

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN BAZI BORANİL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet YUVAYAPAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN BAZI BORANİL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Samet YUVAYAPAN
(509101074)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe Daut ÖZDEMİR

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101074 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Samet YUVAYAPAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN BAZI BORANİL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayşe Daut ÖZDEMİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Özkan SEZER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Keriman GÜNAYDIN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **04 Haziran 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, salisil aldehit türevlerinin aromatik primer aminlerle olan reaksiyonundan çeşitli imin bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen imin bileşikleriyle bor atomunu kompleksleştirerek boranil türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen boranil bileşiklerinin optik özellikleri incelenmiştir.

Çalışmam sırasında bilgi ve yardımları ile yol gösteren ve iyi bir araştırmacı olarak yetişebilmem için çaba harcayan sevgili hocam Doç. Dr. Ayşe Daut Özdemir'e, deneysel çalışmalarım sırasında ve tezimin oluşum aşamasında yardımını esirgemeyen sevgili hocam Dr. Füsun Şeyma GÜNGÖR'e, deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardımlarını gördüğüm laboratuardaki çalışma arkadaşlarım Hatice Nur KUBİLAY, Selime KAHRAMAN, Türkan GÜNEŞ ve Emre ÖZGÜZ'e teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan; sevgilerini, anlayışlarını ve desteklerini asla esirgemeyen sevgili babama, anneme, anneanneme ve babaanneme çok teşekkür ederim.

Haziran 2013

Samet YUVAYAPAN
Kimyager

İÇ İNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. TEORİK KISIM	1
1.1 Bor İçeren Moleküller	1
1.1.1 BODIPY türevi.....	1
1.1.2 Bor içeren değişik kompleksler	2
1.2 Bodipy Boyaların Sentezi.....	3
1.2.1 Simetrik-BODIPY boyaların sentezi	3
1.2.2 Asimetrik-BODIPY boyaların sentezi	4
1.2.3 Aza-BODIPY boyaların sentezi.....	4
1.2.4 Diğer bor içeren moleküllerin sentezleri.....	5
1.2.3.1 Bor kinolatlar	5
1.2.3.2 Bor oksazolfenolatlar	5
1.2.3.3 Bor-açıl pirol kompleksleri	5
1.2.3.4 Bor-piridinil fenolat kompleksleri.....	6
1.3 Bodipy ve Diğer Bor İçeren Moleküllerin Arayapı Olarak Türevlendirilmesi ..	6
1.3.1 Aldehit yapısından gerçekleşen reaksiyonlar	6
1.3.2 Bodipy çekirdeği üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar.....	7
1.3.2.1 Elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları	7
1.3.2.2 Aktif metil gruplarının reaksiyonları	8
1.3.2.3 Metal katalizli çapraz kuplaj reaksiyonları	9
1.3.2.4 Nükleofilik yerdeğiştirme	9
1.3.3 Bor atomu üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar	10
1.4 Bor İçeren Moleküllerin Uygulama Alanları	10
1.4.1 Fotodinamik terapi için hassaslaştırıcı	10
1.4.2 Güneş pilleri için hassaslaştırıcı.....	12
1.4.3 Floresans özellik gösteren moleküler sensörler	15
1.4.3.1 pH sensörleri	15
1.4.3.2 Taç eter tabanlı sensörler	16
1.4.3.3 Anilin tabanlı tanımlama sensörleri	17
1.4.4 Enerji transfer kasetleri	19
1.4.4.1 Boşluktan gerçekleşen enerji transfer kasetleri.....	19
1.4.4.2 Bağ yoluyla gerçekleşen enerji transfer kasetleri.....	20
2. DENEYSEL KISIM.....	21
2.1 Kullanılan Kimyasallar	21
2.2 Kullanılan Cihazlar	21

2.3 İmin Bileşiklerinin Sentezi	21
2.3.1 2,2'-(1,2-fenilenbis(aza-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol sentezi (82)	21
2.3.2 4-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi (83).....	22
2.3.4 2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol sentezi (84)	23
2.3.5 N-(4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi (85) .	24
2.3.6 2-((2,4-klorofenilimino)metil)fenol sentezi (86).....	25
2.3.7 2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi (87).....	27
2.3.8 2-((2,4-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol sentezi (88)	28
2.3.9 N-(4-(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi (89)	30
2.4 Boranil Bileşiklerinin Sentezi.....	31
2.4.1 Boranil 1 sentezi (90)	31
2.4.2 Boranil 2 sentezi (91)	33
2.4.3 Boranil 3 sentezi (92)	34
2.4.4 Boranil 4 bileşiğinin sentezi (93)	35
2.4.5 Boranil 5 bileşiğinin sentezi (94)	36
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR.....	43
EKLER.....	48
ÖZGEÇMİŞ	55

K İ S ALT MALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfrared
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
Et	: Etil
Me	: Metil
Ph	: Fenil
TMS	: Tetrametilsilan
ICT	: Intramolecular Charge Transfer (Molekül içi yük transferi)
PET	: Photoinduced Electron Transfer (Foto uyarımlı elektron transferi)
DIEA	: Diizopropiletilamin
TEA	: Trietilamin

ŞEKL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : BODIPY Çekirdeği.	1
Şekil 1.2 : Bor atomunun sahip olduğu farklı şelat modelleri.	2
Şekil 1.3 : Boranil Türevinin 6'lı halka modeli.	2
Şekil 1.4 : Bodipy çekirdeğinin sentezi.	3
Şekil 1.5 : Dipirol metilen ara yapısının sentezi.	3
Şekil 1.6 : Çeşitli kinon oksidantlar.	3
Şekil 1.7 : Asimetrik Bodipy boyalarının sentez reaksiyonu.	4
Şekil 1.8 : Aza Bodipy Boyalarının Sentez Reaksiyonu.	4
Şekil 1.9 : Bor Kinolat Sentezi.	5
Şekil 1.10 : Bor Oksazolfenolat Sentezi.	5
Şekil 1.11 : Bor-açıl pirol kompleksi sentezi.	6
Şekil 1.12 : Bor-piridinil fenolat kompleksi sentezi.	6
Şekil 1.13 : Aldehit yapısının alkil zinciriyle türevlendirilmesi reaksiyonu.	7
Şekil 1.14 : Aldehit yapısının alkin ile türevlendirilmesi.	7
Şekil 1.15 : Bodipy Çekirdeğinin Elektrofille Olan Reaksiyonu.	8
Şekil 1.16 : BODIPY Çekirdeğindeki Metil Hidrojenlerinin ¹ H-NMR kaymaları. ..	8
Şekil 1.17 : Aktif metil gruplarının türevlendirilmesi.	8
Şekil 1.18 : Paladyum Katalizli Çapraz Kuplaj Reaksiyonu.	9
Şekil 1.19 : Suzuki ve Stille Çapraz Kuplaj Reaksiyonları.	9
Şekil 1.20 : Bodipy Çekirdeğinin Nükleofille Olan Reaksiyonu.	9
Şekil 1.21 : Bor Atomundan Gerçekleşen Reaksiyonlar.	10
Şekil 1.22 : O-BODIPY Boyalarının Sentez Reaksiyonu.	10
Şekil 1.23 : Singlet Oksijen Fosforesans Gösteren Bileşiklerin Sentezi.	11
Şekil 1.24 : 56, 58, 61R ₁ , 61R ₂ bileşiklerinin singlet oksijen fosforesans spektrumu.	12
Şekil 1.25 : Boya Hassaslaştırıcı Güneş Pilinin Kesiti.	12
Şekil 1.26 : BODIPY Çekirdeğinde formilasyon reaksiyonu.	13
Şekil 1.27 : Bodipy Çekirdeğinin Aldol Reaksiyonu.	13
Şekil 1.28 : Bodipy çekirdeğinde bulunan Aktif metillerin Reaksiyonu.	14
Şekil 1.29 : Sentezlenmiş Çeşitli Bodipy Türevleri.	14
Şekil 1.30 : 69, 70, 71 Bileşiklerinin Mevcut Dönüşüm Spektroskopisi.	14
Şekil 1.31 : Bazı Floresans özellik gösteren pH Sensörleri.	15
Şekil 1.32 : Taç eter tabanlı floresans özellik gösteren boya.	16
Şekil 1.33 : Civa katyonunun dedeksiyonunu sağlayan taç eter tabanlı boya.	17
Şekil 1.34 : Cu(I) ve Fe(III) katyonların dedeksiyonunu sağlayan boya.	17
Şekil 1.35 : NO dedeksiyonu sağlayan anilin tabanlı boya.	18
Şekil 1.36 : Zn(II) dedeksiyonu sağlayan boya.	18
Şekil 1.37 : Cd(II) dedeksiyonu sağlayan boya.	19
Şekil 1.38 : Örnek enerji transfer kaseti.	19

Şekil 2.1 : 2,2'-(1,2-fenilenbis(aza-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol sentezi.....	21
Şekil 2.2 : 82 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	22
Şekil 2.3 : 4-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi.	22
Şekil 2.4 : 83 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	23
Şekil 2.5 : 2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol sentezi.	23
Şekil 2.6 : 84 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 2.7 : N-(4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi.	24
Şekil 2.8 : 85 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 2.9 : 2-((2,4-klorofenilimino)metil)fenol sentezi.	25
Şekil 2.10 : 86 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 2.11 : 86 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 2.12 : 2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi.....	27
Şekil 2.13 : 87 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 2.14 : 87 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	28
Şekil 2.15 : 2-((2,4-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol sentezi.	28
Şekil 2.16 : 88 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 2.17 : 88 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 2.18 : N-(4-(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi.	30
Şekil 2.19 : 89 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 2.20 : 89 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 2.21 : Boranil 1 bileşiğinin sentezi.	31
Şekil 2.22 : Boranil 1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 2.23 : Boranil 1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 2.24 : Boranil 1 bileşiğinin ¹¹ B-NMR spektrumu.....	33
Şekil 2.25 : 91 Boranil 2 bileşiğinin sentezi.	33
Şekil 2.26 : Boranil 2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 2.27 : 92 bileşiğinin sentezi.	34
Şekil 2.28 : Boranil 3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 2.29 : Boranil 4 bileşiğinin sentezi.	35
Şekil 2.30 : Boranil 5 bileşiğinin sentezi.....	36
Şekil 3.1 : 85, 88 ve 89 numaralı bileşikler.	37
Şekil 3.2 : 90, 93 ve 94 numaralı bileşikler.	37
Şekil 3.3 : 90 ve 91 numaralı bileşiklerin emisyon spektrumu.....	38
Şekil 3.4 : 93 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.....	39
Şekil 3.5 : 84 numaralı bileşik ve bor kompleksi.	39
Şekil 3.6 : 84-Boranil bileşiğinin emisyon spektrumu.	39
Şekil 3.7 : 82-Boranil bileşiğinin emisyon spektrumu.	40
Şekil 3.8 : 82 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.	40
Şekil 3.9 : 89 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.....	41
Şekil 3.10 : 89 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.	41
Şekil A.1 : 87 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.	49
Şekil A.2 : 93 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.	49
Şekil A.3 : 89 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.	50
Şekil A.4 : 86 numaralı bileşiğinin absorpsiyon spektrumu.....	50
Şekil A.5 : 86 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.....	51
Şekil A.6 : 82 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.	51
Şekil A.7 : 82 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.....	52
Şekil A.8 : 90 numaralı bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumları.	52
Şekil A.9 : 91 numaralı bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumu.....	53

FLORESANS ÖZELLİK GÖSTEREN BAZI BORANİL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Ö Z E T

Floresans özellik gösteren boyalar uzun yıllardır çeşitli araştırma grupları tarafından incelenmektedirler. Bodipy boyaları ve bodipy ailesinin göstermiş olduğu enteresan fotoelektrik özellikler grubumuzu bu tarz boyaların çalışmasına yöneltmiştir.

Bor içeren bu grup boyaların göstermiş olduğu enteresan optoelektrik özellikler sayesinde sensörlene, güneş pilleri, fotodinamik terapi gibi uygulama alanlarında araştırma konusu olmuşlardır.

Bodipy ailesinden olan boranil türevlerini elde etmek için imin (anil) yapısı gerekmektedir. Salisil aldehit ve çeşitli aromatik primer aminlerle anil türevleri elde edilmiştir. Aynı zamanda salisil aldehitin türevlendirilmesiyle farklı anil türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra simetrik ikili imin (anil) türevleri benzidin, 4,4'-diaminometilen, o-fenilendiamin kullanılarak sentezlenmiştir.

Boranil türevleri imin türevleriyle sentezlenmiştir. Bu reaksiyonlarda imin türevi çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Sentez sırasında farklı yöntemler kullanılmıştır. Anil bileşiklerinin ikili olması sonucunda ikili boranil bileşikleri sentezlenmiştir.

Bu tez çalışmasında salisil aldehitin p-toluidin, o-anisidin, 2,4-dikloroanilin, benzidin, α -naftilamin ile pH: 3-4 olan ortamda olan reaksiyonundan çeşitli imin türevleri elde edilmiştir.

Reaksiyon verimleri çok yüksek olup ikili imin türevlerinin verimlerinin çözücüye bağlı olduğu görülmüştür. Salisil aldehitle aromatik primer aminlerin reaksiyonu sonucu tek ürün elde edilmiştir ve ürünler katıdır. Ürünün katı olması saflaştırmasının kolay olmasını ve zaman tasarrufunu sağlamıştır.

Anil bileşiklerinin çeşitli spektrumlarla desteklenmesinin ardından sentezlenen imin (anil) bileşiklerinin bor kompleksleri (boranil) elde edilmek istenmiştir.

Boranil bileşiklerini elde etmek için imin bileşiğinin bor triflorür dietileterat ile ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) bazik ortamdaki reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ortamın bazikliğini sağlamak için tri etil amin ($\text{N}(\text{Et})_3$) yada tri etanol amin ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) kullanılmıştır.

Reaksiyonlar 80-90°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilip, reaksiyon süresinin değişkenliğinin eklenen bor triflorür dietileteratın ekvalentine bağlı olduğu görülmüştür. Kullanılan çözücünde reaksiyon üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür.

Özellikle ikili imin bileşiklerinin reaksiyonları tek imin bileşiklerine oranla daha yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden, reaksiyonlarında kaynama noktası yüksek olan 1,2-dikloroetan, kloroform gibi klorlu çözücüler kullanılmıştır.

Sentezlenen boranil bileşiklerin karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrometreleriyle gerçekleştirilmiştir. Boranil bileşiklerinin sahip olduğu optik ve elektrik özellikler UV-Vis ve Floresans spektroskopisiyle ölçülmüştür.

Elde edilen veriler ışığında sentezlenen çıkış maddelerinin ve bor komplekslerinin uygulama alanları hakkında araştırılma yapılmıştır.

THE SYNTHESIS OF SOME BORANIL COMPOUNDS THAT SHOW FLOURESCENCE PROPERTY

S U M M A R Y

Dyes having fluorescence properties have been studied for many years by different research labs. BODIPY dyes and their family show interesting optical, electrical behavior that channel us to study on them.

Thanks to their properties that have been mentioned above, these dyes have been research subject at many applications. Such as; sensing, DSSC, PDT.

Imine structure is essential to synthesize boranil derivatives which are family of BODIPY. Imine derivatives have been obtained by reaction between salicyl aldehyde and different primer amines. Also, symmetrical *bis*-imine derivatives have been synthesized by reaction between salicyl aldehyde and 4,4'-diaminomethylene, *o*-phenylenediamine.

In this thesis, imine derivatives have been synthesized by reaction between salicyl aldehyde and *o*-phenylenediamine, benzidine, 2,4-dichloroaniline, 3-nitroaniline, α -naphthylamine under acidic conditions. (pH: 3-4)

The yields of reactions are high and we realize that yields of bis-derivatives strictly dependent on solvent. Only one product is obtained and products are solid so that purification is easy and time-saving.

We have wanted to synthesize boron complexes (Boranils), as all imine derivatives have been supported by different spectral analysis.

To synthesize Boranil complexes, imine derivatives have been reacted with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ under basic conditions. $\text{N}(\text{Et})_3$ and $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ have been used to provide basicity of reaction media. All reactions carried at 80-90°C , and we have seen that variability of reaction times depend on quantity of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, and solvent has important effect on reaction process.

Especially, the reaction of bis-imine compounds need high temperature when compare with mono-imine compounds. Therefore, in the reaction of bis-imine compound, we have used 1,2-dichloroethane and chloroform as a solvent because of their high boiling points.

Characterization of synthesized boranil complexes have been supported by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FTIR spectroscopies, and optic properties of boranil complexes have been measured via UV-Vis and Spectrofluorometer spectroscopies.

On the basis of spectroscopic analysis, boranil complexes may be use in many application fields. The nature of fluorophore provide us some different properties explaining by PET and ICT. These two phenomena mostly have been act in

sensing and switching. PET (Photoinduced Electron Transfer) is an electron transfer which occurs when certain photo-active materials, in this case boranil complexes, interact with light. There are two type of PET processes. One is oxidative PET, the other is reductive PET. If the excited state of fluorescent group can accept electron from donating group, then the reductive PET occurs. However, if the excited state of fluorescent group can donate electrons to acceptor, then the oxidative PET occurs. Not being directly, solvent polarity has an effect on this process. When PET processes occur both ways, then the fluorescent is diminished.

ICT (Intramolecular Charge Transfer) is an association of two or more molecules, or of different parts of one very large molecule, in which a fraction of electronic charge is transferred between the molecular entities. In principle, ICT has been used to recognition of ions. If the molecule has electron donating group to fluorescent group, then molecule is not emissive. To alter emission properties, donation blocker is introduced to molecule. Such as, if molecule has dimethylamino group close to fluorescent group, donation of dimethylamino can be blocked by introducing acid or complexation with metal ion. Therefore, nitrogen atom in dimethylamino group is charged, so electron donation can be blocked. When electron donation is blocked, positive charge on nitrogen atom can be transferred within the molecule causes increase of emission. In some cases this process occurs reverse.

There are many examples of ICT and PET processes involved. Such as Hg^{+2} sensing, Cu^{+2} sensing, Zn^{+2} sensing, CN^- sensing, F^- sensing, nitric oxide recognition and amine recognition.

As a benefit of fluorophore, besides of recognition and of sensing, boranil complexes can be used as a light harvesting molecules and energy transfer cassettes.

In many occasions, energy transfer cassettes are used as biolabelling and monitoring. Energy transfer cassettes are supramolecular compounds having donor and acceptor sites that makes them tunable sensing tool for labelling.

Light harvesting molecules can be simply explained as a molecule having energy transfer between donor and acceptor unit. Energy transfer can be taught as radiationless transition between two localized electronically states. If there is no energy transfer, dye molecule absorbs the light and give some emission. However, if there is a another dye which can be capable of absorbing first dye`s emissions. Then energy transfer occurs and acceptor dye (unit) make emission as fluorescence. In light harvesting molecules, energy transfer efficiency is dependent on many factors. Such as, strenght of donor and acceptor unit, spectral overlap between energy donor and energy acceptor, distance between donor and acceptor unit.

Energy transfer is accrued by two ways. First one is through bond (Dexter Type Energy Transfer.), second one is through space (FRET: Förster Resonance Energy Transfer.).

Dexter type energy transfer requires orbital overlap between donor and acceptor by a bridge and the decay is exponentially depend on the distance.

Förster type energy transfer follows trough-space and does not require physical contact between donor and acceptor. The rate of energy transfer inversely depends on distance between donor and acceptor. The important conditions for efficient resonance energy transfer are a good overlap between fluorescence spectrum of donor with absorption spectrum of acceptor. This molecules can be used also molecular logic gates. Ion-induced photophysical phenomena yield signals varying in intensity and/or

color, and when viewed from a different vantage point, these changes can be correlated with the binary response of Boolean logic gates. The photoinduced electron transfer (PET) is particularly appropriate for this purpose, because the changes observed by the modulation of the thermodynamics of PET with different inputs (analytes) usually yields "off-on" type, clear digital action. For two binary variables, there are 16 different types of Boolean functions, and molecular logic gates are available for most of them. There are considerable hurdles to overcome in reaching practically useful information processing at the molecular level, such as individual addressability and higher levels of integration, further refinement of functionally integrated combinatorial circuits is essential. It would be highly desirable to have arithmetic operators which produce the same kind of output with very sharp changes in the studied parameter. Fluorescence, being an essentially zero-background technique, has clear advantages as output. The changes in the emission spectrum can also be followed at more than one wavelength, resulting in more than one logic function in a single molecular or supramolecular system. This has been first demonstrated by us (*vide supra*) and then recognized as a powerful tool for obtaining multiple logic expressions. In the future, thanks to molecular circuits, it may be possible to change traditional electronic circuits.

In this thesis, our group is aimed to synthesize efficient tiny fluorophore which can be used in sensing devices, energy transfer cassettes, light harvesting molecules.

1 TEORİK SİM

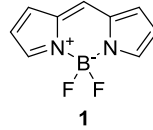
Floresans özellik gösteren çeşitli moleküller sentezlenmiştir. Floresans özellikleri dışında bu özgün moleküller geniş bir çalışma alanına sahip olup sentetik açıdan kimyagerler tarafından oldukça ilgi görmüşlerdir. Çok yönlü moleküller olduklarından dolayı anyon-kasyon tanıma, molekül tanıma, enerji transferi, indikatör, hücre görüntüleme, güneş pilleri gibi spesifik işlemlerde kullanılmışlardır.

Bir çok floroforun aksine bodipy ve bodipy ailesi, olağanüstü optik özellikleri, çok yönlü kimyaya sahip olması ve uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı merak uyandırıcı olmuştur. Çekiçi özelliklerine rağmen, bu tarz boyaların sentezi bilim adamları için zorlu olmuştur.

1.1 Bor İçeren Moleküller

1.1.1 BODIPY türevi

Bor dipirolmetilen (BODIPY) floresans özellikli boya sınıfında yer almaktadır. Disübstitüe olmuş bor molekülünün dipirol metilenle kompleks oluşturmasıyla meydana gelmektedir [1]. Genellikle disübstitüe bor atomu BF_2 dir. IUPAC BODIPY çekirdeğini *4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen* olarak adlandırmıştır.



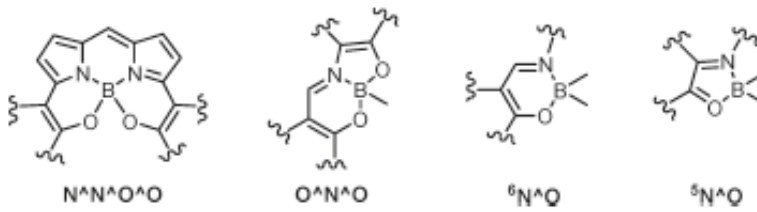
4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen

Şekil 1.1 : BODIPY Çekirdeği.

BODIPY boyaları spesifik stoke kayması, keskin absorpsiyon ve emisyon bantlarıyla, birçok organik çözücüde çözünmesi özelliğiyle farklılaşmış moleküllerdir [2]. Bu özellikler bodipy boyalarını görüntüleme uygulamalarında önemli bir araç haline getirmiştir.

1.1.2 Bor içeren değişik kompleksler

Bodipy çekirdeğinin çok yönlü olması farklı bor içeren molekülleri sentezlemek için yol açmıştır. Bilim adamları farklı şelatlanma modellerini çalışarak değişik kimyasal ve fotofiziksel özellikler bulmuşlardır [3]. Koordinasyonunu tamamlamış B(III) kompleksleri, N^NO^O tetradentat ligantlarla [4], O^NO tridentat ligantlarla [5], N^O bidental ligantlarla oldukça çalışılmıştır. B(III) katyonu, kinolinlerle 5 üyeli halkalı kompleks; salisil aldehit, oksazoil fenolat, açıl pirol yada piridin fenolatlarla 6 üyeli kompleks oluşturur.

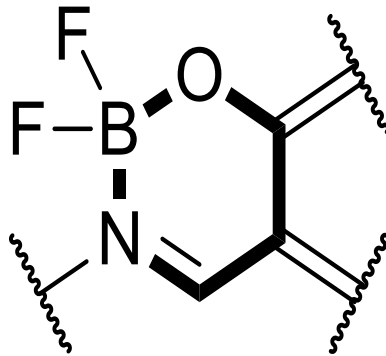


Şekil 1.2 : Bor atomunun sahip olduğu farklı şelat modelleri.

Boranil türevi N^O şelatlanma modeline sahiptir ve kararlı olması bu moleküllerdeki çalışmaları arttırmıştır.

N^O şelat modeli tipik imin formasyonundan meydana gelmektedir. İmin formasyonu literatürde bir primer amin ile aromatik aldehitin zayıf asidik ortamda reaksiyonu şeklinde tanımlanmıştır.

Literatürde N^O şelatını meydana getirmek için o-salisil aldehit türevleri kullanılmıştır [6]. Çünkü aromatik alkollerin hidrojeni asidik özellik göstermektedir ve baz yardımıyla aromatik tuz arayapısından bor atomuna koordine olmaktadır. Bu koordinasyon sonucunda 6 üyeli bor içeren kompleksler meydana gelir.

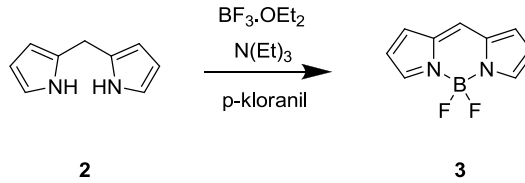


Şekil 1.3 : Boranil Türevinin 6'lı halka modeli.

