik (3d, 4d)'nin UV ve Emisyon spektrumları	65
Şekil 6.5 Metoksi ve hidroksi grubu içeren Aza-BODİPY bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumları (4a, 4b, 4c, 4d, 5a, 5b, 5c)	66
Şekil 6.6 Bileşik 4a, 4b, 4c, 4a1, 4b2, 4c1'nin UV spektrumları.....	66
Şekil 6.7 Dihidroksi Aza-BODİPY (5c) ve Tuzunun UV spektrumu.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (IUPAC adlandırma sistemine göre).....	4
Çizelge 1.2 BODİPY bileşiklerinin adlandırılması.....	11
Çizelge 1.3 Azadipirometen ve Aza-BODİPY bileşiklerinin adlandırılması.....	21
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar	38
Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler.....	39
Çizelge 5.1 Kalkon bileşikleri(1a-d) ve nitrolanmış bileşiklerin (2a-d) IR spektrumu verileri (cm^{-1}).....	55
Çizelge 5.2 Azadipirometen (3a-d) , Aza-BODİPY (4a-d, 4b2, 4c1) bileşiklerinin IR spektrum verileri (cm^{-1}).....	55
Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin (3a-d, 4a-d, 4a1, 4b2, 4c1, 5a1, 5b1) ^1H -NMR spektrumu verileri(δ ppm, J Hz, CDCl_3).....	57
Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerden (3a-d, 4a-d, 4a1, 4b2, 4c1, 5a, 5b, 5c)’nin ^{13}C -NMR spektrum verileri ($\text{CDCl}_3, \text{DMSO}$, δ ppm).....	58
Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumu verileri.....	60
Çizelge 5.6 Kütle spektrum verileri.....	61

1. GİRİŞ

Aza-dipirometen bileşiklerinin BF_2 komplekslerine kısaca “Aza-BODİPY” denir. Aza-BODİPY boyar maddeleri aza-dipirometenlerden sentezlenir. Aza-dipirometenlerin ilk sentezi 1940 yılında yapılmıştır (Rogers, 1943).

Azadipirometenlerin bor kompleksleri (Aza-BODİPY) ilk kez 1990’ların başlarında yayınlanmıştır (Thoresen vd. 1998).

Büyük ölçüde O’Shea ve grubunun 2002’den bu yana başlattığı çalışmalarla “Aza-BODİPY” bileşiklerine ilgi artmış ve birçok boyarmadde elde edilmiştir.

Bu bileşikleri sentezlemek için iki genel metot geliştirilmiştir. İlkinde, 2,4-diaril piroller, 5-nitrozo türevlerine dönüştürülür ve ardından ikinci bir pirol molekülüyle kondenzasyona sokulur (Loudet ve Burgess 2007).

İkinci metot ise uygun bir aldehit ve asetofenonun kondenzasyonu ile kalkon bileşiğinin oluşturulmasıyla başlar (Wattanasin ve Murphy 1980). Kalkon bileşiğinin Michael katılması ile nitrolanması ve oluşan ketonun amonyum asetat gibi bir amonyak kaynağı ile azadipirometene dönüştürülmesiyle devam eder. Her iki metot da oda sıcaklığında BF_3OEt_2 katılmasıyla Aza-BODİPY bileşiklerinin sentezlenmesi ile sona erer (Sathyamoorthi vd. 1993).

Azadipirometen basamağı için literatürdeki ilk reaksiyonlar kuru ortamda çözücüsüz olarak yapılmıştır. Bu çalışmalarda, kuru ortamda amonyak kaynağı olarak amonyum asetat kullanıldığında amonyum formata göre reaksiyonların daha yüksek verimde gerçekleştiği bulunmuştur. Daha sonra, azadipirometenin reaksiyon ortamında çökmesinden ve hem ayırma hem de verim artışından dolayı çözücü olarak alkol kullanımı tercih edilmiştir. Aynı çalışmalarda çözücü olarak bütanolün kullanılmasının etanole göre daha da avantajlı olduğu görülmüştür (Gorman vd. 2004).

UV absorpsiyonuna sahiptir ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapmaya meyilli moleküllerdir. Bulundukları ortamın pH ve polaritesinden çok etkilenmeyen ve fizyolojik koşullarda oldukça kararlı bileşiklerdir. Yapılarındaki küçük değişikliklerle floresans karakteristikleri değiştirilebilir. (Loudet ve Burgess 2007)

Tetraarilazadipirometen-BF₂ komplekslerinin UV absorpsiyon maksimumu büyük ölçüde Ar-sübstitüentlere bağlıdır. 5-Ar sübstitüentler üzerindeki para-elektron verici gruplar büyük soğurma katsayıları ve λ_{maksabs} lerde kırmızıya kayma gösterir (Wu vd. 1999.)

Günümüzde BODİPY boyaları kemosensör alanında aktif florofor olarak değerlendirilmektedir. Akıllı devre anahtarları, ışık toplama sistemleri, enerji transfer kasetleri, boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri, polimerler, lazer boyaları ve OLED uygulamalarında yüksek kuantum verimleri (genellikle 0,6-1) yüksek sönümlenme katsayısı (60,000–80,000 M⁻¹ cm⁻¹) ve bunların fotokararlılığı gibi özelliklerden yararlanılır. Ayrıca, fotodinamik terapi için ajan ve metal katyonları için kemosensör olarak kullanımları gibi birçok uygulama alanı da ortaya çıkmaktadır (Loudet ve Burgess 2007).

Azadipirometen ligandlarının BF₂ komplekslerinin en önemli özelliği yakın infrared (NIR) bölgesinde (700-1100 nm) absorpsiyon yapabilmeleridir. Bu aralıkta absorpsiyon yapabilen boyaların en önemli kullanım alanı görüntüleme sistemleridir. Boyar maddelerin yakın infrared bölgeye yaklaşması görüntüleme sistemlerinde birçok avantaj sağlamaktadır. Ancak burada en büyük sorun, absorpsiyon, floresans ve ışık saçılmasının önemli oranda azalması ya da yok olmasıdır. Işınlama kaynağı olarak düşük maliyetli diyot lazerlerin yaygın kullanılabilirliği de maliyet açısından önemlidir. Yakın infrared (NIR) boyaları optik lazer kaydetme, lazer termal yazı gösterme, infrared fotoğrafı, görüntüleme sistemleri ve ilaç alanındaki uygulamaları gibi çok sayıda uygulama alanına sahiptir. Ancak, 700-900 nm'de floresans piki, yüksek floresans kuantum verimi, foto kararlılık, düşük toksite, sınırlı uyarmalı emisyon ve biyo uyumluluk gibi gerekli bütün koşulları sağlayan NIR boyaları dizayn etmek oldukça zordur. Agregasyon, ışık bozunması (photobleaching) ve düşük floresans kuantum

verimi gibi problemlere NIR boyalarında sık karşılaşılr. Örnek olarak NIR bölgesinde soğurma yapan siyanin boyaları zayıf foto kararlılığa ve çoğu durumda düşük floresans kuantum verimine sahiptirler. NIR siyanin boyaları için bilinen en iyi kuantum verimi suda 0,28 olarak bildirilmiştir (Zhao ve Carreire 2006).

Bu yüzden foto kararlı ve yüksek floresans verimine sahip NIR boyalarının sentezlenmesine ihtiyaç vardır. Bu çalışmada NIR Aza-BODİPY boyalarının bir serisinin floresans ve absorbsiyon dalga boylarını kırmızı bölgeye kaydıran yeni bileşiklerin sentezleri amaçlanmıştır.

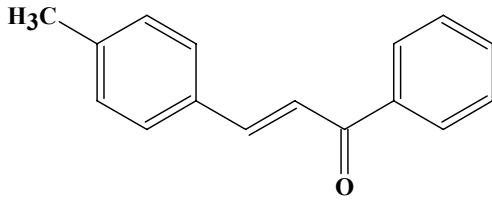
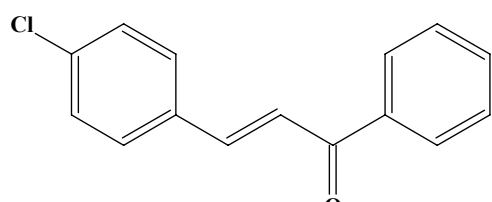
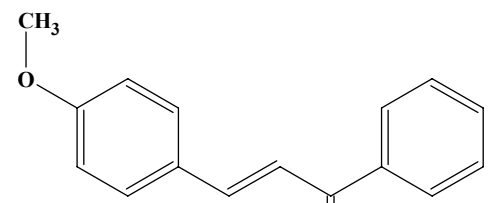
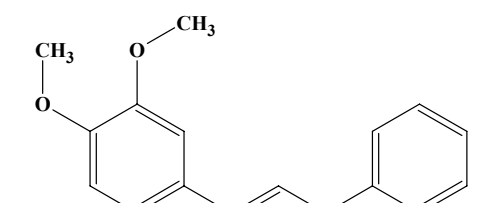
Tez kapsamında öncelikle 1,3-diaril-2-propenon (kalkon) türevleri sentezlenmiştir (**1a**, **1b**, **1c**, **1d**). İkinci basamakta sentezlenen 1,3-diaril-2-propenon nitrometan ile nitrolanmıştır (**2a**, **2b**, **2c**, **2d**).

Daha sonra alkol ortamında amonyak kaynağı olarak amonyum asetat kullanılarak aza-dipirometen bileşikleri sentezlenmiştir (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**). Son olarak aza-dipirometen ligandları $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ve Hunik bazı (diizopropiletilamin) kullanılarak Aza-BODİPY bileşikleri sentezlenmiştir (**4a**, **4b**, **4c**, **4d**). Tez kapsamında simetrik azadipirometen ve Aza-BODİPY bileşikleri elde edilmiştir.

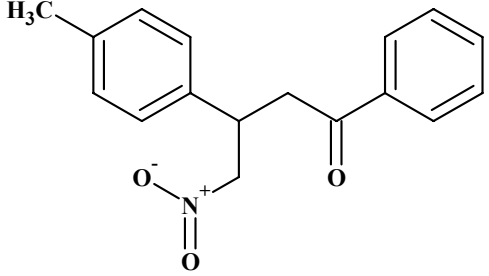
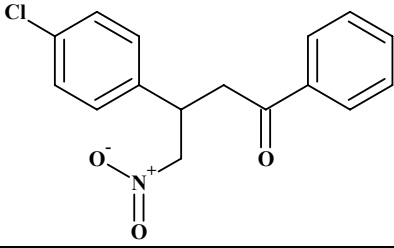
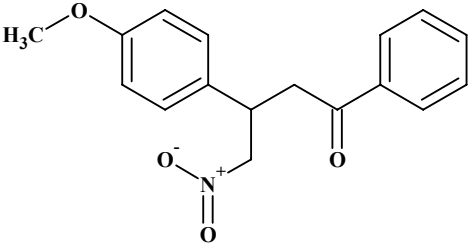
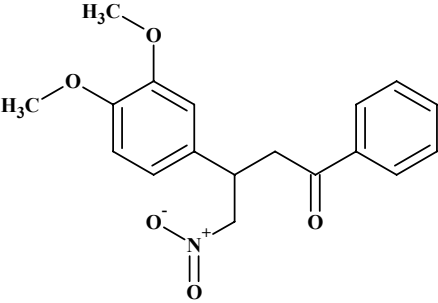
Bu çalışmada öncelikli amaç, süstitüe grupların absorbsiyon ve emisyon dalga boyuna etkileri ve bu özelliklere dayanılarak sentezlenen bileşiklerin kullanım alanlarının araştırılmasıdır. Sentezlenen bileşiklerin absorbsiyon dalgaboylarının 600-660 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca **5c** bileşiğinin Na tuzunun absorbsiyon dalga boyu 803 nm olarak ölçülmüştür.

Bu tez çalışması kapsamında formülleri ve adları çizelge 1.1’de verilen 12 yeni bileşik (**3a**, **3b**, **3d**, **4a**, **4b**, **4d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) olmak üzere toplam 22 bileşik sentezlenmiştir.

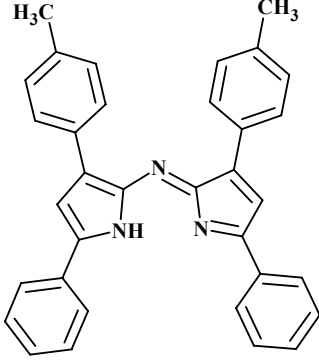
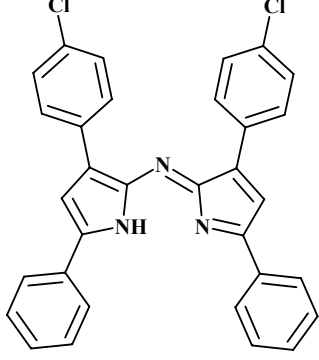
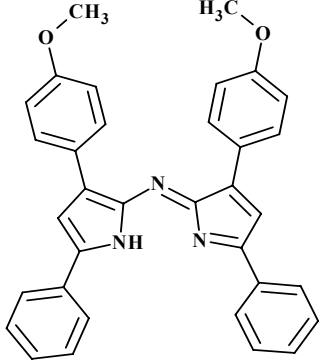
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (IUPAC adlandırma sistemine göre)

BİLEŞİK NO	AÇIK YAPISI ve ADI
1a	
	(2E)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on
1b	
	(2E)-3-(4-klorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on
1c	
	(2E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on
1d	
	(2E)-3-(3,4-dimetoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on

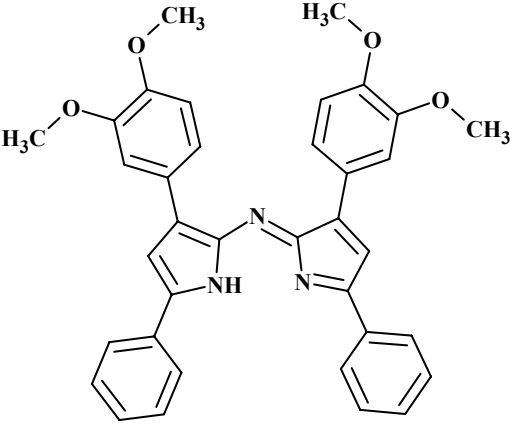
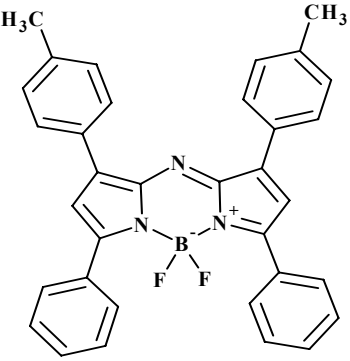
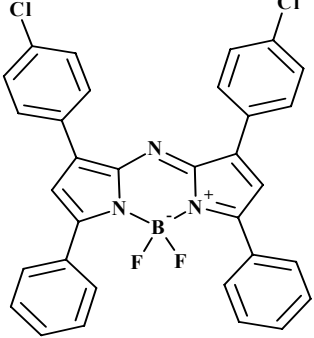
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devamı) (IUPAC adlandırma sistemine göre)

2a	
	3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on
2b	
	3-(4-klorfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on
2c	
	3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on
2d	
	3-(3,4-dimetoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on

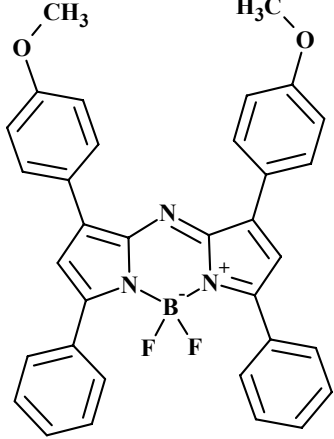
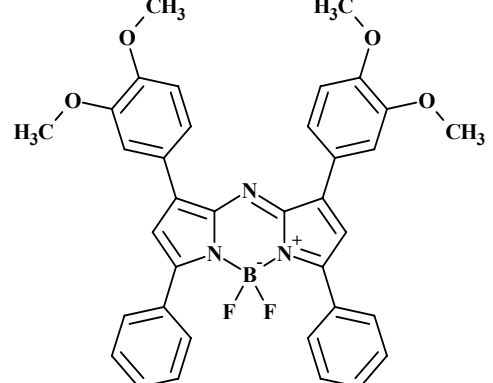
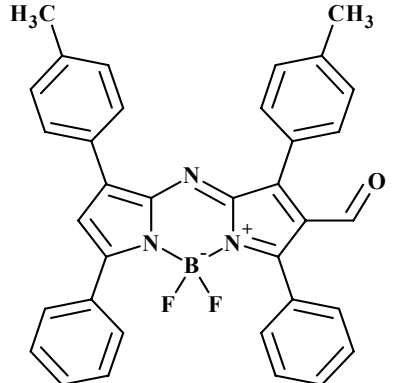
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devamı) (IUPAC adlandırma sistemine göre)

3a	 [3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin
3b	 [3-(4-klorfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
3c	 [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin

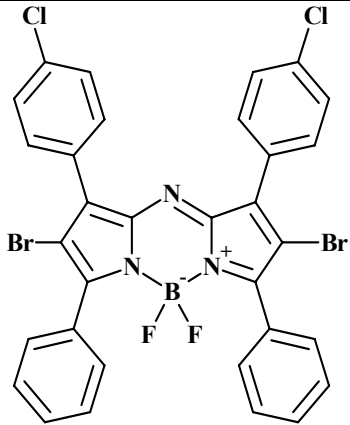
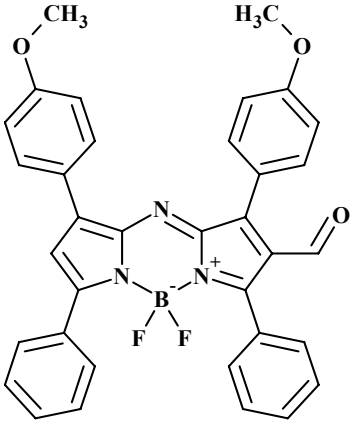
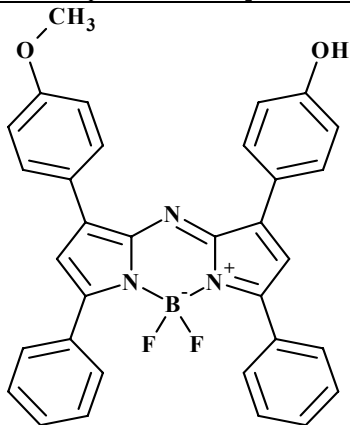
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devamı) (IUPAC adlandırma sistemine göre)

3d	 [3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
4a	 Bor, diflorür[3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
4b	 Bor, diflorür[3-(4-klorfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devamı) (IUPAC adlandırma sistemine göre)

4c	
	Bor, diflorür[3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
4d	
	Bor diflorür [3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
4a1	
	Bor ,diflorür [4-Formil-3-(4-metilfenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devamı) (IUPAC adlandırma sistemine göre)

4b2	 Bor ,diflorür [4-Brom-3-(4-klorfenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][4-bromo-3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
4c1	 Bor ,diflorür [4-Formil-3-(4-metoksifenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
5a	 Bor diflorür [3-(4-metoksifenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (devamı) (IUPAC adlandırma sistemine göre)

5b	Bor diflorür [3-(4-hidroksisifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin
5c	Bor diflorür [3-(3,4-dihidroksisifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dihidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin

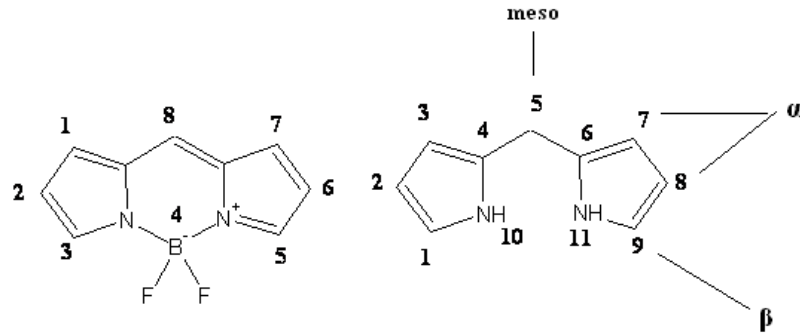
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Bu tez kapsamında dipirometen ve Azadipirometen bileşiklerinin BF_2 kompleksleri araştırılmıştır. Dipirometen bileşiklerinin BF_2 kompleksleri kısaca “BODİPY”, Azadipirometenlerin BF_2 kompleksleri ise kısaca “Aza-BODİPY” şeklinde ifade edilir.

2.1 Dipirometen Bileşiklerinin BF_2 Kompleksleri (BODİPY)

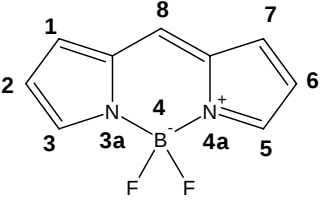
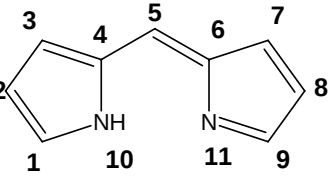
2.1.1 Dipirometen ve dipirometenlerin BF_2 komplekslerinin (BODİPY) adlandırılması

Dipirometanların ve BODİPY bileşiklerinin IUPAC numaralandırma sistemlerinde bazı farklılıklar olmasına karşın α -, β - ve meso- konumları hem BODİPY hem de dipirometen için aynı şekilde kullanılır.



Şekil 2.1 Dipirometen ve BODİPY çekirdeklerinin numaralandırma sistemi

Çizelge 1.2 BODİPY bileşiklerinin adlandırılması

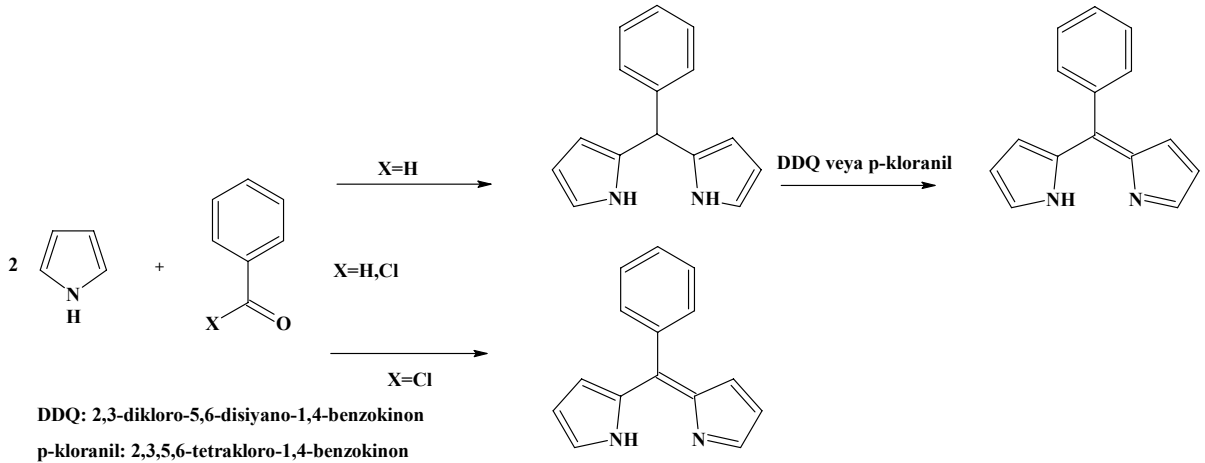
	(UIPAC) Bor,diflor[2-(2H-pirol-2-ilidenmetil)- 1H-pirolato-N1,N2] veya (Genel) 4,4-diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
	1H-pirol, 2-(2H-pirol-2-ilidenmetil)

2.1.2 BODİPY bileşiklerinin genel özellikleri

BODİPY bileşikleri ilk kez 1968 yılında Alfred Treibs ve Franz-Heinrich Kreuzer tarafından sentezlenmiştir. (Treibs ve Kreuzer 1968)

BODİPY boyarmaddeler güçlü UV absorpsiyonuna sahip ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapmaya meyilli küçük moleküllerdir. Bulundukları ortamın pH ve polaritesinden çok etkilenmeyen ve fizyolojik koşullarda oldukça kararlı bileşiklerdir. Yapılarındaki küçük değişikliklerle floresans karakteristikleri değiştirilebilir. Bundan dolayı DNA (Metzker, 2003) ve proteinlerin (Karolin vd. 1994) işaretlemesinde bu maddeler büyük ölçüde kullanılmaktadır.

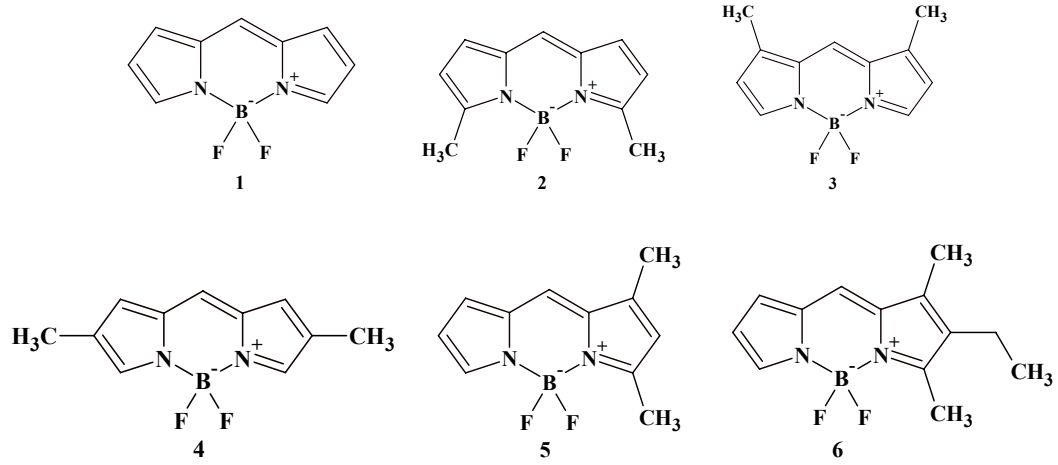
2.1.3 BODİPY bileşiklerinin sentezleri



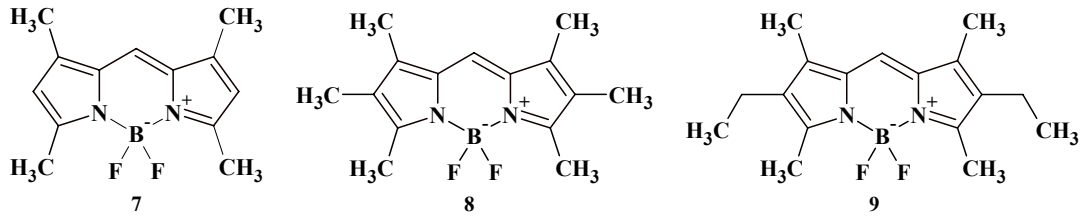
Şekil 2.2 BODİPY bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi

Pirol halkalarına hiçbir süstitüentin bağlı olmadığı BODİPY 1 bileşiği son yıllarda sentezlenmiştir. Bu bileşiğin dipirometeni sentezlenmiştir ancak, bu bileşik de kararsızdır ve -30 -40 derece arasında bozunur. Simetrik dimetil süstitüe bileşiği 2 sentezlenmiş ve diğer alkilenmiş basit BODİPY bileşikleriyle kıyaslamak için referans olarak kullanılmıştır. Simetrik süstitüe 3 ve 4 bileşikleri de bugüne kadar sentezlenememiş olmasına karşın ansimetrik 5 ve 6 bileşikleri sentezlenebilmiştir. Bu bileşiklerin UV absorpsiyon, floresans emisyon maksimumları ve kuantum verimleri arasında küçük farklılıklar gözlenmiştir. Bunun yanında, simetrik tetra-, hekza- ve hepta

alkilli sistemler 7, 8 ve 9 birbirleriyle karşılaştırıldığında artan substitüsyonla birlikte absorpsiyon ve emisyon maksimumlarında belirgin bir kırmızıya kayma gözlenir.



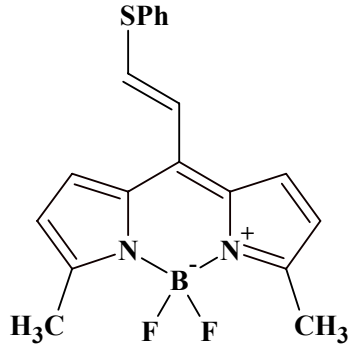
Şekil 2.3 Simetrik ve ansimetrik BODİPY bileşiklerine örnekler



Şekil 2.4 Simetrik tetra-, hekza- ve hepta alkilli BODİPY sistemler

2.1.3.1 Piroller ve aldehitlerden BODİPY sentezi

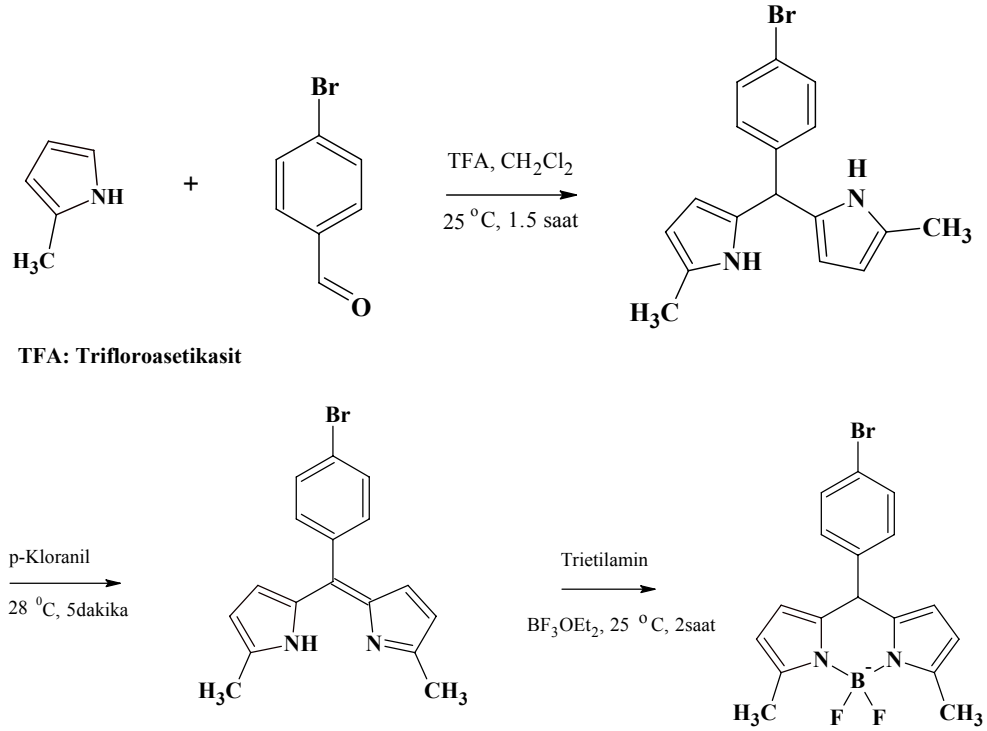
Bu sentez yönteminde aromatik aldehitler kullanılmaktadır. Alifatik aldehitler kullanılarak sentezlenmiş BODİPY bileşiklerinin sayısı pek fazla değildir. Ancak vinilik tiyoeter grubu bulunduranlara daha çok rastlanmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Vinil tiyoeter kullanılarak sentezlenmiş BODİPY bileşiği

Aromatik aldehit (1eq) ve 2-metil pirol (2eq) oda sıcaklığında trifloroasetik asit katalizörlüğünde dipirometan bileşiğine dönüştürülür. Dipirometan bileşiği izole edilebilir ya da doğrudan dipirometen sentezinde kullanılabilir. Dipirometan bileşikleri çok uzun süre bozunmadan saklanamaz, bu bileşiğin yükseltgenerek dipirometene dönüştürülmesi daha uygundur. Yükseltgen madde olarak p-kloranil (2,3,4,5-tetrakloro-1,4-benzokinon) veya DDQ (2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon) kullanılmaktadır.

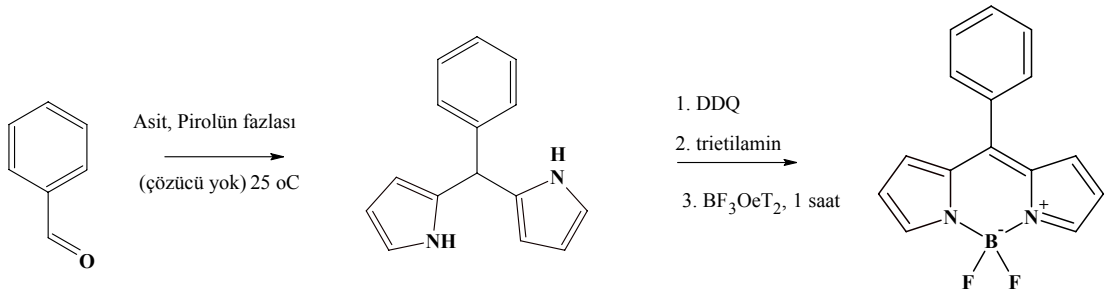
Dipirometen bileşiği ise genellikle izole edilmeden bor kompleksine veya diğer metal komplekslerine dönüştürülür. Bunun nedeni dipirometenlerin kompleks oluşturmaya, ortamda bulunan diğer kimyasalların etkisinin olmamasıdır. Bu nedenle dipirometen bileşiği yükseltgendikten hemen sonra diizopropiletilamin (Hunic bazı) ve BF_3OEt_2 ile bor kompleksine dönüştürülür. Bu yöntemle sentezlenen BODİPY bileşiklerinin verimleri %8-%15 arasındadır (Wagner ve Lindsey 1996).



Şekil 2.6 Pirol ve aromatik aldehitten BODİPY sentezi

Bu sentez yönteminde 2-metil pirolün kullanılması, dipirometan basamağında verimin yüksek olmasını sağlamıştır. Bunun nedeni pirolde bulunan metil gruplarının pirol-aldehit kondenzasyonunu dipirometan basamağında durdurması ve polimerleşmenin önüne geçmesidir. Zira, pirol grupları 2- ve 5- konumlarının çok aktif olmasından dolayı polimerleşmeye yakındır.

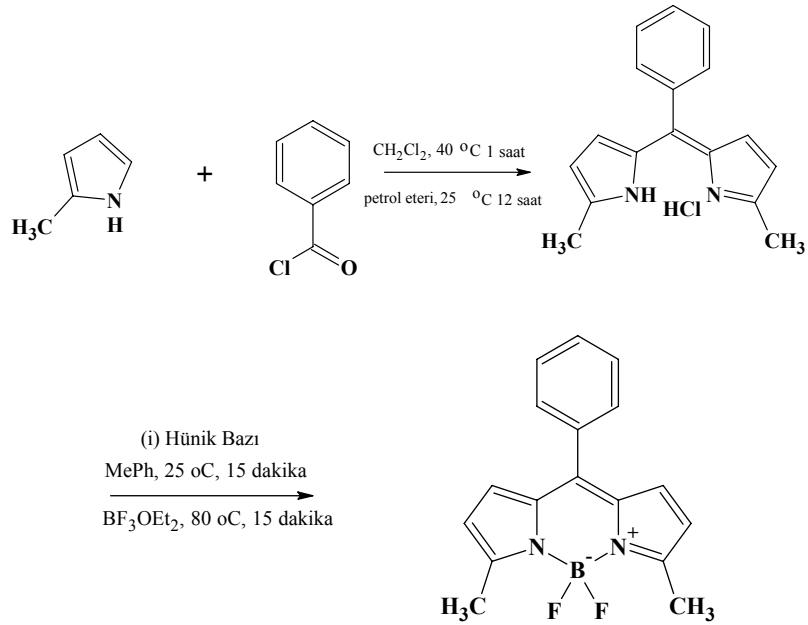
2- ve 5- konumunda süstitüent bulundurmayan pirollerden çözücüsüz ortamda dipirometan sentezlenebilmektedir. Bu metotta aldehit, oda sıcaklığında pirolün aşırısında çözüdür ve katalitik miktarda asit ilave edilerek reaksiyon tamamlanır. Saflaştırılan dipirometan sırasıyla DDQ (2,3-disiyano-5,6-dikloro benzokinon), trietilamin ve BF₃OEt₂ ile reaksiyona sokularak BODİPY sentezi gerçekleştirilir (Şekil 2.7). Bu metotta DDQ'nun kullanılması daha avantajlıdır. Çünkü, p-kloranil dipirometanı tamamiyle yükseltgeyememektedir. Bu işlem DDQ ile daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilir (Wagner ve Lindsey 1996).



Şekil 2.7 -2- ve 5- konumunda sübstütient bulundurmayan BODİPY bileşiğinin sentezi

2.1.3.2 Asit klorürleri ile pirollardan sentezi

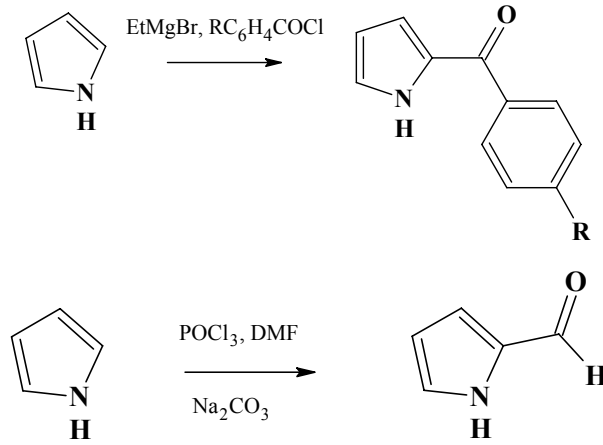
Asit klorürleri ile BODİPY sentezinde dipirometan araürünü oluşmaz. Asit klorürleri ile pirollerin reaksiyonu sonucunda dipirometen bileşiğinin HCl tuzu oluşur, ancak bu tuz genellikle izole edilmez. Dipirometen HCl tuzunun Hünik bazı ve BF_3OEt_2 ile bor kompleksi (BODİPY) sentezlenir. Bu sentez yönteminin avantajı dipirometenin oluşturulması için yükseltgeme işlemine gerek duyulmamasıdır (Boyer vd. 1993) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Asit klorürler ile pirollardan BODİPY sentezi

2.1.3.3 Karbonilpirollardan BODİPY sentezi

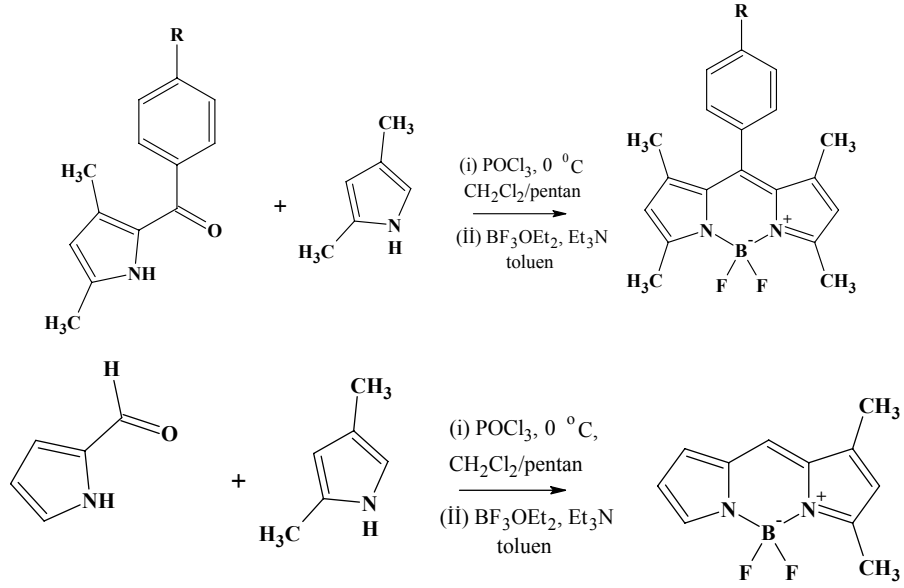
Simetrik sübtitüe BODİPY türevlerinin sentezlenmesi için pirollerin asitklorürleri veya benzaldehit türevleriyle kondenzasyonu sonucu dipirometan elde edilir. Dipirometanın yükseltgenmesi ve BF_3OEt_2 ilavesi ile simetrik BODİPY bileşikleri elde edilmektedir. Buna karşın, ansimetrik sübtitüe olanların sentezlenmesi için genelde karbonilpiroller hazırlanır ve bu pirollerin Lewis asitlerinin farklı pirol gruplarıyla kondenzasyonundan ansimetrik ansimetrik dipirometan bileşikleri sentezlenir (Wallace vd.1993) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Karbonilpirollerin sentez basamakları

Karbonil pirollardan, keton türevlerinden çıkılarak, mezo sübtitüe aril ve alkil dipirometenler, aldehit türevlerinden ise mezo sübtitüent bulunmayan dipirometenler elde edilmektedir (Şekil 2.10).

Aynı tür pirol ve karbonil piroller kullanılarak hazırlanan BODİPY bileşikleri simetrik, farklı karbonil pirol ile pirollerin kullanılması ile ansimetrik BODİPY bileşikleri sentezlenmektedir (Tahtaoui vd. 2007) (Şekil 2.10).

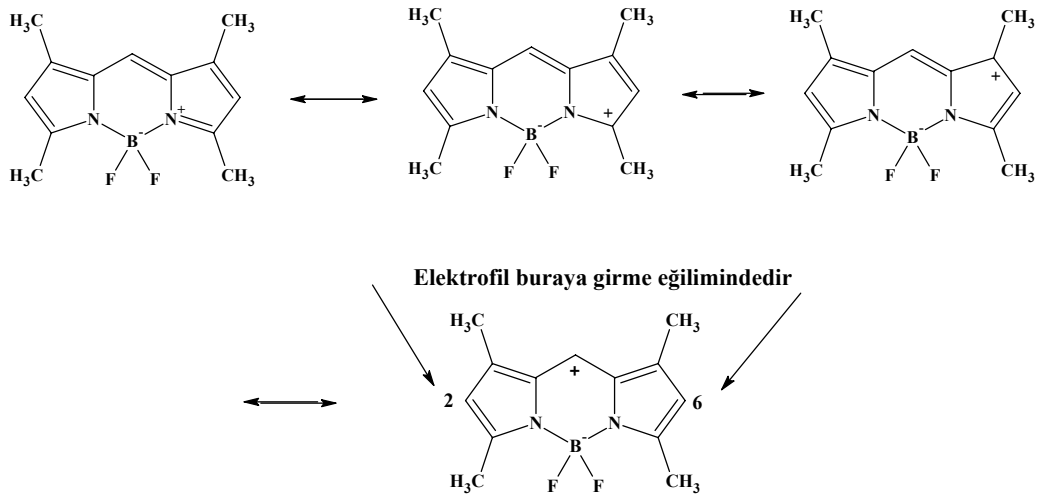


Şekil 2.10 Karbonilpirollerden BODİPY sentezi

2.1.4 BODİPY bileşiklerinin reaksiyonları

2.1.4.1 Elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları

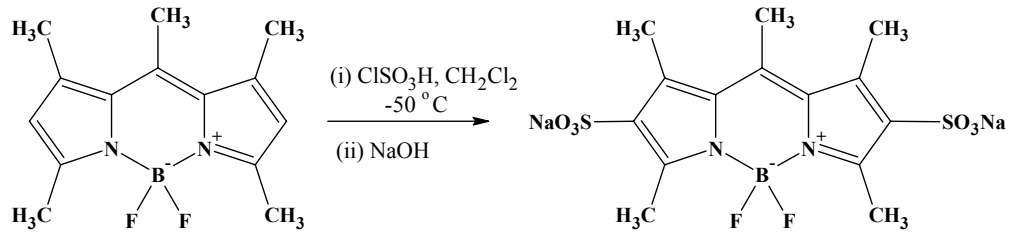
BODİPY çekirdeğinde süstitüent bulunmadığında ve 1,3 pozisyonlarında süsbtitüent bulunduğu durumlarda BODİPY çekirdeğinin 2- ve 6- pozisyonları en az pozitif yüke sahiptir. Bu yüzden elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları 2- ve 6- konumlarında gerçekleştirilir.



Şekil 2.11 BODİPY bileşiminin Rezonans formları ve Elektrofilik etkilere uygun bölgeleri

2.1.4.1.1 Sülfolama

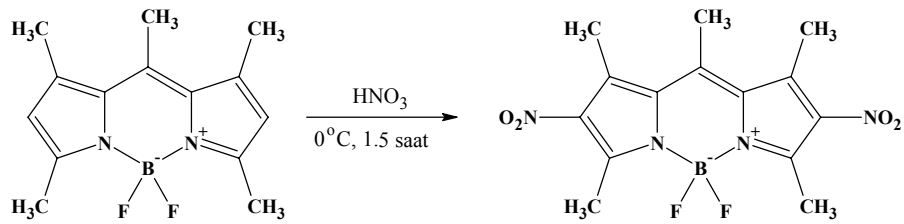
BODİPY'lerin sülfonik asit tuzları, klorosülfonik asitle reaksiyonun ardından bazla nötralleştirme işlemiyle elde edilir (Şekil 2.12). Mono sülfolanmış türevler, yalnızca bir eşdeğer klorosülfonik asit kullanılarak hazırlanır. Sülfolanmış BODİPY bileşikler suda ve/veya metanolde güçlü floresandır ve diğer BODİPY bileşiklerine kıyasla daha karardır. Sülfonat gruplarının girmesi, sülfolanmamış bileşiğe kıyasla absorpsiyon ve emisyon maksimumlarını az da olsa mavi bölgeye kaydırır (Lim S.H. vd. 2010).



Şekil 2.12 BODİPY Bileşiklerinin Sülfolanması

2.1.4.1.2 Nitrolama

2,6-Dinitro BODİPY bileşiği 57°C 'de nitrik asitle nitrolamayla elde edilir (Şekil 2.13). Nitro gruplarının girmesiyle floresans kuantum verimi büyük ölçüde düşer. 2,6-Dinitro BODİPY bileşikler mürekkep ve duyarlaştırıcı uygulamalarında kullanılmaktadır.

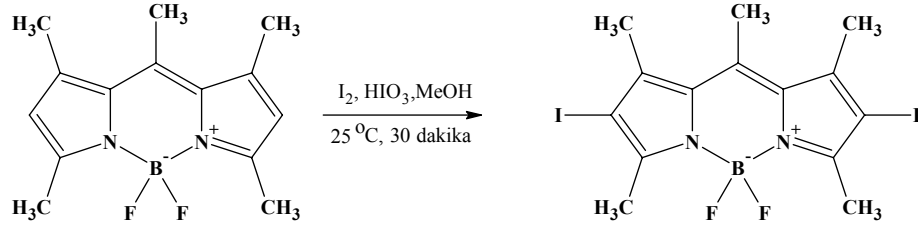


Şekil 2.13 BODİPY Bileşiklerinin Nitrolanması

2.1.4.1.3 Halojenleme

BODİPY çekirdeği 2 ve 6 bölgelerinden Cl^+ , Br^+ ve I^+ gibi halojenler ile katılma reaksiyonları vermektedir. BODİPY çekirdeğine brom, iyot, klor süstituentlerinin

girmesiyle UV-absorbsiyon ve emisyon maksimumunda belirgin bir kırmızıya kayma gözlenir. (Lim S.H. vd. 2010)

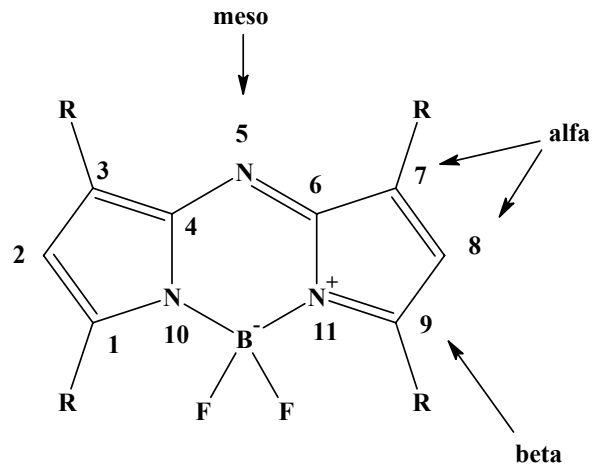


Şekil 2.14 BODİPY Bileşiğinin Halojenlenmesi

2.2 Aza-Dipirometen Bileşiklerinin BF₂ Kompleksleri (Aza-BODİPY)

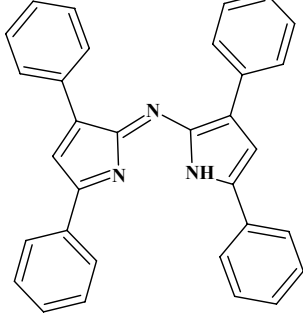
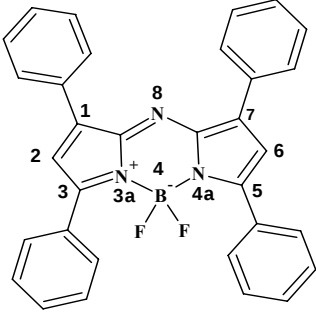
2.2.1 Azadipirometen ve dipirometenlerin BF₂ komplekslerinin adlandırılması

Azadipirometen bileşiklerinin numaralandırma sistemi BODİPY bileşiklerinin numaralandırma sistemine benzer şekilde yapılmaktadır.



Şekil 2.15 Azadipirometen bileşiğinin numaralandırma sistemi

Çizelge 1.3 Azadipirometen ve Aza-BODİPY bileşiklerinin adlandırılması

	N-[(2Z)-3,5-difenil-2H-pirol-2-iliden]- 3,5-difenil-1H-pirol-2-amin
	4,4-diflor-1,3,5,7-tetrafenil-4-bor-3a,4a,8- triaza-s-indasen

2.2.2 Aza-BODİPY Bileşiğinin Tarihçesi

Aza-BODİPY bileşikleri Azadipirometen çekirdeğinin $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bileşiği ile kompleksleştirilmesi ile oluşturulur. Azadipirometen bileşiği ilk defa 1940'lı yıllarda sentezlenmiştir (Roger 1943). Azadipirometenlerin bor kompleksleri 1990'ların başlarında yayımlanmıştır (Allik vd. 1994).

2002 yılında O'Shea ve grubunun Aza-BODİPY bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri, hücre boyama çalışmaları ve fototerapi tedavi yönteminde ajan olarak kullanılmasının anlaşılması ile Aza-BODİPY boyarmaddelere olan ilgi artmıştır (Killoran vd. 2002).

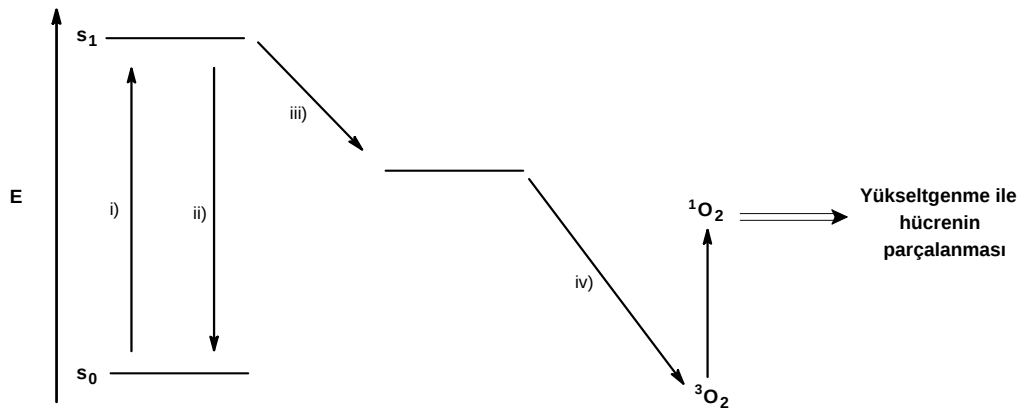
2.2.3 Aza-BODİPY bileşiklerinin genel özellikleri

Aza-BODİPY bileşikleri; genellikle koyu mavi renkli, yüksek erime noktasına sahip boyar maddeler olup, suda çözünmezler. Aza-BODİPY boyarmaddeler güçlü UV

absorbsiyonuna sahip ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapmaya meyilli moleküllerdir. Bulundukları ortamın pH ve polaritesinden çok etkilenmeyen ve fizyolojik koşullarda oldukça kararlı bileşiklerdir. Yapılarındaki küçük değişikliklerle floresans karakteristikleri değiştirilebilir.

Günümüzde Aza-BODİPY boyaları kemosensör alanında aktif florofor olarak kullanılmaktadır. Işık toplama sistemleri, enerji transfer kasetleri, boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri, polimerler, lazer boyaları ve OLED uygulamalarında yüksek kuantum verimleri (genellikle 0,6-1) yüksek ekstinksiyon katsayısı ($60000-80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve bunların fotokararlılığı gibi özelliklerden yararlanılır. Ayrıca değişik alanlarda fotodinamik terapi için ajan ve kemosensör gibi birçok uygulama alanı da ortaya çıkmaktadır

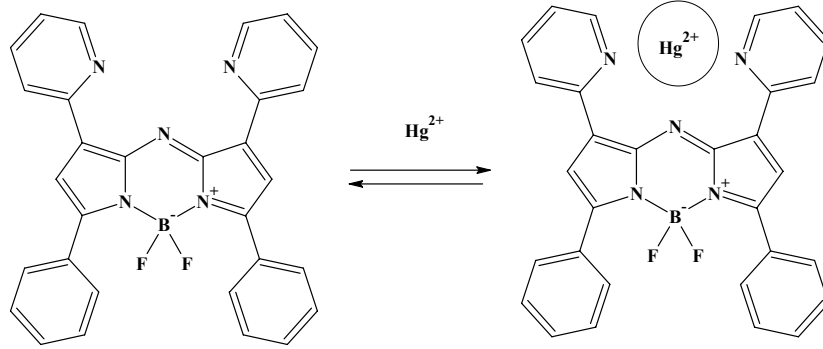
Bazı Aza-BODİPY moleküllerinin kanserli hücreleri seçme özelliği vardır. Kanserli hücre tarafından absorblanan Aza-BODİPY molekülü optik fiberlerle verilen lazer ışığı ile uyarılır. Bu uyarılma sonucunda singlet oksijen oluşturulur (Şekil 2.16). Singlet oksijen çok reaktif bir moleküldür ve çevresindeki biyo moleküllerle hızla reaksiyon verir. Sonuç olarak bu yıkıcı reaksiyonlar hücrenin ölümüne neden olur (Shane O. McDonnell vd. 2005).



Şekil 2.16 Singlet oksijen oluşumu

Aza-BODİPY boyarmaddeler fotodinamik terapinin yanında kemosensör olarak da kullanılmaktadır. Şekil 2.17’de gösterilen bileşik 2’-piridil gruplarında şelatlaşan civa

iyonlarına karşı oldukça seçicidir. Civa iyonu ile kompleksleşmesi, UV-absorbsiyon ve floresans emisyon maksimumlarında kırmızıya kaymaya yol açar (Coşkun vd. 2007).



