

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TETRAARİLAZADİPİROMETEN LİGAND VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Onur TÜRKMEN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2014**

Her hakkı saklıdır

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

Onur TÜRKMEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TETRAARİLAZADİPİROMETEN LİGAND VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Onur TÜRKMEN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa HAYVALI

Bu tez kapsamında, ilk olarak 1,3-diaril-2-propenon (kalkon) daha sonra 4-nitro-1,3-difenilbütan-1-on bileşikleri, asetofenon ve farklı yan gruplar içeren aromatik aldehytler (4-metilbenzaldehyt, 4-metoksibenzaldehyt, 1-naftaldehit) kullanılarak sentezlendi. 4-nitro-1,3-difenilbütan-1-on türevleri kullanılarak bazik ortamda etanol içerisinde azadipirometen ligandları elde edildi. Ayrıca bu ligandların metal asetat tuzları ile metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları; FT-IR, UV, ^1H -, ^{13}C -, NMR ve MS spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı.

Bu tezin amacı, özgün azadipirometen metal komplekslerinin (bakır, nikel, çinko, kobalt) sentezlenmesi, spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılarının aydınlatılması, metal koordinasyonun bileşiklerin fotofiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Ayrıca azadipirometen bileşiğine bağlanan yan gruplarının elektro çekici veya salıcı özelliğine bağlı olarak fotofiziksel özelliklerinin değişmesi araştırılmıştır.

Eylül 2014, 133 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Azadipirometen, metal-azadipirometen kompleksleri, kalkon, 3-aril-4-nitro-1-fenilbütan-1-on, geçiş metalleri

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS OF TETRAARYLAZADIPYRROMETHENE LIGAND AND THEIR METAL COMPLEXES

Onur TÜRKMEN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa HAYVALI

In this study, initially substituted 1,3-diaryl-2-propenone (chalcone) derivatives were prepared by condensation of acetophenone with suitable aromatic aldehydes (4-methylbenzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde and 1-napthaldehyde). 4-nitro-1,3-diphenylbutan-1-one derivatives were synthesized from the addition of nitromethane to the substituted chalcone products. Azadipyrromethene ligands were obtained in basic medium by using 4-nitro-1,3-diphenylbutan-1-one in the presence of ammonium acetate dissolved in ethanol. Then, metal complexes of these ligands have been synthesized via the addition of metal salts in solution. The structure of the compounds have been determined using FT-IR, ^1H -, ^{13}C -, NMR and mass spectrum.

Photophysical properties of four divalent metal complexes of tetraphenylazadipyrromethenes were described by using spectroscopic techniques. The aim of this thesis is to synthesize and investigate the effects of metal coordination to the azadipyrromethene ligands on their photophysical properties. For this purpose; absorption and emission features of complexes were researched. The changing of the photophysical properties of the complexes depending on electron-donating and electron-withdrawing substituents were interpreted.

September 2014, 133 Pages

Key Words: Azadipyrromethenes, Metal-azadipyrromethene complexes, Chalcones, 3-aryl-4-nitro-1-phenylbutan-1-one, d transition metals

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği veren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam, Prof. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi) şükranlarımı sunarım.

Yoğun çalışmalarım sırasında gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden ötürü sevgili aileme, Merve Meriç RODOPLU'ya, çalışmalarım esnasında her türlü yardımlarını gördüğüm arkadaşım; Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilimdalı doktora öğrencisi Halil YILMAZ'a ve Ankara Üniversitesi Kimya Anabilimdalı araştırma görevlisi Gökhan SEVİNÇ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Onur TÜRKMEN

Ankara, Eylül 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR..	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	11
2.1 Dipirometenler ve Türevlerinin Tarihsel Gelişimi.....	11
2.2 Dipirometen Bor Kompleksleri.....	13
2.3 Dipirometen Metal Kompleksleri	14
2.3.1 Homoleptik dipirometen metal kompleksleri.....	14
2.3.1.1 Homoleptik Dipirometen metal komplekslerinin geometrik yapısı	15
2.3.2 Supramolekül dipirometenlerin metal kompleksleri.....	17
2.3.3 Heteroleptik dipirometen metal kompleksleri.....	18
2.4 Dipirometen Metal Komplekslerinin Lüminesans Özellikleri.....	21
2.5 Dipirometen Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları	22
2.5.1 Dipirometen metal komplekslerinin boya ile duyarlaştırılmış güneş pillerinde kullanımı	23
2.6 Azadipirometen ve Türevlerinin Genel Özellikleri.....	25
2.6.1 Azadipirometen ligandlarının sentezi	27
2.7 Azadipirometen Bileşiklerinin Bor Kompleksleri ve Genel Özellikleri.....	28

2.7.1 Aza-BODIPY bileşiklerinin kullanım alanları	31
2.8 Azadipirometen Metal Kompleksleri	31
2.8.1 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal kompleksleri	32
2.8.1.1 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal komplekslerinin kristal yapılarının incelenmesi	32
2.8.1.2 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal komplekslerinin optik özelliklerinin incelenmesi	33
2.8.2 İki koordinasyonlu metal kompleksi	35
2.8.3 Dört koordinasyonlu metal kompleksleri	37
2.8.3.1 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin geometrik yapısı	38
2.8.3.2 Dört koordinasyonlu azadipirometen metal komplekslerinin ¹ H-NMR yorumları	40
2.8.3.3 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin fotofiziksel özellikleri	41
2.8.3.4 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin sentezi	41
2.8.4 Altı koordinasyonlu metal kompleksleri	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM	44
3.1 Materyal	44
3.1.1 Kullanılan Cihazlar	44
3.1.2 Kullanılan Maddeler, Çözücüler ve Saflaştırılması	44
3.2 Yöntem	46
3.2.1 Azadipirometen türevlerinin sentez yöntemi	46
3.2.4 Metal komplekslerinin sentez yöntemi	47
4. DENEYSEL BÖLÜM	49
4.1 Kalkon Bileşiklerinin Sentezi	49
4.1.1 (2E)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on	49
4.1.2 (2E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on	49
4.1.3 3-(1-naftil)-1-fenil-2-propen-1-on	49

4.2 Kalkon Türevlerinin Nitrolanması.....	50
4.2.1 -(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on.....	50
4.2.2-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on	50
4.2.3 3-(1- naftilfenil)-4-nitro-1-fenilbütan-1-on	50
4.3 Azadipirometen Ligandlarının Sentezi	51
4.3.1 [3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (1)	51
4.3.2 [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (2)	51
4.3.3 [(3-(1-naftil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il)]-[(3-(1-naftil-5-fenilpirol-2-iliden)]amin (3)	51
4.4.1 4-Metilfenil Yan Grubu İçeren Metal Komplekslerinin Sentezi	52
4.4.1.1 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]nikel(II) (1a)	52
4.4.1.2 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]çinko(II) (1b)	52
4.4.1.3 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]kobalt(II) (1c)	52
4.4.1.4 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]bakır(II) (1d)	53
4.4.2 4-Metoksifenil Yan Grubu İçeren Metal Komplekslerinin Sentezi.....	53
4.4.2.1 Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden]amin]nikel (II) (2a)	53
4.4.2.2 Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin] çinko(II) (2b)	53
4.4.2.3 Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden]amin]kobalt (II) (2c).....	54
4.4.2.4 Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden]amin]bakır (II) (2d)	54

4.4.3 Naftil Yan Grubu İçeren Metal Komplekslerinin Sentezi.....	54
4.4.3.1 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]nikel(II) (3a)	54
4.4.3.2 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]çinko(II) (3b).....	54
4.4.3.3 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]kobalt(II) (3c)	55
4.4.3.4 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]bakır(II) ^I (3d).....	55
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	56
5.1 Metal Komplekslerinin Sentezleri ile İlgili Yorumlar	56
5.2 Spektral Analiz Yorumları.....	56
5.2.1 IR Spektrumu ile ilgili yorumlar	56
5.2.2 NMR spektrumları ile İlgili Yorumlar.....	59
5.2.2.1 ¹ H-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar	59
5.2.2.2 ¹³ C-NMR spektrumu ile ilgili yorumlar	63
5.2.3 UV spektrumları ve floresans spektrumları ile ilgili yorumlar	65
5.2.4 Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar	68
6. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	80
EK 1 IR SPEKTRUMLARI	81
EK 2 UV SPEKTRUMLARI	94
EK 3 ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI	109
EK 4 ¹³ C-NMR SPEKTRUMLARI	118
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI	120
ÖZGEÇMİŞ.....	133

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kimyasal Simgeler

CaCl ₂	Kalsiyum klorür
DIEA	Diizopropiletilamin
DEA	Dietilamin
EtOH	Etil alkol
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
K ₃ PO ₄	Potasyum fosfat
n-BuOH	n-Bütanol
NH ₄ CH ₃ COO	Amonyum asetat
acachf	Asetilasetonat ve hegzaför
PEt ₃	Trietilfosfin
PPh ₃	Trifenilfosfin

Terim Simgeleri

Aza-BODIPY	Azadipirometenlerin BF ₂ ⁺ kompleksi
ESI	Elektrospray
MS	Kütle spektroskopisi
NIR	Yakın İnfrared Bölge
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Tez çalışmasında sentezlenen metal kompleksleri	2
Şekil 2.1.a. dipirometen, b. bordipirometen bileşiği	11
Şekil 2.2 Dipirometen bileşiğinin numaralandırma ve adlandırma sistemi	12
Şekil 2.3 Dipirometen metal kompleksi	12
Şekil 2.4 BODIPY bileşiklerinin kullanım alanları	13
Şekil 2.5.a.1- ve 9- pozisyonu boş olan nikel (II) dipirometen kompleksi, b.kompleksin bozulmuş tetrahedral yapısının gösterimi	15
Şekil 2.6 Co(II) ve Co(III) dipirometen kompleksi	16
Şekil 2.7 Dipirometen komplekslerinin asidik ortamda liganda dönüşümü	16
Şekil 2.8 Porfirin-çinko(II)-porfirin içeren çoklu kromofor sistem	17
Şekil 2.9 İkili BODIPY ile rutenyum(III)tris(bipiridil) kompleksi	18
Şekil 2.10 Kare düzlem yapıda oluşan heteroleptik paladyum(II) kompleksi	19
Şekil 2.11 Cr(CH ₃ COO) ₂ ile dipirometen ligandının reaksiyon sonucu Cr(III) dipirometen kompleksinin oluşumu	18
Şekil 2.12 Asetil asetonat ve hegzafior (acachf) ₂ ile hazırlanan heteroleptik dipirometen kompleksi	20
Şekil 2.13 Bakır (II) dipirometen kompleksinin baş-kuyruk dimeri	21
Şekil 2.14 Çinko(II) 5-mesitildipirometen kompleksi	21
Şekil 2.15 5-pozisyonunda fenil halkası bulunan çinko(II) kompleksi	22
Şekil 2.16 Heteroleptik çinko(II) dipirometen kompleksi	22
Şekil 2.17 Konformasyonu değiştirilmiş ve farklı sübstientlere oluşturulmuş bakır (II) metal kompleksi	24
Şekil 2.18 Azadipirometen ligandı	25
Şekil 2.19 Üç dişli metal kompleksi	26
Şekil 2.20 Dört dişli metal kompleksi	26
Şekil 2.21 Azadipirometen ligandının sentezi (I. Metot)	27
Şekil 2.22 Azadipirometen ligandının sentezi (II. Metot)	28
Şekil 2.23 Aza-BODIPY bileşiğinin sentezi	29
Şekil 2.24 Bazı Aza-BODIPY bileşiklerinin fotofiziksel verileri	30
Şekil 2.25 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal kompleksleri	32
Şekil 2.26 Altın(I) kompleksinin moleküler uzunluğunun gösterimi	33
Şekil 2.27 Farklı sübstient içeren üç koordinasyonlu metal kompleksleri	34
Şekil 2.28 Gümüş(I) kompleksinin emisyon ve absorpsiyon spektrumu	35
Şekil 2.29 Altın(I) kompleksinin bromlanma reaksiyonu	36
Şekil 2.30.a.Azadipirometen bor kompleksi b.Azadipirometen ligandı c.Azadipirometen metal kompleksi	37
Şekil 2.31.a. azadipirometen metal kompleksi b. 3- ve 9- pozisyonu boş olan dipirometen metal kompleksi	38
Şekil 2.32 Ni(II) kompleksinin bozulmuş tetrahedral geometrisinin gösterimi	38

Şekil 2.33 Dört koordinasyonlu azadipirometen kompleksinin moleküller arası uzaklığının gösterimi	39
Şekil 2.34 1d bileşiğinin UV spektrumu	41
Şekil 2.35 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin sentezi	42
Şekil 2.36 Altı koordinasyonlu sentezlenen renyum(I) azadipirometen sentezi.....	43
Şekil 3.1 Azadipirometen ligandlarının sentez şeması.....	47
Şekil 3.2 Metil, Metoksi ve Naftil yan grubu içeren azadipirometen-metal komplekslerinin sentez şeması.....	48
Şekil 5.1 Metil sübstitüe azadipirometen-metal kompleksleri.....	59
Şekil 5.2 Metoksi sübstitüe azadipirometen-metal kompleksi.....	61
Şekil 5.3 Naftil sübstitüe azadipirometen-metal kompleksi.....	62
Şekil 5.4 O' Shea ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kobalt kompleksine ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil 6.1 Bakır(II) azadipirometen komplekslerinin UV spektrumu.....	69
Şekil 6.2 1a, 1b, 1c, 1d komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumu.....	70
Şekil 6.3 2a, 2b, 2c, 2d komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumu.....	70
Şekil 6.4 3a, 3b, 3c, 3d komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumu.....	71
Şekil 6.5 Jablonski diyagramı.....	71
Şekil 6.6 Sentezlenen nikel(II) azadipirometen kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşikler (IUPAC adlandırma sistemine göre).....	4
Çizelge 2.1 Nikel(II) kompleksine ait ^1H -NMR tablosu.....	40
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar.....	45
Çizelge 3.2 Kullanılan çözücüler.....	45
Çizelge 5.1 (1a-d), (2a-d), (3), (3a-d) IR spektrum verileri cm^{-1}	58
Çizelge 5.2 1a, 1b, 1c komplekslerinin ^1H -NMR spektrum verileri.....	60
Çizelge 5.3 2a, 2b, 2c komplekslerinin ^1H -NMR spektrum verileri.....	61
Çizelge 5.4 3a, 3b, 3c komplekslerinin ^1H -NMR spektrum verileri.....	62
Çizelge 5.5 1b, 2b, 3, 3b bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları.....	63
Çizelge 5.6 Sentezlenen (1, 1a, 1b, 1c, 1d, 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 3, 3a, 3b, 3c, 3d) bileşiklerinin UV spektrumu.....	65
Çizelge 5.7 Bileşik 1a-d, 2a-d, 3a-d için ekstiksiyon katsayıları.....	67
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri	68
Çizelge 6.1 Örneklerin doğrusal olmayan soğurma katsayısı ve iki foton soğurma tesir kesiti değerleri.....	74

1. GİRİŞ

Son yıllarda bir çok bilim adamının hayali, ihtiyaç duyulan enerjinin tamamının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmasıdır. Araştırmacılar, ihtiyaç duyulan enerjinin %30'nun güneş enerjisinden elde edilebileceğini hesaplamışlardır. Günümüzde güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan bazı moleküllerin fotofiziksel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu da gösteriyor ki; ışığın madde ile etkileşimi gelecekte birçok teknolojinin temelini oluşturacak ve günlük enerji ihtiyacımızın karşılanmasına olanak sağlaması için birçok yeni bileşik sentezlenmekte ve bu bileşiklerin fotofiziksel özellikleri araştırılmaktadır (Bessette ve Hanan 2014). Dipirometen, azadipirometen bileşikleri ve komplekslerinin ışığın madde ile etkileşiminin anlaşılmasında kendine özgü özellikleri olan önemli bileşiklerdir. Bu nedenle bu bileşiklerin yeni türevlerinin veya farklı yeni bileşiklerin sentezi ile birlikte özelliklerinin aydınlatılması bu komplekslerin, ileri teknolojilerde kullanılması açısından önemlidir.

Dipirometen ve azadipirometen ligandı literatürde genellikle bor kompleksleri şeklinde yer almaktadır. Dipirometenlerin bor komplekslerine kısaca BODIPY denir. BODIPY bileşiklerinin fotokararlılığı, absorpsiyon özelliği ve floresans kuantum verimleri yüksektir. Işığa duyarlı bu bileşikler, floresans propları ve lazer boyaı gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir.

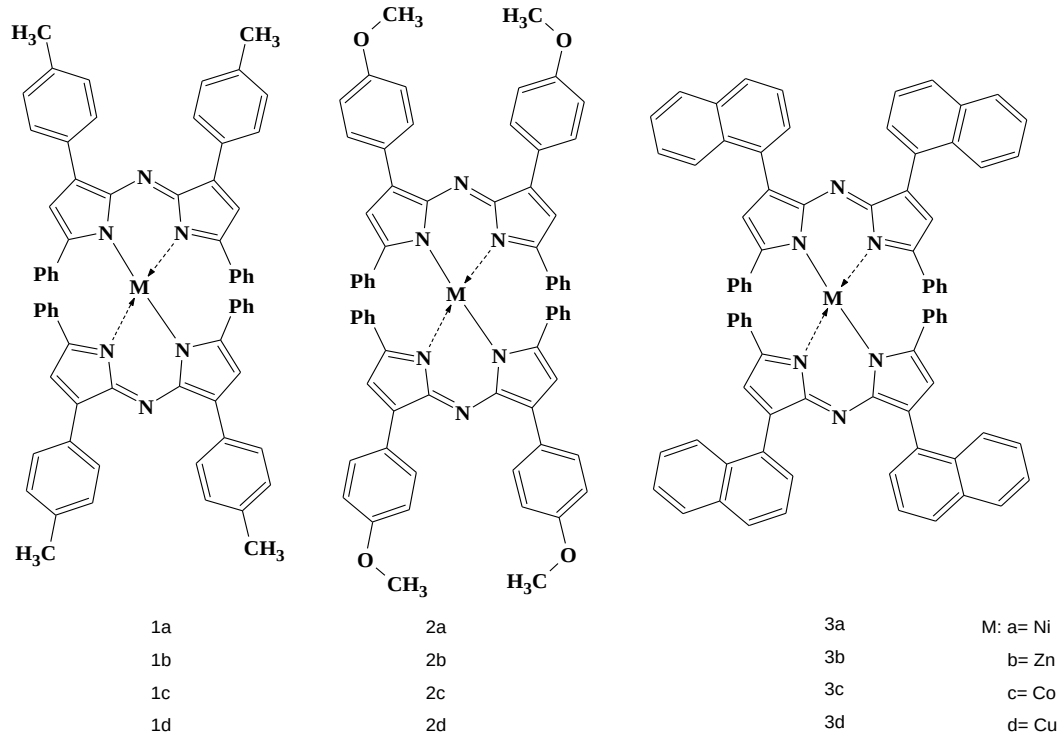
BODIPY bileşiklerinde ana iskelet yapısının absorpsiyon ve floresans dalga boyu 500 nm civarındadır. Azadipirometenlerin bor kompleksleri, BODIPY bileşikleriyle benzer fotofiziksel özelliğe sahiptir. Bu iki molekül arasındaki en keskin fark; azadipirometen bor komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon bandlarının daha kırmızı bölgeye kaymasıdır (Sakamoto vd. 2012).

Azadipirometen bileşiklerinin bor komplekslerinin kullanım alanlarının önemli araştırma konusu olmasından dolayı azadipirometenlerin metal komplekslerine de ilgi artmıştır. Özellikle bazı metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin

anlaşılması bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır (Sarıkahya vd. 1987, Gündüz vd. 1994).

Son yapılan çalışmalarda yeni metal komplekslerinin sentezleri ve yapılarının aydınlatılması ile gelecekte bu bileşiklerin katalizör olarak ya da optik veri depolama ve elektrokromik cihazların yapımında yer alması ön görülmektedir (Palma vd. 2008).

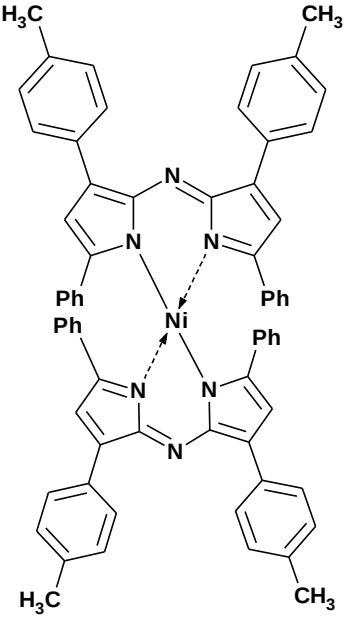
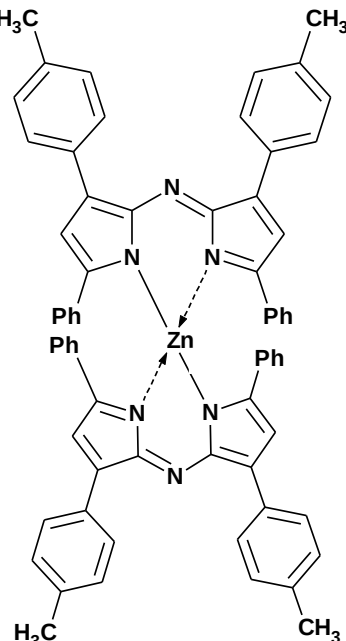
Tez kapsamında aromatik aldehytler (4-metilbenzaldehyt, 4-metoksibenzaldehyt, 1-naftaldehit) kullanılarak aza-dipiyometen ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra farklı elektron salıcı özelliğe sahip metoksi, metil ve naftil süstitüe içeren tetraarilazadipiyometen ligandlarına; *d* orbitallerinde farklı sayılarda elektron bulunduran Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleks bileşikler hazırlanmıştır (**1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 3c, 3d**).



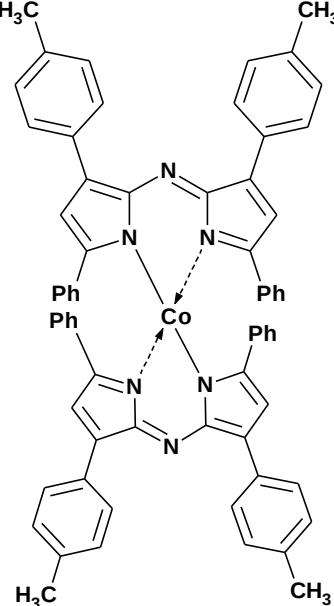
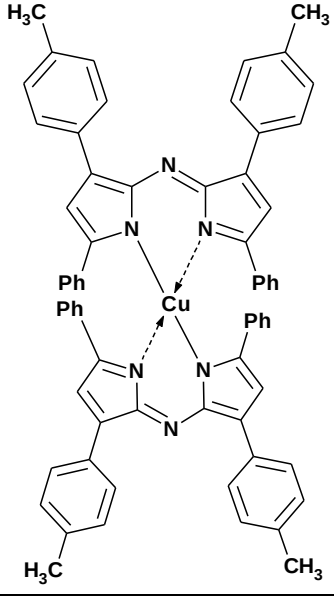
Şekil 1.1 Tez çalışmasında sentezlenen metal kompleksleri
(**1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 3c, 3d**).

Bu çalışmada öncelikli amaç, ligandlara bağlanan metallerin ve ligandlar üzerinde bulunan sübstitüe grupların, komplekslerinin fotofiziksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaktır. Sentezlenen ligand ve bileşiklerin absorpsiyon dalga boylarının 600-660 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Buna göre; fenil halkasının para pozisyonundaki sübstitüe grubun elektron verici özelliği arttıkça dalga boyunun kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında formülleri ve adları çizelge 1.1’de verilen (1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 3, 3a, 3b, 3c, 3d) olmak üzere toplam 13 bileşik sentezlenmiştir.

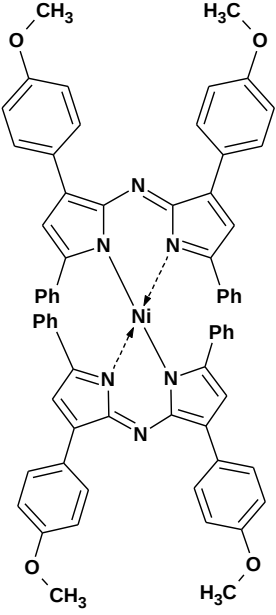
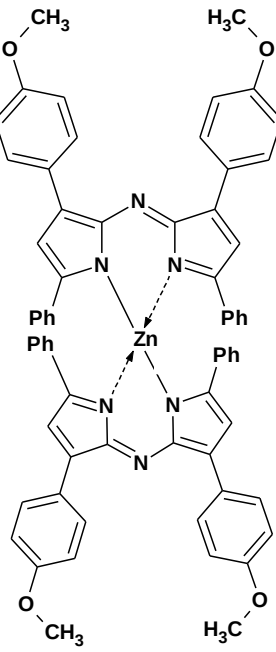
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması

1a	
	Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]nikel(II)
1b	
	Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]çinko(II)

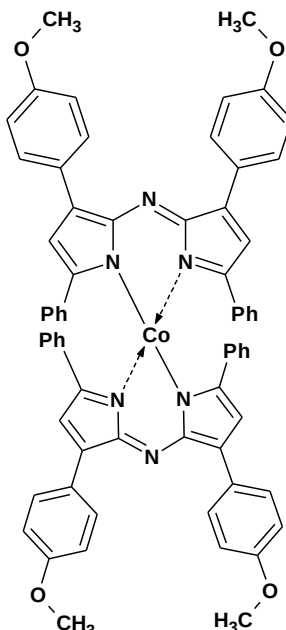
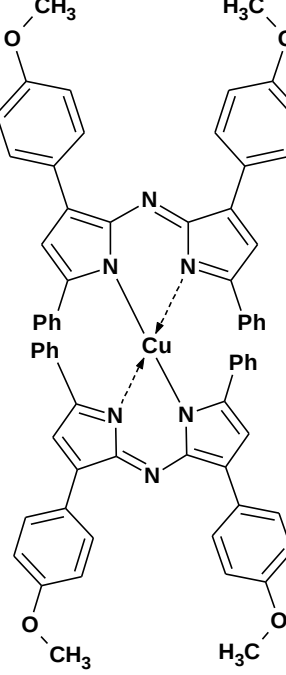
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devamı)

1c	 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]kobalt(II)
1d	 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]bakır(II)

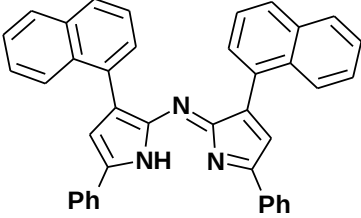
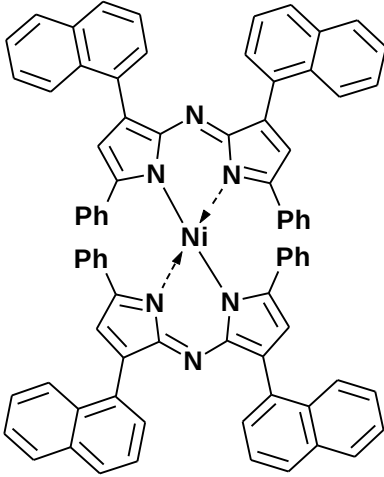
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devamı)

2a	 Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin]nikel(II)
2b	 Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin]çinko(II)

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devamı)

2c	 Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin]kobalt(II)
2d	 Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin]bakır(II)

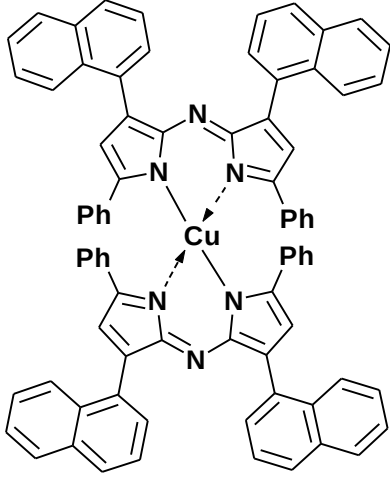
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devamı)

3	
	Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]
3a	
	Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]nikel(II)

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devamı)

3b	Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]çinko(II)
3c	Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]kobalt(II)

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devamı)

3d	
	Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]bakır(II)

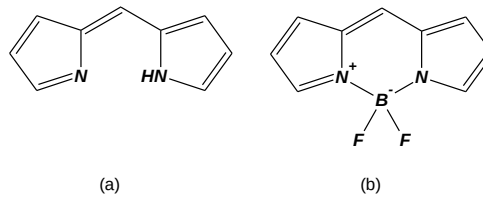
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Dipirometenler ve Türevlerinin Tarihsel Gelişimi

Birçok araştırmacı grubun, yeni porfirin bileşiklerini sentezlerken elde ettikleri ara ürün dipirometan ve bunların yükseltgenmesi ile elde edilen dipirometenler yeni bir araştırma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır. 1937 yılında Hans Fisher sentezlediği bileşik ile bu anlamda tam anlamıyla öncü olmuş ve dipirometenlere olan ilgiyi artırmıştır. Daha sonraki yıllarda bu bileşiklerin kuvvetli absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi uygulama alanlarını artırmış ve yeni dipirometen türevlerinin sentezlerinin önünü açmıştır. Değişik yapılarda metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması ile de günümüze kadar, kimya alanında ilgi çeken yapılar olma özelliğini korumuştur.

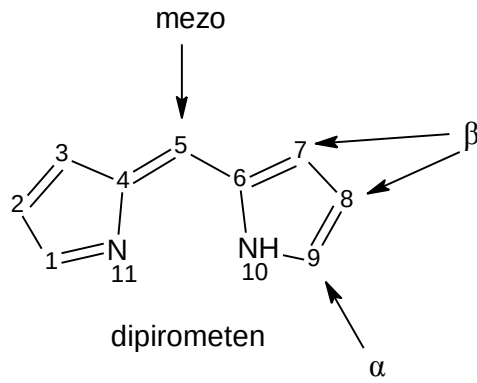
Geçtiğimiz son yirmi yıl içerisinde yapılan çalışmalarda, dipirometen türevleri literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle dipirometenlerin bor kompleksleri bir çok araştırma cının ilgisini çekmiş ve bu alanda yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Dipirometen ligandlarının BF_2^+ ile yaptığı kompleks bileşikler “bordipirometen” ya da kısaca BODIPY olarak adlandırılır (Şekil 2.1.a,b). Ana iskelet yapı olan 4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) kompleksi 1968 yılında Treibs ve Kreuser tarafından sentezlenmiş, ancak bu kompleksin kararsız yapıda olduğu bulunmuştur (Treibs vd. 1968). Ancak 1977 yılında 2-metil pirolden çıkılarak kararlı BODIPY bileşiğini sentezlemesi ile bu bileşiklere olan ilgi son derece artmıştır (Vos vd. 1977, Baudron 2013).



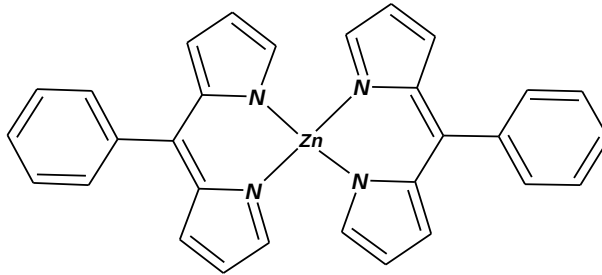
Şekil 2.1.a. dipirometen, b. bordipirometen bileşiği

Dipirometenlerin adlandırmaları; 4,6 dipirin, dipirometen, 4,6-dipirometen, dipirilmeten, pirilmeten, pirometen, 2,2'-dipirilmeten, diaza-s-indasen, 2-pirol-2-il-metilen-2H-pirolenin ve 2-(2H-pirol-2-ylidenmetil)-pirol şeklinde yapılmaktaydı. 1987 yılında başka oligopirol moleküllerle birlikte dipirometen kompleksleri IUPAC tarafından şekil 2.2'deki gibi numaralandırıldı. Ayrıca IUPAC bu molekülün 1- ve 9-pozisyonunu α pozisyon, 7- ve 8- pozisyonunu β pozisyon, 5-pozisyonunu da mezo pozisyon olarak tanımlamıştır (Wood ve Thompson 2007).



Şekil 2.2 Dipirometen bileşiğinin numaralandırma ve adlandırma sistemi

Dipirometenlerin metal kompleksleri ile ilgili ilk makale; 1979 yılında $Zn(dpm)_2$ kompleksini sentezleyerek fotofiziksel özelliklerini açıklayan Falk ve Neufingerl tarafından yayımlanmıştır (Şekil 2.3) (Falk ve Neufingerl 1979).

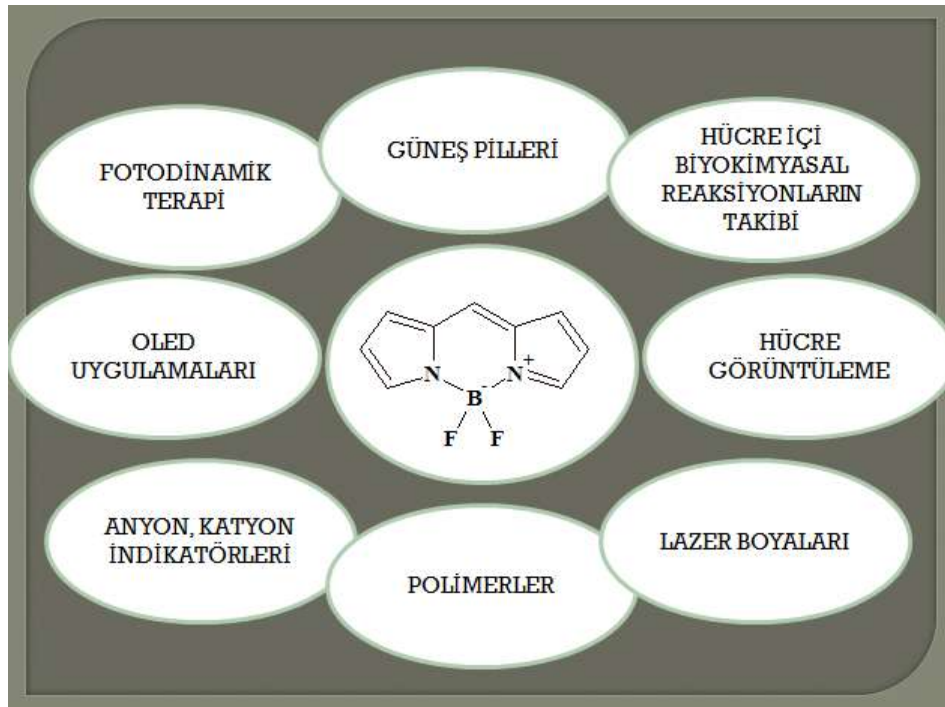


Şekil 2.3 Dipirometen metal kompleksi

O yıllarda, metal komplekslerinin floresans özelliklerinin olmadığı ya da ihmal edilecek kadar az olacağı düşünülüyordu (Sakamoto vd. 2012). 2004 yılına kadar BODIPY molekülü dipirometen türevleri arasında tek floresans özellik gösteren kompleks bileşik olarak biliniyordu (Halper vd. 2006). Ancak Sazanovich ve arkadaşları Zn(II) dipirometen metal kompleksini, yani $[Zn(mesdpm)_2]$ (5-mesitildipirin) 'i, sentezleyip yüksek emisyon ($\phi_f = 0.36$) gösterdiğini keşfetmiş ve metal komplekslerine ilgi bundan sonra hızla artmaya başlamıştır (Sazanovich vd. 2004).

2.2 Dipirometen Bor Kompleksleri

Dipirometenlerin bor kompleksleri yani kısaca BODIPY bileşiklerinin; floresans özelliğini artırma konusunda yapılan çalışmalar, bir çok türevlerinin sentezlenmesi ile litaretürlerde 1960'ların sonlarında yerini almaya başlamıştır. Yüksek floresans quantum verimleri, güçlü absorpsiyon yapabilmeleri ile fotokimyasal kararlılıkları gibi özellikleri sebebiyle BODIPY bileşiklerini bir çok uygulama alanında kullanılmaktadır (Şekil 2.4) (Haughland 2002).



Şekil 2.4 BODIPY bileşiklerinin kullanım alanları

BODIPY bileşikleri optik özellikleri sayesinde multikromik sistemlerde kullanılmaktadır. Dipirometen ligandları çeşitlendirilerek sentezlenen bor komplekslerinin; floresans kuantum verimleri ve molar absorpsiyonları değişmeden emisyonu yaklaşık 170 nm kadar artırılmıştır. Bu sayede çoklu kromofor yapılarda, moleküller arası enerji transfer mekanizmalarında ışık absorplayıcı olarak kullanılmıştır (Davila vd. 1987). Bundan sonraki çalışmalarda ise dipirometen ligandlarında antrasen kullanılarak rutenyum (II)-terpiridin sentezlenerek enerji transfer kasetlerinde kullanılmıştır (Galletta vd. 2005).

Bu kompleks bileşiklerinin bir başka önemli özelliği ise; çözücünün pH ve polaritesine göre absorpsiyon ve emisyon değerlerinde değişiklik göstermemesidir. (Loudet ve Burgess 2007).

2.3 Dipirometen Metal Kompleksleri

Dipirometen metal kompleksleri; literatürde, homoleptik ve heteroleptik metal kompleksleri olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

2.3.1 Homoleptik dipirometen metal kompleksleri

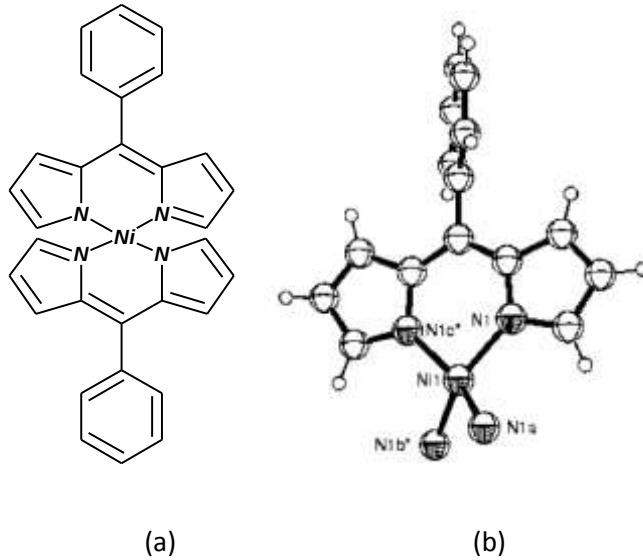
İnorganik kimyada, homoleptik; aynı ligandları içeren metal kompleksleri için kullanılan bir terimdir.

Birçok metal iyonu ile dipirometenlerin metal kompleksleri sentezlenmiştir. Monoanyonik dipirometen komplekslerinin tek metal merkezli, iki veya daha çok ligandlı metal kompleksleri literatürde yer almaktadır. Bu kompleksler; magnezyum(II), kalsiyum(II), krom(III), mangan(II), mangan(III), demir(II), demir(III), kobalt(II), kobalt(III), nikel(II), bakır(II), çinko(II), galyum(III), rodyum(II), paladyum(II), kadmiyum(II), indiyum(III), civa(II), talyum(I), talyum(III) metalleri ile sentezlenmiştir. Genellikle kromotografi veya kristallendirilerek izole edilen metal komplekslerinin; en

kolay sentezlenen ve literatürlerde en çok bulunan bileşiklerinden birisi, homoleptik 5– aril-dipirometen metal kompleksidir (Halper ve Cohen 2003).

