

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

**AĞIR ATOM İÇERMEYEN TRİPLET**  
**FOTODUYARLAŞTIRICI**  
**BODIPY- FULLEREN DİADLARIN**  
**SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**HASAN ÜNLÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2017**

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

**AĞIR ATOM İÇERMEYEN TRİPLET**  
**FOTODUYARLAŞTIRICI**  
**BODIPY- FULLEREN DİADLARIN**  
**SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**HASAN ÜNLÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**YRD. DOÇ. DR. ELİF OKUTAN**

**GEBZE**  
**2017**

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

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
HEAVY ATOM FREE TRIPLET  
PHOTOSENSITIZER  
BODIPY- FULLERENE DYADS**

**HASAN ÜNLÜ**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**THESIS SUPERVISOR**  
**ASSIST. PROF. DR. ELİF OKUTAN**

**GEBZE**  
**2017**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2017 tarih ve 2017/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/02/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hasan ÜNLÜ' nün tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Elif OKUTAN

ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Prof. Dr. Nalan TEKİN

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu tez kapsamında, ağır atom içermeyen triplet fotoduyarlaştırıcı, yeni BODIPY- fullerene diadlar (11- 16) sentezlendi ve yapıları karakterize edildi. Farklı fotofiziksel özelliklere sahip, bir veya iki BODIPY biriminin, spin dönüştürücü olarak tasarlanan fullerene-  $C_{60}$ ' a bağlı olduğu bu bileşiklerin fotofiziksel/ fotokimyasal özellikleri incelendi.

Tez kapsamında, ilk olarak BODIPY bileşiklerinin sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullanılan aldehit türevi (1) hazırlandı ve uygun şartlarda 2, 4-dimetilpirol ile etkileştirilerek BODIPY bileşiği (2) elde edildi. “Knoevenagel kondenzasyonu” şartlarında BODIPY (2) ile 4- metoksibenzaldehitin reaksiyonundan sırasıyla monostiril (3) ve distiril (4) BODIPY türevleri olan 3 ve 4 bileşikler sentezlendi. Sentezlenen BODIPY türevlerinin (2, 3 ve 4) uygun şartlarda mono metil malonil klorür ile süstitüsyon reaksiyonu sonucu sırasıyla 5, 7, 9; malonil diklorür ile süstitüsyon reaksiyon sonucu 6, 8, 10 nolu bileşikler elde edildi. Bu bileşikler (5- 10) ile fullerenin Bingel reaksiyonu sonucu BODIPY- fullerene diadlar (11- 16) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle,  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektroskopik tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı. BODIPY türevleri (5- 10) ve BODIPY- fullerene diadların (11- 16) fotofiziksel özellikleri, UV- Vis absorpsiyon ve floresans spektrofotometreleri ile incelendi. BODIPY bileşikler (5- 10) ve BODIPY- fullerene diadların (11- 16) floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri ( $\Phi_F$ ,  $\tau_F$ ) hesaplandı. Ayrıca BODIPY- fullerene diadların (11- 16) singlet oksijen üretme kapasiteleri ( $\Phi_\Delta$ ) belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Fulleren, BODIPY, Singlet Oksijen, Floresans, Fotoduyarlaştırıcı, Nanoteknoloji.

## SUMMARY

In this thesis, novel BODIPY- fullerene dyads (11, 16) as heavy atom free triplet photosensitizers were synthesized and characterized. Photophysical/ photochemical properties of these compounds in which one or two BODIPY moieties with different photophysical properties are directly connected to a fullerene- C<sub>60</sub>, which acts as a spin converter were investigated.

First of all aldehyde derivative (1) was synthesized as starting material. BODIPY compound (2) was synthesized by the reaction between 2,4-dimethylpyrrole and compound 1. Monostyryl- BODIPY (3) and distyryl- BODIPY (4) were prepared via Knoevenagel condensations of BODIPY 2 and 4-methoxybenzaldehyde. Synthesized BODIPY derivatives (2- 4) were reacted with methyl malonyl chloride and malonyl dichloride to obtain BODIPY derivatives 5, 7, 9 and 6, 8, 10 respectively. These BODIPYs were then reacted with fullerene- C<sub>60</sub> by Bingel cyclopropanation reaction to prepare BODIPY- fullerene dyads (11- 16). All products that were derived from the reaction were purified; and the structural qualities of them analyzed by mass spectrometry, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Photophysical properties of BODIPYs (5- 10) and BODIPY- fullerene dyads (11- 16) were investigated by using UV- vis and fluorescence spectrophotometer. The fluorescence quantum yields and lifetimes ( $\Phi_F$ ,  $\tau_F$ ) were also measured. The singlet oxygen generation capacities of BODIPY- fullerene dyads (11- 16) were investigated by indirect method by using 1,3-diphenylisobenzofuran and singlet oxygen quantum yields ( $\Phi_\Delta$ ) were calculated by comparing with methylene blue.

**Key Words: Fullerene, BODIPY, Singlet Oxygen, Fluorescence, Photosensitizer, Nanotechnology.**

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren, yardımları ile beni maddi ve manevi olarak destekleyen kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Elif OKUTAN' a saygı ve şükranlarımı sunarak kendisine teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmamın çok önemli bir bölümünü oluşturan fotofiziksel ve fotokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesinde emeği olan Doç. Dr. Esra Tanrıverdi Eçik ve Dr. Elif Şenkuytu' ya, şükranlarımı sunarım. Çalışmamızda kullanılan ışık kaynaklarını bize temin eden Bilkent Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Engin Umut Akkaya' ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum laboratuvar çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince dostluklarını ve yardımlarını esirgemeyip, iyi günde kötü günde yanımda olan, değerli arkadaşlarım Elif Özcan' a, Sedat Küçükköylü' ye ve Zeynep Cebesoy' a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, çalışmalarım esnasında bir an olsun beni yalnız bırakmayan ve maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen başta annem olmak üzere ailemin tüm fertlerine gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

15 Temmuz akşamı ufukta batan güneşin sadece semaları değil geleceğimizi de karartmak üzere olduğu bir anda tankın, topun, uçağın, helikopterin, tüfeğin karşısına sadece ve sadece imanıyla, inancıyla, yüreğiyle dikilen başta şehitlerimiz olmak üzere aziz milletimize, sonsuz şükranlarımı sunarım.

# İÇİNDEKİLER

|                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                             | v                   |
| SUMMARY                                          | vi                  |
| TEŞEKKÜR                                         | vii                 |
| İÇİNDEKİLER                                      | viii                |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ                   | xii                 |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                  | xiv                 |
| TABLolar DİZİNİ                                  | xviii               |
| <br>                                             |                     |
| 1. GİRİŞ                                         | 1                   |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER                             | 3                   |
| 2.1. Fullerenlerin Keşfi                         | 4                   |
| 2.2. Fullerenlerin Yapısı                        | 5                   |
| 2.3. Fullerenlerin Özellikleri                   | 7                   |
| 2.3.1. Fullerenlerin Özellikleri                 | 7                   |
| 2.3.2. Çözünürlük                                | 8                   |
| 2.3.3. Fotofiziksel Özellikleri                  | 9                   |
| 2.4. Fullerenlerin Reaksiyonları                 | 10                  |
| 2.4.1. Hidrojenlenme Reaksiyonu                  | 11                  |
| 2.4.2. Halojenlenme Reaksiyonu                   | 11                  |
| 2.4.3. Elektrofilik Katılma ve Yükseltgenme      | 12                  |
| 2.4.4. Nükleofilik Katılma Reaksiyonları         | 12                  |
| 2.5. Fullerenlerin Kullanım Alanları             | 15                  |
| 2.5.1. Güneş Pilleri                             | 15                  |
| 2.5.2. Medikal Uygulamalar                       | 16                  |
| 2.6. BODIPY Boyalar                              | 16                  |
| 2.6.1. BODIPY Bileşiklerinin Yapısı              | 17                  |
| 2.6.2. BODIPY Bileşiklerinin Özellikleri         | 18                  |
| 2.6.3. BODIPY Bileşiklerinin Sentezi             | 18                  |
| 2.6.4. BODIPY Bileşiklerin Fonksiyonlandırılması | 20                  |

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6.4.1. BODIPY Bileşiklerinde 2. ve 6. Konumların Fonksiyonlandırılması | 21 |
| 2.6.4.2. BODIPY Bileşiklerinde 3. ve 5. Konumların Fonksiyonlandırılması | 22 |
| 2.6.4.3. BODIPY Bileşiklerinde 4 Konumunun Fonksiyonlandırılması         | 22 |
| 2.6.5. BODIPY Bileşiklerinin Uygulama Alanları                           | 23 |
| 2.6.5.1. Singlet Oksijen ve Oluşum Mekanizması                           | 25 |
| 2.6.5.1.1. Ağır Atom Etkisi                                              | 26 |
| 2.7. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar                                  | 26 |
| 3. MALZEME ve YÖNTEM                                                     | 29 |
| 3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler                        | 29 |
| 3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar                        | 30 |
| 3.3. Genel İşlemler                                                      | 31 |
| 3.3.1. TLC İncelemeleri İçin Aldehit Belirtecinin Hazırlanması           | 31 |
| 3.3.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Belirtecinin Hazırlanması         | 31 |
| 3.3.3. Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi                                      | 32 |
| 3.3.4. Kuantum Verimi Ölçüm Hesaplamaları                                | 32 |
| 4. DENEYSEL İŞLEMLER                                                     | 34 |
| 4.1. Bileşik 1' in Sentezi                                               | 36 |
| 4.2. Bileşik 2' nin Sentezi                                              | 39 |
| 4.3. Bileşik 3' ün Sentezi                                               | 40 |
| 4.4. Bileşik 4' ün Sentezi                                               | 41 |
| 4.5. Bileşik 5' in Sentezi                                               | 42 |
| 4.6. Bileşik 6' nın Sentezi                                              | 43 |
| 4.7. Bileşik 7' nin Sentezi                                              | 44 |
| 4.8. Bileşik 8' in Sentezi                                               | 45 |
| 4.9. Bileşik 9' un Sentezi                                               | 46 |
| 4.10. Bileşik 10' un Sentezi                                             | 47 |
| 4.11. Bileşik 11' in Sentezi                                             | 48 |
| 4.12. Bileşik 12' nin Sentezi                                            | 49 |
| 4.13. Bileşik 13' ün Sentezi                                             | 50 |
| 4.14. Bileşik 14' ün Sentezi                                             | 51 |
| 4.15. Bileşik 15' in Sentezi                                             | 52 |
| 4.16. Bileşik 16' nın Sentezi                                            | 53 |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5. BULGULAR                                                                      | 54 |
| 5.1. Yapı Analizi                                                                | 54 |
| 5.1.1. Bileşik 1' in Yapı Analizi                                                | 54 |
| 5.1.2. Bileşik 2' nin Yapı Analizi                                               | 56 |
| 5.1.3. Bileşik 3' ün Yapı Analizi                                                | 58 |
| 5.1.4. Bileşik 4' ün Yapı Analizi                                                | 61 |
| 5.1.5. Bileşik 5' in Yapı Analizi                                                | 63 |
| 5.1.6. Bileşik 6' nın Yapı Analizi                                               | 65 |
| 5.1.7. Bileşik 7' nin Yapı Analizi                                               | 67 |
| 5.1.8. Bileşik 8' in Yapı Analizi                                                | 69 |
| 5.1.9. Bileşik 9' un Yapı Analizi                                                | 72 |
| 5.1.10. Bileşik 10' un Yapı Analizi                                              | 74 |
| 5.1.11. Bileşik 11' in Yapı Analizi                                              | 76 |
| 5.1.12. Bileşik 12' nin Yapı Analizi                                             | 78 |
| 5.1.13. Bileşik 13' ün Yapı Analizi                                              | 80 |
| 5.1.14. Bileşik 14' ün Yapı Analizi                                              | 82 |
| 5.1.15. Bileşik 15' in Yapı Analizi                                              | 83 |
| 5.1.16. Bileşik 16' nın Yapı Analizi                                             | 85 |
| 5.2. Fotofiziksel Özelliklerin                                                   | 88 |
| 5.2.1. Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi                         | 88 |
| 5.2.1.1. Bileşik 5 ve 6' nın Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi   | 88 |
| 5.2.1.2. Bileşik 7 ve 8' in Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi    | 89 |
| 5.2.1.3. Bileşik 9 ve 10' un Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi   | 90 |
| 5.2.1.4. Bileşik 11 ve 12' nin Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi | 91 |
| 5.2.1.5. Bileşik 13 ve 14' ün Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi  | 92 |
| 5.2.1.6. Bileşik 15 ve 16' nın Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi | 93 |
| 5.2.2. Floresans Ömürleri                                                        | 94 |
| 5.2.3. Floresans Kuantum Verimleri                                               | 95 |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| 5.3. Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi            | 95  |
| 5.3.1. Bileşik 11' in Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi      | 96  |
| 5.3.2. Bileşik 12' nin Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi     | 97  |
| 5.3.3. Bileşik 13' ün Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi      | 98  |
| 5.3.4. Bileşik 14' ün Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi      | 99  |
| 5.3.5. Bileşik 15' in Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi      | 100 |
| 5.3.6. Bileşik 16' nın Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi     | 101 |
| 5.3.7. Metilen Mavisi İçin Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi | 102 |
| 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR                              | 103 |
| KAYNAKLAR                                               | 107 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                | 118 |

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler ve</u><br><u>Kısaltmalar</u> | Açıklamalar                                                                                  |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| mmol                                     | : Milimol                                                                                    |
| °C                                       | : Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi                                                          |
| K                                        | : Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi                                                           |
| $\delta$                                 | : Kimyasal Kayma                                                                             |
| $^{13}\text{C}$                          | : Karbon atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu                                                  |
| $^1\text{H}$                             | : Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu                                                 |
| Hz                                       | : Hertz                                                                                      |
| nm                                       | : Nanometre                                                                                  |
| ns                                       | : Nano Saniye                                                                                |
| $\mu\text{M}$                            | : Mikromolar                                                                                 |
| $J$                                      | : Eşleşme Sabiti                                                                             |
| $\text{M}^+$                             | : Moleküler İyon                                                                             |
| $\Phi_{\text{F}}$                        | : Floresans Kuantum Verimi                                                                   |
| $\Phi_{\Delta}$                          | : Singlet Oksijen Kuantum Verimi                                                             |
| $\tau_{\text{F}}$                        | : Floresans Ömrü                                                                             |
| BODIPY                                   | : Bordipirometen                                                                             |
| $\text{CDCl}_3$                          | : Dötero Kloroform                                                                           |
| DCTB                                     | : tert-2-[3-(4-tert-Butil-fenil)-2-metil-2 propeniliden]malononitril                         |
| DHB                                      | : 2,5- Dihidroksi Benzoik Asit                                                               |
| DIT                                      | : Ditranol                                                                                   |
| DMSO                                     | : Dimetilsülfoksit                                                                           |
| DPBF                                     | : 1,3- Difenilisobenzofuran                                                                  |
| GTU                                      | : Gebze Teknik Üniversitesi                                                                  |
| MALDI- TOF                               | : Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon<br>Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi |
| NMR                                      | : Nükleer Manyetik Rezonans                                                                  |
| NOM                                      | : Matriksiz                                                                                  |
| PDT                                      | : Fotodinamik Terapi                                                                         |

PS : Fotoduyarlastırıcı  
SA : Sinapik Asit  
TLC : İnce Tabaka Kromotografisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil No:</u></b>                                                                                                     | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1: C <sub>60</sub> ' ın yapısı.                                                                                           | 5                   |
| 2.2: Fulleren- C <sub>60</sub> ın bağ uzunlukları: 1, 3, 5- sikloheksatrien (yeşil), [5]– radialen (kırmızı) alt birimleri. | 6                   |
| 2.3: C <sub>60</sub> 'ın karbon atom orbitallerinde piramidalleşme.                                                         | 6                   |
| 2.4: Hidroborasyon yoluyla 1,2-dihidro [60] fulleren oluşumu.                                                               | 11                  |
| 2.5: OsO <sub>4</sub> ile hazırlanan Fulleren epoksit yapısı.                                                               | 12                  |
| 2.6: Fullerenlerin bazı nükleofilik katılma reaksiyonları.                                                                  | 13                  |
| 2.7: Fullerenlerin bingel reaksiyon.                                                                                        | 14                  |
| 2.8: Bingel reaksiyonunun mekanizması.                                                                                      | 14                  |
| 2.9: C <sub>60</sub> 'a ikinci süstitüsyonda izomer oluşumu.                                                                | 15                  |
| 2.10: HBC-C <sub>60</sub> hibriti.                                                                                          | 16                  |
| 2.11: BODIPY çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması.                                                                     | 18                  |
| 2.12: Mono- ve di- süstitüe asetil BODIPY floroformunun sentezi.                                                            | 19                  |
| 2.13: Simetrik-BODIPY bileşiklerinin genel sentez şeması.                                                                   | 19                  |
| 2.14: Asimetrik-BODIPY bileşiklerinin genel sentez şeması.                                                                  | 20                  |
| 2.15: 1, 7- konumu substitüe olmuş ve substitüe olmamış BODIPY bileşikleri.                                                 | 21                  |
| 2.16: BODIPY de elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu.                                                                        | 22                  |
| 2.17: BODIPY üzerinde Knoevenagel kondenzasyonu.                                                                            | 22                  |
| 2.18: BODIPY çekirdeğindeki florür iyonunun fonksiyonlandırılması.                                                          | 23                  |
| 2.19: Biyolojik etiketleme ajanı olarak kullanılan BODIPY bileşikleri.                                                      | 23                  |
| 2.20: BODIPY floresans sensörler.                                                                                           | 24                  |
| 2.21: BODIPY fotoduyarlaştırıcılar.                                                                                         | 25                  |
| 2.22: Jablonski enerji diyagramı.                                                                                           | 26                  |
| 2.24: BODIPY ve fulleren-C <sub>60</sub> içeren diad yapıları.                                                              | 27                  |
| 3.1: Singlet oksijen ölçüm düzeneği.                                                                                        | 32                  |
| 4.1: Bileşik 1' in sentezi.                                                                                                 | 38                  |
| 4.2: Bileşik 2' nin sentezi.                                                                                                | 39                  |
| 4.3: Bileşik 3' ün sentezi.                                                                                                 | 40                  |
| 4.4: Bileşik 4' ün sentezi.                                                                                                 | 41                  |
| 4.5: Bileşik 5' in sentezi.                                                                                                 | 42                  |

|       |                                                |    |
|-------|------------------------------------------------|----|
| 4.6:  | Bileşik 6' nın sentezi.                        | 43 |
| 4.7:  | Bileşik 7' nin sentezi.                        | 44 |
| 4.8:  | Bileşik 8' in sentezi.                         | 45 |
| 4.9:  | Bileşik 9' un sentezi.                         | 46 |
| 4.10: | Bileşik 10' un sentezi.                        | 47 |
| 4.11: | Bileşik 11' in sentezi.                        | 48 |
| 4.12: | Bileşik 12' in sentezi.                        | 49 |
| 4.13: | Bileşik 13' ün sentezi.                        | 50 |
| 4.14: | Bileşik 14' un sentezi.                        | 51 |
| 4.15: | Bileşik 15' in sentezi.                        | 52 |
| 4.16: | Bileşik 16' nın sentezi.                       | 53 |
| 5.1:  | Bileşik 1' in yapısı.                          | 54 |
| 5.2:  | Bileşik 1' in kütle spektrumu.                 | 54 |
| 5.3:  | Bileşik 1' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 55 |
| 5.4:  | Bileşik 1' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 56 |
| 5.5:  | Bileşik 2' nin yapısı.                         | 56 |
| 5.6:  | Bileşik 2' nin kütle spektrumu.                | 57 |
| 5.7:  | Bileşik 2' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.    | 57 |
| 5.8:  | Bileşik 2' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. | 58 |
| 5.9:  | Bileşik 3' ün yapısı.                          | 58 |
| 5.10: | Bileşik 3' ün kütle spektrumu.                 | 59 |
| 5.11: | Bileşik 3' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 60 |
| 5.12: | Bileşik 3' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 60 |
| 5.13: | Bileşik 4' ün yapısı.                          | 61 |
| 5.14: | Bileşik 4' ün kütle spektrumu.                 | 61 |
| 5.15: | Bileşik 4' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 62 |
| 5.16: | Bileşik 4' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu   | 62 |
| 5.17: | Bileşik 5' in yapısı.                          | 63 |
| 5.18: | Bileşik 5' in kütle spektrumu.                 | 63 |
| 5.19: | Bileşik 5' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 64 |
| 5.20: | Bileşik 5' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 64 |
| 5.21: | Bileşik 6' nın yapısı.                         | 65 |
| 5.22: | Bileşik 6' nın kütle spektrumu.                | 65 |
| 5.23: | Bileşik 6' nın $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.    | 66 |

|       |                                                 |    |
|-------|-------------------------------------------------|----|
| 5.24: | Bileşik 6' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 66 |
| 5.25: | Bileşik 7' nin yapısı.                          | 67 |
| 5.26: | Bileşik 7' nin kütle spektrumu.                 | 67 |
| 5.27: | Bileşik 7' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 68 |
| 5.28: | Bileşik 7' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 69 |
| 5.29: | Bileşik 8' in yapısı.                           | 69 |
| 5.30: | Bileşik 8' in kütle spektrumu.                  | 70 |
| 5.31: | Bileşik 8' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.      | 71 |
| 5.32: | Bileşik 8' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.   | 71 |
| 5.33: | Bileşik 9' un yapısı.                           | 72 |
| 5.34: | Bileşik 9' un kütle spektrumu.                  | 72 |
| 5.35: | Bileşik 9' un $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.      | 73 |
| 5.36: | Bileşik 9' un $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.   | 74 |
| 5.37: | Bileşik 10' un yapısı.                          | 74 |
| 5.38: | Bileşik 10' un kütle spektrumu.                 | 75 |
| 5.39: | Bileşik 10' un $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 75 |
| 5.40: | Bileşik 10' un $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 76 |
| 5.41: | Bileşik 11' in yapısı.                          | 76 |
| 5.42: | Bileşik 11' in kütle spektrumu.                 | 77 |
| 5.43: | Bileşik 11' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 77 |
| 5.44: | Bileşik 11' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.  | 78 |
| 5.45: | Bileşik 12' nin yapısı.                         | 78 |
| 5.46: | Bileşik 12' nin kütle spektrumu.                | 79 |
| 5.47: | Bileşik 12' nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.    | 79 |
| 5.48: | Bileşik 12' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu. | 80 |
| 5.49: | Bileşik 13' ün yapısı.                          | 80 |
| 5.50: | Bileşik 13' ün kütle spektrumu.                 | 81 |
| 5.51: | Bileşik 13' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 81 |
| 5.52: | Bileşik 14' ün yapısı.                          | 82 |
| 5.53: | Bileşik 14' ün kütle spektrumu.                 | 82 |
| 5.54: | Bileşik 14' ün $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 83 |
| 5.55: | Bileşik 15' in yapısı.                          | 83 |
| 5.56: | Bileşik 15' in kütle spektrumu.                 | 84 |
| 5.57: | Bileşik 15' in $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.     | 84 |

|       |                                                                                                                                                  |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.58: | Bileşik 15' in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                                                                                                   | 85  |
| 5.59: | Bileşik 16' nın yapısı.                                                                                                                          | 85  |
| 5.60: | Bileşik 16' nın kütle spektrumu.                                                                                                                 | 86  |
| 5.61: | Bileşik 16' nın $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.                                                                                                     | 87  |
| 5.62: | Bileşik 16' nın $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.                                                                                                  | 88  |
| 5.63: | Bileşik 5 ve 6' nın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.                                                                                            | 89  |
| 5.64: | Bileşik 7 ve 8' in absorpsiyon ve emisyon spektrumu.                                                                                             | 90  |
| 5.65: | Bileşik 9 ve 10' un absorpsiyon ve emisyon spektrumu.                                                                                            | 91  |
| 5.66: | Bileşik 11 ve 12' nin absorpsiyon ve emisyon spektrumu.                                                                                          | 92  |
| 5.67: | Bileşik 13 ve 14' ün absorpsiyon ve emisyon spektrumu.                                                                                           | 93  |
| 5.68: | Bileşik 15 ve 16' nın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.                                                                                          | 94  |
| 5.69: | Bileşik 5-10' un floresans ömürleri.                                                                                                             | 94  |
| 5.70: | Singlet oksijen varlığında DPBF molekülünün yapısındaki bozulma.                                                                                 | 95  |
| 5.71: | a) DPBF'nin bileşik 11 (6.7 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği.<br>b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği. | 96  |
| 5.72: | a) DPBF'nin bileşik 12 (6.7 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği.<br>b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği. | 97  |
| 5.73: | a) DPBF'nin bileşik 13 (6.7 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği.<br>b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği. | 98  |
| 5.74: | a) DPBF'nin bileşik 14 (6.7 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği.<br>b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği. | 98  |
| 5.75: | a) DPBF'nin bileşik 15 (6.7 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği.<br>b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği. | 99  |
| 5.76: | a) DPBF'nin bileşik 16 (6.7 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği.<br>b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği. | 101 |
| 5.77: | a) DPBF'nin metilen mavisi (4 $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.  | 102 |
| 6.1:  | a) Bileşik 6, 8 ve 10 b) Bileşik 5, 7 ve 9' un absorpsiyon spektrumları.                                                                         | 104 |
| 6.2:  | a) Bileşik 6, 8, 10, 12, 14 ve 16 b) Bileşik 5, 7, 9, 11, 13 ve 15' in emisyon spektrumları.                                                     | 104 |

## TABLÖLAR DİZİNİ

| <b><u>Tablo No:</u></b>                                                        | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1: Fulleren-C <sub>60</sub> 'a ait bazı fiziksel sabitler.                   | 7                   |
| 2.2: C <sub>60</sub> ' ın çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü.                   | 8                   |
| 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.  | 29                  |
| 3.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.                       | 30                  |
| 4.1: Tez kapsamında sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.             | 34                  |
| 6.1: Sentezlenen bileşiklere ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri. | 106                 |

# 1. GİRİŞ

1959 yılının aralık ayında 20. yy'ın en parlak bilim insanlarından olan 1965-Nobel Bilim ödülü sahibi Richard P. Feynman tarafından yüzyılın en ileri görüşlü konuşmalarından biri yapılarak nanoteknoloji biliminin kavramsal temelleri atılmıştır. Feynman bu konuşmada bilim insanlarının maddeyi moleküler veya atomik düzeyde kontrol edebileceği bir senaryo öngörerek bu düzeyde moleküllerin hiç bilinmeyen yeni özelliklere sahip olabileceğini belirtmiştir. Feynman'ın zamanının çok ilerisinde bir bilim adamı olmasından dolayı nanoteknoloji teriminin kullanılmaya başlanması bu konuşmadan 15 yıl sonra gerçekleşmiştir.

Karbon elementinin uzun zamandır bilinen iki allotropunun da (grafit, elmas) çözünmeyen heterojen yapıya sahip olması, elementel karbondan başlanarak daha karmaşık kimyasal sentezlerin yapılması için araştırmaların ihmal edilmesine sebep olmuştur. Aslında karbon elementinin kafes yapılı kararlı bir allotropunun daha olabileceği 1966 yılında Japon bilim adamı Osawa tarafından öngörülmüş olsa bile “fullerenler gerçek midir?” sorusu 1985 yılında karbon- 60'ın elde edilmesine kadar hep bir soru işareti olarak kalmıştır. Çözünebilir ilk karbon allotropunun 1985 yılındaki keşfi karbon kimyasında devrim niteliğindedir [1].

Fullerenleri geçmişte, günümüzde ve gelecekte önemli kılan, üç boyutlu geometrik yapılarının yanı sıra sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinin özgünlüğüdür. Fullerenlerin iç ve dış kafes yapıları fonksiyonlandırılarak diğer moleküllerle özelliklerinin birleştirilmesi sonucu birçok ilgi çekici molekül tasarlanabilmektedir [2].

Bu tez kapsamında görünür bölgenin (400- 700 nm) farklı bölgelerindeki ışık ile etkileşebilen floresans boyar maddeler ile sistemler arası geçiş verimi % 100'e yakın olan fulleren- C<sub>60</sub> modifiye edilerek ikili BODIPY- fulleren sistemler hazırlandı. Bu çalışmada floresans boyar bileşik olarak, yüksek floresans kuantum verimine, uzun ömürlü singlet uyarılmış duruma, yüksek molar absorpsiyon özelliklerine sahip olmalarından ve yük/ enerji transferi yapabilmelerinden dolayı BODIPY bileşikler seçildi. BODIPY boyar bileşikler bu özelliklerinin yanı sıra çeşitli pozisyonlardan uygun reaktiflerle fonksiyonlandırılabilmeleri ve birçok uygulamada organik triplet fotoduyarlastırıcı olarak kullanılabilmeleri açısından avantaj sağlamaktadır [3, 4]. Böylece BODIPY boyalar ile fulleren- C<sub>60</sub>ın özellikleri

birleştirilerek uygun ışııkla etkileştiğinde singlet oksijen üretebileceği öngörölen ağır atom içermeyen tripletfotoduyarlaştırıcı donör/ akseptör sistemlerin hazırlanması amaçlandı [4, 5]. Bu moleküler tasarımla i) görünür bölgenin farklı dalga boylarındaki ışııkla etkileşim yapabilen 6 adet BODIPY-fulleren diadlar hazırlandı, ii) ışıık toplayıcı anten sayısının diadların fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine etkisi incelendi.

Bu tez kapsamında, öncelikle BODIPY bileşiklerinin sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullanılan aldehit türevi (1) hazırlandı. Bileşik 1' in uygun şartlarda 2,4- dimetilpirol ile etkileştirilmesi ile BODIPY bileşiği (2) elde edildi. Görünür bölgenin farklı dalga boylarında absorpsiyona sahip türevlerin eldesi için, BODIPY (2) ile 4-metoksibenzaldehitin “Knoevenagel kondenzasyonu” koşullarında etkileştirilmesiyle monostiril ve distiril BODIPY türevleri 3 ve 4 sentezlendi. Sentezlenen BODIPY türevlerinin (2, 3 ve 4) uygun şartlarda mono metil malonil klorür ile sübstitüsyon reaksiyonu sonucu sırasıyla 5, 7, 9; malonil diklorür ile sübstitüsyon reaksiyon sonucu sırasıyla 6, 8, 10 nolu bileşikler elde edildi. Üzerinde uygun fonksiyonel grup bulunduran bileşikler (5- 10) ile fullerenin Bingel reaksiyonu sonucu BODIPY- fulleren diadlar (11- 16) elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopik tekniklerinden elde edilen sonuçlar ile aydınlatıldı. BODIPY türevleri (5- 10) ve BODIPY-fulleren diadların (11- 16) fotofiziksel özellikleri, UV- Vis absorpsiyon ve floresans spektrofotometreleri ile incelendi. BODIPY bileşikleri (5- 10) ve BODIPY-fulleren diadların (11- 16) floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri ( $\Phi_F$ ,  $\tau_F$ ) hesaplandı.

Sentezlenen BODIPY-fulleren diadların (11- 16) singlet oksijen üretme kapasiteleri, singlet oksijen ile yapısı bozunan 1,3-difenilizobenzofuran kullanılarak tayin edildi ve metilen mavisi ile karıştırılarak bu sistemlerin singlet oksijen üretme kapasiteleri ( $\Phi_\Delta$ ) belirlendi.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER

Yüksek simetriye sahip objeler basitliği, düzeni ve güzelliği çağrıştırdıkları için sanatçıların ve ustaların esin kaynağı olmuştur. Platonik katılar, her biri aynı çokgenden oluşmuş düzenli dışbükey çok yüzlü cisimlerdir. Euclid bu kriterlere uyan sadece 5 platonik yapıda katı olduğunu göstermiş ve bunlara sahip oldukları yüzey sayılarına ithafen tetrahedron, hekzahedron/ küp, oktahedron, dodekahedron ve ikozahedron olarak adlandırmıştır. Yüksek simetriye sahip yapılar doğada da birçok bileşiğin yapısında bulunmaktadır [6]. Bu yapıların estetik güzelliklerine rağmen sentetik açıdan elde edilmeleri zordur çünkü kafes kapalı yapısındadırlar. Molekül geometrilerinden ileri gelen gerginliğe sahiptirler ve üzerlerinde fonksiyonel gruplar yoktur. Tüm bu zorluklara rağmen kimyacıların uzun süredir ilgisini çekmektedirler. Bu yapıların ilk elde edilen üyesi olan küban tüm moleküler gerginliğine rağmen karardır. Moleküler gerginliği daha yüksek olan tetrahedran ise günümüze kadar elde edilememiş olmasına rağmen tetra-ter-bütil türevi 1978 yılından beri bilinmektedir [7]. Olası platonik hidrokarbonların sonuncusu olan dodekahedran ise Paquette ve ark. tarafından 1982 yılında elde edilmiştir. Ikozahedran olası en karmaşık yapıya sahiptir ve her bir tepe noktasının 5 diğer köşeye bağlı olmasından dolayı tahayyül bile edilmemiştir. Fakat bu yapı  $I_h$ - fulleren-  $C_{60}$  günümüzde sentezlenebilmektedir.

Kimya alanındaki araştırmalarda, imkânsız olarak görünen yapıların elde edilmesi bilimde yeni devirlerin başlamasına yol açmaktadır. Bir sentez kimyacısının gözünden bakıldığında fulleren ve diğer fonksiyonel gruplar arasında çok büyük fark bulunur. Fullerenler birçok katılma bölgesi bulundurmalarına rağmen yerdeğıştirebilecek hiçbir hidrojene sahip değildir. Bu sebeple fullerenler üzerinde sadece iç elektronik yapının değışmesine neden olan katılma reaksiyonları yapılabilmektedir [8]. Fullerenlerin keşfedilmesine kadar hayatımızın vazgeçilmezlerinden biri olan elementel karbonu, başlangıç bileşiğı olarak kullanmak ve yeni malzemeler elde etmek tasavvur bile edilmemiştir. O zamana kadar bilinen karbon allotroplarının (grafit, elmas) çözünürlüğe sahip olmaması modifiye edilebilmelerini imkânsız hale getirmiştir. Bu durum, karbon allotropları ailesinin, fullerenlerin 1985 yılında Kroto, Curl ve Smalley tarafından keşfedilmesiyle genişlemesi sonucu değışmiştir. Karbon allotroplarının geleneksel bilinen

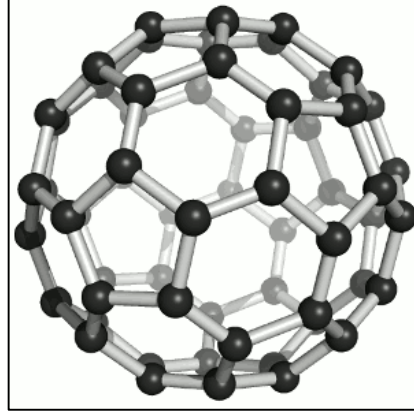
genişletilmiş katı hal yapılara sahip örneklerinin yanında, fullerenler küresel yapıya sahiptirler ve kimyasal olarak modifiye edilebilirler [9].

Fullerenler, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde enerji/elektron donör/ akseptör sistemleri, yakıt hücreleri, güneş pilleri, ilaç taşıyıcı sistemler, optik cihazlar ve fotodinamik tedavi (PDT) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [10- 12]. Fullerenlerin ortaya çıkışı aynı zamanda karbon nanotüplerin [13] ve daha yakın zamanda grafenin [14] keşfedilmesine olanak sunmuştur.

## 2.1. Fullerenlerin Keşfi

Günümüzde “dev fullerenler” olarak adlandırdığımız platonik geometride karbon yapılarını ilk olarak 1966 yılında D. E. H. Jones ve ark., öngörmelerine rağmen bilim camiası tarafından bu görüş önemsenmemiştir. Fullerenler konusundaki ilk makale ise 1971 yılında Japon bilim insanı Eiji Osawa tarafından yayınlanmıştır. Osawa, koranülen bileşiğinin kafes yapılı bileşiklerin (fullerenlerin) alt kümesi olduğunu ve teorik olarak ikozahedral karbon geometrisinin kararlı olabileceğini öne sürmüştür [15, 16]. Bu makale de Japonca olması sebebiyle bilim dünyasında gerekli ilgi görmemiştir.

Karbon kimyasının en büyük buluşlardan biri 1985 yılında Curl, Kroto ve Smalley’ in kırmızı dev yıldızların atmosferinde gerçekleşen karbon oluşumunu simüle ederken tesadüfen fulleren-  $C_{60}$  ve fulleren-  $C_{70}$ ’i bulmalarıyla gerçekleşmiştir. Grafitin lazer ile buharlaştırılması sonucunda kütle spektrometresi analizinde baskın şekilde  $m/z = 720$  ( $C_{60}$ ) ve daha düşük şiddette  $m/z = 840$  ( $C_{70}$ ) sinyalleri gözlenmiştir.  $C_{60}$  küresel yapılı, ikozahedral geometride ve  $I_h$  simetrisinde olması sebebiyle ekstra kararlılığa sahiptir (Şekil 2.1) [17]. Fullerenlerin keşfi, Smalley, Curl, Kroto’ya 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır. Bu molekül daha sonra inşa ettiği jeodezik kubbelerin aynı ilkelere uymasından dolayı mimar Buckminster Fuller’ e ithafen “Buckminster Fulleren” olarak adlandırılmıştır [18].



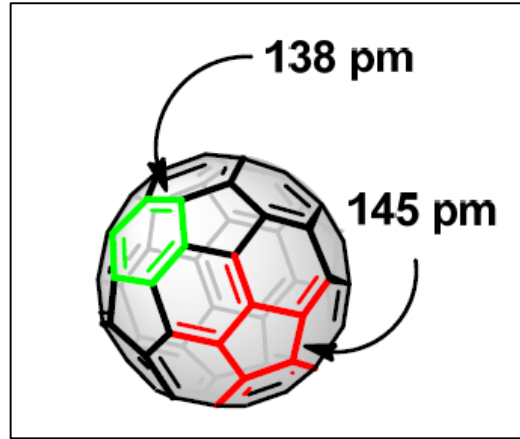
Şekil 2.1: C<sub>60</sub>'ın yapısı.

Fulleren araştırmalarında ikinci önemli bir diğer keşif molekülün, 1990' da W. Krätschmer ve D. Huffman tarafından makroskopik miktarda senteziyle gerçekleşmiştir. Yeterli miktrada sentezin gerçekleşmesinin ardından bu benzersiz molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için çalışmalar artmıştır.

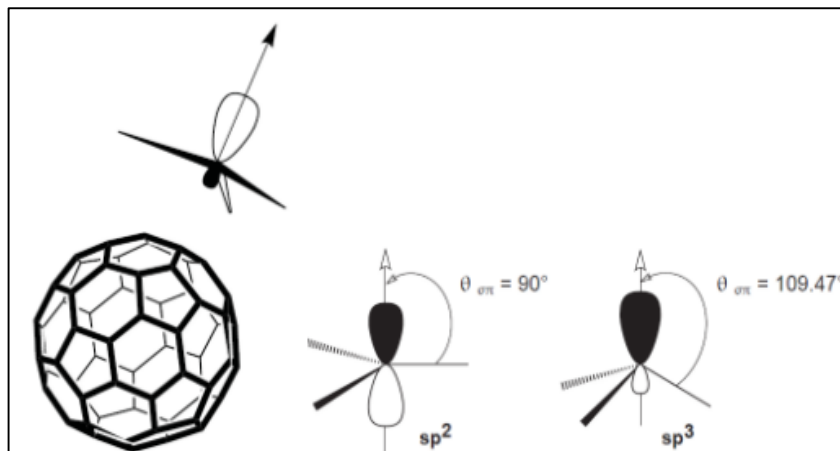
## 2.2. Fullerenlerin Yapısı

İkozahedral C<sub>60</sub> ([60-  $I_h$ ] fullerene) 12 pentagon ve 20 hekzagondan oluşmaktadır. Matematiksel ifade ile fullerene, beşli ve altılı yüzlere sahip, üç değerlikli konveks polihedronudur. Yapı Euler teoremine uyar ve bir karbon ağ yapısının kapanması için teoremin öngördüğü pentagon ve hekzagon sayılarını tam olarak sağlar. C<sub>60</sub>, fullerene ailesinin kararlı, en küçük üyesidir ve kararlılığın sağlanabilmesi için gerekli olan “izole pentagon kuralına” uymaktadır [19, 20]. Yapıda komşu beşli halkaların bulunması halinde rezonans ve/ veya bağlardaki gerilme enerjisi artacağından yapının kararlılığı azalmaktadır. Doymamış karbon ağının küresel şeklinden dolayı karbon atomları piramidal hale zorlanmıştır. Düzlemsellikten bu sapma, hibritleşmenin ( $sp^2$ ) yeniden düzenlenmesine neden olur [21]. Son yıllardaki çalışmalarda hibritleşme türü  $sp^{2,3}$  olarak rapor edilmiştir (Şekil 2.2) [22- 27]. Bunun sonucunda,  $\pi$ - orbitalleri yüzeyin dışına doğru uzanır ve düşük enerjili  $\pi^*$  orbitallerinin s karakteri artar. Böylece C<sub>60</sub> oldukça elektronegatif bir molekül haline gelir [28, 29]. C<sub>60</sub>' ın kimyasal davranışına etki eden bir diğer özellik ise iki altılı halka arasındaki [6, 6]- bağlarının bir beşli ve altılı halka arasında bulunan [5, 6]- bağlarından kısa olmasıdır. C<sub>60</sub>' ın Kekulé yapısında çift bağlar [6, 6]

pozisyonlarına yerleşmiştir ve beşli halkalarda çift bağlar yer almaz. Topolojik olarak altılı halkalar sikloheksatrien ve beşli halkalar ise [5] radialen yapısındadır [30- 33]. Bağ uzunluklarındaki bu değişim ise gerginlik ile açıklanamaz. Çünkü gerginlik enerjisi daha çok C atomlarının piramidalleşmesinden kaynaklanır ve bağ uzunluklarının değişmesine bağımlı değildir (Şekil 2.3) [34]. Ayrıca  $C_{60}$  ta [6, 6] ve [5, 6] bağ uzunluklarındaki farklılık direk olarak  $C_{60}$ ' ın simetrisine ve  $\pi$ -orabitallerinin kullanımına bağlıdır. Fullerenlerin kesin geometrik yapısı X- ışını analizi ve katı hal  $^{13}C$  NMR ölçümleri ile belirlenmiştir [33, 35]. X- ışını kırınımı tekniğinden elde edilen bilgilere göre fullerenlerde [6, 6] bağ uzunluğunun (138 pm), [5, 6] bağ uzunluğundan (145 pm) 7 pm daha kısa olduğu bulunmuştur (Şekil 2.2) [8, 35, 36].