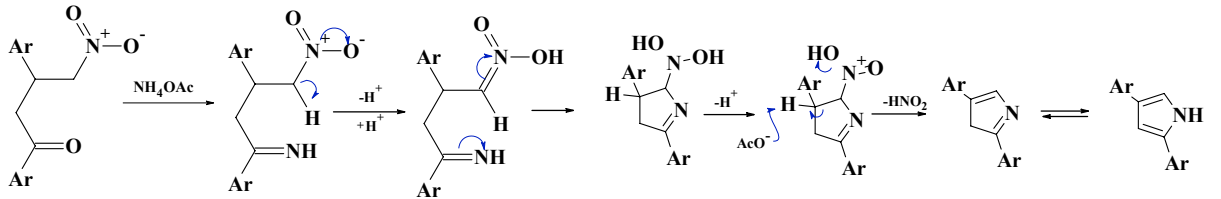
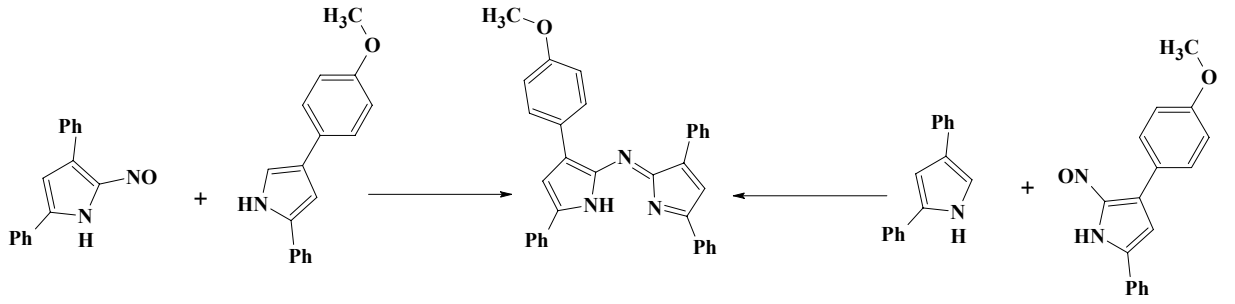
Şekil 2.17 Aza-BODİPY Civa Kemosensörü

2.2.4 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Sentezi

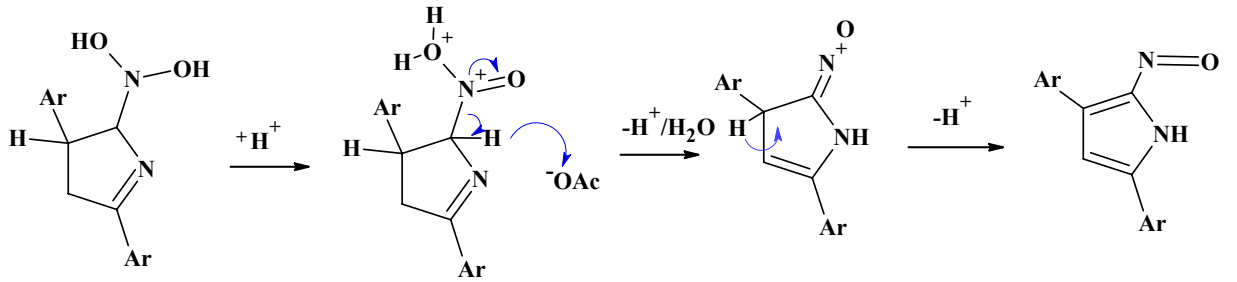
Aza-BODİPY bileşiklerinin sentezi için genellikle iki metot verilmektedir. Birinci metot; 2,4-diaril piroller 5-nitrozo türevlerine dönüştürülür ve sonrasında ikinci bir pirol molekülüyle kondenzasyona sokulur (Şekil 2.18) (Loudet ve Burgess 2007).

İkinci metotta ise nitrometanın kalkona Michael katılması ürününün ve amonyak kaynağıyla azadipirometen bileşiği elde edilir. Daha önceleri bu reaksiyon kuru ortamda çözücüsüz olarak yapılmaktayken artık alkol ortamında yapılmaktadır. Bunun nedeni azadipirometenin alkol varlığında reaksiyon ortamından çökmesi, verim artışı ve ayırma kolaylığıdır (Gorman vd. 2004). Nitrometan katılma ürünlerinden azadipirometen bileşiğinin oluşumu için kabul edilen mekanizma Şekil 2,18’de gösterilmiştir.

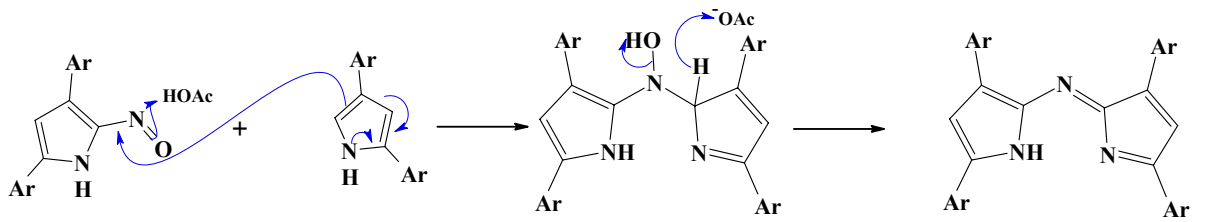
Michael katılma ürününden çıkılarak da azadipirometen kromoforlar hazırlamak mümkündür. Pirol oluşan kondenzasyon basamağında amonyak kaynağı olarak amonyum asetat kullanılır. Azadipirometenlerin sentezi için kuru eritme yönteminde verim neredeyse iki katına çıkararak %50 seviyelerine ulaşmaktadır.



2,4-diaril pirol sentez mekanizması



3,4-diaril-3-nitropirol sentez mekanizması



3,4-diaril-3-nitropirol ve 2,4-diaril pirol'den Azadipirometen sentez mekanizması

Şekil 2.18 Aza-BODİPY boyarmaddelerin reaksiyon mekanizması.

Günümüzde azadipirometen bileşikleri, Şekil 2.18'de gösterilen mekanizmaya göre kalkonlara, nitrometan katılmasından elde edilen, ürünlerden sentezlenmektedir. Reaksiyonlarda alkol olarak metanol yerine bütanol tercih edilmektedir. Bunun nedeni; bütanolün kaynama noktasının yüksek olması ve reaksiyonun daha kısa sürede

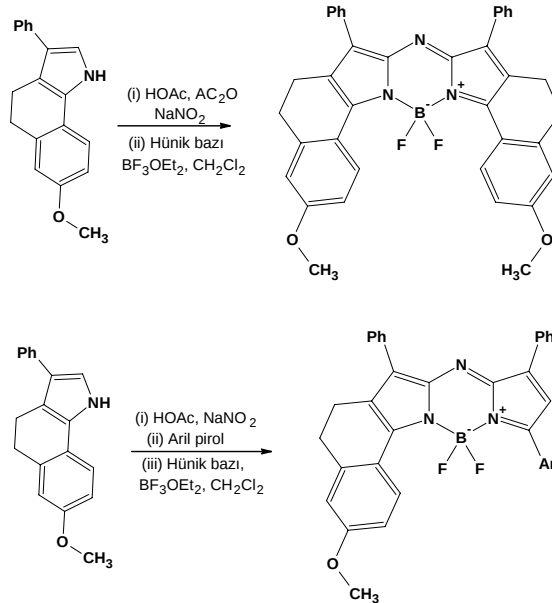
gerçekleşmesi gösterilmektedir. Azadipirometenler alkol ortamında yüksek saflıklarda çöker ve alkolle yıkayarak saflaştırılır (Gorman vd. 2004).

2.2.4.1 Bitişik halkalı Aza-BODİPY sistemleri

Rijit yapıdaki Aza-BODİPY boyalarının absorpsiyon dalga boyunun NIR bölgeye kaydığı ve bazı avantajları olduğu düşünülmektedir. Bunlar;

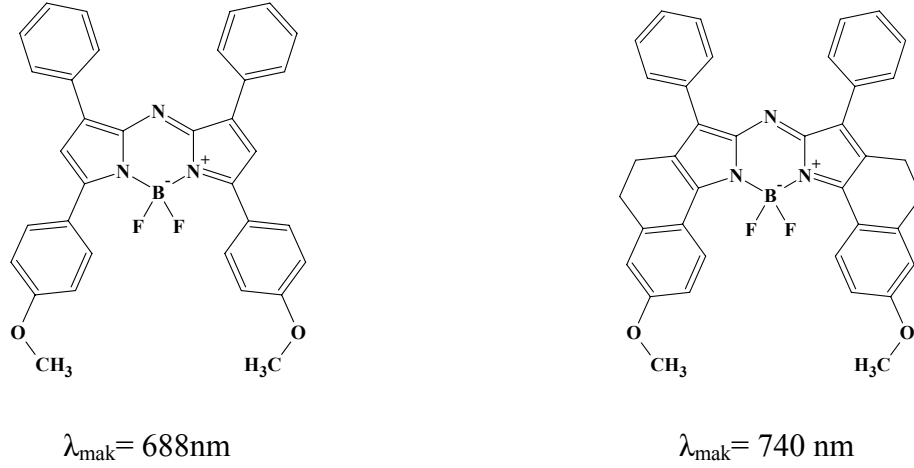
- 1) Azot yerine, karbon bulunduran analogları ile kıyaslandığında maksimum absorpsiyonun batokromik kayma göstermesi,
- 2) Yüksek soğurma katsayısı ve yüksek floresans kuantum verimine neden olması
- 3) Sisteme çok iyi bir konjugasyon kazandırması ve bu sayede boyanın uzundalga boylarında absorpsiyon yapması gibi nedenlerden dolayı bu moleküller sentezlenmektedir. Aza-BODİPY bitişik halkalı bileşiklerin sentezinde nitrozopirollerin sentezlenmesi gerekir, ancak nitrozo bileşiğinin elde edilmesindeki güçlüklerden dolayı bitişik halkalı Aza-BODİPYleri sentezlemek için bitişik halkalı piroller kullanılmaktadır (Zhao ve Carreire 2005).

Bitişik halkalı Aza-BODİPYle Şekil 2.19’de gösterildiği gibi 2,4-diarilpirollerden, kondenzasyonu ve ardından bor triflorürle kompleksleştirilmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 2.19 Bitişik halkalı Aza-BODİPY bileşiklerinin sentezi

Bitişik halkalı sistemler yüksek molekül (yapısal rijitlik) ve foto kararlılığı sayesinde yüksek floresansa sahiptirler (> 650 nm). Bitişik halkalı sistem, tetraaril-Aza-BODİPY sistemi ile karşılaştırıldığında bitişik halkalı olan Aza-BODİPY bileşiklerinde 52 nm lik kırmızıya kayma gözlenmiştir. Benzer bileşiklerin absorpsiyon dalga boylarında kayma şekil 2.20’de görülmektedir. Bu boyar maddeler CHCl_3 içerisinde yapısında değişme olmadan aylarca kalabilmektedir (Zhao ve Carreire 2005).

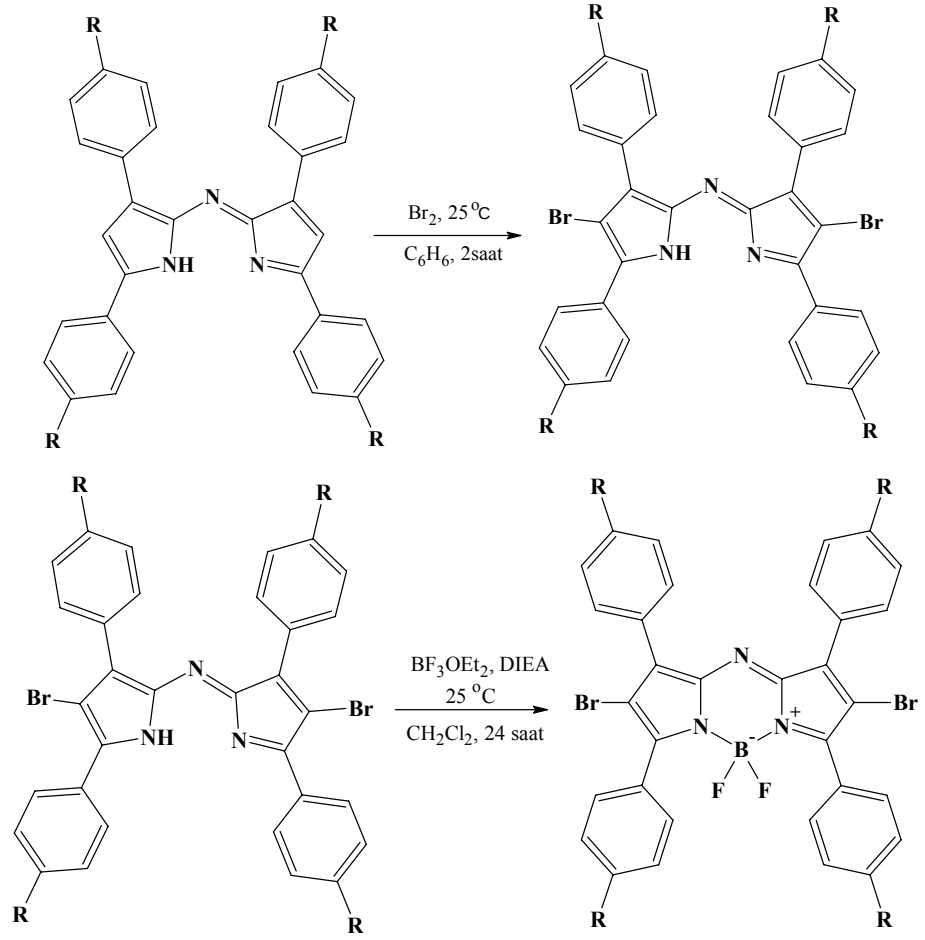


Şekil 2.20 Bitişik halkalı ve tetraaril Aza-BODİPY sistemleri

2.2.5 Aza-BODİPY bileşiklerinin reaksiyonları

2.2.5.1 Halojen katılma reaksiyonu

Azadipirometen çekirdeğindeki pirol halkaları, elektrofilik etkilere (saldırılara) karşı yüksek reaktivlik gösterir. Bu nedenle Azadipirometen bileşiklerinin her iki β -karbonu kolaylıkla halojenlenebilir. β -Halojen elde edilmesinde aza-dipirometen ligandlarından çıkılmalıdır. Bu reaksiyon için bor kompleksleri tercih edilmemektedir. Azadipirometen bileşiğinin oda sıcaklığında brom ile etkileşmesi sonucu her iki pirol halkası bromlanır, daha sonra oluşan ürün BF_3OEt_2 ve DIEA ile reaksiyona sokularak BF_2 kompleksi sentezlenir (Şekil 2.21).

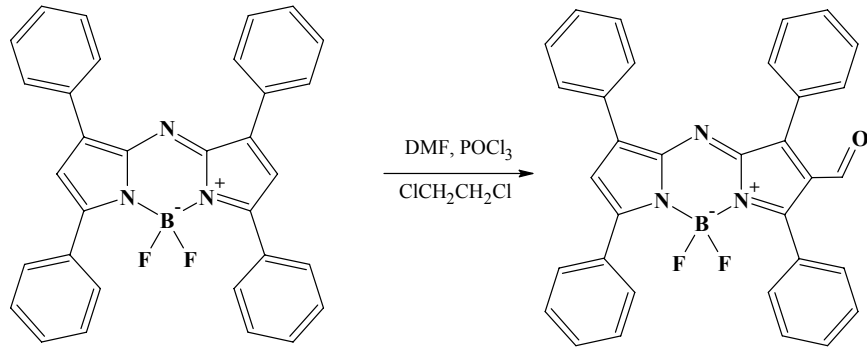


Şekil 2.21 Azadipirometenin bromlanması ve BF_2 kompleksi

Halojenleme, BODİPY bileşilerinin bromlanması, absorpsiyon dalga boyunu kırmızıya kaydırırken, Aza-BODİPY bileşiklerinin bromlanması ile absorpsiyon dalga boyu mavi bölgeye kaymaktadır. Aza-BODİPY bileşiklerinin bromlanması ile absorpsiyon dalga boyunda 7 ile 16 nm'lik mavi bölgeye kayma gözlenmiştir (Gorman vd. 2004).

2.2.5.2 Formilleme reaksiyonu

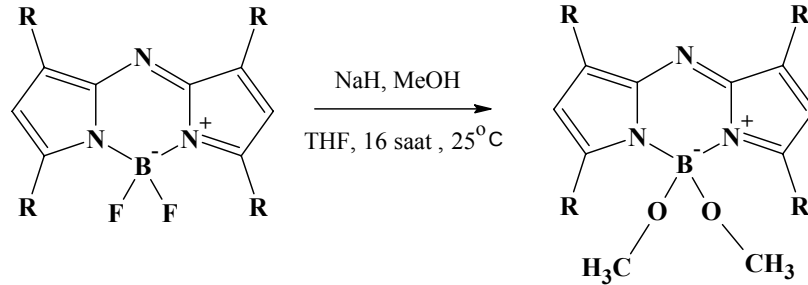
Vilsmeier-Haack reaktifi DMF/POCl_3 kullanılarak 1,2-dikloretan içerisinde Aza-BODİPY bileşiğinin pirollerinin yalnızca birisi 8- pozisyonundan formillenebilir. Aza-BODİPY bileşiğinin formillenmesi absorpsiyon dalga boyunu 22 nm mavi bölgeye kaydırmaktadır (Jiao vd. 2009) (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Aza-BODİPY bileşiğinin Formillenmesi

2.2.5.3 Bor üzerindeki florların yer değıştirme reaksiyonu

Aza-BODİPY bileşiklerinin THF içerisindeki çözeltisine $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ilavesi ile bor üzerindeki florlar oksijen gruplarıyla yerdeğıştirilebilir. Bu yerdeğıştirme Aza-BODİPY bileşiklerinin absorpsiyon dalga boyunun az da olsa mavi bölgeye kaydırır (Palma vd. 2009) (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Bor üzerindeki florun yer değıştirme reaksiyonu

2.2.6 Aza-BODİPY ve BODİPY bileşiklerinde floresansı etkileyen faktörler

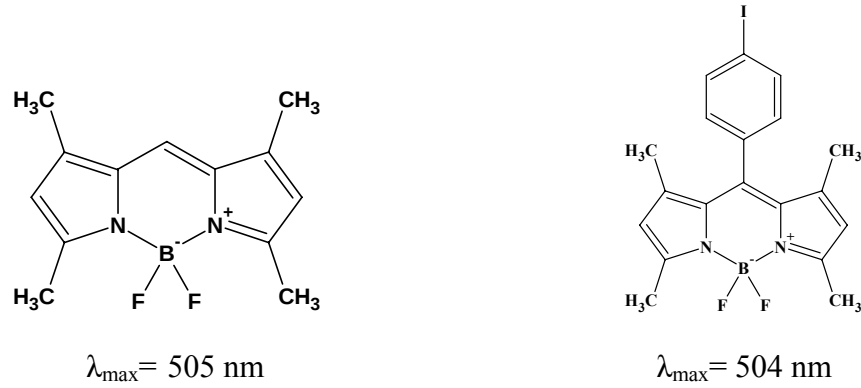
Bir maddenin floresansı üzerine hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etkilidir. Floresansı etkileyen faktörler; yapı, yapısal rijitlik, pH, sıcaklık ve çözücünün polaritesidir.

Bunun yanı sıra Aza-BODİPY ve BODİPY bileşiklerinin absorpsiyon dalga boyunu kırmızı bölgeye kaydırmada 3 temel unsur bulunmaktadır. Bunlar ;

- 1) Güçlü Elektron Verici Gruplar (Süstitüentler)
- 2) Yapısal Rijitlik (Düzlemsellik)
- 3) Aza-BODİPY veya BODİPY çekirdeğine bağlı konjuge gruplardır (Zhao ve Carreire 2005).

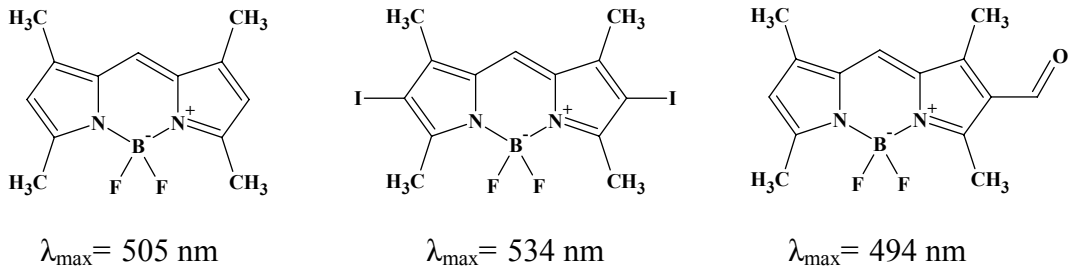
2.2.6.1 BODİPY ve Aza-BODİPY bileşiklerinde substitüe grupların floresansa etkisi

BODİPY çekirdeğinin meso pozisyonunda fenil grubunun bulunması absorbsiyon dalga boyuna etkisi çok fazla değildir.



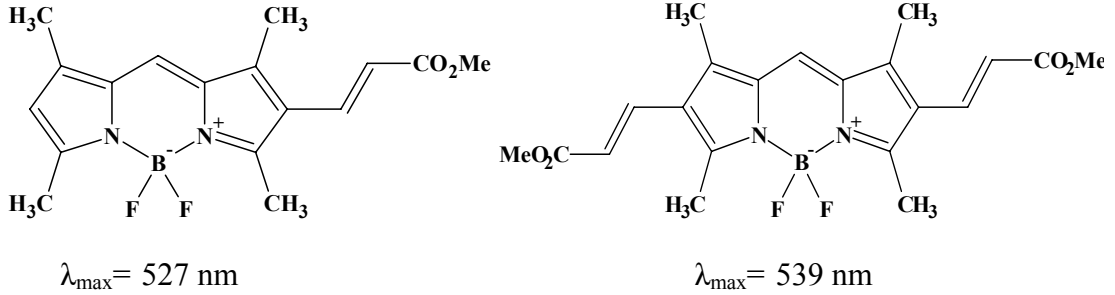
Şekil 2.24 BODİPY çekirdeği ve meso fenil süstitüe BODİPY bileşiği

Ancak pirol halkalarına bağlı süstitüe grupların absorbsiyon dalga boyuna etkileri daha fazladır. Pirol halkalarının 2 ve 6 karbonlarındaki elektron çekici gruplar absorbsiyon dalga boyunu kırmızıya kaydırırken elektron salıcı gruplar absorbsiyon dalga boyunu mavi bölgeye kaydırmaktadır.



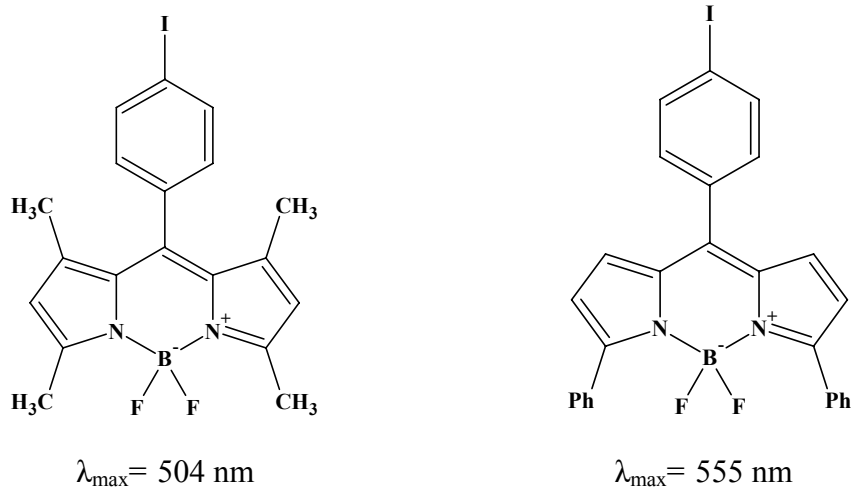
Şekil 2.25 BODİPY çekirdeğinin 2 ve 6 pozisyonundaki elektron çekici ve salıcı gruplar

Pirol halkalarının 2- ve 6- bölgelerindeki konjuge sistemler absorpsiyon dalga boyunu kırmızı bölgeye kaydırmaktadırlar. (Lim S.H.vd. 2010)



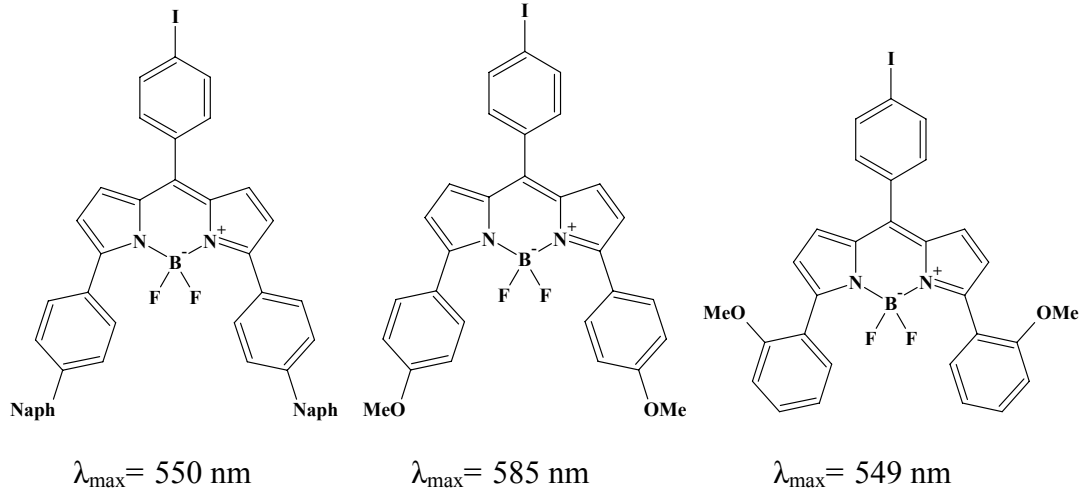
Şekil 2.26 BODİPY çekirdeğinin 2 ve 6 pozisyonundaki konjuge gruplar

BODİPY bileşiğinin 3- ve 5- konumunda aromatik bileşiklerin bulunması absorpsiyon dalga boyunu kırmızı bölgeye kaydırmaktadır.



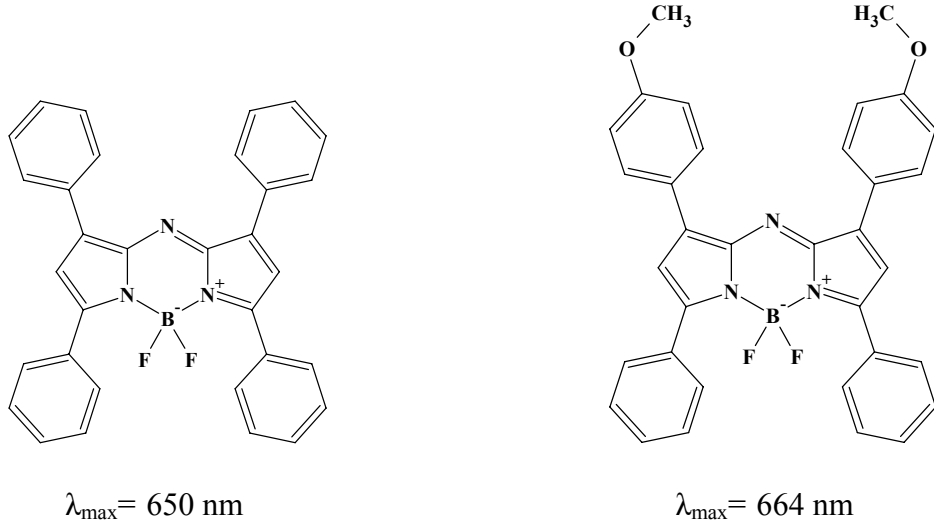
Şekil 2.27 BODİPY çekirdeğinin 3 ve 5 pozisyonlarında metil ve fenil grupları

BODİPY çekirdeğinin 3- ve 5- konumundaki elektron çekici gruplar absorpsiyon dalga boyunu kırmızıya elektron salıcı gruplar ise mavi bölgeye kaydırmaktadır. Bunun yanı sıra fenil 4- sübtitüe ve 2- sübtitüe metoksi grupları incelendiğinde para pozisyonun absorpsiyon dalga boyunu kırmızıya kaydıracağı görülmektedir (Burghart vd. 1999).



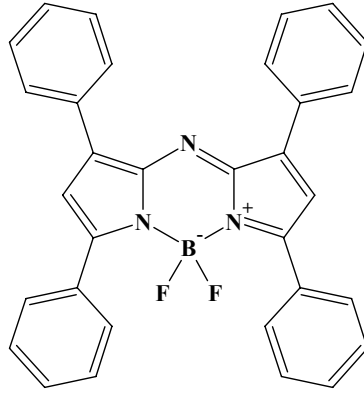
Şekil 2.28 BODİPY çekirdeğinin 3 ve 5 pozisyonundaki gruplar

Aza-BODİPY bileşiklerinin 3-pozisyonunda bulunan fenil sübtientlerinin absorbsiyon dalga boyuna etkisi çok fazla olmamasına karşın kırmızı bölgeye kaydırmaktadır. 3-Pozisyonunda elektron verici gruplar absorbsiyon dalga boyunu kırmızı bölgeye, elektron çekici gruplar ise mavi bölgeye kaydırmaktadır (Loudet vd 2008).

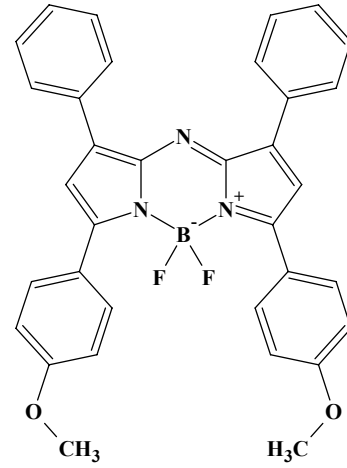


Şekil 2.29 Aza-BODİPY bileşiğinin 3- pozisyonunda sübtitüe fenil gruplar

Aza-BODİPY bileşiklerinde 5- pozisyonundaki sübtitüe fenil grupların absorbsiyon dalga boyuna etkisi, 3- pozisyonuna göre daha fazladır.



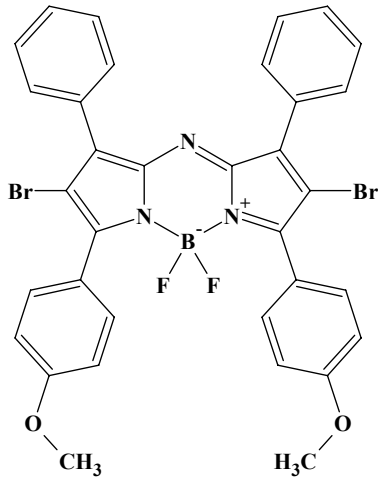
$$\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$$



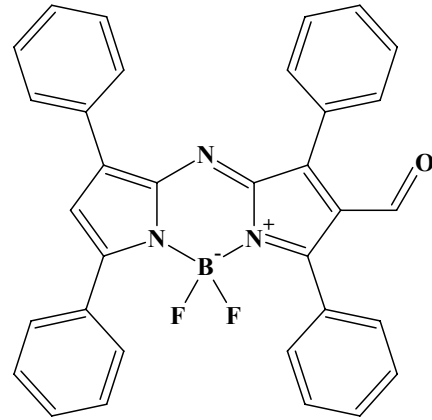
$$\lambda_{\max} = 688 \text{ nm}$$

Şekil 2.30 Aza-BODİPY bileşiğinin -5 süstitüe fenil bileşiği

BODİPY bileşiğinde 2- ve 6- pozisyonuna elektron çekici grupların bağlanması absorpsiyon dalga boyunu kırmızı bölgeye, elektron salıcı grupların bağlanması absorpsiyon dalga boyunu mavi bölgeye kaydırmasına karşın Aza-BODİPY çekirdeğinin 2- ve 8- pozisyonuna elektron çekici grupların bağlanması ya da elektron salıcı grupların varlığı absorpsiyon dalga boyunu mavi bölgeye kaydırmaktadır (Gorman vd. 2004), (Şekil 2.31).



$$\lambda_{\max} = 679 \text{ nm}$$

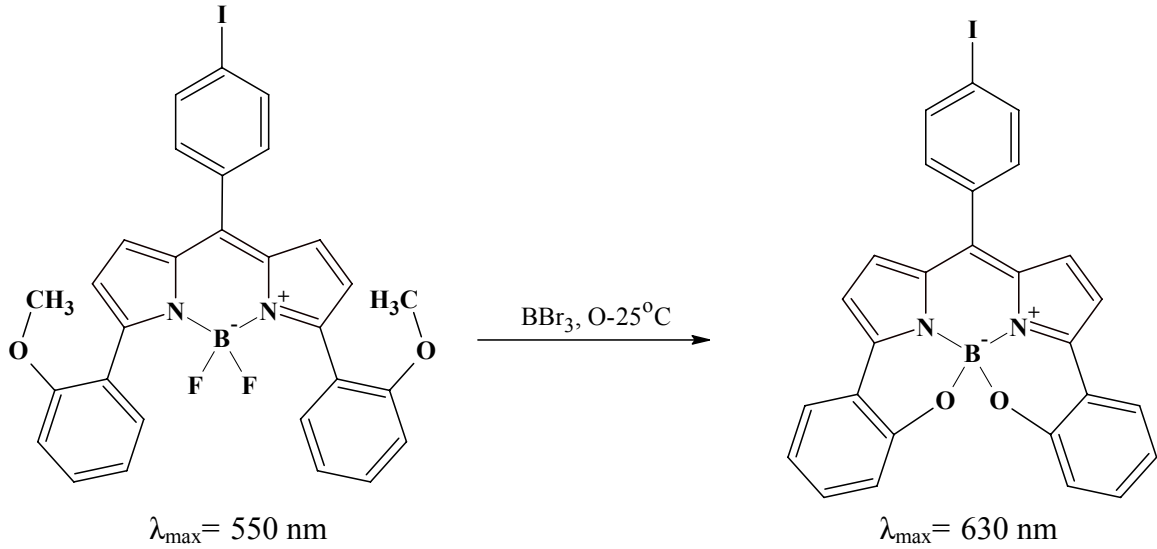


$$\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$$

Şekil 2.31 Aza-BODİPY bileşiğinde elektron salıcı ve elektron çekici gruplar

2.2.6.2 Aza-BODİPY ve BODİPY bileşiklerinde fenil rijitliğin etkisi

BODİPY bileşiklerinde 3- ve 5- pozisyonunda bulunan fenil halkalarının BODİPY çekirdeğine bağlandığı sigma (σ) bağının çevresinde döndüğü bilinmektedir. Bu halkaların dönmesinin engellenmesi ile oluşturulan rijit yapılarda absorpsiyon dalga boyu kırmızı bölgeye kaymaktadır.



Şekil 2.32 Rijitleştirilmiş BODİPY bileşiği

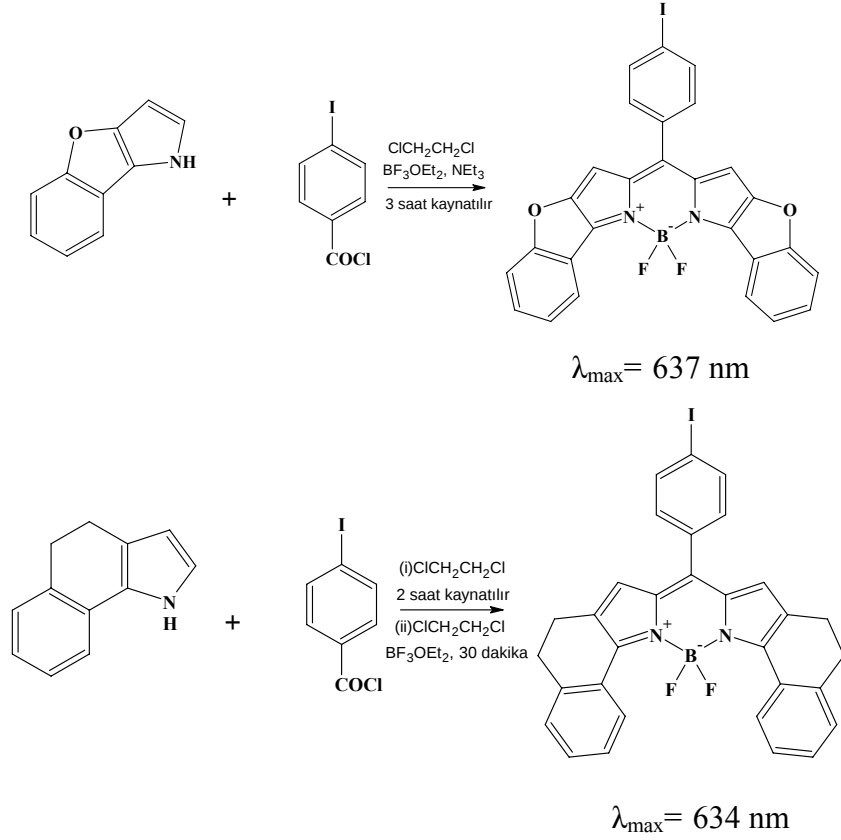
Bu moleküllerde absorpsiyon dalga boyunun kırmızı bölgeye kayması konjugasyonun genişlemesine bağlanmaktadır.

Bu molekülün tek kristali X ışını kırınım spektroskopisiyle incelendiğinde tetrahedral yapıda bulunan bor kompleksinin fenil halkasının bükülerek bor bileşiğine bağlanması ile bozulmuş tetrahedral yapıyı meydana getirmiştir.

Rijitleşmiş BODİPY molekülünde açılar; O-B-O $107,5^\circ$, N-B-N $105,5^\circ$, O-B-N $115,4^\circ$ olarak bulunmuştur. İdeal tetrahedral yapı ise $109,5^\circ$ 'dir. Bu da tetrahedral yapının bozulduğunun bir kanıtıdır (Kim vd. 1999).

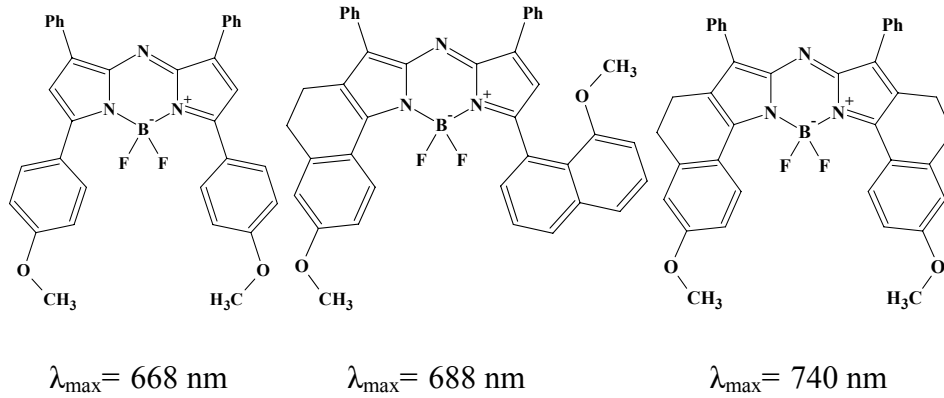
Birleştirilmiş pirol sistemlerden hazırlanan BODİPY bileşiklerinde de absorpsiyon dalga boyu kırmızı bölgeye kaymaktadır. Absorpsiyon dalga boyunun artması BODİPY

çekirdeğinin sahip olduğu enerjinin halka içinde kalmasını sağlanmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü aromatik süstie grupların içerdiği termal yollardan dolayı halkanın enerjisi kaybedilmektedir (Chen vd. 2000).



Şekil 2.33 Bitişik halkalı BODİPY bileşikler

Benzer şekilde bitişik halkalı sistemler sayesinde Aza-BODİPY bileşiklerinin absorpsiyon dalga boyları kırmızı bölgeye kaymaktadır. Aza-BODİPY çekirdeği ile süstüte fenil gruplarının aynı düzlemde olması elektron aktarımını kolaylaştırırken bitişik halkalı olmayan sistemlerde fenil süstitüe gruplar bükülerek Aza-BODİPY çekirdeğinden farklı bir düzlemde kalır. Bu nedenle elektron aktarımı zayıflar ve absorpsiyon dalga boyu mavi bölgeye kayar.

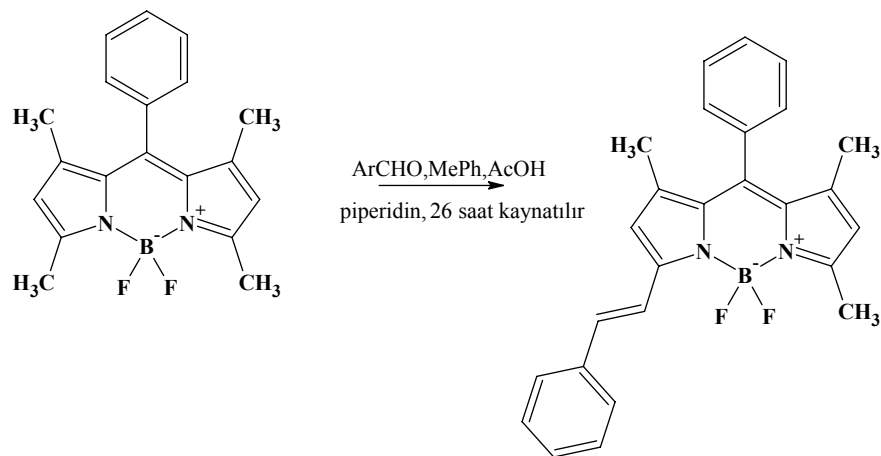


Şekil 2.34 Bitişik halkalı Aza-BODİPY sistemler

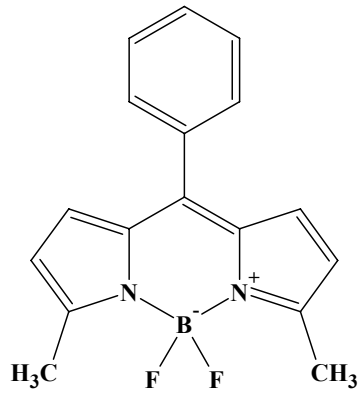
2.2.6.3 Konjuge sistemler

Elektron hareketini kolaylaştıran konjuge sistemlerde absorpsiyon dalga boyu kırmızı bölgeye kaymaktadır. Bu nedenle çeşitli yöntemlerle BODİPY ve Aza-BODİPY bileşiklerinin konjugasyonu arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır.

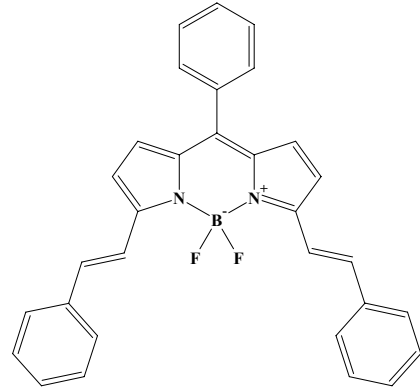
BODİPY bileşiklerinin 3- ve 5-metil süstitüentlerinin Knoevenagel reaksiyonu verebilecek kadar asidik oldukları bilinmektedir. Bu sayede, 3,5-dimetil BODİPY bileşiklerinin aromatik aldehyitlerle kondenzasyonundan stil BODİPY türevleri elde edilmektedir (Loudet ve Burgess, 2007) (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 Knoevenagel Reaksiyonu ile BODİPY Sentezi



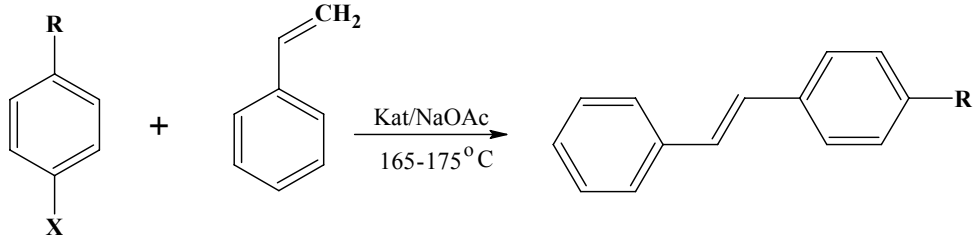
$$\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max} = 628 \text{ nm}$$

Şekil 2.36 BODİPY bileşiği ve Stril BODİPY bileşiği

Konjuge gruplu Aza-BODİPY bileşiklerin sentezlenmesinde Heck eşleşme reaksiyonu kullanılmaktadır. Heck eşleşme reaksiyonu paladyum komplekslerinin katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir. (Lee vd. 2004)

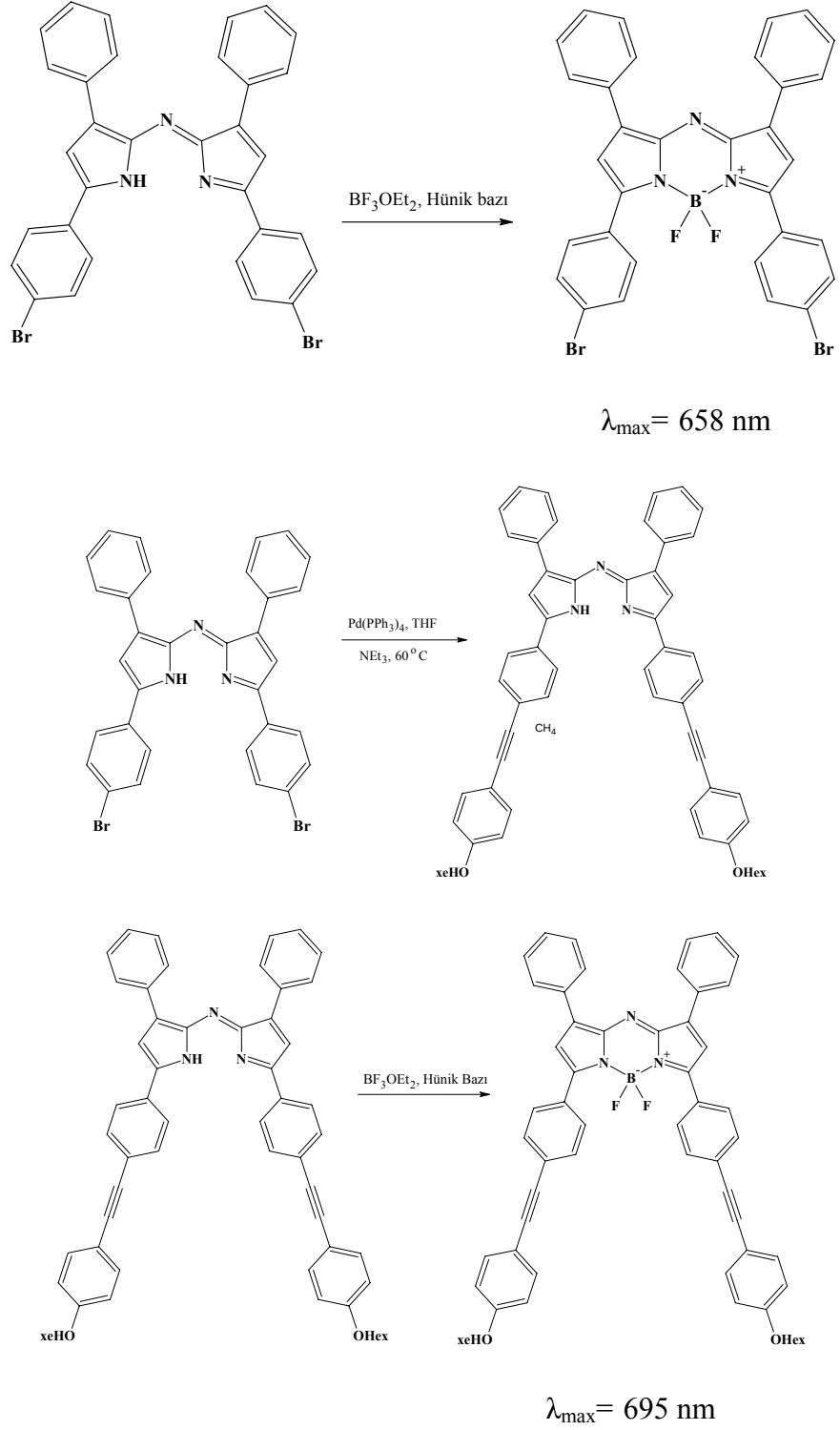


Şekil 2.37 Heck Eşleşme Reaksiyonu

Heck Eşleşme reaksiyonu azadipirometen bileşiği kullanılarak yapılmaktadır. Daha sonra oluşan konjuge gruplu ligand BF_3OEt_2 ve Hünik bazı kullanılarak BF_2 komplekslerine dönüştürülmektedir (Bouit vd. 2009).

Benzer şekilde Azadipirometen bileşikleri üzerinden üç bağlı konjuge sistemler sentezlenebilmektedir. Bu reaksiyon Sonagashira reaksiyonu olarak bilinmektedir. THF veya DMF çözücülerinin içerisinde paladyum katalizörü ve baz kullanılarak brom üzerinden karbon-karbon üç bağlı konjuge sistemli ligandlar sentezlenmektedir. Oluşan konjuge gruplu ligand BF_3OEt_2 ve Hünik bazı kullanılarak BF_2 komplekslerine dönüştürülmektedir. (Bellier vd. 2011)

Şekil 2.38’de üç bağı konjuge grupların sentezi ve üç bağı konjuge grupların absorpsiyon dalga boyuna etkisi verilmiştir.



Şekil 2.38 Aza-BODİPY konjuge sistemlerin sentezi ve absorpsiyon dalga boyu

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin **erime noktaları**, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edildi. **IR spektrumları** KBr disk üzerinden Mattson 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000-400 cm⁻¹ aralıkta kaydedildi ve FIRST ile SPECTRUM VIEVER software programları kullanılarak değerlendirildi. **UV spektrumları** “UNICAM UV series Spectrometers” ile kaydedildi ve UNICAM UV’ series Quartz Software kullanılarak değerlendirildi. **Floresans spektrumları** “Perkin Elmer L5S55 Fluorescence Spectrometer” cihazıyla kaydedildi. Bileşiklerin ¹H-, ¹³C-NMR ve kütle spektrumları Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarı ve Eskişehir Anadolu Üniversitesi’nden alındı. **¹H-NMR** (500 MHz SiMe₄, iç standart) spektrumları Bruker DPX FT NMR spectrometer, **¹³C-NMR** (101.6 MHz, CDCl₃, SiMe₄, iç standart) spektrumları Bruker Avance DPX-400-NMR ve Bruker DPX-FT-NMR (500 MHz) spektrometresi ile, kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ marka LC/MS cihazı ile kaydedildi.

3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılması

Kullanılan maddeler çizelge 3.1’de ve çözücüler ise, çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Üretici Firma
p-metoksibenzaldehit	Sigma-Aldrich
p-tolilbenzaldehyt	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.1 Kullanılan maddeler (devamı)

Amonyum asetat	Sigma-Aldrich
Brom	Merck
Fosforoksiklorür	Sigma-Aldrich
Bor tribromür	Sigma-Aldrich
Silikajel	Merck
Nitrometan	Sigma-Aldrich
Diizopropil etil amin	Sigma-Aldrich
Dietil amin	Sigma-Aldrich
Potasyum fosfat	Sigma-Aldrich
p-klorbenzaldehit	Sigma-Aldrich
3,4-dimetoksibenzaldehit	Sigma-Aldrich
Asetofenon	Sigma-Aldrich
Bor triflorür eterat	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler

Etil alkol	Merck
Metil akol	Merck
Bütanol	Fuluka
Diklorometan	Merck
Benzen	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler (devamı)

Etil asetat	Merck
Dietil eter	Merck
Dimetil formamid (DMF)	Sigma-Aldrich
Diklorethan	Merck

Sentez öncesinde kullanılacak kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması için yapılan işlemler aşağıda sıralanmıştır.

MeOH

150°C’de kurutulmuş CaO ile geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı, bir gece bekletildi ve fraksiyon başlığı kullanılarak destillendikten sonra kullanıldı.

Diklormetan

Fosfor pentaoksit üzerinde bir gece bekletildikten sonra destillendi

Benzen

Sodyum teli çekildikten sonra destillendi

EtOH

150°C’de kurutulmuş CaO ile geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı, bir gece bekletildi ve fraksiyon başlığı kullanılarak destillendikten sonra kullanıldı

Dimetilformamid

500°C’ ye kadar kızdırılmış MgSO₄ ile bir gece bekletildi ve vakum altından destillendikten sonra kullanıldı.

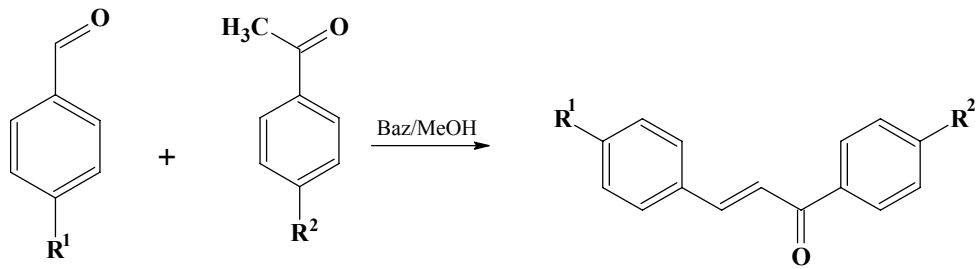
Silikajel

Kullanılmadan önce 150°C' de aktive edildi

3.2 Yöntem

3.2.1 3-diaril-2-propenon (Kalkon) türevlerinin (1a, 1b, 1c, 1d) sentez yöntemi

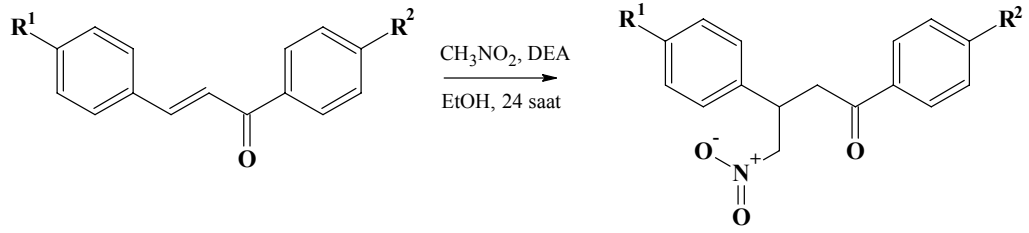
Kalkon genellikle Claisen-Schmidt kondensasyonu ile sentezlenmektedir. Aromatik aldehitlerin bazik ortamda asetaldehit, aseton, asetofenon gibi bileşiklerden oluşan karbon nükleofilleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonlarına Claisen-Schmidt kondensasyonu denir. Bunlar, aldol tipi katılma reaksiyonları olmakla birlikte aldol ürünü olan hidroksikarbonil bileşikleri izole edilemez, reaksiyon ortamında su açığa çıkarak, aromatik halka ile konjüge çift bağlı bileşikler meydana getirirler. 1 mol aldehit ve 1 mol asetofenonun kondensasyonu ile kalkon türevleri **1a, 1b, 1c, 1d** elde edilir (3.2.1).



(3.2.1)

3.2.2 1,3-diaril-2-propenon'un nitrolanması (2a, 2b, 2c, 2d)

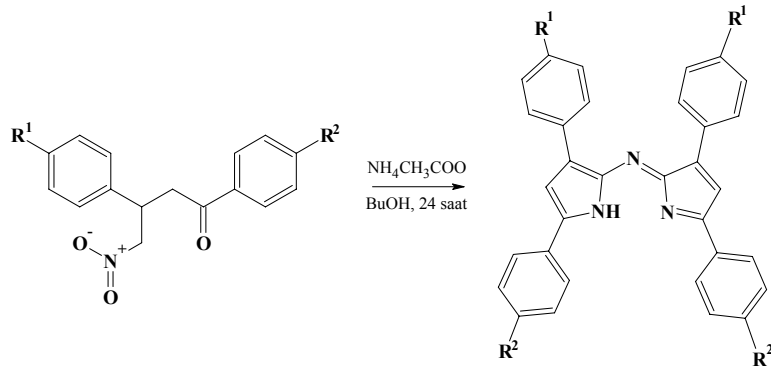
Nitrometanın α,β -doymamış esterlere katılması ile oluşur. Bu reaksiyona Michael katılması denir. Michael katılması bilinen en eski ve en verimli karbon-karbon bağı oluşturma yöntemidir. Klasik olarak çözücü içerisinde güçlü baz varlığında gerçekleştirilir. 1mol kalkon ve 5 mol nitrometanın Micheal katılma reaksiyonu ile bileşik **2a, 2b, 2c, 2d** elde edildi (3.2.2).



(3.2.2)

3.2.3 Azadipirometen türevlerinin sentez yöntemi (3a, 3b, 3c, 3d)

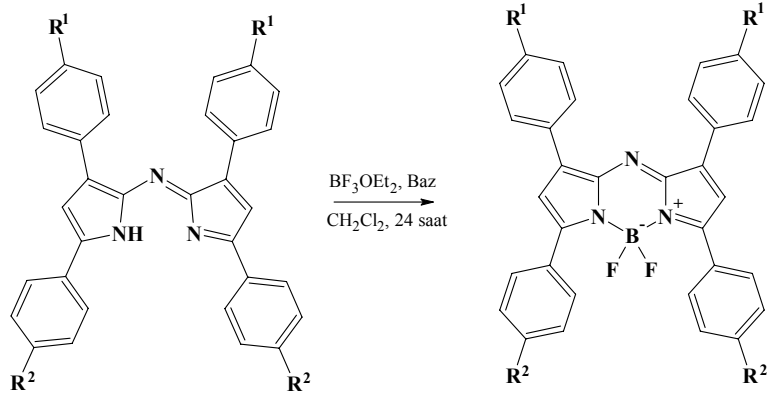
Nitrolanmış ürün amonyum asetat ile reaksiyonu sonucunda aza-dipirometen sentezlenir. Bu işlem etanol bütanol ya da katı amonyum asetat içerisinde gerçekleştirilebilir. Bütanol içerisinde yapılan reaksiyonun verimi daha yüksektir. Çözücü kullanılmadan, katı amonyum asetat içerisinde çıkış maddelerinin ısıtılması ile Azadipirometen ligandları sentezlenebilmektedir. EtOH ve BuOH kullanılarak 3,70 mmol nitrolanmış ürün ve 0,13 mol amonyum asetat kullanılarak bileşik **3a**, **3b**, **3c**, **3d** bileşikleri elde edildi(3.2.3).