1.2 Bodipy Boyaların Sentezi

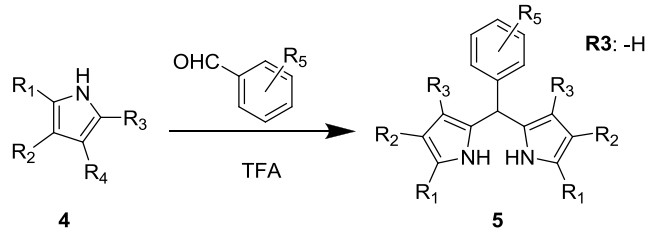
1.2.1 Simetrik-BODIPY boyaların sentezi

Genel olarak Dipirolmetantürevlerinin ve bortriflorür dieteratın tersiyer aminli ortamda reaksiyona girmesiyle elde edilir [7].



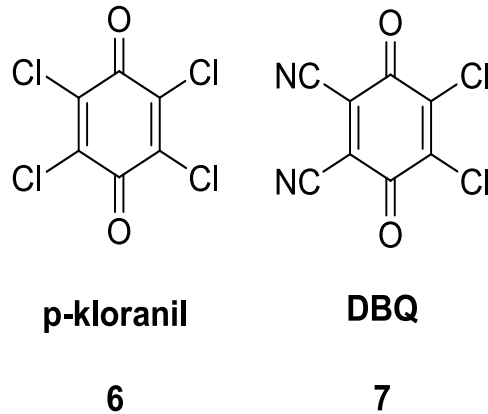
Şekil 1.4 : Bodipy çekirdeğinin sentezi.

Genel olarak tersiyer amin olarak trietilamin kullanılmıştır. Dipirolmetilen çeşitli yollarla uygun pirol türevinden sentezlenmektedir. Pirol veya pirol türevi aromatik aldehitle birlikte trifloroasetik asitle reaksiyona girerek dipirolmetanı meydana getirir.



Şekil 1.5 : Dipirol metilen ara yapısının sentezi.

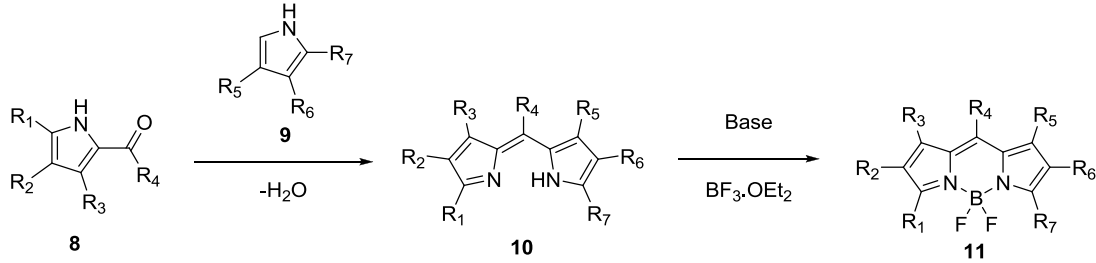
Bu ara yapısında p-kloranil (2,3,5,6-tetraklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion) ve DBQ (4,5-dikloro-3,6-dioksosiklohekza-1,4-dien-1,2-dikarbonitril) gibi çeşitli kinon oksidantlarla yükseltgenmesiyle dipirolmetilen meydana gelir [8,9].



Şekil 1.6 : Çeşitli kinon oksidantlar.

1.2.2 Asimetrik-BODIPY boyaların sentezi

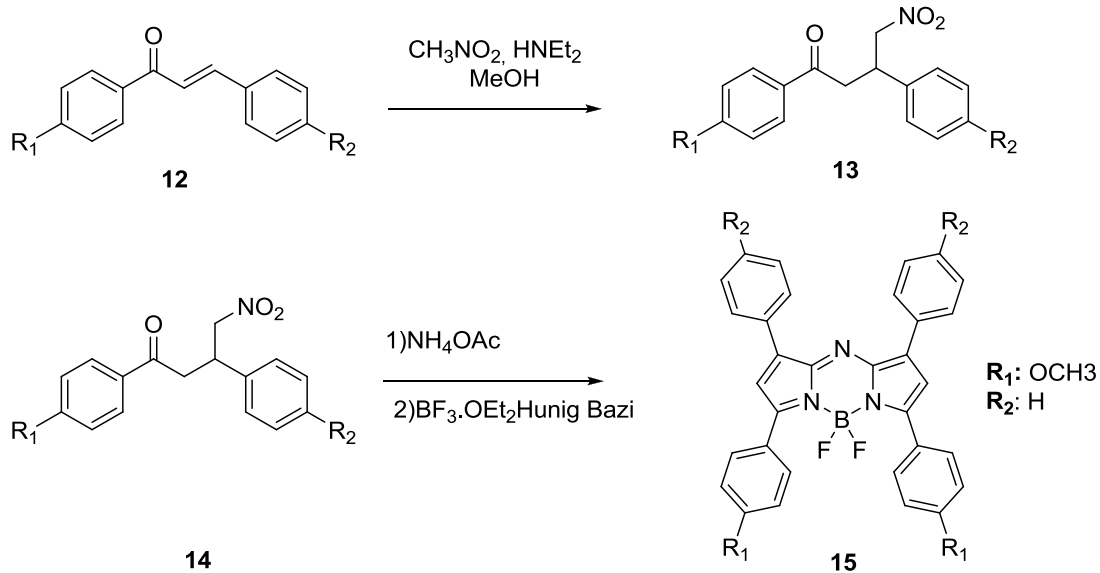
Asimetrik BODIPY boyaları genel olarak karbonil süstitüe olmuş bir pirolle (8) 2 konumundan süstitüe olmamış bir pirol (9) molekülünün kondensasyonundan sentezlenirler [10].



Şekil 1.7 : Asimetrik Bodipy boyalarının sentez reaksiyonu.

1.2.3 Aza-BODIPY boyaların sentezi

Aza BODIPY boyaları ilk olarak Boyer ve Morgan tarafından sentezlenmiştir. Çalışmalarında azadiprolmeten'i, hidroksil amin ile 1-oksopropionitril'in kondensasyonu yoluyla elde etmişlerdir. Reaksiyonu takiben BF₃.OEt₂ eklenmiş ve kompleks meydana gelmiştir [11].



Şekil 1.8 : Aza Bodipy Boyalarının Sentez Reaksiyonu.

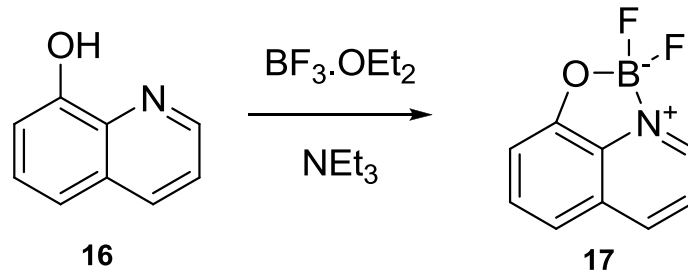
Asimetrik aza BODIPY boyası elde etmek için O'Shea ve grubu α,β doymamış karbonil bileşiklerine (12), nitro metan ekleyip takibinde amonyum tuzunun kondensasyonuyla asimetrik aza BODIPY (15) elde etmişlerdir (Şekil 1.8).

1.2.4 Diğer bor içeren moleküllerin sentezleri

Bor içeren komplekslerin farklılaşması daha önceden bahsedildiği gibi farklı şelatlaşma modellerinden meydana gelmektedir. Farklı şelatlaşma modellerini elde edebilmek için çeşitli ara yapılara ihtiyaç vardır. Bunlar; 5'li halka elde edebilmek için kinolinler [12], 6'lı halka elde edebilmek için salisil aldehit türevleri [13], oksazolfenolatlar [14], açıl pirollar [15] yada piridinil fenolatlar gerekmektedir [16].

1.2.3.1 Bor kinolatlar

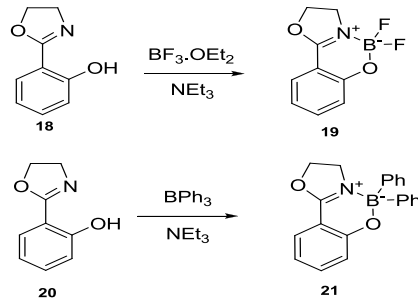
8-hidroksi kinolin türevleriyle $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ nin kompleksleşmesinden meydana gelirler. Kompleksleşmenin ardından ortamda oluşan asitliğin giderilmesi için TEA (Trietilamin) yada DIEA (Diizopropiletilamin) gibi organik bazlar kullanılır.



Şekil 1.9 : Bor Kinolat Sentezi.

1.2.3.2 Bor oksazolfenolatlar

$\text{N}^{\wedge}\text{O}$ şelatlaşma modeline örnektir. Oksazoil fenol türevlerinin $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ yada BPh_3 lü ortamda kompleksleşmesinden meydana gelirler. Bunun sonucunda 6'lı halka meydana gelir.

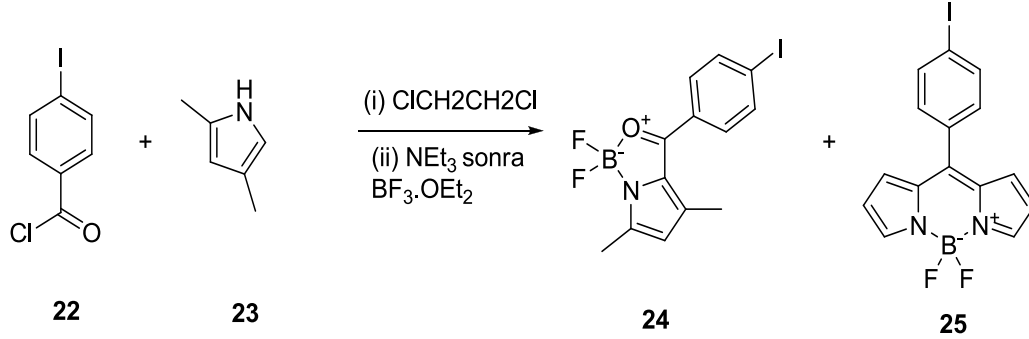


Şekil 1.10 : Bor Oksazolfenolat Sentezi.

1.2.3.3 Bor-açıl pirol kompleksleri

$\text{N}^{\wedge}\text{O}$ şelatına örnek komplekslerdir. Pirolün açillenmesiyle meydana gelen yapının, oda sıcaklığında $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ile şelatlaşmasıyla meydana gelirler. Ortamda oluşan

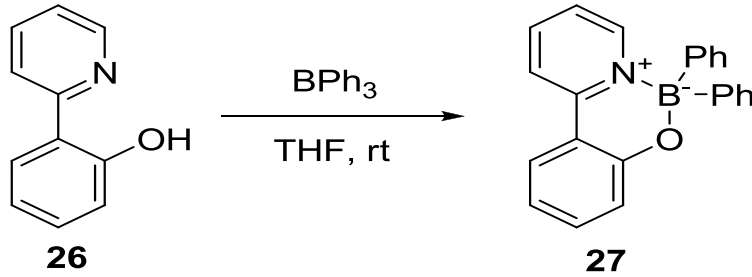
asitliği gidermek için NEt_3 (TEA) kullanılır. Oluşan ürün 5'li halka modeline sahiptir. Reaksiyonda istenmeyen durum ise yan ürün olarak BODIPY türevinin oluşmasıdır.



Şekil 1.11 : Bor-açıl pirol kompleksi sentezi.

1.2.3.4 Bor-piridinil fenolat kompleksleri

N^+O^- şelatına örnek komplekslerdir. Piridine süstitüe olmuş bir aromatik yapıda bulunan hidroksil grubuyla piridin azotu üzerinden meydana gelen bir şelatlaşma türüdür. Bu reaksiyonlarda $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ yerine BPh_3 ve BEt_3 kullanılmıştır.

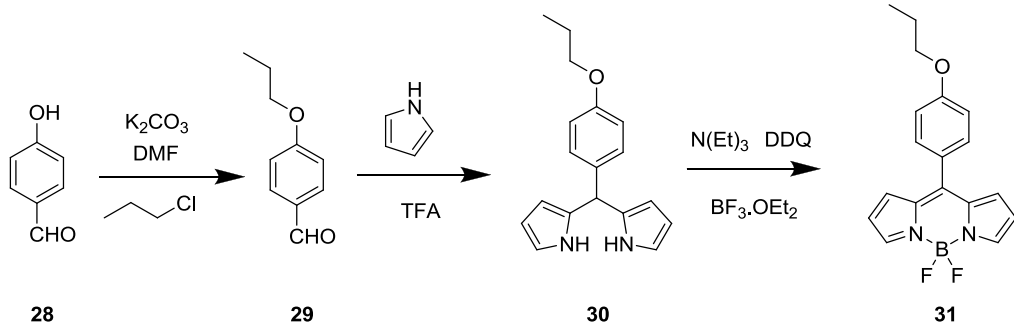


Şekil 1.12 : Bor-piridinil fenolat kompleksi sentezi.

1.3 Bodipy ve Diğer Bor İçeren Moleküllerin Arayapı Olarak Türevlendirilmesi

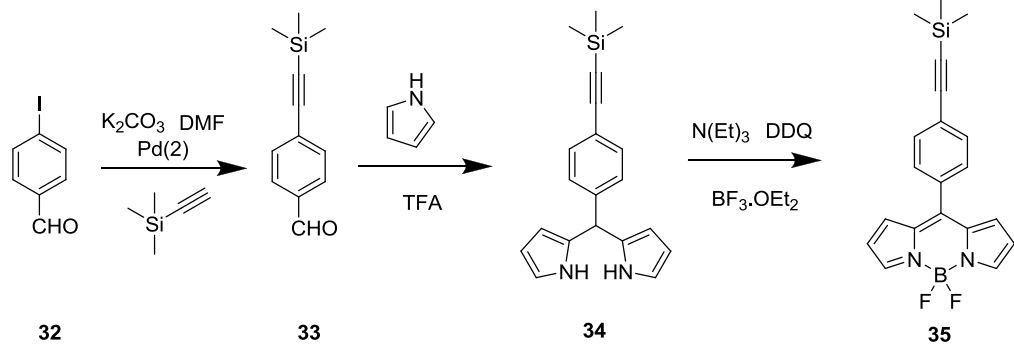
1.3.1 Aldehit yapısından gerçekleşen reaksiyonlar

Gerek bodipy çekirdeği, gerekse boranilin sentezinde kullanılan aldehit çeşitli şekilde türevlendirilebilir. Reaksiyonlarda kullanılacak aldehitin çeşitli süstitüentlerde türevlendirilmesi bazı kimyasal reaksiyonları mümkün kılar. Aşağıdaki reaksiyonda alkol fonksiyonel grubu içeren aldehitin (28) nükleofil olarak kullanılmasıyla alkil zinciriyle türevlendirilmiştir. Sonuç olarak hidrofobik kısma sahip alkil zincirine sahip 4-propoksi benzaldehit (29) elde edilmiştir.



Şekil 1.13 : Aldehit yapısının alkil zinciriyle türevlendirilmesi reaksiyonu.

Aldehitin iyot ve brom gibi halojenle türevlendirilmesi çeşitli çapraz kuplaj reaksiyonlarına imkan sağlamaktadır [17]. Şekilde görülen tipik bir Heck reaksiyonudur ve Paladyum katalizörlü ortamda aldehit bir alkinle türevlendirilmiştir.



Şekil 1.14 : Aldehit yapısının alkin ile türevlendirilmesi.

4-iyodo benzaldehit paladyum katalizörlü ortamda dimetil formamid çözücüsünde alkinle kuplaj yapılarak 4-((trimetilsilan)etininil)benzaldehit (33) elde edilmiştir.

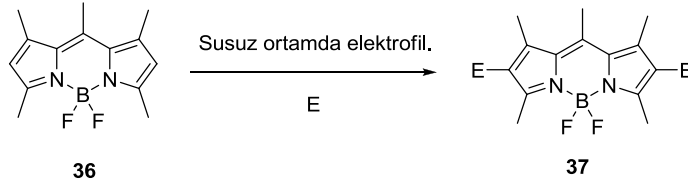
Bunun yanı sıra Stille [18], Sonogashira [19], Suzuki [20] kuplaj reaksiyonlarında aldehit üzerinden yürütmesi mümkündür. Türevlendirme pi konjugasyonunun artmasına buna bağlı olarak yapının fotofiziksel özelliklerinin gelişmesine katkı sağlar.

1.3.2 Bodipy çekirdeği üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar

1.3.2.1 Elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

Treibz ve Kreuzer yaptıkları çalışmada 2 ve 6 pozisyonları süstitüe olmamış F-BODIPY boyalarının klorosülfonik asitli ortamda kolaylıkla elektrofilik yerdeğiştirme gerçekleştireceğini bulmuşlardır [1]. Boyer ve arkadaşları bu

süstitüsyon reaktivitesini kullanarak ilerleyen zamanlarda suda çözünen bodipy analogları sentezlemiştir [21].



Şekil 1.15 : Bodipy Çekirdeğinin Elektrofille Olan Reaksiyonu.

Brom ve iyot gibi halojenlerin elektrof.ile olarak kullanılması aynı zamanda ileri reaksiyonlar için BODIPY çekirdeğini oldukça kullanışlı hale getirmiştir.

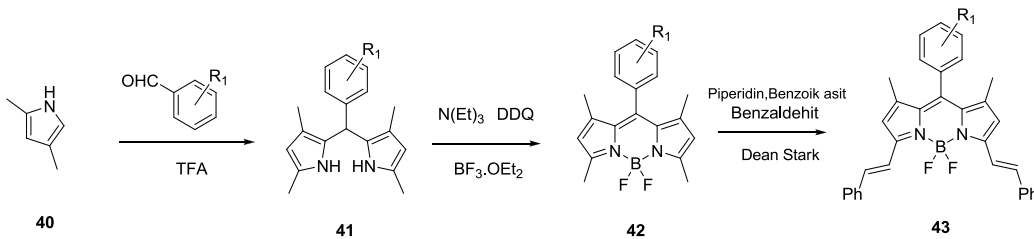
1.3.2.2 Aktif metil gruplarının reaksiyonları

3 ve 5 konumunda metil içeren F-BODIPY çekirdeği güçlü nükleofilik karakteri sayesinde kimyasal olarak modifiye edilebilir [22]. Metil protonlarının kimyasal kayması onların kısmi asidik olduğunu gösterir.(Şekil 1.16). 3 ve 5 konumunda bulunan metil grupları normal koşullar altında deprotonasyona uğrar.



Şekil 1.16 : BODIPY Çekirdeğindeki Metil Hidrojenlerinin ¹H-NMR kaymaları.

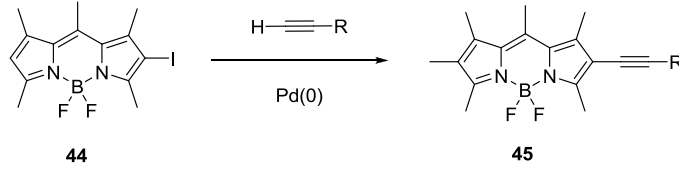
Sonuç olarak bu arayayı elektronca zengin aldehytlere eklenip stiril içeren yapıları oluşturur. Fonksiyonlanmanın bu şekilde olması F-bodipy çekirdeğinde bulunan pi elektronları konjugasyonunu arttırmak için kullanılan sentetik prosedürdür. Pi konjugasyonun artması BODIPY çekirdeğinin hem absorpsiyon hemde emisyon bandlarının maksimum seviyesinde kırmızıya kayma sağlar [23].



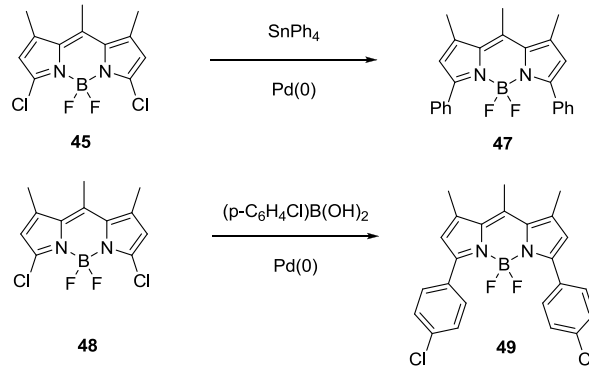
Şekil 1.17 : Aktif metil gruplarının türevlendirilmesi.

1.3.2.3 Metal katalizli çapraz kuplaj reaksiyonları

BODIPY çekirdeğinde ya da aril kısmında halojen atomunun varlığı paladyum metali katalizli ileri kuplaj reaksiyonlarını mümkün kılmıştır [17]. Halojen atomu F-BODIPY çekirdeğinde, halojenle süstitüe edilmiş pirol, klorlanmış dipirolmeten yada BODIPY çekirdeğinin elektrofilik süstitüsyonuyla bağlanabilir.



Şekil 1.18 : Paladyum Katalizli Çapraz Kuplaj Reaksiyonu.

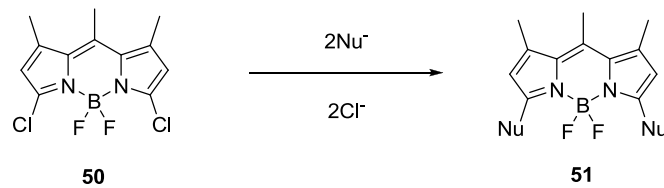


Şekil 1.19 : Suzuki ve Stille Çapraz Kuplaj Reaksiyonları.

Sonogashira [19], Stille [18] yada Suzuki [20] gibi çeşitli kuplaj reaksiyonlarıyla bodipy çekirdeğine alken, alkin ve aril grupları eklenebilir. Kuplaj reaksiyonlarında B-F bağı inert kalmaktadır.

1.3.2.4 Nükleofilik yerdeğiştirme

F-BODIPY boyalarının 3 ve 5 konumlarında bulunan klor atomu gibi iyi ayrılan grupların varlığı, amin ve alkoksi gibi nükleofillerin bu pozisyonlara nükleofilik yerdeğiştirme yapmasını mümkün kılar [24].

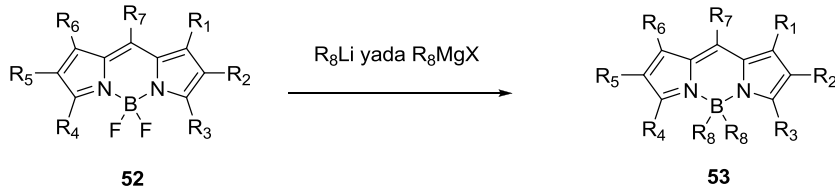


Şekil 1.20 : Bodipy Çekirdeğinin Nükleofille Olan Reaksiyonu.

Ayrıca BODIPY çekirdeğinin 8 pozisyonunda tiyometil grubu bulunması halinde amin varlığında iyi ayrılıcı grup olarak davranır.

1.3.3 Bor atomu üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar

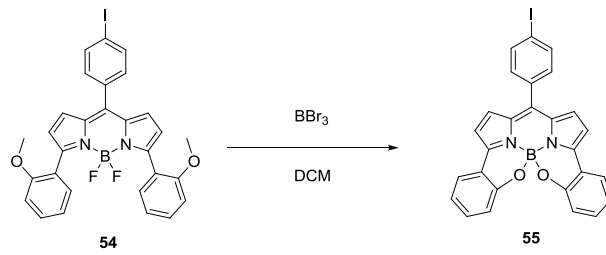
Murase nin çalışmasında bor atomunda bulunan florların aril gruplarıyla yer değiştirdiği görülmektedir [25]. Murase çalışmasında fenil magnezyum klorür kullanarak bor atomuna bağlı flor atomlarını fenil yapısıyla değiştirmiştir. Sonraları, Ulrich, Ziessel ve arkadaşları organometalik konsepti geliştirerek bor atomuna aril, etinilaril, etinil grupları bağlamışlardır [26]. Bu çalışma oldukça stabil C-BODIPY boyalara erişim sağlamış, aynı zamanda kademeli boyaların sentezi için bir yol açmıştır.



Şekil 1.21 : Bor Atomundan Gerçekleşen Reaksiyonlar.

Genel olarak, süstrata bağlı biçimde flor atomunu değiştirmek için organolityum ve grignard reaktifleri kullanılmıştır.

İlk olarak O-BODIPY boyaları, 3 ve 5 pozisyonunda bulunan o-fenoksi yapılarının BBr₃ ortamında flor atomuyla yer değiştirilmesiyle elde edilmiştir [27].



Şekil 1.22 : O-BODIPY Boyalarının Sentez Reaksiyonu.

