

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFAZEN MERKEZLİ BORADİAZAİNDASEN (BODİPY) BİLEŞİKLERİNİN**  
**SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEDA ÇETİNDERE**  
**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2017**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFAZEN MERKEZLİ BORADİAZAİNDASEN**  
**(BODİPY) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEDA ÇETİNDERE**  
**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. ADEM KILIÇ**

**GEBZE**

**2017**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**SYNTHESIS OF PHOSPHAZENE CENTERED  
BORADIAZAINDACENE (BODIPY) COMPOUNDS  
AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

**SEDA ÇETİNDERE**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**DOCTOR OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**THESIS SUPERVISOR**  
**PROF. DR. ADEM KILIÇ**

**GEBZE**  
**2017**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Seda ÇETİNDERE 'nin tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

:Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

:Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

ÜYE

:Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE

:Doç. Dr. Nuran ASMAFİLİZ

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Fosfazen bileşiklerinin oldukça geniş bir uygulama alanına sahip olması, fosfazen çekirdeğine süstitüe olan organik, anorganik veya organometalik gruplara göre değişen farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesinden kaynaklanmaktadır. Fosfazen bileşikleri genellikle alkoksit, ariloksit veya aminlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla kolaylıkla hazırlanabilir. Öte yandan boradiazaindasen (Bodipy) bileşikleri yüksek kuantum verimleri (0.6-1.0), geniş ekstinksiyon katsayıları ( $60000-80000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve dar emisyon bantları gibi dikkat çekici spektral özelliklere sahip floresans boyalar olarak bilinirler. Bodipy çekirdeğine farklı gruplar süstitüe edilerek, bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon özellikleri ayarlanabilir. Bu tez çalışmasında siklotrifosfazen çekirdeğine, çeşitli bodipy bileşikleri (B-6, B-7, B-8, B-9 ve B-10) 'click' reaksiyonları ile tamamen süstitüe edilerek yeni fosfazen merkezli bodipy bileşikleri (P-2, P-3, P-4, P-5 ve P-6) sentezlenmiştir. İleri teknoloji malzemesi olarak kullanılabilme potansiyelleri olan bu yeni bileşiklerin yapıları FT-IR, MALDI-TOF kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınım tekniklerinden elde edilen veriler ışığında aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri UV-visible ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda elde edilen sonuçların bir kısmı SCI kapsamındaki saygın dergilerde yayınlanarak bilim camiasının ilgisine sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler: Fosfazen, Bodipy, Fotofiziksel, Fotokimyasal.**

## SUMMARY

Phosphazene compounds have a very wide application area because of they exhibit different physical and chemical properties depending on the organic, inorganic or organometallic groups which are substituted into the phosphazene core. Phosphazene compounds can be easily prepared by nucleophilic substitution reactions of alkoxides, aryloxides and amines. On the other hand, boradiazaindases (Bodipy) compounds known as fluorescent dyes which have interesting spectral properties such as high quantum yields (0.6-1.0), large extinction coefficients ( $60000-80000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) and narrow emission bands. Absorption and emission properties of these compounds can be adjustable by substitution of different groups into the bodipy core. In this thesis, different bodipy compounds (B-6, B-7, B-8, B-9 and B-10) were fully substituted to the cyclotriphosphazene core with using 'click' reactions and new phosphazene centered bodipy compounds (P-2, P-3, P-4, P-5 and P-6) were synthesized. The structures of these new compounds which have potential to be used as advanced technology materials, illuminated by the data obtained from FT-IR, MALDI-TOF mass spectrometry,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and X-ray diffraction measurements. Photophysical and photochemical properties of synthesized compounds were investigated by UV-visible and fluorescence spectroscopy techniques. Some of the results obtained from the investigations have been published in the respectable journals covered by the SCI, and they were presented to the attention of the scientific community.

**Keywords:** Phosphazene, Bodipy, Photophysical, Photochemical

## TEŞEKKÜR

Tezimin tüm aşamalarında yardımlarını gördüğüm, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini benden esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden tez danışmanım sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Bu tez konusunu bana öneren ve tezimin tüm aşamalarında yardım ve ilgisini benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT' a ve bilgi ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan tez izleme komitesi hocalarımdan sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın sıkıntıya girdiği bir dönemde fikirleriyle bana ışık tutan Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT' a ve yine tez çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Hüsnüye ARDIÇ ALİDAĞI ve Ayşen ORHAN ERKOVAN'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince bir ihtiyacım olduğunda ellerinden geldiğince bana yardımcı olmaya çalışan başta laboratuvar arkadaşlarım Semiha YILDIRIM ve Ezel ÖZTÜRK'e olmak üzere Süreyya Oğuz TÜMAY' a, Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ' a ve GTÜ Kimya Bölümü diğer öğretim üyelerine ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni Gebze Teknik Üniversitesi ile tanıştıran akademik hayata başlamamda öncü olan arkadaşım Şener GÜVENALTIN' a çok teşekkür ederim.

Beni dünyaya getiren ve bu günlere gelmemde büyük çaba sarfeden çok kıymetli anneme ve babama, aramızda büyük yaş farkları olmasına rağmen hayatıma renk katan canım kardeşlerime tüm kalbimle teşekkür ederim. Özellikle tezin yazılması süresince biricik oğlumla hiç bıkmadan usanmadan benden daha fazla ilgilenerek bana yardımcı olan kayınvalideme de teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, destek ve ilgisini hiç bir zaman esirgemeyen ondört yıllık hayat arkadaşım Mehmet ÇETİNDERE' ye tez yazım aşaması boyunca gösterdiği anlayış ve desteği için tüm kalbimle teşekkür ederken, hayatımın anlamı dediğim ve varlığına hergün şükrettiğim canım oğlum Sadık Emir' ime, hayatıma girdiği ve bana neşe verdiği için çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın bazı bölümlerine sağladıkları maddi destek için GTÜ'ye (2011-A-012 no'lu BAP Projesi) çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                                           | v                   |
| SUMMARY                                                                        | vi                  |
| TEŞEKKÜR                                                                       | vii                 |
| İÇİNDEKİLER                                                                    | viii                |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ                                                 | xiii                |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                                | xiv                 |
| TABLolar DİZİNİ                                                                | xxiv                |
| <br>                                                                           |                     |
| 1. GİRİŞ                                                                       | 1                   |
| 2. TEORİK BİLGİ                                                                | 3                   |
| 2.1. Fosfazen Bileşikleri                                                      | 3                   |
| 2.1.1. Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Geçmişi                                | 3                   |
| 2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ve Özellikleri                  | 4                   |
| 2.1.3. Siklofosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları                              | 7                   |
| 2.2. Boradiazaindasen (BODİPY) Bileşikleri                                     | 9                   |
| 2.2.1. Bodipy Çekirdeğinin Sentezi                                             | 10                  |
| 2.2.2. ‘Knoevenagel’ Reaksiyonu                                                | 11                  |
| 2.2.3. Bodipy Bileşiklerinde Fotofiziksel Mekanizmalar                         | 12                  |
| 2.2.3.1. Işıkla Uyarılmış Elektron Aktarımı (PET)                              | 13                  |
| 2.2.3.2. Molekül İçi Yük Transferi (ICT)                                       | 15                  |
| 2.2.3.3. Rezonans Enerji Transferi (RET)                                       | 17                  |
| 2.3. Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Özellikler                                   | 20                  |
| 2.3.1. Fotofiziksel Özellikleri İncelenme Yöntemleri                           | 23                  |
| 2.3.1.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (Uv-Vis) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi | 23                  |
| 2.3.1.2. Floresans Spektroskopisi, Floresans Kuantum Verimi ve Floresans Ömrü  | 23                  |
| 2.3.2. Fotokimyasal Özellikleri İncelenme Yöntemleri                           | 25                  |

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.2.1. Singlet Oksijen Üretimi ve Kuantum Verimi                                                                                                     | 25 |
| 2.4. 'Click' Reaksiyonları                                                                                                                             | 27 |
| 2.4.1. Siklofosfazen Bileşiklerinin "Click" Reaksiyonları                                                                                              | 28 |
| 3. KONUSYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR ve ÇALIŞMANIN AMACI                                                                                              | 31 |
| 4. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE ALETLER                                                                                                           | 35 |
| 5. DENEYSEL KISIM                                                                                                                                      | 37 |
| 5.1. Sentezler                                                                                                                                         | 37 |
| 5.1.1. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-1) Bileşiğinin Sentezi                                      | 37 |
| 5.1.2. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-2) Bileşiğinin Sentezi          | 38 |
| 5.1.3. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-3) Bileşiğinin Sentezi        | 39 |
| 5.1.4. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-4) Bileşiğinin Sentezi                          | 40 |
| 5.1.5. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-5) Bileşiğinin Sentezi                        | 41 |
| 5.1.6. 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit Bileşiğinin Sentezi                                                                                              | 42 |
| 5.1.7. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-6) Bileşiğinin Sentezi                             | 43 |
| 5.1.8. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-7) Bileşiğinin Sentezi | 45 |
| 5.1.9. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-8) Bileşiğinin Sentezi  | 47 |
| 5.1.10. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-9) Bileşiğinin Sentezi                | 49 |

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1.11. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-10)<br>Bileşğinin Sentezi                                                                           | 51 |
| 5.1.12. 2-Azidoetanol Bileşğinin Sentezi                                                                                                                                                                               | 52 |
| 5.1.13. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis(2-azidoetoksi)siklotrifosfazen (P-1)<br>Bileşğinin Sentezi                                                                                                                                | 53 |
| 5.1.14. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,5,7-tetrametil)<br>fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)<br>etanoksi}siklotrifosfazen (P-2) Bileşğinin Sentezi                                   | 54 |
| 5.1.15. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(4''-<br>dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-<br>diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen<br>(P-3) Bileşğinin Sentezi    | 55 |
| 5.1.16. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-<br>dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a--diaza-s-<br>indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen<br>(P-4) Bileşğinin Sentezi | 56 |
| 5.1.17. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-<br>(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-<br>indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-5)<br>Bileşğinin Sentezi                    | 57 |
| 5.1.18. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-trimetil-3,5-<br>bis(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-<br>indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen<br>(P-6) Bileşğinin Sentezi                 | 58 |
| 6. BULGULAR                                                                                                                                                                                                            | 59 |
| 6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri                                                                                                                                                                          | 60 |
| 6.1.1. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-<br>3a,4a-diaza-s-indasen (B-1) Bileşğinin Yapı Analizi                                                                                              | 60 |
| 6.1.2. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-<br>dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-2)<br>Bileşğinin Yapı Analizi                                                               | 66 |

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.3. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-3) Bileşğinin Yapı Analizi                               | 70  |
| 6.1.4. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-4) Bileşğinin Yapı Analizi                                                 | 75  |
| 6.1.5. 4,4'-Difloro-8-(4-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-5) Bileşğinin Yapı Analizi                                               | 78  |
| 6.1.6. 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit Bileşğinin Yapı Analizi                                                                                                                     | 82  |
| 6.1.7. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-6) Bileşğinin Yapı Analizi                                                    | 87  |
| 6.1.8. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-7) Bileşğinin Yapı Analizi                        | 91  |
| 6.1.9. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-8) Bileşğinin Yapı Analizi                      | 96  |
| 6.1.10. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-9) Bileşğinin Yapı Analizi                                       | 100 |
| 6.1.11. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-10) Bileşğinin Yapı Analizi                                    | 104 |
| 6.1.12. 2-Azidoetanol Bileşğinin Yapı Analizi                                                                                                                                     | 107 |
| 6.1.13. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis(2-azidoetoksi)siklotrifosfazen (P-1) Bileşğinin Yapı Analizi                                                                                         | 110 |
| 6.1.14. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,5,7-tetrametil)fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-2) Bileşğinin Yapı Analizi | 116 |

|                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.15. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-3) Bileşığının Yapı Analizi   | 121 |
| 6.1.16. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-4) Bileşığının Yapı Analizi | 126 |
| 6.1.17. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-5) Bileşığının Yapı Analizi                   | 131 |
| 6.1.18. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-trimetil-3,5-bis(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-6) Bileşığının Yapı Analizi                | 136 |
| 6.2. Sentezlenen Bileşiklerin Özelliklerinin İncelenmesi                                                                                                                                                         | 140 |
| 6.2.1. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi                                                                                                                                                                     | 141 |
| 6.2.1.1. Seri-1 (B-1, B-6 ve P-2) Bileşikleri                                                                                                                                                                    | 141 |
| 6.2.1.2. Seri-2 (B-2, B-7 ve P-3) Bileşikleri                                                                                                                                                                    | 151 |
| 6.2.1.3. Seri-3 (B-3, B-8 ve P-4) Bileşikleri                                                                                                                                                                    | 161 |
| 6.2.1.4. Seri-4 (B-4, B-9 ve P-5) Bileşikleri                                                                                                                                                                    | 171 |
| 6.2.1.5. Seri-5 (B-5, B-10 ve P-6) Bileşikleri                                                                                                                                                                   | 181 |
| 6.2.2. Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi                                                                                                                                                                     | 190 |
| 6.2.3. Kemosensör Özelliklerin İncelenmesi                                                                                                                                                                       | 199 |
| 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA                                                                                                                                                                                          | 202 |
| KAYNAKLAR                                                                                                                                                                                                        | 212 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                                                                                                         | 221 |
| EKLER                                                                                                                                                                                                            | 222 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler ve Açıklamalar

#### Kısaltmalar:

|           |                                                              |
|-----------|--------------------------------------------------------------|
| BODİPY    | : Boradiazaindasen                                           |
| DCM       | : Diklorometan                                               |
| DDQ       | : 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon                      |
| DMF       | : Dimetilformamit                                            |
| DMSO      | : Dimetilsülfoksit                                           |
| DPBF      | : 1,3-Difenilisobenzofuran                                   |
| EI-MS     | : Electron Ionization-Mass Spectrometry                      |
| ESI       | : Electron Spray Ionization                                  |
| FT-IR     | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi                |
| GTÜ       | : Gebze Teknik Üniversitesi                                  |
| HOMO      | : Highest Occupied Molecular Orbital                         |
| ICT       | : Molekül içi yük transferi                                  |
| LUMO      | : Lowest Unoccupied Molecular Orbital                        |
| MALDI-TOF | : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight |
| NMR       | : Nükleer Manyetik Rezonans                                  |
| PET       | : Fotoindüklenmiş elektron transferi                         |
| p-TsOH    | : Para-toluensülfonik asit                                   |
| RET       | : Rezonans enerji transferi                                  |
| SNAr      | : Nükleofilik aromatik süstitüsyon                           |
| TEA       | : Trietilamin                                                |
| TFA       | : Trifloroasetik asit                                        |
| THF       | : Tetrahidrofuran                                            |
| TLC       | : İnce Tabaka Kromatografisi                                 |
| UV-Vis    | : Mor Ötesi-Görünür Bölge                                    |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                                             | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1: Fosfazen bileşikleri; (1) düz zincirli, (2) halkalı trimer, (3) halkalı tetramer, (4) düz zincirli polimer.                                    | 3                   |
| 2.2: Halkalı fosfazenlerin sentezi.                                                                                                                 | 4                   |
| 2.3: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien 'in tek krisal X-ışını kırınımı ile aydınlatılmış yapısı.                                                       | 5                   |
| 2.4: Fosfazen halkasındaki $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ örtüşmesi.                                                                                         | 6                   |
| 2.5: Bodipy çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması.                                                                                              | 10                  |
| 2.6: Pirolün bir aromatik aldehit ile kondenzasyonu ile oluşan dipirometan (3)' in oksidasyonu ve kopleksleşmesi ile bodipy boyası (5)' nın eldesi. | 11                  |
| 2.7: 'Knoevenagel' reaksiyonu sonucu çift bağ oluşumu.                                                                                              | 12                  |
| 2.8: 'Knoevenagel' reaksiyonu ile mono- ve di- stirillenmiş bodipy' ler.                                                                            | 12                  |
| 2.9: Bodipy molekülünün floresans göstermesi ve enerji seviyeleri.                                                                                  | 14                  |
| 2.10: İndirgen ve yükseltgen elektron aktarımı.                                                                                                     | 16                  |
| 2.11: Molekül içi yük transferi.                                                                                                                    | 17                  |
| 2.12: Rezonans enerji transferi.                                                                                                                    | 18                  |
| 2.13: RET mekanizmasının şekilsel gösterimi.                                                                                                        | 19                  |
| 2.14: Dexter ve Förster tipi enerji transferi.                                                                                                      | 19                  |
| 2.15: Jablonski Enerji Diagramı.                                                                                                                    | 21                  |
| 2.16: Singlet ve triplet durumlar.                                                                                                                  | 22                  |
| 2.17: DPBF molekülünün singlet oksijen ile reaksiyonu.                                                                                              | 25                  |
| 2.18: Singlet oksijen üretimi.                                                                                                                      | 26                  |
| 2.19: 'Click' reaksiyon mekanizmasının basit gösterimi.                                                                                             | 27                  |
| 2.20: 'Click' reaksiyonları ile sentezlenmiş birinci, ikinci ve üçüncü derece dendrimerik fosfazen bileşikleri.                                     | 29                  |
| 2.21: Etinilferrosen türevi floro- ve klorofosfazenlerin 'click' reaksiyonları ile sentezi.                                                         | 30                  |

|       |                                                                            |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.22: | 'Click' reaksiyonu ile sentezlenmiş rodamin türevi siklofosfazen bileşiği. | 30 |
| 3.1:  | Bodipy sübstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikleri.                        | 32 |
| 3.2:  | Bodipy-piren sübstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikleri.                  | 33 |
| 3.3:  | Bodipy sübstitüe edilmiş dendrimerik siklofosfazen bileşikleri.            | 34 |
| 5.1:  | Bileşik (B-1)' in sentez şeması.                                           | 37 |
| 5.2:  | Bileşik (B-2)' nin sentez şeması.                                          | 38 |
| 5.3:  | Bileşik (B-3)' ün sentez şeması.                                           | 39 |
| 5.4:  | Bileşik (B-4)' ün sentez şeması.                                           | 40 |
| 5.5:  | Bileşik (B-5)' in sentez şeması.                                           | 41 |
| 5.6:  | 4-(prop-2-iniloksi) benzaldehit bileşiğinin sentez şeması.                 | 42 |
| 5.7:  | Bileşik (B-6)' nın sentez şeması I.                                        | 43 |
| 5.8:  | Bileşik (B-6)' nın sentez şeması II.                                       | 44 |
| 5.9:  | Bileşik (B-7)' nin sentez şeması I.                                        | 45 |
| 5.10: | Bileşik (B-7)' nin sentez şeması II.                                       | 46 |
| 5.11: | Bileşik (B-8)' in sentez şeması I.                                         | 47 |
| 5.12: | Bileşik (B-8)' in sentez şeması II.                                        | 48 |
| 5.13: | Bileşik (B-9)' un sentez şeması I.                                         | 49 |
| 5.14: | Bileşik (B-9)' un sentez şeması II.                                        | 50 |
| 5.15: | Bileşik (B-10)' un sentez şeması I.                                        | 51 |
| 5.16: | Bileşik (B-10)' un sentez şeması II.                                       | 52 |
| 5.17: | 2-azidoetanol bileşiğinin sentez şeması.                                   | 52 |
| 5.18: | Bileşik (P-1)' in sentez şeması.                                           | 53 |
| 5.19: | Bileşik (P-2)' nin sentez şeması.                                          | 54 |
| 5.20: | Bileşik (P-3)' ün sentez şeması.                                           | 55 |
| 5.21: | Bileşik (P-4)' ün sentez şeması.                                           | 56 |
| 5.22: | Bileşik (P-5)' in sentez şeması.                                           | 57 |
| 5.23: | Bileşik (P-6)' nın sentez şeması.                                          | 58 |
| 6.1:  | Bileşik (B-1)' in yapısı.                                                  | 60 |
| 6.2:  | Bileşik (B-1)' in FT-IR spektrumu.                                         | 60 |
| 6.3:  | Bileşik (B-1)' in kütle spektrumu.                                         | 61 |
| 6.4:  | Bileşik (B-1)' in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.                            | 62 |

|       |                                                                                 |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.5:  | Bileşik (B-1)' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 63 |
| 6.6:  | Bileşik (B-1)' in tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı.  | 64 |
| 6.7:  | Bileşik (B-2)' nin yapısı.                                                      | 66 |
| 6.8:  | Bileşik (B-2)' nin FT-IR spektrumu.                                             | 66 |
| 6.9:  | Bileşik (B-2)' nin kütle spektrumu.                                             | 67 |
| 6.10: | Bileşik (B-2)' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                 | 68 |
| 6.11: | Bileşik (B-2)' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                              | 69 |
| 6.12: | Bileşik (B-2)' nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı. | 70 |
| 6.13: | Bileşik (B-3)' ün yapısı.                                                       | 70 |
| 6.14: | Bileşik (B-3)' ün FT-IR spektrumu.                                              | 71 |
| 6.15: | Bileşik (B-3)' ün kütle spektrumu.                                              | 72 |
| 6.16: | Bileşik (B-3)' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 73 |
| 6.17: | Bileşik (B-3)' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 74 |
| 6.18: | Bileşik (B-4)' ün yapısı.                                                       | 75 |
| 6.19: | Bileşik (B-4)' ün FT-IR spektrumu.                                              | 75 |
| 6.20: | Bileşik (B-4)' ün kütle spektrumu.                                              | 76 |
| 6.21: | Bileşik (B-4)' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 77 |
| 6.22: | Bileşik (B-4)' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 78 |
| 6.23: | Bileşik (B-5)' in yapısı.                                                       | 78 |
| 6.24: | Bileşik (B-5)' in FT-IR spektrumu.                                              | 79 |
| 6.25: | Bileşik (B-5)' in kütle spektrumu.                                              | 80 |
| 6.26: | Bileşik (B-5)' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 81 |
| 6.27: | Bileşik (B-5)' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 82 |
| 6.28: | 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in yapısı.                                      | 82 |
| 6.29: | 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in FT-IR spektrumu.                             | 83 |
| 6.30: | 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in kütle spektrumu.                             | 84 |
| 6.31: | 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                 | 85 |
| 6.32: | 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.              | 86 |
| 6.33: | Bileşik (B-6)' nin yapısı.                                                      | 87 |
| 6.34: | Bileşik (B-6)' nin FT-IR spektrumu.                                             | 87 |
| 6.35: | Bileşik (B-6)' nin kütle spektrumu.                                             | 88 |
| 6.36: | Bileşik (B-6)' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                 | 89 |

|       |                                                                                 |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.37: | Bileşik (B-6)' nın $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                              | 90  |
| 6.38: | Bileşik (B-6)' nın tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı. | 91  |
| 6.39: | Bileşik (B-7)' nin yapısı.                                                      | 91  |
| 6.40: | Bileşik (B-7)' nin FT-IR spektrumu.                                             | 92  |
| 6.41: | Bileşik (B-7)' nin kütle spektrumu.                                             | 93  |
| 6.42: | Bileşik (B-7)' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                 | 94  |
| 6.43: | Bileşik (B-7)' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                              | 95  |
| 6.44: | Bileşik (B-8)' in yapısı.                                                       | 96  |
| 6.45: | Bileşik (B-8)' in FT-IR spektrumu.                                              | 96  |
| 6.46: | Bileşik (B-8)' in kütle spektrumu.                                              | 97  |
| 6.47: | Bileşik (B-8)' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 98  |
| 6.48: | Bileşik (B-8)' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 99  |
| 6.49: | Bileşik (B-9)' un yapısı.                                                       | 100 |
| 6.50: | Bileşik (B-9)' un FT-IR spektrumu.                                              | 100 |
| 6.51: | Bileşik (B-9)' un Kütle spektrumu.                                              | 101 |
| 6.52: | Bileşik (B-8)' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 102 |
| 6.53: | Bileşik (B-9)' un $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 103 |
| 6.54: | Bileşik (B-10)' un yapısı.                                                      | 104 |
| 6.55: | Bileşik (B-9)' un FT-IR spektrumu.                                              | 104 |
| 6.56: | Bileşik (B-9)' un kütle spektrumu.                                              | 105 |
| 6.57: | Bileşik (B-10)' un $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                 | 106 |
| 6.58: | Bileşik (B-10)' un $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                              | 107 |
| 6.59: | 2-Azidoetanol' ün yapısı.                                                       | 107 |
| 6.60: | 2-Azidoetanol' ün FT-IR spektrumu.                                              | 108 |
| 6.61: | 2-Azidoetanol' ün kütle spektrumu.                                              | 108 |
| 6.62: | 2-Azidoetanol' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 109 |
| 6.63: | 2-Azidoetanol' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 110 |
| 6.64: | Bileşik (P-1)' in yapısı.                                                       | 110 |
| 6.65: | Bileşik (P-1)' in FT-IR spektrumu.                                              | 111 |
| 6.66: | Bileşik (P-1)' in kütle spektrumu.                                              | 112 |
| 6.67: | Bileşik (P-1)' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                  | 113 |
| 6.68: | Bileşik (P-1)' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                               | 114 |

|        |                                                    |     |
|--------|----------------------------------------------------|-----|
| 6.69:  | Bileşik (P-1)' in $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.  | 115 |
| 6.70:  | Bileşik (P-2)' nin yapısı.                         | 116 |
| 6.71:  | Bileşik (P-2)' nin FT-IR spektrumu.                | 117 |
| 6.72:  | Bileşik (P-2)' nin kütle spektrumu.                | 117 |
| 6.73:  | Bileşik (P-2)' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.    | 118 |
| 6.74:  | Bileşik (P-2)' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. | 119 |
| 6.75:  | Bileşik (P-2)' nin $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu. | 120 |
| 6.76:  | Bileşik (P-3)' ün yapısı.                          | 121 |
| 6.77:  | Bileşik (P-3)' ün FT-IR spektrumu.                 | 122 |
| 6.78:  | Bileşik (P-3)' ün kütle spektrumu.                 | 123 |
| 6.79:  | Bileşik (P-3)' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 123 |
| 6.80:  | Bileşik (P-3)' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 124 |
| 6.81:  | Bileşik (P-3)' ün $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.  | 125 |
| 6.82:  | Bileşik (P-4)' ün yapısı.                          | 126 |
| 6.83:  | Bileşik (P-4)' ün FT-IR spektrumu.                 | 127 |
| 6.84:  | Bileşik (P-4)' ün kütle spektrumu.                 | 127 |
| 6.85:  | Bileşik (P-4)' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 128 |
| 6.86:  | Bileşik (P-4)' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 129 |
| 6.87:  | Bileşik (P-4)' ün $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.  | 130 |
| 6.88:  | Bileşik (P-5)' in yapısı.                          | 131 |
| 6.89:  | Bileşik (P-5)' in FT-IR spektrumu.                 | 132 |
| 6.90:  | Bileşik (P-5)' in kütle spektrumu.                 | 132 |
| 6.91:  | Bileşik (P-4)' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 133 |
| 6.92:  | Bileşik (P-5)' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 134 |
| 6.93:  | Bileşik (P-5)' in $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.  | 135 |
| 6.94:  | Bileşik (P-6)' nın yapısı.                         | 136 |
| 6.95:  | Bileşik (P-6)' nın FT-IR spektrumu.                | 137 |
| 6.96:  | Bileşik (P-6)' nın kütle spektrumu.                | 137 |
| 6.97:  | Bileşik (P-6)' nın $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.    | 138 |
| 6.98:  | Bileşik (P-6)' nın $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. | 139 |
| 6.99:  | Bileşik (P-6)' nın $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu. | 140 |
| 6.100: | Seri-1 bileşikleri.                                | 141 |

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.101: Bileşik (P-2) (5µM)' nin farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.         | 142 |
| 6.102: Bileşik (B-1)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 143 |
| 6.103: Bileşik (B-6)'nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 143 |
| 6.104: Bileşik (P-2)' nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu. | 144 |
| 6.105: Seri-1 bileşiklerinin (2 µM) THF' de incelenmiş UV-Vis spektrumu.                 | 145 |
| 6.106: Seri-1 bileşiklerinin (2 µM) THF' de incelenmiş floresans spektrumu.              | 145 |
| 6.107: Bileşik (B-1)' in floresans ömür spektrumu.                                       | 146 |
| 6.108: Bileşik (B-6)' nin floresans ömür spektrumu.                                      | 146 |
| 6.109: Bileşik (P-2)' nin floresans ömür spektrumu.                                      | 147 |
| 6.110: Bileşik (B-1)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.           | 148 |
| 6.111: Bileşik (B-1)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.               | 148 |
| 6.112: Bileşik (B-6)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.          | 149 |
| 6.113: Bileşik (B-6)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.              | 149 |
| 6.114: Bileşik (P-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.          | 150 |
| 6.115: Bileşik (P-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.              | 150 |
| 6.116: Seri-2 bileşikleri.                                                               | 151 |
| 6.117: Bileşik (B-2)' nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu. | 152 |
| 6.118: Bileşik (B-7)' nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu. | 152 |
| 6.119: Bileşik (P-3)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 153 |
| 6.120: Seri-2 Bileşiklerinin (2 µM) THF' de incelenmiş UV-Vis spektrumu.                 | 154 |
| 6.121: Seri-2 Bileşiklerinin (2 µM) THF' de incelenmiş floresans spektrumu.              | 155 |
| 6.122: Bileşik (B-2)' nin floresans ömür spektrumu.                                      | 156 |
| 6.123: Bileşik (B-7)' nin floresans ömür spektrumu.                                      | 156 |
| 6.124: Bileşik (P-3)' ün floresans ömür spektrumu.                                       | 157 |
| 6.125: Bileşik (B-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.          | 158 |

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.126: Bileşik (B-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.                 | 158 |
| 6.127: Bileşik (B-7)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.             | 159 |
| 6.128: Bileşik (B-7)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.                 | 159 |
| 6.129: Bileşik (P-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.              | 160 |
| 6.130: Bileşik (P-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.                  | 160 |
| 6.131: Seri-3 bileşikleri.                                                                  | 161 |
| 6.132: Bileşik (B-3)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.     | 162 |
| 6.133: Bileşik (B-8)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.     | 162 |
| 6.134: Bileşik (P-4)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.     | 163 |
| 6.135: Seri-3 bileşiklerinin (2 $\mu$ M) THF' de incelenmiş UV-Vis spektrumu.               | 164 |
| 6.136: Seri-3 bileşiklerinin (2 $\mu$ M) THF' de incelenmiş floresans spektrumu.            | 165 |
| 6.137: Bileşik (B-3)' ün floresans ömür spektrumu.                                          | 166 |
| 6.138: Bileşik (B-8)' in floresans ömür spektrumu.                                          | 166 |
| 6.139: Bileşik (P-4)' ün floresans ömür spektrumu.                                          | 167 |
| 6.140: Bileşik (B-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.              | 168 |
| 6.141: Bileşik (B-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.                  | 168 |
| 6.142: Bileşik (B-8)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.              | 169 |
| 6.143: Bileşik (B-8)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.                  | 169 |
| 6.144: Bileşik (P-4)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.              | 170 |
| 6.145: Bileşik (P-4)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.                  | 170 |
| 6.146: Seri-4 bileşikleri.                                                                  | 171 |
| 6.147: Bileşik (B-4) (0.1 $\mu$ M)' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu. | 172 |
| 6.148: Bileşik (B-4) (0.1 $\mu$ M)' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.     | 172 |
| 6.149: Bileşik (B-9) (0.1 $\mu$ M)' un farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu. | 173 |
| 6.150: Bileşik (B-9) (0.1 $\mu$ M)' un farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.     | 173 |

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.151: Bileşik (P-5) (0.1µM)' in farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.    | 174 |
| 6.152: Bileşik (P-5) (0.1µM)' in farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.        | 174 |
| 6.153: Bileşik (B-4)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 175 |
| 6.154: Bileşik (B-9)' un THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 176 |
| 6.155: Bileşik (P-5)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 179 |
| 6.156: Seri-4 bileşiklerinin (0.1 µM) THF' de incelenmiş normalize UV-Vis spektrumu.     | 177 |
| 6.157: Seri-4 bileşiklerinin (0.1 µM) THF' de incelenmiş normalize floresans spektrumu.  | 178 |
| 6.158: Bileşik (B-4)' ün floresans ömür spektrumu.                                       | 179 |
| 6.159: Bileşik (B-9)' un floresans ömür spektrumu.                                       | 179 |
| 6.160: Bileşik (P-5)' in floresans ömür spektrumu.                                       | 180 |
| 6.161: Seri-5 bileşikleri.                                                               | 181 |
| 6.162: Bileşik (B-5) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.    | 181 |
| 6.163: Bileşik (B-5) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.        | 182 |
| 6.164: Bileşik (B-10) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.   | 182 |
| 6.165: Bileşik (B-10) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.       | 183 |
| 6.166: Bileşik (P-6) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumları. | 183 |
| 6.167: Bileşik (P-6) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.        | 184 |
| 6.168: Bileşik (B-5)' in THF' te farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.  | 185 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.169: Bileşik (B-10)' un THF' te farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.                           | 185 |
| 6.170: Bileşik (P-6)' nın THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.                           | 186 |
| 6.171: Seri-5 bileşiklerinin (0.1 $\mu$ M) THF' de incelenmiş normalize UV-Vis spektrumu.                          | 187 |
| 6.172: Seri-5 bileşiklerinin (0.1 $\mu$ M) THF' de incelenmiş normalize emisyon spektrumu.                         | 187 |
| 6.173: Bileşik (B-5)' in floresans ömür spektrumu.                                                                 | 188 |
| 6.174: Bileşik (B-10)' un floresans ömür spektrumu.                                                                | 189 |
| 6.175: Bileşik (P-6)' nın floresans ömür spektrumu.                                                                | 189 |
| 6.176: Fotokimyasal ölçüm düzeneği.                                                                                | 190 |
| 6.177: Bileşik (B-1)' in singlet oksijen grafiği.                                                                  | 191 |
| 6.178: Bileşik (B-2)' nin singlet oksijen grafiği.                                                                 | 191 |
| 6.179: Bileşik (B-3)' ün singlet oksijen grafiği.                                                                  | 192 |
| 6.180: Bileşik (B-6)' nın singlet oksijen grafiği.                                                                 | 192 |
| 6.181: Bileşik (B-7)' nin singlet oksijen grafiği.                                                                 | 193 |
| 6.182: Bileşik (B-8)' in singlet oksijen grafiği.                                                                  | 193 |
| 6.183: Bileşik (P-2)' nin singlet oksijen grafiği.                                                                 | 194 |
| 6.184: Bileşik (P-3)' ün singlet oksijen grafiği.                                                                  | 194 |
| 6.185: Bileşik (P-4)' ün singlet oksijen grafiği.                                                                  | 195 |
| 6.186: Bileşik (B-2)' nin asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.                                      | 196 |
| 6.187: Bileşik (B-3)' ün asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.                                       | 196 |
| 6.188: Bileşik (B-7)' nin asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.                                      | 197 |
| 6.189: Bileşik (B-8)' in asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.                                       | 197 |
| 6.190: Bileşik (P-3)' ün asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.                                       | 198 |
| 6.191: Bileşik (P-4)' ün asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.                                       | 198 |
| 6.192: Bileşik (P-2)' nin metalsiz ve metal çözeltileri varlığında incelenmiş emisyon spektrumlarının bar grafiği. | 199 |
| 6.193: Bileşik (P-3)' ün metalsiz ve metal çözeltileri varlığında incelenmiş emisyon spektrumlarının bar grafiği.  | 200 |

|        |                                                                                                                                              |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.194: | Bileşik (P-4)' ün metalsiz ve metal çözeltileri varlığında incelenmiş emisyon spektrumlarının bar grafiği.                                   | 200 |
| 7.1:   | Bileşik (P-2) (5 $\mu$ M, THF' te )' nin 500 $\mu$ M' lik farklı metal iyonlarının ilavesinden sonra incelenmiş floresans emisyon spektrumu. | 203 |
| 7.2:   | Bileşik (P-2)' nin farklı miktarda $Fe^{2+}$ iyonları ilavesiyle incelenmiş UV-Vis titrasyonu.                                               | 204 |
| 7.3:   | Bileşik (P-2)' nin farklı miktarda $Fe^{2+}$ iyonları ilavesiyle incelenmiş floresans titrasyonu.                                            | 204 |
| 7.4:   | Bileşik (P-2) (5 $\mu$ M) ve $Fe^{2+}$ (2-50 $\mu$ M) için THF' de incelenmiş floresans yoğunluğunun kalibrasyon eğrisi.                     | 205 |
| 7.5:   | Bileşik (P-2) + $Fe^{2+}$ ' nin THF' de oluşturduğu kompleksin Job diagramı.                                                                 | 206 |
| 7.6:   | Bileşik (P-2) için önerilen $Fe^{2+}$ ile kompleksleşme mekanizması.                                                                         | 206 |
| 7.7:   | $1/F_0 - F'$ ' nin $1/[Fe^{2+}]$ ' ye karşı çizilmiş Benesi–Hildebrand grafiği.                                                              | 207 |
| 7.8:   | Asit ilavesinden önce ve sonra bileşik (B-7) ve bileşik (P-3) için DPBF absorbansının zamana karşı çizilmiş grafiği.                         | 208 |
| 7.9:   | Asit ilavesinden önce ve sonra bileşik (B-8) ve bileşik (P-4) için DPBF absorbansının zamana karşı çizilmiş grafiği.                         | 208 |
| 7.10:  | Asit ilavesinden önce ve sonra bileşik (P-3) ve bileşik (P-4) için DPBF absorbansının zamana karşı çizilmiş grafiği.                         | 209 |
| 7.11:  | Bileşik (P-5) ve (P-6)' nin 10 $\mu$ M konsantrasyonda THF' de incelenmiş UV-vis spektrumu.                                                  | 210 |
| 7.12:  | Bileşik (P-5) ve (P-6)' nin 1 $\mu$ M konsantrasyonda THF' de incelenmiş floresans spektrumu.                                                | 210 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                              | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1: Trimer' in monofonksiyonlu nükleofiller ile verdiği ürünlerin çubuk gösterimi.  | 9                   |
| 4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.        | 35                  |
| 4.2: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar. | 36                  |
| 6.1: Bileşik (B-1)' e ait kristalografik veriler.                                    | 65                  |

# 1. GİRİŞ

Fosfazenler kimyasında, halofosfazenlerin çok farklı gruplarla süstitüsyon reaksiyonları verebilmesi ve bağlanan anorganik, organik ya da organometalik gruplara göre elde edilen bileşiklerin çok farklı özellikler kazanabilmesi oldukça önemlidir. Yan gruplar değıştikçe fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri de değışmektedir. Bu nedenle sentezlenen yeni fosfazen türevleri kazandıkları özelliklere bağlı olarak farklı uygulama alanlarında kullanılabilirler. Böylece, istenilen ve farklı özelliklere sahip bileşiklerin hazırlanmasına kolaylık sağlamalarından dolayı fosfazen bileşikleriyle ilgili çalışmalar, değışik özelliklerde ileri teknolojik malzemelerine günümüzde oldukça akademik ve endüstriyel ilgi olması nedeniyle hız kazanmıştır. Halofosfazen çekirdekler uygun şartlar sağlandığında kolaylıkla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları verirler. Fosfazen türevleri termal ve kimyasal olarak oldukça kararlıdır ve zor kimyasal koşullarda bile bozunmazlar. Ayrıca, siklofosfazen çekirdek merkezi inertsir ve bu nedenle elektronik ve optik özellikleri bağlanan gruplara bağlıdır. Fosfazenler üzerinde gerçekleşen fotofiziksel ve fotokimyasal olayların değışkenliğinin genellikle fosfor atomuna bağlanan süstitüent grubun özelliklerine bağlı olduğu görülmüştür. Bu özellikler sebebiyle siklofosfazen bileşiklerine farklı floresans gruplar bağlanarak değışik boyutlarda floresans özellikler kazandırılabilir. Hekzaklorosiklotrifosfazen, istenilen gruplarla süstitüe olabilen altı adet klor atomu içeren sağlam bir inorganik halkadır. Bu özellik birçok araştırmacı tarafından ele alınmış ve çok sayıda tamamen süstitüe olmuş siklotrifosfazen türevleri sentezlenmiştir [1]-[4]. Sürekli gelişmekte olan bilim dünyasında uygulama alanındaki potansiyel avantajları nedeniyle floresans boyalar araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Özellikle Bodipy (boradiazaindasen) bileşikleri, günümüzde floresans organik bileşikler arasında önemi hızla artmakta olan bileşiklerdir. Floresans kuantum verimlerinin yüksek olması ve dar emisyon bandlarına sahip olmaları, termal ve foto kararlılıkları, farklı çözücülerde iyi çözünlükleri ve çeşitli pozisyonlardan kolay fonksiyonlandırılabilimleri gibi özellikleri Bodipy bileşiklerini diğer floresans organik boya bileşiklerinden üstün kılmaktadır [5]. Bodipy çekirdeğine farklı gruplar

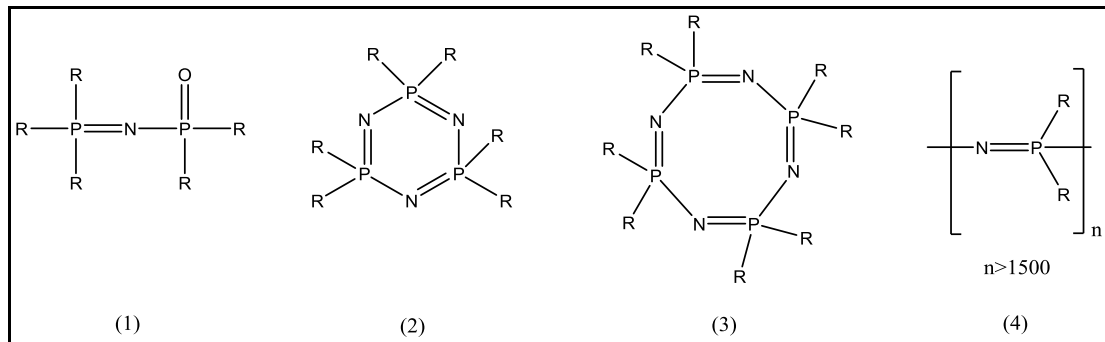
sübstitüe edilerek, bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon özellikleri ayarlanabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı Bodipy bileşikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [6], [7]. Siklofosfazen çekirdeğine floresans özellik kazandırmak amacıyla bodipy bileşiklerinin sübstitüe edildiği ve yeni kullanım alanlarının açıklandığı bazı çalışmalar literatürde mevcuttur [3], [8], [9].

Bu tez çalışması kapsamında, reaktiflerin özelliklerine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak farklı özelliklere sahip ürün verebilme kabiliyetlerinden dolayı anorganik halka sistemlerinin önemli bir sınıfını oluşturan siklofosfazenler ile günümüzde floresans organik boyalar arasında önemi hızla artan bodipy bileşiklerinin oluşturacağı yeni inorganik-organik hibrit bileşikleri hazırlandı. Tez çalışması kapsamında yeni hazırlanan 2,2,4,4,6,6-hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,5,7-tetrametil)fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-2), 2,2,4,4,6,6-hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-3), 2,2,4,4,6,6-hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-4), 2,2,4,4,6,6-hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-5), 2,2,4,4,6,6-hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-trimetil-3,5-bis(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-6) siklofosfazen bileşiklerinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi. İncelemeler sonucu elde edilen bulgulara bakıldığında, bileşik (P-2)' nin  $Fe^{2+}$ 'ye duyarlı olması canlı hücrede  $Fe^{2+}$  görüntüleme için potansiyel bir kemosensör adayı olabileceğini gösterir. Ayrıca bileşik (P-3) ve bileşik (P-4)' ün çok iyi birer singlet oksijen üreticisi olmaları da bu bileşiklerin potansiyel birer fotoduyarlaştırıcı adayı olabileceğini göstermektedir. Bileşik (P-5) ve bileşik (P-6) ise siklofosfazen çekirdeğine bodipy bileşikleri sübstitüe edilerek çok iyi floresans özellikler kazandırılabilceğini göstermektedir.

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1. Fosfazen Bileşikleri

Fosfazen bileşikleri, fosfor ve azot atomlarının ardışık olarak birbirine bağlanmasıyla oluşan, P=N bağı içeren, düz zincirli, halkalı ya da polimerik yapıda bulunabilen bileşiklerdir (Şekil 2.1). Fosfazen bileşikleri içerdikleri P=N çifte bağı sebebiyle anorganik karakter taşıırken, organik çözücülerde çözünme özelliğine sahip oldukları için organik karakter taşırlar. Yaklaşık 180 yıllık bir tarihe sahip olan fosfazen bileşiklerinden en fazla çalışılanı, -P=N- biriminin üç kez tekrarlandığı heksaklorosiklotrifosfazatrien [halkalı trimer, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>]' dir. En bilinen halkalı fosfazenlerden bir diğeri de -P=N- biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorosiklotetrafosfazen [halkalı tetramer, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>]' dir. Bunun yanı sıra daha fazla sayıda -P=N- birimi içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bulunmaktadır [10].

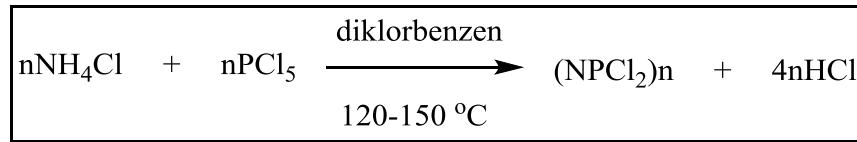


Şekil 2.1: Fosfazen bileşikleri; (1) düz zincirli, (2) halkalı trimer, (3) halkalı tetramer, (4) düz zincirli polimer.

#### 2.1.1. Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsele Geçmişı

Fosfazen bileşiklerinin tarihsel gelişimi incelendiğinde, ilk fosfazen bileşiğı Liebig ve Wöhler tarafından 1834 yılında sentezlenmiştir. Ancak sentezlenen bileşiğın yapısı o tarihlerde aydınlatılamamıştır. Fosfazen bileşiklerinin ampirik

formülü 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından  $\text{NCl}_2$  olarak açıklanmış ve daha sonra Gladstone ve arkadaşları tarafından molekül formülünün  $(\text{NCl}_2)_3$  şeklinde olduğu ispatlanmıştır [11]. 1890'lı yıllarda Stokes tarafından yapılan çalışmalarda,  $(\text{NCl}_2)_n$  yapısındaki bileşiklerden  $n=4, 5, 6$  ve  $7$  olanlar ayrılmış ve bunların halkalı yapıda oldukları açıklanmıştır [12], [13]. Fosfazen bileşikleriyle ilgili çalışmalar enstrümental tekniklerin gelişmesiyle birlikte 1900' lü yıllardan itibaren hız kazanmaya başlamıştır ve 1924 yılında Schenck ve Römer, amonyumklorür ve fosforpentaklorürden çıkarak  $(\text{NCl}_2)_3$  ve  $(\text{NCl}_2)_4$  bileşiklerini yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır [14]. Bu yöntem günümüzde de kullanılmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Halkalı fosfazenlerin sentezi.

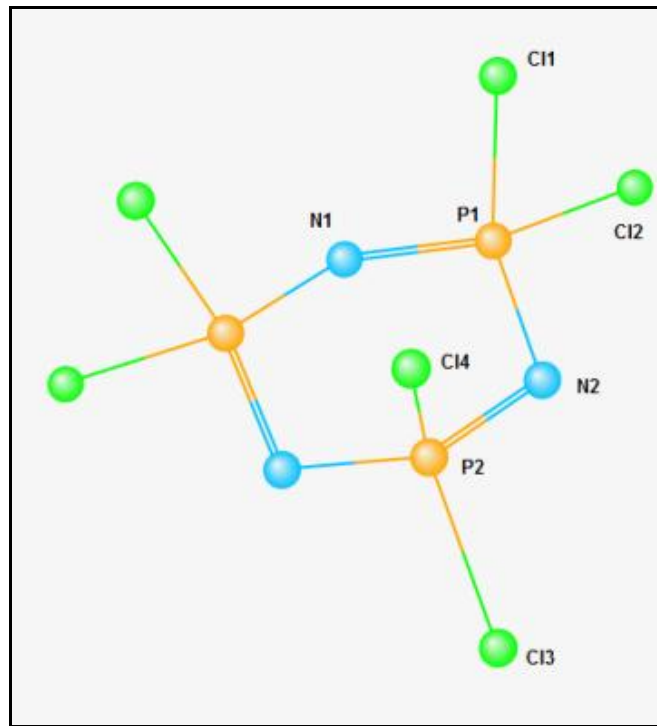
Ketelaar ve De Viries 1930'lu yıllarda fosfazenlerin yapılarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları ile çalışmaya başlamışlardır. 1943 yılında Brockway ve Bright elektron-difraksiyon yöntemiyle trimer üzerinde çalışmışlardır. İnfrared ve raman spektroskopisi teknikleri ile yapı inceleme çalışmaları 1959 yılında başlamıştır. 1960 yılında halofosfazenlerdeki halojenin organik gruplarla sübstitüsyon reaksiyonları sonucunda birçok organofosfazen sentezlenmiştir. İlk polifosfazen bileşiği olan poli(diklorofosfazen), Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında sentezlendikten sonra fosfazen polimerleri üretilmeye başlanmış ve bu konuya olan ilgi hızla artmıştır [15]. Daha sonraki yıllarda fosfazenlerin yerdeğiştirme (sübstitüsyon), hidroliz ve polimerleşme reaksiyonlarının temelini oluşturacak çalışmalar gerçekleştirilmiştir [16].

### 2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ve Özellikleri

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ilk olarak 1834 yılında Liebig tarafından, fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu ile sentezlenmiş, beyaz, katı ve

kararlı kristal yapıda bir bileşiktir [17]. O dönemde enstrümental analiz teknikleri yetersiz olduğu için  $(\text{NPCl}_2)_3$  bileşiğinin yapısını ileriki yıllarda Gladstone, Holmes ve Wichelhaus aydınlatmışlardır [11], [18], [19].

Trimerin yapısı 1943 yılında Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiş ve bu inceleme sonucunda fosfazen halkasının, fosfor atomlarının tetrahedral geometride ve düzlemsel bir yapıda olduğu görülmüştür. Fosfor ve azot atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu görülmüştür (Şekil 2.3) [20].



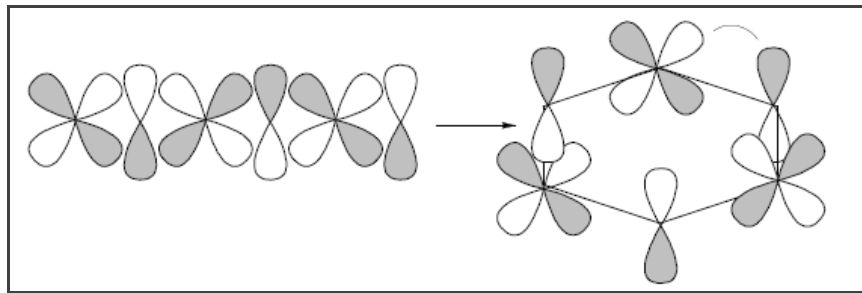
Şekil 2.3: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien 'in tek krisal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.

Trimer'in özelliklerine bakıldığında, erime noktasının  $114.6^\circ\text{C}$ , kaynama noktasının  $256^\circ\text{C}$  olduğu bilinmektedir. Kristal yapısı rombiktir.  $55^\circ\text{C}$ ' de  $0.1\text{ mm Hg}$  basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir ve yoğunluğu  $1.98\text{ g/cm}^3$  tür. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Kuru havada kararlıdır ve reaksiyon ortamında su olmadığı sürece hidroliz olmaz.

Trimer halkasındaki fosfor atomları dört koordinasyonlu, beş değerlikli, azot atomları ise iki koordinasyonlu, üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunluklarının

değeri 1.581 Å'dur ve birbirine eşittir. P-N-P bağ açısı ortalama 120.9° ve N-P-N bağ açısı ortalama 118.8° iken, Cl-P-Cl açısı (dış bağ açısı) ise 101.8° 'dir. Fosfor atomlarına bağlanan sübstitüentlerin elektronegatiflikleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosfor atomları üzerinde farklı atomlar ya da gruplar bulunursa, halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlanabilir. [21]. Trimer nokta grubu  $D_{3h}$ 'dır ve fosfazen halkasının düzlemi genellikle  $\sigma_h$  ayna düzlemi olarak alınır [22].

Trimer halkasındaki P-N bağı için 4s veya 4p, zwitterionik ve  $d\pi-p\pi$  modelleri gibi modeller önerilmiş olsa da birçok bilim insanının ortak görüşü; halkadaki her bir fosfor atomunun  $sp^3$  hibritleşmesi yaptığı, bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile  $\sigma$ -bağı yapmak için kullandığı ve geriye kalan bir elektronu ise 3d atom orbitalinde bulundurmasıdır. Ayrıca, azot atomlarının  $sp^2$  hibriti yaptığı ve bu hibrit orbitallerin üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile  $\sigma$ -bağı yapmakta kullandığı, diğer  $sp^2$  hibrit orbitali üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurduğu, geriye kalan bir elektronunu  $p_z$  orbitali üzerinde bulundurduğu ve bu eletronu fosforun 3d orbitalindeki elektron ile  $\pi$ -bağı yapmakta kullandığı görüşüne varılmıştır.  $\pi$ -bağının varlığı da X-ışınları kırınımı çalışmalarında P=N çift bağ uzunluklarının, (1.58 Å), P-N tek bağ uzunluğundan (1.77 Å) daha kısa bulunması ile desteklenmiştir [23]. Trimer'in elektronik yapısını açıklamak üzere önerilen modellerden  $d\pi-p\pi$  modeli 2005 yılına kadar kabul görmüştür (Şekil 2.4) [24].



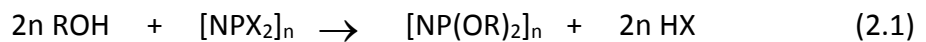
Şekil 2.4: Fosfazen halkasındaki  $d\pi-p\pi$  örtüşmesi.

2005 yılında Chaplin ve grubunun yaptığı çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağı yeniden incelenmiş ve fosfor atomu üzerindeki d orbitallerinin bağa katkısının

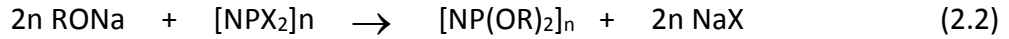
düşünüldüğünden az olduğu belirtilmiştir. Bazı siklofosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri farklı programlar kullanılarak dizgesel bir şekilde incelenmiş ve yapılan hesaplamalar sonucu bu moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük aktarımı olduğu, P-N bağının çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) bağının ise kovalent karakter gösterdiği belirtilmiştir. Doğal bağ orbitalleri (NBO) ve elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, P-N bağı oluşumuna negatif hiperkonjugasyonun katkısının önemli olduğu ve bunun yanı sıra baskın bağ özelliği olarak iyonik bağ karakterinin gözlemlendiği söylenmiştir. Fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, -OR gibi elektron çekici gruplar bağlı iken, yapılan çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri (NICS) hesaplamaları sonucunda, halkada zayıf da olsa bir delokalizasyon mevcudiyetinden söz edilmiştir ve siklofosfazen çekirdeğinin potansiyel anorganik benzen halkası adayı olabileceği öngörülmüştür [25].

### 2.1.3. Siklofosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları

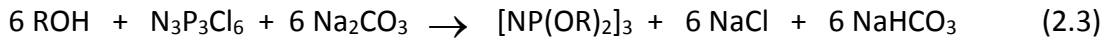
Siklofosfazen bileşiklerinin en önemli reaksiyonları arasında halojen atomlarının (PNX<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (X=F,Cl) farklı gruplar ile verdikleri süstitüsyon reaksiyonları bulunmaktadır. Bu reaksiyonlarla P-N, P-O, P-S, P-C ve P-M bağlarının bulunduğu çok farklı türlerde siklofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Siklofosfazen bileşikleri üzerindeki süstitüentlerin reaksiyonlar üzerinde önemli bir rolü bulunmaktadır. Siklofosfazen halkasındaki süstitüentlerin yaklaşan grup ile olan etkileşimleri, elektronik ve sterik etkiler reaksiyonlarda önemlidir. Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları siklofosfazen bileşiklerinin kimyasında en çok çalışılan reaksiyon çeşitlerinden bir tanesidir (2.1).



Reaksiyon gerçekleşirken çok az yan ürün oluşur ve elde edilen bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Alkoksit ve ariloksit fosfazen türevleri iki farklı metotla sentezlenebilir. Bu metotlardan biri, siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde, alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesiyle elde edilmesidir (2.2) [26].



Bir diğer metot ise siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde, alkol veya fenollerin pridin ve trietilamin gibi tuz tutabilen bir ortamda etkileştirilmesiyle (2.3 ve 2.4) elde edilmesidir.

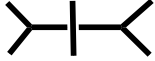
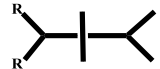
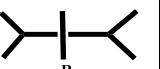
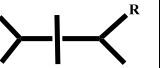
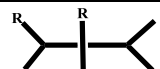
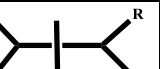
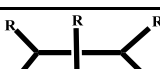
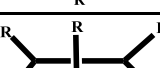


Bu metot kullanılarak birçok siklofosfazen bileşikler sentezlenmiştir [27]. Alkoksitler ve ariloksitlerin tepkimeleri ile ilgili kinetik incelemeler, aminoliz reaksiyonlarının aksine çok daha azdır. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in alkoksit ve ariloksitlerle olan tepkime mekanizmalarının nongeminal mekanizma üzerinden gerçekleştirdiği belirlenmişse de 2,6-diklorofenoksit gibi bazı ariloksitlerle geminal izomerinin oluştuğu reaksiyonlar da bulunmaktadır [28].

Alkoliz reaksiyonlarında reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü kullanılabilir, fakat dietileter veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterler daha kullanışlıdır. Bu çözücülerin tercih sebeplerinin başında alkolat molekülleri ile daha fazla etkileşime girebilme yetenekleri gelmektedir. Ayrıca düşük polariteli çözücüler kullanıldığında taç eter gibi bir faz transfer katalizörü kullanılarak reaksiyon ortamının homojenize edilmesi de kullanılan bir yöntemdir.

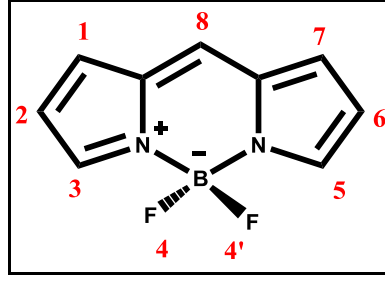
Hekzalkorsiklotrifosfazatrien'in monofonksiyonlu ligandlarla olan reaksiyonlarında, kullanılan ligandın oranına göre mono-, di-, tri-, tetra-, penta- ve hekza-süstitüe ürünler oluşur (Tablo 2.1).

Tablo 2.1: Hekzalkorsiklotrifosfazatrien'in monofonksiyonlu nükleofiller ile verdiği ürünlerin çubuk gösterimi.

| Trimer                                                                                                                             | Nükleofil Oranı | Ürünler                                                                                      |                                                                                                      |                                                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> | 1:1             |             |                                                                                                      |                                                                                                         |
|                                                                                                                                    | 1:2             | <br>geminal | <br>nongeminal-cis | <br>nongeminal-trans |
|                                                                                                                                    | 1:3             |             |                    |                      |
|                                                                                                                                    | 1:4             |            |                   |                     |
|                                                                                                                                    | 1:5             |           |                                                                                                      |                                                                                                         |
|                                                                                                                                    | 1:6             |           |                                                                                                      |                                                                                                         |

## 2.2. Boradiazaindasen (BODİPY) Bileşikleri

Boradiazaindasenler (BODİPY boyalar, bordipirometen bileşikleri, Difloroboradippirometen'lar, vb.) yüksek kuantum verimleri (0.6-1.0), geniş ekstinksiyon katsayıları (60 000-80 000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ve dar emisyon bantları gibi dikkat çekici spektral özelliklere sahip floresans boyalar olarak bilinirler [29]. Bu boyaların senteziyle ilgili ilk çalışma 1968 yılında yayınlanmıştır [30] ve özellikle sentez yöntemlerinde önemli gelişmeler olmaya başladıktan sonra, birçok uygulama alanını belirleyen çalışmalar yayınlanmıştır [31]-[33]. Bodipy çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



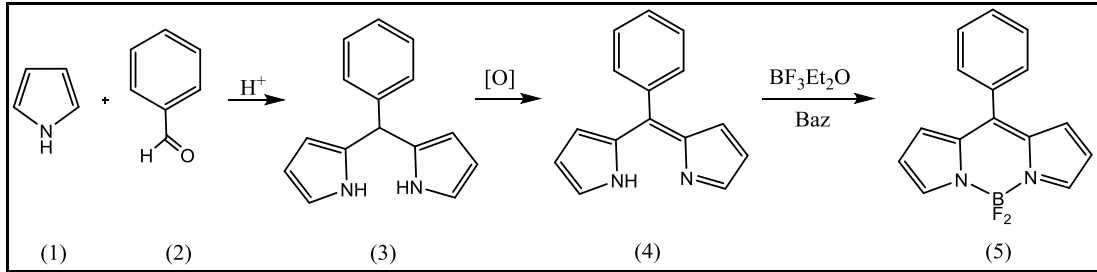
Şekil 2.5: Bodipy çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması.

Termal ve fotokararlılık, iyi çözünürlük ve çeşitli pozisyonlardan kolay fonksiyonlandırılabilme gibi özellikleri Bodipy boyalarını diğer boyalardan üstün kılar. Bodipy çekirdeğinin bütün pozisyonları (1-8) farklı gruplar süstitüe edilerek fonksiyonlandırılabilir ve böylelikle bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon özellikleri ayarlanabilir. Bu özelliklerinden dolayı bodipy bileşikleri, kemosensörler [34]-[39], lazer boyalar [40], biyolojik etiketleme ajanları [41], enerji transfer ajanları [42- 44], ışık hasat edici sistemler [45]-[47], fotodinamik terapi ajanları [48]-[50] ve güneş pili [51] uygulamalarında kullanılmışlardır.

### 2.2.1. Bodipy Çekirdeğinin Sentezi

Bodipy çekirdeğinin sentezi kondenzasyon reaksiyonlarıyla gerçekleşir. En yaygın olarak kullanılan sentez yöntemi, pirolün bir aromatik aldehit ile asit katalizörlüğünde gerçekleşen kondenzasyonudur. Aldehitlerin (2) pirol (1) ile asit katalizli kondenzasyonu dipirometanları (3) verir (Şekil 2.6). Süstitüe olmamış pirol için, bu reaksiyon normal olarak polimerizasyonu önlemek için solvent olarak pirolde yapılır, ancak modifikasyonlar pirolün çok az eşdeğerinin kullanımına izin verir [52]. Diğer taraftan, 2- süstitüe piroller için çok basamaklı kondenzasyonlar rekabet ile devam eden reaksiyonlardır ve pirolün aşırısına gerek yoktur. Dipirometanlar (3) oldukça kararsız bileşiklerdir ve ışığa, havaya ve aside çok duyardırlar, en iyi kullanımı hazırlandıktan hemen sonradır. Dipirometanların (3) oksidasyonu dipirin (4) veya bir dipirometeni verir. Bu oksidasyon DDQ (2,3-dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon) veya p-kloranil (2,3,5,6-tetrakloro-p-benzokinon) ile yapılabilir, daha sonraki reaksiyon koşulları daha ılımlıdır. Aldehitin aromatik

olmadığı sadece birkaç örnek vardır, çünkü oksidasyon diğer durumlardan dolayı başarısızlık eğilimindedir. Dipirinin baz ve bortriflorür eterat ile muamelesi bordiflorür kompleksini (5) verir.

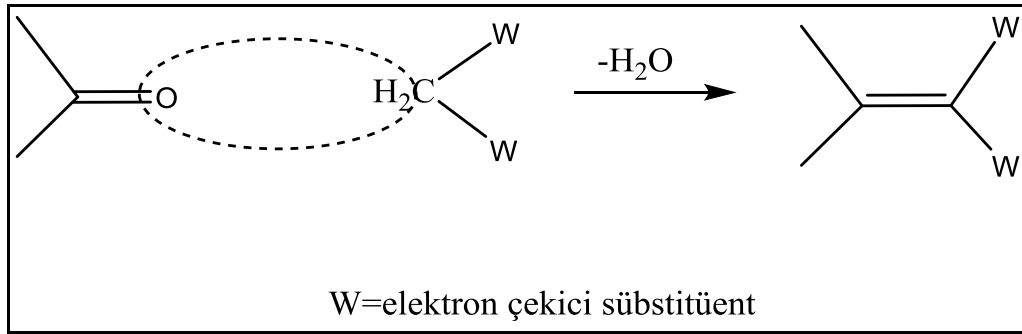


Şekil 2.6: Prolün bir aromatik aldehit ile kondenzasyonuyla oluşan dipirometan (3)' in oksidasyonu ve kompleksleşmesi ile bodipy boyası (5)' nın eldesi.

Bodipy boyalarının kimyasal dayanıklılığı da, meso-aril sübstütientinde oksidasyon, redüksiyon ve nükleofilik aromatik sübstütisyon ( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ) gibi, boyada önemli bir bozulma olmadan sonraki birçok sentetik modifikasyona izin verir.

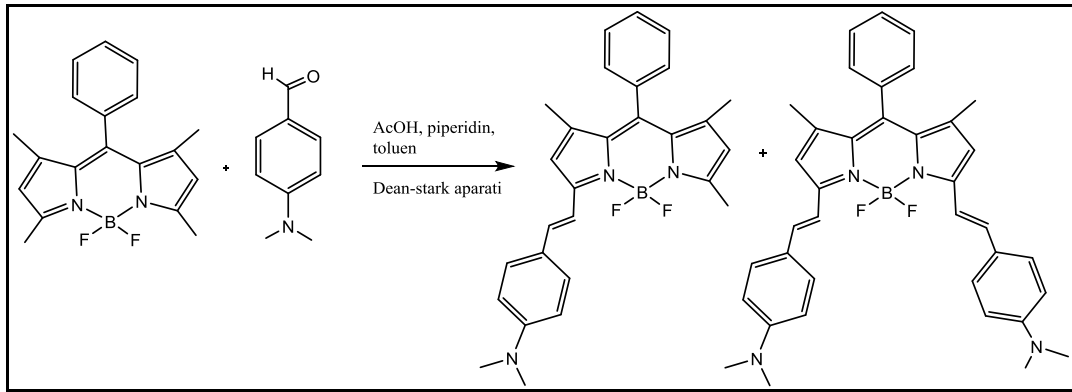
### 2.2.2. 'Knoevenagel' Reaksiyonu

'Knoevenagel' kondenzasyon reaksiyonu bazik şartlarda aldehitler ile aktif metilen (ya da metil) grubu içeren bileşikler arasında gerçekleşen ve karbon-karbon çift bağı oluşumu ile sonuçlanan bir reaksiyondur. Bu reaksiyonda önce metilen (metil) grubundan karbanyon oluşturulur ve daha sonra karbonil grubuna nükleofilik katılma gerçekleşir. 'Knoevenagel' reaksiyonu karbonil karbonu ile metilen karbonu arasında  $\text{C}=\text{C}$  çift bağı oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: ‘Knoevenagel’ reaksiyonu sonucu çift bağ oluşumu.

‘Knoevenagel’ reaksiyonu Bodipy bileşiklerine uygulanabilir. Bodipy çekirdeğinde bulunan 3,5-metil grupları asidik karakterlidir. Bu metil protonları alifatik bölge içinde en büyük kimyasal kayma değerine sahiptir [53]. Bu özellik Bodipy bileşiklerinin aromatik aldehytler ile kondenzasyonuna olanak tanır. Bunun sonucunda 3-, 5- konumlarında C=C çift bağı içeren Bodipy bileşikleri elde edilir (Şekil 2.8) [54]. Bu reaksiyonda ortamdan suyun uzaklaştırılması gerekir ve moleküler elek ya da Dean-Stark aparatı kullanılır. Bu reaksiyonla ilgili çok sayıda örnek mevcuttur ancak verimleri genelde düşüktür [55].



Şekil 2.8: ‘Knoevenagel’ reaksiyonu ile mono- ve di- stirillenmiş bodipy’ ler.

3,5- pozisyonlarında yeni süstitüentlerin yer alması spektroskopik ve fotofiziksel özelliklerde büyük bir etkiye neden olur, bu strateji özellikle yeni floresans sensör ve etiketlerin tasarımında ilginçtir.

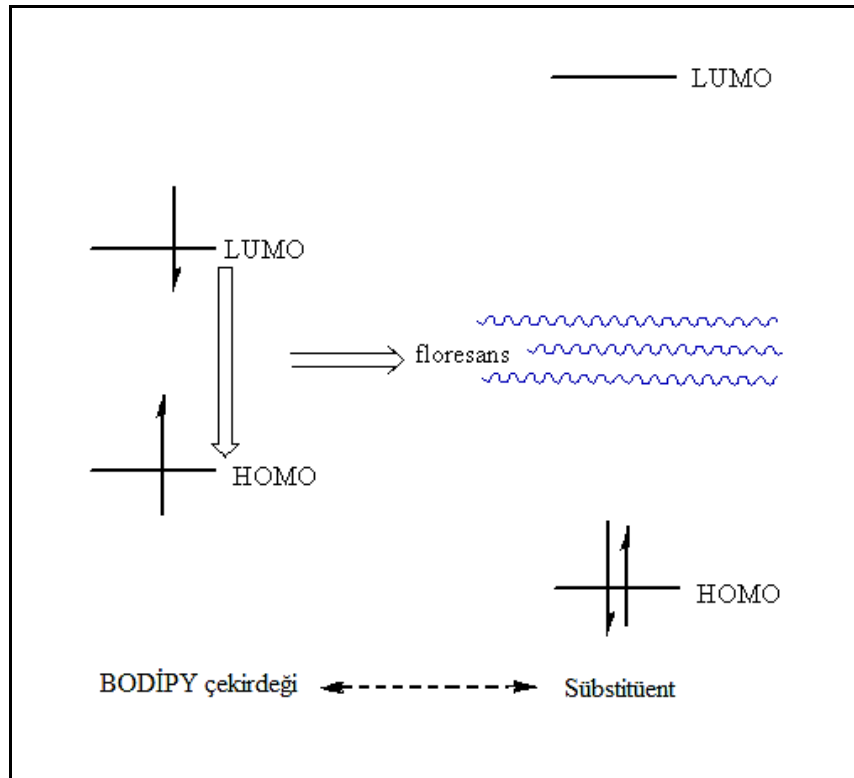
### 2.2.3. Bodipy Bileşiklerinde Fotofiziksel Mekanizmalar

Bodipy çekirdeğine bağlı olan grupların elektron verme ya da alabilme özelliklerine bağlı olarak Bodipy çekirdeği elektron ya da yük alıcı/verici olarak davranabilmektedir. Bundan dolayı Bodipy bileşiklerinde elektron aktarımına ait ışıkla uyarılmış elektron transferi (Photoinduced Electron Transfer, PET) mekanizması, yük geçişlerine ait molekül içi yük transferi (Internal Charge Transfer, ICT) mekanizması ve rezonans enerji transferi (Resonance Energy Transfer, RET) mekanizmaları görülmektedir. Bu mekanizmalar üzerinde Bodipy bileşiklerinin farklı uygulama alanları ortaya çıkarılmıştır.

#### **2.2.3.1. Işıklı Uyarılmış Elektron Aktarımı (PET)**

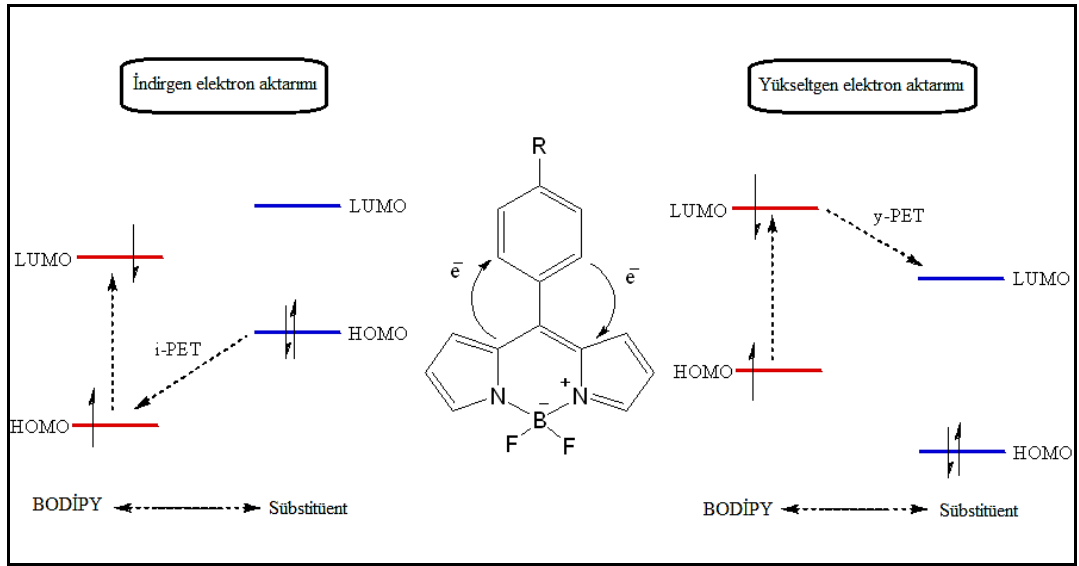
Işıklı uyarılmış elektron transferi (Photoinduced electron transfer, PET) foton enerjisi ile uyarılmış elektronun BODIPY bileşiğinde bir gruptan diğer bir gruba geçişe neden olmaktadır. Bu geçiş, BODIPY çekirdeğinden süstitüente doğru olabileceği gibi süstitüentten BODIPY çekirdeğine doğru da olabilir. Burada önemli olan BODIPY çekirdeğinin ve süstitüent grubun bağlı elektron verebilme ya da alabilme kabiliyetidir. Örneğin süstitüent grup eğer nitro grubu gibi elektron çekici özelliği fazla olan bir grup ise BODIPY çekirdeği elektron donörü olarak davranacaktır. Diğer yandan süstitüent amin ya da alkoksi grupları gibi elektron verici bir grup ise BODIPY çekirdeği elektron akseptörü olacaktır. BODIPY molekülleri üzerinde yapılan elektrokimyasal çalışmalar ile BODIPY çekirdeğinin akseptör mü ya da donör mü olduğuna karar verilir. BODIPY çekirdeği indirgensin ya da yükseltgensin yani elektron aktarımı süstitüent gruba doğru ya da tersine olsun PET, floresansın sönümlenmesine neden olan bir mekanizmadır. Bunun daha iyi anlaşılabilmesi için molekülün ve süstitüentin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri üzerinden mekanizmayı açıklamak daha iyi olacaktır. BODIPY bileşiği ışıklı uyarıldığı zaman HOMO enerji seviyesinde bulunan iki elektrondan birisi daha yüksek enerjili LUMO enerji seviyesine geçmektedir. Bu yüksek enerjili singlet durum kararsız olduğu için buradaki elektron enerjisini ışıma olarak verip eski haline yani HOMO enerji seviyesine dönmektedir. Bu olay “floresans” dır. BODIPY çekirdeğinin HOMO ve LUMO enerji seviyesi süstitüentin enerji seviyeleri arasında kalıyorsa floresans gözlemlenmektedir (Şekil 2.9). PET mekanizması ise şekil 2.10’de gösterilmiştir. PET

genelde BODIPY çekirdeğinin mezo (8) konumundaki sübstitüentten kaynaklanır [56]. Çünkü daha önce de açıklandığı gibi BODIPY çekirdeği ile mezo konumunda bulunan sübstitüentler arasında konjugasyonu sağlayan çift bağlar bu iki konumun birbirine dik olması nedeniyle çakışmamaktadır. Bu durum nedeniyle mezo konumuna bağlı sübstitüenler bileşiğin absorpsiyonuna fazla etki etmemektedir. Ancak BODIPY çekirdeği ile meso grubu arasında var olabilecek bir elektron aktarımı her zaman bağ yoluyla (bağ üzerinden) olmak zorunda değildir. PET mekanizmasına göre elektron geçişi bağ üzerinden olmamaktadır ve özellikle mezo konumunda fenil grubuna bağlı nitro grubu gibi elektron çekici ya da amin grubu gibi elektron verici sübstitüenlerin bulunması durumunda PET mekanizması uyarınca floresans sönümlenmektedir. Bununla birlikte bu tür grupların fenil halkasının hangi konumunda olduğu da önemlidir. Örneğin nitro grubu meta konumunda bulunduğunda PET mekanizmasına bağlı olarak BODIPY bileşiği floresans göstermezken para konumuna bağlı BODIPY bileşiği floresans göstermektedir.



Şekil 2.9: Bodipy molekülünün floresans göstermesi ve enerji seviyeleri.

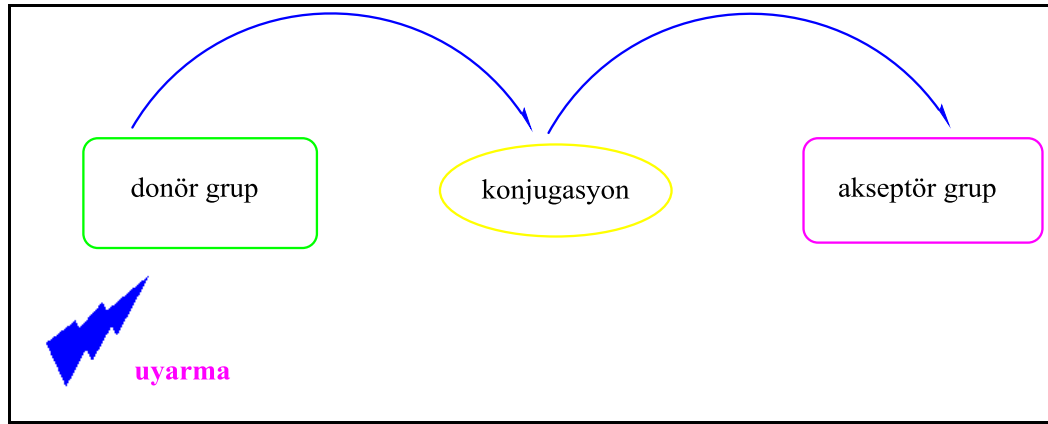
İndirgen ve yükseltgen olmak üzere iki çeşit PET mekanizması vardır. Her iki durumda da PET sönümlenmeye neden olur. Bu mekanizmanın temelinde BODIPY çekirdeği ile bu çekirdeğe bağlı süstitüentin birbirlerine göre bağl olarak HOMO ve LUMO seviyeleri vardır. İndirgen elektron aktarımı (indirgen PET) olabilmesi için BODIPY çekirdeğine bağl süstitüentin HOMO enerji seviyesinin BODIPY çekirdeğinin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin arasında olması gerekir. Bu şart sağlanırsa, BODIPY çekirdeği uyarıldığı zaman süstitüent'in dolu HOMO enerji seviyesinden BODIPY çekirdeğinin HOMO enerji seviyesine elektron aktarımı olur ve floresans sönümlenir [56]. Yükseltgen PET mekanizmasının olabilmesi için ise BODIPY çekirdeğine bağl süstitüentin LUMO enerji seviyesinin BODIPY çekirdeğinin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin arasında olması gerekmektedir. Bu durumda BODIPY çekirdeği uyarıldığı zaman uyarılan elektron temel singlet haline geçmek yerine süstitüent'in boş LUMO enerji seviyesine geçer. Sonuçta floresansın olabilmesi için temel şart olan uyarılmış singlet durumdan temel singlet hale geçme durumu olmadığı için floresans sönümlenir. İndirgen ve yükseltgen PET mekanizmalarında BODIPY çekirdeğine bağl süstitüent'in elektron çekme ya da verme kabiliyeti büyük önem taşır. Mezo (8) konumunda bulunan fenil grubunda alkil ya da alkoksi grupları gibi elektron veren grupların bulunduğu durumda indirgen PET, Nitro gibi elektron çekici grupların bulunduğu durumda ise yükseltgen PET mekanizmaları olur (Şekil 2.10) [57].



Şekil 2.10: İndirgen ve yükseltgen elektron aktarımı.

### 2.2.3.2. Molekül İçi Yük Transferi (ICT)

Molekül içi yük transferi mekanizması (ICT), molekül içinde elektrik yükünün transferini içerir. ICT mekanizmasının görüldüğü BODIPY bileşiklerinde elektron veren grup-konjuge grup-elektron alan grup bulunur ve BODIPY çekirdeği elektron veren grup olarak davranır. PET mekanizmasından farklı olarak ICT mekanizmasında elektron transferi çift bağlar üzerinden gerçekleşir. Işıkla uyarılan donör grupta uyarılan elektron konjuge grup üzerinden elektron alan akseptör gruba iletilir (Şekil 2.11) Donör ve akseptör grup birbirinden uzakta ise konjugasyon olamayacağı için ICT olmaz. Bu mekanizmanın pH' ya ve çözücüye bağlılığı çok yüksektir [57]. ICT molekülün bütününde elektriksel yükün yer değiştirmesine bağlı olarak molekülün momentinde değişmelere neden olur. Mekanizmanın çözücüye ve asiditeye bağlı olmasının en temel sebebi de budur.



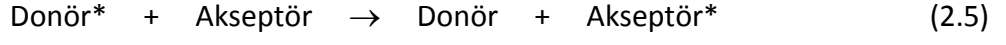
Şekil 2.11: Molekül içi yük transferi.

BODIPY çekirdeğinin elektron verici olarak davrandığını belirttikten sonra eğer; elektron verici bir grubun BODIPY grubuna (donör) bağlı olduğu yapı proton ( $H^+$ ) ya da geçiş metalleri gibi katyonlarla etkileşirse, elektron veren grubun donör özelliği azalır ve bu konjugasyonun azalmasına neden olur [57]. Bu durum  $S_0$ - $S_1$ geçişine ait kararlılığı azaltır ve sonuçta floresansta daha kısa dalga boylarına (maviye) kayma gözlenir. Bununla birlikte BODIPY çekirdeğine bağlı olan ve akseptör olarak davranan grupla etkileşen bir katyon elektron alan sübstitüent grubun akseptör özelliğini azaltır. Bu durum geçiş halinin kararlılığını artırır ve daha uzun dalga boylarına (kırmızıya) kayma meydana gelir [56]. PET’ de, floresans ya çok azdır ya da yoktur, elektron delokalizasyonuna bağlılığı azdır ve daha çok nitel analizlerde kullanılır. ICT’ de ise floresans hep vardır ancak stokes kaymaları görünür, elektron delokalizasyonu önemlidir ve nicel analizlerde daha çok kullanılır. ICT mekanizması daha çok BODIPY bileşiğinin 3,5- konumlarında yapılan knoevenagel reaksiyonu gibi yapıda çift bağ uzatması yapıldığı durumlarda gözlenmektedir. Çünkü sübstitüe gruplar ile BODIPY çekirdeği arasında konjugasyon vardır ve yük aktarımı PET mekanizmasının aksine bağlar üzerinden gerçekleşmektedir.

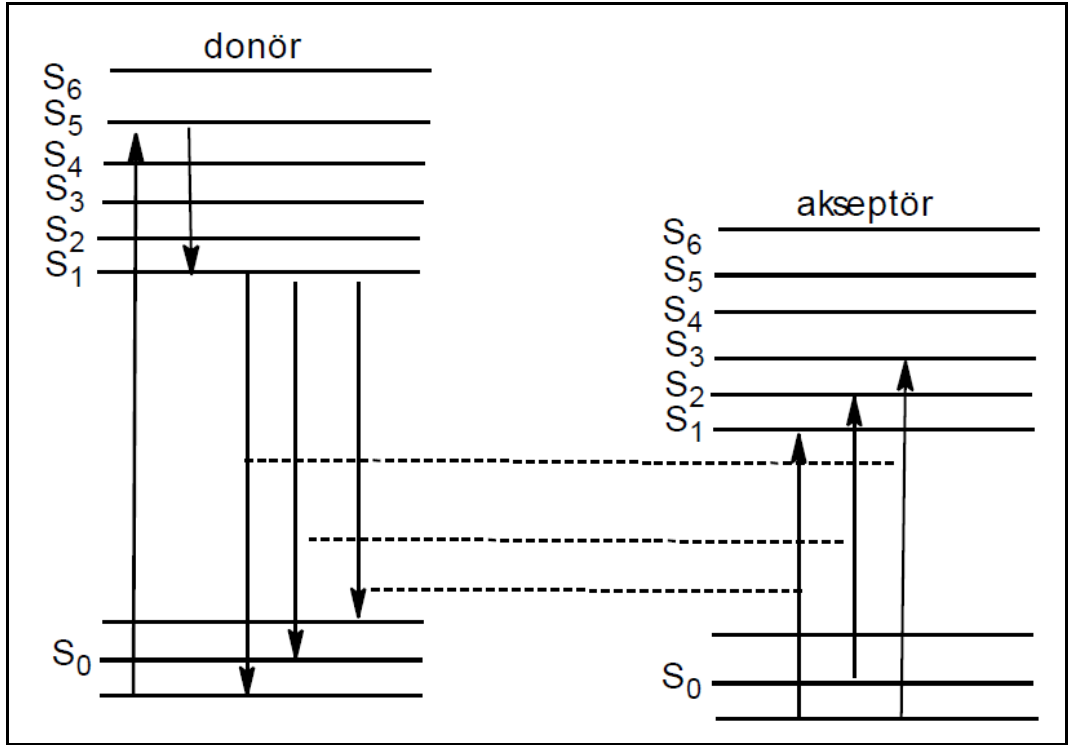
#### 2.2.3.3. Rezonans Enerji Transferi (RET)

Aynı molekülde iki farklı floresans yapan grup bulunduğu durumlarda rezonans enerji transferi mekanizması söz konusu olabilir. Bu floresans gruplardan

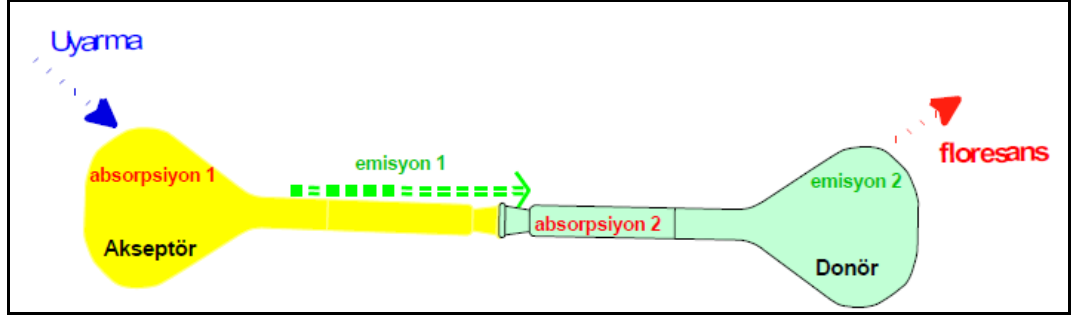
bir tanesi gelen fotonları absorplar ve daha sonra enerjisini diğer gruba aktarır. RET mekanizmasını aşağıdaki şekilde formülize edebiliriz (2.5).



RET mekanizmasının gerçekleşebilmesi için floresans gösteren grupların emisyon ve absorpsiyon pikleri çakışmalıdır. Şöyle ki; floresans gruplardan bir tanesi ışınlı uyarıldığında uyarılma dalga boyundan daha büyük dalga boyunda emisyon yapacaktır. İşte bu emisyon dalga boyu diğer molekülün uyarılma dalga boyuna denk ise bu floresans grup birinci gruptan bu enerjisi alır ve uyarılmış hale geçer, daha sonra emisyon olarak aldığı enerjiyi ışımayla, floresans olarak yayar (şekil 2.12 ve 2.13) [57].

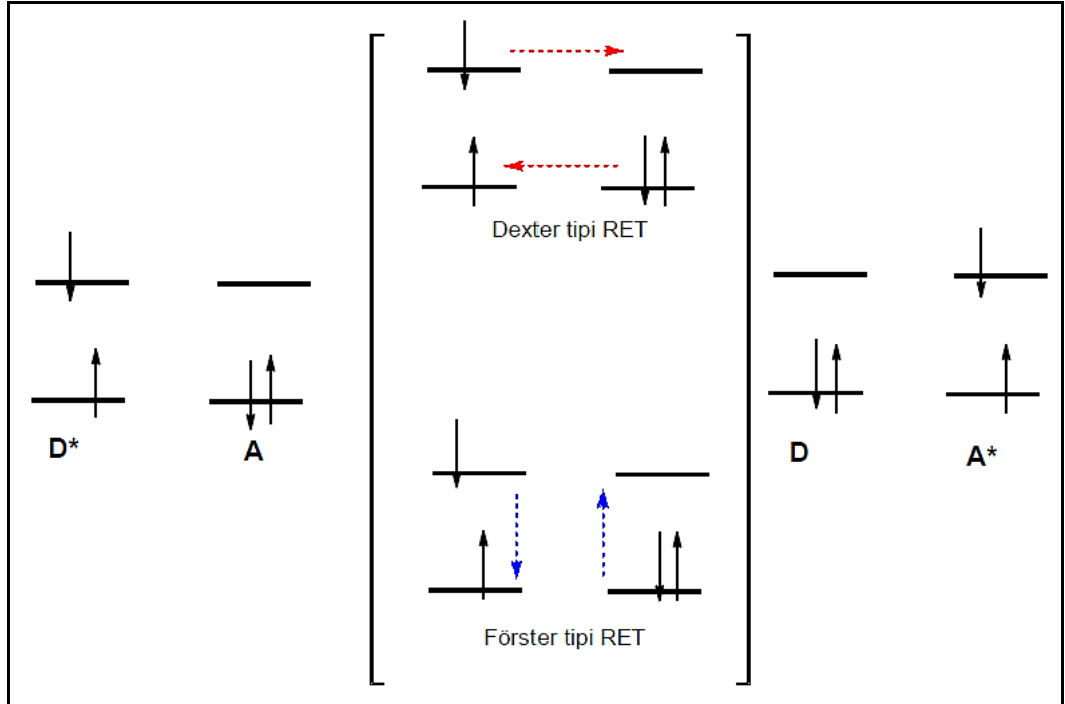


Şekil 2.12: Rezonans enerji transferi.



Şekil 2.13: RET mekanizmasının şekilsel gösterimi.

RET mekanizmaları Dexter ve Förster tipi olmak üzere ikiye ayrılır. Bunlar arasındaki fark enerji geçişinin bağ üzerinden ya da moleküller arası boşluktan olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.14).



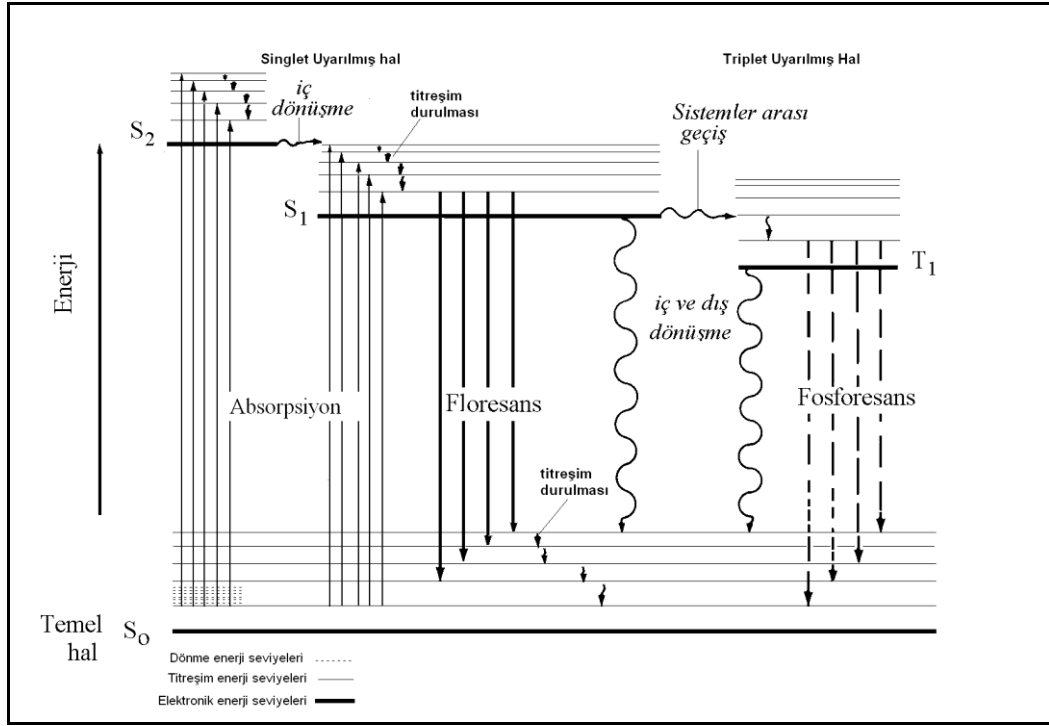
Şekil 2.14: Dexter ve Förster tipi enerji transferi.

Dexter tipi enerji transferi “bağ üzeri elektron transferi” olarak da adlandırılmaktadır ve temelinde akseptör ile donör grup arasındaki orbital eşleşmesi yatmaktadır. Bu mekanizmaya göre donör ve akseptör grupların Şekil 2.14’de gösterildiği gibi HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arası karşılıklı elektron aktarımı olur. Bu aktarım iki grubun orbital-orbital eşleşmesi yapmasına bağlıdır ve genellikle

birbirine 10 Å'dan daha kısa uzaklıkta bulunan iki kromofor arasında görülür. Förster tipi enerji transferi ise Dexter tipinin aksine orbital eşleşmesine bağlı değildir. Bu nedenle donör ve akseptör gruplar arasında konjugasyon bulunmayabilir. Förster tipi enerji aktarımında önemli olan parametreler arasında kromoforların emisyon ve absorpsiyon piklerinin birbiriyle çakışması, donör ve akseptör gruplar arası uzaklık, donör grubun floresans kuantum verimi sayılabilir. Bu mekanizmaya göre donör grubun floresans kuantum verimi azalırken akseptör grubun artmaktadır. Bu mekanizmanın işlediği bileşikler enerji transfer birimleri olarak bilinirler.

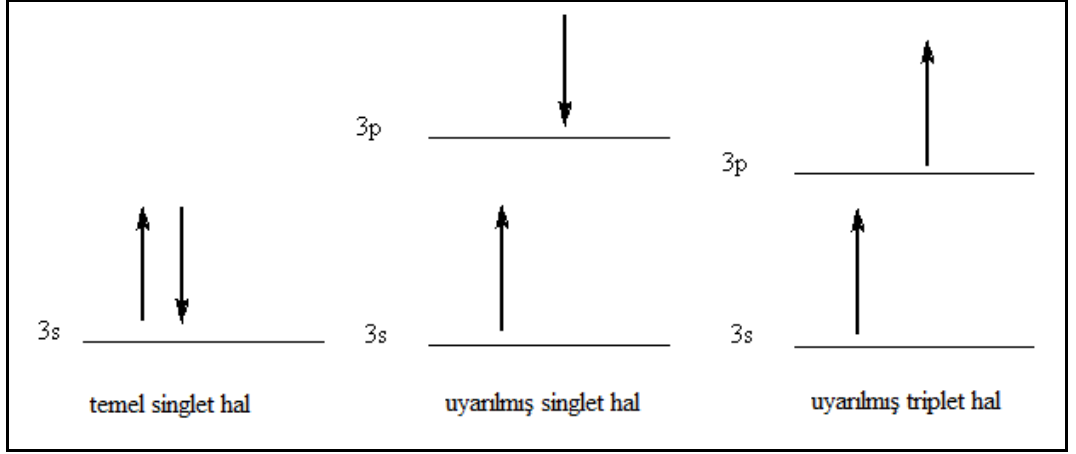
### 2.3. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikler

Işık ve maddenin birbirleriyle olan etkileşimini inceleyen bilim dalına fotokimya denir. Bu etkileşim esnasında ortaya çıkan fiziksel olgular ise fotofizik olarak tanımlanır. Bir molekülün ışık soğurma kapasitesi yapısındaki atomik çekirdek etrafındaki elektronların dizilimine bağlıdır. Moleküllerin ışıkla etkileşimleri sonucu uyarılmaları ve bu uyarılmanın nasıl sonlandığı Jablonski enerji diyagramı ile gösterilebilir (Şekil 2.15). Jablonski diyagramı molekülün kısmi bir enerji seviyesi diyagramıdır. En alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup,  $S_0$  ile gösterilmiştir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci ( $S_1$ ) ve ikinci ( $S_2$ ) elektronik singlet hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi ( $T_1$ ) birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. İç dönüşüm, bir molekülün ışıyıp yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Dış dönüşüm, uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir. Sistemler arası geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır.