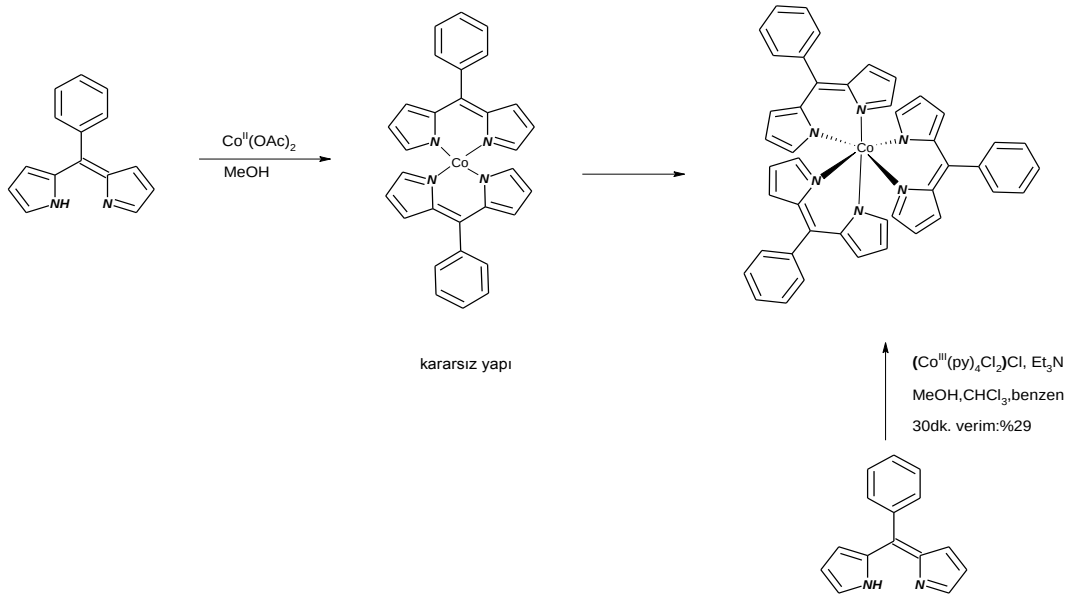
2.3.1.1 Homoleptik Dipirometen metal komplekslerinin geometrik yapısı

Dipirometen metal komplekslerinde 1- ve 9- pozisyonlarında hidrojen dışında farklı süstitüe içerdiğinde, oluşan sterik engelden dolayı, kare düzlem yapıdan uzaklaşmaktadır. Ancak metal iyonlarının farklılaşması ile de yapının değiştiği gözlenmiştir. Örneğin; 1- ve 9- pozisyonunda süstituent bulunmayan ligandın nikel(II) ve bakır(II) metal komplekslerinde yapı kare düzlem değildir. Bu yapıyı bozulmuş tetrahedral yapıda gösterilmiştir (Şekil 2.5) (Brückner vd. 1996). Kare düzlem yapıdan uzaklaşmış olan bu komplekslerin, diyamanyetik olanlar için NMR spektrumları kaydedilmiştir.



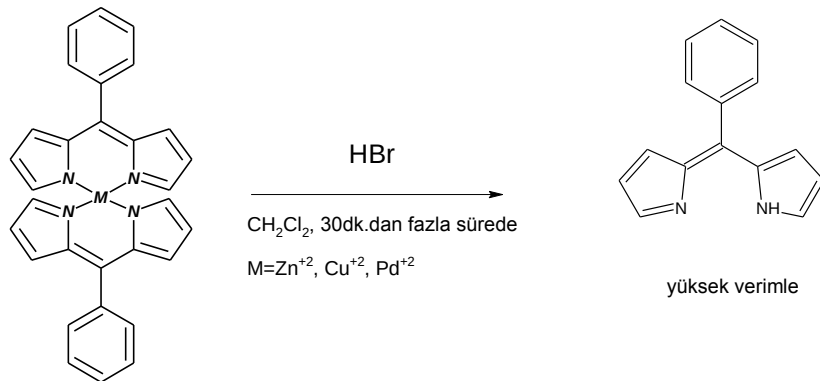
Şekil 2.5.a.1- ve 9- pozisyonu boş olan nikel (II) dipirometen kompleksi, b.kompleksin bozulmuş tetrahedral yapısının gösterimi

5-fenildipirin'in Co(II) ile kompleksi hazırlanmaya çalışılmış, ancak yapı oktahedral tris(dipirometen) kobalt(III) kompleksine dönüşme eğiliminde olduğundan izole edilmesi güçlenmiştir. Bunun yanı sıra Co(III), Fe(III) komplekslerinin de aynı şekilde oktahedral yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 2.6) (Brückner 1997).



Şekil 2.6 Co(II) ve Co(III) dipirometen kompleksi

Bazı metal komplekslerinin, örneğin; rodyum(I) dipirometen kompleksinin, HBr veya HCl ile parçalanarak yeniden liganda dönüştüğü bulunmuştur (Roomi M.W. 1974). Bir başka çalışmada çinko(II) kompleksi, trifloroasetikasit (TFA) ile etkileşimi sonucu çıkış ürünü elde edilmiştir. Bu araştırmalar sonucu yine ligand ve metal iyonuna dönüştüğü anlaşılmıştır. Buna göre bazı dipirometen metal komplekslerinin asitli ortamda dayanıklı olmadığı, kendini oluşturan ligand ve metal iyonuna ayrıştığı belirlenmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Dipirometen komplekslerinin asidik ortamda liganda dönüşümü

2.3.2 Supramolekül dipirometenlerin metal kompleksleri

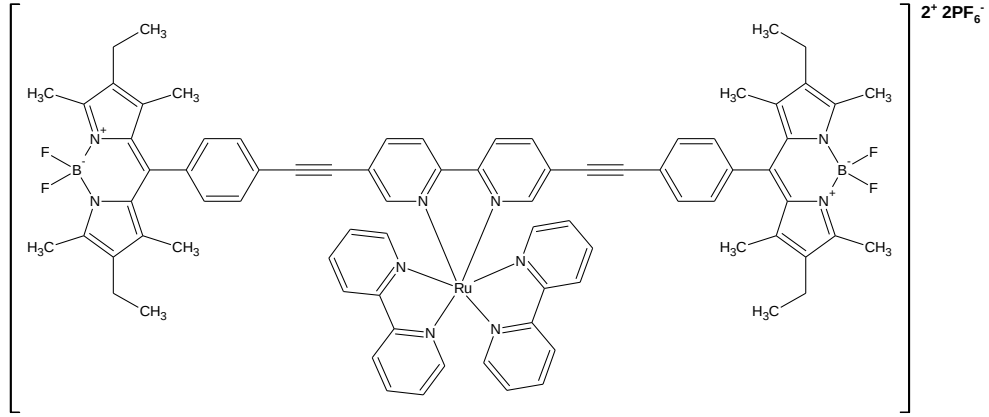
Supramoleküller; farklı özelliğe sahip olan iki veya daha fazla molekül iyon ve koordinasyon bileşiklerinin molekül içi etkileşimleri sonucu oluşan komplekslerdir (Song vd. 2009).

Absorplanan ışığın çoklu kromofor sistemlere enerji transferi yaparak oluşturulan ışık toplama mekanizmalarında; verimli olarak kullanılabilecek, uygun molekülün keşfi için bir çok çalışma yapılmıştır. Bu sistemlerde dipirometenler kullanılarak çoklu porfirinler kullanılmıştır. Ancak porfirinler mavi bölgede güçlü absorpsiyon yapmaktadır. Görünür bölgede zayıf absorpsiyon yaptıklarından dolayı, ışık toplama sistemlerinde kullanımı için çok elverişli değildirler. Yardımcı pigmentler kullanılarak porfirin-çinko(II)-porfirin üçlü supramolekül sentezlenmiştir. Sentezlenen dipirometen metal kompleksi iki porfirin kanadıyla beraber, ışık toplama sistemlerinde enerji transferini mükemmel yaptığı gözlenmiştir (Şekil 2.8) (Yu vd. 2003).



Şekil 2.8 Porfirin-çinko(II)-porfirin içeren çoklu kromofor sistem

Bir başka çalışmada Rutenyum(II)tris(bipiridil) kompleksi ve bordipirometen birimini birlikte içeren çoklu kromofor sistem oluşturulmuştur. Bu supramolekül; metal merkezini elektronca zengin hale getirerek dipirometen ligandına iyi bir enerji absorblayıcı ve elektron alıcı özellik katmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 İkili BODIPY ile rutenyum(III)tris(bipiridil) kompleksi

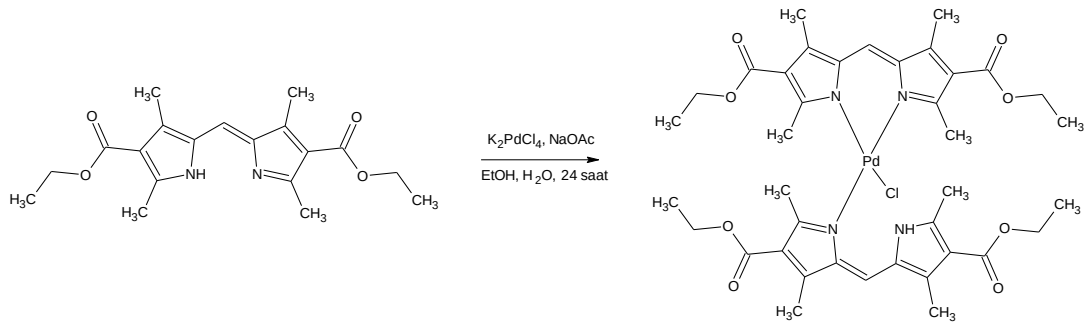
BODIPY molekülleri fosforesans özelliği kolaylıkla değiştirebilir. Şekil 2.9'daki yapıda bipiridil kromoforunun aynı düzlemde olmadığından dolayı ikili arasındaki konjugasyon kesilmektedir. Bipiridil grubunun iki tarafında bulunan borlu dipirometen bileşikleri arasında enerji transferinin düzgün bir şekilde sağlanması ile elektron alışverişi yoğun bir şekilde gerçekleşir. Bu sayede bu kompleksin floresansı sönümlenip, fosforesans özellik göstermesine neden olmaktadır (Galletta vd. 2006). Bunun sebebinin kompleksin merkezinde bulunan metalin ağır atom etkisinden olduğu düşünülmektedir (Wood ve Thompson 2007).

Özetle, kolaylıkla sentezlenebilen dipirometen ligandları kullanılarak metal merkezli oktahedral yapıda birçok supramolekülün; optik, magnetik, floresans gibi özellikleri sayesinde yeni uygulama alanlarının bulunması umut edilmektedir (Murphy vd. 2005, Halper vd. 2006).

2.3.3 Heteroleptik dipirometen metal kompleksleri

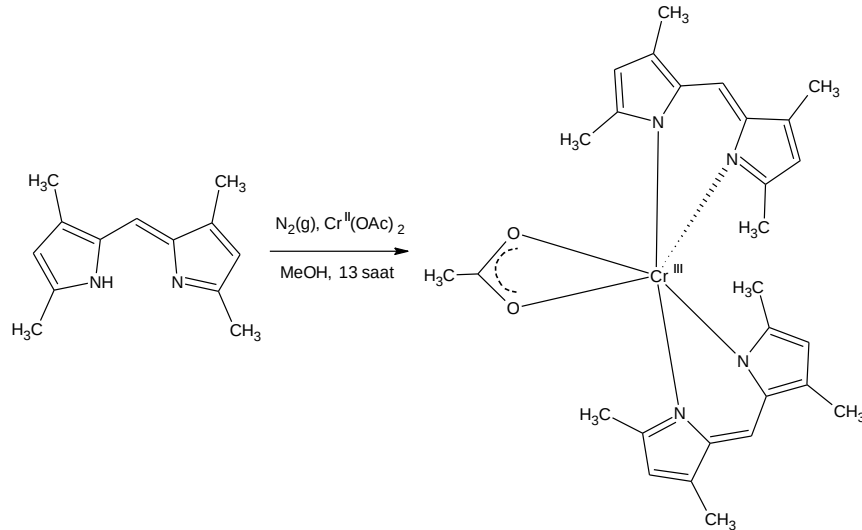
Heteroleptik bileşiklerde; bir veya birden fazla ligandın farklı olması gerekmektedir. Homoleptik dipirometen metal komplekslerinde; ligandın 1- ve 9- pozisyonunda bulunan sübstütientlere göre ve metal komplekslerine de bağlı olarak oktahedral veya

tetrahedral yapıda olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Ancak heteroleptik komplekslerde bu durumdan farklı olarak kare düzlem yapının olduğu söylenebilir. Bunlara örnek olarak heteroleptik paladyum(II) dipirometen kompleksi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.10) (Porter 1938). Daha sonra March ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bu kompleks bileşiğin X-ray analizi ile kare düzlem yapıda olduğu kanıtlanmıştır (March vd. 1972).



Şekil 2.10 Kare düzlem yapıda oluşan heteroleptik paladyum(II) kompleksi

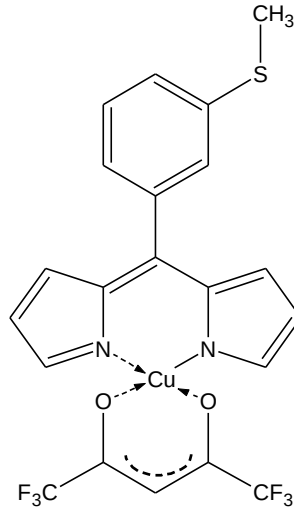
Bir başka çalışmada ise; $Cr(CH_3COO)_2$ ile hazırlanan dipirometen metal kompleksi sentezlenmesi aşamasında krom(II) yükseltgenerek oktahedral heteroleptik krom(III) dipirometen kompleksi oluşmuştur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 $Cr(CH_3COO)_2$ ile dipirometen ligandının reaksiyon sonucu Cr(III) dipirometen kompleksinin oluşumu

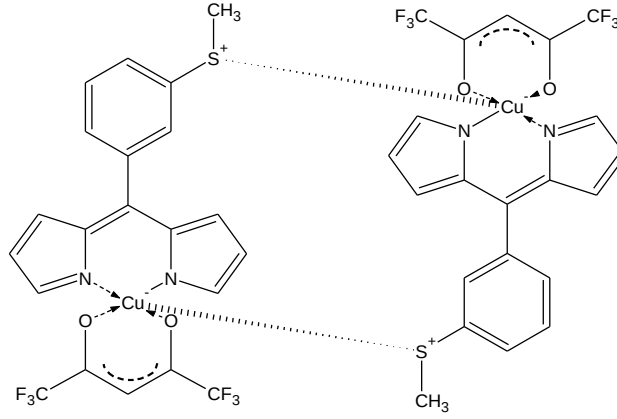
Bu duruma paralel olarak; heteroleptik kobalt(III) dipirometen kompleksi hazırlanmak istenmiştir. Ancak burada kobalt(II) tuzu yerine, kobalt(III) tuzu kullanılarak sentezlenen kompleksin rasemik karışım şeklinde oluştuğu ve heteroleptik komplekslerin izole edilemediği gözlenmiştir (Brückner vd. 1997).

Asetilasetonat ve hegzaför (acachf) türevleri; heteroleptik dipirometen komplekslerinin oluşumu için önemli yardımcı ligandlardır. Bunun sebebi; metal merkezine yakın bölgenin bu ligandlar sayesinde sterik engelin en aza indiriliyor olmasıdır (Şekil 2.12) (Halper vd. 2004).



Şekil 2.12 Asetil asetonat ve hegzaför (acachf)₂ ile hazırlanan heteroleptik dipirometen kompleksi

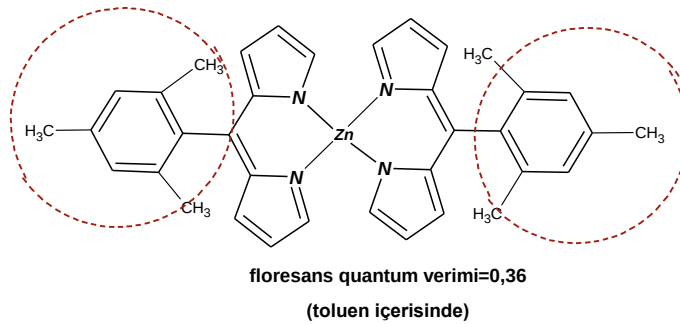
Ayrıca, heteroleptik ‘bakır(II) dipirometen kompleksinin baş-kuyruk dimeri’ sentezlenmiştir. Buradaki dimer yapısı; sülfür-bakır(II) arasındaki zayıf bağ ile bir dipirometen ligandını diğerine bağlanarak sağlanmıştır (Şekil 2.13) (Amiri vd. 2006).



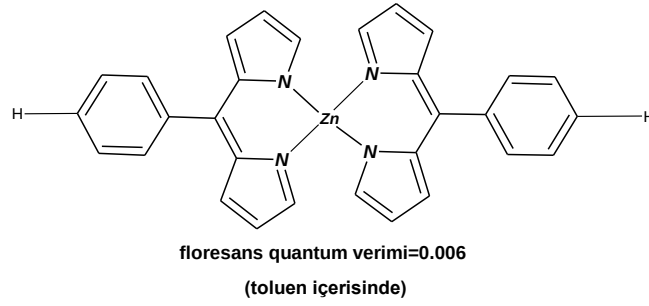
Şekil 2.13 Bakır (II) dipirometen kompleksinin baş-kuyruk dimeri

2.4 Dipirometen Metal Komplekslerinin Lüminesans Özellikleri

BODIPY bileşikleri yüksek floresans gösterirken; homoleptik metal kompleksleri de genellikle metale bağlı olarak floresans özellik göstermemektedir. Bununla birlikte; floresans özellik metale ve liganda bağlı olarak değişebilmektedir. Orbitalleri dolu olan metallere yapılan kompleksler floresans özellik gösterebilir. Ligandlarda ise; dipirometen grubuna elektron aktarabilen yan gruplar floresansı sönmületebilir. 5-mesitildipirometen ile sentezlenen bileşiğin yüksek floresans özellik gösterdiği bulunmuştur (Şekil 2.14). Ancak 5- pozisyonunda yalnızca fenil halkası bulunan komplekste floresans sönmülmektedir (Şekil 2.15) (Sazanovich vd. 2004).

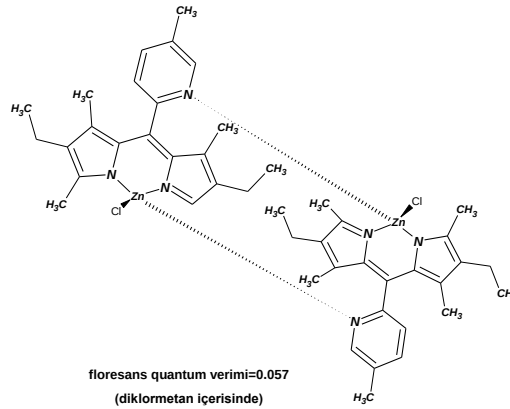


Şekil 2.14 Çinko(II) 5-mesitildipirometen kompleksi



Şekil 2.15 5-pozisyonunda fenil halkası bulunan çinko(II) kompleksi

Bunun yanında aynı ligand ile hazırlanan heteroleptik kompleksin (Şekil 2.16) yine floresans gösterdiği ancak homoleptik bileşikle kıyaslandığında daha az olduğu gözlenmiştir (Sutton vd. 2004). Bu bileşiği farklı metaller, galyum(III) ve İndiyum(III), ile sentezlendiği zaman floresansın sönümlendiği görülmüştür (Thoi vd. 2006).



Şekil 2.16 Heteroleptik çinko(II) dipirometen kompleksi

2.5 Dipirometen Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Dipirometen metal kompleksleri bilinen spektroskopik özellikleri sayesinde bir çok uygulama alanında yer almaktadır. Biyolojik alanda metal katyonu sensörü, ışıkla enerji üreten sistemlerde duyarlaştırıcı OLED'lerin yapısında ve bazı polimerik yapıları oluşturma da etken madde olarak bir çok alanda kullanılmaktadır. Dipirometen metal

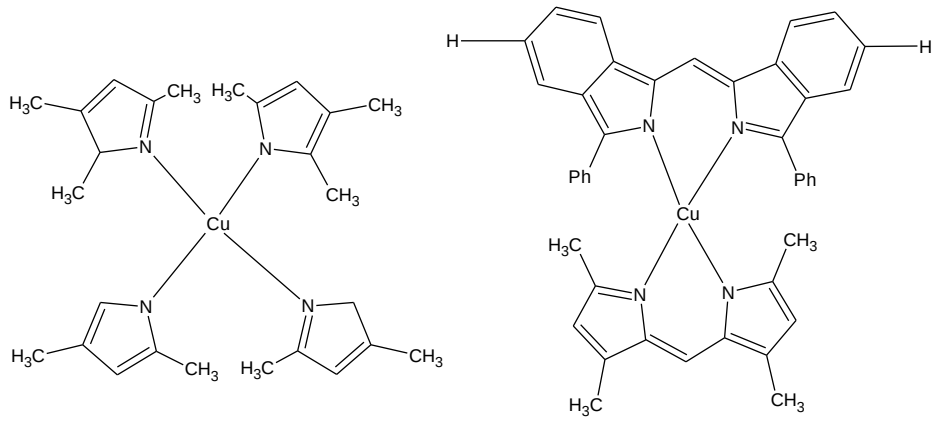
komplekslerinin yeni türevleri sentezlenip, yapıları aydınlatılarak; bir çok yeni kullanım alanları bulunacağı tahmin edilmektedir (Camerel vd. 2006; Wilson vd. 2008).

2.5.1 Dipirometen metal komplekslerinin boya ile duyarlaştırılmış güneş pillerinde kullanımı

Bakır(I) polipiridil kompleksi rutenyum(II) polipiridil kompleksine alternatif olarak sentezlenmiştir. Özellikle bakır(I) kompleksinin kolay sentezlenmesi, daha az toksisiteye sahip olmasından dolayı 2. ve 3. sıra geçiş metalleri ile hazırlanan komplekslere göre üstünlüğü vardır (Hewat vd. 2014). Ayrıca bu bakır (I) kompleksinin bazı özellikleri onların OLED' lerde (Liu vd. 2011), elektro kimyasal pillerde (Costa vd. 2011) ve boya ile duyarlaştırılmış güneş pillerinde (Bozic-Weber vd. 2013) kullanımını mümkün kılmaktadır.

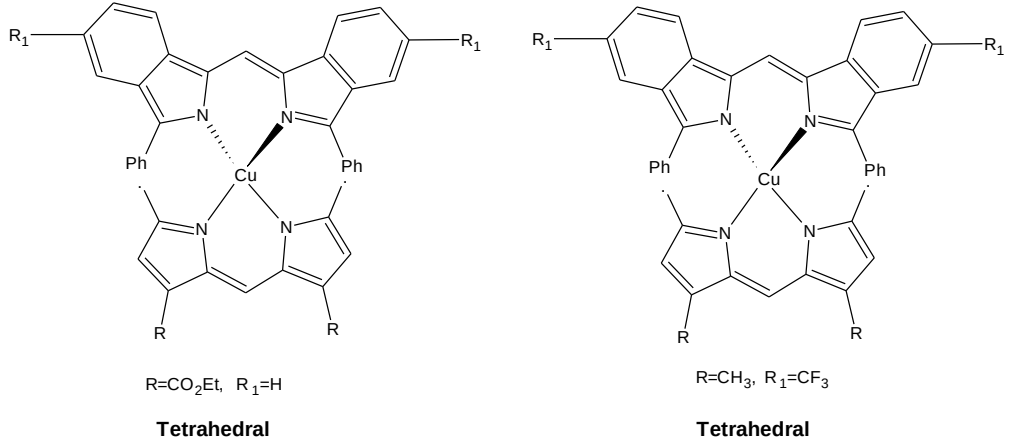
BODIPY boyar maddeleri yüksek floresans özelliğinden ve emisyon bandlarının yeteri kadar geniş olmasından kolay ışık yakalayan moleküllerdir. Bundan dolayı BODIPY'ler bir çok ışık ile enerji üreten sistemlerde kullanılmıştır.

Hewat ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; BODIPY ile delokolize olmuş bir çok metal kompleksi sentezleyerek güneş pillerinde kullanımının uygunluğunu araştırmışlardır. Bunun için platin(II), bakır(II), rutenyum(II), iridyum(III), çinko(II) ve bakır(I) dipirometen metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Dipirometen gruplarının meso- ve 1-, 9- pozisyonları boş olan komplekslerin kararsız olduğu gözlenmiştir. Bu bölgelere nükleofilik ve elektrofilik atakları bloklamak için bazı sübstütie gruplar eklemişlerdir (Hewat vd. 2014).



Kare Düzlem

Kare Düzlem



Şekil 2.17 Konformasyonu değiştirilmiş ve farklı sübstientlere oluşturulmuş bakır (II) metal kompleksi

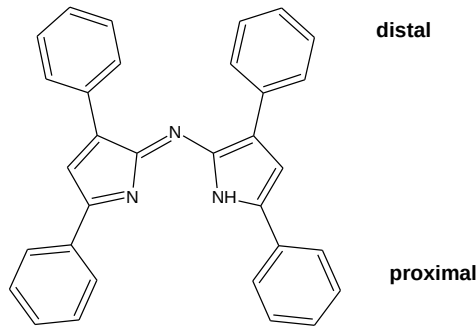
Yapılan çalışmada, farklı sübstitüe gruplar bulunduran dipirometen bakır(I) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin ayrıca, fotofiziksel ve elektrokimyasal ölçümleri/ parametreleri belirlenerek boyayla duyarlı güneş pilleri yapılmıştır.

Elektrokimyasal verilere göre; şekil 2.17’de verilen tetrahedral kompleks bileşikleri kolay oksitlendiği için elde edilen güneş pillerinin yenilenme ömürlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu komplekslerde, yapıdaki konjugasyonun azalması ile HOMO-LUMO seviyesi aralığı arttığı için pilin foton absorplama özelliğini azaltmıştır. CF₃ grubunun bulunmasında ise, yükseltgenme potansiyelini artırarak pilin verimine pozitif etkide bulunmuştur.

Söz konusu tetrahedral komplekslerde pillerin verimi %0,13 ile %0,41 olarak arttığı gözlenmiştir.

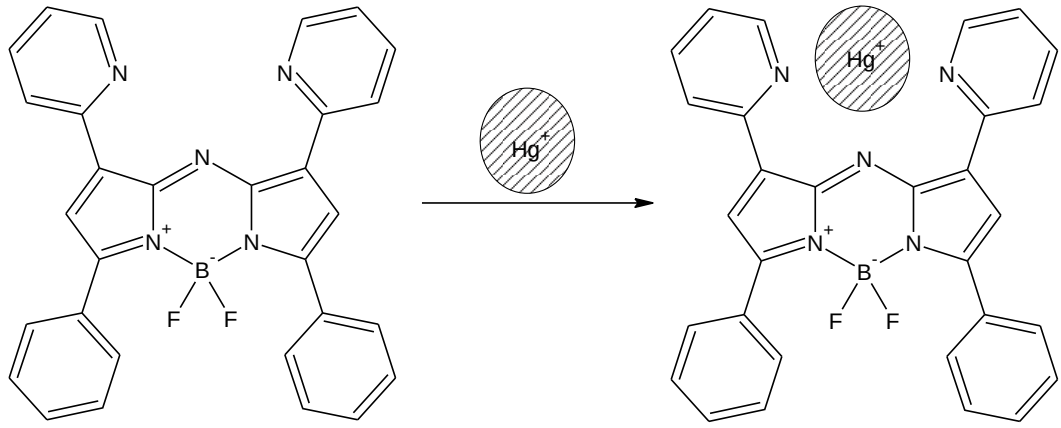
2.6 Azadipirometen ve Türevlerinin Genel Özellikleri

Azadipirometen, dipirometen molekülünün mezo konumundaki karbon atomunun, azot atomu ile yer değişmesi ile oluşan analogudur. Genellikle litaretürde, BF_2^+ ve metal iyonları ile şelatlaştırılmış molekülleri yer almaktadır. Azadipirometen ligandı; aldehit ve asetefenonun reaksiyonu sonucu oluşan kalkon bileşiklerinden sentezlenir. Azadipirometen ligandları genellikle; dört aril grubunun ana iskelet yapıya bağlanması ile oluşur. Ligandın iyon bağlanan kısmı merkez bölgesinden olur. Merkeze yakın olan kısmı ‘proximal’ uzak olan kısmı ise; ‘distal’ olarak tanımlanır (Şekil 2.18).

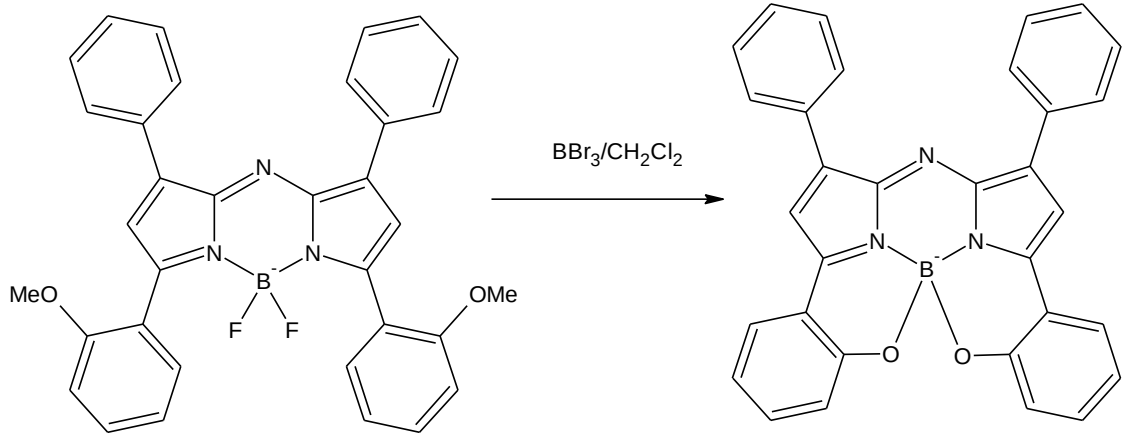


Şekil 2.18 Azadipirometen ligandı

Azadipirometen komplekslerinin aril halkalarından farklı süstitüe grupların bağlanması ile optik özelliklerin değiştiği görülmüştür. Azadipirometenlerin süstitüentleri genellikle pirol karbon üzerinden elektrofilik katılması ile oluşturulmaktadır. Distal koldan bağlanan lewis bazları, kompleksi genellikle üç dişli ligand oluşumunu sağlarken (Şekil 2.19), promoximal bölgeden bağlanan süstitüe gruplar kompleksin dört dişli olmasını sağlamaktadır (Şekil 2.20) (Gao vd. 2012).



Şekil 2.19 Üç dişli metal kompleksi



Şekil 2.20 Dört dişli metal kompleksi

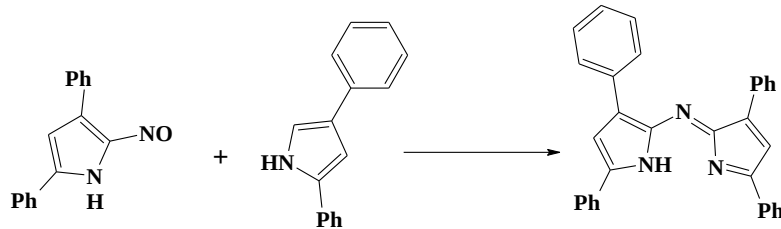
Azadipirometen kromoforları, yakın kızıl ötesi ve görünür bölgede sahip oldukları absorpsiyon ve emisyon özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. BF_2^+ katyonu ile hazırlanan ve bir çok farklı sübstitüent içeren azadipirometenlerin kompleksleri sentezlenmiş ve fotofiziksel karakterleri belirlenmiştir. Bu bileşikler; 650-750 nm aralıkta, yüksek soğurma katsayısı ve sübstienlere bağlı olarak yüksek floresans kuantum verimlerine sahiptir (Palma vd. 2009). Bu özellikleri sayesinde floresans kemosensörlerin yapımında, fotodinamik terapi gibi potansiyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Palma vd. 2009). Bor azadipirometen komplekslerin yapılarının aydınlatılması ve kullanım alanlarının önemli araştırma konusu olmasından dolayı

azadipirometen metal komplekslerinin de sentezi ve yapılarının aydınlatılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Azadipirometen ligandının ana iskeletine gümüş(I), altın(I), bakır(I) ve kobalt(II) (Teets vd 2007), nikel(II), bakır(II), çinko(II) ve civa(II) bağlanmasıyla elde edilen metal komplekslerin yapısal ve spektroskopik özellikleri metalik organik bileşiklerin önemi açısından araştırılmıştır (Grasser vd. 2011). Azadipirometen ligandına metal bağlanması spektral özelliklerini değiştirmektedir. Sentezlenen bazı bileşiklerin katalizör, optik veri depolama, elektrokromik cihazların yapımında kullanılabileceği belirtilmektedir (Teets vd. 2008).

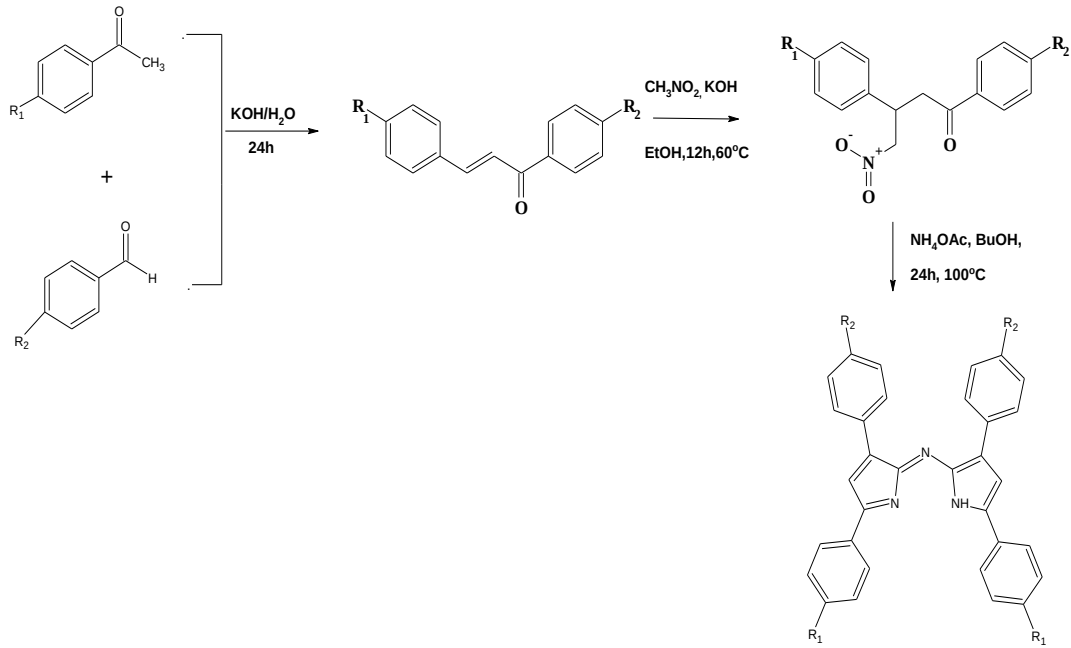
2.6.1 Azadipirometen ligandlarının sentezi

Azadipirometen sentezi ile ilgili genellikle iki metot uygulanmaktadır. Bunların ilki; 2,4-diarilpirol, ve bunun 5-nitrozo türevlerinden elde edilir. (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Azadipirometen ligandının sentezi (I. Metot)

İkinci metot da; Michael katılma ürünü olan kalkondan, nitrometan veya formamid ile reaksiyonu sonucu azadipirometen çekirdeği oluşur (Şekil 2.22).



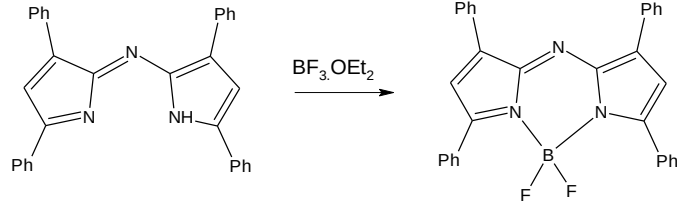
Şekil 2.22 Azadipirometen ligandının sentezi (II. Metot)

Alkol kullanılarak sentezlenen azadipirometen ligandı reaksiyon karışımı şeklinde oluşmaktadır. Ancak ligandı bu karışımdan izole etmek kolaydır ve alkol ortamında verimin daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Ayrıca azadipirometen kromoforu; Michael katılması siyanid ürünü elde ederek de sentezlenebilir (Loudett ve Burgess, 2007).

2.7 Azadipirometen Bileşiklerinin Bor Kompleksleri ve Genel Özellikleri

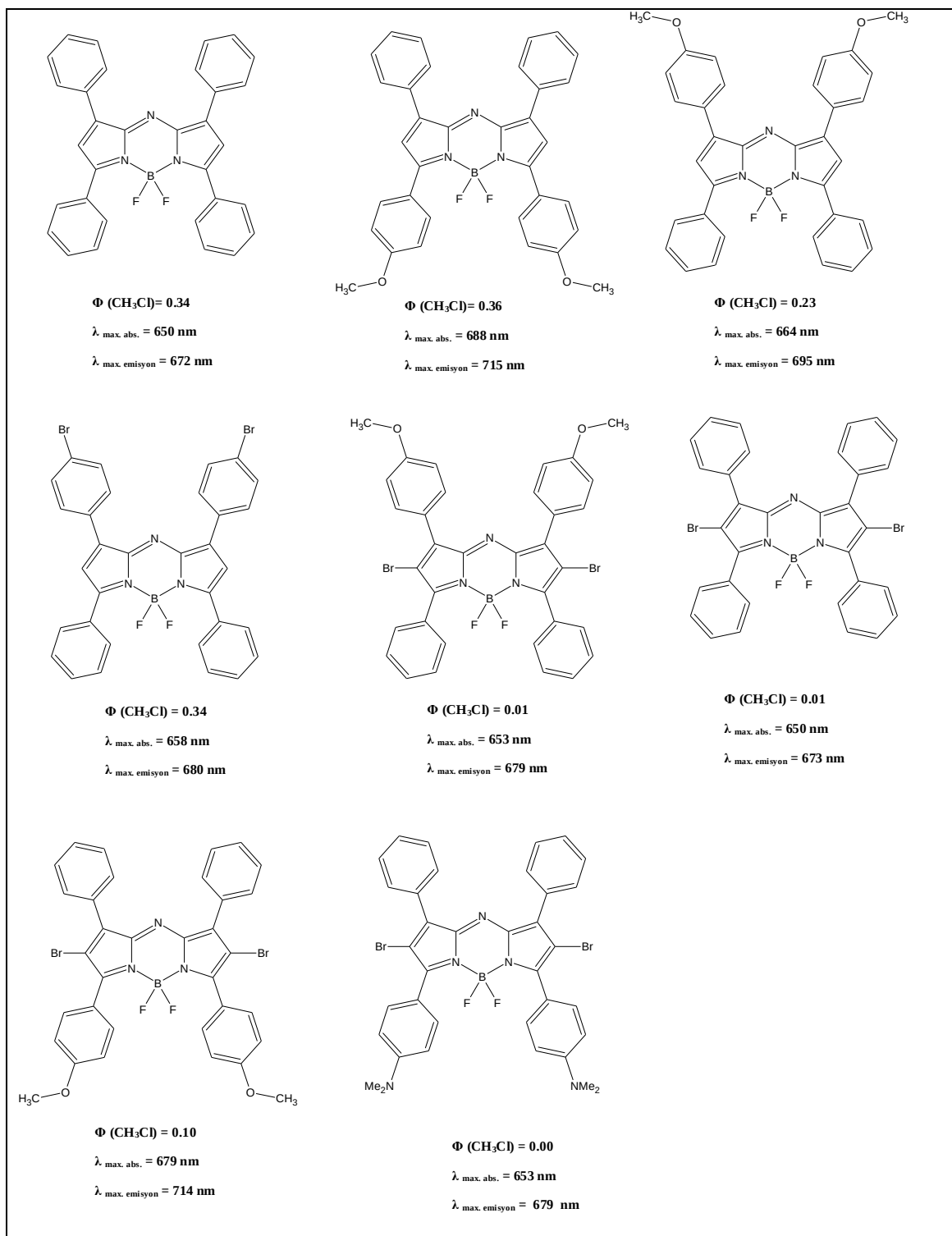
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ile azadipirometen ligandı reaksiyona sokularak elde edilen azadipirometen borlu komplekslerine Aza-BODIPY adı verilmektedir. Azadipirometen ligandı, ilk kez 1940'lı yıllarda sentezlenirken, Aza-BODIPY ler 1990'lı yıllarda sentezlenmiştir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Aza-BODIPY bileşiğinin sentezi

Aza-BODIPY'ler polar çözücülerde yüksek absorpsiyon ($\lambda_{\text{max}} > 650\text{nm}$) yaparlar. Toluen veya etanol gibi çözücülerde bu absorpsiyon değerinin 6 ila 9 nm kadar mavi bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Aril gruplarına $-\text{OMe}$ ve $-\text{NR}_2$ gibi elektron verici grupların süstitüe olması ile hem absorpsiyon hem de emisyon özelliklerinin kırmızı bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir (Teets vd. 2007).

Aza-BODIPY bileşikleri yüksek floresans kuantum verimlerine sahip bileşiklerdir. Bazı Aza-BODIPY bileşiklerinin absorpsiyon, emisyon ve kuantum verimleri şekil 2.24'de verilmiştir.