Şekil 2.2: Fulleren-  $C_{60}$ ' ın bağ uzunlukları: 1, 3, 5- sikloheksatrien (yeşil), [5]-radialen (kırmızı) alt birimleri.



Şekil 2.3:  $C_{60}$ 'ın karbon atom orbitallerinde piramidalleşme.

## 2.3. Fullerenlerin Özellikleri

Fullerenler ailesi üyelerinin katı halde ve çözücü içerisindeki fiziksel özellikleri çoğunlukla bu ailenin en popüler üyeleri olan fulleren-  $C_{60}$  ve fulleren-  $C_{70}$  için araştırılmıştır. Çünkü günümüzde fazla karbon sayısına sahip büyük fulleren yapılarının ve endohedral fullerenlerin 1 miligramının elde edilmesi bile 250 saatten fazla çalışma gerektirmektedir [37].

### 2.3.1. Fullerenlerin Özellikleri

Fullerenlerin kimyasal davranışlarının anlaşılabilmesi için termodinamik ve kinetik özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Fullerenler, enerji açısından elmas ve grafitte göre daha zengin bir karbon allotropudur.

Fulleren-  $C_{60}$  ve fulleren-  $C_{70}$  in oluşma ısıları teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda sırasıyla  $10.16 \text{ kcal mol}^{-1} / \text{C-atom}$  ve  $9.65 \text{ kcal mol}^{-1} / \text{C-atom}$  olarak belirlenmiştir [38, 39]. Yani fullerenler termodinamik olarak grafit ve elmastan daha az karardır. Çünkü fullerenlerde, elmas ve grafitin aksine  $sp^2$  hibrit orbitalleri yeniden düzenlenerek piramidal hale gelmektedir [21]. Hibritleşmedeki bu yeniden düzenlenme fullerenleri standart koşullar altında kararlı olan en gergin moleküllerden biri yapar. Fullerenler birçok hidrokarbonlardan daha elektronegatifdir. Ayrıca 19 K'de süperiletken özellik göstermektedirler [40].

Fulleren-  $C_{60}$  için bağlanma enerjisi ise  $0.4\text{--}0.7 \text{ eV} / \text{C-atom}$  aralığındadır ve bu değer grafitin bağlanma enerjisinden düşüktür [41].  $C_{70}$  için ise bu değer  $C_{60}$ ' ın bağlanma enerjisinden  $0.2 \text{ eV}$  daha yüksektir (Tablo 2.1) [41].

Tablo 2.1: Fulleren- $C_{60}$ 'a ait bazı fiziksel sabitler.

|                               |                                     |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Eylemsizlik momenti $I$       | $1.0 \cdot 10^{-43} \text{ kg m}^2$ |
| Hacim                         | $1.87 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$  |
| Farklı C türü sayısı          | 1                                   |
| Farklı C-C bağı sayısı        | 2                                   |
| Atom başına bağlanma enerjisi | $7.40 \text{ eV}$                   |
| Oluşum ısısı (g /C atom)      | $1.16 \text{ kcal}$                 |

Tablo 2.1: Devam.

|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| Elektron ilgisi              | $2.65 \pm 0.05$ eV          |
| Bağlanma Enerjisi/ C atom    | $1.4$ eV atom <sup>-1</sup> |
| C(2p) Spin-orbit yarılmaları | $0.00022$ eV                |
| Birinci İyonlaşma Enerjisi   | $7.58$ eV                   |
| İkinci İyonlaşma Enerjisi    | $11.5$ eV                   |
| Optik Absorpsiyon Limiti     | $1.65$ eV                   |

### 2.3.2. Çözünürlük

Fullerenlerin kimyasal olarak modifiye edilebilmesi ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilmesi için çözünebilir olmaları istenmektedir. Özellikle çeşitli fonksiyonlandırmalardan sonra kromatografik ayırma ve saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilmesi için fulleren ve türevlerinin çözücü içerisinde çözünebilir olması gerekmektedir. Fulleren- C<sub>60</sub> çözücü içerisinde agregasyon yapma eğilimindedir. Molekülün birçok organik çözücü içerisindeki çözünürlüğü incelenmiş ve C<sub>60</sub>' ın H-bağı yapabilen aseton, tetrahidrofuran ve metanol gibi polar çözücüler içerisinde çözünmediği belirlenmiştir. Alkanların içerisinde ise çözünürlüğü azdır ve alkandaki atom sayısının artmasıyla çözünürlük artar. Aromatik çözücülerde ve karbondisülfürde ise somut miktarda çözünürdür. Özellikle benzenden naftalene geçişte çözünürlükteki artış dikkat çekicidir [42- 45]. Fullerenlerin çözünürlüğü yapıdaki karbon sayısının artması ile azalmaktadır [46].

Tablo 2.2: C<sub>60</sub>' ın çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü.

| Çözücü           | [C <sub>60</sub> ] (mg mL <sup>-1</sup> ) | Mol Kesri (x 10 <sup>4</sup> ) |
|------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| <i>n</i> -Pentan | 0.005                                     | 0.008                          |
| <i>n</i> -Hekzan | 0.043                                     | 0.073                          |
| Siklohekzan      | 0.036                                     | 0.059                          |
| <i>n</i> -Dekan  | 0.071                                     | 0.19                           |
| Dekalin          | 4.6                                       | 9.8                            |
| Diklorometan     | 0.26                                      | 0.27                           |
| Karbon disülfür  | 7.9                                       | 6.6                            |

Tablo 2.2: Devam.

|                   |       |       |
|-------------------|-------|-------|
| Diklorometan      | 0.26  | 0.27  |
| Kloroform         | 0.16  | 0.22  |
| Tetraklorometan   | 0.32  | 0.40  |
| Tetrahidrofuran   | 0.000 | 0.000 |
| Benzen            | 1.7   | 2.1   |
| Toluen            | 2.8   | 4.0   |
| Tetralin          | 16    | 31    |
| Benzonitril       | 0.41  | 0.71  |
| Anisol            | 5.6   | 8.4   |
| Klorobenzen       | 7.0   | 9.9   |
| 1,2-Diklorobenzen | 27    | 53    |
| 1-Metilnaftalen   | 33    | 68    |
| 1-Kloronaftalen   | 51    | 97    |
| Aseton            | 0.001 | 0.001 |
| Metanol           | 0.000 | 0.000 |

### 2.3.3. Fotofiziksel Özellikleri

Fullerenler, özellikle  $C_{60}$ , ilginç fotofiziksel özelliklere sahiptir. Bu sebeple fotosentetik ışık toplayıcı sistemlerin ve reaksiyon merkezlerinin tasarlanmasında yapı taşı olarak kullanılmaktadırlar [47- 49].

Fullerenler 190 ve 410 nm aralığında maksimumları 326, 253 ve 208 nm' de gözlenen şiddetli absorpsiyon piklerine sahiptirler. Bu bantlar, HOMO' dan LUMO+1' e ( $^1T_{1u}$ -  $^1A_g$ ) gerçekleşen simetri tarafından izinli singlet- singlet geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 410 ve 620 nm arasındaki absorpsiyonlar ise simetri yasaklı singlet- singlet geçişleridir. Görünür bölgedeki bu ikinci absorpsiyonlar  $C_{60}$  ın mor renginden sorumludur [50].

Fulleren-  $C_{60}$  singlet uyarılmış hale uyarıldığında etkili sistemler arası geçiş (ISC) ile daha düşük enerjideki triplet uyarılmış hale geçer ve sistemler arası geçiş quantum verimi ( $\Phi_{ISC}$ ) oldukça yüksektir. Triplet uyarılmış halden ise temel hale sönümlenme, triplet- triplet sönümlenme, moleküler oksijene enerji transferi singlet oksijen oluşumu ve donör- akseptör sistemlerde elektron transferi prosesleri gibi

farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Fullerenin elektron transferi içeren reaksiyonlarda yeniden düzenlenme enerjisi çok düşük olduğu için kolaylıkla indirgenebilir. Donör moleküllerle kovalent olarak modifikasyonu ışıkla uyarılmış enerji- ve/ veya elektron transferinin yapılabildiği sistemlerin elde edilmesine olanak verir. Söz konusu yapılarda C<sub>60</sub> ışıkla uyarılmış yük ayrımını hızlandırır ve yük birleşimini geciktirir [49, 51]. Böylece etkili enerji dönüşüm sistemleri hazırlanabilir.

## 2.4. Fullerenlerin Reaksiyonları

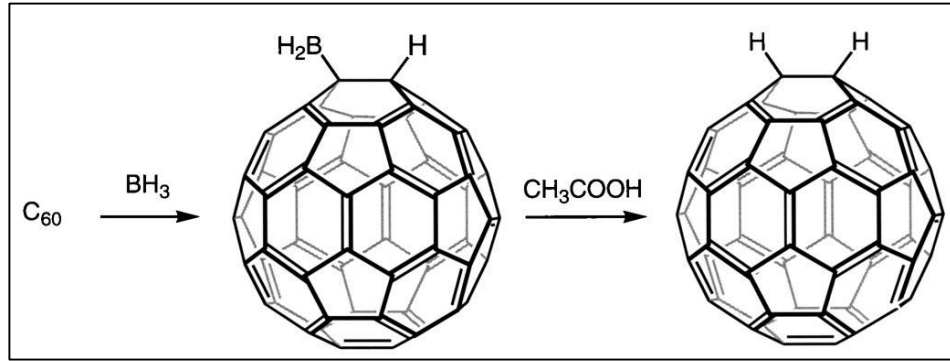
Fullerenlerin keşfinden itibaren bu yapının kimyasal olarak modifiye edilmesi ve elde edilen moleküler sistemlerin özelliklerinin incelenmesi araştırmacıların ilgisini çekmektedir. C<sub>60</sub>'ın reaktifliğinde, düşük enerjili dejenere LUMO ya sahip olmalarından dolayı elektron eksikliği bulunan çift bağları etkilidir. Fullerenlerin reaksiyonları beş grupta incelenebilir [8, 52].

- Alkali ve toprak alkali metaller gibi elektropozitif metallerle indirgenme reaksiyonları.
- Fullerendeki karbon atomlarının bor veya azot gibi farklı atomlarla süstitüsüonu ile heterofullerenlerin hazırlanması.
- Nükleofilik ve radikal katılma, halka katılma, hidrojenasyon, oksijenasyon ve halojenasyon gibi ekzohedral (yüzeyden) katılma reaksiyonları.
- Endohedral fonksiyonlandırma amacıyla gerçekleştirilen halka açma ve parçalama reaksiyonları.
- Fulleren kafesinin içerisine bir veya daha fazla atomun kapsüllenmesi sonucu endohedral fulleren eldesi.

Fullerenlerin fonksiyonlandırılması için en çok kullanılan reaksiyon türleri hidrojenlenme, halojenlenme, elektrofilik katılma ve nükleofilik katılma reaksiyonlarıdır [34].

### 2.4.1. Hidrojenlenme Reaksiyonu

Hidrojen ilavesi ile fullerenler indirgenerek hidrofollerler elde edilebilir. Proton katılmasının derecesi, yeri reaksiyon şartlarına (sıcaklık, basınç vb.) ve çözücüye bağlıdır. Birch indirgeme yöntemi kullanılarak fullerenlere (1, 2 katılma) C=C çift bağları boyunca proton katılması sonucu C<sub>60</sub>H<sub>18</sub> ve C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> bileşiklerinin hazırlanabildiği rapor edilmiştir. Ayrıca C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>H<sub>4</sub> ve C<sub>60</sub>H<sub>6</sub> gibi daha düşük hidrofollerler bir proton kaynağının (Zn/ Cu, Mg, Ti, Al, Zn vb.) kullanılmasıyla veya hidroborasyon yöntemi ile hazırlanabilir (Şekil 2.4) [53, 54].



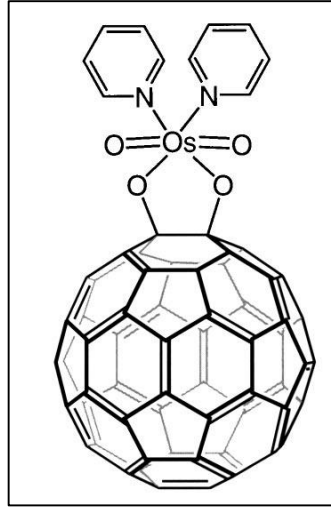
Şekil 2.4: Hidroborasyon yoluyla 1,2- dihidro [60] fullerene oluşumu.

### 2.4.2. Halojenlenme Reaksiyonu

Ekzotermik olarak gerçekleşen fullerenlerin halojenlenmesi kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Halojenin büyüklüğü, elektron ilgisi ve reaksiyon koşulları ürün oluşumuna etki eder. Florlama reaksiyonlarında F<sub>2(g)</sub>, soygaz florürleri, halojen fluorürler ve metal florürler gibi florlu reaktifler kullanılmaktadır. Bu şekilde C<sub>60</sub>F<sub>48</sub> ve C<sub>60</sub>F<sub>60</sub> gibi florlanmış- C<sub>60</sub> türevleri elde edilmiştir. Bunun dışında klor gazı ile düşük sıcaklıklarda (-35°C) Cl<sub>2(s)</sub> kullanılarak gerçekleştirilen klorlama reaksiyonlarında çeşitli C<sub>60</sub>Cl<sub>n</sub> (n= 6- 26) klorlanmış- C<sub>60</sub> türevleri hazırlanmıştır. Halojenin atom büyüklüğü arttıkça reaksiyon koşulları ağırlaşmaktadır [8, 55].

### 2.4.3. Elektrofilik Katılma ve Yükseltgenme

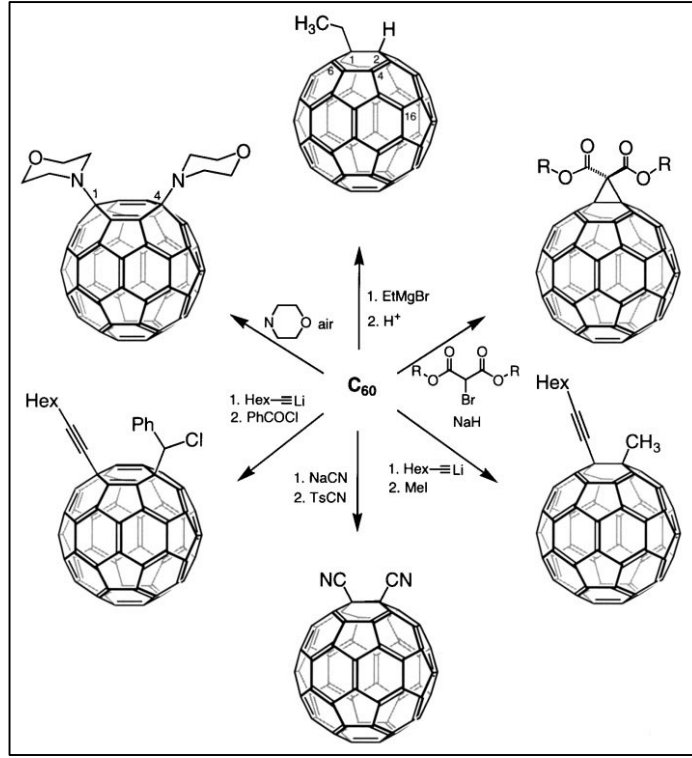
Fullerenlere elektrofilik katılma, kuvvetli elektrofiller (oksijen,  $O_3$ ,  $OsO_4$ , hidrojen peroksit, m- kloroperoksibenzoik asit vb.) kullanılarak gerçekleştirilebilir. Böylece  $C_{60}O_n$  yapısında epoksi-  $C_{60}$  türevleri hazırlanabilir (Şekil 2.5). Benzer şekilde hidroksil fullerene türevleri (fulleroller)  $H_2SO_4$  ve  $KNO_3$  varlığında nitronyum iyonu gibi elektron çekici bir ajanın kullanılmasıyla yüksek sıcaklıklarda hazırlanabilmektedir [56].



Şekil 2.5:  $OsO_4$  ile hazırlanan Fulleren epoksit yapısı.

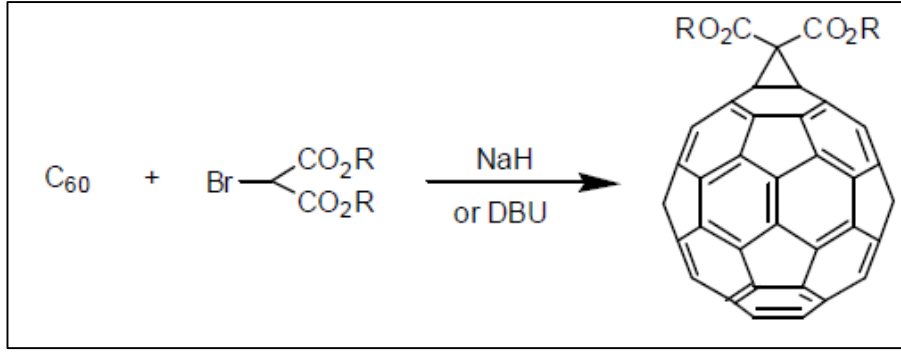
### 2.4.4. Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

$C_{60}$ ' in sahip olduğu elektronik yapı bu molekülün nükleofilik katılma tepkimesi vermesini kolaylaştırmaktadır.  $C_{60}$ , nükleofiller ve radikaller ile kolayca katılma tepkimesi verir. Bu reaksiyonlarda oluşabilecek birçok muhtemel izomer vardır.  $C_{60}$ ' a nükleofil olarak  $RNH_2$  gibi birincil aminler ( $R$ = aril/ alkil grubu), alkil türevleri, siyanür bileşikler, organolityum ve Grignard reaktiflerinin katılma reaksiyonları da incelenmiştir (Şekil 2.6). Katılan nükleofilin sayısı reaksiyon şartlarına ve katılan nükleofilin türüne bağlıdır [8, 57].



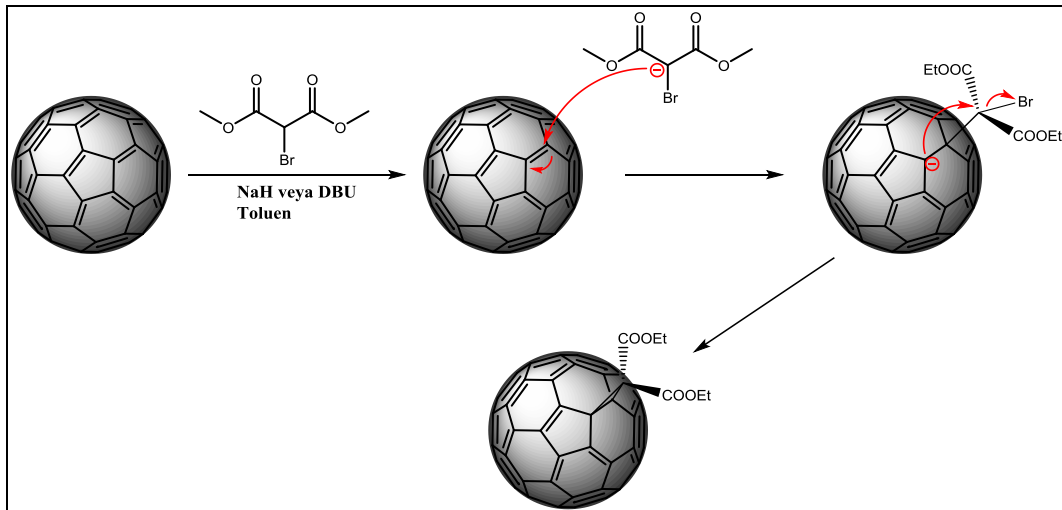
Şekil 2.6: Fullerenlerin bazı nükleofilik katılma reaksiyonları.

Fullerenlerin nükleofilik katılma tepkimelerinden birisi 1993 yılında C. Bingel tarafından keşfedilen ve kendi adını taşıyan siklopropanasyon reaksiyonudur [58]. Yüksek verimle gerçekleşmesi ve streokimyasal açıdan oluşabilecek ürünlerin belirli olması sebebiyle fullerene kimyasında önemli bir yer tutmaktadır [59]. Reaksiyonda kısa olan [6, 6] bağları kullanılmakta ve reaksiyon sonucunda fullerene üzerindeki sterik gerginlik azalmaktadır. Bingel reaksiyonunun yüksek verimle gerçekleştirilmesi için optimum koşulların belirlenmesi üzerine literatürde birçok çalışma rapor edilmiştir [58- 61]. Genellikle ılıman koşullarda, sodyumhidrür (NaH) veya diazabisiklo[5.4.0] undeka- 7- en (DBU) gibi nükleofilik olmayan bir baz ortamında  $C_{60}$  ile bromomalonatların etkileşimi sonucunda siklopropanasyon gerçekleşmektedir (Şekil 2.7) [62].



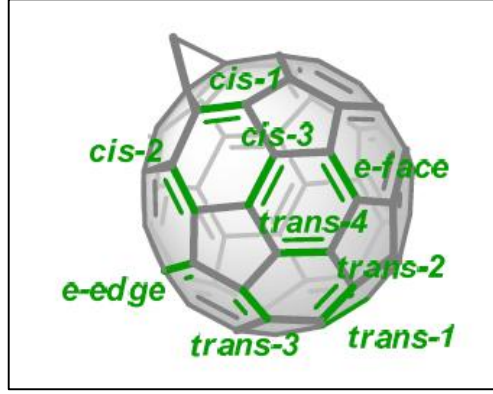
Şekil 2.7: Fullerenlerin bingel reaksiyon.

Reaksiyon, iki basamakta gerçekleşir. İlk aşamada  $\alpha$ -bromomalonatın deprotonasyonu sonucu  $\alpha$ - bromo karbanyon oluşumu ve reaksiyon ortamına  $C_{60}$  ilavesi ile anyon yapısındaki fullerene ara ürünün oluşumudur. İkinci aşamada, bromürün molekül içi nükleofilik yer değiştirmesi sonucu metanofulleren türevi oluşumu gözlenir (Şekil 2.8). Bromomalonat yapılarının komplekslerini elde etmek genellikle zordur. Yaptığı çalışmalar sonucu Hirsch, kendi adıyla bilinen Bingel-Hirsch reaksiyonu ile  $CBr_4$  ve nükleofilik olmayan bir baz (DBU) varlığında ilgili malonattan  $\alpha$ - halo malonat sentezlemiştir. Bu reaksiyonda genel olarak halojenasyon için iyot kullanılmaktadır. Ayrıca kullanılan metanofullerenler termal olarak kararlıdır. Daha öncede bahsedildiği gibi Bingel reaksiyonu yumuşak şartlar altında gerçekleşir ve çok çeşitli gruplarla kullanılabilir [62- 64]. Bingel reaksiyonu kullanılarak hazırlanan fullerene türevleri, enerji transferi sistemleri, güneş pili, optik cihazlar gibi birçok uygulama alanında kullanım bulmaktadır [64, 65].



Şekil 2.8: Bingel reaksiyonunun mekanizması.

$C_{60}$ 'a Bingel Reaksiyonu ile ikinci süstitüsyon eşdeğer olmayan dokuz farklı [6, 6]- bağ üzerinde gerçekleşebilir. Teorik olarak sekiz farklı ürün eşit verimde oluşmaktadır. Deneysel olarak ürün dağılımı farklılaşmakta ve malonatın katkısından dolayı *e*- ve *trans*- 3 izomer oluşumu artmaktadır (Şekil 2.9) [36, 66].



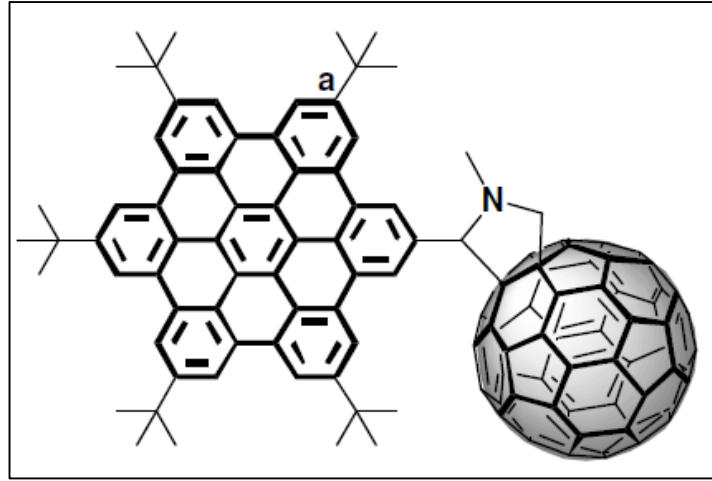
Şekil 2.9:  $C_{60}$ ' a ikinci süstitüsyonda izomer oluşumu.

## 2.5. Fullerenlerin Kullanım Alanları

Fullerenler, fiziksel ve kimyasal özellikleri ve bu özelliklerinin üzerlerinde gerçekleştirilebilen modifikasyonlarla istenilen uygulama alanına yönelik modifiye edilebiliyor olamasından dolayı optik- elektronik nanomalzeme üretimi, biyolojik aktif bileşiklerin hazırlanması ve yeni tür enerji sistemlerinin geliştirilmesi gibi çok çeşitli uygulamada kullanılmaktadır [67- 71]. Özellikle sistemler arası geçiş kuantum veriminin çok yüksek olması dolayısıyla fulleren-  $C_{60}$  türevleri, ağır atom içermeyen triplet hal fotoduyarlastırıcı bileşikler olarak kullanılmaktadır [72].

### 2.5.1. Güneş Pilleri

$C_{60}$  geri dönüşümlü olarak üzerine altı elektronu kabul edebilir. Son yıllarda fulleren türevlerinin güneş pillerinde foto aktif bileşen olarak kullanılmaları üzerine çalışmalar artmıştır. 2014 yılında yapılan bir çalışmada hekza- peri- hekzaabenzocoronen (HBC)  $C_{60}$  sistemi hazırlanmış (Şekil 2.10) ve güneş pillerindeki kullanımı incelenmiştir [73].



Şekil 2.10: HBC-C<sub>60</sub> hibriti.

### 2.5.2. Medikal Uygulamalar

Suda çözünür fulleren türevleri biyolojik araştırmalarda kullanılmak üzere sentezlenmiş ve tıbbi uygulamalarda kullanımları açısından incelenmiştir. Fulleren türevlerinin ayrıca enzim inhibisyon, antikanser aktivitesi, DNA bölünmesi, fotodinamik terapi, radyoterapi, medikal görüntüleme ve antioksidan gibi kullanım alanlarında potansiyel sahibi olduğu belirlenmiştir [8].

Mikroorganizmaların yok edilmesinde ve kanser tedavisinde alternatif yöntem araştırmaları her geçen gün artmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi fotodinamik terapidir (PDT). PDT, fotoduyarlaştırıcı bileşiğin görünür ışıktaki triplet hal enerjisini ortamdaki normal oksijene aktarması sonucu kısa ömürlü fakat oldukça aktif olan singlet oksijen oluşturması ilkesine dayanır. Bu amaçla birçok fulleren türevi hazırlanmış ve PDT özellikleri incelenmiştir [74].

### 2.6. BODIPY Boyalar

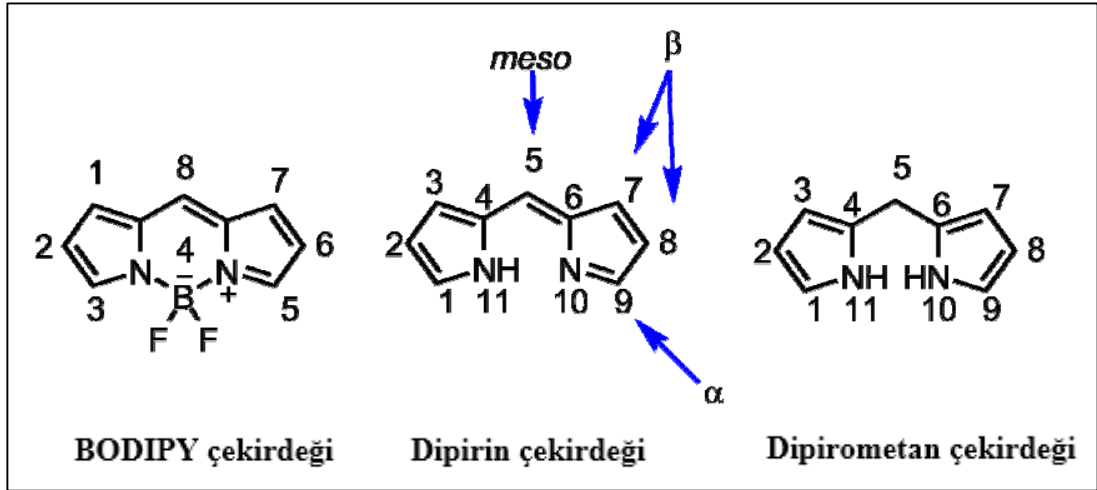
Floresans boyalar neredeyse yüz yıla yakın süredir bilinmelerine rağmen, bu maddelere olan ilgi günümüzde artarak devam etmektedir. Medikal ve organik elektrolüminesans cihaz geliştirme çabaları yeni nesil boyar maddelerin geliştirilmesi alanındaki çalışmaları artırmıştır. Bilinen sayısız floresans yapabilen organik bileşik olmasına rağmen, difloro-boraindasen (BODIPY) ailesi son 20 yılda çok yönlü boyar maddeler olarak popülerliğini artırmıştır [75].

BODIPY boyaların ilk örneği 1968' de Treibs ve Kreuzer tarafından rapor edilmiştir, fakat bu bileşikler 1980 lerin sonunda biyolojik etiketlemede kullanım alanı bulmalarına kadar ilgi çekmemiştir [76, 77]. Günümüzde ise BODIPY bileşikleri, moleküler mantık kapıları, güneş pilleri, biyomoleküler etiketleme, kemosensör, ilaç salınımı, ışık üretim sistemleri, boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) ve fotodinamik terapi (PDT) gibi birçok alanda kullanılmaktadır [78- 82].

### 2.6.1. BODIPY Bileşiklerinin Yapısı

Genellikle "Porfirin'in küçük kardeşi" olarak anılan BODIPY boyası, iki bor atomunun bulunduğu  $BF_2$  birimi ile kompleksleşmiş dipirometen ligandından oluşur [83]. Dipirometen ligandı, iki pirol biriminin interpirolik metin köprüsü ile birleşir. Dipirometen birimlerinin  $BF_2$  ile kompleksleşmesinden dolayı dipirometenbordi florid yapısı elde edilir. Bu kompleks yapı, rijit monometin siyanin boyası olarak görülebilir [84]. Elastikiyetin kısıtlanması, bordipirometen iskeletinin alışılmışın dışında yüksek floresans verime sahip olmasına sebep olur.  $\pi$ - elektronlarının konjuge yapısı, periferik pozisyonda uygun grupların kondenzasyonu sonucu uzatılabilir. Porphirin yapısı ile benzerlik gösteren bu sistemde 8 pozisyonu mezo olarak adlandırılmaktadır. BODIPY çekirdeğinin 2, 6 pozisyonları, elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu verme eğilimindedir. 3 ve 5 pozisyonlarında metil grupları içeren BODIPY türevleri, Knoevenagel Kondenzasyonu kullanılarak aldehit türevleri ile fonksiyonlandırılabilir. BODIPY iskeletinin 3 ve 5 pozisyonlarından bu türlü fonksiyonel gruplarla dekore edilmesi, boyar maddenin soğurma ve emisyon bandında kırmızı bölgeye kaymaya neden olmaktadır. Böylece, farklı BODIPY türevleri elde edilerek görünür bölge büyük ölçüde taranabilmektedir ve bu da kullanım alanının oldukça genişlemesine neden olmaktadır (Şekil 2.11).

BODIPY çekirdeğinin tek kristal X- ışını yapısı incelendiğinde dipirometen biriminin merkezi altı elemanlı halkadan ve iki bitişik beş-elemanlı pirol halkasından oluştuğu ve bu halka sistemlerinin kuvvetli  $\pi$ - elektron delokalizasyonu ile birarada bulunduğu görülmektedir [85].  $\pi$ - elektron delokalizasyonu her iki B- N bağı arasında kesilmektedir. BODIPY kromoforunun "katlanır geometri" göstermesinin nedeni indasen düzleminden  $4.8^\circ$  açı ile bor atomunun düzlemsellikten sapmasıdır [86].



Şekil 2.11: BODIPY çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması.

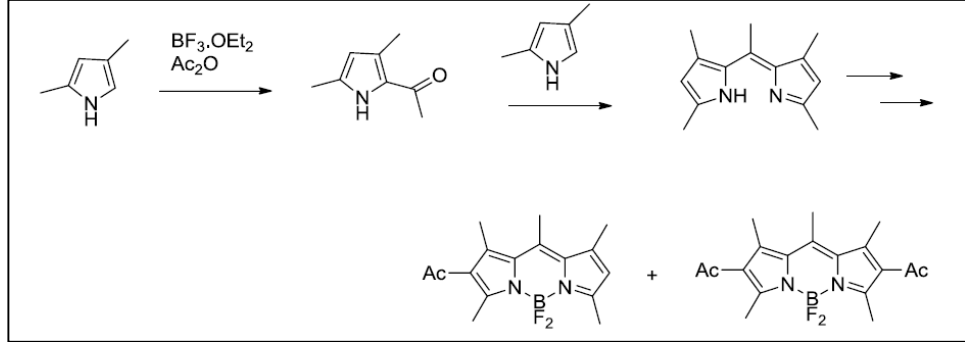
### 2.6.2. BODIPY Bileşiklerinin Özellikleri

BODIPY boyalar, birçok kullanım için elverişli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Özellikle dar emisyon bandına, yüksek kuantum verimine sahip olmaları, pH ve çözücü polaritesine karşı duyarlılıklarının düşük olması, birçok boyar malzemeden termal ve fotokimyasal olarak daha kararlı olmaları ve çözünürlüklerinin iyi olması gibi özellikleri onlara karşı bilim insanlarının ilgisini artırmaktadır [87, 88]. En önemlisi BODIPY çekirdeği üzerinde gerçekleştirilecek fonksiyonlandırmalar ile kimyasal/ fiziksel özellikleri amaca uygun şekilde ayarlanabilmesidir. Böylece BODIPY ler 400- 900 nm'lik geniş bir aralıkta çalışabilme imkânı sunar. Tüm bu özellikler BODIPY boyalarını ilgi odağı haline getirmektedir. Günümüze kadar birçok BODIPY türevleri sentezlenmiş, özellikleri araştırılmıştır ve kullanım alanları belirlenmiştir [89- 91].

### 2.6.3. BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

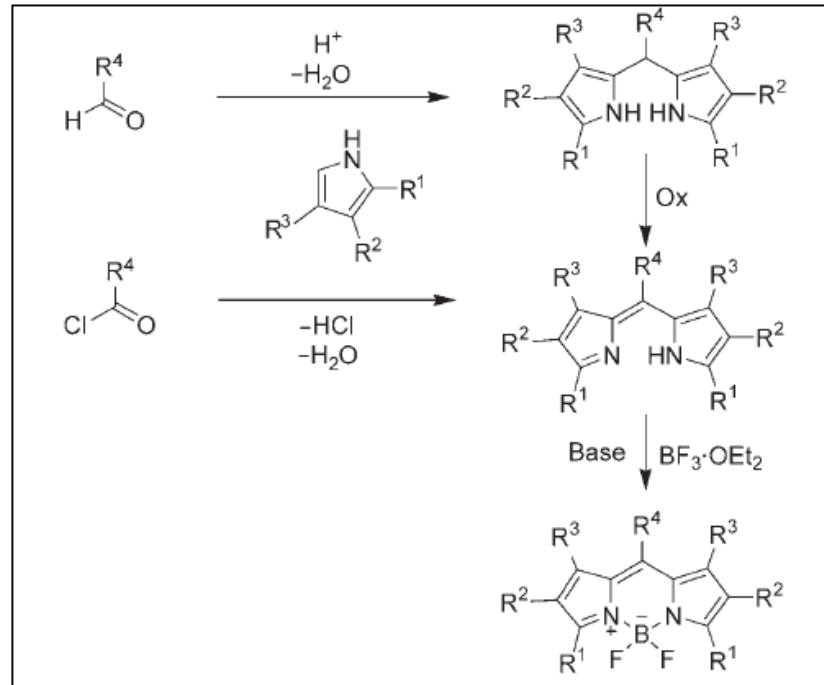
Floresans BODIPY boyası ilk olarak 1968' de Treibs ve Kreuzer tarafından 2,4-dimetilpirol ile  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 'nin asetik anhidrit içerisinde reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda mono- ve di- süstitüe asetil BODIPY bileşikleri içeren karışım elde edilmiştir. Çekirdek üzerindeki 2, 6- konumlarında

elektron eksikliği olmasından dolayı bu pozisyonlar, elektrofilik yerdeğiştirme tepkimelerine duyarlıdır (Şekil 2.12) [92].



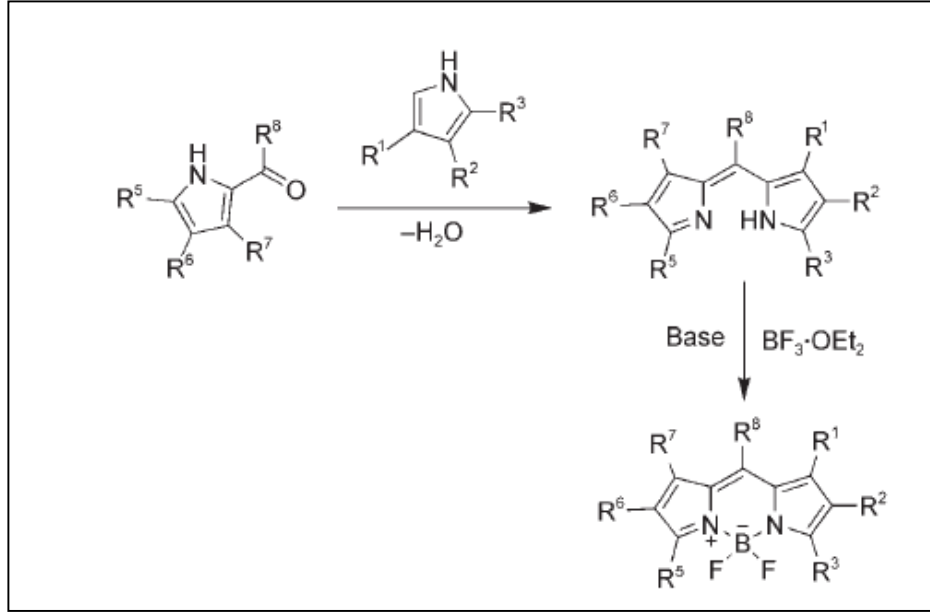
Şekil 2.12: Mono- ve di- süstitüe asetil BODIPY floroforunun sentezi.

Dipirometen biriminden başlayarak pirol kondenzasyon reaksiyonu ile simetrik BODIPY bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.13). Asit anhidrid, asit klorür veya aldehid gibi elektrofilik karbonil bileşikleri iki pirol ünitesi arasındaki meten köprüsünü oluşturur.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ve tersiyer amin gibi bir baz varlığında kompleksleşme gerçekleşir [93].



Şekil 2.13: Simetrik-BODIPY bileşiklerinin genel sentez şeması.

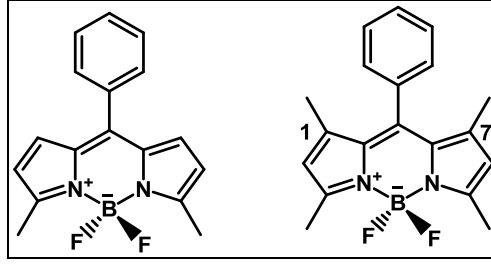
Asimetrik- BODIPY bileşikleri karbonil içeren pirol ile 2- konumunda süstitüe olmamış pirol molekülünün kondenzasyonu sonucu elde edilebilir (Şekil 2.14). Bu yöntemle biyolojik etiketlemede kullanılan birçok BODIPY bileşikleri elde edilmektedir. Ayrıca bu yöntemle 8- mezo konumunda aktif karboksilat gruplarının bulunduğu BODIPY bileşikleri de hazırlanmaktadır [93].



Şekil 2.14: Asimetrik-BODIPY bileşiklerinin genel sentez şeması.

#### 2.6.4. BODIPY Bileşiklerin Fonksiyonlandırılması

BODIPY çekirdeğinin farklı konumlarının kimyasal olarak fonksiyonlandırılması molekülü yapısal ve fotofiziksel amaçlar için işlevselleştirmektedir [94]. Örneğin, çekirdekteki 1, 3, 5 ve 7 konumlarının uygun gruplarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu BODIPY çekirdeğinden uzun dalga boyunda absorpsiyon ve emisyon yapabilen türevler hazırlanabilir [95]. Aril grupların mezo konumunda (8) bağlanması absorpsiyon ve emisyon bantlarında çok az bir etki oluşturur. 1, 7- konumlarına bağlanan gruplar fenil halkasının hareketini engellediği için 1, 7- konumlarda süstitüe olmuş BODIPY türevlerinin floresans kuantum verimleri süstitüe olmamış BODIPY türevlerinden daha yüksektir (Şekil 2.15) [96].



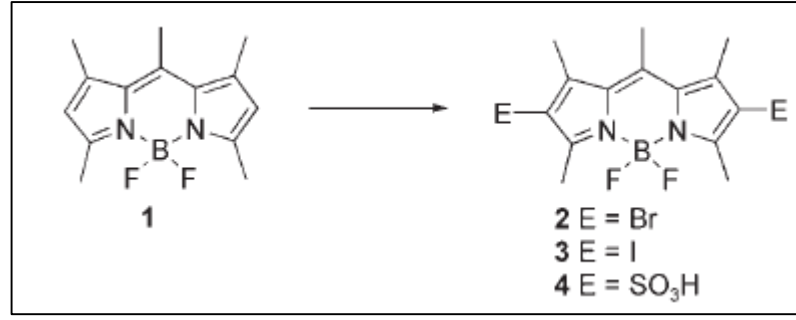
Şekil 2.15: 1, 7- konumu substitüe olmuş ve substitüe olmamış BODIPY bileşikleri.

BODIPY nin kristal yapısında her bir birim hücresinin yukarıdan aşağıya doğru istiflenmiş dört molekül içerdiği görülmektedir. Bu tür kristal düzenlenmede, hidrofobik BODIPY molekülleri arasındaki  $\pi$ -  $\pi$  etkileşimlerini flor atomlarının neden olduğu dipol momentler optimize etmektedir [96]. Hafif polarize olmuş heteroatomlar, zwitteriyonik BODIPY çekirdeğinde farklı pozisyonlarda, elektronca zengin ve fakir reaksiyon birimlerinin oluşmasına neden olur. Bu fonksiyonel birimler, hem nükleofilik hem de elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları verebilir [97].