(3.2.3)

3.2.4 Aza-BODİPY bileşiklerinin sentez yöntemi (4a, 4b, 4c, 4d)

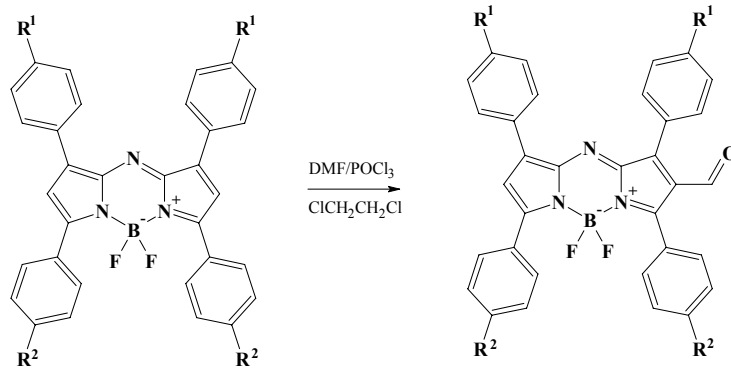
Azadipirometen bileşikleri bazık ortamda bor triflorür eterat (BF₃OEt₂) ile reaksiyonu sonucu Aza-BODİPY bileşikleri sentezlenmektedir.



(3.2.4)

3.2.5 Aza-BODİPY bileşiklerinin formillenmesi (4a1, 4c1)

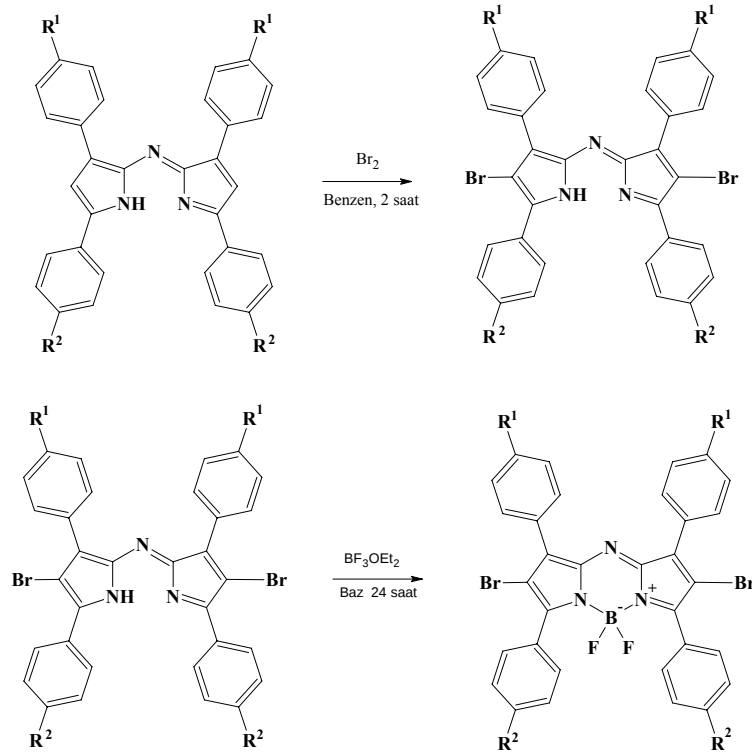
DMF/POCl₃ karışımı içerisinde Aza-BODİPY bileşiği ilave edilir. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra içerisinde doygun NaHCO₃ ilave edilerek 1 saat daha karıştırılır. Karışım silika dolgulu kolondan saflaştırılması ile formillenmiş Aza-BODİPY bileşiği elde edilir (3.2.5).



(3.2.5)

3.2.6 Aza-BODİPY bileşiklerinin 2 ve 8 konumlarının bromlanması (4b2)

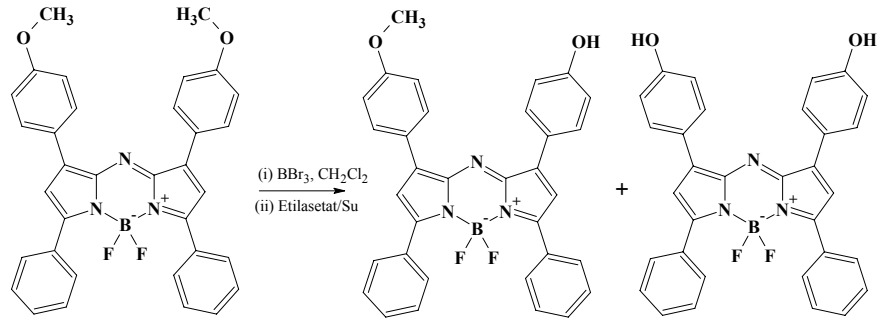
Azadipirometen ligandı benzen içerisinde Br_2 ilavesi ile pirol halkalarının 2 ve 8 pozisyonundan bromlanır. Oluşan ürün BF_3OEt_2 ve Hunik bazı ile bor kompleksi sentezlenmektedir. Aza-BODİPY bileşiğinden çıkılarak 2 ve 8 konumlarının bromlanması uygun değildir. Çünkü bor atomuna bağlanan florürlerin değişmesi söz konusudur (3.2.6).



(3.2.6)

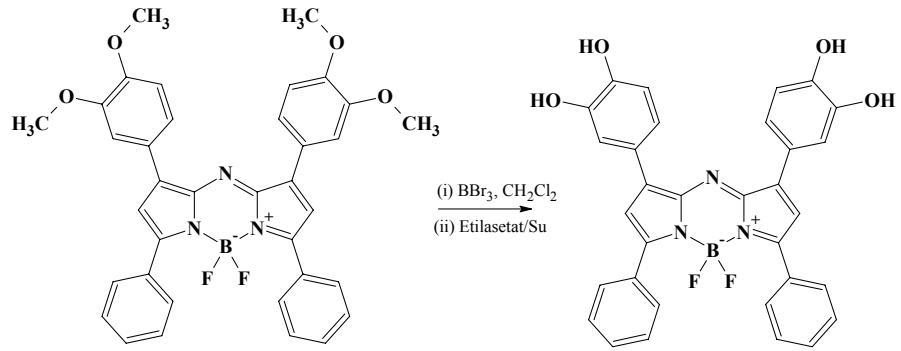
3.2.7 Hidroksi aromatik Aza-BODİPY bileşiklerinin (5a, 5b, 5c) sentez yöntemleri

Metoksi substitue Aza-BODİPY (**4c**) bileşiği diklormetan içerisinde çözülür. İçerisine BBr_3 ilave edilir. Karışım 1:1 Etilasetat/Su karışımında hidroliz edilir. Elde edilen karışım silika dolgulu kolonda ayrılarak bileşik **5a** ve **5b** elde edilir (3.2.7).



(3.2.7)

Çıkış maddesi oklarak Dimetoksi süstitüe Aza-BODİPY (**4d**) bileşipği kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz sonucu **5c** bileşiği oluşmaktadır (3.2.7).



(3.2.7)

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Kalkon Bileşiklerinin Sentezi

4.1.1 (2E)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1a)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 5,35 g (44,50 mmol) p-tolilaldehit 66,75 mL etil alkolde çözöldü. Üzerine 5,35 g (44,50 mmol) asetofenon ve 1,45 g (6,67 mmol) K₃PO₄ ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzöldü, etil alkolden kristallendirildi, verim: 8,42 g (%85,18), en.95-98°C.

4.1.2 (2E)-3-(4-klorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1b)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 5,62 g (40 mmol) 4-klor benzaldehit 60 mL etil alkolde çözöldü. Üzerine 4,80 g (40 mmol) asetofenon ve 1,30 g (6 mmol) K₃PO₄ ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzöldü, etil alkolden kristallendirildi, verim: 7,89 g (%81,25), en. 101-102°C.

4.1.3 (2E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1c)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 8,17 g (60 mmol) 4-metoksi benzaldehit 90 mL etil alkolde çözöldü. Üzerine 1,97 g K₃PO₄ ve 7,21 g (60 mmol) asetofenon ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çökelek süzöldü, etil alkolden kristallendirildi, verim:7,86 g (%55), en. 52-53°C.

4.1.4 (2E)-3-(3,4-dimetoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (1d)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3,60 g (30 mmol) 3,4-dimetoksi benzaldehit 45 mL Etil alkolde çözöldü. Üzerine 3,60 g (30 mmol) asetofenon ve 0,99 g (4,50 mmol) K₃PO₄ ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzöldü, etil alkolden kristallendirildi, verim: 6,30 g (%57), en. 83-84°C.

4.2 Kalkon Türevlerinin Nitrolanması

4.2.1 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2a)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 5,56 g (25 mmol) (2E)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**1a**) 250 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 13 mL (125 mmol) dietilamin ve 7 mL (125 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim: 5,46 g (%77,6), en. 73-75°C.

4.2.2 3-(4-klorfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2b)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 6,07 g (25 mmol) (2E)-3-(4-klorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**1b**) 250 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 13 mL (125 mmol) dietilamin ve 7 mL (125 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü soğukta çöktürüldü, verim: 5,58 g (%74), en. 76-78°C.

4.2.3 3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2c)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 7,15 g (30 mmol) (2E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**1c**) 300 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 15,6 mL (150 mmol) dietilamin ve 8,4 mL (150 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı . Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve EtOH döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim : 6,47 g (%72,5), en. 56-58°C.

4.2.4 3-(3,4-dimetoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (2d)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 5,37 g (20 mmol) (2E)-3-(3,4-dimetoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on (**1d**) 200 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 5,60 mL (100 mmol)

dietilamin ve 10,40 mL (100 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve EtOH döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim: 4,25 g (%65), en.60-62°C.

4.3 Azadipirometen Ligandlarının Sentezi

4.3.1 [3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (3a)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (**2a**) 4,72 g (16,65 mmol) amonyum asetat 45 g (0,58 mol) ve 180 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, çözücünün yarısı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve süzüldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 1,75 g (%22 verim), en. 271-290°C.

4.3.2 [3-(4-klorfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (3b)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-klorfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (**2b**) 2,23 g (7,40 mmol) , amonyum asetat 20 g (0,26 mol) ve 80 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 0,88 g (%22), en. 315-318°C.

4.3.3 [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (3c)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (**2c**) 3,30 g (11,10 mmol) , amonyum asetat 30 g (0,39 mol) ve 120 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına

soğutuldu ve süzöldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 1,25g (%22), en. 281-282°C.

4.3.4 3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (3d)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(3,4-dimetoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on (**2d**) 3,27 g (10 mmol), amonyum asetat 26,90 g (0,35 mol) ve 120 mL bütanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzöldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 1,99 g (%34), en. 184-186°C.

4.4 Azadipirometen Ligandlarının BF₂ Komplekslerinin Sentezi

4.4.1 Bor diflorür[3-(4-metilfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4a)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 1,00 g (2,10 mmol) [3-(4-metilfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (**3a**) 300 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Üzerinde 3,75 mL (21,56 mmol) diizopropiletilamin ve 1,65 mL (13,45 mmol) BF₃OEt₂ ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü uzaklaştırıldı ve BF₃OEt₂ 'nin fazlasını uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzöldü, verim: 0,89 g (%81), en.290-293°C.

4.4.2 Bor diflorür[3-(4-klorfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4b)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 0,39 g (0,75 mmol) [3-(4-klorfenil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**3b**) 80 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Üzerine 1,33 mL (9,70 mmol) diizopropiletilamin ve 1,66 mL (13,50 mmol) BF₃OEt₂ ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü

uzaklaştırıldı ve BF₃OEt₂ 'nin fazlasını uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü, verim: 0,35 g (%83,30), en.265-266°C.

4.4.3 Bor diflorür[3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4c)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 0,23 g (0,45 mmol) [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**3c**) 80 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Üzerine 0,80 mL (4,60 mmol) diizopropiletilamin ve 1 mL (8,13 mmol) BF₃OEt₂ ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü uzaklaştırıldı ve BF₃OEt₂ 'nin fazlasını uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü verim: 0,22 g (%88), en.283-284°C.

4.4.4 Bor diflorür [3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4d)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 1,00 g (1,75 mmol) [3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**3d**) 300 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Üzerine 3,12 mL (17,94 mmol) diizopropiletilamin ve 3,90 mL (31,72 mmol) BF₃OEt₂ ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü uzaklaştırıldı ve BF₃OEt₂ 'nin fazlasını uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü, verim: 1,00 g (%93), en.235-240°C.

4.5 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Türevleri

4.5.1 Bor diflorür [4-Formil-3-(4-metilfenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4a1)

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 15 mL DMF ve 15 mL POCl₃ buz banyosunda 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 30 mL dikloretanda çözünmüş 0,47 g Bor, diflorür[3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**4a**) ilave edildi. Karışım 70 °

C ‘de 20 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Üzerine NaHCO₃ katısı ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Organik faz ayrıldı Na₂SO₄ ile kurutuldu. Oluşan ürün silika dolgulu kolondan kloroform/hekzan (3:2) karışımı ile saflaştırıldı, verim: 0,36 g (%72,50), en.272-275 °C .

4.5.2 Bor diflorür [4-Brom-3-(4-klorfenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][4-bromo-3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4b2)

250 mL’lik tek ağızlı bir balonda 0,45 g (0,89 mmol) [3-(4-klorfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-klorfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**3b**) 40 mL benzen içerisinde çözöldü. Üzerine 0,14 mL (2,68 mmol) Brom ilave edildi ve karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra oluşan katı 145 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözöldü. Üzerine 1,46 mL (8,43 mmol) diizopropiletilamin ve 1,83 mL (14,9 mmol) BF₃Et₂ ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü uzaklaştırıldı ve BF₃OEt₂ ‘nin fazlasını uzaklaştırmak için su ile yıkandı, süzüldü verim: 0,51 g (%86), en.264°C .

4.5.3 Bor ,diflorür [4-Formil-3-(4-metoksifenil)-5-fenil-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (4c1)

500 mL’lik tek ağızlı bir balonda 15 mL DMF ve 15 mL POCl₃ buz banyosunda 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Bu karışımın üzerine 30 mL dikloretan da çözölmüş 0,50 g (0,90 mmol) Bor, diflorür[3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**4c**) ilave edildi. Karışım 70 °C ‘de 20 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Üzerine NaHCO₃ ilave edildi ve 1 saat daha karıştırıldı. Organik faz ayrıldı Na₂SO₄ ile kurutuldu. Oluşan ürün silika dolgulu kolondan kloroform/hekzan (3:2) karışımı ile saflaştırıldı, verim: 0,40 g (%76), en. 271-274 °C.

4.6 Metoksi Aza-BODİPY Bileşğinin Hidroliz Sentezi

4.6.1 Bor diflorür [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-

fenilpirol-2-iliden]amin (5a) ve Bor diflorür [3-(4-hidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (5b)

1L'lik tejk ağızlı bir balonda 0,50 g (0,90 mmol) Bor, diflorür[3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**4c**) 400 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 0 C'de 3,47 mL (8,90 mol) BBr₃ (1M hekzan çözeltisi) ilave edildi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Diklormetan uzaklaştırıldı ve 400 mL 1:1 etil asetat/su karışımı ilave edildi. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Etil asetat uzaklaştırıldı karışım süzüldü. Silika dolgulu kolondan CHCl₃ ile saflaştırıldı.

Bor diflorür [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il] [3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (**5a**), verim: 0,15 g (%30), en.240°C .

Bor diflorür, [3-(4-hidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il] [3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (**5b**), verim: 0,24 g (%50), en. 255°C.

4.6.2 Bor diflorür [3-(3,4-dihidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dihidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (5c)

1L'lik tek ağızlı bir balonda 0,30 g (0,49 mmol) Bor diflorür [3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dimetoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (**4d**) 200 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözüldü. Çözelti içerisinde 0 C'de 2,40 mL (8,23mol) BBr₃ (1M hekzan çözeltisi) ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ uzaklaştırıldı ve içerisinde 200 mL 1:1 Etilasetat/su karışımı ilave edildi. 24 saat karıştırıldı. Etil asetat uzaklaştırıldı. Dietileter ile ekstrakte edildi. Eter fazı silika dolgulu kolondan THF ile saflaştırıldı. verim: 0,18 g (% 66,6) e.n: 236-238°C.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmada öncelikle sübtitüe aldehit ile asetofenon'un Claisen Schmidt kondensasyonu reaksiyonu ile **(1a)**, **(1b)**, **(1c)** ve **(1d)** kalkon bileşikleri sentezlendi ve etil alkolden kristallendirildi. Kalkon bileşikleri Michael Katılma reaksiyonu ile **(2a)**, **(2b)**, **(2c)** ve **(2d)** 4-nitro-1,3 diarilbutan-1-on türevleri sentezlendi. 4-Nitro-1,3 diarilbutan-1-on türevleri ortamda yağımsı şekilde oluştu. Yağımsı ürün etil alkolde çözüldü ve buzdolabında çöktürüldü. 4--nitro-1,3 difenilbutan-1-on türevleri çözücü olarak etil alkol ve amonyak kaynağı olarak amonyum asetat kullanılarak Azadipirometen ligandları sentezlendi **(3a, 3b, 3c, 4d)**. Azadipirometen ligandlarının sentezleri çözücüsüz ortamda da yapılmaktadır. Ancak oluşan ürünü saflaştırmak için kolon kromatografisi kullanılması gerekmektedir. Azadipirometen ligandları asidik ortamda tuzlarına dönüştüğü için silika dolgulu kolondan saflaştırılması tercih edilmemektedir. Bu nedenle tez kapsamında sentezlenen Azadipirometen ligandları alkol ortamında sentezlendi. Saflaştırmak için etil alkol ile yıkama işlemi yapıldı. Azadipirometen ligandlarının sentezinde verimi artırmak için **3d** bileşiğinin sentezinde etanol yerine bütanol kullanıldı. Genelde **3a, 3b, 3c** için yaklaşık %20 olarak hesaplanan verim **3d** bileşiği için %34 olarak bulundu. Azadipirometen ligandları BF_3OEt_2 ve izopropiletilamin kullanılarak Aza-BODİPY bileşikleri sentezlendi **(4a, 4b, 4c, 4d)**.

Aza-BODİPY bileşiklerinin sentezinde BF_3OEt_2 ile reaksiyona girmeyen çözücüler kullanılması gerekmektedir. Alkol ve THF gibi çözücüler bor kompleksleri oluşturmaktadır. Bu nedenle alkoller ve THF bu bileşiklerin sentezinde kullanılmamaktadır. Hidroksi sübtitüe Aza-BODİPY bileşiği **(5a1 ve 5b1)**'in sadece alkol ve THF de çözünmesi nedeniyle diğer sübtitüe Aza-BODİPY bileşiklerden farklı bir yöntemle sentezlendi. Bileşik **4c** BBr_3 ile hidrolizlendi, oluşan karışım silika dolgulu kolondan ayrılarak bileşik **5a1** ve **5b1** elde edildi. Bileşik **3b** benzen içerisinde Br_2 ile bromlandı. Oluşan ligand BF_3OEt_2 ve izopropiletilamin ile BF_2 kompleksine

dönüştürüldü. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı.

5.2 Spektral Analiz Yorumları

5.2.1 IR Spektrumu ile ilgili yorumlar

Kalkon bileşikler (1a, 1b, 1c, 1d), nitrolanmış bileşikler (2a, 2b, 2c, 2d), Azadipirometen ligandları (3a, 3b, 3c, 3d), Aza-BODİPY kompleksleri (4a, 4b, 4c, 4d) ve aza -BODİPY bromlama ürünü (4b2), Aza-BODİPY formillenmiş ürün (4a1, 4c1) ve son olarakta hidroliz ürünleri (5a1, 5b1) 'e ait IR spektrumları sırası ile sayfa 73-90'da ve gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.1 ve çizelge 5.2 de verilmiştir.

Kalkon bileşiklerinin yapısında C=C ve C=O grupları yer almaktadır. C=C gerilme titreşimi genellikle 1600 cm^{-1} de gözlenirken C=O grupları $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir. C=O grubunun yanında konjuge grupların bulunması C=O gerilim titreşim frekansını 1650 cm^{-1} civarına düşürmektedir. Bu nedenle kalkon bileşiklerinin C=O gerilim titreşimleri 1650 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

Nitrolanmış üründe konjuge grubun (C=C) etkisinin kalkmasından dolayı C=O gerilim titreşimleri 1680 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Nitro metanın yapıya katılması C-N gerilme titreşimlerinin $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ve N-O gerilim titreşimlerinin $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de piklerin gözlenmesi ile anlaşılmıştır.

Azadipirometen bileşiğinin karakteristik pikleri N-H titreşim gerilimi 3000 cm^{-1} civarında yayvan şekilde gözlenmektedir. Ayrıca C-N $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ve C=N $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ titreşim gerilimleri hem Azadipirometen ligandı hem de Aza-BODİPY bileşiği için karakteristik piklerdir. Bunun yanı sıra yapıda bulunan pirol halkasında 800 cm^{-1} de titreşim gerilim pikleri vermektedir. 4c1 bileşiğini diğer bileşiklerden ayıran aldehit grubu 1675 cm^{-1} piki ile belirlenmiştir. Bunun yanı sıra tüm bileşiklerin içerdiği aromatik C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} 'in hemen üstünde ve alifatik C-H gerilme

titreşimleri 3000 cm^{-1} ' in hemen altında gözlenmiştir. Tüm veriler çizelge 5.1 ve 5.2 de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1 Kalkon bileşikleri (**1a-d**) ve 4-nitro-1,3-diarilbutan-1-on (**2a-d**) IR spektrumu verileri (vcm^{-1})

Bileşik No	$\text{v}_{\text{C}=\text{C}}$	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$	$\text{v}_{\text{CH(aram)}}$	$\text{v}_{\text{CH(alif)}}$	$\text{v}_{\text{C-N}}$	$\text{v}_{\text{N-O}}$
1a	1593	1655	3005-3029	2982-2862		-
1b	1601	1657	3059	2982-2845		-
1c	1588	1656	3017-3090	2982-2844		-
1d	1588	1654	3002-3050	2967-2840		-
2a	-	1686	3005-3029	2982-2862	1269	1542
2b	-	1680	3037-3065	2982-2891	1224	1547
2c	-	1684	3028-3060	2960-2840	1254	1544-1513
2d	-	1682	3083	2987	1263-1230	1534-1522

Çizelge 5.2 Azadipirometen (**3a-d**), Aza-BODİPY (**4a-d**, **4b2**, **4c1**) bileşiklerinin IR spektrum verileri (vcm^{-1})

Bileşik No	$\text{v}_{\text{C}=\text{O}}$	$\text{v}_{\text{CH(aram)}}$	$\text{v}_{\text{CH(alif)}}$	$\text{v}_{\text{N-H}}$	$\text{v}_{\text{C}=\text{N}}$	$\text{v}_{\text{C-N}}$	$\text{v}_{\text{N-B}}$	v_{pirol}
3a	-	3022	2915	3211	1540	1240	-	802
3b	-	2982	2923	3290	1547	1240	-	835
3c	-	3010	2967	3255	1600	1243	-	808
3d	-	3004	2966	3198	1598	1244	-	801
4a	-	3060	2982	-	1607	1224	1279	808
4b	-	3059	2989	-	1592	1232	1278	810
4c	-	3053	2962	-	1600	1232	1252	822
4d	-	3061	2982	-	1595	1243	1255	806
4b2	-	3050	2982	-	1589	1277	1300	818
4c1	1675	3003	2973	-	1599	1230	1258	821

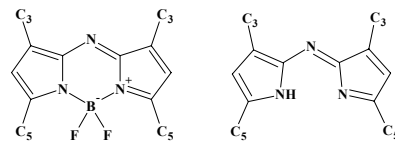
5.2.2 NMR spektrumları ile ilgili yorumlar

5.2.2.1 ¹H-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Sentezlenen bileşiklere (**3a-d**, **4a-d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) ait ¹H-NMR spektrumları sayfa 118-128’de yer almaktadır. Spektrumların değerlendirilmesi sonucu bulunan hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri (δ) çizelge 5.3’de verilmiştir. Bütün bileşiklerin spektrumlarındaki piklerin integral oranları, bileşiklerdeki hidrojen sayıları ile uyumludur.

Sentezlenen azadipirometen bileşiklerinin ¹H-NMR spektrumundaki en karakteristik pikler; 6,9-7,1 ppm civarındaki pirol halkası protonu, 7,20-8,10 civarındaki aromatik halka protonlarının pikleridir. Buna göre sentezlenen tüm bileşiklerde bu karakteristik pikler gözlenmiştir.. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerde bu karakteristik piklere ilave olarak sübstitüe grupların pikleri de görülmektedir. Buna göre yapısında metoksi içeren bileşiklerde (**3c**, **3d**, **4c**, **4d**, **4c1**, **5a**) Ar-O-CH₃ protonlarının pikleri 3,90 ppm , metil sübstitüe (**3a**, **4a**, **4a1**) bileşiklerinde Ar-CH₃ protonlarının pikleri 2,19-2,40 ppm ve Ar-OH (**5a**,**5b**) bileşiklerinde 1-2 ppm civarında gözlenmektedir. Ayrıca Ar-CHO içeren (**4a1**) bileşiğinde 9,7 ppm karakteristik piki gözlenmektedir.

Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin (**3a-d**), **4a-d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) ¹H-NMR spektrumu verileri(δ ppm, J Hz, CDCl₃)



Bileşik	Ar-CH ₃	Ar-OCH ₃	Ar-OH	β-pirol	Ar-CHO	Ar-H 3-	Ar-H 3-	Ar-H 5-	Ar-H 5-
3a	2,19-2,46 (t,6H)	-	-	7,19 (t, 2H)	-	7,22 (i,4H)	7,47-7,57 (ç,4H)	7,9 (i,6H)	8,0 (i,4H)
3b	-	-	-	7,1-(t, 2H)	-	7,3-7,4- (ç,4H)	7,6 (t,4H)	8,0 (ç,6H)	8,1 (i,4H)
3d	-	3,7-3,83 (t,12H)	-	7,0 (t, 2H)	-	7,52- 7,56 (ç,6H)	7,61- 7,65 (t,4H)	7,7-7,72 (i,4H)	8,09 (i,4H)
4a	2,44 (t,6H)	-	-	6,98 (t,2H)	-	7,25- 7,29 (ç,6H)	7,4 (i,4H)	7,9-8,0 (t,4H)	8,02- 8,04 (ç,4H)
4b	-	-	-	7,1 (t,2H)	-	7,45 (i,4H)	7,55 (ç,4H)	7,9 (i,4H)	8,1 (ç,6H)
4c	-	3,90 (t,6H)	-	6,90 (t,2H)	-	7,05 (i,4H)	7,5 (ç,6H)	8,05 (i,4H)	8,1 (i,4H)
4d	-	3,9 (i,12H)	-	6,90 (t,2H)	-	7,0 (i,4H)	7,5-7,6 (i,4H)	7,7 (ç,6H)	8,1 (ç,4H)
4a1	2,40 (t,6H)	-	-	7,19 (t,1H)	9,7 (t,1H)	7,19 (t,2H)	7,2-7,4 (ç,6H)	7,8 (i, 4H)	8,0 (ç,6H)
4b2	-	-	-	-	-	7,23 (i,4H)	7,3-7,4 (ç,4H)	7,5-7,6 (ç,6H)	7,7-7,9 (i,4H)
5a	-	3,90 (t,3H)	1,6 (t,1H)	6,9 (t,2H)	-	7,1 (ç,4H)	7,3 (i,4H)	7,9 (ç,6H)	8,2 (i,4H)
5b	-	-	2,4	1,60 (t,2H)	6,85 (t,2H)	-	7,1 (ç,4H)	7,29 (i,4H)	7,50 (ç,6H)

5.2.2.2 ¹³C-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

¹³C-NMR spektrumları kaydedilen bileşiklerden (**3a-d**, **4a-d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**)'in spektrumu sırası ile sayfa 129-140'da ve kimyasal kayma değerleri çizelge 5,4 'de verilmiştir. Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları CDCl₃ ve DMSO'da kaydedilmiştir. Ayrıca hidroksi grubu içeren **5a**, **5b**, **5c** bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları CD₃OD'de kaydedilmiştir.

Azadipirometen ve Aza-BODİPY bileşikleri çoğunlukla aromatik bileşiklerden oluşmaktadır. Bu nedenle karbonlar birbiriyle çakışmaktadır ve 110-160 ppm arasında aromatik karbonlar gözlenmektedir. Bu bileşikler için karakteristik pikler pirol halkasında bulunan C=N'e ait C piki 161 ppm ve süstitüe gruplar CH₃ 20-40 ppm civarı, OCH₃ 55-60 ppm civarı ve CHO 180-200 ppm civarında gözlenmektedir.

Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerden (**3a-d**, **4a-d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**)'nin ¹³C-NMR spektrum verileri (CDCl₃, DMSO, CD₃OD, δ ppm)

Bileşik no	Ar-CH ₃	Ar-OCH ₃	Ar-CHO	C=N	Aromatik C'lar
3a	21.43-30.92	-	-	-	114.33-154.99 arasındaki pikler
3b	-	-	-	159,80	110,00-145,46 arasındaki pikler
3c	-	55,60	-	161,50	111,00- 159,00 arasındaki pikler
3d	-	56,03-56,22	-	157,00	111,00-150,00 arasındaki pikler
4a	21,77	-	-	159,80	119,00-143,00 arasındaki pikler
4b	-	-	-	159,80	120,00-145,46 arasındaki pikler
4c	-	55,79	-	161,94	115,00-160,00 arasındaki pikler
4d	-	56,29-56,42	-	159,99	111,00-152,00 arasındaki pikler
4a1	21,30	-	184,15	163,15	120,00-160,00 arasındaki pikler
4b2	-	-	-	161,00	128,00-136,34 arasındaki pikler
5a	-	56,00	-	161,98	114,00-158,00 arasındaki pikler
5b	-	-	-	-	116,00-138,00 arasındaki pikler
5c	-	-	-	158,67	110,00-151,00 arasındaki pikeler

5.2.2.3 UV spektrumları ve floresans spektrumları ile ilgili yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları ± 2 nm hassasiyetle 1 cm'lik kuartz hücrelerde alınmıştır. Bileşikler CH_2Cl_2 çözücüsü ile çözüldükten sonra UV spektrumları kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklere (**3a-d**, **4a-d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) ait UV spektrumları sırasıyla sayfa 91-104'de ve bileşiklerin λ_{max} ve absorpsiyon değerleri çizelge 5.5'de görülmektedir.

Azadipirometen ligandlarının λ_{max} değerleri 600 nm civarında olduğu UV spektrumlarında görülmüştür. Bu ligandlara bor bağlanması ile absorpsiyon dalga boyu yaklaşık (λ_{max}) 50 nm kırmızı bölgeye kaymaktadır. Bu da bor komplekslerinde bor elementinin elektron dekolizasyonunu tamamlamasından kaynaklanmaktadır.

Bu tezde 3-pozisyonundaki süstitüe grupların azadipirometen ve Aza-BODİPY bileşiklerinin absorpsiyon dalga boyu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çizelge 5.5'de görüldüğü gibi metoksi grubu içeren (**3d** ve **3c**) Azadipirometen ve (**4c** ve **4d**) bileşiklerinin metil (**3a**, **4a**) ve klor (**3c**, **4c**) içeren bileşiklerine göre absorpsiyon dalga boyunu daha çok kırmızıya kaydardıkları görülmüştür.

Aza-BODİPY bileşiklerinin 4-pozisyonundaki pirol halkasına brom veya aldehit grubunun bağlanması(**4a1**, **4b2**, **4c1**) absorpsiyon dalga boyunu mavi bölgeye kaydardığı gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin floresans spektrumları 1 cm'lik kuartz hücrelerde alınmıştır. Bileşikler etil alkol ve CH_2Cl_2 çözücüsü ile çözüldükten sonra floresans spektrumları kaydedilmiştir. Sentezlenen bileşiklere(**3a**, **3c**, **3d**, **4a-d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) ait floresans spektrumları sırasıyla sayfa 105-117'de ve bileşiklerin λ_{max} ve Absorpsiyon değerleri çizelge 5.5'de görülmektedir.

Yakın İnfrared bölge boyaları için floresans, absorpsiyon dalga boyu farkı önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu farkın büyük olması ışığın saçılmasını önlediği için görüntüleme sistemlerinde net görüntülerin elde edilmesini sağlamaktadır.

Bu nedenle sentezlenen bileşiklerin floresans absorpsiyon dalga boyu farkları incelendiğinde bileşik (**3a**, **3c**, **3d**)'nin floresans absorpsiyon dalga boyu farkı yaklaşık 50 nm olarak ölçüldü. Bor kompleksleri (**4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**) için bu fark 60-75 nm olarak hesaplandı.. Ayrıca bileşik **5c** için floresans absorpsiyon dalga boyu farkı 116 nm olarak bulundu.

Çizelge 5.5 Sentezlenen bileşiklerin UV ve floresans spektrumu verileri (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) (Normalize edilmiştir)

Bileşik No	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{emis}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{Abs}} - \lambda_{\text{Emis}}$ (Stoks Kayması)
3a	606	654	48
3b	604	-	-
3c	608	654	46
3d	610	698	88
4a	654	708	54
4b	656	714	58
4c	662	726	64
4d	660	736	76
4a1	636	686	50
4b2	654	714	60
4c1	656	720	64
5a	664	716	52
5b	660	728	68
5c	654	770	116

5.2.2.4 Kütle spektrumları ile ilgili yorumlar

Bileşiklerin Kütle spektrumları ESI-MS yöntemine göre alınmış ve bileşiklere ait molekül parçaları, en bol bulunan izotopun kütlesine göre hesaplanmıştır. Spektrumlar sırası ile sayfa 141-152’de, ilgili veriler  izelge 5.6’te verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerden (3a, 3b, 4a, 4b, 4d, 4a1, 4b2, 4c1, 5a, 5b)’nin kütle spektrumunda $[MH]^+$, bileşik (3d, 5c)’nin kütle spektrumunda $[M]^+$ iyon piki gözlemlenmiştir.

 izelge 5.6 K tle spektrum verileri (3a, 3b, 3d, 4a, 4b, 4d, 4a1, 4b2, 4c1, 5a, 5b, 5c)

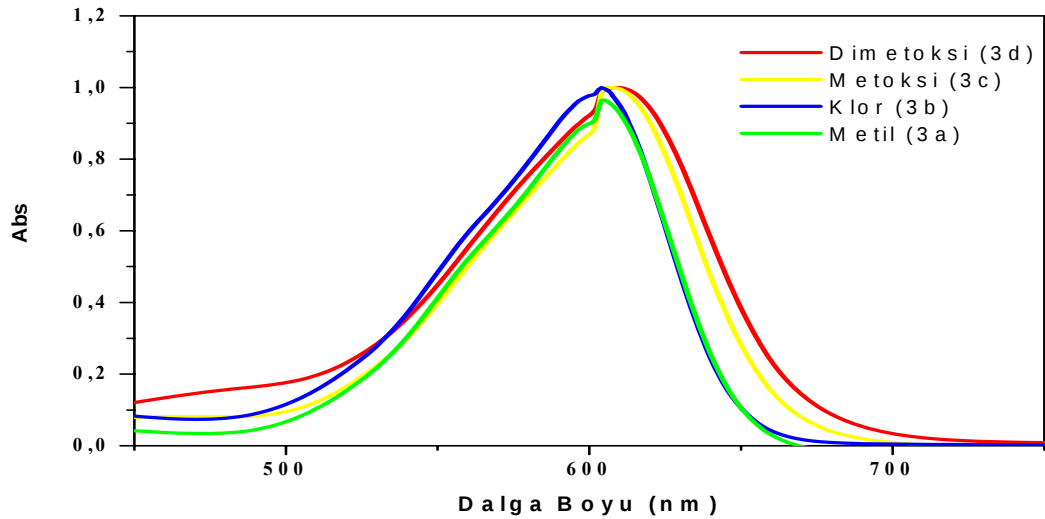
Bileşik No	Mol K�tlesi	K�tle(m/z)	İyon
3a	477,6	479	$[MH]^+$
3b	518,4	519	$[MH]^+$
3d	569,6	571	$[M]^+$
4a	525,4	527	$[MH]^+$
4b	566,2	567	$[MH]^+$
4d	617,4	618	$[MH]^+$
4a1	553,4	555	$[MH]^+$
4b2	724,0	725	$[MH]^+$
4c1	585,4	587	$[MH]^+$
5a	543,4	544	$[MH]^+$
5b	529,3	531	$[MH]^+$
5c	561,3	561	$[M]^+$

6. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada aza-dipirrometen **3a**, **3b**, **3d** ve Aza-BODİPY (**4a**, **4b**, **4d**, **4a1**, **4b2**, **4c1**, **5a**, **5b**, **5c**) orjinal bileşikler sentezlenmiştir. Azadipirrometen ligandları **3a**, **3b**, **3c**, **3d** 'nin BF_3OEt_2 ile etkileştirilmesi ile Aza-BODİPY kompleksleri hazırlanmıştır.

Sentezlenen **4a** ve **4c** bileşiklerinin formillenmesi sonucunda **4a1** ve **4c1** bileşikler, **4b** bileşiğinin Br_2 ile bromlanması sonucunda **4b2** bileşiği elde edilmiştir.

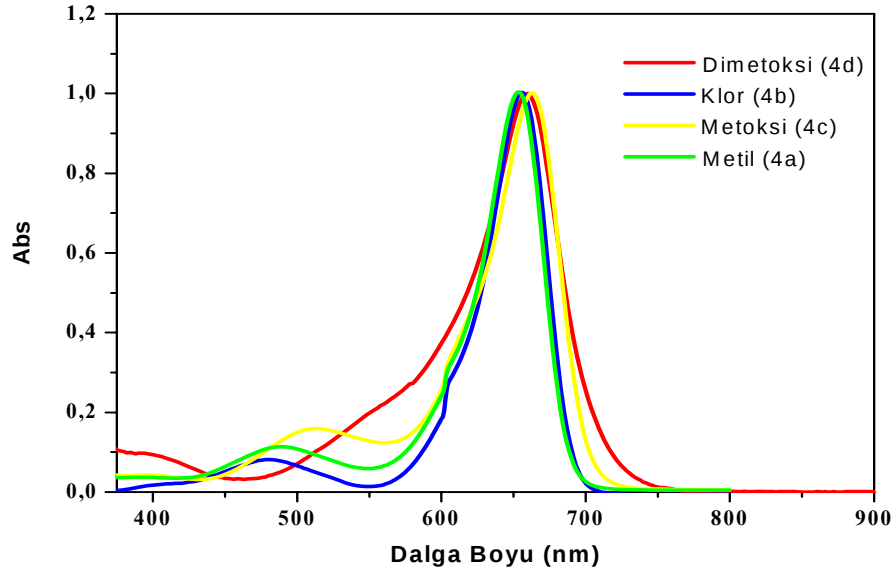
2. Azadipirrometen bileşiklerinde fenil halkalarındaki sübstientlerin, absorbsiyon dalga boylarına etkisi araştırılmış ve fenil halkalarının para pozisyonunda metil grubu bulunduğunda absorbsiyon dalga boyunun 606 nm, klor bulunduğunda 604 nm ve metoksi varlığında ise 608 nm olduğu bulunmuştur. **3c** bileşiğinde, para pozisyonundaki metoksi grubuna ilave olarak ikinci bir metoksi grubunun varlığında (**3d**), absorbsiyon dalga boyunun 610 nm olduğu gözlenmiştir. Buradan çıkarılan sonuca göre; fenil halkasında bulunan elektron salıcı gruplar, moleküllerin absorbsiyon dalga boylarını çok az da olsa kırmızıya kaydırmaktadır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Azadipirrometen ligandlarının normalize edilmiş UV spektrumu (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**)

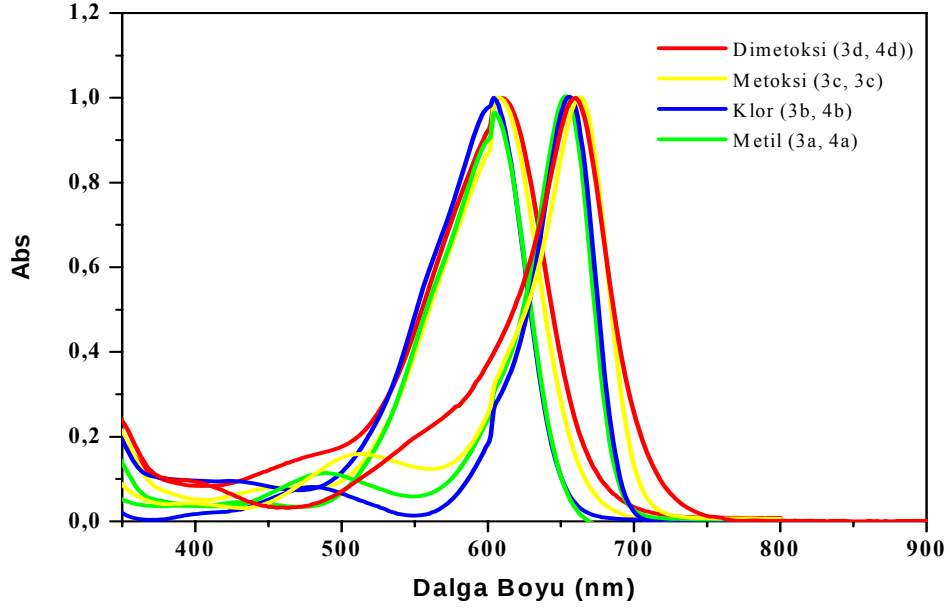
3. Azadipirrometen bileşikler için düşünülen sübstitüent etkisi BF_2 komplekslerinde araştırıldığında, fenil halkalarının para pozisyonunda metil grubu bulunduğunda

absorbsiyon dalga boyunun 654 nm, klor bulunduğunda 656 nm ve metoksi varlığında ise 662 nm olduğu bulunmuştur. Bileşik **4d** nin, absorbsiyon dalga boyunun 660 nm olduğu gözlenmiştir. Spektrumlardan da görülebileceği gibi fenil halkasında bulunan elektron salıcı gruplar, moleküllerin absorbsiyon dalga boylarını çok az da olsa kırmızıya kaydırmaktadır. (Şekil 6.2)



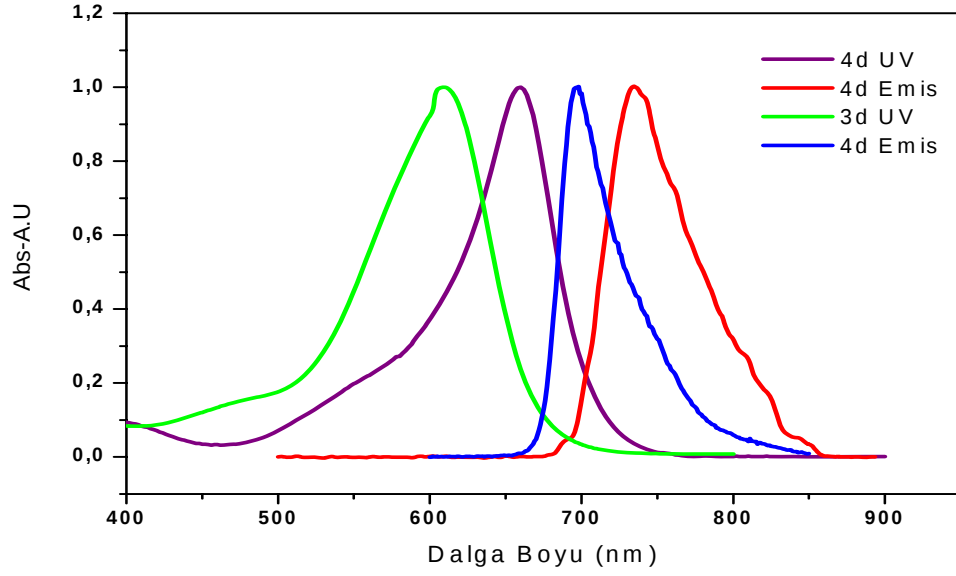
Şekil 6.2 Aza-BODİPY komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumları (**4a**, **4b**, **4c**, **4d**)

4. UV spektrumlarından görüldüğü gibi azadipirometen ligandlarının absorbsiyon dalga boyu BF_2 komplekslerine dönüştüğünde yaklaşık 50 nm kırmızıya kayma gözlenmiştir. Buna ilave olarak metoksi grupları metil ve klor gruplarına göre absorbsiyon dalga boyunu daha çok kırmızı bölgeye kaydırmaktadır. Bu da metoksi gruplarının elektron salıcı özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 6.3).



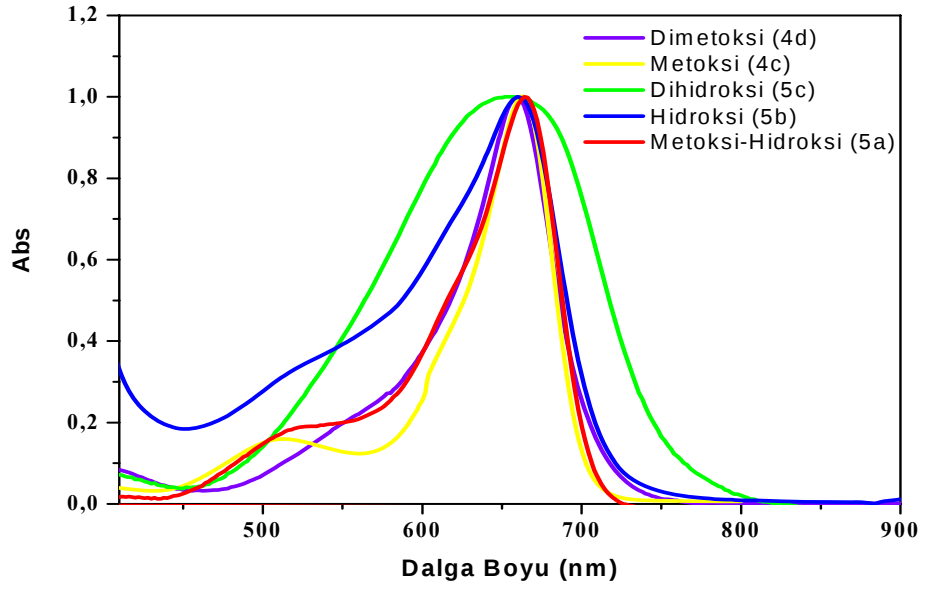
Şekil 6.3 Azadiprometen ve Aza-BODİPY bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumları (3a, 3b, 3c, 3d, 4a, 4b, 4c, 4d)

5. Sentezlenen Azadiprometen ve bor komplekslerinin emisyon spektrumlarından görüleceği gibi (EK 3), absorpsiyon dalga boylarına göre yaklaşık 50 nm lik kayma olduğu gözlenmiştir. Ancak fenil halkarındaki metoksi grublarının sayısının artmasının paralel olarak gerek Azadiprometen (3d) gerekse azadiprometen bor komplekslerinde (4d) stoks kaymasının yaklaşık 80 nm olduğu, bunun ise halkaya elektron veren grupların emisyon dalga boylarını daha fazla arttırdığı sonucunu ortaya çıkarmıştır. Buradan çıkarılan sonuçlara göre stoks kayması büyük olan ve emisyon dalga boyları NIR bölgesinde olan moleküllerin hücre görüntüleme teknolojilerinde kullanılabilmeleri mümkündür. Sentezlediğimiz bileşiklerden özellikle Azadiprometen bor komplekslerinin yüksek yoğunlukta emisyon yapmaları ve bu emisyon dalga boylarının NIR bölgesinde olmasından dolayı tıbbi uygulamalarda kullanılması mümkündür.



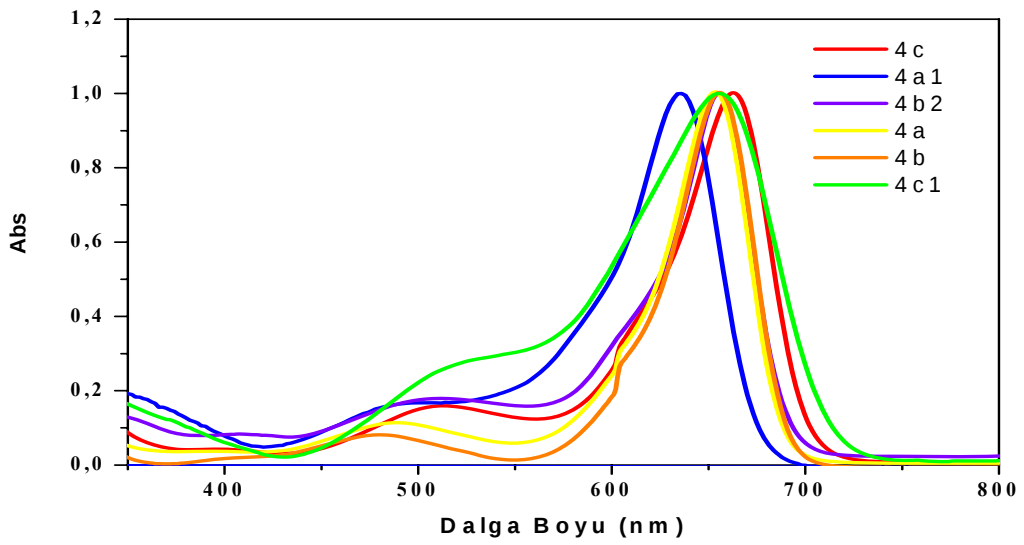
Şekil 6.4 Bileşik (**3d**, **4d**)’nin UV ve Emisyon spektrumları

6. Sentezlenen bileşiklerden **4c** ve **4d** bileşikleri BBr_3 ile hidroliz sonucu **5a**, **5b**, **5c** hidroksi grubu içeren bileşikler sentezlenmiştir. Bu çalışmada metoksi ve hidroksi gruplarının absorpsiyon dalga boyuna etkisi araştırılmıştır. Metoksi grubu içeren **4c** (662 nm) bileşiği ilk olarak tek metoksi grubu hidroksi grubuna dönüştürüldüğünde absorpsiyon dalga boyu 2 nm kırmızıya kaymıştır. (**5a**= 664 nm) Daha sonra diğer metoksi grubunun hidrolizi ile **5b** bileşiği elde edildiğinde absorpsiyon dalga boyu 660 nm mavi bölgeye kaymıştır. Benzer çalışma **4d** (660 nm) bileşiğinin hidrolizi sonucu oluşan **5c** bileşiğinin absorpsiyon dalga boyunun mavi bölgeye kaydığı gözlenmiştir. (**5c**=654 nm) Bu da hidroksi grubunun metoksi grubuna göre absorpsiyon dalga boyunu mavi bölgeye kaydırıldığını göstermektedir.



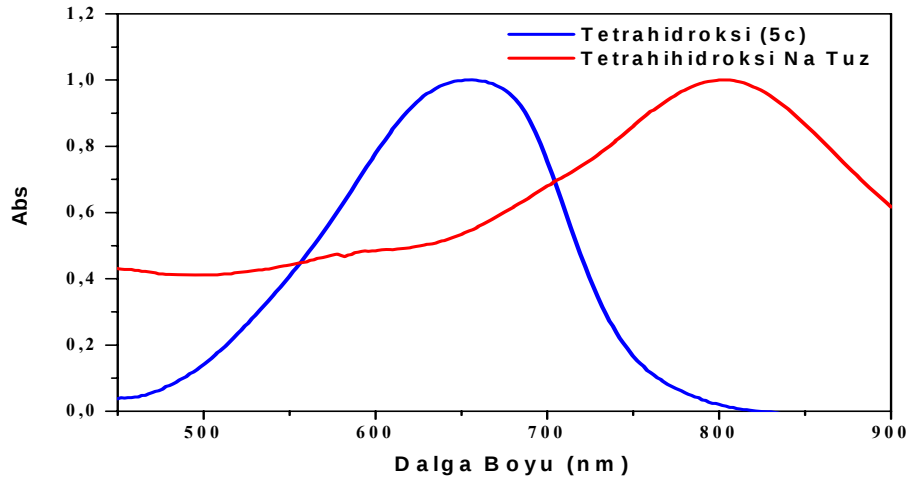
Şekil 6.5 Metoksi ve hidroksi grubu içeren Aza-BODİPY bileşiklerinin normalize edilmiş UV spektrumları (**4a, 4b, 4c, 4d, 5a, 5b, 5c**)

7. Aza-BODİPY bileşiklerinin pirol halkalarının 2 ve 8 konumundan halojenlenmesi ve formillenmesi ile elde edilen **4a1, 4b2** ve **4c1** bileşiklerinde absorbsiyon dalga boyunun maviye kaydığı görülmüştür. (Şekil 6.5)



Şekil 6.6 Bileşik **4a, 4b, 4c, 4a1, 4b2, 4c1**'nin UV spektrumları

8. Tez kapsamında absorpsiyon dalga boyunu NIR bölgeye kaydıran en önemli etki hidroksi bileşiklerinin Na tuzlarıdır. Özellikle **5c** bileşiğinin Na tuzu 804 nm ile NIR bölgede absorpsiyon yapan en etkili bileşik olmuştur.



Şekil 6.7 Dihidroksi Aza-BODİPY (**5c**) ve Tuzunun UV spektrumu

9. Hem azadirometen hem de Aza-BODİPY bileşiklerinin erime noktaları genellikle >200 °C olduğundan ısıya dayanıklı bileşiklerdir. Ayrıca bu moleküller boyar madde olarak kullanılabilir.

10. Son 10 yıldır gelişmekte olan Aza-BODİPY bileşiklerinin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu bileşikler güneş pillerinde, fotodinamik terapi yönteminde, hücre boyama ve görüntüleme sistemlerinde, kemosensör olarak gelecekte daha yaygın biçimde kullanılabilir. Bu amaçla bu maddelerin sentezi önem kazanmaktadır.