1.4 Bor İçeren Moleküllerin Uygulama Alanları

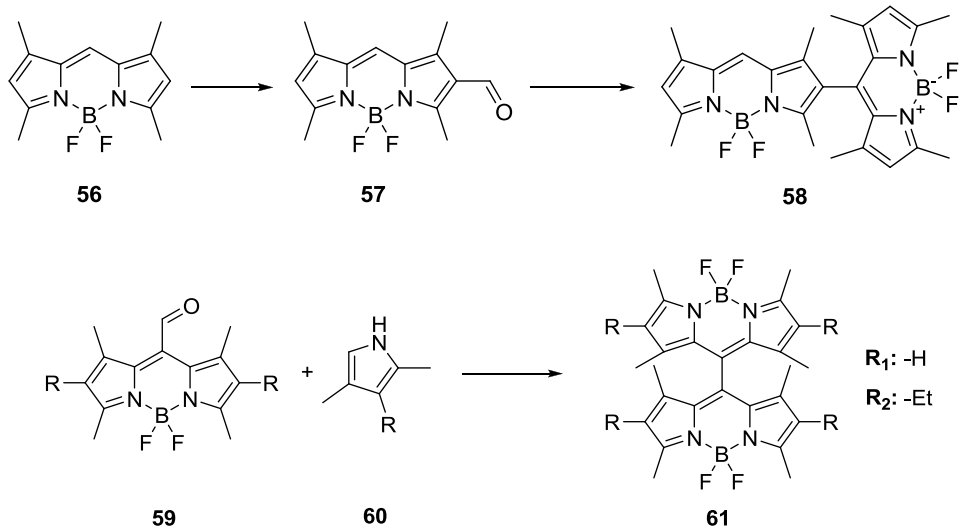
1.4.1 Fotodinamik terapi için hassaslaştırıcı

Fotodinamik tedavi (FDT) kötü huylu tümörler ve makula dejenerasyonu tedavisinde istilacı olmayan bir yöntemdir ve özellikle ilaca dirençli tümörlerin tedavisinde umut vericidir [28].

FDT stratejisi tümör dokusundaki uygun foto hassaslaştırıcısının sistematik biçimde yönetilmesiyle tercihli lokalizasyon ilkesine dayanır.

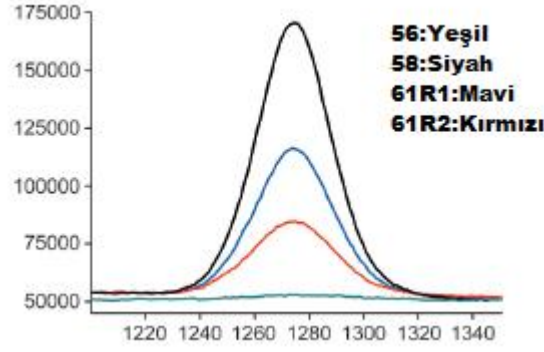
Hassaslaştırıcı kırmızı yada yakın infrared ışığıyla uyarıldığında reaktif oksijen türleri meydana getirir ve bu oksijen türleri tümör hücrelerine zarar verir. PDT ile yapılan son çalışmalar bazı fonksiyonlanmış forfirinlerle sınırlıdır. Ancak bu bileşikler PDT de kullanılması için ideal ilaçlar değildir.

Sınırlamalar içinde en önemli olanı forfirinlerin, vücudun tedavi aralığındaki sönm katsayısının küçük olmasıdır. Bu nedenle PDT`de kullanım için yeni ve daha etkili hassaslaştırıcıların geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bor içeren moleküller PDT de kullanılması için umut verici sonuçlar ortaya koymuşlardır. Engin Umut Akkaya ve ekibi tarafından sentezlenen bileşikler için 1270 nm de kloroform çözücüsü içinde singlet oksijen fosforesansına bakılmıştır [29]. Bileşiği uyarmak için zenon-ark kaynağı kullanılmıştır. Dedeksiyon için yakın infrared duyarlı dedektör kullanılmıştır.



Şekil 1.23 : Singlet Oksijen Fosforesans Gösteren Bileşiklerin Sentezi.

58 nolu bileşik en güçlü singlet-oksijen fosforesans emisyonu göstermiştir. 61 R₁ ve 61 R₂ bileşikleri nispeten daha düşük yoğunlukta singlet-oksijen fosforesans emisyonu göstermişlerdir. Fakat 56 nolu bileşik herhangi bir emisyon göstermemiştir. Bu olay halojenlenmemiş BODIPY boyalarının neden parlak floresans özellik gösterdiklerinin ve fotostabil olduklarının bir gerçeğidir.



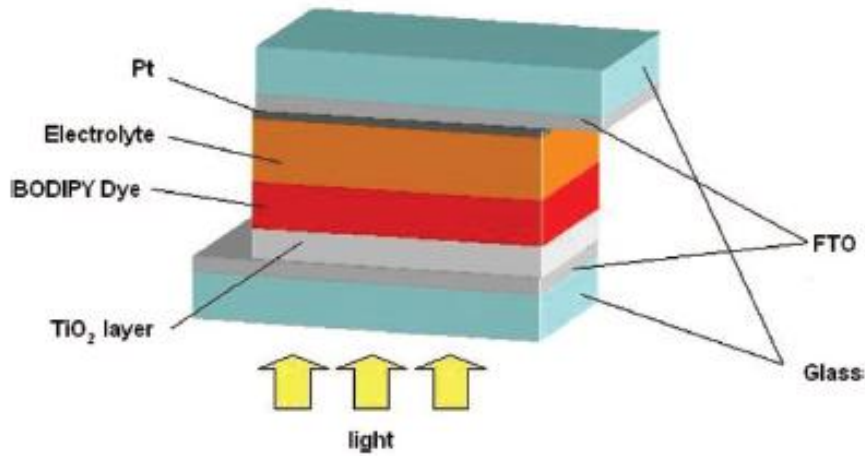
Şekil 1.24 : 56, 58, 61R₁, 61R₂ bileşiklerinin singlet oksijen fosforesans spektrumu.

1.4.2 Güneş pilleri için hassaslaştırıcı

Boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSCs: Dye Sensitized Solar Cells) daha pahalı güneş pili teknolojileri için son derece umut verici bir alternatif olarak görülmektedir [30].

Bu güneş pillerinin verimliliğini belirleyen bir dizi faktör olduğu açıktır ama hassaslaştırıcının yapısal ve fiziksel özellikleri açıkça en önemlisidir. Dünya genelinde DSSCs nin boya bileşeninin optimize edilmesiyle uğraşan bir çok araştırma laboratuvarı mevcuttur.

Rutenyum boya dönüşüm etkinliği açısından verimli olsalarda düşük sönümlenme katsayısına sahiptirler [31]. Ayrıca pahalıdır ve saflaştırılmaları güçtür. Bu yüzden metal komplekslerinin; kumarin, indolin, oligoen, merosiyanin, hemisiyanin, oligotiyofen gibi kromoforlarla değiştirilmesi oldukça çalışılan bir araştırma konusu olmuştur.

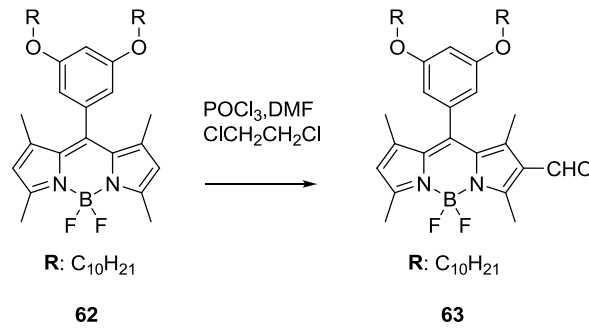


Şekil 1.25 : Boya Hassaslaştırıcı Güneş Pili Kesiti.

BODIPY boya güneş pillerinde kullanılabilir olmasının 4 temel sebebi vardır.

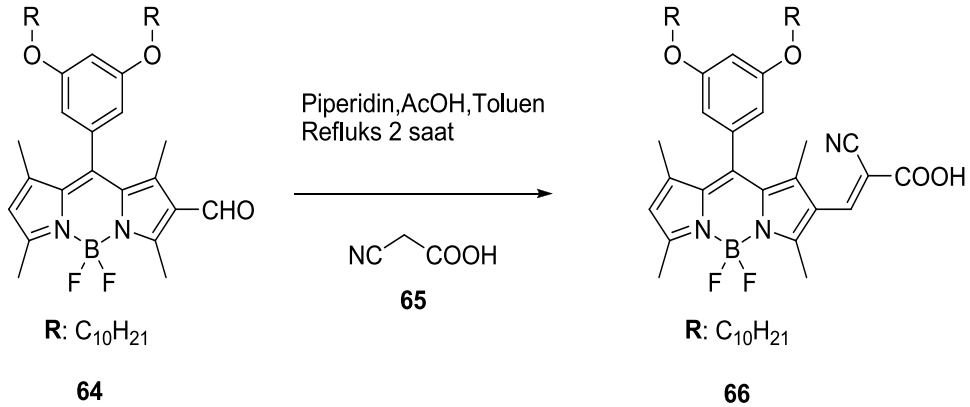
- Yüksek sönümlenme katsayısına sahip olmaları ve istenilen şekilde modifiye edilebilmeleri.
- Absorbsiyon piklerinin basit modifikasyonlarla daha yüksek dalga boylarına taşınabilmesi.
- Uyarılma sonrası $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinde mezo karbonunun (C-8) yük yoğunluğunun artması buna karşın diğer pozisyonlarda yük yoğunluğunun azalması.
- Uyarılma şiddetinin, stratejik olarak yerleştirilen elektron çekici ve elektron donörü gruplarla geliştirilebilmesi.

Dizayn edilen bazı BODIPY boyalarının güneş pillerinde kullanıma uygunluğu çeşitli spektroskopik sonuçlarla bulunmuştur.



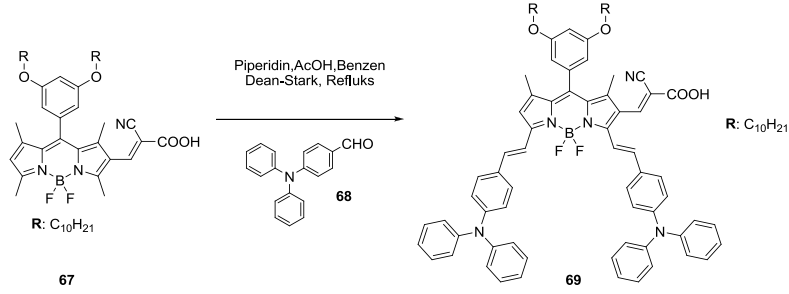
Şekil 1.26 : BODIPY Çekirdeğinde formilasyon reaksiyonu.

BODIPY çekirdeğinin (62) formilasyon reaksiyonu görülmektedir. Formilasyon 2 nolu karbondan gerçekleşmiştir (63). Aldehit fonksiyonel grubunun oluşması ileri reaksiyonları mümkün hale getirmiştir [32].



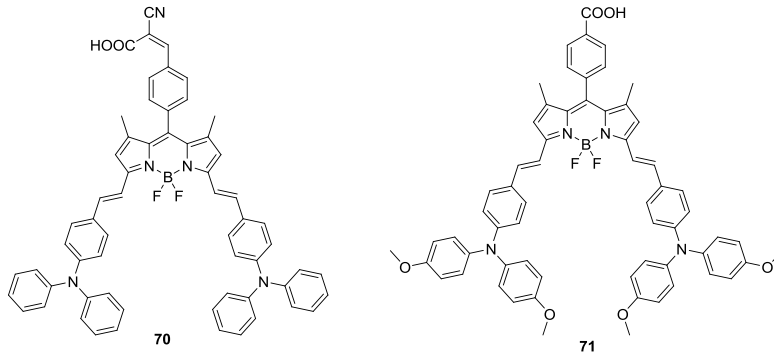
Şekil 1.27 : Bodipy Çekirdeğinin Aldol Reaksiyonu.

Şekil 1.27`de siyanoasetik asitin BODIPY çekirdeğinin 2 konumunda bulunan aldehit foksiyonel grubuyla (64) kondensasyonu sonucu 2 konumundan yeni bir alken modifiye edilmiştir (66).



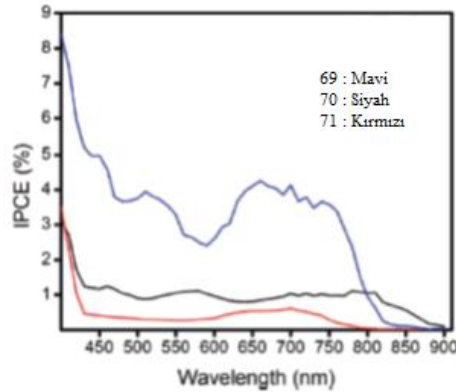
Şekil 1.28 : Bodipy çekirdeğinde bulunan Aktif metillerin Reaksiyonu.

İleri aşamalarda Şekil 1.28`de görüldüğü gibi pirolün 3 konumundaki metiller fonksiyonlanmıştır. Benzer yöntemlerle BODIPY türevleri sentezlenmiştir [33].(Şekil 1.29)



Şekil 1.29 : Sentezlenmiş Çeşitli Bodipy Türevleri.

Sentezlenen bu üç boyanın mevcut dönüşüm verimliliğinin dalgaboyuna göre spektroskopisi alınmıştır.(Şekil 1.30).



Şekil 1.30 : 69, 70, 71 Bileşiklerinin Mevcut Dönüşüm Spektroskopisi.

Şekil 1.30`da görüldüğü gibi 69 numaralı bileşik, 450-850 nm arasında en yüksek etkinliği göstermiştir. Sadece 850 nm`den yüksek dalga boyunda 70 numaralı bileşik daha etkin davranmıştır. Bu spektroskopik veriler BODIPY boyalarının güneş pillerinde hassaslaştırıcı olarak kullanılmasını destekler niteliktedir. Ayrıca bor içeren diğer moleküllerinde bu alanda değerlendirilmesinde öncül olmuşlardır.

1.4.3 Floresans özellik gösteren moleküler sensörler

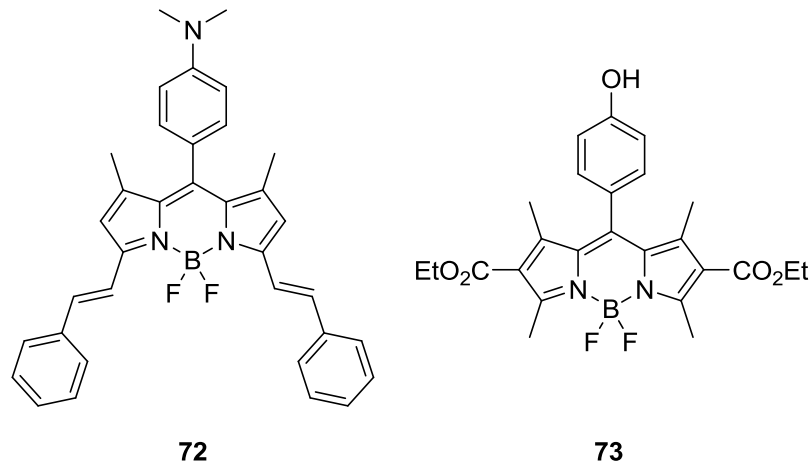
Analitik kimya, klinik ve medikal kimya, doğa bilimlerinde kullanılan, floresans modülasyonuna dayalı sensörlerin geliştirilmesi kimyacılar için büyük ilgi alanı oluşturmuştur[34].

Bu tarz uygulamaların kilit özelliği temelde analitin önceden tasarlanmış makro halka boşluğuna yada hidrofobik yola hapsedilmesine dayanır. Hapsolme işlemi sensörün floresans özelliklerinde değişime neden olur ve analite duyarlı hale gelir. Analitin tanınması floresansta düşüşe yada yükselmeye sebep olur. Fakat genellikle en iyi analitik prosedür floresans özelliklerini arttıran prosedür olarak kabul edilir.

Çoğu durumda geliştirilmiş sensörleme olayı, uyarılmış haldeki yük transferi yada molekül içi elektron transferinin engellenmesiyle elde edilmiştir[35]. Doup ve Rurark bodipy boyalarının bu alanda yüksek potansiyele sahip olduğunu bulmuştur. Sonraları bu alanda oldukça çalışma yapılmıştır[36].

1.4.3.1 pH sensörleri

Organik ortamda bulunan protonlar için kullanılan pH indikatörleri ve kimyasal sensörler, floresans boyalar için geniş kapsamlı bir çalışma alanı oluşturmuştur.



Şekil 1.31 : Bazı Floresans özellik gösteren pH Sensörleri.

Bodipy çekirdeğine yakın olan dimetilamino grubundaki azot atomunun elektron donör özelliklerini etkili biçimde BODIPY çekirdeğinin uyarılmış singlet haline molekül içi yük transferini sağlamaktadır[45].

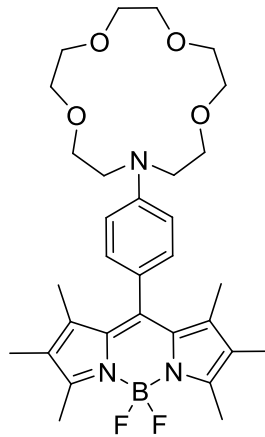
72 nolu bileşik düşük pH değerlerinde, asit eklenmesiyle yada organik solventlerle azot atomu protonlanabilir[37]. Bunun sayesinde ışıkla uyarılan elektron transferi kısıtlanır[46]. Protonlanma sonunda BODIPY çekirdeğinin floresansı restore olur.

Donör grubun yapısını değiştirmek yada indirgenme potansiyelini farklılaştırmak, pH aralığındaki floresans modülasyonunu ayarlayabilir. Dalgaboyu aralığında, BODIPY boyasının dikkatli şekilde seçimiyle çeşitlendirilebilir.

73 numaralı bileşikte bulunan fenolik kısım yüksek pH'larda proton kaybeder bu sayede fenolden BODIPY çekirdeğine ışıkla teşvik edilen elektron transferi, fenolik kısmın proton kaybetmesine bağlı hale gelir[38]. Bunun sonucunda pH ölçümü alkali çözeltilerde mümkün hale gelir. Elektron donörü grupların farklılaştırılması çeşitli pH aralıklarında ölçüm ve sensörleme işlemine olanak sağlar.

1.4.3.2 Taç eter tabanlı sensörler

Floresans boyaları kullanmak için tercih edilen strateji hedef iyonun fonksiyonlanmış makro halkasına hapsedilmesine dayanır. Katyonun seçiciliği makrohalkanın katyona sunduğu alana bağlıdır[27].



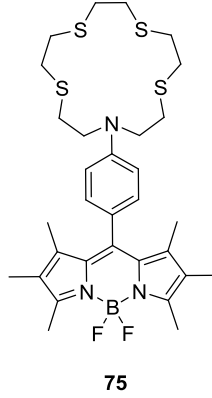
74

Şekil 1.32 : Taç eter tabanlı floresans özellik gösteren boya.

Şekil 1.32'de gösterilen bileşik bu tarz sensörler için örnek teşkil eder[39]. Katyonlar, taç etere koordine olur. Azot atomundan gerçekleşen koordinasyon, azotun indirgenme potansiyelini yükseltir ve molekül içi elektron transferi BODIPY

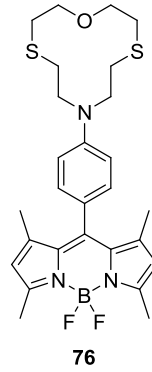
boyasının uyarılmış singlet seviyesine doğru gerçekleşir. Sonuçta, BODIPY boyasının tipik floresansında azalma yada kaybolma gözlenir.

Makrohalkadaki elektron donörü atomların değiştirilmesi yada makrohalkanın BODIPY çekirdeğindeki pozisyonunun değiştirilmesi farklı katyonların hatta geçiş metali dedeksiyonunu mümkün kılmıştır.



Şekil 1.33 : Civa katyonunun dedeksiyonunu sağlayan taç eter tabanlı boya.

Şekil 1.33`da görülen boyada bulunan makrohalkadaki elektron donörü atomun kükürt atomuyla değiştirilmesi sonunda BODIPY boya sistemiyle civa katyonunun dedeksiyonu sağlanmıştır[40].



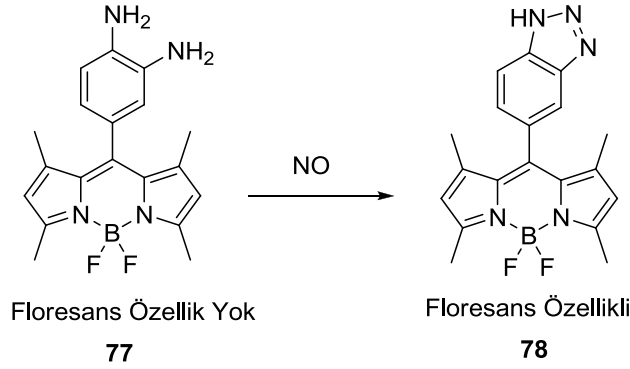
Şekil 1.34 : Cu(I) ve Fe(III) katyonların dedeksiyonunu sağlayan boya.

Makrohalkanın küçültülmesi Cu(1) ve Fe(3) katyonlarının canlı ortamda dedeksiyonunu sağlamıştır (76)[41].

1.4.3.3 Anilin tabanlı tanımlama sensörleri

Bazı ilgi çekici kimyasal sensörler F-BODIPY çekirdeğine anilin türevleri süstitüe ederek gerçekleştirilmiştir. Nagano ayrıca Zhang aromatik amin kısmının hem NO

hemde NO_2^- ile olan reaksiyonunun sonunda BODIPY'deki floresans rejenerasyonunu incelemiştir [42].

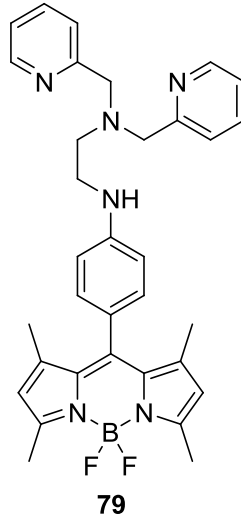


Şekil 1.35 : NO dedeksiyonu sağlayan anilin tabanlı boya.

NO ile reaksiyona giren BODIPY floresans özelliğe sahip değildir fakat NO ile reaksiyona girdikten sonra oldukça floresans özellik gösteren yapıya dönüşmüştür.(Şekil 1.35)[50,51].

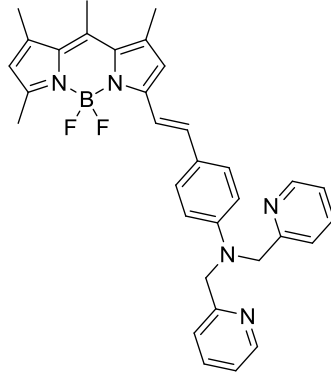
İn situ NO dedeksiyonu biyomedikal uygulamalarda çok önemlidir ve bu tür sensörler önemli bir potansiyele sahiptir.

Anilin türevleri esnek koordinasyon kollarıyla çeşitli geçiş metallerini tanımlamada kullanılabilirler.



Şekil 1.36 : Zn(II) dedeksiyonu sağlayan boya.

Örnek olarak Şekil 1.36 ve Şekil 1.37'de bulunan bileşikler sırasıyla Zn(II) ve Cd(II) dedeksiyonu için kullanılmışlardır[43,44].



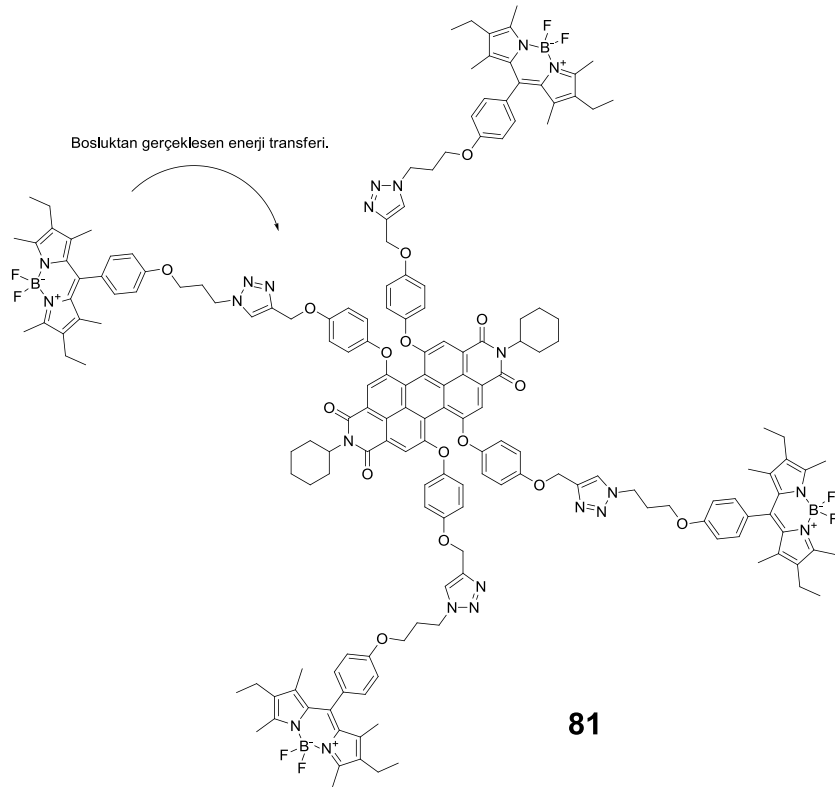
80

Şekil 1.37 : Cd(II) dedeksiyonu sağlayan boya.

1.4.4 Enerji transfer kasetleri

1.4.4.1 Boşluktan gerçekleşen enerji transfer kasetleri

Bir molekülde iki ayrı floresans grubun bulunması molekülün kaset olmasına yol açar. Bu iki gruptan birisi, uyarılmış halde bütün radyasyonu toplayabilir ve bu enerjiyi daha yüksek dalga boylarında ışıma yapan ikinci floresans gruba aktarabilir. Eğer enerji transferinin mekanizması boşluk yoluyla ise, sistem boşluktan gerçekleşen enerji transfer kaseti adını alır(Förster tipi)[45].



