

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BODİPY İÇERİKLİ NİNHİDRİN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Raşit Fikret YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TUTAR

Nisan 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BODİPY İÇERİKLİ NİNHİDRİN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Raşit Fikret YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

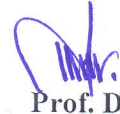
Bu tez 30 / 04 / 2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.

Nurullah SARAÇOĞLU
Jüri Başkanı



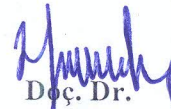
Prof. Dr.
Ahmet TUTAR
Üye


Prof. Dr.

Mahmut DURMUŞ
Üye



Prof. Dr.
Arif BARAN
Üye


Doç. Dr.

İzzet Namudar KURBANOĞLU
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Raşit Fikret YILMAZ

30.04.2018

TEŞEKKÜR

Çalışmayı büyük bir titizlik ve sabırla yöneten, çalışma boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora öğrenimim boyunca ihtiyacım olan her konuda bana destek olan Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine; lisans öğrenimini gördüğüm Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ'a, Dr. Öğr. Üyesi Rıfat BATTALOĞLU'na ve Dr. Öğr. Üyesi Yavuz SÜRME'ye ve ayrıca Prof. Dr. Mahmut KÖSE'ye, Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e, Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na, Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN'a, Doç. Dr. Emrah BULUT'a, Dr. Öğr. Üyesi Salih ÖKTEN'e, Dr. Barış Seçkin ARSLAN'a, Öğr. Gör. İbrahim Halil BAYDİLEK'e, Arş. Gör. Ali KURU'ya, Arş. Gör. Yavuz DERİN'e ve laboratuvar arkadaşlarım Yadigar ADİLOĞLU'na, Zahid ul İSLAM'a Büşra ALBAYRAK'a, Akın ÖZDEMİR'e, Ömer Faruk TUTAR'a, Merve MUTLU'ya, teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve koşulsuz yanımda olan aileme, eşime ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin yapılmasına maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a (Proje no: 114Z176), SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje no: 2017-50-02-023) teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
TABLolar LİSTESİ	xxxii
ÖZET	xxxv
SUMMARY	xxxvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ninhidrin Kimyası	3
2.2. Ninhidrin Sentezi	7
2.3. Piroller	12
2.3.1. Pirolün bazı türevleri	13
2.4. Dipirinler	14
2.4.1. Dipirinlerin yapıları	15
2.4.2. Dipirinlerin floresans özellikleri	15
2.4.3. Dipirinlerin elektrokimyasal özellikleri	16
2.4.4. Dipirometanların oksidasyonu	16
2.5. BODIPY Kimyası	16
2.6. BODIPY Sentezi	20
2.6.1. Sübstitüe piroller ile aromatik aldehitlerden BODIPY sentezi	21

2.6.2. Asit klorürler/anhidritler ve pirollardan BODIPY sentezi .	23
2.6.3. Açıl pirollardan BODIPY sentezi	24
2.6.4. Aza-BODIPY'lerin sentezi	25
2.7. BODIPY Çekirdeğinin Türevlendirilmesi	27
2.7.1. C8 (<i>mezo</i>) konumundan yapılan türevlendirmeler	27
2.7.2. C1, C3, C5 ve C7 pozisyonlarının türevlendirilmesi	28
2.7.3. BODIPY çekirdeğinin halojenleme tepkimeleri	30
2.7.4. BODIPY çekirdeğinin sülfolanması	37
2.7.5. BODIPY çekirdeğinin nitrolanması	37
2.7.6. Bor merkezinin türevlendirilmesi	38
2.7.7. Halka kaynaşması	40
2.8. BODIPY'lerin Kullanım Alanları	41
2.8.1. pH sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı	41
2.8.2. Biyomolekül problemleri ve biyolojik sistemlerin araştırılmasında BODIPY'lerin kullanımı	42
2.8.3. Anyon ve katyon sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı	42
2.9. Paladyum Katalizli Çapraz Kenetleme Tepkimeleri	43
2.9.1. Paladyum katalizörleri	45
2.9.2. Çapraz kenetleme tepkimelerinin genel mekanizması	46
2.9.3. Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri	47
2.10. Kimyada Mikrodalga Reaksiyonlarının Gelişimi	52
2.10.1. Mikrodalga teorisi	52
2.10.2. Mikrodalgalarda tepkime hızı artışı	53
2.10.3. Mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura ve Stille tepkimleri	54
2.11. BODIPY Bileşiklerinin Absorpsiyon ve Floresans Özellikleri	56
2.12. Floresans Spektroskopisi	57
2.13. Floresansı Etkileyen Faktörler	62
2.13.1. Yapısal faktörler	62
2.13.2. Sıcaklık ve viskozite	62
2.13.3. Moleküler katılık (rijitlik)	63
2.13.4. Çözücü etkisi	63