#### 2.6.4.1. BODIPY Bileşiklerinde 2 ve 6 Konumların Fonksiyonlandırılması

BODIPY çekirdeğinde 2 ve 6 konumları, diğer konumlara nispeten daha elektropozitif ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu vermeye yatkındır. Bu konumların halojenlenmesi ile BODIPY nin triplet uyarılmış halinin verimi artırılabilir (ağır atom etkisi). Halojenleme reaksiyonu organik çözücülerde BODIPY nin halojen ile etkileştirilmesiyle gerçekleştirilir. Uygun reaksiyon koşullarında mono- halojenleme de mümkündür. BODIPY çekirdeğinin halojenlenmesi sonucu spektrum kırmızıya kayar ve molekül koyu pembe renk alır [97].

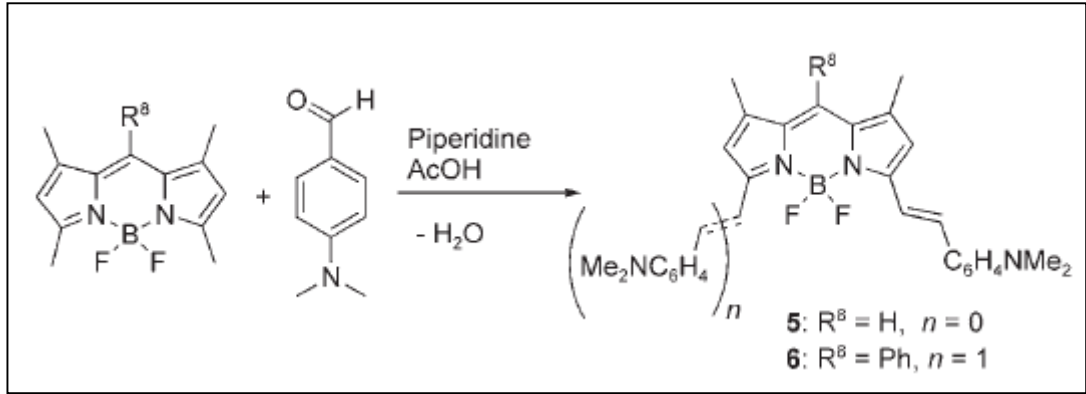
BODIPY çekirdeği klorosülfonik asit ile etkileştirildiğinde 2 ve 6 konumlardan BODIPY çekirdeği elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu verir (Şekil 2.16) [93].



Şekil 2.16: BODIPY de elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu.

#### 2.6.4.2. BODIPY Bileşiklerinde 3 ve 5 Konumların Fonksiyonlandırılması

BODIPY çekirdeğinde 3 ve 5 konumları Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu ile fonksiyonlandırılabilir. Bu pozisyonlardaki metil grupları komşu azot atomlarından dolayı asidiktirler ve kuvvetli nükleofilik özellik gösterirler (Şekil 2.17). Bu konumlardan yapılan aldehit kondenzasyonu ile  $\pi$ - konjugasyonu artırılabilir böylece absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında batokromik etki gözlenir [93, 98]. Elde edile mono ve di stilil ürünler genellikle kullanılan aldehitin türüne göre sırasıyla pembe ve mavi- yeşil renktedir [89].

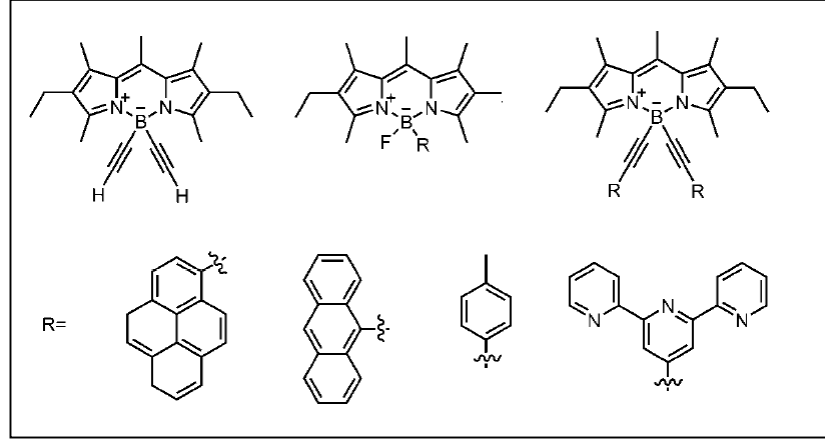


Şekil 2.17: BODIPY üzerinde Knoevenagel kondenzasyonu.

#### 2.6.4.3. BODIPY Bileşiklerinde 4 Konumunun Fonksiyonlandırılması

BODIPY bileşiklerinde bor merkezine bağlı florür iyonlarının konumları da fonksiyonlandırılabilir. Yapılan çalışmalarda florür iyonu aril, etinil ve etinil aril

süstitüentleri ile yerdeğıştirerek yeni BODIPY türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.18) [99].

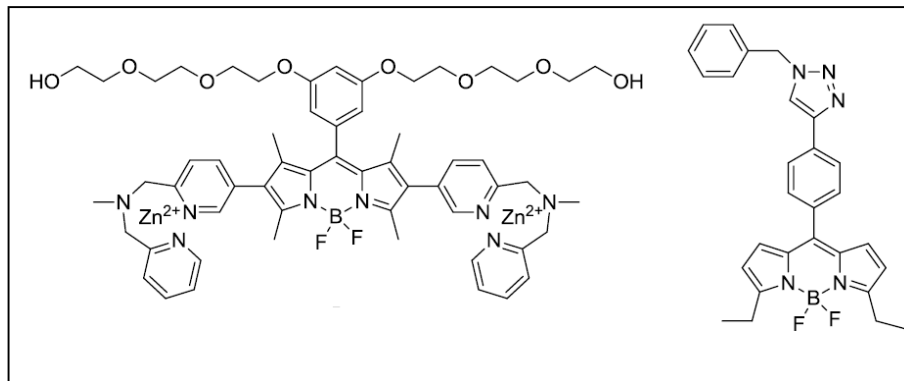


Şekil 2.18: BODIPY çekirdeğindeki florür iyonunun fonksiyonlandırılması.

### 2.6.5. BODIPY Bileşiklerinin Uygulama Alanları

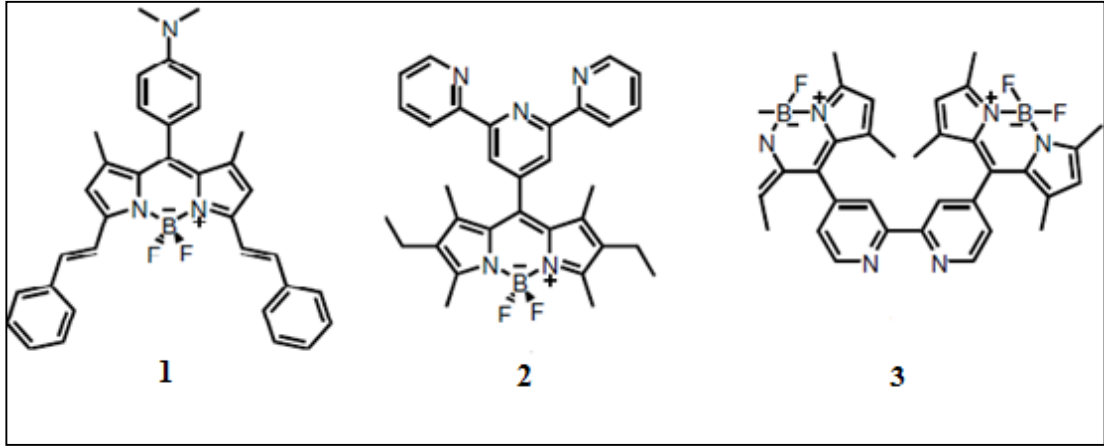
BODIPY' ler yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, sensörlerde, moleküler mantık kapılarında, biyoloji etiketlemede, kontrollü ilaç salınımında, ışık üretim sistemlerinde, enerji transfer ajanı olarak, lazer boyalarda ve fotodinamik terapi de kullanım alanı bulmaktadır [100].

BODIPY bileşiklerinin ilk kullanım alanı biyolojik etiketlemedir [78]. Biyolojik etiketleme reaktifi olarak uygulama alanının araştırılması amacıyla birçok BODIPY türevi hazırlanmıştır (Şekil 2.19) [79].



Şekil 2.19: Biyolojik etiketleme ajanı olarak kullanılan BODIPY bileşikleri.

Floresans kemosensörlerin tasarlanması ve sentezlenmesi biyoteknoloji alanında önemli araştırma konuları arasındadır. Belirli bir analite karşı seçici olan bir sensörün sinyalinde (renk, floresans, elektrokimyasal, pH) değişim meydana gelir. Analitin bağlanması ile elde edilen sinyal değişimine bağlı olarak, analitin ortamdaki varlığı ve miktarı tespit edilebilir. Birçok BODIPY türevi anyonik, katyonik ve biyolojik moleküllere karşı belirteç olarak kullanımı açısından tasarlanmış ve uygulamaya yönelik araştırılmıştır (Şekil 2.20) [80, 101, 102].

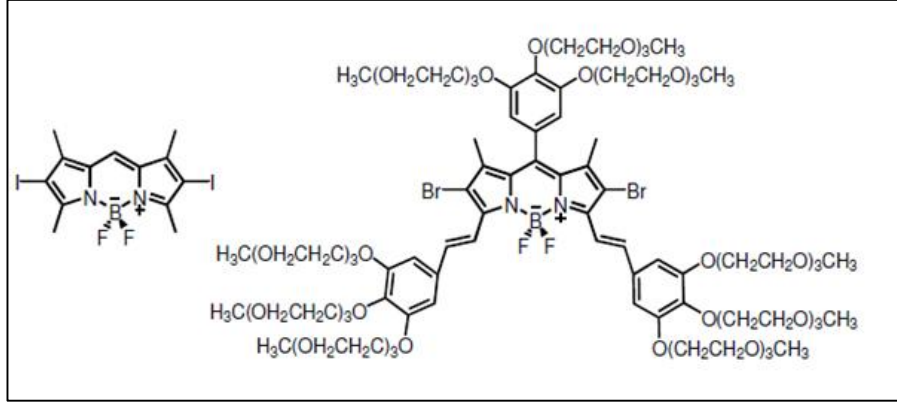


Şekil 2.20: BODIPY floresans sensörler.

Son yıllarda çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan güneş pillerini geliştirmek üzere birçok araştırma yapılmaktadır. Hâlihazırda kullanılan yüksek maliyetli inorganik yarıiletken temelli güneş pillerine alternatif olarak son yıllarda boya duyarlı güneş pilleri alanındaki araştırmalar hızla artmaktadır. Bu amaçla sentezlenen ve pil verimleri incelenen birçok BODIPY türevi literatürde rapor edilmiştir [103].

BODIPY boyalarının belki de en önemli uygulama alanlarından bir tanesi singlet oksijen üreticisi triplet fotoduyarlastırıcı bileşikler olarak kullanımlarıdır. Özellikle kanser tedavisinde uygulama bulan triplet fotoduyarlastırıcı bileşiklerin ışığın vücuda nüfuz etmesi için en uygun dalga boyu aralığı olan 650- 800 nm aralığında absorpsiyona sahip olmaları istenir [104]. Literatürde PDT de kullanılmak üzere özellikle suda çözünebilir ve PDT nin en uygun çalışma aralığında absorpsiyona sahip olacak şekilde hazırlanmış BODIPY sistemleri rapor edilmiştir (Şekil 2.21) [89, 105]. Ayrıca triplet fotoduyarlastırıcı bileşikler, fotokataliz, güneş pilleri, fotopolimerizasyon, lüminesans moleküler problemlerin hazırlanması ve foton

dönüşümlü triplet-triplet sönmelenme (TTA) gibi uygulama alanlarından oldukça ilgi çekmektedir.



Şekil 2.21: BODIPY fotoduyarlastırıcılar.

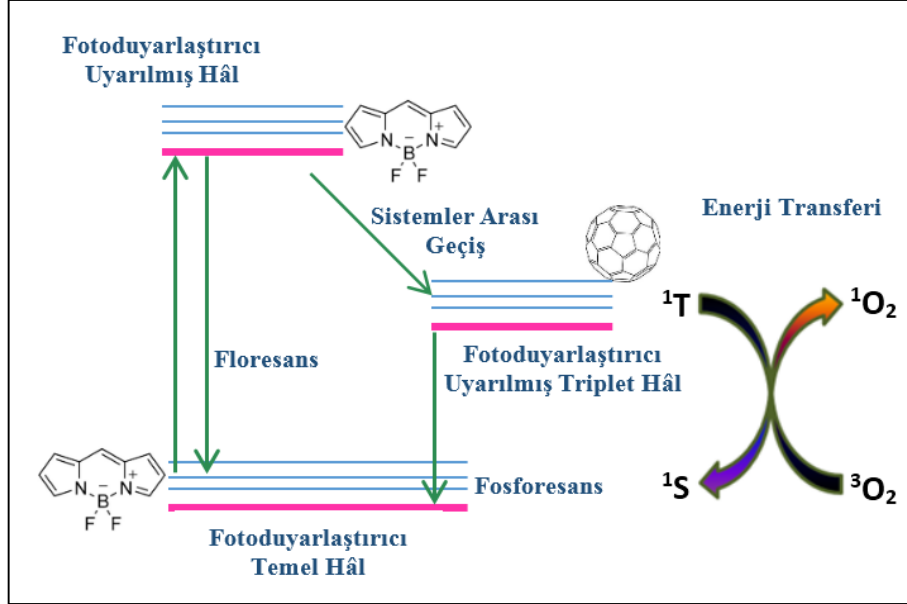
Singlet oksijenin moleküler oksijenden oluşturulabilmesi için fotoduyarlastırıcı bileşiğin uygun dalga boyundaki ışık ile etkileşmesi sonucunda bileşiğin sönmelenmede floresans veya fosforesan yapmaktansa üzerinde bulunan enerjiyi ortamda bulunan moleküler oksijene aktarması istenir. Bu mekanizmanın gerçekleşmesi için üç bileşen gereklidir. Bunlar ışık, triplet fotoduyarlastırıcı ve moleküler oksijendir [100, 106].

#### 2.6.5.1. Singlet Oksijen ve Oluşum Mekanizması

Singlet oksijen oksijenin oldukça reaktif formudur ve triplet oksijene göre daha yüksek enerjilidir. Singlet oksijen, normal oksijenin en dış kabuğunda bulunan bir elektronunun spininin çevrilmesiyle oluşur. Moleküler oksijen temel halde iki eşleşmemiş elektrona sahiptir ve bu elektronlar anti-bağ moleküler orbitallerinde tek tek bulunur. Manyetik alan varlığında oksijen molekülünde elektronlar anti-paralel olarak yönlendiğinde oksijenin bu uyarılmış formu triplet oksijen olarak adlandırılır [105, 107].

Fotoduyarlastırıcı ajan uygun dalga boyunda bir ışık ile uyarıldığında ışığı absorplar ve temel singlet halden ( $^1PS$ ) uyarılmış singlet hale ( $^1PS^*$ ) geçer. Uyarılmış singlet halden floresans yayınlayarak temel singlet hale dönebilir veya üçlü enerji durumu Triplet hale ( $^3PS^*$ ) geçer. PS enerjisini moleküler oksijene aktardığında singlet oksijen oluşumu gözlenir. Singlet oksijen çok reaktiftir. Singlet oksijenin

ömrü fotooksidasyon reaksiyonu sırasında çözücü olarak su kullanılıyorsa 10  $\mu$ s, organik çözücüler kullanılıyorsa 100  $\mu$ s dir. Gerçekleşen mekanizma temel olarak Jablonski enerji diyagramından çıkarılmaktadır (Şekil 2.22) [100, 108].



Şekil 2.22: Jablonski enerji diyagramı.

#### 2.6.5.1.1. Ağır Atom Etkisi

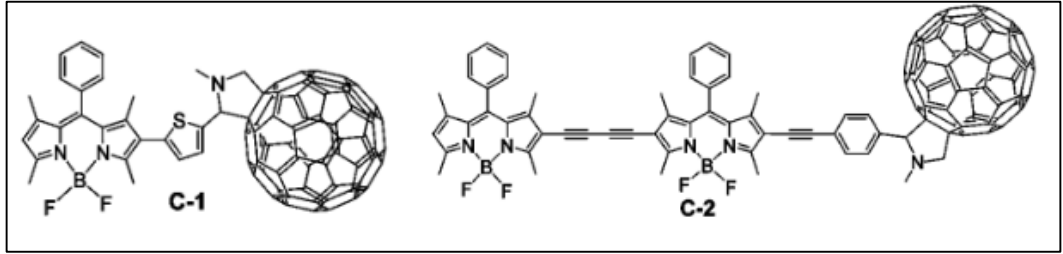
Singlet oksijen oluşumunda gerçekleşen singlet durumdan triplet uyarılmış duruma bir elektronik geçiş spin-yasaklıdır. Bu süreç verimliliği düşürmektedir. Bu olumsuzluğu gidermek amacıyla moleküle spin- orbital eşleşmesinin artırılması için ağır bir atom (Ir, Pd, Pt, Br, I) süstitüe edilebilir. Böylece singlet uyarılmış halden triplet uyarılmış duruma elektronik geçişin verimliliği (ISC) artar. ISC nin artırılması için son yıllarda kullanılan başka bir yöntem ise üzerinden ağır atom bulundurmeyen triplet fotoduyarlayıcıların hazırlanmasıdır. Bu sistemlerde de molekül üzerine ISC veriminin yüksek olduğu fulleren gibi bir molekül spin dönüştürücü olarak süstitüe edilir. Böylece ağır atom içermeyen triplet fotoduyarlayıcılar hazırlanabilir [109].

## 2.7. Konu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Fulleren- BODIPY diadların sentezi ve enerji ve/ veya elektron transfer özelliklerinin araştırılması konusundaki çalışmalar son yıllarda bilim insanlarının

ilgisini çekmektedir. Literatürde rapor edilen fulleren- BODIPY diadlarda fulleren birimi enerji/ elektron akseptörü olarak kullanılırken enerji toplayıcı anten olan BODIPY birimi ise enerji/ elektron donörü olarak davranır. Bu tür donör- akseptör sistemlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmektedir.

2012 yılında W. Wu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ağır atom içermeyen organik triplet fotoduyarlastırıcı olarak BODIPY- fulleren-  $C_{60}$  içeren sistem sentezlenmiş ve donör- akseptör sistem olarak özellikleri incelenmiştir. Kuantum verimleri %7 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre ağır atomlara gerek duyulmadan hazırlanan  $C_{60}$ - BODIPY içeren diadların triplet-triplet sönmelenme, fotokataliz, fotovoltalılık ve fotodinamik terapi gibi alanlarda organik triplet fotoduyarlastırıcı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir [110].



Şekil 2.23: BODIPY ve fulleren-  $C_{60}$  içeren diad yapıları.

Fulleren ve BODIPY içeren sistemler alanında gerçekleştirilen bir diğer çalışma stilil BODIPY-  $C_{60}$  diad sistemler hazırlanmış ve sistem üzerindeki ping-pong enerji transferinin gerçekleştiği ve bileşiğin ağır atom içermeyen bir triplet fotoduyarlastırıcı olarak kullanım alanı bulunduğu rapor edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada hazırlanan ağır atom içermeyen triplet fotoduyarlastırıcı sistemlerin Ir (III) kompleksine göre fotoyükseltgenme etkinliğinin 19 kat fazla olduğu deneysel olarak tespit edilmiştir [111].

Huang ve Zhao tarafından 2013 yılında hazırlanan BODIPY-  $C_{60}$  diad yapıları sentezlenmiş ve organik bileşiklerin fotokatalizlenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin görünür bölgede kuvvetli absorpsiyon yaptığı ve uzun-ömürlü triplet uyarılmış hale sahip olduğu tespit edilmiştir [112].

R. Ziessel ve ark. tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada hazırlanan benzer ikili sistemlerin, fotofiziksel özellikleri farklı polariteye sahip çözücülerde incelenmiştir. Bileşiklere ait döngüsel voltametri ölçümleri, BODIPY biriminden  $C_{60}$  birimine enerji transferinin termodinamik olarak istemli olduğunu göstermektedir.

Çözücü polaritesinin singlet ve triplet durumların enerjisini etkilediği belirlenmiştir. Ortama polar çözücü ilavesinin elektron transferini tetiklediği belirtilmiştir [113].

2012 yılında P. Yang ve arkadaşları tarafından hazırlanan diadların triplet-triplet sönmelenme ile organik triplet fotoduyarlastırıcı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Diadların görünür bölge ışığı ile uyarılması sonucu C<sub>60</sub> fulleren birimi üzerinde triplet hal popülasyonunun ağır metal atom etkisine gerek duyulmadan arttığı belirlenmiş ve spin yoğunluğu ölçülmüştür. [114].

### 3. MALZEME ve YÖNTEM

#### 3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’ de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

| Adı                                | Üretici firma  | Katalog No | Özelliği |
|------------------------------------|----------------|------------|----------|
| 4-hidroksi benzaldehit             | Acros Organics | 162772500  | Sentez   |
| Potasyum karbonat                  | Acros Organics | 424081000  | Sentez   |
| 3-kloro-1-propanol                 | Alfa Aesar     | A16871     | Sentez   |
| 2,4-dimetil pirol                  | Acros Organics | 319650250  | Sentez   |
| Trifloro asetik asit               | Merck          | 8.08260    | Sentez   |
| p-kloranil                         | Merck          | 8.02361    | Sentez   |
| Trietil amin                       | Merck          | 8.08352    | Sentez   |
| Bor triflorür dietileterat         | Merck          | 8.01647    | Sentez   |
| Piridin                            | Merck          | 1.09728    | Sentez   |
| Monometil malonil klorür           | Acros Organics | 441451     | Sentez   |
| Fulleren-C60                       | Aldrich        | 483036     | Sentez   |
| Toluen                             | Aldrich        | 32249      | Sentez   |
| Diklorometan                       | Merck          | 1.06049    | Sentez   |
| Asetonitril                        | VWR            | 83639.320  | Sentez   |
| Karbon tetrabromür                 | Acros Organics | 325151000  | Sentez   |
| 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en | ABCR           | AB110680   | Sentez   |
| Malonil diklorür                   | Acros Organics | 12528      | Sentez   |
| Benzen                             | VWR            | 21803.291  | Sentez   |
| 4-metoksi benzaldehit              | Merck          | 8.222314   | Sentez   |
| Piperidin                          | Merck          | 8.22299    | Sentez   |
| Asetik asit                        | Sigma-Aldrich  | 338826     | Sentez   |

Tablo 3.1: Devam.

|                  |               |         |            |
|------------------|---------------|---------|------------|
| Silikajel        | Merck         | 1.09385 | Analiz     |
| Hidrazin         | Aldrich       | D199303 | Sentez     |
| Etanol           | Sigma-Aldrich | 32221   | Sentez     |
| Sülfürik asit    | Sigma-Aldrich | 07208   | Sentez     |
| Dötero kloroform | Merck         | 1.03420 | NMR analiz |
| Tetrahidrofuran  | Sigma-Aldrich | 87368   | Sentez     |
| Ninhidrin        | Merck         | 1.06762 | Sentez     |
| 2-propanol       | Merck         | 1.09634 | Sentez     |
| Diklorometan     | -             | -       | Teknik     |
| Etil asetat      | -             | -       | Teknik     |
| n-Hekzan         | -             | -       | Teknik     |

### 3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Laboratuvar çalışmalarında, elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar Tablo 3.2’ de özetlemiştir.

Tablo 3.2: Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

| Adı                            | Modeli                              | Bulunduğu Yer |
|--------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| Etüv                           | Nüve FN 500                         | GTÜ           |
| Döner Buharlaştırıcı           | Heidolph                            | GTÜ           |
| NMR Spektrometresi             | Varian INOVA<br>500 MHz             | GTÜ           |
| Kütle Spektrometresi           | Bruker Microflex LT<br>MALDI-TOF MS | GTÜ           |
| Isıticılı Manyetik Karıştırıcı | Heidolph MR<br>Hei-Standart         | GTÜ           |

Tablo 3.2: Devam.

|                           |                     |     |
|---------------------------|---------------------|-----|
| UV Lamba                  | UVGL-58 Handheld    | GTÜ |
| UV-Visible Spektrometresi | Schimadzu 2001 UVPc | GTÜ |
| Floresans Spektrometresi  | Varian Cary Eclipse | GTÜ |
|                           | Horiba FL3-2IHR     | GTÜ |

### 3.3. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan kimyasal maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, ince tabaka ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR ölçümleri yapılırken bileşikler  $\text{CDCl}_3$ ' de çözüldü.

#### 3.3.1. TLC İncelemeleri İçin Aldehit Belirtecinin Hazırlanması

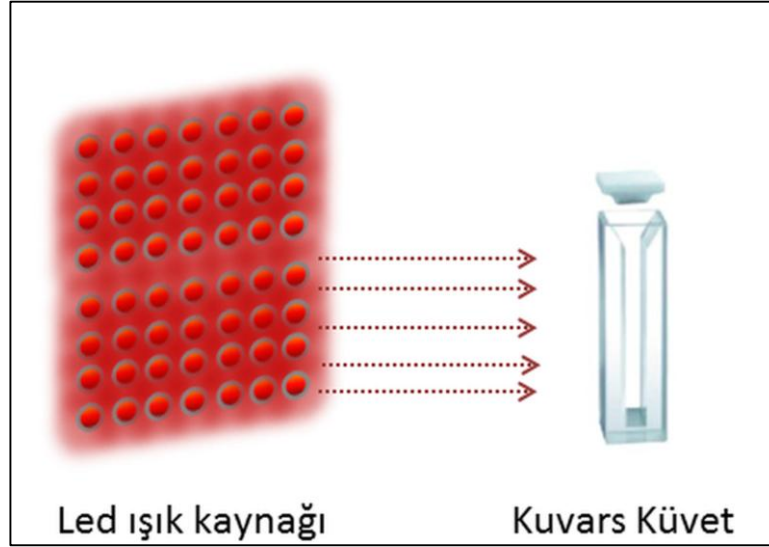
2,4-dinitrofenilhidrazin (1.2 g), sülfürik asit (6 mL) ve etanolden (20 mL) oluşan çözücü karışımı karıştırılarak çözüldü. Elde edilen çözelti aldehit belirteci olarak kullanıldı.

#### 3.3.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Belirtecinin Hazırlanması

Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 mL) ve asetik asitten (10 mL) oluşan bir çözücü karışımında çözüldü. Elde edilen çözelti TLC analizlerinde kullanıldı.

### 3.3.3. Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Singlet oksijen ölçüm deneyi için Şekil 3.3.1’ deki düzenek kullanıldı. Bu düzenekte 520 (2.5 mW/cm<sup>2</sup>) ve 625 (3.0 mW/cm<sup>2</sup>) nm’ lik LED ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.1: Singlet oksijen ölçüm düzenegi.

BODIPY- fulleren diadların (11- 16) singlet oksijen kuantum verimleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı.

$$\Phi_{\Delta}(diad) = \Phi_{\Delta}(ref) \left[ \frac{k(diad)}{k(ref)} \right] \left[ \frac{F(ref)}{F(diad)} \right] \left[ \frac{PF(ref)}{PF(diad)} \right] \quad (3.1)$$

- $\Phi_{\Delta}(diad)$ = Singlet oksijen quantum verimi
- $k$ = slope değeri
- $F$ = 1-10<sup>-OD</sup> (uyarıldığı dalgaboyundaki absorbans değeri)
- $PF$ = ışık kaynağının cm<sup>2</sup> ye gönderdiği güç miktarı

### 3.3.4. Kuantum Verimi Ölçüm Hesaplamaları

Floresans kuantum verimi için BODIPY türevi (5- 10) ve BODIPY- fulleren diadların (11- 16) floresans spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar kullanılarak

sentezlenen bileşiklerin floresans kuantum verimleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı.

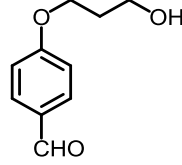
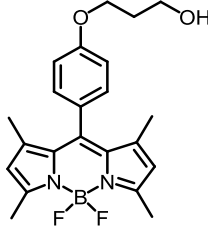
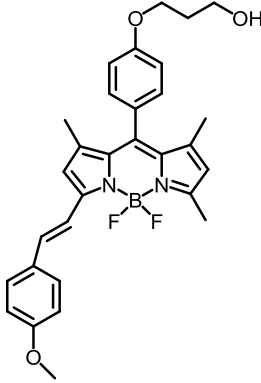
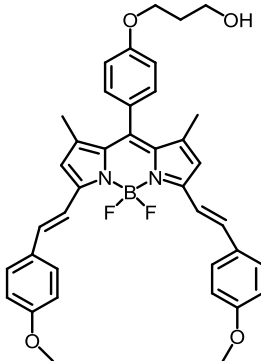
$$\Phi_F = \Phi_F(\text{Std}) \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot \eta_{\text{Std}}^2} \quad (3.2)$$

- $\Phi_F$ = Numunenin floresans kuantum verimi.
- $F_{\text{Std}}$ = Standart bileşiğin floresans kuantum verimi.
- $F$ = Numunenin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- $F_{\text{Std}}$ = Standart bileşiğin floresans emisyon eğrisinin altındaki alan.
- $A$ = Numunenin absorbansı.
- $A_{\text{Std}}$ = Standart bileşiğin absorbansı.
- $\eta$ = Numunenin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.
- $\eta_{\text{Std}}$ = Standart bileşiğin çözöldüğü çözücünün refraktif indisi.

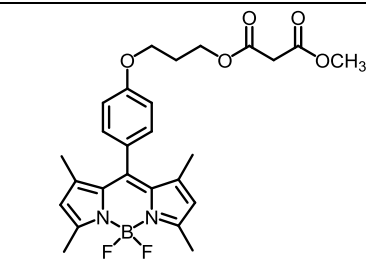
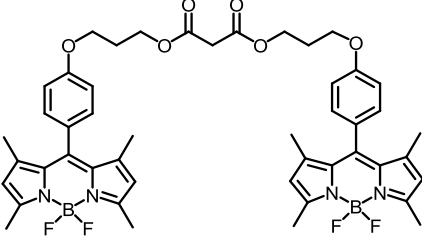
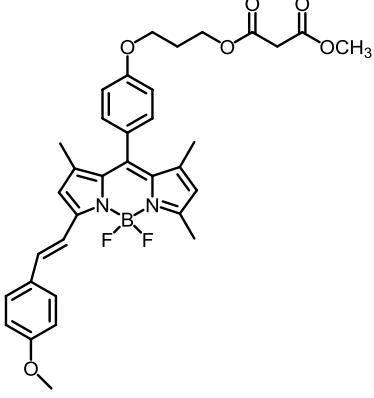
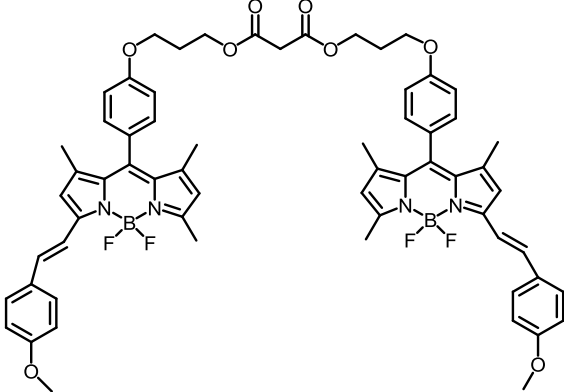
## 4. DENEYSEL İŞLEMLER

Bu tez kapsamında sentezlenen aldehit türevi (1), BODIPY bileşikleri (2- 10) ve BODIPY- C<sub>60</sub> diadların yapıları Tablo 4.1’ de özetlenmiştir.

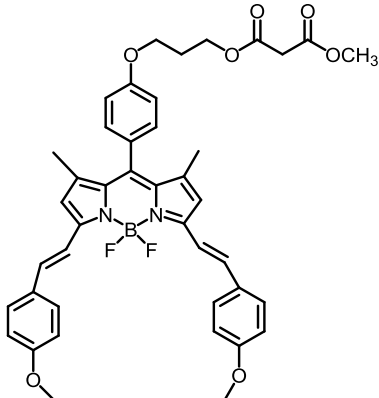
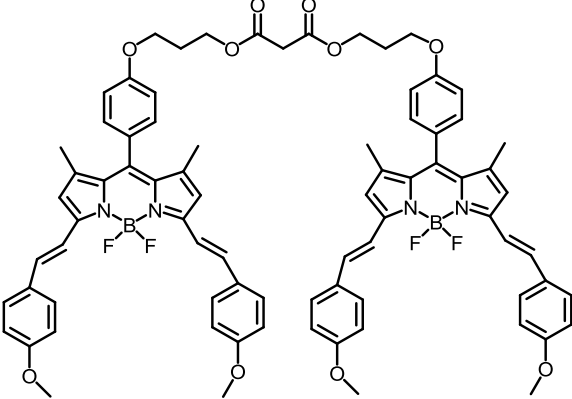
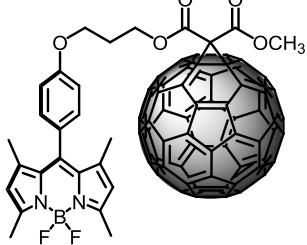
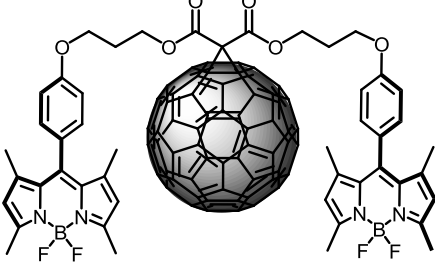
Tablo 4.1: Tez kapsamında sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.

| Bileşik No | Molekül Şekli                                                                        |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1          |    |
| 2          |   |
| 3          |  |
| 4          |  |

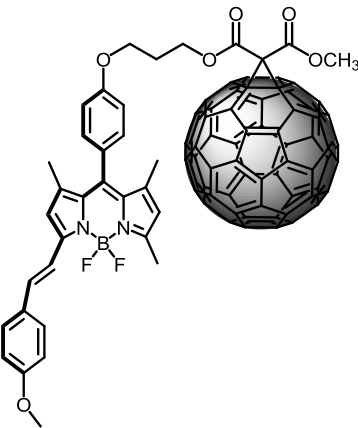
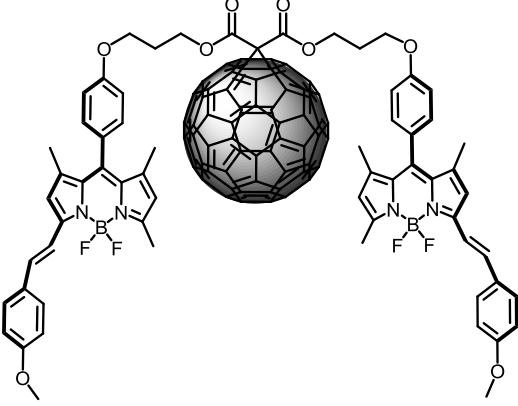
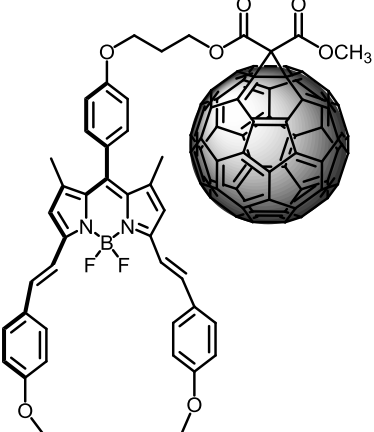
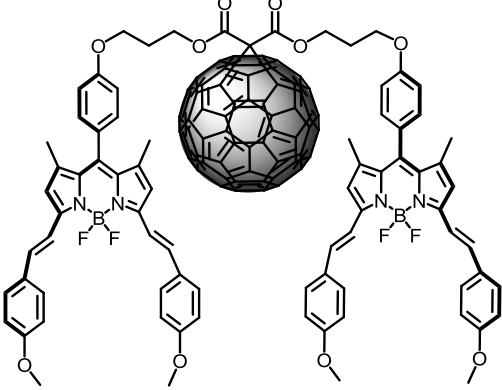
Tablo 4.1: Devam.

|   |                                                                                      |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 5 |    |
| 6 |    |
| 7 |   |
| 8 |  |

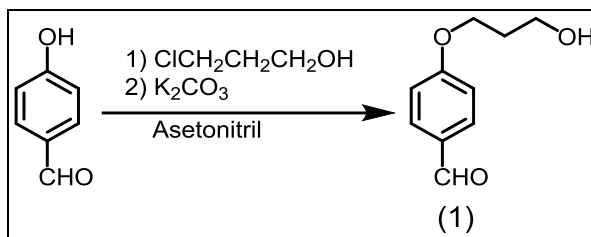
Tablo 4.1: Devam.

|    |                                                                                      |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 9  |    |
| 10 |   |
| 11 |  |
| 12 |  |

Tablo 4.1: Devam.

|    |                                                                                      |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 13 |    |
| 14 |   |
| 15 |  |
| 16 |  |

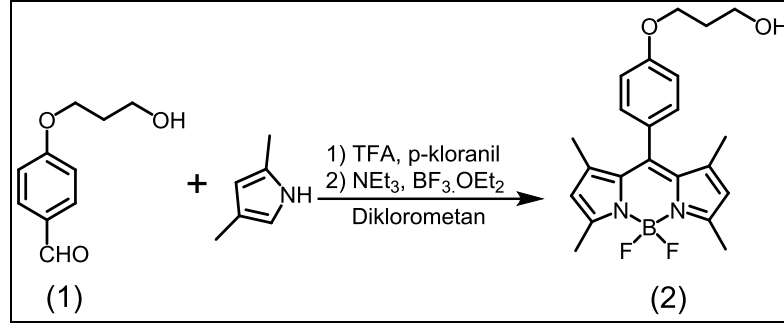
#### 4.1. Bileşik 1' in Sentezi



Şekil 4.1: Bileşik 1' in sentezi.

4-hidroksibenzaldehit (1.50 g, 12.00 mmol) 15 mL asetonitril içerisinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.20 g, 15.90 mmol) ilave edildi ve 20 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 5 mL asetonitril içerisinde çözülmüş 3-kloro-1-propanol (1.10 g, 12.00 mmol) damlatma hunisi ile damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 80 °C de 12 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı selüloz filtre kâğıdından (gözenek çapı < 2 µm) süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, n- hekzan: etilasetat (3: 2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 1 (1.20 g, 55 %, yağimsı) saf olarak izole edildi.

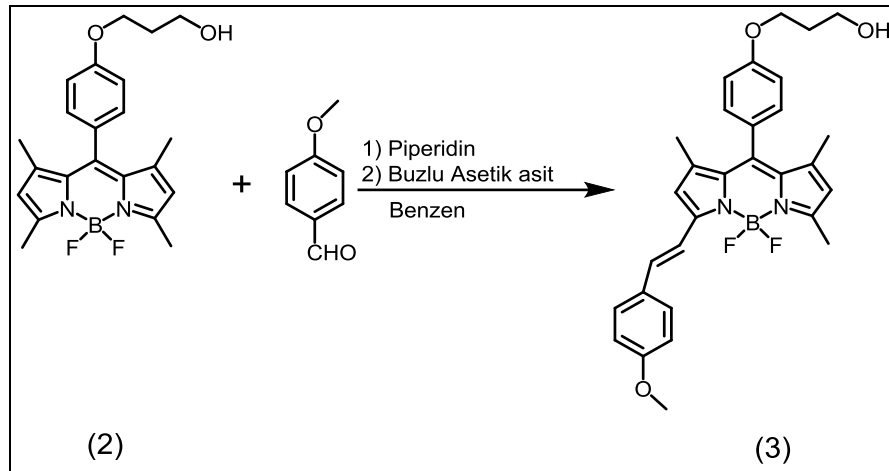
## 4.2. Bileşik 2' nin Sentezi



Şekil 4.2: Bileşik 2' nin sentezi.

200 mL diklorometan 500 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı ve 15 dakika boyunca argon gazı geçirildi. Reaksiyon ortamına sırasıyla bileşik 1 (1.10 g, 5.93 mmol) ve 2,4-dimetil pirol (1.20 g, 13.20 mmol) ilave edildi. Argon atmosferinde trifloro asetik asit (iki damla) ilave edildi. Çözelti renginin yavaş yavaş kırmızıya döndüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek bileşik 1 reaksiyon ortamında bitene kadar (2- 3 saat) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 100 mL diklorometan içerisinde çözülmüş olan parakloranil (0.87 g, 3.56 mmol) damlatma hunisi ile damla damla eklenerek 3 saat boyunca karıştırıldı. Sonra 30 dakika aralıklarla önce trietilamin (8 mL, 57.0 mmol) ardından BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (8.00 mL, 66.0 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı su ile (200 mL, 3 defa) ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan), susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgu kolonda bileşik 2 (0.80 g, 33.89 %, turuncu katı) saf olarak izole edildi.

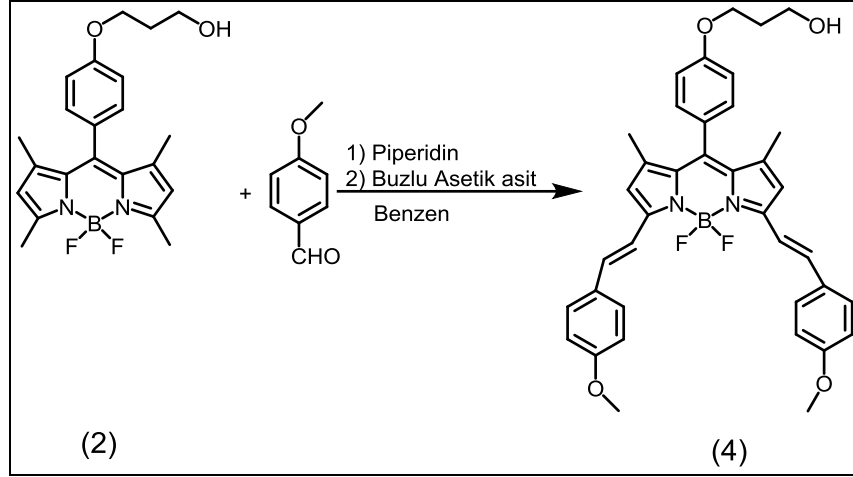
### 4.3. Bileşik 3' ün Sentezi



Şekil 4.3: Bileşik 3' ün sentezi.