Şekil 2.24 Bazı Aza-BODIPY bileşiklerinin fotofiziksel verileri

2.7.1 Aza-BODIPY bileşiklerinin kullanım alanları

Aza-BODIPY bileşikleri birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Brom ile süstitüe olmuş aza-BODIPY bileşikleri ($\epsilon = 75000-85000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) porfirinlere ($\epsilon = 3000-5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kıyasla molar soğurma katsayısı daha yüksektir. Bu özelliğinden dolayı artık porfirinlerin yerine fotodinamik terapide ışık duyarlaştırıcı olarak kullanılmaktadır .

Yine aril grubuna N,N-dimetilanilin bağlanması ile verimli pH sensörü olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca dietilamin veya morfolin ile değiştirilen yapı; ışık ile duyarlaştırılmış elektron transferi yapan modölatörlerde, o-piridil içeren yapıların da civa sensörü olarak kullanılmaktadır (Teets vd. 2007).

2.8 Azadipirometen Metal Kompleksleri

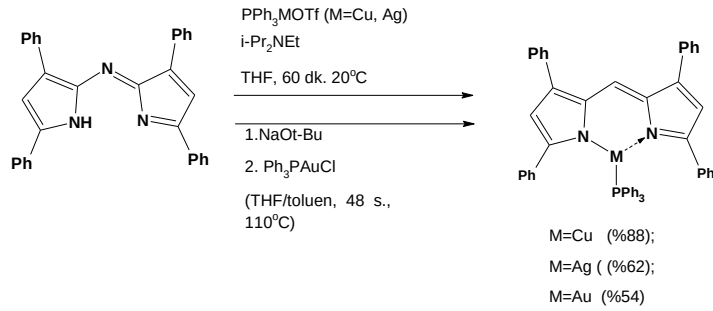
Geçtiğimiz yıllarda dipirometen kompleksleri ile bir çok araştırma yapılmış ve çeşitli metal iyonlarının katkısıyla farklı geometrilere bileşikler elde edildiğini önceki bölümlerde görmüştük. Yapılan bu çalışmalarda dipirometenlerin metal komplekslerinin bir çok yeni uygulama alanları keşfedilmiştir. Çinko(II), bakır(II), kobalt(II) dipirometenlerin supramolekül kimyasında kullanılması ve bazı optik, manyetik, elektronik özellikleri sebebiyle polimerik yapıları oluşturma da etken madde olarak kullanılması gibi vb... birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra; aza-BODIPY'lerin de bir önceki bölümde bahsedilen önemli çalışma alanlarının bulması ile azadipirometen metal komplekslerine ilgi son yıllarda artmıştır (Teets vd. 2007). Ancak bu komplekslerle ilgili çok fazla araştırma yapılmamıştır.

Yapılan çalışmalarda birçok metal ile azadipirometen kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kompleks bileşiklerin bakır(I), gümüş(I), altın(I) ile sentezlenen komplekslerinin üçlü koordinasyon yapıda, çinko(II), civa(II), kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ile sentezlenen komplekslerin dörtlü koordinasyon yapıda ve trikarbonil renyum(I) ile sentezlenen komplekslerin ise altılı koordinasyon yapıda olduğu görülmüştür. Yalnız bunların dışında, Gao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; altın(I)

kompleksi ile düzgün iki koordinasyon yapıda azadipirometen metal kompleksini sentezleyerek yapısını aydınlatmışlardır (Gao vd. 2012).

2.8.1 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal kompleksleri

Yapılan çalışmalarda tetrafenil sübstitüe azadipirometen ligandlarının 1:1 (metal-ligand) kompleksleri sentezlenmiş, ligand ile metal komplekslerinin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Metal olarak +1 yüklü Ag(I), Au(I), Cu(I) seçilmiştir. Komplekslerdeki tüm metal merkezleri üç koordinasyonludur. Üçüncü koordinasyon trietilfosfin (PEt₃), trifenilfosfin (PPh₃) ile tamamlanmıştır. Bu kompleksleri oluşturmak için bu metal ve yardımcı ligandlardan oluşan tuzlar kullanılmıştır (Şekil 2.25) (Teets vd. 2009).



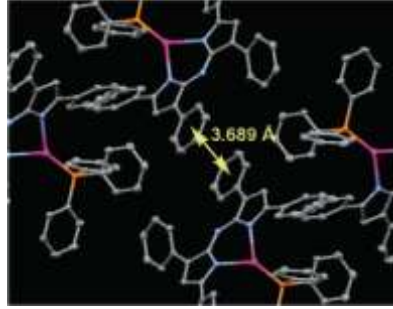
Şekil 2.25 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal kompleksleri

2.8.1.1 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal komplekslerinin kristal yapılarının incelenmesi

Yapılan araştırmalarda sentezlenen bazı üç koordinasyonlu metal komplekslerinin buhar difüzyonu ile düzlemsel kristalleri elde edilmiştir. Ayrıca aza-BODIPY bileşiklerinin yapıları ile kıyaslama yapılmıştır (Teets vd. 2009).

Tüm metal komplekslerin koordinasyon yapılarının trigonal planar yani üçgen düzlem yapıda olduğu belirlenmiştir. Altın(I) in kompleksleri genellikle iki koordinasyonlu yapıyı tercih etmektedir, ancak azadipirometen ligandı ile üçlü koordinasyon yapmaktadır (Gao vd. 2012).

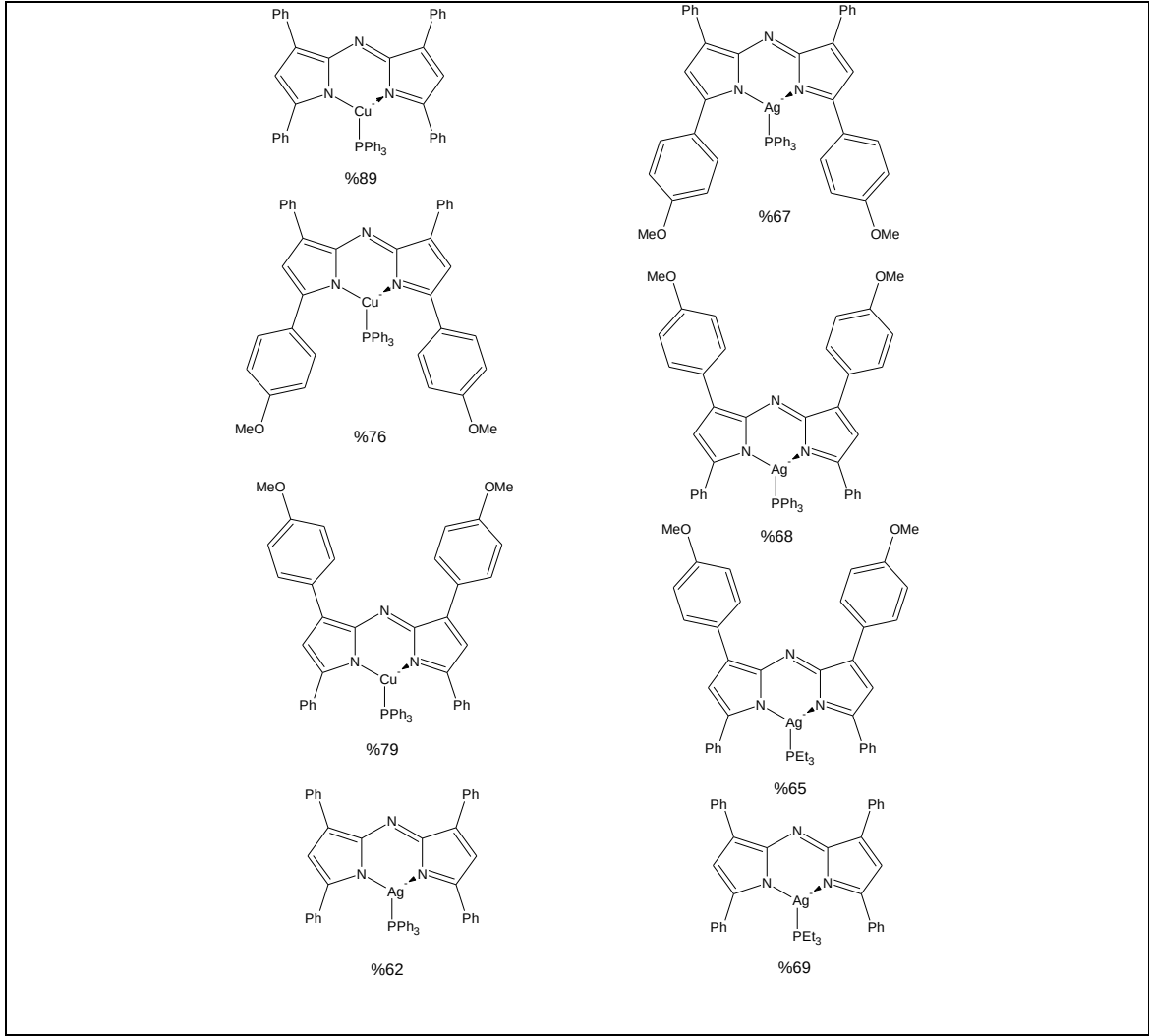
Azadipirometen komplekslerinin kristallerinde moleküller arası π istifleri gözlenmektedir. Örneğin; altın(I) azadipirometen kompleksinin, moleküler arası uzunluk hesaplanmış ve bu değer 3.69 Å olarak bulunmuştur. Bu uzunluk bize gösteriyor ki metal komplekslerinin moleküller arası uzaklık oldukça yakın mesafededir (Teets vd. 2009)



Şekil 2.26 Altın(I) kompleksinin moleküler uzunluğunun gösterimi

2.8.1.2 Üçlü koordinasyon yapıda olan azadipirometen metal komplekslerinin optik özelliklerinin incelenmesi

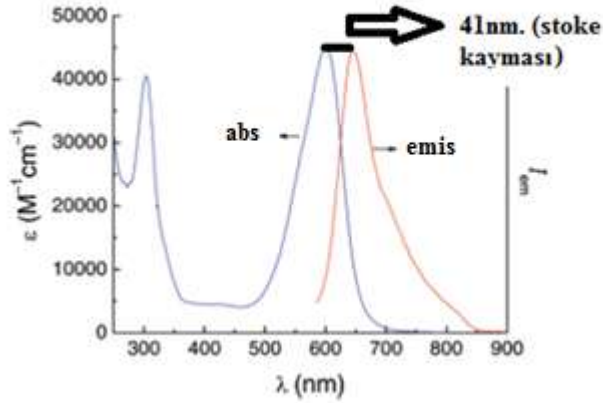
Bor içeren azadipirometen komplekslerin araştırmalarında yüksek absorpsiyon ve emisyon yapmalarından dolayı fotodinamik terapide kullanıldığını daha önceki bölümlerde vurgulanmıştı. Klinik araştırmalar göstermektedir ki; bu absorpsiyon aralığının 600 nm ile 900 nm arasında olması gerekmektedir. Terapik etki için ise; insan bedenine nüfuz eden ışığın, uzun dalga boyunda olması ve singlet oksijeni, triplet oksijene dönüştürmesi için gerekli enerjiye sahip olması gerekmektedir. Üç koordinasyonlu azadipirometen metal komplekslerinin fotodinamik terapide ve hücre görüntüleme sistemlerinde kullanımı için büyük bir potansiyel olduğu düşünülmektedir (Teets vd. 2009).



Şekil 2.27 Farklı sübstient içeren üç koordinasyonlu metal kompleksleri

Teets ve arkadaşları, 11. grup metalleriyle farklı sübstient içeren azadipirometen kompleksleri sentezleyerek, bu bileşiklerin optik özelliklerini incelemiştir.

Serbest azadipirometen ligandının 597 nm' de ($\epsilon \sim 30000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; CHCl₃) absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Metal komplekslerinde, bu absorpsiyon bandını 34 nm kadar kırmızıya kaymıştır. Proximal bölgede metoksi gruplarının bulunması absorpsiyonu kırmızı bölgeye kaydırmıştır. Şelatlaşma; absorpsiyon şiddetini de önemli oranda değiştirmiştir. Örneğin; gümüş kompleksi için ekstinksiyon katsayısı λ_{max} değerinde iki kat artmıştır ($\epsilon \sim 60000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; CHCl₃). Düşük sıcaklıkta (77 °K) absorpsiyon piklerinin keskinliği artmıştır (Teets vd. 2009).



Şekil 2.28 Gümüş(I) kompleksinin emisyon ve absorpsiyon spektrumu

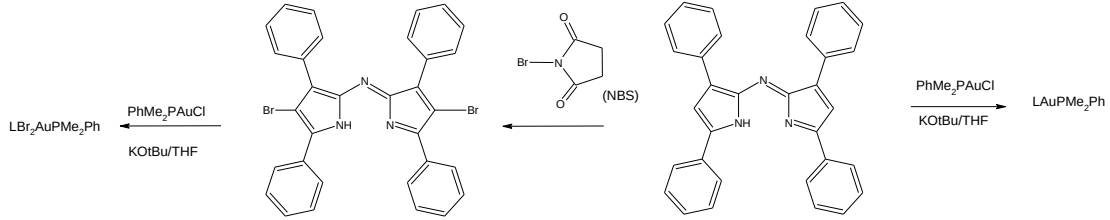
Buradaki tüm metal kompleksleri zayıf floresans özellik göstermektedir. 46 ve 48 numaralı kompleksler 2-metil THF içerisinde 77 °K ‘ de ve oda sıcaklığında floresans özellik göstermektedir. Şekil 2.28’de distal bölgede metoksi grubu bulunduran altın(I) azadipirometen kompleksinin 298 °K’deki üst üste çizilmiş emisyon ve absorpsiyon spektrumları normalize hali verilmiştir. Bu bileşik için ortalama stokes kayması 41 nm olarak bulunmuştur. Emisyon ve absorpsiyonlar ayna görüntüsü şeklindedir (Teets vd. 2007).

Ayrıca yapılan çalışmalarda fosfin içeren karışık ligandlı metal komplekslerinin in vivo olarak, yani canlı ortamında antimikrobiyal ve antitümoral aktivitelerinin etkin olduğu bilinmektedir (Ruiz vd. 2006).

2.8.2 İki koordinasyonlu metal kompleksi

Gao ve arkadaşları yaptıkları araştırmada; azadipirometen ligandının altın(I) kompleksini kristalografik yöntemle karakterize etmişlerdir. Daha önceki çalışmalara göre üçlü koordinasyon yapıdan farklı olarak ikili düzlemsel yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Bunun yanı sıra fenil halkalarından ve pirolik karbon pozisyonundan brom süstitüenti ile zenginleştirip, yeni oluşan komplekslerin fotofiziksel özelliklerindeki değişimleri incelemiştir.



Şekil 2.29 Altın(I) kompleksinin bromlanma reaksiyonu

UV bölgedeki absorpsiyon pikleri metal bağlanması ile çok fazla bir değişikliğe uğramamıştır. Bunun yanı sıra düşük enerjili absorpsiyon piki ise aril halkasındaki süstitüentlere bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (brom ya da metoksi süstitüente bağlı olarak kırmızı bölgeye kaymıştır). Metoksi grubunun varlığında yüksek enerji emisyon pikleri alınmıştır. β -pirol halkasından N-bromsüksinamit ile bromlanan azadipirometen metal bileşiklerinde; yüksek enerjili emisyon pikinin 30 nm mavi bölgeye kaydığı gözlenmiştir.

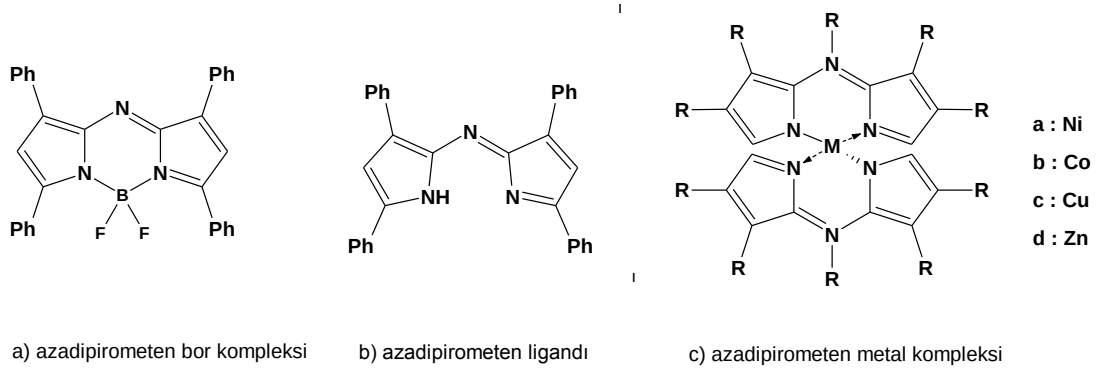
Altın(I) komplekslerinin 300 nm ve 600 nm civarında iki absorpsiyon piki bulunmaktadır. Yakın UV bölgede uyarma sonucunda yakın UV ve görünür bölgede iki adet floresans piki görülmüştür. Bu bileşikler için, düşük enerjili emisyon bandı; 700 nm civarında ve düşük yoğunlukta kaydedilmiştir. Ancak bileşiklerde gözlenen zayıf emisyon bandının fosforesanstan kaynaklandığı düşünülmüştür. Castellano'nun çalışmasında gözlediği sonuçlara paralel olarak, sistemler arası triplet-triplet enerji transferi nedeniyle floresans yoğunluğu azalmış, enerji fosforesans olarak yayımlanmıştır (Gao 2012).

Castellano yaptığı çalışmada; triplet-triplet enerji sistemini BODIPY-Ir(III)-BODIPY kompleksini kullanarak sağlamıştır. Burada kullanılan Ir(III) metal kompleksi

($\lambda_{em}=355nm.$) sistemler arası geçişi çok iyi ve hızlı şekilde yaptığı deneylerle kanıtlanmıştır. Bu kompleksin düşük dalga boyunda emisyon yapmasından dolayı; düşük dalga boyunda lazerlerle çalışılması mümkündür.

2.8.3 Dört koordinasyonlu metal kompleksleri

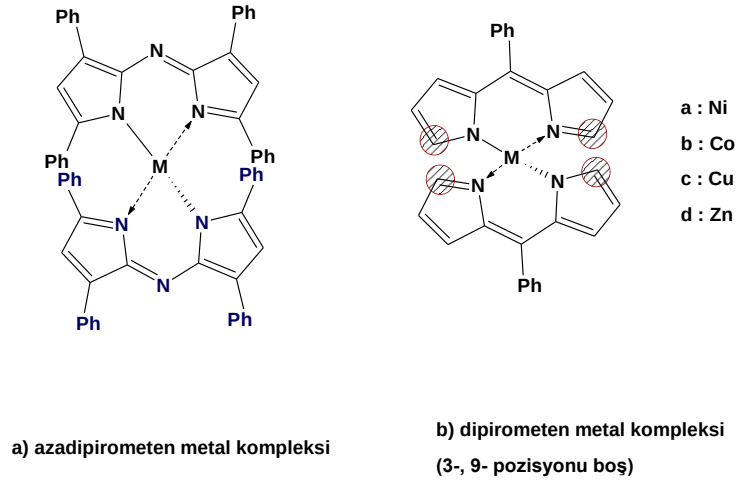
Son yıllarda yapılan çalışmalarda, bor komplekslerinin yanında +2 yüklü geçiş metalleri (Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Co(II)) ile 2:1 (ligand-metal) oranında metal kompleksleri de sentezlenmeye başlanmıştır (Şekil 2.30.c) (Palma vd. 2009).



Şekil 2.30.a.Azadipirometen bor kompleksi b.Azadipirometen ligandı c.Azadipirometen metal kompleksi

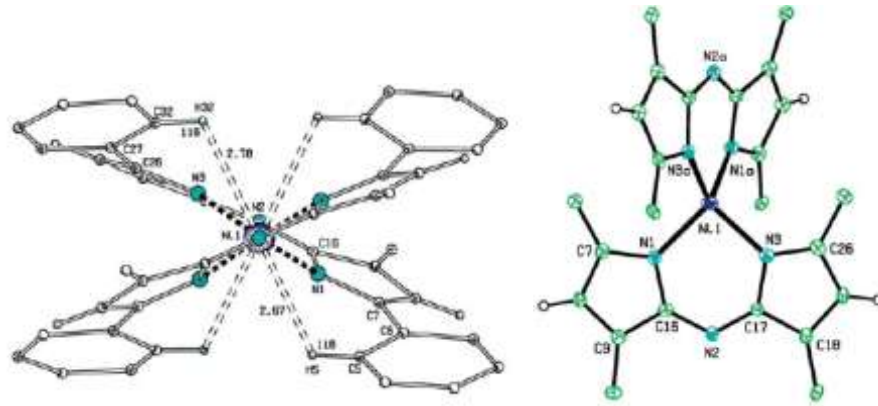
Yapılan çalışmada süstitüe grup içermeyen azadipirometen ligandları +2 yüklü (Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) gibi) geçiş metalleri ile kompleksleştirilmiş ve NMR spektrumları değerlendirilmiştir.

2.8.3.1 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin geometrik yapısı



Şekil 2.31.a. azadiprometen metal kompleksi b. 3- ve 9- pozisyonu boş olan diprometen metal kompleksi

Yapılan çalışmalarda sentezlenen azadiprometen komplekslerinin X ışını kristalografisi verilerine göre geometrik yapıları aydınlatılmıştır. Dört koordinasyonlu nikel kompleksleri genellikle kare düzlem geometriyi tercih eder. Fakat azadiprometen ligandının 3-, 9- pozisyonundaki fenil halkalarının sterik etkisi nedeniyle bozulmuş tetrahedral geometri oluşmuştur. Bu tetrahedral yapının %30 oranında bozulduğu saptanmıştır. Metal ile azot arasındaki (N-M-N) açıları $93-95^\circ$, $102-106^\circ$, $130-138^\circ$ arasında değişmektedir. İdeal tetrahedral geometride bu açı 109.5° olmalıdır.

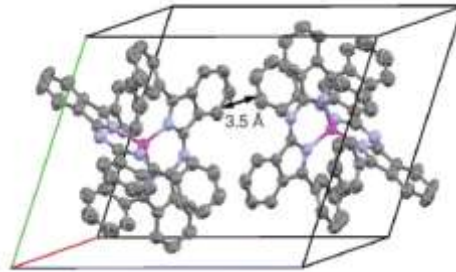


Şekil 2.32 Ni(II) kompleksinin bozulmuş tetrahedral geometrisinin gösterimi

Ayrıca M-N bağ uzunlukları arasındaki fark şu şekilde gözlenmiştir: Co/Zn > Ni > Cu. Sentezlenen nikel kompleksinde Ni-N bağ uzunluğu 1.97 Å olarak ölçülmüştür. Bulunan bu değer ideal düşük spin (Ni-N= 1.89 Å) kare düzlem yapı ile yüksek spinli (Ni-N= 2.10 Å) kare düzlem yapı arasındadır. Bu da gösteriyor ki; sentezlenen metal kompleksleri bozulmuş tetrahedral geometriyi göstermektedir.

Sentezlenen nikel(II) bordirometen (bis[meso-fenil-4-6-dipirometen]Ni(II)) (R=Ph, R=H) Ni-N bağ uzunluğu ise 1.879 Å olarak ölçülmüştür. Bu kompleks azadirometen nikel(II) kompleksine göre 0.1 Å daha kısadır. Bunun nedeni d⁸ düşük spin ve ligandlar arasındaki sterik etki azalmasından dolayı bu fark gözlenmiştir.

Dört koordinasyonlu azadirometen komplekslerinde; $\pi \dots \pi$ istiflenme etkileşimleri nedeniyle fenil halkaları arasındaki moleküler uzaklık 3.5 Å olarak bulunmuştur. Bu durum moleküller arası etkileşimin zayıf olduğunu göstermektedir (Palma vd. 2009).



Şekil 2.33 Dört koordinasyonlu azadirometen kompleksinin moleküller arası uzaklığının gösterimi

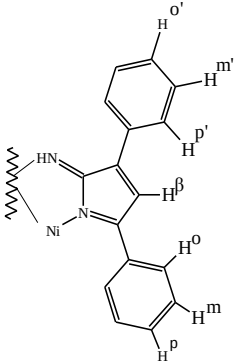
Ancak azadirometen yerine aza-bis-izoindol metenler ile hazırlanan metal komplekslerinde π sistem daha çok arttığı için bu uzaklığın azaldığı gözlenmiştir (2.9 Å ile 3.1 Å civarındadır) (Grasser vd. 2011).

2.8.3.2 Dört koordinasyonlu azadipirometen metal komplekslerinin ^1H -NMR yorumları

Palma ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; sentezlenen bileşiklerde paramanyetik özellik gösteren bakır(II) kompleksinin beklendiği gibi ^1H -NMR spektrumu kaydedilememiştir. Diyamanyetik çinko(II) kompleksi için beklenen 0-10 ppm spektral aralıkta ^1H -NMR spektrumu kaydedilmiştir. Normalde paramanyetik olan kobalt(II), nikel(II) komplekslerinin ^1H -NMR spektrumlarının kaydedilememesi beklenmektedir. Ancak sentezlenen kobalt(II) ve nikel(II) komplekslerinin spektrumlarında önemli derecede pozitif ve negatif pik kaymaları gözlenmiştir.

Nikel(II) kompleksi için ^1H -NMR pikleri -1.2 ppm (2H), 0.4 ppm (1H), 7.2 ppm (1H), 7.4 ppm (2H), 8.6 ppm (2H), 34.6 ppm (2H), ve 61.7 ppm (1H) kaydedilmiştir ve çizelge 2.2’de piklerin karşılık geldiği protonlara ait bilgiler verilmiştir. Nikel kompleksinin elektron spin ömrünün kısa olması NMR sinyallerinin kaydedilebilmesine olanak sağlamıştır.

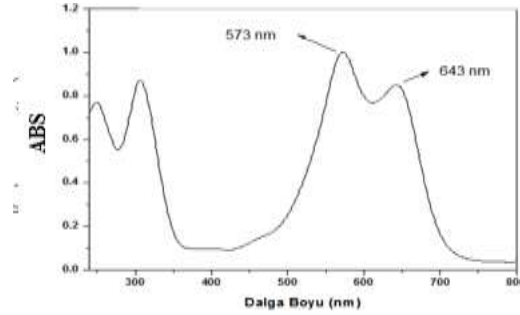
Çizelge 2.2 Nikel(II) kompleksine ait ^1H -NMR tablosu

Nikel(II) kompleksi	rezonans	δ/ppm	T_1/ms
	H^o	34.6	2.2
	H^m	8.6	31.8
	H^p	7.2	97.8
	H^β	61.6	21.2
	$\text{H}^{o'}$	-1.2	64.5
	$\text{H}^{m'}$	7.4	300
	$\text{H}^{p'}$	0.4	565

Tez çalışması kapsamında nikel(II) azadipirometen kompleksleri için de benzer sonuçlar alınmıştır.

2.8.3.3 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin fotofiziksel özellikleri

Kobalt(II), çinko(II), nikel(II) azadipirometen dört koordinasyonlu bileşikleri için absorpsiyon spektrumları benzer aralıkta kaydedilmiştir. Ancak bakır(II) kompleksi için mavi ve kırmızı bölgede iki absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 2.34). Farklı çözücülerde (etanol, toluen) alınan spektrumlarında da benzer sonuçlar alınmıştır.



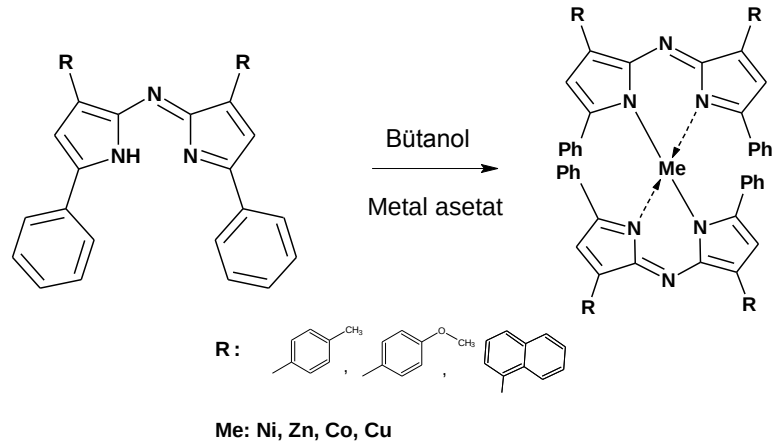
Şekil 2.34 1d bileşiğinin UV spektrumu

Dört koordinasyonlu metal komplekslerin hiçbirinde floresans gözlenmemektedir (Palma vd. 2008).

2.8.3.4 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin sentezi

n-Bütanol içerisinde ısıtılarak çözülen azadipirometen ligandı $\text{CoCl}_2/ \text{NH}_4\text{OAc}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ veya $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ tuzları ile birlikte 1 saatten fazla sürede geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. İnce tabaka kromatografiyle reaksiyon takip edilir.

Çözelti soğutulduktan sonra süzülür ve yüksek verimle (%38 ile %84) lacivert toz halinde metal kompleksleri elde edilir. Tüm kompleksler diklormetan/hekzan içerisinde kristallendirilerek saflaştırılır ve ayrılır (Grasser vd. 2011).



Şekil 2.35 Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin sentezi

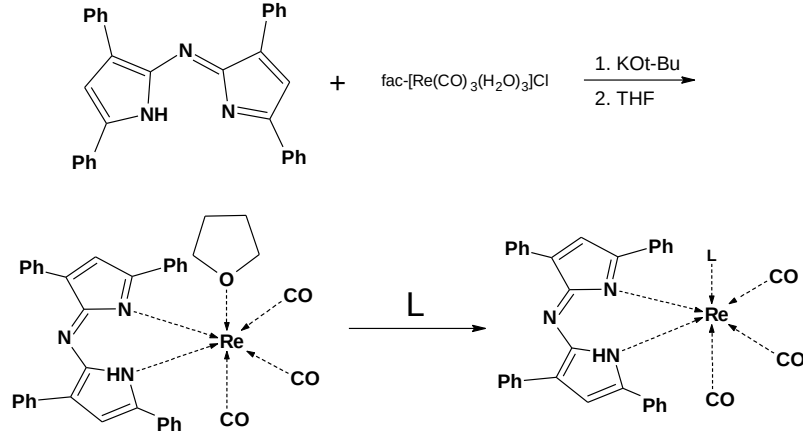
Dört koordinasyonlu metal komplekslerinin sentezlenmesine ve fotofiziksel özelliklerinin aydınlatılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında azadirometen ligandlarının metal komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amaç edinilmiştir.

2.8.4 Altı koordinasyonlu metal kompleksleri

Bir başka çalışmada ise; diğer metal komplekslerinden farklı olarak altılı koordinasyon yapıda olan renyum(I) azadirometen kompleksini sentezlenmiştir. Burada üç karbonil ve birfuran halkası ile altı koordinasyon tamamlanmaktadır. Bunun yanı sıra istenildiği zaman furan halkası ile bir başka ligand yer değiştirmek mümkündür (Şekil 2.36) (Partyka vd. 2009).

Mononükleer renyum(I) karbonil kompleksi önemli stereokimyasal özelliklerinden dolayı çalışmalarda büyük bir yer tutmaktadır. Fac-Renyum(I) karbonil önemli fotokimyasal özelliklere sahiptir. Fac-M(CO)₃ (M=Tc, Re)'in bir çok kompleksi ilaç kimyasında önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle Fac-(⁹⁹Tc(CO)₃)⁺ radyo görüntüleme alanında kullanılmaktadır. Ayrıca renyum(I)'in komplekslerde kullanılması biyolojik uygulama alanlarında yardımcı olmaktadır.

Altı koordinasyonlu azadipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri literatürde azadipirometen-renyum kompleksleri sentezlenerek optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.36 Altı koordinasyonlu sentezlenen renyum(I) azadipirometen sentezi

Sentezlenen bu bileşiklerin kloroform çözücüsü içerisinde absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu bileşiklerin molar soğurma katsayılarının $40000\text{-}55000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ arasında değiştiği hesaplanmıştır (Partyka vd. 2009).

Absorpsiyon spektrumunda ligandın absorpsiyon maksimumu metal komplekslerinden daha düşük bulunmuştur. Ayrıca metal kompleksleri yapılarında oksijen, azot, karbon ve sülfür donör grupları içeren yapılar kendi arasında kıyaslandığında absorpsiyon yoğunluğu birbirine yakın olarak ölçülmüştür. Bu da gösteriyor ki metal komplekslerinin molar soğurma katsayısı liganddan daha yüksektir. Ayrıca bu metal kompleksleri için floresans spektrumları kaydedilememiştir (Teets vd. 2007). Daha önceki çalışmalarda d^{10} sistemindeki metal komplekslerinin floresans özelliklerinin olmadığı bilinmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edildi. IR spektrumları KBr disk üzerinden Mattson 1000 FT-IR spektrometresi ile 4000-600 cm^{-1} kaydedildi ve ACD Labs. yazılım programı kullanılarak değerlendirildi. UV spektrumları “Shimadzu UV-1800 UV-VIS” spektrometre ile kaydedildi. Floresans spektrumları “Perkin Elmer L5S55 Fluorescence Spectrometer” cihazıyla kaydedildi. Bileşiklerin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarından alındı. ^1H -NMR (400 MHz SiMe_4 , iç standart) spektrumları Bruker DPX FT NMR spectrometer, ^{13}C -NMR (101.6 MHz, CDCl_3 , SiMe_4 , iç standart) spektrumları Bruker Avance DPX-400-NMR ve Bruker DPX-FT-NMR (400 MHz) spektrometresiyle ve kütle spektrumları Waters 2695 Alliance Micromass ZQ marka LC/MS cihazı ile kaydedildi.

3.1.2 Kullanılan Maddeler, Çözücüler ve Saflaştırılması

Kullanılan maddeler çizelge 3.1’de ve çözücüler ise, çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Üretici Firma
4-metoksibenzaldehit	Sigma-Aldrich
4-metilbenzaldehit	Sigma-Aldrich
1-Naftaldehit	Sigma-Aldrich
Potasyum fosfat	Merck
Fosforoksiklorür	Sigma-Aldrich
Asetofenon	Sigma-Aldrich
Silikajel	Merck
Nitrometan	Sigma-Aldrich
Diizopropil etil amin	Sigma-Aldrich
Dietil amin	Sigma-Aldrich
Nikel asetat	Sigma-Aldrich
Kobalt(II) klorür hekzahidrat	Sigma-Aldrich
Çinko asetat	Sigma-Aldrich
Bakır asetat	Sigma-Aldrich
Amonyum asetat	Sigma-Aldrich

Çizelge 3. 2 Kullanılan çözücüler

Kimyasalın Adı	Üretici Firma
Bütanol	Fluka
Kloroform	Merck
Etil alkol	Merck

Sentez öncesinde kullanılacak kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması için yapılan işlemler aşağıda sıralanmıştır.

Kloroform;

Fosfor pentaoksit üzerinde bir gece bekletildikten sonra destillendi

EtOH;

150°C'de kurutulmuş CaO ile geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı, bir gece bekletildi ve fraksiyon başlığı kullanılarak destillendikten sonra kullanıldı.

Silikajel;

Kullanılmadan önce 150°C' de aktive edildi.

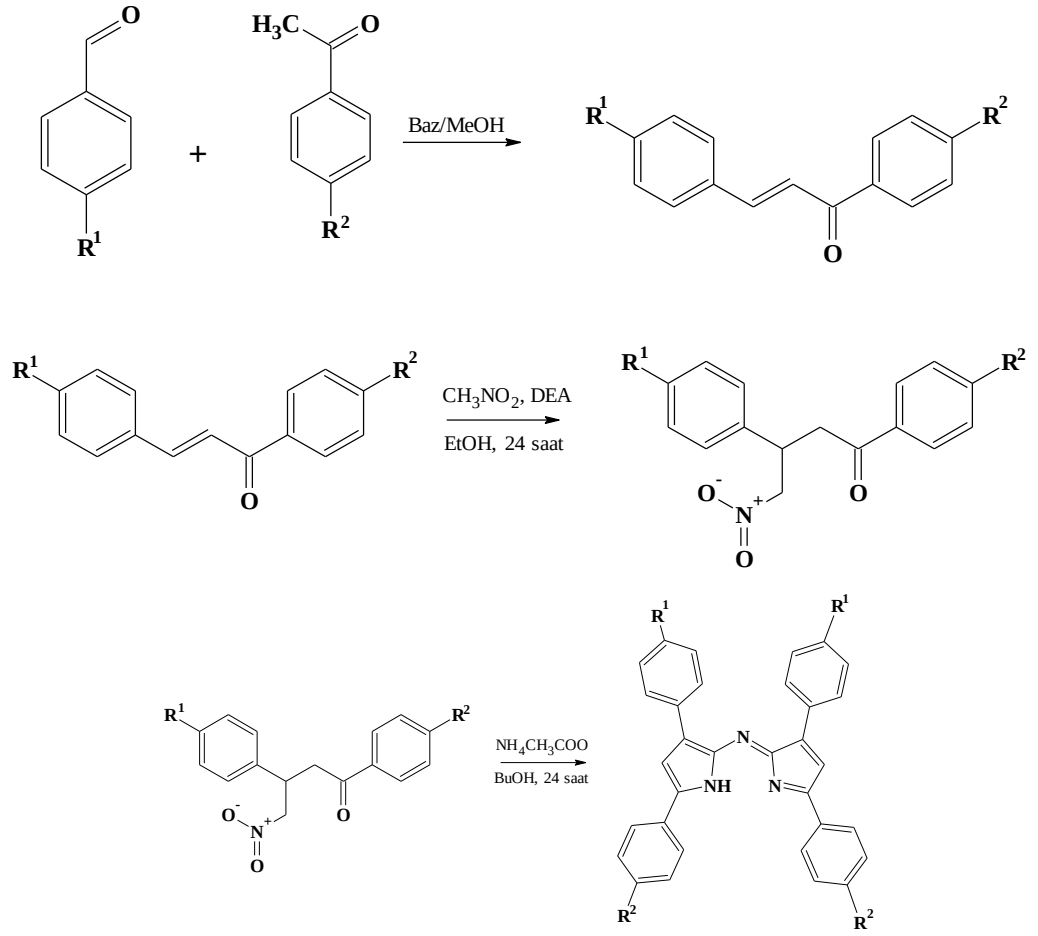
3.2 Yöntem**3.2.1 Azadipirometen türevlerinin sentez yöntemi**

Aromatik aldehytlerin bazik ortamda asetaldehit, aseton, asetofenon gibi bileşiklerden oluşan karbon nükleofilleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonlarına Claisen-Schmidt kondensasyonu denir. Claisen-Schmidt kondensasyonu ile kalkon sentezlenmektedir.

1:1 oranında aldehit ve asetofenonun reaksiyonu ile kalkon türevleri elde edilir.

Daha sonra 1:5 oranında kalkon ve nitrometanin Micheal katılma reaksiyonu ile nitrolama işlemi yapılmaktadır.

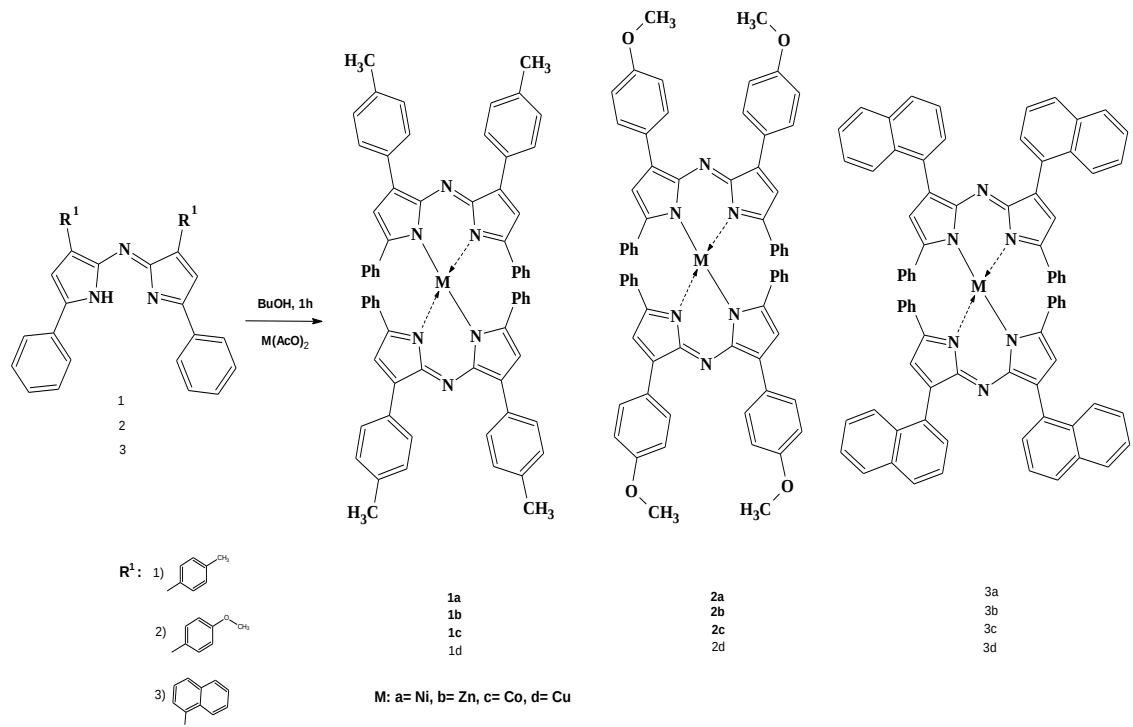
Nitrolanmış ürünün amonyum asetat ile reaksiyonu sonucu azadipirometen ligandları sentezlenir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Azadipirometen ligandlarının sentez şeması

3.2.2 Metal komplekslerinin sentez yöntemi

Aza-dipirometen bileşikleri bütanol içerisinde metal asetatlarla ile reaksiyonu sonucu metal kompleksleri sentezlenmektedir.