Şekil 2.15: Jablonski Enerji Diagramı.

Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal; bir singlet hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez. Öte yandan, bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa bir singlet veya bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini temel haldeki elektron ile eşleşmiştir ancak triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiştir ve paralel durumdadır. Şekil 2.16'te bu singlet ve triplet durumlar gösterilmiştir.



Şekil 2.16: Singlet ve triplet durumlar.

Bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Daha da önemlisi, elektronun durumundaki bir değişmeyi kapsayan singlet-triplet geçişinin, buna karşılık gelen singlet–singlet geçişine göre önemli düzeyde daha az olasılıkta olmasıdır. Bunun sonucunda uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü  $10^{-4}$  s’den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise  $10^{-5}$ -  $10^{-8}$  s kadardır. Temel haldeki bir molekülün ışınla bir uyarılmış triplet hale uyarılması düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan soğurma piklerinin şiddeti, singlet-singlet geçişine karşı gelenlerinkinden ondalık basamağı olarak bir kaç kat daha düşüktür. Bazı moleküllerin, uyarılmış bir singlet halinden uyarılmış bir triplet haline geçebilmesiyle fosforesans oluşur. Floresans ve fosforesans; uyarılmanın fotonların soğurulması ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay sıklıkla daha genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilir. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerjinin elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans hemen yok olan ( $<10^{-5}$ s) bir lüminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans yaymaları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir bir süre kadar, genellikle birkaç saniye veya daha uzun, ışımanın sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotolüminesans yayması, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır.

## 2.3.1. Fotofiziksel Özellikleri İncelenme Yöntemleri

### 2.3.1.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (Uv-Vis) Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-Visible moleküler absorpsiyon spektroskopisi 100-800 (100-400 nm bölgede UV, 400-800 nm bölgede Vis) nm dalga boyları arasındaki ışığın ışın yoluna (b) sahip bir hücredeki çözeltinin geçirimsizliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon genellikle moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel analizinde kullanılır. UV/Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve anorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

### 2.3.1.2. Floresans Spektroskopisi, Floresans Kuantum Verimi ve Floresans Ömrü

Uyarılmış singlet bir sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir. Floresan kuantum verimi floresans yapan moleküllerin sayısının toplam soğurulan foton sayısına oranıdır. Kuvvetli floresans yapan bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşır. Kayda değer derecede floresans yapmayan kimyasal türler sıfıra yakın verimlere sahiptir. Floresans kuantum verimi aşağıdaki formüle göre hesaplanır (2.6).

$$\Phi_F = \Phi_{F(std)} \frac{F \cdot A_{std} \cdot n^2}{F_{std} \cdot A \cdot n_{std}^2} \quad (2.6)$$

|                 |                                                         |
|-----------------|---------------------------------------------------------|
| $\Phi_F$        | Kuantum verimi                                          |
| $\Phi_{F(std)}$ | Standardın kuantum verimi                               |
| F               | Bileşiğin floresans emisyon eğrilerinin altındaki alan  |
| $F_{std}$       | Standardın floresans emisyon eğrilerinin altındaki alan |
| A               | Bileşiğin uyarma dalgaboyundaki absorbens değeri        |
| $A_{std}$       | Standardın uyarma dalgaboyundaki absorbens değeri       |
| n               | Bileşiği çözmede kullanılan çözücünün kırılma indisi    |
| $n_{std}$       | Standardı çözmede kullanılan çözücünün kırılma indisi   |

Uyarılmış bir molekülün ömrü (lifetime) başlangıç konsantrasyonunun 1/e değerine düşmesi için gereken zamandır. Floresans ömürleri, iki farklı metotla hesaplanabilir: i) Floresans kuantum verimi ve doğal radiatif ömürleri yardımı ile aşağıdaki formül (2.7) ile hesaplanabilir. ii) Bir bilgisayar programı (PhotochemCAD) aracılığıyla absorpsiyon ve emisyon spektrumundan elde edilen değerler kullanılarak hesaplanabilir (Strickler- Berg Eşitliği) (2.8) [58].

$$\Phi_F = \tau_F / \tau_0 \quad (2.7)$$

Bu formülde;  $\Phi_F$ : Bileşiğin floresans kuantum verimini,  $\tau_F$ : Floresans ömrünü,  $\tau_0$ : Bileşiğin doğal radiatif ömrünü (Natural radiative lifetime) ifade eder.

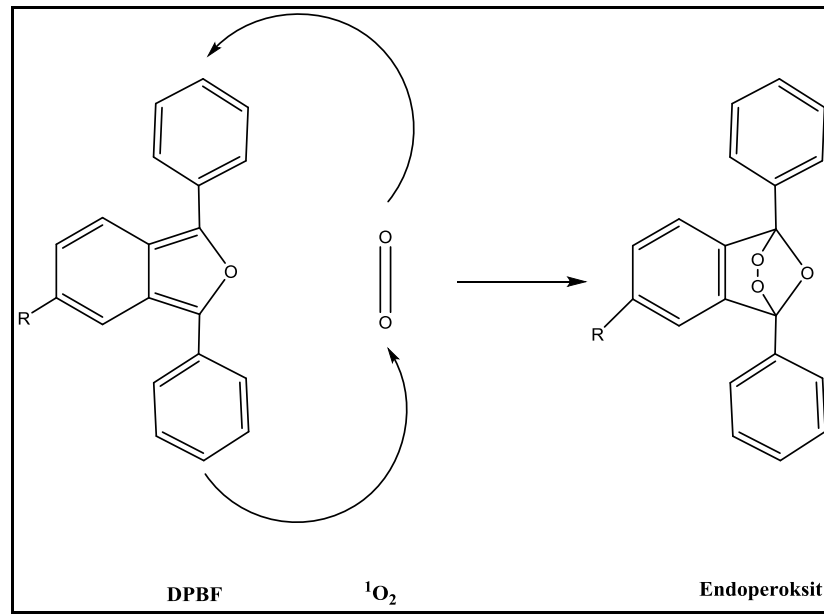
$$\frac{A}{\tau_N} = 2.88 \times 10^{-9} \cdot \eta^2 \frac{\int (F(\lambda)/\lambda^2) \cdot d(\lambda)}{\int F(\lambda) \cdot \lambda \cdot d(\lambda)} \frac{\int \epsilon(\lambda) \cdot d(\lambda)}{\lambda} \quad (2.8)$$

Formülde;  $F(\lambda)$  moleküle ait floresans şiddetini,  $\epsilon(\lambda)$  ise bu floresans şiddetindeki molar absorpsiyon katsayısını ifade eder.

## 2.3.2. Fotokimyasal Özellikleri İncelenme Yöntemleri

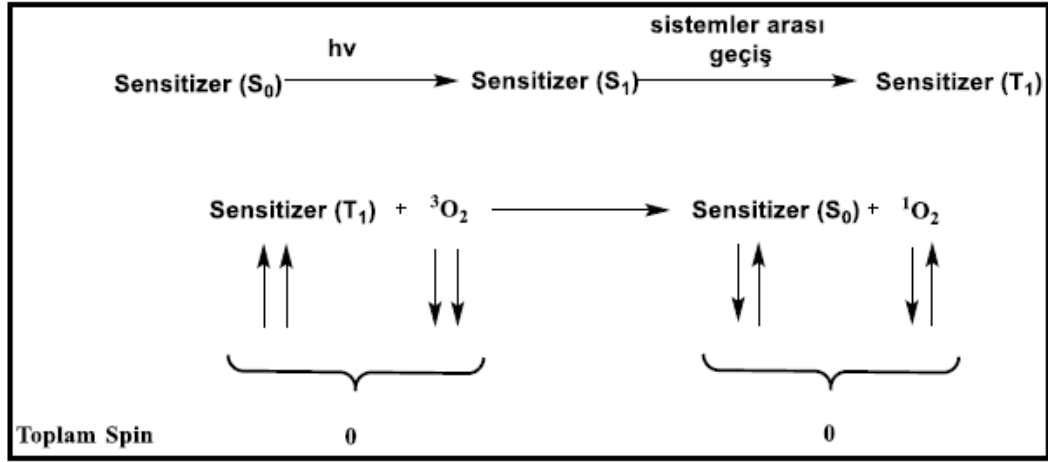
### 2.3.2.1. Singlet Oksijen Üretimi ve Kuantum Verimi

Bir molekülün singlet oksijen üretebilme yeteneği genellikle 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ile takip edilmektedir. DPBF'nin yapısı singlet oksijen varlığında bozulmaktadır ve DPBF'ye ait absorptans azalış spektrumundan ortamdaki singlet oksijenin varlığı tespit edilebilmektedir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: DPBF molekülünün singlet oksijen ile reaksiyonu.

Singlet oksijen üretimi için en iyi yöntem, uygun fotosensitizerden elektronik uyarılma yoluyla enerji transferi gerçekleştirmektir ve bu süreç Şekil 2.18' de gösterilmektedir:



Şekil 2.18: Singlet oksijen üretimi.

Triplet haldeki elektronun enerjisi, 94 kJ.mol<sup>-1</sup>'den yüksek olmalıdır ki singlet oksijenin enerjisi temel halden daha yüksek olabilsin. Singlet oksijenin sönümü fiziksel sönümlenme ve kimyasal sönümlenme olmak üzere iki şekilde olabilir. Fiziksel sönümlenme ya söndürücünün elektronik olarak uyarılmasıyla (bimoleküler) ya da çözücünün titreşimsel olarak etkisizleştirilmesiyle (monomoleküler) oluşmaktadır. Kimyasal sönümlenme de ise söndürücü ajanla singlet oksijenin reaksiyona girmesiyle yeni bir ürün oluşur. Singlet oksijen kuantum verimleri hesaplanırken, kimyasal sönümlenme uygulanır ve bunun için 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) gibi söndürücü adı verilen bazı bileşikler kullanılır. Kullanılacak söndürücü, fotosensitizerin yapısına ve kullanılacak çözücüye göre belirlenmektedir.

Fotosensitizerlerin singlet oksijen üretmesi için gerekli olan fotokimyasal özellikleri  $\Phi_{\Delta}$  ile gösterilen singlet oksijen kuantum verimi ile belirlenir. Bu durumda verim, standart bir bileşik seçilerek hem bu bileşiğin hem de fotosensitizer ile söndürücünün spektral özellikleri karşılaştırılarak belirlenir. Standart bileşik ise numune bileşiğin spektral özelliklerine uygun yani dalgaboyuna uygun bir bölgede absorpsiyon yapan bir madde olmalıdır. Fotosensitizerlerin singlet oksijen kuantum verimleri aşağıdaki formül (2.9) kullanılarak hesaplanır:

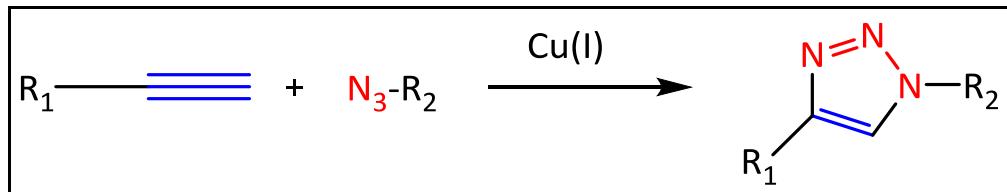
$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta}^{\text{std}} \frac{R \cdot I_{\text{abs}}^{\text{std}}}{R^{\text{std}} \cdot I_{\text{abs}}} \quad (2.9)$$

Bu formülde;

- $\Phi_{\Delta}$ : Numun Bileşiğın singlet oksijen kuantum verimi,
- $\Phi_{\Delta}^{std}$ : Standart bileşik singlet oksijen kuantum verimi,
- R: DPBF bileşiğının numune bileşik varlığında, ışıkla uyarıldıktan sonraki absorbansının değışimi,
- $R^{std}$ : DPBF bileşiğının standart bileşik varlığında, ışıkla uyarıldıktan sonraki absorbansının değışimi,
- $I_{abs}$ : Numune bileşiğının absorpladığı ışığın miktarı,
- $I_{abs}^{std}$ : Standart bileşiğın absorpladığı ışığın miktarı.

## 2.4. 'Click' Reaksiyonları

'Click' kimyası K. B. Sharpless tarafından 2001 yılında bilim dünyasına tanıtılan bir terimdir [59]. Sonraki yıllarda çeşitli 'click' reaksiyonları ortaya çıkmıştır fakat bunların arasında önem teşkil eden 'click' reaksiyonu, Sharpless grubu ve Meldal grubu tarafından bağımsız olarak tanımlanan, 1,2,3-triazole halkasının oluştuğu bir alkin ve bir azit arasındaki bakır (I) katalizli Huisgen (3+2) dipolar siklo katılma reaksiyonudur [60]-[62] (Şekil 2.19). 'Click' reaksiyonlarının en az 20 kcal/mol termodinamik entalpi kazancı olmalıdır [63].



Şekil 2.19: 'Click' reaksiyon mekanizmasının basit gösterimi.

Son yıllarda, bakır-katalizli azit-alkin 'click' reaksiyonlarının tüm faydalı özelliklerini sağlayan fakat hiç metal kataliz gerektirmeyen 'click' kimyasına önemli bir ilgi vardır. Yeni bir bulgu olarak, Lutz, metalsiz azit-alkin siklo katılmalarına mükemmel bir bakış açısı sağlamıştır. Ancak, 'click' kimyası siklo katılmalarla sınırlı değildir ve nükleofilik

substitüsyon, radikal katılma, Michael katılması ve Diels-Alder gibi diğer etkili reaksiyonlara genişletilebilir [64].

'Click' reaksiyonları genel olarak aşağıdaki ortak özelliklere sahiptir [65]:

- 'Click' reaksiyonlarında kullanılan bileşenlerin çoğu alkenler ve alkinlerden türetilmektedir. Karbon-karbon çoklu bağları 'click' bağlanmaları için gerekli reaktif yapıları sağlar.
- Çoğu 'click' reaksiyonu karbon-hetero atom (N, O ve S) bağlarının oluşumunu içerir. Bu durum karbon-karbon bağ oluşumunu vurgulayan modern organik kimyaya zıttır.
- 'Click' reaksiyonları kuvvetli ekzotermiktir.
- 'Click' reaksiyonları genellikle füzyon (hiçbir yan ürün bırakmayan) veya yoğunlaşma (yan ürün olarak su oluşan) prosesleridir.
- Birçok 'click' reaksiyonu su varlığında da çalışır ve yüksek reaksiyon hızlarına sahip olabilir.

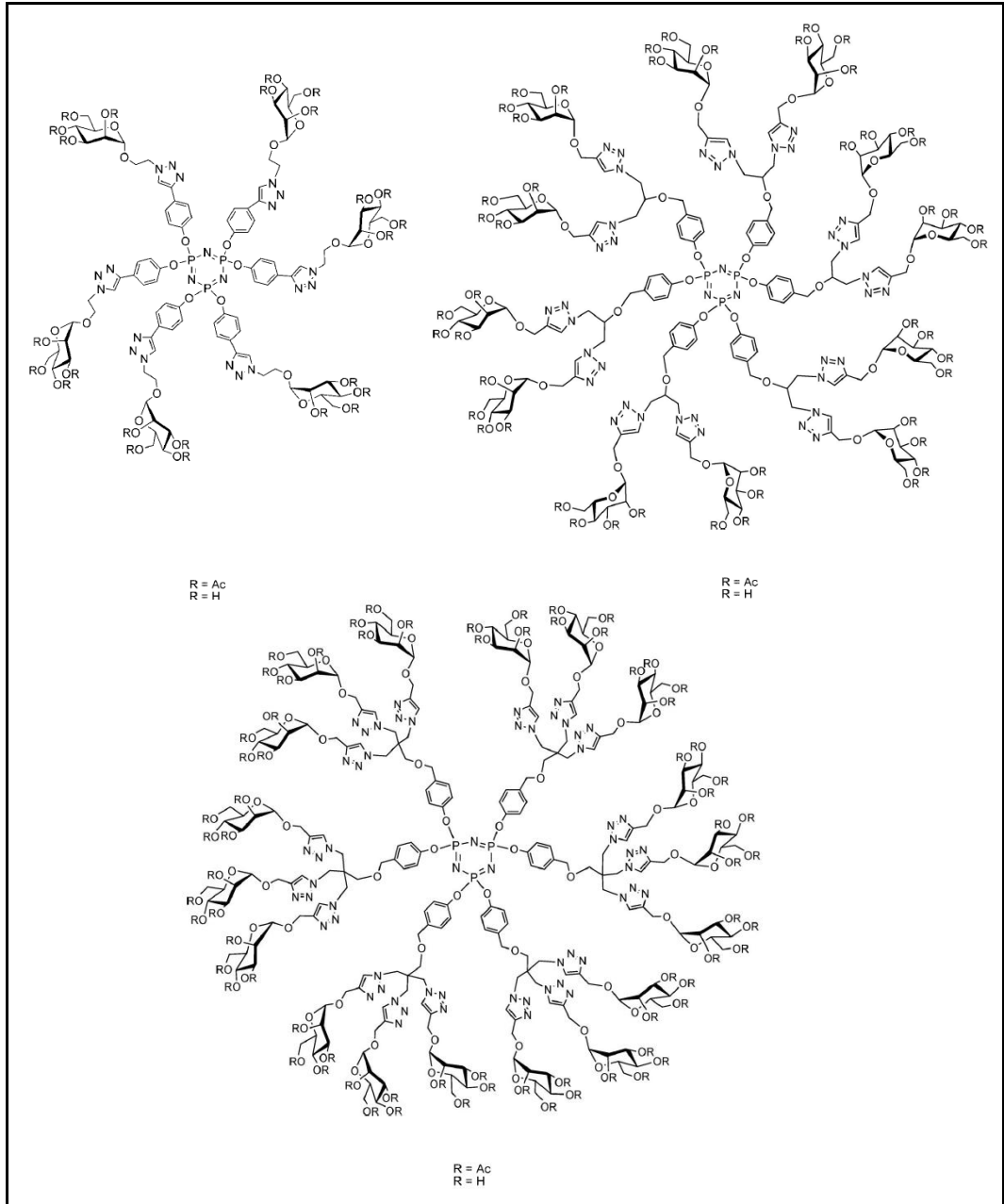
Yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı 'click' kimyası tanımlandığı on yıldan bu yana araştırmacıların ilgisini çekmiş ve birçok alanda etkin olarak kullanılmıştır. Bu alanlara polimer bilimi [66]-[70], dendrimerler [71], [72], malzeme bilimi [73] ve ilaç araştırmaları [74] örnek olarak verilebilir. Ayrıca 'click' reaksiyonu esnasında oluşan triazol halkası, bazı metal iyonları için iyi bir reseptör olarak davranabilir ve kimyasal sensör olarak kullanılabilirliğinin rapor edildiği birçok çalışma mevcuttur [75]-[78].

Bu tez çalışması kapsamında Bodipy sübstitüe siklofosfazen bileşiklerini kolay bir şekilde elde edebilmek için 'click' reaksiyonlarından yararlanılmıştır.

#### **2.4.1. Siklofosfazen Bileşiklerinin 'Click' Reaksiyonları**

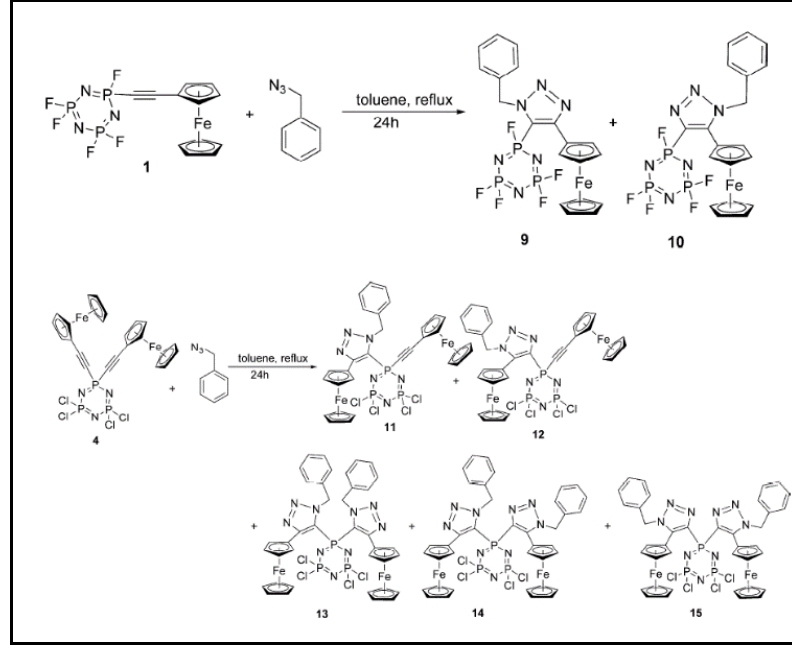
'Click' kimyası son yıllarda oldukça popüler olmuş bir sentez yöntemidir. Ilıman reaksiyon şartlarında ve yüksek verimle ürünler elde edilebilmesi 'click' kimyasının siklofosfazen bileşiklerinde de güncel uygulama alanları bulmasına neden olmuştur. Bu konuda ilk çalışma 2008 yılında yapılmıştır [79]. Bu çalışmada trimerin çekirdek

olarak kullanıldığı “Majoral tip” çok değerlikli gliko dendrimer bileşikler tek adımlı sonogashira ve ‘click’ reaksiyonları ile elde edilmiştir (Şekil 2.20).



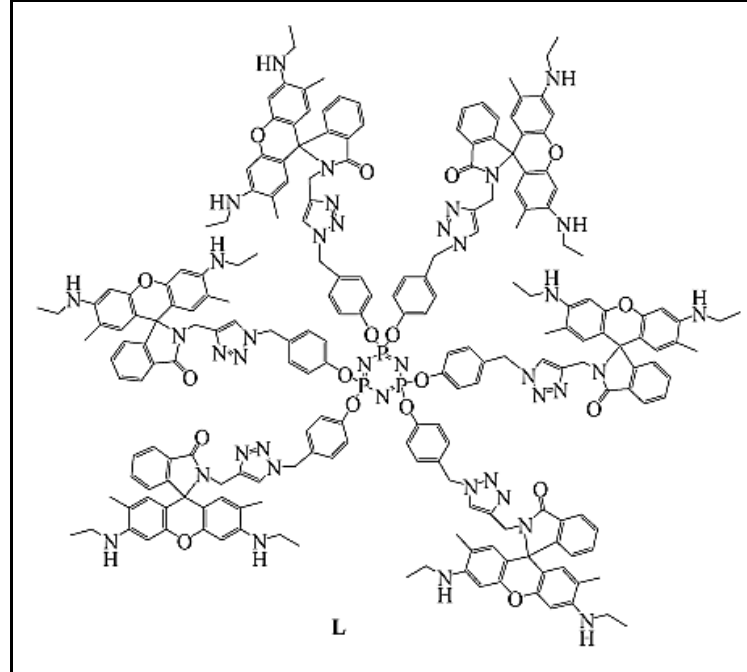
Şekil 2.20: ‘Click’ reaksiyonları ile sentezlenmiş birinci, ikinci ve üçüncü derece dendrimerik fosfazen bileşikler.

2010 yılında yapılan diğer bir çalışmada [80] etinilferrosen türevi floro- ve klorosiklotrifosfazen (Şekil 2.21) bileşiklerinin toluen içerisinde benzil azit ile ‘click’ reaksiyonlarını gerçekleştirmiş ve elde edilen ürünlerin yapılarını tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.21: Etinilferrosen türevi floro- ve klorofosfazenlerin ‘click’ reaksiyonu ile sentezi.

2014 yılında yapılan bir diğer çalışmada siklofosfazen çekirdeğe rodamin türevinin ‘click’ reaksiyonu ile tamamen sübstitüe edildiği L bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşiğin  $\text{Fe}^{3+}$ ’e duyarlı olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.22) [4].

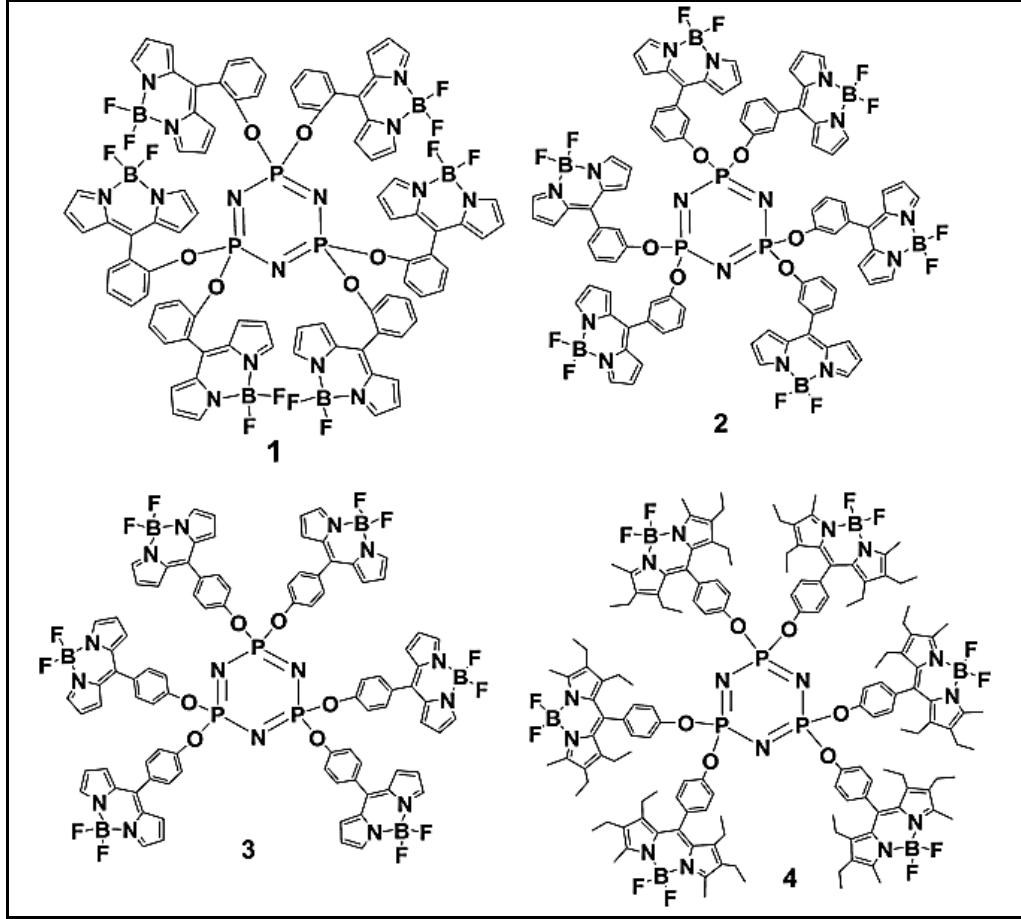


Şekil 2.22: ‘Click’ reaksiyonu ile sentezlenmiş rodamin türevi siklofosfazen bileşiği.

### 3. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR VE ÇALIŞMANIN AMACI

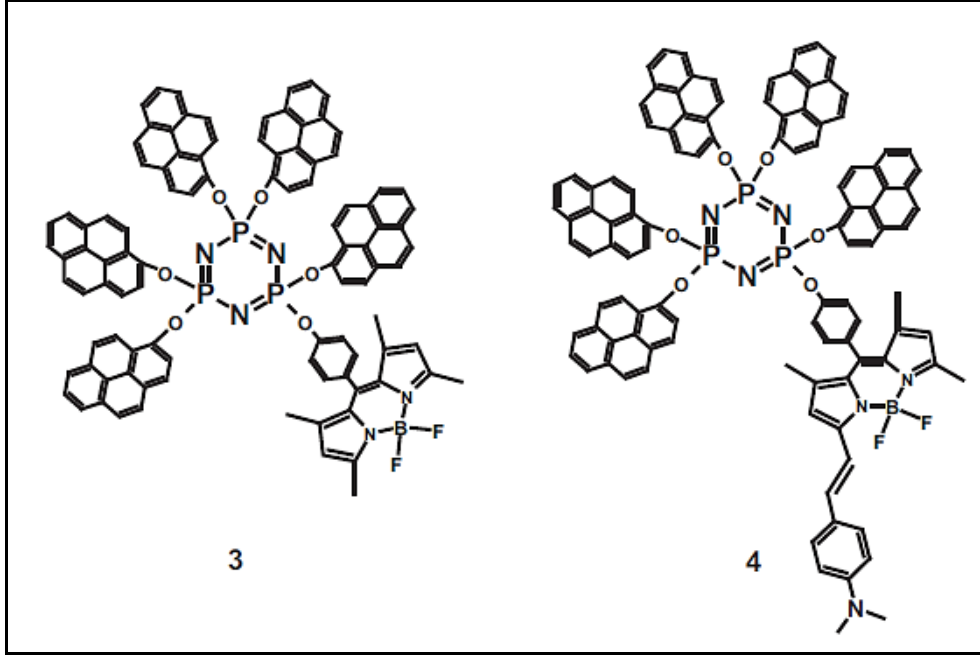
Siklofosfazen çekirdeğine floresans özellik kazandırmak için yapılan sentez çalışmaları günden güne artmaktadır. Özellikle fosfazen merkezli bodipy bileşiklerine olan ilgi hızla devam etmektedir. Literatürde fosfazen bileşikleriyle ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında, fosfazen bileşiklerinin 220-230 nm' den daha uzun dalgalı boyundaki ışımaya karşı geçirgen oldukları gözlenmiştir. Dalgalı boyu 230 nm' den büyük olan fotonlar fosfazenler tarafından absorplanamazlar ve bu sebeple herhangi bir fotokimyasal olay karşısında uyarılmaları olanaksızlaşır. Fosfazenler üzerinde gerçekleşen fotofiziksel ve fotokimyasal olayların değışkenliğinin genellikle fosfor atomuna bağlanan süstitüent grubun özelliklerine bağli olduğu görülmüştür [81].

Bodipy türevi siklofosfazenlerle ilgili ilk çalışmanın 2010 yılında Rao ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [3]. Bu çalışmada, siklotrifosfazen halkasına dört farklı bor-dippirometan bileşiiği altılı olarak süstitüe edilmiş ve elde edilen bileşiklerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.1). İncelemeler sonucunda bu tip bileşiklerin organik ışık yayan diyot (OLED) malzemesi olarak potansiyel kullanımlarının olabileceği rapor edilmiştir.



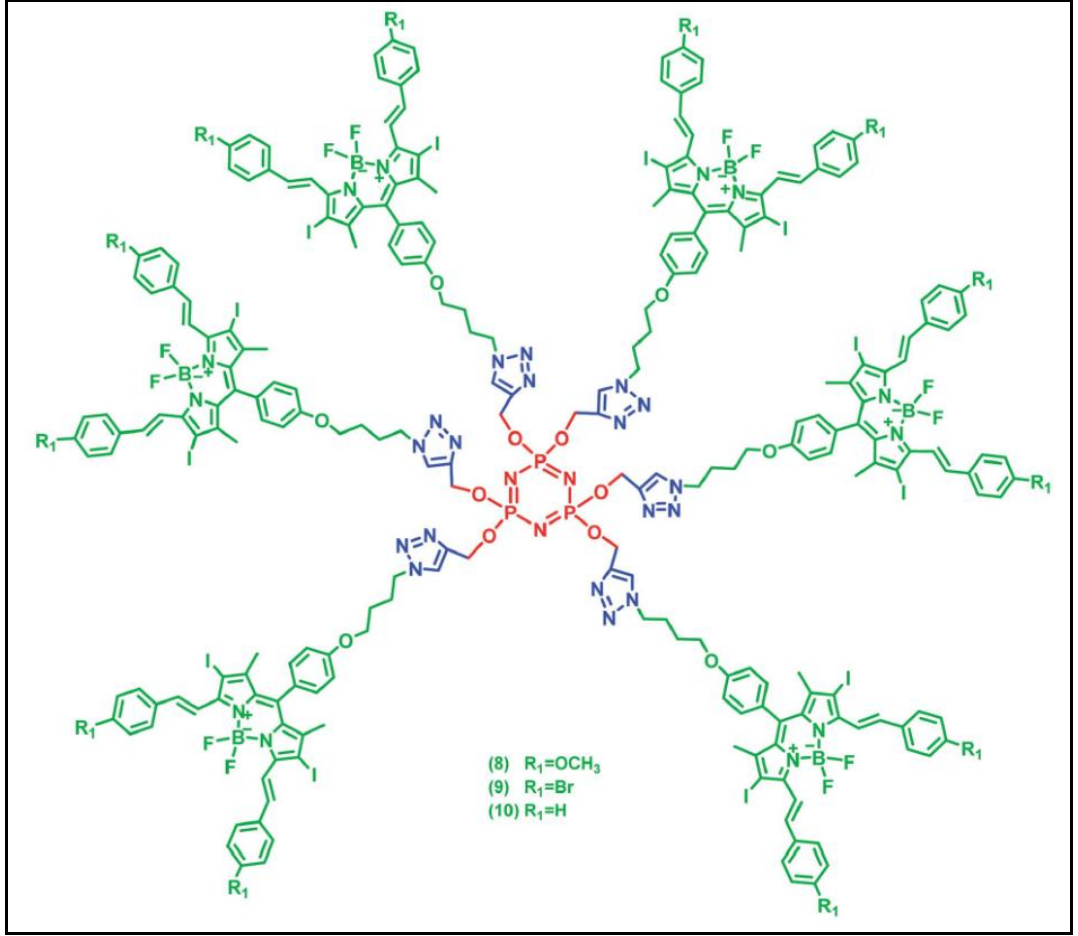
Şekil 3.1: Bodipy süstitüte edilmiş siklofosfazen bileşikleri.

2014 yılında yapılan bir çalışmada Bodipy-piren süstitüte edilmiş siklofosfazen bileşikleri sentezlenmiş ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.2). Bu bileşiklerde piren gruplarından bodipy grubuna doğru bir enerji transferi olduğu görülmüş ve bu bileşiklerin OLED malzemelerinde ve ışık toplayıcı sistemlerde potansiyel kullanımlarının olabileceği rapor edilmiştir [8].



Şekil 3.2: Bodipy-piren süstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikleri.

2016 yılında yapılan bir diğer çalışmada bodipy süstitüe edilmiş dendrimerik siklofosfazen bileşikleri sentezlenmiş ve singlet oksijen üretme kapasiteleri incelenmiştir (Şekil 3.3). İncelemeler sonucunda dendrimerik siklofosfazenlerin etkili birer singlet oksijen üreticisi olduğu ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak potansiyel kullanımının olabileceği rapor edilmiştir [9].



Şekil 3.3: Bodipy süstitüe edilmiş dendrimerik siklofosfazen bileşikleri.

Sonuç olarak literatür araştırmaları göz önüne alındığında, siklofosfazen çekirdeğine bodipy gruplarının bağlı olduğu sınırlı sayıda çalışma mevcut olduğu için bu tez çalışması kapsamında yeni siklotrifosfazen merkezli bodipy süstitüe türevi bileşikler (P-2, P-3, P-4, P-5 ve P-6) sentezlendi ve özellikleri incelendi. Bu tez çalışmasının mevcut literatüre katkısı, sentezi ilk defa gerçekleştirilen fosfazen merkezli bodipy bileşiklerinin özelliklerinin incelenmesi sonucu elde edilen veriler ışığında siklofosfazen bileşiklerine yeni kullanım alanları kazandırılmasıdır. Bu bakımdan, bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların fosfazenler kimyasına önemli katkılarının olacağı düşünülmektedir.

## 4. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE ALETLER

Tez çalışması kapsamında yapılan sentezler ve analizlerde kullanılan malzemeler ve aletler tablo 4.1 ve tablo 4.2’ de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasallar.

| Adı                                        | CAS-No     |
|--------------------------------------------|------------|
| Asetik asit                                | 64-19-7    |
| Asetonitril                                | 75-05-8    |
| Bortriflorür dietileter kompleksi          | 109-63-7   |
| 2-Bromoetanol                              | 540-51-2   |
| 18-Crown-6                                 | 17455-13-9 |
| 2,4-Dimetilpirol                           | 625-82-1   |
| 4-Dimetilamino benzaldehit                 | 100-10-7   |
| 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon(DDQ) | 84-58-2    |
| Diklorometan                               | 75-09-2    |
| Dietileter                                 | 60-29-7    |
| Etil Asetat                                | Teknik     |
| Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)        | 940-71-6   |
| 4-Hidroksi benzaldehit                     | 123-08-0   |
| Magnezyum perklorat                        | 10034-81-8 |
| Ninhidrin                                  | 485-47-2   |
| n-Hekzan                                   | 110-54-3   |
| 1-Pirenkarboksaldehit                      | 3029-19-4  |
| Piperidin                                  | 110-89-4   |
| Potasyum karbonat                          | 584-08-7   |
| Propargil Bromür                           | 106-96-7   |
| Sodyum Azid                                | 26628-22-8 |
| Sodyum sülfat                              | 7757-82-6  |
| Sodyum hidrür                              | 7646-69-7  |
| Silikajel 60 (0.040-0.063 mm)              | 7631-86-9  |
| Silikajel 60 (0.063-0.200 mm)              | 7631-86-9  |
| Trietilamin                                | 121-44-8   |
| Trifloroasetik asit (99%)                  | 76-05-1    |

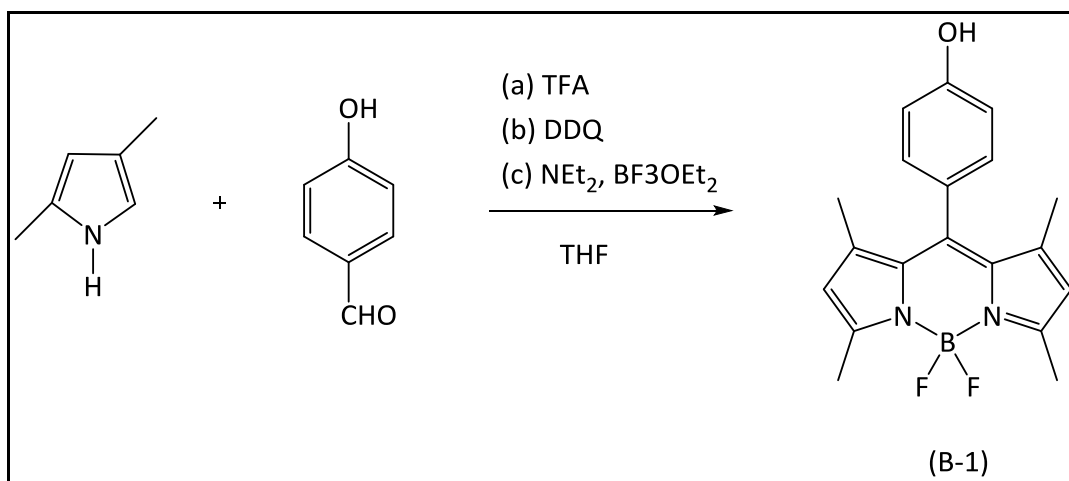
Tablo 4.2: Sentez ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

| <b>Cihazın Adı</b>                                                     | <b>Cihazın Modeli</b>            | <b>Cihazın Bulunduğu Yer</b> |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı                                         | Heidolph MR Hei-Standart         | GTÜ                          |
| Döner Buharlaştırıcı                                                   | Heidolph                         | GTÜ                          |
| Etüv                                                                   | Memmert UNB 500                  | GTÜ                          |
| Erime Noktası Tayin Cihazı                                             | Büchi 535                        | GTÜ                          |
| FT-IR Spektrofotometresi                                               | Perkin Elmer Spektrum 100        | GTÜ                          |
| Kütle Spektrometresi                                                   | Bruker MicroTOF ESI-TOF          | GTÜ                          |
|                                                                        | Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS | GTÜ                          |
| NMR Spektrofotometresi                                                 | Varian 500 MHz                   | GTÜ                          |
| UV-Visible Spektrofotometresi                                          | Schimidzu 2001 UVPc              | GTÜ                          |
| Floresans Spektrofotometresi                                           | Varian Cary Eclipse              | GTÜ                          |
| Zaman Korelasyonlu Single Foton Sayabilen Floresans Spektrofotometresi | Horiba JobinYvon, Edison, NJ     | GTÜ                          |

## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1. Sentezler

#### 5.1.1. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-1) Bileşiğinin Sentezi



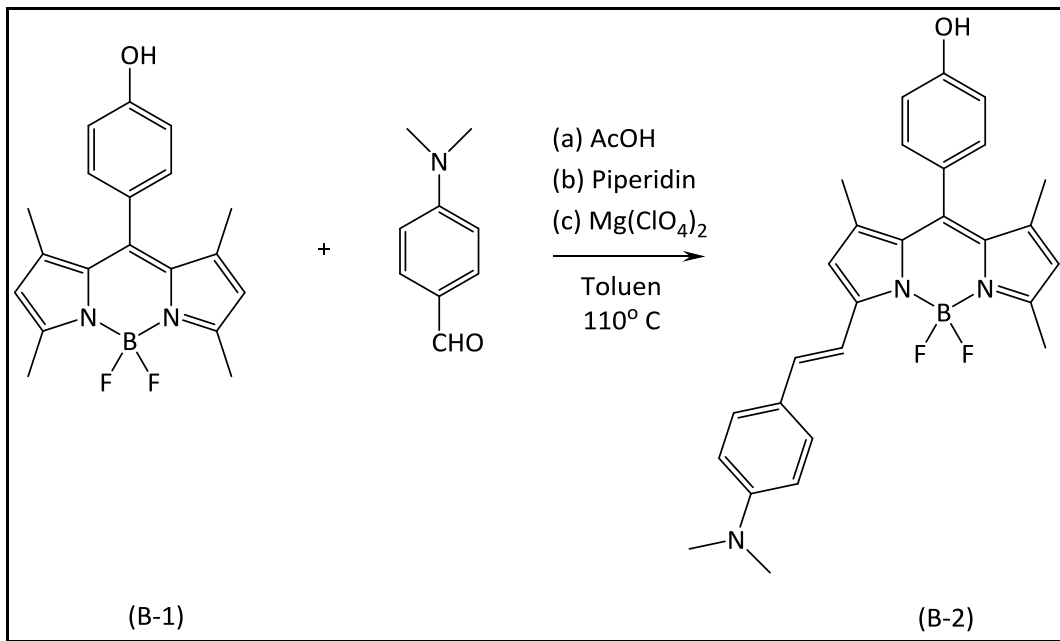
Şekil 5.1: Bileşik (B-1)' in sentez şeması.

Bileşik (B-1) literatürde bu bileşiğin sentezi için belirtilen yöntemle göre sentezlendi [82].

4-hidroksibenzaldehit (0.37 g, 3.0 mmol) ve 2,4-dimetilpirol (0.63 g, 6.6 mmol) 90 ml tetrahidrofuranda (THF) çözüldü. Üzerine üç damla trifloroasetik asit (TFA) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 120 ml THF de hazırlanan 2,3-dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon (DDQ) (0.68 g, 3.0 mmol) çözeltisi reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi ve 4 saat karıştırıldı. Karışımın üzerine trietilamin (TEA) (18 ml, 0.13 mol) ilave edildikten sonra bortriflorürdietileterat kompleksi (BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>) (18 ml, 0.15 mol) buz banyosunda  $\pm 1^\circ\text{C}$  de, reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. Karışım G4 filtreden süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (230- 400 mesh, 200 g) kolonda saflaştırıldı. Bileşik (B-1) turuncu-sarı renkli kristaller halinde elde edildi. Kapalı formülü

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O olan bileşik için analiz sonuçları literatürde verilen değerler ile uyumludur. Erişilebilen verim % 43 (0.44 g)'dür. Erime noktası: 235 °C'de (Bozunma).

#### 5.1.2. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-2) Bileşiğinin Sentezi



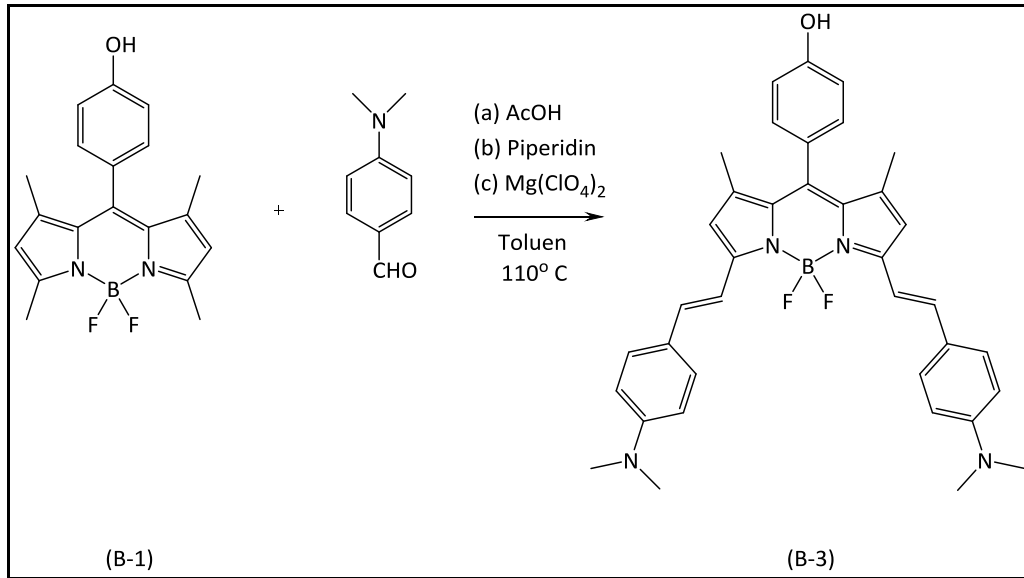
Şekil 5.2: Bileşik (B-2)' nin sentez şeması.

Bileşik (B-2) literatürde bu bileşiğin sentezi için belirtilen yöntemle göre sentezlendi [83].

Bileşik (B-1) (224 mg; 0.66 mmol) ve dimetilaminobenzaldehit (98 mg; 0.66 mmol), toluen (50 mL) içerisinde çözüldü. Üzerine asetik asit (0.5 ml), piperidin (0.6 ml) ve Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10 mg) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü [84] kullanıldı. Reaksiyon yürüyüşünün kontrolü ince tabaka kromatografisi (TLC) ile yapıldı ve dimetilaminobenzaldehitin tükendiği görüldükten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sisteminde silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-2)

mavi-mor renkli ince kristaller halinde elde edildi. Kapalı formülü  $C_{28}H_{29}BF_2N_3O$  olan bileşik için yapılan FT-IR, kütle ve NMR analiz sonuçları literatürde verilen değerler ile uyumludur. Erişilebilen verim % 38 (263 mg)'dir. Erime noktası:  $320^{\circ}C$ 'de (Bozunma).

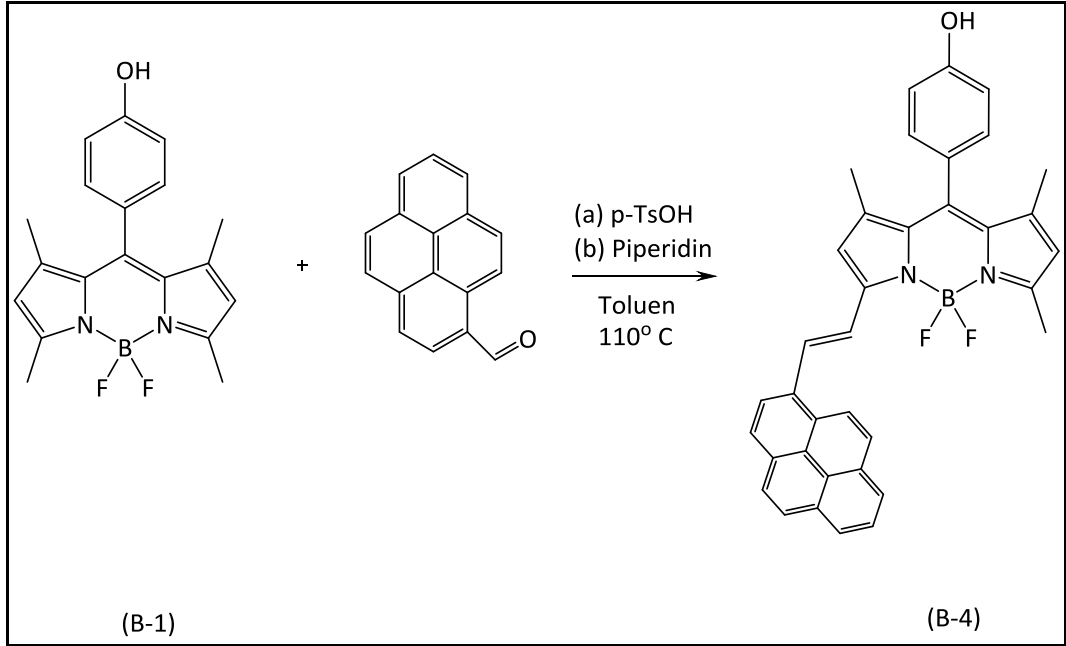
### 5.1.3. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-3) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.3: Bileşik (B-3)' ün sentez şeması.

Bileşik (B-1) (224 mg; 0.66 mmol) ve dimetilaminobenzaldehit (196 mg; 1.32 mmol), toluen (90 mL) içerisinde çözüldü. Üzerine asetik asit (1 ml), piperidin (1.2 ml) ve  $Mg(ClO_4)_2$  (20 mg) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında bir gece manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyonun kontrolü ince tabaka kromatografisi ile yapıldı ve dimetilaminobenzaldehitin tükendiği görüldükten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sisteminde silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-3) yeşil renkli ince kristaller halinde elde edildi. Erişilebilen verim % 30 (120 mg)'dir. Erime noktası:  $370^{\circ}C$ 'de (Bozunma).

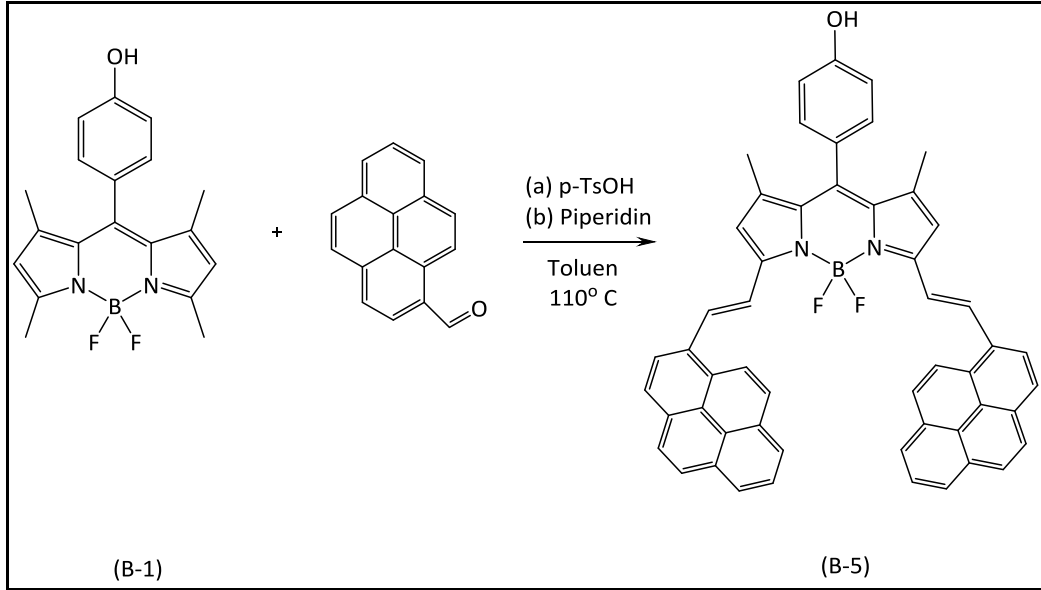
#### 5.1.4. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-4) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.4: Bileşik (B-4)' ün sentez şeması.

Bileşik (B-1) (200 mg; 0.6 mmol) ve piren-1-karbaldehit (135 mg; 0.6 mmol), toluen (50 mL) içerisinde çözüldü. Üzerine p-TsOH (168 mg; 0.8 mmol) ve piperidin (0.1 ml) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ısıtarak manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyon yürüyüşünün kontrolü TLC ile yapıldı ve piren-1-karbaldehitin tükendiği görüldükten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletildi. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sisteminde silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgulu kolonda ayrılarak bileşik (B-4) elde edildi. Erişilebilen verim % 54 (183 mg)'dir.

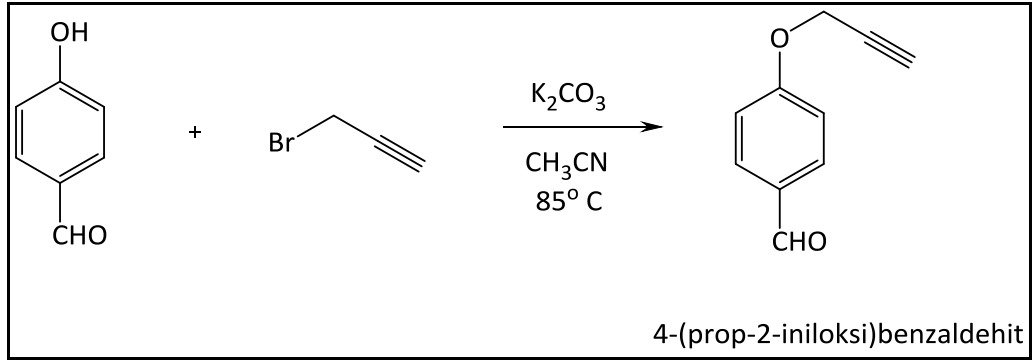
#### 5.1.5. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-5) Bileşığının Sentezi



Şekil 5.5: Bileşik (B-5)' in sentez şeması.

Bileşik (B-1) (200 mg; 0.6 mmol) ve piren-1-karbaldehit (270 mg; 1.2 mmol), toluen (90 mL) içerisinde çözüldü. Üzerine p-TsOH (336 mg; 1.8 mmol) ve piperidin (0.2 ml) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ısıtılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyonun kontrolü TLC ile yapıldı ve piren-1-karbaldehitin tükendiği görüldükten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sisteminde silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgulu kolonda ayrılarak bileşik (B-5) elde edildi. Erişilebilen verim % 35 (162 mg)'dir.

#### 5.1.6. 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit Bileşiğinin Sentezi



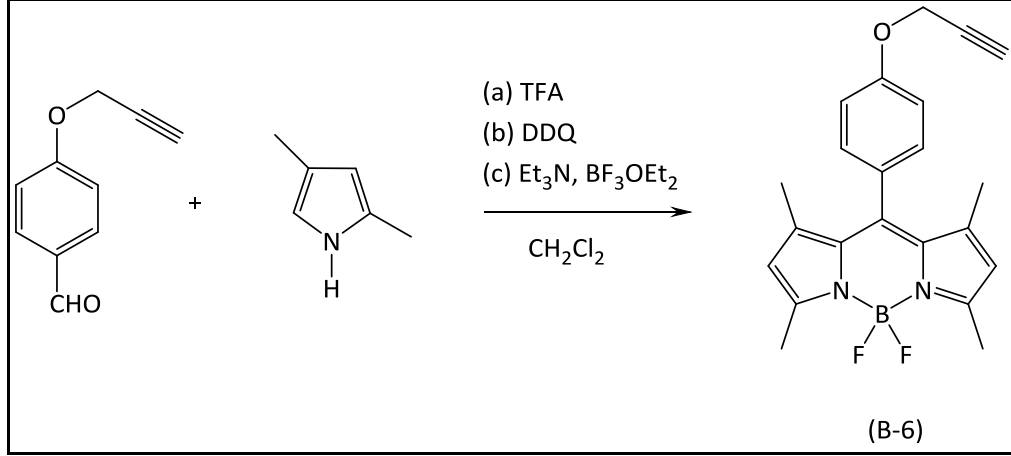
Şekil 5.6: 4-(prop-2-iniloksi) benzaldehit bileşiğinin sentez şeması.

4-(prop-2-iniloksi) benzaldehit bileşiği literatürde bu bileşiğin sentezi için belirtilen yöntemle göre sentezlendi [85].

Potasyum karbonat (1.50 g, 7.3 mmol) 100 mL asetonitrilde çözüldü. Bu çözeltinin üzerine 4-hidroksibenzaldehit (100 mg, 0.82 mmol) ve 3-bromoprop-1-in (106 mg, 0.90 mmol)' in 5 mL asetonitrilde hazırlanan çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon geri soğutucu altında ısıtılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla iki gün karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım G4 filtreden süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım kloroformun yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (230-400 mesh, 200 g) dolgulu kolonda ayrıldı ve beyaz katı halde olan 4-(prop-2-iniloksi) benzaldehit elde edildi. Erişilebilen verim % 74 (98.4 mg)'dir. Erime noktası:  $85-87^\circ C$ .

#### 5.1.7. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-6) Bileşiğinin Sentezi

##### Sentez Yöntemi I:

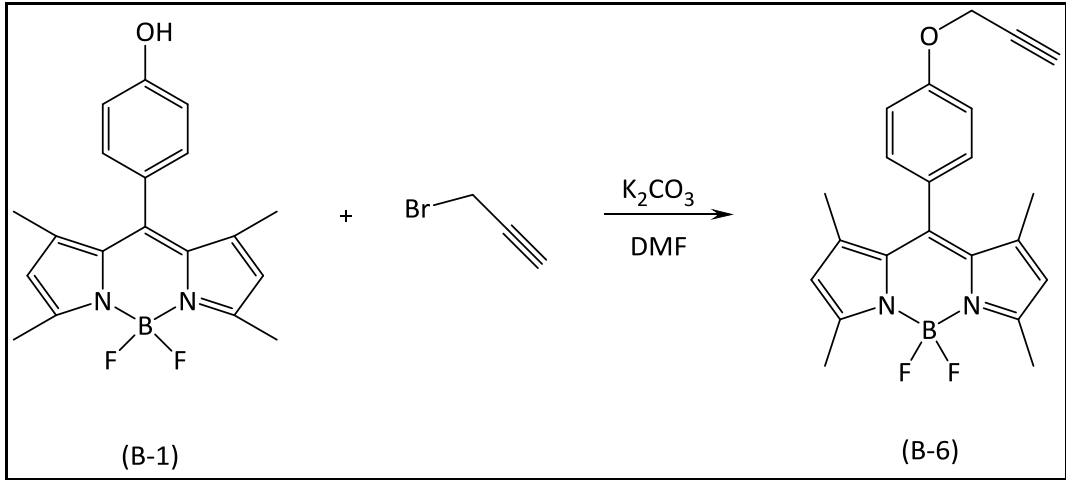


Şekil 5.7: Bileşik (B-6)' nın sentez şeması I.

Bileşik (B-6) literatürde bu bileşiğin sentezi için belirtilen yöntemle göre sentezlendi [85].

4-(prop-2-iniloksi)benzaldehit (200 mg, 1.25 mmol) ve 2,4-dimetilpirol (237 mg, 2.5 mmol) 500 mL diklorometanda çözüldü. Üzerine TFA (125 mg, 1.1 mmol) ilave edildi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışıma DDQ (284 mg, 1.25 mmol) ilave edilerek 30 dakika karıştırıldı. Karışıma 5 mL TEA ve 3 ml BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> ilave edildi ve 40 dakika daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su ile ekstrakte edilerek NaSO<sub>4</sub> üzerinden süzüldü. Karışımdaki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve yürütücü faz olarak diklorometan kullanılarak silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgulu kolonda ayrılarak turuncu-kırmızı renkli bileşik (B-6) saflaştırıldı. Erişilebilen verim % 10 (47 mg)'dir. Bileşik (B-6) için yapılan FT-IR, kütle ve NMR analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur.

## Sentez Yöntemi II:

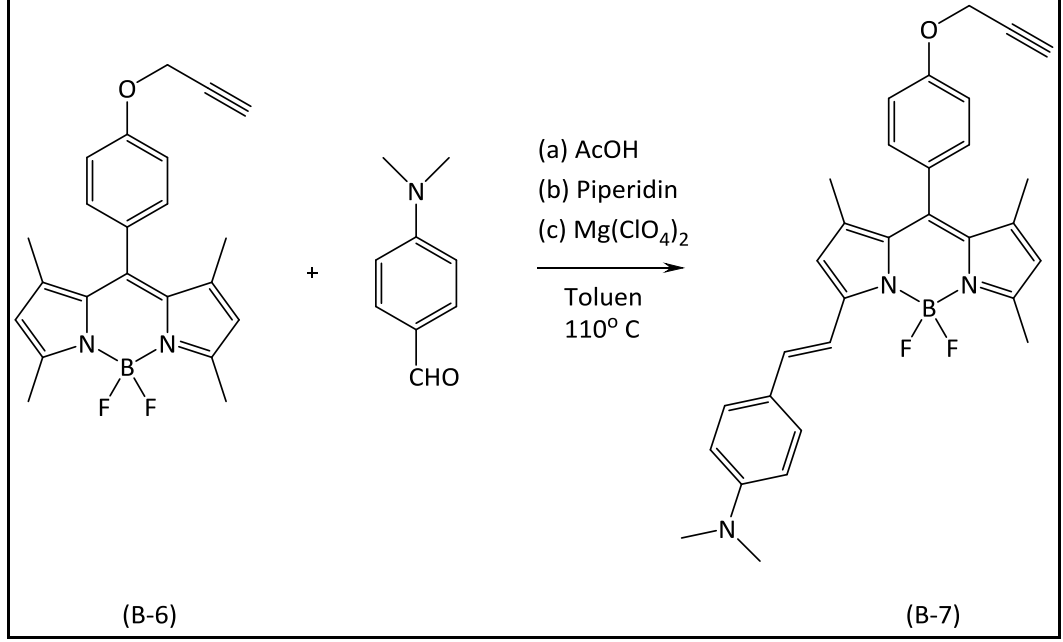


Şekil 5.8: Bileşik (B-6)' nın sentez şeması II.

Bileşik (B-1) (340 mg, 1 mmol) ve potasyum karbonat (431 mg, 3.1 mmol) DMF' de çözüldü. Üzerine 3-bromo-1-propin (186 mg, 1.5 mmol) ilave edildi. Bu karışım argon atmosferinde ve oda sıcaklığında iki gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya dökülerek diklorometan ile ekstrakte edildi ve DMF uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, hekzan/etil asetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-6) turuncu-kırmızı renkli kristaller halinde saflaştırıldı. Erişilebilen verim % 50 (110 mg)'dir.

#### 5.1.8. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-7) Bileşiğinin Sentezi

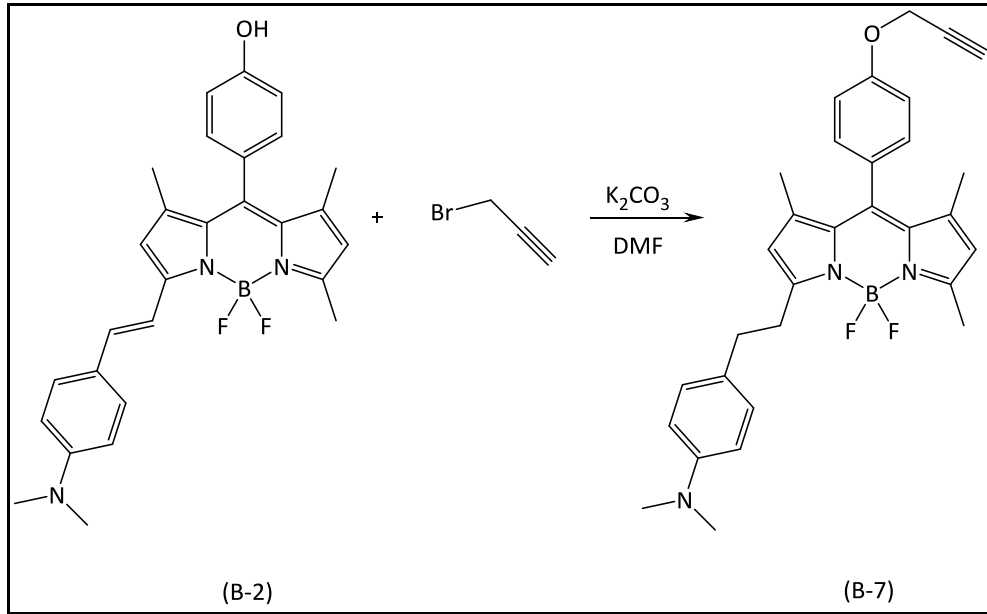
##### Sentez Yöntemi I:



Şekil 5.9: Bileşik (B-7)' nin sentez şeması I.

Bileşik (B-6) (250 mg; 0.66 mmol) ve dimetilaminobenzaldehit (98 mg; 0.66 mmol), toluen (50 mL) içerisinde çözüldü. Üzerine asetik asit (0.5 ml), piperidin (0.6 ml) ve Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10 mg) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ısıtılarak ve manyetik karıştırıcı ile bir gece karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyonun kontrolü TLC ile yapıldı ve dimetilaminobenzaldehitin tükendiği görüldükten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Sıcaklık, oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sisteminde silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgulu kolondan ayrıldı. Bileşik (B-7) mavi-mor renkli katı halinde elde edildi. Erişilebilen verim % 17 (60 mg)'dir.

## Sentez Yöntemi II:

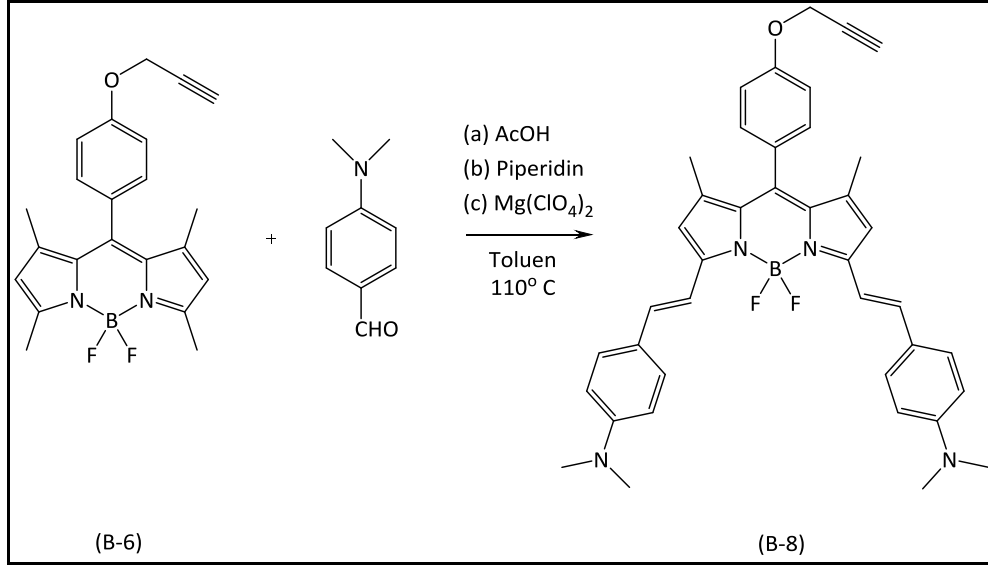


Şekil 5.10: Bileşik (B-7)' nin sentez şeması II.

Bileşik (B-2) (120 mg, 0.25 mmol) ve potasyum karbonat (105.5 mg, 1.14 mmol) DMF (5 mL)' de çözüldü. Üzerine 3-bromo-1-propin (45.5 mg, 0.38 mmol) ilave edilerek argon atmosferinde ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla iki gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya dökülerek diklorometan ile ekstrakte edildi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek DMF uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, hekzan/etil asetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-7) mavi-mor renkli katı halinde saflaştırıldı. Erişilebilen verim % 47 (60 mg)'dir.

**5.1.9. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-8)**  
**Bileşğinin Sentezi**

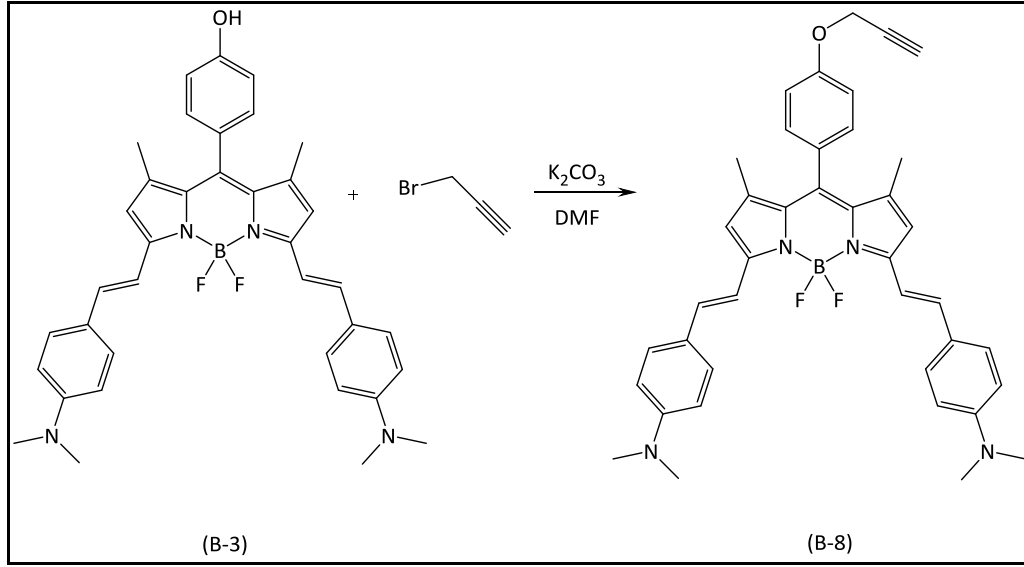
**Sentez Yöntemi I:**



Şekil 5.11: Bileşik (B-8)' in sentez şeması I.

Bileşik (B-6) (250 mg; 0.66 mmol) ve dimetilaminobenzaldehit (197 mg; 1.32 mmol), toluen (100 mL) içerisinde çözüldü. Üzerine asetik asit (1 ml), piperidin (1.2 ml) ve Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (20 mg) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında bir gece ısıtılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyonun kontrolü TLC ile yapıldı ve dimetilaminobenzaldehitin tükendiği görüldükten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Karışım sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü distillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sisteminde silikajel (230- 400 mesh, 200 g) dolgulu kolondan ayrıldı. Bileşik (B-8) yeşil renkli katı halinde elde edildi. Erişilebilen verim % 22 (100 mg)'dir.

## Sentez Yöntemi II:

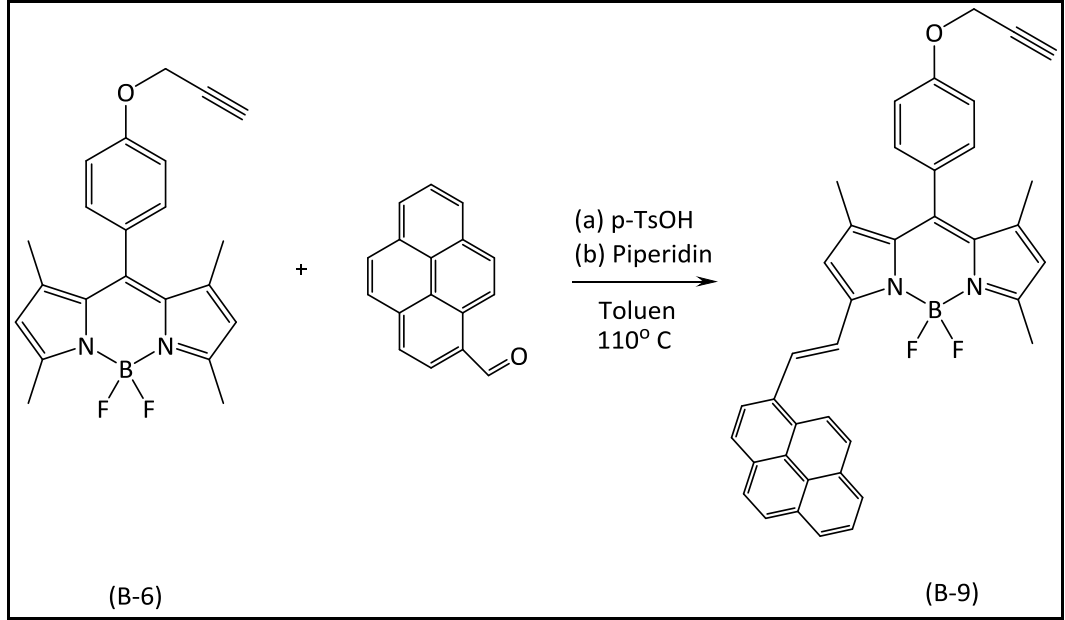


Şekil 5.12: Bileşik (B-8)' nin sentez şeması II.

Bileşik (B-3) (120 mg, 0.20 mmol) ve potasyum karbonat (83 mg, 0.60 mmol) DMF (5 mL)' de çözüldü. Üzerine 3-bromo-1-propin (35.5 mg, 0.30 mmol) ve ilave edilerek argon atmosferinde ve oda sıcaklığında iki gece manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya dökülerek diklorometan ile ekstrakte edildi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek DMF uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, hekzan/etil asetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-8) yeşil renkli katı halinde elde edildi. Erişilebilen verim % 39 (50 mg)'dir.

#### 5.1.10. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-9) Bileşiğinin Sentezi

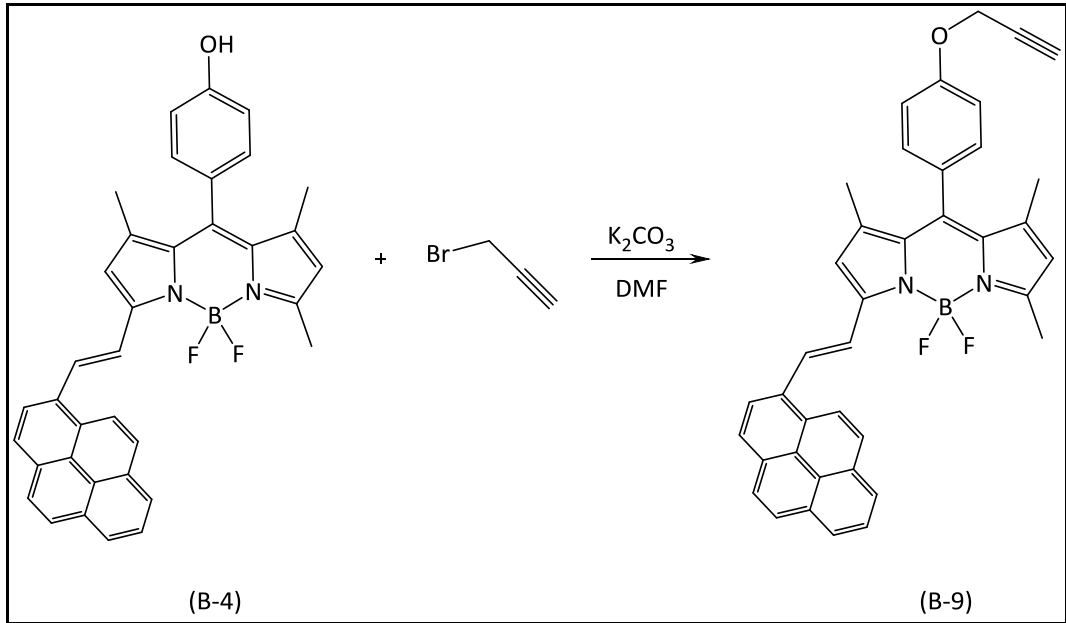
##### Sentez Yöntemi I:



Şekil 5.13: Bileşik (B-9)' un sentez şeması I.

Bileşik (B-6) (200 mg; 0.6 mmol) ve piren-1-karbaldehit (135 mg; 0.6 mmol) toluende (50 mL) çözüldü. Üzerine p-TsOH (168 mg; 0.8 mmol), piperidin (0.1 ml) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında bir gece ısıtılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyonun kontrolü TLC ile yapıldı ve piren-1-karbaldehitin tükendiği gözlemlendikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar beklendi. Karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü kısmi vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat: hekzan (1: 2) çözücü sistemi kullanılarak silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Reaksiyon karışımından bileşik (B-9) katı halde elde edildi. Erişilebilen verim % 54 (183 mg)' dir.

## Sentez Yöntemi II:

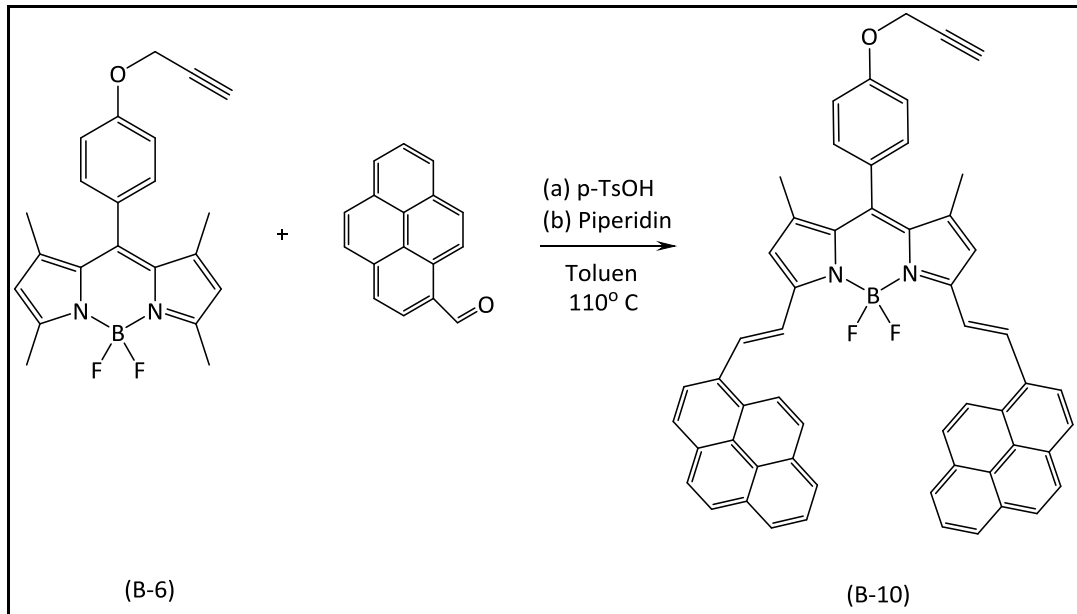


Şekil 5.14: Bileşik (B-9)' un sentez şeması II.

Bileşik (B-4) (150 mg, 0.27 mmol) ve potasyum karbonat (74.6 mg, 0.54 mmol) DMF (5 mL)' de çözüldü. Üzerine 3-bromo-1-propin (48.4 mg, 0.41 mmol) ve ilave edilerek argon atmosferinde ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile iki gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya dökülerek diklorometan ile ekstrakte edildi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek DMF uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, petrol eteri/diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-9) katı halde elde edildi. Erişilebilen verim % 58 (130 mg)'dir.

#### 5.1.11. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-10) Bileşiğinin Sentezi

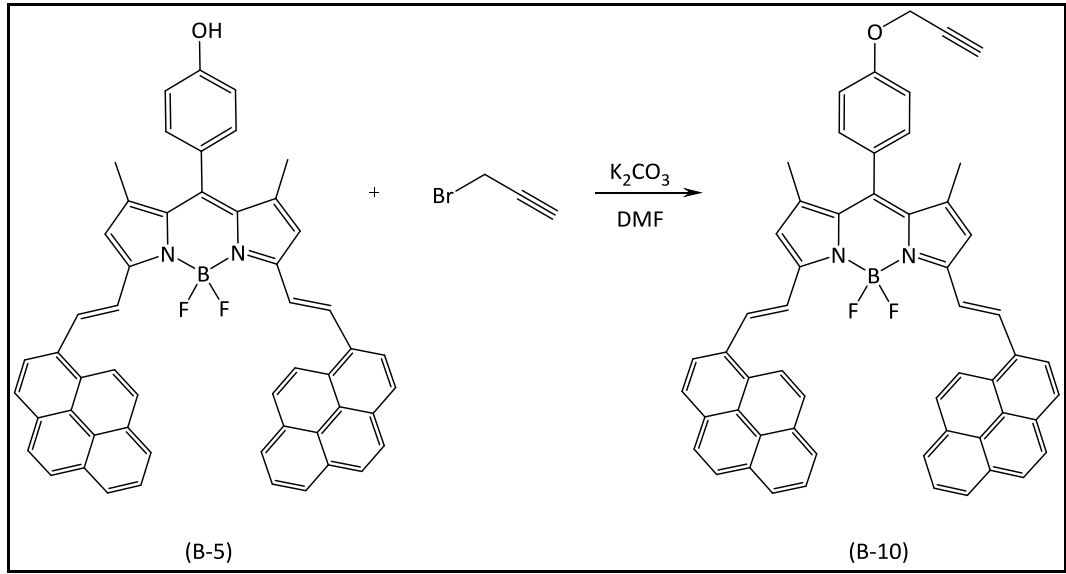
##### Sentez Yöntemi I:



Şekil 5.15: Bileşik (B-10)' un sentez şeması I.

Bileşik (B-6) (200 mg; 0.6 mmol) ve piren-1-karbaldehit (270 mg; 1.2 mmol) toluende (50 mL) çözüldü. Üzerine p-TsOH (336 mg; 1.8 mmol) ve piperidin (0.2 ml) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında bir gece ısıtılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark adaptörü kullanıldı. Reaksiyonun kontrolü TLC ile yapıldı ve piren-1-karbaldehitin tükendiği gözlemlendikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım G4 filtreden süzülerek içerisindeki çözücü kısmi vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat/hekzan (1:2) çözücü sistemi kullanılarak silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-10) katı halde izole edildi. Erişilebilen verim % 35 (162 mg)'dir.

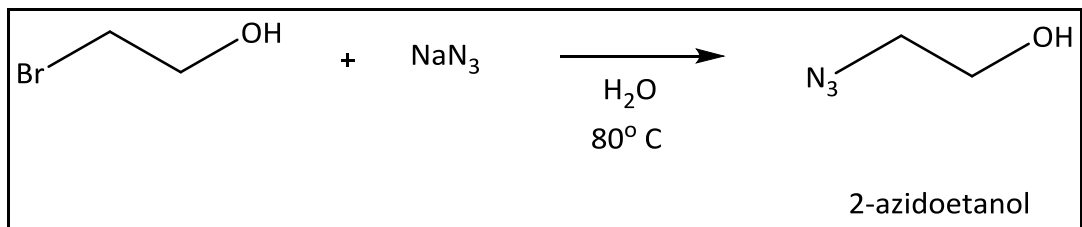
## Sentez Yöntemi II:



Şekil 5.16: Bileşik (B-10)' un sentez şeması II.

Bileşik (B-5) (150 mg, 0.27 mmol) ve potasyum karbonat (74.6 mg, 0.54 mmol) DMF (5 mL)' de çözüldü. Üzerine 3-bromo-1-propin (48.4 mg, 0.41 mmol) ve ilave edilerek argon atmosferinde ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla iki gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suya dökülerek diklorometan ile ekstrakte edildi ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek DMF uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, petrol eteri/diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silika jel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (B-10) katı halde elde edildi. Erişilebilen verim % 58 (130 mg)'dir.

### 5.1.12. 2-Azidoetanol Bileşiğinin Sentezi

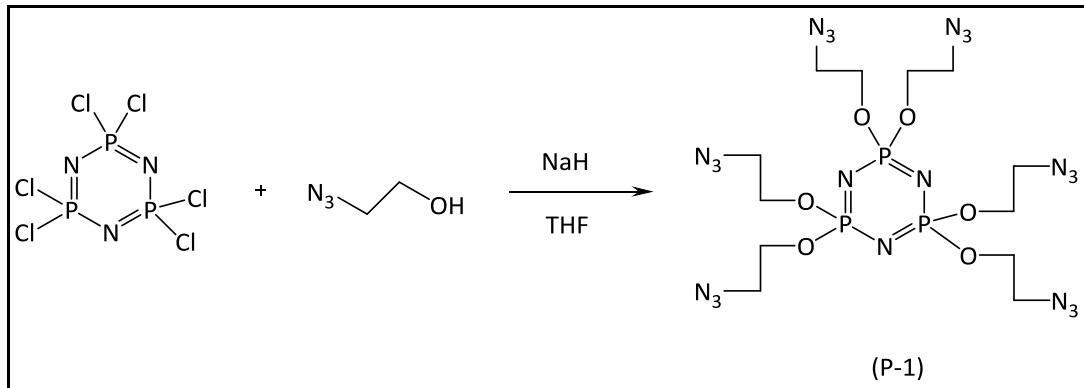


Şekil 5.17: 2-azidoetanol bileşiğinin sentez şeması.

2-azidoetanol bileşiği literatürde bu bileşik için belirtilen yöntemle göre sentezlendi [86].

2-bromoetanol (10 g, 80.0 mmol), içerisinde 60 mL saf su bulunan 100 mL lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine konuldu. Reaksiyon balonuna sodyum azid (15.6 g, 240.0 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı 80 °C de bir gün geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı dietil eter ile 3 defa ekstrakte edildi. Dietileter fazları birleştirilip Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek kurutuldu. Dietil eter döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Yağsı halde elde edilen 2-azidoetan-1-ol bir gün vakum etüvünde 105 °C'de bir gece tutularak kurutuldu. Kapalı formülü C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O olan bileşik için yapılan FT-IR, kütle ve NMR incelemelerinden elde edilen analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur. Erişilebilen verim % 79 (5.5 g)'dir.

#### 5.1.13. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis(2-azidoetoksi)siklotrifosfazen (P-1) Bileşiğinin Sentezi



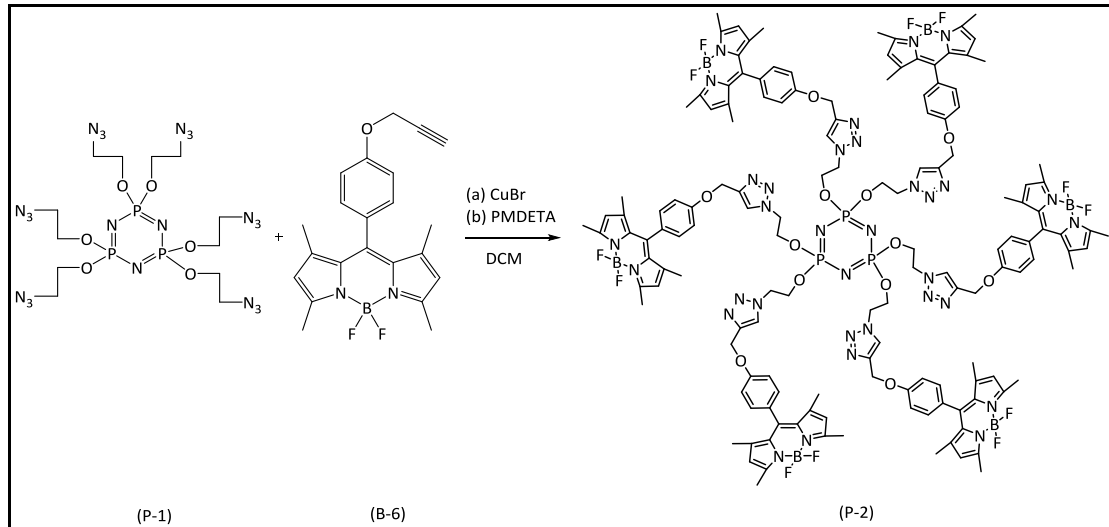
Şekil 5.18: Bileşik (P-1)' in sentez şeması.

Bileşik (P-1) literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi [87].

100 ml'lik üç boyunlu balon içerisine 40 ml kuru THF konuldu. Balon buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine heksaklorosiklotrifosfazen (1 g, 2.87 mmol) ve 2-azido-1-etanol (2 g, 23 mmol) ilave edilerek karıştırıldı. 15 ml kuru THF içerisinde çözünen NaH (1.15 g, 28.70 mmol) reaksiyon karışımına, argon atmosferinde hızlıca ilave edildi. Reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına geldiğinde bir gece manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve TLC ile takibi yapıldı. Reaksiyon karışımı

G4 filtreden süzüldü ve içerisindeki çözücü döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan karışım, hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Renksiz ve yağsı bir yapıya sahip olan bileşik (P-1) izole edildi. Kapalı formülü  $C_{22}H_{24}N_{21}O_6P_3$  olan bileşik için yapılan FT-IR, kütle ve NMR incelemelerinden elde edilen analiz sonuçları literatürdeki değerler ile uyumludur. Erişilebilen verim % 75 (1.4 g)'dir.

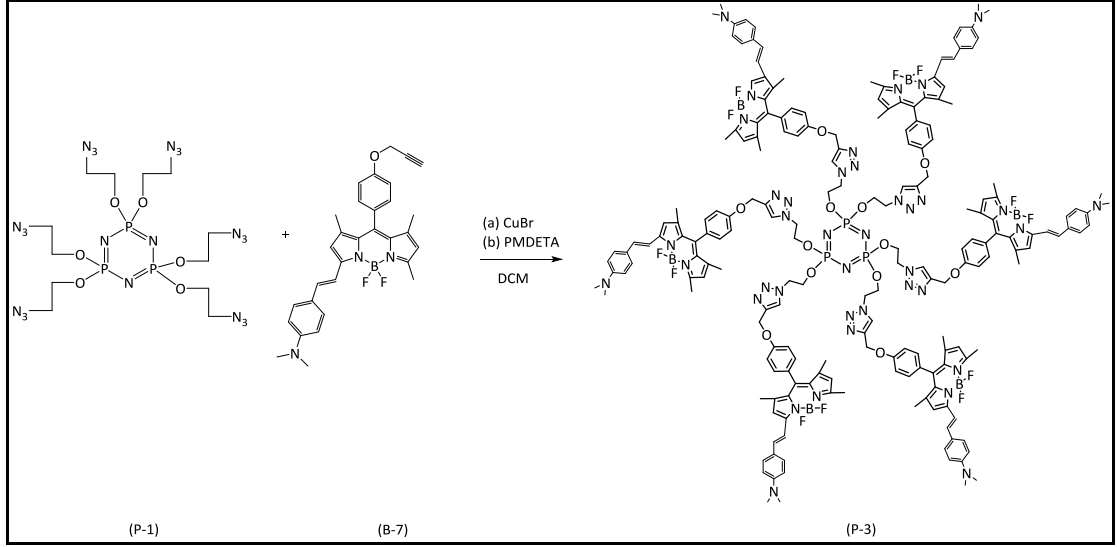
#### 5.1.14. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,3,5,7-tetrametil) fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi} siklotrifosfazen (P-2) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.19: Bileşik (P-2)' nin sentez şeması.

Bileşik (P-1) (20 mg, 0.031 mmol), bileşik (B-6) (84 mg, 0.24 mmol), bakır (I) bromid (44 mg, 0.31 mmol) ve PMDTA (53 mg, 0.31 mmol) kuru diklorometan (5 ml)' da çözülerek kapalı bir tüpün içerisine konuldu ve argon atmosferinde iki gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suyun içerisine döküldü ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen kısım  $Na_2SO_4$  üzerinden süzülerek kurutuldu. Karışım içerisindeki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, karışım hekzan:THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Kırmızı-turuncu renkli bir katı olan bileşik (P-2) izole edildi. Erişilebilen verim % 39 (40 mg)'dir.

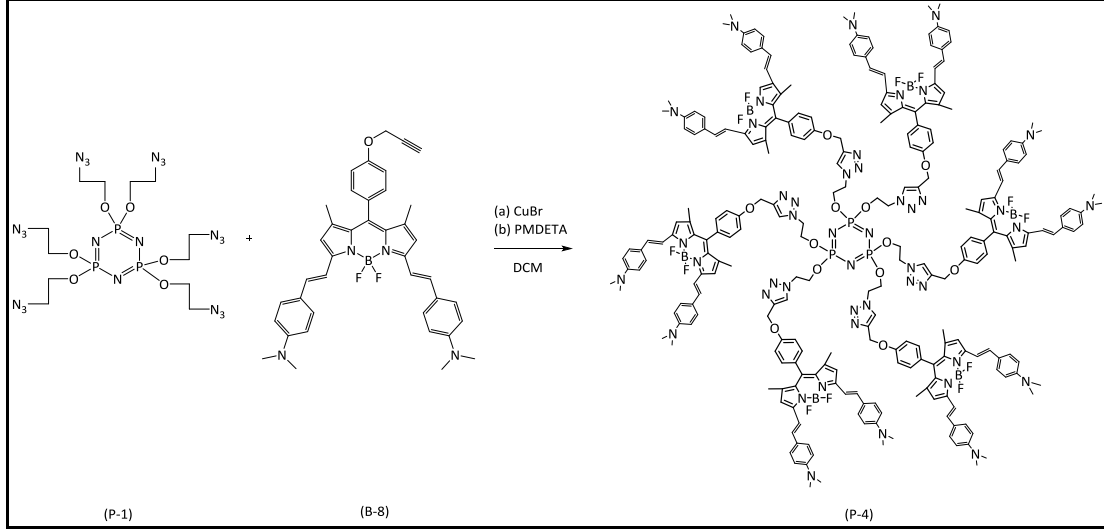
**5.1.15. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-3) Bileşiğinin Sentezi**



Şekil 5.20: Bileşik (P-3)' ün sentez şeması.

Bileşik (P-1) (20 mg, 0.031 mmol), bileşik (B-7) (94 mg, 0.18 mmol), bakır (I) bromid (40 mg, 0.28 mmol) ve PMDTA (32.5 mg, 0.29 mmol) kuru diklorometan (5 ml)' da çözülerek kapalı bir tüpün içersine konuldu ve argon atmosferinde iki gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suyun içersine döküldü ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen kısım  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden süzülerek kurutuldu. Karışım içersindeki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, karışım hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulı kolonda ayrıldı. Bileşik (P-3) mavi-mor renkli katı halde izole edildi. Erişilebilen verim % 35 (40 mg)'dir.

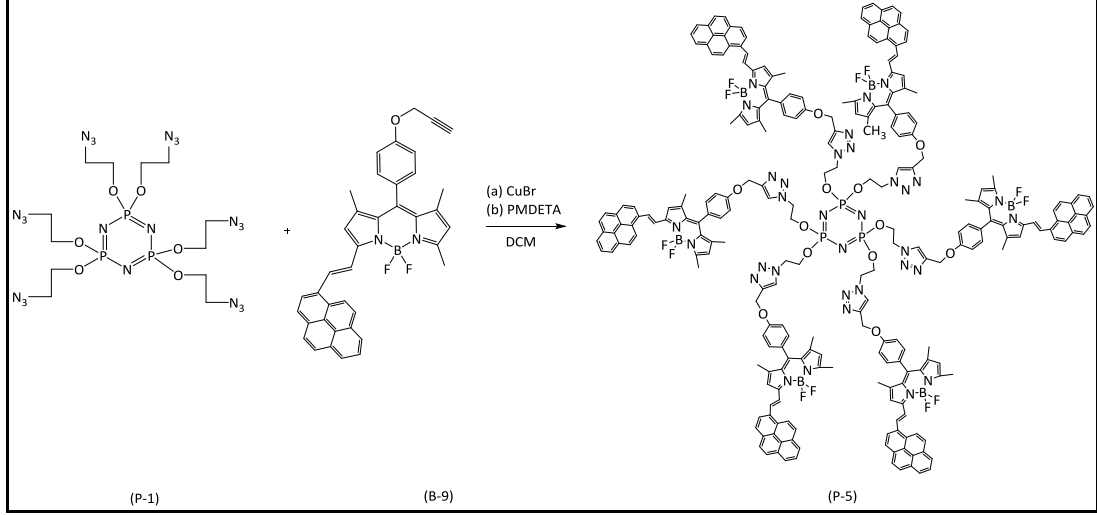
**5.1.16. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-4) Bileşığının Sentezi**



Şekil 5.21: Bileşik (P-4)' ün sentez şeması.

Bileşik (P-1) (20 mg, 0.031 mmol), bileşik (B-6) (118 mg, 0.18 mmol), bakır (I) bromid (41 mg, 0.29 mmol) ve PMDTA (32.5 mg, 0.30 mmol) kuru diklorometan (5 ml)' da çözülerek kapalı bir tüpün içerisine konuldu ve argon atmosferinde iki gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suyun içerisine döküldü ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen kısım Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek kurutuldu. Karışım içerisindeki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, karışım hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Koyu yeşil renkli olan bileşik (P-4) izole edildi. Erişilebilen verim % 29 (40 mg)'dir.

