T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI YENİ KROMOFORİK DİPİRİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ABSORBSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

TAHA HÜSEYİN İPEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Kasım-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YENİ KROMOFORİK DİPİRİN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ABSORBSİYON SPEKTRUMLARININ İNCELENMESİ

Taha Hüseyin İPEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU

Yıl, 64 Sayfa

Jüri
Danışman: Doç. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU
Diğer Üyenin Prof.Dr. Ersin GÜLER
Diğer Üyenin Dr. Öğr. Üyesi Meliha KUTLUCA ALICI

Bu tez çalışması temel olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki üç adet dipirin asaslı bileşiklerin hazırlanması; ikincisi ise hazırlanan bu üç ligandın çinko (II) ve bakır (II) kopmlekslerinin elde edilmesidir. Son olarak, elde edilen bu üç ligandın ve altı adet komplesin absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Dipirin türevleri temel olarak 4-hidroksibenzaldehit, N-(5-bromopentil) fitalimit, N-(3-bromopropil) fitalimit ve 1-(bromometil)-4-nitrobenzen bileşikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Absorpsiyon ölçümlerinde kompleks bileşiklerde gerçekleşen elektronik geçişler yorumlanmış ve enerji transferi tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dipirin, kromoforik, absorpsiyon, sentez

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF SOME NEW CHROMOPHORIC DIPYYRIN METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR ABSORPTION SPECTRA

Taha Hüseyin İPEK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU

2019, 64 Pages

Jury
Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU
Prof. Dr. Ersin GÜLER
Dr. Meliha KUTLUCA ALICI

This thesis is basically carried out in three stages. The first of these is the preparation of three dipyrine-based compounds; The second one is to obtain the zinc (II) and copper (II) complexes of these three ligands. Finally, absorption spectra of these three ligands and six complexes were obtained. Dipyrin derivatives were prepared mainly using 4-hydroxybenzaldehyde, N- (5-bromopentyl) phthalimide, N- (3-bromopropyl) phthalimide and 1-(bromomethyl)-4-nitrobenzene. In the absorption measurements, electronic transitions in complex compounds are interpreted and energy transfer is discussed.

Keywords: Dipyrrin, chromophoric, absorption, synthesis

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın yönetimini üstlenip çalışmalarımın her safhasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Anorganik kimya alanındaki bilgi ve birikimi ile bu çalışmamın anorganik sentez yönünü geliştirmemde büyük desteğini gördüğüm, her konuda yönlendirici ve teşvik edici sayın hocam Prof. Dr. Ersin GÜLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatımın her bir anında maddi ve manevi desteğini yanımda hissettiğim ebeveynlerime sevgilerimi sunar teşekkür ederim.

Taha Hüseyin İPEK
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Dipirinler hakkında genel bilgi 1
1.2. Yapı 1
1.3. Dipirinler 2
1.3.1. Dipirin Sentezleri 2
1.4. Pirollerin kondenzasyonu ile dipirinlerin sentezi 3
1.5. Dipirometanların oksidasyonu ile dipirin sentezi 4
Şekil 1.4. Dipirometanların oksidasyonu ile dipirin sentezi 4
1.6. Dipirometanların Özellikleri 5
1.7. Dipirinato Kompleksleri 6
1.8. Bor Dipirinato Kompleksleri 6

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **8**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **23**

3.1. Materyal 23
3.1.1. Kulanılan cihazlar 23
3.1.1.1. Rotary evaparatör 23
3.1.1.2. Manyetik karıştırıcılar 23
3.1.1.3. Erime noktası tayin cihazı 23
3.1.1.4. İnfrared spektroskopisi 23
3.1.1.5. Vakum pompaları 24
3.1.1.6. Ultraviyole-visible spektrofotometresi 24
3.1.1.7. NMR spektrometresi 24
3.1.1.8. Element analiz cihazı 24
3.1.1.9. Kullanılan kimyasal malzemeler 24
3.2. Metodoloji 25

4. DENEYSEL BÖLÜM **26**

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması 26
4.1.1. 4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in Sentezi 26
4.1.2. 2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)'ün Sentezi 27
4.1.3. (Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1H-pirol' ün sentezi 28
4.1.4. 4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in Sentezi 29

4.1.5. 2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion in Sentezi 30
4.1.6. (Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-ylidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin-1,3-dion Sentezi 31
4.1.7. 4-(propoksifitalimit) benzaldehit'in Sentezi 32
4.1.8. 2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yl)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion' in Sentezi 33
4.1.9. (Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yil) (2H-pirol-2yilidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin-1,3-dion Sentezi 33
4.1.10. Bis((Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1H-pirol) Çinko(II) ve Bakır (II) kompleksi 34
4.1.11. Bis((Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-ylidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin- 1,3-dion) Çinko(II) ve Bakır (II) kompleksleri 35
4.1.12. Bis((Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-yilidene)metil)fenoksi)propil)izo indolin- 1,3-dion) Çinko(II) ve Bakır (II) kompleksleri 36

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 37

5.1. FT-IR Spektrumları Yorumları 37
5.2. NMR SpektrumlarıİIe İlgili Yorumlar 39
5.3. Absorpsiyon Yorumları 40

6. KAYNAKLAR 44

7. EKLER 47

EK-1 FT-IR spektrumları 47

EK-2 ^{1}H-NMR spektrumları 56

EK-3 ^{13}C-NMR spektrumları 61

ÖZGEÇMİŞ 64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

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

Kısaltmalar

TFA: Trifloroasetik asit

DDQ:2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon

EtOAc: Etilasetat

DCM: Diklorometan

TEA: Trietilamin

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

DMSO: Dimetilsülfoksit

MeOH: Metanol

DMF: Dimetilformamit

THF: Tetrahidrofuran

pH: Hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritması

IR: İnfrared spektroskopisi

1. GİRİŞ

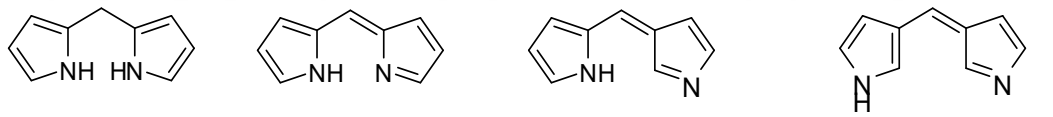
1.1. Dipirinler hakkında genel bilgi

Dipirin kimyası alanındaki araştırmalar porfirin sentezlemeye çalışan araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Bu, porfirin sentezlerken dipirin uygulamasından kaynaklanmaktadır. Dipirin kimyası ilk olarak Hans Fischer tarafından popüler hale getirildi (Fischer ve Orth, 1937).

Nötr yüklü şelat komplekslerinin formasyonları ile çeşitli metal katyonları, dipirin araştırmaları için çok fazla ve yeni kaynak oluştururlar. Kristal molekülleri ile görünür bölgede yoğun molar absorplamasına sahip yönlendirilmiş dipirin sentezleyebilme kapasitesi artmaktadır.

1.2. Yapı

Bu kısımda ele alınacak yapılar Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



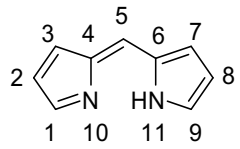
Şekil 1.1. Çeşitli Dipirin yapıları

Dipirinler genellikle pirol halkalarının birleşmesinden ve azafulvene'nin (2-Metilen-2H-pirol) diğerine doymuş ve doymamış dipirometan oluşturmak üzere iki farklı şekilde bağlanmasıyla oluşur. Bu doymamışlık derecesi dipirinde elektron yoğunluğunun delokalizasyonunu sağlar. Öyleki bu yapısal veriler iki pirolil ünitesinin aynı şekilde sübstitüe olduğu halde eşit olduklarını gösterir. 2,3'-veya 3,3-dipirometenler hakkında fazla rapor yoktur.

Dipirinler ve diğer birçok oligopirolleri isimlendirmek için kullanılan kılavuzlar IUPAC tarafından 1987 yılında oluşturulmuştur. Dipirin konusu hakkında yayınlar ve araştırılmalar son bir asırdır devam etmektedir ve bu süre zarfında bu moleküllerin; 4,6-

dipirin, dipirometen, 4,6-dipirometen, dipirilmeten, pirilmeten, pirometen, 2,2-dipirolilmeten ve dipirolmeten gibi bilinen birtakım isimleri olmuştur.

Dipirinlerin isimlendirilmesi için UIPAC önerilen numaralandırma şeması Şekil 1.2'deki gibidir.



Şekil 1.2. Dipirinlerin genel yapısı

1.3. Dipirinler

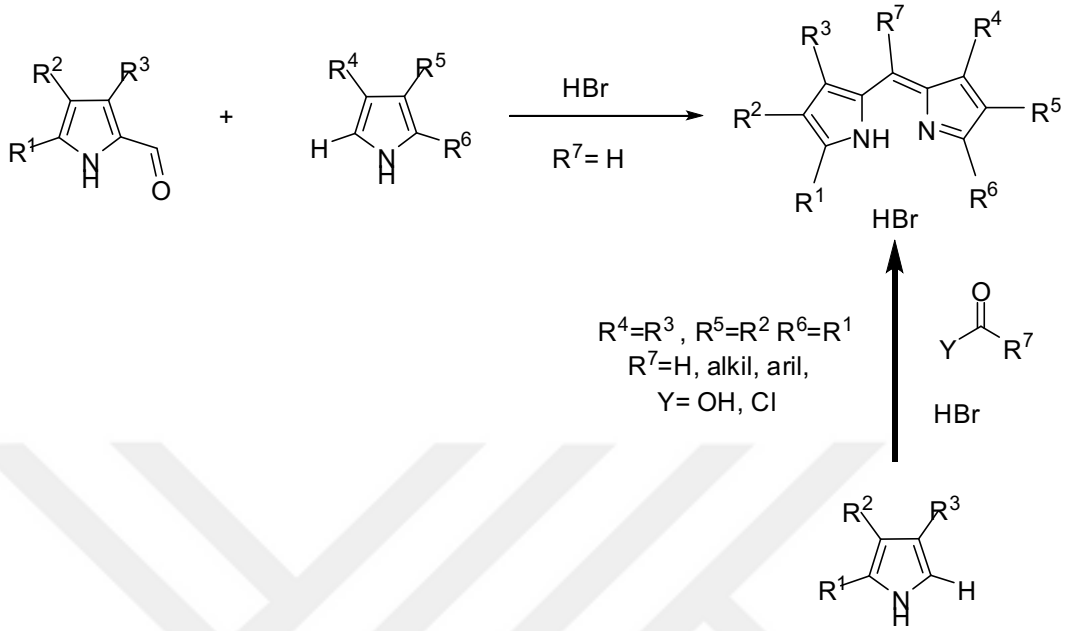
1.3.1. Dipirin Sentezleri

Sübstitüentlerin sayısı ve yapısı dipirinlerin kararlılığını etkiler. Hiçbir sübstitüente sahip olmayan dipirinin -40 ºC üzerindeki sıcaklıklarda çözelti ortamında, elektrofilik ve nükleofilik saldırıya duyarlılık nedeniyle kararsız olduğu rapor edilmiştir (Van Koeveringe ve Lugtenburg, 1977). Dipirinlerin çeşitli nükleofillerle etkileşime girdiği rapor edilmiştir. 1,2,3,7,8,9 pozisyonlarındaki alkil sübstitüentleri genellikle dipirin iskeletinin kararlılığını arttırmak için kullanılır. 5 pozisyonunda aril sübstitüent bulunan 1,2,3,7,8,9 konumundan fonksiyonlandırılmamış dipirinler, radikal katyon kararlılığını arttırmada daha kararlı bileşiklerdir. Bu bileşikler optoelektrokimyasal uygulamalar için 5 konumundan fonksiyonlandırılmamış dipirinlerden daha kullanışlıdır (Kollmannsberger ve ark., 1997).

Yöntemlerin dizisi genellikle son zamanlarda genişletilen dipirin sentezi için çalışırdı. "Geleneksel" yöntemler 2.1.1 bölümünde tanımlanmaktadır, buna karşın son yenilikler 2.1.2 bölümü içinde tanımlanmaktadır. Klasik yöntemler, genel olarak asimetrik dipirinlerin hazırlanması ya da 5 konumunda hidrojen sübstitüenti içeren dipirinler hazırlanması için uygundur ve 1996'daki bir yayının başlangıcı dipirin sentezinin tarihinin geniş bir biçimde yeniden incelememizi sağlar. Bunun yerine, 5 konumundan fonksiyonlandırılmış aromatik halkalı simetrik diprinler hazırlanması esasına dayanan yeni yöntemler daha uygundur.

1.4. Pirollerin kondenzasyonu ile dipirinlerin sentezi

Şekil 1.3'te 2 formil pirol ile pirolün asit katalizli kondenzasyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Dipirinlerin genel sentez şeması

Bu metotta, 5 pozisyonunda substitüe dipirin tuzları substitüe olmamış pirol ile 2-formil pirolün asit katalizli kondenzasyonuyla gerçekleştirilir(Paine III ve ark., 1978). Bu prosedür Macdonald bağlanması olarak adlandırılır (Arsenault, 1960). Çünkü Kanadalı kimyacı Stewart Fergusan Macdonald porfirin sentezi alanındaki çalışmalara öncülük etmiştir. Bu prosedürde yaygın olarak hidrobromik asit veya $POCl_3$ kullanılır ve sonuç olarak asidik reaksiyonlarda, dipirin ürünleri tuzlar gibi izole edilerek hazırlanır. Bu güvenilirdir çünkü serbest baz durumunda 5 konumundan fonksiyonlandırılmamış dipirinler genellikle tuzlarından daha az kararlıdır. Macdonald bağlanması asimetrik dipirinlerin hazırlanmasında yaygın kullanılan bir yöntemdir (Wan ve ark., 2003b).

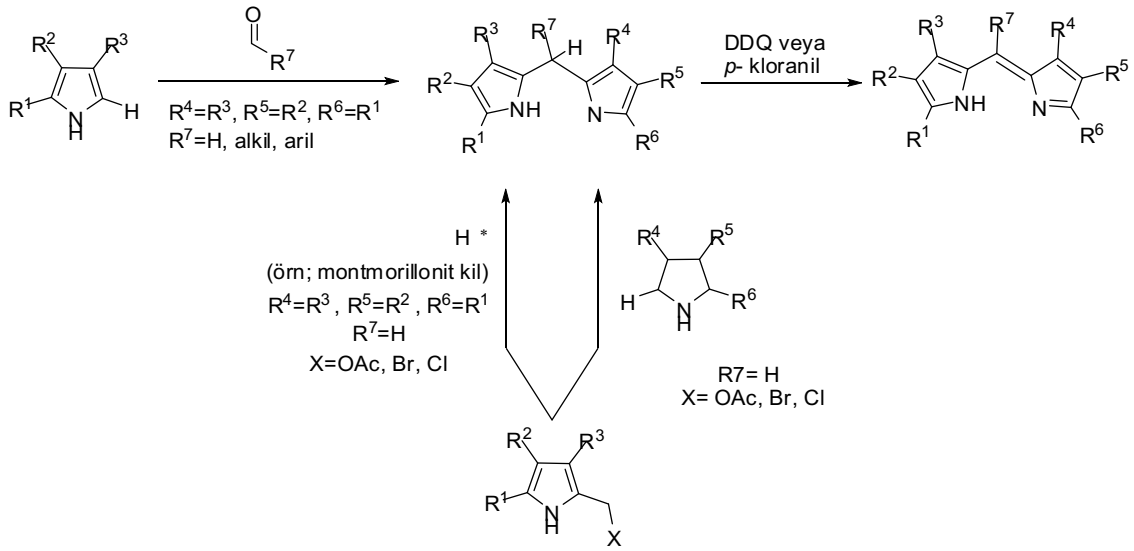
Çünkü bu yöntem pirolik belirteçlerin ana işlevselliğinin reaksiyonuna dayanır. Bu reaksiyonların verimi yüksektir ancak reaksiyonun karıştırılması sonucu ürünün saflaştırılmasıyla sınırlandırılabilir. Bu sınırlandırma çökelme ile olur. Ek olarak, elektron çekici gruplar ile 2 pozisyonundan fonksiyonlandırılmamış olan piroller kullanıldığı zaman reaksiyon verimi azalır. Çünkü böyle durumda 5 formilpirolün kendi kondenzasyonuna sebebiyet verebilir. Bunun sonucunda istenmeyen simetrik dipirin tuzları meydana gelir (Paine III ve ark., 1978).

Şekil 1.3'te (R_7 konumuna alkil ya da aril substituenti bağlandığı zaman) alternatif sentetik yol gösteriliyor. Bu yol asit halojenür veya karboksilik asit ile 2 konumundan fonksiyonlandırılmamış pirolün 2 eşdeğer gramının kondenzasyonu tarafından 5 pozisyonunda sübstitüent içeren dipirinlerin sentezi için imkan tanır.

1.5. Dipirometanların oksidasyonu ile dipirin sentezi

Dipirometanların oksidasyonu ile dipirinlerin hazırlanması için güvenilir metodların gelişimi son yıllarda dipirin kimyası alanında çok önemli bir ilerleme kaydetmiştir. Genel prosedür, Şekil 1.4'te gösterildiği gibi, genellikle 5 konumundan fonksiyonlandırılan dipirometanların oksidasyonu sonucu oluşan dipirin ürünleri içerir. Bu ürünlerin serbest bazik formu 5 konumundan fonksiyonlandırılmamış dipirinlerin aksine daha kararlıdır.

Şekil 1.4'teki yol, 5 konumundan fonksiyonlandırılmamış dipirometanların asidik şartlar altında uygun pirol karbonil katyon belirteçlerinin kendi kondenzasyonunu içerdiğini yada asimetrik dipirometanlar gerekiyorsa 2 konumundan fonksiyonlandırılmamış pirol ile aynı tür belirteçlerin reaksiyonunu gösteriyor (Paine III ve ark., 1978).



Şekil 1.4. Dipirometanların oksidasyonu ile dipirin sentezi

5-aril dipirometanların hazırlanması kolaylıkla yapılır. Bu çalışmalardaki bulgular optimal şartlarda bu tip reaksiyonların genellenebilirliğini ortaya koydu; oda sıcaklığında havadan izole edilmiş ortamda birkaç saat içinde yumuşak Lewis asidi ($InCl_3$ gibi) katalizörlüğünde 100 ekivalent pirol ile aromatik aldehitin reaksiyonu, dipirometanların kristallendirme vasıtasıyla izolasyonu. Böyle reaksiyonlar için verim genelde % 50'den daha fazladır, ürün yüksek saflıktadır ve reaksiyonlar artar. Bu prosedürün en çarpıcı özelliklerinden biri pirolün kullanılmasıdır. Pirol ticari olarak kolayca elde edilebilir, basit destilasyon yöntemiyle saflaştırılabilir ve kolaylıkla fonksiyonlandırılabilir.

Dipirometan hazırlama tekniği, pirol halkası üzerindeki sübstitüentlerin geliştirilmesi prensibine dayanır. Bu prosedürde, oligomerizasyon yüzey reaksiyonları kadar belirgin olmayan, iki konumundan fonksiyonlandırılmamış pirolün iki ekivalent miktarının bulunduğu reaksiyon karışımları kullanılır.

Dipirometanın oksidasyonu birkaç reaktifle yapılabilir fakat p-kloranil'in daha yumuşak popüler bir oksitleyici (Şekil 1.4) olmasına rağmen en yaygın kullanılan reaktif DDQ (2,3 dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon)'dur (Brückner ve ark., 1996). Bu teknik, dipirin sentezinde yüksek ölçüde başarılı olmasına rağmen 5 konumunda alkil bulunduran veya 5 konumundan fonksiyonlandırılmamış dipirometanın DDQ ile oksidasyon reaksiyonunda uygun ürün elde edilmeden başlangıç maddelerinin tükenmesi gibi bazı kısıtlamalarla karşılaşıldı. 5 konumundan fonksiyonlandırılmış dipirinlerin bir avantajı da, fonksiyonel grup ara çevriminin gerçekleşmesine olanak sağlamasıdır. Bu nedenle daha büyük yapılar oluşturmak için kullanılırlar (Yu ve ark., 2003).

1.6. Dipirometanların Özellikleri

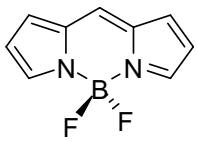
Dipirinlerin çözünürlük, yapı, nükleer magnetik rezonans spektrumları, floresans spektrumları ve ışık absorbans spektrumları gibi birçok fiziksel özellikleri ''The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments'' adlı kitapta yer almaktadır. Bazı dipirin hidrojen bromür, bis(dipirin) hidrojen bromür ve dipirinato metal komplekslerinin solvasyon özellikleri, ışık absorpsiyon spektrumları ve termal ayrışma değerleri son zamanlarda rapor edilmiştir. İki bis(dipirin) ve diğer bazı oligopirolik bileşiklerin antioksidan özelliklerinin incelenmesi, 1,1 konumundan bağlanmış bis(dipirin)'in etkili antioksidan özellik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Serbest bazlı dipirinler nispeten kuvvetli bazlar olarak kabul edilmektedir (Paine III ve ark., 1978). Bir dipirin serisi için azot atomlarına bağlı hidrojen atomlarının pKa değerleri spektrofotometrik titrasyon ile ölçülür. Dipirinlerin hidrojen bromür tuzlarının DMF, DMSO ve piridin gibi bazı organik çözücülerle protondan arındırılması spektrofotometrik titrasyonlar ile gözlemlenmiştir. Dipirometan, dipirin, dipirinato kompleksleri içeren dipirolik molekül serilerinin kimyasal kaymaları ^{15}N NMR çalışmaları ile rapor edilmiştir (Wood ve ark., 2006).

1.7. Dipirinato Kompleksleri

1.8. Bor Dipirinato Kompleksleri

Dipirinlerin bordiflorür kompleksleri (Şekil 1.5) ilk kez 1968 yılında rapor edilmiştir (Treibs ve Kreuzer, 1968). Hatta bu raporda araştırmacılar bu tür kompleksleri yoğun floresan özelliğe sahip olarak tanımlamışlar ve bu onların en önemli özellikleri olarak kabul görmüştür. Bordiflorür dipirinato komplekslerinin spektroskopik özellikleri üzerinde moleküler yapının etkisi literatürde büyük bir ilgi çekmiştir (Falk, 1989). 1980'lerin ilk yıllarında dipirinlerin bordiflorür kompleksleri, gaz kromotografisi proseslerinin incelenmesi amacıyla yoğun floresan özelliklerinden yararlanılarak kullanıldı (Emonds ve ark., 1983). Molekül sentezlenirken reaksiyon seyri cam kolon yüzeyiyle takip edildi. Bordiflorür dipirinato kompleksleri yüksek kuantum verimine, ayarlanabilir emisyon maksimum dalga boyuna ve fotokimyasal istikrara sahip olduğundan biyolojik boyamada kullanılmak üzere son derece popüler hale gelmiştir.



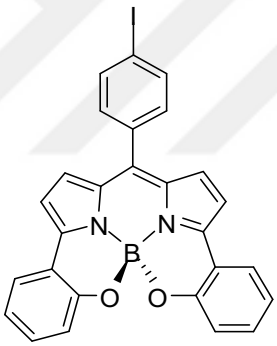
Şekil 1.5. Borondiflorür dipirinato kompleksinin basit yapısı

Bordiflorür dipirinato komplekslerinin optik özellikleri, çoklu kromoforik sistemlerde kullanım için cazip kılmaktadır. Floresan emisyon maksimum dalga boyu ayarlamak için kullanılan yöntemler sürekli incelenmektedir. Dipirinato ligantlarında konjugasyon uzatılması sonucu, molar absorblama ve floresans kuantum verimini

etkilemeden bordiflorür komplekslerinin emisyon maksimumunu 170 nm gibi daha uzun dalga boyuna kayabilir (Thoresen ve ark., 1998).

Işık hasat dizileri, absorblanan fotonlar ile oluşan molekül içi enerji transferi çalışmalarında kullanılan makromoleküllerdir. Bordiflorür dipirinato kompleksleri ışık hasatı dizilerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Bağ enerjisi transferi içeren enerji transferi çalışmaları umut verici sonuçlar vermiştir. Çalışmalarda donör veya akseptör olarak antrasen kullanılmıştır (Wan ve ark., 2003a).

Tipik bordiflorür kompleks yapılarının tasarımında, 5 konumundan aril ile fonksiyonlandırılmış dipirinlerin sentezi için popüler hale gelmiş teknikler ile devrim yapıldı (Wagner ve Lindsey, 1996). Alternatif olarak 5 konumunda metin bulunan dipirinato bileşiğinde metinin azotla yerdeğiştirmesi sonucu oluşan floresan aza türevleri de rapor edilmiştir (Zhao ve Carreira, 2005).



11



12

R^1, R^2 = F, alkil, aril, etinilaril

Şekil 1.6. Borun Dipirin komplekslerine bağlanma şekli

Kompleks 11' de bor dört dişli yapıda merkez atomu olarak, dipirinin azot atomlarıyla ve fenolatın oksijen atomlarıyla bağ yapmıştır. Kompleks 11, sarmal kiral bir ürünün rasemik karışımı olarak hazırlanmıştır (Kim ve Burghart, 1999).

Kısıtlanmış bor dipyrrinato kompleksinin bu yeni tip borondifluoride türevlerine kıyasla daha yoğun floresans şiddetine sahip olduğu ve daha yüksek dalga boyuna kaydığı gözlemlendi (Kim ve Burghart, 1999).

