

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HALKALI FOSFAZEN İÇEREN
BODIPY-FULLEREN SİSTEMLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEMİHA YILDIRIM SARIKAYA
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HALKALI FOSFAZEN İÇEREN
BODIPY-FULLEREN SİSTEMLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

SEMİHA YILDIRIM SARIKAYA
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ADEM KILIÇ
II. DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2019

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

SYNTHESIS AND PROPERTIES
OF BODIPY-FULLERENE SYSTEMS
CONTAINING CYCLOPHOSPHAZENE

SEMİHA YILDIRIM SARIKAYA
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ADEM KILIÇ
II. THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE

2019



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/12/2018 tarih ve 2018/63 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/01/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Semiha YILDIRIM SARIKAYA'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet GÜL

ÜYE

: Prof. Dr. Aylin USLU

ÜYE

: Doç. Dr. Elif OKUTAN

ONAY

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

ÖZET

Organik triplet foto duyarlaştırıcılar görünür ışığı güçlü şekilde absorplayan, etkili sistemler arası geçiş özelliğine sahip ve tercihen triplet uyarılmış hal ömrü uzun olan bileşiklerdir. Bu bileşikler foto kataliz, fotodinamik terapi, foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretimi, foton dönüşümlü triplet-triplet sönmelenme gibi birçok alanda uygulanabilir olduğundan, bu tür bileşiklerin sentezi büyük ilgi çekmektedir. Bu tez çalışmasında, foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretiminde kullanılmak üzere, BODIPY, siklotrifosfazen ve fullerenen oluşan yeni triplet foto duyarlaştırıcılar sentezlenmiş ve fotofiziksel/fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Tasarlanan sistemlerde, siklotrifosfazen halkası termal olarak kararlı taşıyıcı merkez molekül, BODIPY grupları ışık toplayıcı anten ve fulleren- C_{60} spin dönüştürücü olarak seçilmiştir. Bileşiklerin sentezi için ilk olarak merkez molekül (2) ve BODIPY türevleri (5, 7, 10, 20, 25, 26) hazırlanmış, daha sonra BODIPY-siklotrifosfazen (11, 13, 14, 18, 19, 21, 27, 28) ve BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren (15, 16, 24, 29, 30) bileşikleri elde edilmiştir.

Sentezlenen tüm ara ve ana ürünlerin (1-30) yapıları, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin ardından, kütle spektrometresi, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Hazırlanan BODIPY/siklotrifosfazen ve BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis. ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiş ve singlet oksijen üretme kapasiteleri belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda sentezlenen BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretiminde kullanılma potansiyellerinin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: BODIPY, siklotrifosfazen, fulleren, foto duyarlaştırıcı, singlet oksijen.

SUMMARY

Organic triplet photosensitizers are the compounds that show strong absorption of visible light, efficient intersystem crossing (ISC) and preferably a long-lived triplet excited state. The synthesis of such compounds is of great interest, since these compounds are applicable in many fields such as photocatalysis, photodynamic therapy, photo-sensitized generation of singlet oxygen, triplet-triplet annihilation (TTA) upconversion. In this thesis, new triplet photosensitizers composed of BODIPY, cyclotriphosphazene and fullerene were synthesized, photophysical/photochemical properties and photo-sensitized singlet oxygen generation efficiency were investigated.

In the designed system, the cyclotriphosphazene ring was selected as thermally stable carrier/router, the BODIPY groups were selected as the light harvesting antenna and the fullerene molecule was selected as spin converter. For the synthesis of the compounds, first the central molecule (**2**) and BODIPY derivatives (**5**, **7**, **10**, **20**, **25**, **26**) were prepared, then BODIPY/cyclotriphosphazene diads (**11**, **13**, **14**, **18**, **19**, **21**, **27**, **28**) and BODIPY/cyclotriphosphazene/fullerene triads (**15**, **16**, **24**, **29**, **30**) were obtained.

All the prepared compounds (**1-30**) were characterized by mass, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy techniques. The photophysical properties of BODIPY/cyclotriphosphazene diads and BODIPY/cyclotriphosphazene/fullerene triads were investigated by UV-Vis. and fluorescence spectroscopy techniques and singlet oxygen generation capacity of them were also determined. As a result of the measurements, BODIPY/cyclotriphosphazene/fullerene triads have the potential to be used in the production of photo-sensitized singlet oxygen.

Key Words: BODIPY, cyclotriphosphazene, fullerene, photosensitizer, singlet oxygen.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarının başlamasından bu tez çalışmasının tamamlanmasına kadarki uzun yolculukta beni yalnız bırakmayan, iyi bir araştırmacı olmanın ne demek olduğunu bile bilmezken rehberliği ile benim kendi ayakları üzerinde durabilen genç bir bilim insanı olmamı sağlayan, yeteneklerime olan inancı ile beni sürekli cesaretlendiren, öğrencisi olmaktan onur duyduğum tez danışmanım Prof. Dr. Adem KILIÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, beni yol boyunca yönlendiren hocalarım olmadan tamamlanamazdı. Bilgi birikimini, kıymetli tecrübelerini ve araştırmaya duyduğu tutkuyu benimle paylaşan ve aynı coşkuyu bana da aşılayan ikinci tez danışmanım Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışma konusunun öneri haline getirilmesinde ve planlanan çalışmaların yürütülmesi sırasında bilgi ve tecrübeleriyle katkıda bulunan Doç. Dr. Elif OKUTAN'a emekleri için teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin UV-floresans ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Esra TANRIVERDİ EÇİK ve Dr. Elif ŞENKUYTU'ya, kütle ve NMR spektrumlarının elde edilmesinde emeği geçen Öğretim Görevlisi Ayşen ORHAN ERKOVAN ve Dr. Derya DAVARCI'ya teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım sırasında hoşgörüsünü hiç esirgemeyen, büyük anlayış ve sabır gösteren, her konuda yardımcı olan anneme, babama ve sevgili eşim Uğur SARIKAYA'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 114Z763 numaralı “Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” kapsamında maddi olarak kısmi destekleyen TÜBİTAK’a ve 2017-A102-10 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında kısmi maddi destek sağlayan Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Fosfazenler	4
2.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)	5
2.1.2. Fosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları	5
2.2. 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY)	7
2.3. Fulleren-C ₆₀	9
2.4. BODIPY-fosfazen bileşikleri	11
2.5. BODIPY-fulleren bileşikleri	14
3. TEZ KONUSU, AMACI VE HEDEF MOLEKÜLLERİN TASARIMI	24
3.1. Tezin Konusu ve Amacı	24
3.2. Hedef Moleküllerin Tasarımı	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
4.2. Cihazlar	31
4.3. Genel İşlemler	31
4.3.1. Trimerin Saflaştırılması	31
4.3.2. TLC incelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	31
4.4. Sentezler	32
4.4.1. (1) Bileşiğinin Sentezi	32
4.4.2. (2) Bileşiğinin Sentezi	32
4.4.3. (3) Bileşiğinin Sentezi	33

4.4.4. (4) Bileşiminin Sentezi	34
4.4.5. (5) Bileşiminin Sentezi	34
4.4.6. (6) Bileşiminin Sentezi	35
4.4.7. (7) Bileşiminin Sentezi	36
4.4.8. (8) Bileşiminin Sentezi	37
4.4.9. (9) Bileşiminin Sentezi	37
4.4.10. (10) Bileşiminin Sentezi	38
4.4.11. (11) Bileşiminin Sentezi	39
4.4.12. (12) Bileşiminin Sentezi	40
4.4.13. (13) Bileşiminin Sentezi	40
4.4.14. (14) Bileşiminin Sentezi	41
4.4.15. (15) Bileşiminin Sentezi	42
4.4.16. (16) Bileşiminin Sentezi	43
4.4.17. (17) Bileşiminin Sentezi	43
4.4.18. (18) Bileşiminin Sentezi	44
4.4.19. (19) Bileşiminin Sentezi	45
4.4.20. (20) Bileşiminin Sentezi	46
4.4.21. (21) Bileşiminin Sentezi	47
4.4.22. (22) Bileşiminin Sentezi	48
4.4.23. (23) Bileşiminin Sentezi	48
4.4.24. (24) Bileşiminin Sentezi	49
4.4.25. (25) Bileşiminin Sentezi	50
4.4.26. (26) Bileşiminin Sentezi	51
4.4.27. (27) Bileşiminin Sentezi	52
4.4.28. (28) Bileşiminin Sentezi	53
4.4.29. (29) Bileşiminin Sentezi	54
4.4.30. (30) Bileşiminin Sentezi	55
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
5.1. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	56
5.1.1. (1) Bileşiminin Yapı Analizi	56
5.1.2. (2) Bileşiminin Yapı Analizi	57
5.1.3. (3) Bileşiminin Yapı Analizi	60
5.1.4. (4) Bileşiminin Yapı Analizi	63
5.1.5. (5) Bileşiminin Yapı Analizi	64

5.1.6. (6) Bileşiminin Yapı Analizi	67
5.1.7. (7) Bileşiminin Yapı Analizi	69
5.1.8. (8) Bileşiminin Yapı Analizi	72
5.1.9. (9) Bileşiminin Yapı Analizi	75
5.1.10. (10) Bileşiminin Yapı Analizi	77
5.1.11. (11) Bileşiminin Yapı Analizi	81
5.1.12. (12) Bileşiminin Yapı Analizi	84
5.1.13. (13) Bileşiminin Yapı Analizi	87
5.1.14. (14) Bileşiminin Yapı Analizi	90
5.1.15. (15) Bileşiminin Yapı Analizi	94
5.1.16. (16) Bileşiminin Yapı Analizi	97
5.1.17. (17) Bileşiminin Yapı Analizi	102
5.1.18. (18) Bileşiminin Yapı Analizi	105
5.1.19. (19) Bileşiminin Yapı Analizi	108
5.1.20. (20) Bileşiminin Yapı Analizi	111
5.1.21. (21) Bileşiminin Yapı Analizi	114
5.1.22. (22) Bileşiminin Yapı Analizi	117
5.1.23. (23) Bileşiminin Yapı Analizi	120
5.1.24. (24) Bileşiminin Yapı Analizi	122
5.1.25. (25) Bileşiminin Yapı Analizi	124
5.1.26. (26) Bileşiminin Yapı Analizi	126
5.1.27. (27) Bileşiminin Yapı Analizi	127
5.1.28. (28) Bileşiminin Yapı Analizi	132
5.1.29. (29) Bileşiminin Yapı Analizi	135
5.1.30. (30) Bileşiminin Yapı Analizi	138
5.2. Fotofiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	139
5.2.1. Absorpsiyon ve Floresans Ölçümleri	139
5.2.2. Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömürü (τ_F)	146
5.2.3. Molar Absorpsiyon Katsayısı	146
5.3. Fotokimyasal Özelliklerin Değerlendirilmesi	148
5.3.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_Δ)	148
5.3.2. Fotokararlılık	151
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	153

KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	167
EKLER	168

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>		<u>Açıklamalar</u>
δ	:	Kimyasal Kayma
J	:	Eşleşme Sabiti
CDCl_3	:	Dötero Kloroform
DDQ	:	2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DHB	:	2,5-Dihidroksibenzoik Asit
DIT	:	1,8,9-Antrasentriol
Hz	:	Hertz
MALDI-TOF MS	:	Matriks destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon-uçuş zamanlı kütle spektrometresi
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
Nom	:	No matriks
<i>p</i> -kloranil	:	2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis.	:	Mor ötesi - Görünür Bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: a) Halkalı trimer, b) Halkalı tetramer, c) polimerler.	4
2.2: Trimerin geminal ve geminal olmayan süstitüsüyonu.	6
2.3: Trimer halkasında cis- trans- izomer oluşumu.	7
2.4: BODIPY çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması.	7
2.5: BODIPY bileşiklerinin pirol ve aromatik aldehitlerden sentezi.	8
2.6: BODIPY çekirdeğinin fonksiyonlandırılmasında kullanılabilecek konumlar.	9
2.7: Fulleren-C ₆₀ nın yapısı.	9
2.8: "Prato Reaksiyonu" ile fulleropirolidin sentezi.	10
2.9: Piren-BODIPY süstitüe siklofosfazenlerin yapıları.	11
2.10: Kemosensör olarak sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen bileşiğinin yapısı.	12
2.11: BODIPY süstitüe dendrimerik siklotrifosfazenler.	12
2.12: BODIPY süstitüe siklotetrafosfazenlerin yapıları.	13
2.13: BODIPY süstitüe siklotrifosfazenlerin yapısı.	14
2.14: BODIPY süstitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin kimyasal yapıları.	14
2.15: (BDP) ₃ -ZnP-C ₆₀ bileşiğinin yapısı ve molekül içi gerçekleşen foto indüklenmiş süreçler.	16
2.16: ADP-C ₆₀ bileşiğinin yapısı.	16
2.17: Ferrosen-BODIPY-fulleren bileşiğinin yapısı ve molekül içi fotoindüklenmiş süreçler.	17
2.18: C ₆₀ -BODIPY bileşiklerinin yapıları.	18
2.19: BDP-ADP-C ₆₀ bileşiğinin yapısı ve molekül içi foto indüklenmiş süreçler.	18
2.20: C ₆₀ -dimetilamino süstitüe BODIPY türevleri.	19
2.21: (trifenilamin) ₂ -BODIPY-C ₆₀ bileşiğinin yapısı ve molekül içi fotoindüklenmiş süreçler.	20
2.22: BODIPY-C ₆₀ bileşiğinin yapısı.	20
2.23: Triplet foto duyarlaştırıcı olarak sentezlenen BODIPY-C ₆₀ bileşiklerinin yapıları.	21

2.24:	BODIPY ve fullerenlerden oluşan konuk-konak bileşiğinin temsili gösterimi.	22
2.25:	BODIPY-C ₆₀ bileşiklerinin yapıları.	22
2.26:	BODIPY-BODIPY-fulleren bileşiğinin yapısı ve molekül içi fotokimyasal olayların gösterimi.	23
3.1:	Hedef moleküllerin genel yapısı.	25
3.2:	BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin sentezi için ideal reaksiyon şartları	27
4.1:	Bileşik (1)'in sentez şeması.	32
4.2:	Bileşik (2)'in sentez şeması.	32
4.3:	Bileşik (3)'in sentez şeması.	33
4.4:	Bileşik (4)'ün sentez şeması.	34
4.5:	Bileşik (5)'in sentez şeması.	34
4.6:	Bileşik (6)'nın sentez şeması.	35
4.7:	Bileşik (7)'nin sentez şeması.	36
4.8:	Bileşik (8)'in sentez şeması.	37
4.9:	Bileşik (9)'un sentez şeması.	37
4.10:	Bileşik (10)'un sentez şeması.	38
4.11:	Bileşik (11)'in sentez şeması.	39
4.12:	Yapıya üç adet fulleren-C ₆₀ bağlanmadığını gösteren sentez şeması.	39
4.13:	Bileşik (12)'nin sentez şeması.	40
4.14:	Bileşik (13)'ün sentez şeması.	40
4.15:	Bileşik (14)'ün sentez şeması.	41
4.16:	Bileşik (15)'in sentez şeması.	42
4.17:	Bileşik (16)'nın sentez şeması.	43
4.18:	Bileşik (17)'nin sentez şeması.	43
4.19:	Bileşik (18)'in sentez şeması.	44
4.20:	Bileşik (19)'un sentez şeması.	45
4.21:	Yapıya iki adet fulleren-C ₆₀ bağlanmadığını gösteren sentez şeması.	46
4.22:	Bileşik (20)'nin sentez şeması.	46
4.23:	Bileşik (21)'in sentez şeması.	47
4.24:	Bileşik (22)'nin sentez şeması.	48
4.25:	Bileşik (23)'ün sentez şeması.	48
4.26:	Bileşik (24)'ün sentez şeması.	49

4.27:	Bileşik (25)'in sentez şeması.	50
4.28:	Bileşik (26)'nın sentez şeması.	51
4.29:	Bileşik (27)'nin sentez şeması.	52
4.30:	Bileşik (28)'in sentez şeması.	53
4.31:	Bileşik (29)'un sentez şeması.	54
4.32:	Bileşik (30)'un sentez şeması.	55
5.1:	(1) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	56
5.2:	(1) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	57
5.3:	(2) Bileşiğinin kütle spektrumu.	57
5.4:	(2) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	58
5.5:	(2) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	59
5.6:	(2) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	60
5.7:	(3) Bileşiğinin kütle spektrumu.	60
5.8:	(3) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	61
5.9:	(3) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	62
5.10:	(3) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	63
5.11:	(4) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	63
5.12:	(4) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	64
5.13:	(5) Bileşiğinin kütle spektrumu.	65
5.14:	(5) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	66
5.15:	(5) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	67
5.16:	(6) Bileşiğinin kütle spektrumu.	67
5.17:	(6) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	68
5.18:	(6) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	69
5.19:	(7) Bileşiğinin kütle spektrumu.	70
5.20:	(7) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	71
5.21:	(7) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	72
5.22:	(8) Bileşiğinin kütle spektrumu.	73
5.23:	(8) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	74
5.24:	(8) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	75
5.25:	(9) Bileşiğinin kütle spektrumu.	75
5.26:	(9) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	76
5.27:	(9) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	77
5.28:	(10) Bileşiğinin kütle spektrumu.	78

5.29:	(10) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.	79
5.30:	(10) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	81
5.31:	(11) Bileşiğinin kütle spektrumu.	81
5.32:	(11) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	82
5.33:	(11) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	83
5.34:	(11) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	84
5.35:	(12) Bileşiğinin kütle spektrumu.	84
5.36:	(12) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	85
5.37:	(12) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	86
5.38:	(12) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	87
5.39:	(13) Bileşiğinin kütle spektrumu.	87
5.40:	(13) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	88
5.41:	(13) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	89
5.42:	(13) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	90
5.43:	(14) Bileşiğinin kütle spektrumu.	90
5.44:	(14) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	91
5.45:	(14) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.	92
5.46:	(14) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	94
5.47:	(15) Bileşiğinin kütle spektrumu.	94
5.48:	(15) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	95
5.49:	(15) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	96
5.50:	(15) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	97
5.51:	(16) Bileşiğinin kütle spektrumu.	98
5.52:	(16) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	99
5.53:	(16) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.	100
5.54:	(16) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	102
5.55:	(17) Bileşiğinin kütle spektrumu.	102
5.56:	(17) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	103
5.57:	(17) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	104
5.58:	(17) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	105
5.59:	(18) Bileşiğinin kütle spektrumu.	105

5.60:	(18) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	106
5.61:	(18) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	107
5.62:	(18) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	108
5.63:	(19) Bileşiğinin kütle spektrumu.	108
5.64:	(19) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	109
5.65:	(19) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	110
5.66:	(19) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	111
5.67:	(20) Bileşiğinin kütle spektrumu.	112
5.68:	(20) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	113
5.69:	(20) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	114
5.70:	(21) Bileşiğinin kütle spektrumu.	114
5.71:	(21) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	115
5.72:	(21) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	116
5.73:	(21) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	117
5.74:	(22) Bileşiğinin kütle spektrumu.	117
5.75:	(22) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	118
5.76:	(22) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	119
5.77:	(22) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	120
5.78:	(23) Bileşiğinin kütle spektrumu.	120
5.79:	(23) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	121
5.80:	(23) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	122
5.81:	(24) Bileşiğinin kütle spektrumu.	123
5.82:	(25) Bileşiğinin kütle spektrumu.	124
5.83:	(25) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	125
5.84:	(25) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	126
5.85:	(26) Bileşiğinin kütle spektrumu.	127
5.86:	(27) Bileşiğinin kütle spektrumu.	128
5.87:	(27) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	129
5.88:	(27) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.	130
5.89:	(27) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.	132
5.90:	(28) Bileşiğinin kütle spektrumu.	132
5.91:	(28) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	133

5.92:	(28) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.	134
5.93:	(29) Bileşiğinin kütle spektrumu.	136
5.94:	(29) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	137
5.95:	(29) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.	138
5.96:	(30) Bileşiğinin kütle spektrumu.	139
5.97:	Bileşiklerin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon (düz çizgi) ve emisyon (kesikli çizgi) spektrumları.	141
5.98:	Bileşik (13) ve (15)'in diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.	144
5.99:	Bileşik (14) ve (16)'nın diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.	144
5.100:	Bileşik (27) ve (29)'un diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.	145
5.101:	Bileşik (28) ve (30)'un diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.	145
5.102:	(13-16) Bileşiklerinin konsantrasyona bağlı absorbans değişim grafikleri ($2\mu\text{-}0.8\mu$).	147
5.103:	(27-29) Bileşiklerinin konsantrasyona bağlı absorbans değişim grafikleri ($10\mu\text{-}2\mu$).	147
5.104:	DPBF'nin singlet oksijen varlığındaki reaksiyon mekanizması.	148
5.105:	DPBF'nin (13) bileşiği varlığında absorbans düşüş grafiği.	149
5.106:	DPBF'nin (15) bileşiği varlığında absorbans düşüş grafiği.	150
5.107:	DPBF'nin metilen mavisi varlığında absorbans düşüş grafiği.	150
5.108:	Bileşiklerin uygun dalga boyunda ışıkla 20 dakika boyunca uyarıldığında absorbans değişim grafikleri.	152

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa:</u>
4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	29
4.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	31
5.1: Bileşiklerin (13-16, 27-30) fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri.	152

1. GİRİŞ

Triplet fotoduyarlaştırıcı bileşikler fotokataliz [1-3], fotodinamik terapi [4-6], foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretimi [7-9], moleküler problemlerin hazırlanması [10], foton dönüşümlü triplet-triplet sönmelenme (TTA) [11] ve fotokatalitik hidrojen üretimindeki [12,13] uygulamaları nedeni ile uzun süredir ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Bu uygulamalar arasında fotodinamik terapi, birçok kanser tedavisinde kullanılmaya başlanmış alternatif bir tedavi yöntemi olarak, özellikle dikkat çekmektedir.

Fotodinamik terapide kanserli dokuların ölümüne yol açan toksik ajan singlet oksijendir [8]. Singlet oksijenin bilinen birçok kaynağı olmasına rağmen, foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretimi basit ve kontrol edilebilir bir yöntemdir. Böyle bir yöntemde, triplet uyarılmış haldeki foto duyarlaştırıcıdan ($^3\text{PS}^*$) moleküler oksijene enerji transferi meydana gelir ve sonuçta singlet oksijen elde edilir (Eşitlik 1.1).

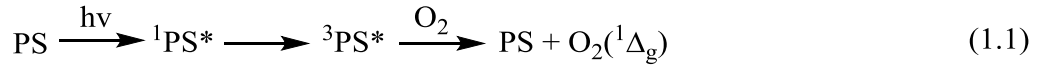


Foto duyarlaştırıcı madde tarafından oluşturulan singlet oksijen miktarı;

- foto duyarlaştırıcının ışık absorpsiyonuna,
- triplet uyarılmış hal kuantum verimine,
- enerji transfer sürecine

göre değişir [14]. Bu nedenle singlet oksijen üretiminde kullanılacak bir triplet foto duyarlaştırıcının tasarımı oldukça önemlidir.

Günümüzde triplet foto duyarlaştırıcı bileşiklerin sentezinde genellikle I, Br içeren organik kromoforlar ya da geçiş metal kompleksleri kullanılmaktadır. Yapıda bulunan ağır atomlar (I, Br, metal atomları) spin-orbital eşleşmesine neden olarak sistemler arası geçişi (ISC) kolaylaştırır [15-17]. Fakat bu bileşiklerin maliyetleri yüksektir ve büyük kromoforlar kullanıldığında ağır atom etkisi verimliliğini kaybedebilir [18].

Triplet foto duyarlaştırıcıların bir başka türü ise 2,3-bütandion, benzofenon, porfirinler gibi ağır atom içermeyen bileşiklerdir [19]. Ağır atom içermeyen triplet foto duyarlaştırıcı bileşikler ile ilgili henüz çok fazla çalışma bulunmamaktadır, ancak maliyetin düşük olması ve toksisite açısından bu bileşikler büyük ilgi çekmektedir. Maalesef ağır atom içermeyen organik kromoforlarda ISC oluşumu tahmin edilemediğinden, bu bileşiklerin tasarımı oldukça zordur [20].

Son yıllarda spin dönüştürücü kullanılarak ISC'nin öngörülebilir hale geldiğı C₆₀-organik kromofor grup içeren moleküllerin sentezi ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi ilgi çekmektedir. Moleküler tasarımdaki mantık C₆₀-fullerenin etkili ISC özelliğine dayanmaktadır. C₆₀ nın görünür bölgedeki absorpsiyonu oldukça zayıf olduğundan (530 nm'de $\epsilon=820 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ideal bir triplet foto duyarlaştırıcı değıldir [21]. Ancak fullerenin bu düşük enerjili S₁ hali yapıdaki ışık toplayıcı gruptan fulleren molekülüne molekül içi enerji transferi sağlamaktadır [21].

BODIPY bileşikleri çok iyi bilinen, güçlü floresans özelliğ e sahip maddelerdir ve birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [22-25]. Bu moleküller görünür ışığı güçlü şekilde absorplamakta ve molekül yapıları çeşitli fonksiyonlandırma işlemleriyle kolaylıkla değıştirilebilmektedir. Bu sebeple BODIPY türevleri enerji absorpsiyonu ve enerji transferi yapabilecek moleküllerin sentezinde ışığ a duyarlı madde olarak kullanımları açısından oldukça umut vaat etmektedir [26,27].

Siklofosfazenler, azot/fosfor atomlarının sıralı bir şekilde bağlanmasıyla oluşan, anorganik heterohalkalı bileşiklerdir [28]. Fosfazen bileşikleri birçok reaksiyon koşuluna karşı inert ve kararlıdır. Üzerinde en çok çalışılan fosfazen bileşiklerinden biri olan trimer halkası kromofor grupların bağlanması için uygun bir yapı iskeletidir. Çünkü halkalı fosfazen çekirdekleri, alışılmış organik reaksiyon merkezlerinden daha fazla sayıda reaksiyon noktası içermektedir, termal olarak daha kararlıdır ve optikçe inerttir [29].

Literatürde BODIPY-fosfazen ve fulleren-BODIPY türevi moleküllerin sentezi, fotofiziksel özellikleri ve uygulama alanları ile ilgili çalışmalar yer almaktadır [19,21,30-44]. Ancak BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren sistemlerinin sentezi ve özellikleri konusunda bir araştırma mevcut değıldir.

Bu tez çalışması kapsamında, singlet oksijen duyarlaştırıcı adayı BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşikleri hazırlandı. Tasarlanan sistemde, siklotrifosfazen halkası termal olarak kararlı taşıyıcı merkez molekül olarak, BODIPY grupları ışık toplayıcı anten olarak ve fulleren molekülü de spin

dönüştürücü gruplar olarak seçilmiştir. Böyle bir sistemin görünür bölgede güçlü absorpsiyon yapması, fulleren molekülleri sayesinde uzun triplet uyarılmış hal göstermesi ve bu sayede iyi bir singlet oksijen duyarlaştırıcı olması öngörülmüştür.

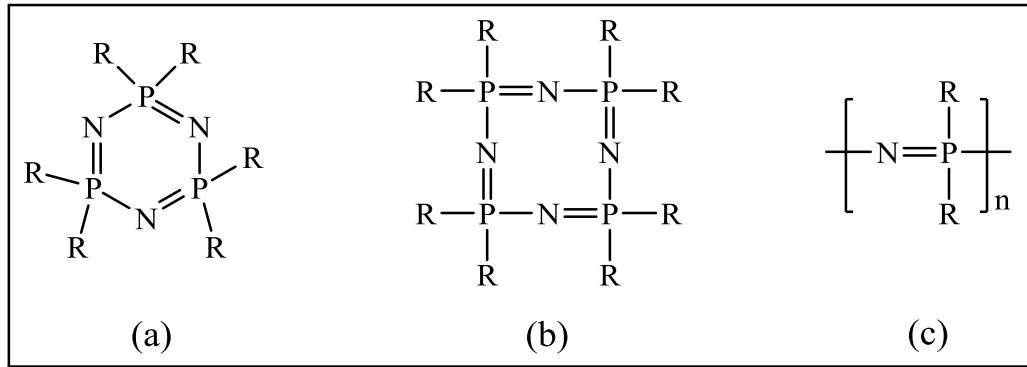
Bileşiklerin sentezi için ilk olarak *cis* pozisyonunda üç adet azidoetanol grubu taşıyan siklotrifosfazen bileşiği **(2)** sentezlendi. Daha sonra BODIPY bileşiklerinin sentezinde ve fonksiyonlandırılmasında kullanılacak olan aldehit türevleri **(4, 6, 9)** ile BODIPY bileşikleri **(5, 7, 10, 20, 25, 26)** hazırlandı. Bağlanmak istenen fulleren sayısına göre farklı yöntemler kullanılarak BODIPY/siklotrifosfazen **(11, 13, 14, 18, 19, 21, 27, 28)** ve son olarak da BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren **(15, 16, 24, 29, 30)** bileşikleri elde edildi.

Sentezlenen ürünlerin **(1-30)** yapıları, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin ardından, kütle spektrometresi, ³¹P, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi tekniklerinin kullanılmasıyla elde edilen veriler yardımıyla aydınlatıldı. Hazırlanan BODIPY/siklotrifosfazen ve BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis. ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelendi ve singlet oksijen üretme kapasiteleri belirlendi. Hedeflenen BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin singlet oksijen üreticisi olduğu görüldü.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

Fosfazenler azot/fosfor atomlarının sıralı bir şekilde bağlanmasıyla oluşan, fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşiklerde azot atomunun koordinasyon sayısı iki, fosfor atomunun koordinasyon sayısı ise dördür. Düz zincirli, halkalı ya da polimerik yapıda olabilirler. Halkalı trimer (Şekil 2.1a), halkalı tetramer (Şekil 2.1b), ve polimerler (Şekil 2.1c) en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir (R= halojen, alkil, ariloksi vb.).



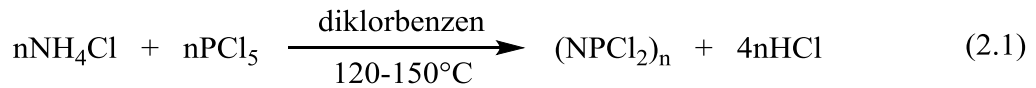
Şekil 2.1: a) Halkalı trimer, b) Halkalı tetramer, c) polimerler.

Bu bileşiklerin en dikkat çekici özelliği sentetik çeşitliliğidir [45]. Fosfazen türevleri genellikle alkoksitlerin, ariloksitlerin ya da aminlerin halojenli fosfazenlerle gerçekleştirdiği nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile hazırlanırlar [46]. Elde edilen fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri bağlanan yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmekte ve bu da farklı uygulama alanlarına sahip yeni bileşiklerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Uygulama alanları gün geçtikçe genişleyen fosfazen bileşikleri yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikansorejen maddelerin hazırlanması, organik ışık yayan diyotlar (OLED), sıvı kristaller, metal sensörler gibi pek çok malzeme yapımında kullanılabilir.

2.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği ilk olarak Liebig tarafından, amonyum klorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiş ancak yapısı tam olarak açıklanamamıştır [47]. Daha sonra Gerhardt, Gladstone, Holmes ve Wichelhaus trimeri, $(\text{NPCl}_2)_3$, izole ederek yapısını aydınlatmışlardır [48-50]. Stokes ise 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalar ile [51-54], trimer ve tetramerin halkalı yapılarını öneren ilk kişi olmuştur.

1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metot geliştirilmiştir. Schenck ve Römer tarafından 1924 yılında sunulan yöntem ile $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ yüksek verimle elde edilmiştir. Bu yöntem bugün bile trimer ve tetramerin ticari üretim metodunun temelini oluşturmaktadır (Eşitlik 2.1) [55].



Trimerin yoğunluğu 1.98 g/cm^3 , erime noktası 114°C , kristal yapısı rombik ve simetri grubu D_{3h} tır. Havaya karşı kararlıdır, $\sim 50^\circ\text{C}$ 'ta düşük basınçta süblimleştirilebilmekte ve organik çözücülerde çözünmektedir.

2.1.2. Fosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden biridir. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler.

Fosfazenlerin alkoller ile olan reaksiyonlarının şeması aşağıdaki gibidir (2.2).



ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol veya diolü ifade edebilir. Reaksiyonlarda çoğu zaman serbest alkol ya da fenoller yerine, sodyum alkolat ve

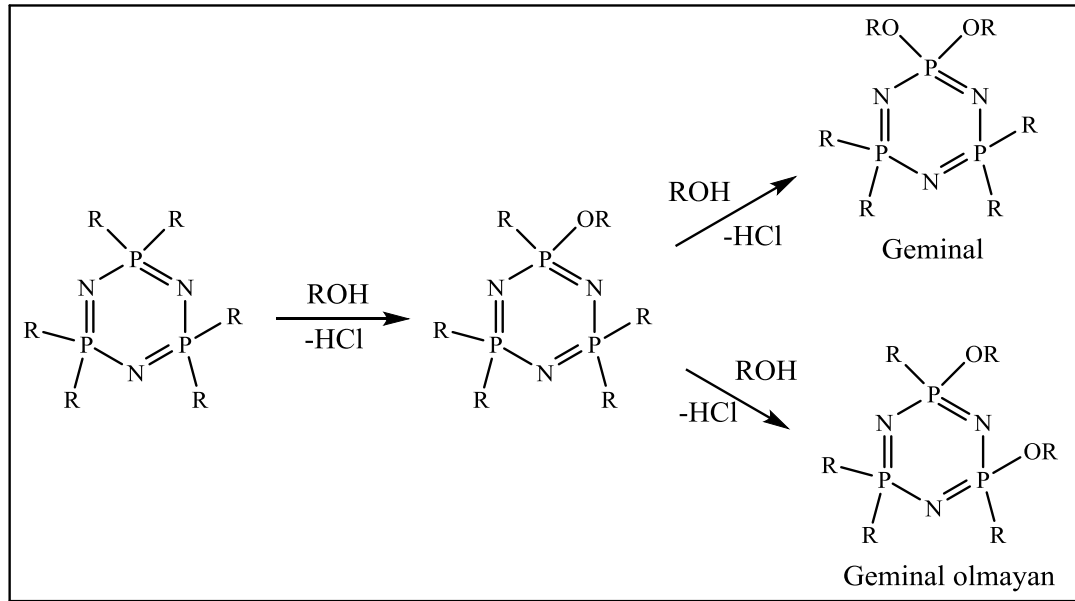
sodyum fenolatlar kullanılır. Bu tür reaksiyonlarda (2.3)' de gösterildiği gibi yan ürün olarak sodyum halojenür oluşur.



Serbest alkol ve fenoller kullanılacaksa, ortama HCl tutucu olarak Na_2CO_3 gibi bir tuz veya trietilamin gibi bir baz ilave edilir (2.4), (2.5).

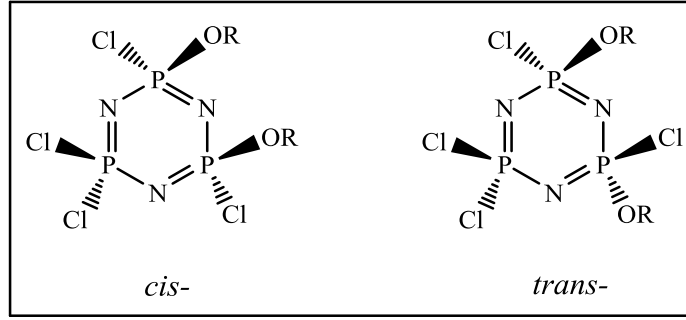


Halkalı fosfazenlerdeki fosfor üzerindeki sübstitüsyon, geminal veya geminal olmayan bir yol ile meydana gelebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Trimerin geminal ve geminal olmayan sübstitüsyonu.

Ayrıca, geminal olmayan sübstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir (Şekil 2.3).

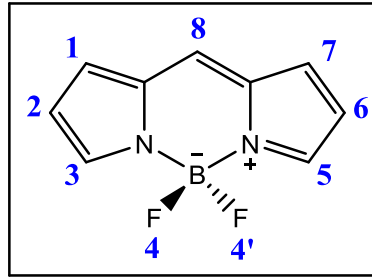


Şekil 2.3: Trimer halkasında cis- trans- izomer oluşumu.

2.2. 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY)

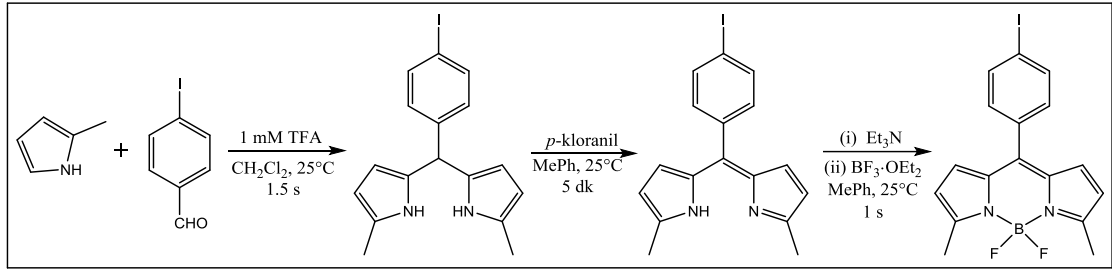
İki tane pirol halkasının metilen köprüsüyle bağlanması sonucu elde edilen dipirometen ligandının bor atomu ile yaptığı bileşikler "bordipirometen" ya da kısaca BODIPY bileşikleri olarak adlandırılır. BODIPY bileşikleri ilk kez 1968 yılında Treibs ve Kreuzer tarafından keşfedilmiştir [23].

BODIPY çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: BODIPY çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması.

BODIPY bileşiklerinin sentezinde pirol ve asit klorürler, pirol ve aldehitler ya da ketopiroler kullanılabilir [23]. Pirol ve aldehit kullanılarak BODIPY sentezi daha basit bir yöntemdir ve ılımlı reaksiyon şartları, saflaştırmanın kolay olması gibi özelliklerden dolayı oldukça popülerdir. Bu yöntemde; pirol ve aldehitin asit katalizli kondenzasyonu sonucu dipirometan elde edilir. Daha sonra reaksiyon ortamına DDQ ya da *p*-kloranil gibi bir yükseltgen eklenerek dipirometan dipirometene yükseltgenir. Yükseltgenmeden sonra trietilamin gibi organik bir baz ve bor triflorür dietil eterat ilavesiyle BODIPY bileşiği elde edilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: BODIPY bileşiklerinin pirol ve aromatik aldehitlerden sentezi.

Son yirmi yıl içerisinde yeni BODIPY türevlerinin sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve yeni uygulama alanlarının keşfedilmesiyle birlikte BODIPY boyalara olan ilgi fazlasıyla artmıştır. BODIPY grubu içeren moleküller organik güneş pilleri, boya duyarlaştırılmış güneş pilleri, ışık toplayıcı malzemeler, kemosensörler, foto duyarlaştırıcı maddelerin sentezi, fotodinamik terapi gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [56-61].

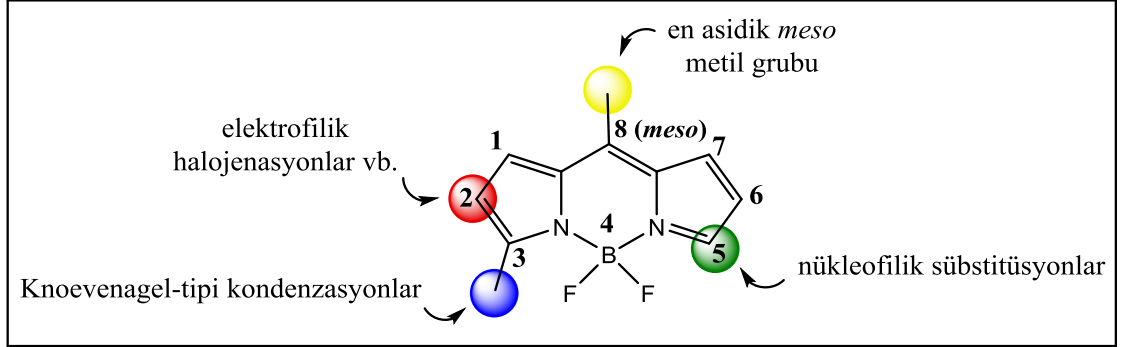
Diğer organik boyalarla karşılaştırıldığında, BODIPY boyalar onları çok daha avantajlı hale getirebilecek bazı eşsiz özelliklere sahiptirler:

- i) BODIPY boyaların molar absorpsiyon katsayıları oldukça yüksektir ($70\,000\text{--}80\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) ve kolay fonksiyonlandırılırlar.
- ii) Absorpsiyon piki basit değişikliklerle daha uzun dalga boylarına taşınabilir.
- iii) Termal ve foto kimyasal kararlılıkları oldukça iyidir.
- iv) Floresans kuantum verimleri yüksektir.
- v) Çözünürlükleri oldukça iyidir [22,23,62-64].

BODIPY bileşiklerinin genellikle 480-540 nm aralığında absorpsiyon ve emisyonuna sahip olduğu bilinmektedir [63]. Ancak bu aralıktaki bantlar biyolojik uygulamalar için uygun değildir. Bu bileşiklerin karakteristik bantlarını yakın infrared bölgesine kadar genişletmek amacıyla önemli çalışmalar yapılmıştır [22,23,65-68]. BODIPY çekirdeğinin C3 ve C5 pozisyonlarındaki metil protonları oldukça asidik olduğundan, bu bölgelerdeki konjugasyon artırılarak bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon dalga boyları kırmızıya kaydırılabilmektedir [66-69]. Bu amaçla en çok kullanılan sentez yöntemi, "Knoevenagel Reaksiyonu" kullanılarak BODIPY çekirdeğinin aril aldehitler ile kondenzasyonudur. BODIPY çekirdeğinin

C3 ve C5 pozisyonları haricinde, mezo konumundan fonksiyonlandırılması da konjugasyonun artmasına sebep olur [70-72].

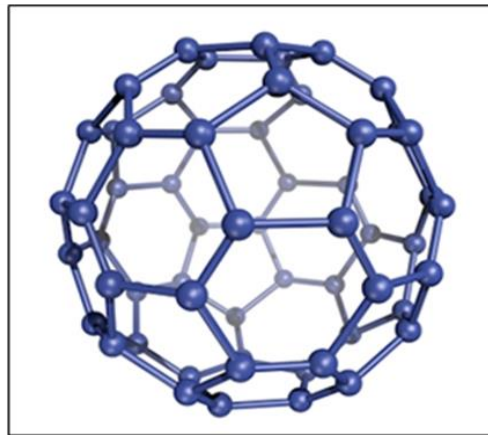
BODIPY çekirdeğinde fonksiyonlandırılabilir tipik pozisyonlar Şekil 2.6'da gösterilmiştir [73].



Şekil 2.6: BODIPY çekirdeğinin fonksiyonlandırılmasında kullanılabilecek konumlar.

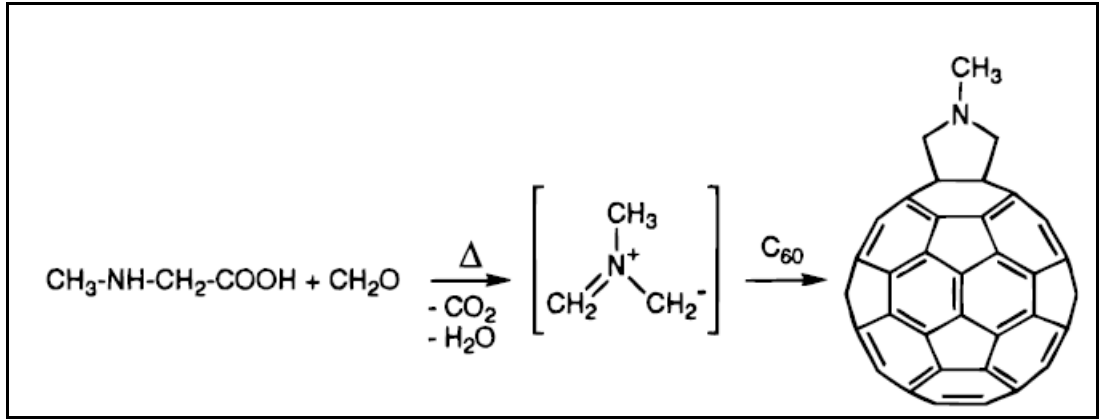
2.3. Fulleren- C_{60}

Fulleren- C_{60} bir karbon allotropudur ve sp^2 hibritleşmesi yapan 60 tane eşdeğer karbon atomundan oluşur. Görüntü olarak futbol topuna benzemektedir (Şekil 2.7). Yapısında 20 tane altılı ve 12 tane beşli halka bulunur [74]. Çift bağlar sadece altılı halkalarda yer alır. Aromatikliği zayıftır ve bu sayede çift bağlar nispeten iyi reaktivlik gösterir [75].



Şekil 2.7: Fulleren- C_{60} nın yapısı.

Fulleren türevlerinin fonksiyonlandırılması için birçok yöntem geliştirilmiştir [76-83]. Bu yöntemler arasında "Prato Reaksiyonu" olarak bilinen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu büyük kabul görmüştür. "Prato Reaksiyonu"nda N-metil glisin (sarkozin), uygun bir aldehit ve C₆₀ toluen içerisinde geri soğutucu altında ısıtılır ve sonuçta fulleropirolidin elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: "Prato Reaksiyonu" ile fulleropirolidin sentezi.

Reaksiyon bölge seçicidir, C₆₀ molekülündeki 60 tane karbon atomunun hepsi kimyasal olarak eşdeğer olduğundan tek ürün olarak mono-fonksiyonel fulleropirolidin oluşur [84,85].

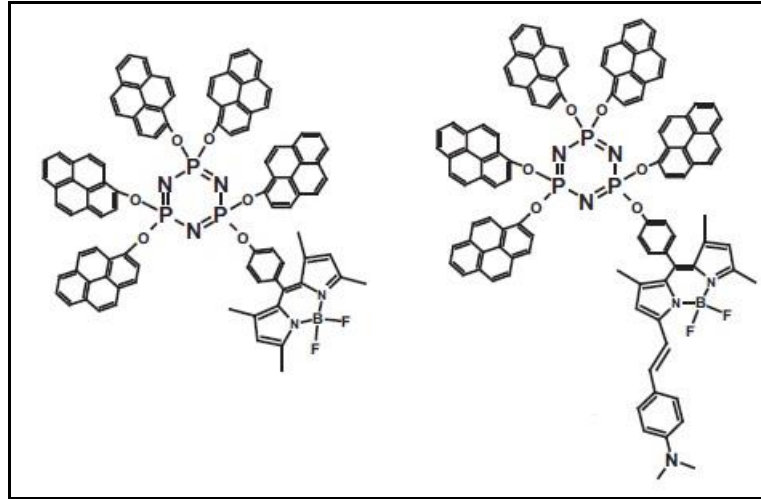
Fulleren kimyası ile ilgili en dikkat çekici özelliklerden biri uyarılmış hal özellikleridir. C₆₀-fulleren 190-410 nm aralığında izinli ¹T_{1u}-¹A_g geçişlerinden kaynaklanan güçlü absorpsiyon bantlarına ve 410-620 nm aralığında C₆₀ nın mor renginden de sorumlu olan düşük şiddetli ama önemli geçişlere sahiptir. 410-620 nm aralığındaki bu bantlar orbital yasaklı singlet-singlet geçişlerinden kaynaklanır [86].

C₆₀-fulleren kolay indirgenme potansiyeli ve yeniden düzenlenme enerjisinin düşük olması nedeni ile elektron transferi reaksiyonlarında elektron akseptörü olarak oldukça fazla tercih edilmektedir [87]. Fotofiziksel ve fotokimyasal uygulamaların birçoğu da C₆₀ nın düşük enerjili elektronik halleri temeline dayanır. C₆₀ nın singlet uyarılmış hali (1.99 eV) sistemler arası geçiş ile kolaylıkla daha düşük enerjili triplet uyarılmış hale (1.57 eV) dönüşür. Triplet kuantum verimleri oldukça yüksektir. Uzun süreli triplet uyarılmış hal özelliği fullerenin singlet oksijen üretimi, fotoindüklenmiş elektriksel iletkenlik, güneş pilleri, foto kataliz ve moleküler problemler gibi birçok alanda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [86].

2.4. BODIPY-fosfazen bileşikleri

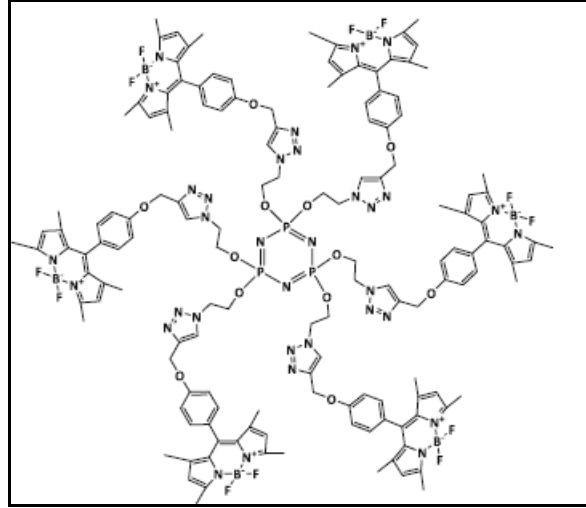
Lüminesans maddeler birçok uygulama alanında kullanılabilirlikleri açısından bilim dünyasında büyük ilgi çekmektedir. Sübstitüe edilmiş siklofosfazen bileşikleri çok kararlı olduklarından ve zorlu kimyasal koşullar altında dahi bozulmadığından lüminesans maddelerin sentezi için oldukça avantajlıdır. Ayrıca sübstitüe edilecek gruplar siklofosfazen halka düzleminin altında ve üstünde yer alacak şekilde tasarlanabilir ve bu şekilde sert kararlı bir çekirdek elde edilir [46]. Bu nedenle son birkaç yıldır siklofosfazen merkezli floresan moleküllere büyük ilgi duyulmaktadır.

2014 yılında Çoşut tarafından yapılan bir çalışmada, BODIPY ve piren grupları içeren siklotrifosfazen bileşikleri hazırlanmıştır (Şekil 2.9). Bileşikler piren gruplarından uyarıldıklarında, piren gruplarından BODIPY birimlerine enerji transferi olduğu tespit edilmiştir. Yapılan fotofiziksel çalışmalarda, referans olarak kullanılan basit BODIPY bileşiklerinin aksine BODIPY-fosfazen-piren bileşiklerinin Stoke's kaymalarının büyük olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerin OLED uygulamalarında kullanılabileceği önerilmiştir [31].



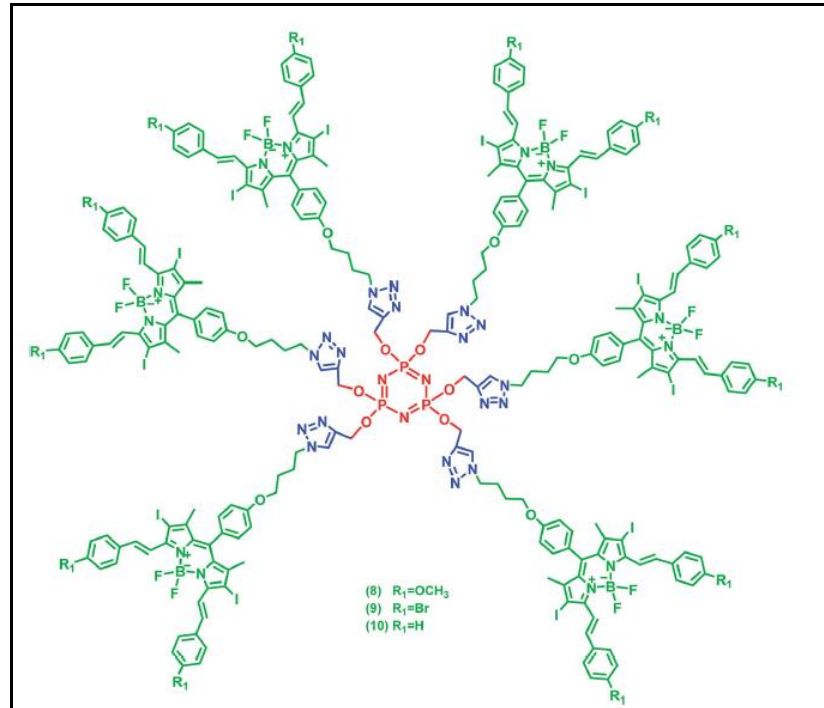
Şekil 2.9: Piren-BODIPY sübstitüe siklofosfazenlerin yapıları.

2016 yılında Çetindere ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, hexa-BODIPY/siklotrifosfazen bileşiği sentezlenmiş ve kemosensör olarak kullanımı araştırılmıştır (Şekil 2.10). Bileşiğin tetrahidrofurandaki çözeltisine 19 farklı metal iyonu eklenmiş ama sadece Fe^{2+} iyonu eklendiğinde çözeltinin renginin değiştiği ve floresansın sönmüldüğü belirtilmiştir [88].



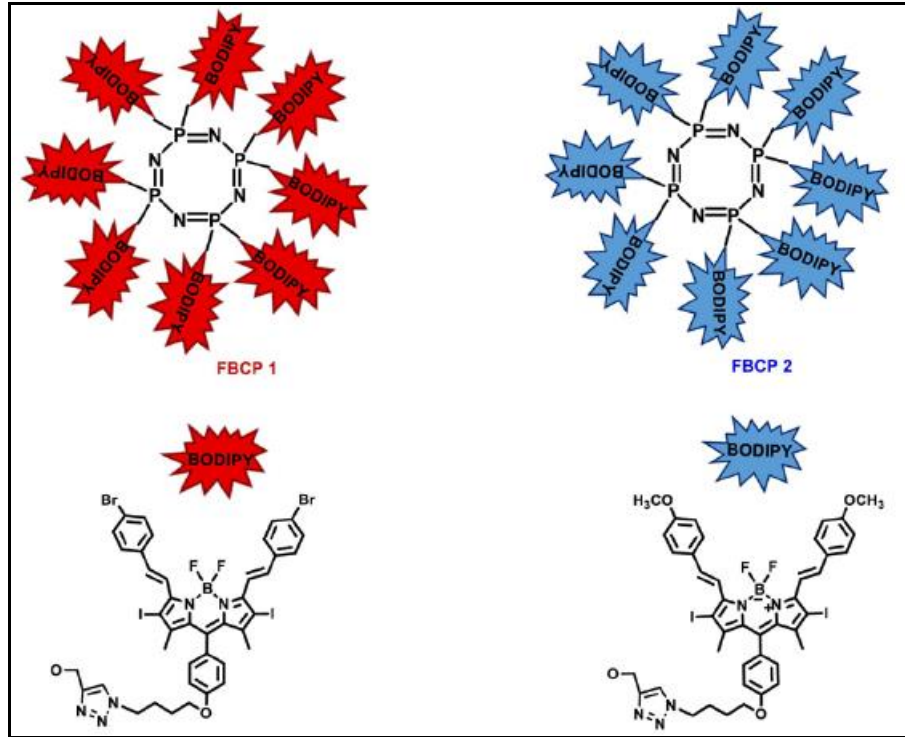
Şekil 2.10: Kemosensör olarak sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen bileşiğinin yapısı.

2016 yılında Eçik ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, BODIPY grupları içeren dendrimerik siklotrifosfazen bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Bileşiklerin yakın IR bölgede güçlü absorpsiyon yaptığı ve singlet oksijen ölçüm koşullarında kimyasal ve foto kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu dendrimerik siklotrifosfazen bileşiklerinin singlet oksijen üretiminde potansiyel foto duyarlaştırcılar olabilecekleri önerilmiştir [89].



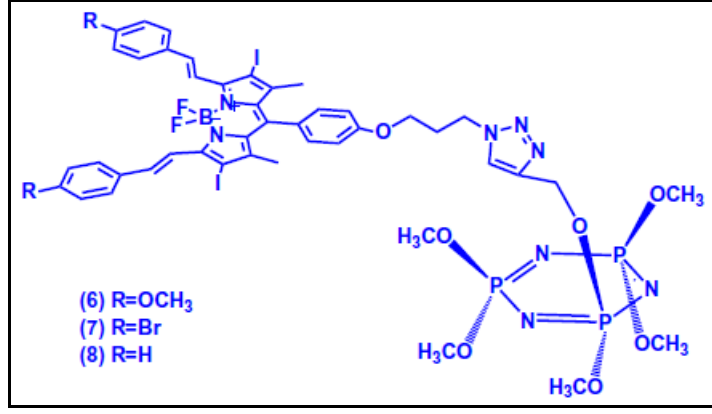
Şekil 2.11: BODIPY süstitüe dendrimerik siklotrifosfazenler.

2017 yılında Şenkuytu ve Eçik tarafından yapılan çalışmada, BODIPY grupları içeren dendrimerik siklotetrafosfazen bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 2.12) ve bu bileşiklerin diklorometan içerisindeki fotofiziksel/fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan bileşiklerin yakın IR bölgede güçlü absorpsiyona sahip olduğu ve singlet oksijen kuantum verimlerinin iyi olduğu belirlenmiştir. Bu dendrimerik siklotetrafosfazenlerin etkili birer singlet oksijen foto duyarlaştırıcı oldukları ve foto kataliz, fotodinamik terapi gibi uygulama alanlarında kullanılabilecekleri önerilmiştir [90].



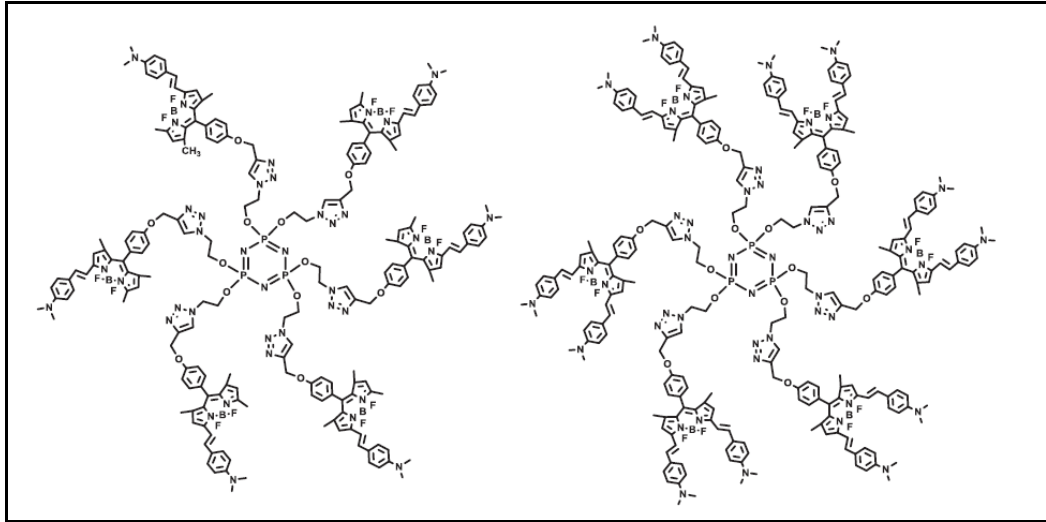
Şekil 2.12: BODIPY süstitüe siklotetrafosfazenlerin yapıları.

2017 yılında Şenkuytu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, BODIPY grupları içeren siklotrifosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Bileşiklerin yakın IR bölgede güçlü absorpsiyon gösterdiği ve singlet oksijen kuantum verimlerinin metilen mavisinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen bileşiklerinin singlet oksijen üretimi için etkili foto duyarlaştırıcı oldukları belirtilmiştir [91].



Şekil 2.13: BODIPY süstitüe siklotrifosfazenlerin yapısı.

2017 yılında Çetindere ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, BODIPY grupları içeren siklotrifosfazen türevleri sentezlenmiş (Şekil 2.14) ve bu bileşiklerin tetrahidrofuran içerisindeki fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan bileşiklerin asidik ortamdaki singlet oksijen üretimi araştırılmış ve bunların singlet oksijen foto duyarlaştırıcı olarak kullanılabilecekleri önerilmiştir [92].



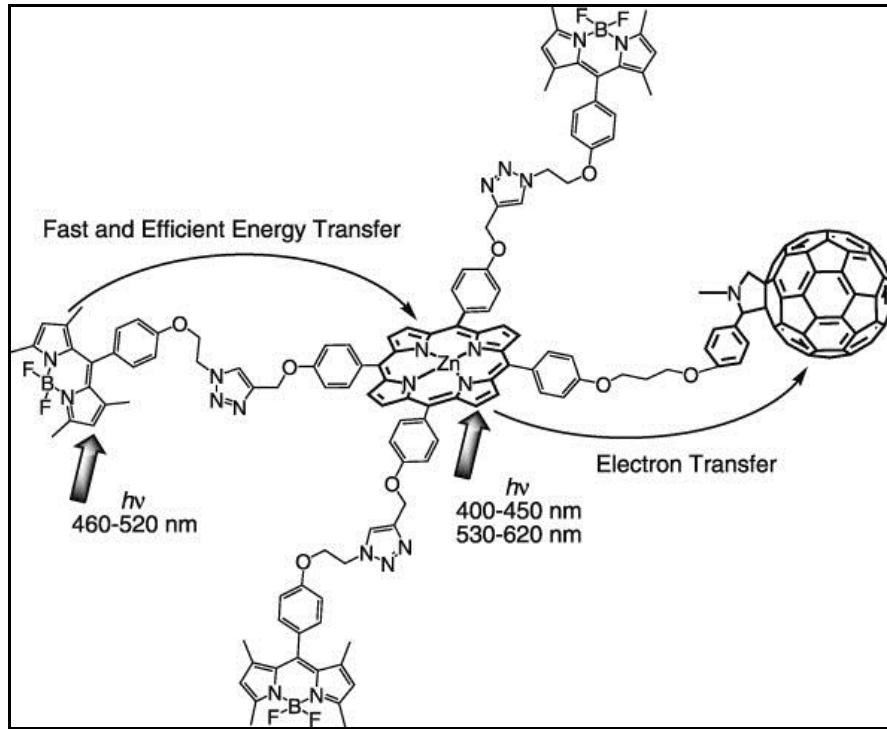
Şekil 2.14: BODIPY süstitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin kimyasal yapıları.

2.5. BODIPY-fulleren bileşikleri

Fulleren-C₆₀ 1985 yılında keşfedilmesinden sonra çok fazla dikkat çekmiştir. Çeşitli medikal ve elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlayan

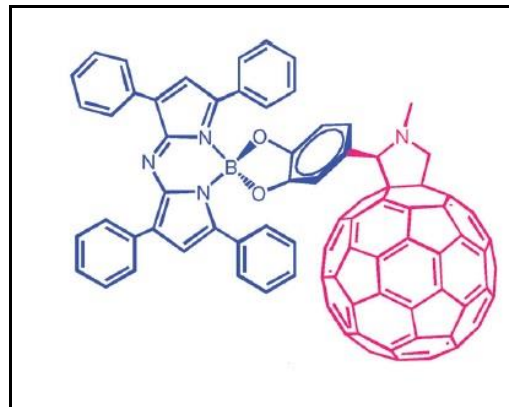
eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [93]. C₆₀-fullerenin özellikle etkili ISC özelliği ilgi çekmektedir. Ancak C₆₀ nın tek başına, görünür bölgedeki absorpsiyonu (400-650 nm) oldukça zayıf olduğundan, ideal bir foto duyarlaştırıcı değildir [94]. Bu nedenle, C₆₀ ı uyarmak için ışık toplayıcı bir antenden fullerene enerji transferinin sağlanması, potansiyel bir yöntem haline gelmiştir. Bu amaçla tasarlanan birçok C₆₀-organik kromofor sistemleri sentezlenmiş ve çeşitli alanlardaki uygulamaları rapor edilmiştir [94]. BODIPY bileşikleri ve türevleri görünür ışığı güçlü şekilde absorblamakta ve molekül yapıları çeşitli fonksiyonlandırma işlemleri ile kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Bu sebeple foto duyarlaştırıcı bileşiklerin sentezinde ışık toplayıcı anten olarak çok fazla tercih edilmektedir.

2011 yılında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, fotosentetik reaksiyon merkezi özelliklerine sahip olan (BODIPY)₃-porfirin-C₆₀ bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.15). Bu bileşik ışıkla uyarıldığında meydana gelen molekül içi değişimler hem benzonitril hem de toluen içerisinde, absorpsiyon ve emisyon spektroskopileriyle çalışılmıştır. BODIPY gruplarının anten görevi gördüğü ve ışıkla uyarıldıklarında BODIPY gruplarından porfirin merkezine singlet-singlet enerji transferi meydana geldiği belirtilmiştir. Daha sonra fullerene birimine elektron transferi ile sürecin devam ettiği ve sonuçta (BDP)₃-ZnPC⁺-C⁻ yük ayrılmış singlet halin olduğu bildirilmiştir. Polar olan benzonitril içerisinde yaşam ömrü uzun triplet uyarılmış halin varlığı tespit edilmiştir [95]. Literatürde, fotosentetik reaksiyon merkezi model alınarak sentezlenen başka BODIPY-porfirin-fulleren bileşikleri de yer almaktadır [87,96-102].



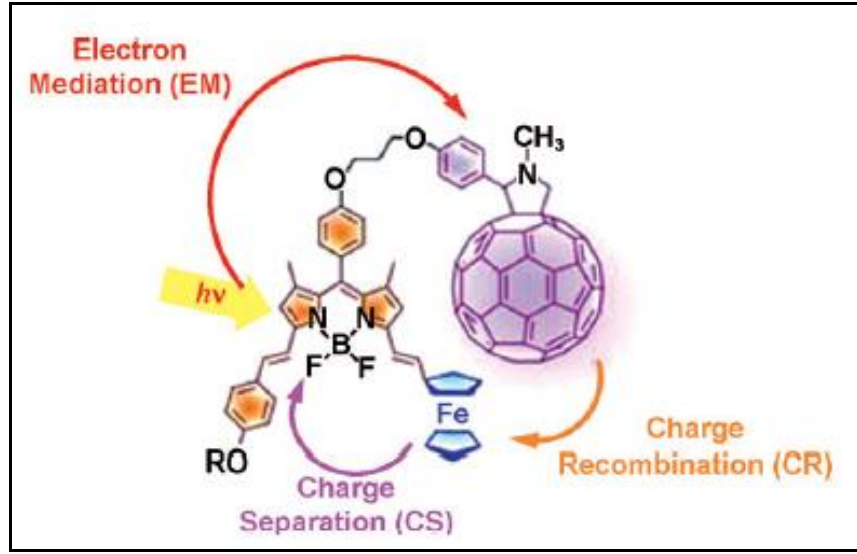
Şekil 2.15: (BDP)₃-ZnP-C₆₀ bileşiğinin yapısı ve molekül içi gerçekleşen foto indüklenmiş süreçler.

2012 yılında Amin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, aza-BODIPY/fulleren bileşiği sentezlenmiş (Şekil 2.16) ve fulleren içermeyen aza-BODIPY ile aza-BODIPY/fulleren bileşiklerinin elektrokimya ve fotodinamik özellikleri karşılaştırılmıştır. Bileşikler ışıkla uyarıldıklarında, fulleren içeren yapıda elektron transferinin meydana geldiği ve sonuçta etkili triplet uyarılmış hal oluşumu gözlemlendiği belirtilmiştir [103].



Şekil 2.16: ADP-C₆₀ bileşiğinin yapısı.