11. Bu bileşiklerin biyolojik aktiviteleri, iki foton soğurma katsayıları, antikarsinojen özellikleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Allik T.H. Hermes R.E, Sathyamoorthi G. and Boyer J.H. 1994. Spectroscopy and Laser Performance of New BF₂-Complex Dyes in Solution. SPIE Proceedings: Visible and UV Laser Vol. 240. pp. 2115.
- Bellier Quentin, Pe'gaz Sarah, Aronica Christophe, Le Guennic Boris, Andraud Chantal, and Maury Olivier 2011 Near-Infrared Nitrofluorene Substitued Aza-Boron-dipyrromethenes Dyes Org. Lettters, Vol.13, No.1, pp.22-25
- Bouit Antoine By Pierre-, Kamada Kenji, Feneyrou Patrick, Berginc Ge'ard, Triefflinger Loïc .C., Rurack Knut, and Daub J_rg. 2005. Turn ON/OFF your LOV light: Borondipyrromethene-Flavin Dyads as Biomimetic Switches Derived from the LOV Domain. Angew. Chem. Int. Ed, Vol.44; pp.2288-2291
- Burghart Armin, Kim Heejin, Welch M. B., Thoresen H. L., Reibenspies Joe, and Burgess Kevin. 1999. 3,5-Diaryl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-sindacene (BODIPY) Dyes: Synthesis, Spectroscopic, Electrochemical and Structural Properties. J. Org. Chem. Vol. 64. pp. 7813-7819
- Chen Jiong, Burghart Armin, Derecskei-Kovacs Agnes, and Burgess Kevin. 2000 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Dyes Modified for Extended Conjugation and Restricted Bond Rotations. J. Org. Chem, Vol. 65; pp.2900-2906
- Coşkun Ali, Yılmaz M.D. and Akkaya E.U. 2007. Bis(2-pyridyl) Substituted Boratriazaindacene as an NIR-Emitting Chemosensor for Hg (II). Org. Lett Vol.9.(4).pp:607-609
- Gorman Aoife, Killoran John, O'Shea Caroline, Kenna Tony, Gallagher M.W. and O'Shea D. F. 2004. In Vitro Demonstration of the Heavy Atom Photodynamic Therapy. J. Am. Chem. Soc. Vol.126. pp.10619-10631
- Jiao Lijuan, Yu Changjiang, Li Jilong, Wu Zhaoyun Min, and Hao Erhong. 2009. β -Formyl-BODIPYs from the Vilsmeier-Haack Reaction. J. Org. Chem. Vol.74. pp. 7525-7528

- Joseph H. Boyer, Anthony M. Haag, Govindarao Sathyamoorthi, Mou-Ling Soong, Kannappan Thangaraj, Theodore G. Pavlopoulos. 1993. Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes: 2. Heteroatom Chemistry. Vol. 4, pp. 39-49
- Karolin Jan, Lennart B. Johansson A., Strandberg Leif, Ny Tor 1994. Fluorescence and Absorption Spectroscopic Properties of Dipyrrometheneboron Difluoride (BODIPY) Derivatives in Liquids, Lipid Membranes, and Protein. J. Am. Chem. Soc. Vol. 116 (17), pp. 7801-7806
- Killoran John, Allen Lorcan, Gallagher J. F, Gallagher W. M. and O'Shea Donal F. 2002. Synthesis of BF₂ chelates of tetraarylazadipyrromethenes and evidence for their photodynamic therapeutic behaviour. Chem. Commun. pp. 1862-1863
- Kim Heejin, Burghar Armin t, Welch M. B., Reibenspies Joe and Burgess Kevin. 1999. Synthesis and spectroscopic properties of a new 4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dye. Chem. Commun; pp. 1889-1890
- Lee M. H., Lu Y. C., Chen Y. C. Chen Ling Wen, Lin Ching, Hung, Chiu Ling Pei and Cheng Yun Pi. 2004. Palladium complexes with ethylene bridged bis(N-heterocyclic carbene) for C-C coupling reactions. Tetrahedron, Vol. 60; pp. 5807-5825
- Lim Siang Hui, Cliferson Thivierge, Patrycja Nowak-Sliwinska, Junyan Han, Hubert van den Bergh, Georges Wagnieres, Kevin Burgess, ve Hong Boon Lee. 2010. In Vitro and In Vivo Photocytotoxicity of Boron Dipyrromethene Derivatives for Photodynamic Therapy. J. Med. Chem. Vol. 53, pp. 2865-2874
- Loudet Aurore and Burgess Kevin 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives Syntheses and Spectroscopic Properties. Chem. Rev. Vol. 107, pp. 4891-4932
- Loudet Aurore, Bandichhor Rakeshwar, Wu Liangxing and Burgess Kevin. 2008. Functionalized BF₂ chelated azadipyrromethene dyes. Tetrahedron, Vol: 64, pp. 3642-3654
- Metzker M. L. 2003. Substituted 4,4-Difluoro-4-Bora-3A, 4A-Diaza-s-indacene compounds for 8-color DNA sequencing. WO/2003/066812
- Palma Aniello, Tasior Mariusz, Frimannsson O. D., Vu Truc Thanh, Renault Rachel Me'allet, and Donal F. O'Shea. 2009. New On-Bead Near-Infrared Fluorophores and Fluorescent Sensor Constructs. Org. Lett., Vol. 11, No. 16, pp. 3638-3641

- Rogers, M. A. T. 1943. 4-Diarylpyrroles. Part I. Synthesis of 2-4-diarylpyrroles and 2-2'-4-4'-tetra-arylazadipyrromethines. *J. Chem. Soc.* pp. 590.
- Sathyamoorthi Govindarao, Soong M.L., Ross T. W., Boyer Joseph H. 1993. Fluorescent tricyclic β -azavinamidine-BF₂ complexes. *Heteroatom Chemistry*. Vol.4.pp.603-608
- Shane O. McDonnell, Michael J. Hall, Lorcan T. Allen, Annette Byrne, William M. Gallagher, and Donal F. O'Shea. 2005. Supramolecular Photonic Therapeutic Agents. Vol.125.pp.16360-16361
- Tahtaoui Chouaib, Thomas Ce'cile, Rohmer François, Klotz Philippe, Duportail Guy, Me'ly Yves, Bonnet Dominique, and Hibert Marcel. 2007. Convenient Method To Access New 4,4-Dialkoxy and 4,4-Diaryloxy-diaza-s-indacene Dyes: Synthesis and Spectroscopic Evaluation. *J. Org. Chem.* Vol.72.pp.269-272
- Thoresen LH, Kim H, Welch MB, Burghart A, Burgess K. 1998: Synthesis of 3,5-Diaryl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Dyes. *Synlett.* pp. 1276–1278
- Treibs, A. Kreuzer, F.-H. 1968 Difluoroboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen *Liebigs Ann. Chem.* Vol: 718.pp:208-223
- Wagner R.W and Lindsey J.S. 1996. Boron-Dipyrromethene Dyes For Incorporation In Synthetic Multi-Pigment Light-Harvesting Arrays. *Pure Appl. Chem*, Vol. 68;- .pp. 1373-1380
- Wallace D. M., Leung Sam H., Senge Mathias O. and Smith Kevin M. 1993. Rational Tetraarylporphyrin Syntheses: Tetraarylporphyrins the MacDonald Route. *J. Org. Chem.* Vol.58.pp.1245-1251
- Wattanasin Sompong and Murphy William S. 1980. An Improved Procedure for the Preparation of Chalcones and Related Enones. *Synthesis.* Vol.8.pp.647-650
- Weili Zhao and Erick M. Carreira. 2005. Conformationally Restricted Aza-BODIPY: A Highly Fluorescent, Stable, Near-Infrared-Absorbing Dye. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol.44.pp.1677 –1679

- Weili Zhao and Erick M. Carreira.2006. Conformationally Restricted Aza-BODiPY: Highly Fluorescent, Stable Near-Infrared Absorbing Dyes. Chem. Eur. J.Vol.12; .pp. 7254-7263
- Wu Y. Klaubert D.H., Kang H.C., Zhang Y.Z.1999.Long-wavelength dyes for infrared tracing and their use.U.S.Patent.6005113

EKLER

EK 1 IR SPEKTRUMLARI

EK 2 UV SPEKTRUMLARI

EK 3 FLORESANS SEPEKTRUMLARI

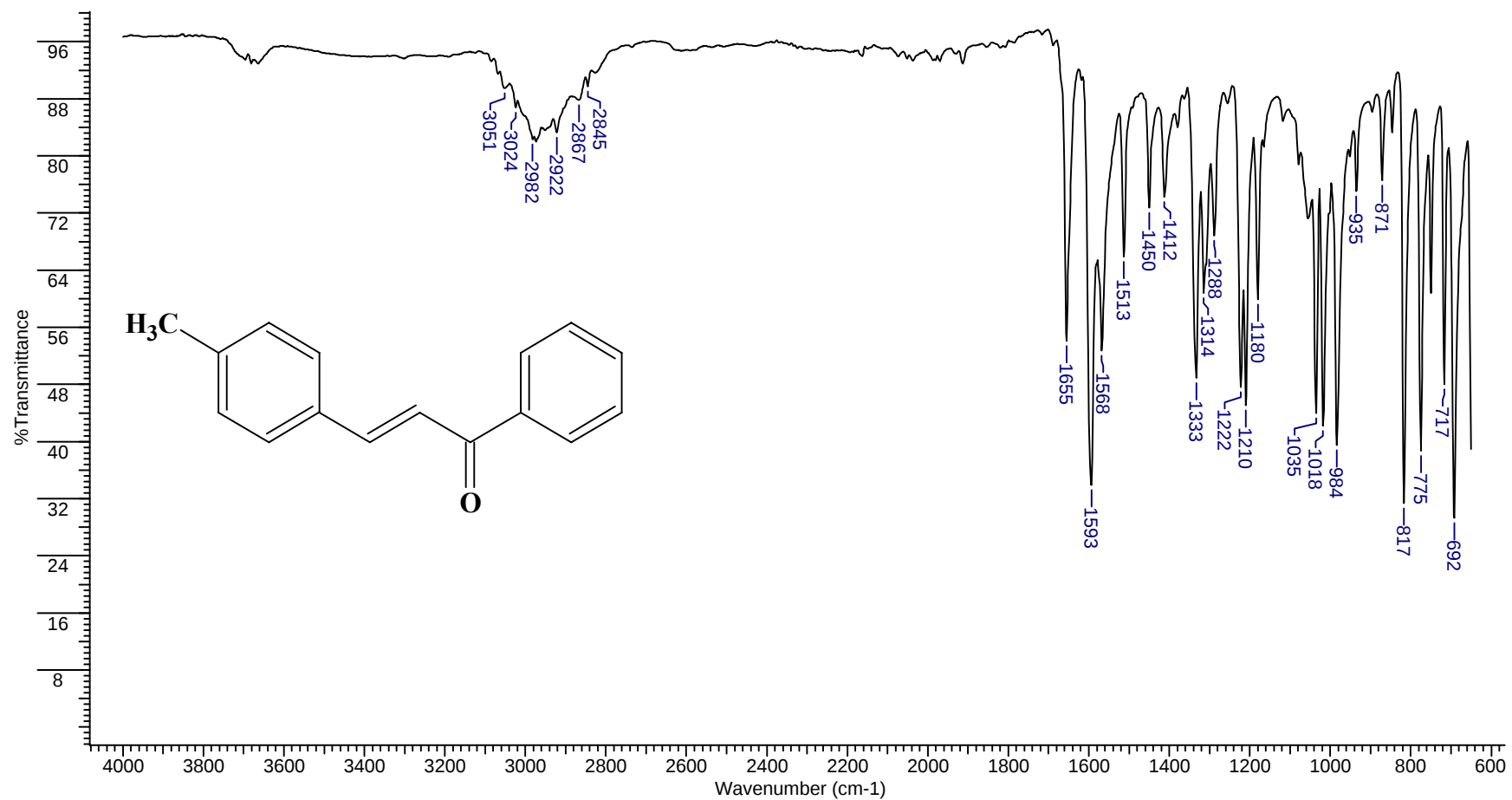
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI

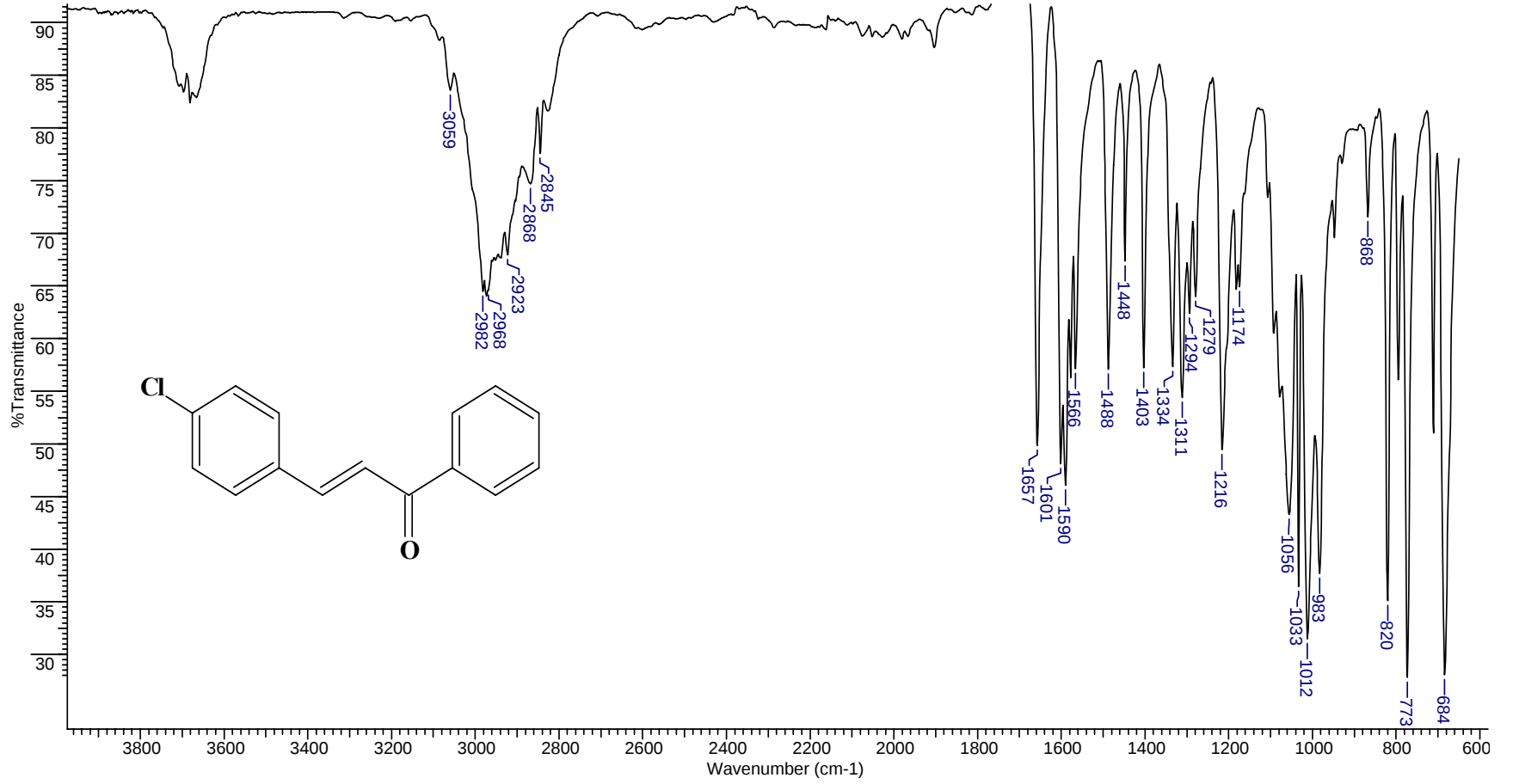
EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (**1a**)'nın IR spektrumu



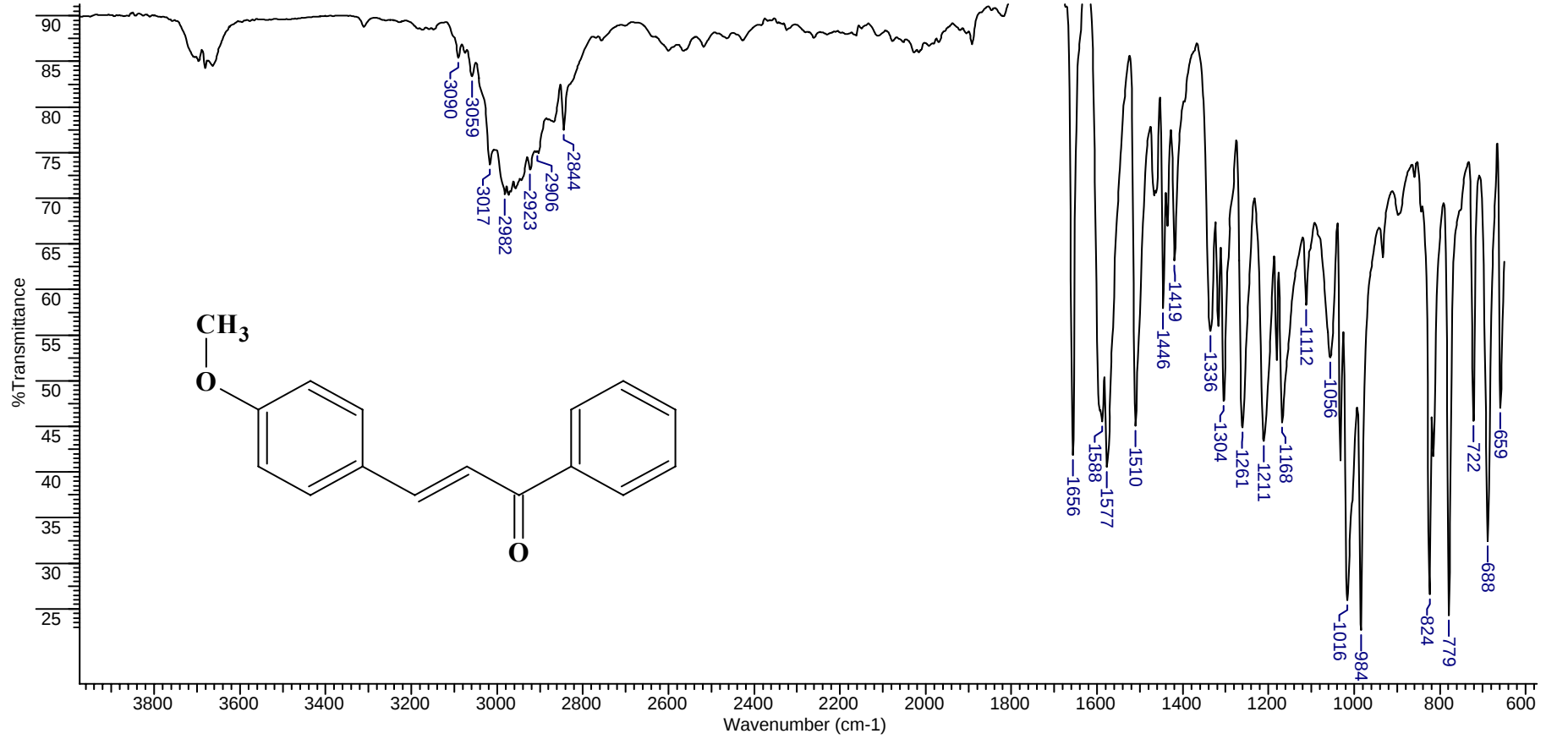
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1b**)'nin IR spektrumu



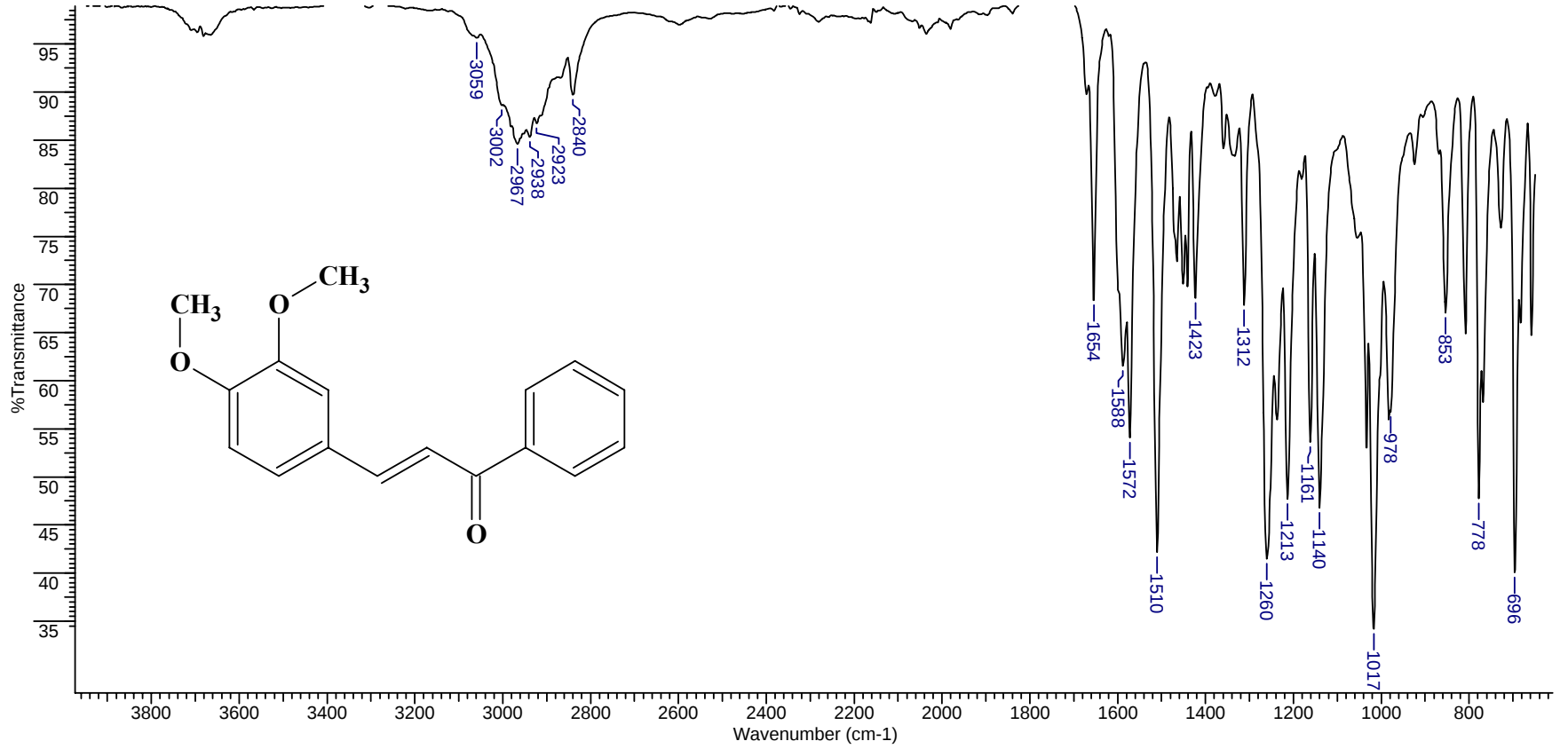
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (1c)'nin IR spektrumu



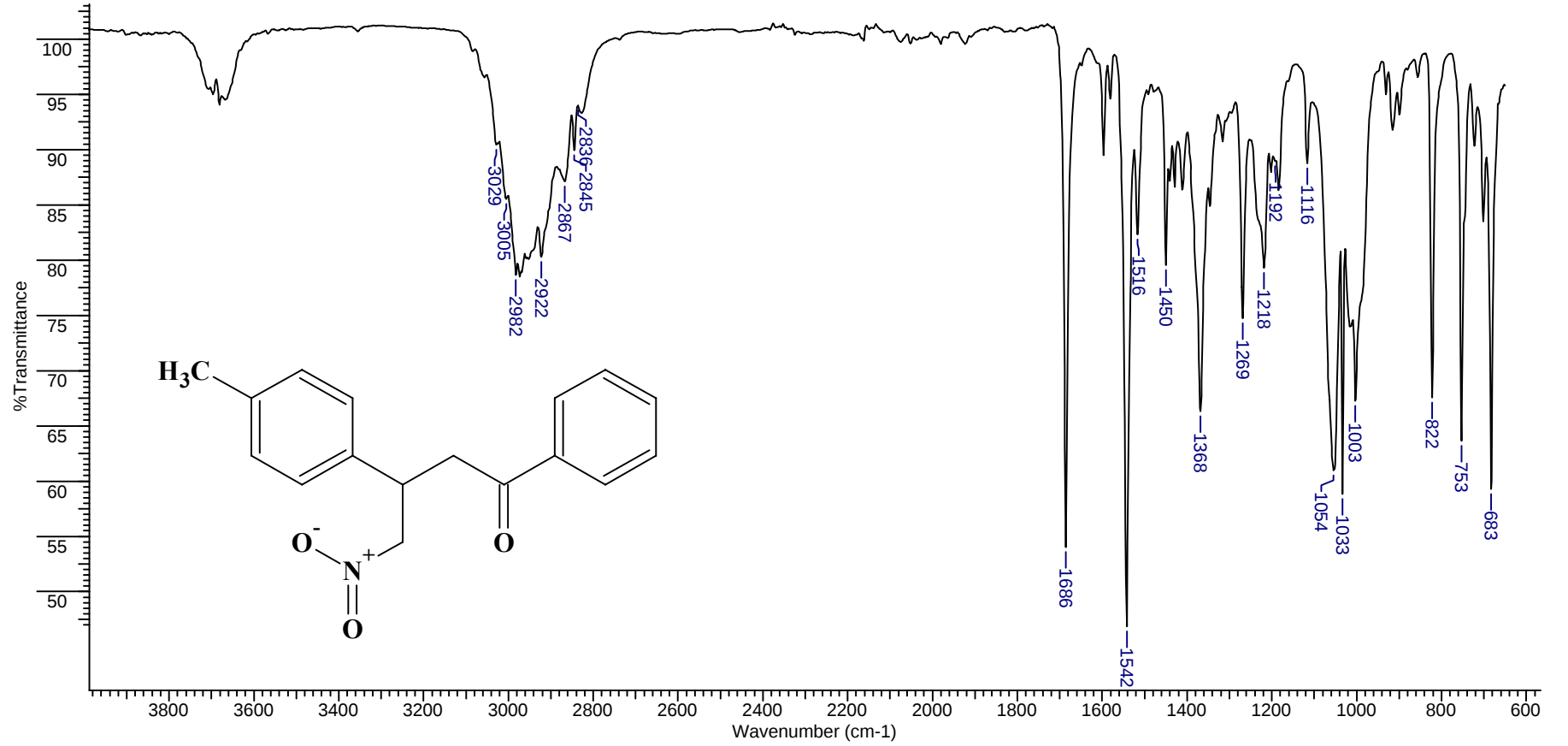
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (1d)'nin IR spektrumu



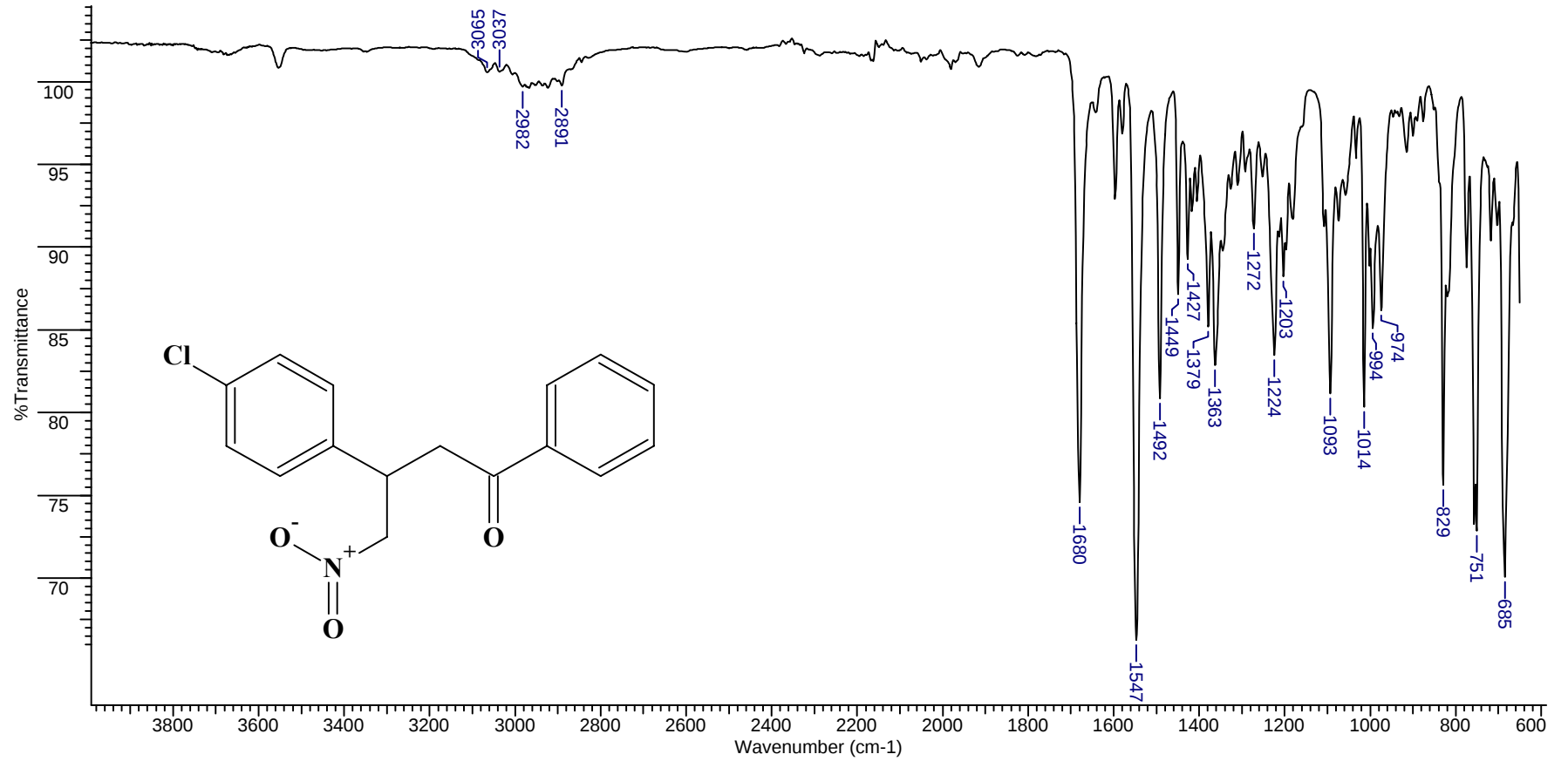
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2a)'nın IR spektrumu



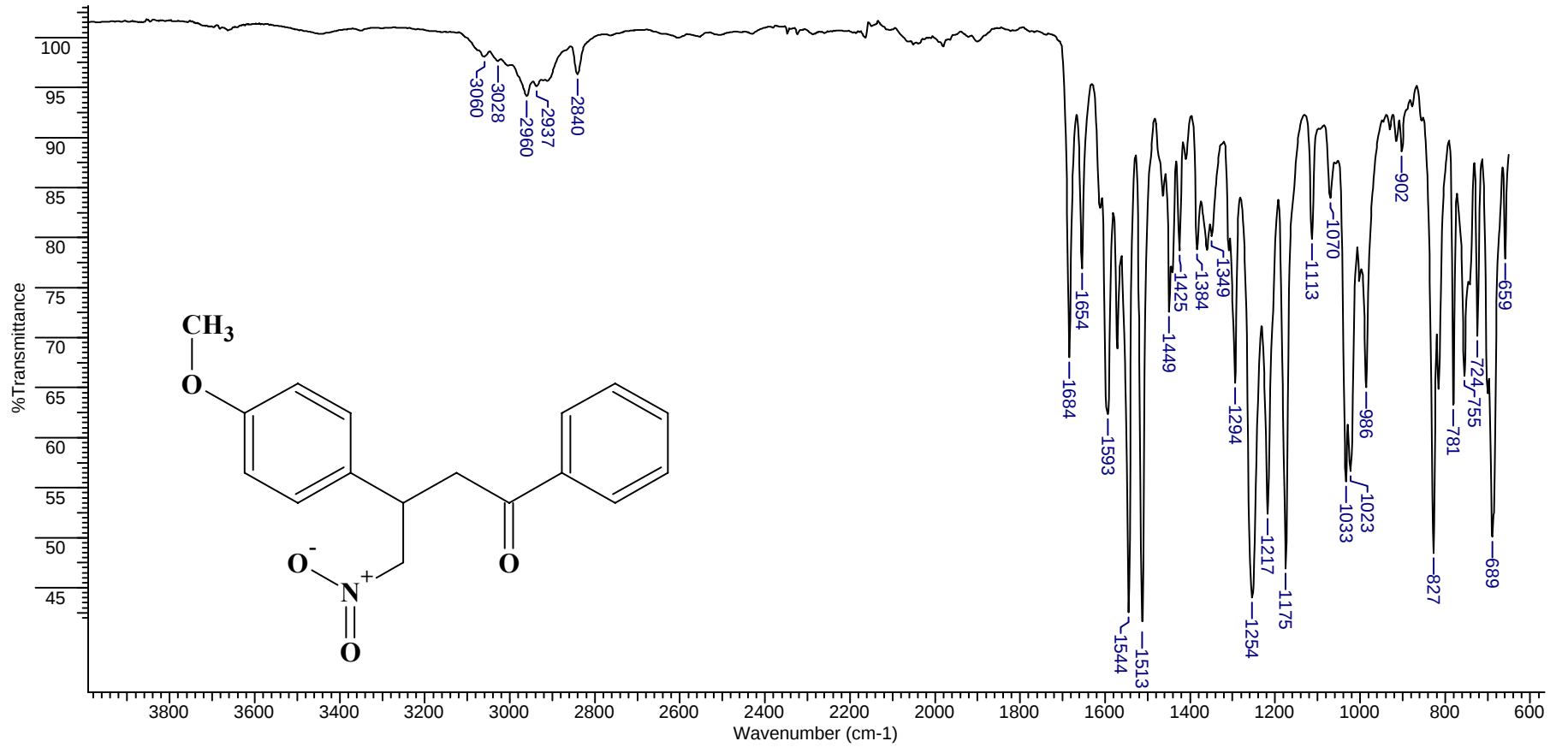
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2b)'nin IR spektrumu



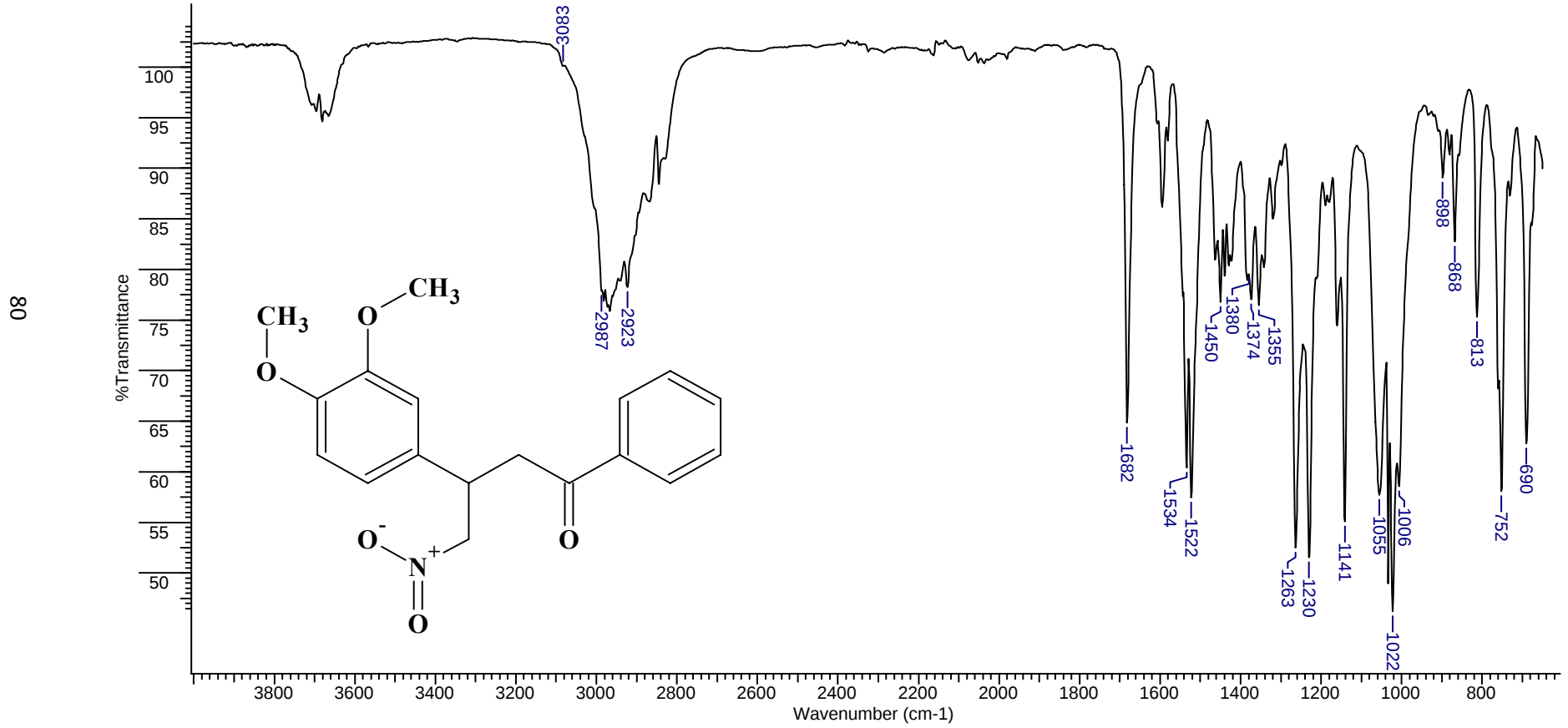
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2c)'nin IR spektrumu



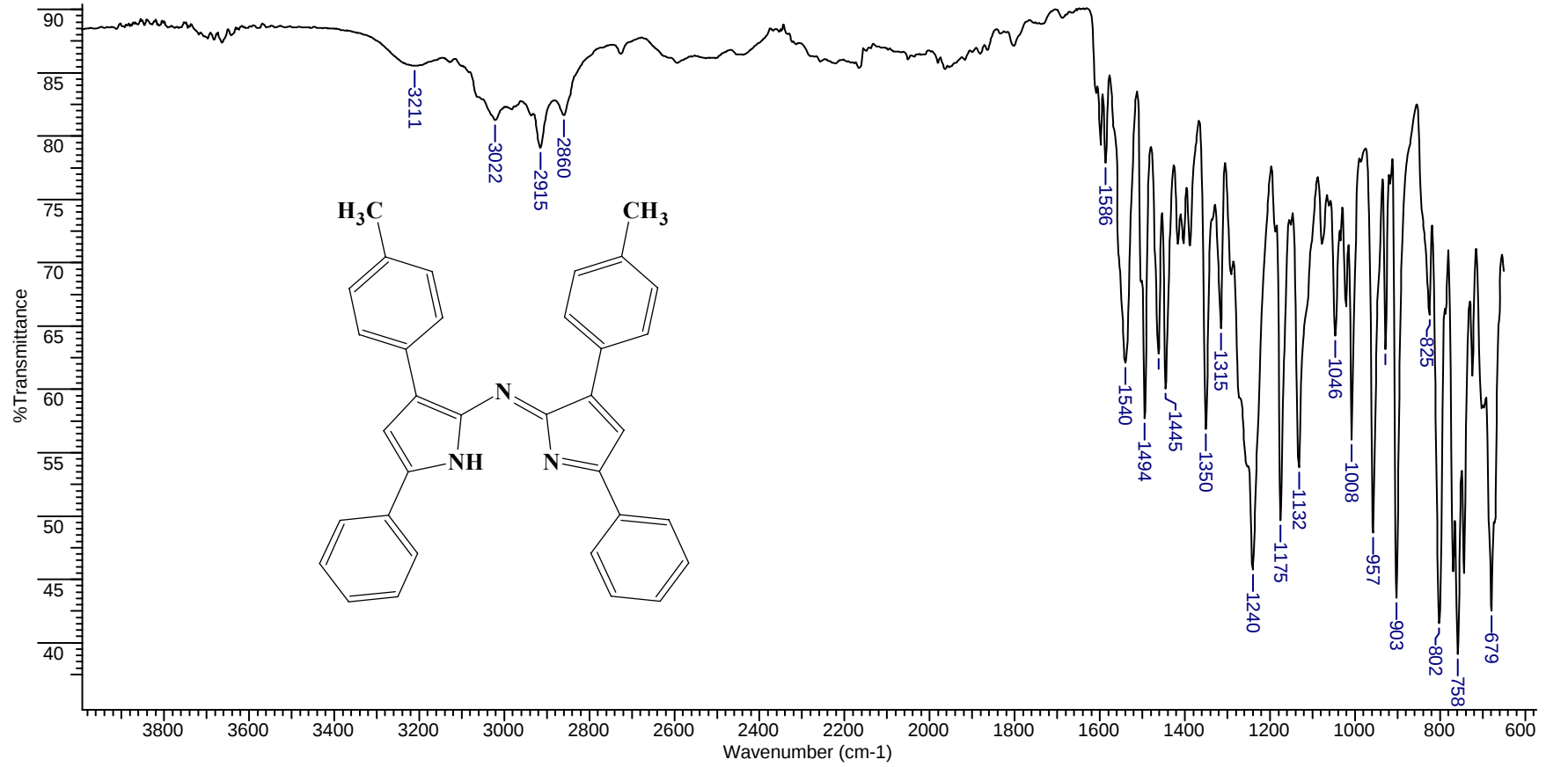
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2d)'nin IR spektrumu



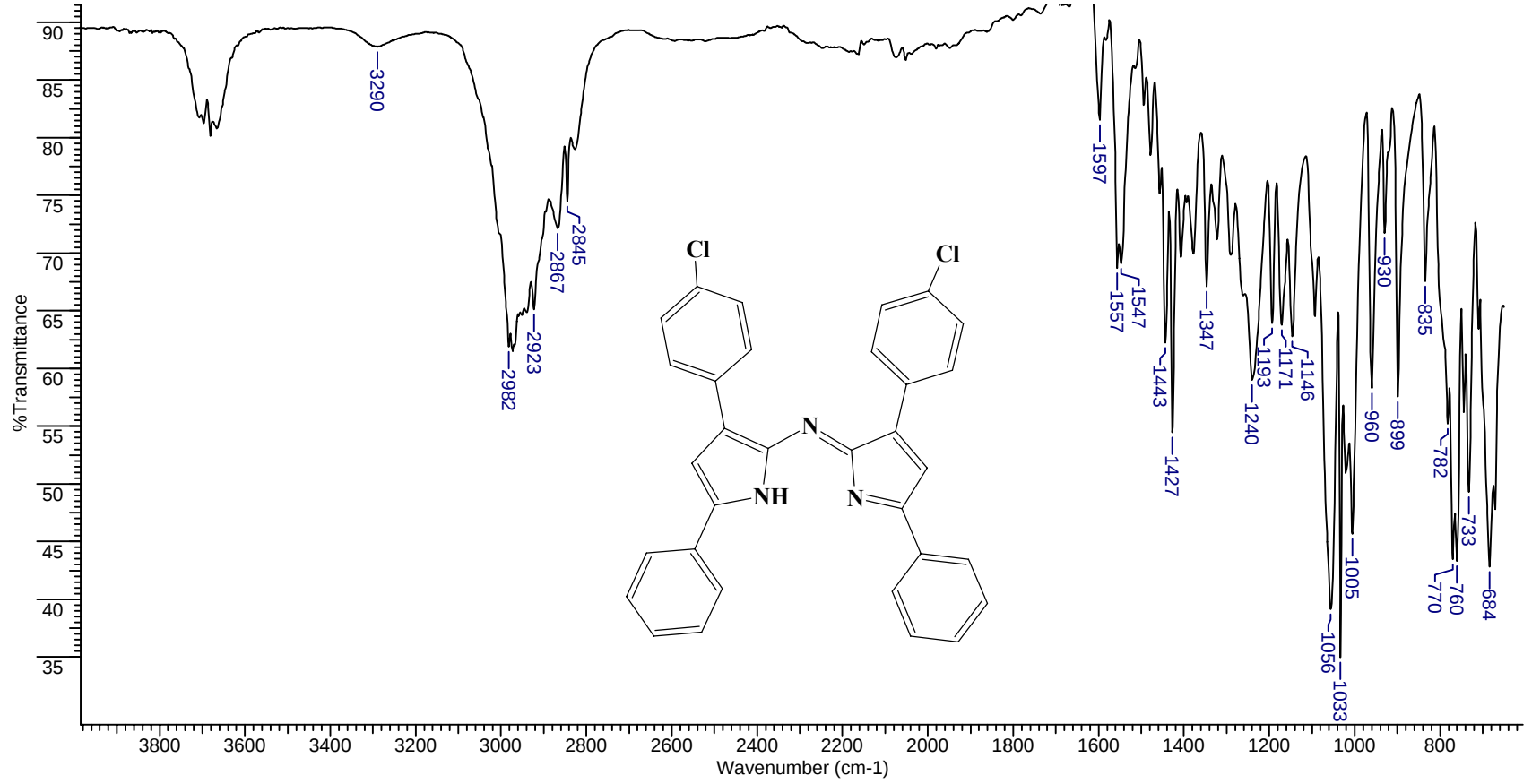
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3a)'nın IR spektrumu



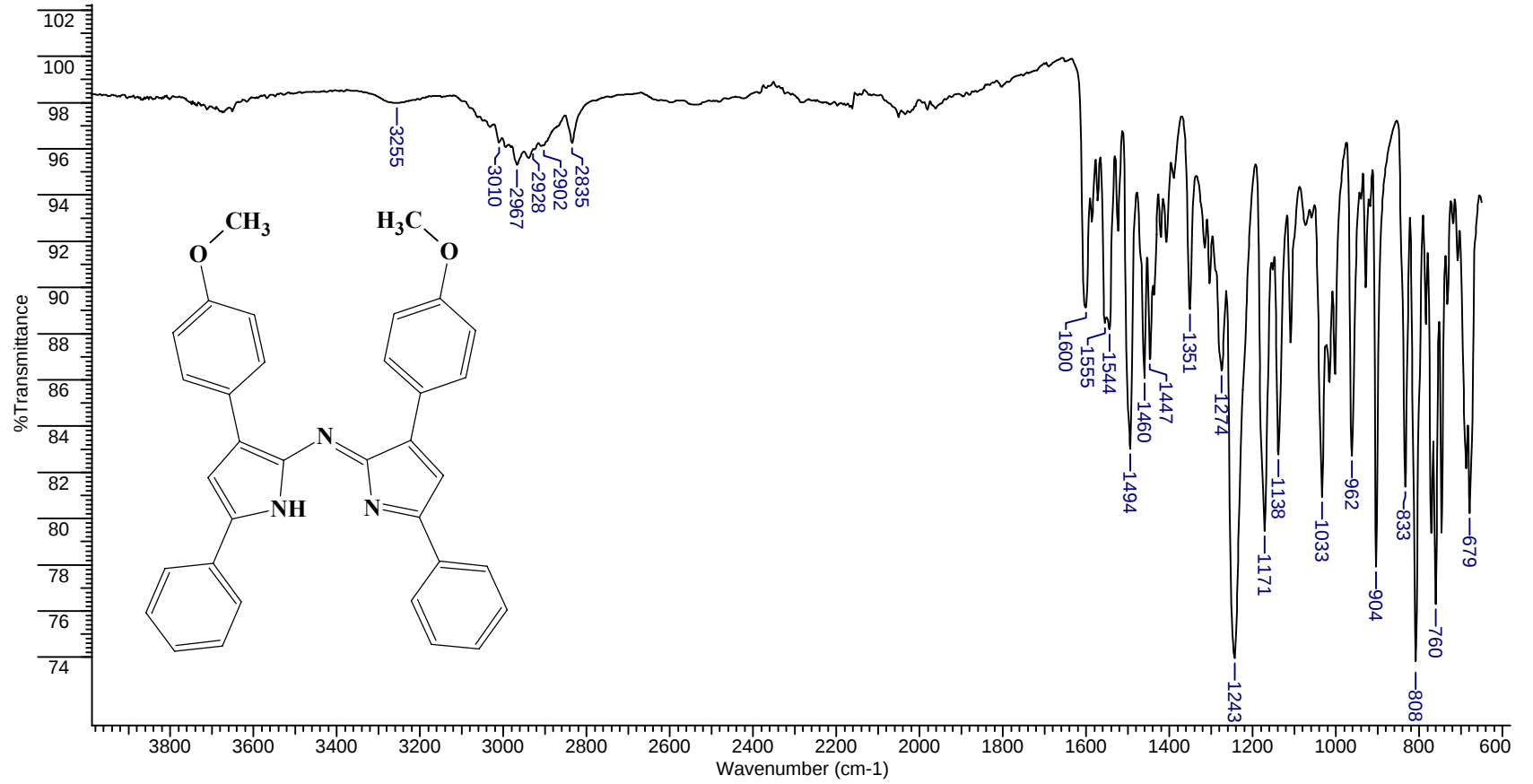
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3b)'nin IR spektrumu



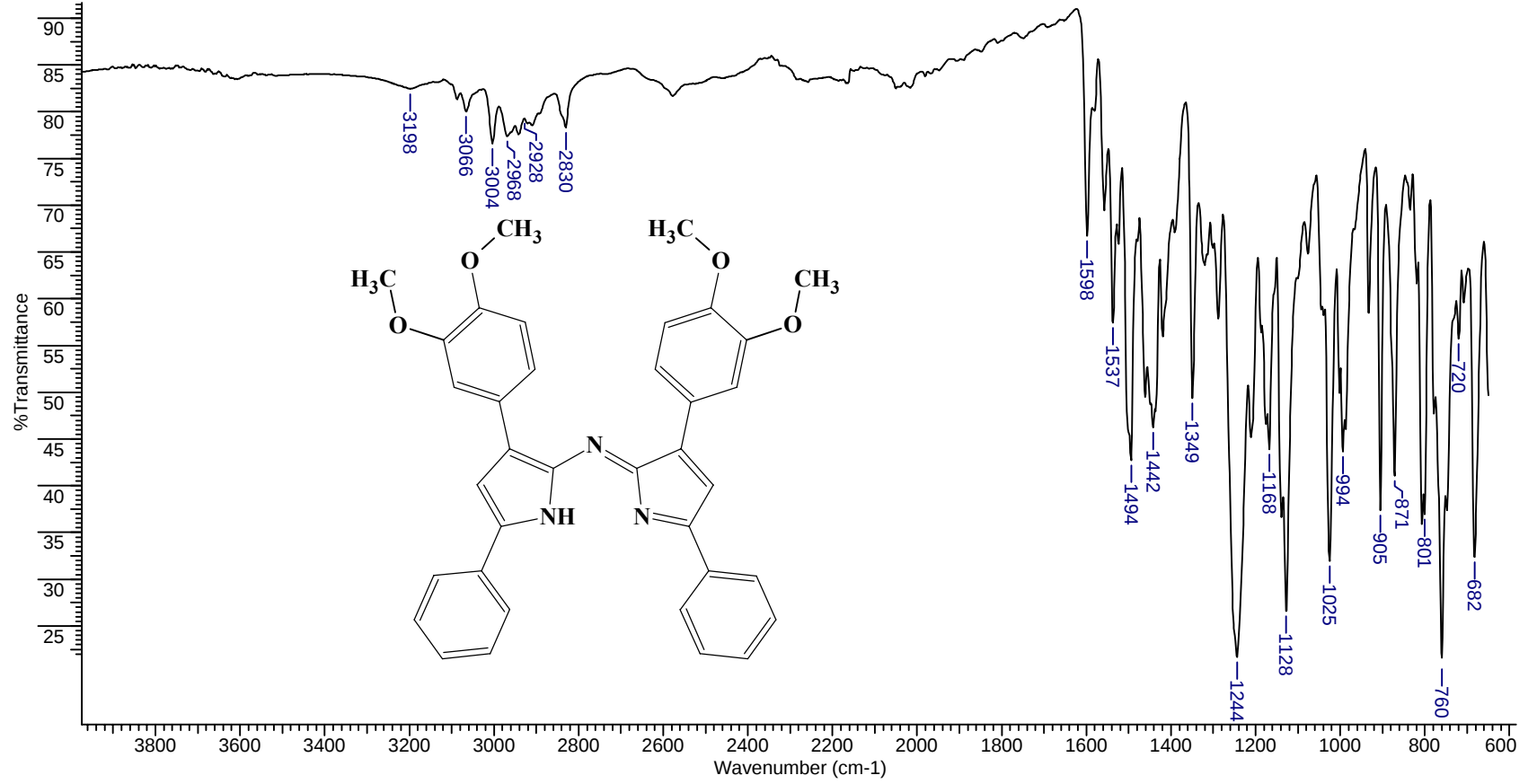
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3c)'nin IR spektrumu



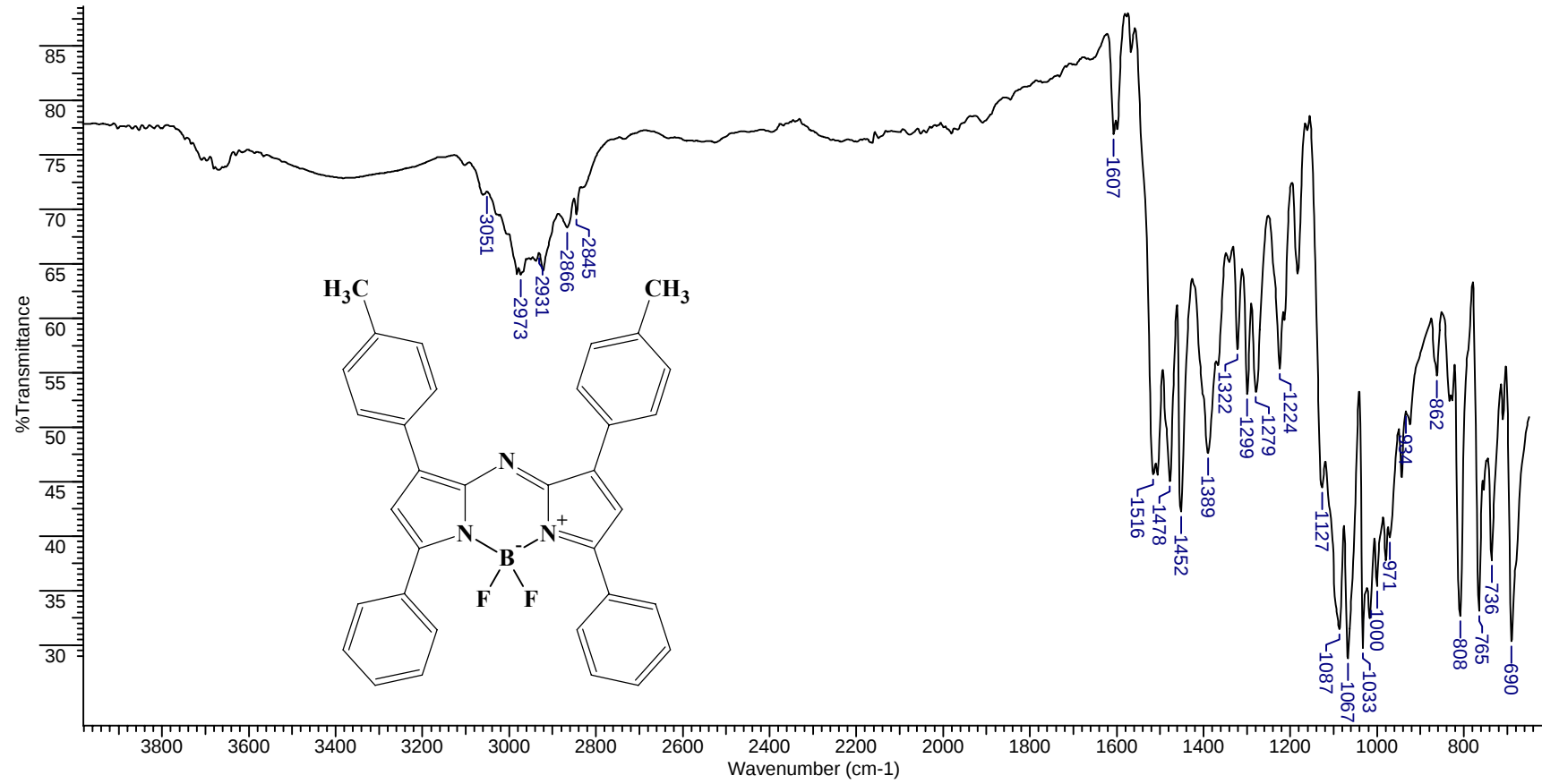
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin IR spektrumu



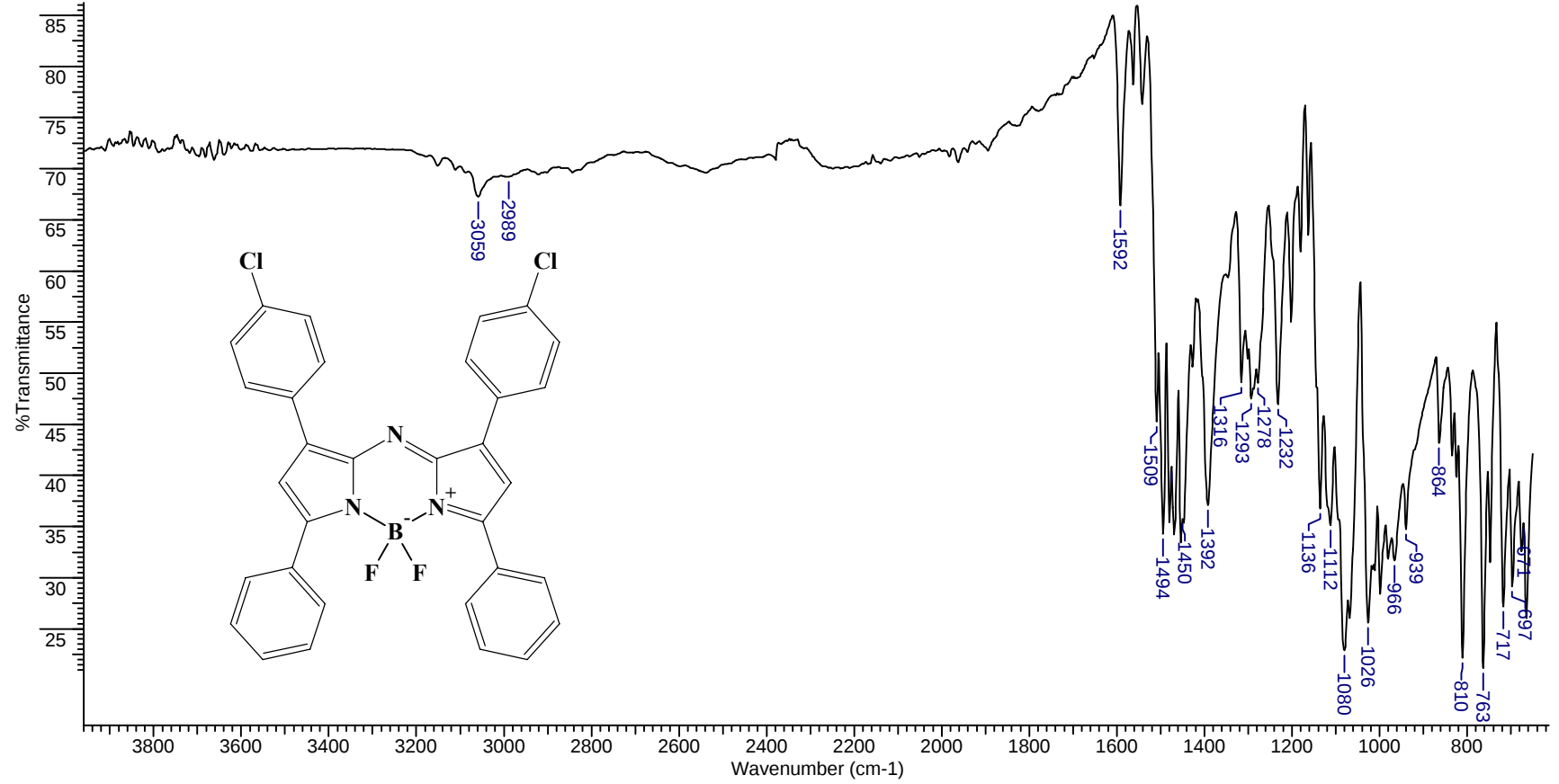
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a)'nın IR spektrumu