Şekil 3.2 4-Metilfenil, 4-Metoksifenil ve 1-Naftil yan grubu içeren azadipirometen-metal komplekslerinin sentez şeması

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Kalkon Bileşiklerinin Sentezi

4.1.1 (2E)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 2,68 g (22,25 mmol) 4-metilbenzaldehit 35 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2,68 g (22,25 mmol) asetofenon ve 0,73 g (3,34 mmol) K_3PO_4 ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzüldü, etil alkolden kristallendirildi, verim: 4,21 g (%85), en. 98°C.

4.1.2 (2E)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 4,09 g (30 mmol) 4-metoksi benzaldehit 45 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 0,99 g K_3PO_4 ve 3,61 g (30 mmol) asetofenon ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, etil alkolden kristallendirildi, verim:3,93 g (%55), en. 53°C.

4.1.3 3-(1-naftil)-1-fenil-2-propen-1-on

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 4,68 g (30 mmol) 1-Naftaldehit ve 3,60 g (30 mmol) asetofenon 45 mL EtOH'de çözüldü. İçerisine K_3PO_4 (0,981 g, 4,5 mmol) ilave edildi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzüldü ve etanolde kristallendirildi. (6,63 g, %85), en 79-80 °C.

4.2 Kalkon Türevlerinin Nitrolanması

4.2.1 -(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 2,78 g (12,5 mmol) (2*E*)-3-(4-metilfenil)-1-fenilprop-2-en-1-on 125 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 7 mL (65 mmol) dietilamin ve 3,5 mL (62,5 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim: 2,73 g (%77), en. 75°C.

4.2.2 (4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3,58 g (15 mmol) (2*E*)-3-(4-metoksifenil)-1-fenilprop-2-en-1-on 150 mL EtOH de çözüldü. Üzerine 7,8 mL (75 mmol) dietilamin ve 4,2 mL (75 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı . Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve EtOH döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü üzerine bir miktar su ilave edilerek soğukta çöktürüldü, verim: 3,24 g (%72), en. 58°C.

4.2.3 3-(1- naftilfenil)-4-nitro-1-fenilbütan-1-on

500 mL'lik tek ağızlı bir balonda 6,46 g (25 mmol) 3-(1-naftil)-1-fenil-2-propen-1-on 250 mL EtOH de çözüldü .Üzerine 13 mL (125 mmol) dietilamin ve 7 mL (125 mmol) nitrometan ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda dietilaminin fazlası ve çözücü rotary evaporatörde uzaklaştırıldı. Açık renkli yağimsı madde oluştu. Oluşan yağimsı ürün etil alkolde çözüldü soğukta çöktürüldü, verim: 5,42g (% 69), en. 103-105°C.

4.3 Azadipirometen Ligandlarının Sentezi

4.3.1 [3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin (1)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-metilfenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on 2,36 g (8,33 mmol) amonyum asetat 22,5 g (0,29 mol) ve 100 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, çözücünün yarısı evaporatörde uzaklaştırıldı ve süzüldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 0,88 g (%22), en. 270-285°C.

4.3.2 [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin (2)

250 mL'lik tek ağızlı bir balonda 3-(4-metoksifenil)-4-nitro-1-fenilbutan-1-on 3,30 g (11,10 mmol) , amonyum asetat 15 g (0.20 mol) ve 100 mL etanol ilave edilerek geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı .Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek soğuk etil alkol ile yıkanarak saflaştırıldı, verim: 0,63 g (%22), en. 281 °C.

4.3.3 [(3-(1-naftil)-5-fenil)-1H-pirol-2-il)]-[(3-(1-naftil-5-fenilpirol-2-iliden)]amin (3)

(2.42 g, 11.1 mmol) 3-(1- naftilfenil)-4-nitro-1-fenilbütan-1-on ve amonyum asetat (30.0 g, 0.39 mol) 120 mL etil alkolde çözüldü. Karışım 24 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, oluşan mor renkli çökelek süzüldü ve soğuk etil alkol ile yıkandı (2 x 10 mL). (0,732 g, 24%), en 281-283 °C.

4.4.1 4-Metilfenil Yan Grubu İçeren Metal Komplekslerinin Sentezi

4.4.1.1 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]nikel(II) (1a)

1 bileşiği (0,32 g, 0,668 mmol) ve Ni(OAc)₂ (0,16 g, 0,904 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzöldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,27 g (%78) en.> 300 °C.

4.4.1.2 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]inko(II) (1b)

1 bileşiği (0,32 g, 0,668 mmol) ve Zn(OAc)₂ (0,16 g, 0,869 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzöldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,23 g (%67) en.> 300 °C.

4.4.1.3 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]kobalt(II) (1c)

1 bileşiği (0,21 g, 0,445 mmol) ve NH₄OAc (0,210 g, 2,7 mmol) ve CoCl₂.6H₂O (0,130 g, 0,548 mmol) 10 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzöldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,17 g (%75) en.> 300 °C.

4.4.1.4 Bis[3,5-bis(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metilfenil)-2-ilidenamin]bakır(II) (1d)

1 bileşiği (0,32 g, 0,67 mmol) ve Cu(OAc)₂ (0,15 g, 0,8228 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, 0,24 g (%72) en.> 300 °C.

4.4.2 4-Metoksifenil Yan Grubu İçeren Metal Komplekslerinin Sentezi

4.4.2.1 Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden)amin]nikel (II) (2a)

2 bileşiği (0,33 g, 0,668 mmol) ve Ni(OAc)₂ (0,16 g, 0,904 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,29 g (%80) en.> 300 °C.

4.4.2.2 Bis[3,5-bis(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(4-metoksifenil)-2-ilidenamin] çinko(II) (2b)

2 bileşiği (0,33 g, 0,668 mmol) ve Zn(OAc)₂ (0,16 g, 0,869 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,28 g (%76) en.> 300

4.4.2.3 Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden]amin]kobalt (II) (2c)

2 bileşiği (0,22 g, 0,445 mmol) ve NH₄OAc (0,21 g, 2,7 mmol) ve CoCl₂.6H₂O (0,130 g, 0,548 mmol) 10 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,16 g (%68) en.> 300

4.4.2.4 Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden]amin]bakır (II) (2d)

2 bileşiği (0,3310 g, 0,67 mmol) ve Cu(OAc)₂ (0,150 g, 0,8228 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,27 g (%74) en.> 300

4.4.3 Naftil Yan Grubu İçeren Metal Komplekslerinin Sentezi

4.4.3.1 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]nikel(II) (3a)

3 bileşiği (0,37 g, 0,67 mmol) ve Ni(OAc)₂ (0,16 g, 0,904 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,27 g (%70) en.> 300

4.4.3.2 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]çinko(II) (3b)

3 bileşiği (0,37 g, 0,67 mmol) ve Zn(OAc)₂ (0,1586 g, 0,869 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0.26 g (%68) en.> 300

4.4.3.3 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]kobalt(II) (3c)

3 bileşiği (0,24 g, 0,44 mmol) ve NH₄OAc (0,21 g, 2,7 mmol) ve CoCl₂.6H₂O (0,13 g, 0,55 mmol) 10 mL n-Bütanol ilave 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,20 g (%76) en.> 300

4.4.3.4 Bis[3,5-bis(1-naftil)-1H-pirol-2-il-3,5-bis(1-naftil)-2-ilidenamin]bakır(II)¹ (3d)

3 bileşiği (0,367 g, 0,67 mmol) ve Cu(OAc)₂ (0,15 g, 0,82 mmol) 15 mL n-Bütanol ilave edilerek 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü. Çökelek kloroform ve etil alkol karışımından kristallendirildi, verim: 0,31 g (%80) en.> 300

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 Metal Komplekslerinin Sentezleri ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmada öncelikle sübstitüe aldehit ile asetofenon'un Claisen Schmidt kondensasyonu reaksiyonu ile kalkon bileşikleri sentezlendi ve etil alkolden kristallendirildi. Kalkon bileşikleri Michael Katılma reaksiyonu ile 4-nitro-1,3 diarilbutan-1-on türevleri sentezlendi. 4-Nitro-1,3 diarilbutan-1-on türevleri ortamda yağımsı şekilde oluştu. Yağımsı ürün etil alkolde çözöldü ve buzdolabında çöktüröldü. 4-nitro-1,3 difenilbutan-1-on türevleri çözücü olarak etil alkol ve amonyak kaynağı olarak amonyum asetat kullanılarak Azadipirometen ligandları sentezlendi.

Son aşamada azadipirometen ligandları bütanol içerisinde metal tuzları kullanılarak metal kompleksleri sentezlendi (**1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 3c, 3d**).

5.2 Spektral Analiz Yorumları

Sentezlenen **1a-c, 2a-c** ve **3a-c** bileşiklerinin yapıları kütle, element analizi $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-Vis ve IR yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

5.2.1 IR Spektrumu ile ilgili yorumlar

Azadipirometen bileşiğinin karakteristik pikleri N-H titreşim gerilimi 3000 cm^{-1} civarında yayvan şekilde gözlenmekte, yapıda bulunan pirol halkasından kaynaklanan pikler 800 cm^{-1} de görölmektedir. Ayrıca C-N $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ve C=N $1650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ titreşim gerilimleri azadipirometen ligandı ve metal kompleksi için karakteristik piklerdir. Bununla birlikte tüm bileşiklerde aromatik C-H gerilme titreşimleri 3050 cm^{-1} in civarında ve alifatik C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in hemen altında gözlenmiştir. Sentezlenen metal komplekslerinin IR spektrumunda; azadipirometen

ligandlarında bulunan N-H bağ gerilmesi için 3200 cm^{-1} civarında olan pikin kaybolmasından dolayı metal komplekslerinin sentezlendiği sonucu çıkarılmıştır.

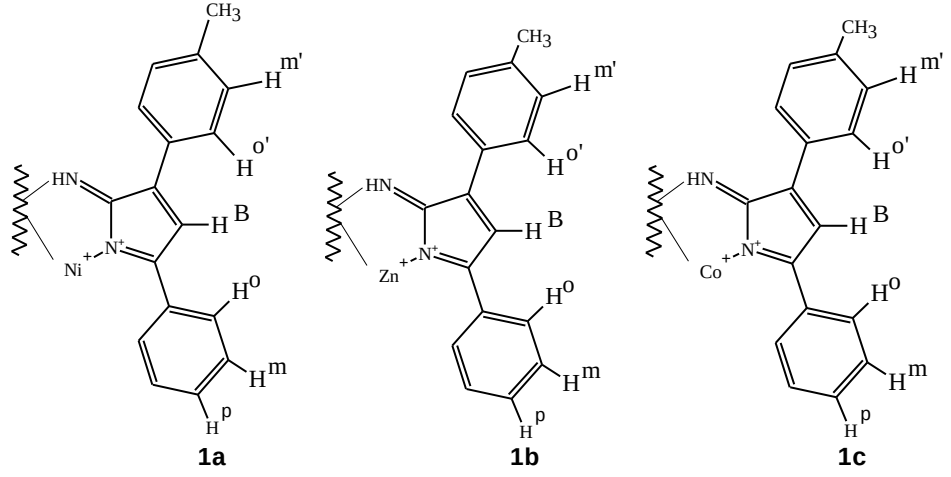
Naftil sübstitüe grubu içeren ligandının metal kompleksleri incelendiğinde; azadirometen ligandında 1737 cm^{-1} 'de gözlenen C=N piki; metalin azometin grubundaki (C=N) azot atomuna koordine olmasıyla farklı dalga boylarına kaymıştır (Kolawole vd.1981; Lin vd. 1993). Nikel, çinko, kobalt ve bakır metalinin bağlanması sonucu sırasıyla C=N piki 1521cm^{-1} 'e, 1529 cm^{-1} 'e, 1521 cm^{-1} 'e ve 1533 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir (Çizelge 5.1). Liganda koordine olan metallerden kaynaklanan gerilme $\nu(\text{M-N})$ titreşimleri $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ arasında görölmektedir. Ancak yapılan bu çalışmada bu piklere ait veriler alınamamıştır. Tüm veriler çizelge 5.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 5. 1 (1a, 1b, 1c, 1d); (2a, 2b, 2c, 2d); (3, 3a, 3b, 3c, 3d) IR spektrum verileri
 cm^{-1}

Bileşik No	$\nu_{\text{CH(arom)}}$	$\nu_{\text{CH(alif)}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{N-M}}$	ν_{pirol}
1a	2988	2902	-	1511	1261	-	759
1b	3039	2915	-	1521	1243	-	761
1c	2988	2902	-	1517	1240	-	760
1d	3060	2922	-	1519	1241	-	761
2a	3055	2961	-	1518	1241	-	764
2b	2988	2901	-	1530	1246	-	765
2c	3055	2959	-	1517	1239	-	765
2d	2989	2902	-	1520	1243	-	763
3	3042	2978	3205	1737	1238	-	760
3a	3043	2978	-	1521	1247	-	773
3b	3099	2990	-	1529	1247	-	767
3c	3055	2970	-	1521	1240	-	770
3d	3049	2970	-	1533	1244	-	767

5.2.2 NMR spektrumları ile İlgili Yorumlar

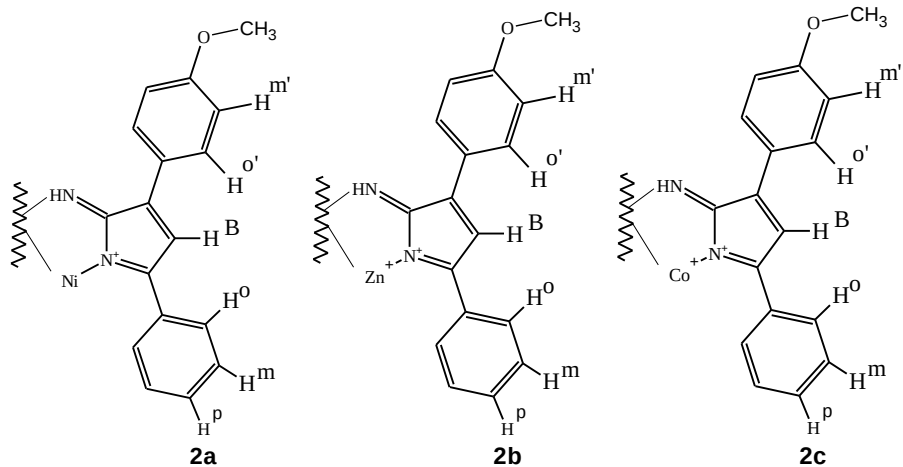
5.2.2.1 ^1H -NMR spektrumu ile ilgili yorumlar



Şekil 5. 1 Metil süstitüe azadirometen-metal kompleksleri

Çizelge 5.2 1a, 1b, 1c komplekslerinin ¹H-NMR spektrum verileri

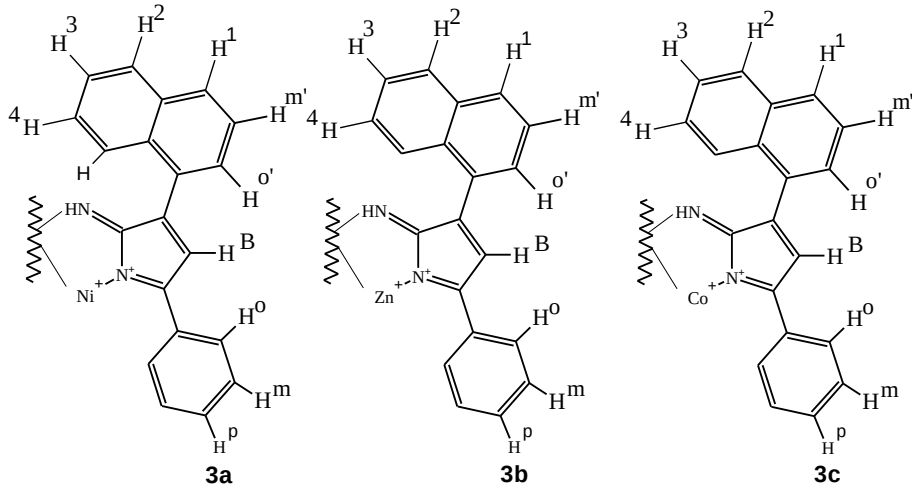
Bileşik	H ^{o'}	Ar- CH3	H ^{m'}	H ^m	H ^p	H ^o	H ^β
1a	-1,74 (s, 8H)	1,54 (s, 12H)	7,24 (s, 8H)	8,66 (s, 8H)	7,14 (s, 4H)	35,48 (s, 8H)	62,90 (s, 4H)
1b	7,47 (m, 8H) (J= 8,0Hz)	2,47 (s, 12H)	7,22 (d, 8H) (J= 8,4Hz)	7,07-7,03 (m, 12H)		7,77 (d, 8H) (J= 8,0Hz)	6,65 (s, 4H)
1c	4-metilfenil süstitüe içeren kobalt(II) azadipirometen kompleksi için. ¹ H-NMR spektrumu analizi alınmıştır. Ancak kobalt(II) kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu için cihaz kaynaklı olarak değerlendirebilecek bir spektrum kaydedilememiştir.						



Şekil 5. 2 Metoksi süstitüe azadipirometen-metal kompleksi

Çizelge 5. 3 2a, 2b, 2c komplekslerinin ^1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\text{H}^{\text{o'}}$	Ar-OCH_3	$\text{H}^{\text{m'}}$	H^{m} ve H^{p}	H^{o}	H^{B}
2a	-1,74 (d, 7,6 Hz 8H)	3,50 (s, 12H)	8,63 (s, 8H)	6,51 (s, 8H)	35,08 (s, 8H)	61,43 (t, 4H)
2b	7,47 (m, 8H)	3,92 (s,12H)	6,97 (d, 8H)	7,07 (m, 12H)	7,84 (d, 8H)	6,62 (s, 4H)
2c	4-metoksifenil süstitüe içeren kobalt(II) azadipirometen kompleksi için ^1H -NMR spektrumu analizi alınmıştır. Ancak kobalt(II) kompleksinin ^1H -NMR spektrumu için cihaz kaynaklı olarak değerlendirebilecek bir spektrum kaydedilememiştir.					



Şekil 5. 3 Naftil süstitüe azadipirometen-metal kompleksi

Çizelge 5. 4 3a, 3b, 3c komplekslerinin ^1H -NMR spektrum verileri

Bileşik	H ^o	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ^o	Ph-m'	Ph-m ve Ph ^p	β -pirol
3a	-4,43 (s, 8H)	9,12 (s, 8H),	6,59 (m, 4H),	6,01 (d, J = 8,0 Hz, 4H),	6,45 (d, J = 8,0 Hz, 4H),	7,34- 7,30 (m, 8H),	35,46 (s, 8H),-	6,09- 6,08 (m, 4H),	9,12 (s, 8H),	62,33 (s, 4H),
3b	8,11 (d, 8H)	7,60 (m, 4H)	7,71 (m, 4H)	7,68 (m, 4H)	7,47 (m, 4H)	8,29 (d, 4H)	8,02 (d, 4H)	7,84 (m, 4H)	7,22 (m, 12H)	6,84 (s, 4H)
3c	4-naftil süstitüe içeren kobalt(II) azadipirometen kompleksi için ^1H -NMR spektrumu kaydedilememiştir.									

Sentezlenen bileşiklere (1a-d, 2a-d, 3a-d) ait spektrumlar EK 3' te verilmiştir. Spektrumların değerlendirilmesi sonucu bulunan hidrojen atomların kimyasal kayma değerleri (δ) çizelge 5.4'te verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerden Cu(II) kompleksi paramanyetik özellik göstermesinden dolayı ^1H -NMR spektrumları kaydedilememiştir. Zn(II) kompleksi için ^1H -NMR spektrumları

0-14 ppm arasında beklenen değerler gözlenmiştir. Bunun yanı sıra paramanyetik Ni(II) kompleksi için olağandışı negatif ve pozitif kimyasal kaymalar bulunmuştur. Ni(II) kompleksi için $^1\text{H-NMR}$ -4,43 ile 62,33 ppm arasında değişen pikler kaydedilmiştir. Ayrıca Zn(II) kompleksi için; Ar-O-CH₃ proton pikleri 3,5 ile 3,92 ppm, Ar-CH₃ pikleri 1,54 ile 2,47 ppm, aromatik hidrojenler 6,59 ile 8,66 ppm, β -pirol hidrojenleri 6,62 ile 6,84 ppm arasında kimyasal kaymalar mevcuttur. Ni(II) komplekslerinde paramanyetik Nikel geçiş metalinin etkisi ile 61.43 ppm (metoksi yan grubu içeren metal kompleksi), 62,90 ppm (metil yan grubu içeren metal kompleksi) ve 62,33 ppm (naftil yan grubu içeren metal kompleksi)' de gözlenmiştir. Metal atomlarına en yakın bölgede bulunan hidrojen ise; 35,8 ppm (2b), 35,48 ppm (1b) ve 35,46 ppm (3b) kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

5.2.2.2 $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile ilgili yorumlar

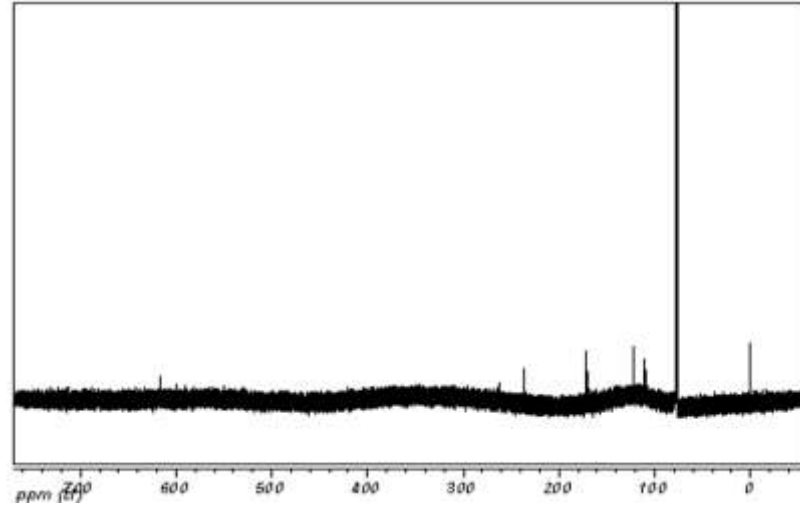
Çizelge 5. 5 1b, 2b, 3, 3b bileşiklerine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Bileşik no	Ar-CH ₃	Ar-OCH ₃	Naftil	C=N	Aromatik C'lar
1b	21,71	-		160,54	116,76-148,17 arasındaki pikler
2b	-	55,60		235,0	113,80-215,90 arasındaki pikler
3	-	-		155,2	119,10-150,06 arasındaki pikler
3b	-		56,03-56,22	160,9	122,10-160,50 arasındaki pikler

Diyamanyetik olan çinko kompleksine ait pikler yukarıda tabloda gösterilmiştir. Paramanyetik olan bakır, kobalt ve nikel komplekslerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır.

O' Shea ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kobalt kompleksine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu şekil 5.5' te verilmiştir. Bu spektrumda görüldüğü gibi $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu alınması mümkün olmamaktadır. Sentezlenen kobalt komplekslerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu literatürde belirtildiği gibi alınamamıştır.

Azadipirometen ligandı ve kompleksleştirilmiş metal kompleksleri aromatik bileşiklerden oluşmaktadır. Bu nedenle karbonlar birbiriyle çakışmaktadır ve 110-160 ppm arasında aromatik karbonlar gözlenmektedir. Bu bileşikler için karakteristik pikler pirol halkasında bulunan C=N'e ait C piki 155 ile 235 ppm arasında kaydedilmiştir. Süstitüe gruplar ölçümleri alınabilen Zn(II) metal kompleksi için; CH₃ 21,71 ppm, O-CH₃ 55,60 ppm ve naftil 56,03-56,22 ppm civarında gözlenmektedir.



Şekil 5.4 O' Shea ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kobalt kompleksine ait ¹³C-NMR spektrumu

5.2.3 UV spektrumları ve floresans spektrumları ile ilgili yorumlar

Çizelge 5. 6 Sentezlenen (**1**, **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **2**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3**, **3a**, **3b**, **3c**, **3d**) bileşiklerin UV spektrumu

Bileşik No	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
1	605
1a	626
1b	594
1c	606
1d	573/643
2	606
2a	615
2b	599
2c	613
2d	581/639
3	590
3a	605
3b	590
3c	601
3d	577/635

Azadipirometen metal komplekslerinin güçlü soğurma bandlarına sahiptir. Bunun sebebinin elektron verici yan gruplara ve metal çakırdeğinin elektron konfigürasyonuna bağlı olduğu düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşikler, soğurma spektrumları kloroform çözücüsü içerisinde alınmıştır. Serbest azadipirometen ligandlarının 590-606 nm aralığında absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Kobalt, nikel komplekslerinde bu absorpsiyon bandları 1-21 nm kadar kırmızı bölgeye kaymıştır. 4-metilfenil ve 4-metoksifenil süstitüe grup içeren çinko komplekslerinde absorpsiyonun 7-11 nm arasında mavi bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 1-naftil süstitüe grup içeren çinko komplekslerinde ise ligand ile aynı spektrum kaydedilmiştir. Bakır komplekslerinde diğer metal

komplekslerin aksine, UV spektrumunda kırmızı bölgede ikinci bir pik gözlenmiştir. Hatta metoksi yan grubu içeren kompleks yapıda bu pik daha net bir şekilde ikiye ayrıldığı görülmüştür. Buradaki ikinci pikin varlığı; metal kompleksin ligandının, metalin d orbitali ile elektron yük transferinden olduğu düşünülmektedir (Grasser vd. 2011).

Sentezlenen metal komplekslerinin hiçbirinde floresans gözlenmemiştir. Metal komplekslerinde floresansın gözlenmemesinin nedenlerinden biri; geçiş metalinin d orbitallerinin boş olması ve sönümlenmenin d orbitalleri üzerinden olmasıdır. Diğer bir neden; metalin ağır atom etkisi göstermesidir. Metallerin d orbitalleri dolu olsa bile ağır atom etkisi gösteren metaller floresansı sönümletmektedir.

Çizelge 5.7’te sentezlenen metal kompleksleri için bazı fotofiziksel parametreler verilmiştir. Bunlar; maksimum dalga boyu, doğrusal soğurma katsayısı (ϵ) ve yarı yükseklikteki band genişliği (Fwhm) değerleridir.

Doğrusal soğurma UV spektrometresi ile kaydedilmektedir. Kaydedilen spektrumlar çeşitli bilgisayar programları kullanılarak grafiğe geçirilir. Doğrusal soğurma spektrumları fotofiziksel ölçümlerin hangi dalga boyu arasında yapılması gerektiği konusunda önemli bilgiler vermektedir. Belirli derişimlerde kaydedilen doğrusal soğurma spektrumları ile boyar malzemelerin molar soğurma katsayıları, yarı yükseklikteki band genişliği (Fwhm) gibi özellikler belirlenebilir. Molar soğurma katsayısı (ϵ) kimyasal malzemeler için ayırt edici bir özelliktir. Bu değere bakılarak belirli bir derişim için maddenin soğurduğu ışığın miktarı ve boyanın renginin koyuluğu tespit edilebilir. Ayrıca doğrusal soğurma bandları yakın kızılötesi bölgede bulunan kimyasal malzemeler birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

Yarı yükseklikteki band genişliği ise; soğurma bandının genişliğini ifade etmek için kullanılan bir parametredir. Bu değerin büyük olması daha geniş spektral aralıkta ışığın soğurulmasına olanak sağlamaktadır.

Çizelge 5.7 Bileşik 1a-d, 2a-d, 3a-d için bazı fotofiziksel verileri

Bileşikler	λ_{abs} (max/nm)	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	Fwhm (nm)
1a	626	31200	81
1b	594	90400	95
1c	606	45000	109
1d	573/643	75000/63800	-
2a	615	23400	136
2b	599	63200	107
2c	613	80000	120
2d	581/639	92200/73000	-
3a	605	68200	138
3b	590	94600	84
3c	601	147800	126
3d	577/635	65800/60800	-

5.2.4 Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin Kütle spektrumları ESI-MS yöntemine göre alınmış ve bileşiklere ait molekül parçaları, en bol bulunan izotopun kütlesine göre hesaplanmıştır.

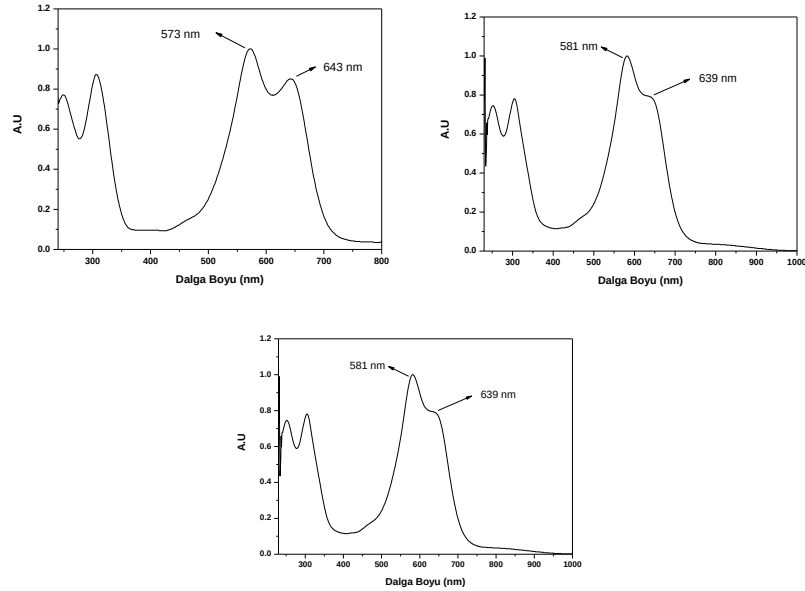
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bileşik No	Mol K�tlesi	K�tle(m/z)	İyon
1	477,6	478,9	[MH] ⁺
1a	1011,9	1012,1	[M] ⁺
1b	1018,6	1019,2	[M] ⁺
1c	1011,1	1012,0	[MH] ⁺
1d	1015,7	1016,0	[M] ⁺
2	495,6	496,4	[M] ⁺
2a	1074,9	1074,9	[M] ⁺
2b	1081,6	1081,1	[M] ⁺
2c	1075,1	1076,1	[MH] ⁺
2d	1079,7	1081,2	[M] ⁺
3	549,7	550,3	[M] ⁺
3a	1155,6	1155,5	[M] ⁺
3b	1162,7	1162,3	[M] ⁺
3c	1156,2	1156,5	[M] ⁺
3d	1160,9	1161,3	[M] ⁺

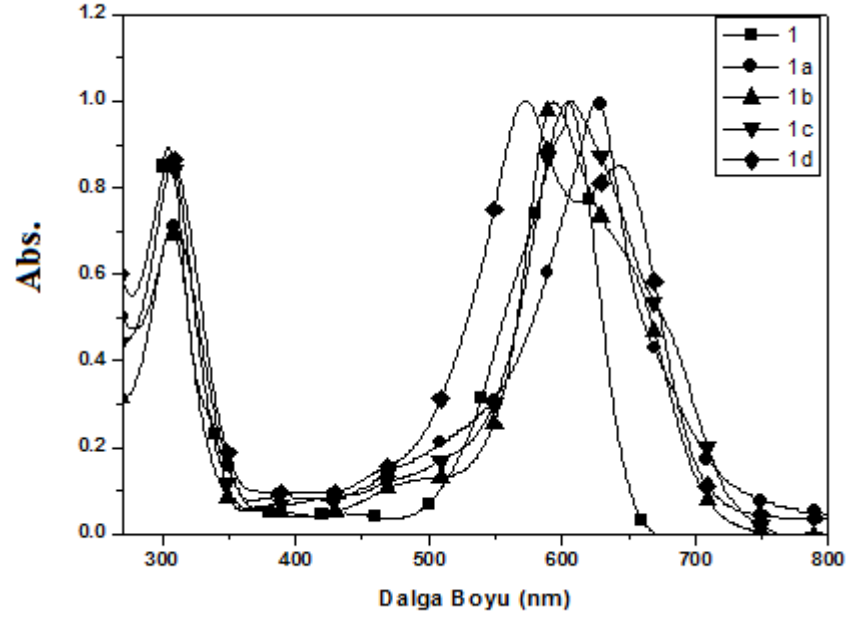
6. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada 4-metilfenil, 4-metoksifenil ve 1-naftil yan grubu içeren azadipirometen ligandları (**1**, **2**, **3**) bütanol içerisinde metal tuzları ile reaksiyonu sonucu tetraarilazadipirometen metal kompleksleri (**1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3a**, **3b**, **3c** ve **3d**) sentezlenmiştir.

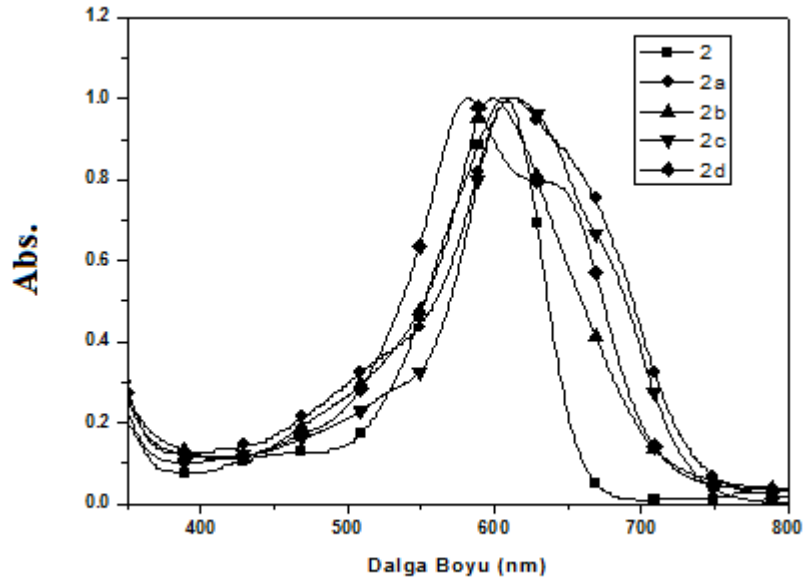
2. Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşikler, soğurma spektrumları kloroform çözücüsü içerisinde alınmıştır. Azadipirometen ligandlarının absorpsiyon bandının 600 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Kobalt, çinko, nikel kompleksleri için azadipirometen ligandına göre absorpsiyonun kırmızıya kaydığı görülmüştür (Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4). Ancak bakır komplekslerinde UV-vis spektrumunda kırmızı bölgede ikinci bir pik gözlenmiştir. Hatta 4-metilfenil yan grubu içeren kompleks yapıda bu pik daha net bir şekilde ikiye ayrıldığı görülmüştür (Şekil 6.1). Buradaki ikinci pikin varlığı; metal kompleksin ligandının, metalin d orbitali ile elektron yük transferinden olduğu düşünülmektedir (Grasser vd. 2011).



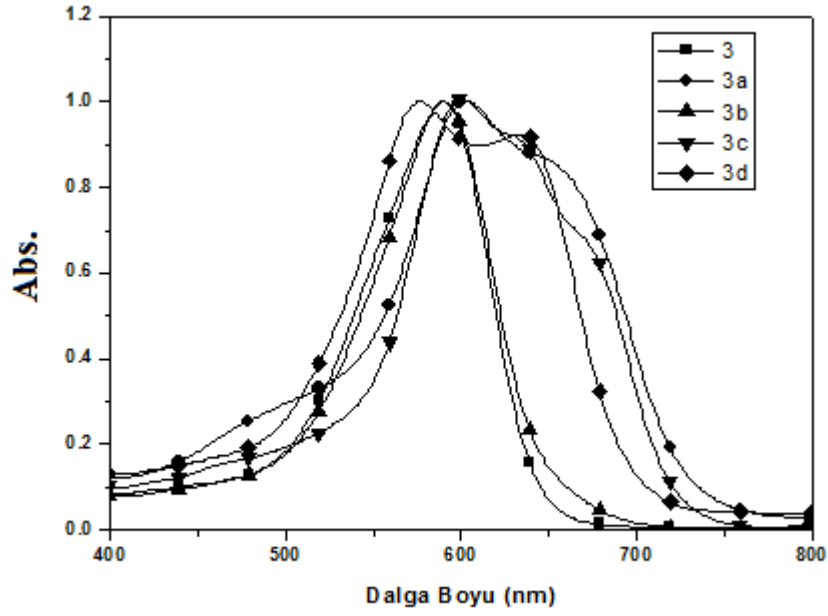
Şekil 6.1 Bakır(II) azadipirometen komplekslerinin (1d, 2d, 3d) UV spektrumu



Şekil 6.2 1, 1a, 1b, 1c, 1d komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumu

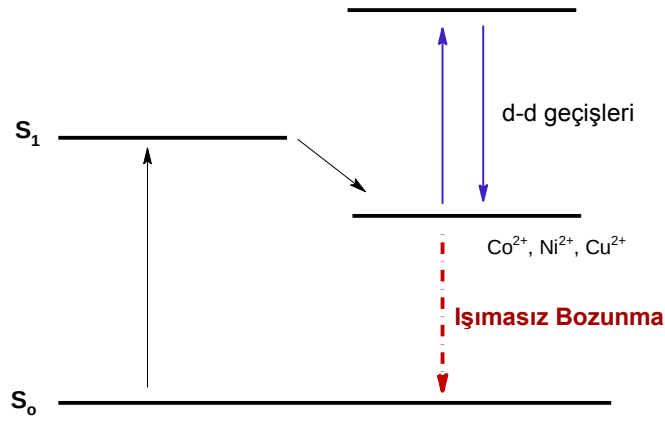


Şekil 6.3 2, 2a, 2b, 2c, 2d komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumu



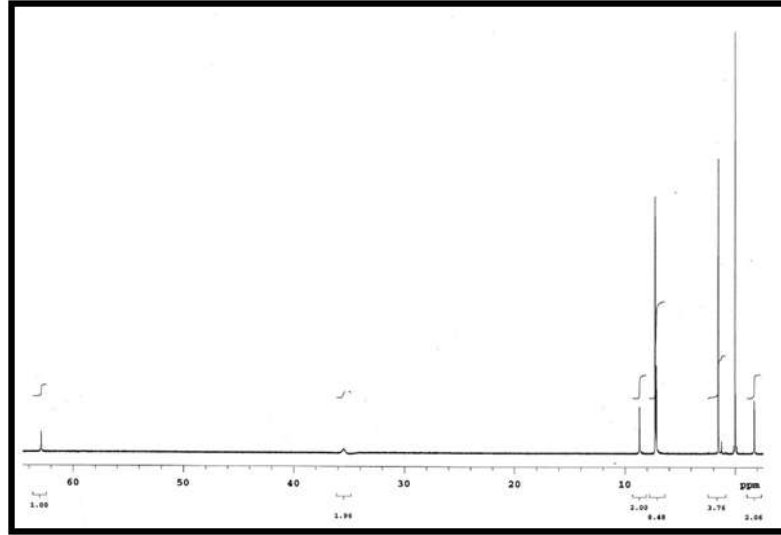
Şekil 6.4 3, 3a, 3b, 3c, 3d komplekslerinin normalize edilmiş UV spektrumu

3. Kobalt, bakır ve nikel boş d orbitellerine sahip geçiş metallere aittir. Bu metallerin kompleksleri uyarıldığında elektronlar $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinin ardından, geçiş metallerinin boş d orbitellerine aktarılır (Şekil 6.5). Bu nedenle; bu komplekslerde floresans gözlenmemektedir. Çinko(II) ise dolu d orbitallerine sahiptir. Çinko(II) komplekslerinde elektronların d orbitallerine geçmesi olayı gerçekleşmediğinden floresans sönümlenmesi beklenmemektedir. Ancak çinko(II) kompleksleri ağır atom etkisi nedeniyle komplekslerinde floresans gözlenmemektedir (Teets vd. 2008).