Kompleks 12'de ise bora bağlı flor; çeşitli alkil, aromatik ve etilenaromatik gruplarla değiştirildi. Bu fonksiyonlandırma, proteinlerin üzerine bağlanmış dipirinato komplekslerinin floresan özelliklerini azaltma ve düşük enerji soğurma bandı ve emisyon bandı arasındaki Stokes kayması değerlerinin artması gibi farkedilir derecede değişikliğe neden olmuştur.

"F-Bodipy" ve "E-Bodipy" terimleri bordiflorür dipyrrinato kompleksleri ve etinil sübstitüenti ile yer değiştirmiş florine sahip kompleksleri ayırt etmek için önerilmiştir (Goze ve ark., 2007). Kiral bordiflorür komplekslerinin sentezi araştırmalarda keşfedilmemiş bir alandır. Literatürde bu alanda sadece birkaç yayın vardır.

Bordiflorür dipirinato komplekslerinin enerji transfer dizileri ve ışık hasat dizileri gibi iki yeni genel kullanım alanları vardır. Bazı örneklerde protein için, amit bağı aracılığıyla kovalent bağlanma ile biyomoleküler etiketleme olarak kullanıldığı rapor edilmiştir(Karolin ve ark., 1994) .

Genel olarak, moleküler sensörler içindeki bordiflorür dipirinato kompleksi hedef analitteki fonksiyonel grupla kovalent bağ yapar. Analitin bağlanması, bordiflorür dipirinato kompleksinin spektroskopik özelliklerini değiştirir.

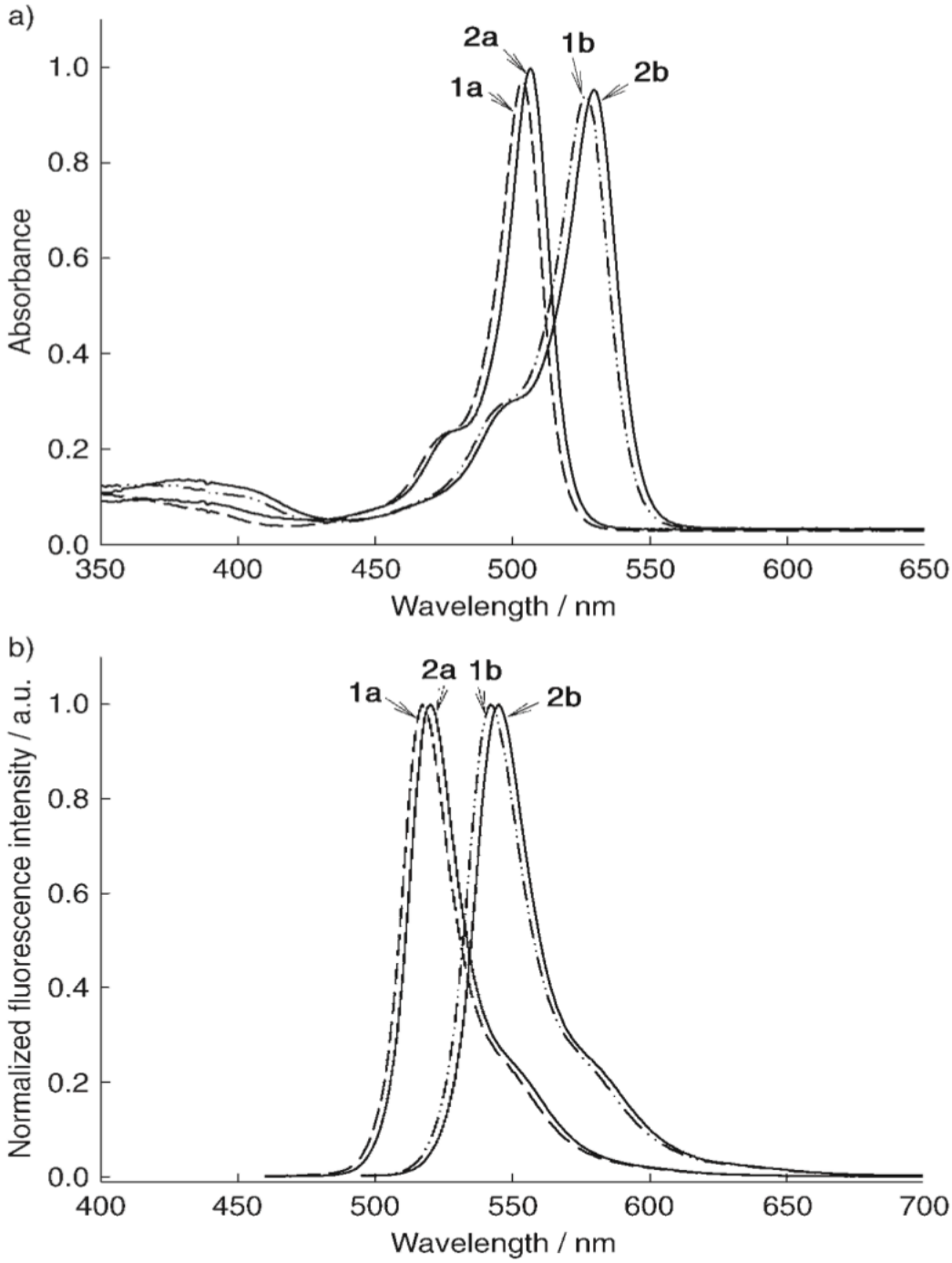
Piridin içeren bordiflorür dipirinato kompleksleri çinko iyonuna, kaliks[4]aren sübstitüent içerenler kalsiyum(II) iyonuna, hidroksikinolin içerenler civa(II) iyonuna, benzokrowneter içerenler sodyum(I) ve kalsiyum(II) iyonuna, oligotiyoeter içerenler bakır(II) iyonuna karşı hassastırlar. pH'a duyarlı birçok bordiflorür dipirinato kompleksleri de geliştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Geçen 20 yılda, alzeimer hastalığının tedavisi hususunda kolinerji hipotezi ile büyük gelişmeler kaydedildi. Kolinerjik aktarmanın merkezindeki eksiklik, alzeimer

hastalığında önemli patolojik ve nörokimyasal durum içeren bazal önbeyin çekirdeklerinin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Bu hastalığın tedavisindaki yaklaşımın birisi, yüksek seçimli asetilkolinesteraz inhibitörleri tarafından asetilkolin seviyesinin azaltılarak restore edilmesidir. Takrin, Donepezil, Rivastigmin ve Galantamin gibi asetilkolinaesteraz inhibitörleri alzeimer hastalarının hafızalarını arttırabilir. Ne yazık ki çoğu yaygın inhibitörlerin potansiyel etkisi görme merkezi ve periperik yan etkiler tarafından sınırlandırılmıştır. Alzeimer hastalığının doğal kompleksi üzerine odaklanan yeni araştırmalar; seratonin, dopamin, nöradrenalin, histamin, uyarıcı aminoasitler gibi nörotransmiterlerin diğerlerine bağlandıklarını açığa çıkarmıştır. Alzeimer hastalığının tedavisi için yeni bileşiklerin araştırılmasına dair şuanki eğilim asetilkolinesteraz inhibitörlerinin terapötik etkilerinin (antioksidan, antienflamatuar ajanlar ve gama aminobütirik asit (GABA) diğer nörotransmitersistemlerin aktivasyonu vb.) ek olarak kullanılması yönündedir. 4-hidroksibenzaldehit; baş ağrısı, migren, baş dönmesi, epilepsi, romatizma, sinir hastalığı, felç ve diğer merkezi sinir sistemi hastalıklarının tedavisinde kullanılan "Gastrodia elata" isimli Çin doğal ilacının aktif yapıtaşıdır. "Gastrodia elata" nın, nöral hücre ölümlerini başlatan amiloid β-peptitlerin azaltılmasında önemli ölçüde rol oynayan bir veya daha fazla bileşiğe sahip olduğu rapor edilmiştir.4-hidroksi benzaldehit, sadece antioksidan ajan değil, aynı zamanda GABA transaminaz inhibitörüdür ve tam olarak dördüncü karbondaki hidroksil ve aldehit gruplarının reaksiyon için gerekli olduğu önerildi. Solas ve arkadaşları, bu duruma dayanarak 4-hidroksibenzaldehitin alzeimer hastalığının tedavisine katkıda bulacağını ummuştur (Solas ve ark., 2015).

Zheng ve arkadaşları, BODİPY çekirdeğine mezo pozisyonunda difenilmetil grubu bağlayarak BODİPY boyası hazırlamışlardır. Bu boyalar diğer boyalarla karşılaştırıldığında mezo pozisyonundaki fenil gruplarının sağladığı rezonans sebebiyle floresans kuantum veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Bazı BODİPY boyalarının absorpsiyon ve emisyon dalga boyları kolayca yakın IR bölgede ışık yayabilecek bir şekilde konformasyonel olarak türevlendirilebilir (benzaldehit türevlerinin kondenzasyonuyla). Bu Bodipy boyalarının 2 fotonlu absorpsiyon özellikleri araştırıldı ve bir tane fenil grubu içeren benzer boyalarla karşılaştırıldığında foton uyarılma floresansında artış olduğu gözlemlendi. Bir ve iki foton floresans görüntüsü, seçilen Bodipy boyalarının kullanımıyla yaşayan hücrelerin görüntülenmesinde başarılı olundu (Zheng ve ark., 2008).



Şekil 2.1. Hazırlanan bileşiğin a) Linear absorpsiyon (10^{-5} M) ve b) emisyon (10^{-6} M) spektrumları

Mao ve arkadaşları, Bodipy-fenilen veya Bodipy-tiyofen kullanarak boya duyarlı güneş pilleri üretmek için metal-free yeni organik boyaları sentezlemişlerdir. Bu boyaların fotofiziksel ve elektrokimyasal özeelikleri incelendi ve boya duyarlı güneş pillerindeki algılama performansları ölçüldü. Metoksi ve tiyofen kombinasyonu daha

kuvvetli bir elektron verici yeteneğe ve daha uzun dalga boyuna sahip absorpsiyon bandına sahiptir (Mao ve ark., 2012).

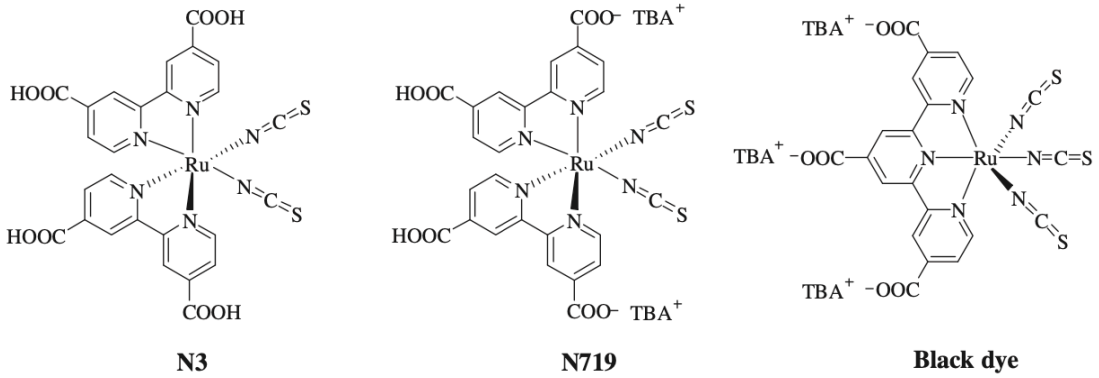
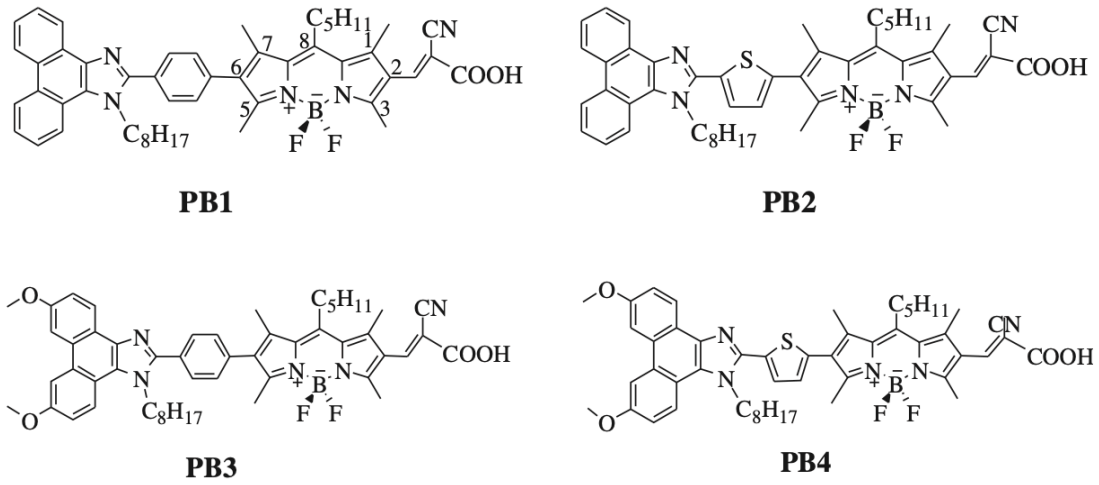
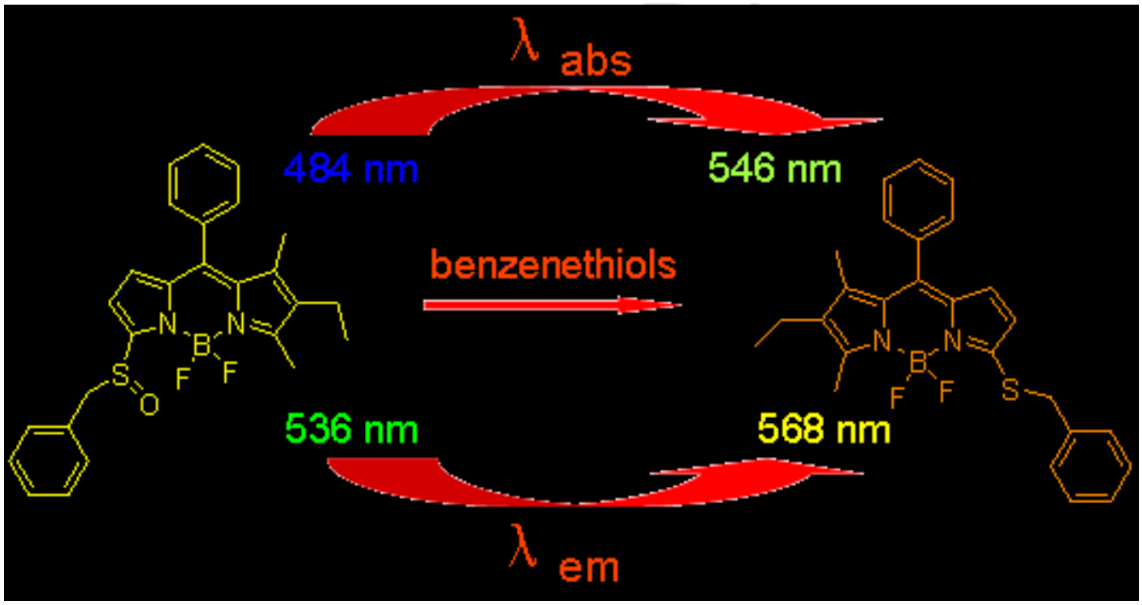


Fig. 1. The structures of **N3**, **N719** and Black dye.



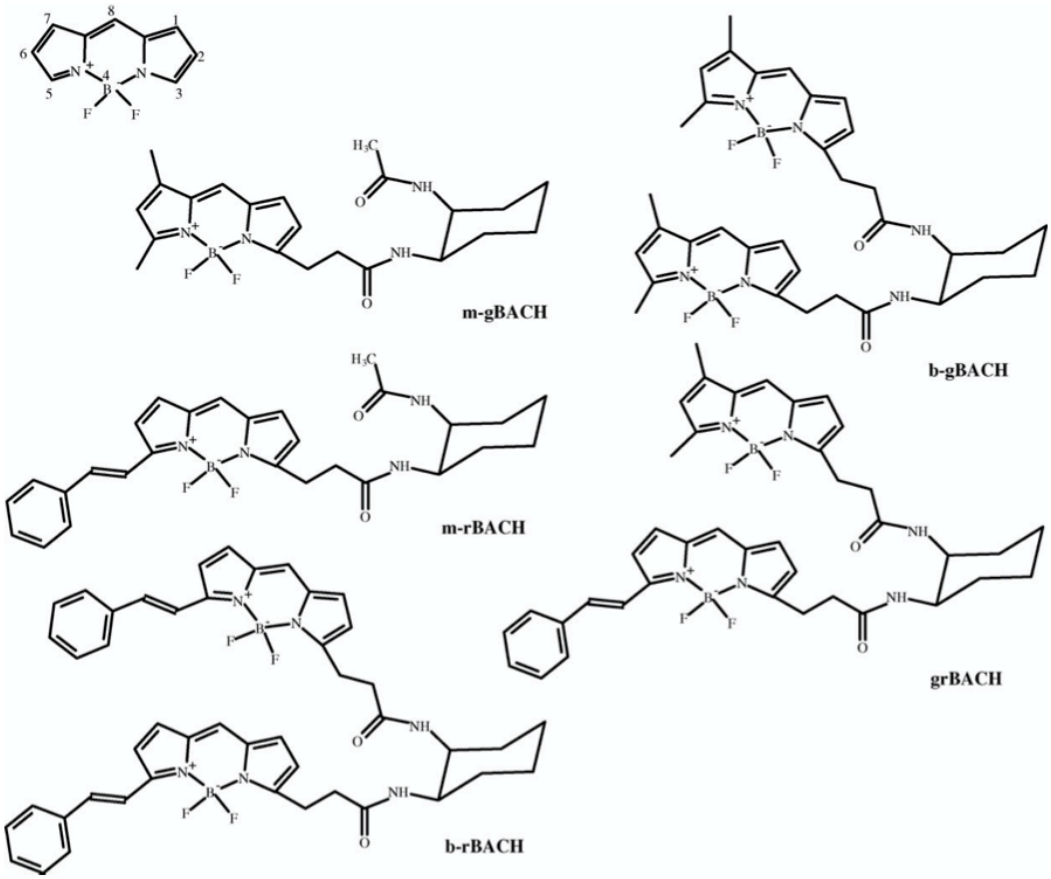
Şekil 2.2. Bodipy boyalarının moleküler yapısı

Zhao ve arkadaşları, 3 konumundan kükürtle fonksiyonlandırılmış iki Bodipy boyasının rapor edildiğini, 3-benziltiyo bileşiklerinin de klasik Bodipy bileşiklerinin spektroskopik özelliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sülfoksit'teki sülfür atamunun oksidasyonu absorpsiyon ve emisyon dalga boylarında geniş bir hipsokromik kaymaya sebep olur. Ayrıca sülfoksit türevlerinin sulu ortamda yüksek derecede zehirli benzentiyoller için radyometrik floresans komedosimetre olarak kullanılabileceğini keşfettiler (Zhao ve ark., 2013).



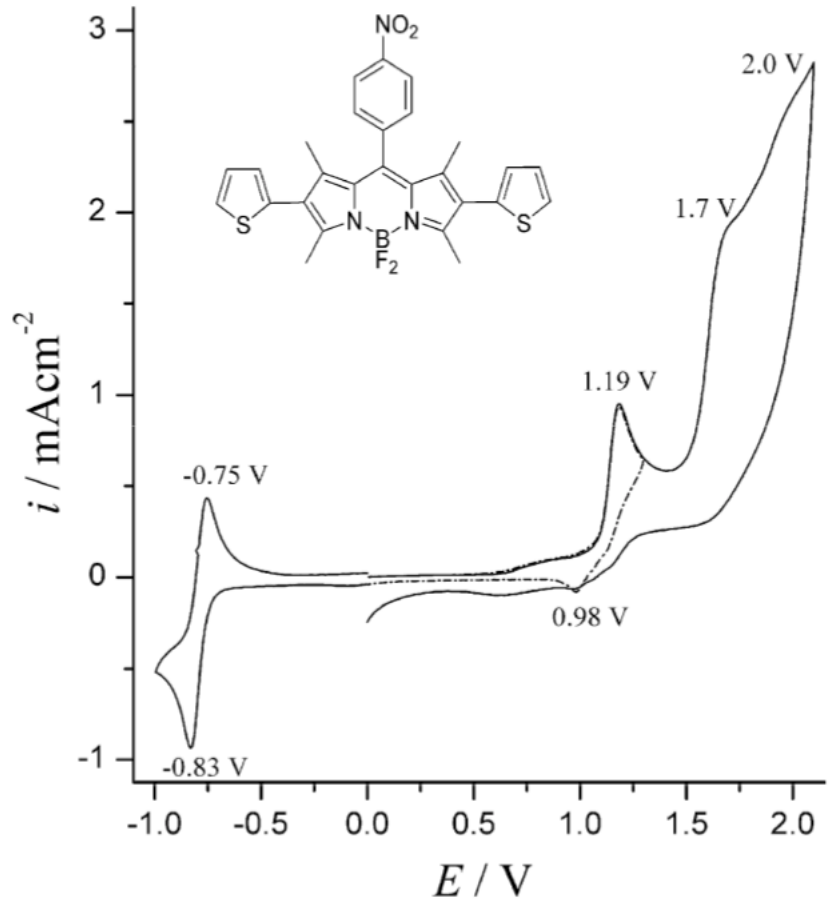
Şekil 2.3. 3 konumundan kükürtle fonksiyonlandırılmış iki BODIPY türevi

Marushchak ve arkadaşları, spektroskopik olarak farklı 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-s-indasen ve bu bileşiğin 5-stiril türevlisi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalar çok benzer absorpsiyon ve floresans spektrumlarına sahip olduklarını göstermiştir fakat karşılıklı olarak 70 nm' ye kaydırılmıştır. Bu nedenle önceki hali (gB) yeşil, sonraki hali (Rb) kırmızı Bodipy olarak adlandırılmıştır. Farklı yaygın çözücüler içerisinde Rb'nin spektroskopik özellikleri tespit edilmiştir. Hesaplanan ve deneysel floresans kuantum veriminin %100'e e yakın olduğu görülmektedir. Floresans gevşeme 4.5 ns'de tek üstel bozulma şeklinde gerçekleşir. Donör-donör enerji göçü için Förster yarıçapı 67 A'dır. Farklı çözücülerde dimerizasyon özel sentezlenmiş maddeler kullanılarak incelenmiştir (Marushchak ve ark., 2006).



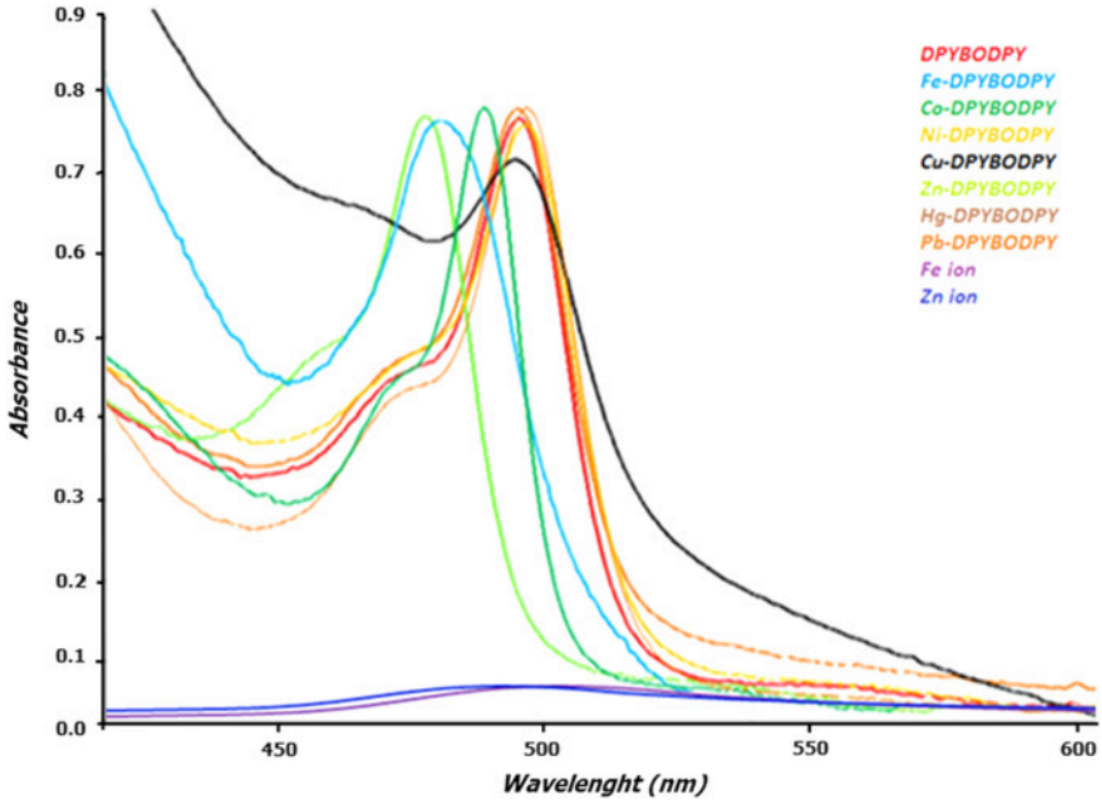
Şekil 2.4. Bazı Bodipy boyalarının yapısı

Cihaner ve Algı'ya göre yeni bir polimerin sentezi, karakterizasyonu ve mühendislik çalışmaları 1,3,5,7-tetrametil-8-(4-nitrofenil)-2,6-bis(2-tienil)-4,4-diflorobordiazaindasen ve 3,4-etilendioksitiyofor'un eşsiz bir kombinasyonuna dayanmaktadır. Polimer, yüksek dayanıklılığa sahip güçlü elektro aktif materyalleri,yarı tersinir redoks çiftini temsil eder ve yüksek renk verimi ile hızlı tepki süresine sahip olduğu tanımlanmıştır (Cihaner ve Algı, 2009).



