T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-4 DİMETİLPİROL TEMELLİ BODİPY TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÇAĞLA DURSUN ANAÇOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart-2023
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Çağla Dursun Anaçoğlu tarafından hazırlanan "**2-4 Dimetilpirol Temelli Bodipy Türevlerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması 21/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan	
Prof. Dr. Nuriye KOÇAK	…….
Danışman	
Prof. Dr. Ersin GÜLER	…….
Üye	
Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU	…….

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
FBE Müdürü

*Bu tez çalışması S.Ü. BAP tarafından 20211019 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

İmza

ÇAĞLA DURSUN ANAÇOĞLU

21/03/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2-4 DİMETİLPİROL TEMELLİ BODİPY TÜREVLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÇAĞLA DURSUN ANAÇOĞLU
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ersin GÜLER

2023, 65 Sayfa

Jüri
Danışman: Prof. Dr. Ersin GÜLER
Üye: Prof. Dr. Nuriye KOÇAK
Üye: Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU

Bu tez çalışmasında 2-4 dimetil pirol kullanılarak üç adet Bodipy bileşiği hazırlanmıştır. Sentezlenen ara ürünler ve hedef bileşiklerin saf bir şekilde elde edilebilmesi için sentezin her aşamasında kolon kromotografisinden faydalanılmıştır. Elde edilen saf ürünler çeşitli metotlar ile karakterize edilmiş olup ilk olarak erime noktası tayini ve FT-IR spektrumları alınmıştır. FT-IR spektroskopisi ile fonksiyonel grup analizleri yapıldıktan sonra bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları alınmıştır. NMR spektrumları dötöro-kloroform kullanımıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bileşiklere **B-Cl, B1, B2 ve B3** olarak kısa isimler ile verilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra bileşiklerinin spektroskopik özellikleri floresans spektroskopisi ve Uv-vis spektroskopisi ile araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan bileşiklerin floresans özelliklerine çözücünün etkisi de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bodipy, Floresans, 2-4 dimetil pirol, Spektroskopik Özellik

ABSTRACT

MS THESIS

2-4 DIMETHYLPYRROLE BASED BODIPY DERIVATIVES SYNTHETIC CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE SPECTROSCOPIC PROPERTIES

ÇAĞLA DURSUN ANAÇOĞLU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY

Advisor: Prof. Dr. Ersin GÜLER

2023, 65 Pages

Jury

Advisor: Prof. Dr. Ersin GÜLER

Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU

In this thesis, four Bodipy compounds were prepared using 2-4 dimethyl pyrrole. Column chromatography was used at every stage of the synthesis in order to obtain the synthesized intermediates and target compounds in a pure form. The pure products obtained were characterized by their processing with various methods, and firstly, melting point determination and FT-IR spectra were taken. After functional group analysis with FT-IR spectroscopy, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra of the compounds were taken. NMR spectra were performed using deutero-chloroform.

The obtained compounds are given their short names as B-Cl, B1, B2 and B3. After the characterization processes, the spectroscopic properties of the compounds were investigated by fluorescence spectroscopy and UV-vis spectroscopy. In addition, the effect of the solvent on the fluorescence properties of the prepared compounds was investigated.

Keywords: Bodipy, Fluorescence, 2-4 dimethyl pyrrole, Spectroscopic Properties

ÖNSÖZ

Öncelikle benim her anımda yanımda olan, ihtiyacım olan her konuda desteklerini esirgemeyen, yönlendiren, ilerleme yolunda bütün yollarımı açan değerli annem Binnasiye DURSUN'a, eşim Caner ANAÇOĞLU'na, Babam ve Kardeşime sevgilerimi ve saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Gerek lisans öğrenimim süresince gerekse lisansüstü öğrenim sürecinde tez çalışmamın yönetimini üstlenip çalışmalarımın her aşamasında ilgi, akademik destek ve en önemlisi de sabrını esirgemeyen çok kıymetli hocam Prof. Dr. Ersin GÜLER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Anorganik Kimya alanında teorik bilgi açısından çok destek aldığım, her konuda yönlendirici ve teşvik eden Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çağla DURSUN ANAÇOĞLU

KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

Simgeler ix

Kısaltmalar ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Bor Diflorür Boyaları 1

1.1.1. Keşif ve yapı **1**

1.1.2. Dipirometen ve Bodipy bileşiklerinin isimlendirilmesi **2**

1.2. Bodipy Boyaları Sentezi 3

1.2.1. Tamamen modifiye edilmiş Bodipy Bileşiklerinin sentezi **3**

1.2.2. Mezo-alkillenmiş Bodipy boyalarının sentezi **5**

1.2.3. 2,6 pozisyonlu elektrofilik yer değiştirme **8**

1.2. Bodipy Türevlerinin Absorpsiyon ve Emisyon Özellikleri 10

1.3. Bodipy Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları 13

1.4. Bodipy Bileşikleri İçin Enerji Transfer Mekanizmaları 14

1.4.1. Foto İndüklenmiş Elektron Transferi (PET) **14**

1.4.2. Molekül İçi Yük Transferi (ICT) **16**

1.4.3. Förster Rezonans Enerji Transferi (FRET) **17**

1.5. Floresans Kuantum Verimi ve Lüminesans Yaşam Ömrü 19

1.6. Floresansın tanımı ve Jablonski diyagramı 21

1.7. Stokes Kayması 22

1.8. Kasha'nın Diyagramı 23

1.9. Floroforlar 24

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **25**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **33**

3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler 34

3.2. Materyaller 34

3.2.1. Metot ve Cihazlar **34**

4. DENEYSEL BÖLÜM 36

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması 36

4.1.1. 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-Cl) sentezi 36

4.1.2. 1,8-bis((4-(5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-5*H*-4λ^4,5λ^4-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzil)oksi)antrasen-9,10-dion (B1) sentezi 38

4.1.3. 5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-10-(4-((kinolin-8-iloksi)metil)fenil)-5*H*-4λ^4, 5λ^4-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (B2) sentezi 39

4.1.4. 2-((4-(5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-5*H*-4λ^4,5λ^4 4-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f] [1,3,2] diazaborinin-10-il)benzil)oksi)-1-naftaldehit (B3) sentezi 40

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 41

5.1. FT-IR ve NMR Spektrumu Yorumları 41

5.2. Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları ile İlgili Yorumlar 42

8. KAYNAKÇA 61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Simge kullanılan bileşiklerin IUPAC isimleri tespit edilemediği için materyal metot Kısmında sadece simgelerle belirtilmiştir.

Kısaltmalar

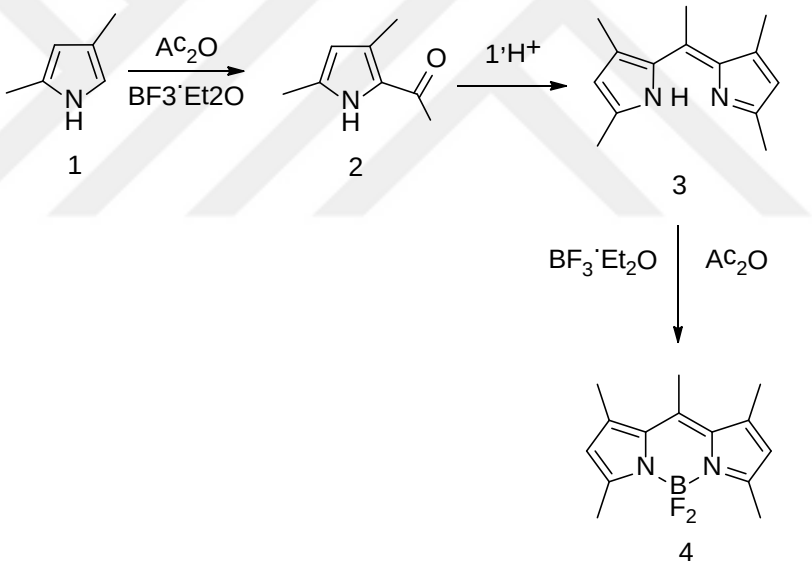
TEA : Trietilamin
DCM : Diklorometan
DMSO : Dimetilsülfoksit
$CHCl_3$: Kloroform
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
MeOH : Metanol
DMF : Dimetilformamit
THF : Tetrahidrofuran
pH : Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması
IR : İnfrared spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Bor Diflorür Boyaları

1.1.1. Keşif ve yapı

1968'de Treibs ve Kreuzer, 2,4 dimetilpirol bileşiğinin asetik anhidrit ile reaksiyonundan oluşan bordipirin bileşiğini bor triflorür ile katalizlemiş ve yüksek floresan özelliğe sahip yeni nesil bir floresans bileşik elde etmişlerdir. Ara basamakta ise açillenmiş pirollerden yola çıkarak elde edilmek istenen bileşik aynı zamanda bir asitten kullanılarak daha düşük bir verimde hazırlanmıştır (Kursunlu ve ark., 2022).



Şekil 1.1. Sentezlenen 4,4-difloro -4-bora-3a,4a diaza-s-indasen

Uzun yıllar kararsız bir yapı olarak değerlendirilen bu bileşiklerin 1990 yılında kararlı olduklarının anlaşılmasından sonra pek çok çalışmada önemi giderek artmış ve buna bağlı olarak makale sayısı hızla artmıştır (Şekil 1.1) (Kursunlu ve ark., 2022).

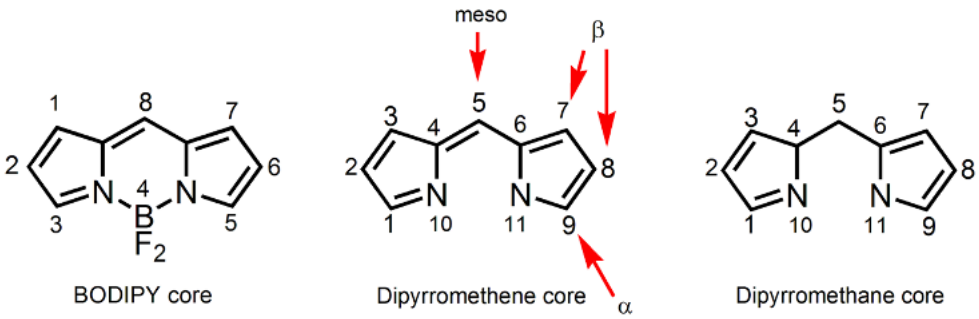
Bodipy boyaları, 2 pirol halkasının mezo pozisyonundan bir metilen köprüsü ve BF_2 den bağlanması ile oluşur. Bodipy boyalar çok fazla kullanılmış ve son 30 yılda tanınmış hale gelmiştir ve birçok üstün özelliğe sahiptir. Bu nedenle, araştırma grupları

bu küçük moleküle dayalı yeni projeler planlamakta ve Bodipy çekirdeğini değiştirerek farklı türevlerini sentezlemektedir. Bu bileşiklerin en önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir; UV (ultraviyole) ışığı soğuran moleküller olmaları, yüksek kuantum verimleri ile ışık yaymaları ve keskin floresan piklerine sahip olmalarıdır. Bodipy bileşikleri genel olarak organik çözücüde çözünürken suda çözünebilen formları sınırlıdır. Bodipy bileşikleri çoğunlukla 8 konumundan türevlendirilerek hazırlansa da diğer konumlarında hazırlanan diğer yapıları da azımsanmayacak kadar literatürde mevcuttur. Yeni kromofor grupları ile beraber yüksek dalga boyuna sahip türevleri de hazırlanabilmektedir. Mezo konumuna bağlanan sübstitüentler genel olarak dalga boyunu fazla değiştirmezler.

Yüksek kuantum verimine sahip Bodipy bileşikleri iyi bir floresans özellik ortaya koyarlar ve ışığı UV-görünür bölgede absorplar. Böylece absorsiyonu yüksek olan bu boyaların molar absorpsiyon katsayıları da yüksek olmaktadır (Ulrich ve ark., 2008). Özellikle de bu bileşiklerin kuantum verimlerinin yüksek, uzun floresans yaşam ömürleri, pek çok çözücü sistemlerde kolay çözünebilirlik ve kararlı yapıda olması, yapılarının kolay olarak fonksiyonlandırılabilmesi ile ilaç ajanı, kemosensör, floresans proplar, fonksiyonel filmler, güneş pilleri, lazer boyalar, fotodinamik terapi ve biyo-görüntüleme gibi pek çok alanda uygulanılabilir floresans bileşikler haline gelmiştir.

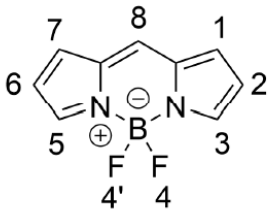
1.1.2. Dipirometen ve Bodipy bileşiklerinin isimlendirilmesi

Bodipy bileşikleri için, IUPAC isimlendirme sisteminde aşağıda belirtildiği gibi bir numaralandırma önerilmiştir ve uluslararası makalelerde de bu şekilde kullanılmaktadır. (Şekil 1.2). Genel olarak dipirometan ve dipirometen bileşiklerinin numaralandırılmasına benzese de α, β ve mezo pozisyonlarındaki üç ayrı tür için de aynıdır (Loudet ve Burgess, 2007). Ve bu bazen karışıklığa yol açmaktadır, ek olarak α-β ve mezo terimleri aynı pozisyonları belirtmek için kullanılmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Bodipy, dipirometen ve dipirometan numaralandırma sistemi

Modifiye edilmemiş klasik Bodipy çekirdeği Şekil 1.3' de gösterilmektedir ve isimlendirme indasen yapısına benzediği için s-indasen olarak belirlenmiş ve IUPAC sistemine adı 4,4-difloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen olarak girmiştir (Şekil 1.3). Bodipy boyaları ana çekirdek üzerinde numaralandırılan her konumundan türevlendirilebilir. Türevlendirmede kullanılan organik gruplar bu boyaların optoelektronik özelliklerini etkileyebilir.



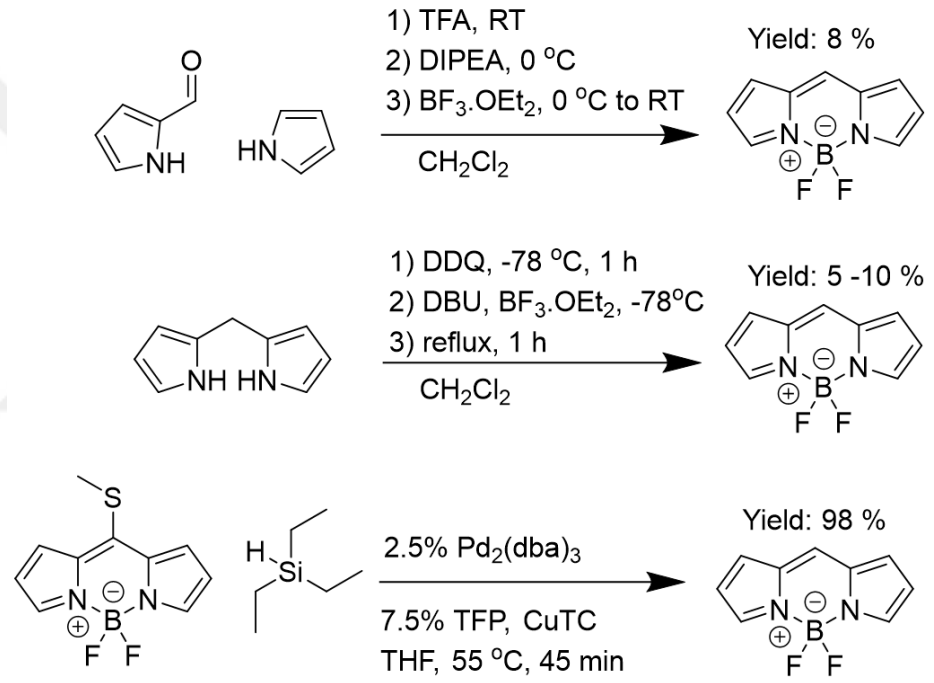
Şekil 1.3. Farklı numaralandırılma pozisyonlara sahip Bodipy çekirdeği

1.2. Bodipy Boyaları Sentezi

1.2.1. Tamamen modifiye edilmiş Bodipy Bileşiklerinin sentezi

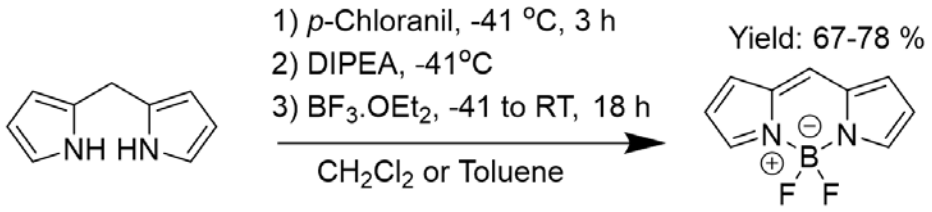
Bodipy boyalarını konu alan çalışmaların çoğu, sentezlenmeleri ve kimyasal olarak modifiye edilmeleri daha kolay olduğu için 1,3,5,7-tetrametillenmiş türevleri üzerinedir (Ulrich ve ark., 2008). Şaşırtıcı bir şekilde, Bodipy 1968 yılında keşfedilmesine karşın türevlendirilmiş Bodipy bileşikleri literatürde 2009 yılına kadar Bodipy bileşikleri ile ilgili çalışmaya rastlanamamıştır. Üç farklı yaklaşım kullanılarak, üç farklı araştırma grubu tarafından rapor ayrı ayrı edilmiştir (Şekil 1.4.) (Arroyo ve ark.,

2009; Ulrich ve ark., 2008; Schmitt ve ark., 2009). Pirol ve pirol-2-karboksaldehit arasında bir kondenzasyon reaksiyonu ve ardından %8 verimle borilasyon reaksiyonu rapor edilmiştir (Schmitt ve ark., 2009). Ayrıca dipirometan oksidasyonunun ardından %5-10 verimle bir borilasyon reaksiyonu rapor edilmiştir (Tram ve ark., 2009). Ek olarak, oldukça farklı bir 8-tiyometil F-Bodipy'nin paladyum katalizi ile detiyometilasyon reaksiyonu ile sentezlenebileceği rapor edilmiştir (Arroyo ve ark., 2009). Burada, detiyometilasyonun verimi %98 idi, ancak 8-tiyometil Bodipy sentezi ara ürün olarak elde edilmesi gerekiyordu.



Şekil 1.4. Tamamen türevlendirilmiş Bodipy türevinin ilk rapor edilen prosedürleri

Dördüncü bir araştırma grubu, dipirometanın oksidasyonu ile tamamen modifiye edilmiş Bodipy türevinin sentezinde daha ileri deneyler yapmıştır (Groves ve ark., 2013). Daha zayıf bir yükseltgen ve daha yüksek sıcaklık (-41 °C) kullanılarak verim % 8'den %67-78'e kadar çıkartıldı.

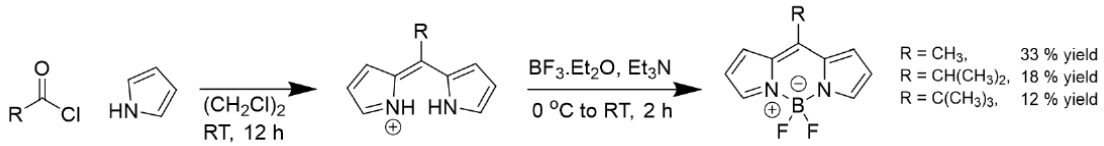


Şekil 1.5. Dipirometanın yükseltgenmesi ve borilasyonu reaksiyonu hazırlanan F-Bodipy'nin geliştirilmiş sentezi (Groves ve ark., 2013)

1.2.2. Mezo-alkillenmiş Bodipy boyalarının sentezi

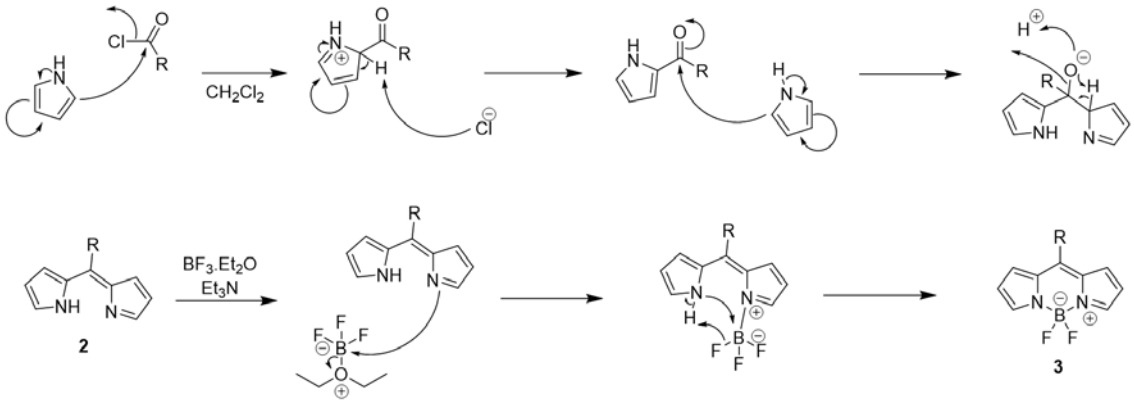
Literatürde mezo-alkillenmiş Bodipy boyaları sınırlı sayıda rapor edilmiştir. Literatürdeki 13 bileşikten 7'si, en uzun zinciri n-pentil olan alkil zincirlerine sahiptir. Hem n-pentil hem de n-butil mezo-Bodipy türevleri, organolityum reaktifleri ile alkilasyon veya çift bağın indirgenmesi yoluyla diğer Bodipy boyalarından sentezlenmiştir (Arroyo ve ark., 2009).

Pirol ve asit klorürlerden hazırlanan Bodipy boyalarının sentezi daha önce rapor edilmiştir. Şekil 1.7'de gösterildiği gibi bu yöntemle, birkaç mezo-alkillenmiş Bodipy boyası rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2012). Asit klorür hem elektrofil hem de yerinde üretilen asit katalizörü (HCl) kaynağı olarak kullanılır.



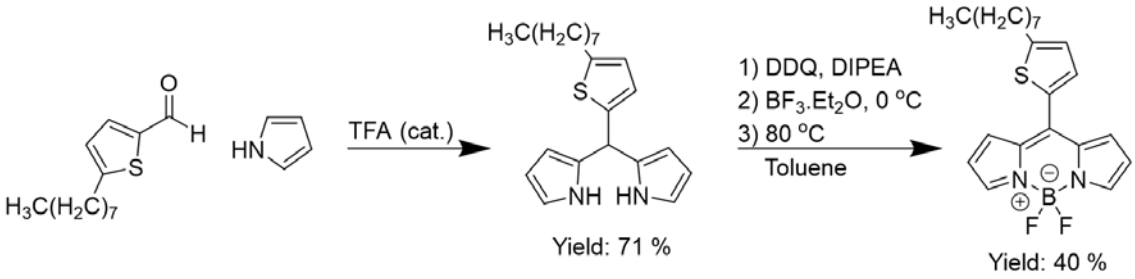
Şekil 1.6. Pirol ve asit klorürden sentezlenen mezo-alkillenmiş Bodipy boyaları.

Daha önce bildirilen prosedürlere benzer bir prosedürünün, uzun zincirli bir asit klorür kullanılarak verimsiz sonuçlar verdiği gösterilmiştir (Zhang ve ark., 2012) ,(Strandheim, 2019). Sübstitüe edilmemiş mezo-alkillenmiş Bodipy, ara ürün olarak bir dipirometan (DPMa) ile iki aşamalı bir reaksiyondur. Bu yöntem daha önce hetero-bağlantılı (BHJ) organik fotovoltaik hücreler için kullanılmıştı (Squeo ve ark., 2015). İki aşamalı reaksiyonun ilk adımı, bir dipirometan oluşturmak üzere pirol ve bir aldehit arasında bir kondenzasyon reaksiyonudur.