Şekil 6.5 Jablonski diyagramı

4. Tetraarilazadipirometen ligandları genellikle tetrahedral geometride kompleksler vermektedir. Bunlara örnek olarak aza-BODIPY bileşikleri verilebilir. Bu durum çinko(II) kompleksleri için de geçerlidir. Bu nedenle çinko(II) kompleksleri diyamagnetik özellikte beklendiği gibi 0-14 ppm spektral aralıkta ^1H -NMR spektrumu kaydedilmiştir. Ancak tetraarilazadipirometen nikel(II) kompleksi tetrahedral geometriye sahip değildir. Yapılan x ışını kırınımı metresi çalışmaları; nikel kompleksinin tetrahedrallikten saptığı ve bozulmuş tetrahedral yapıda olduğu bulunmuştur. Bu durum literatürlerde şöyle açıklanmaktadır. Nikel kompleksleri normalde kare düzlem yapıyı tercih etmektedir. Ancak tetraarilazadipirometen ligandları sterik etki nedeniyle kare düzlem geometride kompleksler vermeye uygun değildir. Bu nedenle nikel azadipirometen kompleksleri bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Nikel kompleksleri tetrahedral geometride olsalardı eğer, paramanyetik özellik nedeniyle ^1H -NMR spektrumu kaydedilememesi beklenenecekti. Bunun yanı sıra kare düzlem yapıda olsalardı eğer, diyamanyetik özellik nedeniyle 0-14 ppm aralıkta ^1H -NMR spektrumu kaydedilecekti. Ancak bozulmuş yapıdaki nikel(II) azadipirometen kompleksinde -4 ile 65 ppm arasında ^1H -NMR spektrumu kaydedilmesine olanak sağlamıştır (Grasser vd. 2011).



Şekil 6. 6 Sentezlenen nikel(II) azadipirometen kompleksinin ^1H -NMR spektrumu

5. Paramanyetik olan bakır, kobalt ve nikel komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır. Bu konuyla ilgili litaretürlerde de ^{13}C -NMR spektrumları alınamadığı görülmüştür.

6. Hem azadipirometen ligandının hem de metal komplekslerinin erime noktaları genellikle 300 °C den büyük olduğundan dolayı ısı dayanımlarının yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir.

7. +2 yüklü geçiş metalleri (Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Co(II)) ile 2:1 oranında sentezlenen metal komplekslerinin gelecekte katalizör, optik veri depolama, elektrokromik cihazların yapımında kullanabileceği tahmin edilmektedir (Grasser vd. 2011). Bu konuyla ilgili çalışmaların az olmasından dolayı tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin yapısal ve spektroskopik özellikleri nedeniyle, yeni bileşiklerin bulunması ve yeni kullanım alanları keşfedilmesi açısından litaretürlere büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

8. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği bölümü yüksek lisans öğrencisi Elif AKHÜSEYİN tarafından, tez kapsamında sentezlenen tüm metal kompleksleri için yapılan açık yarık Z- tarama deneyleri sonucunda bileşiklerin iki foton soğurma tesir kesitleri $1.55 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ şiddetinde Zn Metoksi kompleksi için 2690 GM, Co Naftil kompleks yapısı için 2374 GM olarak ölçülmüştür. Yapılan pompa gözlem deneyleri sonucunda, *d* orbitalleri boş olan metal komplekslerinde ve serbest ligantta ömrün dolu *d* orbitallerine sahip Zn komplekslerinden beş kat daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca naftil sübstitüenin konjugasyon uzunluğunun diğer yan gruplara göre fazla olması nedeniyle elektronları daha uzun süre üzerinde tutmasından dolayı bu bileşiklerde ömrün en uzun olduğu pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri ile gözlemlenmiştir .

Çizelge 6.1 Örneklerin doğrusal olmayan soğurma katsayısı ve iki foton soğurma tesir kesiti değerleri

Substituent	Metal	λ_{max}^a (nm)	σ_2^c (GM)
4-Metilfenil	Co(II)	626	2192
	Ni(II)	594	-
	Cu(II)	606	-
	Zn(II)	573/643	1631
4-Metoksifenil	Co(II)	615	2036
	Ni(II)	599	-
	Cu(II)	613	-
	Zn(II)	581/639	2690
1-Naftil	Co(II)	605	2374
	Ni(II)	590	-
	Cu(II)	601	-
	Zn(II)	577/635	1565

KAYNAKLAR

- Akhüseyin, E. 2013. Tetraarilazadiopirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal olmayan optik özellikleri, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Amiri, A., Comeau, I. M. and Thompson, A. J. 2006. Heteroleptic zinc dipyrromethene complexe. *Heterocycl. Chem.* 43, 431-432.
- Baudron, S.A. 2013. Luminescent dipyrin based metal complexes. *Dalton Trans.* 42, 7498-7509.
- Bessette, A. and Hanan G.S. 2014. Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: insights into their applications in organic photovoltaic devices. *Chem. Soc. Rev.* 43, 3342-3405.
- Bozic-Weber B., Constable E. C. and Housecroft C. E. 2013. Light harvesting with Earth abundant d-block metals: Development of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSCs) *Coord. Chem. Rev.* 257, 3089.
- Brückner C., Karunaratne V., Rettig S.J. and Dolphin D. 1996. Synthesis of Meso-phenyl-4,6-dipyrins, Preparation of their Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Chelates, and Structural Characterization of Bis[meso-phenyl-4,6-dipyrinato]Ni(II) . *Can. J. Chem.* 74, 2182-2193.
- Brückner C., Zhang Y., Rettig S.J. and Dolphin D. 1997. Synthesis, Derivatization and Structural Characterization of octahedral Tris(5-Phenyl-4,6-Dipyrinato) Complexes of Cobalt(III) and Iron(III). *Inorg. Chim. Acta* 263, 279-286.
- Camerel F., Bonardi L., Schmutz M. and Ziessel R. 2006. Highly luminescent gels and mesogens based on elaborated borondipyrromethenes. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4548-4549.
- Costa R. D., Tordera D., Ortí E., Bolink H. J., Graber J. S. S., Housecroft C. E., Constable E. C. and Zampese J. A. 2011. *J. Mater. Chem.* 21, 16108–16118.
- Davila, J., Harriman, A. and Milgrom, L. R. 1987. A light-harvesting array of synthetic porphyrins. *Chem. Phys. Lett.* 136, 427-428.
- Falk H. and Neufingerl F. 1979. *Monatsh. Chem.* 110, 987–1001.

- Galletta, M., Campagna, S., Quesada, M., Ulrich, G. and Ziessel, R. 2005. The elusive phosphorescence of pyrromethene-BF₂ dyes revealed in new multicomponent species containing Ru(II)-terpyridine subunits. *Chem. Commun.* 3, 4220-4222.
- Galletta, M., Puntoriero, F., Campagna, S., Chiorboli, C., Quesada, M., Goeb, S. and Ziessel, R. 2006. Absorption spectra, photophysical properties, and redox behavior of ruthenium(II) polypyridine complexes containing accessory pyrromethene-BF₂ chromophores. *J. Phys. Chem.* 110, 4348-4350.
- Gao L., Deligonul N. and Gray T. G. 2012. Gold(I) Complexes of Brominated Azadipyrromethene Ligands. *Inorg. Chem.* 51, 7682-7688
- Gossauer, A. and Engel, J. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Ed.; Academic Press: New York, 1978. 2.
- Grasser, R., Hoyer, A., Hummert, M., Hartmann, H., Leo, Karl and Riede, M. 2011. Homoleptic Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) complexes of bis-(phenyl)-diisoidol-aza-methene. *Dalton Trans.* 40, 3476-3483.
- Gündüz, T. 1994. *Koordinasyon Kimyası Bilge Yayıncılık, Ankara.*
- Halper, S.R. and Cohen, S. M. 2003. Synthesis, Structure, and Spectroscopy of Phenylacetylenylene Rods Incorporating meso-Substituted Dipyrin Ligands. *Chem. Eur. J.* 9, 4661-4662.
- Halper, S.R. and Cohen, S. M. 2004. Self-Assembly of Two Distinct Supramolecular Motifs in a Single Crystalline Framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 2385-2386.
- Halper, S. R., Do, L., Stork, J. R., Cohen, S. M. 2006. Topological control in heterometallic metal-organic frameworks by anion templating and metalloligand design. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 15255.
- Haugland, R. P. 2002. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, 9th ed.; Molecular Probes Inc.: Eugene, OR.
- Hewat T. E., Yellowlees L. J. and Robertson N. 2014. Neutral copper(I) dipyrin complexes and their use as sensitizers in dye-sensitized solar cells. *Dalton Trans.* 43, 4127-4128.

- Liu Z., Qayyum M. F., Wu C., Whited M., Djurovich P. I., Hodgson K. O., Hedman B., Solomon E. I. and Thompson M. E., 2011. J. Am. Chem. Soc. A Codeposition Route to CuI–Pyridine Coordination Complexes for Organic Light-Emitting Diodes. 133, 3700–3703.
- Loudet A. and Burgess K. 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives Syntheses and Spectroscopic Properties. Chem. Rev. 107, 4891-4932
- March, F.C., Fergusson, J.E. and Robinson, W.T. 1972. Dipyrromethene complexes of transition metals. Part III. Physical properties and crystal and molecular structure of a mixed-ligand complex of palladium(II). J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2069.
- Murphy, D.L., Malachowski, M.R., Campana, C.F. and Cohen, S. M. 2005. A chiral, heterometallic metal-organic framework derived from a tris(chelate) coordination complex. Chem. Commun. 5506.
- Palma, A., Gallagher J.F., Müller-Bunz H., Wolowska J., McInnes E. J. L. and O'Shea D.F. 2009. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tetraphenylazadipyrromethene. Dalton Trans. 5, 273-279.
- Partyka D.V., Deligonul N., Washington M. P. and Gray T.G. 2009. fac-Tricarbonyl Rhenium(I) Azadipyrromethene Complexes. Organometallics. 28, 5837–5840.
- Porter C.R. 1938. J. Chem. Soc. The stereochemistry of metallic derivatives of pyrromethenes. 368.
- Roomi, M.W. 1974. Tetrahedron Lett. New rhodium complexes of dipyrromethenes. 15, 1131-1132.
- Ruiz J., Lorenzo J., Sanglas L., Cutillas N., Vicente C., Villa M. D., AvilésLópez F.X., G.,Moreno V., Pérez J. and Bautista D. 2006. Palladium(II) and Platinum(II) Organometallic Complexes with the Model Nucleobase Anions of Thymine, Uracil, and Cytosine: Antitumor Activity and Interactions with DNA of the Platinum Compounds. Inorg. Chem. 45 (16), 6347–6360.
- Sakamoto, R., Kusaka, S., Kitagawa, Y., Okumura M. and Nishihara H. 2012. An Asian Journal. An Extremely Bright Heteroleptic Bis(dipyrinato)zinc(II) Complex. 7, 907-910.
- Sarikahya, Y., Güler, Ç., Sarikahya, F. 1987. Genel Kimya II.

- Sazanovich, I. V., Kirmaier, C., Hindin, E., Yu, L., Bocian, D. F., Lindsey, J. S., Holten, D. 2004. Structural Control of the Excited-State Dynamics of Bis(dipyrrinato)zinc Complexes: Self-Assembling Chromophores for Light-Harvesting Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2664-2665.
- Sutton, J.M., Rogerson, E., Wilson, C.J., Sparke, A. E., Archibald, S. J. and Boyle, R. W. 2004. Synthesis and structural characterisation of novel bimetallic dipyrromethene complexes: rotational locking of the 5-aryl group. *Chem. Commun.* 5, 1327-1328.
- Teets T.S., Partyka D.V., Esswein A.J., Updegraff, III J.B., Zeller M., Hunter A.D., and Gray T. G. 2007. Luminescent, Three-Coordinate Azadipyrromethene Complexes of d^{10} Copper, Silver, and Gold. *Inorganic Chemistry*. 46 (16), 6218-6220.
- Teets, T.S., Partyka, D.V., Esswein, J.B., Updegraff III, J. B., Zeller, M., Hunter A. D. and Gray, T.G. 2008. Homoleptic, Four-Coordinate Azadipyrromethene Complexes of d^{10} Zinc and Mercury. *Inorg. Chem.* 47, 2338-2346.
- Teets T.S., Gray T.G., Updegraff III J.B. and Arthur J.E. 2009. Three-Coordinate, Phosphine- Ligated Azadipyrromethene Complexes of Univalent Group 11 Metals. *Inorganic Chemistry*. 48.
- Thoi V. S., Stork J. R., Magde D. and. Cohen S. M. 2006. Luminescent Dipyrrinato Complexes of Trivalent Group 13 Metal Ions. *Inorganic Chemistry*. 45, 26-27.
- Treibs, A. and Kreuzer, F.-H. 1968. Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen *Liebigs Ann. Chem.* 718. 208-223.
- Wilson C. J., James L., Mehl G. H. and Boyle R. W. 2008. Mesogenic dipyrins for the fabrication of fluorescent and metal-containing materials. *Chem. Commun.* 4582-4584.
- Vos de E.W., J.A. Pardoen, J.A. Van Koevinge and J.Lugtenburg. 1977. Pyrromethene-BF₂ complexes (4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes). Synthesis and luminescence properties *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 96, 306-309.
- Wood, T.E., Thompson, 2007. A. Recent advances in the chemistry of dipyrin. *Chemical Reviews*. 107, 1831-61.

Yılmaz, H. 2011. Tetraarilazadipirometen Ligand ve Bordiflorür Komplekslerinin Sentezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

EKLER

EK 1 IR SPEKTRUMLARI

EK 2 UV SPEKTRUMLARI

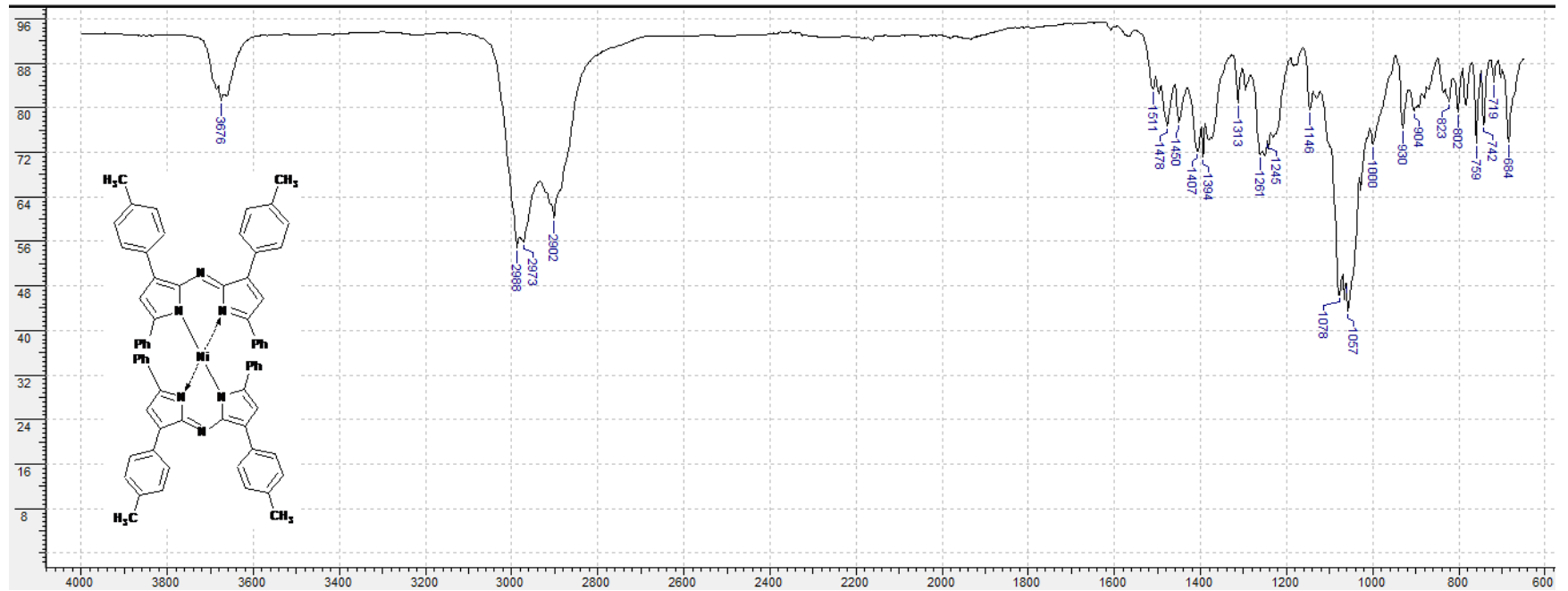
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI

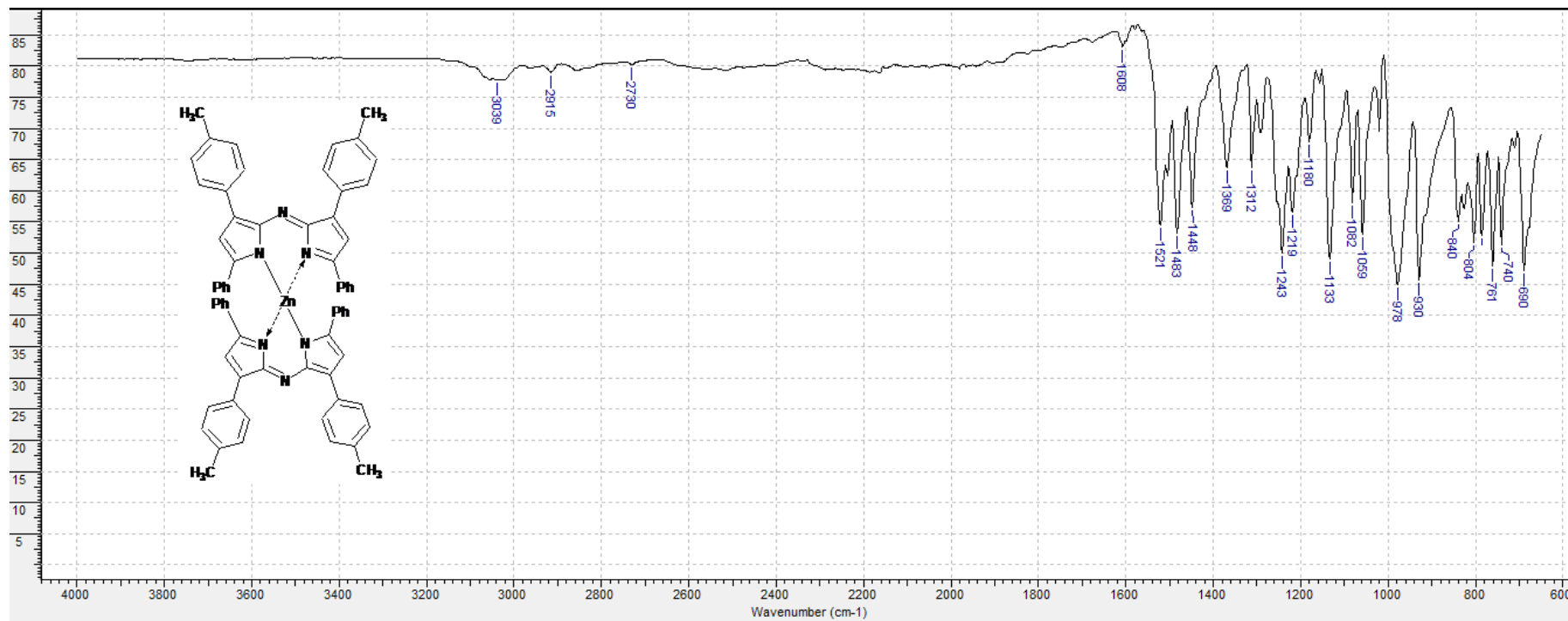
EK 1 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (1a)'nın IR spektrumu



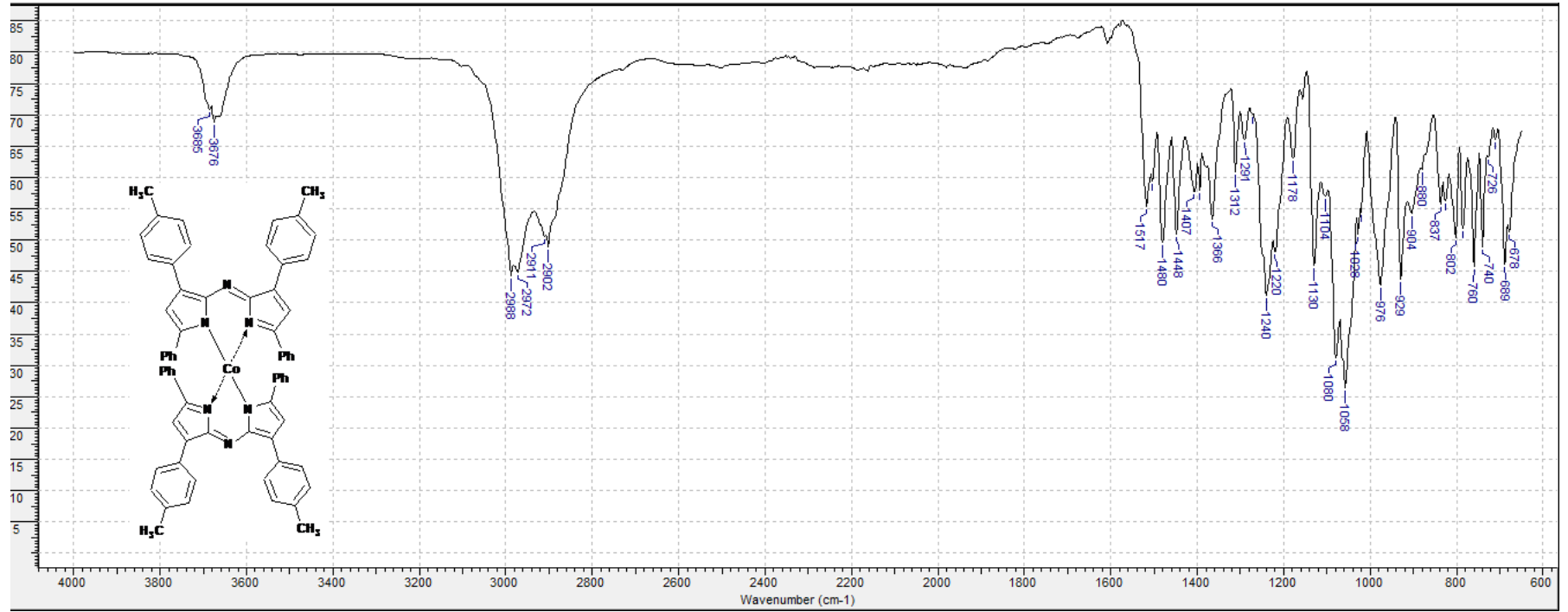
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (1b)'nin IR spektrumu



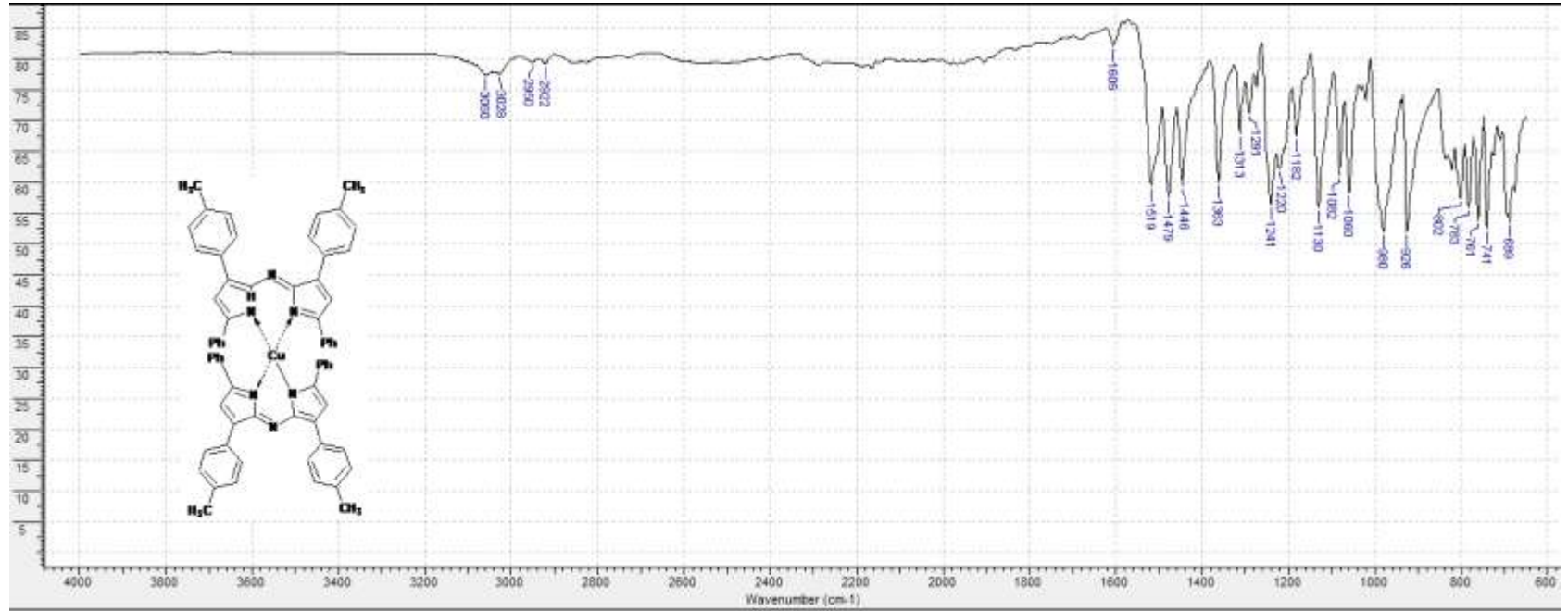
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (1c)'nin IR spektrumu



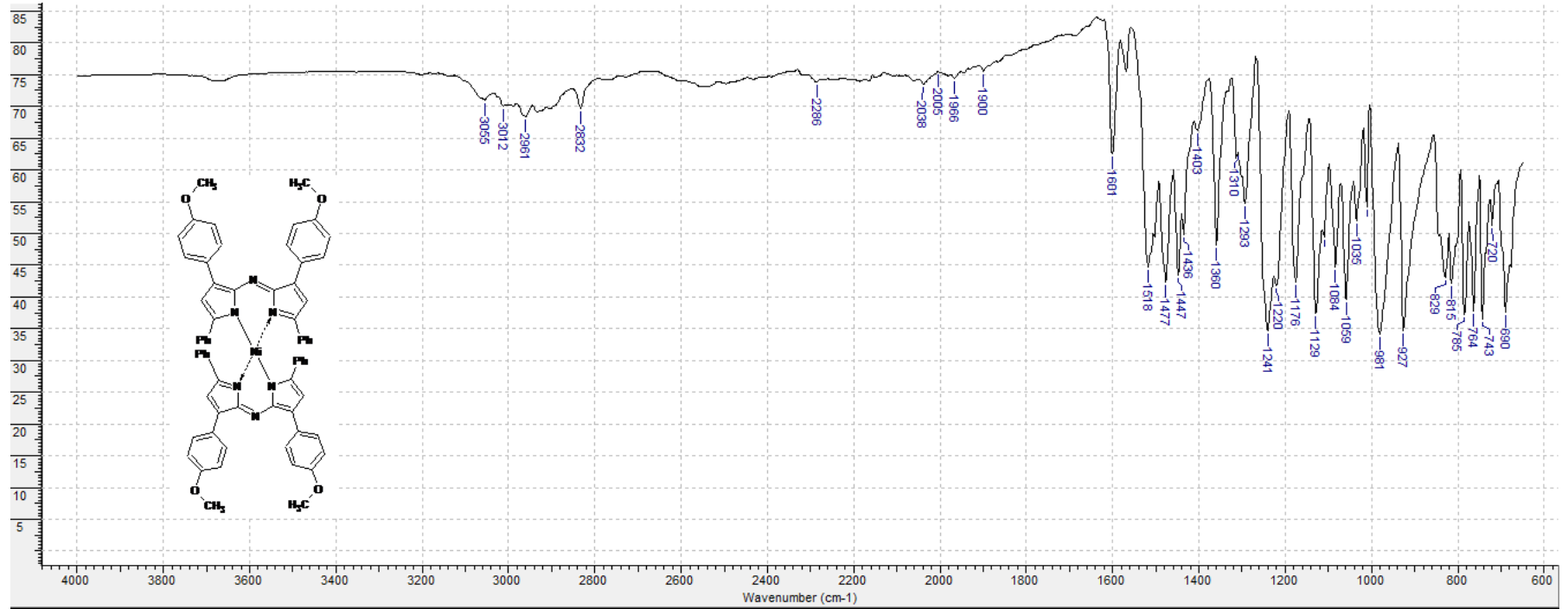
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1d**)'nin IR spektrumu



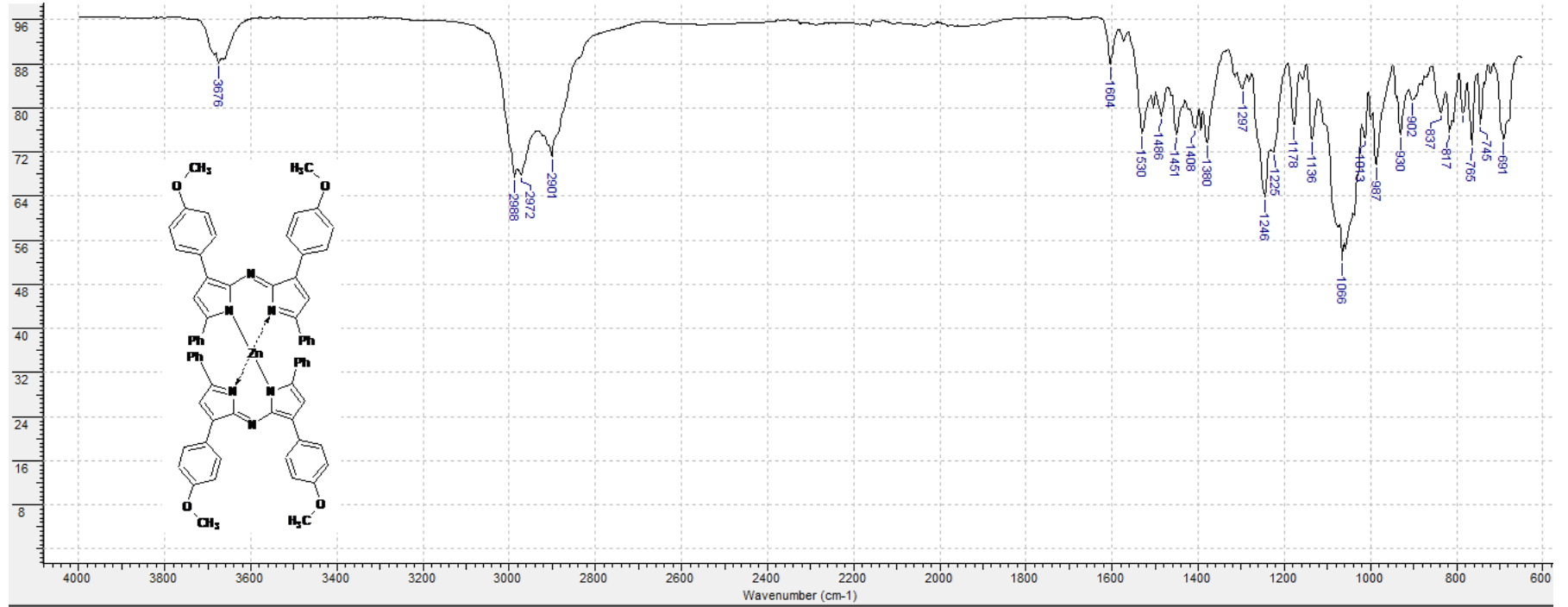
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2a)'nın IR spektrumu



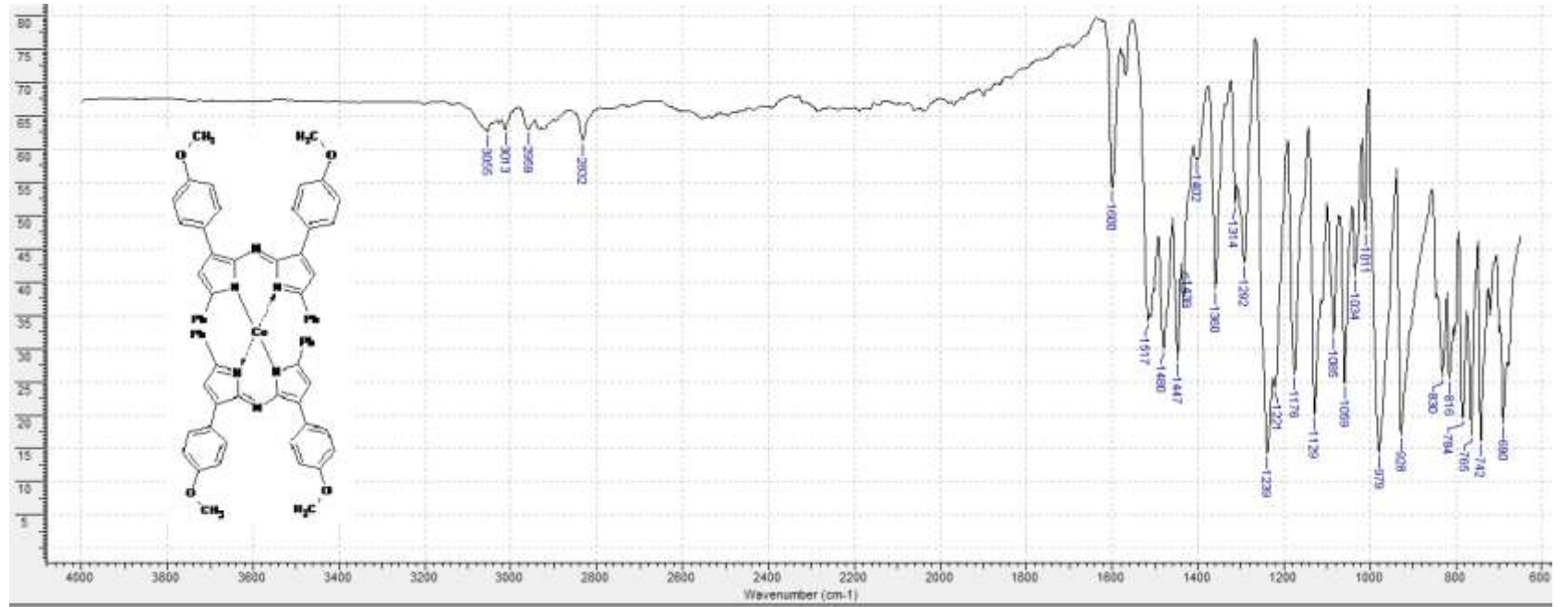
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2b)'nin IR spektrumu



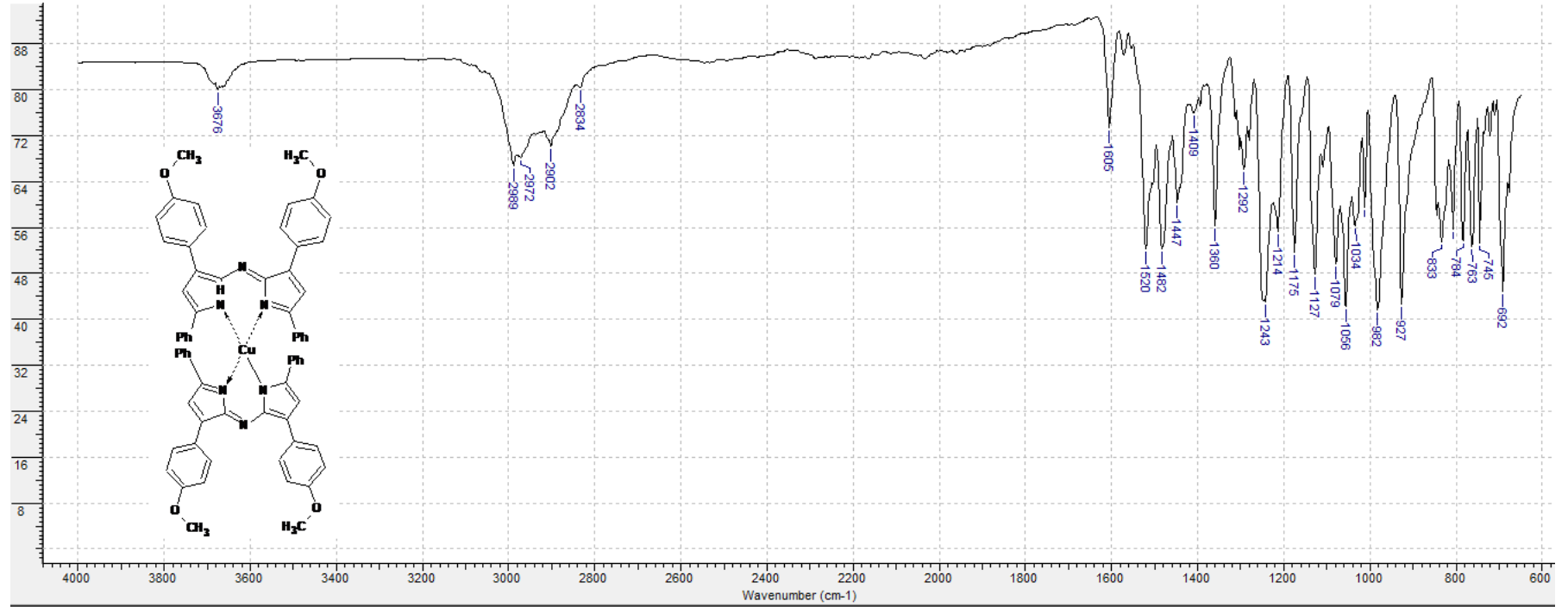
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2c)'nin IR spektrumu



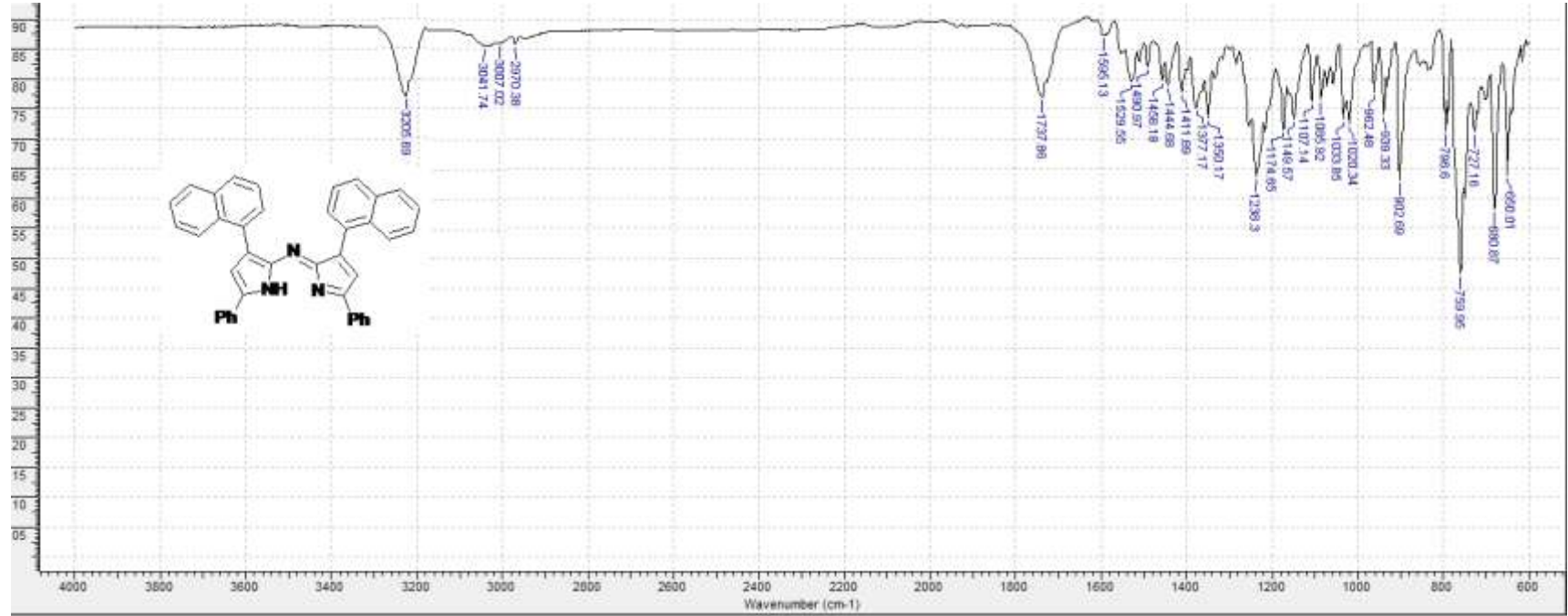
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2d)'nin IR spektrumu