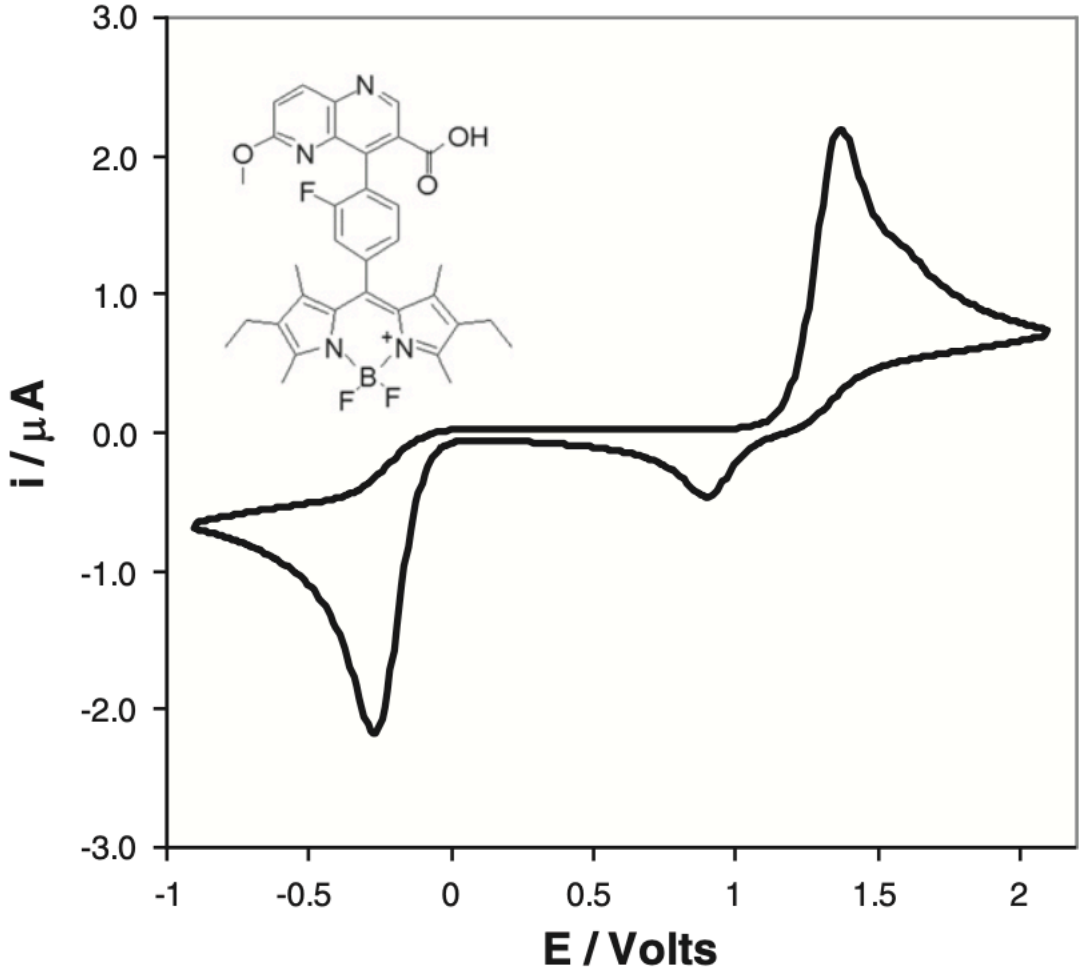
Şekil 2.5. 0.1 M TBAH/ACN'nin siklik voltametre grafikleri

Kursunlu ve arkadaşları, 4,4-difloro-8-{3-[(4-fenoksi-dipirometen)propoksi]}-4-bor-3a,4a-diazaindasen (DPYBODPY)'in çinko(II) ve demir(II) kompleksini elde ederek seçici floresans probu dizayn etmeyi, tanımayı ve spektral çalışmalarda bulunmayı amaçlamışlardır. DPYBODPY bir terminal florofor ve seçici bir ligand içerir. DPYBODPY metal iyonu bağlama, absorbans ve\veya floresansdaki önemli değişiklikleri gözlemlemek için tasarlanmıştır. Florofor, mükemmel fotofiziksel özellikleri nedeniyle BODİPY birimine dayanır. Çünkü dipirin ünitesi çinko (II) ve demir (II) iyonları için spesifik tanıma sağlar. Her iki yapının kombinasyonu çinko(II) ve demir (II) iyonları varlığında önemli spektral değişiklikler elde etmek için optimize edilmektedir (Kursunlu ve ark., 2012).



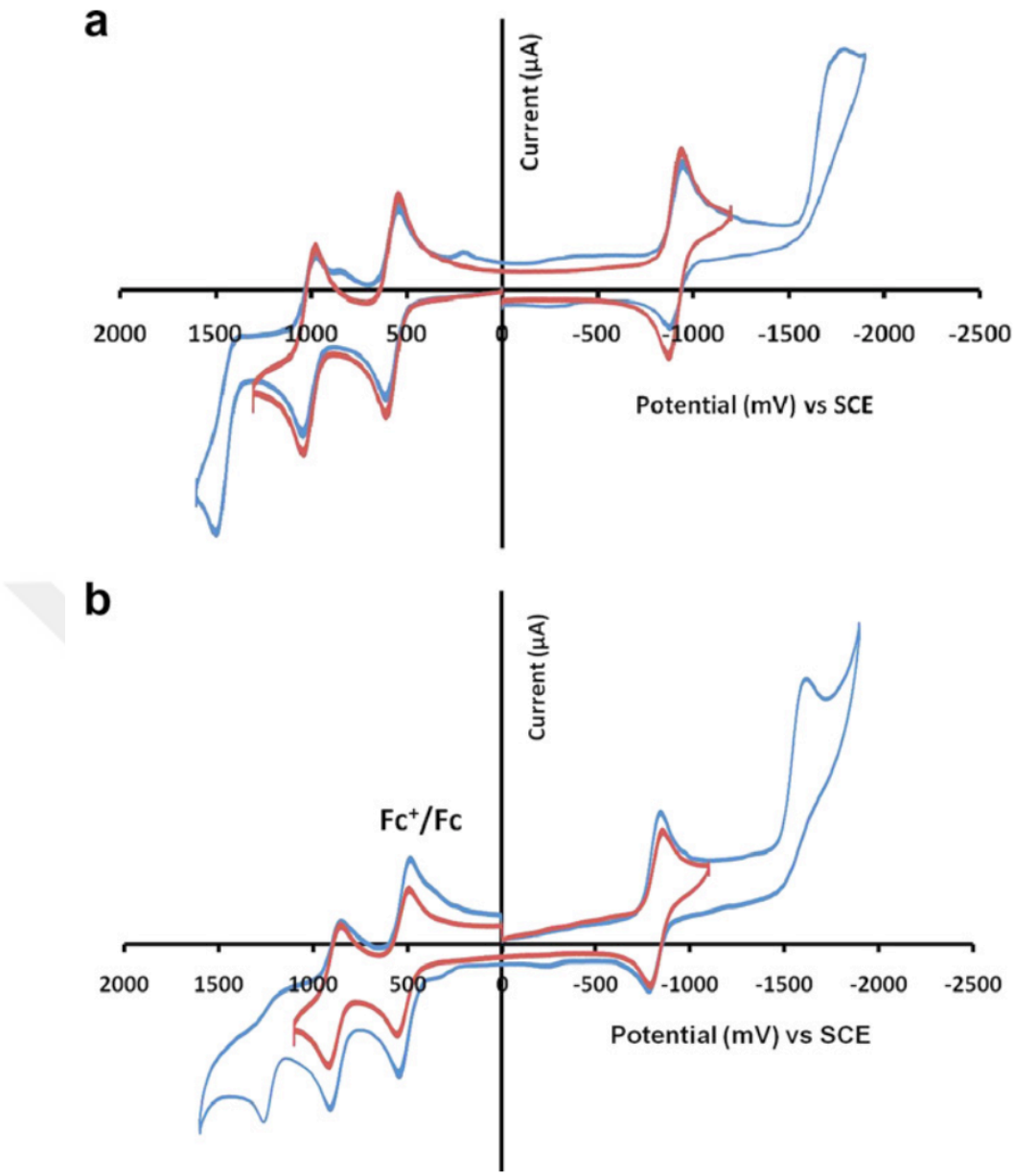
Şekil 2.6. DPYBODPY-metal iyon karışımlarının absorpsiyon spektrumları

Venkatanarayanan ve arkadaşları, geniş bir birleşme yeteneği olan yeni bir elektrokemolüminesans özelliğe sahip 2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-8-[(2-florofenil)-6-metoksi-1,5-naftiridin-3-karboksi]-4,4'-diflorobordiazaindasen'i (BODIPY-COOH) sentezlemişlerdir. Benzer bileşiklerin floresans kuantum verimi $\phi = 0,33$ ile 0,41 arasında değişirken BODIPY-COOH yüksek floresans kuantum verimi gösterir ve $\phi = 0,67 \pm 0,3$ değerine sahiptir. Persülfat varlığında boyalar önemli bir elektrokemolümisent (ECL) 'dir. Genellikle yüksek konsantrasyonlarda dimerizasyon olduğu için ECL özelliği sönmektedir (Venkatanarayanan ve ark., 2012).



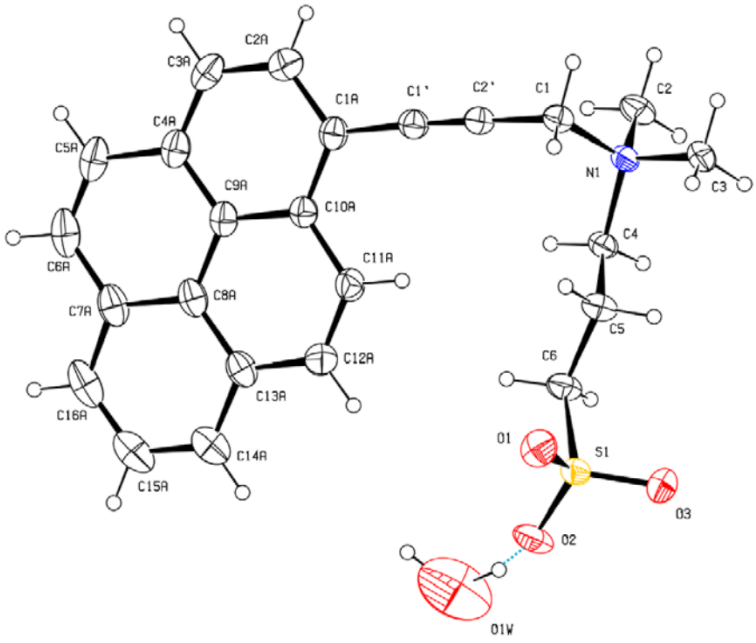
Şekil 2.7. TBATBF bileşğinin siklik voltametre grafiği

Bura ve arkadaşları, BODIPY bileşiklerini 1,3,5,7 konumlarından metil ile fonksiyonlandırarak yeni floresans boya hazırlamışlardır. Reaksiyon büyük ölçüde, tetravinil konfigürasyonu içerisinde üç farklı modül bağlanma sağlayan Knoevenagel reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu boyaların çoğu iki katyon ve anyonun tersinmez formunun yanı sıra tek katyon ve anyonların tersinir formunu göstermektedir. Ortamda asit varlığında çeşitli şartlar altında yapılan spektroskopik çalışmalar 3,5 konumundan fonksiyonlandırılmış bileşiklerin 1,7 konumundan fonksiyonlandırılanlara göre daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu yeni boyaların absorpsiyon ve emisyon dalga boyları 573-718 nm ve 585-778 nm'dir (Bura ve ark., 2011).



Şekil 2.8. Boya 3c ve 7'nin voltogramları

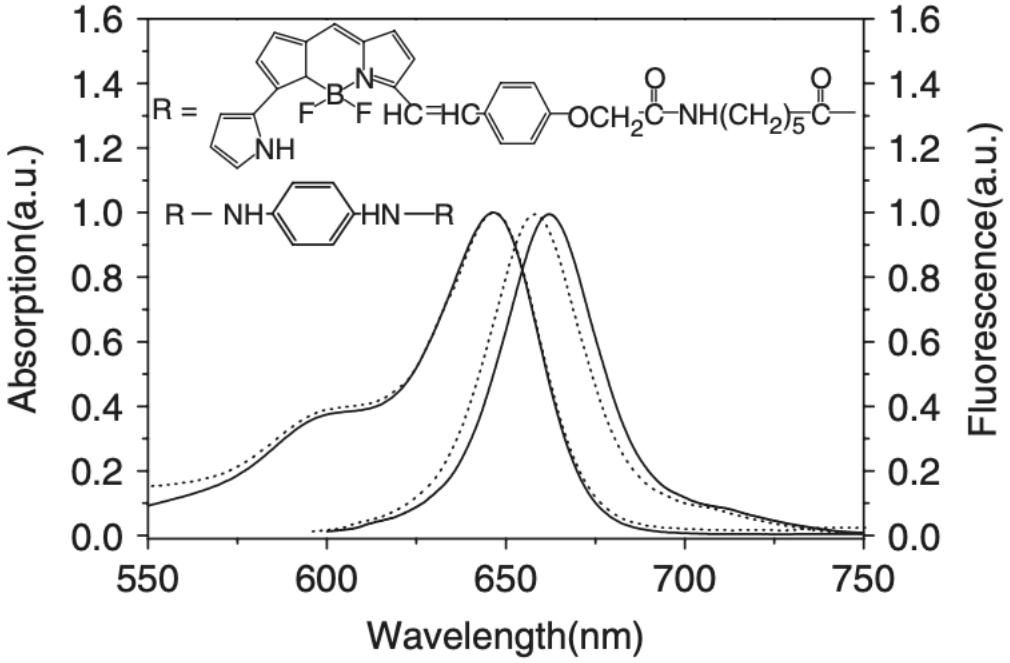
Niu ve arkadaşları, suda çözünürlülüğü daha iyi hale getirmek için çeşitli sübstitüentler kullanarak BODIPY boyaları sentezlemişlerdir. Farklı sentetik stretejiler arasında indopiroldeki pirol halkası tarafından sülfonat gruplarının korunması tekniği daha belirgindir. Ancak korumanın kaldırılması adımının zorluğundan dolayı uygulanabilir değildir. Brompiren veya iyot-BODİPY bileşiklerinin sülfobetain türevlerine türevlerine dönüştürülmesi mümkündür. Bu boyalardan bazıları (BODIPY ve piren) suda oldukça çözünürler ve polar çözücü ve sularda yüksek derecede floresan olarak kalırlar (Niu ve ark., 2009).



Şekil 2.9. 18 numaralı bileşiğin moleküler yapısı

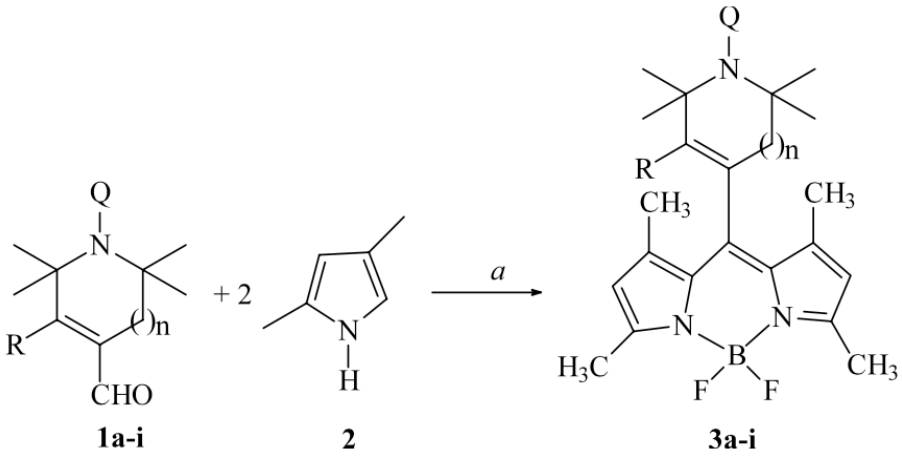
Hudnal ve arkadaşları, 4-kloro-4-fenil-1,3,5,7,8-pentametil-3a, 4a-diaza-4-bora-s-indasen'i sentezlemişler, yapısal olarak karekterize etmişler ve hidroksil türevi olan 4-hidroksi-4-fenil-1,3,5,7,8-pentametil-3a,4a-diaza-4-bora-s-indasen'e dönüştürmüşlerdir. Bu bor hidroksit türevi asidik koşullarda florür anyonuyla reaksiyona girerek 4-floro-4-fenil-1,3,5,7,8-pentametil-3a, 4a-diaza-4-bora-s-indasen'i oluşturur. Bu basit tepkime florürün kullanılması için yararlı olabilir ve radyoaktif olarak işaretlenmiş BODIPY türevlerinin hazırlanması için de kullanılabilir (Hudnall ve ark., 2010).

Qi ve arkadaşları, sentezlenmiş bir dipirometenbor diflorür (BODIPY) dimerinin tek molekül özelliklerini zaman çözümlemeli floresans eşodaklı mikroskobuyla incelemişlerdir. Zaman içinde kaydedilmiş BODIPY dimerinin floresan, floresan ömür ve floresan polarizasyonu arasındaki ilişki, iki özdeş kromofor arasındaki bimoleküler etkileşimi belirlemek için tek molekül tekniğinin gerekli olduğunu gösterir (Qi ve ark., 2006) .



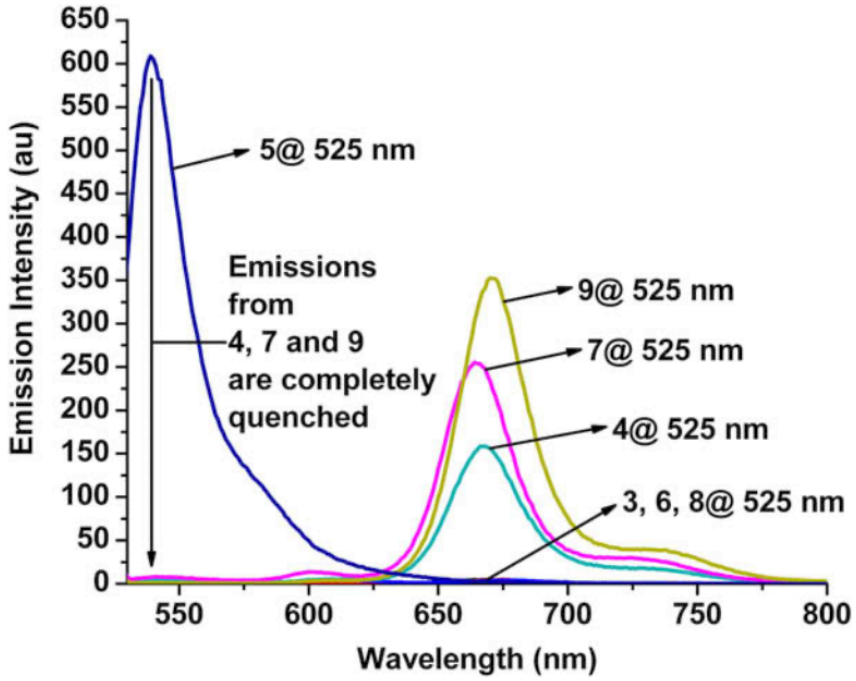
Şekil 2.10. Monomer ve dimer Bodipy bileşiklerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Kâlai ve arkadaşları, paramanyetik pirolin'i, BODIPY'nin 1,2,3,6-tetrahidropridin türevlerini ve bu bileşiklerin benzer diyamanyetiklerini sentezlemişler, redoks çift sensörü ve hassas katyonik reaktifler olarak karakterize etmişlerdir (Kálai ve ark., 2003).



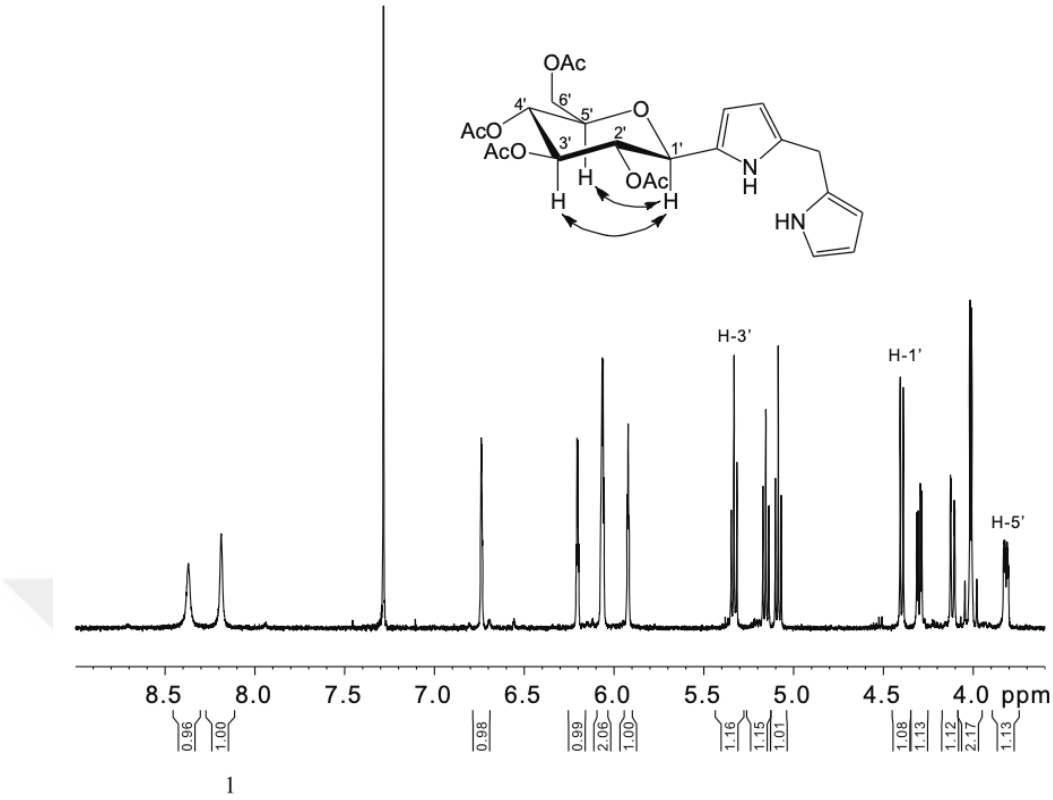
Şekil 2.11. Reaktantlar ve reaksiyon şartları

Barin ve arkadaşları, fotonik enerjiyi yakalamak ve floresans emisyon dalga boyunu daha uzun dalga boyuna kaydırmak amacıyla tamamıyla boradiazaindasen (BODIPY) birimlerinden oluşan enerji transfer kasetleri tasarlamış ve sentezlemişlerdir. Basit kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen yeni enerji transfer sistemleri donör BODIPY birimlerinden distiril BODIPY akseptörlerine verimli enerji transfer etme eğilimdedirler (Barin ve ark., 2009).



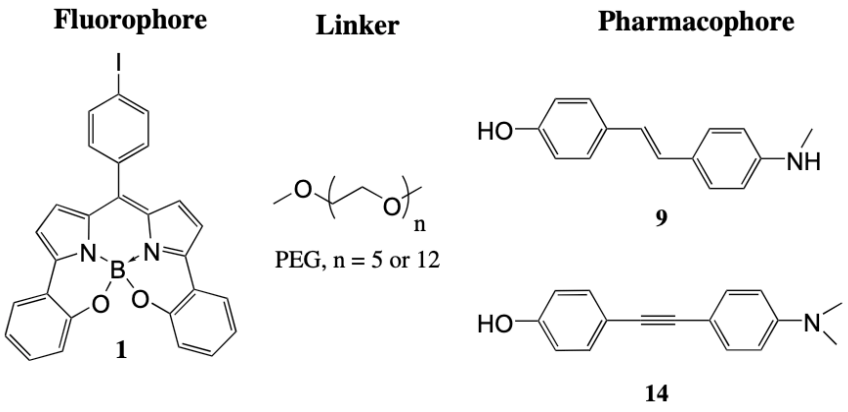
Şekil 2.12. Bileşik 4, 7 ve 9'un kloroformda floresans spektrumları

Tram ve arkadaşları, fonksiyonlandırılmamış 4,4-difloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (BODIPY)'i önce dipirometanin oksidasyonu ile ardından baz ortamında boron triflorür dietil eterat ile muamelesiyle sentezlemişlerdir. Bileşiği tamamen karakterize etmişler ve X ışını kristalografisiyle kristal yapısını rapor etmişlerdir (Tram ve ark., 2009).