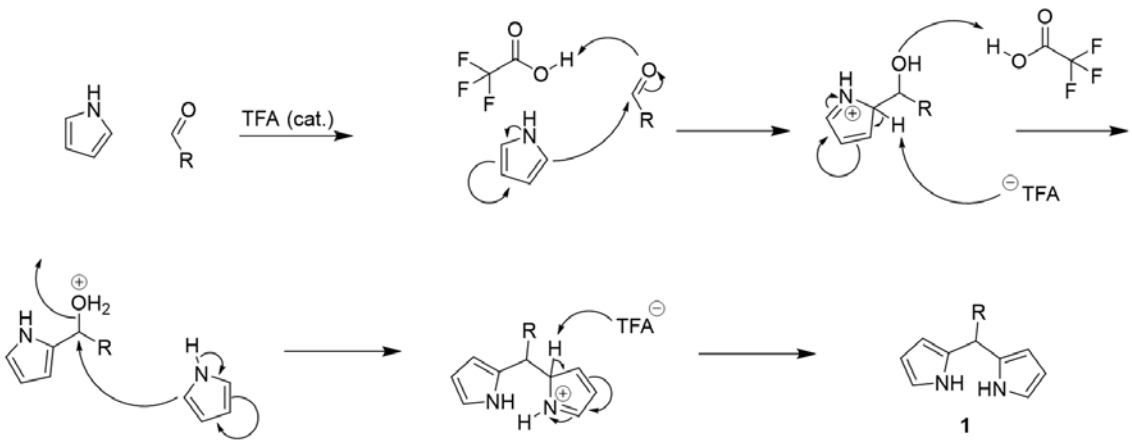
Şekil 1.7. Dipirometen (DPMe) 2 oluşturmak üzere pirol ve asit klorür arasındaki tek kap kondenzasyon reaksiyonu için önerilen basitleştirilmiş mekanizma

Aldehit zinciri, son Bodipy ürününde mezo-yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşir. İkinci reaksiyon, Şema 1.7. ve Şekil 1.8'de gösterildiği gibi DPMa 1'in oksidasyonu ve borilasyonudur. İlk adım için %71 ve ikinci adım için %40 verim ile mezo-tiyofen BODIPY'nin toplam verimi %28'dir. Genel olarak iki aşamalı prosedürlerin verimleri, mezo-alkillenmiş Bodipy'ler için prosedürlerinin sunulan verimlerinden daha iyidir. Bununla birlikte, bir yerine iki reaksiyon ve çalışma gereklidir.



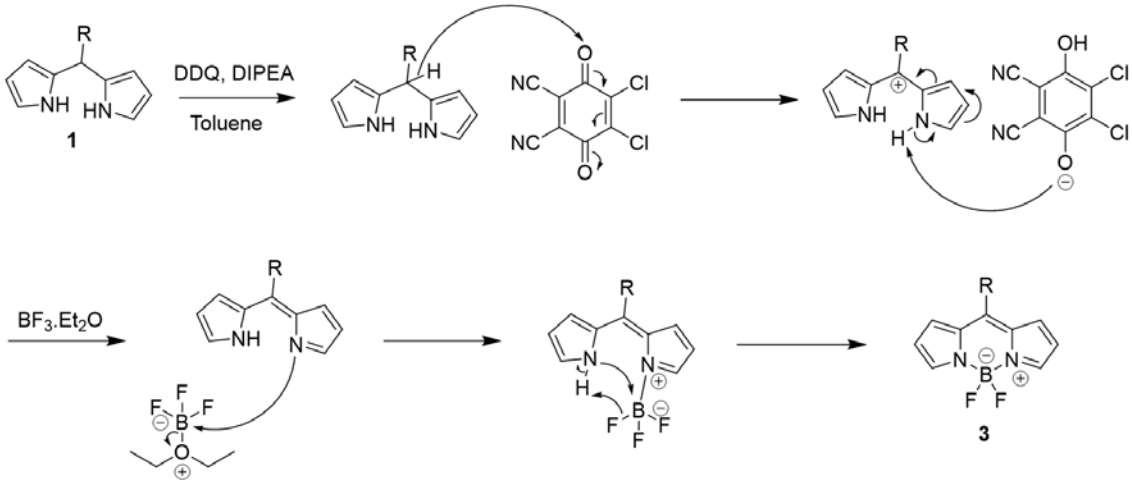
Şekil 1.8. İki aşamalı α-β sübstitüe edilmemiş mezo-tiyofen Bodipy (Squeo ve ark., 2015).

Ayrışma yavaştır, ancak zamanla sarıdan koyu kahverengiye bir renk değişikliği olarak gözlemlenebilir. Birinci aşamadaki kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen DPMa, DDQ ile oksitlenmiştir. Oksidasyonun ardından borilasyondan hiçbir Bodipy ürünü oluşmamıştır. Alkillenmiş DPMa ve ilgili ara ürünler, araştırma grubu tarafından başlangıçta beklenenden daha düşük bir stabilite göstermiştir. Mezo-alkillenmiş Bodipy'lerin sentezi, daha önce bildirilen bileşiklerle kıyaslanabilir görünmemektedir (Strandheim, 2019).



Şekil: 1.9. Dipirometan (DPMa) oluşturmak üzere pirol ve aldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu için önerilen basitleştirilmiş mekanizma 1.

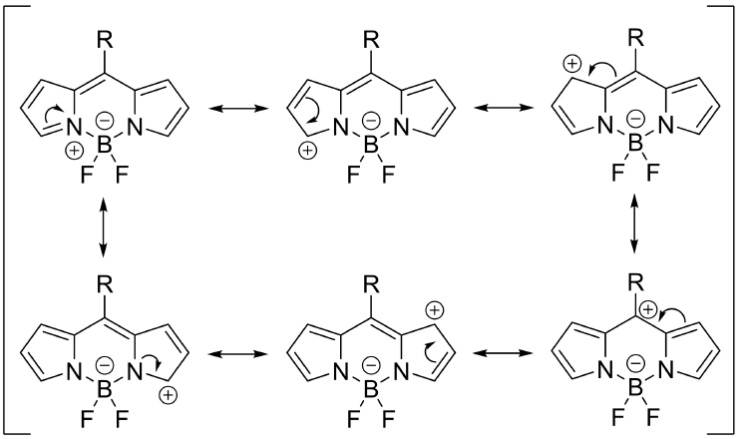
Elektron bakımından zengin tiyofenin katyonik ara ürünü için bir alkil grubundan çok daha fazla stabilize olduğu sonucuna varılabilir, mekanizma Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil. 1.10. Dipirometan (DPMa) 1 oksidasyonunun ardından Bodipy 3'ü vermek üzere borilasyon için önerilen basitleştirilmiş mekanizma

1.2.3. 2,6 pozisyonlu elektrofilik yer değiştirme

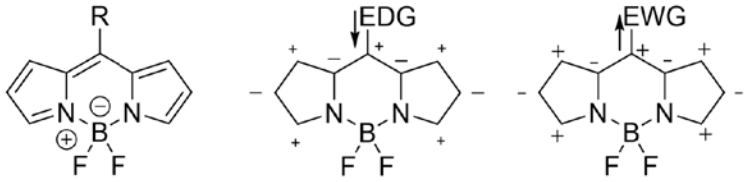
Aromatik halkalar, elektrofilik aromatik yer değiştirmede (EAS) nükleofil olarak reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon genellikle aromatik türevlendirme ana reaksiyonu olarak kullanılır. Bodipy çekirdeğindeki H atomlarını değiştirmek için bir EAS yer alabilir. Bodipy, Hückel kuralına uymasa da aromatik bir sistem olarak görülmektedir (Şekil 1.11.).



Şekil 1.11. Bodipy çekirdeğinin rezonans yapıları, sol alt ve üst yapılar mezo-bağın serbest dönüşü nedeniyle rezonans halindedir

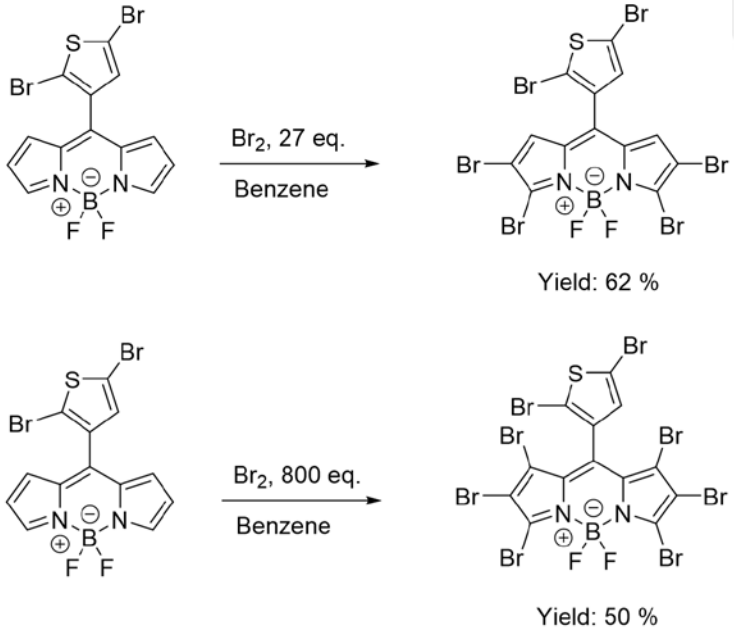
Bir elektrofilik yer değiştirmenin nerede gerçekleşeceğini belirlerken rezonans yapıları önemlidir. 1,3,5,7 konumlarındaki C atomları üzerindeki kısmi pozitif yük nedeniyle 2,6 konumları bir EAS'nin tercih edilen reaksiyon bölgeleridir. Elektrofile bağlı olarak, aromatik sistem, ilk yer değiştirme gerçekleştiğinde, daha sonraki EAS reaksiyonları için etkinleştirilir veya devre dışı bırakılır.

Brominasyon durumunda, bromlayıcı, daha sonraki elektrofilik saldırılar için zayıf bir şekilde deaktive olur. Bromun etkisizleştirici etkisi, bir substratın aşırı brominasyon riski açısından faydalıdır ve bölge seçici reaksiyonların gerçekleştirilmesini kolaylaştırır. Benzer şekilde mezo-yapıcı, Şekil 1.12'da gösterildiği gibi bir etkinleştirme veya devre dışı bırakma etkisine sahip olabilir.



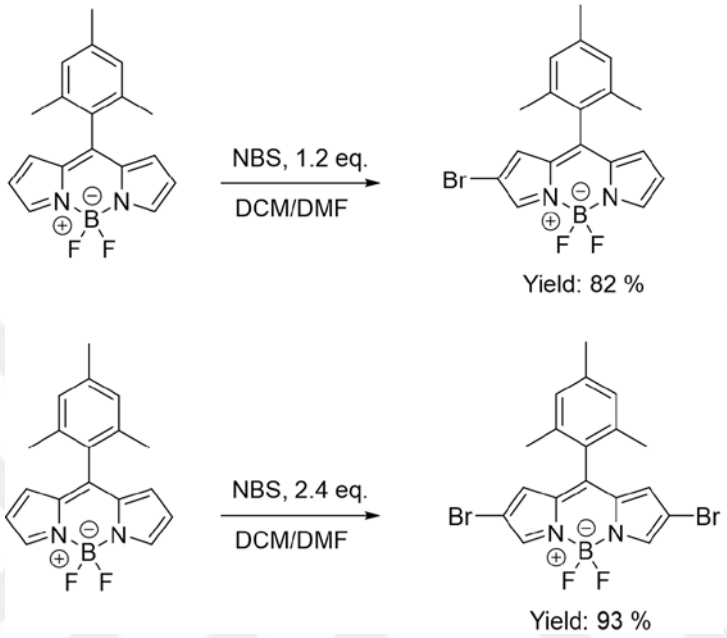
Şekil 1.12. Bodipy çekirdek sisteminin karbon atomları üzerindeki elektron bakımından zengin ve elektron eksikliği olan mezo-yer değiştirme etkisi. EDG = Elektron Donör Grubu, EWG = Elektron Akseptör Grubu

2,6-Halojenlenmiş Bodipy'ler geleneksel olarak 1,3,5,7-tetrametillenmiş Bodipy'lerden veya DPMa öncüsünün halojenasyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 1.13). Metil gruplarının bloke edici etkisi, reaksiyonun verimliliği açısından faydalıdır. Bölgesel seçici halojenasyon bağlanmamış α-β Bodipy'lerin sayısı ilk olarak 2008'de elde edilmiş (Choi ve ark., 2008) ve daha sonra geliştirilmiştir (Hayashi ve ark., 2011).



Şekil 1.13. Birinci bölgesel seçici halojenasyon α-β yer değiştirmemiş Bodipy türevi. Tam brominasyon α-β yer değiştirmemiş Bodipy.

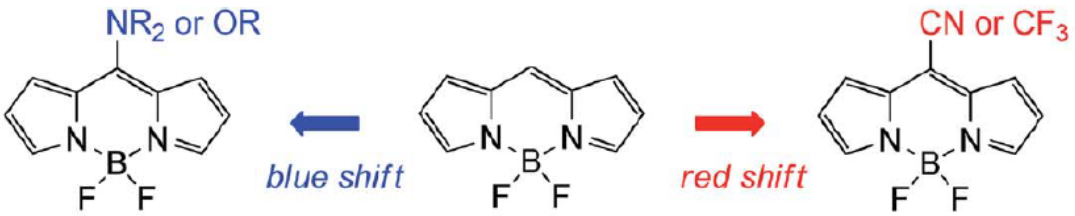
Benzen içinde Br_2 ile yapılan ilk deneyler tetra- ve hekza- bromo Bodipy boyaları sentezlenmiştir (Şekil 1.14.). Dibromo Bodipy bileşiklerinin izole edilmesinin zor olduğu kanıtlanmıştır (Choi ve ark., 2008). Şekil 1.14'te sentez prosedürü paylaşılmıştır (Hayashi ve ark., 2011) Şema 4.9.



Şekil 1.14. 2,6-pozisyonundan bromlanmış Bodipy türevi (Hayashi ve ark., 2011).

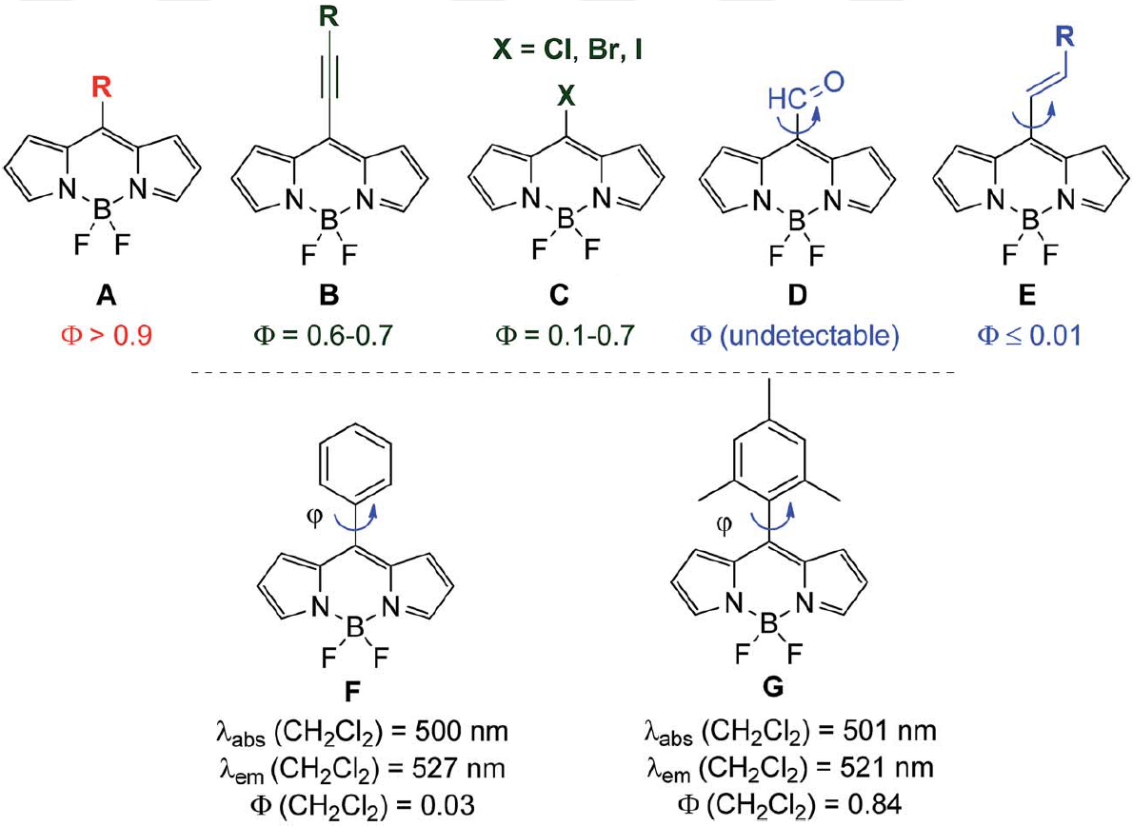
1.2. Bodipy Türevlerinin Absorpsiyon ve Emisyon Özellikleri

Şekil 1.15 ve Şekil 1.16, mezo pozisyondan substitüe edilmiş Bodipy türevleri paylaşılmıştır. Burada mezo pozisyonuna bağlanan grupların absorpsiyon ve emisyon dalga boylarını kırmızıya veya maviye kaydırdıkları gözlenmektedir. Genel olarak, absorpsiyon ve emisyon maksimumları elektron verici gruplar (EDG) maviye kaydırırken, elektron çekici gruplar ise (EWG) kırmızıya kaydırdığı gözlenmektedir. Bu bileşiklerde kırmızıya kaydırma etkisi artan konjugasyonla izah edilebilir.



Şekil 1.15. Mezo pozisyonundan sübstitüe edilmiş Bodipy türevleri (R bir alkil grubunun kısaltmasıdır)

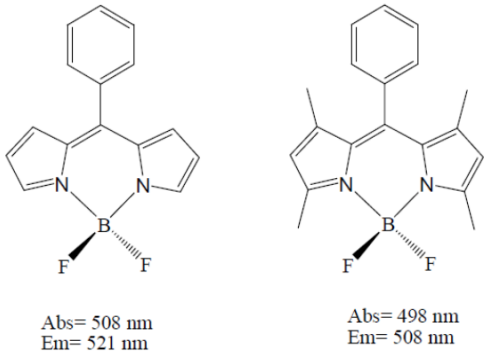
Doymuş karbon zincirleri ile mezo-alkilasyon, modifiye edilmemiş Bodipy boyası ile karşılaştırıldığında genellikle optik özellikleri etkilenmez.



Şekil 1.16. Mezo-sübstitüe Bodipy boyalarının floresan kuantum verimleri (R bir alkil grubunu temsil eder)

Sentezlenen farklı Bodipy çekirdekleri birbirlerine benzeyen güçlü floresan, keskin absorpsiyon ve emisyon pikleri göstermektedir. Bileşiğin yapısında çoğalan substitüentlerle birlikte absorpsiyon ve emisyon piklerinde kırmızıya doğru kayma olur.

Sekiz pozisyonundaki substitüentlerde ise floresan özelliklerinde pek fazla değişiklik olmamaktadır. Pirolik ünitedeki 1-7 veya 3-5 pozisyonlarına hacimli gruplar bağlanırsa floresan şiddetinde azalma meydana gelmektedir.



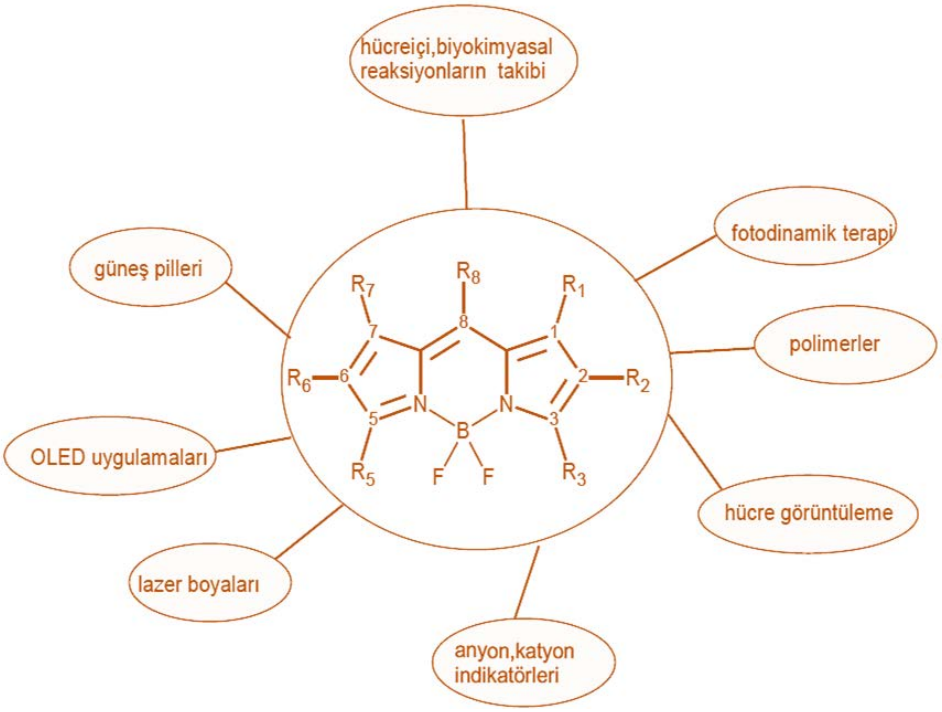
Şekil 1.17. 1,7 pozisyonlarındaki hacimli alkil substitüentlerin aril-Bodipy üzerine etkisi

Bodipy bileşikleri kimyasallara ve ışığa karşı dayanıklı yapılardır (Hinkeldey ve ark., 2008). Absorbsiyon katsayıları (ε) 50000-100000 cm^{-1} aralığında değişebilmektedir ve aynı zamanda görünür bölgedeki ışınları yoğun absorblama kapasitesine sahiptir. Bodipy bileşikleri floresans kuantum verimleri yüksek bileşiklerdir. Ayrıca pirol halkasına bağlı sübstitüe gruplar arttıkça bu verim daha çok artabilmektedir. Bodipy bu özelliği sebebiyle en önemli floroforlar arasında yer alır (Lin, 2010).

Çözücü ve pH gibi parametrelere bağlı olarak Bodipy bileşiği emisyon ve absorbsiyon değerlerinde önemli değişiklikler göstermektedir. Bodipy de yer alan sübstitüe gruplar ile BODIPY çekirdeği arasında elektron geçişi olur ise bu gruba ait fotofiziksel özellikler değişkenlik göstermektedir. Bodipy bileşiklerine farklı gruplar bağlanmasıyla baz-asit ve anyon-katyon indikatörü olarak kullanılabilmektedirler (Sevinç, 2013).

1.3. Bodipy Bileşiklerinin Bazı Kullanım Alanları

Bodipy boyaları güneş pilleri, lazer boyaları ve polimerler başta olmak üzere, birçok alanda kullanılmaktadır. Bazı Bodipy bileşikleri ticari olarak uluslararası kimya şirketleri tarafından da satılmaktadır (Şekil 1.18) (Loudet ve Burgess, 2007).



Şekil 1.17. Bodipy bileşiklerinin bazı kullanım alanları

Bodipy bileşikleri ile biyomoleküller arasında kimyasal bağlar oluşabilmektedir (Yıldırım, 2014). Bu sayede floresan monosakkarit ve amin probları geliştirilmiş ve bu moleküllerin florometrik yöntemleri ile analizinin yapılmasına olanak sağlamıştır. Yıldırım ve ekibi oleik asit bulunduran yapıları kendilerinin sentezlediği Bodipy bileşikleri sayesinde floresans mikroskobu altında görüntülemesini başarmışlardır (Yıldırım, 2014).

Diğer taraftan enerji transfer mekanizmalarından faydalanılarak Bodipy temelli bileşikler çeşitli katyon ve anyon sensörleri geliştirilmişlerdir. Anyon-katyon sensörlerinde reseptör grup büyük oranda veya sadece belli bir anyon-katyon ile

etkileşime girmesi gerekmektedir. Diğer anyonların ve katyonların ortamda bulunması floresan özellikte herhangi bir değişime yol açmamaktadır (Yıldırım, 2014)

Bodipy bileşikleri yüksek molar absorpsiyon, keskin floresans emisyonu, yüksek floresans kuantum verimleri ve yüksek fotofiziksel kararlılığı, optik ve kimyasal özellikleri sebebiyle floresan özellik gösteren bileşikler arasında çok önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda, Bodipy çeşitleri singlet oksijen üreten gruplarla fonksiyonize edilerek (örneğin iyodür grupları), fotodinamik terapi ajanları olarak kullanılmışlardır, bununla birlikte yaygın olarak porfirinlerle ve ftalosiyaninlerle birleştirilmektedir (Yogo ve ark., 2005; Erbas ve ark., 2009; Ozlem ve Akkaya, 2009; Wang ve ark., 2010). Fotonik organik bazlı materyallere son günlerde ilgi artmış ve Bodipy'ler, yeni lazer davranışı ve son derece etkili bağ yolu ile ve boşluk yolu ile enerji transferi gösteren bileşiklerin bu sınıfının çok önemli bir birimi olarak gelişmektedirler. Bütün bunlar sonucunda uygulama alanlarını aşağıdaki şekilde sıralaması mümkündür.