81

Şekil 1.38 : Örnek enerji transfer kaseti.

Boşluk yoluyla gerçekleşen enerji transfer kasetleri genel olarak yapay Stoke kayması yaratmak amacıyla kullanılırlar[46,52,53].

Boşluk yoluyla gerçekleşen enerji transfer kasetlerinin etkisi çeşitli faktörlere bağlıdır[47].

Bunlar;

- Donör emisyonuyla, akseptör absorpsiyonun spektral olarak örtüşmesi.
- Donör ve akseptör arasındaki mesafe.
- Molekül içi düzenlenme.

1.4.4.2 Bağ yoluyla gerçekleşen enerji transfer kasetleri.

Molekülde bulunan iki ayrı floresans gösteren grup birbirlerine pi konjugasyonu içeren bir sistemle bağlı ise, ayrıca donör grubun emisyonun akseptör absorpsiyonuyla spektral olarak integre ise bağ yoluyla gerçekleşen enerji transfer kasetleri meydana gelir (Dexter tipi)[48]. Bu tarz enerji transfer kasetlerinin geliştirilmesiyle belirgin Stoke kayması sağlanabilir.

Bağ yoluyla gerçekleşen enerji transfer kasetlerinin etkisi çeşitli faktörlere bağlıdır[49].

Bunlar;

- Donör ile akseptör arasındaki sterik etkileşimler.
- HOMO ve LUMO için öncül orbital karakteri.
- Donör ve akseptörün köprü gruba bağlanma bölgesi ayrıca köprü grubun yapısı.

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Çözücü olarak kullanılan diklormetan, etil asetat, heksan, metanol, dietiler, petrol eteri, benzen Merck firmasından satın alınmıştır. Asetonitril ve NaHCO₃ Riedel de Haën firmasından satın alınmıştır. HCl Merck firmasından satın alınmıştır. Salisil aldehit, o-fenilendiamin Merck firmasından satın alınmıştır. p-nitroanilin, m-nitroanilin, o-toluidin Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

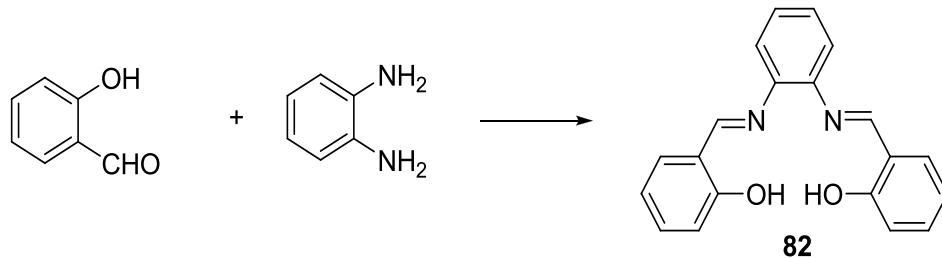
Kromatografi için kullanılan silika (silica gel 60, 230-400 mesh), preparatif TLC için kullanılan silika (silica gel 60 F₂₅₄) Merck firmasından satın alınmıştır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum One B cihazı ile alınmıştır. ¹H-NMR analizleri 250 MHz Bruker (AC) ve 500 MHz Agilent VNMR5 cihazlarda TMS iç standart kullanılarak alınmıştır. ¹³C-NMR analizleri de 125 MHz'de gerçekleştirilmiştir.

2.3 İmin Bileşiklerinin Sentezi

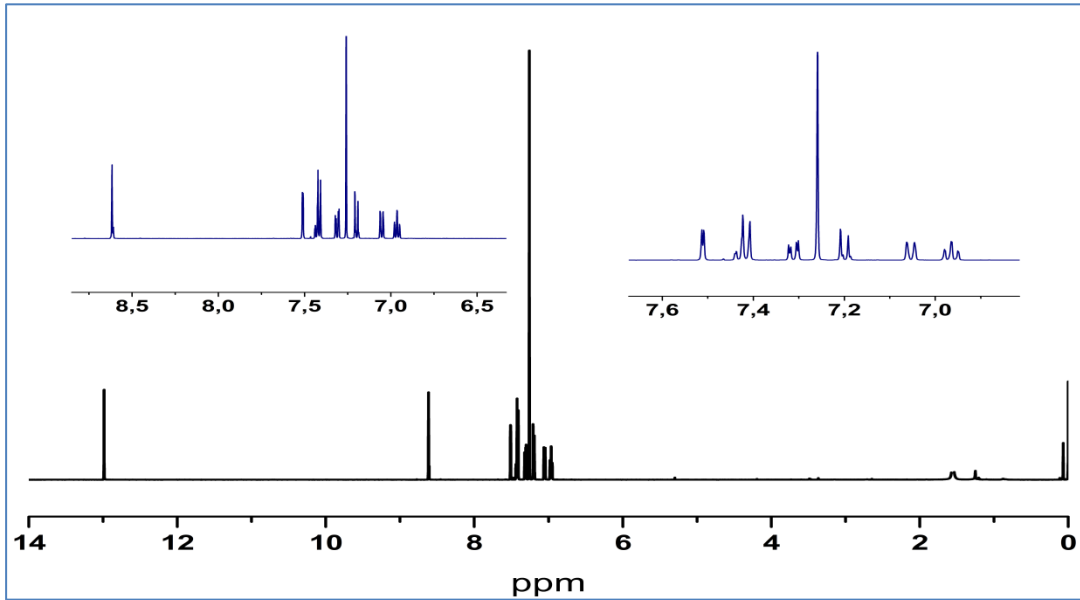
2.3.1 2,2'-(1,2-fenilenbis(aza-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol sentezi (82)



Şekil 2.1 : 2,2'-(1,2-fenilenbis(aza-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)difenol sentezi.

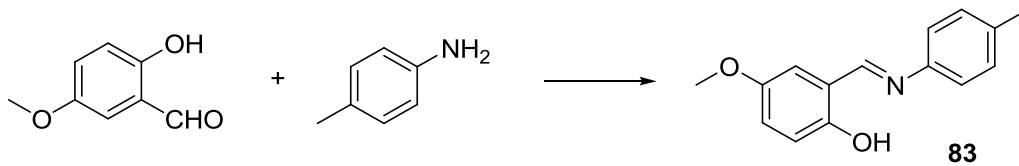
50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,151 gram (0.0014mol) o-fenilendiamin ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,326 ml (0,0028mol) salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 70°C sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 4 saatin sonunda reaksiyon karışımı buzdolabında 10 dk bekletildi. Bu süre sonunda sarımsı katı elde edildi. Sarımsı katı etil alkolde tekrardan kristallendirildi. Verim: %65.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 13,05 (2H,s), 8,64 (2H,s), 7,40-7,34 (6H, m), 7,26-7,23 (2H,m), 7,06 (2H,d, J:10 Hz), 6,93 (2H,td, J:7,5Hz) $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 161.1, 160.0, 132.4, 132.1, 130.4, 124.0, 122.0, 121.4, 120.5, 117.8



Şekil 2.2 : 82 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

2.3.2 4-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi (83)

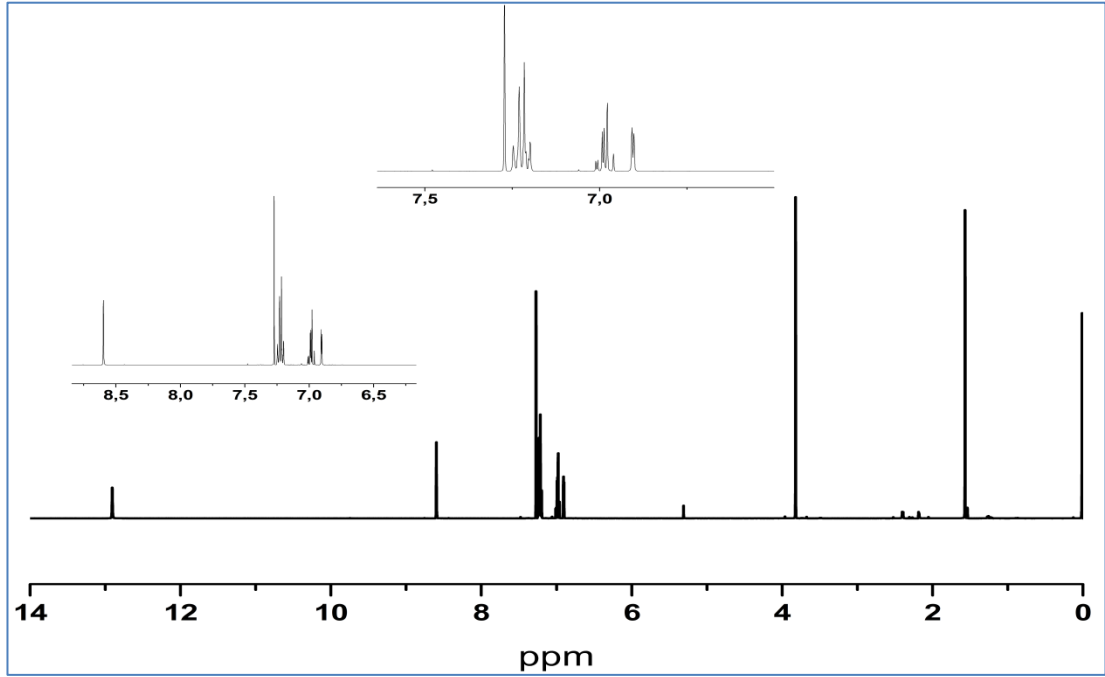


Şekil 2.3 : 4-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi.

50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,150 gram (0.0014mol) p-toluidin ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,163 ml (0,0014mol) salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 70°C sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması

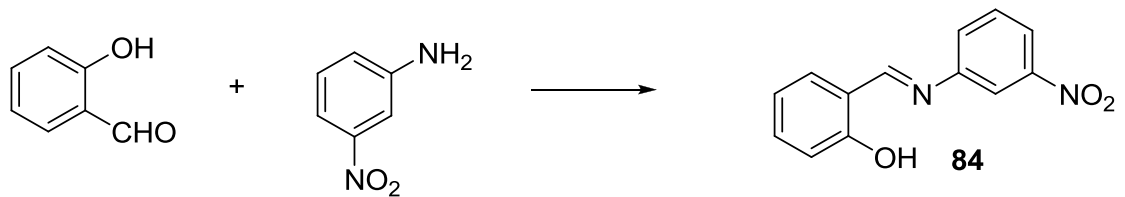
TLC sonucuyla takip edildi. 1 saatin sonunda reaksiyon karışımı buzdolabında 10 dk bekletildi. Bu süre sonunda turuncu katı elde edildi. Turuncu katı etil alkolde tekrardan kristallendirildi. Verim: %89.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 12,91 (1H,s), 8,60 (1H,s), 7,23 (4H,q, J:7,5Hz), 7,01-6,96 (2H,m), 6,90 (1H,d, J:5Hz), 3,82 (3H,s), 1,57 (3H,s). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 160.0, 153.4, 153.3, 149.0, 136.9, 130.3, 122.2, 118.3, 118.0, 117.2, 113.5, 55.8, 21.3.



Şekil 2.4 : 83 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

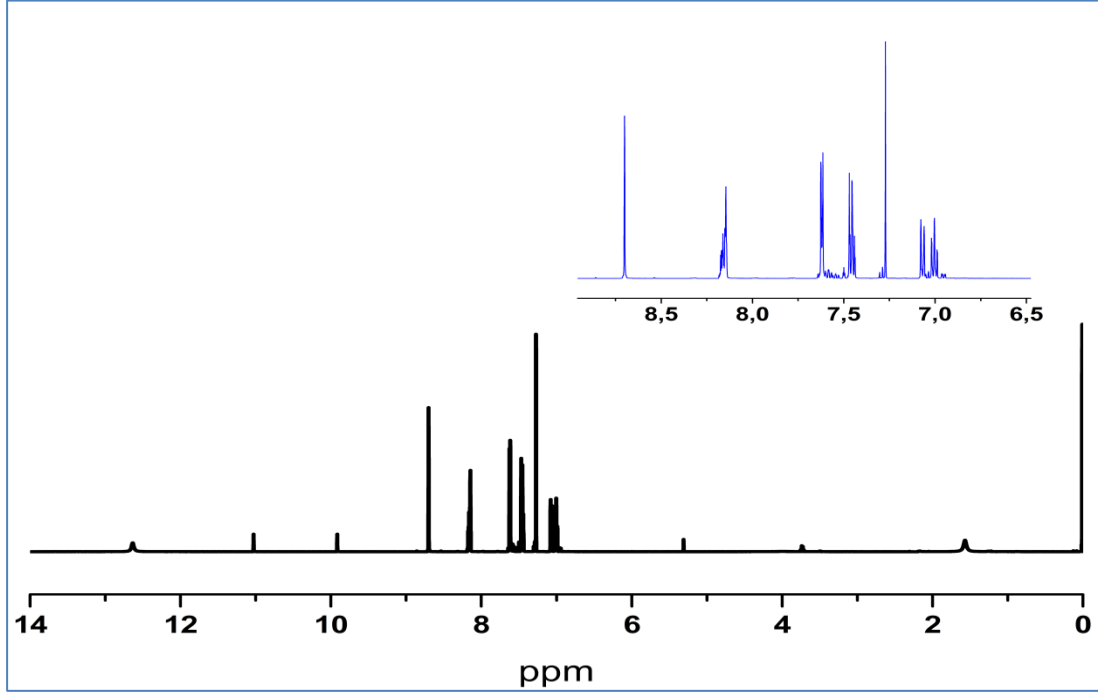
2.3.4 2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol sentezi (84)



Şekil 2.5 : 2-((3-nitrofenilimino)metil)fenol sentezi.

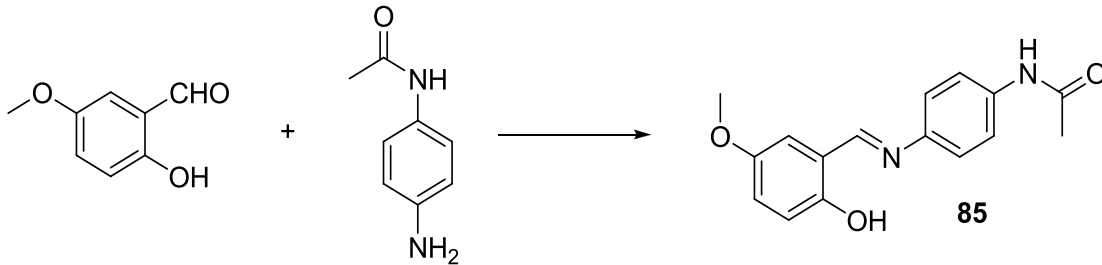
50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,193 gram (0,0014mol) m-nitroanilin ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,163 ml (0,0014mol) salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 70°C sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 2 saatin sonunda reaksiyon karışımı

buzdolabında 10 dk bekletildi. Bu süre sonunda sarı-turuncu katı elde edildi. Sarı-turuncu katı etil-metil alkol karışımında tekrardan kristallendirildi. Verim: %64.



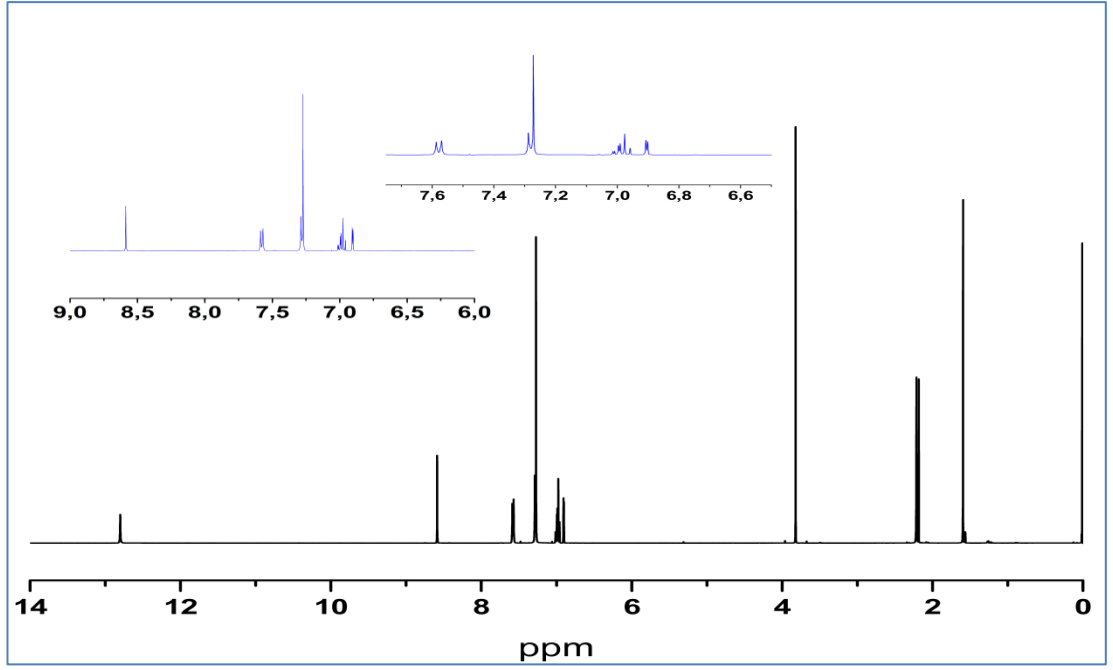
Şekil 2.6 : 84 bileşiğinin 1H-NMR spektrumu.

2.3.5 N-(4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi (85)



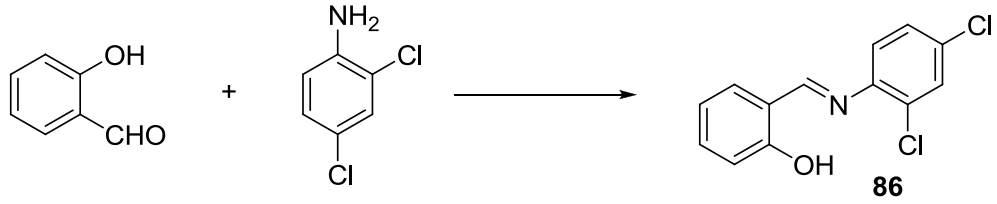
Şekil 2.7 : N-(4-(2-hidroksi-5-metoksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi.

50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,24 gram p-amino asetanilit, 10 ml etil alkol ve 5 ml metil alkol ilave edildi. p-amino asetanilit tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,2 ml 5-metoksi salisil aldehitin 5 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 1 saatin sonunda çökme meydana geldi. Sarımsı katı etil alkolden kristallendirildi. Verim: % 55.



Şekil 2.8 : 85 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

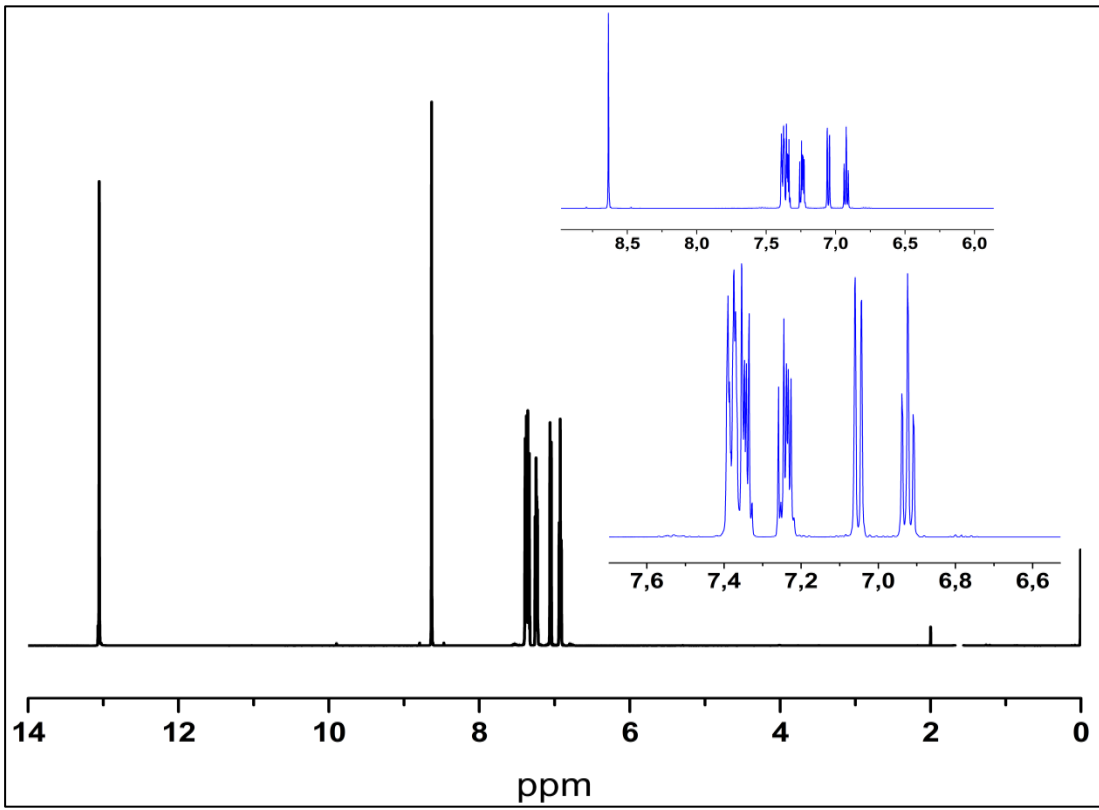
2.3.6 2-((2,4-klorofenilimino)metil)fenol sentezi (86)



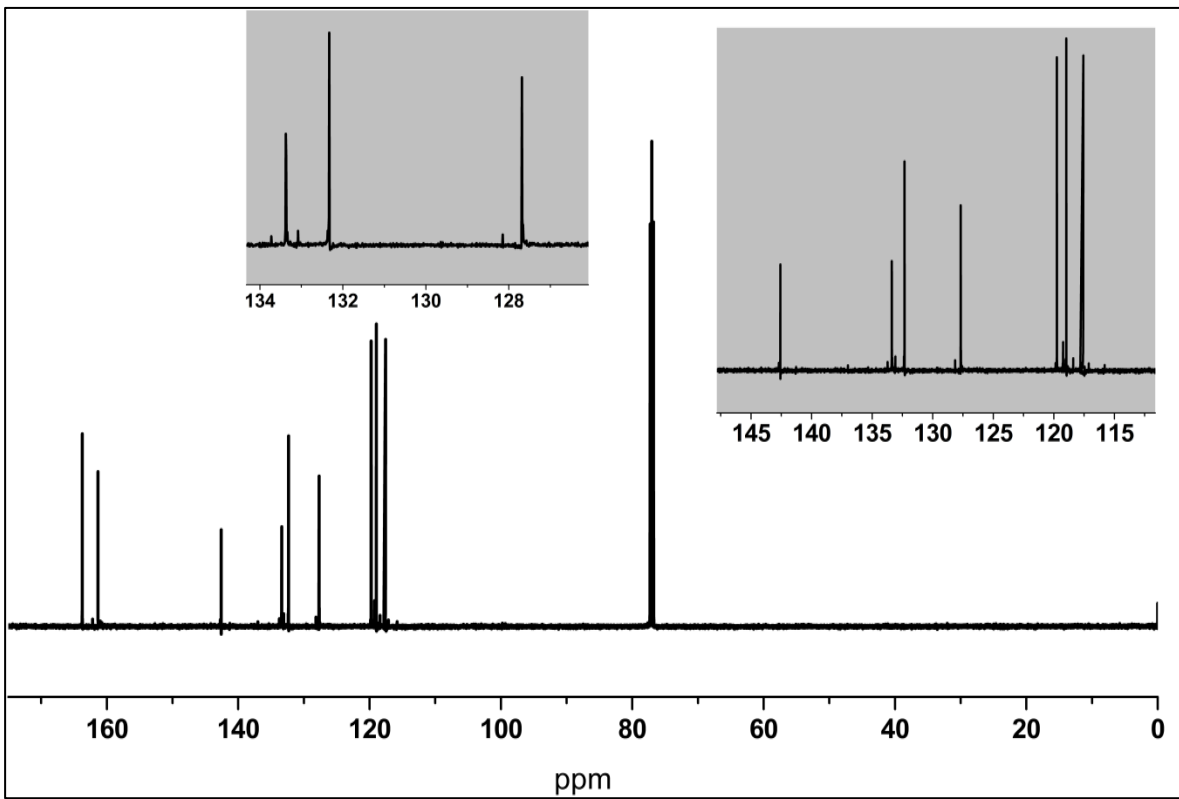
Şekil 2.9 : 2-((2,4-klorofenilimino)metil)fenol sentezi.

50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,225 gram (0,0014mol) 2,4-dikloroanilin ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,163 ml (0,0014mol) salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 70°C sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 2 saatin sonunda reaksiyon karışımına 10 ml buzlu su eklendi. Buz-su karışımının eklenmesinin ardından sarı çökelme meydana geldi. Sarı katı etil-metil alkol karışımında tekrardan kristallendirildi. Verim: %46.

¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 10,66 (1H,s), 8,58 (1H,s), 7,52 (1H,d), 7,32 (1H,dd, J:7,5Hz), 7,20 (1H,d, J:5Hz), 7,07-6,99 (2H,m), 6,91 (1H,d, J:5Hz), 3,82 (3H,s). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.1, 160.0, 147.7, 134.2, 132.4, 132.1, 131.7, 129.2, 128.2, 125.1, 121.4, 120.5, 117.8.

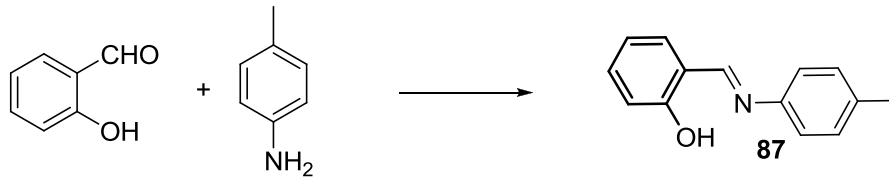


Şekil 2.10 : 86 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 2.11 : 86 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

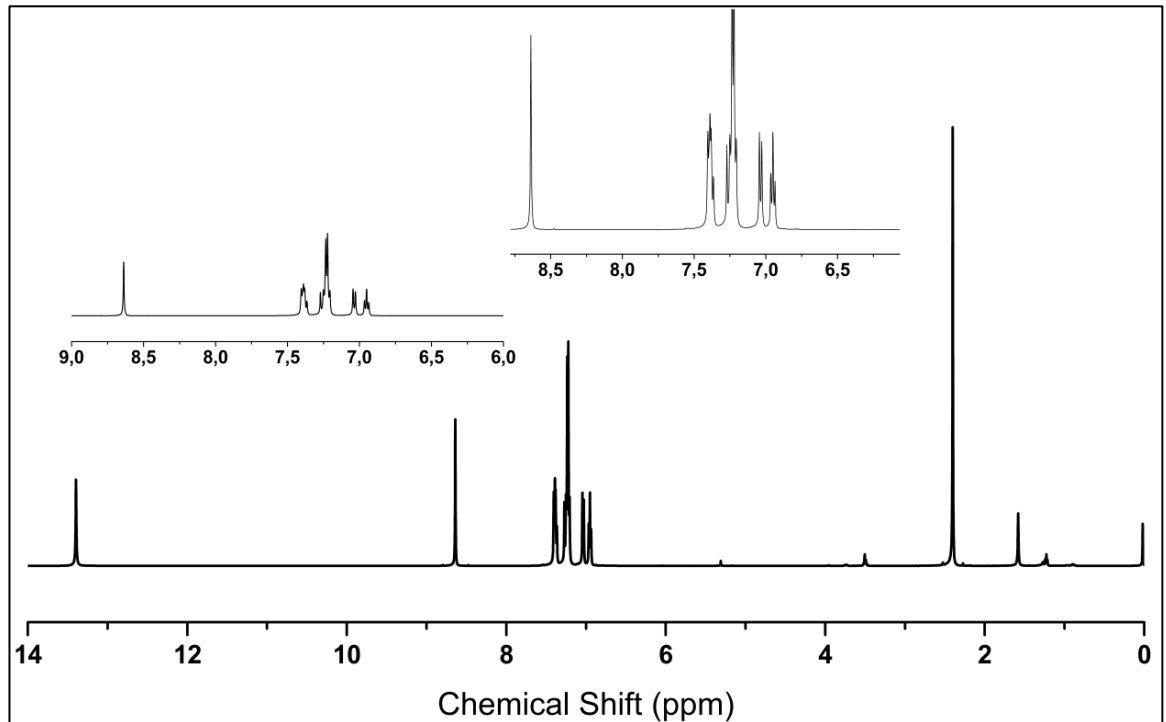
2.3.7 2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi (87)



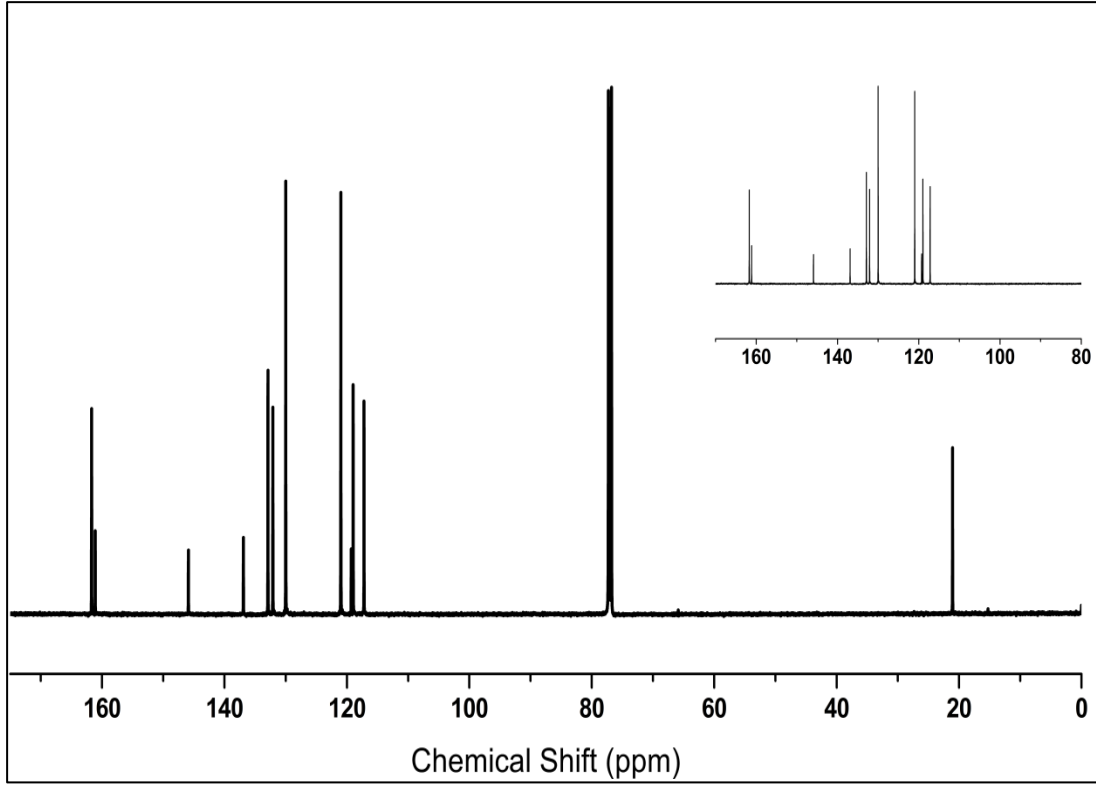
Şekil 2.12 : 2-((p-tolilimino)metil)fenol sentezi.

50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,295 gram (0,0014mol) p-toluidin ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,163 ml (0,0014mol) salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 70°C sıcaklığında 20 dk karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 20 dakikanın sonunda reaksiyon karışımına 10 ml buzlu su eklendi. Buz-su karışımının eklenmesinin ardından sarı çökeltme meydana geldi. Sarı katı etil-metil alkol karışımında tekrardan kristallendirildi. Verim: %90.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 13,40 (1H,s), 8,64 (1H,s), 7,41-7,36 (2H,m), 7,23 (4H,q, J:8,75Hz), 7,04 (1H,d, J:10Hz), 6,95 (1H,td, J:7,5Hz), 2,40 (3H,s).
 $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 161.1, 160.0, 149.0, 136.9, 132.4, 132.1, 130.3, 122.2, 121.4, 120.5, 117.8, 21.3.

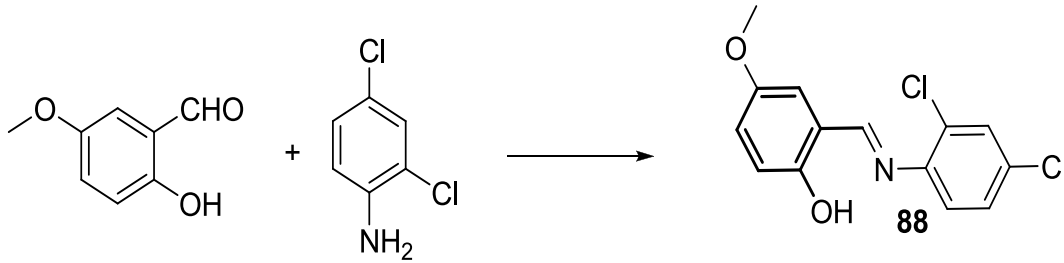


Şekil 2.13 : 87 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



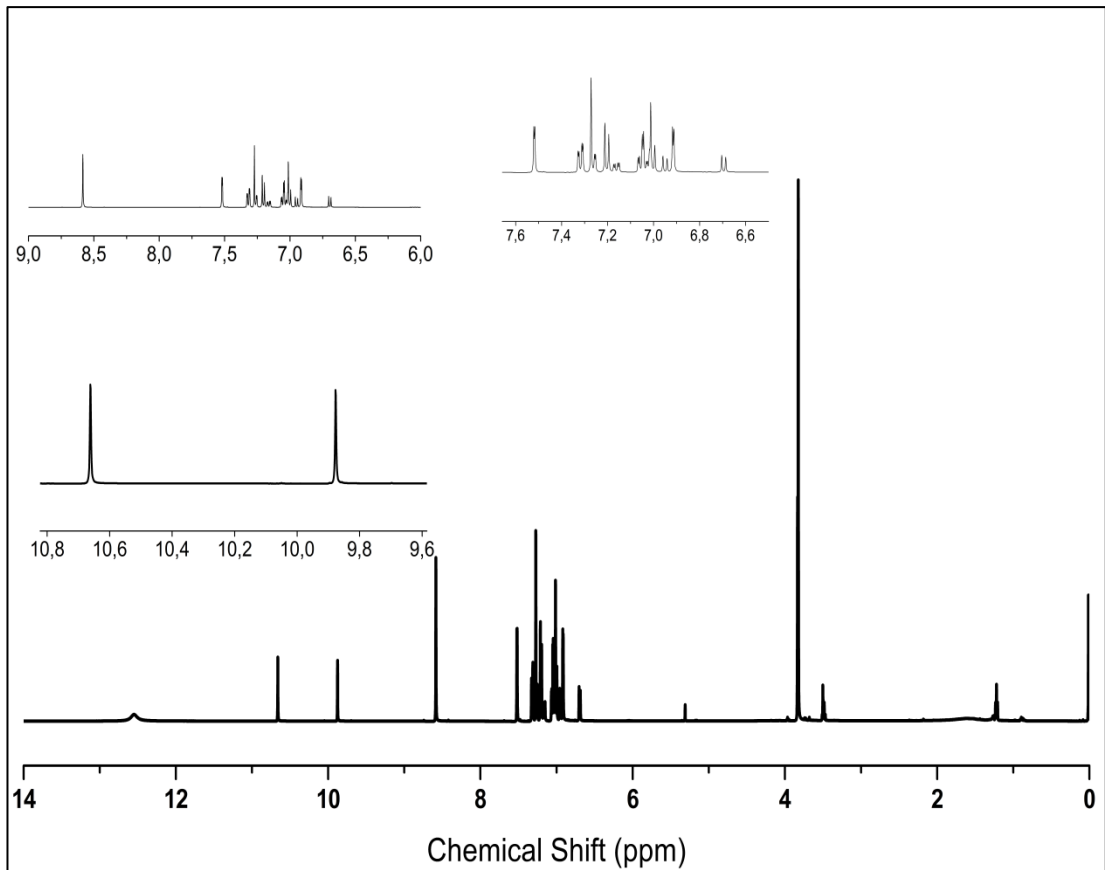
Şekil 2.14 : 87 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

2.3.8 2-((2,4-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol sentezi (88)

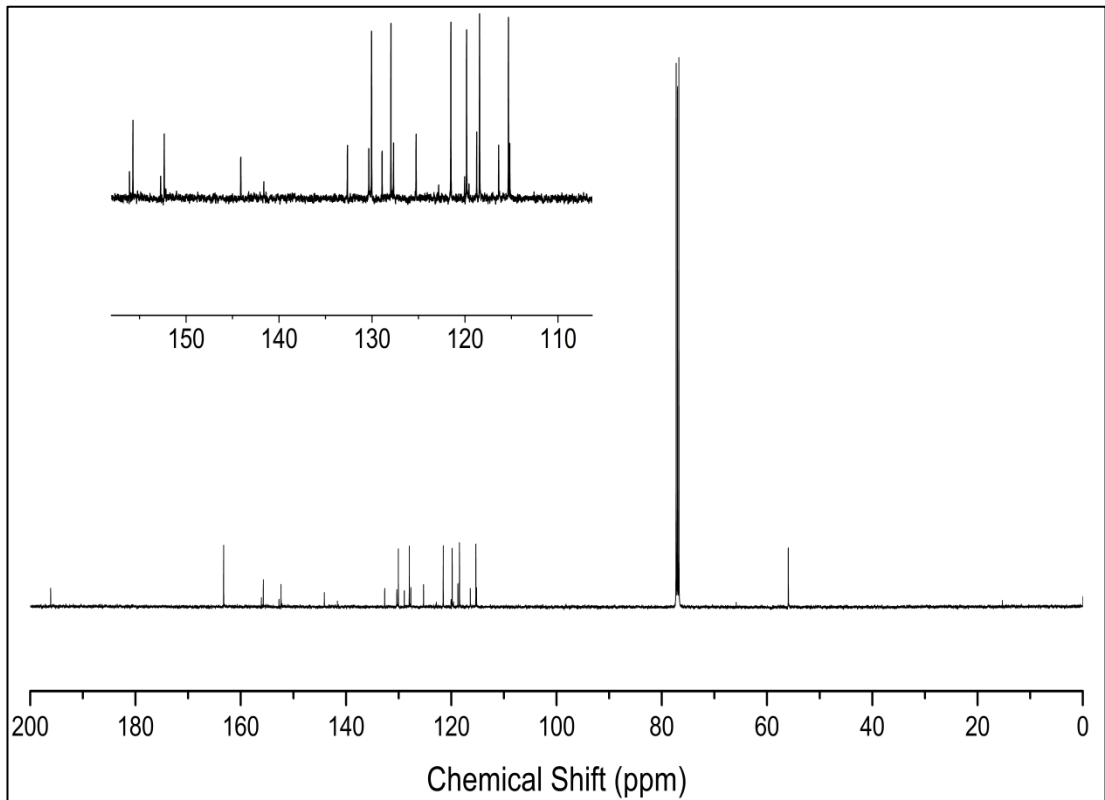


Şekil 2.15 : 2-((2,4-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol sentezi.

50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,225 gram (0,0014mol) 2,4-dikloroanilin ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,175 ml (0,0014mol) 5-metoksi salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve 50°C sıcaklığında 20 dk karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 20 dakikanın sonunda reaksiyon karışımına 10 ml buzlu su eklendi. Buz-su karışımının eklenmesinin ardından sarı çökelme meydana geldi. Sarı katı etil-metil alkol karışımında tekrardan kristallendirildi. Verim: %78.

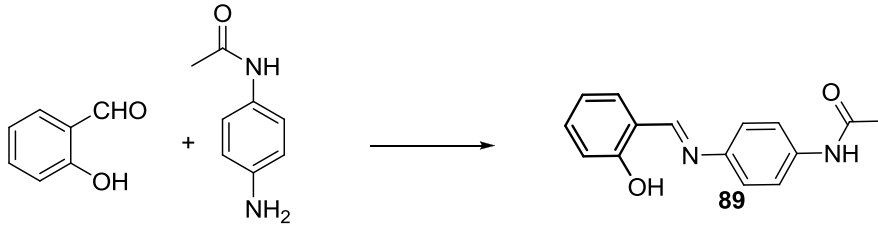


Şekil 2.16 : 88 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 2.17 : 88 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

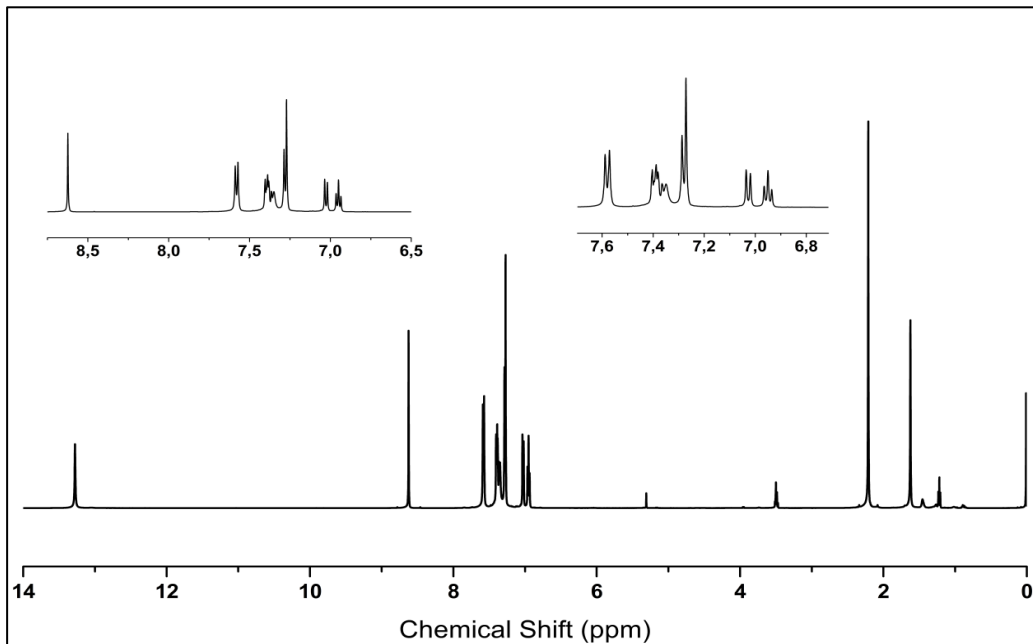
2.3.9 N-(4-(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi (89)



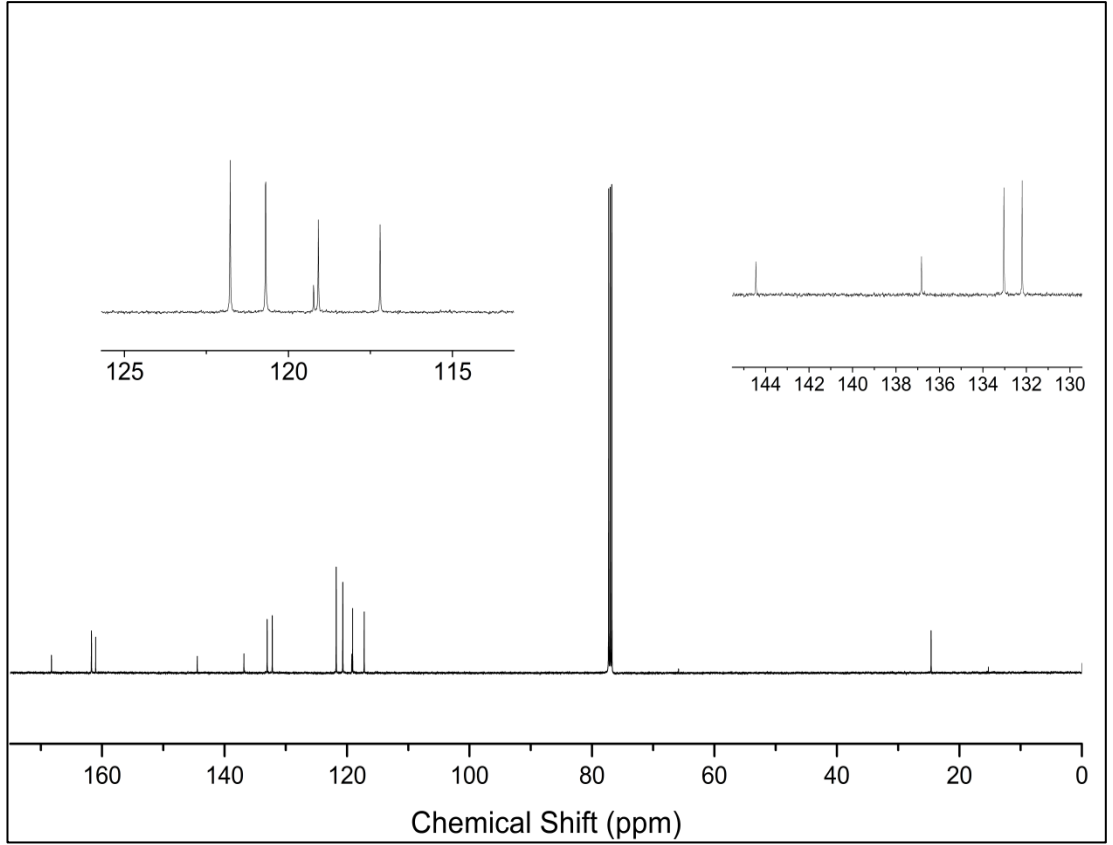
Şekil 2.18 : N-(4-(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)asetamit sentezi.

50 ml lik dibi yuvarlak balona 0,210 gram (0,0014mol) p-amino asetanilit ve 10 ml etil alkol ilave edildi. Anilin türevi tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Bu çözeltinin üstüne 0,149 ml (0,0014mol) salisilaldehitin 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC sonucuyla takip edildi. 3 saatin sonunda reaksiyon karışımına 10 ml buzlu su eklendi. Buz-su karışımının eklenmesinin ardından sarı çökelme meydana geldi. Sarı katı etil-metil alkol karışımında tekrardan kristallendirildi. Verim: %64.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 13,28 (1H,s), 8,62 (1H,s), 7,58 (2H,d, J:10Hz), 7,41-7,29 (4H,m), 7,03 (1H,d, J:10Hz), 6,95 (1H,t, J:7,5Hz), 2,21 (3H,s), 1,62 (1H,s). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 168.9, 161.1, 160.0, 147.6, 137.0, 132.4, 132.1, 122.5, 121.4, 120.5, 120.3, 117.8, 24.0.



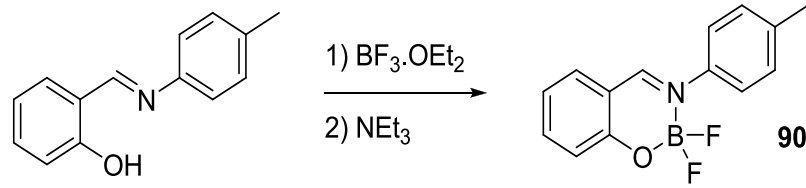
Şekil 2.19 : 89 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 2.20 : 89 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

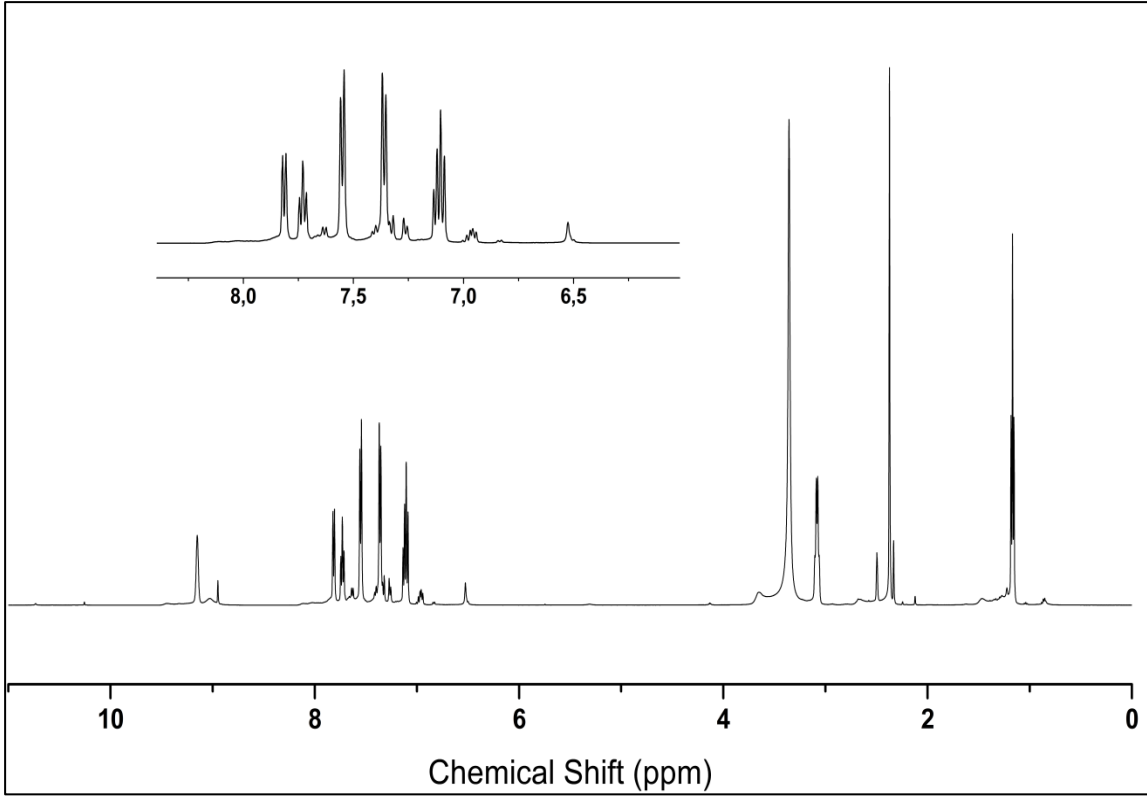
2.4 Boranil Bileşiklerinin Sentezi

2.4.1 Boranil 1 sentezi (90)

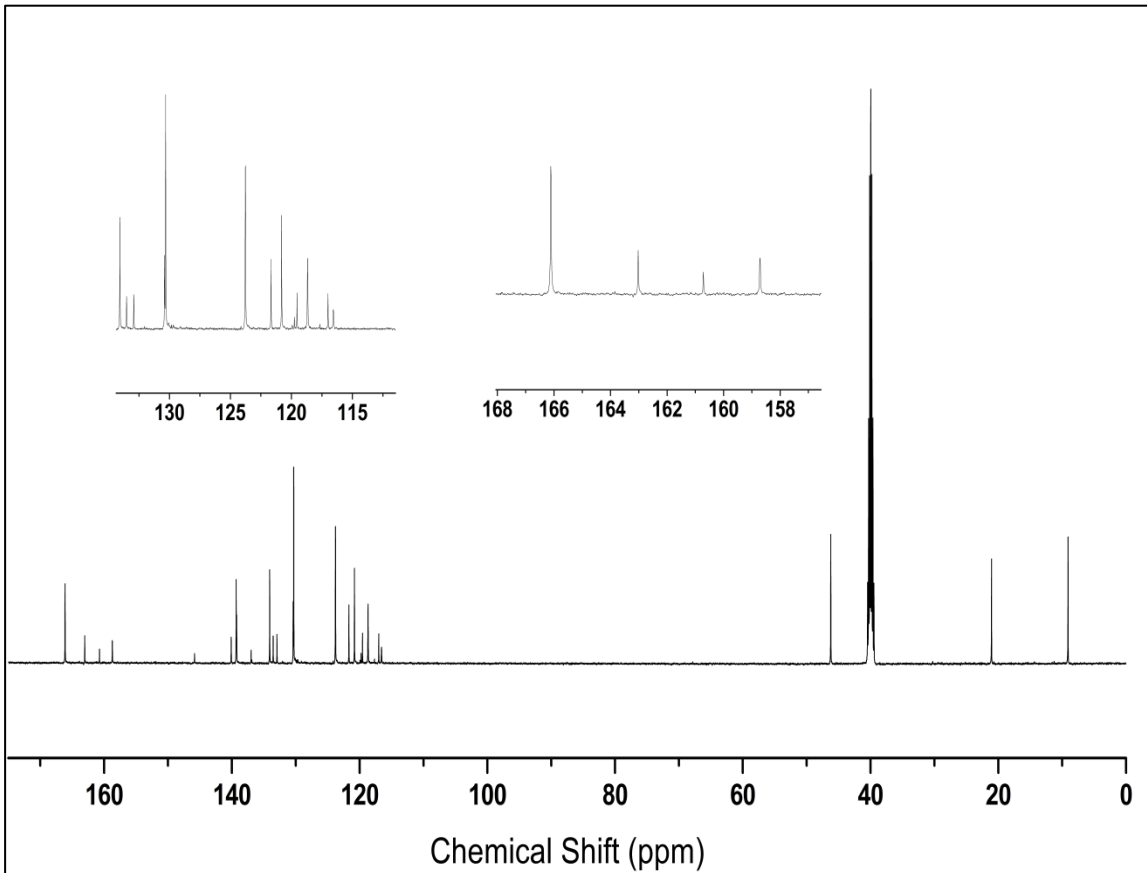


Şekil 2.21 : Boranil 1 bileşiğinin sentezi.