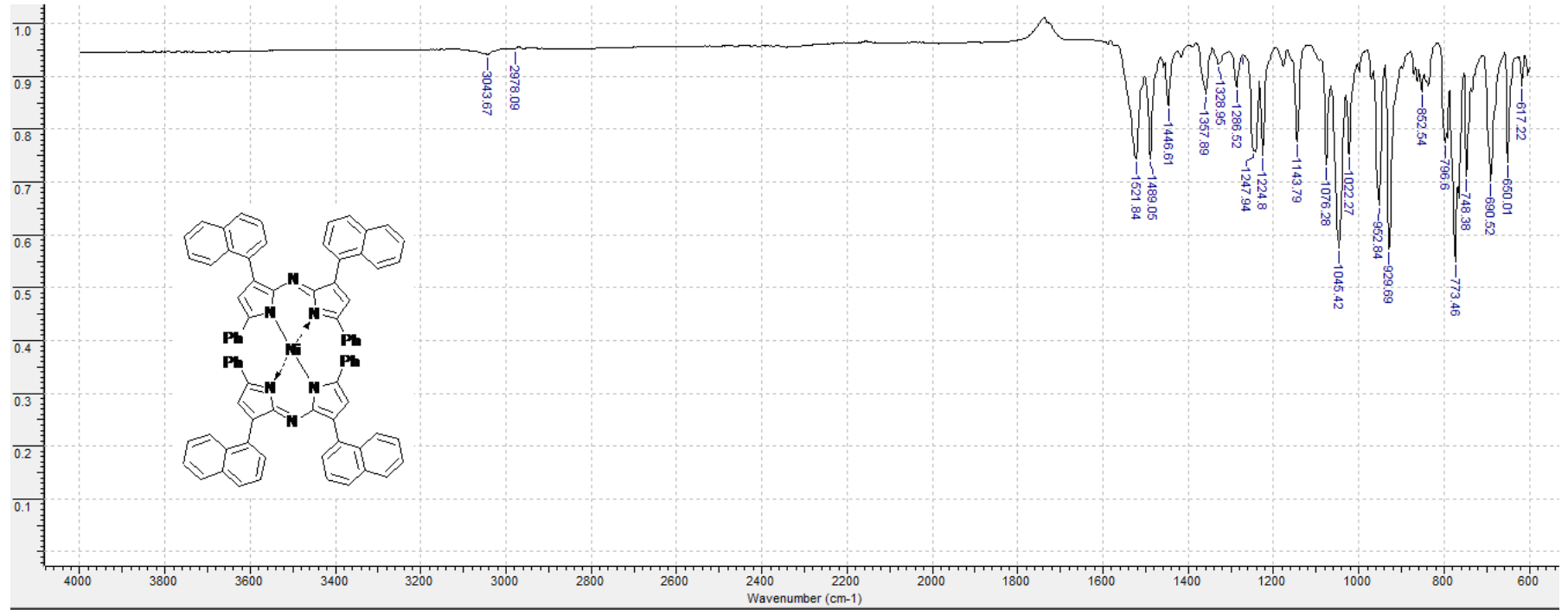
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3)'nın IR spektrumu



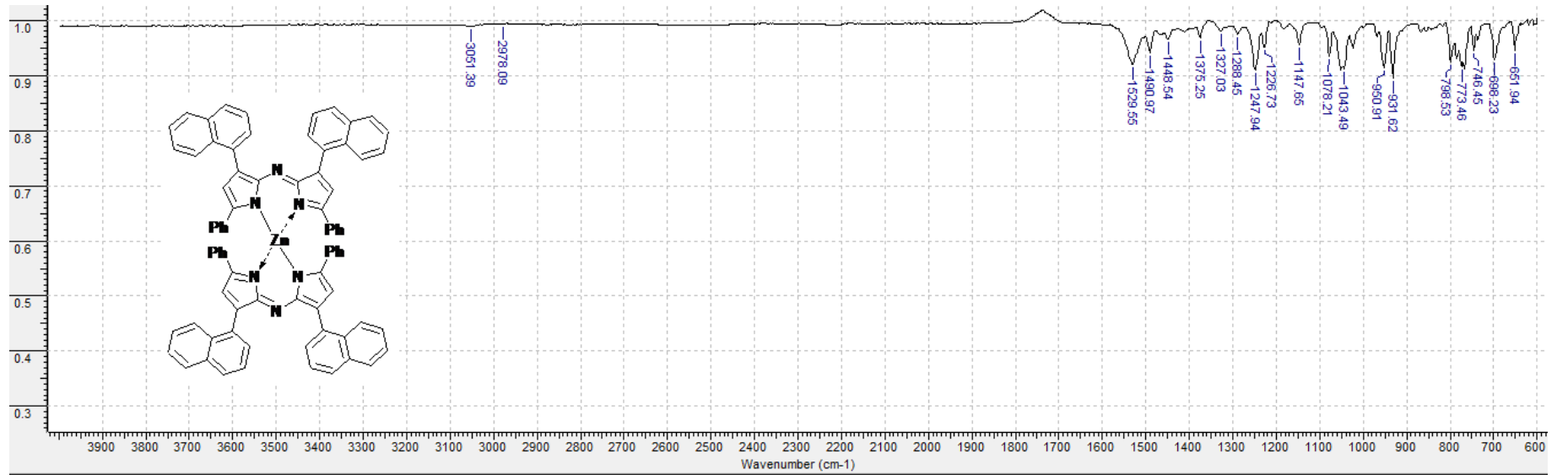
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3a)'nın IR spektrumu



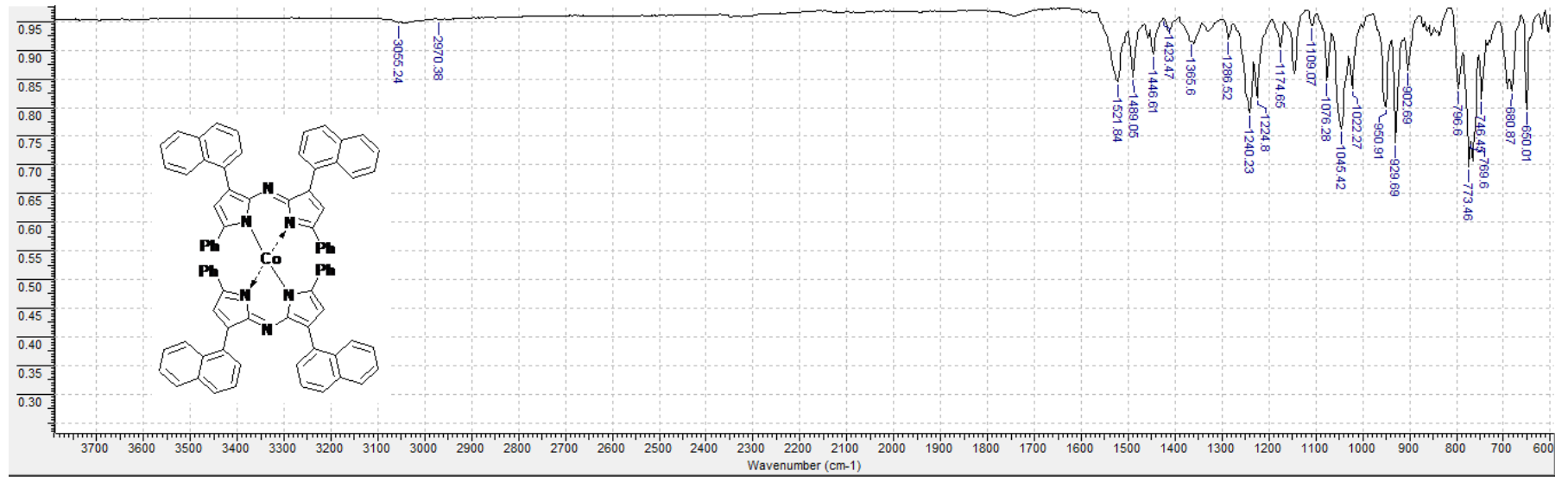
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3b)'nin IR spektrumu



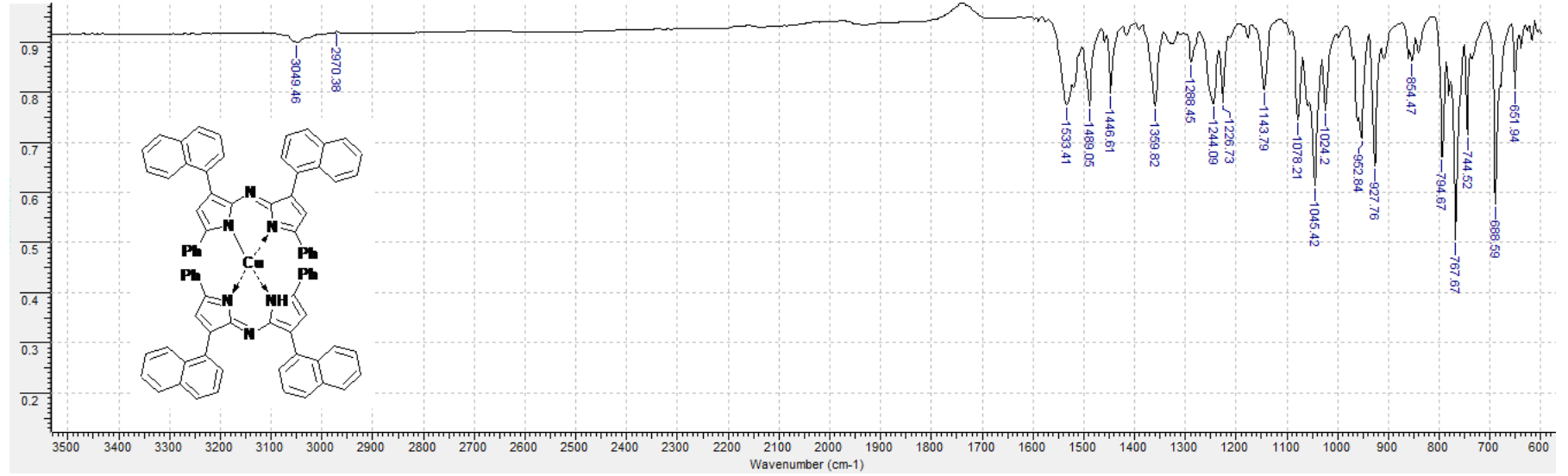
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3c)'nin IR spektrumu



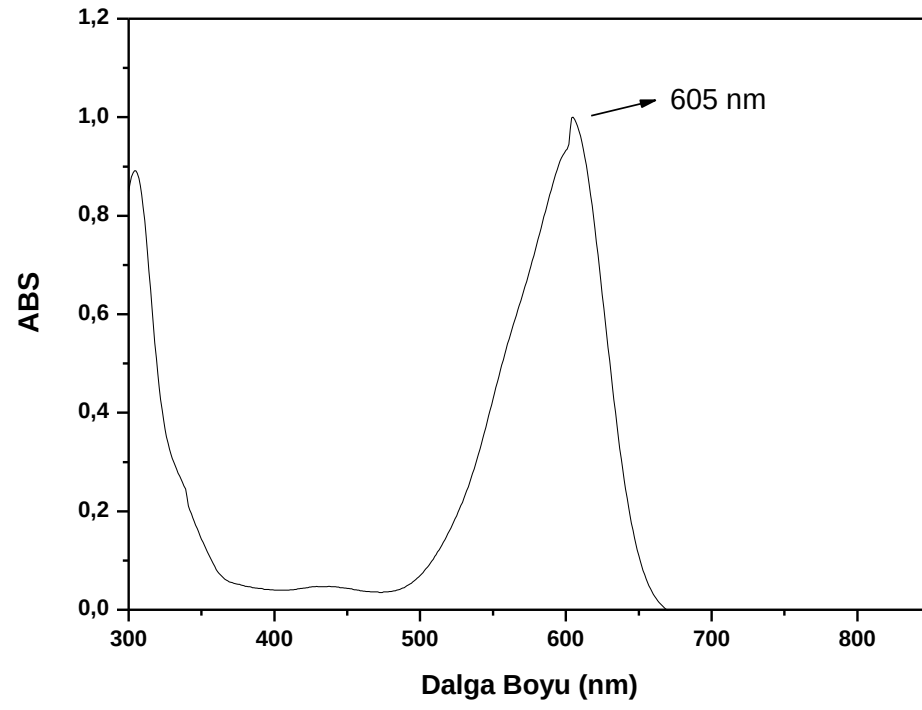
EK 1 IR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin IR spektrumu



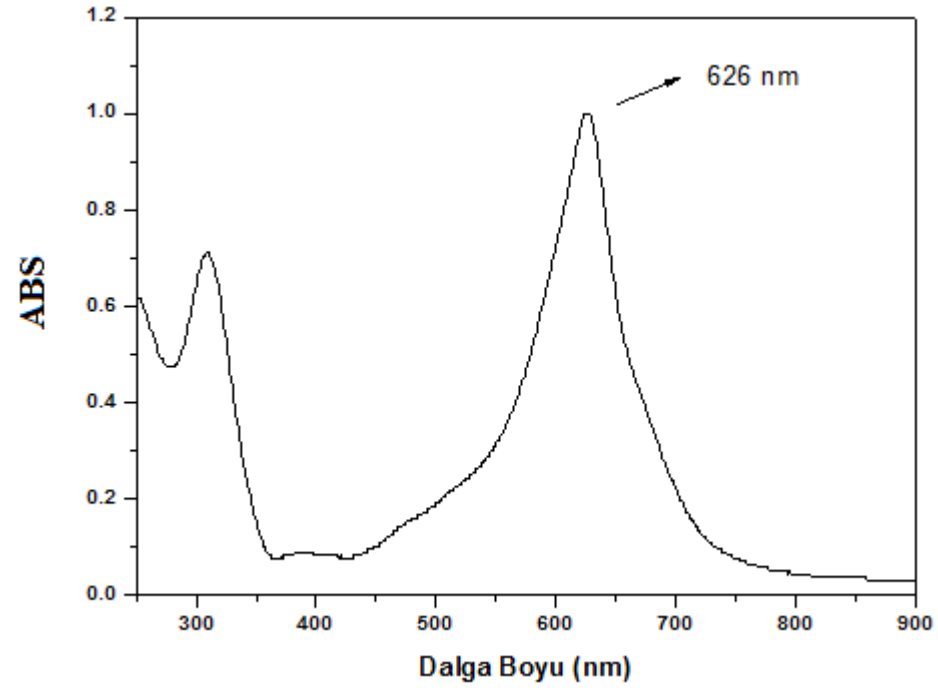
EK 2 UV SPEKTRUMLARI

Bileşik (1)'in UV spektrumu



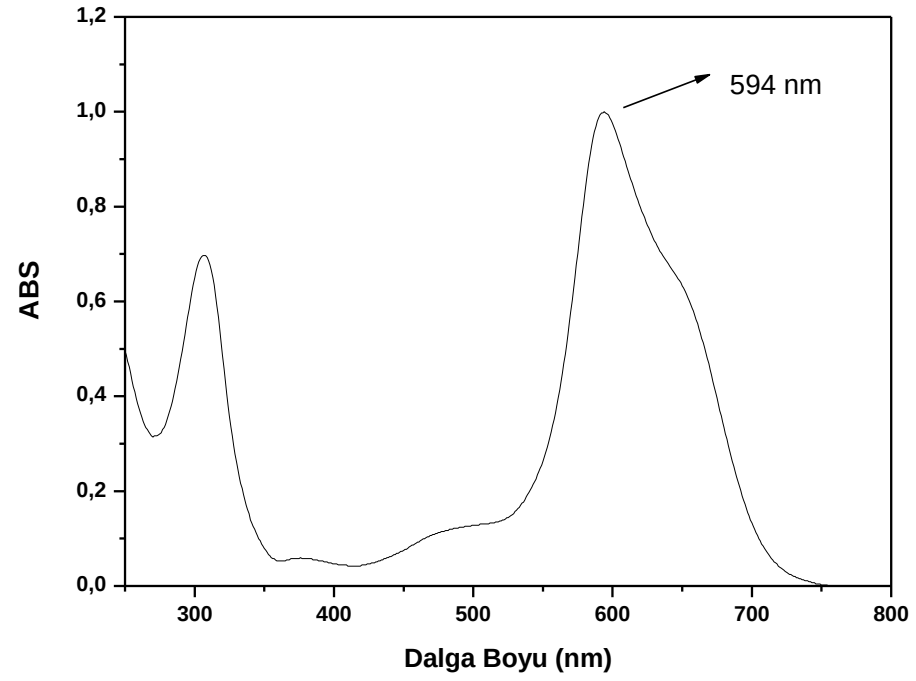
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1a**)'nın UV spektrumu



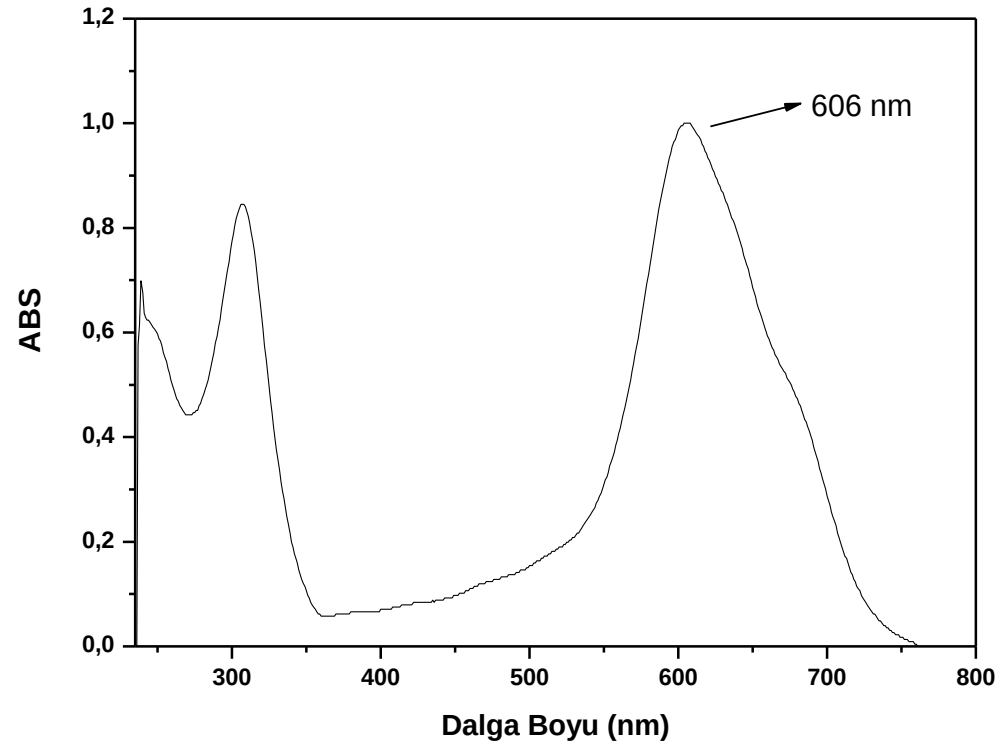
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1b**)'nin UV spektrumu



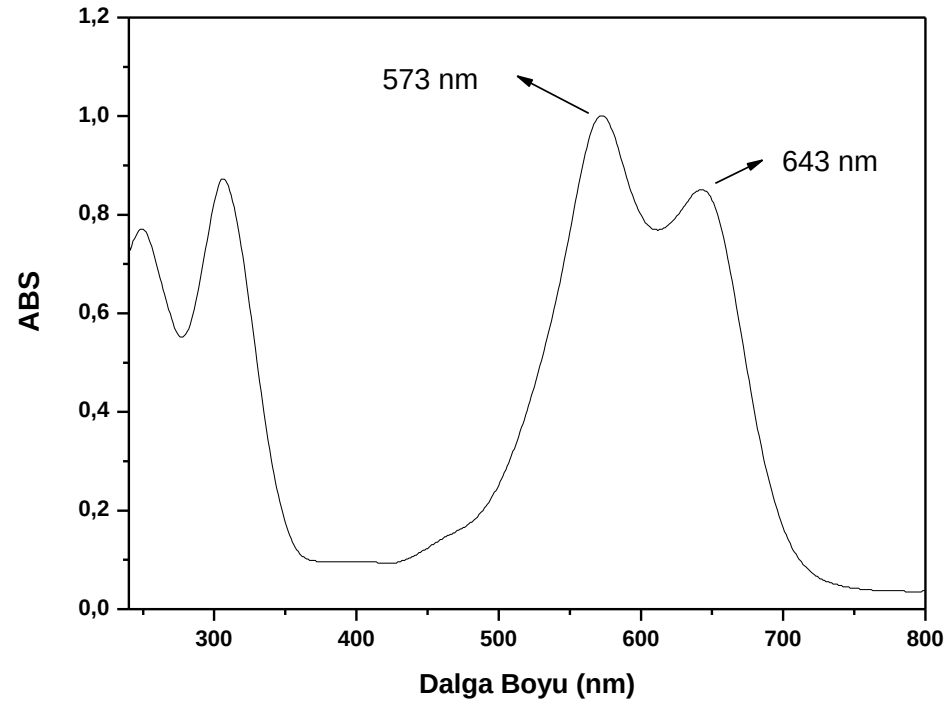
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (1c)'nin UV spektrumu



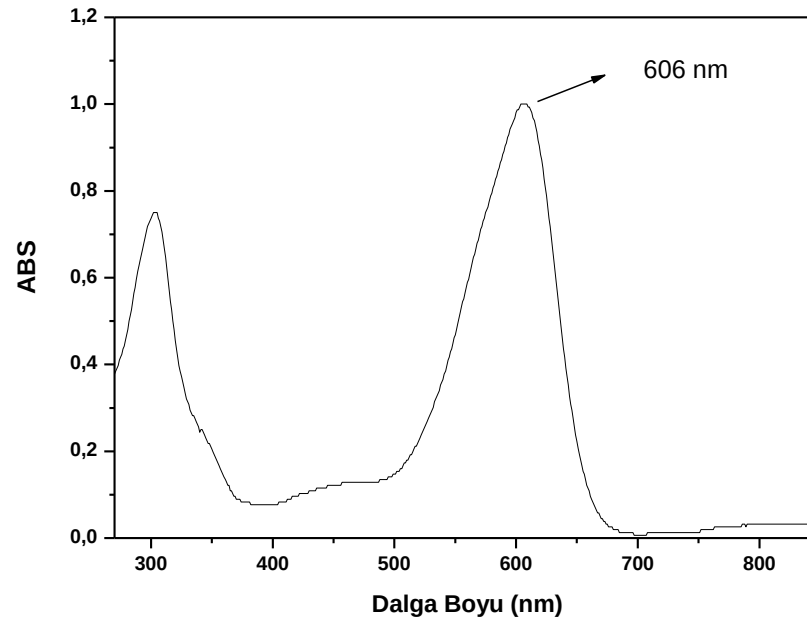
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1d**)'nin UV spektrumu



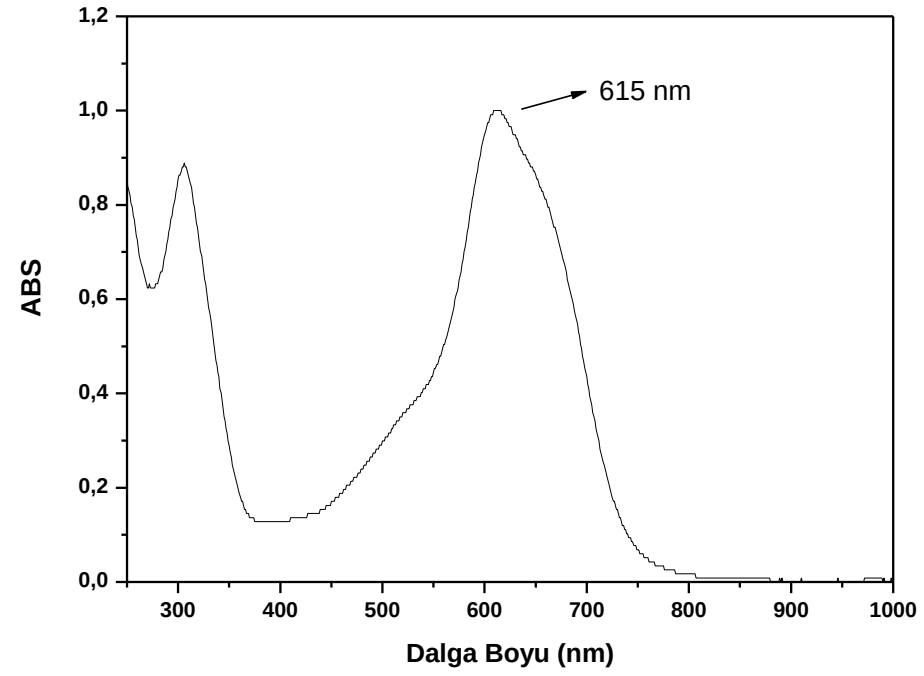
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2)'nin UV spektrumu



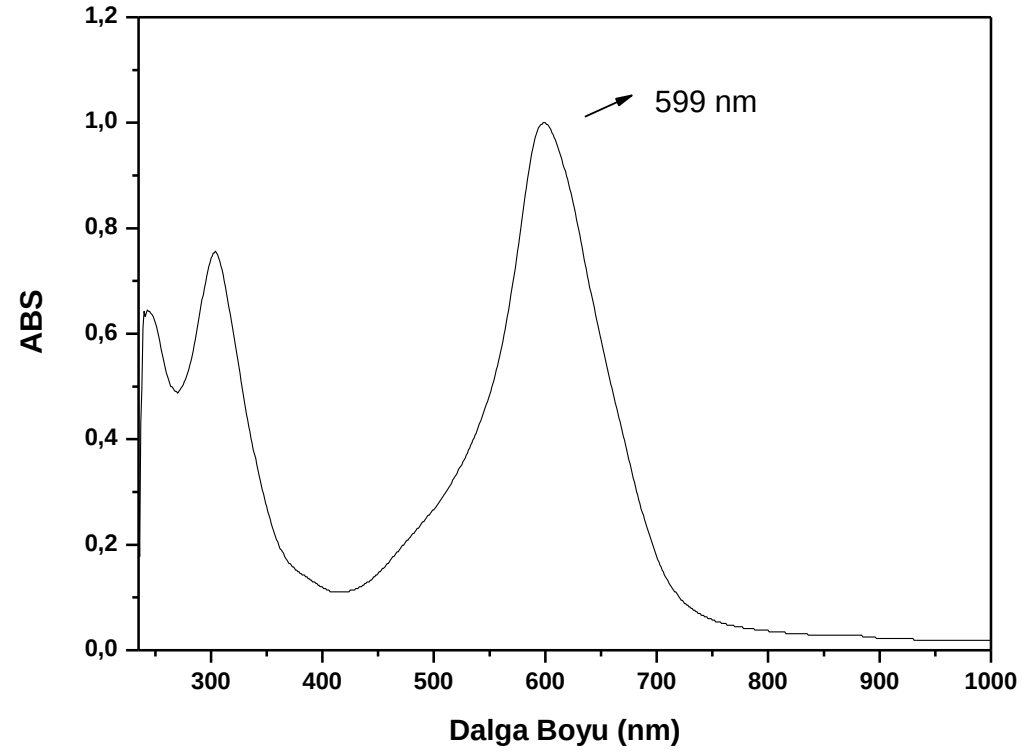
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2a)'nın UV spektrumu



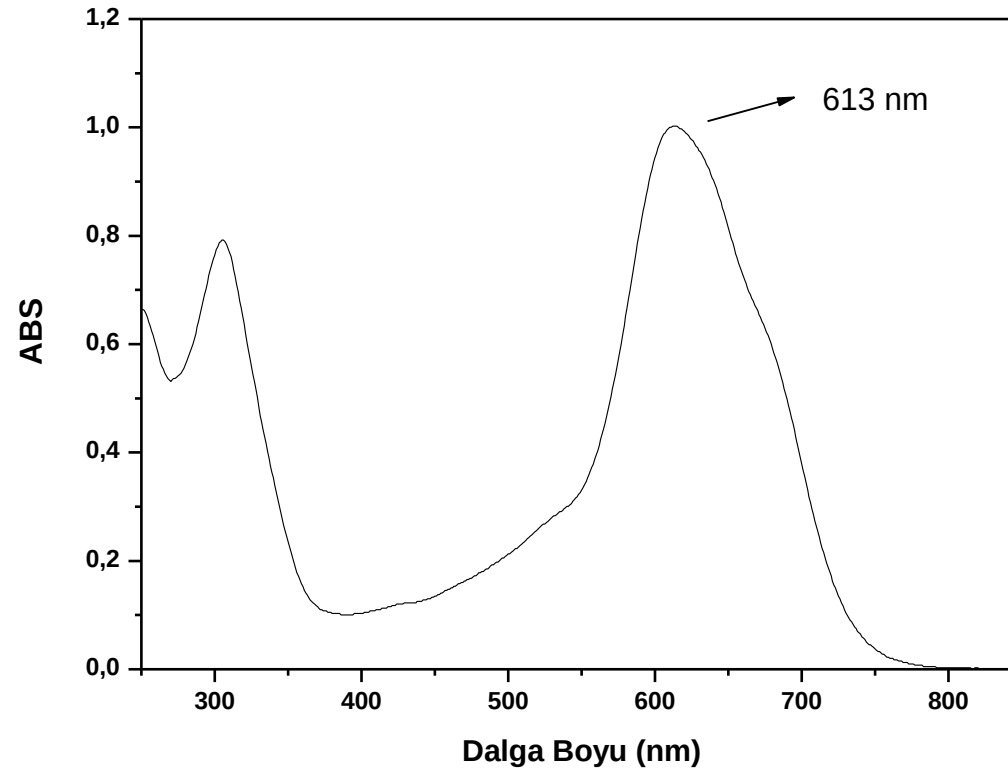
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**2b**)'nin UV spektrumu



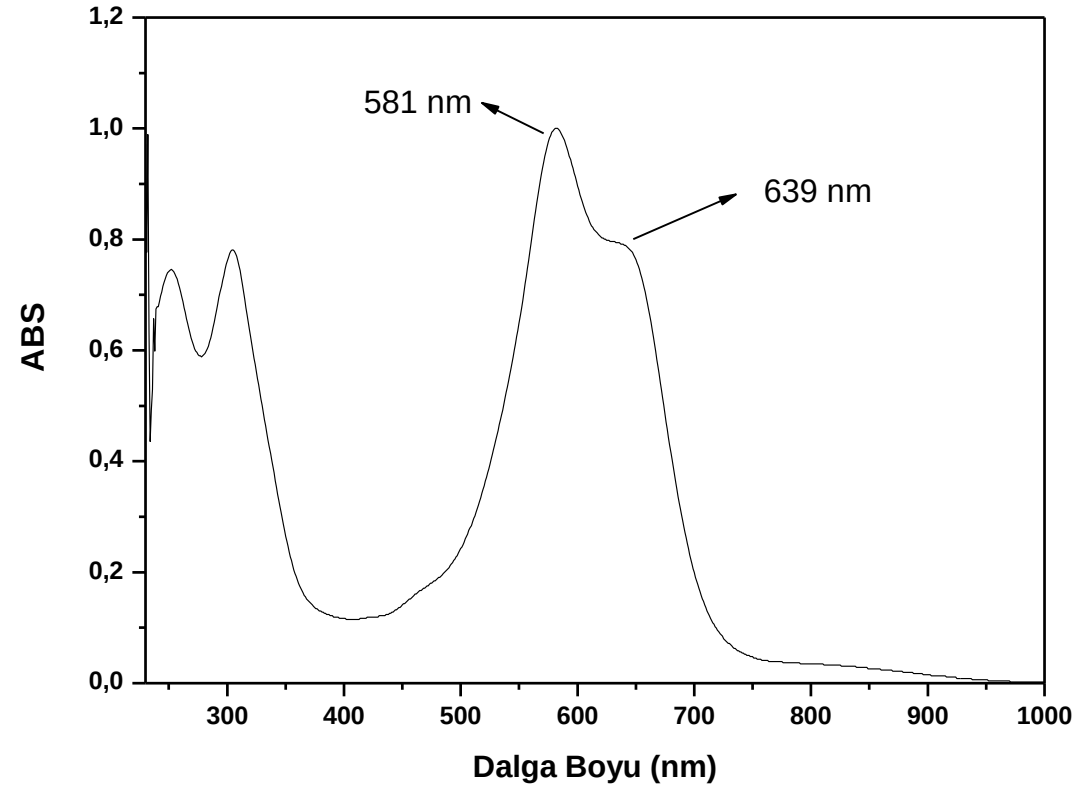
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2c)'nin UV spektrumu



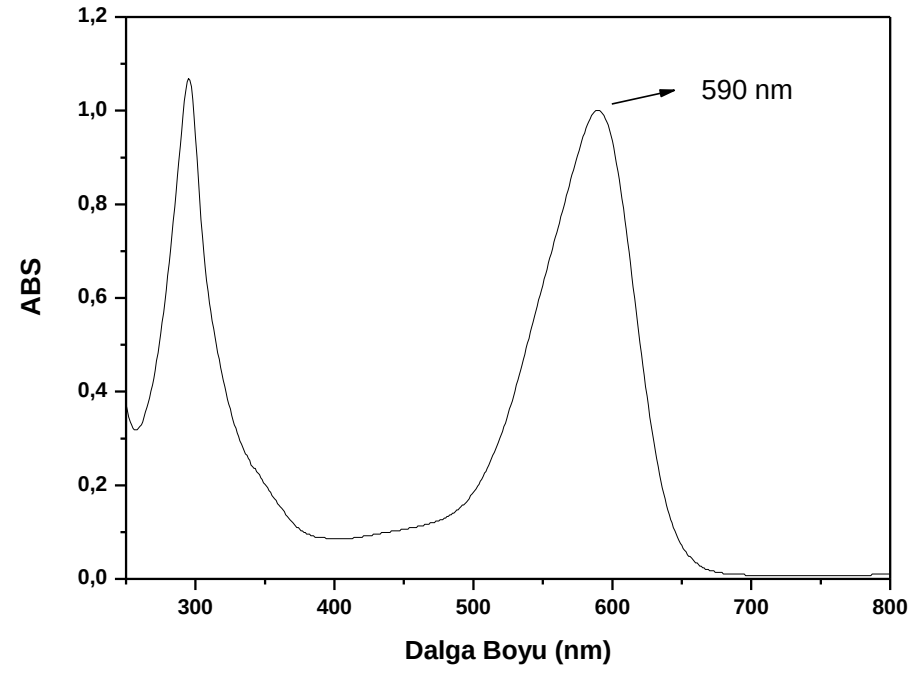
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**2d**)'nin UV spektrumu



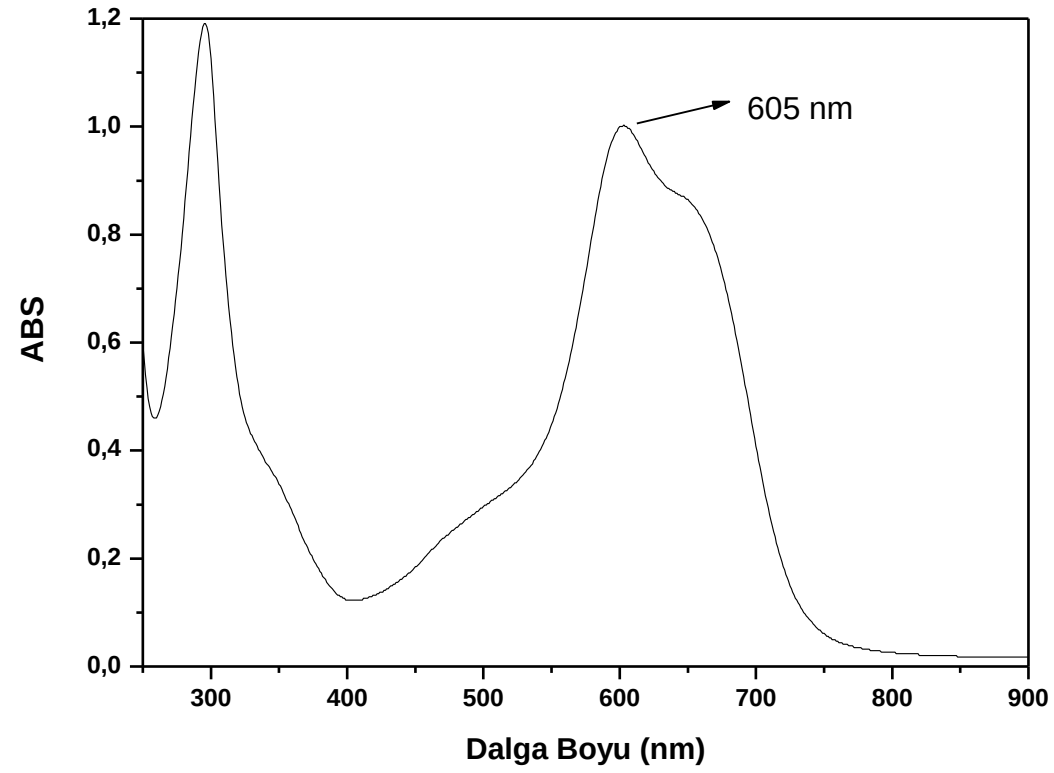
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3)'ün UV spektrumu



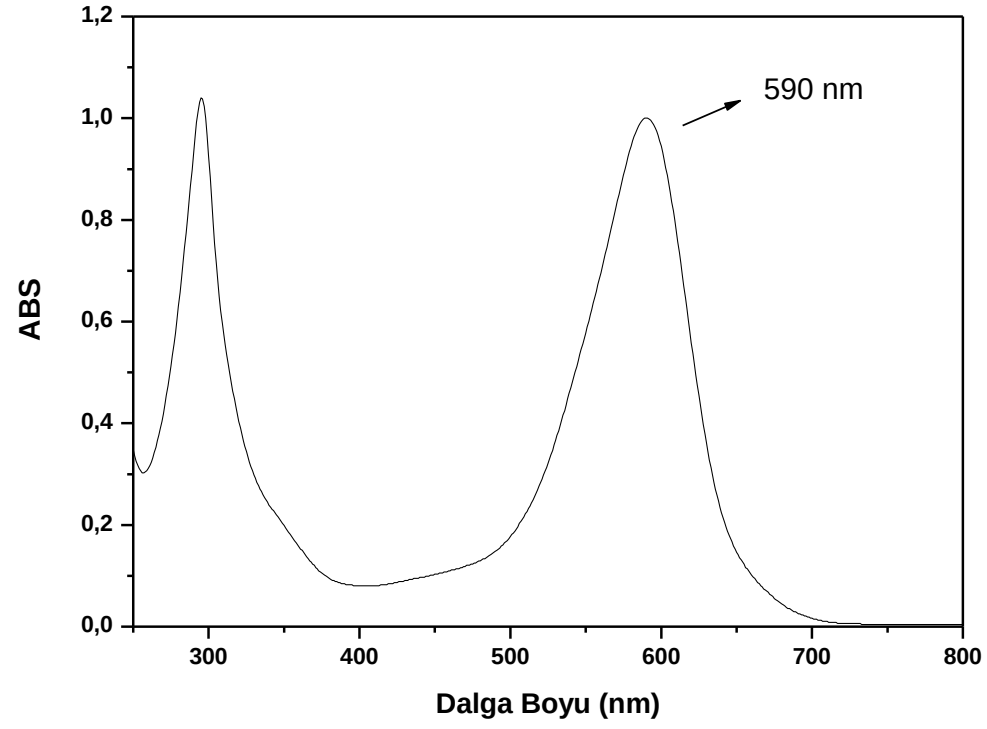
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3a)'nın UV spektrumu



