

Mevcut sayıya ait içindekiler listesine [DergiPark](#) üzerinden ulaşılabilir

## Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

Dergi web sayfası: [dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd](http://dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd)

*Araştırma Makalesi*

### 2,4-Dimetilpirol ile hazırlanan bodipy türevlerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi

Ersin Güler<sup>a,1\*</sup>, Çağla Dursun Anaçoğlu<sup>a,2</sup>

<sup>a</sup> Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya-TURKEY, [ror.org/045hgzm75](http://ror.org/045hgzm75)

#### MAKALE BİLGİSİ

##### Makale Geçmişi

Geliş 12 Mayıs 2023

Revizyon 31 Temmuz 2023

Kabul 3 Ağustos 2023

##### Anahtar Kelimeler

Bodipy

Floresan

2-4 dimetil pirol

Spektroskopik özellikler

#### ÖZ

Bu çalışmada 2,4-dimetil pirol kullanılarak iki adet Bodipy bileşiği hazırlanmıştır. Sentezlenen ara ürünler ve hedef bileşiklerin saf bir şekilde elde edilebilmesi için sentezin her aşamasında kolon kromatografisinden faydalanılmıştır. Elde edilen saf ürünler çeşitli metotlar ile karakterize edilmiştir. İlk olarak erime noktası tayini yapılmış ve FT-IR spektrumları toplanmıştır. FT-IR spektroskopisi ile fonksiyonel grup analizleri yapıldıktan sonra, bileşiklerin dötöro-kloroform içerisinde <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınmıştır. Elde edilen bileşiklere B-Cl ve B1, olarak kısa isimler ile verilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra bileşiklerinin spektroskopik özellikleri, floresans spektroskopisi ve UV-vis spektroskopisi ile incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan bileşiklerin floresans özelliklerine çözücünün etkisi de araştırılmıştır.

*Research Article*

### Synthesis and investigation of spectroscopic properties of bodipy derivatives prepared with 2,4-dimethylpyrrole

#### ARTICLE INFO

##### Article History

Received 12 May 2023

Revised 31 July 2023

Accepted 3 August 2023

##### Keywords

Bodipy

Fluorescence

2-4 dimethyl pyrrole

Spectroscopic properties

#### ABSTRACT

In this study, two Bodipy compounds were prepared using 2,4-dimethyl pyrrole. Column chromatography was used at every stage of the synthesis in order to obtain the synthesized intermediates and target compounds in a pure form. The pure products obtained were characterized by various methods. First, melting point determination was made and FT-IR spectra were collected. After functional group analysis with FT-IR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra of the compounds were taken in deuterio-chloroform. The obtained compounds are given short names as B-Cl and B1. After the characterization processes, the spectroscopic properties of the compounds were investigated by fluorescence spectroscopy and UV-vis spectroscopy. In addition, the effect of the solvent on the fluorescence properties of the prepared compounds was investigated.

\* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: [eguler66@gmail.com](mailto:eguler66@gmail.com) (E. Güler), [cagladrn92@windowslive.com](mailto:cagladrn92@windowslive.com) (Ç. D. Anaçoğlu)

<sup>1</sup> ORCID: 0000-0003-2239-6774

<sup>2</sup> ORCID: 0000-0001-9552-7267

Doi: [10.35238/sufefd.1296205](https://doi.org/10.35238/sufefd.1296205)

E-ISSN: 2458-9411

## Atıf / Cite as

Güler, Ersin; Anaçoğlu, Ç. Dursun. "2,4-Dimetilpirol ile hazırlanan bodipy türevlerinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi". *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi* 49 (2) 2023, 36-45, 10.35238/sufefd.1296205

## Makale Bilgisi Article Information

### Makale Türü Article Type

Araştırma Research

### Geliş Tarihi Date Received

12 Mayıs 2023 12 May 2023

### Revizyon Tarihi Date Revised

31 Temmuz 2023 31 July 2023

### Kabul Tarihi Date Accepted

3 Ağustos 2023 3 August 2023

### Yayım Tarihi Date Published

30 Ekim 2023 30 October 2023

### Değerlendirme Review Process

İki Dış Hakem, Çift Taraflı Körleme Two External Reviewers, Double-Blind Peer Review

### Etik Beyan Ethical Statement

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur (E. Güler). It is declared that scientific and ethical principles have been followed while carrying out and writing this study and that all the sources used have been properly cited (E. Güler).

### İntihal Kontrolü Plagiarism Check

Bu makale, iTenticate yazılımı ile taranmış ve intihal tespit edilmemiştir. This article has been scanned with iTenticate software and no plagiarism detected.

### Çıkar Çatışması Conflict of Interest

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkiliyor gibi görünebilecek bilinen hiçbir rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Finansman Funding

Selçuk Üniversitesi BAP, Proje No: 20211019 Selçuk University BAP, Project No: 20211019

### Telif Hakkı & Lisans Copyright and License

Yazarlar dergide yayınlanan çalışmalarının telif hakkına sahiptirler ve çalışmaları CC BY-NC 4.0 lisansı altında yayımlanmaktadır. Authors own the copyright of their work published in the journal and their work is published under the CC BY-NC 4.0 license.

## 1. Giriş

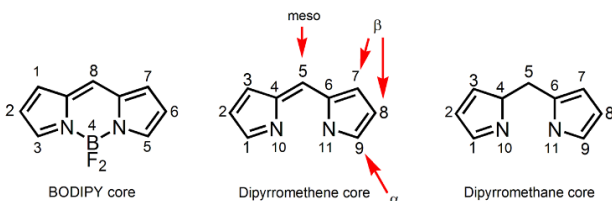
Pirol ve farklı türevleri kullanılarak son yıllarda literatüre çok sayıda Bodipy bileşikleri eklenmiştir. 1968'de Treibs ve Kreuzer, 2,4 dimetilpirol bileşiğinin asetik anhidrit ile reaksiyonundan oluşan bordipirin bileşiğini, bor triflorür ile katalizlemiş ve yüksek floresan özelliğe sahip yeni nesil bir floresans bileşik elde etmişlerdir. Ara basamakta ise açillenmiş pirollerden yola çıkarak elde edilmek istenen bileşik aynı zamanda bir asit kullanılarak daha düşük bir verimde hazırlanmıştır (Kursunlu ve ark., 2022).

Uzun yıllar kararsız bir yapı olarak değerlendirilen bu bileşiklerin 1990 yılında kararlı olduklarının anlaşılmasından sonra pek çok çalışmada önemi anlaşılmiş olup, buna bağlı olarak makale sayısı hızla artmıştır (Kursunlu ve ark., 2016).