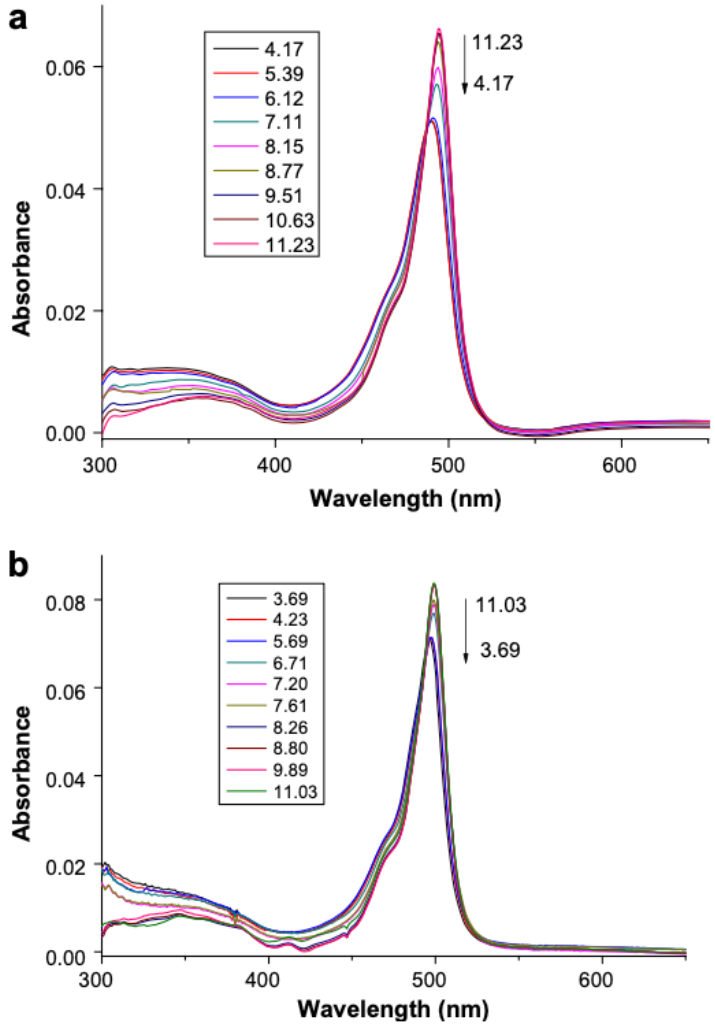
Şekil 2.13. Glikozil dipirometan 7'nin ^{1}H-NMR spektrumu

Parhi ve arkadaşları, Alzeimer hastası olan hastalarda bulunan amiloid plakları optik olarak görüntülemek için üçlü floresans problarını sentezlemişlerdir (Parhi ve ark., 2008).



Şekil 2.14. Bazı florofor örnekleri

Tian ve arkadaşları, 4,4-difloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indaseni baz alarak boşlukta florofor yakalayan sistem gibi iki yeni floresan pH probu yapmışlardır. Bunların absorpsiyon ve floresans özellikleri ışık etkili elektron transferi temel alınarak sulu çözelti ortamı gibi çeşitli çözücülerde araştırıldı. Çözeltilerin asitliğinin artışıyla probların floresan özelliğinin 3 kat (pH:8,70-4,93) ve 14 kat (pH:9,02-3,29) arttığı gözlemlendi. Problar, görünür ışık ile uyarılabilinen floresan pH probları olarak kullanılabilir. Floresan özelliklerin değişimiyle probların pKa değerlerinin de değiştiği tespit edilmiştir (Tian ve ark., 2009).



Şekil 2.15. (a) Prob 1; (b) prob2'nin absorpsiyon spektrumu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1. Kulanılan cihazlar

Bileşiklerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve absorpsiyon-emisyon-eksitasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları aşağıda belirtilmiştir. Cihazların birçoğu Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Spektroskopi Laboratuvarları ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir. Yapılan analizlerin hangi sebeple ve nerede gerçekleştirildiği aşağıda belirtilmiştir.

3.1.1.1. Rotary evaparatör

Saf ürün kazananımı sırasındaözellikle kolonkromoğrafisi uygulamalarında çözücüyü tekrar kazanmak için Heidolph marka birrotary evaporatör kullanılmıştır.

3.1.1.2. Manyetik karıştırıcılar

Ara ürünlerin ve son ürünlerin sentezinde kullanılmak üzere Velp marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar kullanılmıştır.

3.1.1.3. Erime noktası tayin cihazı

Sentezlenen bazı bileşiklerin erime noktaları kapiler tüplerde Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılmışır.

3.1.1.4. İnfrared spektroskopisi

FT-IR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker Fourier Transform Infrared FTIR (ATR) spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

3.1.1.5. Vakum pompaları

Çözeltilerde bulunan çözücülerin uzaklaştırılması için iki farklı vakum pompası kullanılmıştır.

3.1.1.6. Ultraviyole-visible spektrofotometresi

Uv-vis spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Lambda 25 Uv-vis spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

3.1.1.7. NMR spektrometresi

^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{11}B-NMR, ^{19}F-NMR ve ^{1}H-COSY-NMR spektrumları Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Varian 400 MHz bir spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.8.Element analiz cihazı

Molekülde bulunan C, N ve H atomlarının element analizleri, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker marka elementel analiz cihazında yapılmıştır. Bazı analizler ise yurtdışında yapılan çalışmalar esasında kullanılan Bruker Elemental Analyzer marka bir elementel analiz cihazı yardımıylagerçekleştirilmiştir.

3.1.1.9.Kullanılan kimyasal malzemeler

Kullanılan bütün kimyasal maddeler; 4-hidroksibenzaldehit, N-(5-bromopentil) fitalimit, N-(3-bromopropil) fitalimit, potasyum iyodür, potasyum karbonat, 1-(bromometil)-4-nitrobenzen, bakır asetat, çinko asetat.

Kolon kromotoğrafisi, sentez ve karakterizasyon uygulamalarında dimetilformamid, kloroform tetrahidrofuran, diklorometan, etanol, etil asetat, petrol eteri (%40-60), n-hekzan, dietileter, dimetil sülfoksit, metanol, aseton, dötoro kloroform, dötoro dimetilsülfoksit, asetonitril, çözücüleri kullanıldı. Reaksiyon ortamı için gerekli pirol ışık ve ısıda çok çabuk dekompoze olduğu için her defasında distillenmiş ve taze olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte Bodipy sentezlerinde

kullanılan kuru-diklorometan özel bir düzenek ve kalsiyum hidrür yardımıyla temin edilmiştir. Saf su Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yer alan saf su üretim cihazı ile temin edilmiştir.

3.2. Metodoloji

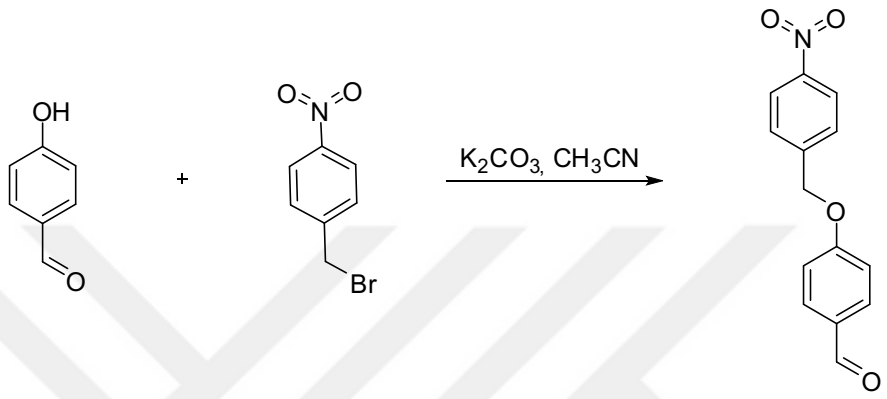
Bu çalışmada ilk olarak dipirin bileşikleri hazırlanmış ve daha sonra kompleks bileşikler uygun şartlarda elde edilmiştir. Son olarak hazırlanan ligandlar ve komplekslerin absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir.

Bu amaçla yapılan bu tez çalışmasında; ticari aldehitbileşikleri türevlendirilmiş ve uygunşartlarda reaksiyona tabi tutulmuş ve 3 adet dipirin bileşiği elde edilmiştir. Hazırlanan tüm bileşikler ihtiyaca göre NMR, erime noktası ve FT-IR metotları ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu üç ligandın hem bakır (II) ve çinko (II) kompleksleri elde edilmiştir. Hazırlanan tüm bileşikler için Uv-vis spektrumları alınmış ve elektronik geçişlere dair yorumlara yer verilmiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Bileşiklerin Hazırlanması

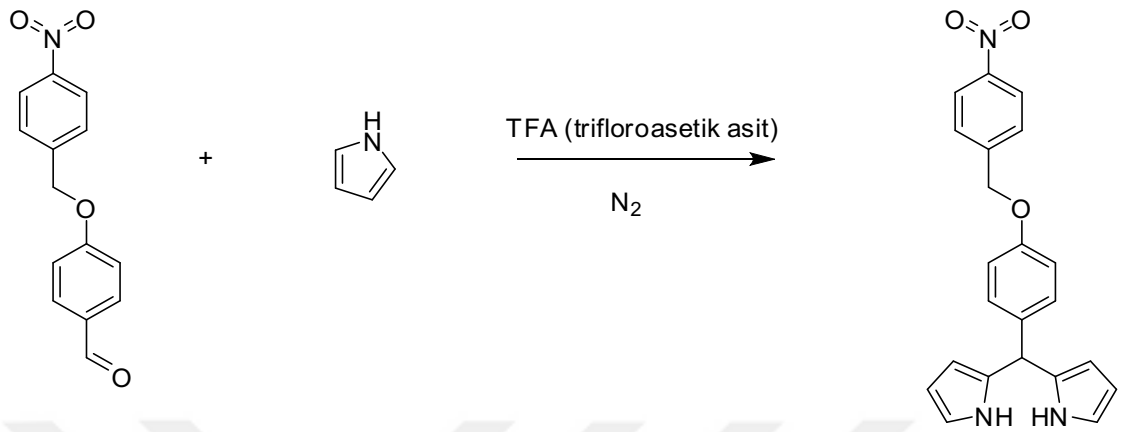
4.1.1. 4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in Sentezi



1.22 g (10 mmol) 4-hidroksibenzaldehit 100 mL asetonitrilde çözüldü. Üzerine 1 ekivalent 1-(bromometil)-4-nitrobenzen (10 mmol, 2,16 gr) ve 5 ekivalent K_2CO_3 ilave edildi.50 mL asetonitril eklenerek 20 saat refluks edildi. Karışım vakumda süzülerek aşağı kısma geçen çözeltinin çözücüsü evaparatörde uçuruldu. Elde edilen katı madde kolonda petrol eteri/etilasetat (1/4) eşliğinde saflaştırıldı. Krem renkli bir katı elde edildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

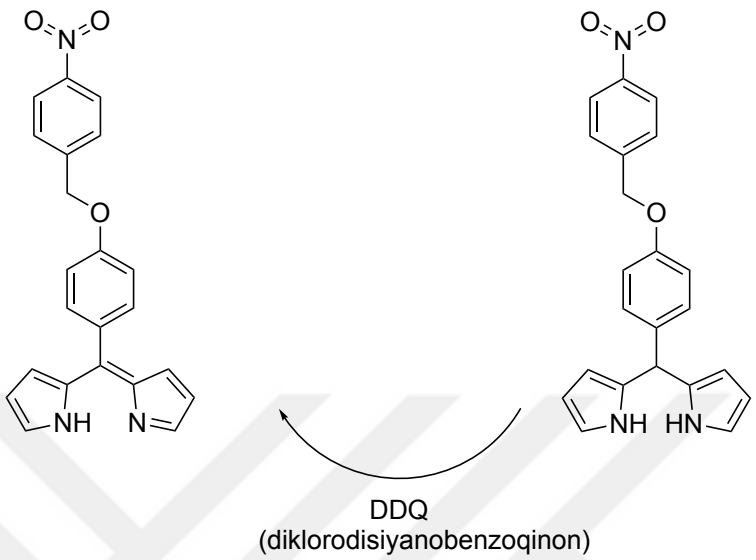
4.1.2. 2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)'ün Sentezi



Distile edilmiş ve zararlı gazlardan arındırılmış 50 mL pirolün içerisine 1.28 g (5 mmol)4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit ilave edildi. Çözünme gerçekleştikten sonra 0.1 ml trifloroasetik asit ilave edildi. Reaksiyon ışıksız ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Önce sarımtırak, sonra koyu kırmızıya dönen bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözeltideki aşırı pirolü evaparatörde uçurulduktan sonra ¼ etilasetat hekzan karışımı ile kolonda saflaştırıldı. Kolonda turuncu banda görülen band bizim maddemizdir. Elde edilen turuncu renkli çözeltinin çözücüsü uçurulduktan sonra katı madde elde edildi (Verim %83).

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

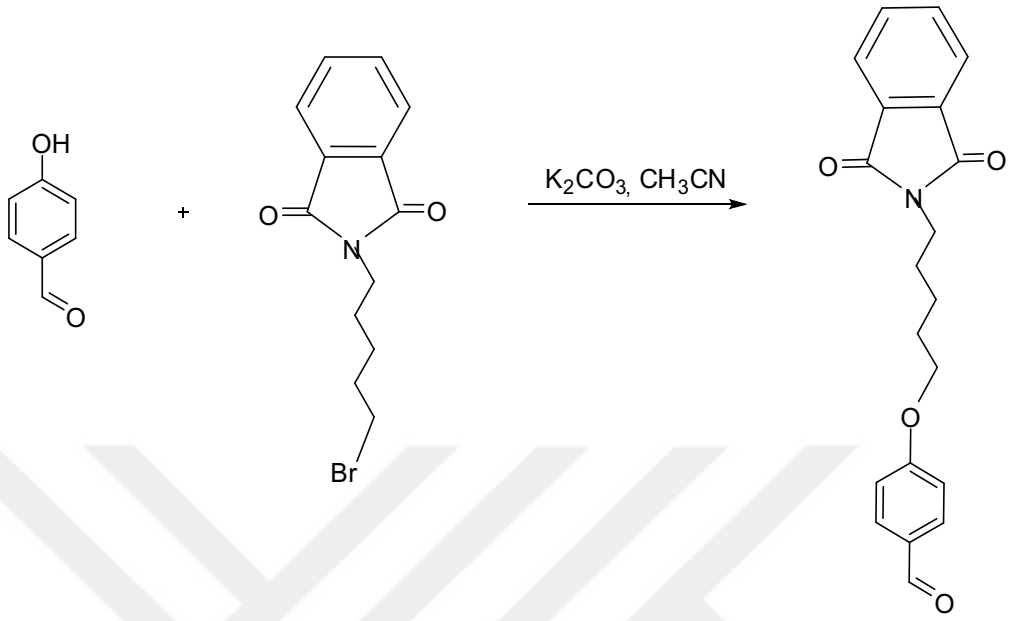
4.1.3. (Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1H-pirol' ün sentezi



3,7 g (10 mmol) 2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)100 mL dietileterde çözüldü. 15 dakika azot gazı geçirildikten sonra üzerine 3 mL/12 mL metanol/dietileter karışımında çözülmüş 1 equvalent DDQ damla damla ilave edildi. 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzüldü ve DCM\su ile 3 defa ekstrakte yapıldı. DDQ fazlası suda çözündüğü için yıkamayla DDQ uzaklaştırılmış olur. Evaporasyonla DCM uzaklaştırılır ve katı madde elde edilmiş olur (Verim % 95).

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

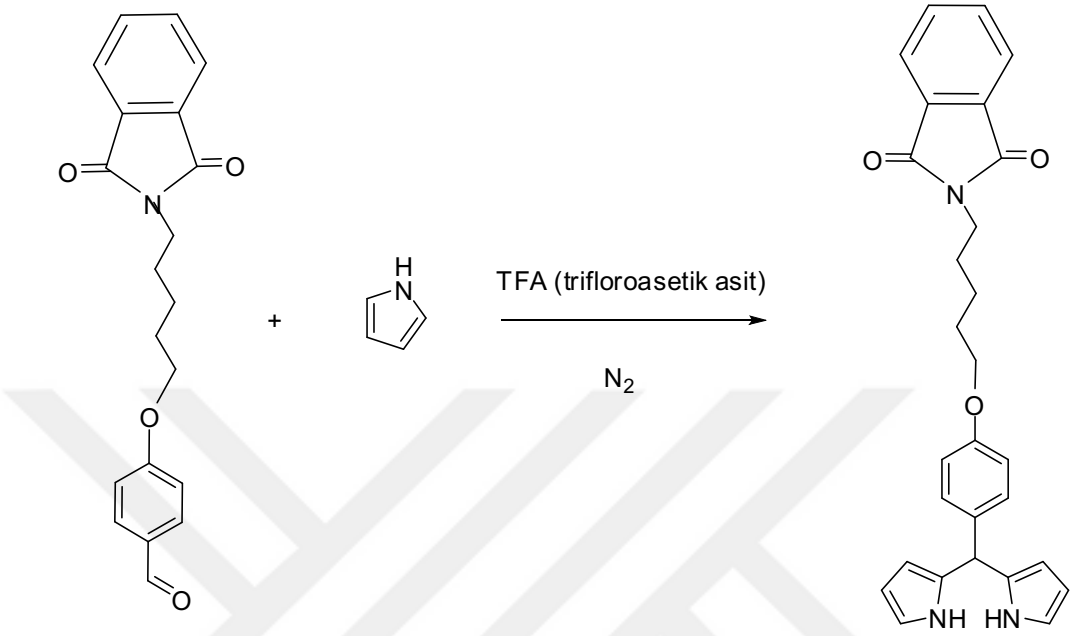
4.1.4. 4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in Sentezi



1.22 g (10 mmol) 4-hidroksibenzaldehit 100 mL asetonitrilde çözüldü. Üzerine N-(5-bromopentil) fitalimit (10 mmol, 3.11 g) ve 5 equvalent K_2CO_3 ilave edildi.50 ml asetonitril eklenerek 20 saat refluks edildi. Karışım vakumda süzülerek aşağı kısma geçen çözeltinin çözücüsü evaparatörde uçuruldu. Elde edilen katı madde kolonda n-hegzan/ etilasetat (1\4) eşliğinde saflaştırıldı. Krem renkli bir katı elde edildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

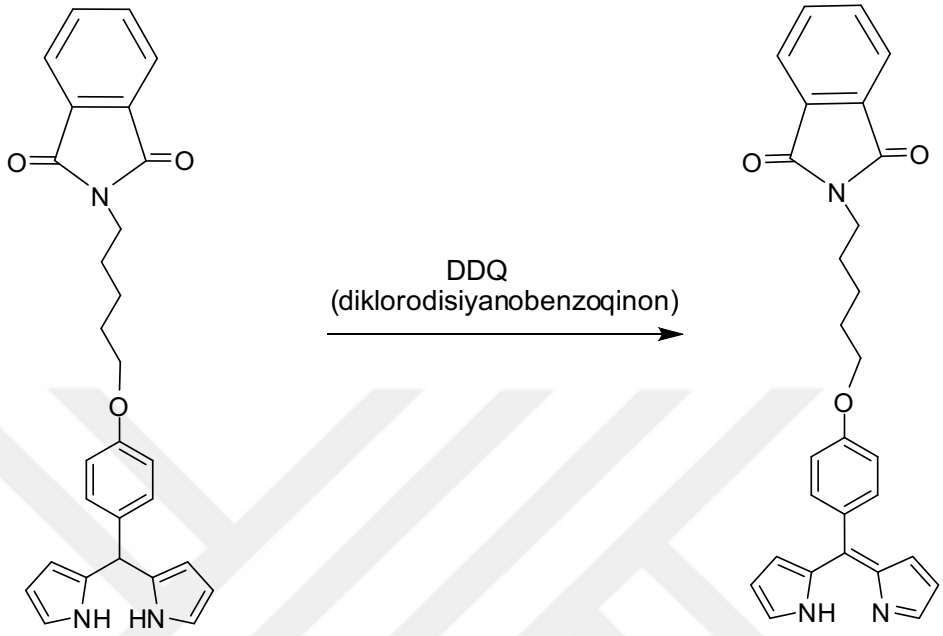
4.1.5. 2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion in Sentezi



Distile edilmiş ve zararlı gazlardan arındırılmış 50 mL pirolün içerisine 1.9 g (5 mmol)4-(pentoksifitalimit) benzaldehit ilave edildi. Çözünme gerçekleştikten sonra 0.1 ml trifloroasetik asit ilave edildi. Reaksiyon ışıksız ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Önce sarımtırak, sonra koyu kırmızıya dönen bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözeltideki aşırı pirolü evaparatörde uçurulduktan sonra ¼ etilasetat hekzan karışımı ile kolonda saflaştırıldı. Kolonda turuncu banda görülen band bizim maddemizdir. Elde edilen turuncu renkli çözeltinin çözücüsü uçurulduktan sonra katı madde elde edildi. (Verim %80)

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

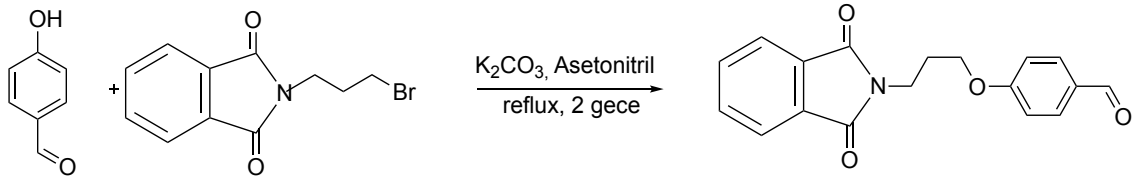
4.1.6. (Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-ylidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin-1,3-dion Sentezi



4.53 g (10 mmol) 4-(di(1H-pirol-2-yl)metil)fenol100 mL dietileterde çözüldü. 15 dakika azot gazı geçirildikten sonra üzerine 3 mL/12 mL metanol/dietileter karışımında çözülmüş 1 equvalent DDQ damla damla ilave edildi. 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzüldü ve DCM\su ile 3 defa ekstrakte yapıldı. DDQ fazlası suda çözündüğü için yıkamayla DDQ uzaklaştırılmış olur. Evaporasyonla DCM uzaklaştırılır ve katı madde elde edilmiş olur (Verim % 95).