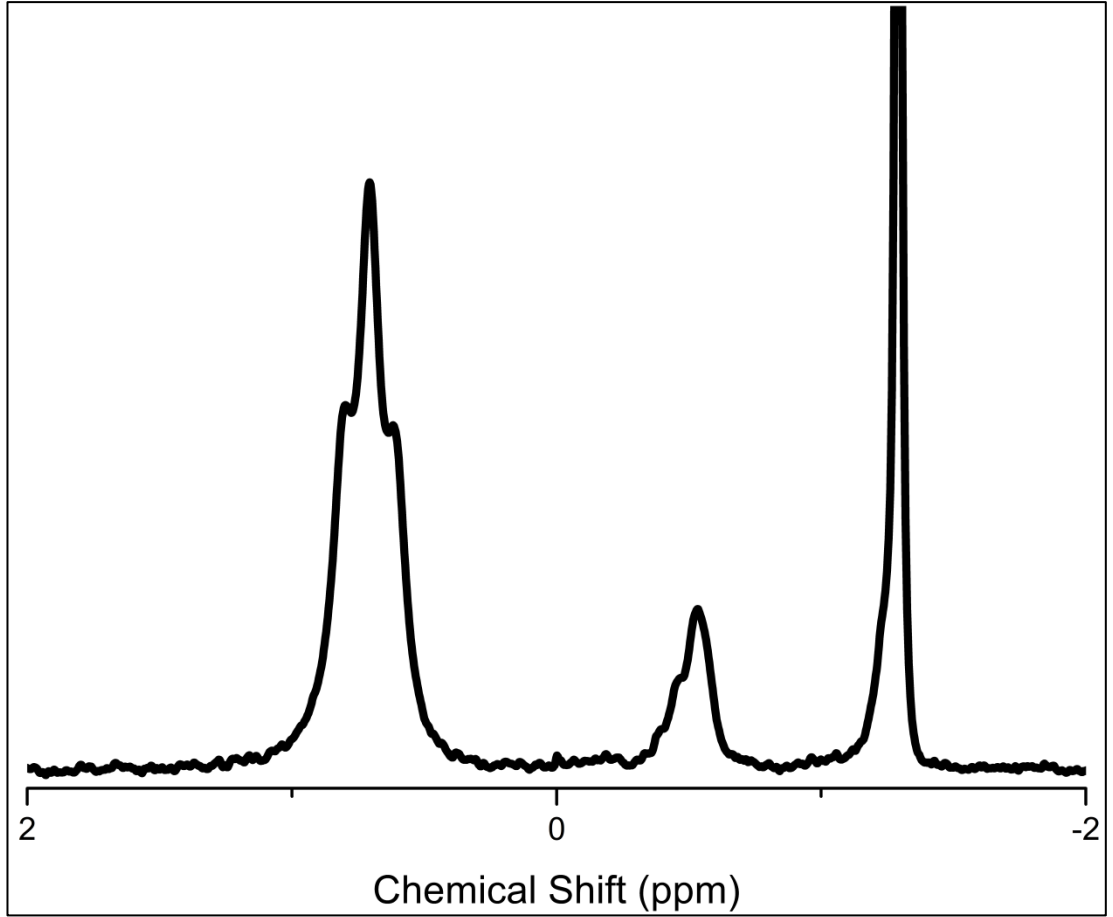
50 mL lik balona 0,1 gram (0,0005mol) 2-((p-tolilimino)metil)fenol ve 20 mL 1,2-dikloroetan ilave edildi. Sıcaklık 80°C ye gelinceye kadar ısıtıldı bu sıcaklıkta 0,19 mL (0,0015mol) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ eklendi. Reaksiyona 1 saat devam edildi ve 0,208 mL (0,0015mol) NEt_3 eklendi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı önce %10'luk NaHCO_2 çözeltisiyle yıkandı daha sonra kloroform ile 20 ml'lik porsiyonlar halinde ekstrakte edildi. Vakum altında çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Elde edilen ham karışım kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elüent; Diklorometan / Petrol Eteri : 2/1. Verim: % 50.



Şekil 2.22 : Boranil 1 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

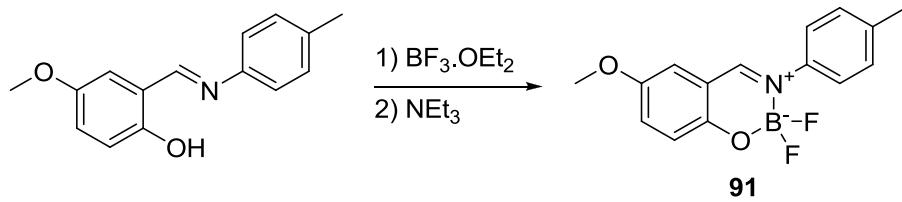


Şekil 2.23 : Boranil 1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



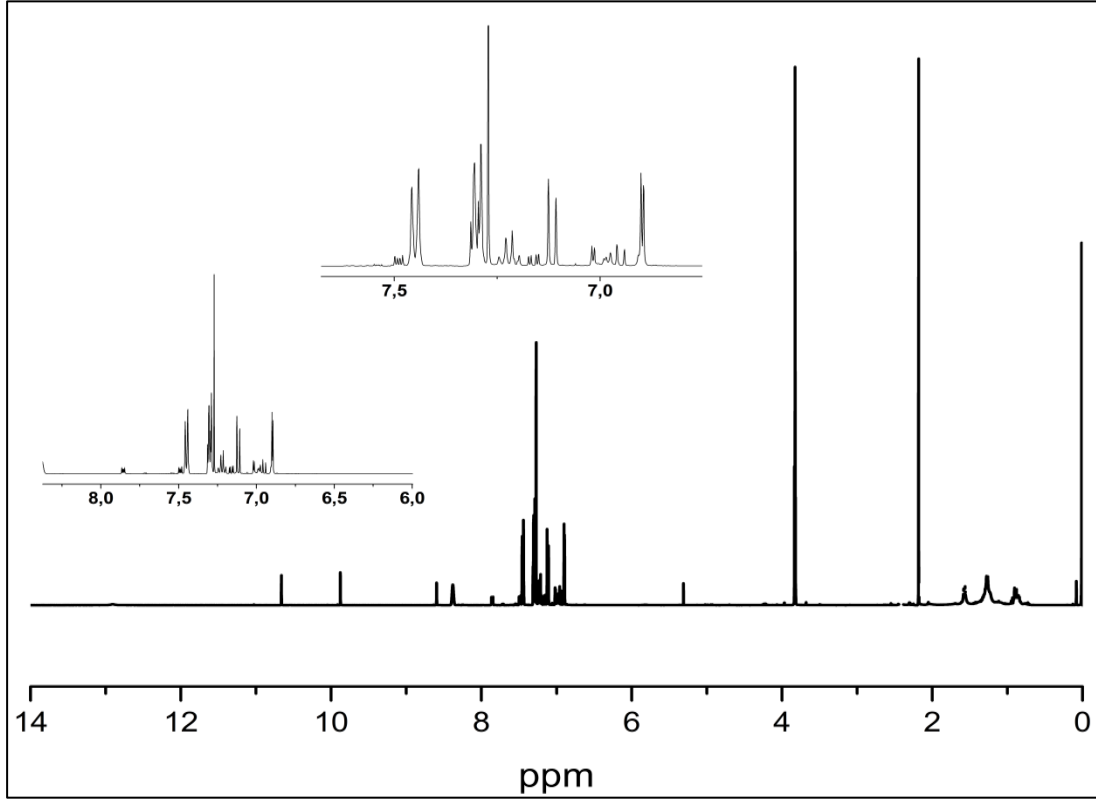
Şekil 2.24 : Boranil 1 bileşiğinin ^{11}B -NMR spektrumu.

2.4.2 Boranil 2 sentezi (91)



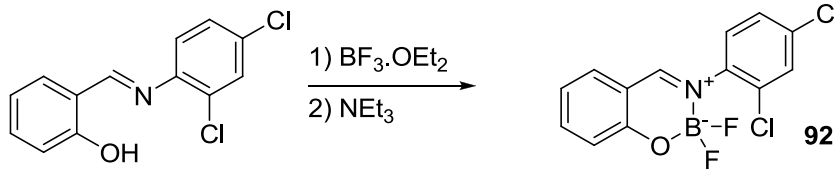
Şekil 2.25 : 91 Boranil 2 bileşiğinin sentezi.

50 mL lik balona 0,1 gram (0,0004mol) 4-metoksi-2-((p-tolilimino)metil)fenol ve 20 mL 1,2-dikloroetan ilave edildi. Sıcaklık 80°C ye gelinceye kadar ısıtıldı bu sıcaklıkta 0,152 mL (0,0012mol) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ eklendi. Reaksiyona 1 saat devam edildi ve 0,166 mL (0,0012mol) NEt_3 eklendi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı önce %10'luk NaHCO_2 çözeltisiyle yıkandı daha sonra kloroform ile 20 ml'lik porsiyonlar halinde ekstrakte edildi. Vakum altında çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Elde edilen ham karışım kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elüent; Diklorometan / Petrol Eteri : 2/1. Verim: % 68.



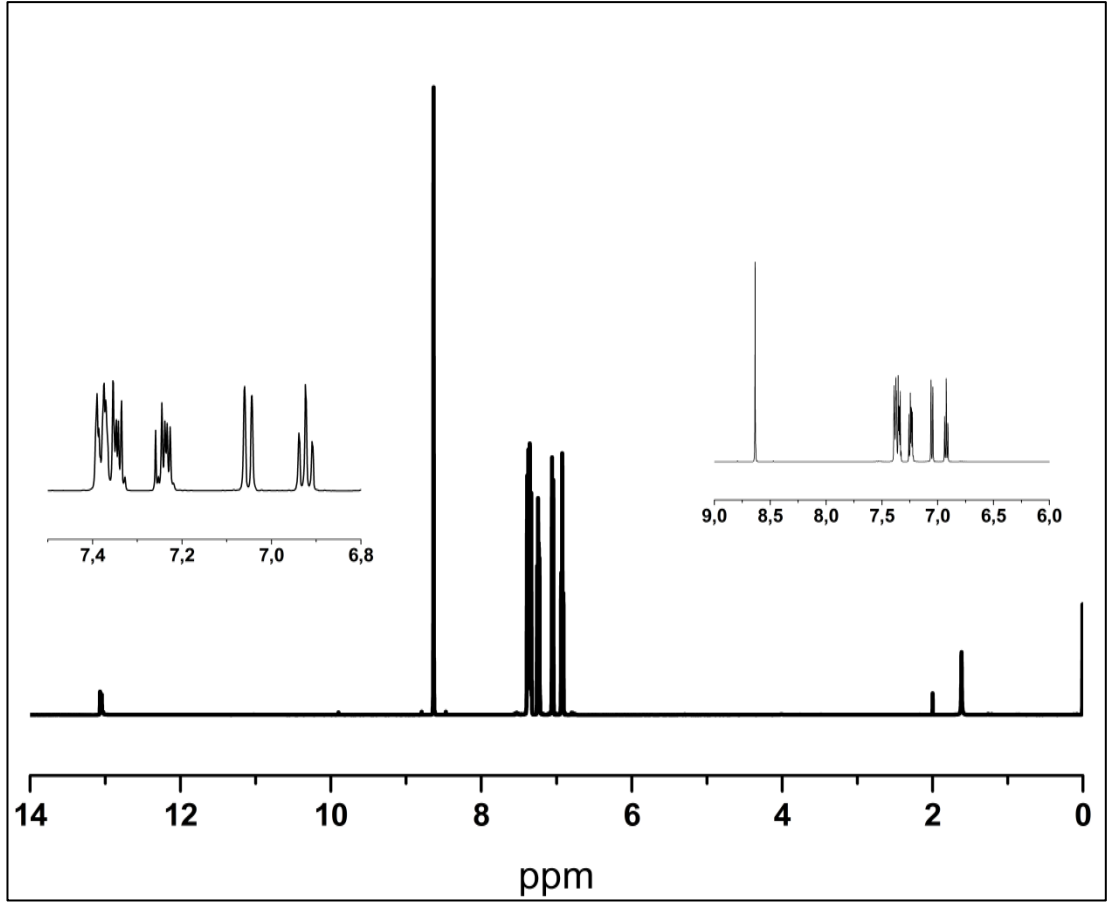
Şekil 2.26 : Boranil 2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

2.4.3 Boranil 3 sentezi (92)



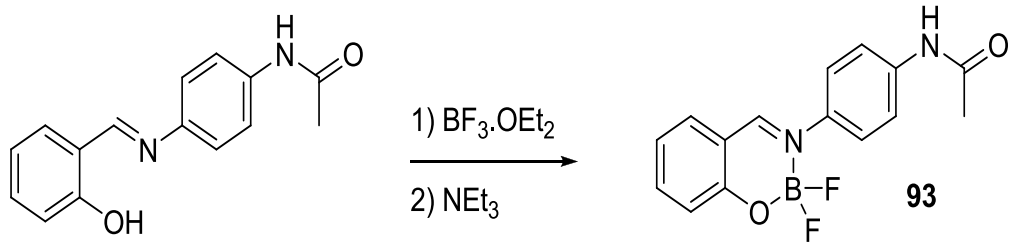
Şekil 2.27 : 92 bileşiğinin sentezi.

50 mL lik balona 0,1 gram (0,00037mol) 2-((2,4-klorofenilimino)metil)fenol ve 20 mL 1,2-dikloroetan ilave edildi. Sıcaklık 80°C ye gelinceye kadar ısıtıldı bu sıcaklıkta 0,150 mL(0,0011mol) BF₃.OEt₂ eklendi. Reaksiyona 1 saat devam edildi ve 0,163 mL (0,0011mol) NEt₃ eklendi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı önce %10'luk NaHCO₂ çözeltisiyle yıkandı daha sonra kloroform ile 20 ml'lik porsiyonlar halinde ekstrakte edildi. Vakum altında çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Elde edilen ham karışım kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elüent; Diklorometan / Petrol Eteri : 2/1. Verim: % 58.



Şekil 2.28 : Boranil 3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

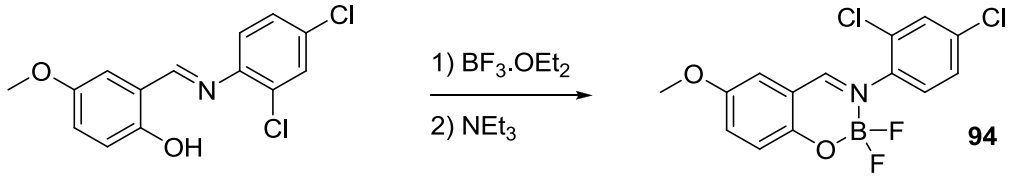
2.4.4 Boranil 4 bileşiğinin sentezi (93)



Şekil 2.29 : Boranil 4 bileşiğinin sentezi.

50 mL lik balona 0,1gram N-(4-(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)asetamit (0,0004mol) ve 20 mL 1,2-dikloroetan ilave edildi. Sıcaklık 80°C ye gelinceye kadar ısıtıldı bu sıcaklıkta 0,152 mL(0,0012mol) BF₃.OEt₂ eklendi. Reaksiyona 1 saat devam edildi ve 0,166 mL (0,0012mol) NEt₃ eklendi. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı önce %10`luk NaHCO₂ çözeltisiyle yıkandı daha sonra kloroform ile 20 ml`lik porsiyonlar halinde ekstrakte edildi. Vakum altında çözücünün fazlası uzaklaştırıldı. Elde edilen ham karışım kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Elüent; Diklorometan / Petrol Eteri : 2/1.Verim: % 43.

2.4.5 Boranil 5 bileşiminin sentezi (94)



Şekil 2.30 : Boranil 5 bileşiminin sentezi.

50 mL lik balona 0,1gram 2-((2,4-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol (0,0003mol) ve 20 mL 1,2-dikloroetan ilave edildi. Sıcaklık 80°C ye gelinceye kadar ısıtıldı bu sıcaklıkta 0,150 mL (0,0009mol) BF₃.OEt₂ eklendi. Reaksiyona 1 saat devam edildi ve 0,163 mL (0,0009mol) NEt₃ eklendi. 8 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Verim: % 62.

NMR sonuçları beklenmektedir.

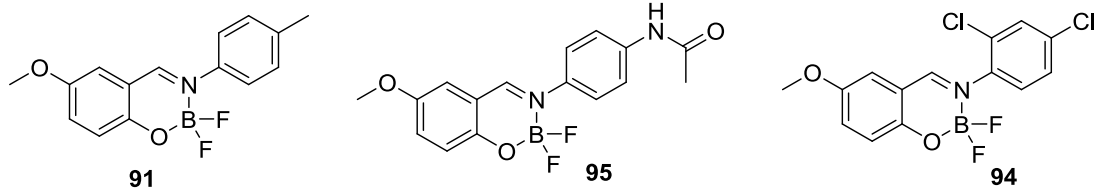
3. SONUÇ LAR VE TARTI ŞMA

Sentezlenen bileşiklerden bazılarının absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının zayıf olduğu görülmüştür. Kullanılan salisil aldehytlerden yola çıkarak, absorpsiyon ve emisyon spektrumundaki farklılıkların hangi etkilere kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, salisil aldehyt ve 5-metoksi salisil aldehytin çeşitli aromatik primer aminlerle reaksiyonu incelenmiş sonrasında elde edilen imin bileşiklerinin bor kompleksleri yapılmıştır.

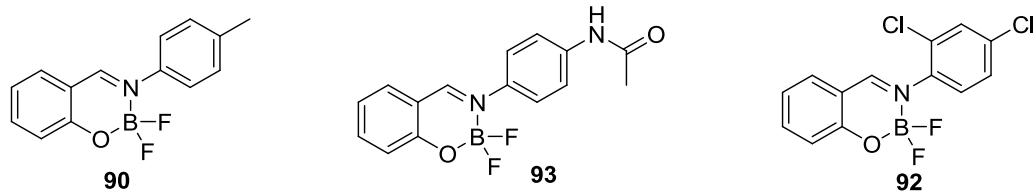
Bor komplekslerinin elde edildiği ¹H-NMR spektrum analizleri ile anlaşılmıştır.

5-metoksi salisil aldehyt'in 2,4-dikloroanilin, p-amino asetanilit ve p-toluidin ile olan reaksiyonundan elde edilen ürünler şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : 85, 88 ve 89 numaralı bileşikler.

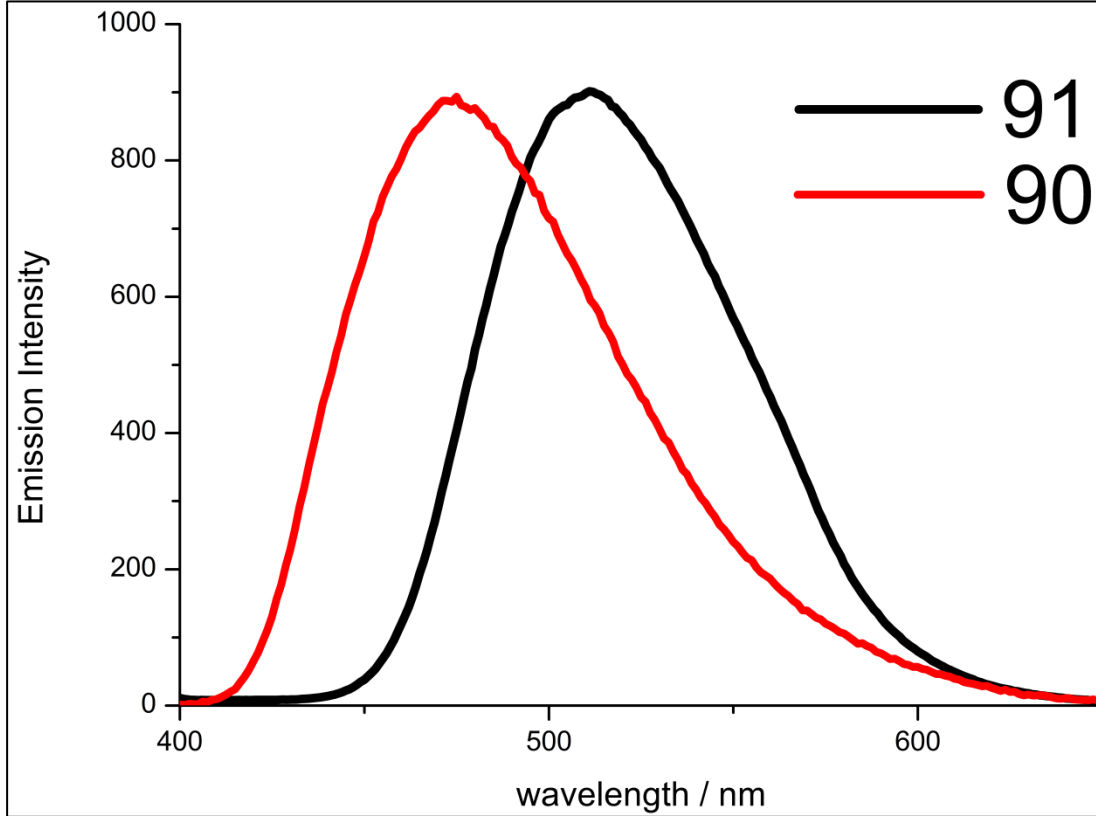
Bunun dışında, salisil aldehyt'in 2,4-dikloroanilin, p-amino asetanilit ve p-toluidin ile olan reaksiyonundan elde edilen ürünler şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : 90, 93 ve 94 numaralı bileşikler.

İki farklı aldehytten elde edilen boranil bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları oldukça farklı bulunmuştur.