2.13.5. Çözünmüş oksijen, paramagnetikler ve ağır atomlar	63
2.13.6. pH etkisi	64
2.13.7. Floresans şiddeti ile derişim arasındaki ilişki	64
2.13.8. Floresans yayma yönü	67
2.14. Floresans Spektrofotometrinin Uygulama Alanları	68

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	69
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Sarf Malzemeler	69
3.1.1. Çözücü ve kurutucular	70
3.1.2. Kolon dolgu maddeleri	71
3.1.3. Spektroskopik yöntemler	71
3.1.4. UV lambası ve kabini	71
3.1.5. Döner buharlaştırıcı	72
3.1.6. Hassas terazi	72
3.2. Saflaştırma Yöntemleri	73
3.2.1. Kolon kromatografisi	73
3.2.2. İnce tabaka kromatografisi	73
3.2.3. Kristallendirme	74
3.3. Brominasyon Reaksiyonları	74
3.3.1. Yüksek sıcaklık brominasyonu	74
3.3.2. Düşük sıcaklık brominasyonu	76
3.4. <i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpiroller 170-174 'ün Genel Sentez Metodu (GM1)	76
3.5. 2-Arilpiroller 175-179 'un Genel Sentez Metodu (GM2)	76
3.6. C3 ve C5 Konumlarında Sübstitüent İçermeyen BODIPY Bileşikleri İçin Genel Sentez Metodu (GM3)	77
3.7. 3,5-Disübtitüe BODIPY Bileşikleri İçin Genel Sentez Metodu (GM4)	77
3.8. BODIPY'lerin C2 ve C6 Konumlarından Brominasyonu İçin Genel Sentez Metodu (GM5)	78

3.9. 4-Bromfenil BODIPY'lerin Bor Pinakolat Esterlere Dönüşümü (Bpin-BODIPY) Reaksiyonları İçin Genel Sentez Metodu (GM6)	78
3.10. Mikrodalga Destekli Kenetleme Reaksiyonları İçin Genel Sentez Metodu (GM7)	79

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR	80
4.1. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi	80
4.1.1. 2-Metil-1 <i>H</i> -pirol (77)	80
4.1.2. 2-Etil-1 <i>H</i> -pirol (167)	82
4.1.3. <i>N</i> - <i>tert</i> -Bütoksikarbonil-2-brompirol (169)	83
4.1.4. <i>N</i> - <i>tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpiroller 170-174 'ün sentezi	85
4.1.5. 2-Arilpiroller 175-179 'un sentezi	92
4.1.6. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion (183)'ün sentezi	98
4.2. C3 ve C5 Konumlarında Sübstitüent İçermeyen BODIPY Bileşiklerinin Sentezi	101
4.2.1. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (188)	101
4.2.2. 4,4-Diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (191)	103
4.2.3. 4,4-Diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (82)	105
4.2.4. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (110)	106
4.3. 3,5-Disüstitüe BODIPY Bileşiklerinin Sentezi	108
4.3.1. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (193)	108
4.3.2. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (194)	110
4.3.3. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (195)	111
4.3.4. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (197)	113