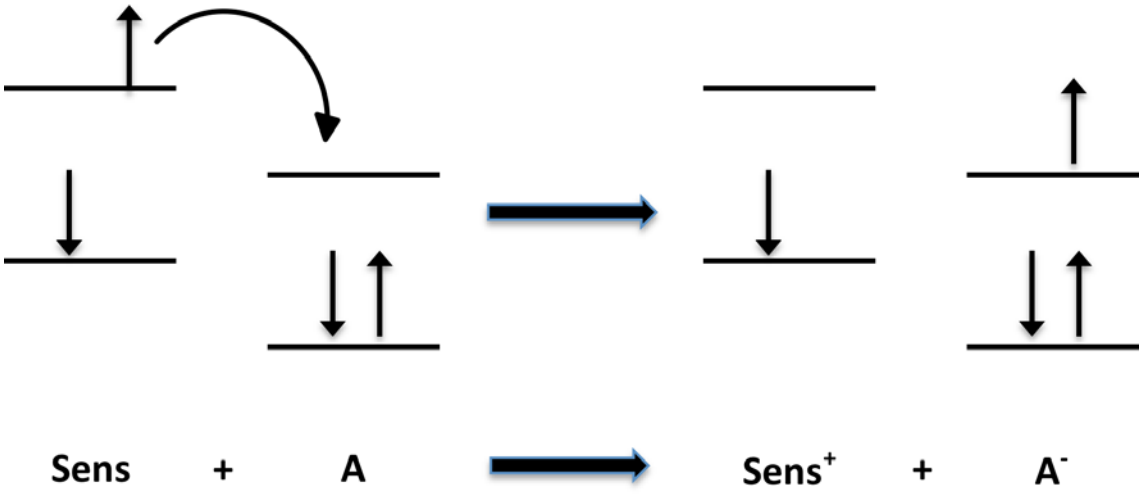
Fotodinamik terapi için ajan,
• Işık toplama sistemleri,
• Enerji transfer kasetleri,
• Boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri,
• Metal katyonları için kemosensör,
• Polimerler,
• Kemosensör alanında aktif florofor,
• OLED uygulamaları,
• Lazer boyalar.

1.4. Bodipy Bileşikleri İçin Enerji Transfer Mekanizmaları

1.4.1. Foto İndüklenmiş Elektron Transferi (PET)

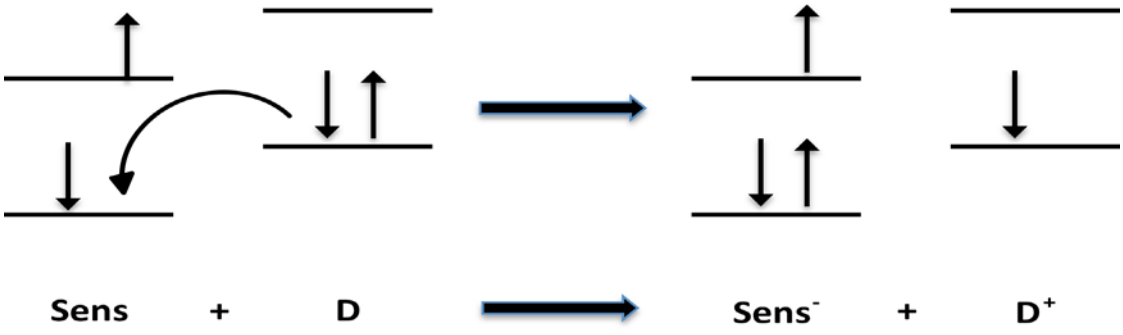
Foto İndüklenmiş Elektron Transferi veya Işın Etkili Elektron Transferi (PET), en yaygın olarak kullanılan floresan algılama mekanizmalarından biridir. İki yoldan geçebilir: sırasıyla donör sensör (Redüktif Elektron Transferi) ve akseptör sensör olmak üzere (Oksidatif Elektron Transferi) (Anslyn ve Dougherty, 2006). Şekil 1.8'te

gösterildiği gibi, foto-uyarılmış florofordan analit içermeyen alıcının LUMO'suna bir elektron transferi, sensörün "turn off" durumunu oluşturur. Akseptör analiti bağladığında, PET işlemi yasaklandığı için gerçekleşmeyecektir ve böylece florofor "turn on" hale gelmiştir (Şekil 1.18.).



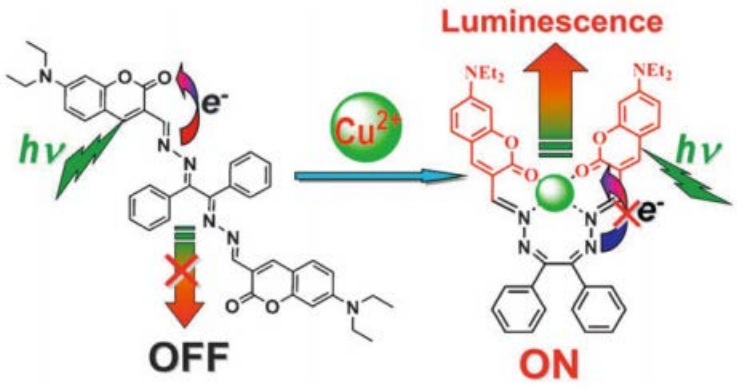
Şekil 1.18. Alıcılı PET floresan probu

Benzer şekilde, Şekil 1.19'da gösterildiği gibi, analit içermeyen donörün HOMO'sundan foto-uyarılmış florofora elektron transferi, sensörün "turn off" durumunu oluşturur. Ayrıca donör analiti bağladığında PET işlemi yine yasak hale gelir ve böylece florofor "turn on" hale gelmektedir.



Şekil 1.19. Oksidatif ve redüktif PET için molekül orbital diyagramları

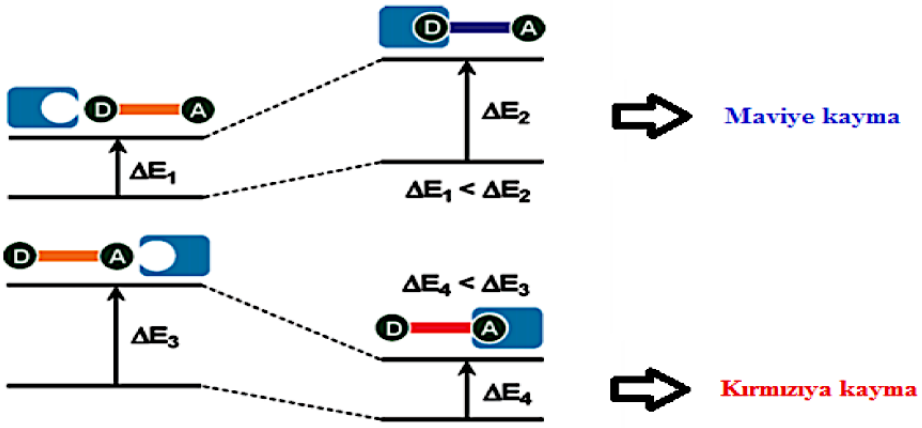
Guangjie Hu ve çalışma arkadaşları tarafından canlı hücrede Cu^{2+} görüntülenmesi için açık bir PET floresan sensörü geliştirilmiştir (He ve ark., 2010). Sensör, N atomundan florofora elektron aktarımı nedeniyle normalde floresan değildir. Bununla birlikte, Cu^{2+} varlığında sensör bazı bağları açılır ve Cu^{2+} ligand tarafından Şekil 1.20'de gösterildiği gibi tutulur.



Şekil 1.20. Cu^{2+} için bir PET floresan sensörü

1.4.2. Molekül İçi Yük Transferi (ICT)

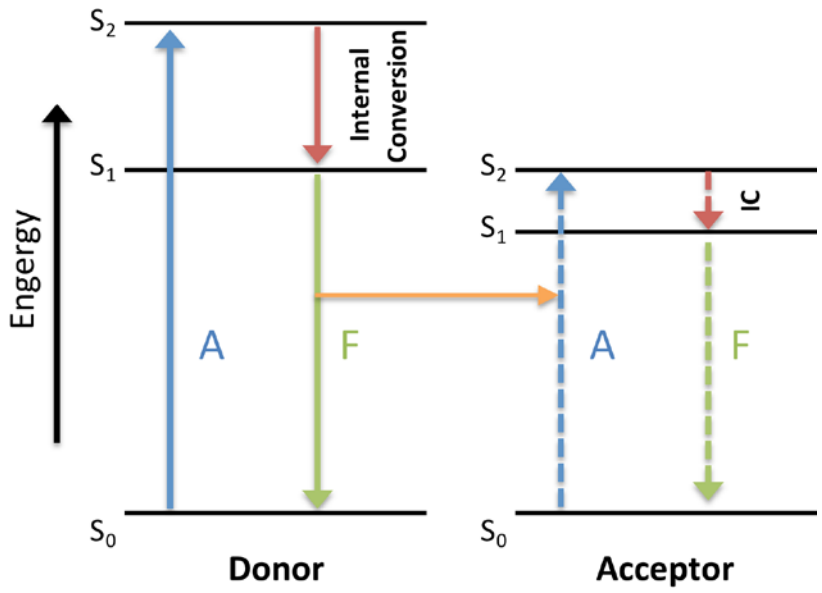
Florofor bir molekül üzerinde amino veya alkil grupları gibi donör gruplar bulunduğunda molekül elektron çekici bir gruba bağlanırsa, belirli dalga boyunda uyarılma neticesinde donörden gruptan akseptöre gruba doğru gerçekleşen enerji transferine molekül içi yük transferi denilmektedir. Burada mevcut dipol momentte bir değişim oluşur ve floroforun kimyasal çevresine bağlı olarak dalga boyunda bir kaymaya neden olur. Burada gerek ligandın yapısal özelliği gerekse metal atomunun yük ve yarıçapı bu enerji transferinin oluşumunda etkili olacaktır. Dolayısıyla kompleks reaksiyona katılan metal iyonu molekül içi yük transferinin miktarını değiştirmektedir. Donör karakterli yapılar metal iyonuna bağlandığında azalan konjugasyon dalga boyunun maviye doğru kaymasına sebep olur (Şekil 1.22) (Rubtsov ve ark., 1999; Valeur ve Berberan-Santos, 2012).



Şekil 1.21. Molekül İçi Yük Transferi (ICT) Mekanizması.

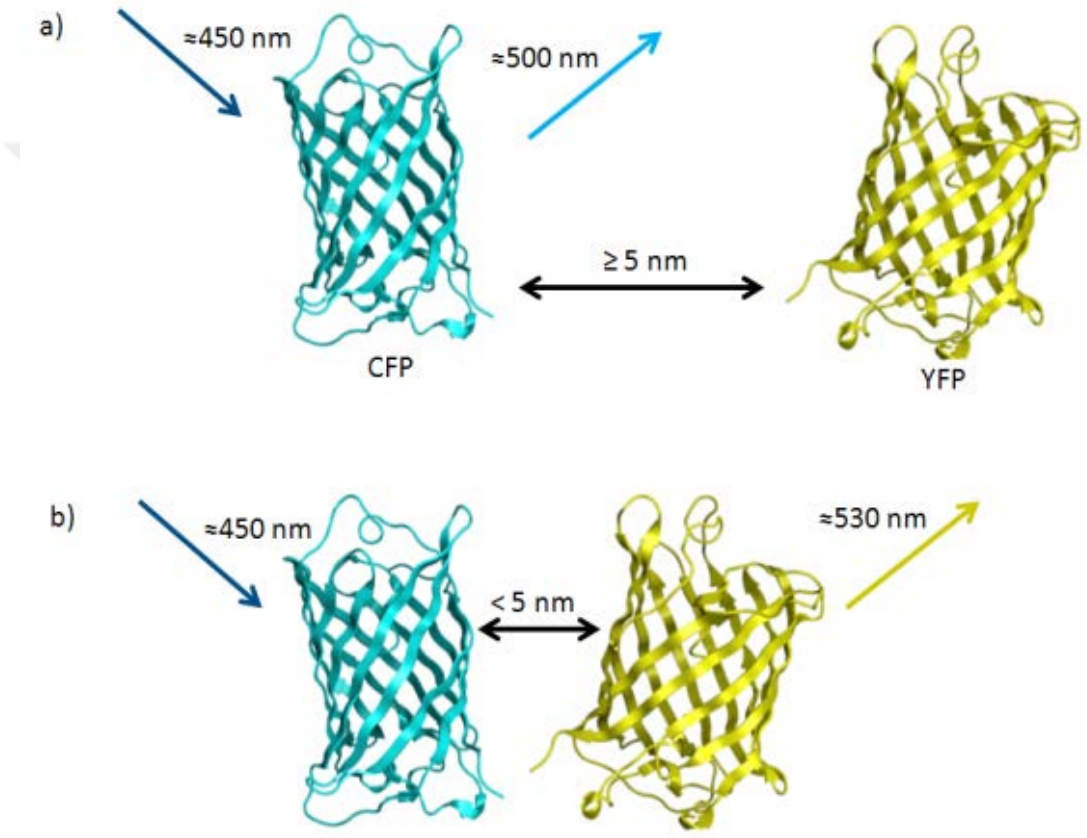
1.4.3. Förster Rezonans Enerji Transferi (FRET)

Förster Rezonans Enerji Transferi, iki florofor, bir donör ve bir akseptör arasındaki enerji transferini tanımlayan bir flüoresans mekanizmasıdır (Pawley, 2006). Uyarılmış durumdaki bir donör florofor, enerjiyi sanal fotonlar şeklinde bir alıcıya anında aktarabilir (Şekil 1.22) (Griep ve ark., 2012). Bu mekanizmanın etkinliği, donör ile akseptör arasındaki mesafenin altıncı kuvveti ile ters orantılıdır (Harris, 2010). Bu özellik, FRET'i iki florofor arasındaki mesafeyi ölçmede çok kullanışlı hale getirir.



Şekil 1.22. FRET prosesinin Jablonski Şeması

FRET, bir dizi sistemde mesafeyi ölçmek ve moleküler etkileşimleri saptamak için kullanılmıştır ve biyoloji ve kimyada uygulamaları vardır. Biyolojide en yaygın olarak kullanılan FRET florofor çiftlerinden biri CFP-YFP (camgöbeği floresan proteini -sarı floresan proteini) çiftidir (Şekil 1.23.) (Lakowicz, 2006).



Şekil 1.23. CFP--YFP çiftinin çizimleri (uzak ve yakın)

CFP ve YFP arasındaki mesafe 5 nm'den büyük olduğunda, uyarılmış CFP'den yayılan enerji YFP tarafından absorbe edilemez ve bu da CFP'den doğrudan 500 nm dalga boyunda floresan emisyonuna neden olur. Mesafe 5 nm'den az olduğunda, FRET gerçekleşir ve YFP'den 530 nm dalga boyunda bir floresan elde edilir (Crone ve ark., 2013).

1.5. Floresans Kuantum Verimi ve Lüminesans Yaşam Ömrü

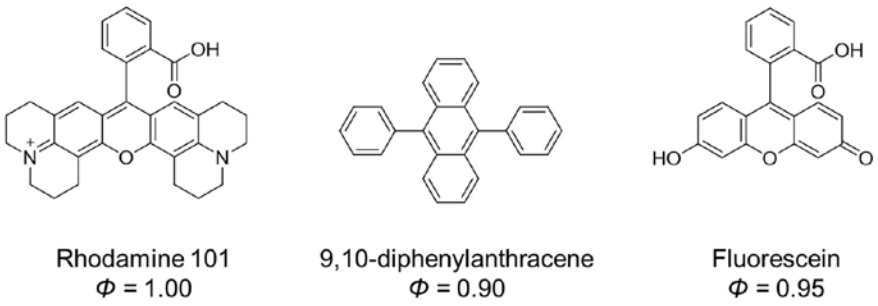
Bir moleküldeki floresans yapan grupların sayısının soğurulan molekülün tamamına oranına o molekülün floresan kuantum verimi denir. Floresans verimi en yüksek floresanslı bir molekül için maksimum 1 olarak hesaplanır (Floresein gibi) (Şekil 1.24). Floresans ışıması yapmayan moleküller için ise bu değer sıfıra yaklaşırken teorik floresans kuantum verimi şu formülle hesaplanır (Han ve Burgess, 2010).

$$\Phi_F = \Phi_{F_{(Std)}} \frac{F.\ A_{Std}.\ n^2}{F_{Std}.\ A.\ n^2_{Std}}$$

ΦF	Kuantum verimi
ΦFStd	Standardın kuantum verimi
F	Örneğin floresans emisyon eğrilerinin altındaki alan
FStd	Standardın floresans emisyon eğrilerinin altındaki alan
A	Örneğin uyarma dalga boyundaki absorbans değeri
AStd	Standardın uyarma dalga boyundaki absorbans değeri
n	Örneği çözmede kullanılan çözücünün kırılma indisi
nStd	Standardı çözmede kullanılan çözücünün kırılma indisi

Şekil 1.24. Floresans kuantum verimi hesaplama denklemi

Çok yüksek kuantum verim değerleri sergileyen bileşiklerin örnekleri arasında rodamin boyaları, (Kubin ve Fletcher, 1982) (Karstens ve Kobs, 1980) 9,10-difenilantrasen, (Hamai ve Hirayama, 1983) ve floresein yer alır (Brannon ve Magde, 1978). Bu bileşikler in yapıları, kuantum verim değerleriyle birlikte Şekil 1.25'te gösterilmektedir.



Rhodamine 101
Φ = 1.00

9,10-diphenylanthracene
Φ = 0.90

Fluorescein
Φ = 0.95

Şekil 1.25. Bazı floroforların yapıları ve kuantum verimleri (Karstens ve Kobs, 1980) (Hamai ve Hirayama, 1983) (Brannon ve Magde, 1978).

Bir lüminesans molekülün bir diğer önemli özelliği, lüminesans yaşam ömrüdür, τ. Bu, bileşiğin temel duruma geri durulması önce uyarılmış durumda geçirdiği ortalama süredir (Geddes ve Lakowicz, 2007). Floresans rastgele bir süreç olduğundan, her molekül uyarılmış durumda aynı miktarda zaman harcamayacaktır. Ömür, aşağıdaki denklemle floresan oranı ile ilgilidir (Şekil 1.26.):

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}}$$

Şekil 1.26. Lüminesans yaşam ömrü hesaplama denklemi

Floresans hızı Γ hesaplandıktan veya ölçüldüğünde, lümoforun doğal ömrü olan τn'yi hesaplamak mümkündür. Doğal yaşam süresi, herhangi bir lüminesans olmayan sürecin yokluğunda uyarılmış halde harcanan ortalama süredir.

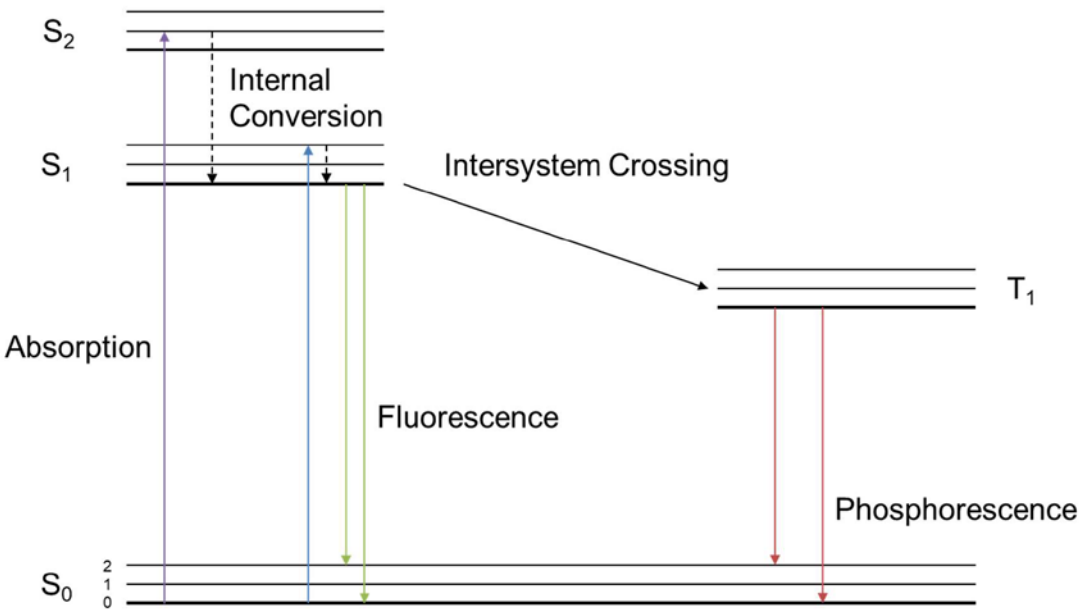
Yüksek bir iç dönüşüm oranı, ışıma yapmayan süreçlere katkıda bulunduğundan, lüminesans bir molekülün kuantum verimini düşürebilir. Özellikle, nitro grupları içeren aromatik bileşikler tipik olarak büyük k_{nr} değerlerine sahiptir ve sonuç olarak, zayıf emisyonludur. Ayrıca, klor gibi ağır atomlar, sistemler arası sistem geçişini kolaylaştırabilir ve bu da daha düşük emisyon oranlarına sebep olur (Geddes ve Lakowicz, 2007).

,

1.6. Floresansın tanımı ve Jablonski diyagramı

Floresans, elektromanyetik radyasyonu emen bir maddenin ışık biçimindeki emisyonudur. Lüminesans terimi ilk kez 1888'de Eilhard Wiedemann (Arroyo ve ark., 2009) tarafından tanıtıldı. Lüminesans, kimyasal reaksiyonlar, elektronik uyarma ve benzeri birçok nedeni olan bir soğuk cisim radyasyonudur. Isıdan kaynaklanmayan ışık şeklinde bir emisyondur. Fotolüminesans olarak adlandırılan birçok lüminesans türü vardır. Fotolüminesansın iki alt türü vardır: floresan ve fosforesans. Genellikle floresan, elektronik gevşeme sürecindeki enerji kaybından dolayı absorbe edilen elektromanyetik radyasyona kıyasla daha uzun bir dalga boyuna sahiptir. Bununla birlikte, emilen radyasyon yeterince yoğun olduğunda, maddenin aynı anda iki fotonu emmesi mümkündür. O zaman floresan dalga boyu fotonunkinden daha kısa olabilir (Zhang ve ark., 2012).

Moleküler düzeyde, bir elektron daha yüksek bir enerji durumuna uyarıldığında ve temel durumuna gevşediğinde floresan meydana gelir. Bu ilerlemede enerji, bir ışık fotonu yayan bir formda serbest bırakılacaktır. Bir molekülün iki durum arasındaki elektronik durumlarını göstermek için Jablonski Diyagramı adı verilen bir diyagram sunulmuştur (Şekil 1.27.).



Şekil 1.27. Jablonski floresan diyagramı

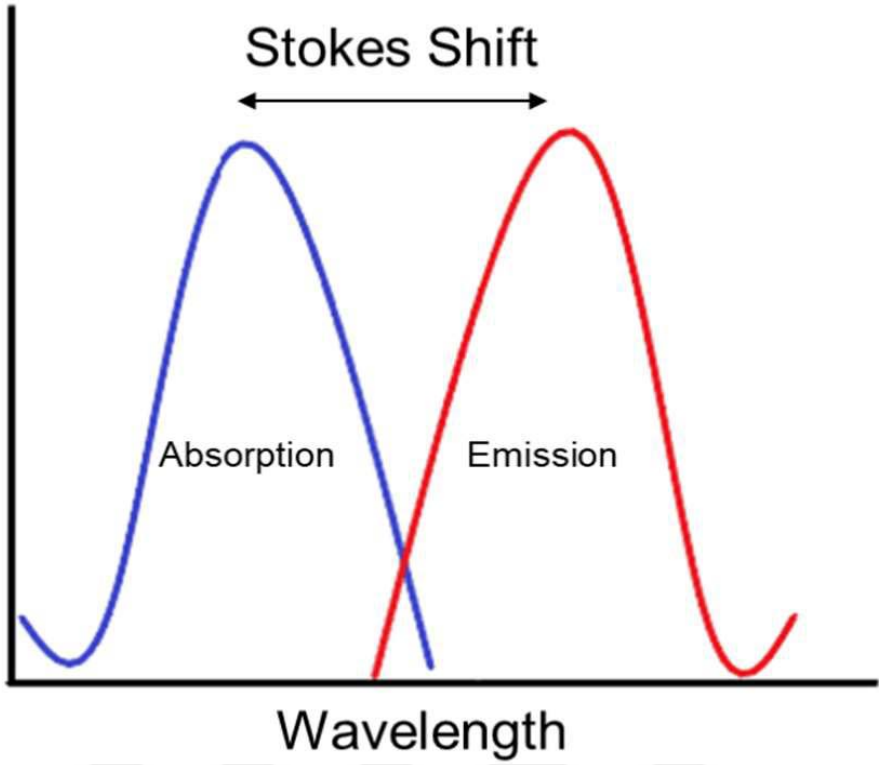
Diyagramda gösterilen işlemler şunları içerir:

- Absorpsiyon – Işığın absorpsiyonu, bir elektronu temel durumdan S_0, daha yüksek enerjili uyarılmış duruma, S_1 veya S_2'ye uyarır.
- Dahili Dönüşüm – S_1'in en düşük enerjili titreşim seviyesine hızlı geçişi içeren ışımasız bir süreç.
- Floresans – Singlet uyarılmış halin emisyonu, S_1.
- Sistemler Arası Geçiş – Bu, singlet halin S_1'den triplet halin T_1'e bir dönüştürme işlemidir.
- Fosforesans – Uyarılmış bir triplet halin emisyonu, T_1.