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

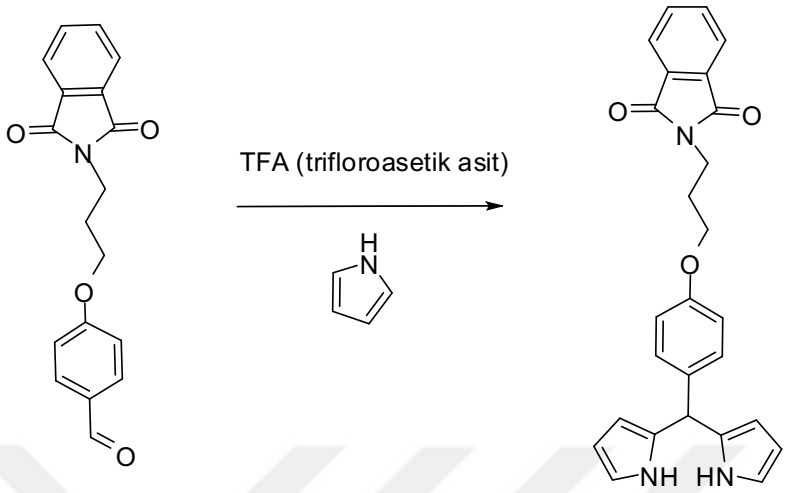
4.1.7. 4-(propoksifitalimit) benzaldehit'in Sentezi



1.22 g (10 mmol) 4-hidroksibenzaldehit 100 mL asetonitrilde çözüldü. Üzerine N-(3-bromopropil) fitalimit (10 mmol, 3.11 gr) ve 5 equvalent K_2CO_3 ilave edildi.50 mL asetonitril eklenerek 20 saat refluks edildi. Karışım vakumda süzülerek aşağı kısma geçen çözeltinin çözücüsü evaparatörde uçuruldu. Elde edilen katı madde kolonda n-hegzan/ etilasetat (1\4) eşliğinde saflaştırıldı. Krem renkli bir katı elde edildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

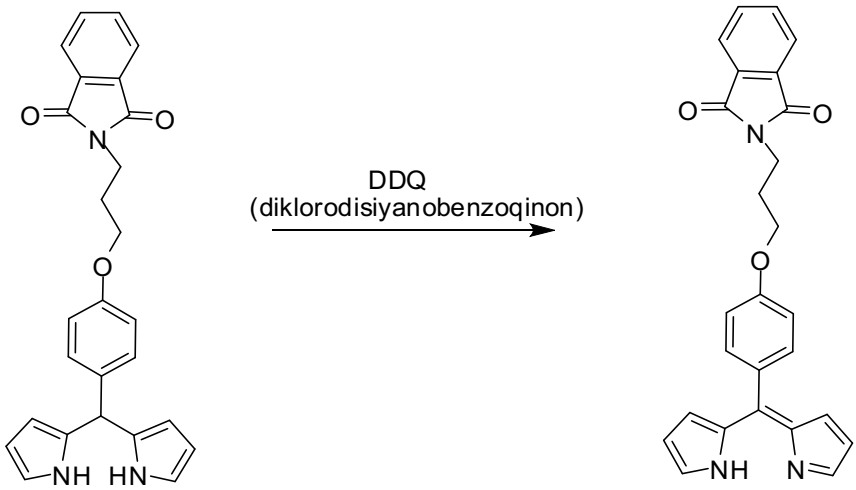
4.1.8. 2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yl)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion' in Sentezi



Distile edilmiş ve zararlı gazlardan arındırılmış 50 ml pirolün içerisine 1.9 g (5 mmol)4-(propoksifitalimit) benzaldehit ilave edildi. Çözünme gerçekleştikten sonra 0.1 ml trifloroasetik asit ilave edildi. Reaksiyon ışıksız ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi. 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Önce sarımtırak, sonra koyu kırmızıya dönen bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözeltideki aşırı pirolü evaparatörde uçurulduktan sonra ¼ etilasetat hekzan karışımı ile kolonda saflaştırıldı. Kolonda turuncu band olarak görülen band bizim maddemizdir. Elde edilen turuncu renkli çözeltinin çözücüsü uçurulduktan sonra katı madde elde edildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

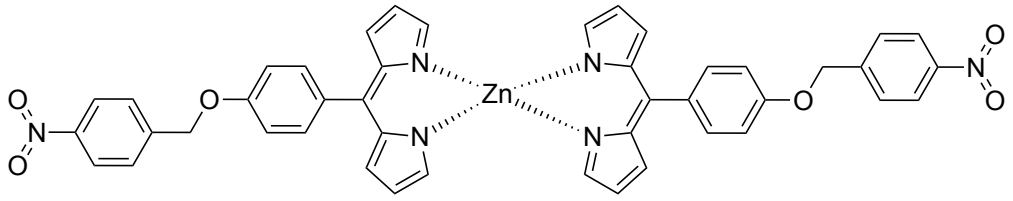
4.1.9. (Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yil) (2H-pirol-2yilidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin-1,3-dion Sentezi

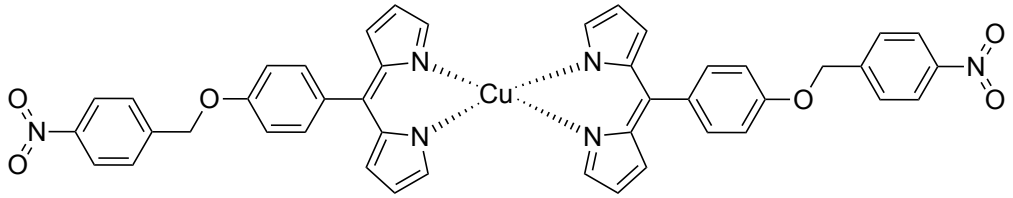


4.53 g (10 mmol) 4-(di(1H-pirol-2-yl)metil)fenol100 mL dietileterde çözüldü. 15 dakika azot gazı geçirildikten sonra üzerine 3 mL/12 mL metanol/dietileter karışımında çözülmüş 1 equvalent DDQ damla damla ilave edildi. 15 dakika karıştırıldıktan sonra süzüldü ve DCM\su ile 3 defa ekstrakte yapıldı. DDQ fazlası suda çözündüğü için yıkamayla DDQ uzaklaştırılmış olur. Evaporasyonla DCM uzaklaştırılır ve katı madde elde edilmiş olur.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

4.1.10. Bis((Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1H-pirol) Çinko(II) ve Bakır (II) kompleksi

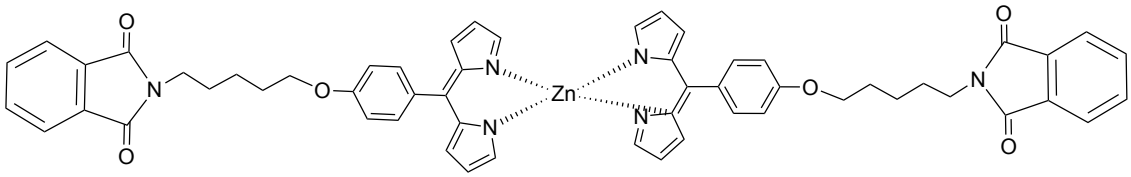


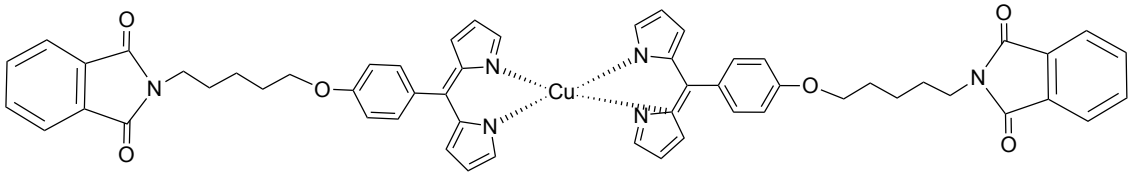


4.1.10. Bis((Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1Hpirol) (3.77 mmol) 5mL metanolde çözüldü ve 5 mL metanoldeki çinko asetat dihidrat (5 ekivalent) (veya bakır(II) asetat monohidrat) çözeltisi ilave edildi. Son olarak bu karışıma derişik amonyak (0.5 mL) ilavesi yapıldı. 1 saat kadar karıştıktan sonra kompleks bileşik çöktü. Çökelti oda sıcaklığında 12 saat tutulduktan sonra süzüldü, sıcaklıkta kurutuldu, sonra kolonda saflaştırıldı (1:100 MeOH-$CHCl_3$). Koyu sarı bir katı elde edildi ve kloroformda yeniden kristallendirildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

4.1.11. Bis((Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-ylidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin- 1,3-dion) Çinko(II) ve Bakır (II) kompleksleri

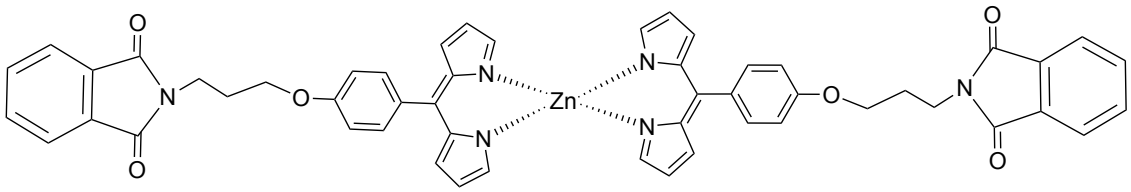


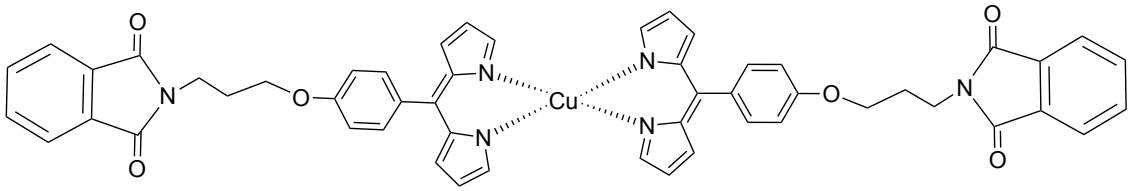


(Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-ylidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin-1,3-dion (5 mmol) 5ml metanolde çözüldü ve 5 mL metanoldeki çinko asetat dihidrat (5 ekivalent) (veya bakır(II) asetat monohidrat) çözeltisi ilave edildi. Son olarak bu karışıma derişik amonyak (0.5 mL) ilavesi yapıldı. 1 saat kadar karıştıktan sonra kompleks bileşik çöktü. Çökelti oda sıcaklığında 12 saat tutulduktan sonra süzüldü, sıcaklıkta kurutuldu, sonra kolonda saflaştırıldı (1:100 MeOH-$CHCl_3$). Koyu sarı bir katı elde edildi ve kloroformda yeniden kristallendirildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

4.1.12. Bis((Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-yilidene)metil)fenoksi)propil)izo indolin- 1,3-dion) Çinko(II) ve Bakır (II) kompleksleri





(Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-ylidene)metil)fenoksi)propil)izo indolin-1,3-dion (10 mmol) 5ml metanolde çözüldü ve 5 mL metanoldeki çinko asetat dihidrat (5 ekivalent) (veya bakır(II) asetat monohidrat) çözeltisi ilave edildi. Son olarak bu karışıma derişik amonyak (0.5 mL) ilavesi yapıldı. 1 saat kadar karıştıktan sonra kompleks bileşik çöktü. Çökelti oda sıcaklığında 12 saat tutulduktan sonra süzüldü, sıcaklıkta kurutuldu, sonra kolonda saflaştırıldı (1:100 MeOH-$CHCl_3$). Koyu sarı bir katı elde edildi ve kloroformda yeniden kristallendirildi.

Karakterizasyon ile ilgili spektrumlar ekler kısmında verilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. FT-IR Spektrumları Yorumları

Hazırlanan üç ligandın ve onların çinko (II) ve bakır (II) komplekslerine ait FT-IR spektrumları ekler kısmında verilmiş olup burada sadece karakteristik pikler ön plana çıkarılmıştır.

4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in FT-IR spektrumunda; en karakteristik pikin 1700 cm^{-1} civarında gözlenen ve C=O gerilme titreşimine işaret eden piktir. Bununla birlikte 3200 cm^{-1} civarındaki 4-hidroksibenzaldehitin geniş O-H gerilmesi spektrumda gözden kaybolmuştur. Ayrıca 2800-3000 cm^{-1} bandında aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri, 1600-1400 cm^{-1} bandında C=C gerilmeleri ve 1200 cm^{-1} civarında C-O gerilmesi gözlenmiştir. Tüm bu titreşim değişimleri yapının sentezini doğrulamıştır.

2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol) isimli dipirin türevinin sentezini takiben pirol ünitesi üzerindeki N-H gerilmelerine işaret eden pikler 3400 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Ayrıca aldehit grubunun C=O gerilmesi oluşan dipirin türevinde kaybolmuştur ve C=N gerilmesine işaret eden dipirin çekirdeğinde yer alan imin gruplarının oluştuğu anlaşılmıştır. Yapı üzerindeki yer alan yer alan gruplara ait titreşimler birkaç birimlik kaymalara rağmen 4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in FT-IR spektrumundakine benzer şekilde dipirin türevinin FT-IR spektrumunda da gözlenmiş ve yapının sentezini doğrulamıştır.

4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in FT-IR spektrumunda ise; yine en karakteristik bandın 1710 cm^{-1} civarında gözlenen ve C=O gerilme titreşimine işaret eden pik olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte 3200 cm^{-1} civarındaki 4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in geniş O-H gerilmesi spektrumda kaybolmuştur. Ayrıca 1600-1400 cm^{-1} bandında C=C gerilmeleri, 2850-3050 cm^{-1} bandında yapıda çokça yer alan C-H gerilmeleri ve 1200 cm^{-1} civarında C-O gerilmesi gözlenmiştir. Tüm bu titreşim değişimleri yapının sentezini doğrulamıştır.

2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion'un FT-IR spektrumu incelendiğinde dipirin çekirdeği üzerindeki N-H gerilmelerine işaret eden pikler 3350 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Ayrıca aldehit grubunun C=O gerilmesi oluşan dipirin türevinde kaybolmuştur ve C=N gerilmesine işaret eden dipirin çekirdeğinde yer alan imin gruplarının oluştuğu anlaşılmıştır. Yapı üzerindeki yer alan yer alan gruplara ait titreşimler birkaç birimlik kaymalara rağmen tıpkı 4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in FT-IR spektrumundakine benzer şekilde dipirin türevinin FT-IR spektrumunda da gözlenmiş ve yapının sentezini doğrulamıştır.

4-(propoksifitalimit) benzaldehit'in FT-IR spektrumunda; en karakteristik pikin 1700 cm^{-1} civarında gözlenen ve C=O gerilme titreşimine işaret eden piktir. Bununla

birlikte 3200 cm^{-1} civarındaki 4-(propoksifitalimit) benzaldehit'ingeniş O-H gerilmesi spektrumda gözden kaybolmuştur. Ayrıca 2800-3000 cm^{-1} bandında aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri, 1600-1400 cm^{-1} bandında C=C gerilmeleri ve 1200 cm^{-1} civarında C-O gerilmesi gözlenmiştir. Tüm bu titreşim değişimleri yapının sentezini doğrulamıştır.

2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion'un isimli dipirin türevinin sentezini takiben pirol ünitesi üzerindeki N-H gerilmelerine işaret eden pikler 3400 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Ayrıca aldehit grubunun C=O gerilmesi oluşan dipirin türevinde kaybolmuştur ve C=N gerilmesine işaret eden dipirin çekirdeğinde yer alan imin gruplarının oluştuğu anlaşılmıştır. Yapı üzerindeki yer alan gruplara ait titreşimler birkaç birimlik kaymalararağmen tıpkı 4-(propoksifitalimit) benzaldehit'in FT-IR spektrumundakine benzer şekilde dipirin türevinin FT-IR spektrumunda da gözlenmiş ve yapının sentezini doğrulamıştır.

İnfrared spektrum sonuçları aşağıdaki bölümlerde NMR spektroskopisi ile de desteklenmiştir.

5.2. NMR SpektrumlarıİIe İlgili Yorumlar

Hazırlanan ara ürün aldehit bileşiklerinin ve hedef dipirin türevlerinin ^{1}H-NMR alınmış olup ^{13}C-NMR'ın kullanımı sadece hedef dipirin bileşikleri için uygun görülmüştür. Spektrumlar ekler kısmında verilmiş olup yapıyı karakterize eden pikler aşağıda yorumlanmıştır.

4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde; iki benzen halkası arasında yer alan -CH_2 grubuna ait pik 4.95 ppm'de singlet olarak belirmiştir. Yine iki benzen halkasında yer alan 8 adet aromatik hidrojen pikleri 7-8.5 ppm aralığında belirmiştir. Bu bileşiğin en karakteritik piki olan aldehit hidrojeni ise 9.90 ppm de sinlet olarak gözlenmiştir. 2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)'ün ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in ^{1}H-NMR spektrumundan en önemli farkın kaybolan aldehit hidrojenin yerine dipirin çekirdeğinde yer alan hidrojenler gözlenmiştir. İki benzen halkası arasında yer alan -CH_2ünitesinin hidrojenleri ve diğer aromatik hidrojen piklerinde küçük kaymalar tespit edilmiştir. Tüm bu değişimler yapının sentezinin doğrulamaktadır.

4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde ftalimitin alkil zincirine ait hidrojenleri dublet veya triplet olarak sırasıyla 2.1, 4.1 ve 4.6 ppm'de gözlenmiştir. Aldehit hidrojeni singlet formda 9.8 ppm'de gözlenirken yine

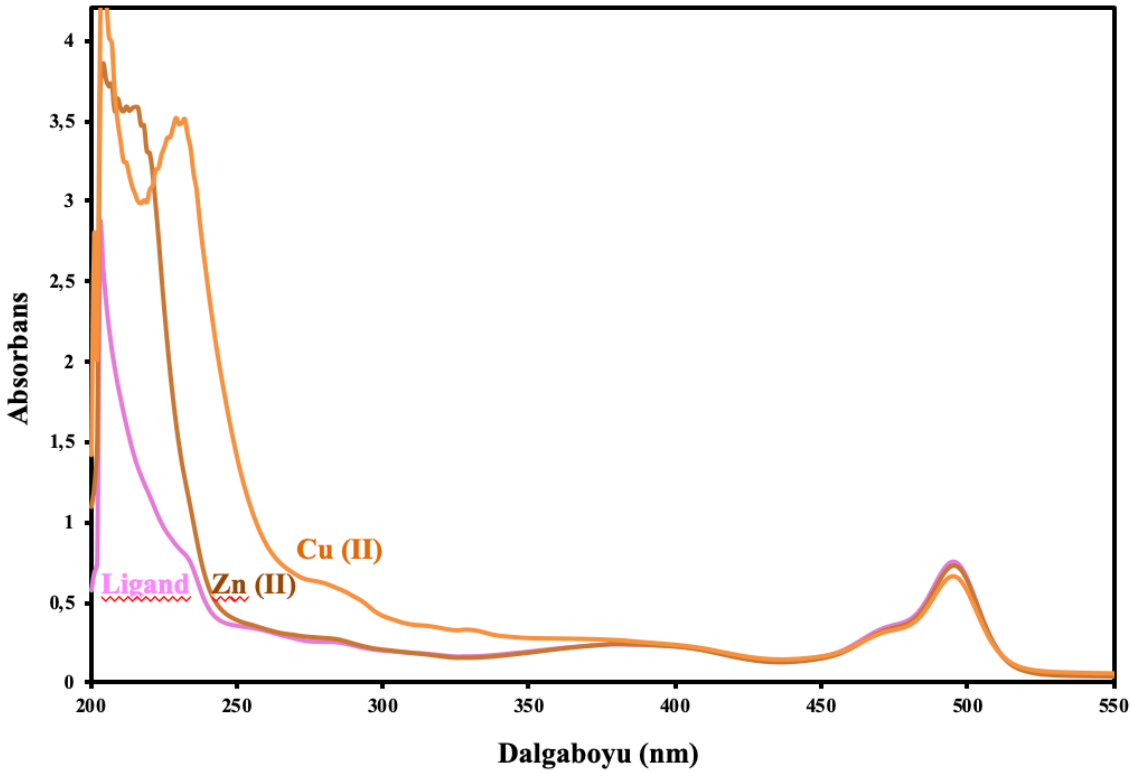
aromatik gruplarda yer alan hidrojenler beklendiği gibi 7-8 ppm bandında yer almışlardır. Dipirin dönüşümü ile hazırlanan 2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion'un ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında alkil zincirine ait piklerde küçük kaymalar tespit edilirken aldehit hidrojenin ise kaybolduğu gözlenmiştir. Yine dipirin çekirdeğinde piroller üzerinde yer alan hidrojenler, 6.5 ile 8 ppm aralığında gözlenmiştir.

Son olarak 2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion'un ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde diğer ftalimit temelli dipirin yapısında olduğu gibi dipirin çekirdeğindeki piroller üzerindeki hidrojenler 6.5-8 ppm aralığında gözlenmiştir. Alkil zincirinde yer alan üç adet -CH_2grubu hidrojenleri triplet, triplet ve pentet formda sırasıyla 4.5, 4.1 ve 2.5 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca aldehit hidrojeni 10 ppm civarında gözlenmemiştir. Tüm bu veriler hedef yapının elde edilişini doğrulamıştır.

Dipirin esaslı üç ligandın ^{13}C-NMR spektrumları ekler kısmında verilmiştir. ^{1}H-NMR spektrumlarında alınan sonuçlara paralel olarak ^{13}C-NMR'ları da yapıların sentezini doğrular nitelikte sonuçlar vermiştir.

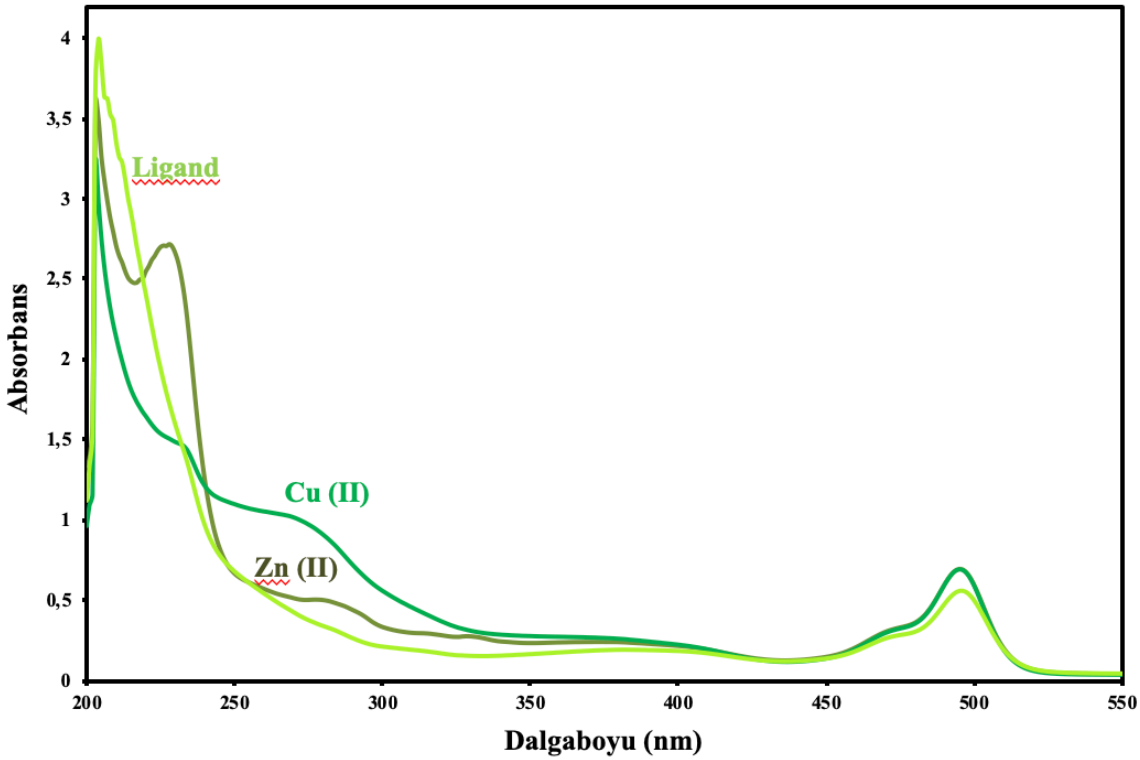
5.3. Absorpsiyon Yorumları

Hazırlan üç dipirin esaslı ligandın ve bunların çinko (II) ve bakır (II) komplekslerinin Uv-vis ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ligand ve komplekslerinin 10^{-4} M konsantrasyonda dimetilformamit kullanılarak çözeltileri hazırlanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde her bir ligandın ve komplekslerinin grafikleri ve bunlara ait yorumları ayrı ayrı verilmiştir.



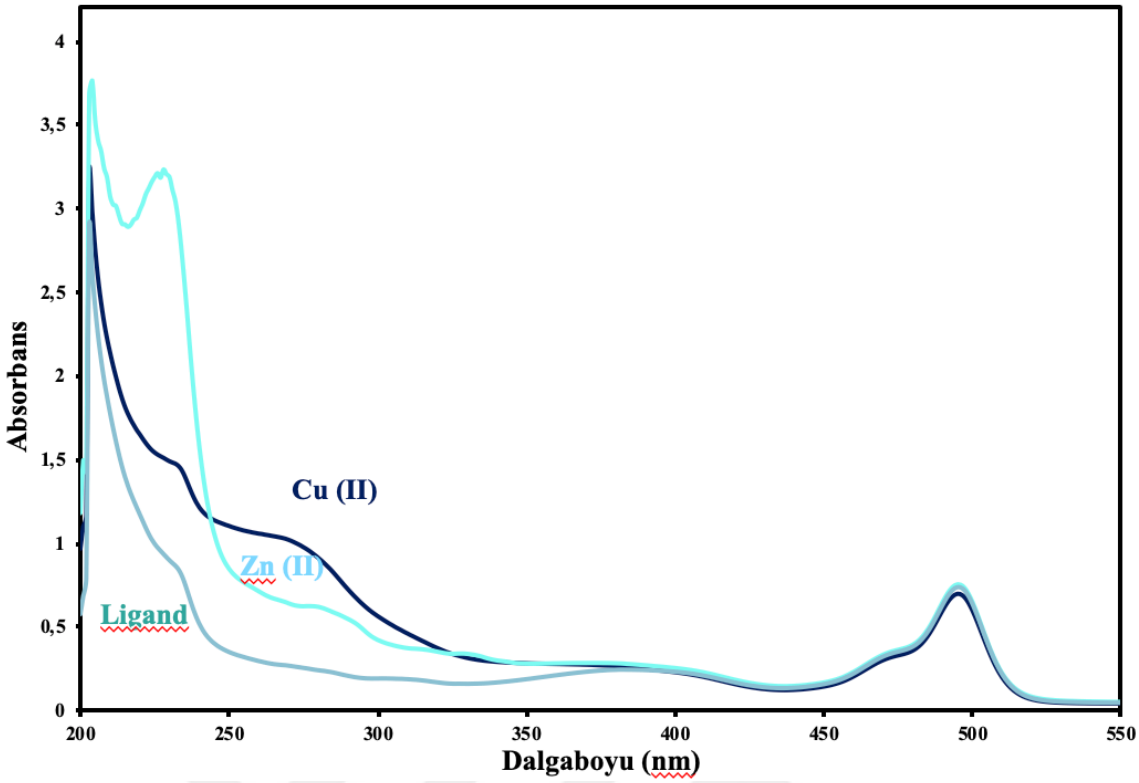
Şekil 5.1. Bis((Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1H-pirol) ve Çinko(II) ve Bakır (II) komplekslerinin absorpsiyon spektrumları

(Z)-2-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)(2H-pirol-2-yiliden)metil)-1H-pirol)'ün absorpsiyon spektrumu incelendiğinde dipirin çekirdeğinin iki pirol ünitesindeki elektronik geçişlere işaret eden band 490 nm civarında gözlenmiştir. Onun haricinde aromatik gruplarda gerçekleşen n- π* ve π*- π* geçişleri geniş band olarak 400-300 nm aralığında gözlenmiştir. Daha düşük dalga boyunda beliren diğer geçişler ise n- σ* geçişleri olarak değerlendirilmiştir. Çinko (II) ve bakır (II) komplekslerinin elde edilmesiyle beraber özellikle 300 nm dalga boyunun altındaki elektronik geçişlerinde önemli değişmeler gözlenmiştir. Bu çok tepeli bandlar kompleks oluşumuna bağlı olarak liganddan metale elektron geçişini ifadeetmektedir. Ayrıca spektrumda bakır (II) kompleksinde d-d geçişlerinden de bahsedilebilir.