4.3.5.	4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (198)	115
4.3.6.	4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (199)	116
4.3.7.	4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (200)	118
4.3.8.	4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (201)	120
4.3.9.	4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-triflormetoksi fenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (202)	121
4.3.10.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (204)	123
4.3.11.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (205)	124
4.3.12.	4,4-Diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (206)	126
4.3.13.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (207)	127
4.3.14.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (208)	129
4.3.15.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (209)	131
4.3.16.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (210)	132
4.3.17.	4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (211)	134
4.3.18.	4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (85)	136
4.3.19.	4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (212)	137
4.3.20.	4,4-Diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (98)	139

4.3.21. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (213)	140
4.3.22. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (214)	142
4.3.23. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (215)	144
4.3.24. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (216)	146
4.3.25. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (217)	147
4.3.26. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (219)	149
4.3.27. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (220)	151
4.3.28. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (221)	152
4.3.29. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (222)	154
4.3.30. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (223)	156
4.3.31. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (224)	158
4.3.32. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (225) sentezi	160
4.3.33. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksi fenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (226)	162
4.4. BODIPY'lerin C2 ve C6 Pozisyonlarından Brominasyonu	163
4.4.1. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (227)	163
4.4.2. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (228)	165

4.4.3.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (229)	166
4.4.4.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (230)	168
4.4.5.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (231)	169
4.4.6.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (232)	171
4.4.7.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (233)	173
4.4.8.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (234)	174
4.4.9.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksi fenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (235)	176
4.4.10.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (118)	178
4.4.11.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (236)	179
4.4.12.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (237)	181
4.4.13.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (238)	182
4.4.14.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (239)	184
4.4.15.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (240)	185
4.4.16.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (241)	187
4.4.17.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (242)	189
4.4.18.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksi fenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (243).....	190

4.4.19.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (111)	192
4.4.20.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (244)	194
4.4.21.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (245)	195
4.4.22.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (246)	197
4.4.23.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (247)	199
4.4.24.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (248)	200
4.4.25.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (249)	202
4.4.26.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (250)	204
4.4.27.	2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (251)	206
4.5.	4-Bromfenil BODIPY'lerin Bor Pinakolat Esterlere Dönüşüm (Bpin-BODIPY) Reaksiyonları	208
4.5.1.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (252)	208
4.5.2.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (253)	210
4.5.3.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (254)	211
4.5.4.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (255)	213
4.5.5.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (256)	215
4.5.6.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (257)	216

4.5.7.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (258)	218
4.5.8.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (259)	220
4.5.9.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (260)	222
4.5.10.	4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksi fenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (261)	224
4.5.11.	2,6-Di-Bpin-4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (262)	226
4.5.12.	2,6-Di-Bpin-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (263) sentezi	227
4.6.	Mikrodalga Destekli Kenetleme Reaksiyonları	229
4.6.1.	4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (264)	229
4.6.2.	4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-bis(4-metoksi fenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (265)	231

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	234
5.1. 2-Metilpirol (77) ve 2-Etilpirol (167)'nin Sentezi	234
5.2. Arilpirollerin Suzuki Kenetleme Reaksiyonlarıyla Sentezi	234
5.3. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (183, Metoksininhidrin) Sentezi	235
5.4. BODIPY Bileşiklerinin Sentezi	236
5.4.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi	237
5.4.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin sentezi	238
5.4.3. Arilsübstitüe BODIPY'lerin sentezi	240
5.4.4. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin brominasyonu	242
5.4.5. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu	242
5.4.6. Arilsübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu	243
5.5. 4-Bpinfenil BODIPY'lerin Hazırlanması	244

5.6. Arilpinakolatların Metoksininhidrin Bromür (183) ile Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Tepkimeleri	248
5.7. Fotofiziksel Özellikler	248
5.7.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	249
5.7.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	250
5.7.3. Arilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	254
5.7.4. Sübstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	257
5.7.5. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .	258
5.7.6. Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri ...	260
5.7.7. Sübstitüent içermeyen ve alkilsübstitüe Bpin- BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	263
5.7.8. Arilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	264
5.7.9. Arilsübstitüe 2,6-diBpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	265
5.7.10. Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	266
5.8. Elektrokimyasal Özellikler	268
5.8.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	269
5.8.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	270
5.8.3. Arilsübstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .	270
5.8.4. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	271
5.8.5. Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	272
5.8.6. Bpin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	273
5.8.7. Ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	273
5.9. Sonuç ve Öneriler	274
KAYNAKLAR	278
EKLER	293

