

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERPİRİDİN VE FENANTROLİN İÇEREN YENİ BODIPY TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, METALLOSUPRAMOLEKÜLER KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ENERJİ TRANSFERİ

Fazlı SÖZMEN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2012

**TERPİRİDİN VE FENANTROLİN İÇEREN YENİ BODIPY TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, METALLOSUPRAMOLEKÜLER KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ENERJİ TRANSFERİ**

Fazlı SÖZMEN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 2009.03.0121.002 numaralı proje ile Akdeniz Üniversitesi Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

2012

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERPİRİDİN VE FENANTROLİN İÇEREN YENİ BODIPY TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, METALLOSUPRAMOLEKÜLER KOMPLEKSLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ENERJİ TRANSFERİ

Fazlı SÖZMEN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 06/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL (Danışman)	
Prof. Dr. Engin U. AKKAYA	
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ	
Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU	
Yrd. Doç. Dr. Günseli TURGUT CİN	

2012

ÖZET

TERPİRİDİN VE FENANTROLİN İÇEREN YENİ BODIPY TÜREVLERİNİN SENTEZİ, METALLOSUPRAMOLEKÜLER KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE ENERJİ TRANSFERİ

Fazlı SÖZMEN

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL

Ocak 2012, 141 sayfa

Bu çalışmada, Zn(II) varlığında kendiliğinden bir araya gelen multikomponent metallo supramoleküler yapılar elde etmek üzere terpiridin BODIPY ve fenantrolin BODIPY türevleri sentezlenmiştir. Terpiridin BODIPY ve fenantrolin BODIPY türevlerinin, HETTAP yaklaşımı yoluyla, heteroleptik olarak kendiliğinden bir araya gelen agregasyonları için, fenantrolin BODIPY türevi sterik olarak engellenmiştir. Metallosupramoleküler kompleks mimarilerin sentezlenmesi için, ilk önce fenantrolin BODIPY türevi **(26)**, Zn(OTf)₂ ile aynı stokiometride kompleksleştirilmiştir. Daha sonra metallosupramoleküler kompleks yapılar, bu kompleksin, terpiridin BODIPY türevleri ile **((15), (17), (31))** reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu agregatlar hazırlandıktan sonra bunların enerji transfer özellikleri floresans ve absorbans ölçümleri ile incelenmiştir. Sentezlenen bütün metallosupramoleküler agregatlar donör molekülden akseptör moleküle etkili enerji transferini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: HETTAP, BODIPY, fenantrolin, terpiridin, enerji transferi, supramolekül

JÜRİ : Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL (Danışman)
Prof. Dr. Engin U. AKKAYA
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ
Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU
Yrd. Doç. Dr. Günseli TURGUT CİN

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW BODIPY DERIVATIVES INCLUDING TERPYRIDINE AND PHENANTROLINE, PREPARATION OF THEIR METALLOSUPRAMOLECULAR COMPLEXES AND ENERGY TRANSFER

Fazlı SÖZMEN

Ph.D. Thesis in Chemistry

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL

January 2012, 141 pages

In this study, terpyridine BODIPY and phenantroline BODIPY derivatives were synthesized for the preparation of their multicomponent metallosupramolecular Zn(II) self assemblies. For heteroleptic self aggregation of the terpyridine BODIPY and phenantroline BODIPY derivatives along with the HETTAP approach, a sterically hindered phenantroline BODIPY derivative was made. In order for the metallosupramolecular complex architecture synthesis, phenantroline BODIPY derivate **(26)** was first complexed with $Zn(OTf)_2$ at the same stoichiometry. Then, the metallosupramolecular complex structures were synthesized with the reaction of terpyridine BODIPY derivates **((15), (17), (31))** with this complex. After preparation of these aggregates, energy transfer properties were investigated by fluorescence and absorbance measurements. All synthesized metallosupramolecular aggregates showed efficient energy transfer from donor molecule to the acceptor molecule.

KEY WORDS: HETTAP, BODIPY, phenantroline, terpyridine, energy transfer, supramolecule

COMMITTEE : Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL (Adviser)
Prof. Dr. Engin U. AKKAYA
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ
Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU
Asst. Prof. Dr. Günseli TURGUT CİN

ÖNSÖZ

Enerji transferi yapabilen sistemler enerjinin toplanması, farklı özelliklerde tekrar elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı son derece önemlidirler. Ayrıca kendiliğinden bir araya gelen (Self Assembly) sistemler, farklı özellikleri kendiliğinden bir araya getirebilme gibi önemli özelliklere sahiptirler. BODIPY ve BODIPY türevi bileşikler özellikle son on yılda son derece ilgi çeken ve popüleritesi sürekli artan bir bileşik olarak öne çıkmaktadır. Bunun başlıca nedenleri arasında BODIPY'nin bilinen iyi spektral özellikleri, dar emisyon bandı, yüksek floresan kuantum verimi, çok çeşitli fonksiyonlandırılabilmesi sayılabilir. BODIPY bileşiği ile HETTAP yaklaşımı gibi farklı ve nispeten yeni bir konsept kullanılarak seçimli bir kompleksleşme sonucu enerji transferi bu çalışma ile ilk kez yapılmış olmaktadır.

Bilimsel ve teknik açıdan önemli yeni BODIPY türevlerinin ve komplekslerinin sentezi ile ilgili bu çalışmanın her aşamasında beni destekleyen ve yönlendiren danışmanım Sayın Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL'a (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü), çalışmanın her aşamasında beni destekleyen ve yönlendiren, Ortadoğu teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ve UNAM – Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsünde Supramoleküler Kimya grup laboratuvarlarında çalışma imkanı sunan Sayın Prof. Dr. Engin Umut AKKAYA'ya (Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ve UNAM – Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü), Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma, tezin her aşamasında beni destekleyen ve fikirlerini paylaşan sevgili arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR'e (Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü), yine değerli arkadaşım Onur BÜYÜKÇAKIR'a (Bilkent Üniversitesi UNAM – Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü), bölümümüzde çalışan araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüzün diğer çalışanlarına (Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü), Supramoleküler Kimya grup laboratuvarı üyesi arkadaşlarıma (Bilkent Üniversitesi UNAM – Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü), proje desteği sağlayan Akdeniz Üniversitesi Araştırma Projeleri Yönetim Birimine ve moral kaynağım sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. BODIPY Çekirdeğinin Sentezi	7
1.2. BODIPY İskeletinin Fonksiyonize Edilmesi	10
1.3. Sensörler ve BODIPY	13
1.4. Fotofiziksel Mekanizmalar	15
1.4.1. Förster rezonans enerji transferi (FRET)	15
1.4.2. Fotoindüklenmiş elektron transferi (PET)	19
1.4.3. Moleküler içi yük transferi(ICT).....	24
1.5. Enerji Transfer Kasetleri	29
1.5.1. Boşluk yoluyla enerji transfer kasetleri.....	29
1.5.2. Bağ yoluyla enerji transfer kasetleri	38
1.6. Amaç	44
2. MATERYAL ve METOT	45
2.1. MATERYAL	45
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	45
2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar.....	45
2.2. METOT	46
2.2.1. 3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol sentezi (3).....	46
2.2.2. 3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit sentezi (4)	47
2.2.3. 4,4- Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora- 3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (6)	47
2.2.4. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil) - 2 - iyodo - 1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a, 4a-diaza-s-indasen sentezi (7)	48
2.2.5. 4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil) - 2,6 - diiyodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4adiaza-s-indasen sentezi (8).....	48
2.2.6. 4'-(4-Bromo-2,6-dimetilfenil)-[2',2":6',2"]-terpiridin (11)	49

2.2.7.	4'-(2,6-Dimetil-4-trimetilsilaniletinilfenil) - 2',2''':6',2'']-terpiridin sentezi (13).....	49
2.2.8.	4'-(4-Etinil-2,6-dimetilfenil) - [2',2''':6',2'']-terpiridin sentezi (14).....	50
2.2.9.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (15).....	50
2.2.10.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis [(p(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen sentezi (17).....	51
2.2.11.	3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin sentezi (19).....	51
2.2.12.	3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin sentezi (21) ...	52
2.2.13.	2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin sentezi (23).....	52
2.2.14.	2,9- Dimesitil - 3,8-bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin sentezi (24)	53
2.2.15.	3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (25).....	53
2.2.16.	2,9-Dimesitil-3,8 - bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis-(desiloksi)-fenil)-2'-etinil-1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin sentezi (26)	54
2.2.17.	4,4-Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (29).....	55
2.2.18.	4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il) - 2,6-dimetil-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a - diaza-s-indasen (30).....	55
2.2.19.	4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil) - 2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a -diaza-s-indasen (31).....	56
2.2.20.	Metallo supramoleküler yapıların sentezi için genel yöntem.....	57
2.2.21.	(15), (17), (26) ve (31) Numaralı bileşiklerin ve Kompleks 1'in kuantum verimlerinin hesaplanması.....	60
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	61
3.1.	Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Tayinleri ile İlgili Bulgular.....	61
3.1.1.	3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol sentezi (3)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C NMR ve Mass Spektrumları	61
3.1.2.	3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	63

3.1.3.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (6) 'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	65
3.1.4.	4,4-Difloro-8(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (7)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	67
3.1.5.	4,4 - Difloro- 8- (3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (8) 'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	69
3.1.6.	4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (11)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	71
3.1.7.	4'- (4-trimetilsilaniletinilfenil)- [2',2''':6',2'']- terpiridin (13)'ye ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	73
3.1.8.	4'-(4-Etinil-fenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (14)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	75
3.1.9.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7- tetrametil-4-bora3a,4a-diaza-s-indasen (15)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	77
3.1.10.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7- bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17) 'ye ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	79
3.1.11.	3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (19)'a ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	82
3.1.12.	3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin (21) 'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	84
3.1.13.	2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin (23)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları	86
3.1.14.	2,9 – Dimesitil - 3,8-bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin (24)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	88
3.1.15.	3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (25)'e ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	90
3.1.16.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)' ya ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	92
3.1.17.	4,4 - Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (29)'a ait ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR ve Mass Spektrumları.....	94
3.1.18.	4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''''':6''',2''''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-	

s-indasen (30)'a ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları.....	96
3.1.19. 4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6'',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinil fenil) -2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora -3a,4a- diaza-s-indasen (31)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları	98
3.2. 2,9-Dimesitil-3,8- bis(4,4-difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo- 6-etinil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4adiaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)'nın Zn^{+2} ile Kompleksleşmesine Ait Bulgular.....	101
3.3. Kompleks 2'nin Sentezlenmesi ve Enerji Transferine Ait Bulgular.....	106
3.4. Kompleks 3'ün Sentezlenmesi ve Enerji Transferine Ait Bulgular.....	112
3.5. Kompleks 4'ün Sentezlenmesi ve Enerji Transferine Ait Bulgular.....	118
4. SONUÇ	124
5. KAYNAKLAR	126
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Uyarılma dalga boyundaki absorbands değeri
E	Enerji transfer verimi.
F	Düzeltilmiş emisyon eğrisinin altındaki alanı
F_D	Donörün floresans şiddetinin, F_D , bir fonksiyonudur
J	Spektral örtüşmenin integrali
K_d	Denge sabiti
n	Kırılma indisi
R	İki florofofor arasındaki mesafe
s	Standart
x	Bilinmeyen
ϵ_A	Akseptörün molar absorbandsı
λ	Dalga boyu
κ	Donör ve akseptörün dipollerinin göreceli yönlenmelerine bağlı yönlenme faktörü
Φ_F	Floresans kuantum verimi

Kısaltmalar

BODIPY	4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (Borondipirrin)
DABCO	Diazabisiklooktan
DCM	Diklorometan
DDQ	2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DMF	Dimetilformamid
ESI	Elektron spre yonlařtırma
FRET	Förster rezonans enerji transferi
HETPHEN	Heteroleptik terpidin ve fenantrolin kompleks
HETTAP	Heteroleptik fenantrolin kompleks
ICT	Moleküler içi yük transferi
ITO	İndiyum-kalay oksit
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight kütle spektroskopisi
NIR	Yakın infrared spektroskopisi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PCC	Piridinyum klorokromat
PET	Fotoindüklenmiş elektron transferi
TFA	Trifloroasetik asit
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	HETPHEN ve HETTAP tipi kompleks oluşumları	2
Şekil 1.2.	Schmittel vd tarafından HETTAP yaklaşımı kullanılarak sentezlenen kompleksin yapısı	3
Şekil 1.3.	BODIPY (4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması	4
Şekil 1.4.	BODIPY çekirdeğinin IUPAC tarafından numaralandırılan yapısı ve delokalize olmuş yapıları formal yüklerle birlikte gösterimi	6
Şekil 1.5.	Pirolün bir aromatik aldehit ile kondenzasyonu dipiromethan 10' u verir. Sonraki oksidasyonu ve kompleksleşmesi ile BODIPY boyası 12 elde edilir.....	7
Şekil 1.6.	BODIPY boyasının pirolün kondenzasyon ve kompleksleşmesini takip eden açılasyon yoluyla sentezi.	8
Şekil 1.7.	Pirol -2- karbaldehitlerin dipirinleri ve BODIPY boyalarını vermek üzere tek basamaklı kondenzasyon-dekarbonilasyonu	9
Şekil 1.8.	Nitrosolanmış pirolün aza-dipirrin (28) ve aza-BODIPY (29)'u veren reaksiyonu.	9
Şekil 1.9.	3,5-dimetil-BODIPY boyaları ile aromatik aldehitlerin kondenzasyonu mono ve distyrenlenmiş BODIPY'leri verir	11
Şekil 1.10.	BODIPY' nin 3,5 pozisyonlarının nükleofilik aromatik süstitüsyonu ve (S _N Ar) ve hidrojenin oksidatif nükleofili süstitüsyonu (ONSH)....	12
Şekil 1.11.	3-halojenlenmiş BODIPY boyaların geçiş metal katalizli fonksiyonlanması. R grubu çeşitli reaksiyon tipleri için gösterilir	12
Şekil 1.12.	Föster rezonans enerji transferi gösteren (FRET) iki floroforun absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumu.....	17
Şekil 1.13.	Floresans bir inkatör için indirgeyici PET (A = elektron akseptörü, D = elektron donörü).....	20
Şekil 1.14.	Singlet uyarılmış floroforun deaktivasyonu yoluyla floresans olması muhtemeldir, indirgeyici ve yükseltgeyici PET' lerde ise olmaz	21
Şekil 1.15.	Floresans inikatörler için (A = elektron akseptör, D = elektron donör) oksidatif PET.	22
Şekil 1.16.	LE ve ICT hallerinin enerjilerine moleküler relaksasyonların etkisini gösteren basitleştirilmiş enerji diyagramı	26
Şekil 1.17.	Çinko iyonu için ICT bazlı sensör	28
Şekil 1.18.	ICT' ye dayalı bir iyon sensör	29
Şekil 1.19.	Antimonil-porfirin-BODIPY dizisi.....	30
Şekil 1.20.	Di-BODIPY-fitalosiyanın dizisi.	31
Şekil 1.21.	BODIPY-subfitalosiyanın dizileri.	32
Şekil 1.22.	BODIPY-porfirin-fulleren dizisi.	33

Şekil 1.23.	Fulleren birimi ile koordine olan BODIPY-çinkoporfirin-crown eter dizisinin (46) farklı fotokimyasal proseslerini gösteren enerji seviye diyagramı (ana prosesler koyu oklar ile çizilmiştir)	34
Şekil 1.24.	Tetra-BODIPY-perilendiimid dizisi.....	35
Şekil 1.25.	Tri-BODIPY-dizisi	36
Şekil 1.26.	Akkaya (2010) tarafından sentezlenen multikromoforik BODIPY boyalar ve enerji transfer kasetlerine kolay dönüşümleri	37
Şekil 1.27.	BODIPY-tetraporfirin dizisi.	39
Şekil 1.28.	BODIPY-porfirin dizileri.....	40
Şekil 1.29.	Di-BODIPY-porfirin dizisi	40
Şekil 1.30.	Aynı fenil halkasına bağlı di-BODIPY-porfirin dizisi.....	41
Şekil 1.31.	Di-BODIPY-thiaporfirin dizisi.	41
Şekil 1.32.	Di-BODIPY-oxoporfirin dizisi	42
Şekil 1.33.	BODIPY-bipiridil-rutenyum kompleksi	43
Şekil 3.1.	3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol (3)' ün ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.2.	3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol (3)' ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.3.	3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol (3)' ün Mass spektrumu	62
Şekil 3.4.	3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)' ün ¹ H-NMR spektrumu.	63
Şekil 3.5.	3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)' ün ¹³ C-NMR spektrumu.	64
Şekil 3.6.	3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)' ün Mass spektrumu	64
Şekil 3.7.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (6)' nın ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 3.8.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a diaza-s-indasen (6)' nın ¹³ C-NMR spektrumu.	66
Şekil 3.9.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a- diaza-s-indasen (6)' nın Mass spektrumu	66
Şekil3.10.	4,4-Difloro- 8 -(3',5'-bis (desiloksi)fenil)- 2 -iyodo-1,3,5,7-tetrametil -4bora- 3a,4a-diaza-s-indasen (7)' nin ¹ H-NMR spektrumu.....	67
Şekil3.11.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil- 4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (7)' nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.12.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil- 4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (7)' nin Mass spektrumu.	68
Şekil 3.13.	4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil- 4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (8)' in ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 3.14.	4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil- 4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (8)' in ¹³ C-NMR spektrumu.	70
Şekil 3.15.	4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil- 4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (8)' in Mass spektrumu	70

Şekil 3.16.	4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (11)' in ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil 3.17.	4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (11)' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	72
Şekil 3.18.	4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (11)' in Mass spektrumu	72
Şekil 3.19.	4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (13)' ün ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil 3.20.	4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (13)' ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.21.	4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (13)' ün Mass spektrumu.....	74
Şekil 3.22.	4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (14)' ün ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.23.	4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (14)' ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	76
Şekil3.24.	4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (14)' ün Mass spektrumu.....	76
Şekil 3.25.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (15)' in ¹ H-NMR spektrumu.	77
Şekil 3.26.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (15)' in ¹³ C-NMR spektrumu.	78
Şekil3.27.	4, 4- Difloro -8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (15)' in Mass spektrumu.....	78
Şekil 3.28.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7- bis (p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17)' nin ¹ H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.29.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17)' nin ¹³ C-NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.30.	4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7- bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17)' nin Mass spektrumu.....	81
Şekil 3.31.	3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (19)' un ¹ H-NMR spektrumu.	82
Şekil 3.32.	3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (19)' un ¹³ C-NMR spektrumu.	83
Şekil 3.33.	3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (19)'un Mass spektrumu.	83
Şekil3.34.	3,8 –bis (2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin (21)' in ¹ H- NMR spektrum.....	84
Şekil 3.35.	3,8 – bis (2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin (21)' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	85

Şekil 3.36.	3,8 - Bi (2-(trimetilsilil)etnil) - 1, 10-fenantrolin (21)'in Mass spektrumu.....	85
Şekil 3.37.	2- Mesitil - 3,8-bis (2-(trimetilsilil)etnil)-1,10-fenantrolin (23)'ün ¹ H-NMR spektrumu	86
Şekil 3.38.	2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etnil)-1,10-fenantrolin (23)'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	87
Şekil 3.39.	2-Mesitil- 3,8 – bis (2-(trimetilsilil)etnil) - 1,10-fenantrolin (23)'ün ¹³ C-NMR spektrumu	87
Şekil 3.40.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etnil)-1,10-fenantrolin (24)' ün ¹ H- NMR spektrumu	88
Şekil 3.41.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etnil)-1,10-fenantrolin (24)' ün ¹³ C-NMR spektrumu	89
Şekil 3.42.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etnil)-1,10-fenantrolin (24)' ün Mass spektrumu	89
Şekil 3.43.	3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin(25)'in ¹ H-NMR spektrum..	90
Şekil 3.44.	3,8- Dietinil- 2,9 – dimesitil - 1,10 - fenantrolin (25)'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	91
Şekil 3.45.	3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (25)'in Mass spektrumu....	91
Şekil 3.46.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)' nin ¹ H-NMR spektrumu	93
Şekil 3.47.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	93
Şekil 3.48.	2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)' nin Mass spektrumu	94
Şekil 3.49.	4,4 - Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (29)' un ¹ H-NMR spektrumu	95
Şekil 3.50.	4,4 - Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (6)' in ¹³ C-NMR spektrumu	95
Şekil 3.51.	4,4 - Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora- 3a,4a-diaza-s-indasen (6)' in Mass spektrumu.....	96
Şekil 3.52.	4,4 - Difloro- 8 - (p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)' un ¹ H-NMR spektrumu.	97
Şekil 3.53.	4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)' un ¹³ C-NMR spektrumu.....	97
Şekil 3.54.	4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)' un Mass spektrumu.....	98

Şekil 3.55.	4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (31)' in ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Şekil 3.56.	4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (31)' in ¹³ C-NMR spektrumu.....	99
Şekil 3.57.	4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (31)' in Mass spektrumu..	100
Şekil 3.58.	Fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin Zn(II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı	101
Şekil 3.59.	Kompleks 1'in oluşumuna ait ¹ H-NMR spektrumu ile belli bir zaman sonra ve bileşik (26)'nın üst üste çakıştırılmış spektrumları...	102
Şekil 3.60.	Kompleks 1' e ait Mass Spektrumu	103
Şekil 3.61.	Fenantrolin BODIPY türevi (26) ile Kompleks 1'in 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon ve absorpsiyon spektrumu	104
Şekil 3.62.	Fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin Diterpidin BODIPY türevi (15) ile Zn(II) varlığında oluşturduğu kompleksin yapısı.....	106
Şekil 3.63.	Kompleks 1, Kompleks 2 ve diterpidin BODIPY türevinin (15) çakıştırılmış ¹ H-NMR spektrumları	107
Şekil 3.64.	1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer Kompleks 2 ve 0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (15)'in 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu.....	108
Şekil 3.65.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (15), 1 eşdeğer Kompleks 2, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin 575 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu.	109
Şekil 3.66.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (15), 1 eşdeğer Kompleks 2, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin 607 nm için uyarılma (excitation) spektrumu.....	110
Şekil 3.67.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (15), 1 eşdeğer Kompleks 2, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin absorbans spektrumu.....	111
Şekil 3.68.	Fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin Diterpidin BODIPY türevi (17) ile Zn(II) varlığında oluşturduğu kompleksin yapısı.....	112
Şekil 3.69.	Kompleks 1, Kompleks 3 ve diterpidin BODIPY türevinin (17) çakıştırılmış ¹ H-NMR spektrumları	113
Şekil 3.70.	1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer Kompleks 3 ve 0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (17)'nin 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu.....	114
Şekil 3.71.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (17), 1 eşdeğer Kompleks 3, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin 690 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu.....	115

Şekil 3.72.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (17), 1 eşdeğer Kompleks 3, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin 703 nm için uyarılma (excitation) spektrumu.....	116
Şekil 3.73.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (17), 1 eşdeğer Kompleks 3, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin absorbans spektrumu.....	117
Şekil 3.74.	Fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin Terpidin BODIPY türevi (31) ile Zn(II) varlığında oluşturduğu kompleksin yapısı	118
Şekil 3.75.	Kompleks 1, Kompleks 4 ve terpidin BODIPY türevinin (31) çakıştırılmış ¹ H-NMR spektrumları	119
Şekil 3.76.	1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer Kompleks 4 ve 0.5 eşdeğer terpidin BODIPY türevi (31)'in 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu.....	120
Şekil 3.77.	0.5 eşdeğer terpidin BODIPY türevi (31), 1 eşdeğer Kompleks 4, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin 650 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu.....	121
Şekil 3.78.	0.5 eşdeğer terpidin BODIPY türevi (31), 1 eşdeğer Kompleks 4, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin 677 nm için uyarılma (excitation) spektrumu.....	122
Şekil 3.79.	0.5 eşdeğer diterpidin BODIPY türevi (31), 1 eşdeğer Kompleks 4, 1 eşdeğer Kompleks 1, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin absorbans spektrumu.....	123

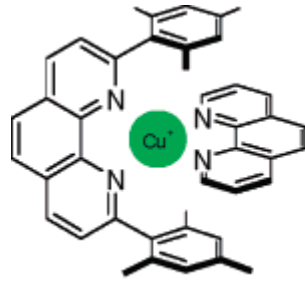
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Bileşik (15), (17), (26), (31) ve Kompleks 1' in fotofiziksel özellikleri.....	105
--------------	--	-----

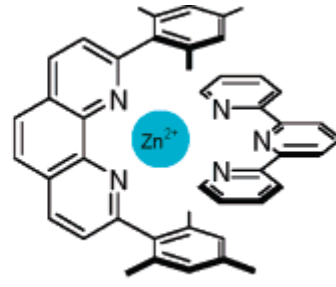
1. GİRİŞ

Çeşitli kendiliğinden bir araya gelme stratejileri (self-assembly) 10 yıldan daha fazla bir süredir yeni supramoleküler mimarilerin araştırılmasında bir yol olarak sıkça kullanılmaktadır. Kompleks agregatların hazırlanmasında, genellikle supramoleküler bir yapı bu strateji ile sentezlenirken yönlendirici olarak hidrojen bağı dışında koordinasyonun rol oynadığı yaklaşımlar özel bir duruşa sahiptir (Schmittl ve Kalsani 2005, Prins vd 2001, Holliday ve Mirkin 2001, Ruben vd 2004, Lukin ve Vögtle 2005, Cantrill vd 2005, Ockwig vd 2005, Borovik 2005, Steel 2005, Nishikiori vd 2005).

Günümüzde supramoleküler yapıların sentezi ve bunların geliştirilmesi ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmaktadır. Bu amaçla çok çeşitli ve farklı özelliklerde supramoleküler maddeler sentezlenmiştir. Metal iyonları üzerinden kompleks yapmak suretiyle daha büyük yapıda supramoleküler yapıları sentezlemek de son yıllarda üzerinde çokça çalışılan bir konu olarak önümüze çıkmaktadır. Bu amaçla metal iyonlarıyla kompleks yapabilen çeşitli yerlere ve farklı özelliklere sahip yapılar sentezlenmekte ve bu yapılar metal iyonlarıyla kompleksleştirilmek suretiyle bir araya kendiliğinden getirilmektedir. Burada yapıları bir arada tutan kuvvet esas olarak elektrostatik karakterli olup ligandlar bir araya kendiliğinden (self assembly) gelmektedir. İşte bu özelliklerden yararlanmak suretiyle Schmittl ve beraberindekiler sterik HETPHEN (Schmittl ve Ganz 1997, Schmittl vd 1997, Miller vd 1999) (**heteroleptic phenanthroline complexes**) ve HETTAP (Schmittl vd 2005, Schmittl vd 2006) (**heteroleptic terpyridine and phenanthroline complexes**) yaklaşımlarını geliştirmişlerdir. Buna göre HETPHEN heteroleptik fenantrolin kompleksleşmesi iken HETTAP ise heteroleptik fenantrolin ve terpiridin kompleks oluşumu ile ilgili bir yaklaşımdır. Şekil 1.1’de HETPHEN ve HETTAP kompleksleşmeleri gösterilmektedir.



(1)

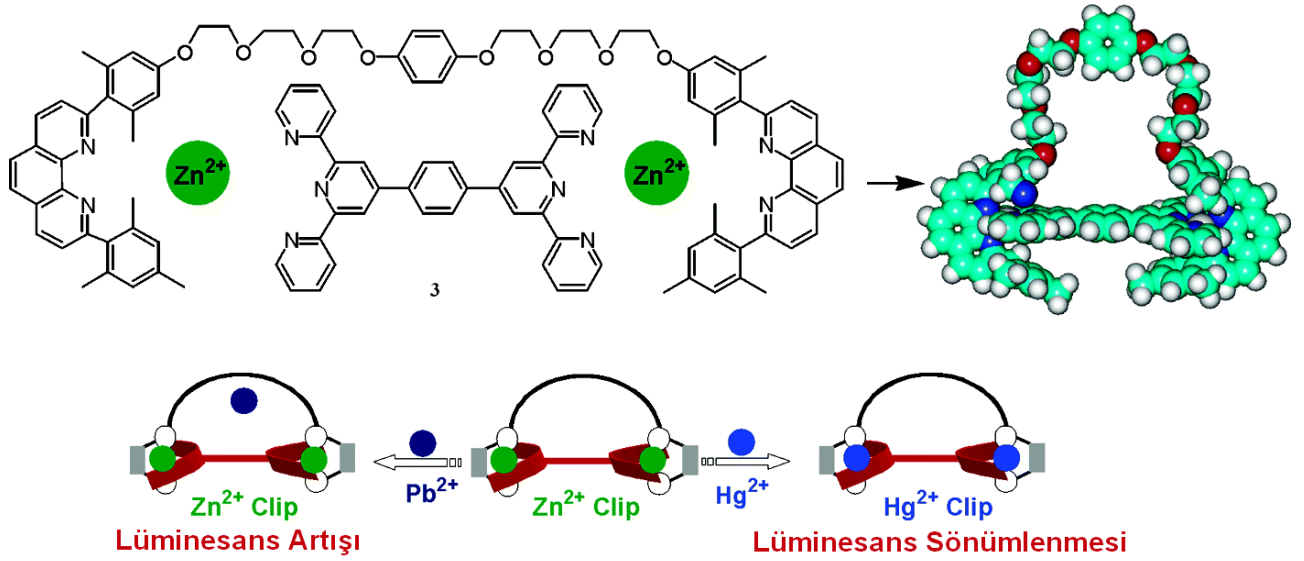


(2)

Tipik bir HETPHEN kompleksi Tipik bir HETTAP kompleksi
Şekil 1.1. HETPHEN ve HETTAP tipi kompleks oluşumları.

Dinamik heteroleptik agregasyonda, bir fenantrolin ligandı için esas olarak gereken, bisimin ligandının 2,9 pozisyonlarında hacimli (bulky) alkilaril gruplarının bulunmasıdır. Bu sterik engelden dolayı metal iyonların varlığında bu ligandların homoleptik kompleks oluşumu engellenir. Başka bir deyişle sterik olarak korunmuş fenantrolin ligandları sterik engelden dolayı metal iyonun varlığında birbirleri ile kompleks oluşturmazlar ve bunun yerine terpiridin ligandı ile (HETTAP) veya sterik olarak korunmamış fenantrolin ligandı ile (HETPHEN) kompleks oluşturmayı tercih ederler. Eğer fenantrolin ligandlar sterik olarak korunmazlarsa fenantrolin ve terpiridin ligandları için birbirinden ayrılamayan agregatlar karışımı meydana gelir. Yine yapılan çalışmalarda fenantrolin ligandı bu şekilde hacimli alkilaril gruplar ile donatıldığında herhangi bir homoleptik oluşuma rastlanmamıştır (Schmittel vd 2006).

HETPHEN ve HETTAP yaklaşımlarının her ikisi de π - π etkileşimlerine ve sterik engelin iyi ayarlanmış özelliklerine son derece bağlıdır. Bir fenantrolin ligandının dinamik heteroleptik agregasyonunu kontrol etmek için esas olarak gerekli olan bisimin ligandının 2,9 pozisyonlarında bulky alkilaril gruplarının bulunmasıdır. Bu sterik engelden dolayı metal iyonlarının varlığında bu ligandların homoleptik kompleks oluşumu engellenir. Sonuç olarak, ligandlar sadece heteroleptik yapıları oluşturmak için gerekli kontrol özellikleri ile donatılmış olur. Schmittel (2006), supramoleküler dambıl (dumbbell) ve clip şeklindeki agregatları HETTAP yaklaşımı kullanarak sentezlemiştir. Ayrıca sonuç agregatlar lüminesan olduğu için bu yaklaşım yeni fotoaktif yapılara da yol açmaktadır (Şekil 1.2).

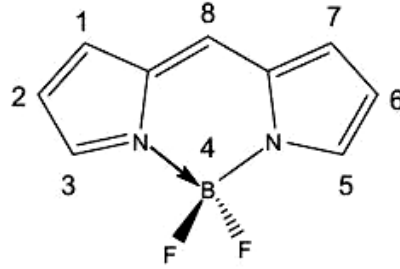


Şekil 1.2. Schmittel vd tarafından HETTAP yaklaşımı kullanılarak sentezlenen kompleksin yapısı

Bu yaklaşımlar kullanılarak, nanomerdivenler (nanoladders) (Schmittel vd 2005), nanokutular (nanoboxes) (Schmittel vd 2002), nanoızgaralar (nanogrids) (Schmittel vd 2004), nanoraflar (nanoracks) (Kalsani vd 2005) gibi çeşitli agregatlar sentezlenmiştir.

BODIPY (boron dipirrin) türevleri bilinen iyi spektral özellikleri nedeniyle enerji transferi gerçekleştiren ve ışık hasat edebilen çeşitli sistemlerin (dendrimerler gibi) sentezinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) boyalar, floresan organik bileşikler arasında son 20 yılda önemi hızla artan moleküllerdir ve günümüzde de üzerinde çokça çalışılmaktadır. İlk BODIPY boyası Treibs ve Kreuzer (Treibs ve Kreuzer 1968) tarafından rapor edildiğinden beri birçok farklı BODIPY boyası sentezlenmiş ve birçok farklı uygulamada kullanılmıştır (Ulrich vd 2008, Loudet ve Burgess 2007). Yüksek floresan kuantum verimi, dar emisyon bandı, termal ve fotokararlılık, iyi çözünürlük ve çeşitli pozisyonlardan kolay fonksiyonlandırılabilme, BODIPY boylarını diğer boylardan üstün kılar. BODIPY boylarının bu özellikleri BODIPY'nin farklı uygulamalarda potansiyel kullanımını artırır. BODIPY boylar, kemosensörler (Coskun ve Akkaya 2005, Rurack vd 2000, Coskun ve Akkaya 2006, Zeng vd 2006, Coskun vd 2005, Saki vd 2006, Coskun vd 2003, Ekmekci vd 2008), lazer boylar (Arbeloa 1999), biyolojik etiketleme ajanları (Haugland 2005), enerji transfer ajanları (Ziessel vd 2005, Wan vd 2003), ışık hasat

edici sistemler[34](Li vd 1998), fotodinamik ajanlar (Atilgan vd 2006), güneş pili (Erten vd 2008) uygulamalarında kullanılmışlardır. BODIPY çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması (Şekil 1.3)'de gösterilmiştir.



(4)

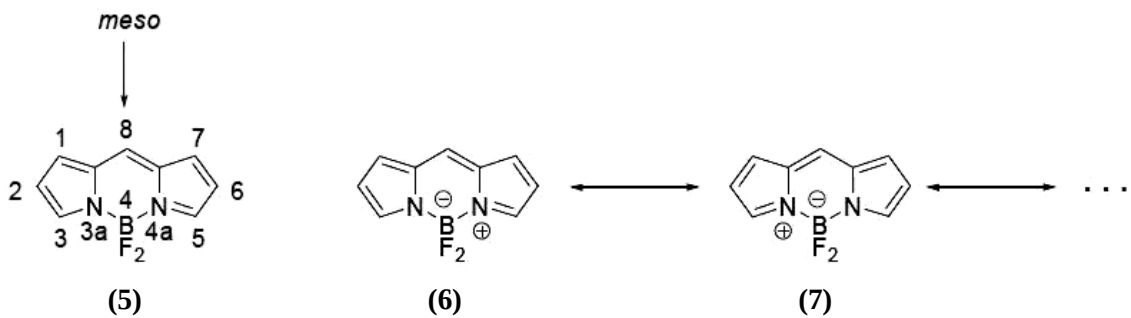
Şekil 1.3. BODIPY (4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen) çekirdeğinin yapısı ve numaralandırılması

BODIPY'nin ve onun dipirrin öncü bileşiklerinin son zamanlarda floresans kemosenörlerdeki uygulamaları, reaksiyonları ve sentezlerinin yer aldığı çeşitli incelemeler (review) yazıldı (Loudet ve Burgess 2007, Wood ve Thompson 2007, Ulrich vd 2008). Bu incelemeler göreceli olarak BODIPY floroforuna kolay anlaşılır sentetik rotayı, absorpsiyon ve emisyon dalga boylarında kaymaya neden olan ilgili birçok reaksiyonla birlikte göstermektedir. BODIPY'ler metal katyonları (Jiang vd 2010, Atilgan vd 2008, Lu vd 2009, Kim ve Kim 2006, Koutaka vd 2004, Lu vd 2009, Du vd 2008, Tian vd 2006), anyonları (Rao vd 2010, Coskun ve Akkaya 2004, Fan vd 2009, Shiraishi 2009), reaktif oksijen türleri (Saito vd 2010) ve hatta viskozitedeki değişimleri (Alamiry 2008), floresans şiddeti ve dalga boyundaki değişimler ile saptamakta kullanılabilirler. Floresans şiddetindeki önemli değişimler algılama anlamına gelir ve kullanımı son derece yaygındır ve genellikle BODIPY çekirdeği ve 8-fenil sübstüenti arasındaki fotoindüklenmiş elektron transferinin bir ON/OFF açılıp kapanmasından olur. Son zamanlarda, BODIPY türevleri singlet oksijen üreten gruplarla fonksiyonize edilerek (örneğin iyodür grupları), fotodinamik terapi ajanları olarak kullanılmışlardır, ayrıca yaygın olarak porfirinlerle ve ftalosiyaninlerle birleştirilirler (Yogo 2005, Lim 2010, Erbas 2009, Wang 2010, Ozlem ve Akkaya 2009). Fotonik organik bazlı materyallere son zamanlarda ilgi artmıştır ve BODIPY'ler,

yeni lazer davranışı ve son derece etkili bağ yoluyla ve boşluk yoluyla enerji transferi gösteren bileşiklerin bu sınıfının son derece önemli bir birimi olarak gelişmektedirler.

Floresans spektroskopisi, floresans görüntüleme ve floresans sensörler günümüzde kliniksel teşhisler, biyoteknoloji, moleküler biyoloji, biyokimya, materyal bilimi, analitiksel ve çevresel kimyayı içeren modern bilim ve tıp'ın çeşitli alanlarında kullanılan vazgeçilmez yöntemlerdir. Bir sensör, spesifik bir analitin varlığı veya konsantrasyonu gibi kimyasal bilgiyi analitiksel kullanışlı sinyale çeviren yetenekli bir moleküldür. Tipik bir floresans sensörde analit tanıma yeri (şelatör, şelatlaşma grubu, koordinasyon yeri, bağlanma yeri, reseptör veya ligand olarak da adlandırılır), analit ve tanıma yeri arasındaki reaksiyonu floresans sinyale çeviren, floresans haberci kısmı ile kombine edilir. Spesifik molekül veya iyonları dedekte edebilen, sınıflandırabilen floresans sensörler, bilim, tıp ve teknolojiye son derece duyarlı aletler olarak kullanılırlar. Yeni floresans sensörlerin gelişimi, spektroskopik/fotofiziksel karakterizasyonu ve uygulaması disiplinler arası araştırma alanı olarak devam etmektedir. Özellikle, yaşayan hücre içindeki analitlerin görünmesi ve tanınması için floresans mikroskopi, mikroelektrodlar gibi ölçüm metodları için önemli avantajlar sunarlar. Yüksek duyarlılık ve spesifiklikten öte, hücreler arası ölçümlere uygulanan floresans teknikler önemli bir uzaysal ve süreksiz örnekleme yeteneğine sahiptirler, işlemsel olarak basit olma eğilimindedirler ve genellikle hücrelere minimal zarar verirler. Floresans çok yönlü ve kullanımı çok olan bir spektroskopidir; floresans sinyaller (uyarma ve emisyon), spektrum şiddetleri, şiddet oranları, ömürleri (lifetime) ve hatta anizotropi olarak izlenebilirler. Farklı iyonlara cevap veren birçok probun kullanımı bu iyonların eş zamanlı olarak izlenmesine izin verir. BODIPY floresans özellikleri bakımından bu amaçlarla kullanılmaya son derece müsait bir bileşiktir. BODIPY sensör ilişkileri aşağıda daha ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

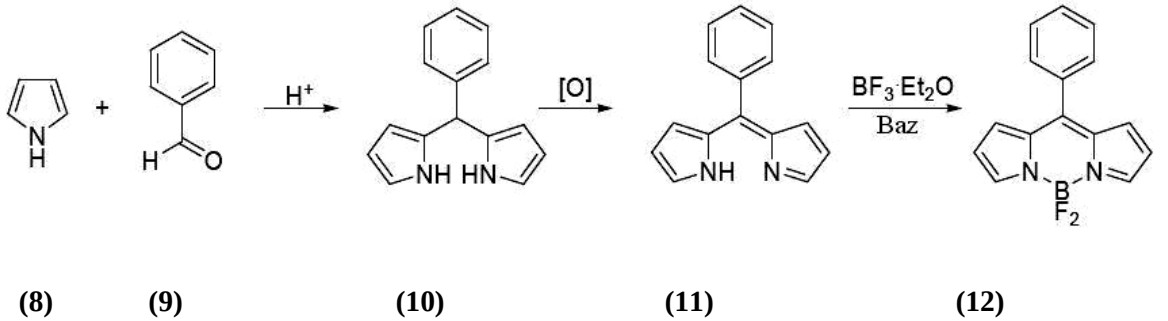
Bu çok yönlü ve özellikli bileşiği daha yakından tanıyalım (Şekil 1.4). Yüksek floresans boyaların birçok sınıfının arasında, BODIPY (Loudet ve Burgess 2007, Ulrich vd 2008, Haugland 2005) bazlı boyalar belki de popüleritesi en çok artan boya olma özelliğini göstermektedir. Bu setin ilk üyesi yukarıda da belirtildiği gibi 1968’de Treibs ve Kreuzer (Treibs ve Kreuzer 1968) tarafından rapor edilmesine rağmen, BODIPY bazlı boyaların kullanım amacıyla biyolojik etiketlemelerde, elektroluminesans cihazlarda, tunable lazer boyalar olarak, katı-hal solar konsantratörler için potansiyel aday olarak, floresans anahtar olarak sensörlerde ve etiketlerde tamamen tanınması ancak 1990’ların ortasından beri olmuştur. Sonuç olarak, araştırma makalelerinin ve patentlerin sayısı bu alana giren araştırmaların sayısındaki artışla önemli derecede artmıştır. BODIPY’nin birçok mükemmel özelliği onun büyüyen başarısını açıklayabilir. Işığa ve kimyasallara dayanıklılık, göreceli olarak yüksek molar absorpsiyon katsayısı $\epsilon(\lambda)$ ve floresans kuantum verimleri (Φ), ihmal edilebilir triplet hal oluşumu, dar emisyon band genişlikleri ile yüksek pik şiddetleri, iyi çözünürlük, çözeltideki kendi kendine agregasyona karşı dayanıklılık ve görünür spektral bölgede (≥ 500 nm) uyarma/emisyon dalga boylarının hepsi, bu ilginç bileşiklerin cazipliğini arttırmaktadır. Dahası spektroskopik ve fotofiziksel özellikleri, BODIPY çekirdeğinin uygun pozisyonlarına yardımcı bileşiklerin takılması ile iyileştirilebilir. BODIPY’nin sentez yollarının çeşitliliği, istenilen spektroskopik ve fotofiziksel karakteristikleri ve boya yapısı arasında mükemmel uyumu yaratmaya izin verir.



Şekil 1.4. BODIPY çekirdeğinin IUPAC tarafından numaralandırılan yapısı ve delokalize olmuş yapıların formal yüklerle birlikte gösterimi

1.1. BODIPY Çekirdeğinin Sentezi

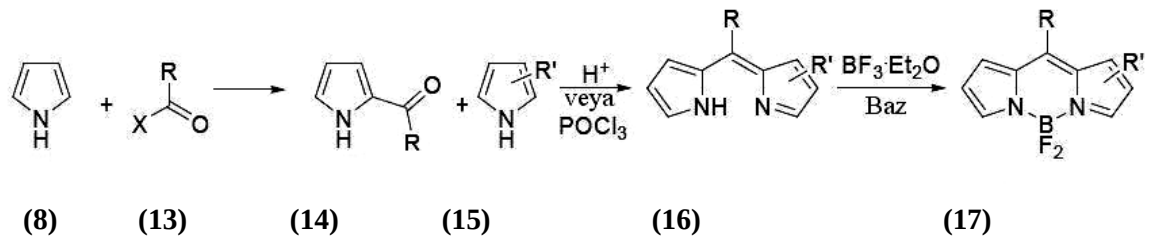
BODIPY çekirdeğinin sentezi, porfirin araştırmalarından bilinen kimyaya büyük oranda dayanmaktadır, buda şuan ki BODIPY kromoforunun eldesine yol açmıştır (Wood ve Thompson 2007). Aldehitlerin **(9)** pirol **(8)** ile asit katalizli kondenzasyonu dipirometanları **(10)** verir (Şekil 1.5). Sübstitüe olmamış pirol için, bu reaksiyon normal olarak polimerizasyonu önlemek için solvent olarak pirolde yapılır, ancak modifikasyonlar pirolün çok az eşdeğerinin kullanımına izin verir (Rohand vd 2007). Diğer taraftan, 2- sübstitüe piroler için çok basamaklı kondenzasyonlar rekabet ile devam eden reaksiyonlardır ve pirolün aşırısına gerek yoktur. Dipirometanlar **(10)** oldukça kararsız bileşiklerdir ve ışığa, havaya ve aside çok duyarlıdır, en iyi kullanımı hazırlandıktan hemen sonradır. Dipirometanların **(10)** oksidasyonu dipirin **(11)** veya bir dipirometeni verir. Bu oksidasyon DDQ (2,3-dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinin) veya p-kloranil (2,3,5,6-tetrakloro-p-benzokinin) ile yapılabilir, daha sonraki reaksiyon koşulları daha ılımlıdır. Aldehitin aromatik olmadığı sadece birkaç örnek vardır, çünkü oksidasyon diğer durumlardan dolayı başarısızlık eğilimindedir. Dipirinin baz ve bortriflorür eterat ile muamelesi bordiflorür kompleksini **(12)** verir.



Şekil 1.5. Pirolün bir aromatik aldehit ile kondenzasyonu ile oluşan dipirometan **(10)**'un oksidasyonu ve kopleksleşmesi ile BODIPY boyası **(12)**'nin eldesi

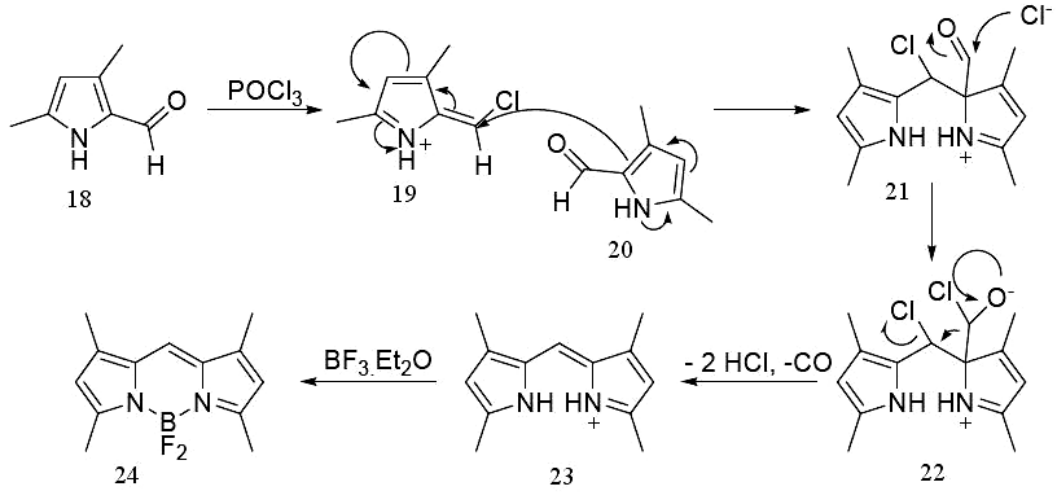
BODIPY boyalarının kimyasal dayanıklılığı da, meso-aril sübstituentinde oksidasyon, redüksiyon ve nükleofilik aromatik sübstitüsyon ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) gibi, boyada önemli bir bozulma olmadan sonraki birçok sentetik modifikasyona izin verir.

BODIPY sentezinde ikinci bir yol pirol'ün **(8)** bir açilyum **(13)** ile kondenzasyon reaksiyonudur (Şekil 1.6). Ara ürün 2-açilpirol **(14)** genellikle izole edilemez, çünkü asidik koşullarda dipirinyumu **(16)** oluşturmak için pirol'ün aşırısı ile reaksiyona girer. Açilyum bir asit klorür (Boyer vd 1993), asit anhidrit (Li vd 2006) veya bir ortoester (Yakubovskiy vd 2009) olabilir. Bu yöntemin kısmi avantajı asimetrik dipirinlerin sentezinde yatar, çünkü izole edilebilen açilpirol **(14)**, ikinci bir pirol ile **(15)** asidik kondenzasyonda kombine edilebilir. Tekrar baz ve bor triflorür eteratın aşırısı ile muamelesi BODIPY boyasını **(17)** verir.



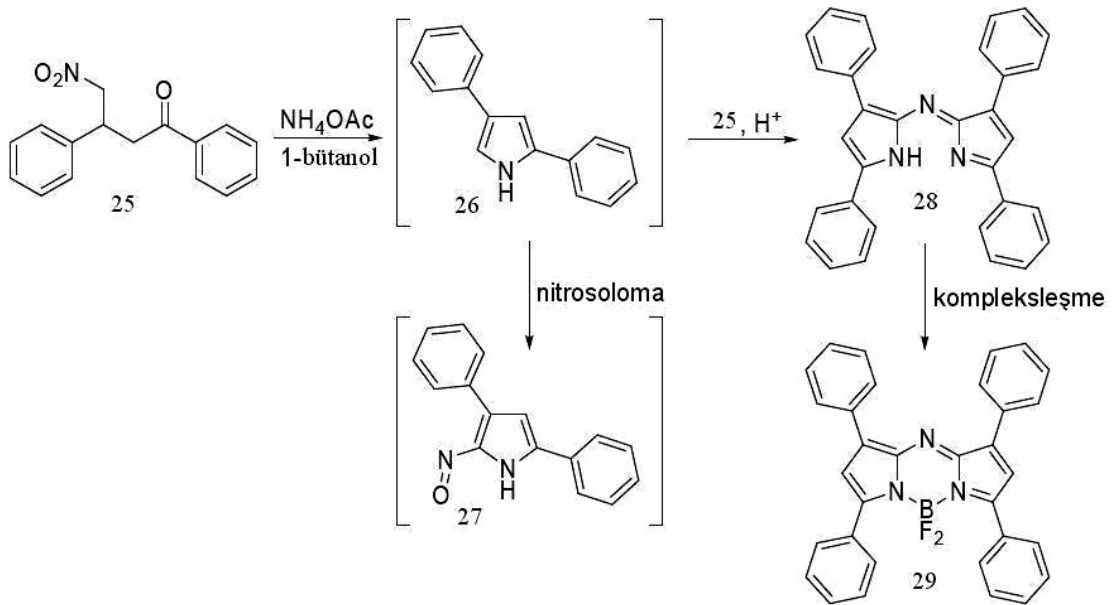
Şekil 1.6. BODIPY boyasının pirolün kondenzasyon ve kompleksleşmesini takip eden açılasyon yoluyla sentezi

Burgess (2008) tarafından tanımlanan üçüncü bir sentez yolu da, açılennmiş pirolün kondenzasyonu için ilginç bir alternatiftir (Wu ve Burgess 2008) (Şekil 1.7). Şans eseri olan bu keşifte, ikinci pirole her zaman gerek yoktur ve fosforoksiklorür, pirol-2-karbaldehitin kendi kendine kondenzasyonu için kullanılır. Tahmin edilen mekanizmada, fosforoksiklorür, aldehitin oksijenini süstitüe ederek klorlanmış azafulveni **(19)** verir. Bu da ikinci pirolün aldehitine **(20)** saldırır. Daha sonra ise klorürün nükleofilik saldırısı olur, bunu kararlı olmayan ara ürünün dekompozisyonu takip eder ve dipirinyum **(23)** elde edilir. Dipirometen standart tarzda simetrik BODIPY **(24)** için kompleksleşmeye uğrayabilir. Ürün, tek basamakta meydana gelir ve çok az saflaştırma gerektirir ve genellikle yüksek verimle elde edilir. Benzer mekanizmalar açilpirolün kondenzasyonu yoluyla asimetrik sistemlerin hazırlanmasında da gerçekleşebilir.



Şekil 1.7. Piyol -2- karbaldehitlerin dipirinleri ve BODIPY boyalarını vermek üzere tek basamaklı kondenzasyon-dekarbonilasyonu

Benzer şekilde, nitrosopiyollerin kondenzasyonu azadipirinleri verir ki buda aza-BODIPY boyalar vermek üzere bortriflorür eterat ile kompleksleşir (Şekil 1.8). Derin mavi azadipirinin tek basamaklı sentez yolları 1943’lerde bilinmekteydi (Rogers 1943, Davies ve Rogers 1944, Knott 1947), ancak aza-BODIPY’ye (29) kompleksleşme 1994’e kadar bildirilmemiştir (Allik vd 1994). Daha yakın çalışmalarda, aza-dipirinler için reaksiyon koşulları optimize edilmiştir (Killoran vd 2002, Gorman vd 2004).



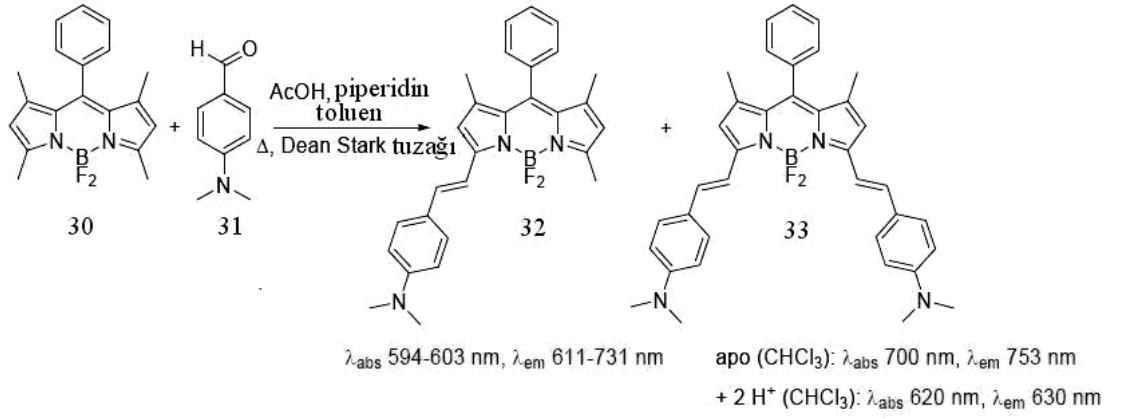
Şekil 1.8. Nitrosolanmış pirolün aza-dipirrin (28) ve aza-BODIPY (29)’u veren reaksiyonu

Azabodipy boyalar sadece 2,4-diarilpiroller gibi fazlasıyla süstitüe olmuş pirollerden hazırlanabilir (Zhang ve Zhang 2005, Zhao ve Carreira 2006). Son sentetik kanıt daha önce belirlenen reaksiyon koşullarında alkillenmiş piroller ve nitrosopirollerin kararsızlığına destek verir niteliktedir (Liras vd 2007).

Özellikle aza-BODIPY boyalarla ilgili ilginç olan, meso-azotun absorpsiyon ve floresans emisyon maksimumlarında büyük bir kırmızıya kaymaya neden olmasıdır, bu da boyaların floresansının yakın infrared (NIR) spektral bölgede olmasına yol açar. Ancak Rurack (2010) tarafından yapılan son çalışma bu dizaynı genelleştirmenin her zaman mümkün olmadığını göstermiştir. Çünkü 1,7-aza-BODIPY boyası, standart BODIPY boyası ile karşılaştırıldığında batokromik kayma göstermez (Wang vd 2010).

1.2. BODIPY İskeletinin Fonksiyonize Edilmesi

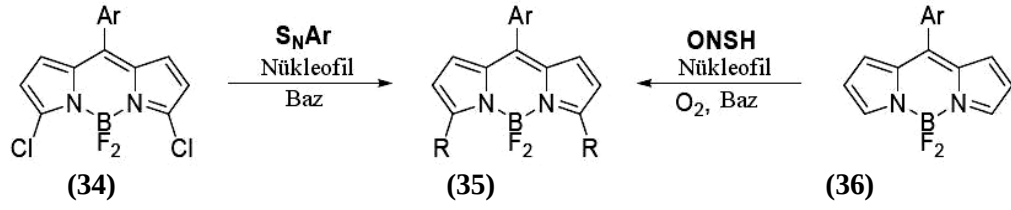
Diğer elektronca eksik heteroaromatik sistemler gibi (Shimizu vd 2000), BODIPY boyası (**24**)’deki 3,5-metil grupları nispeten asidiktir. Bu asitlik Knoevenagel tipi bir reaksiyon ile C=C çifte bağı oluşturmak için aromatik aldehitler ile floroformun kondenzasyona girmesine izin verir (Rurack vd 2001, Deniz vd 2008) (Şekil 1.9). Bu reaksiyonlar normal olarak bazik koşullar altında veya tamponda gerçekleşir ve karışımdan suyun uzaklaştırılması bir Dean-Stark tuzağı veya moleküler sieves kullanılarak yapılabilir. Bu reaksiyonların kolay olması yaygın kullanımlarına yol açmasına rağmen, verimler sıklıkla düşüktür veya literatürde rapor edilmemiştir. Bu koşullar altında birçok elektronca zayıf aldehitin reaktif olmadığı bulunmuştur (Dost vd 2006). Elektron verici süstitüentlerin aromatik aldehitlerde kullanımı (**31** nolu bileşik gibi) sonuç BODIPY boyaların absorbans ve floresans spektrumlarını kırmızıya kaydırır (Yu vd 2006, Baruah vd 2006). Örneğin p-dimetilaminostiril BODIPY’ler kırmızıdan (**32**) (Rurack vd 2001), NIR spektral bölgeye kadar ışımaya yapar (**33**) (Deniz vd 2008).



Şekil 1.9. 3,5-dimetil-BODIPY boyaları ile aromatik aldehyitlerin kondenzasyonu ile mono- ve di-stirillenmiş BODIPY'ler

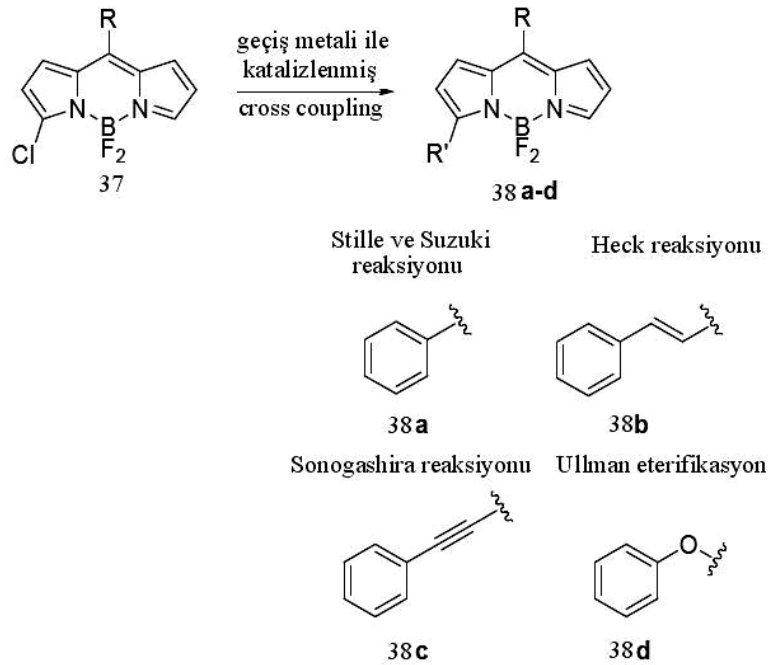
3,5- pozisyonlarında elektron eksikliği bu pozisyonlardaki halojen sübstütientleri nükleofilik aromatik sübstütisyon (S_NAr) ve palladyum katalizli çapraz kenetlenmeye (cross coupling) karşı son derece reaktif yapar. Orijinal olarak Dehoen ve Boens tarafından tanıtılan, 3,5-diklorlanmış BODIPY boyalar (**34** gibi) karbon, azot, oksijen, kükürt nükleofilleri ile sübstütisyona eğilimlidirler (Baruah vd 2005, Baruah vd 2005, Rohand vd 2006, Fron vd 2009). Karbon ve oksijen merkezli nükleofiller için, mevcut boyanın spektral özelliklerine etkisi sınırlıdır (Qin vd 2006, Rohand vd 2007), fakat azot, kükürt, selenyum ve tellur merkezli sübstütientlerin absorpsiyon ve emisyon maksimumlarının batokromik kaymalarına büyük ölçüde neden olurlar (Fron vd 2009, Qin vd 2007, Qin vd 2009). Meso-aril ile bir triflorometil kısmının yerdeğiştirmesi rotasyon yoluyla ışımaz bozulmayı azaltır ve böylece daha yüksek kuantum verimli floroforlara yol açar (Li vd 2008). Monohalojenlenmiş boyalar da hazırlanmıştır ve benzer reaktivite göstermişlerdir, böylece reaktif klorin sübstütientinin kalmasından kaçınmak için ikinci bir sübstütisyonun gerekliliği atlanmış olur (Leen vd 2009).