Bodipy boya, 2 pirol halkasının mezo pozisyonundan bir metilen köprüsü ve BF<sub>2</sub> den bağlanması ile oluşur. Bodipy boya çok fazla kullanılmış ve son 30 yılda tanınmış hale gelmiştir ve birçok üstün özelliğe sahiptir. Bu nedenle, araştırma grupları bu küçük moleküle dayalı yeni projeler planlamakta ve Bodipy çekirdeğini değiştirerek farklı türevlerini sentezlemektedir (Ulrich ve ark., 2008). Bu bileşiklerin en önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir; UV (ultraviyole) ışığı soğuran moleküller olmaları, yüksek kuantum verimleri ile ışık yaymaları ve keskin floresan piklerine sahip olmalarıdır. Bodipy bileşikleri genel olarak organik çözücülerde çözünürken suda çözünmeyen formları sınırlıdır (Loudet ve Burgess, 2007). Bodipy bileşikler çoğunlukla 8 konumundan türevlendirilerek hazırlansa da diğer konumlarında hazırlanan yapıları da azımsanmayacak kadar literatürde mevcuttur (Schmitt ve ark., 2009). Yeni kromofor grupları ile beraber yüksek dalga boyuna sahip türevleri de hazırlanabilmektedir. Mezo konumuna bağlanan süstitüentler genel olarak dalga boyunu fazla değiştirmezler.

Bodipy bileşiklerinin büyük bir bölümü iyi bir floresans özellik ortaya koyarlar ve ışığı UV-görünür bölgede absorplar. Böylece absorpsiyonu yüksek olan bu boya molar absorpsiyon katsayıları da yüksek olmaktadır (Ulrich ve ark., 2008). Bu bileşiklerin sahip oldukları yüksek kuantum verimleri, uzun floresans yaşam ömürleri, pek çok çözücü sistemlerde kolay çözünabilirlikleri, kararlı yapıda olmaları ve yapılarının kolay olarak fonksiyonlandırılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı, ilaç ajanı, kemosensör, floresans proplar, fonksiyonel filmler, güneş pilleri, lazer boya, fotodinamik terapi ve biyogörüntüleme gibi pek çok alanda uygulanabilir floresans bileşikler haline gelmiştir (Kursunlu ve ark., 2016).

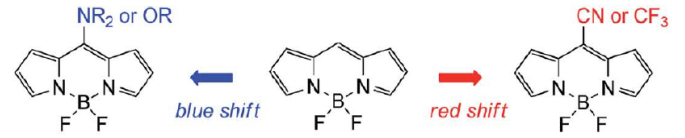
Bodipy bileşikler için, IUPAC isimlendirme sisteminde aşağıda belirtildiği gibi bir numaralandırma önerilmiştir ve uluslararası makalelerde de bu şekilde kullanılmaktadır (Şekil 1.1). Genel olarak dipirometan ve dipirometan bileşiklerinin numaralandırılmasına benzese de  $\alpha$ ,  $\beta$  ve mezo pozisyonlarındaki üç ayrı tür için de aynıdır (Loudet ve Burgess, 2007).



Şekil 1.1. Bodipy, dipirometan ve dipirometan numaralandırma sistemi.

Bodipy boya, konu alan çalışmaların çoğu, sentezlenmeleri ve kimyasal olarak modifiye edilmeleri daha kolay olduğu için 1,3,5,7-tetrametillenmiş türevleri üzerindedir (Ulrich ve ark., 2008). Şaşırtıcı bir şekilde, Bodipy 1968 yılında keşfedilmesine karşın, literatürde türevlendirilmiş Bodipy bileşikler ile ilgili çalışmalara 2009 yılına kadar rastlanamamıştır. Daha sonra üç farklı yaklaşım kullanılarak, üç farklı araştırma grubu tarafından ayrı ayrı rapor edilmiştir (Arroyo ve ark., 2009; Ulrich ve ark., 2008; Schmitt ve ark., 2009). Pirol ve pirol-2-karboksaldehit arasında bir kondenzasyon reaksiyonu ve ardından %8 verimle borilasyon reaksiyonu rapor edilmiştir (Schmitt ve ark., 2009). Ayrıca dipirometan oksidasyonunun ardından %5-10 verimle bir borilasyon reaksiyonu rapor edilmiştir (Tram ve ark., 2009). Ek olarak, oldukça farklı bir 8-tiyometil F-Bodipy'nin paladyum katalizi ile detiyometilasyon reaksiyonu ile sentezlenebileceği rapor edilmiştir (Arroyo ve ark., 2009).

Şekil 1.2 de mezo pozisyonundan süstitüe edilmiş Bodipy türevleri paylaşılmıştır. Burada mezo pozisyonuna bağlanan grupların absorpsiyon ve emisyon dalga boylarını kırmızıya veya maviye kaydırarak gözlenmektedir. Genel olarak, absorpsiyon ve emisyon maksimumları elektron verici gruplar (EDG) maviye kaydırırken, elektron çekici gruplar ise (EWG) kırmızıya kaydırarak gözlenmektedir. Bu bileşiklerde kırmızıya kaydırma etkisi artan konjugasyonla izah edilebilir.



Şekil 1.2. Mezo pozisyonundan süstitüe edilmiş Bodipy türevleri (R bir alkil grubunun kısaltmasıdır).

Bodipy bileşikler kimyasallara ve ışığa karşı dayanıklı yapılarıdır (Hinkeldey ve ark., 2008). Absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon$ ) 50000-100000 cm<sup>-1</sup> aralığında değişebilmektedir ve aynı zamanda görünür bölgedeki ışınları yoğun absorblama kapasitesine sahiptir. Bodipy bileşikler floresans kuantum verimleri yüksek bileşiklerdir. Ayrıca pirol halkasına bağlı süstitüe gruplar arttıkça bu verim normal verim daha çok artabilmektedir (Lin, 2010). Ayrıca, çözücü ve pH gibi parametrelere bağlı olarak Bodipy bileşiği emisyon ve absorpsiyon değerlerinde önemli değişiklikler göstermektedir. Bodipy de yer alan süstitüe gruplar ile BODIPY çekirdeği arasında elektron geçişi olur ise bu gruba ait fotofiziksel özellikler değişkenlik göstermektedir. Bodipy bileşiklerine farklı gruplar bağlanmasıyla baz-asit ve anyon-kasyon indikatörü olarak kullanılabilirler (Sevinç, 2013). Bodipy bu özellikleri sebebiyle en önemli floroforlar arasında yer alır ve bir çok sensör çalışma gruplarını dikkatini çekmiştir.

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Fe<sup>3+</sup> iyonları için Bodipy temelli kolorimetrik floresans kemosensör tasarlamışlar ve bu sensörün Al<sup>3+</sup> ve Cr<sup>3+</sup> iyonlarına karşı Fe<sup>3+</sup> iyonuna karşı daha seçici olduğunu sonucuna varmışlardır (Wang ve ark., 2015).

Sevindir ve arkadaşları 3 farklı gliksim yapıp, bunların Co(II) komplekslerini sentezlemiş ve ürünlerin yapılarını aydınlatmışlardır (Sevindir ve ark., 1994).

Deng ve arkadaşları 4,4-difloro-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) temelli boya madde hazırlamışlardır ve bu bileşiklerin floresans ve absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Deng ve ark., 2017).

2018 yılında Başlak ve Kursunlu tarafından, yeni bir naftalin-Bodipy boyası (N-Bodipy) tasarlanmış, hazırlanmış ve karakterize edilmiştir (Baslak ve Kursunlu, 2018).