ÖZGEÇMİŞ	341
----------------	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
¹³ C NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹⁹ F NMR	: Flor 19 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
A	: Amper
AIBN	: 1,1'-Azobis(sikloheksankarbonitril)
BDMID	: 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion
BF ₃ ·OEt ₂	: Bor trifluorür dietil etarat
Boc ₂ O	: Di- <i>tert</i> -bütil dikarbonat
BODIPY	: 4,4-Diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
Bpin	: Boronik asit pinakol ester
bs	: Broad singlet
cm	: Santimetre
CV	: Dönüşümlü voltgram
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
DDQ	: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon
DIPEA	: Diizopropiletilamin
dk	: Dakika
DMAP	: 4-Dimetilaminopiridin
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E _g	: Band Aralığı
eq	: Ekvivalent
eV	: Elektrovolt
g	: Gram
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

g	: Gram
GHz	: Gigahertz
h	: Saat
HBr	: Hidrobromik asit
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
Hz	: Hertz
IC	: İç Dönüşüm
IET	: Işık-İndüklü Elektron Transferi
IR	: Infrared Spektroskopisi
ISC	: Sistemler Arası Geçiş
<i>J</i>	: Etkileşme sabiti
lit.	: Literatür
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
m	: Multiplet
M	: Molar
<i>m</i>	: meta
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
NIR	: Yakın İnfrared Bölge
nm	: Nanometre
NMP	: <i>N</i> -Metil-2-Pirrolidon
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
<i>o</i>	: Orto
<i>p</i>	: Para
<i>p</i> -kloranil	: 2,3,5,6-Tetraklor- <i>p</i> -benzokinon
ppm	: Milyonda bir kısım
RET	: Rezonans Enerji Transferi
s	: Singlet
s	: Saniye

S_0	: Temel hal
S_1, S_2	: Singlet Uyarılmış Haller
SEAr	: Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon
SNAr	: Nükleofilik Aromatik Sübstitüsyon
t	: Triplet
T_1	: Triplet Uyarılmış Hal
TEA	: Trietilamin
TFA	: Trifloroasetik asit
THF	: Tetrahidrofüran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-vis	: Ultraviyole-visible Spektrofotometre
V	: Volt
VR	: Titreşimsel Durulma
α	: Alfa
β	: Beta
δ_C	: ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma
δ_H	: ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma
δ_F	: ^{19}F NMR spektrumundaki kimyasal kayma
ϵ	: Molar Absorplama Katsayısı
μ	: Kırma İndisi
Φ	: Kuantum Verimi
δ	: Kimyasal Kayma
λ	: Dalga Boyu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Dipirometen (1) ve BODIPY 2 çekirdeğinin yapısı	1
Şekil 2.1.	Ninhidrinin (3) yapısı	3
Şekil 2.2.	Ruhemann Moru'nun 7 oluşumu	4
Şekil 2.3.	Hidrindantin (bisindandion) (8) yapısı	4
Şekil 2.4.	Ruhemann Moru'nun oluşum mekanizması	5
Şekil 2.5.	Bazı ninhidrin türev ve analogları	6
Şekil 2.6.	Bazı ninhidrin türev ve analoglarının brominasyon ve oksidasyon basamakları	7
Şekil 2.7.	1-İndanondan ninhidrin (3) eldesi	8
Şekil 2.8.	Ninhidrinin çeşitli formları	8
Şekil 2.9.	Aminoasitlerin ninhidrinle tepkimesi	9
Şekil 2.10.	Dietil ftalattan 2-hidroksi-2-metiltiyo-1,3-indandion ve ninhidrin eldesi	9
Şekil 2.11.	Dietilftalattan ninhidrin eldesi	10
Şekil 2.12.	2-Diazo-1,3-indandiondan ninhidrin eldesi	11
Şekil 2.13.	2-Nitro-1,3-indandiondan ninhidrin eldesi	11
Şekil 2.14.	1,3-İndandiondan ninhidrin eldesi	12
Şekil 2.15.	Ftalik anhidritten ninhidrin eldesi	12
Şekil 2.16.	1,3-İndandionun brominasyonu ile ninhidrin eldesi	12
Şekil 2.17.	Pirol (53)'ün yapısı	13
Şekil 2.18.	Pirolün bazı türevleri	13
Şekil 2.19.	Pirolerin kondenzasyonu	14
Şekil 2.20.	Dipirometan 62 ve dipirin (dipirometen) 63'ün yapısı	15
Şekil 2.21.	Bis(dipirinato-çinko) (64) ve 5-(2-piridil)dipirano-çinko (65)'in yapısı	15