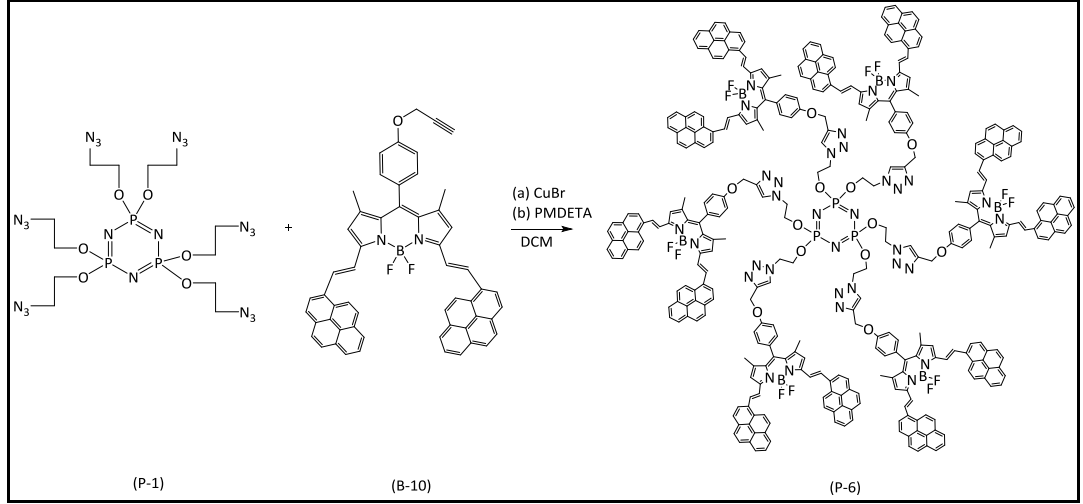
**5.1.17. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi)siklotrifosfazen (P-5) Bileşiğinin Sentezi**



Şekil 5.22: Bileşik (P-5)' in sentez şeması.

Bileşik (P-1) (11 mg, 0.017 mmol), bileşik (B-9) (72 mg, 0.12 mmol), bakır (I) bromid (25 mg, 0.17 mmol) ve PMDTA (30 mg, 0.17 mmol) kuru diklorometan (5 ml)' da çözülerek kapalı bir tüpün içerisine konuldu ve argon atmosferinde iki gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suyun içerisine döküldü ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen kısım Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek kurutuldu. Karışım içerisindeki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, karışım hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Bileşik (P-5) mavi-mor renkli katı halde izole edildi. Erişilebilen verim % 18 (25 mg)'dir.

**5.1.18. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{4',4'-difloro-1,7-trimetil-3,5-bis(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-6) Bileşiğinin Sentezi**



Şekil 5.23: Bileşik (P-6)' nın sentez şeması.

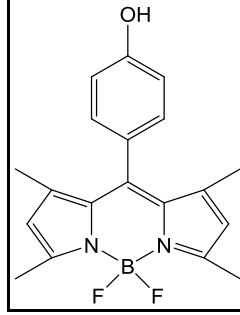
Bileşik (P-1) (10 mg, 0.015 mmol), bileşik (B-10) (75 mg, 0.010 mmol), bakır (I) bromid (28 mg, 0.20 mmol) ve PMDTA (32.5 mg, 0.20 mmol) kuru diklorometan (5 ml)' da çözülerek kapalı bir tüpün içerisine konuldu ve argon atmosferinde iki gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı suyun içerisine döküldü ve diklorometan ile ekstrakte edildi. Ekstrakte edilen kısım Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden süzülerek kurutuldu. Karışım içerisindeki çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, karışım hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolonda ayrıldı. Koyu yeşil renkli olan bileşik (P-6) izole edildi. Erişilebilen verim % 14 (20 mg)'dir.

## 6. BULGULAR

Bu tez çalışmasında, 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-1), 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-2), 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-6) ve 2,2,4,4,6,6-Hekzakis(2-azidoetoksi)siklotrifosfazen (P-1) bileşikleri literatürde verilen yöntemler uygulanarak sentezlendi [ref]. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-3), 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-4), 4,4'-Difloro-8-(4-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-5) BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler 3-bromo-1-propin ile ayrı ayrı etkileştirilerek, 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-7), 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-8), 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-9), 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-10), 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,5,7-tetrametil)fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-2), 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-3), 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-4), 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-5), 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{{(4',4'-difloro-1,7-trimetil-3,5-bis(piren)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-6) bileşikleri ise; bu tez çalışması kapsamında ilk defa sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, kütle, NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınım tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi.

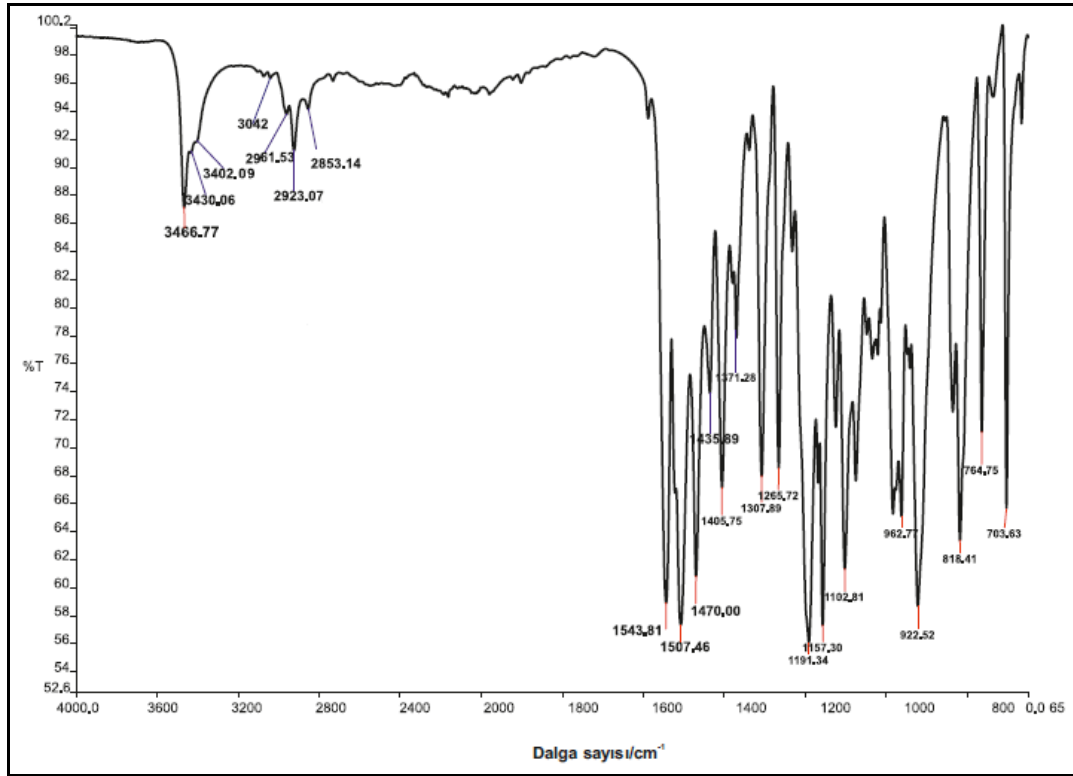
## 6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

### 6.1.1. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-1) Bileşiğinin Yapı Analizi



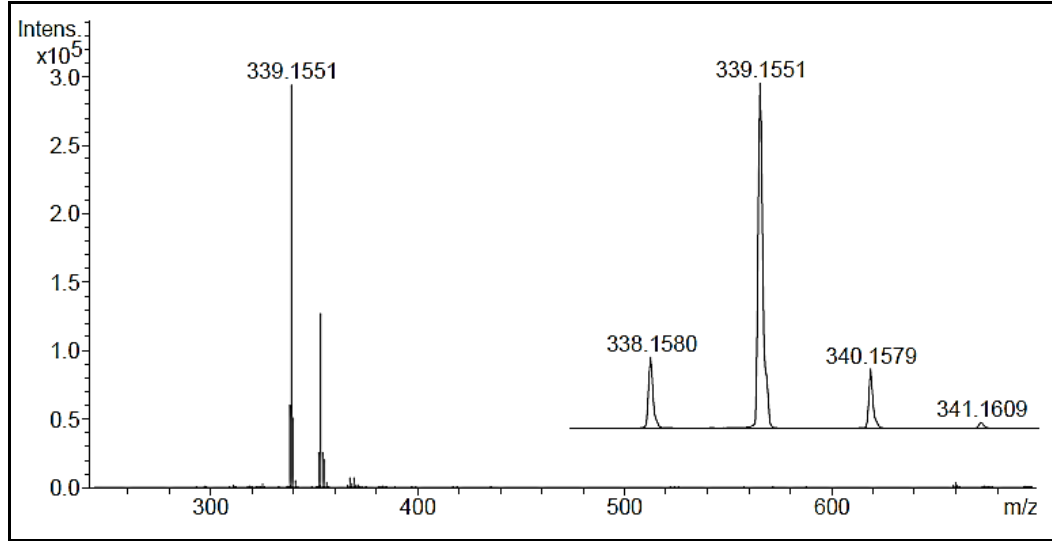
Şekil 6.1: Bileşik (B-1)' in yapısı.

Bileşik (B-1)' in FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından ve X-ışını kırınımı tekniği incelemelerinden elde edilen veriler yardımıyla aydınlatılan yapısı Şekil 6.1' de verildi.



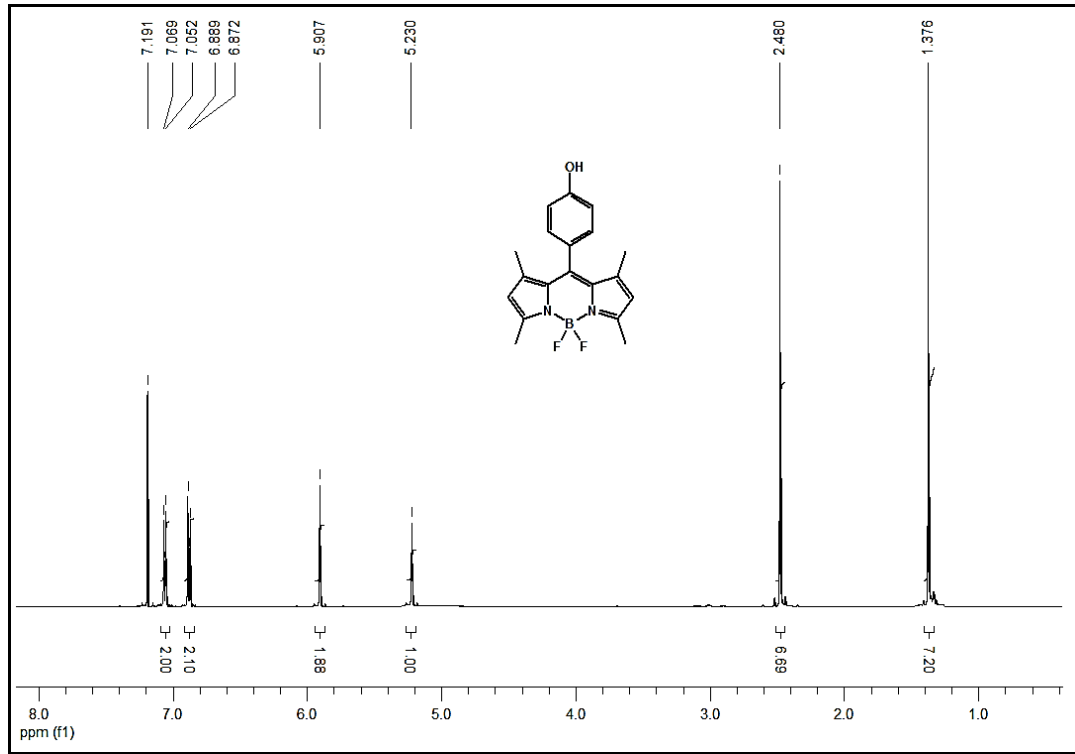
Şekil 6.2: Bileşik (B-1)' in FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu u (cm-1), 3466 (OH gerilmesi), 3042 (aromatik-CH gerilmesi), 2923-2853 (alifatik-CH gerilmesi), 1543 (C=C gerilmesi), 1470 (B-N) ve 1371 (B-F) piklerinin gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.2).



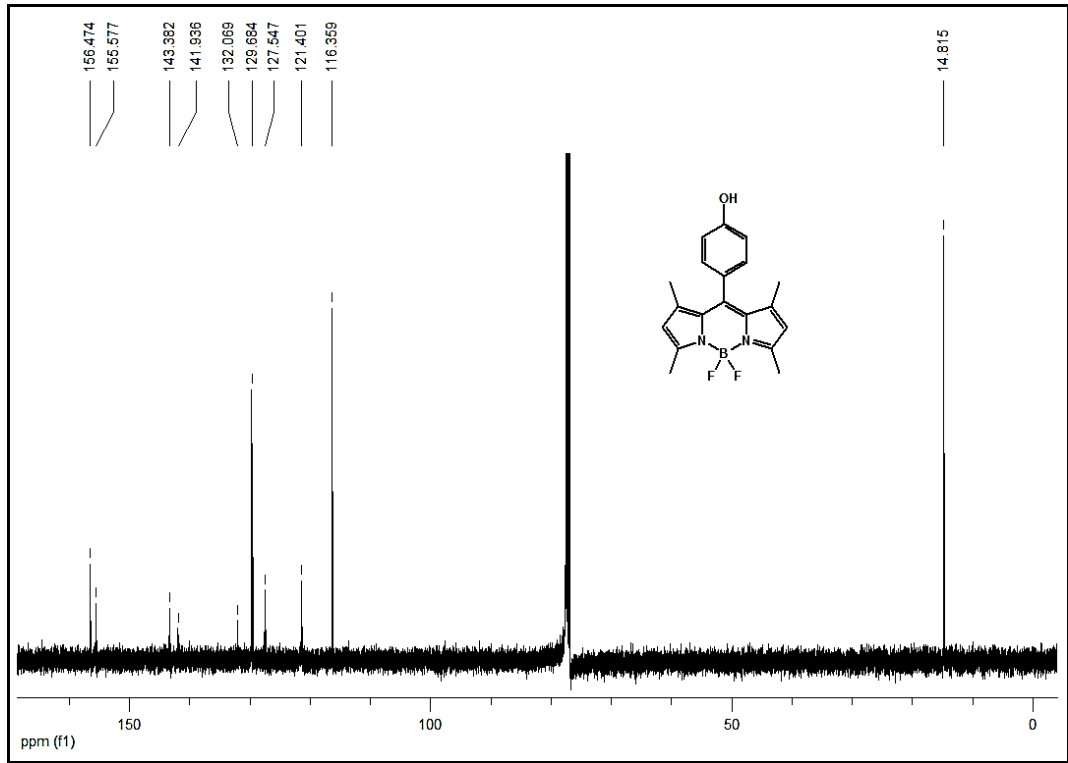
Şekil 6.3: Bileşik (B-1)' in kütle spektrumu.

Bileşik (B-1)' in ESI (Elektron Sprey İyonlaştırma) tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki 339.1 m/z hesaplanan değer (340.1 g/mol) ile uyum içerisindedir (Şekil 6.3).



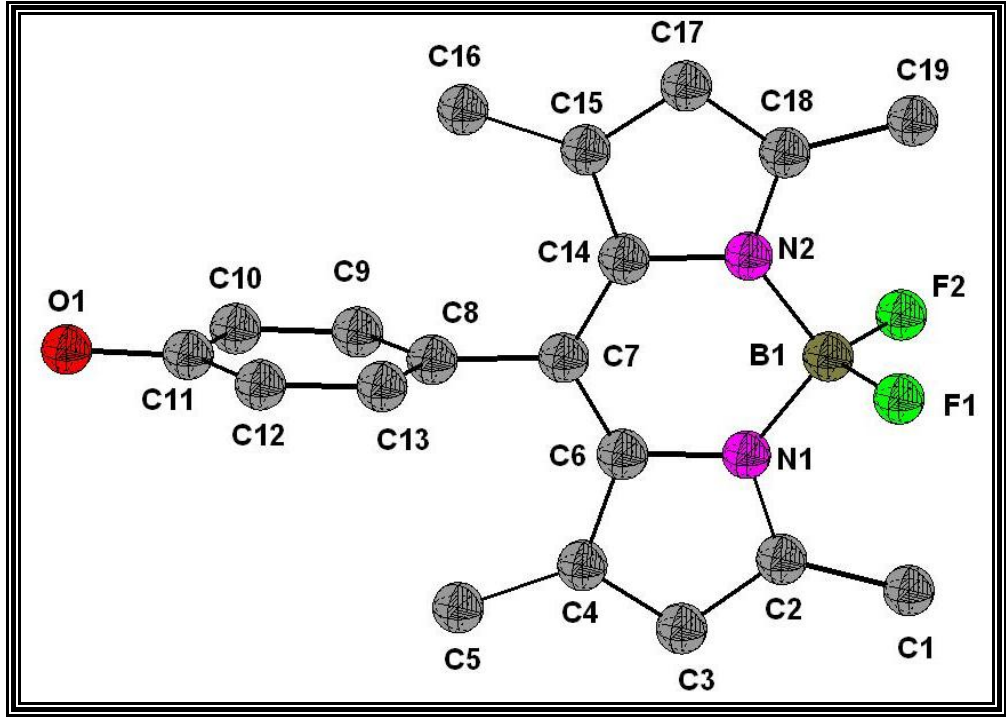
Şekil 6.4: Bileşik (B-1)' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=1,37$  ppm ve  $\delta=2,48$  ppm'de rezonansa gelen altı hidrojene karşılık gelen tekli pikler  $\text{CH}_3$  protonlarına,  $\delta=5,23$  ppm'de rezonansa gelen bir hidrojene ait pik OH protonuna,  $\delta=5,98$  ppm'de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta=6,88$  ppm ( $^3J_{\text{HH}}=8,6$  Hz)'de ve  $\delta=7,06$  ppm ( $^3J_{\text{HH}}=8,6$  Hz)'de rezonansa gelen iki hidrojene denk olan ikili pikler aromatik protonlara ait olup komşu protonlardan dolayı ikiye yarılmışlardır.  $\delta=7,2$  ppm' de görülen singlet pik  $\text{CDCl}_3$  çözücü pikidir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular ve integral değerleri bileşik (B-1)' in yapısı ile uyushmaktadır (Şekil 6.4).



Şekil 6.5: Bileşik (B-1)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=14,81$  ppm'de rezonansa gelen pik  $\text{CH}_3$  karbonlarına,  $\delta=116-157$  ppm arasında rezonansa gelen pikler ise aromatik CH karbonları ve kuaterner karbonlara aittir.  $\delta=77,5$  ppm de görülen üçlü pik  $\text{CDCl}_3$  çözücü pikidir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bilgiler bileşik (B-1)' in yapısını desteklemektedir (Şekil 6.5).



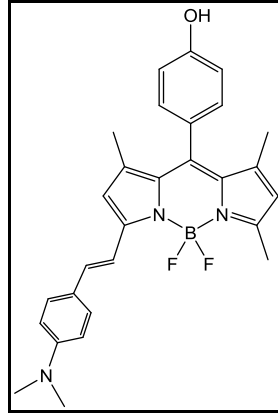
Şekil 6.6: Bileşik (B-1)' in tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı.

Turuncu-kırmızı renkli iğne kristaller halinde elde edilen bileşik (B-1)' in yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlendi (Şekil 6.6).

Tablo 6.1: Bileşik (B-1)' e ait kristalografik veriler.

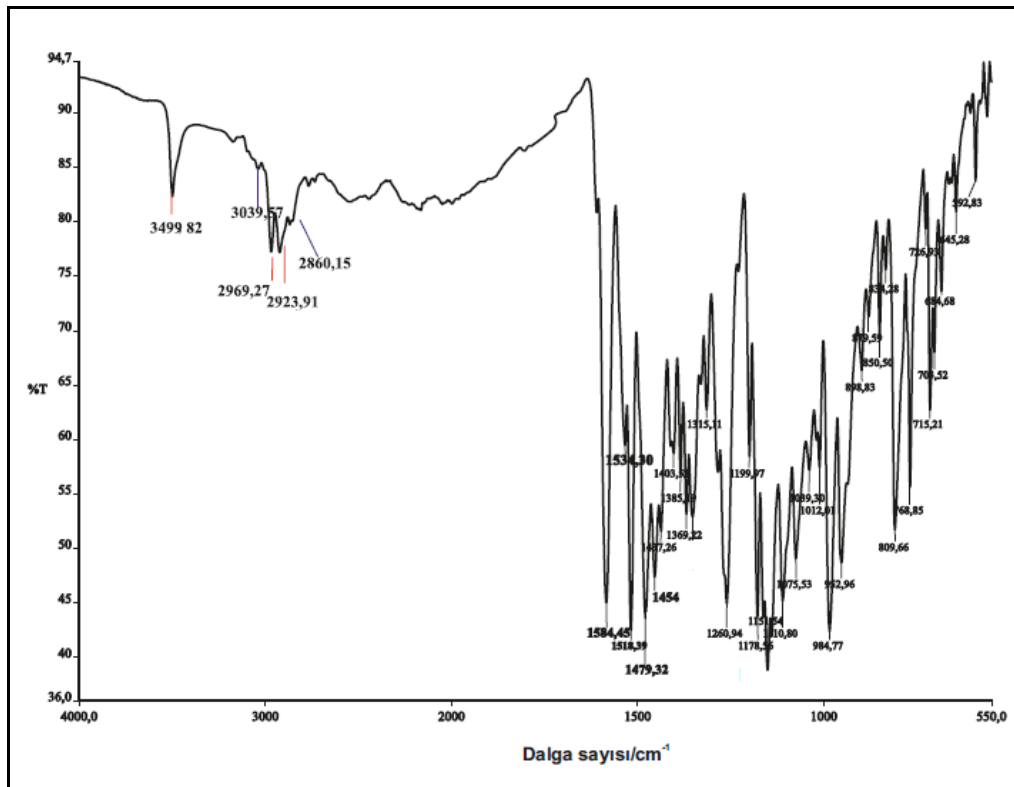
|                                               |                                                                  |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Empirical formula</b>                      | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O |
| <b>Formula weight</b>                         | 341.18                                                           |
| <b>Temperature</b>                            | 120(2)K                                                          |
| <b>Crystal system</b>                         | Monoclinic                                                       |
| <b>Space group</b>                            | <i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>n</i> 1                            |
| <b>a (Å)</b>                                  | 14.4759 (2)                                                      |
| <b>b (Å)</b>                                  | 14.2316 (2)                                                      |
| <b>c (Å)</b>                                  | 15.9230 (5)                                                      |
| <b>α(°)</b>                                   |                                                                  |
| <b>β(°)</b>                                   | 91.9320 (10)                                                     |
| <b>δ(°)</b>                                   |                                                                  |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>                      | 3278.52 (8)                                                      |
| <b>Z</b>                                      | 8                                                                |
| <b>μ(mm<sup>-1</sup>)(MoKα)</b>               | 0.101                                                            |
| <b>Reflection collected</b>                   | 25251                                                            |
| <b>Reflection total</b>                       | 5780                                                             |
| <b>Reflection unique</b>                      | 4840                                                             |
| <b>Parameters</b>                             | 467                                                              |
| <b>R<sub>int</sub> (merging R value)</b>      | 0.0265                                                           |
| <b>2θmax(°)</b>                               | 50.06                                                            |
| <b>T<sub>min</sub>/T<sub>max</sub></b>        | 0.9784/0.9912                                                    |
| <b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>       | 1.034                                                            |
| <b>R [F<sup>2</sup>&gt;2σ(F<sup>2</sup>)]</b> | 0.0372                                                           |
| <b>wR</b>                                     | 0.0984                                                           |

### 6.1.2. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-2) Bileşiğinin Yapı Analizi



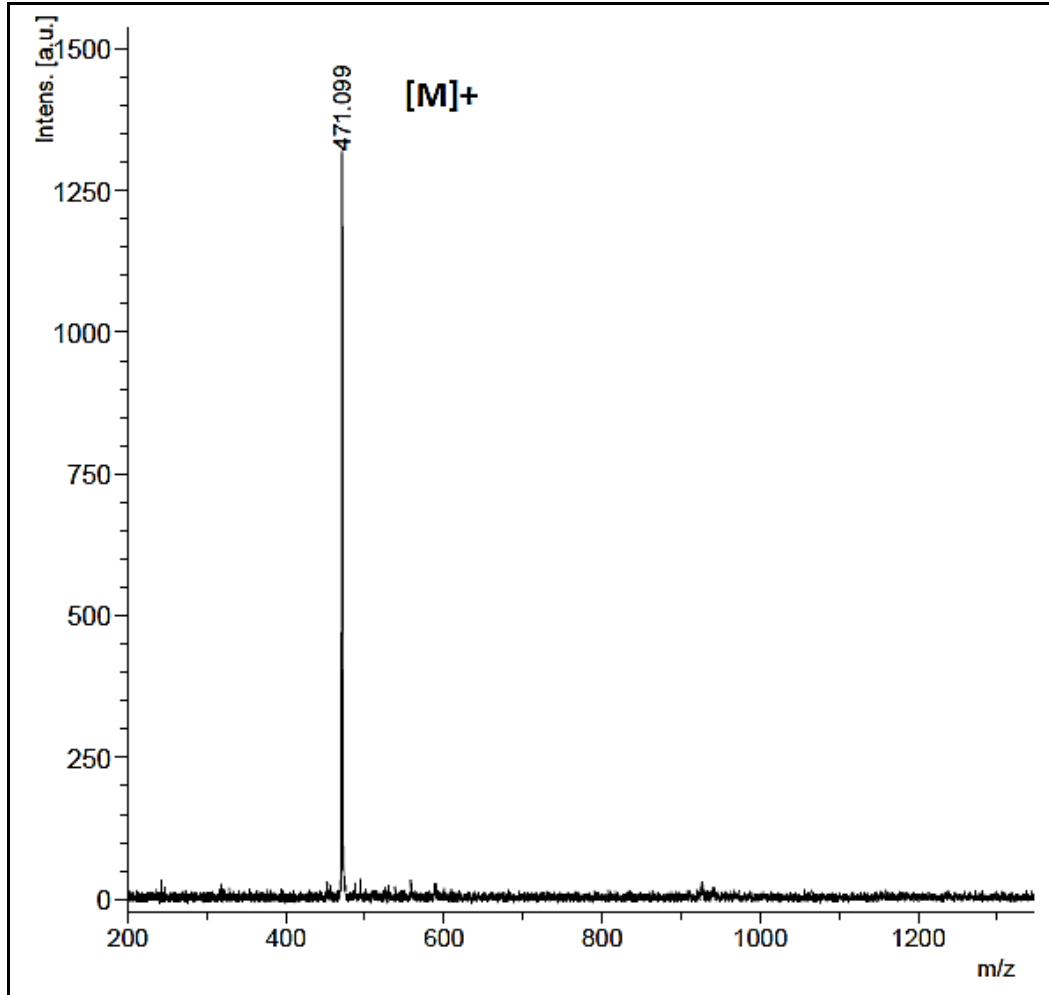
Şekil 6.7: Bileşik (B-2)' nin yapısı.

Bileşik (B-2)' nin FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından ve X-ışını kırınımı tekniği incelemelerinden elde edilen veriler yardımıyla aydınlatılan yapısı Şekil 6.7' de verildi.



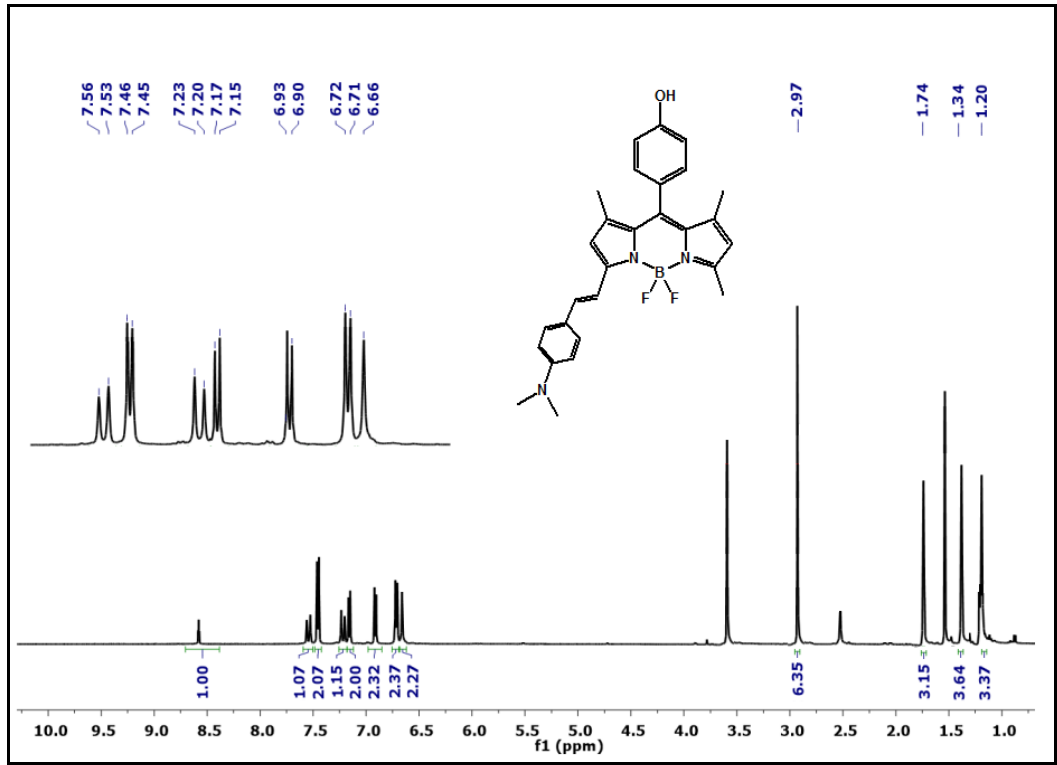
Şekil 6.8: Bileşik (B-2)' nin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3499 (OH gerilmesi), 3039 (aromatik-CH gerilmesi), 2969-2860 (alifatik-CH gerilmesi), 1584 (C=C gerilmesi), 1454 (B-N gerilmesi) ve 1369 (B-F gerilmesi) piklerinin gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.8).



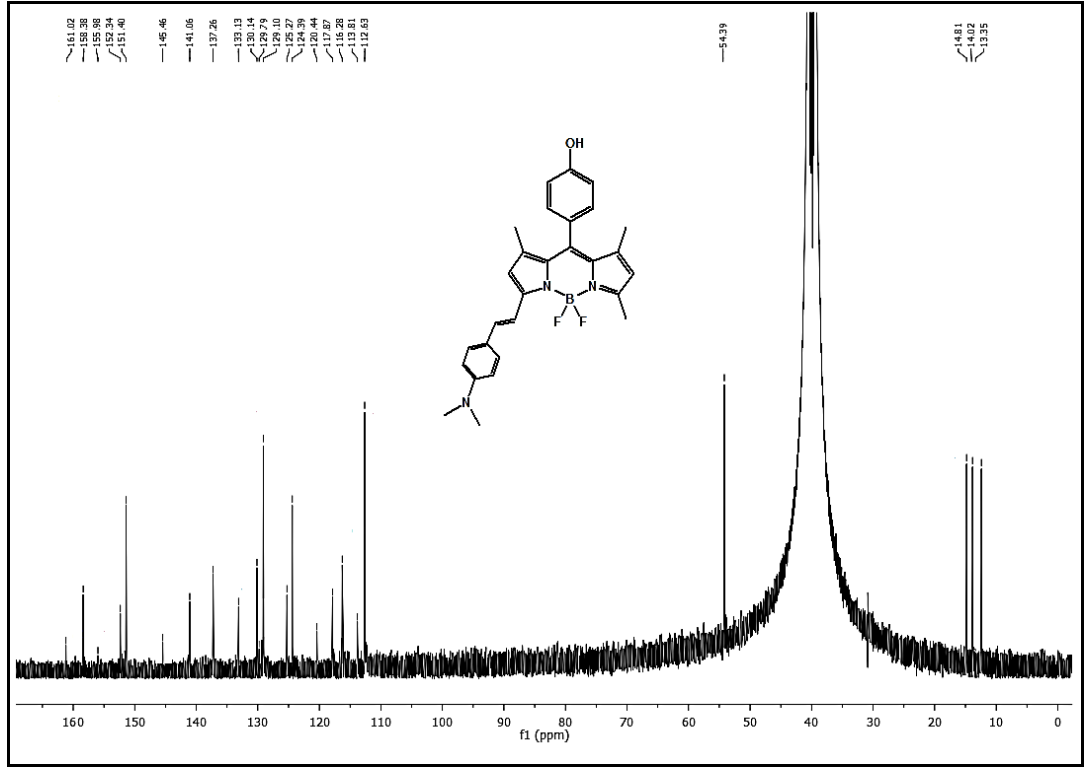
Şekil 6.9: Bileşik (B-2)' nin kütle spektrumu.

Bileşik (B-2)' nin MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 471.1 m/z hesaplanan değer (471.3 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Şekil 6.9).



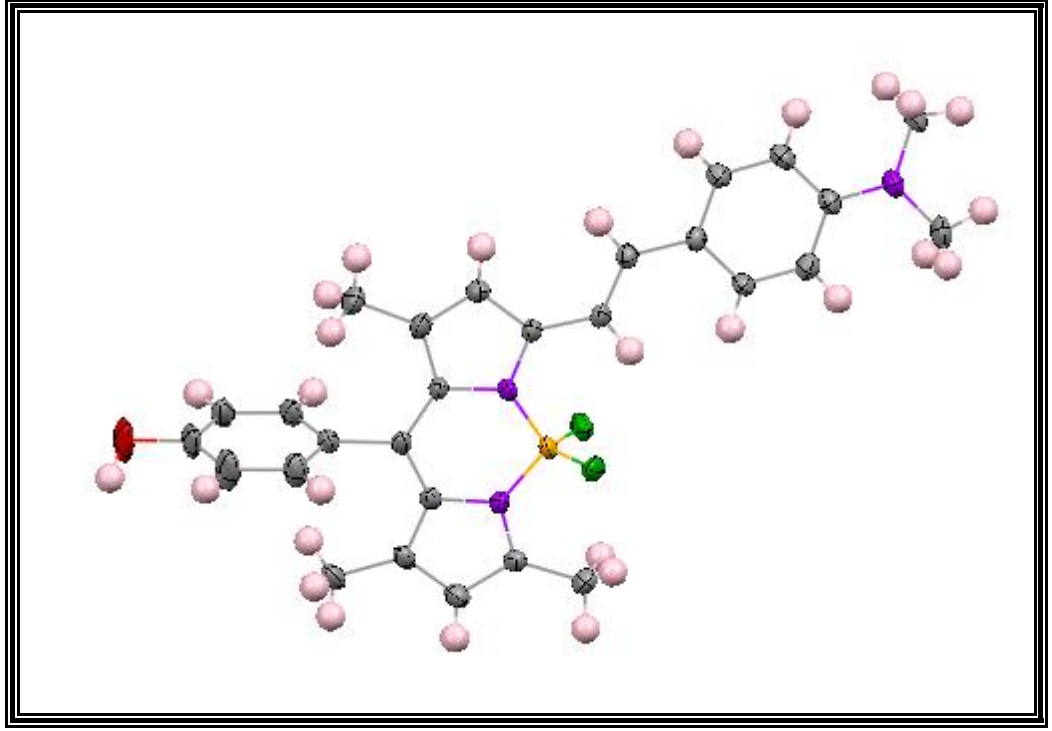
Şekil 6.10: Bileşik (B-2)' nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$  (ppm),  $\text{THF-d}_8$ :  $\delta=1,20$  ppm,  $\delta=1,34$  ppm ve  $\delta=1,74$  ppm de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına,  $\delta=2,97$  ppm de gözlenen altı hidrojene karşılık gelen tek pik ise azot atomuna bağlı metil protonlarına aittir.  $\delta=6,66$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene denk olan tekli pik pirol halkasındaki CH protonlarına aittir.  $\delta=7,22$  ppm (d,  $^3J_{\text{HH}}=16,2$ ) Hz) ve  $\delta=7,54$  ppm (d,  $^3J_{\text{HH}}=16,2$ )' de rezonansa gelen bir hidrojenlik ikili pikler HC=CH protonlarına aittir.  $\delta=6,71$  (d,  $^3J_{\text{HH}}=8,8$  Hz) ppm,  $\delta=6,91$  (d,  $^3J_{\text{HH}}=8,8$  Hz) ppm,  $\delta=7,16$  (d,  $^3J_{\text{HH}}=8,7$  Hz) ppm,  $\delta=7,45$  (d,  $^3J_{\text{HH}}=8,7$  Hz) ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene denk gelen ikili pikler aromatik protonlara aittir.  $\delta=8,6$  ppm de rezonansa gelen bir hidrojenlik tekli pik ise OH pikidir.  $\delta=3,5$  ppm,  $\delta=2,5$  ppm ve  $\delta=1,7$  ppm' de rezonansa gelen pikler  $\text{THF-d}_8$  çözücüsüne ait olan piklerdir (Şekil 6.10).



Şekil 6.11: Bileşik (B-2)' nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

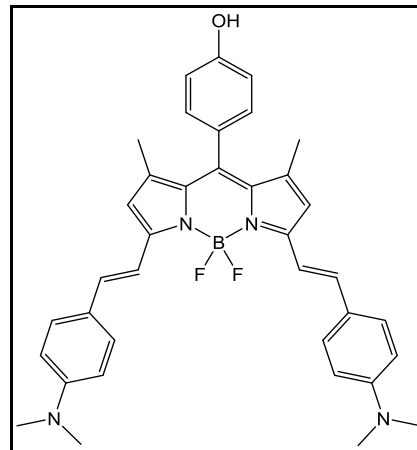
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm), DMSO-d<sub>6</sub>:  $\delta$ =13,35 ppm,  $\delta$ =14,02 ppm,  $\delta$ =14,81 ppm ve  $\delta$ =54,3 ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta$ =110-162 ppm' ler arasında rezonansa gelen pikler CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $\delta$ =39,51 ppm de görülen çoklu pik ise DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsüne ait olan piktir (Şekil 6.11).



Şekil 6.12: Bileşik (B-2)' nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı.

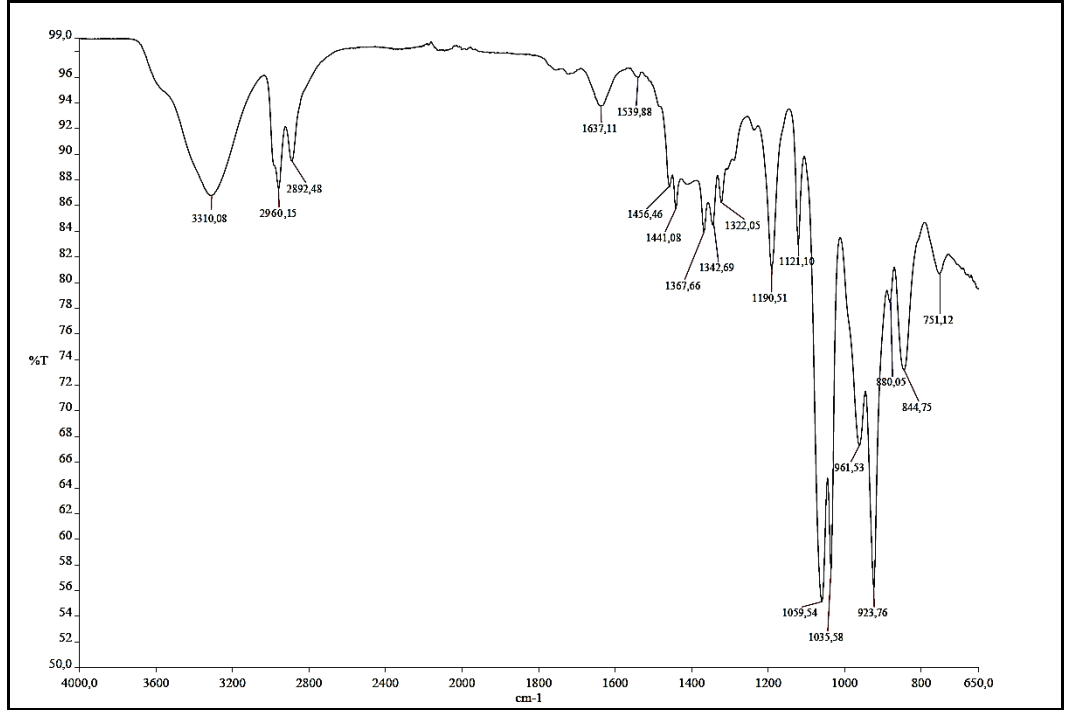
Mavi-mor renkli iğne kristaller halinde elde edilen bileşik (B-2)' nin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlendi (Şekil 6.12).

### 6.1.3. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen(B-3) Bileşiğinin Yapı Analizi



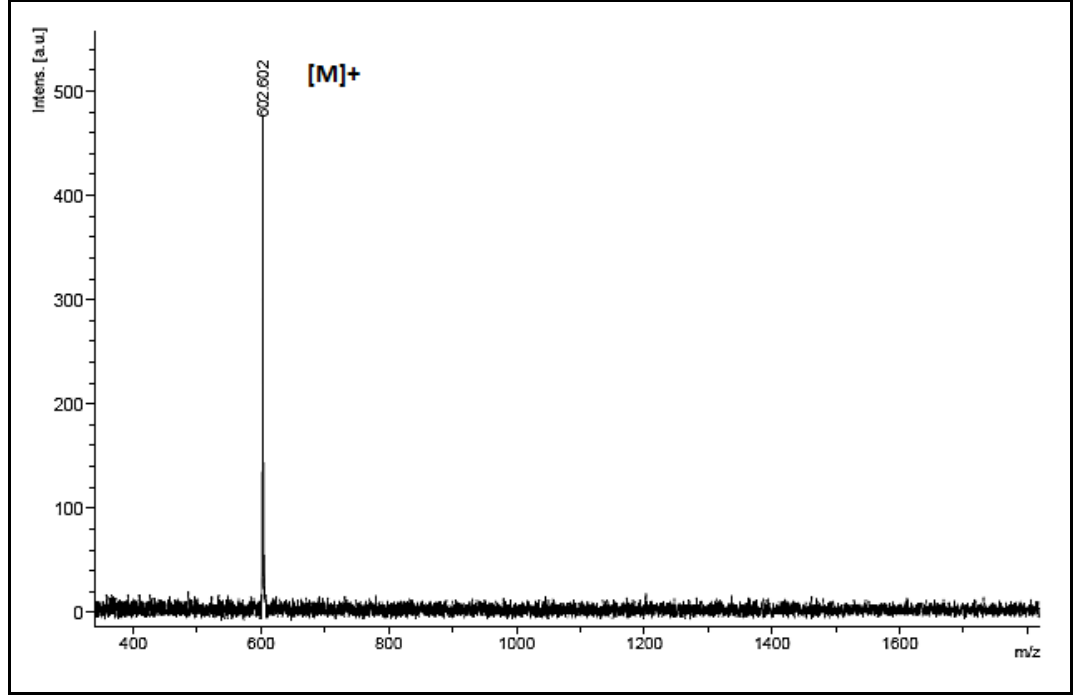
Şekil 6.13: Bileşik (B-3)' ün yapısı.

Bileşik (B-3)' ün (Şekil 6.13) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



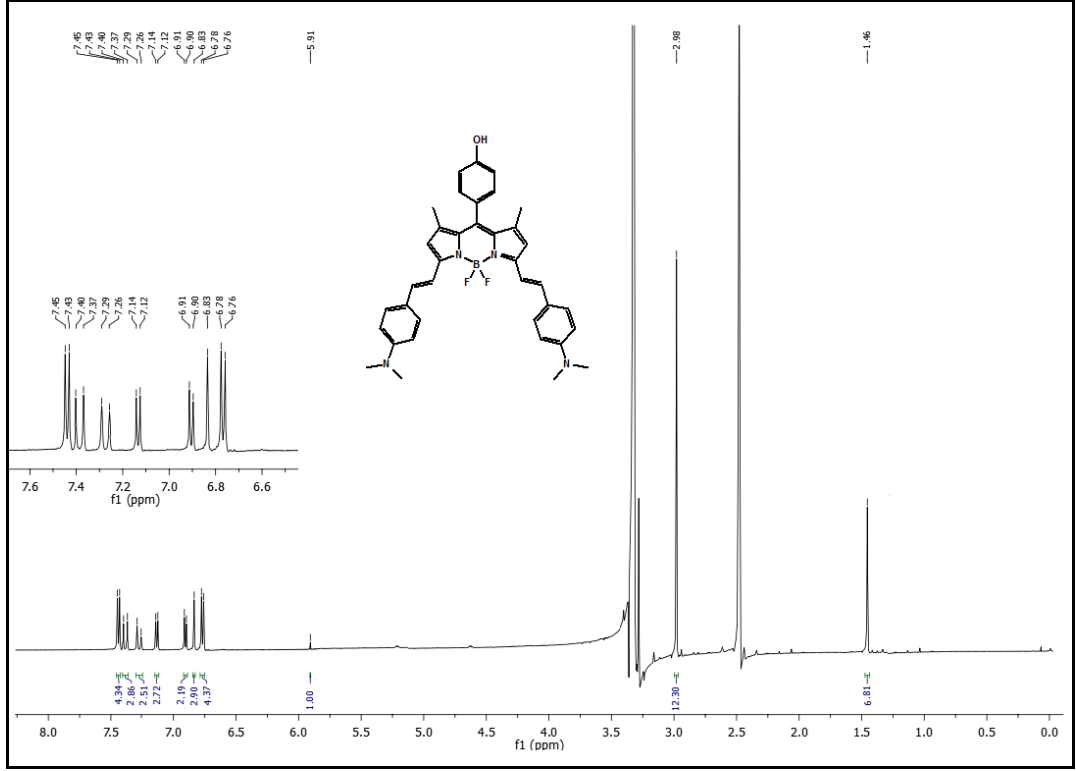
Şekil 6.14: Bileşik (B-3)' ün FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm-1), 3310 (OH gerilmesi), 2960-2892 (alifatik-CH gerilmesi), 1539 (C=C gerilmesi), 1456 (B-N gerilmesi) ve 1367 (B-F gerilmesi) piklerinin gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.14).



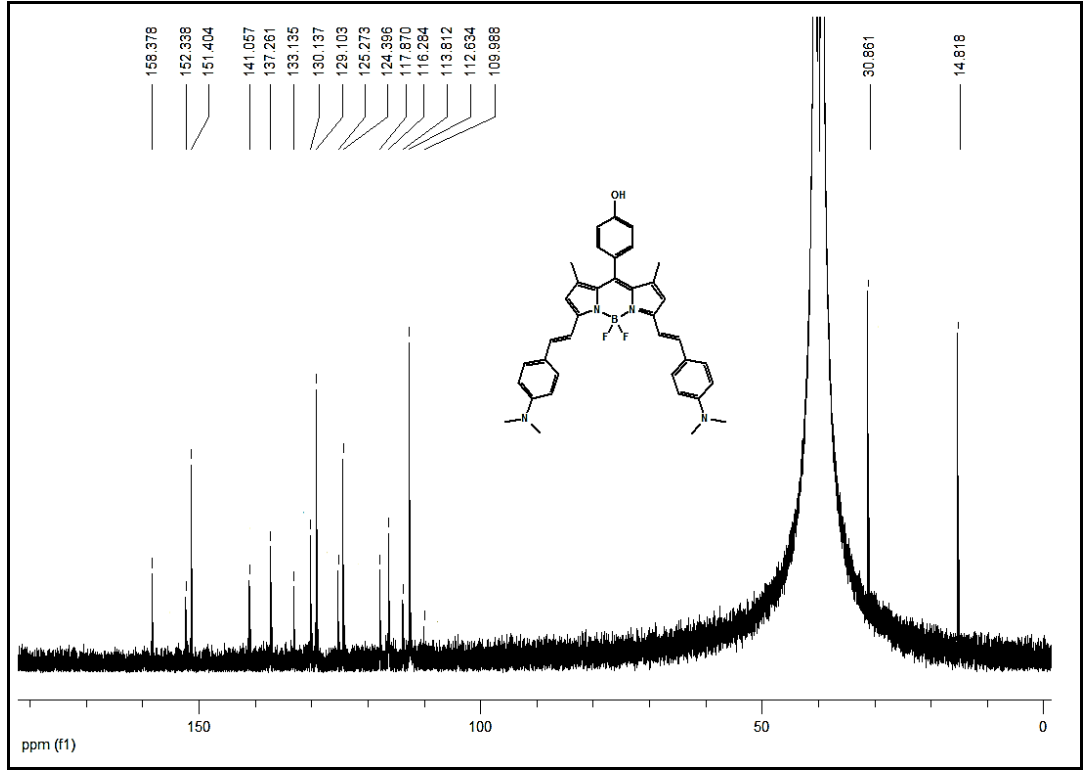
Şekil 6.15: Bileşik (B-3)' ün kütle spektrumu.

Bileşik (B-3)' ün MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 602.6 m/z hesaplanan değer (602.5 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Şekil 6.15).



Şekil 6.16: Bileşik (B-3)' ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

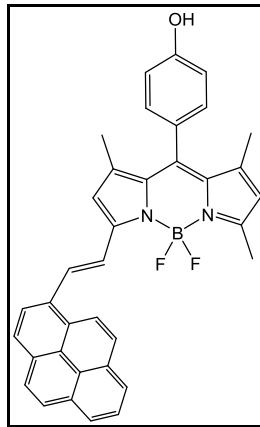
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$  (ppm),  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta=1,46$  ppm ve  $\delta=2,98$  ppm' de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına,  $\delta=5,91$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik OH pikidir.  $\delta=6,83$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojenlik tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta=6,77$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,7$  Hz) ppm,  $\delta=6,90$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,7$  Hz) ppm,  $\delta=7,13$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,3$  Hz) ppm,  $\delta=7,27$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,1$  Hz) ppm,  $\delta=7,38$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,1$  Hz) ppm ve  $\delta=7,41$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,3$  Hz) ppm' de rezonansa gelen dublet pikler CH protonlarına aittir.  $\delta=2,5$  ppm ve  $\delta=3,3$  ppm' de rezonansa gelen pikler  $\text{DMSO-d}_6$  çözücü pikleridir (Şekil 6.16).



Şekil 6.17: Bileşik (B-3)' ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

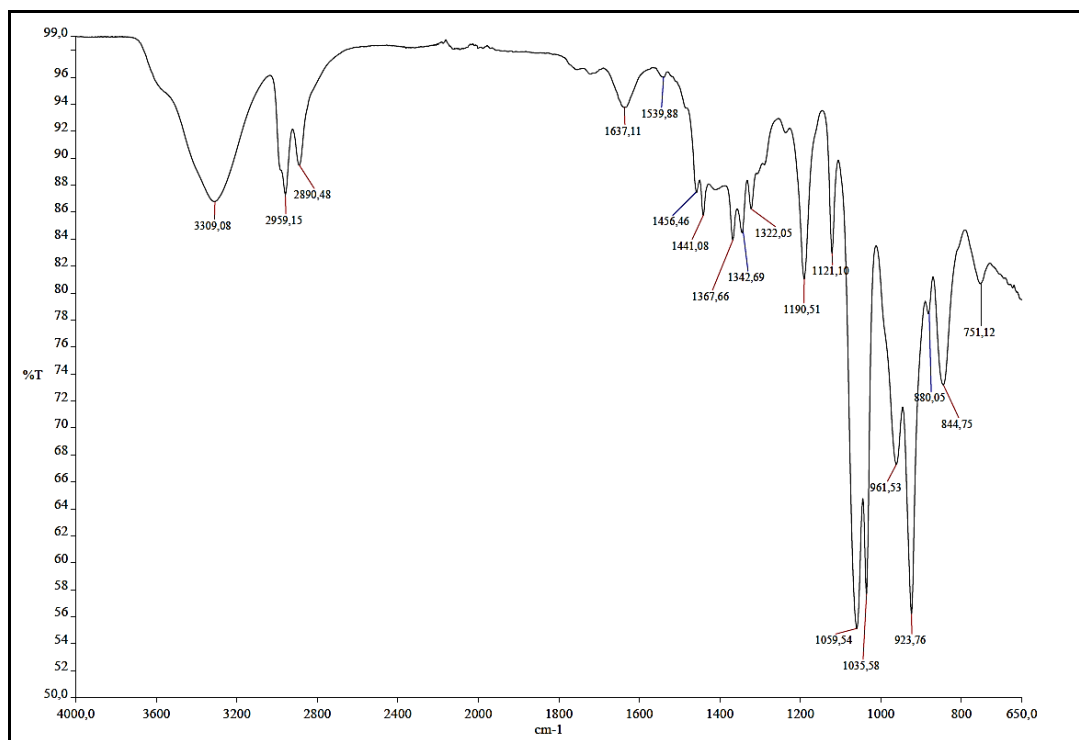
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta=14.8$  ppm ve  $\delta=30.8$  ppm' de rezonansa gelen pikler metil protonlarına aittir.  $\delta=108-160$  ppm' ler arasında görülen pikler CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $\delta=39.5$  ppm de gözlenen çoklu pik ise  $\text{DMSO-d}_6$  pikidir (Şekil 6.17).

#### 6.1.4. 4,4-Difloro-8-(4'-hidroksifenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil- 4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-4) Bileşiğinin Yapı Analizi



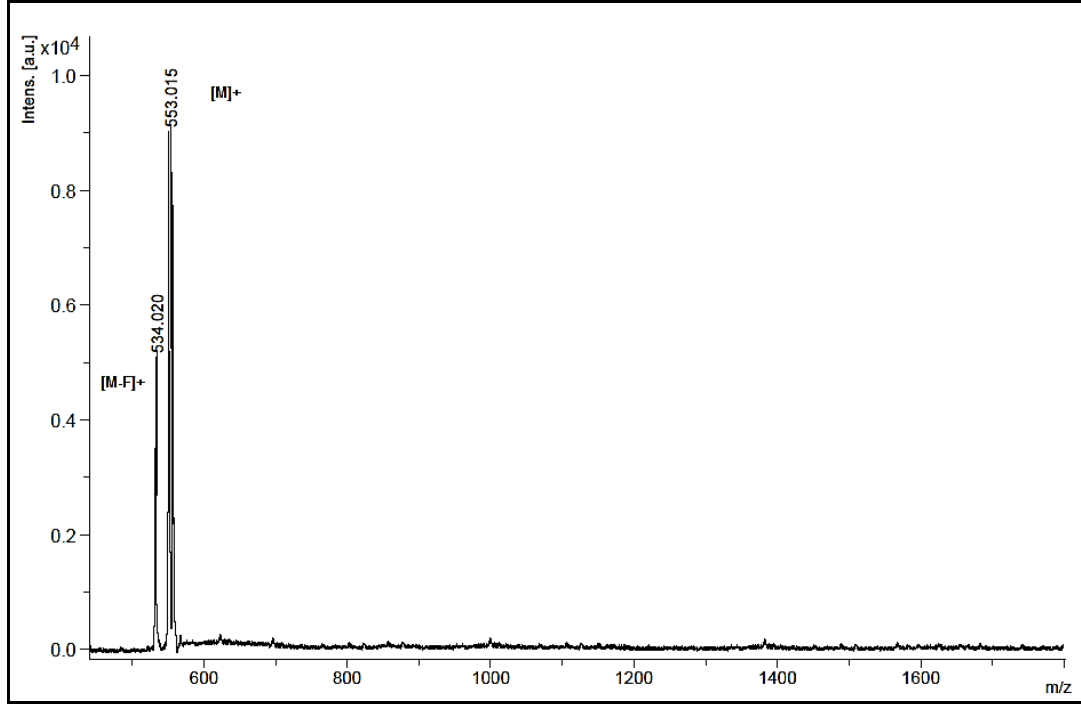
Şekil 6.18: Bileşik (B-4)' ün yapısı.

Bileşik (B-4)' ün (Şekil 6.18) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verilmiştir.



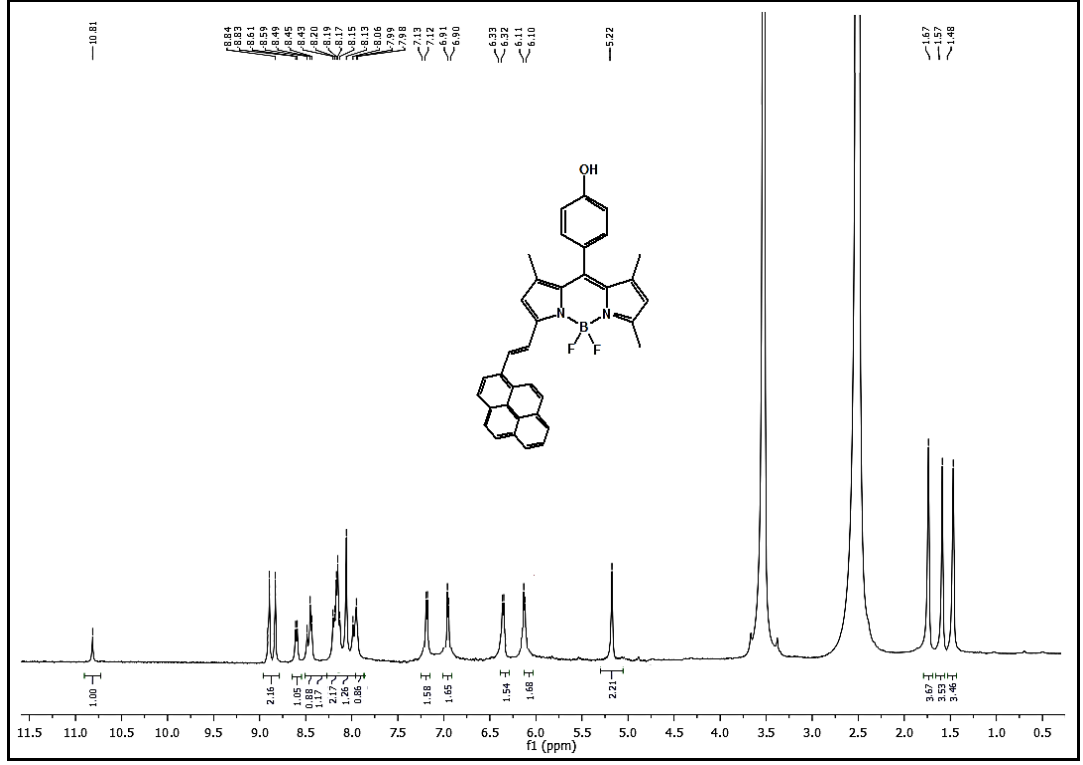
Şekil 6.19: Bileşik (B-4)' ün FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3309 (OH gerilmesi), 3039 (aromatik-CH gerilmesi), 2959-2890 (alifatik-CH gerilmesi), 1637 (C=N gerilmesi) ve 1367 (B-N gerilmesi), 1322 (B-F gerilmesi) piklerinin gözlenmesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.19).



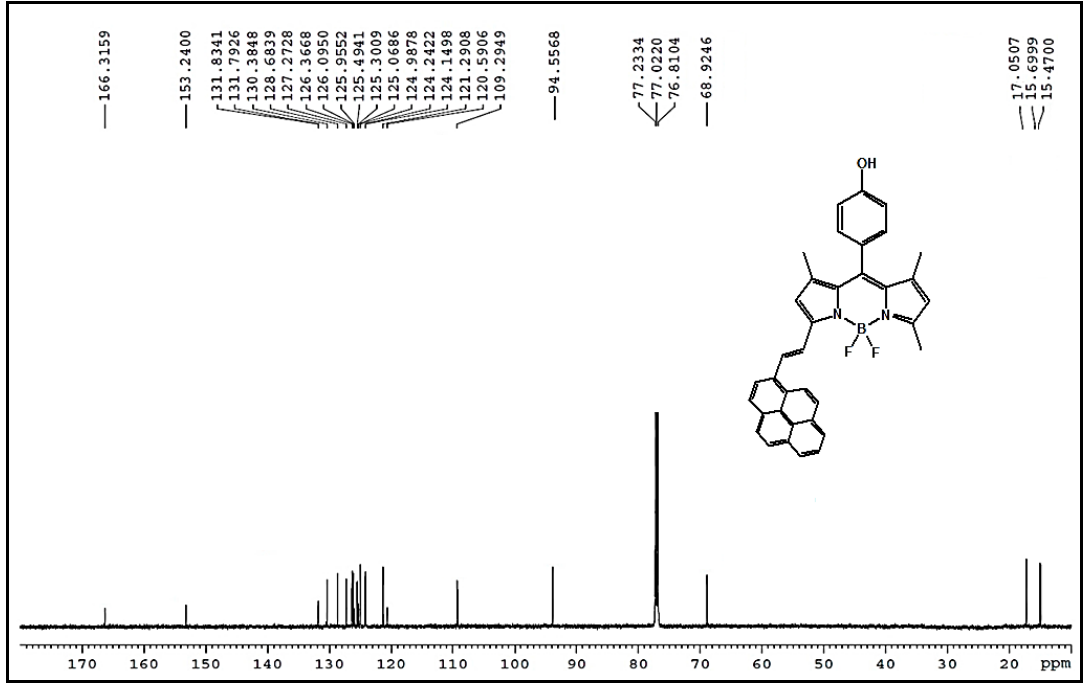
Şekil 6.20: Bileşik (B-4)' ün kütle spektrumu.

Bileşik (B-4)' ün bileşiğinin MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 553.0 m/z hesaplanan değer (553.3 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu ve [M-F]<sup>+</sup> pikinin 534.0 m/z olduğu görüldü (Şekil 6.20).



Şekil 6.21: Bileşik (B-4)' ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

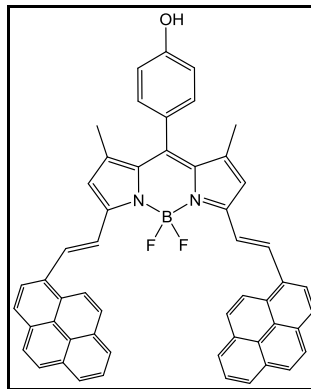
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$  (ppm),  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta=1,48$  ppm,  $\delta=1,57$  ppm ve  $\delta=1,67$  ppm de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına aittir.  $\delta=5,22$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta=6,10$  ppm ( $^3J_{\text{HH}}=7,2$  Hz),  $\delta=6,32$  ( $^3J_{\text{HH}}=7,2$ ) ppm,  $\delta=6,90$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm ve  $\delta=7,1$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler bodipy halkasındaki aromatik protonlara ve  $\text{HC=CH}$  protonlarına aittir.  $\delta=8,94$ - $7,98$  ppm aralığında rezonansa gelen pikler piren halkasındaki aromatik protonlara aittir.  $\delta=10,02$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik ise OH pikidir.  $\delta=2,50$  ppm ve  $\delta=3,30$  ppm' de rezonansa gelen pikler çözücü pikleridir (Şekil 6.21).



Şekil 6.22: Bileşik (B-4)' ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

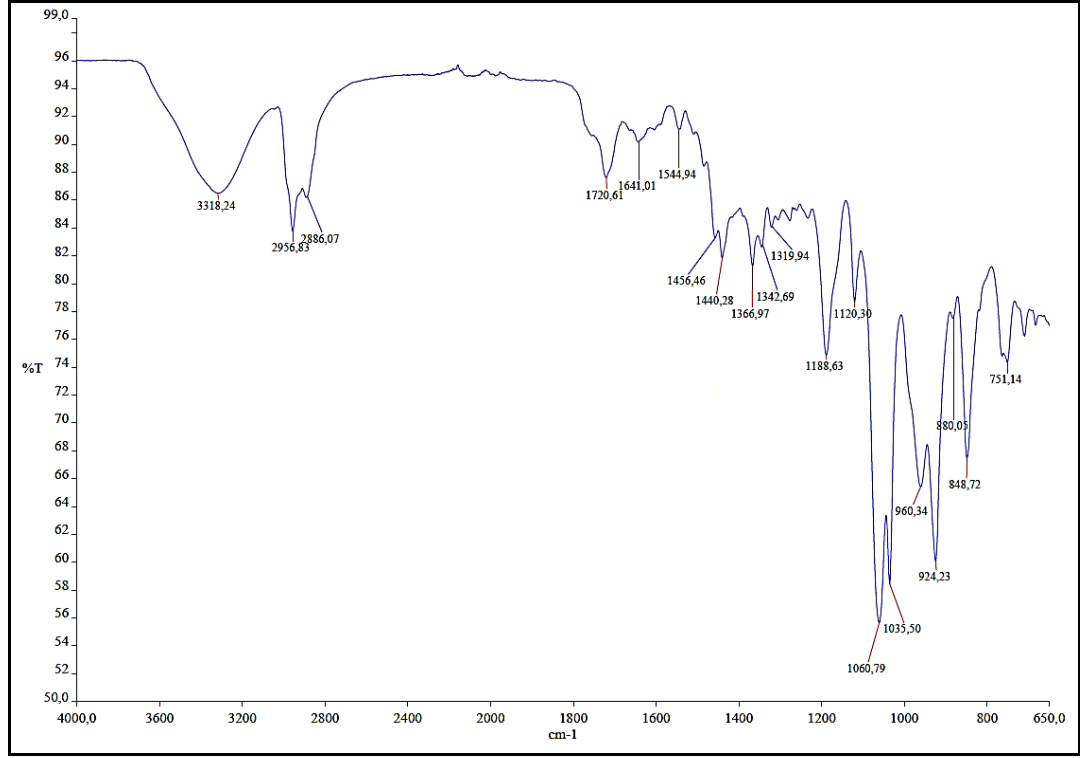
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$ =15.47 ppm,  $\delta$ =15,69 ppm ve  $\delta$ =17,05 ppm de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına ait piklerdir.  $\delta$ =68,92 ppm ve  $\delta$ =94,55 ppm' de görülen pikler alifatik CH karbonlarına aittir.  $\delta$ =100-170 ppm arasındaki pikler aromatik CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara ait olan piklerdir.  $\delta$ =77,02 ppm de gözlenen üçlü pik ise  $\text{CDCl}_3$  pikidir (Şekil 6.22).

#### 6.1.5. 4,4'-Difloro-8-(4-hidroksifenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren) etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-5) Bileşiğinin Yapı Analizi



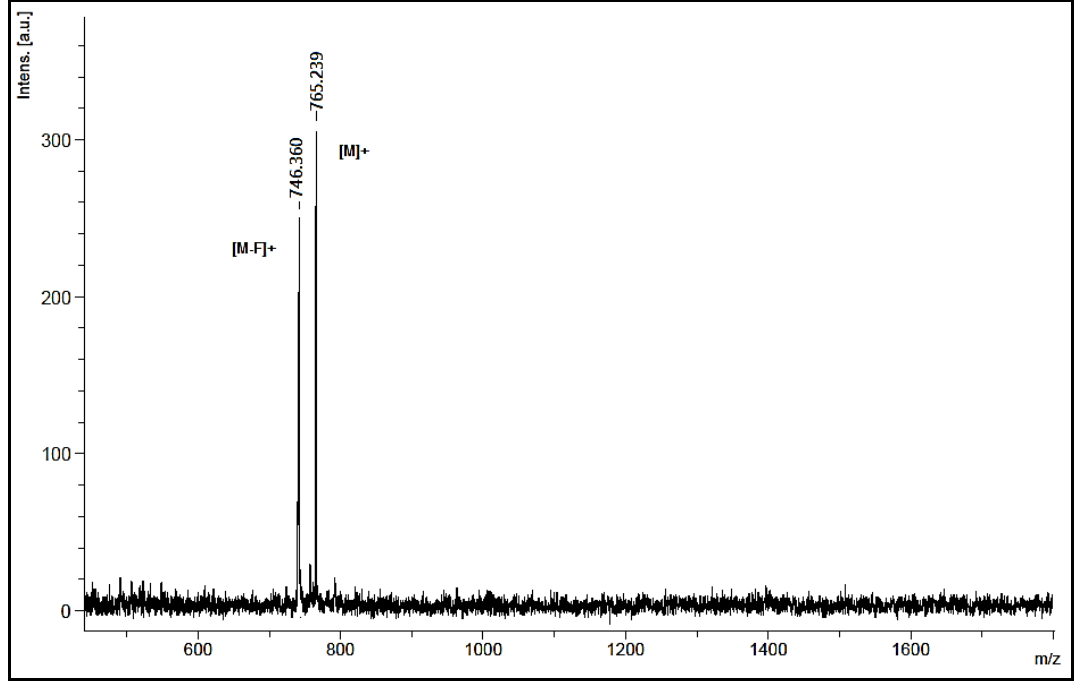
Şekil 6.23: Bileşik (B-5)' in yapısı.

Bileşik (B-5)' in (Şekil 6.23) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



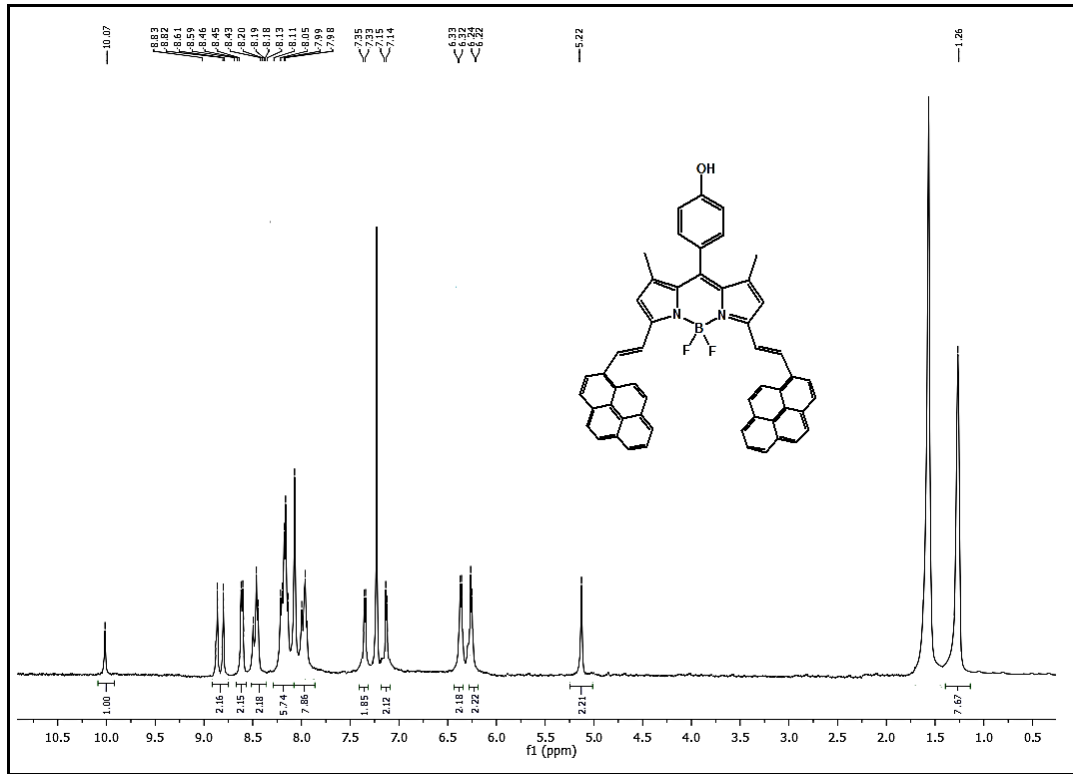
Şekil 6.24: Bileşik (B-5)' in FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3318 (OH gerilmesi), 2956-2886 (alifatik-CH gerilmesi), 1641 (C=N gerilmesi), 1454 (aromatik-CH gerilmesi), 1366 (B-N gerilmesi) ve 1319 (B-F gerilmesi) piklerinin gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.24).



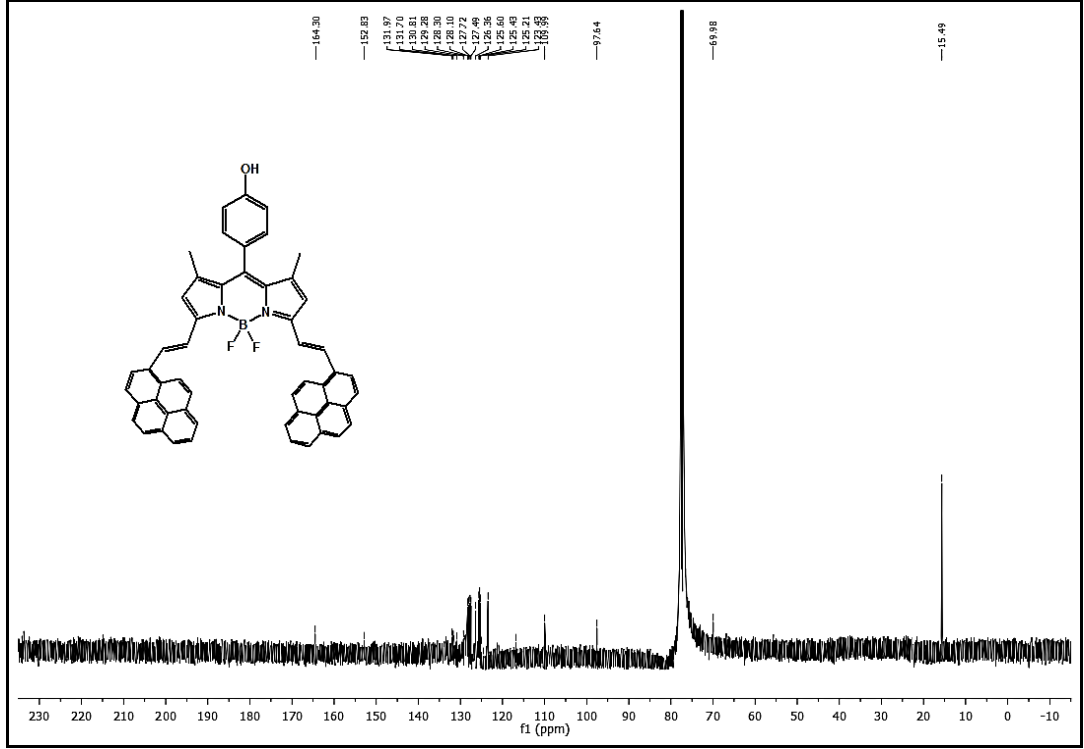
Şekil 6.25: Bileşik (B-5)' in kütle spektrumu.

Bileşik (B-5)' in MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda  $[M]^+$  pikinin 765.2 m/z hesaplanan değer (765.7 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu ve  $[M-F]^+$  pikinin 746.3 m/z olduğu görüldü (Şekil 6.25).



Şekil 6.26: Bileşik (B-5)' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

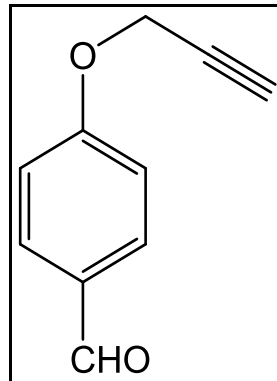
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=1,26$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik metil protonlarına aittir.  $\delta=5,22$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojenlik tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta=6,23$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,3\text{Hz}$ ) ppm,  $\delta=6,32$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,3$  Hz) ppm,  $\delta=7,14$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2\text{Hz}$ ) ppm ve  $\delta=7,34$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm' de rezonansa gelen dublet bodipy halkasındaki aromatik protonlara ve  $\text{HC}=\text{CH}$  protonlarına aittir.  $\delta=7,98$ - $8,99$  ppm aralığında rezonansa gelen pikler piren halkalarındaki protonlara aittir.  $\delta=10,07$  ppm de rezonansa gelen singlet pik ise OH pikidir.  $\delta=1,50$  ppm ve  $\delta=7,20$  ppm' de görülen pikler  $\text{CDCl}_3$  çözücüsüne ait olan piklerdir (Şekil 6.26).



Şekil 6.27: Bileşik (B-5)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

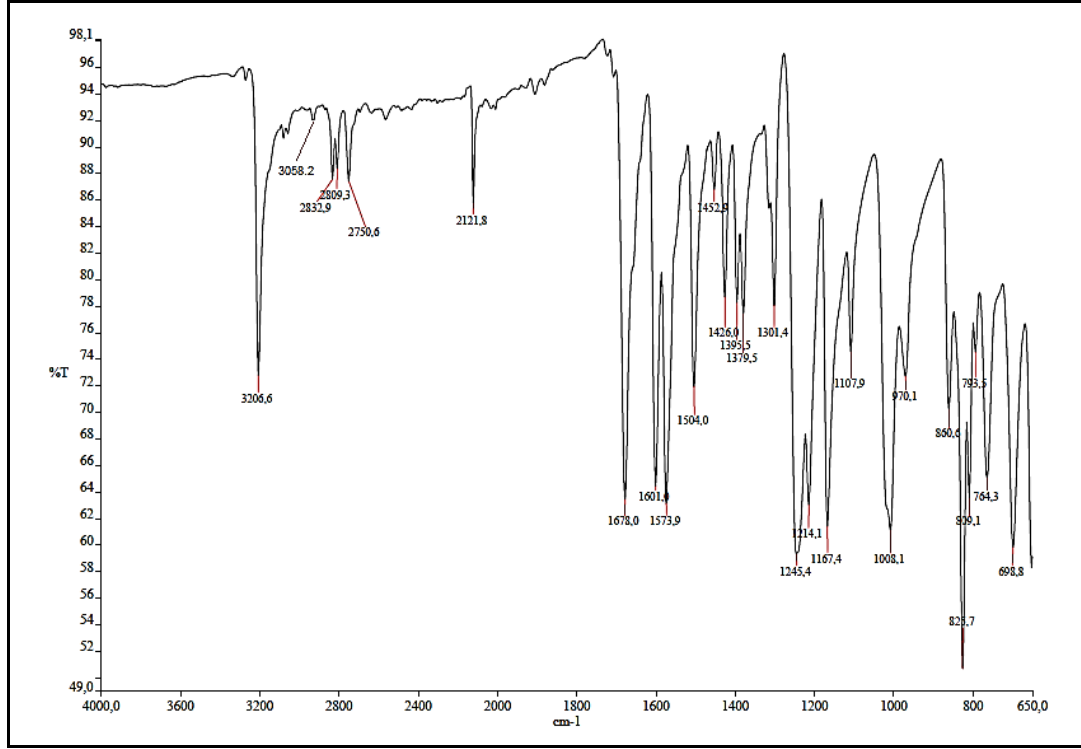
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=15,49$  ppm' de rezonansa gelen pik metil karbonlarına ait piktir.  $\delta=69,98$  ppm de ve  $\delta=97,64$  ppm de görülen pikler alifatik CH karbonlarına aittir.  $\delta=190,99$ - $164,30$  ppm arasındaki pikler aromatik CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara ait olan piklerdir.  $\delta=77,20$  ppm de gözlenen üçlü pik ise  $\text{CDCl}_3$  pikidir (Şekil 6.27).

#### 6.1.6. 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit Bileşiğinin Yapı Analizi



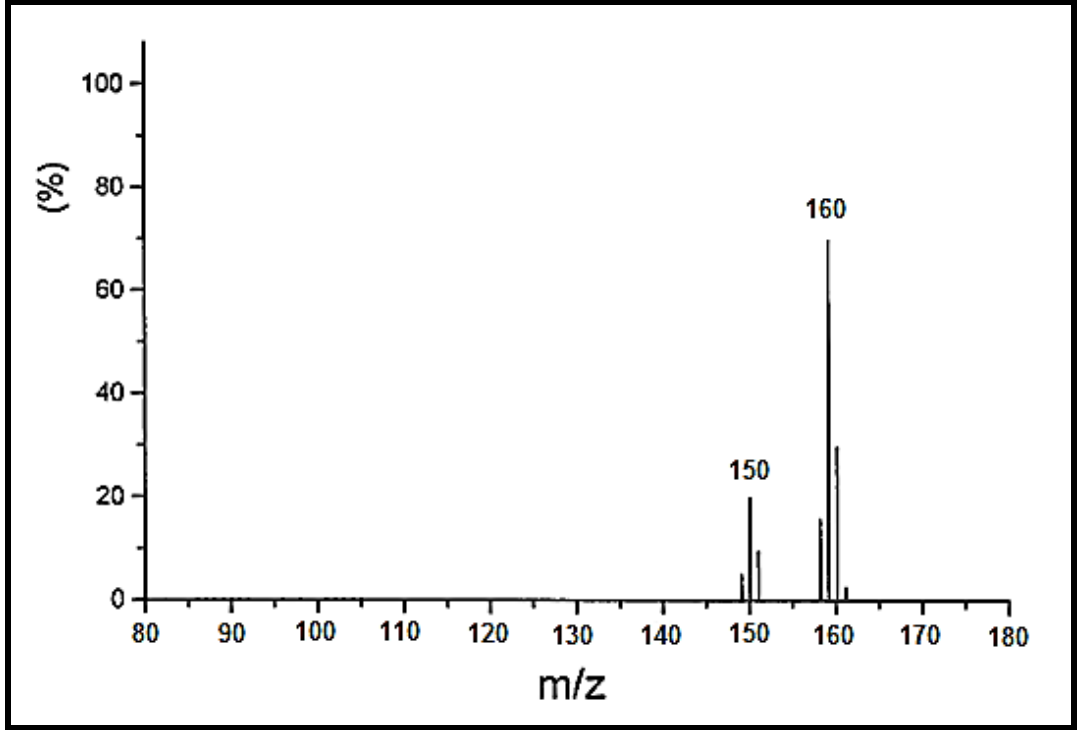
Şekil 6.28: 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in yapısı.

4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in (Şekil 6.28) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



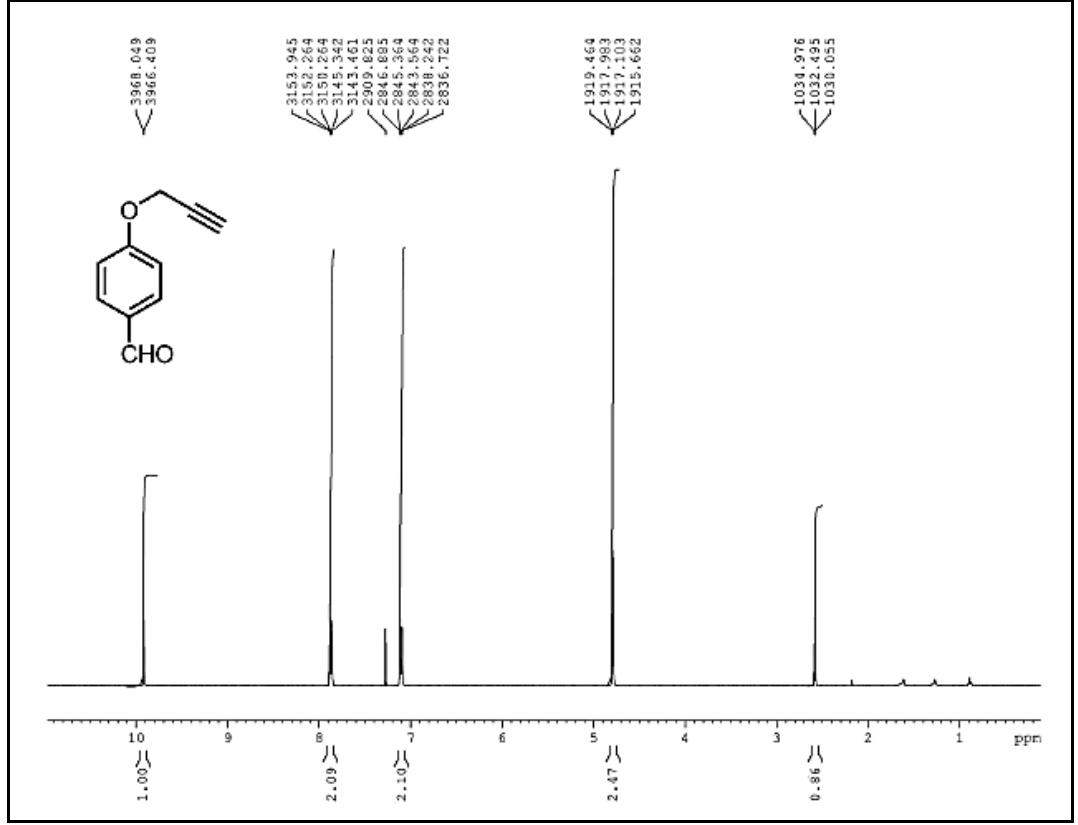
Şekil 6.29: 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3206 (C $\equiv$ CH gerilmesi), 3058 (aromatik-CH gerilmesi), 2932-2750 (alifatik-CH gerilmesi) gerilim titreşimlerinin gözlenmesi ve OH gerilme pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.29).



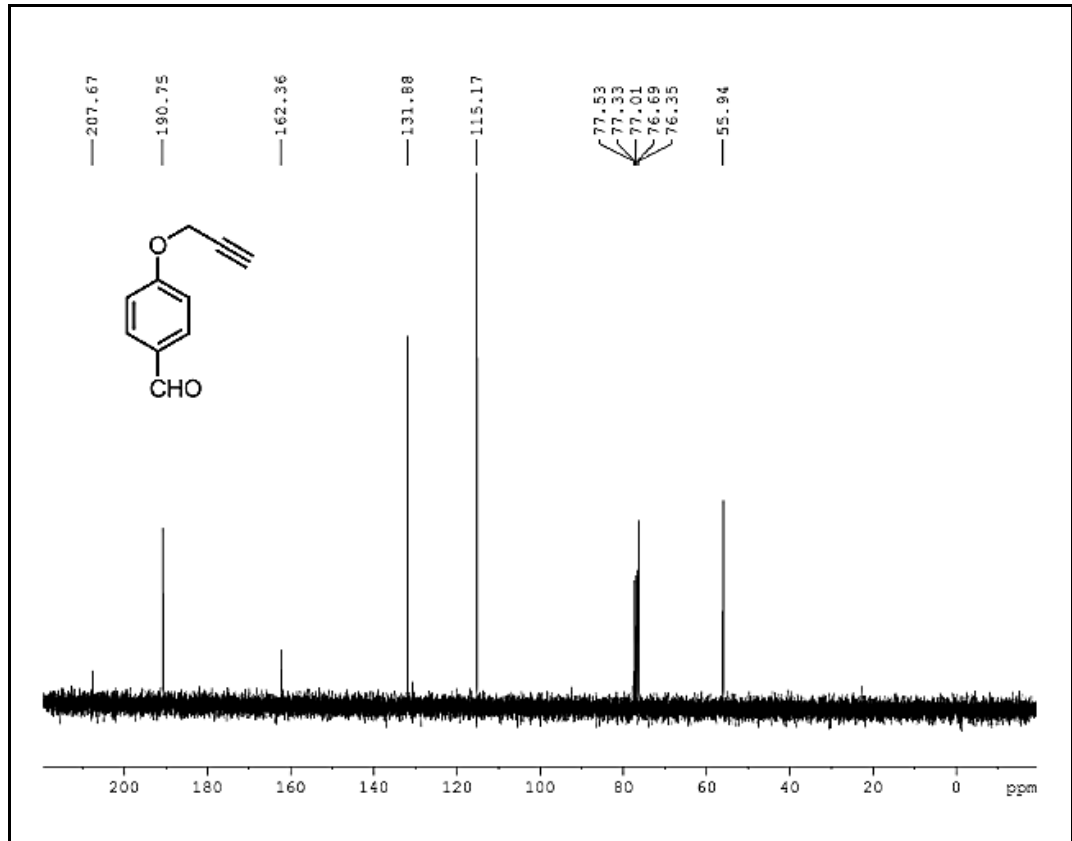
Şekil 6.30: 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in kütle spektrumu.

4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in EI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 160 m/z hesaplanan değer (160.17 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Şekil 6.30).



Şekil 6.31: 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

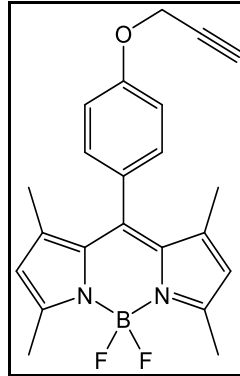
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$  (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=2,58$  ppm' de rezonansa gelen pik  $\text{C}\equiv\text{CH}$  protonuna aittir ve komşu protonlardan dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=4,79$  ppm' de rezonansa gelen çoklu pik  $\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=7,11-7,87$  ppm' ler arasında rezonansa gelen pikler aromatik protonlara aittir.  $\delta=9,92$  ppm de rezonansa gelen tekli pik ise aldehit protonuna ait olan piktir.  $\delta=7,20$  ppm de rezonansa gelen pik ise  $\text{CDCl}_3$  çözücüsüne ait olan piktir (Şekil 6.31).



Şekil 6.32: 4-(Prop-2-iniloksi)benzaldehit' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

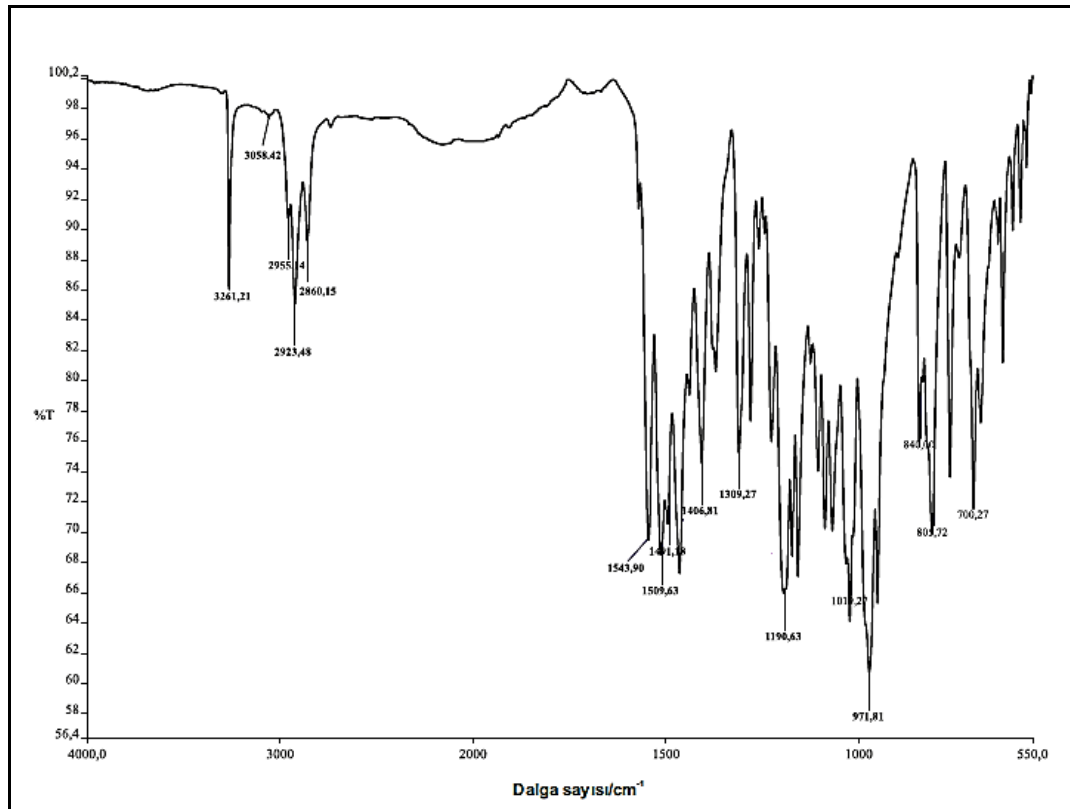
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=55,94$  ppm' de rezonansa gelen pik  $\text{CH}_2$  karbonuna ait piktir.  $\delta=76,35$  ppm ve  $\delta=77,5$  ppm' de rezonansa gelen pikler  $\text{C}\equiv\text{CH}$  karbonlarına aittir.  $\delta=115,17$  ppm ve  $\delta=131,88$  ppm' de rezonansa gelen pikler aromatik CH karbonlarına aittir.  $\delta=162,36$  ppm,  $\delta=190,75$  ppm ve  $\delta=207,67$  rezonansa gelen pikler kuaterner karbonlara ait olan piklerdir.  $\delta=77,29$  ppm de rezonansa gelen üçlü pik ise  $\text{CDCl}_3$  pikidir (Şekil 6.32).

#### 6.1.7. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-6) Bileşiğinin Yapı Analizi



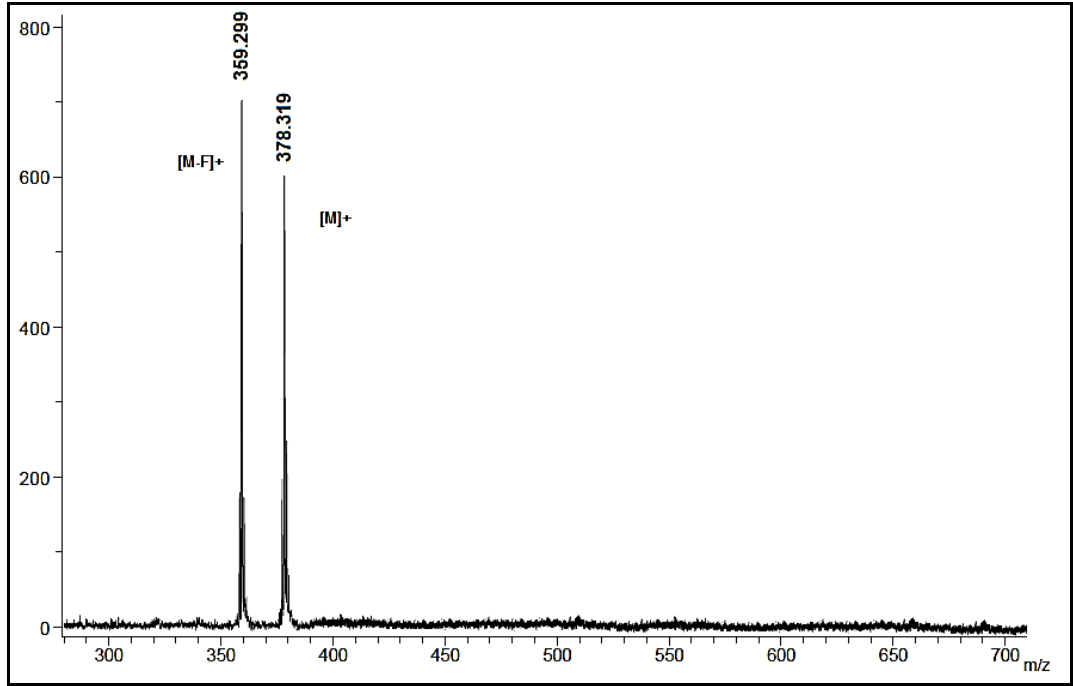
Şekil 6.33: Bileşik (B-6)' nın yapısı.

Bileşik (B-6)' nin FT-IR, kütle, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarından ve X-ışını kırınımı tekniği incelemelerinden elde edilen veriler yardımıyla aydınlatılan yapısı Şekil 6.33' te verildi.



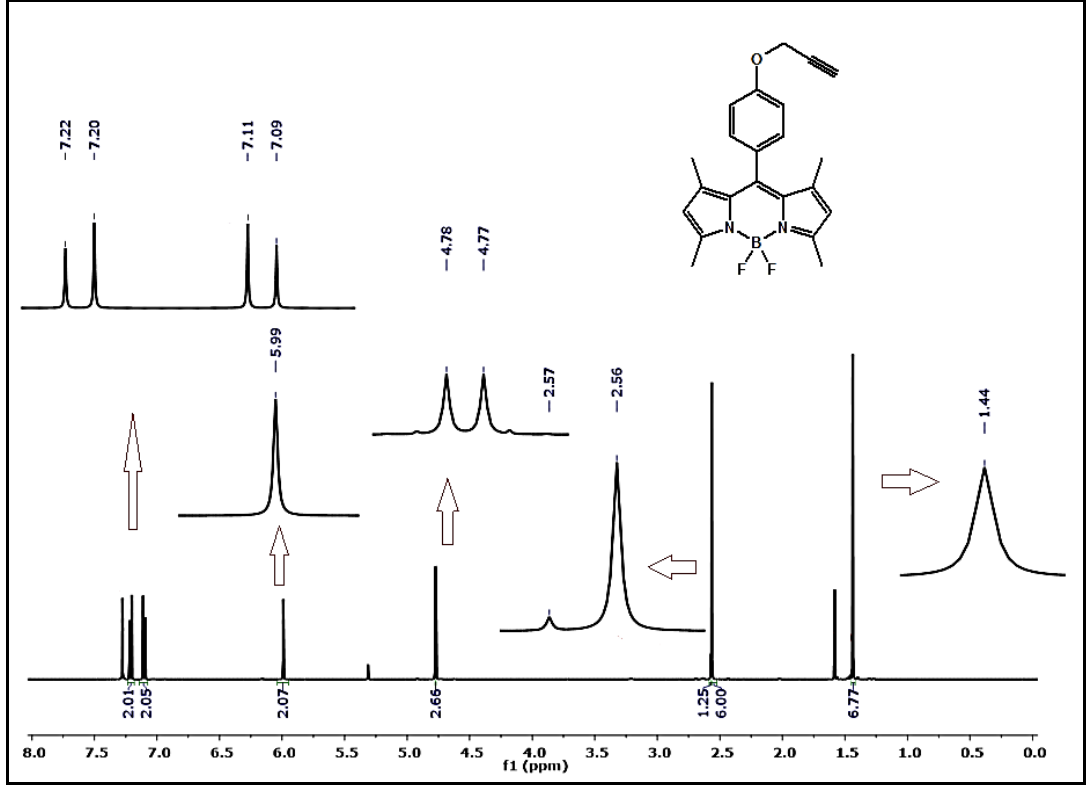
Şekil 6.34: Bileşik (B-6)' nin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3261 (C $\equiv$ CH gerilmesi), 3058 (aromatik-CH gerilmesi), 2955-2860 (alifatik-CH gerilmesi), 1543 (C=C gerilmesi), 1491 (B-N) ve 1309 (B-F) gerilim titreşimlerinin gözlenmesi ve OH gerilme pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.34).