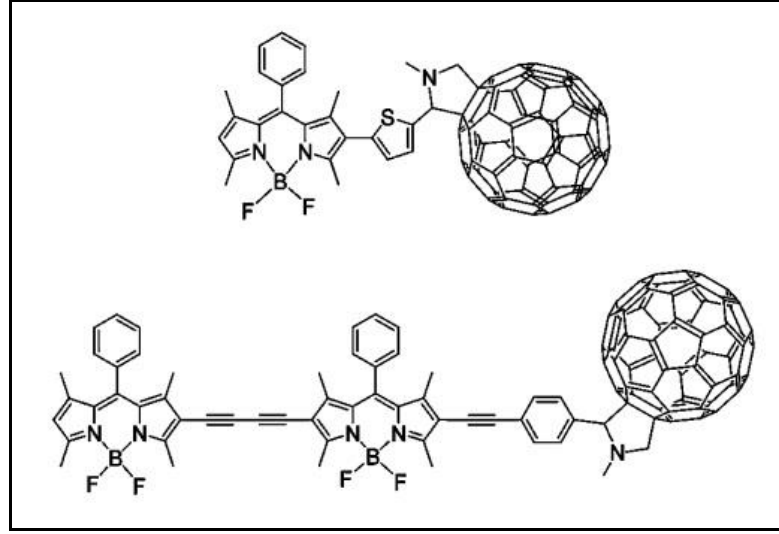
2012 yılında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ferrosen-BODIPY ve ferrosen-BODIPY-fulleren bileşikleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 2.17). Bileşikler BODIPY gruplarından uyarıldıklarında elektron transferinin meydana geldiği, her iki bileşikte de yük ayrışma basamağının olduğu ama oldukça yavaş olan yük birleşme basamağının sadece fulleren içeren üçlü sistemde görüldüğü belirtilmiştir. Görünür bölgede güçlü absorpsiyon yaptığı için ve fullerenli bileşikte yük ayrılma ve yük birleşme basamaklarına ait hız sabitlerinin oranı yüksek olduğu için, bu bileşiğin ışık toplayıcı anten olarak kullanılabileceği önerilmiştir [34]. Literatürde, ışık toplayıcı anten olarak kullanılmak üzere sentezlenen başka BODIPY-fulleren bileşikleri de yer almaktadır [104-106].



Şekil 2.17: Ferrosen-BODIPY-fulleren bileşiğinin yapısı ve molekül içi fotoindüklenmiş süreçler.

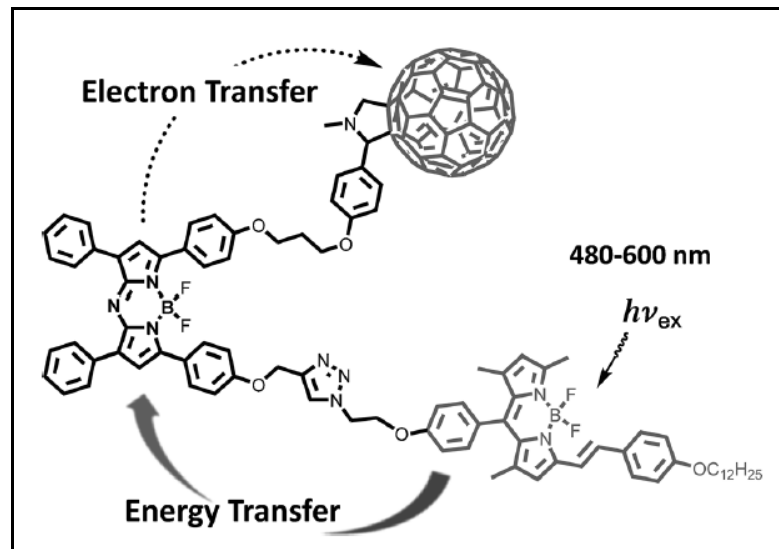
2012 yılında Wu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, görünür ışığı absorplayabilen C₆₀-BODIPY bileşikleri tasarlanmış (Şekil 2.18) ve hazırlanan bileşiklerin foton dönüşümlü triplet-triplet sönmelenme alanında organik triplet foto duyarlaştırıcılar olarak kullanımı araştırılmıştır. BODIPY gruplarının ışık toplayıcı anten olarak kullanıldığı, BODIPY grupları tarafından toplanan enerjinin moleküller arası enerji transferi ile fullerene aktarıldığı ve fullerenin singlet uyarılmış halinin sistemler arası geçiş ile triplet uyarılmış hale dönüştüğü belirtilmiştir. Bu bileşiklerin foto kataliz, fotodinamik terapi, foton dönüşümlü triplet-triplet sönmelenme alanlarında kullanılabilecek organik triplet foto duyarlaştırıcılar için genel bir model olabileceği önerilmiştir [44]. Literatürde ağır atom içermeyen organik triplet foto

duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere sentezlenen başka BODIPY-fulleren bileşikleri de yer almaktadır [20,21,107].



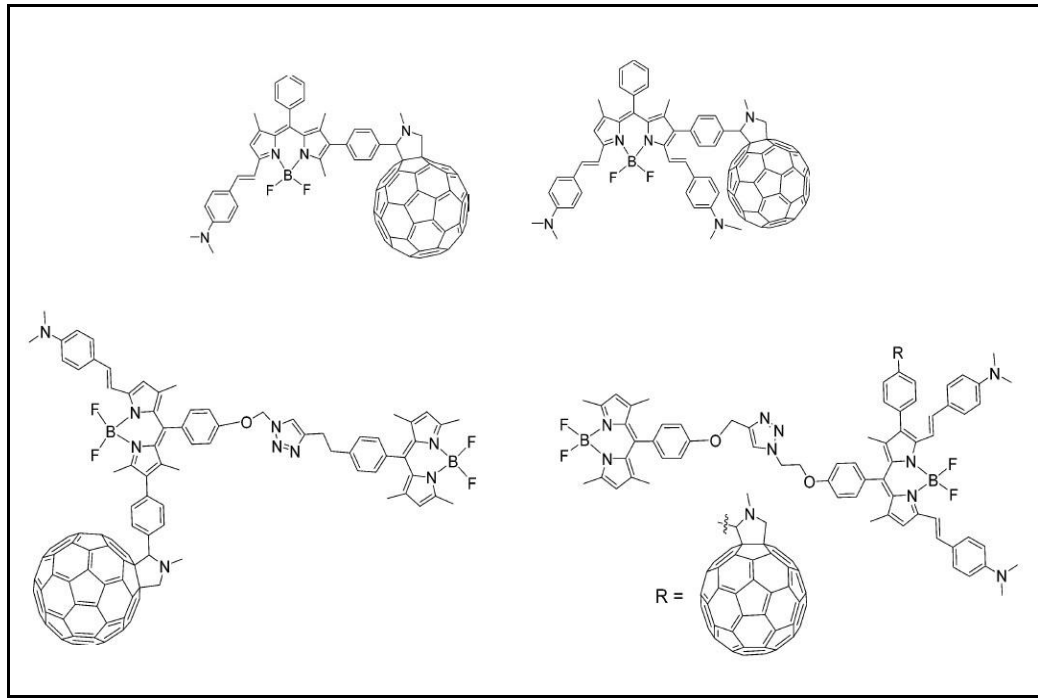
Şekil 2.18: C₆₀-BODIPY bileşiklerinin yapıları.

2013 yılında Shi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, fotosentetik reaksiyon merkezi model alınarak BODIPY-azaBODIPY-C₆₀ bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.19). Bileşik, BODIPY grubundan ışıyla uyarıldığında molekül içi enerji ve elektron transferinin meydana geldiği ve bu sebeple doğal fotosentetik sistemlerin yapay analogu olabileceği belirtilmiştir [37].



Şekil 2.19: BDP-ADP-C₆₀ bileşiğinin yapısı ve molekül içi foto indüklenmiş süreçler.

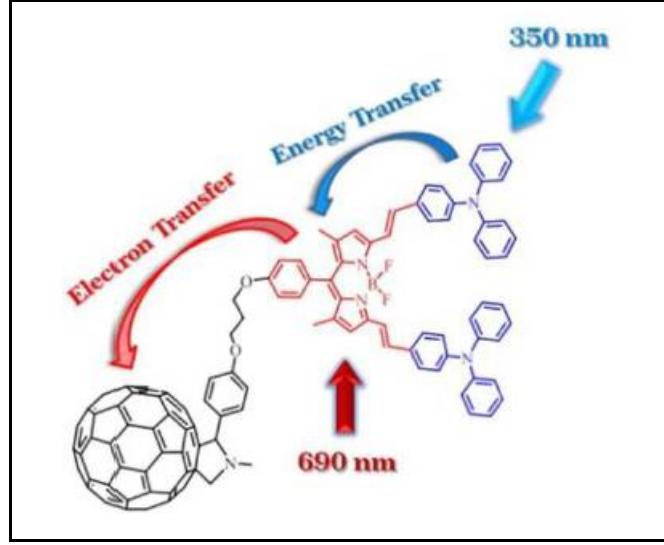
2015 yılında Huang ve Zhao tarafından yapılan bir çalışmada, C₆₀-dimetilamino sübstütü BODIPY türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.20). Hazırlanan bileşiklerin enerji ve elektron transferi özelliklerinin asit ilavesi ile değişimi incelenmiştir. Bir adet dimetil amino grubu içeren BODIPY-C₆₀ bileşiklerinde polar çözücüde enerji transferinin meydana geldiği, asit ilavesi ile enerji transferinin engellendiği; iki tane dimetil amino grubu içeren BODIPY-C₆₀ türevlerinde ise, BODIPY grubunun S₁ hali fullereninkinden düşük olduğu için enerji transferinin meydana gelmediği, asit ilavesi ile S₁ halinin enerjisi artırılarak enerji transferinin aktif hale getirildiği belirtilmiştir [108].



Şekil 2.20: C₆₀-dimetilamino sübstütü BODIPY türevleri.

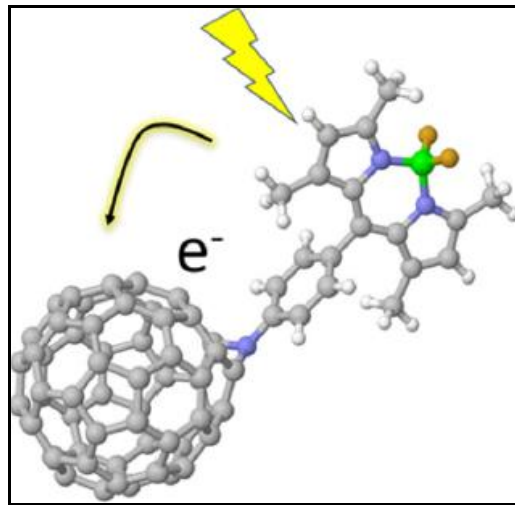
2016 yılında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, (trifenilamin)₂-BODIPY-C₆₀ bileşiği sentezlenmiş ve hem polar hem de apolar çözücülerdeki fotofiziksel özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.21). Hazırlanan bileşik trifenilamin grubundan ışıkla uyarıldığında, trifenilaminden BODIPY grubuna enerji transferinin meydana geldiği, aynı bileşik direkt veya dolaylı olarak BODIPY grubundan uyarıldığında ise çözücünden bağımsız olarak, BODIPY grubundan fulleren molekülüne elektron transferinin meydana geldiği belirtilmiştir [109]. Literatürde polar/apolar çözücü ortamlarındaki enerji ve elektron transferi

özelliklerinin incelendiği başka BODIPY-fulleren çalışmaları da bulunmaktadır [33,36,94,110,111].



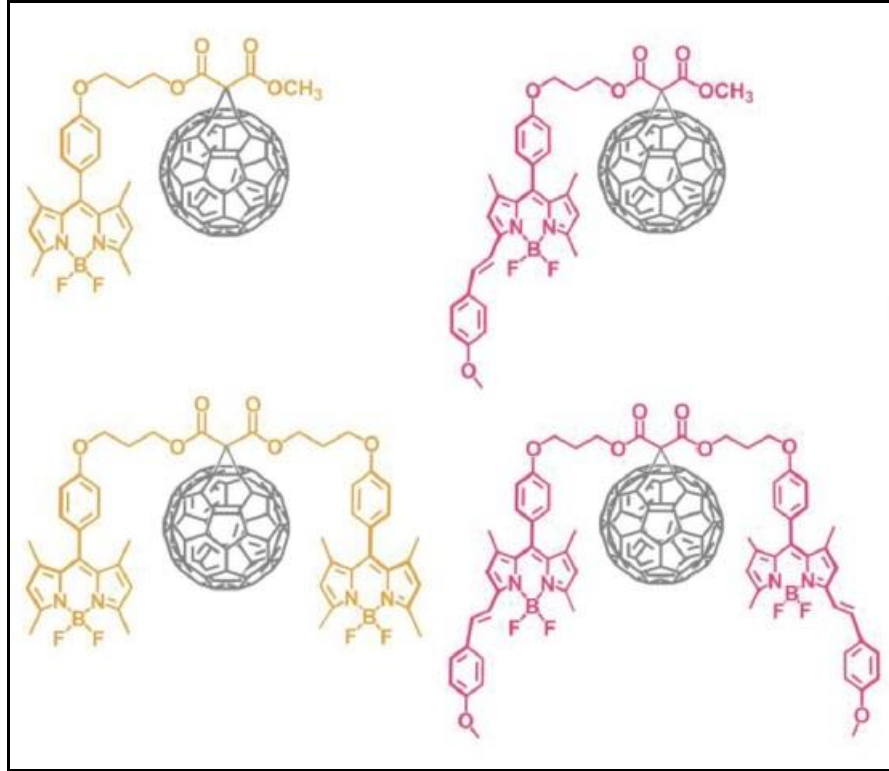
Şekil 2.21: (trifenilamin)₂-BODIPY-C₆₀ bileşiğinin yapısı ve molekül içi fotoindüklenmiş süreçler.

2016 yılında Iagatti ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, BODIPY ve C₆₀ gruplarından oluşan donör-akseptör bileşiği sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 2.22). Hazırlanan bileşik hem BODIPY hem de fulleren grubundan ışıqla uyarılmış ve her iki durumda da seçici olarak elektron transferinin meydana geldiği ancak iki durumdaki yük ayrılma basamaklarının farklı mekanizmalar üzerinden ilerlediği belirtilmiştir [112].



Şekil 2.22: BODIPY-C₆₀ bileşiğinin yapısı.

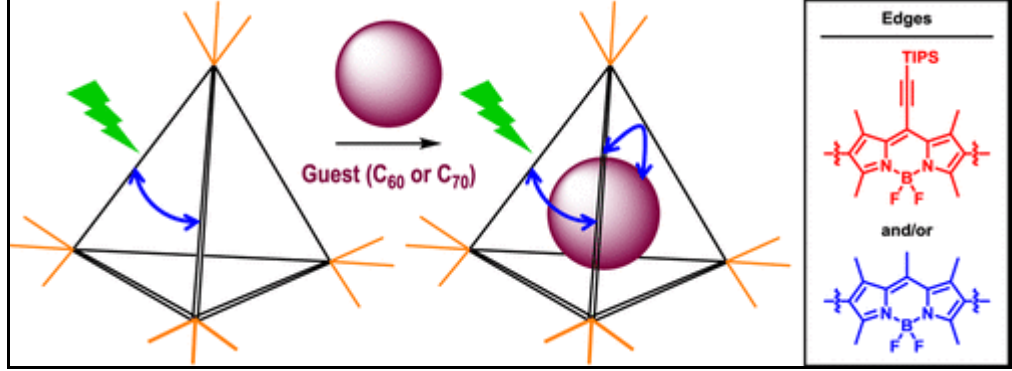
2017 yılında Ünlü ve Okutan tarafından yapılan çalışmalarda, singlet oksijen üretiminde kullanılmak üzere ağır atom içermeyen triplet foto duyarlaştırıcılar olarak BODIPY- C_{60} bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.23). BODIPY grupları tarafından toplanan enerjinin, spin dönüştürücü olarak kullanılan fullerene molekülüne aktarıldığı ve bu sayede sistemler arası geçişin ve triplet hal oluşumunun sağlandığı ifade edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin singlet oksijen üretme kapasitelerinin, referans olarak kullanılan metilen mavisinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [113,114].



Şekil 2.23: Triplet foto duyarlaştırıcı olarak sentezlenen BODIPY- C_{60} bileşiklerinin yapıları.

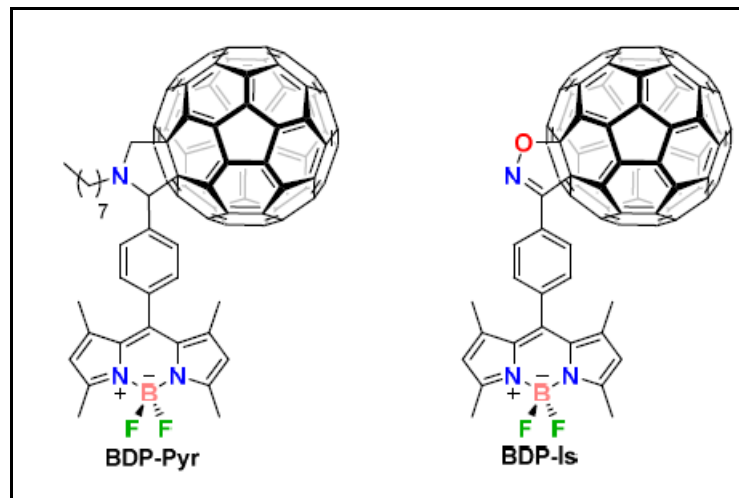
2017 yılında Musser ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, $M^{II}_4L_6$ ($M=Fe(II)$ ve $Zn(II)$; $L=BODIPY$) tetrahedral bileşikleri sentezlenmiş ve hem bu bileşiklerin hem de fullerene hapsedilmiş hallerinin fotofiziksel özellikleri çalışılmıştır (Şekil 2.24). Kafes oluşması ile birlikte BODIPY gruplarından kaynaklanan yük transferinin yok olduğu, bunun yerine bileşikler BODIPY gruplarından uyarıldıklarında, kafeslerin kenarlarındaki BODIPY grupları arasında güçlü etkileşimler gözlemlendiği belirtilmiştir. Kafeslerdeki boşluklara C_{60} ya da C_{70} fullerene girdiğinde ise ev sahibi BODIPY gruplarından misafir olan fullerene molekülüne

elektron transferinin meydana geldiği ifade edilmiştir [115]. BODIPY-fulleren bileşiğinin yer aldığı konuk-konak ilişkisi ile ilgili bir başka çalışma da 2016 yılında Fan ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [116].



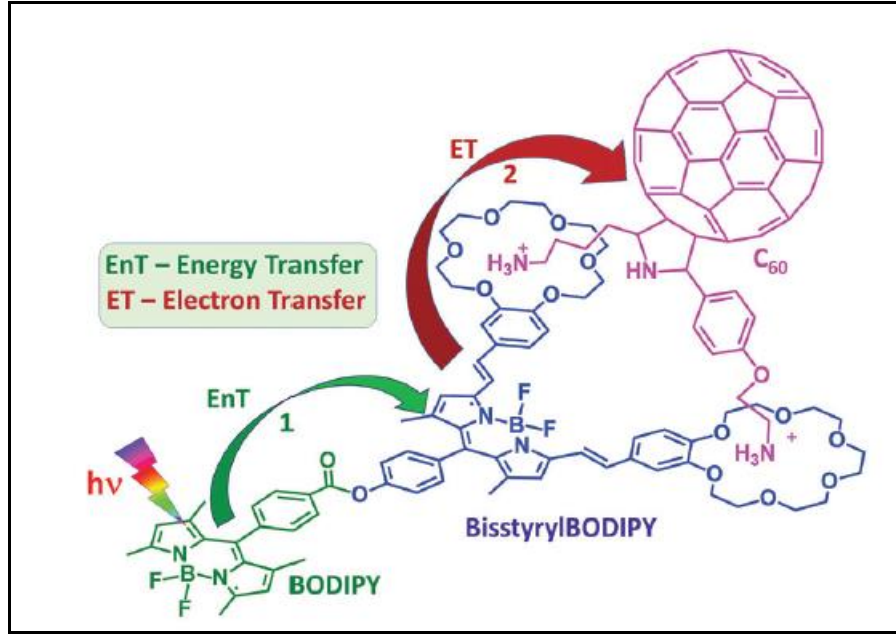
Şekil 2.24: BODIPY ve fullerenden oluşan konuk-konak bileşiğinin temsili gösterimi.

2017 ve 2018 yıllarında Cabrera-Espinoza ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, pirolidin ve izoksazolin halkası içeren BODIPY- C_{60} bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 2.25). Bileşiklerin her ikisinin de görünür bölgede güçlü absorpsiyon yaptığı ve BODIPY gruplarından ışıkla uyarıldıklarında BODIPY grubundan fullerene elektron transferinin meydana geldiği belirtilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda izoksazolin içeren BODIPY- C_{60} bileşiklerinde elektron afinitesinin daha iyi olduğu bulunmuştur [117,118].



Şekil 2.25: BODIPY- C_{60} bileşiklerinin yapıları.

2018 yılında Shao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, BODIPY-BODIPY-fulleren bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.26). Bileşik BODIPY grubundan uyarıldığında BODIPY grupları arasında singlet-singlet enerji transferinin meydana geldiği ve enerji transferi sonucu uyarılan BODIPY grubundan fullerene elektron transferinin olduğu belirtilmiştir. Bileşikteki fotokimyasal olayların doğal fotosentez olayındaki merkez olaylarla benzer olması açısından bileşiğin önem taşıdığı ifade edilmektedir [119].



Şekil 2.26: BODIPY-BODIPY-fulleren bileşiğinin yapısı ve molekül içi fotokimyasal olayların gösterimi.

3. TEZ KONUSU, AMACI VE HEDEF MOLEKÜLLERİN TASARIMI

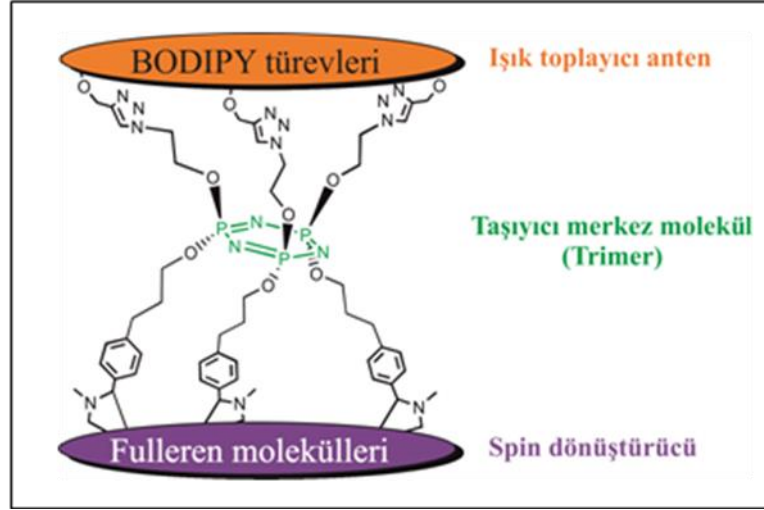
3.1. Tezin Konusu ve Amacı

Bu çalışmada, enerji ve/veya elektron transferi yapabileceği öngörülen *cis*-tris-BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren sistemlerinin ilk örneklerinin hazırlanması ve bu yapıların singlet oksijen üretiminde triplet foto duyarlaştırıcı olarak uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Tasarlanan yapıda fosfazen halkası, termal olarak kararlı taşıyıcı merkez molekül olarak seçilmiştir. Molekülün bir tarafında bulunan BODIPY türevlerinin uygun dalga boyundaki ışıkla uyarılarak donör kromofor olarak davranması ve molekül içi enerji transfer prosesiyle enerjisini fullerene aktarması planlanmıştır.

Fulleren-BODIPY sistemlerinin sentezi ve enerji ve/veya elektron transfer özellikleri, birçok fotofiziksel uygulama alanlarında fotoduyarlaştırıcı madde olarak araştırılmış olmasına rağmen, bir molekül içerisinde geometrik olarak yönlendirilmesi kontrol altına alınmış ve birden fazla fulleren ve BODIPY kromofor grubu taşıyan bir molekül rapor edilmemiştir. Bu açıdan tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin literatüre kazandırılması ve uygulama alanlarına yönelik özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

3.2. Hedef Moleküllerin Tasarımı

Bu tez çalışması kapsamında tek bir fosfazen halkası üzerinde, görünür bölgedeki ışığı absorplayabilen üç adet *cis* yönlendirilmiş BODIPY türevi ve molekülün diğer tarafında spin dönüştürücü olarak üç tane fulleren-C₆₀ molekülünün yer aldığı BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren sistemleri tasarlanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Hedef moleküllerin genel yapısı.

Bu kapsamda ilk olarak 2-bromoetanol ile NaN_3 in reaksiyonundan 2-azidoetanol (**1**) hazırlandı. (**1**) bileşiği nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile trimer halkasına bağlandı ve reaksiyon karışımından nongeminal-*cis*-trisazidoetanoksi siklotrifosfazen bileşiği (**2**) izole edildi. (**2**) bileşiğinin 4-hidroksi benzaldehit ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda üç tane aldehit grubu içeren fosfazen türevi (**3**) hazırlandı.

BODIPY-fosfazen bileşiklerinin sentezinde kullanılacak olan BODIPY bileşikleri ve gerekli aldehit türevleri sentezlendi. İlk olarak 4-hidroksibenzaldehit ve propargil bromürün reaksiyonundan (**4**) nolu aldehit türevi hazırlandı. (**4**) bileşiğinin uygun koşullardaki 2,4-dimetilpirol ile reaksiyonu sonucu (**5**) nolu BODIPY bileşiği elde edildi. BODIPY molekülünün absorpsiyon bandını kırmızıya kaydırabilmek için BODIPY (**5**), "Knoevenagel Reaksiyonu" ile fonksiyonlandırıldı. 1-bromhekzan ve 4-hidroksibenzaldehitin etkileştirilmesiyle (**6**) nolu aldehit türevi sentezlendi. (**6**) bileşiğinin (**5**) nolu BODIPY bileşiği ile uygun koşullardaki reaksiyonundan (**7**) nolu BODIPY türevi elde edildi.

BODIPY (**5**)'in 3 ve 5 pozisyonlarından fonksiyonlandırılmasında kullanılacak olan piren aldehitin hazırlanması için ilk olarak pirenbütanol CBr_4 ile uygun koşullarda etkileştirilerek (**8**) nolu brombütilpiren bileşiği sentezlendi. Daha sonra (**8**) bileşiği 4-hidroksibenzaldehit ile etkileştirilerek (**9**) nolu pirenaldehit türevi elde edildi. (**9**) bileşiğinin (**5**) nolu BODIPY türevi ile uygun koşullardaki reaksiyonundan (**10**) nolu piren/BODIPY bileşiği sentezlendi.

BODIPY-fosfazen bileşiklerinin sentezi için; **(5)** bileşiği ile **(3)** nolu siklofosfazen türevi "click reaksiyonu" koşullarında etkileştirildi ve sonuçta fosfazen halkasının bir tarafında nongeminal-*cis-tris* yönlenmiş şekilde BODIPY türevinin bağlı olduğu **(11)** nolu BODIPY/fosfazen bileşiği izole edildi. Ancak **(11)** bileşiğinin C₆₀-fulleren ile "Prato Reaksiyonu" koşullarında etkileştirilmesi sonucu, siklofosfazen halkasının tek tarafında *cis* pozisyonunda üç adet C₆₀-fulleren bulunan yapı üçüncü fullerenin yapıya bağlanamamasından dolayı elde edilemedi. Bu nedenle planlanan çalışmalar için bu yöntemin uygun olmadığı görüldü.

Üç adet fullerenin sterik etkiden dolayı yapıya bağlanamadığı düşünülerek mono aldehit fonksiyonel gruba sahip fosfazen türevi **(12)** hazırlandı. **(12)** bileşiğinin **(5)** ve **(7)** nolu BODIPY türevleri ile "click reaksiyonu" gerçekleştirilerek **(13)** ve **(14)** nolu BODIPY-siklofosfazen türevleri elde edildi.

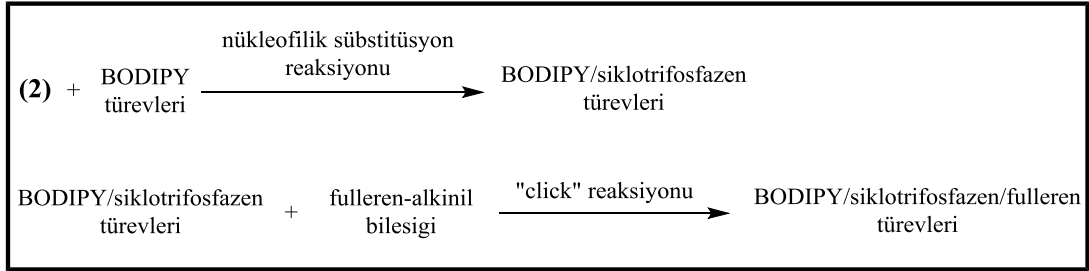
(13) ve **(14)** nolu BODIPY-siklofosfazen bileşiklerinin fulleren-C₆₀ ile "Prato Reaksiyonu" koşullarında etkileştirilmesi sonucunda siklofosfazen halkasının tek tarafında *cis* pozisyonunda üç adet BODIPY türevinin ve diğer tarafında C₆₀-fullerenin bulunduğu BODIPY-siklofosfazen-fulleren sistemlerinin ilk örnekleri **(15)** ve **(16)** başarı ile sentezlendi. Bu sonuçlar sterik etki nedeniyle üç fullerenin yapıya bağlanamamış olduğu düşüncemizi doğruladı.

Benzer yaklaşımla iki fullerenli yapıların da sentezlenebileceği düşünülerek siklofosfazen halkasının tek tarafında *cis* pozisyonunda üç adet BODIPY türevinin ve diğer tarafında iki adet C₆₀-fullerenin bulunduğu BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren sistemleri tasarlandı. Sentez için ilk olarak 4-hidroksi benzaldehit ile **(2)** bileşiğinin reaksiyonundan iki adet aldehit grubu içeren yeni bir merkez molekül **(17)** hazırlandı. **(17)** bileşiğinin **(5)** ve **(7)** nolu BODIPY türevleri ile uygun koşullardaki "click reaksiyonu" sonucu **(18)** ve **(19)** nolu BODIPY/fosfazen bileşikleri izole edildi. Ancak **(18)** bileşiğinin C₆₀-fulleren ile "Prato Reaksiyonu" koşullarında etkileştirilmesi sonucu siklofosfazen halkasının tek tarafında *cis* pozisyonunda iki adet C₆₀-fulleren bulunan yapı elde edilemedi.

Fulleren molekülleri arasındaki açığı genişletmek amacıyla farklı bir yöntem denendi. Bu yöntem için öncelikle -OH fonksiyonel gruba sahip yeni BODIPY bileşiği **(20)** sentezlendi. Böylece BODIPY grupları "click reaksiyonu" yerine nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile **(2)** nolu merkez moleküle bağlanarak **(21)** nolu BODIPY/fosfazen bileşiği elde edildi. Propargil grubu içeren **(4)** nolu aldehit

türevi ile **(21)** bileşiğinin "click reaksiyonu" sonucu *cis* ürün izole edildi **(22)**. Ancak **(22)** bileşiğinin C₆₀-fulleren ile "Prato Reaksiyonu" koşullarında etkileştirilmesi sonucu üç tane fullerenin bir arada yapıya bağlanmadığı görüldü.

Bu sonuçlardan; BODIPY/fosfazen bileşiğinin "Prato Reaksiyonu" koşullarında çok uzun süre kararlı olmadığı, üç adet fulleren içeren hedef moleküllerin bu yüzden sentezlenemediği düşünülerek yüksek sıcaklık gerektiren "Prato Reaksiyonu" yerine, fulleren molekülünün oda sıcaklığında BODIPY/fosfazen bileşiğine bağlanması ile ilgili çalışmalar gerçekleştirildi. Bu amaçla, öncelikle **(4)** nolu aldehit türevi ile fulleren molekülü "Prato Reaksiyonu" koşullarında etkileştirilerek **(23)** nolu fulleren-alkinil bileşiği elde edildi. **(23)** bileşiğinin **(21)** nolu BODIPY/fosfazen bileşiği ile "click reaksiyonu" gerçekleştirilerek, siklotrifosfazen halkasının tek tarafında *cis* pozisyonunda üç adet BODIPY ve halkanın diğer tarafında *cis* pozisyonunda üç adet fulleren bulunan **(24)** nolu BODIPY-siklofosfazen-fulleren bileşiği başarıyla sentezlendi. Tüm bu denemelerden sonra, *cis* pozisyonunda üç adet BODIPY ve üç adet fulleren molekülü içeren siklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi için Şekil 3.2'de gösterilen şartların uygun reaksiyon şartları olabileceği düşünüldü. Uygulanabilirliği düşünülen bu şartlar altında farklı BODIPY türevleri içeren ilgili bileşiklerin sentezi ile çalışmalara devam edildi.



Şekil 3.2: BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin sentezi için ideal reaksiyon şartları

(20) nolu BODIPY bileşiğinin "Knoevenagel Reaksiyonu" şartlarında **(6)** ve **(9)** nolu aldehit türevleri ile reaksiyonu sonucunda sırasıyla **(25)** ve **(26)** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni BODIPY bileşikleri nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile **(2)** nolu merkez moleküle bağlanarak **(27)** ve **(28)** nolu BODIPY-fosfazen bileşikleri hazırlandı. Sentez çalışmaları ile ilgili son olarak, **(27)** ve **(28)** bileşikleri "click Reaksiyonu" şartlarında fulleren-alkinil **(23)** bileşiği ile etkileştirildi ve

sonuçta **(29)** ve **(30)** nolu BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren sistemleri de başarıyla sentezlendi.

Sentezlenen ürünlerin **(1-30)** yapıları, ayırma ve saflaştırma işlemlerinin ardından, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi teknikleri kullanılarak elde edilen veriler ile aydınlatıldı. Hazırlanan BODIPY-siklotrifosfazen ve BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis. ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelendi ve UV-Vis. spektrofotometresi kullanılarak singlet oksijen üretme kapasitesileri belirlendi.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer)	Fluka Ltd.	79562	≥ 98.0 %
2-Brom etanol	Alfa Aesar	A10275	97 %
Sodyum azid	Merck Ltd.	822335	≥ 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	108114	≥ 99.0 %
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	60 %
4-Hidroksibenzaldehit	Acros Organics	A0369229	99 %
3-kloro-1-propanol	Alfa Aesar	A16871	98 %
Asetonitril	Merck Ltd.	100030	≥ 99.9 %
Potasyum karbonat	Sigma-Aldrich	209619	≥ 99.0 %
n-Hekzan	Sigma-Aldrich	15671	≥ 95 %
Diklormetan	Merck Ltd.	106050	≥ 99.8 %
Silikajel	Merck Ltd.	109385	0.040-0.063 mm
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0.200 mm
Sezyum karbonat	Acros Organics	A0369601	99.5 %
Propargil Bromür	Acros Organics	A0385904	80% (toluen içerisinde)
2,4-dimetil pirol	Acros Organics	A0362402	97 %
Trifloroasetik asit	Alfa Aesar	L06374	99 %
Trietilamin	Merck Ltd.	808352	≥ 99 %

Tablo 4.1: Devam.

Bortriflorür dietileterat	Alfa Aesar	A15275	98+ %
p-kloranil	Merck Ltd.	802361	≥ 98.0 %
1-Bromheksan	Alfa Aesar	A15166	99 %
Aseton	Merck Ltd.	100014	Analiz için
Benzen	Sigma-Aldrich	319953	≥ 99.0 %
Glasiyal asetik asit	Merck Ltd.	100056	99.8-100.5 %
Piperidin	Merck Ltd.	822299	≥ 99.0 %
Etilasetat	Sigma-Aldrich	27227	≥ 99.5 %
1-Pirenbütanol	Aldrich	399655	99 %
Karbonditribromür	TCI	T0038	≥ 99.0 %
Trifenilfosfin	Merck Ltd.	808270	> 98 %
Kloroform	Merck Ltd.	102444	≥ 99.8 %
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	106649	Susuz, min. 99.0 %
Etanol	Merck Ltd.	1.00983.2511	Analiz için
Sodyum Askorbat	Acros Organics	A0366215	99 %
CuSO ₄ .5H ₂ O	Merck Ltd.	102790	99.0-100.5 %
Metanol	Merck Ltd.	106007	≥ 99.9 %
Fulleren	Alfa Aesar	46311	99 %
Toluen	Sigma-Aldrich	32249	≥ 99.7 %
Sarkozin	TCI	M0332	> 98.0 %
Klorbenzen	Merck Ltd.	801791	≥ 99 %
Dötorokloroform	Merck Ltd.	134200	NMR analizi için, 99.0 %
Metilen Mavisi	Merck Ltd.	159270	
1,3-difenil izobenzofuran	Aldrich	105481	97 %

4.2. Cihazlar

Bu çalışmada sentezlenen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar Tablo 4.2'de özetlemiştir.

Tablo 4.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTU
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTU
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	GTU
Floresans Spektrofotometresi	Varian Eclipse	GTU

4.3. Genel İşlemler

Havanın oksijeni ve nemine karşı duyarlı olan reaksiyonlar, oksijen ve nemin etkisini engellemek amacı ile argon atmosferinde yapıldı. Sentezlenen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

4.3.1. Trimerin Saflaştırılması

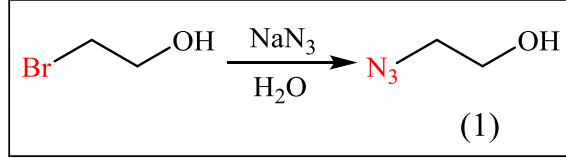
Trimer kullanımdan önce heksanda yeniden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

4.3.2. TLC incelemeleri için Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması

100 ml n-bütanol ve 5 ml asetik asit ile bir çözücü karışımı hazırlandı. 0.3 g ninhidrin bu çözücü karışımında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

4.4. Sentezler

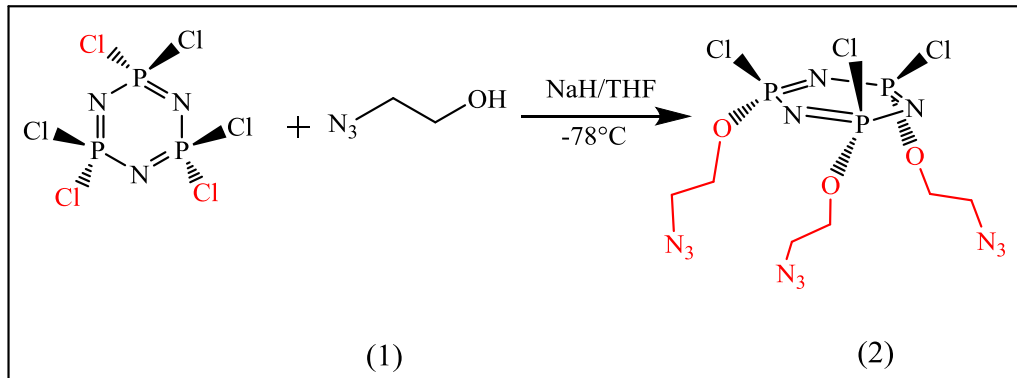
4.4.1. (1) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 1: Bileşik (1)'in sentez şeması.

Literatürde verilen [120] yöntem uygulanarak 2-brometanol (7.5 g, 60 mmol) ve sodyum azid (7.8 g, 120 mmol) 30 mL suda 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda çözöldü. Reaksiyon karışımı, 12 saat yağ banyosunda geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Sonra reaksiyon karışımı dietil eter-su ile ekstrakte edildi ve vakum etüvünde 50 °C de 15 saat kurutuldu (4.22 g, 48.5 mmol, 81%).

4.4.2. (2) Bileşiğinin Sentezi

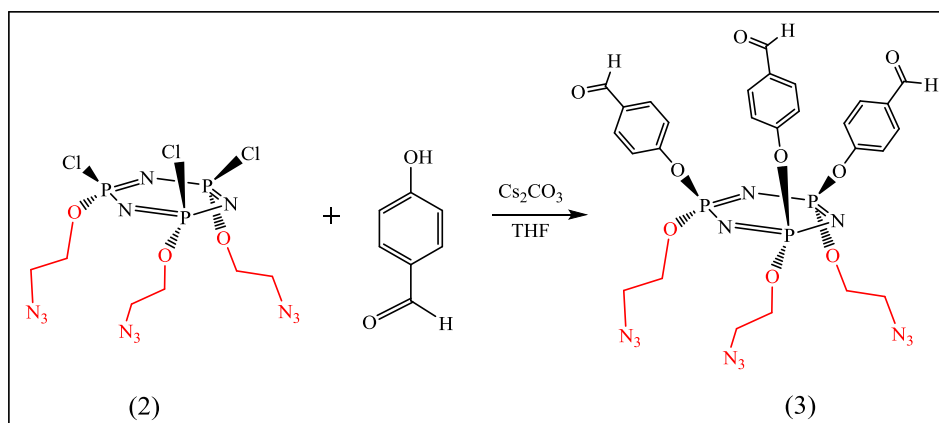


Şekil 4. 2: Bileşik (2)'in sentez şeması.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (2.065 g; 5.9 mmol) ve 2-azidoetanol (1.5 g, 17 mmol) 30 mL kuru tetrahidrofuranda 100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir balonda çözöldü. Reaksiyon ortamı sıvı azot/aseton banyosu ile -78°C'ye kadar soğutuldu. Soğutulan ortama NaH (0.712 g (%60), 17.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 4 saat

oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-THF (4:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulı kolona yüklenerek bileşik (2) renksiz yağimsı olarak izole edildi (0.71 g, 1.42 mmol, %20).

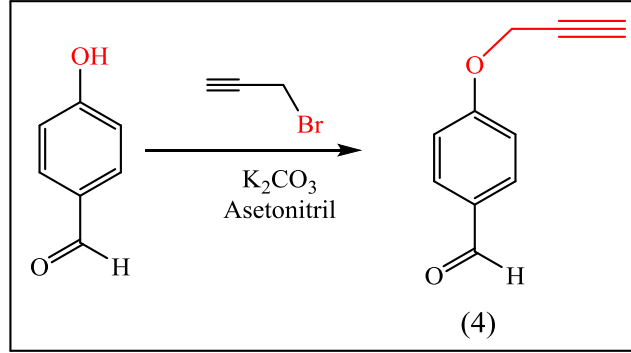
4.4.3. (3) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 3: Bileşik (3)'in sentez şeması.

4-hidroksibenzaldehit (0.38 g; 3.1 mmol) ve sezyum karbonat (1.0077g; 3.1 mmol) 20 ml tetrahidrofuranda 50 mL'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bileşik (2) (0.515 g; 1 mmol) 5 mL tetrahidrofuranda çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 6 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek CsCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh) dolgulı kolonda bileşik (3) sarı renkli yağimsı madde olarak izole edildi (0.546 g, 0.7 mmol, 70%).

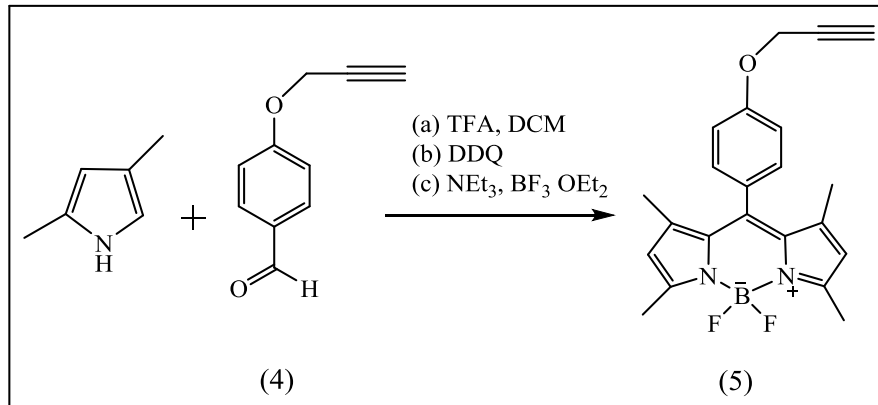
4.4.4. (4) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 4: Bileşik (4)'ün sentez şeması.

Literatürde verilen yöntem [121] uygulanarak 4-hidroksibenzaldehit (2.45 g; 20 mmol) ve propargil bromür (2.5 g; 30 mmol) 100 mL asetonitrilde 250 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Potasyum karbonat (5.5 g; 40 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 3 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 12 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek çözünmeyen tuzlar ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (asetonitril), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik (4) beyaz katı olarak izole edildi (2.4 g, 15 mmol, 75%).

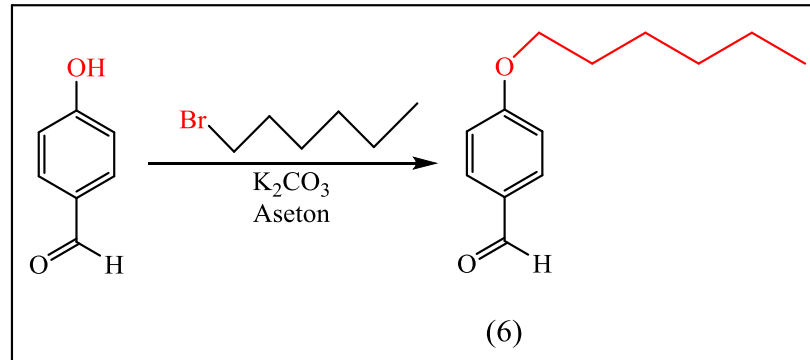
4.4.5. (5) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 5: Bileşik (5)'in sentez şeması.

Literatürde verilen yöntem [122] uygulanarak bileşik **4** (0.53 g; 5.0 mmol) ve 2,4-dimetilpirol (1.05 g, 11 mmol) 250 mL diklorometanda, argon atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. 30 dakika sonra, reaksiyon karışımına birkaç damla trifloroasetik asit (TFA) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2-3 saat karıştırıldı. 2,3-dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon (DDQ) (1.13 g, 3.0mmol) 150 mL diklorometanda çözüldü ve bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla reaksiyona eklendi. 2 saat sonra reaksiyon karışımına trietilamin (8 mL, 57 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 30 dakika karıştırıldı. BF_3OEt_2 (8 mL, 66 mmol) reaksiyona damla damla eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2-3 saat daha karıştırıldı. Bu karışım diklorometan-su ile ekstrakte edildi. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(5)** pembe katı olarak izole edildi (0.76 g, 2.0 mmol, %40).

4.4.6. (6) Bileşiğinin Sentezi

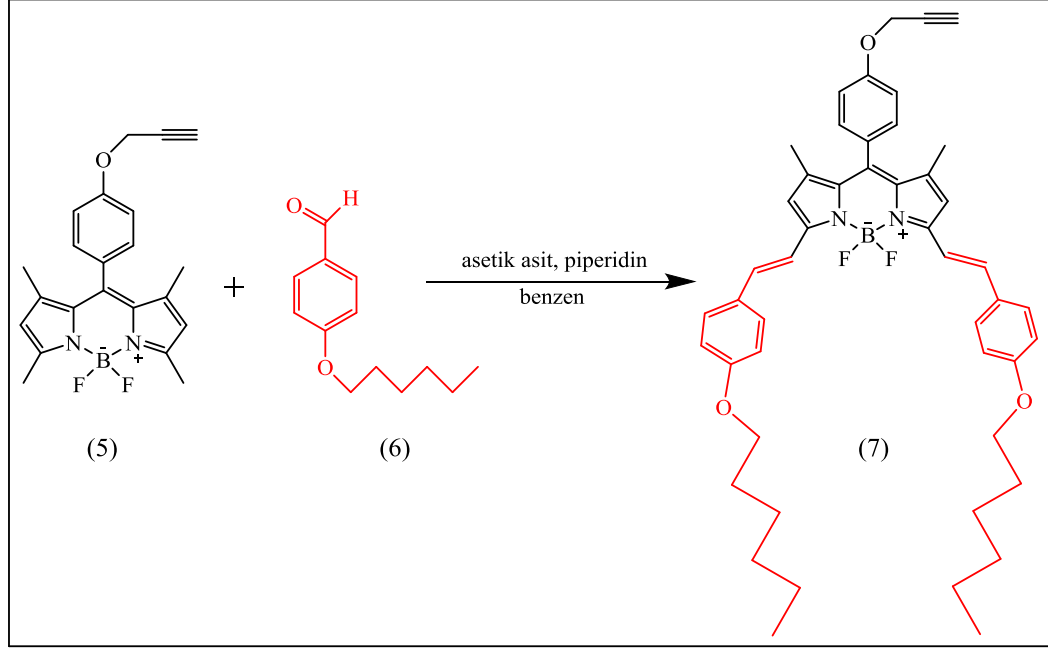


Şekil 4. 6: Bileşik (6)'nın sentez şeması.

Literatürde belirtilen yöntem [123] uygulanarak 4-hidroksibenzaldehit (3.0 g; 25 mmol) ve 1-bromohekzan (4.06 g; 25 mmol) 50 ml asetonda 100 ml'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Potasyum karbonat (3.46 g; 25 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 3 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 12 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Süzütünün çözücüsü (aseton), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı diklorometan:su ile 3 kez ekstrakte edildi. Bileşik **(6)** *n*-hekzan/diklorometan (1:1)

Çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda renksiz sıvı olarak izole edildi (2.58 g, 12.5 mmol, 50%).

4.4.7. (7) Bileşğinin Sentezi

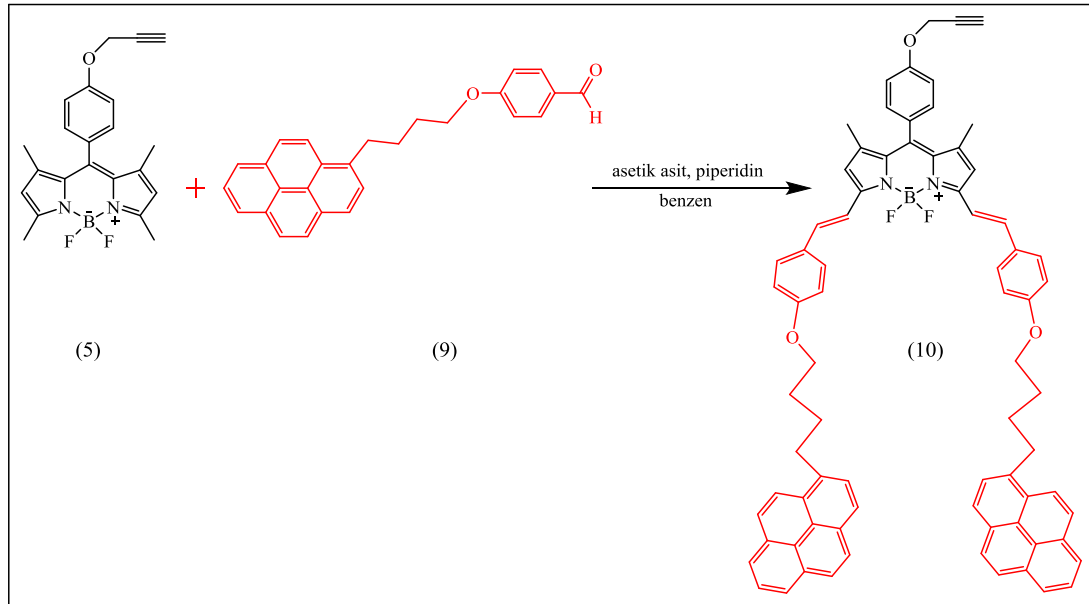


Şekil 4. 7: Bileşik (7)'nin sentez şeması.

Bileşik 5 (0.1 g, 0.26 mmol) ve bileşik 6 (0.16 g, 0.78 mmol) 20 mL benzende 100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Asetik asit (0.2 mL) ve piperidin (0.2 mL) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 2-3 saat yağ banyosunda 80°C'de geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sırasında oluşan su, Dean-Stark aparatı kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan/etilasetat (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek bileşik (7) mavi katı olarak izole edildi (0.25 g, 0.3 mmol, %30).

yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Cs_2CO_3 (0.4 g, 1.24 mmol) reaksiyon karışımına eklendi ve reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Aseton döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı su-kloroform ile ekstrakte edildi. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70-230 mesh) dolgulu kolona yüklenerek bileşik **(9)** sarı renkli katı olarak izole edildi (0.23 g, 0.6 mmol, %48).

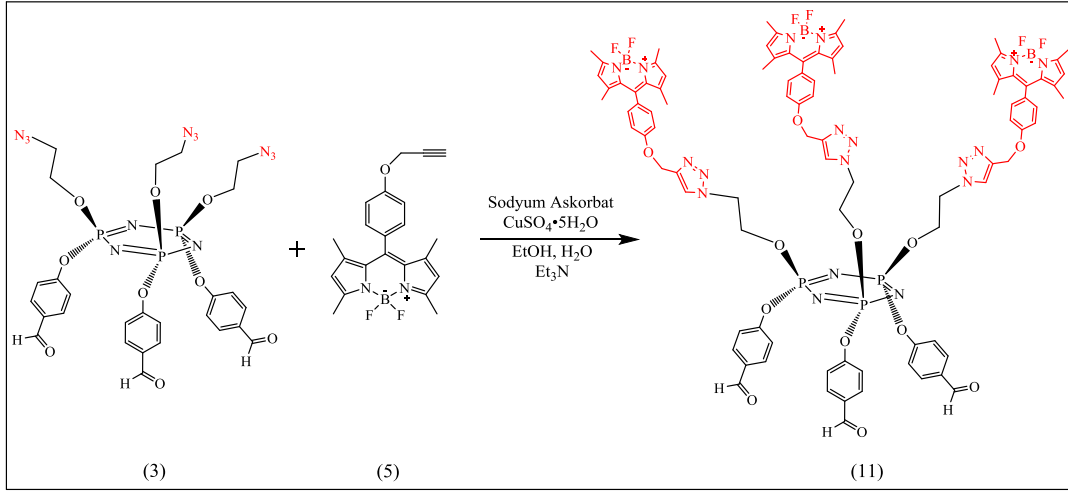
4.4.10. (10) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 10: Bileşik (10)'un sentez şeması.

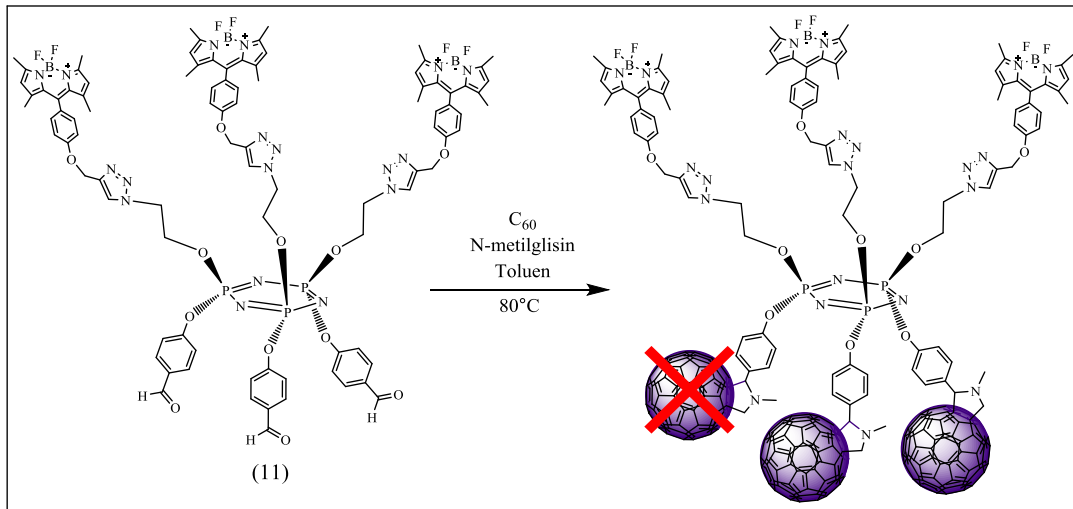
BODIPY **(5)** (100 mg, 0.26 mmol) ve piren aldehit **(9)** (300 mg, 0.79 mmol) 30 mL benzende, 100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Piperidin (0.4 mL) ve glasiyal asetik asit (0.4 mL) reaksiyon karışımına eklendi. Dean-Stark aparatı kullanılarak çözelti geri soğutucu altında ısıtıldı. Koyu mavi renkli ürün, ana ürün oluncaya kadar reaksiyon TLC ile takip edildi. Benzen döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı su-kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım Na_2SO_4 ile kurutuldu, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek bileşik **(10)** koyu mavi renkli katı olarak izole edildi (0.17 g, 0.16 mmol, %60).

4.4.11. (11) Bileşiğinin Sentezi



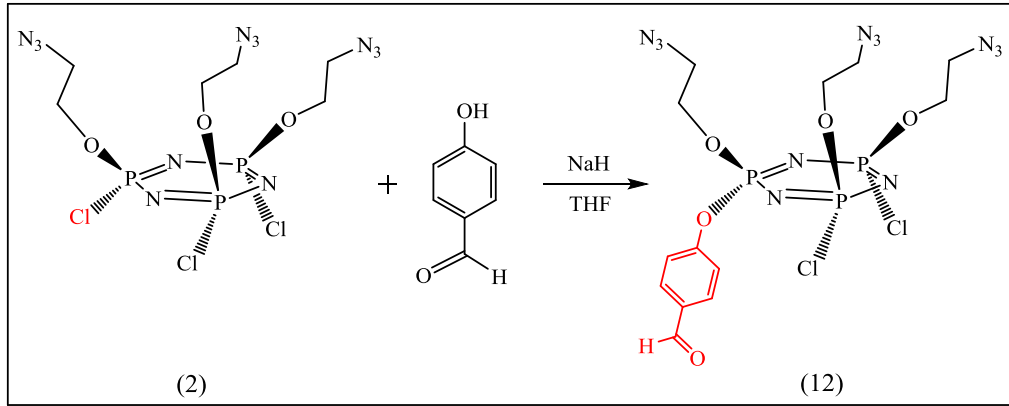
Şekil 4. 11: Bileşik (11)'in sentez şeması.

Bileşik **3** (0.026 mmol, 20 mg) ve bileşik **5** (0.092 mmol, 35 mg) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (0.0092 mmol, 1.46 mg) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.028 mmol, 6.5 mg) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözütüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:4) çözütü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek bileşik **(11)** kırmızı katı olarak izole edildi (12 mg, 0.01 mmol, %25).



Şekil 4. 12: Yapıya üç adet fullerene- C_{60} bağlanmadığını gösteren sentez şeması.

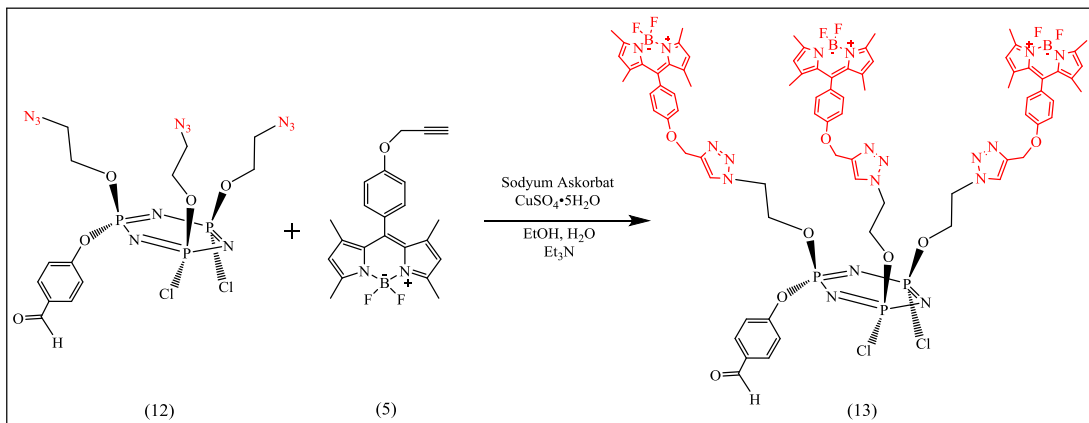
4.4.12. (12) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 13: Bileşik (12)'nin sentez şeması.

Bileşik (2) (0.25 g; 0.5 mmol) ve sodyum hidrür (0.012 g; 0.5 mmol) 10 mL tetrahidrofuranda 50 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü ve buz banyosu ile 0°C'ye kadar soğutuldu. 4-hidroksibenzaldehit (0.06 g; 0.5 mmol) reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 2 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 6 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek bileşik (12) yağimsı olarak izole edildi (0.04 g, 0.07 mmol, %15).

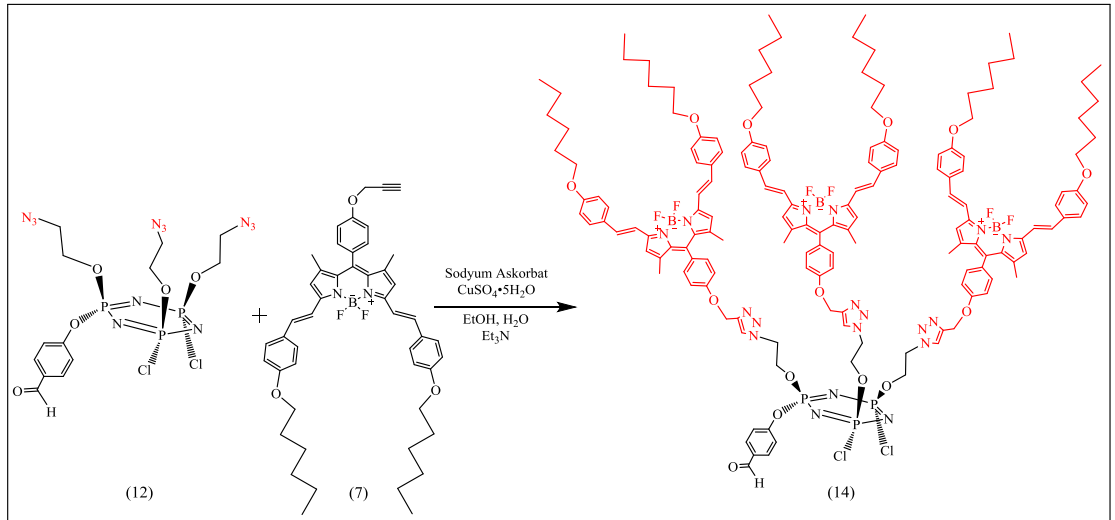
4.4.13. (13) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 14: Bileşik (13)'ün sentez şeması.

Bileşik **12** (0.17 mmol, 100 mg) ve bileşik **5** (0.60 mmol, 227 mg) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (0.06 mmol, 11.9 mg) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.19 mmol, 47.4 mg) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(13)** kırmızı katı olarak izole edildi (60 mg, 0.035 mmol, %21).

4.4.14. (14) Bileşiğinin Sentezi

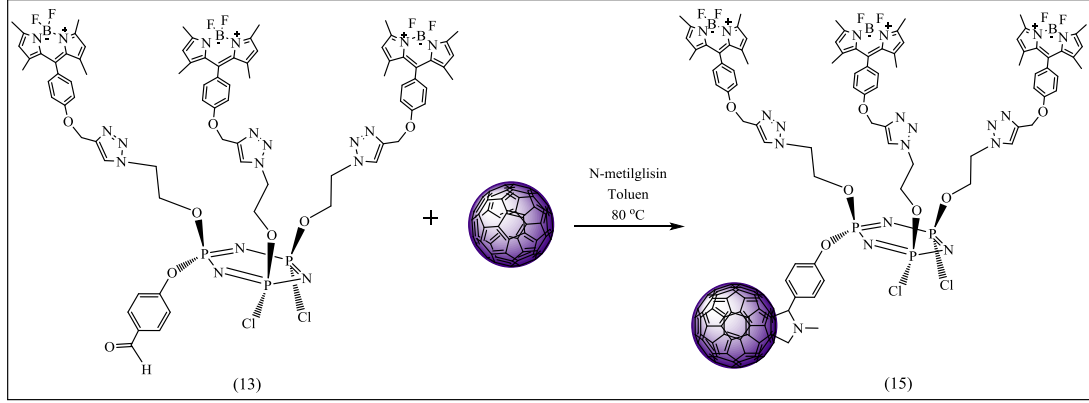


Şekil 4. 15: Bileşik (14)'ün sentez şeması.

Bileşik **12** (0.144 mmol, 84 mg) ve bileşik **7** (0.501 mmol, 378 mg) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (0.050 mmol, 10 mg) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.150 mmol, 37.5 mg) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek

gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(14)** mavi katı olarak izole edildi (42 mg, 0.015 mmol, %10).

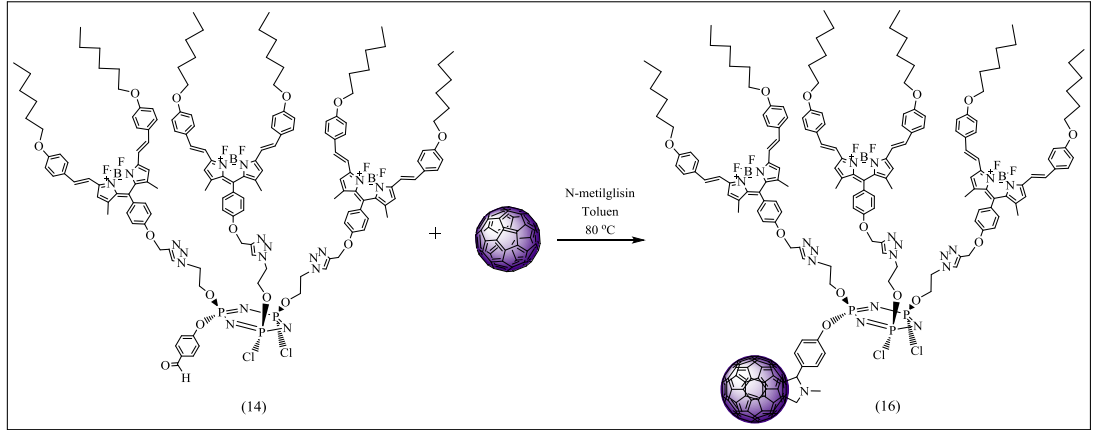
4.4.15. (15) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 16: Bileşik (15)'in sentez şeması.

Fulleren (20 mg, 0.028 mmol) 10 mL toluende 25 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu reaksiyon balonunda argon atmosferinde çözüldü. Bileşik **13** (32.7 mg, 0.019 mmol) ve sarkozin (3.0 mg, 0.034 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 90 °C de 8 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildikten sonra çözücüsü (toluen), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, önce toluen ve sonra diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(15)** kırmızı katı olarak izole edildi (9 mg, 0.004 mmol, %19).

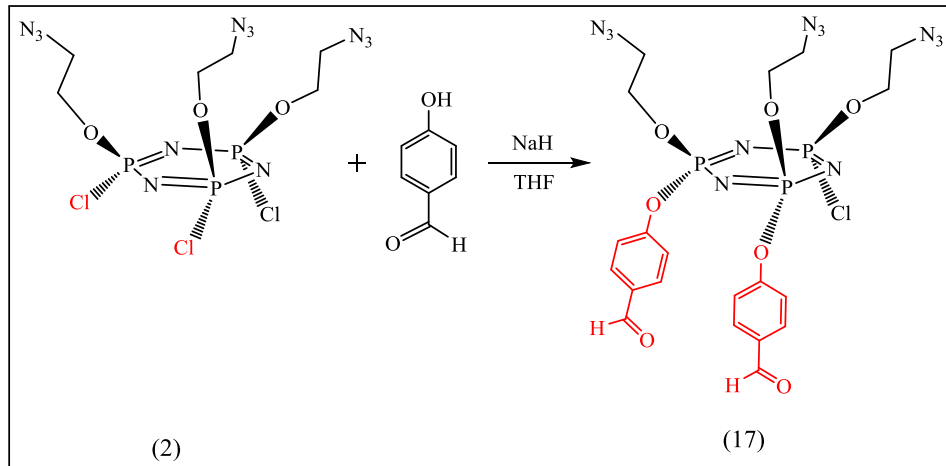
4.4.16. (16) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 17: Bileşik (16)'nın sentez şeması.