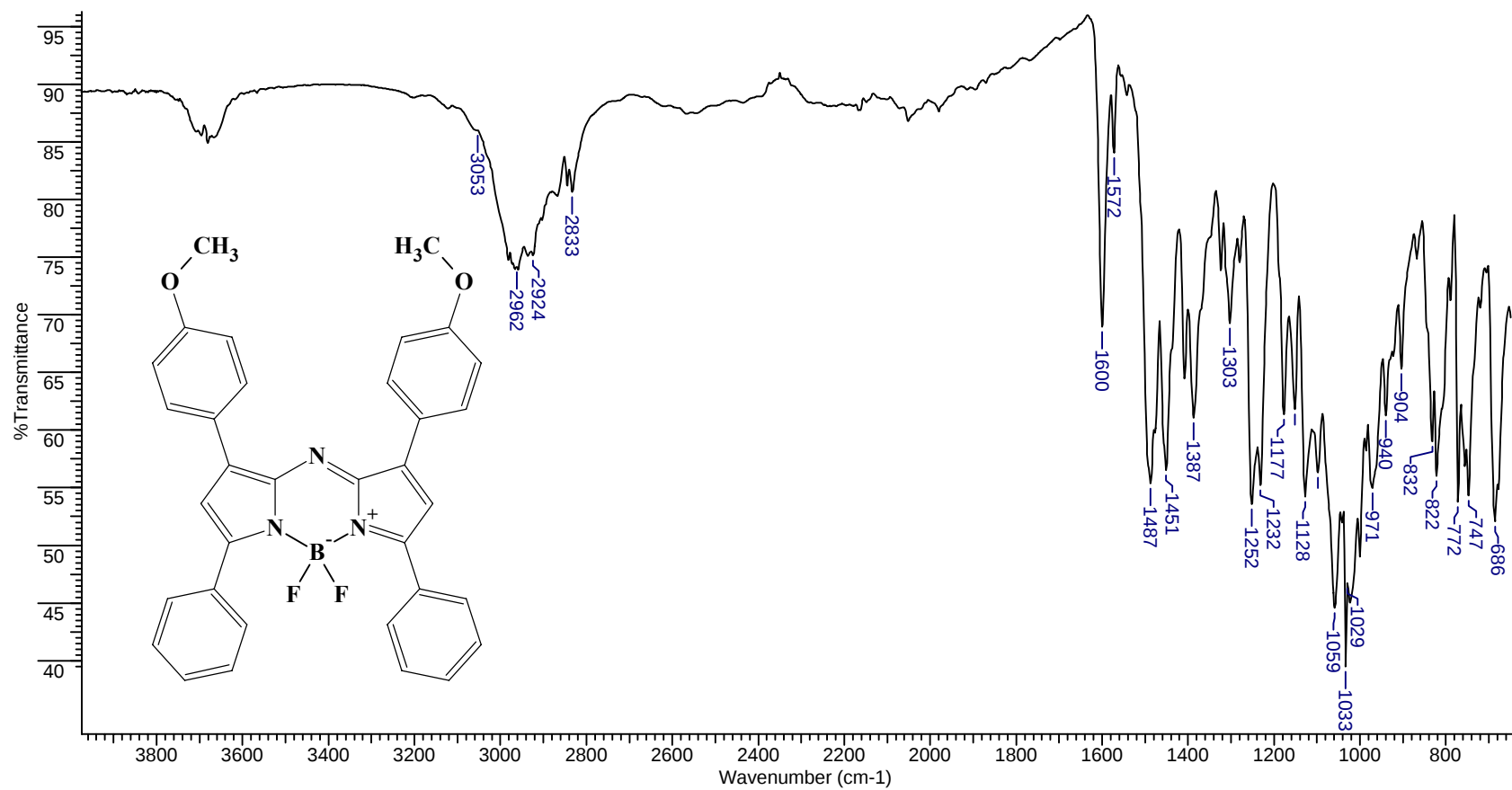
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b)'nin IR spektrumu



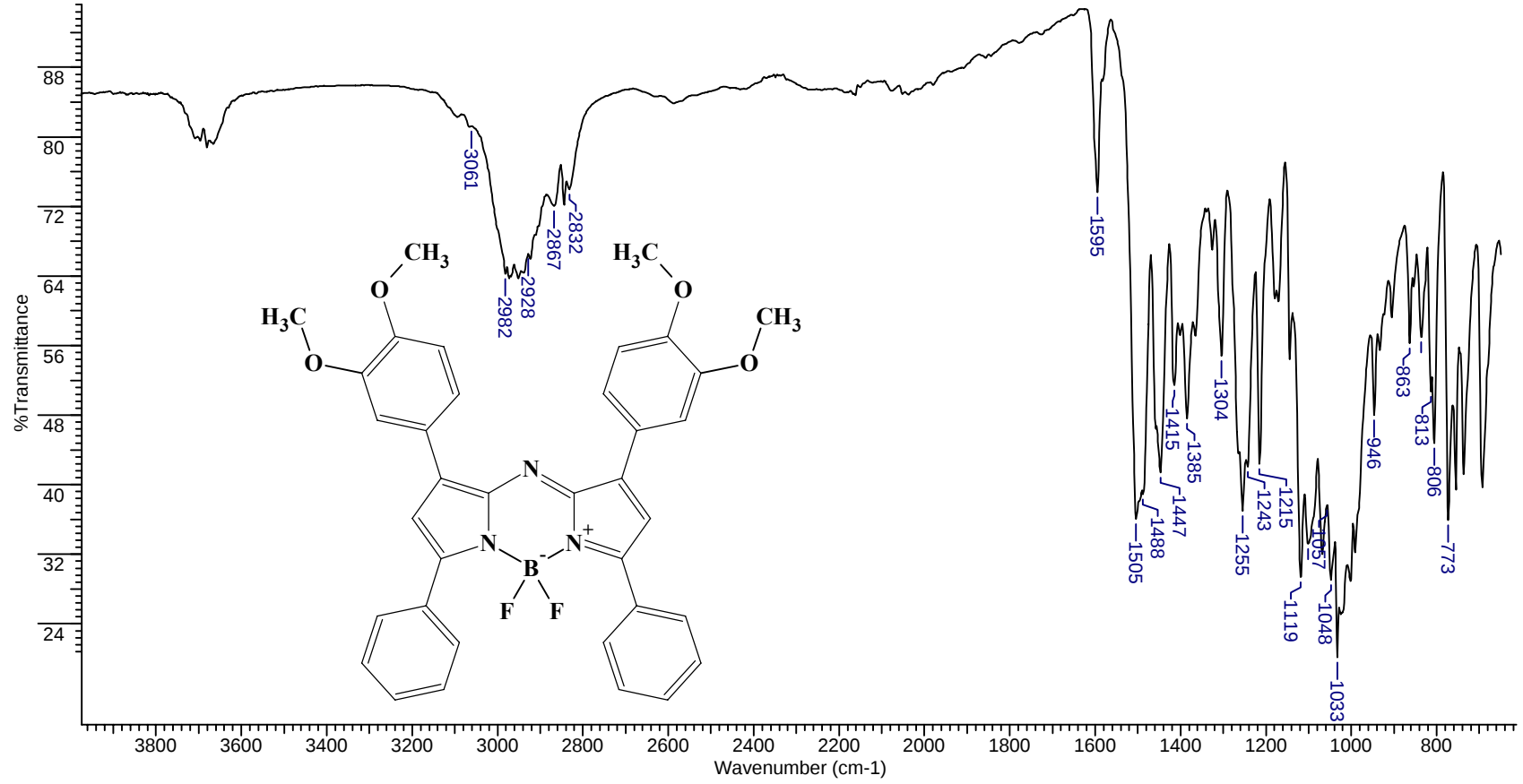
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c)'nin IR spektrumu



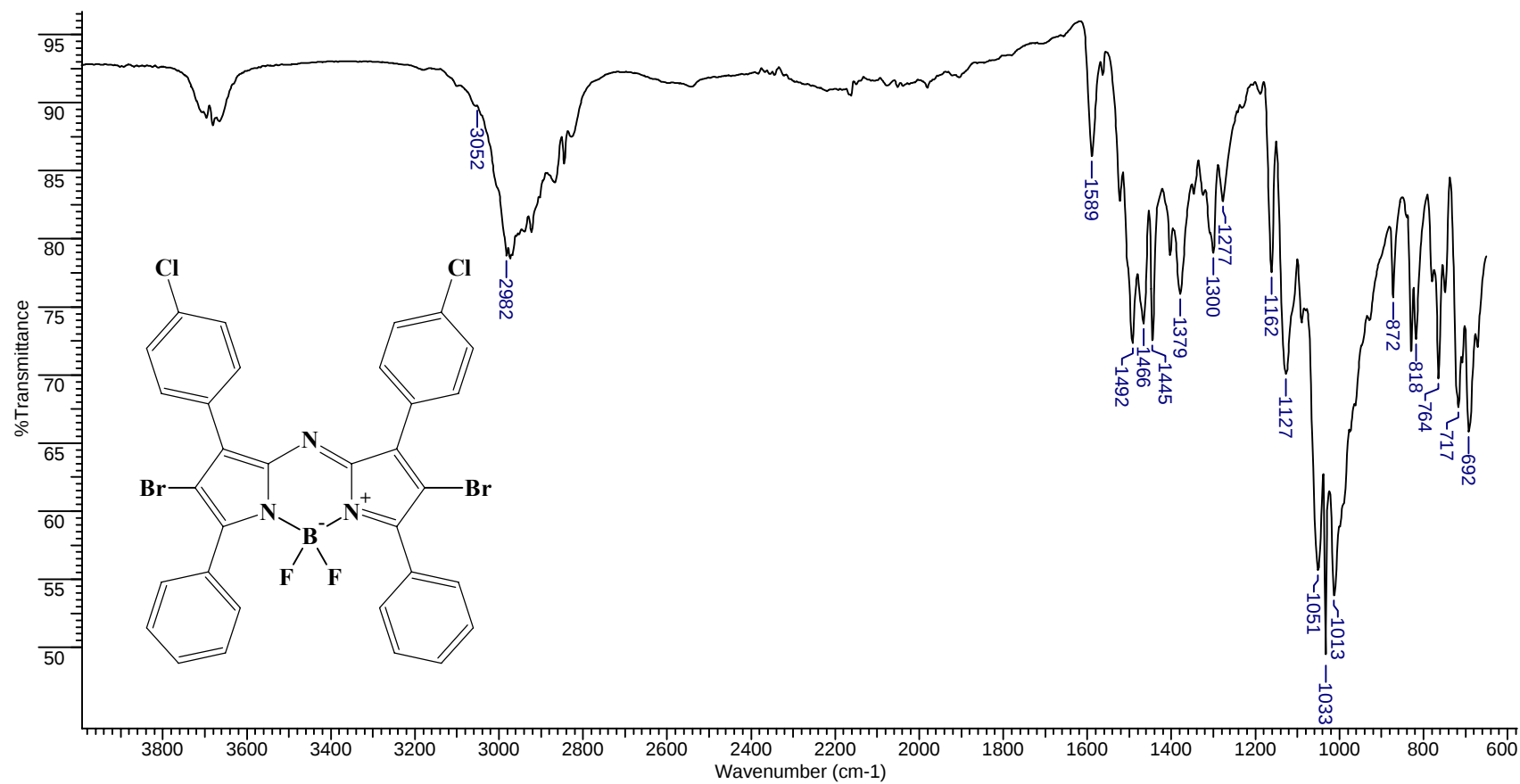
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4d)'nin IR spektrumu



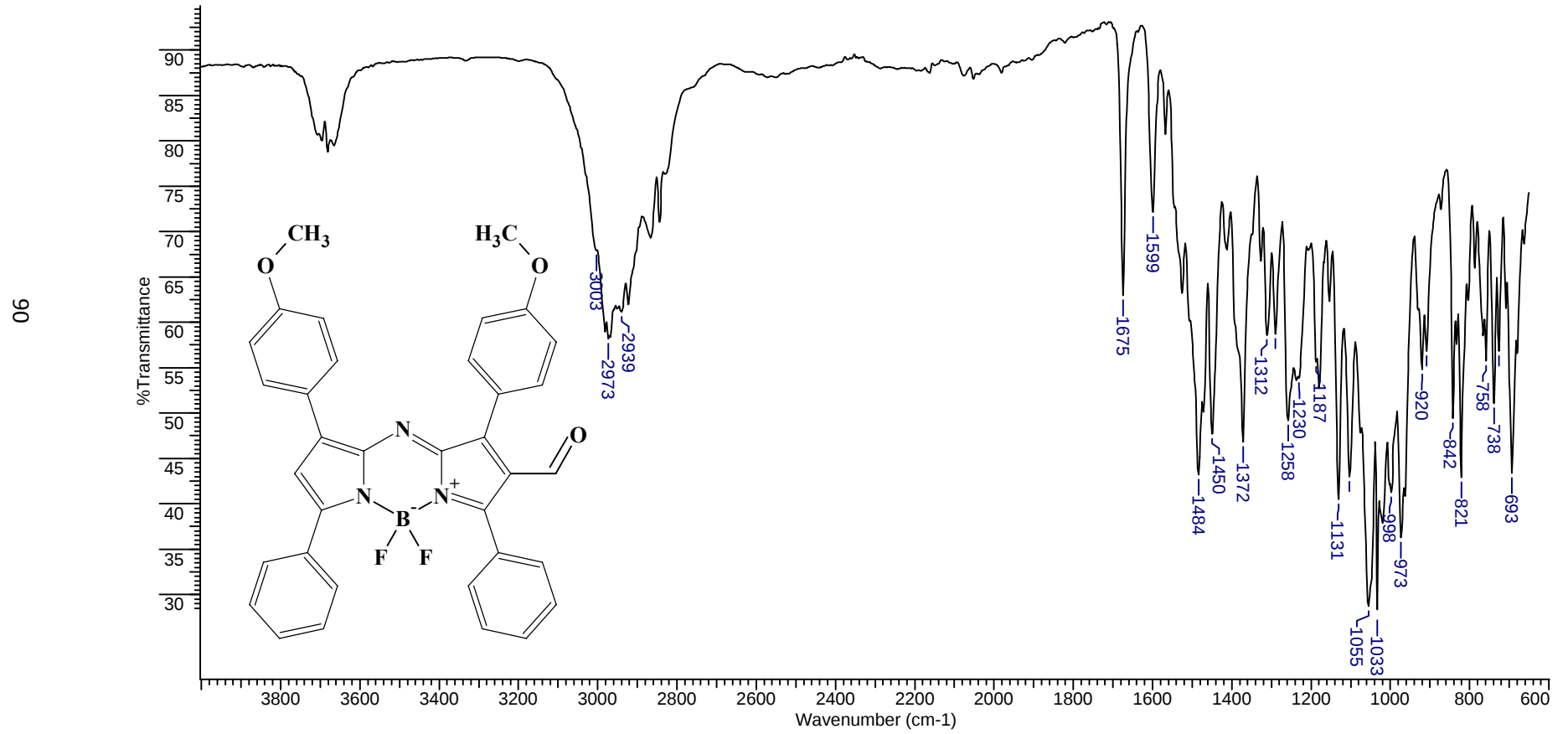
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b2)'in IR spektrumu



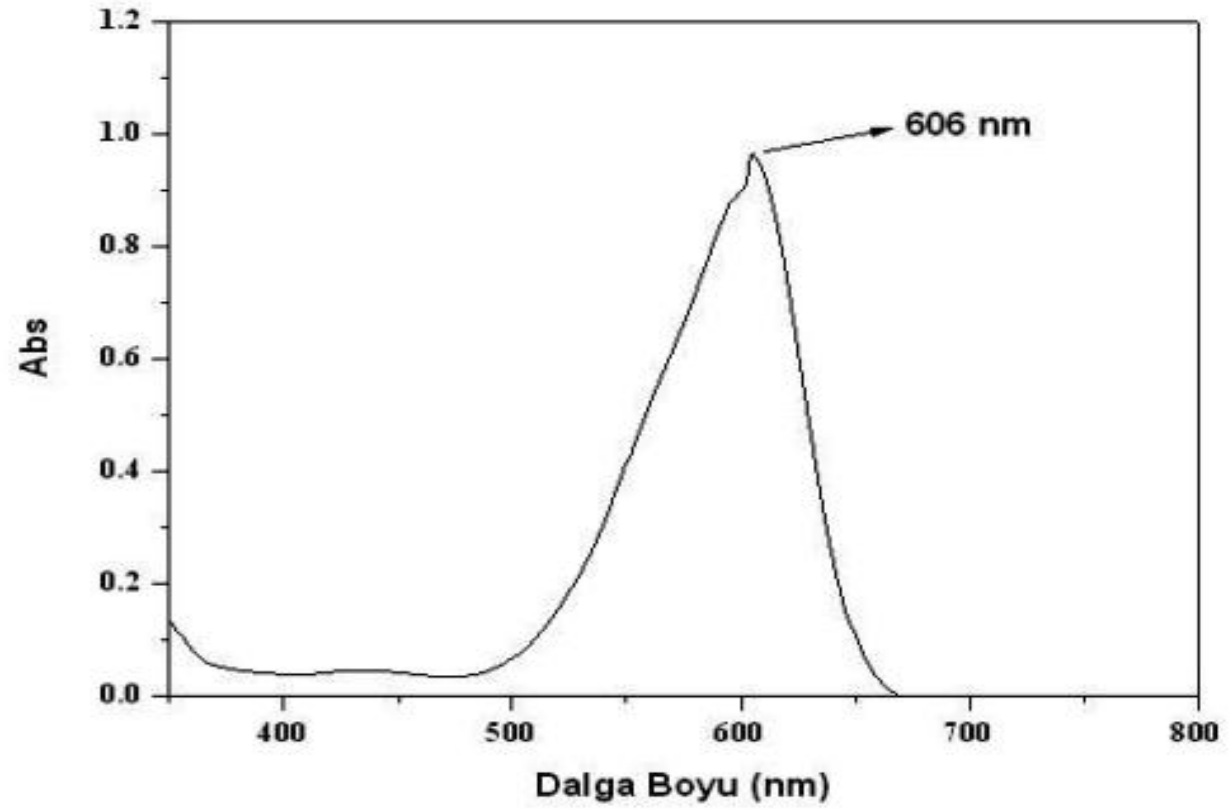
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c1)'in IR spektrumu



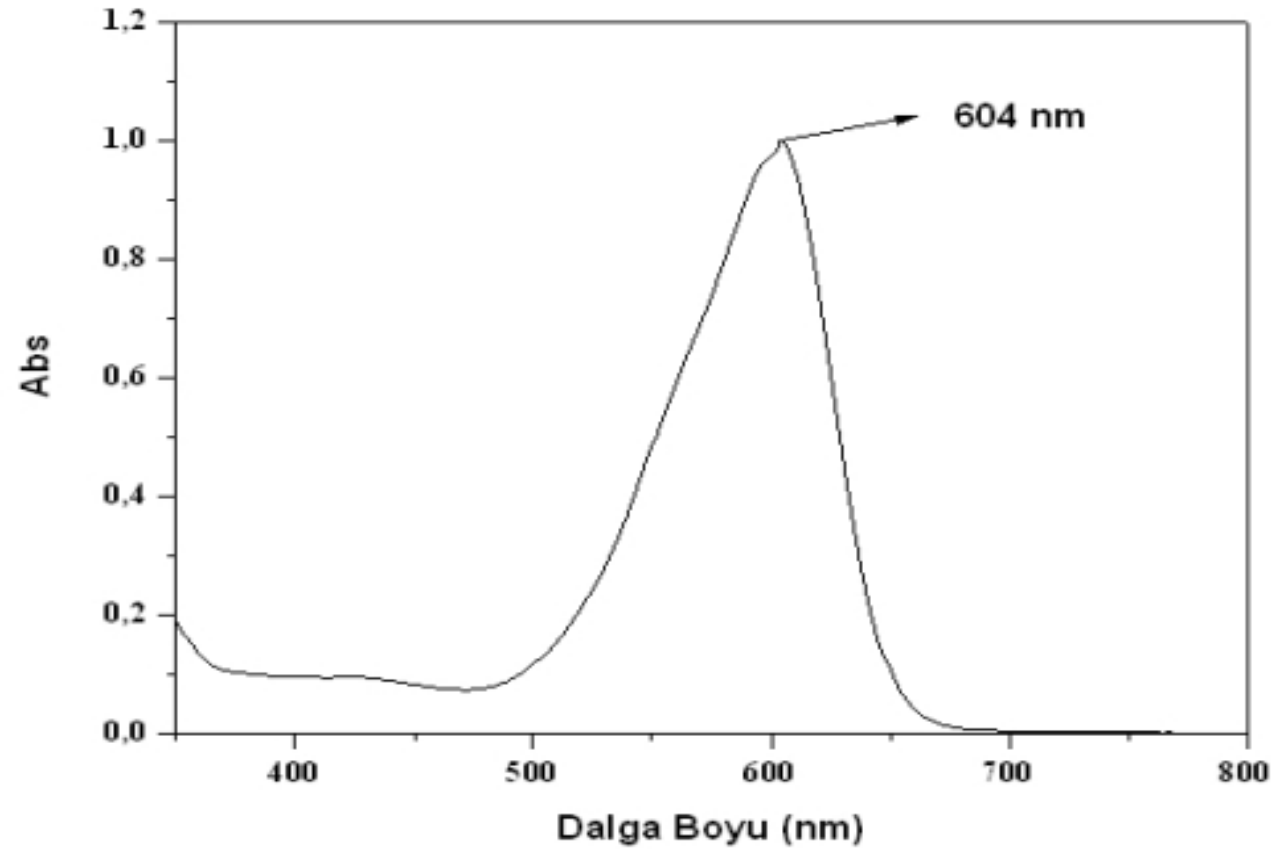
EK 2 UV SPEKTRUMLARI

Bileşik (3a)'nın UV spektrumu



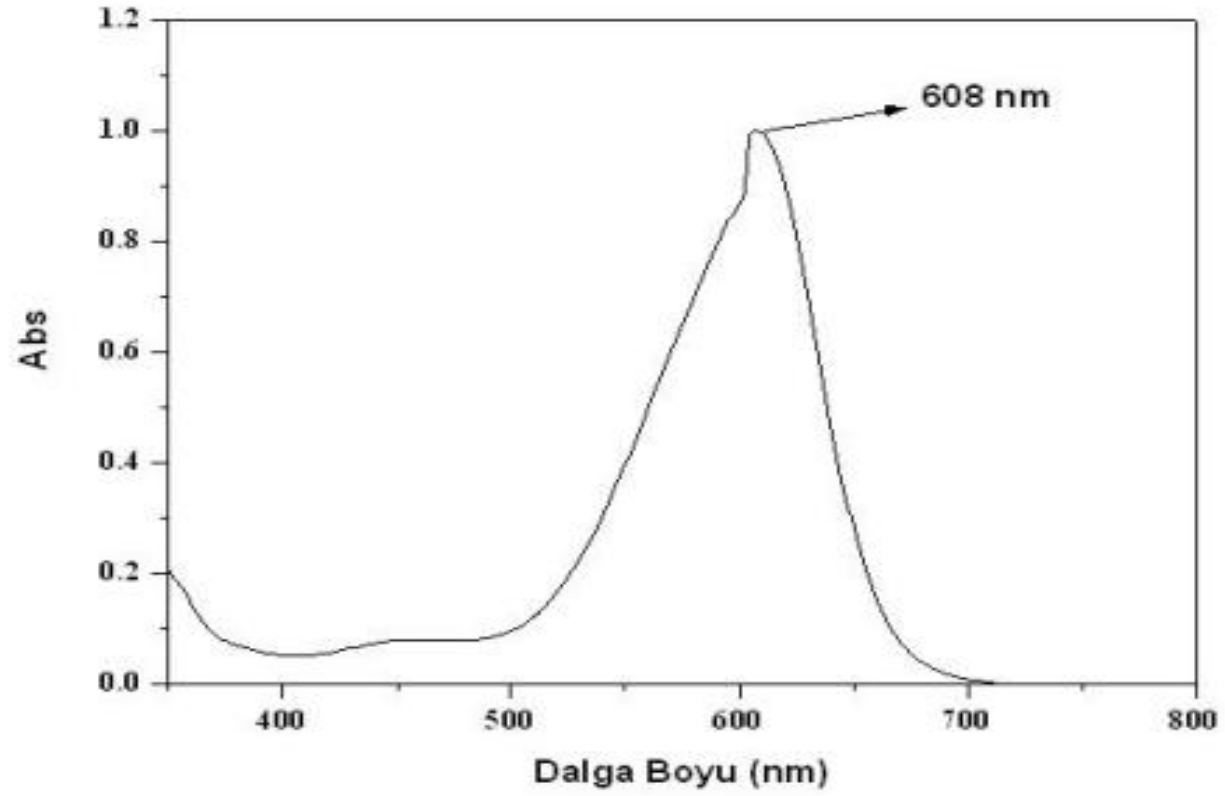
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3b)'nin UV spektrumu



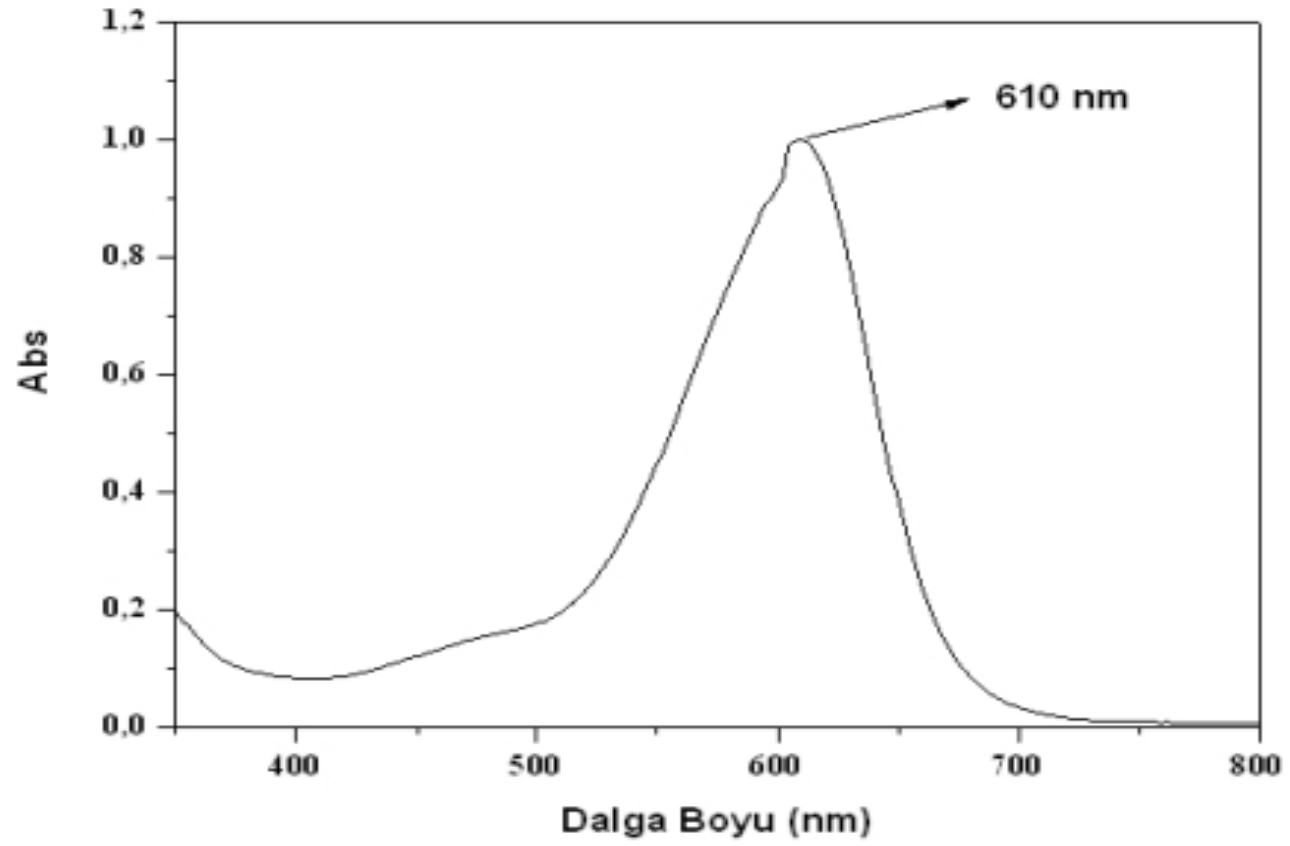
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3c)'nin UV spektrumu



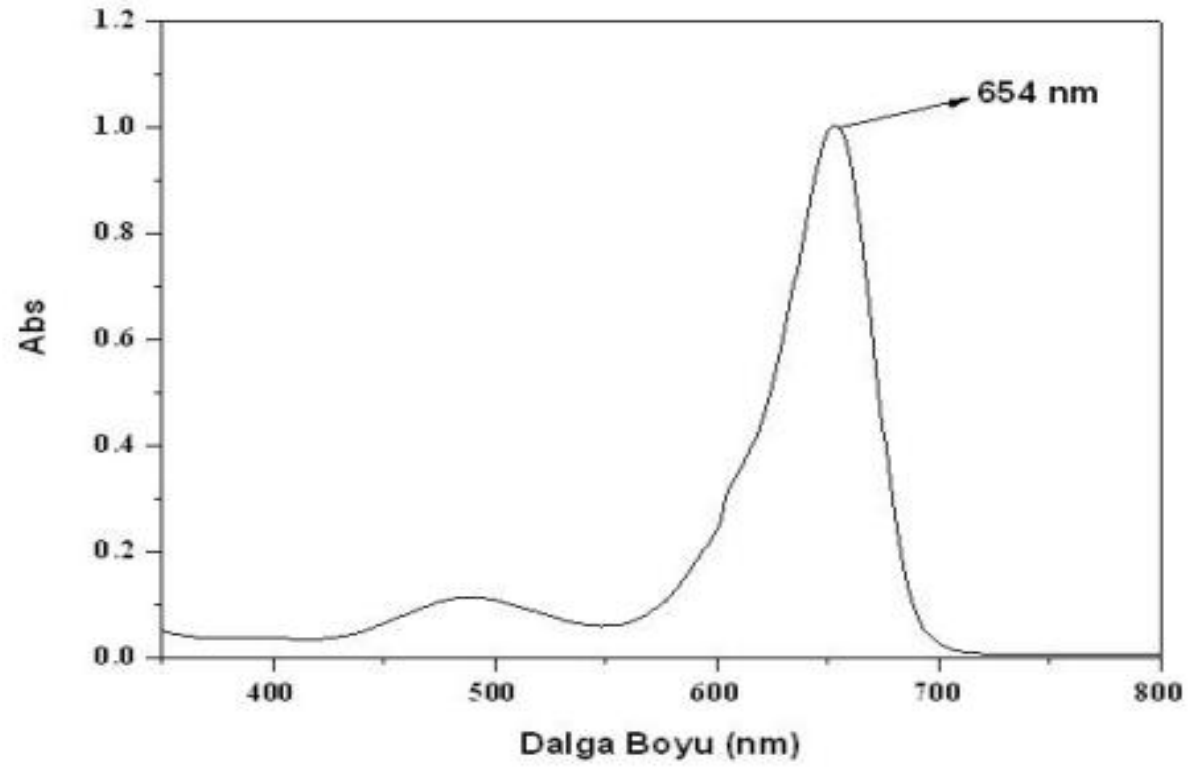
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin UV spektrumu



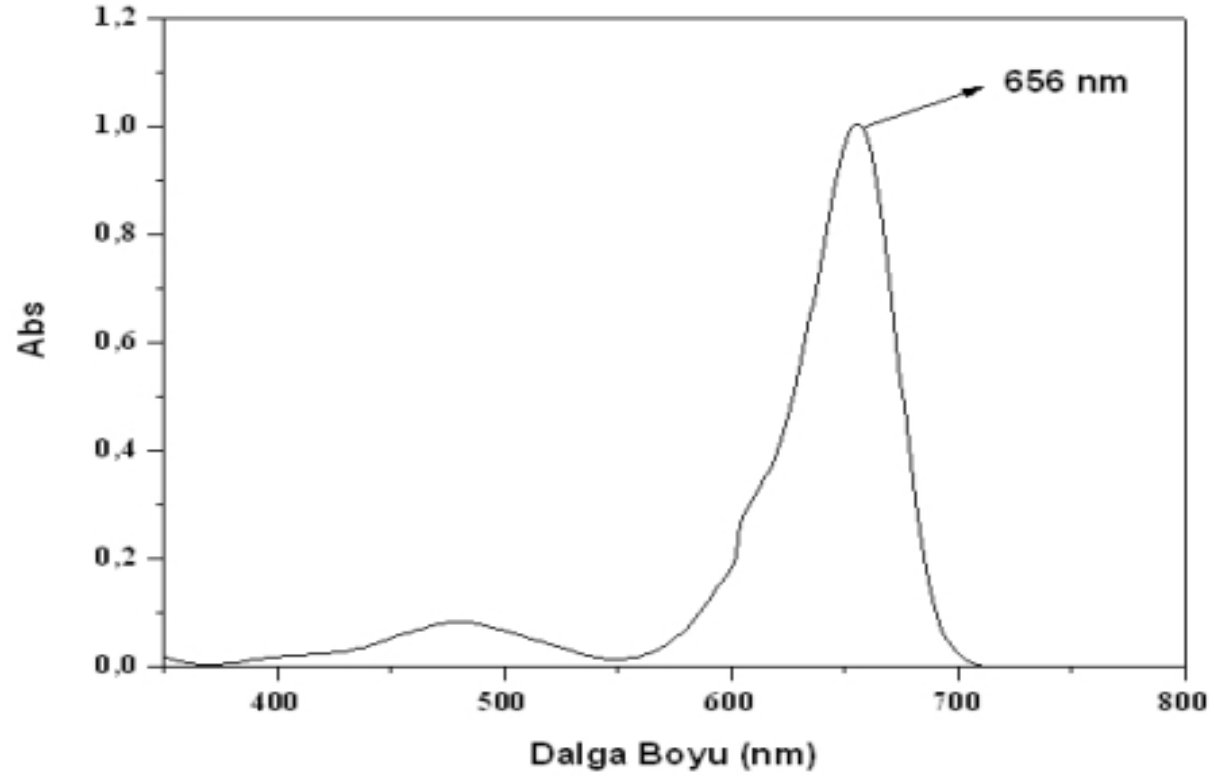
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a)'nın UV spektrumu



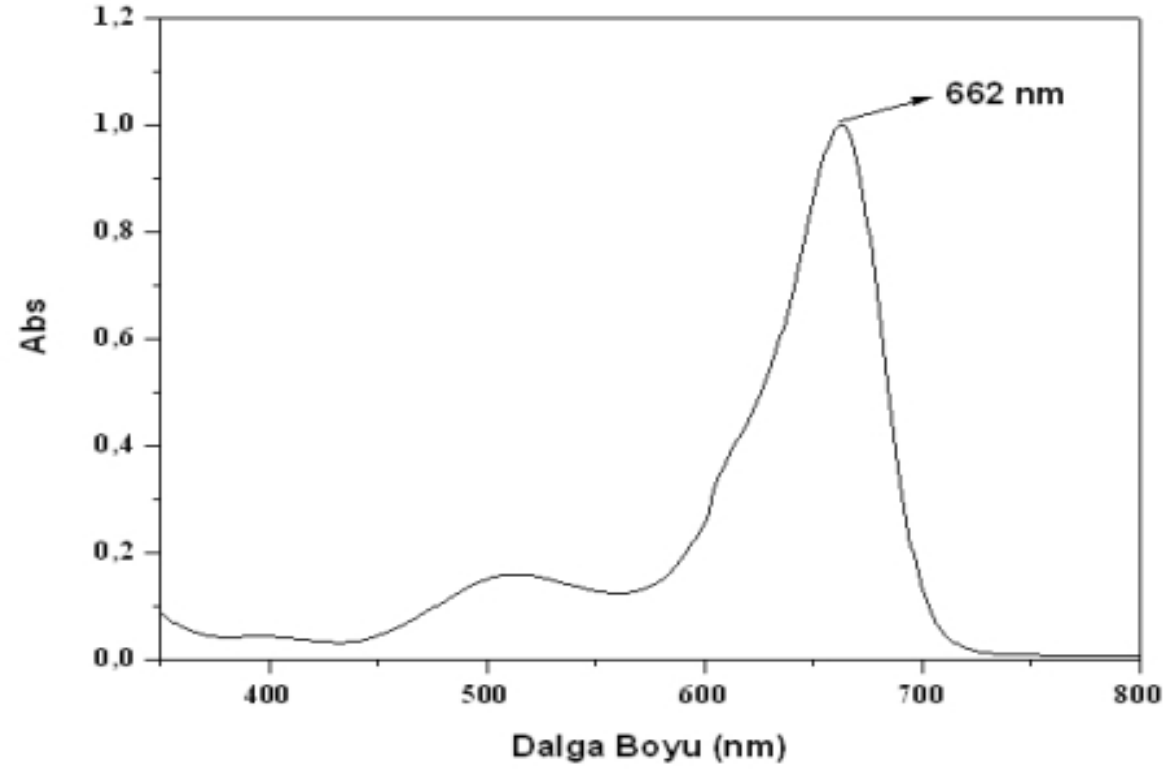
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b)'nin UV spektrumu



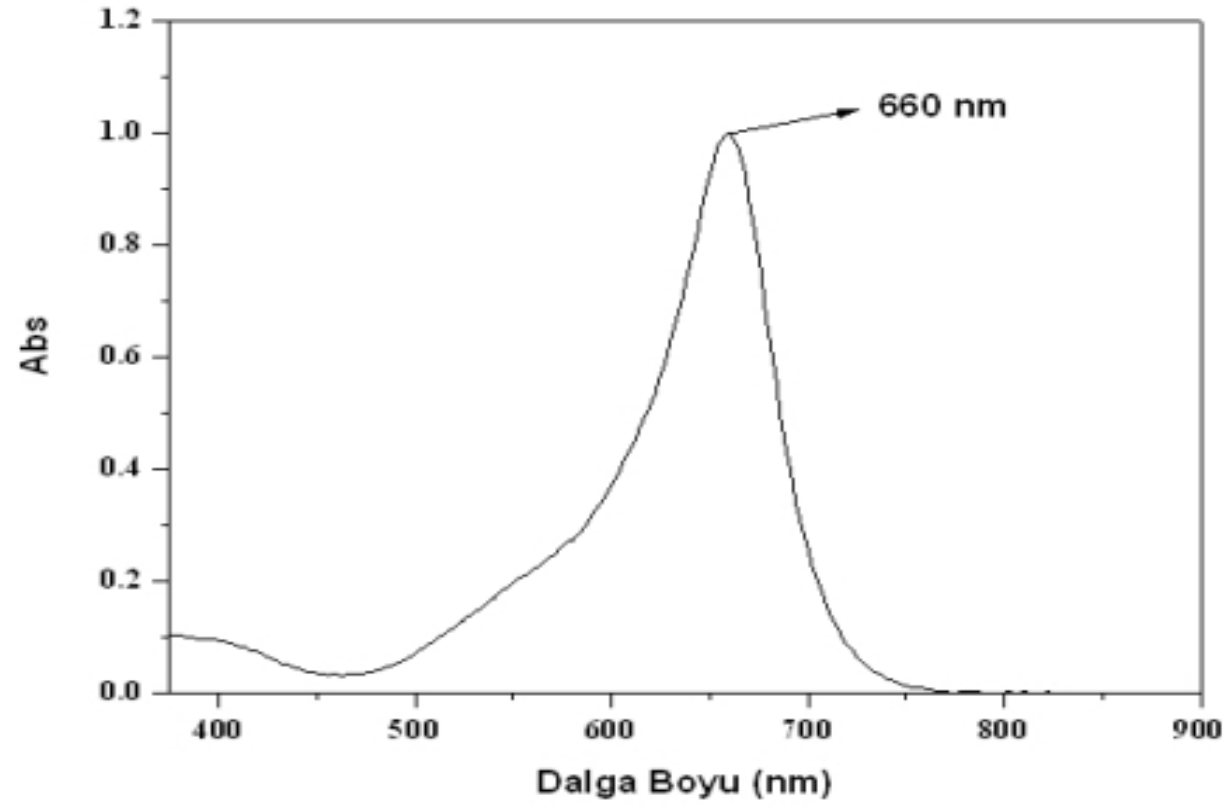
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c)'nin UV spektrumu



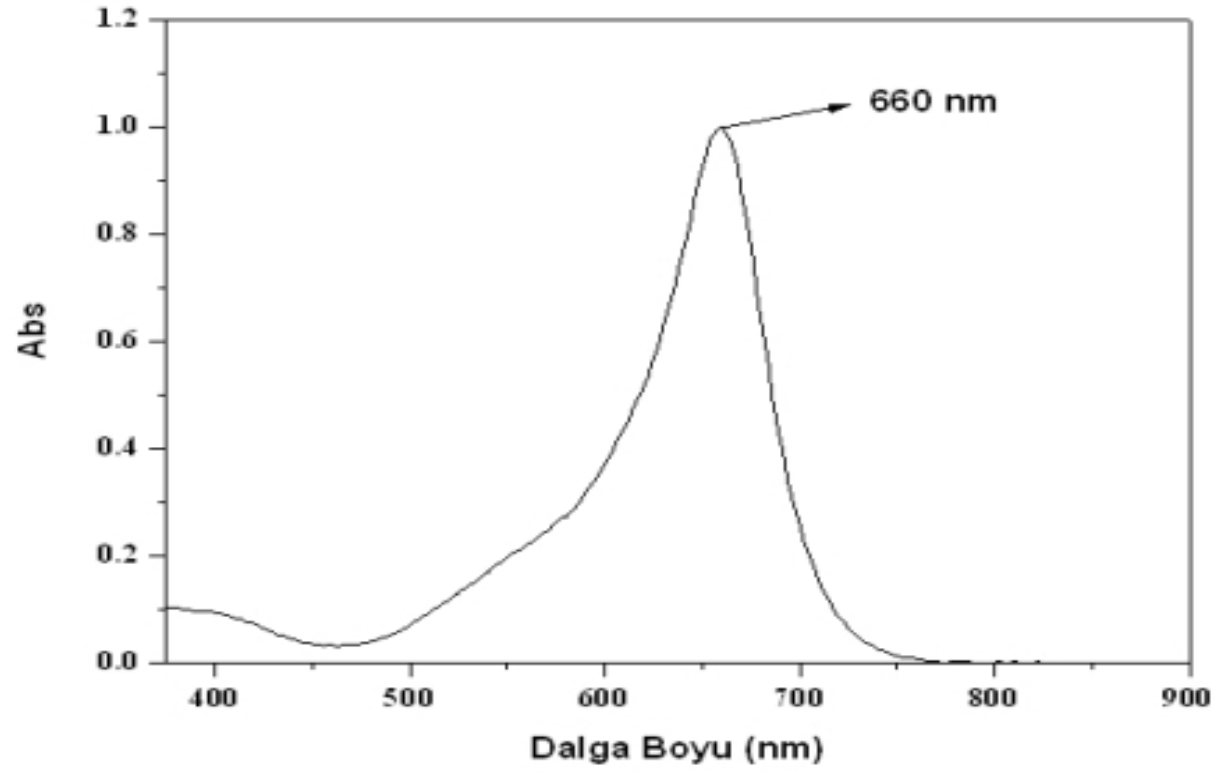
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4d)'nin UV spektrumu”



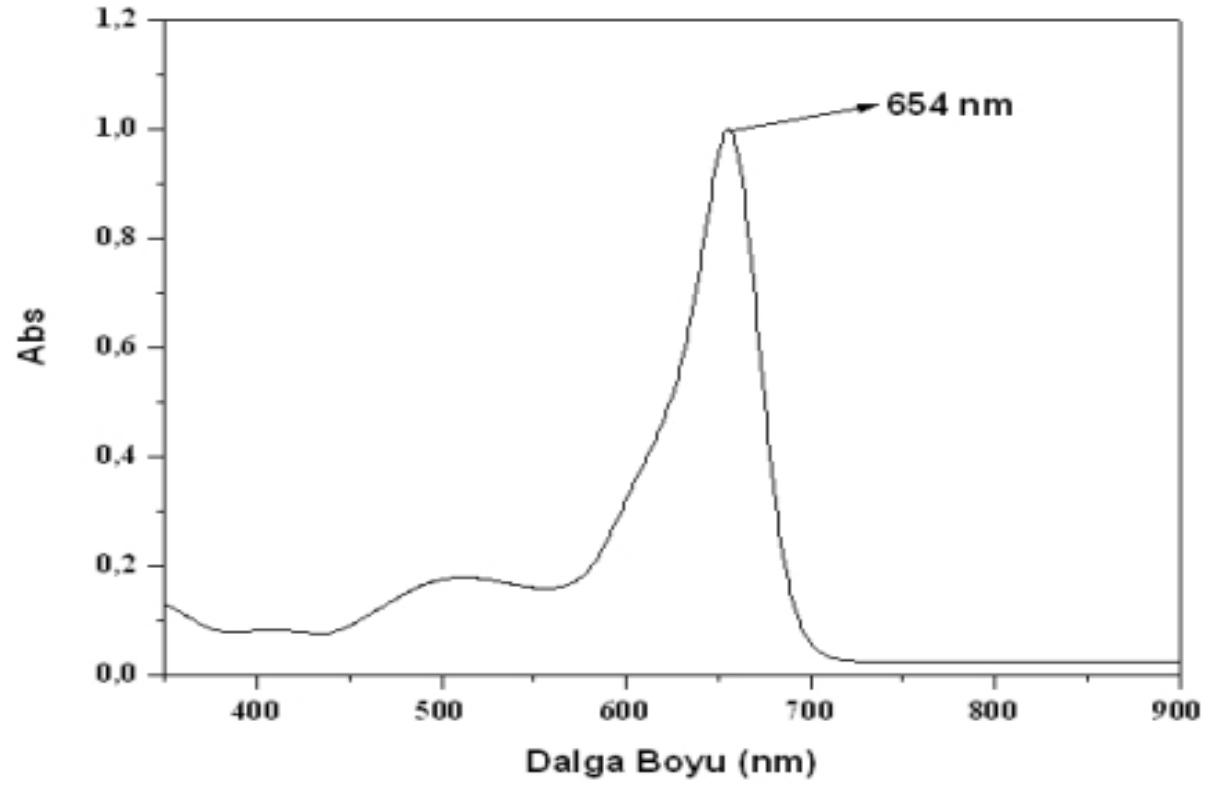
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a1)' in UV spektrumu



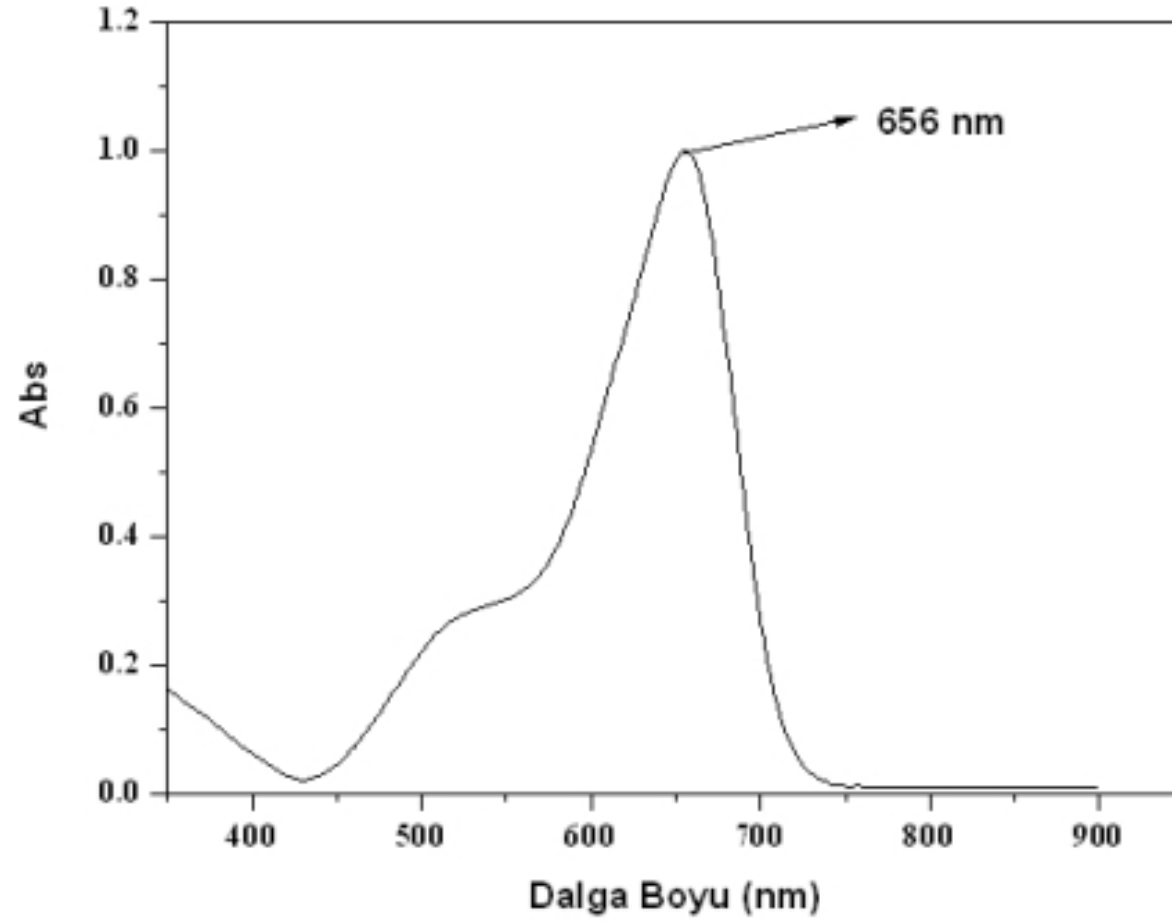
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b2)' in UV spektrumu



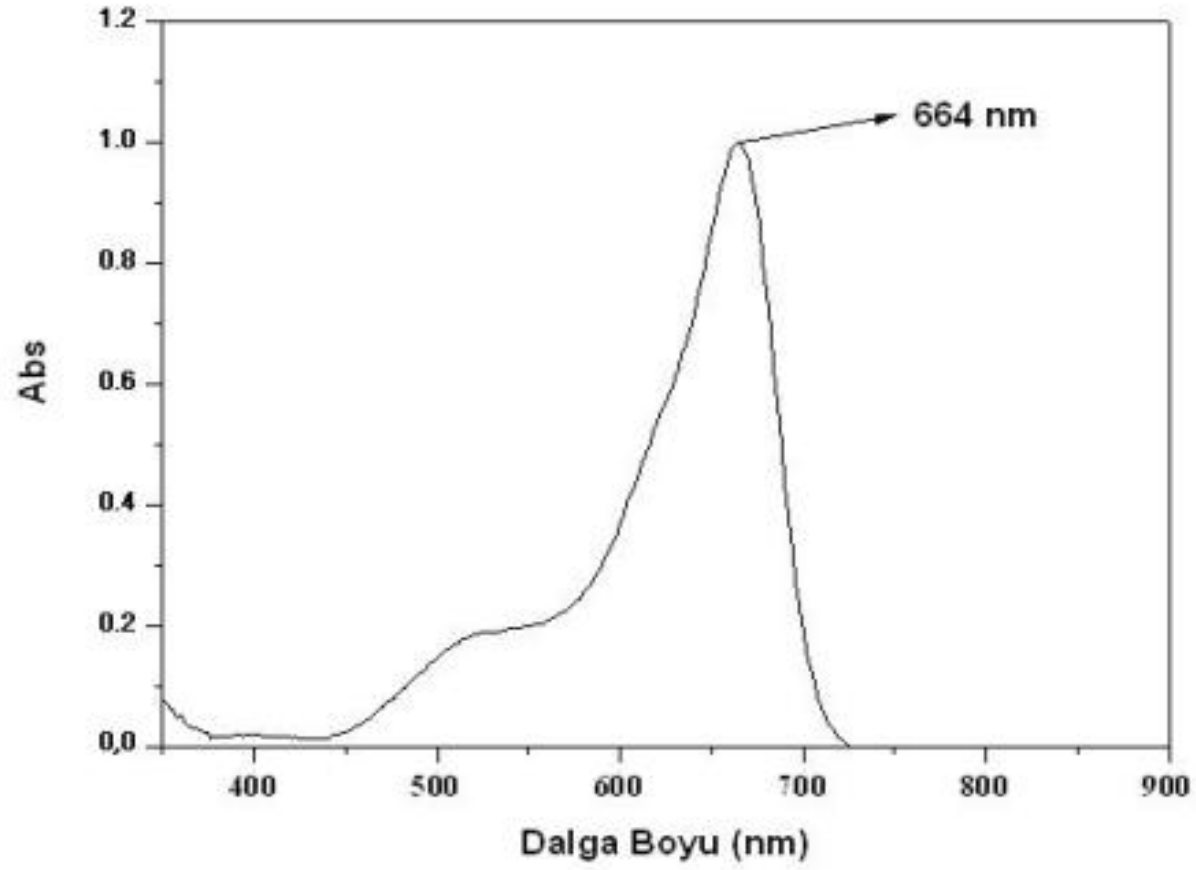
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c1)' in UV spektrumu



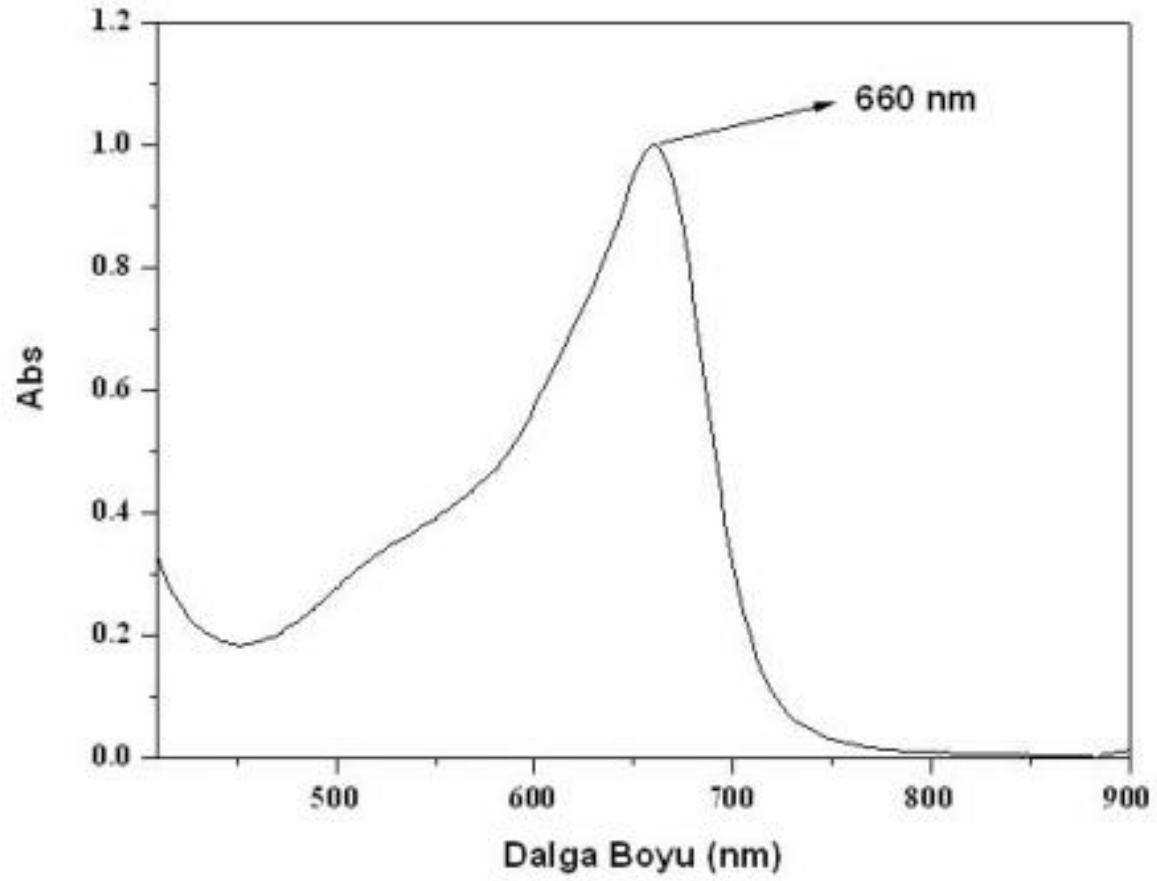
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (5a)'nın UV spektrumu