3,5- pozisyonlarında yeni sübstütientlerin yer alması spektroskopik ve fotofiziksel özelliklerde büyük bir etkiye neden olur, bu strateji özellikle yeni floresans sensör ve etiketlerin dizaynında ilginçtir. Son bir gelişme 3- ve 3,5- klorlanmış sistemlerin kimyasının tamamlayıcısıdır, 3- ve 3,5- hidrojenlerin direkt oksidatif nükleofilik sübstütisyonu sübstitüe BODIPY'lerin (**35**), 3,5-unsübstitüe boyaların (**36**) tek basamakta hazırlanmasına izin verir (Şekil 1.10) (Leen vd 2010). Karbon merkezli nükleofiller için, ürünler çifte sübstütisyon için elde edilebilir.



Şekil 1.10. BODIPY'nin 3,5- pozisyonlarının nükleofilik aromatik süstitüsü ve (S_NAr) ve hidrojenin oksidatif nükleofili süstitüsü (ONSH)

Halojenlenmiş boyalar **(26)** ve **(29)** çeşitli geçiş metali ile katalizlenmiş çapraz kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonlarına da girebilirler (Şekil 1.11) (Rohand vd 2006). Bilindiği gibi absorpsiyon ve floresans emisyon bandlarının maksimumlarını daha iyileştirmek için böyle yeni süstitüentler floresans kuantum verimlerine de yararlı bir etkiye neden olur. Suzuki ve Stille arılayonlar **(30a)**, Heck reaksiyonları **(30b)**, Sonogashira alkinasyonları **(30c)** ve son zamanlarda, bakır katalizli Ullman eterifikasyonu **(30d)**, en iyi verimlerde yeni fonksiyonlara neden olmak için kullanılabilirler (Leen vd 2011). Tekrar, mono süstitüe ve disüstitüe sistemlere ulaşılır.



Şekil 1.11. 3-halojenlenmiş BODIPY boyaların geçiş metal katalizli fonksiyonlanması

Floresans sensörlerde kullanımından başka, 3,5-halojenlenmiş BODIPY sistemlerde geçiş metali ile katalizlenmiş reaksiyonlar yeni floresans materyallerin sentezinde de son zamanlarda kullanılmışlardır (Forgie vd 2009, Yin vd 2011).

1.3. Sensörler ve BODIPY

Gerçek zamanlı algılama (sensing) ve floresans görüntüleme için floresans sensörler bilimin vazgeçilmez aletlerdir (Desvergne ve Czarnik 1997, de Silva vd 1997, Valeur 2002). Analizleri, floresans tanıma ve görüntülenmesine uygun sensörlerin varlığına kritik olarak bağımlıdır. Kullanışlı floresans sensörlerin mantıklı dizaynı için, eş zamanlı ve birlikte optimize edilmeye gereksinimi olan parametrelerin listesi son derece geniştir. (i) İlk ve en önemli olan, diğer yarışçı analitler ile reaksiyon olmaksızın ilgilenilen analite son derece hassas ve seçici floresans cevabı sağlayan sensörün varlığıdır. (ii) Önemli bir diğer kriter, kimyasallara ve ışığa karşı indikatörün dayanıklılığıdır. (iii) Floresans olabildiği kadar parlak olmalıdır: uyarma dalga boyunda büyük molar absorptans $\epsilon(\lambda)$ değerleri ve yüksek floresans kuantum verimlerine (Φ), yani yüksek bir boya parlaklığına, $\epsilon(\lambda) \times \Phi$ ihtiyaç duyulur, (Braslavsky 2007). (iv) 1:1 stokiyometri ile analit-sensör kompleksinin temel hal ayrışma sabiti (K_d), izlenen analit konsantrasyonu ile uygun olmalıdır. Gerçekten de 1:1 analit-sensör kompleks oluşumu ile yeniden düzenlenen floresans şiddeti yaklaşık olarak 0.1-10 K_d aralığında bulunan analit konsantrasyonuna bağlıdır ve bu analit konsantrasyon aralığının dışında önemli oranda değişmez. Eğer analit konsantrasyonu çok düşük ise ($[x] \ll 0,1 K_d$), floresans değişimi gözlenmez. Çünkü önemli bağlanma olmaz. Eğer analit konsantrasyonu çok yüksek ise ($[x] \gg 10 K_d$), sensör doyurulur ve $[x]$ hakkında herhangi bir bilgi veremez. (v) Eğer analit konsantrasyon değişiminin geçici çözümü gerekli ise bağlayıcının (chelator) ve analitin tersinir asosiyasyon ve disosiyasyonu hızlı olmalıdır. Böylece gerçek zamanlı ve analit konsantrasyonundaki değişimlerin görülebilmesi mümkün olur. (vi) Açma (turn-on) ile floresans sinyali (uyarma veya floresans artışı) ve/veya emisyon dalga boyundaki kaymalar kapalı (turn-off) cevaba göre (yani floresans sönümlenmesi) daha olumlu yöndedir. Kantitatif ölçümler için, uyarma ve/veya emisyon spektrumundaki spektral kaymalar ile analite bağlanmaya tepki gösteren floresans sensörler daha üstündür. İki uyarma ve/veya emisyon dalga boyundaki oransal (ratiometric) ölçümler ve kompleksin K_d bilgisi bilinmeyen analit konsantrasyonunun

[x] belirlenmesine izin verir (Grynkiewicz vd 1985). (vii) Görünür veya NIR (650-900 nm) spektral aralığında absorbe eden veya ışıma yapan sensörler UV ışığını uyarabilen sensörlere göre çok daha fazla avantaj sunarlar: [(a) etkili uyarma kaynakları olarak düşük fiyatlı lazerlerin varlığı; (b) emisyon dalga boylarını ölçebilen dedektörler; (c) pahalı kuartz optiksel komponentlere gereksinim duyulmaması; (d) daha az ışık saçılması gibi]. Floresans sensörler için kısmen önemli olan yukarıdaki özelliklerin bazıları, canlı hücre için de fonksiyoneldir: (1) Spesifik bir analit için seçicilik diğer hücre analitlerine göre kriterdir. (2) Parlak bir sensör daha düşük konsantrasyonda boya kullanımına izin verir ve böylece canlı hücrelerdeki foto-toksikliği azaltır. (3) Oransal ölçümler özellikle hücreler arası ölçümler için kullanışlıdır. Çünkü bunlar analit konsantrasyonundaki [x] değişimleriyle ilgili olmayan bir çok etkiyi yok ederler (örneğin emisyon toplama etkileri ve boya sızıntısı ile değişen eşit olmayan boya yüklemesi, düzensiz hücre kalınlığı, değişen uyarma şiddetleri, foto beyazlama gibi). Ancak, kesin uygulamalar için floresans açık (turn-on) sensörler avantajlı olabilirler (Urano vd 2009). (iv) Uzun dalga boylu uyarma (daha spesifik olarak NIR: 650-900 nm) ve emisyon profilleri, iç kaynaklı kromoforlardan hücresel otofloresansı ve örneğin foto zararını minimize eder. NIR bölgesinde, biyolojik örnekler genelde yüksek gürültü oranı üreten düşük floresansa sahiptirler. Dahası, NIR ışığının saçılması bu ışığın biyolojik hücrelere ve dokulara derinlemesine nüfuz etmesine izin verir. Bütün bu sebepler için, NIR floresans sensörler *in-vivo* görüntüleme uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptirler. Biyolojik kısıtlamalar, suda çözünürlük, membran geçirgenliği ve canlı hücreler için minimal toksiditeyi gerektirirler. İyonik gruplar suda çözünürlük ve sitozol içinde sensörü tutmak (hücreler arası tutma) için tercih edilirler. Sensörlerin yıkıcı etkisini en aza indirmek için, hücre içinde yüklü formlarına dönüşebilen, hücre zarından geçebilen boyalara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşım yaygın olarak, bu bileşiklerin yüklü ve hidrofilik formunu oluşturan ve hazır bulunan esterazlibrat ile bağlanmak üzere hücre içine alınan membran geçirgen boyaları içerir. Protonlar (H^+) bazen ilgilenilen analit ile yarışır. Biyolojik sistemler için geliştirilen herhangi bir indikatörün pH bağımlılığı, çalışılan biyolojik sistemlerdeki beklenen pH aralığında sensörün performansının belirlenmesine ihtiyaç duyar. Sonuç olarak, küçük moleküler boyutlu problemler genel olarak, hücrelere daha hızlı nüfuz ettiklerinden, büyük olanlara göre tercih edilirler. Henüz hiçbir floresans sensörün bu kriterleri tamamen

sağlayamadığı bilinse de sonuçta kısmen de olsa gerçekleştirilmesi son derece faydalıdır.

Yararlı özelliklerinden dolayı, BODIPY yeni sensörler için floresans “building block” olarak mükemmel bir seçimdir. Kimyasallara ve ışığa karşı iyi kararlılık, küçük moleküler boyut, yüksek $\epsilon(\lambda)$ ve Φ ’den dolayı parlak floresans, görünür bölgede emisyon bunlar arasındadır. Dahası, pratik olarak herhangi bir bağlayıcı, spektroskopik ve analit bağlama özelliklerini düzenleyebilmek için BODIPY’nin hemen her pozisyonuna bağlanabilir.

1.4. Fotofiziksel Mekanizmalar

Moleküllerin veya nanopartiküllerin floresans veya lüminesans halleri elektronik uyarılmış halleridir. Elektronlar bu durumlarda son derece reaktiftir ve bu da yaygın olarak temel halde olmayan reaksiyonların gerçekleşmesine izin verir. Bu reaksiyonların en temelleri elektron, yük ve proton transferleridir. Reaksiyonların bir döngüdeki algısı tersinirdir [reaktant uyarımı $\longrightarrow$ uyarılmış hal reaksiyonu $\longrightarrow$ ürünün temel hale dönmesi $\longrightarrow$ reaktantın temel hale dönmesi]. Emisyon artırıcı veya azaltıcı olacak şekilde davranan moleküller, yüzeyler veya atom grupları ile reaksiyon yerlerinin non-kovalent etkileşimlerine bağlıdır. Bu sinyal dönüşümü için birçok farklı mekanizmanın gerçekleşmesine izin verir.

1.4.1. Förster rezonans enerji transferi (FRET)

Birbirlerine yakın enerjili, uyarılmış halde bulunan iki veya daha fazla boya molekülü, dipol-dipol rezonans etkileşimlerinden dolayı enerjilerini aralarında değiştirebilirler. Bir molekül ışığı absorblayabilir, bu akseptör olarak adlandırılır, bir diğeri de ışığı yayabilir o da donör olarak adlandırılır (Clegg 1996, Selvin 2000). Uyarılmış ve uyarılmamış moleküller arasındaki bu etkileşim şiddetli olduğunda uyarılmış haldeki donörün emisyonunun sönümlendiği, akseptörün emisyonunun ise arttığı gözlemlenir. Bu eşleşme olmadığında ise sadece donörün emisyonu gözlenir.

FRET kısaltması sıklıkla “Floresans Rezonans Enerji Transferi”ini (Fluorescence Resonance Energy Transfer) temsil eder. Bu yeterince doğru değildir, çünkü uyarılmış haldeki enerji transferinin genel mekanizması floresansı içermeyebilir. Fakat yine de emisyon ve uyarılma mekanizması gözlenebilir (fosforesans, biyolüminesans, kemilüminesans). Bu nedenle IUPAC tarafından uygun görülen önermeye göre, bu mekanizmayı ilk öneren bilim adamının adı ile “Föster Rezonans Enerji Transferi” olarak kullanılacaktır (Braslavsky 2007).

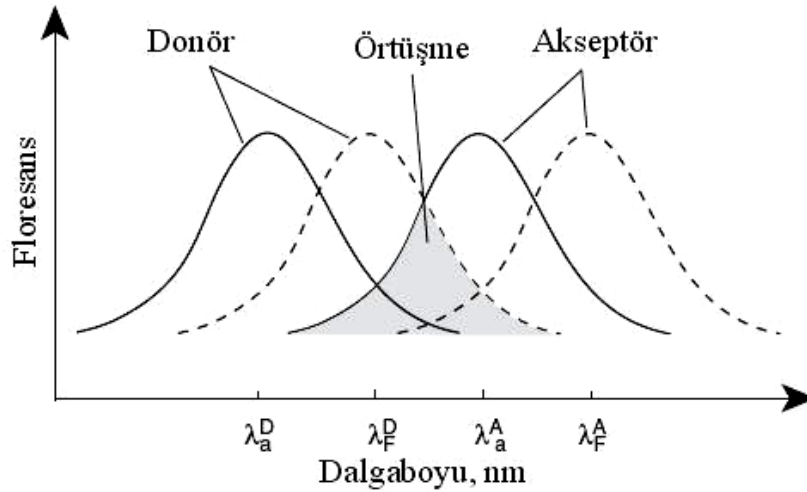
FRET’in etkisi büyük oranda donör ve akseptör arasındaki mesafeye bağlıdır. Eğer mesafe kısa ve donör uyarılmış ise, elektronik uyarmanın enerji transferi akseptöre doğru olabilir ve floresans yayımlanır. FRET, bir boya molekülünden diğer boya molekülüne yayımlanan ışık kuantumunun geri absorpsiyonundan ayırt edilmelidir: Geri absorpsiyon sistemin geometrisine bağlıdır fakat FRET değildir. Hatta göreceli olarak uzun mesafelerde, boyalar dipol-dipol rezonans etkileşimleri sayesinde boşluk (space) yoluyla etkileşebilirler ve bu dipol etkileşmesi ile rezonans sayesinde herhangi bir emisyon olmadan donörden akseptöre enerji göçüne izin verilir.

Eğer akseptörün absorpsiyon spektrumu ile donörün emisyon spektrumu örtüşürse (Şekil 1.12) ve aralarındaki mesafe 1-10 nm arasında değişirse FRET gerçekleşebilir. Enerji transferinin verimini E , donörden akseptöre aktarılabilen bütün kuantumların sayısını donör tarafından absorblanan bütün kuantumlara bölerek bulabiliriz. Buna göre $E = 1 - F_{DA}/F_D$ yazılabilir. F_{DA} ve F_D sırasıyla akseptör varlığında ve yokluğundaki donörün emisyon şiddetleridir. Her ikiside aynı donör konsantrasyonunda normalize edilmelidir. Eğer zamana bağlı ölçümler kullanılırsa donörün konsantrasyonuna gerek yoktur ve $E = 1 - \langle \tau_{DA} \rangle / \langle \tau_D \rangle$ olur. Burada $\langle \tau_{DA} \rangle$ ve $\langle \tau_D \rangle$ sırasıyla akseptör olduğunda ve olmadığında ortalama ömürdür (Wu ve Brand 1994).

Enerji transfer verimi iki florofor arasındaki mesafeye (R) son derece bağlıdır:

$$E = R_o^6 / (R_o^6 + R^6) \quad (1.1)$$

Bu eşitlik donör ve akseptörün gözlenen emisyon şiddet oranlarının mesafenin bir fonksiyonu olduğunu belirtir. Burada R_o %50 transfer verimindeki mesafeye tekabül eden (Förster yarıçapı) bir parametredir ve Ångstrom cinsinden verilir. Belirli bir ortamda verilen donör akseptör çifti karakteristiktir. Akseptörün yokluğunda donörün kuantum verimine son derece bağlıdır Φ^D , ve donörün floresans spektrumu ile akseptörün absorpsiyon spektrumunun çakışan yerindedir (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Föster rezonans enerji transferi gösteren (FRET) iki floroforun absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumu. (Daha kısa dalga boyunda absorpsiyon ve ışımaya yapan florofor (donör) uyarılma enerjisini daha uzun dalga boylarında absorpsiyon ve ışımaya yapan başka bir florofora (akseptör) transfer edebilir. Etkili bir transfer için, akseptörün absorpsiyon spektrumu donörün emisyon spektrumu ile örtüşmelidir (gölgeli alan). Yakın donör-akseptör mesafesinde, donörün uyarılması akseptörün emisyonu ile sonuçlanır, mesafe büyük ise donörün kendisi ışımaya yapacaktır)

$$R_o^6 = 9.78 \cdot 10^3 (\kappa^2 n^{-4} \Phi^D J) \quad (1.2)$$

Burada n donör ve akseptör arasındaki ortamın kırılma indisidir. Spektral örtüşmenin (overlap) integrali J , toplam donör emisyonuna karşı normalize edilen dalga boyunun bir fonksiyonu olarak, akseptörün molar absorpsiyonu, ϵ_A , ve donörün floresans şiddetinin, F_D , bir fonksiyonudur.

$$J = \int F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda / \int F_D(\lambda) d\lambda \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte integrasyon tüm spektrum üzerinde yapılmalıdır. κ^2 donör ve akseptörün dipollerinin göreceli yönelenmelerine bağlı yönelme faktörüdür; 0'dan 4'e kadar değerler alabilir. En düşük değer dik olarak yönlendiklerinde gözlenir ve en büyük değer eş eksenli sıralanan dipollere tekabül eden değerdir. Donör ve akseptörün rastgele yönelenmeleri için, eğer floresans zaman sıklasında hızlı bir şekilde hareket ederlerse $\kappa^2 = 2/3$ ve eğer rijid bir şekilde bir araya gelirlerse $\kappa^2 = 0,475$ olur. Bu nedenle, transfer verimi donör ve akseptör boyaların göreceli yönelenmelerine bağlıdır.

Rijid bir şekilde bir araya gelen donör ve akseptörün durumu daha az belirlidir ve donör akseptör mesafelerini tahmin etmek önemli hatalara yol açabilir. FRET bazlı sensörlerin dizaynında kısa mesafelerde bile FRET'in olmadığı durumlar vardır. Böyle bir durum konjuge olmuş bir polimer (donör) ile bir ethidiyum bromür (akseptör) boya içeren çifte-sarmal DNA ile etkileşiminde gözlenmiştir. Bu kompleksin rijid yapısı ve geçiş dipol momentlerinin ortogonal yönelenmeleri, hibritleşmiş DNA'nın FRET ile algılanmasını engeller (Xu vd 2005). Ancak hem mesafe hem de yönelenme değişimleri floresansı arttırabilir.

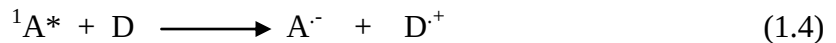
Örtüşme integrali J kısmi ihtiyaçlar için donör ve akseptörün seçiminin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir parametredir. Eğer donör ve akseptör aynı moleküller ise (homo-transfer) tipik olarak boyaların derişik çözeltileri tercih edilir. Donör ve akseptör farklı boyalar ise FRET bazlı hetero-transfer daha sıklıkla kullanılır ve donör-akseptör çiftlerinin sayısı önemlidir. Bu çiftin doğru seçimi ile uyarma ve emisyon dalgaboyları ve mesafeye bağlı etki bile optimize edilebilir. Birçok biyolojik makromolekül ve komplekslerin boyutları ile bu mesafelerin karşılaştırılması gözlemlenebilir (Clegg 1996, Selvin 2000).

FRET etkisi organik boyalarla sınırlı değildir; büyük boyutlu soymetal ve yarı iletken (Quantum Dots) nanopartikül veya floresans proteinler arasında da gözlemlenebilir. Bu durumlarda FRET daha uzun mesafelerde de görülebilir ve $1/R^4$ fonksiyonu gösterir, böylece gözlenme olasılıkları geleneksel mesafe sınırlarının ötesinde olabilir.

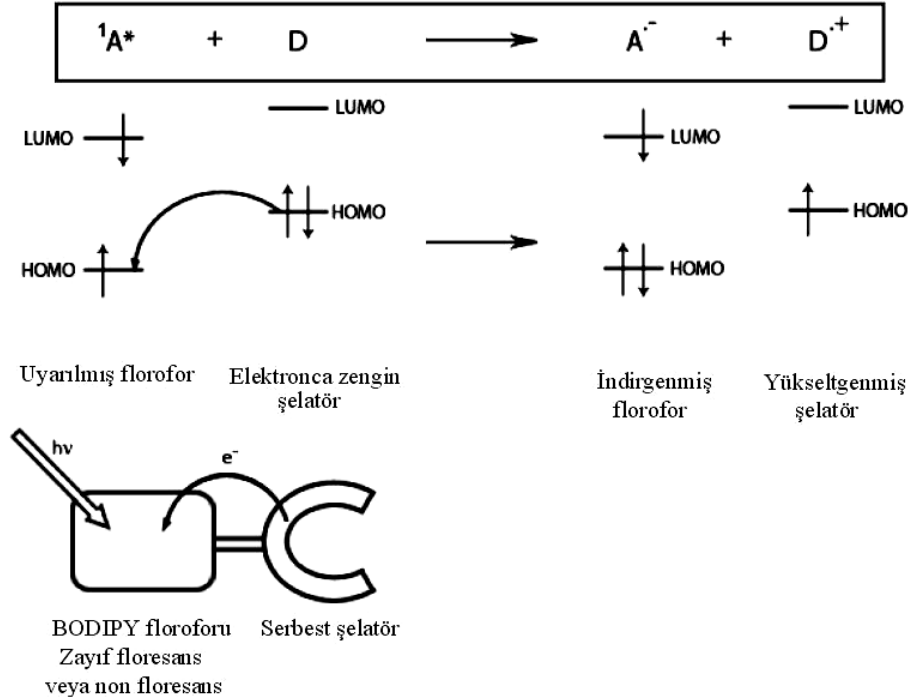
1.4.2. Fotoindüklenmiş elektron transferi (PET)

Elektronik uyarım, farklı reaksiyonlara katılım izin veren bir elektronik yapı tarafından enerjinin kazanımıdır. Uyarılmış türler, hem indirgen ve hem de yükseltgen olan diğer yerlerden elektron alabilen veya verebilen redoks yerleri olarak düşünülebilir. Fotoindüklenmiş Elektron Transferi (**Photoinduced Electron Transfer**, PET) uyarılmış bir yerden diğerine bir elektron transferi olan bir prosesdir. Bu reaksiyon için bu yerlerin boşlukta birbirine yakın olması, oksidasyon ve redüksiyon potansiyellerinin uygun olması gerekmektedir. Yine bu reaksiyon için mesafeler FRET'den çok daha kısadır, çünkü başlangıçta uyarılan ve ürünün elektronik dalga fonksiyonlarının kesişmesine ihtiyaç duyulur. PET donör ve akseptör arasında daha kısa bir kovalent bağ ile kolaylaştırılabilir.

Floresans sensörlerin floresans açma-kapama anahtarı için etkili bir araç olan PET prosesi, basit moleküler orbital (MO) teorisi ile açıklanabilir. PET bazlı floresans problemler genellikle, florofor ve şelatörün π -elektron sistemleri ile elektronik olarak temasının kesildiği kısa bir alifatik ara (spacer) ile ayrılan florofor ve şelatörden oluşan, “florofor-spacer-şelatör” olarak inşa edilebilirler. BODIPY'nin meso pozisyonuna şelatör'ün bağlandığı birçok BODIPY bazlı sensörde, florofor ve şelatörün hemen hemen dik düzenlenmesinden dolayı florofor iki alt birime ayrılır. Eşitlik 1.4.'e göre indirgeyici PET prosesi şematik olarak Şekil 1.13'de gösterilmiştir.



$^1A^*$ (A=elektron akseptörü) singlet uyarılmış floroforu belirtir ve D (D=elektron donörü) elektronca zengin şelatör olarak bulunur (yani iyon duyarlı sensörler için iyonofor). İndirgeyici PET'te, florofor indirgenirken şelatör yükseltgenir. Florofor elektron akseptörü olarak hizmet ettiğinde, floroforun HOMO'sunun (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) enerjisi, florofora bir elektron transferi olabilmesi ve onun HOMO'sunu tek olarak doldurması için şelatörün HOMO'sunun enerjisinden daha düşük olmalıdır (Şekil 1.13).

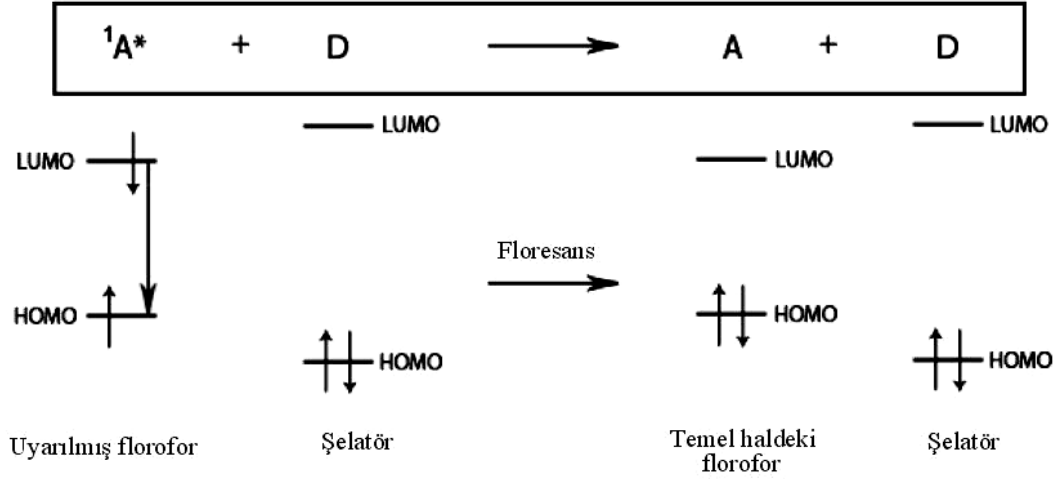


Şekil 1.13. Floresans bir sensör için indirgeyici PET (A=elektron akseptörü, D=elektron donörü). (Şeklin altında resmedilen, elektronca zengin şelatör (örneğin amin elektron donörü) olan bir analit-serbest floresans sensörü. Bu durumda indirgeyici PET’den dolayı sensör floresans bakımından “kapalı” konumda olacaktır. Kompleks oluşumu PET’i kesecektir ve floresans meydana gelecektir, yani floresans “açık” konum)

BODIPY bazlı indikatörlerin dizaynında genellikle indirgeyici PET kullanılır. Bu sensörlerde, şelatör elektron donörüdür (örneğin amin grubu) ve BODIPY floroforu elektron akseptörü olarak hareket eder. Foto uyarıma bir elektronu BODIPY floroforunun HOMO’sundan LUMO’suna (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) yükseltir. Daha sonra elektronca zengin şelatörün HOMO’unda bulunan bir elektron BODIPY floroforunun HOMO’suna transfer olur.

PET uyarılmış florofora nonlüminesans bir deaktivasyon yolu açtığı için, floresansın sönümlenmesi olacaktır ve prob nonfloresans veya zayıf floresans olacaktır (yani floresansın “kapalı” halidir). Genellikle, indirgeyici PET, şelatör elektron donörü olarak hareket ettiğinde, analitle sensörün serbest formunda olur. Analitin şelatör ile

koordinasyonu şelatörün HOMO'sunu düşürür, böylece bağlanan florofora elektron transferi yavaşlatılmış olur (veya kapatılır), ve floresans geri gelir (Şekil 1.14). “Açık” hali BODIPY floroforunun gerçek halindeki floresans özelliklerini gösterir.



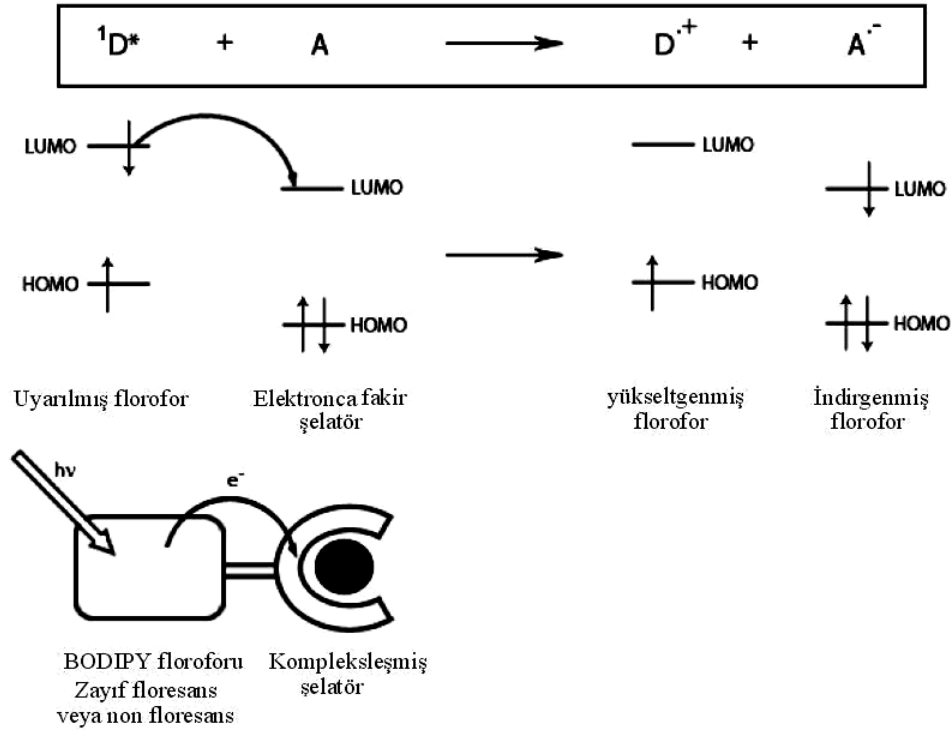
Şekil 1.14. Singlet uyarılmış floroforun deaktivasyonu yoluyla floresans olması muhtemeldir, indirgeyici ve yükseltgeyici PET’ lerde ise olmaz

Oksidatif PET Eşitlik 1.5.’e göre şematik olarak Şekil 1.15.’de gösterilmiştir. ${}^1D^*$ singlet uyarılmış floroforu gösterir ve A elektronca zayıf şelatördür. BODIPY’nin singlet uyarılmış hali gibi enerji seviyeleri (LUMO), şelatörün LUMO’suna elektron verebilir. Böylece oksidatif PET gerçekleşir (yani florofor yükseltgenirken, şelatör indirgenir). Florofor elektron donörü olarak hareket ettiğinde, floroforun LUMO’ su şelatörün LUMO’ sundan daha yüksek olmalıdır ki floroforun LUMO’sundan şelatörün LUMO’ suna elektron transferine izin verilsin.



Oksidatif PET’e dayalı floresans sensörlerde, iyon serbest haldeyken floresans “açık” halindedir (Kim ve Kim 2006, Tufan ve Akkaya 2002, Rosenthal ve Lippard 2010). Bu durum Şekil 1.15.’de gösterilmiştir. İyonun iyonofor ile koordinasyonu iyonoforu elektronca zayıf yapar ve iyonoforun LUMO’sunu düşürür, böylece uyarılmış BODIPY floroforundan iyonofora PET olması muhtemel olur (Şekil 1.15), bu da

floresans sönümlenmesine yol açar. İyon indikatör kompleksi floresansın “kapalı” haline tekabül eder.



Şekil 1.15. Floresans sensörler için (A=elektron akseptör, D=elektron donör) oksidatif PET. (Şeklin altında resmedilen şelatör floresans indikatöre bağlı, elektronca fakir bir analit. Bu durumda sensör floresans olarak “açık” konumda olacaktır. Kompleks oluşumu PET’ i açacak ve floresansı sönümlendirecektir, yani floresans “kapalı” hal)

Etkileşen çiftlerin bilinen redoks potansiyelleri, emisyonu önlemek için PET reseptöründen (uyarılmış LUMO’dan) bir elektronu florofora transfer etsin diye, komponentleri seçmede kullanılabilir. Hedef türlerin bağlanma üzerine enerji dönüşüm etkisi, donör emisyonuna neden olan PET reaksiyonunu baskılayan reseptörün redoks potansiyelinde bir değişim olabilir. Hem donör ve hem de akseptör olarak floresans boyalar kullanılabilir; bu durumlarda uyarılmış hal (excited-state) enerjisi de PET’in bir sonucu olarak kaybolacaktır. Uyarılmada herhangi bir boyanın elektronik potansiyeli önemli derecede değişir ve PET çiftine daha yakın bir elektron donör veya akseptörünkünden daha iyi olabilir. Bu genel olarak PET’in emisyondan daha hızlı olmasına yol açabilir ve bu da floresansın toplam olarak sönümlenmesinin nedenidir.

PET'in gerçekleşmesi iyonların algılanmasında yaygın olarak uygulama bulur. Tipik bir sensörde, iki elektronik sistem vardır; bir kısım iyon tanımada ve diğeri bildirme (reporting) için kullanılır. Geçiş metal katyonları (Cu^{2+} gibi) ve serbest radikaller PET mekanizmasına göre floresansı sönümler. Bu özellik onların saptanması için kullanılabilir.

Konjugasyon polimerlerinde PET sönümlemesi özel ilgiyi hak eder. Katyonik elektron akseptörlerin son derece küçük miktarları, piko saniyeden daha kısa bir zaman sıklasında bir poli anyonik konjuge olmuş polimerin floresansını sönümler. Böylece “moleküler uyarılmış haller” ile karşılaştırıldığında sönümlenme duyarlılığı milyon kattan daha fazla olur (Chen vd 1999). Kuantum Dotlar gibi yeni materyaller, algılamada PET'in optimal genişletilmesi için yeni stratejiler sağlar. Aşağıda algılamada sıklıkla kullanılan PET'in üç önemli nedeni daha detaylı bir şekilde tartışılacaktır:

a) Aynı boya molekülünün moleküler kısımları arasındaki elektron transferi; eğer tek bir boya molekülü iki lokalize olmuş elektronik sistem içeriyorsa, uyarılmış halde bir elektron oksidasyonu-redüksiyonu sönümlenme ile sonuçlanır. Sensör birimlerinin özel yapısı “açık-kapalı” sensör davranışının tamamlanmasına izin verir (de Silva vd 2001). Donör ve akseptör gücünün değişmesi sonucu elektron donör veya akseptör yerlerinde hedefe bağlanma ile PET prosesi modüle edilebilir.

b) Molekül içi elektron transferi; kısa mesafelerde, yakın bir şekilde yerleşmiş temel haldeki bir elektron, donörden akseptör olarak hareket eden uyarılmış haldeki florofoz tarafından yakalanabilir. Bu da sönümlenme ile sonuçlanır. FRET'in aksine PET sönümlenmesinde ışın yayıcı donör ve akseptör orta mesafeden çok daha yakında yer almalıdır. Sıklıkla aralarında bir temas oluşur (Heinlein vd 2003). Bu durum uyarılmamış ve uyarılmış monomerler arasında olur ve bu etki algılamada kullanılabilir (Johansson ve Cook 2003).

c) Spin yönlendirmeleri ile sönümleme; stabil nitroksit radikaller güçlü floresans sönümleyicileri olarak bilinirler. Sönümlemedeki temel mekanizmaları elektron transferidir ve gerçekleşmesi sönümleyicilerin floresans boyaya yakınlığını gerektirir. Ancak bu durumda florofoz daima bir elektron donörü olarak hareket eder. Böyle bir

sönümlenme etkisi uzun süredir bilinmektedir (Blough ve Simpson 1988). Nitroksit radikallerin algılama teknolojilerinde uygulamaları hala çok nadirdir. Nitroksit grubunun boyutu yaygın floresans boyalardan daha küçük olduğundan ve toplam “açık-kapalı” sönümlenme etkisinden dolayı bazı avantajlar sunarlar. Buna ilaveten yakınlığa bağlı algılama için, ortamın redoks potansiyellerinin değişimine bağlı olarak algılamanın ilginç bir olasılığını sunarlar (Blough ve Simpson 1988), çünkü nitroksidin indirgenmesi onun sönümlenme yeteneğini ortadan kaldırır. Bu özelliğe bağlı olarak askorbik asidin belirlenmesi için bir metot sağlar (Lozinsky vd 1999).

1.4.3. Molekül içi yük transferi (ICT)

Molekül içi yük transferi de (ICT, Intramolecular Charge Transfer) prensipte bir elektron transferidir. Bu prosesin farkı; yüksek seviyede elektronik konjugasyonlu sistemler arasında veya aynı elektronik sistemde olması ve kendi karakteristik özelliğine sahip olmasıdır. Bu reaksiyon ile kazanılan elektronik haller “charge-seperated” değildir, “charge-polarized” hallerdir. Aynı bir minimal enerji ile lokalize olmuşlardır.

PET ve ICT, absorpsiyon ve emisyon spektrumları ile kolaylıkla ayırt edilebilir. PET’de spektral kaymalar olmaksızın güçlü sönümlenme olur. Bunun aksine ICT sıklıkla floresanstır fakat şiddetlerinde farklılıklar gösterirler. Buna ilaveten, uyarılma ve emisyon spektrumları çevreye bağlı olarak önemli kaymalar gösterebilir.

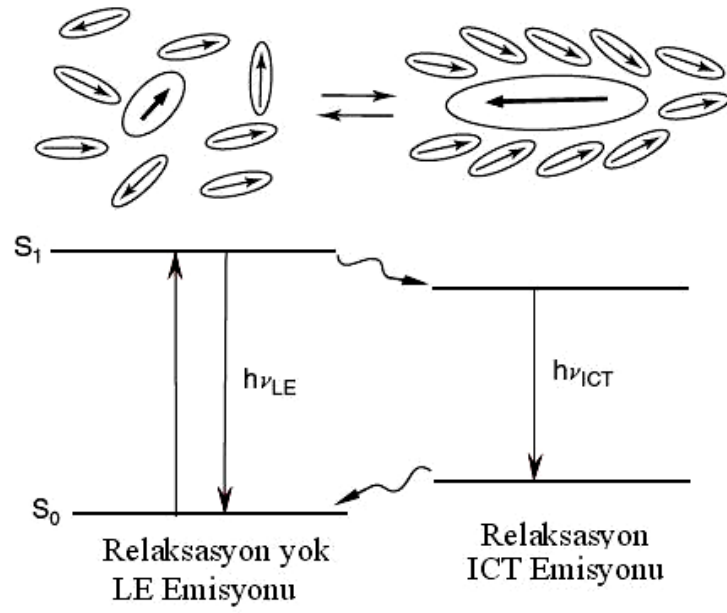
Yaygın olarak, ICT bir elektron veren grup (sıklıkla bir dialkilamino grubu) ve bir elektron çeken grup (sıklıkla karbonil) içeren organik boyalarda gözlenir. Eğer bu gruplar bir molekülün karşısına yerleşirse elektronik polarizasyona neden olur. Uyarılmış halde güçlü bir donör ve güçlü bir akseptör olduğu için elektronik polarizasyon uyarılmış halde önemli derecede artabilir. Oluşturulan büyük dipol moment önemli kaymalar ile sonuçlanan ortamın dipollerini etkiler.

Burada ICT’nin gerçekleşmesi birçok olasılığı da sunar. Ancak bu etkinin uygulaması PET’inki kadar geniş olamaz ve sadece organik boyalar (hepsi değil) etkili bir ICT emisyonu oluşturabilir. Ayrıca organik boyalar, ICT ile algılama amaçlı floresans sinyali oluşturmada kullanılabilir. Bunlar:

1. Bir katyon ile iyon şelatlaşma grubunun etkileşimi ile olan proses iyi tanımlanmıştır (Valeur 2002). Bir elektron donör grup bir iyon şelatlaşma grubuna bağlandığında katyon bu grubun elektron verici karakterini azaltır. Konjugasyonun azalması sonucu absorpsiyon spektrumunda maviye kayma olur, bununla birlikte molar absorbansta bir artış olur. Bunun aksine bir katyon akseptör grubu ile etkileştiğinde bu grubun elektron çekici karakterini artırır. Absorpsiyon spektrumu böylece kırmızıya kayar ve molar absorbans artar. Floresans spektrumu prensipte absorpsiyon spektrumları ile aynı yönde kayar. Bir anyon zıt etki gösterir. Son zamanlarda yapılan bir çalışmaya göre, ICT reaksiyonu gösteren bir boya, florür sensörü olarak verilmiştir (Yuan vd 2007). Florür bir akseptör grubuna bağlanır ve emisyonu 500'den 380 nm'ye kaydırır.

Uyarılmış hal yük transferi donör yerini güçlü bir şekilde pozitif yüklü yapar. Eğer bir katyon bu yere bağlanırsa, güçlü bir elektriksel (Coulombic) itme onu ayırır. Eğer bu emisyonun daha hızlı olursa floresans spektrumunda bağlanma gözlenmeyecektir. Bu nedenle katyon bağlanma yerinin akseptör grubuna yakın olması uyarılmış halde bağlanmanın daha güçlü olmasına neden olur. Aynı durum anyon tanınması için donör bağlanma yerleri için de geçerlidir. Crown eterler, cryptandlar, coronandlar ve calix[4]arenler gibi çeşitli şelatlaşma grupları, iyonları tanıma birimleri olarak önerilmişlerdir (de Silva vd 1997, Valeur ve Leray 2000). Elektron donör veya akseptör grupları bu yapılarda birleştirilebilirler.

2. Dinamik değişkenler ile ICT emisyonunun eşlemesi. ICT halleri çevredeki molekül ve atom gruplarının dinamikleri ile stabilize ve modüle edilebilir. ICT güçlü bir dipol momente sahiptir ve çevreleyen dipoller ile güçlü etkileşimlerin yokluğunda onun enerjisi lokal olarak uyarılmış halden (LE, Local Excited) daha yüksek olabilir. Böylece LE emisyonu daha kısa dalga boylarında emisyon anında güçlü dipol etkileşimlerin yokluğunda veya dipol rotasyonlar ile oluşturulamayan düşük polar veya yüksek viskoz ortamlarda gözlenecektir (Şekil 1.16.).



Şekil 1.16. LE ve ICT hallerinin enerjilerine moleküler relaksasyonların etkisini gösteren basitleştirilmiş enerji diyagramı. (ICT halleri polar ortamda çevresindeki dipollerin yönlenmeleri ile son derece stabilize olabilir, bu da floresans spektrumunda daha düşük enerjilere (daha yüksek dalga boylarına) kaymalara neden olur)

3. ICT emisyonunun çevre duyarlılığının artışı. ICT enerji seviyesinin pozisyonu çözen polaritesinin belirlediği büyük bir etki olan dipol-dipol etkileşimlerinin şiddetine son derece bağlıdır. Bu özelliğin araştırılması non-iyonik hedeflerin saptanması için algılama özelliklerinin artırılmasına izin verir. Eğer hedef nötral bir bileşik ise onun bağlanması boyanın çevresindeki lokal polariteyi etkileyebilir. Eğer deneme suda yapılırsa kolaylıkla yapılabilir. Çünkü su farklı analitlerin algılanması için sıkça kullanılan bir ortamdır. Su sadece yüksek polariteli bir sıvı değildir, ayrıca çok hızlı (yaklaşık 1 ps) bir dielektrik relaksasyon ortamıdır. Algılama için suda, farklı eşleşme prosesleri kullanılabilir, böylece konformasyonel değişim sağlanır.
4. Molekül içi yük transfer (ICT) hallerinin sönümlenmesi. Molekül içi yük transferi uyarılmış halleri, güçlü elektron verici ve elektron alıcı gruplara sahip floroforlar için karakteristiktir ve onların ICT emisyonunun sönümlenmesi polar ortamlarda ve özellikle suda sıklıkla gözlenebilir (Bhattacharyya ve Chowdhury

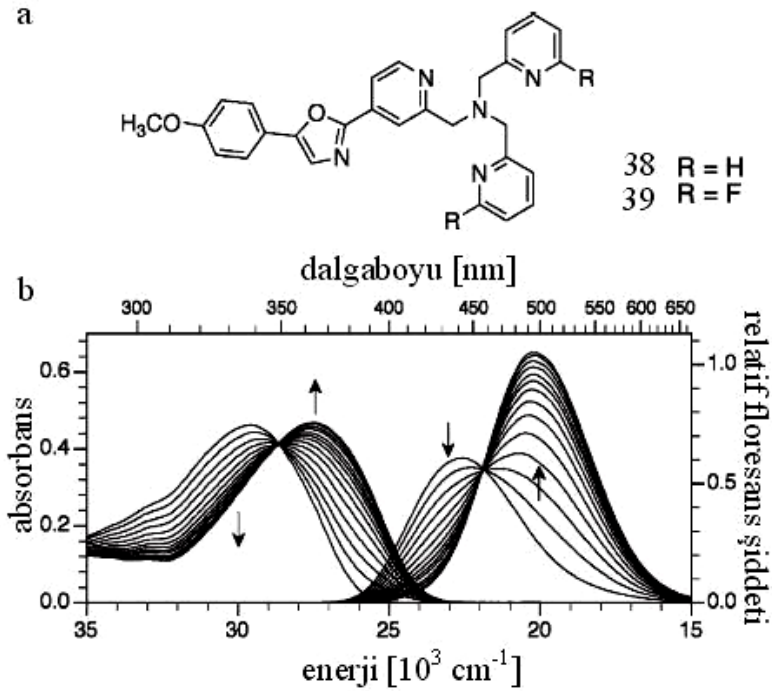
1993, Yatsushashi vd 1998). Düşük bir polar çevrede boyanın geçişi gibi farklı faktörler, bu sistemlerde floresans artışına neden olabilir.

5. ICT emisyonu gösteren boyalar içinde elektronik konjugasyonun modülasyonu. Bu elektron-donör ve akseptörleri arasındaki düzlemselliğin değişimi ile başarılabilir. Çünkü düzlemsel yapı en iyi π - π elektronik eşleşmesine (coupling) neden olur. Lokalize olmuş ICT emisyonunun görünmesi ile düzlemselliğin böyle dağılımı birçok sistemde iyi çalışır ve uygun haller bükülmüş (twisted) molekül içi yük transfer (TICT) halleri özel ismi ile kabul edilir (Grabowski vd 2003). Düzlemsellik boyanın ve sensör cevabı oluşturmak için birçok olasılıklar sunan değişik konfigürasyonların kovalent modifikasyonu ile modüle edilebilir. TICT hali için “açma-kapama” algılamada kullanılabilir.

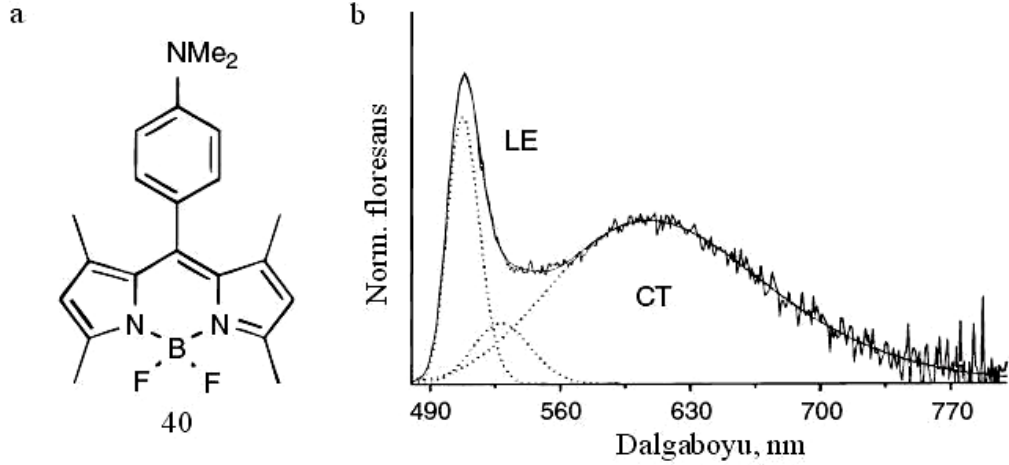
ICT mekanizmasının algılamada etkili kullanımının yukarıda açıklanan genel prensipleri yeni jenerasyon bir Zn^{+2} iyon sensörü dizaynının son derece başarılı bir örneği için gösterilmiştir (Sumalekshmy vd 2007). Aşağıda gösterilen iki bileşikten biri (Şekil 1.17) iki hidrojen atomunu **(38)** içerir, diğeri ise florür atomları ile sübstütiye **(39)** olmuştur. Bu bileşikler, çinko iyonları bağlandığında absorpsiyon ve floresans spektrumlarında güçlü kaymalar oluştururlar. Bileşik **(39)** 1:1 ligand- Zn^{2+} bağlanma modu gösterir ve $K_d = 2,4 \mu M$ disosiyasyon sabitini verir. Bu bileşik son derece asimetriktir ki bu da uyarılda ICT'nin bir artışına izin verir. Uyarılmış halde de güçlü bir dipol moment oluşturur. Bu konfigürasyonda, metal iyonu donör bağlanma yerinden ziyade akseptöre bağlanır, böylece iyon bağlanması uyarılmış halin yük transfer karakterini azaltmaz, artırır. Bu spektrumda daha uzun dalga boyuna kaymalara neden olur. Polar bir ortamda yaygın olarak gözlenen sönümlenmenin yerine böyle bir artış parlaklığı da artırır. Bu Zn^{+2} -bağlanma halini emisyonunda daha şiddetli yapar ve bu da oransal ölçümleri çok elverişli yapar. Bu örnek genel prensiplerin çalıştığını ve yük hedeflerinin seçici algılanması için şelatlaşma yerleri ile modifiye edilmiş donör-akseptör floroforlarının geniş bir serisine uygulanabilirliğini göstermiştir.

LE'den ICT emisyonuna geçiş daima yeni bir bandın oluşumu olarak gözlenmez. Buarada bazı aromatik boyalarda ICT bandı iki lokalize hal arasında geçiş olarak, bu uyarılmış hal reaksiyonunu göstererek açıkça ayrılır (El-Kemary

ve Rettig 2003, Rurack 2001, Yoshihara vd 2003). Bu, güçlü elektron-donör ve elektron-akseptör sübstütientlere sahip aromatik boyalarda görülebilir. Bu boyaların iki-band emisyonu oluşturma yeteneği oransal (ratiometric) habercilerin (reporter) dizaynı için son derece değerli bir özelliktir. BODIPY boyasının dimetilamino analogu iyi çözümlenebilir LE ve ICT emisyonları gösteren bir örnek olabilir (Şekil 1.18). Bu bileşiğin ikili emisyonu kuantum verimi düşük olmasına rağmen iyi çözümlenmiştir. Dimetilamino grubunun azacrown'a sübstütisyonu, onu iyon sensörüne dönüştürür. Katyonun crown'un azot donör atomu ile koordinasyonu yük-transfer prosesini gösterir, katyona bağlı LE emisyonunun artışına yol açar (Kollmannsberger vd 1998).



Şekil 1.17. Çinko iyonu için ICT bazlı sensör. (a) Temel sensör molekülü (**38**) ve onun florlanmış türevi (**39**). (b) Metanolde mikromolar konsantrasyon aralığında çinko iyonu ile bileşik (**39**)'un titrasyonuna ait absorpsiyon (sol) ve emisyon (sağ) spektrumları. Çinko iyonlarının eklenmesi absorpsiyon bandında 338'den 362 nm'ye kayma ile ve floresans spektrumunda 441'den 497 nm'ye kayma ile sonuçlanır. Kuantum verimleri %35'den %71'e artar



Şekil 1.18. ICT'ye dayalı bir iyon sensör. (a) Dimetilamino süstitüe olmuş bor-dipiriromethen boya. (b) Dietil eterdeki floresans spektrumu ve LE ve CT (ICT) deki ters evrişimi (deconvolution)

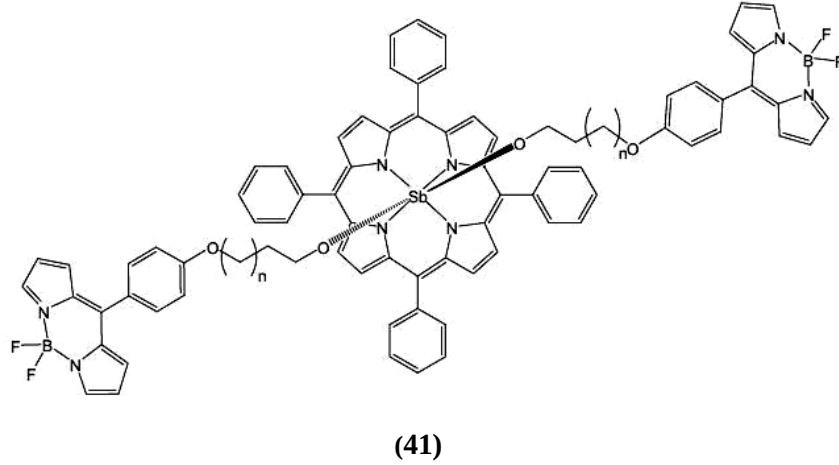
1.5. Enerji Transfer Kasetleri

1.5.1. Boşluk yoluyla enerji transfer kasetleri

Bir enerji transfer kaseti aynı moleküle bağlanmış iki veya daha fazla floresans birimden oluşur. Bunun nedeni bu birimlerden birinin donör olarak diğerinin ise akseptör olarak hareket etmesidir. Donör ışığı absorplar ve bu enerjiyi ışığı daha uzun dalga boyunda yayan akseptöre aktarır. Enerji akseptöre boşluk vasıtasıyla veya bağ vasıtasıyla transfer edilebilir. Boşluk yoluyla enerji transferinin verimi donör emisyonu ile akseptör absorbandsının spektral örtüşmesine, donör ve akseptör arasındaki mesafeye, donör ve akseptörün relatif yönlenmesine ve diğer uyarma modlarının etkisine (donörün emisyonu, ışımasız prosesler vb.) bağlıdır. Floresans şiddetlerinden dolayı BODIPY'ler yeni enerji transfer kasetlerinin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadırlar.

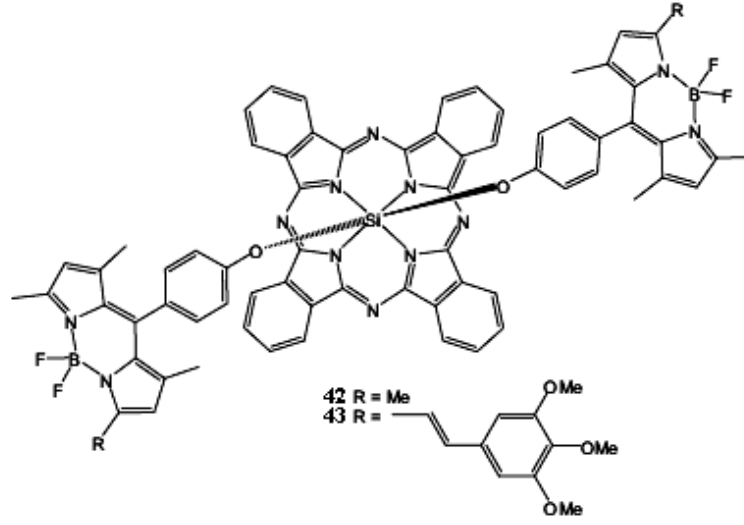
BODIPY ve porfirin birimlerini içeren enerji transfer kasetleri bağ yoluyla enerji transfer prosesleri ve sonraki uygulamalarında moleküler teller olarak son derece ilgi çekmektedirler. Porfirinik birimler içeren boşluk yoluyla enerji transferi daha az araştırılmıştır. Basit bir 8-(4-hidroksifenil)-BODIPY, boşluk yoluyla enerji transfer kaseti oluşturmak için bir alkil zinciri vasıtasıyla bir antimonil tetra-fenilporfirin

(Sb(TPP)) ile koordine edilir. Enerji transferinin verimi %13-40 arasında değişir. Alkil zincirinin uzaması ile verimin azaldığı bulunmuştur. BODIPY donör olarak hareket etmektedir ve bu yüzden BODIPY enerjisinin verilmesi ile uyarılmış halinin sönümlenmediği bulunmuştur (Şekil 1.19) (Shiragami vd 2005).



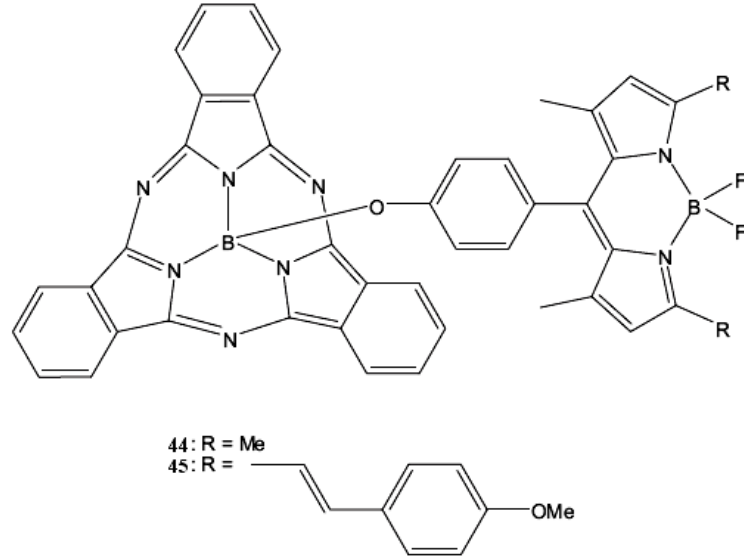
Şekil 1.19. Antimonil-porfirin-BODIPY dizisi

Silikon ftalosiyenin bazı benzer bir bileşik birbiri ile yarışan bir enerji ve elektron transferi göstermektedir. BODIPY absorpsiyonu maksimum olduğunda antimonil-porfirin-BODIPY dizisinde olduğu gibi **(41)**, emisyon ftalosiyenin çekirdeğinden **(42)** (Şekil 1.20) gözlenir. Ftalosiyenin emisyonu, bileşik ftalosiyenin çekirdeği dalga boyunda uyarıldığında da gözlenir. Ancak, bir styril-BODIPY aynı yolla silikon merkeze bağlandığında **(43)**, farklı enerji transfer davranışı gözlenmiştir. Styril-BODIPY absorpsiyon dalga boyunda uyarıldığında, çok zayıf emisyon BODIPY ve ftalosiyaninden gözlenir. Bu enerji transferinin, uyarılmış BODIPY'den ftalosiyanine olduğunu gösterir, fakat bileşik **(43)**'de emisyon, büyük olasılıkla bir elektron transfer prosesi ile büyük ölçüde sönümlenmektedir. Ftalosiyenin floresansı da, ftalosiyenin uyarılma dalgaboyunda (673 nm) molekül uyarıldığında çok zayıftır. Bu zayıf floresans da aynı elektron transfer prosesinden dolayı olur, çünkü enerji transferi ftalosiyaninden styril-BODIPY çekirdeğine, enerji bakımından uygun değildir. Bu elektron transfer prosesinin, ftalosiyenin uyarıldığında non-styril-BODIPY analogu için kapatıldığını (switched off) gösterir, fakat styril-BODIPY analogu için açılır (switched on) (Liu vd 2009).