C₆₀-fulleren (8.64 mg, 0.012 mmol) 25 mL lik iki boyunlu reaksiyon balonunda 10 mL toluende argon atmosferinde çözüldü. Bileşik (14) (24 mg, 0.008 mmol) ve sarkozin (1.28 mg, 0.014 mmol) reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyon karışımı, karışımdan üçer saatlik süreler ile alınan örneklerin TLC de kontrol edilmesiyle reaksiyon tamamlanincaya kadar iki gün boyunca 80 °C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı, önce toluen sonra diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulı kolona yüklenerek bileşik (16) mavi renkli katı olarak izole edildi (5.2 mg, 0.0014 mmol, %18).

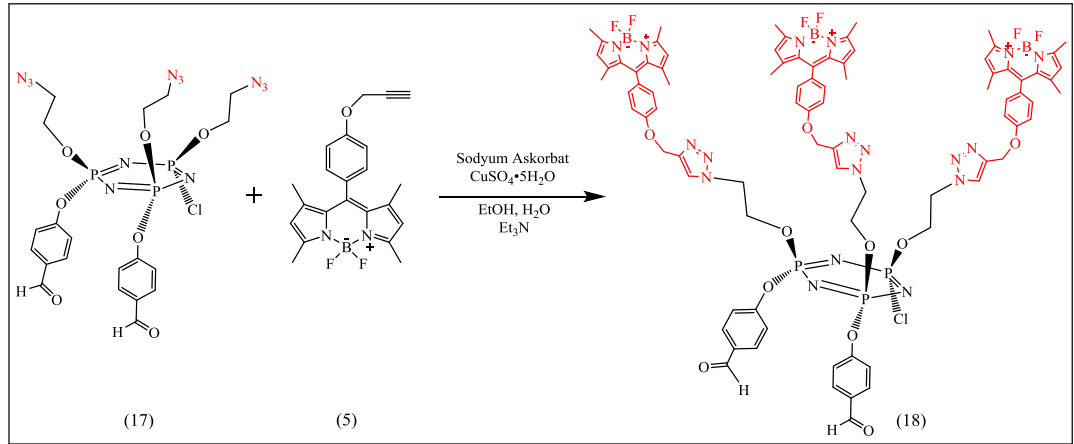
4.4.17. (17) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 18: Bileşik (17)'nin sentez şeması.

Bileşik **(2)** (0.32 g; 0.64 mmol) ve sodyum hidrür (0.05 g, 1.28 mmol) 10 mL tetrahidrofuranda 50 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü ve buz banyosu ile 0°C'ye kadar soğutuldu. 4-hidroksibenzaldehit (0.16 g; 1.28 mmol) 10 mL tetrahidrofuranda çözüldü ve damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 2 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 6 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(17)** yağimsı olarak izole edildi (0.21 g, 0.31 mmol, 48%).

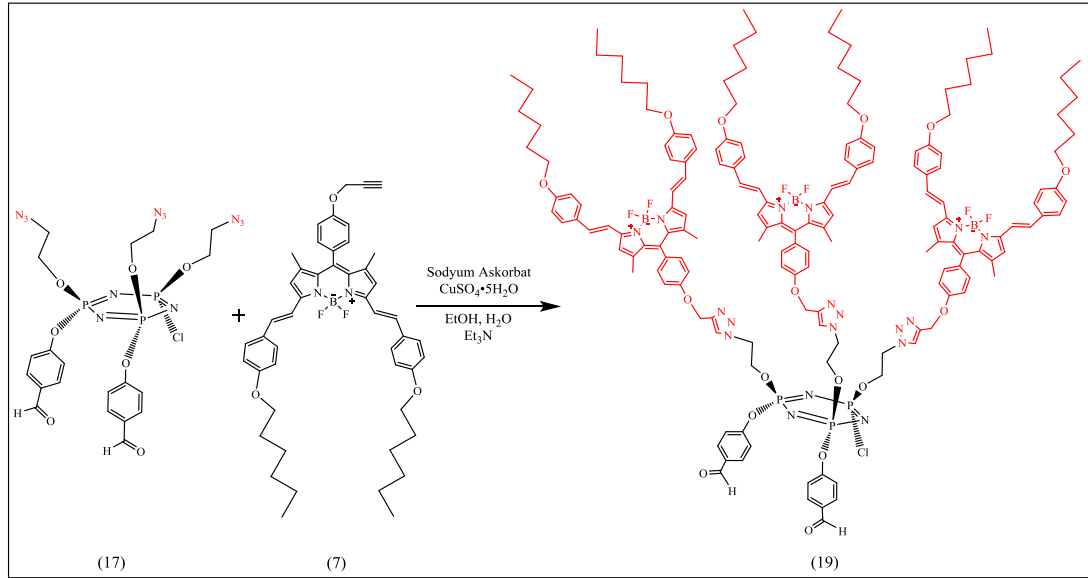
4.4.18. (18) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 19: Bileşik (18)'in sentez şeması.

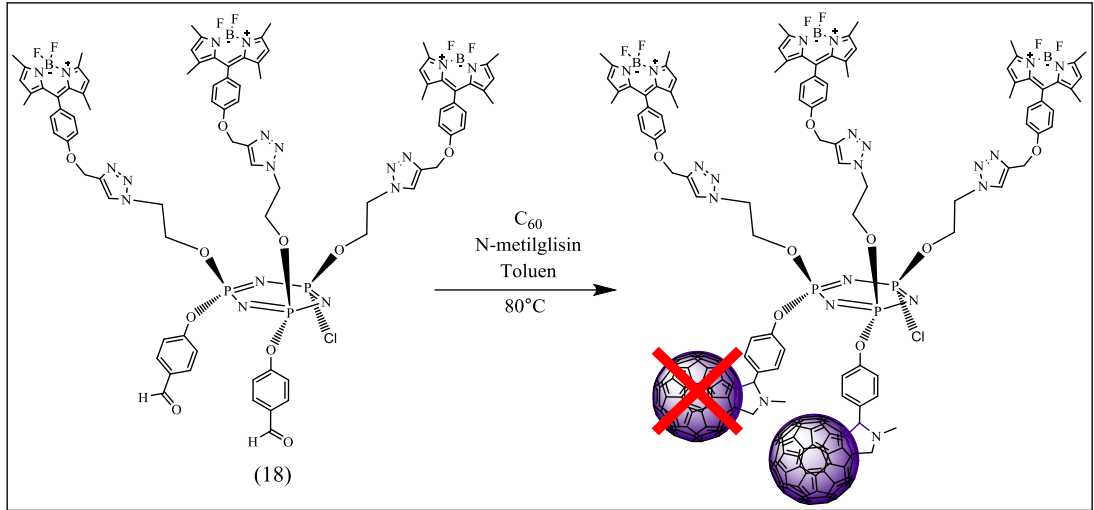
Bileşik **17** (0.178 mmol, 119.5 mg) ve bileşik **5** (0.712 mmol, 269.3 mg) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (0.0712 mmol, 14.1 mg) ve CuSO₄·5H₂O (0.196 mmol, 48.9 mg) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(18)** kırmızı katı olarak izole edildi.

4.4.19. (19) Bileşiğinin Sentezi



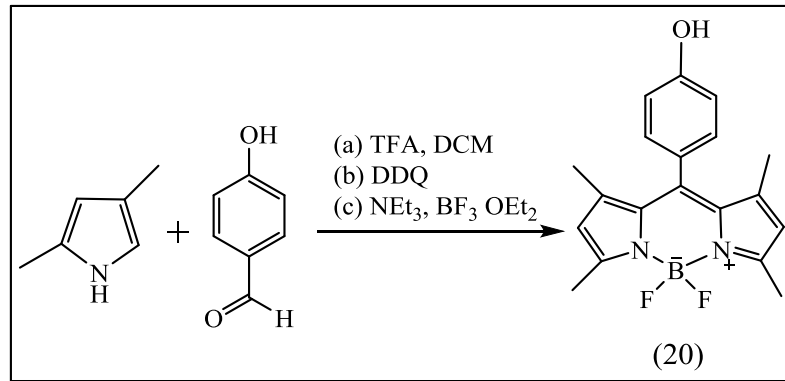
Şekil 4. 20: Bileşik (19)'un sentez şeması.

Bileşik **17** (0.062 mmol, 41.3 mg) ve bileşik **7** (0.246 mmol, 185.4 mg) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (0.0246 mmol, 4.9 mg) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.0677 mmol, 16.9 mg) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik (**19**) mavi katı olarak izole edildi.



Şekil 4. 21: Yapıya iki adet fullerene- C_{60} bağlanmadığını gösteren sentez şeması.

4.4.20. (20) Bileşiğinin Sentezi

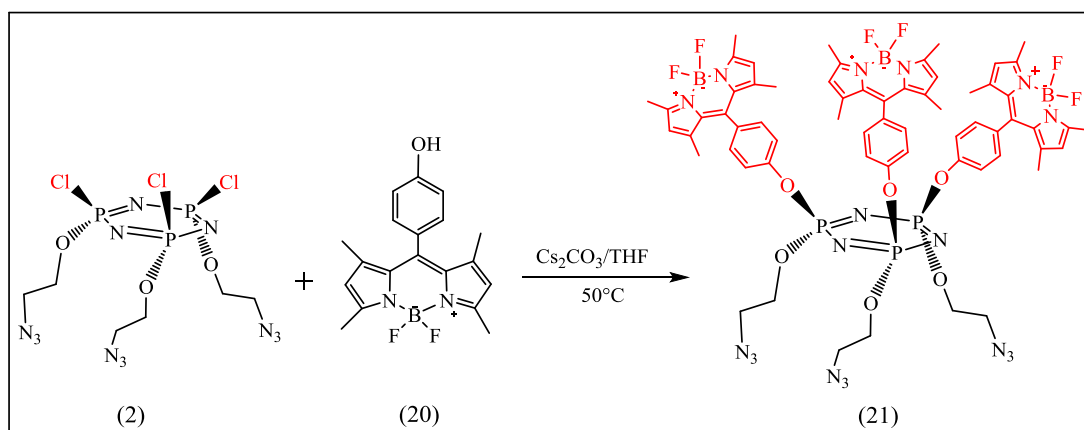


Şekil 4. 22: Bileşik (20)'nin sentez şeması.

Literatürde belirtilen yöntem [126] kullanılarak 4-hidroksibenzaldehit (0.61 g; 5.0 mmol) ve 2,4-dimetilpirol (1.05 g, 11 mmol) 250 mL diklorometanda, 500 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda, argon atmosferinde çözüldü. 30 dakika sonra, reaksiyon karışımına birkaç damla trifloroasetik asit eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. 2,3-dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon (DDQ) (1.13 g, 3.0mmol) 150 mL diklorometanda çözüldü ve bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla reaksiyona eklendi. 2 saat sonra reaksiyon karışımına trietilamin (8 mL, 57 mmol) damla damla eklendi ve reaksiyon karışımı 30 dakika karıştırıldı. BF_3OEt_2 (8 mL, 66 mmol) reaksiyona damla damla eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 saat daha karıştırıldı. Daha sonra bu karışım

diklorometan-su ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazının çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(20)** turuncu katı olarak izole edildi (0.82 g, 2.4 mmol, %48).

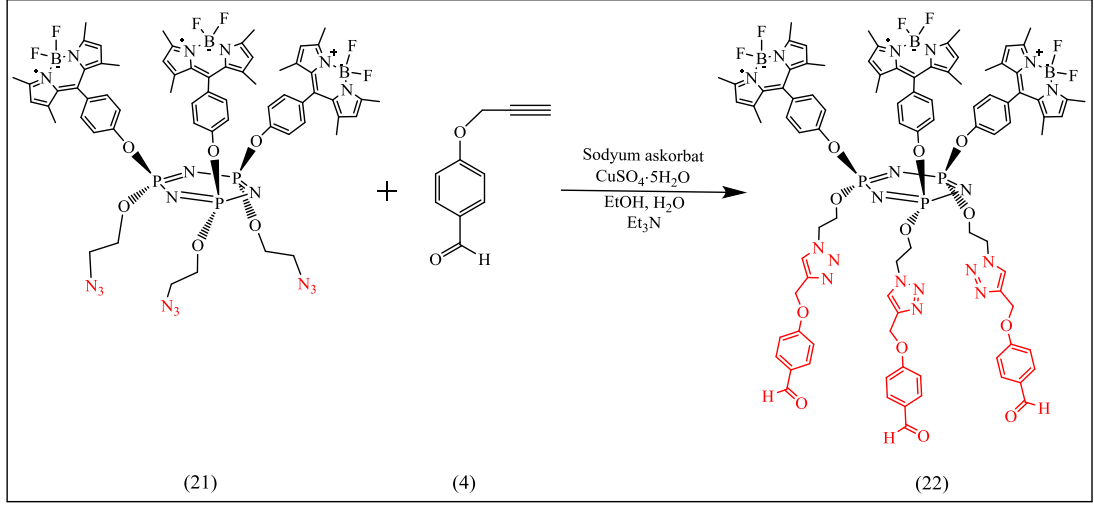
4.4.21. (21) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 23: Bileşik (21)'in sentez şeması.

Bileşik **20** (54 mg; 0.16 mmol) ve sezyum karbonat (78.2 mg; 0.24 mmol) 20 ml tetrahidrofuranda 50 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. **(2)** nolu bileşik (20 mg; 0.04 mmol) 5 ml tetrahidrofuranda çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 2 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 6 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek CsCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, *n*-hekzan-etilasetat (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh) dolgu kolonda gerçekleştirilen ayırma işlemiyle **(21)** nolu bileşik turuncu katı olarak izole edildi (42 mg, 0.03 mmol, %74).

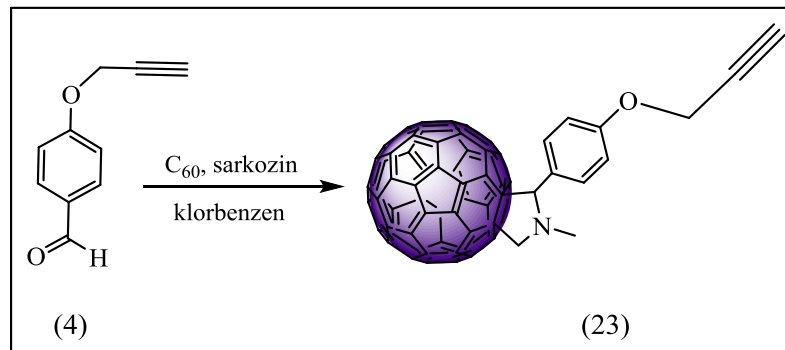
4.4.22. (22) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 24: Bileşik (22)'nin sentez şeması.

Bileşik **21** (10 mg, 0.007 mmol) ve bileşik **4** (5.6 mg, 0.035 mmol) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (3.1 mg, 0.015 mmol) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.9 mg, 0.008 mmol) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulı kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle (22) nolu bileşik turuncu katı olarak izole edildi.

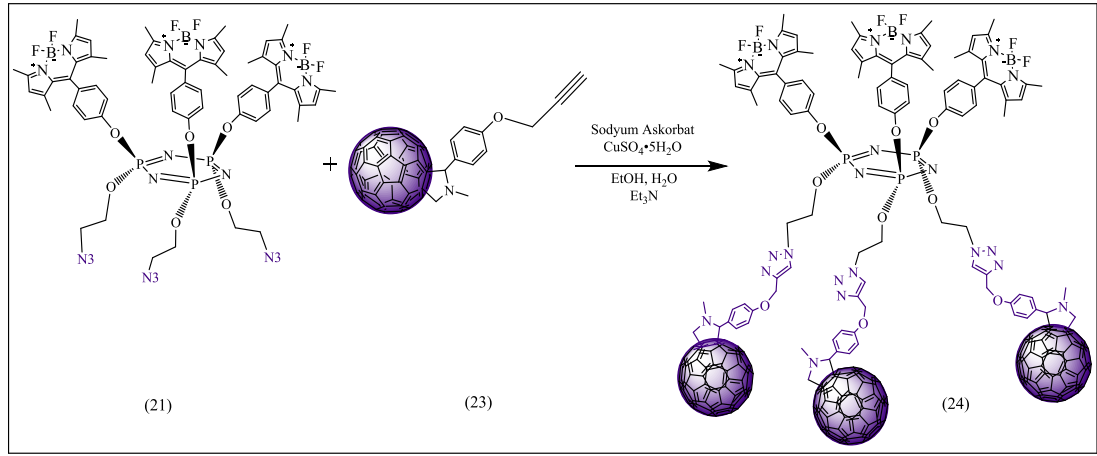
4.4.23. (23) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 25: Bileşik (23)'ün sentez şeması.

Literatürde belirtilen yöntem [127] kullanılarak C₆₀-fulleren (360 mg, 0.5 mmol), bileşik **(4)** (400 mg, 2.5 mmol) ve sarkozin (75 mg, 1.0 mmol) 100 mL klorbenzende 250 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı, 12 saat yağ banyosunda magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı, toluenin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel dolgulu kolonda gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(23)** siyah katı olarak izole edildi (178 mg, 0.2 mmol, 40%).

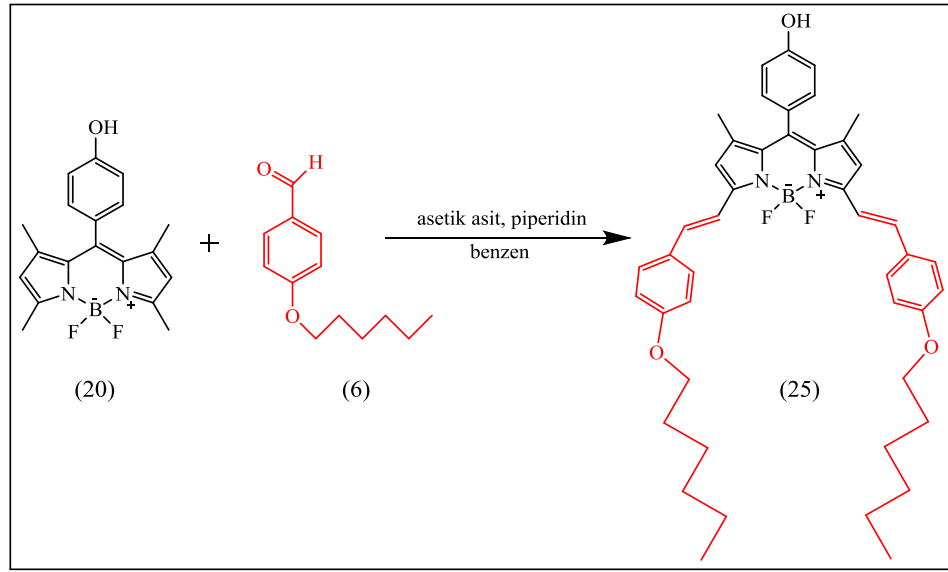
4.4.24. (24) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 26: Bileşik (24)'ün sentez şeması.

Bileşik **(21)** (10.0 mg, 0.007 mmol) ve bileşik **(23)** (38.1 mg, 0.042 mmol) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (3.1 mg, 0.015 mmol) ve CuSO₄·5H₂O (1.9 mg, 0.0077 mmol) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(24)** kırmızı katı olarak izole edildi.

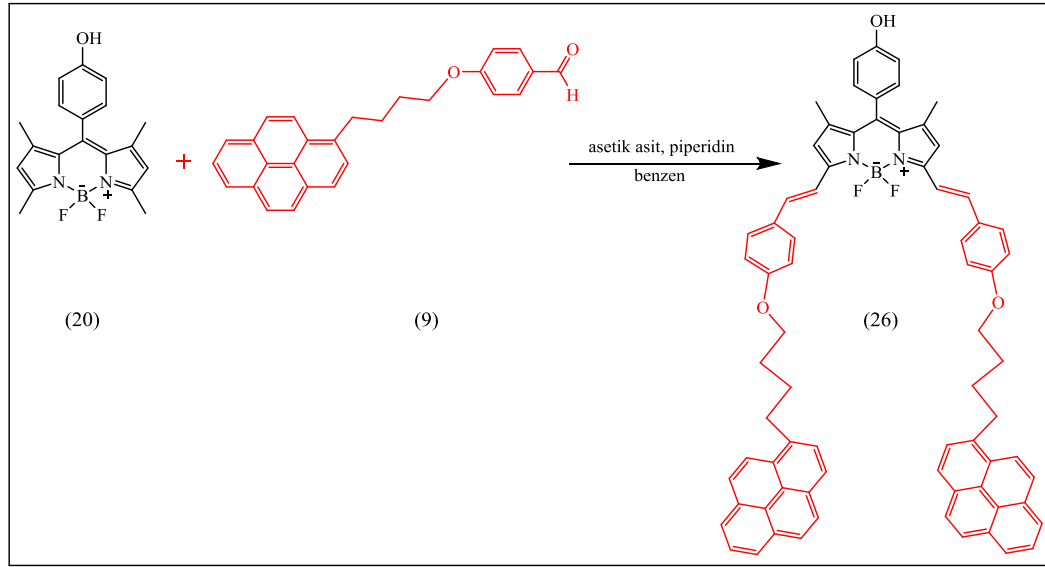
4.4.25. (25) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 27: Bileşik (25)'in sentez şeması.

Bileşik **(20)** (0.1 g, 0.29 mmol) ve bileşik **(6)** (0.18 g, 0.88 mmol) 30 mL benzende 100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Asetik asit (0.2 mL) ve piperidin (0.2 mL) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 2-3 saat yağ banyosunda 90°C'de geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sırasında oluşan su, Dean-Stark aparatu kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(25)** mavi katı olarak izole edildi (0.17 g, 0.24 mmol, 81%).

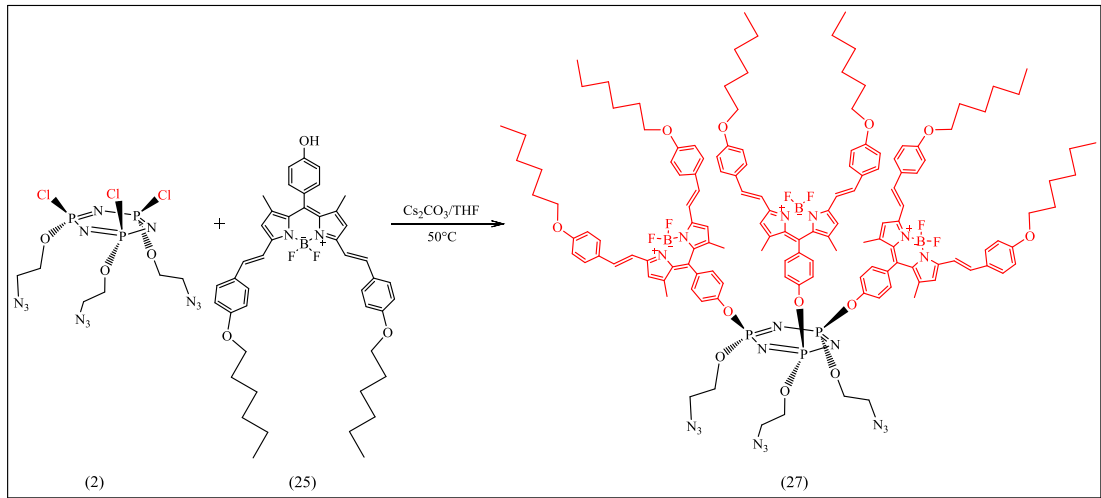
4.4.26. (26) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 28: Bileşik (26)'nın sentez şeması.

Bileşik **(20)** (0.1 g, 0.29 mmol) ve bileşik **(9)** (0.33 g, 0.88 mmol) 30 mL benzende 100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Asetik asit (0.2 mL) ve piperidin (0.2 mL) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 2-3 saat yağ banyosunda 90°C'de geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon sırasında oluşan su, Dean-Stark aparatı kullanılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(26)** mavi katı olarak izole edildi.

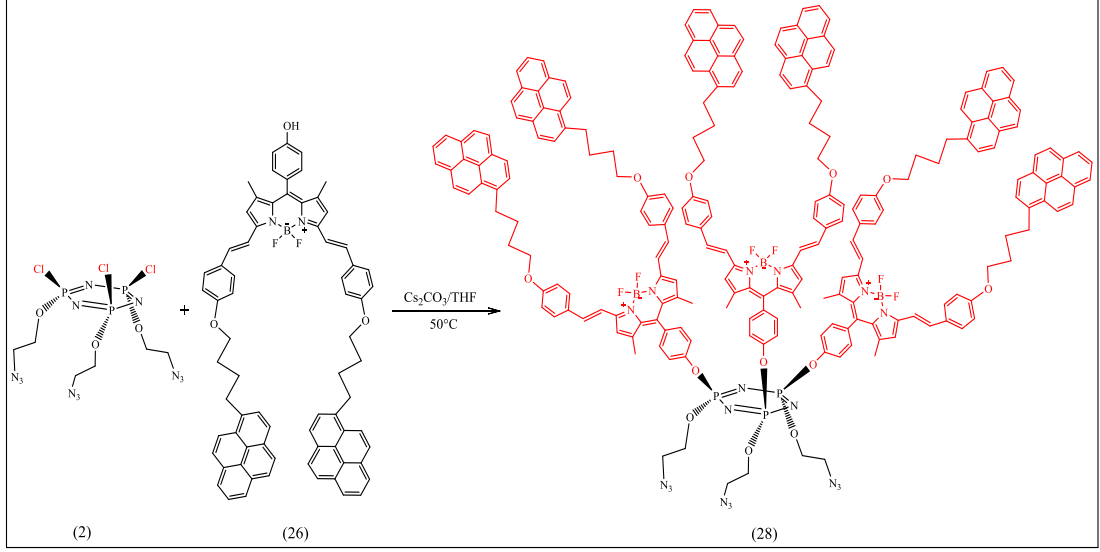
4.4.27. (27) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 29: Bileşik (27)'nin sentez şeması.

Bileşik **(25)** (145 mg; 0.2 mmol) ve sezyum karbonat (97.7 mg; 0.3 mmol) 20 ml tetrahidrofuranda 50 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bileşik **(2)** (25 mg; 0.05 mmol) 5 ml tetrahidrofuranda çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 2 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 6 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek CsCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolonda gerçekleştirilen ayırma işlemiyle **(27)** nolu bileşik mavi katı olarak izole edildi (71.2 mg, 0.028 mmol, 56%).

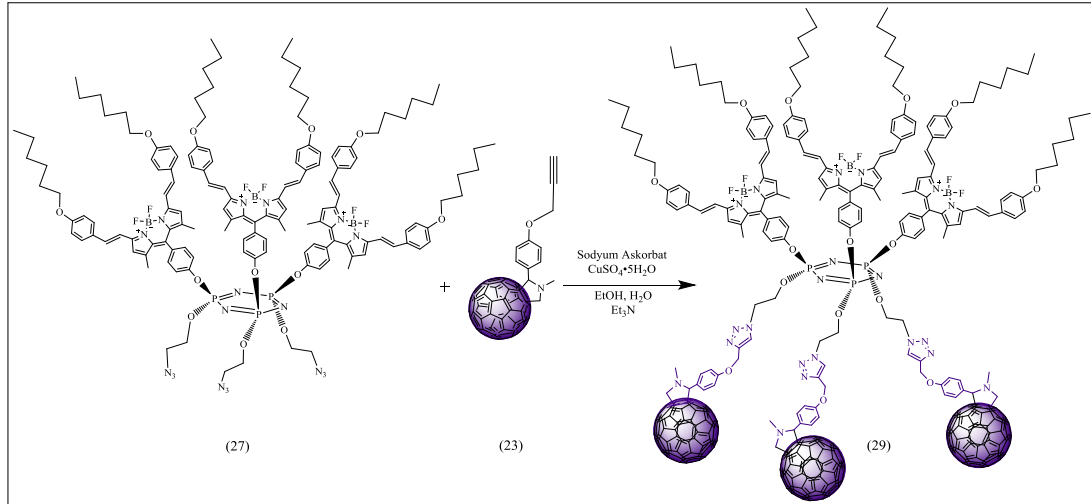
4.4.28. (28) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 30: Bileşik (28)'in sentez şeması.

Bileşik **(26)** (85 mg; 0.08 mmol) ve sezyum karbonat (39.1 mg; 0.12 mmol) 20 ml tetrahidrofuranda 50 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bileşik **(2)** (10 mg; 0.02 mmol) 5 ml tetrahidrofuranda çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, 2 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 6 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek CsCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımından, diklorometanın yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230-400 mesh) dolgu kolonda gerçekleştirilen ayırma işlemiyle **(28)** nolu bileşik mavi katı olarak izole edildi.

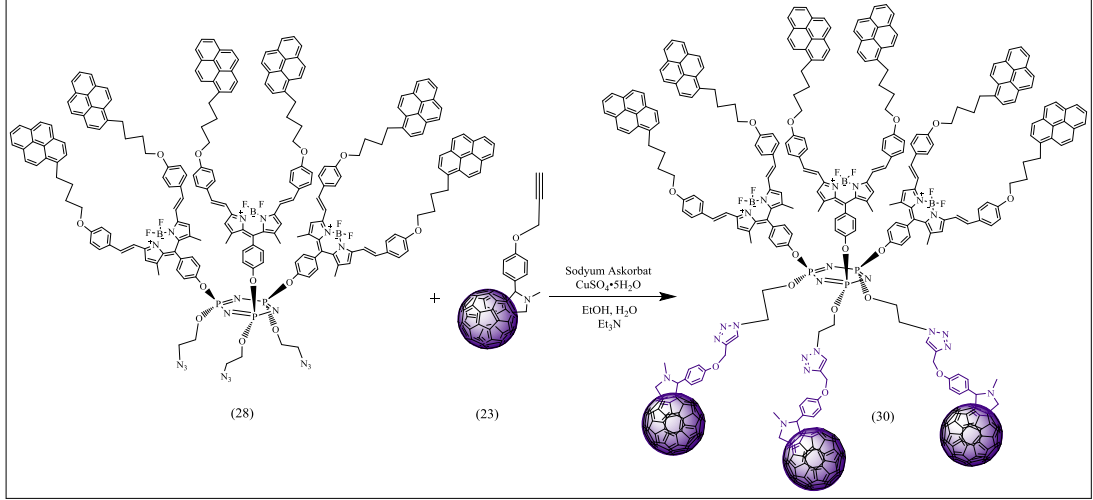
4.4.29. (29) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 31: Bileşik (29)'un sentez şeması.

Bileşik **(23)** (21.8 mg, 0.024 mmol) ve bileşik **(27)** (10 mg, 0.004 mmol) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (1.74 mg, 0.009 mmol) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.1 mg, 0.004 mmol) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgulu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(29)** mavi katı olarak izole edildi.

4.4.30. (30) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4. 32: Bileşik (30)'un sentez şeması.

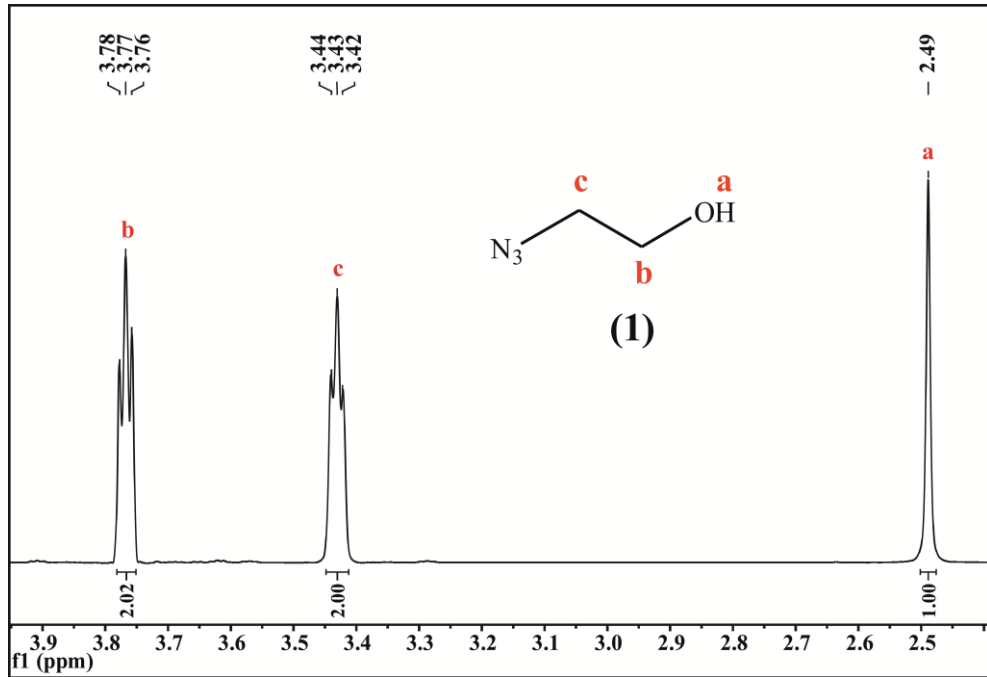
Bileşik **(23)** (15.2 mg, 0.017 mmol) ve bileşik **(28)** (10 mg, 0.003 mmol) diklorometan-etil alkol-su (12:1:1) karışımında çözüldü. Sodyum askorbat (1.2 mg, 0.006 mmol) ve CuSO₄·5H₂O (0.8 mg, 0.003 mmol) reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı, 6 saat aralıklarla karışımdan alınan örneklerin TLC ile kontrol edilmesiyle 3 gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan-metanol (100:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh) dolgu kolona yüklenerek gerçekleştirilen ayırma işlemiyle bileşik **(30)** mavi katı olarak izole edildi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

5.1.1. (1) Bileşiğinin Yapı Analizi

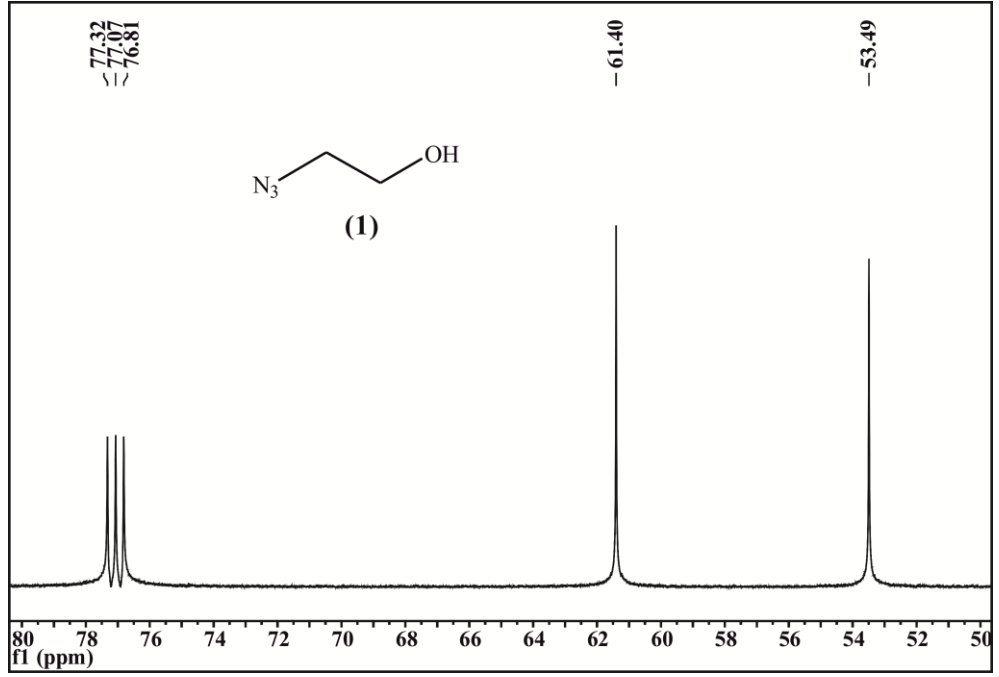
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 3.77 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.43 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 2.49 (s, 1H) (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: (1) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

(1) Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.1'de görülmektedir. δ =3.43 ppm'de azid grubuna bağlı metilen protonları (H_c) rezonansa gelmiştir. Bu pik, komşu karbon atomunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HH}}$ = 4.4 Hz). δ =3.77 ppm'de görülen pik $-\text{OCH}_2-$ grubundaki protonlara ait olup, H_c protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HH}}$ = 4.5 Hz). δ =2.49 ppm'de gözlenen tekli pik ise $-\text{OH}$ protonuna aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 2.02: 2.00: 1.00 olup 2,2,1 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.1).

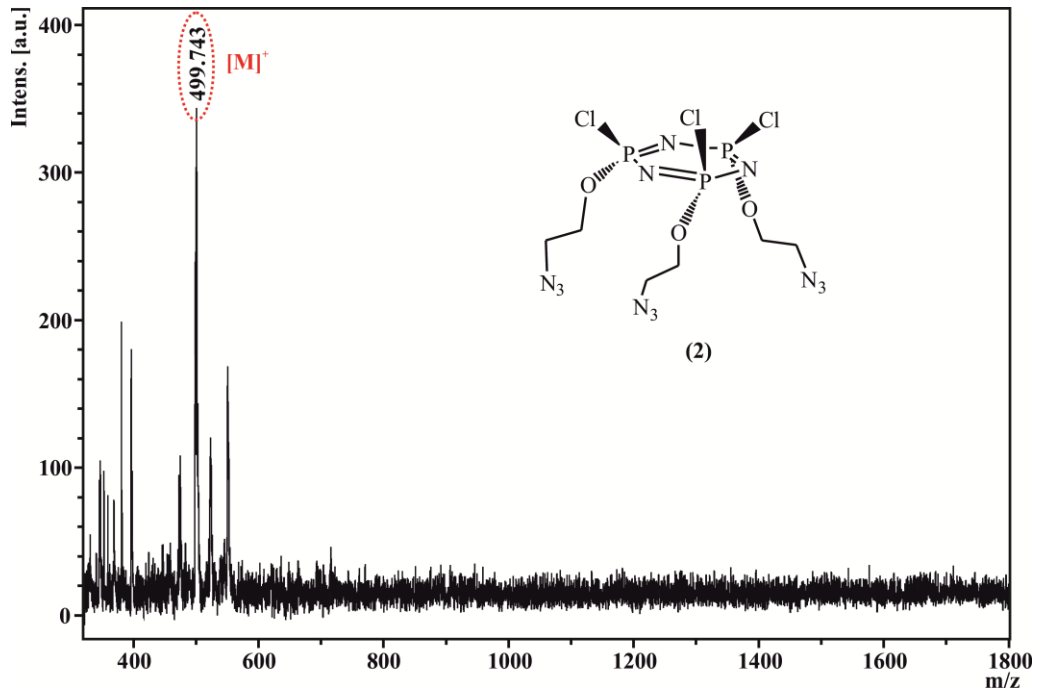
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 53.49, δ 61.40 (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: (1) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.2. (2) Bileşiğinin Yapı Analizi

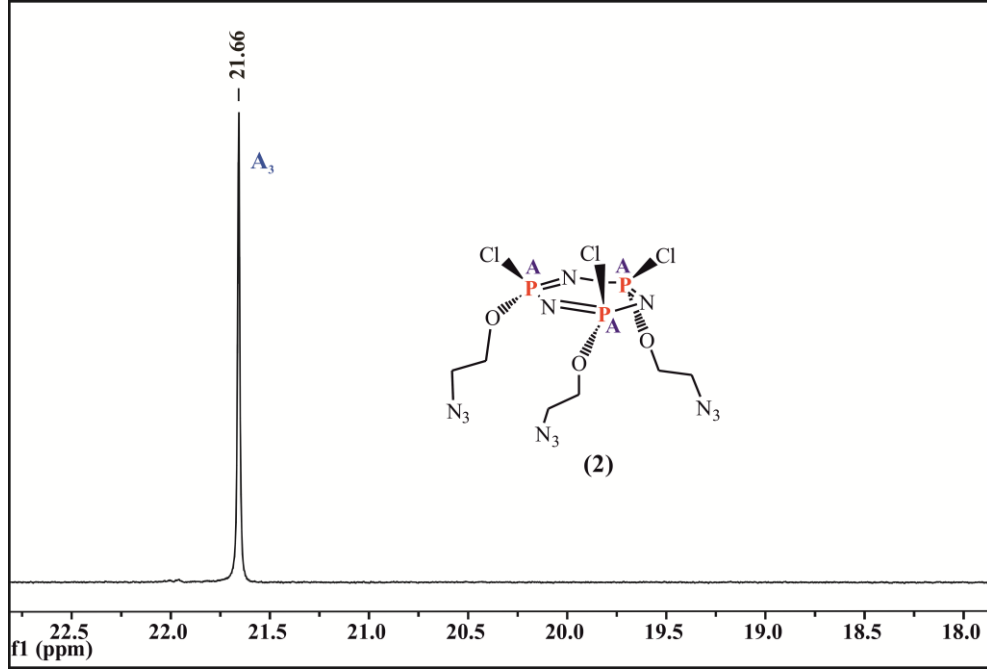
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_{12}\text{O}_3\text{P}_3$): 499.52, bulunan: 499.743 (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: (2) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (2) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_6H_{12}Cl_3N_{12}O_3P_3$ olan bileşik (2)'nin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 499.743 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (499.52) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.3).

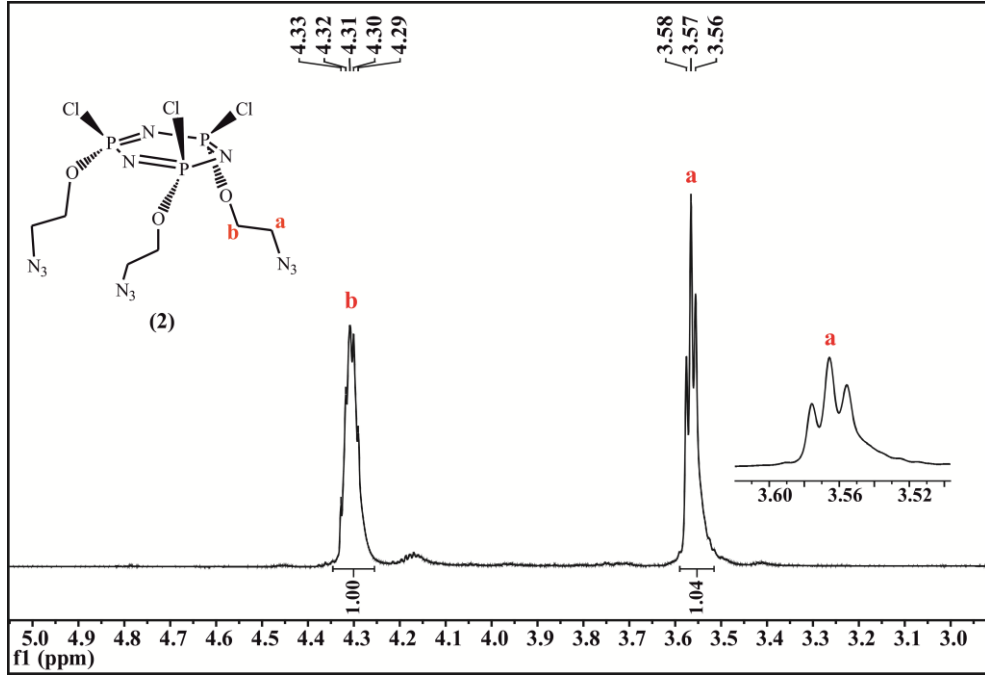
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 21.65 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: (2) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (2)'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=21.65$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması üç tane azidoetanol grubunun nongeminal *cis* bağlandığını kanıtlamaktadır (Şekil 5.4).

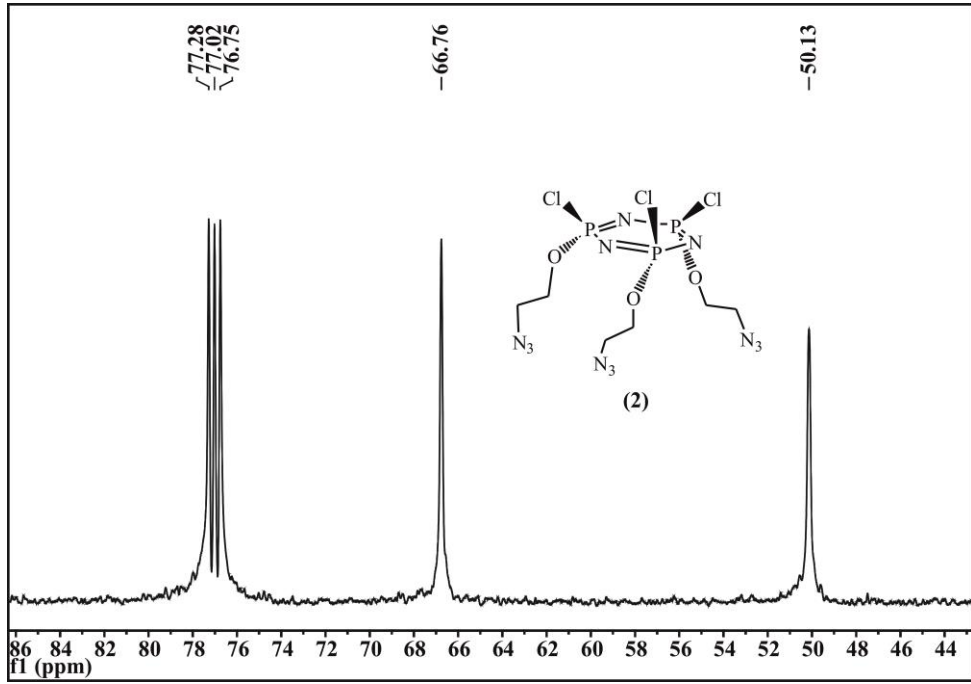
^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 3.57 (t, $J=4.98$ Hz, 6H), δ 4.31 (m, 6H) (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: (2) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

(2) Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.5'te görülmektedir. $\delta=3.57$ ppm'de N_3CH_2 - grubunda bulunan protonlara ait pik görülmektedir. Bu pik, komşu karbon atomunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HH}} = 4.98$ Hz). $\delta=4.31$ ppm'de görülen pik $-\text{OCH}_2-$ grubundaki protonlara ait olup, H_a protonlarından dolayı yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1.00: 1.04 olup 6,6 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.5).

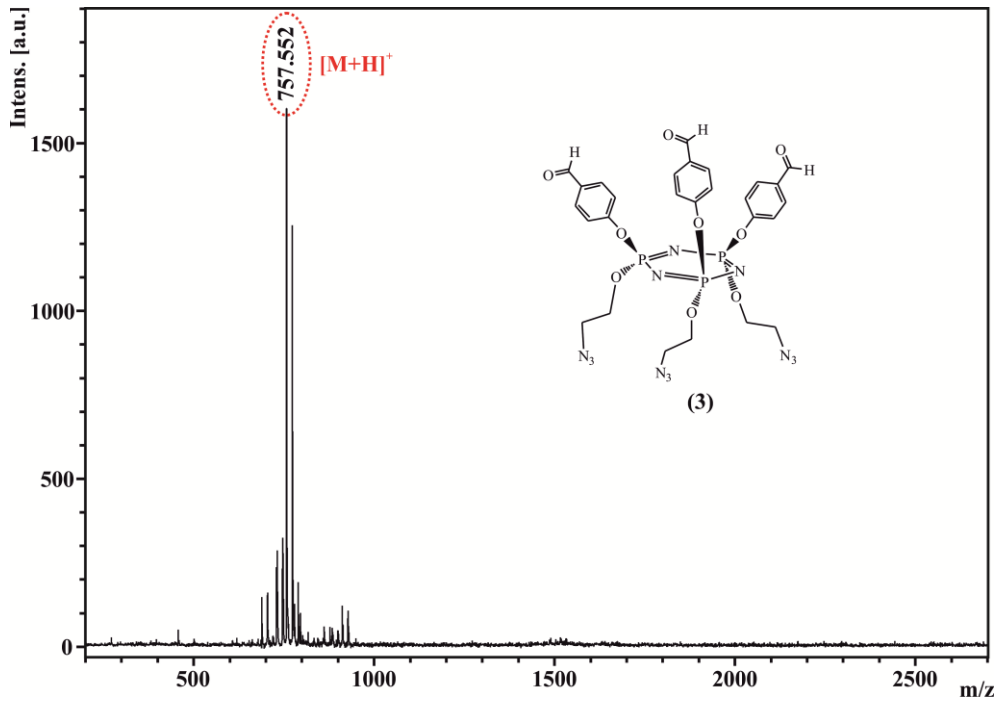
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 50.13, 66.76 (Şekil 5.6).



Şekil 5.6: (2) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.3. (3) Bileşiğinin Yapı Analizi

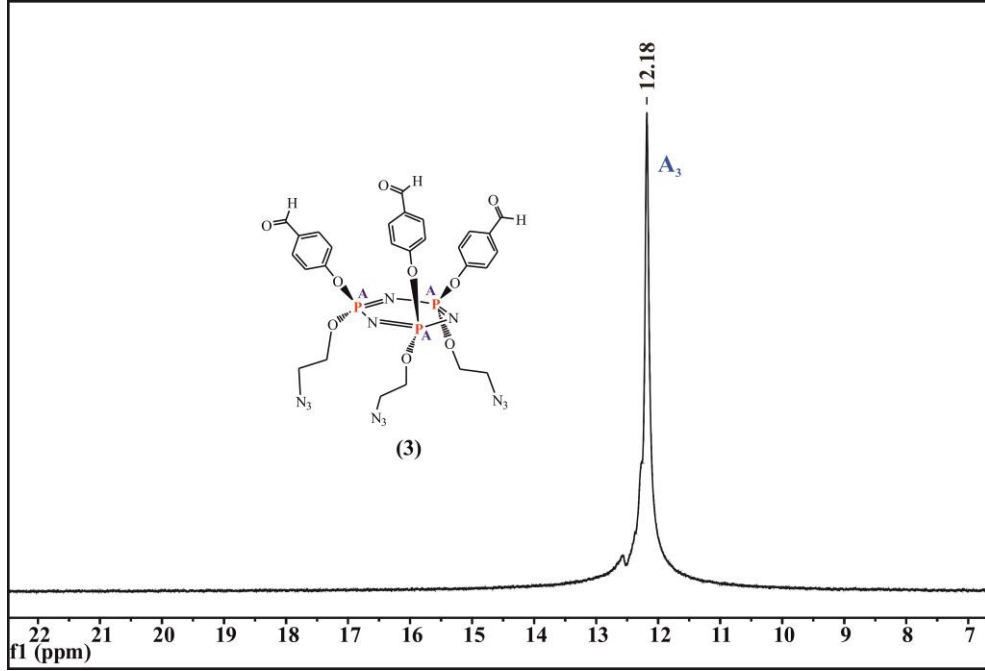
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_{12}\text{O}_9\text{P}_3$): 756.50, bulunan: 757.552 (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: (3) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(3)** kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{27}H_{27}N_{12}O_9P_3$ olan bileşik **(3)**'ün kütle spektrumunda moleküler iyon piki 757.552 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (756.50) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.7).

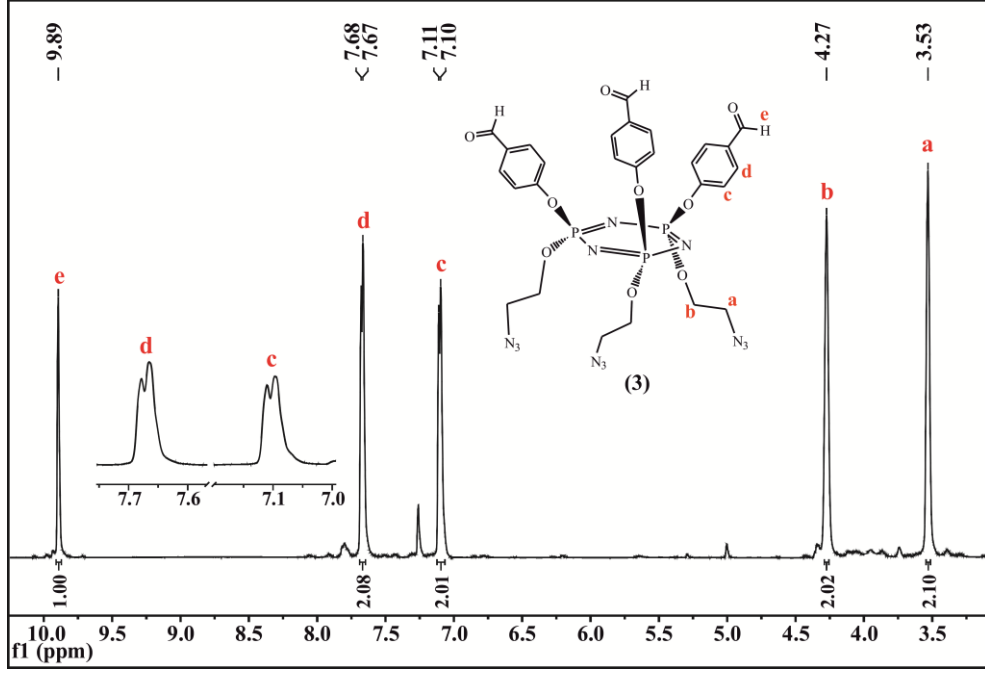
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 12.18 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: (3) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(3)**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.18$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması **(2)** bileşiği üzerindeki üç tane klor atomunun hepsinin aldehit ile yer değiştirdiğinin kanıtıdır (Şekil 5.8).

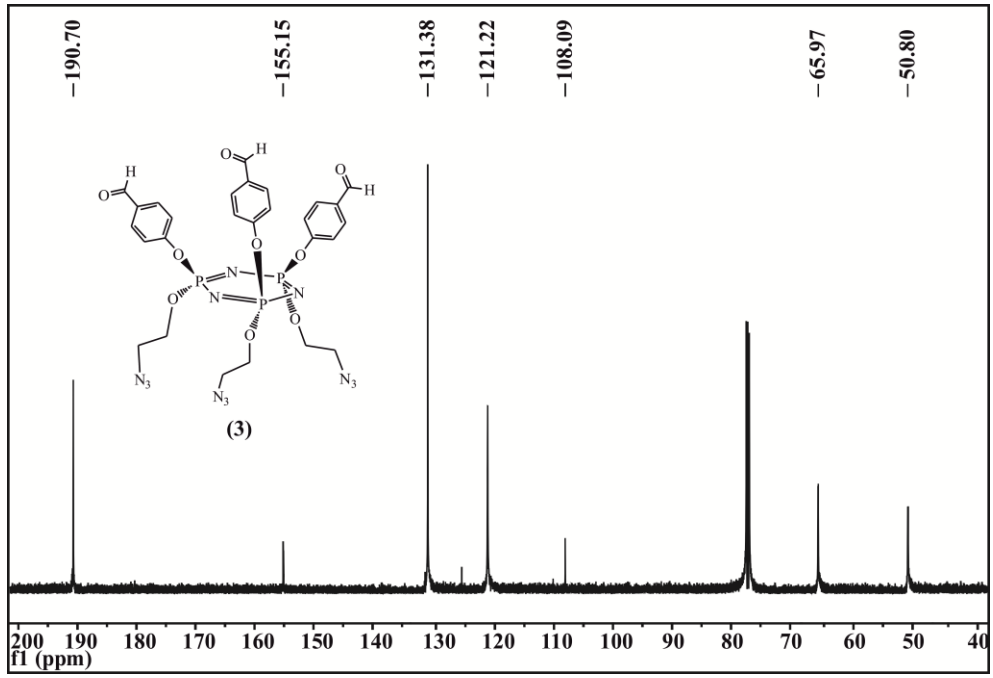
^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.89 (s, 1H), 7.67 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.27 (bs, 2H), 3.53 (bs, 2H) (Şekil 5.9).



Şekil 5.9: (3) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (3)'ün ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=3.53$ ve 4.27 ppm'de sırasıyla N_3CH_2 - ve OCH_2 - gruplarındaki metilen protonlarına ait pikler görülmektedir. $\delta=7.10$ ve 7.67 ppm'de benzen halkası üzerindeki protonlar rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HcHd}} = 6.7$ Hz). $\delta=9.89$ ppm'de gözlenen tekli pik ise aldehit protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri $1.00: 2.08: 2.01: 2.02: 2.10$ olup $3,6,6,6,6$ protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.9).

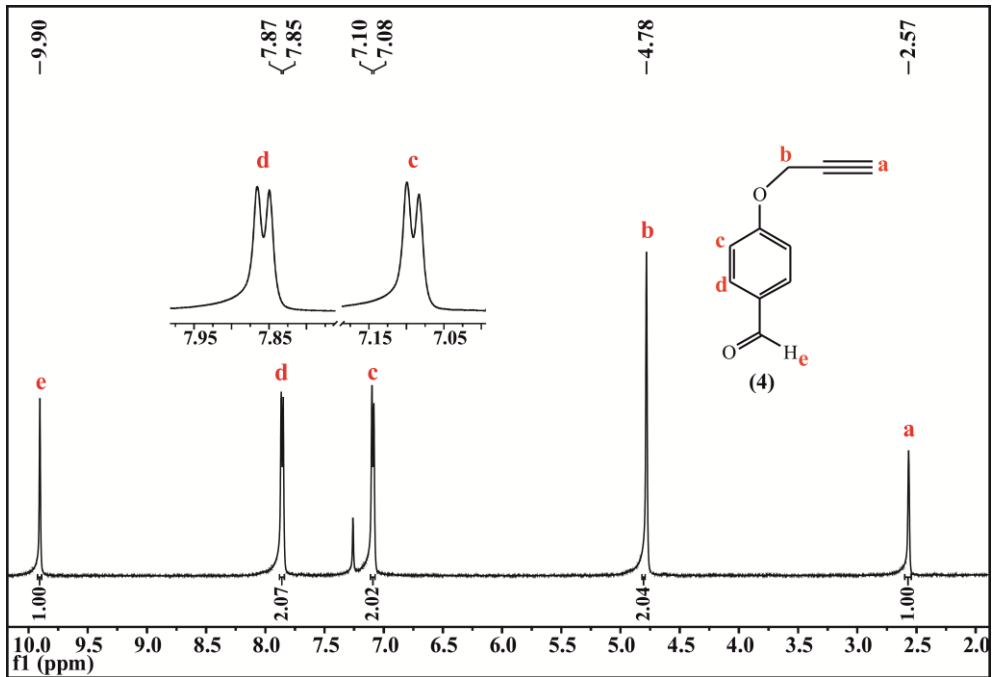
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.70, 155.15, 131.38, 121.22, 108.09, 65.97, 50.80 (Şekil 5.10).



Şekil 5.10: (3) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.4. (4) Bileşiğinin Yapı Analizi

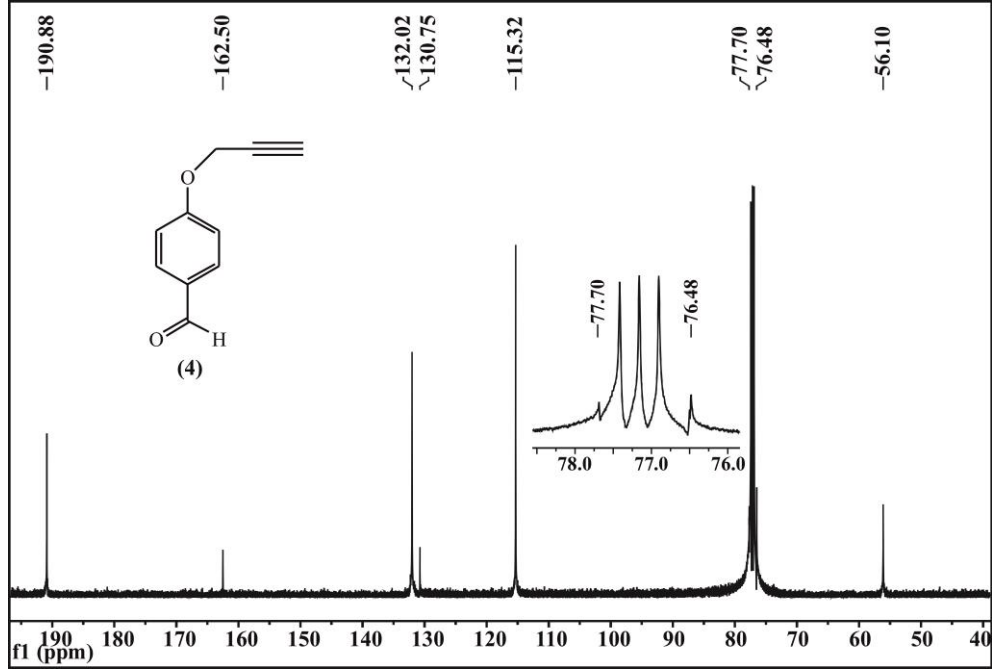
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 9.90 (s, 1H), 7.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 4.78 (s, 2H), 2.57 (s, 1H) (Şekil 5.11).



Şekil 5.11: (4) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (4)'ün ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=2.57$ ppm'de alkin protonuna ait tekli pik görülmektedir. Bu pik, komşu karbondan eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle yarılmamıştır. $\delta=4.78$ ppm'deki pik $-\text{OCH}_2$ grubundaki metilen protonlara ait olup komşu karbonunda proton atomunun olmaması nedeniyle tek pik şeklinde görülmektedir. $\delta=7.86$ ve 7.09 ppm'de benzen halkası üzerindeki protonlar rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HcHd}}=8.1$ Hz). $\delta=9.90$ ppm'de görülen tekli pik ise aldehit protonuna (e) aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 1: 2.07: 2.02: 2.04: 1.00 olup 1,2,2,2,1 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.11).

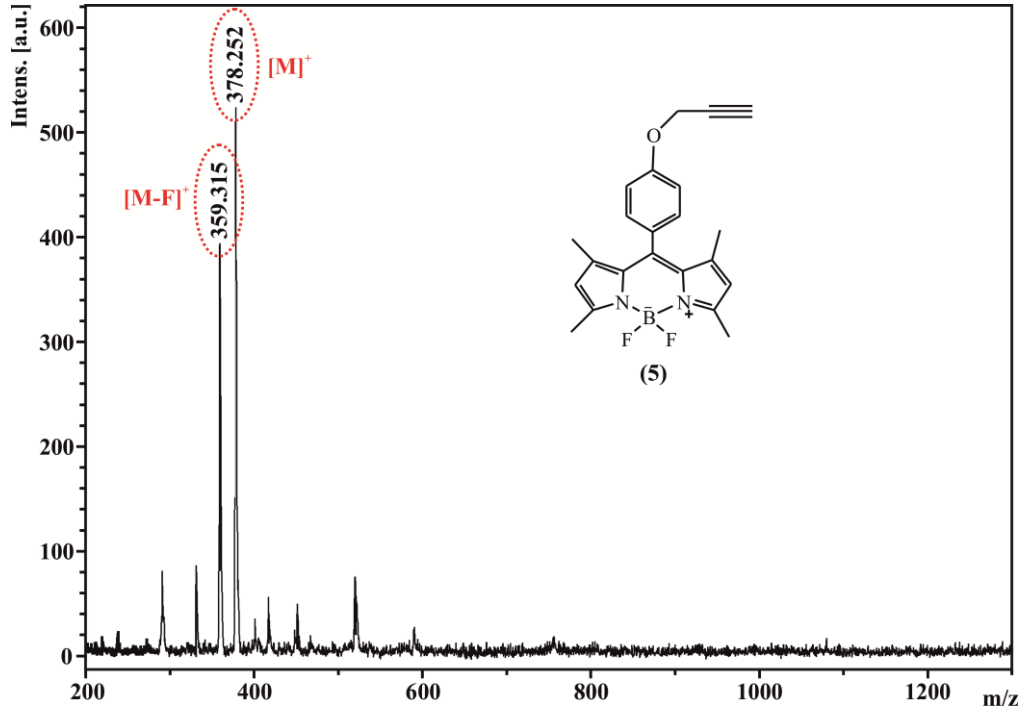
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.88, 162.50, 132.02, 130.75, 115.32, 77.70, 76.48, 56.10 (Şekil 5.12).



Şekil 5.12: (4) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.5. (5) Bileşiğinin Yapı Analizi

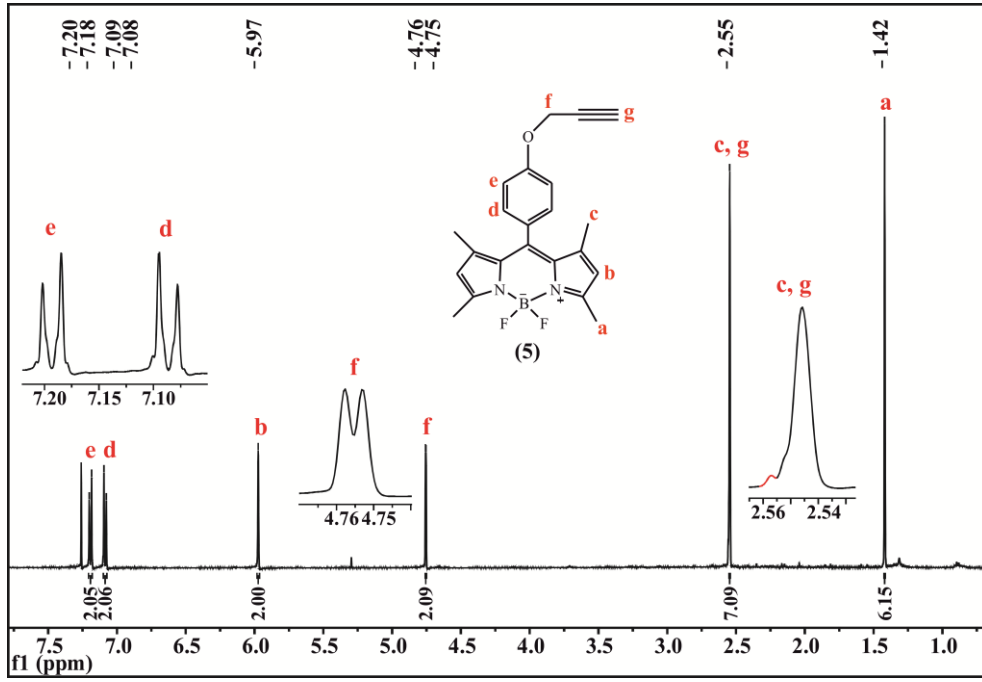
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$): 378.22, bulunan: 378.25 (Şekil 5.13).



Şekil 5.13: (5) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (5) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{22}H_{21}BF_2N_2O$ olan bileşik (5)'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 378.25 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (378.22) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 359.31 piki de görülmektedir (Şekil 5.13).

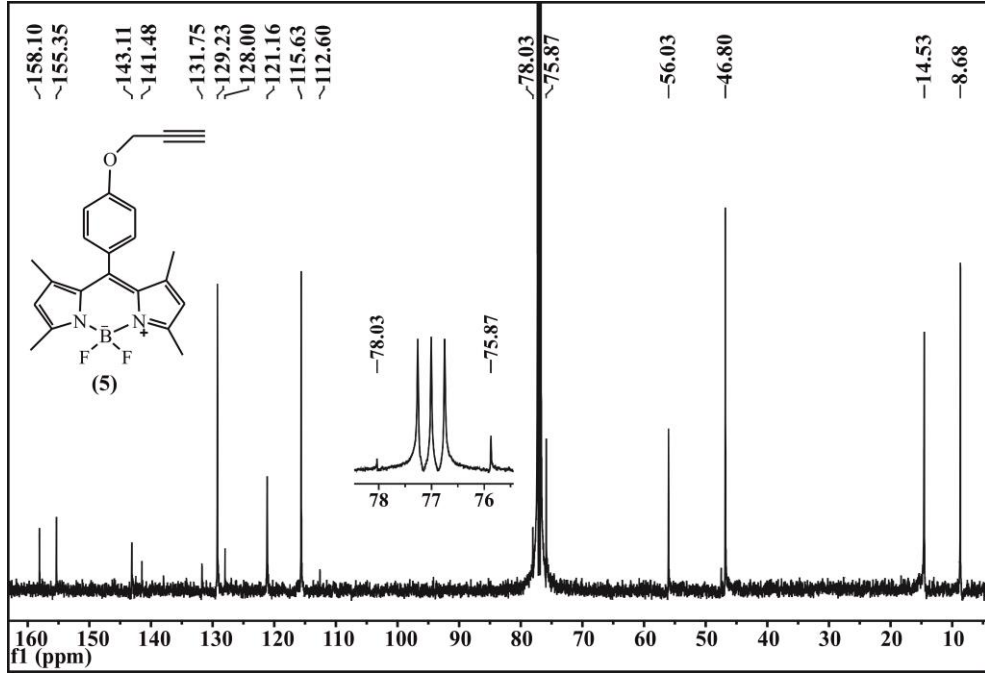
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 7.19 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.97 (s, 2H), 4.76 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 2.55 (s, 7H), 1.42 (s, 6H) (Şekil 5.14).