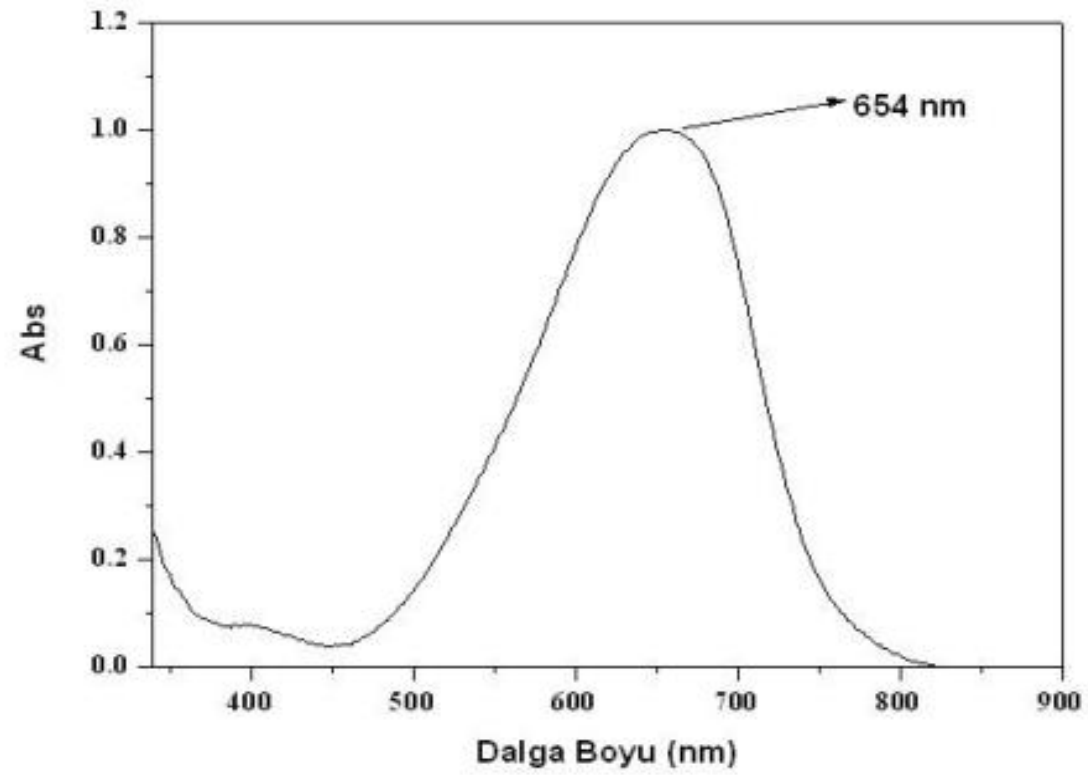
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5b**)'nin UV spektrumu



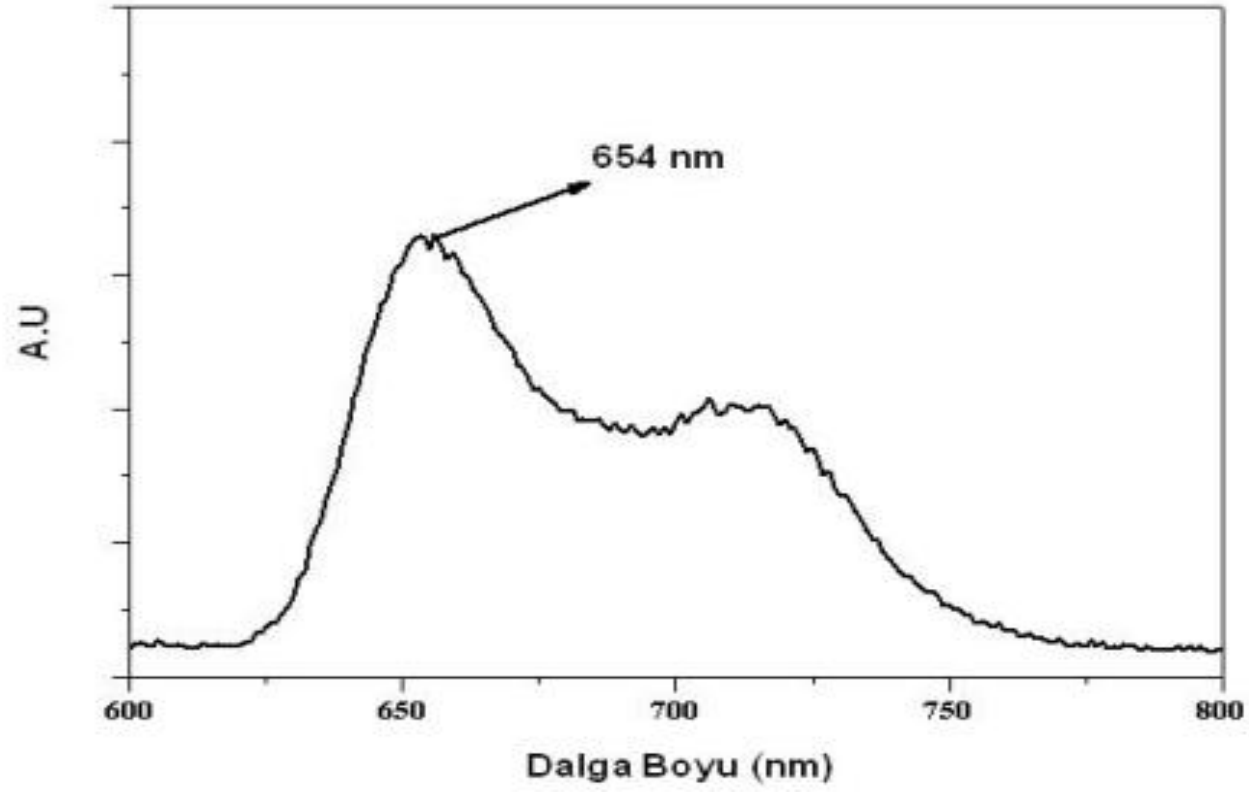
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (5c)'nin UV spektrumu



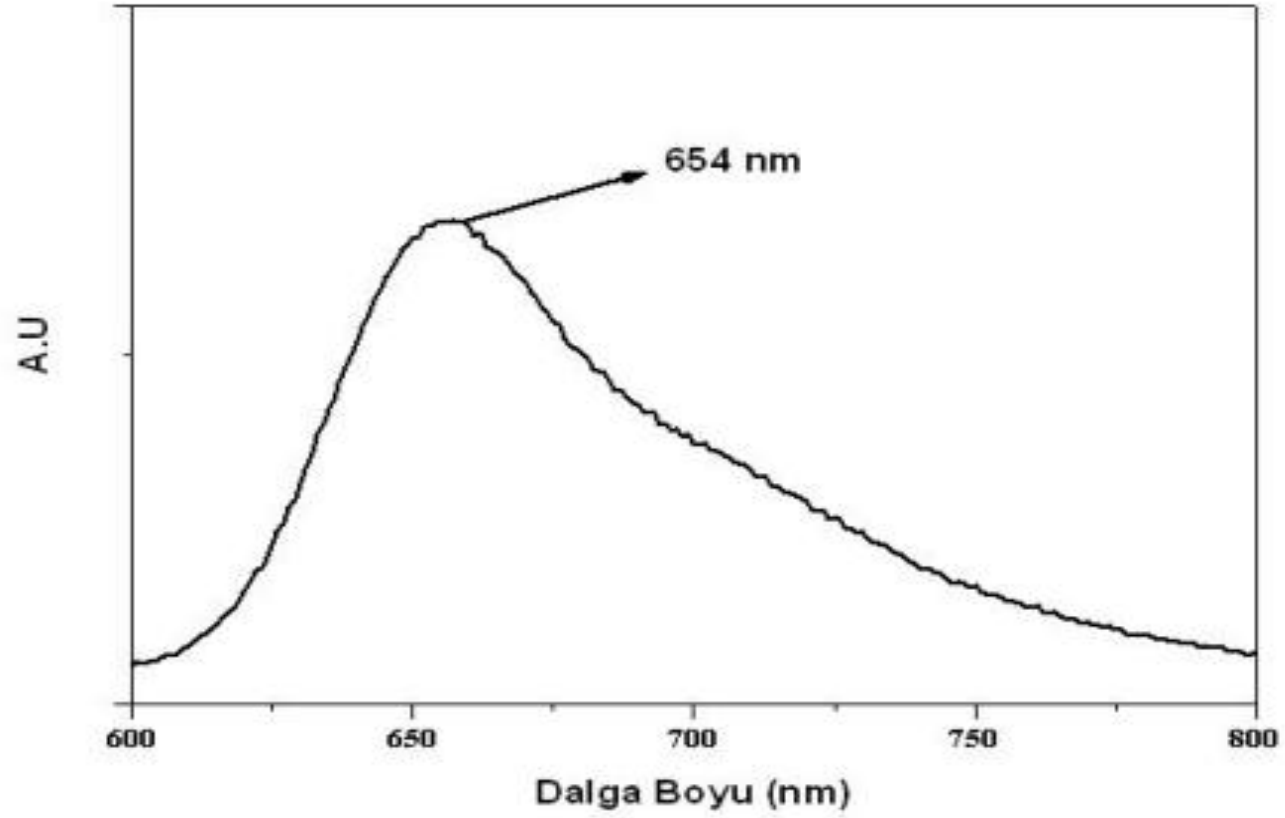
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI

Bileşik (3a)'nın Floresans spektrumu



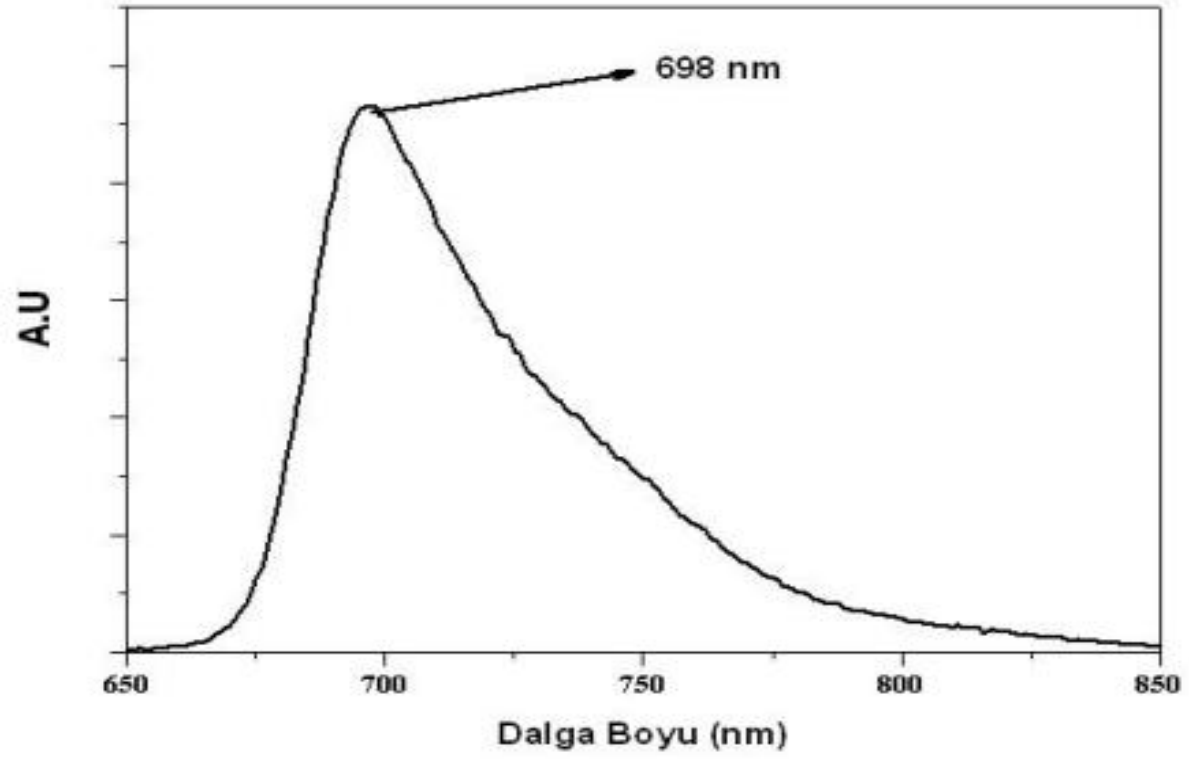
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3c)'nin Floresans spektrumu



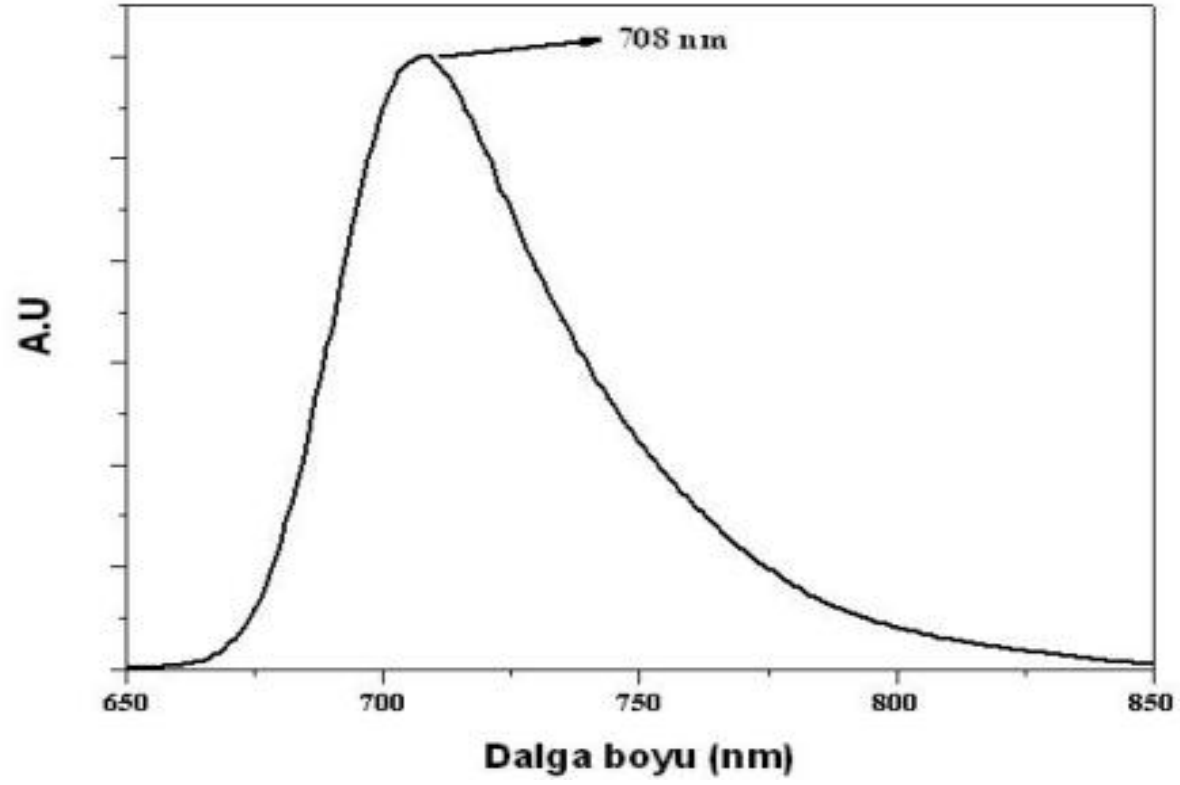
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin Floresans spektrumu



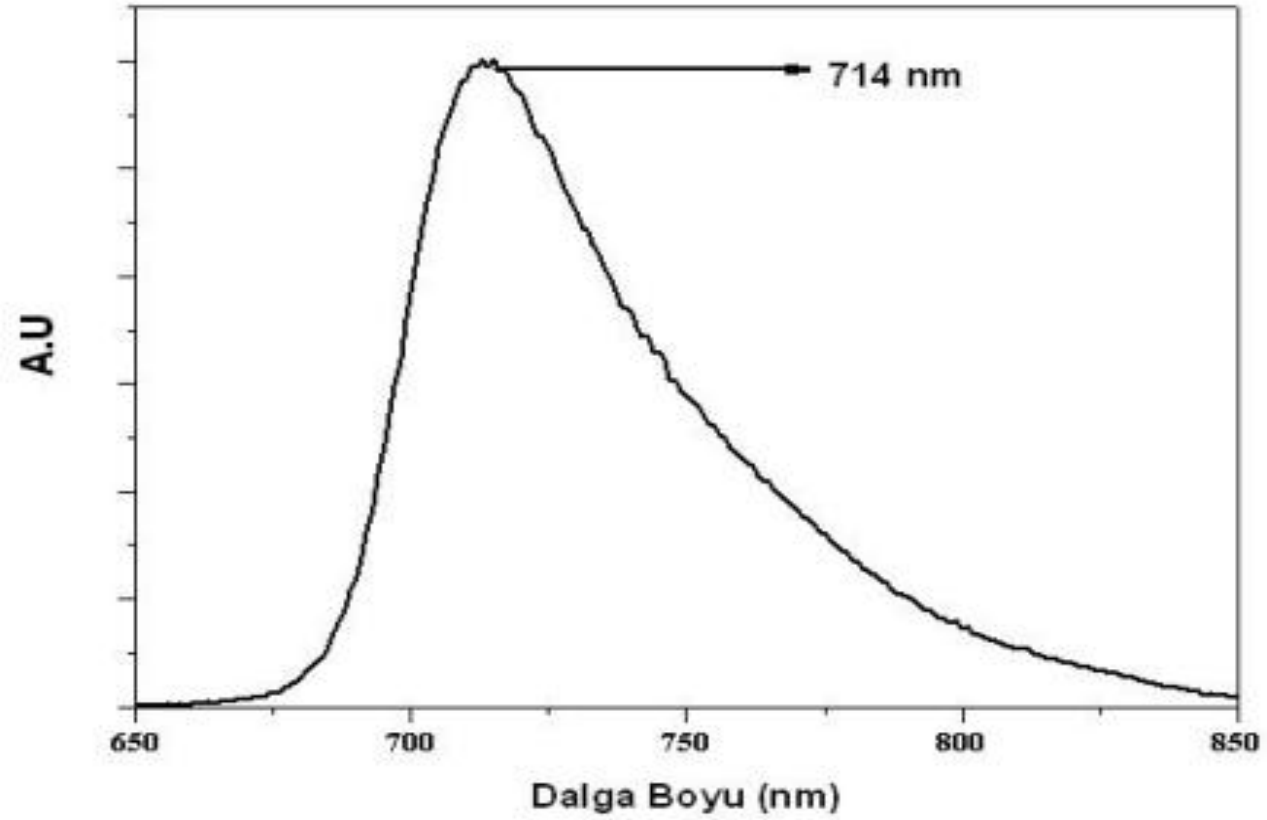
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a)'nın Floresans spektrumu



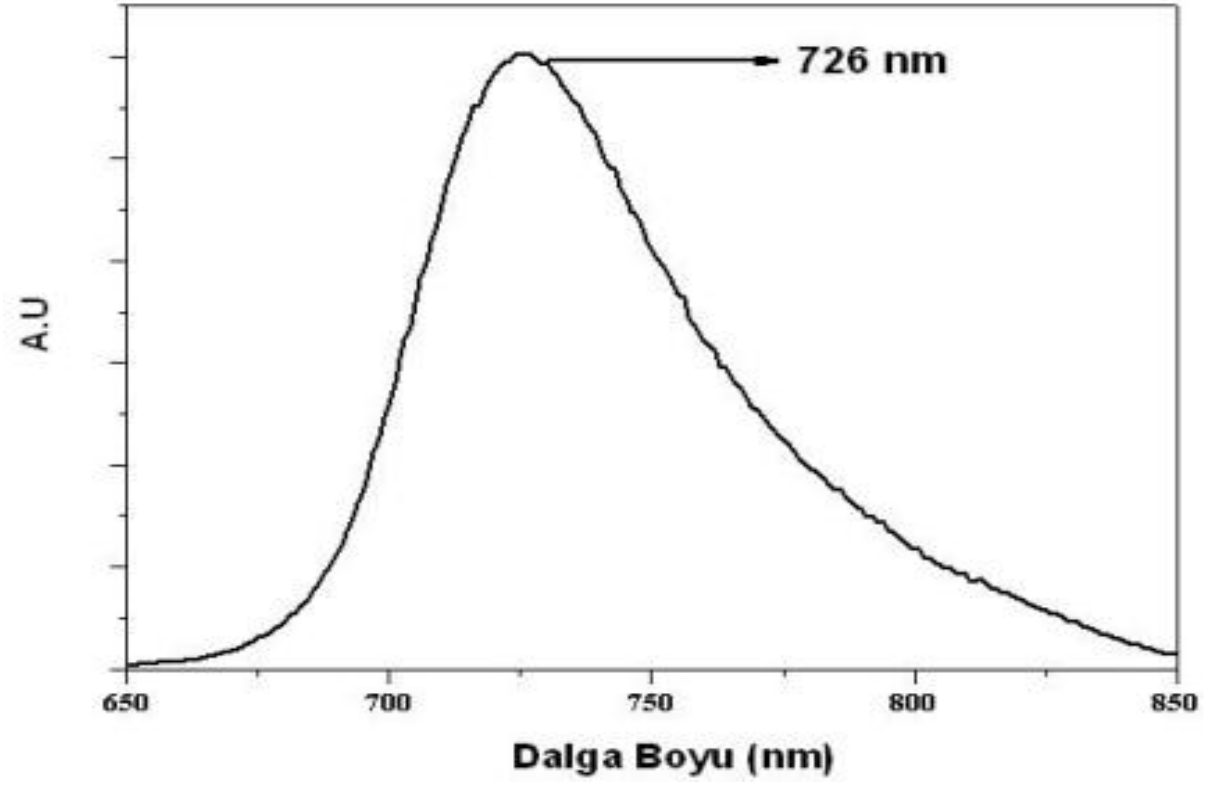
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b)'nin Floresans spektrumu



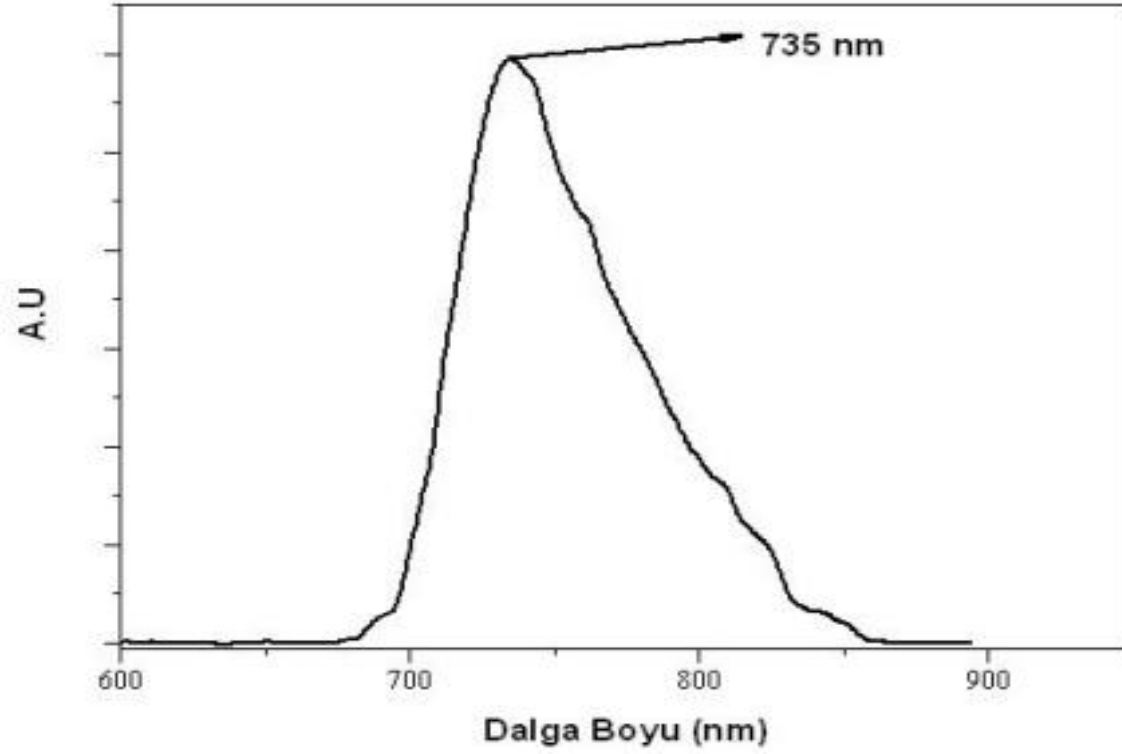
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c)'nin Floresans spektrumu



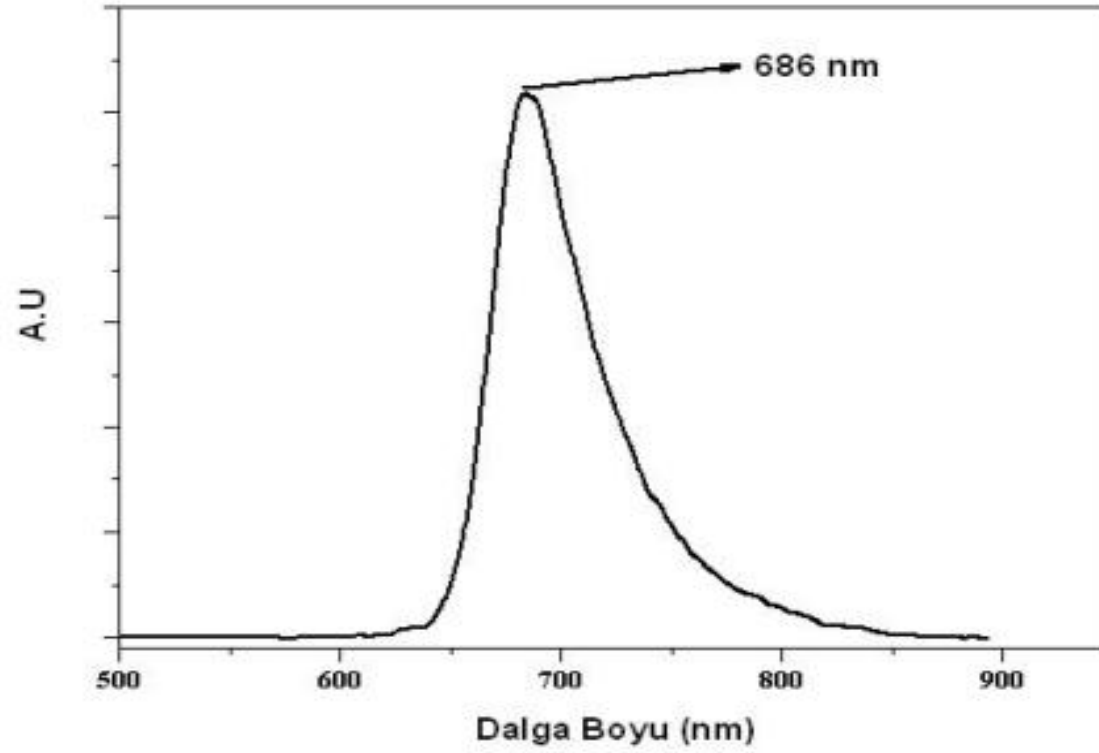
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4d)'nin Floresans spektrumu



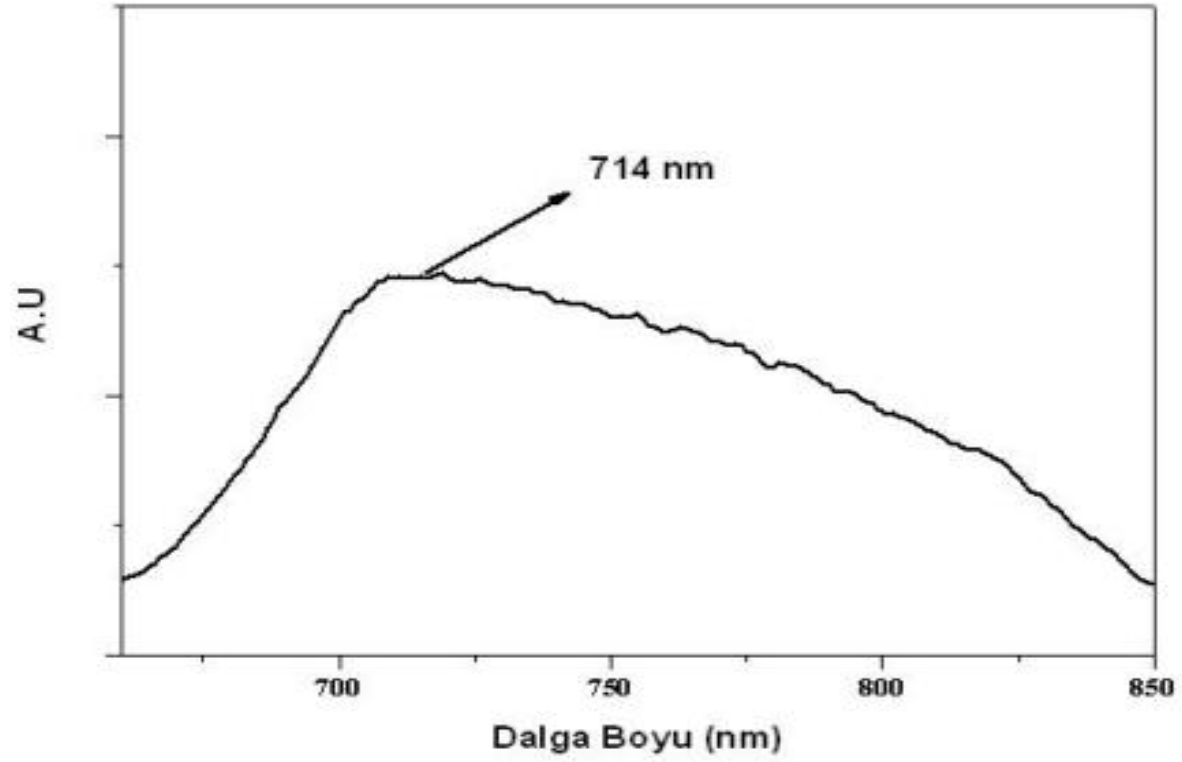
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a1)'in Floresans spektrumu



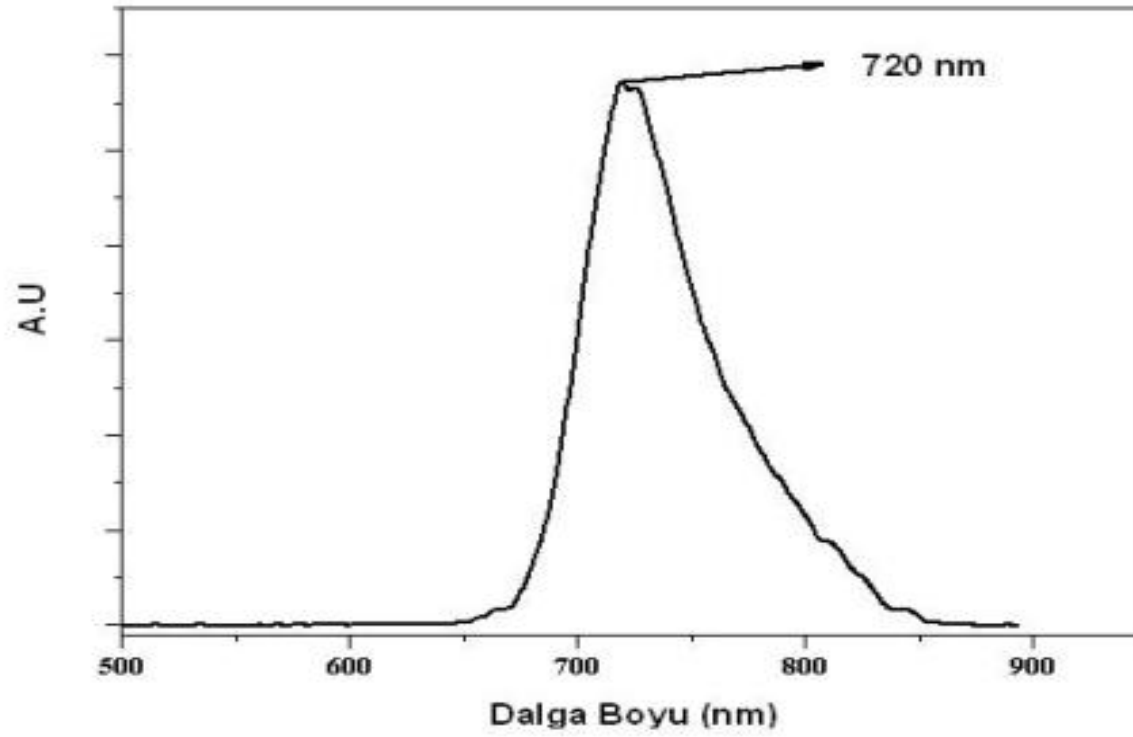
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b2)'in Floresans spektrumu



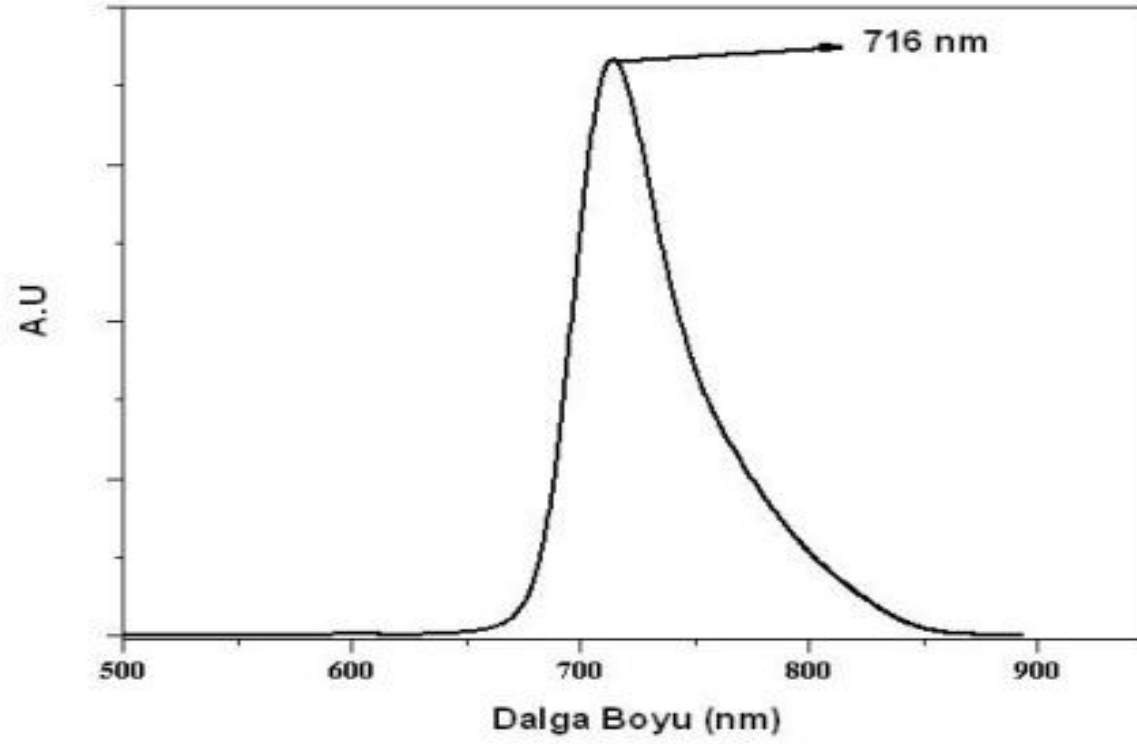
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c1)'in Floresans spektrumu



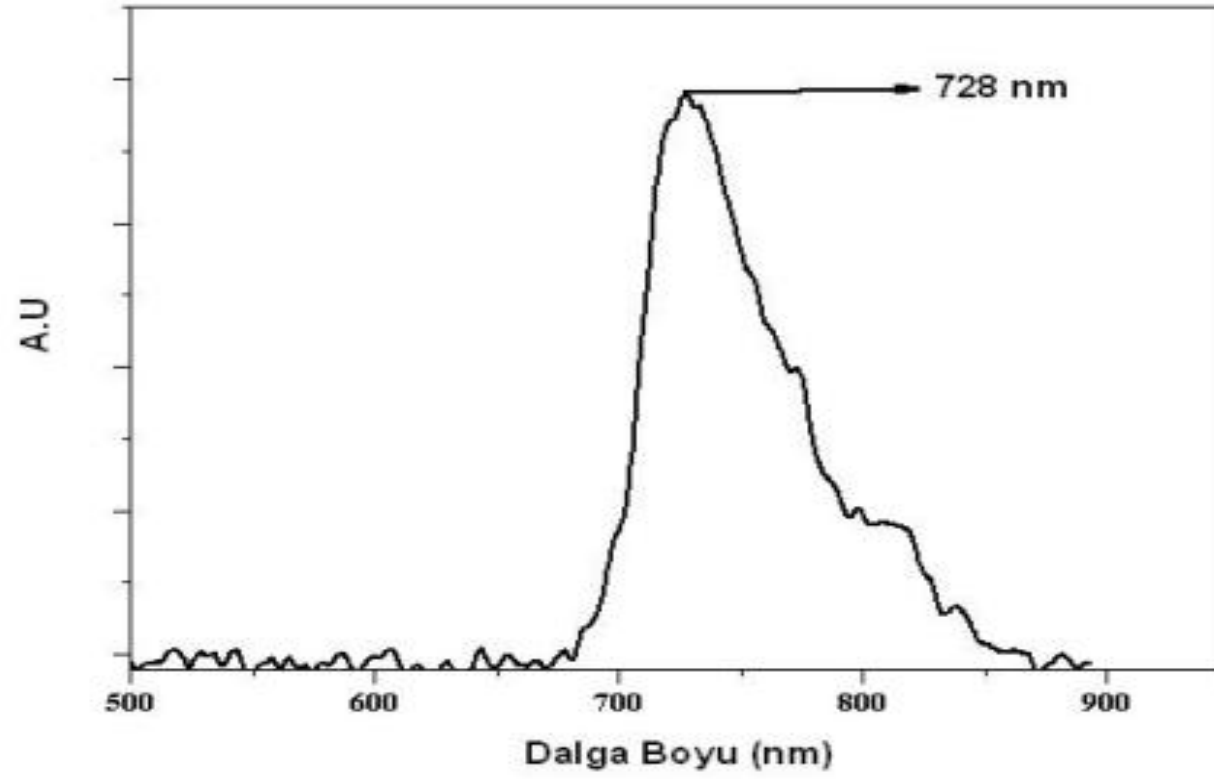
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5a**)'nın Floresans spektrumu



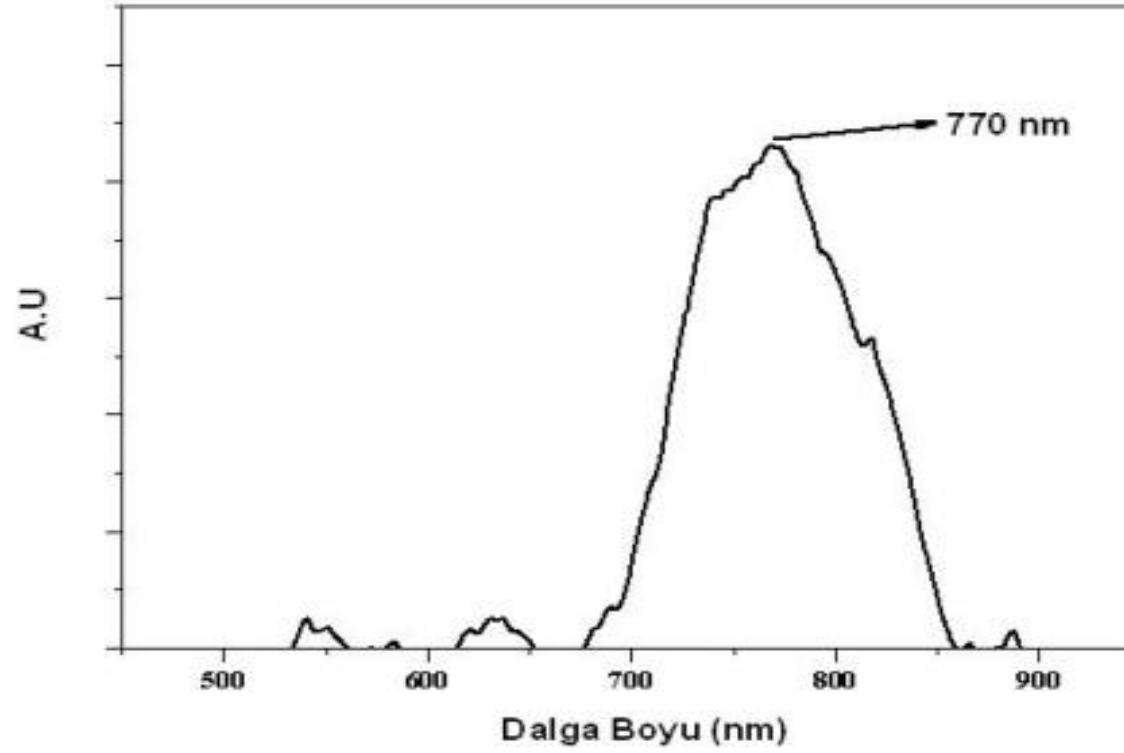
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5b**)'nin Floresans spektrumu



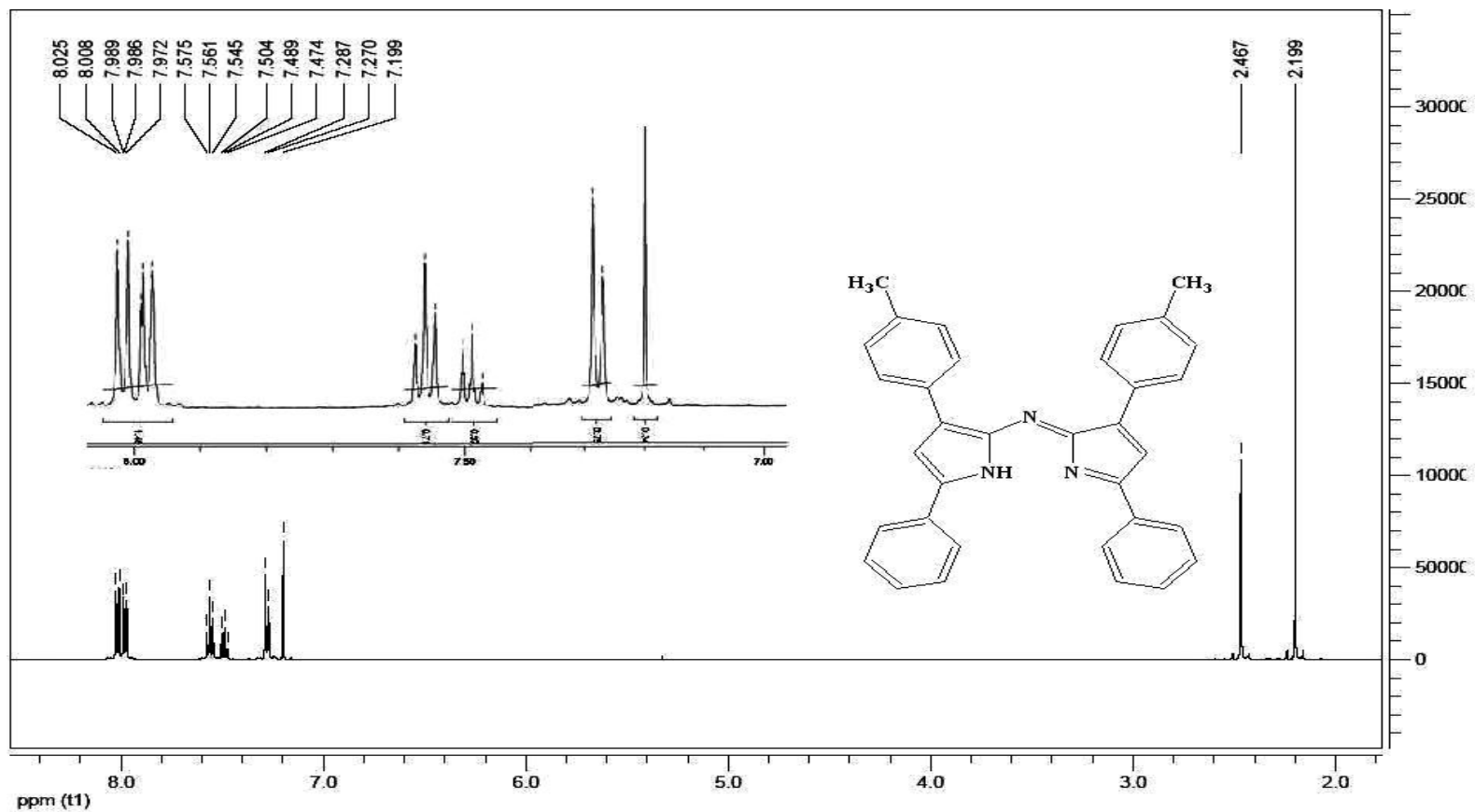
EK 3 FLORESANS SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (5c)'nin Floresans spektrumu



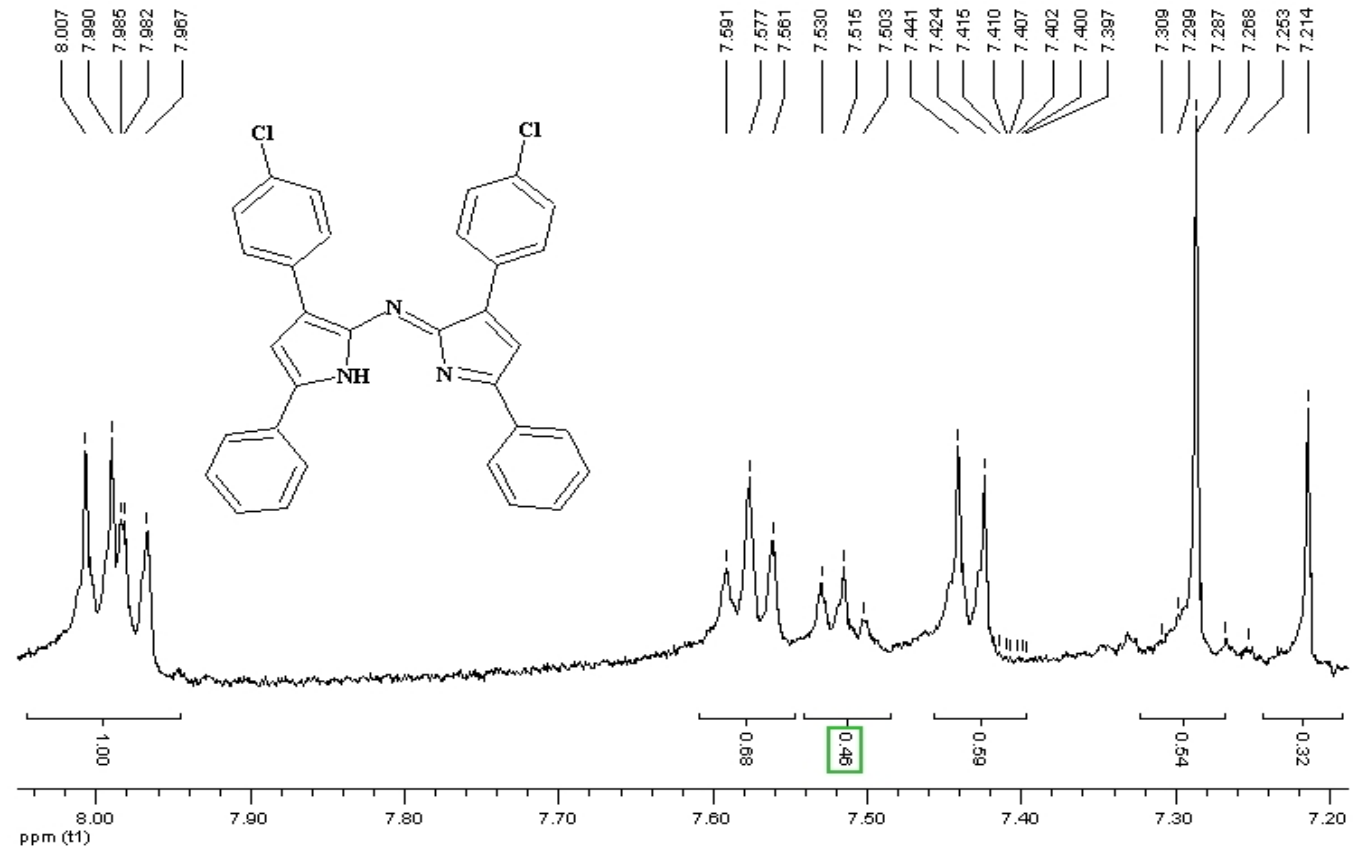
EK 4 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (3a)'nın ¹H-NMR spektrumu



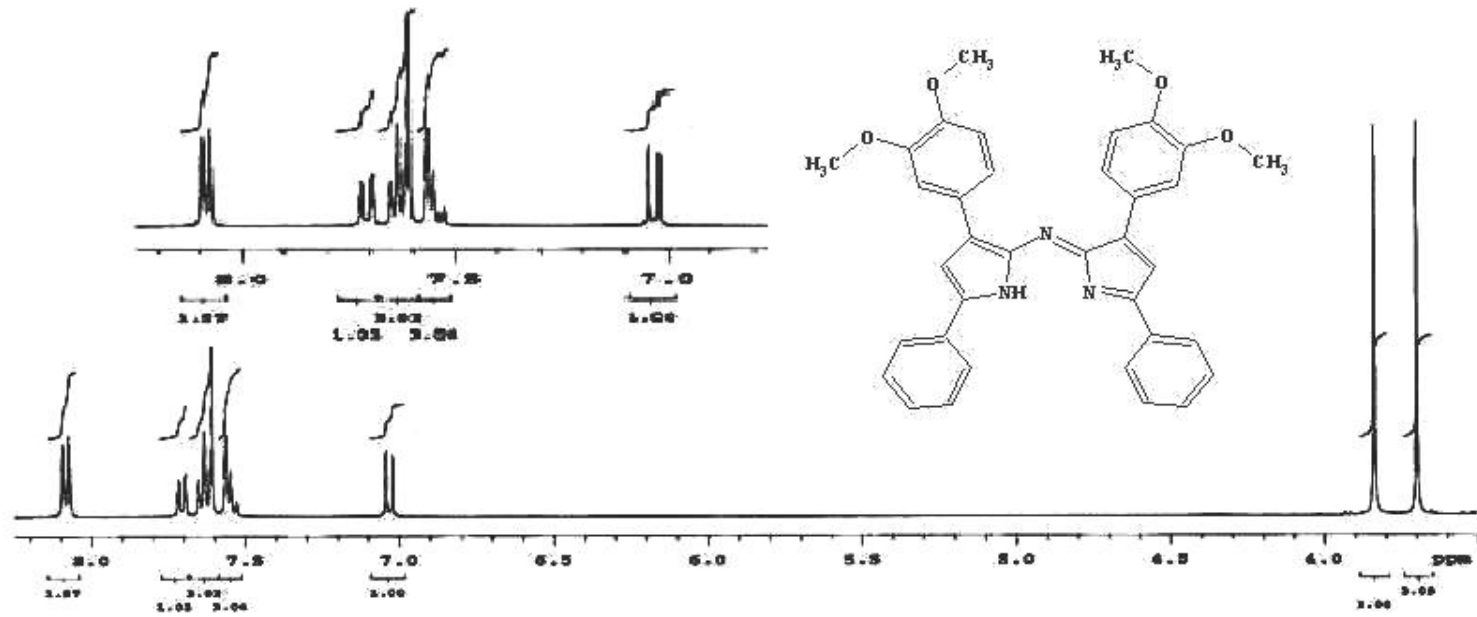
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**3b**)'nin ^1H -NMR spektrumu



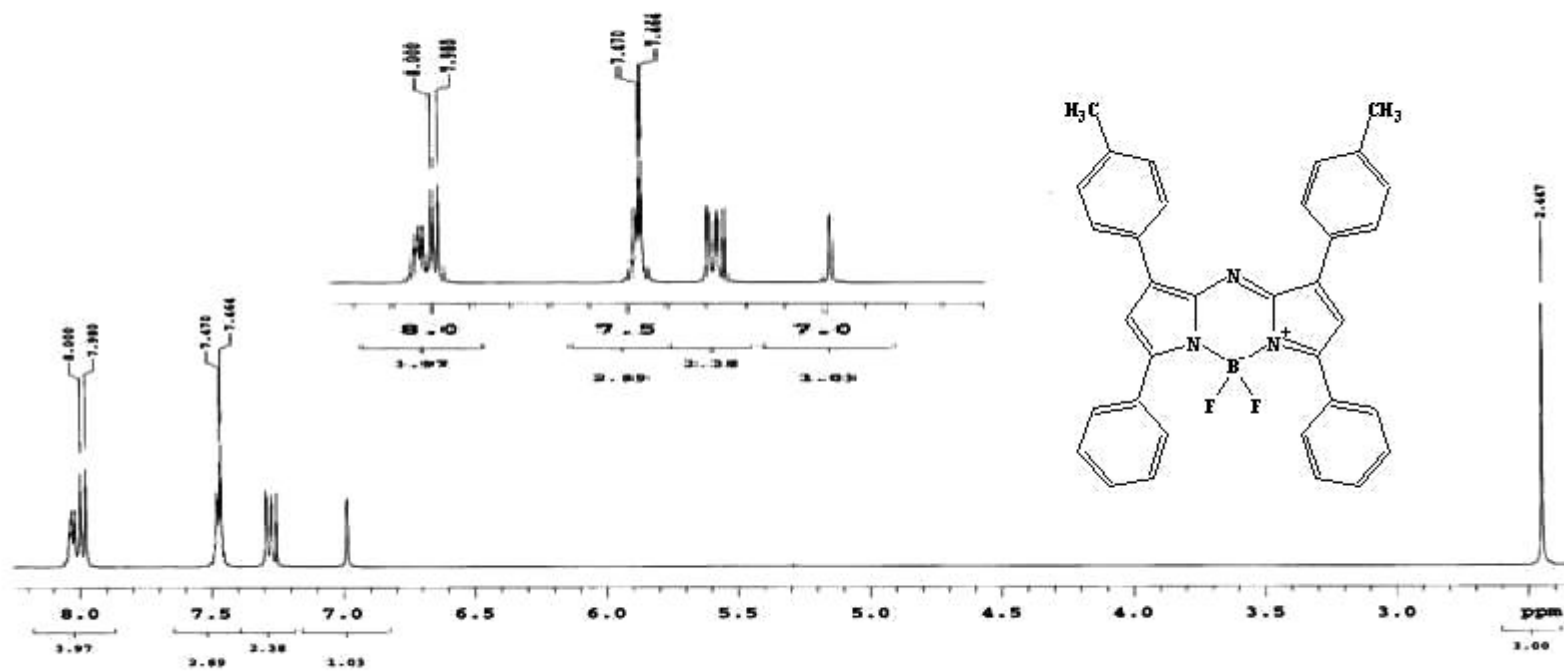
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin ^1H -NMR spektrumu