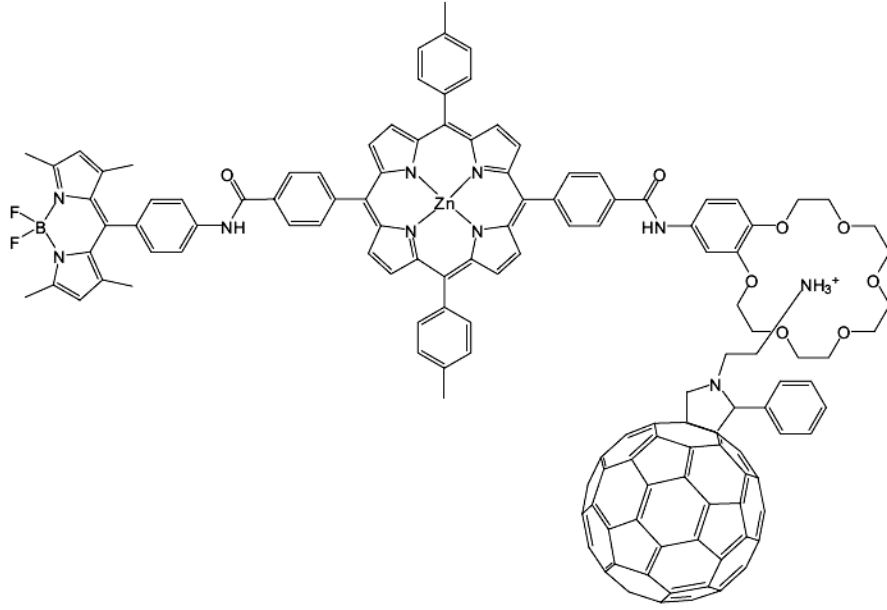
Şekil 1.20. Di-BODIPY-ftalosiyenin dizisi

BODIPY'ye enerji transferi, kullanılan ve florofora bağlanan her iki BODIPY'nin dikkatli seçimi vasıtasıyla başarılabilir. Silikon-ftalosiyaninden BODIPY'ye enerji transferi enerjice uygun değildir. Bunun nedeni BODIPY'nin daha yüksek enerjili LUMO'suna bir elektron yükseltmemeyen silikon ftalosiyanın tarafından daha düşük enerjili ışık absorpsiyonudur. Fakat bir subftalosiyanın ve bir di-styryl-BODIPY kullanılarak BODIPY'ye enerji transferi gerçekleştirilebilir. Bileşik **(44)** (Şekil 1.21) için, BODIPY'ye sadece metil gruplarının bağlı olduğu, 470 nm'de uyarıldığında enerji transferi bor-subftalosiyanine olur ve 570 nm'de emisyon gözlenir. Ancak di-styryl-BODIPY **(45)** kullanıldığında, 515 nm'de subftalosiyanınin uyarılması, BODIPY' ye enerji transferine neden olur ve 653 nm'de emisyon gözlenir. Enerji transferi kuantum verimi her iki proses için %98 olarak hesaplanmıştır (Liu vd 2008).



Şekil 1.21. BODIPY-subfitalosiyanın dizileri

Boşluk yoluyla enerji transferi yine bir BODIPY-çinko porfirin-fenantrolin ve bir *N*-unsübtütiye imidazol- H_2 -porfirin-fenantrolin sistemi arasında gösterilmiştir. Porfirine eklenen imidazol, çinko porfirin-fenantrolin birimine imidazol serbest azotu ve çinko(II) merkezi arasındaki koordinatif bağ olarak bilinen, fenantrolinin iki azotu ve imidazol NH arasındaki hidrojen bağı ile çinko porfirin-fenantrolin birimine bağlanır (Paul vd 2002, Koepf vd 2005). İki birim arasındaki kovalent bağ eksikliğine rağmen, hala BODIPY floroforundan H_2 -porfirine enerji transferi %80'lik net verim ile olur. Çinko-porfirin-imidazol kompleksinden H_2 -porfirine enerji transferi %85'lik bir verim ile olur. Enerji ve elektron transferinin, sırasıyla bir BODIPY-çinko-porfirin-crown eterden bir fulleropirolidine olduğu gösterilmiştir (Maligaspe vd 2009). Bu üçlüde **(46)** (Şekil 1.22) enerji transferi BODIPY' den çinko porfirine olur, bunu çinko porfirin' den fulleren birimine elektron transferi takip eder. 495 nm'den uyarıldığında (BODIPY uyarımı), hem BODIPY, hem de çinko porfirinden emisyon gözlenir. BODIPY çekirdeğinin emisyonu yaklaşık %97'lik bir verim ile çinko porfirine olan enerji transferi sonucu kısmen sönümlenir. Fulleren ile koordine olan bu üçlü yapının siklik voltagramında çinko porfirinin küçük bir anodik kayması serbest üçlü ile karşılaştırıldığında, çinko porfirin ve fulleren birimi arasındaki etkileşimleri işaret eder.

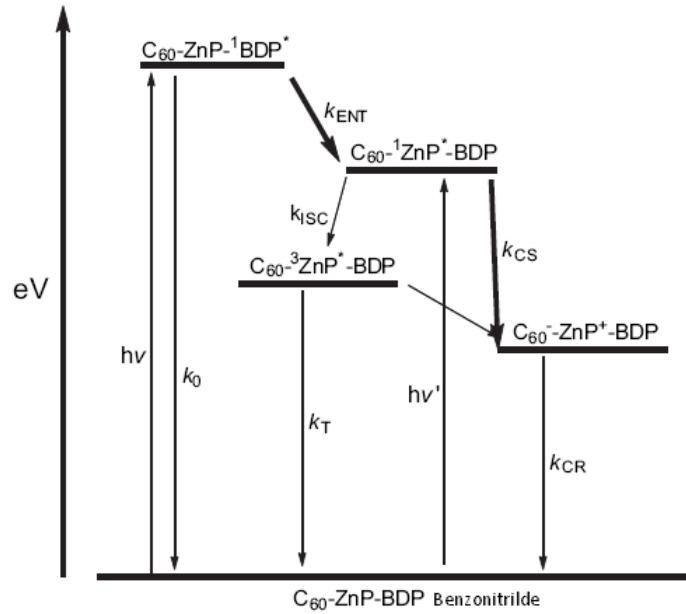


(46)

Şekil 1.22. BODIPY-porfirin-fulleren dizisi

Bu üçlü sistemi içeren çeşitli prosesleri gösteren bir enerji diyagramı yapılmıştır (Şekil 1.23). Görüldüğü gibi başlangıç basamağı BODIPY'nin uyarılmasını içerir, bunu çinko porfirine enerji transferi izler veya bu basamak direkt olarak çinko porfirinin uyarılması ile geçilebilir. Bunu mono-katyonik çinko porfirin ve mono-anyonik fulleren vermek için yük ayırımı takip eder, daha sonra ise temel haldeki bileşiği tekrar vermek için yük rekombinasyonu olur. Singlet uyarılmış haldeki çinko porfirinin küçük bir miktarı, yük rekombinasyonundan önce, yükü ayrılmış türler vermek için hem fosforesansa veya yük ayırımına uğrayabilen triplet uyarılmış çinko porfirin vermek için sistemler arası geçişe uğrar.

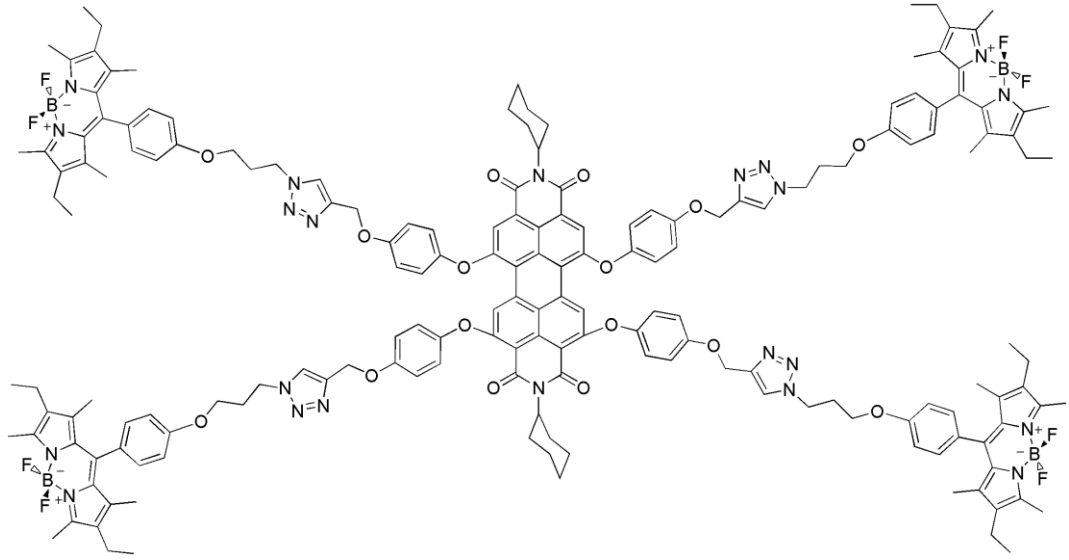
Amid'e bağlayıcılar ile bağlanmış bir, iki veya dört BODIPY'den (çinko-porfirinin her fenil halkasına bir tane bağlı) oluşan bileşiklerin benzer bir serisi hazırlanmıştır (Maligaspe vd 2010). İki BODIPY dizisi olduğunda, iki donör birimi trans-konfigürasyonunda bağlanır. Bir imidazol biriminin ucundaki bir fullerene daha sonra elektron transferi olması amacıyla çinko merkez ile (etkin şekilde kare-piramidal çinko merkezi oluşturmak için) koordine olur. Çok sayıda BODIPY birimi BODIPY'ye tekabül eden absorpsiyon pikini arttırır, anten etkisi etkin şekilde artar.



Şekil 1.23. Fulleren birimi ile koordine olan BODIPY-çinkoporfirin-crown eter dizisinin (46) farklı fotokimyasal proseslerini gösteren enerji seviye diyagramı (ana prosesler koyu oklar ile çizilmiştir)

Benzer bir BODIPY-fulleren boyası, yük rekombinasyonu ile triplet hal oluşturmak için gösterilmiştir (Ziessel vd 2009). Bu düzenlemede, singlet-singlet enerji transferi BODIPY'den fulleren birimine çok hızlı gerçekleşir. Fulleren triplet hal sistemler arası geçiş ile daha sonra oluşturulur. Fulleren uzun bir triplet lifetime'a sahip olduğu için, triplet-triplet enerji transferi daha yüksek termodinamik pozisyonuna rağmen fullerenden BODIPY'ye olur. Bu BODIPY için triplet veriminin artışına neden olur. Bu boyadaki enerji transferinin oranı kullanılan çözgen sistemine son derece duyarlıdır. Polar bir çözgünde BODIPY'den fulleren yüzeyine elektron transferi daha hızlı olur ve yük-transfer hali daha uzun ömürlüdür.

Akkaya (2010) tarafından BODIPY bazlı dört donör kısım ve çekirdekte akseptör olarak bir perilendiimid grup içeren dendritik ışık hasat edici sistem (47) rapor edilmiştir. Bir perilendiimid çekirdeğine BODIPY'lerin click kimyası kullanılarak bağlanması sonucu etkin enerji transferi gerçekleştirilmiştir. Bu bakır(I) katalizli reaksiyon bir perilendiimid çekirdeğine dört veya altı BODIPY'yi bağlamak için kullanılmıştır. BODIPY'lerden perilendiimid'e enerji transferi gözlenir (Şekil 1.24) (Bozdemir vd 2010, Yılmaz vd 2006).

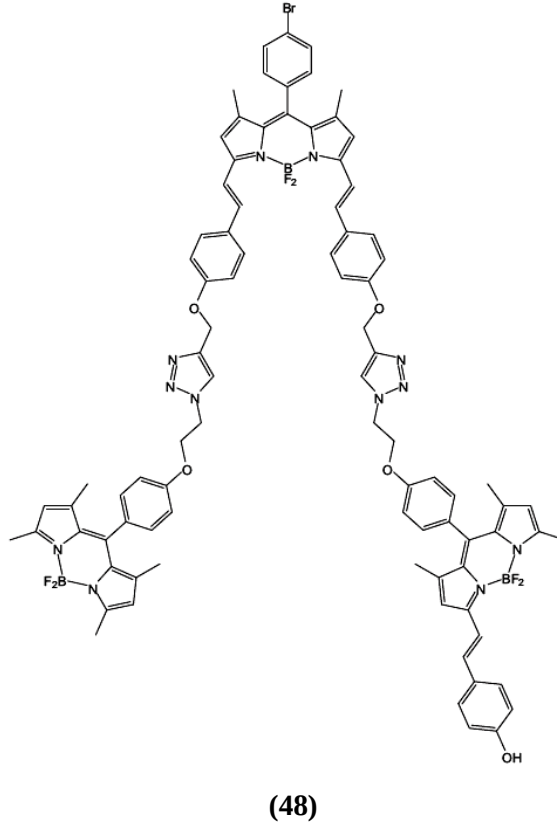


(47)

Şekil 1.24. Tetra-BODIPY-perilendiimid dizisi

526 nm’de (absorpsiyon dalga boyu) BODIPY’nin molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) ve perilen bisimid’in 582 nm’de (absorpsiyon dalga boyu) molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) sırasıyla 240 000 ve 45 000 $M^{-1}cm^{-1}$ ’dir. Dört BODIPY birimi akseptör olarak bu yüksek uyarılma katsayısı değerine neden olur. 526 nm’de BODIPY çekirdeğinden floresan emisyonu gözlenmez ve bu etkili enerji transfer verimini gösterir. Tetra-BODIPY-perilendiimid’in absorpsiyon spektrumu BODIPY ve perilendiimid’in absorpsiyonunu gösterirken, emisyon spektrumu sadece perilendiimid çekirdeğinin emisyonunu gösterir ki bu etkili enerji transferini işaret eder (%90). Perilendiimid çekirdeğinin emisyonu BODIPY çekirdeğinin maksimum absorpsiyon dalgaboyunda (526 nm) (perilendiimid çekirdeğinin absorpsiyon maksimum dalga boyundaki (588 nm) uyarma ile karşılaştırılır) uyarıldığında bir anten etkisine işaret eder. Benzer bir etki heksakis-BODIPY-perilendiimid için de gözlenir. İlave BODIPY birimlerinden dolayı, bu birimlerin absorpsiyon piki daha şiddetlidir. İki ilave BODIPY birimi eklendiğinde enerji transferinde ihmal edilebilir bir artış olur, buda BODIPY’lerin etkili enerji transfer materyalleri olduğu teorisini destekler.

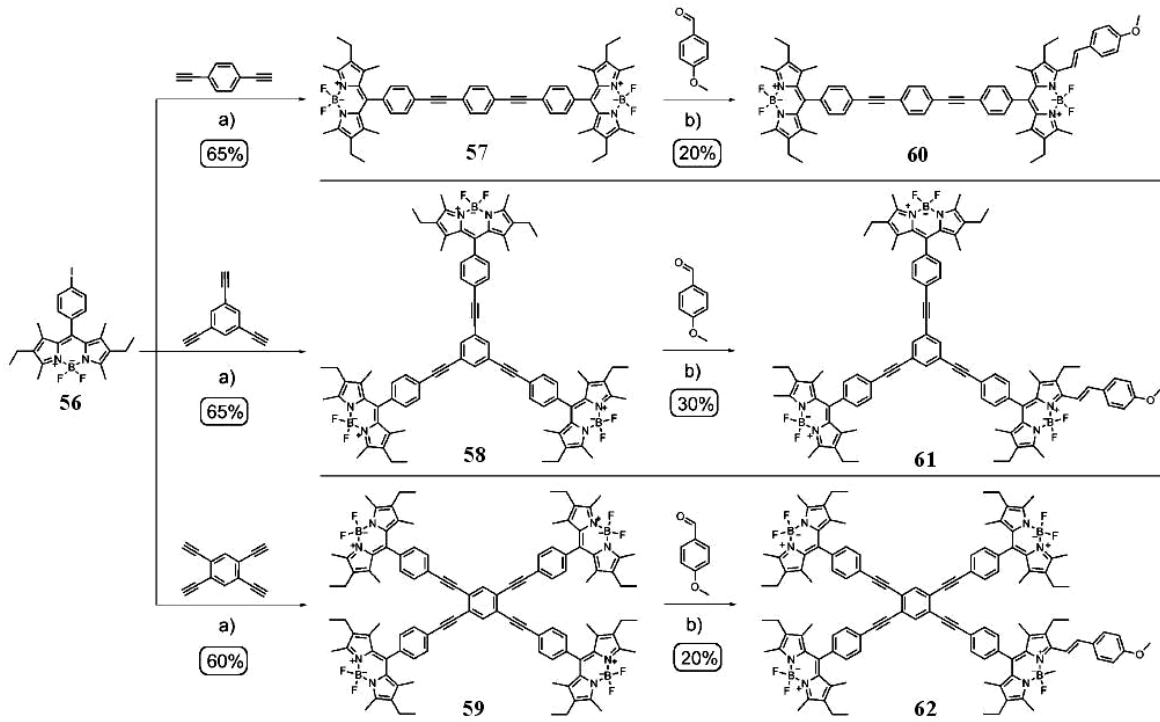
Üç farklı BODIPY bir enerji transfer dizisinde birleştirmek için de click kimyası kullanılabilir **(48)** (Şekil 1.25) (Zhang vd 2008).



Şekil 1.25. Tri-BODIPY-dizisi

Bu dizide, iki BODIPY kolu merkez BODIPY akseptörü için donör olarak hareket eder. Merkez BODIPY'deki stilil birimleri bu birimin absorpsiyon ve emisyon dalga boylarında kırmızıya kayma etkisine sahiptir. 501 nm'de (tetra-metil-BODIPY kolu) ve 502 nm'de (mono-stiril BODIPY kolu) uyarıldığında, 662 nm'de emisyon gözlenir (merkezi di-stiril BODIPY). Bu emisyon, merkezi BODIPY direkt olarak uyarıldığında da gözlenir. İki BODIPY kolunda enerji transferinin verimi her durumda %99 olarak hesaplanmıştır.

Akkaya (2010) tarafından sentezlenen BODIPY boyaların enerji transfer kasetlerine kolay dönüşümleri bildirilmiştir. Burada sentezlenen BODIPY bileşikleri tek basamakta enerji transferi yapabilen bileşiklere dönüştürülmüşlerdir. Bu amaçla yapıdaki BODIPY bileşiklerinin birinde Knoevenagel tipi bir reaksiyon ile konjugasyon uzatılarak absorpsiyon ve emisyon bandlarının ICT ile kırmızıya kaymaları sağlanmıştır. Böylece iki farklı boya içeren bu bileşikte etkili bir enerji transferi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.26) (Bozdemir vd 2010).

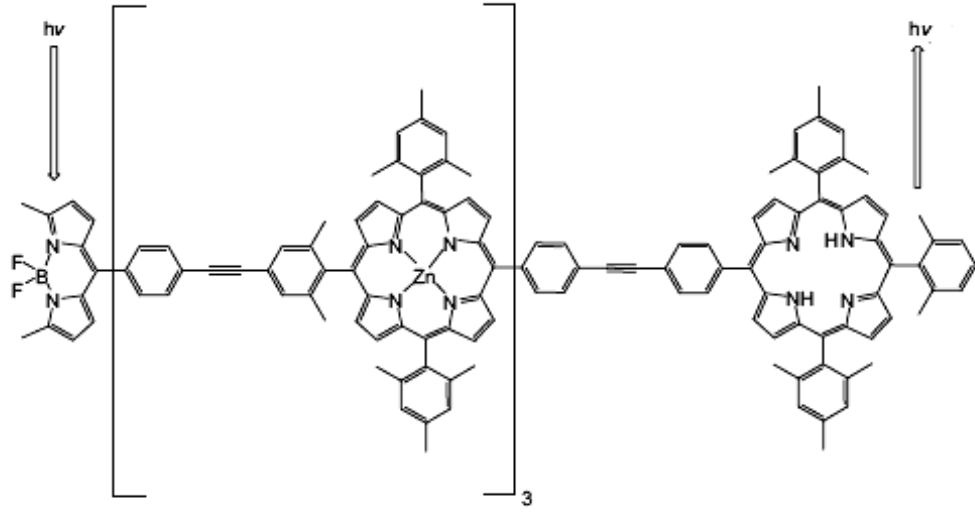


Şekil 1.26. Akkaya (2010) tarafından sentezlenen multikromoforik BODIPY boyalar ve enerji transfer kasetlerine kolay dönüşümleri. **a)** $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, CuI , THF/toluen/trietilamin, 80°C , 20 dak. Sonra oda sıcaklığı, 1 gün. **b)** Asetik asit, piperidin/benzen, reflaks

1.5.2. Bağ yoluyla enerji transfer kasetleri

Förster enerji transferi, boşluk yoluyla enerji transferinin birincil mekanizmasıdır. Bu esas olarak donör floresansı ve akseptör absorbandsının spektral örtüşmesi ile gerçekleştirilir. Ancak eğer donör ve akseptör, çoklu bağların konjuge bir sistemi ile bağlanırsa, enerji bağ yoluyla transfer olur. Tüm molekül bir florofor olarak hareket edecektir. Enerji transferinin bu modu, boşluk yoluyla enerji transferindeki gibi aynı kuralları takip etmez. İyi spektral örtüşmeye gerek yoktur.

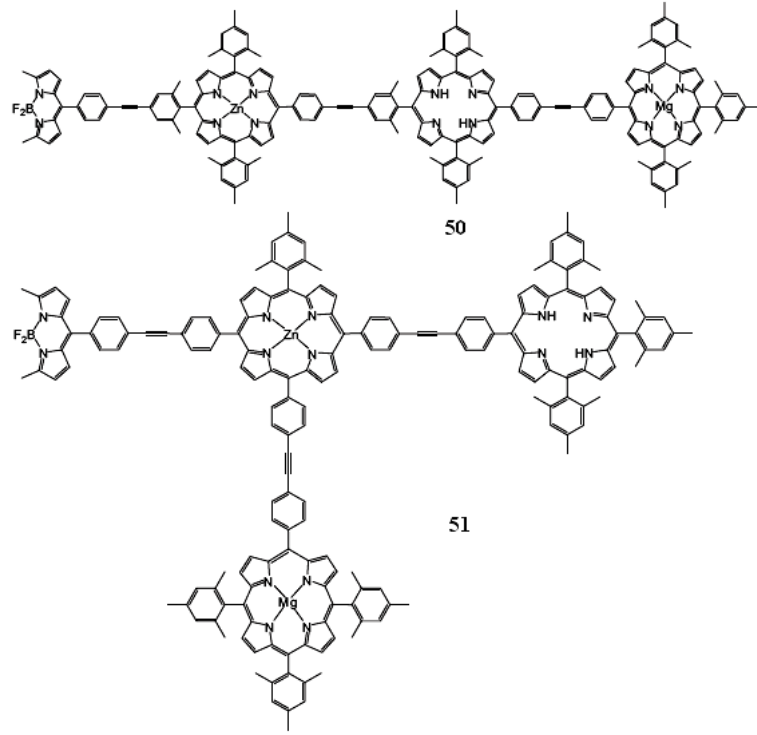
Lindsey, donör birimleri olarak BODIPY'leri içeren bağ vasıtasıyla enerji transferinin verimini içeren ilk çalışmaları yapmıştır (Holten vd 2002). Bağ yoluyla enerji transferini etkileyen esas faktörler; sterik etkileşim, HOMO ve LUMO'nun karakteristikleri, donör ve akseptör arasındaki bağlayıcının tipi ve bağlanma yeri olduğu önerilmektedir. Konjuge sistem boyunca olan enerji transferinden dolayı, bağ yoluyla enerji transfer sistemleri moleküler teller olarak tanımlanırlar. Çeşitli BODIPY-porfirin bağ yoluyla enerji transfer kasetleri, enerji-transfer özelliklerini araştırmak için sentezlenmiştir. (49) nolu bileşikteki multi porfirin dizisi lineer bir moleküler tel için örnektir (Şekil 1.27) (Wagner ve Lindsey 1994). Önceki örneklerde olduğu gibi, BODIPY donör bileşendir, serbest porfirin ise akseptör bileşendir. Donör ve akseptör arasında mesafe olmasına rağmen (bu durumda 90 Å) etkili enerji transferi hala olur (%76). Bu örnek uç porfirinin akseptör bileşen olduğu bağ yoluyla enerji transferinin olduğu bir örnektir.



(49)

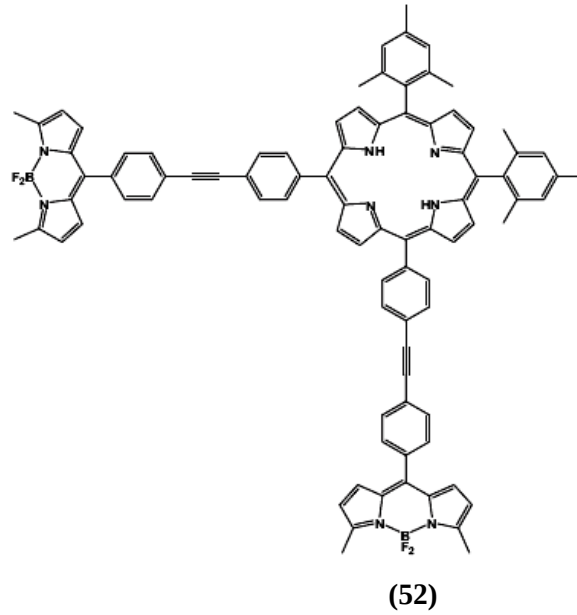
Şekil 1.27. BODIPY-tetraporfirin dizisi

Yükseltgen veya indirgen ikincil bir magnezyum porfirin (**50, 51**) ile floresans açma/kapama (on/off) gösteren moleküler optoelektronik lineer ve T kapılar sentezlenmiştir (Şekil 1.28) (Wagner vd 1996). Magnezyum merkezi +2 olduğunda, BODIPY donöründen bağ yoluyla enerji transferi ile serbest porfirinde emisyon olur. Yükseltgenme veya indirgenme olduğunda floresans molekül içi yük transferi ile (ICT) sönümlenir. Bu bileşiklerdeki enerji transferi de %80 üzerindeki değerler ile son derece etkilidir.

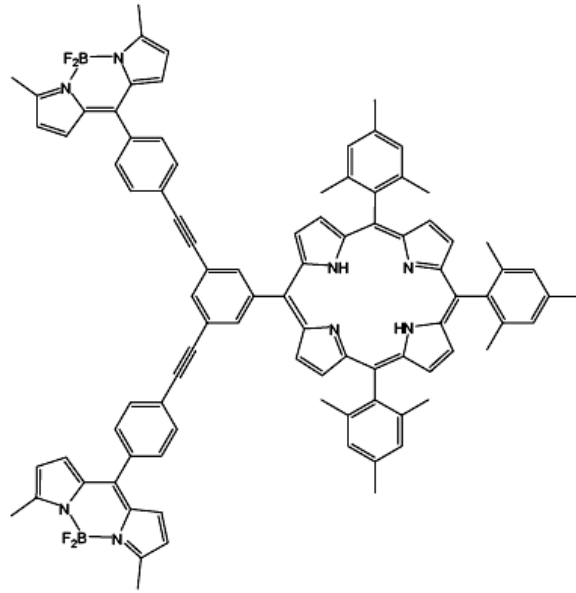


Şekil 1.28. Multi BODIPY-porfirin dizileri

Multi BODIPY-porfirin dizileri de, BODIPY birimlerinin anten etkisini arttırmak için sentezlenmiştir (Li vd 1998). Multi-BODIPY-perilendiimid dizilerinde görüldüğü gibi, BODIPY birimlerinin sayısının artışıyla enerji transfer verimine küçük bir etki yapar, fakat BODIPY uyarma dalga boyunda bileşik tarafından ışığın absorpsiyonunun miktarını artırır.



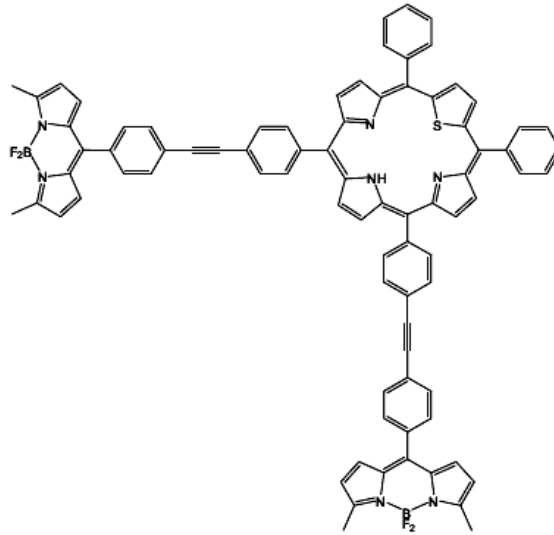
Şekil 1.29. Di-BODIPY-porfirin dizisi



(53)

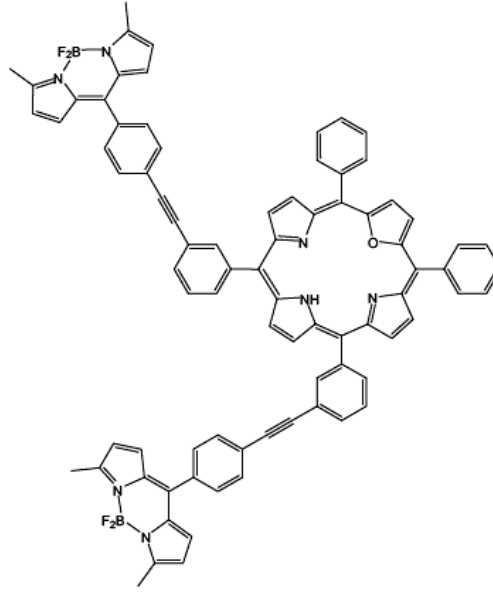
Şekil 1.30. Aynı fenil halkasına bağlı di-BODIPY-porfirin dizisi

Mono- ve di-BODIPY dizilerinin enerji transfer verimi hemen hemen kantitatif iken, sekiz-BODIPY dizisi %80-90 arasında verim gösterir (Şekil 1.29, 1.30). Her durumda, BODIPY porfirine bir fenil etinil yoluyla bağlanır. Bileşiklerin bu serilerinde, serbest porfirine her fenil halkasına iki BODIPY birimi ile bağlanan sekiz BODIPY'den oluşan bileşik de, bileşik 53 ile aynı tarzda sentezlenir.



(54)

Şekil 1.31. Di-BODIPY-thiaporfirin dizisi

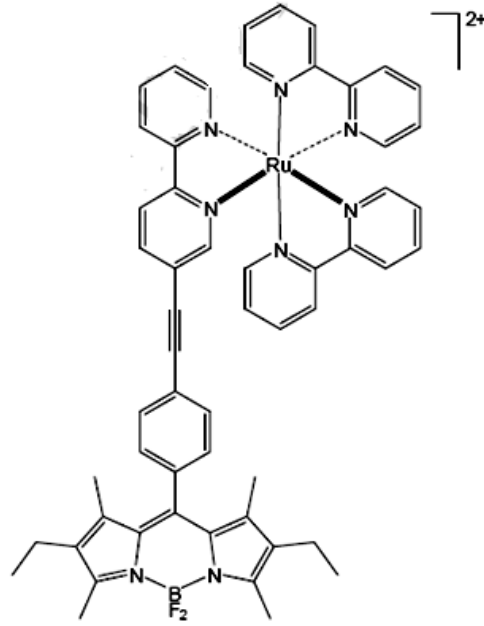


(55)

Şekil 1.32. Di-BODIPY-oxoporfirin dizisi

BODIPY donörleri ve 21-thia- veya 21-oxoporfirinden oluşan bağ yoluyla enerji transfer dizileri benzer biçimlerde sentezlenmiştir (Şekil 1.31, 1.32) (Kumaresan vd 2002, Kumaresan vd 2001). Bu porfirin analoglarının ikisinde de etkili enerji transferi gözlenmiştir. Bileşik 485 nm'den uyarıldığında porfirin emisyonu artmıştır. Rapor edilen bu enerji transferi dizileri ilginçtir, fakat direkt bir karşılaştırma zordur, çünkü her bileşik için BODIPY birimlerinin yönlendirmeleri farklıdır. BODIPY'den porfirine bu yüksek enerji transferi verimi fotoakım oluşumu için geliştirilmiştir (Lee vd 2010). Bu sistemde, bir BODIPY uç donördür ve bir çinko porfirin akseptör birimine bağlanmıştır. Bu donör akseptör sistemi daha sonra hem elektron akseptörü hem de donörü olarak hareket edebilen bir tri-osmiyum-fulleren birimi ile koordine edilmiştir. Diazabisiklooktan (DABCO), çinko porfirinlere aksiyel pozisyonlarından koordine olarak bu dizilerin bağlanmaları için kullanılırlar. Bu elektroda bağlandığında yüksek yüzey kaplamayı sağlar. Supramoleküler seri daha sonra bir elektrot olarak hareket eden indiyum-kalay okside (ITO) uygulanır, diğer elektrot ise platindir. Fotoakım oluşumu, uç BODIPY'nin uyarılması ile başlatılır, böylece enerji bağ yoluyla çinko porfirine transfer edilir. Sonra elektron transferi çinko porfirinden fullerene gerçekleşir ve fullerenden de ITO elektroda. Fotoakım oluşum verimi %29 olarak hesaplanmıştır. Bu seri de termal olarak ve elektrokimyasal olarak son derece stabil bulunmuştur.

Enerji transfer kasetlerinin oluşturulmasında porfirinlerin kullanışlı olduğu gösterilirken bu tip serilerin oluşturulabilmesinde bir limit de vardır. Metal komplekslerle bağlanan BODIPY'ler enerji ve elektron transfer dizileri olarak kullanılabilen bileşiklerin ilginç bir sınıfını oluştururlar. BODIPY'lerin çeşitli polipiridin kompleksleri hazırlanmış, enerji ve elektron transfer özellikleri araştırılmıştır. Bir veya iki BODIPY floroforundan bis- veya ter-piridin ligandlardan ve çeşitli bağlayıcı gruplardan oluşan bileşik **(56)**'nın analogları (Şekil 1.33) hazırlanmıştır (Ulrich ve Ziessel 2004, Ulrich ve Ziessel 2004, Ulrich ve Ziessel 2004, Goze vd 2003). Metal(II) polipiridin kompleksleri, şiddetleri ve metalden liganda uzun ömürlü yük transfer (MLCT, Metal Ligand Charged Transfer) emisyonundan dolayı seçilirler.



(56)

Şekil 1.33. BODIPY-bipiridil-rutenyum kompleksi

1.6 Amaç

Supramoleküler yapılarda etkili bir enerji transferinin gerçekleştirilebilmesi için moleküldeki tüm kromoforik grupların ışığı absorbe etmesi gerektiğinden bahsedilmişti. Ayrıca, donörün emisyonu absorbe edebilmesi için, ışığı absorbe eden akseptör gruplarının emisyon dalga boyu ile donörün absorbsiyon dalga boyunun birbirine yakın olması gerekmektedir. Bu amaçla, çinko iyonu varlığında kompleksleşmenin olabilmesi için sentezlenmesi düşünülen BODIPY türevleri bu özellikler düşünülerek seçilmiştir. Bu projenin amacı, HETTAP yaklaşımını kullanarak yeni metallo supramoleküler yapılar sentezlemektir. Bunun için sterik olarak engellenmiş fenantrolin BODIPY türevi sentezlenmiştir **(26)**. Burada sterik olarak korumadaki amaç kompleks oluşumu sırasında herhangi bir homoleptik oluşumun engellenmesidir. Böylece fenantrolin BODIPY türevi kendi kendine kompleks oluşturamayacaktır. Bunun yerine terpiridin BODIPY türevleri ile **((15), (17), (31))** heteroleptik bir kompleksleşme gerçekleşmesi amaçlanmıştır. Bu sayede BODIPY kromoforundan yararlanarak uyarılmış enerjinin donörden akseptöre transferini gerçekleştirerek yeni ışık hasat edici sistemler geliştirilmesi planlanmıştır. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, çeşitli spektroskopik yöntemlerden (NMR, Kütle, UV-visible, Floresans vb.) yararlanılmıştır. Yine metallosupramoleküler agregatların tayini ve enerji transfer özelliklerin araştırılmasında ^1H -NMR, Mass, UV-vis ve floresans ölçümlerinden yararlanılmıştır.

2. MATERİYAL ve METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler ve çözümler Alfa Easer, Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiş ve daha ileri saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Teknik kalitedeki çözümlerin saflaştırılması ve kurutulmasında bilinen standart yöntemler uygulanmıştır (Armarego ve Lin Chai, 2003).

Tüm reaksiyonlar TLC (ince tabaka kromatografisi) (Merck Silica Gel 60 F254 20x20cm alüminyum plaka) ile izlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında silika jel kolon kromatografisi (Merck Silica Gel 60, 70-230 mesh) kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve enerji transfer ölçümlerinde çeşitli spektroskopik yöntemlerden (NMR, Kütle, UV-visible, Floresans) yararlanılmıştır.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bilkent Üniversitesi UNAM-Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsünde, Bruker Instruments Avance Series-Spectrospin DGX-400 Ultra Shield (400 MHz) High Performance Digital FT-NMR spektrometresi ile alınmıştır. Erime noktası tayinlerinde GALLENKAMP (Made in UK) marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır.

Kütle Spektrumları Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF ve MALDI-TOF LC/MS cihazı kullanılarak alınmıştır.

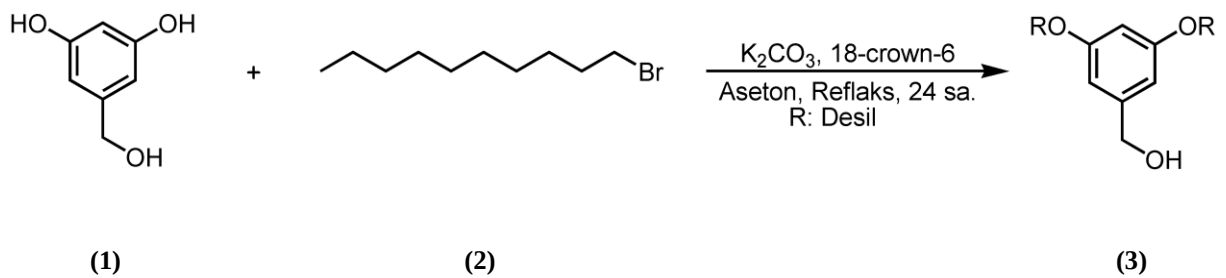
UV-visible spektrumları VARIAN UV-visible spektrofotometresi ile alınmıştır. Floresans emisyon spektrumları VARIAN CARY ECLIPSE spektrofotometresi ile Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Teknolojileri Araştırma Merkezinde (UNAM) alınmış ve 25 °C’de 1x0.5cm dikdörtgen kuartz küvetlerde yapılmış ve Fluorescence Data Manager Software (FLDM) ile kontrol edilmiştir.

2.2. METOT

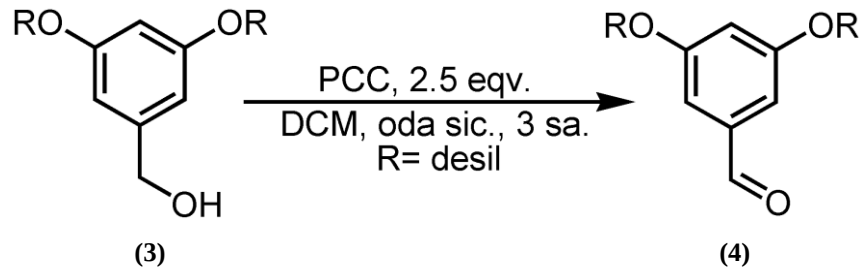
Deneysel çalışmaların ilk kısmında HETTAP prensibine göre kendiliğinden bir araya gelerek kompleksleşecek BODIPY bazlı bileşiklerin sentez prosedürleri, karakterizasyonu, ikinci bölümde ise kompleksleşme reaksiyonları, komplekslerin karakterizasyonları, fotofiziksel özelliklerinin ve enerji transfer özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Aşağıda sentezlenen bütün bileşiklerin sentezleri ile ilgili deneysel işlemler sırasıyla verilmiştir.

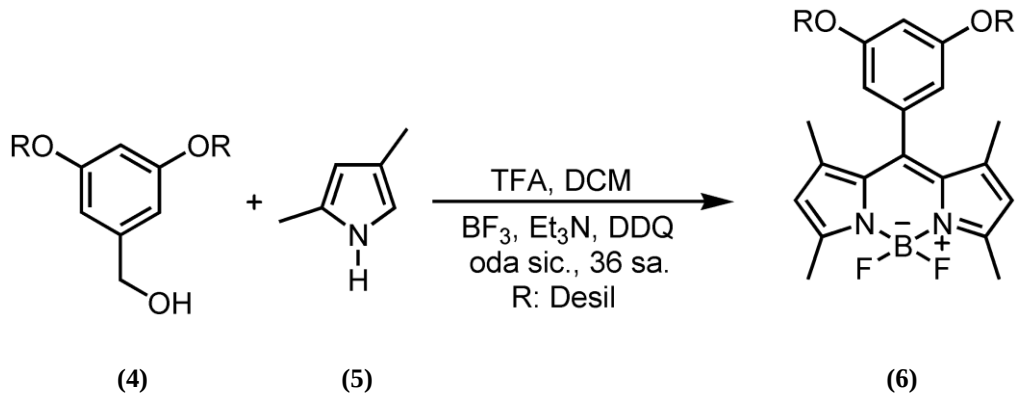
2.2.1. 3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol sentezi (3): 3,5-Dihidroksibenzil alkol (**1**) (28.54 mmol, 4 g), 1-bromodekan (**2**) (71.36 mmol, 15.8 g), potasyum karbonat (K_2CO_3 , 114.16 mmol, 15.8 g) ve 18-crown-6 (2.85 mmol, 0.755 g), susuz asetonunda azot atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında reflaks edildi ve çözgen, indirgenmiş basınç altında distillendi. Kalıntıya belirli oranlarda kloroform ve su eklenerek birkaç kez ekstraksiyon yapıldı, organik fazlar birleştirildikten sonra, susuz Na_2SO_4 (sodyum sülfat) üzerinde kurutuldu ve çözgen düşük basınçta uzaklaştırıldı. Ürün (**3**) silikajel kolonda 2 kloroform:1 hekzan (2:1) çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı (11.41 g, %92).



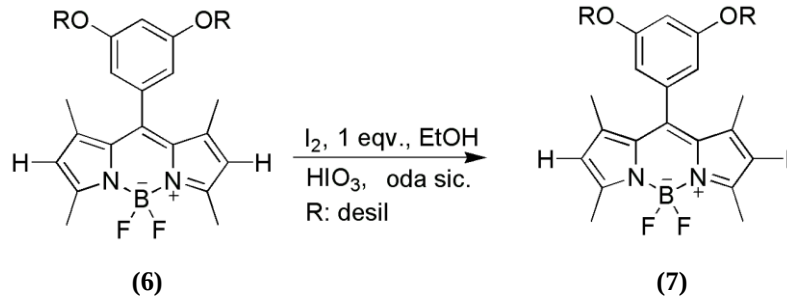
2.2.2. 3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit sentezi (4): 500 mL'lik reaksiyon balonuna 250 mL diklorometan (DCM) konulduktan sonra, üzerine bileşik (3) (11.50 mmol, 5 g) ve PCC (Piridinyum klorokromat) (29.72 mmol, 6.4 g) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve karışım su ile yıkanıp, organik faz ayrıldı ve susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Çözgen düşük basınçta buharlaştırıldıktan sonra ürün (4) silikajel kolon kromatografi kullanarak kloroform ile silikajel kolonda saflaştırıldı (4.24 g, %88).



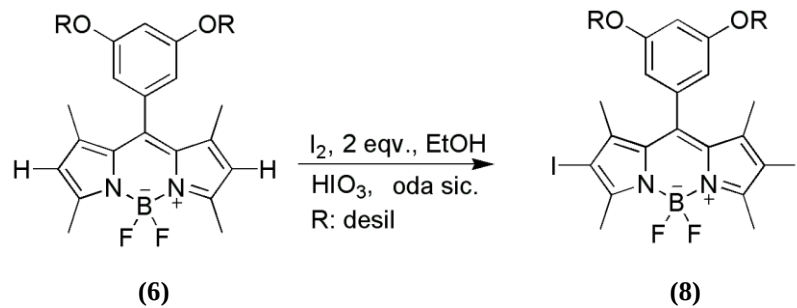
2.2.3. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diazas-indasen sentezi (6): 1 L'lik dibi yuvarlak bir reaksiyon balonuna konan 400 mL DCM'den argon gazı geçirildikten sonra (4) nolu bileşik (9.56 mmol, 4 g) ve 2,4-dimetil pirol (5) (21.06 mmol, 2 g) ilave edildi. Karışıma bir, iki damla TFA (Trifloroasetik asit) ilave edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında azot atmosferi altında bir gün süreyle karıştırıldı. DDQ (9.56 mmol, 2.17 g) 100 mL DCM'de çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi ve reaksiyon karışımı 30 dakika daha karıştırıldı. Daha sonra 6 mL trietilamin (Et_3N) ve 3 mL bortriflorür ($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$) eklenip, 30 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı üç kez su ile yıkandı ve birleştirilen organik fazlar susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözgen, evaporatörde uçurulduktan sonra, ürün (6) kloroform ile silikajel kolonda saflaştırıldı (1.83 g, %30).



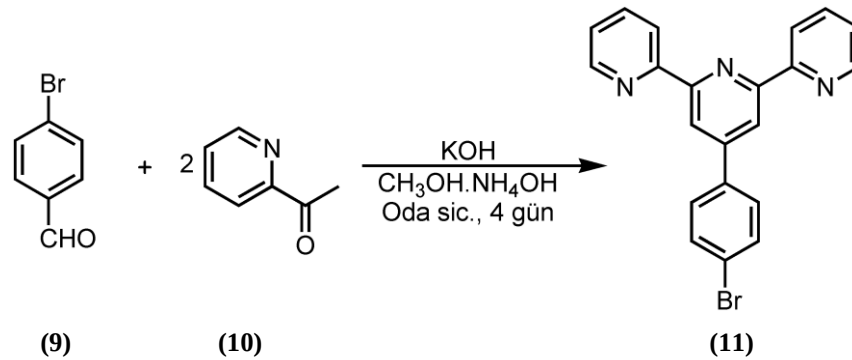
2.2.4. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a, 4a-diaza-s-indasen sentezi (7): (6) nolu bileşik (2.37 mmol, 1.5 g) 200 mL mutlak etil alkolde çözülüp üzerine iyot (I_2 , 1.89 mmol, 0.48 g) ilave edildikten sonra oluşan çözeltiye, iyodik asidin (1.89 mmol, 0.33 g) 2 mL sudaki çözeltisi eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun durumu TLC ile kloroform:hekzan (1:1) çözgen sistemi ile izlendi. Reaksiyon ortamında başlangıç maddelerinin kalmadığı TLC ile anlaşıldıktan sonra bu karışıma sodyum tiyosülfatın ($Na_2S_2O_3$) sudaki doymuş çözeltisi eklenip, kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform evaporatörde uçurulduktan sonra ürün (7) 1 kloroform:1 hekzan çözgen sistemi kullanılarak silikajel kolonda saflaştırıldı (1.00 g, %69).



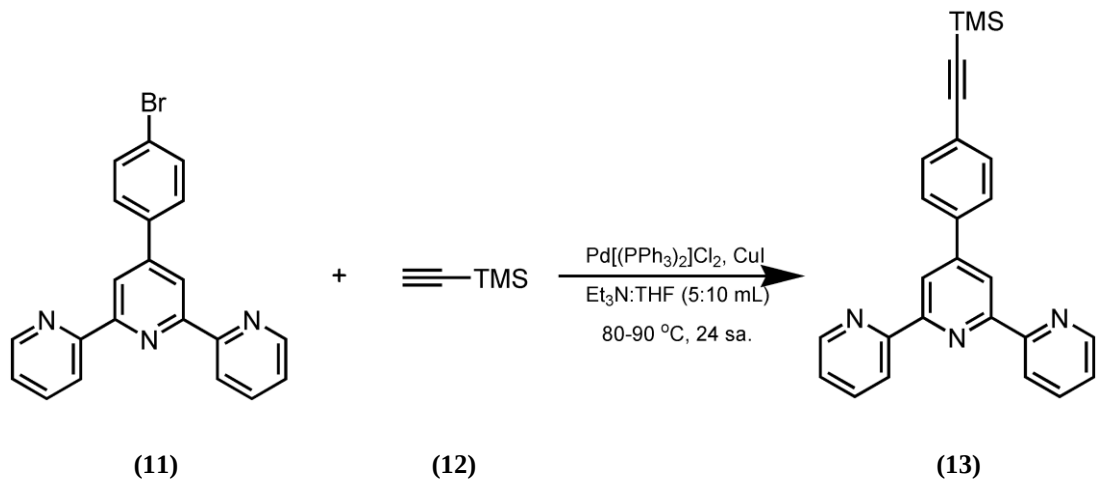
2.2.5. 4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (8): (6) nolu bileşik (1.34 mmol, 0.85 g) 200 mL mutlak etil alkolde çözülerek üzerine iyot (I_2 , 3.34 mmol, 0.85 g) ilave edildikten sonra oluşan çözeltiye, iyodik asidin (2.67 mmol, 0.47 g) 2 mL sudaki çözeltisi eklendi ve reaksiyon karışımı 60 °C'de karıştırıldı. Reaksiyonun durumu TLC ile 1 kloroform: 1 hekzan çözgen sistemi ile izlendi. Daha sonra 2.2.4'deki işlemlerin aynısı tekrarlandı (1.10 g, %93).



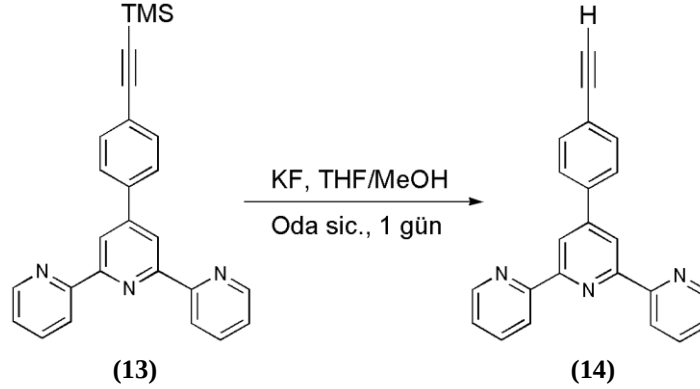
2.2.6. 4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin sentezi (11): 4-bromobenzaldehit'in (9) (3.24 mmol, 0.6 g) 100.0 mL'lik metanoldeki çözeltisine 2-asetilpiridin (10) (6.48 mmol, 0.79 g) eklendi. %15' lik sulu KOH çözeltisi ve 100 mL konsantre NH₄OH çözeltisi reaksiyon karışımına eklendi ve 4 gün boyunca şiddetli karıştırıldı. Elde edilen ürün (11) süzülüp, su ile yıkandıktan sonra, metanol/DCM (20:1) karışımında yeniden kristallendirildi (0.91 g, %72).



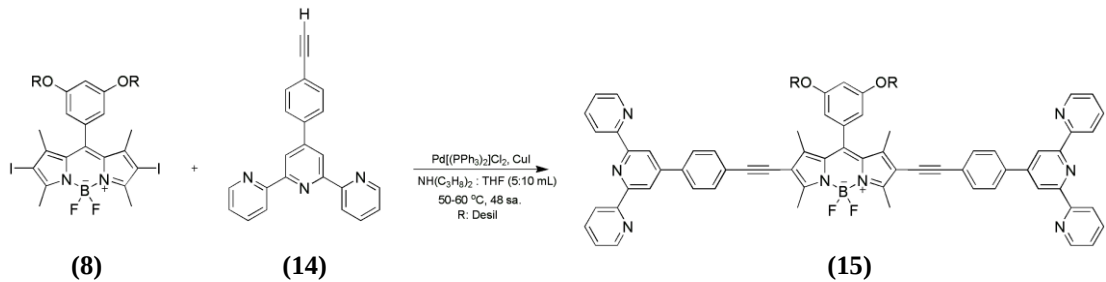
2.2.7. 4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-2',2''':6',2'']-terpiridin sentezi (13): (11) nolu bileşik (1.93 mmol, 0.75 g), etinil trimetilsilan (12) (1.93 mmol, 0.19 g), [Pd(PPh₃)₂]Cl₂ (Palladyum-bistrifenilfosfin-klorür) (0.232 mmol, 0.16 g) ve CuI (bakır iyodür) (0.116 mmol, 22.1 mg) birlikte, tetrahidrofuran (THF) (15 mL) ve trietilamin (7.5 mL) karışımında süspansiyon haline getirildi. Karışım argon gazı ile degaz edildi. Reaksiyon karışımı 80-90°C'de 12 saat karıştırıldı. Bu sırada karışım sürekli TLC ile izlendi. Daha sonra karışım DCM ile seyreltildi ve doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Organik kısım susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözügen uçurulup, ürün (13) 3 kloroform:2 hekzan çözügen sistemi ile silikajel kolonda saflaştırıldı (0.57 g, %73).



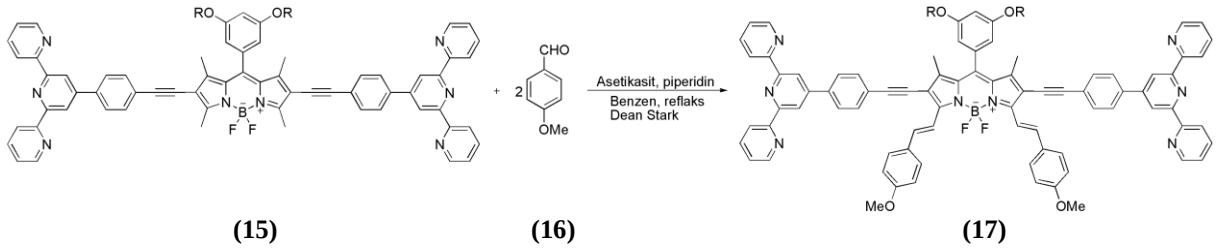
2.2.8. 4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin sentezi (14): (13)' ün (1.41 mmol, 0.57 g) THF/MeOH'deki (10mL/8mL) çözeltisine KF (14.1 mmol, 0.819g) eklendi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Çözgen uzaklaştırıldıktan sonra, DCM eklenip, organik kısım doygun NaCl çözeltisi ile yıkandı ve susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgen evaporatörde uçurulduktan sonra ürün (14) silikajel kolonda 9 DCM:1 metanol çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı (0.44 g, %94).



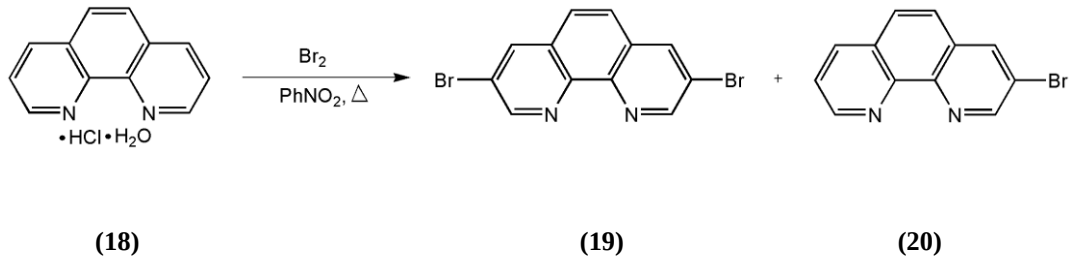
2.2.9. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (15): (8) nolu bileşik (0.56 mmol, 0.50 g), (14) nolu bileşik (1.97 mmol, 0.66 g), (PPh₃)₂PdCl₂ (0.034 mmol, 23.69 mg) ve CuI (0.057 mmol, 10.80 mg) birlikte 50 mL'lik yuvarlak dibli bir balonunda taze distillenmiş THF (10 mL) ve diisopropil (5 mL) amin karışımı içinde süspansiyon haline getirildi. Süspansiyon içerisinden 50°C'de, 40 dak. şiddetli bir şekilde argon gazı geçirilerek degaz edildi. Bundan sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Çözgen evaporatörde uçurulduktan sonra kalıntı su ile yıkayıp, kloroform ile ekstrakte edilerek organik faz elde edildi. Organik faz susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra, ürün (15) nötral alümina kullanılarak kolon kromatografisiyle, 1 kloroform:1 hekzan çözgen sistem ile alümina kolonda saflaştırıldı (0.59 g, %80).



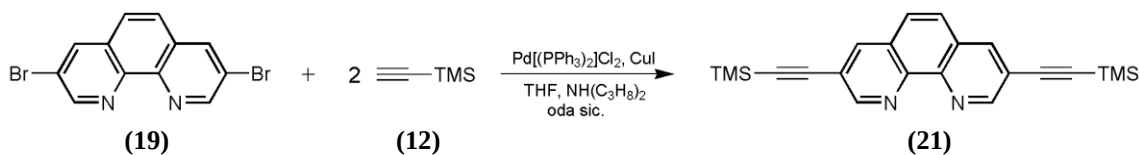
2.2.10. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (17): (15) nolu bileşik (0.231 mmol, 0.30 g) ve iki eşdeğer mol *p*-metoksi benzaldehyt (16) (0.462 mmol, 62.90 mg) 50 mL'lik dibi yuvarlak bir balona alınıp, benzende (30 mL) çözüldü, asetik asit (0.5 mL) ve piperidin (0.7 mL) ilave edilip karışım reflaks edildi. Açığa çıkan su Dean-Stark tuzağı ile tutuldu. Bir süre sonra benzen uzaklaştırılarak karışım deriştirildi ve önce mavi sonra yeşil renkli karışım elde edildi. Çözgen uçurulduktan sonra, ürün (17) alümina kolonda 3 hekzan:1 kloroform çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı (0.124 g, %35).



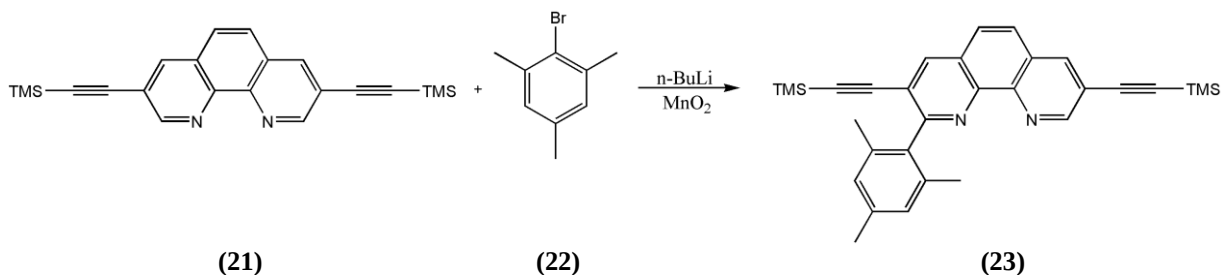
2.2.11. 3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin sentezi (19): 1,10 fenantrolin monohidroklörür monohidratın (18) (42.61 mmol, 10 g) nitrobenzendeki (20 mL) çözeltisi 250 mL' lik yuvarlak dipli bir balonda 130-140°C'ye ısıtıldı. Daha sonra buna bromun nitrobenzendeki (117.13 mmol, 6mL brom 10mL nitrobenzende çözüldü) çözeltisi damlatma hunisi yardımı ile 1 saatlik bir sürede eklendi. 3 saat daha aynı sıcaklıkta karıştırdıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuduktan sonra konsantre amonyum hidroksit çözeltisi ile (100 mL) muamele edildi ve sonra diklormetan ile ekstraksiyon (3x50 mL) yapıldı. Bir araya getirilen organik fazlar su ile yıkanıp (3x50 mL), susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Ürün karışımı düşük basınçta deriştirildikten sonra, bileşik (19) silikajel kolonda 9 kloroform: 1 metanol çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı (8.20 g, %56).