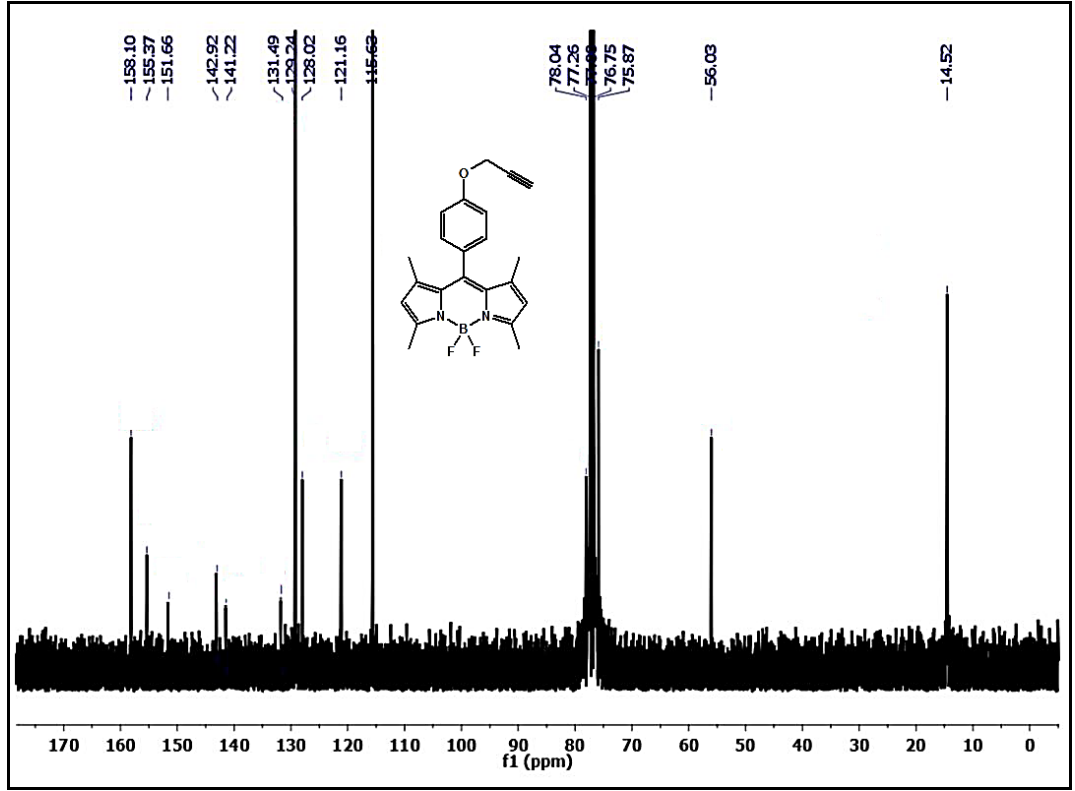
Şekil 6.35: Bileşik (B-6)' nin kütle spektrumu.

Bileşik (B-6)' nin MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 378.3 m/z' te görülen [M]<sup>+</sup> pikinin bileşiğin hesaplanan değeri (378.2 g/mol) ile uyumlu olduğu ve 359.2 m/z' de [M-F]<sup>+</sup> piki görüldü (Şekil 6.35).



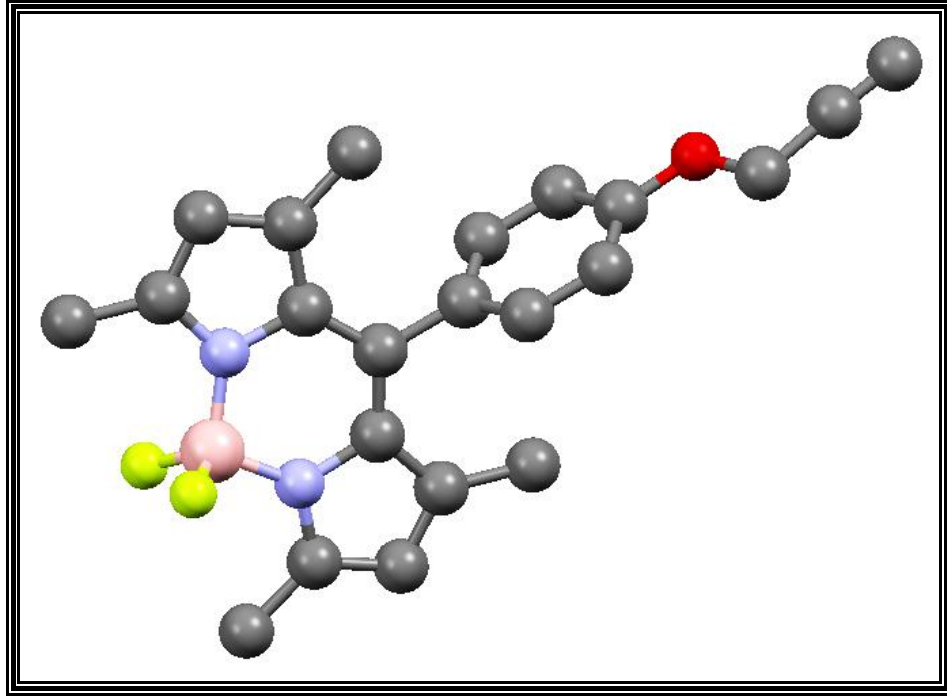
Şekil 6.36: Bileşik (B-6)' nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm), CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$ =1,44 ppm ve  $\delta$ =2,56 ppm'de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına aittir.  $\delta$ =2,57 ppm' de rezonansa gelen tekli pik C≡CH protonuna aittir.  $\delta$ =4,77 (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=2,4 Hz) ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene denk gelen ikili pik O-CH<sub>2</sub> protonlarına aittir.  $\delta$ =5,99 ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene denk gelen tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta$ =7,10 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8,5 Hz) ve  $\delta$ =7,21 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8,5 Hz) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler aromatik protonlara aittir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular bileşiğin yapısı ile uyşmaktadır (Şekil 6.36).



Şekil 6.37: Bileşik (B-6)' nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

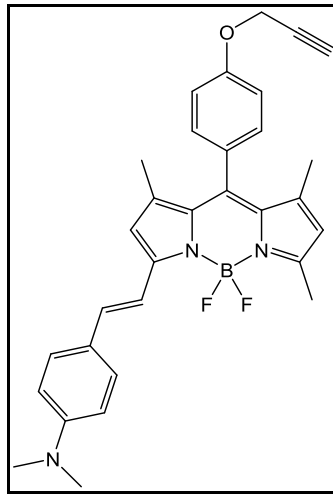
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=14,52$  ppm ve  $\delta=56,03$  ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta=75,87$  ppm ve  $\delta=78,04$  ppm' de rezonansa gelen pikler alifatik CH karbonlarına aittir.  $\delta=115,62$ - $158,10$  ppm arasında rezonansa gelen pikler aromatik CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.37).



Şekil 6.38: Bileşik (B-6)' nın tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı.

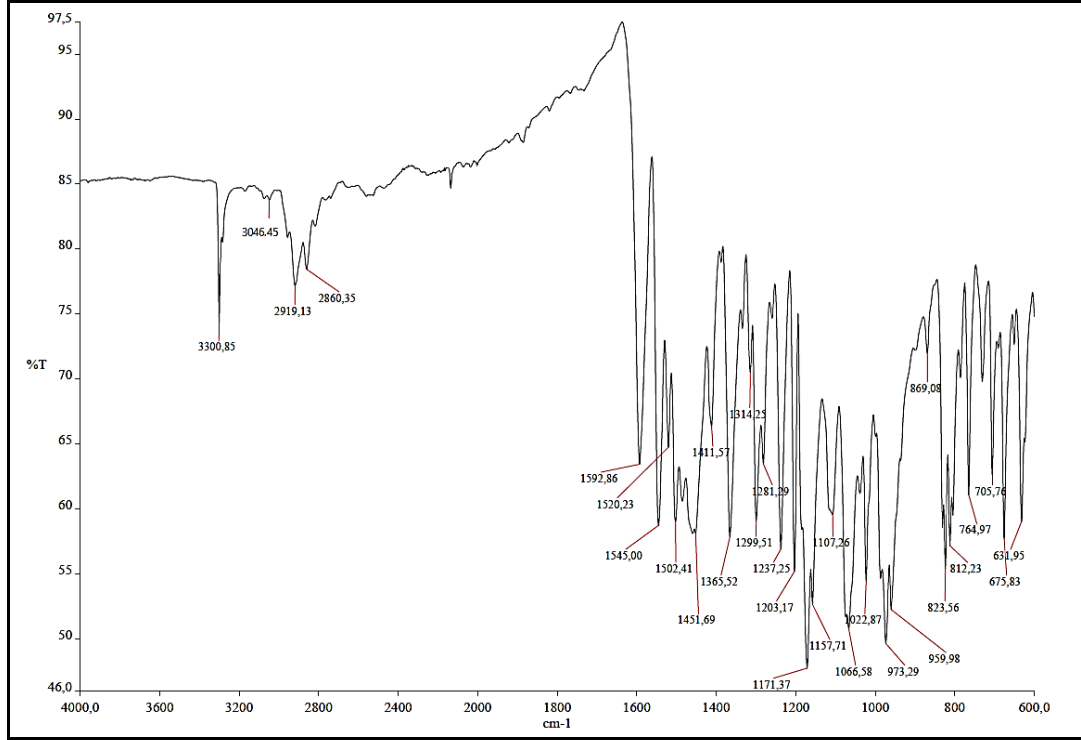
Kırmızı-turuncu renkli iğne kristaller halinde elde edilen bileşik (B-6)' nın yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldı (Şekil 6.38).

#### 6.1.8. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-7) Bileşiğinin Yapı Analizi



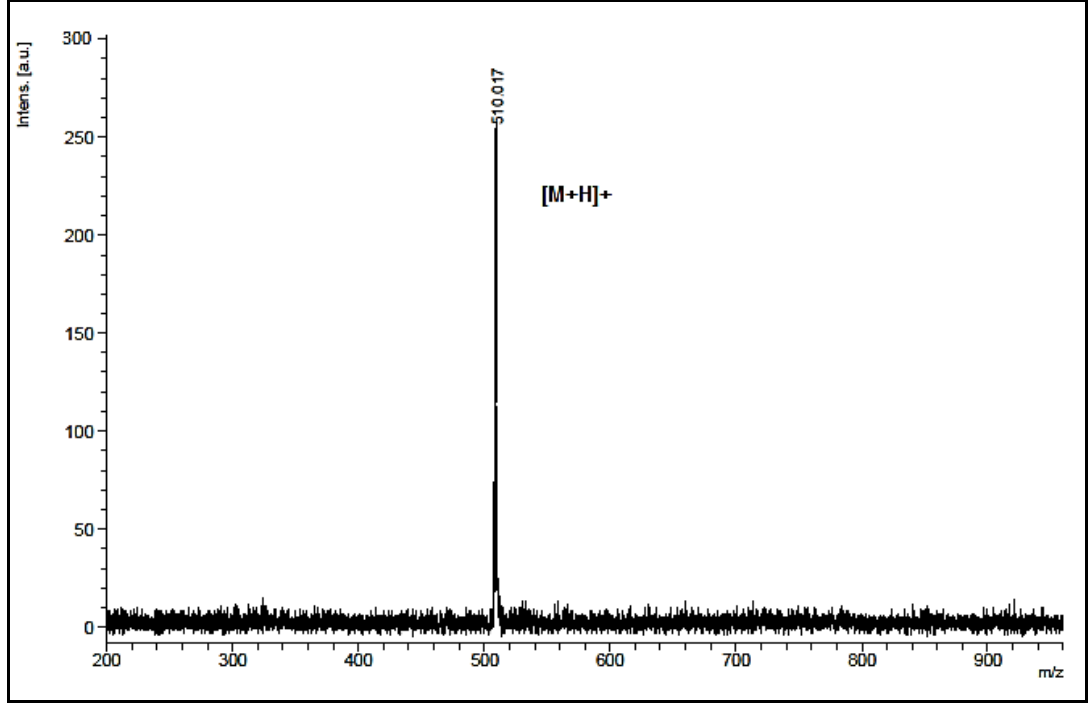
Şekil 6.39: Bileşik (B-7)' nin yapısı.

Bileşik (B-7)' nin (Şekil 6.39) ait FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



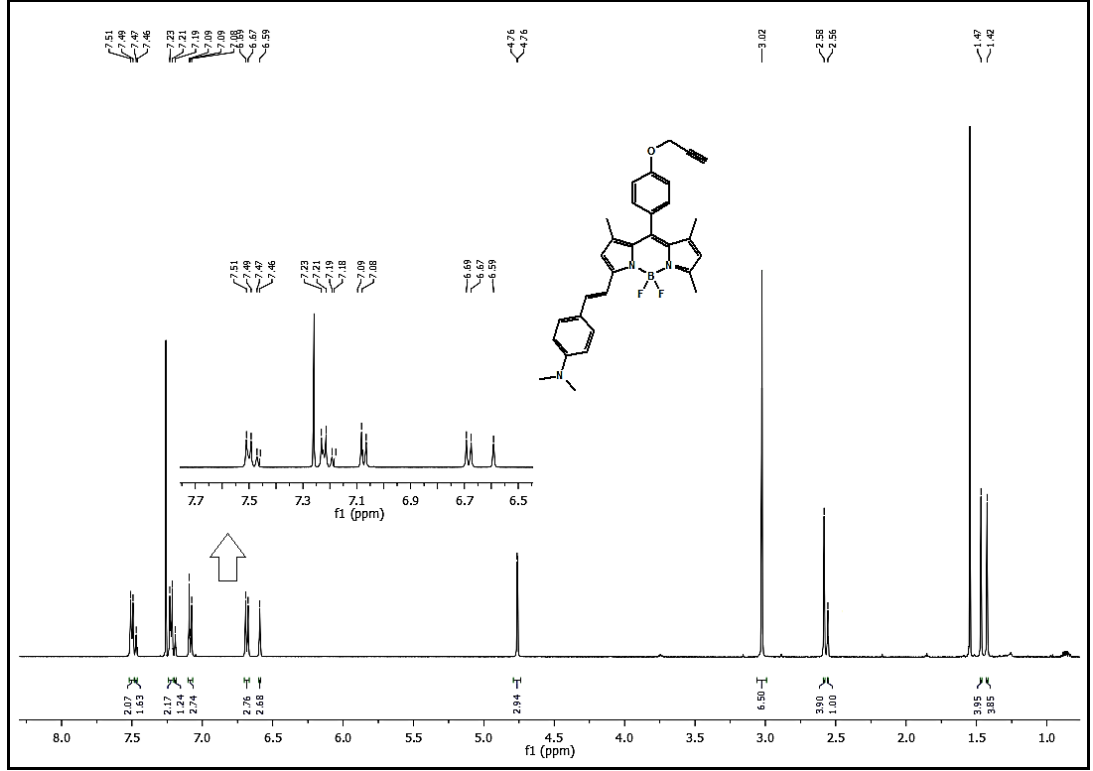
Şekil 6.40: Bileşik (B-7)' nin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3300 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$  gerilmesi), 3046 (aromatik-CH gerilmesi), 2919-2860 (alifatik-CH gerilmesi), 1592 ( $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi), 1451 (B-N) ve 1365 (B-F) gerilim titreşimlerinin gözlenmesi ve OH gerilme pikinin gözlenmemesi beklenen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.40).



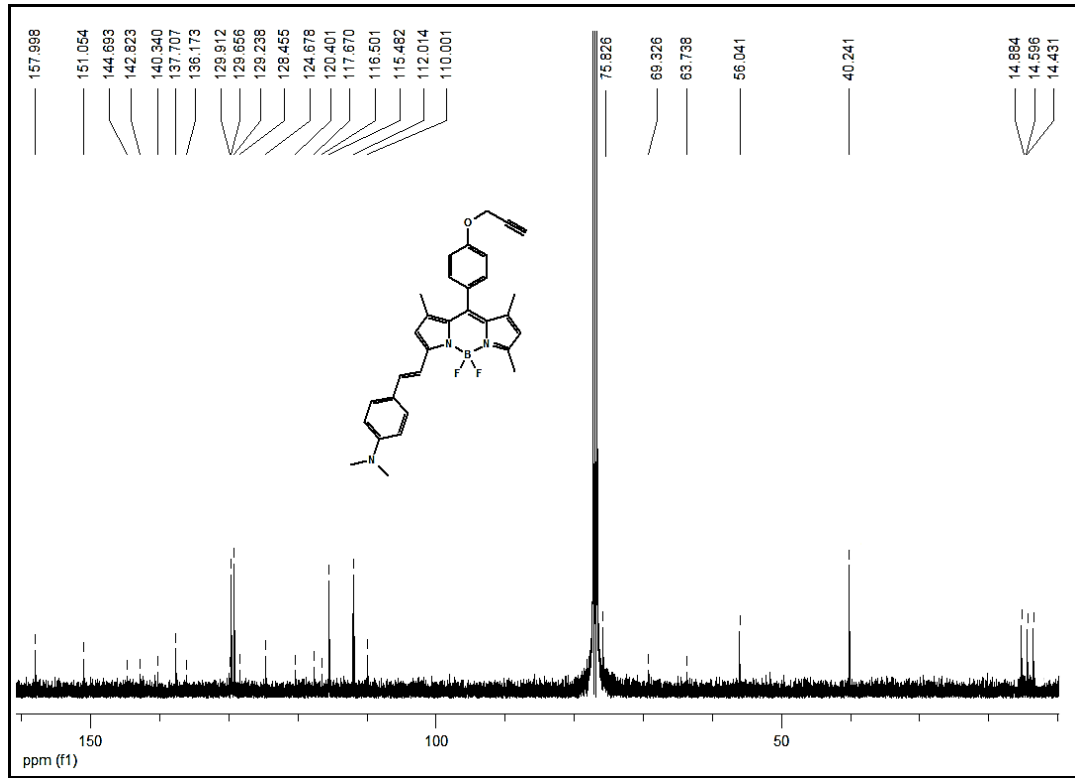
Şekil 6.41: Bileşik (B-7)' nin kütle spektrumu.

Bileşik (B-7)' nin MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 510.0 m/z' te görülen  $[M+H]^+$  pikinin bileşiğin hesaplanan değeri (509.4 g/mol) ile uyumlu olduğu görüldü (Şekil 6.41).



Şekil 6.42: Bileşik (B-7)' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

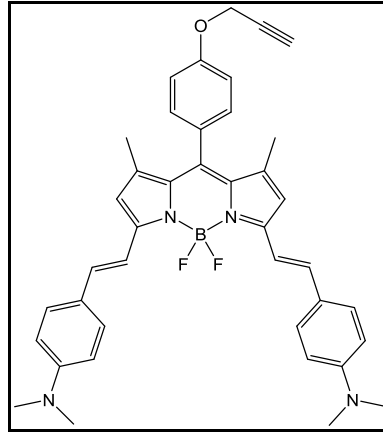
<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>: δ=1,42 ppm, δ=1,47 ppm, δ=2,58 ppm ve δ=3,02 ppm' de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına aittir. δ=2,56 ppm' de rezonansa gelen bir hidrojenlik singlet pik C≡CH protonuna aittir. δ=4,76 (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub>=2,4 Hz) ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen ikili pik O-CH<sub>2</sub> protonlarına aittir. δ=6,59 ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir. δ=7,18 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=16,1 Hz) ppm ve δ=7,45 ppm(<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=16,1 Hz)' de rezonansa gelen bir hidrojenlik ikili pikler HC=CH protonlarına aittir. δ=6,68 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8,8 Hz) ppm, δ=7,08 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8,8 Hz) ppm, δ=7,22 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8,9 Hz) ppm ve δ=7,50 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8,9 Hz) ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen ikili pikler aromatik protonlara aittir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan elde edilen bu bulgular bileşiğin yapısı ile uyushmaktadır (Şekil 6.42).



Şekil 6.43: Bileşik (B-7)' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

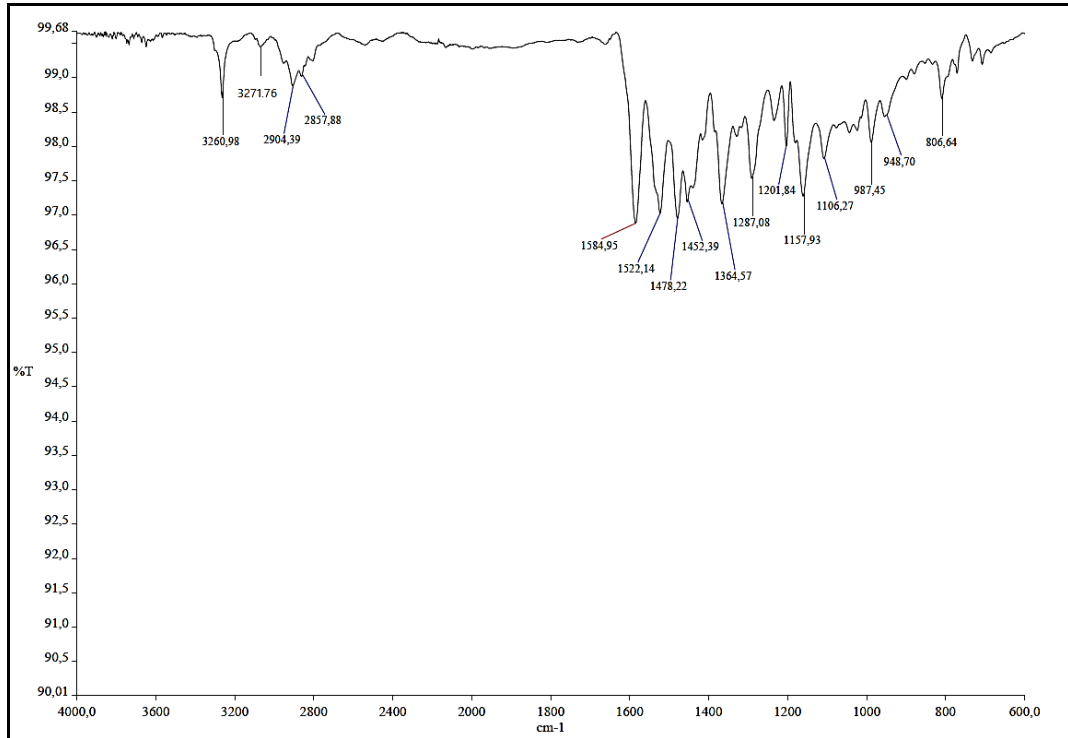
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$ =14.43 ppm,  $\delta$ =14.59 ppm,  $\delta$ =14.88 ve  $\delta$ =40.24 ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta$ =56,04-75,82 ppm arasında rezonansa gelen pikler alifatik CH ve  $\text{CH}_2$  karbonlarına aittir.  $\delta$ =110,00-157,99 ppm arasında rezonansa gelen pikler ise aromatik CH karbonlarına ve kuaterner karboblara aittir.  $\delta$ =77,50 ppm de rezonansa gelen üçlü pik ise  $\text{CDCl}_3$  çözücüsüne aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.43).

**6.1.9. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-8) Bileşiğinin Yapı Analizi**



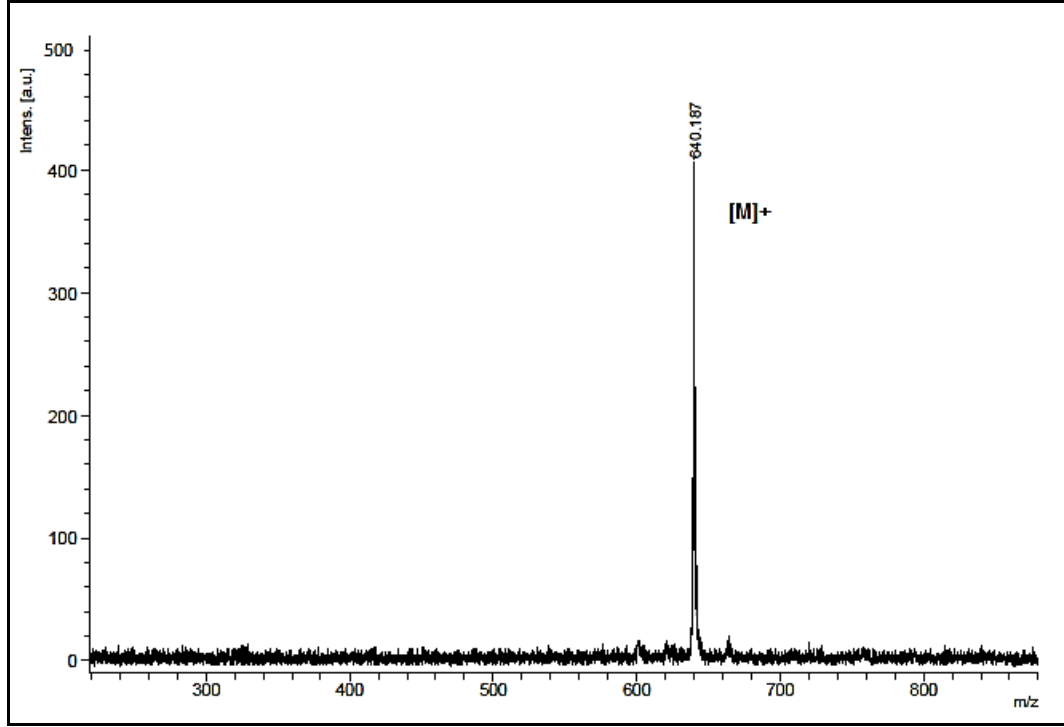
Şekil 6.44: Bileşik (B-8)' in yapısı.

Bileşik (B-8)' in (Şekil 6.44) ait FT-IR, kütle, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



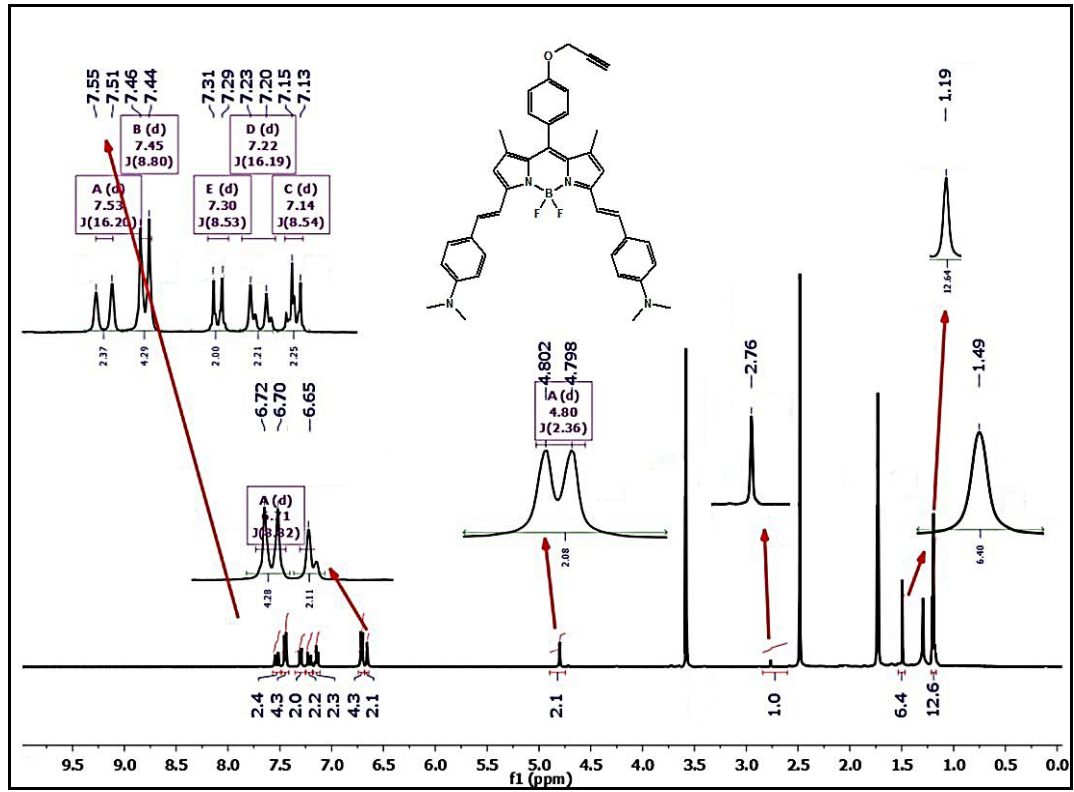
Şekil 6.45: Bileşik (B-8)' in FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3260 (C $\equiv$ CH gerilmesi), 3271 (aromatik-CH gerilmesi), 2904-2857 (alifatik-CH gerilmesi), 1584 (C=C gerilmesi), 1478 (B-N) ve 1364 (B-F) gerilim titreşimlerinin gözlenmesi ve OH gerilme pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.45).



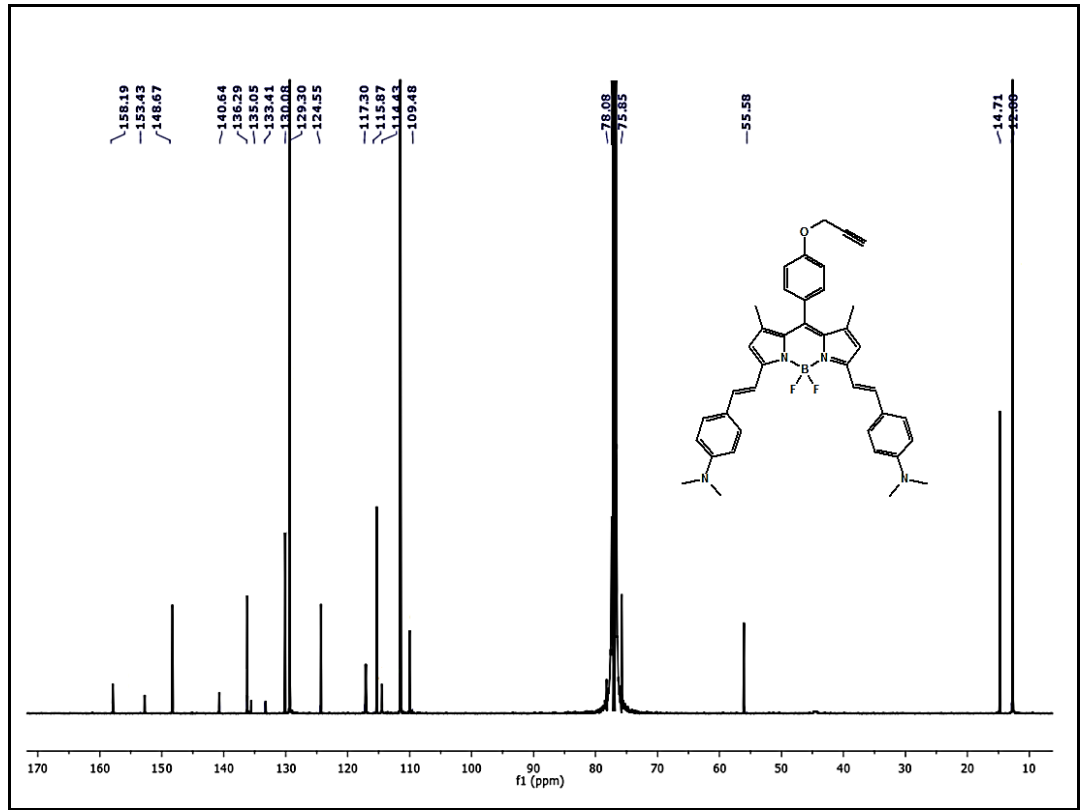
Şekil 6.46: Bileşik (B-8)' in kütle spektrumu.

Bileşik (B-8)' in MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 640.1 m/z' te görülen moleküler iyon piki bileşiğin hesaplanan değeri (640.5 g/mol) ile uyumlu olduğu görüldü (Şekil 6.46).



Şekil 6.47: Bileşik (B-8)' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

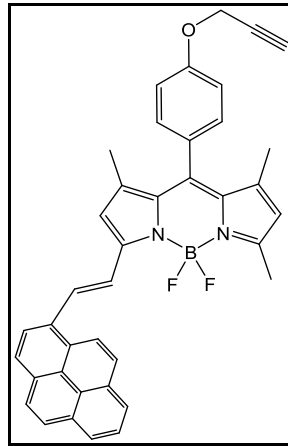
$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{THF-d}_8$ :  $\delta=1,19$  ppm ve  $\delta=1,49$  ppm 'de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına aittir.  $\delta=2,76$  ppm' de rezonansa gelen bir hidrojenlik tekli pik  $\text{C}\equiv\text{CH}$  protonuna aittir.  $\delta=4,80$  ( $^2J_{\text{HH}}=2,4$  Hz) ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen ikili pik  $\text{O-CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=6,65$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta=6,71$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,8$  Hz) ppm,  $\delta=7,14$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,5$  Hz) ppm,  $\delta=7,22$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm,  $\delta=7,30$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,5$  Hz) ppm,  $\delta=7,45$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,5$  Hz) ppm ve  $\delta=7,53$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler aromatik CH ve  $\text{HC}=\text{CH}$  protonlarına aittir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısı ile uyumaktadır (Şekil 6.47).



Şekil 6.48: Bileşik (B-8)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

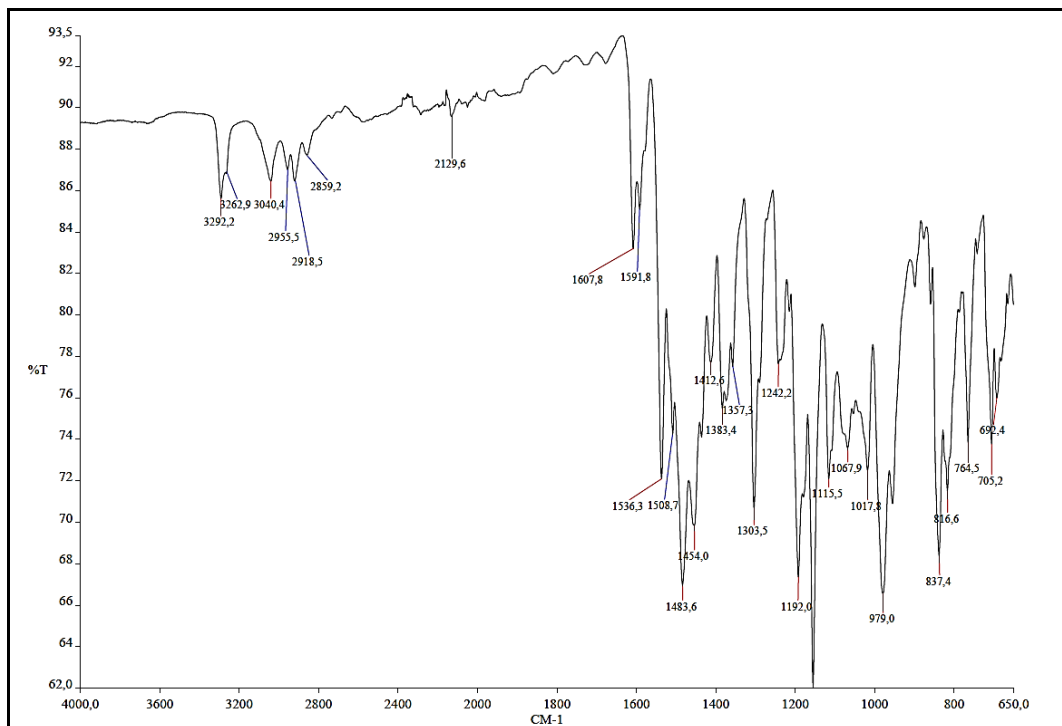
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=12,08$  ppm ve  $\delta=14,71$  ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta=55,58$  ppm,  $\delta=75,83$  ppm ve  $\delta=78,08$  ppm' de rezonansa gelen pikler alifatik CH ve  $\text{CH}_2$  karbonlarına aittir.  $\delta=109,48$ - $156,19$  ppm arasında rezonansa gelen pikler aromatik CH karbonlarına ve kuaterner karbolara aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.48).

**6.1.10. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,3,7-trimetil-5-(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-9) Bileşığının Yapı Analizi**



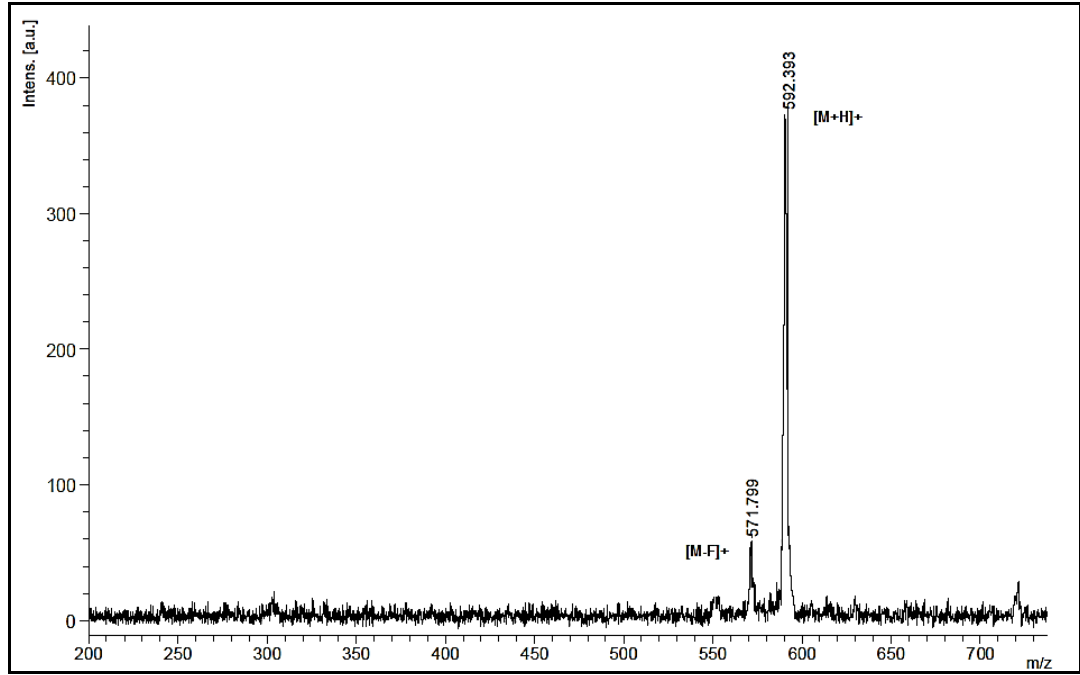
Şekil 6.49: Bileşik (B-9)' un yapısı.

Bileşik (B-9)' un (Şekil 6.49) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



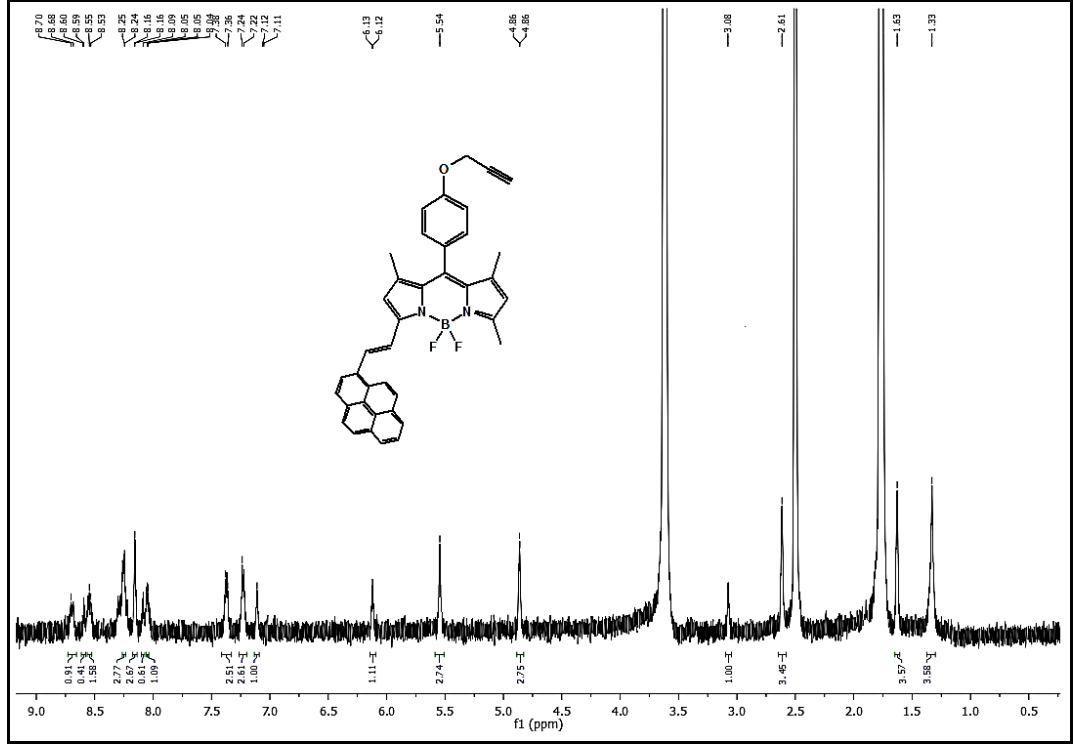
Şekil 6.50: Bileşik (B-9)' un FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3292 (C $\equiv$ CH gerilmesi), 3040 (aromatik-CH gerilmesi), 2955-2859 (alifatik-CH gerilmesi), 1591 (C=C gerilmesi), 1483 (B-N) ve 1383 (B-F) gerilim titreşimlerinin gözlenmesi ve OH gerilme pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.51).



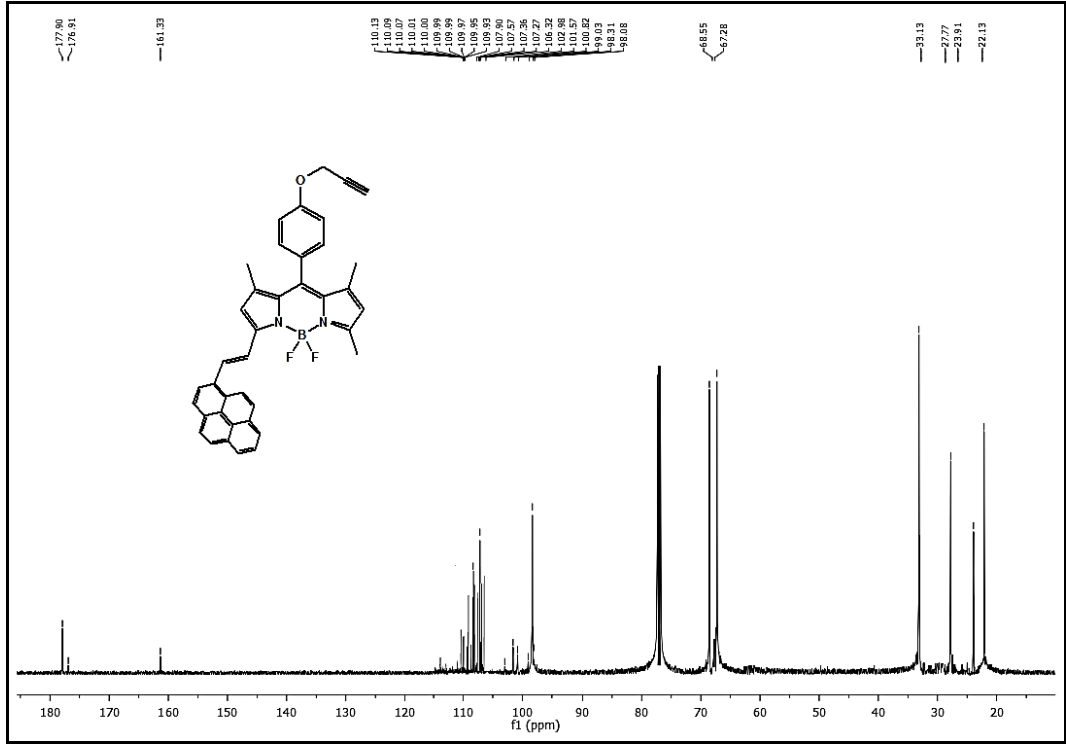
Şekil 6.51: Bileşik (B-9)' un kütle spektrumu.

Bileşik (B-9)' un MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 592.3 m/z' te görülen [M-H]<sup>+</sup> pikinin bileşiğin hesaplanan değeri (591.5 g/mol) ile uyumlu olduğu ve 571.7 m/z' te [M-F]<sup>+</sup> pikinin olduğu görüldü (Şekil 6.51).

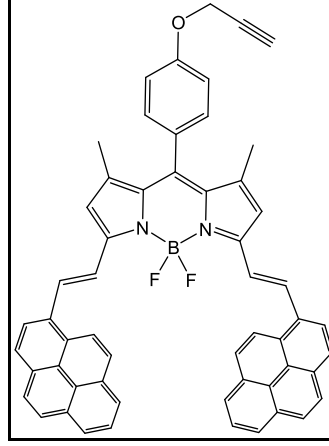


Şekil 6.52: Bileşik (B-9)' un  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm), THF- $d_8$ :  $\delta=1,33$  ppm,  $\delta=1,63$  ppm ve  $\delta=2,61$  ppm'de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına aittir.  $\delta=3,08$  ppm' de rezonansa gelen bir hidrojenlik tekli pik  $\text{C}\equiv\text{CH}$  protonuna,  $\delta=4,86$  ( $^2J_{\text{HH}}=2,4$  Hz) ppm' rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen ikili pik  $\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=5,54$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik pirol halkasında protonlara aittir.  $\delta=6,12$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,1$  Hz) ppm ve  $\delta=7,11$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,1$  Hz) ppm' de rezonansa gelen bir hidrojenlik ikili pikler  $\text{HC}=\text{CH}$  protonlarına aittir.  $\delta=7,23$  ( $^3J_{\text{HH}}=7,7$  Hz) ppm ve  $\delta=7,37$  ( $^3J_{\text{HH}}=7,7$  Hz) ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen ikili pikler bodipy halkasındaki aromatik protonlara aittir.  $\delta=8,90$ - $8,10$  ppm' ler arasında rezonansa gelen pikler piren halkasındaki protonlara aittir (Şekil 6.52).

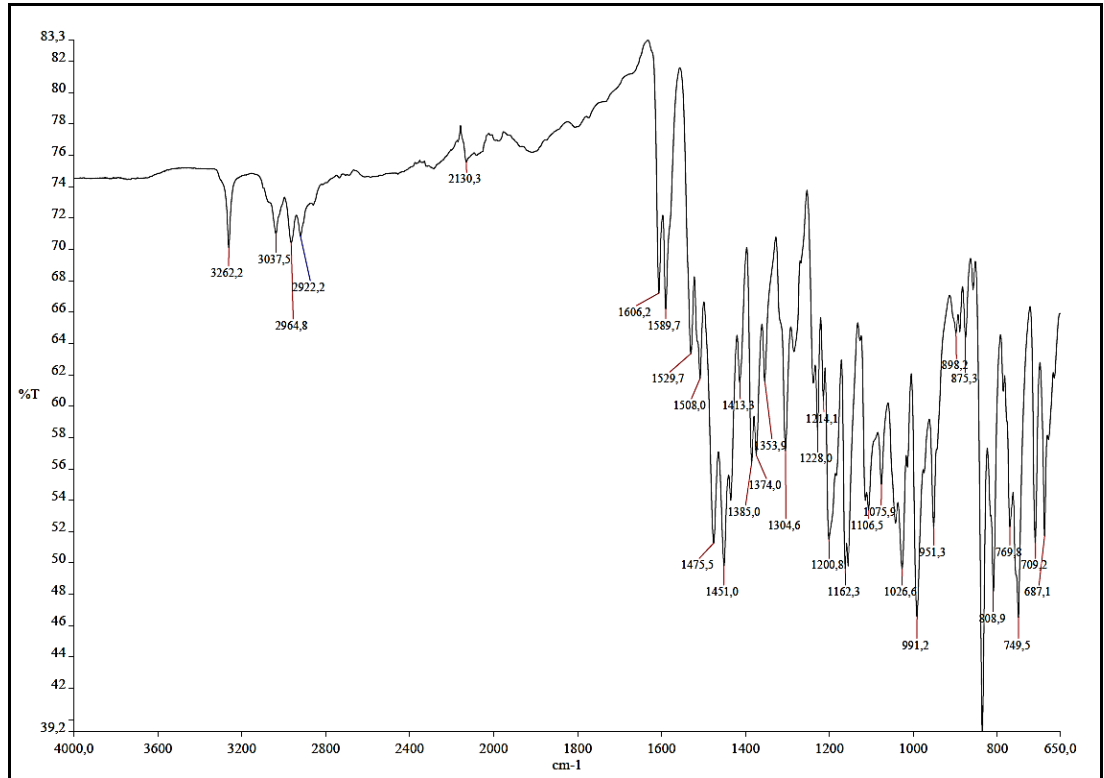


**6.1.11. 4,4-Difloro-8-(4'-(prop-2-iniloksi)fenil)-1,7-dimetil-3,5-bis(piren)etenil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-10) Bileşiğinin Yapı Analizi**



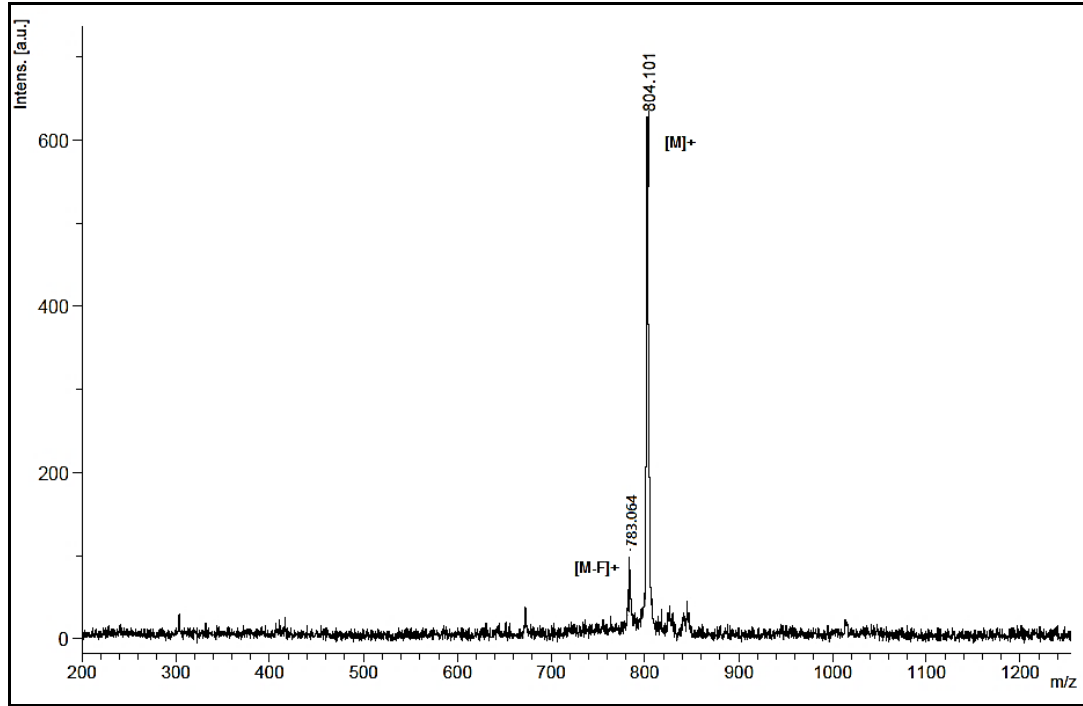
Şekil 6.54: Bileşik (B-10)' un yapısı.

Bileşik (B-10)' un (Şekil 6.55) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



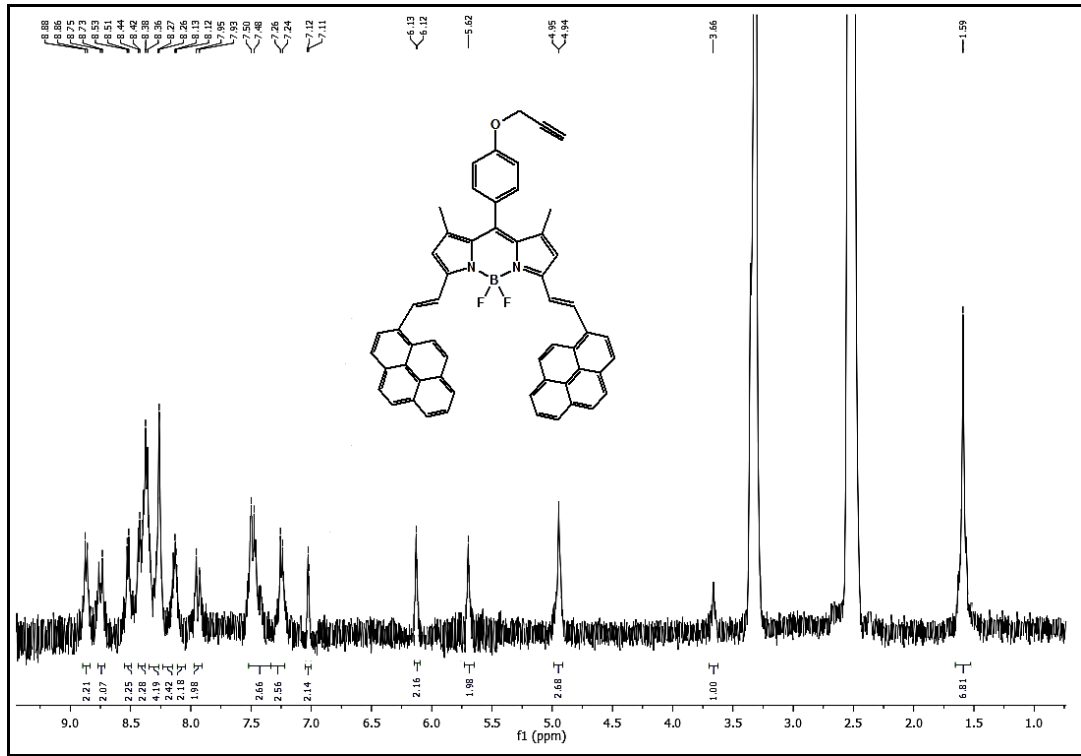
Şekil 6.55: Bileşik (B-10)' un FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 3262 (C $\equiv$ CH gerilmesi), 3037 (aromatik-CH gerilmesi), 2964-2922 (alifatik-CH gerilmesi), 1589 (C=C gerilmesi), 1475 (B-N) ve 1385 (B-F) gerilim titreşimlerinin gözlenmesi ve OH gerilme pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.56).



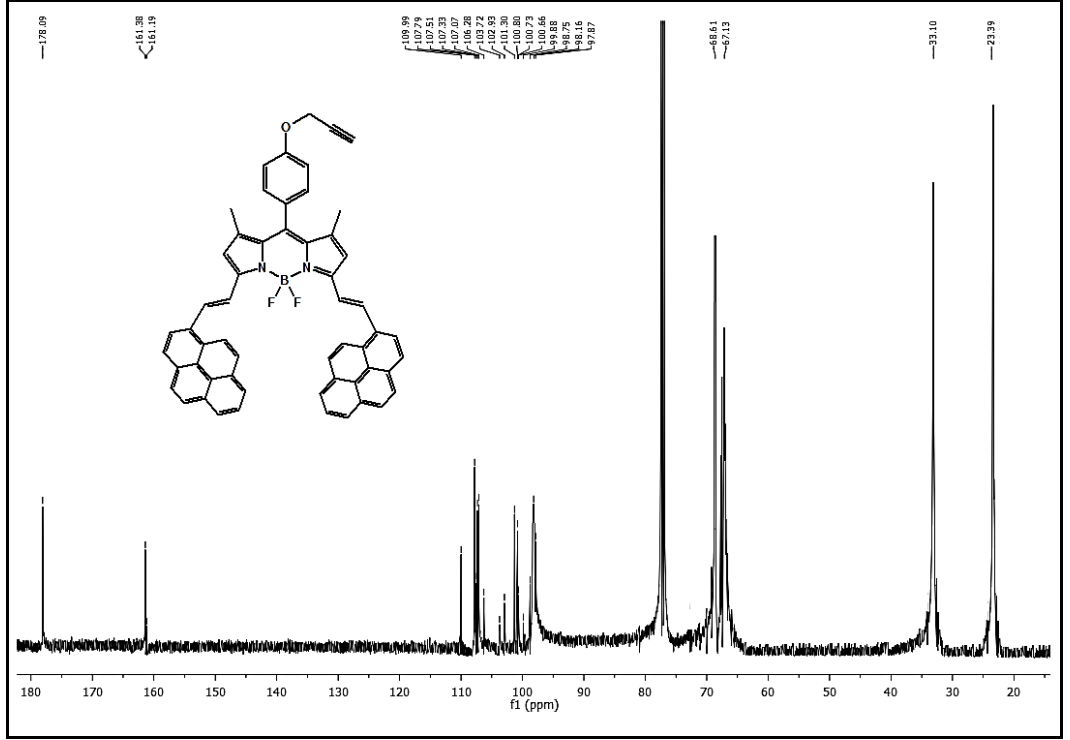
Şekil 6.56: Bileşik (B-10)' un kütle spektrumu.

Bileşik (B-9)' un MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 804.1 m/z' te görülen moleküler iyon pikinin bileşiğin hesaplanan değeri (804.7 g/mol) ile uyumlu olduğu ve 783.0 m/z' te [M-F]<sup>+</sup> pikinin olduğu görüldü (Şekil 6.57).



Şekil 6.57: Bileşik (B-10)' un  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

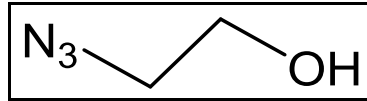
$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta=1,59$  ppm' de rezonansa gelen 6H' lik singlet pik metil protonlarına aittir.  $\delta=3,66$  ppm' de rezonansa gelen 1H'lık singlet pik  $\text{C}\equiv\text{CH}$  protonuna aittir.  $\delta=4,94$  ( $^2J_{\text{HH}}=2,4$  Hz) ppm' de rezonansa gelen 2H'lık dublet pik  $\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=5,62$  ppm' de rezonansa gelen 2H'lık singlet pik pirol halkasındaki protonlara aittir.  $\delta=6,13$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm,  $\delta=7,12$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,2$  Hz) ppm' de rezonansa gelen dublet pikler alifatik  $\text{HC}=\text{CH}$  protonlarına aittir.  $\delta=7,25$  ( $^3J_{\text{HH}}=7,7$  Hz) ppm ve  $\delta=7,49$  ( $^3J_{\text{HH}}=7,7$  Hz) ppm'de rezonansa gelen dublet pikler bodipy halkasındaki aromatik protonlara aittir.  $\delta=7,90$ - $8,90$  ppm'ler arasında rezonansa gelen pikler piren halkasındaki protonlara aittir (Şekil 4.56).



Şekil 6.58: Bileşik (B-10)' un  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

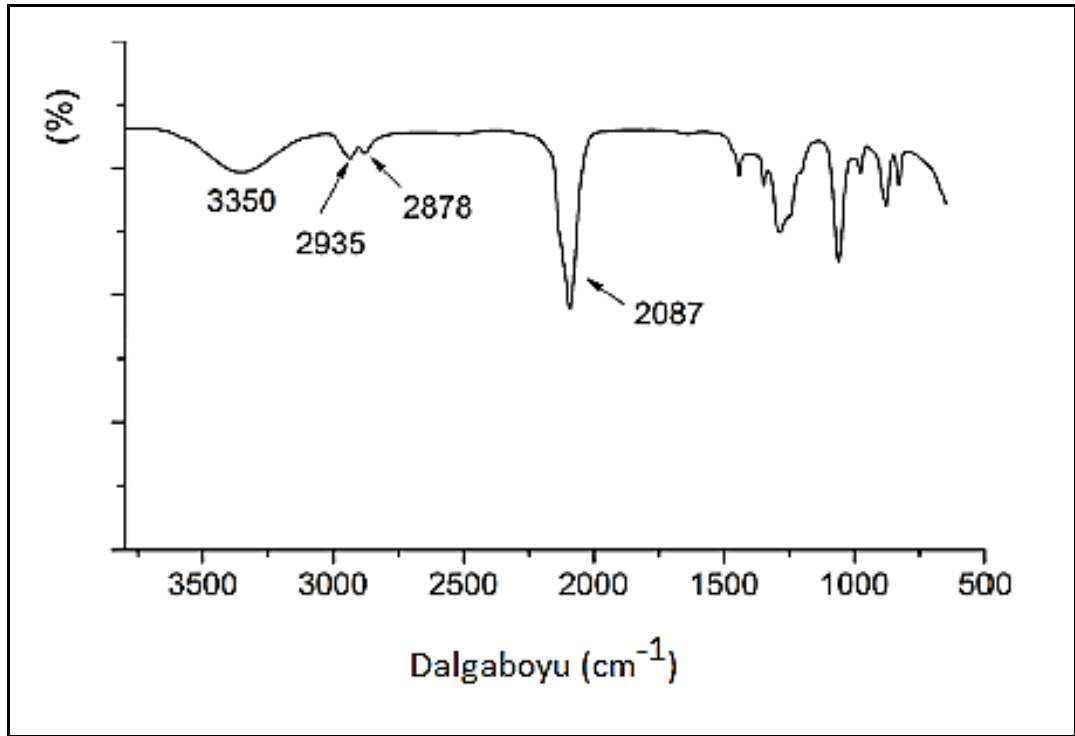
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=23,39$  ppm' de rezonansa gelen pik metil karbonlarına aittir.  $\delta=33,10$  ppm' de rezonansa gelen pik  $\text{CH}_2$  karbonuna,  $\delta=67,13$  ppm ve  $\delta=68,61$  ppm' de rezonansa gelen pikler  $\text{C}\equiv\text{CH}$  karbonlarına aittir.  $\delta=97,87$ - $178,09$  ppm arasında rezonansa gelen pikler CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.59).

#### 6.1.12. 2-Azidoetanol Bileşiğinin Yapı Analizi



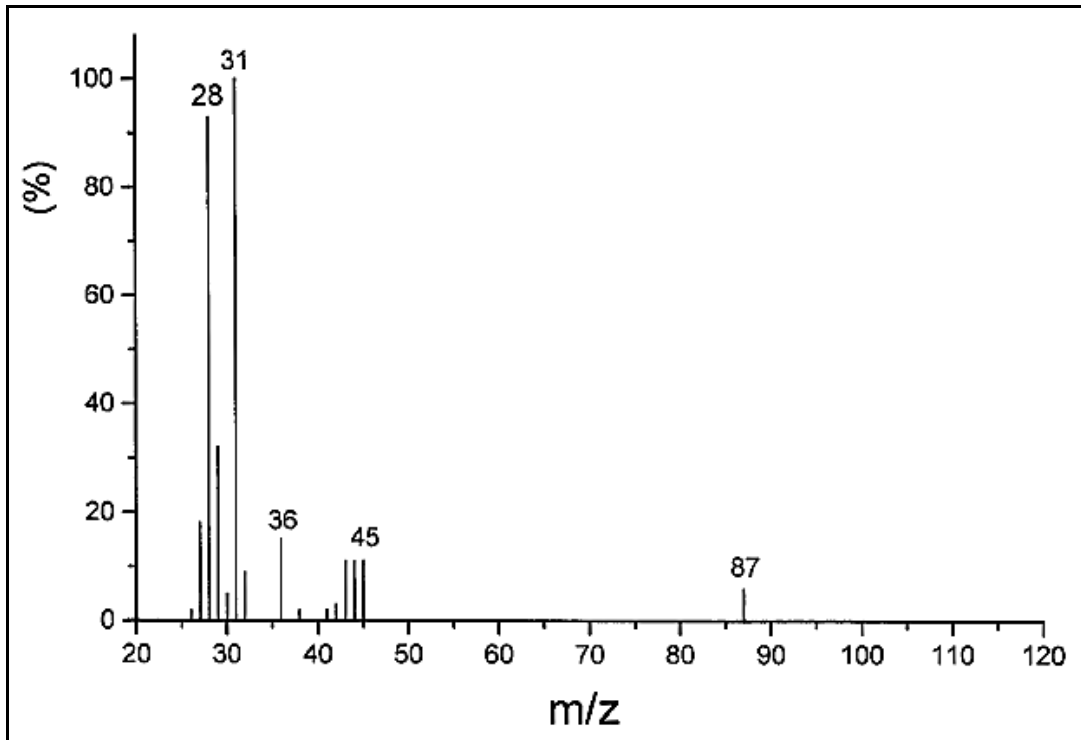
Şekil 6.59: 2-Azidoetanol' ün yapısı.

2-Azidoetanol' ün (Şekil 6.60) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



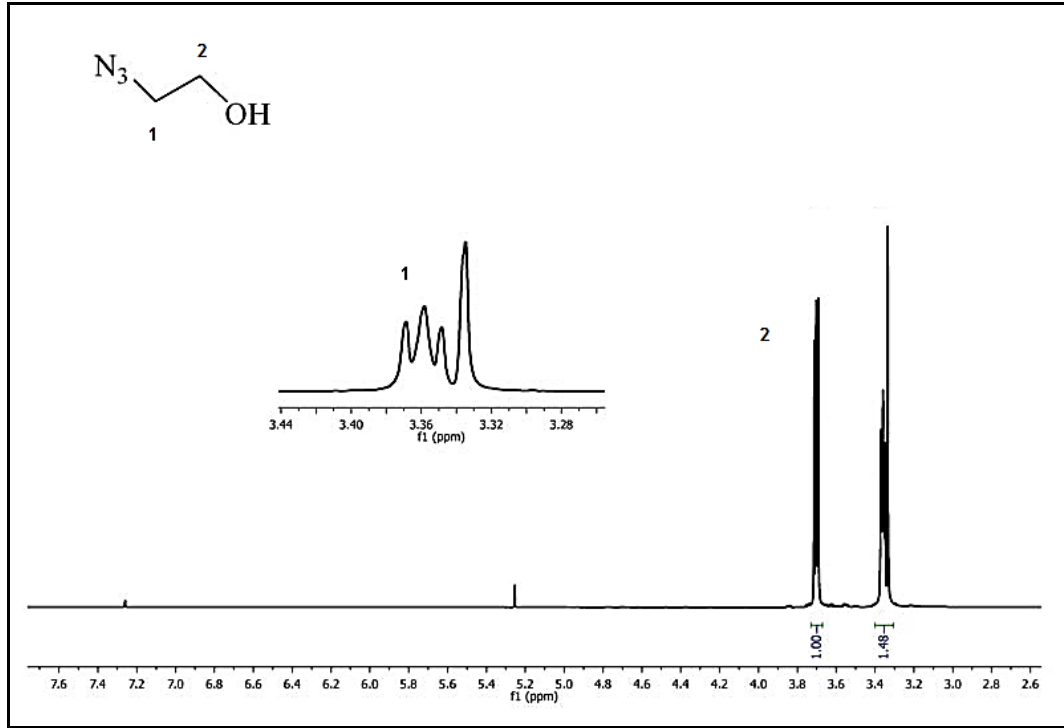
Şekil 6.60: 2-Azidoetanol' ün FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3350 (OH gerilmesi), 2935-2978 (alifatik-CH gerilmesi), 2087 ( $\text{N}_3$  gerilmesi) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.60).



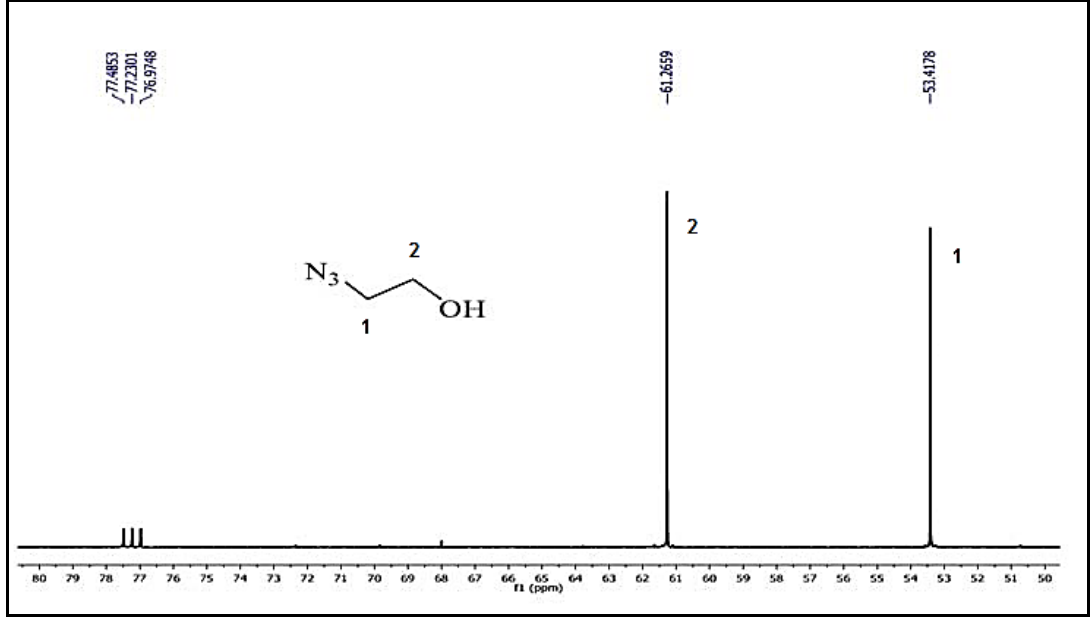
Şekil 6.61: 2-Azidoetanol' ün kütle spektrumu.

2-Azidoetanol' ün EI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 87 m/z hesaplanan değeri (87.08 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Şekil 6.61).



Şekil 6.62: 2-Azidoetanol' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

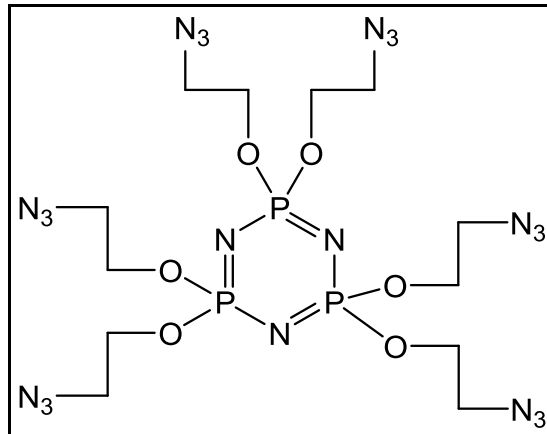
<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>: δ=3,36 ppm' de 1 numaralı CH<sub>2</sub> protonları rezonansa gelmiştir ve komşu CH<sub>2</sub> protonlarından dolayı üçe ayrılmıştır. δ=3,72 ppm' de 2 numaralı CH<sub>2</sub> protonu görülmektedir ve çoklu pik şeklindedir. δ=3,33 ppm' de OH protonuna ait pik görülmektedir. İntegral değeri proton sayıları ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.62).



Şekil 6.63: 2-Azidoetanol' ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

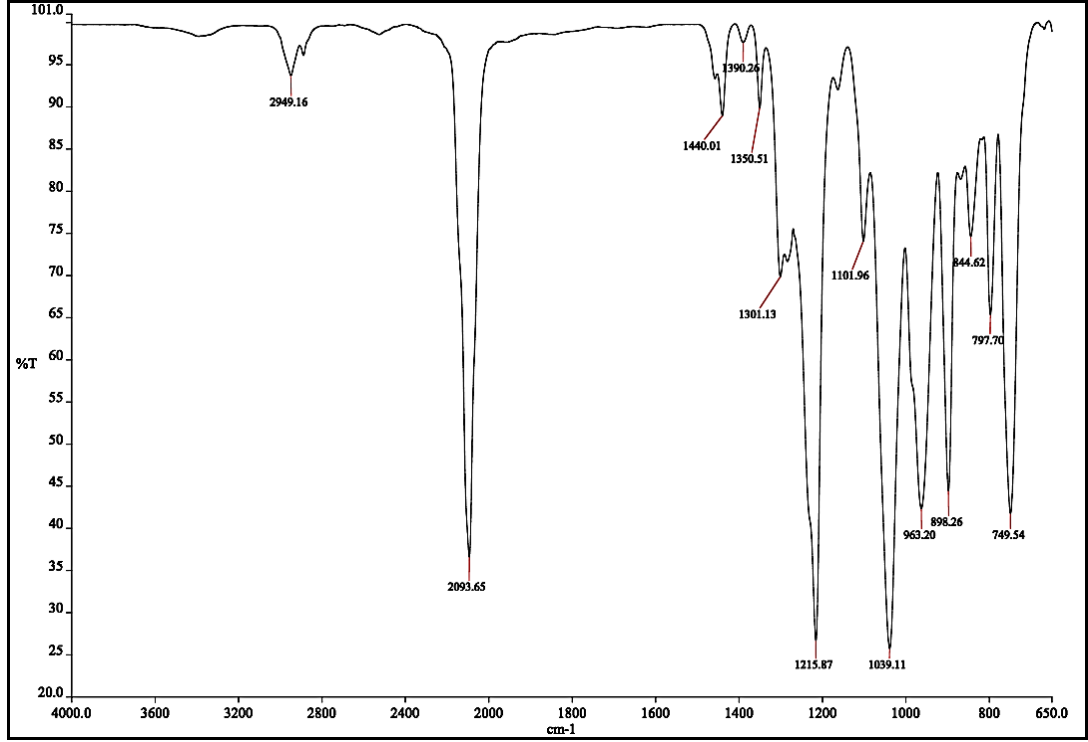
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=53,4 \text{ ppm}'$  de 1 numaralı  $\text{CH}_2$  karbonu rezonansa gelmiştir.  $\delta=61,3 \text{ ppm}'$  de 2 numaralı  $\text{CH}_2$  karbonuna ait pik görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.63).

#### 6.1.13. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis(2-azidoetoksi)siklotrifosfazen (P-1) Bileşiğinin Yapı Analizi



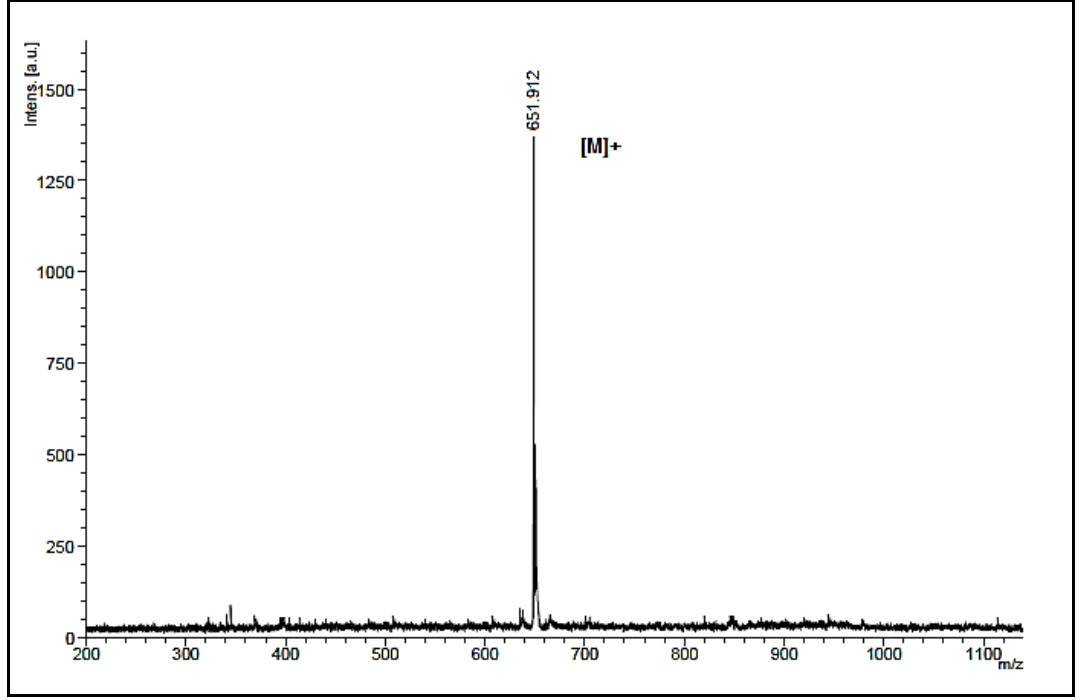
Şekil 6.64: Bileşik (P-1)' in yapısı.

Bileşik (P-1)' in (Şekil 6.64) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



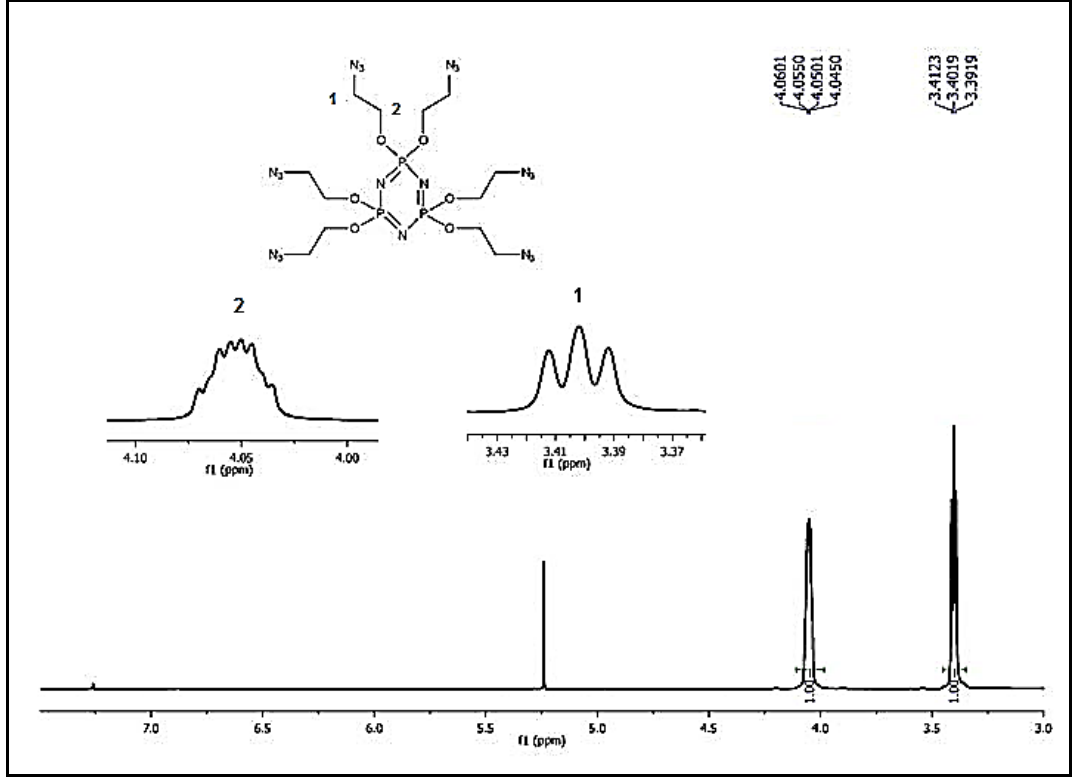
Şekil 6.65: Bileşik (P-1)' in FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm-1), 2949 (-CH gerilmesi), 2093 (-N<sub>3</sub> gerilmesi), 1215 (-P=N gerilmesi), 1039-963 (P-O-C gerilmeleri) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.65).



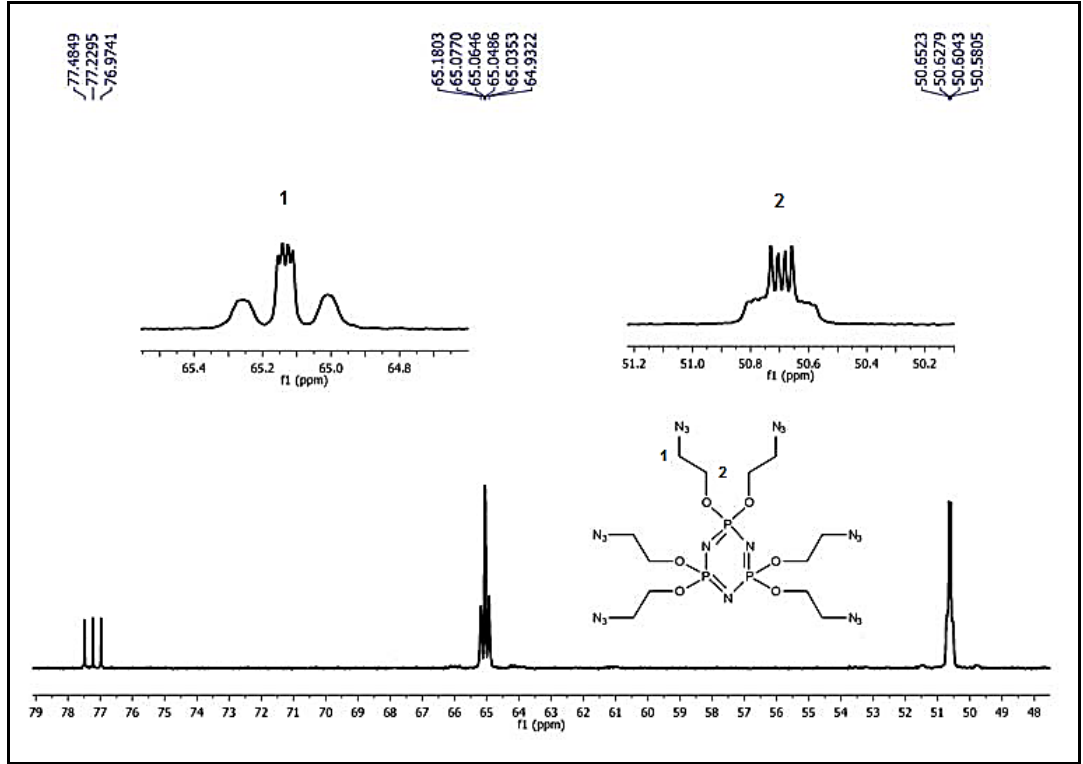
Şekil 6.66: Bileşik (P-1)' in kütle spektrumu.

Bileşik (P-1)' in MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin 651.9 m/z hesaplanan değer (651.4 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Şekil 6.66).



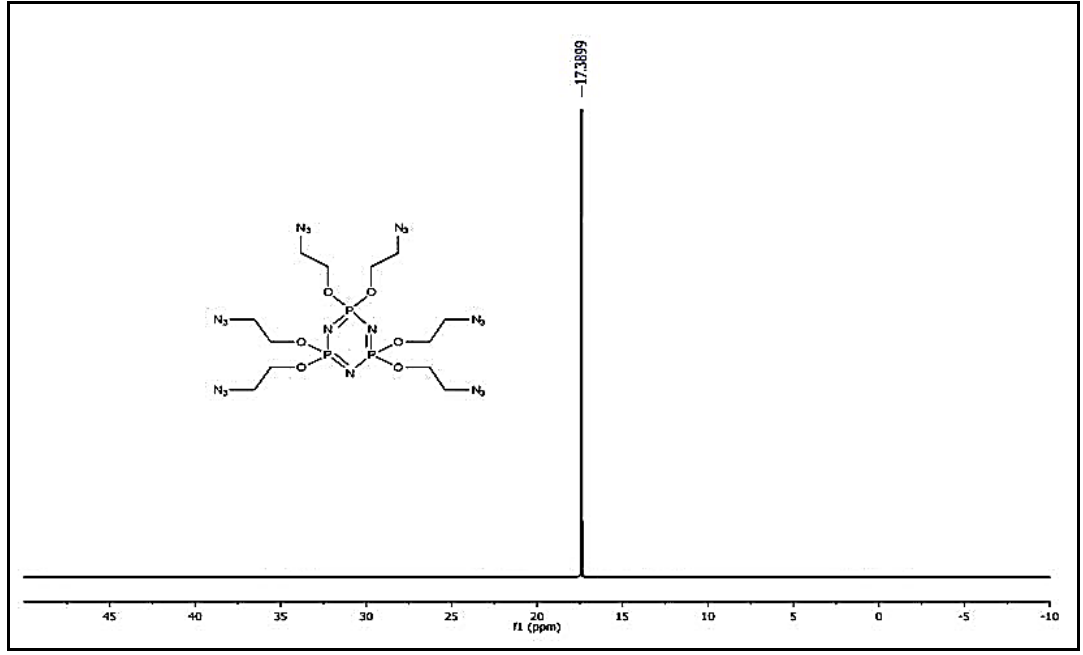
Şekil 6.67: Bileşik (P-1)' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=3,40$  ppm' de 1 numaralı  $\text{CH}_2$  protonları rezonansa gelmiştir ve komşu  $\text{CH}_2$  protonlarından dolayı üçe ayrılmıştır.  $\delta=4,05$  ppm' de 2 numaralı  $\text{CH}_2$  protonu görülmektedir ve komşu  $\text{CH}_2$  ve fosfor atomundan dolayı çoklu pik şeklindedir. İntegral değerleri proton sayıları ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.67).



Şekil 6.68: Bileşik (P-1)' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

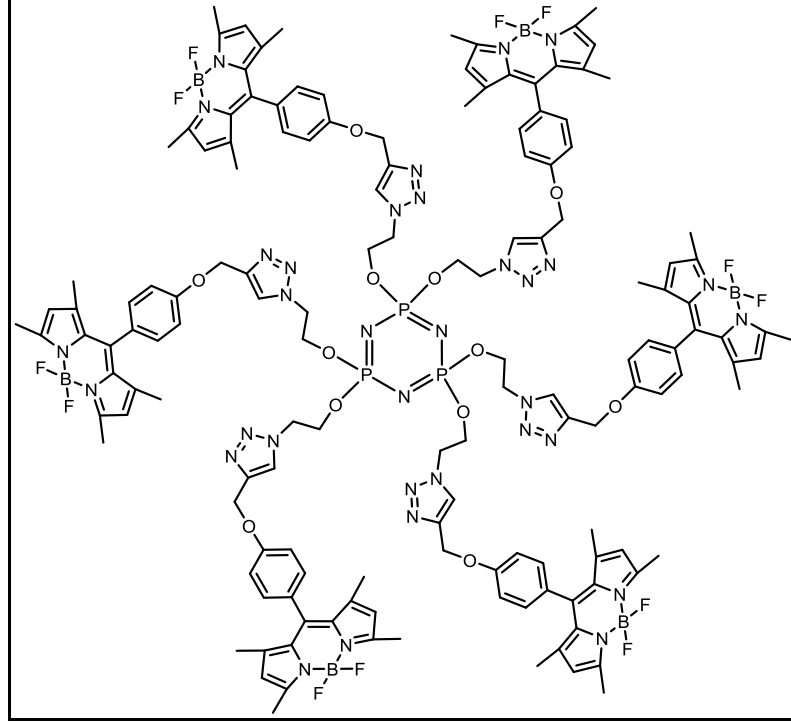
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=50,62$  ppm de 1 numaralı karbon rezonansa gelmiştir.  $\delta=65,05$  ppm' de 2 numaralı karbona ait pik görülmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.68).



Şekil 6.69: Bileşik (P-1)' in  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

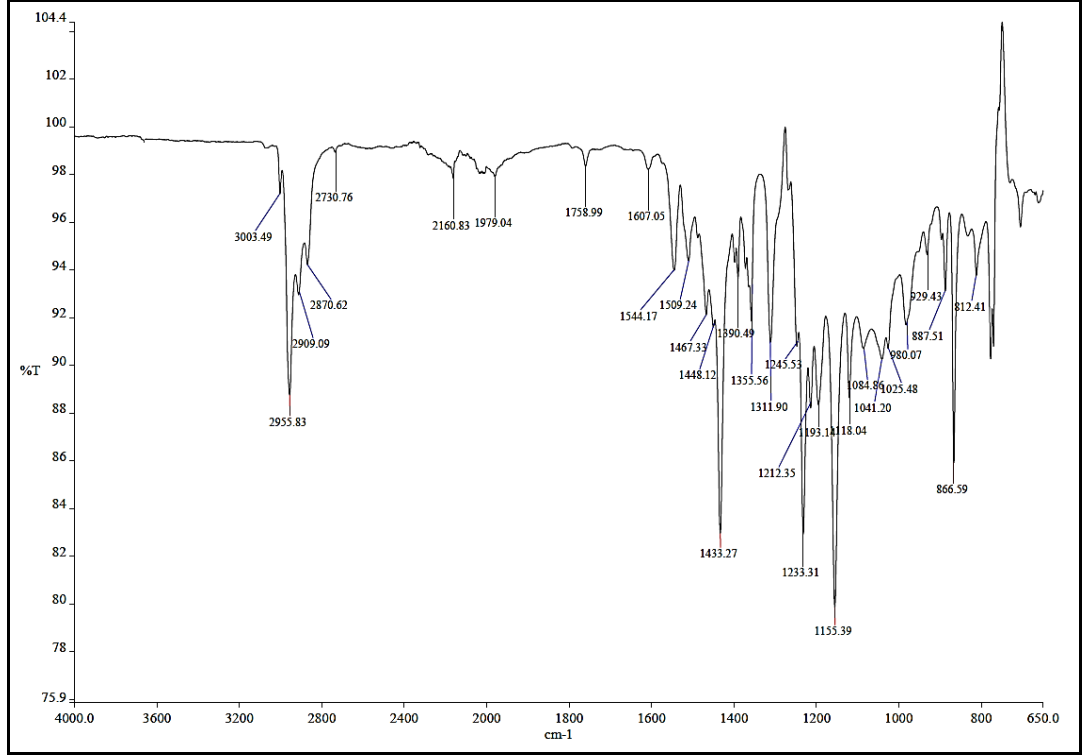
$^{31}\text{P}$ -NMR (500 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ : Tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan  $A_3$  spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları  $\delta=17,38$  ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.69).

**6.1.14. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,3,5,7-tetrametil) fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi} siklotrifosfazen (P-2) Bileşığının Yapı Analizi**



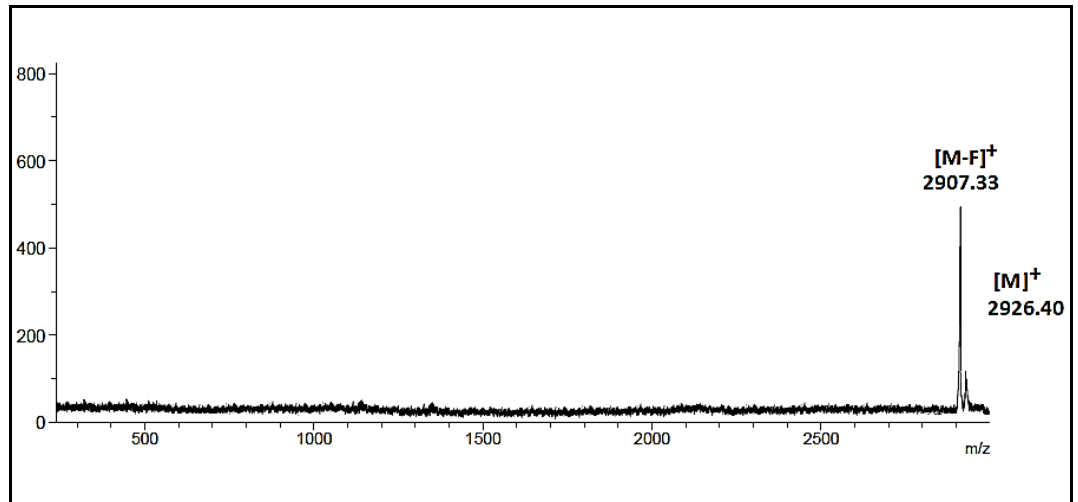
Şekil 6.70: Bileşik (P-2)' nin yapısı.

Bileşik (P-2)' in (Şekil 6.70) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



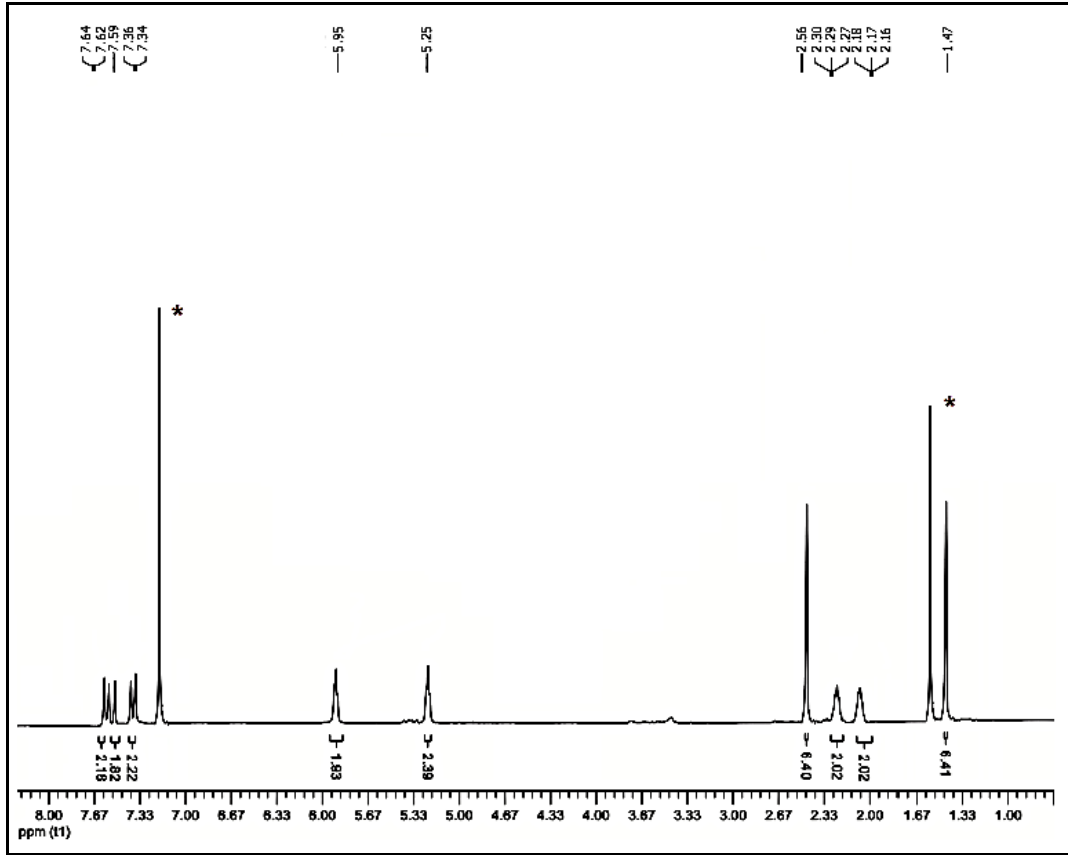
Şekil 6.71: Bileşik (P-2)' nin FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 2955-2870 (-CH gerilmesi), 1607 (-C=N gerilmesi), 1544 (-N=N gerilmesi), 1433 (-N-N- gerilmesi), 1233 (-P-N-P- gerilmesi), 1115 (P-O-C gerilmeleri) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.71).