Oğuz ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kirli sularda Fe (III) iyonlarının giderilmesi ve saptanması için düşük maliyetli ve çevreye duyarlı malzeme geliştirmişlerdir (Oğuz ve ark., 2020).

## 2. Materyal ve Metot

Kullanılan bütün kimyasal maddeler; trietilamin, bortrifloroetilerat ( $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ), 2,4-dimetilpirol (Knorr pirol), 4-(klorometil)benzoil klorür, etil asetat, propargil bromür, sodyum azid, sodyum sülfat, magnezyum sülfat, trifenilfosfin, hidrokinon, potasyum karbonat, paraformaldehit, bakır (II) sülfat, sodyum askorbattır.

Bileşiklerin sentezinde, saflaştırmasında ve karakterizasyonunda, dimetilformamid, etanol, etil asetat, toluen, petrol eteri (%40-60), metanol, aseton, n-hekzan, dimetil sülfoksit, diklorometan, kloroform, tetrahidrofuran, asetonitril, dietilerat çözümleri kullanılmıştır. Bunun yanı sıra NMR spektrumları dötero-kloroform ve dötero-dimetilsülfoksit çözümlerinde alınmıştır. Knorr pirol sentezlerden önce distillenmiş ve daha sonra karanlık ortamda ilave edilmiştir. Bileşiklerin saflaştırılmasında (60-200 mesh) kolon dolgu maddesi olarak silika jel kullanıldı. Sentezlerde kullanılan kuru-diklorometan kalsiyum hidrür yardımıyla elde edildi.

Precisa marka 0.0001 hassasiyetli, 220 g kapasiteli hassas terazi, Kolon kromatografisi için Heidolph marka bir rotary evaporatör, Velp marka manyetik karıştırıcı ısıtıcılar, ultrasonik banyo (Kudos 53 kHz), Gallenkamp marka erime noktaları tayin cihazı.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , ölçümleri için S.Ü. İLTEK biriminde yer alan Varian (400 MHz) marka bir NMR-spektrometresi, FT-IR grafikleri Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker Fourier Transform Infrared FTIR-ATR kullanılmıştır.

Absorpsiyon eğrileri için Shimadzu 1280 Uv-vis spektrofotometresi, emisyon ve eksitasyon eğrileri için Perkin Elmer LS 55 spektrofotometre cihazı Reaksiyonların tamamlanma zamanları ince tabaka kromatografisi TLC, silikajel 60 F254 ile belirlenmiş ve CAMAG marka UV lambası altında incelenmiştir. Elde edilen ham ürünlerin ayırma ve saflaştırma işlemleri için kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme teknikleri uygulandı.

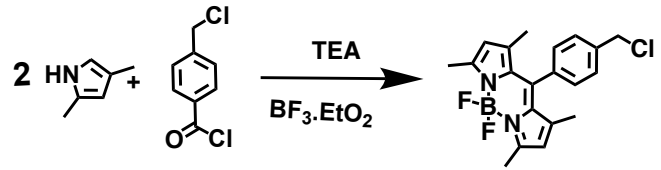
### 2.1. 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-Cl) sentezi

1,3,5,7-tetra-metil-8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen, daha önce kullanılmış bir deney yöntemi ile sentezlendi (Zhang ve ark., 2012). 4-(klorometil)benzoil klorür (5,50 g 0.029 mol) yuvarlak dipsiz üç boyunlu balona 250 mL diklorometan koyularak çözüldü. 2.aşama olarak şırınga yardımı ile çözelti üzerine hızlıca 2,4-dimetilpirol (5 mL) ilave edilerek ışsız ortamda, oda sıcaklığında ve reflaks altında karıştırma başlatıldı. Ortamın inert olması amacıyla, azot gazı ile şişirilmiş balon yardımı ile sisteme 30 dakika boyunca azot gazı verilerek karışması sağlandı. Daha sonra 4-klorometil benzoil klorür ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ ) (5.51 g 0.029 mol) diklorometan ile çözülerek sisteme yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyon karışımı argon gazı altında bir süre daha karıştırıldı (Şekil.2.1). Sistem  $50^\circ\text{C}$  de 2 saat karıştırıldı. 2 saat sonunda sıcaklığı kapatılarak soğumaya bırakıldı. 3.aşama olarak sistemin üzerine hızlıca 10 mL trietilamin ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ) ilave edildi ve 20 dakika daha karıştırıldı. Reaksiyona şırınga yardımı ile damla damla 10

mL bortriflorür dietilerat ( $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ) ilave edilerek ve karıştırma işlemi 1 gece boyunca reflaks altında  $60^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak devam ettirildi. Gün ışığında bordo ve UV lambası altında fosforlu yeşil renk elde edildi.

Reflaks sonunda aseton ile yıkama yapılarak evaporatör balonuna faz ayırımı sonrasında susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu. Daha sonra behere alınarak silika gel ile emdirme işlemi yapıldı ve aseton ile birkaç defa yıkanarak aseton uçması beklendi (yaklaşık 2 gün) ve renk siyah oldu. Kurutma işlemi sonrasında ince tabaka kromatografisi (4:1) (etilasetat:petroleteri) ile reaksiyon durumu kontrol edildi. Kolon kromatografisi (50 g  $\text{SiO}_2$ , 40 cm boyunda, 3 cm çaplı kolon) için silika gel petrol eteri ile ıslatıldı. Elde edilen ürün (7/1) etil asetat-petrol eteri ile kromatogram için hazırlandı ve yürütme işlemine başlandı. Belirli aralıkla gelen süzüntü evaporatör yardımı ile yürütücü faz ulaştırılarak saf madde elde edildi. Sübstitüent içermeyen BODIPY bileşikler elde edildikten sonra çözücü ile yeniden kristallendirildi. Verim: %39. EN:  $184^\circ\text{C}$ .

FT-IR:  $3023-2875\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1450-1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1641\text{ cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H NMR}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]: 1.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54 (s, 6H  $\text{CH}_3$ ), 5.19 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.97 (s, 2H, Pirol-H), 7.26 (d, 2H, ArH), 7.49 (d, 2H, ArH).  $^{13}\text{C NMR}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta$  (ppm); 14.15, 17.65, 19.99, 31.21, 51.29, 107.47, 113.51, 119.39, 123.41, 125.31, 128.40, 129.92, 136.20, 138.25, 142.13, 146.37. Deneysel (%):  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BClF}_2\text{N}_2$ : H, 5.58; C, 64.38; N, 7.46; Teorik (%): H, 5.41; C, 64.46; N, 7.52.

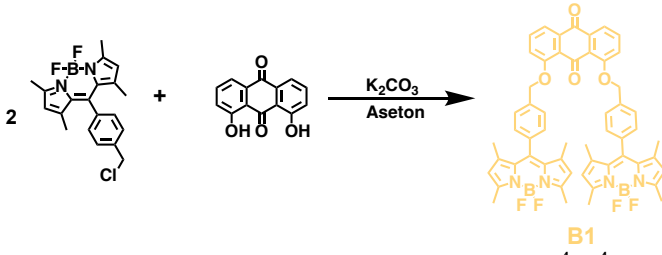


Şekil 2.1. 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-Cl).