Şekil 5.2. Bis((Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-yilidene)metil)fenoksi)pentil)izo indolin- 1,3-dion) ve Çinko(II) ve Bakır (II) komplekslerinin absorpsiyon spektrumları

Benzer şekilde (Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-yilidene)metil) fenoksi)pentil)izo indolin-1,3-dion)'ün ve (Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-yilidene)metil)fenoksi)propil)izo indolin- 1,3-dion)'un absorpsiyon spektrumu bakıldığında yine dipirin çekirdeğinin iki pirol ünitesindeki elektronik geçişlere işaret eden band 490 nm civarında gözlenmiştir. Onun haricinde aromatik gruplarda gerçekleşen n- π* ve π*- π* geçişleri geniş yayvan band olarak 400-300 nm aralığında gözlenmiştir. Daha düşük dalga boyunda beliren diğer geçişler ise n- σ* geçişleri olarak değerlendirilmiştir. Çinko (II) ve bakır (II) komplekslerinin elde edilmesiyle beraber özellikle 300 nm dalga boyunun altındaki elektronik geçişlerinde önemli değişmeler gözlenmiştir. Bu çok tepeli bandlar kompleks oluşumuna bağlı olarak liganddan metale elektron geçişini ifade etmektedir. Ayrıca spektrumda bakır (II) kompleksinde d-d geçişlerinden de bahsedilebilir.



Şekil 5.3. Bis((Z)-2-(5-(4-((1H-pirol-2-yl)(2H-pirol-2-yilidene)metil)fenoksi)propil)izo indolin- 1,3-dion) ve Çinko(II) ve Bakır (II) komplekslerinin absorpsiyon spektrumları

Sonuç olarak elde edilen dipirin esaslı üç ligandın ve onların komplekslerinin sentez, karakterizasyonaları gerçekleştirilmiş ve absorpsiyon grafikleri alınmıştır. Bu çalışmada sentezlenen ligandların yeni türevlerinin yanında metallerle kompleks bileşikleri de hazırlanabilir. Dipirin esaslı bu bileşiklerin fonksiyonlandırılabilirlikleri göz önünde bulundurulduğu zaman yeni tez çalışmalarına yön verebilecek potansiyele sahiptir.

6. KAYNAKLAR

Arsenault, I., 1960, GP; Bullock, E.; MacDonald, SF, *J. Am. Chem. Soc*, 82, 4384-4389.

Barin, G., Yilmaz, M. D. ve Akkaya, E. U., 2009, Boradiazaindacene (Bodipy)-based building blocks for the construction of energy transfer cassettes, *Tetrahedron letters*, 50 (15), 1738-1740.

Brückner, C., Karunaratne, V., Rettig, S. J. ve Dolphin, D., 1996, Synthesis of meso-phenyl-4, 6-dipyrrins, preparation of their Cu (II), Ni (II), and Zn (II) chelates, and structural characterization of bis [meso-phenyl-4, 6-dipyrrinato] Ni (II), *Canadian Journal of Chemistry*, 74 (11), 2182-2193.

Bura, T., Hablot, D. ve Ziessel, R., 2011, Fluorescent boron dipyrromethene (Bodipy) dyes having two and four vinyl residues, *Tetrahedron letters*, 52 (18), 2370-2374.

Cihaner, A. ve Algı, F., 2009, Synthesis and properties of 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (BODIPY)-based conducting copolymers, *Reactive and Functional Polymers*, 69 (1), 62-67.

Emonds, A., Bonnet, J., Lugtenburg, J. ve Driessen, O., 1983, Gas chromatography judged by optic fibre techniques, *Journal of Chromatography A*, 279, 476-482.

Falk, H., 1989, The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments Springer Verlag, Berlin.

Fischer, H. ve Orth, H., 1937, Die Chemie des Pyrrols, Pyrro! farbstoffe, II, Erste Halfte, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.

Goze, C., Ulrich, G. ve Ziessel, R., 2007, Tetrahedral boron chemistry for the preparation of highly efficient “cascatelle” devices, *The Journal of organic chemistry*, 72 (2), 313-322.

Hudnall, T. W., Lin, T.-P. ve Gabbaï, F. P., 2010, Substitution of hydroxide by fluoride at the boron center of a BODIPY dye, *Journal of Fluorine Chemistry*, 131 (11), 1182-1186.

Kálai, T., Hideg, É., Jekő, J. ve Hideg, K., 2003, Synthesis of paramagnetic BODIPY dyes as new double (spin and fluorescence) sensors, *Tetrahedron letters*, 44 (46), 8497-8499.

Karolin, J., Johansson, L. B.-A., Strandberg, L. ve Ny, T., 1994, Fluorescence and absorption spectroscopic properties of dipyrrometheneboron difluoride (BODIPY) derivatives in liquids, lipid membranes, and proteins, *Journal of the American Chemical Society*, 116 (17), 7801-7806.

Kim, H. ve Burghart, A., 1999, B. Welch, M.; Reibenspies, J.; Burgess, K, *Chem. Commun*, 10, A905739K.

Kollmannsberger, M., Gareis, T., Heinl, S., Daub, J. ve Breu, J., 1997, Electrogenerated Chemiluminescence and Proton-Dependent Switching of Fluorescence: Functionalized Difluoroboradiaza-s-indacenes, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36 (12), 1333-1335.

Kursunlu, A. N., Guler, E., Ucan, H. I. ve Boyle, R. W., 2012, A novel Bodipy-Dipyrrin fluorescent probe: Synthesis and recognition behaviour towards Fe (II) and Zn (II), *Dyes and Pigments*, 94 (3), 496-502.

Mao, M., Wang, J.-B., Xiao, Z.-F., Dai, S.-Y. ve Song, Q.-H., 2012, New 2, 6-modified BODIPY sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments*, 94 (2), 224-232.

Marushchak, D., Kalinin, S., Mikhalyov, I., Gretskaya, N. ve Johansson, L. B.-Å., 2006, Pyrromethene dyes (BODIPY) can form ground state homo and hetero dimers:

Photophysics and spectral properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65 (1), 113-122.

Niu, S.-L., Ulrich, G., Retailleau, P., Harrowfield, J. ve Ziessel, R., 2009, New insights into the solubilization of Bodipy dyes, *Tetrahedron letters*, 50 (27), 3840-3844.

Paine III, J. B., Dolphin, D. ve Gouterman, M., 1978, Exciton and electron interaction in covalently-linked dimeric porphyrins, *Canadian Journal of Chemistry*, 56 (12), 1712-1715.

Parhi, A. K., Kung, M.-P., Ploessl, K. ve Kung, H. F., 2008, Synthesis of fluorescent probes based on stilbenes and diphenylacetylenes targeting β-amyloid plaques, *Tetrahedron letters*, 49 (21), 3395-3399.

Qi, X., Jun, E. J., Xu, L., Kim, S.-J., Joong Hong, J. S., Yoon, Y. J. ve Yoon, J., 2006, New BODIPY derivatives as OFF− ON fluorescent chemosensor and fluorescent chemodosimeter for Cu2+: cooperative selectivity enhancement toward Cu2+, *The Journal of organic chemistry*, 71 (7), 2881-2884.

Solas, M., Puerta, E. ve J Ramirez, M., 2015, Treatment options in alzheimer s disease: the GABA story, *Current pharmaceutical design*, 21 (34), 4960-4971.

Thoresen, L. H., Kim, H., Welch, M. B., Burghart, A. ve Burgess, K., 1998, Synthesis of 3, 5-Diaryl-4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (BODIPY®) dyes, *Synlett*, 1998 (11), 1276-1278.

Tian, M., Peng, X., Feng, F., Meng, S., Fan, J. ve Sun, S., 2009, Fluorescent pH probes based on boron dipyrromethene dyes, *Dyes and Pigments*, 81 (1), 58-62.

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.

Treibs, A. ve Kreuzer, F. H., 1968, Difluorboryl-Komplexe von Di-und Tripyrrylmethenen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 718 (1), 208-223.

Van Koeveringe, J. ve Lugtenburg, J., 1977, Novel pyrromethenes. 1-Oxygen and 1-sulfur analogues; evidence for photochemical Z-E isomerization, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 96 (2), 55-57.

Venkatanarayanan, A., Martin, A., Keyes, T. E. ve Forster, R. J., 2012, Electrochemiluminescence properties of a carboxy functionalised BODIPY, *Electrochemistry Communications*, 21, 46-49.

Wagner, R. W. ve Lindsey, J. S., 1996, Boron-dipyrromethene dyes for incorporation in synthetic multi-pigment light-harvesting arrays, *Pure and Applied Chemistry*, 68 (7), 1373-1380.

Wan, C., Burghart, A., Chen, J., Bergström, F. ve Johansson, L., 2003a, Å.; Wolford, MF; Kim, TG; Topp, MR; Hochstrasser, RM; Burgess, K, *Chem. Eur. J*, 9, 4430-4441.

Wan, C. W., Burghart, A., Chen, J., Bergström, F., Johansson, L. B. Å., Wolford, M. F., Kim, T. G., Topp, M. R., Hochstrasser, R. M. ve Burgess, K., 2003b, Anthracene–BODIPY cassettes: syntheses and energy transfer, *Chemistry–A European Journal*, 9 (18), 4430-4441.

Wood, T. E., Berno, B., Beshara, C. S. ve Thompson, A., 2006, 15N NMR chemical shifts for the identification of dipyrrolic structures, *The Journal of organic chemistry*, 71 (8), 2964-2971.

Yu, L., Muthukumaran, K., Sazanovich, I. V., Kirmaier, C., Hindin, E., Diers, J. R., Boyle, P. D., Bocian, D. F., Holten, D. ve Lindsey, J. S., 2003, Excited-state energy-transfer dynamics in self-assembled triads composed of two porphyrins and an intervening bis (dipyrrinato) metal complex, *Inorganic chemistry*, 42 (21), 6629-6647.

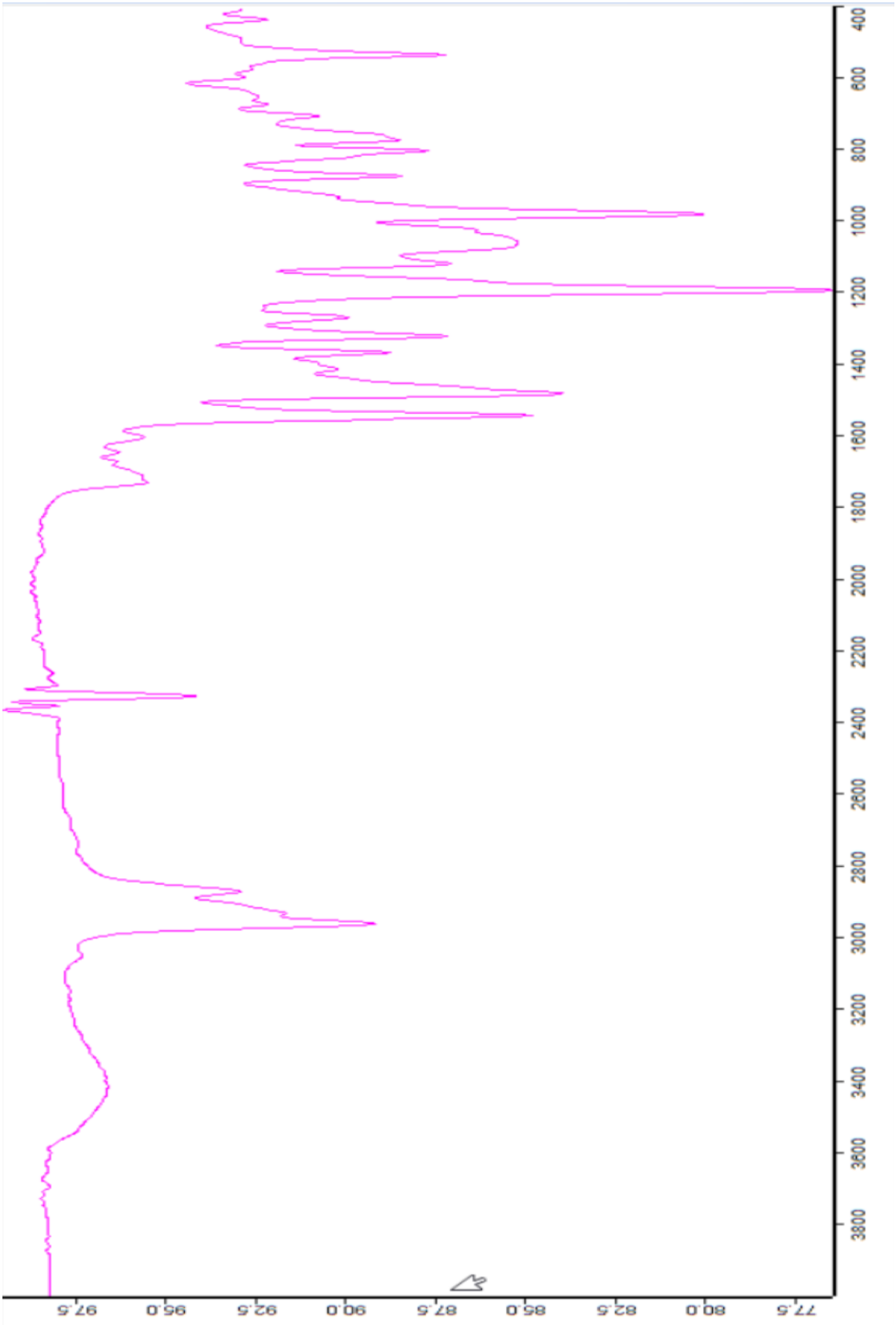
Zhao, C., Wang, X., Cao, J., Feng, P., Zhang, J., Zhang, Y., Yang, Y. ve Yang, Z., 2013, BODIPY-based sulfoxide: Synthesis, photophysical characterization and response to benzenethiols, *Dyes and Pigments*, 96 (2), 328-332.

Zhao, W. ve Carreira, E. M., 2005, Conformationally restricted aza-bodipy: a highly fluorescent, stable, near-infrared-absorbing dye, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (11), 1677-1679.

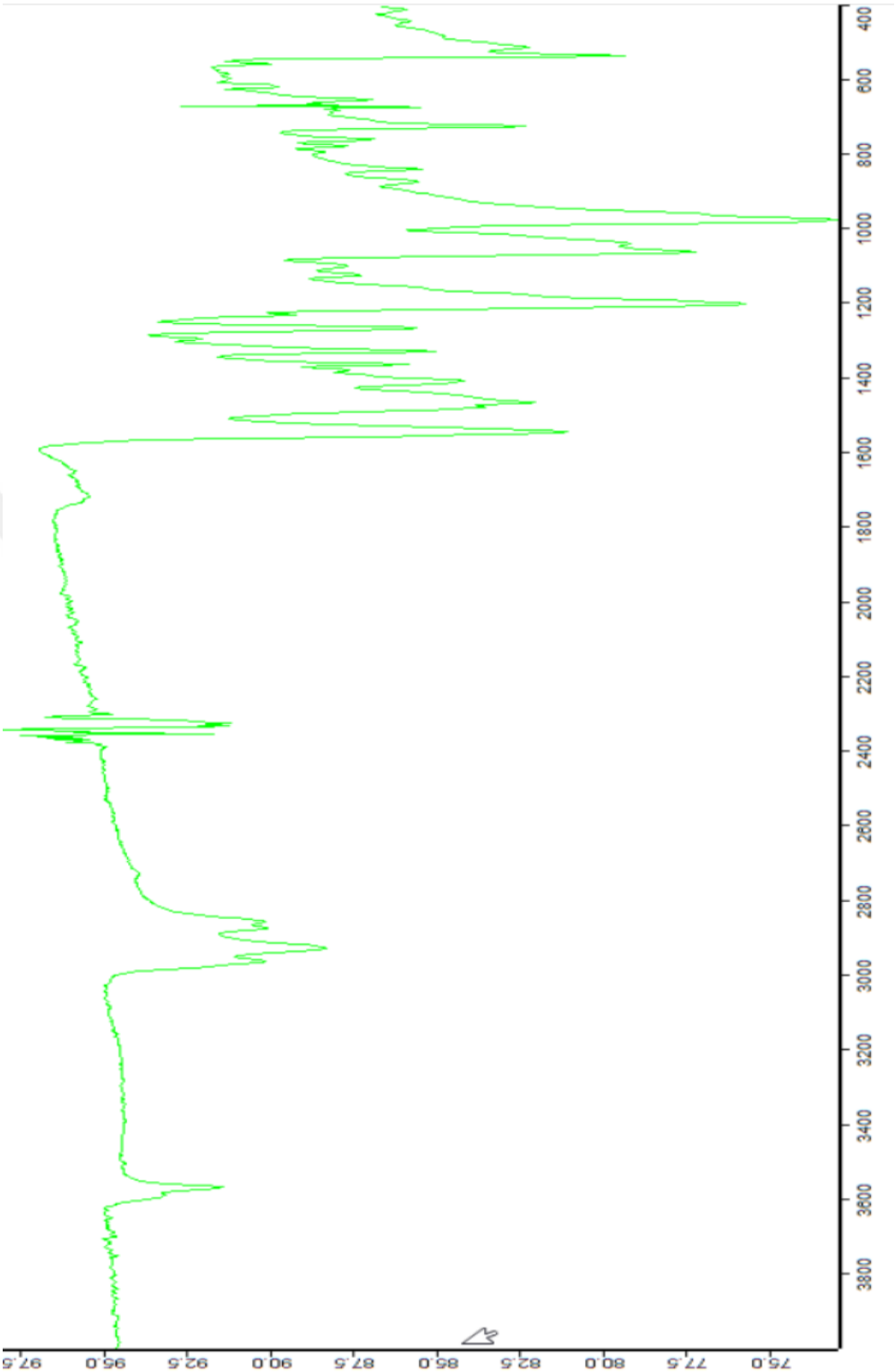
Zheng, Q., Xu, G. ve Prasad, P. N., 2008, Conformationally restricted dipyrromethene boron difluoride (BODIPY) dyes: highly fluorescent, multicolored probes for cellular imaging, *Chemistry–A European Journal*, 14 (19), 5812-5819.

7. EKLER

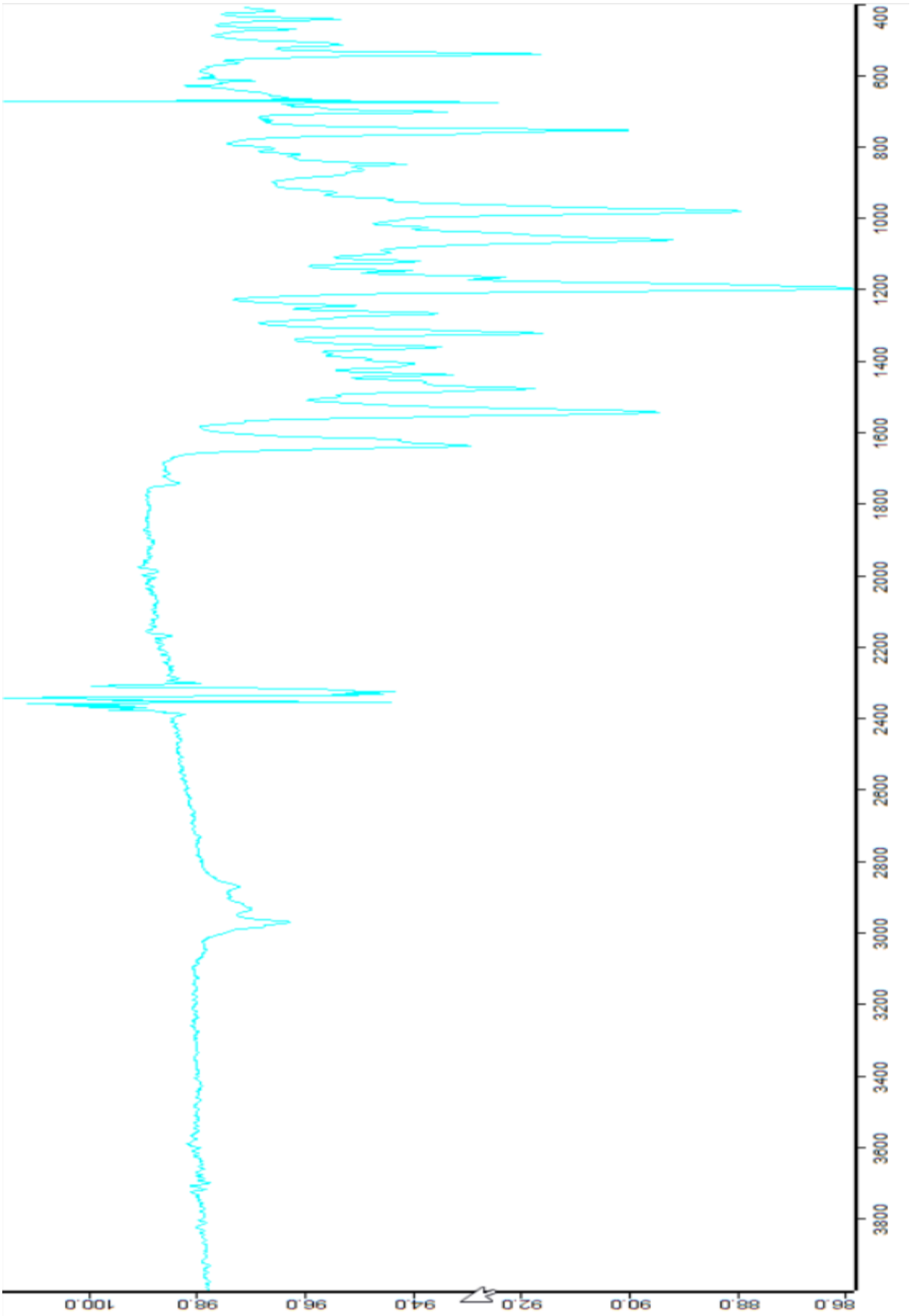
EK-1 FT-IR spektrumları



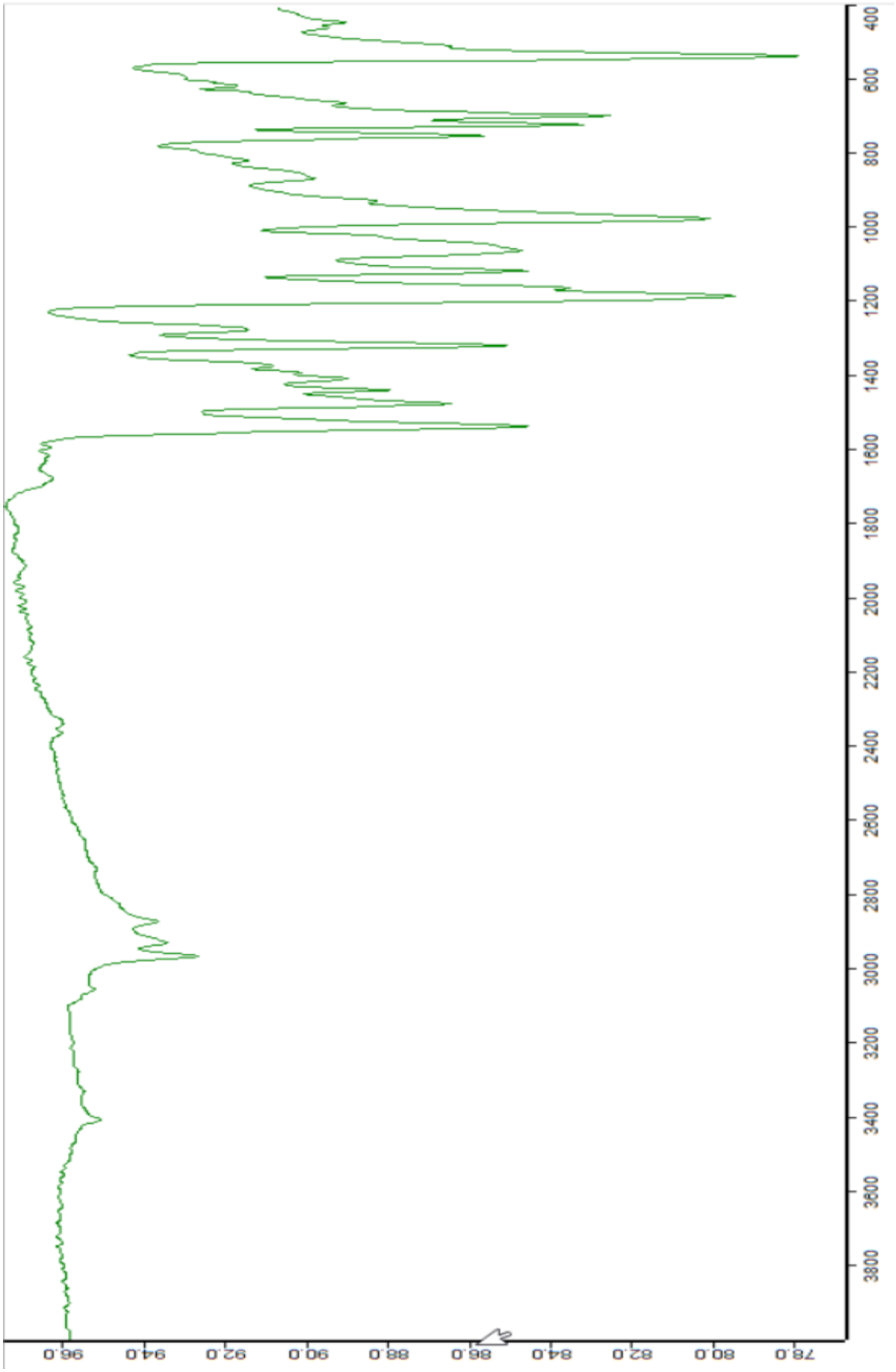
4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in FT-IR spektrumu