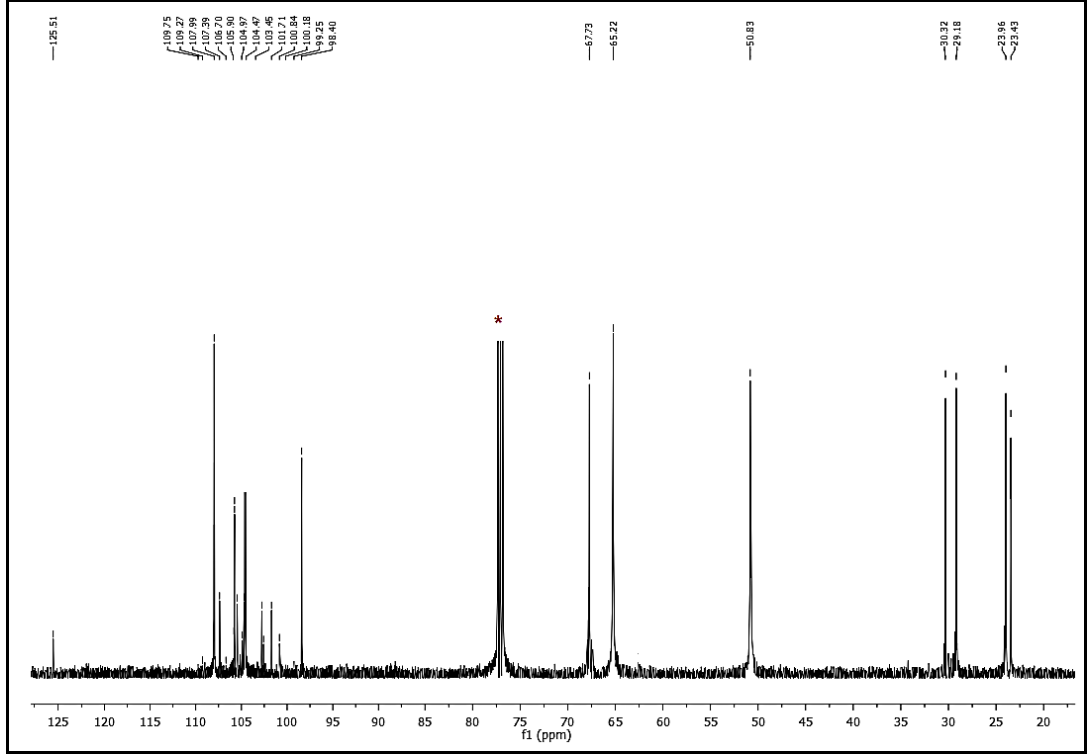
Şekil 6.72: Bileşik (P-2)' nin kütle spektrumu.

Bileşik (P-2)' nin MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 2926.4 m/z' te görülen moleküler iyon pikinin hesaplanan değer (2926 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu ve 2907.3 m/z' te  $[M-F]^+$  pikinin olduğu görüldü (Şekil 6.72).



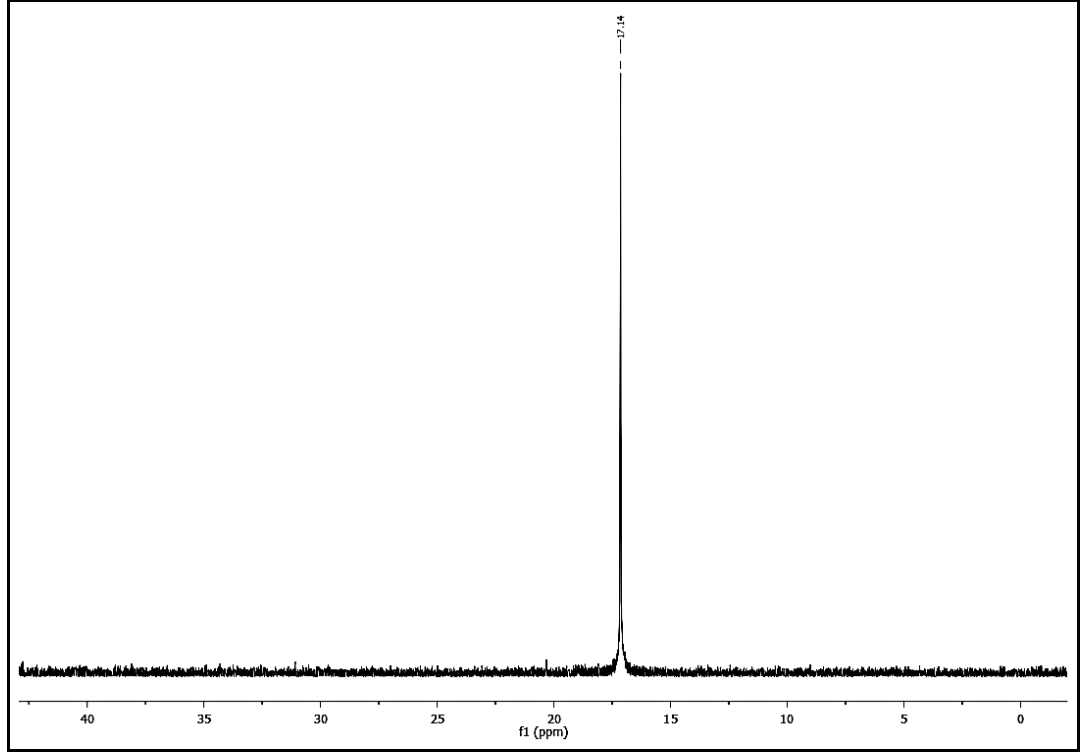
Şekil 6.73: Bileşik (P-2)' nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=1,47$  ppm,  $\delta=2,56$  ppm' de rezonansa gelen tekli pikler metil protonlarına aittir.  $\delta=2,17$  ve  $\delta=2,29$  ppm' de rezonansa gelen üçlü pikler birbirine komşu olan  $-\text{CH}_2$  protonlarına aittir ve bu yüzden üçe ayrılmıştır.  $\delta=5,25$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik  $-\text{O}-\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=5,95$  ppm' rezonansa gelen iki hidrojene karşılık gelen tekli pik pirol halkarındaki protonlara aittir.  $\delta=7,59$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik triazol halkasındaki  $-\text{CH}$  protonuna aittir.  $\delta=7,35$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,2$  Hz) ve  $\delta=7,63$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,2$  Hz) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler aromatik protonlara aittir (Şekil 6.73).



Şekil 6.74: Bileşik (P-2)' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

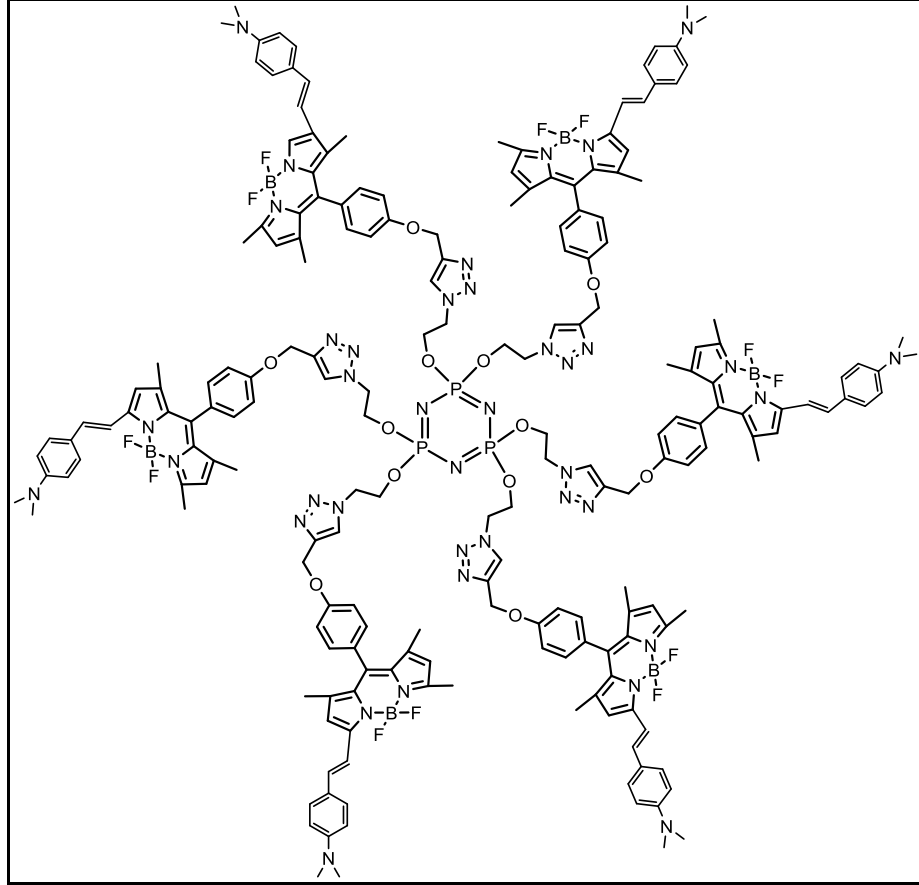
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=23,43$  ppm,  $\delta=23,96$  ppm,  $\delta=29,18$  ppm ve  $\delta=30,32$  ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta=50,83$  ppm,  $\delta=65,22$  ve  $\delta=67,73$  ppm' de rezonansa gelen pikler  $-\text{CH}_2$  karbonlarına aittir.  $\delta=98,40$ - $125,51$  ppm arası rezonansa gelen pikler aromatik  $-\text{CH}$  karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.74).



Şekil 6.75: Bileşik (P-2)' nin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

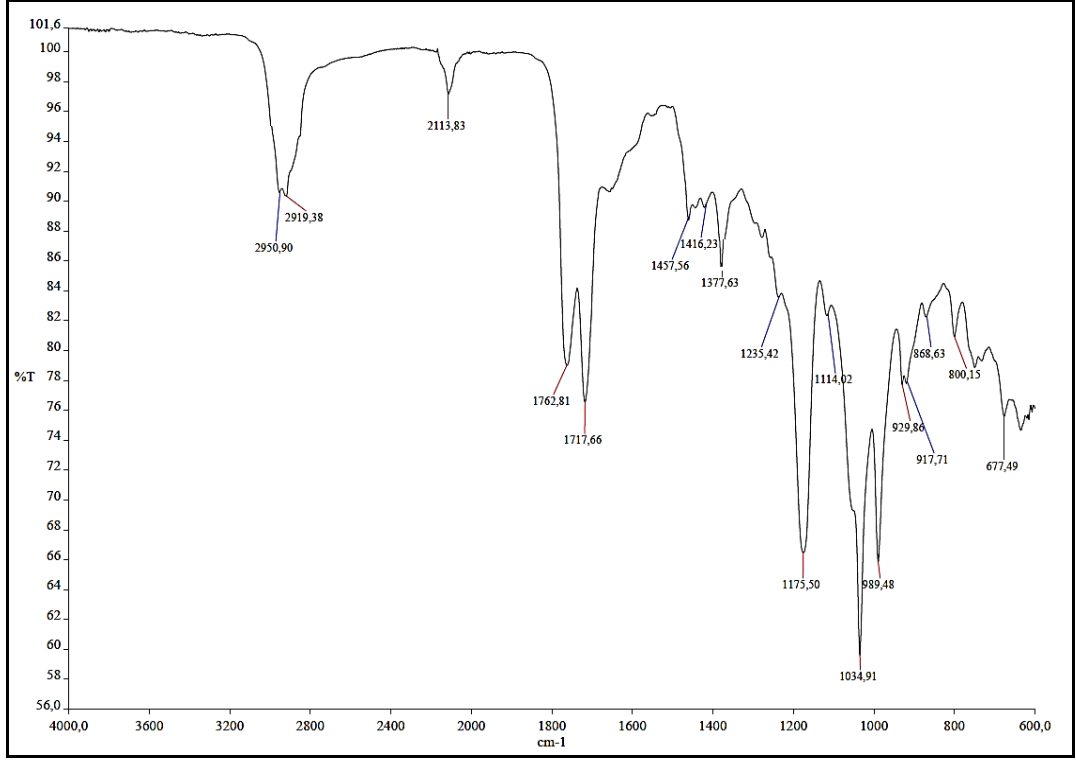
$^{31}\text{P}$ -NMR (500 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ : Tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan  $\text{A}_3$  spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları  $\delta=17.14$  ppm' de rezonansa gelmiştir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.75).

**6.1.15. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-3) Bileşiğinin Yapı Analizi**



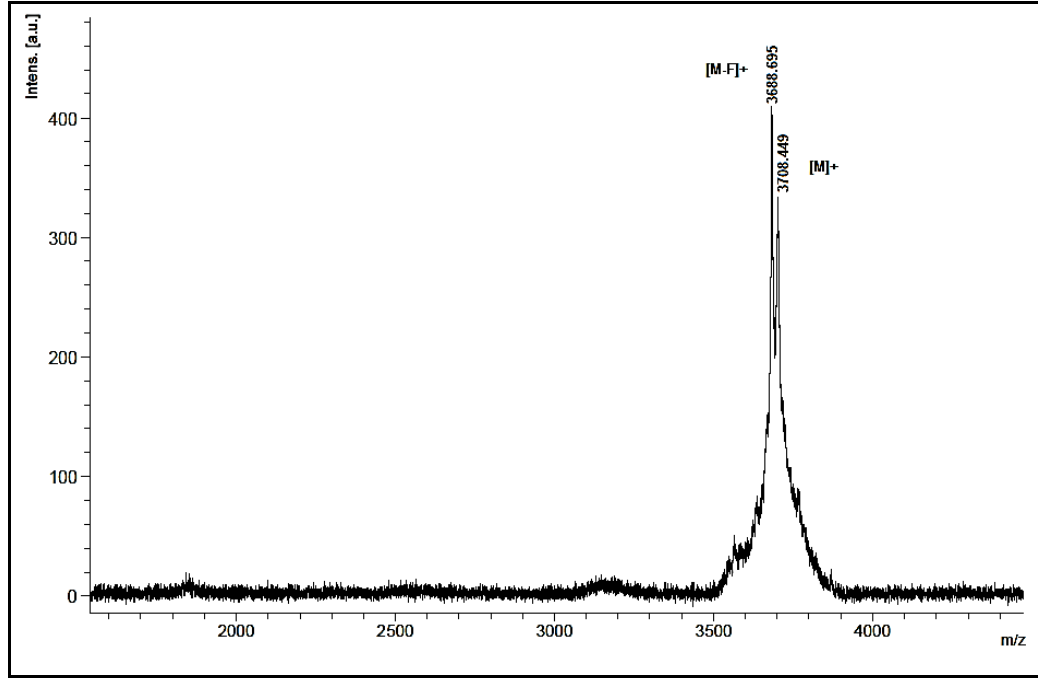
Şekil 6.76: Bileşik (P-3)' ün yapısı.

Bileşik (P-3)' ün (Şekil 6.76) ait FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



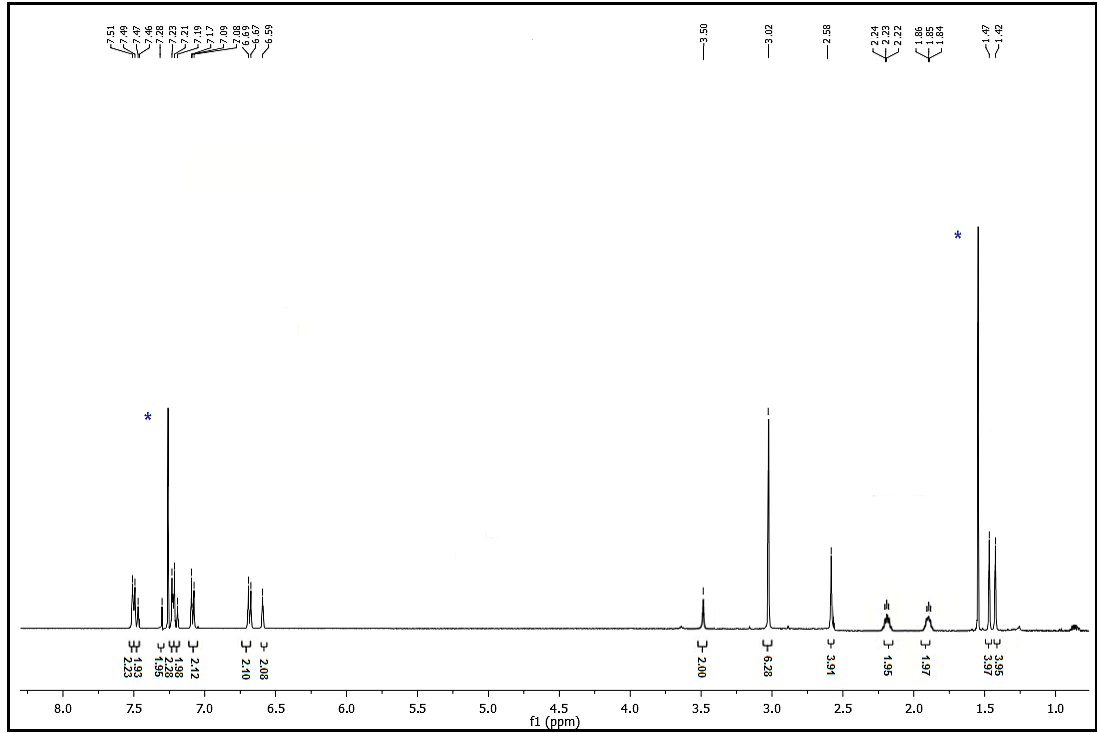
Şekil 6.77: Bileşik (P-3)' ün FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 2955-2919 (-CH gerilmesi), 1762 (-C=N gerilmesi), 1457 (-N=N gerilmesi), 1416 (-N-N- gerilmesi), 1235 (-P-N-P- gerilmesi), 1175 (P=N), 1034 (P-O-C gerilmeleri) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.77).



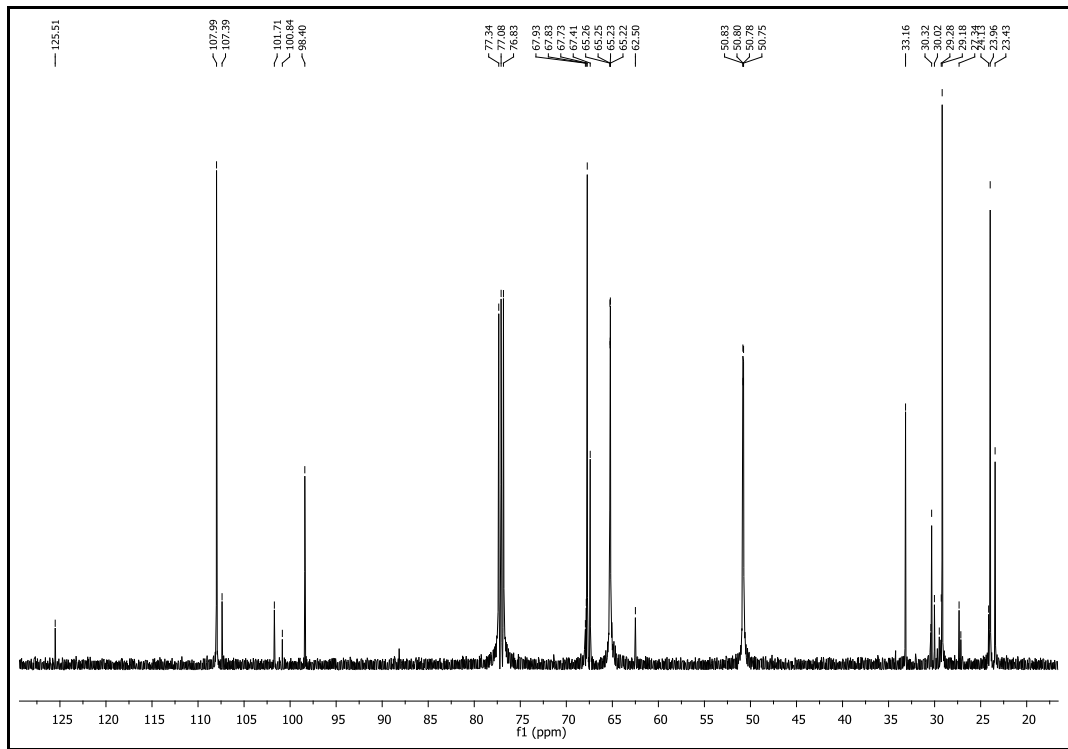
Şekil 6.78: Bileşik (P-3)' ün kütle spektrumu.

Bileşik (P-3)' in MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 3708.4 m/z' te görülen moleküler iyon pikinin hesaplanan değer (3707.8 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu ve 3688.6 m/z' te  $[M-F]^+$  pikinin olduğu görüldü (Şekil 6.78).



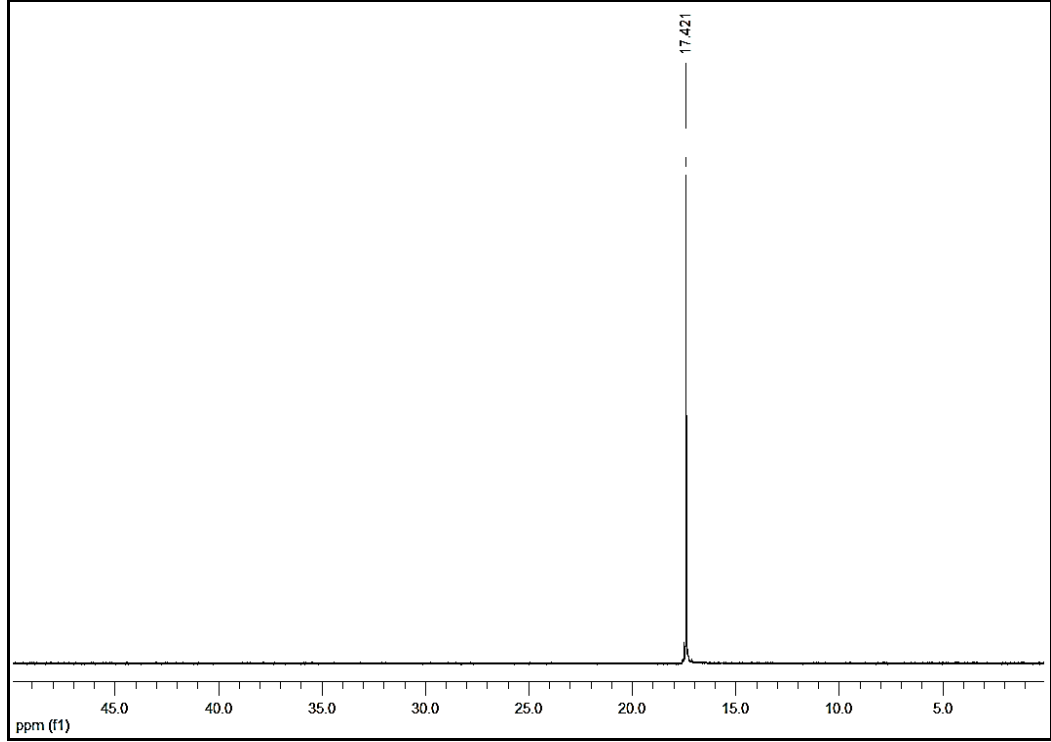
Şekil 6.79: Bileşik (P-3)' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=1,42$  ppm,  $\delta=1,47$  ppm,  $\delta=2,58$  ppm ve  $\delta=3,02$  ppm' de rezonansa gelen tekli pikler  $\text{CH}_3$  protonlarına aittir.  $\delta=1,85$  ve  $\delta=2,23$  ppm' de rezonansa gelen üçlü pikler birbirine komşu olan  $-\text{CH}_2$  protonlarına aittir ve bu yüzden üçe ayrılmıştır.  $\delta=3,50$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene denk gelen tekli pik  $-\text{O}-\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=6,59$  ppm' de rezonansa gelen iki hidrojene denk gelen tekli pik pirol halkarındaki protonlara aittir.  $\delta=7,28$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik triazol halkasındaki  $-\text{CH}$  protonuna aittir.  $\delta=7,08-7,51$  ppm arasında gözlenen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonlara aittir (Şekil 6.79).



Şekil 6.80: Bileşik (P-3)' ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

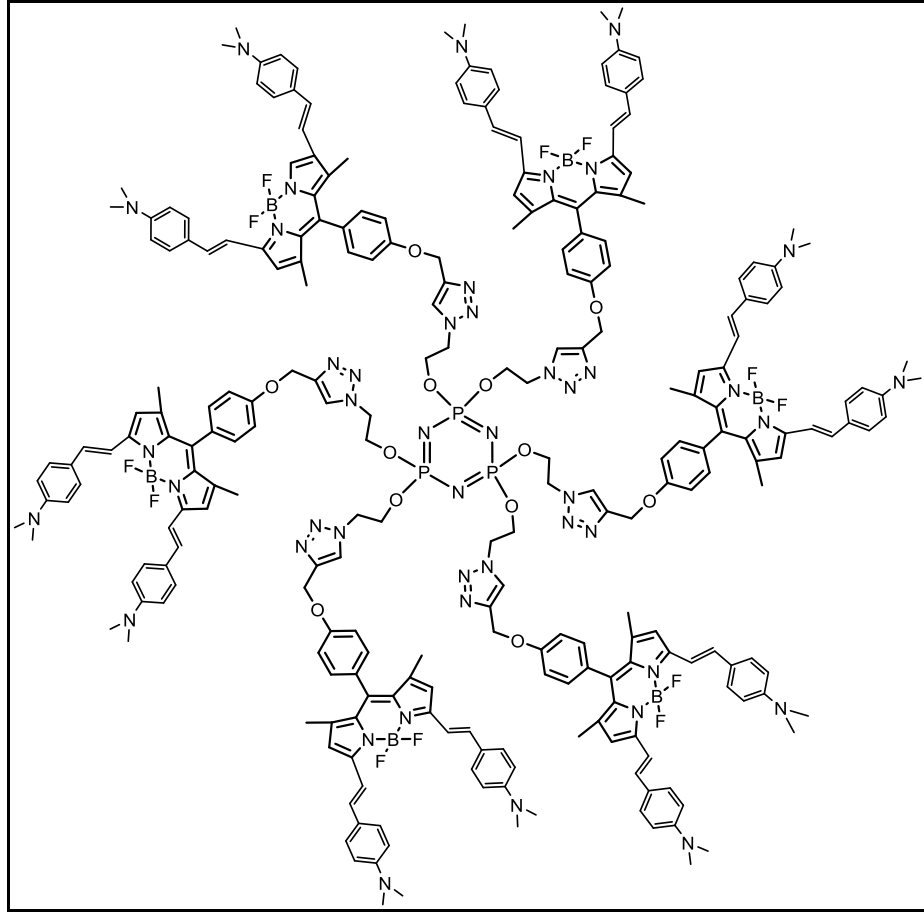
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=23,43$  ppm,  $\delta=23,96$  ppm,  $\delta=29,18$  ppm ve  $\delta=30,41$  ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta=50,80$  ppm,  $\delta=65,25$  ve  $\delta=67,83$  ppm' de rezonansa gelen pikler  $-\text{CH}_2$  karbonlarına aittir.  $\delta=92,50-125,51$  ppm arası rezonansa gelen pikler aromatik  $-\text{CH}$  karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.80).



Şekil 6.81: Bileşik (P-3)' ün  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

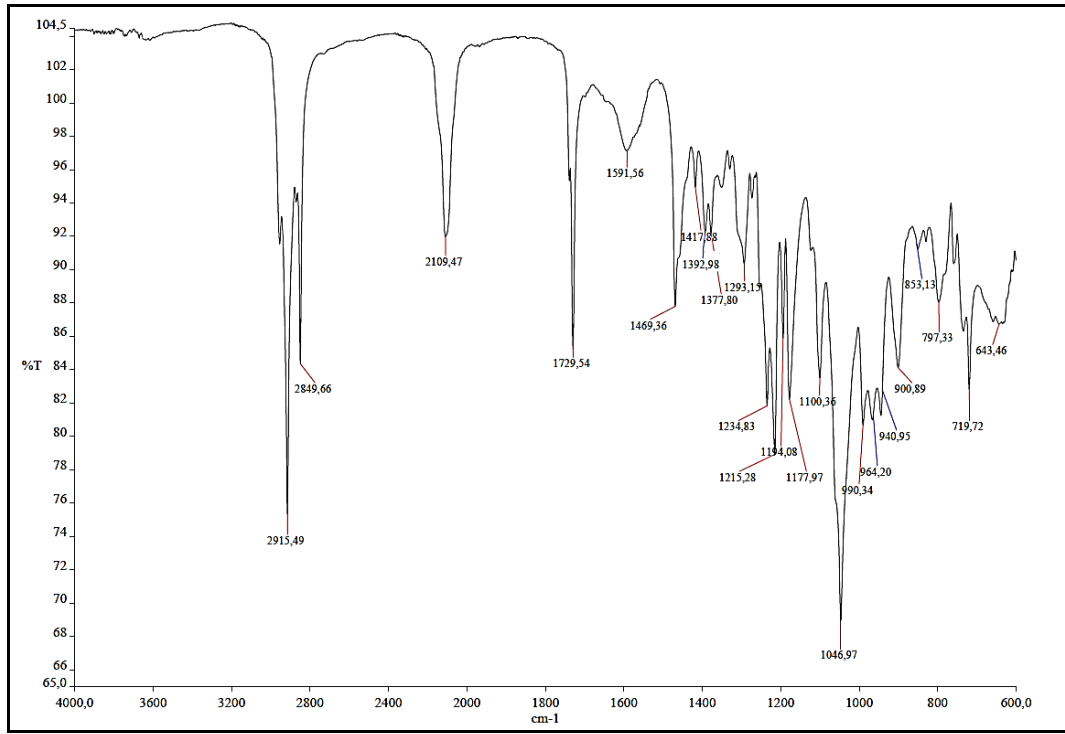
$^{31}\text{P}$ -NMR (500 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ : Tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan  $A_3$  spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları  $\delta=17,42$  ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.81).

**6.1.16. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,7-dimetil-3,5-bis(4''-dimetilaminofenil)etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol)etanoksi}siklotrifosfazen (P-4) Bileşiğinin Yapı Analizi**



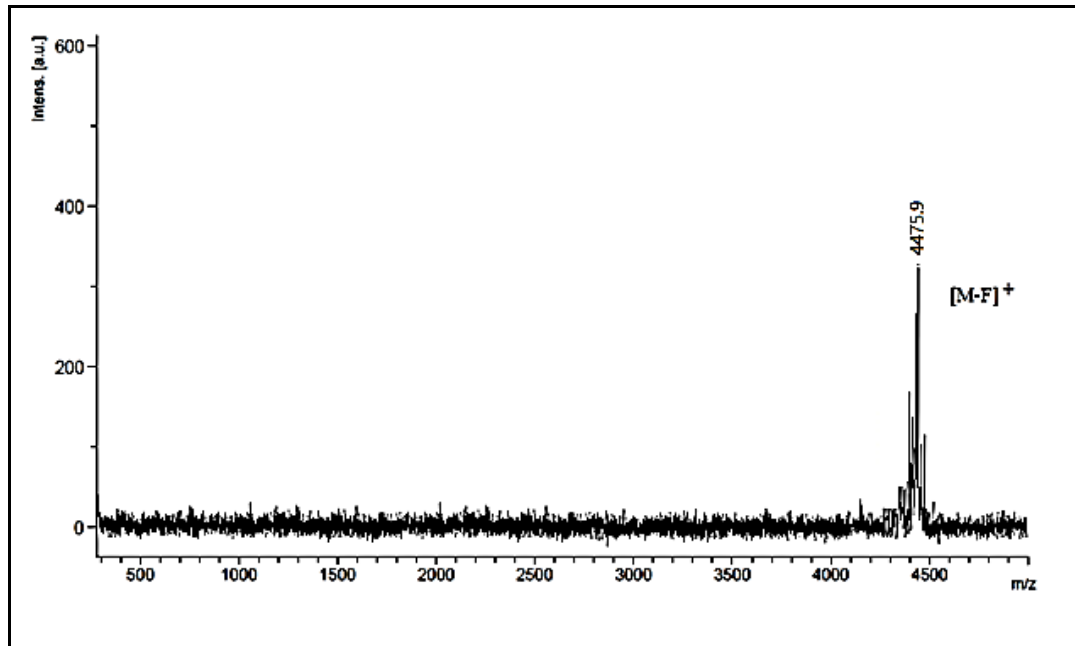
Şekil 6.82: Bileşik (P-4)' ün yapısı.

Bileşik (P-4)' ün (Şekil 6.82) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



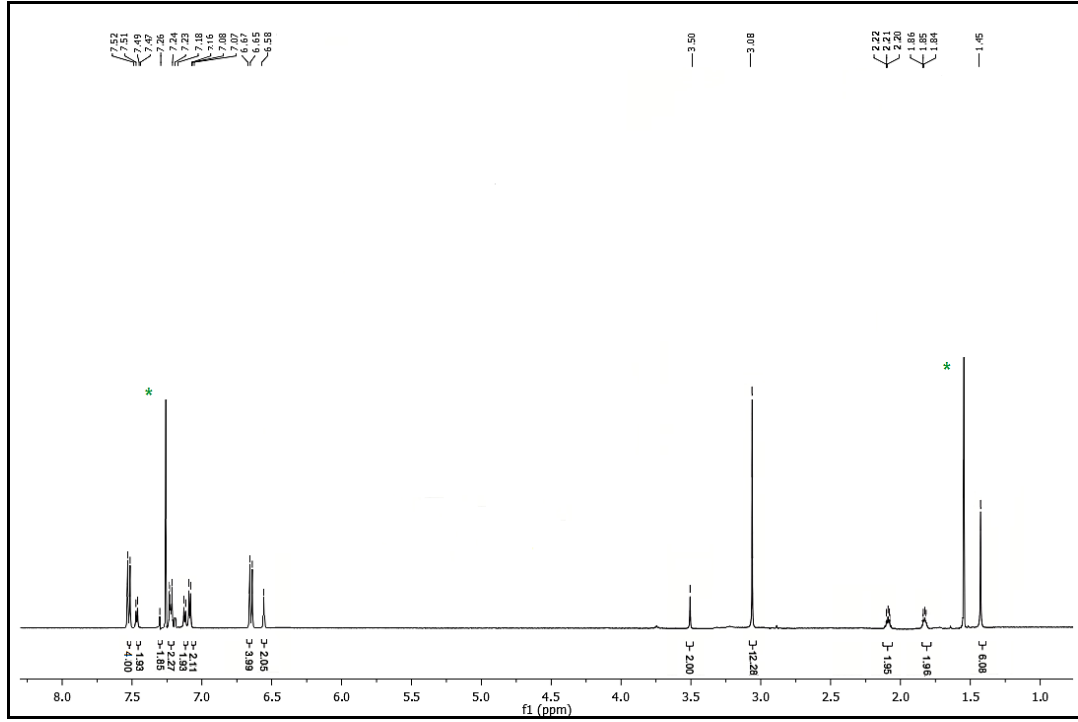
Şekil 6.83: Bileşik (P-4)' ün FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 2915-2849 (-CH gerilmesi), 2109 (-C=N gerilmesi), 1469 (-N=N gerilmesi), 1417 (-N-N- gerilmesi), 1234 (-P-N-P- gerilmesi), 1215 (P=N), 1046 (P-O-C gerilmeleri) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.83).



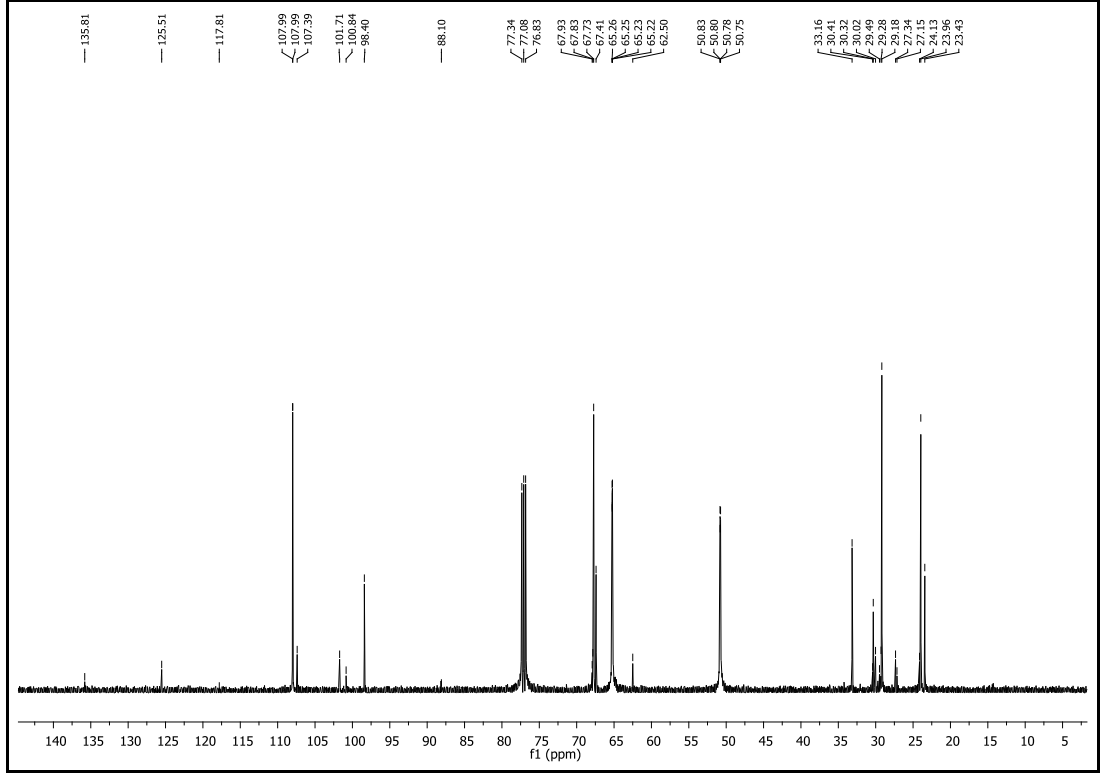
Şekil 6.84: Bileşik (P-4)' ün kütle spektrumu.

Bileşik (P-4)' ün MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 4475.9 m/z' te görülen [M-F]<sup>+</sup> pikinin hesaplanan değeri (4494.9 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu görüldü (Şekil 6.84).



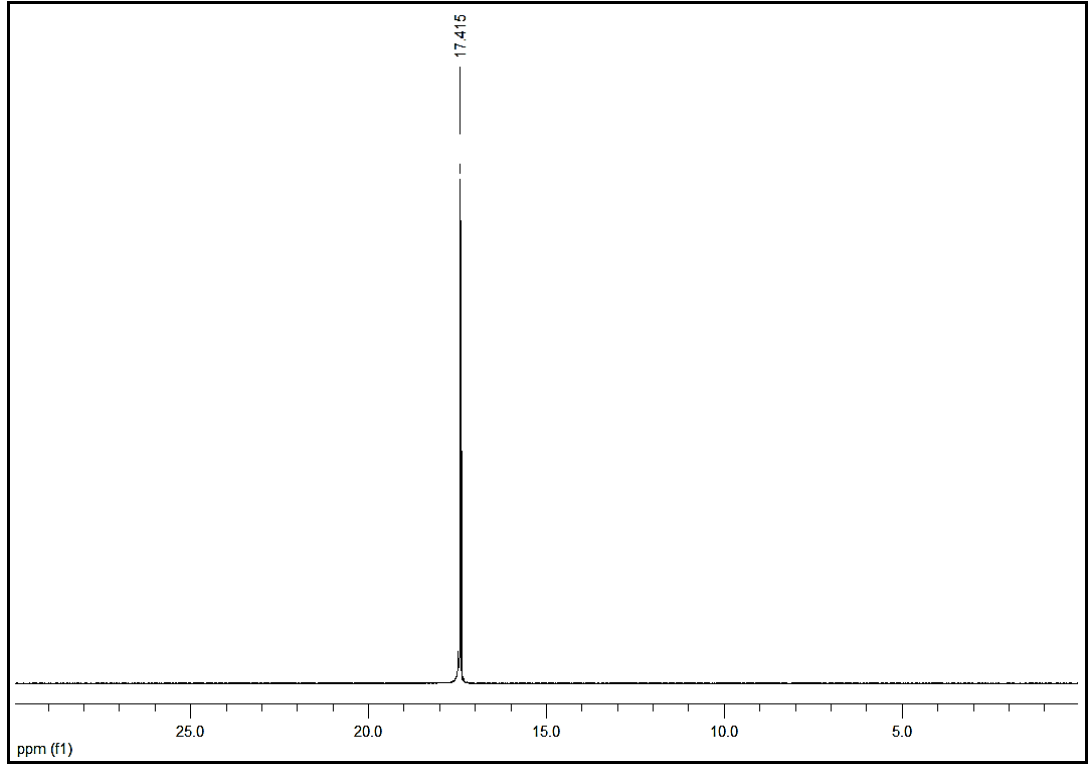
Şekil 6.85: Bileşik (P-4)' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz) δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>: δ=1,45 ppm ve δ=3,08 ppm' de rezonansa gelen tekli pikler CH<sub>3</sub> protonlarına aittir. δ=1,85 ve δ=2,21 ppm' de rezonansa gelen üçlü pikler birbirine komşu olan –CH<sub>2</sub> protonlarına aittir ve bu yüzden üçe ayrılmıştır. δ=3,50 ppm' de rezonansa gelen tekli pik -O-CH<sub>2</sub> protonlarına aittir. δ=6,58 ppm' de rezonansa gelen tekli pik pirol halkarındaki protonlara aittir. δ=7,26 ppm' de rezonansa gelen tekli pik triazol halkasındaki –CH protonuna aittir. δ=6,50-7,50 ppm arasında gözlenen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonlara aittir (Şekil 6.85).



Şekil 6.86: Bileşik (P-4)' ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

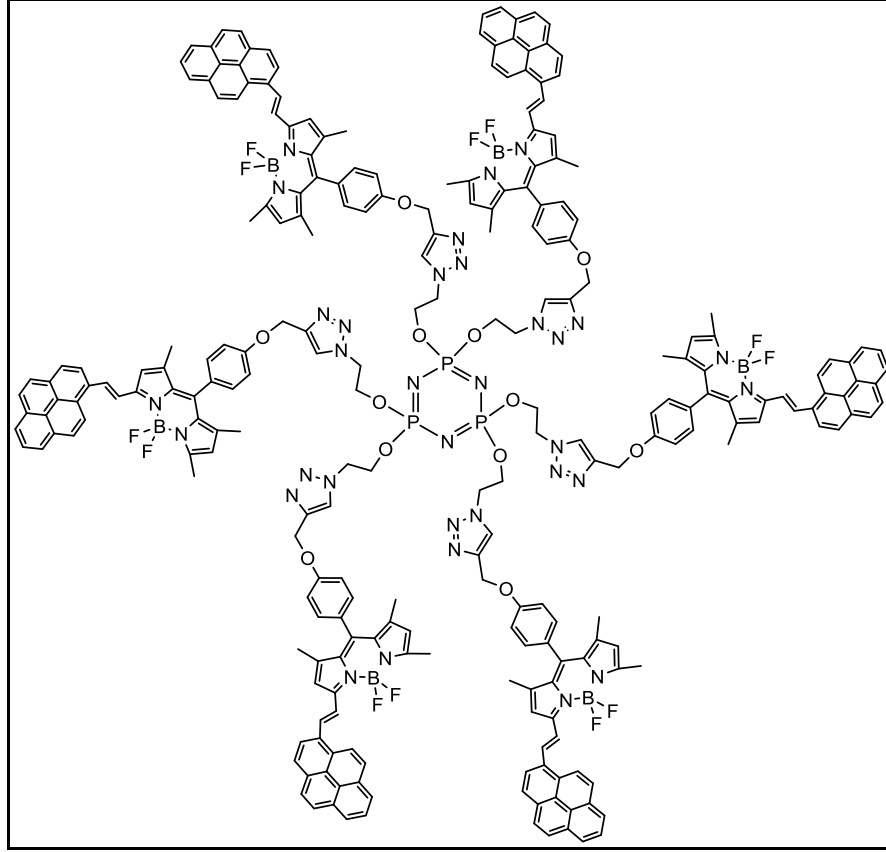
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=23,96$  ppm ve  $\delta=29,28$  ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir.  $\delta=23,43$  ppm,  $\delta=30,41$  ve  $\delta=50,80$  ppm de rezonansa gelen pikler  $-\text{CH}_2$  karbonlarına aittir.  $\delta=98,40$ - $135,81$  ppm arası rezonansa gelen pikler aromatik  $-\text{CH}$  karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.86).



Şekil 6.87: Bileşik (P-4)' ün  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

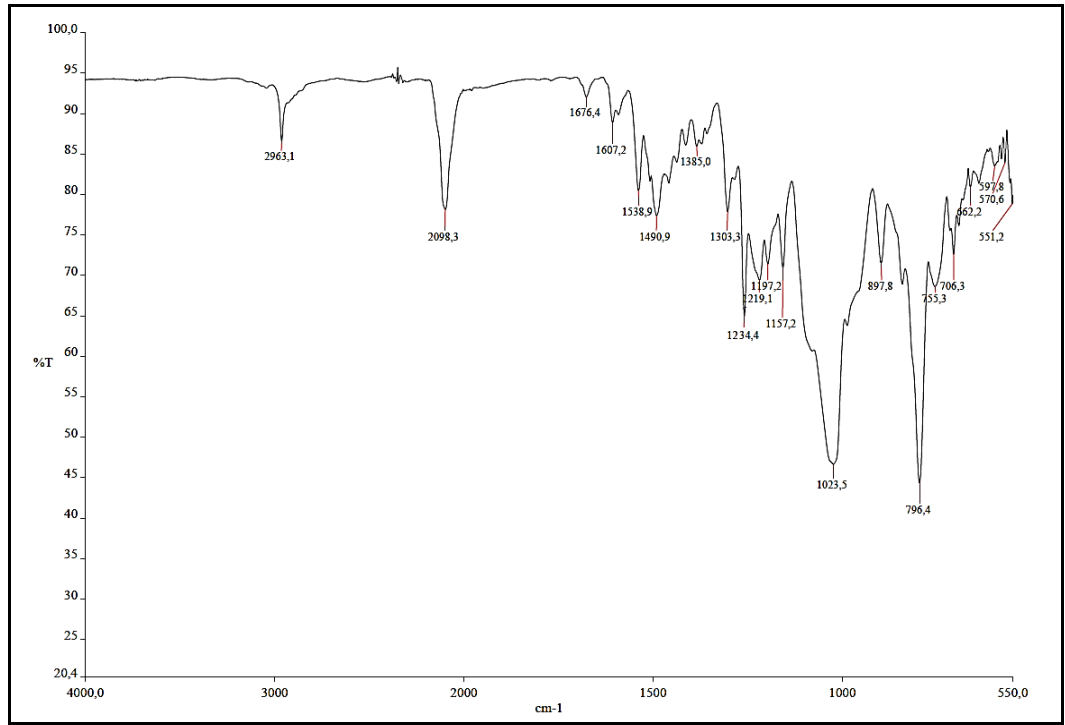
$^{31}\text{P}$ -NMR (500 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ : Tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan  $A_3$  spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları  $\delta=17,41$  ppm' de rezonansa gelmiştir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.87).

**6.1.17. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,3,7-trimetil-5-(piren) etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol) etanoksi}siklotrifosfazen (P-5) Bileşğinin Yapı Analizi**



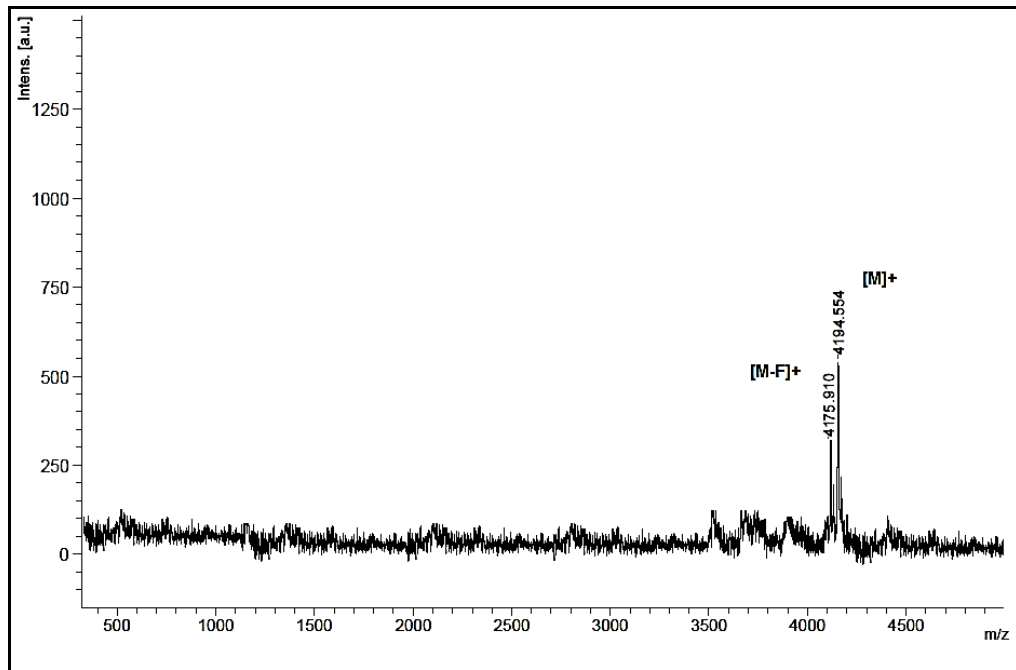
Şekil 6.88: Bileşik (P-5)' in yapısı.

Bileşik (P-5)' in (Şekil 6.88) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



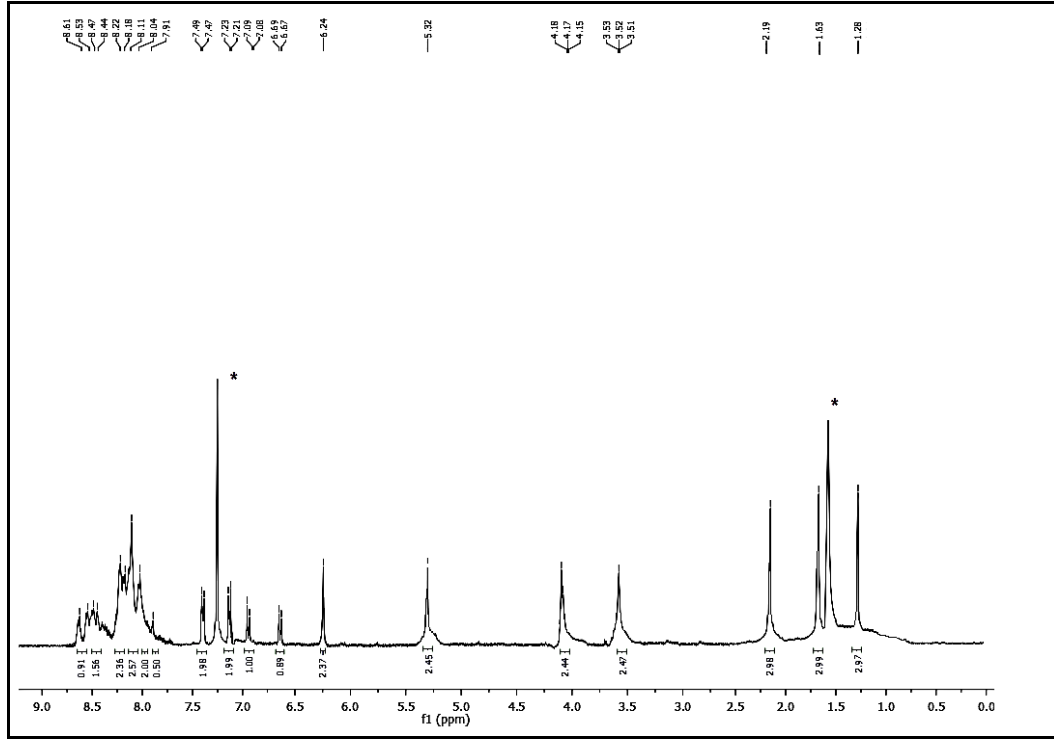
Şekil 6.89: Bileşik (P-5)' in FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 2963 (-CH gerilmesi), 2098 (-C=N gerilmesi), 1234 (-P-N-P- gerilmesi), 1219 (P=N), 1023 (P-O-C gerilmeleri) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.89).



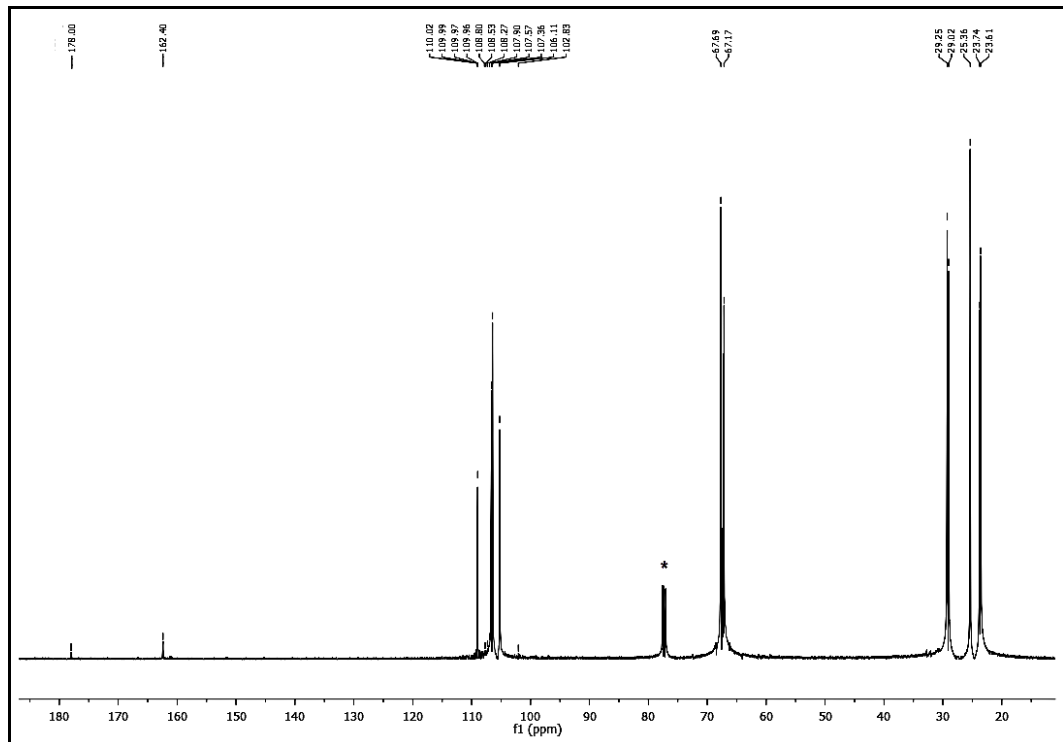
Şekil 6.90: Bileşik (P-5)' in kütle spektrumu.

Bileşik (P-5)' in MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 4194.5 m/z' te görülen moleküler iyon pikinin hesaplanan değer (4194.2 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu ve 4175.9 m/z' te  $[M-F]^+$  piki görüldü (Şekil 6.90).

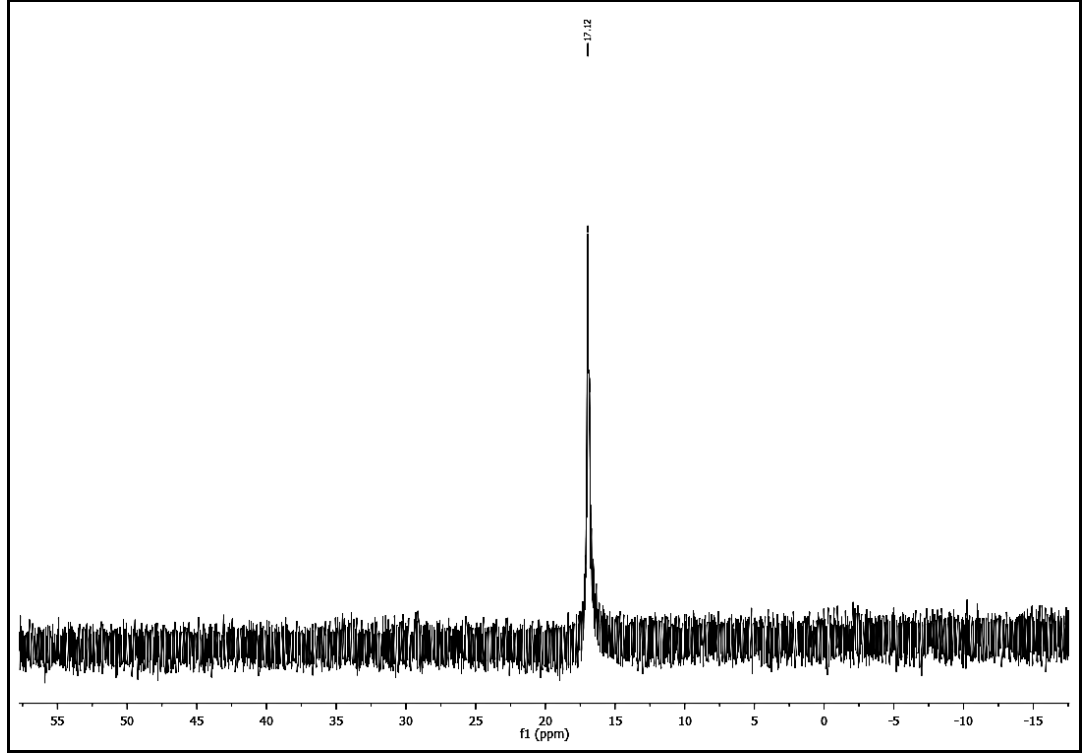


Şekil 6.91: Bileşik (P-5)' ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=1,28$  ppm,  $\delta=1,63$  ppm ve  $\delta=2,19$  ppm' de rezonansa gelen tekli pikler  $\text{CH}_3$  protonlarına aittir.  $\delta=3,52$  ve  $\delta=4,17$  ppm' de rezonansa gelen üçlü pikler birbirine komşu olan  $-\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=5,32$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik  $-\text{O}-\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=6,24$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik pirol halkarındaki protonlara aittir.  $\delta=6,68$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,4$ ) ppm ve  $\delta=7,08$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,4$ ) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler birbirine komşu olan  $-\text{CH}$  protonlarına aittir.  $\delta=7,22$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,8$ ) ppm ve  $\delta=7,48$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,8$ ) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler bodipy halkarındaki aromatik protonlara aittir.  $\delta=7,91$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik triazol halkasındaki  $-\text{CH}$  protonuna aittir.  $\delta=8,04$ - $8,61$  ppm arasında rezonansa gelen çoklu pikler aromatik protonlara aittir (Şekil 6.91).



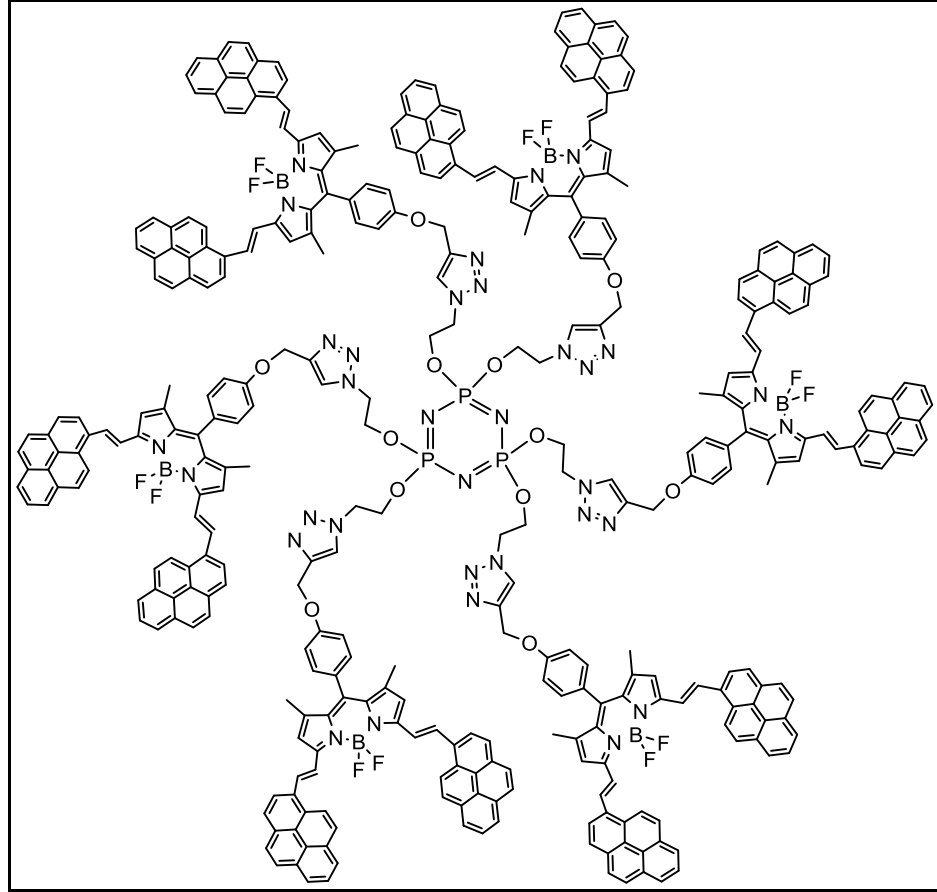
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz) δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>: δ=23,74 ppm, δ=25,36 ppm ve δ=29,0 ppm' de rezonansa gelen pikler metil karbonlarına aittir. δ=23,61 ppm, δ=29,25 ve δ=67,17 ppm de rezonansa gelen pikler -CH<sub>2</sub> karbonlarına aittir. δ=102,83-178,00 ppm arası rezonansa gelen pikler aromatik -CH karbonlara ve kuaterner karbonlara aittir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.92).



Şekil 6.93: Bileşik (P-5)' in  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu.

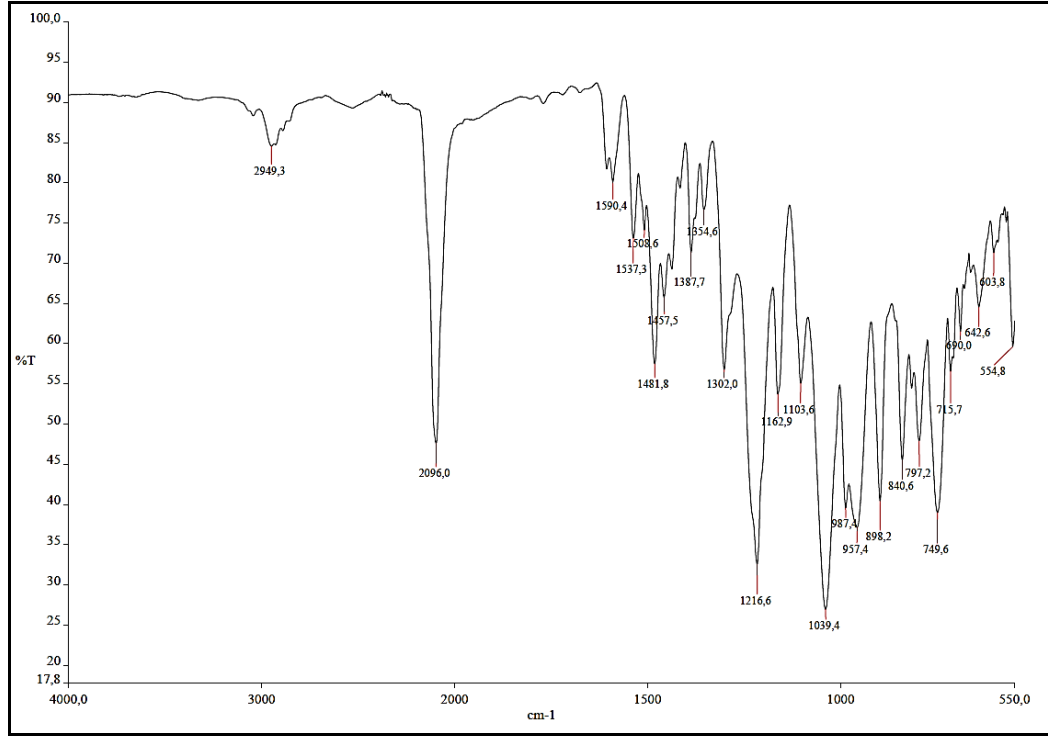
$^{31}\text{P}$ -NMR (500 MHz)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $\text{CDCl}_3$ : Tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan  $\text{A}_3$  spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları  $\delta=17,12$  ppm'de rezonansa gelmiştir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.93).

**6.1.18. 2,2,4,4,6,6-Hekzakis-{(4',4'-difloro-1,7-trimetil-3,5-bis (piren) etenil-fenoksimetil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen-(1,2,3-triazol) etanoksi}siklotrifosfazen (P-6) Bileşğinin Yapı Analizi**



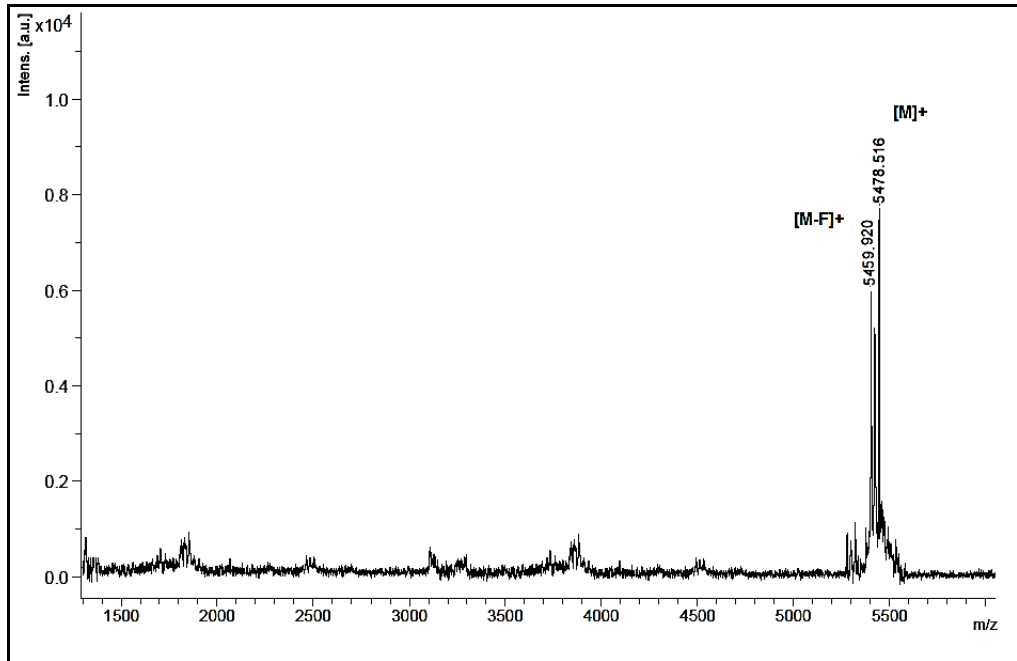
Şekil 6.94: Bileşik (P-6)' nın yapısı.

Bileşik (P-6)' nın (Şekil 6.94) FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından elde edilen veriler aşağıda verildi.



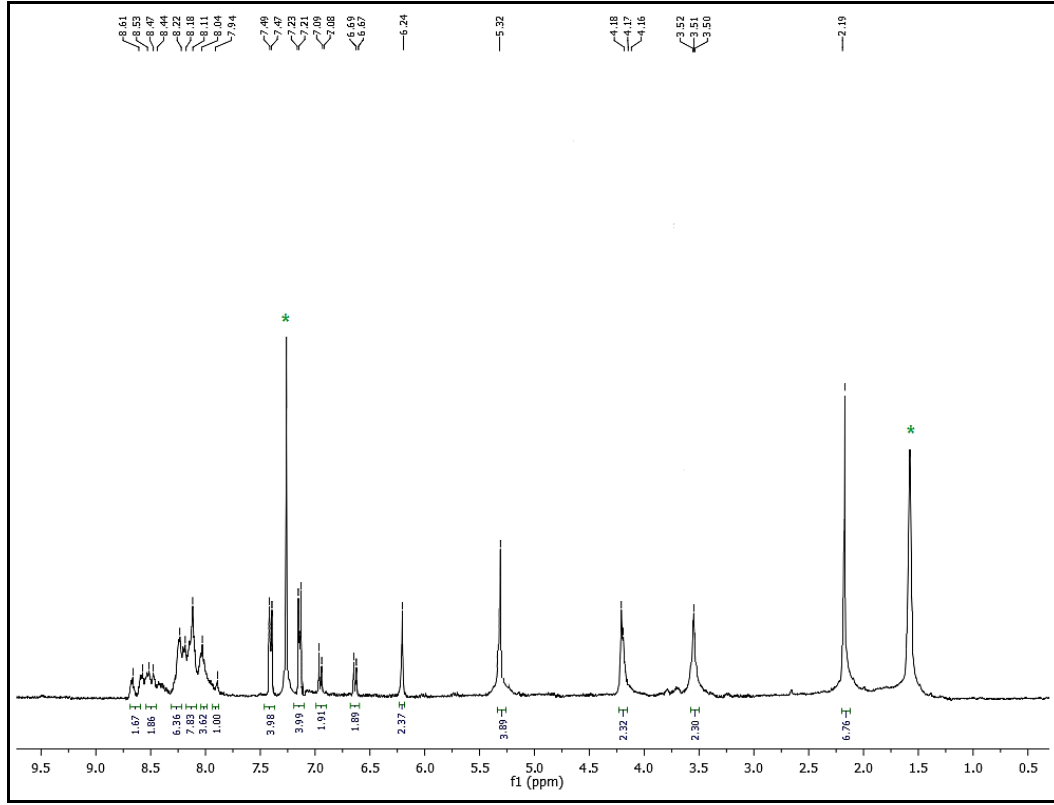
Şekil 6.95: Bileşik (P-6)' nın FT-IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), 2963 (-CH gerilmesi), 2096 (-C=N gerilmesi), 1302 (-P-N-P- gerilmesi), 1216 (P=N), 1039 (P-O-C gerilmeleri) önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.95).



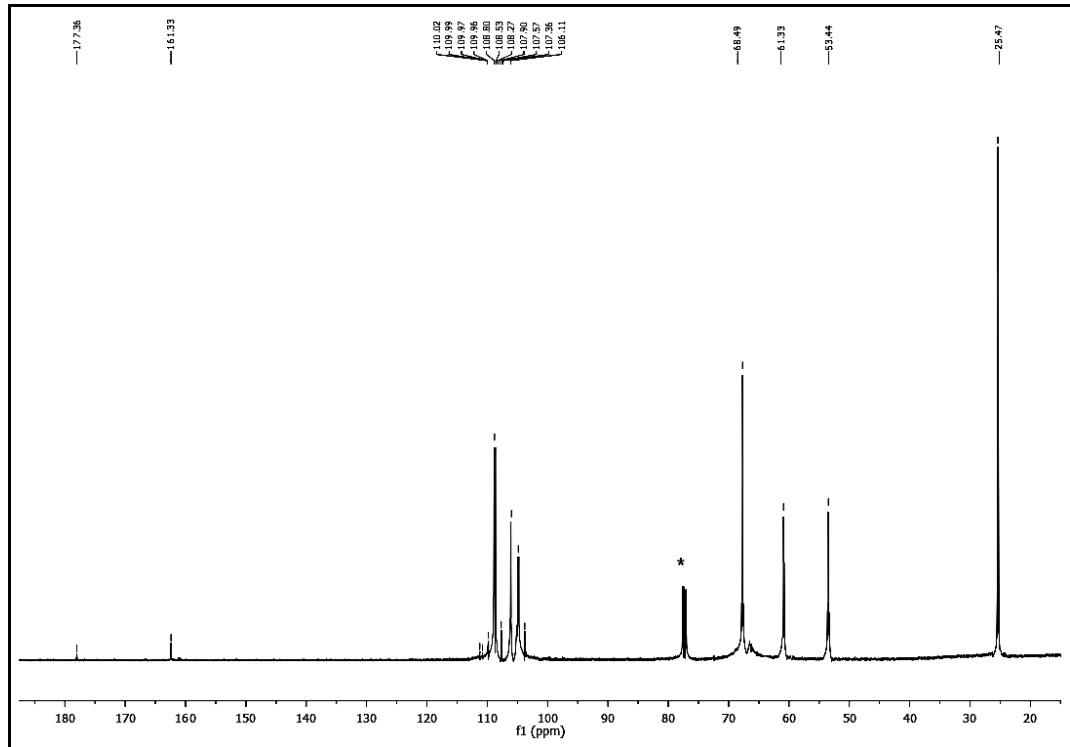
Şekil 6.96: Bileşik (P-6)' nın kütle spektrumu.

Bileşik (P-6)'nın MALDI-MS tekniği ile alınan kütle spektrumunda 5478.5 m/z' te görülen moleküler iyon pikinin hesaplanan değeri (5479.8 g/mol) ile uyum içerisinde olduğu ve 5459.9 m/z' te  $[M-F]^+$  pikinin olduğu görüldü (Şekil 6.96).



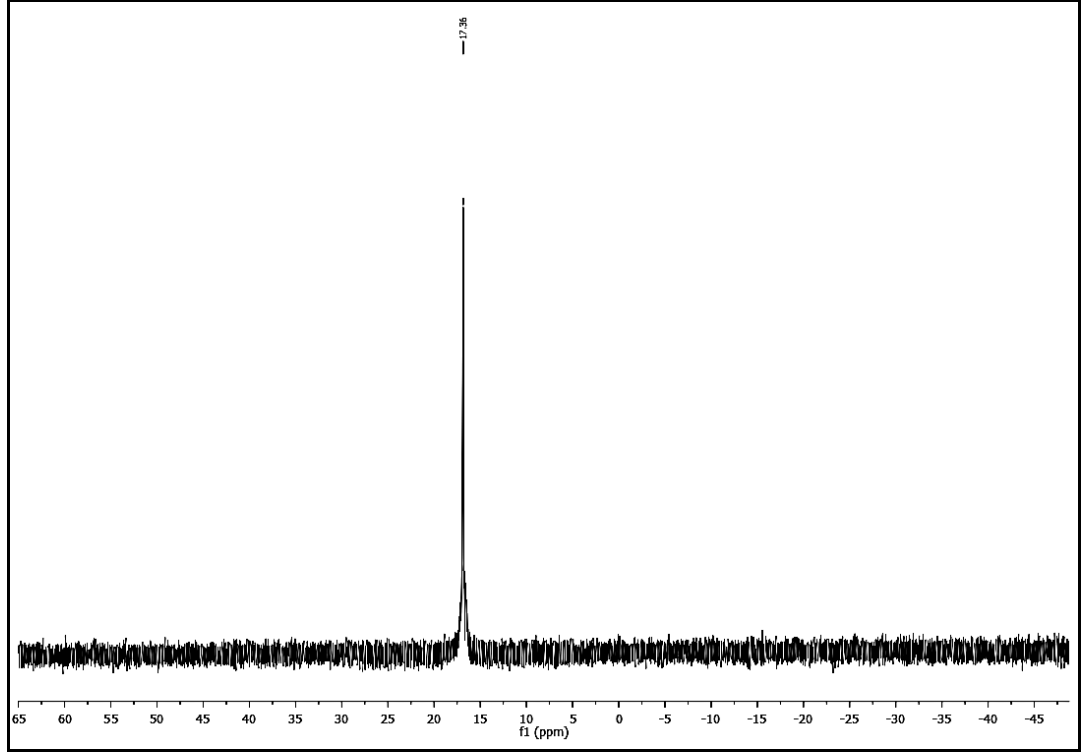
Şekil 6.97: Bileşik (P-6)'nın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^1\text{H}$ -NMR (500MHz)  $\delta$ (ppm),  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta=2,19$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik  $\text{CH}_3$  protonlarına aittir.  $\delta=3,51$  ve  $\delta=4,17$  ppm' de rezonansa gelen üçlü pikler birbirine komşu olan  $-\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=5,32$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik  $-\text{O}-\text{CH}_2$  protonlarına aittir.  $\delta=6,24$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik pirol halkarındaki protonlara aittir.  $\delta=6,68$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,4$ ) ve  $\delta=7,09$  ( $^3J_{\text{HH}}=16,4$ ) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler birbirine komşu olan  $-\text{CH}$  protonlarına aittir.  $\delta=7,22$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,8$ ) ve  $\delta=7,48$  ( $^3J_{\text{HH}}=8,78$ ) ppm' de rezonansa gelen ikili pikler bodipy halkarındaki aromatik protonlara aittir.  $\delta=7,94$  ppm' de rezonansa gelen tekli pik triazol halkasındaki  $-\text{CH}$  protonuna aittir.  $\delta=8,04$ - $8,61$  ppm arasında rezonansa gelen çoklu pikler aromatik protonlara aittir (Şekil 6.97).



Şekil 6.98: Bileşik (P-6)' nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz) δ(ppm), CDCl<sub>3</sub>: δ=25,47 ppm' de rezonansa gelen tekli pik metil karbonlarına aittir. δ=53,44 ppm, δ=61,33 ve δ=68,49 ppm de rezonansa gelen pikler -CH<sub>2</sub> karbonlarına aittir. δ=106,11-177,36 ppm arası rezonansa gelen pikler -CH karbonlarına ve kuaterner karbonlara aittir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.98).



Şekil 6.99: Bileşik (P-6)' nın <sup>31</sup>P-NMR spektrumu.

<sup>31</sup>P-NMR (500 MHz)  $\delta$ (ppm), CDCl<sub>3</sub>: Tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A<sub>3</sub> spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları  $\delta$ =17,36 ppm'de rezonansa gelmiştir. <sup>31</sup>P-NMR spektrumundan elde edilen bulgular bileşiğin yapısını desteklemektedir (Şekil 6.99).

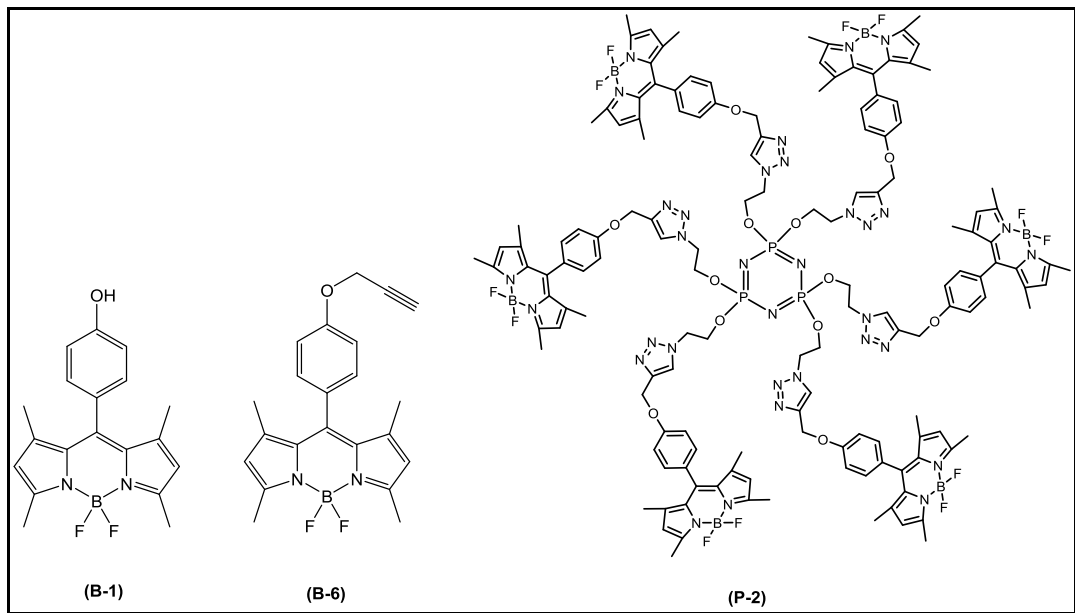
## 6.2. Sentezlenen Bileşiklerin Özelliklerinin İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi. Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelemek için UV-Vis ve floresans spektrofotometre cihazları kullanıldı. İncelemeler sonucunda elde edilen veriler ve spektrumlar aşağıda verildi.

### 6.2.1. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

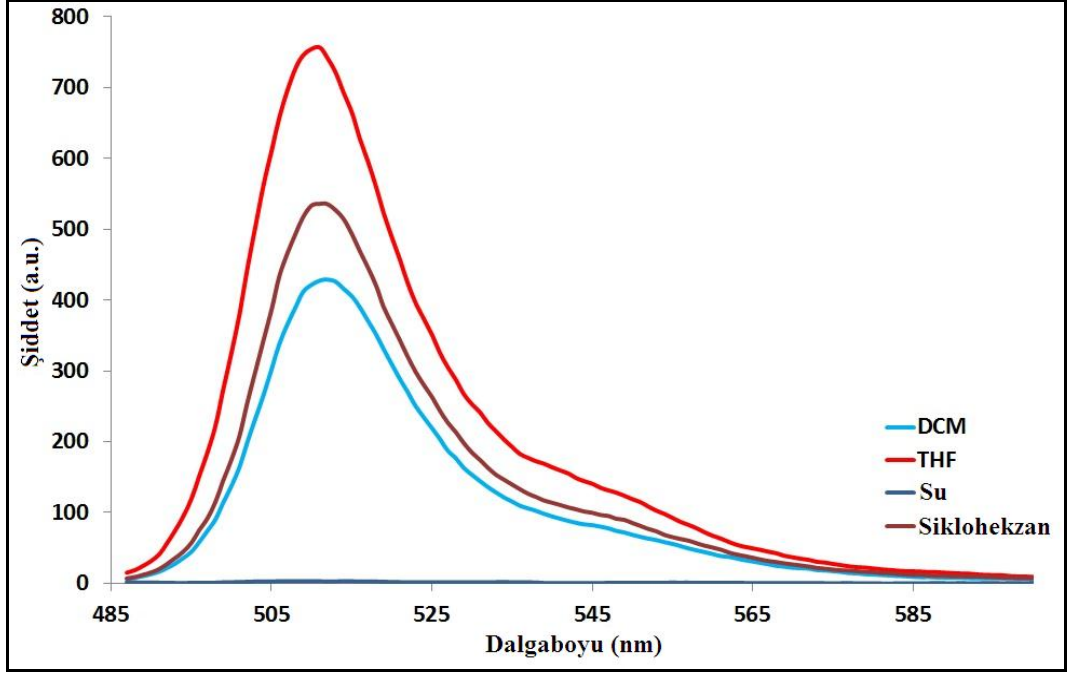
Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri incelenirken bileşikler kendi aralarında sınıflandırıldı. Bileşik (B-1), (B-6) ve (P-2) bir seri; bileşik (B-2), (B-7) ve (P-3) bir seri; bileşik (B-3), (B-8) ve (P-4) bir seri; bileşik (B-4), (B-9) ve (P-5) bir seri; bileşik (B-5), (B-10) ve (P-6) bir seri olmak üzere beş farklı seri oluşturuldu. Bu serilerin fotofiziksel özellikleri kendi aralarında karşılaştırılarak incelendi.

#### 6.2.1.1. Seri-1 (B-1, B-6 ve P-2) Bileşikleri



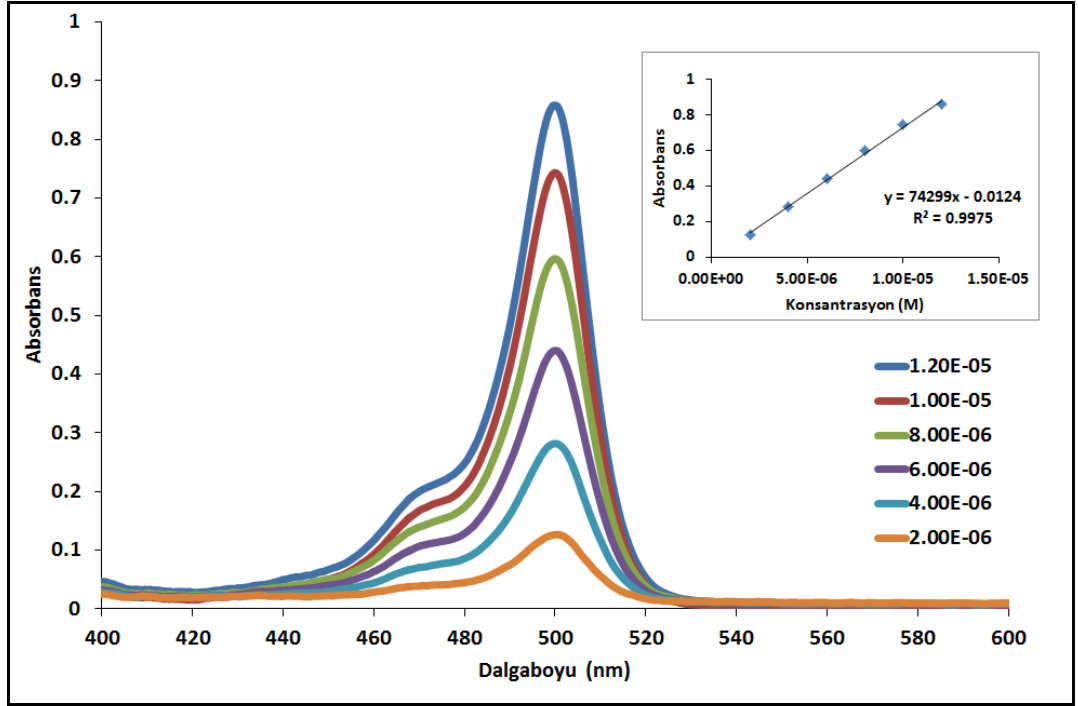
Şekil 6.100: Seri-1 bileşikleri.

Seri-1 (B-1, B-6 ve P-2) bileşiklerinin (Şekil 6.100) fotofiziksel özelliklerini incelerken öncelikle bu tez çalışması kapsamında ilk defa sentezi gerçekleştirilen bileşik (P-2) için çözücü çalışması yapıldı. Bileşik (P-2)'nin farklı çözücülerde ve 5µM konsantrasyonda emisyon spektrumları alındı (Şekil 6.101). Bileşik (P-2) için en iyi çözücünün THF olduğu görüldü ve bu seri için çözücü olarak THF seçildi.

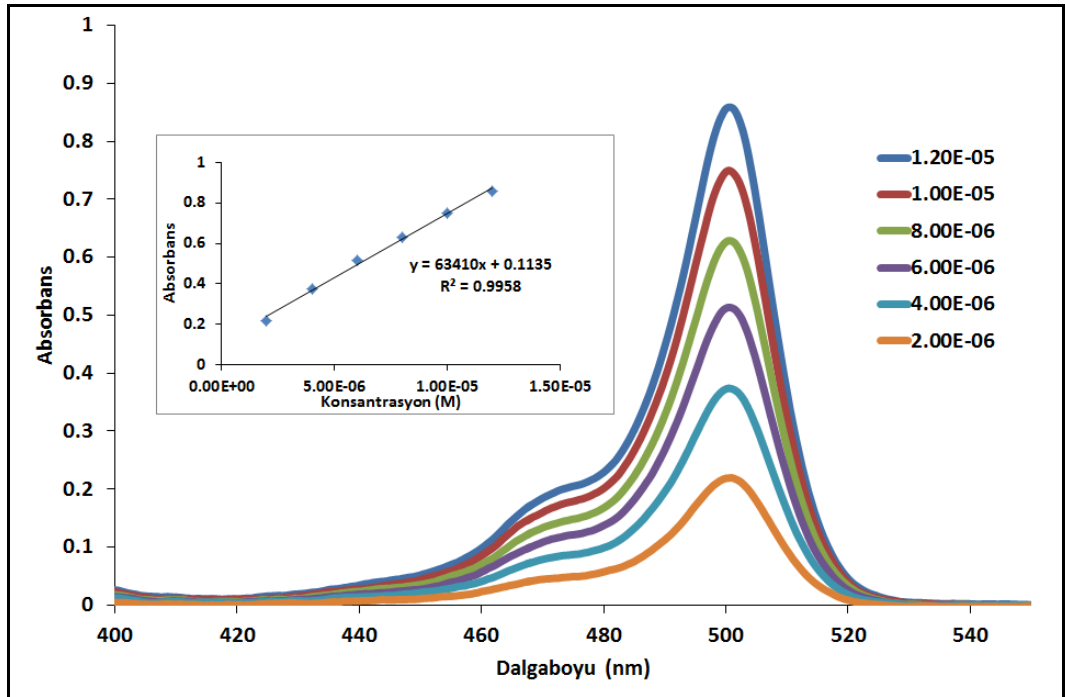


Şekil 6.101: Bileşik (P-2) (5 $\mu$ M)' nin farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumları.

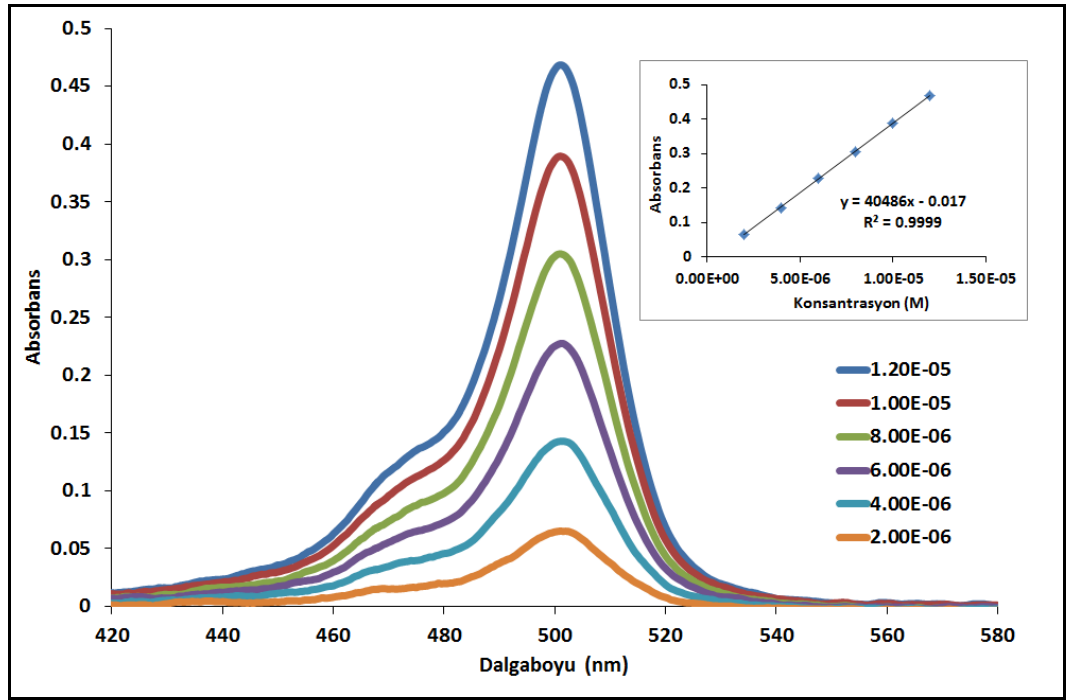
Seri-1 bileşiklerinin THF' de farklı konsantrasyonlarda ki ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ ) absorpsiyon spektrumları incelendi (Şekil 6.102-Şekil 6.104). Bu ölçümler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, ne dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde bu grafiğin Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür. Bu sonuçlar, elde edilen bileşiklerin THF' de  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadıklarını göstermektedir.



Şekil 6.102: Bileşik (B-1)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumları.

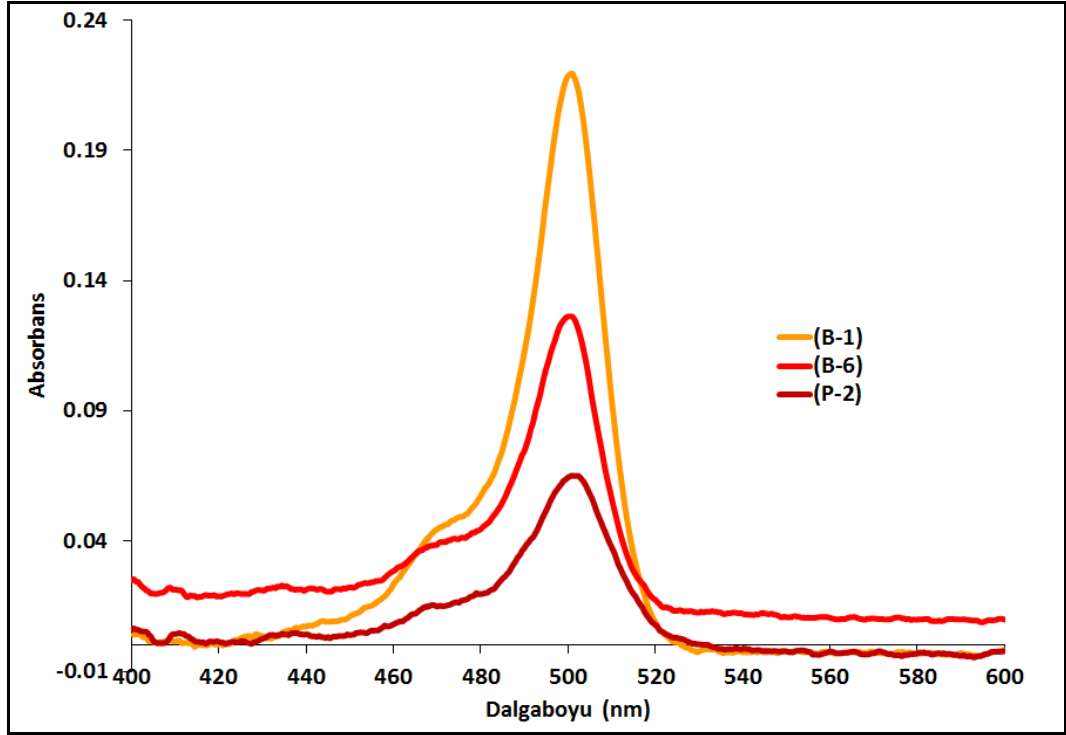


Şekil 6.103: Bileşik (B-6)'nın THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumları.



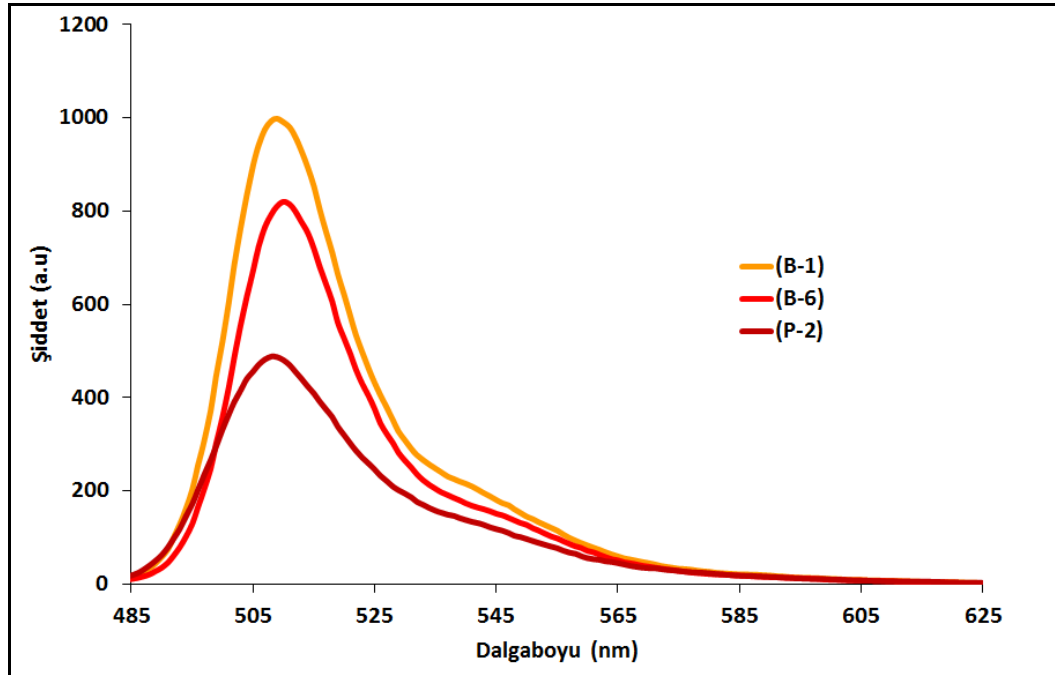
Şekil 6.104: Bileşik (P-2)' nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumları.

Daha sonra bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları  $2.10^{-6}$  M konsantrasyonda THF' de incelendi (Şekil 6.105 ve Şekil 6.106) ve zaman bağlantılı tek foton sayabilen, NanoLED ve standart hava soğutmalı R928 PMT dedektör ekipmanlı FLUOROLOG-3 spektrofotometre (Horiba JobinYvon, Edison, NJ) cihazında floresans ömürleri ölçüldü (Şekil 6.107-Şekil 6.109).