### 2.2. 1,8-bis((4-{5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-dipirolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzil)oksi)antrasen-9,10-dion (B1) sentezi

3 boyunlu reaksiyon balonuna 4,4-difloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indasen bileşiği (2 eşdeğer mol 0,186 g) ve TEA (4 Ekvivalent 0,2 mL) alınarak diklorometan (30 mL) içerisinde çözüldü ve reflaks altında buz kutusu içerisinde karıştırılmaya başlandı. Eksik değil 3 saat sonunda başlangıç maddesinin bittiğini İTK ile kontrol edilerek reaksiyonun durumu kontrol edildi. Reaksiyon bittiğinde ürün Su/Diklorometan karışımı ile 2 defa ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi ( $\text{SiO}_2$ , 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile hekzan/etilasetat (7:1) çözücü sisteminde saflaştırdı ve dibromlu BODIPY bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi. Turuncu kristaller elde edildi (Şekil.2.2). EN:  $160^\circ\text{C}$  ölçüldü. Elde edilen yeni kristale B1 olarak isimlendirmesi yapılmıştır.

FT-IR:  $3023-2875\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1450-1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1641\text{ cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H NMR}$  [400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]: 7.81 (m, 6H, ArH), 7.55 (d, 4H, ArH), 7.26 (d, 4H, ArH), 6.02 (s, 4H, Pirol-H), 5.26 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.54 (s, 12H  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  [100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ]:  $\delta$  (ppm); 182.2, 161.2, 146.1, 142.3, 138.25, 136.20, 135.6, 133.3, 129.92, 128.40, 125.31, 123.41, 121.3, 119.6, 118.3, 113.1, 108.3, 71.2, 19.9, 13.5, 17.5, , Deneysel (%):  $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_4$ : H, 5.18; C, 69.99; N, 6.42; Teorik (%): H, 5.08; C, 71.07; N, 6.14.



Şekil 2.2- 1,8-bis((4-(5,5-difloro-1,3,7,9-tetrametil-5H-4λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-dipirolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-10-il)benzil)oksi)antrasen-9,10-dion (B1) sentezi

### 3. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada 2-4 dimetil pirol kullanılarak Bodipy bileşikler olarak adlandırılan iki adet Bodipy bileşiği hazırlanmıştır (Kursunlu ve ark., 2016,2022). Sentezlenen ara ürünler ve hedef bileşiklerin saf bir şekilde elde edilebilmesi için sentezin her aşamasında kolon kromatografisinden faydalanılmıştır.

Hedef ürünlere ve ara ürünlerine ait FT-IR spektrumlarında daha çok fonksiyonel grupları ön plana çıkaran karakteristik piklerden bahsedilmiştir.

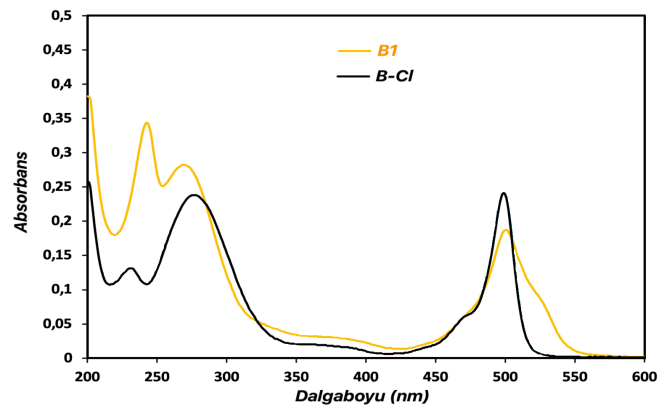
B-Cl ve B1, bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 1100 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen geniş bantlar çıkış ürünü ile 2,4-Dimetilpirol ve 4-(klorometil)benzoil klorür arasındaki reaksiyon neticesinde oluşan C-O bağı sebebiyle oluşan gerilme titreşimine işaret eder. 1400 ile 1600 cm<sup>-1</sup> arasındaki çoklu titreşimler aromatik halkalar içinde yer alan farklı C=C gerilmelerine işaret etmektedir. 1670 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen küçük pik hem Bodipy çekirdeğinde yer alan hem de kinolin grubu içerisinde yer alan C=N gerilmesine işaret eder. 2800-3030 cm<sup>-1</sup> civarında yer alan çoklu küçük titreşimler gerek alifatik C-H gerekse aromatik gruplarda yer alan C-H gerilmelerine işaret etmektedir. Ticari bileşiklerin yapısında bulunan hidroksi gruplarının oluşturduğu O-H gerilmeleri ise hedef ürünlerin FT-IR spektrumlarında büyük oranda kaybolarak daha sönük bir geçiş şekline dönmüştür.

Sentezlenen bileşiklerin (B-Cl ve B1), <sup>1</sup>H-NMR spektrumları dikkate alındığında Bodipy çekirdeği üzerinde yer alan metil grupları 1.50 ppm ve 2.33 ppm civarında iki ayrı singlet pik olarak ortaya çıkmışlardır. Yine ana çekirdekte pirollar üzerinde yer alan hidrojenlerin piki ise yine singlet olarak 5.20 ppm civarında gözlenmiştir. Öte taraftan gerek çıkış ürünü ve gerekse hedef ürünlerinin benzen grupları üzerinde yer alan hidrojenlere ait pikler beklendiği gibi 7.20- 7.35-7.80 ppm aralığında singlet, dublet veya multipl formu ile ortaya çıkmışlardır. B-Cl spektrumu diğer grupların bağlanması ile küçük kaymalar gösterse de temel olarak önemli değişikliklere sebep olmamıştır. Bileşik yapıları daha sonra <sup>13</sup>C-NMR spektrumları ile doğrulanmıştır.

8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra - metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasen (B-Cl) ve hedef ürün B1 bileşiğinin karakterizasyonu, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, erime noktası, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. 8-{4-(klorometil)fenil}-4,4-difloro-1,3,5,7-tetra-metil-4-bora-3a,4a-diaza-s-indasenin sentezi daha önce literatürlerde paylaşılmış olup hedeflenen bileşikler orijinaldir. Bu sebeple safsızlık içermediğinden kesin olarak bilinen ve makalelerle desteklenen ara ürünlerin FT-IR karakterizasyon ve erime noktası tayininden sonra NMR spektrumları d6-DMSO veya d-CHCl<sub>3</sub> çözücülerinin kullanımıyla elde edilmiştir.

Sentezlenen B-Cl ve B1 bileşiklerinin absorpsiyon ölçümleri Uv-vis spektroskopisi ve emisyon/eksitasyon ölçümleri floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için metanol çözücü olarak seçilmiştir. Sentezlenen ürünlerin 1x10<sup>-6</sup> M metanol, Diklorometan, Asetonitril, Aseton, Kloroform ile de çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerde hedef üç bileşiğin emisyon ve eksitasyon spektrumlarındaki değişimler araştırılmıştır.