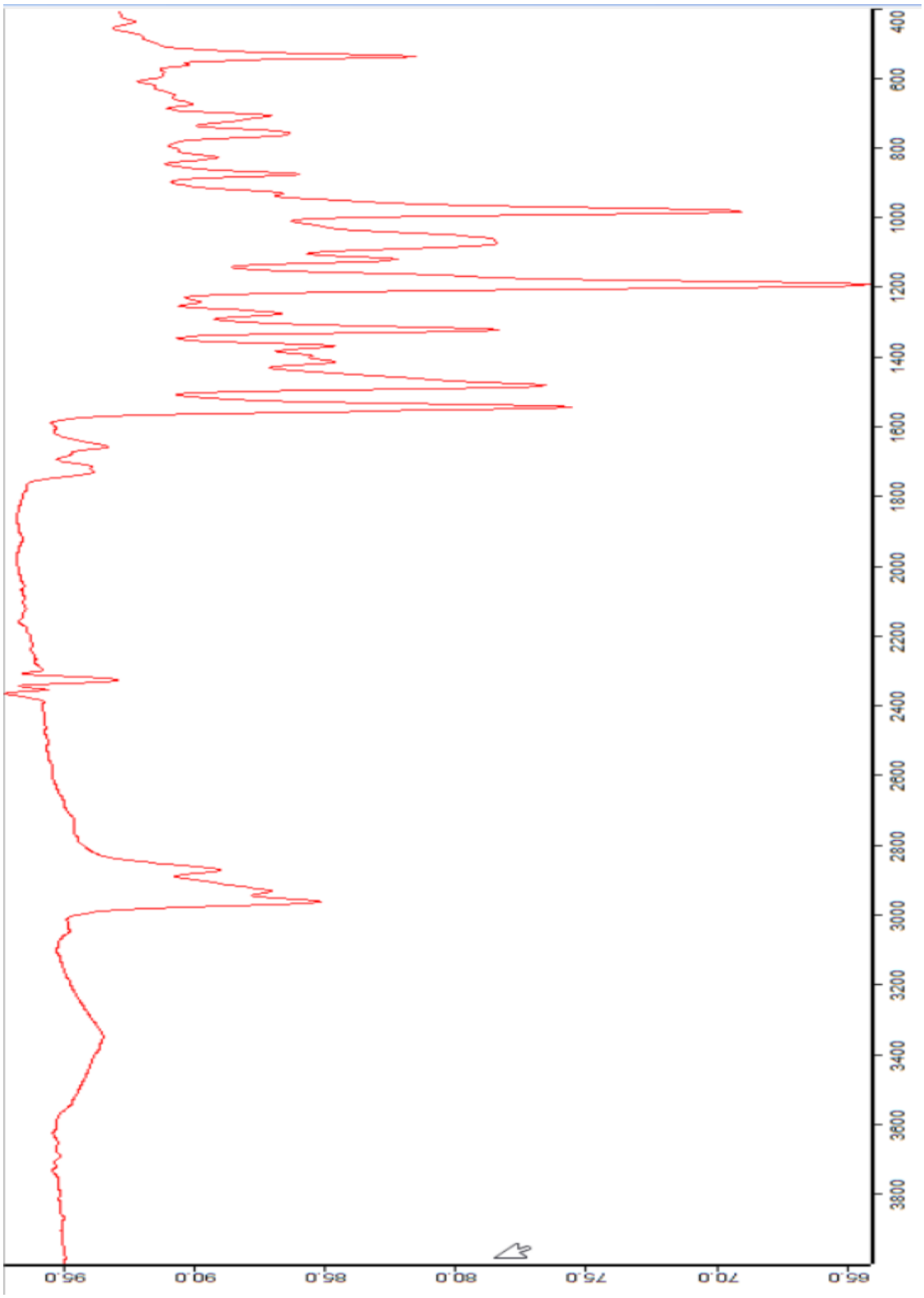
2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)'ün FT-IR spektrumu



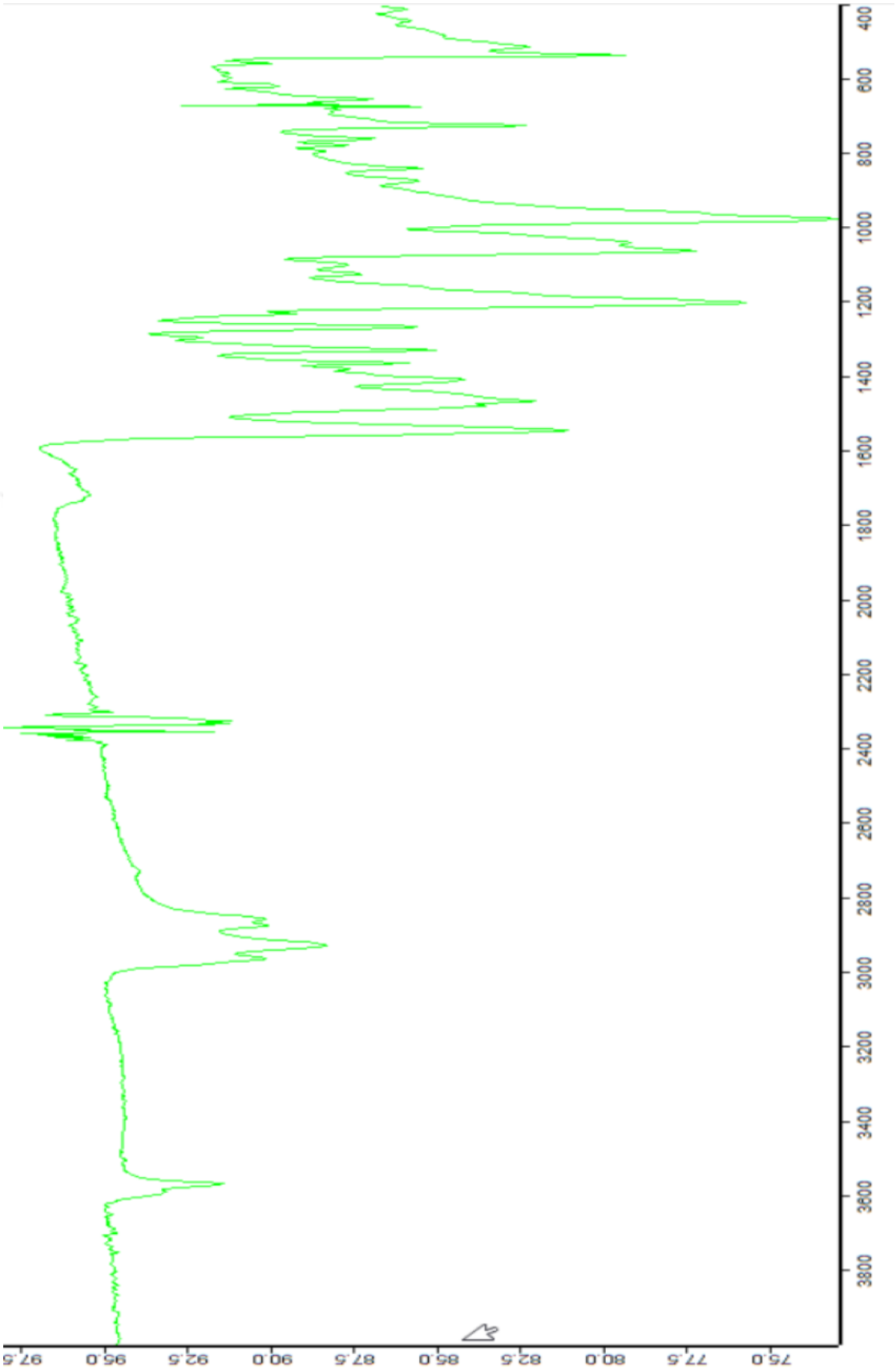
4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in FT-IR spektrumu



2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion 'un FT-IR spektrumu

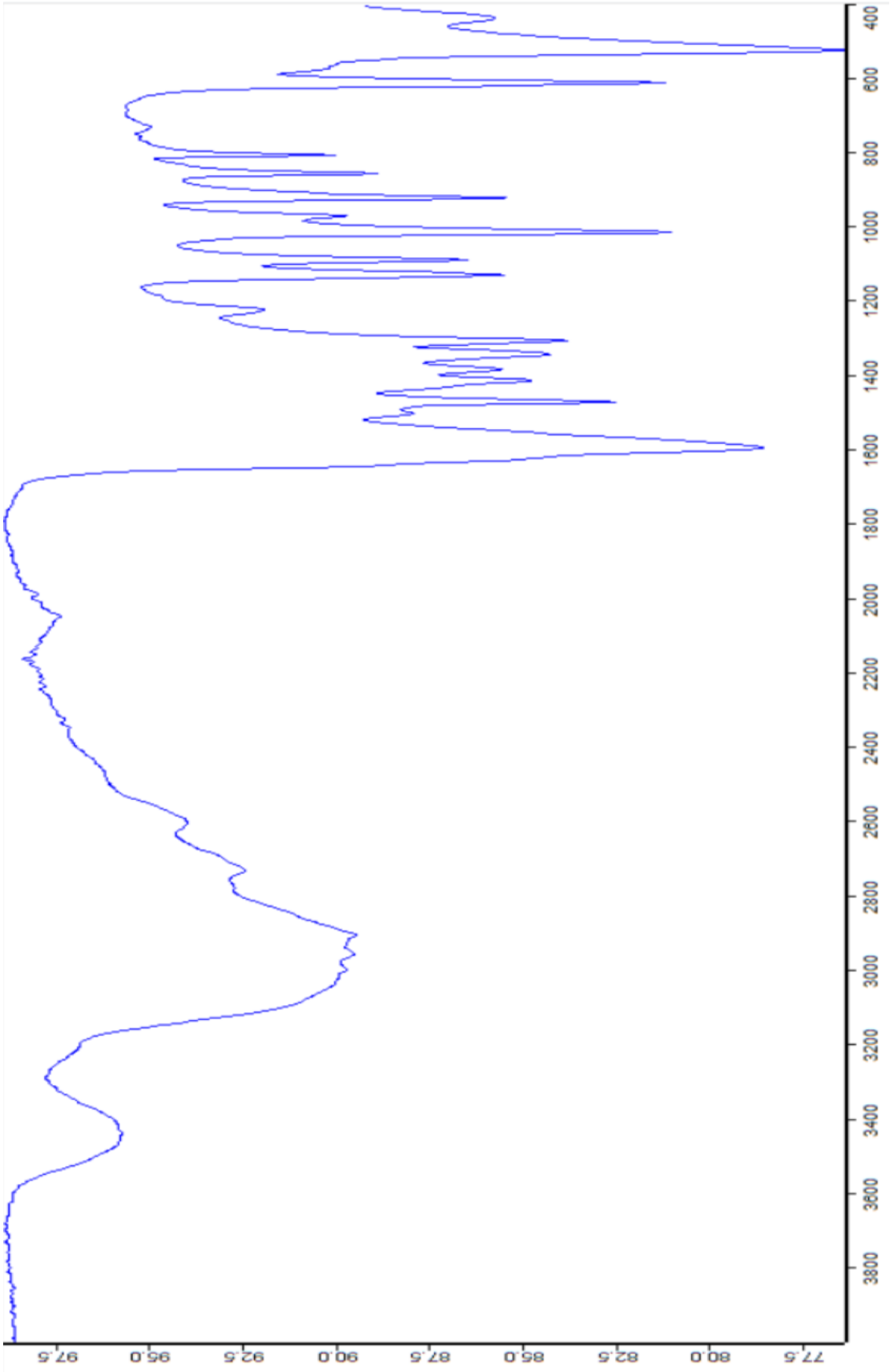


4-(propoksifitalimit) benzaldehit'in FT-IR spektrumu

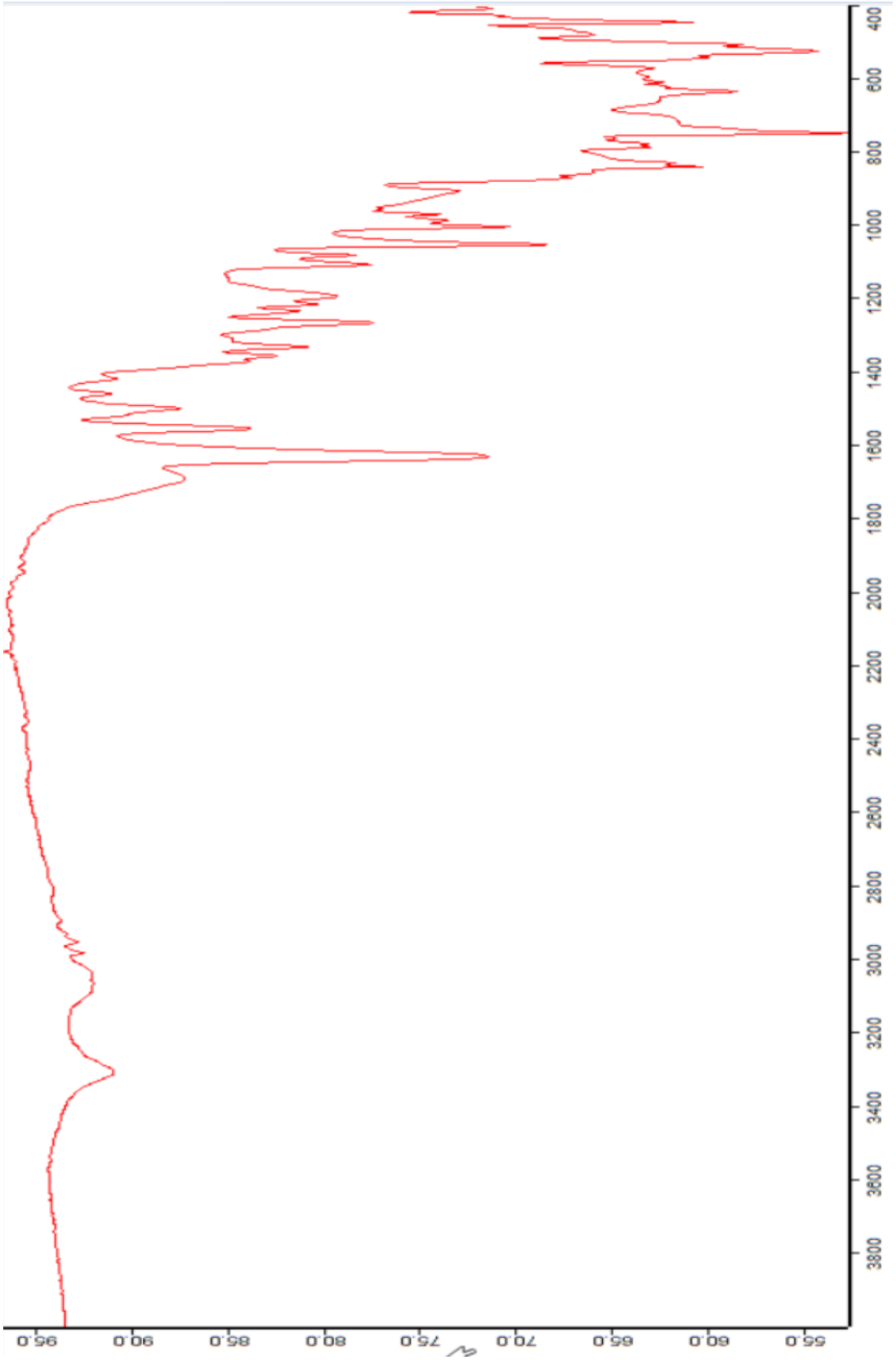


2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion'un FT-IR spektrumu

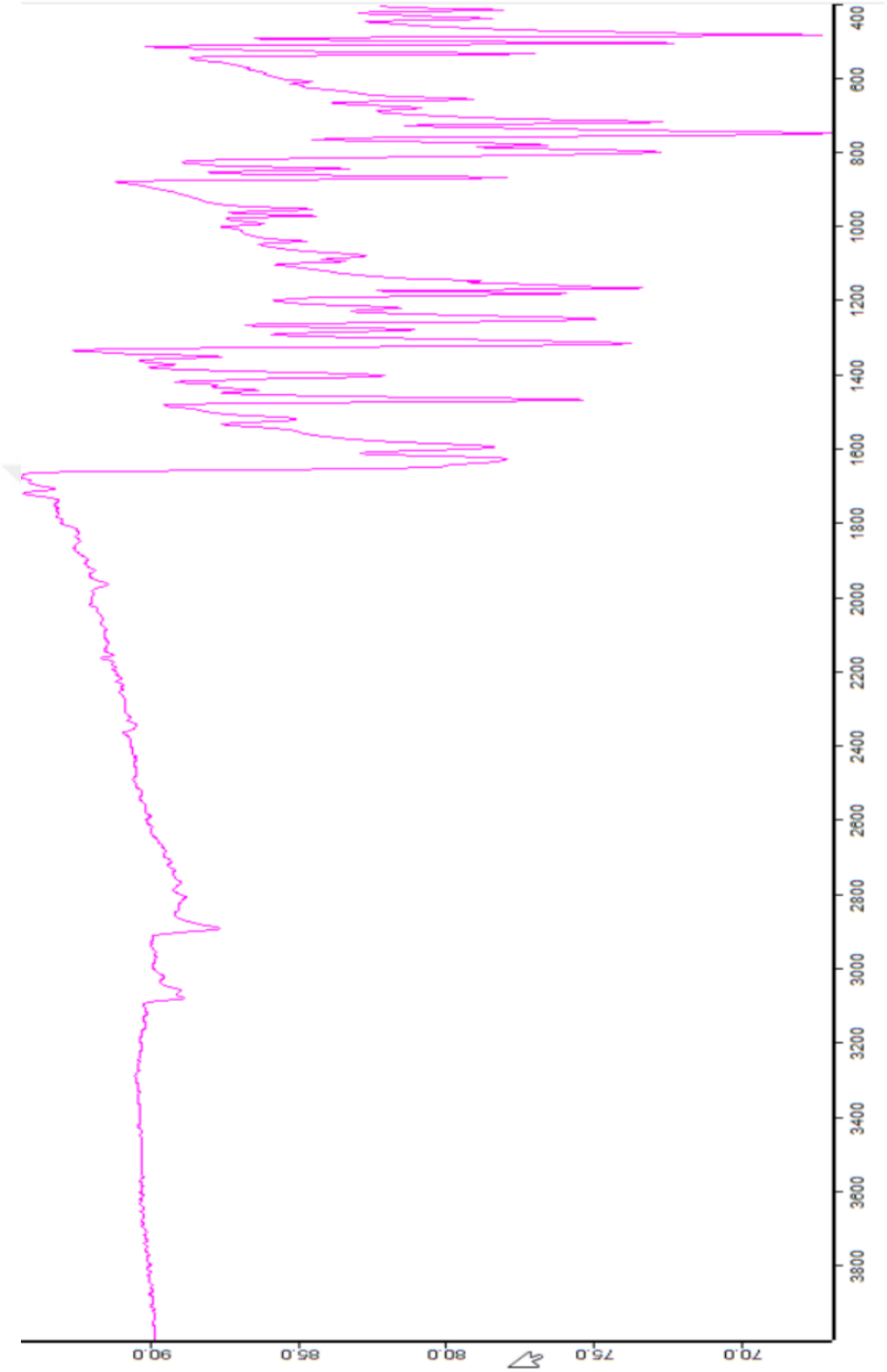
e



2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol) Zn (II) kompleksinin FT-IR spektrumu

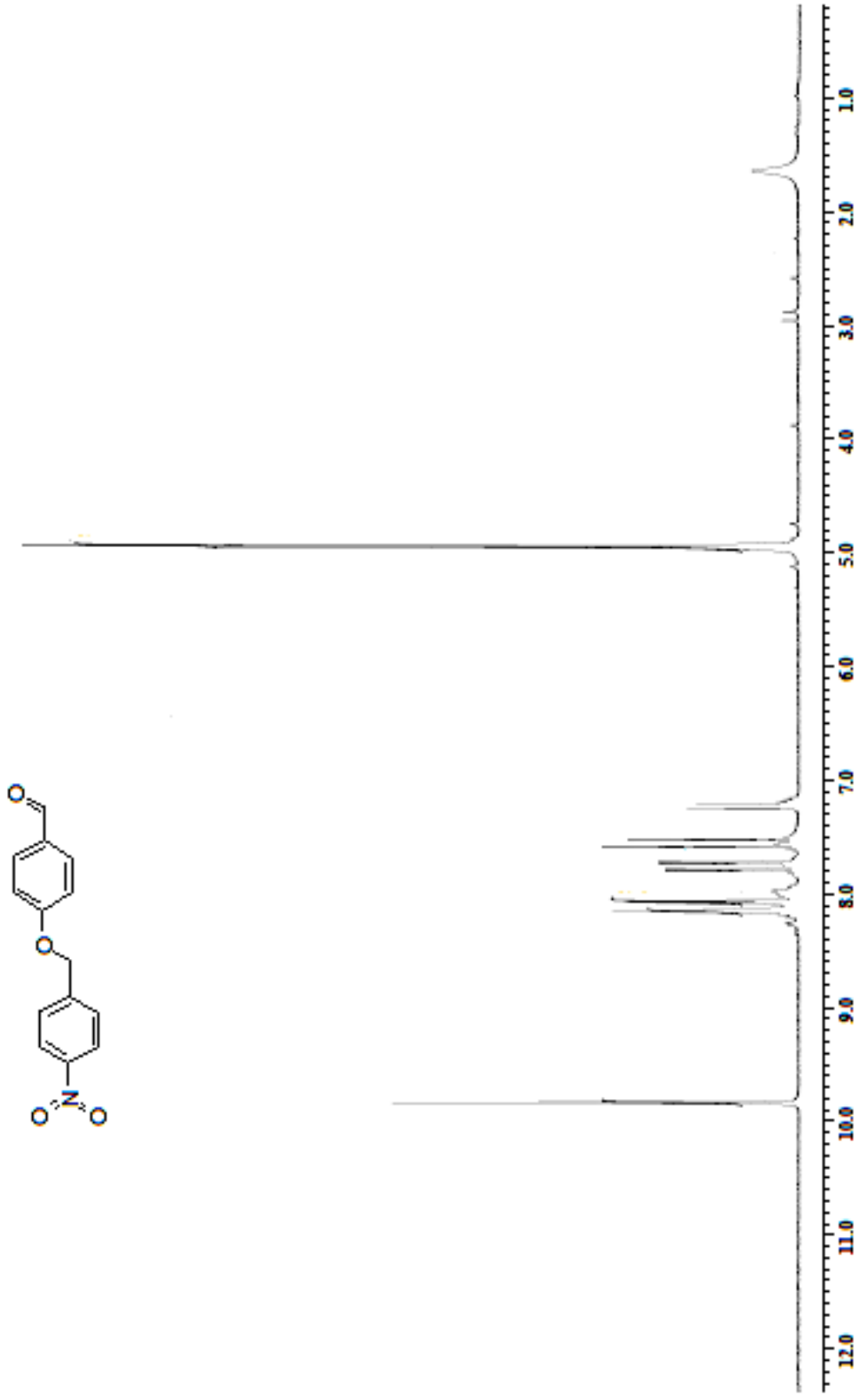


2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion Zn (II) kompleksinin FT-IR spektrumu

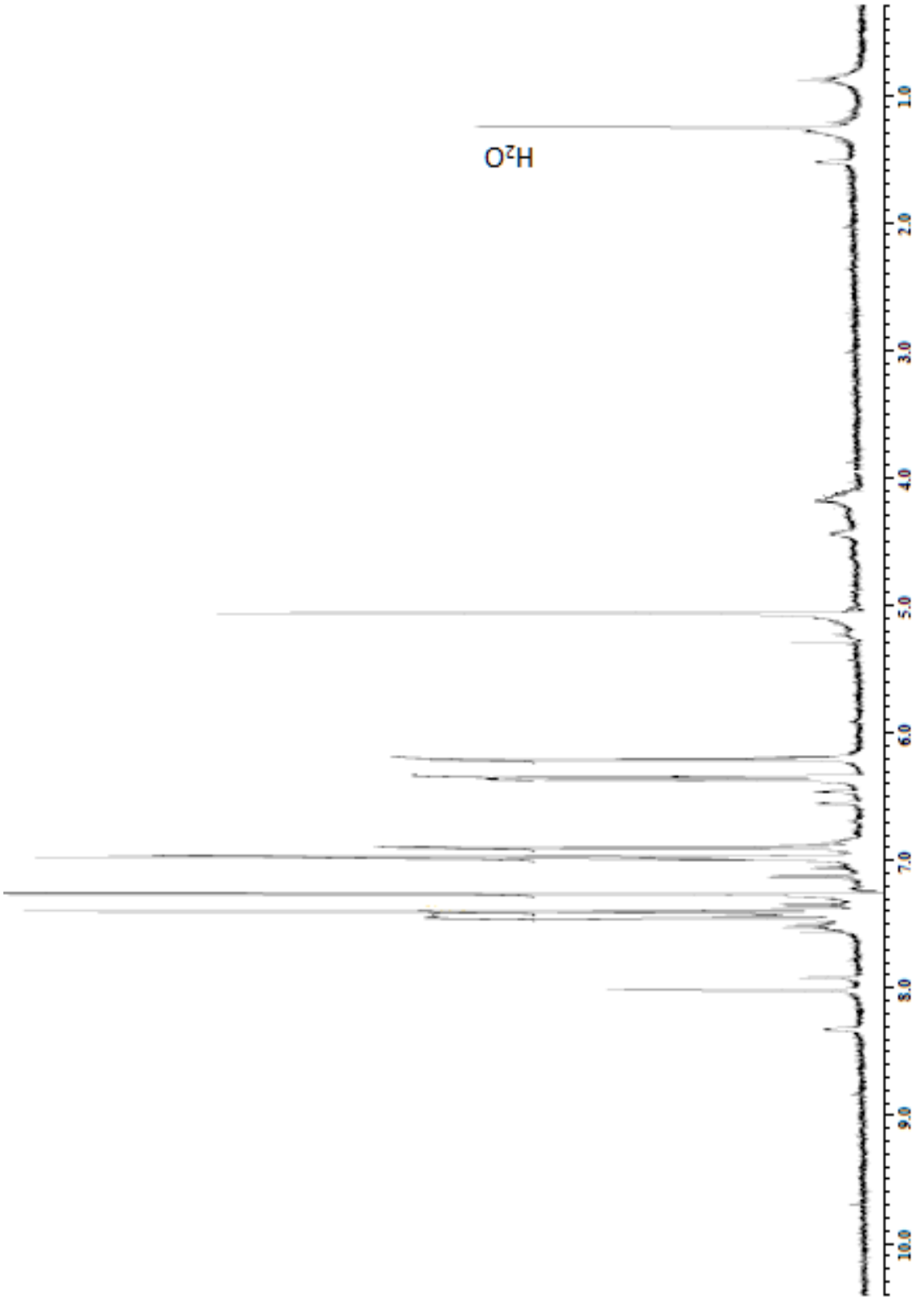


2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion Cu (II) kompleksinin FT-IR spektrumu