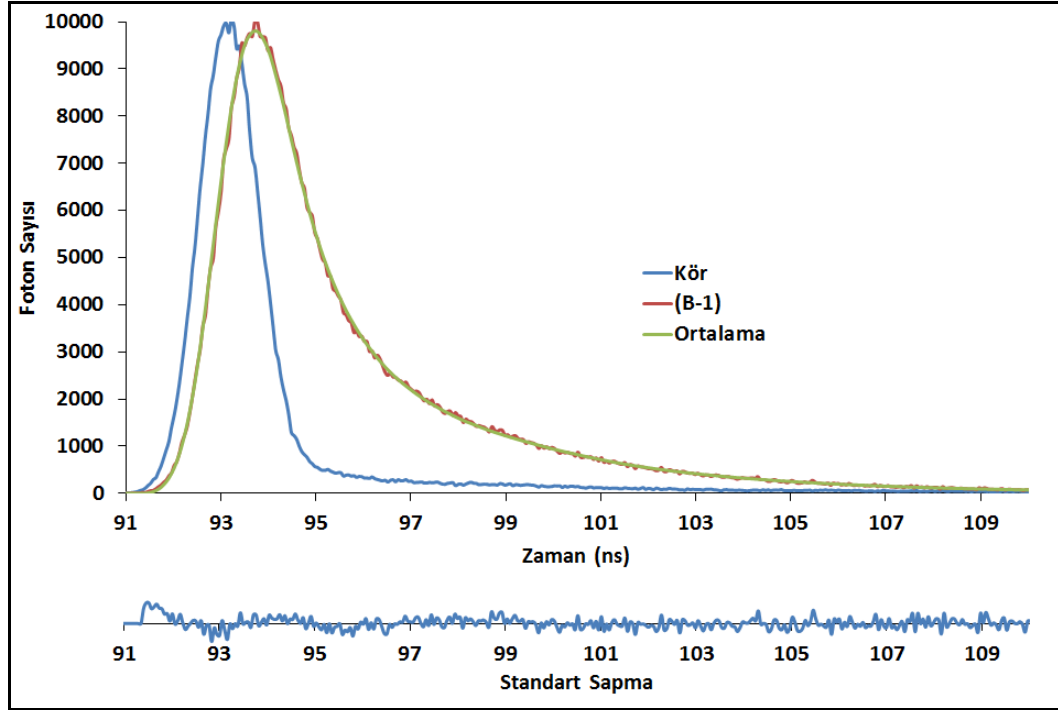
Şekil 6.105: Seri-1 bileşiklerinin (2 µM) THF’ de incelenmiş UV-Vis spektrumu.

Bu bileşiklerin THF’ de incelenen UV-Vis spektrumlarına bakıldığında maksimum absorbans değerinin bileşik (B-1) için 500, (B-6) için 500 ve (P-2) için 501 nm olduğu gözlemlendi (Şekil 6.105).

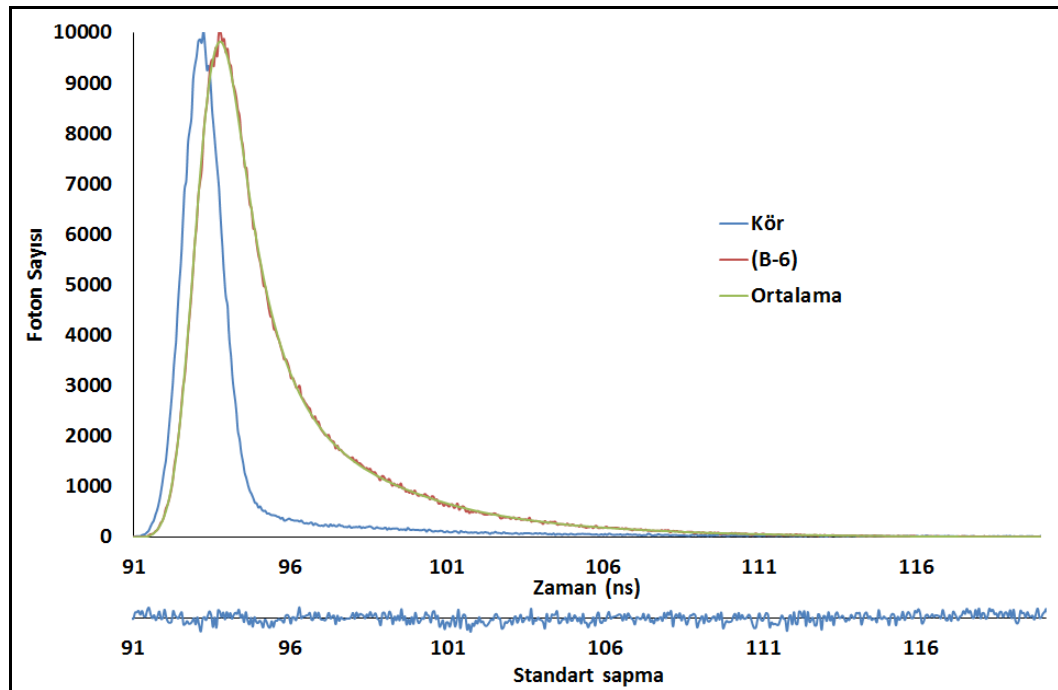


Şekil 6.106: Seri-1 bileşiklerinin (2 µM) THF’ de incelenmiş floresans spektrumu.

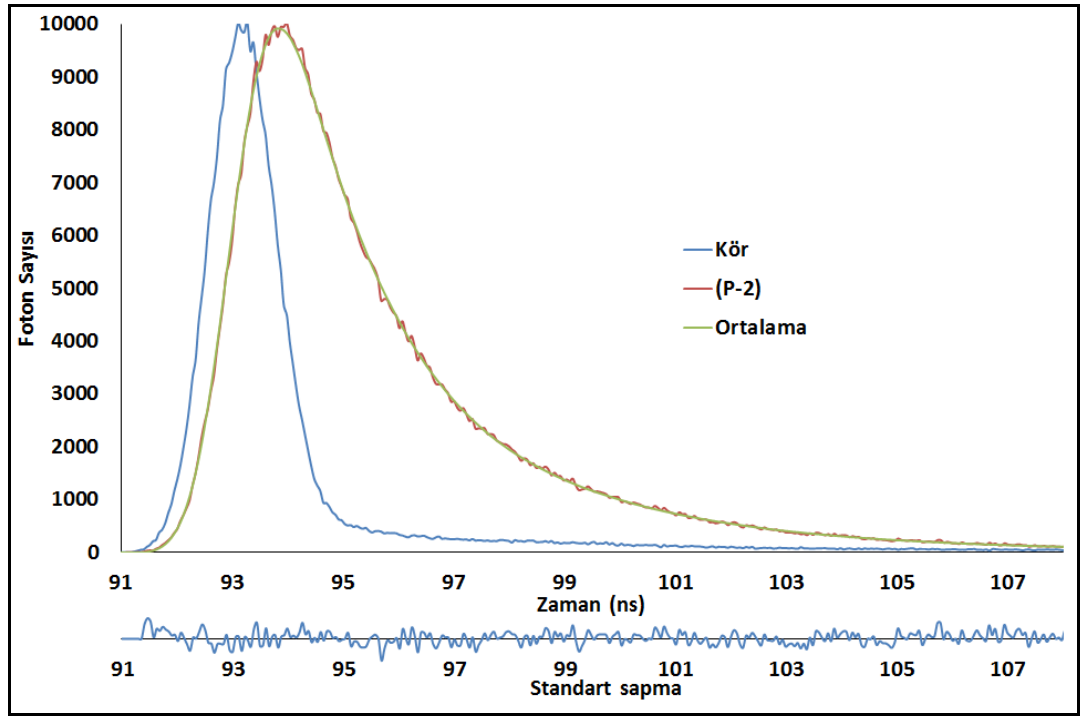
Bileşiklerin THF' de 470 nm'de uyarılmasıyla incelenen floresans spektrumlarına bakıldığında emisyon şiddetinin bileşik (B-1) için 510, (B-6) için 510 ve (P-2) için 512 nm olduğu gözlemlendi (Şekil 6.106).



Şekil 6.107: Bileşik (B-1)' in floresans ömür spektrumu.



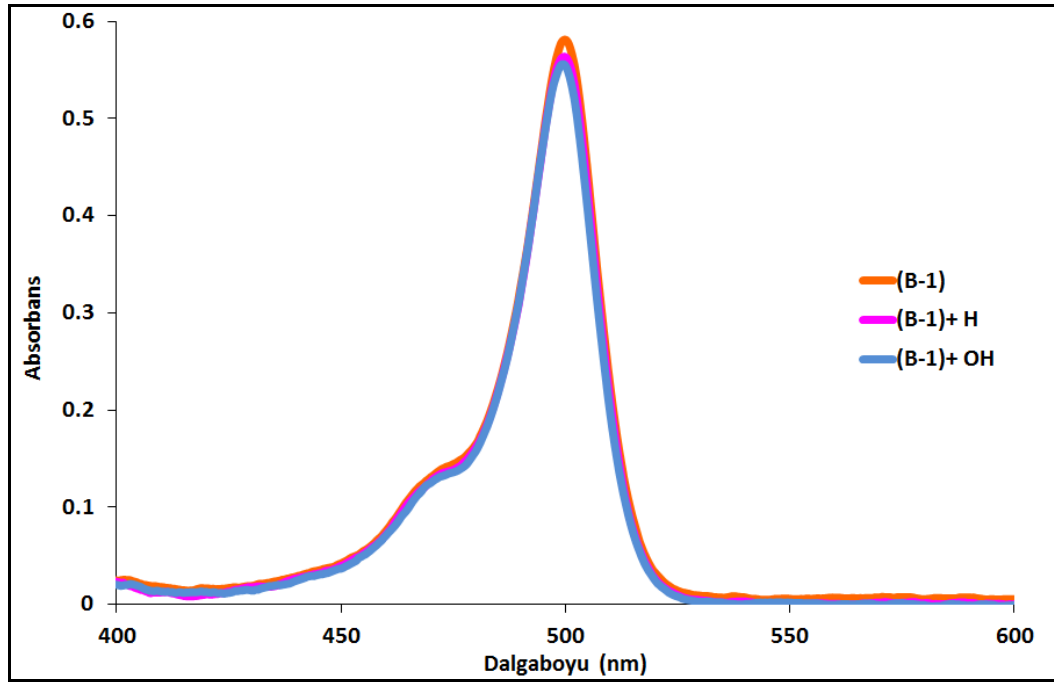
Şekil 6.108: Bileşik (B-6)' nın floresans ömür spektrumu.



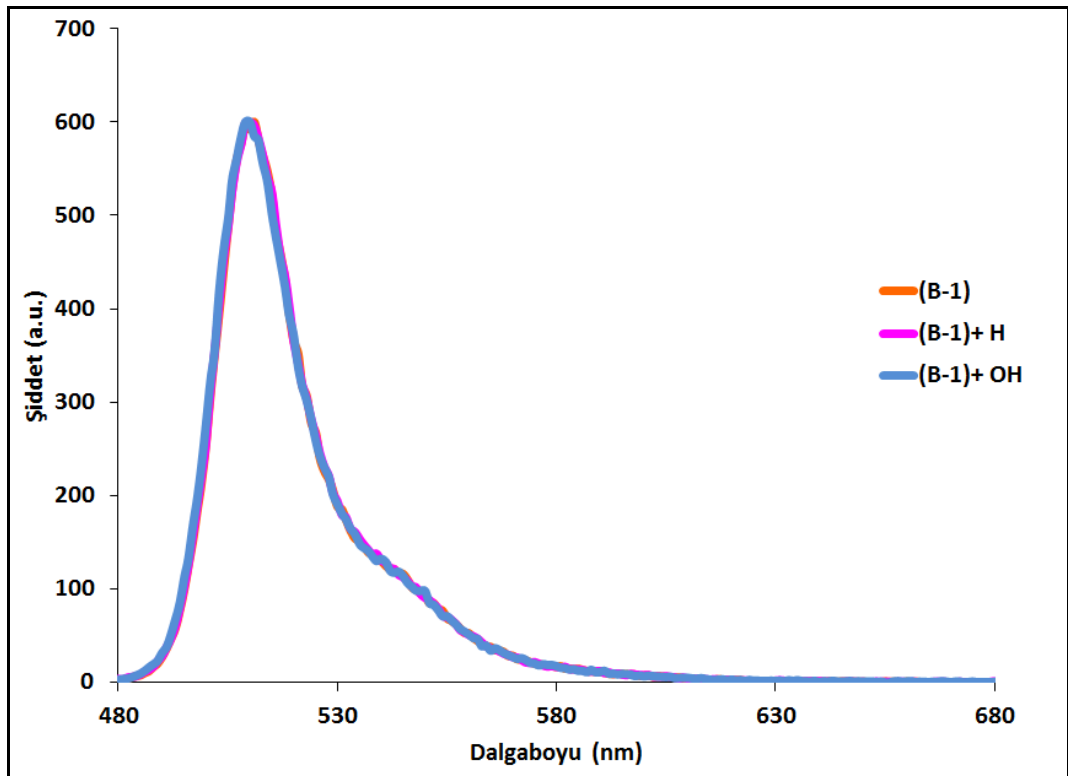
Şekil 6.109: Bileşik (P-2)' nin floresans ömür spektrumu.

Bileşiklerin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) THF' de çalışıldı ve standart olarak rodamin 110 kullanıldı. Kuantum verimleri bileşik (B-1) için 0.40, bileşik (B-6) için 0.43 ve bileşik (P-2) için 0.16 olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyal hesaplama ile  $4.010 \pm 0.010$  ns (B-1),  $0.850 \pm 0.010$  ns (B-6) ve  $1.714 \pm 0.009$  ns (P-2) olarak bulundu.

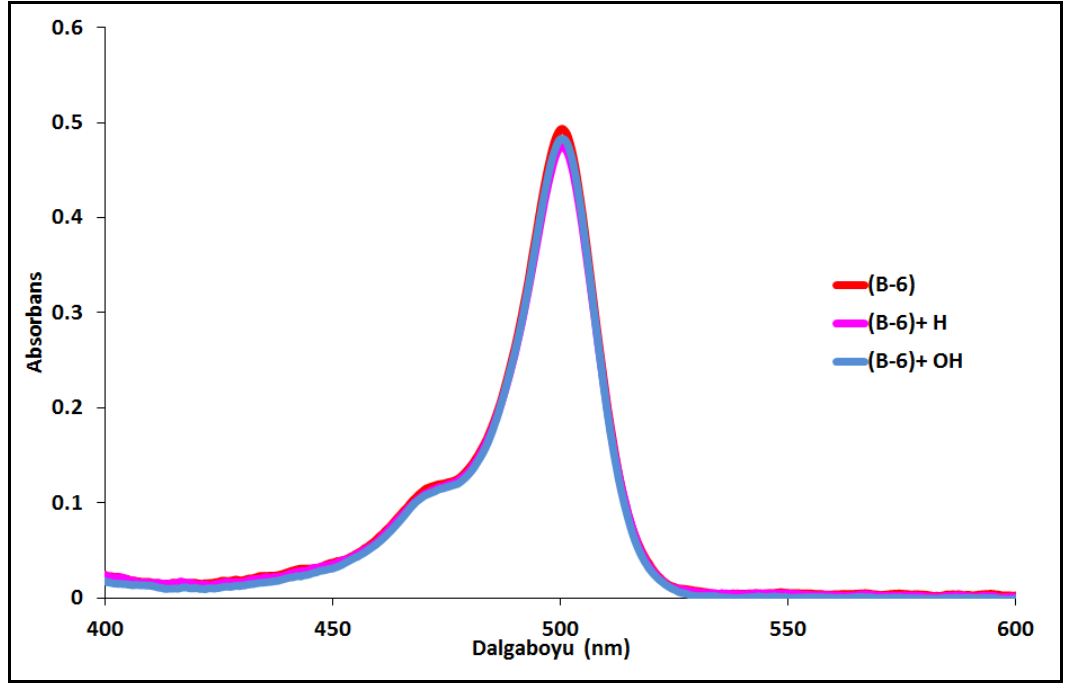
Çalışmanın devamında, bu bileşiklere THF' de ve  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda, 0.5 mM perklorik asit [ $\text{HClO}_4$ ] ve 0.5 mM potasyum tersiyer bütoksit [ $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ] ilavesi yapılarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendi (Şekil 6.110-Şekil 6.115). Bileşiklere asit ve baz ilavesi yapıldığında absorpsiyon ve emisyon dalgaboylarında herhangi bir değişiklik gözlenmedi.



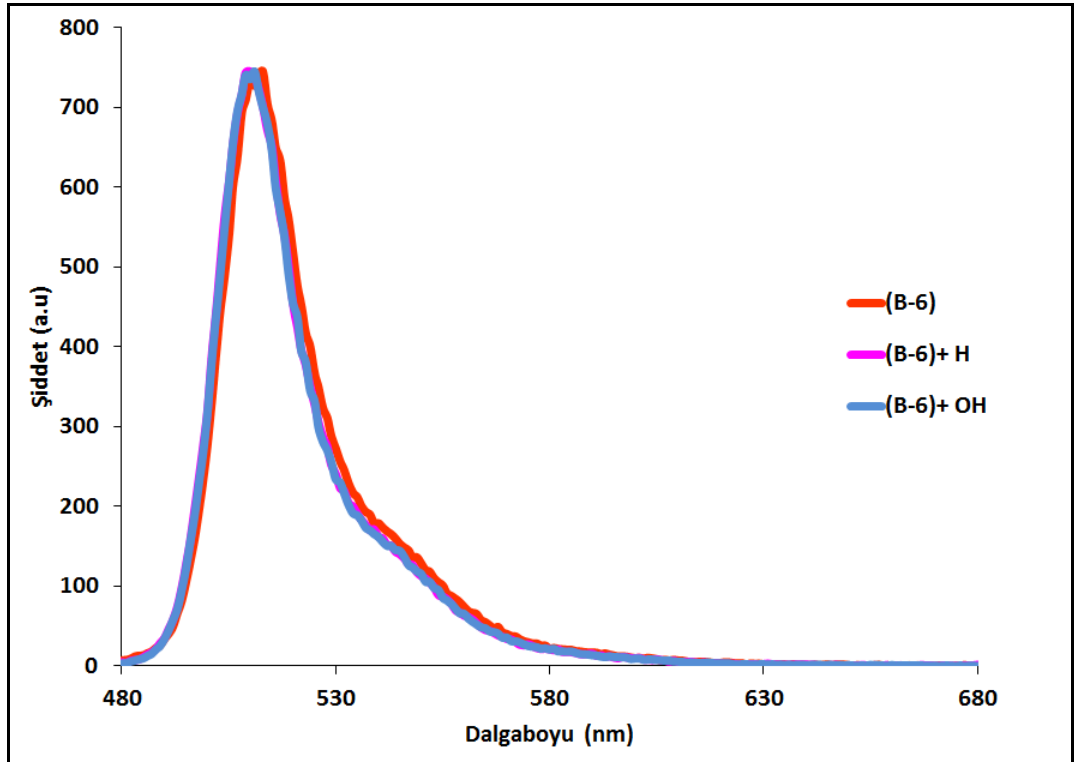
Şekil 6.110: Bileşik (B-1)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



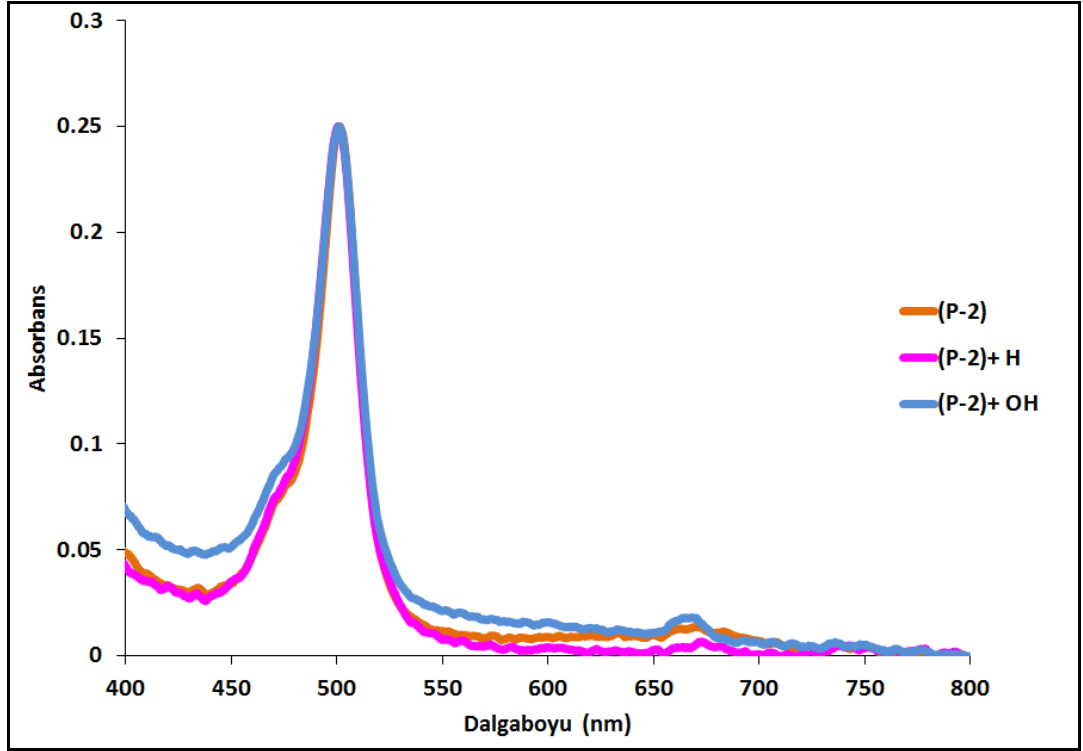
Şekil 6.111: Bileşik (B-1)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.



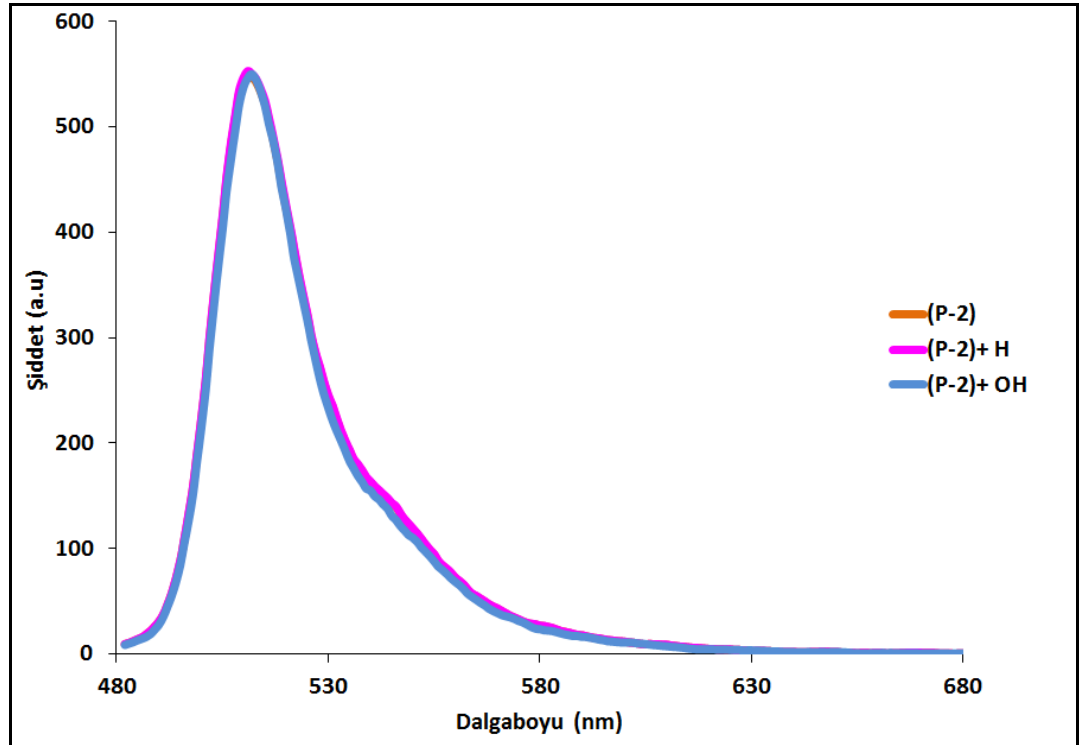
Şekil 6.112: Bileşik (B-6)' nın asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 6.113: Bileşik (B-6)' nın asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.

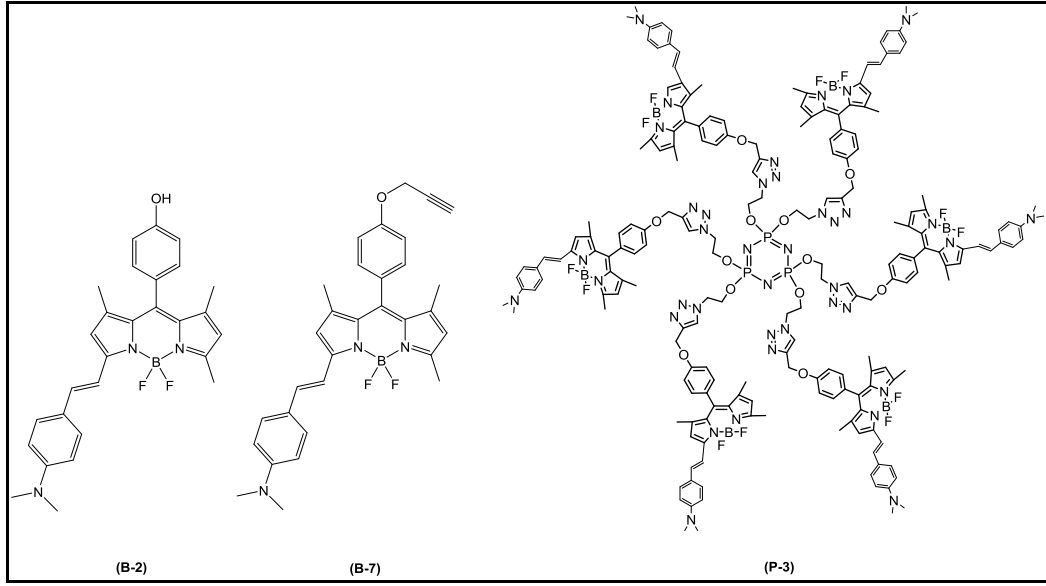


Şekil 6.114: Bileşik (P-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



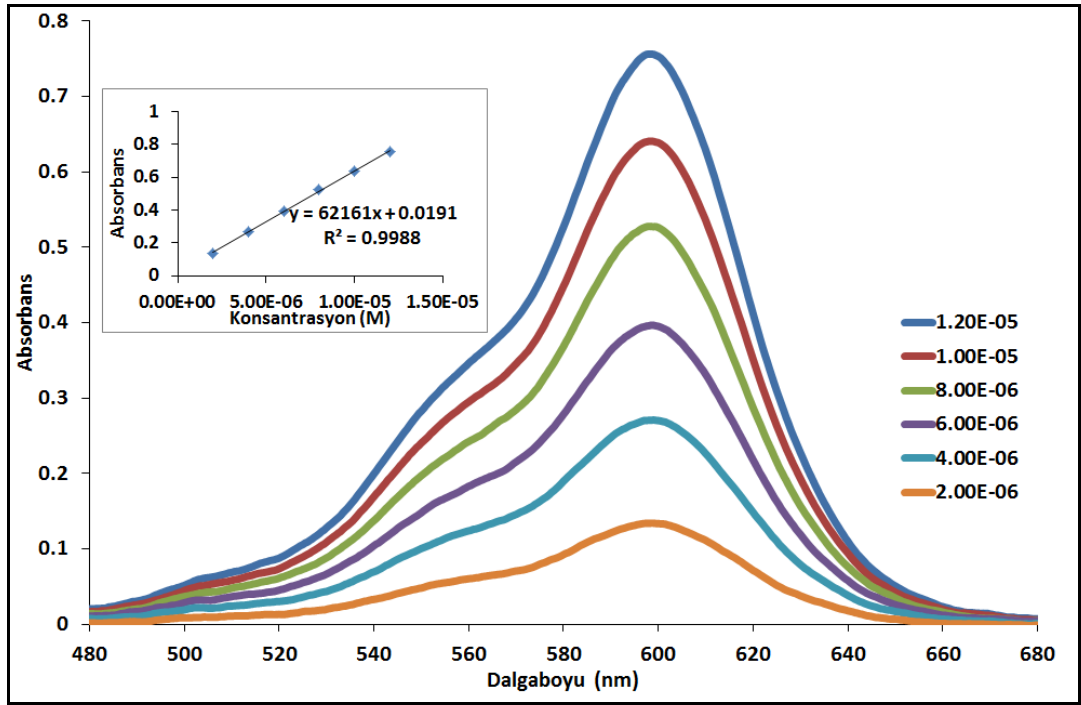
Şekil 6.115: Bileşik (P-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.

### 6.2.1.2. Seri-2 (B-2, B-7 ve P-3) Bileşikleri

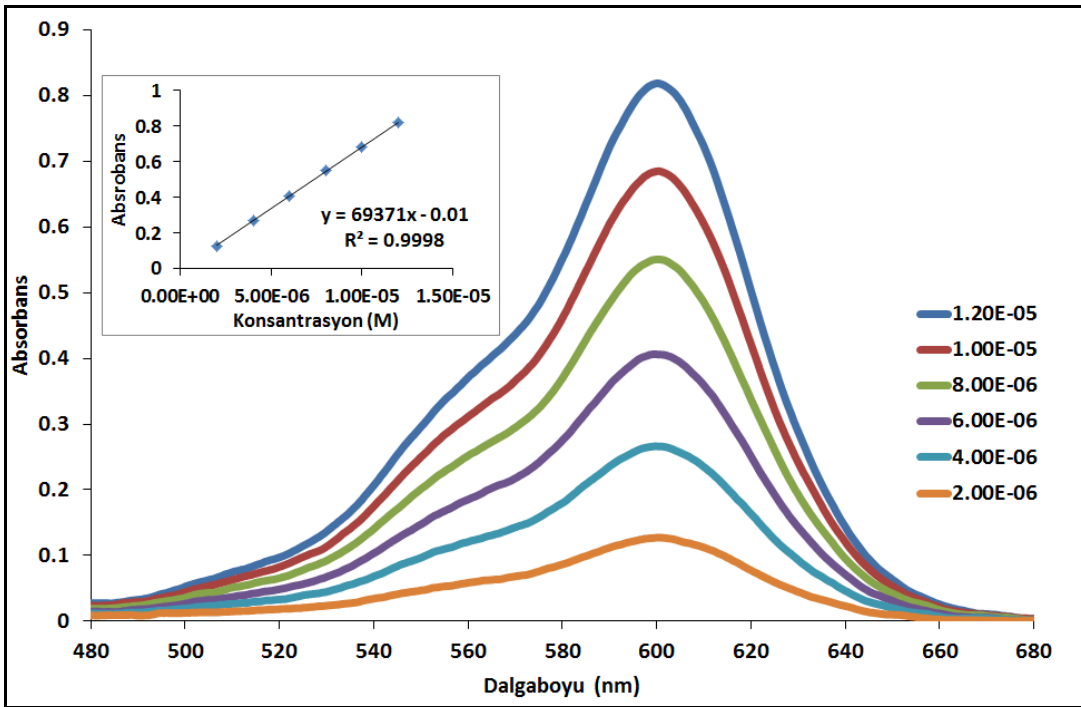


Şekil 6.116: Seri-2 bileşikleri.

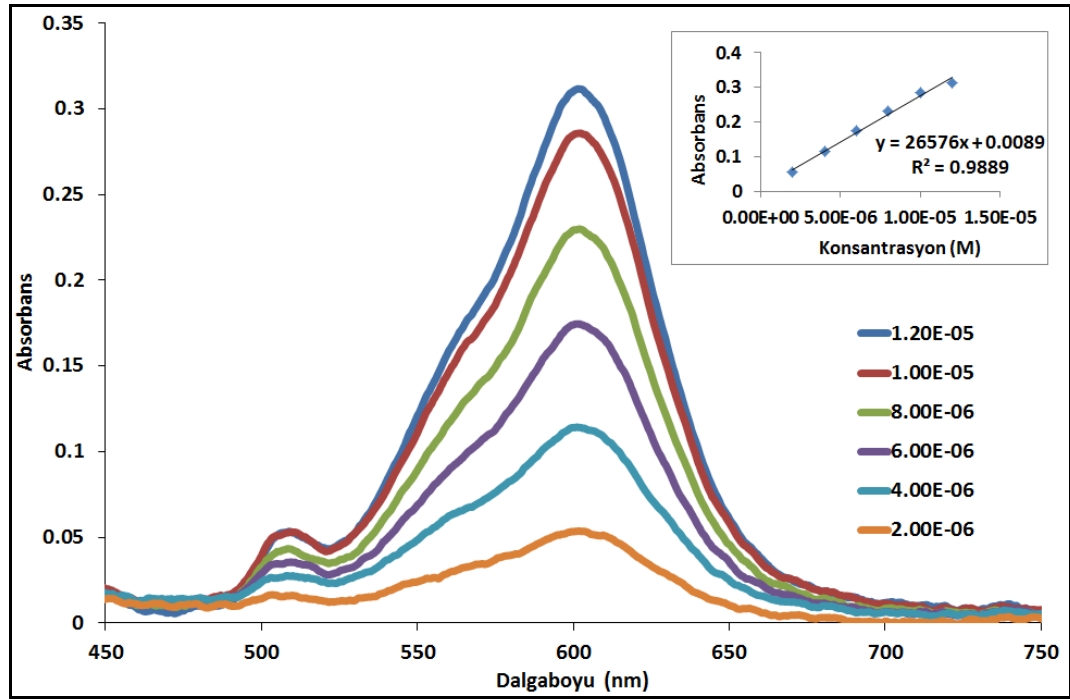
Bu bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini incelemek için üç bileşimde çok iyi çözüldüğü bir çözücü olan THF seçildi ve bu çözücü içerisinde farklı konsantrasyonlarda ki ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ ) absorpsiyonları ölçüldü (Şekil 6.117-Şekil 6.119). Bu ölçümler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, ne dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde bu grafiğin Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 6.117: Bileşik (B-2)' nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

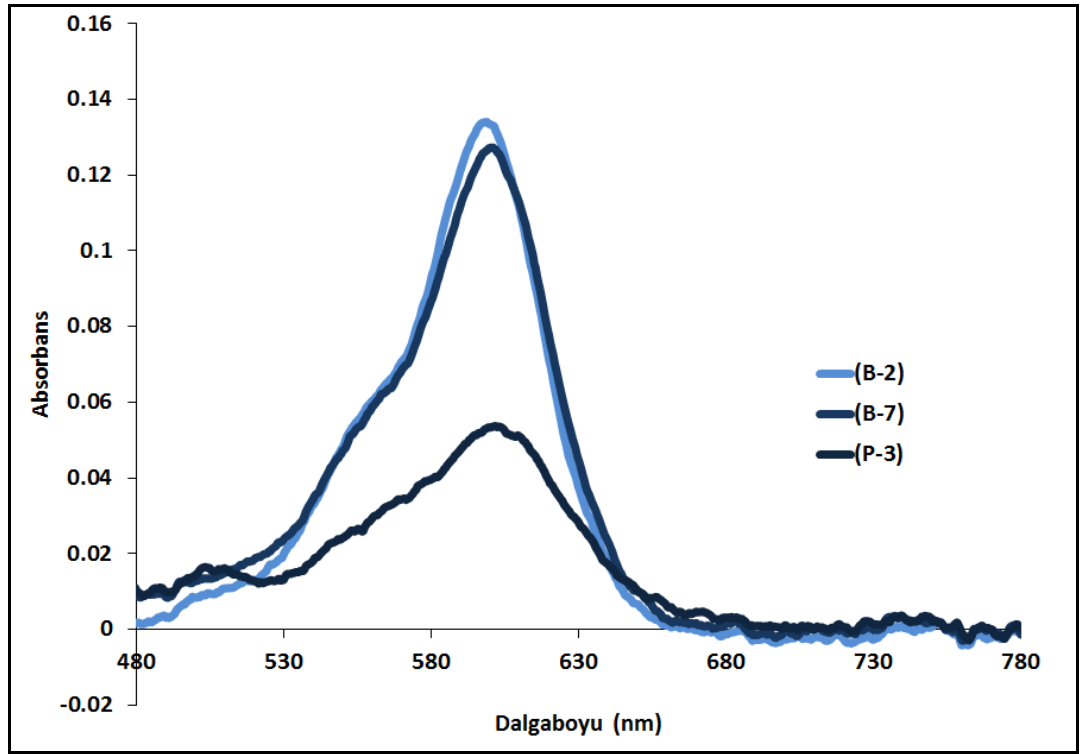


Şekil 6.118 : Bileşik (B-7)' nin THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.



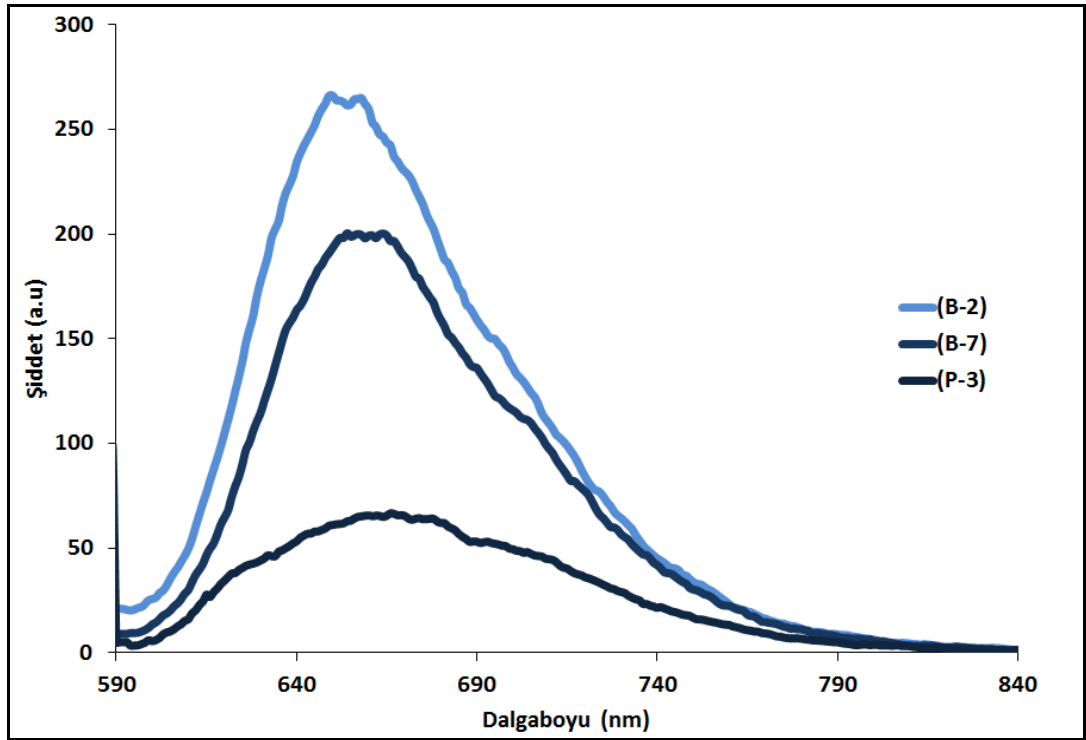
Şekil 6.119: Bileşik (P-3)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

Bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları  $2.10^{-6}$  M konsantrasyonda THF' de incelendi (Şekil 6.120 ve Şekil 6.121) ve floresans ömürleri ölçüldü (Şekil 6.122-Şekil 6.124).



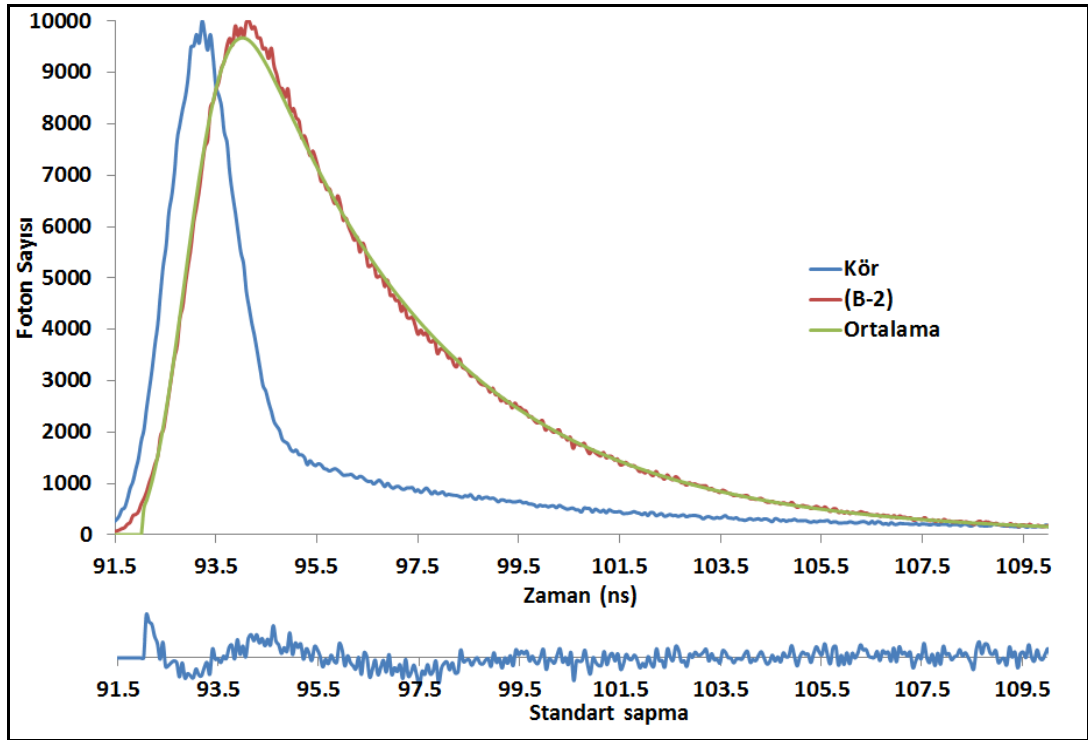
Şekil 6.120: Seri-2 bileşiklerinin (2 µM) THF’ de incelenmiş UV-Vis spektrumu.

Seri-2 bileşiklerinin THF’ de incelenen UV-Vis spektrumlarına bakıldığında maksimum absorbans değerinin bileşik (B-2) için 599, (B-7) için 600 ve (P-3) için 601 nm olduğu gözlemlendi (Şekil 6.120).

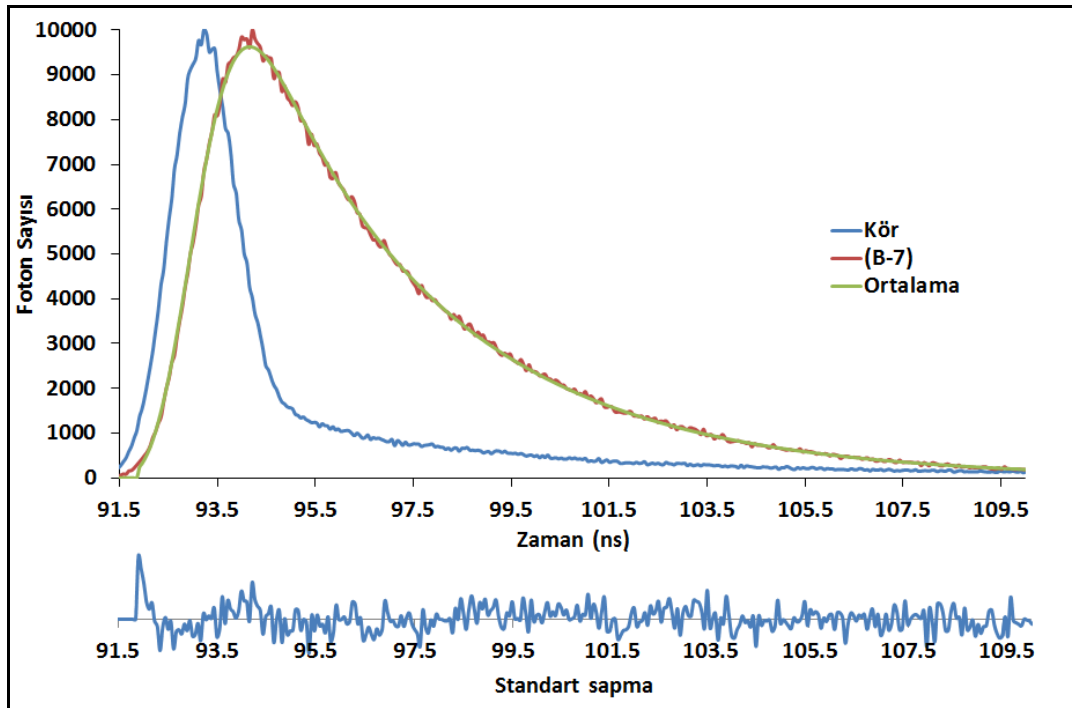


Şekil 6.121: Seri-2 Bileşiklerinin (2  $\mu$ M) THF' de incelenmiş floresans spektrumu.

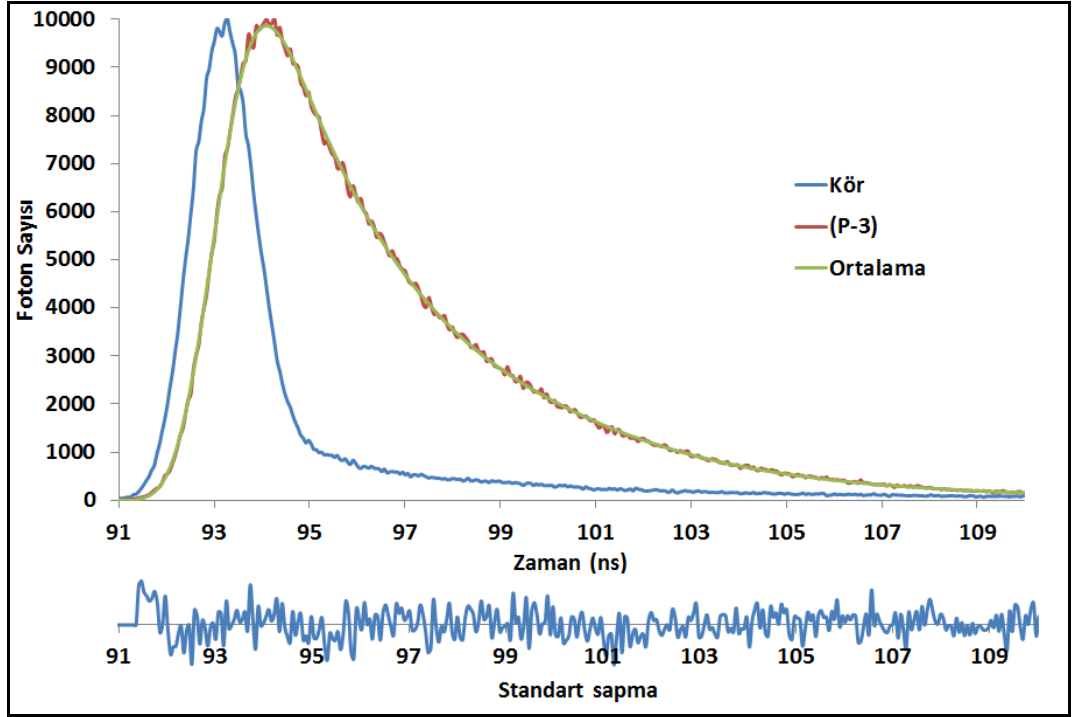
Seri-2 bileşiklerinin THF' de 580 nm'de uyarılmasıyla incelenen floresans spektrumlarına bakıldığında emisyon şiddetinin bileşik (B-2) için 651, (B-7) için 655 ve (P-3) için 657 nm olduğu gözlemlendi (Şekil 6.121).



Şekil 6.122: Bileşik (B-2)' nin floresans ömür spektrumu.



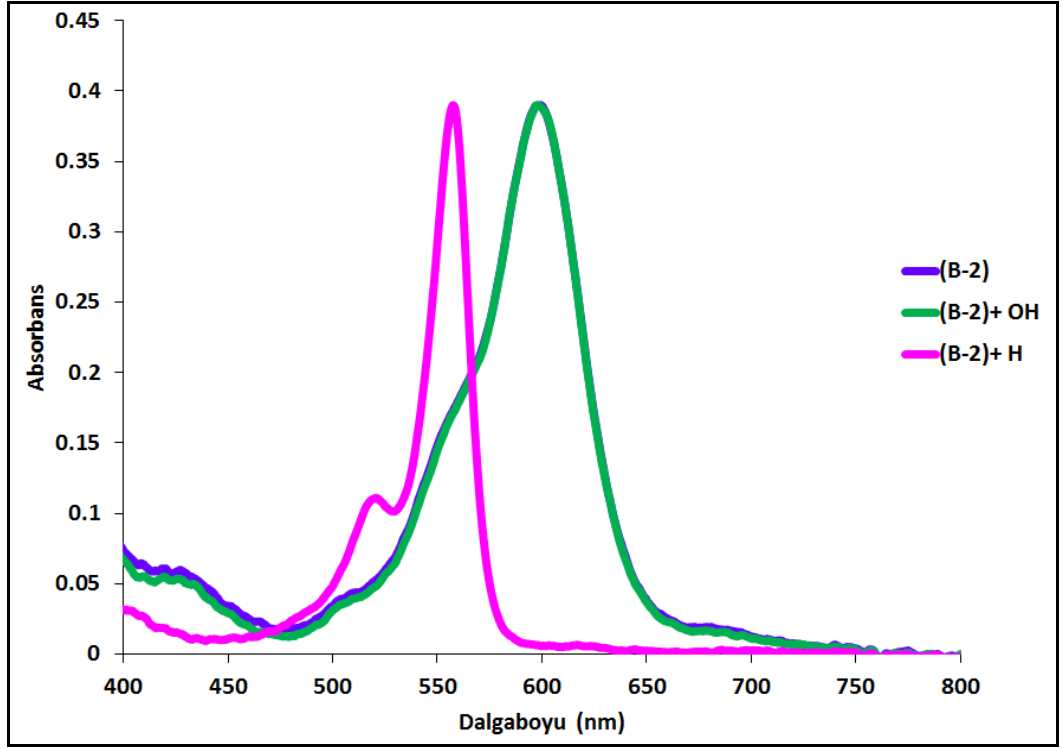
Şekil 6.123: Bileşik (B-7)' nin floresans ömür spektrumu.



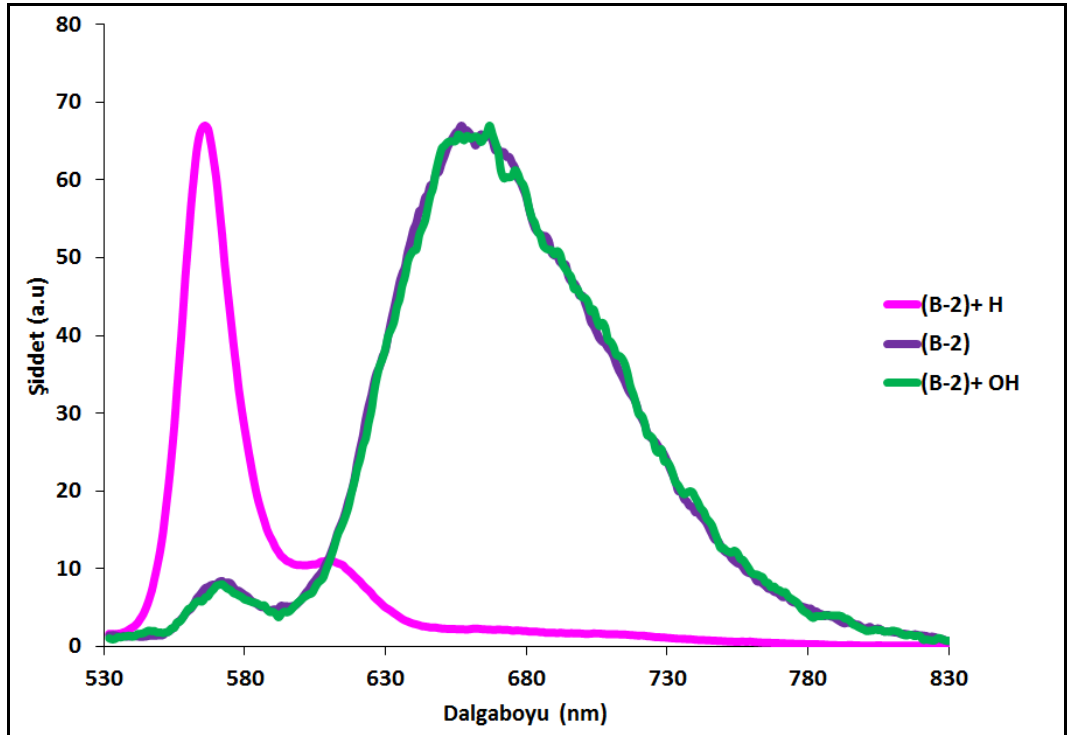
Şekil 6.124: Bileşik (P-3)' ün floresans ömür spektrumu.

Bileşiklerin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) THF' de çalışıldı ve standart olarak rodamin 6G kullanıldı. Kuantum verimleri bileşik (B-2) için 0.25, bileşik (B-7) için 0.45 ve bileşik (P-3) için 0.05 olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyel hesaplama ile  $3.706 \pm 0.005$  ns (B-2),  $3.953 \pm 0.007$  (B-7) ve  $3.910 \pm 0.010$  ns (P-3) olarak bulundu.

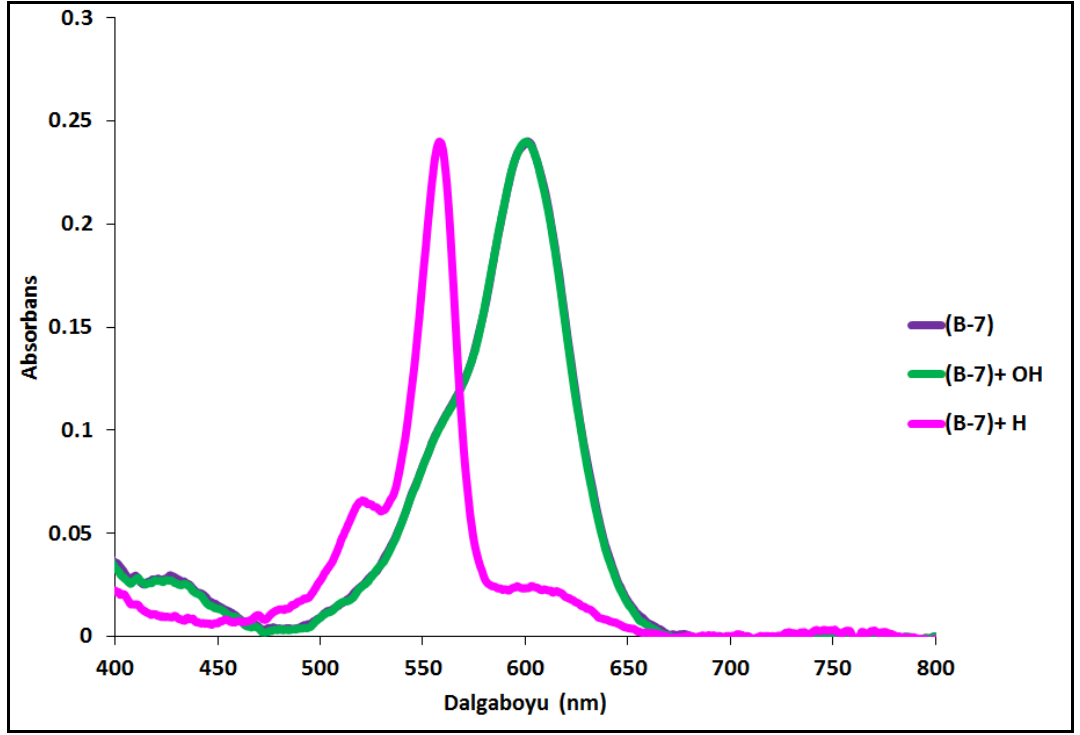
Çalışmanın devamında, bu bileşiklere THF' de ve  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda, 0.5 mM perklorik asit [ $\text{HClO}_4$ ] ve 0.5 mM potasyum tersiyer bütoksit [ $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ] ilavesi yapılarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendi (Şekil 6.125-Şekil 6.130). Baz ilavesi yapıldıktan sonra bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında bir değişiklik gözlenmezken, asit ilavesi yapıldıktan sonra bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon bantlarında değişiklik gözlenmiştir. Her bir bileşiğe ait absorpsiyon ve emisyon bantları kaybolurken yerine yeni bantlar oluşmuştur.



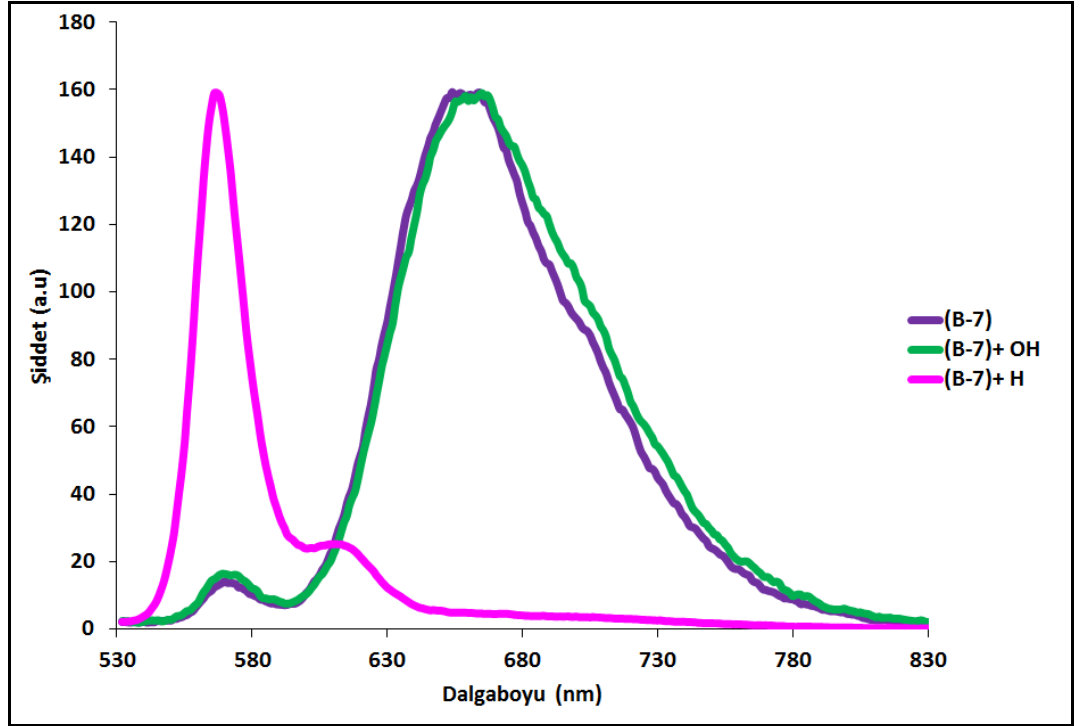
Şekil 6.125: Bileşik (B-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



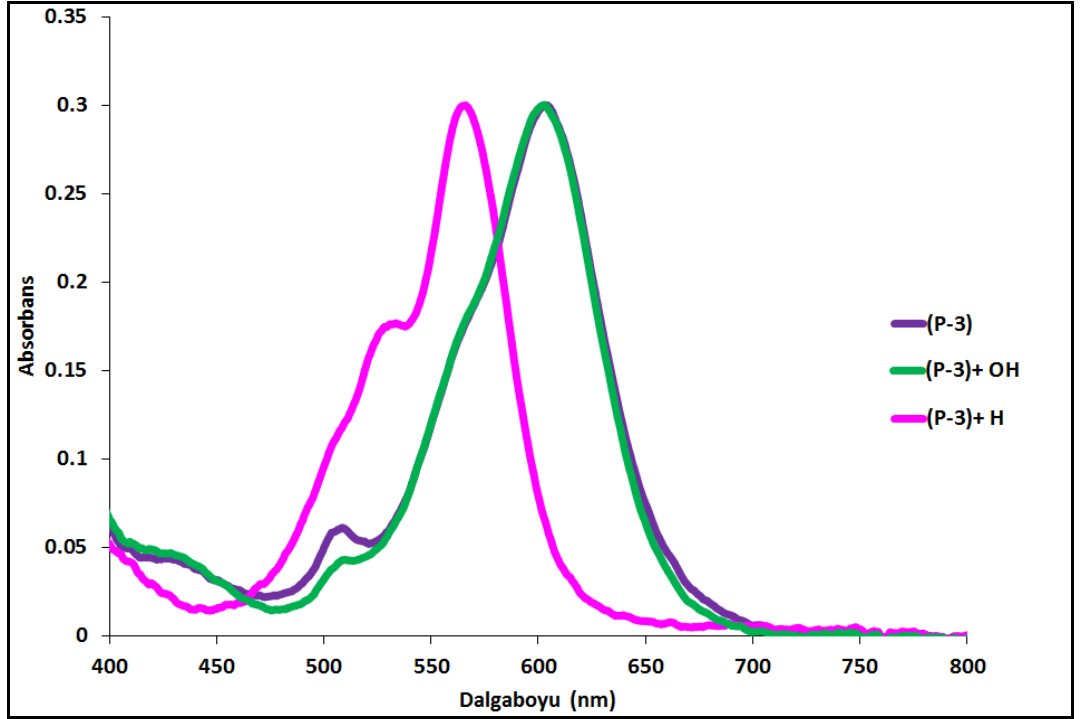
Şekil 6.126: Bileşik (B-2)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.



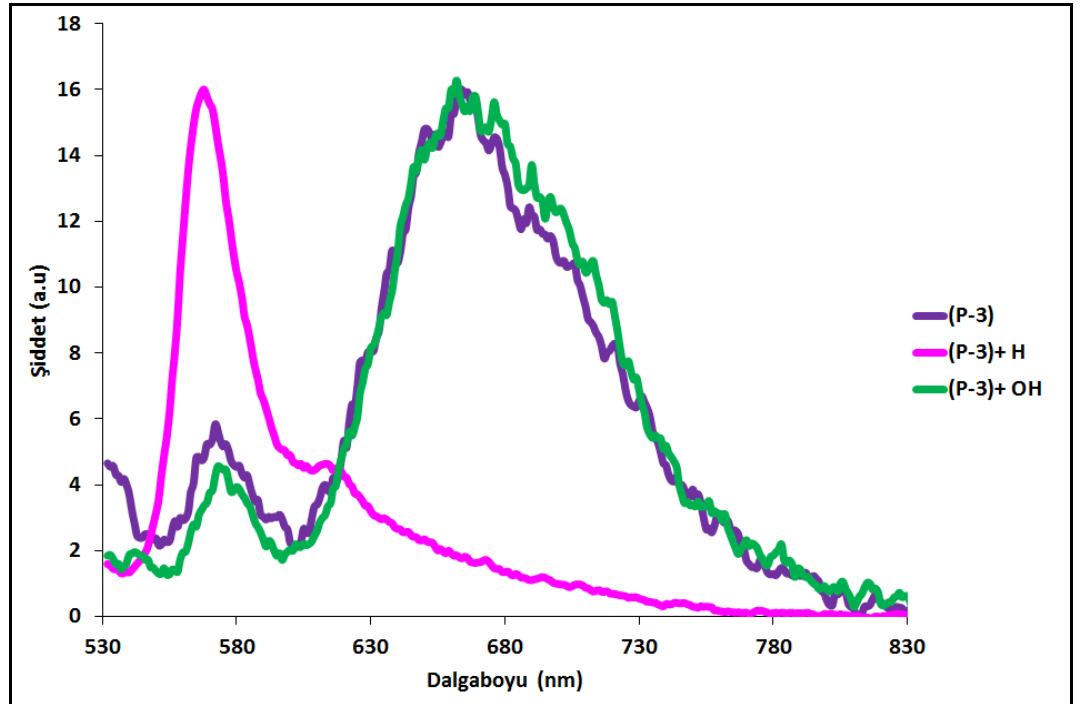
Şekil 6.127: Bileşik (B-7)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 6.128: Bileşik (B-7)' nin asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.



Şekil 6.129: Bileşik (P-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.

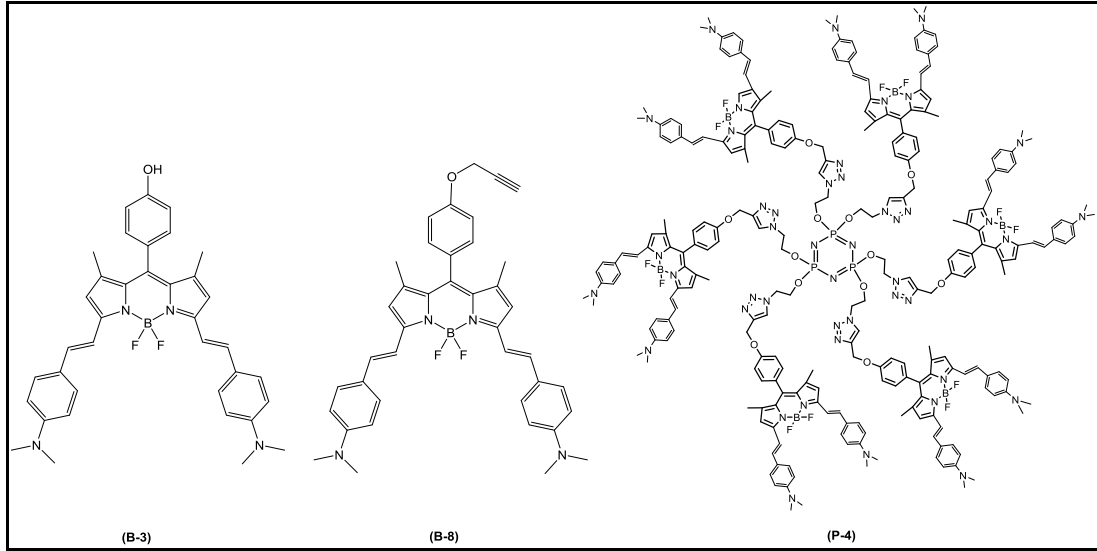


Şekil 6.130: Bileşik (P-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.

Asit ilavesinden sonra bu bileşiklerin UV-vis ve floresans spektrumlarında gözlenen değişikliğin sebebi bileşiklerdeki azotların protonlanmasıdır. Ancak protonlanmanın triazol halkasındaki azot atomlarından mı yoksa dimetilamino grubundaki azot

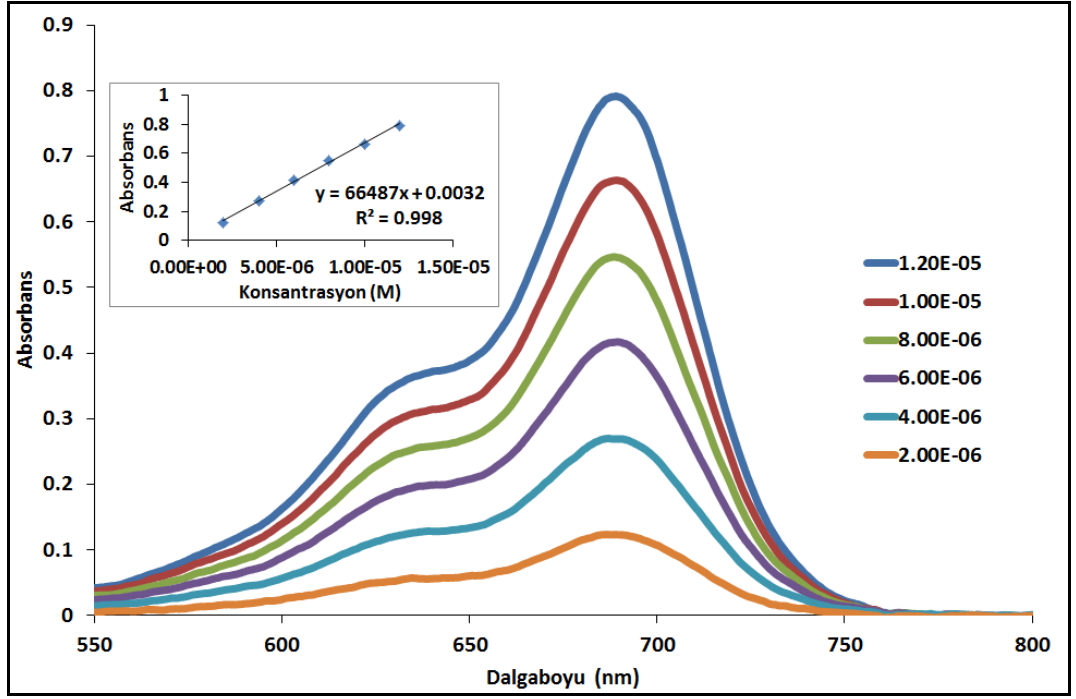
atomundanmı olduğuna bakılacak olursa; bileşik (P-2)' nin asit ilavesinden sonra incelenen UV-vis ve floresans spektrumlarında herhangi bir değişikliğin olmaması, protonlamanın triazol halkasındaki azotlardan değil de dimetilamino grubundaki azot atomundan kaynaklandığını göstermektedir.

#### 6.2.1.3. Seri-3 (B-3, B-8 ve P-4) Bileşikleri

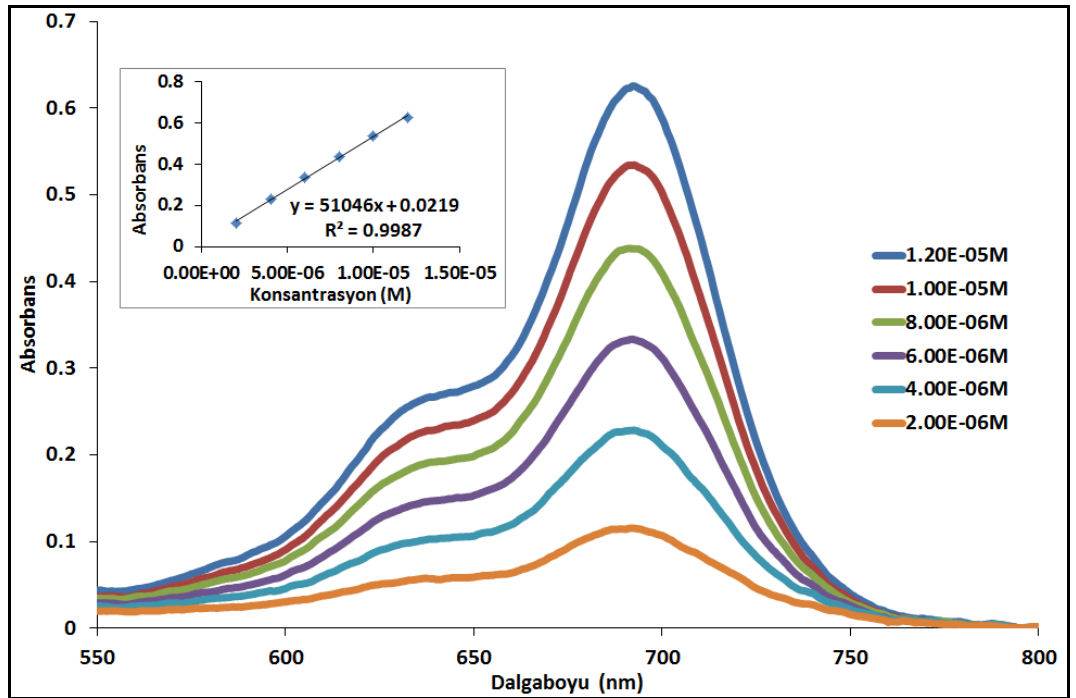


Şekil 6.131: Seri-3 bileşikleri.

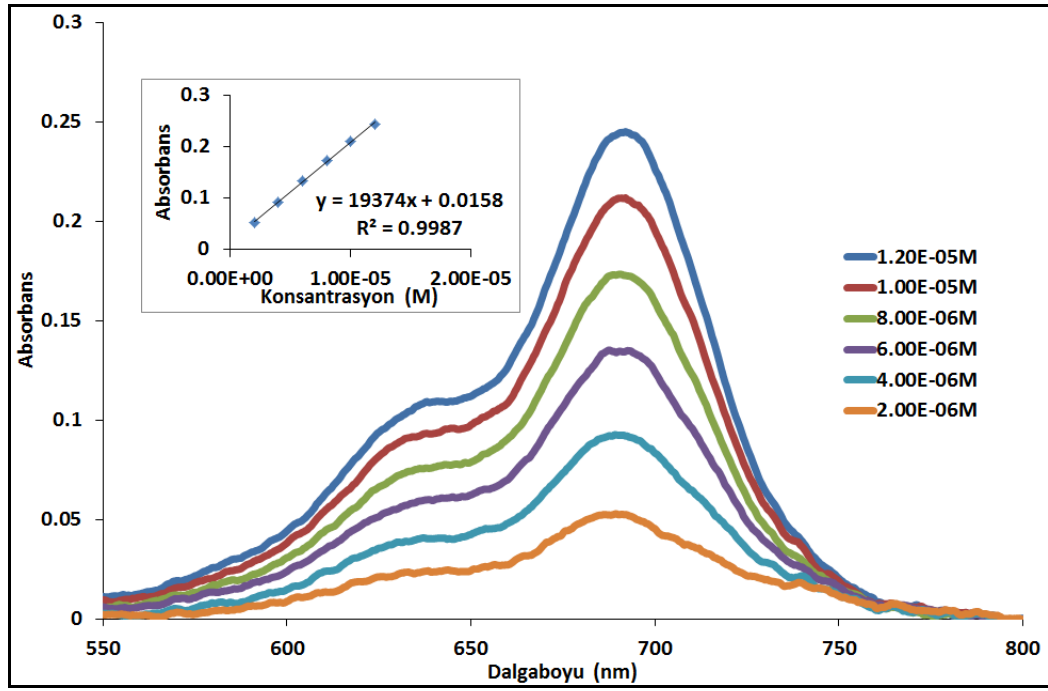
Seri-3 (B-3, B-8 ve P-4) bileşiklerinin (Şekil 6.131) fotofiziksel özelliklerini incelemek için üç bileşiğinde çok iyi çözündüğü bir çözücü olan THF seçildi ve bu çözücü içerisinde farklı konsantrasyonlarda ki ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ ) absorpsiyonları ölçüldü (Şekil 6.132-Şekil 6.139). Bu ölçümler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, ne dalga boylarında daha kısa dalga boyuna kayma (maviye kayma) ne de konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda bir azalma gözlenmiştir. Ayrıca maksimum dalga boyunda absorpsiyonla konsantrasyon arasında grafik çizildiğinde bu grafiğin Lambert-Beer yasasına uygun olarak değiştiği görülmüştür.



Şekil 6.132: Bileşik (B-3)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

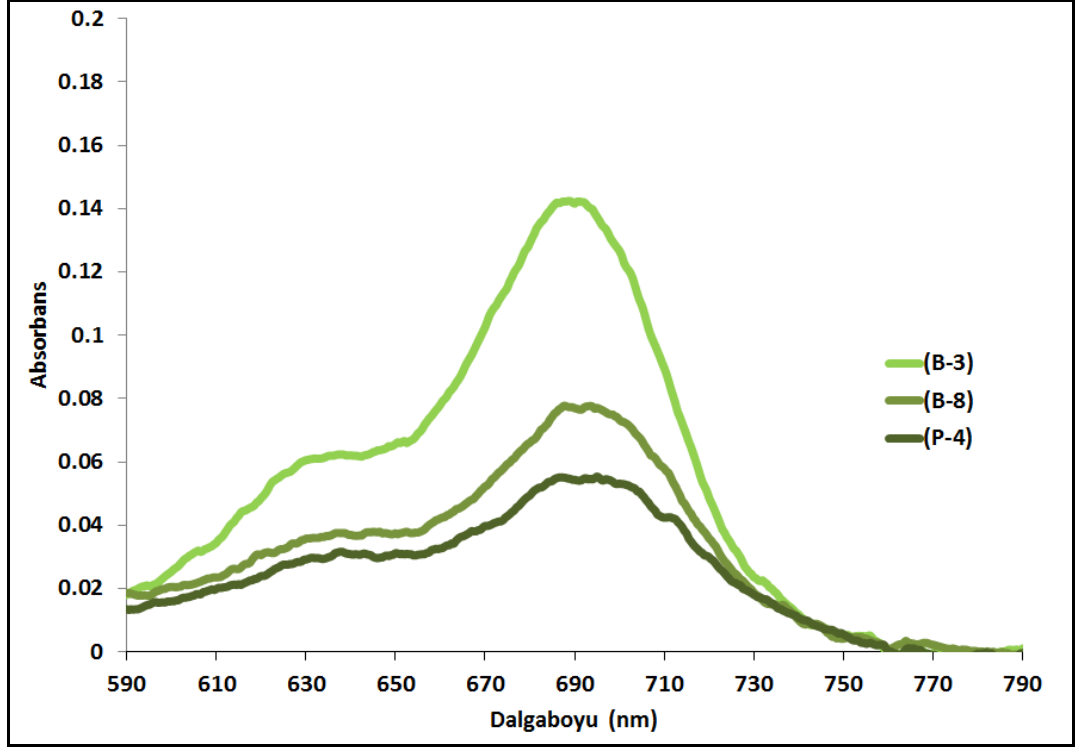


Şekil 6.133: Bileşik (B-8)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.



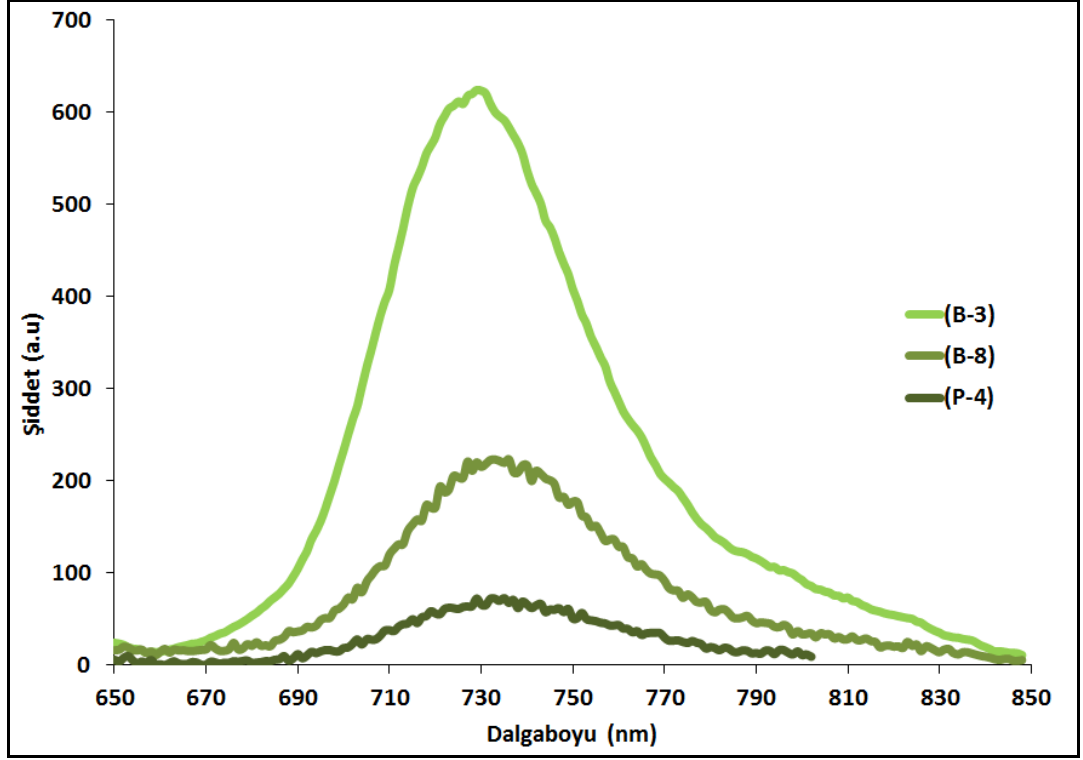
Şekil 6.134: Bileşik (P-4)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

Daha sonra bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları  $2.10^{-6}$  M konsantrasyonda THF' de incelendi (Şekil 6.134 ve Şekil 6.135) ve floresans ömürleri ölçüldü (Şekil 6.136-Şekil 6.138).



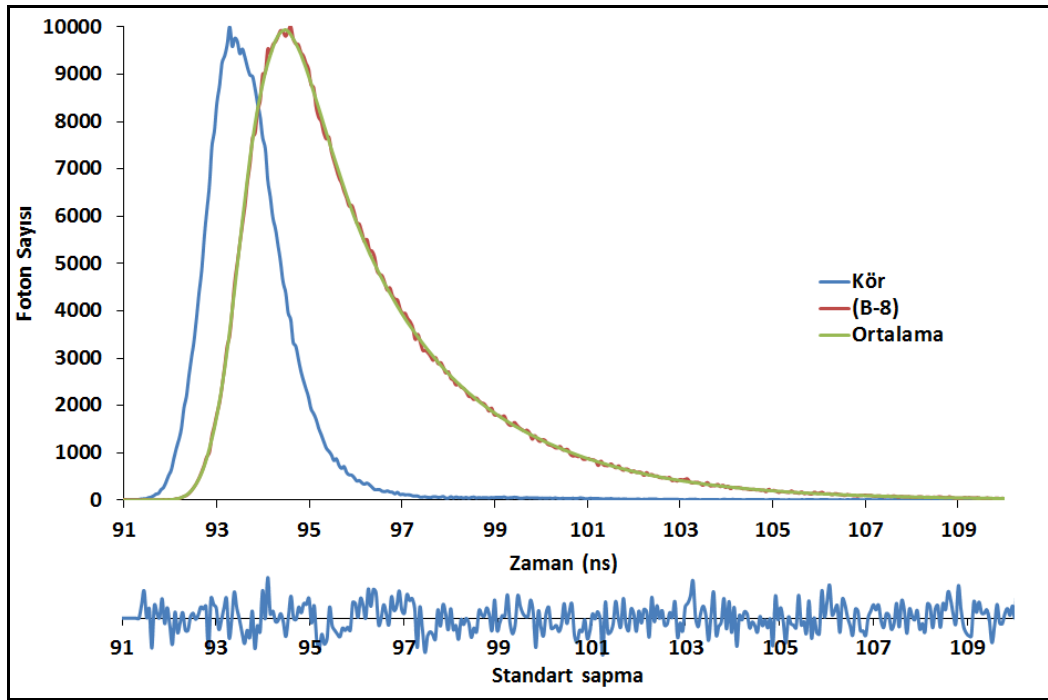
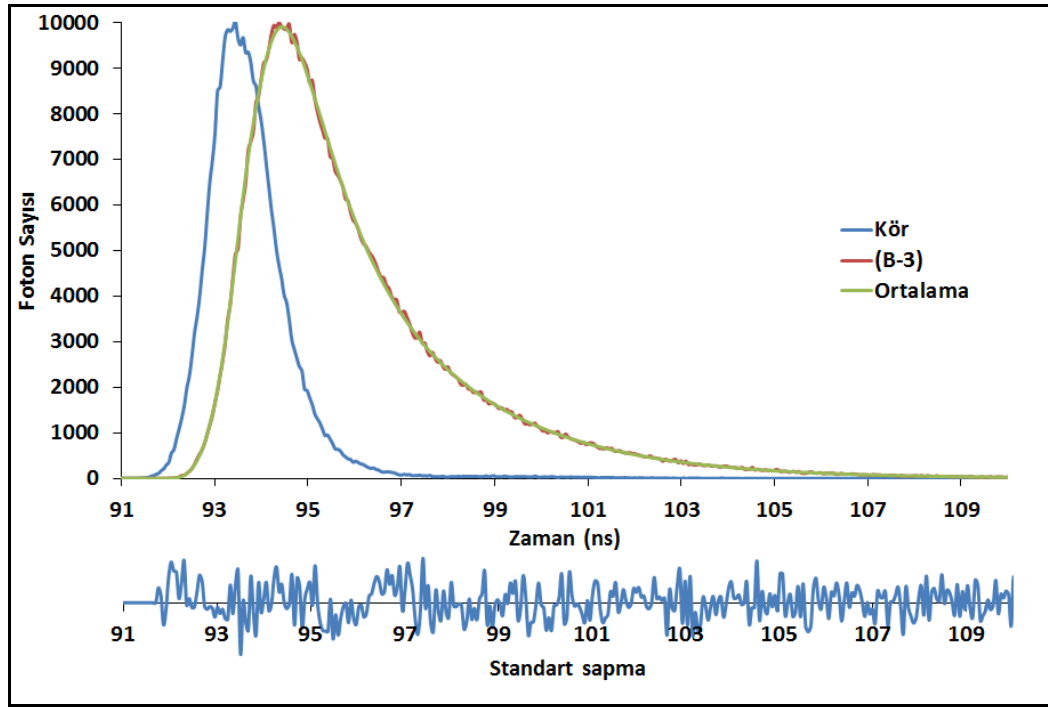
Şekil 6.135: Seri-3 bileşiklerinin (2  $\mu$ M) THF' de incelenmiş UV-Vis spektrumu.

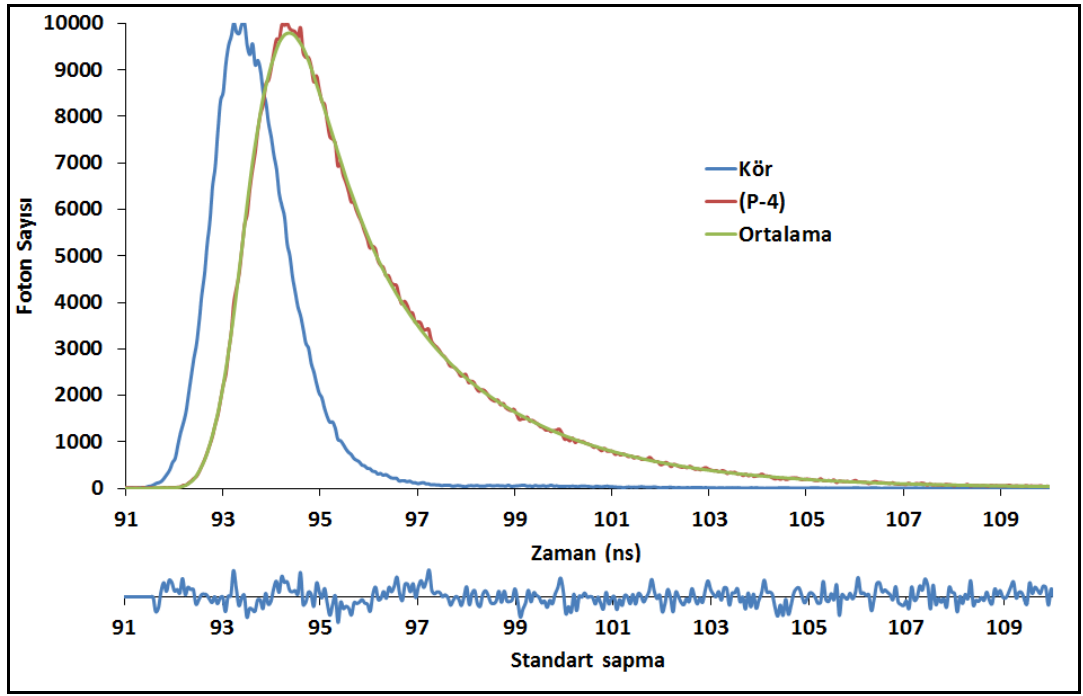
Seri-3 bileşiklerinin THF' de alınan UV-Vis spektrumlarına bakıldığında maksimum absorbans değerinin bileşik (B-3) için 688, (B-8) için 688 ve (P-4) için 689 nm olduğu gözlemlendi (Şekil 6.134).



Şekil 6.136: Seri-3 bileşiklerinin (2  $\mu$ M) THF' de incelenmiş floresans spektrumu.

Seri-3 bileşiklerinin THF' de 640 nm'de uyarılmasıyla incelenen floresans spektrumlarına bakıldığında emisyon şiddetinin bileşik (B-3) için 725, (B-8) için 725 ve (P-4) için 726 nm olduğu gözlemlendi (Şekil 6.135).

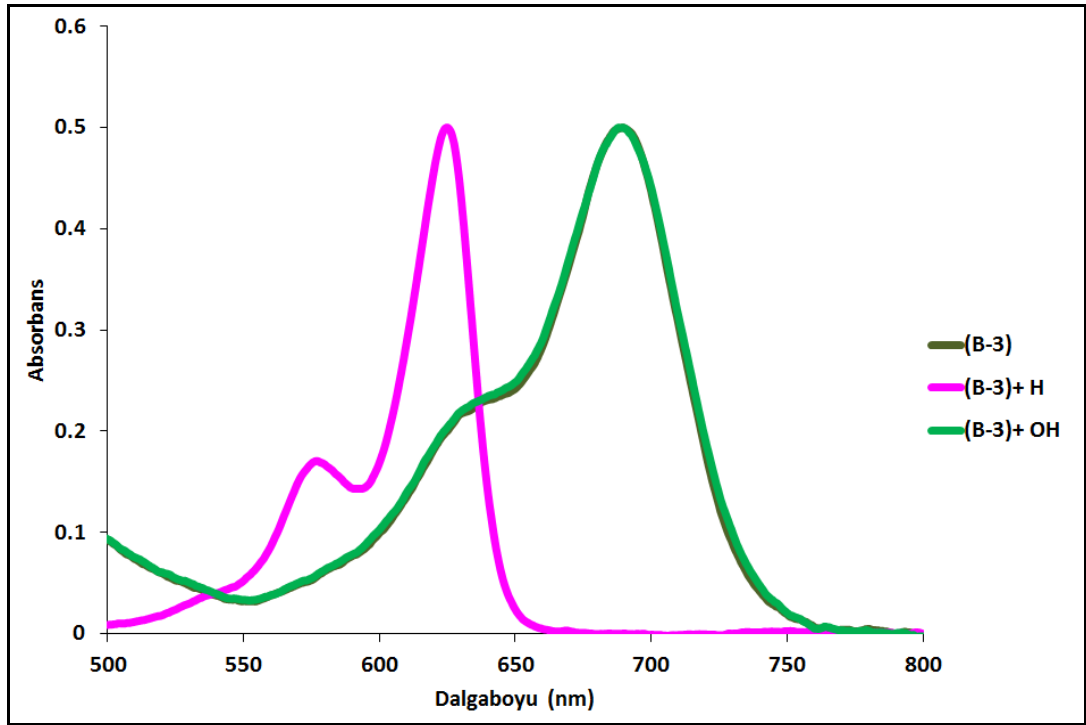




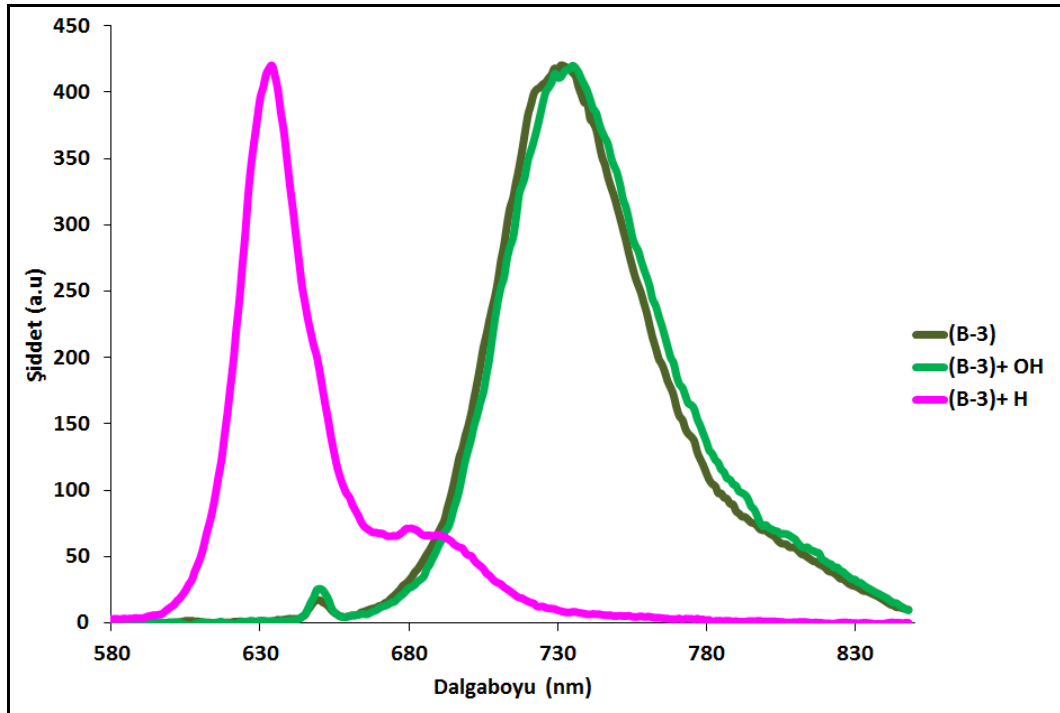
Şekil 6.139: Bileşik (P-4)' ün floresans ömür spektrumu.

Bileşiklerin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) THF' de çalışıldı ve standart olarak çinko-ftalosiyenin kullanıldı. Kuantum verimleri bileşik (B-3) için 0.28, bileşik (B-8) için 0.47 ve bileşik (P-4) için 0.03 olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyal hesaplama ile  $2.659 \pm 0.006$  ns (B-3),  $2.633 \pm 0.006$  (B-8) ve  $2.741 \pm 0.007$  ns (P-4) olarak bulundu.

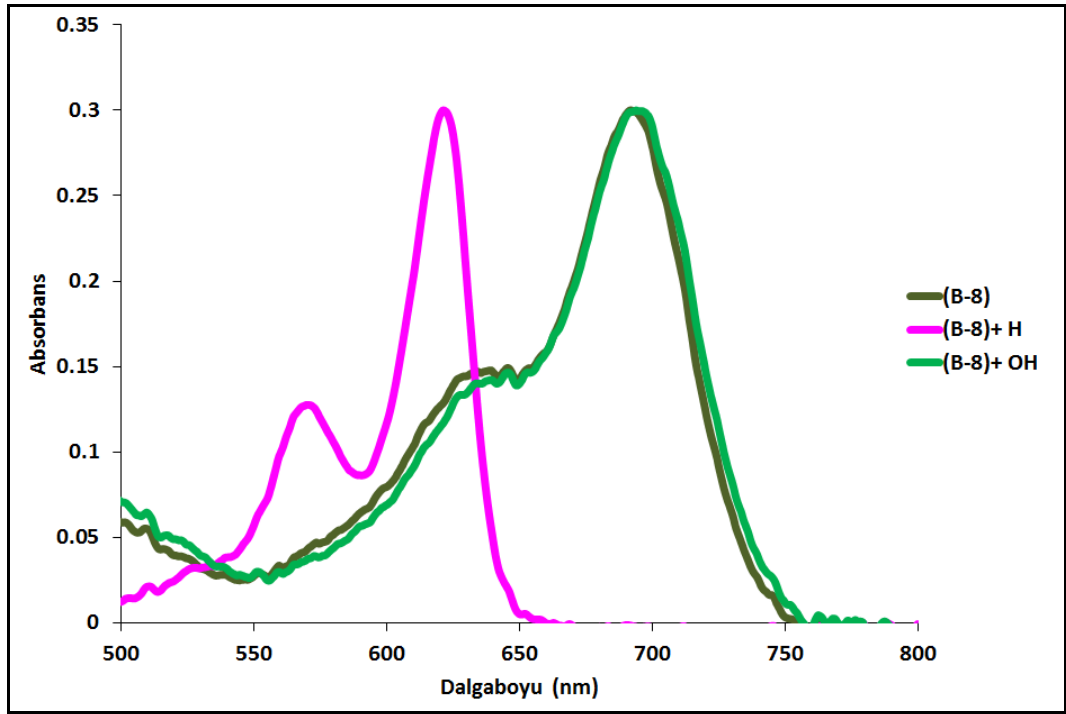
Seri-3 bileşiklerinin THF' de ve  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda, 0.5 mM perklorik asit [ $\text{HClO}_4$ ] ve 0.5 mM potasyum tersiyer bütoksit [ $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ] ilavesi yapılarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendi (Şekil 6.140-Şekil 6.145). Baz ilavesi yapıldıktan sonra bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında bir değişiklik gözlenmezken, asit ilavesi yapıldıktan sonra bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon bantlarında değişiklik gözlenmiştir. Her bir bileşiğe ait absorpsiyon ve emisyon bantları kaybolurken yerine yeni bantlar oluşmuştur.