Hazırlanan moleküllerin (B-Cl ve B1) absorpsiyon spektrumlarını elde etmek için, metanolde 1x10<sup>-6</sup> M'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Yapılan ölçümler neticesinde birbirinden farklı absorpsiyon eğrileri elde edilmiştir. Burada bileşiklerin farklı pi bağ yapısına ve içerdiği kromofor grup sayısına göre değişiklik arz eden spektrumlar elde edilmiştir(Şekil. 3.1). Bu spektrumlarda gözlenen en spesifik pik 505 nm civarında Bodipy ana çekirdeğine işaret eden S0-S geçişi olarak ifade edilen absorpsiyon geçişidir. Bu pik daha önceki literatür çalışmalarından da anlaşıldığı üzere 350-400 nm arasında farklı boyutlarda daha küçük ve geniş olarak gözlenen pik n-pi\* geçişlere işaret eder (Kursunlu ve ark., 2022). Burada moleküllerde yer alan ve ortaklanmamış elektron sayısı bulunduran atom sayısına göre bu geçişlerde farklılık gözlenmiştir. Bu geçişlerde içerdikleri kromofor gruplar nedeniyle B1 molekülü bu bölgede benzer geçişler sunmuşlardır (Kursunlu ve ark., 2022). Diğer taraftan 220 ila 300 nm aralığında tüm bileşikler için iki tepeli şeklinde gözlenen pikler moleküllerde çokça yer alan pi bağları sebebiyle oluşan p-pi\* geçişlerine işaret etmektedir. Burada bileşiklerin tamamı yüksek bir pi konjugasyonuna sahip olması münasebetiyle bu geçişler n-pi\* geçişlerine göre daha şiddetli bir şekilde spektrumda belirmişlerdir. Çıkış ürünü olarak B-Cl bileşiği o bölgede sunduğu iki pikten 280 nm'de sunduğu pik daha şiddetli bir tepelik vermiştir. Bu tepelik hedef B1 ürününde küçülerek daha düşük dalga boyundaki geçişin integratif büyüklüğünü artırmıştır. Bu durum Bodipy çekirdeği ile diğer organik gruplar arasında gerçekleşen bir enerji transferi olarak değerlendirilmiştir. Burada özellikle B1 molekülünde iki absorpsiyon tepeliği arasındaki dalga boyu farkı azalmış ve daha küçük dalga boyundaki absorpsiyonun şiddeti belirgin şekilde artmıştır. Bu antrasen grubunda daha fazla miktarda olan pi bağı sayısı ile açıklanabilir.

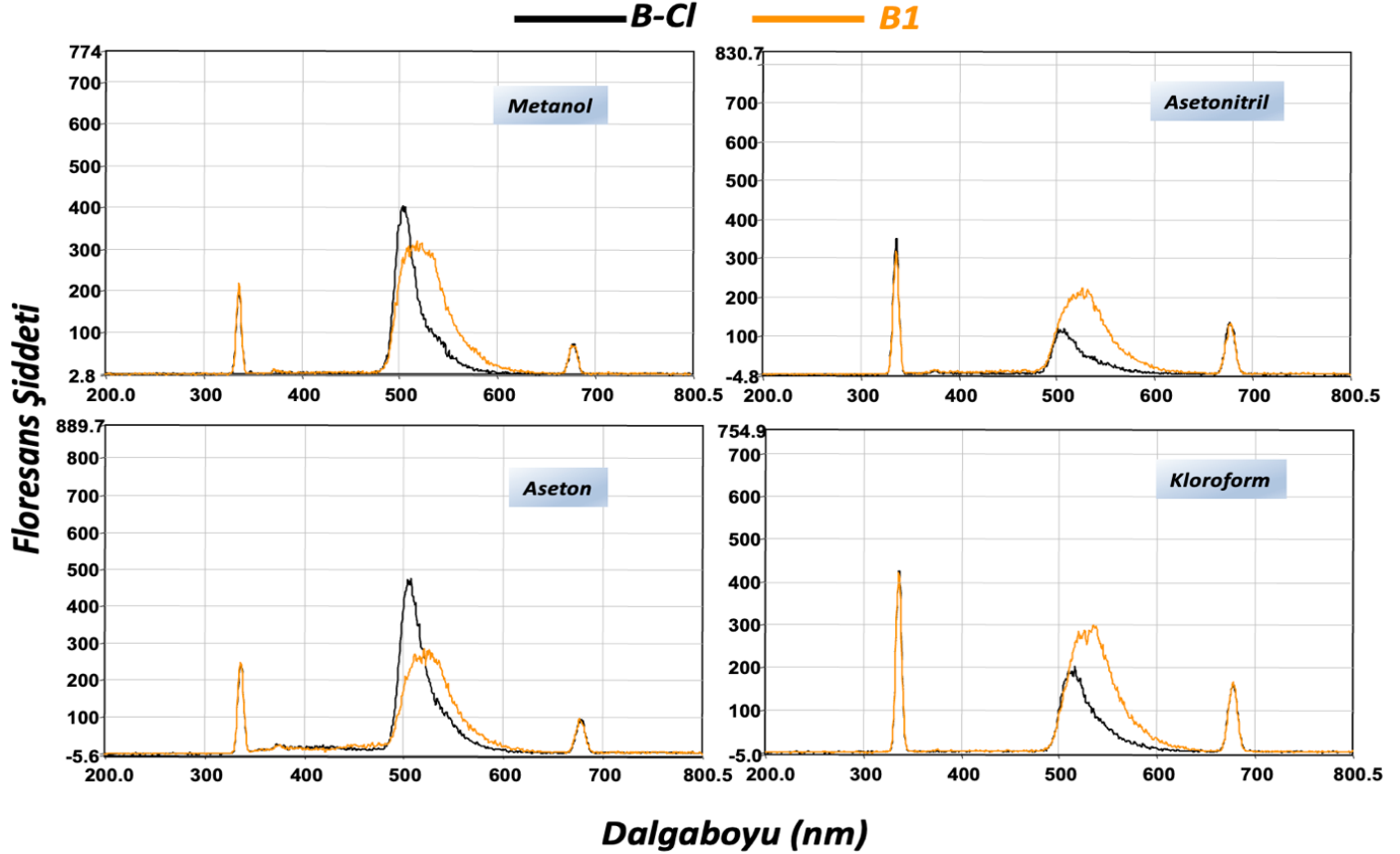


Şekil 3.1 B-Cl ve B1 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları (çözücü esası).

Uv-vis ölçümleri için metanolde hazırlanan çözeltiler floresans ölçümleri için de kullanılmıştır. Dahası, aynı konsantrasyonlarda farklı çözücülerde de çözeltiler hazırlanmış ve floresans ölçümleri alınmıştır. Bu amaçla farklı polaritelere sahip ve hedef molekülleri çözebilecek olan çözücüler kullanılmıştır. Kloroform, asetonitril, diklorometan ve aseton kullanılmıştır. Ölçümler sabit 335

nm'lik sabit eksitasyon dalga boyunda ve slit:5 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Grafiklerde hem eksitasyon pikleri hem de onların yansımaları (670 nm) görülebilmektedir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi bileşikler sahip oldukları donör atomlara ve polaritelerine bağlı olarak farklı çözücülerde farklı sonuçlar vermiştir. Çözücülerle bileşikler arasında gerçekleşen moleküller arası etkileşim ve hidrojen bağları sebebiyle floresans şiddetlerinde önemli değişimler gözlenmiştir.