Bileşik 2 (0.10 g, 0.25 mmol) ve 4-metoksi benzaldehit (0.028 g, 0.21 mmol) 40 mL benzen içerisinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piperidin (0.15 mL) ve asetik asit (0.15 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 90 °C de Dean-Stark aparatı ile geri soğutucu altında reaksiyon karışımında 10 mL çözücü kalıncaya ve su çıkışı gözlemleyene kadar karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, n-hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 3 (0.04 g, 31.0 %, katı mor) saf olarak izole edildi.

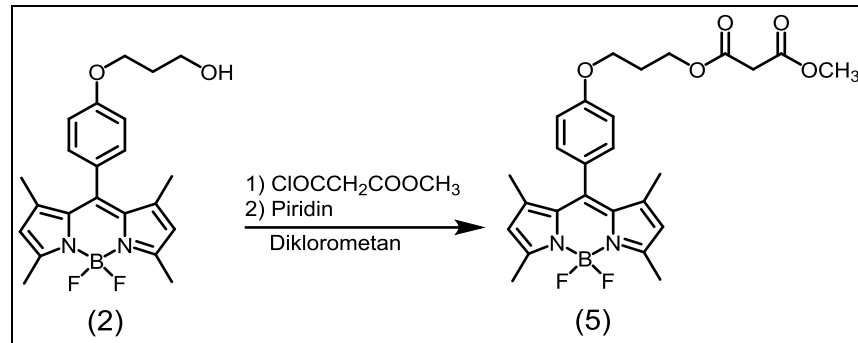
#### 4.4. Bileşik 4' ün Sentezi



Şekil 4.4: Bileşik 4' ün sentezi.

Bileşik 2 (0.10 g, 0.25 mmol) ve 4-metoksi benzaldehit (0.073 g, 0.54 mmol) 40 mL benzen içerisinde 100 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piperidin (0.30 mL) ve asetik asit (0.30 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilmesiyle, 90 °C Dean-Stark aparatı ile geri soğutucu altında ürün rengi maviye dönene ve reaksiyondan su çıkışı gözlemleyene kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (200 mL, 3 defa) ile ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, n-hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 4 (0.045 g, 36.14 %, lacivert katı) saf olarak izole edildi.

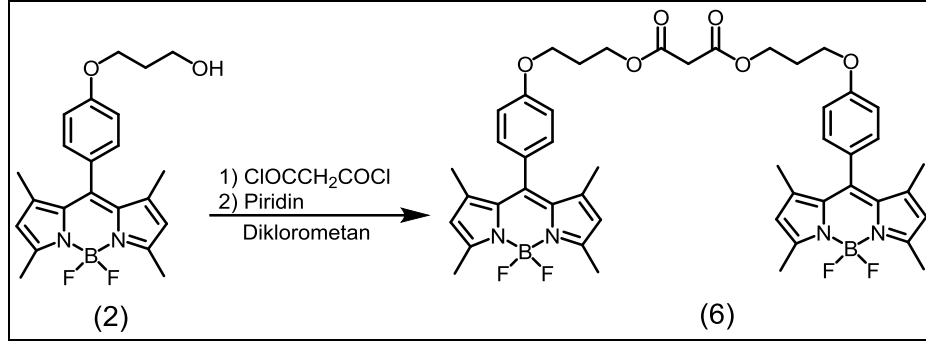
#### 4.5. Bileşik 5' in Sentezi



Şekil 4.5: Bileşik 5' in sentezi.

Bileşik 2 (0.05 g, 0.13 mmol) 20 mL diklorometan içerisinde 100 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piridin (0.011 g, 0.14 mmol) ilave edildi ve 15 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına monometil malonil klorür (0.017 g, 0.13 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 8 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edildi. Organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından, n- hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 5 (0.035 g, 56 %, katı turuncu) saf olarak izole edildi.

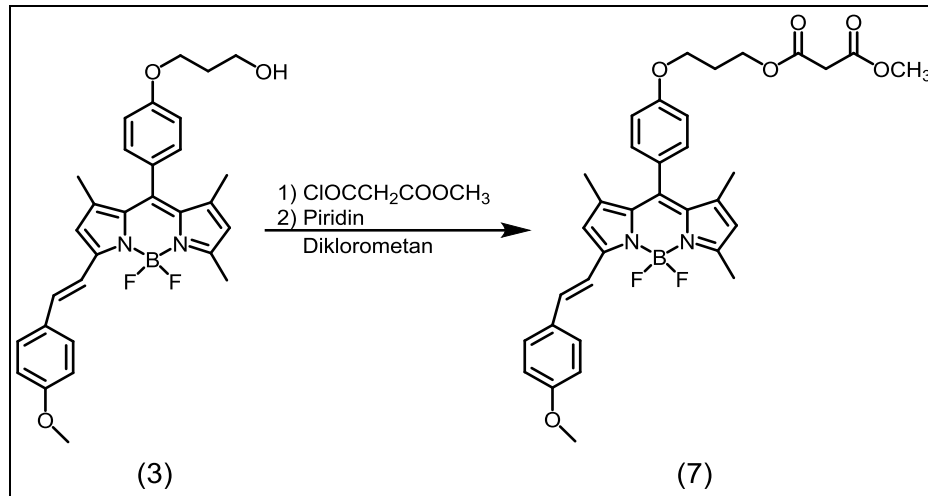
#### 4.6. Bileşik 6' nın Sentezi



Şekil 4.6: Bileşik 6' nın sentezi.

Bileşik 2 (0.05 g, 0.12mmol) 15 ml diklorometan içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piridin (0.01 g, 0.14 mmol) ilave edildi ve 15 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına malonil diklorür (0.01 g, 0.06 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edildi. Organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, n- hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 6 (0.02 g, 18,5 %, katı turuncu) saf olarak izole edildi.

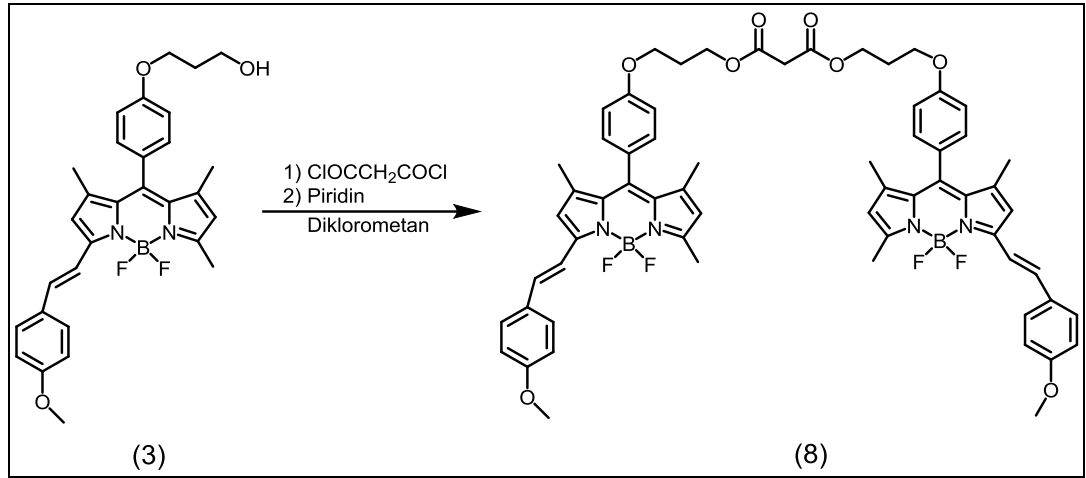
#### 4.7. Bileşik 7' nin Sentezi



Şekil 4.7: Bileşik 7' nin sentezi.

Bileşik 3 (0.035 g, 0.07 mmol) 10 mL diklorometan içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piridin (0.007 g, 0.08 mmol) ilave edildi ve 15 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına monometil malonil klorür (0.01 g, 0.07 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, n- hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 7 (0.03 g, 71 %, katı mor) saf olarak izole edildi.

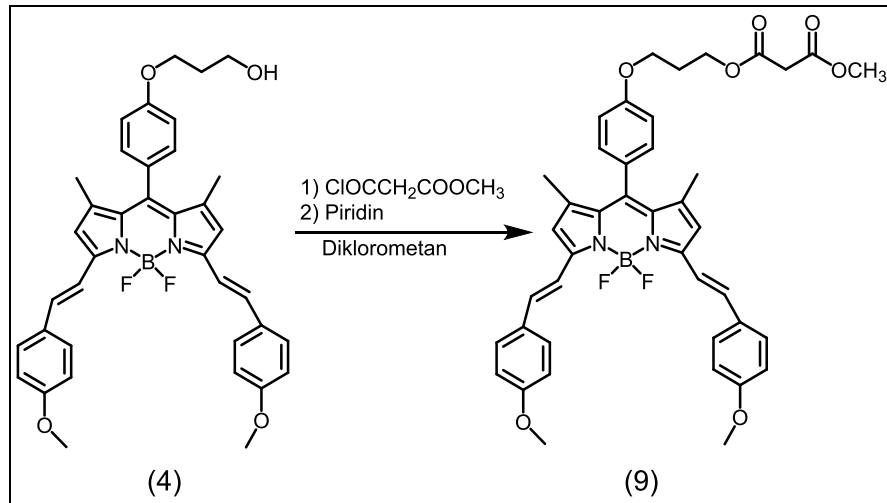
#### 4.8. Bileşik 8' in Sentezi



Şekil 4.8: Bileşik 8' in sentezi.

Bileşik 3 (0.035 g, 0.07mmol) 10 mL diklorometan içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piridin (0.011 g, 0.08 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına malonil diklorür (0.005 g, 0.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından n- hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 8 (0.023 g, 59.7 %, katı mor) saf olarak izole edildi.

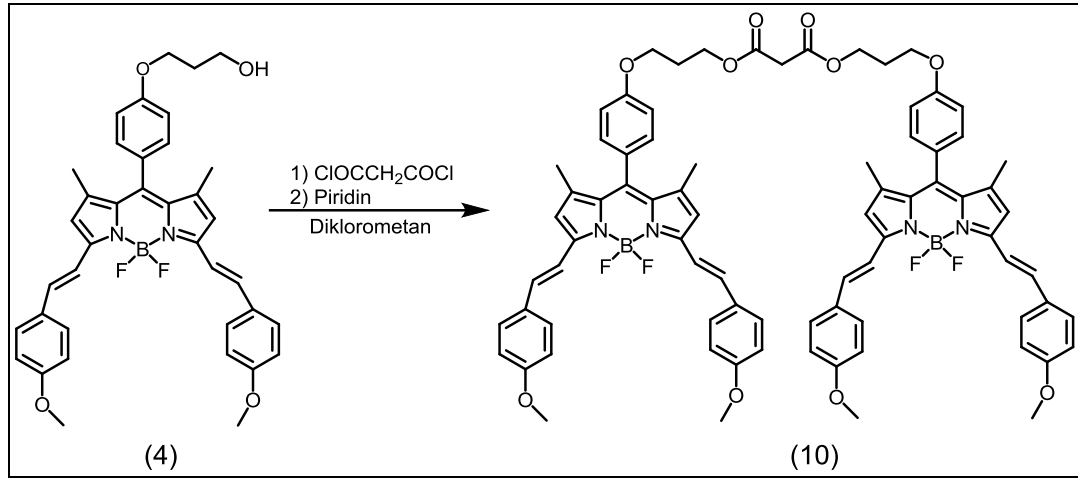
## 4.9. Bileşik 9' un Sentezi



Şekil 4.9: Bileşik 9' un sentezi

Bileşik 4 (0.035 g, 0.07 mmol) 10 mL diklorometan içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piridin (0.011 g, 0.08 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına monometil malonil klorür (0.01 g, 0.07 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından n- hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 9 (0.015 g, 60 %, katı lacivert) saf olarak izole edildi.

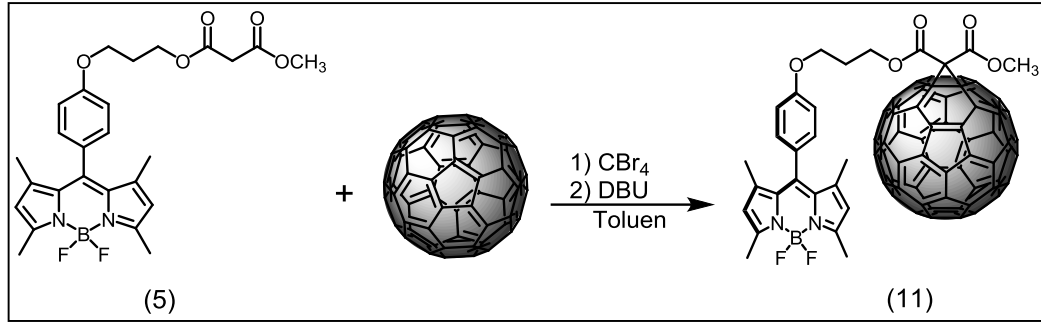
#### 4.10. Bileşik 10' un Sentezi



Şekil 4.10: Bileşik 10' un sentezi.

Bileşik 4 (0.05 g, 0.08 mmol) 15 mL diklorometan içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli üç boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye piridin (0.007 g, 0.09 mmol) ilave edildi ve 15 dakika manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına malonil diklorür (0.014 g, 0.10 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı diklorometan: su (100 mL, 3 defa) ile ekstrakte edilerek organik faz (diklorometan) susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu ve döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımından n- hekzan: etilasetat (1: 1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 10 (0.03 g, 56 %, katı mor) saf olarak izole edildi.

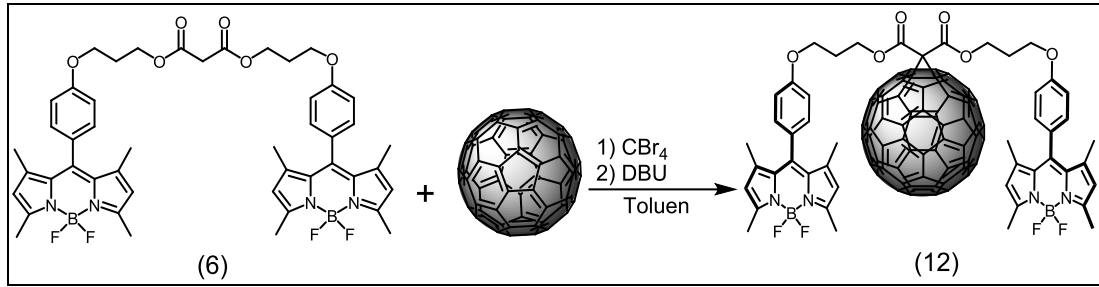
#### 4.11. Bileşik 11' in Sentezi



Şekil 4.11: Bileşik 11' in sentezi.

Bileşik 5 (0.025 g, 0.05 mmol) 15 mL tolueen içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye fulleren- C<sub>60</sub> (0.05 g, 0.07 mmol) ve CBr<sub>4</sub> (0.017 g, 0.05 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 1, 8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) (0.015 g, 0.10 mmol) in 10 mL tolueen içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımından diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 11 (0.02 g, 33 % katı kahverengi) saf olarak izole edildi.

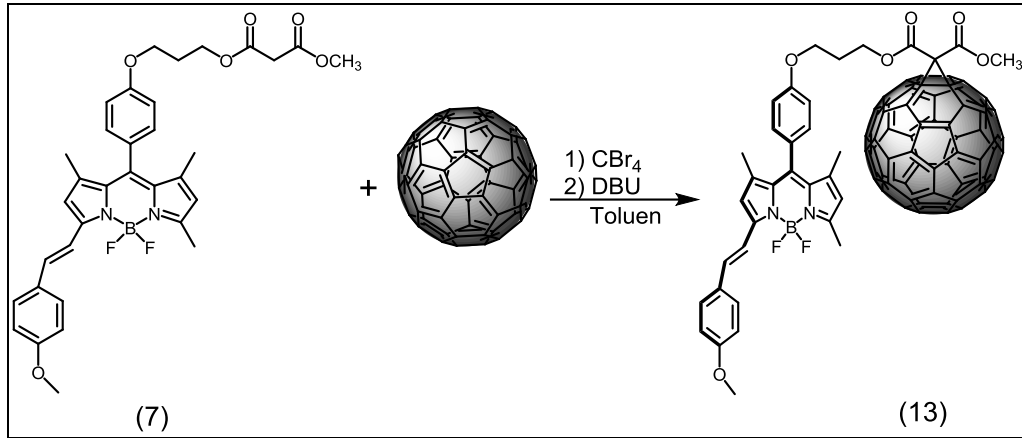
## 4.12. Bileşik 12' nin Sentezi



Şekil 4.12: Bileşik 12' in sentezi.

Bileşik 6 (0.033 g, 0.04 mmol) 15 mL tolüen içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye fullüeren- C<sub>60</sub> (0.039 g, 0.05 mmol) ve CBr<sub>4</sub> (0.013 g, 0.04 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undeka-7-en (DBU) (0.012 g, 0.08 mmol) in 10 mL tolüen içerisinde çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımından diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 12 (0.025 g, 40 %, katı kahverengi) saf olarak izole edildi.

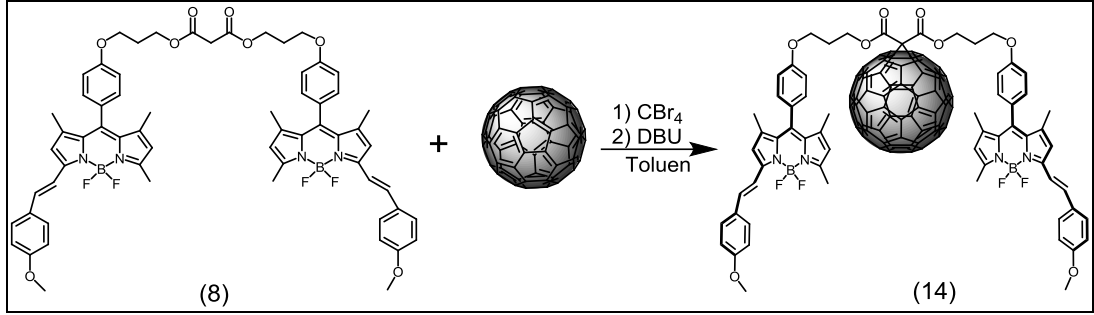
### 4.13. Bileşik 13' ün Sentezi



Şekil 4.13: Bileşik 13' ün sentezi.

Bileşik 7 (0.02 g, 0.03 mmol) 15 mL toluen içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye C<sub>60</sub> (0.029 g, 0.04 mmol) ve CBr<sub>4</sub> (0.01 g, 0.03 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undeka-7-en (DBU) (0.01 mg, 0.06 mmol) in 10 mL toluen içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 13 (0.008 g, 20 %, katı mor) saf olarak izole edildi.

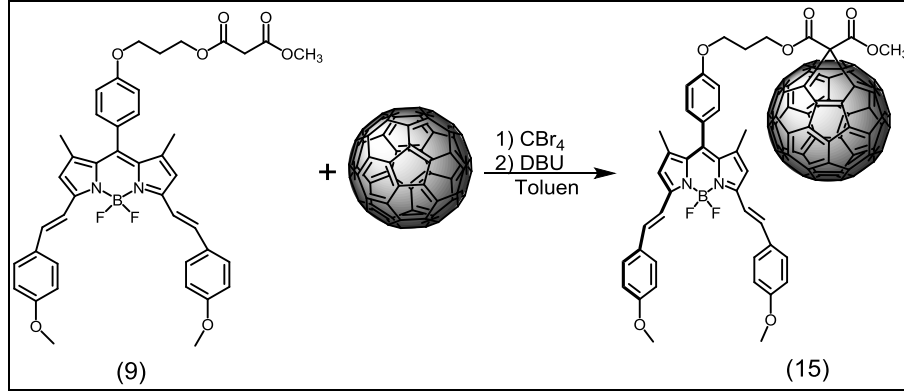
#### 4.14. Bileşik 14' ün Sentezi



Şekil 4.14: Bileşik 14' un sentezi.

Bileşik 8 (0.025 g, 0.02 mmol) 15 mL tolüen içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözöldü. Bu çözeltiye fulleren- C<sub>60</sub> (0.019 g, 0.03 mmol) ve CBr<sub>4</sub> (0.006 g, 0.02 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştııcı yardımı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştııldı. Reaksiyon karışımına 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undeka-7-en (DBU) (0.006 g, 0.04 mmol) in 10 mL tolüen içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştııcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştııldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan çözöcü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 14 (0.009 g, 25 %, katı mor) saf olarak izole edildi.

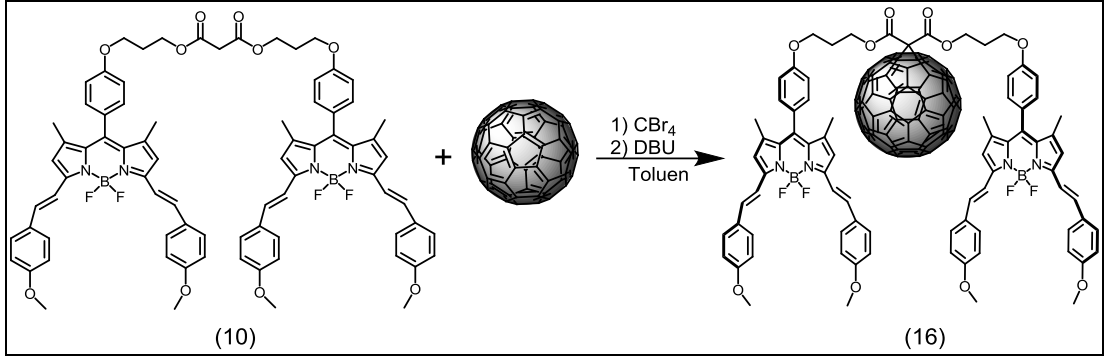
#### 4.15. Bileşik 15' in Sentezi



Şekil 4.15: Bileşik 15' in sentezi.

Bileşik 9 (0.02 g, 0.03 mmol) 15 mL toluen içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye fullerene- C<sub>60</sub> (0.027 g, 0.04 mmol) ve CBr<sub>4</sub> (0.009 g, 0.03mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undeka- 7- en (DBU) (0.008 mg, 0.05 mmol) in 10 mL toluen içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımından diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 15 (0.01 g, 25 %, katı lacivert) saf olarak izole edildi.

#### 4.16. Bileşik 16' nın Sentezi



Şekil 4.16: Bileşik 16' nın sentezi.

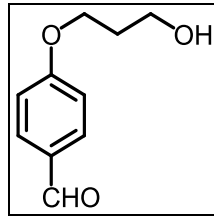
Bileşik 10 (0.025 g, 0.02 mmol) 15 mL tolüen içerisinde 50 mL' lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. Bu çözeltiye fulleren- C<sub>60</sub> (0.019 mg, 0.03 mmol) ve CBr<sub>4</sub> (0.006 g, 0.02 mmol) ilave edildi ve manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 1,8-diazabisiklo [5.4.0]undeka- 7- en (DBU) (0.006 g, 0.04 mmol) in 10 mL tolüen içerisindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 12 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımından, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh) dolgulu kolonda bileşik 16 (0.008 g, 21 %, katı lacivert) saf olarak izole edildi.

## 5. BULGULAR

### 5.1.Yapı Analizi

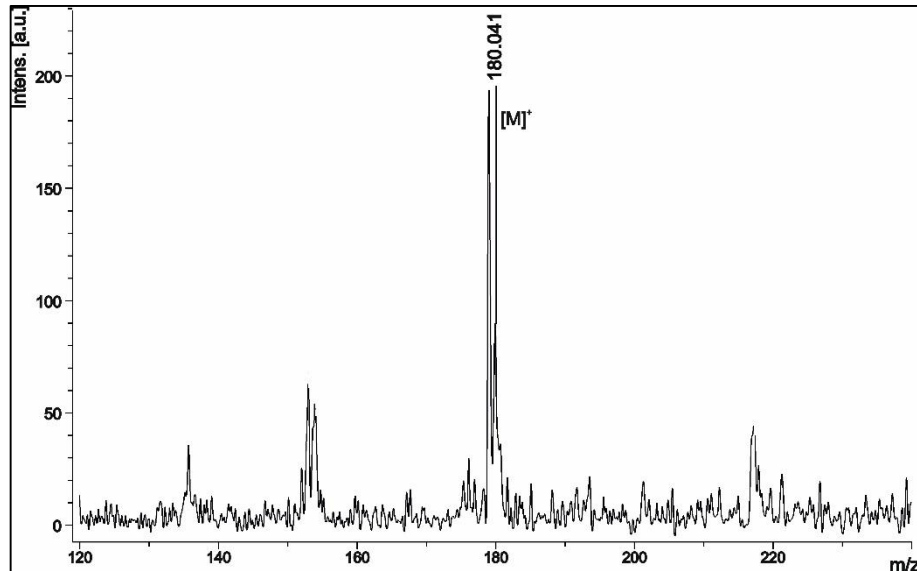
Tez kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin (1- 16) yapıları  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ve MALDI-TOF spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

#### 5.1.1. Bileşik 1' in Yapı Analizi



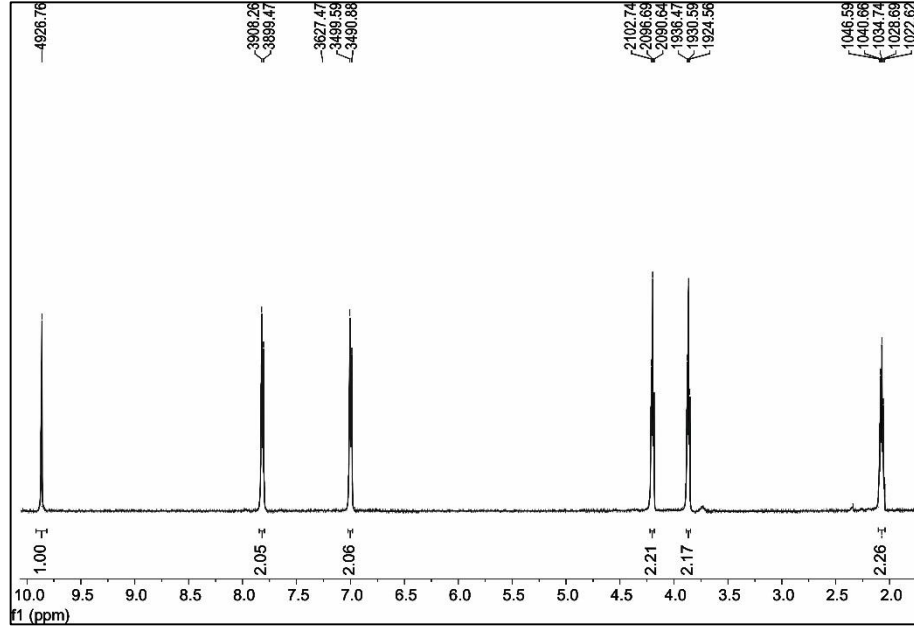
Şekil 5.1: Bileşik 1' in yapısı.

MALDI-TOF: (DHB)  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  için hesaplanan: 180.20; bulunan:  $[\text{M}]^+$  180.041 (Şekil 5.2).



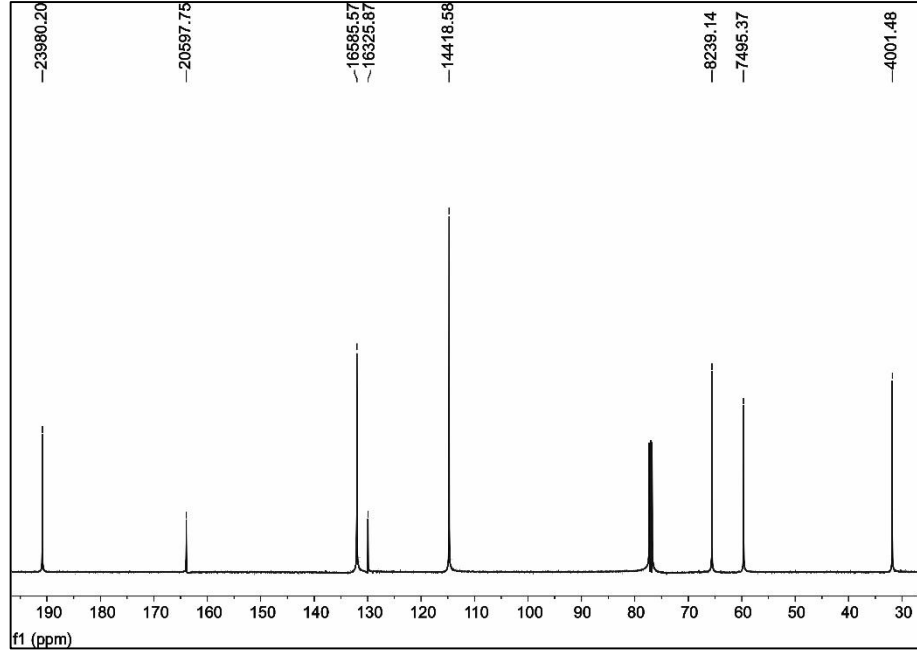
Şekil 5.2: Bileşik 1' in kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 9.86 (s, 1H, -CHO), 7.81 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.00 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, Ar-CH), 4.20 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 3.86 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 2.07 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-) (Şekil 5.3).



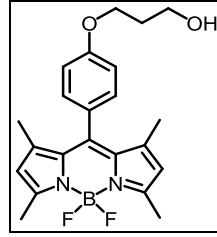
Şekil 5.3: Bileşik 1' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 190.86, 163.94, 132.01, 129.94, 114.76, 65.58, 59.66, 31.85 (Şekil 5.4).



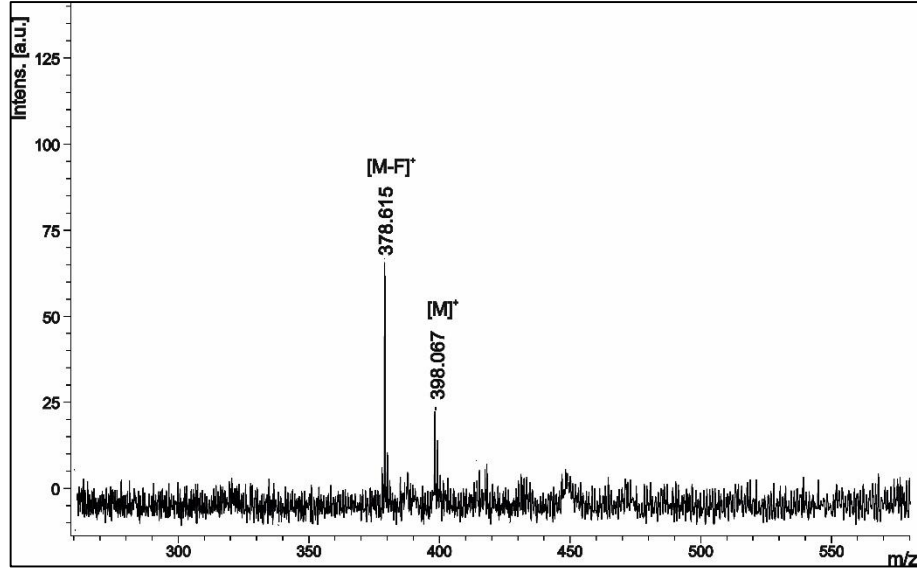
Şekil 5.4: Bileşik 1' in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

### 5.1.2. Bileşik 2' nin Yapı Analizi



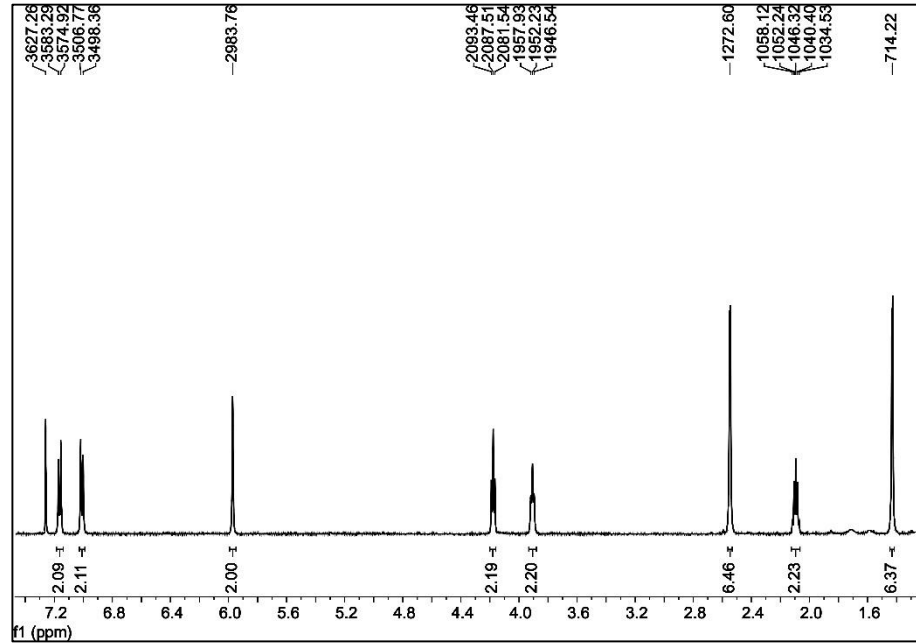
Şekil 5.5: Bileşik 2' nin yapısı.

MALDI-TOF: (SA) C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için hesaplanan: 398.26; bulunan: [M]<sup>+</sup> 398.067; [M-F]<sup>+</sup> 378.615 (Şekil 5.6).



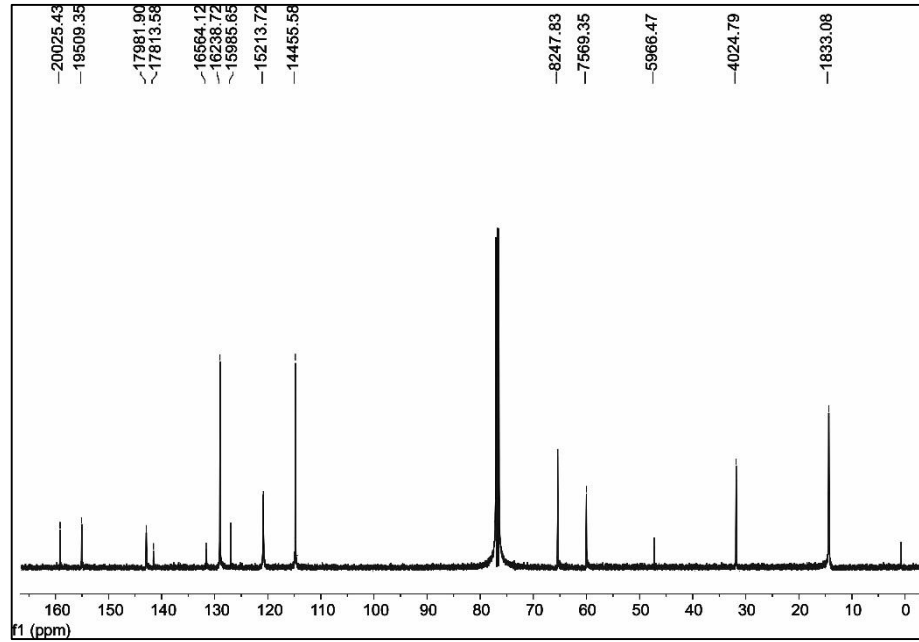
Şekil 5.6: Bileşik 2' nin kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.01 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-CH), 5.97 (s, 2H, -CH), 4.18 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 3.91 (t,  $J = 5.7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.55 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.09 (m,  $J_1 = 5.88$  Hz,  $J_2 = 5.92$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.43 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) (Şekil 5.7).



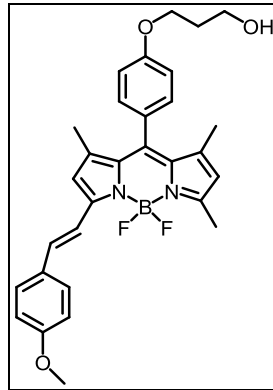
Şekil 5.7: Bileşik 2' nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 159.38, 155.28, 143.12, 141.78, 131.83, 129.24, 127.23, 121.09, 115.05, 65.64, 60.24, 32.03, 14.59 (Şekil 5.8).



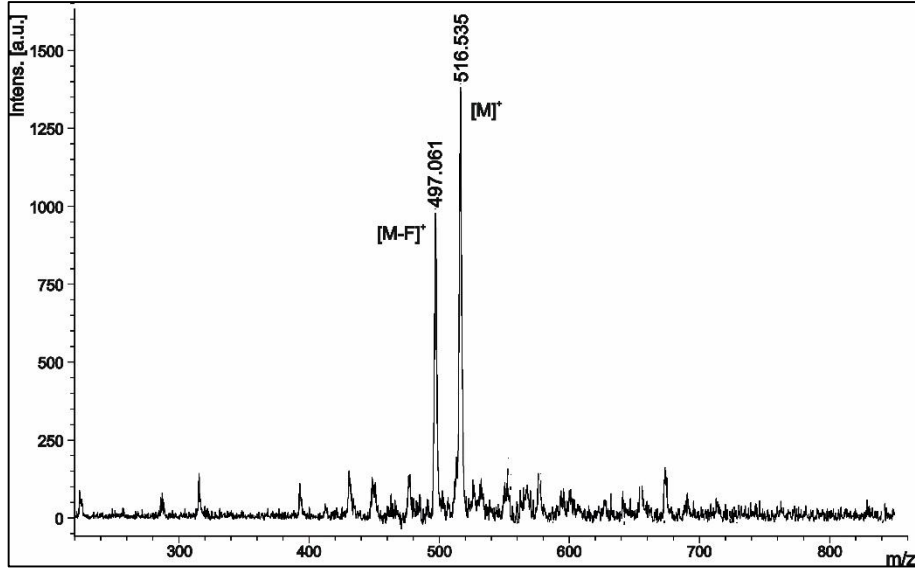
Şekil 5.8: Bileşik 2' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.3. Bileşik 3' ün Yapı Analizi



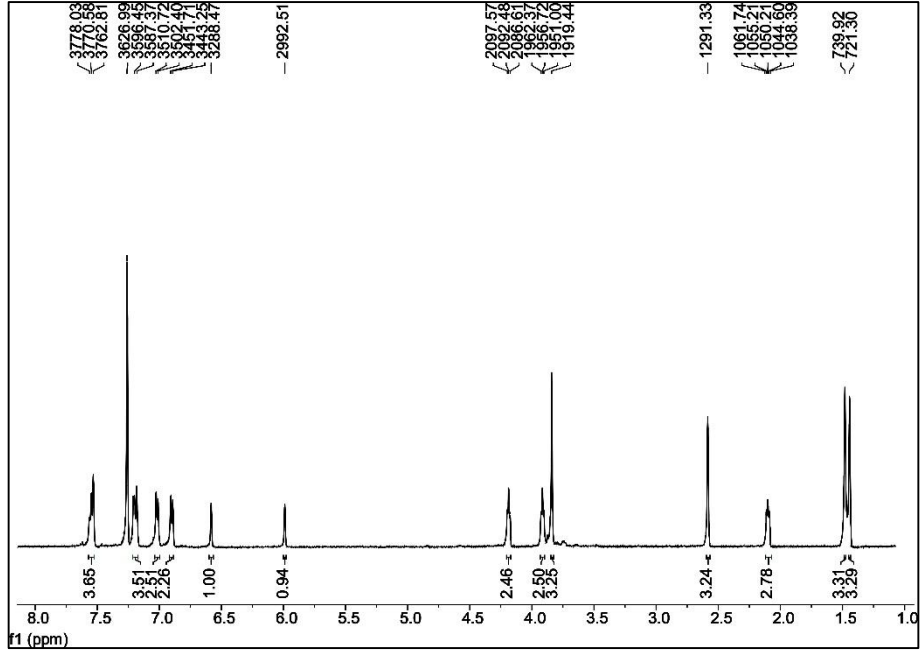
Şekil 5.9: Bileşik 3' ün yapısı.

MALDI-TOF: (DIT)  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_3$  için hesaplanan: 516.40; bulunan:  $[\text{M}]^+$  516.535;  $[\text{M}-\text{F}]^+$  497.061 (Şekil 5.10).



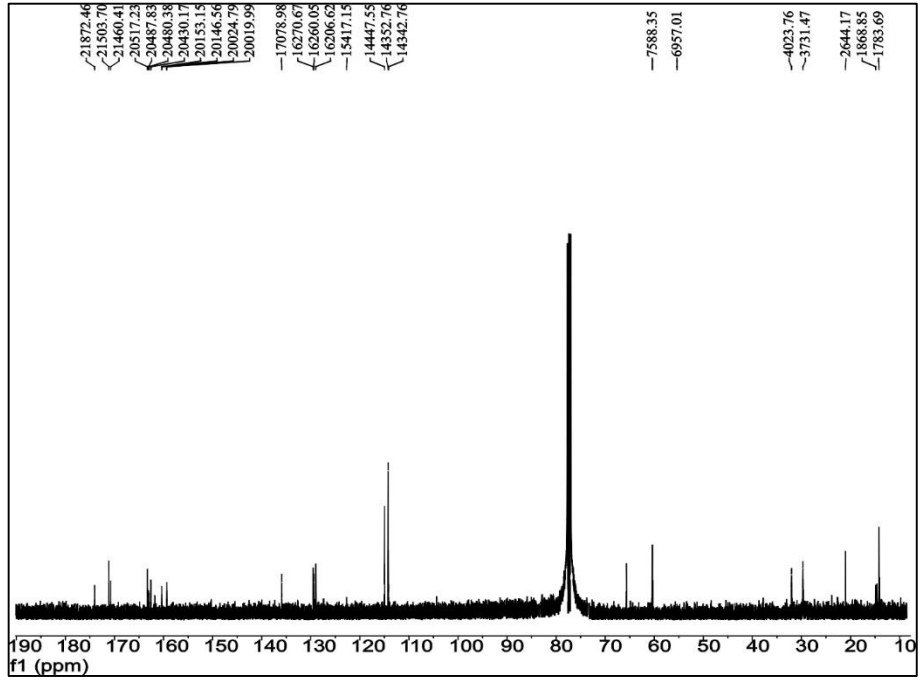
Şekil 5.10: Bileşik 3' ün kütle spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.56 (d,  $J = 15.22$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.54 (d,  $J = 7.77$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.20 (d,  $J = 15.1$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.19 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.02 (d,  $J = 8.32$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.90 (d,  $J = 8.46$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.58 (s, 1H, -CH), 5.99 (s, 1H, -CH), 4.19 (t,  $J = 5.48$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 3.92 (t,  $J = 5.68$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.84 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.10 (m,  $J_1 = 5.88$  Hz,  $J_2 = 5.92$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.48 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) (Şekil 5.11).