Şekil 5.14: (5) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (5)'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.42$ ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına ait tekli pik görülmektedir. Diğer metil protonları ise (c) $\delta=2.55$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve aynı bölgedeki alkin protonuna ait pik ile çakışmıştır. Bu pik grubuna ait alan genişletildiğinde piklerden biri omuz şeklinde farklanmaktadır ve buradaki toplam integral değerinin 7 olması piklerin çakıştığını kanıtlamaktadır (6 tane metil protonu ve bir tane alkin protonu). Benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar $\delta=7.09$ ve 7.19 ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HdHe}}=8.5$ Hz). Piyol halkasındaki protonlar $\delta=5.97$ ppm'de görülmektedir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. Bu spektruma ait integral değerleri 2.05: 2.06: 2.00: 2.09: 7.09: 6.15 olup 2,2,2,2,7,6 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.14).

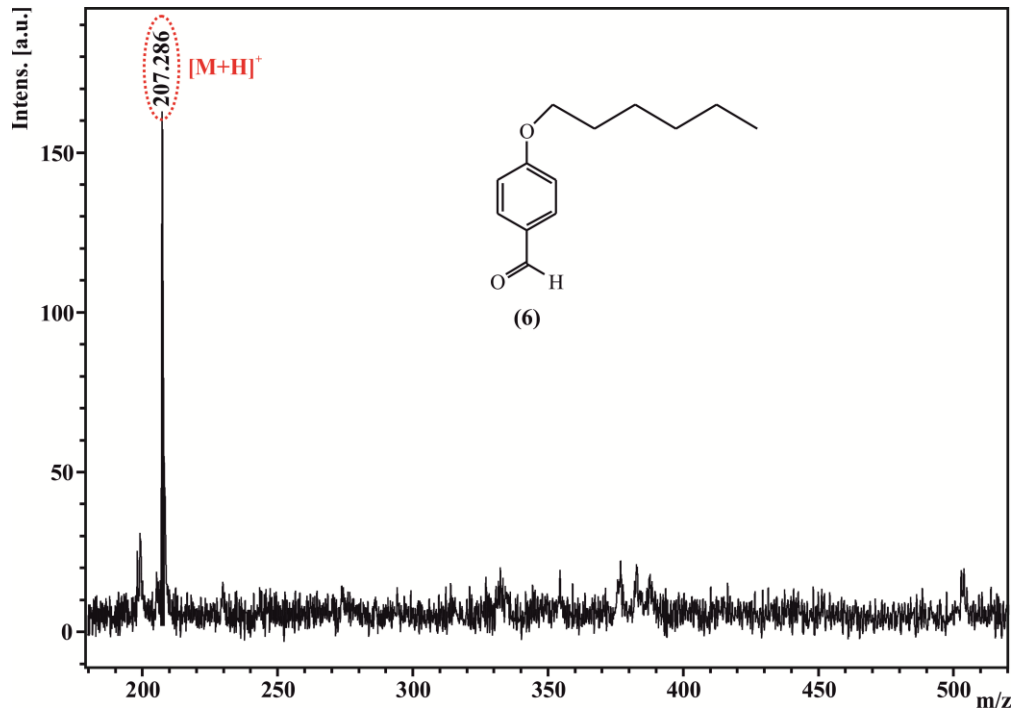
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 158.10, 155.35, 143.11, 141.48, 131.75, 129.23, 128.00, 121.16, 115.63, 112.60, 78.03, 75.87, 56.03, 46.80, 14.53, 8.68 (Şekil 5.15).



Şekil 5.15: (5) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.6. (6) Bileşiğinin Yapı Analizi

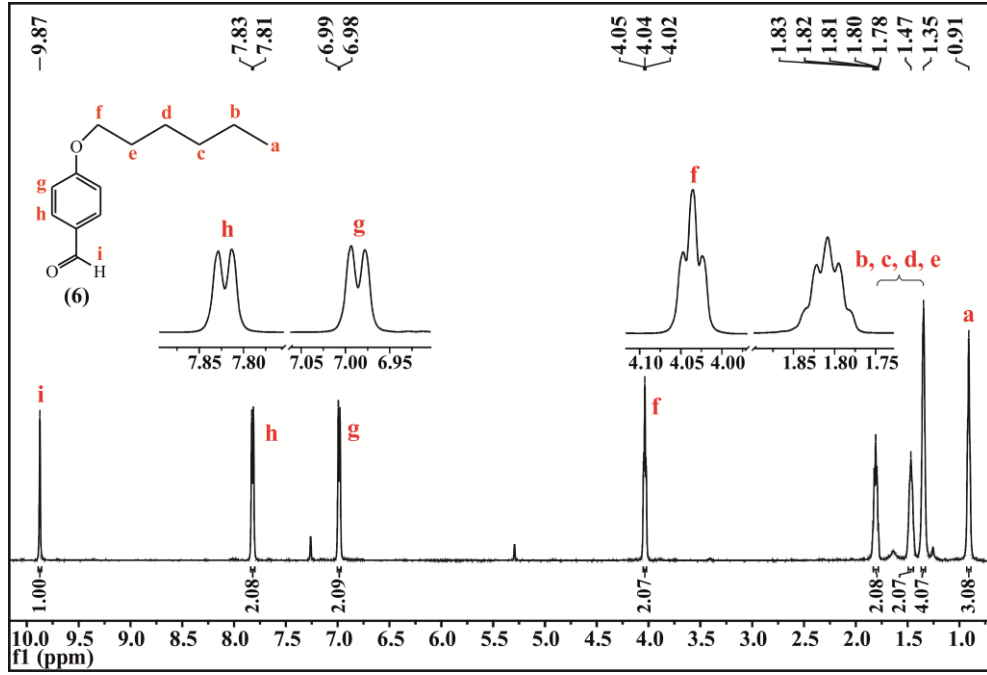
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$): 206.28, bulunan: 207.29 (Şekil 5.16).



Şekil 5.16: (6) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(6)** kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{13}H_{18}O_2$ olan bileşik **(6)**'nın kütle spektrumunda moleküler iyon piki 207.29 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (206.28) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.16).

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.87 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.04 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 1.81 (m, 2H), 1.47 (bs, 2H), 1.35 (bs, 4H), 0.91 (bs, 3H) (Şekil 5.17).

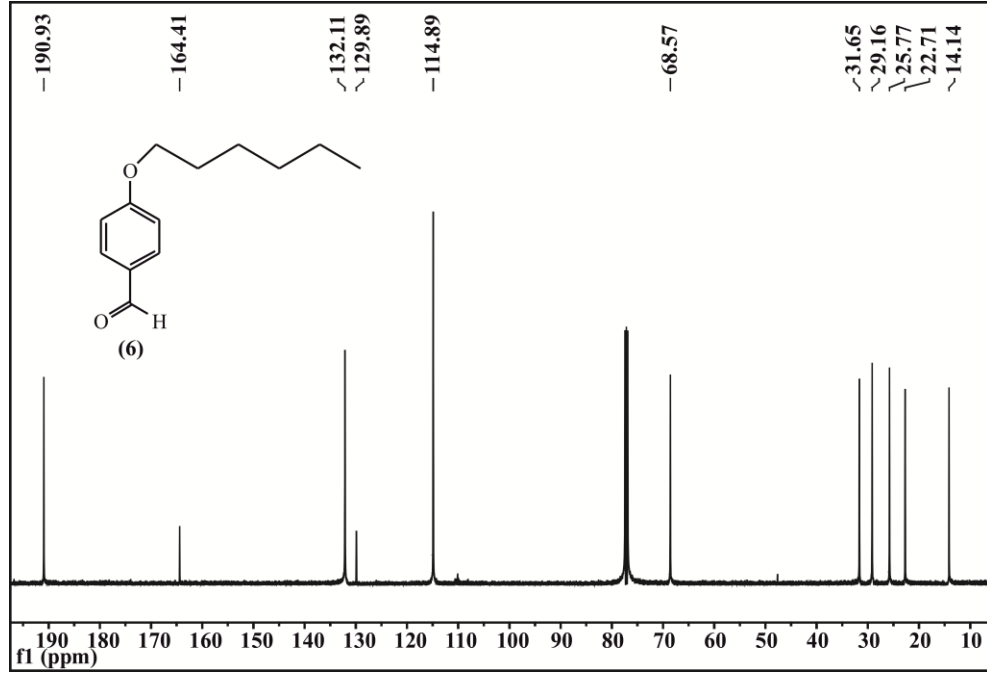


Şekil 5.17: (6) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **(6)**'nın ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=0.91$ ppm'de metil protonlarına ait pik görülmektedir. Bu pikin H_b protonundan dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmüştür. $\delta=1.35-1.83$ ppm'deki pik çoklukları; heksil zinciri üzerindeki metilen protonlarına aittir ve komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı, çoklu pikler olarak yarılmıştır. Heksil zinciri üzerindeki H_f protonu, komşusunda oksijen atomu olduğu için diğer metilen protonlarından daha düşük alanda rezonansa gelmiştir ve H_e protonundan dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{HH} = 5.8$ Hz). $\delta=6.99$ ve 7.82 ppm'de benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{H_{G}H_h} = 7.6$ Hz). $\delta=9.87$ ppm'de görülen tekli pik ise aldehit protonuna

aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 1: 2.08: 2.09: 2.07: 2.08: 2.07: 4.07: 3.08 olup 1,2,2,2,2,4,3 protona karşılık gelmektedir (şekil 5.17).

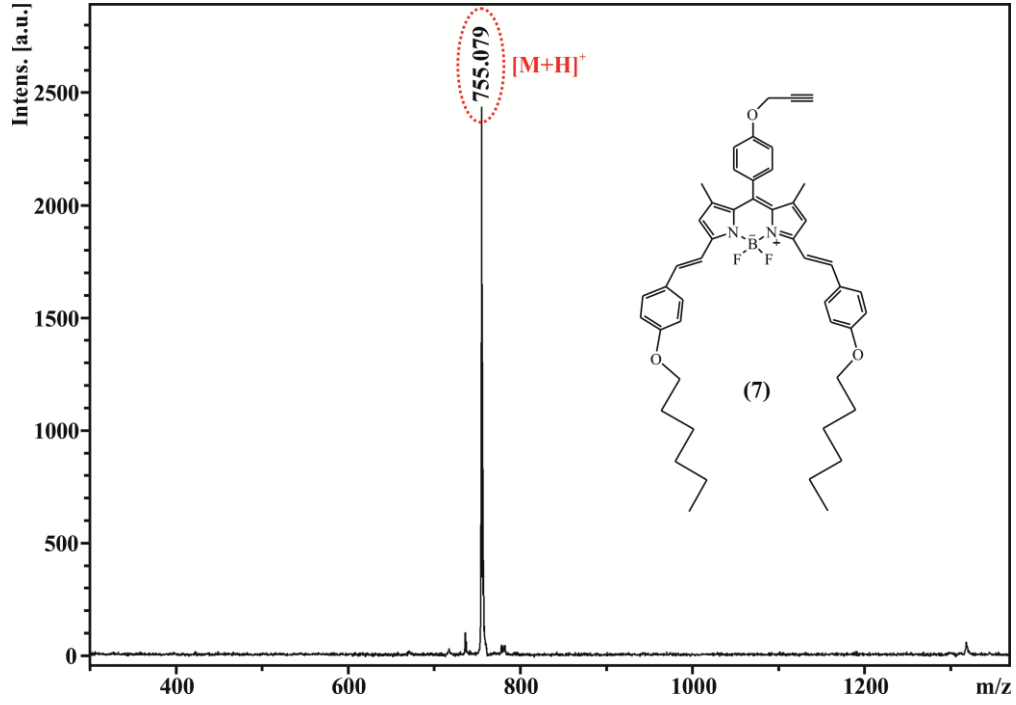
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.93, 164.41, 132.11, 129.89, 114.89, 68.57, 31.65, 29.16, 25.77, 22.71, 14.14 (şekil 5.18).



şekil 5.18: (6) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.7. (7) Bileşiğinin Yapı Analizi

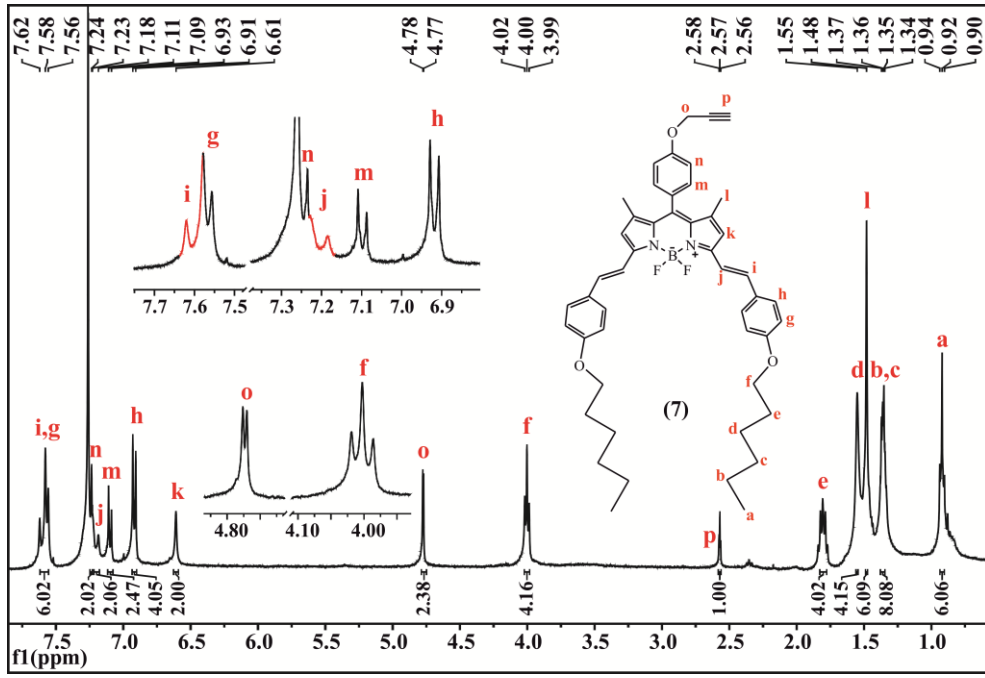
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{48}\text{H}_{53}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$): 754.75, bulunan: 755.08 (şekil 5.19).



Şekil 5.19: (7) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (7) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{48}H_{53}BF_2N_2O_3$ olan bileşik (7)'nin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 755.08 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (754.75) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.19).

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 7.61 (d, $J = 16.8$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.24 (d, 2H), 7.21 (d, $J = 16.7$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.61 (s, 2H), 4.77 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 4.00 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 2.57 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H), 1.81 (m, 4H), 1.55 (bs, 4H), 1.48 (s, 6H), 1.36 (m, 8H), 0.92 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H) (Şekil 5.20).

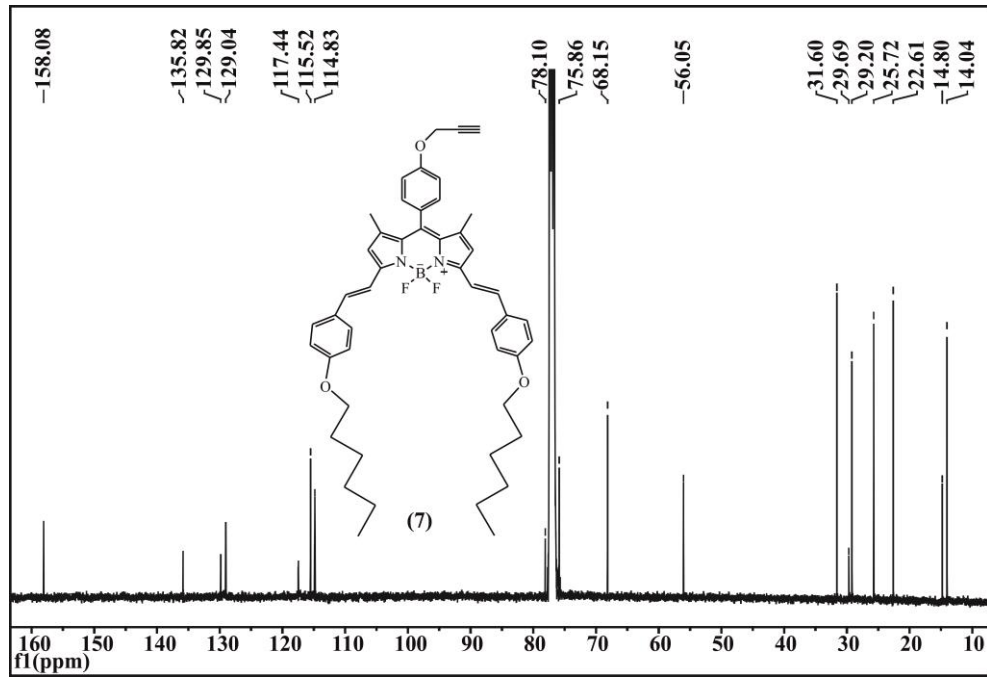


Şekil 5.20: (7) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

(7) Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.20'de görülmektedir. $\delta=0.92$ ppm'de heksil zincirleri üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. Bu pik, komşu karbon atomunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HaHb}}=6.9$ Hz). BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları ise (l) $\delta=1.48$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve eşleşebileceği proton atomu olmadığı için tekli piktir. $\delta=1.34$ - 1.81 ppm aralığındaki çoklu pikler, heksil zinciri üzerindeki metilen protonlarına aittir. Aynı zincir üzerindeki H_f protonları ise oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelmiştir ve H_e protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HfHe}}=6.6$ Hz). Pirol halkasındaki protonlar (H_k) $\delta=6.61$ ppm'de görülmektedir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. BODIPY gruplarının uçlarındaki benzen halkalarına ait H_h ve H_g protonları sırasıyla $\delta=6.92$ ve $\delta=7.57$ ppm'de rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HhHg}}=8.7$ Hz). Uçlarda yer alan bu halkalar integral değerleri dikkate alınarak BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasından farklıdır. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken protonları birbirlerine göre *trans*-pozisyonda yer alırlar ve büyük eşleşme sabiti değerlerine sahip olduklarından aromatik bölgedeki diğer ikili protonlardan kolaylıkla ayrılırlar. Buradaki H_i ve H_j protonları sırasıyla $\delta=7.61$ ve $\delta=7.21$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden

dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HHj}}=16.8$ Hz). BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasındaki H_m protonları $\delta=7.10$ ppm'de rezonansa gelmiş olup H_n protonlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{HmHn}}=8.4$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 6.02: 2.02: 2.06: 2.47: 4.05: 2.00: 2.38: 4.16: 1.00: 4.02: 4.15: 6.09: 8.08: 6.06 olup 6,2,2,2,4,2,2,4,1,4,4,6,8,6 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.20).

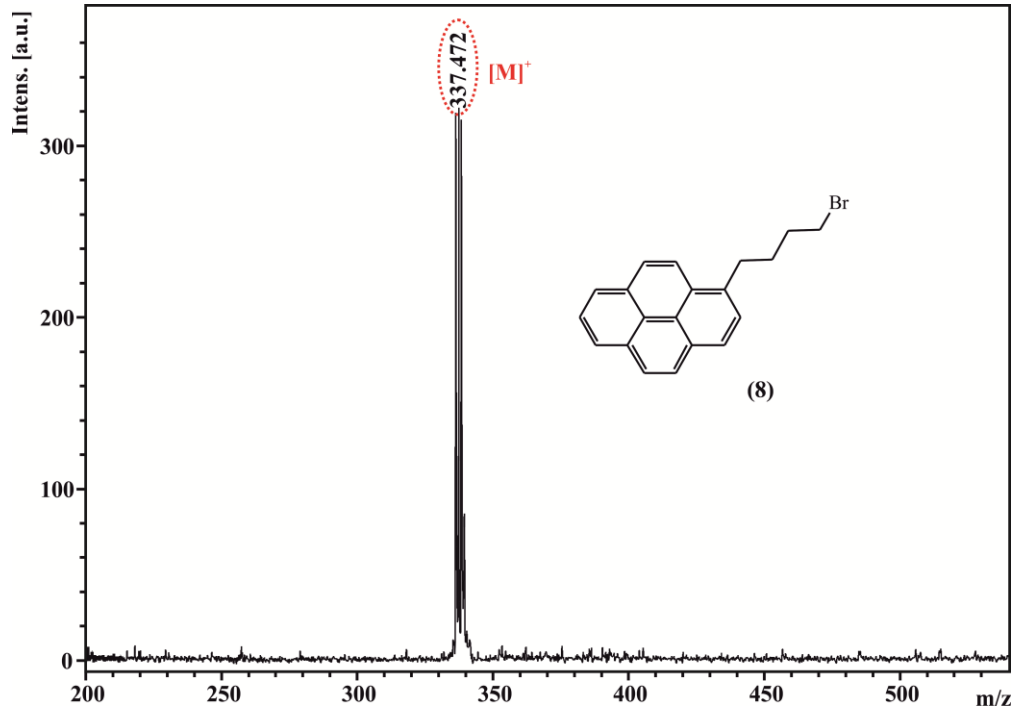
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.08, 135.82, 129.85, 129.04, 117.44, 115.52, 114.83, 78.10, 75.86, 68.15, 56.05, 31.60, 29.69, 29.20, 25.72, 22.61, 14.80, 14.04 (Şekil 5.21).



Şekil 5.21: (7) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.8. (8) Bileşiğinin Yapı Analizi

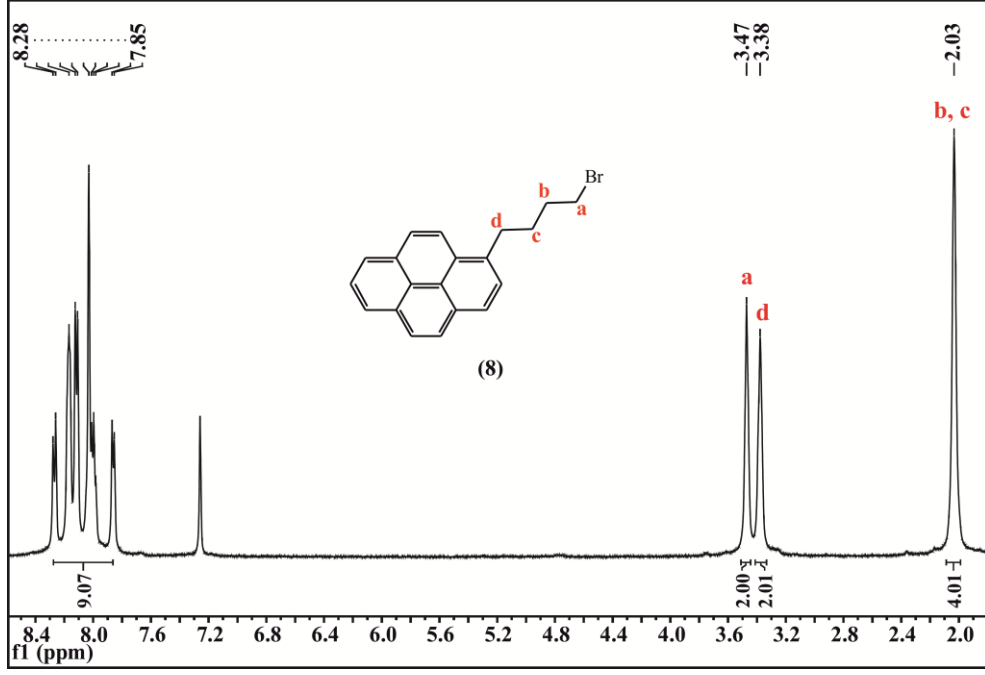
MALDI-TOF MS: DIT, Hesaplanan ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}$): 337.25, bulunan: 337.47 (Şekil 5.22).



Şekil 5.22: (8) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(8)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{20}H_{17}Br$ olan bileşik **(8)**'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 337.47 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (337.25) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.22).

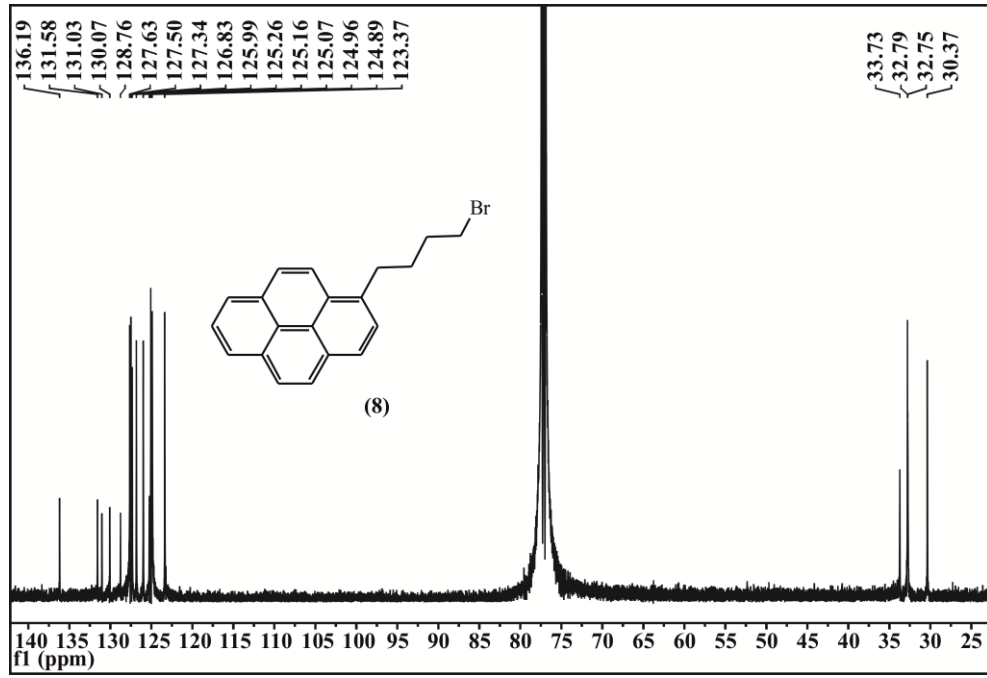
¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 7.85-8.28 (m, 9H), 3.47 (bs, 2H), 3.38 (bs, 2H), 2.03 (bs, 4H) (Şekil 5.23).



Şekil 5.23: (8) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (8)'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=2.03$ ppm'de H_b ve H_c protonları rezonansa gelmiştir. Bu pikin çoklu yarılması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik şeklinde görülmektedir. Brom atomuna komşu olan H_a protonu beklenildiği gibi diğer metilen protonlarından daha düşük alanda rezonansa gelmiştir ve hemen yanında H_d protonlarına ait pik yer almaktadır. H_a protonlarına ait pikin H_b protonlarından dolayı ve H_d protonlarına ait pikin H_c protonlarından dolayı üçe yarılması beklenir ancak spektrumda bu pikler geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=7.85-8.28$ ppm aralığında piren halkası üzerindeki protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 9.07: 2.00: 2.01: 4.01 olup 9,2,2,4 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.23).

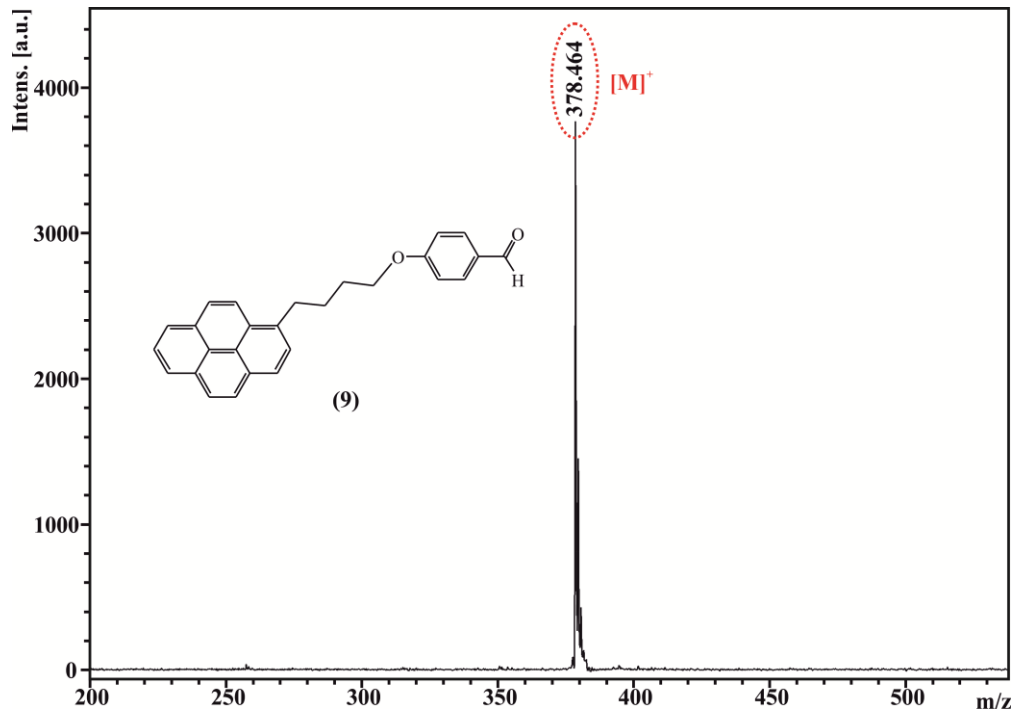
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 136.19, 131.58, 131.03, 130.07, 128.76, 127.63, 127.50, 127.34, 126.83, 125.99, 125.26, 125.16, 125.07, 124.96, 124.89, 123.37, 33.73, 32.79, 32.75, 30.37 (Şekil 5.24).



Şekil 5.24: (8) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

5.1.9. (9) Bileşiğinin Yapı Analizi

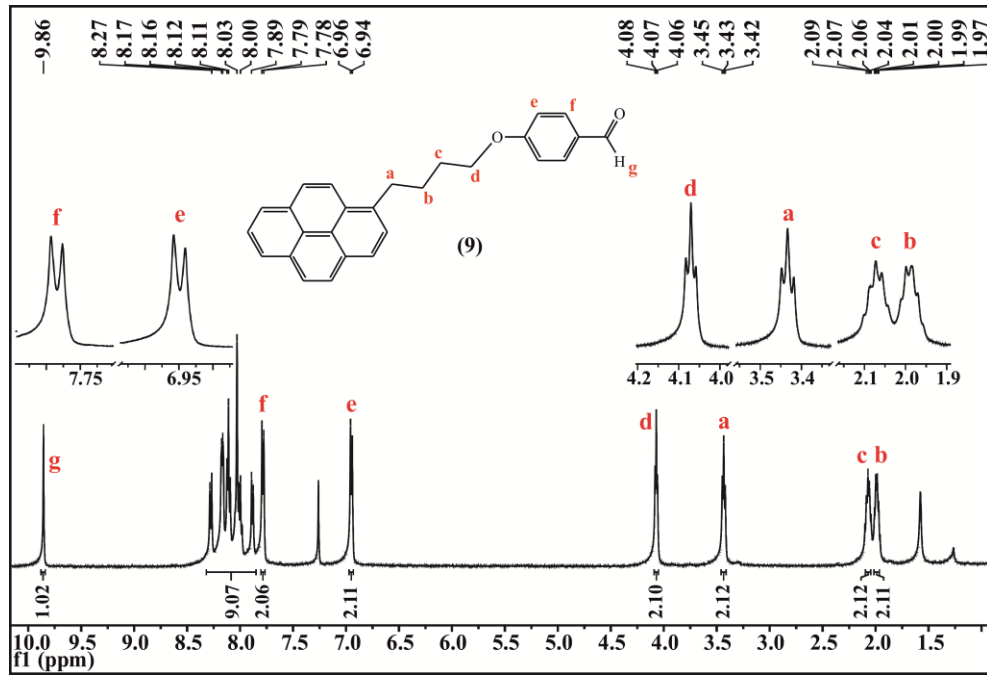
MALDI-TOF: DHB, Hesaplanan (C₂₇H₂₂O₂): 378.46, bulunan: 378.46 (Şekil 5.25).



Şekil 5.25: (9) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(9)** kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{27}H_{22}O_2$ olan bileşik **(9)**'un kütle spektrumunda moleküler iyon piki 378.46 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (378.46) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.25).

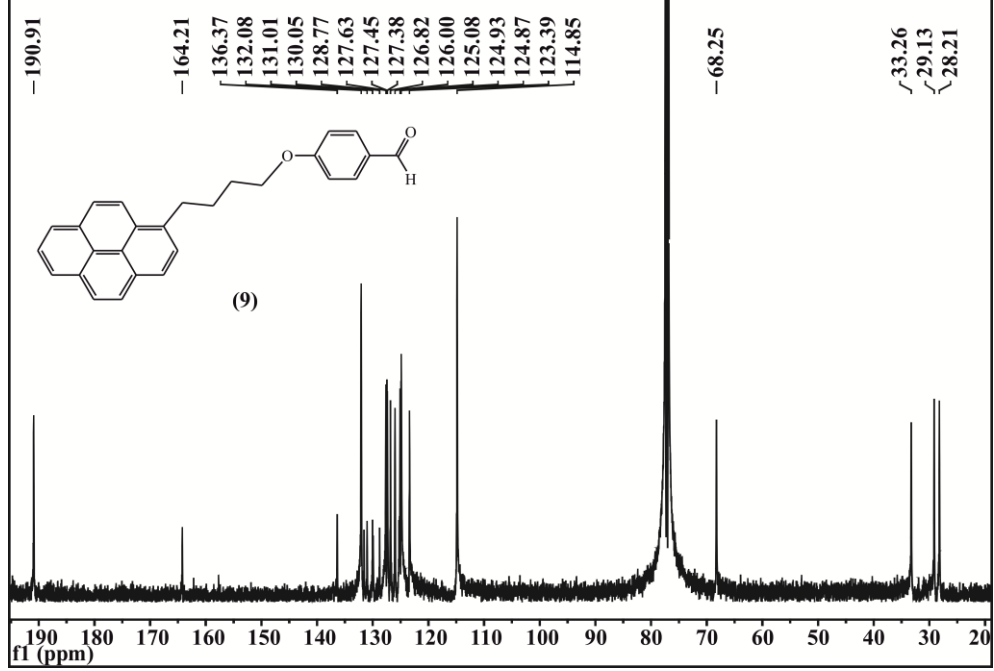
^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.86 (s, 1H), 7.89-8.27 (m, 9H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 3.43 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.07 (m, 2H), 1.98 (m, 2H) (Şekil 5.26).



Şekil 5.26: (9) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **(9)**'un ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.96$ -2.10 ppm aralığında H_b ve H_c protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir. $\delta=3.43$ ppm'de H_a protonları rezonansa gelmiştir ve bu pik H_b protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{HH} = 7.3$ Hz). Oksijen atomuna komşu olan H_d protonu beklenildiği gibi diğer metilen protonlarından daha düşük alanda rezonansa gelmiştir ve komşu karbon atomundaki H_c protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{HH} = 5.9$ Hz). Benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar $\delta=6.95$ ve 7.78 ppm'de rezonansa gelmiş olup birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{HeHf} = 8.4$ Hz). $\delta=7.88$ -8.29 ppm aralığında piren halkası üzerindeki protonlara ait çoklu pikler görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 9.07: 2.00: 2.01: 4.01 olup 9,2,2,4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=9.86$ ppm'de ise aldehit protonu rezonansa gelmiştir (Şekil 5.26).

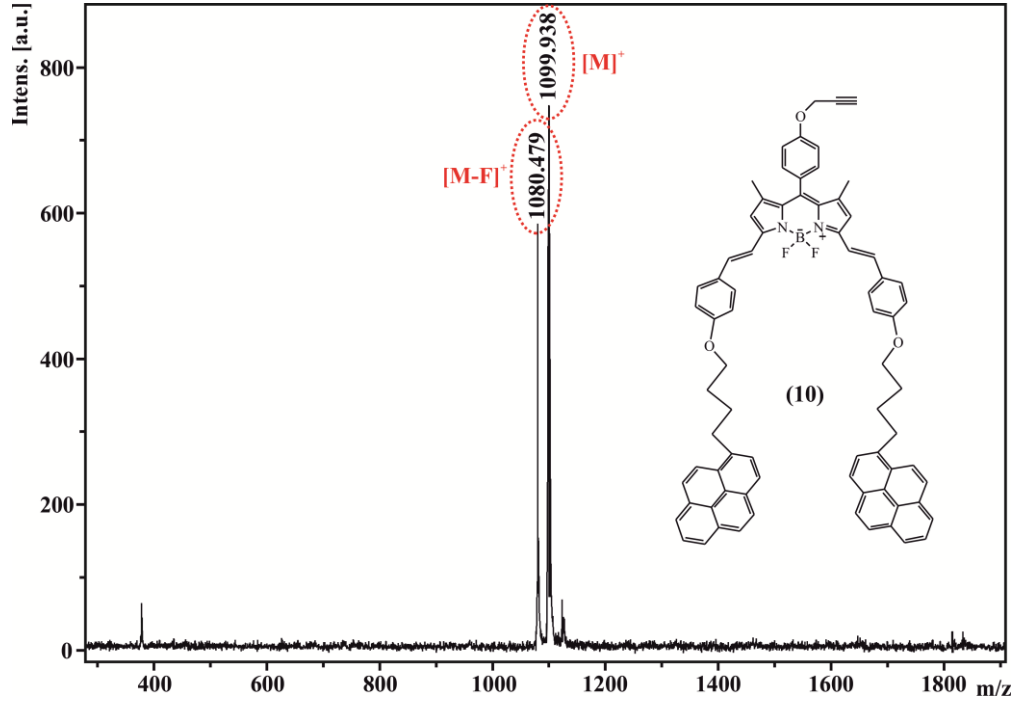
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.91, 164.21, 136.37, 132.08, 131.01, 130.05, 128.77, 127.63, 127.45, 127.38, 126.82, 126.00, 125.08, 124.93, 124.87, 123.39, 114.85, 68.25, 33.26, 29.13, 28.21 (Şekil 5.27).



Şekil 5.27: (9) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.10. (10) Bileşiğinin Yapı Analizi

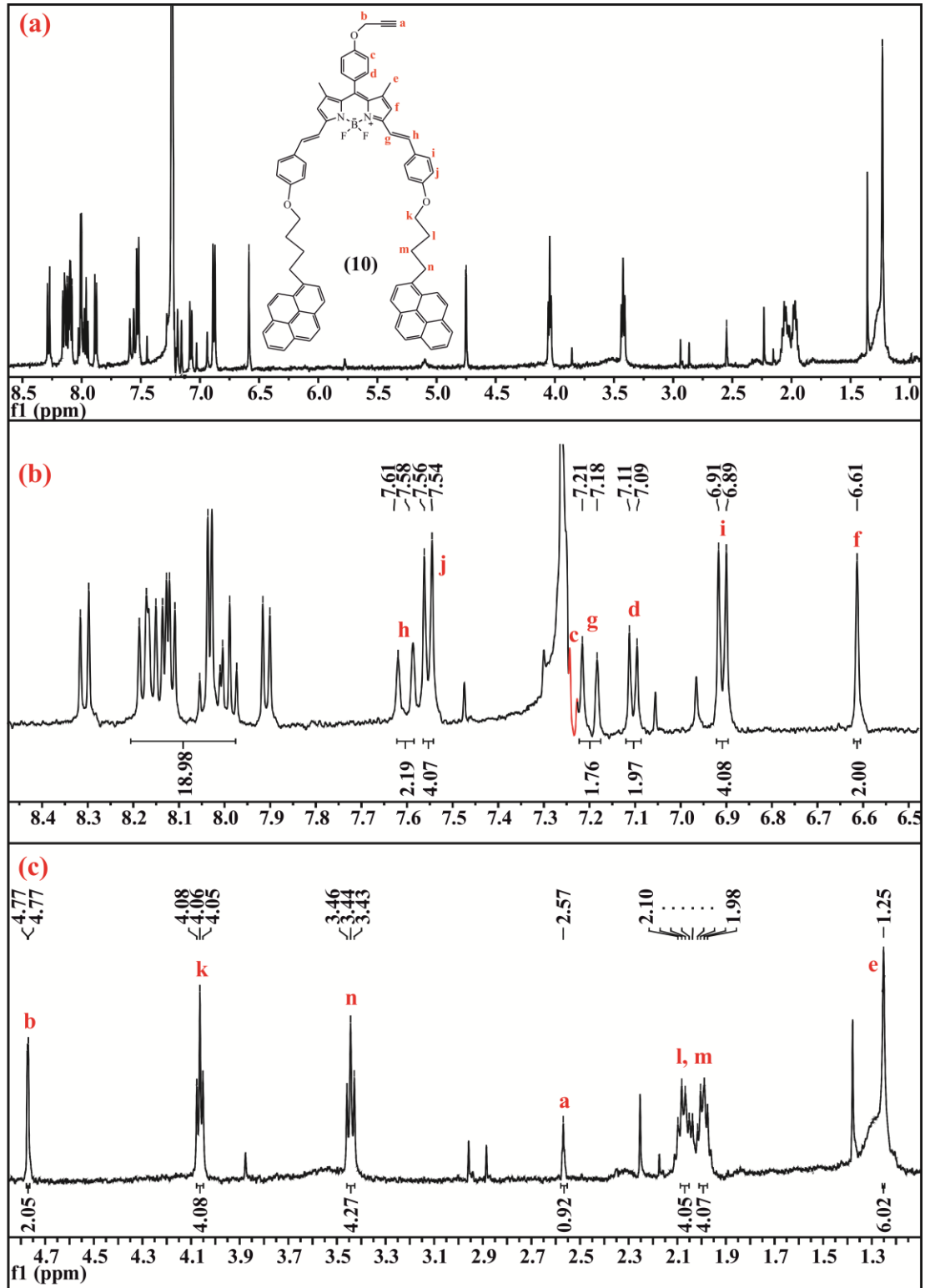
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{76}\text{H}_{61}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$): 1099.14, bulunan: 1099.38 (Şekil 5.28).



Şekil 5.28: (10) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(10)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{76}H_{61}BF_2N_2O_3$ olan bileşik **(10)**'un kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1099.38 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1099.14) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1080.48 piki de görülmektedir (Şekil 5.28).

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 8.08 (m, 19H), 7.60 (d, $J = 16.4$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.19 (m, 2H), 7.10 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.61 (s, 2H), 4.77 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H), 3.44 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 2.57 (s, 1H), 2.07 (m, 4H), 1.99 (m, 4H), 1.25 (s, 6H) (Şekil 5.29).

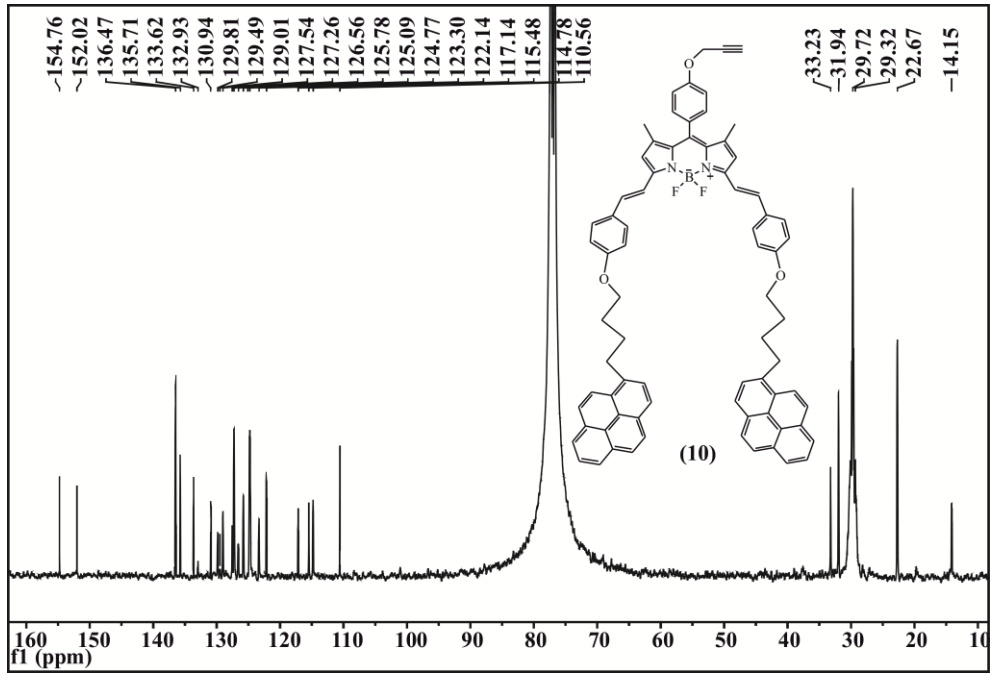


Şekil 5.29: (10) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.

Bileşik (10)'un ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.25$ ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. $\delta=1.98$ -2.10 ppm aralığında piren gruplarına bağlı alkil zincirleri üzerindeki H_l ve H_m protonlarına ait

çoklu pikler görülmektedir. Alkin grubuna ait H_a protonu $\delta=1.25$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. $\delta=3.44$ ve $\delta=4.06$ ppm'de sırasıyla H_n ve H_k protonları rezonansa gelmiştir. H_k protonlarına ait pik H_l protonlarından dolayı ve H_n protonlarına ait pik de H_m protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{H_kH_l}=6.2$ Hz, $^3J_{H_nH_m}=7.6$ Hz). Pirol halkasındaki protonlar (H_f) $\delta=6.61$ ppm'de görülmektedir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. BODIPY gruplarının uçlarındaki benzen halkalarına ait H_i ve H_j protonları sırasıyla $\delta=6.90$ ve $\delta=7.55$ ppm'de rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{H_iH_j}=8.6$ Hz). Uçlarda yer alan bu halkalar integral değerleri dikkate alınarak BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasından farklıdır. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken protonları birbirlerine göre *trans*-pozisyonda yer alırlar ve büyük eşleşme sabiti değerlerine sahip olduklarından aromatik bölgedeki diğer ikili protonlardan kolaylıkla ayrılırlar. Buradaki H_g ve H_h protonları sırasıyla $\delta=7.19$ ve $\delta=7.60$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{H_hH_g}=16.4$ Hz). BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasındaki H_d protonları $\delta=7.10$ ppm'de rezonansa gelmiş olup H_c protonlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^3J_{H_dH_c}=8.4$ Hz). H_c protonları ise hem *trans*- H_g protonları ile hem de çözücü pikiyle çakışmaktadır. $\delta=7.89$ - 8.31 ppm aralığındaki çoklu pikler ise piren gruplarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.98: 2.19: 4.07: 1.76: 1.97: 4.08: 2.00: 2.05: 4.08: 4.27: 0.92: 4.05: 4.07: 6.02 olup 18,2,4,2,2,4,2,2,4,4,1,4,4,6 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.29).

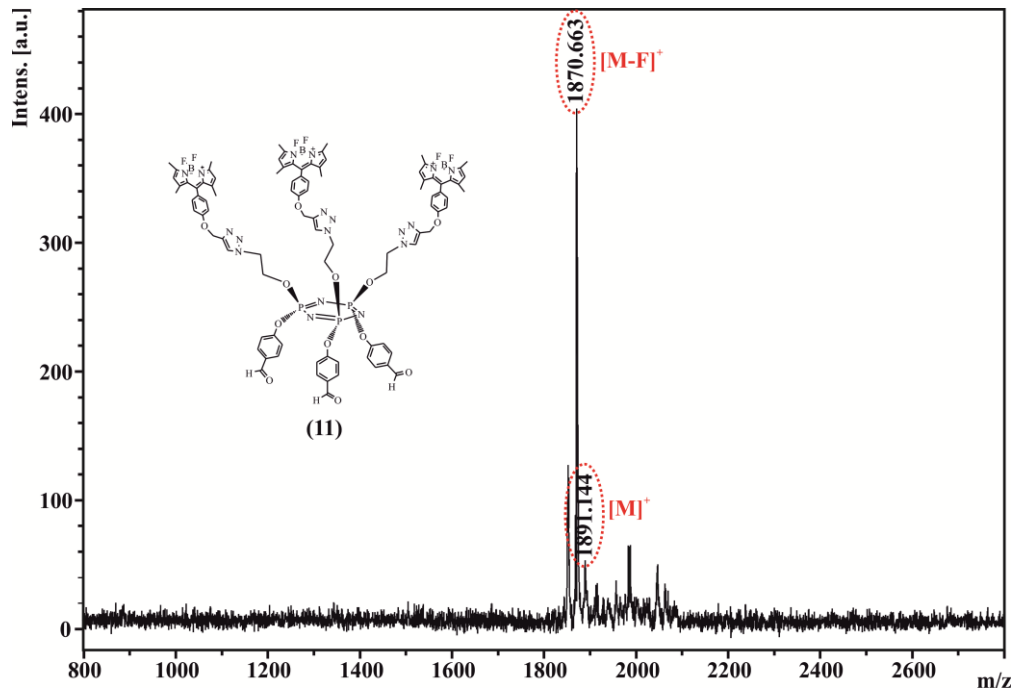
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 154.76, 152.02, 136.47, 135.71, 133.62, 132.93, 130.94, 129.81, 129.49, 129.01, 127.54, 127.26, 126.56, 125.78, 125.09, 124.77, 123.30, 122.14, 117.14, 115.48, 114.78, 110.56, 33.23, 31.94, 29.72, 29.32, 22.67, 14.15 (Şekil 5.30).



Şekil 5.30: (10) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.11. (11) Bileşiğinin Yapı Analizi

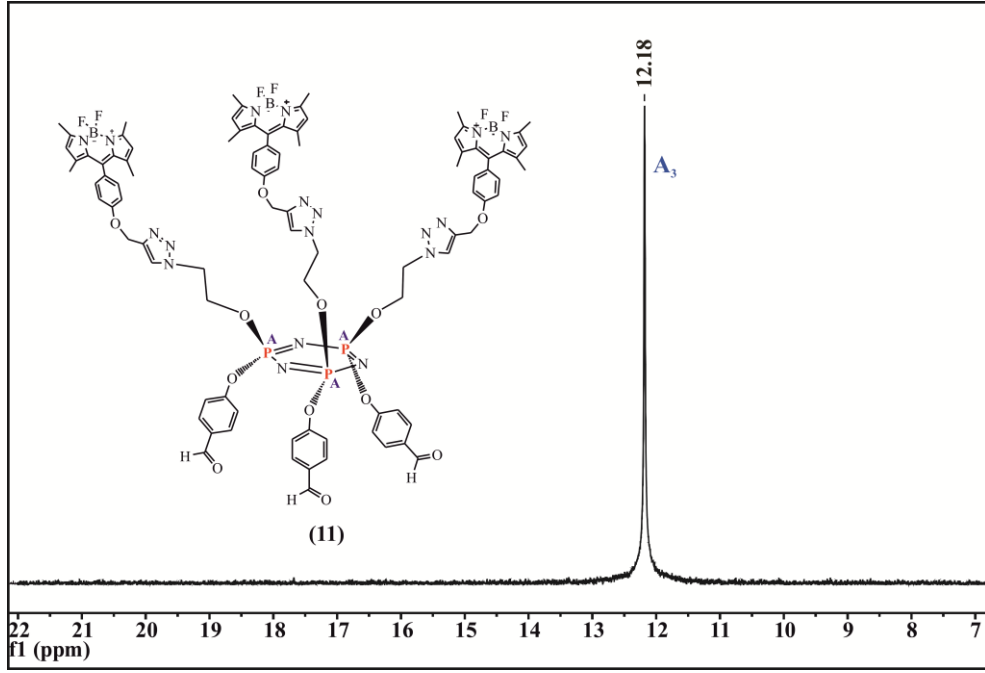
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{93}\text{H}_{90}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{P}_3$): 1891.17, bulunan: 1891.14 (Şekil 5.31).



Şekil 5.31: (11) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (**11**) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{93}H_{90}B_3F_6N_{18}O_{12}P_3$ olan bileşik (**11**)'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1891.14 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1891.17) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1870.66 piki de görülmektedir (Şekil 5.31).

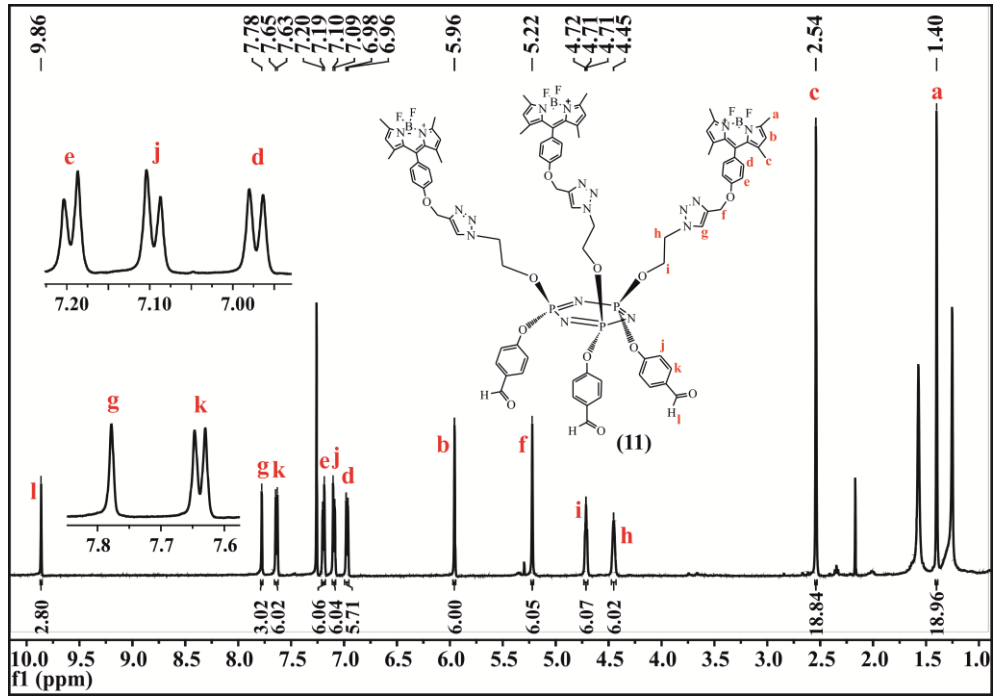
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 12.18 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.32).



Şekil 5.32: (**11**) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (**11**)'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.18$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması (**3**) bileşiği üzerindeki azid gruplarının hepsinin "click reaksiyonu" sonucunda triazol halkasına dönüştüğünü ve bu reaksiyon sonucunda yapıya üç tane BODIPY grubunun bağlandığını kanıtlamaktadır (Şekil 5.32).

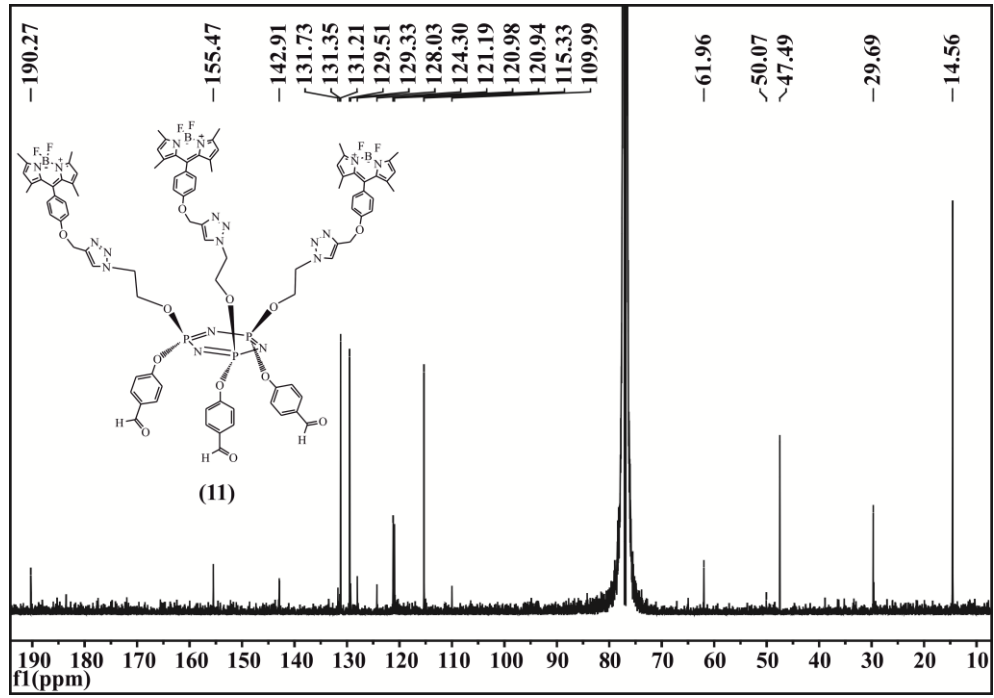
^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.86 (s, 3H), 7.78 (s, 3H), 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 7.20 (d, J = 8.3 Hz, 6H), 7.10 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 6.97 (d, J = 8.3 Hz, 6H), 5.96 (s, 6H), 5.22 (s, 6H), 4.71 (bs, 6H), 4.45 (bs, 6H), 2.54 (s, 18H), 1.40 (s, 18H) (Şekil 5.33).



Şekil 5.33: (11) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik **(11)**'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.40$ ve 2.54 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil gruplarına ait protonlar rezonansa gelmiştir. $\delta=4.45$ ve 4.71 ppm'de azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına ait pikler görülmektedir. H_h protonlarına ait pikin H_i protonlarından dolayı ve H_i protonlarına ait pikin H_h protonlarından dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda bu pikler geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=5.22$ ppm'deki tekli pik triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonlarına aittir. $\delta=5.96$ ppm'de ise pirol halkası üzerindeki protonlar rezonansa gelmiştir. $\delta=6.96$ - 7.65 ppm aralığında aromatik protonlara ait ikili pikler görülmektedir. $\delta=7.78$ ppm'de gözlenen tekli pik triazol halkası üzerindeki protonlara, $\delta=9.86$ ppm'de gözlenen tekli pik ise aldehit protonlarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.96: 18.84: 6.02: 6.07: 6.05: 6.00: 5.71: 6.04: 6.06: 6.02: 3.02: 2.80 olup 18,18,6,6,6,6,6,6,6,3,3 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.33).

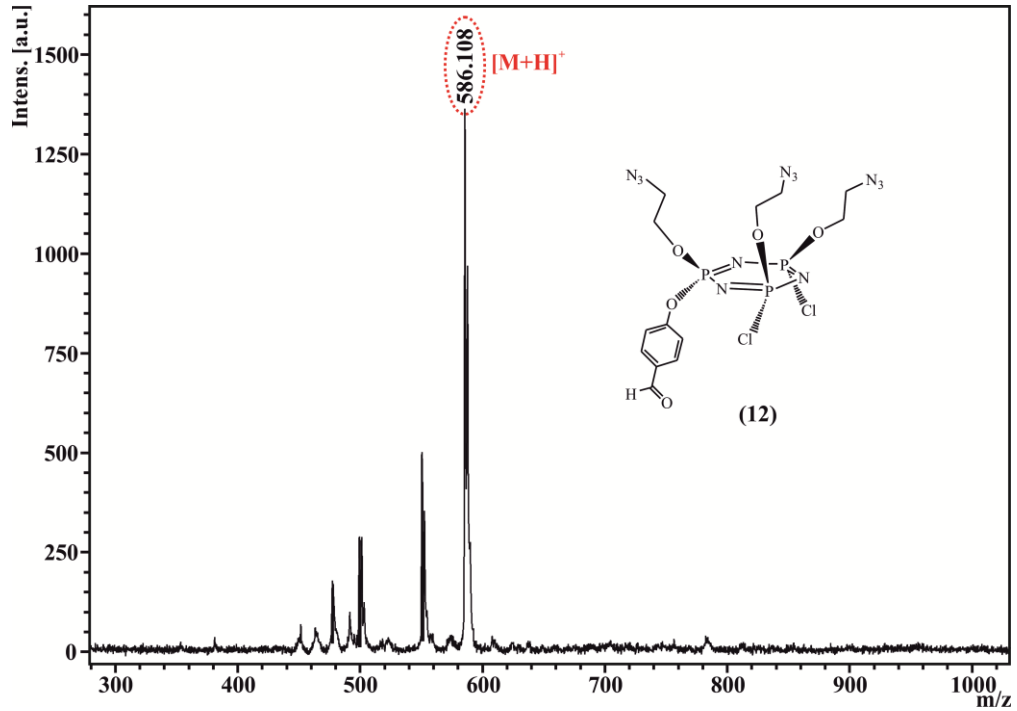
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 190.27, 155.47, 142.91, 131.73, 131.35, 131.21, 129.51, 129.33, 128.03, 124.30, 121.19, 120.98, 120.94, 115.33, 109.99, 61.96, 50.07, 47.49, 29.69, 14.56 (Şekil 5.34).



Şekil 5.34: (11) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

5.1.12. (12) Bileşiğinin Yapı Analizi

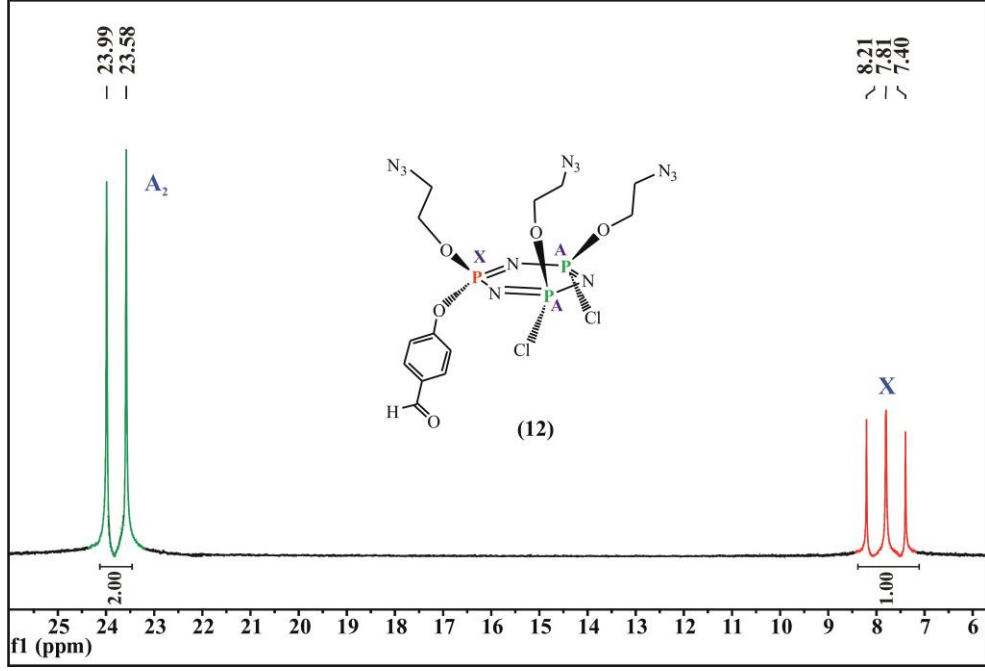
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan (C₁₃H₁₇Cl₂N₁₂O₅P₃): 585.18, bulunan: 586.108 (Şekil 5.35).



Şekil 5.35: (12) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(12)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{13}H_{17}Cl_2N_{12}O_5P_3$ olan bileşik **(12)**'nin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 586.108 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (585.18) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.35).

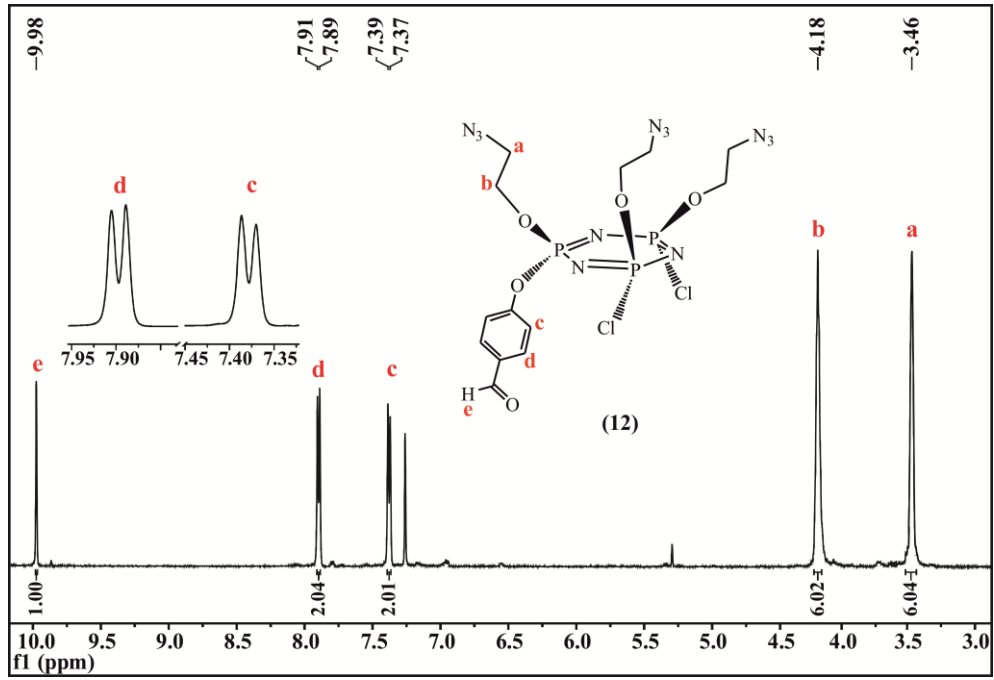
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 7.8 (t, 1P), δ 23.7 (d, 2P), $J_{AX}=81.88$ Hz spin sistemi: A_2X (Şekil 5.36).



Şekil 5.36: (12) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(12)**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki iki farklı fosfor atomundan dolayı A_2X spin sistemi gözlenmektedir. Aldehit grubunun bağlı olduğu fosfor atomu $\delta=7.81$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}=81.8$ Hz). $\delta=23.7$ ppm'de görülen ikili pik ise PCl gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup P(O-Aldehit) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP}=81.8$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri sırasıyla; 2:1 olup, 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 5.36).

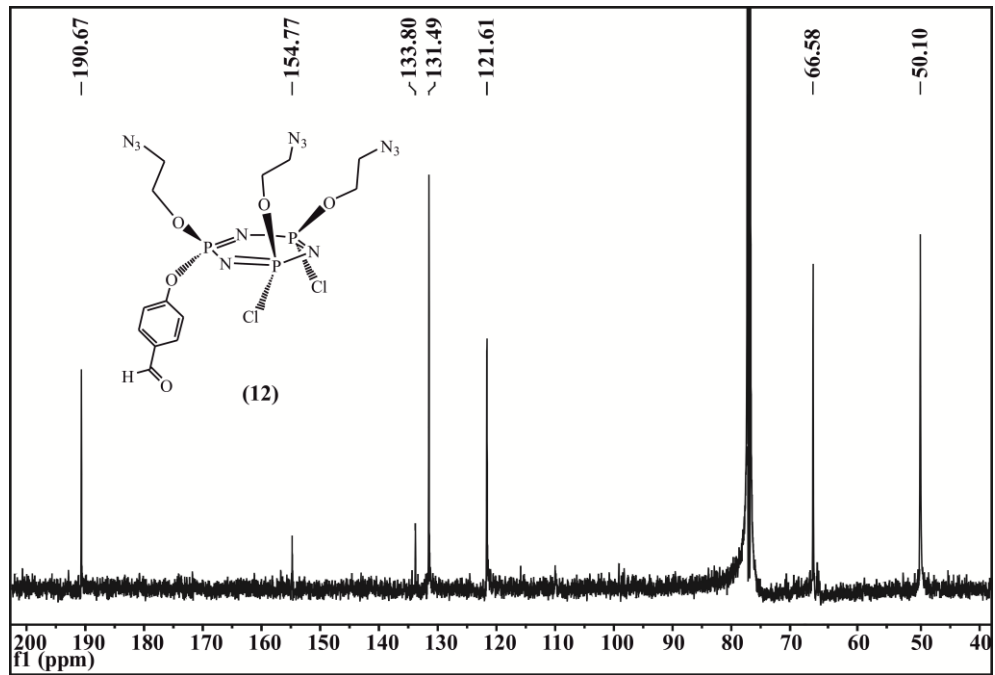
^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 3.46 (bs, 6H), δ 4.18 (bs, 6H), δ 7.38 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), δ 7.90 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), δ 9.98 (s, 1H) (Şekil 5.37).