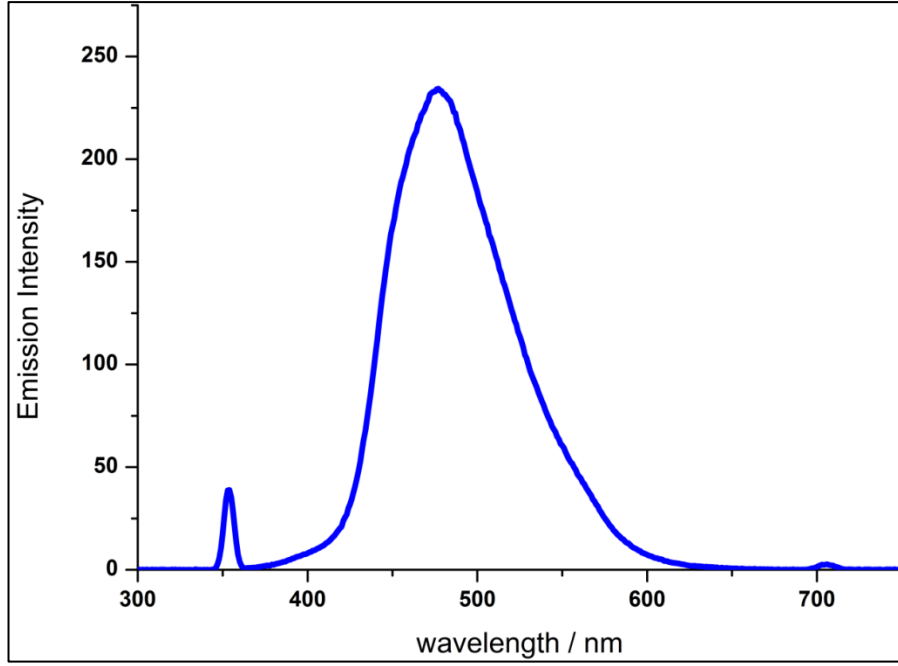
Bunun nedeni, salisil aldehite elektron donörü bir grubun bağlı olmaması olduğu anlaşılmıştır. Elektron donörü gruba sahip olan 5-metoksi salisil aldehitten elde edilen imin bileşiklerinin bor kompleksleri daha gelişmiş emisyon ve absorpsiyon göstermiştir. Bu veriler ışığında, elektron donörü grupların sayısını arttırmak, molekül içi yüklerin konjugasyonunu uzatmak stoke kaymasını ileri değerlere taşıyabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.3 : 90 ve 91 numaralı bileşiklerin emisyon spektrumu.

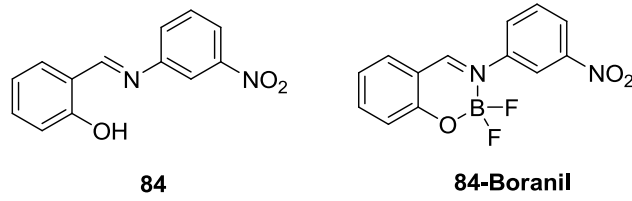
Şekilde 3.3`de görüldüğü üzere aldehite süstitüe olmuş elektron donörü grup emisyonu daha yüksek dalga boylarına kaydırmıştır. Ayrıca 650 nmden başlayıp bir omuz daha göstermiştir.

Süstitüe olmamış salisil aldehitle yapılan iminlerden yüksek emisyon verimi almak için, elektronca zengin aminlerle deneyler yapıldı ve bunun sonunda 93 numaralı bileşik elde edildi. Emisyon spektroskopisine bakıldığında kısmen emisyon değerlerinde yükselme gözlemlendi. Kullanılan aminde elektron çekici bir süstitüent olduğunda emisyon değeri yaklaşık 300-375 nm arasında değişti.

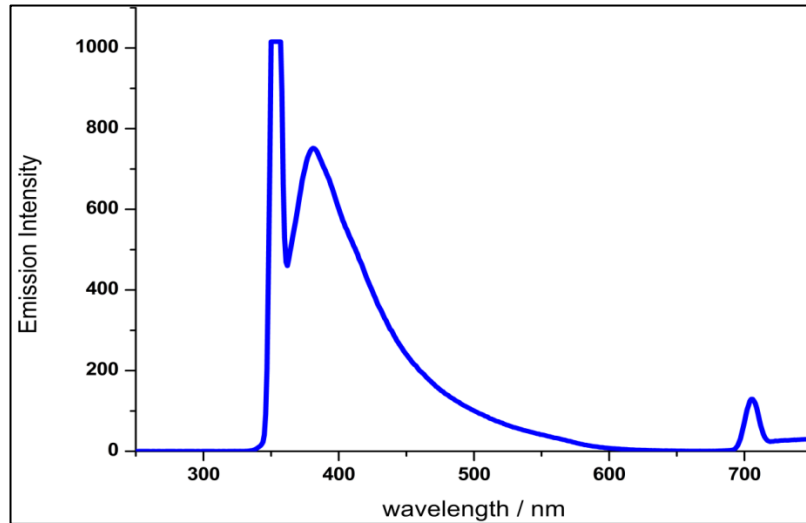


Şekil 3.4 : 93 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.

Emisyon değerlerini kıyaslama amacıyla sentezlenen 84 numaralı iminden elde edilen boranil bileşiğinin emisyon değerleri beklendiği gibi yüksek enerjili bölgeye kaymıştır.

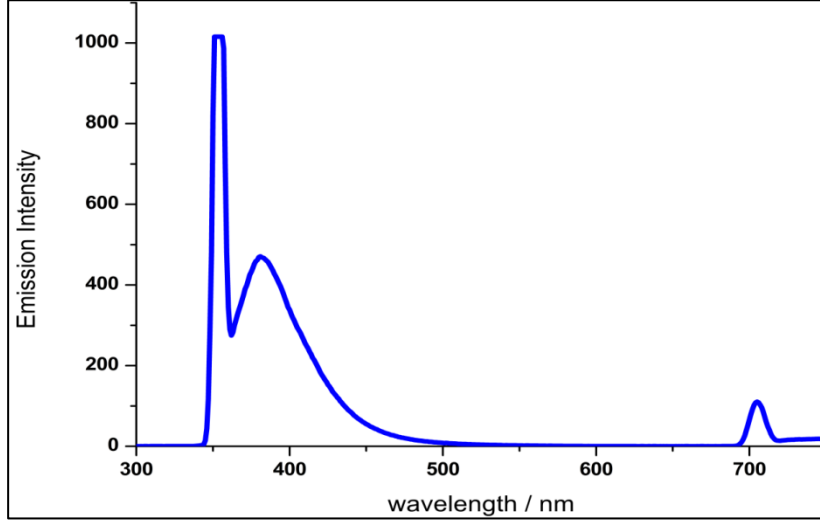


Şekil 3.5 : 84 numaralı bileşik ve bor kompleksi.

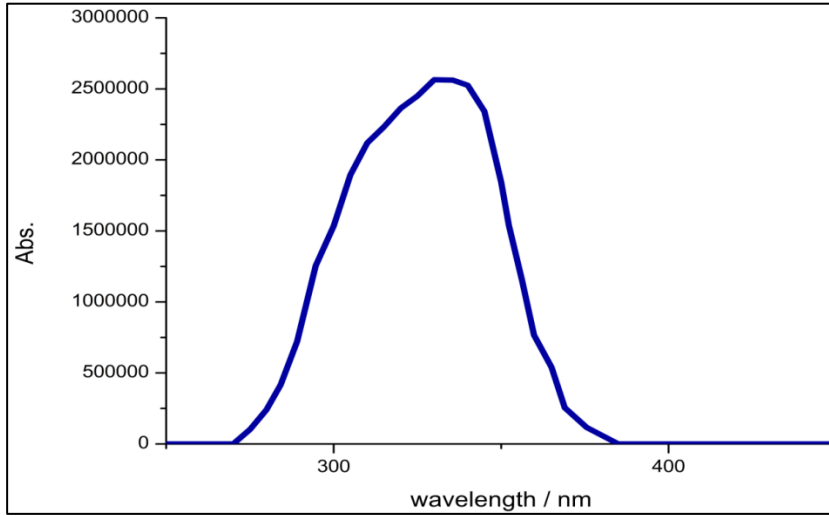


Şekil 3.6 : 84-Boranil bileşiğinin emisyon spektrumu.

Salisil aldehit ile o-fenilendiaminin reaksiyonundan 82 numaralı bis-imin bileşimini sentezledik. Emisyon değerlerinde önemli oranda bir değişiklik görülmedi. Fakat molekül içindeki konjugasyondan dolayı komplekste bulunan yüklerin delokalizasyonu, aynı zamanda bir yöndeki kompleksin elektron çekici özelliğe olması emisyon değerlerini düşük dalga boylarına kaydırıldı.



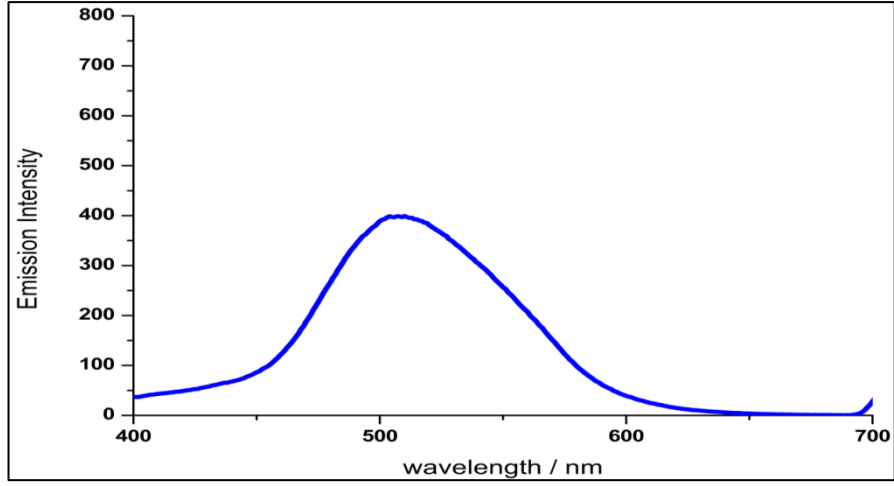
Şekil 3.7 : 82-Boranil bileşiminin emisyon spektrumu.



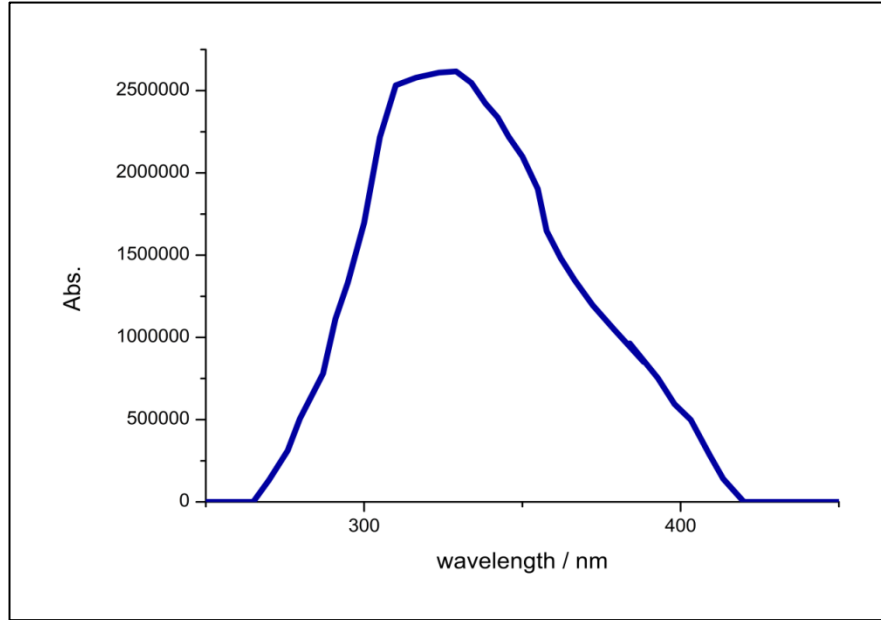
Şekil 3.8 : 82 numaralı bileşimin absorpsiyon spektrumu.

Hem salisil aldehit, hemde amin bileşiminde elektron donörü süstitüentler olduğu zaman emisyon değerinin 500 nm üstüne kayma yaptığı gözlenmiştir.

89 numaralı bileşimde salisil aldehit kısmına süstitüe olmuş olan metoksi, amin kısmına süstitüe olmuş olan iki adet klor bulunmaktadır. Elektron sunulması diğer bileşiklere göre daha fazla olduğu için emisyon değeri kırmızıya kayma göstermiştir.



Şekil 3.9 : 89 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.



Şekil 3.10 : 89 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.

KAYNAKLAR

- [1] Treibs, A., Kreuzer, F. (1968). Di-fluor boryl-Komplexe von Di-und tripyrrylmethenen, *Justs Liebigs Annalen der Chemie*, 718, 208-223
- [2] Schmitt, A., Hinkeldey, B., Wild, M., Jung, G. (2009). Synthesis of the core compound of the BODIPY Dye Class: 4,4'-Difluoro-4-bora-(3a,4a)-diazas-indacene, *Journal of Fluorescence*, 19, 755-758.
- [3] Arroyo, I. J., Hu, R., Merino, G., Tang, B. Z., Pena-Cabrera, E. (2009). The Smallest and One of the Brightest. Efficient Preparation and Optical Description of the Parent Borondipyrromethene System, *Journal of The Organic Chemistry*, 74, 5719-5722.
- [4] Kim, H., Burghart, A., Welch, M. B., Reibenspies, J., Burgess, K. (1999). Synthesis and spectroscopic properties of a new 4-bora-3a,4a-diazas-indacene (BODIPY) dye, *Chemical Communications*, 1999, 1889-1890.
- [5] Kaiser, P. F., White, J. M., Hutton, C. A. (2008). Enantioselective Preparation of a Stable Boronate Complex Stereogenic Only at Boron, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16450-16451
- [6] Massue, J., Frath, D., Ulrich, G., Retailleau, P., Ziessel, R. (2012). Synthesis of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) Borate Complexes, *Organic Letters*, 14, 230-233.
- [7] Littler, B. J., Miller, M. A., Hung, C-H., Wagner, R. W., O'Shea, B. F., Boyle, P. D., Lindsey, J. S. (1999). Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrromethenes, *The Journal of The Organic Chemistry*, 64, 1391-1396.
- [8] Turfan, B., Akkaya, E. U. (2002). Modulation of Boradiazaindacene Emission by Cation-Mediated Oxidative PET, *Organic Letters*, 4, 2857-2859.
- [9] Bozdemir, O. A., Sözmen, F., Büyükçakır, O., Guliyev, R., Çakmak, Y., Akkaya, E. U. (2010). Reaction-Based Sensing of Fluoride Ions Using Built In Trigger for Intramolecular Charge Transfer and Photoinduced Electron Transfer, *Organic Letters*, 12, 1400-1403.
- [10] Fredrick, J. M. J., Barton, A. C., Kang, H. C., Brassad, D. L., Hougland, R. P., Sibley, D. R., (1989). Characterization of Novel Fluorescent Ligands with High Affinity for D1 and D2 Dopaminergic Receptors, *Journal of Neurochemistry*, 52, 1641-1644.
- [11] Killoran, J., O'Shea, D. F. (2006). Impact of a conformationally restricted receptor on the BF₂ Chelated azadipyrromethene fluorosensing platform, *Chemical Communications*, 42, 1503-1505.

- [12] **Wu, Q., Esteghamatian, M., Hu, N-X., Popovic, Z., Enright, G., Tao, Y., D'lorio, M., Wang, S** (2000). Synthesis, Structure, and Electroluminescence of BR₂q (R: Et, Ph, 2-Naphtyl and q: 8-hydroxyquinolato), *Chemistry of Materials*, 12, 79-83.
- [13] **Umland, F., Hoaus, E., Brodte, K.** (1973). Borchelate und Bormetall Chelate,II: Über die Bildung von Fluorborchelaten, *Chemische Berichte*, 106, 2427-2437.
- [14] **Son, H-J., Hu, W-S., Wee, K-R., Chun, J-Y., Choi, K-B., Hu, S. J., Kwon, S-N., Ko, J., Lee, C., Kang, S. O.** (2009). Systematic Electronic Control in Ambipolar Compounds Optimizes Their Photoluminescence Properties: Synthesis, Characterization, and Devicde Fabrication of Four-Coordinate Boron Compounds Containing an N,O-Chelating Oxazolyphenolate Ligant, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Volume 2009, 1503-1513.
- [15] **Chen, J., Burghart, A., Wan, C-W., Thai, L., Ortiz, C., Reibenspies, J., Burgess, K.** (2000). Synthesis and Spectroscopic properties of 2-ketopyrrole-BF₂ complexes : a new class of fluorescent dye, *Tetrahedron Letters*, 41, 2303-2307.
- [16] **Zhang, Z., Bi, H., Zhang, Y., Yao, D., Gao, H., Fan, Y., Zhang, H., Wang, Y., Wang, Ya., Chen, Z., Ma, D.** (2009). Luminescent Boron-Contained Ladder-Type π -Conjugated Compounds, *Inorganic Chemistry*, 100, 7230-7236.
- [17] **Bates, R.** (2012). *Organic Synthesis Using Transition Metals* 2nd Ed., Wiley, New York.
- [18] **Milstein, D., Stille, J. K.** (1978). A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium, *Journal of The American Chemical Society.*, 100, 3636-3638.
- [19] **Sonogashira, K.** (2002). Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides, *J.Organomet. Chem.*, 653, 46-49.
- [20] **Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A.** (1979). A new stereospecific cross-coupling by the palladium catalyzed reaction of 1-alkenyl boranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides, *Tetrahedron Letters*, 20, 3437-3440.
- [21] **Boyer, J., Haag, A. M., Sathyamoorthi, G., Soong, M., Thangaraj, K., Paulopoulos, T. G.** (1993). Pyromethene-BF₂ complexes as laser dyes:2, *Heteroat Chem.*, 4, 39-49.
- [22] **Saki, N., Dinç, T., Akkaya, E. U.** (2006). Excimer emission and energy transfer in cofacial boradiazaindacene (BODIPY) dimers built on xanthane scaffold, *Tetrahedron*, 62, 2721-2725.
- [23] **Ulrich, G., Ziessel, R., Harriman, A.** (2008). The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versality Unsurpassed, *Angew. Chem. Int. Ed*, 47, 1184-1201.

- [24] Rohand, T., Baruah, M., Qin, W., Boens, N., Dehaen, W. (2006). Functionalisation of fluorescent BODIPY dyes by nucleophilic substitution, *Chemical Communication*, Volume 2006, 266-268.
- [25] Murase, S., Tominaga, T., Kohama, A. (2002). Eur. Pat. 1253151a
- [26] Ulrich, G., Goze, C., Guardigli, M., Koda, A., Ziessel, R. (2005). Pyrrromethene Dialkynyl Borane Complexes for “ Cascatelle” Energy Transfer and Protein Labelling, *Angew. Chem.*, 117- 3760-3764.
- [27] Kim, H., Burghart, A., Welch, M. B., Reibenspies, J., Burgess, K. (1999). Synthesis and spectroscopic properties of a new 4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dye, *Chemical Communications*, 1999, 1889-1890.
- [28] Çakmak, Y., Kolemen, S., Duman, S., Dede, Y., Dolen, Y., Kılıç, B., Kostereli, Z., Yıldırım, L. T., Doğan, L., Güç, D., Akkaya, E. U. (2011). Designing Excited State: Theory-Guided Access to Efficient Photosensitizers for Photodynamic Action, *Angewandte Chemie - International Edition*, 50, 11937-11941.
- [29] Chen, J., Keltner, L., Christophersen, J., Zhang, F., Krouse, M., Singhal, A. (2002). New technology for deep light distribution in tissue for phototherapy, *Cancer Journal*, 8, 154-163.
- [30] European Institute for Energy Research (2006). Dye Sensitized vs. Thin Film Solar Cells.
- [31] Laboratory for Photonics and Interfaces., Dye Sensitized Solar Cells (DYSC) based on Nanocrystalline Oxide Semiconductor Films.
- [32] Kolemen, S., Çakmak, Y., Ela, S. E., Altay, Y., Brendel, J., Thelakkat, M., Akkaya, E. U. (2010). Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers, *Organic Letters*, 12, 3812-3815.
- [33] De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N., Gunlaugson, T., Huxley, A. J. M., McCoy, C. P., Rademacher, J. T., Rice, T. E. (1997). Signalling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches, *Chem. Rev.*, 97, 1515-1566.
- [34] Valeur, B. (2002). *Molecular Fluorescence*, Wiley_VHC, Weinheim.
- [35] Rurack, K., Resh-Genger, U. (2002). Rigitization, preorientation and electronic decoupling the “ magic triangle “ for design of highly efficient fluorescent sensors and switches, *Chemical Society Reviews*, 31, 116-127.
- [36] Rurack, K., Kollmannsberger, M., Daub, J. (2001). A highly efficient sensor molecule emitting in the near infrared (NIR): 3,5-distyryl-8-(p-dimethylaminophenyl)difluorobora-diaza-s-indacene, *New J. Chem.*, 25, 289-292
- [37] Gareis, T., Huber, C., Wolfbeis, D. S., Daub, J. (1997). Phenol/phenolate-dependent on/off switching of the luminescence of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene, *Chemical Communications*, Volume 1997, 1717-1718.

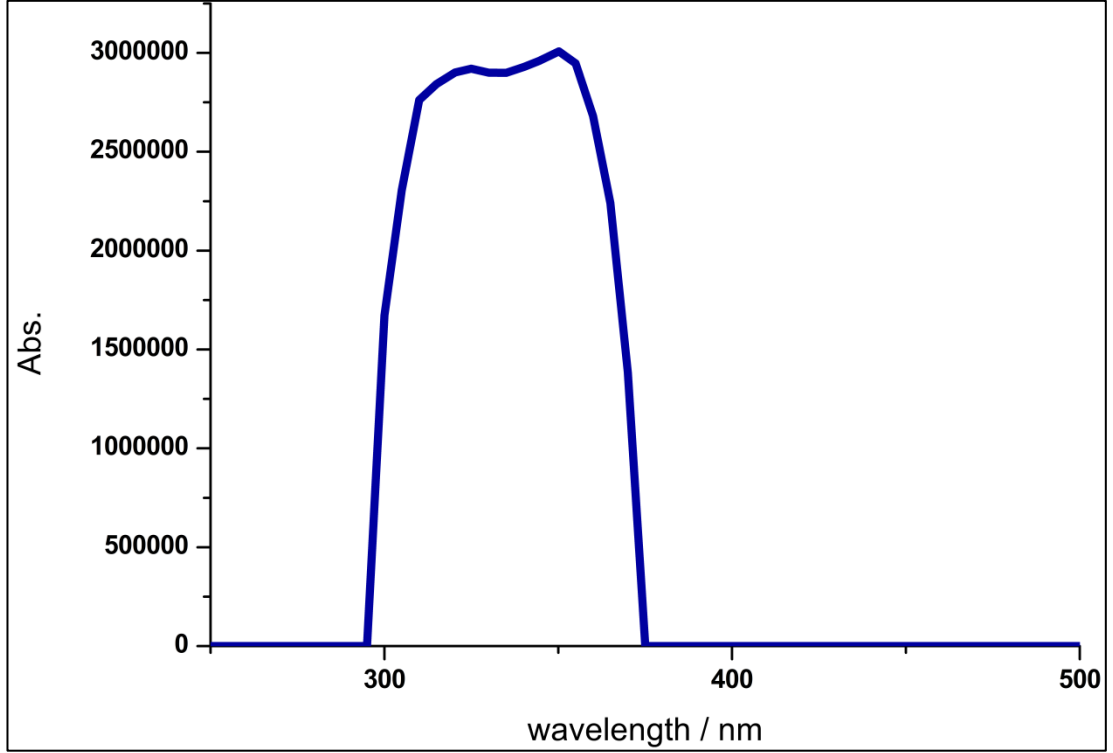
- [38] **Gareis, T., Huber, C., Wolfbeis, D. S., Daub, J.** (1997). Phenol/phenolate-dependent on/off switching of the luminescence of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene, *Chemical Communications*, Volume 1997, 1717-1718.
- [39] **Kollmannsberger, M., Rurack, K., Resch-Genger, U., Daub, J.** (1998). Ultrafast Charge Transfer in Amino-Substituted Boron Dipyrromethene Dyes and Its Inhibition by Cation Complexation: A New design Concept for Highly Sensitive Fluorescent Probes, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 10211-10220.
- [40] **Rurack, K., Kollmannsberger, M., Resch-Genger, U., Daub, J.** (2000). A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg^{2+} , Ag^{1+} , and Cu^{2+} with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units, *Journal of The American Chemical Society*, 122, 968-969.
- [41] **Bricks, J. L., Kovalchuk, A., Trieflinger, C., Nofz, M., Büschel, M., Tolmachev, A. I., Daub, J., Rurack, K.** (2005). On The Development of Sensor Molecules that Display Fe^{3+} -amplified Fluorescence, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13522-13529.
- [42] **Gabe, Y., Urano, Y., Kikuchi, K., Kojima, H., Nagano, T.** (2004). Highly Fluorescence Probes for Nitric Oxide Based on Boron Dipyrromethene Chromophore-Rational design of Potentially Useful Bioimaging Fluorescence Probe, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3357-3367.
- [43] **Koutaka, H., Kosuge, J., Fukasaku, N., Hirano, T., Kikuchi, K., Urano, Y., Kojima, H., Nagano, T.** (2004). A Novel Fluorescent Probe for Zinc Ion Based on Boron Dipyrromethene (BODIPY) Chromophore, *Chem. Pharm. Bull.*, 52, 700-703.
- [44] **Peng, X., Du, J., Fan, J., Wang, J., Wu, Y., Zhao, J., Sun, S., Xu, T.** (2007). A Selective Fluorescent Sensor for Imaging Cd^{2+} in Living Cells, *Journal of The American Chemical Society*, 129, 1500-1501.
- [45] **Valeur, B., Barberan-Santos, M.** (2012). Excitation Energy Transfer Molecular Fluorescence: Principles and Applications 2nd Ed., Wiley-VHC. Weinheim.
- [46] **Albani, J. R.** (2004). Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorbtion and Fluorescence Studies, Elsevier
- [47] **Loudet, A., Burgess, K.** (2007). BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties, *Chemical Reviews*, 107, 4891-4932.
- [48] **Holten, D., Bocian, D., Lindsey, J. S.** (2002). Probing Electronic Communication in Covalently Linked Multiporphyrin Arrays. A Guide to the Rational Design of Molecular Photonic Devices, *Acc. Chem. Res.*, 35, 57-69.
- [49] **Gong, Y-J., Zhang, X-B., Zhang, C-C., Luo, A-L., Fu, T., Tan, W., Shen, G-L., Yu, R-Q.** (2012). Through Bond Energy Transfer: A Convenient and Universal Strategy toward Efficient Ratiometric Fluorescent Probe for Bioimaging Applications, *Anal. Chem.*, 84, 10777-10784.