Bu proseslere ek olarak, bir elektronun S_0 temel durumuna geri dönüşü ışımasız ek yollar olduğunu da belirtmekte fayda var. Floresan, tipik olarak 10^{-9} – 10^{-6} s ömürleri olan çok hızlı bir süreçtir. Bu kısa ömürler, spin seçim kuralının bir sonucudur; kuantum spin sayısında S_1'den S_0'a bir değişiklik olmadığından, floresan resmi olarak spine izin verilir ve dönüş hızla gerçekleşir (Harris ve Bertolucci, 1989). Tersine, fosforesans ömürleri nispeten daha uzundur ve >100 s'ye kadar uzayabilir. Bunun nedeni, spin kuantum sayısının T_1 ve S_0 arasında değişmesi gerektiğinden, spin seçim kuralının fosforesansta kırılmasıdır.

1.7. Stokes Kayması

Bir bileşikten çıkan emisyon enerjisi, absorpsiyon enerjisinden daha düşüktür. Bunun nedeni, floresan veya fosforesans emisyonundan önce dahili dönüşüm ve sistemler arası geçiş gibi ışınımsız süreçler yoluyla kaybedilen enerjidir. Absorpsiyon ve emisyon arasındaki enerji farkı Stokes kayması olarak bilinir ve ilk olarak on dokuzuncu yüzyılın ortalarında G. G. Stokes tarafından rapor edilmiştir (Şekil 1.28.) (Stokes, 1852).



Şekil 1.28. Stokes kaymasını gösteren diyagram

1.8. Kasha'nın Diyagramı

İç dönüşüm süreçleri ve uygun olduğunda, sistemler arası geçiş, emisyonun yalnızca lüminesans bir molekülün en düşük enerjili uyarılmış durumundan meydana gelmesine neden olur. Bunun sonucu olarak, emisyon profilleri genellikle türleri uyarmak için kullanılan ışığın dalga boyundan bağımsızdır, yani gelen ışığın enerjisinden bağımsız olarak emisyon spektrumu aynı görünecektir. Bu, 1950'de bilim insanı tarafından ilk kez bildirmiş ve Michael Kasha'nın adını taşıyan Kasha kuralı olarak bilinir (Kasha, 1950). Yıllar boyunca bu kuralın birçok istisnası rapor edilmiştir, ancak yakın tarihli bir çalışmada bazısı yeniden değerlendirilmiş ve incelenen bileşiklerinden biri dışında hepsini bulmuştur. Kurala ilişkin daha önce bildirilen istisnaların çoğunluğunun ya saf olmayan numuneler ya da gaz fazında yetersiz birleştirilmiş titreşim gevşemesi olan moleküler sistemler olduğu bulunmuştur (Del Valle, 2019).

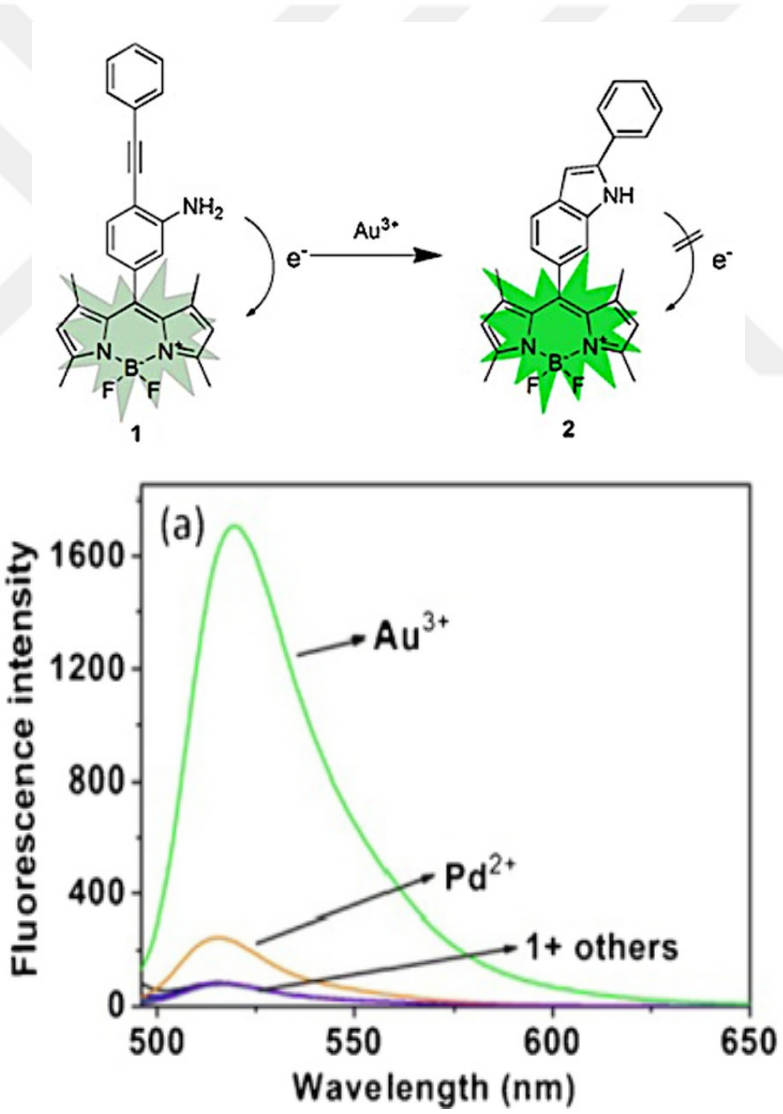
1.9. Floroforlar

Florofolar, sırasıyla ışık absorpsiyonu ve emisyonu ile uyarma ve çıkış işlemlerinden geçebilen kimyasallardır. Normalde aromatik gruplara ve/veya çoklu π bağlarına sahiptirler. Moleküler yapının karmaşıklığı ve sentetik yöntem açısından, florofor molekülleri dört kategoride sınıflandırılabilir: proteinler ve peptitler, küçük organik bileşikler, sentetik oligomerler ve polimerler ve çok bileşenli sistemler (Liu ve ark., 2013). Floroforların performansını tanımlamak için kullanılan floroforların bazı özellikleri vardır: maksimum uyarma ve emisyon dalga boyu, molar absorpsiyon, kuantum verimi, ömür ve stok kayması. Tüm bu özellikler arasında maksimum emisyon ve kuantum verimi en önemlileridir. Farklı dalga boylarının maksimum emisyonu, floroforları 3 kategoriye ayırır: ultraviyole bölgesi (200 nm – 380 nm), görünür bölge (380 nm – 750 nm) ve yakın IR bölgesi (750 nm – 1000 nm). Farklı kategorilerdeki floroforların farklı uygulama alanları vardır. Kuantum verimi, emilen ışıktan yayılan flüoresansa enerji transferinin verimliliğini temsil eder. Yayılan ışın sayısının soğurulan ışın sayısına oranı olarak tanımlanabilir. Genel olarak konuşursak, π-yapısını genişletmek daha büyük bir dalga boyuna yol açar, bu da bir floroforu daha kullanışlı hale getirir. Floresans spektroskopisinin bazı uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir:

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

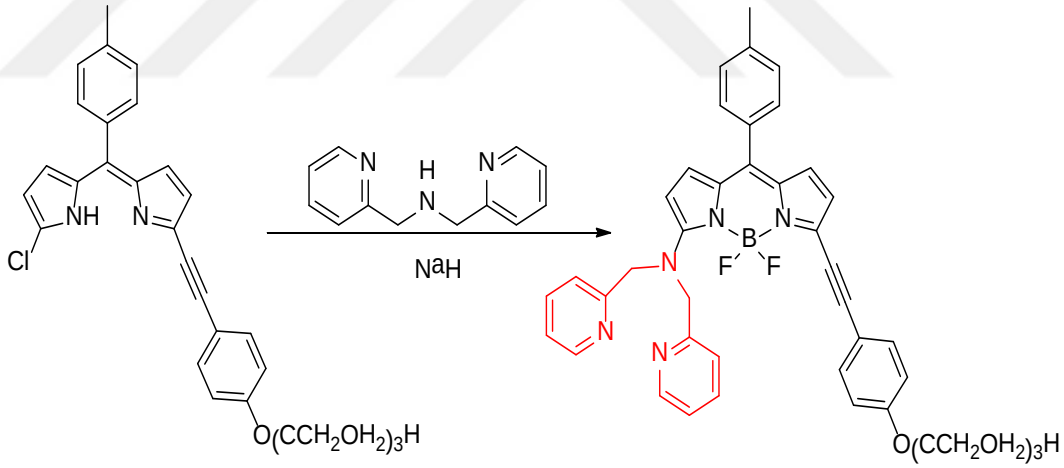
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2017 yılında Wang ve arkadaşları Au^{3+} iyonları için Bodipy temelli bir floresans prob dizayn edip hazırlamışlardır. Hazırlanan Bodipy'nin parçası anilinden metal iyonuna bir enerji transferi gerçekleşmiş ve spektroskopik ölçümlerle desteklenmiştir. Çalışmaların sonunda bu probun mükemmel bir Au^{3+} sensörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar kullanılabilirlik açısından canlı hücrelerde biyo-görüntüleme metodu ile test edilerek Au^{3+} için sensör karakteri doğrulanmıştır (Wang ve ark., 2016).



Şekil 2.1 Farklı sensörlerin dalga boyları,

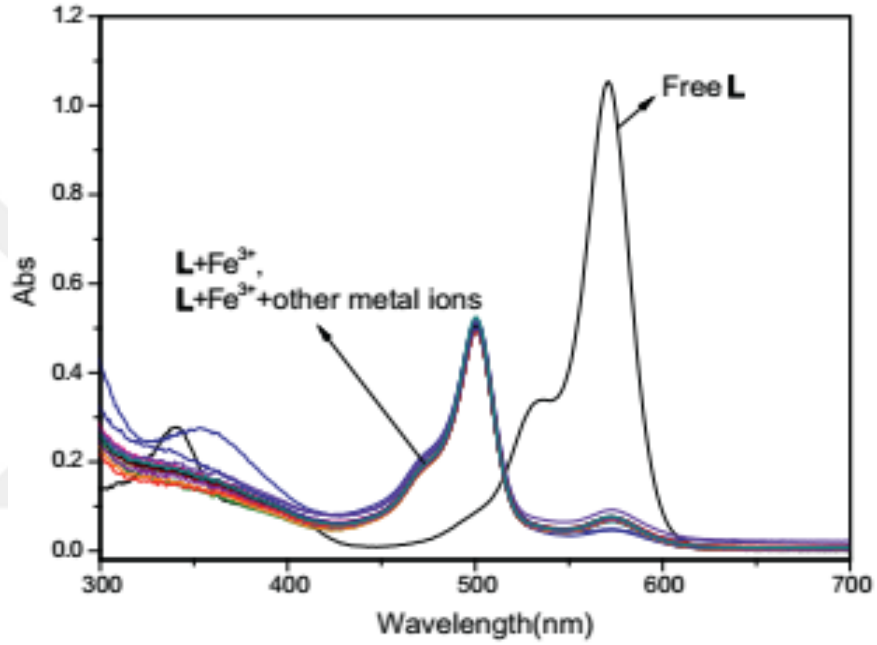
Di-2-pikolilamin amin türevleri kemo sensörlerde kullanılan şelatlaşma uçlarındandır. Bu şelatlaşma gurupları bağlı oldukları floroforların özelliklerine göre canlı hücrelerde genellikle çinko, civa ve bakır iyonlarının tanınmasında seçici olarak davrandıkları literatür çalışmalarında gözlenmiştir (Zhu ve ark., 2010). Ayrıca di-2-pikolilamin amin guruplarının rotasyon yapabilmeleri sayesinde turn on-off sensörlerin sentezinde de en çok kullanılan guruplardandır. Tip II reaksiyonların floresan azadipyrometane ligandı pikol amin gurupları ile sübstitüe edildiklerinde elde edilen sensörlerin ekstinksiyon katsayısının ve kuantum verimlerinin artması hücre membranlarından daha kolay geçebilmeleri ve floresan mikroskopta görüntüleme kalitesinde bir artışa neden olması hedeflenmiştir (Liu ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2012; Suzuki ve Yokoyama, 2015). Di-2-pikolilamine amin türevi olan bileşiklerin sentezinde, ikincil aminler reaksiyonlarda paladyum katalizörlüğünde, sodyum hidrür gibi güçlü bazlar eşliğinde ya da direkt brom ile yer değiştirme reaksiyonu sayesinde sentezlenmiştir (Li ve ark., 2012; Ma ve ark., 2015).

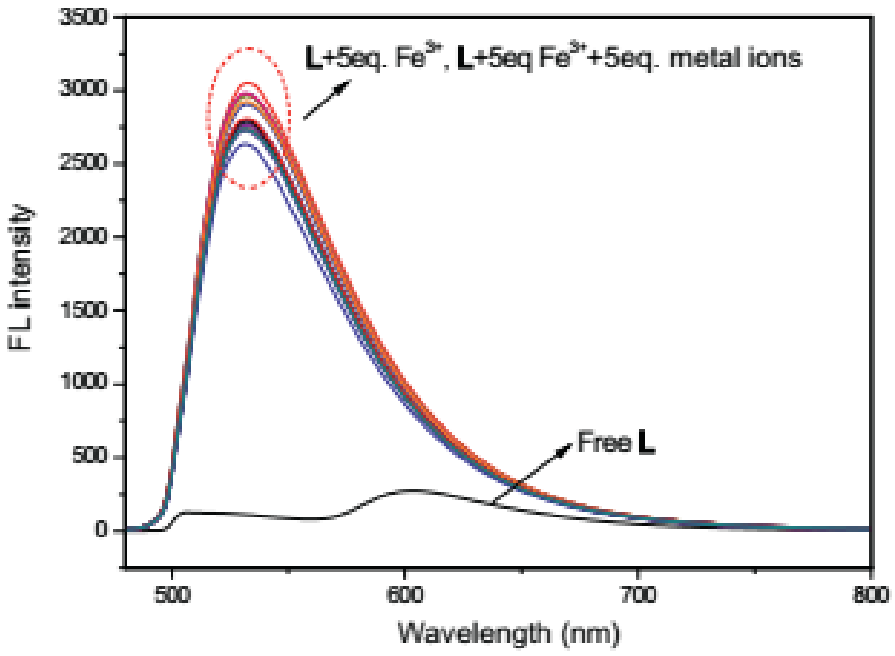


Şekil 2.2 Amin türevi olan bileşiklerin sentezinde, ikincil amin reaksiyonlarında direkt brom ile yer değiştirme reaksiyonu

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Fe^{3+} iyonları için Bodipy temelli kolorimetrik floresans kemosensör tasarlamışlar ve bu sensörün Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarına karşı Fe^{3+} iyonuna karşı daha seçici olduğunun sonucuna varmışlardır. Fe^{3+} iyonu varlığında bir maviye kayma gözlenmiş ve absorpsiyon maksimumu 571 nm'den 502

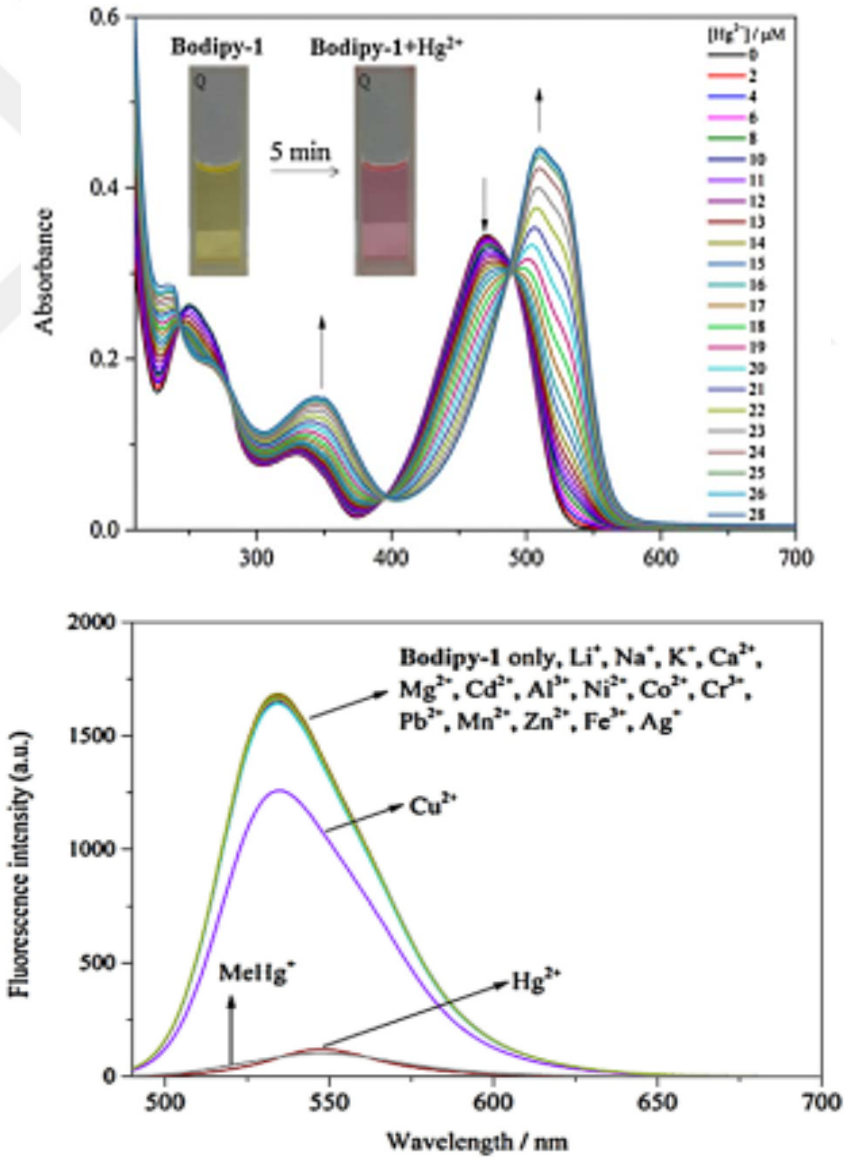
nm'ye kaymıştır. Burada absorpsiyonda değişim oranı 268 kat olarak belirlenmiş ve çözeltinin rengi pembeden sarıya dönmüştür. Emisyon spektrumunda bu değer 40 katlık bir floresans şiddet artışı ve 604 nm'deki maksimumun 530 nm'ye kayması ile neticelenmiştir. Kompleks sitokiyometrisi Job metodu ile belirlenmiştir. Daha sonra bu başarılı sonuçlar canlı hücrelerde biyo görüntüleme ile desteklenmiştir (Wang ve ark., 2015).





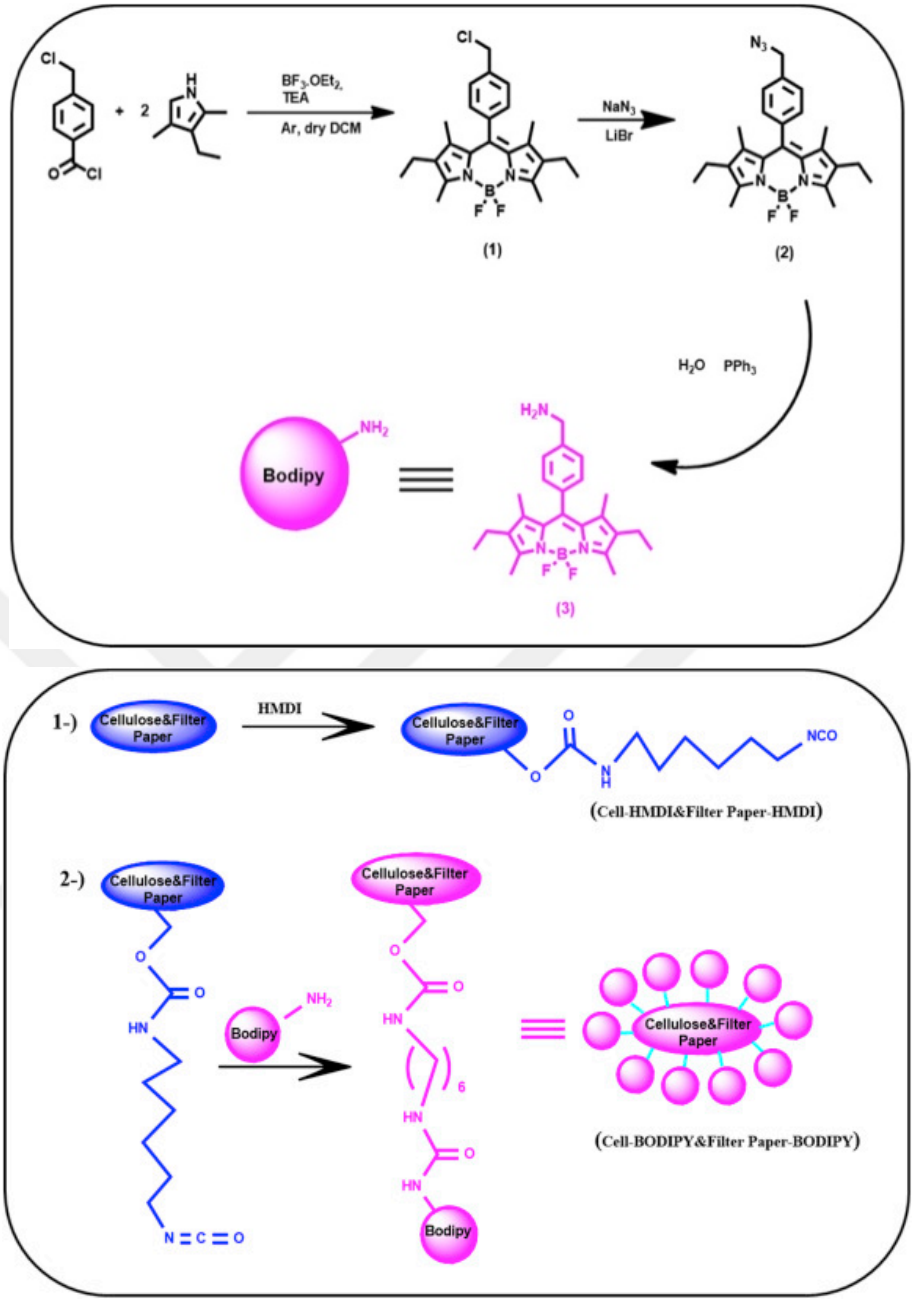
Şekil 2.3. Fe^{3+} iyonları için Bodipy temelli kolorimetrik floresans kemosensör absorbsiyon grafiği

Deng ve arkadaşları 4,4-difloro-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) temelli boyar madde hazırlamışlardır ve bu bileşiklerin floresans ve absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Deng ve ark., 2017). Yapılan çalışmalarda hazırlanan bileşiğin Hg^{2+} iyonuna karşı seçici olduğunun tespiti yapılmıştır. pH 6-10 aralığında kolorimetrik ve florimetrik civa sensörü olarak kullanılabileceği iddia edilmiştir. Bileşiğin düşük sitotoksitede olduğu tespit edilmiş ve canlı hücrelerde de civa sensörü olarak kullanılabileceğinin tespiti yapılmıştır.