Şekil 5.37: (12) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

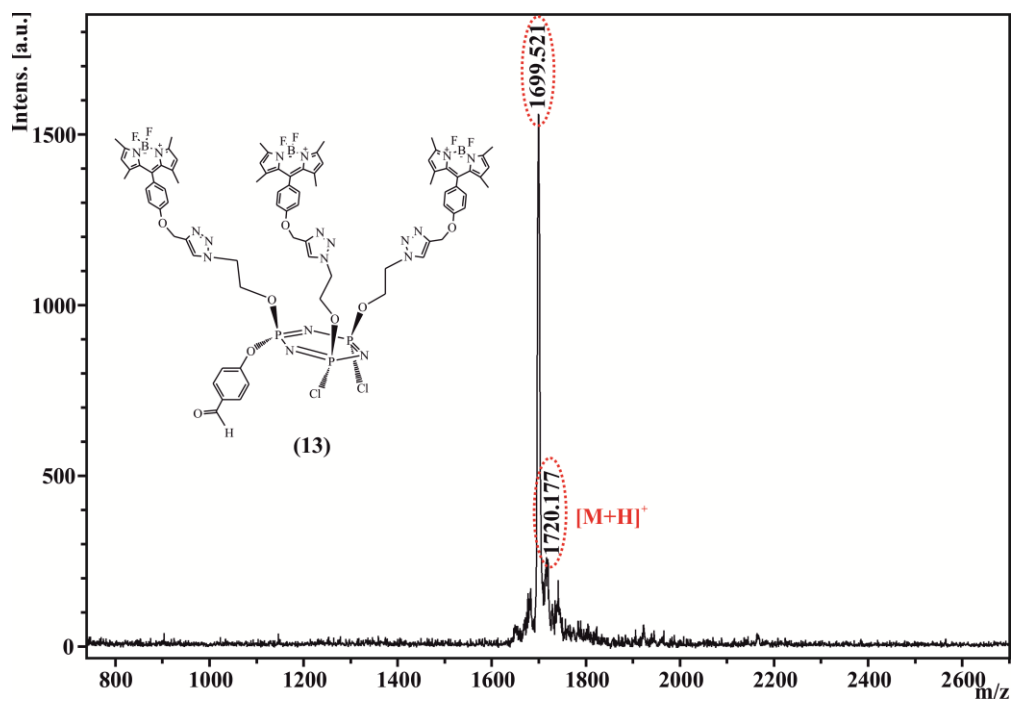
Bileşik (12)'nin ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=3.46$ ve 4.18 ppm'de azidoetanol gruplarındaki metilen protonları rezonansa gelmiştir. H_a protonlarına ait pikin H_b protonlarından dolayı ve H_b protonlarına ait pikin H_a protonlarından dolayı üçe yarılmaları beklenir ancak spektrumda bu pikler geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=7.38$ ve 7.90 ppm'de benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar rezonansa gelmiş olup birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HCHd}}=8.1$ Hz). $\delta=9.98$ ppm'de gözlenen tekli pik ise aldehit protonuna aittir. Bu spektruma ait integral değerleri $6.04: 6.02: 2.01: 2.04: 1.00$ olup $6,6,2,2,1$ protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.37).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 190.67, 154.77, 133.80, 131.49, 121.61, 66.58, 50.10 (Şekil 5.38).



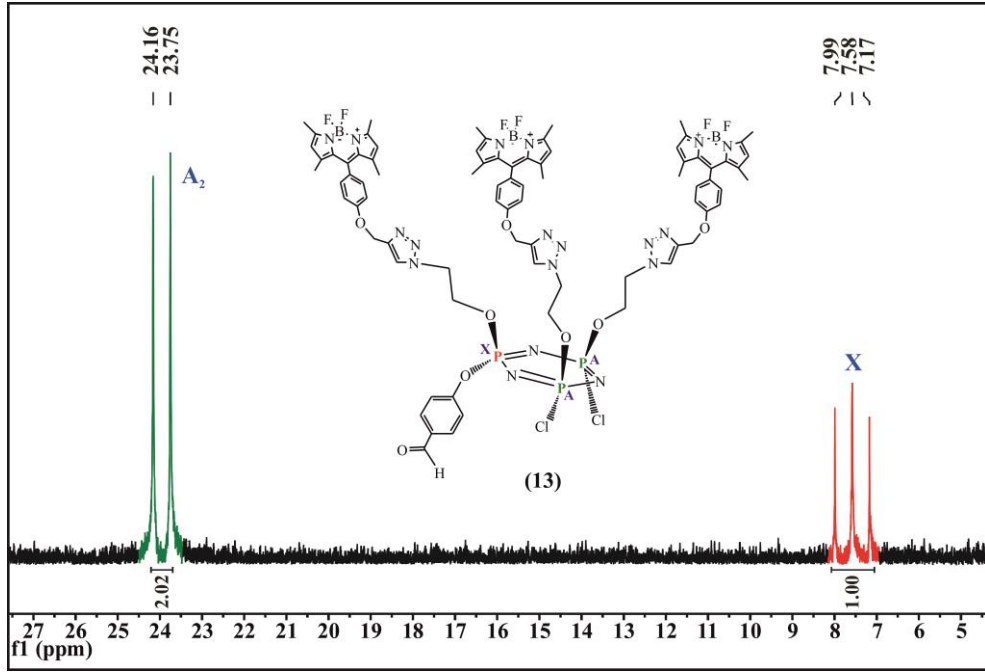
5.1.13. (13) Bileşiğinin Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DİT, hesaplanan ($C_{79}H_{80}B_3Cl_2F_6N_{18}O_8P_3$): 1719.87, bulunur: 1720.177 (Şekil 5.39).



Bileşiğin **(13)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{79}H_{80}B_3Cl_2F_6N_{18}O_8P_3$ olan bileşik **(13)**'ün kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1720.177 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1719.87) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1699.521 piki de görülmektedir (Şekil 5.39).

^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58 (t, 1P), δ 23.95 (d, 2P), $J_{AX}=82.6$ Hz spin sistemi: A_2X (Şekil 5.40).

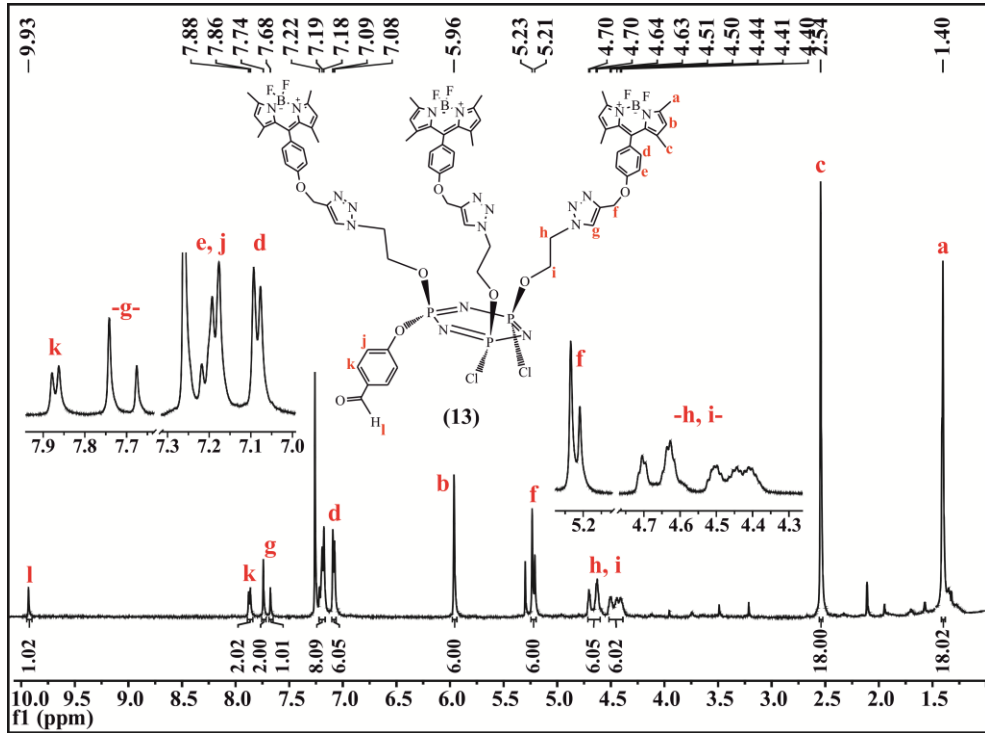


Şekil 5.40: (13) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(13)**'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki iki farklı fosfor atomundan dolayı A_2X spin sistemi gözlenmektedir. Aldehit grubunun bağlı olduğu fosfor atomu $\delta=7.58$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}=82.6$ Hz). $\delta=23.95$ ppm'de görülen ikili pik ise PCl gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup P(O-Aldehit) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP}=82.6$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri sırasıyla; 2.02:1 olup, 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 5.40).

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.93 (s, 1H), 7.87 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.20 (m, 8H), 7.08 (d, $J = 8.2$ Hz, 6H), 5.96 (s, 6H), 5.23

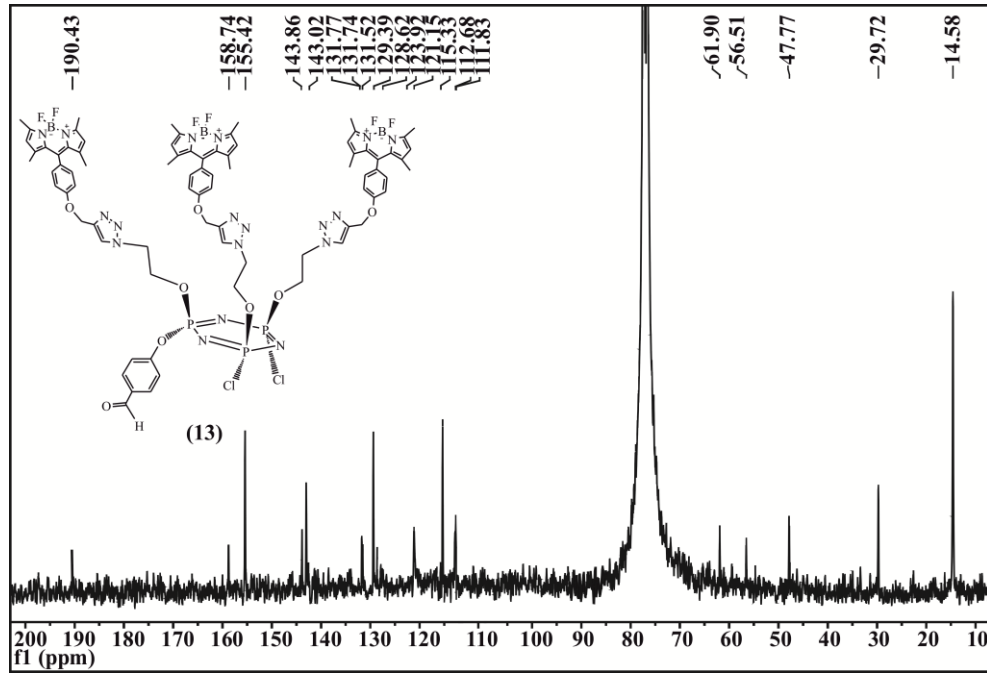
(s, 4H), 5.21 (s, 2H), 4.67 (m, 6H), 4.45 (m, 6H), 2.54 (s, 18H), 1.40 (s, 18H) (Şekil 5.41).



Şekil 5.41: (13) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (13)'ün ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.40$ ve 2.54 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. $\delta=4.40$ - 4.70 ppm aralığındaki çoklu pikler azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına aittir. $\delta=5.21$ ve 5.23 ppm'de triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonlarına ait tekli pikler görülmektedir. $\delta=5.96$ ppm'deki tekli pik ise pirol halkası üzerindeki protonlara aittir. $\delta=7.68$ ve $\delta=7.74$ ppm'de triazol halkaları üzerindeki protonlar rezonansa gelmiştir ve eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. $\delta=7.08$ - 7.88 ppm aralığındaki diğer pikler benzen halkalarındaki aromatik protonlara aittir. $\delta=9.93$ ppm'de aldehit protonuna ait tekli pik görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.02: 18.00: 6.02: 6.05: 6.00: 6.00: 6.05: 8.09: 1.01: 2.00: 2.02: 1.02 olup 18,18,6,6,6,6,6,8,1,2,2,1 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.41).

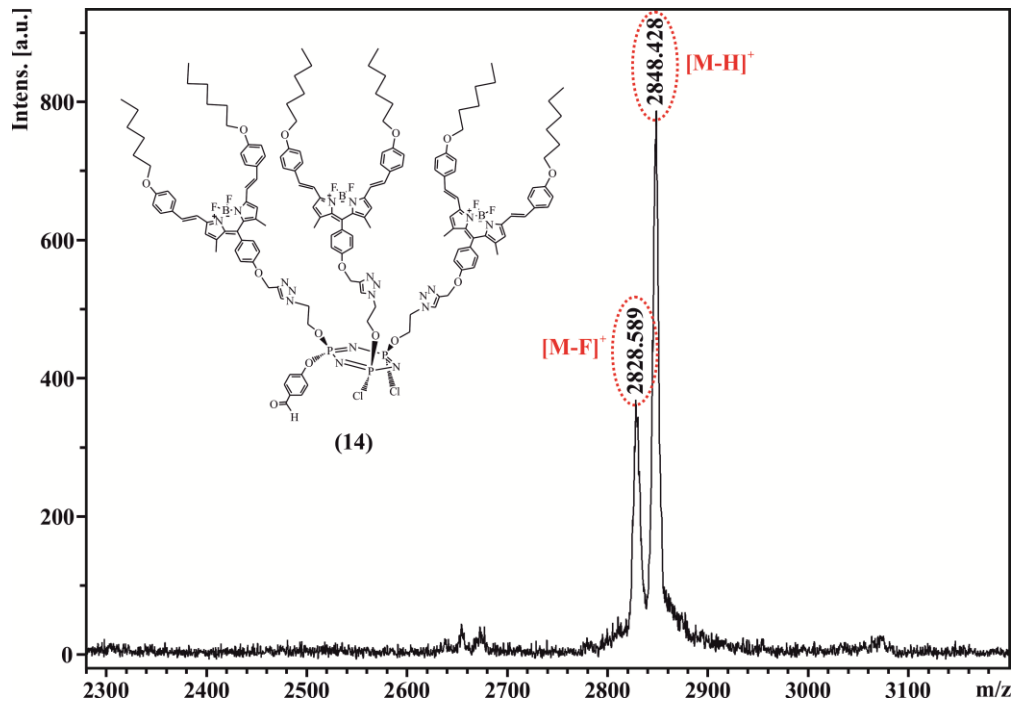
^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3) δ 190.43, 158.74, 155.42, 143.86, 143.02, 131.77, 131.74, 131.52, 129.39, 128.62, 123.92, 121.15, 115.79, 115.33, 112.68, 111.83, 61.90, 56.51, 47.77, 29.72, 14.59 (Şekil 5.42).



Şekil 5.42: (13) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

5.1.14. (14) Bileşiğinin Yapı Analizi

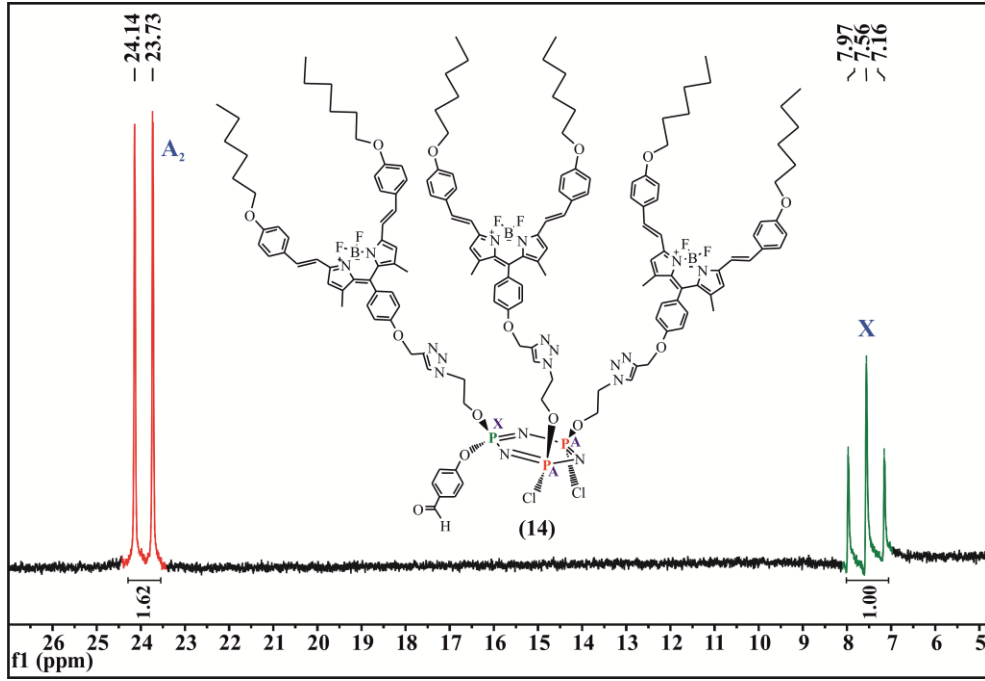
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($C_{157}H_{176}B_3Cl_2F_6N_{18}O_{14}P_3$): 2849.44, bulunan: 2848.43 (Şekil 5.43).



Şekil 5.43: (14) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (**14**) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{157}H_{176}B_3Cl_2F_6N_{18}O_{14}P_3$ olan bileşik (**14**)'ün kütle spektrumunda moleküler iyon piki 2848.43 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (2849.44) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 2828.589 piki de görülmektedir (Şekil 5.43).

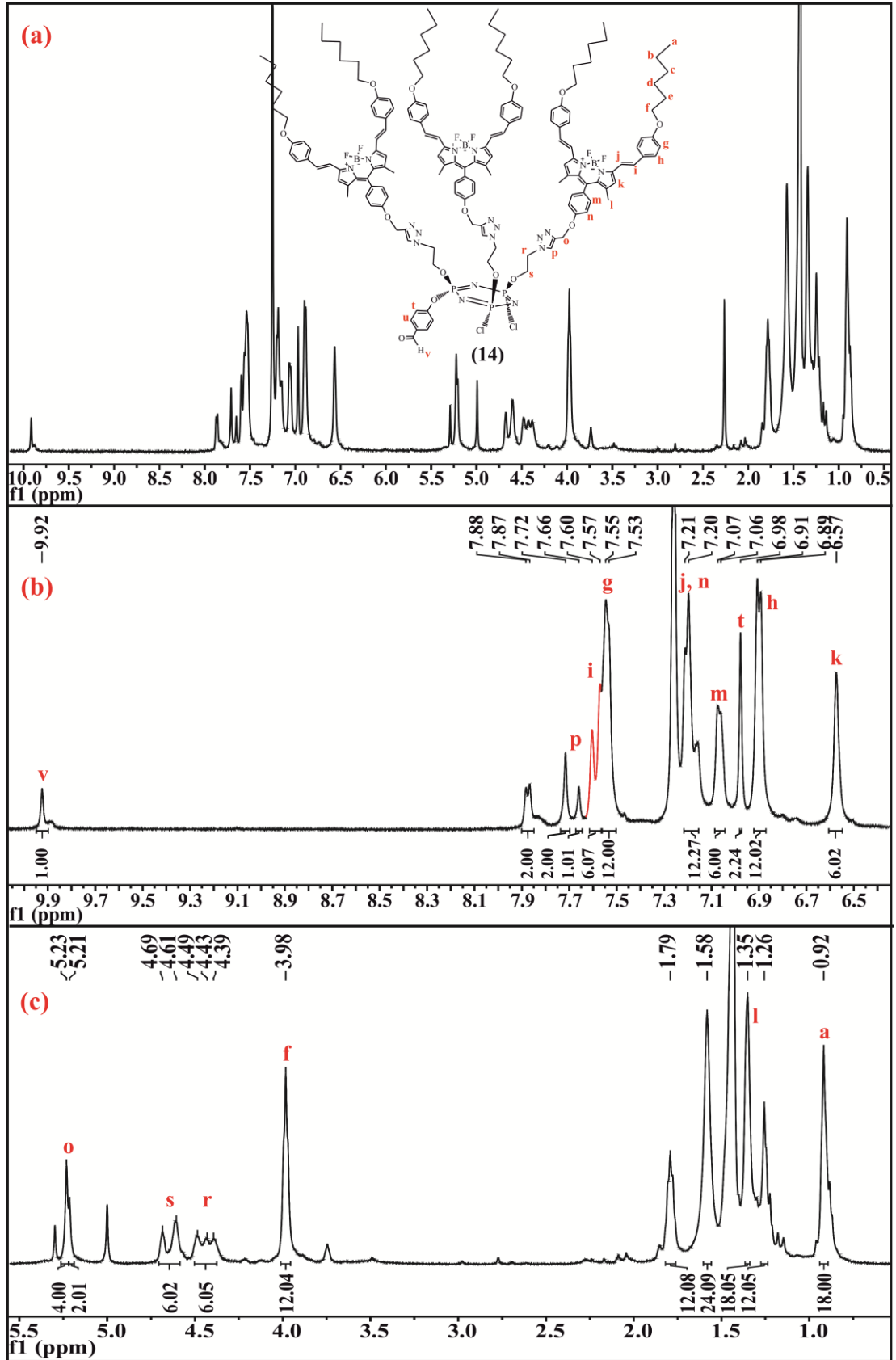
^{31}P NMR(202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 7.56 (t, 1P), δ 23.94 (d, 2P), $J_{AX}=82.8$ Hz spin sistemi: A_2X (Şekil 5.44).



Şekil 5.44: (**14**) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (**14**)'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki iki farklı fosfor atomundan dolayı A_2X spin sistemi gözlenmektedir. Aldehit grubunun bağlı olduğu fosfor atomu $\delta=7.56$ ppm'de, PCl gruplarındaki fosfor atomları ise $\delta=23.94$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı yarılmışlardır ($^2J_{PNP}=82.8$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri sırasıyla; 1.62:1 olup, 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 5.44).

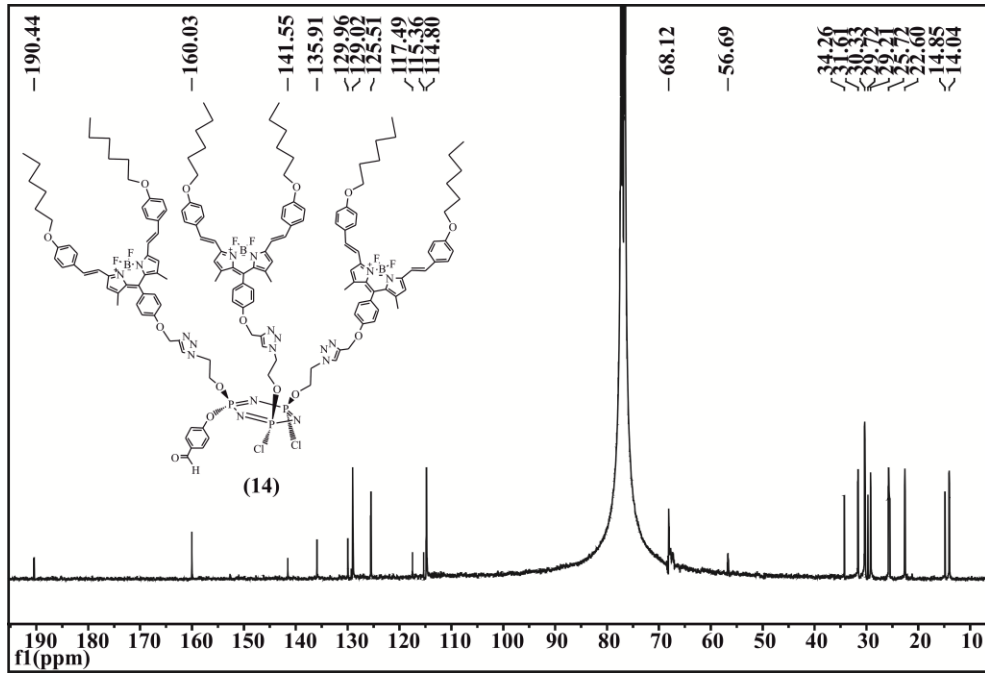
^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.92 (s, 1H), 7.87 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.59 (d, $J = 16.7$ Hz, 6H), 7.54 (d, $J = 7.2$ Hz, 12H), 7.16-7.21 (m, 12H), 7.07 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H), 6.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 12H), 6.57 (s, 6H), 5.23 (s, 4H), 5.21 (s, 2H), 4.61-4.68 (m, 6H), 4.50 – 4.38 (m, 6H), 1.86 – 1.75 (m, 15H), 1.58 (bs, 30H), 1.35 (s, 18H), 1.26 (bs, 15H), 0.92 (s, 18H) (Şekil 5.45).



Şekil 5.45: (14) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.

Bileşik (14)'ün ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=0.92$ ppm'de alkil zincirleri üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. Bu pikin H_b protonlarından dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=1.35$ ppm'deki tekli pik BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına aittir. $\delta=1.26-1.79$ ppm aralığındaki diğer pikler alkil zincirleri üzerindeki metilen protonlarına aittir. H_f protonları oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelerek alkil zinciri üzerindeki diğer protonlardan ayrılmıştır. $\delta=4.39-4.69$ ppm aralığında azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir. Triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonları $\delta=5.21$ ve $\delta=5.23$ ppm'de rezonansa gelmiştir. $\delta=6.57$ ppm'deki tekli pik pirol halkası üzerindeki protonlara aittir. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken gruplarındaki H_j ve H_i protonları sırasıyla $\delta=7.21$ ve $\delta=7.60$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve aromatik bölgedeki diğer protonlarla çakışmıştır. $\delta=7.66$ ve $\delta=7.72$ ppm'deki tekli pikler triazol halkaları üzerindeki protonlara aittir. Aromatik bölgede yer alan diğer pikler bileşikteki benzen halkalarındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. $\delta=9.92$ ppm'de aldehit protonuna ait tekli pik görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.00: 12.05: 18.05: 24.09: 12.08: 12.04: 6.05: 6.02: 2.01: 4.00: 6.02: 12.02: 2.24: 6.00: 12.27: 12.00: 6.07: 1.01: 2.00: 2.00: 1.00 olup 18,12,18,24,12,12,6,6,2,4,6,12,2,6,12,12,6,1,2,2,1 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.45).

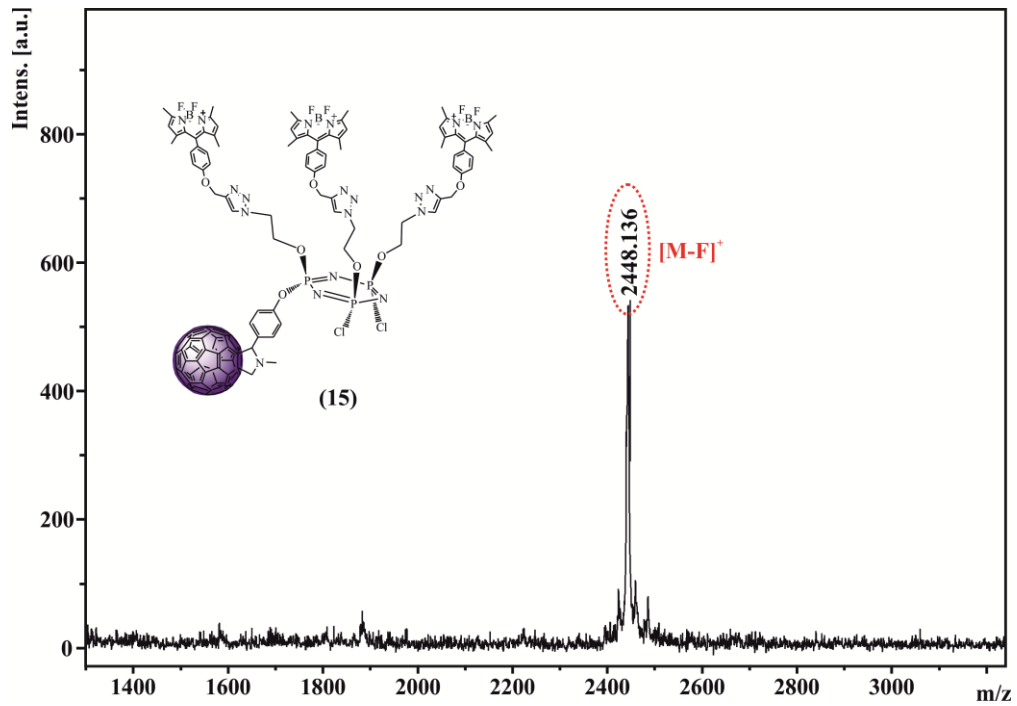
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.44, 160.03, 141.55, 135.91, 129.96, 129.02, 125.51, 117.49, 115.36, 114.80, 68.12, 56.69, 34.26, 31.61, 30.33, 29.72, 29.21, 25.72, 22.60, 14.85, 14.04 (Şekil 5.46).



Şekil 5.46: (14) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.15. (15) Bileşiğinin Yapı Analizi

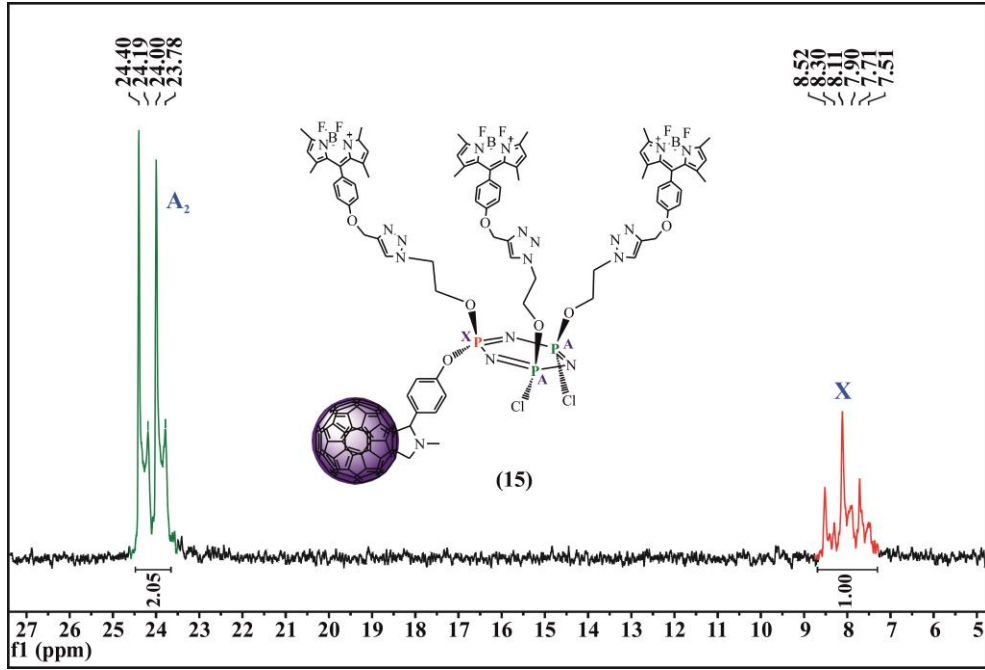
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{141}\text{H}_{85}\text{B}_3\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_{19}\text{O}_7\text{P}_3$): 2467.60, bulunan: 2448.13 (Şekil 5.47).



Şekil 5.47: (15) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(15)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{141}H_{85}B_3Cl_2F_6N_{19}O_7P_3$ olan bileşik **(15)**'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki yerine yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 2448.136 piki görülmektedir (Şekil 5.47).

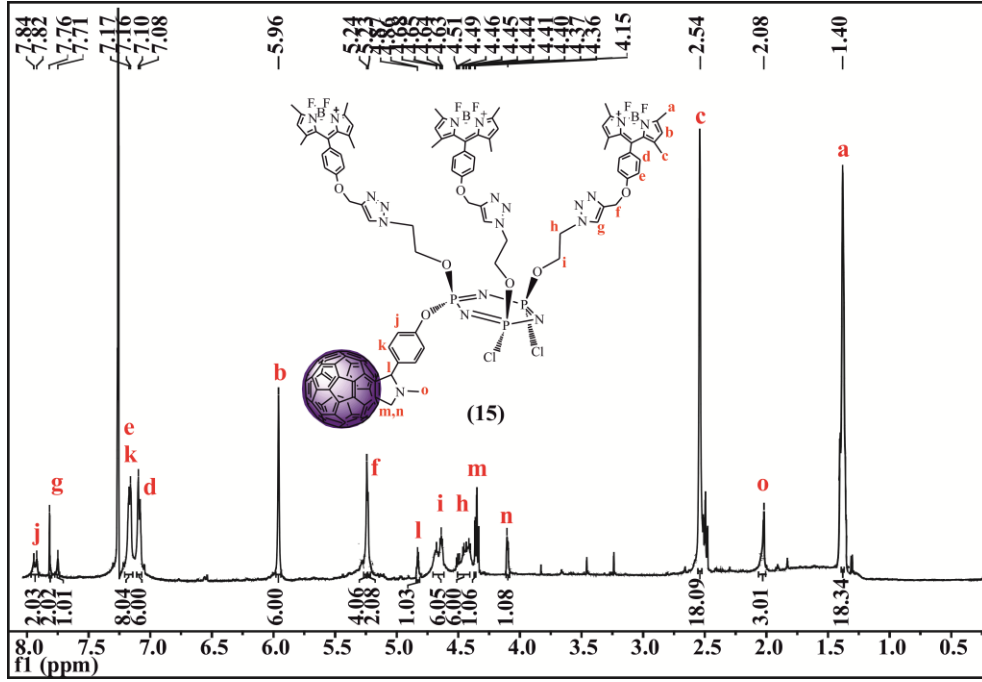
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 7.90 (t, $J_{AX}=82.4$ Hz, 1P), δ 8.11 (t, $J_{A'X'}=81.5$ Hz, 1P), δ 23.9 (d, $J_{AX}=82.4$ Hz, 2P), δ 24.2 (d, $J_{A'X'}=81.5$ Hz, 2P) spin sistemi: $A_2X + A_2'X'$ (Şekil 5.48).



Şekil 5.48: **(15)** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(15)**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; kimyasal kaymaları ve eşleşme sabitleri birbirine çok yakın olan iki tane A_2X spin sistemi gözlenmektedir. Bu durum teorik olarak beklenen *cis/trans* izomerlerini içeren diastreoizomerik karışımı göstermektedir. Birinci izomerde fulleren molekülünün olduğu fosfor atomu $\delta=7.90$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}=82.4$ Hz). $\delta=23.9$ ppm'de görülen ikili pik ise PCl gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup fulleren molekülünün bağlı olduğu fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP}=82.4$ Hz). İkinci izomerde $\delta=8.11$ ppm ve $\delta=24.2$ ppm'de sırasıyla P(O-fulleren) ve PCl gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ($^2J_{PNP}=81.5$ Hz) (Şekil 5.48).

^1H NMR(500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 7.83 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.17 (m, 8H), 7.09 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 5.96 (s, 6H), 5.24 (s, 4H), 5.23 (s, 2H), 4.86 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 4.65 (m, 6H), 4.51 – 4.41 (m, 6H), 4.36 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 4.15 (s, 1H), 2.54 (s, 18H), 2.08 (s, 3H), 1.40 (s, 18H) (Şekil 5.49).

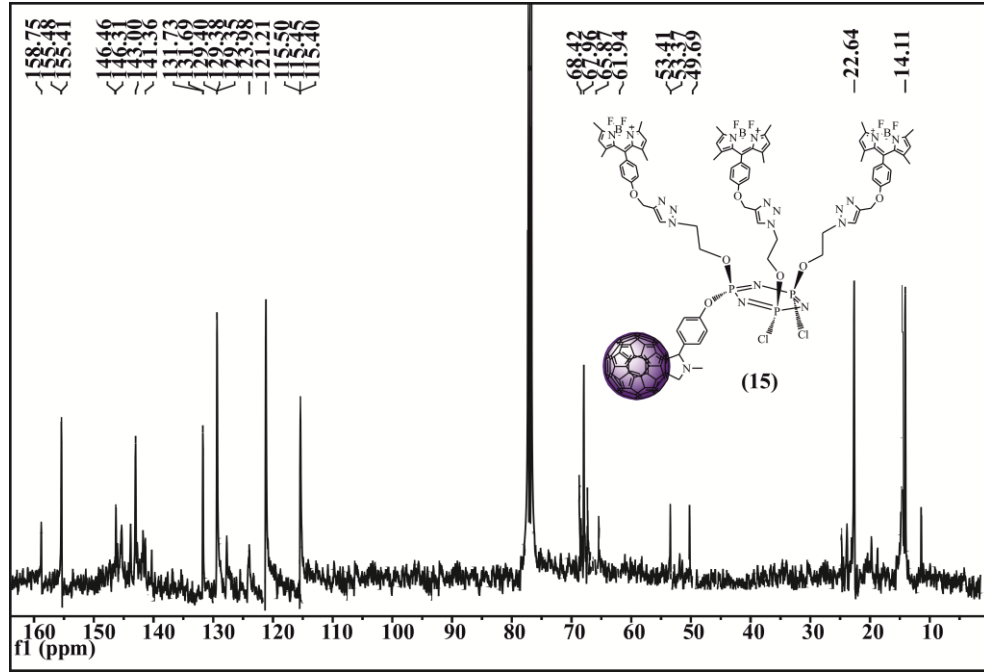


Şekil 5.49: (15) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (15)'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; δ =1.40 ve 2.54 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. δ =4.40-4.68 ppm aralığındaki çoklu pikler azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına aittir. δ =5.23 ve δ =5.24 ppm'de triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonlarına ait tekli pikler görülmektedir. δ =5.96 ppm'deki tekli pik ise pirol halkası üzerindeki protonlara aittir. δ =7.71 ve δ =7.76 ppm'de triazol halkaları üzerindeki protonlar rezonansa gelmiştir ve eşleşebileceği proton atomu olmadığı için tekli piktir. δ =7.08-7.84 ppm aralığındaki diğer pikler benzen halkalarındaki aromatik protonlara aittir. "Prato Reaksiyonu" sonucu oluşan pirolidin halkası üzerindeki H_o , H_n , H_m ve H_l protonları sırasıyla δ =2.08, 4.15, 4.36 ve 4.87 ppm'de rezonansa gelmiştir. Buradaki H_m ve H_n protonları diastereotopik protonlardır ve bu protonlara ait piklerin ikiye yarılmaları beklenir. H_m protonlarına ait pikte bu yarılmaya gözlenirken H_n protonlarına ait pik geniş tek pik olarak görülmektedir. Bu spektruma

ait integral değerleri 18.34: 3.01: 18.09: 1.08: 1.06: 6.00: 6.05: 1.03: 2.08: 4.06: 6.00: 6.00: 8.04: 1.01: 2.02: 2.03 olup 18,3,18,1,1,6,6,1,2,4,6,6,8,1,2,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.49).

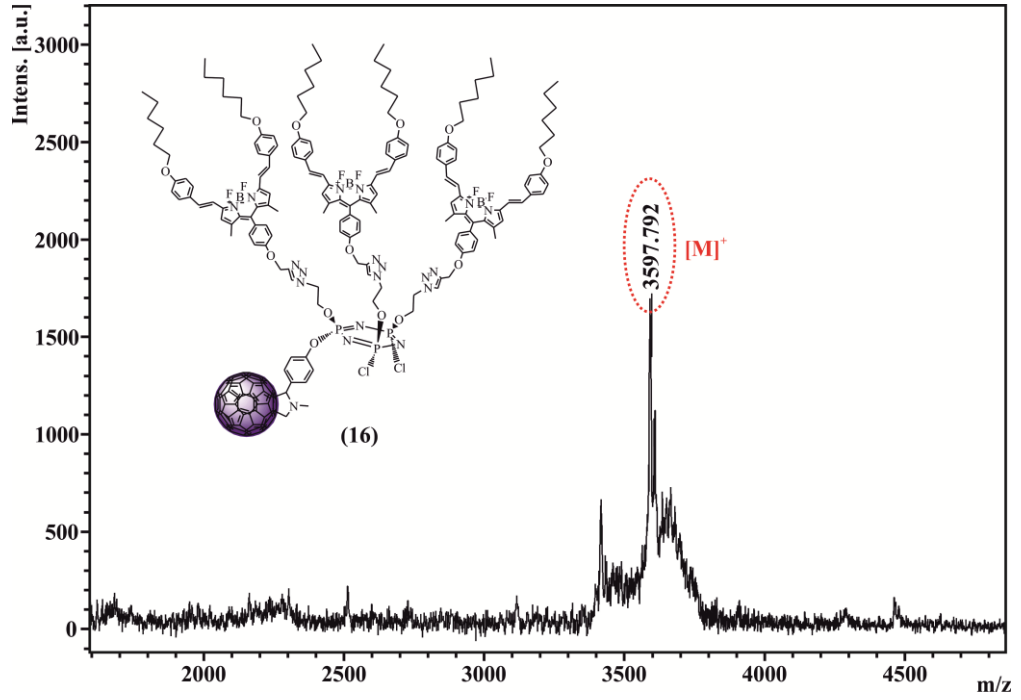
^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3 298 K) δ 158.75, 155.48, 155.41, 146.46, 146.31, 143.00, 141.36, 131.73, 131.69, 129.40, 129.38, 129.35, 123.98, 121.21, 115.50, 115.45, 115.40, 68.42, 67.96, 65.87, 61.94, 53.41, 53.37, 49.69, 22.64, 14.11 (Şekil 5.50).



Şekil 5.50: (15) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.16. (16) Bileşiğinin Yapı Analizi

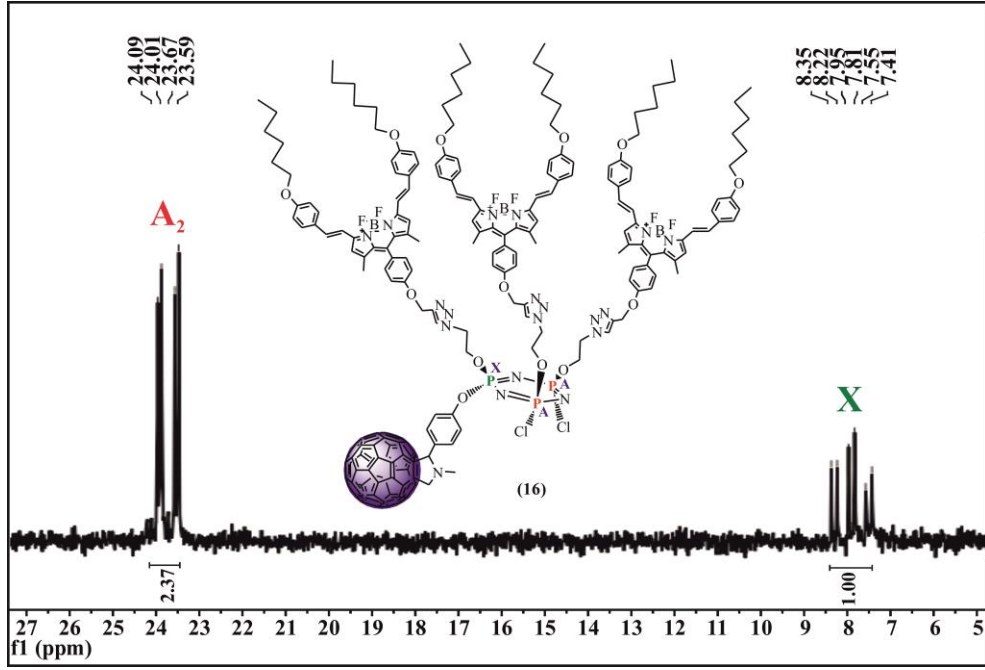
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{219}\text{H}_{181}\text{B}_3\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_{19}\text{O}_{13}\text{P}_3$): 3597.22, bulunan: 3597.79 (Şekil 5.51).



Şekil 5.51: (16) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(16)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{219}H_{181}B_3Cl_2F_6N_{19}O_{13}P_3$ olan bileşik **(16)**'nın kütle spektrumunda moleküler iyon piki 3597.792 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (3597.22) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.51).

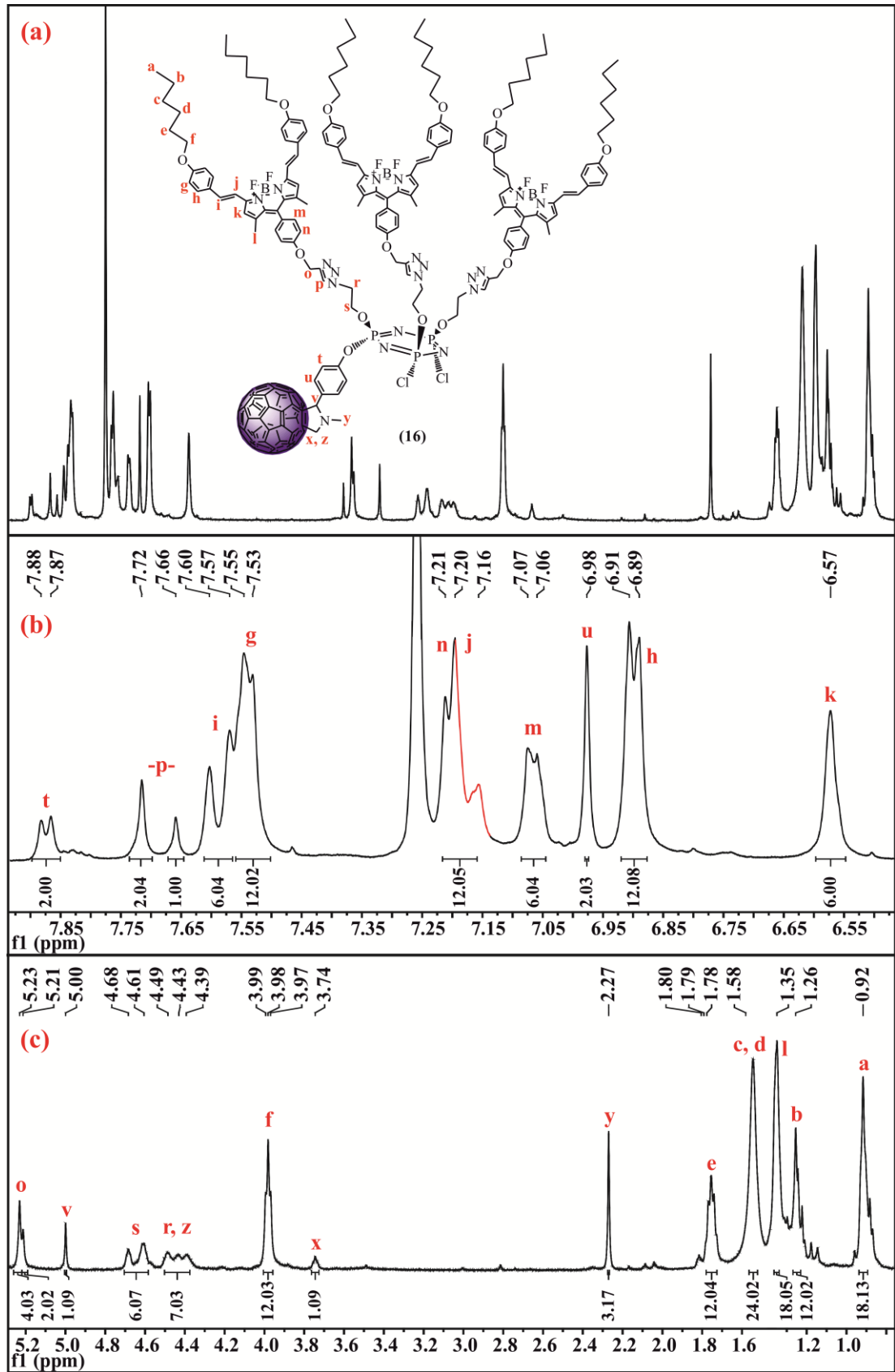
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 7.81 (t, $J_{AX}=82.05$ Hz, 1P), δ 7.95 (t, $J_{A'X'}=81.27$ Hz, 1P), δ 23.79 (d, $J_{AX}=82.05$ Hz, 2P), δ 23.88 (d, $J_{A'X'}=81.27$ Hz, 2P) spin sistemi: $A_2X + A'_2X'$ (Şekil 5.52).



Şekil 5.52: (16) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (16)'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; kimyasal kaymaları ve eşleşme sabitleri birbirine çok yakın olan iki tane A_2X spin sistemi gözlenmektedir. Bu durum teorik olarak beklenen *cis/trans* izomerlerini içeren diastreoizomerik karışımı göstermektedir. Birinci izomerde fulleren molekülünün olduğu fosfor atomu $\delta=7.81$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=82.05$ Hz). $\delta=23.79$ ppm'de görülen ikili pik ise PCl gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup fulleren molekülünün bağlı olduğu fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=82.05$ Hz). İkinci izomerde $\delta=7.95$ ppm ve $\delta=23.88$ ppm'de sırasıyla $\text{P}(\text{O}-\text{fulleren})$ ve PCl gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ($^2J_{\text{PNP}}=81.27$ Hz) (Şekil 5.52).

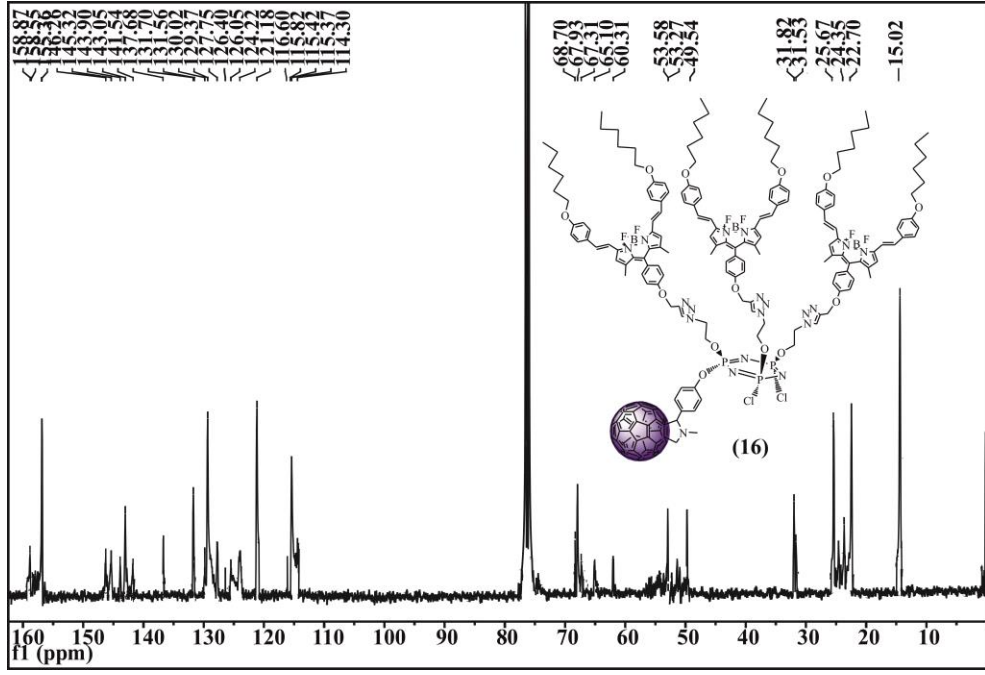
^1H NMR(500 MHz, CDCl_3) δ 7.87 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.59 (d, $J = 16.7$ Hz, 6H), 7.53 (d, $J = 7.2$ Hz, 12H), 7.17-7.23 (m, 12H), 7.08 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H), 6.98 (s, 2H), 6.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 12H), 6.57 (s, 6H), 5.23 (s, 4H), 5.21 (s, 2H), 5.00 (s, 1H), 4.61-4.68 (m, 6H), 4.49 – 4.39 (m, 7H), 3.98 (t, $J = 6.1$ Hz, 12H), 3.74 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.79 (m, 12H), 1.58 (bs, 24H), 1.35 (s, 18H), 1.26 (bs, 12H), 0.92 (bs, 18H) (Şekil 5.53).



Şekil 5.53: (16) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.

Bileşik (16)'nın ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=0.92$ ppm'de alkil zincirleri üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. Bu pikin H_b protonlarından dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=1.35$ ppm'deki tekli pik BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına aittir. $\delta=1.26-1.80$ ppm aralığındaki diğer pikler alkil zincirleri üzerindeki metilen protonlarına aittir. H_f protonları oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelerek alkil zinciri üzerindeki diğer protonlardan ayrılmıştır ve H_e protonlarından dolayı üçe yarılmıştır. $\delta=2.27$ ppm'de pirolidin halkası üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir ve eşleşebileceği proton atomu olmadığından tekli piktir. Pirolidin halkası üzerindeki diğer H_x , H_z ve H_v protonları sırasıyla $\delta=3.74$, 4.39 ve 5.00 ppm'de rezonansa gelmiştir. H_x ve H_z protonları diastereotopik olduğundan bu piklerin ikiye yarılmaları beklenir ancak H_x protonu geniş tek pik şeklinde görülürken H_z protonu azidoetanol gruplarına ait piklerle çakışmıştır. $\delta=4.39-4.68$ ppm aralığında azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir. Triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonları $\delta=5.21$ ve $\delta=5.23$ ppm'de rezonansa gelmiştir. $\delta=6.57$ ppm'deki tekli pik pirol halkası üzerindeki protonlara aittir. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken gruplarındaki H_j ve H_i protonları sırasıyla $\delta=7.18$ ve $\delta=7.56$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve aromatik bölgedeki diğer protonlarla çakışmıştır. $\delta=7.66$ ve $\delta=7.72$ ppm'deki tekli pikler triazol halkaları üzerindeki protonlara aittir. Aromatik bölgede yer alan diğer pikler bileşikteki benzen halkalarındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. Bu spektruma ait integral değerleri 18.13: 12.02: 18.05: 24.02: 12.04: 3.17: 1.09: 12.03: 7.03: 6.07: 1.09: 2.02: 4.03: 6.00: 12.08: 2.03: 6.04: 12.05: 12.02: 6.04: 1.00: 2.04: 2.00 olup 18,12,18,24,12,3,1,12,7,6,1,2,4,6,12,2,6,12,12,6,1,2,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.53).

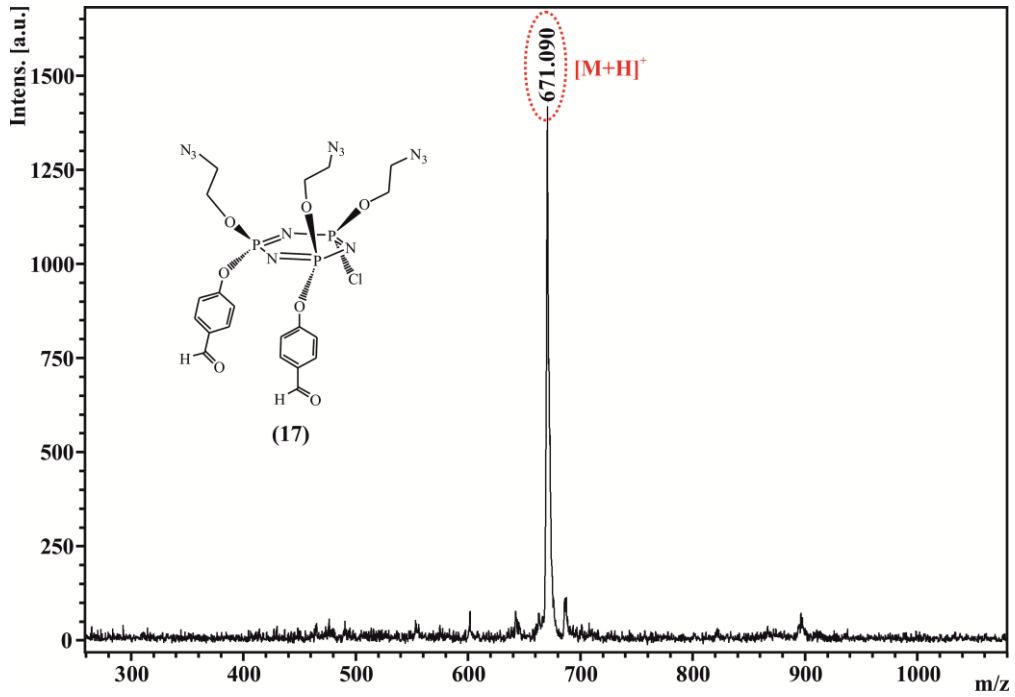
^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3) δ 158.87, 158.55, 146.26, 145.32, 143.90, 143.05, 141.54, 137.68, 131.70, 131.56, 130.02, 129.37, 127.75, 126.40, 126.05, 124.22, 121.18, 116.60, 115.82, 115.42, 115.37, 114.30, 68.70, 67.93, 67.31, 65.10, 60.31, 53.58, 53.27, 49.54, 31.82, 31.53, 25.67, 24.35, 22.70, 15.02 (Şekil 5.54).



Şekil 5.54: (16) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.17. (17) Bileşiğinin Yapı Analizi

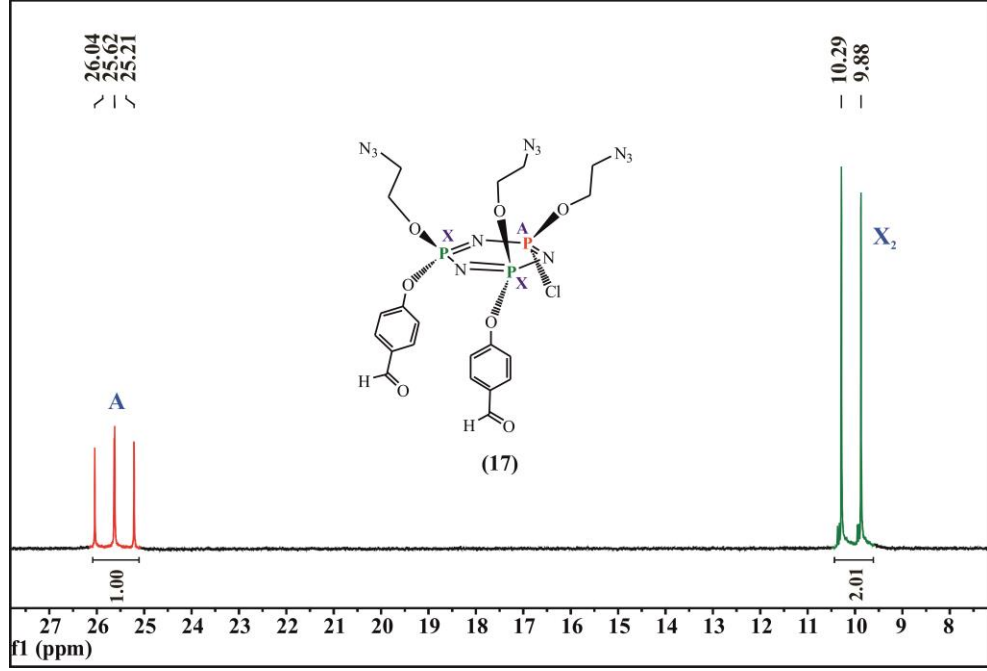
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClN}_{12}\text{O}_7\text{P}_3$): 670.84, bulunan: 671.09 (Şekil 5.55).



Şekil 5.55: (17) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(17)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{20}H_{22}ClN_{12}O_7P_3$ olan bileşik **(17)**'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 671.09 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (670.84) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.55).

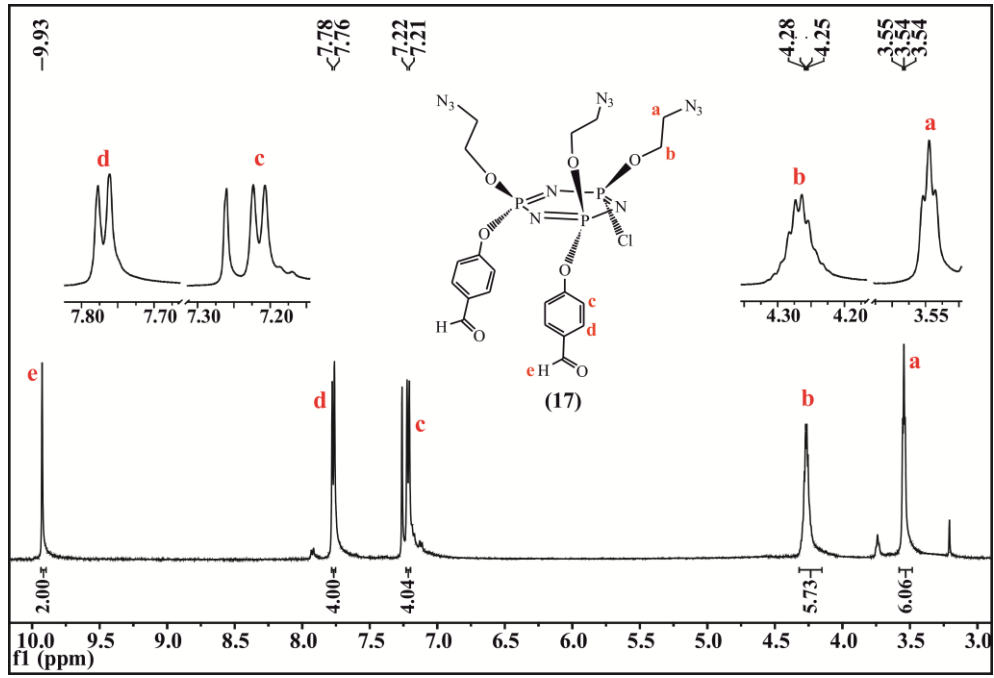
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 10.1 (d, 2P), δ 25.6 (t, 1P), $J_{AX}=83.7$ Hz spin sistemi: AX_2 (Şekil 5.56).



Şekil 5.56: (17) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(17)**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki iki farklı fosfor atomundan dolayı AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. Aldehit gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları $\delta=10.1$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ayrılmıştır ($^2J_{PNP}=83.7$ Hz). $\delta=25.6$ ppm'de görülen üçlü pik ise PCl grubundaki fosfor atomuna ait olup P(O-Aldehit) gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ayrılmıştır ($^2J_{PNP}=83.7$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri sırasıyla; 1:2.01 olup, 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 5.56).

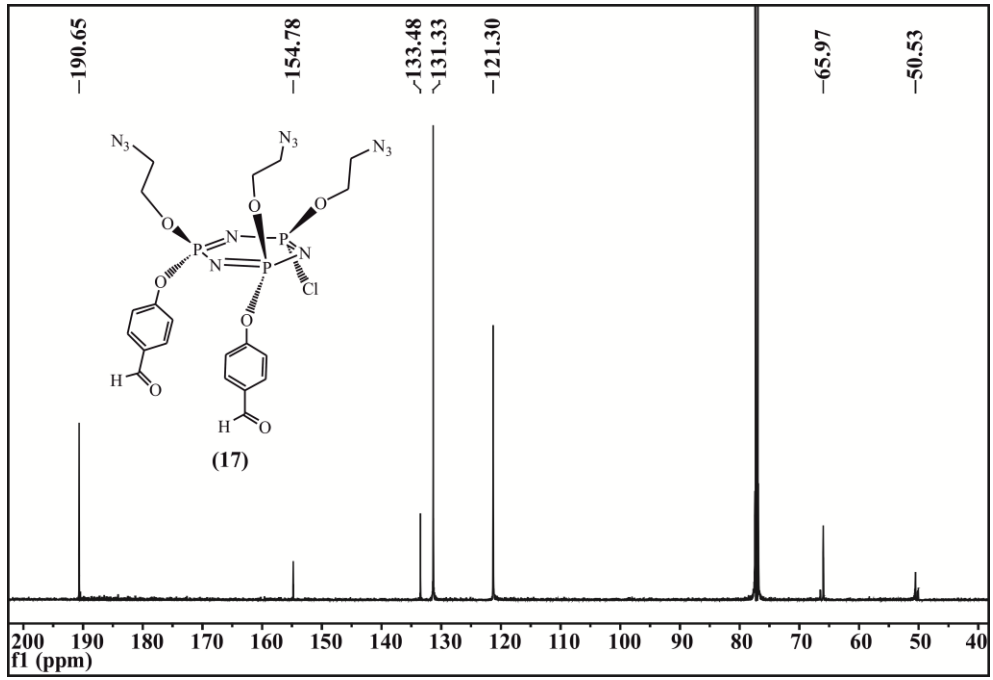
^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.93 (s, 2H), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 4.27 (m, 6H), 3.54 (t, $J = 4.5$ Hz, 6H) (Şekil 5.57).



Şekil 5.57: (17) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

Bileşik (17)'nin ¹H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=3.54$ ve 4.27 ppm'de azidoetanol gruplarındaki metilen protonları rezonansa gelmiştir. H_a protonlarına ait pik H_b protonlarından dolayı üçe yarılrken, H_b protonlarına ait pikin çoklu yarıldığı görülmektedir. $\delta=7.22$ ve 7.77 ppm'de benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar rezonansa gelmiş olup birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HcHd}}=8.1$ Hz). $\delta=9.93$ ppm'de gözlenen tekli pik ise aldehit protonuna aittir. Bu spektruma ait integral değerleri $6.06: 5.73: 4.04: 4.00: 2.00$ olup 6,6,4,4,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.57).

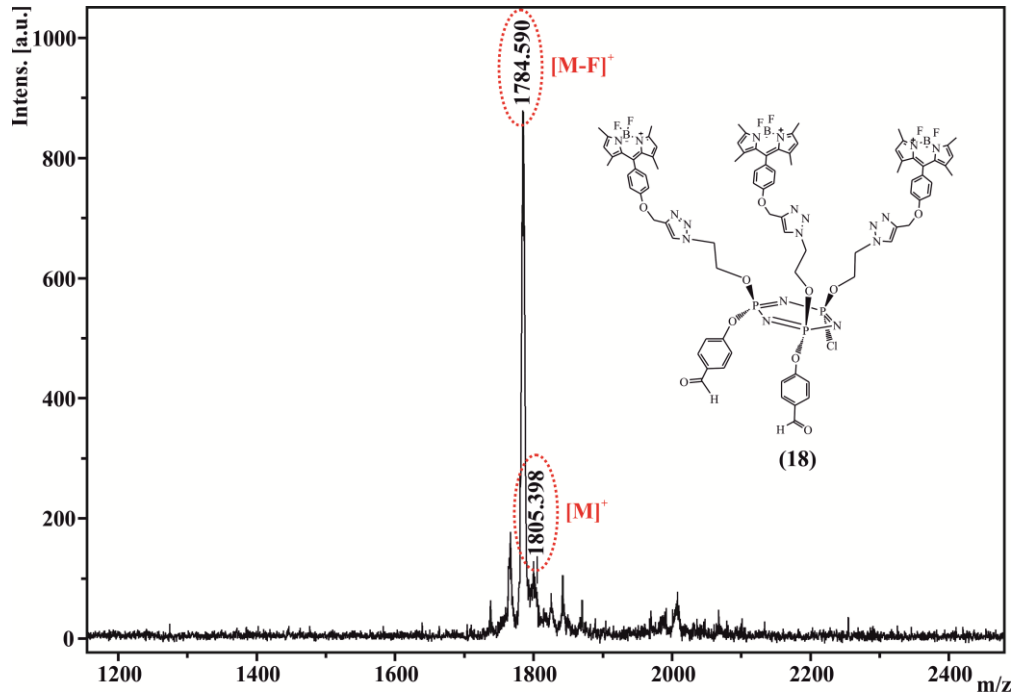
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 190.65, 154.78, 133.48, 131.33, 121.30, 65.97, 50.53 (Şekil 5.58).