B1 bileşiği için çıkış ürünü olarak sentezlenen B-Cl bileşiği hedeflenen bileşiklerden daha düşük floresans şiddete sahip spektrumlar vermiştir. Hedef ürünlerin floresans şiddetlerinin yüksek olması Bodipy çekirdeğinden diğer organik gruplara doğru gerçekleşen enerji transferi ile izah edilebilir. Öyle ki büyük oranda konjuge bir pi bağı örgüsüne sahip bileşiklerin çıkış ürünü ile kıyaslandığında floresans şiddeti artışı gözlenmiştir. Burada B1 bileşiğinde biraz geniş bir bandın gözlenmesi antrasen parçasının floresans karakterine işaret edebilir.



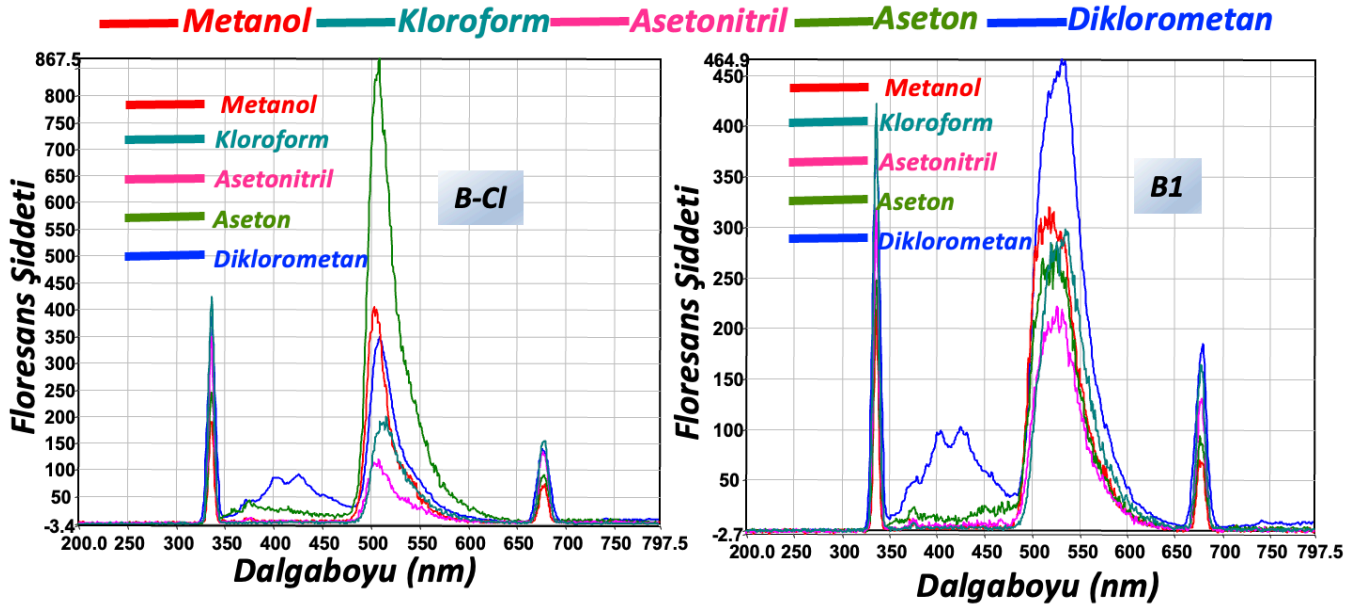
Şekil 3.2 Farklı çözücülerde B-Cl ve B1'in floresans spektrumları (çözücü esaslı).

Farklı çözücülerde alınan floresans spektrumları daha iyi bir karşılaştırabilmek için bileşik bazlı grafikler elde edilmiştir. Kullanılan beş organik çözücünün bileşiğinin floresans spektrumu üzerinde etkileri daha belirgin hale getirilmiştir. Çıkış ürünü olarak elde edilen B-Cl'ün spektrumları incelendiğinde asetonda en şiddetli floresans piki vermiştir. Polaritesi daha düşük çözücüler olan diklorometan ve kloroformda daha düşük şiddetle spektrumlar gözlenirken, moleküller arası etkileşimi daha fazla izin veren metanol ve asetonitril çözücülerinde de floresans şiddeti bastırılmış bir şekilde gözlenmiştir.

B1 bileşiğinin farklı çözücülerdeki floresans spektrumları incelendiğinde polaritesi en düşük olan diklorometan içerikli çözeltinin en yüksek floresans şiddetine ulaşmıştır. Kullanılan diğer çözücülerin floresans

şiddetleri hemen hemen aynı düzeyde kalmıştır. Bununla birlikte tüm spektrumlar daha geniş bir görüntü çizmişlerdir. Bu durum yapıda bulunan floresans özelliğe antrasen grubu ile Bodipy çekirdeği arasında gerçekleşebilecek olan çoklu elektronik geçişlerle izah edilebilir.

Çözücü etkisinin araştırıldığı çoklu grafikler (Şekil 3.3.) değerlendirildiğinde bileşiklerin içerdikleri kromofor gruplar ve pi bağı yoğunluğuna bağlı olarak emisyon grafiklerinde değişimler gözlenmiştir. Bunun yanında artan genel olarak artan çözücü polaritesi floresans şiddetlerini azaltırken emisyon dalga boyunu daha küçük değerlere çekmiştir. Özet olarak ürün ve çözücüler arasında gerçekleşen gerek hidrojen bağı gerekse diğer zayıf etkileşimler sebebiyle emisyon spektrumlarında önemli farklar gözlenmiştir.