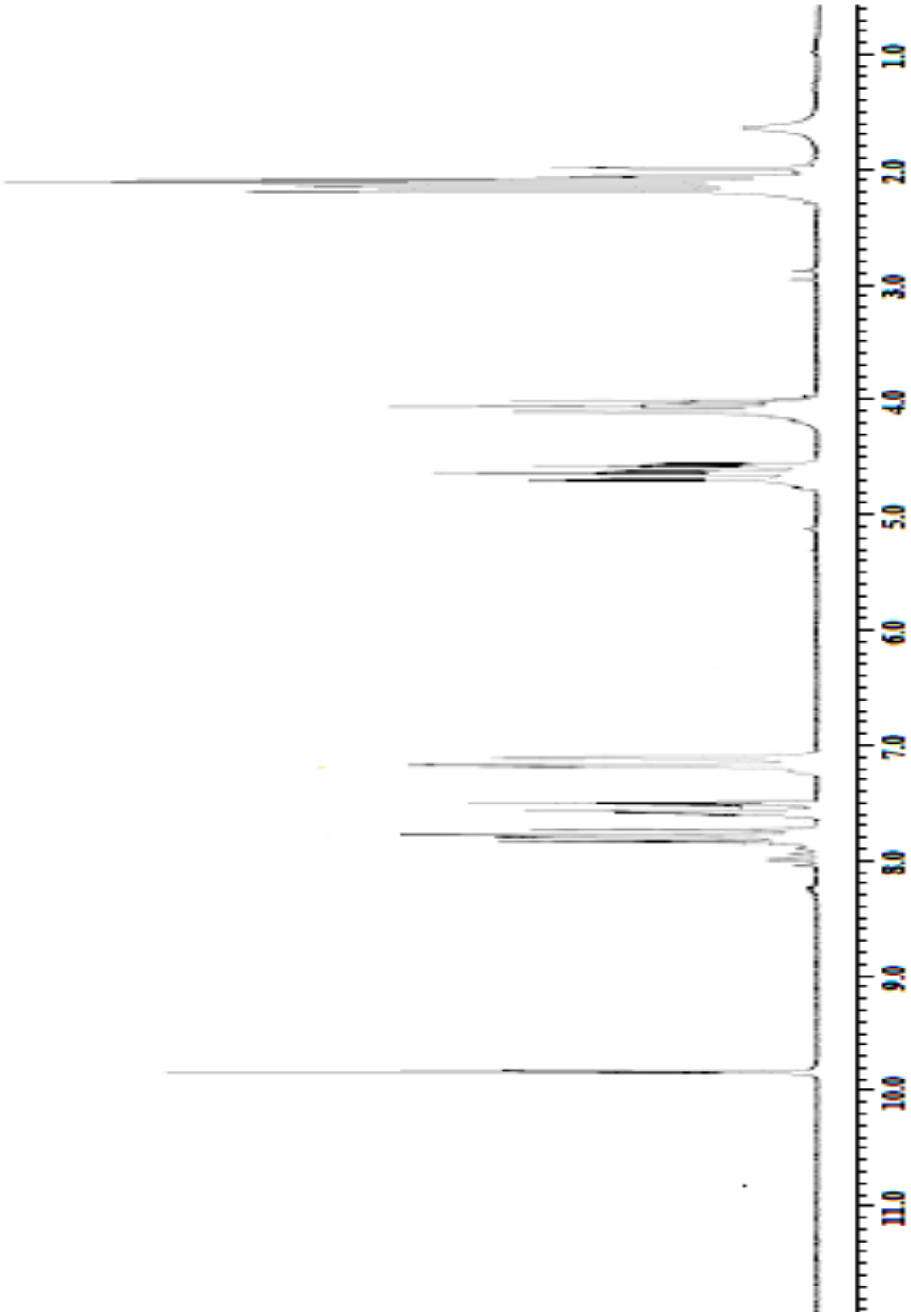
EK-2 ^{1}H-NMR spektrumları



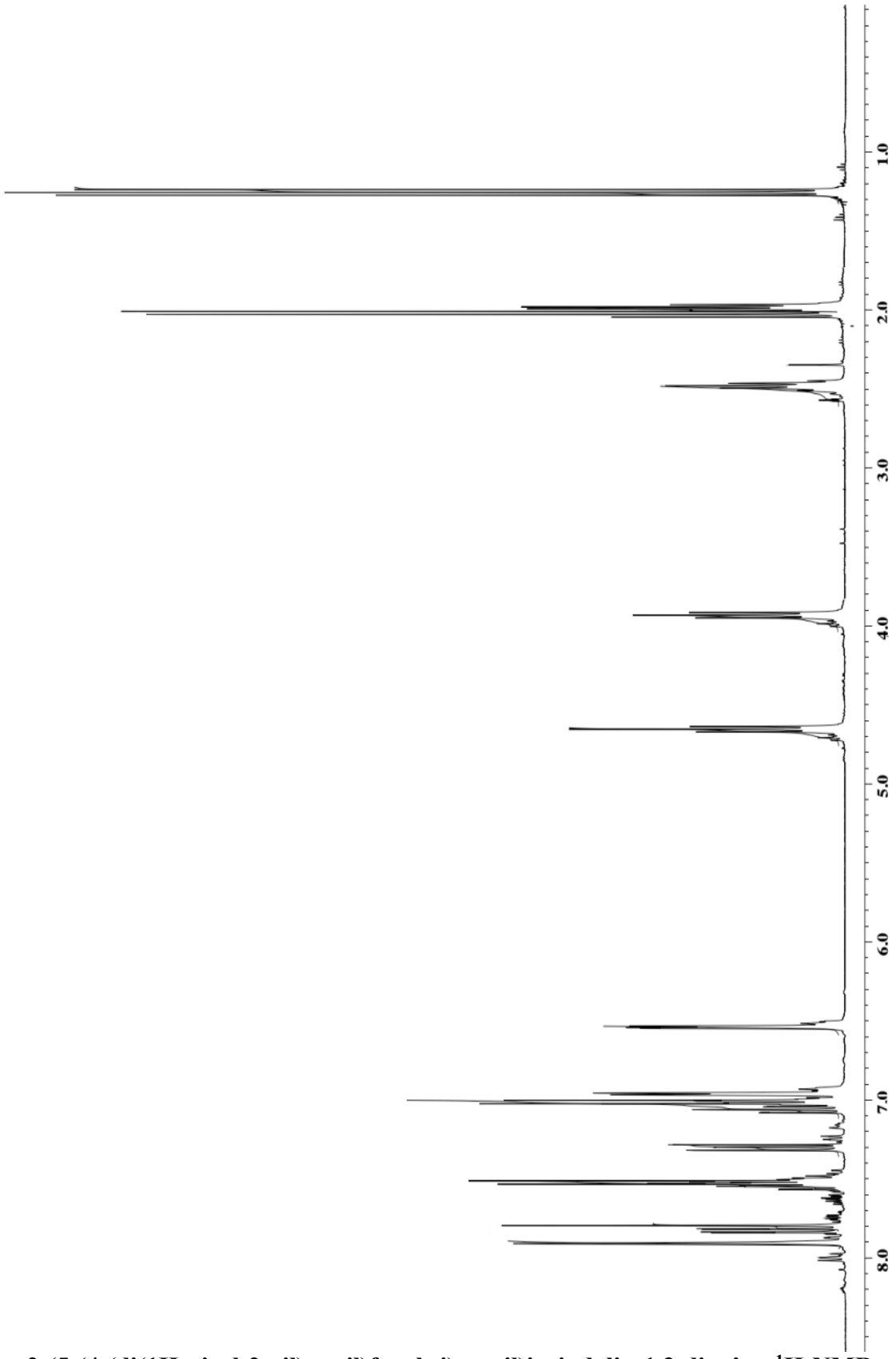
4-(4-nitrobenziloksi)benzaldehit'in^{1}H-NMR spektrumu



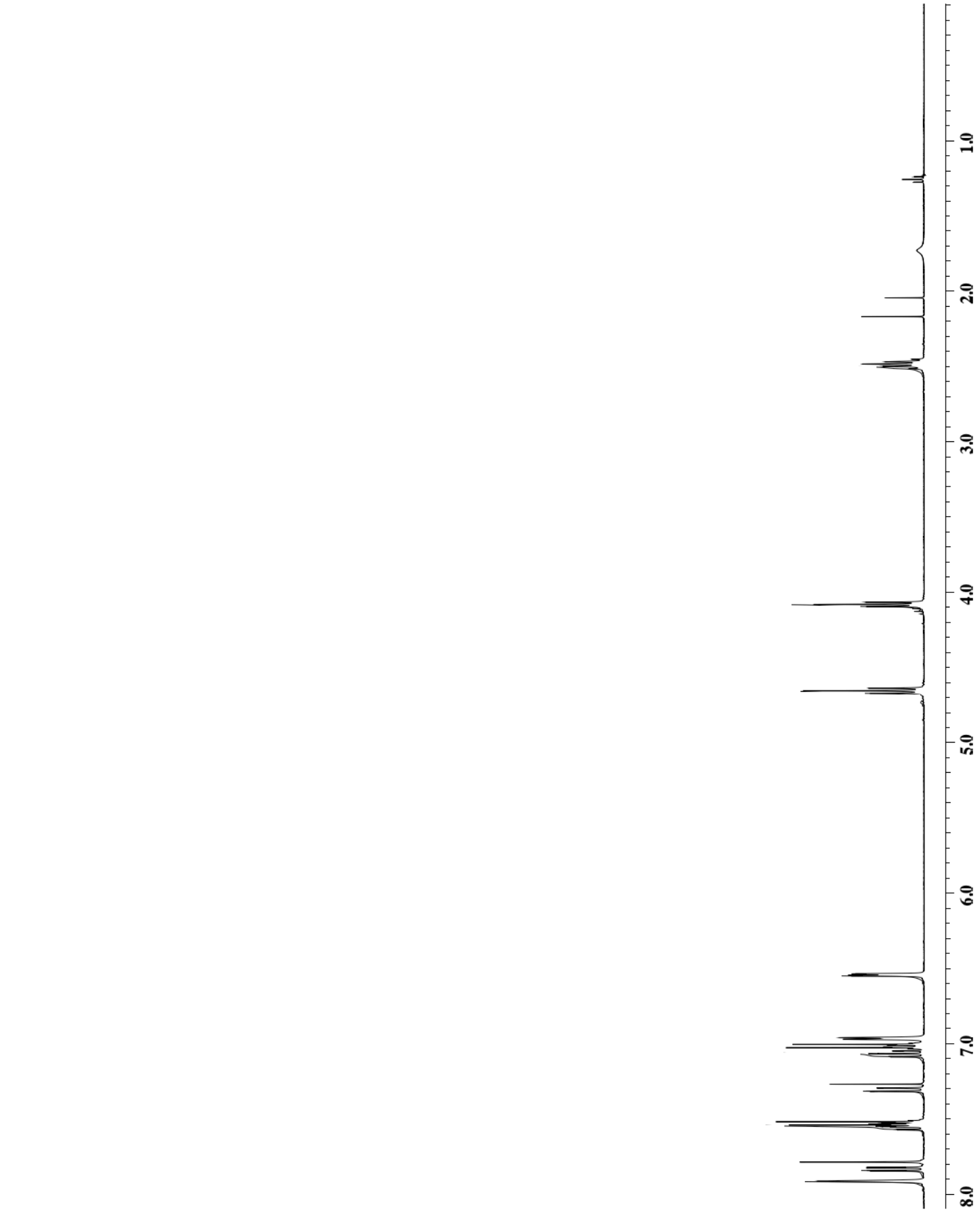
2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)'ün ^{1}H-NMR spektrumu



4-(5-pentoksifitalimit) benzaldehit'in ^{1}H-NMR spektrumu

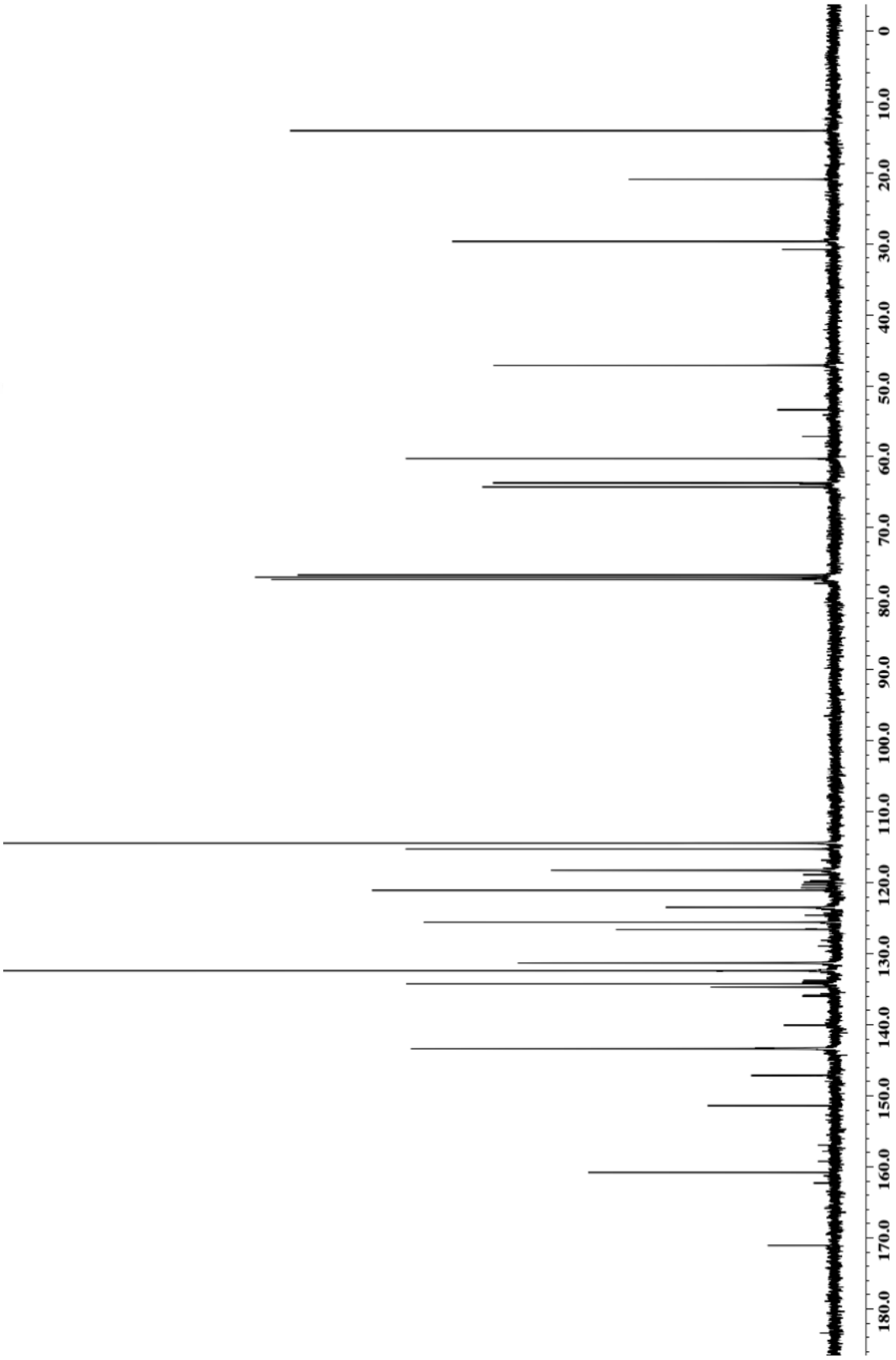


2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion'un ^{1}H-NMR spektrumu

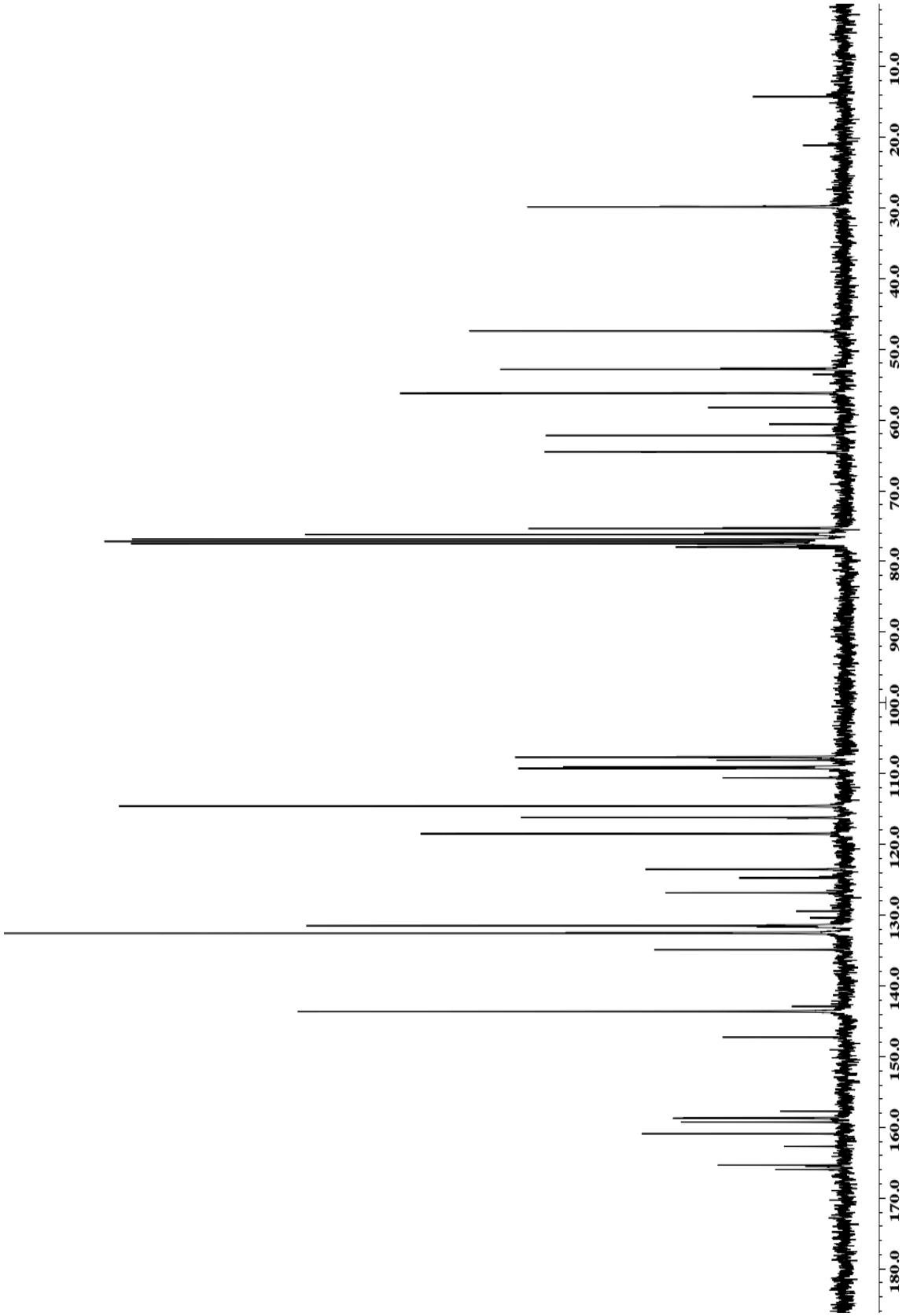


2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion'un ^{1}H-NMR spektrumu

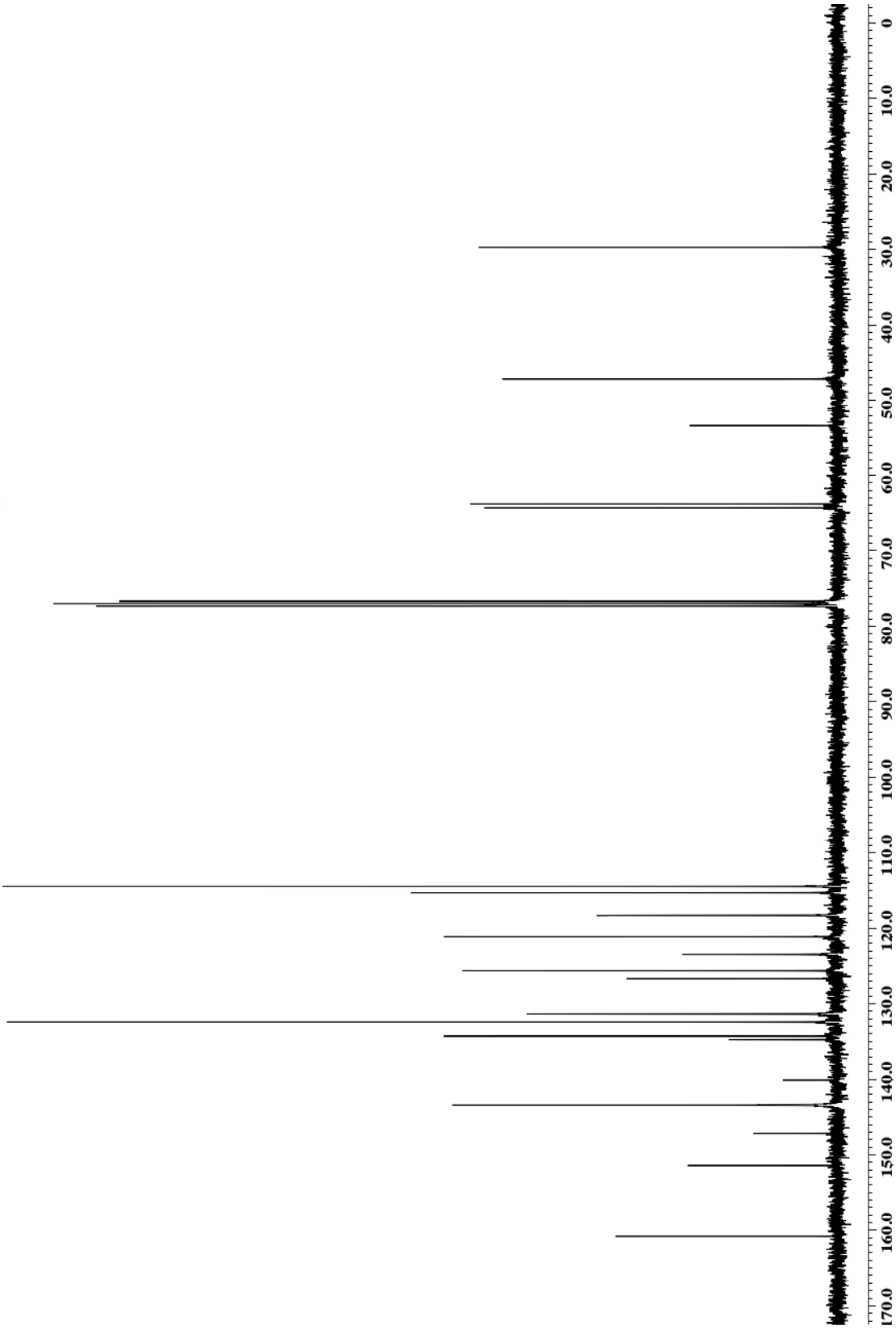
EK-3 ^{13}C-NMR spektrumları



2,2'-((4-(4-nitrobenziloksi)fenil)metilen)bis(1H-pirol)'ün ^{13}C-NMR spektrumu



2-(5-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)pentil)izoindolin-1,3-dion 'un ^{13}C-NMR spektrumu



2-(3-(4-(di(1H-pirol-2-yil)metil)fenoksi)propil)izoindolin-1,3-dion'un ^{13}C-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Taha Hüseyin İPEK
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Eskişehir / 1987
Telefon	**:**	0554 336 66 44
Faks	**:**	
e-mail	**:**	talha.ipek@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Muhittin Güzelkılınç Lisesi, Meram, KONYA	2005
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2019
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Taha Hüseyin İpek, Ahmed Nuri Kurşunlu, Ersin Güler, Dipirometen esaslı yeni Zn (II) komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, 2nd Intrnational Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019) June 28-29, 2019 / Ankara, Turkey