Şekil 5.58: (17) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.18. (18) Bileşiğinin Yapı Analizi

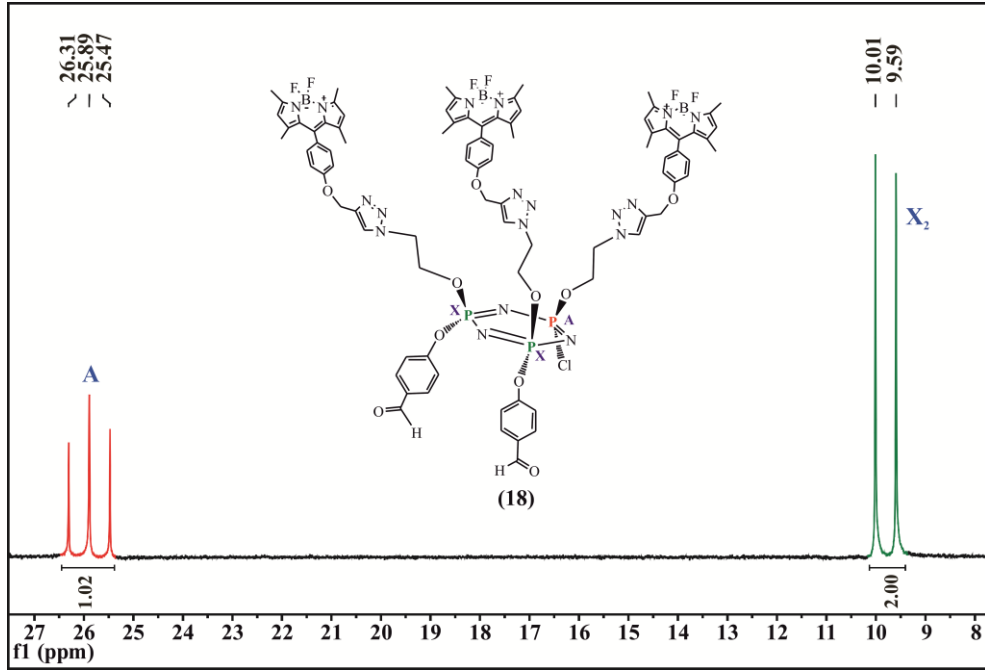
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{86}\text{H}_{85}\text{B}_3\text{ClF}_6\text{N}_{18}\text{O}_{10}\text{P}_3$): 1805.53, bulunan: 1805.398 (Şekil 5.59).



Şekil 5.59: (18) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(18)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{86}H_{85}B_3ClF_6N_{18}O_{10}P_3$ olan bileşik **(18)**'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1805.398 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1805.53) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1784.59 piki de görülmektedir (Şekil 5.59).

^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.8 (d, 2P), δ 25.8 (t, 1P), $J_{AX}=84.3$ Hz spin sistemi: AX_2 (Şekil 5.60).

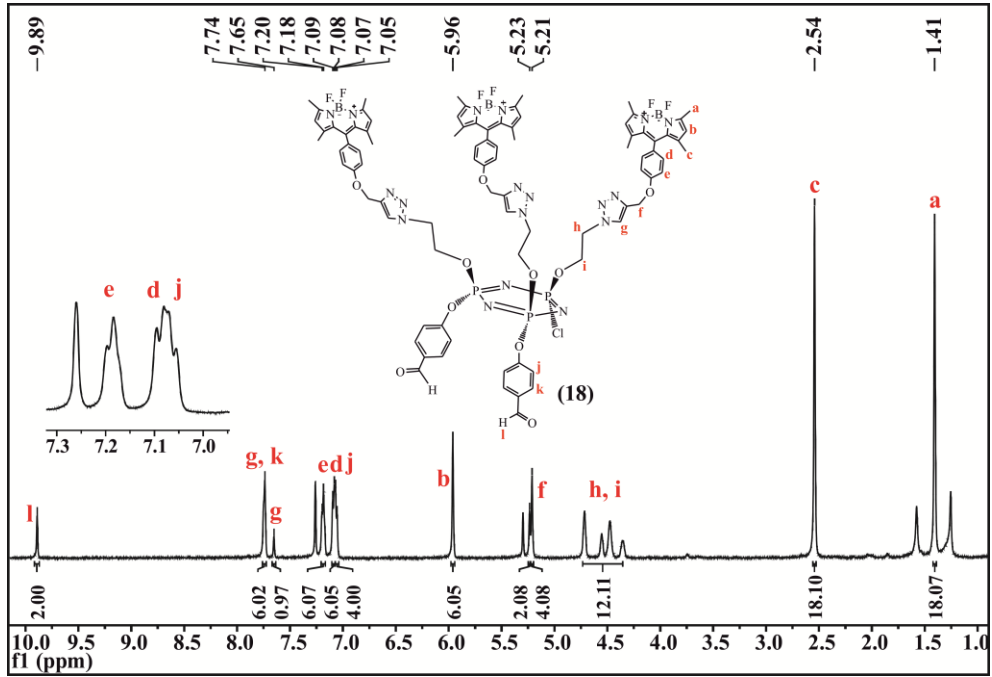


Şekil 5.60: (18) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(18)**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki iki farklı fosfor atomundan dolayı AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. Aldehit gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları $\delta=9.8$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP}=84.3$ Hz). $\delta=25.89$ ppm'de görülen üçlü pik ise PCl grubundaki fosfor atomuna ait olup P(O-Aldehit) gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}=84.3$ Hz). Buspektruma ait integral değerleri sırasıyla; 1.02:2 olup, 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 5.60).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.89 (s, 2H), 7.74 (s, 6H), 7.65 (s, 1H), 7.19 (d, $J = 6.3$ Hz, 6H), 7.09 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H), 7.06 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 5.96 (s,

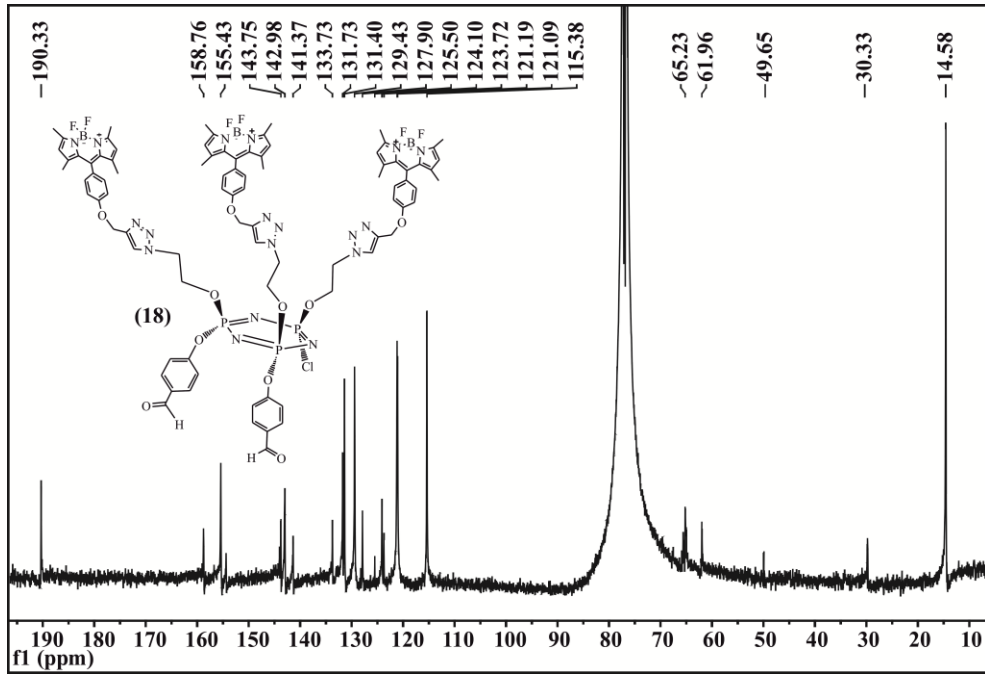
6H), 5.23 (s, 2H), 5.21 (s, 4H), 4.53 (m, 12H), 2.54 (s, 18H), 1.41 (s, 18H) (Şekil 5.61).



Şekil 5.61: (18) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (18)'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.41$ ve 2.54 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. $\delta=4.50$ ppm aralığındaki çoklu pikler azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına aittir. $\delta=5.21$ ve 5.23 ppm'de triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonlarına ait tekli pikler görülmektedir. $\delta=5.96$ ppm'deki tekli pik ise pirol halkası üzerindeki protonlara aittir. $\delta=7.65$ ve $\delta=7.74$ ppm'de triazol halkaları üzerindeki protonlar rezonansa gelmiştir. Bu protonlardan iki tanesi H_k protonlarına ait pik ile çakışmıştır. $\delta=7.05-7.74$ ppm aralığındaki diğer pikler benzen halkalarındaki aromatik protonlara aittir. $\delta=9.89$ ppm'de aldehit protonlarına ait tekli pik görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.07: 18.10: 12.11: 4.08: 2.08: 6.05: 4.00: 6.05: 6.07: 0.97: 6.02: 2.00 olup 18,18,12,4,2,6,4,6,6,1,6,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.61).

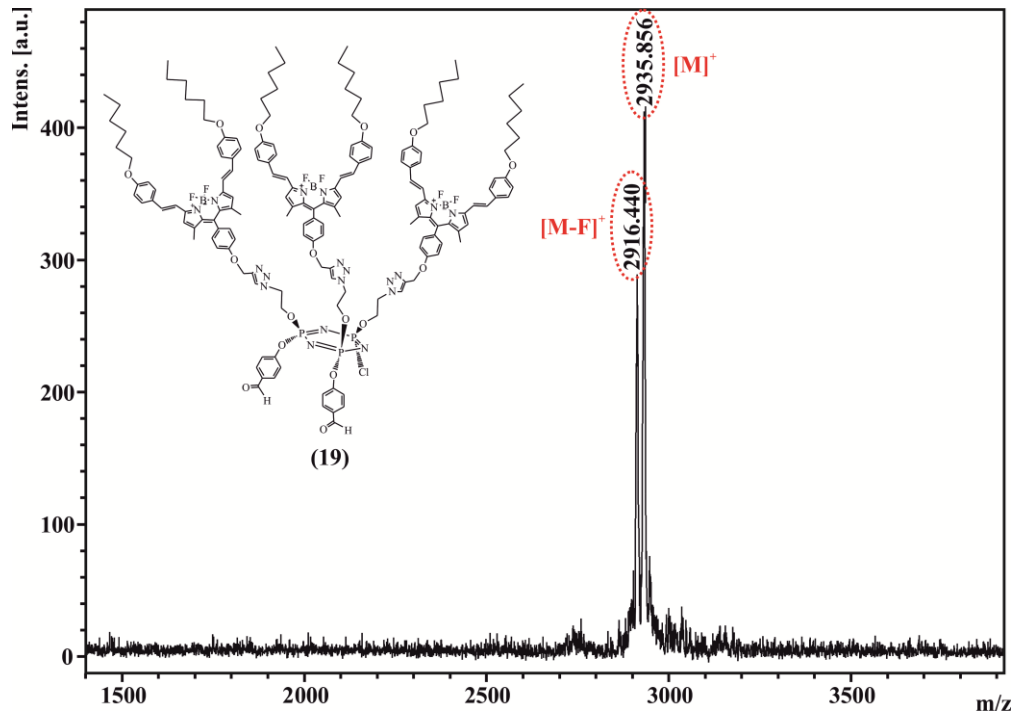
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.33, 158.76, 155.43, 143.75, 142.98, 141.37, 133.73, 131.73, 131.40, 129.43, 127.90, 125.50, 124.10, 123.72, 121.19, 121.09, 115.38, 65.23, 61.96, 49.65, 30.33, 14.58 (Şekil 5.62).



Şekil 5.62: (18) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.19. (19) Bileşiğinin Yapı Analizi

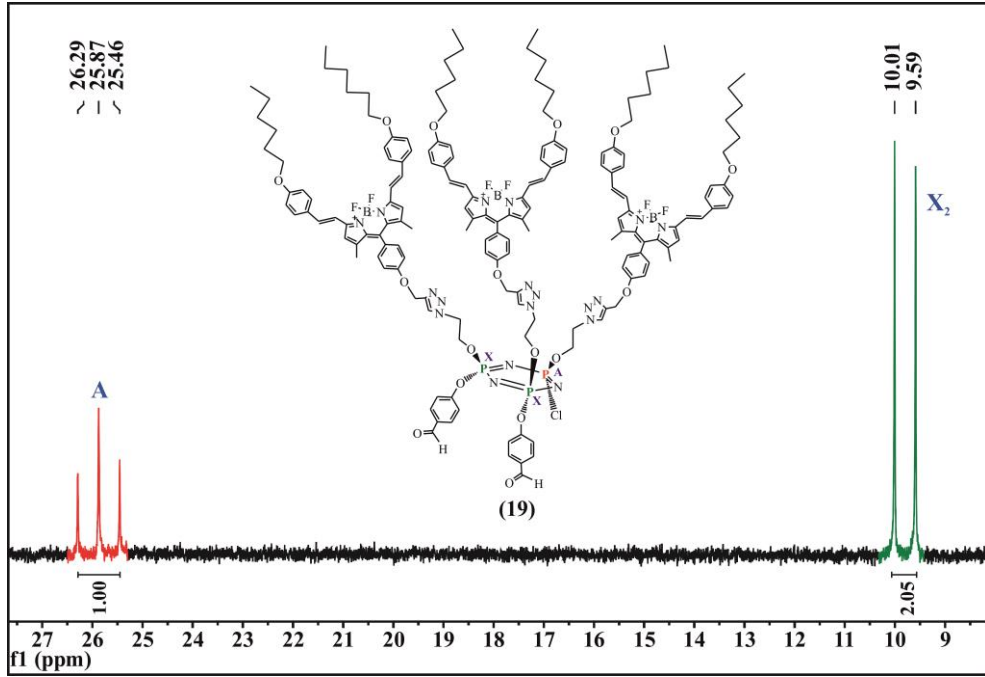
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{164}\text{H}_{181}\text{B}_3\text{ClF}_6\text{N}_{18}\text{O}_{16}\text{P}_3$): 2935.15, bulunan: 2935.856 (Şekil 5.63).



Şekil 5.63: (19) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(19)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{164}H_{181}B_3ClF_6N_{18}O_{16}P_3$ olan bileşik **(19)**'un kütle spektrumunda moleküler iyon piki 2935.856 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (2935.15) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 2916.44 piki de görülmektedir (Şekil 5.63).

^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.8 (d, 2P), δ 25.8 (t, 1P), $J_{AX}=84.5$ Hz spin sistemi: AX_2 (Şekil 5.64).

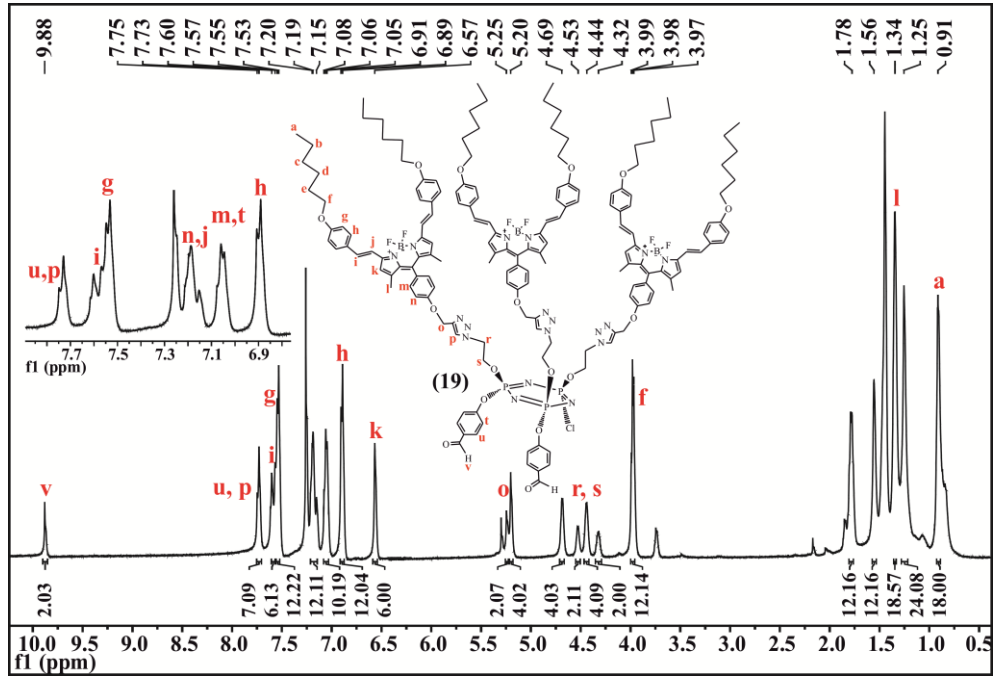


Şekil 5.64: (19) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(19)**'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki iki farklı fosfor atomundan dolayı AX_2 spin sistemi gözlenmektedir. Aldehit gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları $\delta=9.8$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu pik PCl grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PNP}=84.5$ Hz). $\delta=25.87$ ppm'de görülen üçlü pik ise PCl grubundaki fosfor atomuna ait olup P(O-Aldehit) gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{PNP}=84.5$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri sırasıyla; 1.00: 2.05 olup, 1,2 fosfora karşılık gelmektedir (Şekil 5.64).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 9.88 (s, 2H), 7.74 (m, 7H), 7.59 (d, $J = 16.8$ Hz, 6H), 7.54 (d, $J = 7.7$ Hz, 12H), 7.18 (m, 12H), 7.06 (m, 10H), 6.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 12H), 6.57 (s, 6H), 5.25 (s, 2H), 5.20 (s, 4H), 4.69 (bs, 4H), 4.53 (bs, 2H),

4.44 (bs, 4H), 4.32 (bs, 2H), 3.98 (m, 12H), 1.78 (bs, 12H), 1.56 (bs, 12H), 1.34 (s, 18H), 1.25 (bs, 24H), 0.91 (bs, 18H) (Şekil 5.65).

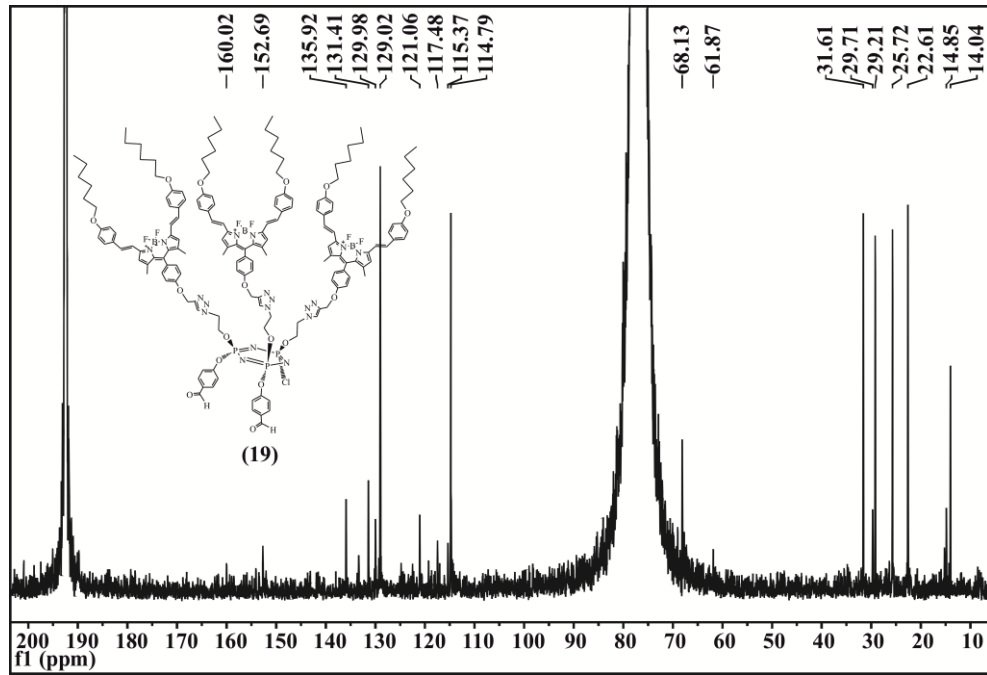


Şekil 5.65: (19) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (19)'un ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=0.91$ ppm'de alkil zincirleri üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. Bu pikin H_b protonlarından dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=1.34$ ppm'deki tekli pik BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına aittir. $\delta=1.25$ - 1.78 ppm aralığındaki diğer pikler alkil zincirleri üzerindeki metilen protonlarına aittir. H_f protonları oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelerek alkil zinciri üzerindeki diğer protonlardan ayrılmıştır. $\delta=4.32$ - 4.69 ppm aralığında azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir. Triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonları $\delta=5.20$ ve $\delta=5.25$ ppm'de rezonansa gelmiştir. $\delta=6.57$ ppm'deki tekli pik pirol halkası üzerindeki protonlara aittir. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken gruplarındaki H_j ve H_i protonları sırasıyla $\delta=7.20$ ve $\delta=7.59$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve aromatik bölgedeki diğer protonlarla çakışmıştır. $\delta=7.74$ ppm'de triazol halkaları üzerindeki protonlar ile H_u protonlarına ait pikler çakışmıştır. Aromatik bölgede yer alan diğer pikler bileşikteki benzen

halkalarındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. $\delta=9.88$ ppm'de aldehit protonlarına ait tekli pik görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.00: 24.08: 18.57: 12.16: 12.16: 12.14: 2.00: 4.09: 2.11: 4.03: 4.02: 2.07: 6.00: 12.04: 10.19: 12.11: 12.22: 6.13: 7.09: 2.03 olup 18,24,18,12,12,12,2,4,2,4,4,2,6,12,10,12,12,6,7,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.65).

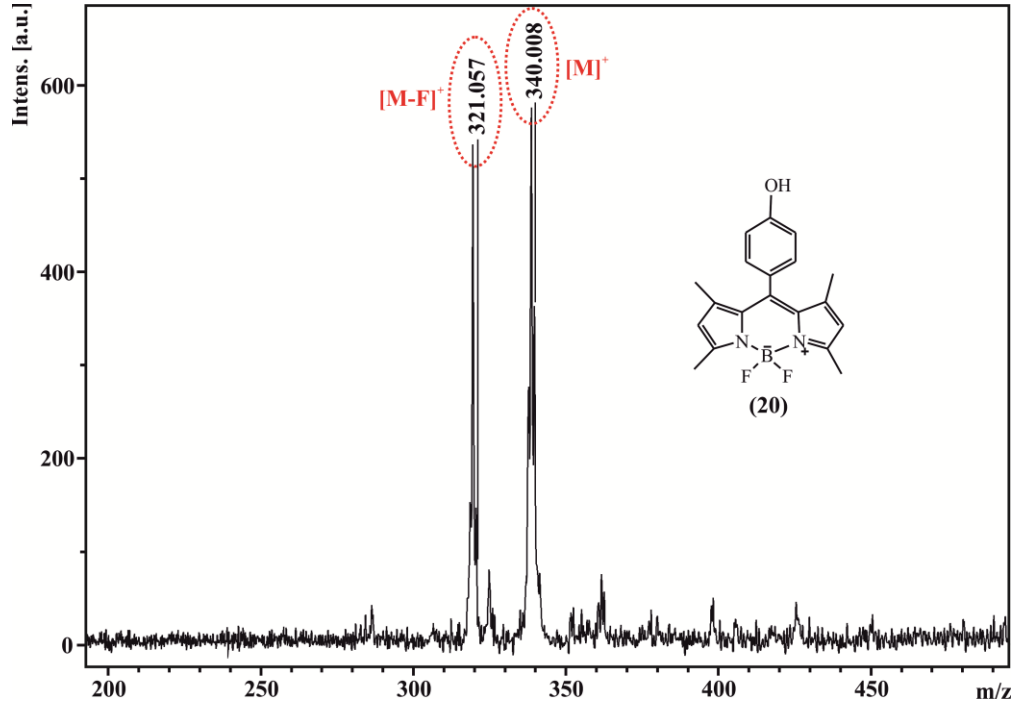
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 160.02, 152.69, 135.92, 131.41, 129.98, 129.02, 121.06, 117.48, 115.37, 114.79, 68.13, 61.87, 31.61, 29.71, 29.21, 25.72, 22.61, 14.85, 14.04 (Şekil 5.66).



Şekil 5.66: (19) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.20. (20) Bileşiğinin Yapı Analizi

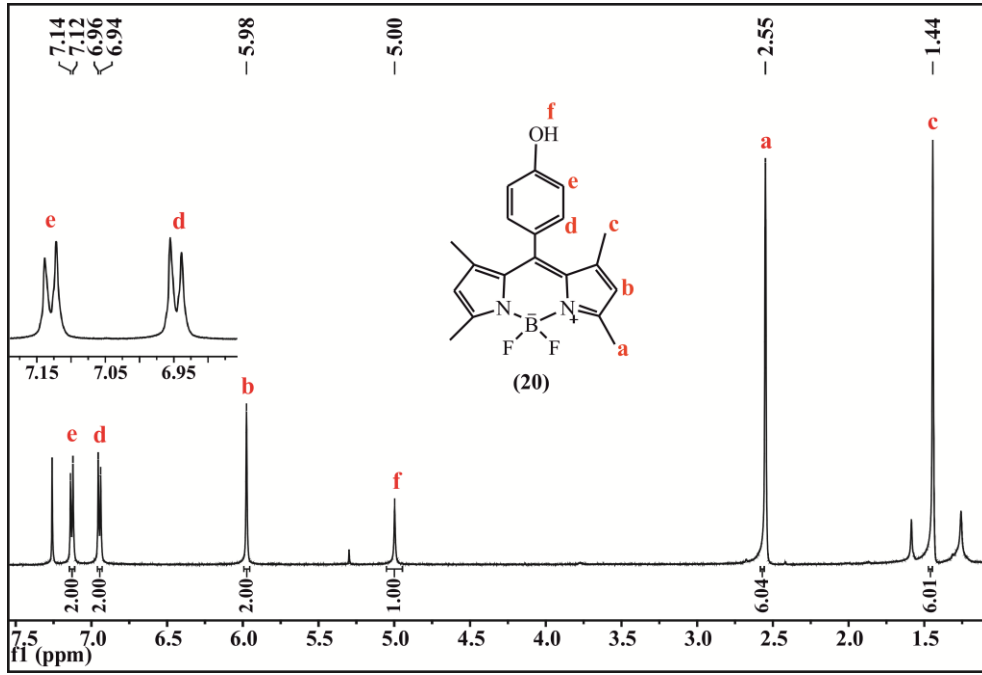
MALDI-TOF MS: Nom, hesaplanan ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$): 340.18, bulunan: 340.008 (Şekil 5.67).



Şekil 5.67: (20) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (20) kütlesi matriks kullanılmadan MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{19}H_{19}BF_2N_2O$ olan bileşik (20)'nin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 340.008 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (340.18) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 321.057 piki de görülmektedir (Şekil 5.67).

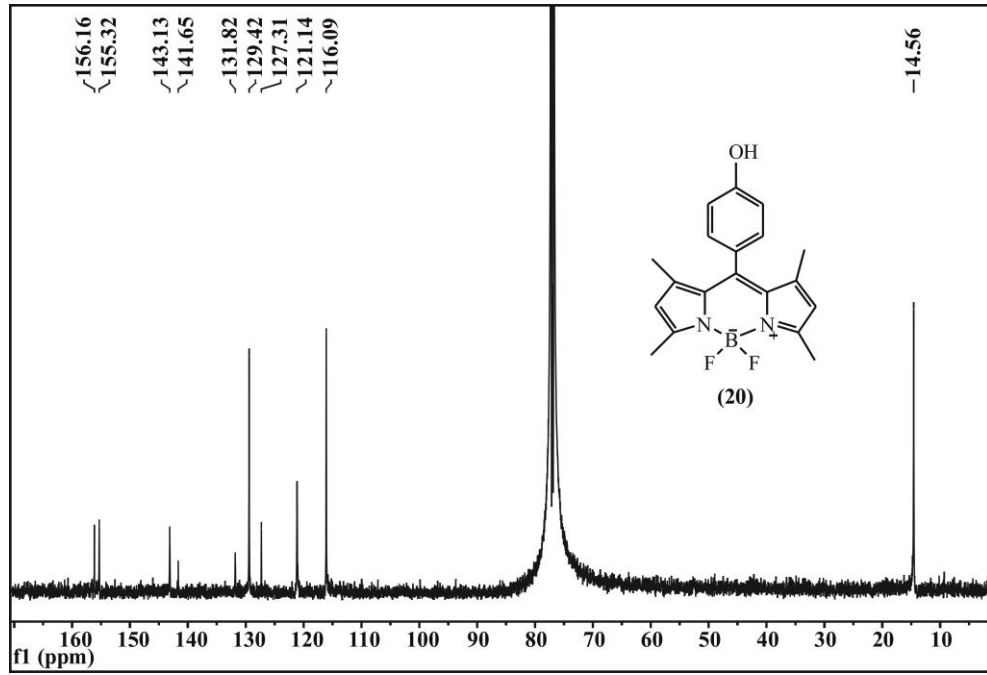
¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.13 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 6.95 (d, J= 8.2 Hz, 2H), 5.98 (s, 2H), 5.00 (s, 1H), 2.55 (s, 6H), 1.44 (s, 6H) (Şekil 5.68).



Şekil 5.68: (20) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (20)'nin ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.44$ ve 2.55 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına ait tekli pikler görülmektedir. Benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar $\delta=6.95$ ve 7.13 ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HdHe}} = 8.2$ Hz). Pirel halkasındaki protonlar $\delta=5.98$ ppm'de görülmektedir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. $\delta=5.00$ ppm'de görülen tekli pik ise bileşikteki -OH protonuna aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 6.01: 6.04: 1.00: 2.00: 2.00: 2.00 olup 6,6,1,2,2,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.68).

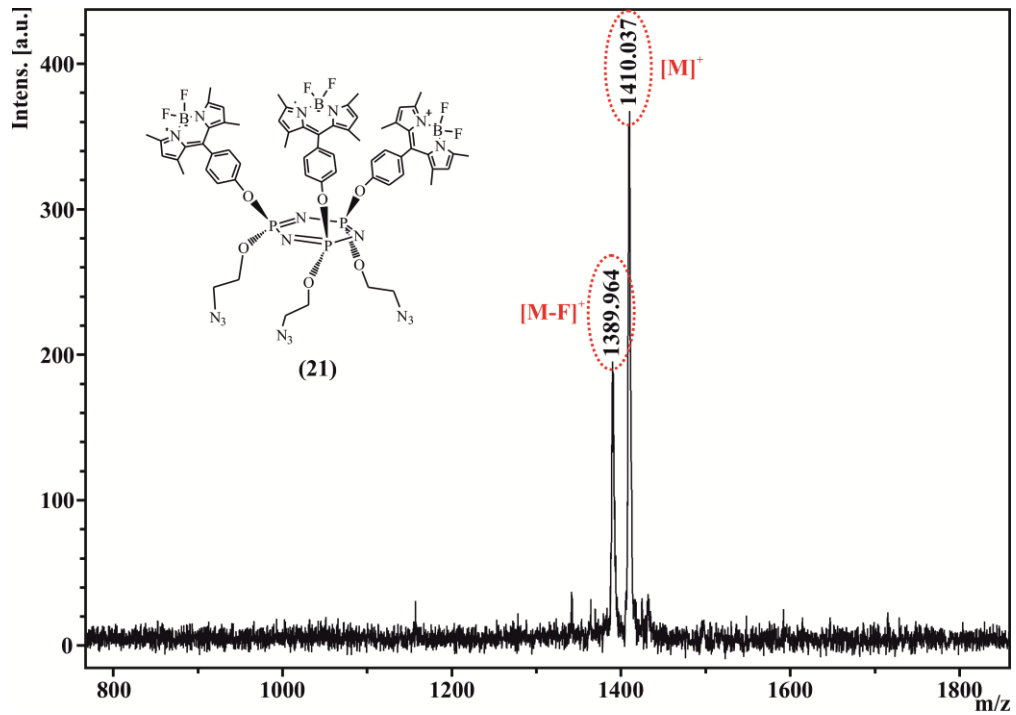
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 14.56, 116.09, 121.14, 127.31, 129.42, 131.82, 141.65, 143.13, 155.32, 156.16 (Şekil 5.69).



Şekil 5.69: (20) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.21. (21) Bileşiğinin Yapı Analizi

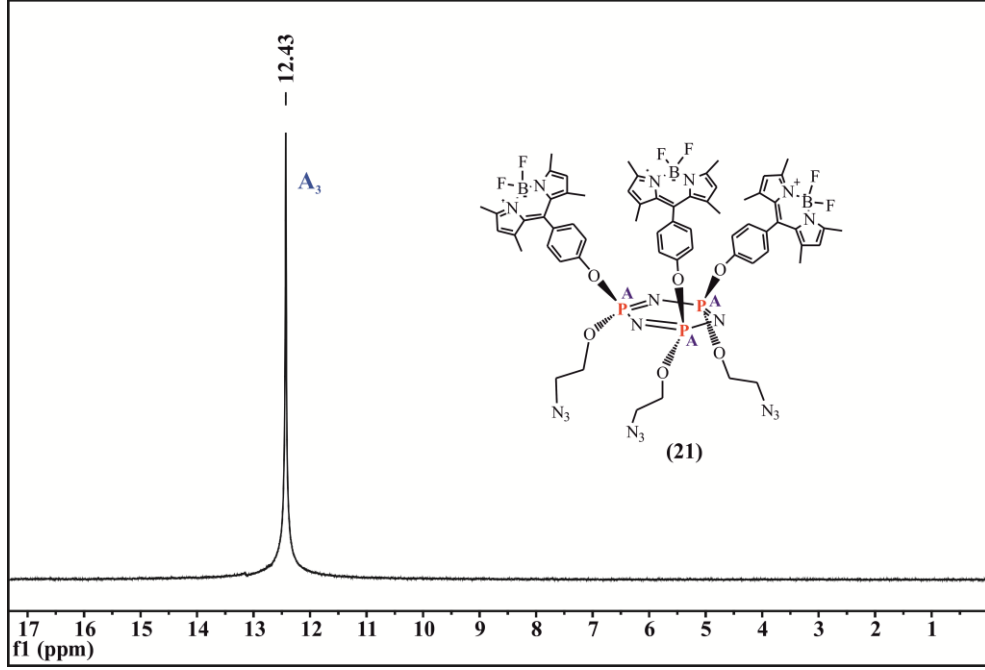
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{63}\text{H}_{66}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{18}\text{O}_6\text{P}_3$): 1410.68, bulunan: 1410.037 (Şekil 5.70).



Şekil 5.70: (21) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(21)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{63}H_{66}B_3F_6N_{18}O_6P_3$ olan bileşik **(21)**'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1410.037 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1410.68) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1389.964 piki de görülmektedir (Şekil 5.70).

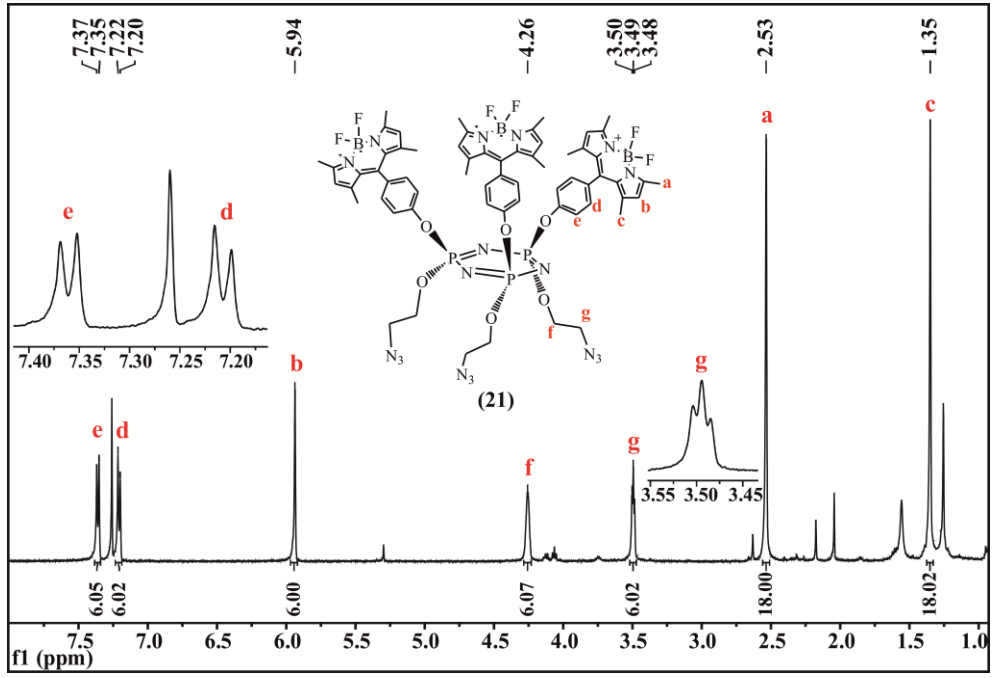
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 12.43 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.71).



Şekil 5.71: (21) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(21)**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.43$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması **(2)** bileşiği üzerindeki üç tane klor atomunun hepsinin BODIPY grupları ile yer değiştirdiğinin kanıtıdır (Şekil 5.71).

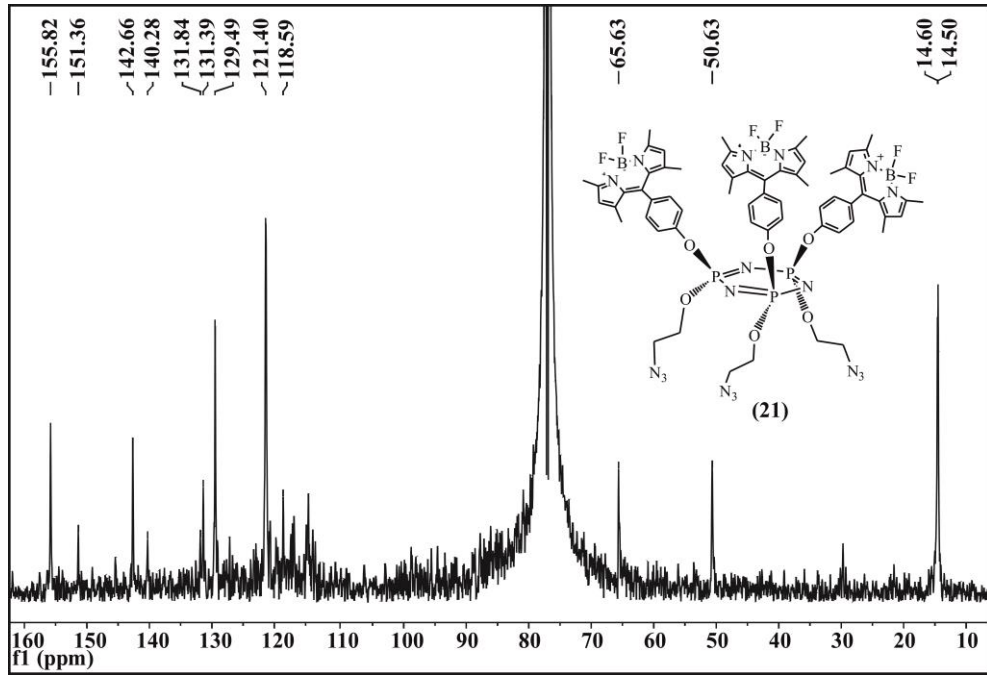
^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 5.94 (s, 6H), 4.26 (bs, 6H), 3.49 (bs, 6H), 2.53 (s, 18H), 1.35 (s, 18H) (Şekil 5.72).



Şekil 5.72: (21) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (21)'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.35$ ve 2.53 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına ait tekli pikler görülmektedir. $\delta=3.49$ ppm'de görülen üçlü pik ve $\delta=4.26$ ppm'de görülen geniş tek pik ise azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına aittir. Pirol halkasındaki protonlar $\delta=5.94$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. Benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar $\delta=7.21$ ve 7.36 ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HdHe}} = 8.4$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 18.02: 18.00: 6.02: 6.07: 6.00: 6.02: 6.05 olup 18,18,6,6,6,6,6 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.72).

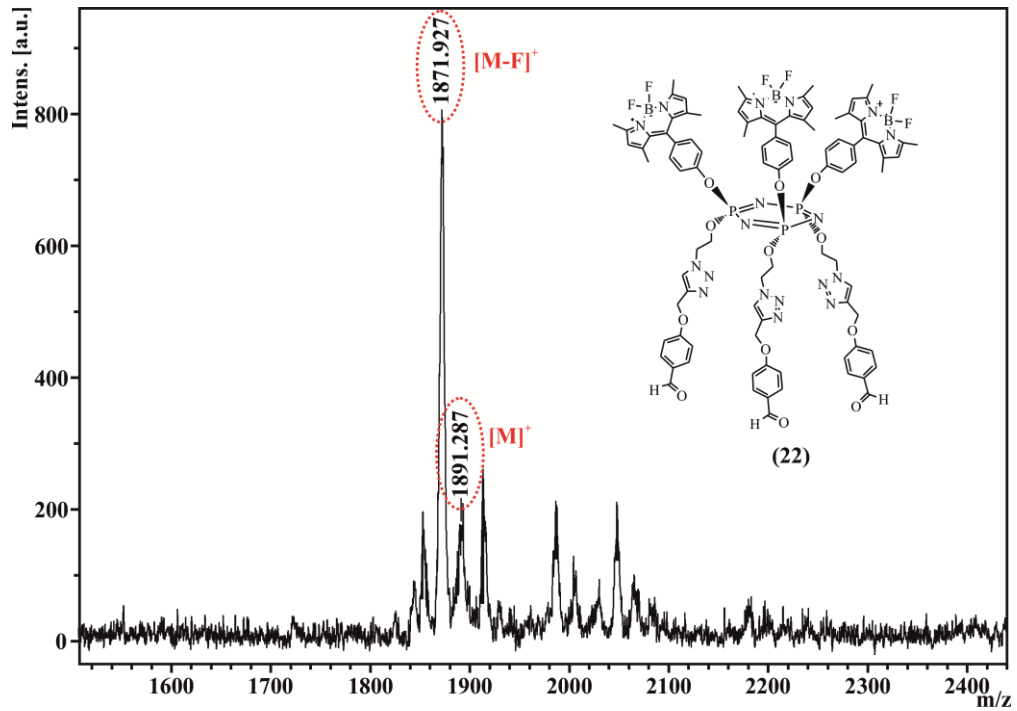
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 14.50, 14.60, 50.63, 65.63, 118.59, 121.40, 129.49, 131.39, 131.84, 140.28, 142.66, 151.36, 155.82 (Şekil 5.73).



Şekil 5.73: (21) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.22. (22) Bileşiğinin Yapı Analizi

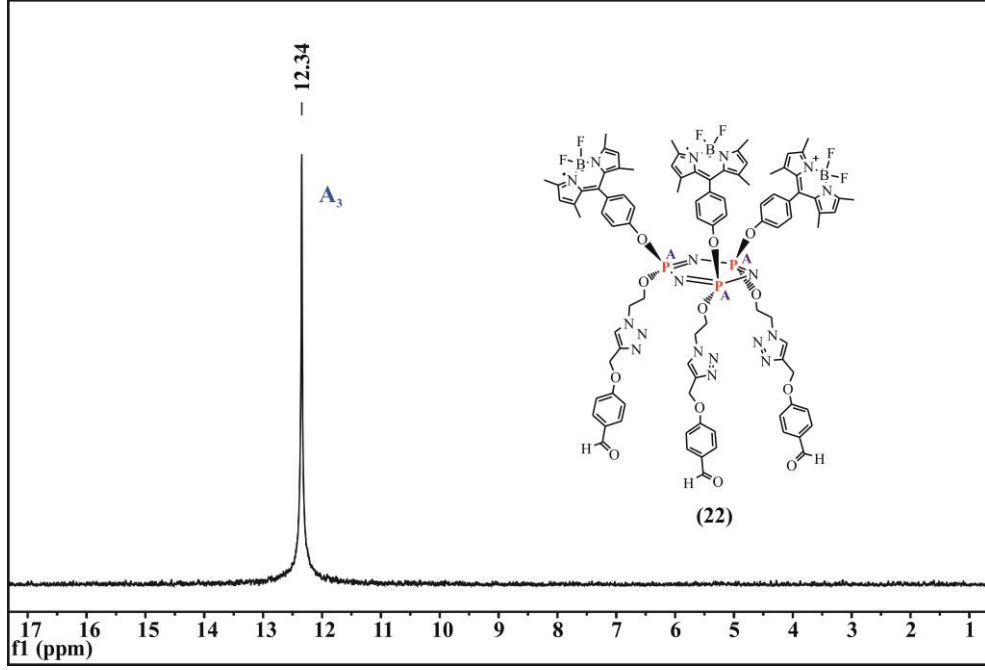
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{93}\text{H}_{90}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{P}_3$): 1891.20, bulunan: 1891.287 (Şekil 5.74).



Şekil 5.74: (22) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(22)** kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{93}H_{90}B_3F_6N_{18}O_{12}P_3$ olan bileşik **(22)**'nin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1891.287 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1891.20) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1871.927 piki de görülmektedir (Şekil 5.74).

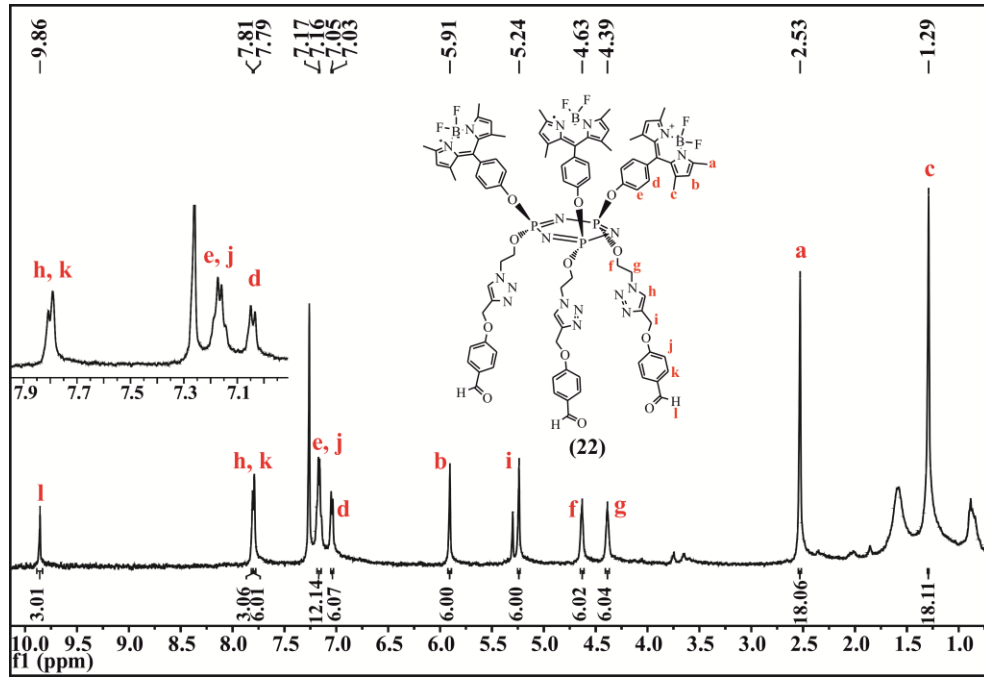
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 12.34 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.75).



Şekil 5.75: **(22)** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(22)**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.34$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması **(21)** bileşiği üzerindeki azid gruplarının hepsinin "click reaksiyonu" sonucunda triazol halkasına dönüştüğünü ve bu reaksiyon sonucunda yapıya üç tane aldehit grubunun bağlandığını kanıtlamaktadır (Şekil 5.75).

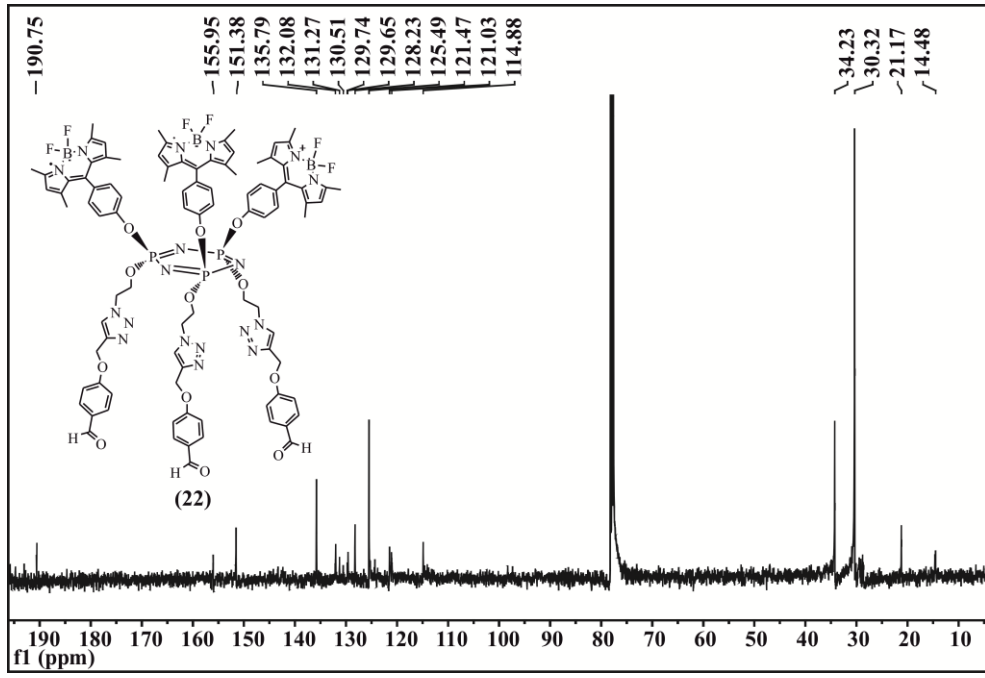
^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.86 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.79 (s, 2H), 7.17 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 7.04 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 5.91 (s, 2H), 5.24 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 2.53 (s, 6H), 1.29 (s, 6H) (Şekil 5.76).



Şekil 5.76: (22) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (22)'nin ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.29$ ve 2.53 ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonlarına ait tekli pikler görülmektedir. $\delta=4.39$ ve 4.63 ppm'de görülen pikler azidoetanol gruplarındaki metilen protonlarına aittir. Bu piklerin birbirinden dolayı üçe yarılmaları beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. Triazol halkası ile benzen halkası arasında yer alan metilen protonları $\delta=5.24$ ppm'de rezonansa gelmiştir. $\delta=5.91$ ppm'de görülen tekli pik pirol halkalarındaki protonlara aittir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. Triazol halkalarındaki protonlar $\delta=7.81$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve aromatik bölgedeki H_k protonları ile çakışmıştır. $\delta=7.03-7.79$ ppm aralığındaki diğer pikler benzen halkalarındaki protonlara aittir. Aldehit protonlarına ait tekli pik ise $\delta=9.86$ ppm'de görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.11: 18.06: 6.04: 6.02: 6.00: 6.00: 6.07: 12.14: 6.01: 3.06: 3.01 olup 18,18,6,6,6,6,6,12,6,3,3 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.76).

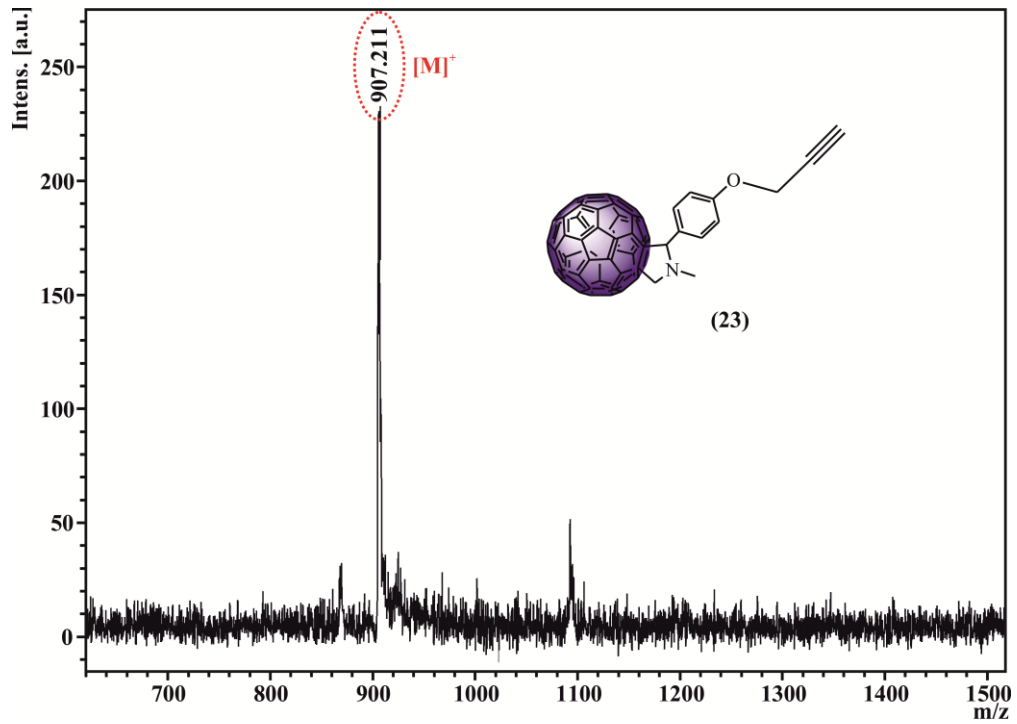
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 190.75, 155.95, 151.38, 135.79, 132.08, 131.27, 130.51, 129.74, 129.65, 128.23, 125.49, 121.47, 121.03, 114.88, 34.23, 30.32, 21.17, 14.48 (Şekil 5.77).



Şekil 5.77: (22) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.23. (23) Bileşiğinin Yapı Analizi

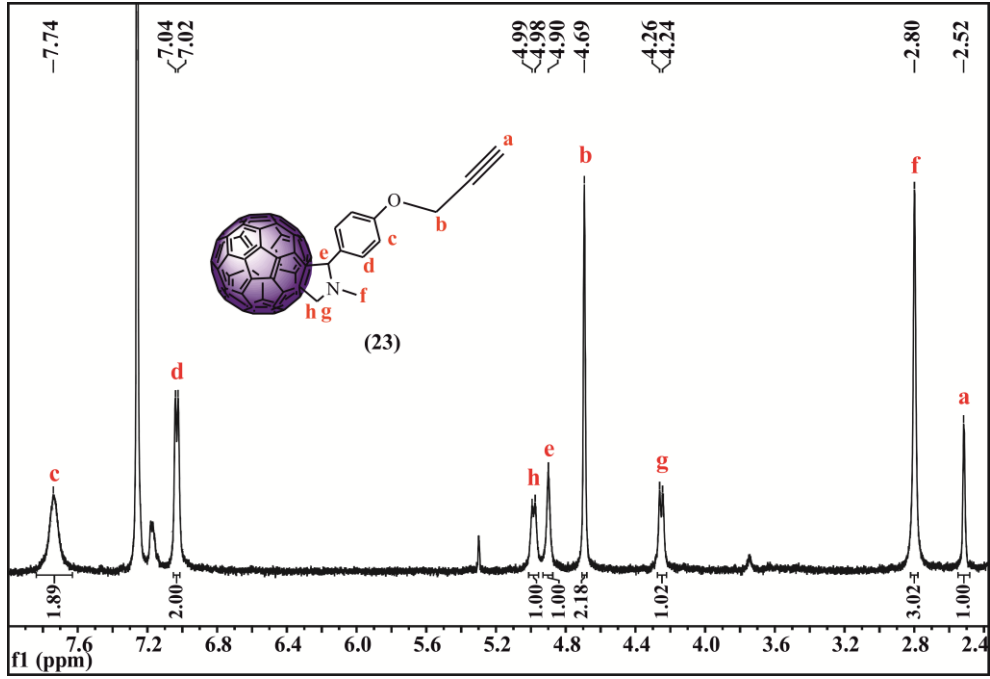
MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{72}\text{H}_{13}\text{NO}$): 907.90, bulunan: 907.21 (Şekil 5.78).



Şekil 5.78: (23) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (**23**) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{72}H_{13}NO$ olan bileşik (**23**)'ün kütle spektrumunda moleküler iyon piki 907.21 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (907.90) ile bulunan değer uyumludur (Şekil 5.78).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.74 (bs, 2H), 7.03 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 4.98 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.69 (s, 2H), 4.25 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.80 (s, 3H), 2.52 (s, 1H) (Şekil 5.79).

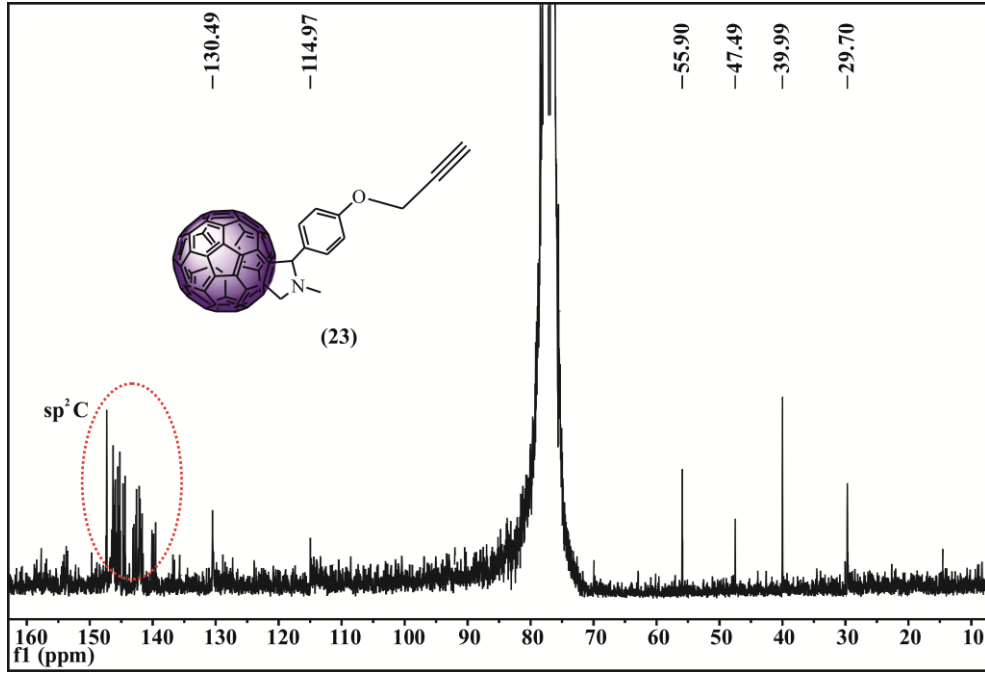


Şekil 5.79: (**23**) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Bileşik (**23**)'ün ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=2.52$ ppm'de alkin protonuna ait tekli pik görülmektedir. Metilen protonları $\delta=4.69$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve oksijen atomuna komşu olduğundan düşük alana kaymıştır. Pirolidin halkası üzerindeki metil protonları $\delta=2.80$ ppm'de görülmektedir ve komşu proton olmadığı için tekli piktir. H_g ve H_h protonları diastereotopik protonlardır. Bu protonlar sırasıyla $\delta=4.25$ ve $\delta=4.98$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve beklenildiği gibi birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır. $\delta=4.90$ ppm'deki tek pik ise pirolidin halkası üzerindeki H_e protonuna aittir. Benzen halkası üzerindeki aromatik protonlar $\delta=7.03$ ve 7.74 ppm'de rezonansa gelmiştir. H_d protonları H_c protonlarından dolayı ikiye yarılmıştır ancak H_c protonlarında beklenen yarıma gözlenmemiş, bunun

yerine geniş tek pik görülmüştür. Bu spektruma ait integral değerleri 1.00: 3.02: 1.02: 2.18: 1.00: 1.00: 2.00: 1.89 olup 1,3,1,2,1,1,2,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.79).

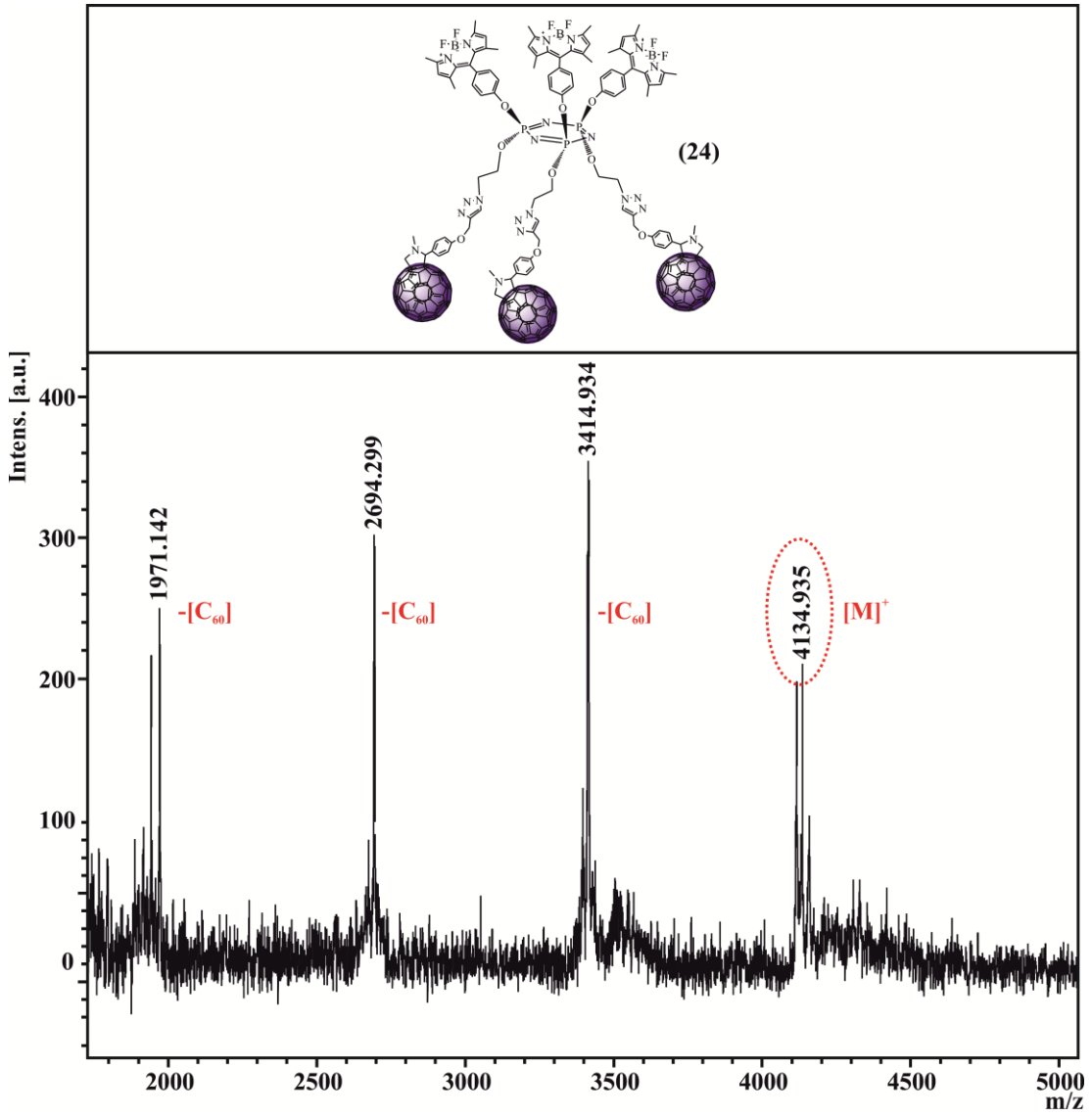
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 130.49, 114.97, 55.90, 47.49, 39.99, 29.70 (Şekil 5.80).



Şekil 5.80: (23) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.24. (24) Bileşiğinin Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DHB, hesaplanan ($\text{C}_{279}\text{H}_{105}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{21}\text{O}_9\text{P}_3$): 4134.39, bulunan: 4134.94 (Şekil 5.81).

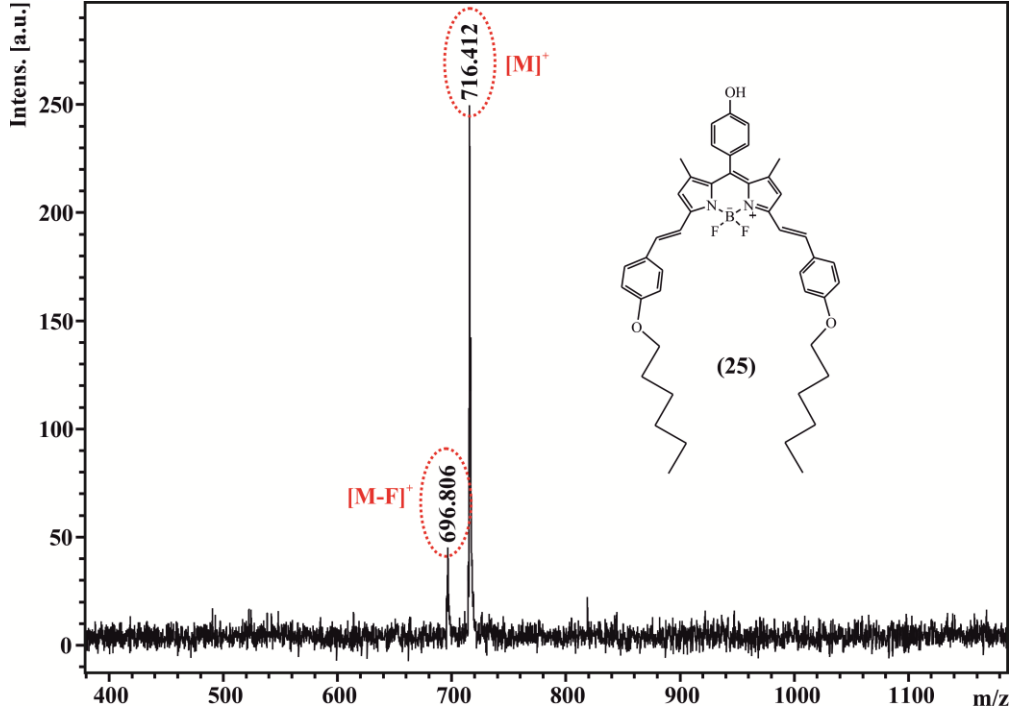


Şekil 5.81: (24) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (24) kütlesi dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{279}H_{105}B_3F_6N_{21}O_9P_3$ olan bileşik (24)'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 4134.94 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (4134.39) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca, yapıdaki üç tane fullerene molekülünün ayrılması ile oluşan ve her biri bir fullerene molekülünün kopmasına karşılık gelen üç tane pik daha görülmektedir (Şekil 5.81).