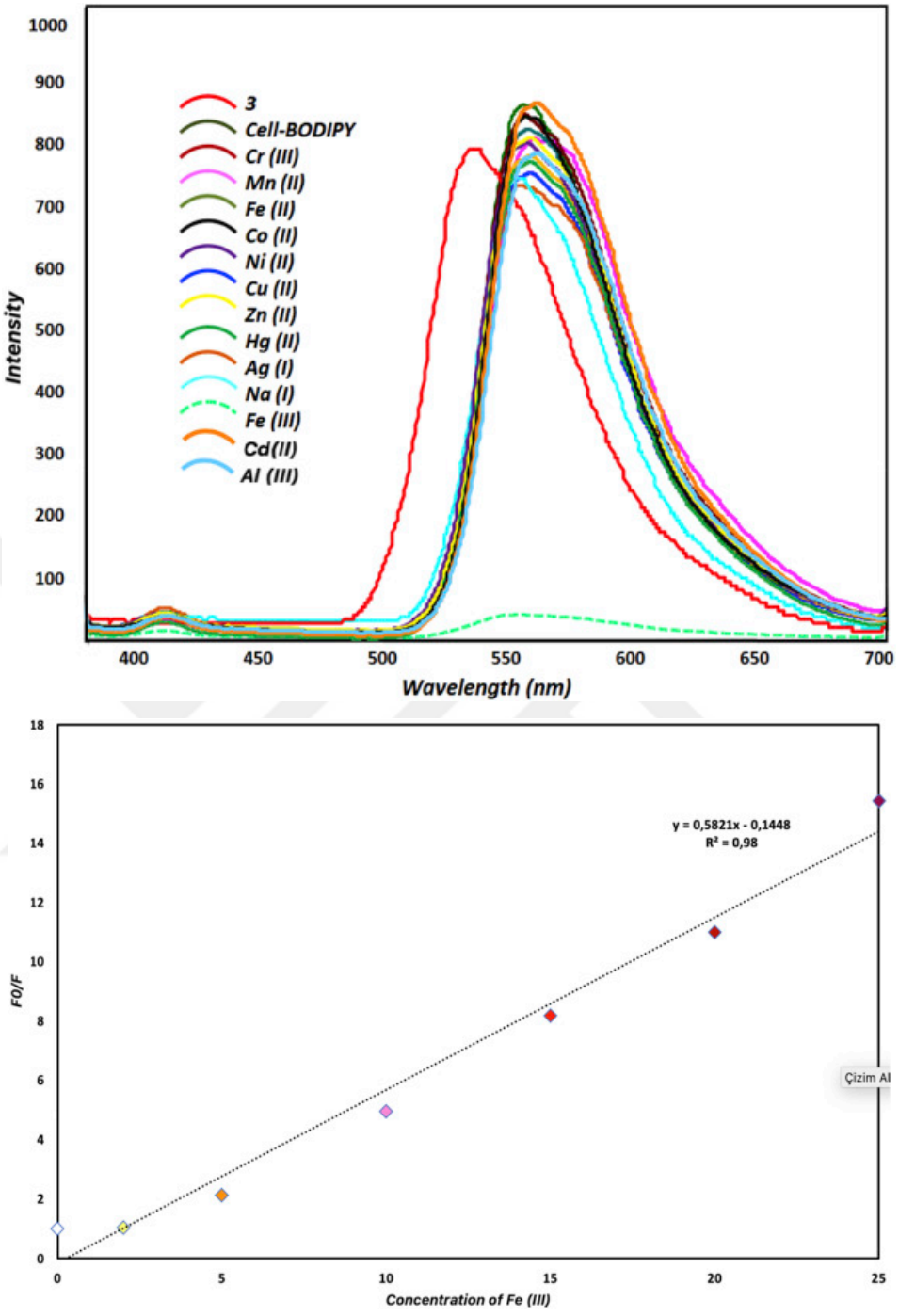


Şekil 2.4 Ağır metallerin floresans ölçümü

Ağır metalleri tespit etmek için çevre dostu malzemelerin tasarımı, günümüzün doğal sulardaki kirliliği azaltma talebidir. Oğuz ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada kirli sularda Fe (III) iyonlarının giderilmesi ve saptanması için düşük maliyetli ve çevreye duyarlı malzeme geliştirmişlerdir. Bunun için önce toz halindeki ham selüloz, heksametilen diizosiyanatın hareketsizleştirilmesi yoluyla üretilmiştir. Selülozun aktivasyonunu takiben, Fe (III) iyonunu sulu ortamdan etkili bir şekilde tespit etmek ve uzaklaştırmak için yararlı spektroskopik ölçümler için bir Bodipy ile modifiye edilmiştir. Bodipy bazlı selüloz (Cell-BODIPY), hem uzun dalga ışığı hem de gün ışığı altında Fe (III) iyonunu tespit etmek için olağanüstü performans göstermiştir. Pratik uygulamalarda daha iyi bir görselleştirme için, aynı modifikasyon işlemi filtre kağıdı için de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın kirli sularda ağır metal iyonlarının seçici tespiti ve ortadan kaldırılmasında alternatif yöntemlere ilham vereceği düşünülmüştür (Oguz ve ark., 2020).



Şekil 2.5 Bodipy bazlı selüloz (Cell-BODIPY), hem uzun dalga ışığı hem de gün ışığı altında Fe (III) iyonu

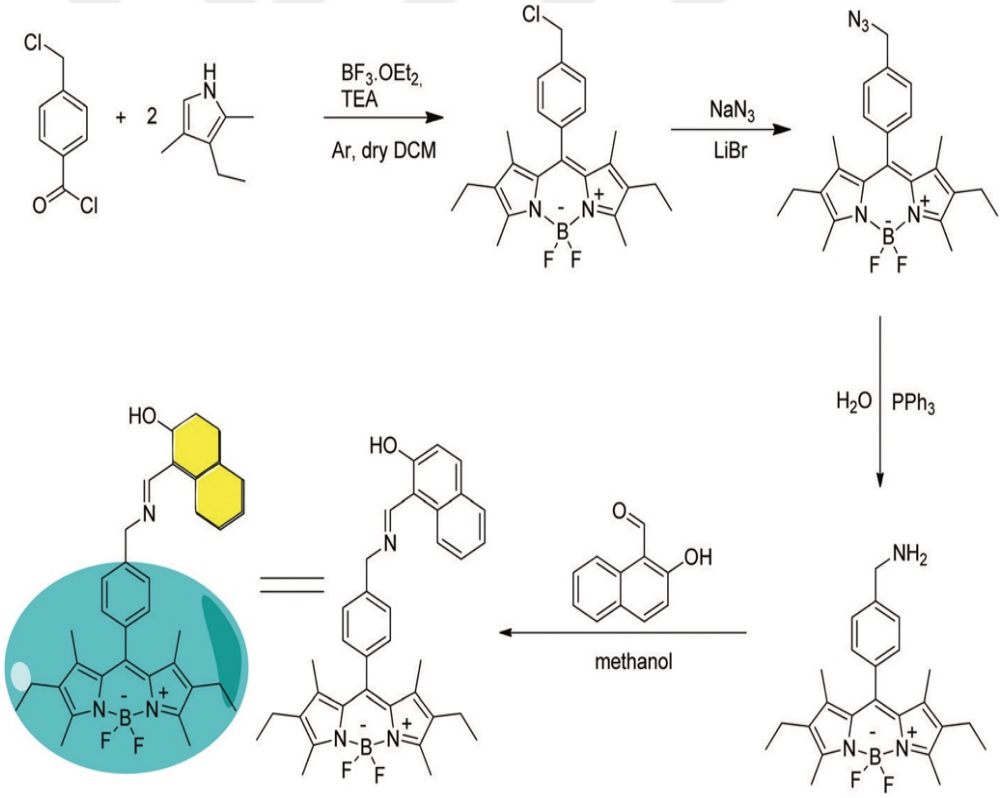


Şekil 2.6 Kirli sularda ağır metal iyonlarının seçici tespiti

2018 yılında Başlak ve Kurşunlu tarafından, yeni bir naftalin-Bodipy boyası (N-Bodipy) tasarlanmış, hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. N-Bodipy, diğer metal katyonlara göre asetonitril / suda bir floresan anten grubu olarak Cu (II) iyonlarına karşı seçici ve hassas bir tanıma göstermiştir. Cu (II) iyonları ve N-Bodipy arasındaki

kompleksleşme, spesifik bir renk değişikliğine neden olmuş ve uzun dalga boylu ışık (365 nm) altında floresan söndürmeye neden olmuştur. 538 nm'de merkezlenmiş floresan yoğunluğundaki dikkate değer söndürme etkisi yalnızca bakır (II) iyonlarının varlığında gözlemlenmiştir. Ayrıca, N-Bodipy solüsyonunun turuncu rengi, gün ışığındaki kompleksleşme etkisine bağlı olarak soluk sarıya dönmüştür. Karmaşık stokiyometri bir Job grafiği kullanılarak belirlenmiş ve 2: 1 (ligand / metal) olduğu bulunmuştur.

Bağlanma sabiti Benesi – Hildebrand denklemi ile 1.39×10^{-10} M^{-1} olarak hesaplanmıştır ve tayin sınırı Cu (II) için 1.28 µM (LOD = 3α / eğim, α standart sapmadır) idi. Veriler, N-Bodipy ve Cu (II) arasındaki bağlanmanın kimyasal olarak tersine çevrilebilir olduğunu kanıtlamıştır (Baslak ve Kursunlu, 2018).



Şekil 2.7. N-Bodipy Sentezi

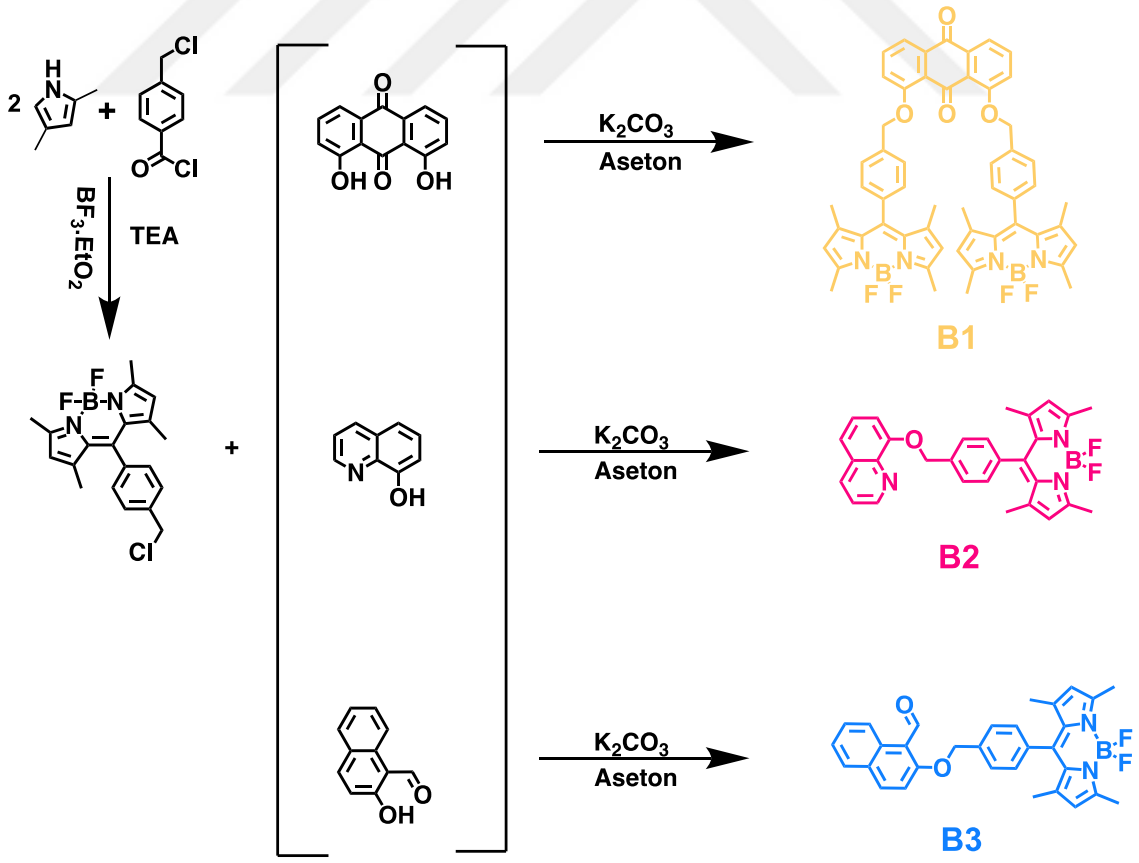
Bu tez çalışmasında 2-4 dimetil pirol kullanılarak üç adet Bodipy bileşiği hazırlanmıştır. Sentezlenen ara ürünler ve hedef bileşiklerin saf bir şekilde elde

edilebilmesi için sentezin her aşamasında kolon kromotografisinden faydalanılmıştır. Elde edilen saf ürünler çeşitli metotlar ile karakterize edilmiş olup ilk olarak erime noktası tayini ve FT-IR spektrumları alınmıştır. FT-IR spektroskopisi ile fonksiyonel grup analizleri yapıldıktan sonra bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları alınmıştır. NMR spektrumları dötöro-kloroform kullanımıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen bileşiklere **B-Cl, B1, B2 ve B3** olarak kısa isimler ile verilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra bileşiklerinin spektroskopik özellikleri floresans spektroskopisi ve Uv-vis spektroskopisi ile araştırılmıştır. Ayrıca hazırlanan bileşiklerin floresans özelliklerine çözücünün etkisi de araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında üç adet Bodipy temelli floresans bileşiğin sentezlendi ve farklı koşullarda optiksel özelliklerinin araştırıldı.



Şekil 3.1. Hedef bileşiklerin genel sentez şeması

3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Kullanılan bütün kimyasal maddeler; trietilamin, bortrifloroetileterat (BF_3OEt_2), 2,4-dimetilpirol (Knorr pirol), 4-(kloromethly)benzoilklorür, etil asetat, propargil bromür, sodyum azid, sodyum sülfat, magnezyum sülfat, trifenilfosfin, hidrokinon, potasyum karbonat, paraformaldehit, bakır (II) sülfat, sodyum askorbattır.

Bileşiklerin sentezinde, saflaştırmasında ve karakterizasyonunda, dimetilformamid, etanol, etil asetat, toluen, petrol eteri (%40-60), metanol, aseton, n-hekzan, dimetil sülfoksit, diklorometan, kloroform, tetrahidrofuran, asetonitril, dietileter çözücüleri kullanıldı. Bunun yanı sıra NMR spektrumları dötoro-kloroform ve dötoro-dimetilsülfoksit çözücülerine alındı. Knorr pirol sentezlerden önce distillendi ve daha sonra karanlık ortamda ilave edildi. Bileşiklerin saflaştırılmasında (60-200 mesh) kolon dolgu maddesi olarak silika jel kullanıldı. Sentezlerde kullanılan kuru-diklorometan kalsiyum hidrür yardımıyla elde edildi.

3.2. Materyaller

3.2.1. Metot ve Cihazlar

Bileşiklerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve absorpsiyon-emisyon, pH, UV, NMR, FT-IR, özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları aşağıda belirtilmiştir. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı 3 ve Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvar cihazları çalışmanın farklı aşamalarında kullanılmıştır.

Tartım işlemleri için Precisa marka (0.0001 hassasiyetli, 220 g kapasiteli) hassas terazi tercih edilmiştir. Kolon kromatografisi işlemlerinde çözücülerin düşük vakum altında yavaş yavaş uzaklaşması için Heidolph marka bir rotary evaporatör tercih edilmiştir. Ara ürün ve hedef ürünlerin sentezinde Velp marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar kullanılmıştır. Zor çözünen bileşiklerin çözünebilmesini kolaylaştırması amacıyla ultrasonik banyo (Kudos 53 kHz) tercih edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarını tayin etmek için bir miktar madde kapiler tüplere alınmış ve

Gallenkamp marka cihaz ile erime noktaları tayin edilmiştir. ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ölçümleri S.Ü. İLTEK biriminde yer alan Varian (400 MHz) marka bir NMR-spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Yine FT-IR grafikleri Kimya Bölümü'nde yer alan bir spektrofotometre (Bruker Fourier Transform Infrared FTIR-ATR) ile elde edilmiştir.

Absorpsiyon eğrileri ise yine Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarı bulunan Shimadzu 1280 Uv-vis spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Emisyon ve eksitasyon eğrileri ise Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer LS 55 spektroflorimetre cihazı kullanımı ile başarılmıştır. Reaksiyonların tamamlanma zamanları ince tabaka kromatografisi (TLC, silikajel 60 F254) ile belirlenmiş ve CAMAG marka UV lambası altında incelenmiştir (ince tabaka kromatografi küvetine polaritesi düşük çözücü karışımı eklenerek üzerine numune uygulanan ince tabaka yerleştirilir. Uygulanan numunelerin belirli bir seviyede yürütülmesi sağlanır ve ince tabaka çözücü kabından çıkartılarak oda sıcaklığında kurutulduktan sonra UV ışık altında kaç maddenin oluştuğu ve Rf değerleri belirlenir. Kolon kromatografisi için çözücü polaritesi bu şekilde belirlenir). Sonuçlara bağlı olarak kolon kromotografisi ile saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ham ürünlerin ayırma ve saflaştırma işlemleri için kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme teknikleri uygulandı. Kolon dolgu maddesi olarak Silikajel 60 (0.063-0.200 mm, 70-230 mesh ASTM, Merck) ve hareketli faz olarak diklorometan, etilasetat, kloroform tercih edilirken petrol eteri durdurucu faz olarak kullanılmıştır. Cam kolon (farklı çap ve boylarda), petrol eteri ile bulamaç haline getirilen kolon dolgu maddesi (ayrılacak maddenin miktarına bağlı olarak) belirli miktarda doldurulur. Saflaştırma işlemi yapılacak olan madde konsantre bir şekilde kolona damla damla yüklenir. Çözücünün polaritesi, kolona yüklenen madde karışımındaki ürünlerin polaritesine göre ayarlanır. Yürütme işlemine apolar çözücü ile başlanır. Daha sonra polaritesi ayarlanan çözücü ile yürütme işlemine devam edilir. Maddenin özelliğine göre fraksiyonlar toplanır. Toplanan fraksiyonlardaki maddeler ince tabaka kromatografisi ile incelenir ve benzer olanlar birleştirilerek çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılır.

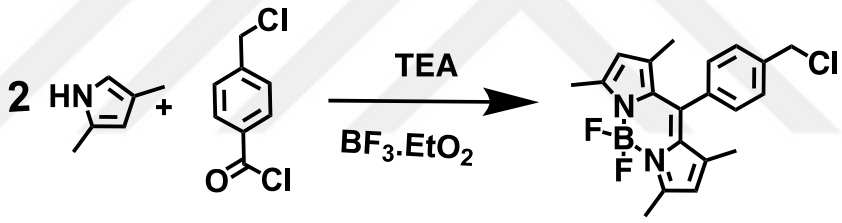
Reaksiyon sonunda oluşan ürünler izole edildikten sonra metilen klorür/hekzan çözücü sisteminde çözüldükten sonra oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır ve sürekli takip edilir. Kristallenme başladığında buzdolabına veya oda sıcaklığında beklemeye

bırakılır. Kristallenme bittikten sonra kristal üstü ayrılarak tekrar kristallenmeye bırakılır. Ayrılan kristaller döner buharlaştırıcı ile kurutulur.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması

4.1.1. 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-Cl) sentezi



1,3,5,7-tetra-metil-8-{4-(klorometil) fenil}-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen, daha önce kullanılmış bir deney yöntemi ile sentezlendi (Zhang ve ark., 2012). 4-(klorometil)benzoil klorür (5,50 g 0.029 mol) yuvarlak dipsiz üç boyunlu balona 250 mL diklorometan koyularak çözüldü. 2.aşama olarak şırınga yardımı ile çözelti üzerine hızlıca 2,4-dimetilpirol (5 mL) ilave edilerek ışıksız ortamda, oda sıcaklığında ve reflaks altında karıştırma başlatıldı. Ortamın inert olması amacıyla, azot gazı ile şişirilmiş balon yardımı ile sisteme 30 dakika boyunca azot gazı verilerek karışması sağlandı. Daha sonra 4-klorometil benzoilklorür ($C_8H_6Cl_2O$) (5.51 g 0.029 mol) diklorometan ile çözülerek sisteme yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyon karışımı argon gazı altında bir süre daha karıştırıldı. Sistem 50 °C de 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcaklığı kapatarak soğumaya bırakıldı. 3.aşama olarak sistemin üzerine hızlıca 10 mL trietilamin ($C_6H_{15}N$) ilave edildi ve 20 dakika daha karıştırıldı. Reaksiyona şırınga yardımı ile damla damla 10

mL bortriflorür dietileterat (BF_3.OEt_2) ilave edilerek ve karıştırma işlemi 1 gece boyunca reflaks altında 60 °C'de karıştırılarak devam ettirildi. Gün ışığında bordo ve UV lambası altında fosforlu yeşil renk elde edildi.

Reflaks sonunda aseton ile yıkama yapılarak evaporatör balonuna faz ayrımı sonrasında susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Daha sonra behere alınarak silika gel ile emdirme işlemi yapıldı ve aseton ile birkaç defa yıkanarak aseton uçması beklendi (yaklaşık 2 gün) ve renk siyah oldu. Kurutma işlemi sonrasında ince tabaka kromotografisi (4:1) (etilasetat:petroleteri) ile reaksiyon durumu kontrol edildi. Kolon kromotografisi (50 g SiO_2, 40 cm boyunda, 3 cm çaplı kolon) için silika gel petrol eteri ile ıslatıldı. Elde edilen ürün (7/1) etil asetat-petrol eteri ile kromotogram için hazırlandı ve yürütme işlemine başlandı. Belirli aralıkla gelen süzüntü evaporatör yardımı ile yürütücü faz ulaştırılarak saf madde elde edildi. Sübstitüent içermeyen BODIPY bileşikleri elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi. Verim: %39. EN: 184 °C.

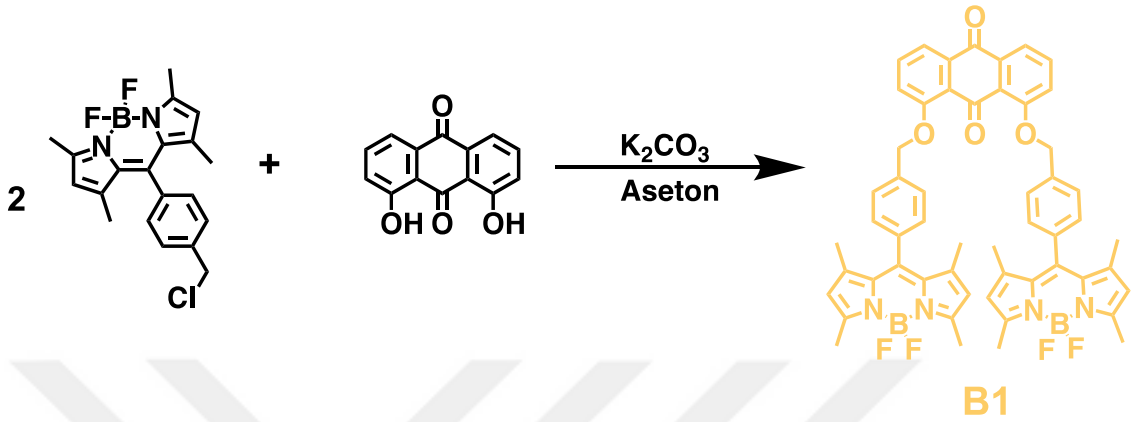
FT-IR: 3023-2875 cm^{-1} (C-H), 1450-1600 cm^{-1} (C=C), 1641 cm^{-1} (C=N).

^{1}H NMR [400 MHz, $CDCl_3$]: 1.28 (s, 6H, CH_3), 2.54 (s, 6H CH_3), 5.19 (s, 2H, CH_2), 5.97 (s, 2H, Pirol-H), 7.26 (d, 2H, ArH), 7.49 (d, 2H, ArH).

^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ (ppm); 14.15, 17.65, 19.99, 31.21, 51.29, 107.47, 113.51, 119.39, 123.41, 125.31, 128.40, 129.92, 136.20, 138.25, 142.13, 146.37.

Deneysel (%) $C_{20}H_{20}BClF_2N_2$: H, 5.58; C, 64.38; N, 7.46; Teorik (%): H, 5.41; C, 64.46; N, 7.52.