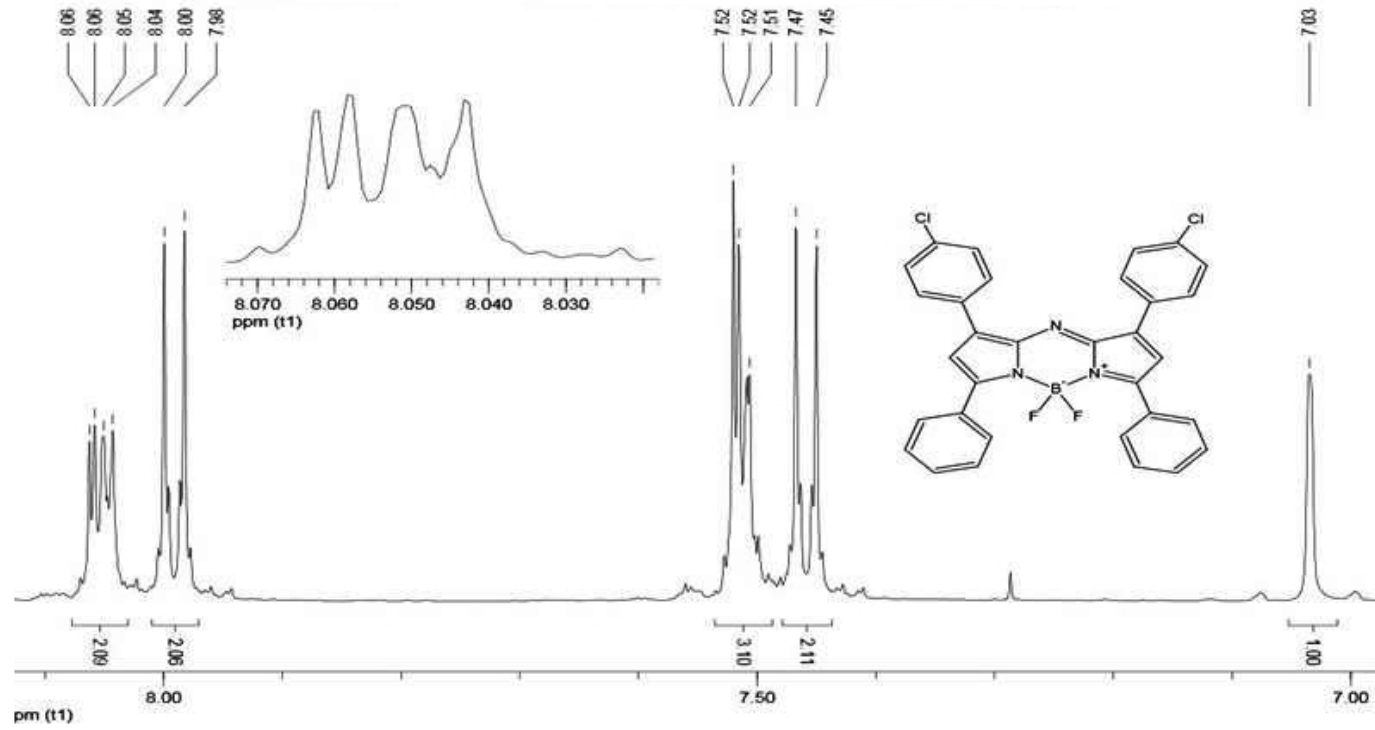
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a)'nın ^1H -NMR spektrumu



EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

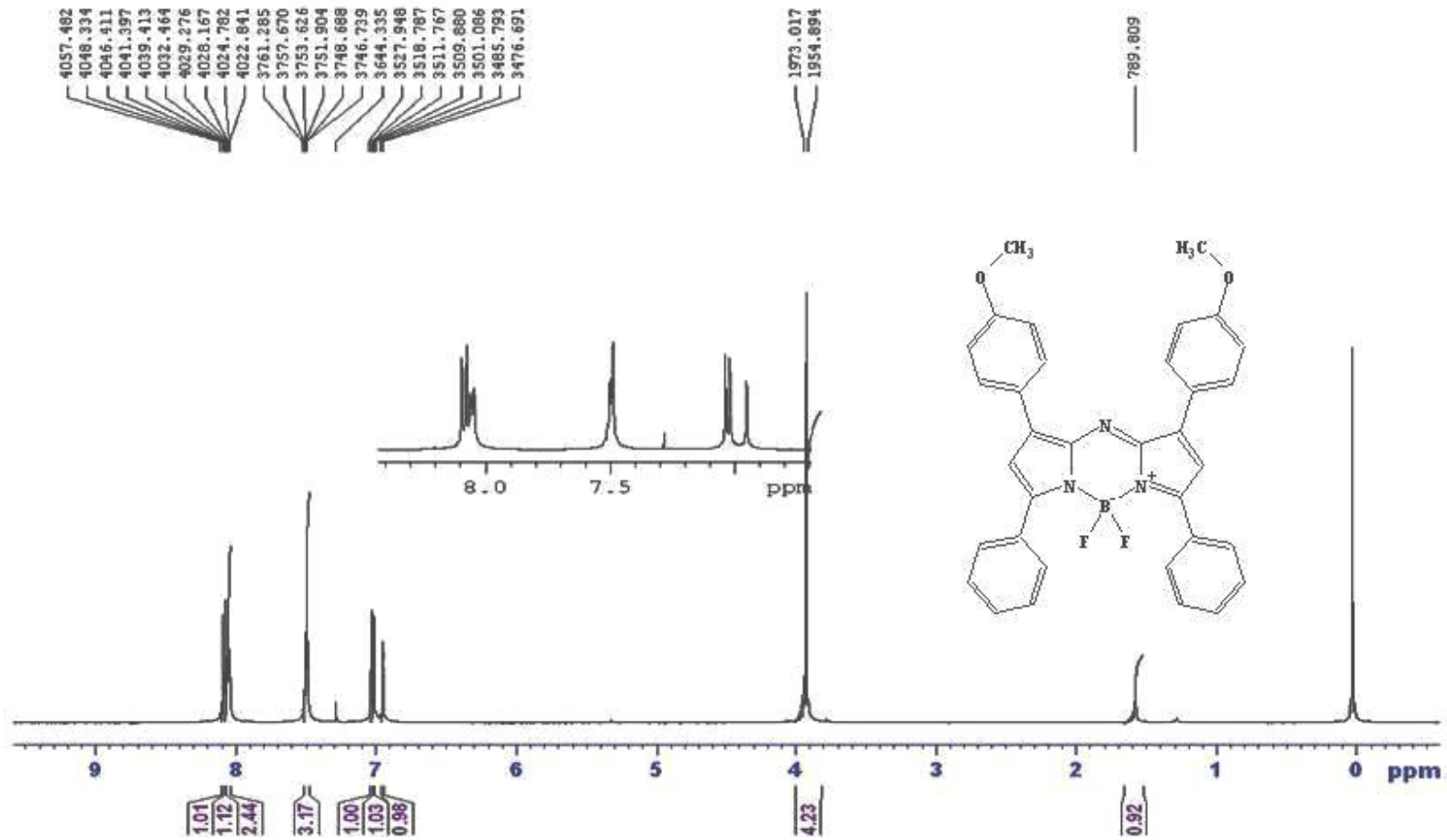
Bileşik (4b)'nin ^1H -NMR spektrumu



EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

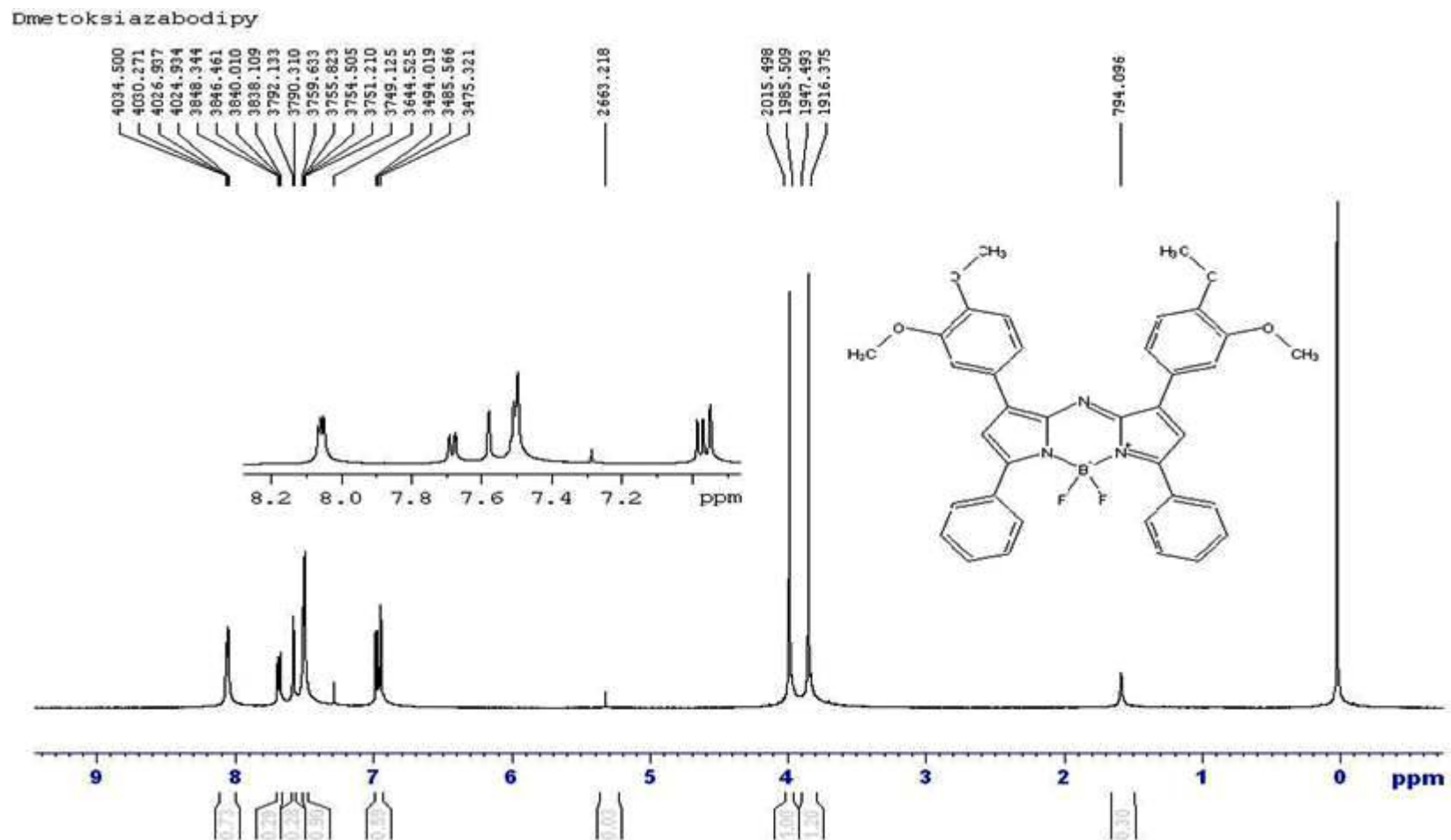
Bileşik (4c)'nin ^1H -NMR spektrumu

Metoksiazabodipy



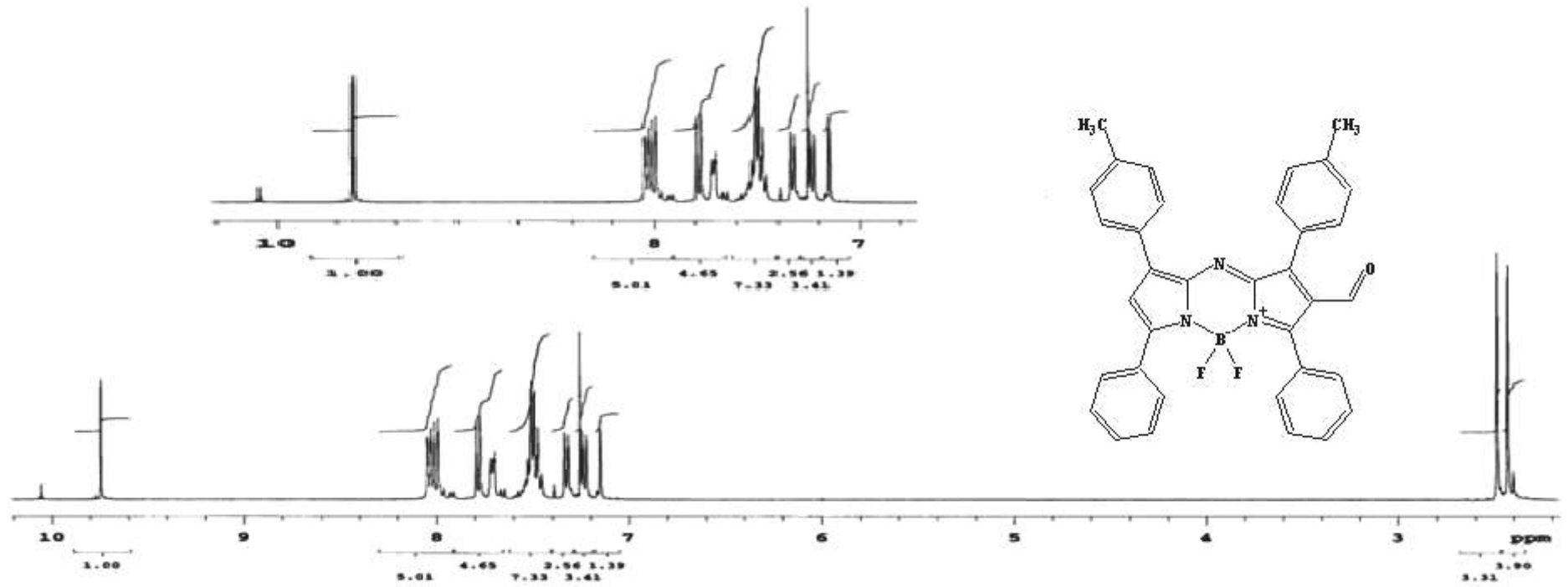
EK 4 ¹H-NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4d)'nin ¹H-NMR spektrumu



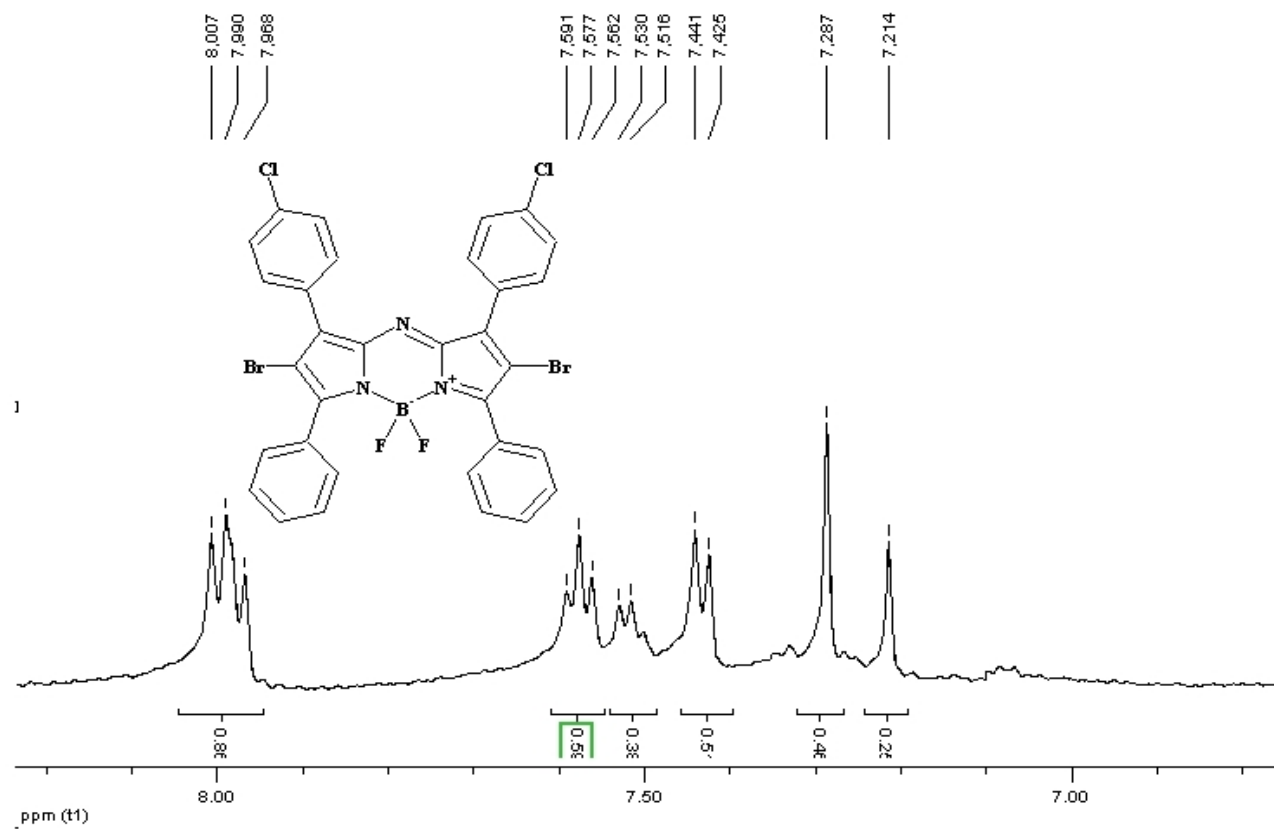
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**4a1**)'in ^1H -NMR spektrumu



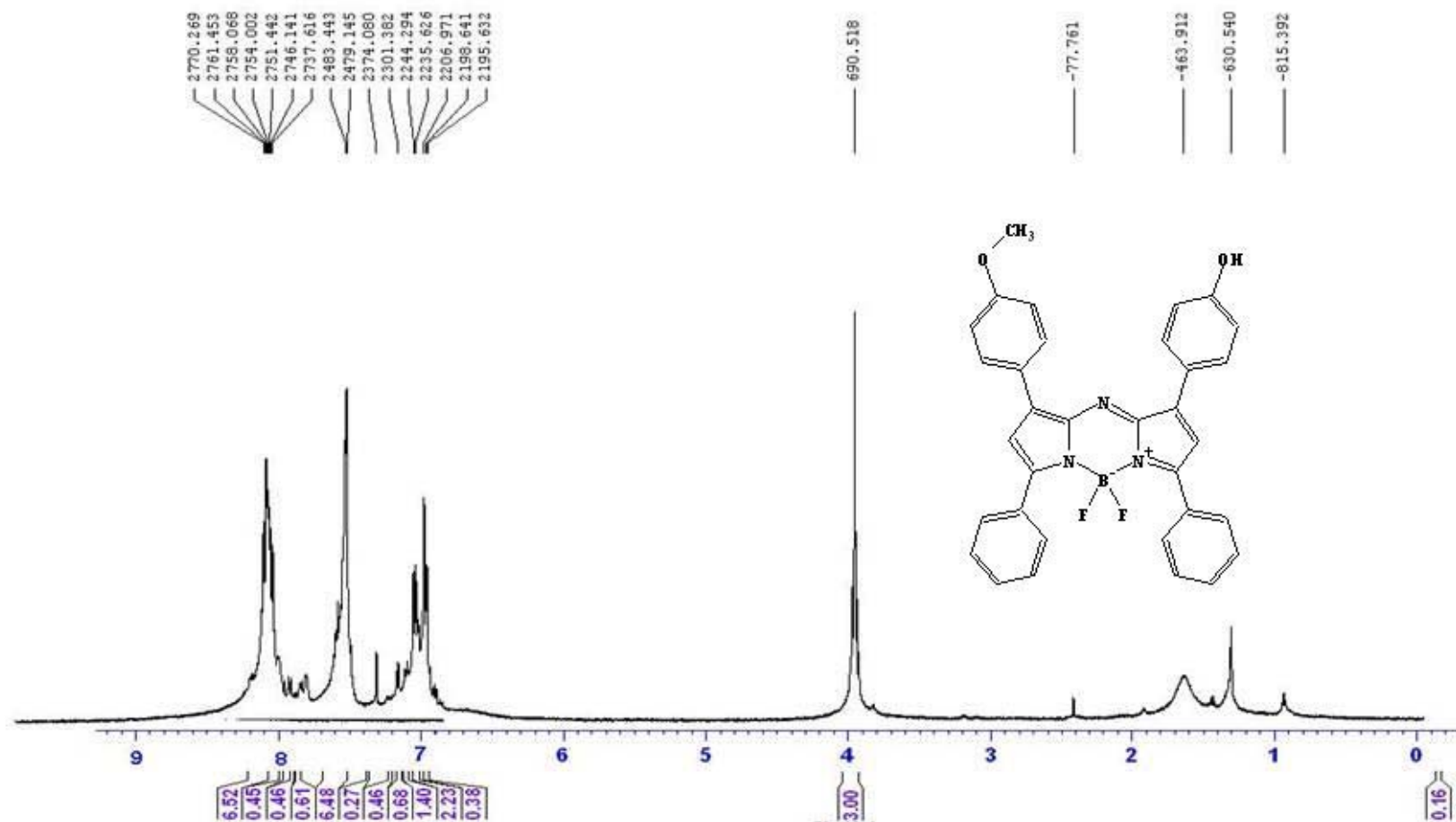
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**4b2**)'in ^1H -NMR spektrumu



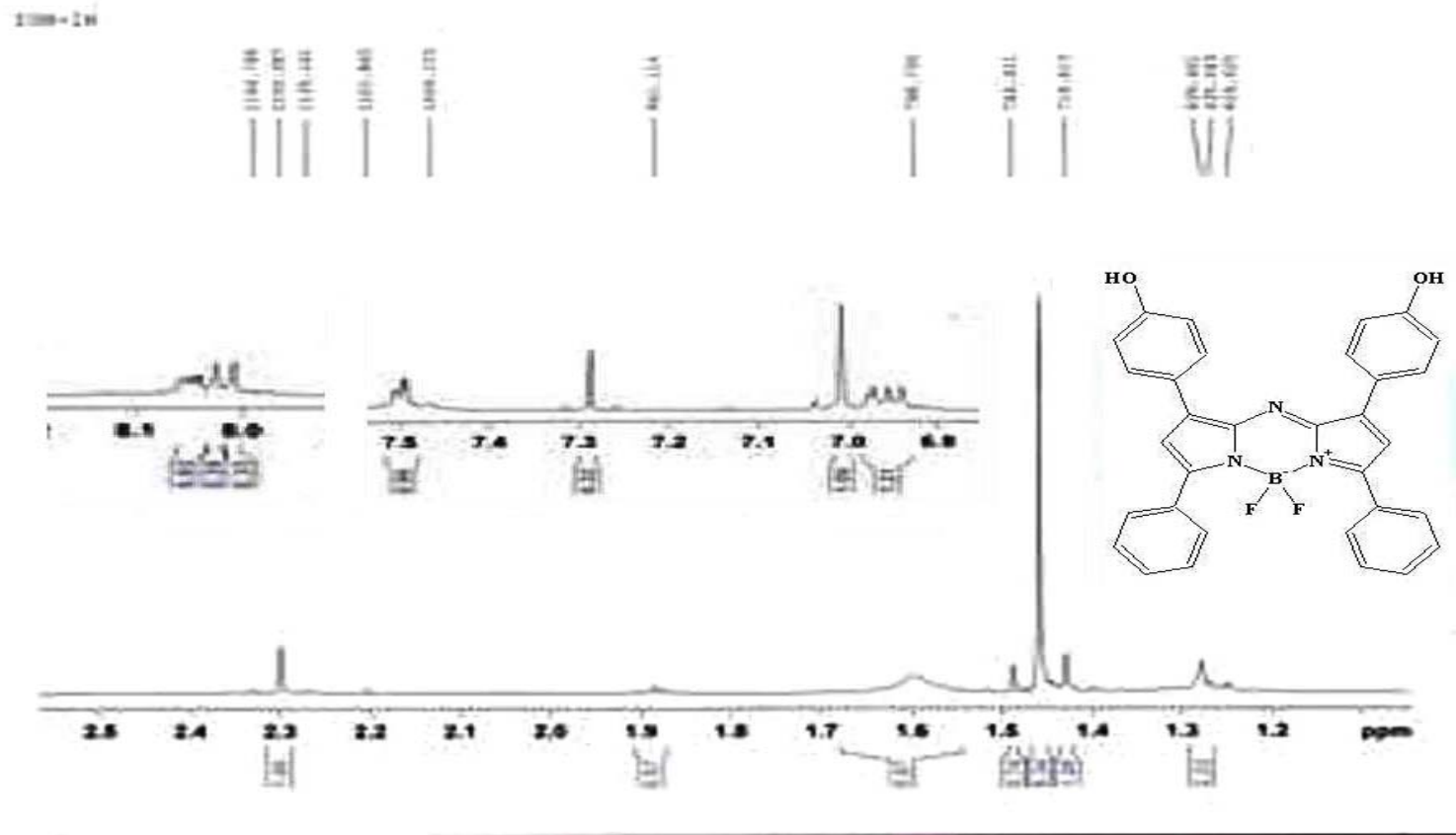
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5a**)'nın ^1H -NMR spektrumu



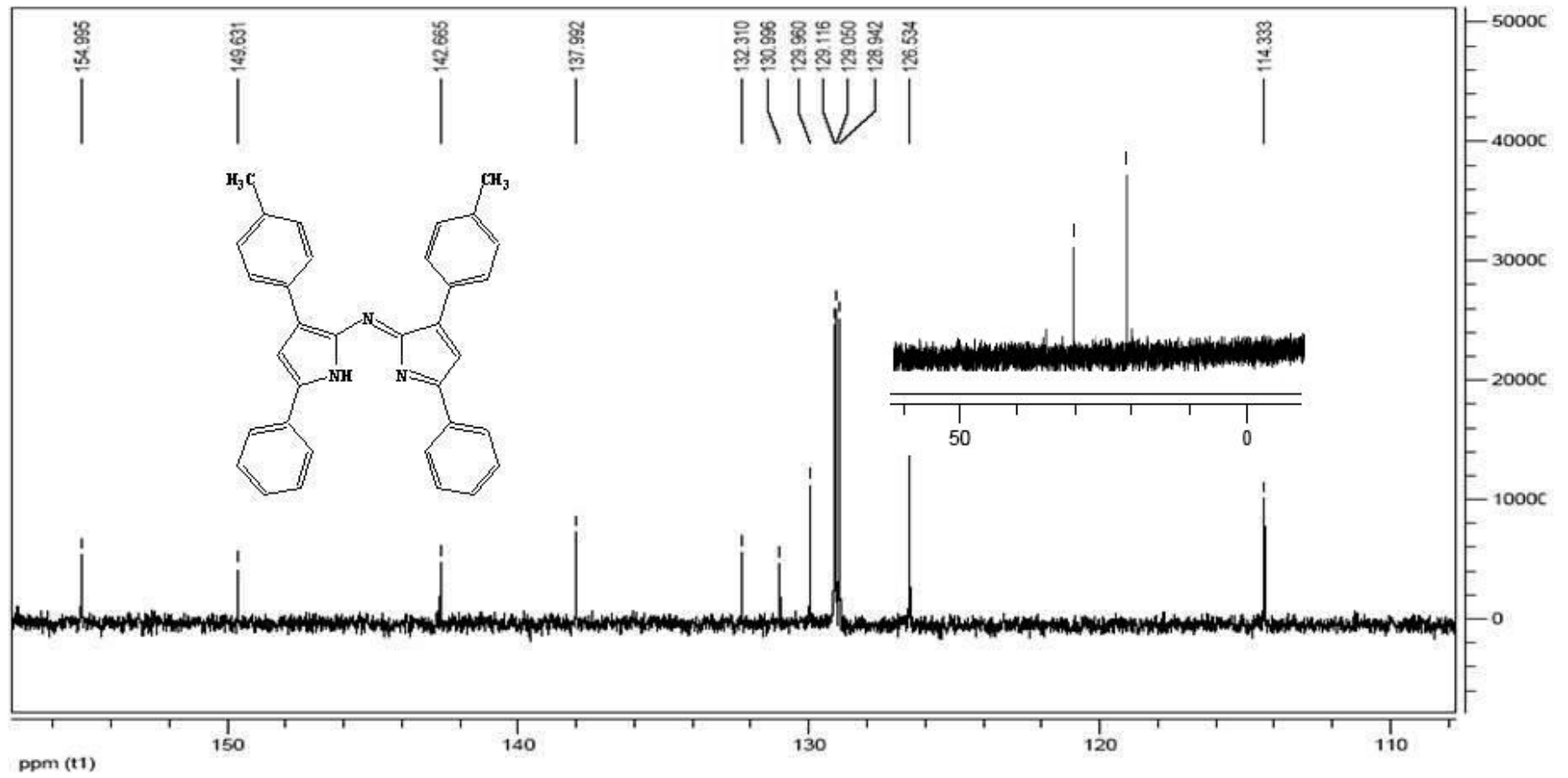
EK 4 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5b**)'nın ^1H -NMR spektrumu



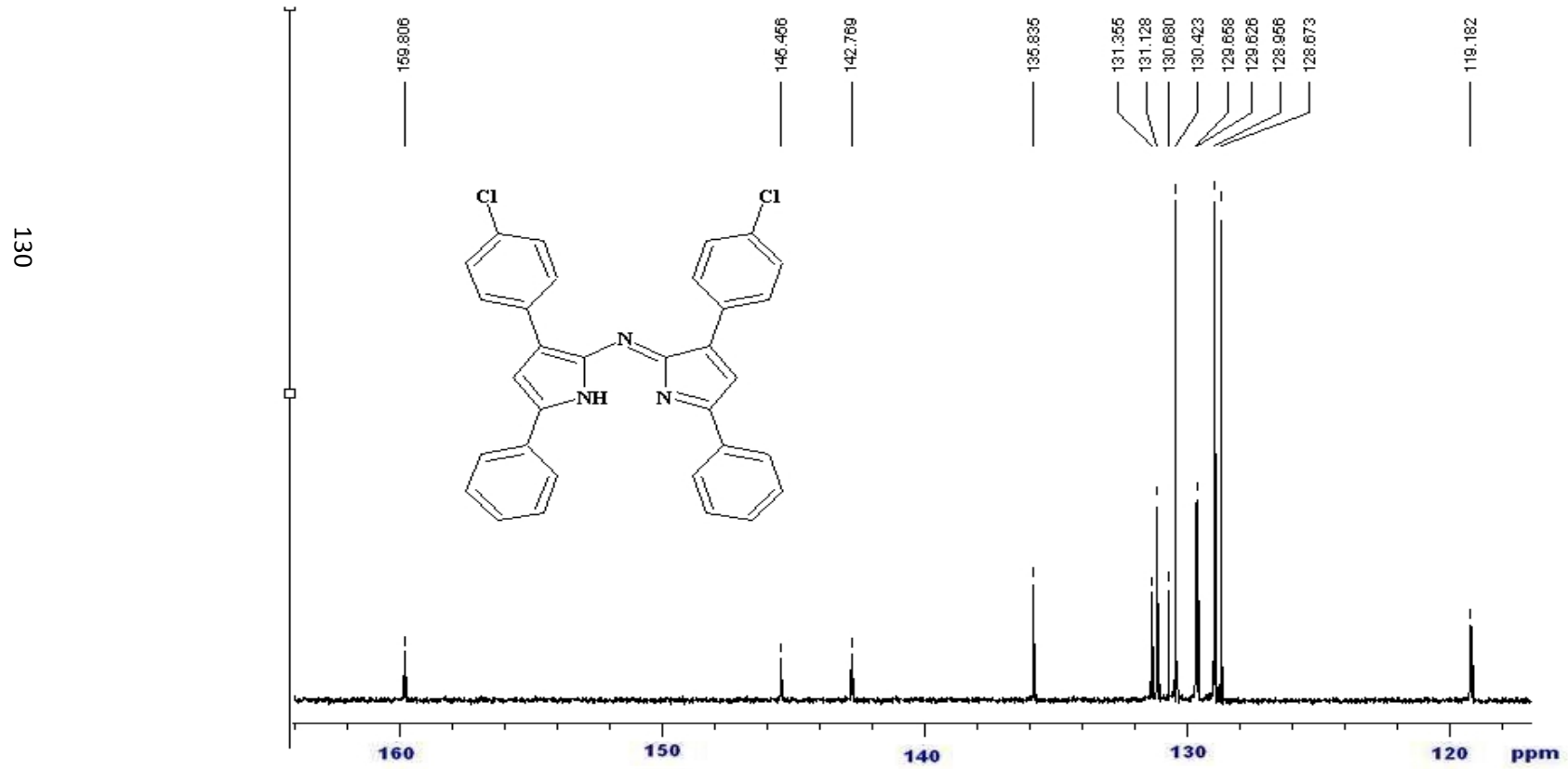
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (3a)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



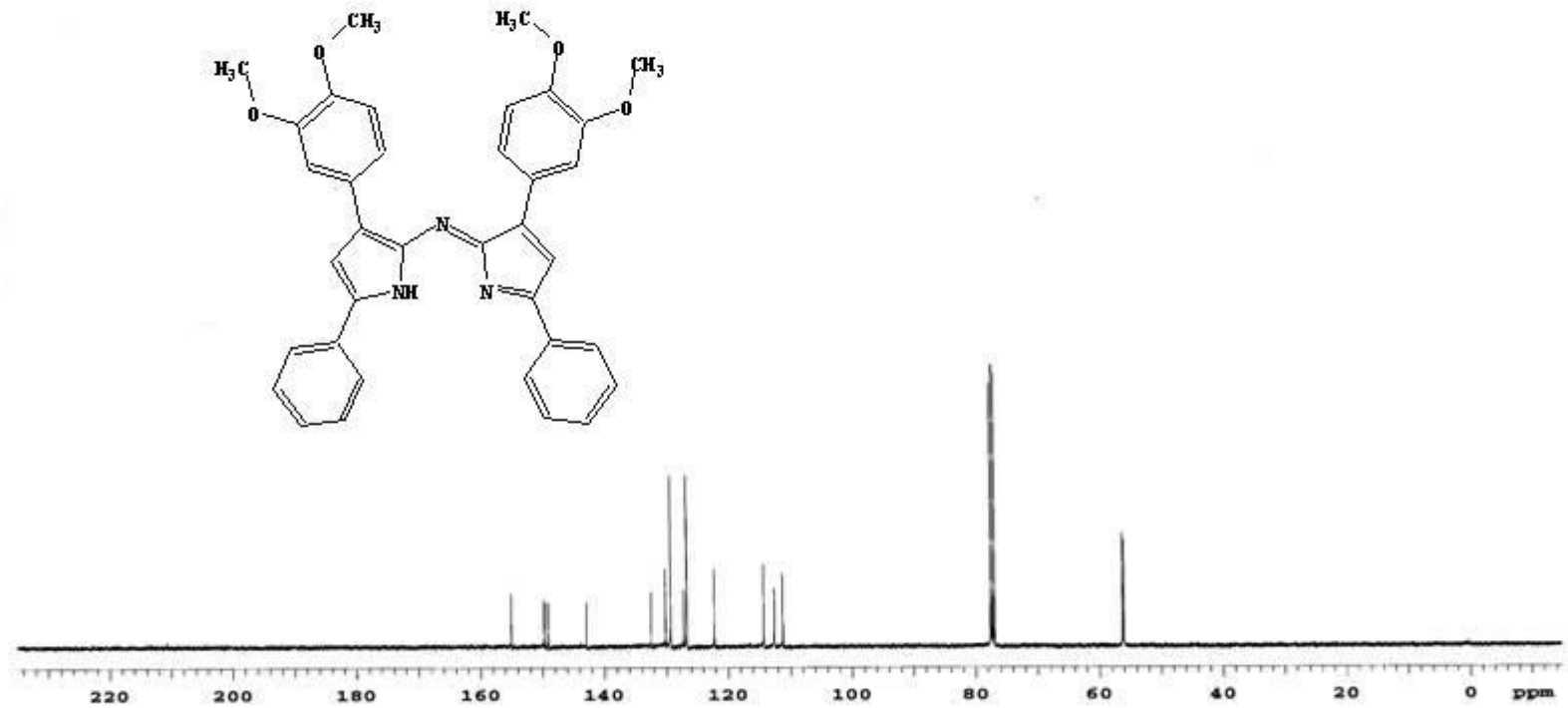
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3b)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



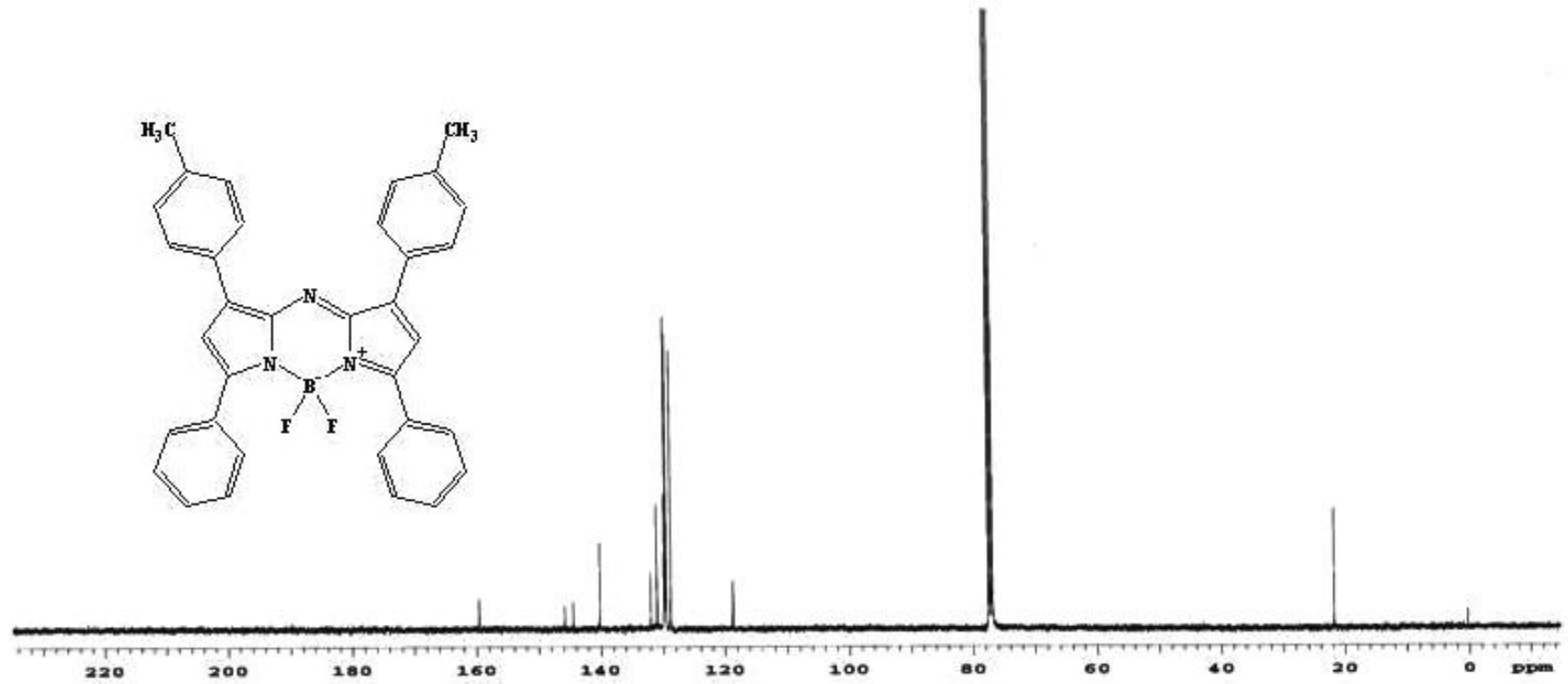
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

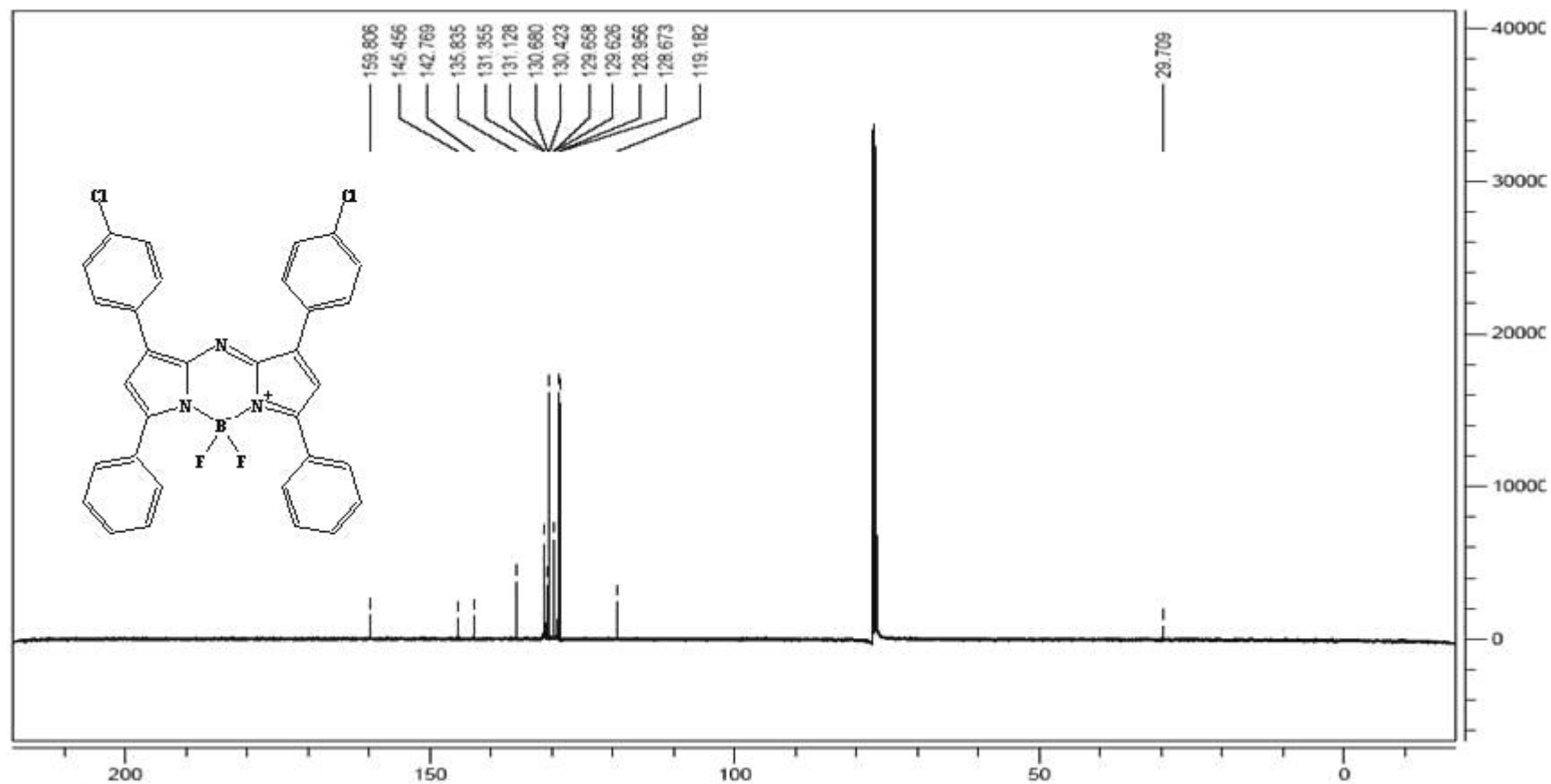


EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



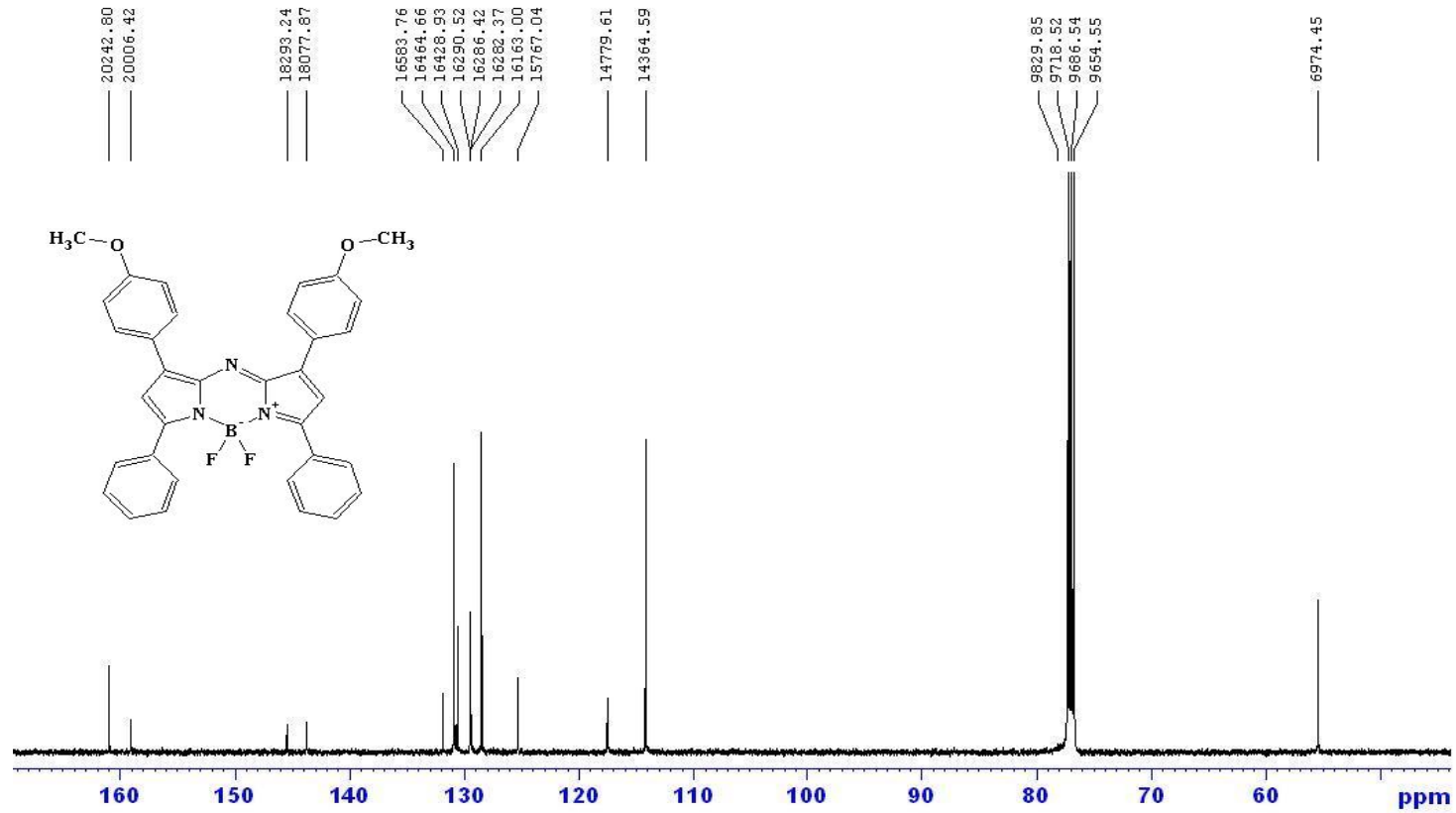
Bileşik (**4b**)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

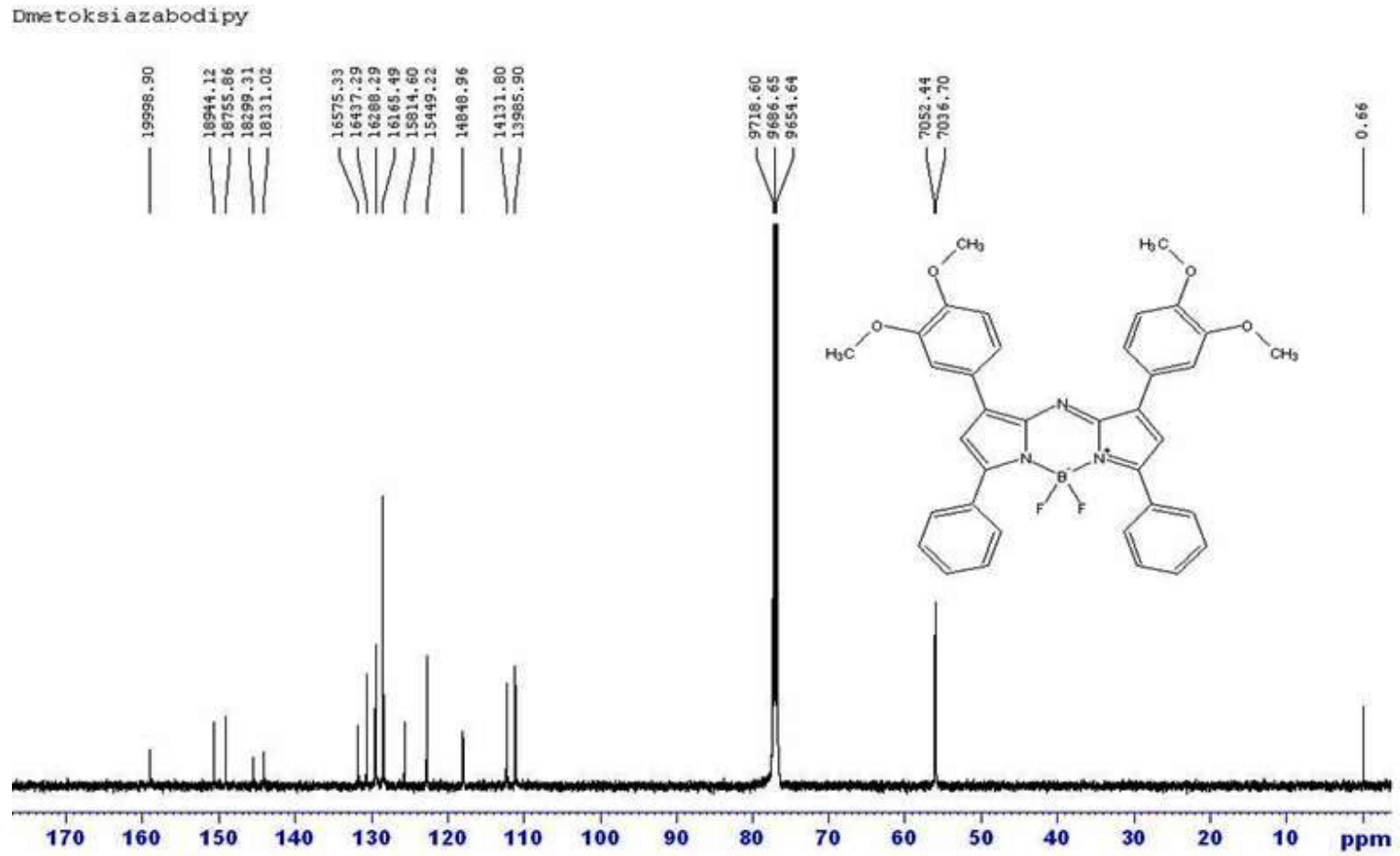
Bileşik (4c)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Metoksiazabodipy



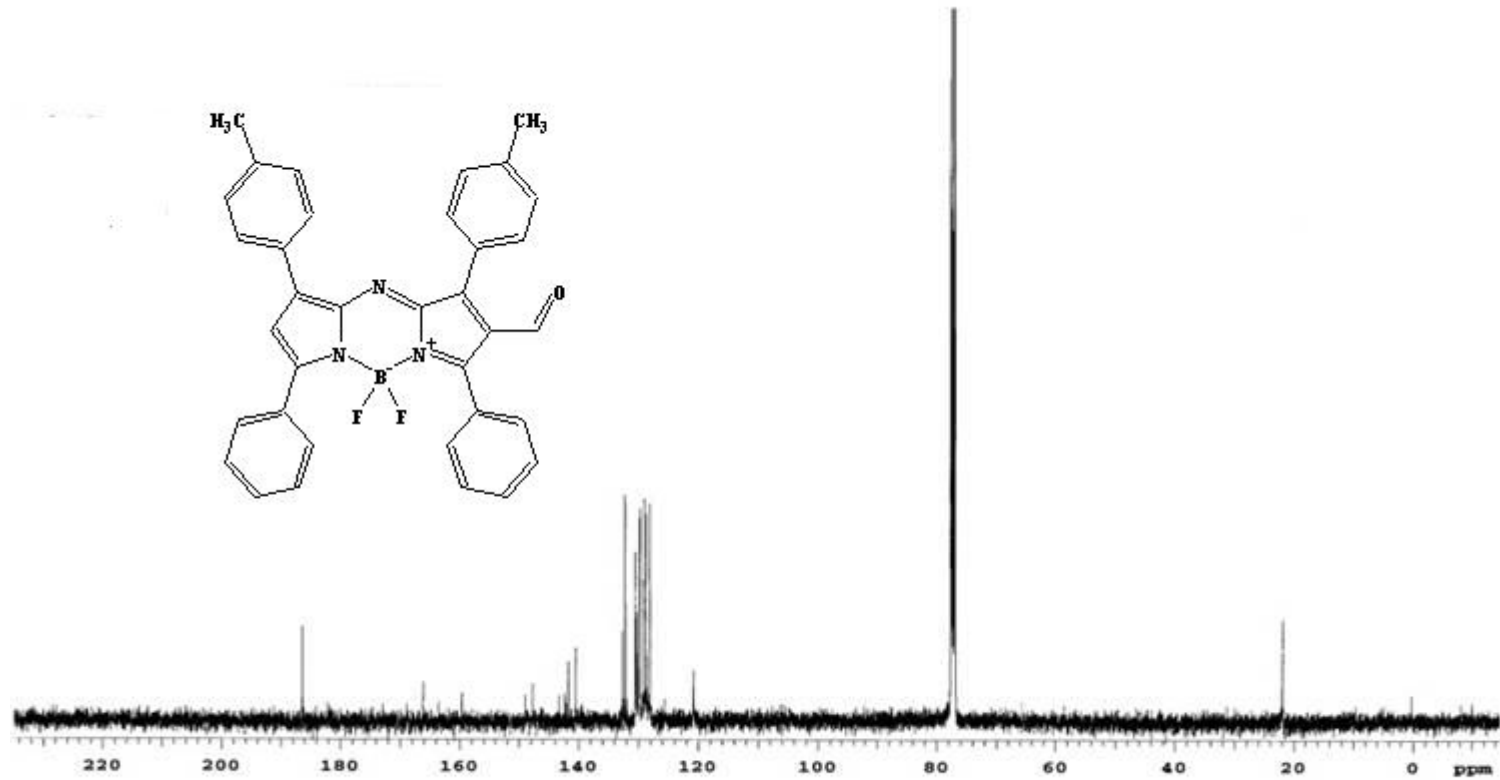
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4d)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



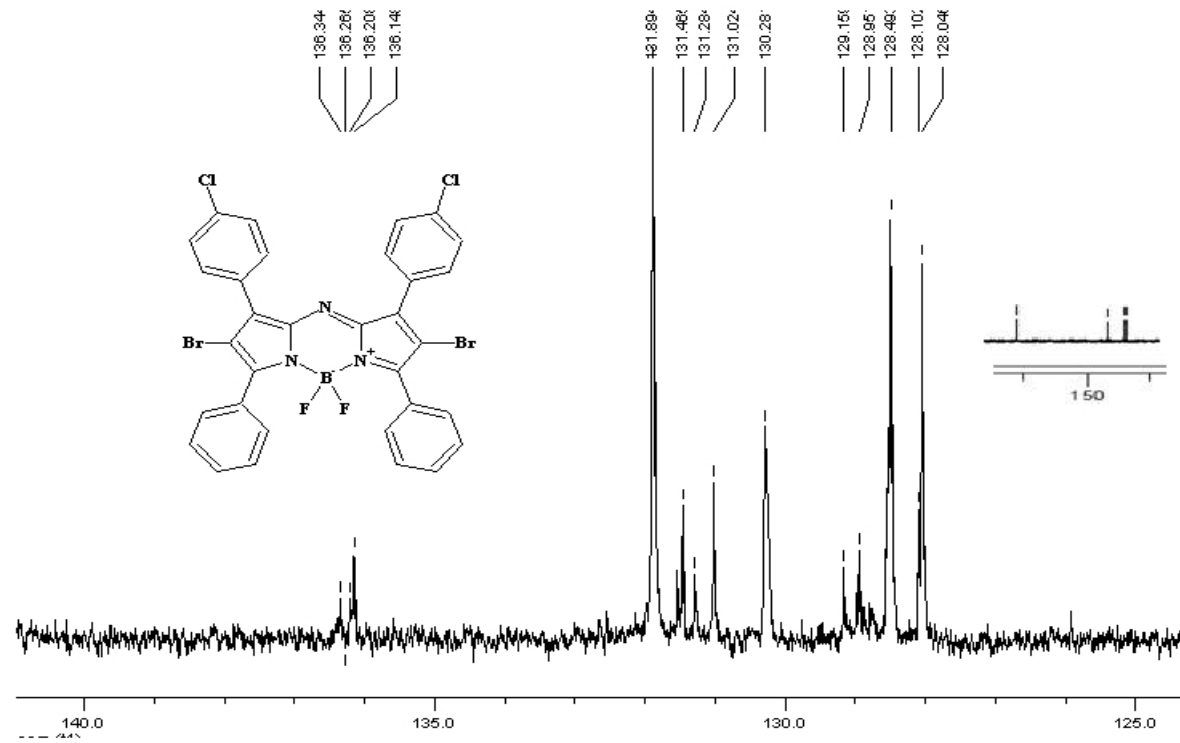
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**4a1**)' in ^{13}C -NMR spektrumu