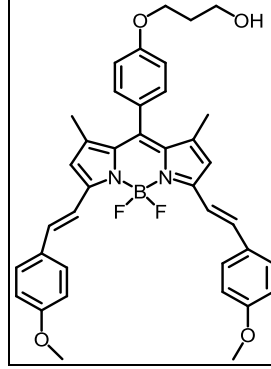
Şekil 5.11: Bileşik 3' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, δ ppm): 174.07, 171.14, 170.79, 163.29, 163.05, 162.99, 162.59, 160.39, 160.34, 159.37, 159.33, 135.92, 129.49, 129.41, 128.98, 122.70, 114.98, 114.23, 114.15, 60.39, 55.37, 32.02, 29.70, 21.04, 14.87, 14.20 (Şekil 5.12).



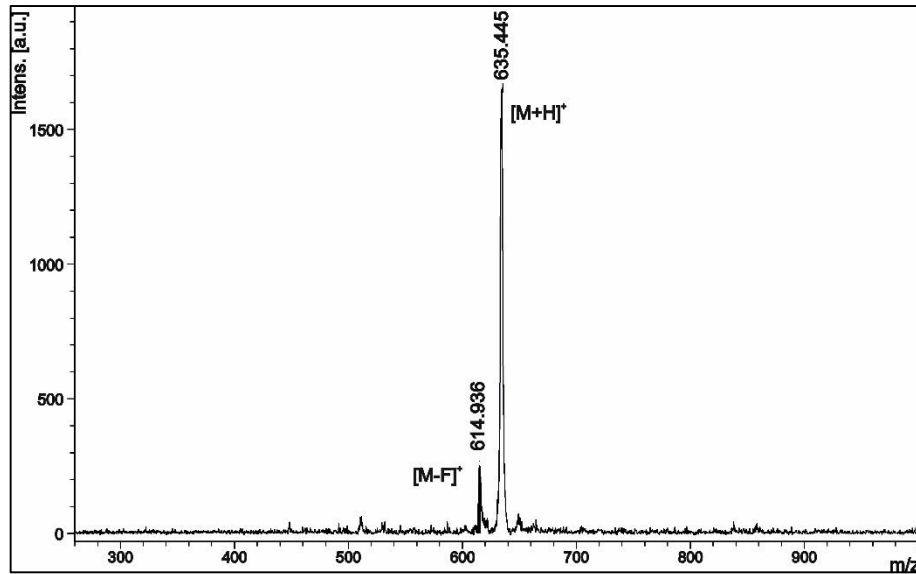
Şekil 5.12: Bileşik 3'ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

#### 5.1.4. Bileşik 4' ün Yapı Analizi



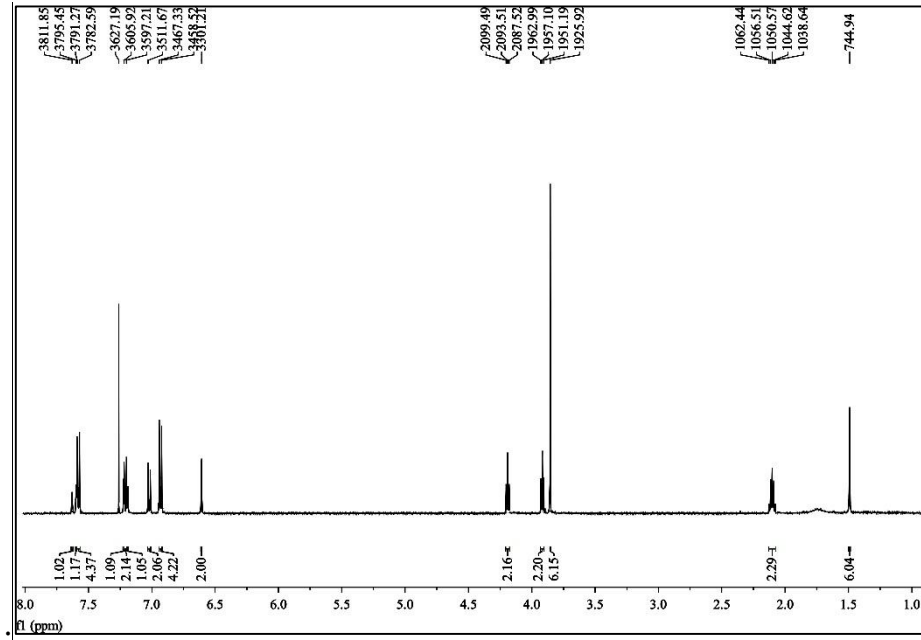
Şekil 5.13: Bileşik 4' ün yapısı.

MALDI-TOF: (DIT)  $C_{38}H_{37}BF_2N_2O_4$  için hesaplanan: 634.53; bulunan:  $[M+H]^+$  635.445;  $[M-F]^+$  614.936 (Şekil 5.14).



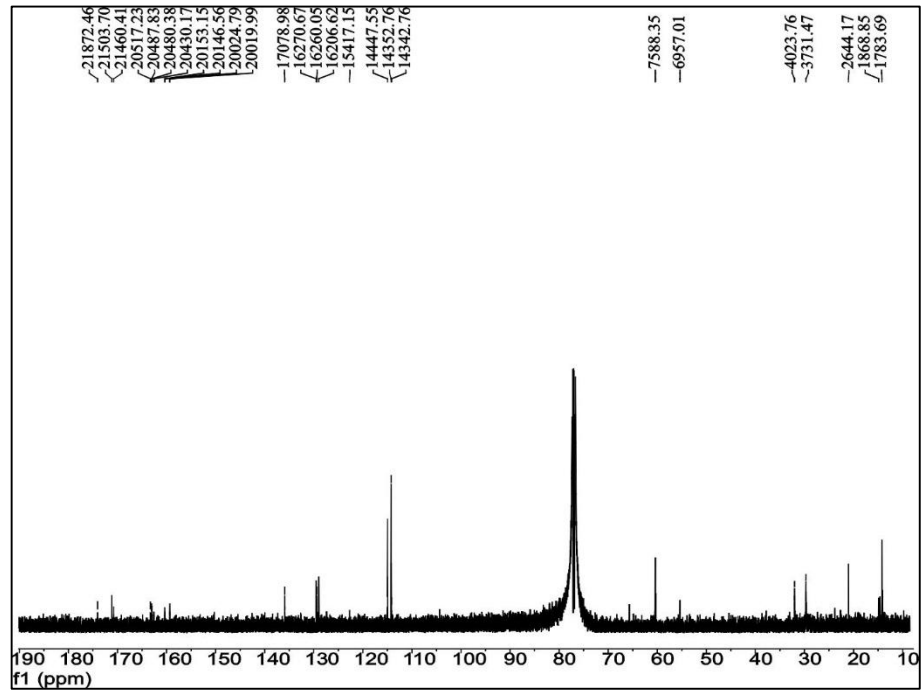
Şekil 5.14: Bileşik 4' ün kütle spektrumu.

$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.62 (d,  $J = 16.4$  Hz, 2H, *trans*-CH), 7.58 (d,  $J = 8.68$  Hz, 4H, Ar-CH), 7.21 (d,  $J = 8.71$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.20 (d,  $J = 16.28$  Hz, 2H, *trans*-CH), 7.02 (d,  $J = 8.7$  Hz, Ar-CH, 2H), 6.93 (d,  $J = 8.81$  Hz, 4H, Ar-CH), 6.61 (s, 2H, -CH), 4.19 (t,  $J = 5.88$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 3.92 (t,  $J = 5.90$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 3.85 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.10 (m,  $J_1 = 5.96$  Hz,  $J_2 = 5.94$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.49 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.15).



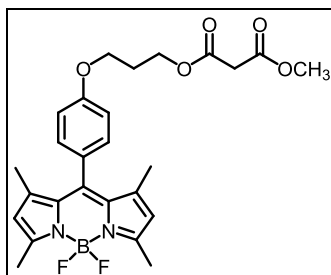
Şekil 5.15: Bileşik 4' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, δ ppm): 160.36, 159.33, 152.60, 141.80, 138.17, 135.61, 133.55, 129.78, 129.61, 129.01, 127.54, 117.40, 117.32, 114.94, 114.26, 65.69, 60.32, 55.38, 32.04, 14.86 (Şekil 5.16).



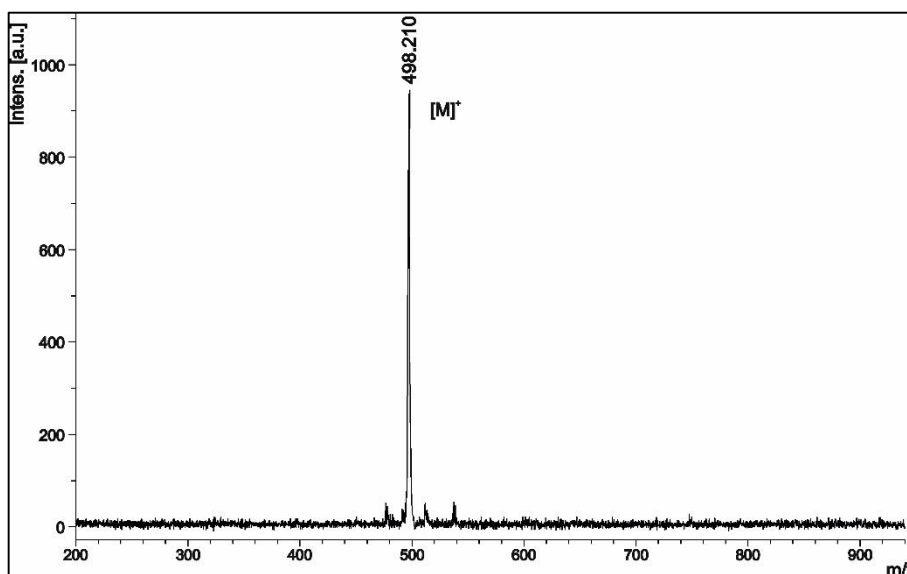
Şekil 5.16: Bileşik 4' ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

### 5.1.5. Bileşik 5' in Yapı Analizi



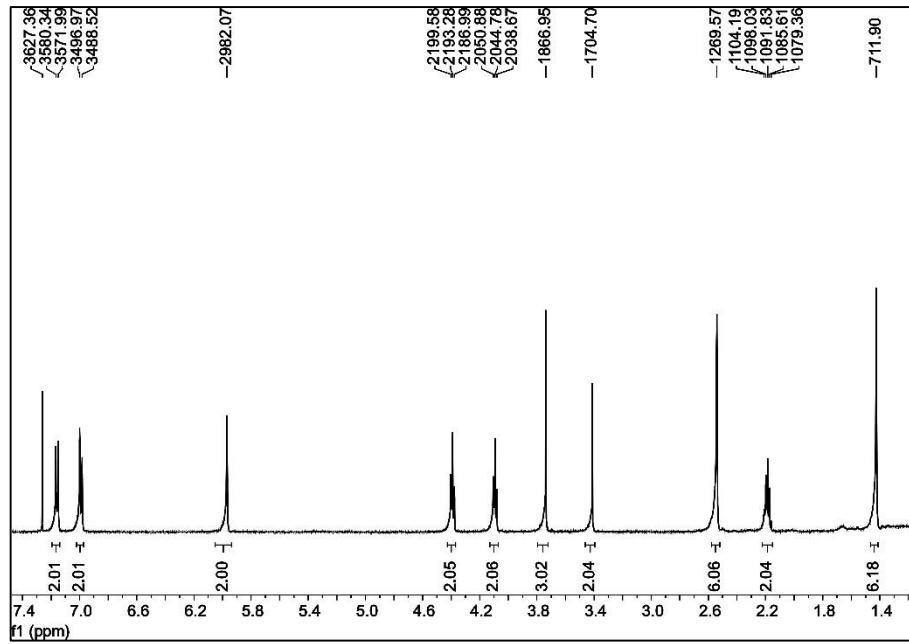
Şekil 5.17: Bileşik 5' in yapısı.

MALDI-TOF: (DCTB)  $C_{26}H_{29}BF_2N_2O_5$  için hesaplanan: 498.33; bulunan:  $[M]^+$  498.210 (Şekil 5.18).



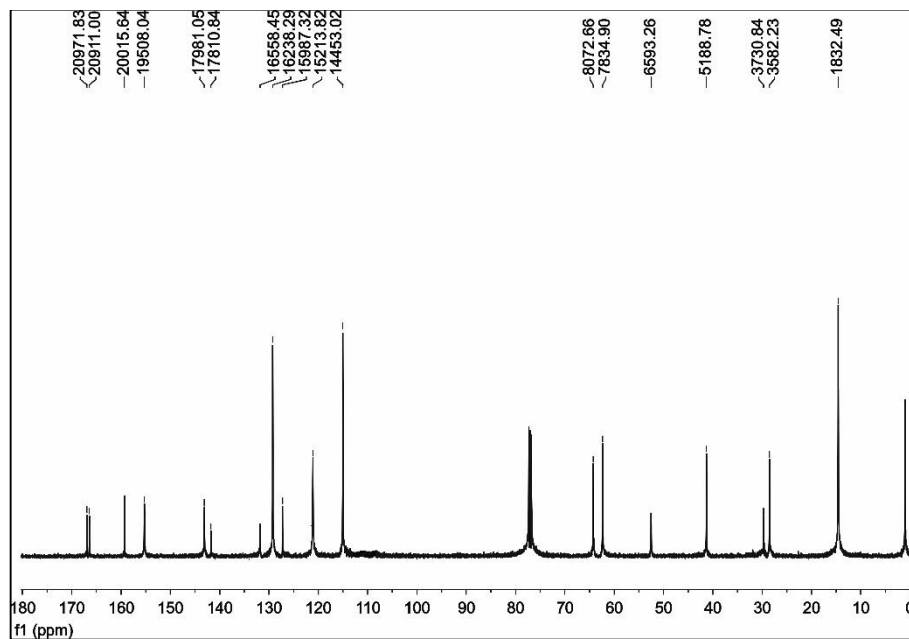
Şekil 5.18: Bileşik 5' in kütle spektrumu.

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.16 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.99 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, Ar-CH), 5.97 (s, 2H, -CH), 4.39 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.09 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 3.74 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.41 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.54 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.19(m,  $J_1 = 6.2$  Hz,  $J_2 = 6.2$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-) 1.42 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.19).



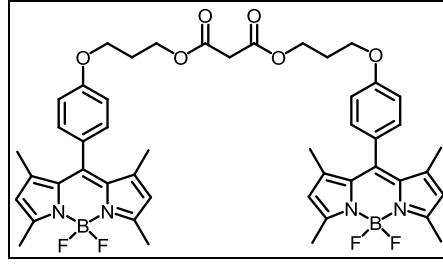
Şekil 5.19: Bileşik 5' in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, δ ppm): 166.92, 166.43, 159.31, 155.27, 143.11, 141.76, 131.79, 129.24, 127.25, 115.03, 109.96, 64.25, 62.36, 52.48, 41.30, 29.69, 28.51, 14.59 (Şekil 5.20).



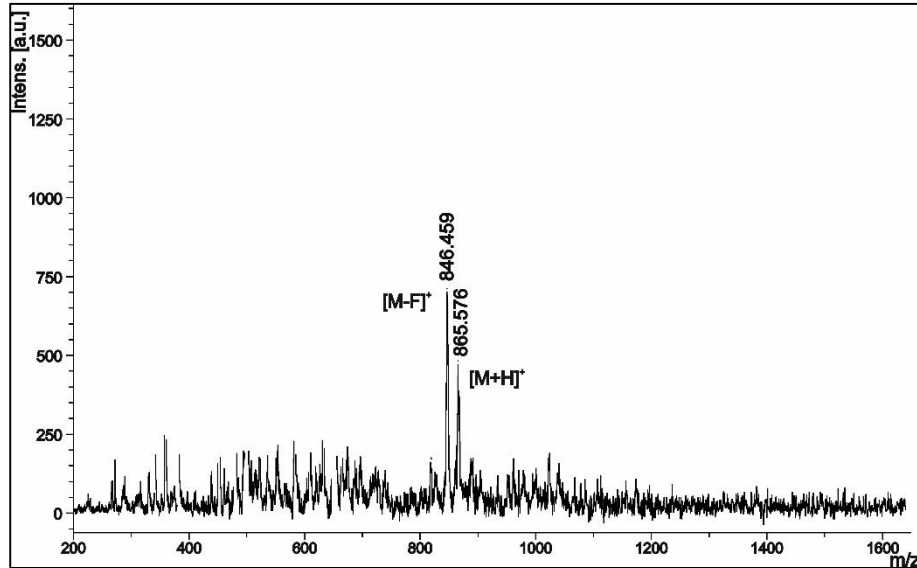
Şekil 5.20: Bileşik 5' in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

### 5.1.6. Bileşik 6' nın Yapı Analizi



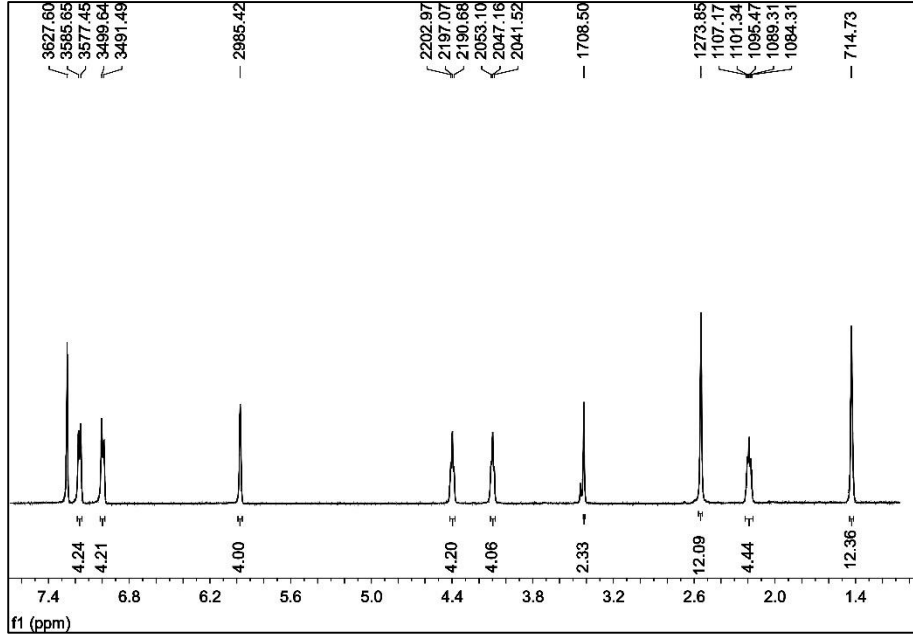
Şekil 5.21: Bileşik 6' nın yapısı.

MALDI-TOF: (DHB)  $C_{47}H_{50}B_2F_4N_4O_6$  için hesaplanan: 864.55; bulunan:  $[M+H]^+$  865.578;  $[M-F]^+$  846.459 (Şekil 5.22).



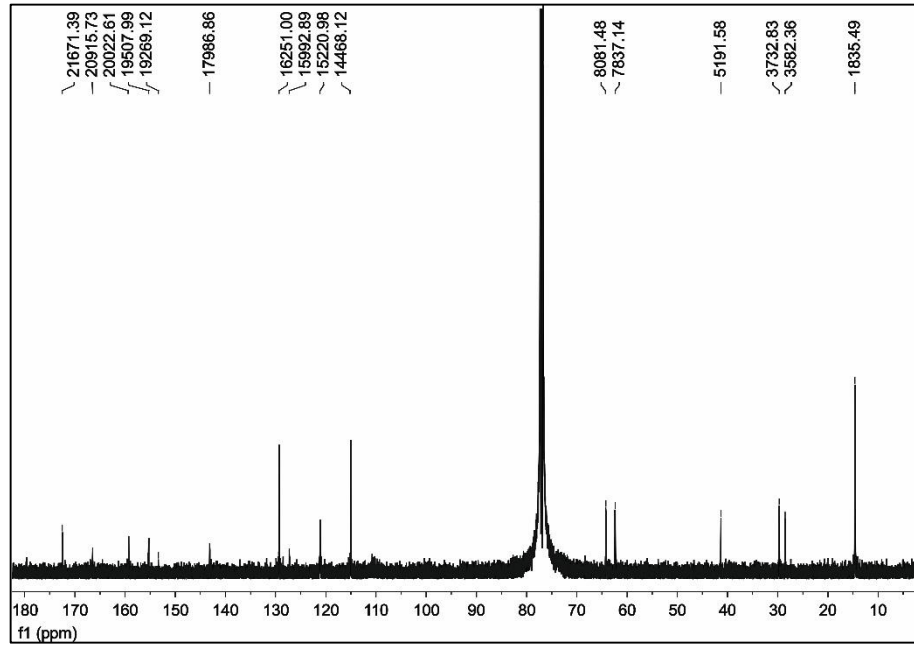
Şekil 5.22: Bileşik 6' nın kütle spektrumu.

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.17 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H, Ar-CH), 7.00 (d, 4H, Ar-CH,  $J = 8.1$  Hz), 5.98 (s, 4H, -CH), 4.40 (t,  $J = 6.1$  Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 4.10 (t,  $J = 5.8$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>O), 3.42 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.55 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>), 2.19 (m,  $J_1 = 5.41$  Hz,  $J_2 = 6.02$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-) 1.43 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.23).



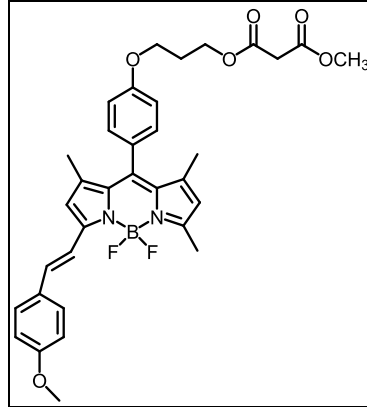
Şekil 5.23: Bileşik 6' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm): 172.49, 166.47, 159.36, 155.27, 153.37, 143.16, 129.34, 127.29, 121.15, 115.15, 64.32, 62.38, 41.32, 29.71, 28.51, 14.61 (Şekil 5.24).



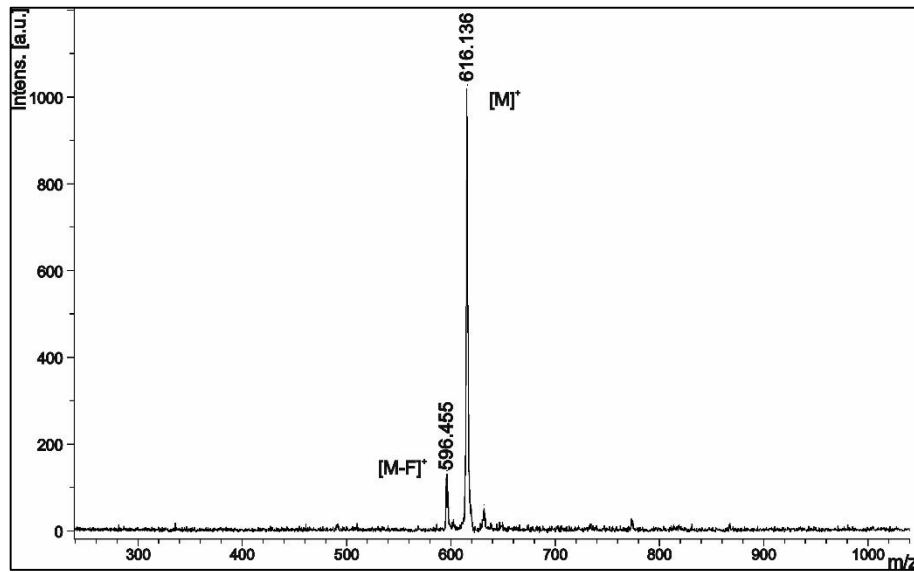
Şekil 5.24: Bileşik 6' nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

### 5.1.7. Bileşik 7' nin Yapı Analizi



Şekil 5.25: Bileşik 7' nin yapısı.

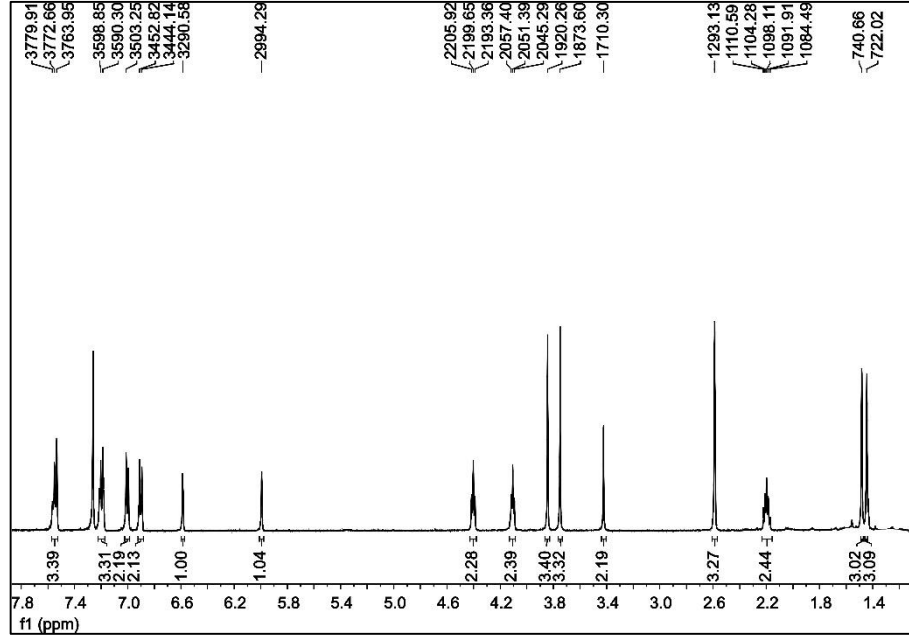
MALDI-TOF: (NOM)  $C_{34}H_{35}BF_2N_2O_6$  için hesaplanan: 616.47; bulunan:  $[M]^+$  616.136;  $[M-F]^+$  596.455 (Şekil 5.26).



Şekil 5.26: Bileşik 7' nin kütle spektrumu.

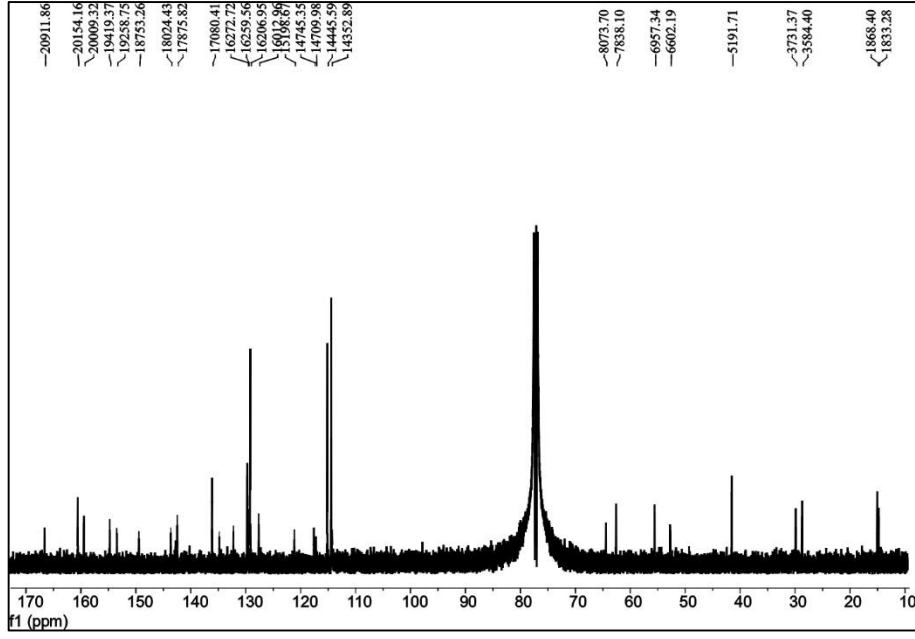
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.55 (d,  $J = 15.60$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.54 (d,  $J = 8.71$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.20 (d,  $J = 8.55$ , 2H, Ar-CH), 7.19 (d,  $J = 15.60$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.00 (d,  $J = 8.54$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.90 (d,  $J = 8.68$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.59 (s, 1H, -CH), 5.99 (s, 1H, -CH), 4.40 (t,  $J = 6.05$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t,  $J = 6.05$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>O), 3.84 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s,

2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.59 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.20 (m,  $J_1 = 6.87$  Hz,  $J_2 = 6.2$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.48 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.27).



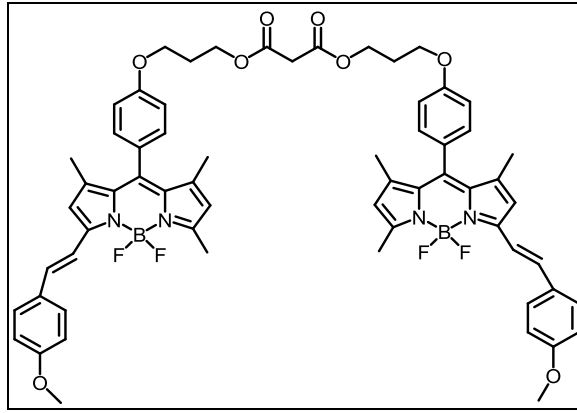
Şekil 5.27: Bileşik 7' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm): 166.43, 160.40, 159.24, 154.55, 153.27, 149.25, 143.45, 142.26, 135.93, 134.62, 132.04, 129.51, 129.40, 128.98, 127.44, 120.96, 117.35, 117.07, 114.96, 114.23, 64.25, 62.38, 55.37, 52.54, 41.32, 29.70, 28.53, 14.87, 14.59 (Şekil 5.28).



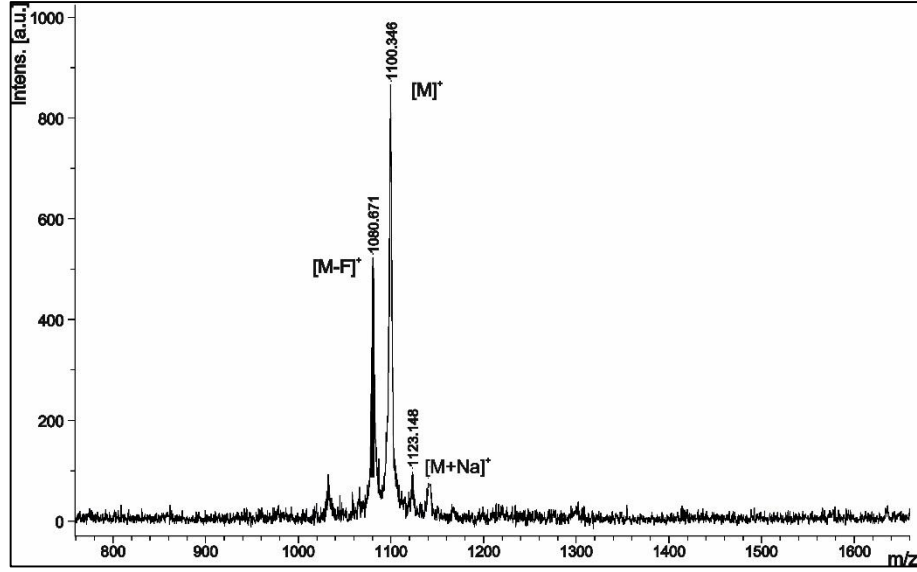
Şekil 5.28: Bileşik 7' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

#### 5.1.8. Bileşik 8' in Yapı Analizi



Şekil 5.29: Bileşik 8' in yapısı.

MALDI-TOF: (NOM)  $\text{C}_{63}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8$  için hesaplanan: 1100.82; bulunan:  $[\text{M}]^+1100.346$ ;  $[\text{M}-\text{F}]^+1080.671$ ;  $[\text{M}+\text{Na}]^+1123.148$  (Şekil 5.30).

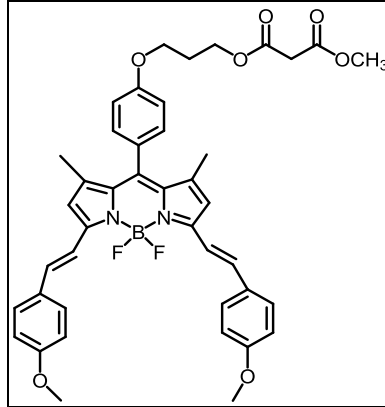


Şekil 5.30: Bileşik 8' in kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.55 (d,  $J = 18.68$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.53 (d,  $J = 8.53$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.19 (d,  $J = 8.61$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.18 (d,  $J = 15.42$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.00 (d,  $J = 8.51$  Hz, 1H, Ar-CH), 6.89 (d,  $J = 8.66$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.57 (s, 1H, -CH), 5.98 (s, 1H, -CH), 4.40 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 4.11 (t,  $J = 5.9$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.83 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.45 (s, 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.58 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.20 (m,  $J_1 = 6.87$  Hz,  $J_2 = 6.2$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.47 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) (Şekil 5.31).

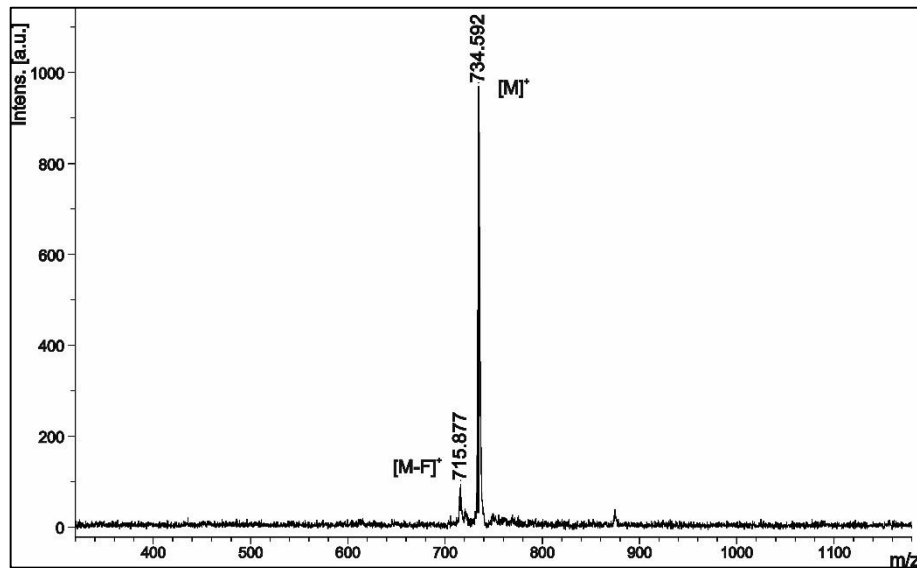


### 5.1.9. Bileşik 9' un Yapı Analizi



Şekil 5.33: Bileşik 9' un yapısı.

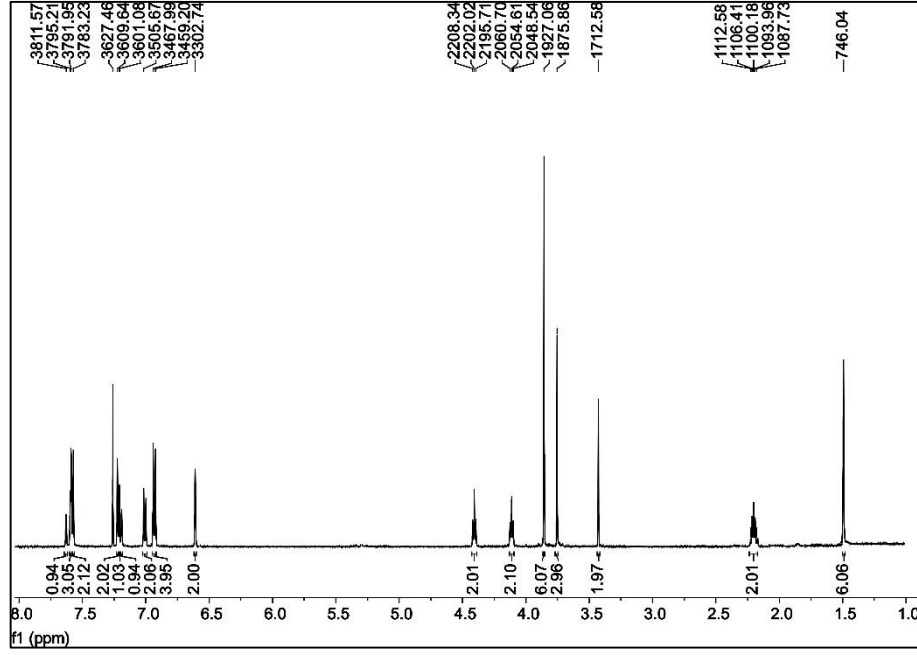
MALDI-TOF: (NOM)  $C_{42}H_{41}BF_2N_2O_7$  için hesaplanan: 734.60; bulunan:  $[M]^+$  734.592;  $[M-F]^+$  715.877 (Şekil 5.34).



Şekil 5.34: Bileşik 9' un kütle spektrumu.

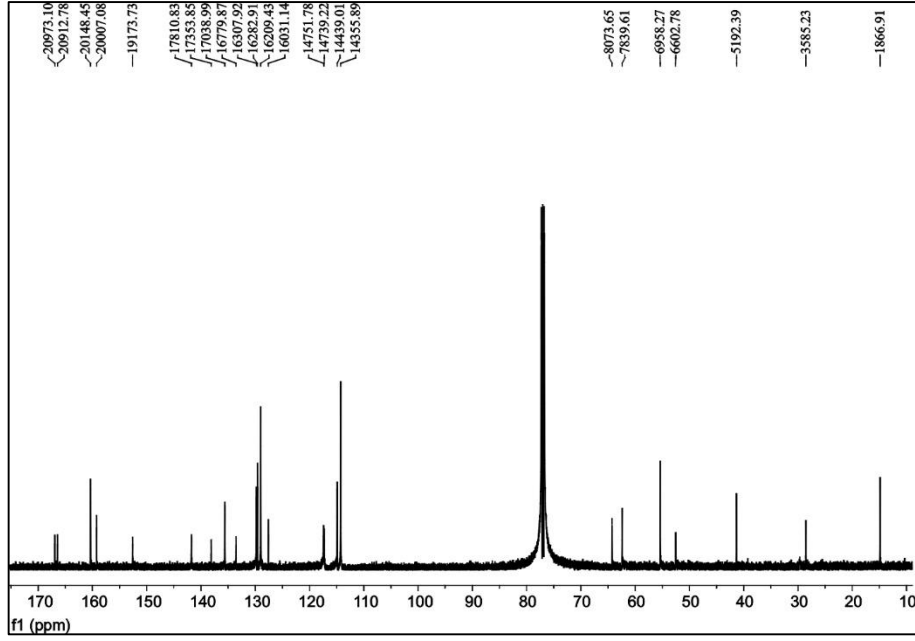
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.62 (d,  $J$  = 16.65 Hz, 2H, *trans*-CH), 7.58 (d,  $J$  = 8.72 Hz, 4H, Ar-CH), 7.21 (d,  $J$  = 8.56 Hz, 4H, Ar-CH), 7.20 (d,  $J$  = 16.65 Hz, 2H, *trans*-CH), 7.01 (d,  $J$  = 8.67 Hz, 2H, Ar-H), 6.93 (d,  $J$  = 8.79 Hz, 2H, Ar-CH), 6.61(s, 2H, -CH), 4.41 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.11 (t,  $J$  = 6.1 Hz,

2H, -CH<sub>2</sub>O), 3.86 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.43 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.20 (m,  $J_1 = 6.22$  Hz,  $J_2 = 6.2$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.49 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.35).



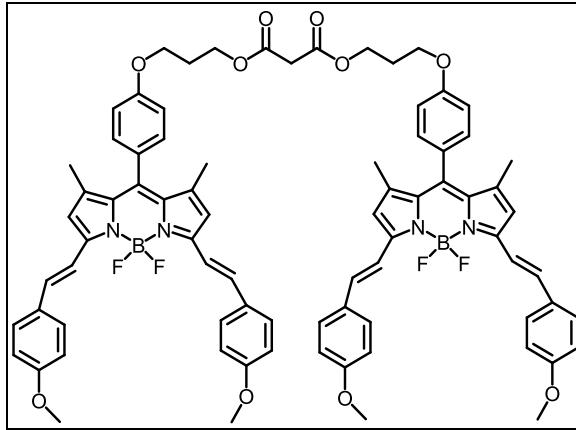
Şekil 5.35: Bileşik 9' un <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm): 166.91, 166.43, 160.35, 159.23, 152.59, 141.75, 138.11, 135.60, 133.54, 129.79, 129.59, 129.00, 127.58, 117.40, 117.30, 114.91, 114.25, 64.25, 62.39, 55.38, 52.55, 41.32, 28.53, 14.86 (Şekil 5.36).