2.2.12. 3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin sentezi (21): 3,8-dibromo fenantrolin (**19**) (2.10 mmol, 0.71 g), etiniltrimetilsilan (**12**) (5.25 mmol, 0.52 g), $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$ (0.252 mmol, 177.0 mg), CuI (0.21 mmol, 40.01 mg) birlikte, taze distillenmiş THF (15 mL) ve diisopropilaminde (5 mL) oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı 5 etilasetat:1 hekzan çözgen sisteminde TLC ile izlenip, reaksiyon ortamında başlangıç maddelerinin kalmadığı TLC ile anlaşıldıktan sonra, çözgen düşük basınçta uzaklaştırılıp, ürün (**21**) silika jel kolonda 5 etilasetat:1 hekzan çözgen sistemi ile saflaştırıldı (0.57 g, %72.5).

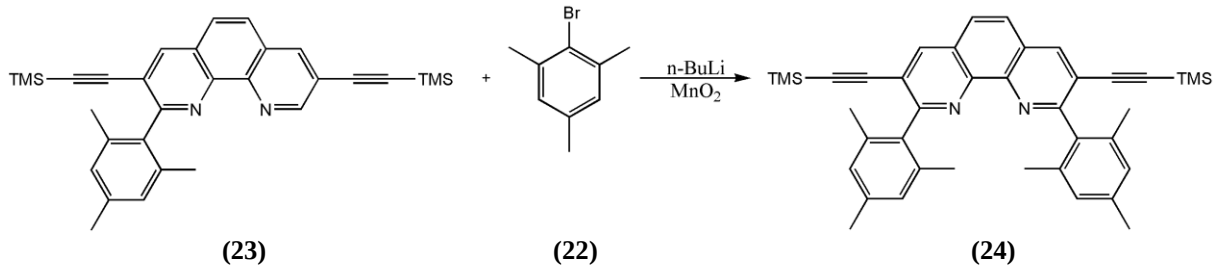


2.2.13. 2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin sentezi (23): 0°C’de dietil etere (15 mL), n-Butil lityumun (n-BuLi) hekzandaki çözeltisi (2.5 M, 3.75 mmol, 1.5 mL) yavaş yavaş eklendi, buna 2-bromo-1,3,5-trimetilbenzenin (**22**) (3.75 mmol, 0.75 g) dietil eterdeki (10 mL) çözeltisi 0°C’de yavaş yavaş eklenip, 0°C’ de 10 saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye 0°C’de (**21**) eklenip (1.34 mmol, 0.50 g), karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edilerek fazlar ayrıldı. Sulu faz DCM ile 3-4 kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek aktive edilmiş MnO_2 (8.04 mmol, 0.70 g) ile 12 saat karıştırıldı. Karışım celit üzerinden süzüldü ve susuz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra çözgen düşük basınçta uzaklaştırıldı. Ürün (**23**) 30 hekzan:1 kloroform çözgen sistemi ile alimüna kolonda saflaştırıldı (0.46 g, %70).



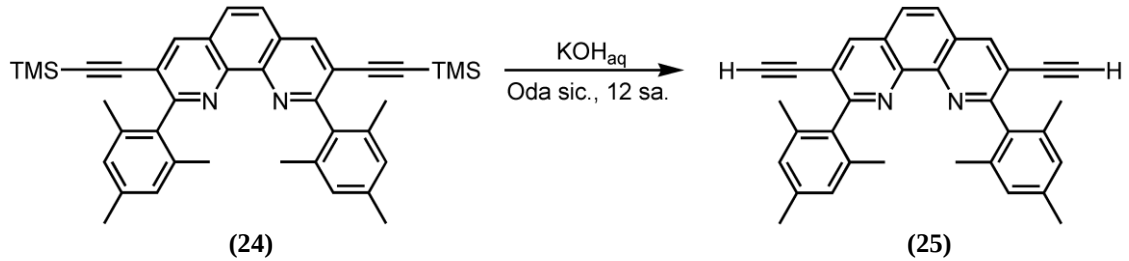
2.2.14. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etinil)-1,10-fenantrolin sentezi (24):

0°C'de dietil etere (15 mL), n-Butil lityumun (n-BuLi) hekzadaki çözeltisi (2.5 M, 1.83 mmol, 0.73 mL) yavaş yavaş eklendi, buna 2-bromo-1,3,5-trimetilbenzenin (22) (1.83 mmol, 0.36 g) dietil eterdeki (10 mL) çözeltisi 0°C'de yavaş yavaş eklenip, 0°C'de 10 saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye 0°C'de yaklaşık 10 dakikada (23) eklenip, karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra doygun NH₄Cl çözeltisi ilave edilerek fazlar ayrıldı. Sulu faz DCM ile 3-4 kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek aktive edilmiş MnO₂ (3.66, 0.32 g) ile 12 saat karıştırıldı. Karışım celit üzerinden süzüldü ve susuz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra çözgen düşük basınçta uzaklaştırıldı. Ürün (24) 30 hekzan:1 kloroform çözgen sistemi ile alimüna kolonda saflaştırıldı (0.40 g, %72).

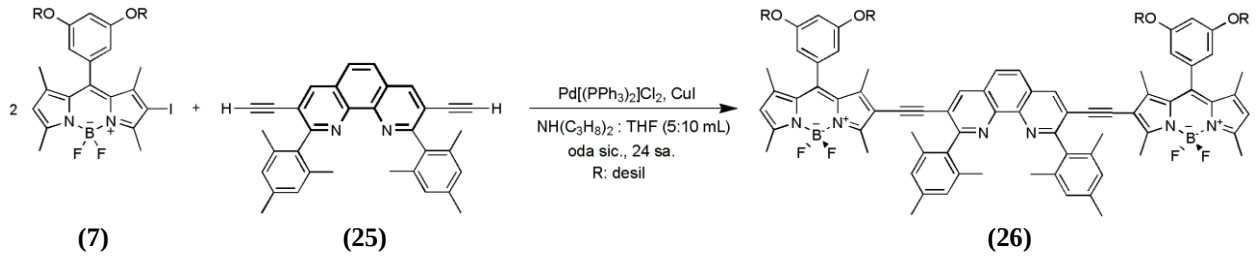


2.2.15. 3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin sentezi (25):

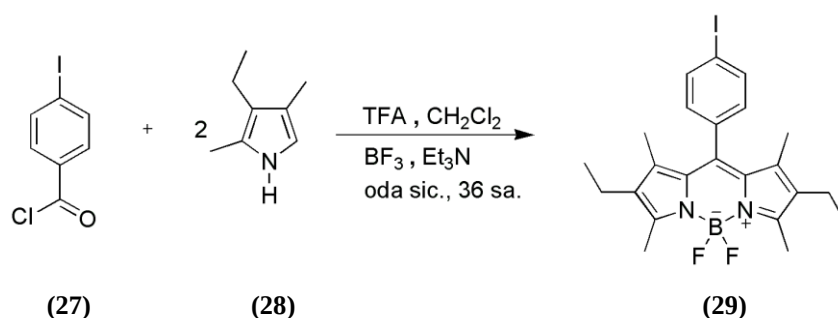
(24) nolu bileşik (0.4 g, 0.66 mmol) ilk olarak THF/MeOH'da (10 mL/8 mL) çözöldü ve sonra buna KOH'in (1N 10 mL) metanoldeki çözöltisi ilave edildi. 12 saat karıştırıldıktan sonra, çözölti sulu NH₄Cl ile seyreltilip DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra çözgen evaporatörde uçuruldu. Ürün (25) daha ileri saflaştırmaya gerek kalmadan elde edildi (0.26 g, %85).



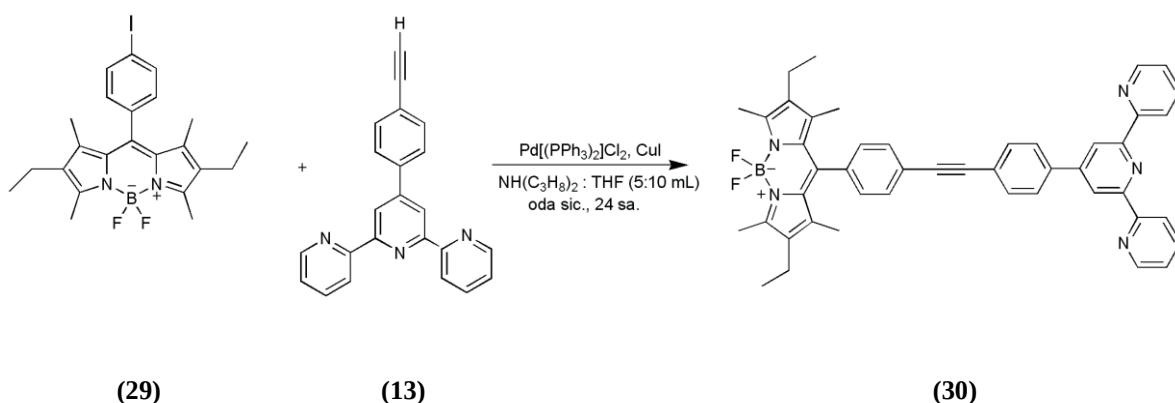
**2.2.16. 2,9-Dimesitil-3,8 - bis(4,4-difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil) - 2,6-diiyodo-6-
etinil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4adiazas-indasen)-1,10-fenantrolin sentezi (26):**
(25) nolu bileşik (0.43 mmol, 0.2 g), (7) nolu bileşik (0.86 mmol, 0.66 g), $(PPh_3)_2PdCl_2$
(0.0516 mmol, 36.22 mg) ve CuI (0.043 mmol, 8.19 mg) birlikte 50 mL'lik yuvarlak
dibli bir balonda taze distillenmiş THF (10 mL) ve diisopropilamin (5 mL) karışımı
içinde süspansiyon haline getirildi. Karışım argon gazı ile degaz edildi. Reaksiyon
karışımı oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyonun durumu TLC ile 5 hekzan:1
kloroform çözgen sistemi ile izlendi. Reaksiyon ortamında başlangıç maddelerinin
kalmadığı TLC ile anlaşıldıktan sonra, çözgen evaporatörde uçuruldu ve kalıntı su ile
yıkayıp, kloroform ile üç kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildikten sonra
susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutulduktan sonra, ürün (26) silikajel kolon kromatografisiyle,
5 hekzan:1 kloroform çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı (0.208 g, %28).



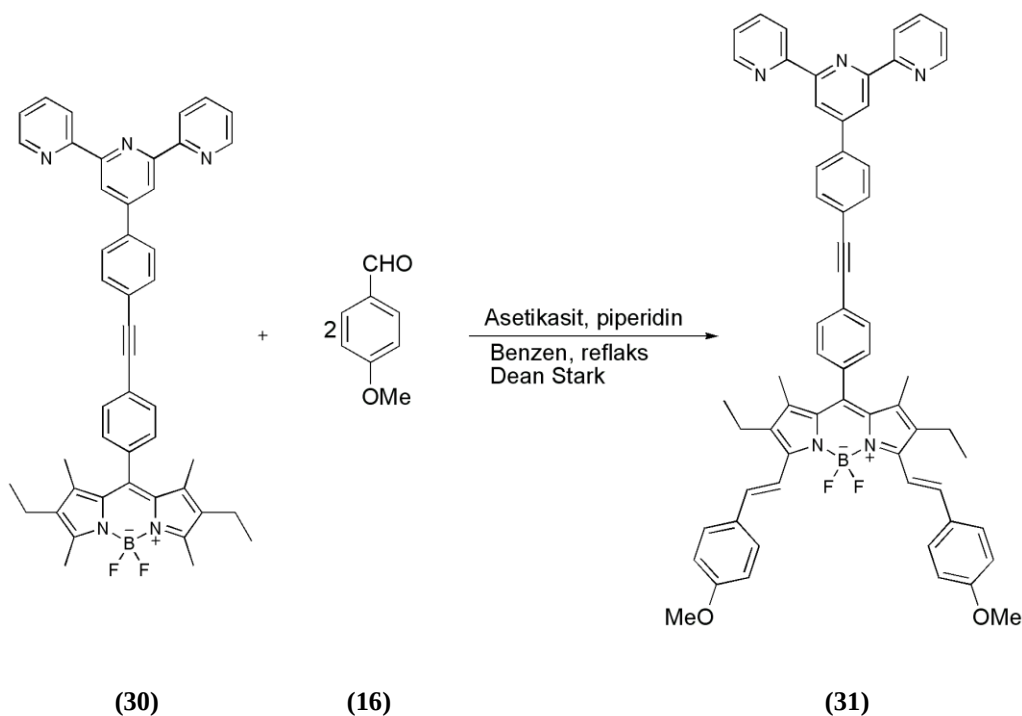
2.2.17. 4,4-Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (29): 1 L'lik dibi yuvarlak bir balonda 400 mL diklorometandan (DCM) argon gazı geçirilerek degaz edildi, daha sonra 4-iyodobenzoil klorür (**27**) (1.88 mmol, 0.5 g) ve 3-etil-2,4-dimetil-pirol (**28**) (3.76 mmol, 0.46 g) ilave edildi. TFA'nın iki damlası ilave edildikten sonra çözelti azot atmosferi altında bir gün süreyle karıştırıldı. Daha sonra 7 mL Et₃N ve 8 mL BF₃.OEt₂ eklendi ve 30 dakika daha karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı üç kez su ile yıkanıp organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözgen evaporatörde uçurulduktan sonra, ürün (**29**) kloroform ile silikajel kolonda saflaştırıldı (0.34 g, %36).



2.2.18. 4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6'',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (30): (**29**) nolu bileşik (0.59 mmol, 0.3 g), (**13**) nolu bileşik (0.59 mmol, 0.198 g), (PPh₃)₂PdCl₂ (0.071 mmol, 49.95 mg) ve CuI (0.036 mmol, 11.86 mg) birlikte 50 mL'lik yuvarlak dibli bir balonunda taze distillenmiş THF (10 mL) ve diisopropilamin (5 mL) karışımı içinde süspansiyon haline getirildi. Karışım argon gazı ile degaz edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyonun durumu TLC ile 2 kloroform:1 hekzan çözgen sistemi ile izlendi. Reaksiyon ortamında başlangıç maddelerinin kalmadığı TLC ile anlaşıldıktan sonra, çözgen evaporatörde uçuruldu ve kalıntı su ile yıkanıp, kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutulduktan sonra, ürün (**30**) silikajel kolon kromatografisiyle, 2 kloroform:1 hekzan çözgen sistemi kullanılarak saflaştırıldı (0.274 g, %65).



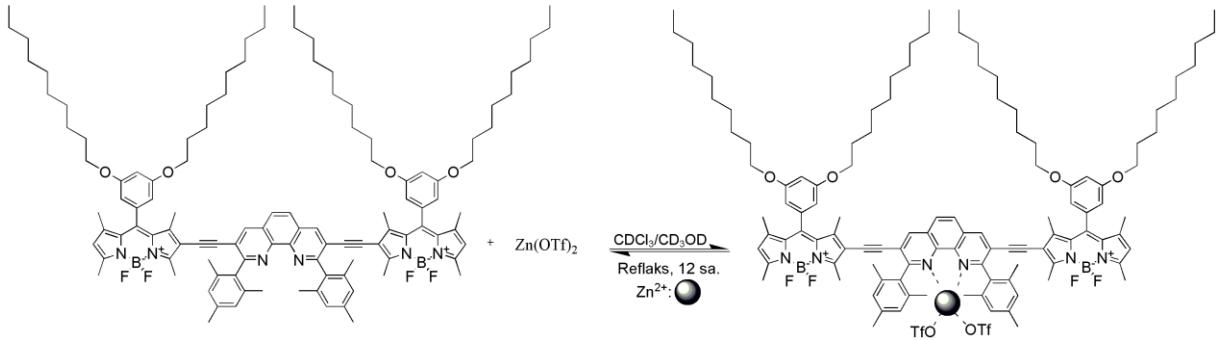
2.2.19. 4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (31): (30) nolu bileşik (0.281 mmol, 0.2 g) ve *p*-metoksi benzaldehit (16) (0.562 mmol, 76.52 mg) dibi yuvarlak bir balona alınıp, benzende (30 mL) çözüldü, asetik asit (0.5 mL) ve piperidin (0.7 mL) ilave edilip karışım reflaks edildi. Açığa çıkan su Dean-Stark tuzağı ile tutuldu. Bir süre sonra benzen uzaklaştırılarak karışım deriştirildi ve önce mavi sonra yeşil renkli karışım elde edildi. Çözgen uçurulduktan sonra, ürün (31) silikajel kolonda 1 hekzan: 1 kloroform çözgen sistemi kullanılarak silikajel kolonda saflaştırıldı (0.149 g, %56).



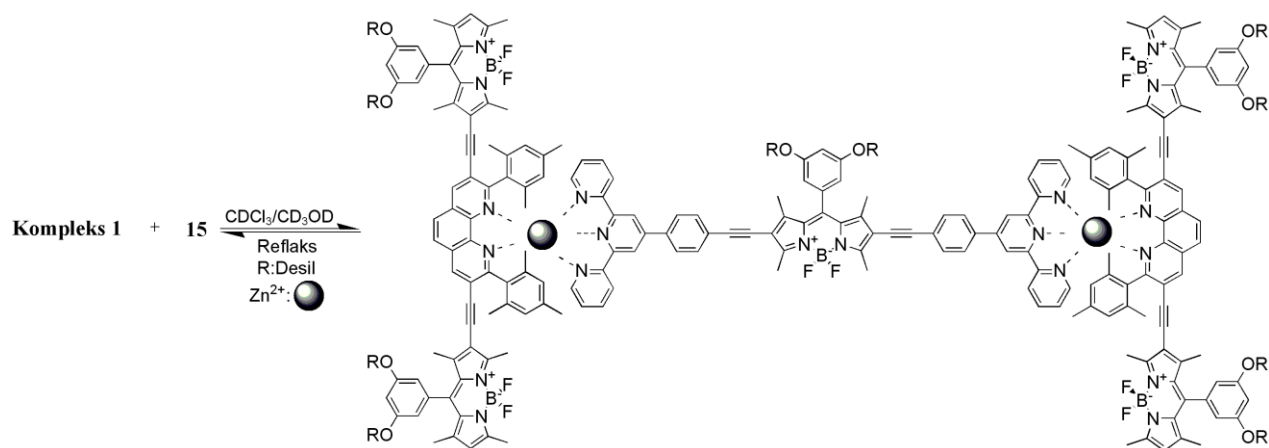
2.2.20. Metallo supramoleküler yapıların sentezi için genel yöntem

Yukarıda sentez yöntemleri verilen fenantrolin ve terpiridinin BODIPY türevleri, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (Çinko(II) Triflorometan Sülfonat) ile uygun stokiyostride reaksiyona sokulmuştur.

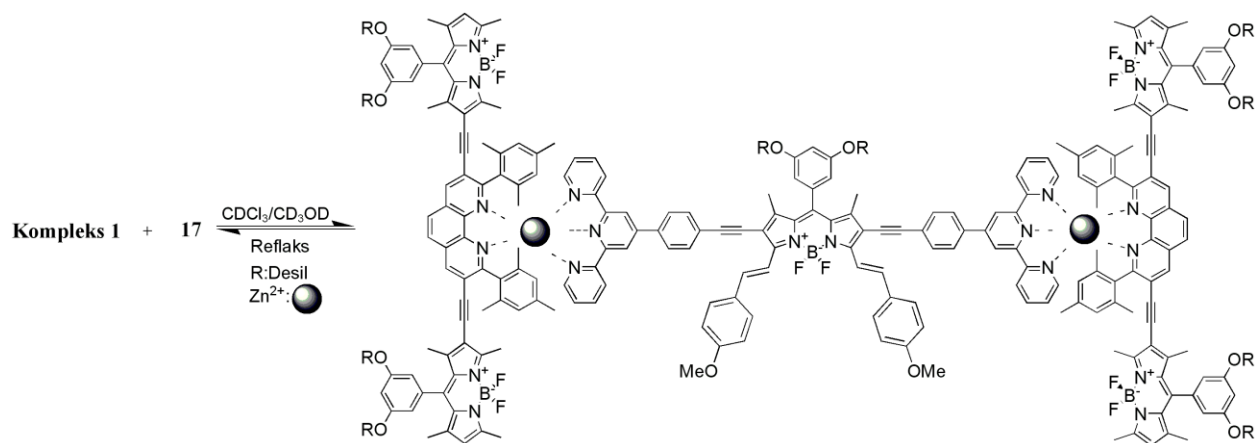
Bu amaçla ilk başta 6×10^{-6} M bileşik **(26)** ile aynı eşdeğerlikte $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ çözeltisi dötoro kloroform ve dötoro metanol (8 CDCl_3 :2 CD_3OD) çözgen sisteminde reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı 12 saat reflaks edildi (**Kompleks 1**). Bu kompleksleşmenin tamamlanıp tamamlanmadığı ^1H -NMR ve Mass spektroskopisinden izlendi. Oda sıcaklığında ve reaksiyon tamamlandıktan sonraki ^1H -NMR'lar karşılaştırma amacıyla üst üste çakıştırılarak bulgular ve tartışma kısmında verildi. Bu kompleksleşmeden sonra reaksiyon karışımına terpiridin BODIPY türevi **(15)** (0.5 eqv.) yine aynı dötoryumlanmış çözgen sisteminde ortama ilave edildi ve 2 saat daha reflaksa devam edilerek **Kompleks 2** sentezlendi. Diğer komplekslerin (**Kompleks 3** ve **Kompleks 4**) sentezinde de aynı yol izlendi. Sentezlenen kompleksler ^1H -NMR spektroskopisi ile karakterize edildi ve enerji transfer özellikleri gibi fotofiziksel özellikleri UV-visible ve floresans emisyon spektroskopileri ile incelendi.



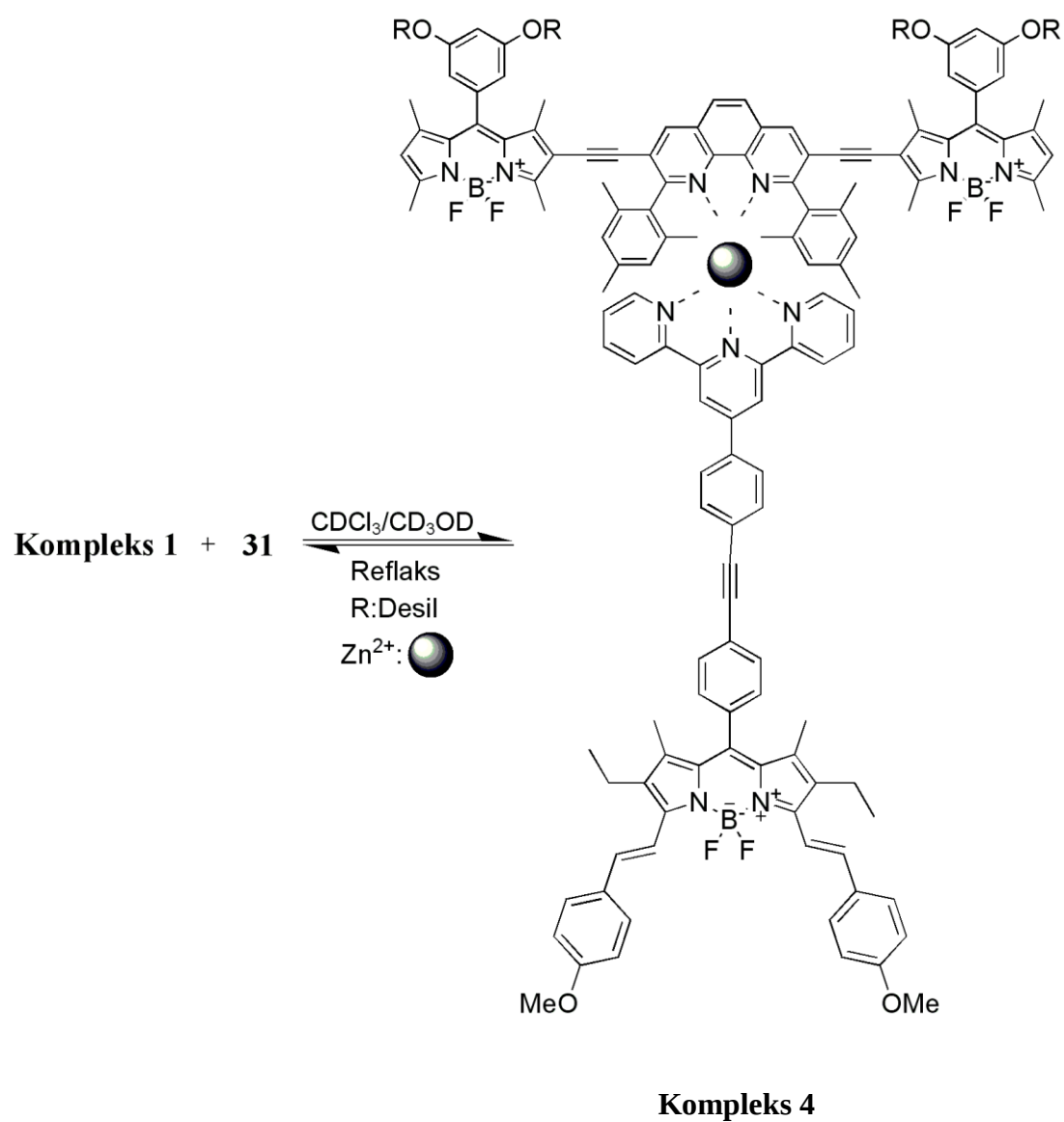
Kompleks 1



Kompleks 2



Kompleks 3



2.2.21. (15), (17), (26) ve (31) Numaralı bileşiklerin ve Kompleks 1'in kuantum verimlerinin hesaplanması

Bileşiklerin kuantum verimleri, bağıl kuantum verimleri hesaplanarak bulunmuştur. Kuantum verimlerini hesaplamak amacıyla yapılan ölçümlerde, standartlar olarak, Sülförödamın 101 Etanolde ($\Phi_{F(S)} = 0.90$), Kresol violet Metanolde ($\Phi_{F(S)} = 0.66$), Rodamin 6G suda ($\Phi_{F(S)} = 0.95$) referans boyaları belirtilen çözgenler içerisinde çözülerek kullanılmışlardır. Bileşikler için ise kloroformda hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Bağıl kuantum verimlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.1.'den faydalanılmıştır (Forgues ve Lavabre 1999).

$$\Phi_{F(X)} = (A_s / A_x)(F_x / F_s)(n_x/n_s)^2 \Phi_{F(S)} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,

Φ_F : Floresans kuantum verimini,

A : uyarılma dalga boyundaki absorbans değerini,

F : düzeltilmiş emisyon eğrisinin altındaki alanı,

n : kullanılan çözgenin kırılma indisini,

s : standardı,

x : bilinmeyeni

ifade eder.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Tayinleri ile İlgili Bulgular

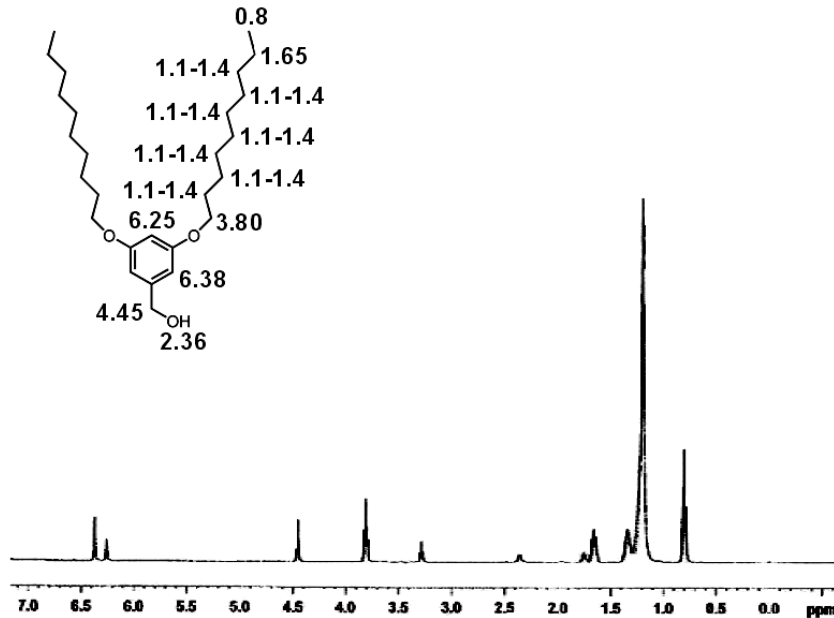
Aşağıda sentezlenen bütün bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve Mass Spektrumları ve spektrum bilgileri bileşiklerin yapılarıyla beraber sırasıyla verilmiştir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, δH kayma değerleri moleküllerin üzerinde gösterilmişlerdir.

3.1.1. 3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol sentezi (3)'e ait $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

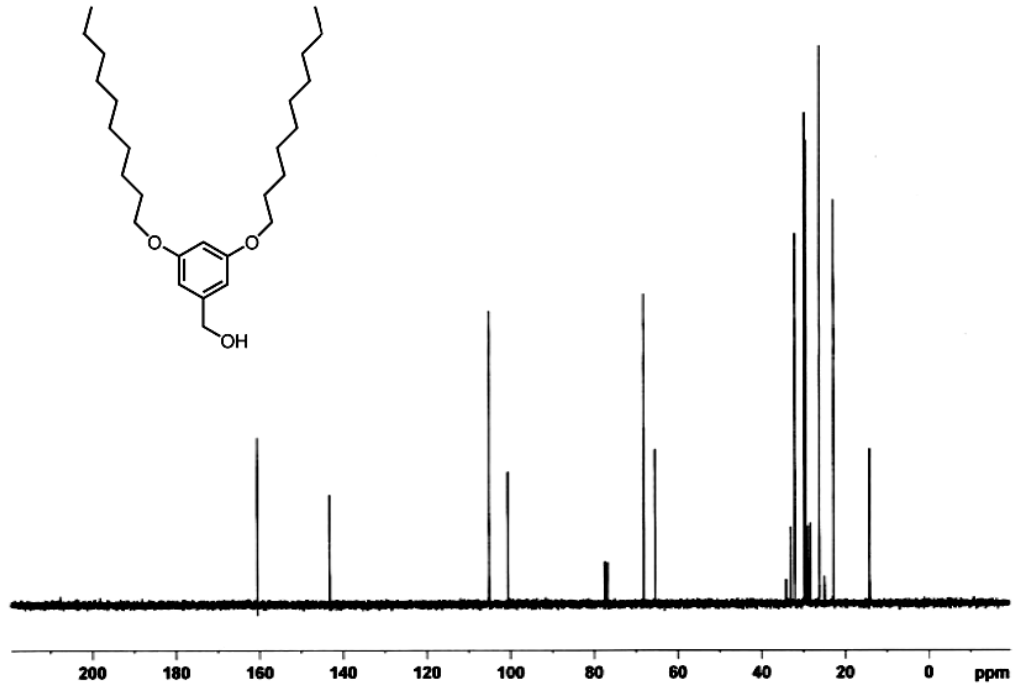
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δH : 6.38 (2H, s, ArH), 6.25 (1H, s, ArH), 4.45 (2H, s, CH_2OH), 3.80 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, OCH_2), 2.36 (1H, s, OH), 1.65 (4H, m, CH_2), 1.1-1.4 (28H, m, CH_2), 0.8 (6H, t, $J = 6.5$ Hz, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δC : 160.49, 143.21, 105.02, 100.52, 68.05, 65.35, 33.98, 32.85, 31.91, 29.60, 28.79, 26.06, 24.80, 22.69, 14.11.

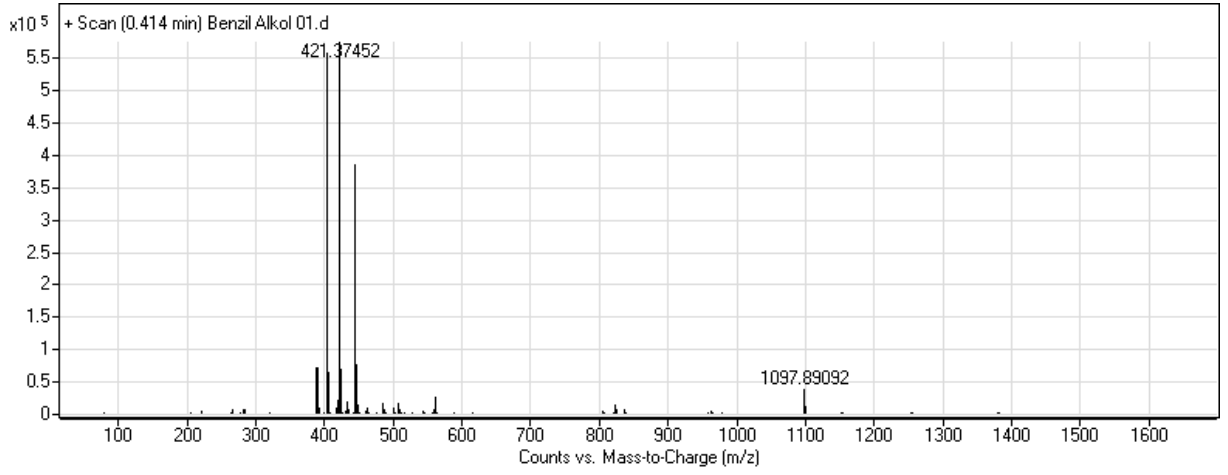
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 421.36 $[\text{M}]^+$, Bulunan: 421.37 $[\text{M}]^+$.



Şekil 3.1. 3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol (3)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.2. 3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol (3)'ün ¹³C-NMR spektrumu



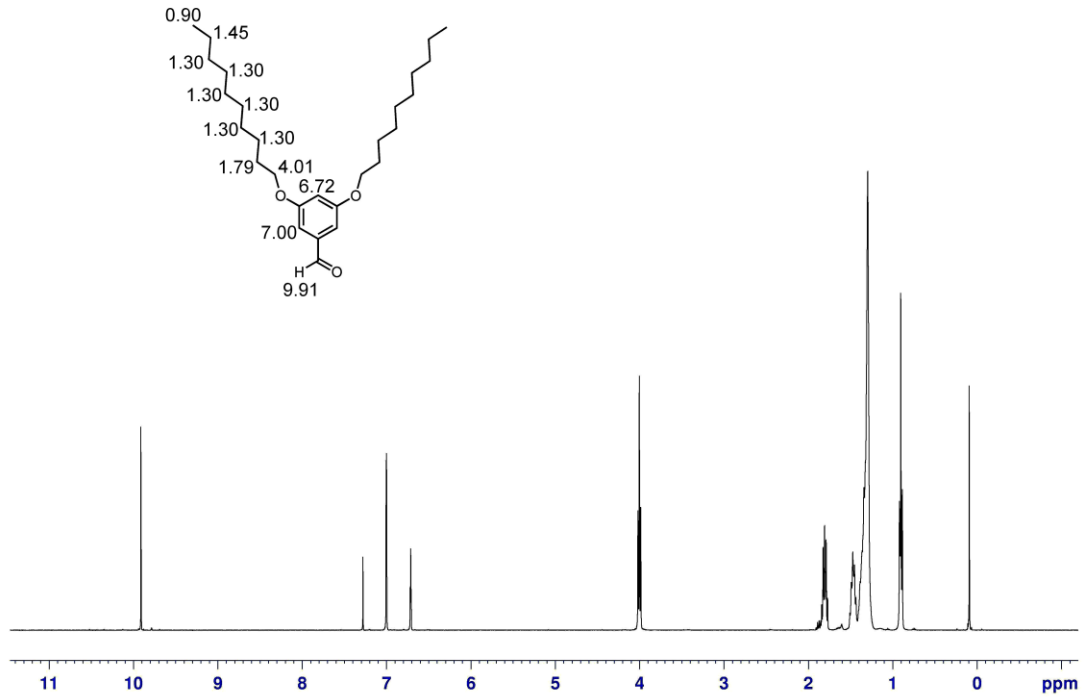
Şekil 3.3. 3,5-Bis(desiloksi)benzil alkol (3)'ün Mass spektrumu

3.1.2. 3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

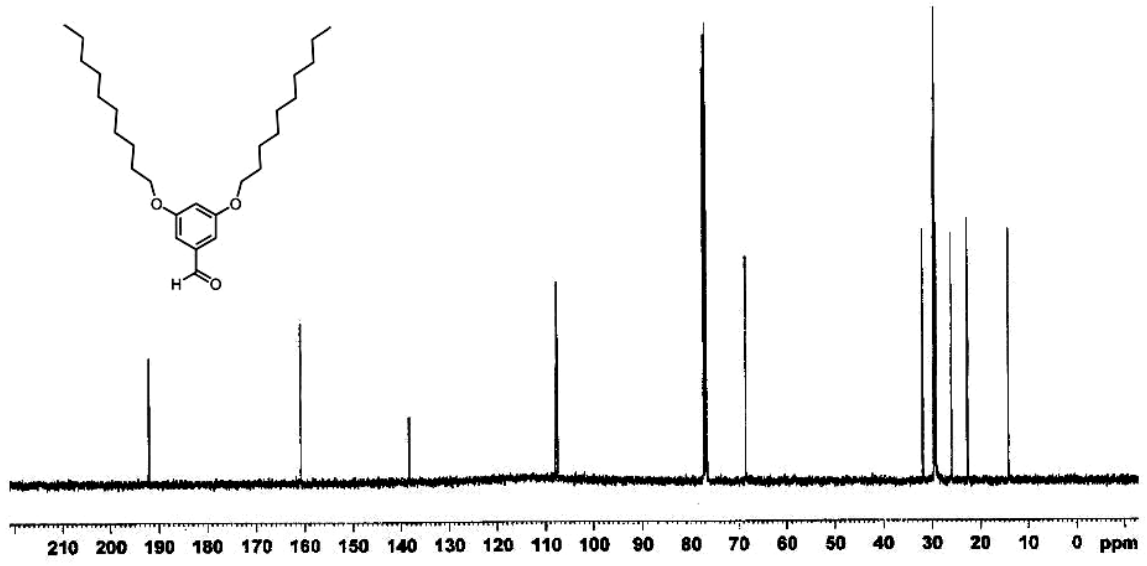
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 9.91 (1H, s), 7.00 (2H, s, ArH), 6.72 (1H, s, ArH), 4.01 (4H, t, $J = 13.04$ Hz, OCH_2), 1.79 (4H, m, CH_2), 1.45 (4H, m, CH_2), 1.30 (24H, s, CH_2), 0.90 (6H, t, $J = 7.32$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 192.0, 160.8, 138.4, 108.1, 107.1, 68.5, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1.

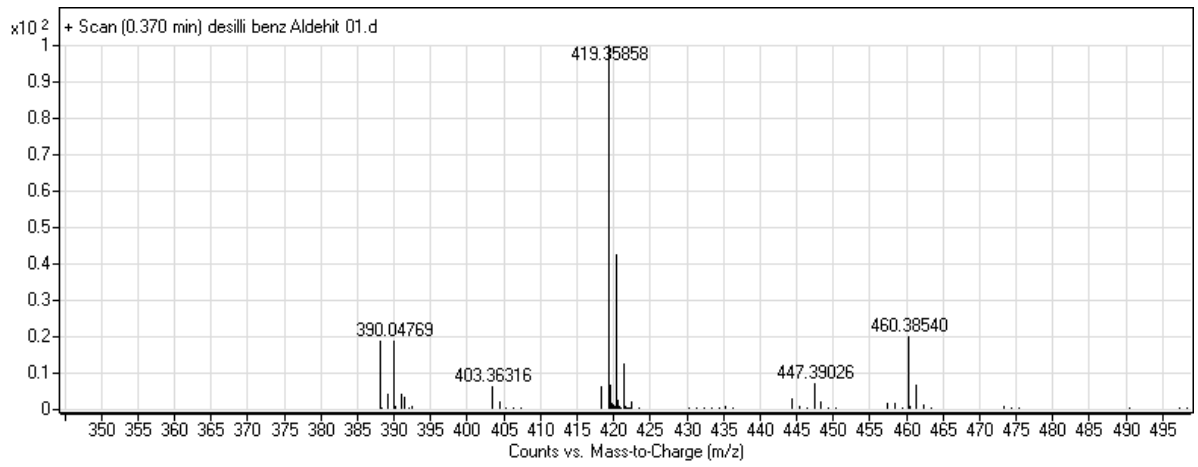
MS (TOF- ESI): m/z : Hesaplanan: 419.35 $[\text{M}]^+$, Bulunan: 419.35 $[\text{M}]^+$.



Şekil 3.4. 3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)'ün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.5. 3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)' ün ¹³C-NMR spektrumu



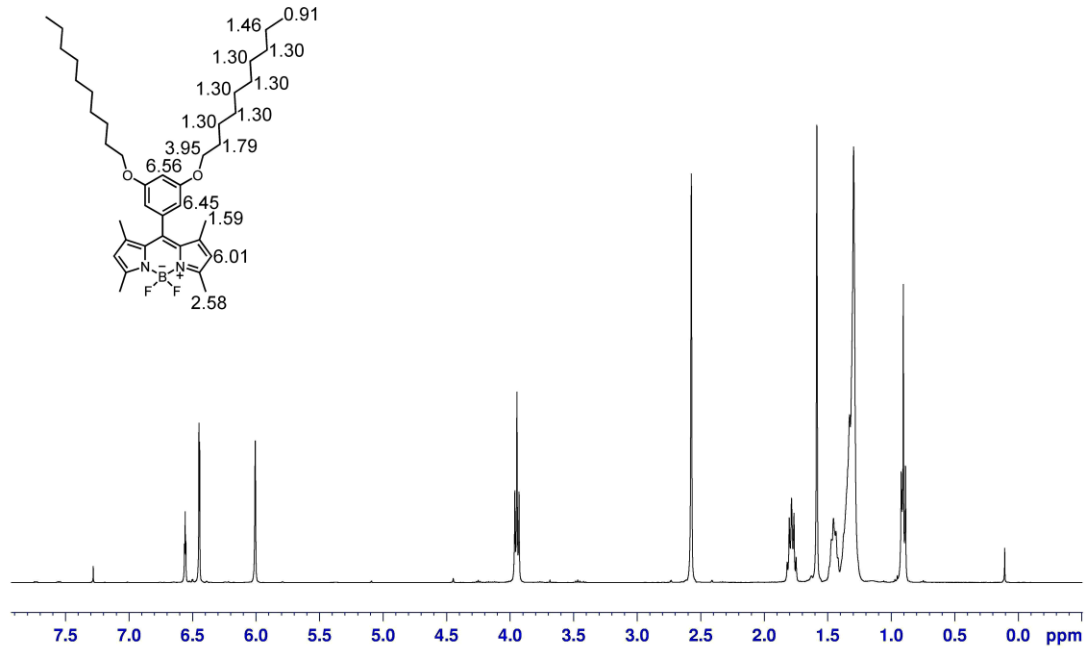
Şekil 3.6. 3,5-Bis(desiloksi)benzaldehit (4)'ün Mass spektrumu

3.1.3. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (6) 'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

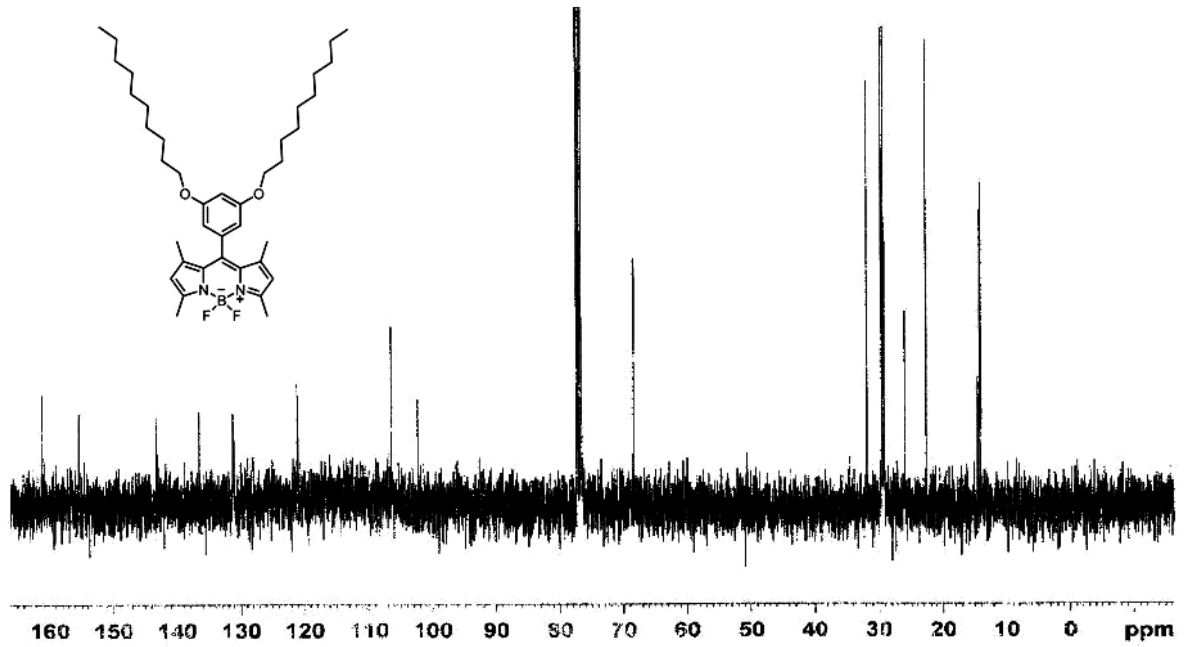
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 6.56 (1H, s, ArH), 6.45 (2H, s, ArH), 6.01 (2H, s, H2, H6), 3.95 (4H, t, $J = 13.24$ Hz, OCH_2), 2.58 (6H, s, CH_3), 1.79 (4H, m, CH_2), 1.59 (6H, s, CH_3), 1.46 (4H, m, CH_2), 1.30 (24H, s, CH_2), 0.91 (6H, t, $J = 13.64$ Hz, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 161.2, 155.4, 143.2, 136.4, 131.2, 121.0, 106.4, 102.3, 68.4, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.6, 14.2, 14.0.

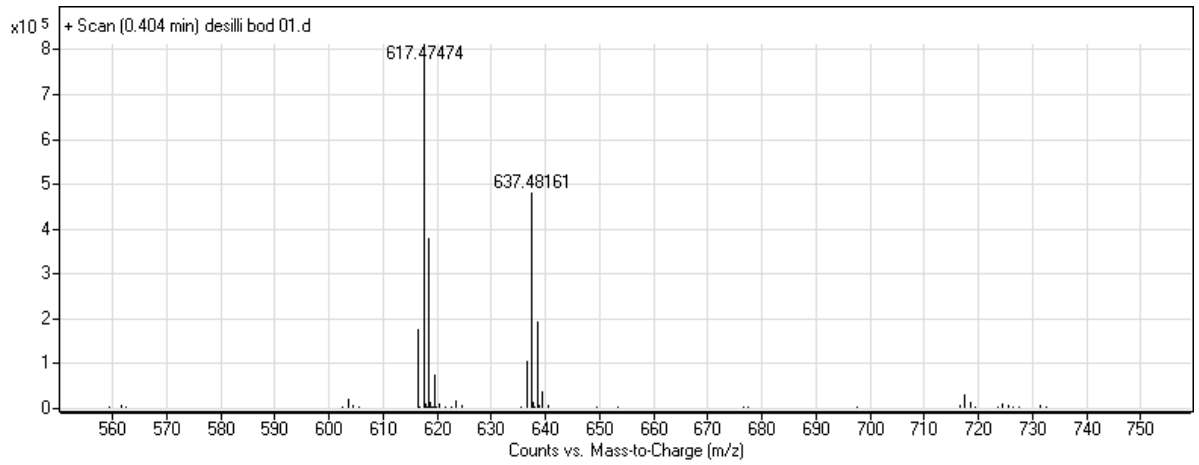
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 638.47 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 638.48 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 3.7. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**6**)'nın ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.8. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**6**)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



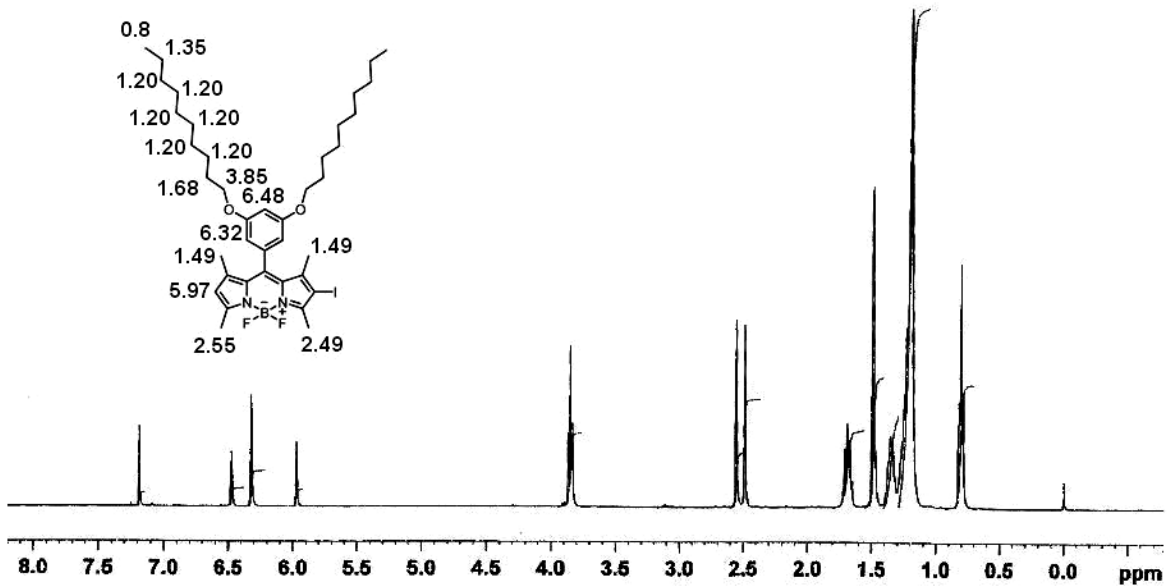
Şekil 3.9. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**6**)'nin Mass spektrumu

3.1.4. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (7)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

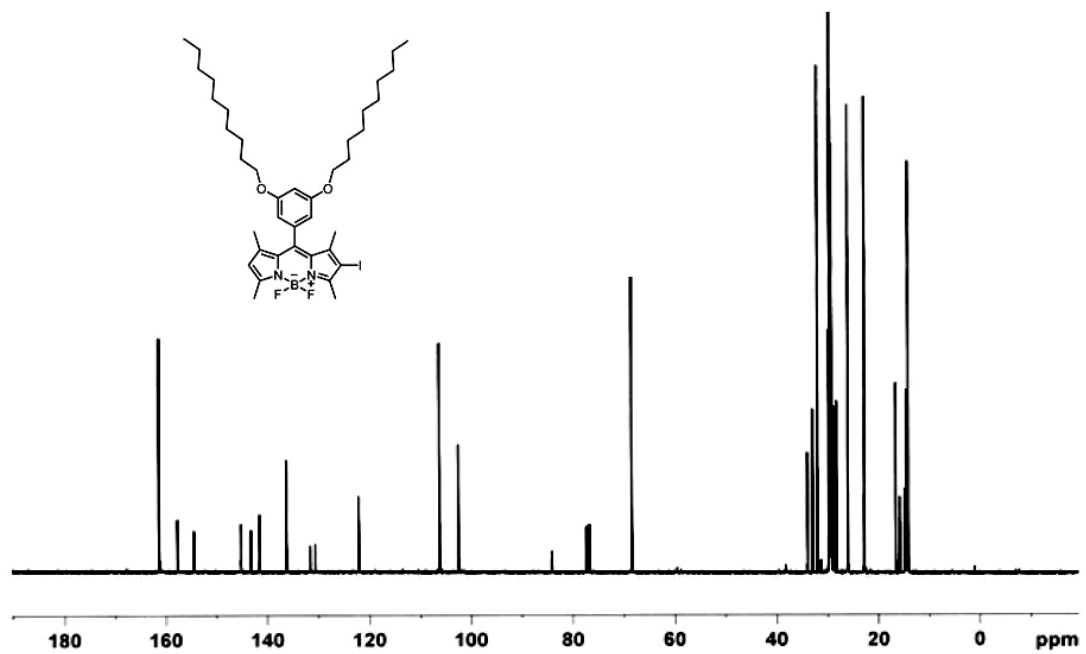
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 6.48 (1H, s, ArH), 6.32 (2H, d, $J = 1.90$ Hz, ArH), 5.97 (1H, s, H2), 3.85 (4H, t, $J = 6.60$ Hz, OCH_2), 2.55 (3H, s, CH_3), 2.49 (3H, s, CH_3), 1.68 (4H, m, CH_2), 1.49 (6H, s, CH_3), 1.35 (4H, m, CH_2), 1.20 (24H, s, CH_2), 0.8 (6H, t, $J = 6.60$, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 161.3, 157.7, 154.4, 145.1, 143.2, 141.5, 136.2, 131.6, 130.7, 122.1, 106.2, 102.5, 84.1, 68.4, 38.2, 33.8, 32.9, 31.9, 31.3, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.8, 28.2, 26.1, 26.0, 25.8, 22.7, 16.5, 15c7, 14.7, 14.5, 14.1.

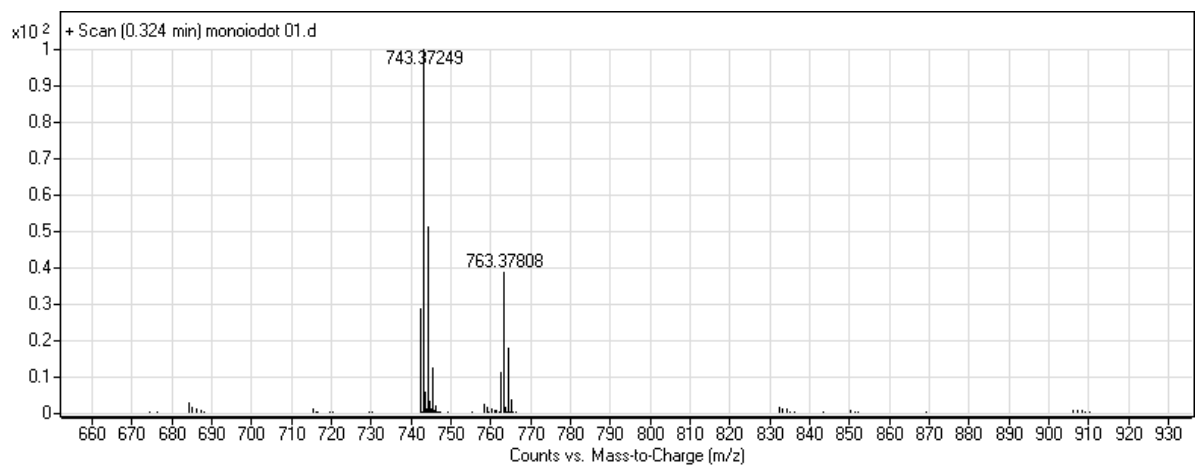
MS (TOF- ESI): m/z : Hesaplanan: 763.36 $[\text{M}]^+$, Bulunan: 763.37 $[\text{M}]^+$.



Şekil 3.10. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (7)'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.11. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**7**)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



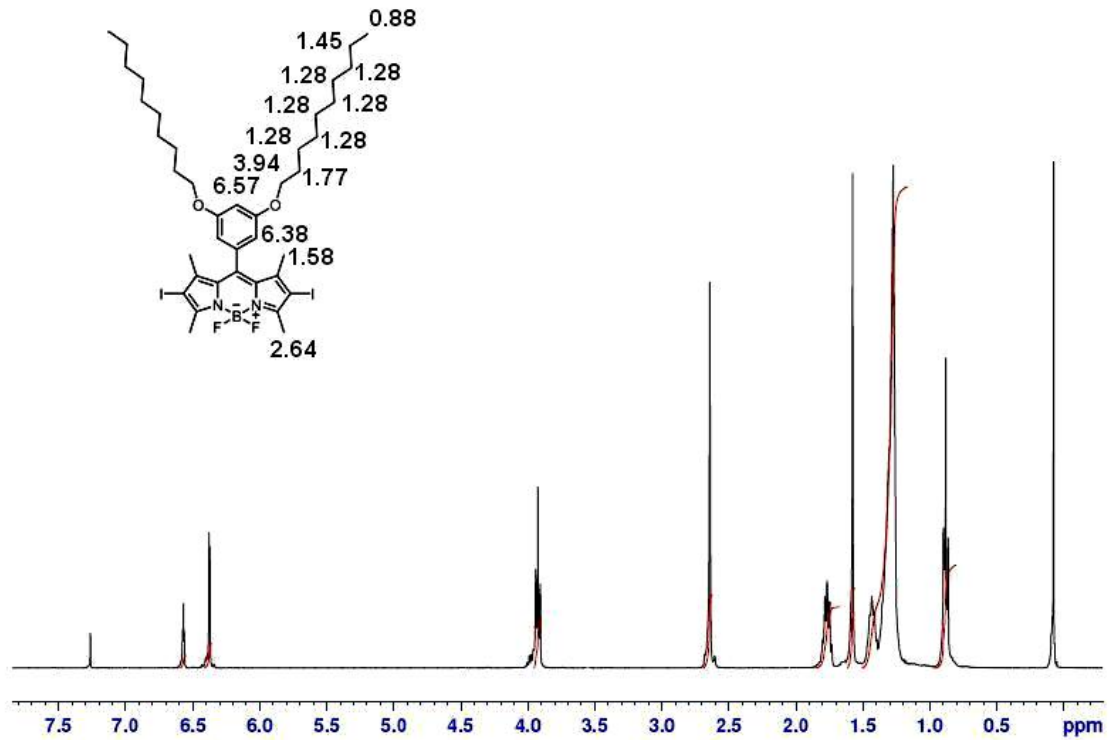
Şekil 3.12. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2-iyodo-1,3,5,7-tetrametil-4bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**7**)'nin Mass spektrumu

3.1.5. 4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (8) 'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

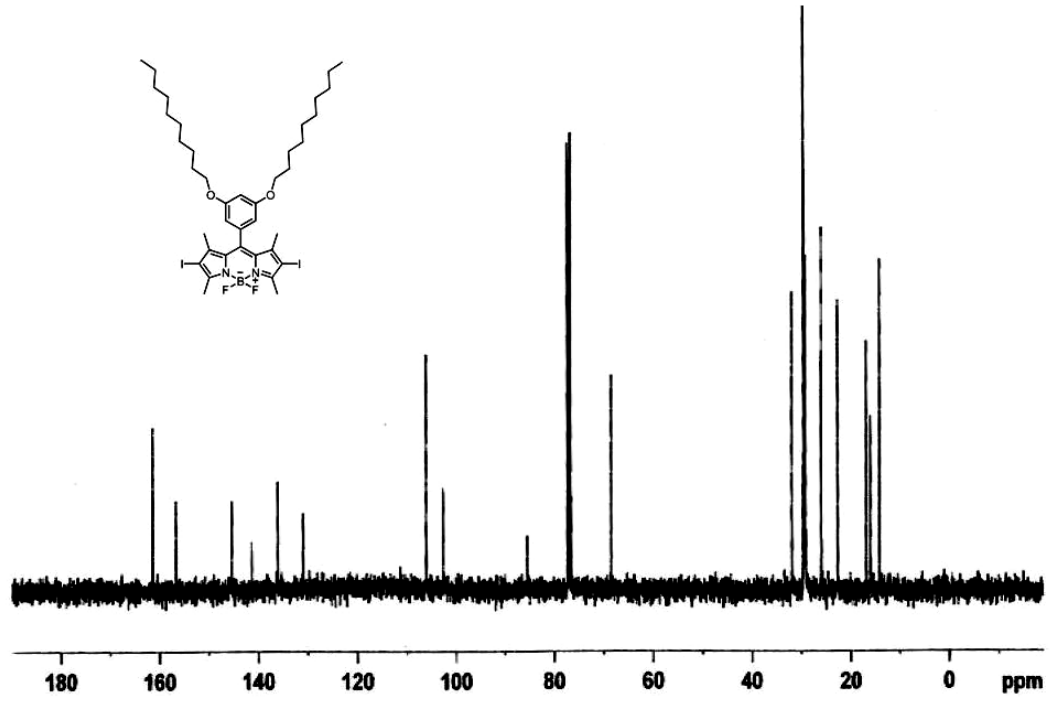
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 6.57 (1H, s, ArH), 6.38 (2H, s, ArH), 3.94 (4H, t, $J = 13.20$ Hz, OCH_2), 2.64 (6H, s, CH_3), 1.77 (4H, m, CH_2), 1.58 (6H, s, CH_3), 1.45 (4H, m, CH_2), 1.28 (24H, s, CH_2), 0.88 (6H, t, $J = 13.57$ Hz, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 161.4, 156.7, 145.4, 141.4, 136.1, 131.0, 106.1, 102.7, 85.5, 68.5, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 26.0, 22.7, 16.9, 16.0, 14.1.