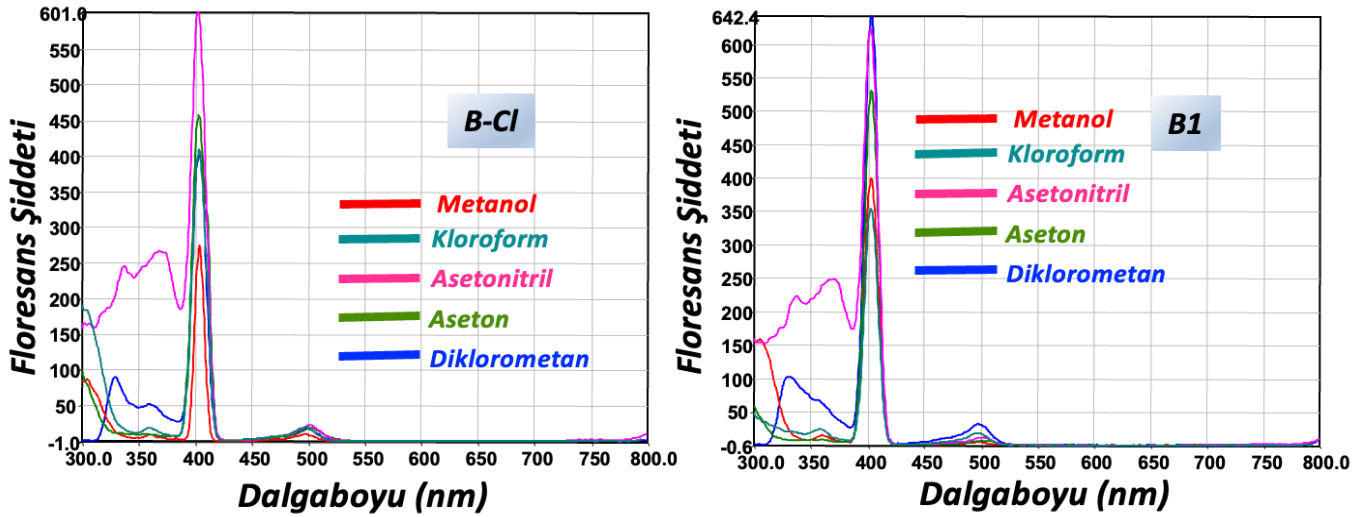


Şekil 3.3 B-Cl ve B1'in farklı çözücülerde floresans spektrumları (bileşik esaslı).

Floresans ölçümleri için kullanılan çözeltiler eksitasyon ölçümleri için de kullanılmıştır. Bu amaçla sabit emisyon değerinde (505 nm) ve slit:5 olacak şekilde eksitasyon grafikleri elde edilmiştir. Yine burada çözücü etkisinin daha iyi karşılaştırılabilmesi için bileşik bazında grafikler tercih edilmiştir.

İlk olarak B-Cl bileşiğinin eksitasyon grafikleri değerlendirildiğinde en farklı spektrum asetonitril ile hazırlanan çözeltide gözlenmiştir. 300 ile 380 nm aralığında iki tepeli bir bant belirmiştir. Bu durum bu çözücüler

arasında dielektrik sabiti en yüksek çözücü olmasına ve polaritesi yüksek olmasına rağmen aprotik çözücü olmasına dayandırılabilir. Benzer sonuçlar diğer bileşikler için de gözlenebilmektedir. Bu bölgedeki bantlar pi-pi\* geçişlerine işaret etmektedir. B1 molekülünde çıkış ürününe benzer bir eksitasyon grafiği çizse de metanoldeki küçük şiddet artışı göze çarpmaktadır. Bu durum B1 molekülü üzerinde bulunan ve ortaklanmamış elektron çiftleri içeren atom sayısı ve dolayısıyla oluşturabileceği potansiyel hidrojen bağı sayısının artışı açıklanabilir.



Şekil 3.4. Farklı çözücülerde B-Cl ve B1'in floresans spektrumları (bileşik esaslı).

Kullanılan diğer çözücülerde (kloroform ve diklorometan) eksitatif değişime katkıları diğer çözücülere nazaran daha sınırlı kalmıştır. Özet olarak floresans ölçümlerinde olduğu gibi bu durum kullanılan çözücülerin moleküller arası zayıf etkileşimlere sundukları katkıları

(polar-polar etkileşim, hidrojen bağı ve dielektrik sabiti) ve moleküller üzerinde yer alan donör atom sayısına bağlı olarak eksitasyon bantlarında küçük kaymalar ve şiddetlerinde farklılıklar gözlenmiştir.

**Tablo 1.** B1 bileşiğinin farklı çözücülerde fotofiziksel özellikleri ( $1 \times 10^{-6}$  M)

Bileşik	Çözücü	$\lambda_{abs}$ (nm)		$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda$ $\epsilon_{maks}$ (nm)	$\lambda$ $\epsilon_{eks}$ (nm)	$\Phi^*$ ( $10^{-2}$ )
		Bodipy Bandı	Diğer Bandlar				
B1	Metanol	495	270 248	197000	305	335	24.2
	Aseton	498	271 225	201000	299	335	21.5
	Asetonitril	495	269 223	191000	220	335	29.2
	Kloroform	501	274 232	221000	298	335	29.5
	Diklorometan	503	265 221	210500	464	335	21.4

\* Referans olarak etanolde hazırlanan Rodamin B kullanılmıştır ( $\Phi = 0.65$ ).

Kuantum verimleri Rodamin B kullanılarak hesaplanmıştır. Hazırlanan bileşiklerin kuantum verimleri 515 nm civarındaki floresans ve absorpsiyon maksimum değerleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Kuantum verimleri şu şekilde hesaplanmıştır:

$1 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda farklı çözücüler kullanılarak çözümler beşer kez seyreltilmiştir.

Çözümlerin hem floresans ölçümleri hem de absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirildi ve maksimum değerleri bir grafiğe aktarılmıştır.

Aynı spektroskopik ölçümler referans maddemiz olan Rodamin B bileşiği ile de gerçekleştirilmiştir.

Referans numune ve hedef bileşikler için alınan floresans ve absorpsiyon maksimumları ortak grafikte birleştirilerek eğimleri hesaplanmıştır.

Denklemler kullanılarak kuantum verimleri hesaplanmıştır.

$$Q = Q_{ref} = (m/m_{ref}) \cdot (n^2/n_{ref}^2)$$

Burada Q numunenin ve referans maddenin bilinen kuantum verimleri; m: numune verilerinden elde edilen eğim; n: çözücünün kırılma indisidir.

Bu çalışmada, Kurşunlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın parçası olarak bir dizi click reaksiyonu tabanlı Bodipy türevi sentezlendi. Bu moleküllerin karakterizasyonunun ardından, çeşitli organik solventlerde fotofiziksel özellikler (absorpsiyon, emisyon, eksitasyon, molar absorpsiyon katsayısı, kuantum verimi vb.) incelenmiştir. Sonuçlar, Bodipy çekirdeklerinden diğer parçalara enerji transferinin, farklı  $\pi$ -elektron konfigürasyonlarına ve kromofor gruplarına bağlı olarak %71 ile %93 arasında hesaplandığını gösterdi (Kursunlu ve ark., 2022).

Sonuç olarak, kataliz varlığında "Click reaksiyonu" ile iki yeni Bodipy türevi tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Ana Bodipy iskeletine bağlanan gruplar, konjugasyon yapılarına ve kromoforlarına bağlı olarak farklı kuantum verimleri ve enerji transfer miktarları gösterdi. Antrakinin parçası ve ikili Bodipy çekirdekleri içeren Bileşik B1 daha eşlenik yapıları nedeniyle en iyi enerji transfer mekanizmasına sahiptir. Nötr durumdaki aromatik gruplar arasındaki konjuge sistem, antrakinin çekirdeğinin elektrokimyasal bir anahtar görevi görebileceğini ve her iki indirgenmiş durumda da buna izin verdiğini gösterir.

Knorr pirol kullanılarak yeni Bodipy türevleri içeren çalışmamız, literatürde geçen Kurşunlu ve arkadaşlarının yaptıkları bileşikler ile de modifiye edilebilmekte ve ayrıca lazer boyalar, optoelektronik cihazlar, sıvı kristaller, sensörler, fotovoltajik hücreler vb. alanlarda yeni araştırma alanları açabilmektedir (Kursunlu ve ark., 2022).