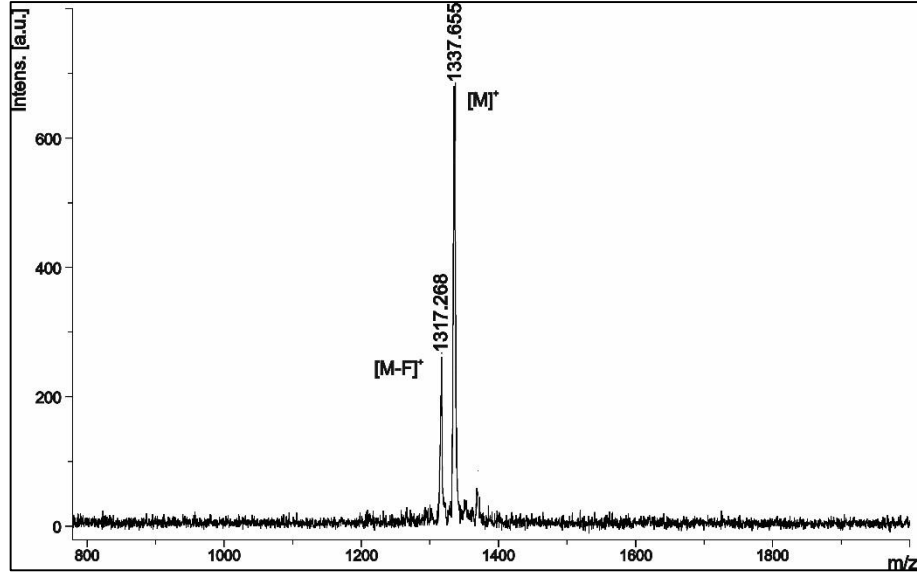
Şekil 5.36: Bileşik 9' un  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

#### 5.1.10. Bileşik 10' un Yapı Analizi



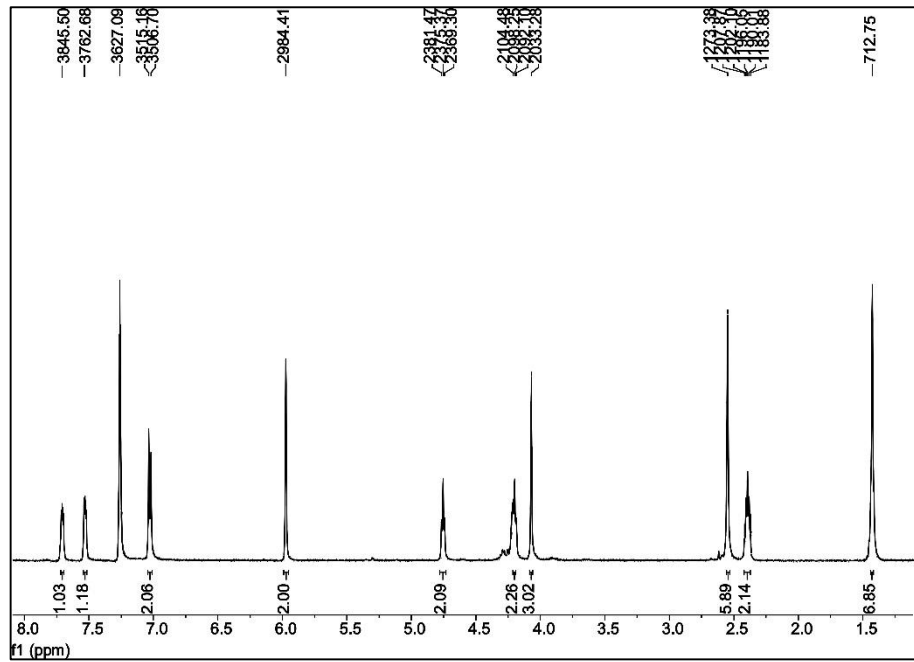
Şekil 5.37: Bileşik 10' un yapısı.

MALDI-TOF: (DIT)  $\text{C}_{79}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_{10}$  için hesaplanan: 1337.09; bulunan:  $[\text{M}]^+$  1337.855;  $[\text{M}-\text{F}]^+$  1317.268 (Şekil 5.38).



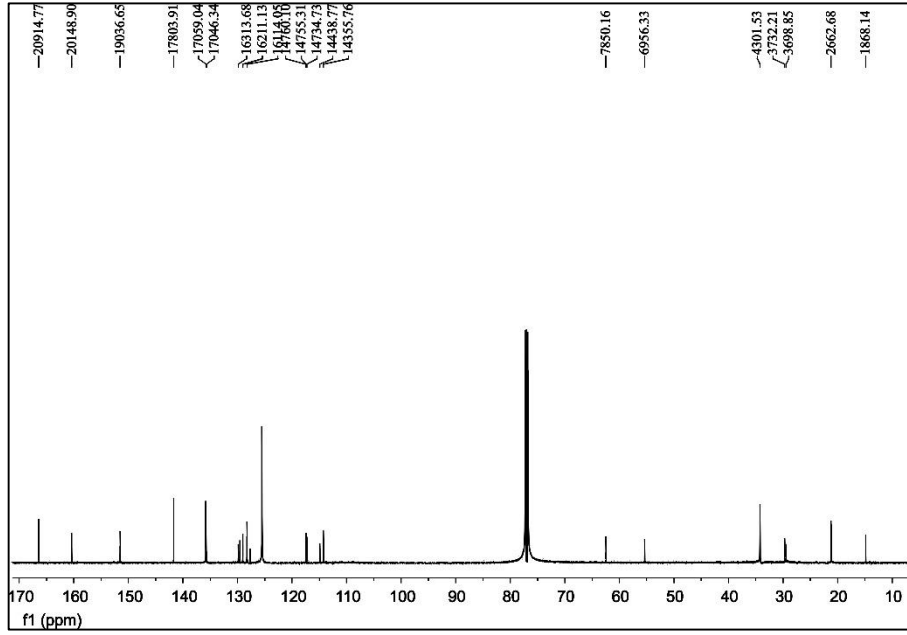
Şekil 5.38: Bileşik 10' un kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.88 (d,  $J = 16.44$  Hz, 2H, *trans*-CH), 7.84 (d,  $J = 8.57$  Hz, 4H, Ar- H), 7.49 (d,  $J = 8.56$  Hz, 2H, Ar- CH), 7.46 (d,  $J = 16.44$  Hz, 4H, *trans*-CH), 7.29 (d,  $J = 8.61$  Hz, 2H, Ar- CH), 7.20 (d,  $J = 8.59$  Hz, 4H, Ar- CH), 6.87 (s, 2H, -CH), 4.69 (t,  $J = 6.26$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 4.40 (t,  $J = 5.92$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.12 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.75 (s, 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.49 (m,  $J_1 = 6.2$  Hz,  $J_2 = 6.1$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.76 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ) (Şekil 5.39).



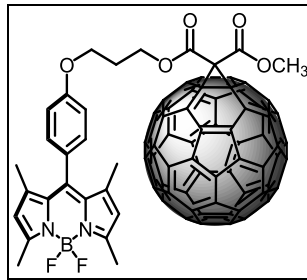
Şekil 5.39: Bileşik 10' un  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 166.46, 160.37, 151.52, 141.70, 135.78, 135.68, 129.84, 129.58, 129.03, 128.25, 127.68, 117.48, 117.44, 117.28, 114.92, 114.26, 62.48, 55.37, 34.24, 29.71, 29.44, 21.19, 14.87 (Şekil 5.40).



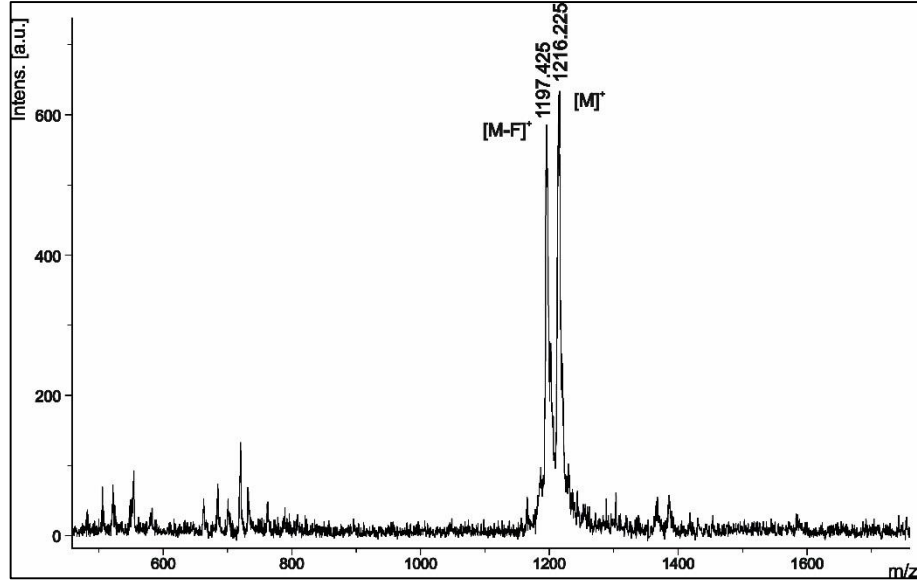
Şekil 5.40: Bileşik 10' un  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

#### 5.1.11. Bileşik 11' in Yapı Analizi



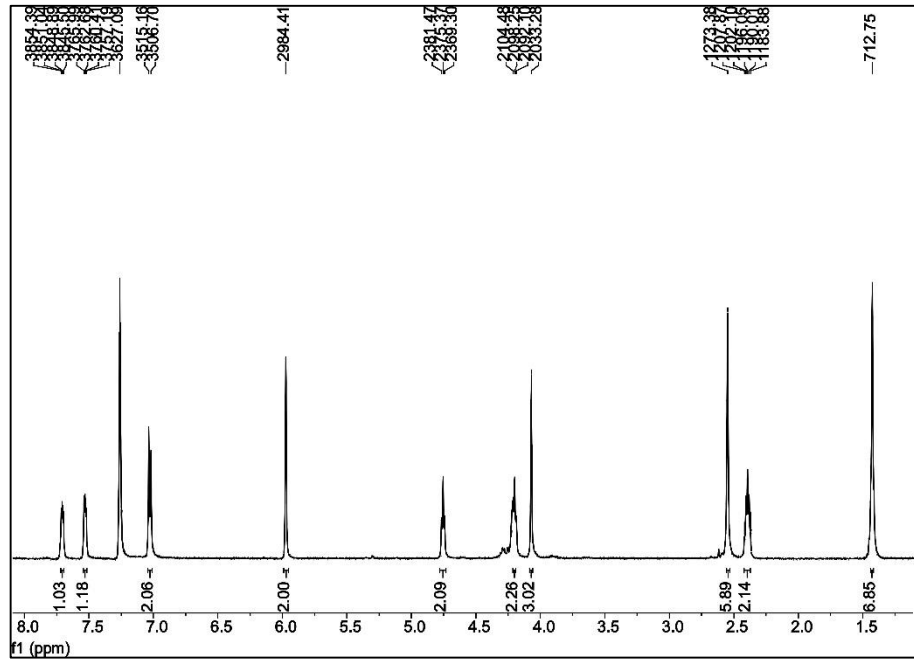
Şekil 5.41: Bileşik 11' in yapısı.

MALDI-TOF: (DHB)  $\text{C}_{86}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_5$  için hesaplanan: 1216.98; bulunan:  $[\text{M}]^+$  1216.225;  $[\text{M}-\text{F}]^+$  1197.425 (Şekil 5.42).



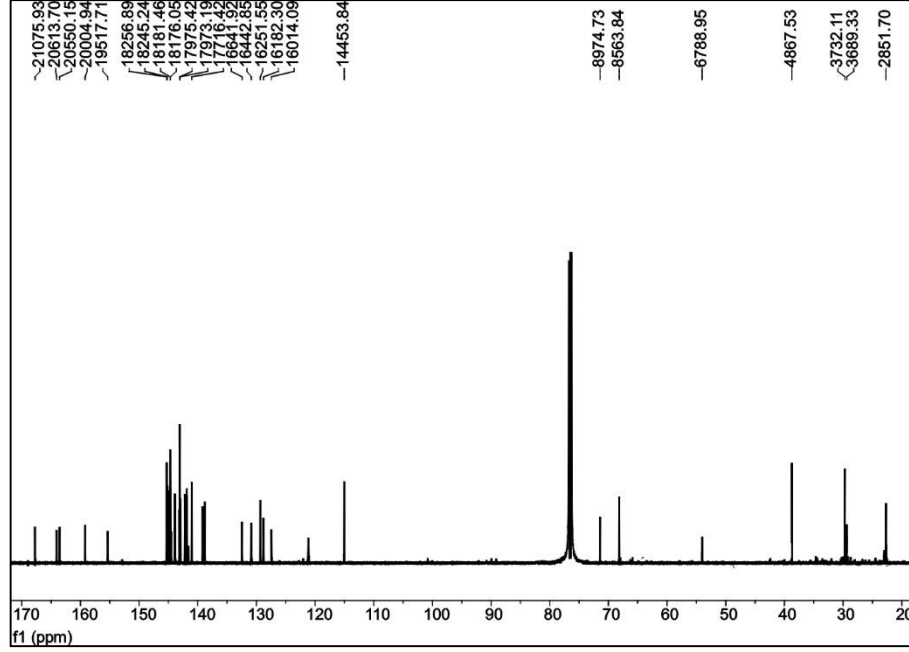
Şekil 5.42: Bileşik 11' in kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.71 (s, 1H, Ar-CH), 7.53 (s, 1H, Ar-CH), 7.03 (d,  $J = 8.46$  Hz, 2H, Ar-CH), 5.97 (s, 2H, -CH), 4.75 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.20 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 4.07 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.39 (m,  $J_1 = 5.95$  Hz,  $J_2 = 6.04$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1.43 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.43).



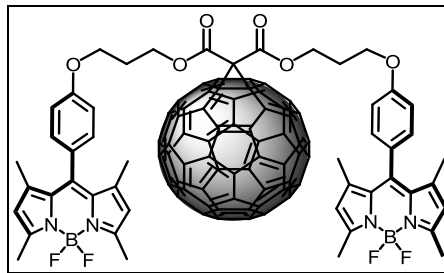
Şekil 5.43: Bileşik 11' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 167.73, 164.05, 163.55, 159.21, 155.33, 145.30, 145.23, 145.20, 145.18, 145.07, 145.04, 144.97, 144.93, 144.71, 144.70, 144.65, 144.62, 143.90, 143.86, 143.12, 143.06, 143.04, 142.94, 142.23, 142.20, 141.92, 141.85, 141.00, 139.18, 138.80, 132.44, 130.86, 129.34, 128.79, 127.45, 115.03, 71.43, 68.16, 54.03, 38.74, 29.70, 29.36, 22.70 (Şekil 5.44).



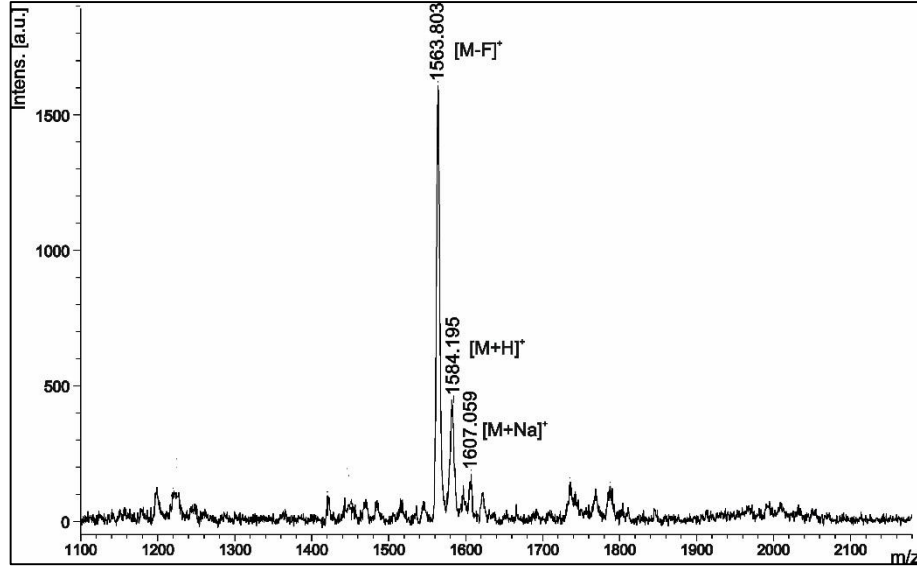
Şekil 5.44: Bileşik 11' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.12. Bileşik 12' nin Yapı Analizi



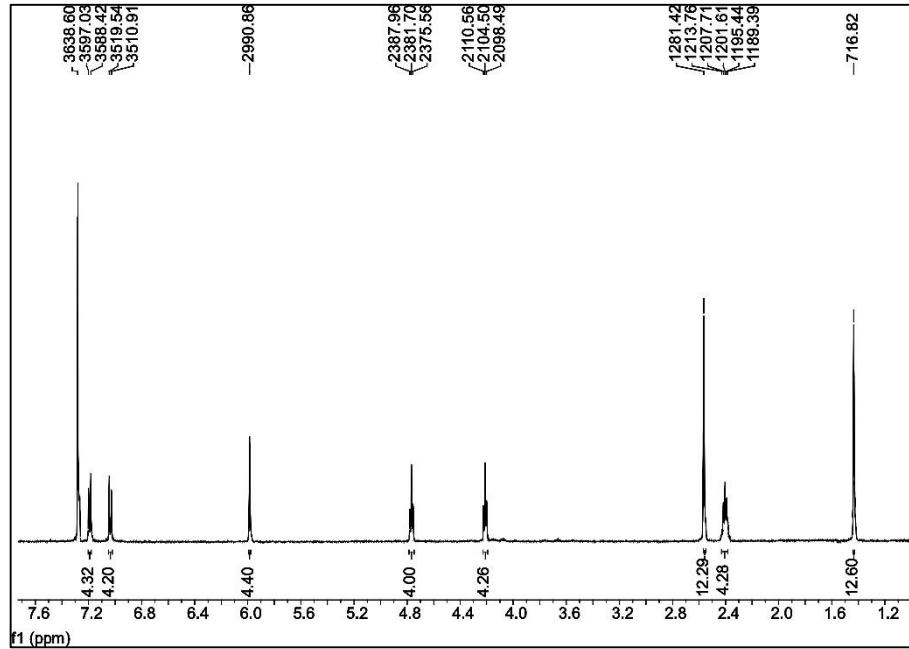
Şekil 5.45: Bileşik 12' nin yapısı.

MALDI-TOF: (DIT)  $\text{C}_{107}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_6$  için hesaplanan: 1583.20; bulunan:  $[\text{M}+\text{H}]^+$  1584.195;  $[\text{M}-\text{F}]^+$  1563.803;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  1607.059 (Şekil 5.46).



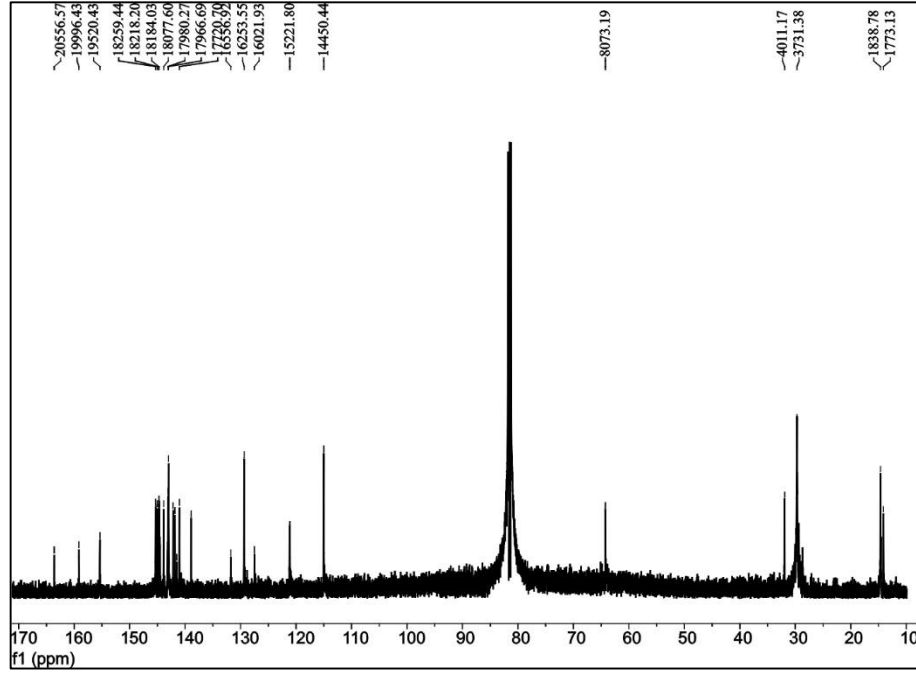
Şekil 5.46: Bileşik 12' nin kütle spektrumu.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K,  $\delta$  ppm): 7.19 (d,  $J$  = 8.61 Hz, 4H, Ar-CH), 7.03 (d,  $J$  = 8.63 Hz, 4H, Ar-CH), 5.99 (s, 4H, -CH), 4.77 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>), 4.21 (t,  $J$  = 6.04 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>O), 2.56 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>), 2.41 (m,  $J_1$  = 6.05 Hz,  $J_2$  = 6.2 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.43 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.47).



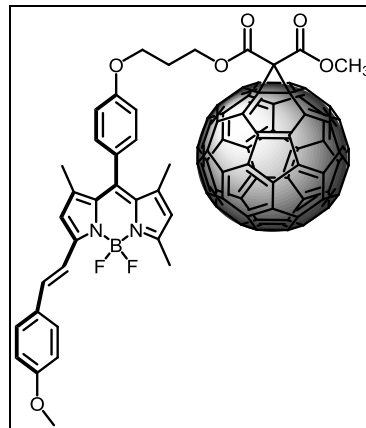
Şekil 5.47: Bileşik 12' nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 163.60, 159.14, 155.35, 145.32, 145.24, 145.04, 144.99, 144.72, 144.67, 144.52, 143.87, 143.16, 143.10, 142.99, 142.17, 141.83, 141.51, 141.03, 138.92, 131.77, 129.35, 127.51, 121.14, 115.00, 64.25, 31.92, 29.70, 14.63, 14.11 (Şekil 5.48).



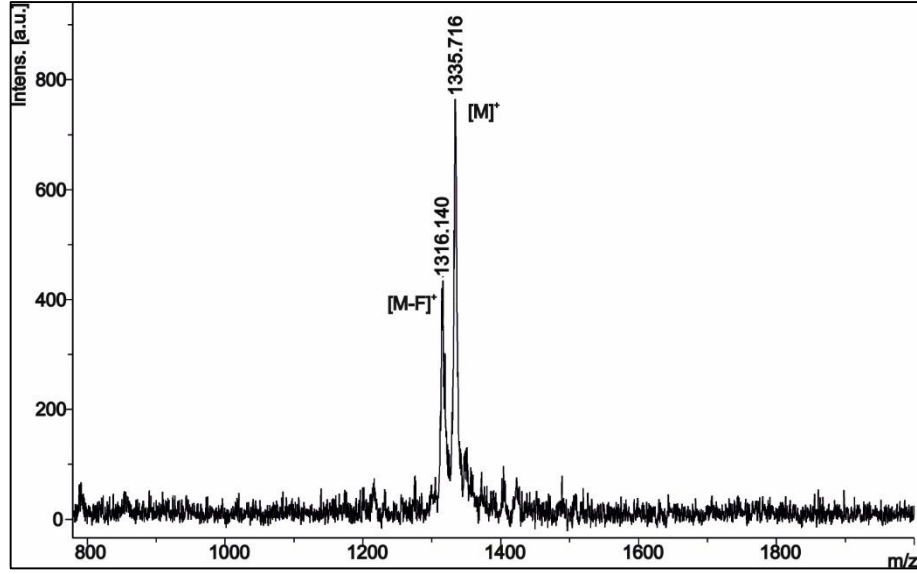
Şekil 5.48: Bileşik 12' nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 5.1.13. Bileşik 13' ün Yapı Analizi



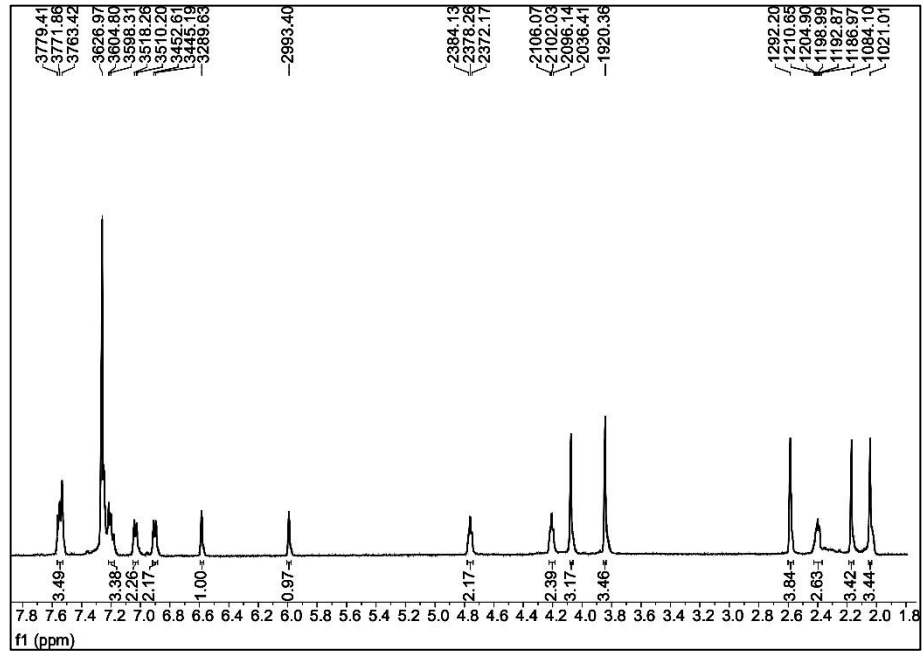
Şekil 5.49: Bileşik 13' ün yapısı.

MALDI-TOF: (NOM)  $\text{C}_{94}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_6$  için hesaplanan: 1335.11; bulunan:  $[\text{M}]^+$  1335.16 (Şekil 5.50).



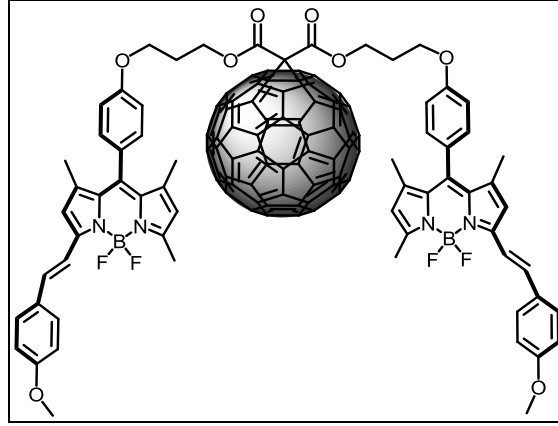
Şekil 5.50: Bileşik 13' ün kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.55 (d,  $J = 16.35$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.54 (d,  $J = 8.44$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.21 (d,  $J = 6.49$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.20 (d,  $J = 16.35$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.02 (d,  $J = 8.06$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.90 (d,  $J = 7.42$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.58 (s, 1H, -CH), 5.99 (s, 1H, -CH), 4.76 (t,  $J = 5.98$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2$ ), 4.21 (t,  $J = 6.05$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.08 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.59 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.40 (m,  $J_1 = 6.02$  Hz,  $J_2 = 5.82$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.17 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) (Şekil 5.51).



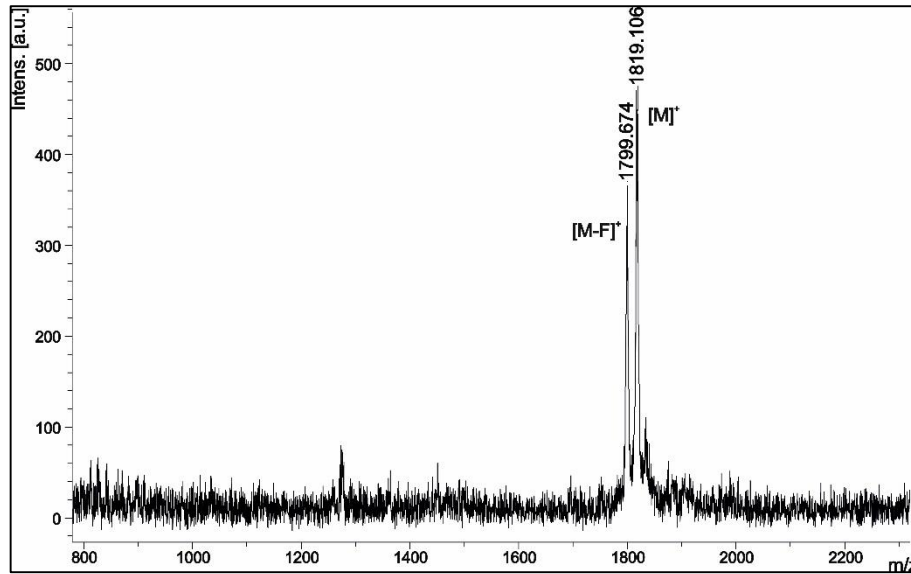
Şekil 5.51: Bileşik 13' ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

#### 5.1.14. Bileşik 14' ün Yapı Analizi



Şekil 5.52: Bileşik 14' ün yapısı.

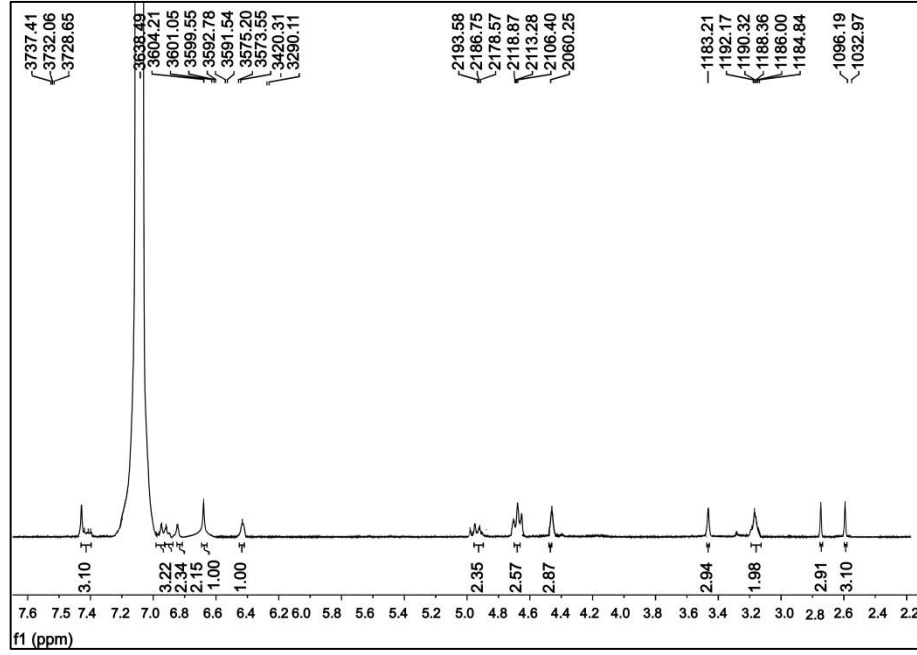
MALDI-TOF: (DIT)  $C_{123}H_{60}B_2F_4N_4O_8$  için hesaplanan: 1819.47; bulunan:  $[M]^+$  1819.106;  $[M-F]^+$  1799.674 (Şekil 5.53).



Şekil 5.53: Bileşik 14' ün kütle spektrumu.

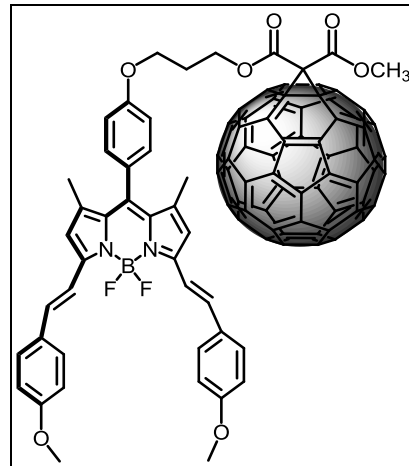
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.48 (d,  $J = 16.52$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.46 (br,  $J = 8.53$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.21 (d,  $J = 16.52$  Hz, 1H, *trans*-CH), 7.20 (d,  $J = 7.05$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.19 (d,  $J = 7.23$  Hz, 2H, Ar-CH), 7.15 (d,  $J = 8.20$  Hz, 2H, Ar-CH), 6.84 (s, 1H, -CH), 6.58 (s, 1H, -CH), 4.37 (br, t, 2H,  $-OCH_2$ ), 4.23 (br,

t, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 3.75 (br, s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.42 (br, s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.37 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.19 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.54).



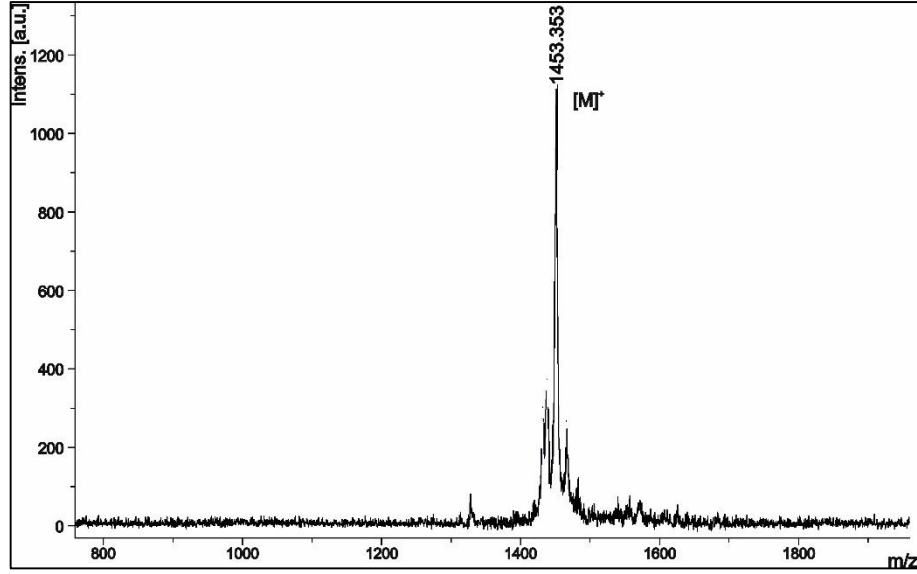
Şekil 5.54: Bileşik 14' ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 5.1.15. Bileşik 15' in Yapı Analizi



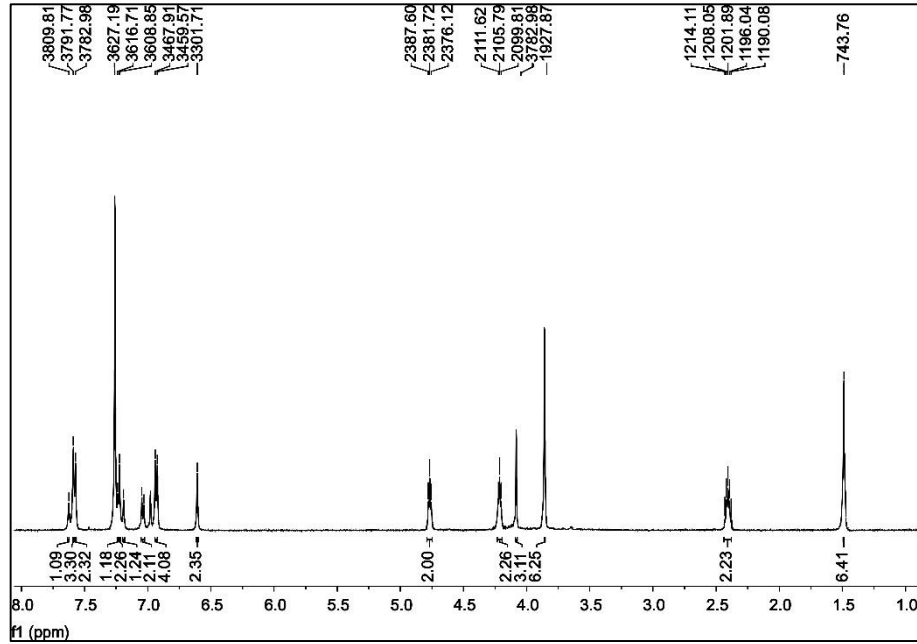
Şekil 5.55: Bileşik 15' in yapısı.

MALDI-TOF: (DHB) C<sub>102</sub>H<sub>39</sub>BF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> için hesaplanan: 1453.25; bulunan: [M]<sup>+</sup> 1453.353 (Şekil 5.56).



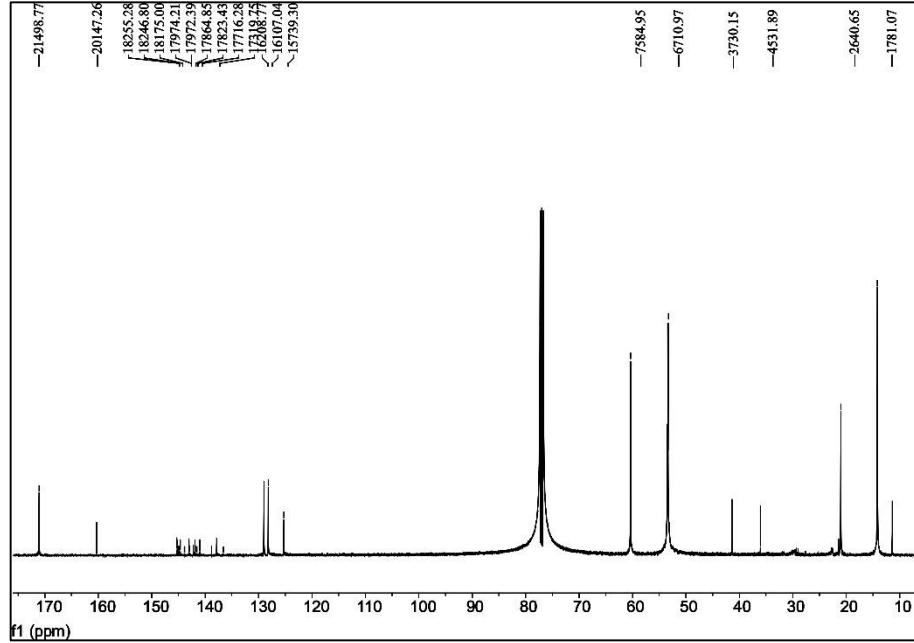
Şekil 5.56: Bileşik 15' in kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.61 (d,  $J$  = 18.04 Hz, 2H, *trans*-CH), 7.58 (d,  $J$  = 8.79 Hz, 4H, Ar-CH), 7.23 (d,  $J$  = 7.86 Hz, 2H, Ar-CH), 7.20 (d,  $J$  = 15.77 Hz, 2H, *trans*-CH), 7.04 (d,  $J$  = 8.44 Hz, 2H, Ar-CH), 6.93 (d,  $J$  = 8.34 Hz, 4H, Ar-CH), 6.61 (s, 2H, -CH), 4.77 (t,  $J$  = 5.74 Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.21 (t,  $J$  = 5.34 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 4.08 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.41 (m,  $J_1$  = 6.01 Hz,  $J_2$  = 6.0 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.49 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.57).



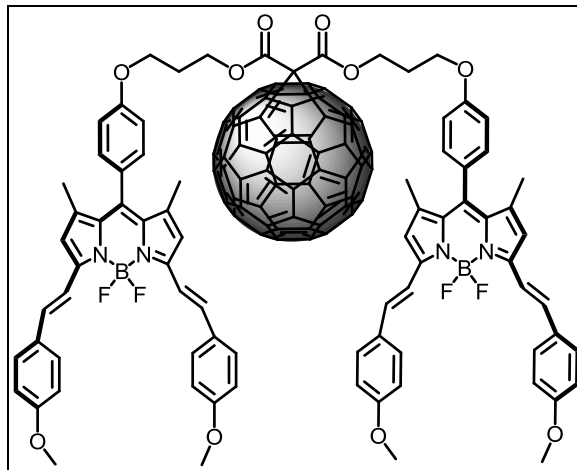
Şekil 5.57: Bileşik 15' in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 171.10, 160.34, 145.28, 145.22, 145.20, 144.91, 144.65, 143.89, 143.85, 143.05, 143.03, 142.93, 142.18, 141.91, 141.85, 141.54, 140.99, 138.78, 137.84, 136.57, 129.00, 128.19, 125.26, 60.36, 53.41, 41.34, 36.07, 21.02, 14.17, 11.40 (Şekil 5.58).



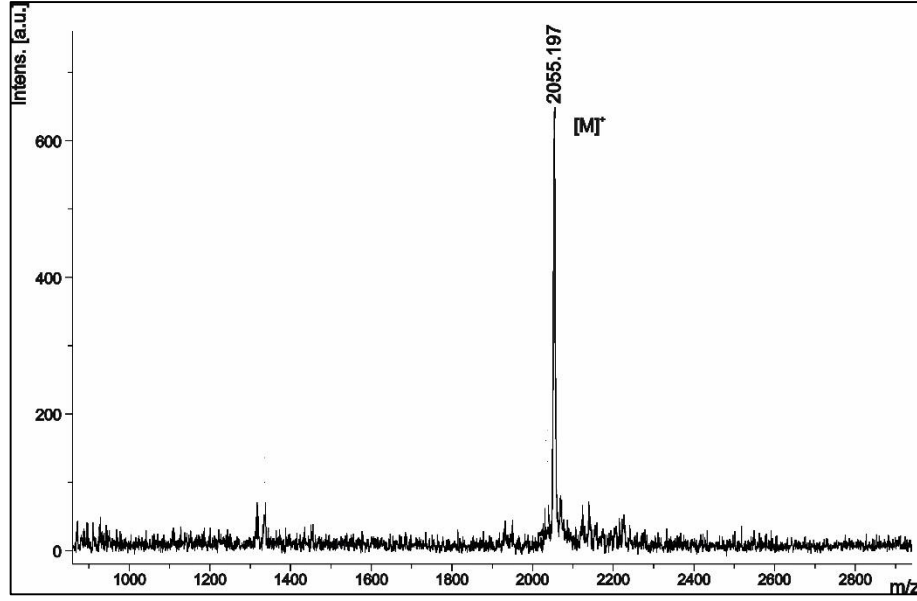
Şekil 5.58: Bileşik 15' in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

#### 5.1.16. Bileşik 16' nın Yapı Analizi



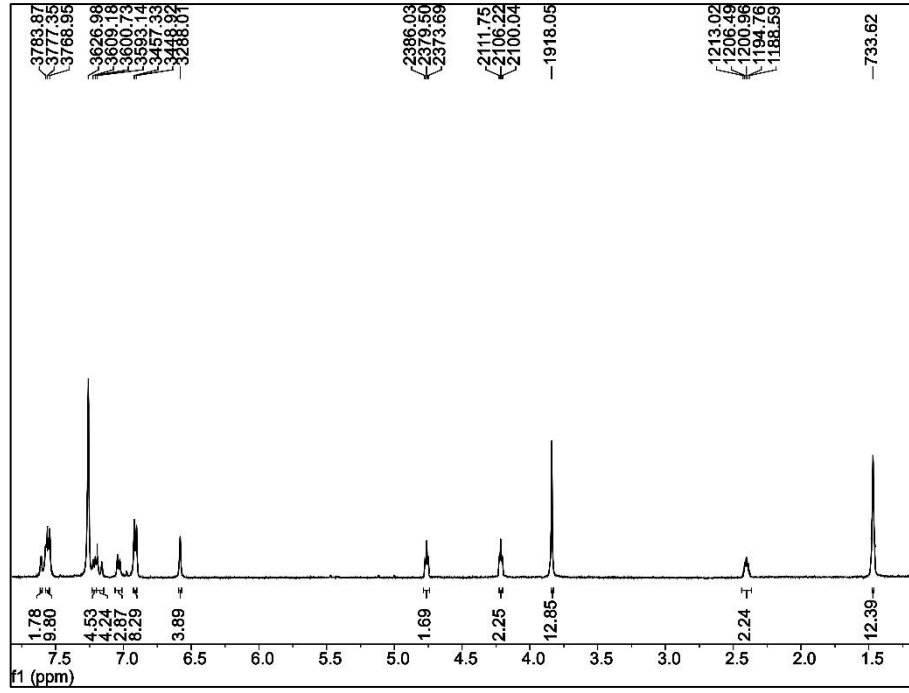
Şekil 5.59: Bileşik 16' nın yapısı.