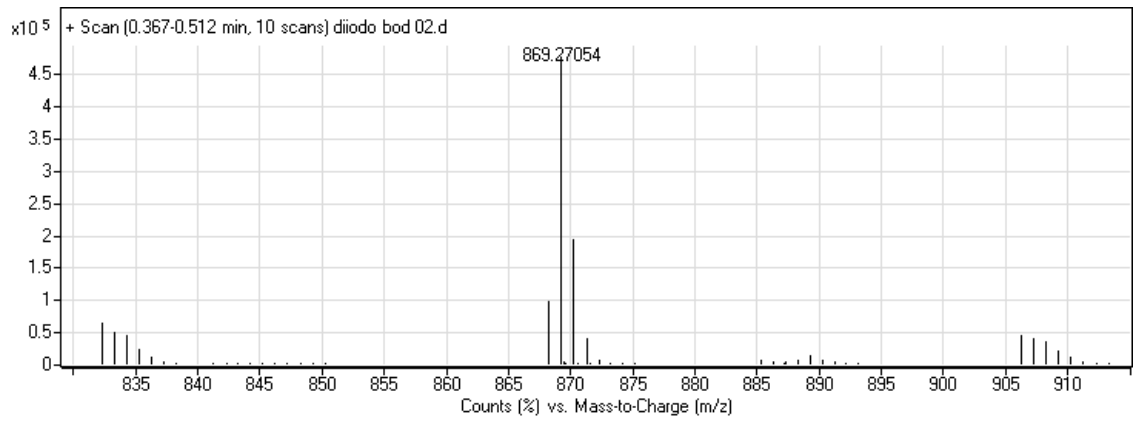
MS (TOF- ESI): m/z : Hesaplanan: 869.26 $[\text{M-F}]^+$, Bulunan: 869.27 $[\text{M-F}]^+$.



Şekil 3.13. 4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (8)'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.14. 4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (**8**)'in ^{13}C -NMR spektrumu

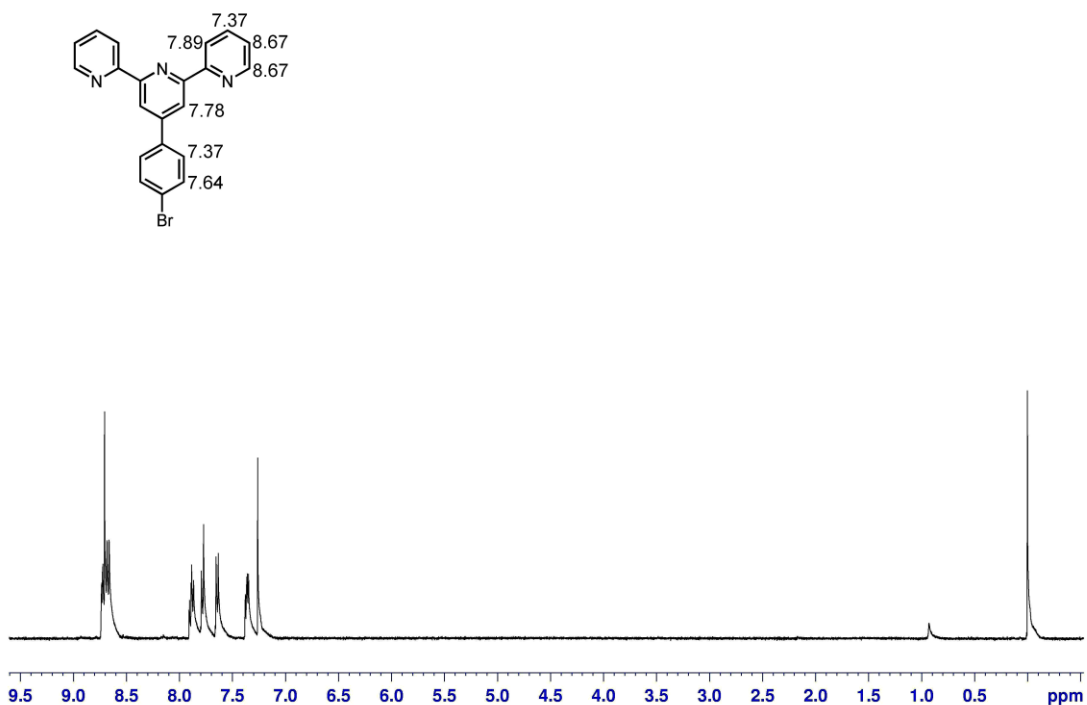


Şekil 3.15. 4,4-Difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diiyodo-1,3,5,7-tetrametil-4-bora 3a,4adiaza-s-indasen (**8**)'in Mass spektrumu

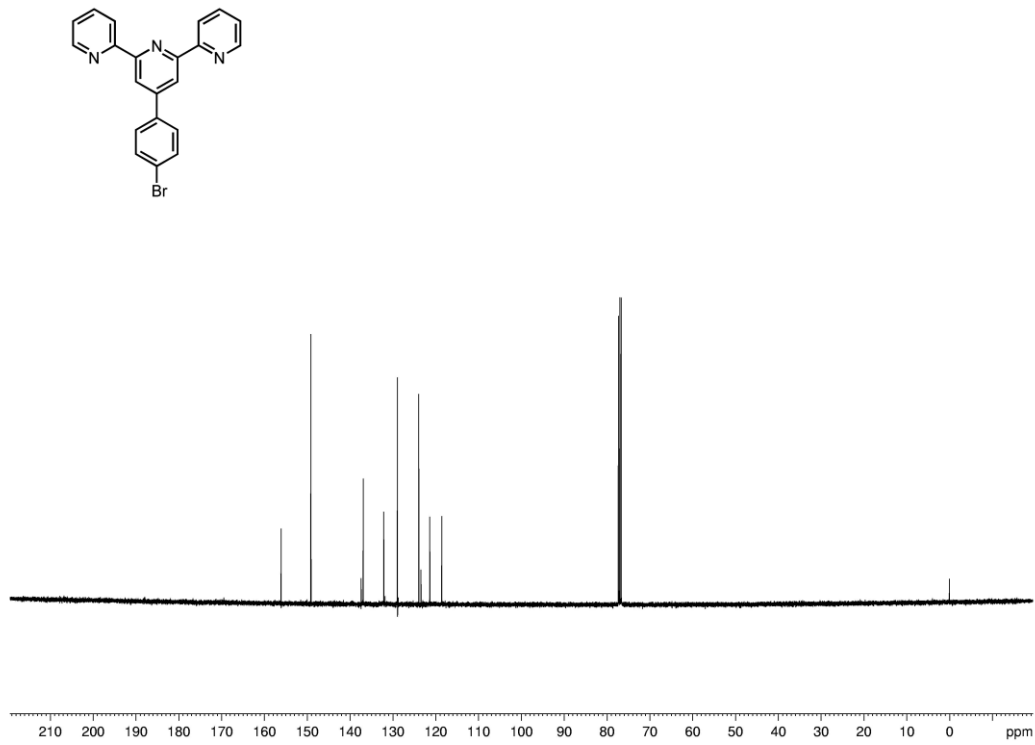
3.1.6. 4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (11)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 8.67 (4H, m, piridin), 7.89 (2H, m, piridin), 7.78 (2H, d, $J = 8.64$ Hz, piridin), 7.64 (2H, m, piridin), 7.37 (4H, m, ArH).
 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 156.12, 156.08, 149.16, 149.10, 136.92, 132.12, 128.91, 123.94, 123.48, 121.39, 118.58.

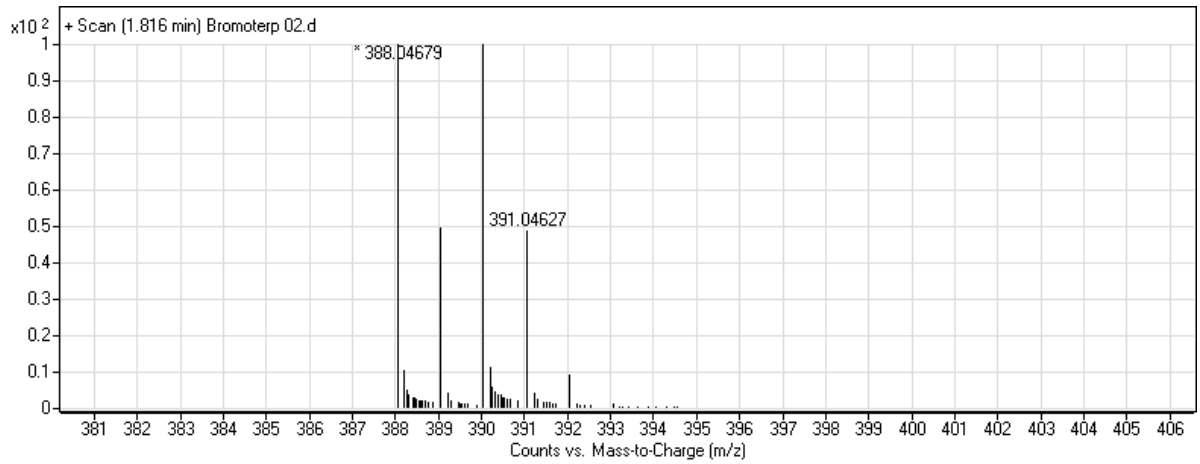
MS (TOF- ESI): m/z : Hesaplanan: 388.04 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 388.04 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



Şekil 3.16. 4'-(4-Bromofenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (11)'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.17. 4'-(4-Bromofenil)-[2',2'':6',2'']-terpiridin (**11**)'in ¹³C-NMR spektrumu



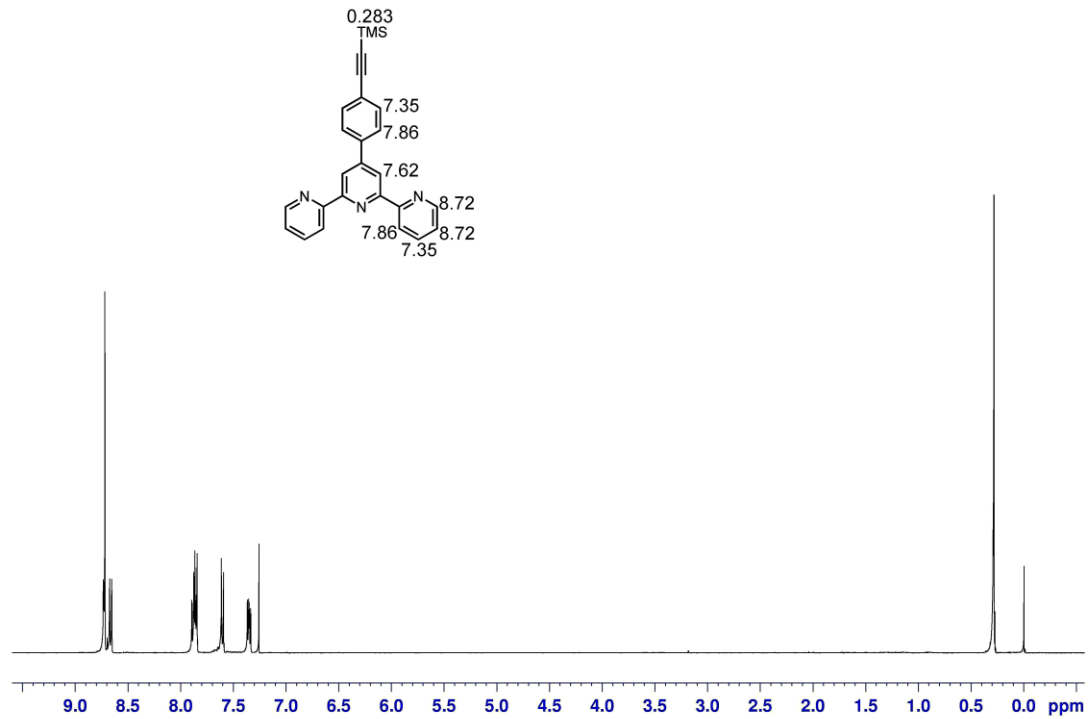
Şekil 3.18. 4'-(4-Bromofenil)-[2',2'':6',2'']-terpiridin (**11**)'in Mass spektrumu

3.1.7. 4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (13)' ye ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

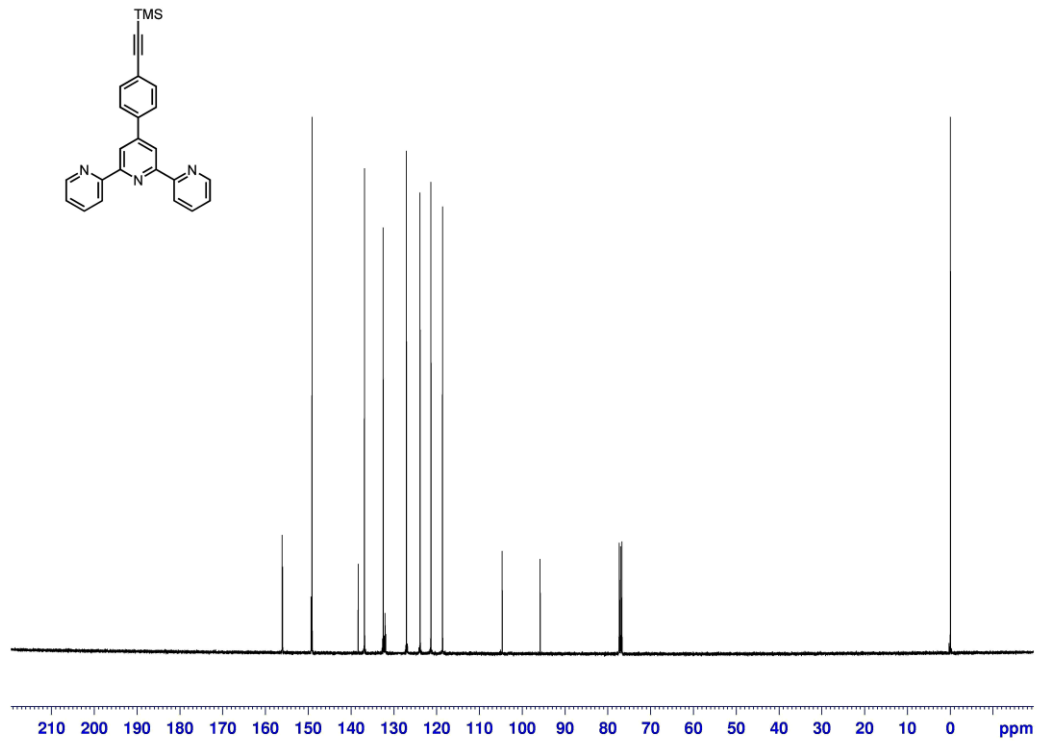
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 8.72 (4H, m, piridin), 7.86 (4H, m, piridin), 7.62 (2H, d, J = 8.21 Hz, piridin), 7.35 (4H, m, ArH), 0.283 (9H, s, TMS).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 156.13, 156.03, 149.13, 138.37, 136.89, 132.52, 127.11, 123.89, 123.86, 121.37, 118.65, 107.71, 95.81.

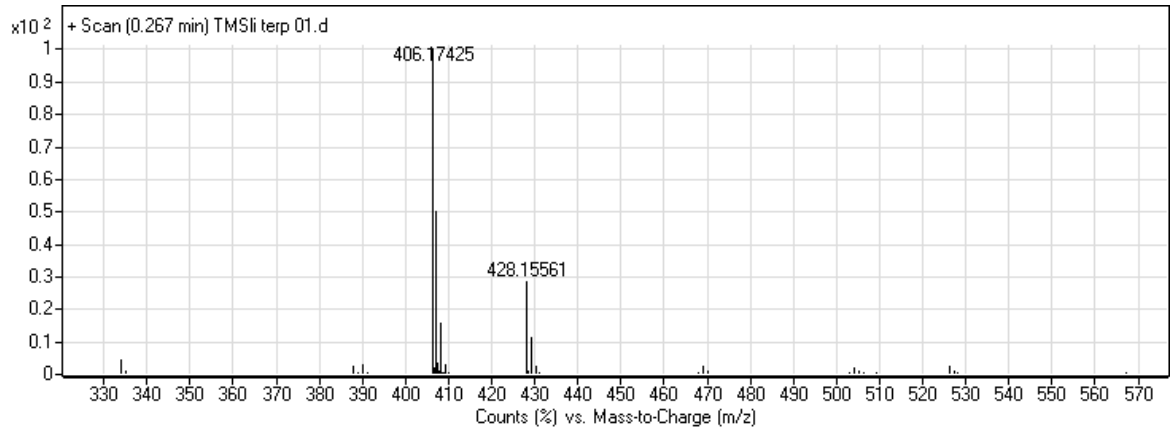
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 406.17 [M]⁺, Bulunan: 406.17 [M]⁺.



Şekil 3.19. 4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (13)'ün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.20. 4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (**13**)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



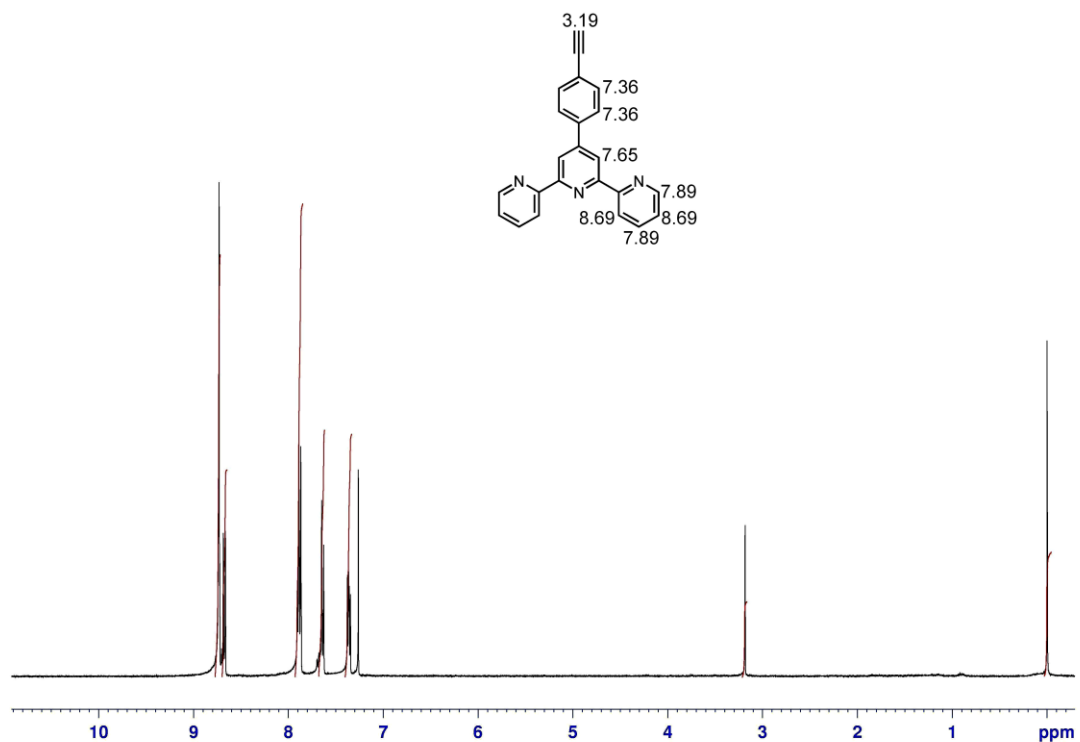
Şekil 3.21. 4'-(4-trimetilsilaniletinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (**13**)'ün Mass spektrumu

3.1.8. 4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (14)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

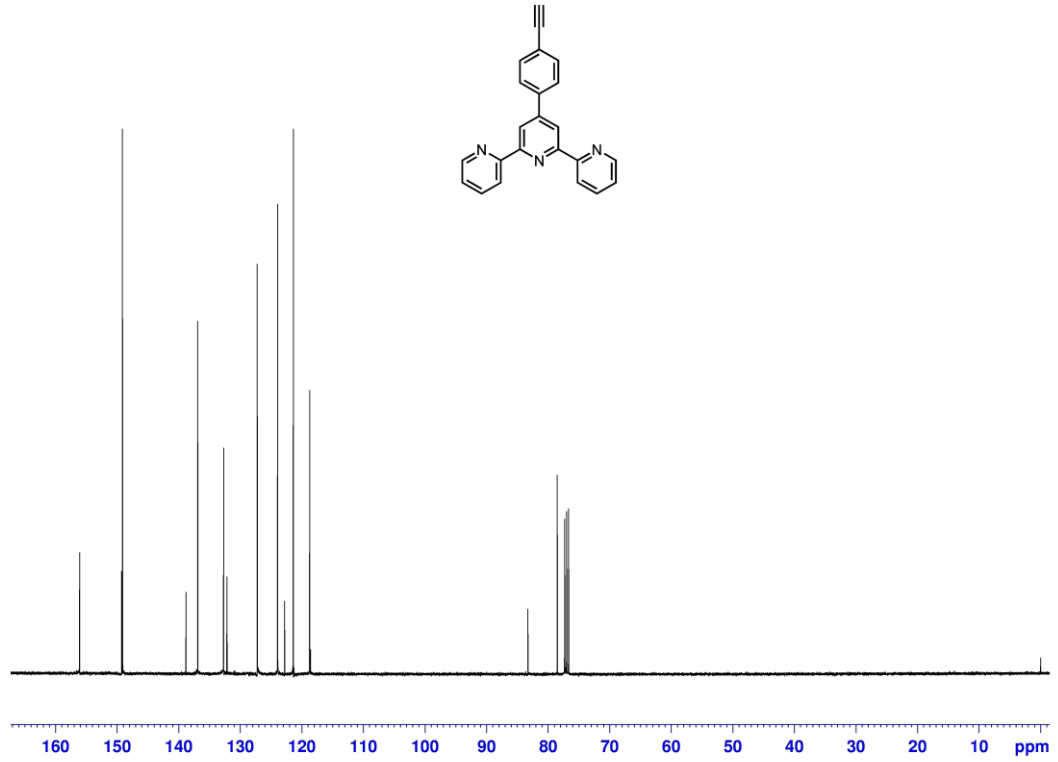
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 8.69 (4H, m, piridin), 7.89 (4H, m, piridin), 7.65 (2H, d, $J = 8.08$ Hz, piridin), 7.36 (4H, m, ArH), 3.19 (1H, s, $\equiv\text{CH}$)

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 156.08, 149.15, 138.83, 136.89, 132.69, 131.94, 127.24, 123.91, 122.81, 121.37, 118.71, 83.32, 78.53.

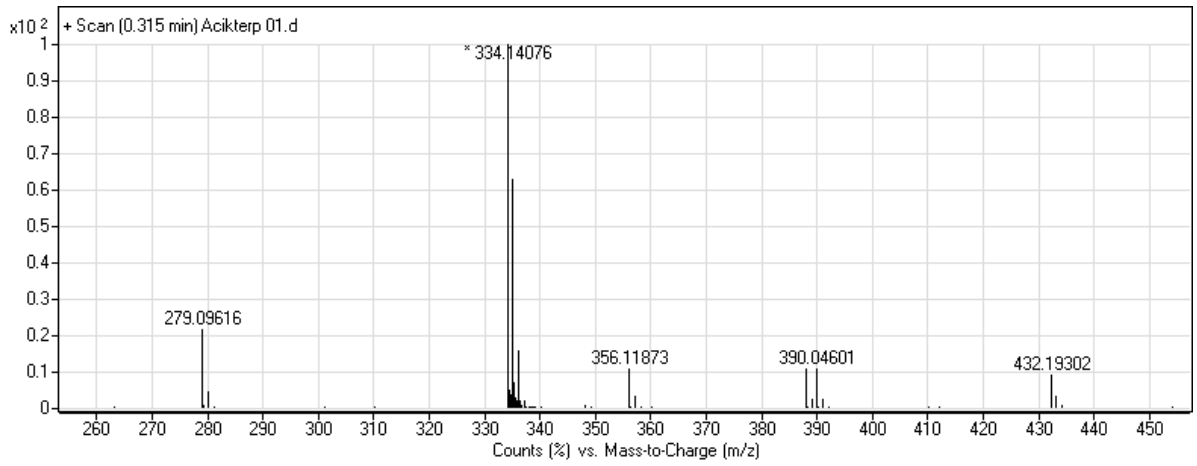
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 334.13 $[\text{M}]^+$, Bulunan: 334.14 $[\text{M}]^+$.



Şekil 3.22. 4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (**14**)'ün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.23. 4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (**14**)'ün ¹³C-NMR spektrumu



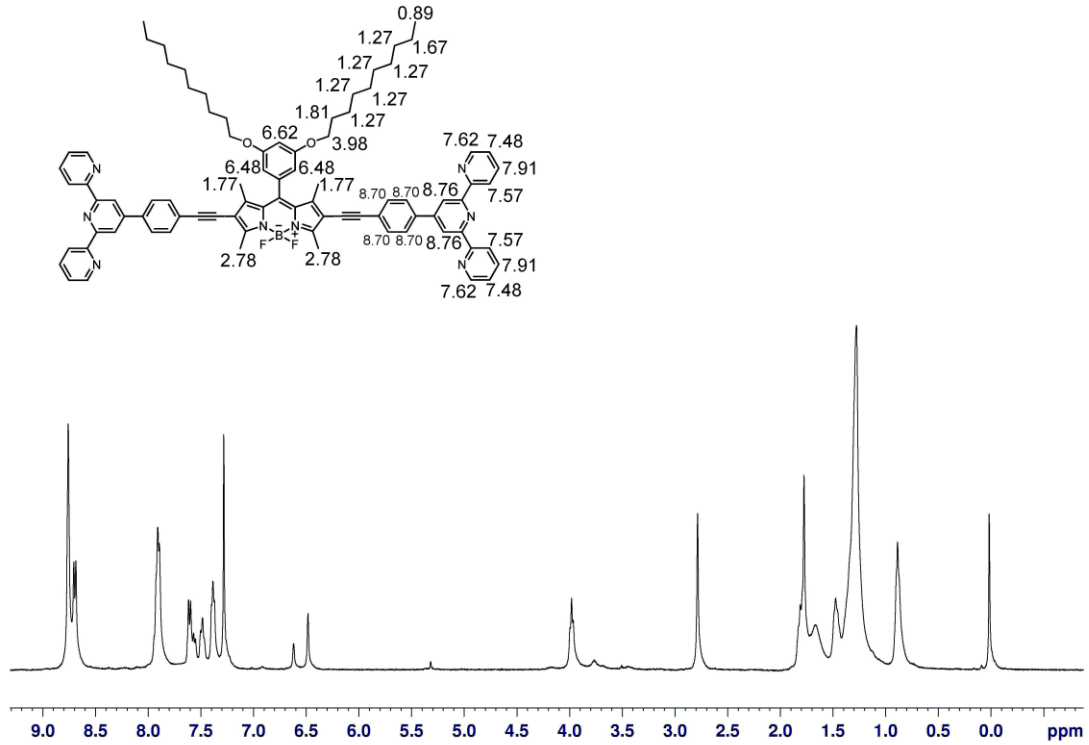
Şekil 3.24. 4'-(4-Etinilfenil)-[2',2''':6',2'']-terpiridin (**14**)'ün Mass spektrumu

3.1.9. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (15)'e ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

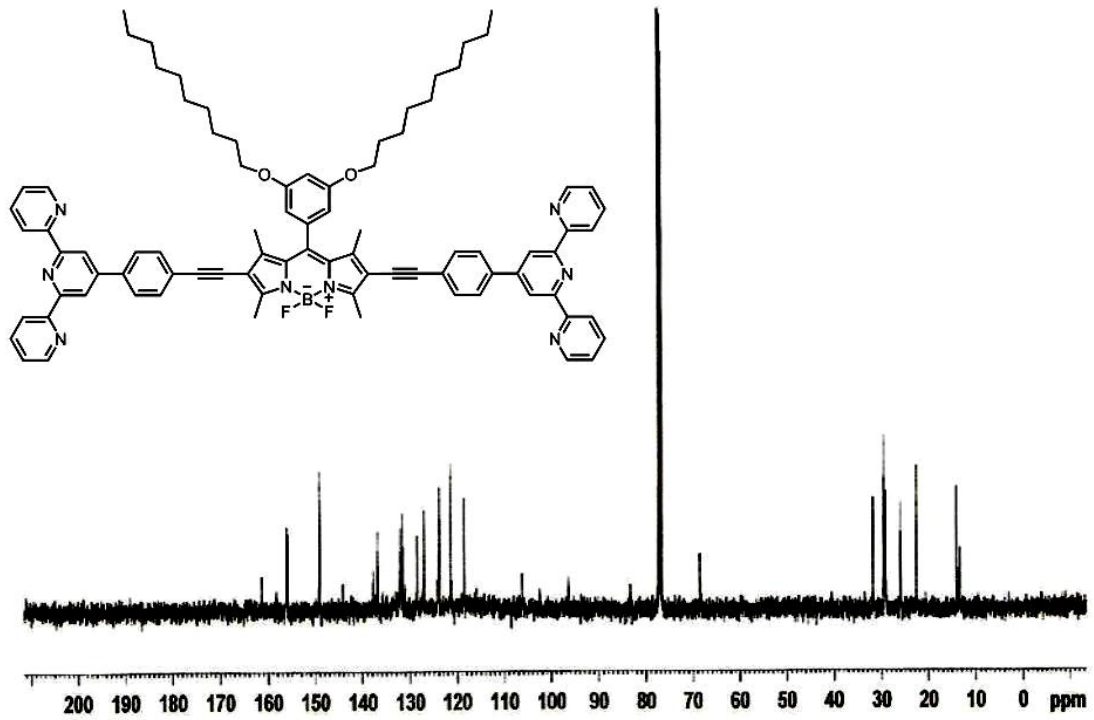
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 8.76 (4H, s, H3''', H5'''), 8.70 (8H, d, *J* = 7.68 Hz, H6'', H3''), 7.91 (4H, m, H4'''), 7.62 (4H, d, *J* = 7.60 Hz, H2'''), 7.57 (4H, d, *J* = 7.32 Hz, ArH), 7.48 (4H, m, H3'''), 6.62 (1H, s, H4'), 6.48 (2H, d, *J* = 1.68 Hz, H1', H6'), 3.98 (4H, t, *J* = 6.12 Hz, OCH₂), 2.78 (6H, s, CH₃), 1.81 (4H, m, CH₂), 1.77 (6H, s, CH₃), 1.67 (4H, m, CH₂), 1.27 (24H, s, CH₂), 0.89 (6H, t, *J* = 4.14 Hz, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.4, 156.2, 155.9, 149.3, 149.1, 141.0, 137.7, 136.9, 132.1, 132.0, 131.9, 131.6, 131.1, 128.6, 128.4, 127.2, 124.2, 123.9, 121.4, 118.6, 106.2, 96.4, 83.0, 68.5, 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.1, 13.9.

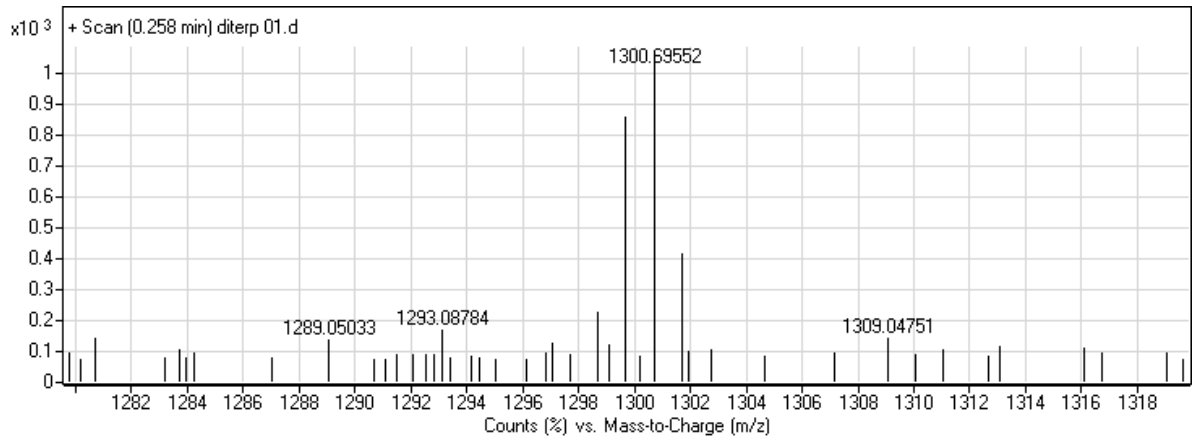
MS (MALDI-TOF): m/z: Hesaplanan: 1300.69 [M+H]⁺, Bulunan: 1300.69 [M+H]⁺



Şekil 3.25. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (15)'in ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.26. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**15**)'in ^{13}C -NMR spektrumu



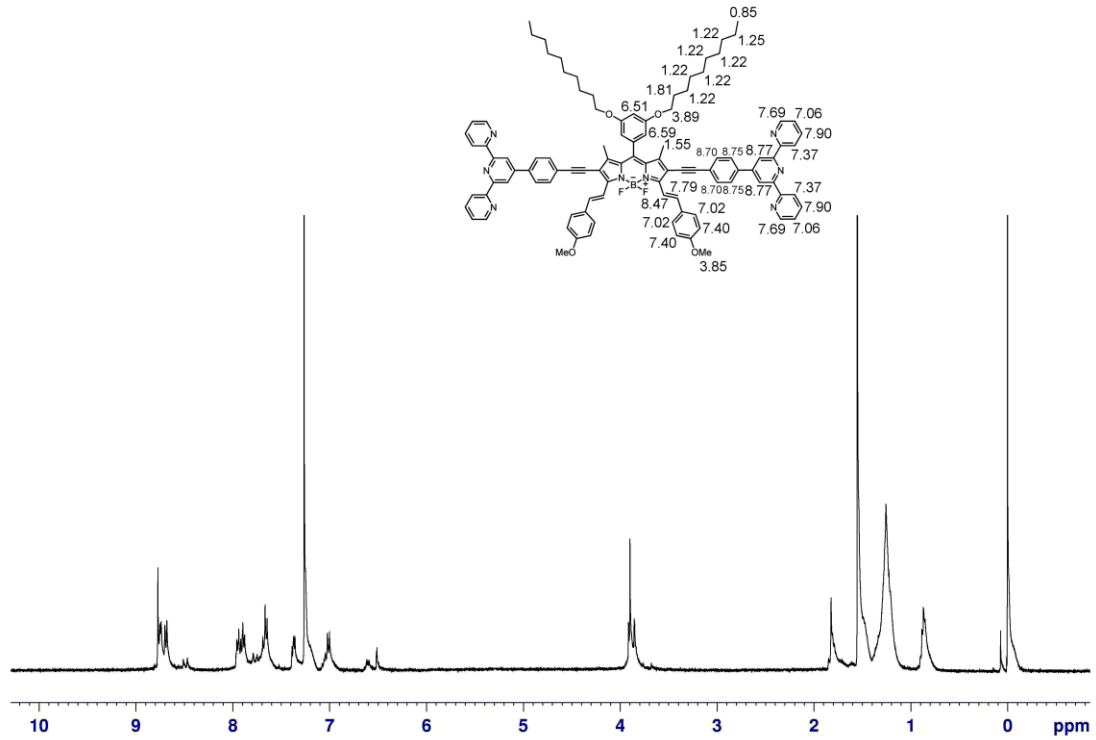
Şekil 3.27. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**15**)'in Mass spektrumu

3.1.10. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''- terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7- bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (17)'ye ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

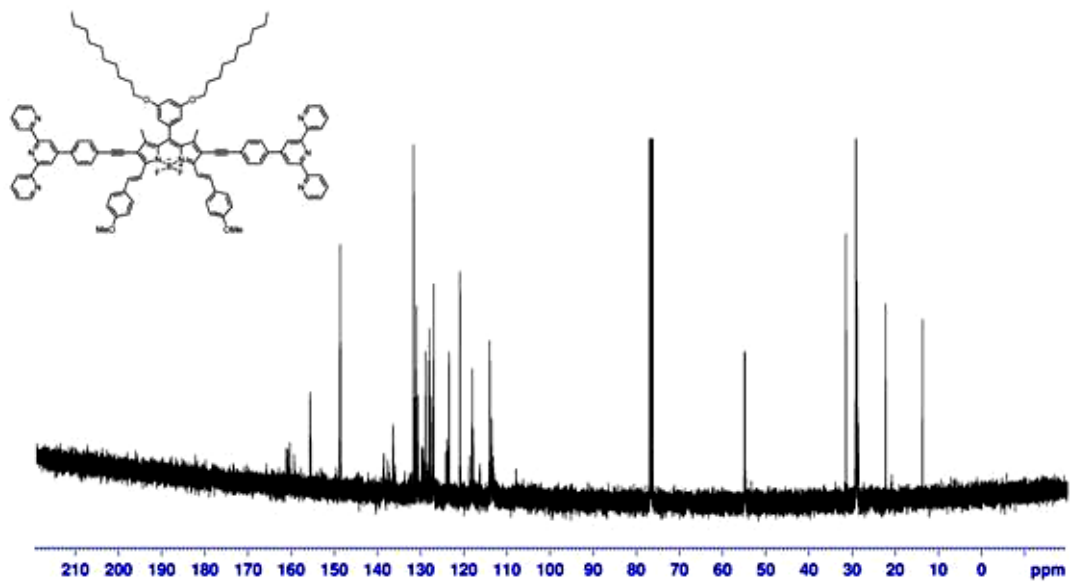
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 8.77 (4H, s, H3''', H5'''), 8.75 (4H, d, *J* = 4.76 Hz, H6'', H6'''), 8.70 (4H, d, *J* = 7.16 Hz, H3'', H3'''), 8.47 (2H, d, *J* = 16.12 Hz, CH), 7.90 (4H, m, H4'', H4'''), 7.79 (2H, d, *J* = 16.10 Hz, CH), 7.69 (4H, d, *J* = 7.54 Hz ArH), 7.40 (4H, d, *J* = 6.12 Hz, ArH), 7.37 (4H, d, *J* = 7.12 Hz, ArH), 7.06 (4H, m, H5'', H5'''), 7.02 (4H, d, *J* = 6.54 Hz ArH), 6.59 (2H, d, *J* = 2.65 Hz, H1', H6'), 6.51 (1H, s, H4'), 3.89 (4H, t, *J* = 15.10 Hz, OCH₂), 3.85 (6H, s, OCH₃), 1.81 (4H, m, CH₂), 1.55 (6H, s, CH₃), 1.25 (4H, br, CH₂), 1.22 (24H, s, CH₂), 0.85 (6H, t, *J* = 6.13 Hz, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.61, 161.45, 161.28, 160.82, 159.83, 156.12, 156.10, 155.97, 155.92, 155.89, 149.12, 149.10, 132.15, 132.06, 131.96, 131.93, 131.90, 131.46, 131.12, 129.34, 128.56, 128.44, 128.10, 127.48, 127.41, 123.87, 123.81, 121.36, 121.30, 118.52, 118.37, 114.44, 113.98, 55.40, 31.90, 29.57, 29.33, 22.69, 14.11.

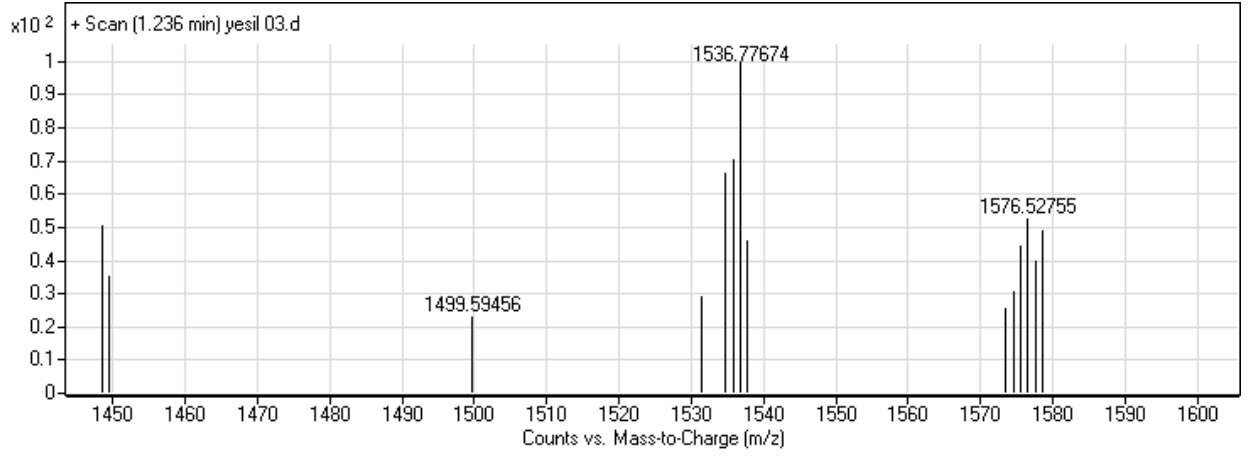
MS (MALDI-TOF): m/z: Hesaplanan: 1536.78 [M]⁺, Bulunan: 1536.77 [M]⁺



Şekil 3.28. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7-bis (p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (**17**)'nin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.29. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (**17**)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.30. 4,4-Difloro-8-(3',5'-bis(desiloksi)fenil)-2,6-bis-[(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)]-3,5-dimetil-1,7- bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen (**17**)'nin Mass spektrumu

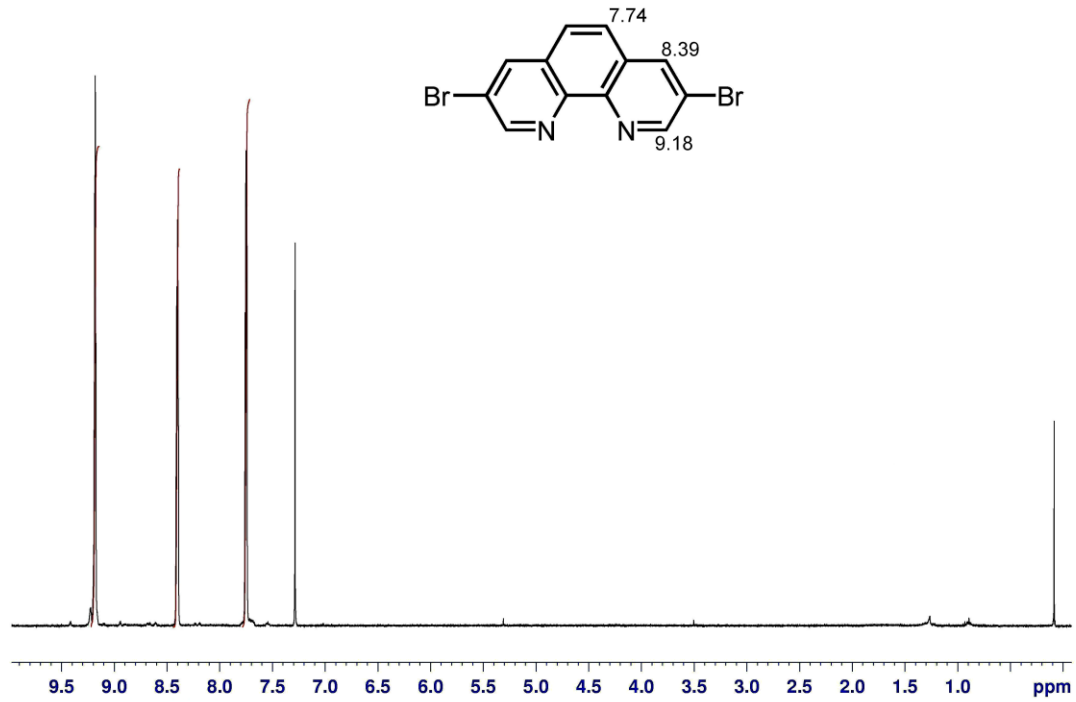
3.1.11. 3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (19)'a ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 9.18 (2H, s, H2, H9), 8.39 (2H, d, $J = 8.72$ Hz, H4, H7), 7.74 (2H, d, $J = 6.64$ Hz, H5, H6).

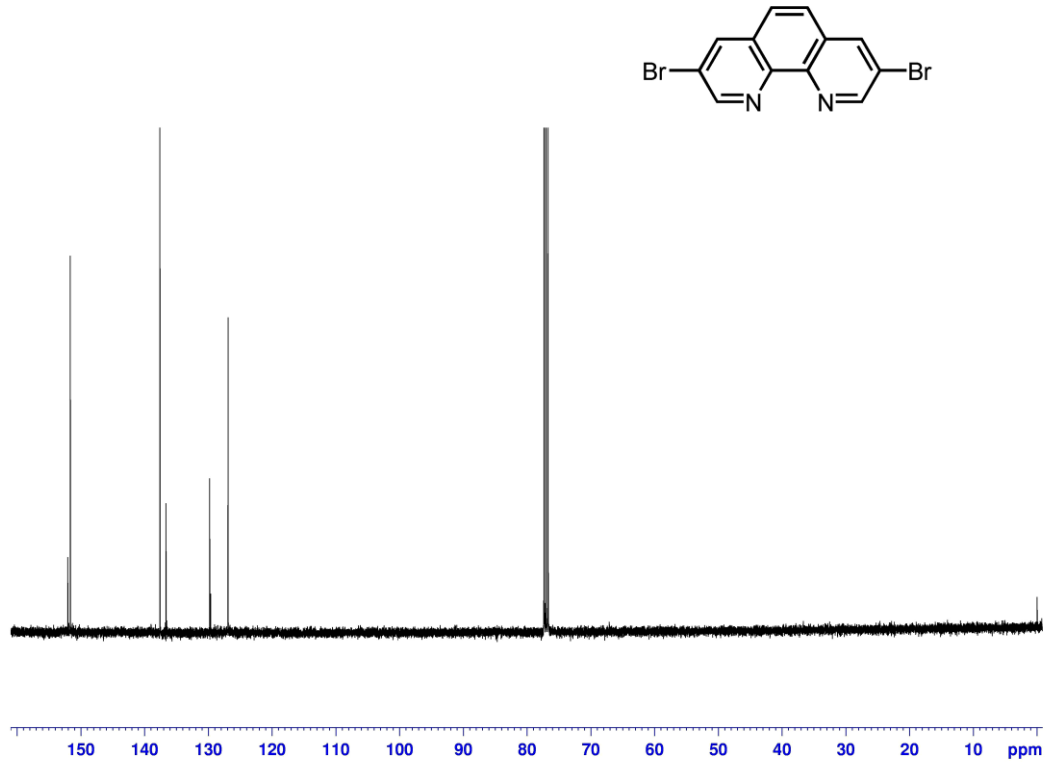
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 152.02, 151.64, 137.58, 136.63, 129.79, 126.88.

MS (TOF- ESI): m/z : Hesaplanan: 338.89 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 338.90 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

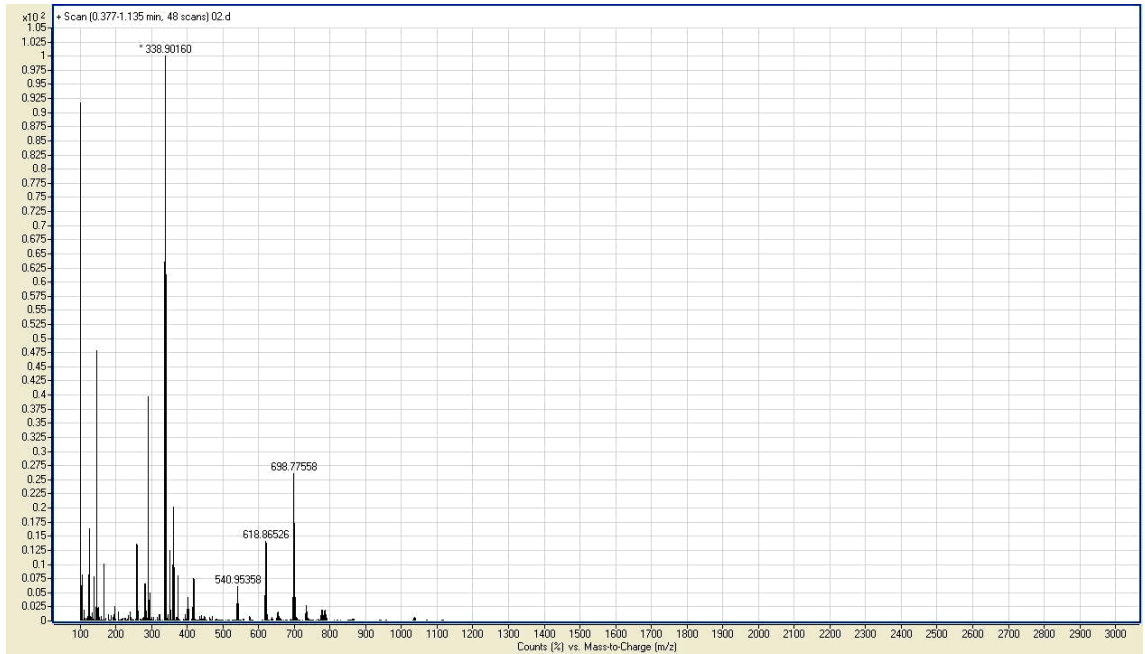
Erime Noktası: 272 $^\circ\text{C}$.



Şekil 3.31. 3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (19)'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.32. 3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (**19**)'un ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 3.33. 3,8-Dibromo-1,10-fenantrolin (**19**)'un Mass spektrumu

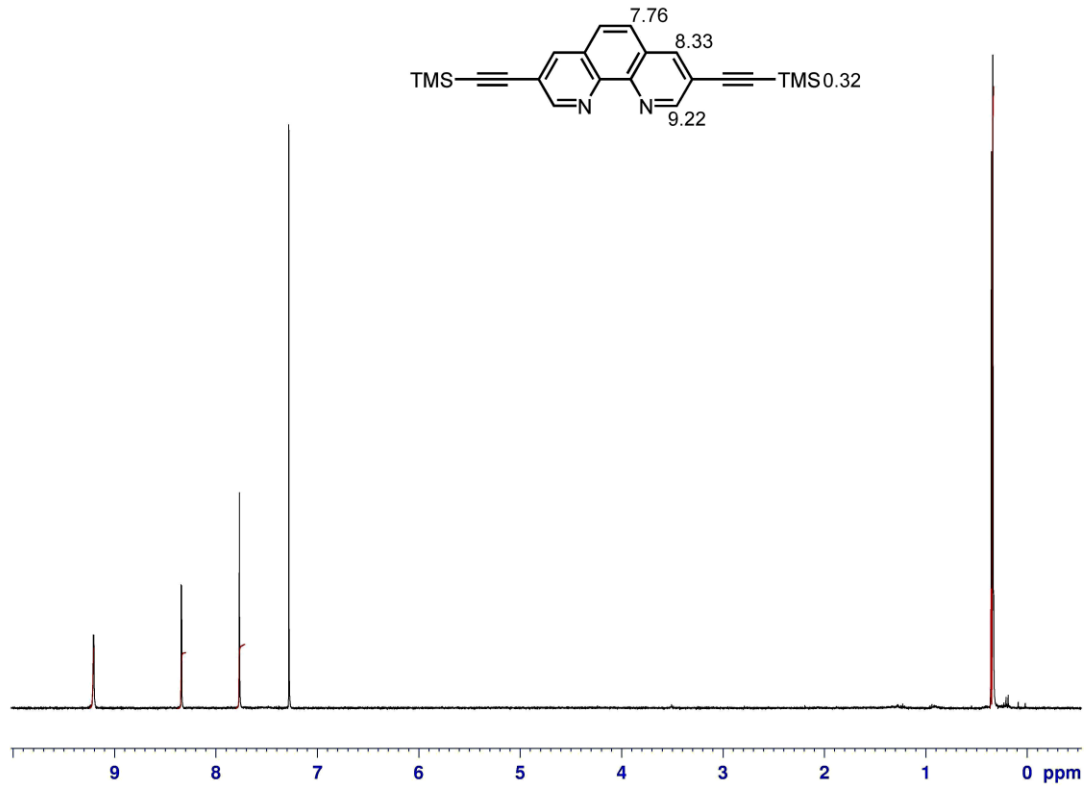
3.1.12. 3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etininil)-1,10-fenantrolin (21) 'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 9.22 (2H, s, H2, H9), 8.33 (2H, s, H4, H7), 7.76 (2H, s, H5, H6), 0.32 (18H, s, TMS).

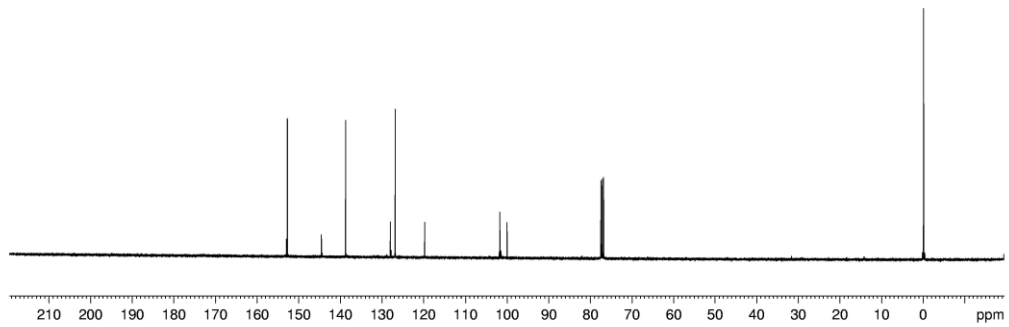
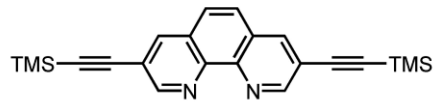
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 152.68, 144.50, 138.68, 127.96, 126.78, 119.69, 101.64, 99.89, 0.17.

MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 373.15 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 373.16 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

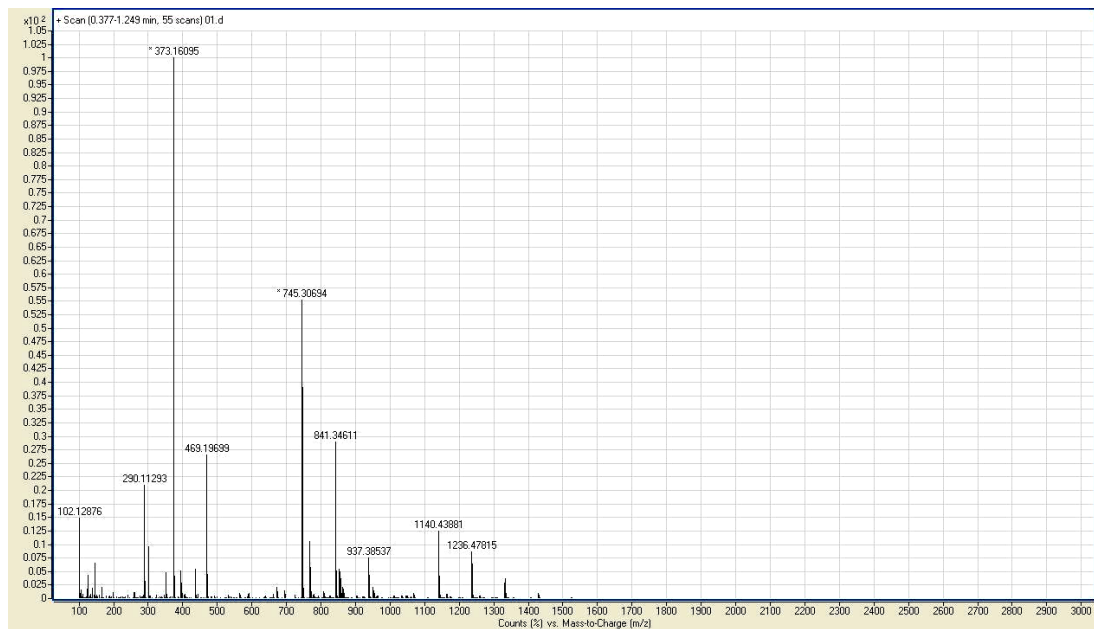
Erime Noktası: 211 $^\circ\text{C}$



Şekil 3.34. 3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etininil)-1,10-fenantrolin (**21**)'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.35. 3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etininl)-1,10-fenantrolin (**21**)'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.36. 3,8-Bis(2-(trimetilsilil)etininl)-1,10-fenantrolin (**21**)'in Mass spektrumu

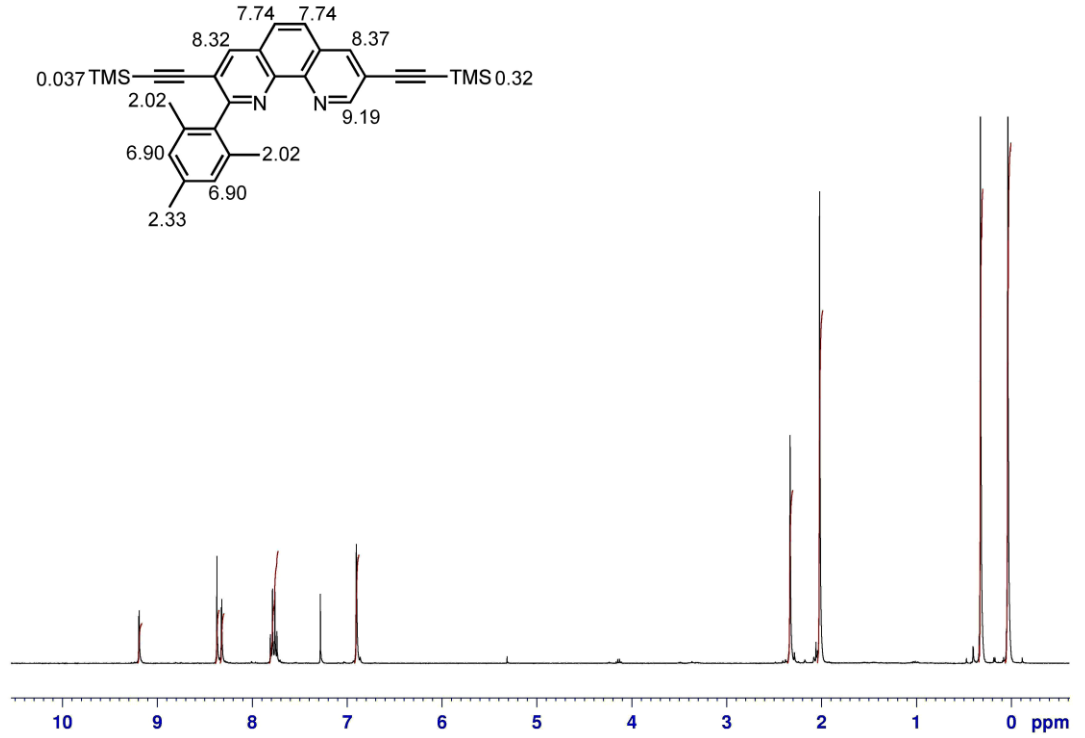
3.1.13. 2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etininil)-1,10-fenantrolin (23)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 9.19 (1H, s, H2), 8.37 (1H, s, H4), 8.32 (1H, s, H7), 7.74 (2H, m, H5, H6), 6.90 (2H, s, ArH), 2.33 (3H, s, CH_3), 2.02 (6H, s, CH_3), 0.32 (9H, s, TMS), 0.037 (9H, s, TMS).