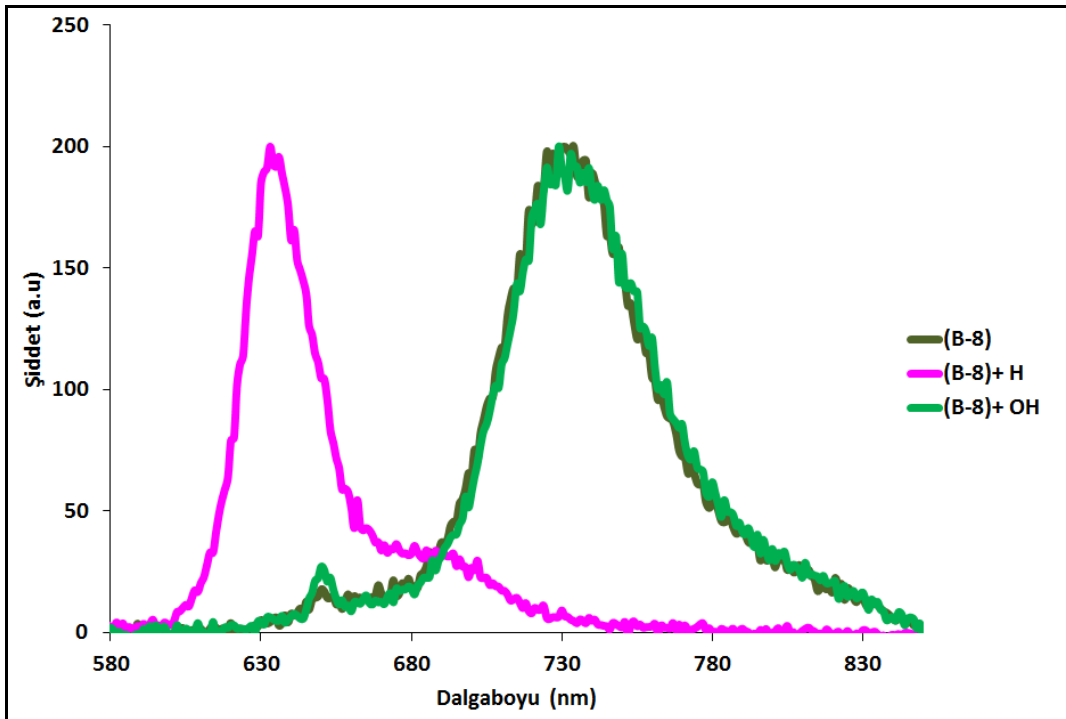
Şekil 6.140: Bileşik (B-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



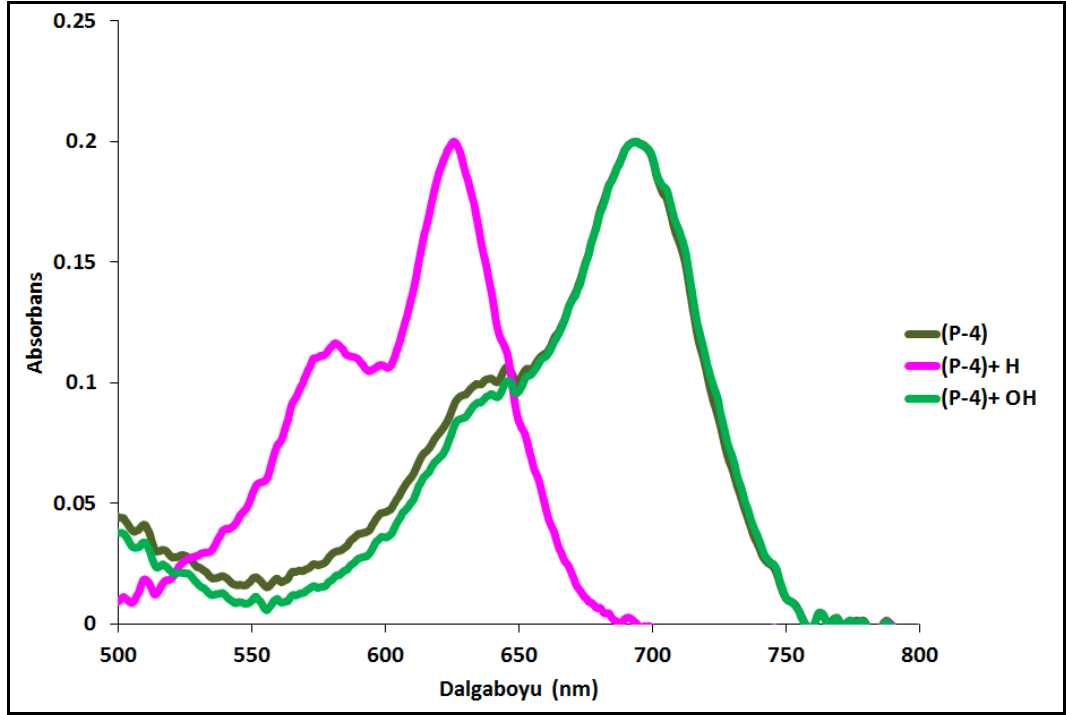
Şekil 6.141: Bileşik (B-3)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.



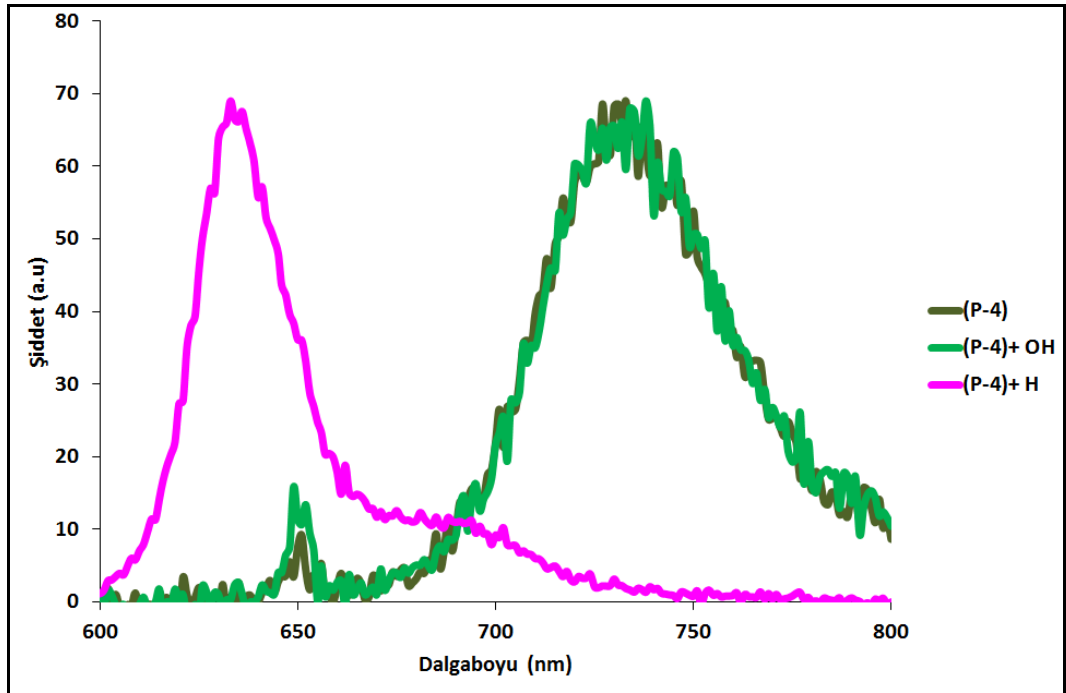
Şekil 6.142: Bileşik (B-8)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 6.143: Bileşik (B-8)' in asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumu.



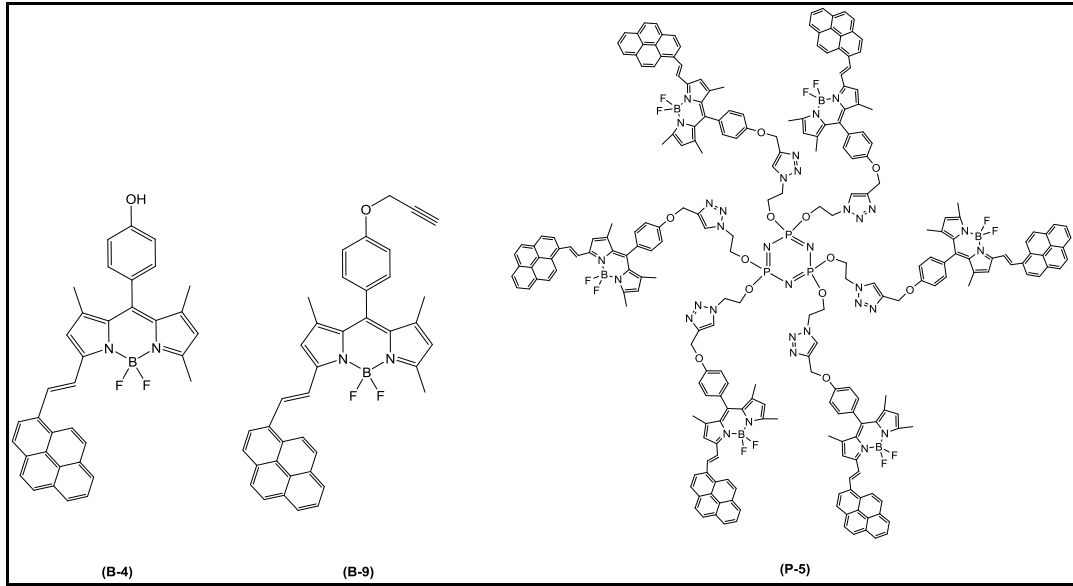
Şekil 6.144: Bileşik (P-4)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş absorpsiyon spektrumları.



Şekil 6.145: Bileşik (P-4)' ün asit-baz ilavesiyle incelenmiş emisyon spektrumları.

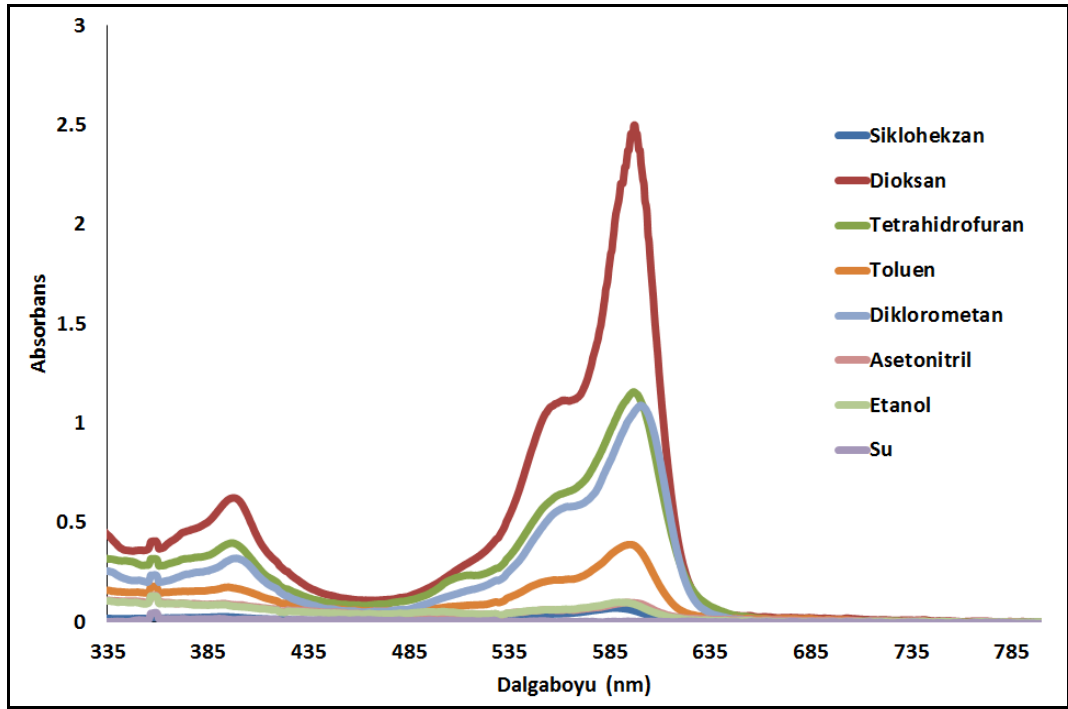
Asit ilavesinden sonra bu bileşiklerin UV-vis ve floresans spektrumlarında gözlenen değişiklikler, bileşik (P-3)' te olduğu gibi dimetilamino gruplarındaki azot atomlarının protonlanmasından kaynaklanmaktadır.

#### 6.2.1.4. Seri-4 (B-4, B-9 ve P-5) Bileşikleri

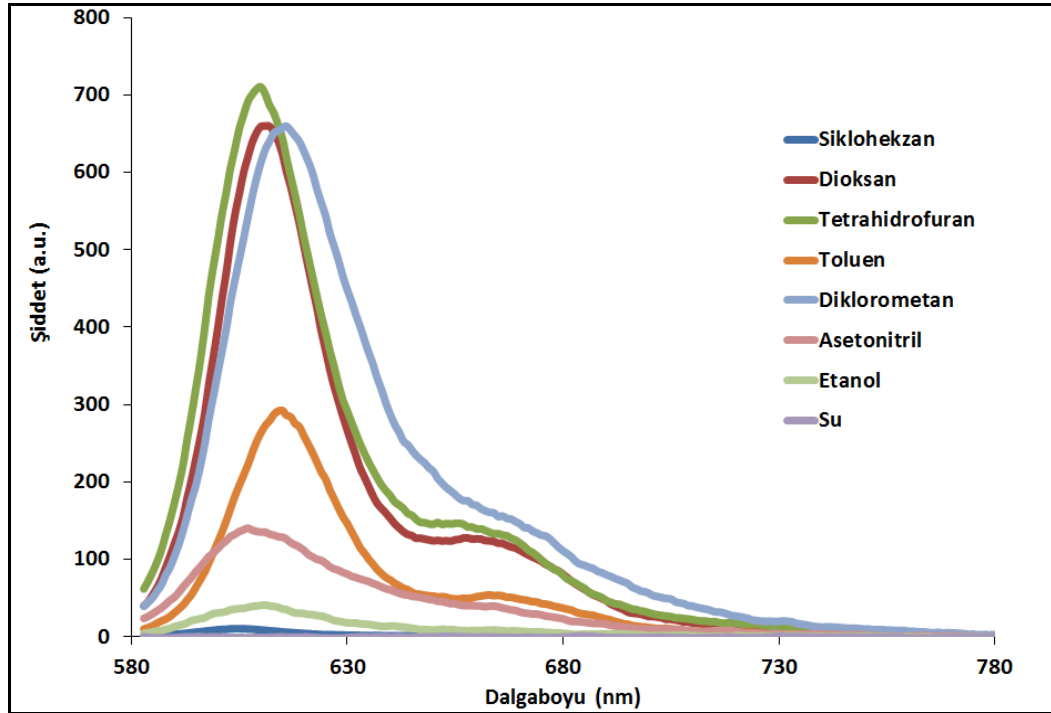


Şekil 6.146: Seri-4 bileşikleri.

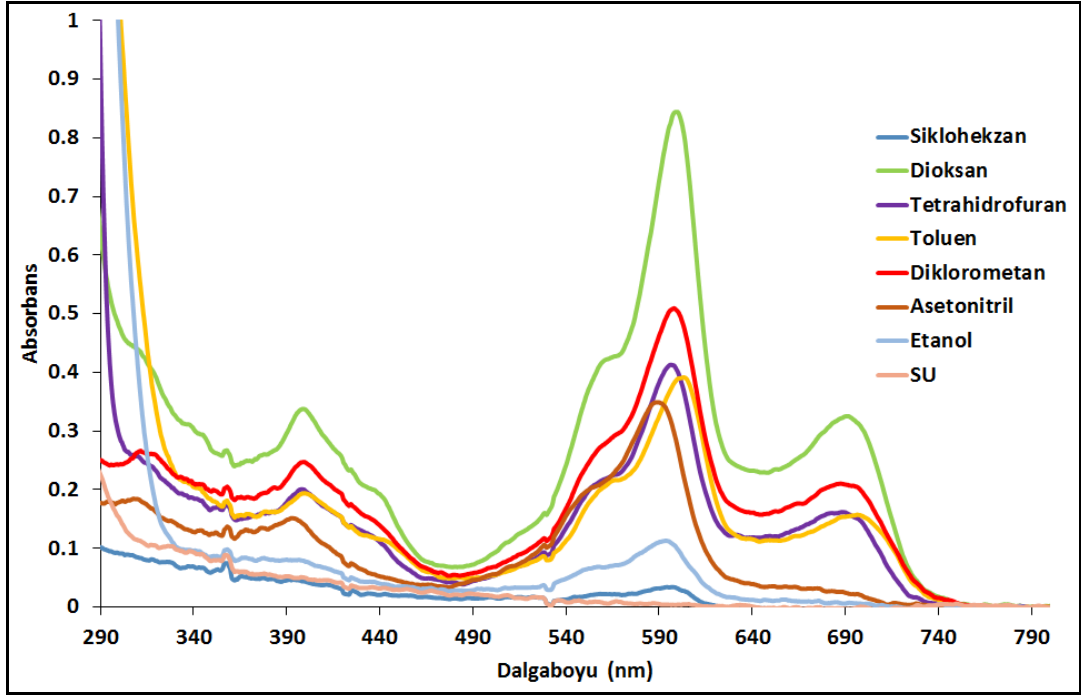
Seri-4 (B-4, B-9 ve P-5) bileşiklerinin (Şekil 6.146) fotofiziksel özelliklerini incelerken öncelikle çözücü çalışması yapıldı. Her bir bileşik için farklı çözücülerde absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendi (Şekil 6.147-6.152).



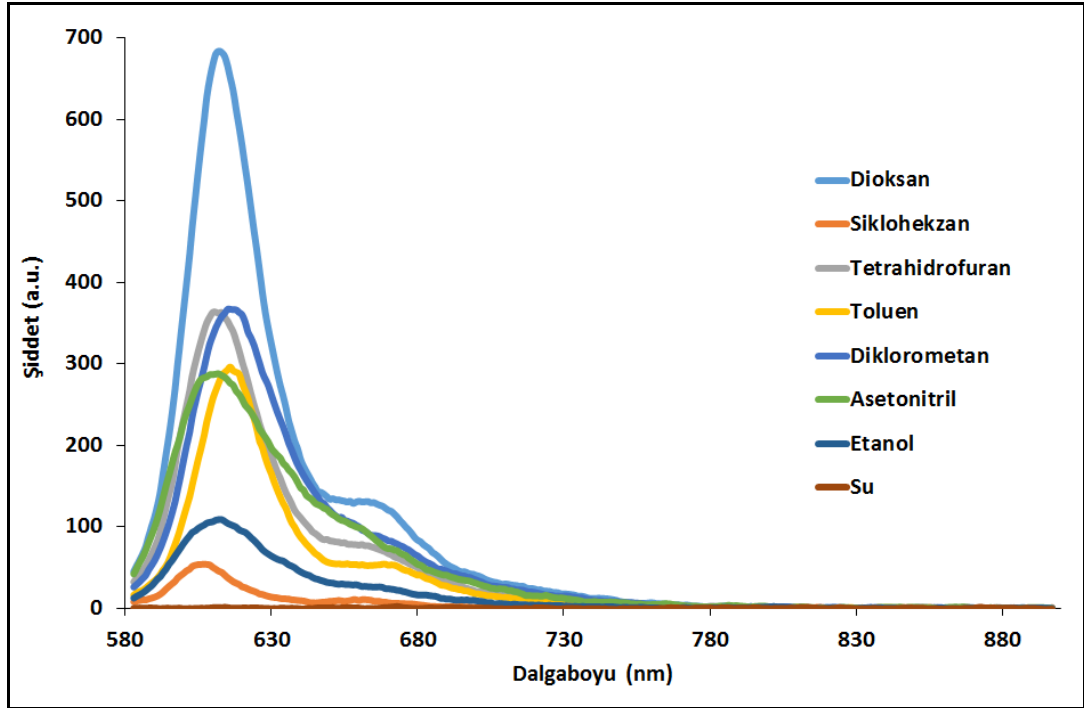
Şekil 6.147: Bileşik (B-4) ( $0.1\mu\text{M}$ )' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



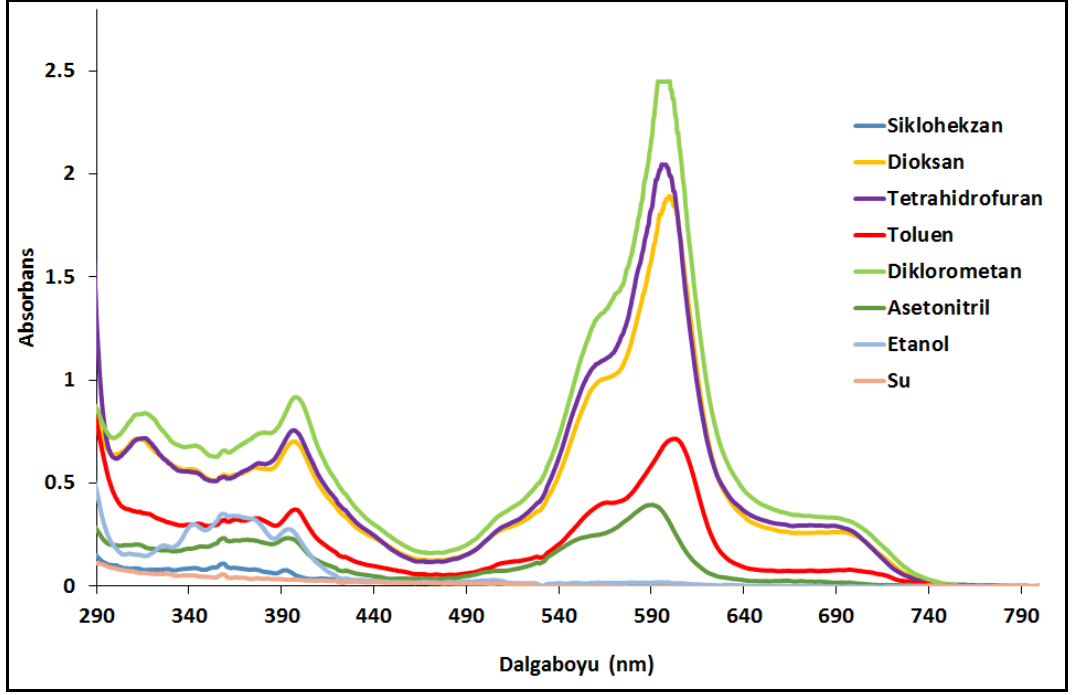
Şekil 6.148: Bileşik (B-4) ( $0.1\mu\text{M}$ )' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.



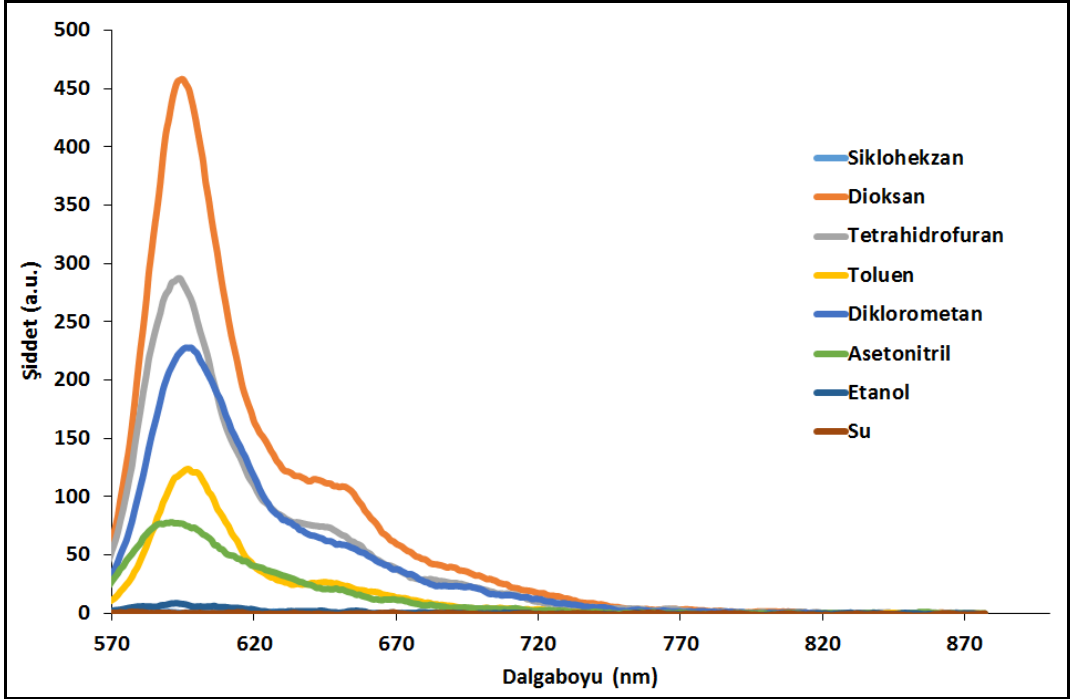
Şekil 6.149: Bileşik (B-9) (0.1 $\mu\text{M}$ )' un farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 6.150: Bileşik (B-9) (0.1 $\mu\text{M}$ )' un farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.



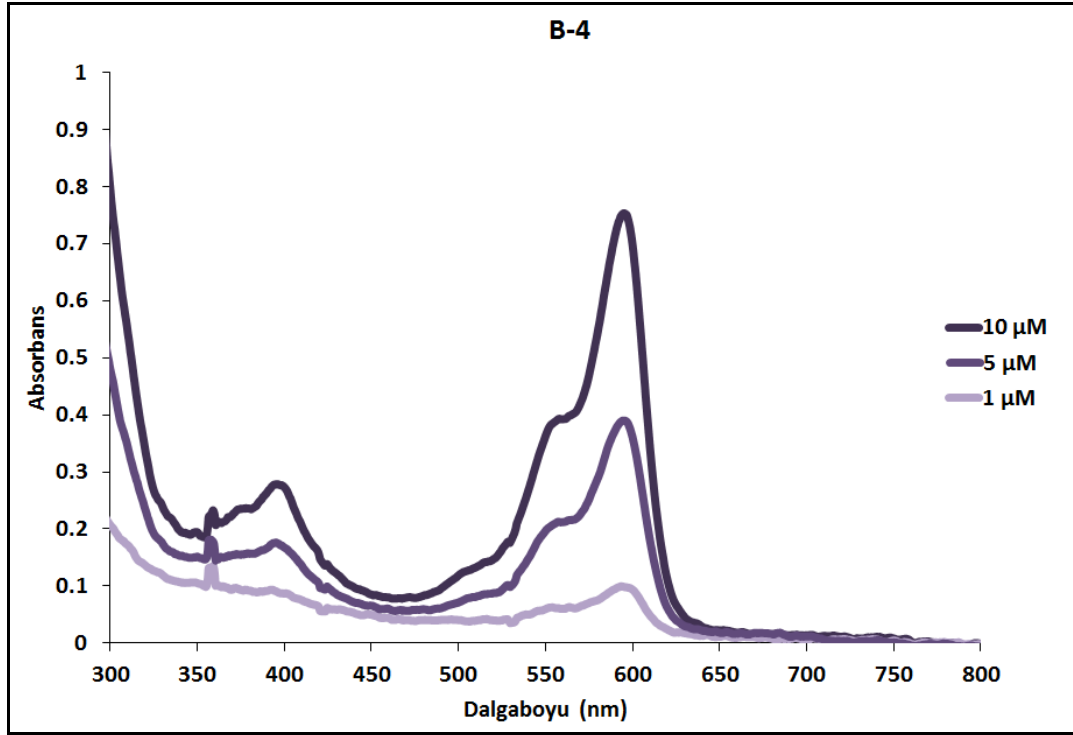
Şekil 6.151: Bileşik (P-5) ( $0.1\mu\text{M}$ )' in farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



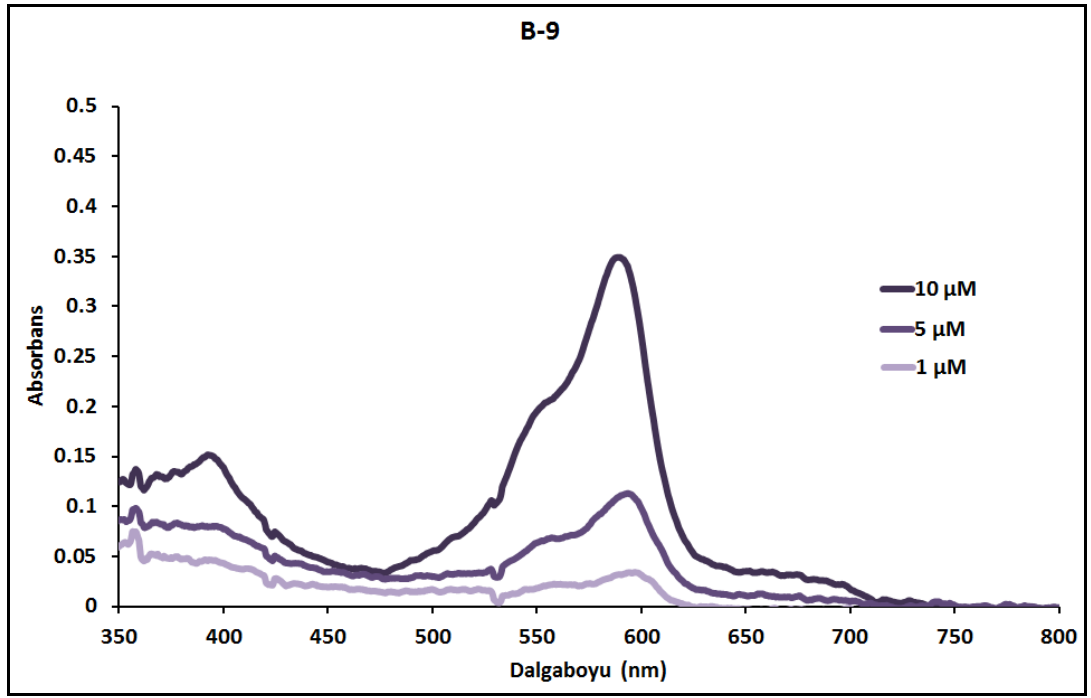
Şekil 6.152: Bileşik (P-5) ( $0.1\mu\text{M}$ )' in farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.

Seri-4 bileşiklerinin çözücü çalışması sonucu elde edilen absorpsiyon ve emisyon spektrumlarına bakıldığında her bir bileşik için THF' nin iyi bir çözücü olduğu görüldü

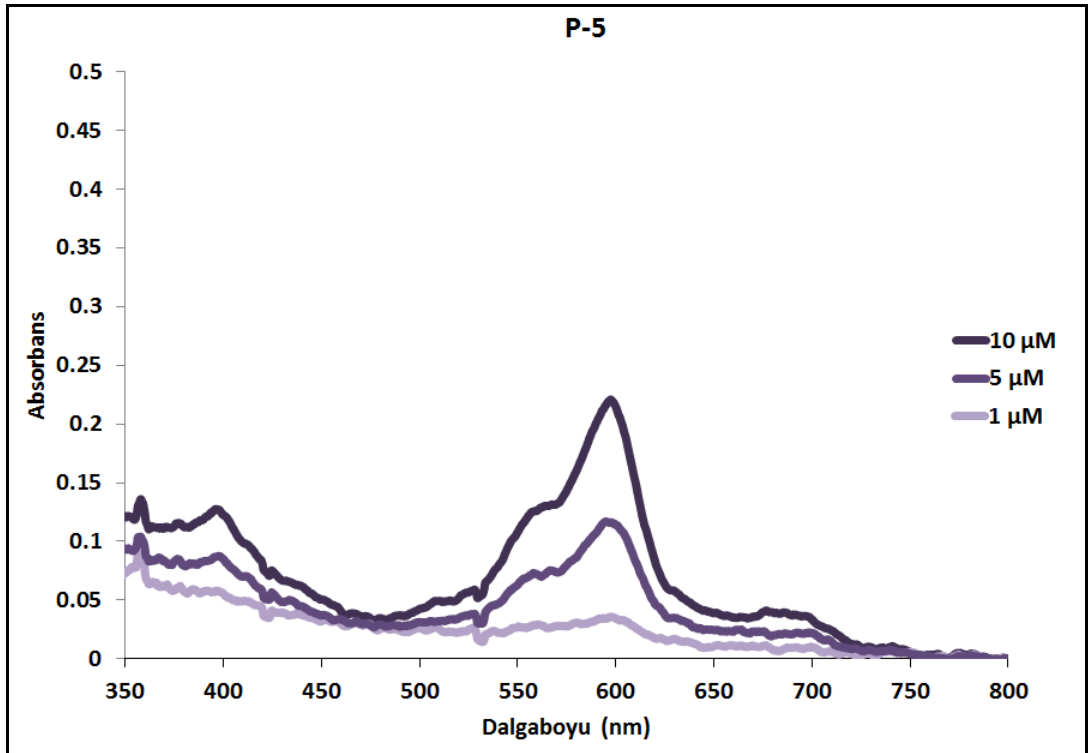
ve THF' de farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumları incelendi ve maksimum dalga boyundaki absorbansla konsantrasyon arasındaki değişimin Lambert-Beer yasasına uygun olduğu görüldü (Şekil 6.153-Şekil 6.155).



Şekil 6.153: Bileşik (B-4)' ün THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

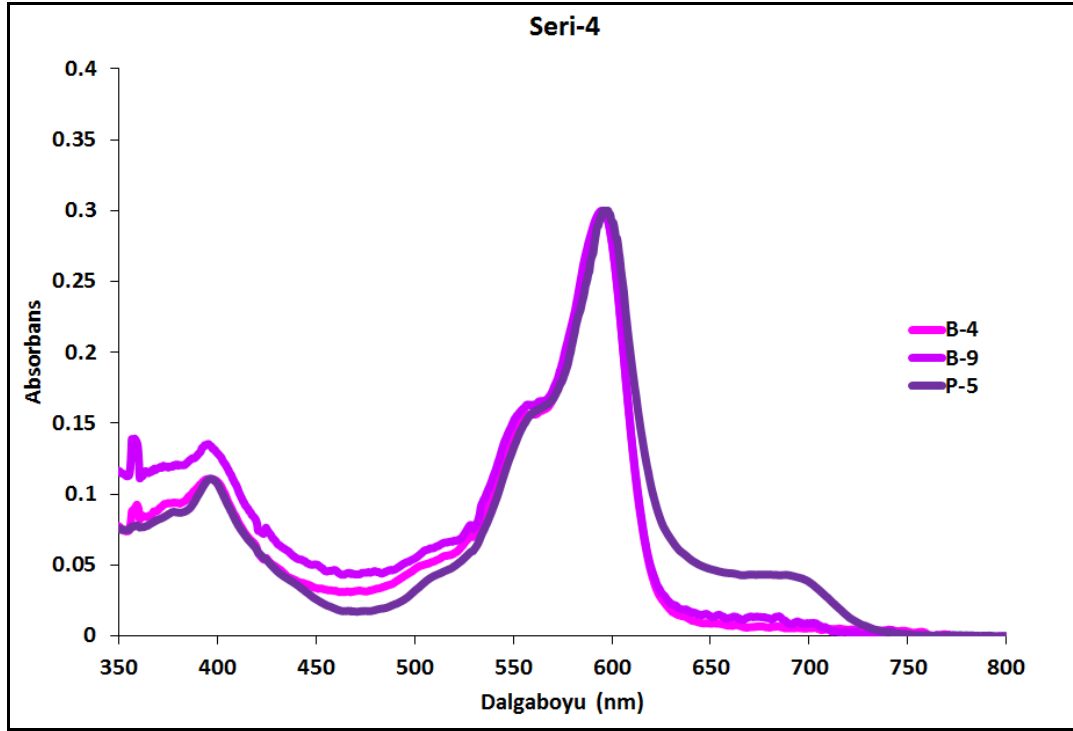


Şekil 6.154: Bileşik (B-9)' un THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

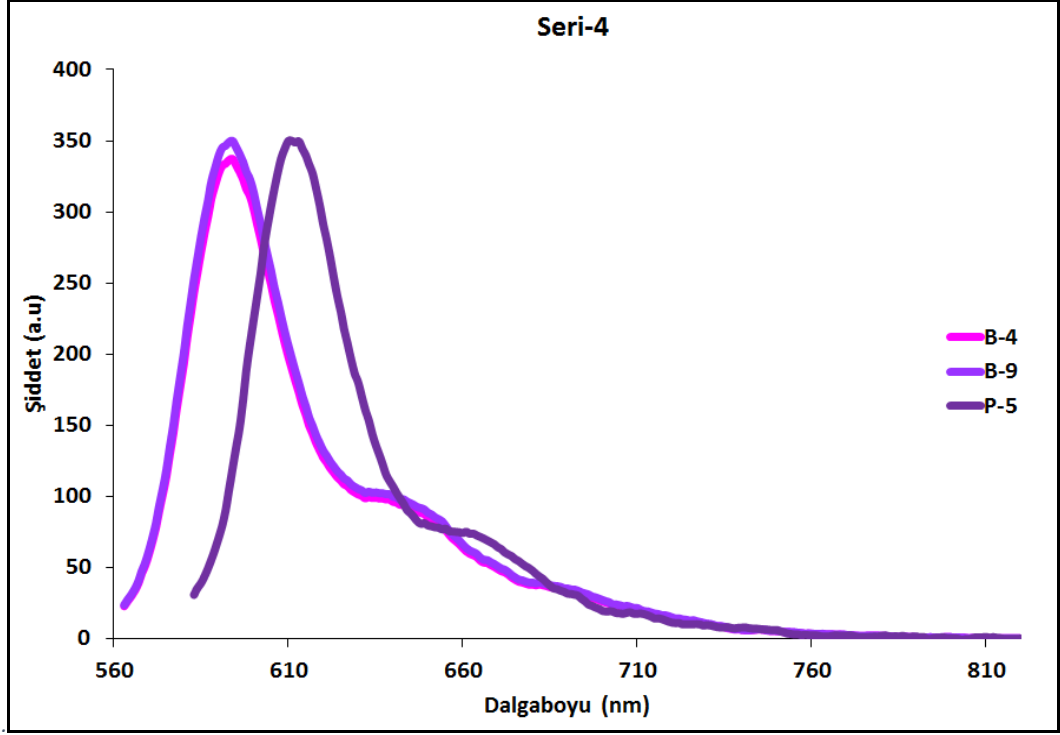


Şekil 6.155: Bileşik (P-5)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

Daha sonra bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları 0.1  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda THF' de incelendi (Şekil 6.156-6.157) ve floresans ömürleri ölçüldü (Şekil 6.158-Şekil 6.160).

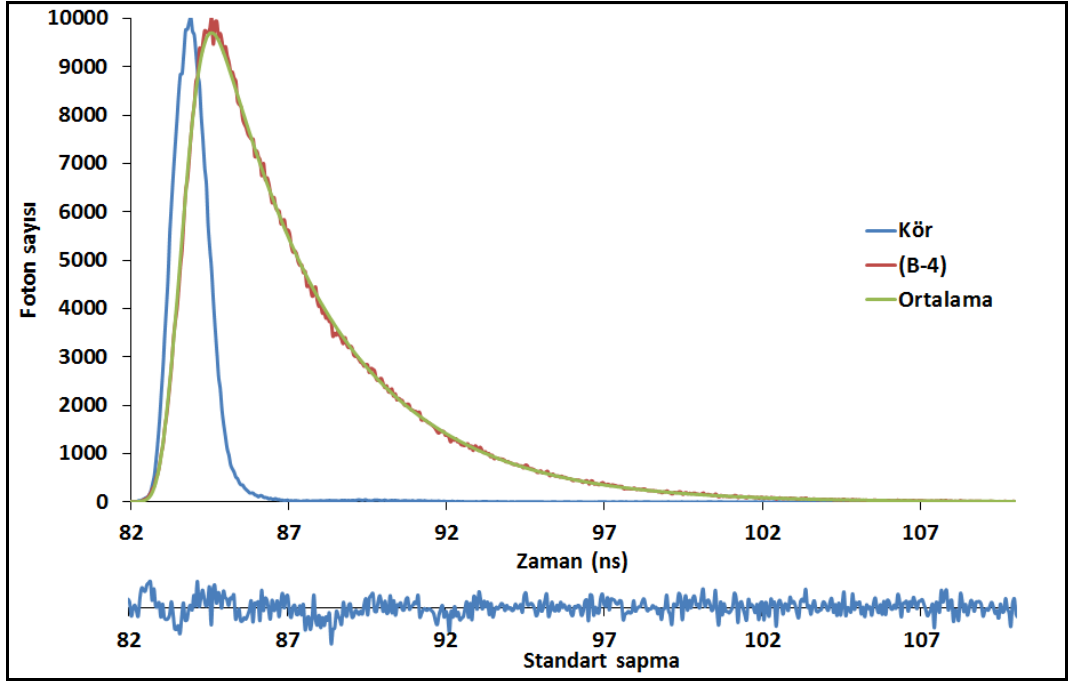


Şekil 6.156: Seri-4 bileşiklerinin (0.1  $\mu\text{M}$ ) THF' de incelenmiş normalize UV-Vis spektrumu.

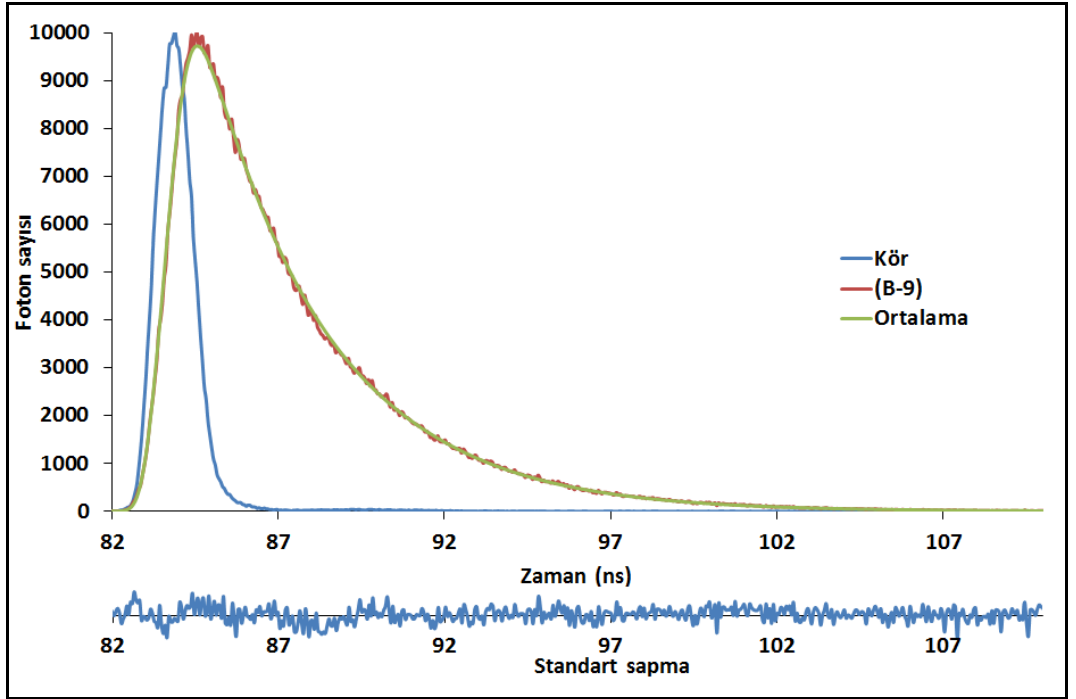


Şekil 6.157: Seri-4 Bileşiklerinin (0.1 µM) THF’ de incelenmiş normalize emisyon spektrumu.

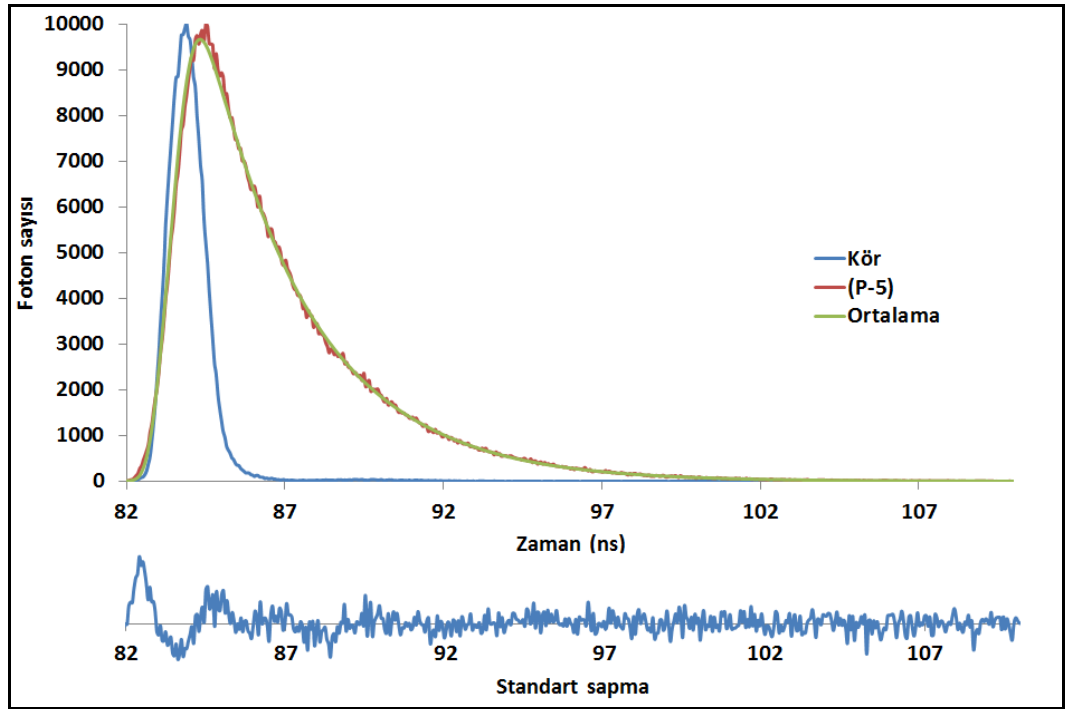
Seri-4 bileşiklerinin THF’ de incelenen UV-Vis ve floresans spektrumlarına bakıldığında maksimum absorbands dalgaboyunun bileşik (B-4), bileşik (B-9) ve bileşik (P-5) için 595 nm civarında olduğu gözlenirken; maksimum emisyon dalgaboyunun bileşik (B-4) ve bileşik (B-9) için 593 nm, bileşik (P-5) için ise 611 nm olarak gözlemlendi. Bileşik (P-5)’ in emisyon dalgaboyunun bileşik (B-4) ve bileşik (B-9) ile karşılaştırıldığında 18 nm kırmızıya kaydığı görülmektedir. Bu kaymanın sebebi bileşik (P-5)’ in içerdiği piren moleküllerinden kaynaklanan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleridir.



Şekil 6.158: Bileşik (B-4)' ün floresans ömür spektrumu.



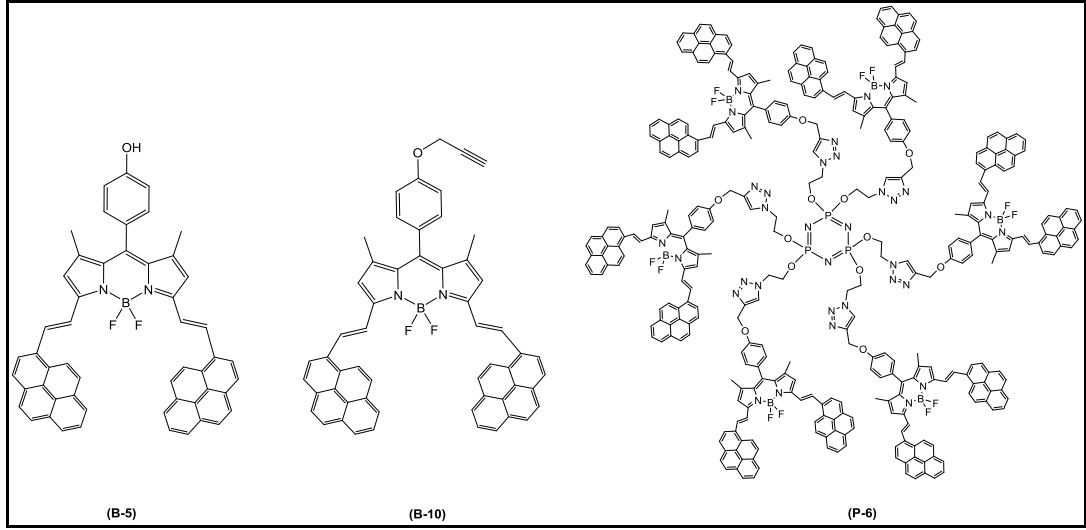
Şekil 6.159: Bileşik (B-9)' un floresans ömür spektrumu.



Şekil 6.160: Bileşik (P-5)' in floresans ömür spektrumu.

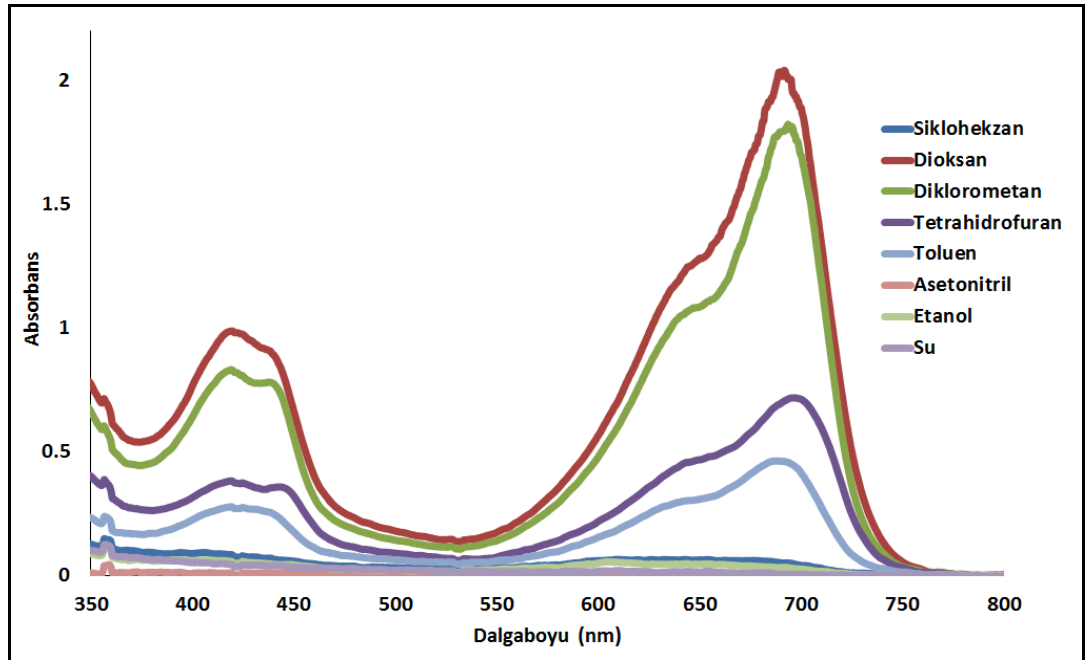
Bileşiklerin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) THF' de çalışıldı ve standart olarak çinko-ftalosiyenin kullanıldı. Kuantum verimleri bileşik (B-4) için 0.48, bileşik (B-9) için 0.90 ve bileşik (P-5) için 0.98 olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyal hesaplama ile  $3.574 \pm 0.005$  ns (B-4),  $3.615 \pm 0.004$  (B-9) ve  $3.159 \pm 0.005$  ns (P-5) olarak bulundu.

#### 6.2.1.5. Seri-5 (B-5, B-10 ve P-6) Bileşikleri

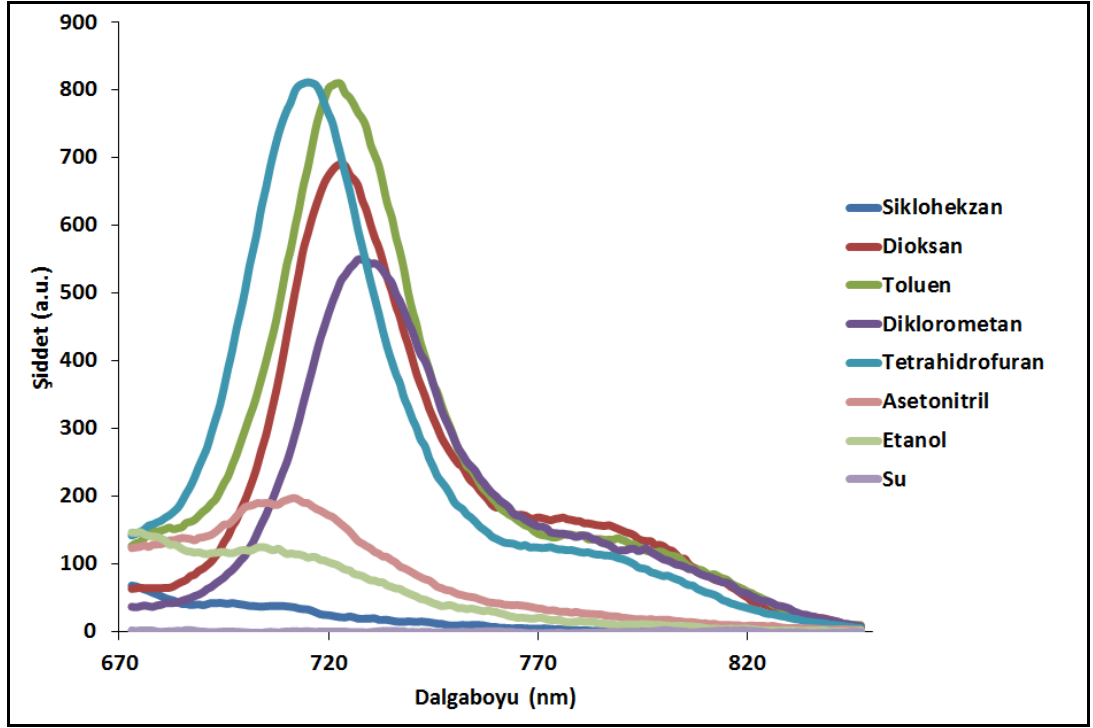


Şekil 6.161: Seri-5 bileşikleri.

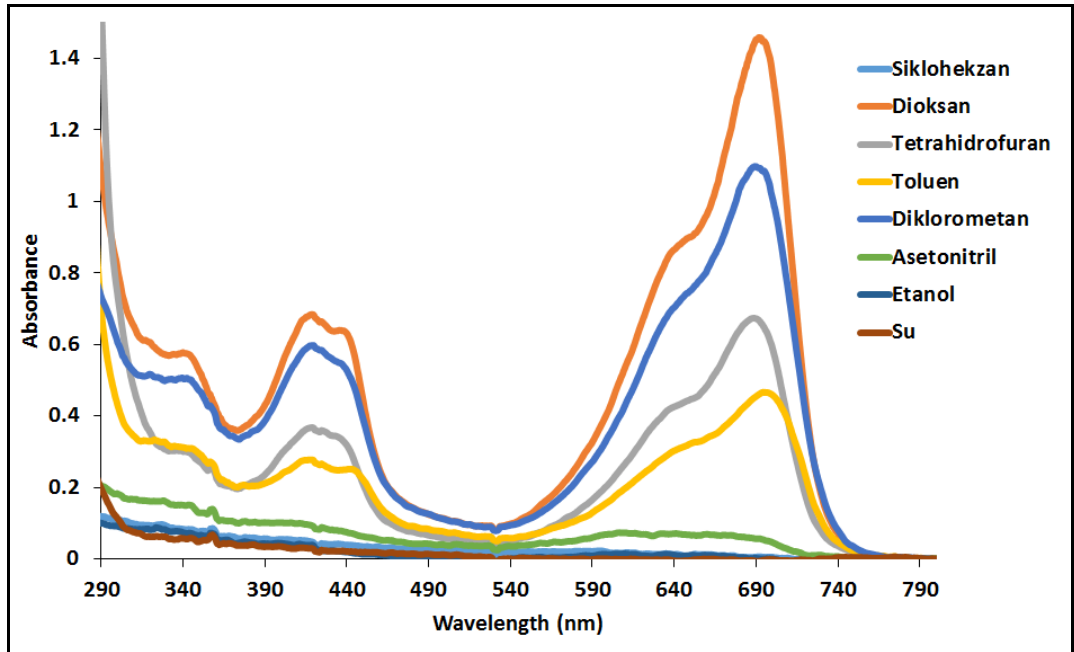
Seri-5 (B-5, B-10 ve P-6) bileşiklerinin (Şekil 6.161) fotofiziksel özelliklerini incelerken öncelikle çözücü çalışması yapıldı. Her bir bileşik için farklı çözücülerde absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelendi (Şekil 6.162-6.167).



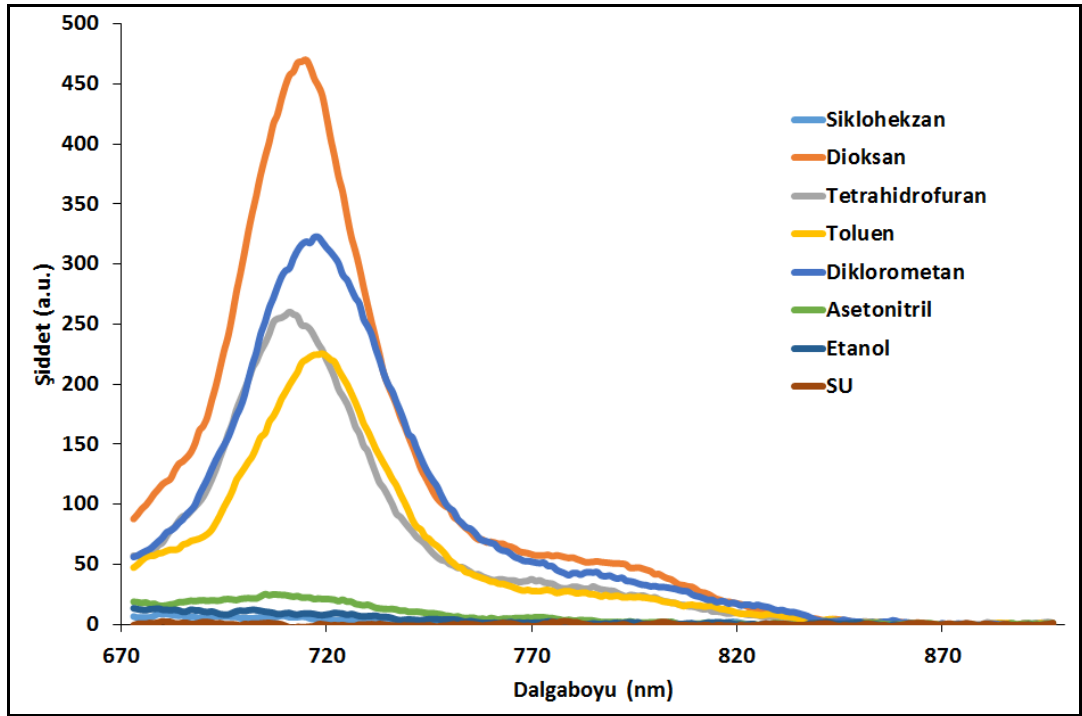
Şekil 6.162: Bileşik (B-5) (0.1µM)' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



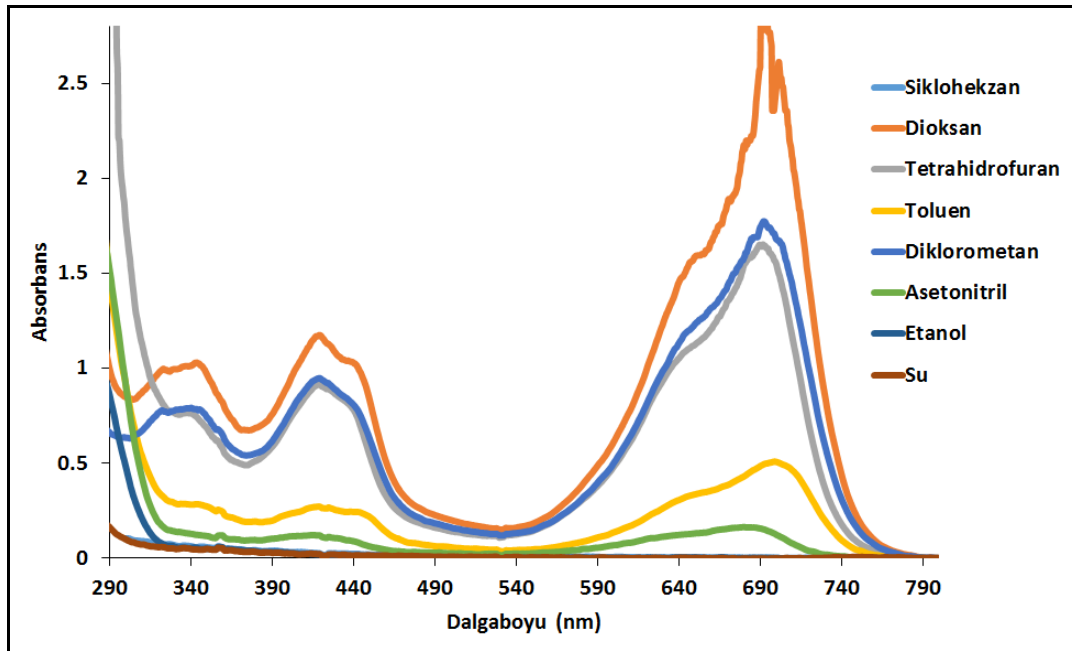
Şekil 6.163: Bileşik (B-5) ( $0.1\mu\text{M}$ )' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.



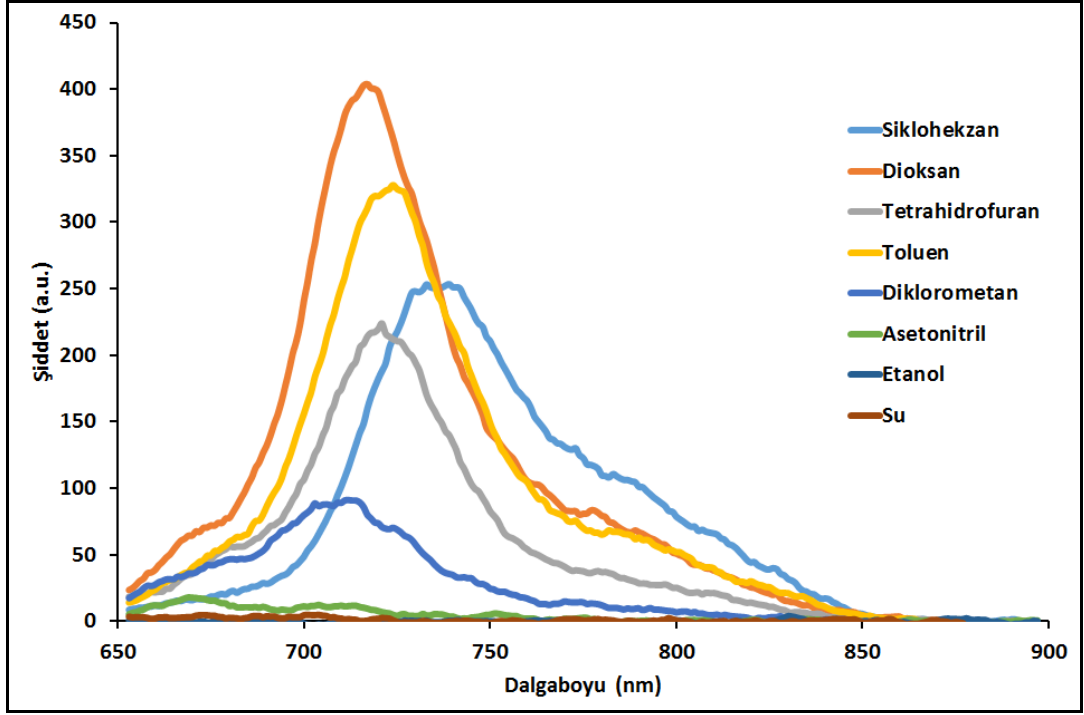
Şekil 6.164: Bileşik (B-10) ( $0.1\mu\text{M}$ )' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 6.165: Bileşik (B-10) ( $0.1\mu\text{M}$ )' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.

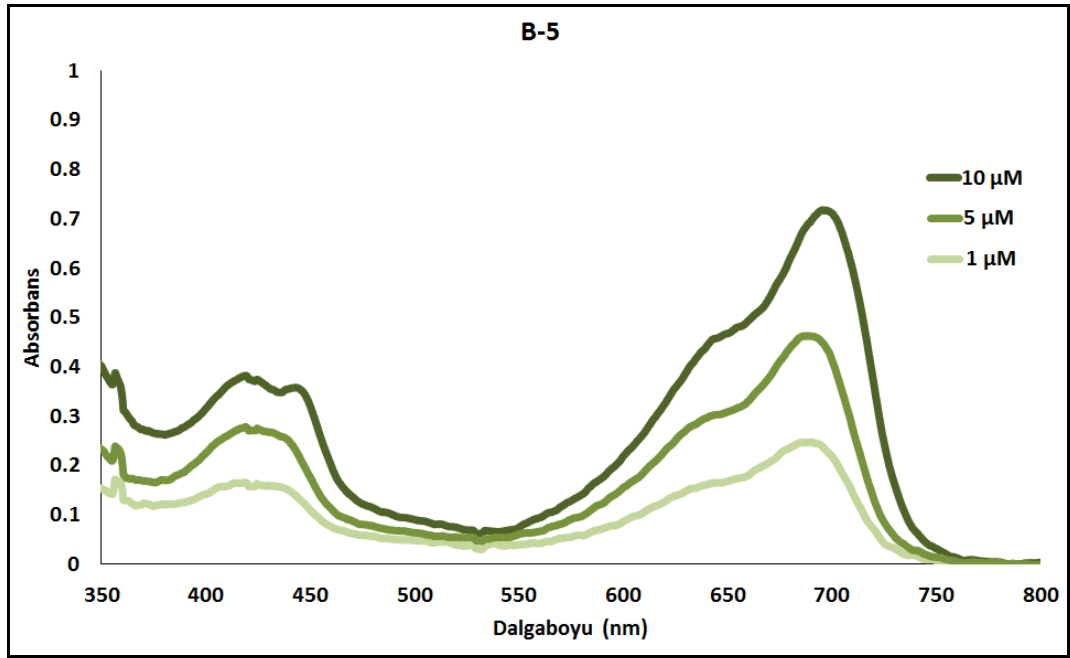


Şekil 6.166: Bileşik (P-6) ( $0.1\mu\text{M}$ )' ün farklı çözücülerde incelenmiş absorpsiyon spektrumu.

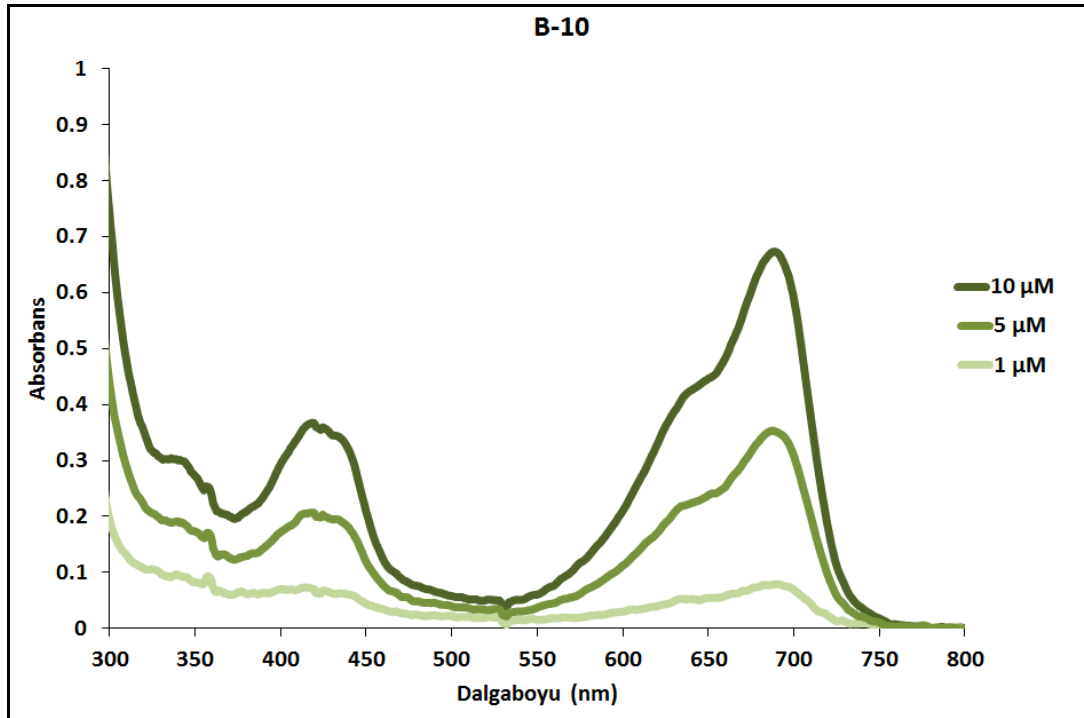


Şekil 6.167: Bileşik (P-6) (0.1 $\mu$ M)' ün farklı çözücülerde incelenmiş emisyon spektrumu.

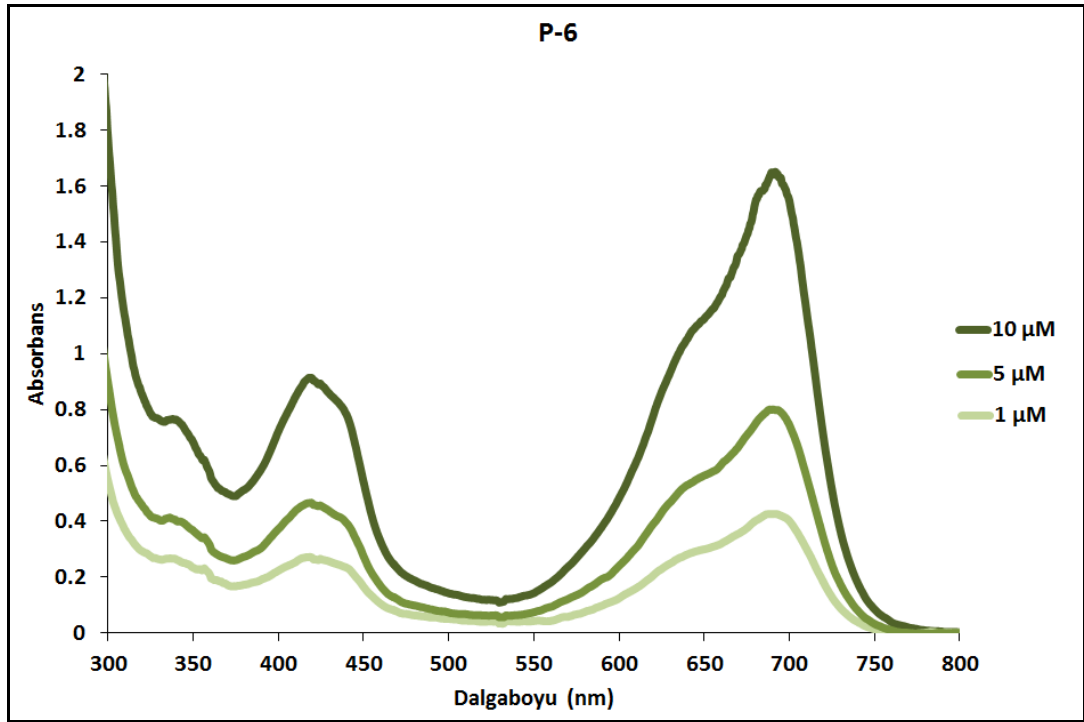
Seri-5 bileşiklerinin çözücü çalışması sonucu elde edilen absorpsiyon ve emisyon spektrumlarına bakıldığında her bir bileşik için THF' nin iyi bir çözücü olduğu görüldü ve THF' de farklı konsantrasyonlarda ki (1  $\mu$ M-10  $\mu$ M) absorpsiyon spektrumları incelendi ve maksimum dalga boyundaki absorpsiyonla konsantrasyon arasındaki değişimin Lambert-Beer yasasına uygun olduğu görüldü (Şekil 6.168-Şekil 6.170).



Şekil 6.168: Bileşik (B-5)' in THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

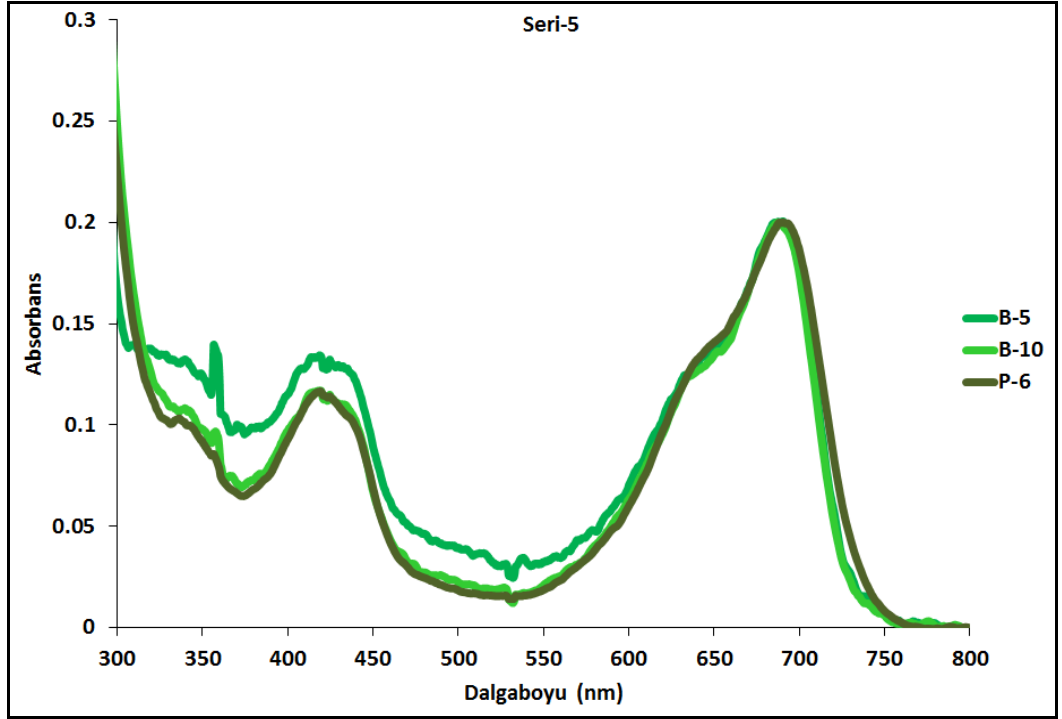


Şekil 6.169: Bileşik (B-10)' un THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

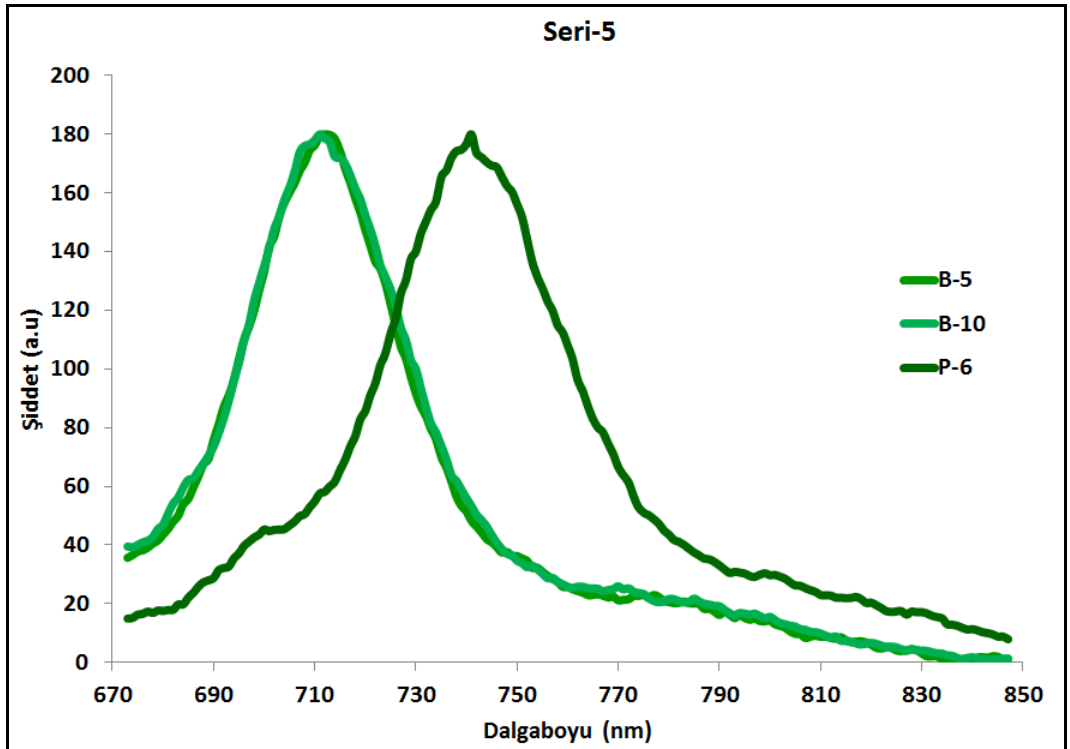


Şekil 6.170: Bileşik (P-6)' nın THF' de farklı konsantrasyonlarda incelenmiş UV-Vis spektrumu.

Daha sonra bu bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları 0.1  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda THF' de incelendi (Şekil 6.171-6.172) ve floresans ömürleri ölçüldü (Şekil 6.173-Şekil 6.175).

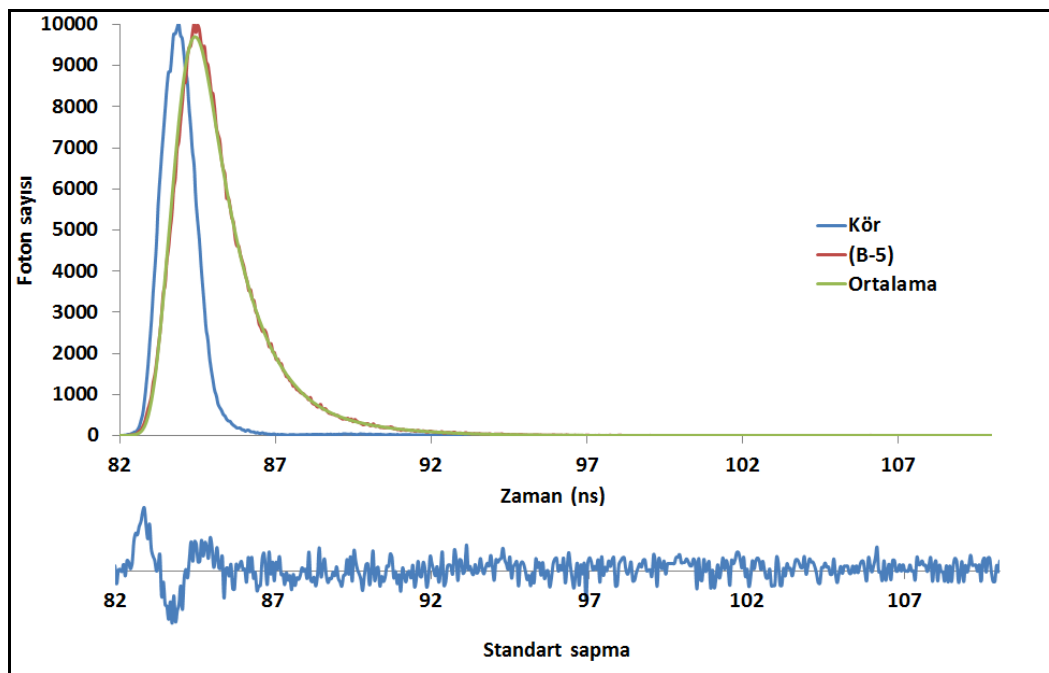


Şekil 6.171: Seri-5 bileşiklerinin (0.1 µM) THF' de incelenmiş normalize UV-Vis spektrumu.

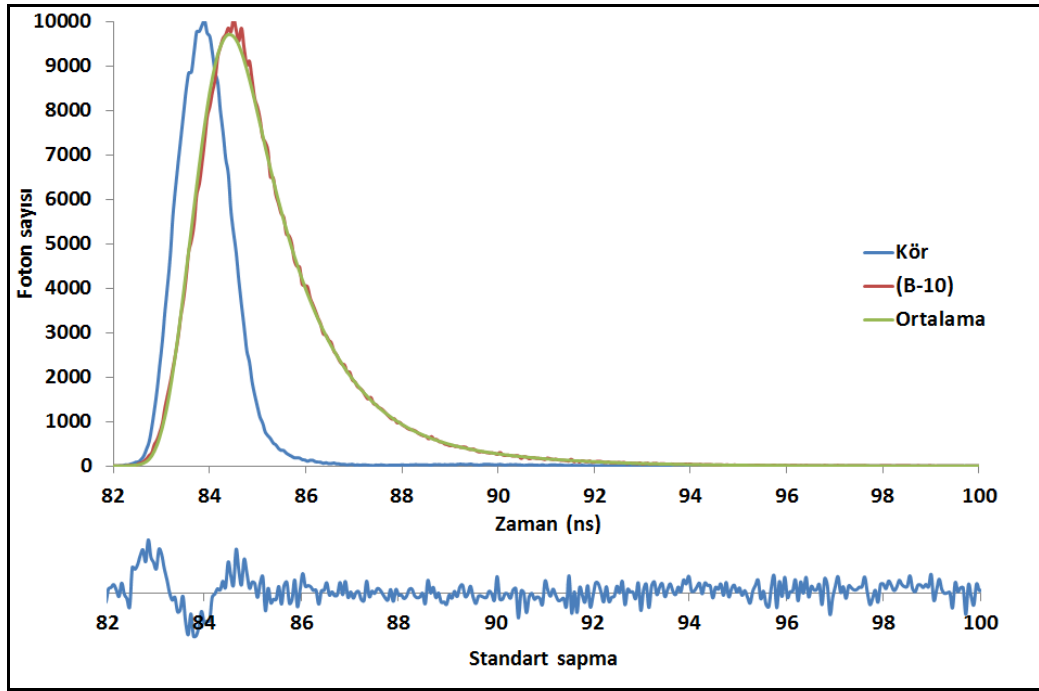


Şekil 6.172: Seri-5 bileşiklerinin (0.1 µM) THF' de incelenmiş normalize emisyon spektrumu.

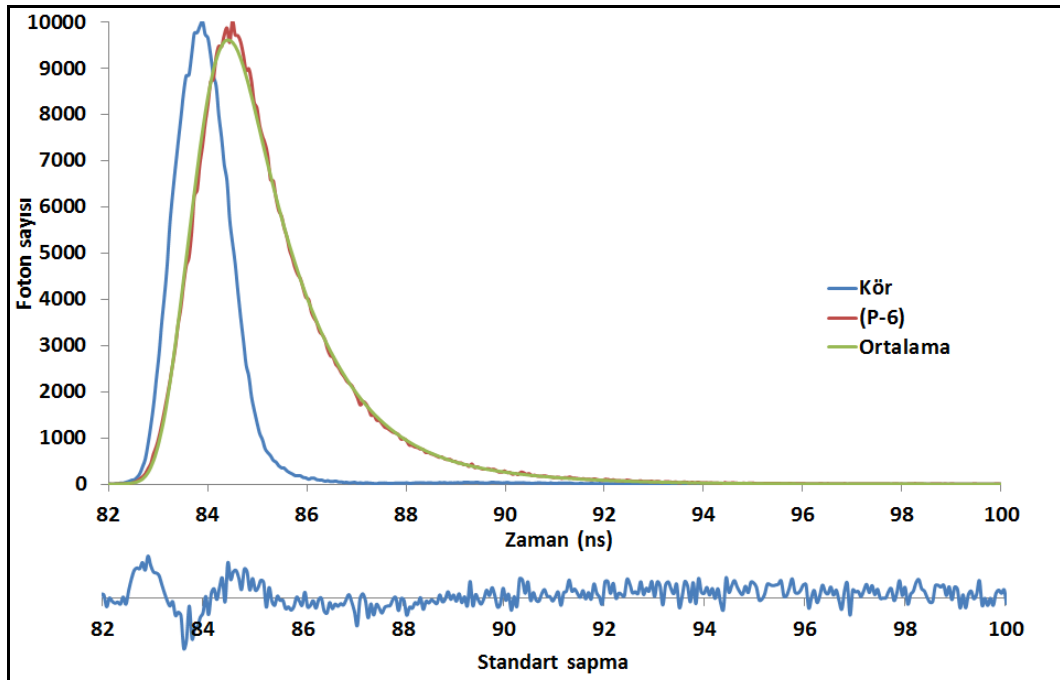
Seri-5 bileşiklerinin THF' de incelenen UV-Vis ve floresans spektrumlarına bakıldığında maksimum absorbands dalgaboyunun bileşik (B-5), bileşik (B-10) ve bileşik (P-6) için 690 nm civarında olduğu gözlenirken; maksimum emisyon dalgaboyunun bileşik (B-5) ve bileşik (B-10) için 712 nm, bileşik (P-6) için ise 740 nm olarak gözlemlendi. Bileşik (P-6)' in emisyon dalgaboyunun bileşik (B-5) ve bileşik (B-10) ile karşılaştırıldığında 28 nm daha kırmızıya kaydığı görülmektedir. Bu kaymanın sebebi bileşik (P-6)' nın içerdiği piren moleküllerinden kaynaklanan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleridir.



Şekil 6.173: Bileşik (B-5)' in floresans ömür spektrumu.



Şekil 6.174: Bileşik (B-10)' un floresans ömür spektrumu.



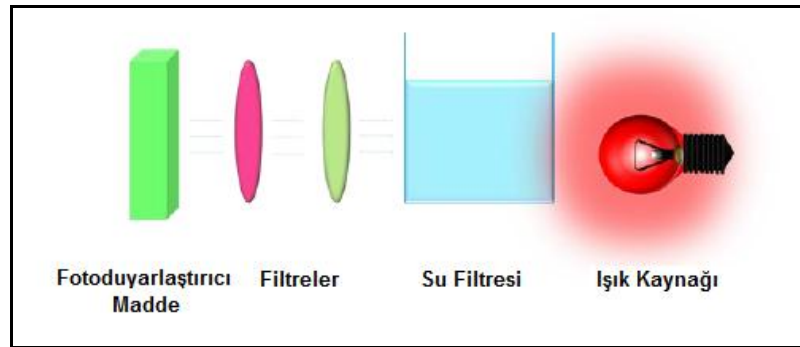
Şekil 6.175: Bileşik (P-6)' nın floresans ömür spektrumu.

Bileşiklerin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) THF' de çalışıldı ve standart olarak çinko-ftalosiyenin kullanıldı. Kuantum verimleri bileşik (B-5) için 0.68, bileşik (B-10) için 0.62 ve bileşik (P-6) için 0.03 olarak hesaplandı. Floresans ömürleri ise

doğrudan ölçüm yapılarak, mono eksponansiyal hesaplama ile  $1.180 \pm 0.030$  ns (B-5),  $1.190 \pm 0.020$  (B-10) ve  $1.339 \pm 0.003$  ns (P-6) olarak bulundu.

### 6.2.2. Fotokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

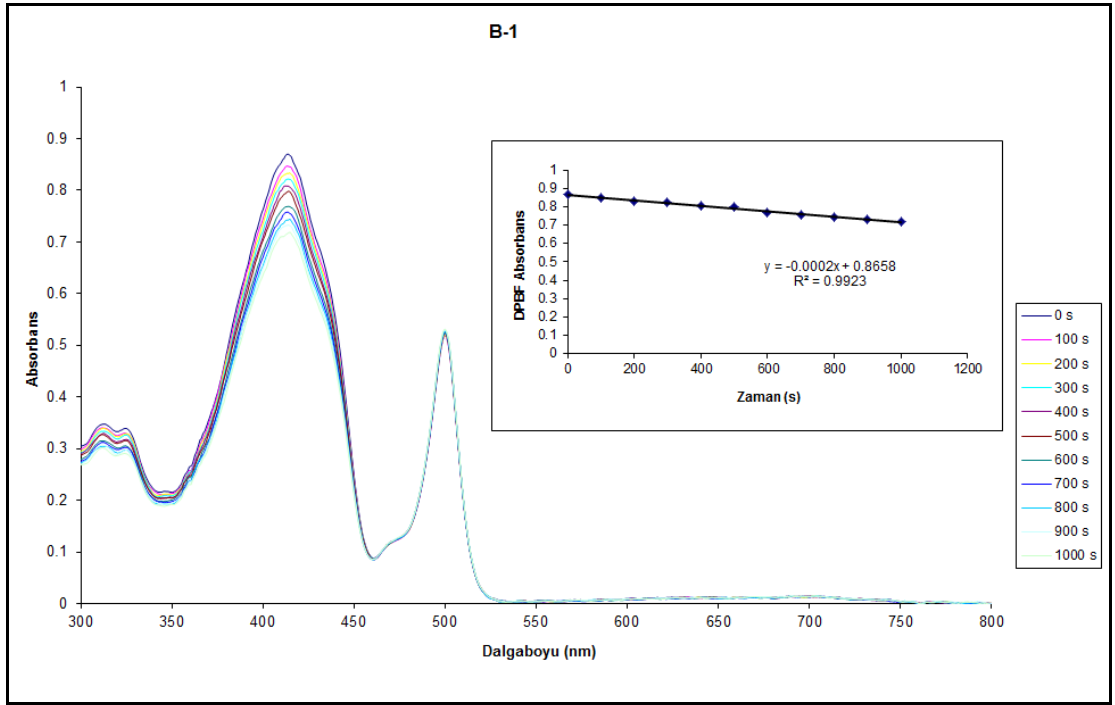
Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerden seri-1 (B-1, B-6, P-2), seri-2 (B-2, B-7, P-3) ve seri-3 (B-3, B-8, P-4) bileşiklerinin fotokimyasal özellikleri incelendi. Fotokimyasal özelliklerin incelenmesi için gereken ölçümleri yapmak üzere şekil 6.176' da gösterilen düzenek kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak 300W' lık bir lamba, ultraviyole ve infrared radyasyonlarını filtrelemek için 600 nm'lik bir filtre ve su filtresi kullanılmıştır. Buna ilaveten, ölçümleri yapılacak bileşiklerin dalga boyuna uygun olan ekstra bir filtre daha kullanılmıştır.



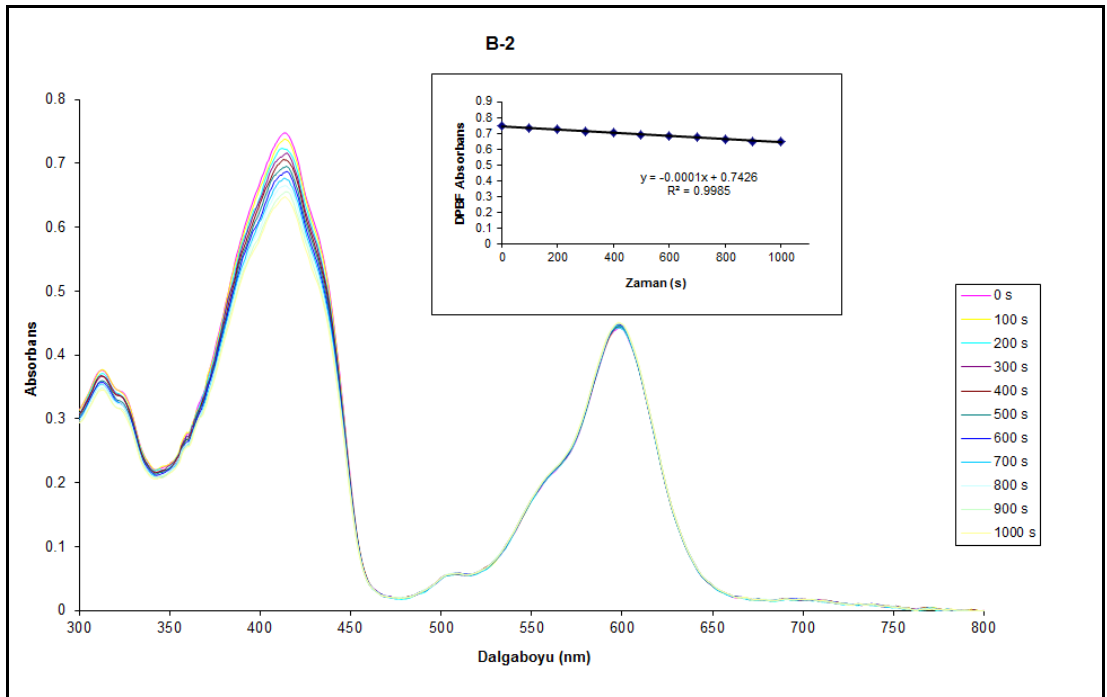
Şekil 6.176: Fotokimyasal ölçüm düzeneği.

Absorpsiyon ve emisyon spektrumları incelenen bileşiklerin singlet oksijen ölçümleri THF' de,  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda yapıldı. Bileşikler THF' de çözüldükten sonra içerisine DPBF (1,3-difenilisobenzofuran) bileşiği ilave edildi. DPBF bileşiği singlet oksijen ile reaksiyona girerek başka bir moleküle dönüştüğü için çözelti içerisindeki DPBF absorpsiyonu düştü ve DPBF absorpsiyonunun zamana karşı çizilen grafiğinden bileşiklerin singlet oksijen verimleri hesaplandı. DPBF bileşiğinin konsantrasyonu  $3 \times 10^{-5}$  M olarak ayarlandı. DPBF bileşiği ışığa çok hassas olduğu için DPBF çözeltileri karanlık ortamda hazırlandı. Daha sonra bu karışım belli zaman aralıklarıyla (her bileşik için farklı)  $2.115 \times 10^{15}$  photons  $s^{-1} cm^{-2}$  şiddetindeki ışığa maruz bırakılarak UV-Vis spektrumları alındı. DPBF bileşiğine ait  $\sim 417$  nm'deki

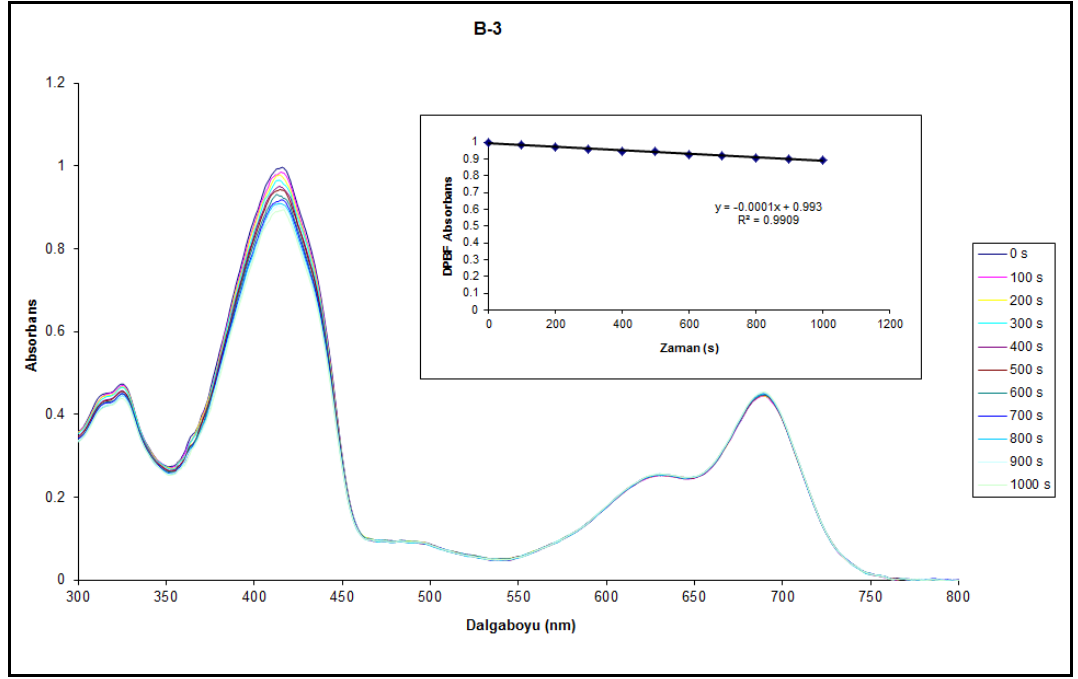
absorpsiyonunun deęiřimi incelendi. Sentezlenen bileşiklere ait singlet oksijen grafikleri aşağıda verilmiştir (şekil 6.177-185).