5.1.25. (25) Bileşiğinin Yapı Analizi

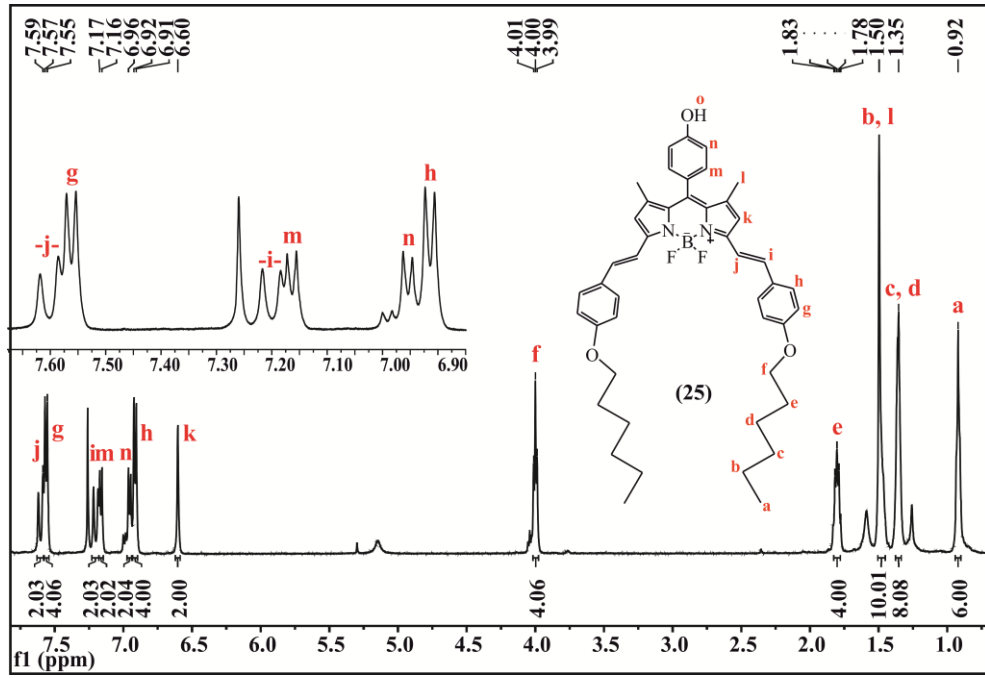
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{45}H_{51}BF_2N_2O_3$): 716.72, bulunan: 716.41 (Şekil 5.82).



Şekil 5.82: (25) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (25) kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{45}H_{51}BF_2N_2O_3$ olan bileşik (25)'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 716.41 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (716.72) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 696.806 piki de görülmektedir (Şekil 5.82).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 7.60 (d, $J = 16.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J = 16.4$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 6.60 (s, 2H), 4.00 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.80 (m, 4H), 1.50 (bs, 10H), 1.35 (bs, 8H), 0.92 (bs, 6H) (Şekil 5.83).

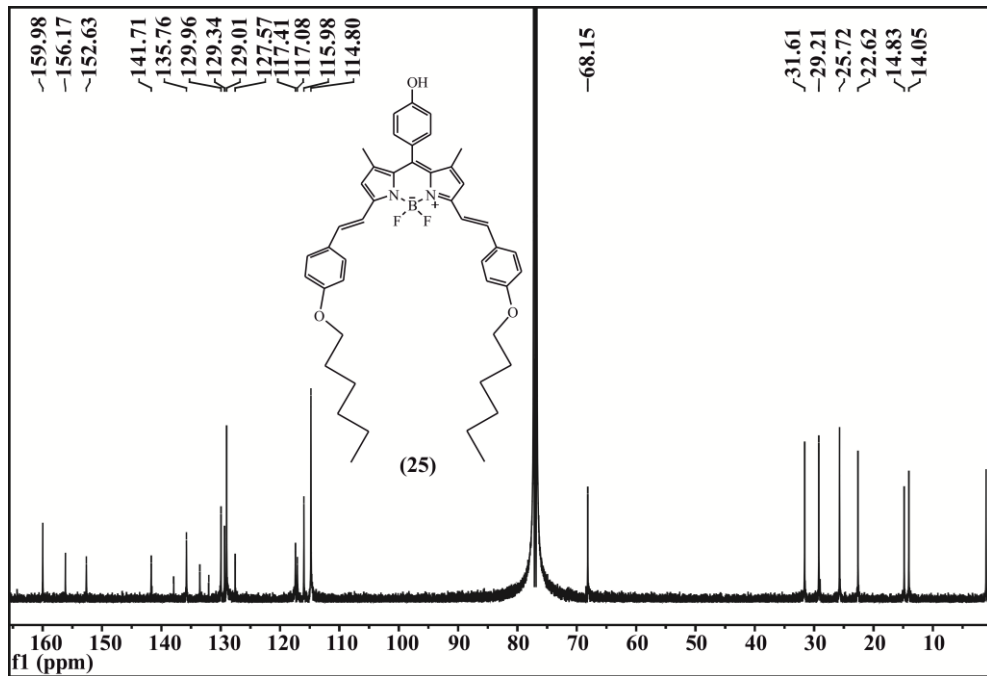


Şekil 5.83: (25) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

(25) Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.83'te görülmektedir. $\delta=0.92$ ppm'de heksil zincirleri üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. Bu pikin, komşu karbon atomunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları ise (l) $\delta=1.50$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve bu bölgedeki alifatik protonlarla çakışmıştır. $\delta=1.35$ - 1.83 ppm aralığındaki çoklu pikler, heksil zinciri üzerindeki metilen protonlarına aittir. Aynı zincir üzerindeki H_f protonları ise oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelmiştir ve H_e protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HfHe}}=6.4$ Hz). Pirol halkasındaki protonlar (H_k) $\delta=6.60$ ppm'de görülmektedir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. BODIPY gruplarının uçlarındaki benzen halkalarına ait H_h ve H_g protonları sırasıyla $\delta=6.91$ ve $\delta=7.56$ ppm'de rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HhHg}}=8.5$ Hz). Uçlarda yer alan bu halkalar integral değerleri dikkate alınarak BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasından farklıdır. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken protonları birbirlerine göre *trans*- pozisyonda yer alırlar ve büyük eşleşme sabiti değerlerine sahip olduklarından aromatik bölgedeki diğer ikili protonlardan kolaylıkla ayrılırlar. Buradaki H_i ve H_j protonları sırasıyla $\delta=7.20$ ve $\delta=7.59$ ppm'de

rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HH}}=16.4$ Hz). BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasındaki H_m protonları $\delta=7.16$ ppm'de rezonansa gelmiş olup H_n protonlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{HmHn}}=8.4$ Hz). H_n protonlarına ait ikili pik ise $\delta=6.95$ ppm'de görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri 6.00: 8.08: 10.01: 4.00: 4.06: 2.00: 4.00: 2.04: 2.02: 2.03: 4.06: 2.03 olup 6,8,10,4,4,2,4,2,2,2,4,2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.83).

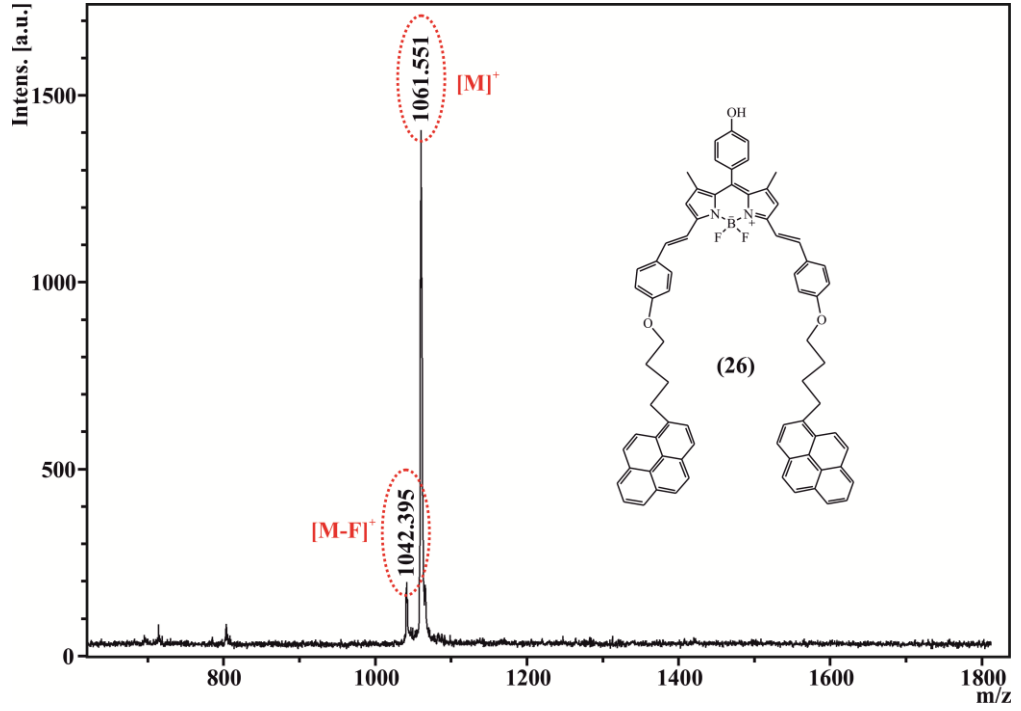
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.98, 156.17, 152.63, 141.71, 137.93, 135.76, 133.51, 132.02, 129.96, 129.34, 129.01, 127.57, 117.41, 117.08, 115.98, 114.80, 68.15, 31.61, 29.21, 25.72, 22.62, 14.83, 14.05 (Şekil 5.84).



Şekil 5.84: (25) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.26. (26) Bileşiğinin Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{73}\text{H}_{59}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$): 1061.09, bulunan: 1061.55 (Şekil 5.85).

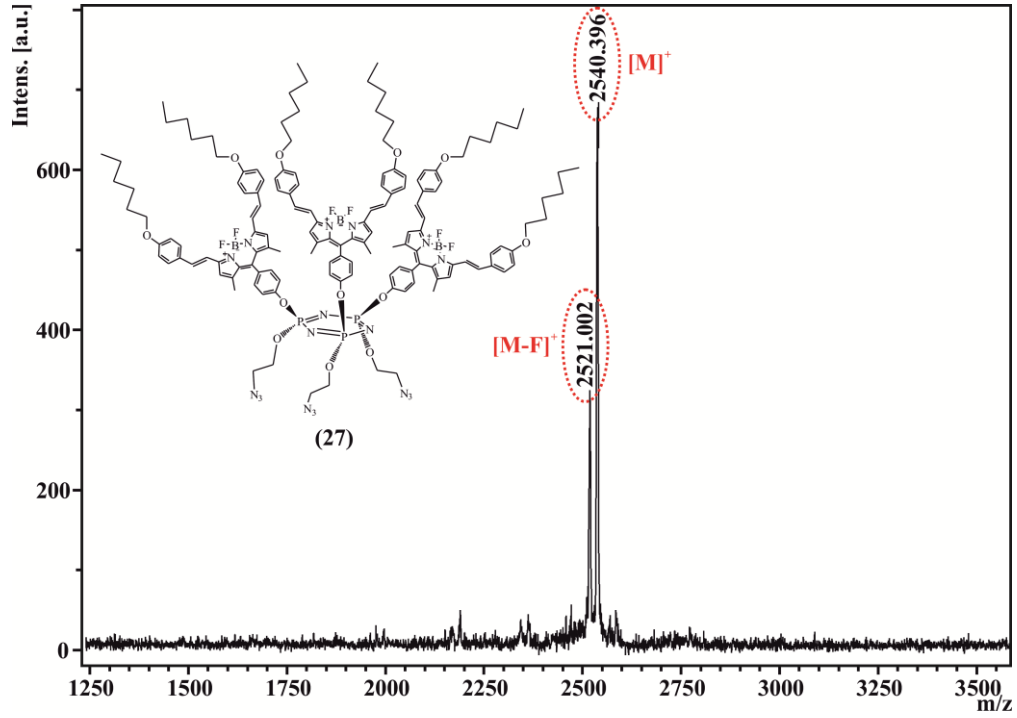


Şekil 5.85: (26) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(26)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{73}H_{59}BF_2N_2O_3$ olan bileşik **(26)**'un kütle spektrumunda moleküler iyon piki 1061.551 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (1061.09) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 1042.395 piki de görülmektedir (Şekil 5.85).

5.1.27. (27) Bileşiğinin Yapı Analizi

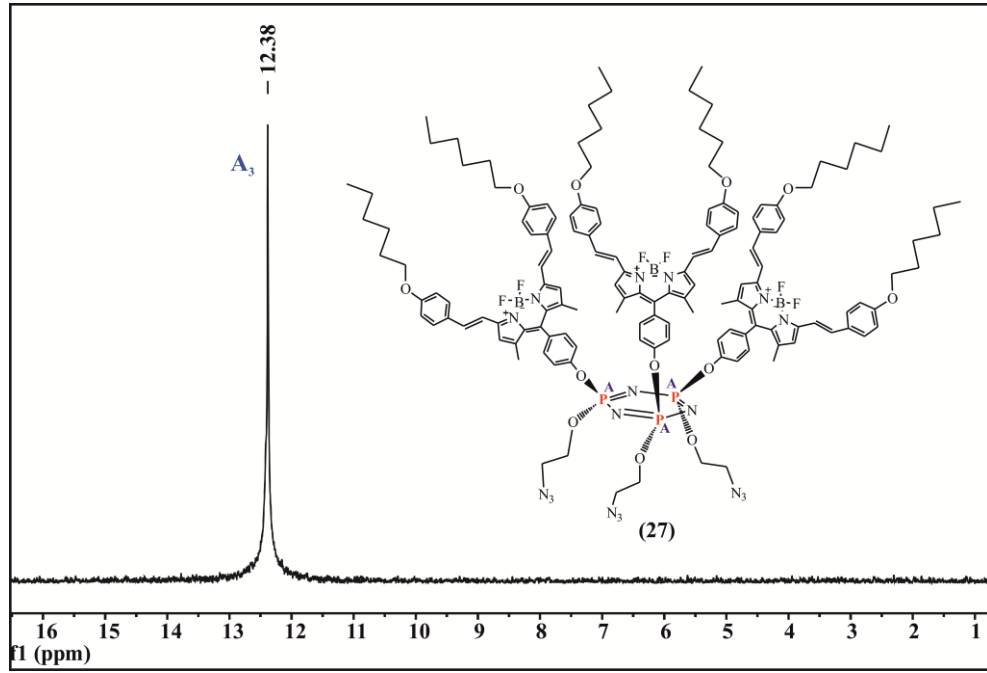
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($C_{141}H_{162}B_3F_6N_{18}O_{12}P_3$): 2540.30, bulunan: 2540.39 (Şekil 5.86).



Şekil 5.86: (27) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (27) kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{141}H_{162}B_3F_6N_{18}O_{12}P_3$ olan bileşik (27)'nin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 2540.39 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (2540.30) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 2521.002 piki de görülmektedir (Şekil 5.86).

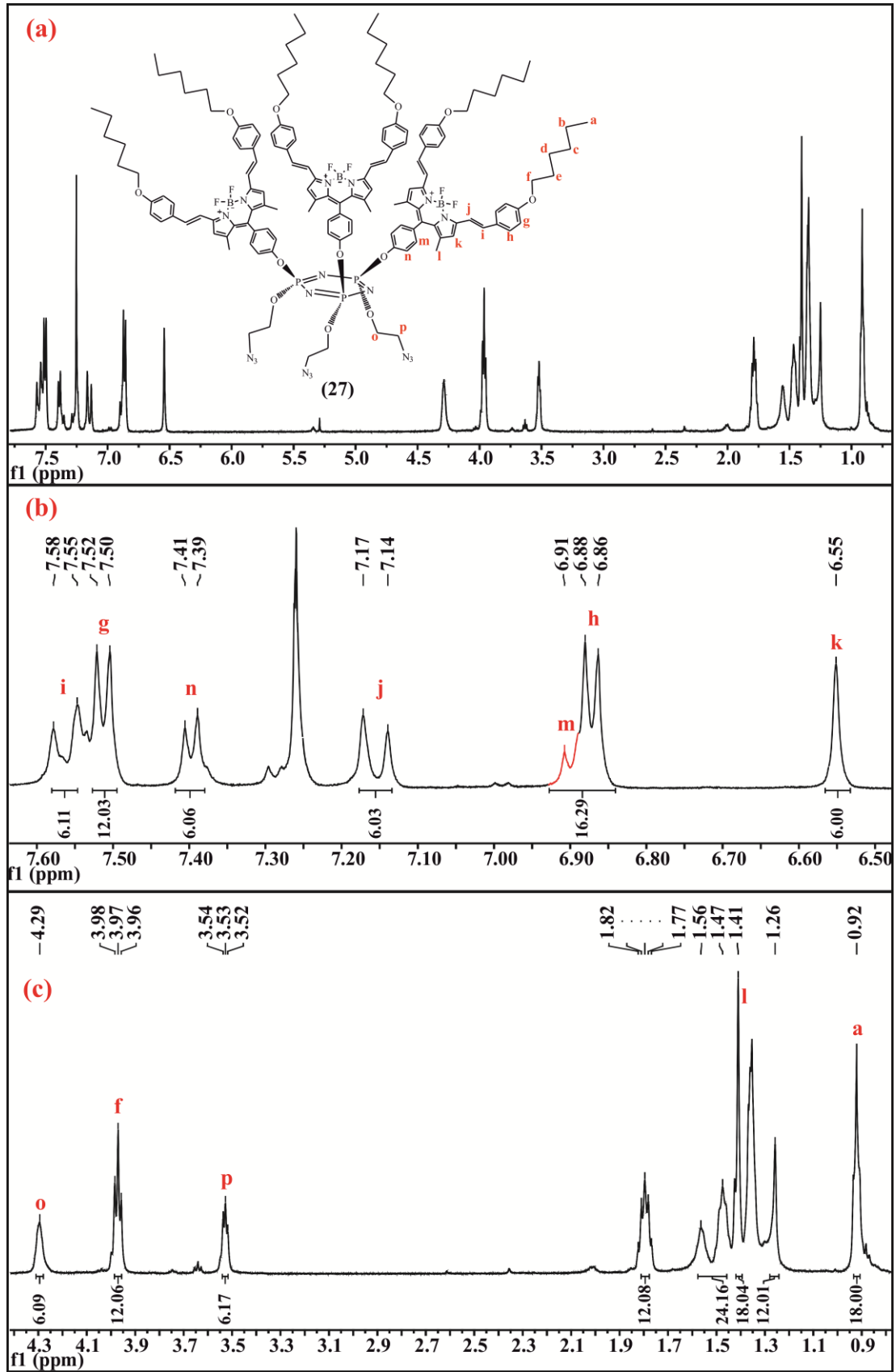
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 12.38 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.87).



Şekil 5.87: (27) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (27)'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.38\text{ppm}$ 'derezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması (2) bileşiği üzerindeki üç tane klor atomunun hepsinin BODIPY grupları ile yer değiştirdiğinin kanıtıdır (Şekil 5.87).

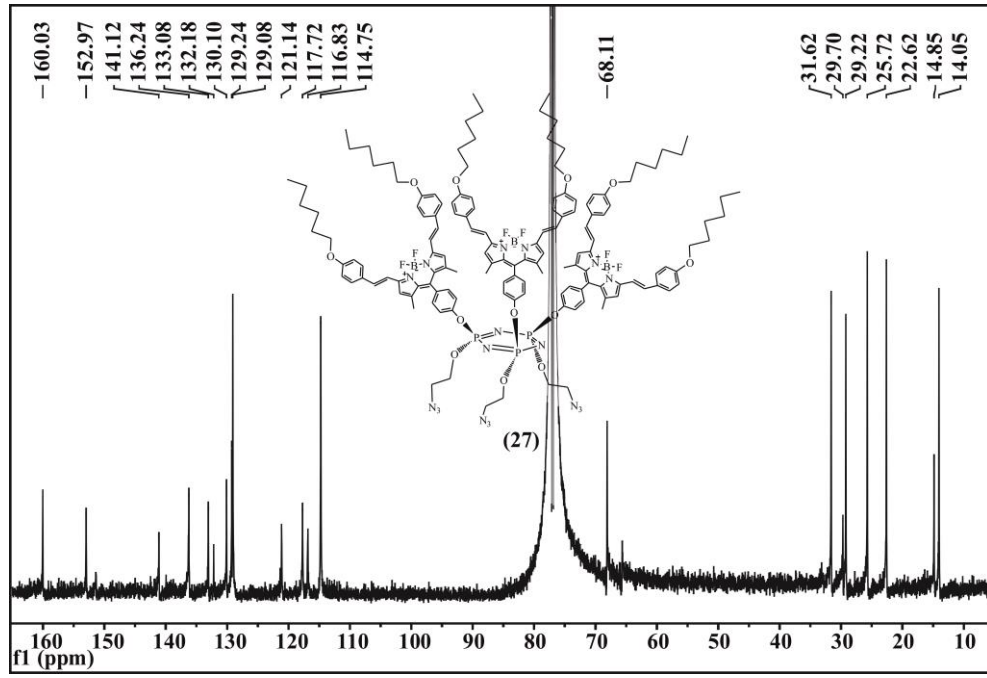
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 0.92 (bs, 18H), δ 1.33-1.44 (m, 48H), δ 1.56 (s, 18H), δ 1.77-1.82 (m, 18H), δ 3.53 (bs, 6H), δ 3.97 (t, $J=6.6$ Hz, 12H), δ 4.30 (bs, 6H), δ 6.55 (s, 6H), δ 6.87 (d, $J=8.2$ Hz, 12H), δ 6.91 (bs, 6H), δ 7.15 (d, $J=15.8$ Hz, 6H), δ 7.40 (d, $J=8.3$ Hz, 6H), δ 7.51 (d, $J=8.2$ Hz, 12H), δ 7.56 (d, $J=15.7$ Hz, 6H) (Şekil 5.88).



Şekil 5.88: (27) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge, c) 1-5 ppm.

Bileşik (27)'nin ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=0.92$ ppm'de heksil zincirleri üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir. Bu pikin, komşu karbon atomunda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmaması beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları ise (l) $\delta=1.41$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. $\delta=1.26-1.82$ ppm aralığındaki çoklu pikler, heksil zinciri üzerindeki metilen protonlarına aittir. Aynı zincir üzerindeki H_f protonları ise oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelmiştir ve H_e protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HfHe}}=6.6$ Hz). Pirel halkasındaki protonlar (H_k) $\delta=6.55$ ppm'de görülmektedir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. BODIPY gruplarının uçlarındaki benzen halkalarına ait H_h ve H_g protonları sırasıyla $\delta=6.87$ ve $\delta=7.51$ ppm'de rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HhHg}}=8.2$ Hz). Uçlarda yer alan bu halkalar integral değerleri dikkate alınarak BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasından farklıdır. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken protonları birbirlerine göre *trans*-pozisyonda yer alırlar ve büyük eşleşme sabiti değerlerine sahip olduklarından aromatik bölgedeki diğer ikili protonlardan kolaylıkla ayrılırlar. Buradaki H_i ve H_j protonları sırasıyla $\delta=7.15$ ve $\delta=7.56$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{Hihj}}=15.8$ Hz). BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasındaki H_m protonları $\delta=6.91$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve aynı bölgedeki H_h protonları ile çakışmıştır. H_n protonları ise $\delta=7.40$ ppm'de rezonansa gelmiş olup H_m protonlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{HnHm}}=8.3$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 18.00: 12.01: 18.04: 24.16: 12.08: 6.17: 12.06: 6.09: 6.00: 16.29: 6.03: 6.06: 12.03: 6.11 olup 18,12,18,24,12,6,12,6,16,6,12,6 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.88).

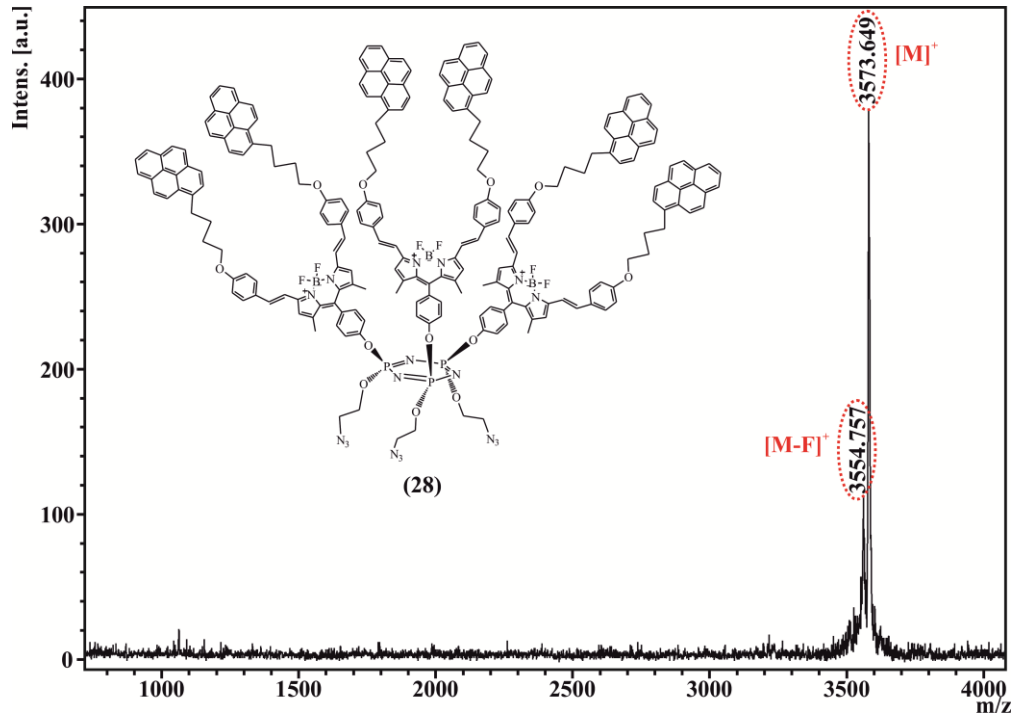
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 160.03, 152.97, 141.12, 136.24, 133.08, 132.18, 130.10, 129.24, 129.08, 121.14, 117.72, 116.83, 114.75, 68.11, 31.62, 29.70, 29.22, 25.72, 22.62, 14.85, 14.05. (Şekil 5.89).



Şekil 5.89: (27) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

5.1.28. (28) Bileşiğinin Yapı Analizi

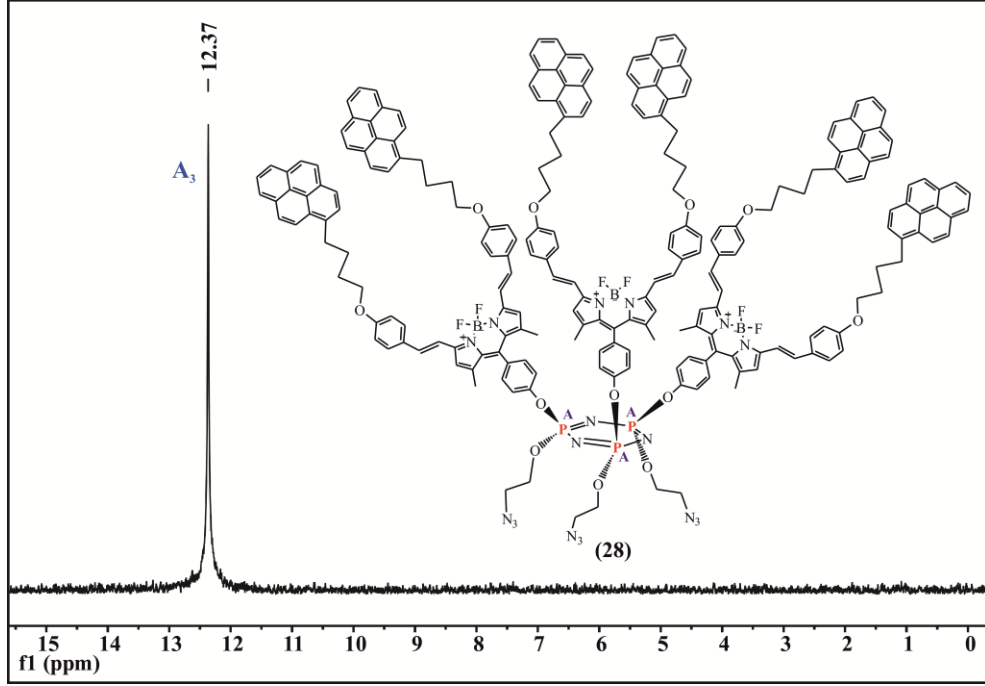
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{225}\text{H}_{186}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{P}_3$): 3573.42, bulunan: 3573.649 (Şekil 5.90).



Şekil 5.90: (28) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin **(28)** kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{225}H_{186}B_3F_6N_{18}O_{12}P_3$ olan bileşik **(28)**'in kütle spektrumunda moleküler iyon piki 3573.649 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (3573.42) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 3554.757 piki de görülmektedir (Şekil 5.90).

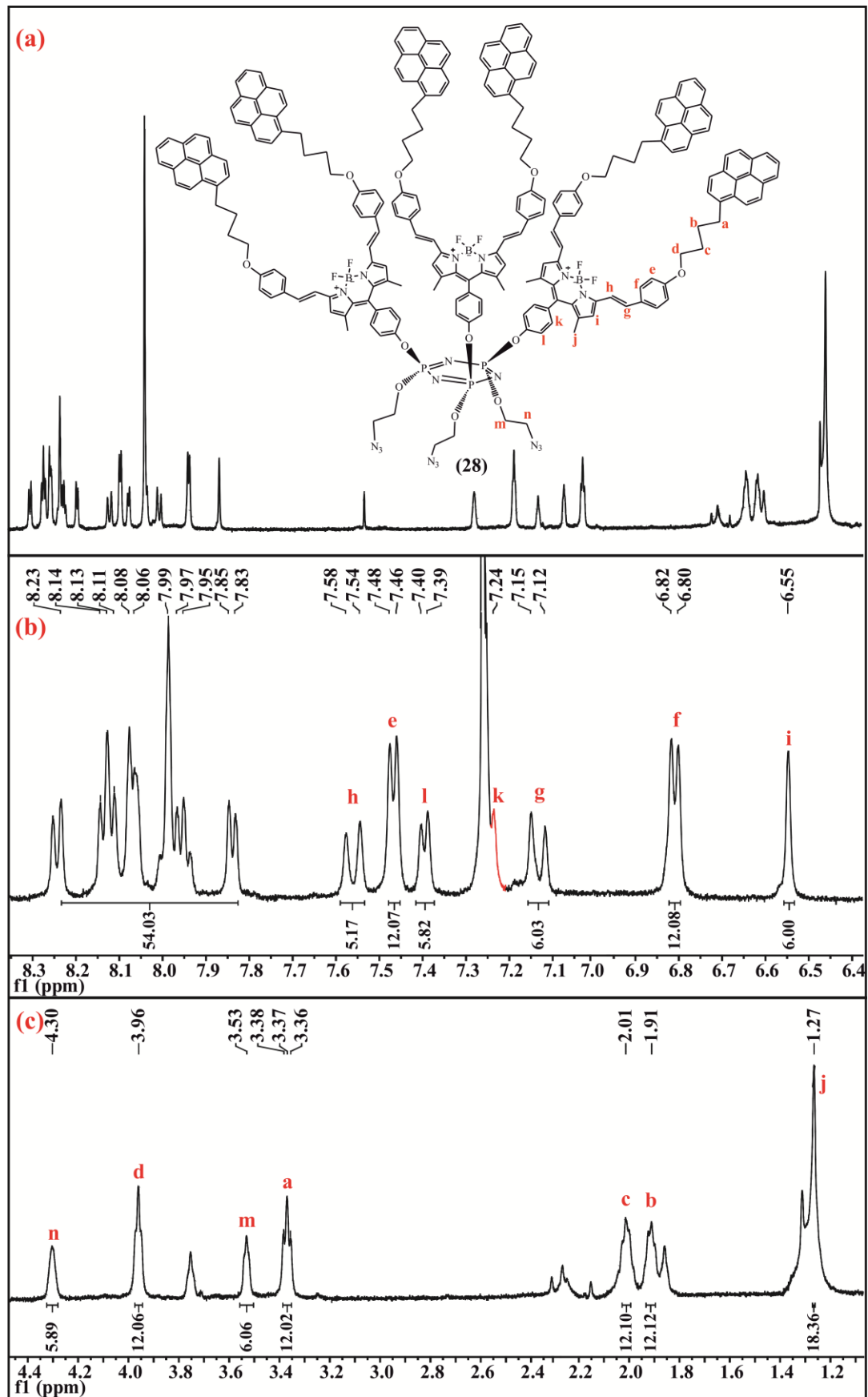
^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 12.65 (s, 3P), spin sistemi: A_3 (Şekil 5.91).



Şekil 5.91: **(28)** Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik **(28)**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.37$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması **(2)** bileşiği üzerindeki üç tane klor atomunun hepsinin BODIPY grupları ile yer değiştirdiğinin kanıtıdır (Şekil 5.91).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ 8.00 (m, 54H), 7.56 (d, $J = 16.0$ Hz, 6H), 7.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 12H), 7.40 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 7.13 (d, $J = 15.9$ Hz, 6H), 6.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 12H), 6.55 (s, 6H), 4.30 (s, 6H), 3.96 (s, 12H), 3.53 (s, 6H), 3.37 (t, $J = 6.7$ Hz, 12H), 2.01 (s, 12H), 1.91 (s, 12H), 1.27 (s, 18H) (Şekil 5.92).

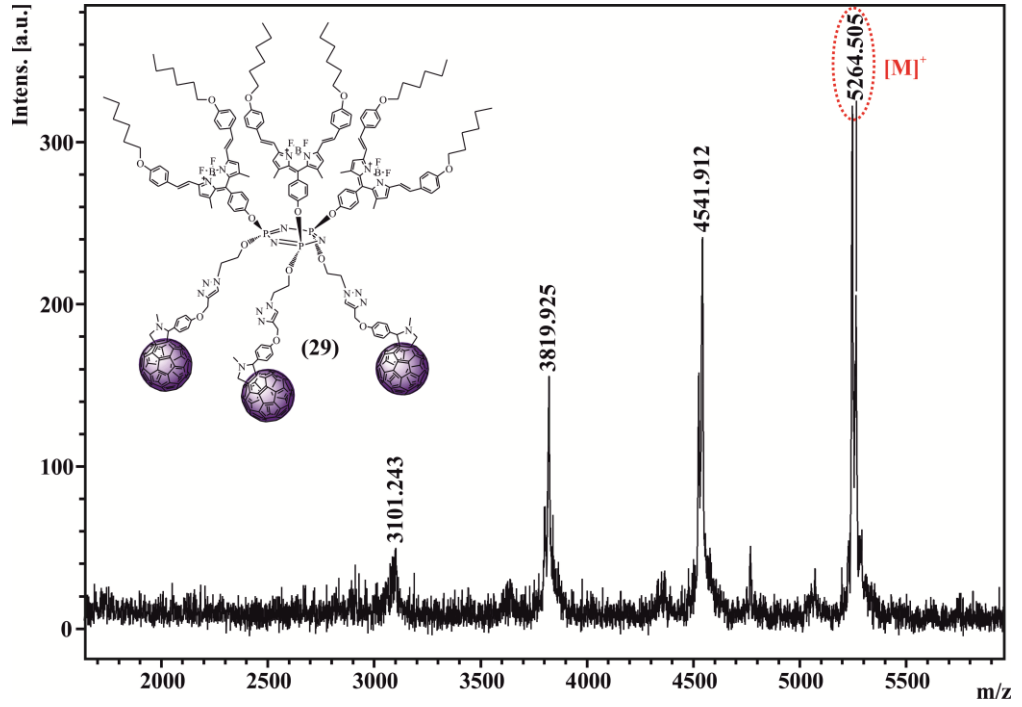


Şekil 5.92: (28) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu a) tam spektrum, b) aromatik bölge c) 1-5 ppm.

Bileşik (28)'in ^1H NMR spektrumu verileri incelendiğinde; $\delta=1.27$ ppm'de BODIPY çekirdeği üzerindeki metil protonları rezonansa gelmiştir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. $\delta=1.91$ ve 2.01 ppm'de H_b ve H_c protonlarına ait çoklu pikler görülmektedir. H_a protonları $\delta=3.37$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve H_b protonlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^3J_{\text{HaHb}}=6.7$ Hz). Aynı zincir üzerindeki H_d protonları ise oksijen atomuna komşu olduğundan daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. $\delta=3.53$ ve 4.30 ppm'de azidoetanol gruplarındaki metilen protonları görülmektedir. Bu piklerin birbirinden dolayı üçe yarılmaları beklenir ancak spektrumda geniş tek pik olarak görülmektedir. $\delta=6.55$ ppm'deki tekli pik pirol halkasındaki protonlara (H_i) aittir ve komşu karbon atomunda eşleşebileceği proton olmadığı için tekli piktir. BODIPY gruplarının uçlarındaki benzen halkalarına ait H_e ve H_f protonları sırasıyla $\delta=7.47$ ve $\delta=6.81$ ppm'de rezonansa gelmiş olup, birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HeHf}}=8.0$ Hz). Uçlarda yer alan bu halkalar integral değerleri dikkate alınarak BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasından farklıdır. "Knoevenagel Reaksiyonu" sonucu oluşan alken protonları birbirlerine göre *trans*- pozisyonda yer alırlar ve büyük eşleşme sabiti değerlerine sahip olduklarından aromatik bölgedeki diğer ikili protonlardan kolaylıkla ayrılırlar. Buradaki H_g ve H_h protonları $\delta=7.13$ ve $\delta=7.56$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve birbirlerinden dolayı ikiye yarılmışlardır ($^3J_{\text{HgHh}}=16.0$ Hz). BODIPY çekirdeğinin üst kısmında yer alan benzen halkasındaki H_k protonları $\delta=7.24$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve çözücü piki ile çakışmıştır. H_l protonları ise $\delta=7.40$ ppm'de rezonansa gelmiş olup H_k protonlarından dolayı ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{HlHk}}=7.1$ Hz). $\delta=7.83$ - 8.23 ppm aralığında yer alan çoklu pikler ise piren gruplarına aittir. Bu spektruma ait integral değerleri 18.36: 12.12: 12.10: 12.02: 6.06: 12.06: 5.89: 6.00: 12.08: 6.03: 5.82: 12.07: 5.17: 54.03 olup 18,12,12,12,6,12,6,6,12,6,6,12,6,54 protona karşılık gelmektedir (Şekil 5.92).

5.1.29. (29) Bileşiğinin Yapı Analizi

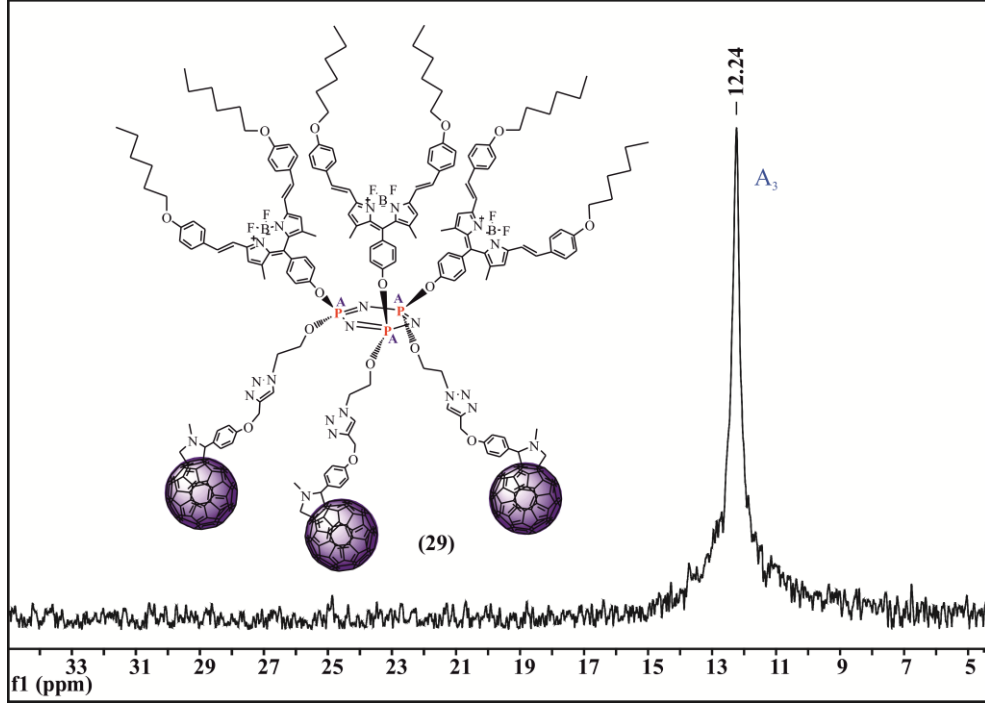
MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{357}\text{H}_{201}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{21}\text{O}_{15}\text{P}_3$): 5264.01, bulunan: 5264.51 (Şekil 5.93).



Şekil 5.93: (29) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (29) kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{357}H_{201}B_3F_6N_{21}O_{15}P_3$ olan bileşik (29)'un kütle spektrumunda moleküler iyon piki 5264.51 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (5264.01) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca, yapıdaki üç tane fullerene molekülünün ayrılması ile oluşan ve her biri bir fullerene molekülünün kopmasına karşılık gelen üç tane pik daha görülmektedir (Şekil 5.93).

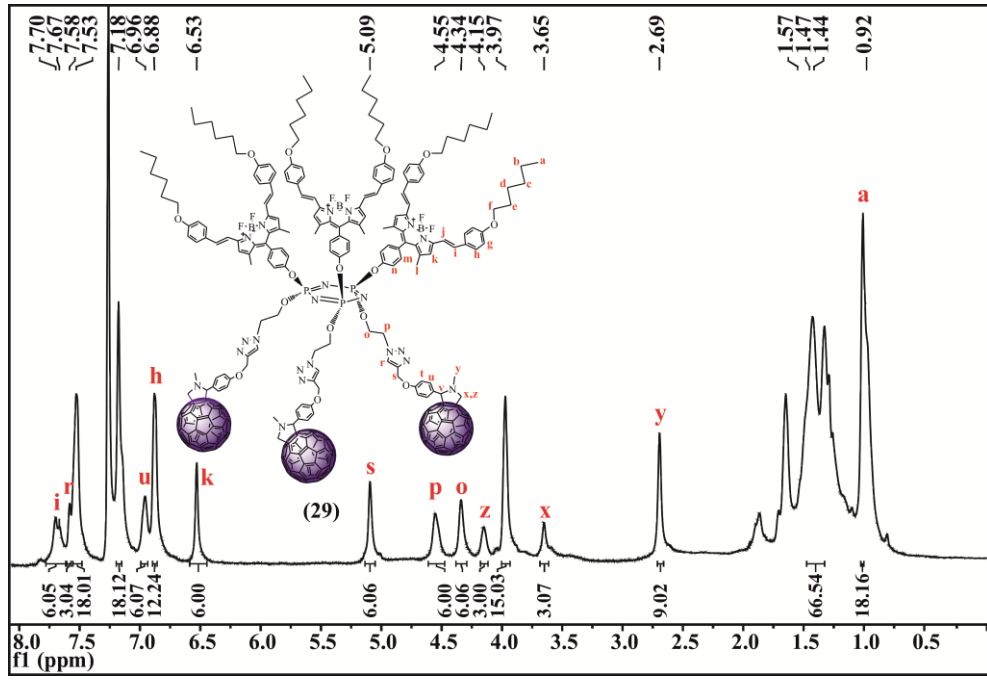
³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃) δ 12.24 (s, 3P), spin system: A₃ (Şekil 5.94).



Şekil 5.94: (29) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşik (29)'un proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; moleküldeki üç eşdeğer fosfor atomundan dolayı A_3 spin sistemi gözlenmektedir. Halkadaki fosfor atomları $\delta=12.24$ ppm'derezonansa gelmiştir. Moleküle ait spektrumda tek bir pik görülmüş olması (27) bileşiği üzerindeki azid gruplarının hepsinin "click reaksiyonu" sonucunda triazol halkasına dönüştüğünü ve bu reaksiyon sonucunda yapıya üç tane fulleren grubunun bağlandığını kanıtlamaktadır (Şekil 5.94).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ 7.68 (d, $J = 14.6$ Hz, 6H), 7.58 (s, 3H), 7.53 (bs, 18H), 7.18 (bs, 18H), 6.96 (bs, 6H), 6.88 (bs, 12H), 6.53 (s, 6H), 5.09 (s, 6H), 4.55 (bs, 6H), 4.34 (bs, 6H), 4.15 (bs, 3H), 3.97 (bs, 15H), 3.65 (bs, 3H), 2.69 (s, 9H), 1.44-1.57 (m, 66H), 0.92 (bs, 18H) (Şekil 5.95).

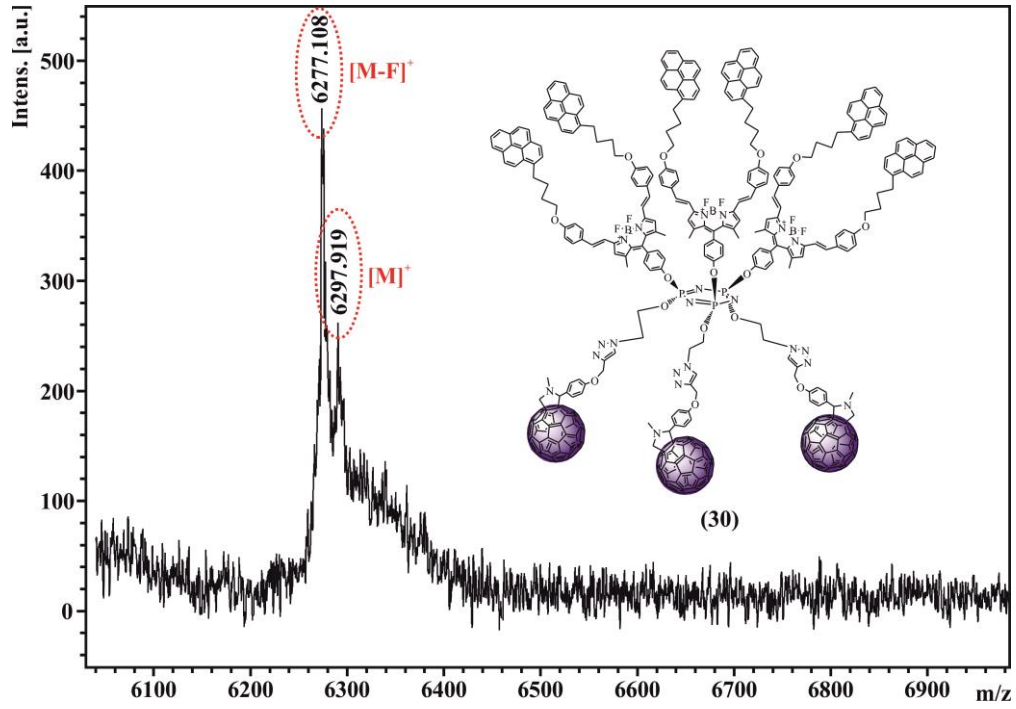


Şekil 5.95: (29) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

(29) Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.95'te görülmektedir. Spektrum şekil olarak bileşik (27)'nin ^1H NMR spektrumu ile benzerdir. Ancak yapıya fulleren atomlarının bağlanması ile spektrumda yeni pikler görülmektedir. "Klik Reaksiyonu" sonucu oluşan triazol halkasındaki H_r protonları $\delta=7.58$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Triazol halkası ile benzen halkası arasında kalan metilen protonları $\delta=5.09$ ppm'de görülmektedir. Pirolidin halkası üzerindeki metil protonları $\delta=2.69$ ppm'de, H_x ve H_z protonları ise sırasıyla $\delta=3.65$ ve 4.15 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu spektrumda yarılmalar yerine piklerin genişlediği görülmektedir. Piklerin çoğu çakışmıştır ancak spektrumdaki integral değerleri yapıdaki proton sayısı ile uyumludur (Şekil 5.95).

5.1.30. (30) Bileşiğinin Yapı Analizi

MALDI-TOF MS: DIT, hesaplanan ($\text{C}_{441}\text{H}_{225}\text{B}_3\text{F}_6\text{N}_{21}\text{O}_{15}\text{P}_3$): 6297.12, bulunan: 6297.919 (Şekil 5.96).



Şekil 5.96: (30) Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin (30) kütlesi dithranol matriksi kullanılarak MALDI-TOF yöntemi ile incelendi. Kapalı formülü $C_{441}H_{225}B_3F_6N_{21}O_{15}P_3$ olan bileşik (30)'un kütle spektrumunda moleküler iyon piki 6297.919 m/z'de görülmektedir. Hesaplanan değer (6297.12) ile bulunan değer uyumludur. Spektrumda ayrıca yapıdan bir tane flor atomunun ayrılması ile oluşan m/z 6277.108 piki de görülmektedir (Şekil 5.96).

5.2. Fotofiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi

5.2.1. Absorpsiyon ve Floresans Ölçümleri

BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin absorpsiyon ve floresans ölçümleri diklorometan içerisinde, 1 μ M (15 ve 16) ve 2 μ M (29) konsantrasyonda çalışıldı ve BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerinin spektrumları ile karşılaştırıldı. Bileşiklere ait absorpsiyon ve emisyon grafikleri Şekil 5.97'de; ilgili spektroskopik veriler Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

(13) ve (15) bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında 501 nm'de BODIPY gruplarındaki $S_0 \rightarrow S_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçisine karşılık gelen güçlü bir absorpsiyon bandı görülmektedir. 478 nm'de görülen omuz şeklindeki bant ise aynı geçişe ait titreşim hareketlerinden kaynaklanır [128,129].

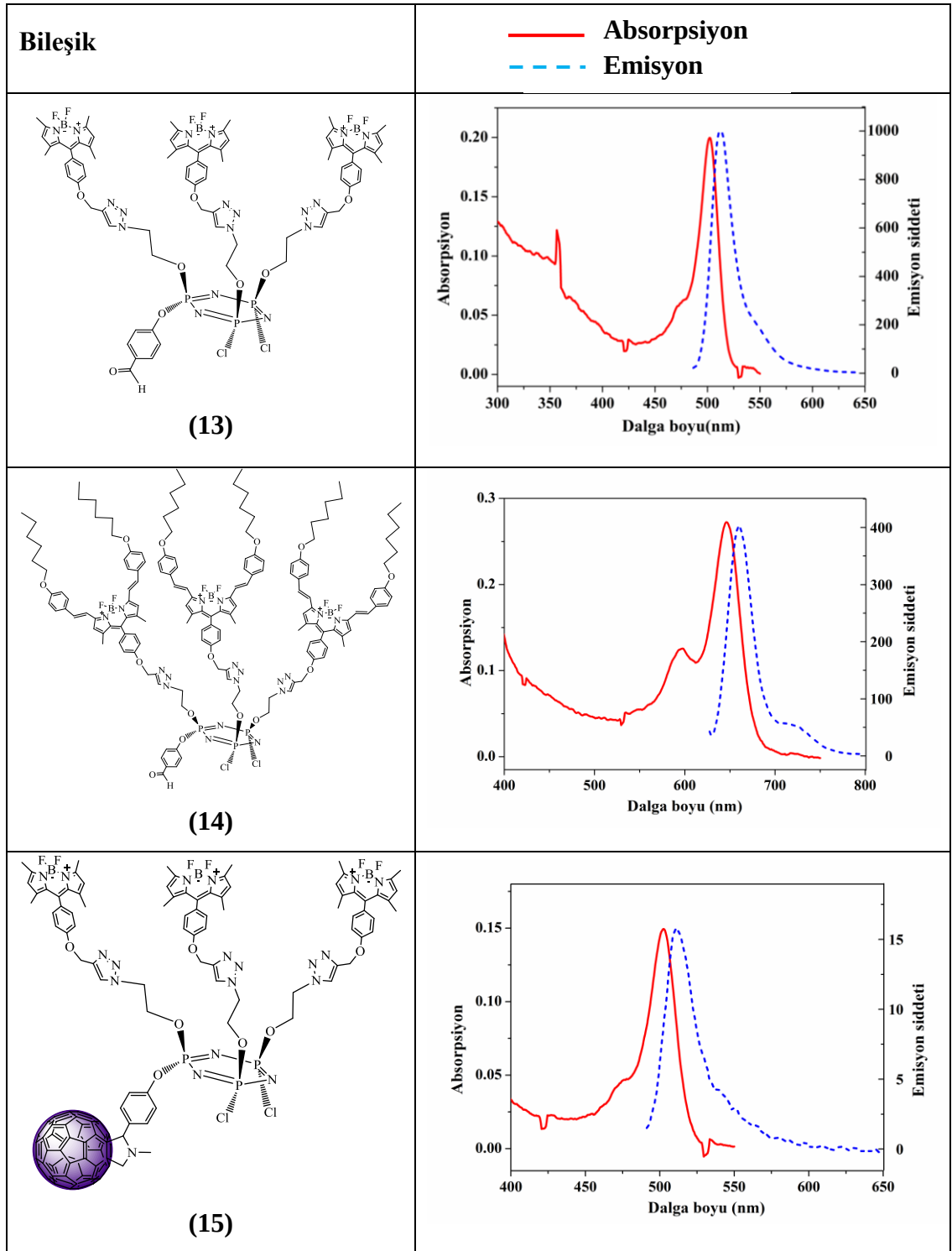
"Knoevenagel Reaksiyonu" ile fonksiyonlandırılan di-süstitüe BODIPY bileşiklerini içeren yapılarda [(14), (16), (27)-(30)], BODIPY gruplarındaki konjugasyonun artması dolayısı ile absorpsiyon ve emisyon dalga boylarının önemli ölçüde kırmızıya kaydığı görülmektedir (Şekil 5.97).

Piren grupları içeren (28) ve (30) bileşiklerinin absorpsiyon grafiklerinde 300-350 nm aralığında yeni absorpsiyon bantları görülmektedir. Bu bantlar piren gruplarındaki $S_0 \rightarrow S_2$ geçişlerine karşılık gelir [130].

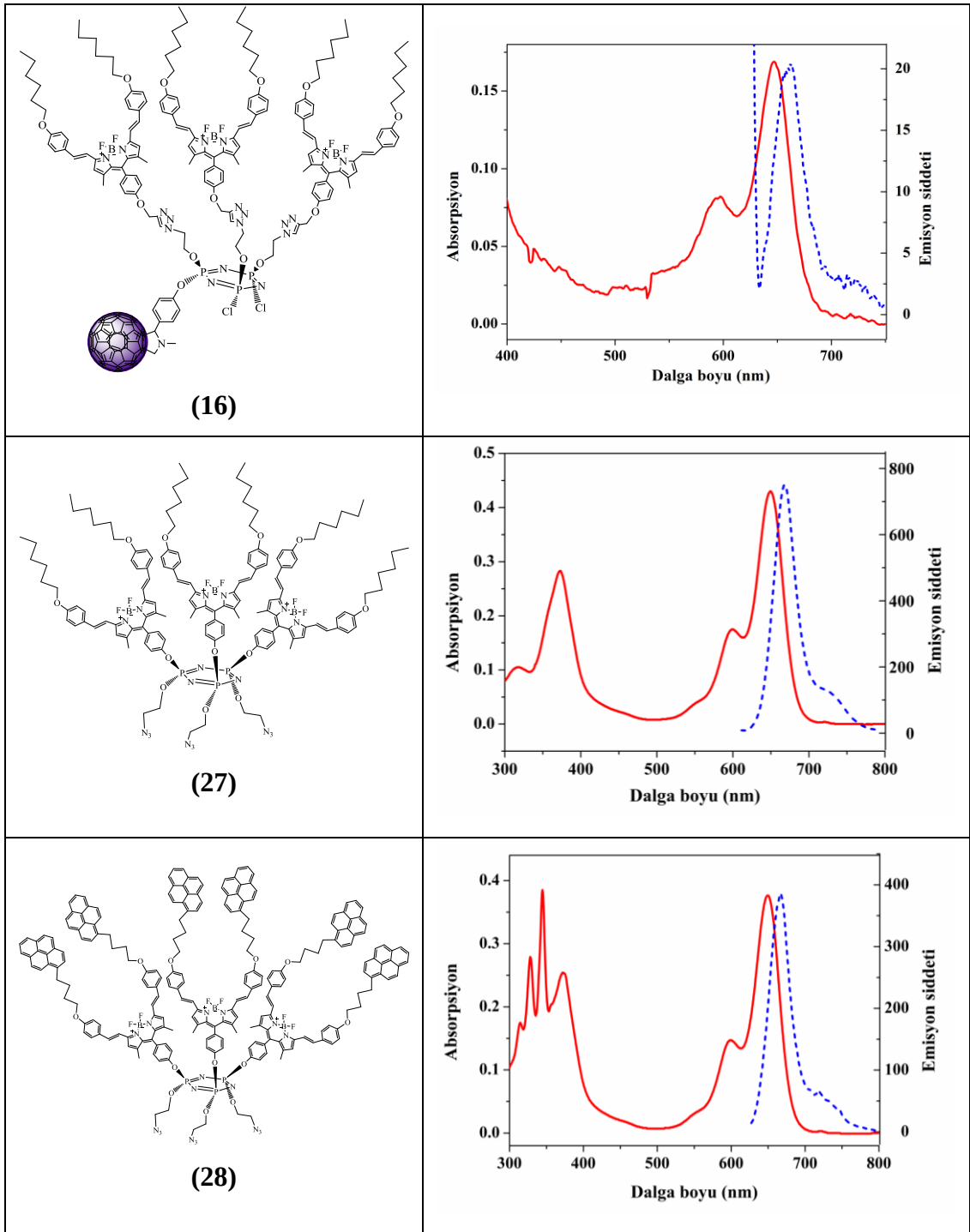
BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerine fulleren moleküllerinin bağlanması $S_0 \rightarrow S_1$ bandında küçük bir kırmızıya kaymaya sebep olmuştur. Ayrıca fulleren molekülü içeren yapıların absorbans değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Floresans ölçümlerinde moleküller UV spektrumlarının maksimum değerlerine karşılık gelen dalga boyu dikkate alınarak uyarılmıştır. BODIPY/siklotrifosfazen bileşikleri, BODIPY gruplarının tipik emisyon özelliklerini göstermektedir [90,118]. (13) bileşiğinde $S_1 \rightarrow S_0$ geçişine ait maksimum emisyon 512 nm'de gözlenirken, diğer BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerinde 660-667 nm aralığında görülmektedir. Floresans spektrumları absorpsiyon spektrumlarının ayna görüntüsü şeklindedir ve ayrıca ana emisyon bandının yanında titreşim hareketlerinden kaynaklanan omuz şeklinde bir bant yer alır. BODIPY gruplarında emisyon "Kasha'nın kuralları"na göre ilerler; yani uyarılmış haller arasında ($S_1, S_2, \dots S_n$) sadece S_1 hali floresandır [129]. Bu nedenle bileşiklerin floresans spektrumlarında tek bir emisyon bandı görülmektedir.

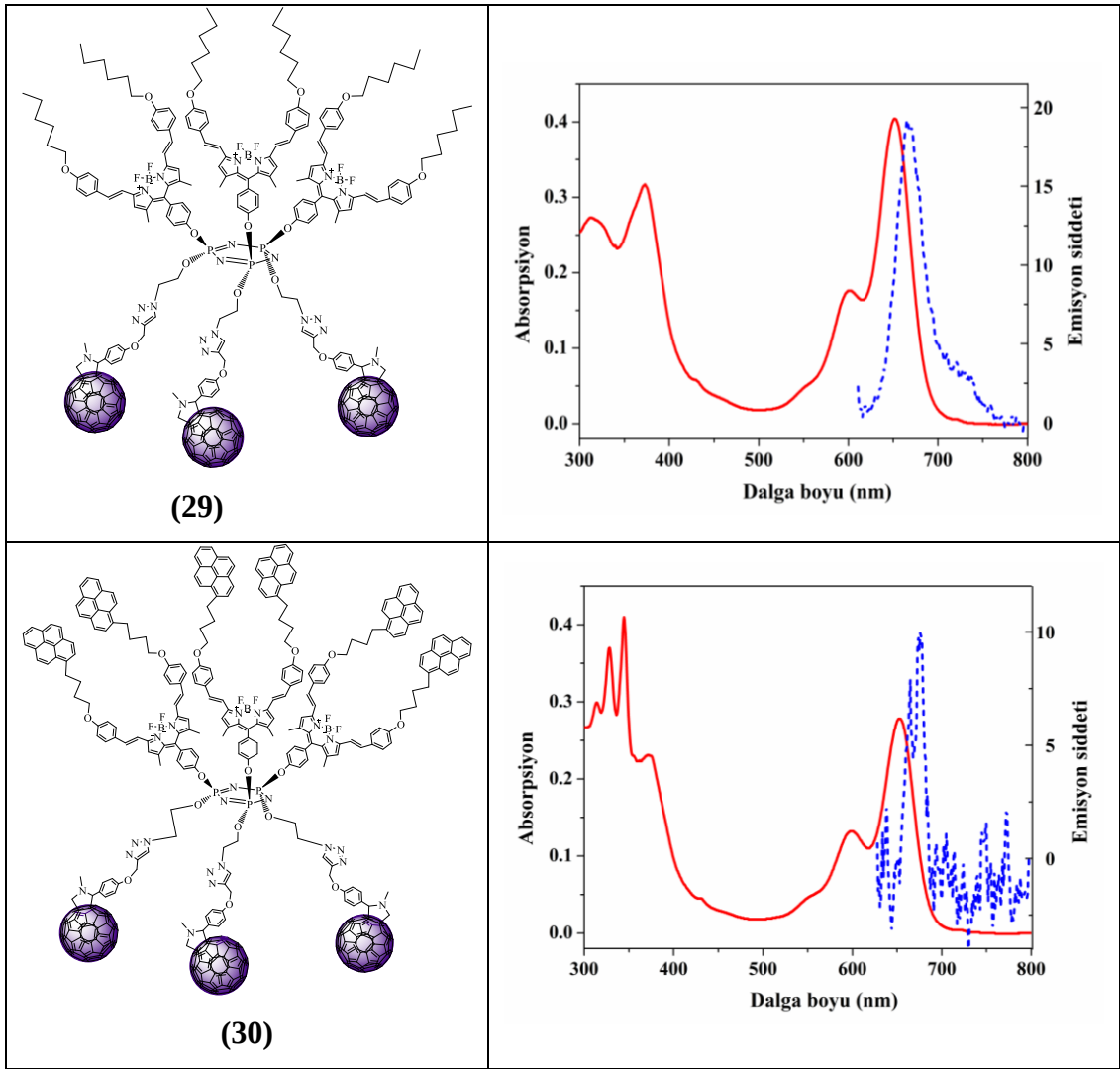
Maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları arasındaki fark alınarak elde edilen Stokes kayması değerleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.97: Bileşiklerin diklorometan içerisinde alınan absorpsiyon (düz çizgi) ve emisyon (kesikli çizgi) spektrumları.

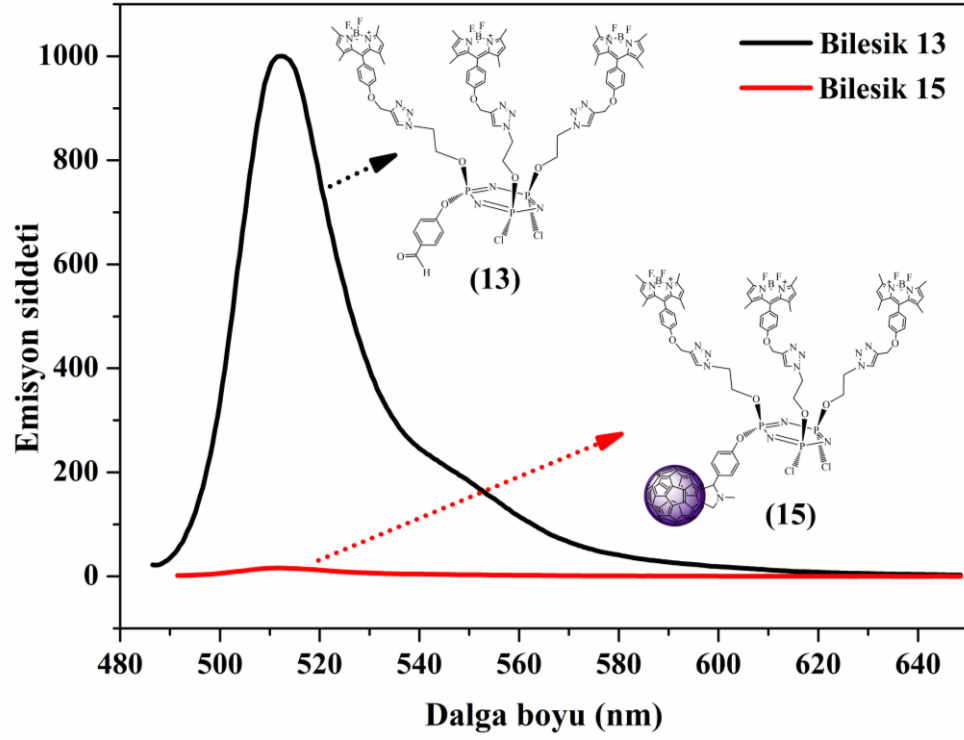


Şekil 5.97: Devam.

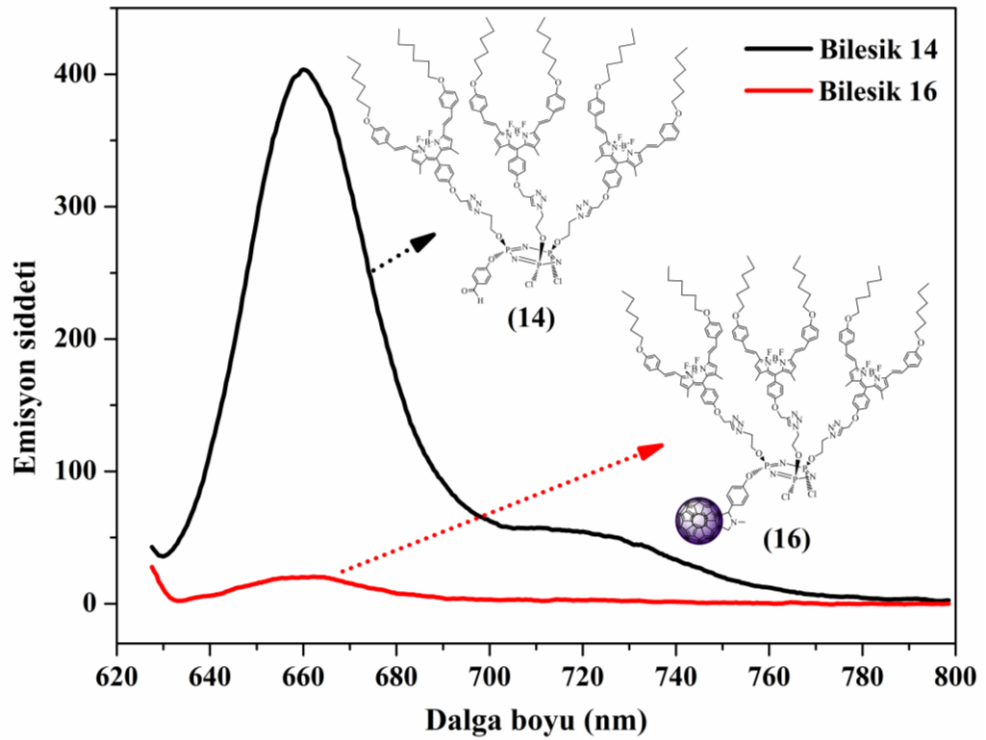


Şekil 5.97: Devam.