MALDI-TOF: (DIT)  $\text{C}_{139}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_{10}$  için hesaplanan: 2055.74; bulunan:  $[\text{M}]^+$  2055.197 (Şekil 5.60).



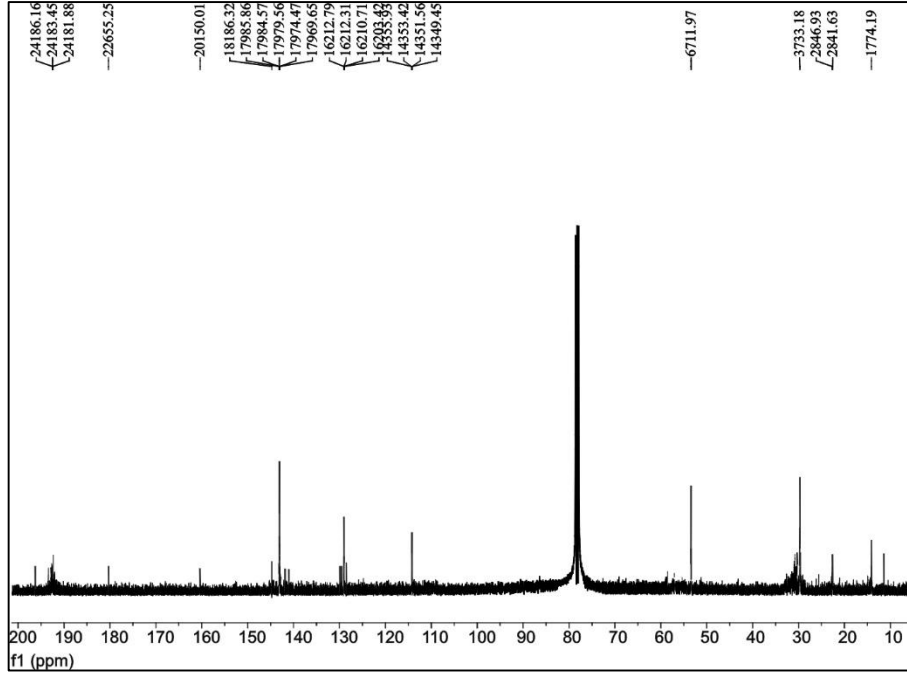
Şekil 5.60: Bileşik 16' nın kütle spektrumu.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 7.59 (d,  $J = 16.95$  Hz, 4H, *trans*-CH), 7.55 (d,  $J = 8.40$  Hz, 8H, Ar-CH), 7.22 (d,  $J = 8.45$  Hz, 4H, Ar-CH), 7.17 (d,  $J = 16.95$  Hz, 4H, *trans*-CH), 7.04 (d,  $J = 8.27$  Hz, 4H, Ar-CH), 6.91 (d,  $J = 8.41$  Hz, 8H, Ar-CH), 6.58 (s, 4H, -CH), 4.76 (t,  $J = 6.17$  Hz, 2H, -OCH<sub>2</sub>), 4.22 (t,  $J = 5.85$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O), 3.84 (s, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 2.40 (m,  $J_1 = 6.35$  Hz,  $J_2 = 5.86$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.47 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>) (Şekil 5.61).



Şekil 5.61: Bileşik 16' nın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$  ppm): 192.49, 192.46, 192.45, 180.30, 160.36, 144.74, 143.88, 143.86, 143.64, 143.19, 143.14, 143.13, 143.09, 143.05, 143.01, 142.80, 142.19, 141.86, 129.92, 129.57, 129.55, 129.50, 129.03, 129.03, 129.01, 128.96, 128.51, 114.25, 114.23, 114.22, 114.20, 53.42, 29.71, 22.66, 22.62, 14.12(Şekil 5.62).



Şekil 5.62: Bileşik 16' nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

## 5.2. Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi

### 5.2.1. Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

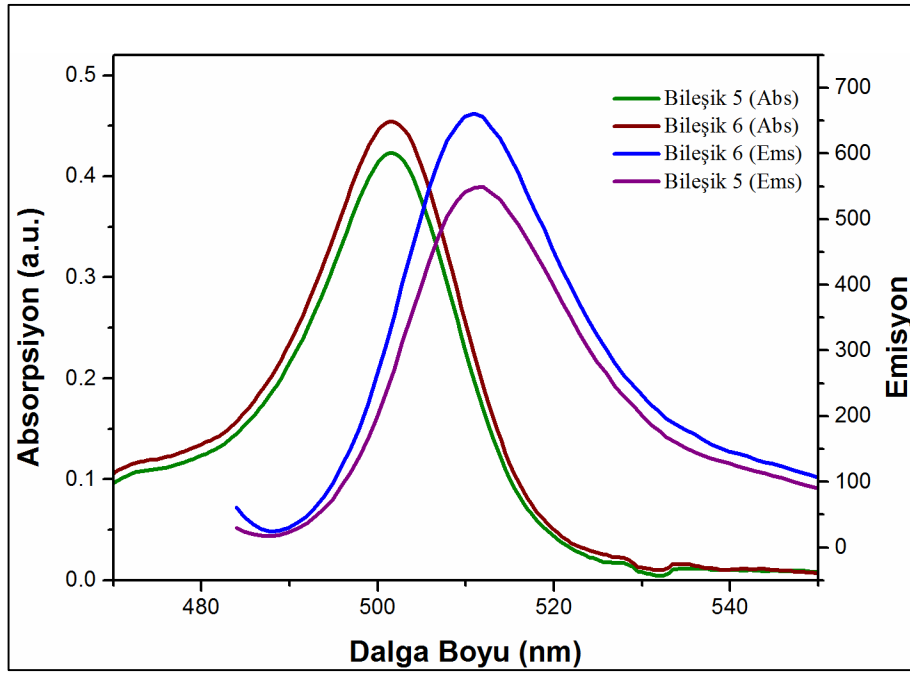
Tez kapsamında sentezlenen BODIPY türevlerinin (5- 10) ve BODIPY-fulleren diadlarının (11-16) fotofiziksel özellikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektroskopisi yöntemleriyle incelendi.

#### 5.2.1.1. Bileşik 5 ve 6' nın Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik 5' in diklorometan içerisindeki  $4 \times 10^{-6}$  M' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 502 nm ve  $2 \times 10^{-7}$  M' lık çözeltisinin 480 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 510 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.65).

Bileşik 6' nın diklorometan içerisindeki  $4 \times 10^{-6}$  M' lık çözeltisinin maximum absorpsiyon değeri 501 nm ve  $2 \times 10^{-7}$  M' lık çözeltisinin 480 nm de uyarılması ile

elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 511 nm olarak görüldü (Şekil 5.63).

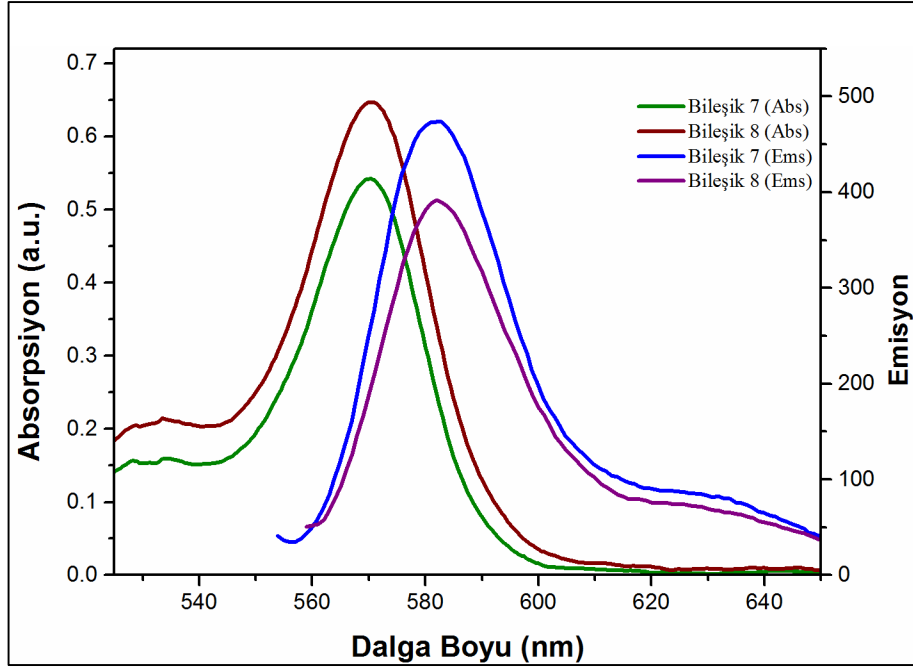


Şekil 5.63: Bileşik 5 ve 6'nın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

#### 5.2.1.2. Bileşik 7 ve 8'in Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik 7'nin diklorometan içerisindeki  $4 \times 10^{-6}$  M'lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 570 nm ve  $2 \times 10^{-7}$  M'lık çözeltisinin 540 nm'de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 581 nm olarak görüldü (Şekil 5.64).

Bileşik 8'in diklorometan içerisindeki  $4 \times 10^{-6}$  M'lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 569 nm ve  $2 \times 10^{-7}$  M'lık çözeltisinin 550 nm'de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 581 nm olarak görüldü (Şekil 5.64).

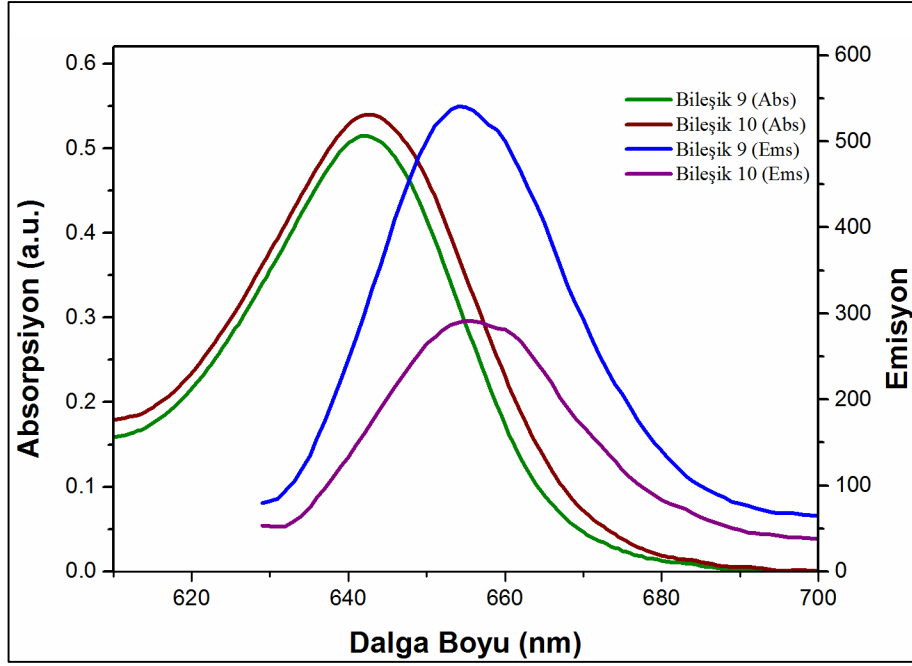


Şekil 5.64: Bileşik 7 ve 8' in absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

### 5.2.1.3. Bileşik 9 ve 10' un Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik 9' un diklorometan içerisindeki  $4 \times 10^{-6}$  M' lık çözeltisinin absorpsiyon maximum değeri 642 nm ve  $2 \times 10^{-7}$  M' lık çözeltisinin 620 nm de uyarılması ile elde edilen floresans emisyon spektrumunda emisyon maksimum değeri 653 nm olarak bulundu (Şekil 5.65).

Bileşik 10' un diklorometan içerisindeki  $4 \times 10^{-6}$  M' lık çözeltisinin absorpsiyon maximum değeri 642 nm ve  $2 \times 10^{-7}$  M' lık çözeltisinin 620 nm de uyarılması ile elde edilen floresans emisyon spektrumunda emisyon maksimum değeri 655 nm olarak bulundu (Şekil 5.65).

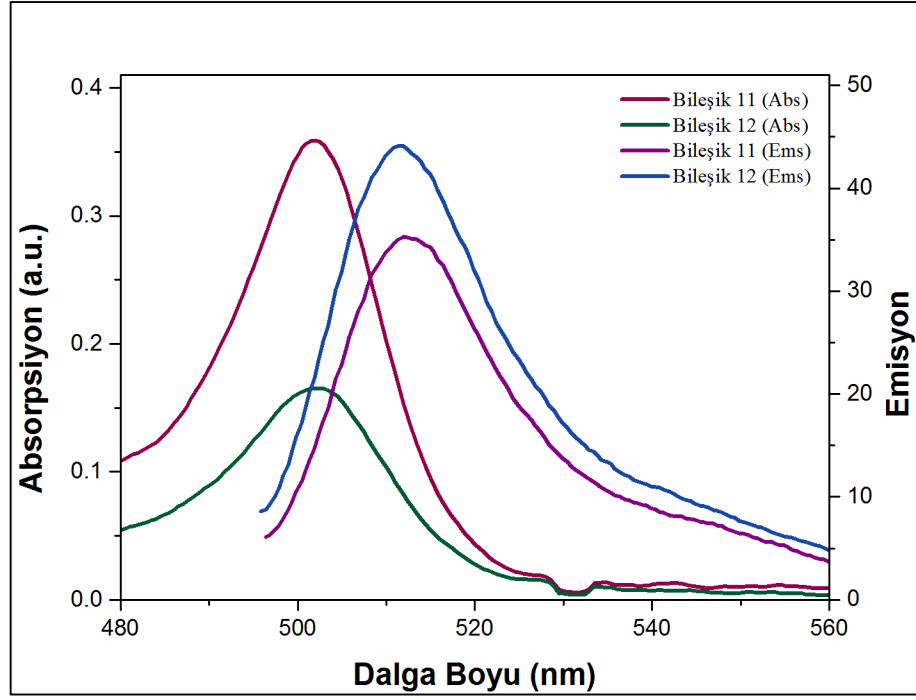


Şekil 5.65: Bileşik 9 ve 10' un absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

#### 5.2.1.4. Bileşik 11 ve 12' nin Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik 11' in diklorometan içerisindeki 6.7  $\mu\text{M}$ ' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 500 nm ve bu çözeltinin 490 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 510 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.66).

Bileşik 12' nin diklorometan içerisindeki 6.7  $\mu\text{M}$ ' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 500 nm ve bu çözeltinin 490 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 510 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.66).

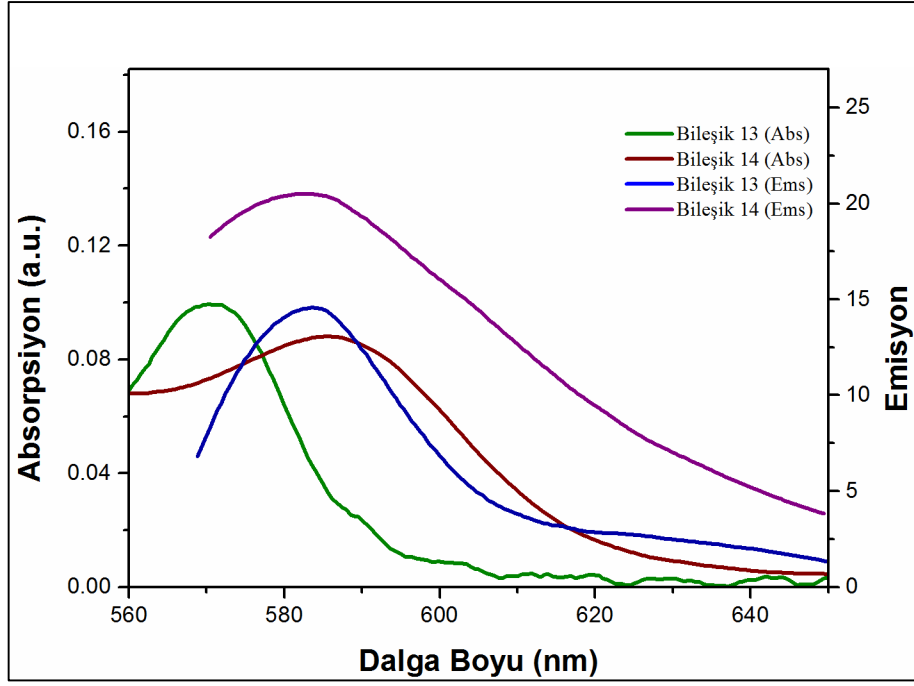


Şekil 5.66: Bileşik 11 ve 12' nin absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

#### 5.2.1.5. Bileşik 13 ve 14' ün Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik 13' ün diklorometan içerisindeki 6.7  $\mu\text{M}$ ' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 570 nm ve bu çözeltinin 550 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 581 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.67).

Bileşik 14' ün diklorometan içerisindeki 6.7  $\mu\text{M}$ ' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 570 nm ve bu çözeltinin 550 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 580 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.67).

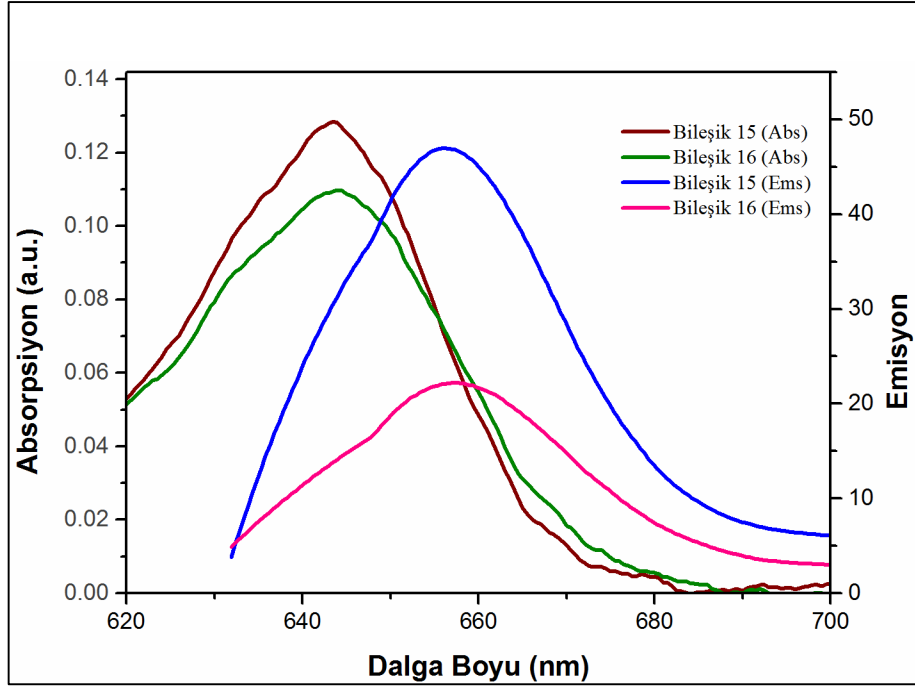


Şekil 5.67: Bileşik 13 ve 14' ün absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

#### 5.2.1.6. Bileşik 15 ve 16' nın Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşik 15' in diklorometan içerisindeki 6.7  $\mu\text{M}$ ' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 643 nm ve bu çözeltinin 630 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 650 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.68).

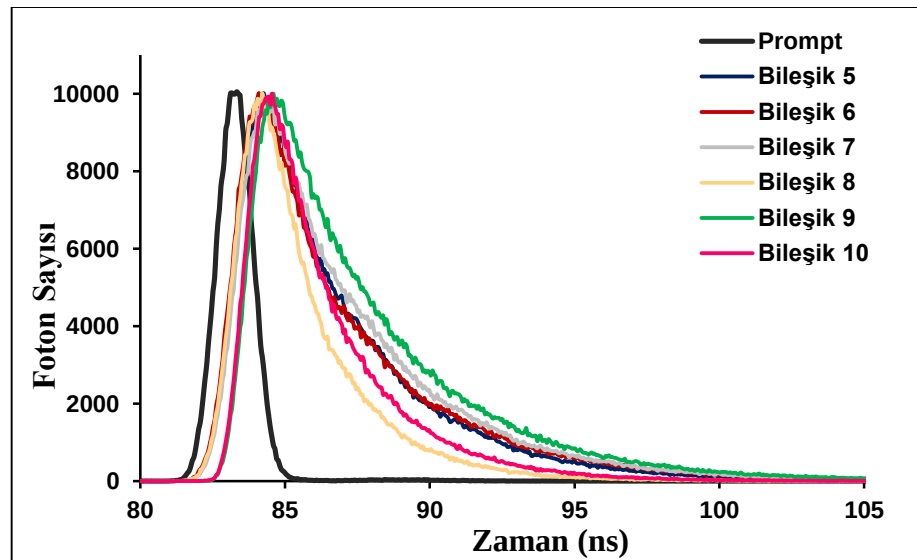
Bileşik 16' nın diklorometan içerisindeki 6.7  $\mu\text{M}$ ' lık çözeltisinin maksimum absorpsiyon değeri 644 nm ve bu çözeltinin 630 nm de uyarılması ile elde edilen floresans spektrumunda maksimum emisyon değeri 650 nm olarak gözlemlendi (Şekil 5.68).



Şekil 5.68: Bileşik 15 ve 16' nın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

### 5.2.2. Floresans Ömürleri

Tez kapsamında sentezlenen BODIPY türevlerinin (5-10) floresans ömürleri sırasıyla 3.41 (CHISQ = 1.46), 3.98 (CHISQ = 1.27), 3.80 (CHISQ = 1.60), 2.23 (CHISQ = 2.02), 3.97 (CHISQ = 1.90), 2.49 (CHISQ = 1.70) ns olarak bulundu.



Şekil 5.69: Bileşik 5-10' un floresans ömürleri.

### 5.2.3. Floresans Kuantum Verimleri

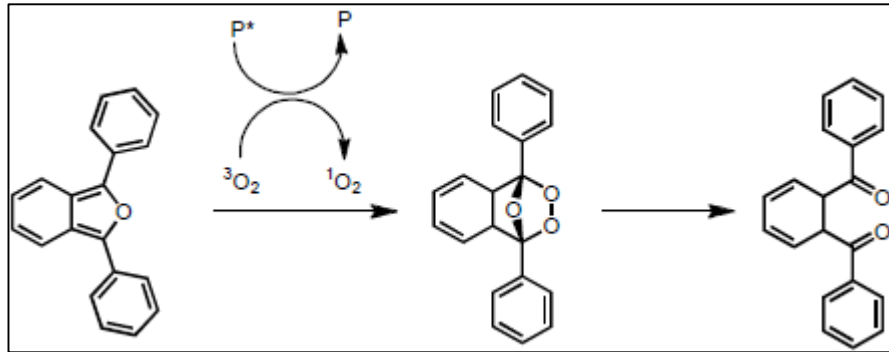
Tez kapsamında sentezlenen BODIPY türevleri (5, 6) ve BODIPY- fulleren diadların (11, 12) floresans kuantum verimleri referans bileşik olarak floresein ( $\Phi_F=0.95/ 0.1N NaOH$ ) kullanılmasıyla ölçüldü ve eşitlik 3.2' ye göre hesaplandı. Bileşiklerin floresans kuantum verimleri sırasıyla 0.612, 0.581, 0.014 ve 0.007 olarak bulundu.

Tez kapsamında sentezlenen monostiril BODIPY türevleri (7, 8) ve monostiril BODIPY- fulleren diadların (13, 14) kuantum verimleri referans bileşik olarak rodamin B ( $\Phi_F= 0.5/ Etanol$ ) kullanılmasıyla ölçüldü ve eşitlik 3.2' ye göre hesaplandı. Floresans kuantum verimleri sırasıyla 0.386, 0.28, 0.012 ve 0.01 olarak bulundu.

Tez kapsamında sentezlenen distiril BODIPY türevleri (9, 10) ve distiril BOIDPY- fulleren diadların (15, 16) kuantum verimleri referans bileşik olarak çinko ftalosiyanın ( $\Phi_F= 0.2/ DMSO$ ) kullanılarak eşitlik 3.2' ye göre hesaplandı. Floresans kuantum verimleri sırasıyla 0.58, 0.31, 0.015 ve 0.005 olarak hesaplandı.

### 5.3. Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bir molekülün singlet oksijen üretebilme yeteneği tuzak molekül 1,3-difenilisobenzofuran (DPBF) ile takip edilebilmektedir. DPBF'nin yapısı singlet oksijen varlığında bozulmaktadır ve DPBF'in 414 nm' deki karakteristik absorbans piklerindeki değişiklikler gözlenir. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilir. DPBF'ye absorbans düşüş spektrumundan ortamdaki singlet oksijenin varlığı tespit edilebilmektedir.

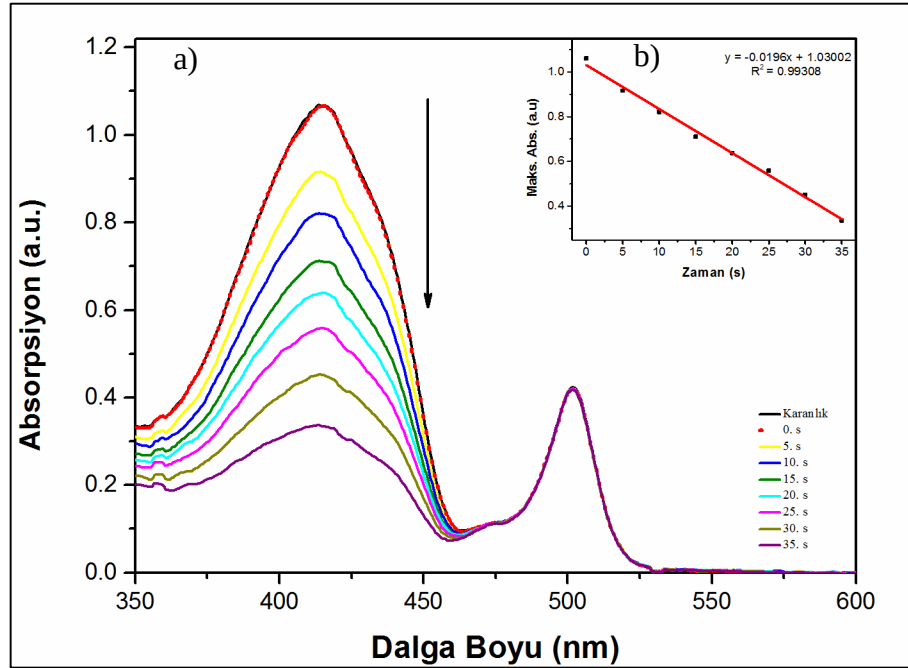


Şekil 5.70: Singlet oksijen varlığında DPBF molekülünün yapısındaki bozulma.

### 5.3.1. Bileşik 11' in Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Bileşik 11' in singlet oksijen ölçüm deneyi diklorometan içerisinde ve DPBF varlığında gerçekleştirildi. Maksimum absorbans değeri 501 nm olarak bulunan bileşik 11'in 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda absorbans değeri yaklaşık 0.42'dir. Ölçüm kuvetine absorbans değeri yaklaşık 1.1 olacak şekilde tuzak molekül DPBF (40  $\mu\text{M}$ ) ilave edildi. Ölçüm kuveti 20 dakika boyunca ışıksız ortamda bekletildi ve tekrar absorbans ölçümü alındığında DPBF' ye ait 414 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçüm ile bileşik 11' in karanlık ortamda singlet oksijen üretmediği belirlendi. Daha sonra 520 nm' lik yeşil led ışık ile uyarılarak her 5 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her ölçümde tuzak molekülün absorbansının sistematik olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.71a). Bu deneye 35. saniyeye kadar devam edildi. Tüm bu deney süresince bileşik 11' in 501 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı yani bileşik 11' in ışık varlığında bozulmadığı görüldü.

Tuzak molekülünün 414 nm' deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizildi ve eğim -0.0196 olarak hesaplandı (Şekil 5.71b). Bileşik 11' in singlet oksijen kuantum verimi eşitlik 3.1' e göre hesaplandı ve  $\Phi_{\Delta} = 0.83$  olarak bulundu.

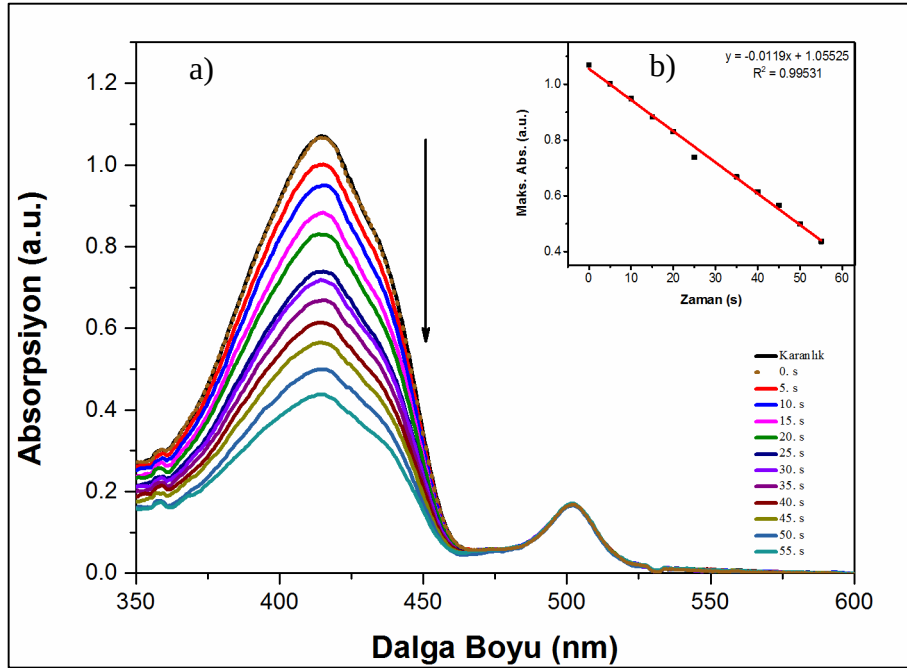


Şekil 5.71: a) DPBF'nin bileşik 11 (6.7  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm' de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

### 5.3.2. Bileşik 12' nin Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Bileşik 12' nin singlet oksijen ölçüm deneyi diklorometan içerisinde ve DPBF varlığında gerçekleştirildi. Maksimum absorbans değeri 501 nm olarak bulunan bileşik 12' nin 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda absorbans değeri yaklaşık 0.17'dir. Ölçüm kuvetine absorbans değeri yaklaşık 1.1 olacak şekilde tuzak molekül DPBF (40  $\mu\text{M}$ ) ilave edildi. Ölçüm kuveti 20 dakika boyunca ışıksız ortamda bekletildi ve tekrar absorbans ölçümü alındığında DPBF' ye ait 414 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçüm ile bileşik 12' nin karanlık ortamda singlet oksijen üretmediği belirlendi. Daha sonra 520 nm' lik yeşil ışık ile uyarılarak her 5 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her ölçümde tuzak molekülün absorbansının sistematik olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.72a). Bu deneye 55. saniyeye kadar devam edildi. Tüm bu deney süresince bileşik 12' nin 501 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı yani bileşik 12' in ışık varlığında bozulmadığı görüldü.

Tuzak molekülünün 414 nm' deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizildi ve eğim -0.0119 olarak hesaplandı (Şekil 5.72b). Bileşik 12' nin singlet oksijen kuantum verimi eşitlik 3.1' e göre hesaplandı ve  $\Phi_{\Delta} = 0.69$  olarak bulundu.

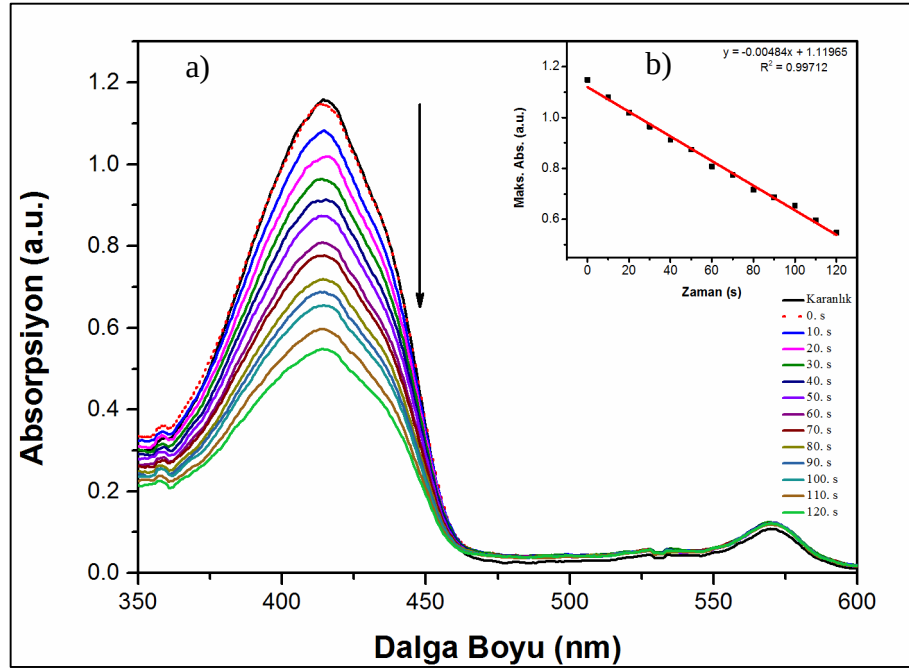


Şekil 5.72: a) DPBF'nin bileşik 12 (6.7  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm' de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

### 5.3.3. Bileşik 13' ün Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Bileşik 13' ün singlet oksijen ölçüm deneyi diklorometan içerisinde ve DPBF varlığında gerçekleştirildi. Maximum absorbans değeri 570 nm olarak bulunan bileşik 13' ün 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda absorbans değeri yaklaşık 0.11'dir. Ölçüm kuvetine absorbans değeri yaklaşık 1.1 olacak şekilde tuzak molekül DPBF (40  $\mu\text{M}$ ) ilave edildi. Ölçüm kuveti 20 dakika boyunca ışıksız ortamda bekletildi ve tekrar absorbans ölçümü alındığında DPBF' ye ait 414 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçüm ile bileşik 13' ün karanlık ortamda singlet oksijen üretmediği belirlendi. Daha sonra 520 nm' lik yeşil ışık ile uyarılarak her 10 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her ölçümde tuzak molekülün absorbansının sistematik olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.73a). Bu deneye 120. saniyeye kadar devam edildi. Tüm bu deney süresince bileşik 13' ün 570 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı yani bileşik 13' ün ışık varlığında bozulmadığı görüldü.

Tuzak molekülünün 414 nm' deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizildi ve eğim -0.00484 olarak hesaplandı (Şekil 5.73b). Bileşik 13' ün singlet oksijen kuantum verimi eşitlik 3.1' e göre hesaplandı ve  $\Phi_{\Delta} = 0.55$  olarak bulundu.

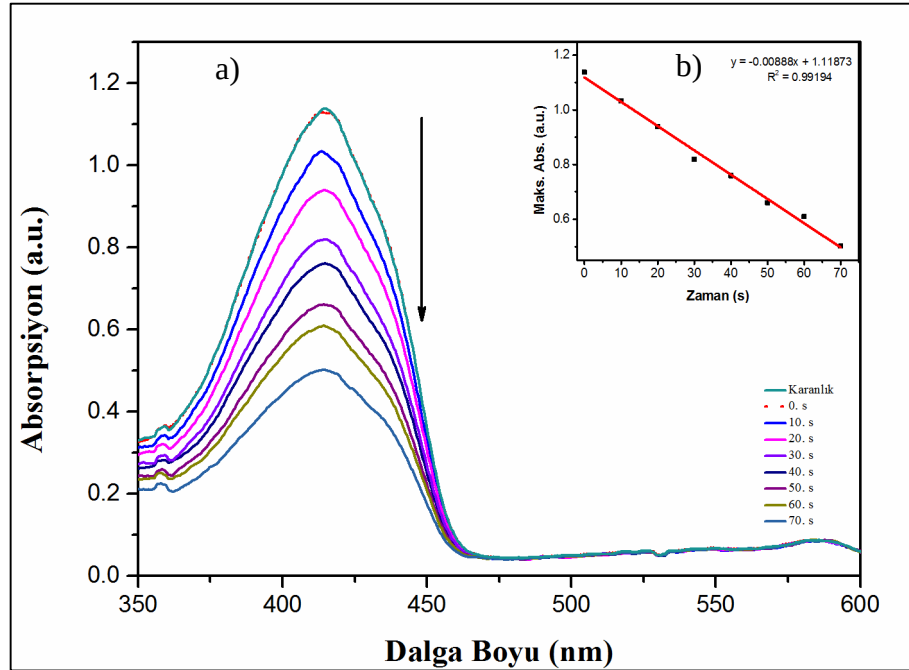


Şekil 5.73: a) DPBF'nin bileşik 13 (6.7  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm' de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

### 5.3.4. Bileşik 14' ün Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Bileşik 14' ün singlet oksijen ölçüm deneyi diklorometan içerisinde ve DPBF varlığında gerçekleştirildi. Maximum absorbans değeri 585 nm olarak bulunan bileşik 14' ün 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda absorbans değeri yaklaşık 0.092'dir. Ölçüm kuvetine absorbans değeri yaklaşık 1.1 olacak şekilde tuzak molekül DPBF (40  $\mu\text{M}$ ) ilave edildi. Ölçüm kuveti 20 dakika boyunca ışıksız ortamda bekletildi ve tekrar absorbans ölçümü alındığında DPBF' ye ait 414 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı belirlendi. Bu ölçümle bileşik 14' ün karanlık ortamda singlet oksijen üretmediği belirlendi. Daha sonra 520 nm' lik yeşil ışık ile uyarılarak her 10 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her ölçümde tuzak molekülün absorbansının sistematik olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.74a). Bu deneye 70. saniyeye kadar devam edildi. Tüm bu deney süresince bileşik 14' ün 585 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı yani bileşik 14' ün ışık varlığında bozulmadığı görüldü.

Tuzak molekülünün 414 nm' deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizildi ve eğim -0.00888 olarak hesaplandı (Şekil 5.74b). Bileşik 14' ün singlet oksijen kuantum verimi eşitlik 3.1' e göre hesaplandı ve  $\Phi_{\Delta} = 0.89$  olarak bulundu.

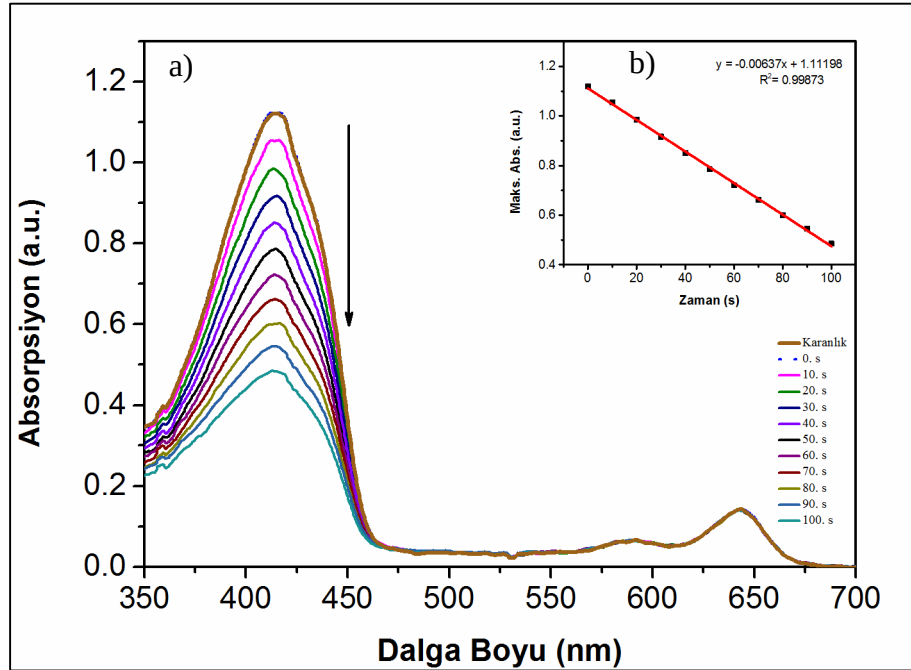


Şekil 5.74: a) DPBF'nin bileşik 14 (6.7  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm' de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

### 5.3.5. Bileşik 15' in Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Bileşik 15' in singlet oksijen ölçüm deneyi diklorometan içerisinde ve DPBF varlığında gerçekleştirildi. Maksimum absorbans değeri 643 nm olarak bulunan bileşik 14' in 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda absorbans değeri yaklaşık 0.144'dir. Ölçüm kuvetine absorbans değeri yaklaşık 1.1 olacak şekilde tuzak molekül DPBF (40  $\mu\text{M}$ ) ilave edildi. Ölçüm kuveti 20 dakika boyunca ışıksız ortamda bekletildi ve tekrar absorbans ölçümü alındığında DPBF' ye ait 414 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçümle bileşik 15' in karanlık ortamda singlet oksijen üretmediği belirlendi. Daha sonra 625 nm' lik kırmızı ışık ile uyarılarak her 10 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her ölçümde tuzak molekülün absorbansının sistematik olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.75a). Bu deneye 100. saniyeye kadar devam edildi. Tüm bu deney süresince bileşik 15' in 643 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı yani bileşik 15' in ışık varlığında bozulmadığı görüldü.

Tuzak molekülünün 414 nm' deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizildi ve eğim -0.00637 olarak hesaplandı (Şekil 5.75b). Bileşik 15' in singlet oksijen kuantum eşitlik 3.1' e göre hesaplandı ve  $\Phi_{\Delta} = 0.40$  olarak bulundu.