4.1.2. 1,8-bis((4-(5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-5*H*-4λ^4,5λ^4-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzil)oksi)antrasen-9,10-dion (B1) sentezi



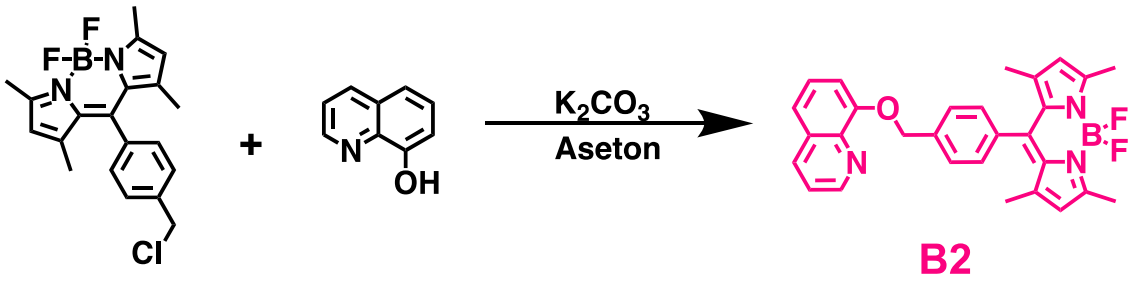
3 boyunlu reaksiyon balonuna 4,4-difloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s- indasen bileşiği (2 eşdeğer mol 0,186 g) ve TEA (4 Ekivalent 0,2 mL) alınarak diklorometan (30 mL) içerisinde çözüldü ve reflaks altında buz kutusu içerisinde karıştırılmaya başlandı. 3 saat sonunda başlangıç maddesinin bittiğini İTK ile kontrol edilerek reaksiyonun durumu kontrol edildi. Reaksiyon bittiğinde ürün Su/Diklorometan karışımı ile 2 defa ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromotografisi (SiO_2, 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile hekzan/etilasetat (7:1) çözücü sisteminde saflaştırıldı ve dibromlu BODIPY bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi. Turuncu kristaller elde edildi. EN:160 °C ölçüldü. Elde edilen yeni kristale B1 olarak isimlendirmesi yapılmıştır.

FT-IR: 3023-2875 cm^{-1} (C-H), 1450-1600 cm^{-1} (C=C), 1641 cm^{-1} (C=N).

^{1}H NMR [400 MHz, $CDCl_3$]: 1.28 (s, 12H, CH_3), 2.54 (s, 12H CH_3), 5.26 (s, 4H, CH_2), 6.02 (s, 4H, Pirol-H), 7.26 (d, 4H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 7.81 (m, 6H, ArH). ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ (ppm); 13.5, 17.5, 19.9, 71.2, 108.3, 113.1, 118.3 119.6, 121.3, 123.41, 125.31, 128.40, 129.92, 133.3, 135.6, 136.20, 138.25, 142.3, 146.1, 161.2, 182.2.

Deneysel (%) $C_{54}H_{46}B_2F_4N_4O_4$: H, 5.18; C, 69.99; N, 6.42; Teorik (%): H, 5.08; C, 71.07; N, 6.14.

4.1.3. 5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-10-(4-((kinolin-8-iloksi)metil)fenil)-5*H*-4λ^4, 5λ^4-dipirolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin (B2) sentezi



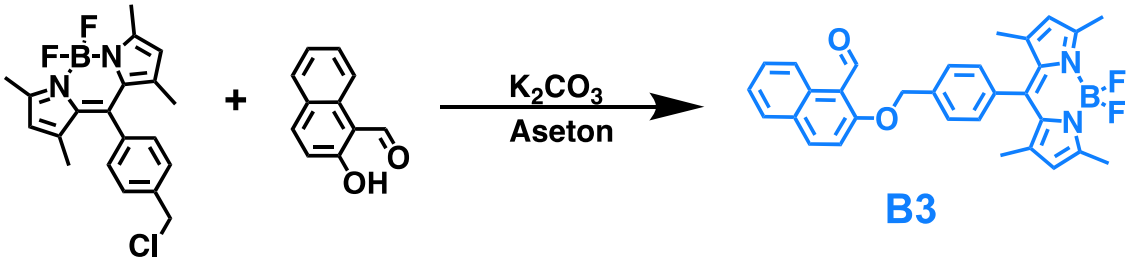
Dipsiz 50'mL olan reaksiyon balonuna ilgili BODIPY bileşiği 0,1 g, 0,03 g 1,8-dihidroksikinon, 0,09 g potasyum karbonat (K_2CO_3) ve 0,03 g potasyum iodit (KI) koyuldu ve 20 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Geri soğutucu altında 85 °C'de 1 gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon başlangıç aşamasında açık turuncu renk gözlemlenirken reaksiyon sonucunda bordo renk gözlemlendi. İnce tabaka kromotografisi ile reaksiyonun hangi aşamada olduğunu öğrendik. Ayırma metodu olan Su/Diklorometan ile 3 defa ektraksiyon işlemi yapıldı. İşlemler sonucunda elde edilen madde süzgeç kağıdı ile süzüldü. Daha sonra petrol eteri ile yıkama işlemi yapıldı, kurutuldu ve metanol ile tekrar yıkandı. Evaporatör ile petrol eteri kısmını bertaraf edip metanol ile aldığımız madde üzerinden kolon kromotografisi metodu (SiO_2, 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile hekzan/etilasetat (7:1) çözücü sisteminde saflaştırıldı ve B2 bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi. EN: 208-214 °C olarak bulunmuştur.
FT-IR: 3035-2800 cm^{-1} (C-H), 1445-1600 cm^{-1} (C=C), 1665 cm^{-1} (C=N).

^{1}H NMR [400 MHz, $CDCl_3$]: 1.45 (s, 6H, CH_3), 2.55 (s, 6H CH_3), 5.22 (s, 2H, CH_2), 6.07 (s, 2H, Pirol-H), 7.21 (d, 2H, ArH), 7.39 (d, 2H, ArH), 7.77-8.33 (m, 6H, ArH).

^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ (ppm); 14.8, 17.5, 19.7, 71.3, 107.7, 113.5, 117.9, 119.1, 123.1, 124.1, 125.9, 128.4, 129.2, 131.2, 133.2, 135.2, 136.2, 138.5, 142.7, 146.4, 148.3, 149.2, 157.3.

Deneysel (%) $C_{29}H_{26}BF_2N_3O_3$: H, 5.22; C, 72.08; N, 8.58; Teorik (%): H, 5.44; C, 72.36; N, 8.73.

4.1.4. 2-((4-(5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-5*H*-4λ^4,5λ^4 4-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f] [1,3,2] diazaborinin-10-il)benzil)oksi)-1-naftaldehit (B3) sentezi



Dipsiz 50'mL lik reaksiyon balonuna 1 gr Bodipy bileşiği, 0,12 gr isokinon-5-karboksil aldehit, 3 ekivalent potasyum karbonat (K_2CO_3) ve 3 ekivalent potasyum iodide (KI) alınarak 15 mL asetonitril içerisinde çözüldü ve geri soğutucu altında 85 °C'de 1 gece boyunca karıştırılmaya başlandı. Reaksiyon başında turuncu iken reaksiyon ilerledikçe koyu yeşil ve sonucunda kırmızı renk gözlemlendi. İnce tabaka kromotografisi ile reaksiyonun durumu kontrol edildi. Ayırma metodu olarak Su/Diklorometan ile 3 defa ektraksiyon yapıldı. Daha sonra kolon kromotografisi metodu (SiO_2, 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile Diklorometan/etilasetat (5:1) çözücü sisteminde saflaştırıldı ve B3 bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi. EN:211 °C olarak bulunmuştur.

FT-IR: 3023-2875 cm^{-1} (C-H), 1450-1600 cm^{-1} (C=C), 1641 cm^{-1} (C=N).

^{1}H NMR [400 MHz, $CDCl_3$]: 1.41 (s, 6H, CH_3), 2.61 (s, 6H CH_3), 5.32 (s, 2H, CH_2), 6.00 (s, 2H, Pirol-H), 7.27 (d, 2H, ArH), 7.45 (d, 2H, ArH), 7.77-8.33 (m, 6H, ArH), 10.8 (s, 1H, Aldehit-H). ^{13}C NMR [100 MHz, $CDCl_3$]: δ (ppm); 14.2, 16.9, 19.9, 71.9, 108.1, 113.51, 115.4, 119.5, 123.6, 124.7, 125.6, 127.3, 128.1, 129.5, 136.7, 138.5, 141.1, 142.3, 144.5, 162.3, 191.2. Deneysel (%) $C_{31}H_{27}BF_2N_2O_2$: H, 5.59; C, 73.48; N, 6.26; Teorik (%): H, 5.35; C, 73.24; N, 6.29.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. FT-IR ve NMR Spektrumu Yorumları

Hedef ürünlere ve ara ürünlerine ait FT-IR spektrumları ekler kısmında sunulmuş olup burada daha çok fonksiyonel grupları ön plana çıkaran karakteristik piklerden bahsedilmiştir.

B-Cl, B1, B2 ve B3 bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 1100 cm^{-1} civarında gözlenen geniş bantlar çıkış ürünü ile 2,4Dimetilpirol ve 4-(klorometil)benzoil klorür arasındaki reaksiyon neticesinde oluşan C-O bağı sebebiyle oluşan gerilme titreşimine işaret eder. 1400 ile 1600 cm^{-1} arasındaki çoklu titreşimler aromatik halkalar içinde yer alan farklı C=C gerilmelerine işaret etmektedir. 1670 cm^{-1}'de gözlenen küçük pik hem Bodipy çekirdeğinde yer alan hem de kinolin grubu içerisinde yer alan C=N gerilmesine işaret eder. 2800-3030 cm^{-1} civarında yer alan çoklu küçük titreşimler gerek alifatik C-H gerekse aromatik gruplarda yer alan C-H gerilmelerine işaret etmektedir. Ticari bileşiklerin yapısında bulunan hidroksi gruplarının oluşturduğu O-H gerilmeleri ise hedef ürünlerin FT-IR spektrumlarında büyük oranda kaybolarak daha sönük bir geçiş şekline dönmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin B-Cl, B1, B2 ve B3 ^{1}H-NMR spektrumları dikkate alındığında Bodipy çekirdeği üzerinde yer alan metil grupları 1.28 ppm ve 2.55 ppm civarında iki ayrı singlet pik olarak ortaya çıkmışlardır. Yine ana çekirdekte piroller üzerinde yer alan hidrojenlerin piki ise yine singlet olarak 5.99 ppm civarında gözlenmiştir. Öte taraftan gerek çıkış ürünü ve gerekse hedef ürünlerinin benzen grupları üzerinde yer alan hidrojenlere ait pikler beklendiği gibi 7.00- 8.00 ppm aralığında singlet, dublet veya multiplet formu ile ortaya çıkmışlardır. B-Cl spektrumu diğer grupların bağlanması ile küçük kaymalar gösterse de temel olarak önemli değişikliklere sebep olmamıştır. Bileşik yapıları daha sonra ^{13}C-NMR spektrumları ile de doğrulanmıştır.

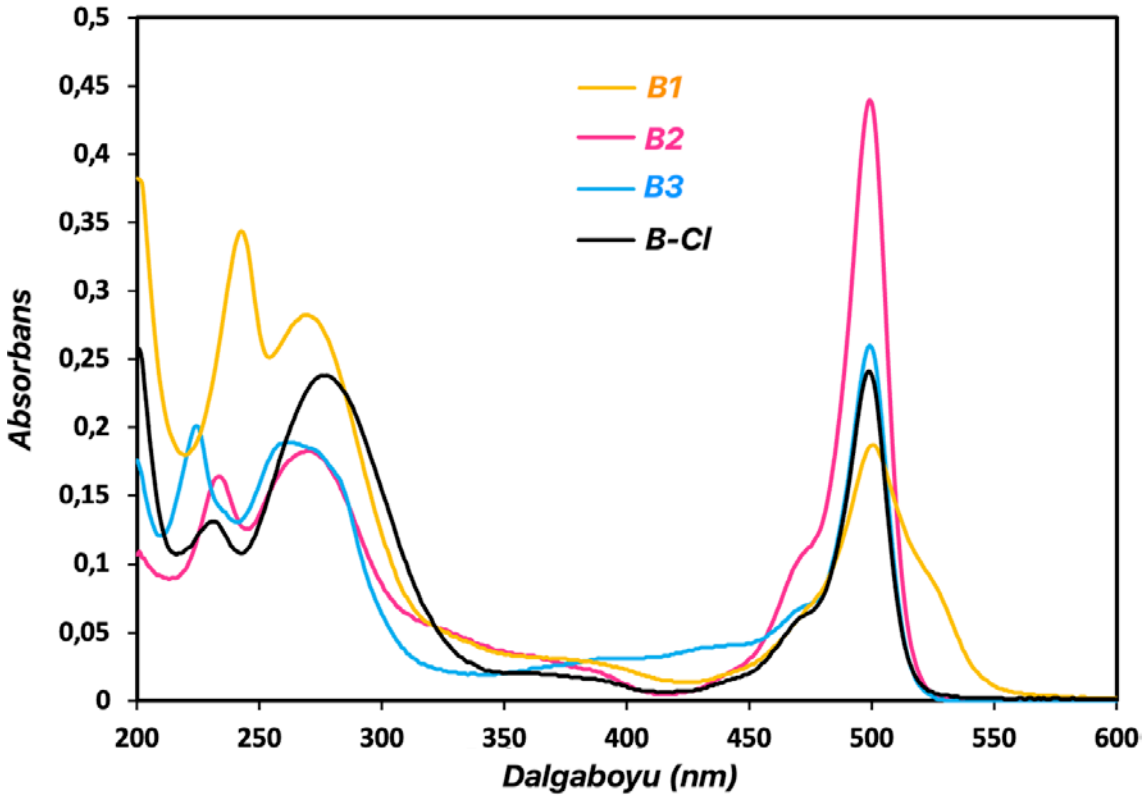
5.2. Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları ile İlgili Yorumlar

8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra - metil-4- bora-3a,4a- diaza-s-indasen (B-Cl) ve hedef ürünler B1, B2 ve B3 bileşiklerinin karakterizasyonu, FT-IR, ^{1}H-NMR, erime noktası, ^{13}C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra - metil-4- bora-3a,4a- diaza-s-indasenin sentezi daha önce literatürlerde paylaşılmış olup hedeflenen bileşikler orijinaldir. Bu sebeple safsızlık içermediğinden kesin olarak bilinen ve makalelerle desteklenen ara ürünlerin FT-IR karakterizasyon ve erime noktası tayininden sonra NMR spektrumları d6-DMSO veya d-$CHCl_3$ çözücülerinin kullanımıyla elde edilmiştir.

Sentezlenen B-Cl, B1, B2 ve B3 bileşiklerinin absorpsiyon ölçümleri Uv-vis spektroskopisi ve emisyon/eksitasyon ölçümleri floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için metanol çözücü olarak seçilmiştir. Sentezlenen ürünlerin $1x10^{-6}$ M metanolde çözeltileri ve benzer olarak Diklorometan, Asetonitril, Aseton, Kloroform ile de çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerde hedef üç bileşiğin emisyon ve eksitasyon spektrumlarındaki değişimler araştırılmıştır.

Hazırlanan moleküllerin (**B-Cl, B1, B2 ve B3**) absorpsiyon spektrumlarını elde etmek için, metanolde $1x10^{-6}$ M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılan ölçümler neticesinde birbirinden farklı absorpsiyon eğrileri elde edilmiştir. Burada bileşiklerin farklı pi bağ yapısına ve içerdiği kromofor grup sayısına göre değişiklik arz eden eğriler elde edilmiştir. Bu eğrilerde gözlenen en spesifik pik 505 nm civarında Bodipy ana çekirdeğine işaret eden S0-S geçişi olarak ifade edilen absorpsiyon geçişidir. Bu pik daha önceki literatür çalışmalarından da anlaşıldığı üzere 350-400 nm arasında farklı boyutlarda daha küçük ve geniş olarak gözlenen pik n-pi* geçişlerine işaret eder (Kursunlu ve ark., 2022). Burada moleküllerde yer alan ve ortaklanmamış elektron sayısı bulunduran atom sayısına göre bu geçişlerde farklılık gözlenmiştir. Bu geçişlerde içerdikleri kromofor gruplar nedeniyle B1 ve B2 molekülleri bu bölgede benzer geçişler sunmuşlardır (Kursunlu ve ark., 2022). Diğer taraftan 220 ila 300 nm aralığında tüm bileşikler için iki tepeli şeklinde gözlenen pikler moleküllerde çokça yer alan pi bağları sebebiyle oluşan p-pi* geçişlerine işaret etmektedir. Burada bileşiklerin tamamı yüksek bir pi konjugasyonuna sahip olması münasebetiyle bu geçişler n-pi* geçişlerine göre daha şiddetli bir şekilde spektrumda belirmişlerdir. Çıkış ürünü olarak B-Cl bileşiği o bölgede

sunduğu iki pikten 280 nm'de sunduğu pik daha şiddetli bir tepecik vermiştir. Bu tepecik hedef üç üründe küçülerek daha düşük dalga boyundaki geçişin integratif büyüklüğünü artırmıştır. Bu durum Bodipy çekirdeği ile diğer organik gruplar arasında gerçekleşen bir enerji transferi olarak değerlendirilmiştir. Burada özellikle B1 molekülünde iki absorpsiyon tepeciği arasındaki dalga boyu farkı azalmış ve daha küçük dalga boyundaki absorpsiyonun şiddeti belirgin şekilde artmıştır. Bu antrasen grubunda daha fazla miktarda olan pi bağı sayısı ile açıklanabilir.

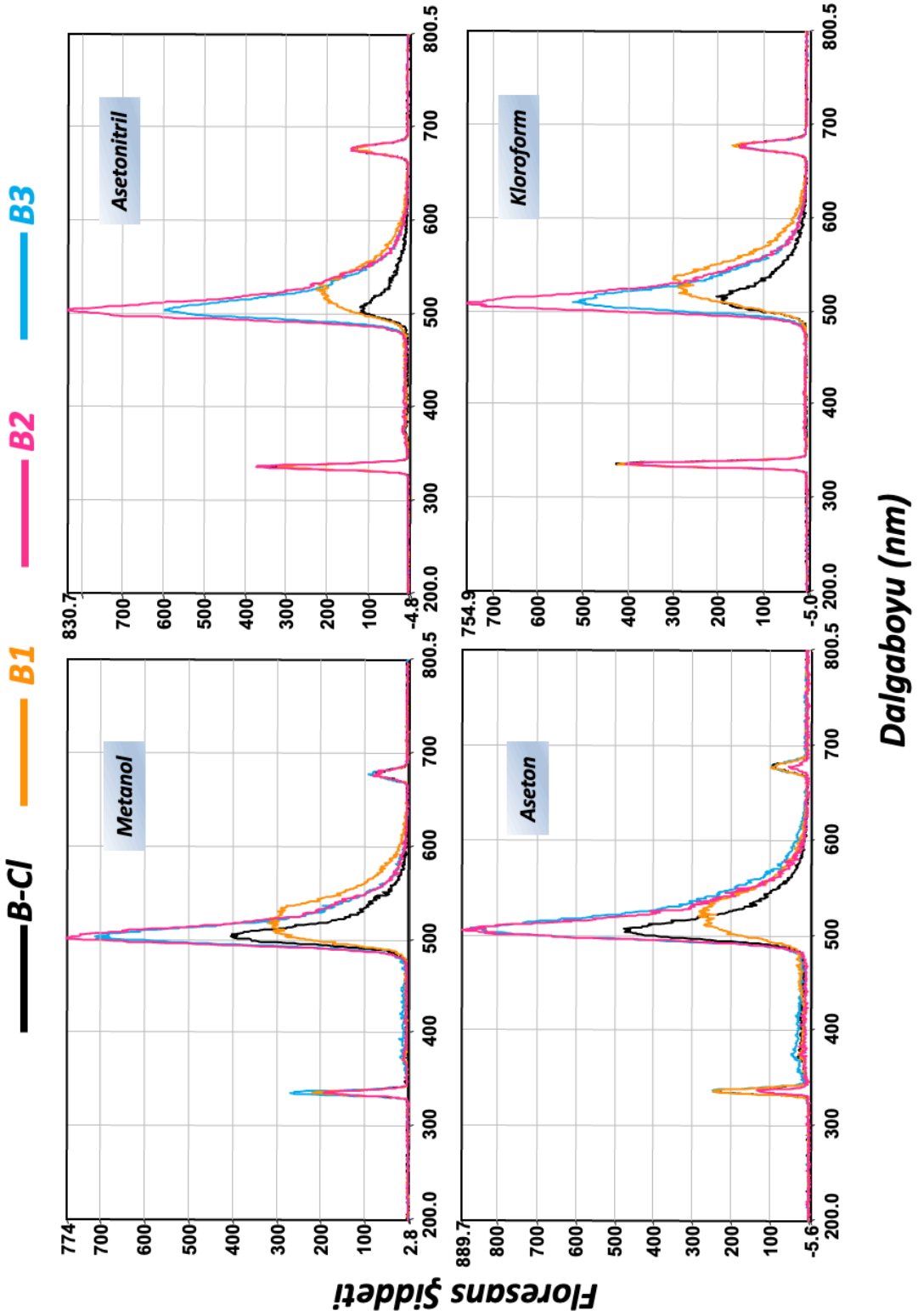


Şema 5.1 B-Cl, B1, B2 ve B3 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları (çözücü esaslı)

Uv-vis ölçümleri için metanolde hazırlanan çözeltiler floresans ölçümleri için de kullanılmıştır. Dahası, aynı konsantrasyonlarda farklı çözücülerde de çözeltiler hazırlanmış ve floresans ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla farklı polaritelere sahip ve hedef molekülleri çözebilecek olan çözücüler kullanılmıştır. Kloroform, asetonitril, diklorometan ve aseton kullanılmıştır. Ölçümler sabit 335 nm'lik sabit eksitasyon dalga boyunda ve slit:5 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Grafiklerde hem eksitasyon pikleri hem de onların yansımaları (670 nm) görülebilmektedir. Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi

bileşikler sahip oldukları donör atomlara ve polaritelerine bağlı olarak farklı çözücülerde farklı sonuçlar vermiştir. Çözücülerle bileşikler arasında gerçekleşen moleküller arası etkileşim ve hidrojen bağları sebebiyle floresans şiddetlerinde önemli değişmeler gözlenmiştir.

B1, B2 ve B3 bileşikleri için çıkış ürünü olarak sentezlenen B-Cl bileşiği hedeflenen bileşiklerden daha düşük floresans şiddete sahip spektrumlar vermiştir. Hedef ürünlerin floresans şiddetlerinin yüksek olması Bodipy çekirdeğinden diğer organik gruplara doğru gerçekleşen enerji transferi ile izah edilebilir. Öyle ki büyük oranda konjuge bir pi bağı örgüsüne sahip bileşiklerin çıkış ürünü ile kıyaslandığında floresans şiddeti artışı gözlenmiştir. Burada B1 bileşiğinde biraz broad bir bandın gözlenmesi antrasen parçasının floresans karakterine işaret edebilir.