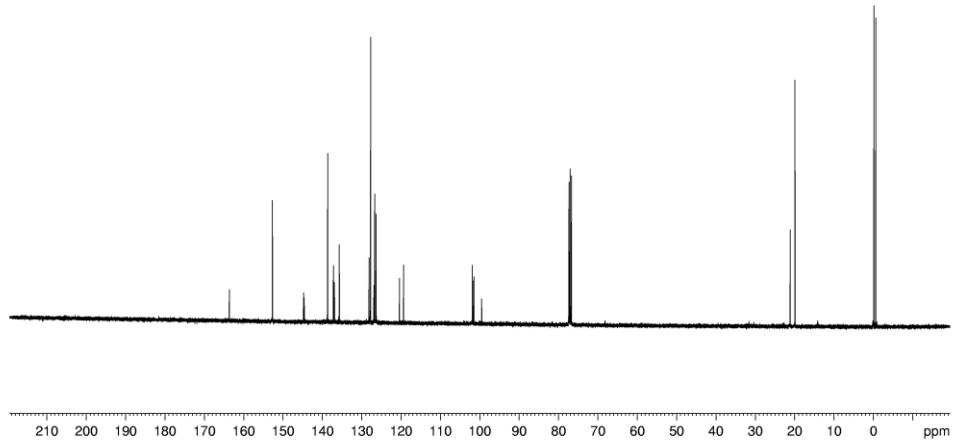
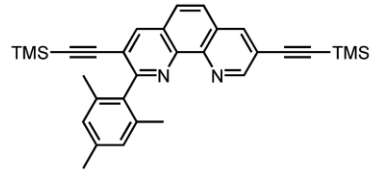
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 163.65, 152.69, 144.77, 144.61, 138.65, 138.64, 137.22, 136.95, 135.71, 128.15, 127.85, 127.74, 126.92, 126.72, 126.35, 120.40, 119.36, 101.87, 101.47, 99.52, 21.12, 19.90, 0.63, 0.14.

MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 491.23 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 491.22 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

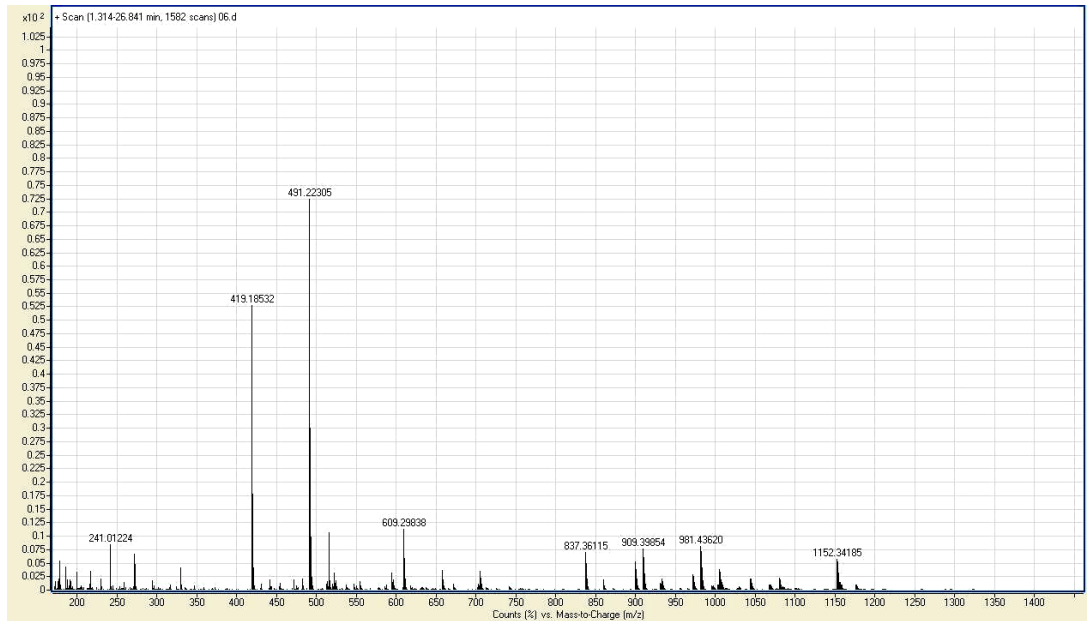
Erime Noktası: 123 $^\circ\text{C}$.



Şekil 3.37. 2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etininil)-1,10-fenantrolin (23)'ün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.38. 2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etininl)-1,10-fenantrolin (**23**)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.39. 2-Mesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etininl)-1,10-fenantrolin (**23**)'ün ^{13}C -NMR spektrumu

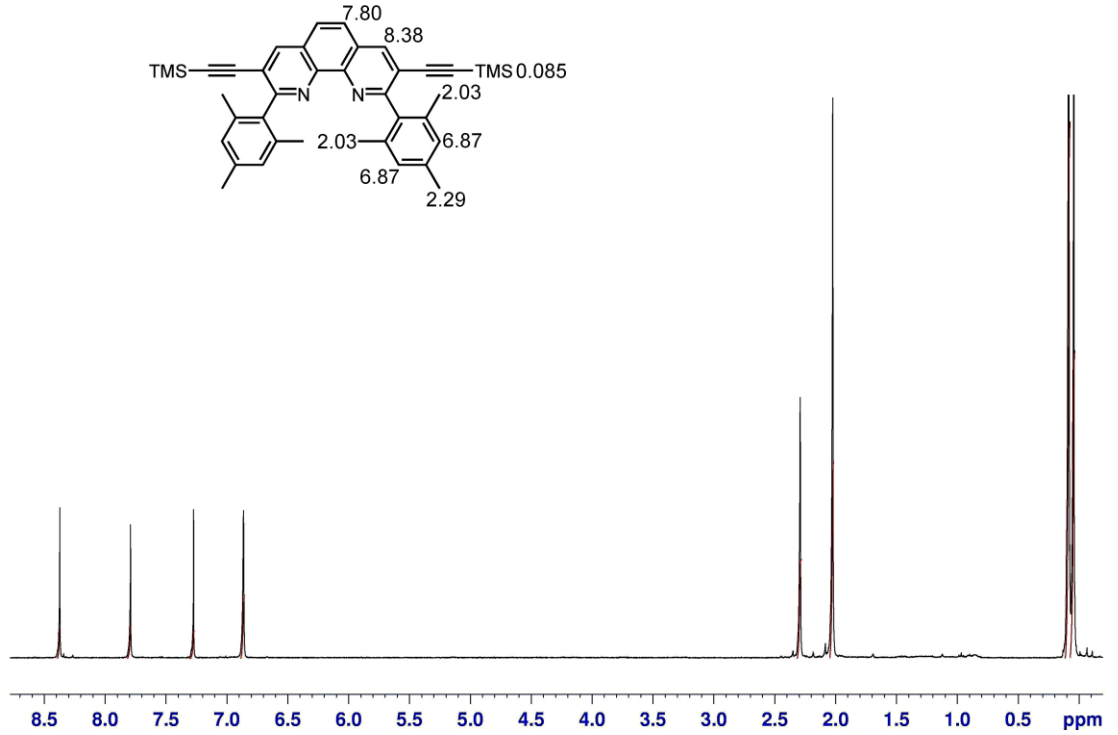
3.1.14. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etininil)-1,10-fenantrolin (24)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 8.38 (2H, s, H4, H7), 7.80 (2H, s, H5, H6), 6.87 (4H, s, ArH), 2.29 (6H, s, CH_3), 2.03 (12H, s, CH_3), 0.085 (18H, s, TMS).

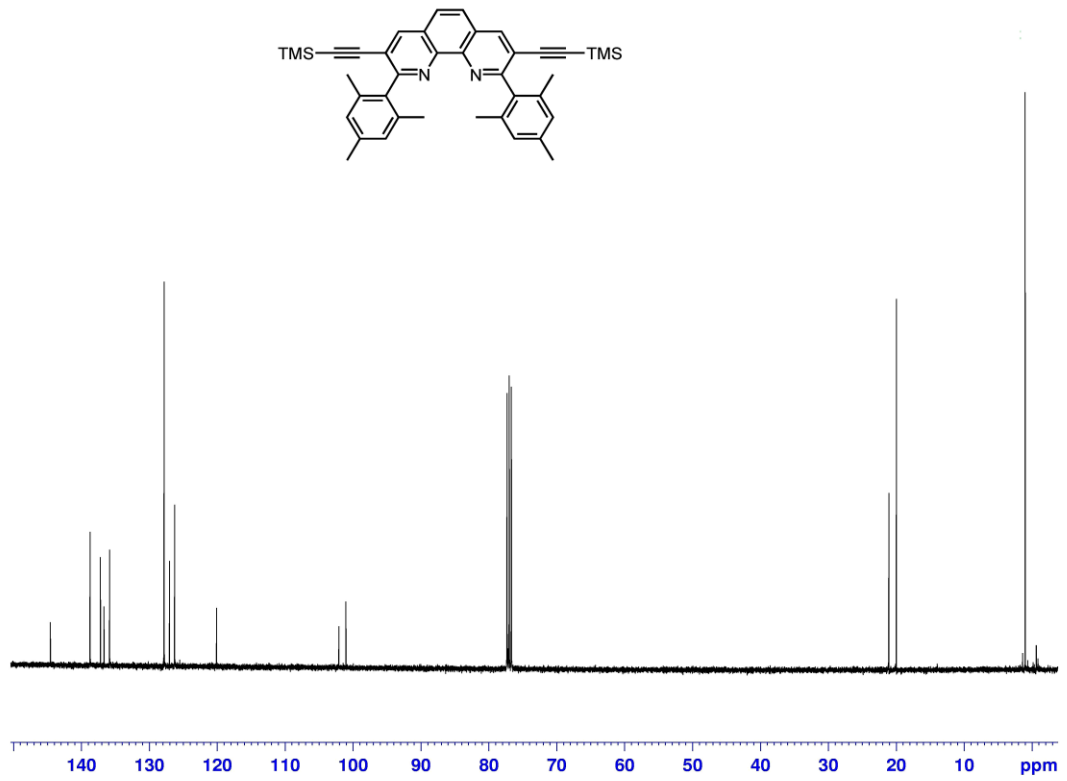
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 144.61, 138.71, 137.23, 136.70, 135.88, 127.85, 127.05, 126.30, 120.11, 102.10, 101.08, 21.09, 19.96, 1.02.

MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 609.31 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 609.33 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

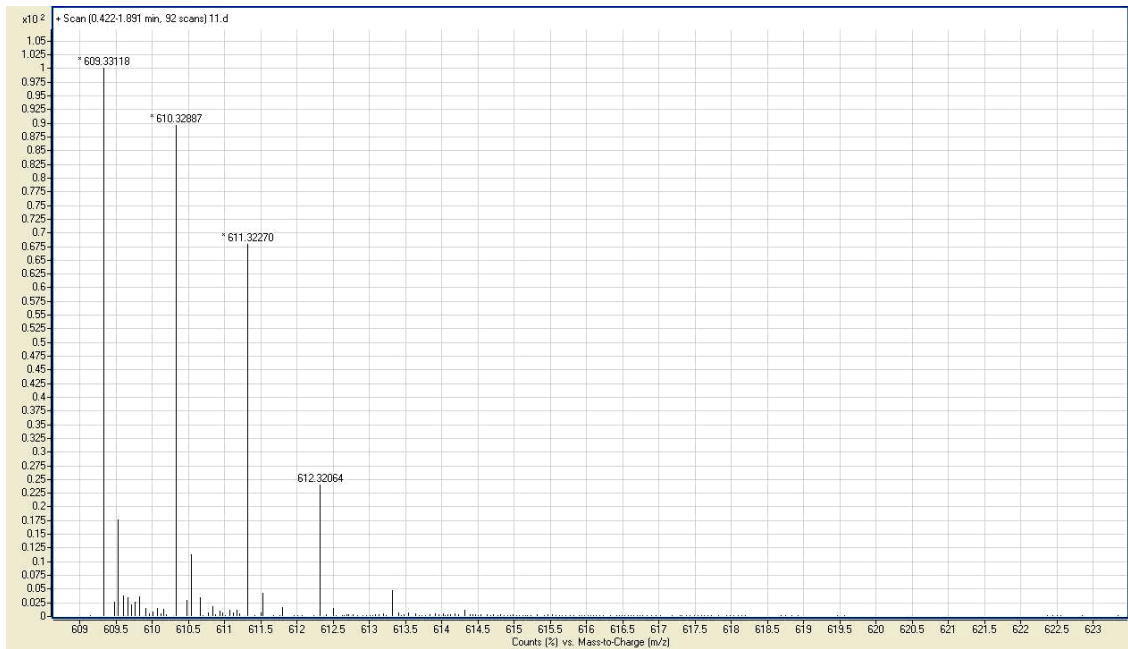
Erime Noktası: 296 $^\circ\text{C}$.



Şekil 3.40. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etininil)-1,10-fenantrolin (24)'ün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.41. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etil)-1,10-fenantrolin (**24**)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.42. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(2-(trimetilsilil)etil)-1,10-fenantrolin (**24**)'ün Mass spektrumu

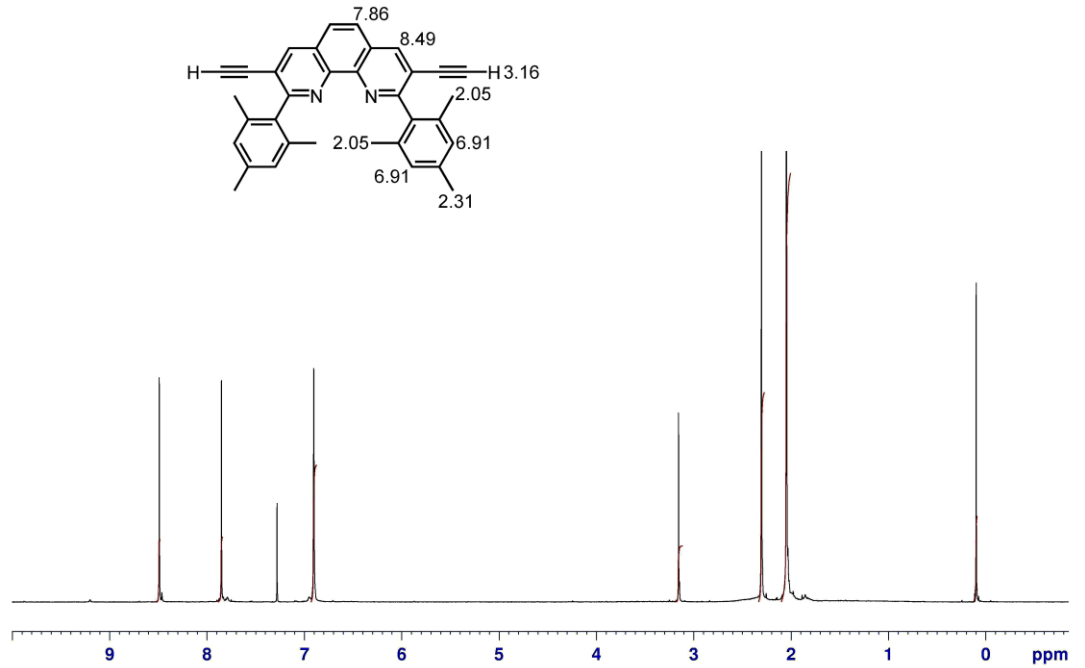
3.1.15. 3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (25)'e ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δH : 8.49 (2H, s, H4, H7), 7.86 (2H, s, H5, H6), 6.91 (4H, s, ArH), 3.16 (2H, s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 2.31 (6H, s, CH_3), 2.05 (12H, s, CH_3).

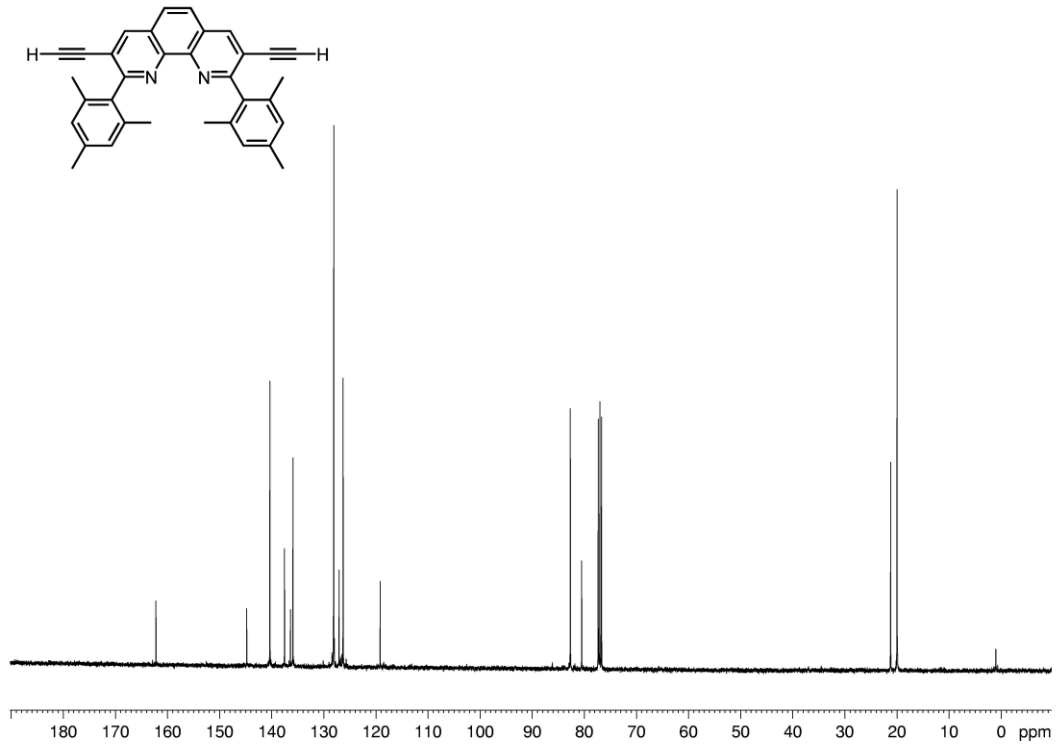
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δC : 162.24, 144.82, 140.36, 137.57, 136.42, 135.95, 128.17, 128.11, 128.01, 127.09, 126.32, 119.20, 82.70, 80.52, 21.21, 19.98.

MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 465.23 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Bulunan: 465.23 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

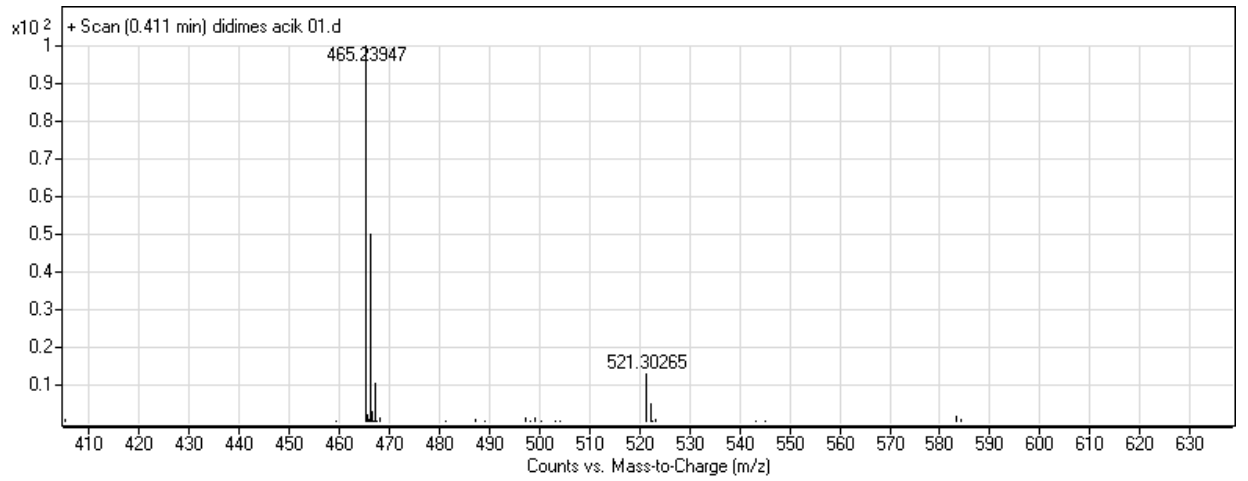
Erime Noktası: $>360^\circ\text{C}$



Şekil 3.43. 3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (25)'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.44. 3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (**25**)'in ^{13}C -NMR spektrumu



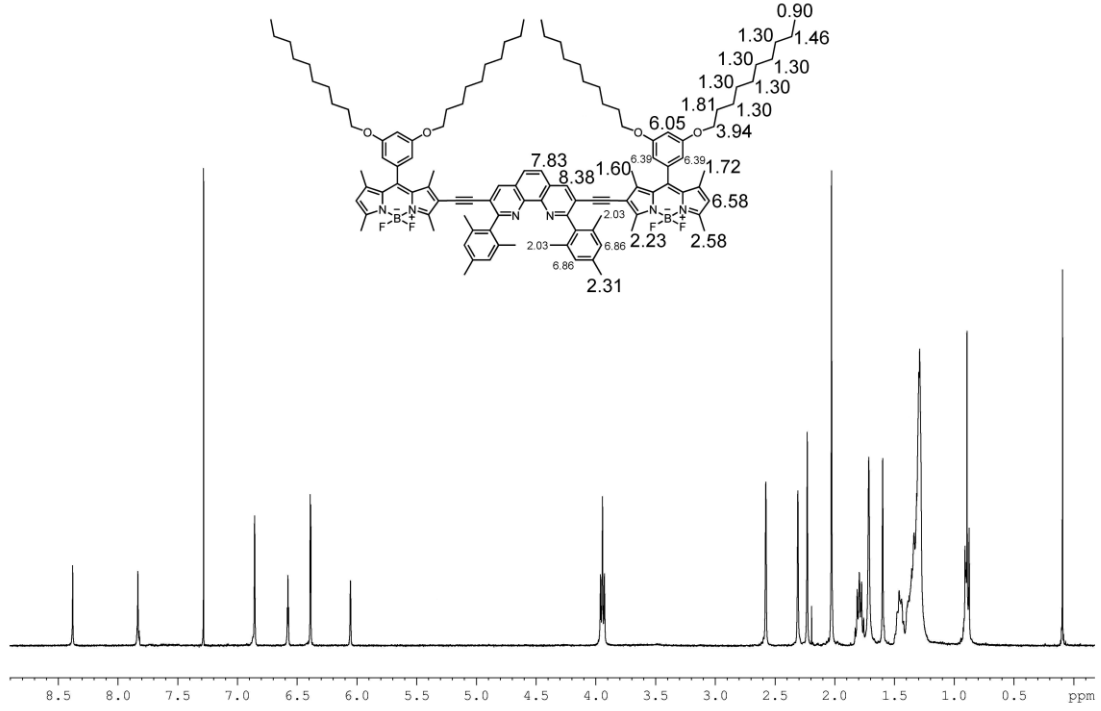
Şekil 3.45. 3,8-Dietinil-2,9-dimesitil-1,10-fenantrolin (**25**)'in Mass spektrumu

3.1.16. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)'ya ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

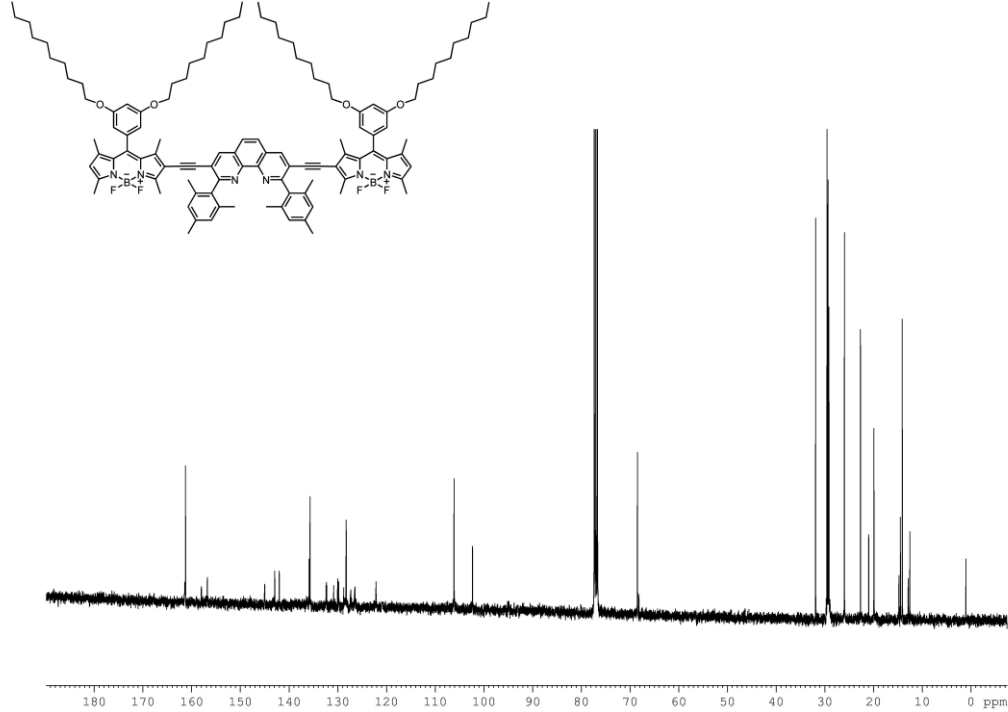
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 8.38 (2H, s, H4, H7), 7.83 (2H, s, H5, H6), 6.86 (4H, s, ArH, Mesitil), 6.58 (2H, s, ArH, Bodipy), 6.39 (4H, s, ArH, Bodipy), 6.05 (2H, s, H6 Bodipy), 3.94 (8H, t, *J* = 13.20 Hz, OCH₂), 2.58 (6H, s, CH₃, Bodipy), 2.31 (6H, s, CH₃, Mesitil), 2.23 (6H, s, CH₃, Bodipy), 2.03 (12H, s, CH₃, Mesitil), 1.81 (8H, m, CH₂), 1.72 (6H, s, CH₃), 1.60 (6H, s, CH₃), 1.46 (8H, m, CH₂), 1.30 (48H, s, CH₂), 0.90 (12H, t, *J* = 6.56 Hz, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.24, 158.11, 156.75, 145.23, 142.92, 141.98, 135.71, 132.44, 130.98, 130.14, 128.30, 127.31, 126.57, 122.17, 106.15, 102.35, 68.48, 31.89, 29.56, 29.54, 29.38, 29.31, 29.16, 25.98, 22.67, 20.99, 19.92, 14.48, 14.11, 12.55.

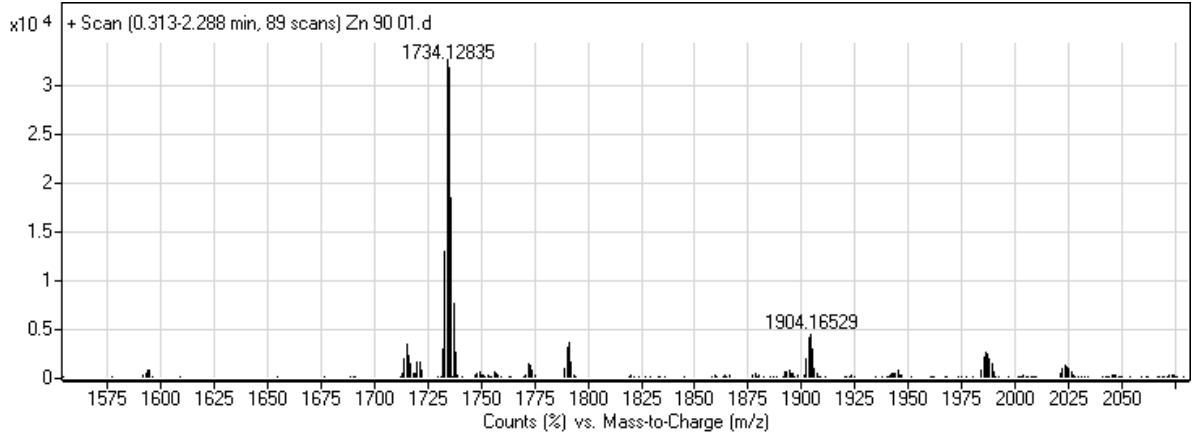
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 1734.13 [M+H]⁺, Bulunan: 1734.12 [M+H]⁺.



Şekil 3.46. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (**26**)' nın ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.47. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (**26**)' nın ^{13}C -NMR spektrumu



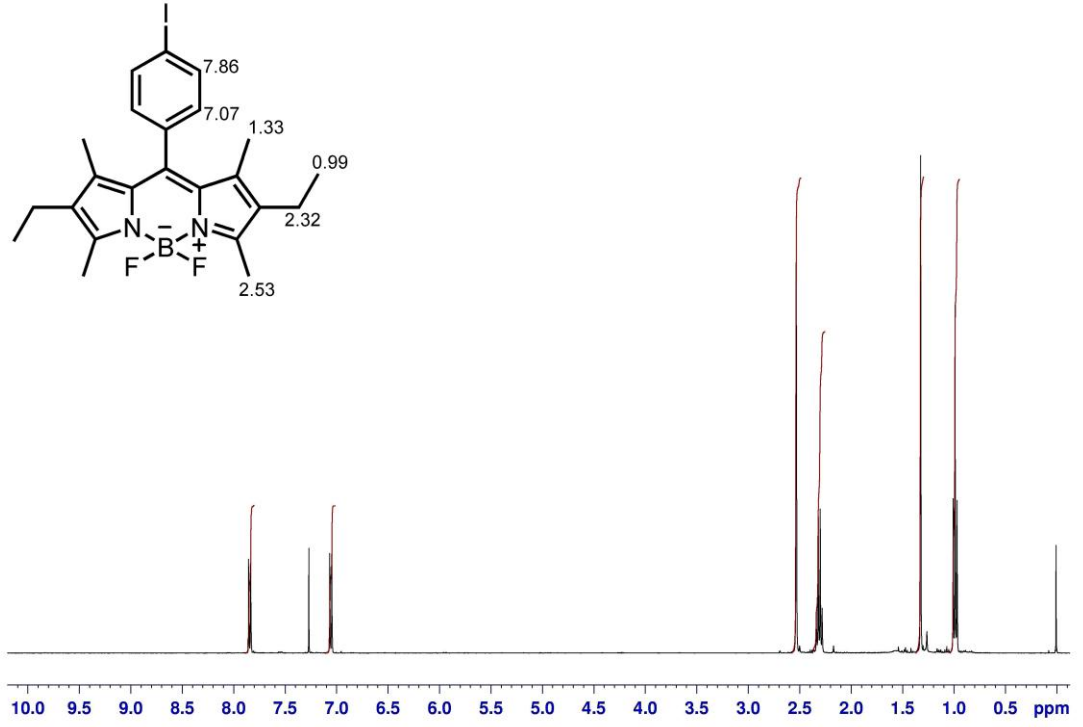
Şekil 3.48. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(4',4'-Difloro-8'-(3'',5''-bis(desiloksi)fenil) - 1',3',5',7'-tetrametil-4'-bora-3a,4a-diaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (**26**)' nın Mass spektrumu

3.1.17. 4,4-Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen sentezi (29)'a ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

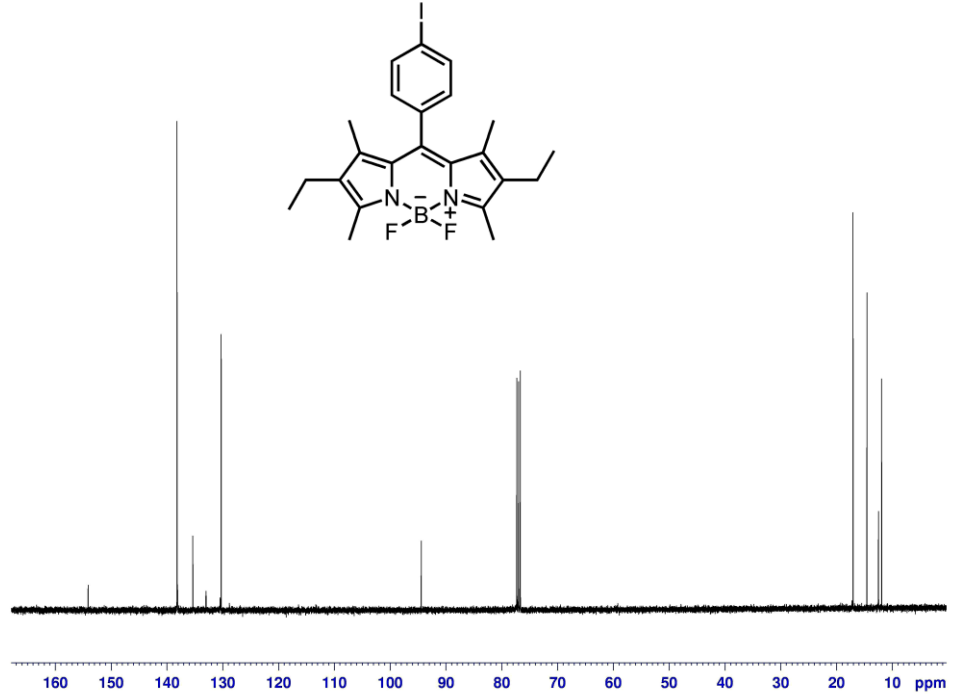
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 7.86 (2H, d, *J* = 8.32 Hz, ArH), 7.07 (2H, d, *J* = 8.36 Hz, ArH), 2.53 (6H, s, CH₃), 2.32 (4H, m, CH₂), 1.33 (6H, s, CH₃), 0.99 (6H, t, *J* = 15.13 Hz, CH₃)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 154.16, 138.14, 135.41, 133.06, 130.50, 94.46, 17.07, 14.59, 12.55, 12.53, 12.50, 11.95.

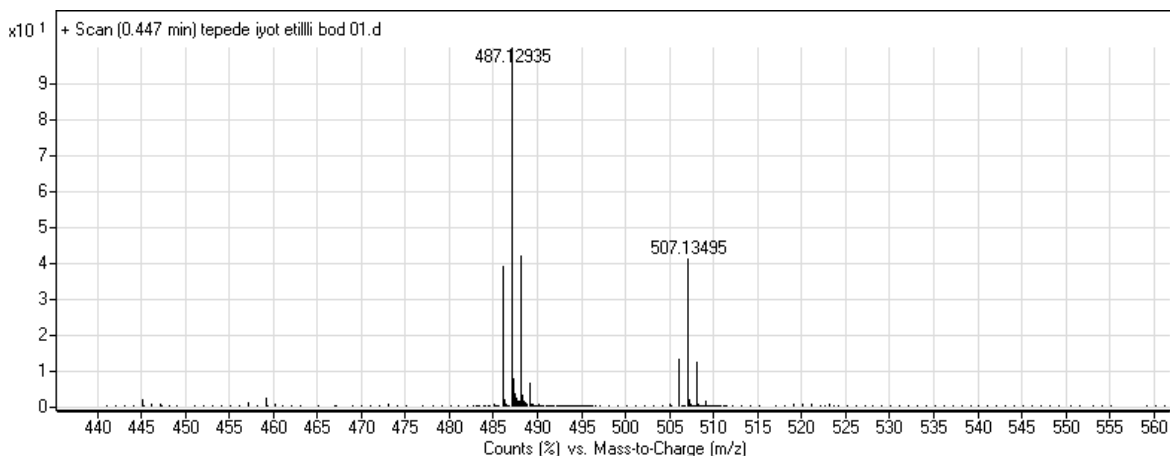
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 507.12 [M]⁺, Bulunan: 507.13 [M]⁺



Şekil 3.49. 4,4-Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**29**)'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.50. 4,4-Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**29**)'un ^{13}C -NMR spektrumu



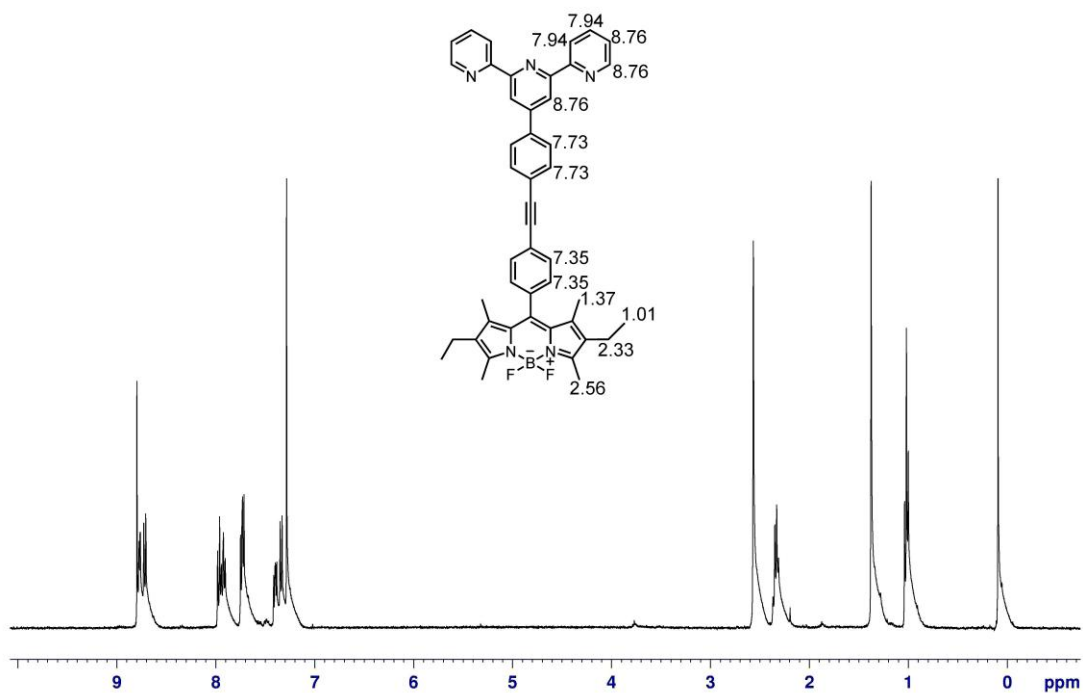
Şekil 3.51. 4,4-Difloro-8-(p-iyodofenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**29**)’un Mass spektrumu

3.1.18. 4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-petinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)’a ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

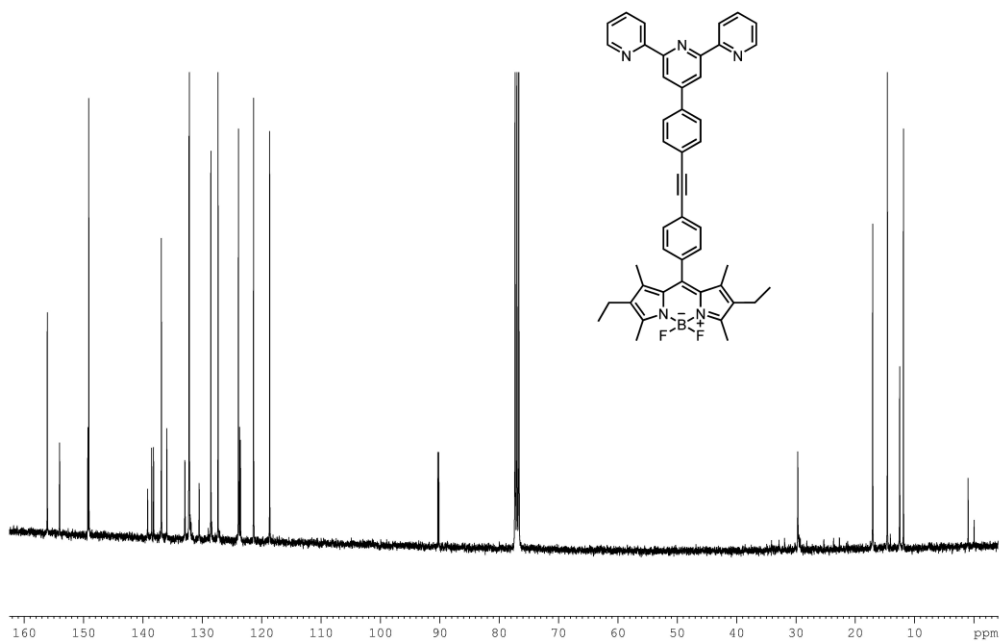
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 8.76 (6H, m, piridin), 7.94 (4H, m, piridin), 7.73 (4H, m, ArH), 7.35 (4H, m, ArH), 2.56 (6H, s, CH₃), 2.33 (4H, m, CH₂), 1.37 (6H, s, CH₃), 1.01 (6H, t, *J* = 15.01, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 156.10, 154.64, 149.32, 149.16, 138.56, 138.26, 136.94, 136.01, 132.96, 132.29, 132.22, 128.59, 127.39, 123.95, 123.74, 123.60, 121.40, 118.69, 90.36, 90.20, 29.71, 17.08, 14.61, 12.54, 11.91.

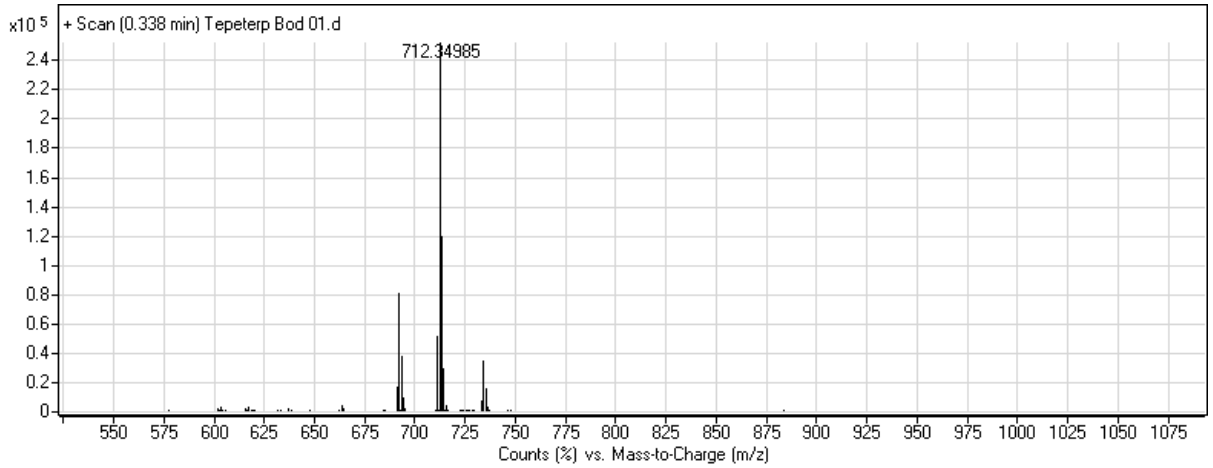
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 712.34 [M]⁺, Bulunan: 712.34 [M]⁺



Şekil 3.52. 4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.53. 4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)'un ¹³C-NMR spektrumu



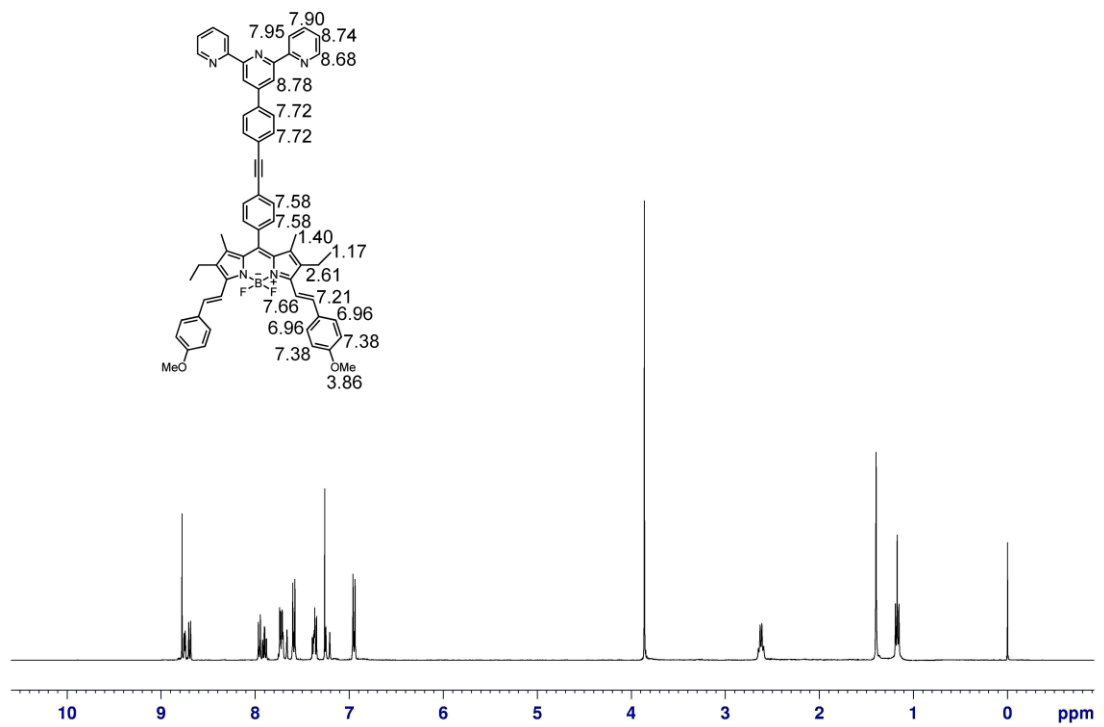
Şekil 3.54. 4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (30)'un Mass spektrumu

3.1.19. 4,4-Difloro-8-(p-(2'',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (31)'e ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve Mass Spektrumları sırasıyla aşağıda verilmiştir:

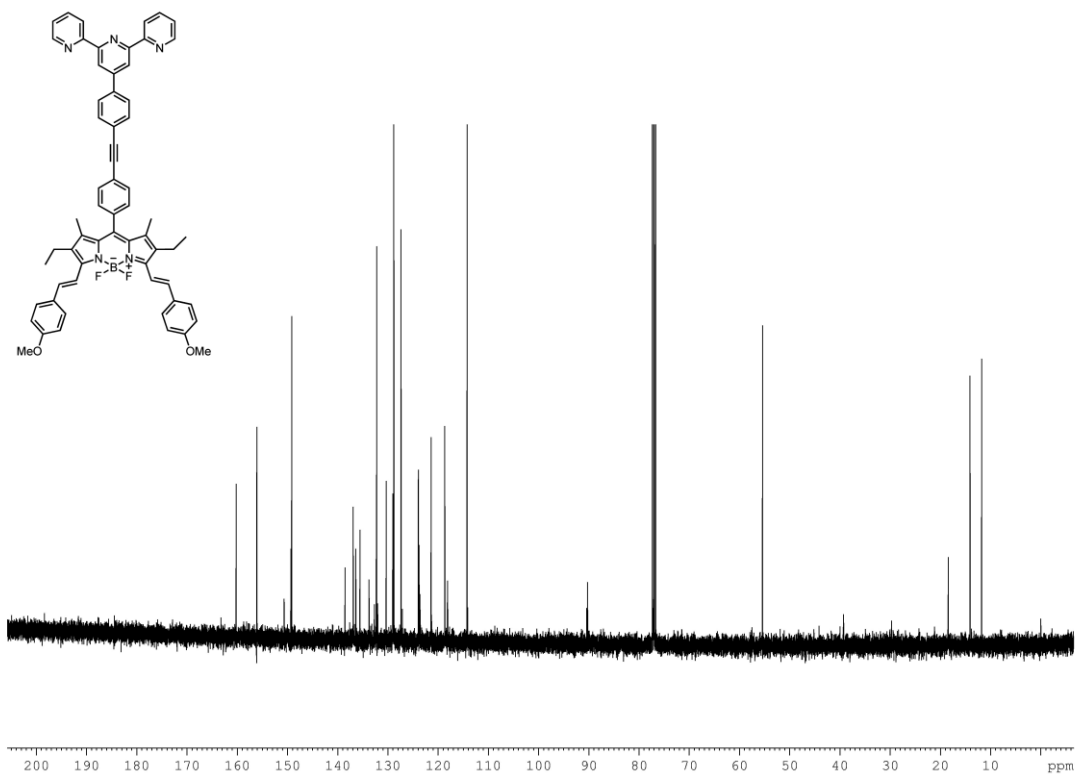
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δH: 8.78 (2H, s, piridin), 8.74 (2H, m, piridin), 8.68 (2H, d, *J* = 7.92 Hz, piridin), 7.95 (2H, d, *J* = 8.44 Hz, piridin), 7.90 (2H, m, piridin), 7.72 (4H, dd, *J*₁ = 2.08 Hz, *J*₂ = 2.64 Hz, ArH), 7.66 (2H, d, *J* = 16.8 Hz, CH), 7.58 (4H, *J* = 8.76 Hz, ArH), 7.38 (4H, d, *J* = 8.12 Hz, ArH), 7.21 (2H, d, *J* = 16.7 Hz, CH), 6.96 (4H, d, *J* = 8.80 Hz, ArH), 3.86 (6H, s, OCH₃), 2.61 (4H, m, CH₂), 1.40 (6H, s, CH₃), 1.17 (6H, t, *J* = 15.04 Hz, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 160.23, 156.13, 156.11, 149.33, 149.17, 138.57, 136.94, 136.40, 135.57, 133.78, 132.31, 132.23, 130.35, 129.03, 128.83, 127.40, 123.95, 123.79, 121.40, 118.69, 118.12, 55.41, 18.41, 14.08, 11.77.

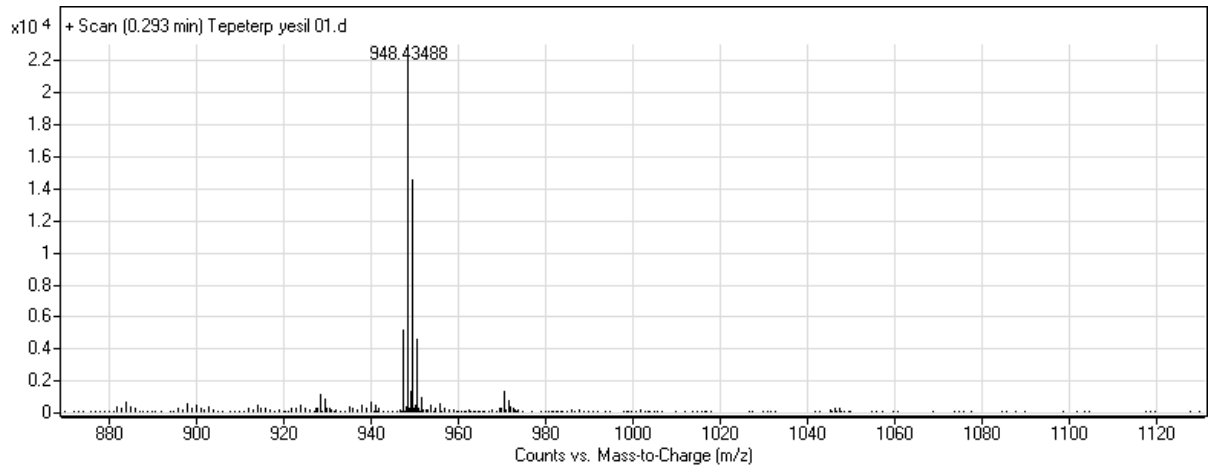
MS (TOF- ESI): m/z: Hesaplanan: 948.42 [M]⁺, Bulunan: 948.43 [M]⁺



Şekil 3.55. 4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''':-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**31**)'in ^1H -NMR spektrumu



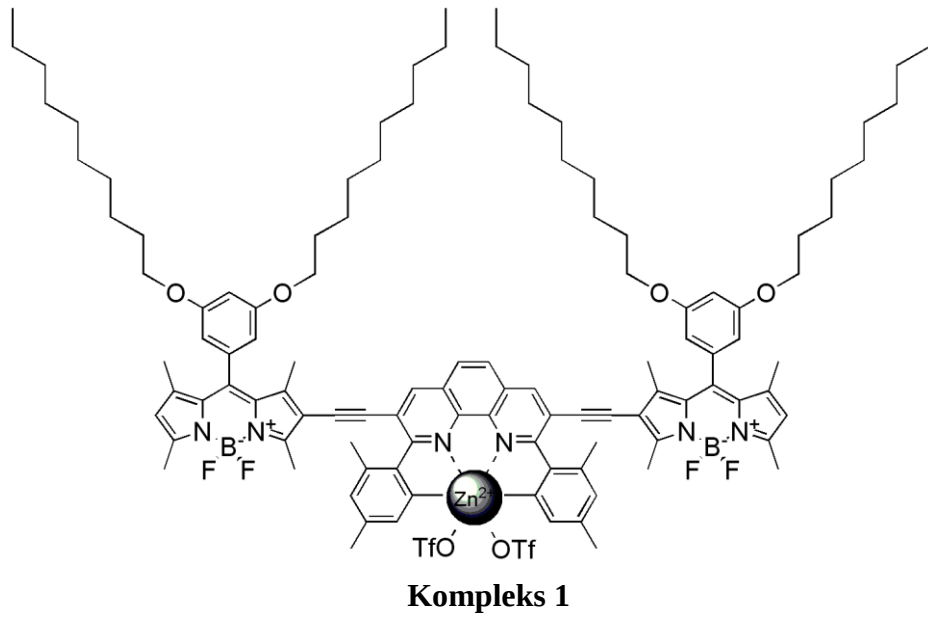
Şekil 3.56. 4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''':-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**31**)'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.57. 4,4-Difloro-8-(p-(2''',2''':6''',2''''-terpiridin-4''-il)-p-etinilfenil)-2,6-dietil-3,5-dimetil-1,7-bis(p-metoksi-stiril)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (**31**)'in Mass spektrumu

3.2. 2,9-Dimesitil-3,8-bis(4,4-difloro-8-(3,5-bis(desiloksi)fenil)-2,6-diyyodo-6-etinil-1,3,5,7-tetrametil-4-bora-3a,4adiaza-s-indasen)-1,10-fenantrolin (26)' nın Zn^{+2} ile kompleksleşmesine ait bulgular

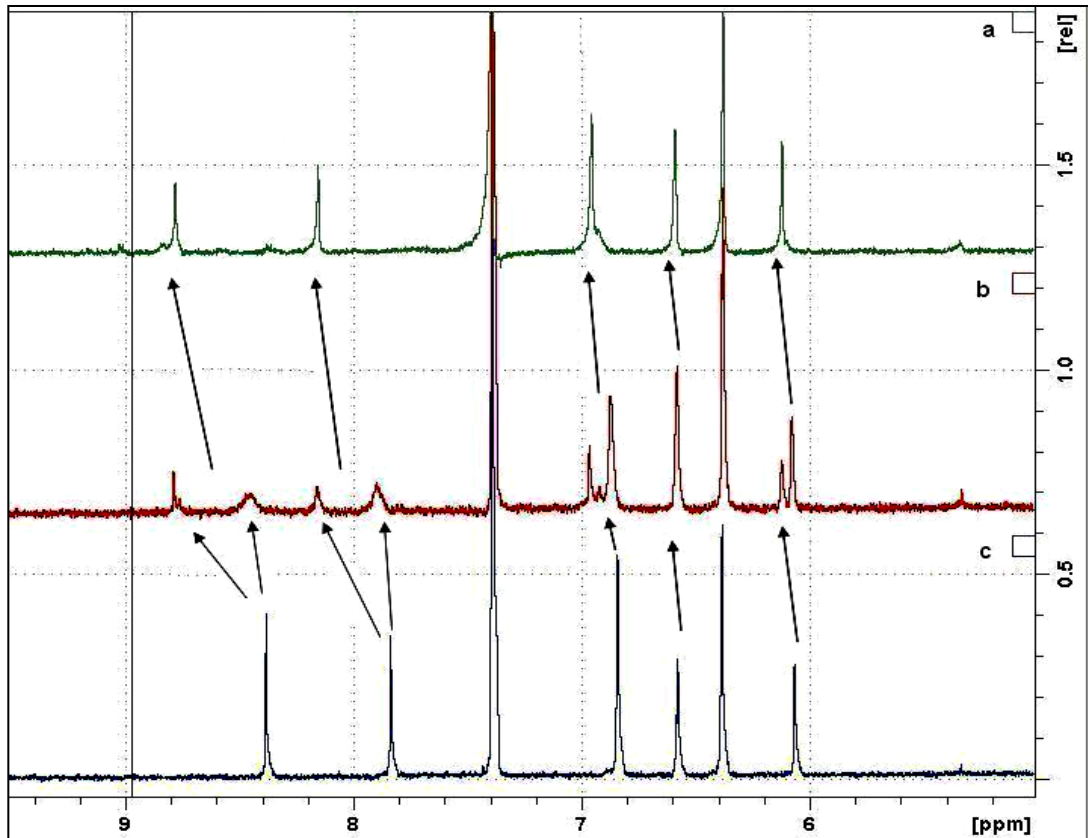
HETTAP yaklaşımı ile kompleks oluşturmak amacıyla sterik olarak engellenen bileşik (26) ile sentezlenmesi düşünülen supramoleküler kompleks yapılar sentezlenmeden önce, bu bileşik $Zn(OTf)_2$ ile kompleksleştirildi. Çünkü kompleksleştirme reaksiyonlarında terpiridin BODIPY türevlerinin kendi aralarında homoleptik olarak bir araya gelmeleri istenmemektedir. Bu kompleks oluşumunda fenantrolin azotları ile çinko(II) iyonları arasında koordinasyon bağı oluşmaktadır. OTf⁻ (trifloro metan sülfonat anyonu) karşı iyonları da bu kompleks yapıda bulunmaktadır. Fenantrolin BODIPY türevi (26) sterik olarak mesitil grupları ile engellendiğinden kendi içinde $Zn(II)$ varlığında herhangi bir homoleptik bir agregasyon meydana gelememektedir (Schmitt vd 2006). Böylece **Kompleks 1** sentezlendikten sonra ortama terpiridin BODIPY türevlerinin eklenmesi ile beklenen metallo supramoleküler yapılar sentezlenmiş ve aşağıda ayrıntıları ile tartışılmıştır.