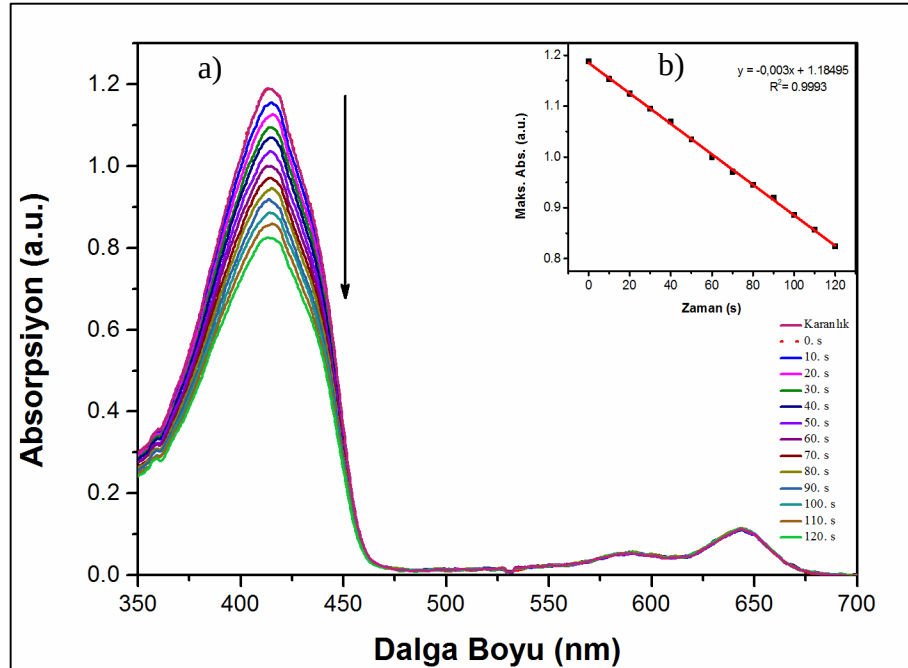


Şekil 5.75: a) DPBF'nin bileşik 15 (6.7  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

### 5.3.6. Bileşik 16' nın Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

Bileşik 16' nın singlet oksijen ölçüm deneyi diklorometan içerisinde ve DPBF varlığında gerçekleştirildi. Maksimum absorbans değeri 645 nm olarak bulunan bileşik 16' nın 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda absorbans değeri yaklaşık 0.115'dir. Ölçüm küvetine absorbans değeri yaklaşık 1.1 olacak şekilde tuzak molekül DPBF (40  $\mu\text{M}$ ) ilave edildi. Ölçüm küveti 20 dakika boyunca ışıksız ortamda bekletildi ve tekrar absorbans ölçümü alındığında DPBF' ye ait 414 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçümle bileşik 16' nın karanlık ortamda singlet oksijen üretmediği belirlendi. Daha sonra 625 nm' lik kırmızı ışık ile uyarılarak her 10 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her ölçümde tuzak molekülün absorbansının sistematik olarak azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.76a). Bu deneye 120. saniyeye kadar devam edildi. Tüm bu deney süresince bileşik 16' nın 645 nm' deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı yani bileşik 16' nın ışık varlığında bozulmadığı görüldü.

Tuzak molekülünün 414 nm' deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizildi ve eğim -0.003 olarak hesaplandı (Şekil 5.76b). Bileşik 16' nın singlet oksijen kuantum verimi eşitlik 3.1' e göre hesaplandı ve  $\Phi_{\Delta} = 0.23$  olarak bulundu.

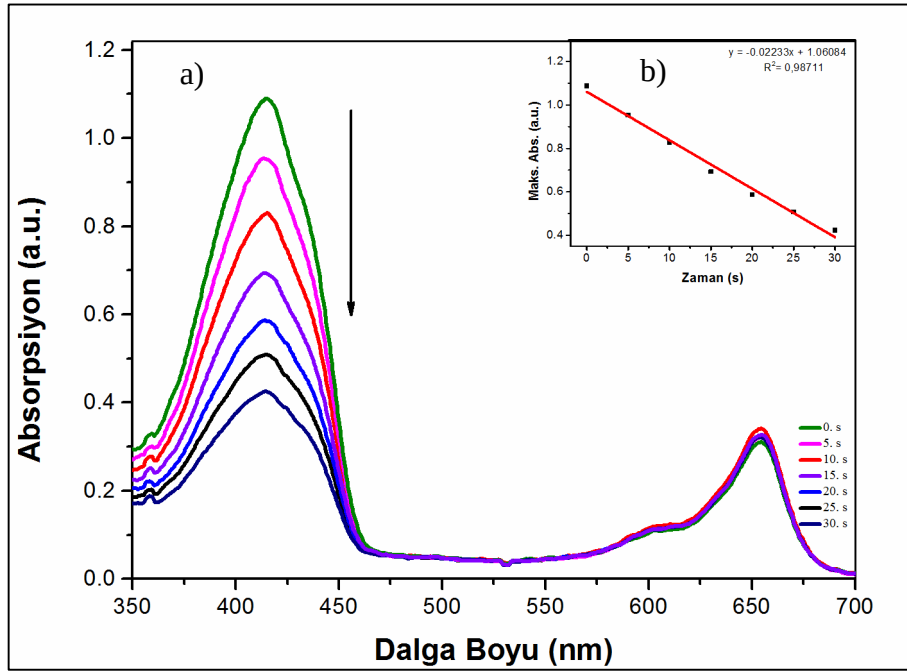


Şekil 5.76: a) DPBF'nin bileşik 16 (6.7  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF'nin 414 nm'de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

### 5.3.7. Metilen Mavisi İçin Singlet Oksijen Ölçüm Deneyi

BODIPY- fulleren diadların (11- 16) singlet oksijen üretme kuantum verimlerinin hesaplanabilmesi için singlet oksijen ölçüm deneyi metilen mavisi için de yapıldı. Metilen mavisinin 4  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda ve 655 nm’de absorbans değeri 0.33 olarak görüldü. Absorbansı 1.1 olarak ayarlanmış tuzak molekül içerisine metilen mavisi (4  $\mu\text{M}$ ) ilave edildikten sonra absorbans değeri alındı. Daha sonra 625 nm’ lik kırmızı ışık ile uyarılarak her 5 saniyede bir absorbans ölçümü alındı ve her seferinde tuzak molekülünün absorbansının sistematik olarak azaldığı belirlendi (Şekil 5.77a). Bu deneye 30. saniyeye kadar devam edildi ve tüm bu deney süresince metilen mavisinin 655 nm’ deki absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı gözlemlendi.

Tuzak molekülünün 414 nm’ deki zamana bağlı absorbans değişim grafiği çizilerek eğim -0.0223 olarak hesaplandı (Şekil 3.77b)



Şekil 5.77: a) DPBF’nin metilen mavisi (4  $\mu\text{M}$ ) varlığında absorbans değişim grafiği. b) DPBF’nin 414 nm’de zamana karşı absorbans düşüş grafiği.

## 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

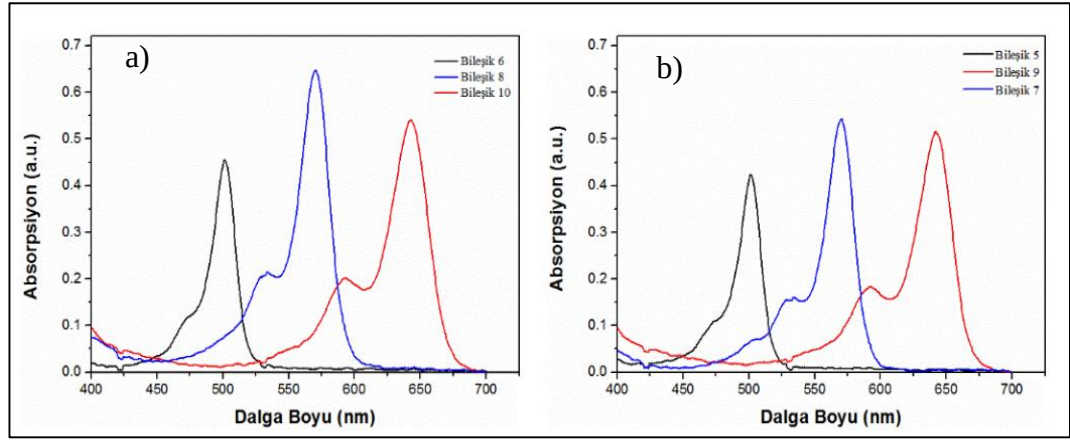
Bu tez çalışması kapsamında farklı dalga boylarında absorpsiyon/ emisyon yapabilen ve üzerinde bir ve iki adet BODIPY birimi barındıran literatürde olmayan 9 adet BODIPY türevi ve 6 adet BODIPY- fullerene- $C_{60}$  diad sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle,  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektroskopik tekniklerinden elde edilen veriler ile aydınlatıldı.

UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektrofotometreleri kullanılarak BODIPY türevlerinin (5- 10) ve BODIPY- fullerene diadların (11- 16) fotofiziksel özellikleri incelendi. Ayrıca bu bileşiklerin (5- 10) floresans kuantum verimleri ve floresans ömürleri ( $\Phi_F, \tau_F$ ) belirlendi. BODIPY- fullerene diadların (11- 16) singlet oksijen üretme kapasiteleri ( $\Phi_\Delta$ ) endirekt metot kullanılarak incelendi ve metilen mavisiyle kıyaslanarak hesaplandı.

Tez kapsamında ilk olarak BODIPY bileşiklerinin sentezinde başlangıç bileşiği olarak aldehit türevi (1) sentezlendi ve bu aldehit türevinin 2,4-dimetilpirol ile reaksiyonundan diğer BODIPY bileşiklerinin sentezinde kullanılan BODIPY (2) hazırlandı. Bileşik (2) ile 4-metoksibenzaldehit “Knoevenagel kondenzasyonu” şartlarında etkileştirildi ve sırasıyla monostiril ve distiril BODIPY türevleri olan 3 ve 4 bileşikler sentezlendi. Böylece görünür bölgenin farklı dalga boylarında absorpsiyon/ emisyonuna sahip farklı fotofiziksel özelliklerde üç adet BODIPY (2- 4) elde edildi. Sentezlenen BODIPY türevlerinin (2- 4) piridin bazı varlığında mono metil malonil klorür ve malonil diklorür ile ayrı ayrı süstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirildi. 2, 3 ve 4 bileşiklerinin mono metil malonil klorür ile süstitüsyonu sonucu sırasıyla 5, 7, 9; malonil diklorür ile süstitüsyon reaksiyonu sonucu sırasıyla 6, 8, 10 nolu bileşikler elde edildi. Böylece hedef sitemler olan BODIPY- fullerene diadlarda ışık toplayıcı kısım olarak tasarlanan floroforun (BODIPY) sayısı değiştirilirken, aynı zamanda floroforların fullerene-  $C_{60}$ ’ a bağlanması için gerekli fonksiyonel grup BODIPY’ ler üzerinde oluşturuldu. Elde edilen bileşikler (5- 10) Bingel reaksiyonu şartlarında fullerene ile etkileştirildi ve BODIPY- fullerene diadlar (11- 16) elde edildi.

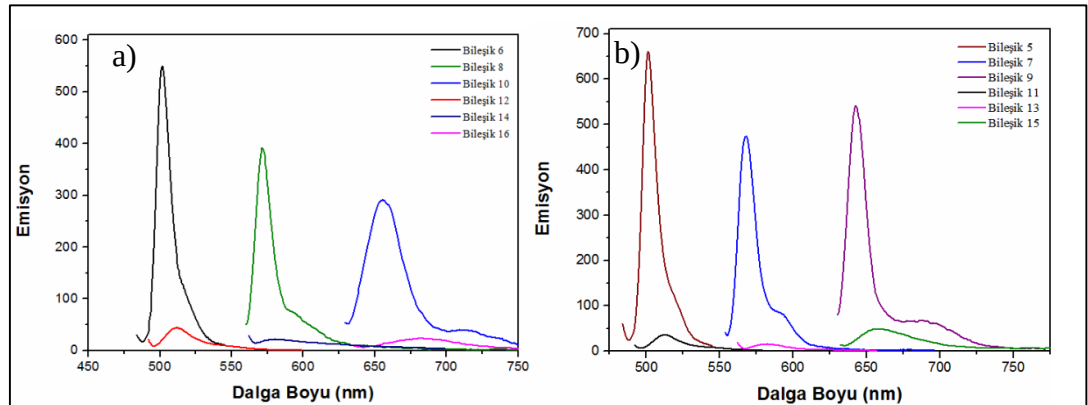
BODIPY bileşiklerinin en önemli avantajlarından bir tanesi basit fonksiyonlandirmalar ile görünür bölgede geniş bir aralıkta çalışmaya olanak sunmasıdır. Hedeflenen ikili sistemlerde de BODIPY’ lerin bu avantajından

faaydalanılması için BODIPY bileŖiđi 3 ve 5 pozisyonlarından “Knoevenagel kondenzasyonu” ile tevlendirildi. Böylece bileŖikler üzerinde konjugasyon artırıldı ve farklı absorpsiyon/ emisyon bantlarına sahip 6 adet yeni BODIPY türevleri (5- 10) elde edildi. BileŖiklerin (5- 10) UV- Vis absorpsiyon spektrumları incelendiğinde 3 ve 5 pozisyonlarından substitüe olmamıŖ BODIPY bileŖiklerinin (5, 6) ~500 nm’ de, 3 pozisyonundan tevlendirilen monostiril- BODIPY türevlerinin (7, 8) ~570 nm’ de ve 3 ve 5 pozisyonlarından fonksiyonlandırılmıŖ BODIPY türevlerinin (9, 10) ~640 nm’ de maksimum absorpsiyona sahip olduğu gözlendi (Ŗekil 6.1) (Tablo 6.1).



Ŗekil 6.1: a) BileŖik 6, 8 ve 10 b) BileŖik 5, 7 ve 9’ un absorpsiyon spektrumları.

Hazırlanan BODIPY türevlerine (5- 9) fulleren ile bağlanmadan sonra BODIPY floroforunun emisyonunun diad sistemlerde (11- 16) sönümlendiği, maksimum emisyon Ŗiddetinin baŖlangıta kullanılan BODIPY türevlerine (5- 10) göre çok daha dŖk olduğu gözlendi (Ŗekil 6.2).



Ŗekil 6.2: a) BileŖik 6, 8, 10, 12, 14 ve 16 b) BileŖik 5, 7, 9, 11, 13 ve 15’ in emisyon spektrumları.

Sentezlenen BODIPY türevlerinin (5- 10) ölçülen floresans ömürleri, 2.23- 3.98 ns aralığında bulundu. BODIPY- fulleren ikili sistemlerin (11- 16) ise floresans ömürleri nanosaniye seviyesinin de altında olmasından (sönümlenmeden) dolayı yeterli veri toplanamadığından belirlenemedi.

Tez kapsamında sentezlenen BODIPY türevleri (5, 10) ile BODIPY- fulleren diadların (11- 16) floresans kuantum verimleri uygun referans bileşik kullanılarak ölçüldü. BODIPY türevlerinin floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) 0.3- 0.6 aralığında hesaplandı. BODIPY-fulleren diadların (11- 16) floresans kuantum verimleri ( $\Phi_F$ ) ise sönümlenmeden dolayı yaklaşık 100 kat azalarak 0.005- 0.015 aralığında hesaplandı (Tablo 6.1).

Tez kapsamında, sentezlenen BODIPY- fulleren ikili sistemlerinin ağır atom içermeyen triplet fotoduyarlastirici olarak potansiyel uygulama alanlarının incelenmesi için endirekt metod uygulanarak singlet oksijen ölçüm deneyleri gerçekleştirildi. Bu deneylerde, 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyona sahip her bir BODIPY- fulleren diadların (11- 16) bulunduğu ölçüm kuvvetlerine, konsantrasyon değeri 40  $\mu\text{M}$  olan tuzak molekül DPBF ilave edilerek 20 dakika boyunca ışısız ortamda tutuldu ve absorbans ölçümü alındı. Ölçüm sonucunda absorbans değerinde hiçbir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçümle BODIPY- fulleren diadların (11- 16) karanlık ortamda istenildiği gibi singlet oksijen üretmediği gözlemlendi.

Ölçüm kuvveti içerisindeki triplet fotoduyarlastırıcının bileşikler 11- 14 için 520 (2.5 mW/  $\text{cm}^2$ ) ve bileşikler 15 ve 16 için 625 (3.0 mW/  $\text{cm}^2$ ) nm' lik LED ışık kaynağı kullanılarak uyarıldı ve belirli aralıklarla absorbans ölçümü alındı. Her ölçüm sonrasında tuzak molekülün 414 nm' deki absorbans değerinin sistematik olarak azaldığı görüldü. Bunun sonucunda BODIPY- fulleren diadlarının ışık ile uyarıldığında ağır atom içermeyen singlet oksijen üreticisi bileşikler olduğu belirlendi. Diklorometan içerisinde, 6.7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda, BODIPY- fulleren diadlarının (11- 16), tuzak molekül DPBF olmadan 20 dakika boyunca uygun dalga boyundaki LED ışık ile uyarılması sonucunda absorbans değerinde bir değişiklik olmadığı görüldü. Bu ölçüm ile singlet oksijen ölçüm şartları altında, BODIPY- fulleren diadlarının yapısında herhangi bir bozulma olmadığı görüldü.

Literatürde singlet oksijen kuantum verimi bilinen singlet oksijen üreticisi moleküller ile kıyaslandığında, tez kapsamında sentezlenen ağır atom içermeyen

triplet fotoduyarlastirici sistemlerin daha iyi birer singlet oksijen üreticisi olduğu belirlendi.

Sonuç olarak tez kapsamında sentezlenen BODIPY- fulleren diadların (11-16) kararlı birer kimyasal yapıya sahip oldukları, ışığa dayanıklı, iyi birer ağır atom içermeyen singlet oksijen üretici, bileşikler olduğu belirlendi.

Tablo 6.1: Sentezlenen bileşiklere ait fotofiziksel ve fotokimyasal ölçüm değerleri.

| Bileşik                                                                                  | * $\Phi_F$ | ** $\Phi_\Delta$ | *** $\tau_F$ (ns) | Absorpsiyon<br>Dalga Boyu $\lambda_{ab}$<br>(nm) | Emisyon<br>Dalga Boyu $\lambda_{em}$<br>(nm) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|-------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 5                                                                                        | 0.612      | -                | 3.41              | 502                                              | 510                                          |
| 6                                                                                        | 0.581      | -                | 3.98              | 501                                              | 511                                          |
| 7                                                                                        | 0.386      | -                | 3.80              | 570                                              | 581                                          |
| 8                                                                                        | 0.28       | -                | 2.23              | 569                                              | 581                                          |
| 9                                                                                        | 0.58       | -                | 3.97              | 642                                              | 653                                          |
| 10                                                                                       | 0.31       | -                | 2.49              | 642                                              | 655                                          |
| 11                                                                                       | 0.014      | 0.83             | -                 | 500                                              | 511                                          |
| 12                                                                                       | 0.007      | 0.69             | -                 | 500                                              | 511                                          |
| 13                                                                                       | 0.012      | 0.55             | -                 | 570                                              | 582                                          |
| 14                                                                                       | 0.01       | 0.89             | -                 | 570                                              | 580                                          |
| 15                                                                                       | 0.015      | 0.40             | -                 | 643                                              | 655                                          |
| 16                                                                                       | 0.005      | 0.23             | -                 | 644                                              | 656                                          |
| * Floresans kuantum verimi.<br>** Singlet oksijen kuantum verimi.<br>*** Floresans ömrü. |            |                  |                   |                                                  |                                              |

## KAYNAKLAR

- [1] Chang D. C. K-C., (2012), "Investigation of Higher Fullerenes: Trifluoromethylated Derivatives of C<sub>84</sub> Cage Isomers", Doctoral Thesis, Humboldt University.
- [2] Prato M., Maggini M., (1998), "Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives", *Accounts of Chemical Research*, 31, 9, 519-526.
- [3] Liu J-Y., El-Khouly M. E., Fukuzumi S., Dennis. K., Ng P., (2011), "Photoinduced Electron Transfer in a Distyryl BODIPY–Fullerene Dyad", *Chemistry An Asian Journal*, 6, 174-179.
- [4] Huang L., Cui, X., Therrien B., Zhao J., (2013), "Energy-Funneling-Based Broadband Visible-Light-Absorbing Bodipy–C<sub>60</sub> Triads and Tetrad as Dual Functional Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers for Photocatalytic Organic Reactions", *Chemistry A European Journal*, 19, 17472-17482.
- [5] 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", *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (33), 18969-18982.
- [6] Cataldo F., Milani P., (2016), "Distance, Symmetry, and Topology in Carbon Nanomaterials", 1st Edition, Springer.
- [7] Maier G., Stephan P., (1978), "Tetra-tert-butylcyclopentadienone", *Angewandte Chemie International Edition*, 17, 7.
- [8] Hirsch A., Brettreich M., (2005), "Fullerenes, Chemistry and Reactions", 1st Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [9] Diederich F., Rubin Y., (1992), "Synthetic Approaches toward Molecular and Polymeric Carbon Allotropes", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31, 1101-1123.
- [10] Kirner S., Sekita M., Guldi D. M., (2014), "25th Anniversary Article: 25 Years of Fullerene Research in Electron Transfer Chemistry", *Advanced Materials*, 26 (10), 1482-1493.
- [11] Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C. W., Bonn G.K., (2007), "Medicinal applications of fullerenes", *The International Journal of Nanomedicine*, 2(4), 639-649.

- [12] Lyon D. Y., Adams L. K., Falkner J. C., Alvarez P. J. J., (2006), "Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size", *Environmental Science and Technology*, 40, 4360-4366.
- [13] Iijima S., (1991), "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56-58.
- [14] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [15] Yoshida Z., Osawa E., (1971), "Aromaticity", *Kagaku Dojin*, 22, 174-178.
- [16] Osawa E., (1970), "Superaromaticity", *Kagaku Dojin*, 25, 854-863.
- [17] Rohlffing E. A., Cox D. M., Kaldor A., (1984), "Production and characterization of supersonic carbon cluster beams" *Journal of Chemical Physics*, 81, 3322.
- [18] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E., (1985), "Buckminsterfullerene", *Nature*, 318 (14), 162-163.
- [19] Wudl F., Bellavia-Lund C., Collins T., González M., Hicks R.G., Hummelen J.C., Keshavarz-K. M., Sastre A., Srdanov G., (1996), "Buckyballs, holeyballs and dopeyballs", In *Proceedings Robert Welsch Foundation Conference on Chemical Research*, 131-138, Houston, Tex, USA, 21-22 October.
- [20] Bellavia-Lund C., Hummelen J.C., Keshavarz-K. M., González R., Wudl F., (1997), "New developments in the organic chemistry of fullerenes", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (11), 1983-1990.
- [21] Haddon R.C., (1993), "Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules", *Science*, 261, 1545-1550.
- [22] Hirsch A., (1999), "Principles of Fullerene Reactivity", *Topics in Current Chemistry*, 1st Edition, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- [23] Haddon R. C., (1986), "Hybridization and the orientation and alignment of pi.-orbitals in nonplanar conjugated organic molecules: pi-orbital axis vector analysis (POAV2)", *Journal of American Chemical Society*, 108 (11), 2837-2842.

- [24] Haddon R. C., (1987), "Rehybridization and pi.-orbital overlap in nonplanar conjugated organic molecules: pi.-orbital axis vector (POAV) analysis and three-dimensional Hückel molecular orbital (3D-HMO) theory", *Journal of American Chemical Society*, 109 (6), 1676-1685.
- [25] Haddon R. C., (1988) "pi-Electrons in three dimensions", *Accounts of Chemical Research*, 21 (6), 243-249.
- [26] Haddon R. C., (1990), "Measure of nonplanarity in conjugated organic molecules: which structurally characterized molecule displays the highest degree of pyramidalization?", *Journal of American Chemical Society*, 112 (9), 3385-3389.
- [27] Haddon R. C., (1992), "Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C<sub>60</sub>), *Accounts of Chemical Research*, 25 (3), 127-133.
- [28] Haddon R. C., Brus L. E., Raghavachari K., (1986), "Electronic structure and bonding in icosahedral C<sub>60</sub>", *Chemical Physics Letters*, 125 (5-6), 459-464.
- [29] Haddon R. C., Brus L. E., Raghavachari K., (1986), "Rehybridization and  $\pi$ -orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters", *Chemical Physics Letters* 131 (3), 165-169.
- [30] Yannoni C.S., Bernier P.P., Bethune D.S., Meijer G., Salem J.R., (1991), "NMR determination of the bond lengths in C<sub>60</sub>", *Journal of American Chemical Society*, 113 (8), 3190-3192.
- [31] David W. I. F., Ibberson R. M., Mathewman J. C., Prassides K., Dennis T. J. S., Hare J. P., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M. (1991), "Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>", *Nature*, 353, 147-149.
- [32] Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S., Brown C. A., Dorn H. C., Johnson R. D., de Vries M., (1991), "Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, c<sub>60</sub>, from gas-phase electron diffraction", *Science*, 254 (5030), 410-412.
- [33] Liu S., Lu Y. J., Kappes M. M., Ibers J. A., (1991), "The structure of the C<sub>60</sub> molecule: x-ray crystal structure determination of a twin at 110 K", *Science*, 254, 408-410.
- [34] Witte P., (2008), "Amphiphilic Fullerenes for Biomedical and Optoelectronic Applications", *Doctoral Thesis, Friedrich-Alexander University*.

- [35] Bürgi H.-B., Blanc E, Schwarzenbach D., Liu S., Lu Y., Kappes M. M., Ibers J. A., (1992), "Die Struktur von C<sub>60</sub>: Orientierungsfehlordnung in der Tieftemperaturmodifikation von C<sub>60</sub>", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 104, 667-669.
- [36] Hörmann F., (2013), "Systematic Assembly of Mixed Fullerene Hexakisadducts Involving an Octahedral Addition Pattern", Doctoral Thesis, Friedrich-Alexander University.
- [37] Taylor R., Walton D. R., (1993), "The chemistry of fullerenes", *Nature*, 363, 685-693.
- [38] Murry R. L., Scuseria G. E., (1994), "Theoretical evidence for a C<sub>60</sub> "window" mechanism", *Science*, 263, 5148, 791-793.
- [39] Beckhaus H. D., Rüchardt C., Kao M., Diederich F., Foote C. S., (1992), "Die Stabilität von Buckminsterfullerene C<sub>60</sub>: Experimentelle Bestimmung der Bildungswärme", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31, 63.
- [40] Ok S., (2005), "Adsorption Properties of Carbon Nanoparticles", Master Thesis, Middle Eastern Technical University.
- [41] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C., (1996), "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", 1st Edition, Academic Press, San Diego.
- [42] Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I., Srinivasan T. G., Rao P. R. V., Mathews C. K., (1992), "Solubility of C<sub>60</sub> in organic solvents", *Journal of Organic Chemistry*, 57 (22), 6077-6079.
- [43] Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C., (1993), "Solubility of C<sub>60</sub> in variety solvents", *Journal of Physical Chemistry*, 97, 3379-3383.
- [44] Scrivens W. A., Tour J. M., (1993), "Potent Solvents for C<sub>60</sub> and Their Utility for the Rapid Acquisition of 1% NMR Data for Fullerenes", *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 1207-1209.
- [45] Korobov M. V., Smith A. L., (2000), "Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology", 1st Edition, Wiley-Interscience.
- [46] Fortner J. D., (2006), "C<sub>60</sub> in Water: Aggregation Characterization, Reactivity and Behaviour", Doctoral Thesis, Rice University.

- [47] Gasyna Z., Schatz P. N., Hare J. P., Dennis T. J., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M., (1991), "The magnetic circular dichroism and absorption spectra of C<sub>60</sub> isolated in Ar matrices", *Chemical Physics Letters*, 183, 283-291.
- [48] Leach S., Vervloet M., Despres A., Breheret E., Hare J. P., Dennis T. J., Kroto H. W., Taylor R., Walton D. R. M., (1992), "Electronic spectra and transitions of the fullerene C<sub>60</sub>", *Chemical Physics*, 160 (3), 451-466.
- [49] Imahori H., Sakata Y., (1997), "Donor-Linked Fullerenes: Photoinduced electron transfer and its potential application", *Advanced Materials*, 9 (7), 537-546.
- [50] Ma B., Bunker C. E., Guduru R., Zhang X.F., Sun Y.-P., (1997), "Quantitative Spectroscopic Studies of the Photoexcited State Properties of Methano- and Pyrrolidino-[60]fullerene Derivatives", *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5626-5632.
- [51] Imahori H., Sakata Y., (1999), "Fullerenes as Novel Acceptors in Photosynthetic Electron Transfer", *European Journal of Organic Chemistry*, 10, 2445-2457.
- [52] Hirsch A., (1999), *Fullerenes and Related Structures*, 1st Edition, *Topic Current Chemistry*, 199, 1-65.
- [53] Haufier R. E., Conceicao J., Chibante L. P. F., Chai, Y., Byrne N. E., Flanagan S., Haley M. M., O'Brien S. C., Pan C., Xiao Z., Billups W. E., Ciufolini M. A., Hauge R. H., Margrave J. L., Wilson L. J., Curl R. F., Smalley R. E., (1990) "Efficient Production of C<sub>60</sub> (Buckminsterfullerene), C<sub>60</sub>H<sub>36</sub> and the Solvated Buckide Ion", *Journal of Physical Chemistry*, 94 (24), 8634-8636.
- [54] Guarr T. F., Meier M. S., Vance V. K., Clayton M., (1993), "Electrochemistry of the C<sub>60</sub>H<sub>2</sub> fullerene", *Journal of American Chemical Society*, 115 (21), 9862-9863.
- [55] Holloway J. H., Hope E. G., Taylor R., Langley G. J., Aventn A. G., Dennis T. J., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M., (1991), "Fluorination of Buckminsterfullerene", *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 966-969.
- [56] Weisman R. B., Heymann D., Bachilo S. M., (2001) "Synthesis and characterization of the "missing" oxide of C-60: [5,6]-open C<sub>60</sub>O", *Journal of The American Chemical Society*, 123 (39), 9720- 9721.

- [57] Klos H., Rystau I., Schutz W., Gotschy B., Skiebe A., Hirsch A., (1994), "Doping of C<sub>60</sub> with Teritiary Amines -TDAE, DBU, DBN, A Comparative Study", Chemical Physics Letters, 224 (3-4), 333-337.
- [58] Bingel C., (1993), "Cyclopropanierung von Fullerenen", Chemische Berichte, 126, 1957-1959.
- [59] Lamparth I., Hirsch A., (1994), "Water-soluble malonic acid derivatives of C<sub>60</sub> with a defined three-dimensional structure", Journal of The Chemical Society, Chemmical Communications, 1727-1728.
- [60] Nierengarten J.-F., Gramlich V., Cardullo F., Diederich F., (1996), "Regio- and Diastereoselective Bisfunctionalization of C<sub>60</sub> and Enantioselective Synthesis of a C<sub>60</sub> Derivative with a Chiral Addition Pattern", Angewandte Chemie International Edition, 35, 2101.
- [61] Nierengarten J.-F., Nicoud J.-F., (1997), "Cyclopropanation of C<sub>60</sub> with malonic acid mono-esters", Tetrahedron Letters, 38 (44), 7737-7740.
- [62] Camps X., Hirsch A., (1997), "Efficient cyclopropanation of C<sub>60</sub> starting from malonates", Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (11), 1595-1596.
- [63] Wang W.G., Zhang T. H., Li Y.J., Lu P., Zhan H., Liu Y.C., Murata Y, Komatsu K., 2003, "Novel solvent-free reaction of C<sub>60</sub> with active methylene compounds in the presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> under high-speed vibration milling", Tetrahedron Letter, 44 (23), 4407.
- [64] Yan W., Seifermann S. M., Pierratd P., Bräse S., (2015), "Synthesis of highly functionalized C<sub>60</sub> fullerene derivatives and their applications in material and life sciences", Organic and Biomolecular Chemistry, 13, 25-54.
- [65] Brites M. J., Santos C., Nascimento S., Gigante B., Luftmann H., Fedorovc A., Berberan-Santos M. N., (2006), "Synthesis and fluorescence properties of [60] and [70]fullerene–coumarin dyads: Efficient dipole–dipole resonance energy transfer from coumarin to fullerene", New Journal of Chemistry, 30(7), 1036-1045.
- [66] Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A., (1996), "Regiochemistry of Twofold Additions to [6,6] Bonds in C<sub>60</sub>: Influence of the Addend-Independent Cage Distortion in 1,2-Monoadducts", Chemistry A Europeran Journal, 2 (12), 1537-1547.

- [67] Durka M., Buffet K., Iehl J., Holler M., Nierengarten J. F., Taganna J., Bouckaert J., S. P. Vincent, (2011), "The functional valency of dodecamannosylated fullerenes with Escherichia coli FimH-towards novel bacterial antiadhesives", *Chemical Communications*, 47, 1321-1323.
- [68] He Y. J., Chen H. Y, Hou J. H., Li Y. F., (2010), "Indene-C<sub>60</sub> Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells", *Journal of The American Chemical Society*, 132 (4), 1377-1382.
- [69] Peng P., Li F. F., Neti V. S. P. K., Metta-Magana A. J., Echegoyen L., (2014), "Design, Synthesis, and X-Ray Crystal Structure of a Fullerene-Linked Metal–Organic Framework", *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (1), 160-163.
- [70] Figueira-Duarte T. M., Clifford J., Amendola V., Gegout A., Olivier J., Cardinal F., Meneghetti M., Armaroli N., Nierengarten J. F., (2006), "Synthesis and excited state properties of a [60]fullerene derivative bearing a star-shaped multi-photon absorption chromophore", *Chemical Communications*, 2054-2056.
- [71] Garg V., Kodis G., Chachisvilis M., Hambourger M., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., (2011), "Conformationally Constrained Macrocyclic Diporphyrin-Fullerene Artificial Photosynthetic Reaction Center", *Journal of The American Chemical Society*, 133 (9), 2944-2954.
- [72] Huang L., Yu X., Wu, W., Zhao J., (2012), "Styryl Bodipy-C<sub>60</sub> Dyads as Efficient Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers", *Organic Letters*, 14 (10), 2595-2597.
- [73] Kratzera A., Englerta J. M., Lungericha D., Heinemannb F.W., Juxa N., Hirsch A., (2014), "Synthesis and First X-ray Structure of a Hexa-peri hexabenzocoronene-Fullerene- Dyad: A Model for an Inter-Carbon-Allotrope Hybrid", *The Royal Society of Chemistry Faraday Discussions*, 173, 297-310.
- [74] Mizuno K., Zhiyentayev T., Huang L., Khalil S., Nasim F., Tegos G. P., Gali H., Jahnke A., Wharton T., Hamblin M. R., (2011), "Antimicrobial Photodynamic Therapy with Functionalized Fullerenes: Quantitative Structure-activity Relationships", *Journal of Nanomedicine Nanotechnology*, 2(2),1-9.
- [75] Köstereli Z., (2011), "Synthesis and Characterization of Near-IR Emissive Tetra Styryl-Bodipy Based Light Harvesting Energy Transfer Cassettes", *Mater Thesis, Bilkent University*.
- [76] Haughland R. P., Kang H. C., (1988), "Chemically Reactive Dipyrrometheneboron difluoride Dyes", *U.S. Patent US4774339*.

- [77] Monsma F. J., Barton A. C., Kang H. C., Brassard D. L., Haugland R. P., Sibley D. R., (1989), "Characterization of Novel Fluorescent Ligands with High Affinity for D1 and D2 Dopaminergic Receptors", *Journal of Neurochemistry*, 52, 164-1644.
- [78] Haugland R. P., (1996), *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, 6th Edition, Molecular Probes.
- [79] Ojida A., Sakamoto T., Inoue M. A., Fujishima S. H., Lippens G., Hamachi I., (2009), "Fluorescent BODIPY-based Zn(II) complex as a molecular probe for selective detection of neurofibrillary tangles in the brains of Alzheimer's disease patients" *Journal of the American Chemical Society*, 131 (18), 6543-6548.
- [80] Turfan B., Akkaya E. U., (2002), "Modulation of Boradiazaindacene Emission by Cation-Mediated Oxidative PET", *Organic Letters*, 4, 2857-2859.
- [81] D'Souza F., Smith P.M., Zandler M.E., McCarty A.L., Ito M., Araki Y., Ito O., (2004), "Energy Transfer Followed by Electron Transfer in a Supramolecular Triad Composed of Boron Dipyrin, Zinc Porphyrin, and Fullerene: A Model for the Photosynthetic Antenna-Reaction Center Complex", *Journal of The American Chemical Society*, 126 (25), 7898-7907.
- [82] Ozlem 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.
- [83] He X., Wang K., Cheng Z., (2010), "In vivo near-infrared fluorescence imaging of cancer with nanoparticle-based probes. Wiley interdisciplinary reviews". *Nanomedicine and nanobiotechnology*, 2 (4), 349-66.
- [84] Rao J., Dragulescu-Andrasi A., Yao H., (2007), "Fluorescence imaging in vivo: recent advances." *Current Opinion in Biotechnology*, 18 (1), 17-25.
- [85] Alexis F., Pridgen E., Molnar L. K., Farokhzad O. C., (2008), "Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles", *Molecular Pharmaceutics*, 5 (4), 505-15.
- [86] Zhu S., Zhang J., Vegesna G., Luo F.-T., Green S. A., (2010), Liu H., "Highly Water-Soluble Neutral BODIPY Dyes with Controllable Fluorescence Quantum Yields", *Organic Letters*, 13 (3), 438-441.

- [87] Thoresen L. H., Kim, H., Welch M. B., Burghart A., Burgess K., (1998), "Synthesis of 3,5-Diaryl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Dyes", *Synlett*, 1276-1278.
- [88] Wada S., Ito S., Uno H., Murashima T., Ono N., Urano T., Urano Y., (2001), "Synthesis and optical properties of a new class of pyrromethene-BF<sub>2</sub> complexes fused with rigid bicyclo rings and benzo derivatives", *Tetrahedron Letters*, 42, 6711.
- [89] Yogo T., Urano Y., Ishitsuka Y., Maniwa F., N. T. (2005), "Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore", *Journal of The American Chemical Society*, 127, 12162-12163.
- [90] Baruah M., Qin, W., Vallee R. A. L., Beljonne D., Rohand T., D.; W., Boens N., (2005), "A Highly Potassium-Selective Ratiometric Fluorescent Indicator Based on BODIPY Azacrown Ether Excitable with Visible Light", *Organic Letters*, 7 (20), 4377-4380.
- [91] Dost Z., Atilgan S., Akkaya E. U. (2006), "Distyryl-boradiazaindacenes: facile synthesis of novel near IR emitting fluorophores", *Tetrahedron*, 62, 8484-8488.
- [92] Boens N., Leen V., Dehaen W., (2012), "Fluorescent indicators based on BODIPY" *Chemical Society Reviews*, 41 (3), 1130-72.
- [93] Ulrich G., Ziessel R., Harriman A., (2008), "The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 1184-1201.
- [94] Çeltek G., (2012) "Novel Multichromophoric Energy Transfer Cassettes Based On Functionalized Bodipy Dyes", Master Thesis, Bilkent University.
- [95] Deniz E., Isbasar G. C., Bozdemir O. A., Yildirim L. T., Siemiarczuk A., Akkaya E.U., (2008), "Bidirectional Switching of Near IR Emitting Boradiazaindacene Fluorophores", *Organic Letters*, 10 (16), 3401-3403.
- [96] Loudet A., Burgess K., (2007), "Bodipy Dyes and their derivatives: Synthesis and spectroscopic properties", *Chemical Reviews*, 107, 4891-4932.
- [97] Katritzky A. R., Cusido J., Narindoshvili T., (2008), "Monosaccharide-based water soluble fluorescent tags", *Bioconjugate Chemistry*, 19 (7), 1471-5.
- [98] Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N., (1975), "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines", *Tetrahedron Letters*, 16, 4467-4470.

- [99] Coskun A., Akkaya E.U., (2004), "Difluorobora-s-diazaindacene dyes as highly selective dosimetric reagents for fluoride anions", *Tetrahedron Letters*, 45, 4947.
- [100] Yeşilgül N., (2011), "Tetrastaryl-Bodipy Dyes As Potential Photosensitizers for Photodynamic Therapy", Master Thesis, Bilkent University.
- [101] Rurack K., Kollmannsberger M., Daub J., (2001), A highly efficient sensor molecule emitting in the near infrared (NIR): 3,5-distyryl-8-(p-dimethylaminophenyl)-di $\text{fluoroboradiaza-s-indacene}$ ", *New Journal of Chemistry*, 25, 289-292.
- [102] Goze C., Ulrich G., Charbonnier L., Cesario M., Prang Q. T., (2003), "Cation Sensors Based on Terpyridine-Functionalized Boradiazaindacene", *Chemistry A European Journal*, 9, 3748-3755.
- [103] Lee C. Y., Hupp J. T., (2010), "Dye Sensitized Solar Cells:  $\text{TiO}_2$  Sensitization with a Bodipy-Porphyrin Antenna System", *Langmuir*, 26, 3760-3765.
- [104] Uyar T. B., (2012), "Synthesis and Characterization of Novel Ion Sensor Based on 2, 6-functionalized Bodipy Structure", Master Thesis, Bilkent University.
- [105] Atılgan S., (2006), "Water Soluble Distyryl Boradiazaindacenes as Efficient Photosensitizers for Photodynamic Therapy", Master Thesis, Bilkent University.
- [106] Detty M. R., Gibson S. L., Wagner S. J., (2004), "Current Clinical and Preclinical Photosensitizers for Use in Photodynamic Therapy", *Journal of Medicinal Chemistry*, 47, 3897.
- [107] Weishaupt K.R., Gomer C.J., Dougherty T.J., (1976), "Identification of singlet oxygen as the cytotoxic agent in photoinactivation of a murine tumor.", *Cancer Research*, 36, 2326-2329.
- [108] Guliyev R., (2008), "Rational design of ratiometric chemosensor via modulation of energy donor efficiency", Master Thesis, Middle Eastern Technical University.
- [109] Yuster P., Weissman S. I., (1949), "Effects of Perturbations on Phosphorescence: Luminescence of Metal Organic Complexes", *Journal of Chemical Physics*, 17, 1182.

- [110] Wu W., Zhao J., Sun J., Guo S., (2012), "Light-Harvesting Fullerene Dyads as Organic Triplet Photosensitizers for Triplet–Triplet Annihilation Upconversions", *Journal of Organic Chemistry*, 77, 5305-5312.
- [111] Huang L., Yu X., Wu W., Zhao J., (2012), "Styryl Bodipy-C60 Dyads as Efficient Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers", *Organic Letters*, 14 (10), 2594-2597.
- [112] 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.
- [113] Ziessel R., Allen B. D., Rewinska D. B., Harriman A., (2009), "Selective Triplet-State Formation during Charge Recombination in a Fullerene/Bodipy Molecular Dyad (Bodipy=Borondipyrromethene)", *Chemistry A European Journal*, 15, 7382-7393.
- [114] Yang P., Wu W., Zhao J., Huang D., Yi X., (2012), "Using C60-bodipy dyads that show strong absorption of visible light and longlived triplet excited states as organic triplet photosensitizers for triplet–triplet annihilation upconversion", *Journal of Material Chemistry*, 22, 20273-20283.

## ÖZGEÇMİŞ

Hasan ÜNLÜ, 29 Eylül 1990 tarihinde İstanbul/Kadıköy’ de doğdu. 2009 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü 2014 yılında tamamlamasının ardından 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.