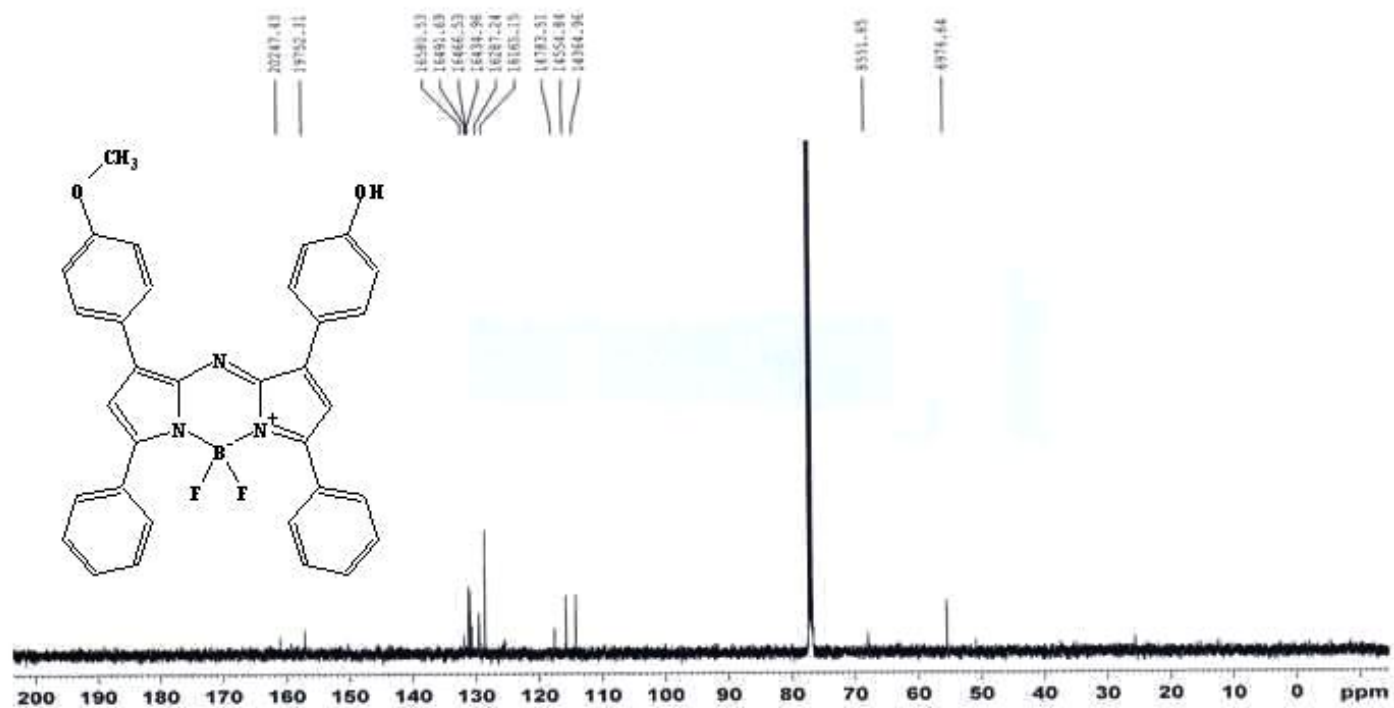


EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**4b2**)' in ^{13}C -NMR spektrumu

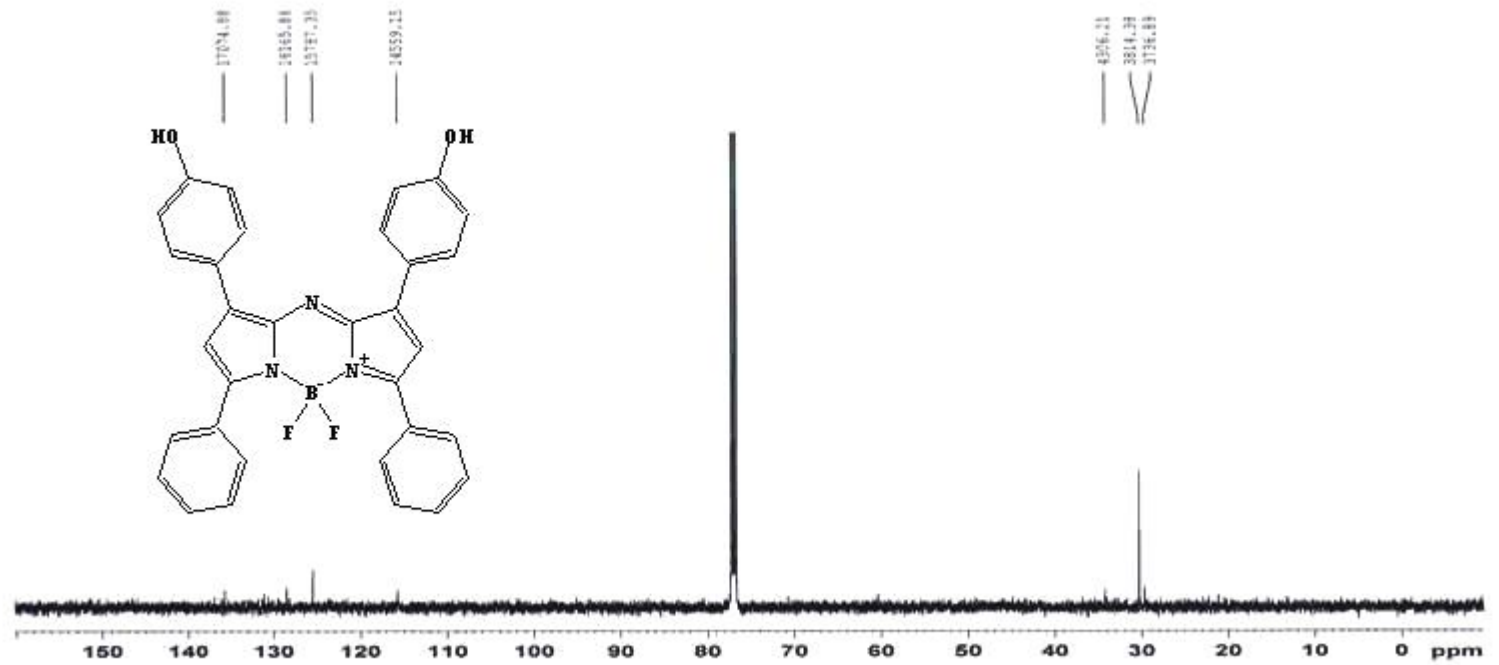


Bileşik (**5a**)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



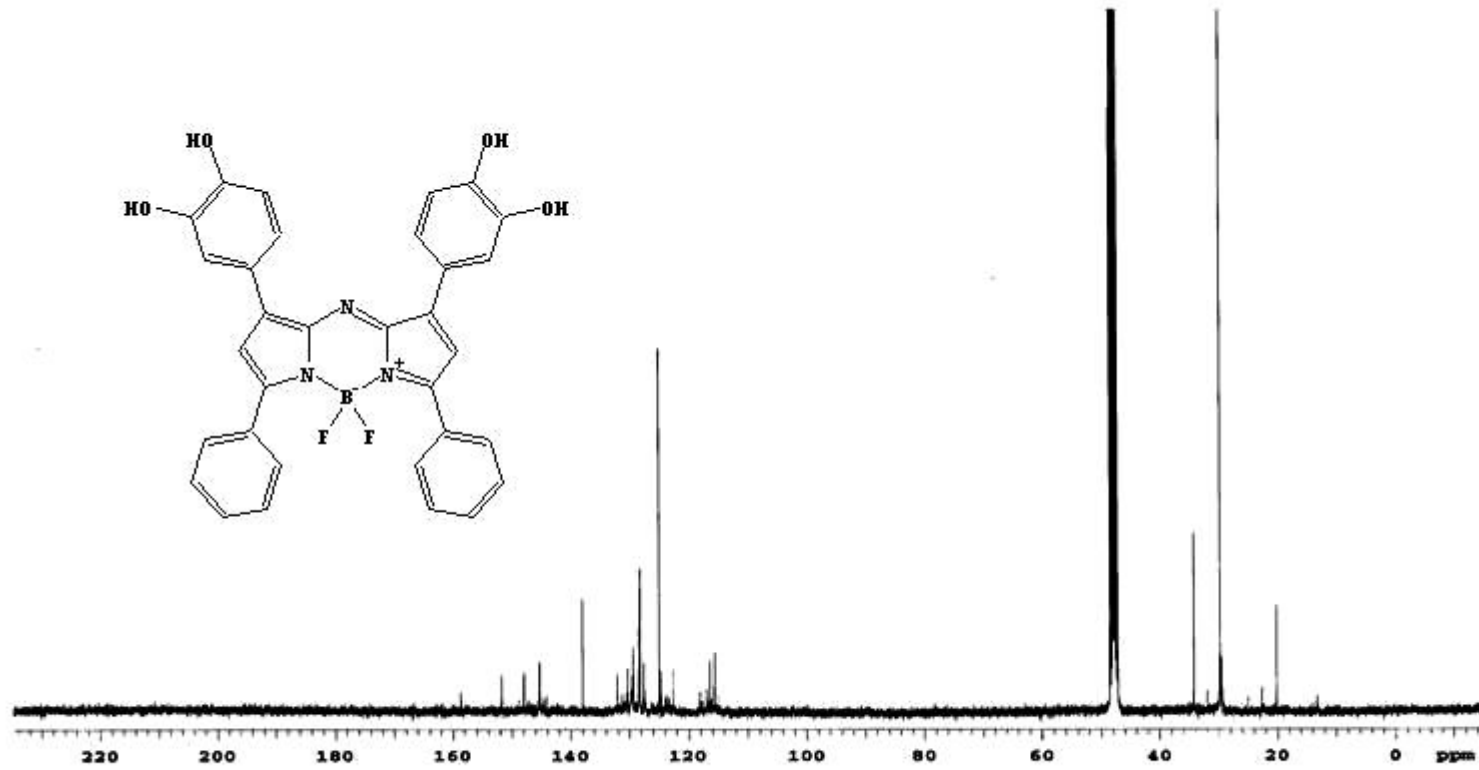
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5b**)' nin ^{13}C -NMR spektrumu



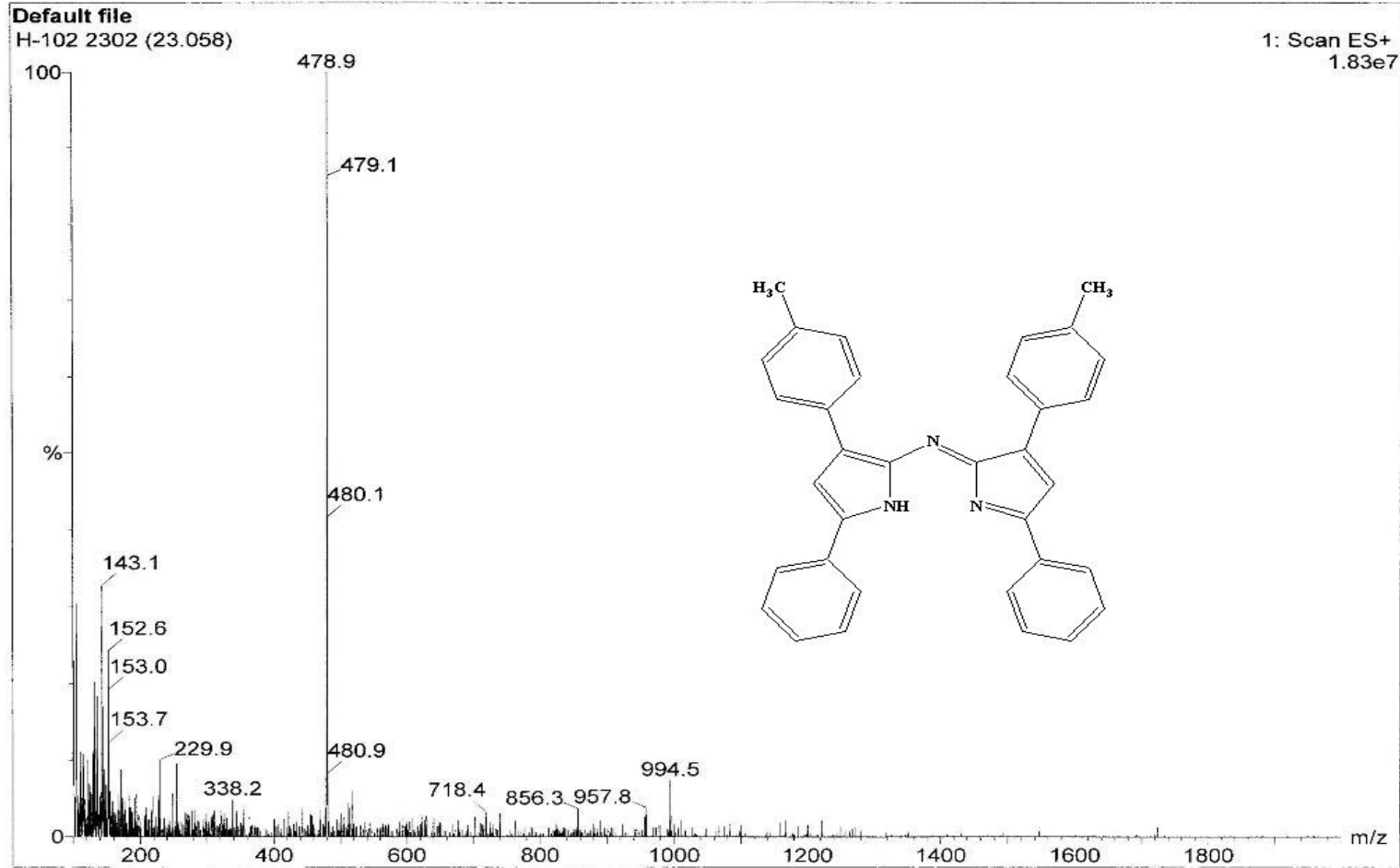
EK 5 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (5c)' nin ^{13}C -NMR spektrumu



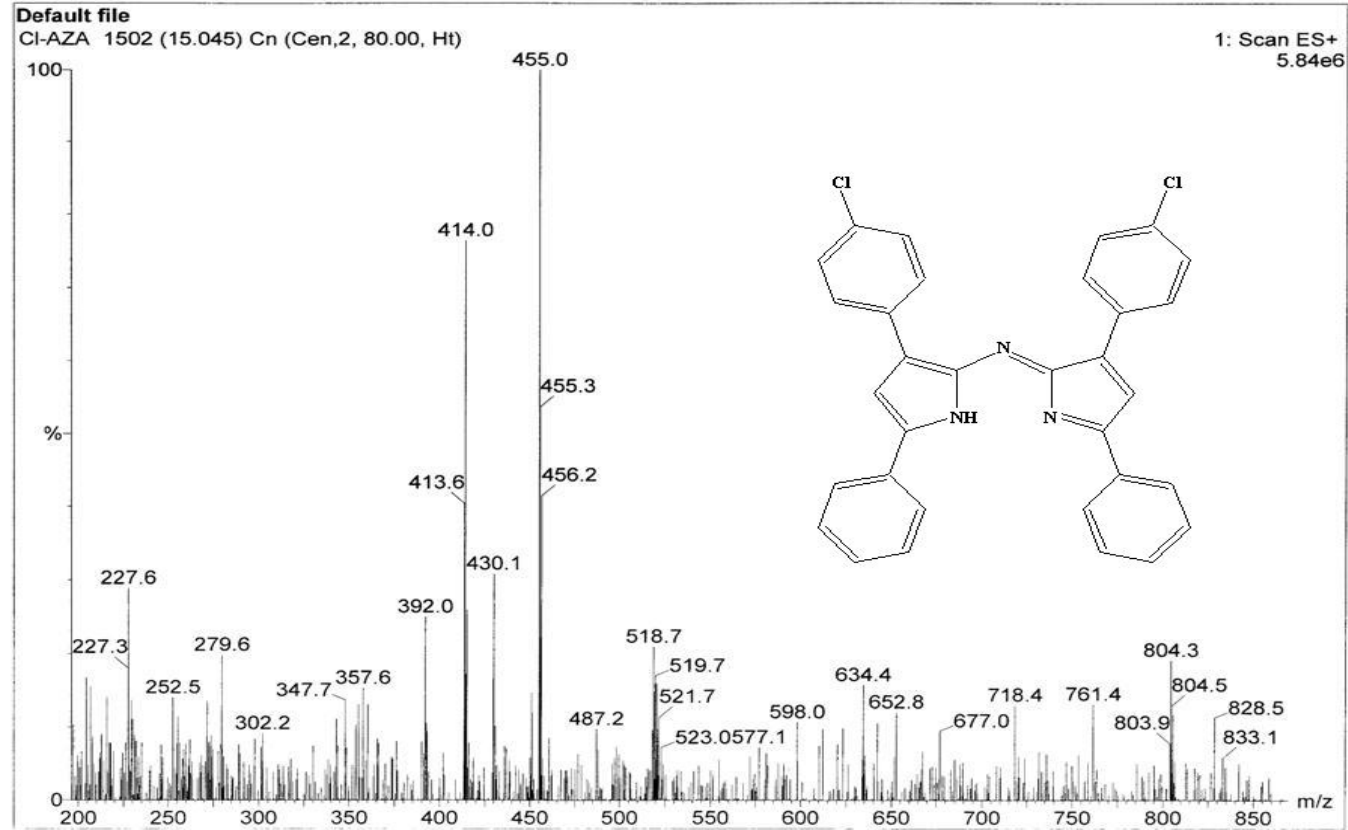
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (3a)'nın Kütle spektrumu



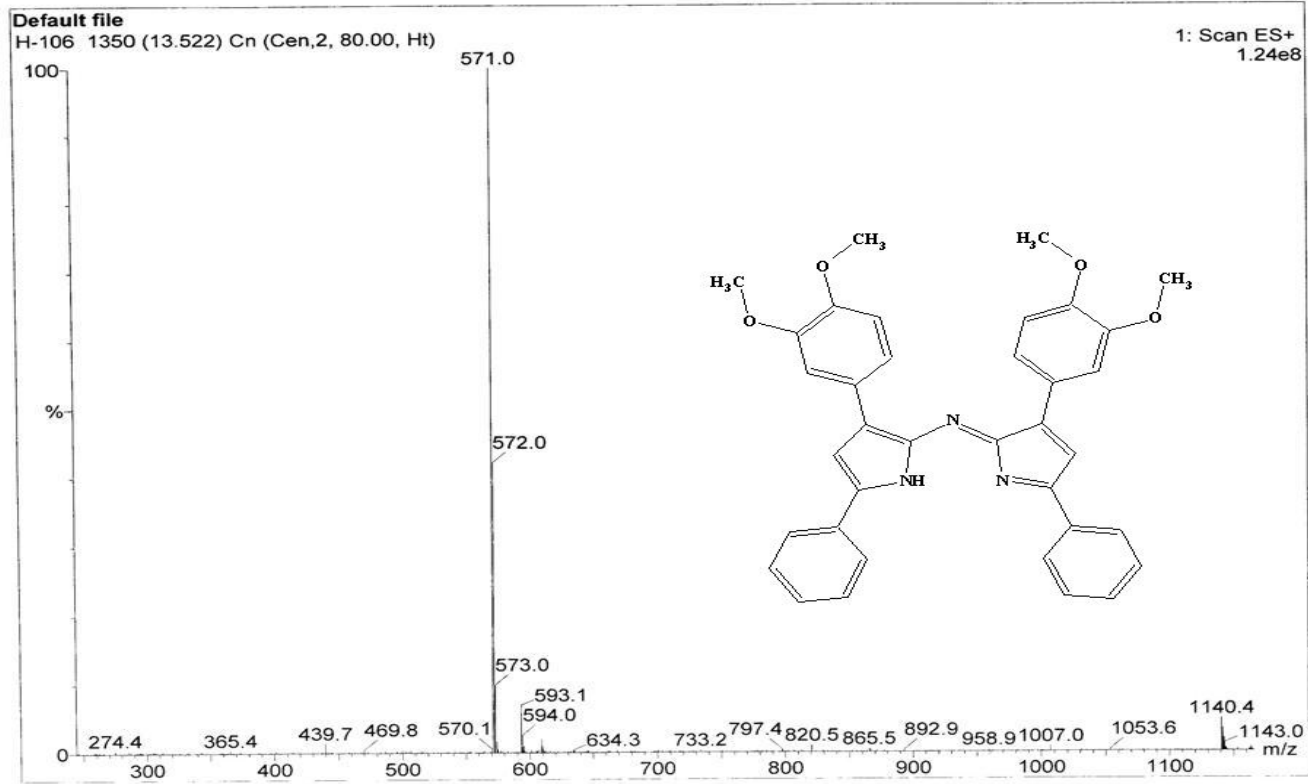
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3b)'nin Kütle spektrumu



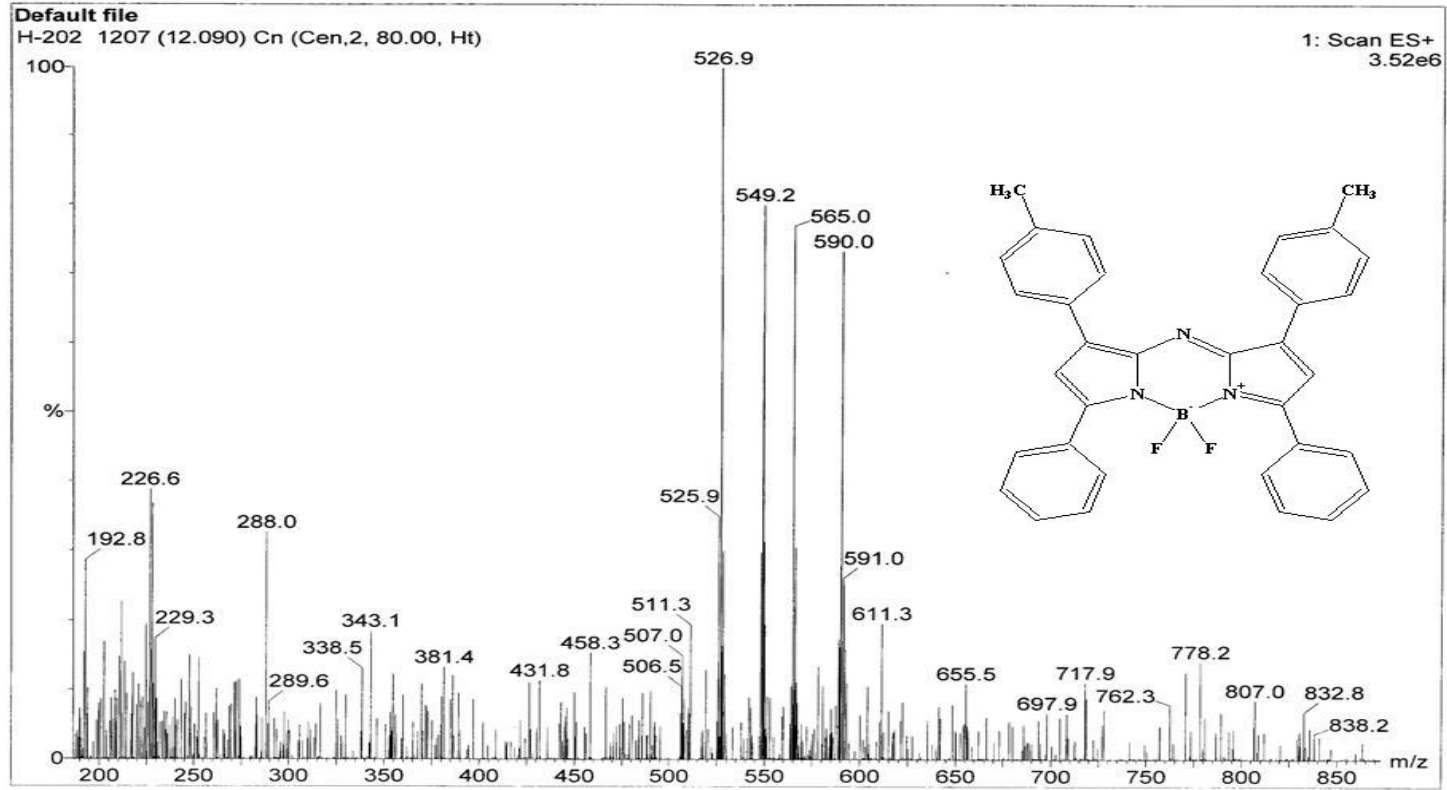
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)' nin Kütle spektrumu



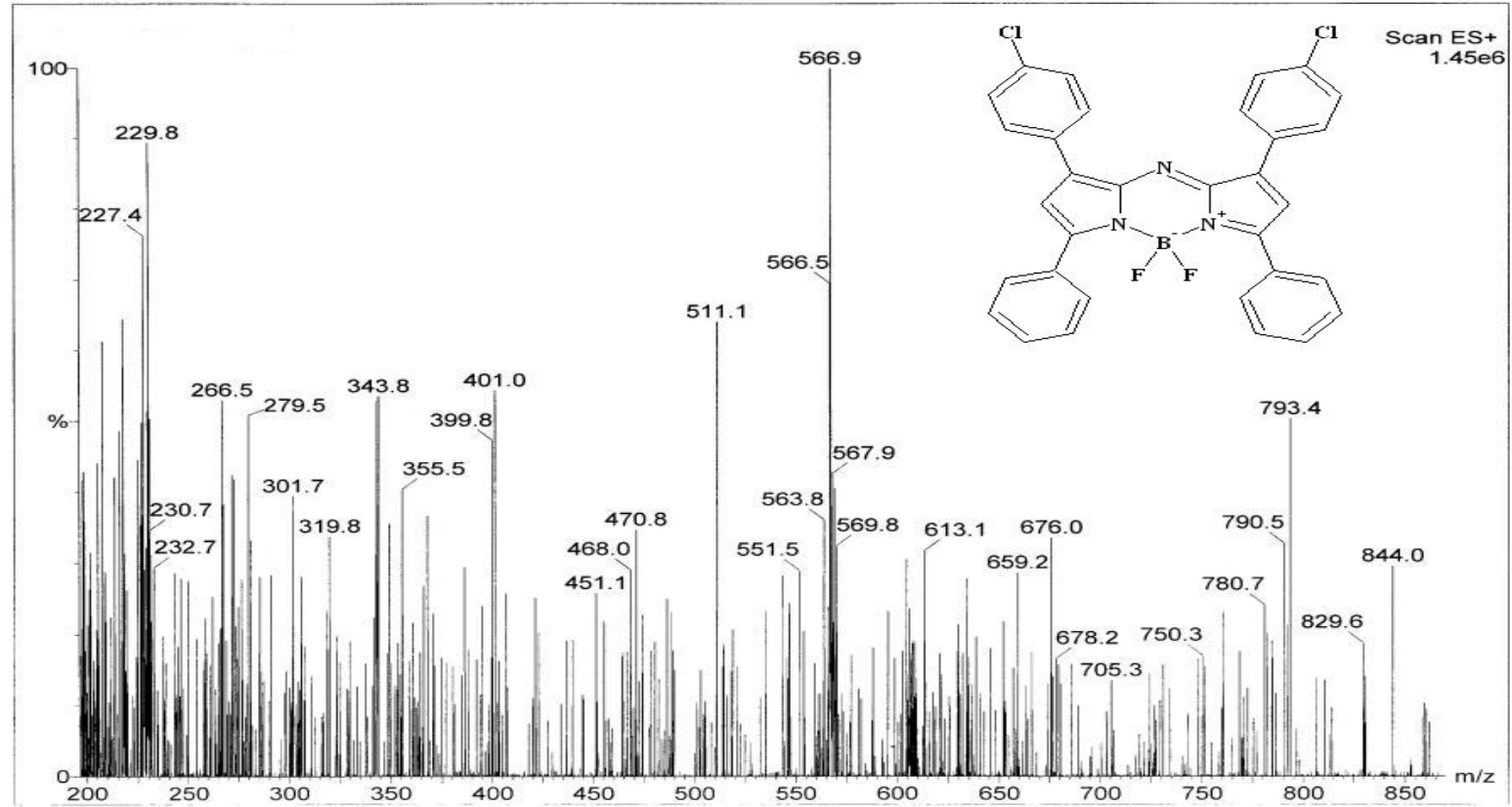
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a)'nın Kütle spektrumu



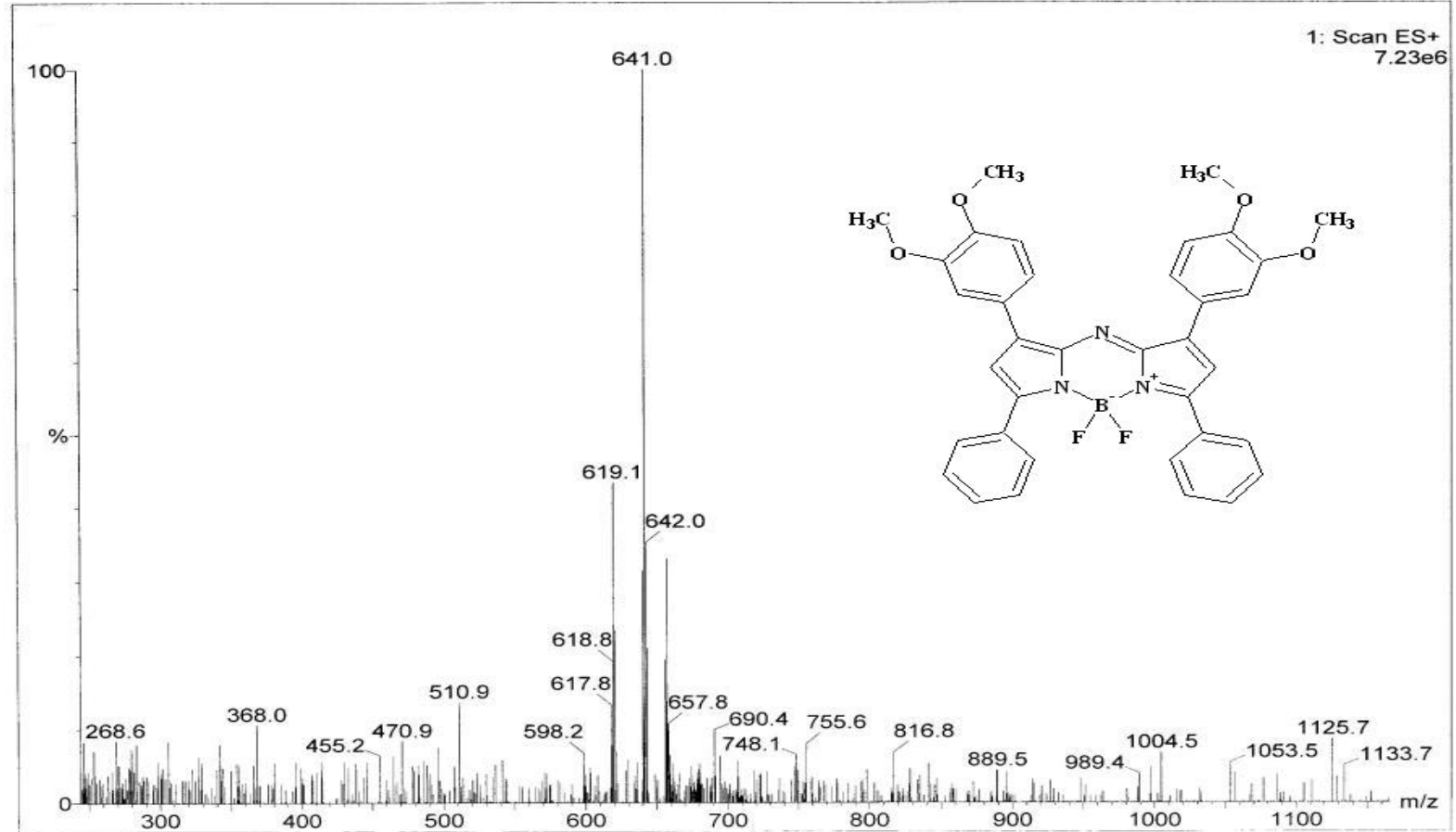
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b)'nin Kütle spektrumu



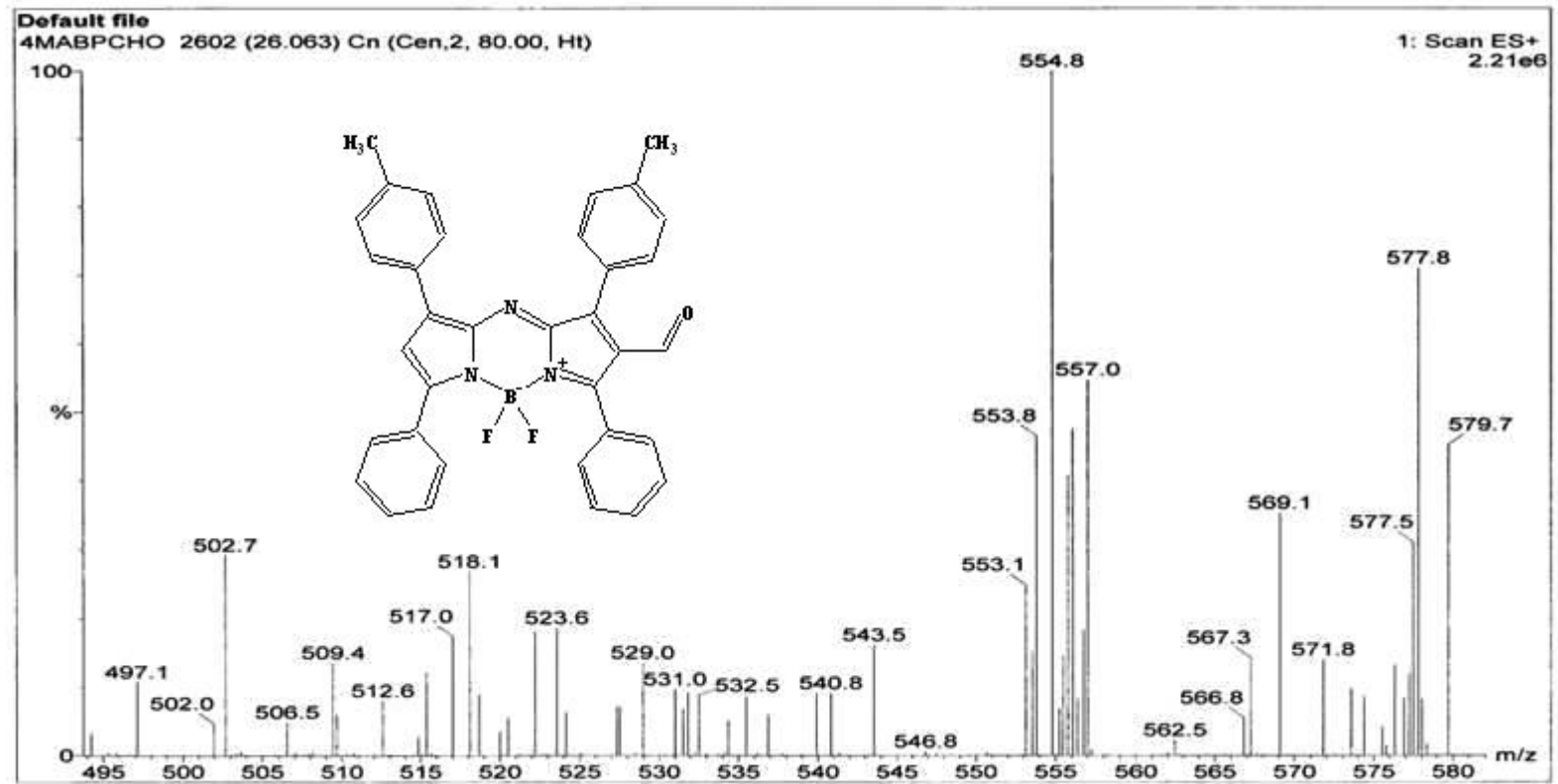
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4d)'nin Kütle spektrumu



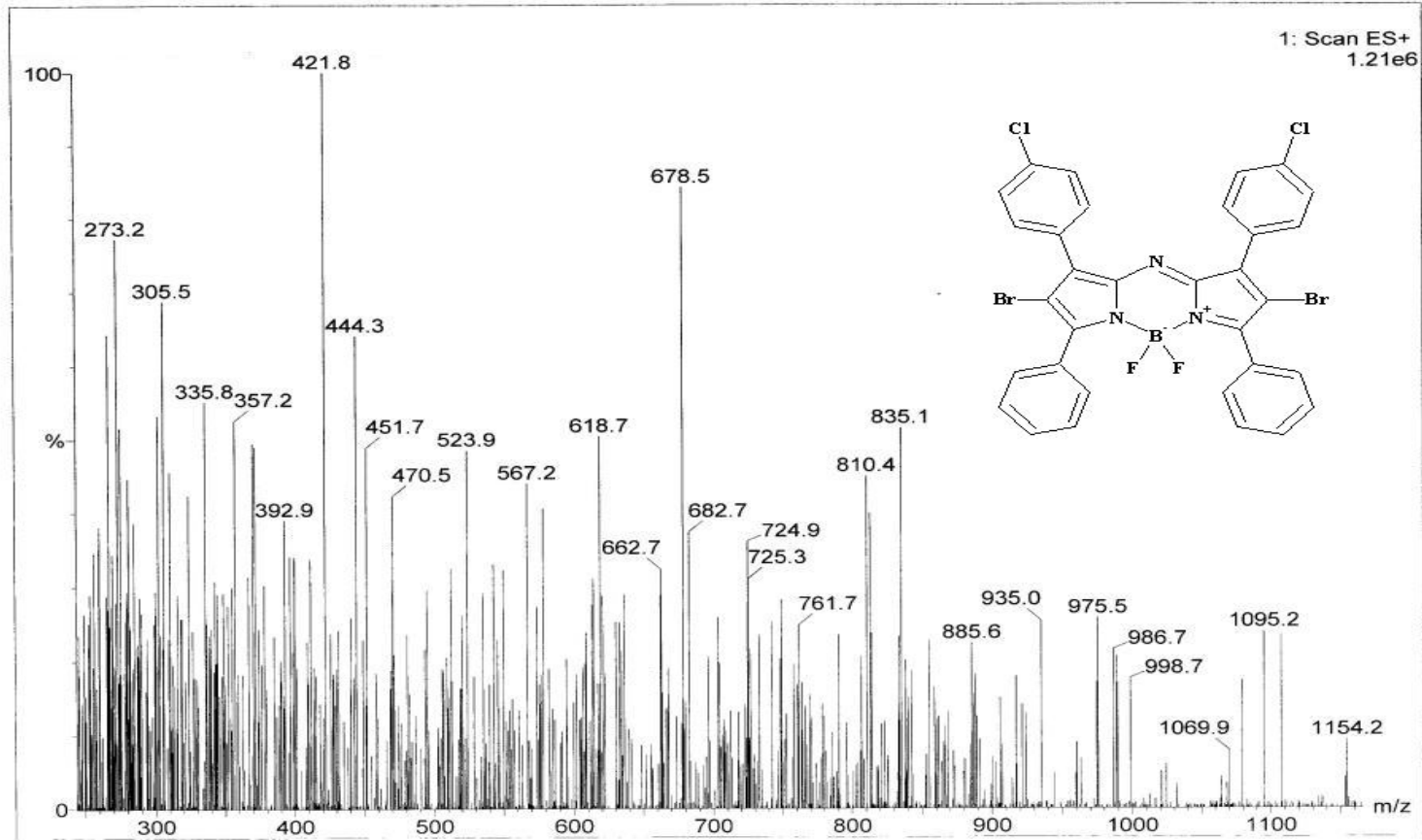
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4a1)' in Kütle spektrumu



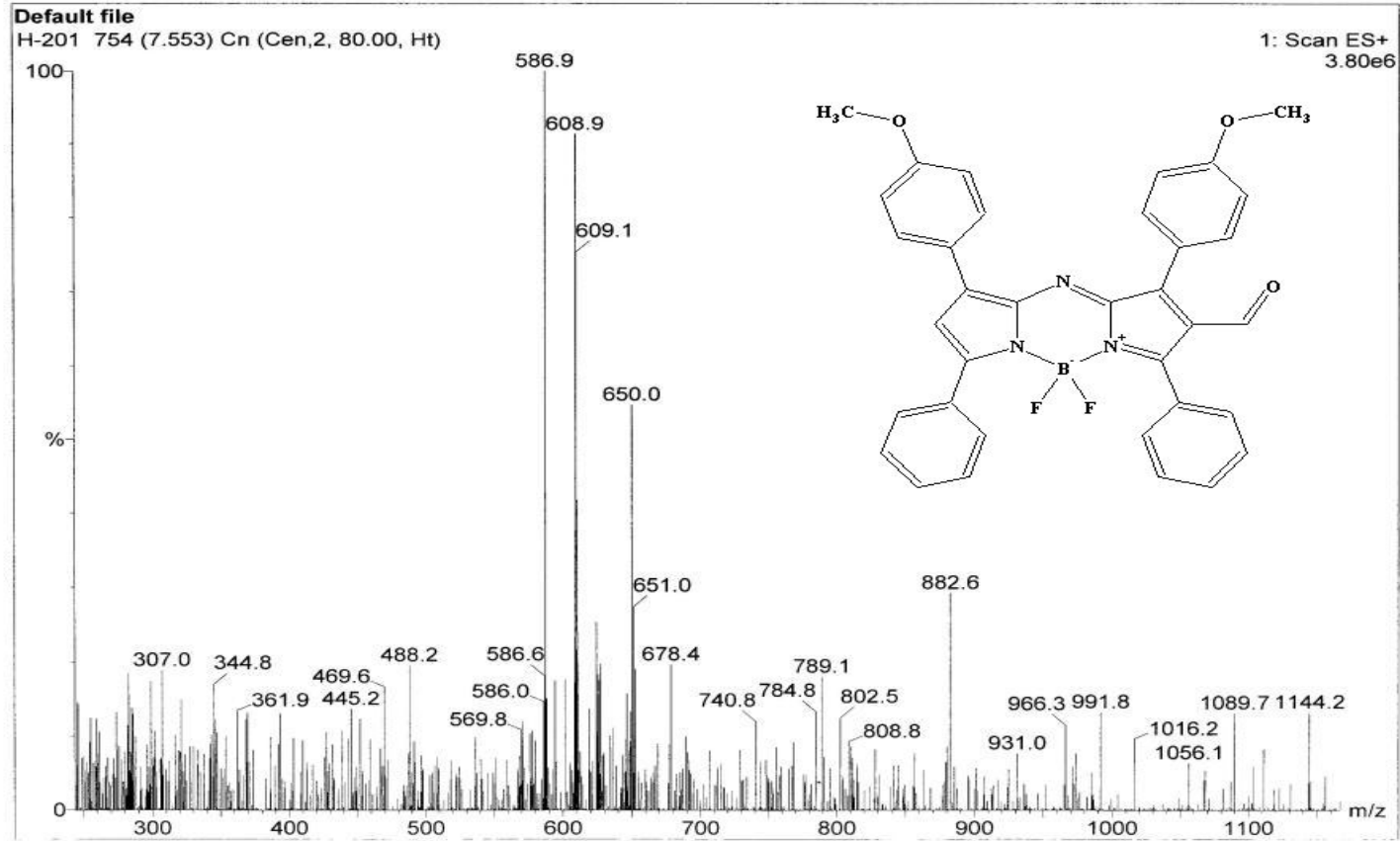
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4b2)'in Kütle spektrumu



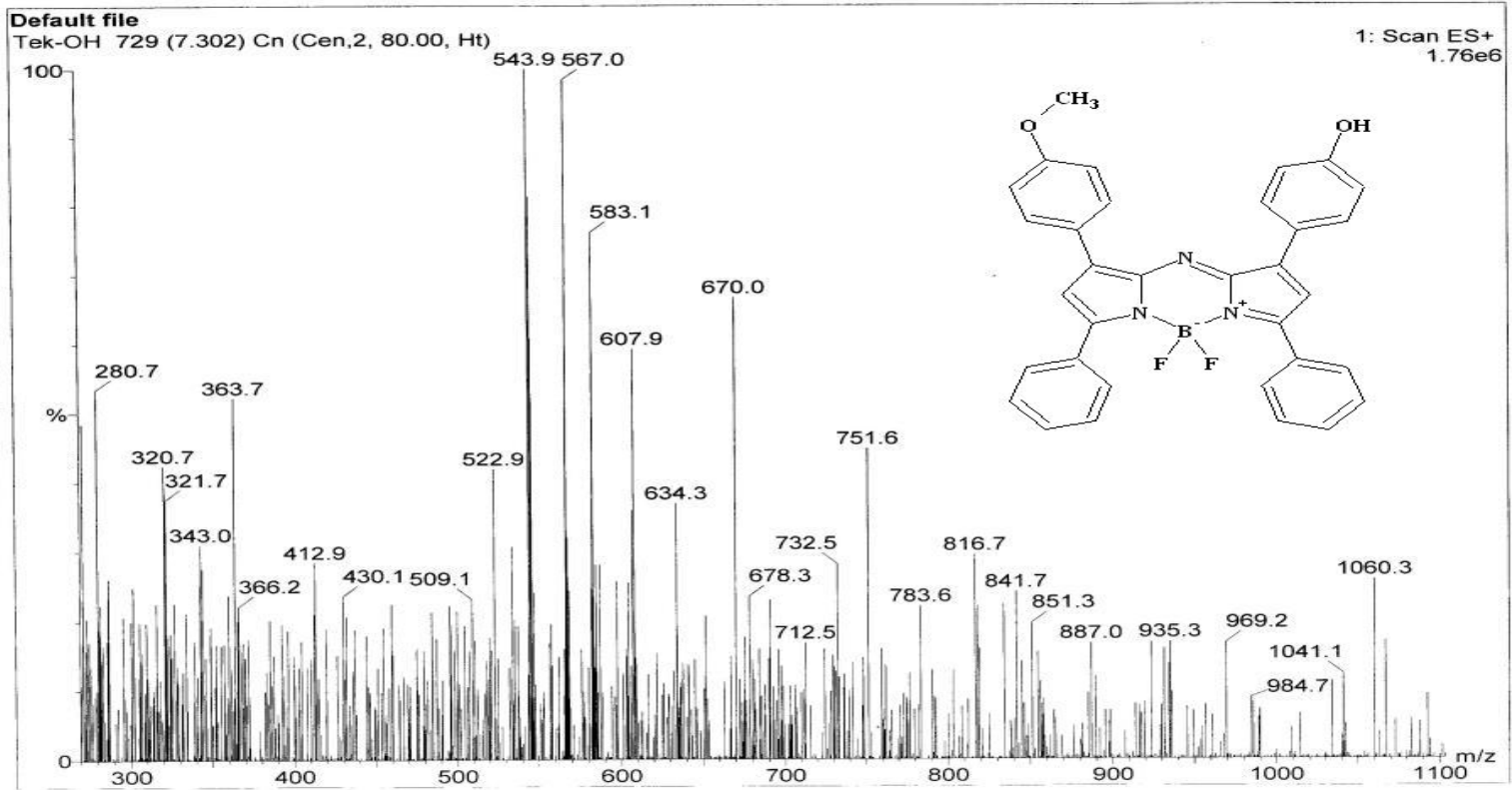
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (4c1)'in Kütle spektrumu



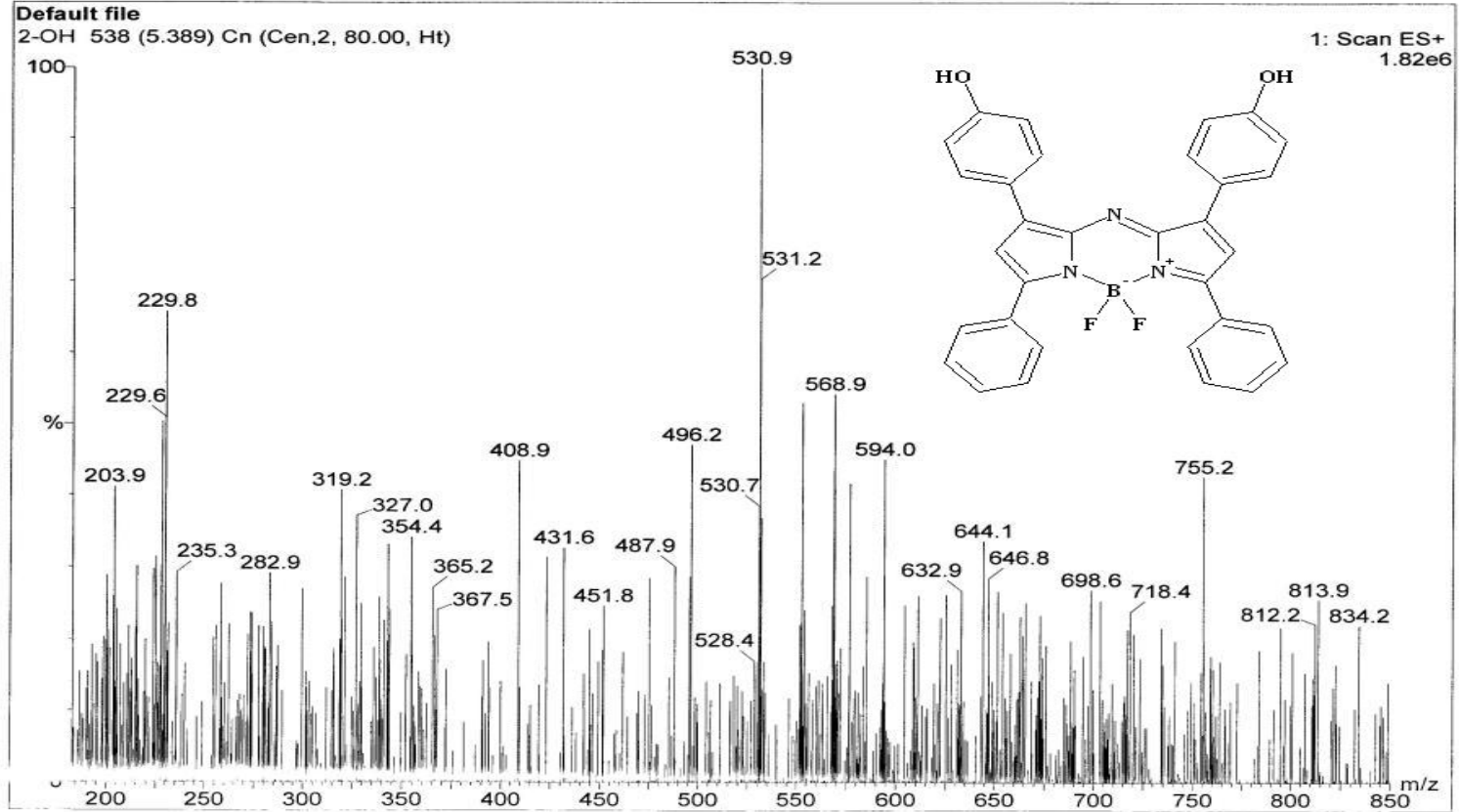
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (5a)'nın Kütle spektrumu



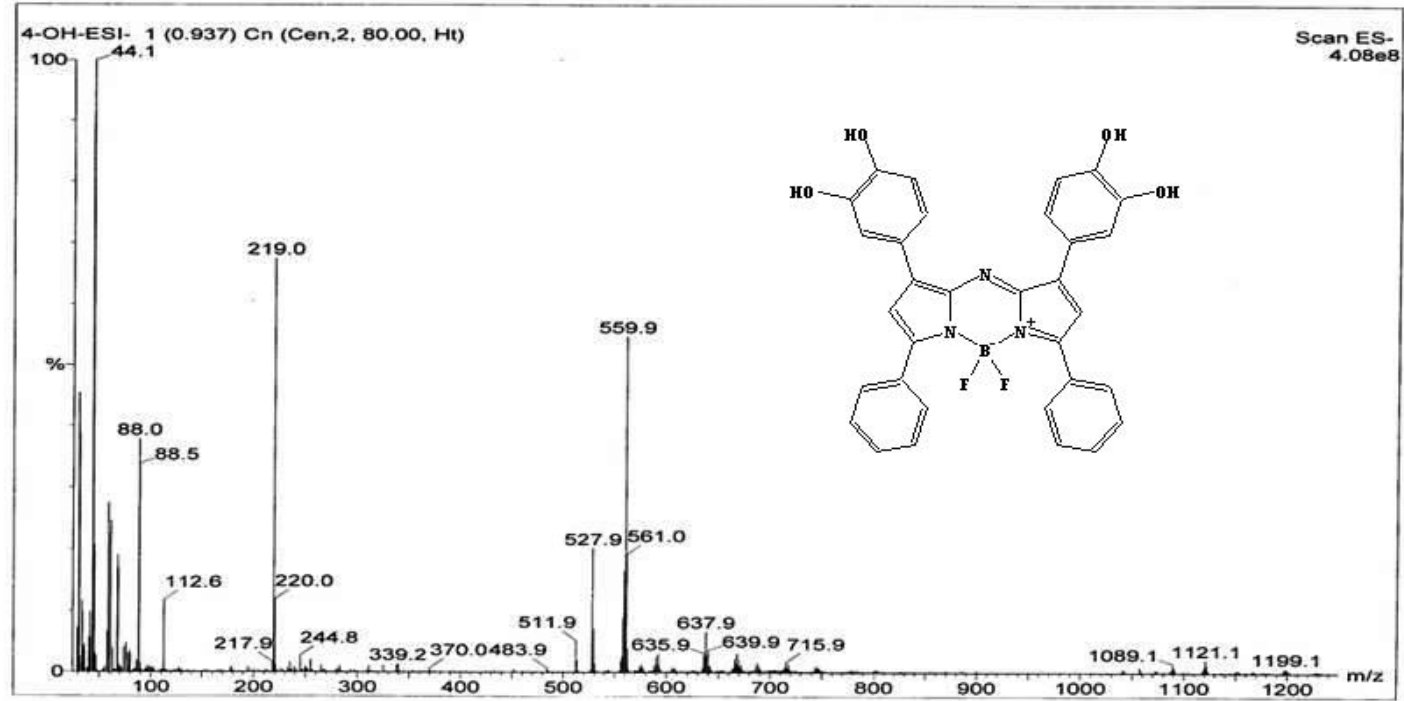
EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**5b**)'nin Kütle spektrumu



EK 6 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (5c)'nin Kütle spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Halil YILMAZ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 18.05.1984

Medeni Hali : Bekar

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Halide Edip Lisesi (1998-2002)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
(2005-2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı (Eylül 2009- Temmuz 2011)

Yayınları

N. Doğan, F.M. Dumanogulları, M. Hayvalı, **H. Yılmaz**, U. Kürüm, H.G. Yaglioglu, A. Elmalı 2011 Nonlinear absorption behaviors of filled and unfilled *d* shell metal complexes of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin. Chemical Physics Letters, Volume.508.Issues 4-6, 27.pp. 265-269

Projeleri

04/2011-04/2013 TÜBİTAK 1001- Bilimsel ve Teknolojik araştırma Projelerini Destekleme Programı (110T630)

Proje başlığı :Aza Bor-Dipirometen (AzaBODİPY) Ve Bor-Dipirometen (BODİPY) İçeren Bileşiklerin İki Foton Soğurma (Tpa) Özelliklerinin Araştırılması