Şekil 3.58. Fenantrolin BODIPY türevi (26)'nin $Zn(II)$ ile oluşturduğu kompleksin yapısı

Bu kompleksleşme reaksiyonu 1:1 stokiometride bileşik (26) ile $Zn(OTf)_2$ arasında, dotöryumlanmış çözgen içinde gerçekleştirildi (8 $CDCl_3$:2 CD_3OD) (Şekil 3.58). Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca reflaks edildi ve reaksiyon 1H -NMR ile

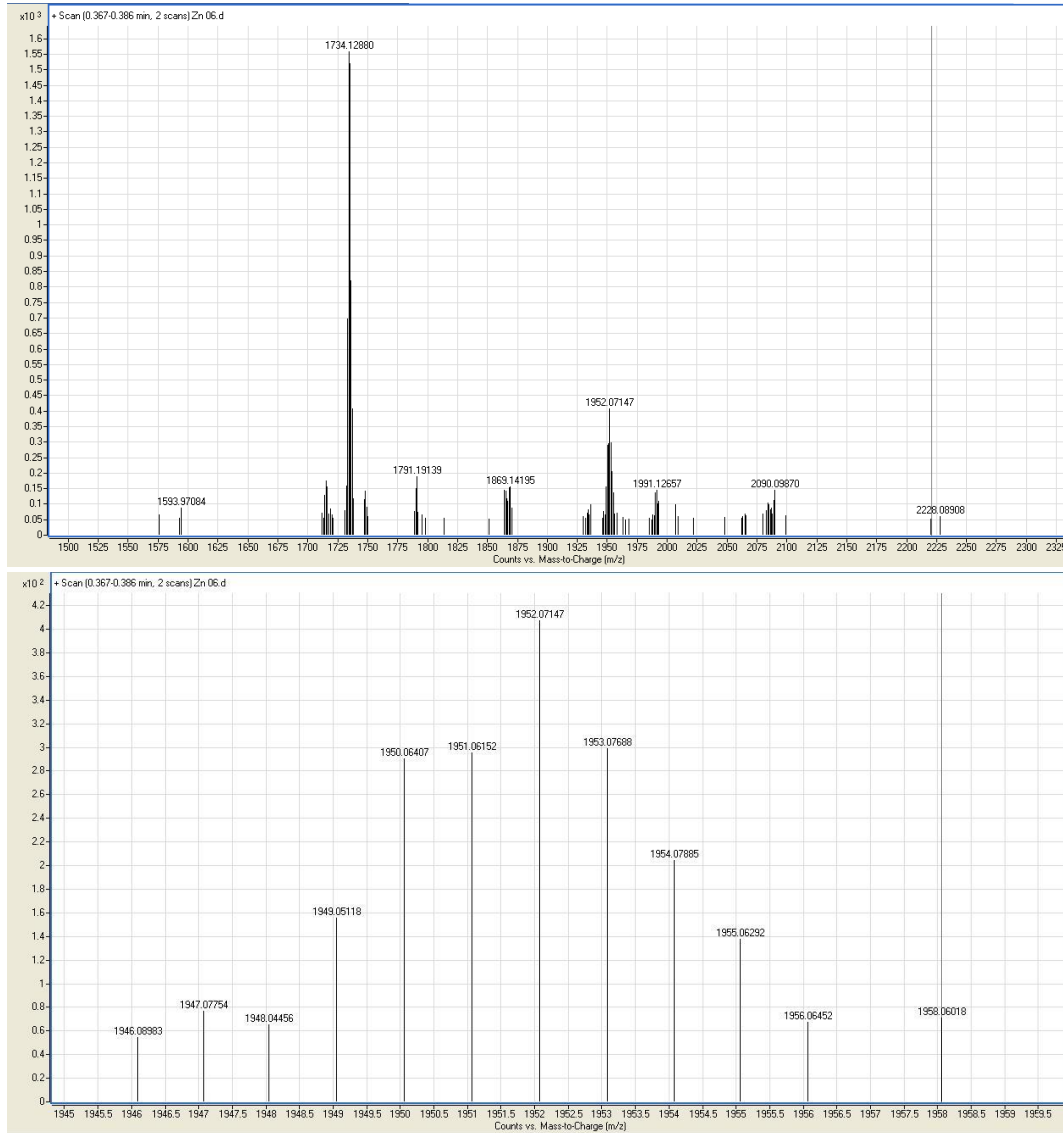
izlendi. Bileşik (26)'nın ^1H -NMR spektrumunun, 2 saat sonra karışımdan alınan ^1H -NMR spektrumunun ve reaksiyon sonunda alınan ^1H -NMR spektrumunun aromatik bölgelerinin üst üste çakıştırılmış şekli aşağıda verilmiştir (Şekil 3.59). Spektrum incelendiğinde spektrum (c) ile (b) ve (a) karşılaştırıldığında piklerin sola (daha düşük alana) kaydığı açıkça gözlenmektedir. Yine belli bir zaman sonra alınan spektruma bakıldığında (spektrum (b)) kompleksleşmenin tamamlanmadığı, reaksiyon sonunda ise hemen hemen bütün aromatik piklerin tamamen sola kaydığı gözlenmektedir. Aromatik bölgede sola doğru kayan bu pikler incelendiğinde hem BODIPY'ye ait aromatik protonların hem de fenantroline ait aromatik protonların hemen hepsinin sola kayarak kompleksleşmenin tamamlandığını göstermiştir. Aromatik piklerin (özellikle mesitil protonların) daha düşük alana kaymasının nedeni kompleksleşme ile azot elektronlarının ortaklaşa kullanılması sonucu halkadan daha fazla elektron çekilmesi ve indüktif etki ile elektron yoğunluğunun azalması sonucu piklerin daha düşük alana kaymasıdır.



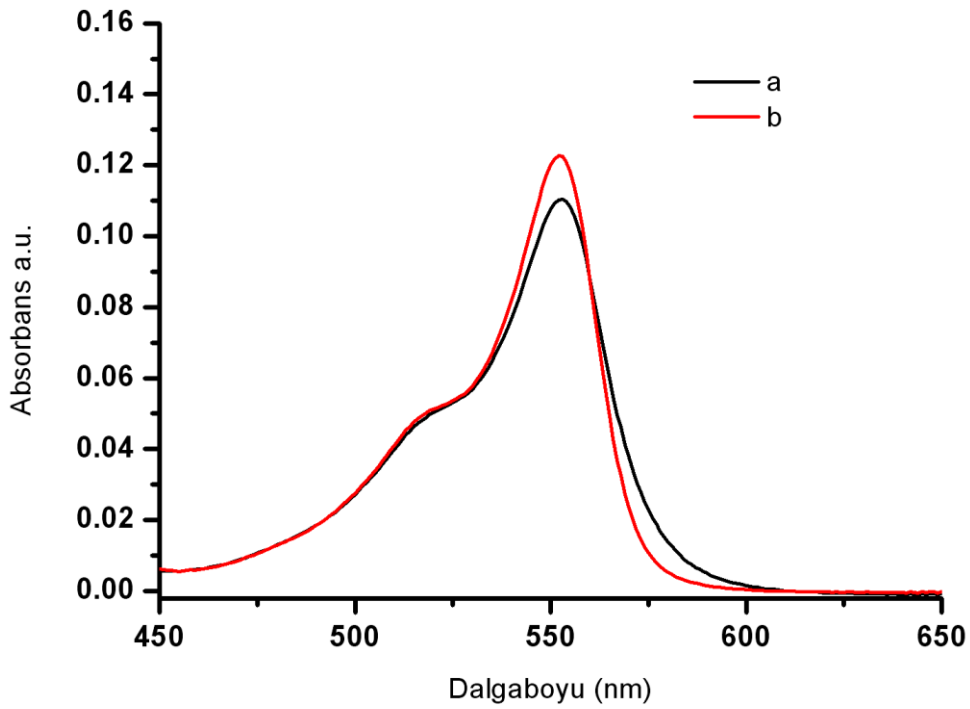
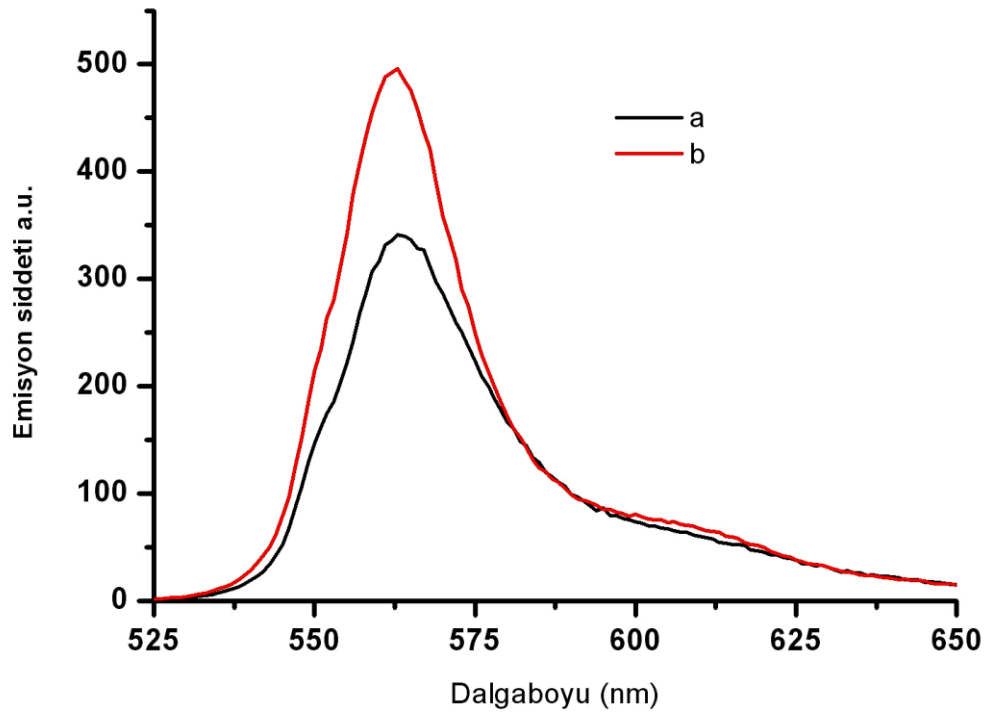
Şekil 3.59. **Kompleks 1**'in oluşumuna ait ^1H -NMR spektrumu ile belli bir zaman sonra ve bileşik (26)'nın üst üste çakıştırılmış spektrumları. (a) Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışımdan alınan spektrum, (b) belli bir zaman sonra

reaksiyon karışımından alınan spektrum, (c) ise bileşik (26)' ya ait ^1H -NMR spektrumları. (8:2 CDCl_3 : CD_3OD çözgen sisteminde ^1H -NMR alınmıştır)

Kompleks 1'in Mass spektrumunda ise komplekse, cihazın iyonlaştırma işlemi sırasında üç proton eklenmiş ve bir triflorometan sülfonat'ın ayrılmış halinin kütlesi spektrumunda belirlenmiştir. (MS (MALDI-TOF): m/z: Hesaplanan: 1952.00 $[\text{M}+3\text{H}-\text{OTf}]^+$, Bulunan: 1952.07 $[\text{M}+3\text{H}-\text{OTf}]^+$ (OTf = Triflorometan sülfonat)). Bu da kompleksin oluştuğunu açıkça göstermektedir (Şekil 3.60).



Şekil 3.60. **Kompleks 1**'e ait Mass Spektrumu. MS (MALDI-TOF): m/z: Hesaplanan: 1952.00 $[\text{M}+3\text{H}-\text{OTf}]^+$, Bulunan: 1952.07 $[\text{M}+3\text{H}-\text{OTf}]^+$ (OTf = Triflorometan sülfonat)



Şekil 3.61. Fenantrolin BODIPY türevi (26) ile **Kompleks 1**'in 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon ve absorpsiyon spektrumu. (a) Fenantrolin BODIPY türevi (26) (b) **Kompleks 1**

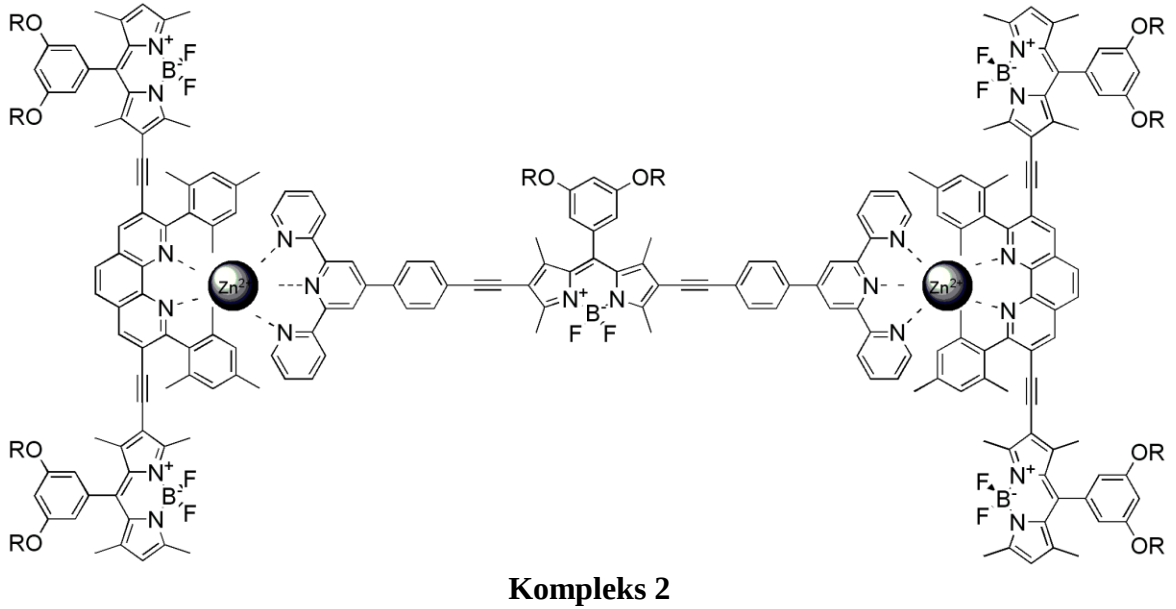
Şekil 3.61’de bileşik **(26)** ile bu bileşiğin Zn(II) ile yapmış olduğu kompleksin (**Kompleks 1**) floresans emisyon (maksimum absorpsiyon dalgaboyu 550 nm’den uyarma) ve absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Buna göre bileşik **(26)**, Zn(II) ile kompleks oluşturduğunda bileşiğin emisyon ve absorpsiyon şiddetinde artış görülmektedir. Emisyon şiddetindeki artış daha fazladır. Yine absorpsiyon spektrumu çok az bir miktar sola kaymıştır. Ayrıca **(15)**, **(17)**, **(26)**, **(31)** numaralı bileşiklerin ve **Kompleks 1**’in kuantum verimleri ve fotofiziksel özellikleri Çizelge 3.1.’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bileşik **(15)**, **(17)**, **(26)**, **(31)** ve **Kompleks 1**’in fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	$\epsilon_{\max}/(\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ems}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{F(X)}}$
(15) ^[a]	32900	575	607	0.72
(17) ^[b]	60450	690	703	0.43
(26) ^[c]	107600	550	563	0.90
(31) ^[b]	63500	650	677	0.61
Kompleks 1 ^[c]	119900	550	563	0.92

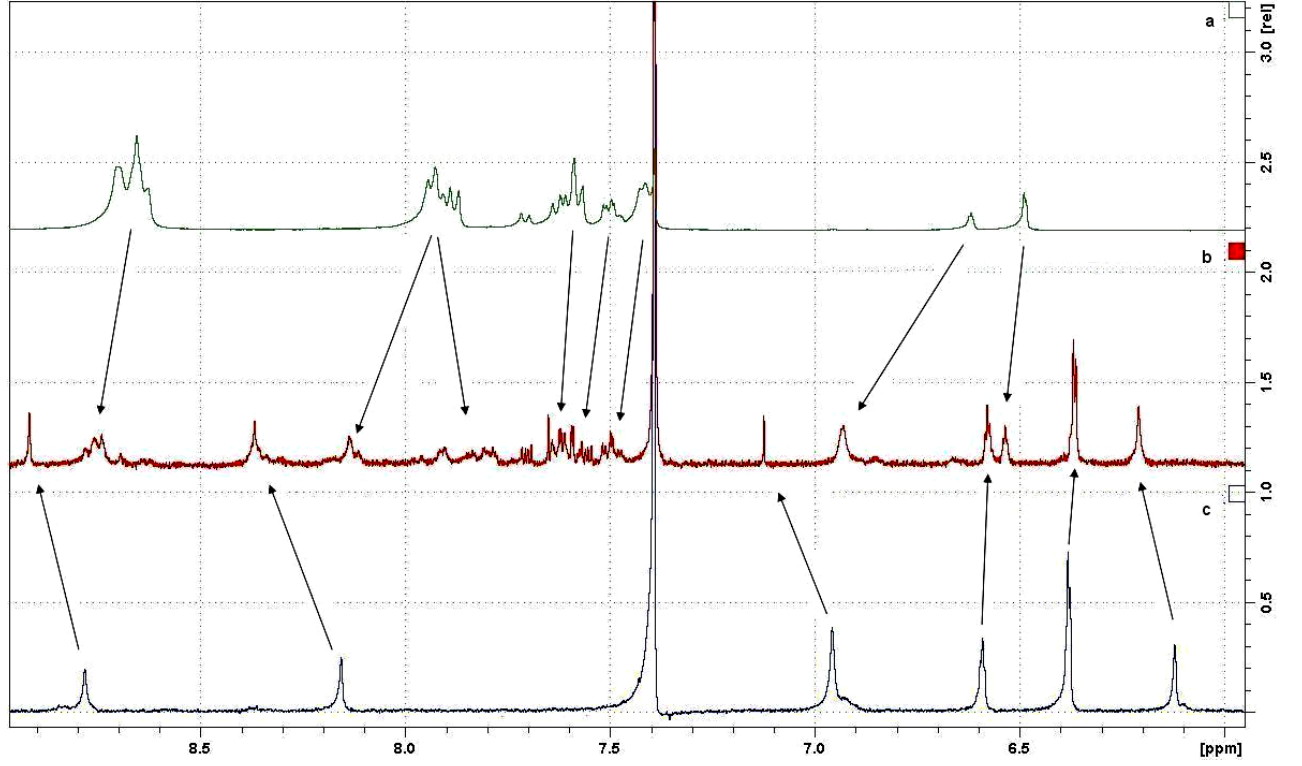
[a] Sülförödamın 101 Etanolde ($\Phi_{\text{F(S)}} = 0.90$), [b] Kresol violet Metanolde ($\Phi_{\text{F(S)}} = 0.66$), [c] Rodamin 6G suda ($\Phi_{\text{F(S)}} = 0.95$) referans boyaları kullanılmıştır

3.3. Kompleks 2'nin Sentezlenmesi ve Enerji Transferine Ait Bulgular



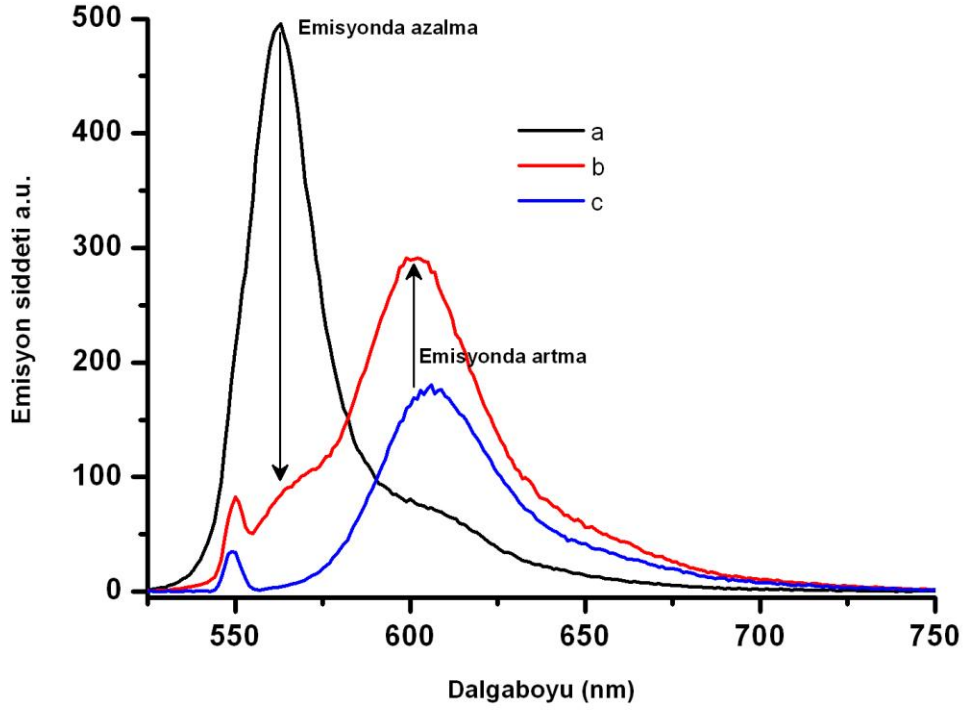
Şekil 3.62. Fenantrolin BODIPY türevi (**26**)'nin Diterpiridin BODIPY türevi (**15**) ile Zn(II) varlığında oluşturduğu kompleksin yapısı. R = Desil

Kompleks 2, Kompleks 1 ile bileşik **(15)**'in reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu reaksiyon da dotöryumlanmış çözgen karışımı içerisinde gerçekleştirilmiştir (8 CDCl₃:2 CD₃OD). Reaksiyon ¹H-NMR spektrumu ile izlenmiştir. Şekil 3.63'de bileşik **(15), Kompleks 1** ve **Kompleks 2**'nin 8 CDCl₃:2 CD₃OD çözgen karışımında alınan spektrumların aromatik bölgelerinin çakıştırılması ile elde edilen spektrum görülmektedir. Buna göre **Kompleks 2**'nin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, **Kompleks 1** ve bileşik **(15)**'e ait aromatik bölgede bulunan piklerin hemen hepsinin kompleksleşme sonucu belli bir miktar sola (daha düşük alana) kaydığı görülmektedir.



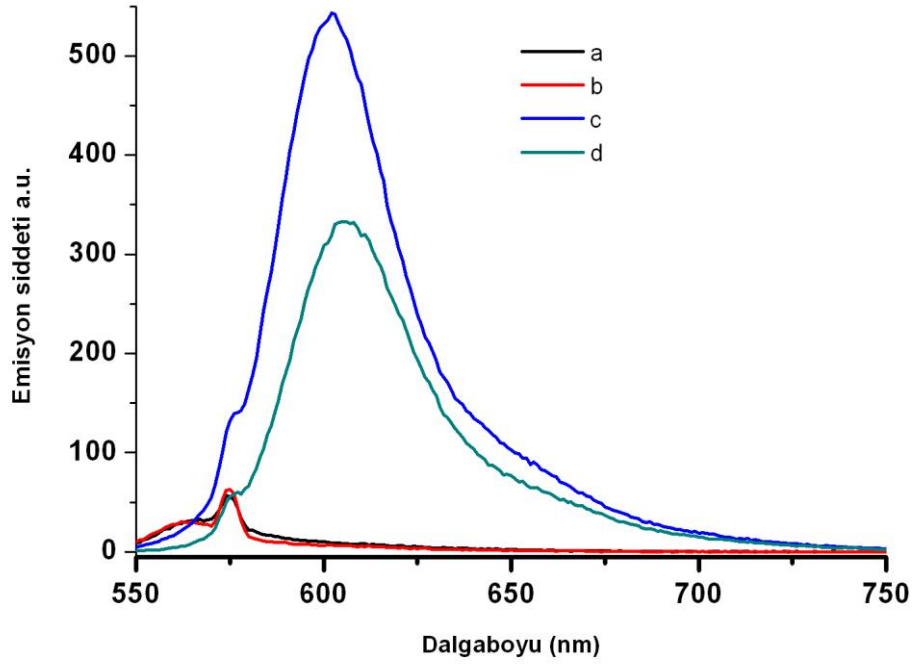
Şekil 3.63. **Kompleks 1**, **Kompleks 2** ve diterpiridin BODIPY türevinin (15) çakıştırılmış ¹H-NMR spektrumları. (a) diterpiridin BODIPY türevinin (15) ¹H-NMR spektrumu (b) **Kompleks 2**'nin ¹H-NMR spektrumu (c) **Kompleks 1**'in ¹H-NMR spektrumu

Bununla birlikte **Kompleks 2**'nin mass spektrumu elde edilememiştir. Bunun nedeni ise tüm kompleksin cihazda iyonlaşma sırasında parçalanma olasılığının fazla olmasıdır. **Kompleks 2** oluşumunda TfO⁻ karşı iyonları kompleks yapısından ayrılarak bunun yerine terpiridin azotları ile fenantrolin azotları Zn(II) ile beş koordineli koordinasyon bağı ile **Kompleks 2**'yi oluşturmaktadır (Şekil 3.62).



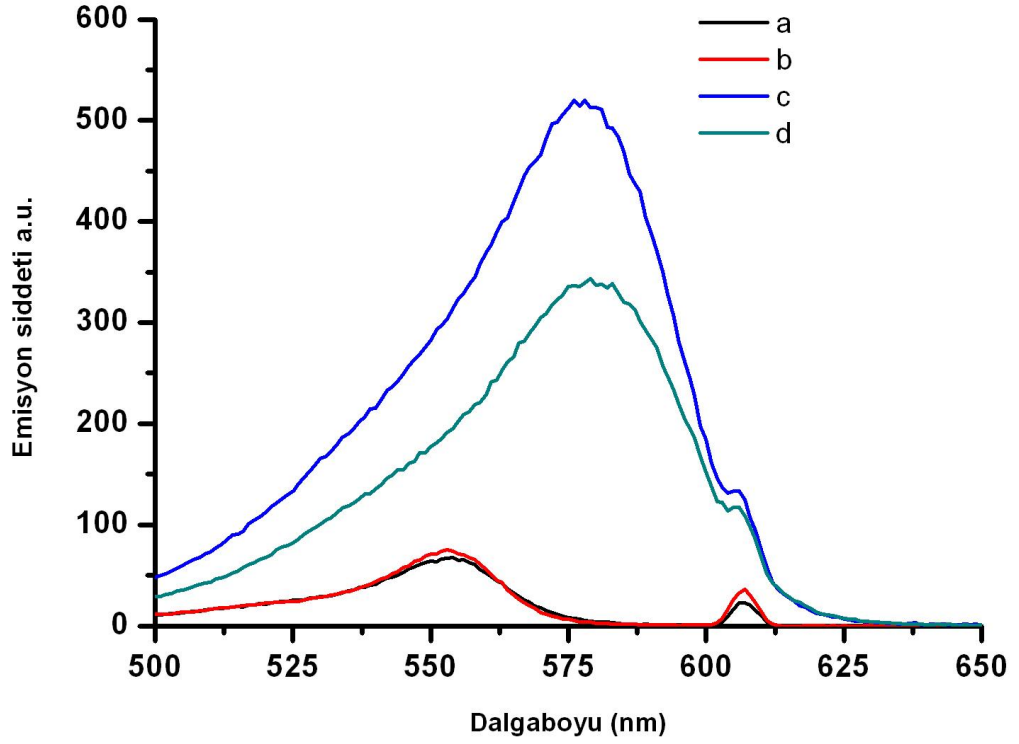
Şekil 3.64. 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer **Kompleks 2** ve 0.5 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (**15**)'in 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu. (a) **Kompleks 1**, (b) **Kompleks 2**, (c) Diterpiridin BODIPY türevi (**15**)

Yine **Kompleks 2**'nin enerji transfer özelliklerinin incelenmesi amacıyla 10^{-6} M derişim mertebesinde yapılan floresans ölçüm deneylerinde enerjinin yaklaşık %80 oranında donörden akseptöre iletildiğini görmekteyiz (Şekil 3.64). Burada donör molekülü bileşik (**26**)'daki BODIPY'lerdir, akseptör ise bileşik (**15**)'dir. Şekil 3.64 incelenirse, **Kompleks 2**, **Kompleks 1**'in ve ayrıca bileşik (**26**)'nın da maksimum absorbsiyon dalga boyu olan 550 nm'den uyarıldığında, **Kompleks 1**'e ait olan emisyon şiddetinde %80'e varan azalma olmakla birlikte, aynı eşdeğerde donörün (bileşik (**15**)) emisyon şiddetinde ise bileşiğin tek başına bu dalga boyundan uyarıldığı durum ile kıyaslama yapıldığında yaklaşık 1.5 katlık artışın olduğu açıkça gözlenmektedir.



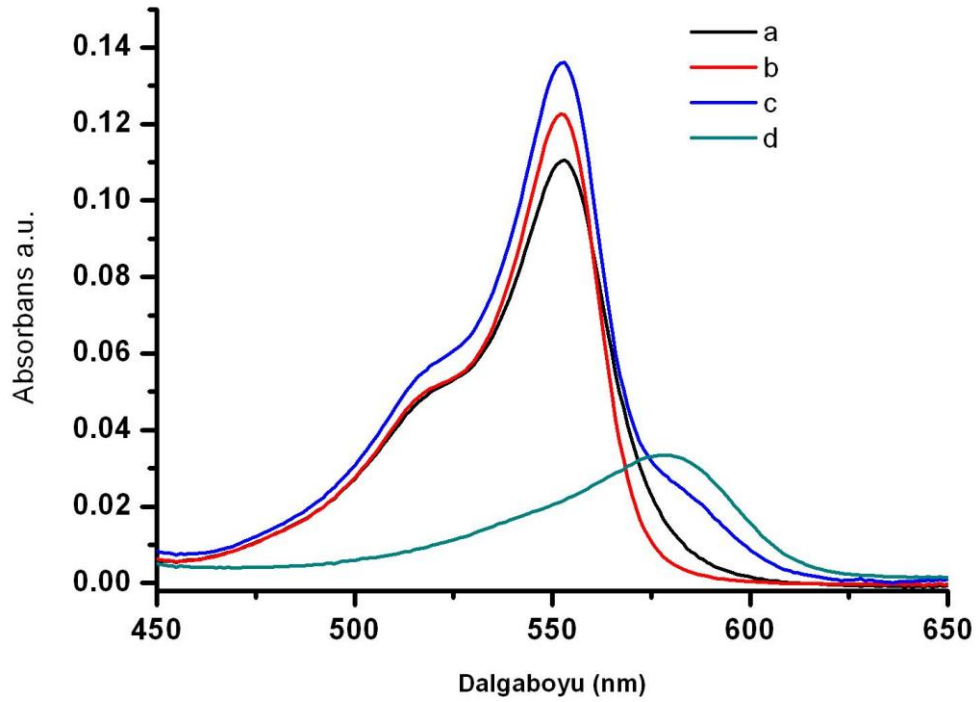
Şekil 3.65. 0.5 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi **(15)**, 1 eşdeğer **Kompleks 2**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi **(26)**'nın 575 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu. **(a) Kompleks 1**, **(b)** fenantrolin BODIPY türevi **(26)**, **(c) Kompleks 2**, **(d)** diterpiridin BODIPY türevi **(15)**

Yine **Kompleks 2**, bileşik **(15)**, **Kompleks 1**'in ve bileşik **(26)**'nın, donör molekülünün **(15)** maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olan 575 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.65), eşdeğer miktrada **Kompleks 2**'nin emisyonunun bileşik **(15)**'den büyük olduğu etkin enerji transferine işaret eder. **Kompleks 1** ve bileşik **(26)**'nın 575 nm'den uyarıldığında ise herhangi bir emisyon vermedikleri görülmektedir.



Şekil 3.66. 0.5 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi **(15)**, 1 eşdeğer **Kompleks 2**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi **(26)**' nın 607 nm için uyarılma (excitation) spektrumu. **(a)** fenantrolin BODIPY türevi **(26)**, **(b)** **Kompleks 1**, **(c)** **Kompleks 2**, **(d)** diterpiridin BODIPY türevi **(15)**

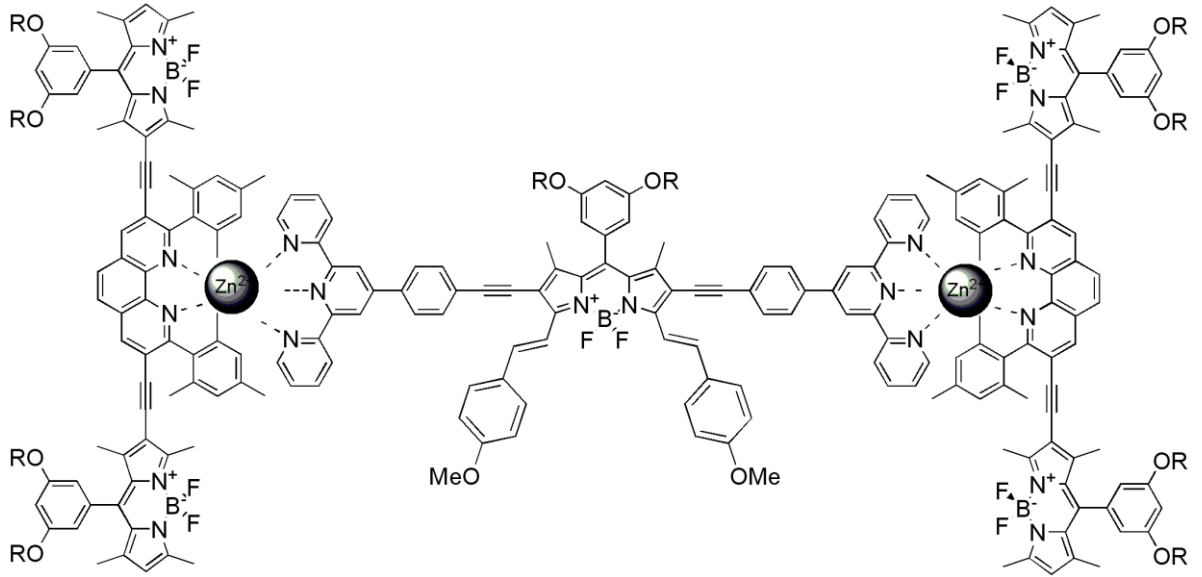
Akseptör yani bileşik **(15)** ve **Kompleks 2** 575 nm'den uyarıldığında 607 nm'den emisyon verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.65). Buna göre **Kompleks 2**, bileşik **(15)**, **Kompleks 1** ve bileşik **(26)**'nın, 607 nm'den toplanan uyarılma (excitation) spektrumunda da **Kompleks 2**'nin emisyon şiddetinin fazla olduğu görülmektedir (Şekil 3.66).



Şekil 3.67. 1 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (**15**), 1 eşdeğer **Kompleks 2**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (**26**)'nın absorbans spektrumu. (a) fenantrolin BODIPY türevi (**26**), (b) **Kompleks 1**, (c) **Kompleks 2**, (d) diterpiridin BODIPY türevi (**15**)

Şekil 3.67'de **Kompleks 2**, bileşik (**15**), **Kompleks 1** ve bileşik (**26**)'nin absorbsiyon spektrumları verilmiştir. Buna göre **Kompleks 2**'nin absorbsiyon spektrumu, bileşik (**15**) ve (**26**)'nin absorbsiyon spektrumlarının birleşmiş hali olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bileşik ve kompleksler absorbsiyon spektrumunda verdikleri maksimum değerlere karşılık gelen dalga boylarından uyarılmışlardır.

3.4. Kompleks 3'ün Sentezlenmesi ve Enerji Transferine Ait Bulgular



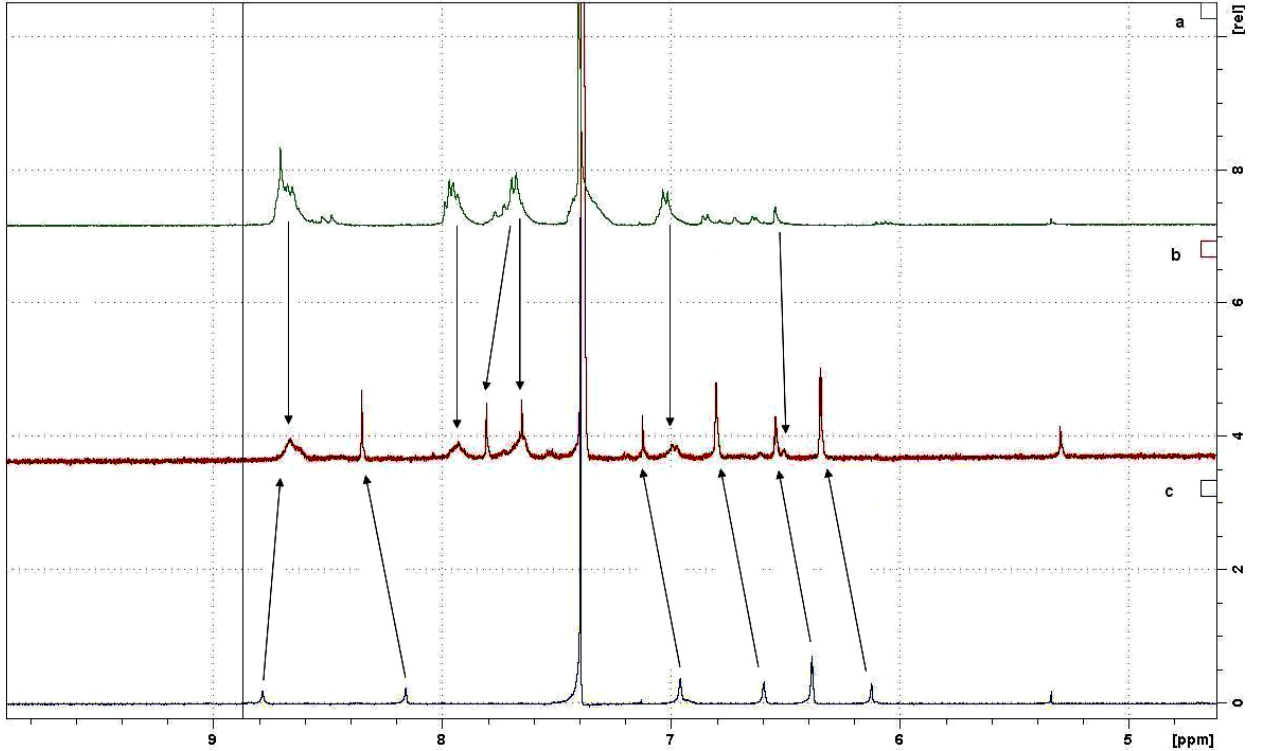
Kompleks 3

Şekil 3.68. Fenantrolin BODIPY türevi (**26**)'nin Diterpiridin BODIPY türevi (**17**) ile Zn(II) varlığında oluşturduğu kompleksin yapısı. R = Desil

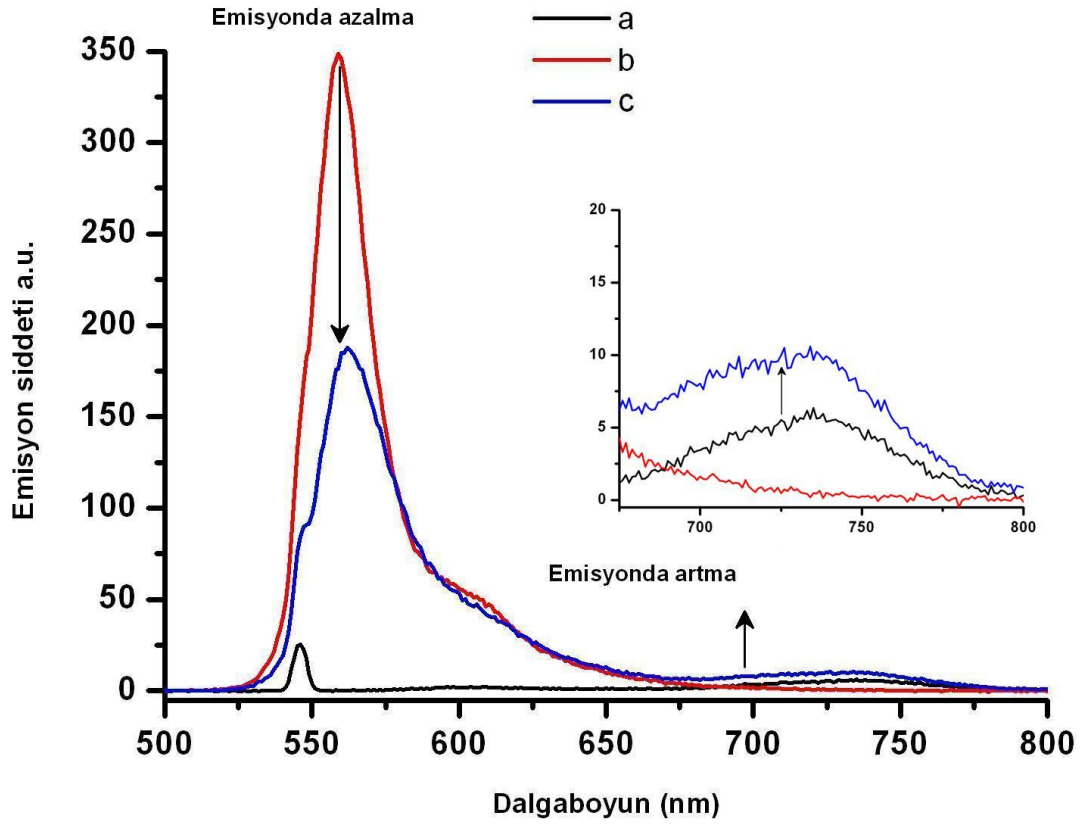
Bileşik (17), bileşik (15)'in Knoevenagel tipi reaksiyon ile bileşiğin BODIPY kısmının daha asidik 3,5- metil gruplarına p-metoksi-stiril gruplarının takılması ile elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen bileşik (**17**)'de konjugasyon artmış ve bileşik (**15**) ile kıyaslandığında bileşiğin absorpsiyon ve emisyon dalga boyu ICT ile kırmızıya kaymıştır.

Kompleks 3'de, **Kompleks 1** ile BODIPY terpiridin türevi bileşik (**17**)'nin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu reaksiyon da dotöryumlanmış çözgen karışımı içerisinde gerçekleştirilmiştir (8 CDCl₃:2 CD₃OD). Reaksiyon ¹H-NMR spektrumu ile izlenmiştir. Şekil 3.69'da bileşik (**17**), **Kompleks 1** ve **Kompleks 3**'ün 8 CDCl₃:2 CD₃OD çözgen karışımında alınan spektrumlarının aromatik bölgelerinin karşılaştırılması ile elde edilen spektrum görülmektedir. Buna göre **Kompleks 3**'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, **Kompleks 1** ve bileşik (**17**)'ye ait aromatik bölgede bulunan piklerin hemen hepsinin (**Kompleks 1**'e ait en son da bulunan pik hariç) kompleksleşme sonucu belli bir miktar sola (daha düşük alana) kaydığı görülmektedir. **Kompleks 3**

oluşumunda da TfO^- karşı iyonları kompleks yapısından çıkararak bunun yerine terpiridin azotları ile fenantrolin azotları Zn(II) ile beş koordineli koordinasyon bağı ile **Kompleks 3**'ü oluşturmaktadır (Şekil 3.68). Bununla birlikte **Kompleks 3**'ün de mass spektrumu elde edilememiştir. Bunun nedeninin de tüm kompleksin cihazda iyonlaşma sırasında parçalanma olasılığının fazla olmasıdır.



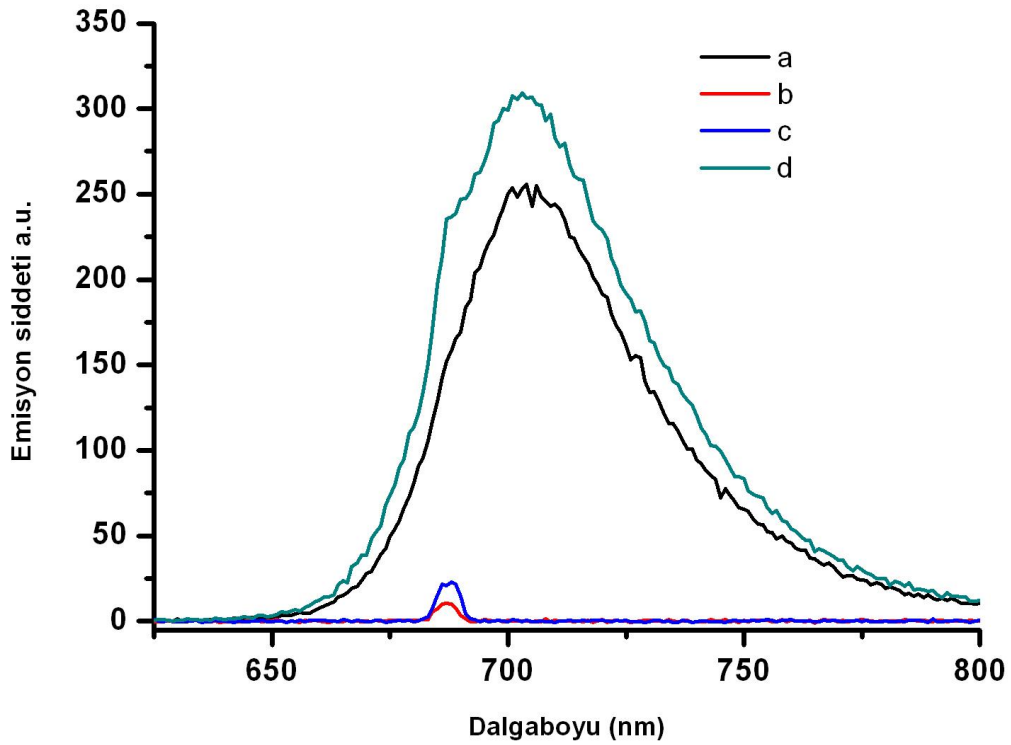
Şekil 3.69. **Kompleks 1**, **Kompleks 3** ve diterpiridin BODIPY türevinin (17) karşılaştırılmış ^1H -NMR spektrumları. (a) diterpiridin BODIPY türevinin (17) ^1H -NMR spektrumu (b) **Kompleks 3**'ün ^1H -NMR spektrumu (c) **Kompleks 1**'in ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.70. 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer **Kompleks 3** ve 0.5 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (**17**)'nin 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu. (a) Diterpiridin BODIPY türevi (**17**) (b) **Kompleks 1** (c) **Kompleks 3**

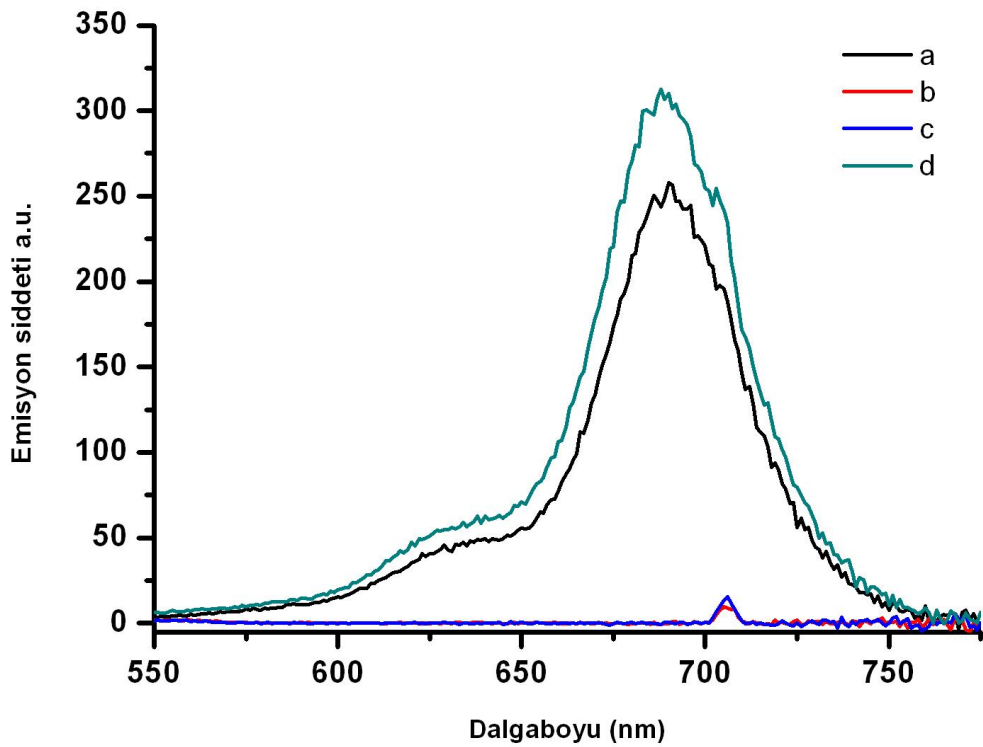
Kompleks 3'ün enerji transfer özelliklerinin incelenmesi amacıyla 10^{-6} M derişim mertebesinde yapılan floresans ölçüm deneylerinde de enerjinin yaklaşık %43 oranında donörden akseptöre iletildiğini görmekteyiz (Şekil 3.70). Burada donör molekülü bileşik (**26**)'daki BODIPY'lerdir, akseptör ise bileşik (**17**)'dir. Şekil 3.70 incelenirse, **Kompleks 3**, **Kompleks 1**'in ve ayrıca bileşik (**26**)'nın da maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 550 nm'den uyarıldığında, **Kompleks 1**'e ait olan emisyon şiddetinde %43'e varan azalma olmakla birlikte, aynı eşdeğerde donörün (**17**) emisyon şiddetinde ise bileşiğin tek başına bu dalga boyundan uyarıldığı durum ile kıyaslama yapıldığında (büyütülmüş kısım) yaklaşık 1.4 katlık bir artış meydana gelmektedir.

Kompleks 3 ile **Kompleks 2** kıyaslandığında, **Kompleks 3**'de konjugasyon uzaması sonucu ICT ile absorpsiyon ve emisyon dalga boylarında kırmızıya kaymanın olduğunu ifade etmiştik, bu kayma sonucu akseptör ve donörün absorpsiyon ve emisyon dalga boylarının birbirlerinden uzaklaşmaları ve ayrıca kompleksleşme sonucu oluşan yapının büyük olması bu nedenle akseptör ve donör arasındaki mesafenin fazla olması burada enerji transferini etkileyen en önemli nedenler arasındadır.



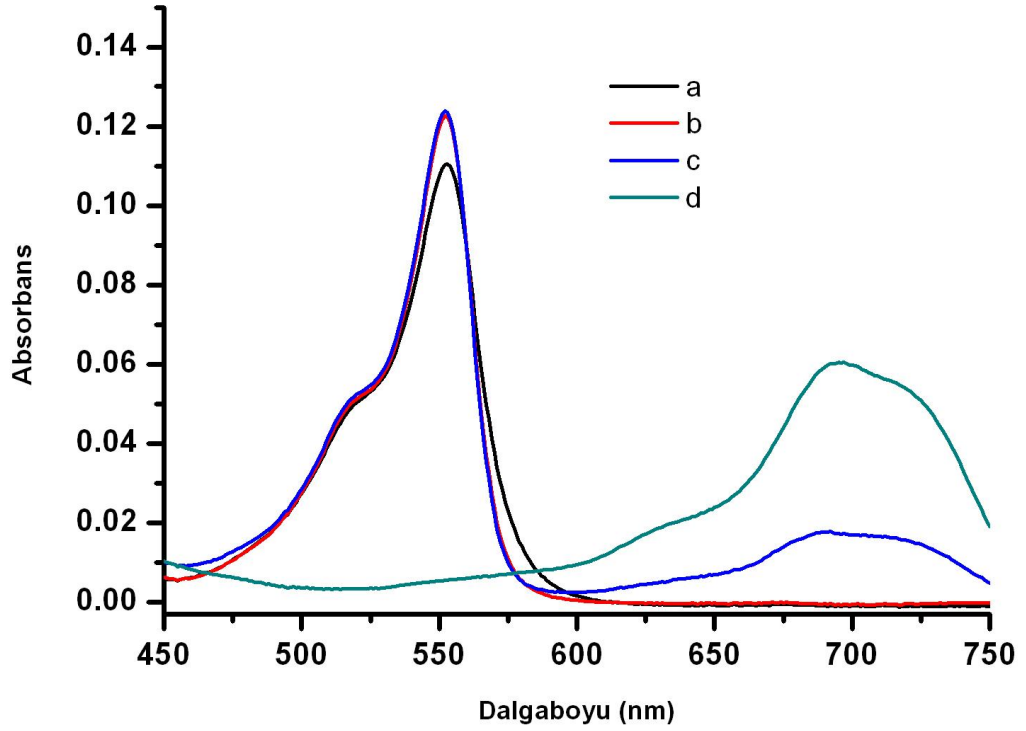
Şekil 3.71. 0.5 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (**17**), 1 eşdeğer **Kompleks 3**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (**26**)'nın 690 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu. (a) diterpiridin BODIPY türevi (**17**), (b) fenantrolin BODIPY türevi (**26**), (c) **Kompleks 1**, (d) **Kompleks 3**

Kompleks 3, bileşik (17), **Kompleks 1**'in ve bileşik (26)'nın, donör molekülünün (17) maksimum absorbands yaptığı dalga boyu olan 690 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.71), eşdeğer miktarda **Kompleks 3**'ün emisyonunun bileşik (17)'den büyük olduğu etkin enerji transferine işaret eder. **Kompleks 1** ve bileşik (26)'nın 690 nm'den uyarıldığında ise herhangi bir emisyon vermedikleri görülmektedir



Şekil 3.72. 0.5 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (17), 1 eşdeğer **Kompleks 3**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (26)'nın 703 nm için uyarılma (excitation) spektrumu. (a) diterpiridin BODIPY türevi (17), (b) fenantrolin BODIPY türevi (26), (c) **Kompleks 1**, (d) **Kompleks 3**

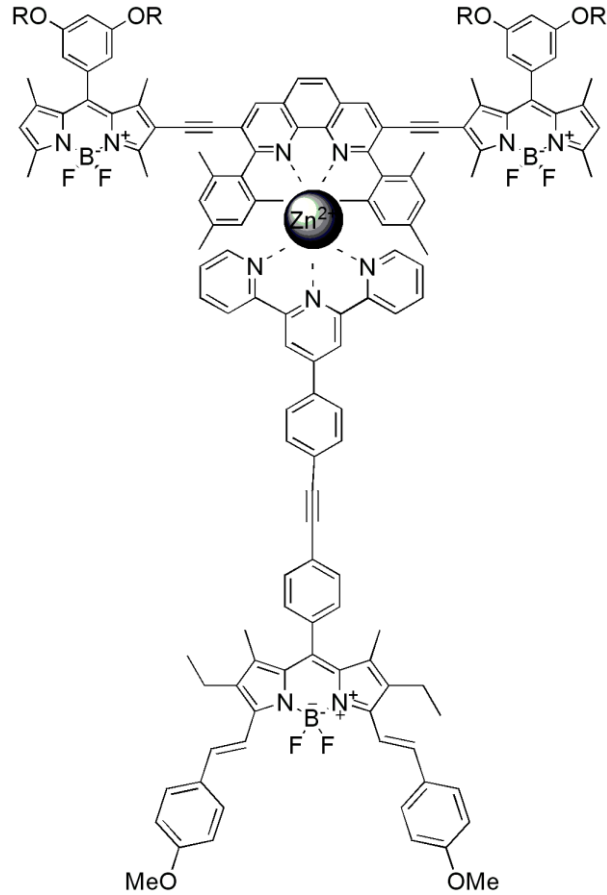
Akseptör yani bileşik (17) ve **Kompleks 3** 690 nm'den uyarıldığında 703 nm'den emisyon verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.71.). Buna göre **Kompleks 3**, bileşik (17), **Kompleks 1** ve bileşik (26)'nın, 703 nm'den toplanan uyarılma (excitation) spektrumunda da **Kompleks 3**'ün emisyon şiddetinin eşdeğer miktardaki bileşik (17)'den fazla olduğu görülmektedir (Şekil 3.72).



Şekil 3.73. 1 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (**17**), 1 eşdeğer **Kompleks 3**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (**26**)’nın absorbans spektrumu. (a) Fenantrolin BODIPY türevi (**26**), (b) **Kompleks 1**, (c) **Kompleks 3**, (d) diterpiridin BODIPY türevi (**17**)

Şekil 3.73’de **Kompleks 3**, bileşik (**17**), **Kompleks 1** ve bileşik (**26**)’nin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Buna göre **Kompleks 3**’ün absorpsiyon spektrumu, bileşik (**17**) ve (**26**)’nin absorpsiyon spektrumlarının birleşmiş hali olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bileşik ve kompleksler absorpsiyon spektrumunda verdikleri maksimum değerlere karşılık gelen dalga boylarından uyarılmışlardır.

3.5. Kompleks 4'ün Sentezlenmesi ve Enerji Transferine Ait Bulgular

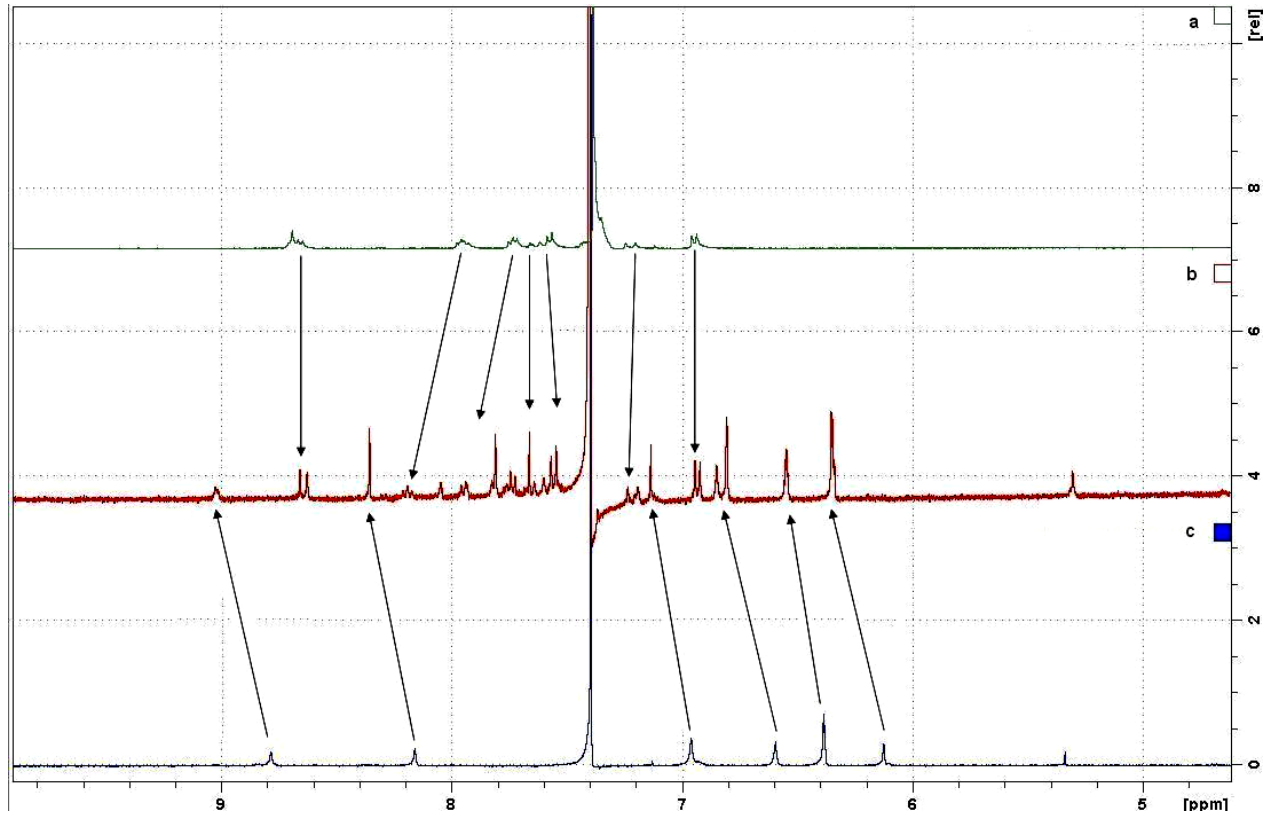


Kompleks 4

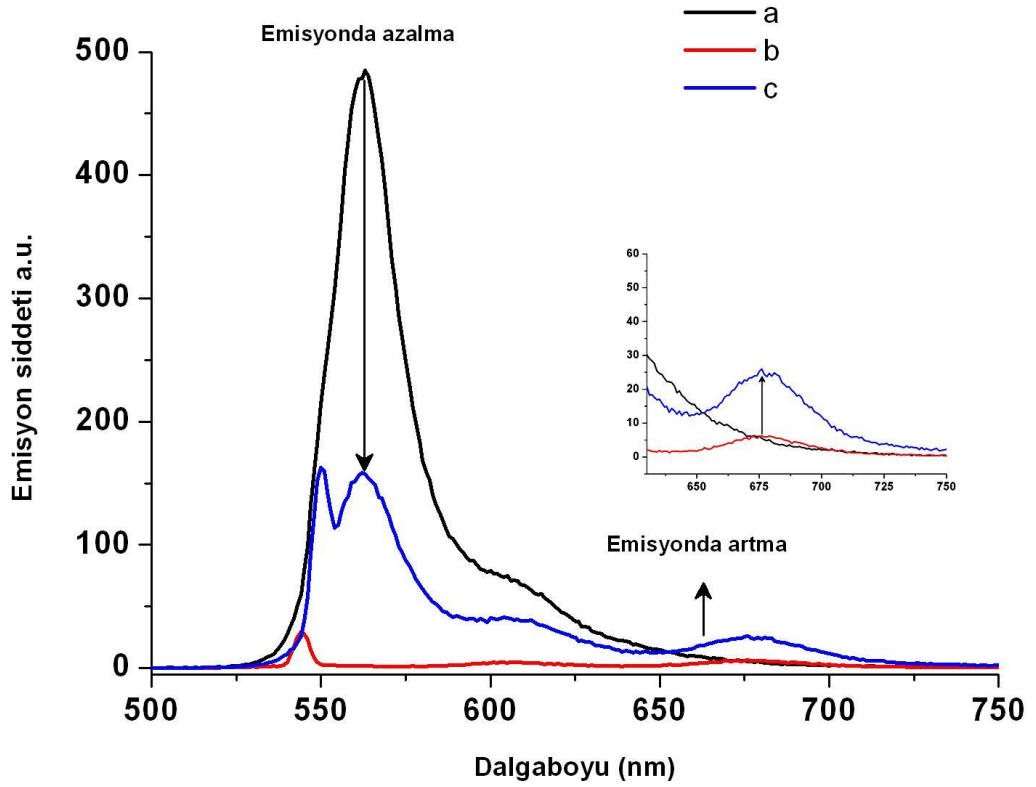
Şekil 3.74. Fenantrolin BODIPY türevi (**26**)'nin Terpiridin BODIPY türevi (**31**) ile Zn(II) varlığında oluşturduğu kompleksin yapısı. R = Desil

Bileşik (31)'de bileşik (17) gibi Knoevenagel tipi reaksiyon ile bileşik (30)'un BODIPY kısmının daha asidik 3,5- metil gruplarına metoksifenil gruplarının takılması ile elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen bileşik (31)'de de konjugasyon artmış ve bileşik (30) ile kıyaslandığında bileşiğin absorbsiyon ve emisyon dalga boyu ICT ile kırmızıya kaymıştır. Burada bileşik (30) ile herhangi bir kompleksleştirme çalışmasının yapılmamasının nedeni bileşik (30) ile (26)'nın absorbsiyon ve emisyon dalga boylarının spektral olarak örtüşmemesi ve enerji transferi için uygun olmamasıdır.