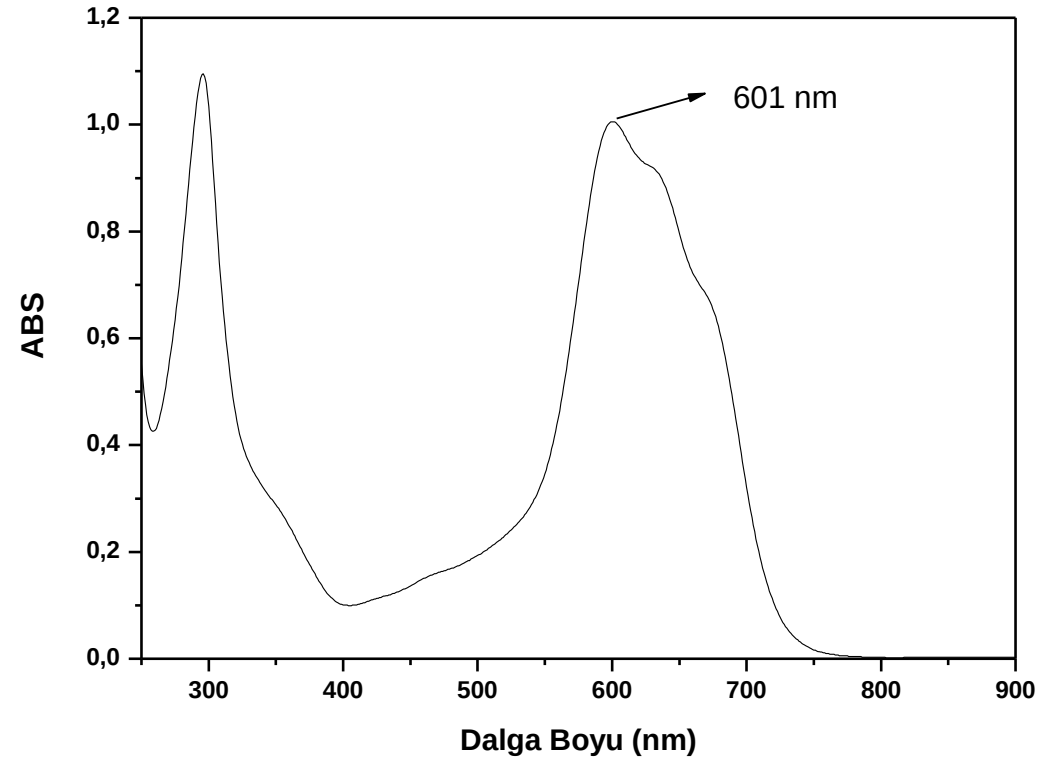
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**3b**)'nin UV spektrumu



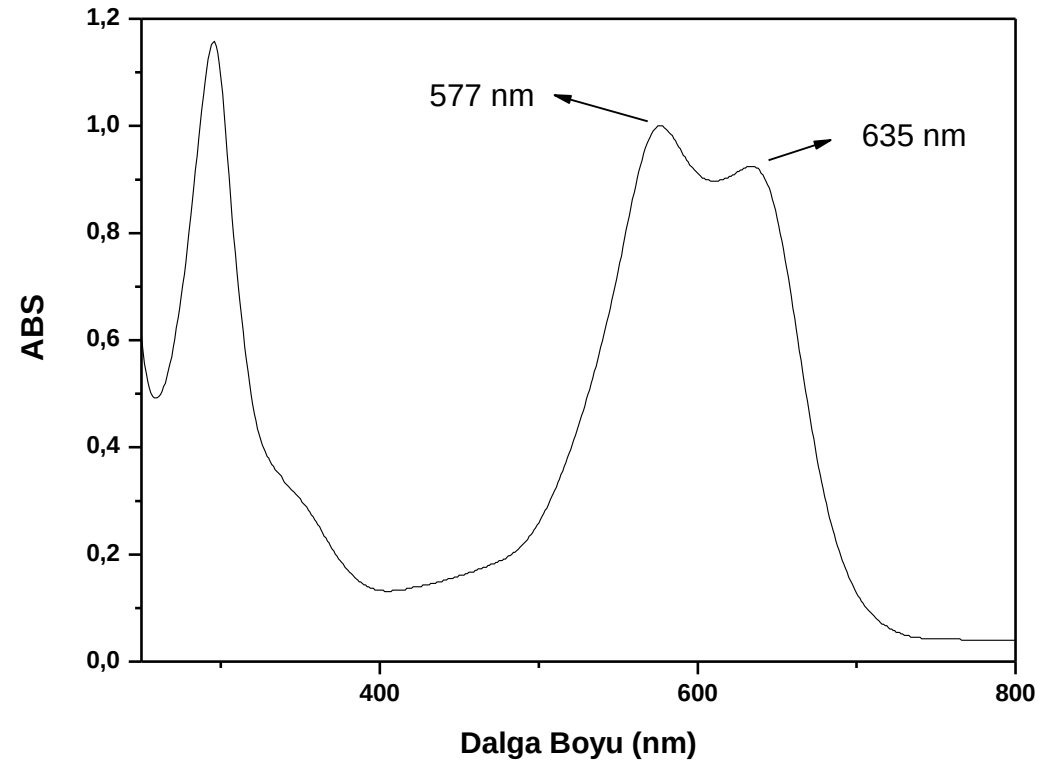
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3c)'nin UV spektrumu



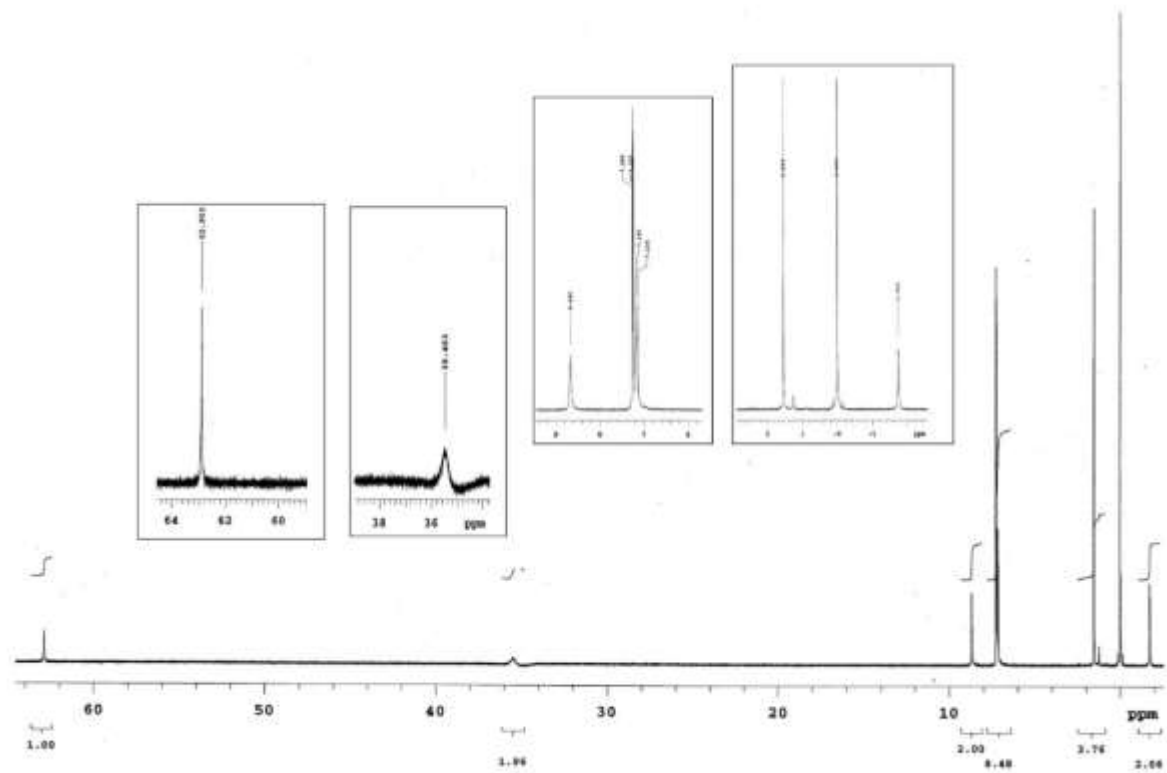
EK 2 UV SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin UV spektrumu



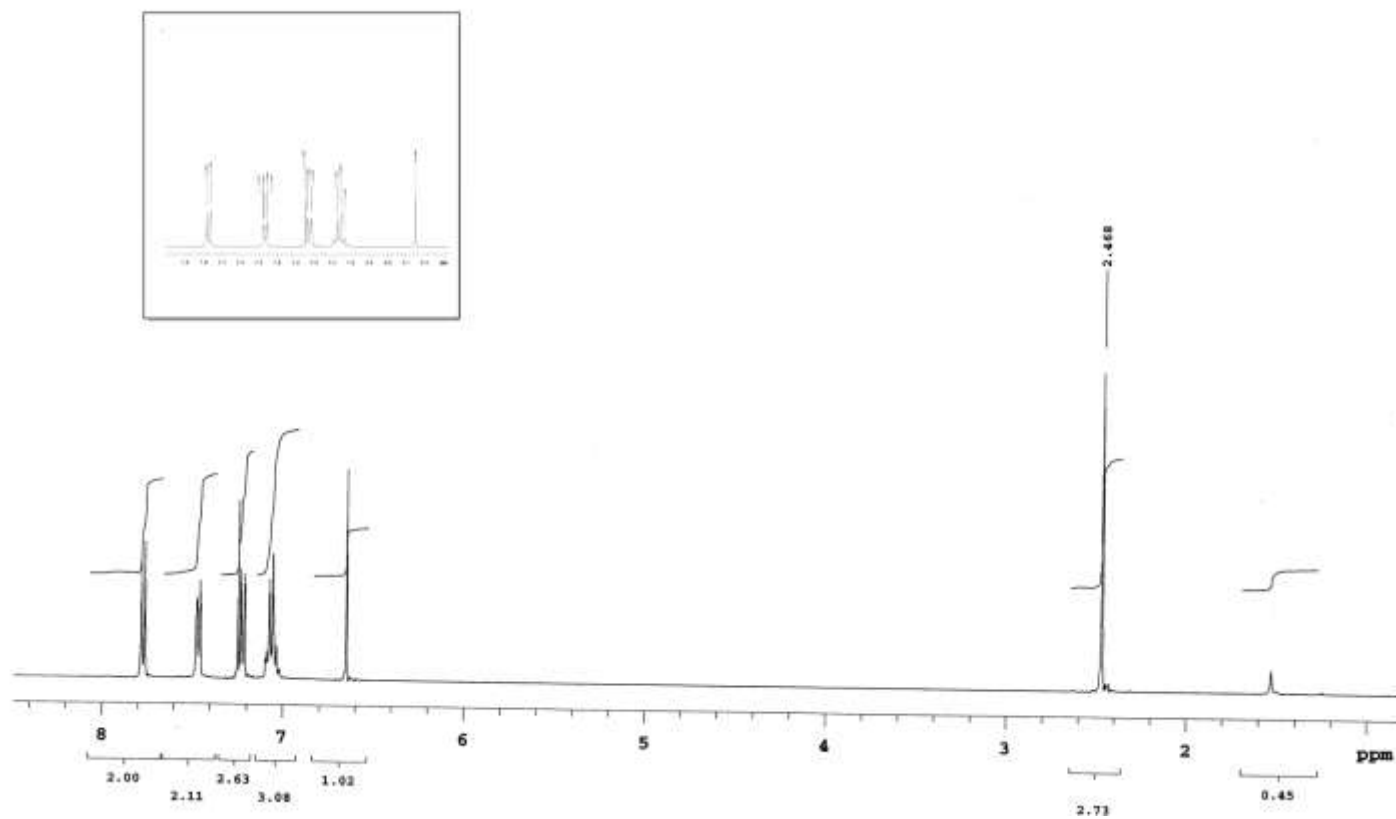
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (**1a**)'nın ^1H -NMR spektrumu



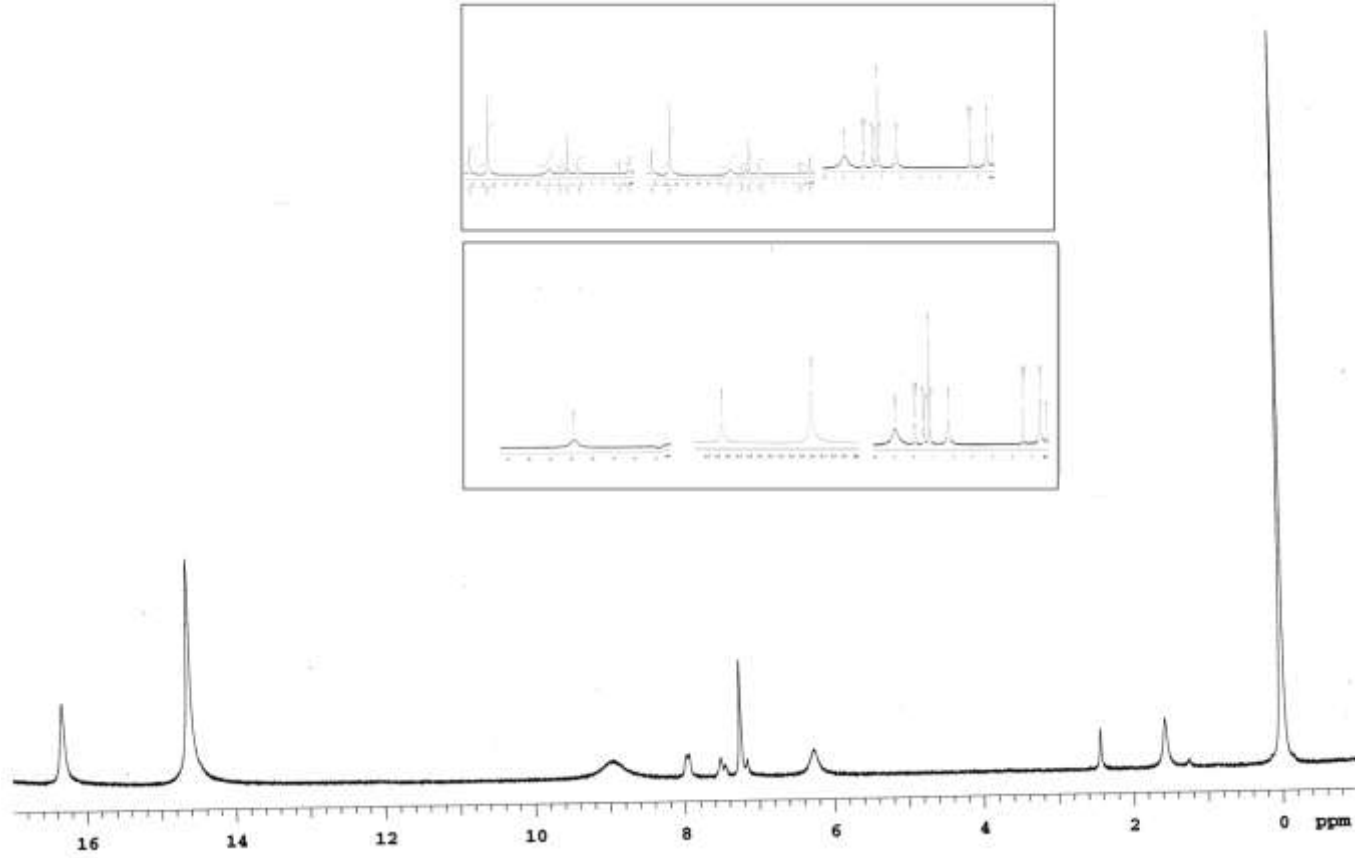
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1b**)'nin ^1H -NMR spektrumu



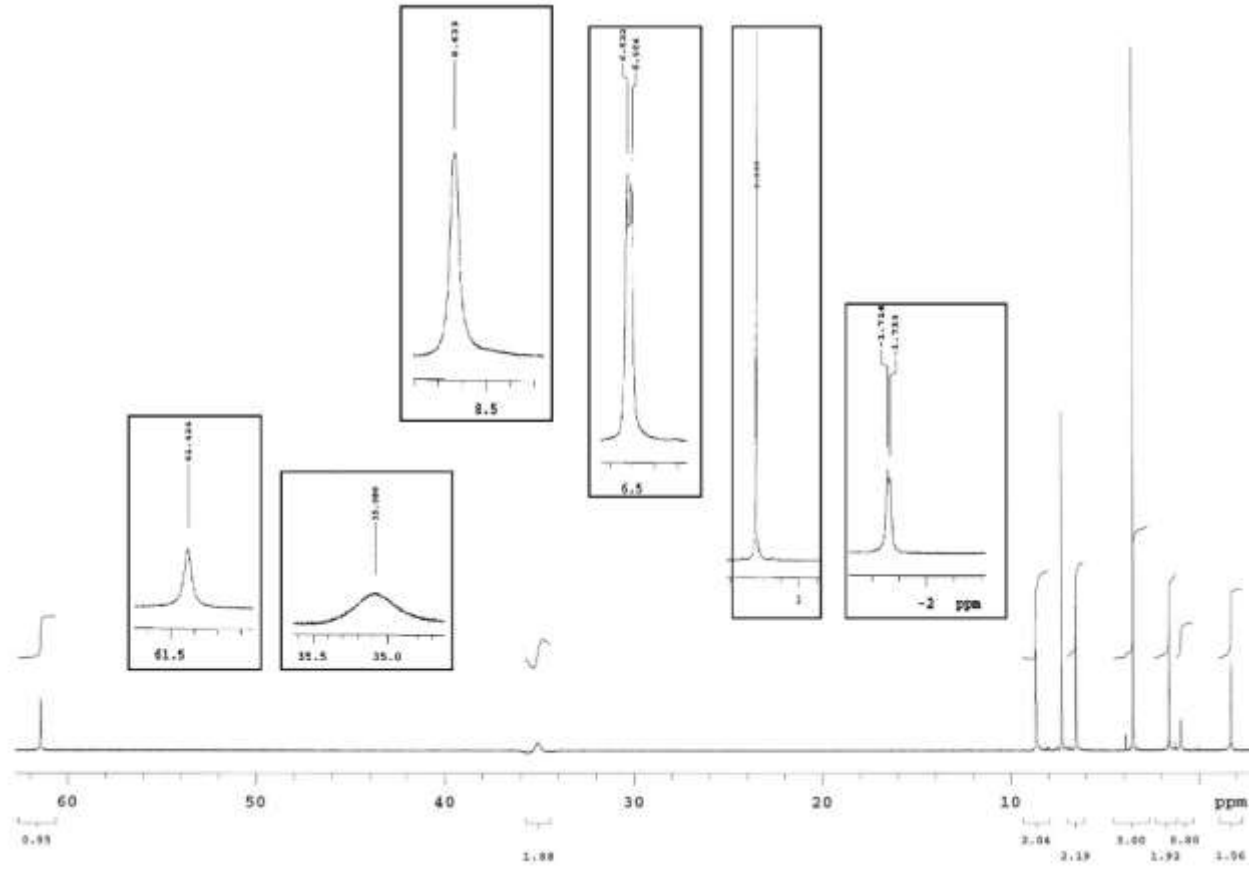
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1c**)'nin ^1H -NMR spektrumu



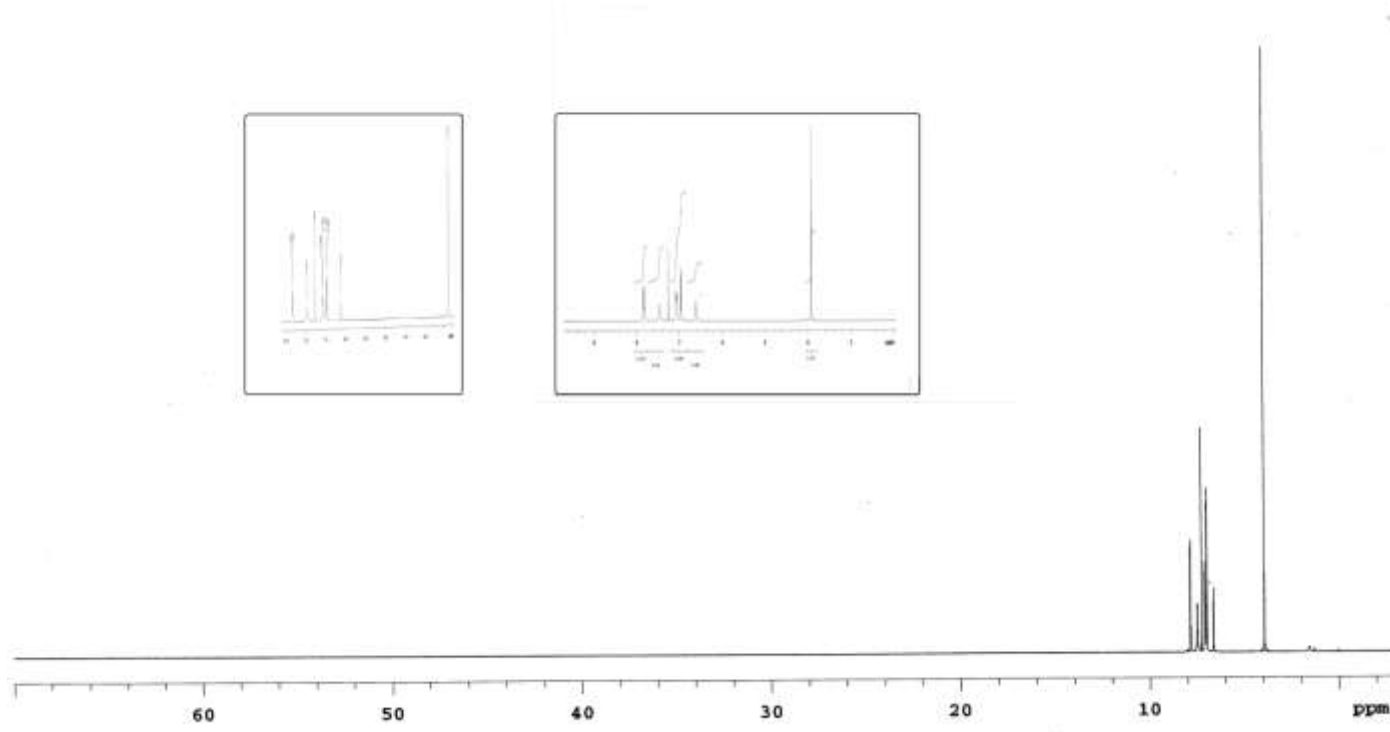
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2a)'nin ^1H -NMR spektrumu



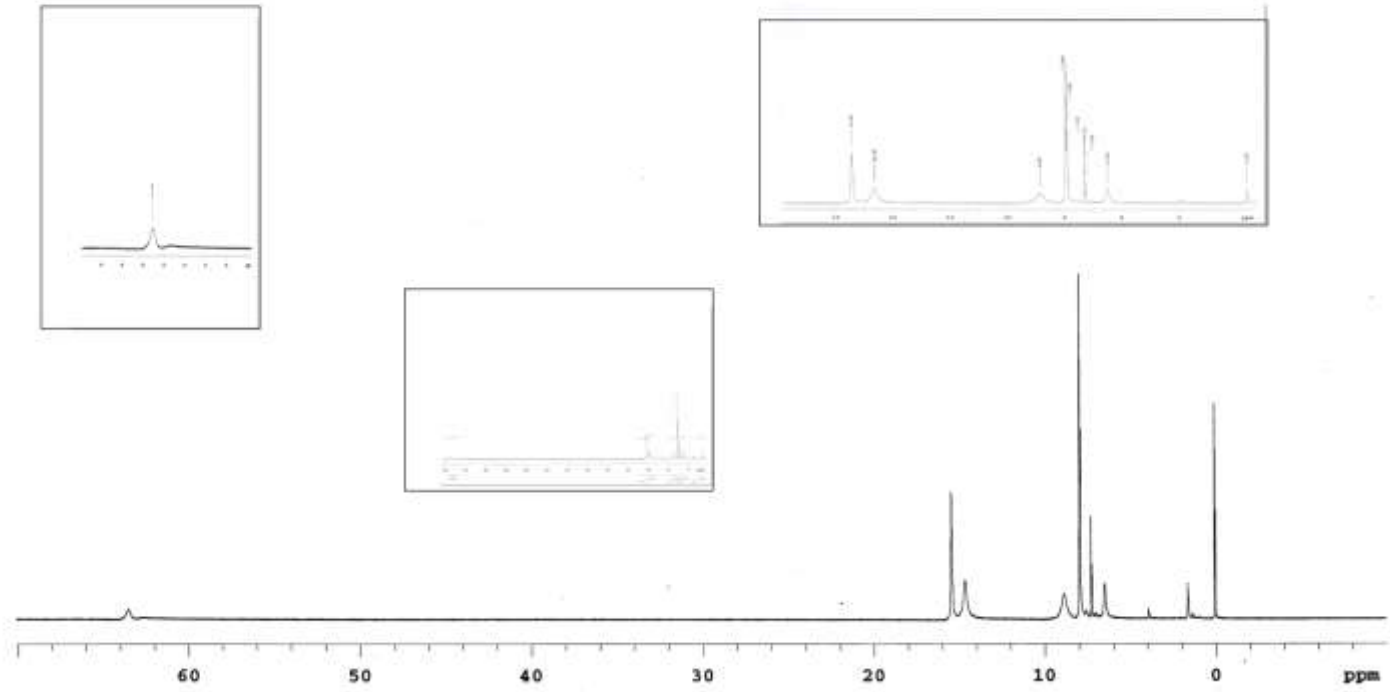
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**2b**)'nin ^1H -NMR spektrumu



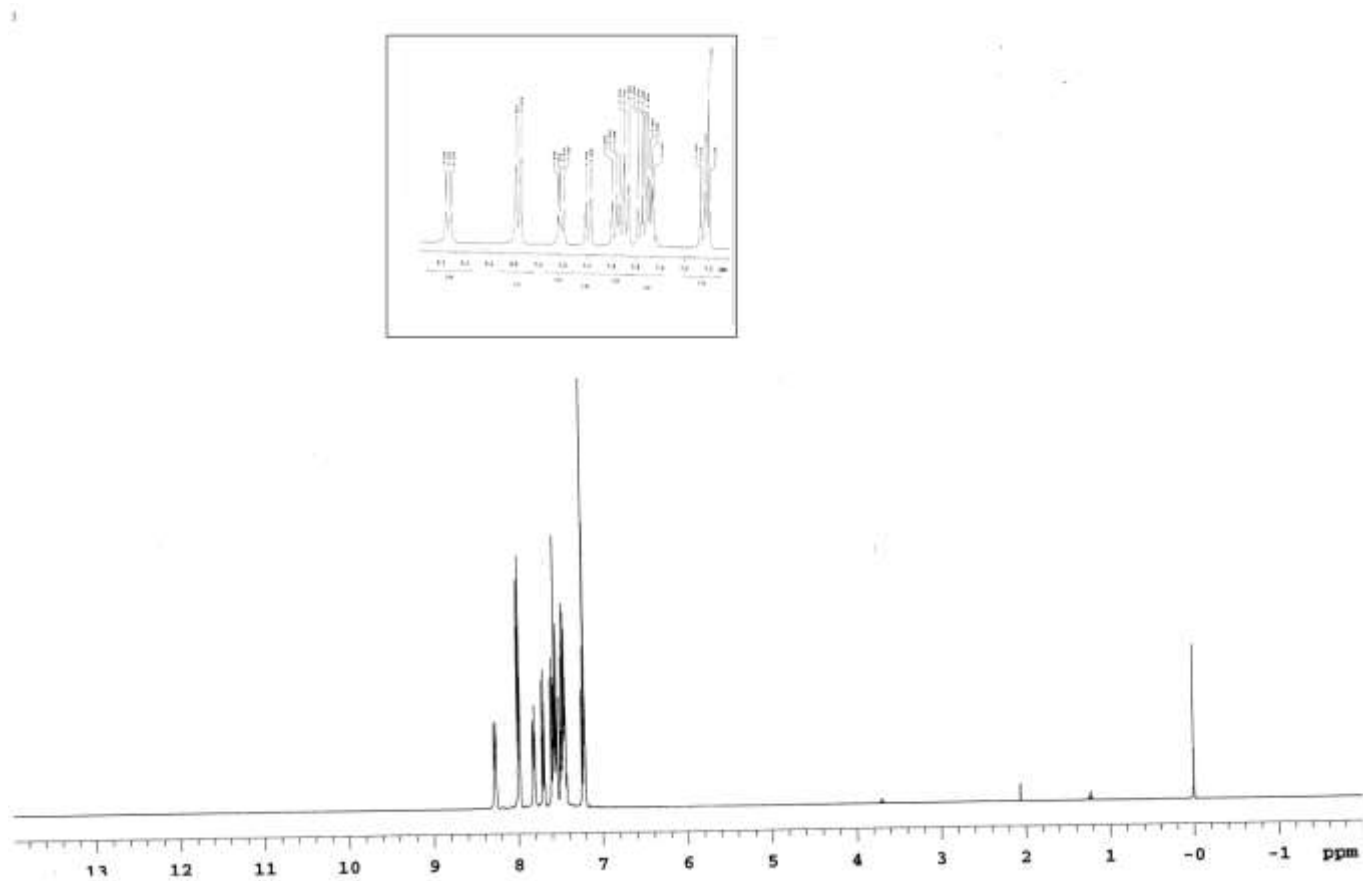
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2b)'nin ^1H -NMR spektrumu



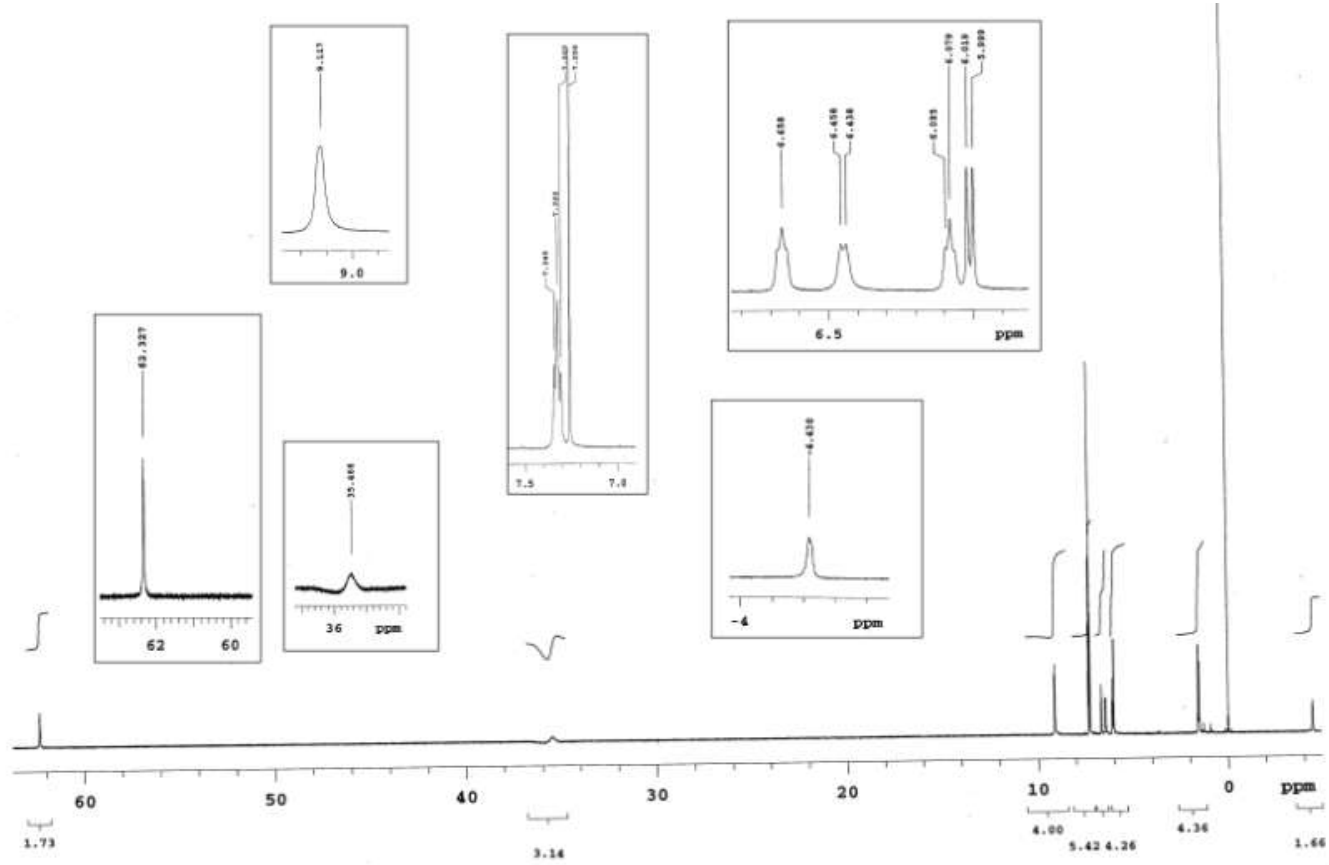
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3)'nin ^1H -NMR spektrumu



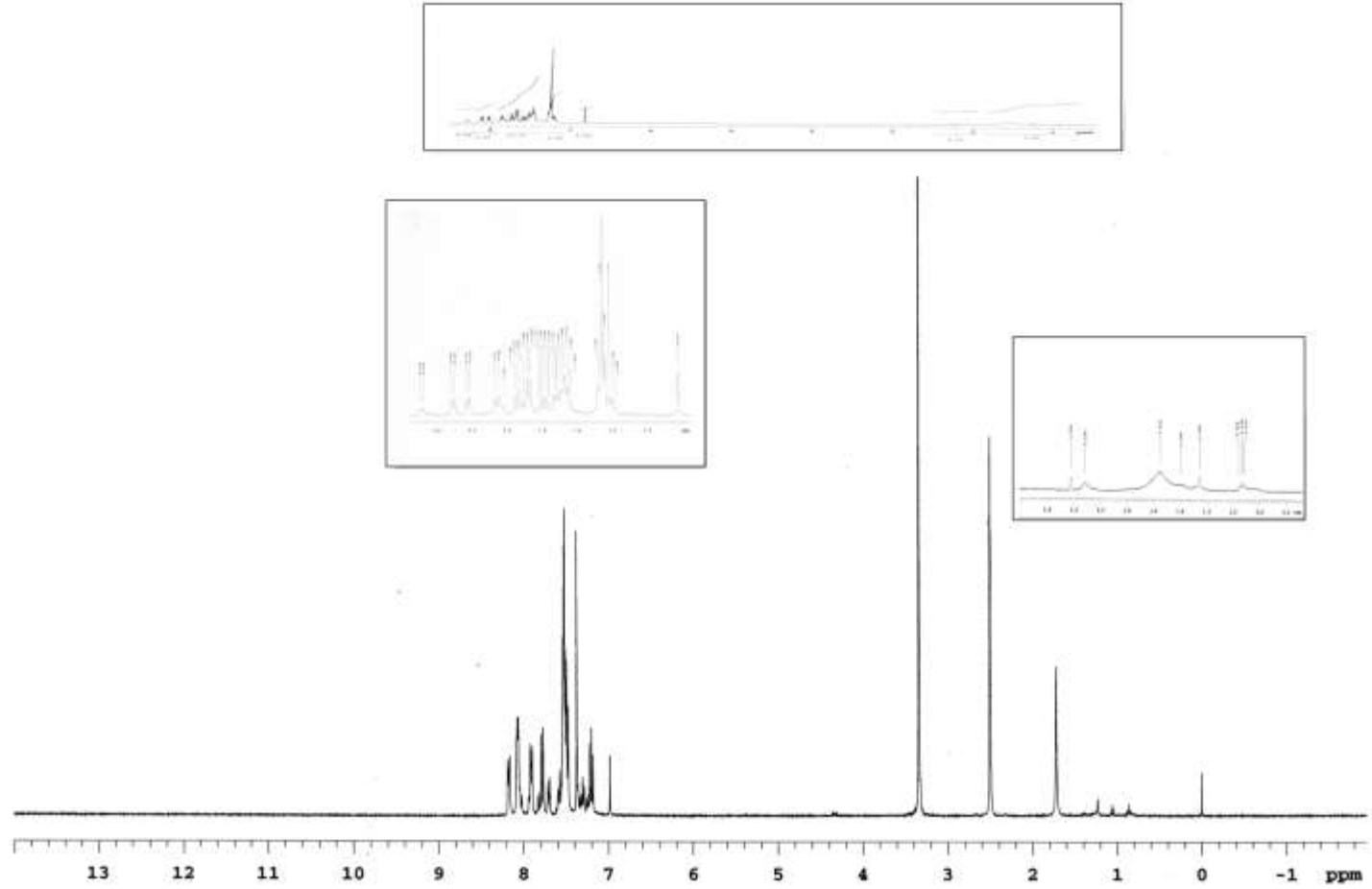
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3a)'nin ^1H -NMR spektrumu



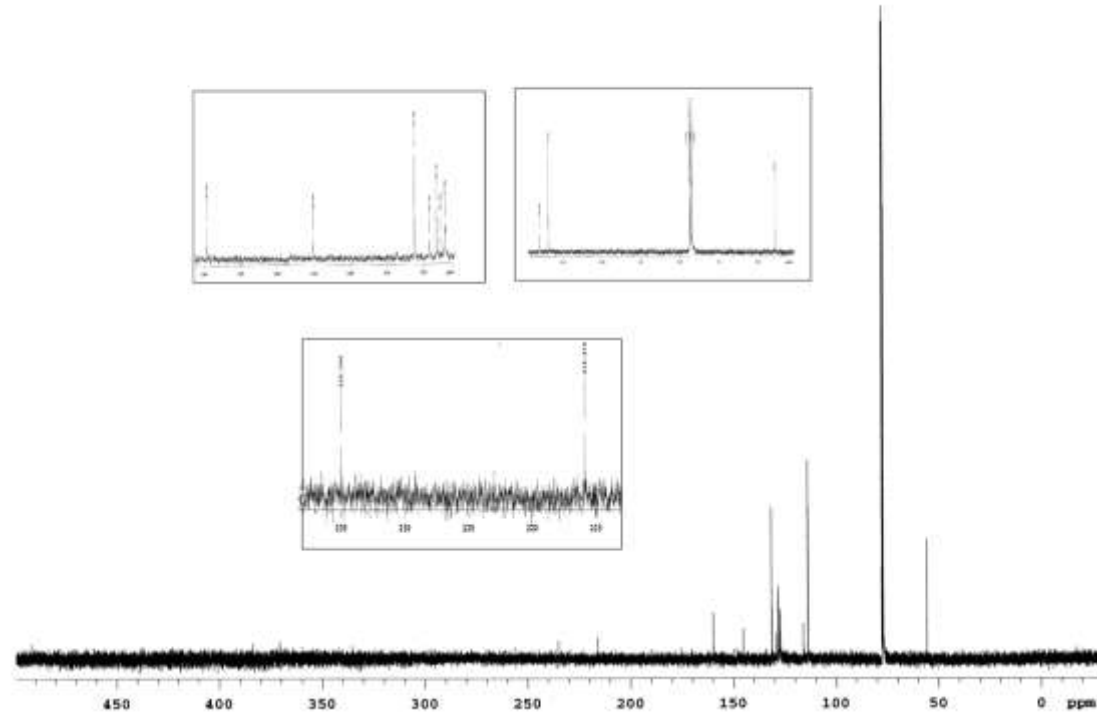
EK 3 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**3b**)'nin ^1H -NMR spektrumu



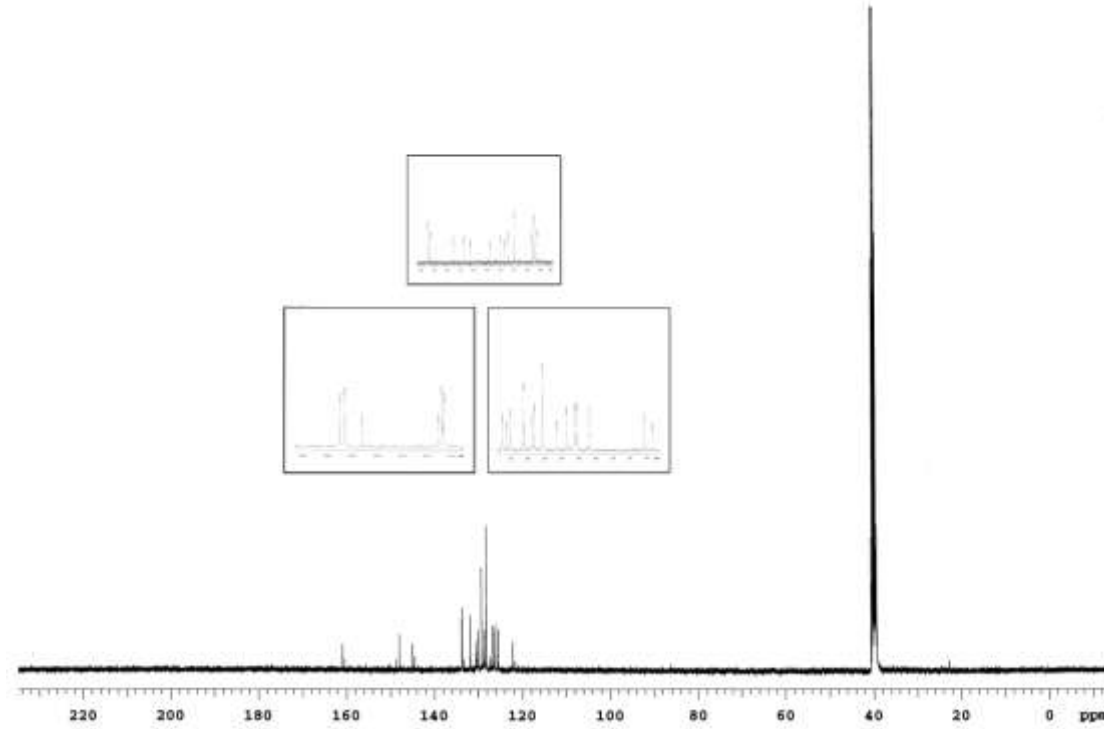
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (**2b**)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