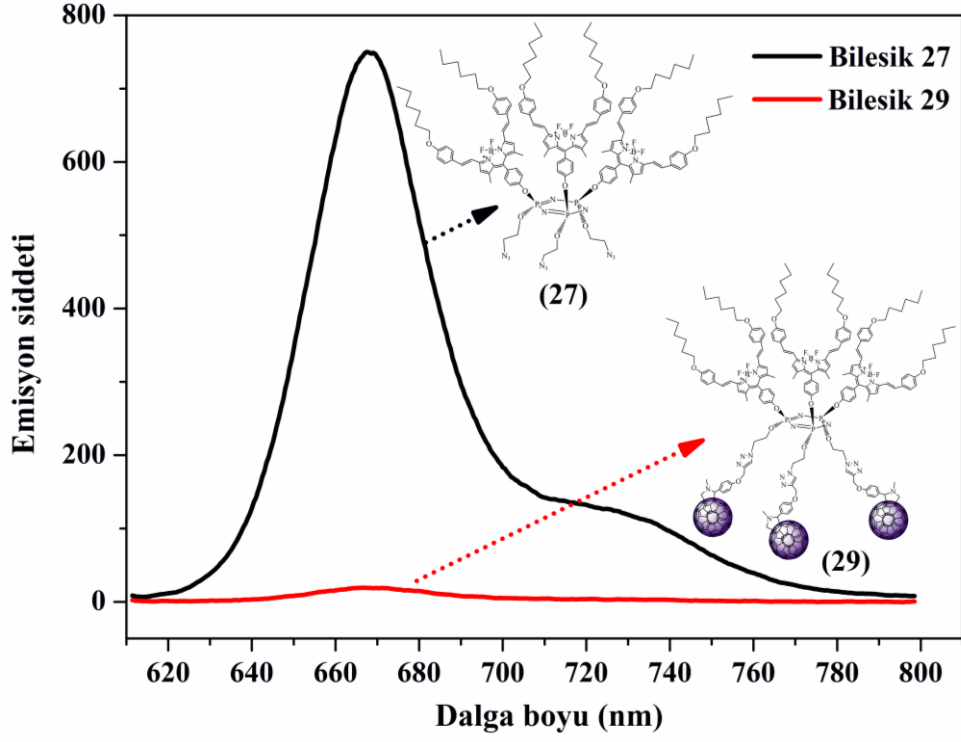
Fulleren molekülü içeren ve içermeyen bileşiklerin emisyon spektrumları aynı grafikte gösterildiğinde, süstitüe edilen fulleren moleküllerinin BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerine yapmış olduğu değişiklik açıkça görülmektedir. Bileşikler bağlı olan BODIPY gruplarından uyarıldıklarında, BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerinde BODIPY gruplarına ait güçlü bir emisyon bandı gözlenirken, BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinde emisyonun neredeyse tamamen sönümlendiği görülmektedir. Bu sonuçlar BODIPY gruplarından fulleren moleküllerine enerji/elektron transferi olduğunu göstermektedir (Şekil 5.98-5.101).



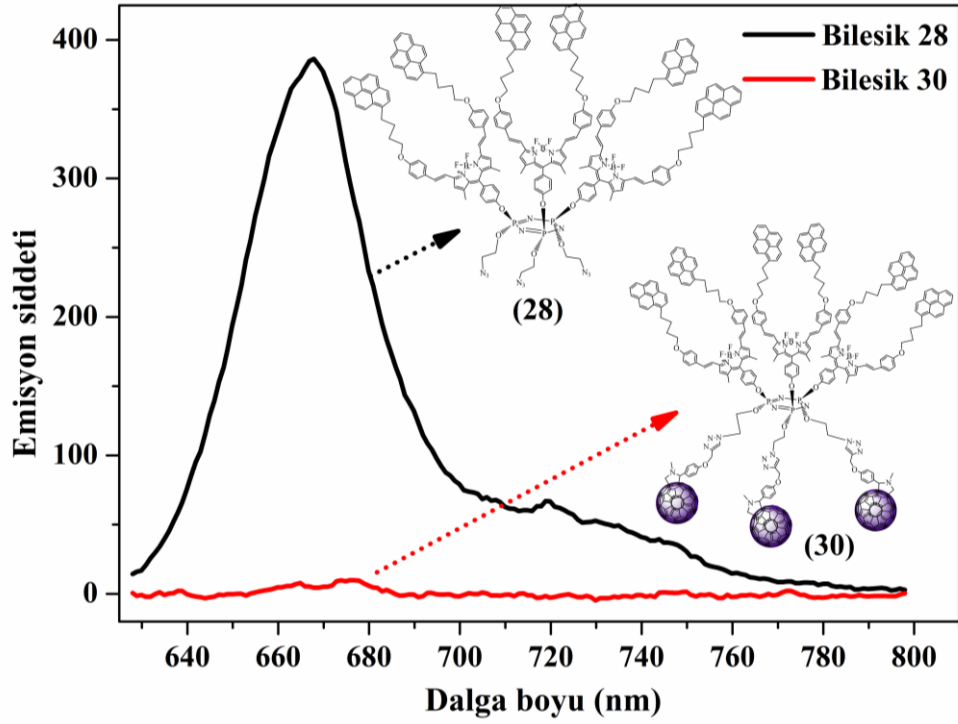
Şekil 5.98: Bileşik (13) ve (15)'in diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.



Şekil 5.99: Bileşik (14) ve (16)'nın diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.



Şekil 5.100: Bileşik (27) ve (29)'un diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.



Şekil 5.101: Bileşik (28) ve (30)'un diklorometan içerisinde alınan emisyon spektrumları.

5.2.2. Floresans Kuantum Verimi (Φ_F) ve Ömrü (τ_F)

Floresans kuantum verimi; floresans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Deneysel olarak, floresans kuantum verimi bilinen ve iyi karakterize edilmiş standart maddeler ile floresans kuantum verimi belirlenmek istenen maddenin aynı şartlar altında alınmış floresans grafiklerinden elde edilen veriler kullanılarak belirlenebilir.

Elde edilen bileşiklerin (**13-16, 27-30**) floresans kuantum verimleri; standart olarak çinko(II) ftalosiyanın dimetilsülfoksit içerisindeki ($\Phi_F = 0.2/\text{DMSO}$) [114,131] ve floreseinin 0.1N NaOH(aq) içerisindeki ($\Phi_F = 0.95/0.1\text{N NaOH}$) [113] çözeltileri kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı:

$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot n^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot n_{\text{Std}}^2} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte F ve F_{Std} sırasıyla örneğin ve standardın floresans emisyon pikinin altındaki alan; A ve A_{Std} örneğin ve standardın uyarılma dalga boyundaki absorpsiyonları; n ve n_{Std} ise sırasıyla örnek ve standardın çözülmesi için kullanılan çözücülerin kırılma indisleridir ($\mu_{\text{DMSO}} = 1.479$; $\mu_{\text{NaOH(aq)}} = 1.33$) [114,131]. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.1'de görülmektedir.

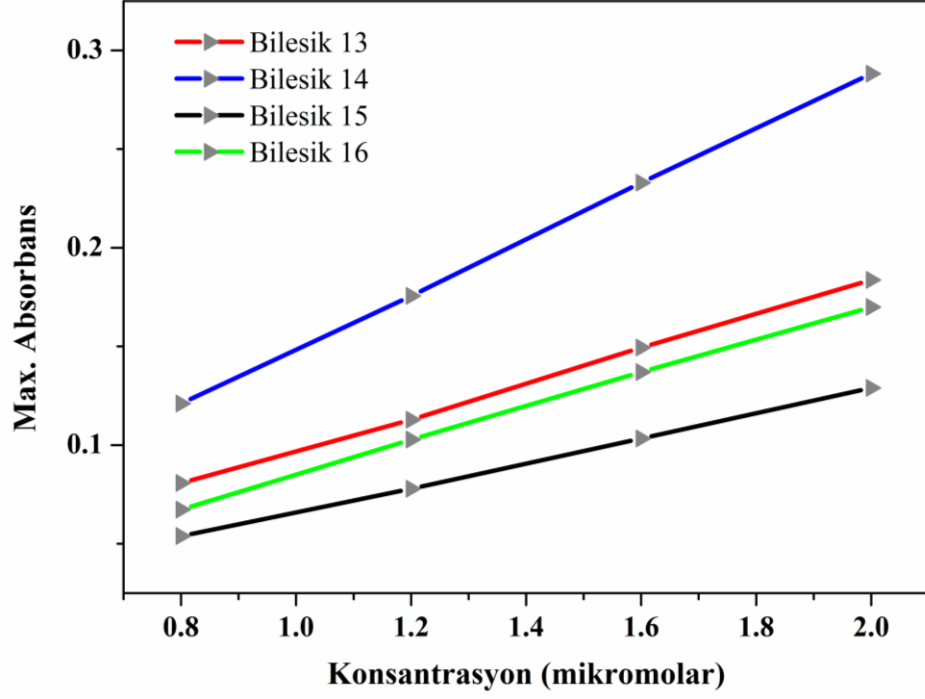
Fulleren bağlı olmayan BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerinde floresans sönümlenmediğinden, bu bileşiklerin floresans kuantum verimleri diğerlerine göre oldukça yüksektir.

Floresans ömrü bir bileşiğin emisyon ile temel hale dönmeden önce uyarılmış halde geçirdiği zamanı ifade eder. Elde edilen bileşiklerin floresans ömürleri yapılan floresans çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak "Horiba-Jobin-Yvon-SPEX Fluorolog 3-2iHR" cihazında ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

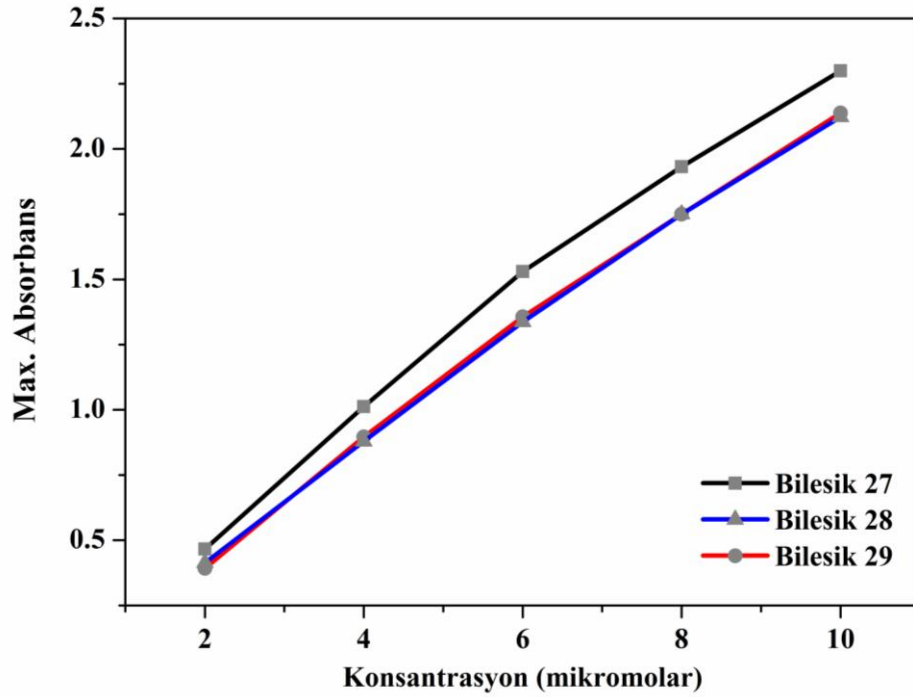
5.2.3. Molar Absorpsiyon Katsayısı

Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ); bir bileşiğin belirli bir dalga boyunda ışığı ne kadar absorpladığının ölçüsüdür. Bileşiklerin molar absorpsiyon katsayıları, konsantrasyona bağlı absorpsiyon değişim grafiğinden, Lambert-Beer eşitliği

kullanılarak hesaplandı. İlgili grafikler Şekil 5.102 ve Şekil 5.103'te, hesaplanan değerler Tablo 5.1'de verildi. Bileşik (30)'un konsantrasyonu bilinmediği için ε çalışması yapılamadı.



Şekil 5.102: (13-16) Bileşiklerinin konsantrasyona bağlı absorptans değişim grafikleri (2µ-0.8µ).

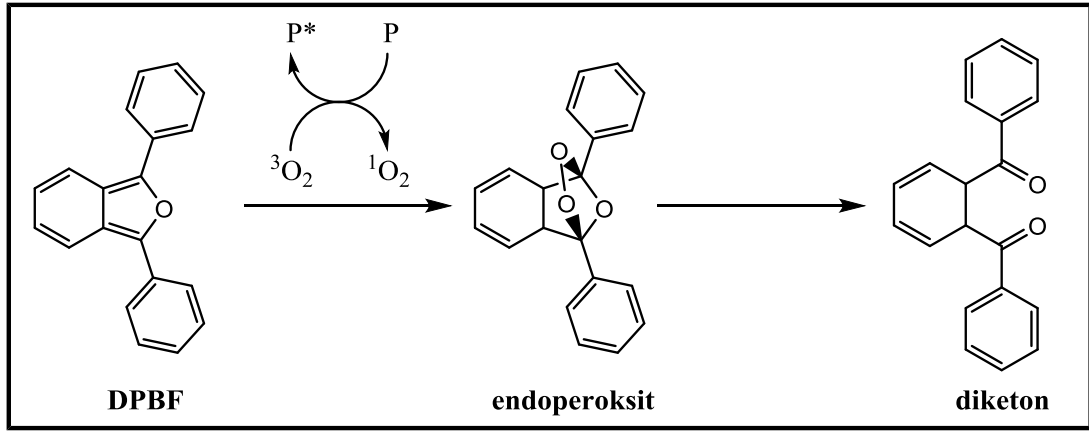


Şekil 5.103: (27-29) Bileşiklerinin konsantrasyona bağlı absorptans değişim grafikleri (10µ-2µ).

5.3. Fotokimyasal Özelliklerin Değerlendirilmesi

5.3.1. Singlet Oksijen Kuantum Verimi (Φ_Δ)

Singlet oksijen üretimi deneysel olarak 1,3-difenil izobenzofuran (DPBF) bileşiğinin 410 nm'deki absorptans değışimi izlenerek belirlenebilmektedir. Araştırılan madde ışııkla uyarıldığında singlet oksijen üretiyorsa DPBF'in oksidasyonuna sebep olur (Şekil 5.104). Oksidasyon sonucu oluşan ürünün 410 nm'de absorpsiyonu olmadığı bilinmektedir [132]. Dolayısıyla singlet oksijen varlığında DPBF'in absorptansında belirgin bir azalma meydana gelir.



Şekil 5. 104: DPBF'nin singlet oksijen varlığındaki reaksiyon mekanizması.

Tez çalışmasındaki BODIPY/siklotrifosfazen/fulleren bileşiklerinin diklorometan içerisindeki singlet oksijen üretme kapasitelerini belirlemek için tuzak molekül olarak DPBF ve referans madde olarak metilen mavisi ($\Phi_\Delta = 0.57$ /diklorometan) [58] kullanıldı. Bileşiklerin UV-vis. spektrumlarındaki maksimum absorpsiyon dalga boyları dikkate alınarak ölçümlerde kullanılacak ışık kaynakları belirlendi (13 ve 15 bileşikleri için yeşil led ışık; diğer bileşikler için kırmızı led ışık). Fotoduyarlayıcı madde ve DPBF'yi birlikte içeren çözelti, seçilen ışık kaynağı ile belirli zaman aralıklarında uyarıldı ve her uyarma sonunda çözeltinin UV spektrumu kaydedildi.

Sonuçta BODIPY gruplarına ait absorptans değeriinde herhangi bir değışiklik olmazken, DPBF'in 415 nm'deki absorptans değeriinin her uyarma sonunda düzenli olarak azaldığı görülmektedir (Şekil 5.105, 5.106). DPBF' nin yapısı singlet oksijen

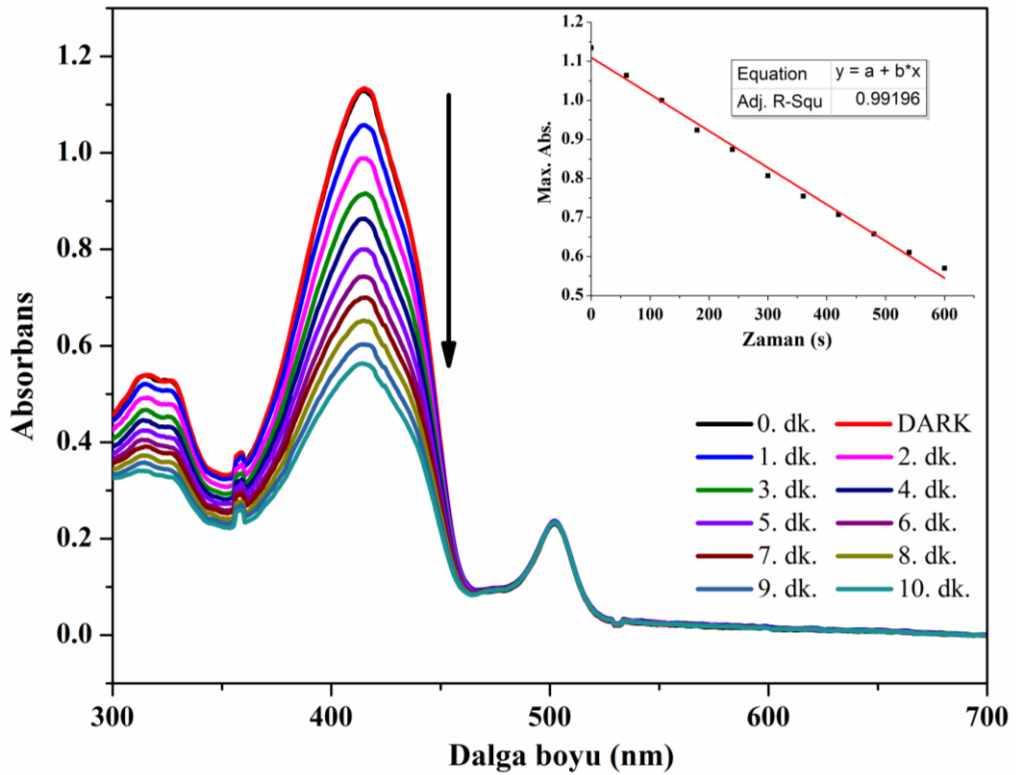
varlığında bozulduğundan, DPBF'ye ait absorbands spektrumundaki düşüş bileşiklerin uygun dalga boyunda bir ışıkla uyarıldığında singlet oksijen üretebildiğini göstermektedir.

DPBF'nin 415 nm'deki absorbands değerlerinin zamana karşı grafiği çizildi. Benzer ölçümler metilen mavisi için tekrarlandı ve aşağıdaki formül kullanılarak bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimleri hesaplandı:

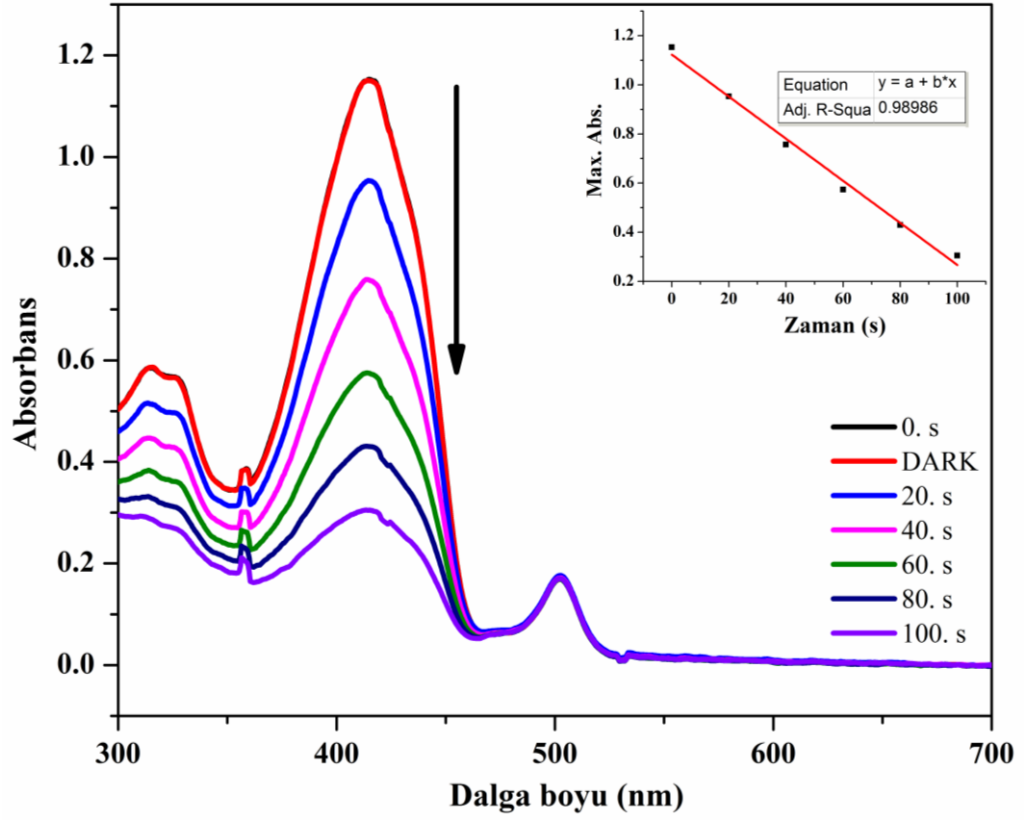
$$\varphi_{\Delta}(bilesik) = \varphi_{\Delta}(ref) \left[\frac{k(bilesik)}{k(ref)} \right] \left[\frac{F(ref)}{F(bilesik)} \right] \left[\frac{PF(ref)}{PF(bilesik)} \right] \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte;

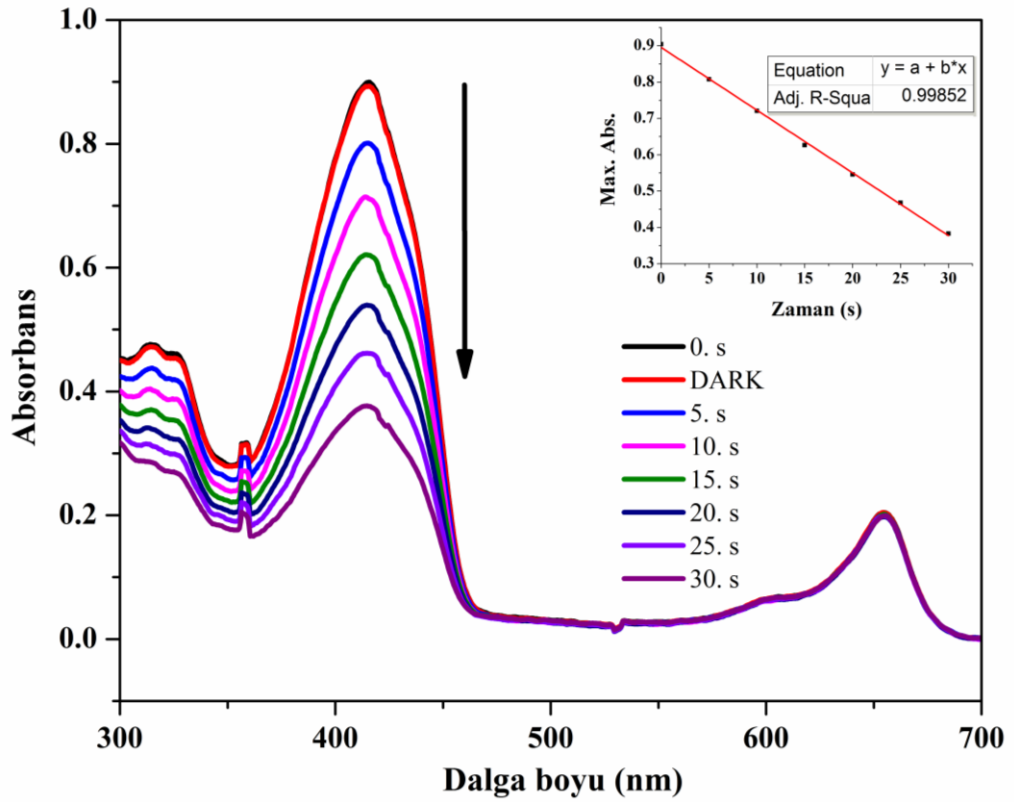
- Φ_{Δ} : singlet oksijen kuantum verimini;
- k : slope değerini (absorbansın zamana karşı çizilen grafiğinden bulunur);
- F : absorbands düzeltme faktörünü ($F = 1 - 10^{-OD}$; OD: uyarıldığı dalga boyundaki absorbands değeri) ve
- PF : ışık kaynağının cm^2 ye gönderdiği güç miktarını ifade eder [114].



Şekil 5.105: DPBF'nin (13) bileşiği varlığında absorbands düşüş grafiği.



Şekil 5.106: DPBF'nin (15) bileşiği varlığında absorbans düşüş grafiği.



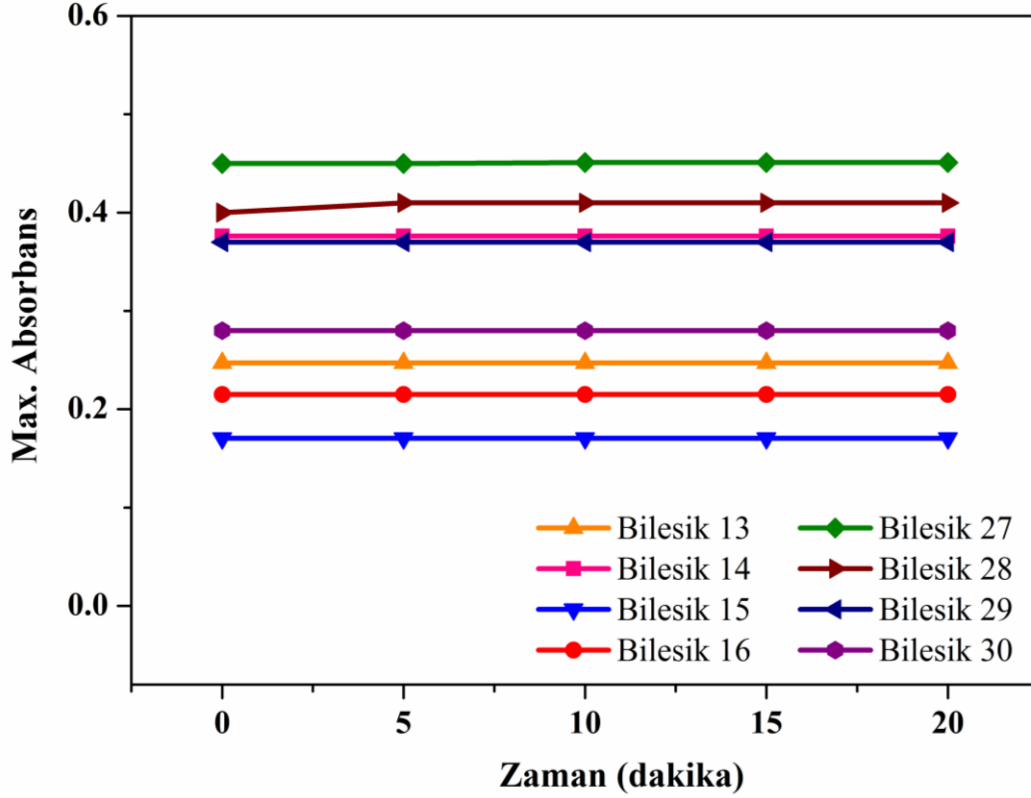
Şekil 5.107: DPBF'nin metilen mavisi varlığında absorbans düşüş grafiği.

Bileşiklerin singlet oksijen ölçüm grafikleri şekil olarak benzerlik gösterdiğinden, bu bölümde sadece bileşik **(13)** ve bileşik **(15)** ile, bunlarla aynı şartlarda çalışılan metilen mavisinin grafikleri verilmiştir. Diğer bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimlerine ait sonuçlar Tablo 5.1'de görülmektedir.

Fulleren moleküllerinin singlet oksijen üretimine etkisini görebilmek amacı ile elde edilen sonuçlar BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri ile karşılaştırıldı. BODIPY/siklotrifosfazen bileşiklerine fulleren moleküllerinin bağlanması ile bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimlerinin arttığı görülmektedir (Tablo 5.1). Bu sonuçlardan fulleren moleküllerinin sistemler arası geçişi artırdığı söylenebilir. Ayrıca üç tane fulleren molekülü içeren bileşiklerin kuantum verimleri aynı BODIPY gruplarına sahip ve tek fullerenli bileşiklere göre daha yüksektir. Buna göre sistemler arası geçişin **(29)** bileşiğinde **(16)** bileşiğine göre daha etkili olduğu ve fulleren sayısıyla birlikte arttığı düşünülebilir.

5.3.2. Fotokararlılık

Bileşiklerin fotokararlılıkları diklorometan içerisinde ve singlet oksijen ölçüm deneyi koşulları altında incelendi. **(13)** ve **(15)** bileşikleri yeşil led ışık ile, diğer bileşikler kırmızı led ışık ile 20 dakika boyunca uyarıldı ve her 5 dakikada bir absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Uyarılma sonucunda bileşiklerin Q bandında meydana gelen değişim incelendi ve ilgili absorbans değerinde herhangi bir değişiklik olmadığı görüldü (Şekil 5.108). Bu sonuçlar ışığında bileşiklerin singlet oksijen ölçüm deneyi koşulları altında kararlı olduğu, deney süresince fotoduyarlayıcının aktivitesinin korunduğu söylenebilir.



Şekil 5.108: Bilesiklerin uygun dalga boyunda ışıkla 20 dakika boyunca uyarıldığında absorbans değişim grafikleri.

Tablo 5.1: Bilesiklerin (13-16, 27-30) fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri.

Bilesik	* Φ_F	** Φ_{Δ}	*** τ_F (ns)	**** ϵ , $10^4 (M^{-1} cm^{-1})$	Absorpsiyon Dalga boyu λ_{ab} (nm)	Emisyon Dalga boyu λ_{em} (nm)	Stoke's Kayması (nm)
13	39%	8%	3.92	8.6	501	512	11
14	10%	4%	1.88	13.9	646	660	14
15	1%	70%	^a	6.3	501	513	12
16	1%	20%	^a	8.6	646	661	15
27	68%	5%	0.63	23	649	667	18
28		7%		21	649	667	18
29	1.8%	28%	^a	22	652	668	16
30	^b	37%	^b		652	675	23

* Floresans kuantum verimi

** Singlet oksijen kuantum verimi

*** Floresans ömrü

**** Molar absorpsiyon katsayısı

^a nanosaniye seviyesinin altında

^b konsantrasyon bilinmediği için çalışılmadı

6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Triplet foto duyarlaştırıcı bileşikler foto kataliz, fotodinamik terapi, foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretimi, foton dönüşümlü triplet-triplet sönmelenme gibi birçok önemli uygulama alanında kullanılabilir olduğundan, bu tip foto duyarlaştırıcıların sentezi akademik ve endüstriyel alanda büyük ilgi çekmektedir. Foto duyarlaştırıcı maddelerde triplet uyarılmış halin veriminin artması için bileşikte sistemler arası geçişin etkili olması istenir. Bu amaçla günümüzde triplet foto duyarlaştırıcı bileşiklerin sentezinde, etkili ISC özelliğine sahip olduğu bilinen Pt(II), Ir (III) veya iyot/ brom gibi ağır atomlar içeren bileşikler tercih edilir. Ancak ağır atom içeren bileşiklerin çeşitli dezavantajları olmasından dolayı son yıllarda ağır atom içermeyen triplet foto duyarlaştırıcı bileşiklerin geliştirilmesi üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Bu tez çalışmasında, ağır atom içermeyen triplet foto duyarlaştırıcı olarak kullanılmak üzere, BODIPY, siklotrifosfazen ve fullerenden oluşan yeni bileşikler sentezlendi. Sentezlenen tüm ürünlerin (1-30) yapıları; saflaştırma işlemlerinin ardından, kütle spektrometresi, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi teknikleri ile yapılan incelemelerden elde edilen verilerin kullanılmasıyla aydınlatıldı.

Hazırlanan BODIPY-siklotrifosfazen ve BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri UV-Vis. ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelendi. BODIPY-siklotrifosfazen ve BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin görünür ve yakın-IR bölgede güçlü absorpsiyon bantlarına sahip oldukları görüldü. Bu bileşiklerin yüksek molar absorpsiyon katsayılarına sahip olmaları da güçlü absorpsiyon bantlarının oluşumu ile uyumludur. BODIPY-siklotrifosfazen bileşiklerinde (11, 13, 14, 18, 19, 21, 27, 28) BODIPY gruplarından kaynaklı güçlü emisyon bantları gözlenirken, yapıya fullerene bağlandıktan sonra floresansın neredeyse tamamen sönmeliendiği görüldü. Bu sonuçlar BODIPY gruplarının enerjisinin fullerene molekülüne aktarıldığını göstermektedir ve aynı moleküldeki BODIPY gruplarından fullerene molekülüne molekül içi enerji transferinin olduğu söylenebilir.

Bu tez çalışması kapsamında ilk kez sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin diklorometandaki singlet oksijen üretme kapasiteleri belirlendi, fullerene molekülünün singlet oksijen üretimine etkisini görmek amacı ile elde

edilen sonuçlar yine bu tez çalışması kapsamında sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen bileşiklerinin singlet oksijen kuantum verimleri ile karşılaştırıldı. BODIPY-siklotrifosfazen bileşiklerine fulleren moleküllerinin bağlanması ile bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimlerinin arttığı görüldü. Bulunan bu sonuçlara göre fulleren moleküllerinin sistemler arası geçişi artırdığı görülmektedir. Ayrıca üç adet fulleren molekülü içeren bileşiklerin kuantum verimleri, aynı BODIPY gruplarına sahip ve tek fullerenli bileşiklere göre daha yüksektir. Buna göre sistemler arası geçişin **(29)** bileşiğinde **(16)** bileşiğine göre daha etkili olduğu ve fulleren sayısı ile birlikte arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; bileşiklerin singlet oksijen kuantum verimleri BODIPY gruplarının kimyasal yapısına ve yapıya bağlanan fulleren sayısına göre değişmektedir.

Ağır atom içermeyen triplet foto duyarlaştırıcı adayları olarak tez kapsamında sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin uygun dalga boyunda bir ışıkla uyarıldıklarında DPBF varlığında singlet oksijen ürettikleri görüldü. Bu bileşiklerin, foto duyarlaştırılmış singlet oksijen üretimi haricinde triplet foto duyarlaştırıcıların kullanıldığı foto kataliz, fotodinamik terapi, triplet-triplet sönmelenme reaksiyonları, moleküler problemlerin hazırlanması gibi diğer uygulama alanlarında da kullanılma potansiyelleri vardır.

Tasarımları ve sentezleri bakımından tamamen yeni olan ve ilk kez bu tez çalışması kapsamında sentezlenen BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşikleri literatüre kazandırılmıştır. Tez kapsamında elde edilen bileşiklerin sentezleri, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalardan elde edilen sonuçların kullanılmasıyla hazırlanan makaleler SCI kapsamındaki "Dyes and Pigments" dergisinde yayınlanmıştır [133, 134].

KAYNAKLAR

- [1] DiSalle B. F., Bernhard S., (2011), "Orchestrated Photocatalytic Water Reduction Using Surface-Adsorbing Iridium Photosensitizers", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (31), 11819-11821.
- [2] Prier C. K., Rankic D. A., MacMillan D. W. C., (2013), "Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis", *Chemical Reviews*, 113, 5322-5363.
- [3] Liu Q., Li Y.-N., Zhang H.-H., Chen B., Tung C.-H., Wu L.-Z., (2012), "Reactivity and Mechanistic Insight into Visible-Light-Induced Aerobic Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction by Organophotocatalysts", *Chemistry-A European Journal*, 18, 620-627.
- [4] Yukruk F., Dogan A. L., Canpinar H., Guc D., Akkaya E. U., (2005), "Water-Soluble Green Perylenediimide (PDI) Dyes as Potential Sensitizers for Photodynamic Therapy", *Organic Letters*, 7, 2885-2887.
- [5] Awuah S. G., You Y., (2012), "Boron dipyrromethene (BODIPY)-based photosensitizers for photodynamic therapy", *RSC Advances*, 2, 11169-11183.
- [6] Zhao J., Wu W., Sun J., Guo S., (2013), "Triplet photosensitizers: from molecular design to applications", *Chemical Society Reviews*, 42, 5323-5351.
- [7] Yang Y., Guo Q., Chen H., Zhou Z., Guo Z., Shen Z., (2013), "Thienopyrrole-expanded BODIPY as a potential NIR photosensitizer for photodynamic therapy", *Chemical Communications*, 49, 3940-3942.
- [8] Takizawa S., Aboshi R., Murata S., (2011), "Photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene with iridium complexes as singlet oxygen sensitizers", *Photochemical Photobiological Sciences*, 10, 895-903.
- [9] Schmitt F., Freudenreich J., Barry N. P. E., Juillerat-Jeanneret L., Süss-Fink G., Therrien B., (2012), "Organometallic Cages as Vehicles for Intracellular Release of Photosensitizers", *Journal of the American Chemical Society*, 134, 754-757.
- [10] Gatri R., Ouerfelli I., Efrit M. L., Serein-Spirau F., Lere-Porte J.-P., Valvin P., Roisnel T., Bivaud S., Akdas-Kilig H., Fillaut J.-L., (2014), "Supramolecular Ruthenium-Alkynyl Multicomponent Architectures: Engineering, Photophysical Properties, and Responsiveness to Nitroaromatics", *Organometallics*, 33, 665-676.
- [11] Zhao J., Ji S., Guo H., (2011), "Triplet-triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields", *RSC Advances*, 1, 937-950.

- [12] Gartner F., Denurra S., Losse S., Neubauer A., Boddien A., Gopinathan A., Spannenberg A., Junge H., Lochbrunner S., Blug M., Hoch S., Busse J., Gladiali S., (2012), "Synthesis and Characterization of New Iridium Photosensitizers for Catalytic Hydrogen Generation from Water", *Chemistry-A European Journal*, 18, 3220-3225.
- [13] Wang W.-G., Wang F., Wang H.-Y., Tung C.-H., Wu L.-Z., (2012), "Electron transfer and hydrogen generation from a molecular dyad: platinum(II) alkynyl complex anchored to [FeFe] hydrogenase subsite mimic", *Dalton Transactions*, 41, 2420-2426.
- [14] Kochevar I. E., Redmond R. W., (2000), "Photosensitized Production of Singlet Oxygen", *Methods in Enzymology*, 319, 20-28.
- [15] Gut A., Lapok L., Drelinkiewicz D., Pedzinski T., Marciniak B., Nowakowska M., (2018), "Visible-Light Photoactive, Highly Efficient Triplet Sensitizers Based on Iodinated Aza-BODIPYs: Synthesis, Photophysics and Redox Properties", *Chemistry-An Asian Journal*, 13, 55-65.
- [16] Tanielian C., Mechin R., Seghrouchni R., Schweitzer C., (2000), "Mechanistic and kinetic aspects of photosensitization in the presence of oxygen", *Photochemical Photobiological Sciences*, 71, 12-19.
- [17] Plaetzer K., Krammer B., Berlanda J., Berr F., Kiesslich T., (2009), "Photophysics and photochemistry of photodynamic therapy: fundamental aspects", *Lasers in Medical Science*, 24, 259-268.
- [18] Zhao J., Chen K., Hou Y., Che Y., Liu L., Jia D., (2018), "Recent progress in heavy atom-free organic compounds showing unexpected intersystem crossing (ISC) ability", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 16, 3692-3701.
- [19] Huang L., Yu X., Wu W., Zhao J., (2012), "Styryl Bodipy-C₆₀ Dyads as Efficient Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers", *Organic Letters*, 14, 2594-2597.
- [20] Guo S., Xu L., Xu K., Zhao J., Küçüköz B., Karatay A., Yaglioglu H. G., Hayvali M., Elmali A., (2015), "Bodipy-C₆₀ triple hydrogen bonding assemblies as heavy atom-free triplet photosensitizers: preparation and study of the singlet/triplet energy transfer", *Chemical Science*, 6, 3724-3737.
- [21] Yang P., Wu W., Zhao J., Huang D., Yi X., (2012), "Using C₆₀-bodipy dyads that show strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states as organic triplet photosensitizers for triplet-triplet annihilation upconversion", *Journal of Materials Chemistry*, 22, 20273-20283.
- [22] Ulrich G., Ziesel R., Harriman A., (2008), "The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 1184-1201.

- [23] Loudet A., Burgess K., (2007), "BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties", *Chemical Reviews*, 107, 4891-4932.
- [24] Boens N., Leen V., Dehaen W., (2012), "Fluorescent indicators based on BODIPY", *Chemical Society Reviews*, 41, 1130-1172.
- [25] Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F., (2012), "Luminescent chemodosimeters for bioimaging", *Chemical Reviews*, 113, 192-270.
- [26] Terazono Y., Kodis G., Liddell P. A., Garg V., Moore T. A., Moore A. L., Gust D., (2009), "Multiantenna Artificial Photosynthetic Reaction Center Complex", *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 7147-7155.
- [27] 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.
- [28] Mark J. E., Allcock H. R., West R., (1992), *Inorganic polymers.*: Prentice Hall; Englewood Cliffs, NJ.
- [29] Okutan E., Çoşut B., Kayıran S. B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2014), "Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotriphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes", *Polyhedron*, 67, 344-350.
- [30] Rao M. R., Bolligarla R., Butcher R. J., Ravikanth M., (2010), "Hexa Boron-Dipyrromethene Cyclotriphosphazenes: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties", *Inorganic Chemistry*, 49, 10606-10616.
- [31] Çoşut B., (2014), "Highly efficient energy transfer in BODIPYepyrrene decorated cyclotriphosphazene", *Dyes and Pigments*, 100, 11-16.
- [32] El-Khouly E. M., Fukuzumi S., D'Souza F., (2014), "Photosynthetic Antenna–Reaction Center Mimicry by Using Boron Dipyrromethene Sensitizers", *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 15, 30-47.
- [33] Liu J.-Y., El-Khouly M. E., Fukuzumi S., Ng D. K. P., (2011), "Photoinduced Electron Transfer in a Distyryl BODIPY–Fullerene Dyad", *Chemistry-An Asian Journal*, 6, 174-179.
- [34] Liu J.-Y., El-Khouly M. E., Fukuzumi S., Ng D. K. P., (2012), "Photoinduced Electron Transfer in a Ferrocene–Distyryl BODIPY Dyad and a Ferrocene–Distyryl BODIPY–C₆₀ Triad", *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 13, 2030-2036.
- [35] Bandi V., El-Khouly M. E., Ohkubo K., Nesterov V. N., Zandler M. E., Fukuzumi S., D'Souza F., (2013), "Excitation-Wavelength-Dependent, Ultrafast Photoinduced Electron Transfer in Bisferrocene/BF₂-Chelated-

Azadipyrromethene/Fullerene Tetrads", *Chemistry-A European Journal*, 19, 7221-7230.

- [36] Ziessel R., Allen B. D., Rewinska D. B., Harriman A., (2009) "Selective Triplet-State Formation during Charge Recombination in a Fullerene/Bodipy Molecular Dyad", *Chemistry-A European Journal*, 15, 7382-7393.
- [37] Shi W. J., El-Khouly M. E., Ohkubo K., Fukuzumi S., Ng D. K. P., (2013), "Photosynthetic Antenna-Reaction Center Mimicry with a Covalently Linked Monostyryl Boron-Dipyrromethene–Aza-Boron-Dipyrromethene–C₆₀ Triad", *Chemistry-A European Journal*, 19, 11332-11341.
- [38] D'Souza F., Amin A. N., El-Khouly M. E., Subbaiyan N. K., Zandler M. E., Fukuzumi S., (2012), "Control over Photoinduced Energy and Electron Transfer in Supramolecular Polyads of Covalently linked azaBODIPY-Bisporphyrin 'Molecular Clip' Hosting Fullerene", *Journal of the American Chemical Society*, 134, 654-664.
- [39] Bandi V., Das S. K., Awuah S. G., You Y., D'Souza F., (2014), "Thieno-Pyrrole-Fused 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene–Fullerene Dyads: Utilization of Near-Infrared Sensitizers for Ultrafast Charge Separation in Donor–Acceptor Systems", *Journal of the American Chemical Society*, 136, 7571-7574.
- [40] Bandi V., Gobeze H. B., Karr P. A., D'Souza F., (2014), "Preferential Through-Space Charge Separation and Charge Recombination in V-Type Configured Porphyrin–azaBODIPY–Fullerene Supramolecular Triads", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 18969-18982.
- [41] Bandi V., El-Khouly M. E., Ohkubo K., Nesterov V. N., Zandler M. E., Fukuzumi S., D'Souza F., (2014), "Bisdonor–azaBODIPY–Fullerene Supramolecules: Syntheses, Characterization, and Light-Induced Electron-Transfer Studies", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 2321-2332.
- [42] Huang L., Cui X., Therrien B., Zhao J., (2013), "Energy-Funneling-Based Broadband Visible-Light-Absorbing Bodipy–C₆₀ Triads and Tetrads as Dual Functional Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers for Photocatalytic Organic Reactions", *Chemistry-A European Journal*, 19, 17472-17482.
- [43] Huang L., Zhao J., (2013), "C₆₀-Bodipy dyad triplet photosensitizers as organic photocatalysts for photocatalytic tandem oxidation/[3+2] cycloaddition reactions to prepare pyrrolo[2,1-a]isoquinoline", *Chemical Communications*, 49, 3751-3753.
- [44] Wu W., Zhao J., Sun J., Guo S., (2012), "Light-Harvesting Fullerene Dyads as Organic Triplet Photosensitizers for Triplet–Triplet Annihilation Upconversions", *The Journal of Organic Chemistry*, 77, 5305-5312.

- [45] Çoşut B., Yeşilot S., Durmuş M., Kılıç A., (2013), "Synthesis and fluorescence properties of hexameric and octameric subphthalocyanines based cyclic phosphazenes", *Dyes and Pigments*, 98, 442-449.
- [46] Çoşut B., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2011), "Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", *Inorganica Chimica Acta*, 366, 161-172.
- [47] Liebig J., (1834), "Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff – Nachtrag", *Annalen Chemistry*, 11, 139-151.
- [48] Gerhardt C., (1846), *Ann. Chim. Phys.*, 18(3), 188.
- [49] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of Chemical Society*, 17, 225-237.
- [50] Wichelhaus H., (1870), "Ueber Chlorphosphorstickstoff", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 3, 163-166.
- [51] Stokes H. N., (1895), "Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 28, 437-439.
- [52] Stokes H. N., (1896), "On Trimetaphosphimic Acid and its Decomposition-Products", *American Chemical Journal*, 18, 629-663.
- [53] Stokes H. N., (1897), "On the Chloronitrides of Phosphorus (II)", *American Chemical Journal*, 19, 782-796.
- [54] Stokes H. N., (1898), *American Chemical Journal*, 20, 740.
- [55] Shenck R., Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I)", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 57B, 1343-1355.
- [56] Hussain M., El-Zohry A. M., Gobeze H. B., Zhao J., D'Souza F., Mohammed O. F., (2018), "Intramolecular Energy and Electron Transfers in Bodipy Naphthalenediimide Triads", *The Journal of Physical Chemistry A*, 122, 6081-6088.
- [57] Zampetti A., Minotto A., Squeo B. M., Gregoriou V. G., Allard S., Scherf U., Chochos C. L., Cacialli F., (2017), "Highly Efficient Solid-State Near-infrared Organic Light-Emitting Diodes incorporating A-D-A Dyes based on α,β -unsubstituted "BODIPY" Moieties", *Scientific Reports*, 7, 1611.
- [58] Zou J., Yin Z., Ding K., Tang Q., Li J., Si W., Shao J., Zhang Q., Huang W., Dong X., (2017), "BODIPY Derivatives for Photodynamic Therapy: Influence of Configuration versus Heavy Atom Effect", *ACS Applied Materials Interfaces*, 9, 32475-32481.

- [59] Şenkuytu E., Eçik E. T., (2017), "Octa-BODIPY derivative dendrimeric cyclotetraphosphazenes; photophysical properties and fluorescent chemosensor for Co^{2+} ions", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 863-870.
- [60] Tanrıverdi-Eçik E., Özcan E., Kandemir H., Şengül I. F., Coşut B., (2017), "Light harvesting systems composed of carbazole based subphthalocyanine-BODIPY enhanced with intramolecular fluorescence resonance energy transfer (FRET)", *Dyes and Pigments*, 136, 441-449.
- [61] Tümay S. O., Okutan E., Sengul I. F., Özcan E., Kandemir H., Doruk T., Çetin M., Coşut B., (2016), "Naked-eye fluorescent sensor for Cu (II) based on indole conjugate BODIPY dye", *Polyhedron*, 117, 161-171.
- [62] Erten-Ela S., Yilmaz M. D., Icli B., Dede Y., Icli S., Akkaya E. U., (2008), "A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells", *Organic Letters*, 10, 3299-3302.
- [63] Eçik E. T., Kazan H. H., Sengul I. F., Kandemir H., Coşut B., (2019), "Meso-piperidine linked bodipys: Synthesis, fluorescent properties and biological evaluation", *Journal of Luminescence*, 205, 258-264.
- [64] Kamkaew A., Lim S. H., Lee H. B., Kiew L. V., Chungc L. Y., Burgess K., (2013), "BODIPY dyes in photodynamic therapy", *Chemical Society Reviews*, 42, 77-88.
- [65] Turksoy A., Yildiz D., Akkaya E. U., (2019), "Photosensitization and controlled photosensitization with BODIPY dyes", *Coordination Chemistry Reviews*, 379, 47-64.
- [66] Ni Y., Wu J., (2014), "Far-red and near infrared BODIPY dyes: synthesis and applications for fluorescent pH probes and bio-imaging", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12, 3774-3791.
- [67] Jiao C., Huang K. W., Wu J., (2011) "Perylene-Fused BODIPY dye with near-ir absorption/emission and high photostability", *Organic Letters*, 13, 632-635.
- [68] Zhao W., Carreira E. M., (2005), "Conformationally restricted Aza-Bodipy: a highly fluorescent, stable, near-infrared-absorbing dye", *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 1677-1679.
- [69] Umezawa K., Nakamura Y., Makino H., Citterio D., Suzuki K., (2008), "Color-tunable fluorescent dyes in the visible-near-infrared region", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 1550-1551.
- [70] Dhokale B., Jadhav T., Mobin S. M., Misra R., (2015), "Meso enyne substituted BODIPYs: synthesis, structure and properties", *Dalton Transactions*, 44, 15803-15812.

- [71] Dhokale B., Jadhav T., Mobin S. M., Misra R., (2016), "Tetracyanobutadiene functionalized ferrocenyl BODIPY dyes", *Dalton Transactions*, 45, 1476-1483.
- [72] Paddor M., Gautam R., Rout Y., Misra R., (2017), "Donor-acceptor phenothiazine functionalized BODIPYs", *Dyes and Pigments*, 146, 368-373.
- [73] Patalag L. J., Ulrichs J. A., Jones P. G., Werz D. B., (2017), "Decorated BODIPY Fluorophores and Thiol-Reactive Fluorescence Probes by an Aldol Addition", *Organic Letters*, 19, 2090-2093.
- [74] Hirsch A., (1994), "The Chemistry of Fullerenes", Thieme Medical Publishers: New York.
- [75] Minois P., Bayardon J., Meunier-Prest R., Juge S., (2017), "[60]Fullerene L-Amino Acids and Peptides: Synthesis under Phase-Transfer Catalysis Using a Phosphine-Borane Linker. Electrochemical Behavior", *The Journal of Organic Chemistry*, 82, 11358-11369.
- [76] Hirsch A., Brettreich M., (2005), "Fullerenes", Wiley-VCH, Weinheim.
- [77] Diederich F., Thilgen C., (1996), "Covalent Fullerene Chemistry", *Science*, 271, 317-324.
- [78] Thilgen C., Diederich F., (2006), "Structural Aspects of Fullerene Chemistry – A Journey through Fullerene Chirality", *Chemical Reviews*, 106, 5049-5135.
- [79] Matsuo Y., Nakamura E., (2008), "Selective Multiaddition of Organocopper Reagents to Fullerenes", *Chemical Reviews*, 108, 3016-3028.
- [80] Champeil E., Crean C., Larraya C., Pescitelli G., Proni G., Ghosez L., (2008), "Functionalization of C₆₀ via organometallic reagents", *Tetrahedron*, 64, 10319-10330.
- [81] Tuktarov A. R., Dzhemilev U. M., (2010), "Diazo compounds in the chemistry of fullerenes", *Russian Chemical Reviews*, 79, 585-610.
- [82] Tzirakis M. D., Orfanopoulos M., (2013), "Radical Reactions of Fullerenes: From Synthetic Organic Chemistry to Materials Science and Biology", *Chemical Reviews*, 113, 5262-5321.
- [83] Lebedeva M. A., Chamberlain T. W., Khlobystov A. N., (2015), "Harnessing the Synergistic and Complementary Properties of Fullerene and Transition-Metal Compounds for Nanomaterial Applications", *Chemical Reviews*, 115, 11301-11351.
- [84] Prato M., (1998), "Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives", *Accounts Of Chemical Research*, 31, 519-526.
- [85] Tagmatarchis N., Prato M., (2003), "The Addition of Azomethine Ylides to [60]Fullerene Leading to Fulleropyrrolidines", *Synlett*, 6, 768-779.

- [86] Okutan E., (2018), "Fullerene as spin converter", In:Kamanina N, editor. Fullerenes and relative marerials. United Kingdom: IntechOpen; 127-43.
- [87] Maligaspe E., Kumpulainen T., Subbaiyan N. K., Zandler M. E., Lemmetyinen H., Tkachenko N. V., D'Souza F., (2010), "Electronic energy harvesting multi BODIPY-zinc porphyrin dyads accommodating fullerene as photosynthetic composite of antenna-reaction center", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 7434-7444.
- [88] 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^{2+} Ions", *Journal of Fluorescence*, 26, 1173-1181.
- [89] Eçik E. T., Şenkuytu E., Cebesoy Z., Çiftçi G. Y., (2016), "BODIPY decorated dendrimeric cyclotriphosphazene photosensitizers: synthesis and efficient singlet oxygen generators", *RSC Advances*, 6, 47600-47606.
- [90] Şenkuytu E., Eçik E. T., (2017), "Novel fully-BODIPY functionalized cyclotetraphosphazene photosensitizers having high singlet oxygen quantum yields", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 182, 26-31.
- [91] Şenkuytu E., Cebesoy Z., Çiftçi G. Y., Eçik E. T., (2017), "Study on the Synthesis, Photophysical Properties and Singlet Oxygen Generation Behavior of Bodipy-Functionalized Cyclotriphosphazenes", *Journal of Fluorescence*, 27, 595-601.
- [92] 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.
- [93] Hashimoto A., Yamanaka T., Takamura-Enya T., (2017), "Synthesis of novel fluorescently labeled water-soluble fullerenes and their application to its cellular uptake and distribution properties", *Journal of Nanoparticle Research*, 19, 402.
- [94] Wei Y., Zhou M., Zhou Q., Zhou X., Liu S., Zhang S., Zhang B., (2017), "Triplet-triplet annihilation upconversion kinetics of C_{60} -Bodipy dyads as organic triplet photosensitizers", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 22049-22060.
- [95] Liu J.-Y., El-Khouly M. E., Fukuzumi S., Ng D. K. P. (2011), "Mimicking Photosynthetic Antenna-Reaction-Center Complexes with a (Boron Dipyrromethene)₃-Porphyrin- C_{60} Pentad", *Chemistry-A European Journal*, 17, 1605-1613.
- [96] Rio Y., Seitz W., Gouloumis A., Vazquez P., Sessler J. L., Guldi D. M., Torres T., (2010), "A Panchromatic Supramolecular Fullerene-Based Donor-Acceptor

Assembly Derived from a Peripherally Substituted Bodipy–Zinc Phthalocyanine Dyad", *Chemistry-A European Journal*, 16, 1929-1940.

- [97] Lim G. N., Maligaspe E., Zandler M. E., D'Souza F., (2014), "A Supramolecular Tetrad Featuring Covalently Linked Ferrocene–Zinc Porphyrin–BODIPY Coordinated to Fullerene: A Charge Stabilizing, Photosynthetic Antenna–Reaction Center Mimic", *Chemistry-A European Journal*, 20, 17089-17099.
- [98] Gao D., Aly S. M., Karsenti P.-L., Brisard G., Harvey P. D., (2017), "Ultrafast energy and electron transfers in structurally well addressable BODIPY-porphyrin-fullerene polyads", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 2926-2939.
- [99] Gao D., Aly S. M., Karsenti P.-L., Brisard G., Harvey P. D., (2017), "Application of the boron center for the design of a covalently bonded closely spaced triad of porphyrin-fullerene mediated by dipyrromethane", *Dalton Transactions*, 46, 6278-6290.
- [100] Bagaki A., Gobeze H. B., Charalambidis G., Charisiadis A., Stangel C., Nikolaou V., Stergiou A., Tagmatarchis N., D'Souza F., Coutsolelos A. G., (2017), "Axially Assembled Photosynthetic Antenna-Reaction Center Mimics Composed of Boron Dipyrromethenes, Aluminum Porphyrin, and Fullerene Derivatives", *Inorganic Chemistry*, 56, 10268-10280.
- [101] Obondi C. O., Lim G. N., Martinez P., Swamy V., D'Souza F., (2017), "Controlling electron and energy transfer paths by selective excitation in a zinc porphyrin–BODIPY–C₆₀ multi-modular triad", *Nanoscale*, 9, 18054-18065.
- [102] Zarrabi N., Obondi C. O., Lim G. N., Seetharaman S., Boe B. G., D'Souza F., Poddutoori P. K., (2018), "Charge-separation in panchromatic, vertically positioned bis(donor styryl)BODIPY-aluminum(III) porphyrin-fullerene supramolecular triads", *Nanoscale*, 10, 20723-20739.
- [103] Amin A. N., El-Khouly M. E., Subbaiyan N. K., Zandler M. E., Fukuzumi S., D'Souza F., (2012), "A novel BF₂-chelated azadipyrromethene–fullerene dyad: synthesis, electrochemistry and photodynamics", *Chemical Communications*, 48, 206-208.
- [104] Iehl J., Nierengarten J.-F., Harriman A., Bura T., Ziessel R., (2012), "Artificial Light-Harvesting Arrays: Electronic Energy Migration and Trapping on a Sphere and between Spheres", *Journal of the American Chemical Society*, 134, 988-998.
- [105] Bandi V., D'Souza F. P., Gobeze H. B., D'Souza F., (2015), "Multistep Energy and Electron Transfer in a "V-Configured" Supramolecular BODIPY–azaBODIPY–Fullerene Triad: Mimicry of Photosynthetic Antenna Reaction-Center Events", *Chemistry-A European Journal*, 21, 2669-2679.

- [106] Obondi C. O., Lim G. N., Karr P. A., Nesterov V. N., D'Souza F., (2016), "Photoinduced charge separation in wide-band capturing, multi-modular bis(donor styryl)BODIPY–fullerene systems", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 18187-18200.
- [107] Huang D., Zhao J., Wu W., Yi X., Yang P., Ma J., (2012), "Visible-Light-Harvesting Triphenylamine Ethynyl C₆₀-BODIPY Dyads as Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers for Triplet-Triplet Annihilation Upconversion", *Asian Journal of Organic Chemistry*, 1, 264-273.
- [108] Huang L., Zhao J., (2015), "Switching of the triplet excited state of the C₆₀-dimethylaminostyryl BODIPY dyads/triads", *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 538-550.
- [109] Liu J.-Y., Hou X.-N., Tian Y., Jiang L., Deng S., Röder B., Ermilov E. A., (2016), "Photoinduced energy and charge transfer in a bis(triphenylamine)–BODIPY–C₆₀ artificial photosynthetic system", *RSC Advances*, 6, 57293-57305.
- [110] KC C. B., Lim G. N., Nesterov V. N., Karr P. A., D'Souza F., (2014), "Phenothiazine–BODIPY–Fullerene Triads as Photosynthetic Reaction Center Models: Substitution and Solvent Polarity Effects on Photoinduced Charge Separation and Recombination", *Chemistry-A European Journal*, 20, 17100-17112.
- [111] Bandi V., Gobeze H. B., Lakshmi V., Ravikanth M., D'Souza F., (2015), "Vectorial Charge Separation and Selective Triplet-State Formation during Charge Recombination in a Pyrrolyl-Bridged BODIPY–Fullerene Dyad", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 8095-8102.
- [112] Iagatti A., Cupellini L., Biagiotti G., Caprasecca S., Fedeli S., Lapini A., Ussano E., Cicchi S., Foggi P., Marcaccio M., Mennucci B., Donato M. D., (2016), "Efficient Photoinduced Charge Separation in a BODIPY–C₆₀ Dyad", *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 16526-16536.
- [113] Ünlü H., Okutan E., (2017), "Preparation of BODIPY- fullerene and monostyryl BODIPY-fullerene dyads as heavy atom free singlet oxygen generators", *Dyes and Pigments*, 142, 340-349.
- [114] Ünlü H., Okutan E., (2017), "Novel distyryl BODIPY–fullerene dyads: preparation, characterization and photosensitized singlet oxygen generation efficiency", *New Journal of Chemistry*, 41, 10424-10431.
- [115] Musser A. J., Neelakandan P. P., Richter J. M., Mori H., Friend R. H., Nitschke J. R., (2017), "Excitation Energy Delocalization and Transfer to Guests within M^{II}₄L₆Cage Frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 139, 12050-12059.

- [116] Fan C., Wu W., Chruma J. J., Zhao J., Yang C., (2016), "Enhanced Triplet–Triplet Energy Transfer and Upconversion Fluorescence through Host–Guest Complexation", *Journal of the American Chemical Society*, 138, 15405-15412.
- [117] Cabrera-Espinoza A., Insuasty B., Ortiz A., (2017), "Synthesis, the electronic properties and efficient photoinduced electron transfer of new pyrrolidine[60]fullerene- and isoxazoline[60]fullerene-BODIPY dyads: nitrile oxide cycloaddition under mild conditions using PIFA", *New Journal of Chemistry*, 41, 9061-9069.
- [118] Cabrera-Espinoza A., Insuasty B., Ortiz A., (2018), "Novel BODIPY- C_{60} derivatives with tuned photophysical and electron-acceptor properties: Isoxazolino[60]fullerene and pyrrolidino[60]fullerene", *Journal of Luminescence*, 194, 729-738.
- [119] Shao S., Thomas M. B., Park K. H., Mahaffey Z., Kim D., D'Souza F., (2018), "Sequential energy transfer followed by electron transfer in a BODIPY–bisstyrylBODIPY bound to C_{60} triad via a ‘two-point’ binding strategy", *Chemical Communications*, 54, 54-57.
- [120] Shin W. S., Park S. K., Verwilt P., Koo S., Lee J. H., Chi S.-G., Kim J. S., (2017), "Targeted combinational therapy inducing mitochondrial dysfunction", *Chemical Communications*, 53, 1281-1284.
- [121] Erbas-Cakmak S., Bozdemir O. A., Cakmak Y., Akkaya E. U., (2013), "Proof of principle for a molecular 1 : 2 demultiplexer to function as an autonomously switching theranostic device", *Chemical Science*, 4, 858-862.
- [122] Cui X., El-Zohry A. M., Wang Z., Zhao J., Mohammed O. F., (2017), "Homo- or Hetero-Triplet–Triplet Annihilation? A Case Study with Perylene-BODIPY Dyads/Triads", *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 16182-16192.
- [123] Krauss J., Stadler M., Bracher F., (2017), "Synthesis and Structure-Activity Relationships of Novel Benzylamine-Type Antifungals as Butenafine-Related Antimycotics", *Archiv der Pharmazie-Chemistry in Life Sciences*, 350, 1-20.
- [124] Taher A., Lee K. C., Han H. J., Kim D. W., (2017), "Pyrene-Tagged Ionic Liquids: Separable Organic Catalysts for S_N2 Fluorination", *Organic Letters*, 19, 3342-3345.
- [125] Li Y., Rhoda H. M., Wertish A. M., Nemykin V. N., (2016), "Organometallic pyrene-containing porphyrins: Synthesis, characterization, and non-covalent interactions with C_{60} fullerenes", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 20, 1098-1113.
- [126] Fu Y.-J., Li Z., Li C.-Y., Li Y.-F., Wu P., Wen Z.-H., (2017), "Borondipyrrolemethene-based fluorescent probe for distinguishing cysteine from biological thiols and its application in cell image", *Dyes and Pigments*, 139, 381-387.

- [127] Nawaz M. H., Xu L., Liu F., Zhang W., (2013), "Continuous fibrils from the self-assembly of monochelic polymeric porphyrin and PEGylated fullerene", *RSC Advances*, 3, 9206-9209.
- [128] Hu W., Zhang X.-F., Lu X., Lan S., Tian D., Li T., Wang L., Zhao S., Feng M., Zhang J., (2018), "Modifying the *meso*-phenyl with electron donating amino groups strongly enhances BODIPY's ability as good singlet oxygen photosensitizer", *Dyes and Pigments*, 149, 306-314.
- [129] Zhang X.-F., Zhu J., (2019), "BODIPY parent compound: Fluorescence, singlet oxygen formation and properties revealed by DFT calculations", *Journal of Luminescence*, 205, 148-157.
- [130] Fensterbank H., Baczko K., Constant C., Idttalbe N., Bourdreux F., Vallee A., Goncalves A.-M., Meallet-Renault R., Clavier G., Wright K., Allard E., (2016), "Sequential Copper-Catalyzed Alkyne–Azide Cycloaddition and Thiol-Maleimide Addition for the Synthesis of Photo- and/or Electroactive Fullerodendrimers and Cysteine-Functionalized Fullerene Derivatives", *The Journal of Organic Chemistry*, 81, 8222-8233.
- [131] Göl C., Malkoç M., Yeşilot S., Durmuş M., (2014), "Novel zinc(II) phthalocyanine conjugates bearing different numbers of BODIPY and iodine groups as substituents on the periphery", *Dyes and Pigments*, 111, 81-90.
- [132] Hu W., Zhang X.-F., Lu X., Lan S., Tian D., Li T., Wang L., Zhao S., Feng M., Zhang J., (2018), "Attaching electron donating groups on the *meso*-phenyl and *meso*-naphthyl make aryl substituted BODIPYs act as good photosensitizer for singlet oxygen formation", *Journal of Luminescence*, 194, 185-192.
- [133] Sarıkaya S. Y., Yeşilot S., Kılıç A., Okutan E., (2018), "Novel BODIPY-Cyclotriphosphazene- Fullerene triads: Synthesis, characterization and singlet oxygen generation efficiency", *Dyes and Pigments*, 153, 26-34.
- [134] Sarıkaya S. Y., Yeşilot S., Kılıç A., Okutan E., (2019), "NIR BODIPY-Cyclotriphosphazene-Fullerene assemblies: Photophysical properties and photosensitized generation of singlet oxygen", *Dyes and Pigments*, 162, 734-740.

ÖZGEÇMİŞ

Semiha YILDIRIM SARIKAYA 1987 yılında İstanbul'da doğdu. 2005 yılında Pendik Gülizar ve Zeki Obdan Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2009 yılında lisans programından mezun oldu. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde başladığı yüksek lisans programını, Yrd. Doç. Dr. Figen ARSLAN BİÇER danışmanlığında 2013 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Adem KILIÇ ve Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT danışmanlığında doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince GTÜ ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2010-2013 yılları arasında Karabük Üniversitesi'nde, 2013-2018 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. Halen Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Sarıkaya S. Y., Yeşilot S., Kılıç A., Okutan E., (2018), "Novel BODIPY-Cyclotriphosphazene- Fullerene triads: Synthesis, characterization and singlet oxygen generation efficiency", Dyes and Pigments, 153, 26-34.

Sarıkaya S. Y., Yeşilot S., Kılıç A., Okutan E., (2019), "NIR BODIPY-Cyclotriphosphazene-Fullerene assemblies: Photophysical properties and photosensitized generation of singlet oxygen", Dyes and Pigments, 162, 734-740.