Kompleks 4'de, **Kompleks 1** ile BODIPY terpiridin türevi bileşik **(31)**'in reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Bu reaksiyon da dotöryumlanmış çözgen karışımı içerisinde gerçekleştirilmiştir ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}-8/2$). Reaksiyon ^1H -NMR spektrumu ile izlenmiştir. Şekil 3.75'de bileşik **(31)**, **Kompleks 1** ve **Kompleks 4'**ün $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}-8/2$ çözgen karışımında alınan spektrumlarının aromatik bölgelerinin çakıştırılması ile elde edilen spektrum görülmektedir. Buna göre **Kompleks 4'**ün ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, **Kompleks 1** ve bileşik **(31)**'e ait aromatik bölgede bulunan piklerin hemen hepsinin kompleksleşme sonucu belli bir miktar sola (daha düşük alana) kaydığı görülmektedir. **Kompleks 4** oluşumunda da TfO^- karşı iyonları kompleks yapısından çıkarak bunun yerine terpiridin azotları ile fenantrolin azotları Zn(II) ile beş koordineli koordinasyon bağı ile **Kompleks 4'**ü oluşturmaktadır (Şekil 3.74). Bununla birlikte **Kompleks 4'**ün de mass spektrumu elde edilememiştir. Bunun nedenin de tüm kompleksin iyonlaşma sırasında parçalanma olasılığının fazla olmasıdır.

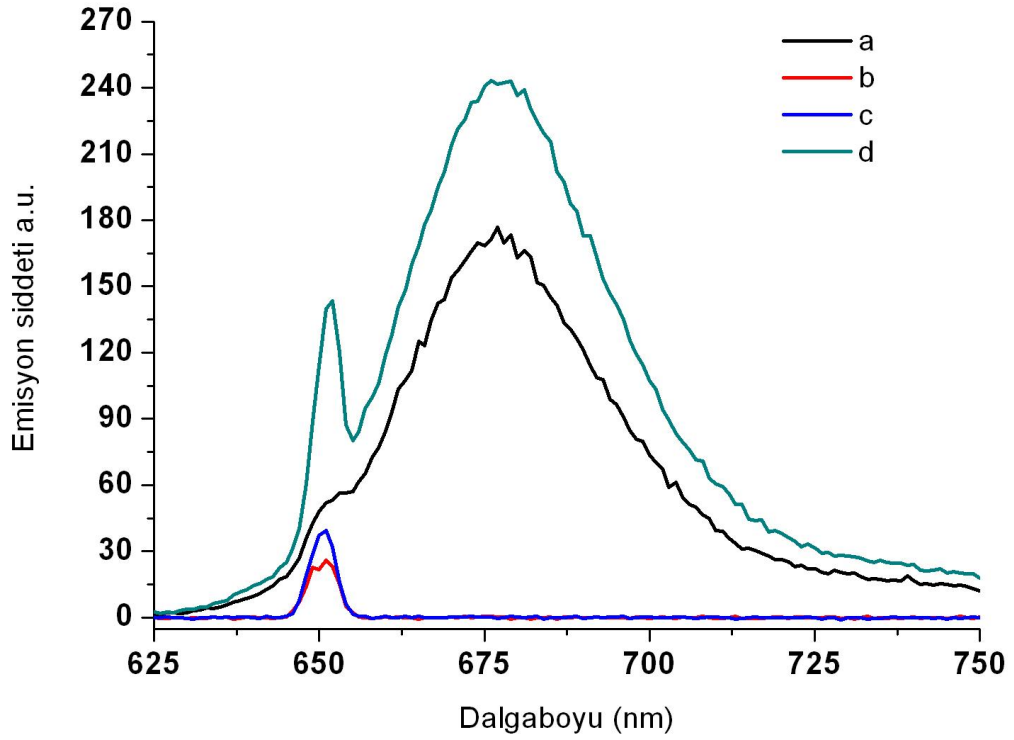


Şekil 3.75. **Kompleks 1**, **Kompleks 4** ve terpiridin BODIPY türevinin **(31)** çakıştırılmış ^1H -NMR spektrumları. (a) terpiridin BODIPY türevinin **(31)** ^1H -NMR spektrumu (b) **Kompleks 4'**ün ^1H -NMR spektrumu (c) **Kompleks 1**'in ^1H -NMR spektrumu



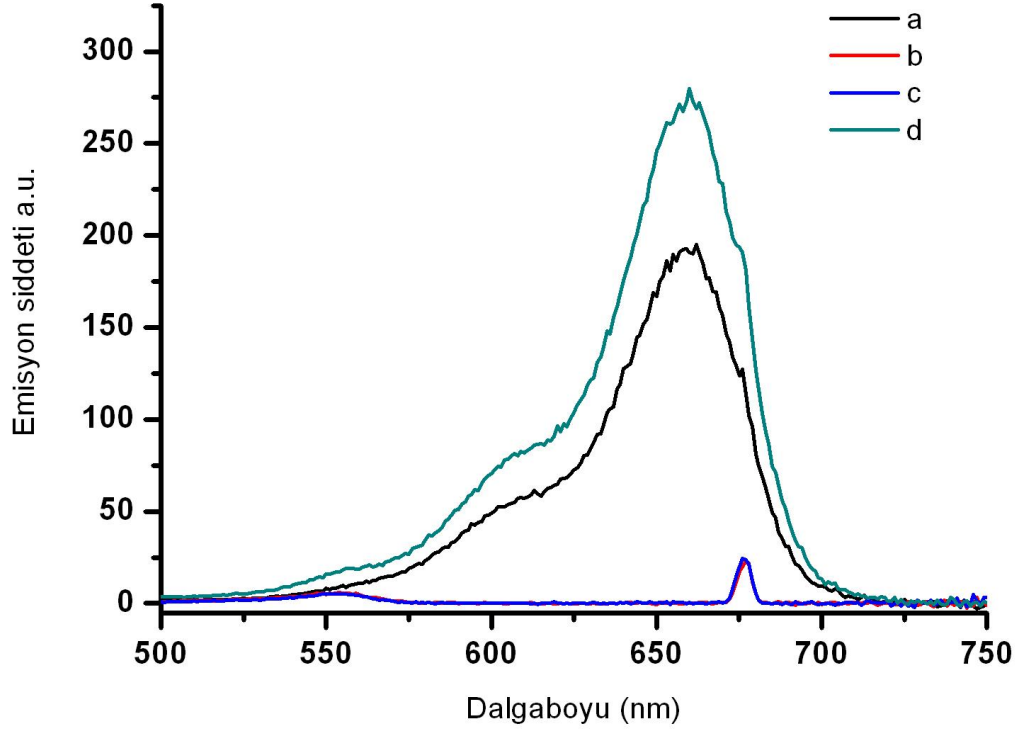
Şekil 3.76. 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer **Kompleks 4** ve 0.5 eşdeğer terpiridin BODIPY türevi **(31)**'in 550 nm'den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu. (a) **Kompleks 1**, (b) terpiridin BODIPY türevi **(31)**, (c) **Kompleks 4**

Kompleks 4'ün enerji transfer özelliklerinin incelenmesi amacıyla 10^{-6} M derişim mertebesinde yapılan floresans ölçüm deneylerinde de enerjinin yaklaşık %70 oranında donörden akseptöre ileildiğini görmekteyiz (Şekil 3.76). Burada donör molekölü bileşik **(26)**'daki BODIPY'lerdir, akseptör ise bileşik **(31)**'dir. **Şekil 3.76** incelenirse, **Kompleks 4**, **Kompleks 1**'in ve ayrıca bileşik **(26)**'nın da maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 550 nm'den uyarıldığında, **Kompleks 1**'e ait olan emisyon şiddetinde %70'e varan azalma olmakla birlikte, aynı eşdeğerde donörün **(31)** emisyon şiddetinde ise bileşiğin tek başına bu dalga boyundan uyarıldığı durum ile kıyaslama yapıldığında (büyütölmüş kısım) yaklaşık 2.2 katlık bir artış meydana gelmektedir.



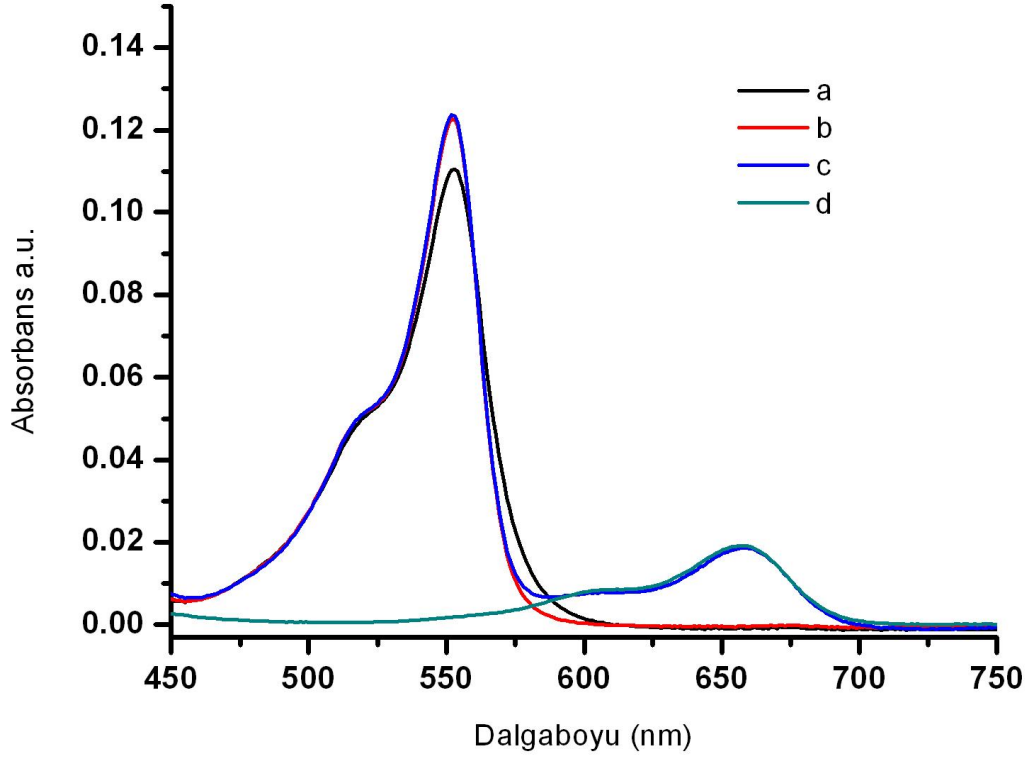
Şekil 3.77. 0.5 eşdeğer terpiridin BODIPY türevi (**31**), 1 eşdeğer **Kompleks 4**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (**26**)’nın 650 nm’den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu. (a) Terpiridin BODIPY türevi (**31**), (b) fenantrolin BODIPY türevi (**26**), (c) **Kompleks 1**, (d) **Kompleks 4**

Kompleks 4’de **Kompleks 2** kıyaslandığında, **Kompleks 3**’de olduğu gibi konjugasyon uzaması sonucu ICT ile absorbsiyon ve emisyon dalga boylarında kırmızıya kayma olmuştur. **Kompleks 4**’ün maksimum absorbsiyon ve emisyon dalga boyları **Kompleks 3** ile kıyaslandığında ise **Kompleks 3**’ün kırmızıya daha çok kaydığını görüyoruz. **Kompleks 4**, bileşik (**31**), **Kompleks 1**’in ve bileşik (**26**)’nın, donör molekülünün (**31**) maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olan 650 nm’den uyarılmasına ait floresans emisyon spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.77), eşdeğer miktarda **Kompleks 4**’ün emisyonunun bileşik (**31**)’den büyük olduğu etkin enerji transferine işaret eder. **Kompleks 1** ve bileşik (**26**)’nın 650 nm’den uyarıldığında ise herhangi bir emisyon vermedikleri görülmektedir.



Şekil 3.78. 0.5 eşdeğer terpiridin BODIPY türevi (**31**), 1 eşdeğer **Kompleks 4**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (**26**)’nın 677 nm için uyarılma (excitation) spektrumu. (a) Terpiridin BODIPY türevi (**31**), (b) fenantrolin BODIPY türevi (**26**), (c) **Kompleks 1**, (d) **Kompleks 4**

Akseptör yani bileşik (**31**) ve **Kompleks 4** 650 nm’den uyarıldığında 677 nm’den emisyon verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.77). Buna göre **Kompleks 4**, bileşik (**31**), **Kompleks 1** ve bileşik (**26**)’nın, 677 nm’den toplanan uyarılma (excitation) spektrumunda da **Kompleks 4**’ün emisyon şiddetinin eşdeğer miktardaki bileşik (**31**)’den fazla olduğu görülmektedir (Şekil 3.78).



Şekil 3.79. 1 eşdeğer diterpiridin BODIPY türevi (**31**), 1 eşdeğer **Kompleks 4**, 1 eşdeğer **Kompleks 1**, 1 eşdeğer fenantrolin BODIPY türevi (**26**)’nın absorbans spektrumu. (a) Fenantrolin BODIPY türevi (**26**), (b) **Kompleks 1**, (c) **Kompleks 4**, (d) diterpiridin BODIPY türevi (**31**)

Şekil 3.79’da **Kompleks 4**, bileşik (**31**), **Kompleks 1** ve bileşik (**26**)’nın absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Buna göre **Kompleks 4**’ün absorpsiyon spektrumu, bileşik (**31**) ve (**26**)’nın absorpsiyon spektrumlarının birleşmiş hali olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bileşik ve kompleksler absorpsiyon spektrumunda verdikleri maksimum değerlere karşılık gelen dalga boylarından uyarılmışlardır.

Sentezlenen bütün komplekslerin emisyon ve absorpsiyon spektrumları incelendiğinde emisyon ve absorpsiyon dalga boylarında kendilerini oluşturan bileşikler ile kıyaslandığında, çinko (II) metal katyonu ile kompleksleşme sonucu önemli bir kayma gözlenmemiştir. **Kompleks 2**, **Kompleks 3** ve **Kompleks 4** yapılarının hepsinde ise donörden akseptöre etkili enerji transferi olduğu, yapılar donörden uyarıldığında (550 nm) donörün emisyonunun azalıp, akseptörün emisyonunun artmasından anlaşılmıştır.

4. SONUÇ

Bu çalışmada ilk olarak HETTAP yaklaşımı kullanarak kendiliğinden bir araya gelen komplekslerin oluşması ve enerji transferinin bu komplekslerde donörden akseptöre aktarılması planlanmıştır. Bu nedenle ilk hedef olarak bu amacı gerçekleştirecek şekilde tasarlanan BODIPY fenantrolin türevi bileşik **(26)** sentezlendi. Bu bileşiğin sentezinde ilk olarak fenantrolin bileşiği sterik olarak engellenmiş ve daha sonra buna Sonogashira coupling reaksiyonu vasıtasıyla BODIPY bileşiği takılarak bileşik sentezlenmiştir. Daha sonra terpiridin BODIPY türevi bileşik **(15)** sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik **(15)**'den Knoevenagel tipi reaksiyon ile bileşik **(17)** sentezlenmiştir. Burada amaç bileşiğin emisyon ve absorpsiyon dalga boyunu kırmızıya kaydırarak enerji transferi özelliklerini değiştirmek ve enerji transferi bakımında en uygun dalga boyunu yakalamaktır. Son olarak da bileşik **(30)**'un yine Knoevenagel tipi reaksiyonu ile bileşik **(31)** sentezlenmiş ve aynı şekilde bileşik **(31)**' in emisyon ve absorpsiyon dalga boyu bileşik **(30)**'a kıyasla kırmızıya kaymıştır.

Bu bileşiklerin sentezinden sonra bileşik **(26)**, $Zn(OTf)_2$ ile uygun stokiometride reaksiyona sokulmuş ve **Kompleks 1** sentezlenmiştir. Sentezlenen bu **Kompleks 1** ile bileşik **(15)**, **(17)** ve **(31)** reaksiyona sokularak sırasıyla **Kompleks 2**, **Kompleks 3**, **Kompleks 4** sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün komplekslerin absorpsiyon ve emisyon dalga boyları kendilerini oluşturan türler ile kıyaslandığında, çinko (II) metal katyonu ile kompleksleşme sonucu önemli bir kayma olmamıştır.

Bu metallosupramoleküler sistemler sentezlendikten sonra, enerji transfer özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bu yapıların 10^{-6} M seviyesinde 8:2 kloroform/metanol çözgen sistemindeki absorpsiyon ve emisyon ölçümleri ile ilgili çalışmalar yapıldı. Bu amaçla **Kompleks 2** donörün **(26)** maksimum absorpsiyon dalga boyundan uyarıldı (550 nm) ve akseptöre **(15)** enerji transferi gerçekleştiği donörün emisyon değerindeki yaklaşık %80'lik azalmadan ve eşit stokiometride akseptörün emisyondaki yaklaşık 1.5 katlık artıştan anlaşılmıştır. Ayrıca akseptörün maksimum absorbansı yaptığı dalga boyundan (575 nm) hem **Kompleks 2** hem de akseptör **(15)** uyarıldığında **Kompleks 2**'nin 607 nm'den verdiği emisyonun **(15)**'den fazla olması yine enerji transferine işaret eder.

Kompleks 3 için de aynı şekilde ölçümler tekrarlanmıştır. Bu amaçla **Kompleks 2** donörün **(26)** maksimum absorpsiyon dalga boyundan uyarıldı (550 nm) ve akseptöre **(17)** enerji transferi gerçekleştiği donörün emisyon değerindeki yaklaşık % 43'lük azalmadan ve eşit stokiyometride akseptörün emisyonundaki yaklaşık 1.4 katlık artıştan anlaşılmıştır. Ayrıca akseptörün maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundan (690 nm) hem **Kompleks 3** hem de akseptör **(17)** uyarıldığında **Kompleks 3**'ün 703 nm'den verdiği emisyonun **(17)**'den fazla olması yine enerji transferine işaret eder.

Kompleks 4 için yapılan ölçümlerde de, **Kompleks 4** donörün **(26)** maksimum absorpsiyon dalga boyundan uyarıldı (550 nm) ve akseptöre **(31)** enerji transferi gerçekleştiği donörün emisyon değerindeki yaklaşık %70'lik azalmadan ve eşit stokiyometride akseptörün emisyonundaki yaklaşık 2.2 katlık artıştan anlaşılmıştır. Ayrıca akseptörün maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyundan (650 nm) hem **Kompleks 4** hem de akseptör **(31)** uyarıldığında **Kompleks 4**'ün 677 nm'den verdiği emisyonun **(31)**'den fazla olması yine enerji transferini göstermiştir.

Sonuç olarak sentezlenen **Kompleks 2**, **Kompleks 3** ve **Kompleks 4** yapılarının hepsinde donörden akseptöre etkili enerji transferi olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- ALAMIRY, M. A.H., BENNISTON, A.C., COPLEY, G., ELLIOTT, K.J., HARRIMAN, A., STEWART, B. and ZHI, Y.G. 2008. A molecular rotor based on an unhindered boron dipyrromethene (Bodipy) dye. *Chem. Mater.* 2008, 20: 4024-4032.
- ALLIK, T.H., HERMES, R.E., SATHYAMOORTHY, G. and BOYER, J.H. 1994. Spectroscopy and laser performance of new BF₂-complex dyes in solution. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 2115: 240–248.
- ARBELOA, T.L., ARBELOA, F.L., ARBELOA, I.L., GARCIA-MORENO, I., COSTELA, A., SASTRE, R. and AMAT-GUERRI, F. 1999. Correlations between photophysics and lasing properties of dipyrromethene-BF₂ dyes in solution. *Chem. Phys. Lett.*, 299: 315-321.
- ARMAREGO, W.L.F. and CHAI, C.L.L. 2003. Purification of laboratory chemicals (5th ed.). Butterworth-Heinemann, 609 p.
- ATILGAN, S., EKMEKCI, Z., DOGAN, A.L., GUC, D. and AKKAYA, E.U. 2006. Water soluble distyryl-boradiazaindacenes as efficient photosensitizers for photodynamic therapy. *Chem. Commun.*, 42: 4398–4400.
- ATILGAN, S., OZDEMIR, T. and AKKAYA, E.U. 2008. A sensitive and selective ratiometric near IR fluorescent probe for zinc ions based on the distyryl-bodipy fluorophore. *Org. Lett.*, 10: 4065-4067.
- BARUAH, M., QIN, W., BASARIĆ, N., DE BORGGRAEVE, W.M. and BOENS, N. 2005. BODIPY-based hydroxyaryl derivatives as fluorescent pH probes. *J. Org. Chem.*, 70: 4152–4157.
- BARUAH, M., QIN, W., FLORS, C., HOFKENS, J., VALLEE, R.A.L., BELJONNE, D., VAN DER AUWERAER, M., DE BORGGRAEVE, W.M. and BOENS, N. 2006. Solvent and pH dependent fluorescent properties of a dimethylaminostyryl borondipyrromethene dye in solution. *J. Phys. Chem. A*, 110: 5998–6009.
- BARUAH, M., QIN, W., VALLEE, R. A.L., BELJONNE, D., ROHAND, T., DEHAEN, W. and BOENS, N. 2005. A highly potassium-selective ratiometric

- fluorescent indicator based on BODIPY azacrown ether excitable with visible light. *Org. Lett.*, 7: 4377–4380.
- BHATTACHARYYA, K. and CHOWDHURY, M. 1993. Environmental and magnetic field effects on exciplex and twisted charge transfer emission. *Chemical Reviews*, 93: 507–535.
- BLOUGH, N.V. and SIMPSON, D.J. 1988. Chemically mediated fluorescence yield switching in nitroxidefluorophore adducts: optical sensors of radical/redox reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 110: 1915–1917.
- BOROVİK, A.S. 2005. Bioinspired Hydrogen Bond Motifs in Ligand Design: The Role of Noncovalent Interactions in Metal Ion Mediated Activation of Dioxygen. *Acc. Chem. Res.*, 38: 54–61.
- BOYER, J.H., HAAG, A.M., SATHYAMOORTHY, G., SOONG, M.L., THANGARAJ, K. and PAVLOPOULOS, T. G. 1993. Pyrromethene-BF₂ Complexes As Laser-Dyes. *Heteroat. Chem.*, 4: 39–49.
- BOZDEMİR, O.A., ÇAKMAK, Y., SOZMEN, F., ÖZDEMİR, T., SIEMIARCZUK, A. and AKKAYA, E.U. 2010. Synthesis of Symmetrical Multichromophoric Bodipy Dyes and Their Facile Transformation into Energy Transfer Cassettes. *Chemistry-A European Journal*, 16(21): 6346-6351.
- BOZDEMİR, O.A., YILMAZ, M.D., BUYUKÇAKIR, O., SIEMIARCZUK, A., TUTAS, M. and AKKAYA, E.U. 2010. Convergent synthesis and light harvesting properties of dendritic boradiazaindacene (BODIPY) appended perylenediimide dyes. *New J. Chem.*, 34: 151-155.
- BRASLAVSKY, S.E. 2007. Glossary of terms used in Photochemistry 3(rd) Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.*, 79: 293–465.
- CANTRILL, S.J., CHICHAK, K.S., PETERS, A.J. and STODDART, J.F. 2005. Nanoscale Borromean rings. *Acc. Chem. Res.*, 38: 1–9.
- CHEN, L.H., MCBRANCH, D.W., WANG, H.L., HELGESON, R., WUDL, F. and WHITTEN, D.G. 1999. Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96: 12287–12292.

- CLEGG, R.M. 1996. Fluorescence resonance energy transfer. In: Wang XF, Herman B (Editors), Fluorescence imaging spectroscopy and microscopy, Wiley, pp. 179–252, New York.
- COSKUN, A. and AKKAYA, E.U. 2004. Difluorobora-s-diazaindacene dyes as highly selective dosimetric reagents for fluoride anions. *Tet. Lett.*, 45. 4947-4949.
- COSKUN, A. and AKKAYA, E.U. 2005. Ion Sensing Coupled to Resonance Energy Transfer: A Highly Selective and Sensitive Ratiometric Fluorescent Chemosensor for Ag(I) by a Modular Approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 10464–10465.
- COSKUN, A. and AKKAYA, E.U. 2006. Signal Ratio Amplification via Modulation of Resonance Energy Transfer: Proof of Principle in an Emission Ratiometric Hg(II) Sensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 14474–14475.
- COSKUN, A., DENIZ, E. and AKKAYA, E.U. 2005. Effective PET and ICT Switching of Boradiazaindacene Emission: A Unimolecular, Emission-Mode, Molecular Half-Subtractor with Reconfigurable Logic Gates. *Org. Lett.*, 7: 5187–5189.
- COSKUN, A., TURFAN, B.T. and AKKAYA, E.U. 2003. Novel fluorescent chemosensor for anions via modulation of oxidative PET: a remarkable 25-fold enhancement of emission. *Tetrahedron Lett.*, 44: 5649–5651.
- DAVIES, W. and ROGERS, M. 1944. 2:4-Diarylpyrroles. Part IV. The formation of acylated 5-amino-2:4-diphenylpyrroles from β -benzoly- α -phenylpropionitrile and some notes on the Leuckart reaction. *J. Chem. Soc.*, 126–131.
- DE SILVA, A.P., GUNARATNE, H.Q.N., GUNNLAUGSSON, T., HUXLEY, A.J.M., MCCOY, C.P., RADEMACHER, J.T. and RICE, T.E. 1997. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem. Rev.* 1997, 97: 1515–1566.
- DE SILVA, A.P., FOX, D.B., MOODY, T.S. and WEIR, S.M. 2001. The development of molecular fluorescent switches. *Trends in Biotechnology*, 19: 29–34.
- DENIZ, E., ISBASAR, G.C., BOZDEMIR, O.A., YILDIRIM, L.T., SIEMIARCZUK, A. and AKKAYA, E.U. 2008. Bidirectional switching of near IR emitting boradiazaindacene fluorophores. *Org. Lett.*, 10: 3401–3403.
- DESVERGNE, J.P. and CZARNIK, A.W. 1997. Chemosensors of Ion and Molecule Recognition. Kluwer, Dordrecht (Editors), The Netherlands.

- DOST, Z., ATILGAN, S. and AKKAYA, E.U. 2006. Distyryl-boradiazaindacenes: facile synthesis of novel near IR emitting fluorophores. *Tetrahedron*, 62: 8484–8488.
- DU, J., FAN, J., PENG, X., LI, H., WANG, J. and SUN, S. 2008. Highly selective and anions controlled fluorescent sensor for Hg(2+) in aqueous environment. *J. Fluor.*, 18: 919-924.
- EKMEKCI, Z., YILMAZ, M.D. and AKKAYA, E.U. 2008. A monostyryl-boradiazaindacene (BODIPY) derivative as colorimetric and fluorescent probe for cyanide ions. *Org. Lett.*, 10: 461–464.
- EL-KEMARY, M. and RETTIG, W. 2003. Multiple emission in coumarins with heterocyclic substituents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5: 5221–5228.
- ERBAS, S., GORGULU, A., KOCAKUSAKOGULLARI, M. and AKKAYA, E.U. 2009. Non-covalent functionalized SWNTs as delivery agents for novel Bodipy-based potential PDT sensitizers. *Chem. Comm.*, 33: 4956-4958.
- ERTEN-ELA, S., YILMAZ, M.D., ICLI, B., DEDE, Y., ICLI, S. and AKKAYA, E.U. 2008. A panchromatic boradiazaindacene (BODIPY) sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Org. Lett.*, 10(15): 3299-3302.
- FAN, J., GUO, K., PENG, X., DU, J., WANG, J., SUN, S. and LI, H. 2009. A Hg(2+) fluorescent chemosensor without interference from anions and Hg(2+)-imaging in living cells. *Sens. Act. B*, 142: 191-196.
- FIEDLER, D., LEUNG, D.H., BERGMAN, R.G. and RAYMOND, K.N. 2005. Selective Molecular Recognition, C–H Bond Activation, and Catalysis in Nanoscale Reaction Vessels. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38: 349– 358.
- FORGIE, J. C., SKABARA, P.J., STIBOR, I., VILELA, F. and VOBECKA, Z. 2009. New Redox Stable Low Band Gap Conjugated Polymer Based on an EDOT-BODIPY-EDOT Repeat Unit. *Chem. Mater.*, 21: 1784–1786.
- FORGUES, S. and LAVABRE, D. 1999. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationery products. *J. Chem. Ed.*, 75(9):1260-1264.
- FRON, E., COUTINO-GONZALEZ, E., PANDEY, L., SLIWA, M., VAN DER AUWERAER, M., DE SCHRYVER, F. C., THOMAS, J., DONG, Z., LEEN, V., SMET, M., DEHAEN, W. and VOSCH, T. 2009. Synthesis and

- photophysical characterization of chalcogen substituted BODIPY dyes. *New J. Chem.*, 33: 1490-1496.
- FUJITA, M., TOMINAGA, M., HORI, A. and THERRIEN, B. 2005. Coordination Assemblies from a Pd(II)-Cornered Square Complex. *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38: 369–378.
- GORMAN, A., KILLORAN, J., O'SHEA, C., KENNA, T., GALLAGHER, W.M. and O'SHEA, D. F. 2004. In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 10619–10631.
- GOZE, C., ULRICH, G., CHARBONNIERE, L., CESARIO, M., PRANGE, T. and ZIESSEL, R. 2003. Cation sensors based on terpyridine-functionalized boradiazaindacene. *Chem. Eur. J.*, 9: 3748-3755.
- GRABOWSKI, Z.R., ROTKIEWICZ, K. and RETTIG, W. 2003. Structural changes accompanying intramolecular charge transfer: focus on twisted intramolecular charge transfer states and structures. *Chemical Reviews*, 103: 3899–4031.
- GRYNKIEWICZ, G., POENIE, M. and TSIEN, R. Y. 1985. A new generation of Ca^{2+} indicators with greatly improved fluorescence properties. *J. Biol. Chem.*, 260: 3440–3450.
- HAUGLAND, R.P. 2005. The Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies. 10th ed., Invitrogen–Molecular Probes, Carlsbad, CA.
- HAUGLAND, R.P. 2005. The Handbook-A guide to fluorescent probes and labeling Technologies. 10th ed. Invitrogen Corp.
- HEINLEIN, T., KNEMEYER, J.P., PIESTERT, O. and SAUER, M. 2003. Photoinduced electron transfer between fluorescent dyes and guanosine residues in DNA-hairpins. *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 7957–7964.
- HOLLIDAY, B. J. and MIRKIN, C.A. 2001. Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2022–2043.
- HOLTEN, D., BOCIAN, D.F. and LINDSEY, J.S. 2002. Probing Electronic Communication in Covalently Linked Multiporphyrin Arrays. A Guide to the Rational Design of Molecular Photonic Devices. *Acc. Chem. Res.*, 35: 57-69.

- HOSSEINI, M. W. 2005. Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks. *Acc. Chem. Res.*, 38: 313–323.
- JIANG, J.L., LU, H. and SHEN, Z. 2010. Synthesis, Spectroscopic Properties and Hg(2+) Based on a Boron Dipyrromethene Dye (BODIPY). *Chinese J. Inorg. Chem.*, 26, 1105-1108.
- JOHANSSON, M.K. and COOK, R. M. 2003. Intramolecular dimers: a new design strategy for fluorescencequenched probes. *Chemistry*, 9: 3466–3471.
- KALSANI, V., BODENSTEDT, H., SCHMITTEL, M. and FENSKE, D. 2005. Supramolecular Copper Phenanthroline Racks: Structures, Mechanistic Insight and Dynamic Nature. *Eur. J. Inorg.Chem.*, 1841–1849.
- KILLORAN, J., ALLEN, L., GALLAGHER, J.F., GALLAGHER, W.M. and O'SHEA, D. F. 2002. Synthesis of BF₂ chelates of tetraarylazadipyrromethenes and evidence for their photodynamic therapeutic behaviour. *Chem. Commun.*, 17: 1862–1863.
- KIM, H.J. and KIM, J.S. 2006. BODIPY appended cone-calix[4]arene: selective fluorescence changes upon Ca²⁺ binding. *Tetrahedron Lett.*, 47: 7051–7055.
- KNOTT, E. 1947. β-Cycloylpropionitriles. Part II. Conversion into bis-2-(5 cyclylpyrrole)azamethin salts. *J. Chem. Soc.*, 1196–1201.
- KOEPPF, M., TRABOLSI, A., ELHABIRI, M., WYTKO, J.A., PAUL, D., ALBRECHT-GARY, A.M. and WEISS J. 2005. Building blocks for self-assembled porphyrinic photonic wires. *Org. Lett.*, 7: 1279-1282.
- KOLLMANNNSBERGER, M., RURACK, K., RESCH-GENGER, U. and DAUB, J. 1998. Ultrafast charge transfer in amino-substituted boron dipyrromethene dyes and its inhibition by cation complexation: a new design concept for highly sensitive fluorescent probes. *Journal of Physical Chemistry A*, 102: 10211–10220.
- KOUTAKA, H., KOSUGE, J.I., FUKASAKU, N., HIRANO, T., KIKUCHI, K., URANO, Y., KOJIMA, H. and NAGANO, T. 2004. A novel fluorescent probe for zinc ion based on boron dipyrromethene (BODIPY) chromophore. *Chem. Pharma. Bull.*, 52: 700-703.

- KUMARESAN, D., AGARWAL, N., GUPTA, I. and RAVIKANTH, M. 2002. Synthesis of 21-thia and 21-oxaporphyrin building blocks and boron-dipyrin appended systems. *Tetrahedron*, 58: 5347-5356.
- KUMARESAN, D., GUPTA, I. and RAVIKANTH, M. 2001. Synthesis of 21-oxoporphyrin building blocks and energy donor appended systems. *Tet. Lett.*, 42: 8547-8550.
- LEE, C.Y., JANG, J.K., KIM, C.H., JUNG, J., PARK, B.K., PARK, J., CHOI, W., HAN, Y.K., JOO, T. and PARK, J.T. 2010. Remarkably Efficient Photocurrent Generation Based on a [60]Fullerene-Triosmium Cluster/Zn-Porphyrin/Boron-Dipyrin Triad SAM. *Chem. Eur. J.*, 16: 5586-5599.
- LEEN, V., BRAEKEN, E., LUCKERMANS, K., JACKERS, C., VAN DER AUWERAER, M., BOENS, N. and DEHAEN, W. 2009. A versatile, modular synthesis of monofunctionalized BODIPY dyes. *Chem. Commun.*, 4515–4517.
- LEEN, V., LEEMANS, T., BOENS, N. and DEHAEN, W. 2011. 2-and 3-Monohalogenated BODIPY Dyes and Their Functionalized Analogues: Synthesis and Spectroscopy. *Eur. J. Org. Chem.*, 23: 4386-4396.
- LEEN, V., ZARAGOZI GONZALVO, V., DE BORGGRAEVE, W. M., BOENS, N. and DEHAEN, W. 2010. Direct functionalization of BODIPY dyes by oxidative nucleophilic hydrogen substitution at the 3-or 3,5-positions. *Chem. Commun.*, 46: 4908–4910.
- LI, F., YANG, S.I., CIRINGH, Y.Z., SETH, J., MARTIN, C.H., SINGH, D.L., KIM, D., BIRGE, R.R., BOCIAN, D.F., HOLTEN, D. and LINDSEY, J.L. 2008. Design, Synthesis, and Photodynamics of Light-Harvesting Arrays Comprised of a Porphyrin and One, Two, or Eight Boron-Dipyrin Accessory Pigments. *J. Am. Chem. Soc.*, 120: 10001–10017.
- LI, L., NGUYEN, B. and BURGESS, K. 2008. Functionalization of the 4,4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (BODIPY) core. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18: 3112–3116.

- LI, Z., MINTZER, E. and BITTMAN, R. 2006. First Synthesis of Free Cholesterol–BODIPY Conjugates. *J. Org. Chem.* 2006, 71: 1718–1721.
- LIM, S.H., THIVIERGE, C., NOWAK-SLIWINSKA, P., HAN, J., VAN DEN BERGH, H., WAGNIARES, G., BURGESS, K. and LEE, H.B. 2010. In Vitro and In Vivo Photocytotoxicity of Boron Dipyrromethene Derivatives for Photodynamic Therapy. *J. Med. Chem.*, 53, 2865-2874.
- LIRAS, M., BANUELOS PRIETO, J., PINTADO-SIERRA, M., LOPEZ ARBELOA, F., GARCIA-MORENO, I., COSTELA, A., INFANTES, L., SASTRE, R. and AMAT-GUERRI, F. 2007. Synthesis, photophysical properties, and laser behavior of 3-amino and 3-acetamido BODIPY dyes. *Org. Lett.*, 9: 4183–4186.
- LIU, J. Y., YEUNG, H.S., XU, W., LI, X. and NG, D.K.P. 2008. Highly Efficient Energy Transfer in Subphthalocyanine-BODIPY Conjugates. *Org. Lett.*, 10: 5421- 5424.
- LIU, J.Y., ERMILOV, E.A., RODER, B. and NG, D.K.P. 2009. Switching the photo-induced energy and electron-transfer processes in BODIPY-phthalocyanine conjugates. *Chem. Commun*, 12: 1517-1519.
- LOUDET, A. and BURGESS, K. 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.*, 107: 4891–4932.
- LOZINSKY, E., MARTIN, V.V., BEREZINA, T.A., SHAMES, A.I., WEIS, A.L. and LIKHTENSHTEIN, G.I. 1999. Dual fluorophore-nitroxide probes for analysis of vitamin C in biological liquids. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 38: 29–42.
- LU, H., XIONG, L., LIU, H., YU, M., SHEN, Z., LI, F. and YOU, X. 2009. A highly selective and sensitive fluorescent turn-on sensor for Hg(2+) and its application in live cell imaging. *Org. Biomol. Chem.*, 7: 2554-2558.
- LU, H., ZHANG, S., LIU, H., WANG, Y., SHEN, Z., LIU, C. and YOU, X. 2009. Experimentation and Theoretic Calculation of a BODIPY Sensor Based on Photoinduced Electron Transfer for Ions Detection. *J. Phys. Chem. A*, 113: 14081-14086.

- LUKIN, O. and VOGTLE, F. 2005. Knotting and Threading of Molecules: Chemistry and Chirality of Molecular Knots and Their Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44: 1456–1477.
- MALIGASPE, E., KUMPULAINEN, T., SUBBAIYAN, N.K., ZANDLER, M.E., LEMMETYINEN, H., TKACHENKO, N.V. and D'SOUZA F. 2010. Electronic energy harvesting multi BODIPY-zinc porphyrin dyads accommodating fullerene as photosynthetic composite of antenna-reaction center. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 7434-7444.
- MALIGASPE, E., TKACHENKO, N.V., SUBBAIYAN, N.K., CHITTA, R., ZANDLER, M.E., LEMMETYINEN, H. and D'SOUZA, F. 2009. Photosynthetic Antenna-Reaction Center Mimicry: Sequential Energy- and Electron Transfer in a Self-assembled Supramolecular Triad Composed of Boron Dipyrin, Zinc Porphyrin and Fullerene. *J. Phys. Chem.*, 113: 8478-8489.
- MILLER, M.T., GANTZEL, P.K., and KARPISHIN, T.B. 1999. A Highly Emissive Heteroleptic Copper(I) Bis(phenanthroline) Complex: $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{dmp})]^+$ (dbp = 2,9-Di-*tert*-butyl-1,10-phenanthroline; dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline). *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 4292-4293.
- NISHIKIORI, S.I., YOSHIKAWA, H., SANO, Y. and IWAMOTO, T. 2005. Inorganic–Organic Hybrid Molecular Architectures of Cyanometalate Host and Organic Guest Systems: Specific Behavior of the Guests. *Acc.Chem. Res.*, 38: 227–234.
- OCKWIG, N.W., DELGADO-FRIEDRICHS, O., O'KEEFFE, M. and YAGHI, O. M. 2005. Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. *Acc. Chem. Res.*, 38: 176–182.
- OZLEM, S. and 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 48-49.
- PAUL, D., WYTKO, J.A., KOEPF, M. and WEISS, J. 2002. Design and synthesis of a self-assembled photochemical dyad based on selective imidazole recognition, *J. Inorg. Chem.*, 41: 3699-3704.

- PRINS, L.J., REINHOUDT, D.N. and TIMMERMAN, P. 2001. Noncovalent Synthesis Using Hydrogen Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2382–2426.
- QIN, W., LEEN, V., DEHAEN, W., CUI, J., XU, C., TANG, X., LIU, W., ROHAND, T., BELJONNE, D., VAN AVERBEKE, B., CLIFFORD, J., DRIESEN, K., BINNEMANS, K., VAN DER AUWERAER, M. and BOENS, N. 2009. 3,5-Dianilino Substituted Difluoroboron Dipyrromethene: Synthesis, Spectroscopy, Photophysics, Crystal Structure, Electrochemistry, and Quantum-Chemical Calculations. *J. Phys. Chem. C*, 113: 11731–11740.
- QIN, W., ROHAND, T., BARUAH, M., STEFAN, A., VAN DER AUWERAER, M., DEHAEN, W. and BOENS, N. 2006. Solvent-dependent photophysical properties of borondipyrromethene dyes in solution. *Chem. Phys. Lett.*, 420: 562–568.
- QIN, W., ROHAND, T., DEHAEN, W., CLIFFORD, J. N., DRIESSEN, K., BELJONNE, D., VAN AVERBEKE, B., VAN DER AUWERAER, M. and BOENS, N. 2007. Boron dipyrromethene analogs with phenyl, styryl, and ethynylphenyl substituents: Synthesis, photophysics, electrochemistry, and quantum-chemical calculations. *J. Phys. Chem. A*, 111: 8588–8597.
- RAO, M.R., MOBIN, S. M. and RAVIKANTH, M. 2010. Boron-dipyrromethene based specific chemodosimeter for fluoride ion. *Tetrahedron*, 66, 1728-1734.
- REBEK JR, J. 2005. Simultaneous Encapsulation: Molecules Held at Close Range. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44: 2068–2078.
- ROGERS, M. 1943. 2:4-Diarylpyrroles. Part I. Synthesis of 2:4-diarylpyrroles and 2:2':4:4'-tetra-arylazadipyrromethines. *J. Chem. Soc.*, 590–596.
- ROHAND, T., BARUAH, M., QIN, W., BOENS, N. and DEHAEN, W. 2006. Functionalisation of fluorescent BODIPY dyes by nucleophilic substitution. *Chem. Commun.*, 3: 266–268.
- ROHAND, T., DOLUSIC, E., NGO, T. H., MAES, W. and DEHAEN, W. 2007. Efficient synthesis of aryldipyrromethanes in water and their application in the synthesis of corroles and dipyrromethenes. *ARKIVOC*, 10: 307–324.
- ROHAND, T., LYCOOPS, J., SMOUT, S., BRAEKEN, E., SLIWA, M., VAN DER AUWERAER, M., DEHAEN, W., DE BORGGRAEVE, W.M. and BOENS,

- N. 2007. Photophysics of 3,5-diphenoxy substituted BODIPY dyes in solution. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2007, 6, 1061–1066.
- ROHAND, T., QIN, W., BOENS, N. and DEHAEN, W. 2006. Palladium-catalyzed coupling reactions for the functionalization of BODIPY dyes with fluorescence spanning the visible spectrum. *Eur. J. Org. Chem.*, 20: 4658–4663.
- ROSENTHAL, J. and LIPPARD, S. J. 2010. Direct Detection of Nitroxyl in Aqueous Solution Using a Tripodal Copper(II) BODIPY Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 5536–5537.
- RUBEN, M., ROJO, J., ROMERO-SALGUERO, F.J., UPPADINE, L.H. and LEHN, J.M. 2004. Grid-Type Metal Ion Architectures: Functional Metallosupramolecular Arrays. *Angew. Chem. Int.Ed.*, 43: 3644–3662.
- RURACK, K. 2001. Flipping the light switch ‘on’ - the design of sensor molecules that show cationinduced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions. *Spectrochimica Acta A*, 57:2161–2195.
- RURACK, K., KOLLMANNNSBERGER, M. and DAUB, J. 2001, Molecular switching in the near infrared (NIR) with a functionalized boron - Dipyrrromethene dye. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 385–387.
- RURACK, K., KOLLMANNNSBERGER, M. and DAUB, J. 2001. A highly efficient sensor molecule emitting in the near infrared (NIR): 3,5-distyryl-8-(p-dimethylaminophenyl)difluoroboradiaza-s-indacene *New J. Chem.*, 25: 289–292.
- RURACK, K., KOLLMANNNSBERGER, M., RESCH-GENGER, U. and DAUB, J. 2000. A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg^{II} , Ag^{I} , and Cu^{II} with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units. *J. Am. Chem.Soc.*, 122: 968–969.
- SAITO, R., OHNO, A. and ITO, E. 2010. Synthesis of boradiazaindacene-imidazopyrazinone conjugate as lipophilic and yellow-chemiluminescent chemosensor for superoxide radical anion. *Tetrahedron*, 66: 583-590.
- SAKI, N., DINC, T. and AKKAYA, E.U. 2006. Excimer emission and energy transfer in cofacial boradiazaindacene (BODIPY) dimers built on a xanthene scaffold. *Tetrahedron*, 62: 2721–2725.

- SCHMITTEL, M., AMMON, H., KALSANI, V., WIEGREFE, A. And MICHEL, C. 2002. Quantitative formation and clean metal exchange processes of large void ($>5000 \text{ \AA}^3$) nanobox structures. *Chem. Commun.* 21: 2566–2567.
- SCHMITTEL, M. and GANZ, A. 1997. Stable mixed phenanthroline copper(I) complexes. Key building blocks for supramolecular coordination chemistry. *Chem. Commun.*, 11: 999-1000.
- SCHMITTEL, M. and KALSANI, V. 2005. Functional, discrete, nanoscale supramolecular assemblies. *Top. Curr. Chem.*, 245: 1–53.
- SCHMITTEL, M., KALSANI, V., FENSKE, D. and WIEGREFE, A. 2004. Self-assembly of heteroleptic $[2 \times 2]$ and $[2 \times 3]$ nanogrids. *Chem. Commun.*, 5: 490–491.
- SCHMITTEL, M., KALSANI, V., KISHORE, R.S.V., COLFEN, H. and BATS, J.W. 2005. Dynamic and Fluorescent Nanoscale Phenanthroline/Terpyridine Zinc(II) Ladders. Self-Recognition in *Unlike Ligand/Like Metal Coordination Scenarios*. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 11544-11545.
- SCHMITTEL, M., KALSANI, V., MAL P. and BATS, J.W. 2006. The HETTAP Approach: Self-Assembly and Metal Ion Sensing of Dumbbell-Shaped Molecules and Clip Molecules. *Inorg. Chem.*, 45: 6370-6377.
- SCHMITTEL, M., LUNING, U., MEDER, M., GANZ, A., MICHEL, C. and HERDERICH, M. 1997. Synthesis of sterically encumbered 2,9-diaryl substituted phenanthrolines. Key building blocks for the preparation of mixed (bis-heteroleptic) phenanthroline copper(I) complexes (I). *Heterocycl. Commun.*, 3: 493-498.
- SELVIN, P.R. 2000. The renaissance of fluorescence resonance energy transfer. *Nature Structural Biology*, 7: 730–734.
- SHIMIZU, S., WATANABE, N., KATAOKA, T., SHOJI, T., ABE, N., MORISHITA, S. and ICHIMURA, H. 2000. Pyridine and Pyridine Derivatives in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH.
- SHIRAGAMI, T. TANAKA, K. ANDOU, Y. TSUNAMI, S. I. MATSUMOTO, J. LUO, H. ARAKI, Y. ITO, O. INOUE, H. and YASUDA, M. 2005. Synthesis and spectroscopic analysis of tetraphenylporphyrinatoantimony(V) complexes

- linked to boron-dipyrin chromophore on axial ligands. *J. Photochem. Photobiol. A*, 170, 287-297.
- SHIRAISHI, Y., MAEHARA, H., SUGII, T., WANG, D. and HIRAI, T. 2009. A BODIPY-indole conjugate as a colorimetric and fluorometric probe for selective fluoride anion detection. *Tet. Lett.*, 50, 4293-4296.
- STEEL, P. J. 2005. Ligand Design in Multimetallic Architectures: Six Lessons Learned. *Acc. Chem. Res.*, 38: 243–250.
- SUMALEKSHMY, S., HENARY, M.M., SIEGEL, N., LAWSON, P.V., WU, Y., SCHMIDT, K., BREDAS, J.L., PERRY, J.W. and FAHRNI, C.J. 2007. Design of emission ratiometric metal-ion sensors with enhanced two-photon cross section and brightness. *Journal of the American Chemical Society*, 129: 11888–1889.
- TIAN, M., PENG, X., FAN, J. and WU, Y. 2006. Progress on boron dipyrromethene fluorophore based on fluorescence cations probes. *Chin. J. Anal. Chem.*, 34: 283-288.
- TREIBS, A. and KREUZER, F.H. 1968. *Liebigs. Ann. Chem.*, 718: 208–223.
- TUFAN, B. and AKKAYA, E.U. 2002. Modulation of boradiazaindacene emission by cation-mediated oxidative PET. *Org. Lett.*, 4: 2857–2859.
- ULRICH, G. and ZIESSEL, R. 2004. Convenient and efficient synthesis of functionalized oligopyridine ligands bearing accessory pyrromethene-BF₂ fluorophores. *J. Org. Chem.*, 69: 2070-2083.
- ULRICH, G. and ZIESSEL, R. 2004. Functional dyes: bipyridines and bipyrimidine based boradiazaindacene. *Tet. Lett.*, 2004: 45, 1949-1953.
- ULRICH, G. and ZIESSEL, R. 2004. Highly luminescent probes from terpyridine, phenanthroline, and pyrromethene center dot BF₂ auxiliaries. *Synlett.*, 3: 439-444.
- ULRICH, G., ZIESSEL, R. and HARRIMAN, A. 2008. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47: 1184–1201.

- ULRICH, G., ZIESSEL, R. and HARRIMAN, A. 2008. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47: 1184-1201.
- URANO, Y., ASANUMA, D., HAMA, Y., KOYAMA, Y., BARRETT, T., KAMIYA, M., NAGANO, T., WATANABE, T., HASEGAWA, A., CHOYKE, P. L. and KOBAYASHI, H. 2009. Selective molecular imaging of viable cancer cells with pH-activatable fluorescence probes. *Nat. Med.*, 15: 104–409.
- VALEUR, B. 2002. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- VALEUR, B. 2002. Molecular fluorescence. Wiley-VCH, Weinheim.
- VALEUR, B. and LERAY, I. 2000. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. *Coordination Chemistry Reviews*, 205: 3–40.
- WAGNER, R.W. and LINDSEY, J.S. 1994. A Molecular Photonic Wire. *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 9759-9760.
- WAGNER, R.W., LINDSEY, J.S., SETH, J., PALANIAPPAN, V. and BOCIAN, D.F. 1996. Molecular optoelectronic gates. *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 3996-3997.
- WAN, C.W., BURGHART, A., CHEN, J., BERGSTRM, F., JOHANSSON, L. B. A., WOLFORD, M. F., KIM, T. G., TOPP, M. R., HOCHSTRASSER, R. M. and BURGESS, K. 2003. Anthracene-BODIPY cassettes: Syntheses and energy transfer. *Chem. Eur. J.*, 9: 4430 – 4431.
- WANG, D., SHIRAISHI, Y. and HIRAI, T. 2010. A distyryl BODIPY derivative as a fluorescent probe for selective detection of chromium(III). *Tet. Lett.*, 51: 2545-2549.
- WANG, Y.W., DESCALZO, A. B., SHEN, Z., YOU, X. Z. and RURACK, K. 2010. Dihydronaphthalene-Fused Boron-Dipyrromethene (BODIPY) Dyes: Insight into the Electronic and Conformational Tuning Modes of BODIPY Fluorophores. *Chem. Eur. J.*, 16: 2887–2903.
- WOOD, T. E. and THOMPSON, A. 2007. Advances in the Chemistry of Dipyrins and Their Complexes. *Chem. Rev.*, 107: 1831-1861.
- WU, L. and BURGESS, K. 2008. A new synthesis of symmetric boraindacene (BODIPY) dyes *Chem. Commun.*, 40: 4933–4935.

- WU, P.G. and BRAND, L. 1994. Resonance Energy-Transfer - Methods and Applications. *Analytical Biochemistry*, 218: 1–13.
- XU, Q.H., WANG, S., KORYSTOV, D., MIKHAILOVSKY, A., BAZAN, G.C., MOSES, D. and HEEGER, A.J. 2005. The fluorescence resonance energy transfer (FRET) gate: a time-resolved study. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102: 530–535.
- YAKUBOVSKYI, V.P., SHANDURA, M.P. and KOVTUN, Y.P. 2009. Boradipyrrromethenecyanines. *Eur. J. Org. Chem.*, 19: 3237–3243.
- YATSUHASHI, T., NAKAJIMA, Y., SHIMADA, T., TACHIBANA, H. and INOUE, H. 1998 Molecular mechanism for the radiationless deactivation of the intermolecular charge-transfer excited singlet state of aminofluorenones through hydrogen bonds with alcohols. *Journal of Physical Chemistry A*, 102: 8657–8663.
- YILMAZ, M.D., BOZDEMIR, O.A. and AKKAYA, E.U. 2006. Light harvesting and efficient energy transfer in a boron-dipyrrin (BODIPY) functionalized perylenediimide derivative. *Org. Lett.*, 8: 2871-2873.
- YIN, S., LEEN, V., JACKERS, C., VAN DER AUWERAER, M., SMET, M., BOENS, N. and DEHAEN, W. 2011. The synthesis and spectroscopic characterization of poly(p-phenylene ethynylene) with 3-connected BODIPY end groups. *Dyes Pigm.*, 88: 372–377.
- YOGO, T., URANO, Y., ISHITSUKA, Y., MANIWA, F. and NAGANO, T. 2005. Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12162-12163.
- YOSHIHARA, T., GALIEVSKY, V.A., DRUZHININ, S.I., SAHA, S. and ZACHARIASSE, K.A. 2003. Singlet excited state dipole moments of dual fluorescent N-phenylpyrroles and 4 (dimethylamino)benzonitrile from solvatochromic and thermochromic spectral shifts. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2:342–353.
- YU, Y.H., DESCALZO, A. B., SHEN, Z., ROHR, H., LIU, Q., WANG, Y.-W., SPIELES, M., LI, Y.-Z., RURACK, K. and YOU, X.Z. 2006. Mono- and di(dimethylamino) styryl-substituted borondipyrrromethene and

- borondiindomethene dyes with intense near-infrared fluorescence. *Chem. Asian J.*, 1: 176 – 187.
- YUAN, M.S., LIU, Z.Q. and FANG, Q. 2007. Donor-and-acceptor substituted truxenes as multifunctional fluorescent probes. *Journal of Organic Chemistry*, 72: 7915–7922.
- ZENG, L., MILLER, E. W., PRALLE, A., ISACOFF, E. Y. and CHANG, C.J. 2006. A Selective Turn-On Fluorescent Sensor for Imaging Copper in Living Cells *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 10–11.
- ZHANG, X., XIAO, Y. and QIAN, X. 2008. Highly efficient energy transfer in the light harvesting system composed of three kinds of boron-dipyrromethene derivatives. *Org. Lett.*, 10: 29-32.
- ZHANG, X. and ZHANG, H.S. 2005. Design, synthesis and characterization of a novel fluorescent probe for nitric oxide based on difluoroboradiaza-s-indacene fluorophore. *Spectrochim. Acta A*, 61: 1045–1049.
- ZHAO, W. and CARREIRA, E.M. 2006. Conformationally restricted Aza-BODIPY: Highly fluorescent, stable near-infrared absorbing dyes. *Chem. Eur. J.*, 12: 7254–7263.
- ZIESSEL, R., ALLEN, B.D., REWINSKA, D.B. and HARRIMAN, A. 2009. Selective Triplet-State Formation during Charge Recombination in a Fullerene/Bodipy Molecular Dyad (Bodipy = Borondipyrromethene). *Chem. Eur. J.*, 15: 7382-7393.
- ZIESSEL, R., GOZE, C., ULRICH, G., CQSARIO, M., RETAILLEAU, P., HARRIMAN, A. and ROSTRON, J.P. 2005. Intramolecular energy transfer in pyrene-bodipy molecular dyads and triads. *Chem. Eur. J.*, 11: 7366 – 7378.

ÖZGEÇMİŞ

Fazlı SÖZMEN 1980 yılında Gaziantep'in Oğuzeli ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Konya'da, lise öğrenimini ise Antalya'da tamamladı. 1998 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Eylül 2002 - Aralık 2004 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Ocak 2005'de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora öğrenimine başladı. Ekim 2006'da Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.