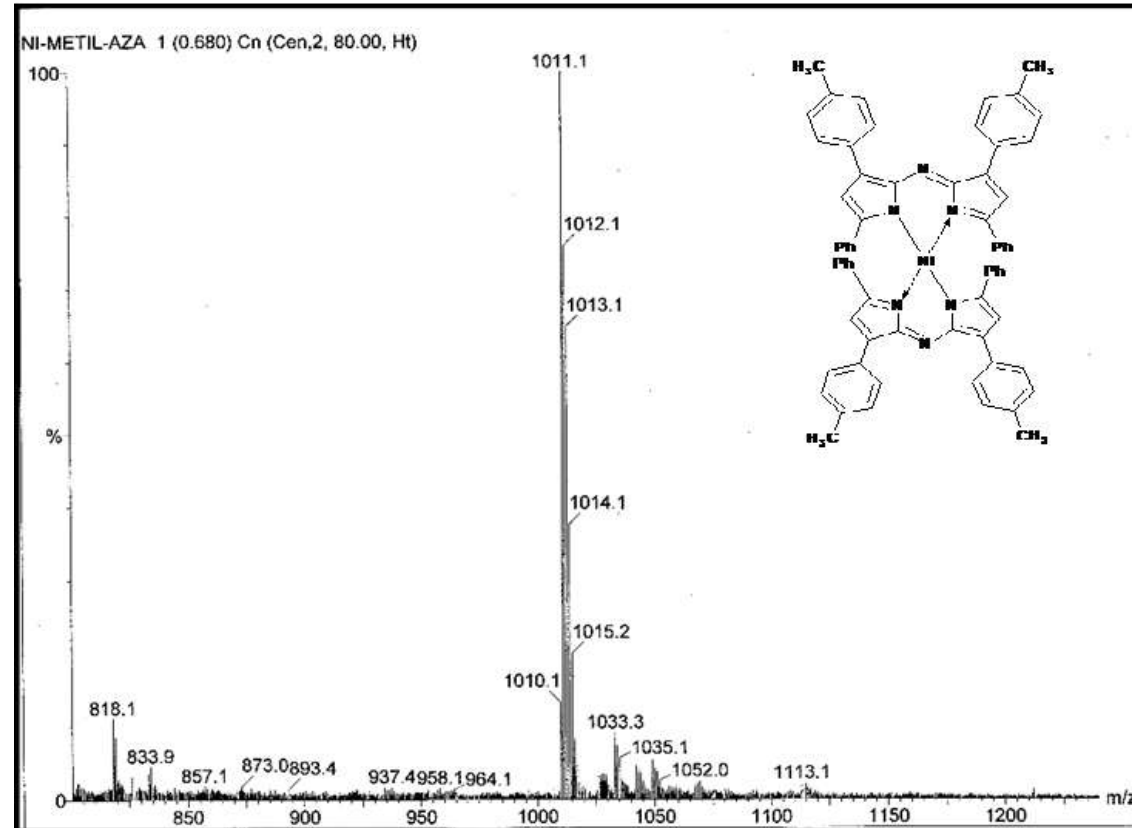
EK 4 ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI

Bileşik (**3b**)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



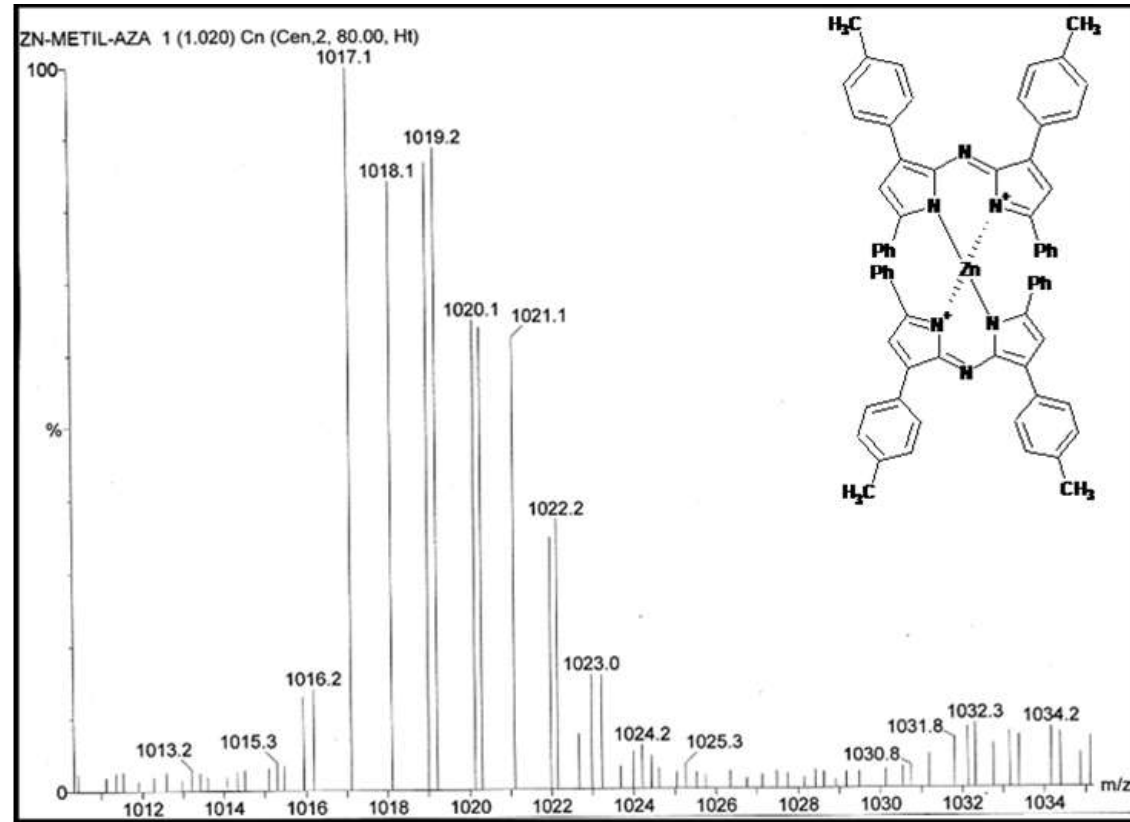
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (1a)'nin Kütle spektrumu



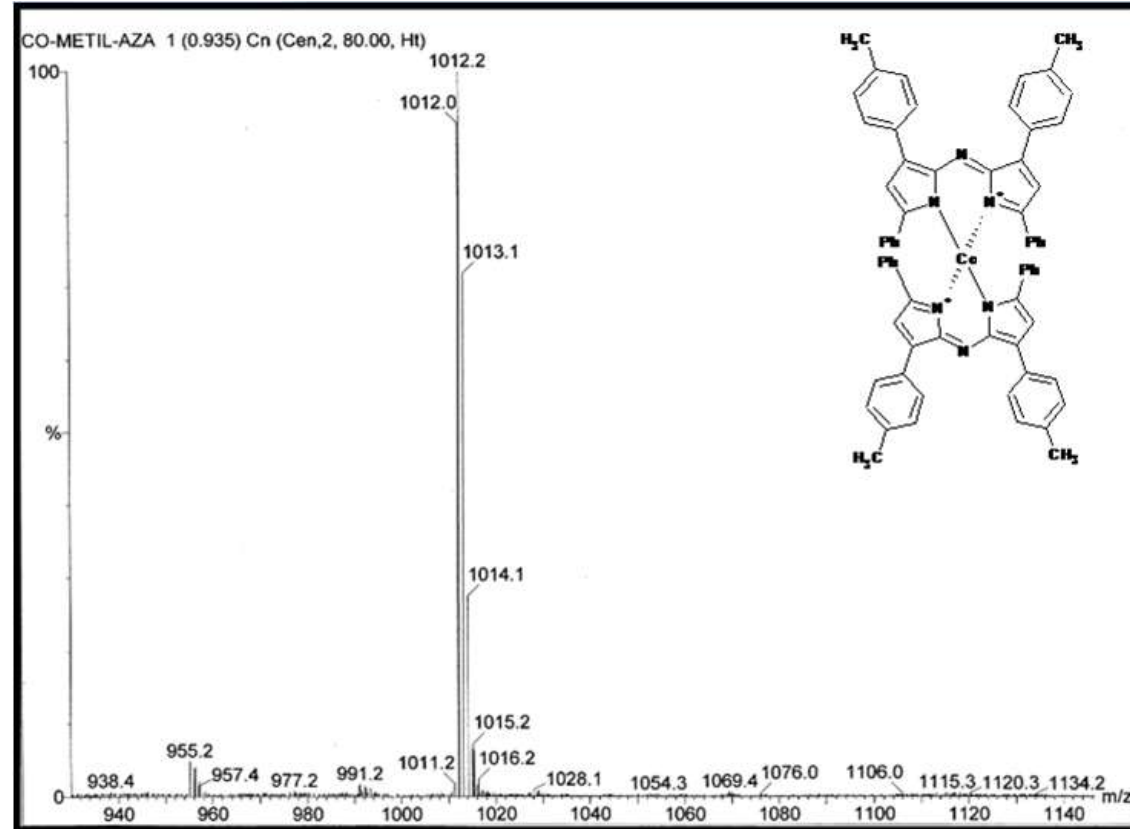
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1b**)'nin Kütle spektrumu



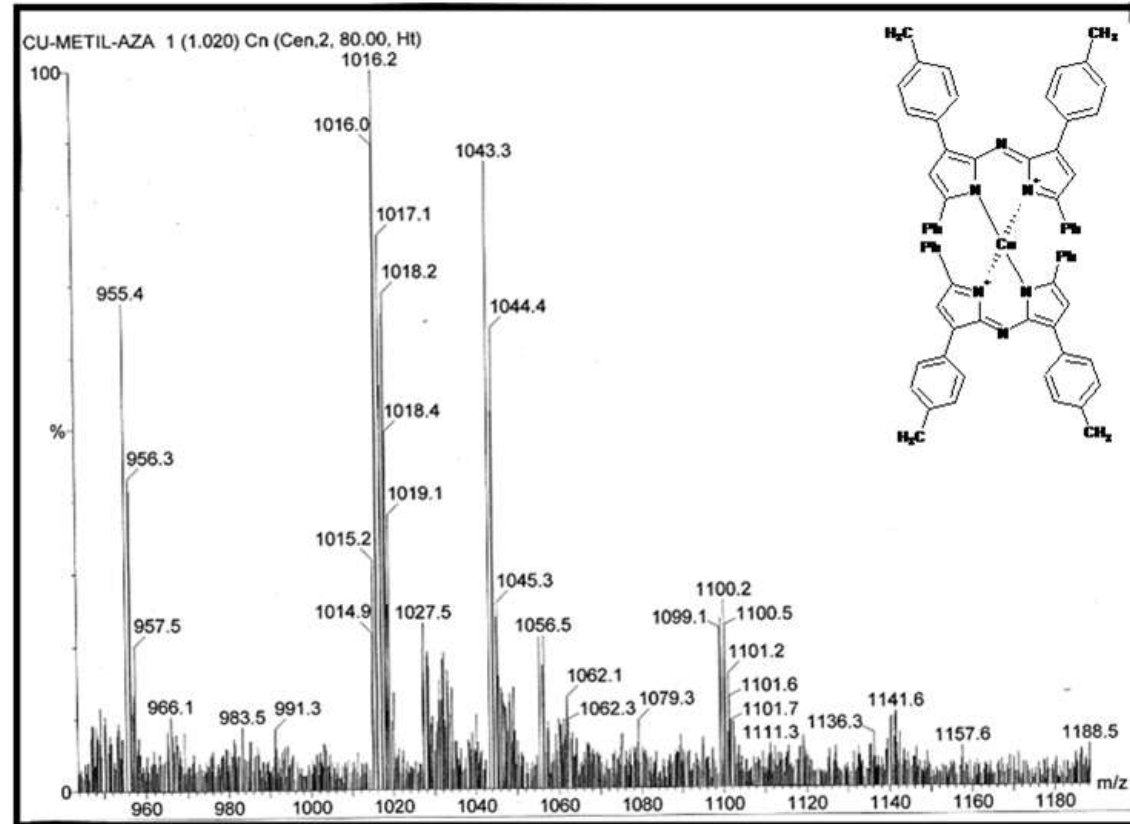
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (1c)'nin Kütle spektrumu



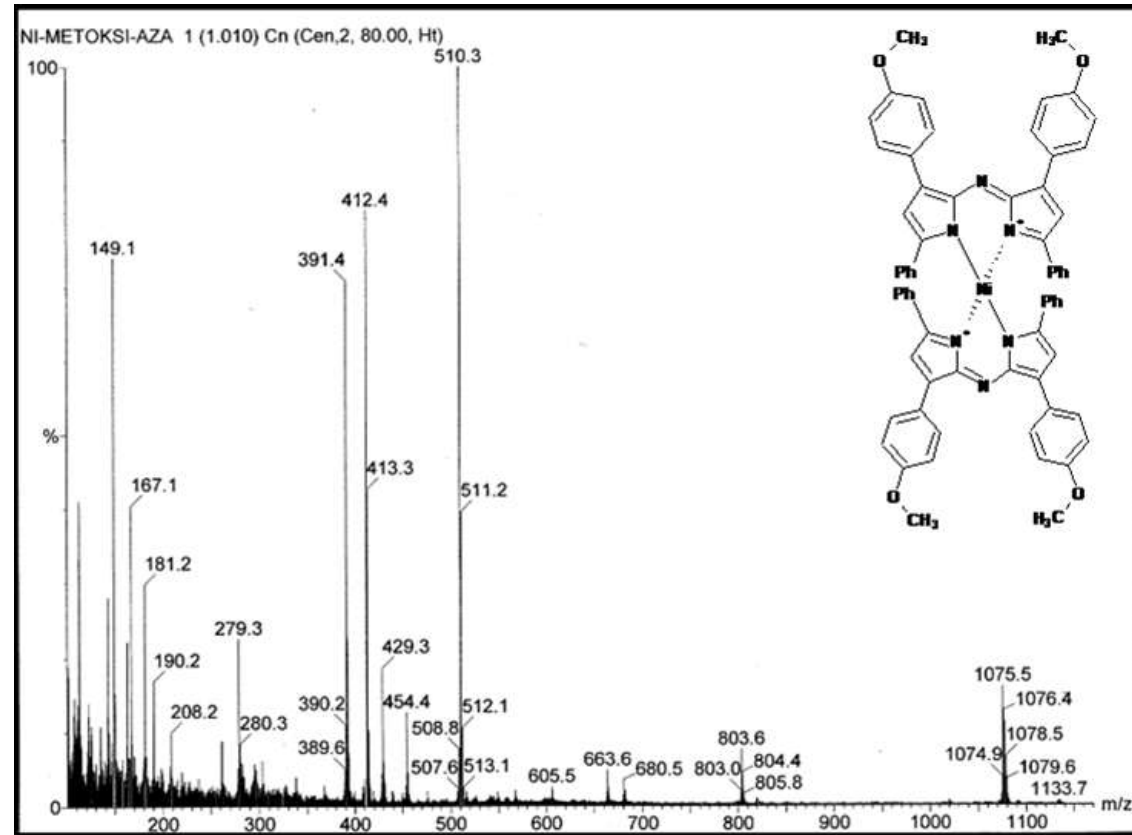
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (**1d**)'nin Kütle spektrumu



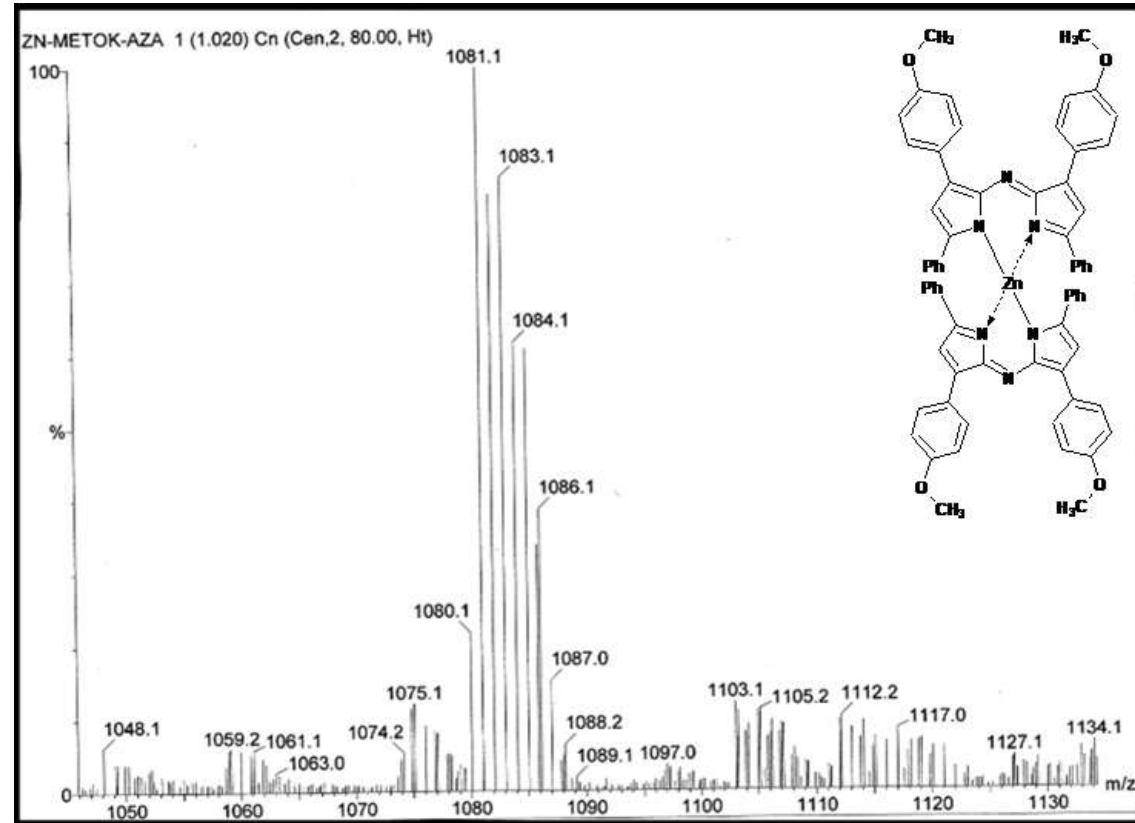
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2a)'nin Kütle spektrumu



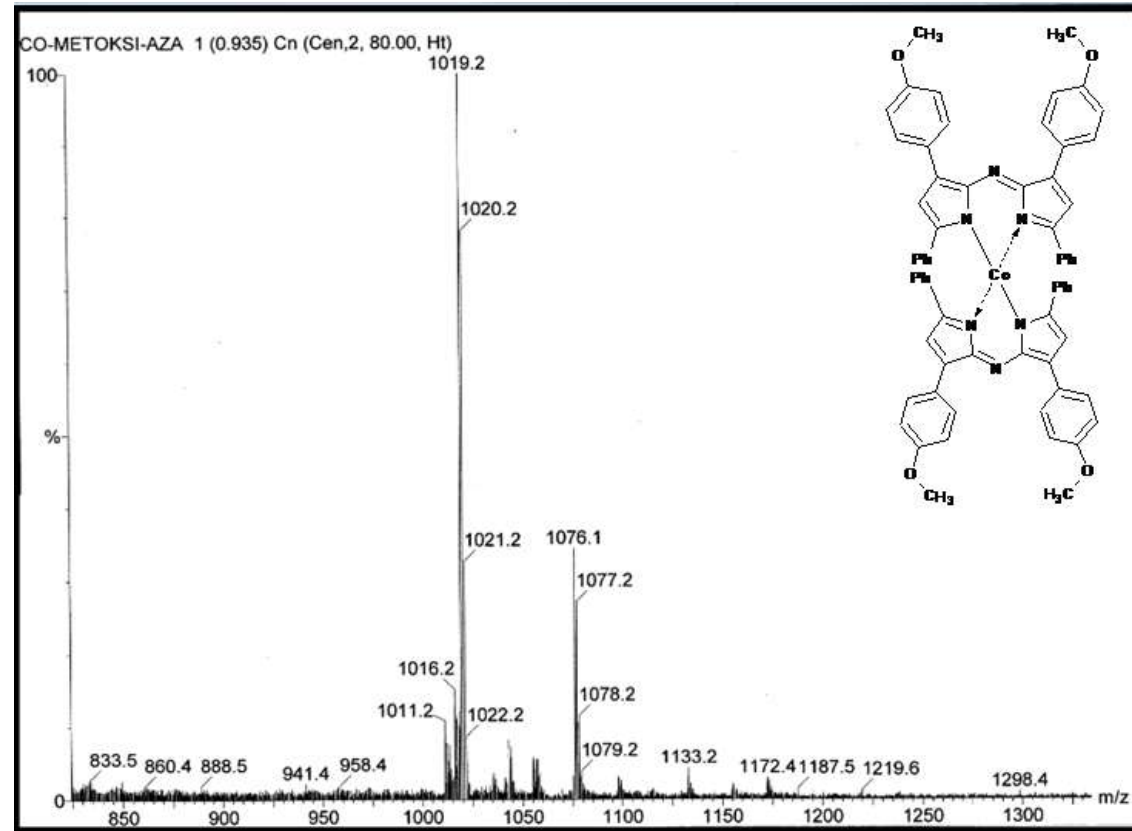
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2b)'nin Kütle spektrumu



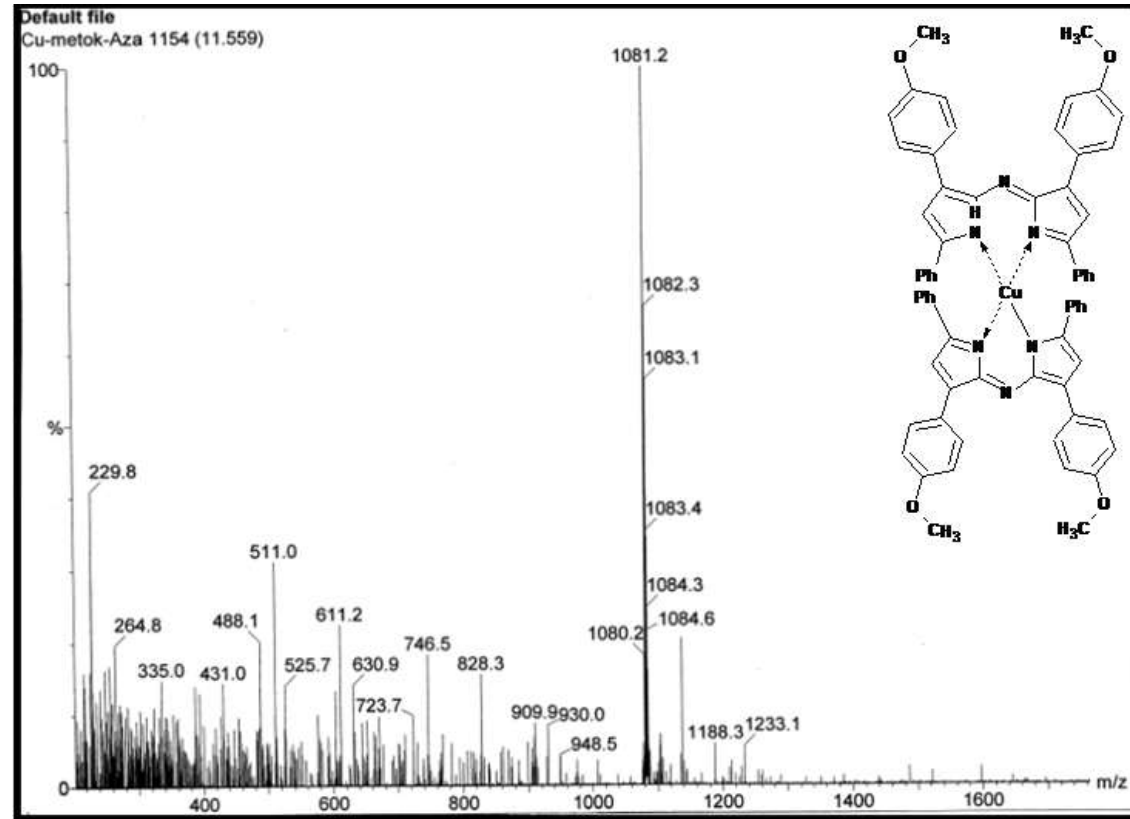
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2c)'nin Kütle spektrumu



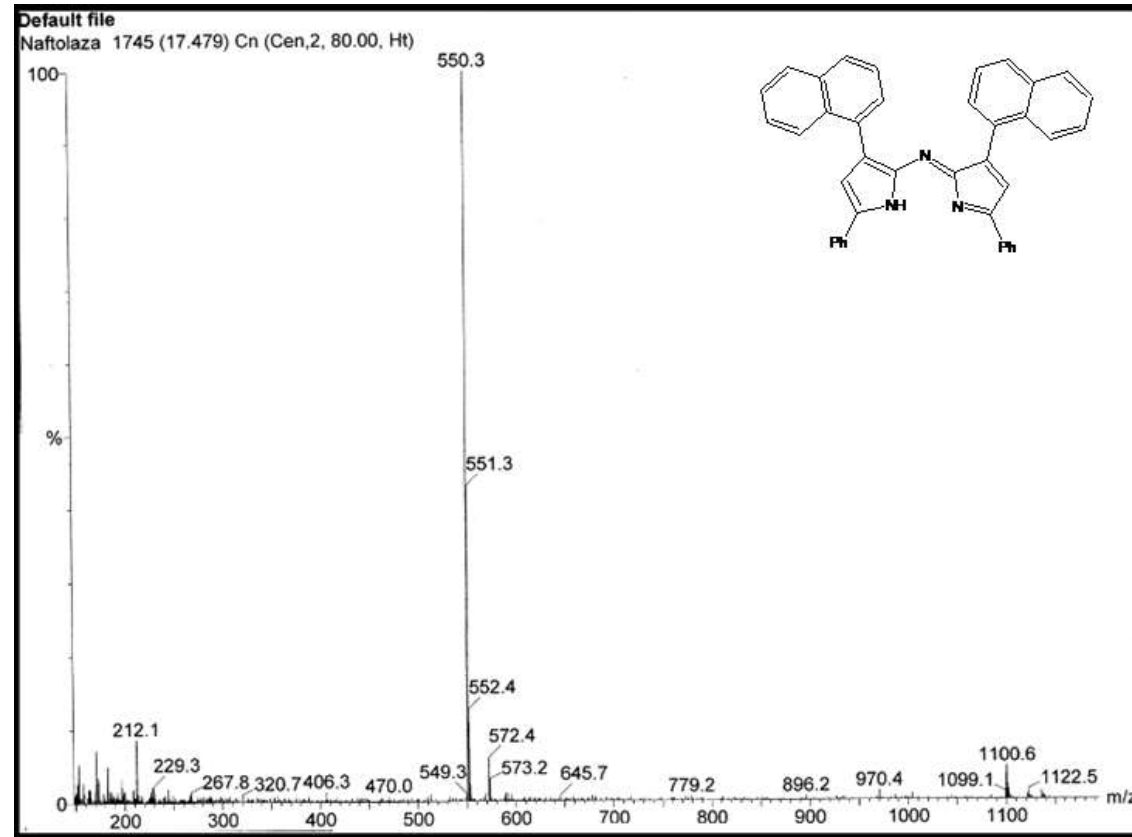
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (2d)'nin Kütle spektrumu



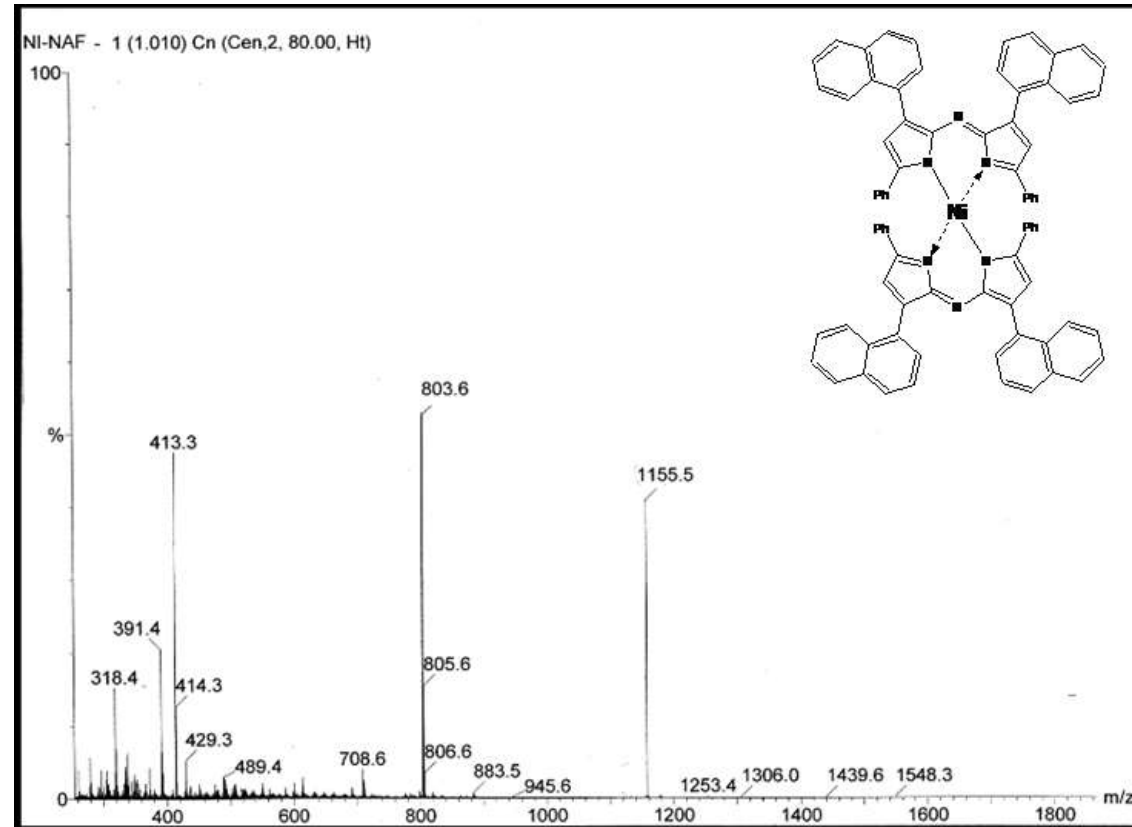
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3)'nin Kütle spektrumu



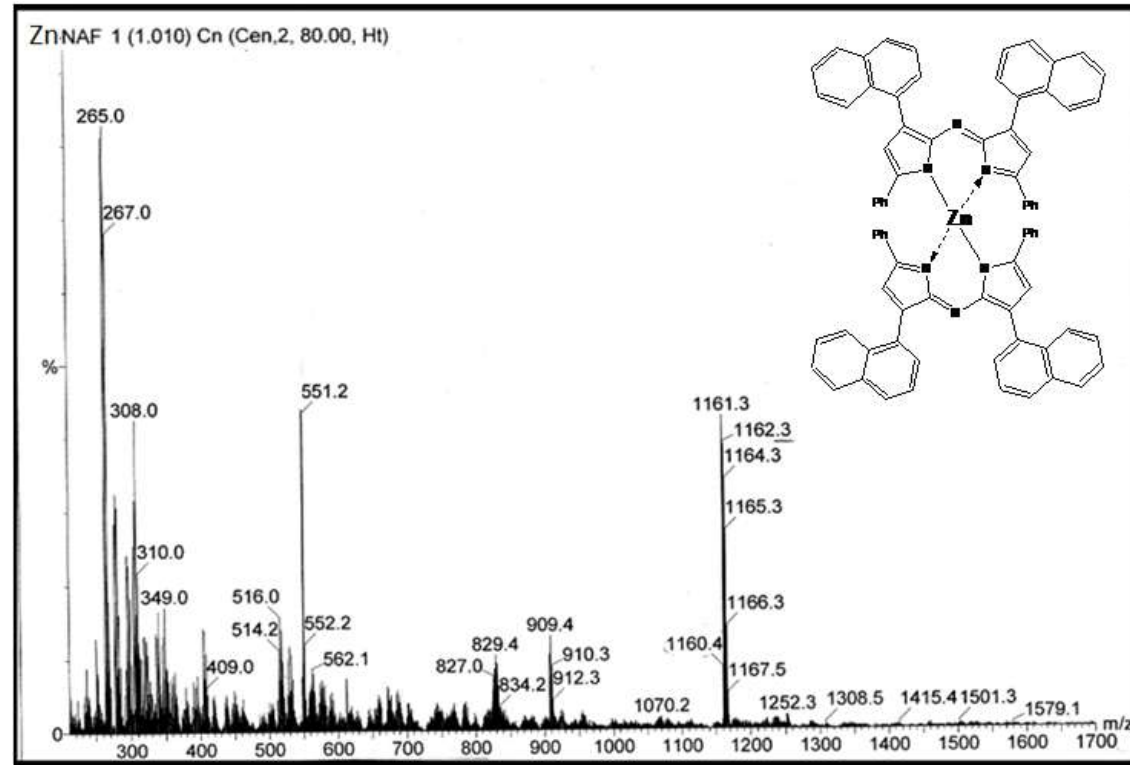
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3a)'nin Kütle spektrumu



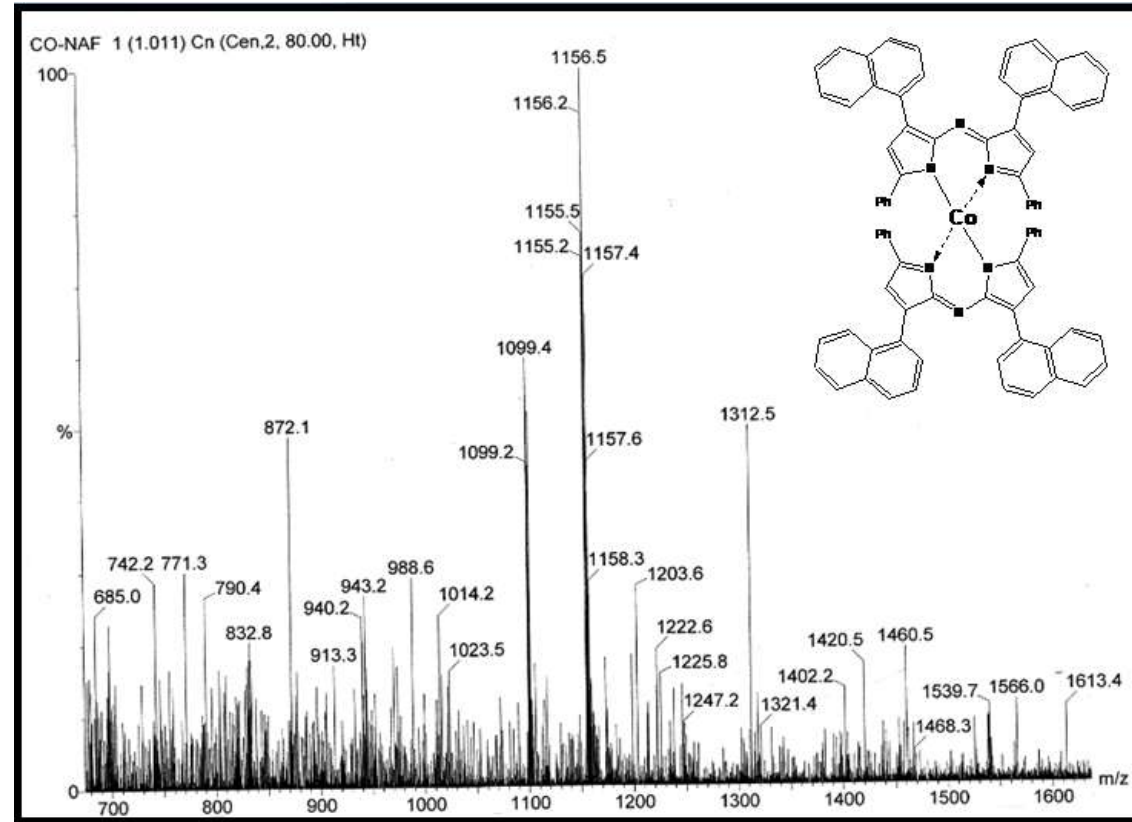
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3b)'nin Kütle spektrumu



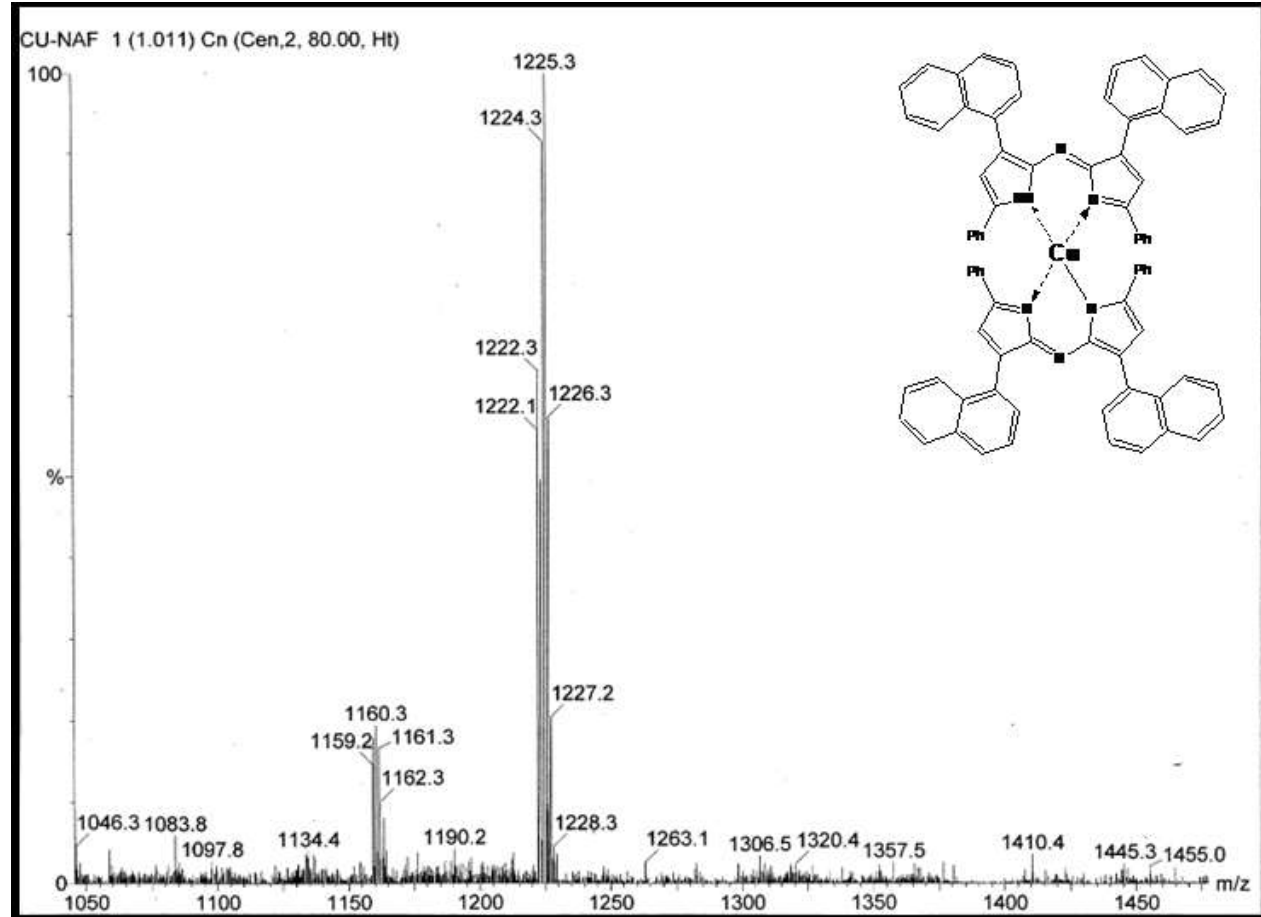
EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3c)'nin Kütle spektrumu



EK 5 KÜTLE SPEKTRUMLARI(devamı)

Bileşik (3d)'nin Kütle spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Onur TÜRKMEN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 15.05.1985

Medeni Hali : Bekar

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce, İspanyolca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Süleyman Demirel Anadolu Lisesi (2003)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2011)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya

Anabilim Dalı