## Teşekkür

Selçuk Üniversitesi BAP, Proje No: 20211019

## Yazar Katkı Beyanı

Ersin Güler: Yazma-Özgün taslak hazırlama, Görselleştirme, Denetleme, Kaynaklar, Yazma-İnceleme, Düzenleme  
Çağla Dursun Anaçoğlu: Kavramsallaştırma, Metodoloji, Yazılım, Veri iyileştirme, Yazma-Özgün taslak hazırlama

## Kaynaklar

- Arroyo, I. J., Hu, R., Merino, G., Tang, B. Z. ve Pena-Cabrera, E., 2009, The smallest and one of the brightest. Efficient preparation and optical description of the parent borondipyrromethene system, *The Journal of organic chemistry*, 74 (15), 5719-5722.
- Baslak, C. ve Kursunlu, A. N., 2018, A naked-eye fluorescent sensor for copper (II) ions based on a naphthalene conjugate Bodipy dye, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17, 1091-1097.
- Deng, M., Gong, D., Han, S.-C., Zhu, X., Iqbal, A., Liu, W., Qin, W. ve Guo, H., 2017, BODIPY based phenylthiourea derivatives as highly selective MeHg<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions fluorescent chemodosimeter and its application to bioimaging, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 195-202.
- Groves, B. R., Crawford, S. M., Lundrigan, T., Matta, C. F., Sowlati-Hashjin, S. ve Thompson, A., 2013, Synthesis and characterisation of the unsubstituted dipyrin and 4, 4-dichloro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene: improved synthesis and functionalisation of the simplest BODIPY framework, *Chemical communications*, 49 (8), 816-818.
- Hinkeldey, B., Schmitt, A. ve Jung, G., 2008, Comparative photostability studies of BODIPY and fluorescein dyes by using fluorescence correlation spectroscopy, *ChemPhysChem*, 9 (14), 2019-2027.
- Kursunlu, A. N., Yılmaz, A. K., Yemisci, E. ve Güler, E., 2022, Photophysical challenges and antenna effect between click reaction-based Bodipy derivatives manufactured from Knorr pyrrole, *Results in Chemistry*, 4, 100460.
- Kursunlu, A. N., Sahin, E., Güler, E., 2016, Cu (II) chemosensor based on a fluorogenic bodipy-salophen combination: sensitivity and selectivity studies, *Journal of fluorescence*, 26, 1997-2004.
- Li, Q., Peng, M., Li, H., Zhong, C., Zhang, L., Cheng, X., Peng, X., Wang, Q., Qin, J. ve Li, Z., 2012, A new "turn-on" naphthalenedimide-based chemosensor for mercury



ions with high selectivity: successful utilization of the mechanism of twisted intramolecular charge transfer, near-IR fluorescence, and cell images, *Organic Letters*, 14 (8), 2094-2097.

Lin, Y.-C., 2010, Modified BODIPY probes to explore peroxisome function, *Durham University*.

Liu, J., Liu, C. ve He, W., 2013, Fluorophores and their applications as molecular probes in living cells, *Current Organic Chemistry*, 17 (6), 564-579.

Liu, Z., Zhang, C., Li, Y., Wu, Z., Qian, F., Yang, X., He, W., Gao, X. ve Guo, Z., 2009, A Zn<sup>2+</sup> fluorescent sensor derived from 2-(pyridin-2-yl) benzoimidazole with ratiometric sensing potential, *Organic Letters*, 11 (4), 795-798.

Loudet, A. ve Burgess, K., 2007, BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties, *Chemical reviews*, 107 (11), 4891-4932.

Ma, Y., Lai, G., Li, Z., Tan, W., Shen, Y. ve Wang, C., 2015, Two sensors based on  $\pi$ -extended TTF: synthesis and high selectivity for copper (II), *Tetrahedron*, 71 (46), 8717-8724.

Oguz, M., Kursunlu, A. N. ve Yilmaz, M., 2020, Low-cost and environmentally sensitive fluorescent cellulose paper for naked-eye detection of Fe (III) in aqueous media, *Dyes and Pigments*, 173, 107974.

Sevinç, G., 2013, Bordipirometen (BODIPY) Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, *Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD*

Sevindir, H. C., 1994, Synthesis and Complex Formation of Substituted Aminoglyoximes of Unsymmetrical VIC-Dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 24,4,613-621.

Suzuki, Y. ve Yokoyama, K., 2015, Development of functional fluorescent molecular probes for the detection of biological substances, *Biosensors*, 5 (2), 337-363.

Tram, K., Yan, H., Jenkins, H. A., Vassiliev, S. ve Bruce, D., 2009, The synthesis and crystal structure of unsubstituted 4, 4-difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (BODIPY), *Dyes and Pigments*, 82 (3), 392-395.

Ulrich, G., Ziessel, R. ve Harriman, A., 2008, The chemistry of fluorescent bodipy dyes: versatility unsurpassed, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (7), 1184-1201.

Wang, D., Shiraishi, Y. ve Hirai, T., 2010, A distyryl BODIPY derivative as a fluorescent probe for selective detection of chromium (III), *Tetrahedron Letters*, 51 (18), 2545-2549.

Wang, L., Fang, G. ve Cao, D., 2015, A novel phenol-based BODIPY chemosensor for selective detection Fe<sup>3+</sup> with colorimetric and fluorometric dual-mode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 849-857.

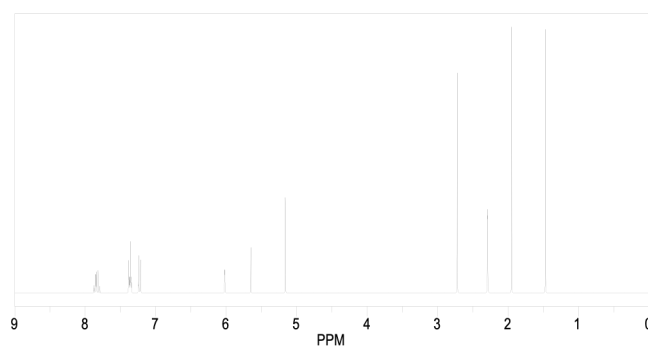
Wang, Y., Liu, Y., Miao, J., Ren, M., Guo, W. ve Lv, X., 2016, A novel Bodipy-based fluorescent probe for Au<sup>3+</sup> ions with high selectivity and its application to bioimaging, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, 364-369.

Zhang, M., Hao, E., Xu, Y., Zhang, S., Zhu, H., Wang, Q., Yu, C. ve Jiao, L., 2012, One-pot efficient synthesis of pyrrolylBODIPY dyes from pyrrole and acyl chloride, *RSC advances*, 2 (30), 11215-11218.

Zhu, M.-Q., Gu, Z., Zhang, R., Xiang, J.-N. ve Nie, S., 2010, A stilbene-based fluoroionophore for copper ion sensing in both reduced and oxidized environments, *Talanta*, 81 (1-2), 678-683.

## Ekler

Ek 1: Bileşik B1'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Ek 2: Bileşik B1'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