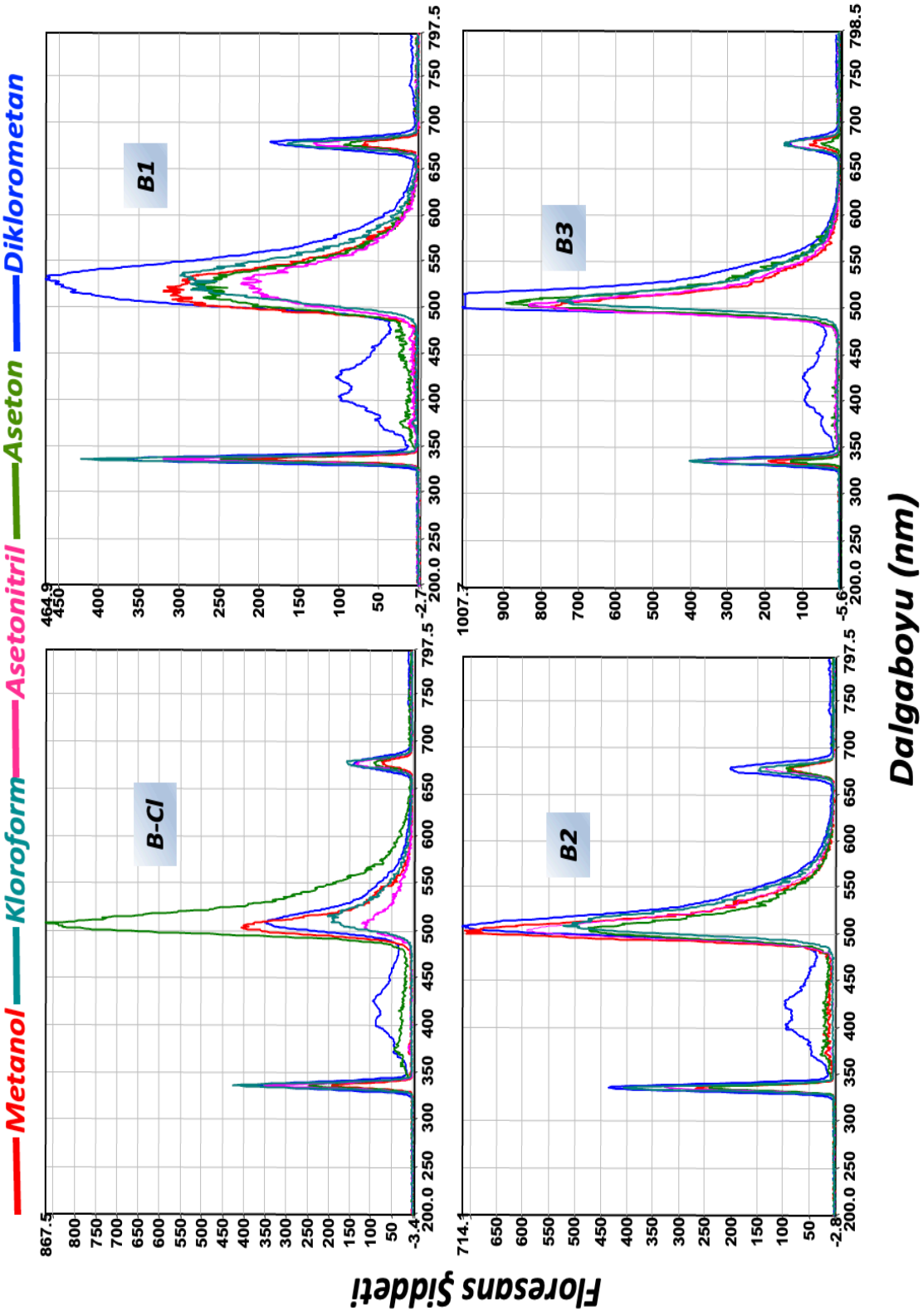
Şekil 5.2 Farklı çözücülerde B-Cl, B1, B2 ve B3'ün floresans spektrumları (çözücü esaslı)

Farklı çözücülerde alınan floresans spektrumları daha iyi bir karşılaştırabilmek için bileşik bazlı grafikler elde edilmiştir. Kullanılan beş organik çözücünün bileşiğin floresans spektrumu üzerinde etkileri daha belirgin hale getirilmiştir. Çıkış ürünü olarak elde edilen B-Cl' ün spektrumları incelendiğinde asetonda en şiddetli floresans piki vermiştir. Polaritesi daha düşük çözücüler olan diklorometan ve kloroformda daha düşük şiddetle spektrumlar gözlenirken, moleküller arası etkileşimi daha fazla izin veren metanol ve asetonitril çözücülerinde de floresans şiddeti bastırılmış bir şekilde gözlenmiştir.

B1 bileşiğinin farklı çözücülerdeki floresans spektrumları incelendiğinde polaritesi en düşük olan diklorometan içerikli çözeltinin en yüksek floresans şiddetine ulaşmıştır. Kullanılan diğer çözücülerin floresans şiddetleri hemen hemen aynı düzeyde kalmıştır. Bununla birlikte tüm spektrumlar daha broad bir görüntü çizmişlerdir. Bu durum yapıda bulunan floresans özelliğe antrasen grubu ile Bodipy çekirdeği arasında gerçekleşebilecek olan çoklu elektronik geçişlerle izah edilebilir.

B2 molekülün farklı çözücülerdeki emisyon spektrumları incelendiğinde floresans şiddetleri birbirine yakın çıkarken dalga boylarında küçük kaymalar gözlenmiştir. Burada beklendiği gibi polaritesi yüksek çözücülerin emisyon maksimumları daha kısa dalga boylarına kaymıştır. Burada özellikle metanol ve asetonitril çözücüleri ile hazırlanan çözeltilerin emisyon maksimumları diğerlerine göre daha kısa dalga boylarında gözlenmiştir. Bu durum B2 molekülünün bir parçası olan kinolin grubu atomu azot ile oluşan hidrojen bağı ve kuvvetli moleküller arası etkileşimlere bağlanabilir. B3 molekülü için gerçekleştirilen çözücü farkı çalışmasına baktığımız zaman floresans şiddetlerinde önemli bir fark gözlenmezken diklorometan çözücü daha yüksek bir spektrum ortaya koymuştur. B2 molekül spektrumlarında olduğu gibi metanol ve asetonitril çözücüleri ile alınan spektrumlarda emisyon daha kısa dalga boylarına kaymıştır.

Çözücü etkisinin araştırıldığı çoklu grafikler (Şekil 5.3.) değerlendirildiğinde bileşiklerin içerdikleri kromofor gruplar ve pi bağı yoğunluğuna bağlı olarak emisyon grafiklerinde değişimler gözlenmiştir. Bunun yanında artan genel olarak artan çözücü polaritesi floresans şiddetlerini azaltırken emisyon dalga boyunu daha küçük değerlere çekmiştir. Özet olarak ürün ve çözücüler arasında geçekleşen gerek hidrojen bağı gerekse diğer zayıf etkileşimler sebebiyle emisyon spektrumlarında önemli farklar gözlenmiştir.

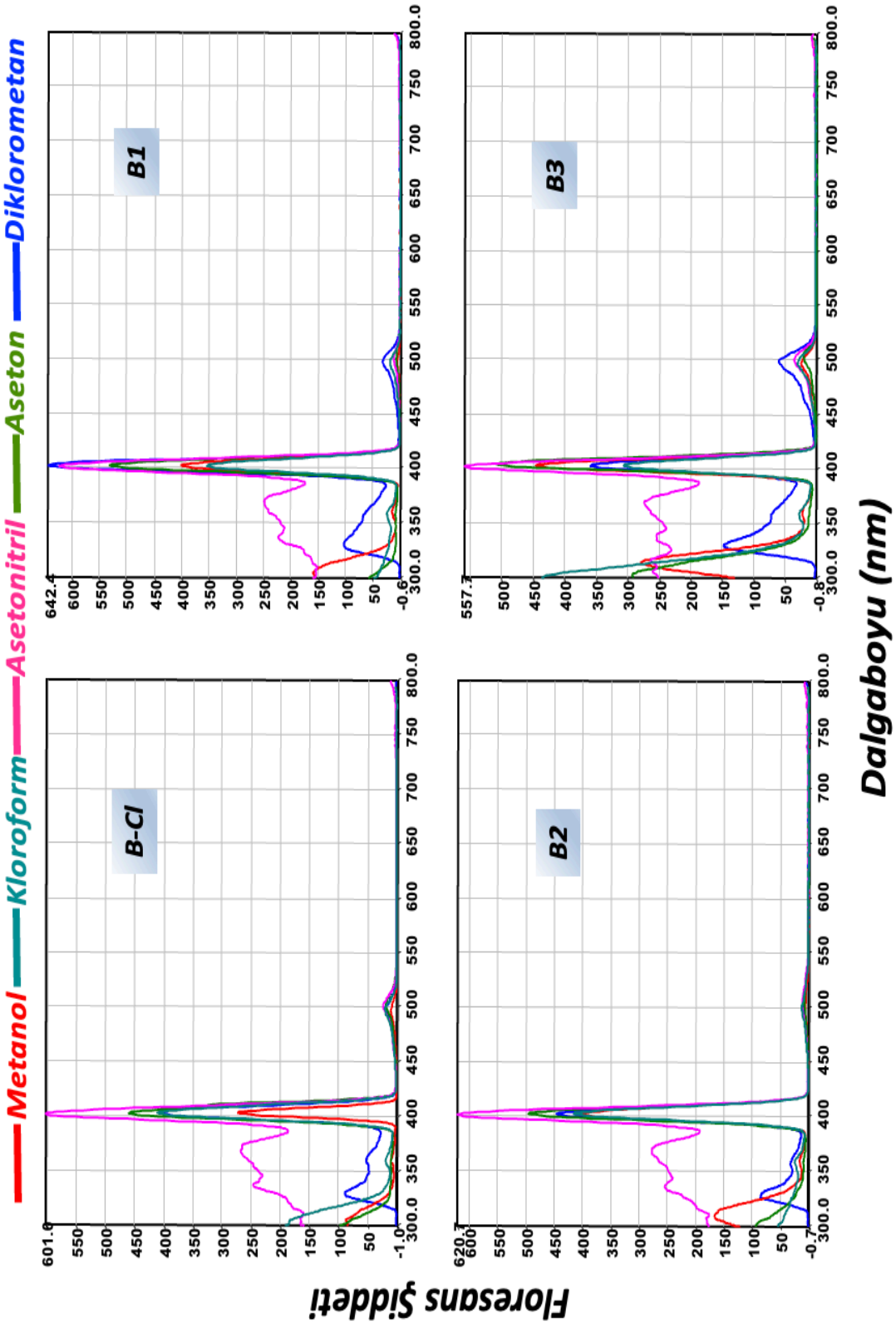


Şekil 5.3 B-Cl, B1, B2 ve B3'ün farklı çözücülerde floresans spektrumları (bileşik esaslı)

Floresans ölçümleri için kullanılan çözeltiler eksitasyon ölçümleri için de kullanılmıştır. Bu amaçla sabit emisyon değerinde (505 nm) ve slit:5 olacak şekilde eksitasyon grafikleri elde edilmiştir. Yine burada çözücü etkisinin daha iyi karşılaştırılabilmesi için bileşik bazında grafikler tercih edilmiştir.

İlk olarak B-Cl bileşiğinin eksitasyon grafikleri değerlendirildiğinde en farklı spektrum asetonitril ile hazırlanan çözeltide gözlenmiştir. 300 ile 380 nm aralığında iki tepeli bir bant belirmiştir. Bu durum bu çözücüler arasında dielektrik sabiti en yüksek çözücü olmasına ve polaritesi yüksek olmasına rağmen aprotik çözücü olmasına dayandırılabilir. Benzer sonuçlar diğer bileşikler için de gözlenebilmektedir. Bu bölgedeki bantlar pi-pi* geçişlerine işaret etmektedir. B1 molekülünde çıkış ürününe benzer bir eksitasyon grafiği çizse de metanol deki küçük şiddet artışı göze çarpmaktadır. Bu durum B1 molekülü üzerinde bulunan ve ortaklanmamış elektron çiftleri içeren atom sayısı ve dolayısıyla oluşturabileceği potansiyel hidrojen bağı sayısının artışı açıklanabilir.

B1 molekülü için metanol deki değişim B2 molekülünde de gözlenmiştir. Öyle ki benzer şekilde kinolin grubu içerisinde yer alan ve ortaklanmamış elektron içeren (azot gibi) atomlar hidrojen bağı oluşturma ihtimali bu değişime sebep olmuştur. B3 molekülünde de benzer sonuçlar izlenmiştir. B3 molekülünde bu banttaki artış daha yüksek miktarda olmuştur. Bu durum yapıda bulunan aldehit hidrojenin asidik karakteri ile ve sonuç olarak daha yüksek moleküller arası etkileşim ile açıklanabilir. Aslında bu etki asetonitrilli çözeltide de görülmüş ve iki tepeli olan bant üç küçük tepeli bir elektronik geçiş formuna dönmüştür.



Şekil 5.4. Farklı çözücülerde B-Cl, B1, B2 ve B3'ün floresans spektrumları (bileşik esaslı)

Kullanılan diğer çözücülerde (kloroform ve diklorometan) eksitatif değişime katkıları diğer çözücülere nazaran daha sınırlı kalmıştır. Özet olarak floresans ölçümlerinde olduğu gibi bu durum kullanılan çözücülerin moleküller arası zayıf etkileşimlere sundukları katkılara (polar-polar etkileşim, hidrojen bağı ve dielektrik sabiti) ve moleküller üzerinde yer alan donör atom sayısına bağlı olarak eksitasyon bantlarında küçük kaymalar ve şiddetlerinde farklılıklar gözlenmiştir.

Tablo 3. B1, B2 ve B3 bileşiklerinin farklı çözücülerde fotofiziksel özellikleri ($1x10^{-6}$ M)

Bileşik	Çözücü	λ_{abs} (nm)		ε_{max} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{emmaks} (nm)	λ_{eks} (nm)	Φ* (10^{-2})
		Bodipy Bandı	***Diğer Bandlar***				
B1	Metanol	495	270 248	197000	305	335	24.2
	Aseton	498	271 225	201000	299	335	21.5
	Asetonitril	495	269 223	191000	220	335	29.2
	Kloroform	501	274 232	221000	298	335	29.5
	Diklorometan	503	265 221	210500	464	335	21.4
B2	Metanol	498	270 232	421000	714	335	18.3
	Aseton	501	337 234	432000	498	335	17.1
	Asetonitril	497	339 232	392900	600	335	16.1
	Kloroform	502	340 237	428000	500	335	15.2
	Diklorometan	503	336 231	412200	712	335	13.3
B3	Metanol	497	258 225	245000	888	335	19.9
	Aseton	499	270 241	255000	900	335	19.7
	Asetonitril	497	275 243	239000	850	335	19.6
	Kloroform	503	276 246	249000	700	335	16.2
	Diklorometan	500	269 238	251000	1139	335	15.5

***** Referans olarak etanolde hazırlanan Rodamin B kullanılmıştır ($\Phi = 0.65$).

Kuantum verimleri Rodamin B kullanılarak hesaplanmıştır. Hazırlanan bileşiklerin kuantum verimleri 515 nm civarındaki floresans ve absorbans maksimum değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kuantum verimleri şu şekilde hesaplanmıştır:

1- $1x10^{-6}$ M konsantrasyonda farlı çözücüler kullanılarak çözeltiler beşer kez seyreltilmiştir.

2- Çözeltilerin hem floresans ölçümleri hem de absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirildi ve maksimum değerleri bir grafiğe aktarılmıştır.

3- Aynı spektroskopik ölçümler referans maddemiz olan Rodamin B bileşiği ile de gerçekleştirilmiştir.

4- Referans numune ve hedef bileşikler için alınan floresans ve absorpsiyon maksimumları ortak grafikte birleştirilerek eğimleri hesaplanmıştır.

5- Denklem kullanılarak kuantum verimleri hesaplanmıştır.

$$\mathbf{Q = Q_{ref} = (m/m_{ref}).(n^2/n_{ref}^2)}$$

Burada Q numunenin ve referans maddenin bilinen kuantum verimleri; m: numune verilerinden elde edilen eğim; n: çözücünün kırılma indisidir.

Bu tezde, Kurşunlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın parçası olarak bir dizi tıklama reaksiyonu tabanlı Bodipy türevi sentezlendi. Dört challanger molekülün karakterizasyonunun ardından, çeşitli organik solventlerde fotofiziksel özellikler (absorpsiyon, emisyon, eksitasyon, molar absorpsiyon katsayısı, kuantum verimi vb.) incelenmiştir. Sonuçlar, Bodipy çekirdeklerinden diğer parçalara enerji transferinin, farklı π-elektron konfigürasyonlarına ve kromofor gruplarına bağlı olarak %71 ile %93 arasında hesaplandığını gösterdi (Kursunlu ve ark., 2022). Sonuç olarak, kataliz varlığında "tıklama reaksiyonu" ile dört yeni Bodipy türevi tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Ana Bodipy iskeletine bağlanan gruplar, konjugasyon yapılarına ve kromoforlarına bağlı olarak farklı kuantum verimleri ve enerji transfer miktarları gösterdi. Antrakinon fragmanı ve ikili Bodipy çekirdekleri içeren Bileşik C4, daha eşlenik yapıları nedeniyle en iyi enerji transfer mekanizmasına sahiptir. Nötr durumdaki aromatik gruplar arasındaki konjuge sistem, antrakinon çekirdeğinin elektrokimyasal bir anahtar görevi görebileceğini ve her iki indirgenmiş durumda da buna izin verdiğini gösterir. Öte yandan, bileşik C3, üçlü Bodipy karakteristiği nedeniyle en yüksek kuantum verimine ve floresan yoğunluğuna ulaştı.

Knorr pirol kullanılarak yeni Bodipy türevleri içeren tez çalışmamız ve literatürde de geçen Kurşunlu ve arkadaşlarının yaptıkları bileşikler ile de modifiye edilebilmekte

ve lazer boyalar, optoelektronik cihazlar, sıvı kristaller, sensörler, fotovoltaik hücreler vb. alanlarda yeni araştırma alanları açabilmektedir (Kursunlu ve ark., 2022).

6. ÖNERİLER

BODIPY bir dipirometen ligandının, bor triflorür dietil eterat kullanılarak tipik olarak BF_2 formundaki sübstitüe edilmemiş bir bor atomu ile kompleksleştirilmesinden elde edilir. En yaygın olarak, bu floroforlar, ayarlanabilir lazer boyaları olarak, biyolojik etiketleme ve görüntülemede ve elektrolüminesans cihazlar olarak kullanılır. Diğer güncel kullanımlar arasında donör-alıcı sistemler (enerji transfer kasetleri), floresan kemosensörler, elektron transfer reaktifleri, ışık yayan ve iyon sinyalleme cihazları ve fotodinamik terapi (PDT) ajanları yer alır. Floresan mikroskopi, canlı hücrelerde görüntüleme için her zamankinden daha değerli bir araç haline gelmiştir. Yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlamanın yanı sıra, mikroskobik boyutta iyi bir örnekleme yeteneği sağlar ve teknik hücrelere minimum zararı vardır. Işık biyolojik dokuları geçebildiğinden, mikroskobik görüntüleme, canlı bir hücrenin tüm bölümlerinde bulunan analitlerin konumunu ve konsantrasyonunu görselleştirmeyi mümkün kılar. Böylece, biyolojik alanda, Bodipy boyaların, peptitler, proteinler, enzimler, nükleik asitler ve lipid membranlar dahil olmak üzere çeşitli hücre içi analitler (metal iyonları ve protonlar) ve biyomoleküller için raporlama molekülleri olarak kullanım için gerekli olduğu kanıtlanmıştır. Özellikle floresan Bodipy boyaları, in vivo görüntülemede ve biyolojik süreçlerde biyo-belirteçler olarak radyoaktif olmayan ligand olarak kullanılmıştır.

Bu bilgiler dahilinde sunulan bu yüksek lisans tez çalışmasında biri çıkış ürünü olmak üzere dört adet yeni Bodipy türevleri hazırlanmış ve spektroskopik araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak literatürde yer alan bir alkil-klorür grubu içeren Bodipy türevi hazırlanmış ve bu bileşik üç ticari bileşiği ayrı ayrı kimyasal olarak bağlanmıştır. Hazırlanan bileşikler gerekli cihazlarla karakterize edildikten sonra absorpsiyon, floresans ve eksitasyon spektrumları alınmıştır. Farklı çözücülere bağlı olarak bu grafiklerdeki değişimler kıyaslanmıştır.

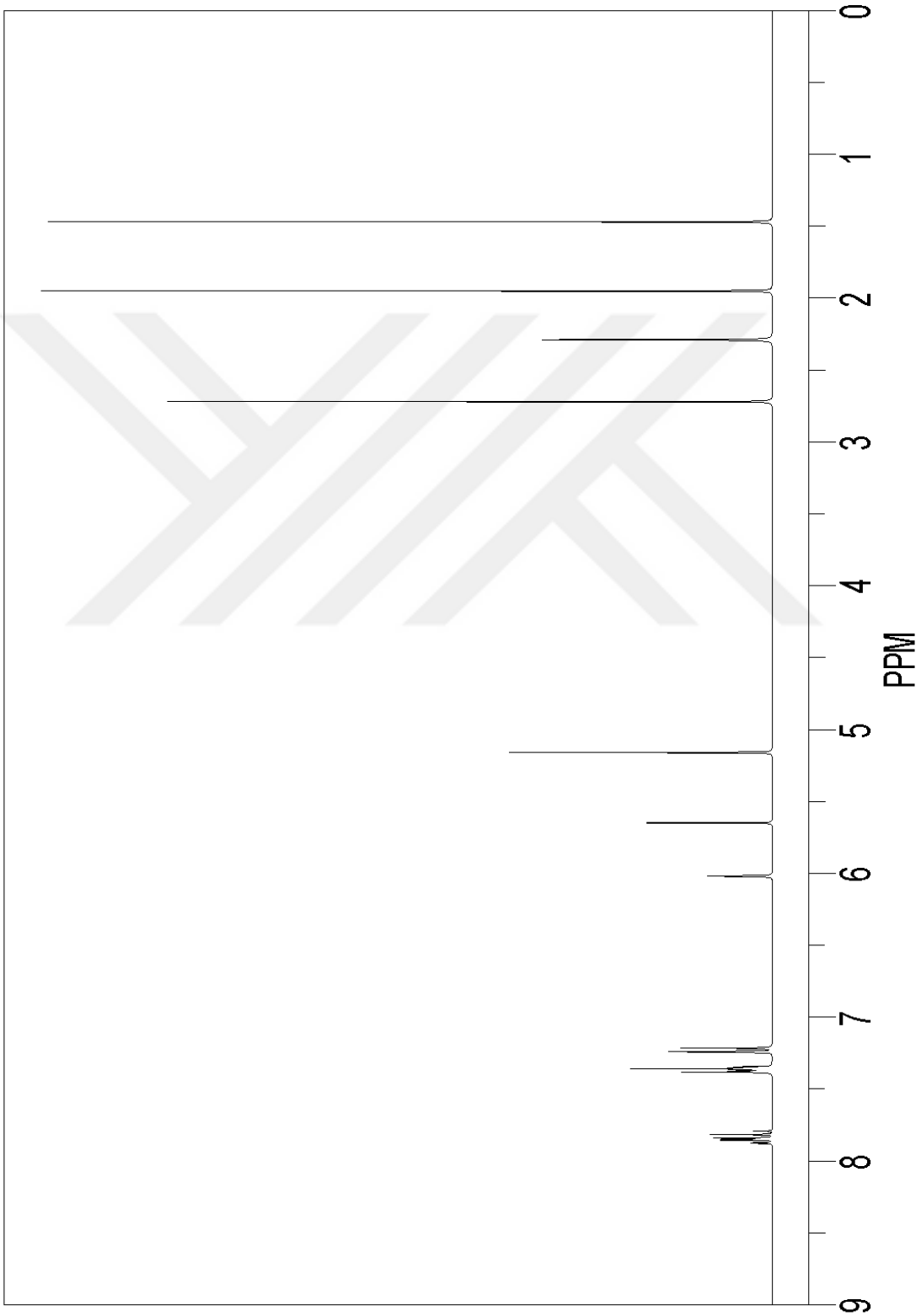
Sonuçlar gösterdi ki hazırlanan Bodipy türevleri bünyesinde yer alan kromofor grupları sayısı ve cinsine bağlı olarak Bodipy çekirdeği ile diğer organik gruplar arasında

gerçekleşen farklı miktarlarda enerji transferleri tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan çözücünün polaritesi, dielektrik sabiti, moleküller arası etkileşimler ve ilgili moleküllerle olası hidrojen bağları bileşiklerin fotofiziksel özelliklerine farklı katkılar sağlamıştır.

Elde edilen verilere göre 2,4-dimetilpirol ile bu tez kapsamında hazırlanan Bodipy türevleri ve gelecekte hazırlanabilecek olan yeni türevleri üstün floresans özellikleri ve enerji transfer yetileri sebebiyle optoelektronik malzeme yapımında, lazer boyalarının hazırlanmasında, yeni nesil sıvı kristallerin elde edilmesinde, floresans sensörler ve kemosensörlerin tasarımında, fotovoltaik hücrelerde vb. bilimsel ve teknolojik araştırmalara ön ayak olabilecek materyallerin hazırlanmasında kullanılabilirler.