- [50] **Zhang, X., Chi, R., Zou, J., Zhang, H-S.** (2004). Development of a novel fluorescent probe for nitric oxide detection: 8-(3,4-diaminophenyl)-difluoroboradiaza-s-indacene, *Spectrochimica Acta A*, 60, 3129-3134.
- [51] **Li, M., Wang, H., Zhang, X., Zhang, H-S.** (2004). Development of a new fluorescent probe: 1,3,5,7-tetramethyl-8-(4-aminophenyl)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene, *Spectrochimica Acta A*, 60, 987-993.
- [52] **Lakowicz, J. R.** (1983) Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York.
- [53] **Guilbault, G. G.** (1990). Practical Fluorescence 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York

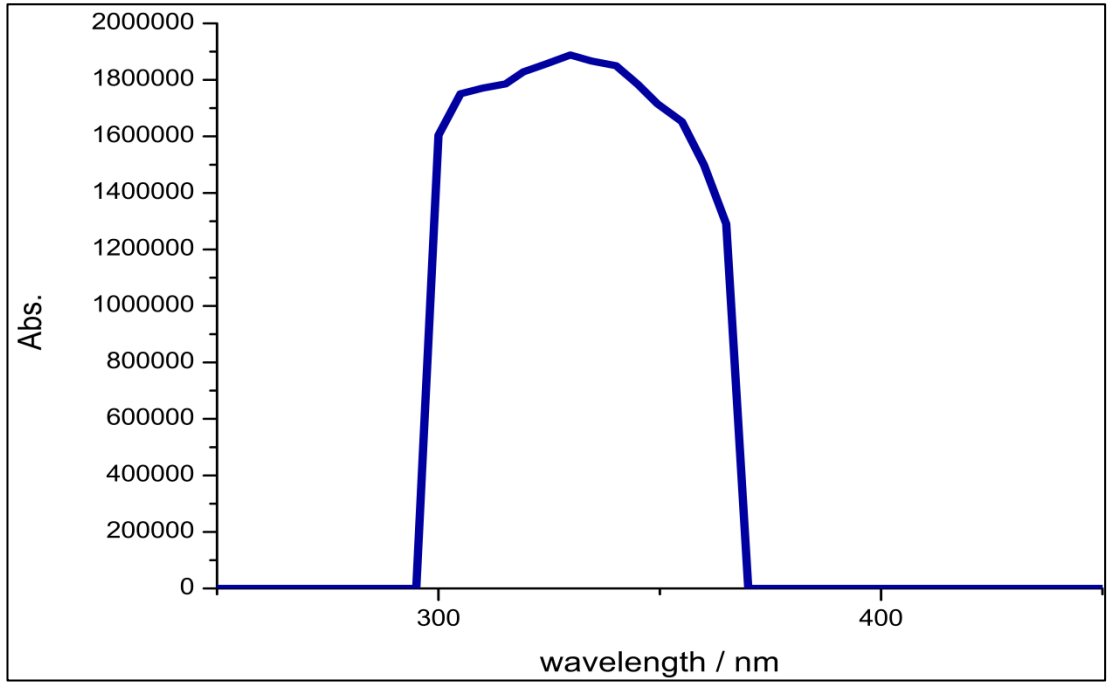
EKER

EK A : Spektrumlar.

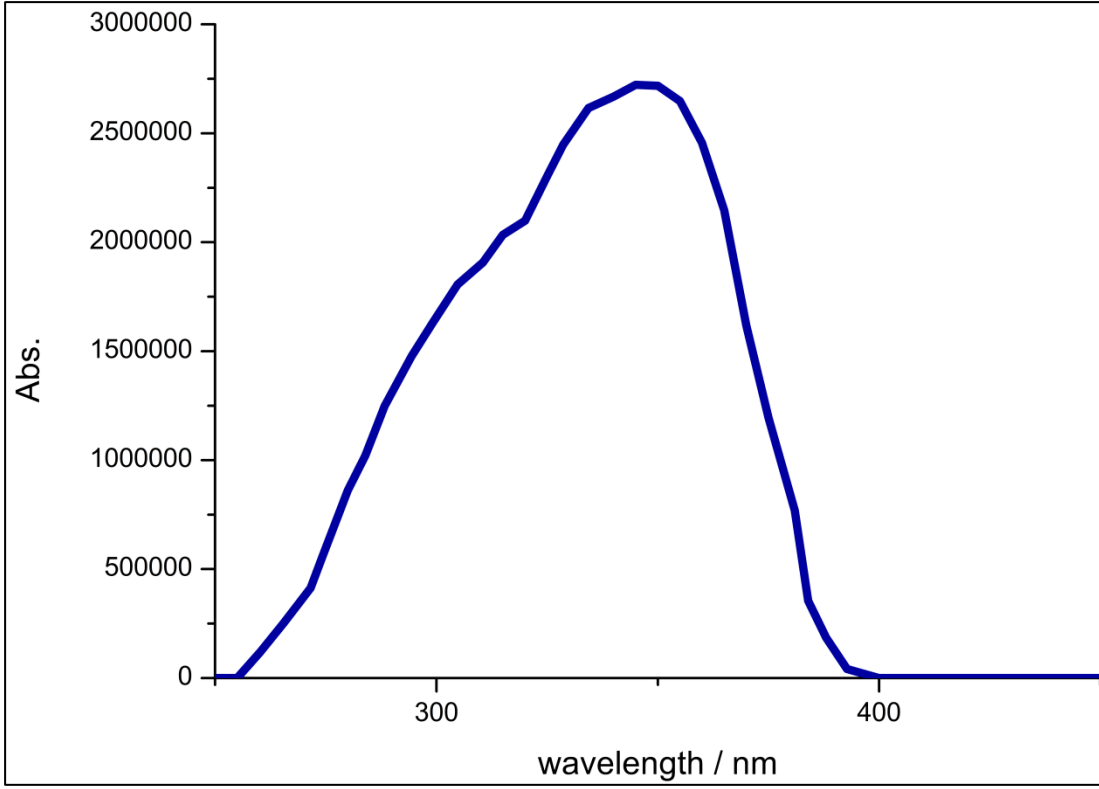
EK A : SPEKTRUMLAR



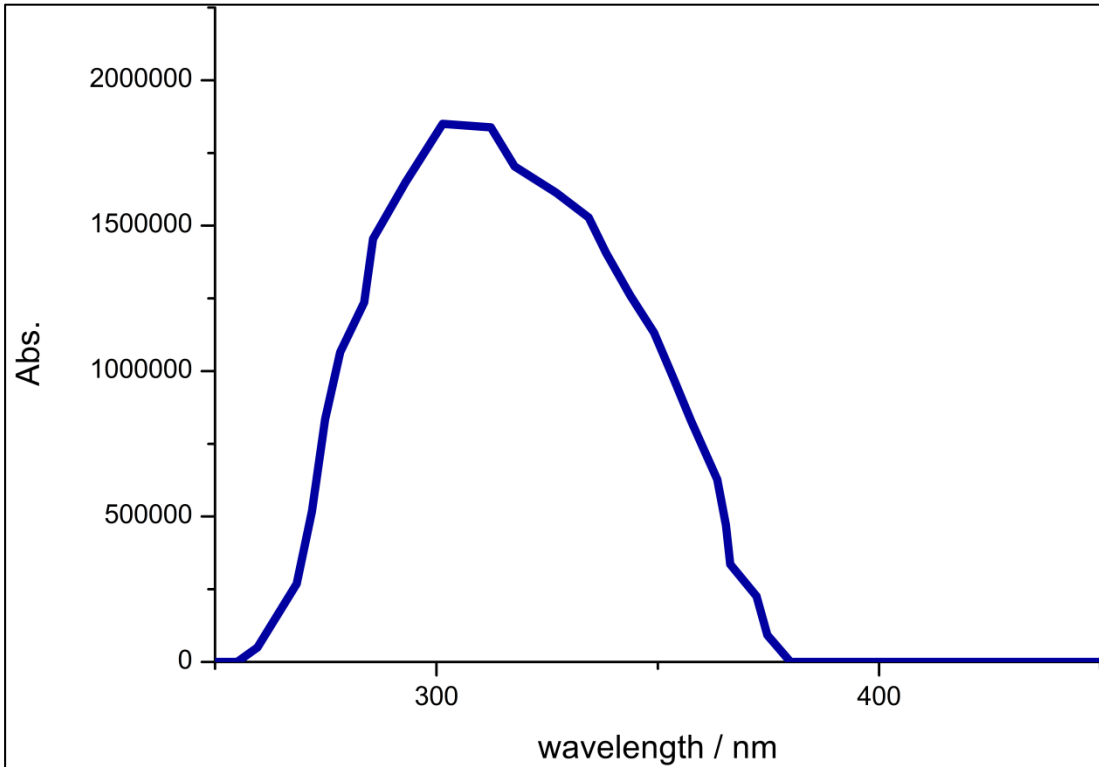
Şekil A.1 : 87 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.



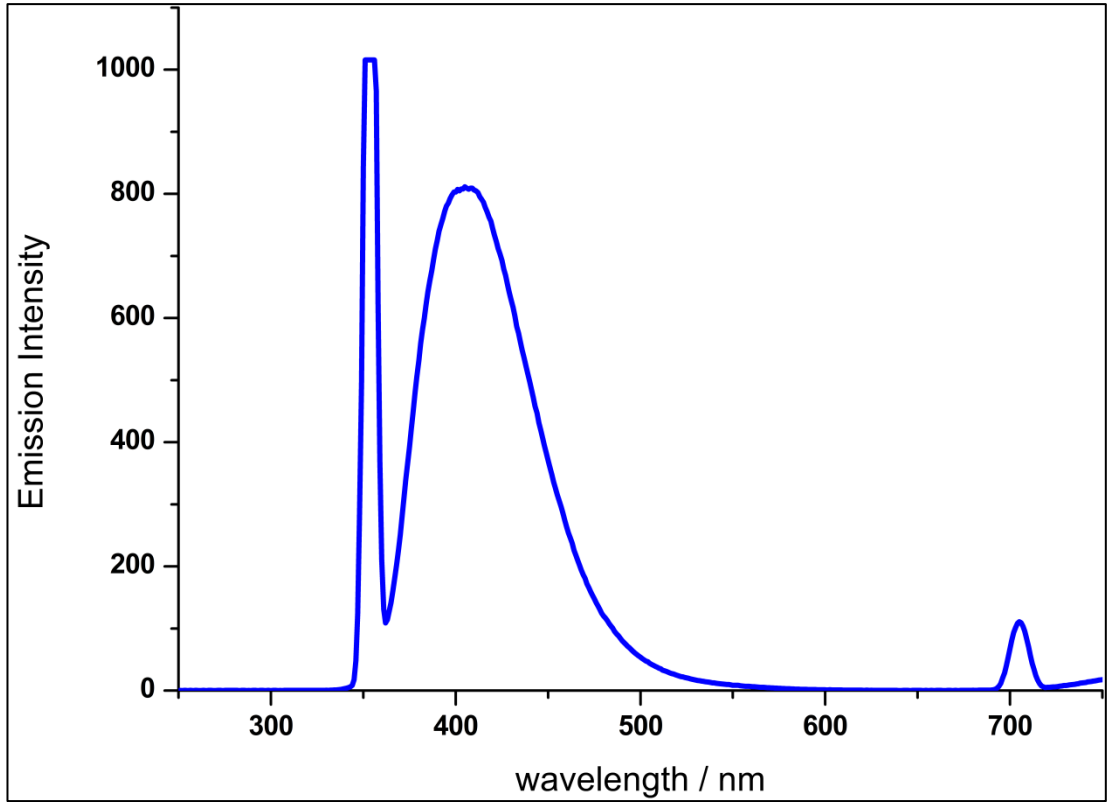
Şekil A.2 : 93 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.



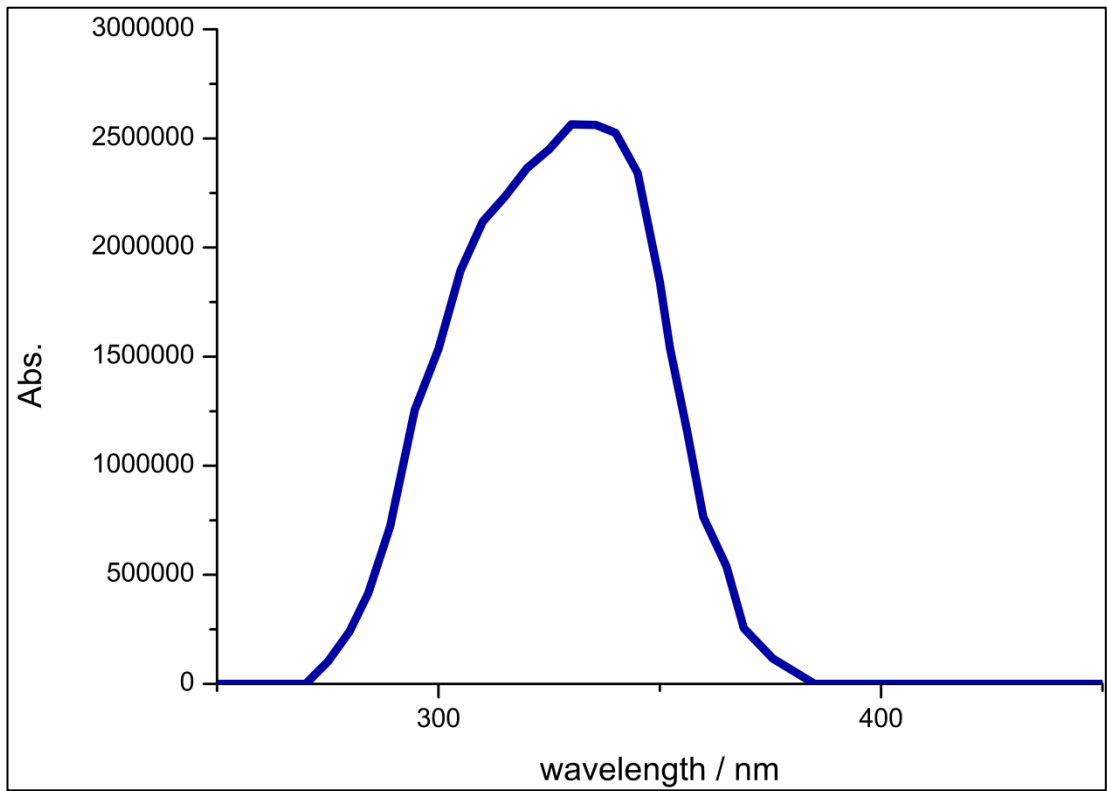
Şekil A.3 : 89 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.



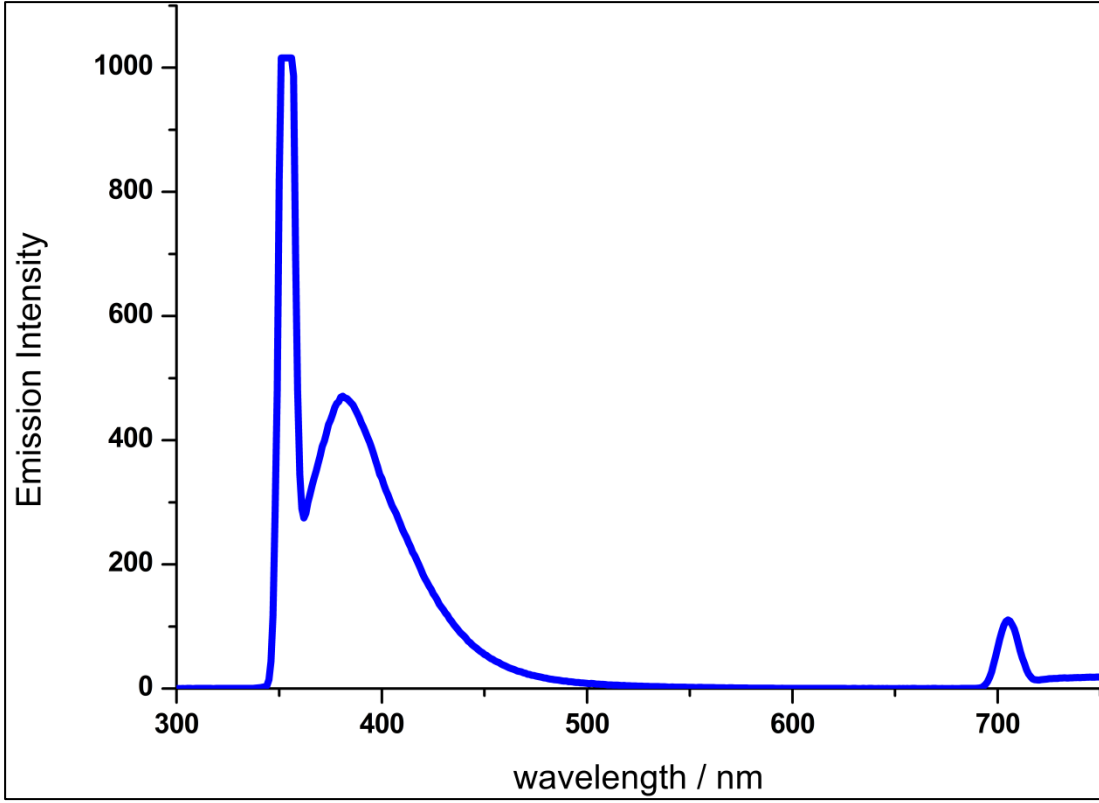
Şekil A.4 : 86 numaralı bileşiğinin absorpsiyon spektrumu.



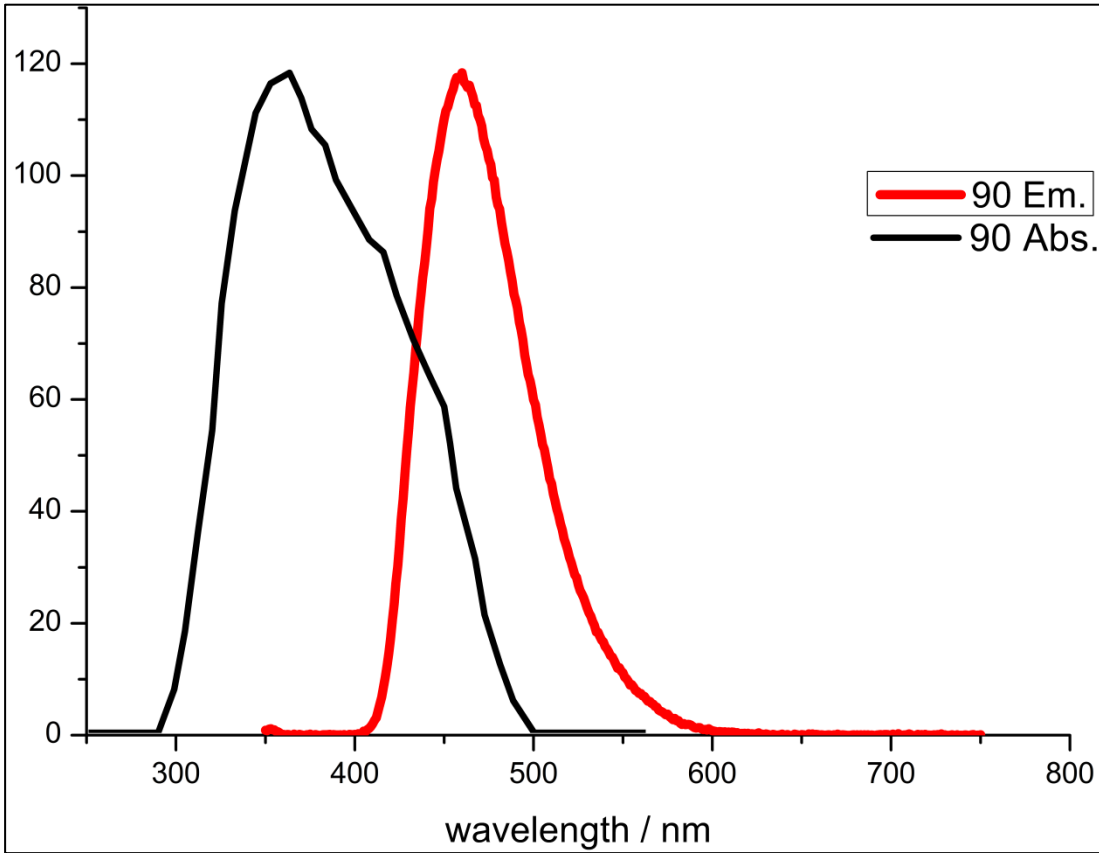
Şekil A.5 : 86 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.



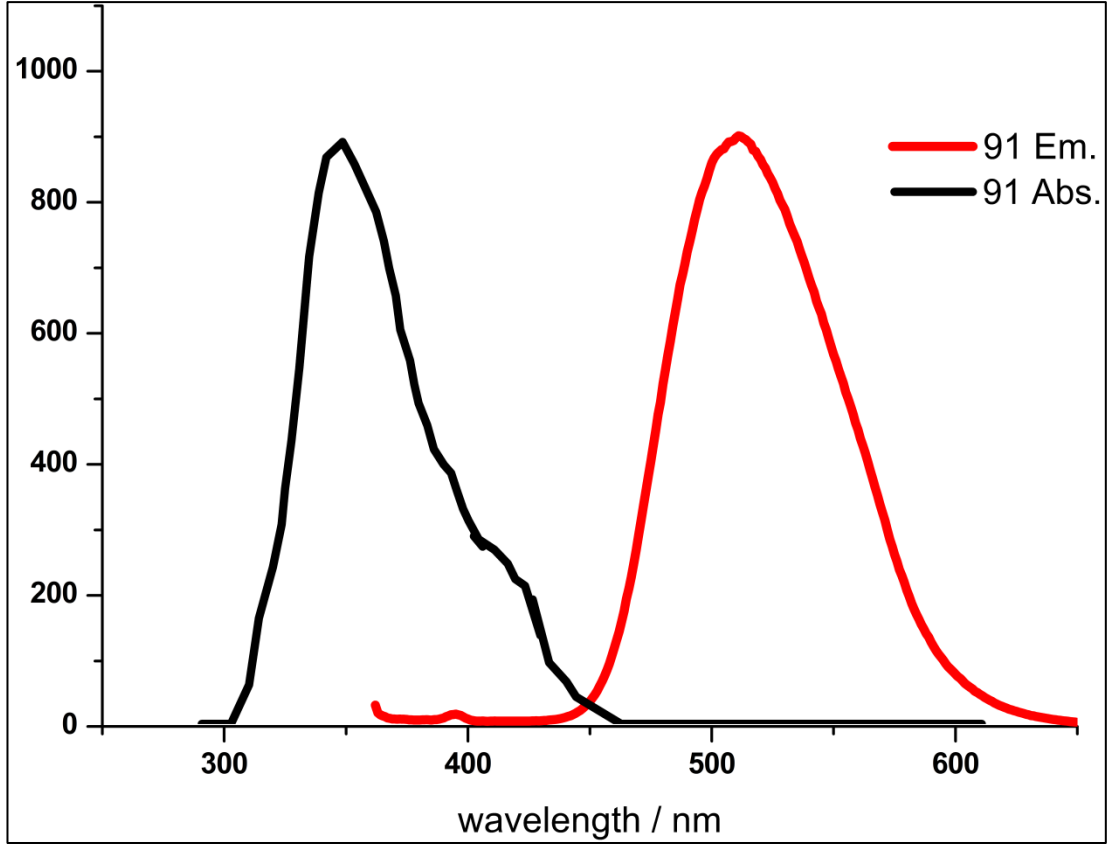
Şekil A.6 : 82 numaralı bileşiğin absorpsiyon spektrumu.



Şekil A.7 : 82 numaralı bileşiğin emisyon spektrumu.



Şekil A.8 : 90 numaralı bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumları.



Şekil A.9 : 91 numaralı bileşiğin absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

Ö ZGEÇ Mİ Ş



- Ad Soyad:** Samet Yuvayapan
- Doğum Yeri ve Tarihi:** Bursa, 12 Nisan 1987
- Adres:** Sakarya Mah. Alibeyköy Cad. No 52 Daire 5 Eyüp/
İstanbul.
- Lisans:** Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 2009.