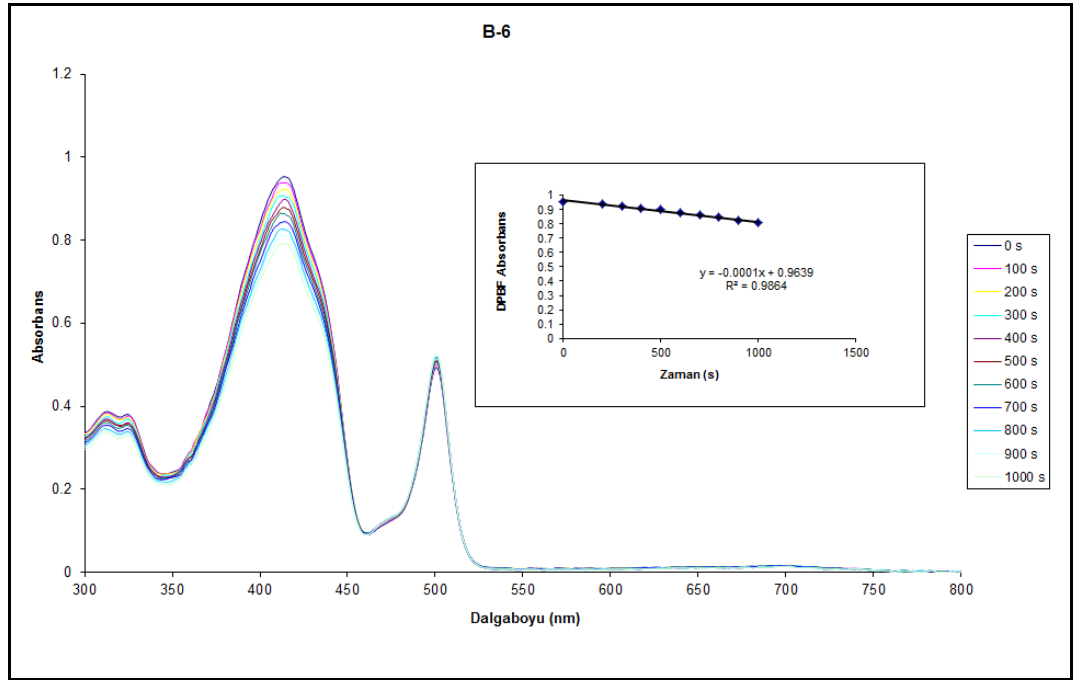
şekil 6.177: Bileşik (B-1)' in singlet oksijen grafiği.



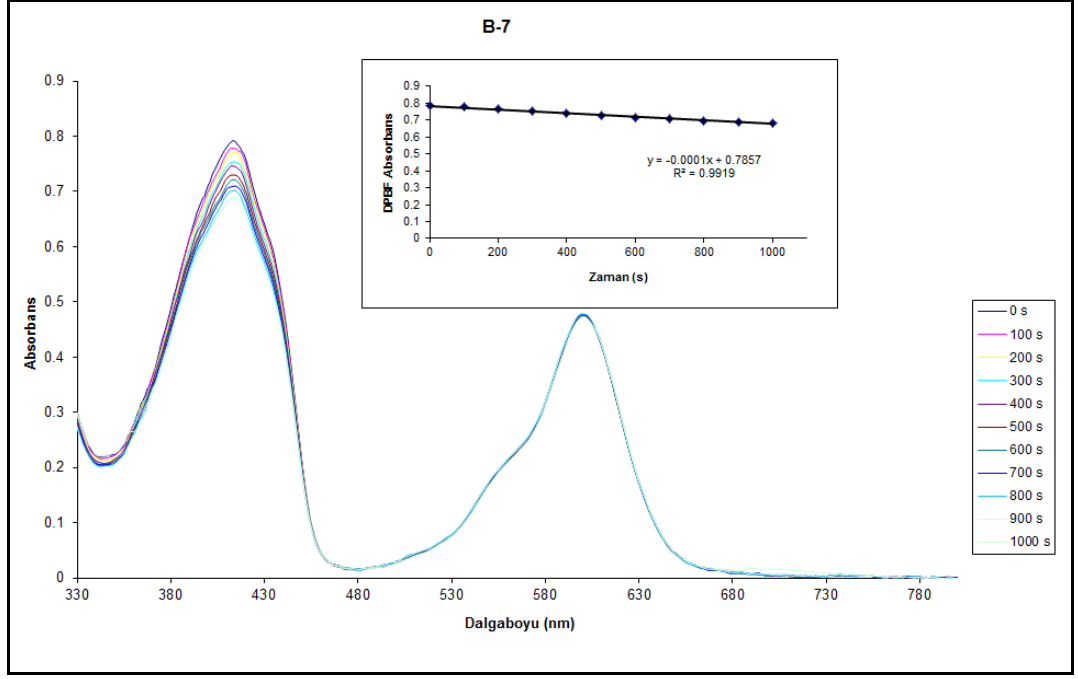
şekil 6.178: Bileşik (B-2)' nin singlet oksijen grafiği.



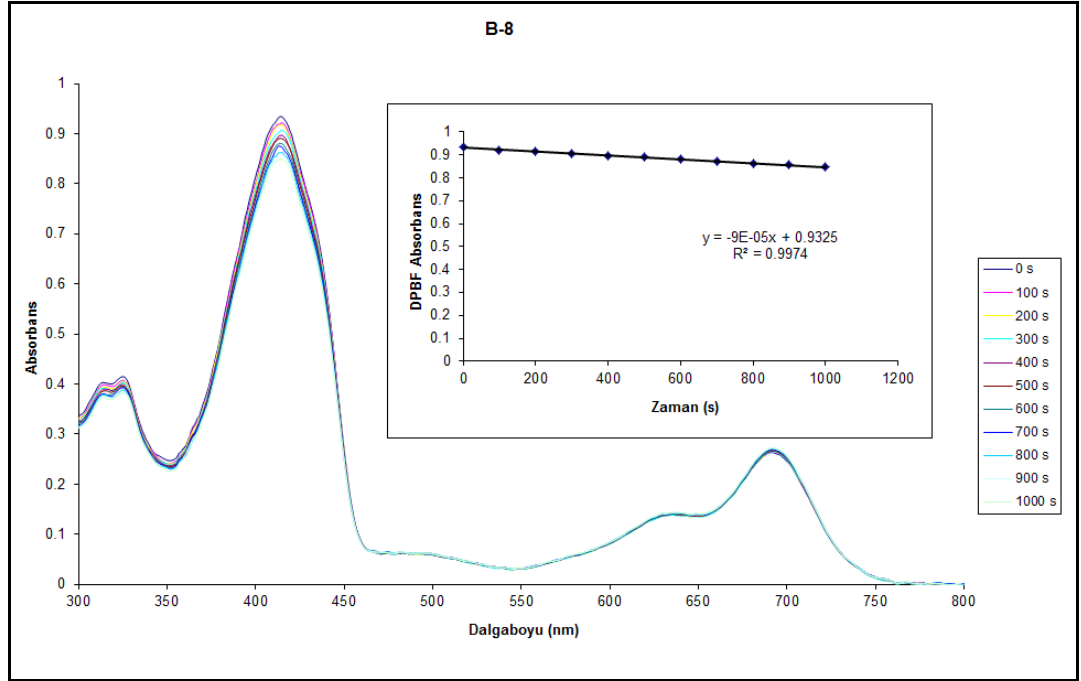
Şekil 6.179: Bileşik (B-3)' ün singlet oksijen grafiği.



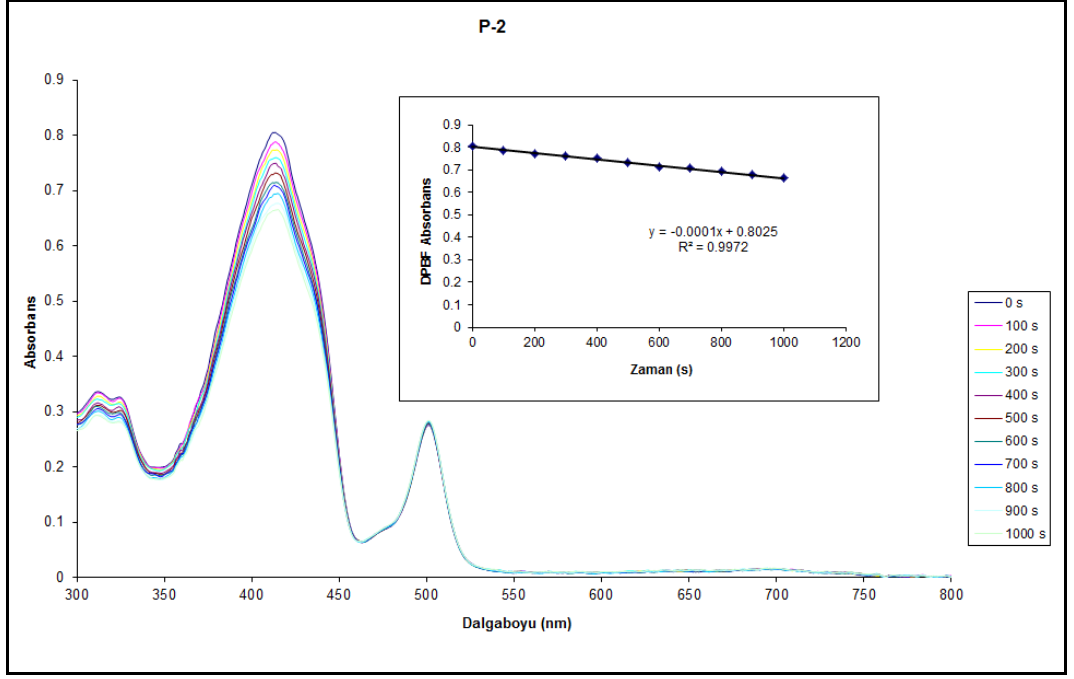
Şekil 6.180: Bileşik (B-6)' nın singlet oksijen grafiği.



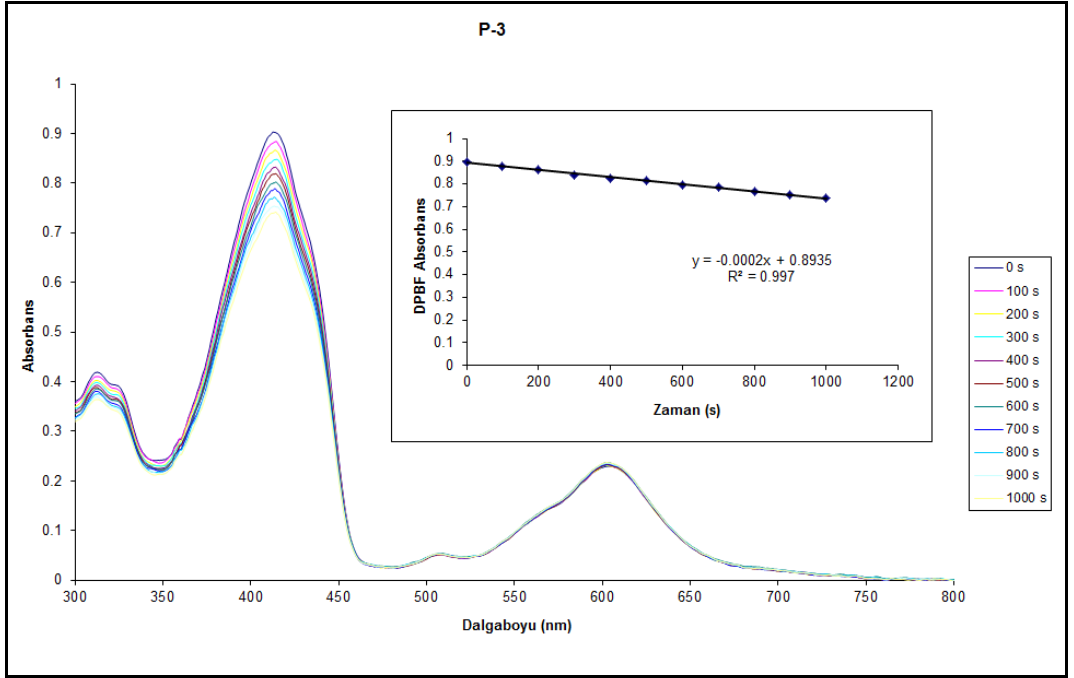
Şekil 6.181: 176Bileşik (B-7)' nin singlet oksijen grafiği.



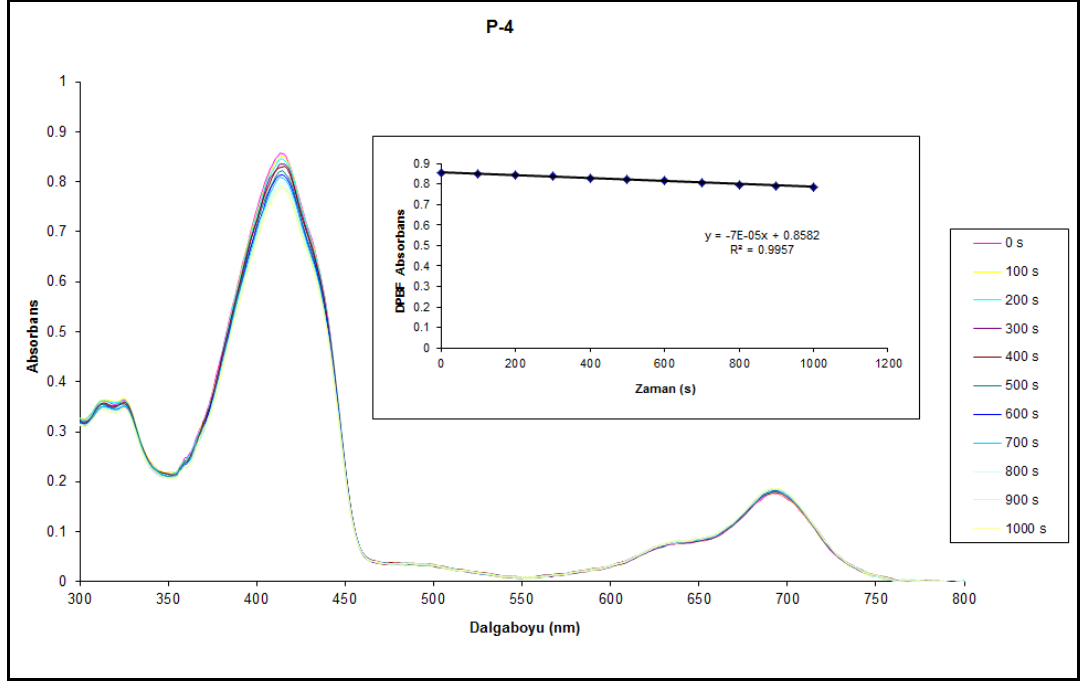
Şekil 6.182: Bileşik (B-8)' in singlet oksijen grafiği.



Şekil 6.183: Bileşik (P-2)' nin singlet oksijen grafiği.

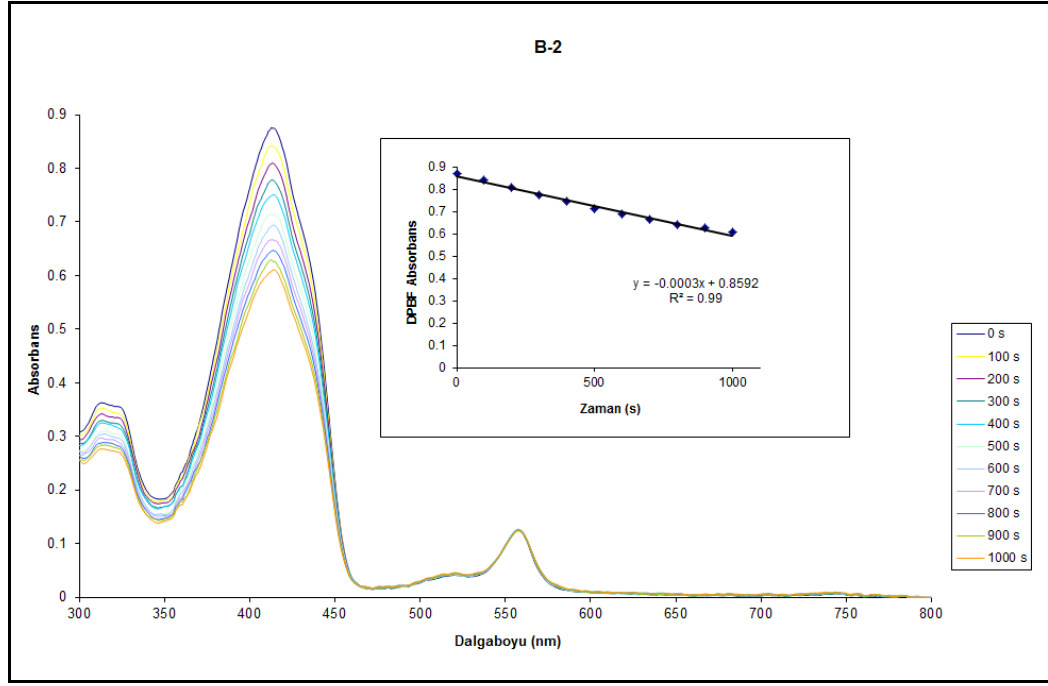


Şekil 6.184: Bileşik (P-3)' ün singlet oksijen grafiği.

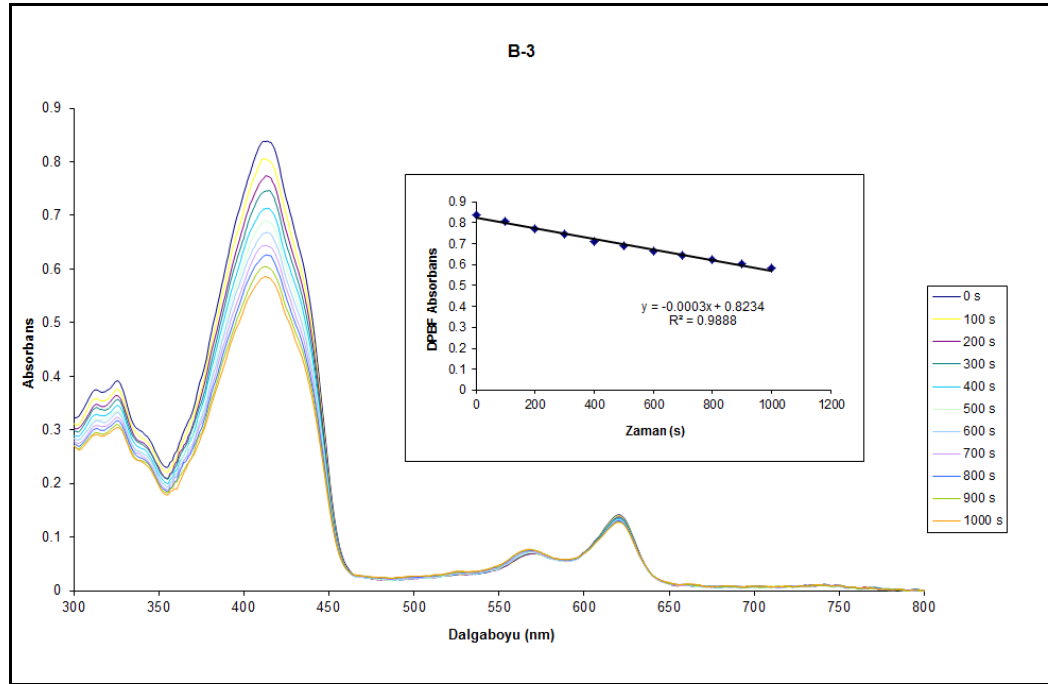


Şekil 6.185: Bileşik (P-4)' ün singlet oksijen grafiği.

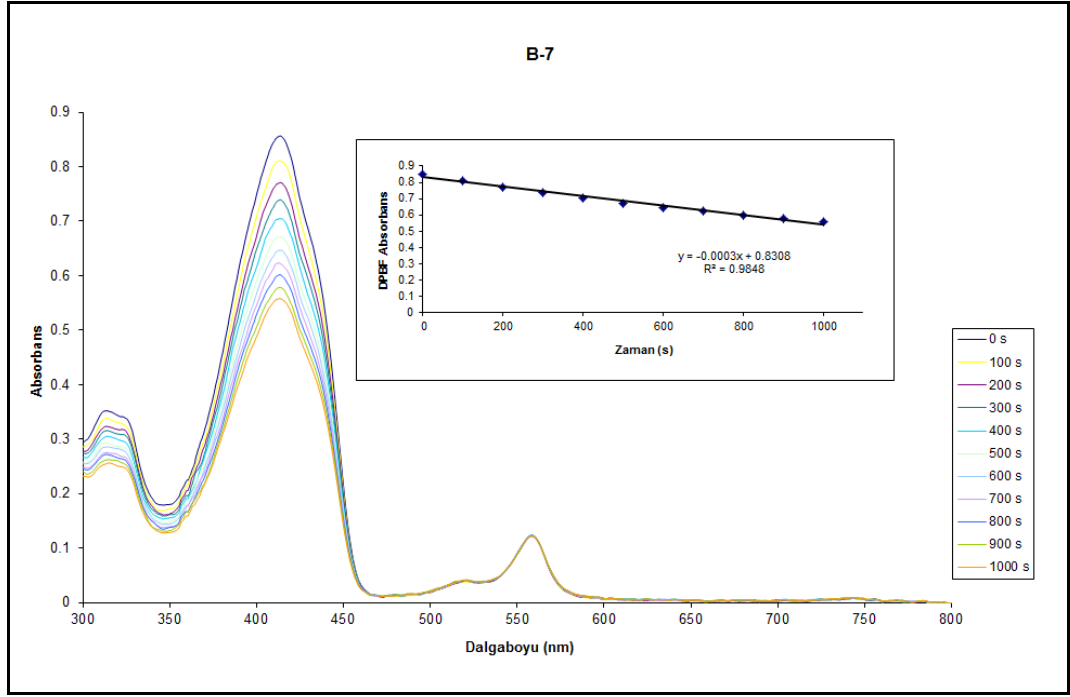
Asit ilavesiyle absorpsiyon ve emisyonunda değişiklik görülen bileşiklerin (B-2, B-3, B-7, B-8, P-3 ve P-4) asit ilave edildikten sonra singlet oksijen ölçümleri yapıldı. Bu çalışma THF' de,  $5 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda yapıldı. Singlet oksijen grafiklerine bakıldığında bileşiklere asit ilavesi yapıldıktan sonra DPBF absorbanslarının zamanla daha fazla düştüğü gözlemlendi. Bileşiklerin asit ilavesinden sonra incelenen singlet oksijen grafikleri aşağıda verilmiştir (Şekil 6.186-6.191).



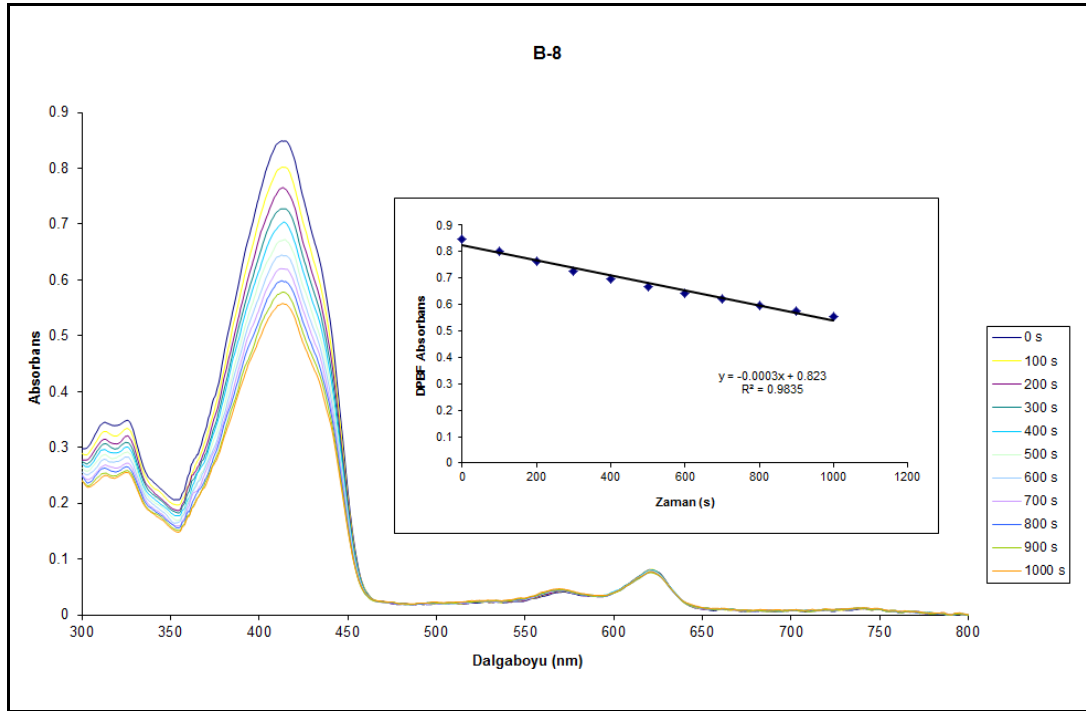
Şekil 6.186: Bileşik (B-2)' nin asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.



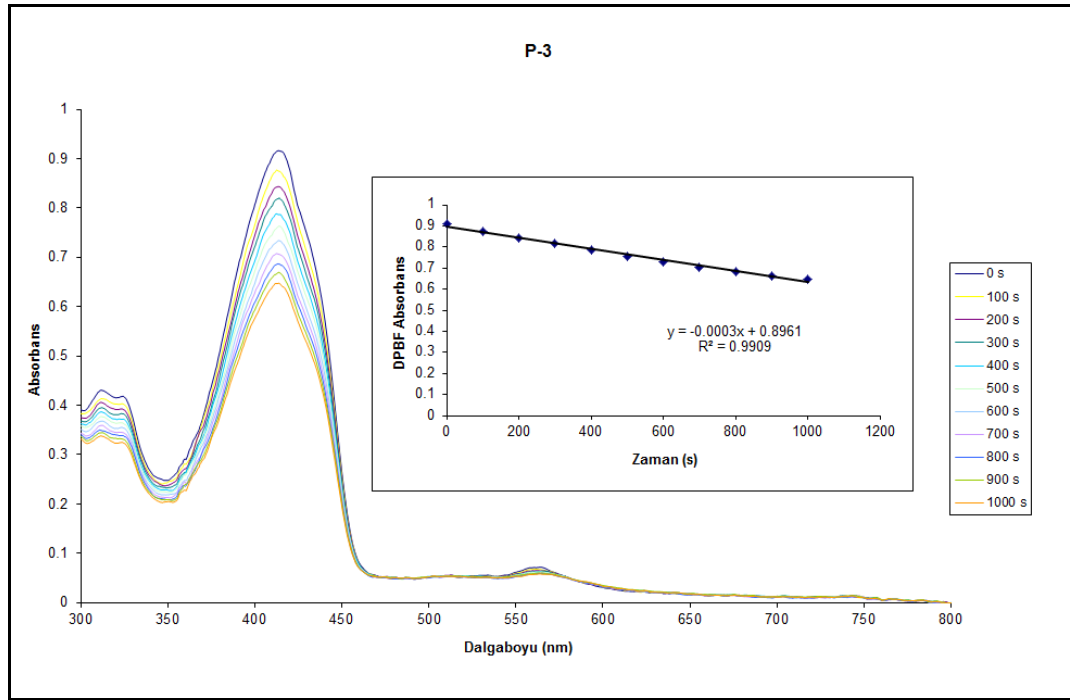
Şekil 6.187: Bileşik (B-3)' ün asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.



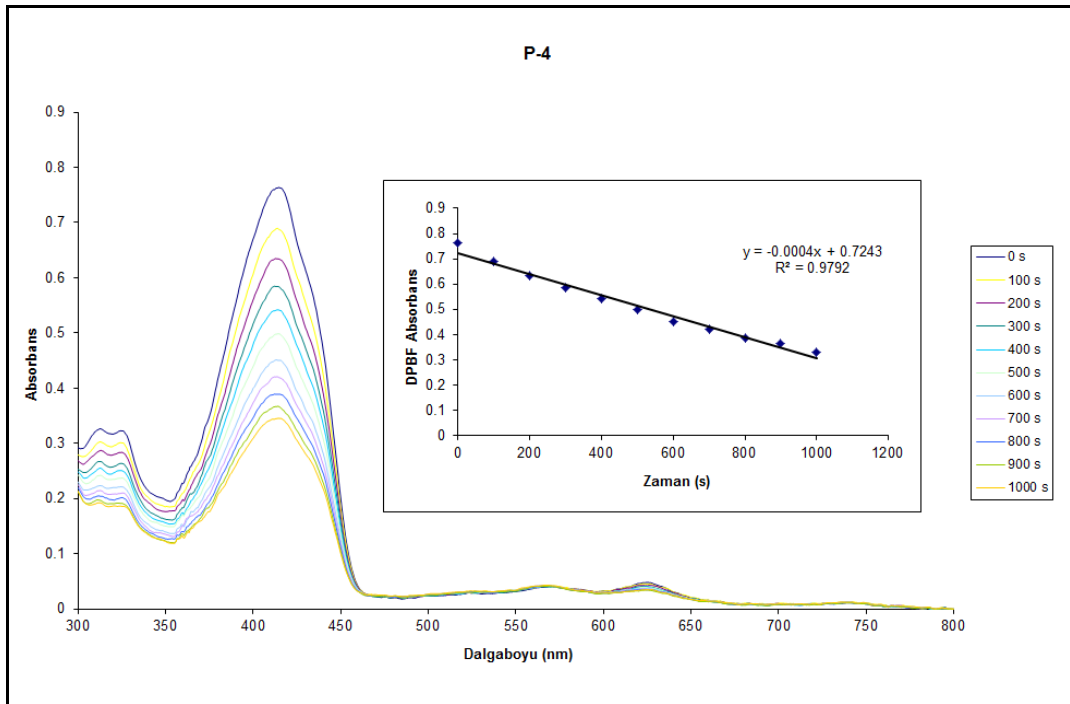
Şekil 6.188: Bileşik (B-7)' nin asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.



Şekil 6.189: Bileşik (B-8)' in asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.



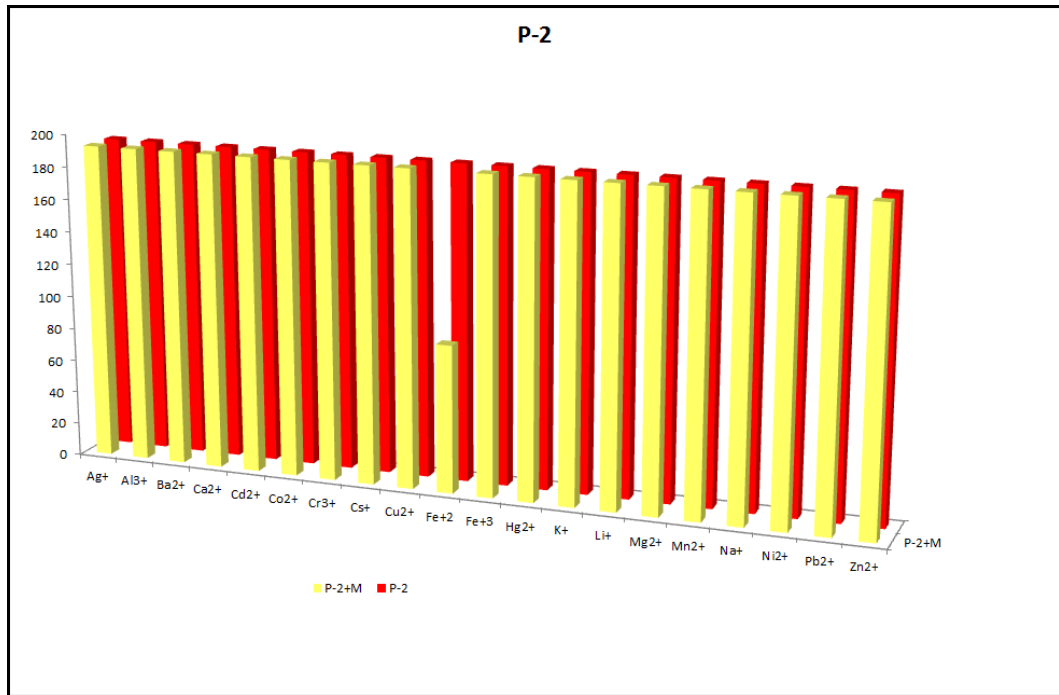
Şekil 6.190: Bileşik (P-3)' ün asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.



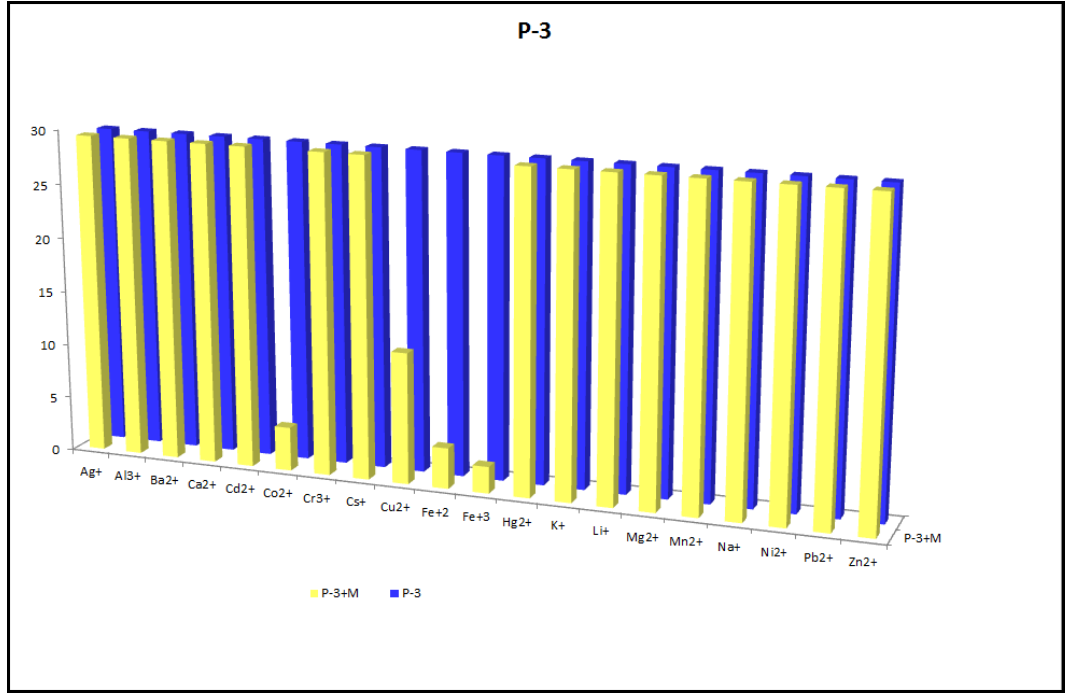
Şekil 6.191: Bileşik (P-4)' ün asit ilavesiyle incelenmiş singlet oksijen grafiği.

### 6.2.3. Kemosensör Özelliklerin İncelenmesi

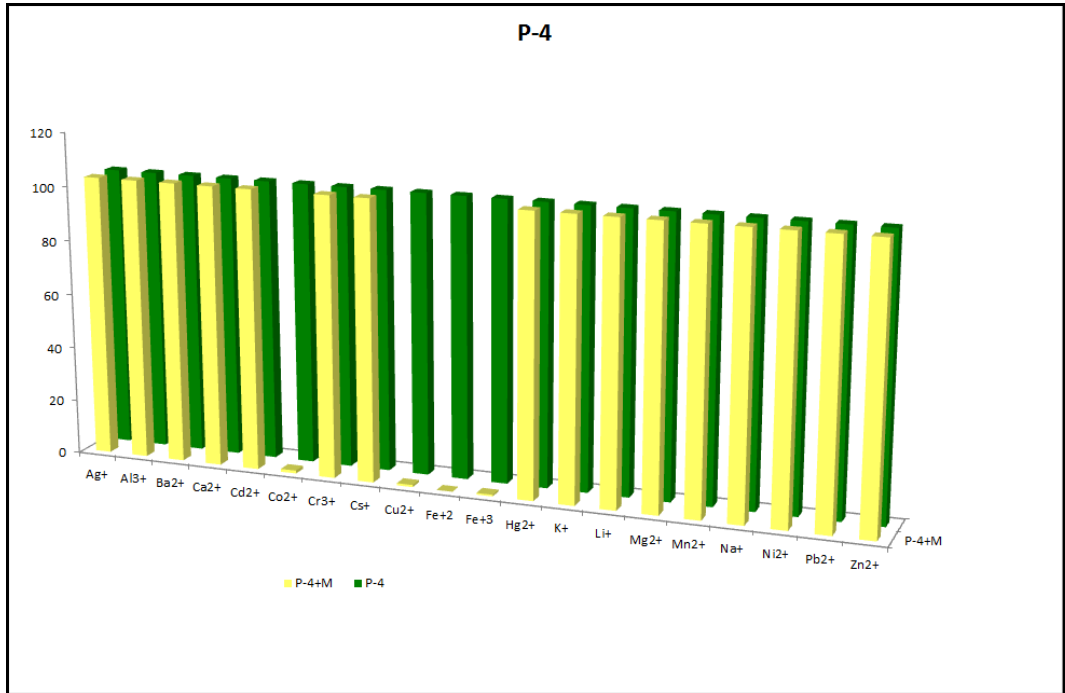
Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşik (P-2), (P-3) ve (P-4)'ün metal iyonlarına karşı kemosensör özellikleri incelendi. Bu çalışma  $2 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda THF' te gerçekleştirildi. Bunun için 0.1 M 10 mL' lik  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  çözeltileri hazırlandı. Bileşiklerin çözeltilerinin her birinden 2mL alınıp üzerlerine her bir metal çözeltisinden 10 $\mu\text{L}$  ilave edilerek emisyon spektrumları alındı. Bileşikler için elde edilen spektrumların bar grafiğine çevrilmiş şekli (Şekil 6.192-6.194) ve sonuçları aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.192: Bileşik (P-2)' nin metalsiz ve metal çözeltileri varlığında incelenmiş emisyon spektrumlarının bar grafiği.



Şekil 6.193: Bileşik (P-3)' ün metalsız ve metal çözeltileri varlığında incelenmiş emisyon spektrumlarının bar grafiği.



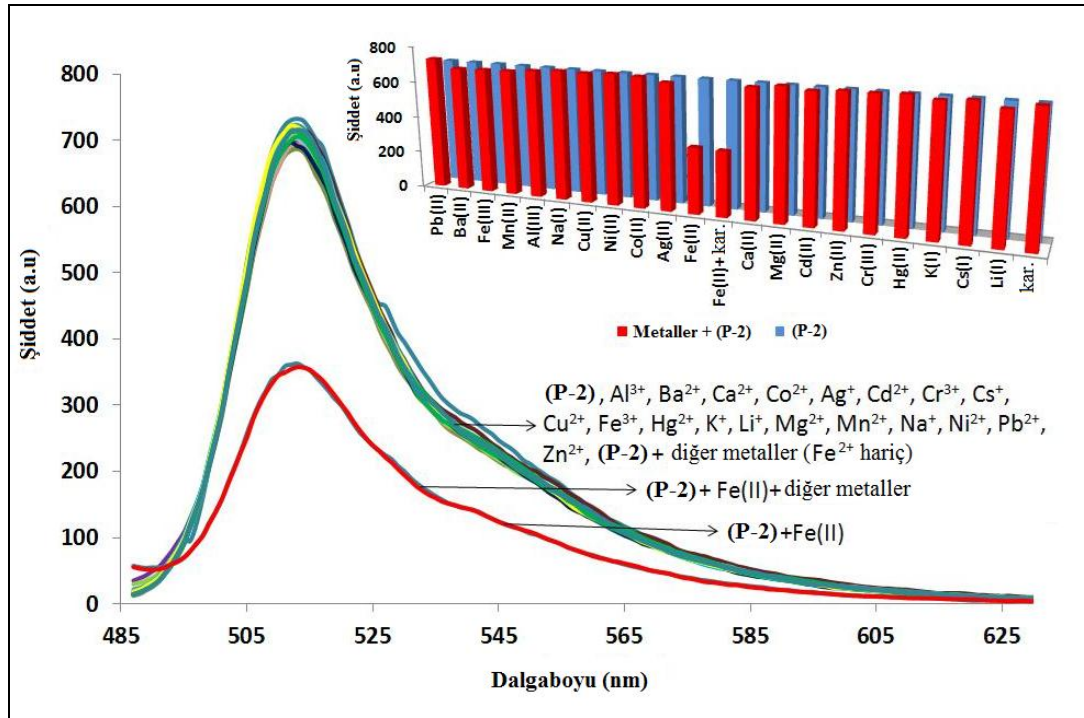
Şekil 6.194: Bileşik (P-4)' ün metalsız ve metal çözeltileri varlığında incelenmiş emisyon spektrumlarının bar grafiği.

Siklofosfazen bileşiklerine ait bar grafikler incelendiğinde, dimetilamino benzaldehit grupları bağlı olan bileşiklerin (P-3 ve P-4)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  metallerine karşı duyarlı oldukları gözlenirken, bileşik (P-2)'nin sadece  $\text{Fe}^{2+}$ 'ye karşı olan duyarlılığı göz önüne alındığında potansiyel bir floresans sensörü olabileceği söylenebilir.

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

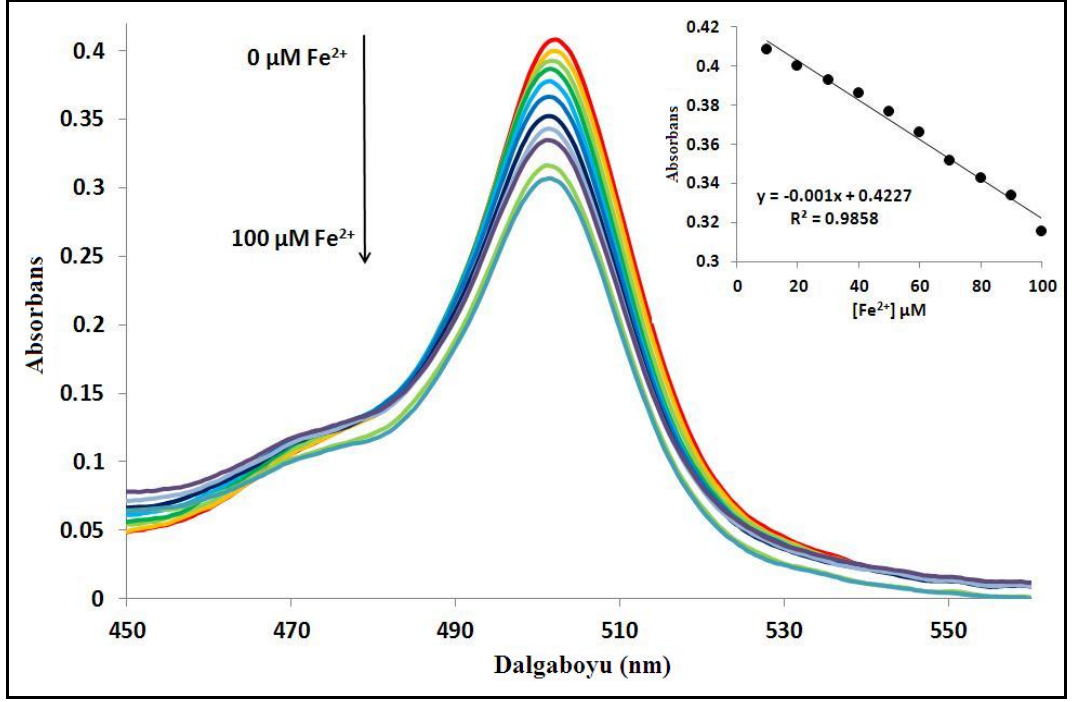
Bu tez çalışması kapsamında, floresans organik boyalar arasında önemli bir yere sahip olan çeşitli bodipy bileşikleriyle (B-6, B-7, B-8, B-9, B-10), 2,2,4,4,6,6-Hekzakis(2-azidoetoksi)siklotrifosfazen bileşiğinin (P-1) 'click' reaksiyonları gerçekleştirilerek yeni bodipy-fosfazen bileşikler (P-2, P-3, P-4, P-5, P-6) sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, kütle,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınım tekniklerinden elde edilen veriler ışığında aydınlatıldı. Yapısı aydınlatılan bu bileşiklerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelendi. İncelemeler sonucu elde edilen bulgulara bakıldığında, ilk kez bu tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan bodipy-fosfazen bileşiklerinin (P-2, P-3, P-4, P-5, P-6) birbirlerinden çok farklı özelliklere sahip olmaları ve buna bağlı olarak farklı alanlarda potansiyel kullanımlarının olabileceğinin belirlenmesi literatüre yeni katkılar sağlamıştır. Bu yeni bileşiklerin özelliklerinin incelenmesi sonucunda elde edilen bulgular değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Bileşik (P-2) ele alındığında, bu bileşiğin birçok metal arasından  $\text{Fe}^{2+}$  'ye duyarlı olması canlı hücrede  $\text{Fe}^{2+}$  görüntüleme için potansiyel bir kemosensör adayı olabileceğini göstermektedir (Şekil 7.1).

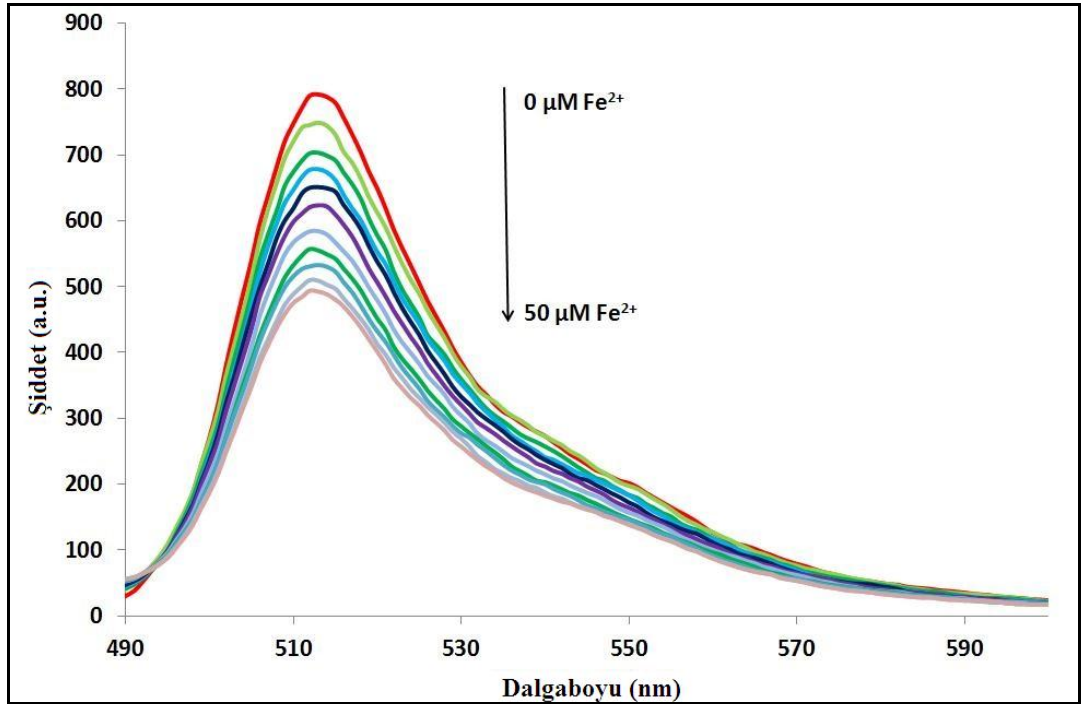


Şekil 7.1: Bileşik (P-2) (5  $\mu\text{M}$ , THF' de )' nin 500  $\mu\text{M}$ ' lık farklı metal iyonlarının ilavesinden sonra incelenmiş floresans emisyon spektrumları.

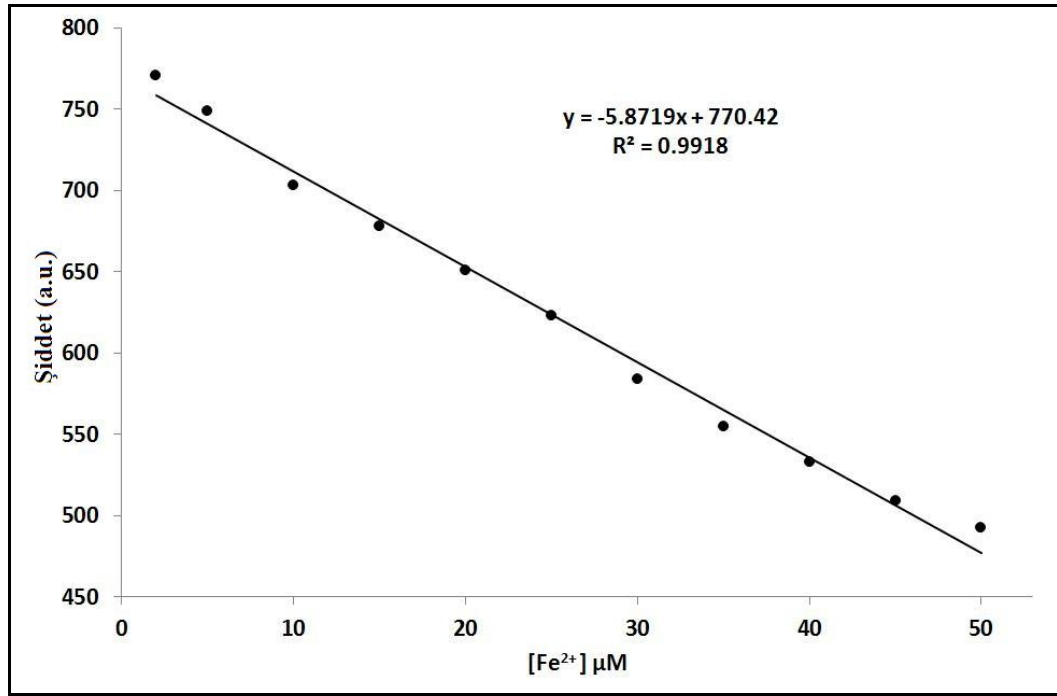
Farklı konsantrasyonlarda (0–100  $\mu\text{M}$  ve 0-50  $\mu\text{M}$ )  $\text{Fe}^{2+}$  içeren bileşik (P-2)' nin UV-vis titrasyonu (Şekil 7.2) ve floresans titrasyonu (Şekil 7.3) aşağıda görülmektedir.



Şekil 7.2: Bileşik (P-2)' nin farklı miktarda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları ilavesiyle incelenmiş UV-Vis titrasyonu. Ek: Bileşik (P-2) (5 μM)' nin THF' de  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonu ile incelenmiş absorpsiyon kalibrasyon eğrisi.



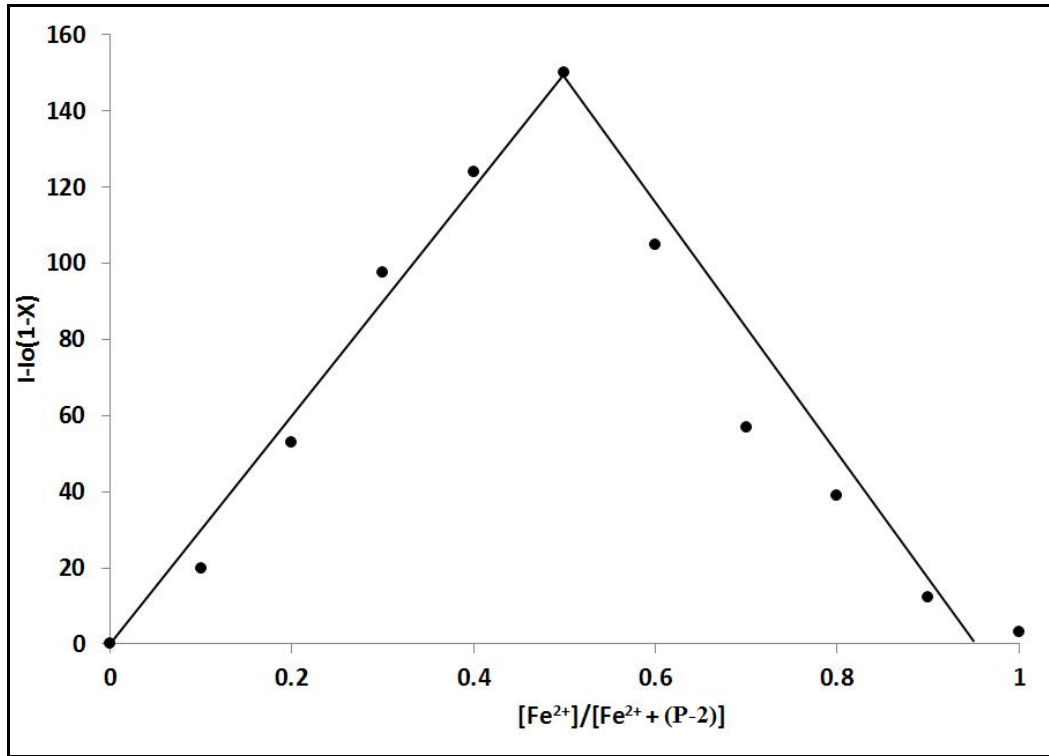
Şekil 7.3: Bileşik (P-2)' nin farklı miktarda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları ilavesiyle incelenmiş floresans titrasyonu.



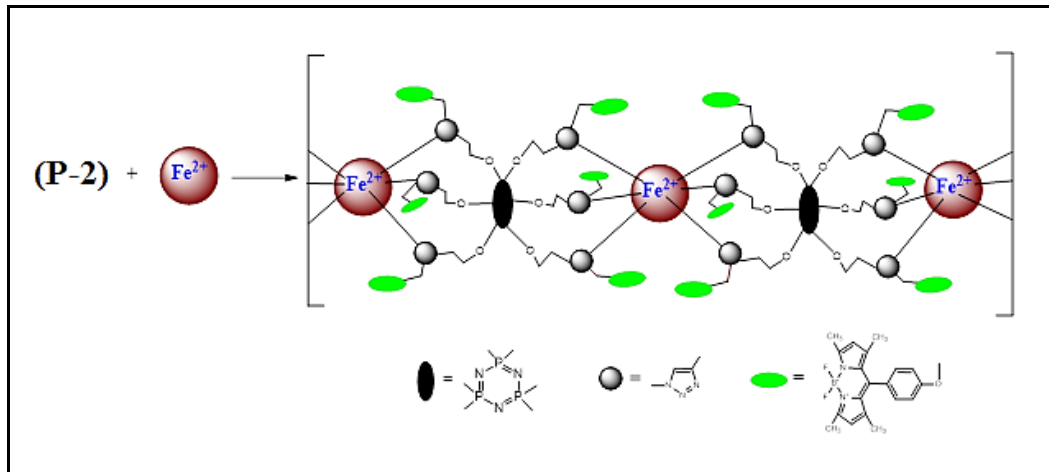
Şekil 7.4: Bileşik (P-2) (5 µM) ve Fe<sup>2+</sup> (2-50 µM) için THF' de incelenmiş floresans yoğunluğunun kalibrasyon eğrisi.

Floresans sensör uygulamalarında önemli bir parametre olan bulma sınırı (LOD),  $3\sigma/k$  denklemi kullanılarak hesaplandı. Burada  $\sigma$  boş sinyalin standart sapması,  $k$  ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir (Fe<sup>2+</sup> için 2.03 µM (0.114ppm)) [88]-[93]. Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre, demir iyonlarının (Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>) içme suyunda bulunabilecek maksimum miktarı 0.3 ppm' dir [94], [95]. Bileşik (P-2) için bulduğumuz değer içme suyunda bulunabilecek demir iyonları seviyesinden daha düşüktür. Bu sebeple bileşik (P-2), Fe<sup>2+</sup> için floresans sensör olarak kullanılabilir.

Bileşik (P-2) ve Fe<sup>2+</sup> arasındaki etkileşimi ve sitokiyometriyi incelemek için Benesi-Hildebrand analizi ve sürekli değişim metodu (Job's) kullanıldı. Şekil 7.5' te görüldüğü üzere, Fe<sup>2+</sup>' nin mol oranı 0.5' tir ve bu değer bize bileşik (P-2) ve Fe<sup>2+</sup> arasındaki kompleks sitokiyometrisinin 1:1 olduğunu göstermektedir (Şekil 7.6).



Şekil 7.5: Bileşik (P-2) + Fe<sup>2+</sup> nin THF' de oluşturduğu kompleksin Job diagramı.

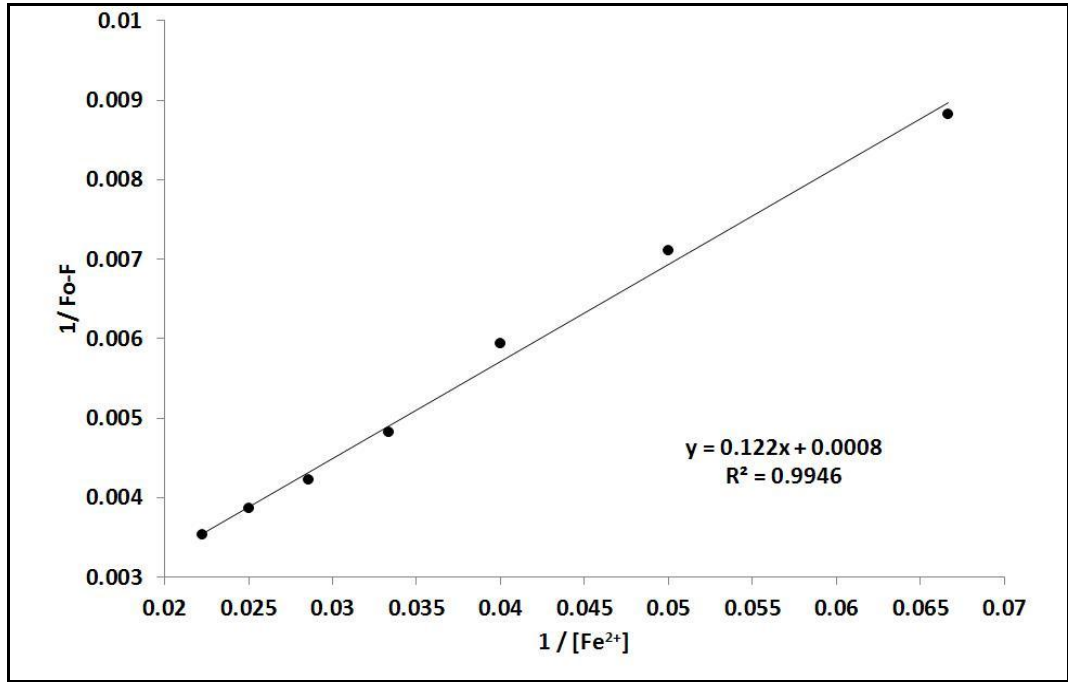


Şekil 7.6: Bileşik (P-2) için Fe<sup>2+</sup> ile önerilen kompleksleşme mekanizması.

Şekil 7.7' de görülen Benesi–Hildebrand grafiğinden, Fe<sup>2+</sup>-Bileşik (P-2) kompleksinin birleşme sabiti  $K_a$   $8.20 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  olarak hesaplandı (7.1):

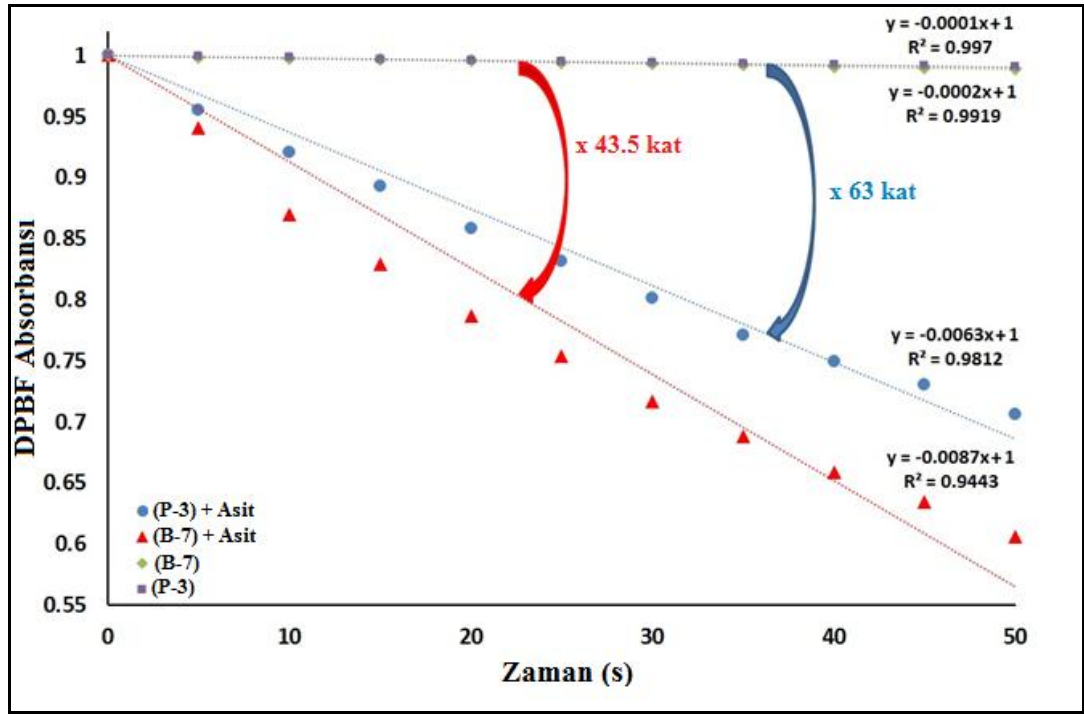
$$\frac{1}{F-F_0} = 1 / K_a \times (F_{max} - F_0) \times [Fe^{2+}] + 1 / F_{max} - F_0 \quad (7.1)$$

Bu denklemde F, sensörün 513 nm’ de farklı Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarında floresan yanıtıdır. F<sub>0</sub> serbest sensörün floresan yanıtıdır. F<sub>max</sub> ise sensörün 513 nm’ de maksimum floresans yoğunluğudur. Hesaplanan K<sub>a</sub> değeri Job diagramını desteklemektedir.

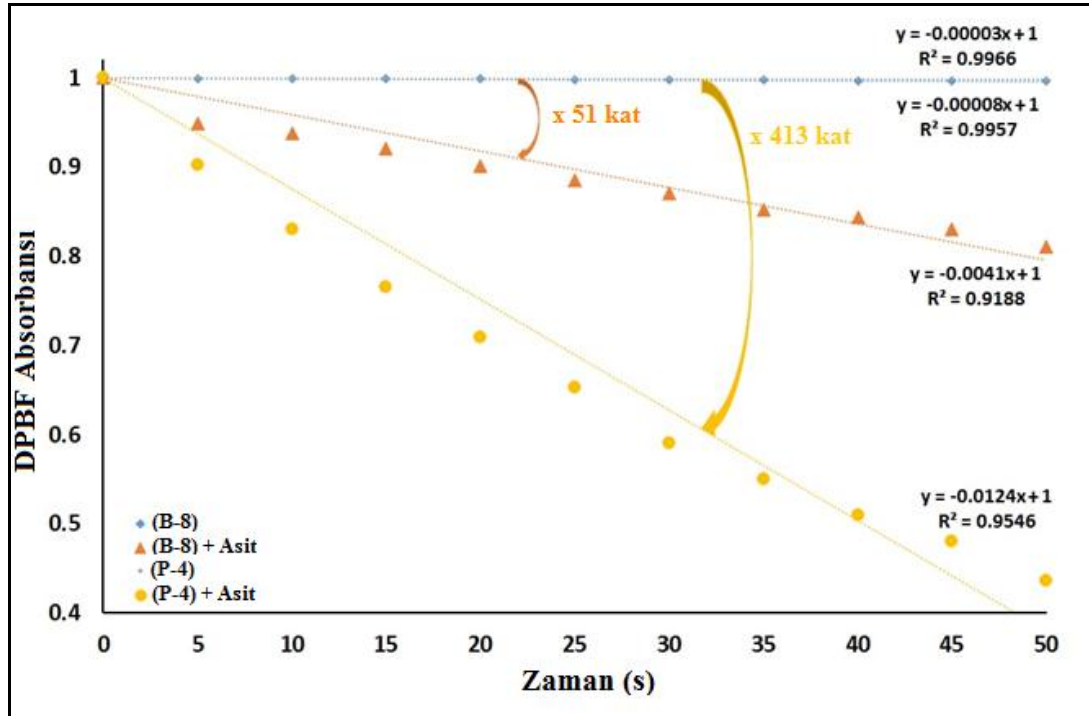


Şekil 7.7: 1/ F<sub>0</sub>-F’ nin 1/[ Fe<sup>2+</sup>]’ ye karşı çizilmiş Benesi–Hildebrand grafiği.

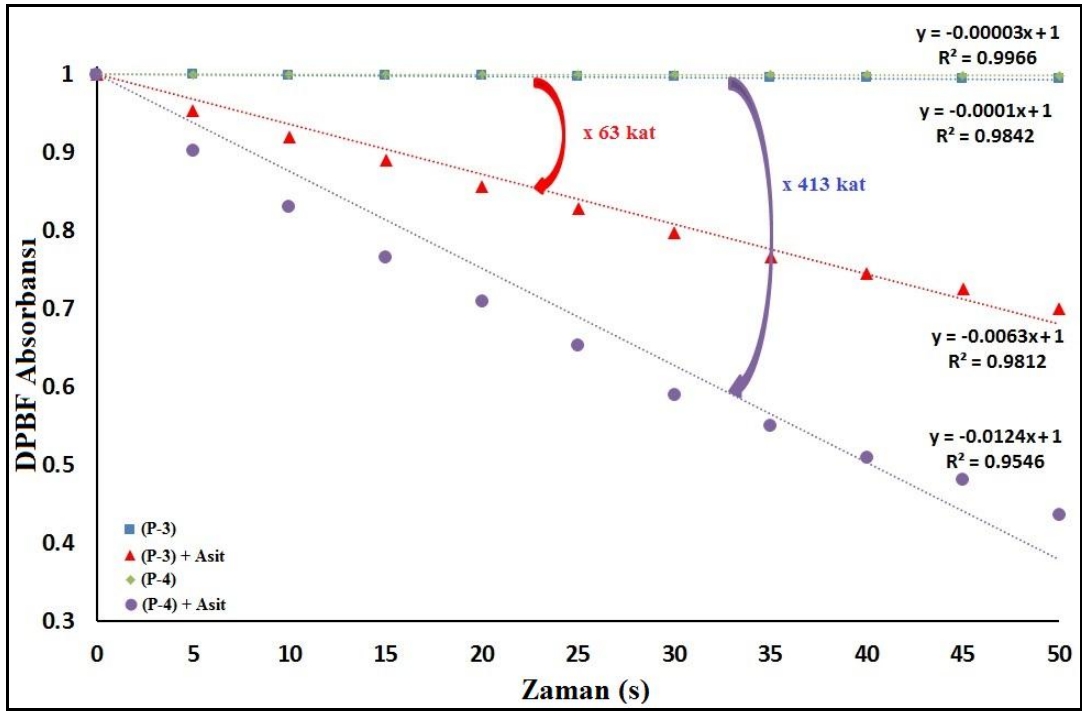
Bileşik (P-3) ve bileşik (P-4)’ ün çok iyi birer singlet oksijen üreticisi olmaları bu bileşiklerin potansiyel birer fotoduyarlastırıcı adayı olabileceğini göstermektedir. Bu bileşiklerin singlet oksijen üretme kapasiteleri hem asit ilavesi yapılmadan önce hem de asit ilavesi yapıldıktan sonra incelendi. Bileşik (P-3) ve bileşik (P-4) içerdikleri bodipy bileşikleri (B-7 ve B-8) ile karşılaştırıldıklarında daha az singlet oksijen ürettikleri gözlemlendi. HClO<sub>4</sub> ilavesi yapıldıktan sonra her bir bileşiğin singlet oksijen üretme kapasitelerinde artış gözlemlendi. Bileşiklerin HClO<sub>4</sub> varlığında ve yokluğunda ürettikleri singlet oksijen miktarlarını karşılaştırabilmek için zamana karşı DPBF absorbansının değişim grafikleri çizildi. (Şekil 7.8-Şekil 7.10).



Şekil 7.8: Asit ilavesinden önce ve sonra bileşik (B-7) ve bileşik (P-3) için DPBF absorbansının zamana karşı çizilmiş grafiği.



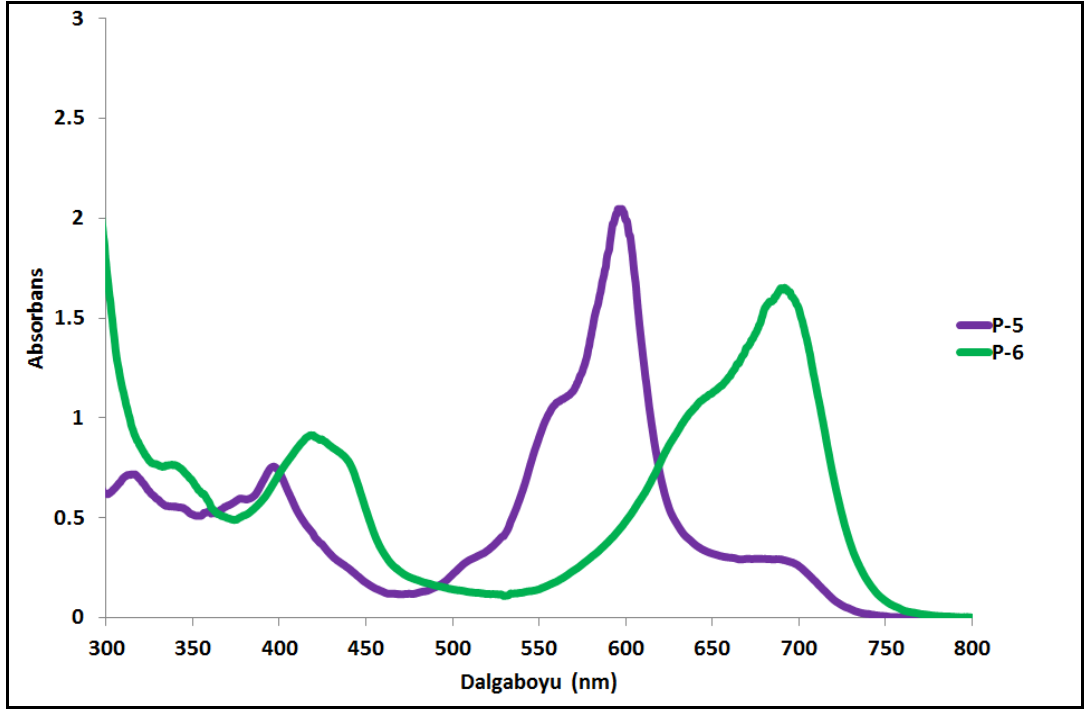
Şekil 7.9: Asit ilavesinden önce ve sonra bileşik (B-8) ve bileşik (P-4) için DPBF absorbansının zamana karşı çizilmiş grafiği.



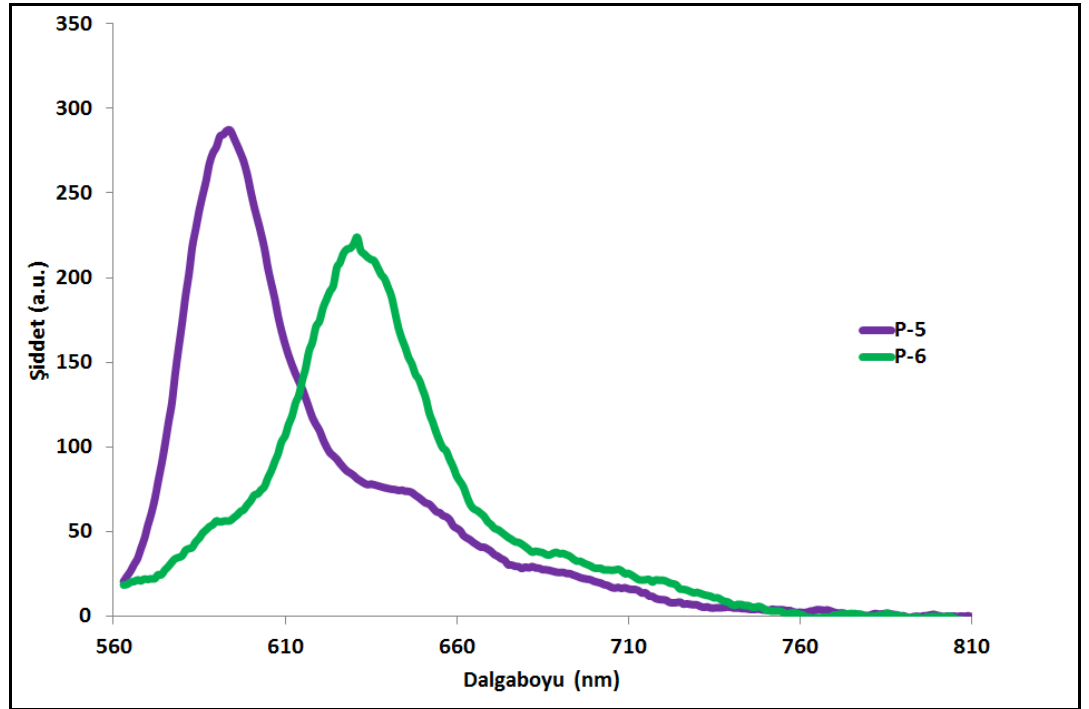
Şekil 7.10: Asit ilavesinden önce ve sonra bileşik (P-3) ve bileşik (P-4) için DPBF absorbansının zamana karşı çizilmiş grafiği.

Bu grafiklerle elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bileşik (B-7)' nin protonlandıktan sonra ürettiği  $^1\text{O}_2$  miktarının normal halinden 43.5 kat daha fazla olduğu görülürken; bileşik (P-3)' ün protonlandıktan sonra ürettiği  $^1\text{O}_2$  miktarının normal halinden 63 kat daha fazladır. Benzer şekilde bileşik (B-8)' in protonlandıktan sonra ürettiği  $^1\text{O}_2$  miktarı normal halinden 51 kat daha fazla iken; bileşik (P-4)' ün protonlandıktan sonra ürettiği  $^1\text{O}_2$  miktarının normal halinden 413 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki, bodipy süstitüe edilmiş siklofosfazen bileşiklerinin bağlı olan bodipy gruplarının fazlalığı sebebiyle, başlangıç bodipy bileşiklerine göre daha iyi birer singlet oksijen üreticisidirler. Ayrıca, bileşik (P-4)' ün içerdiği bodipy gruplarındaki dimetilaminobenzaldehit gruplarının fazlalığı sebebiyle bileşik (P-3)' e göre daha iyi bir singlet oksijen üreticisi olduğu görüldü.

Bileşik (P-5) ve bileşik (P-6)' nın aynı konsantrasyonlardaki absorpsiyon (Şekil 7.11) ve floresans (Şekil 7.12) emisyon spektrumları karşılaştırıldığında, di-sitiril bileşik (P-6)' nın hem absorpsiyon hem de emisyon spektrumu mono-sitiril bileşik (P-5)' e göre daha kırmızıya kaymıştır. Bu kaymanın sebebi piren moleküllerinin mono- ve di- sitiril bağlanmadaki konumlarından kaynaklıdır.



Şekil 7.11: Bileşik (P-5) ve (P-6)'nın 10 µM konsantrasyonda THF' de incelenmiş UV-Vis spektrumları.



Şekil 7.12: Bileşik (P-5) ve (P-6)'nın 1 µM konsantrasyonda THF' de incelenmiş floresans spektrumları.

Ayrıca, bileşik (P-5) ve bileşik (P-6)'nın fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi sonucunda elde edilen bulgulara bakıldığında, bu bileşiklerin çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli floresans emisyonu verdikleri görüldü. Bu sonuçlar gösteriyor ki, siklofosfazen çekirdeğine piren grupları içeren bodipy bileşikleri süstitüe edilerek çok iyi floresans özellik gösteren yeni bodipy-fosfazen bileşikleri literatüre kazandırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Bolink H. J., Barea E., Costa R.D., Coronado E., Sudhakar S., Zhen C., Sellinger A., (2008), "Efficient Blue Emitting Organic Light Emitting Diodes Based On Fluorescent Solution Processable Cyclic Phosphazenes", *Organic Electronic*, 9, 155-163.
- [2] Fuchs S., Pla-Quintana A., Mazeres S., Caminade A.M., Majoral J.P., (2008), "Cationic and Fluorescent "Janus" Dendrimers", *Organic Letters*, 10, 4751-4754.
- [3] Rajeswara Rao M., Bolligarla R., Butcher R.J., Ravikanth M., (2010), "Hexa Boron-Dipyrromethene Cyclotriphosphazenes: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties", *Inorganic Chemistry*, 49, 10606-10616.
- [4] Kağıt R., Yildirim M., Ozay O., Yesilot S., Ozay H., (2014), "Phosphazene Based Multicentered Naked-Eye Fluorescent Sensor with High Selectivity for Fe<sup>3+</sup>", *Inorganic Chemistry*, 53, 2144-2151.
- [5] Ulrich G., Zissel R., Harriman A., (2008), "The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 1184-1201.
- [6] Wagner R. W., Lindsey J. S., Seth J., Palaniappan, V., Bocian D. F., (1996), "Molecular Optoelectronic Gates", *Journal of American Chemical Society*, 118, 3996-3997.
- [7] Li F., Yang S. I., Ciringh Y., Seth J., Martin C. H., Singh D. L., Kim D., Birge R. R., Bocian D. F., Holten D., Lindsey J. L., (1998), "Design, Synthesis, and Photodynamics of Light-Harvesting Arrays Comprised of a Porphyrin and One, Two, or Eight Boron-Dipyrin Accessory Pigments", *Journal of American Chemical Society*, 120, 10001-10017.
- [8] Çoşut B., (2014), "Highly Efficient Energy Transfer in BODIPY-pyrene Decorated Cyclotriphosphazene", *Dyes and Pigments*, 100, 11-16.
- [9] Tanrıverdi Eçik E., Senkuytu E., Cebesoy Z, Yenilmez Çiftçi G., (2016), "BODIPY Decorated Dendrimeric Cyclotriphosphazene Photosensitizers: Synthesis and Efficient Singlet Oxygen Generators", *RSC Advances*, 6, 47600-47606.
- [10] Gleria M., De Jaeger R., (2001), "Aspects of Phosphazene Research", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11, 1-45.

- [11] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "On Chlorophosphuret of Nitrogen, and Its Products of Decomposition." *Journal of the Chemical Society, London*, 17, 225-237.
- [12] Stokes H. N., (1895), "On the Chloronitrides of Phosphorus", *American Chemical Journals*, 17, 275-290.
- [13] Stokes H. N., (1897), "On the chloronitrides of phosphorus (II)", *American Chemical Journals*, 19, 782-795.
- [14] Schenck R., Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I)", *Chemische Berichte*, 57B, 1343-1355.
- [15] Allcock H.R., Kugel R.L., (1965), "Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles", *Journal of American Chemical Society*, 87, 4216-4217.
- [16] Allcock H.R., Cook W.J., Mack D.P. (1972), "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 11, 2584-2590.
- [17] Wöhler F., Kopp H., Erlenmeyer E., Volhard J., (1874), "Justus Liebig's *Annalen der Chemie und Pharmacie*", Neue Reihe. Band 95, C.F. Winter'sche Verlagshandlung, Leipzig und Heidelberg.
- [18] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "Sur le chlorophosphure d'azote et ses produits de décomposition." *Annales de Chimie et de Physique*, 3, 465-467.
- [19] Wichelhaus, H. (1870) "Ueber Chlorphosphorstickstoff." *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 3 (1), 163-166.
- [20] Brockway L. O., Willard M. B., (1943), "The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride,  $P_3N_3Cl_6$ ." *Journal of American Chemical Society* 65 (8), 1551-1554.
- [21] Allen C. W., (1991), "Regio And Stereochemical Control In Substitution Reactions Of Cyclophosphazenes", *Chemical Reviews*, 91, 119-135.
- [22] Breza M., (2000), "The Electronic Structure Of Planar Phosphazene Rings", *Polyhedron*, 19, 389-397.
- [23] Corbridge D. E. C., (1974), "The Structural Chemistry Of Phosphorus Compounds", Elsevier, 333-365.

- [24] Allcock H.R., (1972), "Phosphorus-Nitrogen Compounds", 1st Edition, Academic Press, New York.
- [25] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson J. P., (2005), "Revisiting The Electronic Structure Of Phosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 44, 8407-8417.
- [26] Fitzsimmons B. W., Hewlett C., Hills K., Shaw R. A. (1967). Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some "cyclotriphosphazadienes" and a "cyclotriphosphazene". *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 679-683.
- [27] Allcock H.R., (1972), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", *Chemical Reviews*, 315-356.
- [28] Chandrasekhar V., Venkatasubbaiah K. (2002), "Advances in the chemistry of cyclophosphazenes", *Advanced Inorganic Chemistry*, 53, 159-211.
- [29] Handbook of Fluorescent Probes and Research Products; Haugland, R. P., Ed. 9th ed.; Molecular Probes: Eugene, OR, 2003.
- [30] Treibs A., Kreuzer F. H., (1968), "Difluorboryl-Komplexe von Di- und tripyrylmethenen", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 718, 208-223.
- [31] Wagner R. W., Lindsey J. S., (1996), "Boron-dipyrromethene dyes for incorporation in synthetic multi-pigment light-harvesting arrays." *Pure and applied chemistry* 68 (7), 1373-1380.
- [32] Wagner R. W., Lindsey J. S., Seth, J., Palaniappan V., Bocian D. F. (1996). "Molecular optoelectronic Gates", *Journal of the American Chemical Society*, 118 (16), 3996-3997.
- [33] Li F., Yang S. I., Ciringh Y., Seth J., Martin C. H., Singh D. L., Kim D., Birge R. R., Bocian D. F., Holten D., Lindsey J. L., (1998), "Design, synthesis, and photodynamics of light-harvesting arrays comprised of a porphyrin and one, two, or eight boron-dipyrin accessory pigments", *Journal of the American Chemical Society*, 120 (39), 10001-10017.
- [34] Coskun A., Akkaya E.U., (2005), "Ion Sensing Coupled to Resonance Energy Transfer: A Highly Selective and Sensitive Ratiometric Fluorescent Chemosensor for Ag(I) by a Modular Approach", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 10464–10465.

- [35] Coskun A., Akkaya E.U., (2006), "Signal Ratio Amplification via Modulation of Resonance Energy Transfer: Proof of Principle in an Emission Ratiometric Hg(II) Sensor", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 14474–14475.
- [36] Coskun A., Turfan B.T. Akkaya E.U., (2003), "Novel fluorescent chemosensor for anions via modulation of oxidative PET: a remarkable 25-fold enhancement of emission", *Tetrahedron Letters*, 44, 5649–5651.
- [37] Rurack K., Kollmannsberger M., Resch-Genger U., Daub J., (2000), "A Selective and Sensitive Fluoroionophore for HgII, AgI, and CuII with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units", *Journal of the American Chemical Society*, 122, 968–969.
- [38] Zeng L., Miller E. W., Pralle A., Isacoff E. Y., Chang C.J., (2006), "A Selective Turn-On Fluorescent Sensor for Imaging Copper in Living Cells", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 10–11.
- [39] Ekmekci Z., Yilmaz M.D., Akkaya E.U., (2008), "A monostyrylboradiazaindacene (BODIPY) derivative as colorimetric and fluorescent probe for cyanide ions", *Organic Letters*, 10, 461–464.
- [40] Arbeloa T. L., Arbeloa F. L., Arbeloa I. L., Garcia-Moreno I., Costela A., Sastre R., Amat-Guerri F., (1999), "Correlations between photophysics and lasing properties of dipyrromethene-BF<sub>2</sub> dyes in solution", *Chemical Physical Letters*, 299, 315-321.
- [41] Haugland R.P., (2005), *The Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*. 10th ed., Invitrogen–Molecular Probes, Carlsbad, CA.
- [42] Saki N., Dinc T., Akkaya E.U., (2006), "Excimer emission and energy transfer in cofacial boradiazaindacene (BODIPY) dimers built on a xanthene scaffold", *Tetrahedron*, 62, 2721–2725.
- [43] Wan C.W., Burghart A., Chen J., Bergström F., Johansson L. B. A., Wolford M. F., Kim T. G., Topp M. R., Hochstrasser R. M., Burgess K., (2003), "Anthracene-BODIPY cassettes: Syntheses and energy transfer", *Chemical European Journal*, 9, 4430 – 4431.
- [44] Ziessel R., Goze C., Ulrich G., Cqsario M., Retailleau P., Harriman A., Rostron J.P., (2005), "Intramolecular energy transfer in pyrene-bodipy molecular dyads and triads", *Chemical European Journal*, 11, 7366–7378.

- [45] Yılmaz M. D., Bozdemir O. A., Akkaya E. U., (2006), "Light harvesting and efficient energy transfer in a boron-dipyrrin (BODIPY) functionalized perylenediimide derivative", *Organic Letters*, 8, 2871-2873.
- [46] Zhang X., Xiao Y., Qian X., (2008), "Highly efficient energy transfer in the light harvesting system composed of three kinds of boron-dipyrromethene derivatives", *Organic Letters*, 10, 29-32.
- [47] Bozdemir O. A., Yılmaz M. D., Buyukcakir O., Siemiarczuk A., Tutas M., Akkaya E. U., (2010), "Convergent synthesis and light harvesting properties of dendritic boradiazaindacene (BODIPY) appended perylenediimide dyes", *New Journal of Chemistry*, 34, 151-155.
- [48] Atılğan S., Ekmekçi Z., Dogan A. L., Güc D., Akkaya E. U., (2006), "Water soluble distyryl-boradiazaindacenes as efficient photosensitizers for photodynamic therapy", *Chemical Communications*, 42, 4398-4400.
- [49] Lim S. H., Thivierge C., Nowak-Sliwinska P., Han J., Van Den Bergh H., Wagniares G., Burgess K., Lee H. B., (2010), "In Vitro and In Vivo Photocytotoxicity of Boron Dipyrromethene Derivatives for Photodynamic Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 53, 2865-2874.
- [50] Özlem S., 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, 48-49.
- [51] Erten-Ela S., Yılmaz M. D., Icli B., Dede Y., Icli S., Akkaya E. U., (2008), "A panchromatic boradiazaindacene (BODIPY) sensitizer for dyesensitized solar cells", *Organic Letters*, 10 (15), 3299-3302.
- [52] Rohand T., Dolusic E., Ngo T. H., Maes W., Dehaen W., (2007), "Efficient synthesis of aryl-dipyrromethanes in water and their application in the synthesis of corroles and dipyrromethenes", *ARKIVOC*, 10, 307-324.
- [53] Buyukcakir O., Bozdemir O. A., Kolenen S., Erbas S., Akkaya E. U., (2009), "Tetrasteryl-BODIPY dyes: convenient synthesis and characterization of elusive near IR fluorophores", *Organic Letters*, 11 (20), 4644-4647.
- [54] Rurack K., Kollmannsberger M., Daub J., (2001), "A highly efficient sensor molecule emitting in the near infrared (NIR): 3,5-distyryl-8-(pdimethylaminophenyl) difluoroboradiazaindacene", *New Journal of Chemistry*, 25, 289-292.
- [55] Leen V., (2010), "Synthesis and application of reactive BODIPY dyes". Doktoral Thesis, Katholieke Universiteit Leuven.

- [56] Loudet A., Burgess K., (2007), "BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties", *Chemical Reviews*, 107, 4891-4932.
- [57] Boens N., Leen V., Dehaen W., (2012), "Fluorescent indicators based on BODIPY", *Chemical Society Reviews*, 41, 1130–1172.
- [58] Du H., Fuh R. C. A., Li J., Corkan L. A., Lindsey J. S., (1998), "PhotochemCAD. A Computer-Aided Design and Research Tool in Photochemistry and Photobiology", *Photochemistry&Photobiology*, 68, 141-142.
- [59] Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless B. K., (2001), "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions." *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (11), 2004-2021.
- [60] Lodge Timothy P., ed. (2009) "A virtual issue of *Macromolecules*: "Click chemistry in macromolecular science", *Macromolecules* 42 (12), 3827-3829.
- [61] Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B., (2002), "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes", *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (14), 2596-2599.
- [62] Tornøe C. W., Christensen C., Meldal M., (2002), "Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(i)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides", *Journal of Organic Chemistry*, 67 (9), 3057-3064.
- [63] Kolb H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B., (2001), "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021.
- [64] Becer C. R., Hoogenboom R., Schubert U. S., (2009), "Click chemistry beyond metal-catalyzed cycloaddition", *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 4900-4908.
- [65] Finn M. G., Fokin V. V., (2010), "Click chemistry: function follows form", *Chemical Society Reviews*, 39, 1231–1232.
- [66] Zhang W., Muller A. H. E., (2010), "A 'Click Chemistry' Approach to Linear and Star-Shaped Telechelic POSS-Containing Hybrid Polymers", *Macromolecules*, 43, 3148-3152.

- [67] Sheng X., Rock D. M., Mauldin T. C., Kessler M. R., (2011), "Evaluation of different catalyst systems for bulk polymerization through "click" chemistry", *Polymer*, 52, 4435-4441.
- [68] Breed D. R., Thibault R., Xie F., Wang Q., Hawker C. J., Pine D. J., (2009), "Functionalization of Polymer Microspheres Using Click Chemistry", *Langmuir*, 25 (8), 4370-4376.
- [69] Johnson J. A., Finn M. G., Koberstein J. T., Turro N. J., (2008), "Construction of Linear Polymers, Dendrimers, Networks, and Other Polymeric Architectures by Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition "Click" Chemistry", *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1052-1072.
- [70] Djeda R., Ruiz J., Astruc D., Satapathy R., Dash B. P., Hosmane N. S., (2010), " 'Click' Synthesis and Properties of Carborane-Appended Large Dendrimers", *Inorganic Chemistry*, 49, 10702-10709.
- [71] Franc G., Kakkar A., (2008), "Dendrimer design using Cu<sup>I</sup>-catalyzed alkyne-azide 'click-chemistry' ", *Chemical Communications*, 42, 5267-5276.
- [72] Binder W. H., Sachsenhofer R., (2008), " 'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update", *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 952-981.
- [73] Hein C. D., Liu X. M., Wang D., (2008), "Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences", *Pharmaceutical Research*, 25 (10), 2216-2230.
- [74] Camponovo J., Ruiz J., Cloutet E., Astruc D., (2009), "New Polyalkynyl Dendrons and Dendrimers: 'Click' Chemistry with Azidomethylferrocene and Specific Anion and Cation Electrochemical Sensing Properties of the 1,2,3-Triazole-Containing Dendrimers", *Chemical European Journal*, 15, 2990-3002.
- [75] Schweinfurth D., Hardcastle K. I., Bunz U. H. F., (2008), "1,3-Dipolar cycloaddition of alkynes to azides. Construction of operationally functional metal responsive fluorophores", *Chemical Communications*, 2203-2205.
- [76] Ornelas C., Aranzaes J. R., Cloutet E., Alves S., Astruc D., (2007), "Click Assembly of 1,2,3-Triazole-Linked Dendrimers, Including Ferrocenyl Dendrimers, Which Sense Both Oxo Anions and Metal Cations", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 872-877.

- [77] Mindt T. L., Struthers H., Brans L., Anguelov T., Schweinsberg C., Maes V., Tourwe D., Schibli R., (2006), " 'Click to Chelate': Synthesis and Installation of Metal Chelates into Biomolecules in a Single Step", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 15096-15097.
- [78] Park S. Y., Yoon J. H., Hong C. S., Souane R., Kim J. S., Matthews S. E., Vicens J., (2008), "A Pyrenyl-Appended Triazole-Based Calix[4]arene as a Fluorescent Sensor for  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ", *Journal of Organic Chemistry*, 73, 8212-8212.
- [79] Touaibia M., Roy R., (2008), "First Synthesis of "Majoral-Type" Glycodendrimers Bearing Covalently Bound  $\alpha$ -D-Mannopyranoside Residues onto a Hexachlorocyclotriphosphazene Core", *Journal of Organic Chemistry*, 73, 9292-9302.
- [80] Keshav K., Singh N., Elias A. J., (2010), "Synthesis and Reactions of Ethynylferrocene-Derived Fluoro- and Chlorocyclotriphosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 49, 5753-5765.
- [81] Bortolus P., Gleria M., (1994), "Photochemistry and photophysics of poly(organophosphazenes) and related compounds: A review. I. Monomolecular processes", *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*, 4, 1-29.
- [82] Liu J. Y., Yeung H. S., Xu W., Li X., Ng D. K. P., (2008), "Highly Efficient Energy Transfer in Subphthalocyanine-BODIPY Conjugates" *Organic Letters*, 10 (23), 5421-5424.
- [83] Coskun A., Deniz E., Akkaya E. U., (2005), "Effective PET and ICT Switching of Boradiazaindacene Emission: A Unimolecular, Emission-Mode, Molecular Half-Subtractor with Reconfigurable Logic Gates", *Organic Letters*, 7 (23), 5187-5189.
- [84] Web 1, (2017), [https://en.wikipedia.org/wiki/Dean-Stark\\_apparatus](https://en.wikipedia.org/wiki/Dean-Stark_apparatus), (Erişim Tarihi: 14/01/2017).
- [85] Atilgan S., Ozdemir T., Akkaya E. U., (2010), "Selective  $\text{Hg(II)}$  Sensing with Improved Stokes Shift by Coupling the Internal Charge Transfer Process to Excitation Energy Transfer" *Organic Letters*, 12 (21), 4792-4795.
- [86] Hooper N., Beeching L. J., Dyke J. M., Morris A., Ogden J. S., Dias A. A., Costa M. L., Barros M. T., Cabral M. H., C. Moutinho A. M., (2002), "A Study of the Thermal Decomposition of 2-Azidoethanol and 2-Azidoethyl Acetate by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry*, 106, 9968-9975.

- [87] Ün İ., İbişoğlu H., Şahin Ün Ş., Çoşut B., Kılıç A., (2013), "Synthesis, characterization, thermal and photophysical properties of cyclophosphazenes containing adamantane units", *Inorganica Chimica Acta*, 399, 219-226.
- [88] Joshi S., Kumari S., Bhattacharjee R., Sarmah A., Sakhuja R., Pant D. D., (2015) "Experimental and theoretical study: Determination of dipole moment of synthesized coumarin–triazole derivatives and application as turnoff fluorescence sensor: High sensitivity for iron(III) ions", *Sensors and Actuators B*, 220, 1266-1278.
- [89] Choi Y. W., Park G. J., Na Y. J., Jo H. Y., Lee S. A., You G. R., Kim C., (2014), "A single schiff molecule for recognizing multiple metal ions: A fluorescence sensor for Zn(II) and Al(III) and colorimetric sensor for Fe(II) and Fe(III)", *Sensors and Actuators B*, 194, 343-352.
- [90] Beltrán O. G., Cassels B. K., Pérez C., Mena N., Núñez M. T., Martínez N. P., Pavez P., Aliaga M. E., (2014), "Coumarin-based fluorescent probes for dual recognition of copper(II) and iron(III) ions and their application in bio-imaging", *Sensors*, 14, 1358-1371.
- [91] Shi D., Ni M., Luo J., Akashi M., Liu X., Chen M., (2015), "Fabrication of novel chemosensors composed of rhodamine derivative for the detection of ferric ion and mechanism studies on the interaction between sensor and ferric ion", *Analyst*, 140, 1306-1313.
- [92] Chen B. Y., Kuo C. C., Huang Y. S., Lu S. T., Liang F. C., Jiang D. H., (2015), "Novel highly selective and reversible chemosensors based on dual-ratiometric fluorescent electrospun nanofibers with pH- and Fe<sup>3+</sup>-modulated multicolor fluorescence emission", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 2797-2808.
- [93] Saithongdee A., Praphairaksit N., Imyim A., (2014), "Electrospun curcumin-loaded zein membrane for iron(III) ions sensing", *Sensors and Actuators B*, 202, 935-940.
- [94] Web 2, (2011), [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/dwg\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwg_guidelines/en/), (Erişim Tarihi: 15/01/2012)
- [95] Web 3, (2009), <http://www.epa.gov/safewater/>, (Erişim Tarihi: 15/01/2010)

## ÖZGEÇMİŞ

Seda ÇETİNDERE 1984 yılında İstanbul 'da doğdu. 2002 yılında Karamürsel Anadolu Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya (İngilizce) Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında mezun olduktan sonra 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı. Prof. Dr. Adem KILIÇ'ın danışmanlığında 2009 yılında yüksek lisansını tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Adem KILIÇ'ın danışmanlığında doktora programına başladı. Yüksek lisans ve doktora öğrenimi süresince GYTE/GTÜ ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2009 yılından beri Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.

## EKLER

### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Çetindere S., Tümay S. O., Kılıç A, Durmuş M., Yeşilot S., (2016), "Hexa-BODIPY linked-triazole based on a cyclotriphosphazene core as a highly selective and sensitive fluorescent sensor for Fe<sup>2+</sup> ions" Journal of Fluorescence, 26, 1173-1181.

Çetindere S., Tümay S. O., Kılıç A, Durmuş M., Yeşilot S. (2017), "Synthesis and physico-chemical properties of cyclotriphosphazene-BODIPY conjugates", Dyes and Pigments, 139, 517-523.