7. EKLER

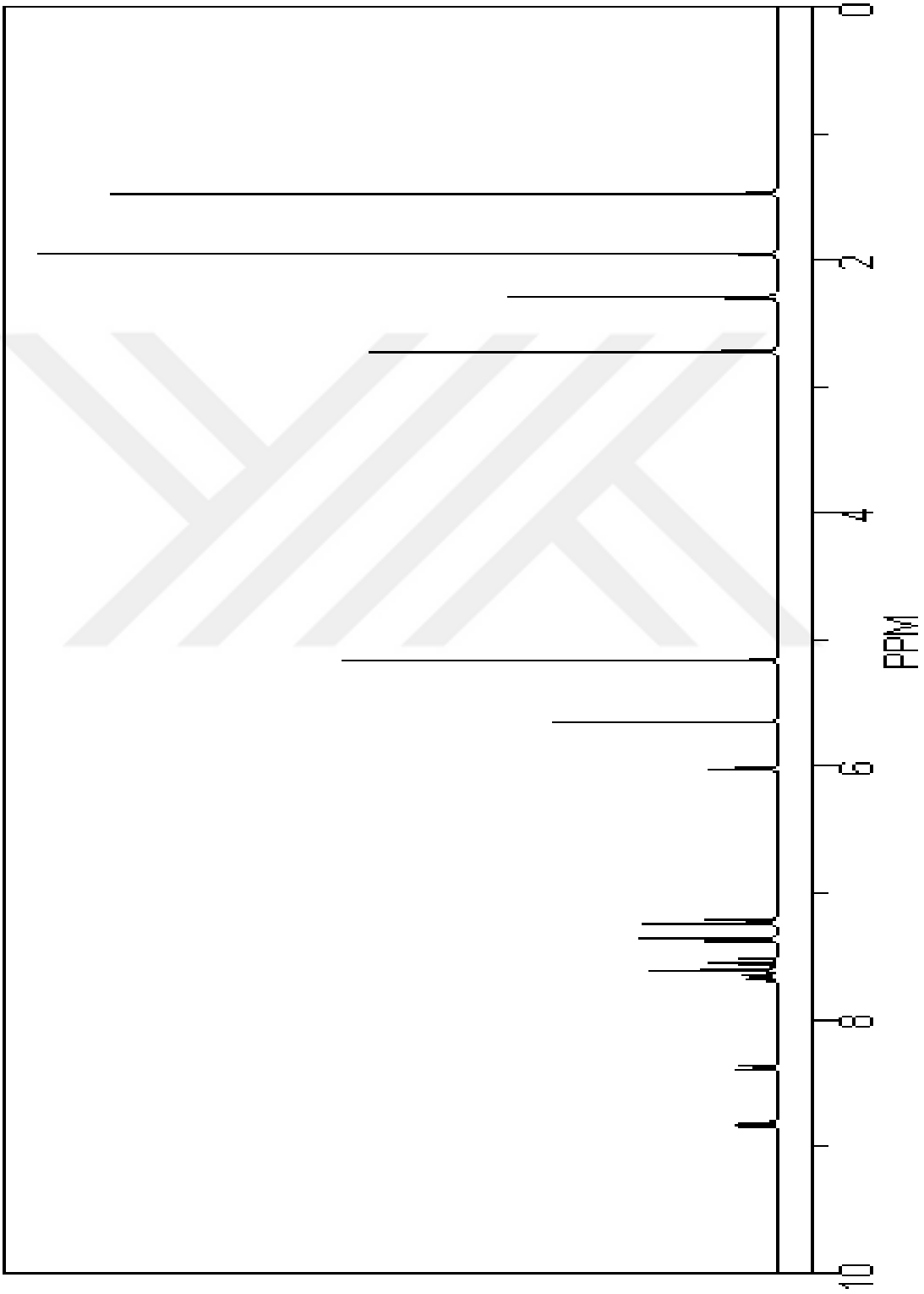
Bileşik B1'in ^{1}H-NMR spektrumu



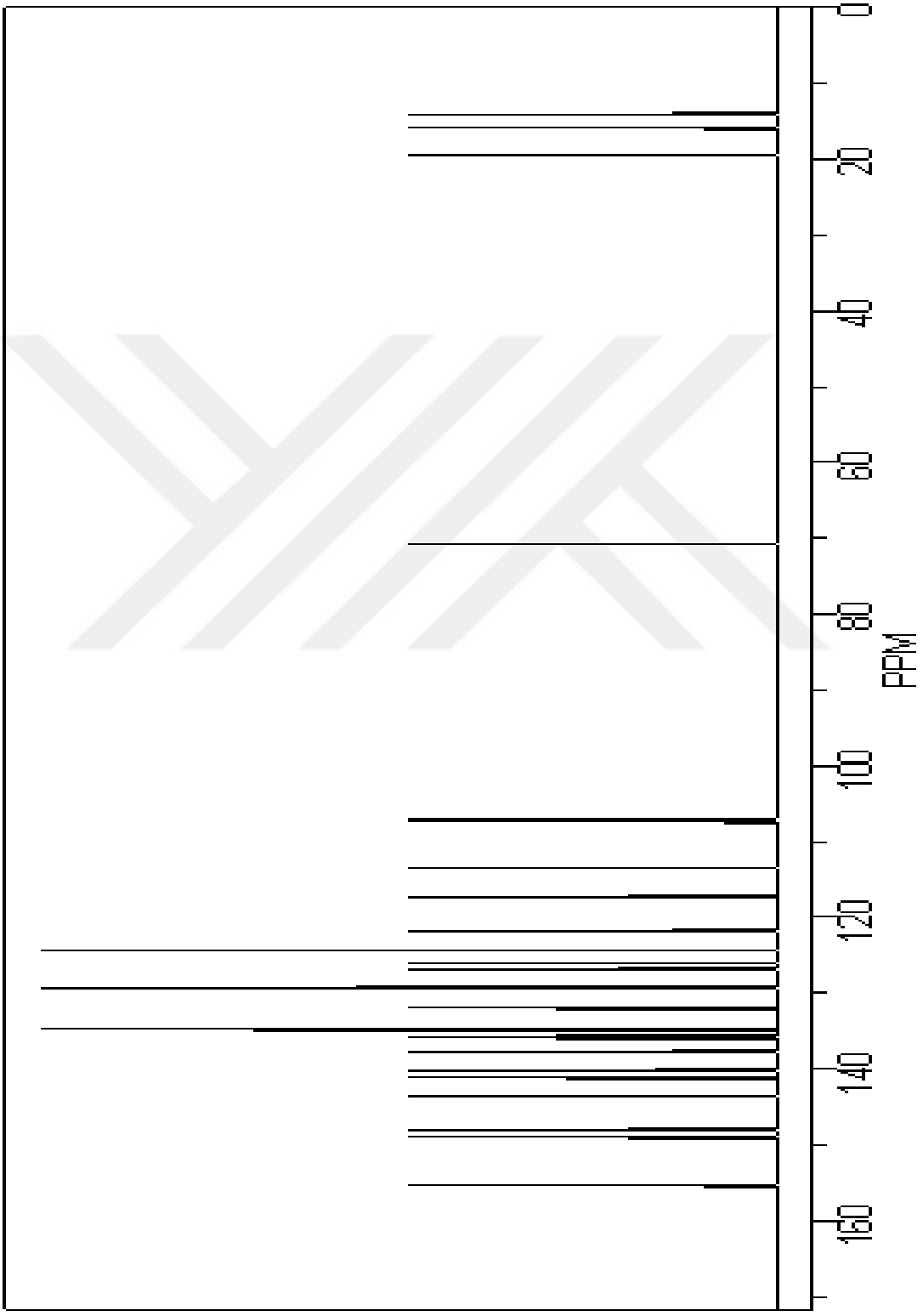
Bileşik B1'in ^{13}C-NMR spektrumu



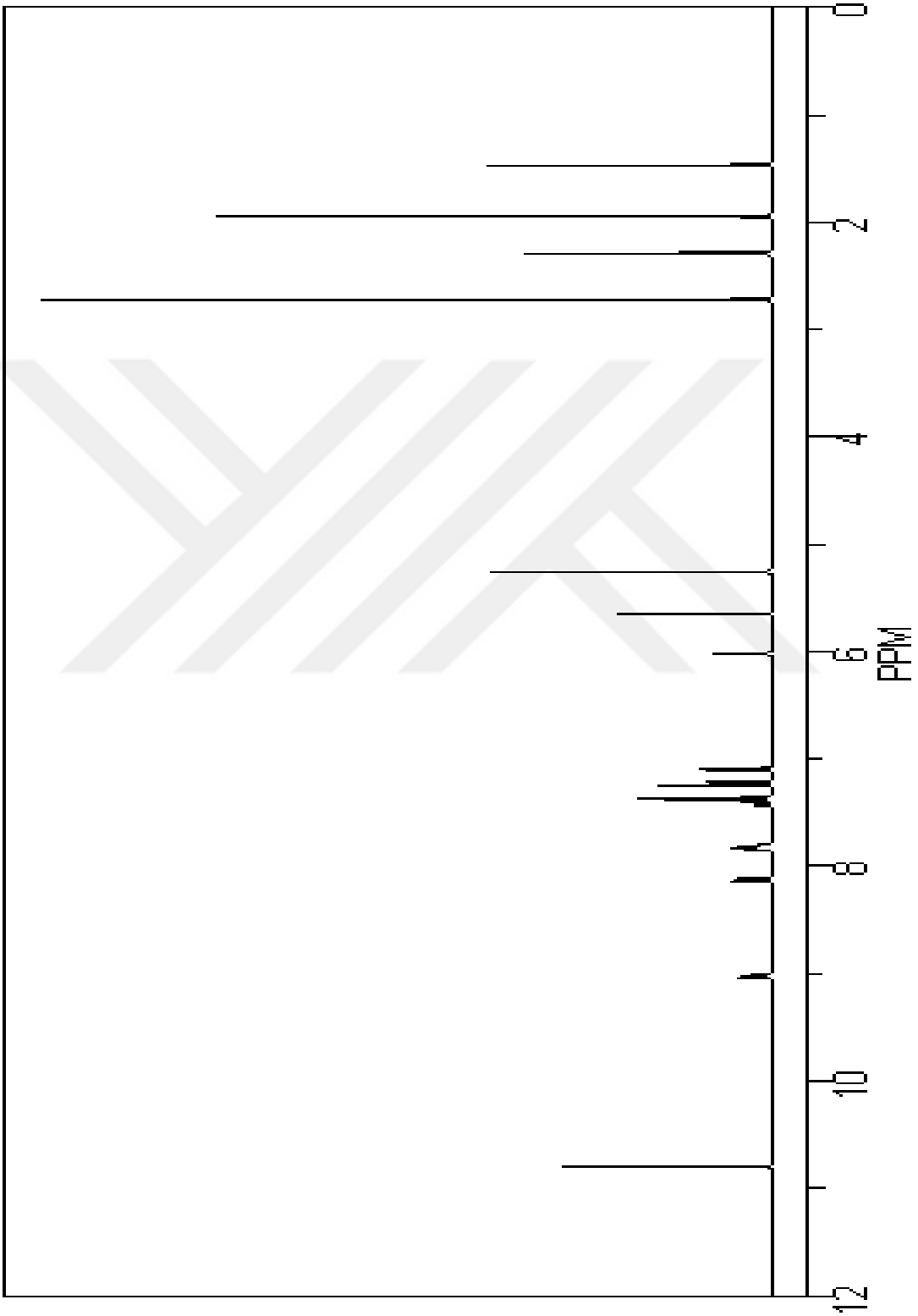
Bileşik B2'in ^{1}H-NMR spektrumu



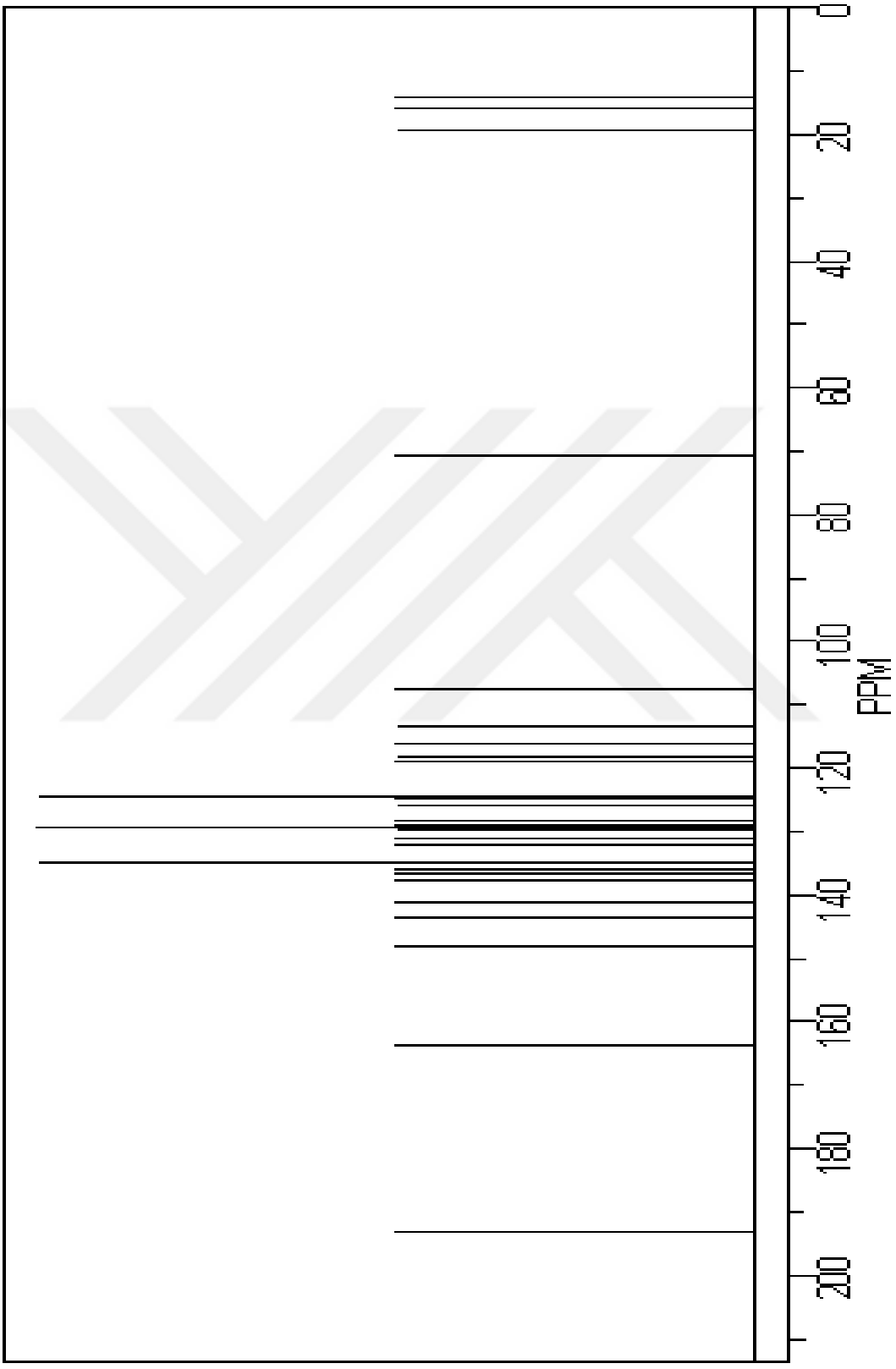
Bileşik B2'in ^{13}C-NMR spektrumu



Bileşik B3'in ^{1}H-NMR spektrumu



Bileşik B3'ün ^{13}C-NMR spektrumu



8. KAYNAKÇA

Anslyn, E. V. ve Dougherty, D. A., 2006, Modern physical organic chemistry, University science books, p.

Arroyo, I. J., Hu, R., Merino, G., Tang, B. Z. ve Pena-Cabrera, E., 2009, The smallest and one of the brightest. Efficient preparation and optical description of the parent borondipyrromethene system, *The Journal of organic chemistry*, 74 (15), 5719-5722.

Baslak, C. ve Kursunlu, A. N., 2018, A naked-eye fluorescent sensor for copper (II) ions based on a naphthalene conjugate Bodipy dye, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17, 1091-1097.

Brannon, J. H. ve Magde, D., 1978, Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein, *The journal of physical chemistry*, 82 (6), 705-709.

Choi, S. H., Kim, K., Jeon, J., Meka, B., Bucella, D., Pang, K., Khatua, S., Lee, J. ve Churchill, D. G., 2008, Optical Effects of S-Oxidation and M n+ Binding in meso-Thienyl Dipyrrin Systems and of Stepwise Bromination of 4, 4-Difluoro-8-(2, 5-dibromo-3-thienyl)-4-bora-3 a, 4 a-diaza-s-indacene, *Inorganic chemistry*, 47 (23), 11071-11083.

Crone, D. E., Huang, Y.-M., Pitman, D. J., Schenkelberg, C., Fraser, K., Macari, S. ve Bystroff, C., 2013, GFP-based biosensors, In: State of the Art in Biosensors-General Aspects, Eds: IntechOpen, p.

Del Valle, J., 2019, Catalán J. Kasha's rule: A reappraisal, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 21, 10061-10069.

Deng, M., Gong, D., Han, S.-C., Zhu, X., Iqbal, A., Liu, W., Qin, W. ve Guo, H., 2017, BODIPY based phenylthiourea derivatives as highly selective MeHg+ and Hg2+ ions fluorescent chemodosimeter and its application to bioimaging, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 195-202.

Erbas, S., Gorgulu, A., Kocakusakogullari, M. ve Akkaya, E. U., 2009, Non-covalent functionalized SWNTs as delivery agents for novel Bodipy-based potential PDT sensitizers, *Chemical communications* (33), 4956-4958.

Geddes, C. D. ve Lakowicz, J. R., 2007, Advanced concepts in fluorescence sensing: Part A: Small molecule sensing, Springer Science & Business Media, p.

Griep, M. H., Winder, E. M., Lueking, D. R., Garrett, G. A., Karna, S. P. ve Friedrich, C. R., 2012, Förster resonance energy transfer between core/shell quantum dots and bacteriorhodopsin, *Molecular Biology International*, 2012.

Groves, B. R., Crawford, S. M., Lundrigan, T., Matta, C. F., Sowlati-Hashjin, S. ve Thompson, A., 2013, Synthesis and characterisation of the unsubstituted dipyrrin and 4, 4-dichloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene: improved synthesis and functionalisation of the simplest BODIPY framework, *Chemical communications*, 49 (8), 816-818.

Hamai, S. ve Hirayama, F., 1983, Actinometric determination of absolute fluorescence quantum yields, *The journal of physical chemistry*, 87 (1), 83-89.

Han, J. ve Burgess, K., 2010, Fluorescent indicators for intracellular pH, *Chemical reviews*, 110 (5), 2709-2728.

Harris, D. C. ve Bertolucci, M. D., 1989, Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy, Courier Corporation, p.

Harris, D. C., 2010, Quantitative chemical analysis, Macmillan, p.

Hayashi, Y., Yamaguchi, S., Cha, W. Y., Kim, D. ve Shinokubo, H., 2011, Synthesis of directly connected BODIPY oligomers through Suzuki–Miyaura coupling, *Organic Letters*, 13 (12), 2992-2995.

He, G., Zhao, X., Zhang, X., Fan, H., Wu, S., Li, H., He, C. ve Duan, C., 2010, A turn-on PET fluorescence sensor for imaging Cu2+ in living cells, *New Journal of Chemistry*, 34 (6), 1055-1058.

Hinkeldey, B., Schmitt, A. ve Jung, G., 2008, Comparative photostability studies of BODIPY and fluorescein dyes by using fluorescence correlation spectroscopy, *ChemPhysChem*, 9 (14), 2019-2027.

Karstens, T. ve Kobs, K., 1980, Rhodamine B and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements, *The journal of physical chemistry*, 84 (14), 1871-1872.

Kasha, M., 1950, Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Discussions of the Faraday society*, 9, 14-19.

Kubin, R. F. ve Fletcher, A. N., 1982, Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes, *Journal of Luminescence*, 27 (4), 455-462.

Kursunlu, A. N., Yilmaz, A. K., Yemisci, E. ve Guler, E., 2022, Photophysical challenges and antenna effect between click reaction-based Bodipy derivatives manufactured from Knorr pyrrole, *Results in Chemistry*, 4, 100460.

Lakowicz, J. R., 2006, Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, p.

Li, Q., Peng, M., Li, H., Zhong, C., Zhang, L., Cheng, X., Peng, X., Wang, Q., Qin, J. ve Li, Z., 2012, A new “turn-on” naphthalenedimide-based chemosensor for mercury ions with high selectivity: successful utilization of the mechanism of twisted intramolecular charge transfer, near-IR fluorescence, and cell images, *Organic Letters*, 14 (8), 2094-2097.

Lin, Y.-C., 2010, Modified BODIPY probes to explore peroxisome function, *Durham University*.

Liu, J., Liu, C. ve He, W., 2013, Fluorophores and their applications as molecular probes in living cells, *Current Organic Chemistry*, 17 (6), 564-579.

Liu, Z., Zhang, C., Li, Y., Wu, Z., Qian, F., Yang, X., He, W., Gao, X. ve Guo, Z., 2009, A Zn2+ fluorescent sensor derived from 2-(pyridin-2-yl) benzoimidazole with ratiometric sensing potential, *Organic Letters*, 11 (4), 795-798.

Loudet, A. ve Burgess, K., 2007, BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties, *Chemical reviews*, 107 (11), 4891-4932.

Ma, Y., Lai, G., Li, Z., Tan, W., Shen, Y. ve Wang, C., 2015, Two sensors based on π-extended TTF: synthesis and high selectivity for copper (II), *Tetrahedron*, 71 (46), 8717-8724.

Oguz, M., Kursunlu, A. N. ve Yilmaz, M., 2020, Low-cost and environmentally sensitive fluorescent cellulose paper for naked-eye detection of Fe (III) in aqueous media, *Dyes and Pigments*, 173, 107974.

Ozlem, S. ve Akkaya, E. U., 2009, Thinking outside the silicon box: molecular and logic as an additional layer of selectivity in singlet oxygen generation for photodynamic therapy, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (1), 48-49.

Pawley, J., 2006, Handbook of biological confocal microscopy, Springer Science & Business Media, p.

Rubtsov, I. V., Shirota, H. ve Yoshihara, K., 1999, Ultrafast Photoinduced Solute− Solvent Electron Transfer: Configuration Dependence, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (12), 1801-1808.

Schmitt, A., Hinkeldey, B., Wild, M. ve Jung, G., 2009, Synthesis of the Core Compound of the BODIPY Dye Class: 4, 4′-Difluoro-4-bora-(3a, 4a)-diaza-s-indacene, *Journal of Fluorescence*, 19 (4), 755-758.

Sevinç, G., 2013, Bordipirometen (BODIPY) BileĢiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, *Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ….*

Squeo, B. M., Gasparini, N., Ameri, T., Palma-Cando, A., Allard, S., Gregoriou, V. G., Brabec, C. J., Scherf, U. ve Chochos, C. L., 2015, Ultra low band gap α, β-unsubstituted BODIPY-based copolymer synthesized by palladium catalyzed cross-coupling polymerization for near infrared organic photovoltaics, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (31), 16279-16286.

Stokes, G. G., 1852, XXX. On the change of refrangibility of light, *Philosophical transactions of the Royal Society of London* (142), 463-562.

Strandheim, K. O., 2019, Synthesis and Characterization of BODIPY Dyes for Optoelectronic Applications, *NTNU*.

Suzuki, Y. ve Yokoyama, K., 2015, Development of functional fluorescent molecular probes for the detection of biological substances, *Biosensors*, 5 (2), 337-363.

Tram, K., Yan, H., Jenkins, H. A., Vassiliev, S. ve Bruce, D., 2009, The synthesis and crystal structure of unsubstituted 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (BODIPY), *Dyes and Pigments*, 82 (3), 392-395.

Ulrich, G., Ziessel, R. ve Harriman, A., 2008, The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (7), 1184-1201.

Valeur, B. ve Berberan-Santos, M. N., 2012, Molecular fluorescence: principles and applications, John Wiley & Sons, p.

Wang, D., Shiraishi, Y. ve Hirai, T., 2010, A distyryl BODIPY derivative as a fluorescent probe for selective detection of chromium (III), *Tetrahedron Letters*, 51 (18), 2545-2549.

Wang, L., Fang, G. ve Cao, D., 2015, A novel phenol-based BODIPY chemosensor for selective detection Fe3+ with colorimetric and fluorometric dual-mode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 849-857.

Wang, Y., Liu, Y., Miao, J., Ren, M., Guo, W. ve Lv, X., 2016, A novel Bodipy-based fluorescent probe for Au3+ ions with high selectivity and its application to bioimaging, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, 364-369.

Yıldırım, E., 2014, Polimerik ve oligometrik yapılı metal içeren epoksi polimerlerinin hazırlanması, termal ve elektronik özelliklerinin araştırılması.

Yogo, T., Urano, Y., Ishitsuka, Y., Maniwa, F. ve Nagano, T., 2005, Highly efficient and photostable photosensitizer based on BODIPY chromophore, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (35), 12162-12163.

Zhang, M., Hao, E., Xu, Y., Zhang, S., Zhu, H., Wang, Q., Yu, C. ve Jiao, L., 2012, One-pot efficient synthesis of pyrrolylBODIPY dyes from pyrrole and acyl chloride, *RSC advances*, 2 (30), 11215-11218.

Zhu, M.-Q., Gu, Z., Zhang, R., Xiang, J.-N. ve Nie, S., 2010, A stilbene-based fluoroionophore for copper ion sensing in both reduced and oxidized environments, *Talanta*, 81 (1-2), 678-683.