Şekil 2.22.	Dipirometanların oksidasyonu	16
Şekil 2.23.	BODIPY çekirdeğinin yapısı	18
Şekil 2.24.	BODIPY bileşiklerinin genel kullanım alanları	19
Şekil 2.25.	S ₀ halinde BODIPY merkezinin HOMO (solda) ve LUMO (sağda) orbitalleri. Teorik seviye: UB3LYP/CEP-31G	20
Şekil 2.26.	Mono ve di-asetil BODIPY 70 ve 71 'in sentezi	21
Şekil 2.27.	3,5-Dimetil BODIPY (72)	21
Şekil 2.28.	Aromatik aldehitlerden BODIPY sentezi	22
Şekil 2.29.	BODIPY sentezinde süstitüe pirollerin kullanımı	22
Şekil 2.30.	Pirolde BODIPY sentezi	23
Şekil 2.31.	Asit klorür ve pirolde BODIPY sentezi	23
Şekil 2.32.	Karboksilli asit türevlerinden BODIPY sentezi	24
Şekil 2.33.	Açıl pirolde BODIPY sentezi	25
Şekil 2.34.	BODIPY 92 ve aza-BODIPY 93 çekirdeklerinin yapıları	25
Şekil 2.35.	Aza-BODIPY bileşiğinin sentez basamakları	26
Şekil 2.36.	BODIPY çekirdeğinde <i>mezo</i> konumunun konformasyonu	28
Şekil 2.37.	Knoevenagel tepkimesi sonucu çift bağ oluşumu	28
Şekil 2.38.	Knoevenagel tepkimesi ile C3 ve C5 konumlarının türevlendirilmesi	29
Şekil 2.39.	Benzilik protonların yükseltgenmesi	30
Şekil 2.40.	Pozitif yükün BODIPY çekirdeğinde delokalizasyonu	30
Şekil 2.41.	3,5-Dibrom 109 ve 2,6-dibrom BODIPY 111 bileşiklerinin sentezi	31
Şekil 2.42.	1,7-Dihalojenli BODIPY boyaların sentezi	32
Şekil 2.43.	8-Fenil BODIPY'nin regioselektif brominasyonu	33
Şekil 2.44.	Dimer ve trimer BODIPY'lerin Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları ile sentezi	34
Şekil 2.45.	Konjuge BODIPY oligomerlerinin sentezi	35
Şekil 2.46.	BODIPY çekirdeğinin iyotlanması	35
Şekil 2.47.	C3 ve C5 konumundan metal katalizli kenetleme tepkimeleri	36

Şekil 2.48.	BODIPY çekirdeğinin sülfolanması	37
Şekil 2.49.	BODIPY çekirdeğinin nitrolanması	37
Şekil 2.50.	2,6-Dinitro-BODIPY türevleri 137 ve 138	38
Şekil 2.51.	Bor merkezinde süstitüsyon	38
Şekil 2.52.	Bor üzerindeki grupların değiştirilmesi	39
Şekil 2.53.	Bor üzerindeki grupların siyanür gruplarıyla yer değiştirme tepkimesi	39
Şekil 2.54.	F-aza, C-aza, E-aza ve O-aza-BODIPY türleri	40
Şekil 2.55.	Aromatik halka kaynaşmış BODIPY örnekleri	41
Şekil 2.56.	Asidik ortamda IET'in ortadan kalkmasıyla floresans yapan bir molekül	42
Şekil 2.57.	Biyolojik sistemlerde kullanılan BODIPY tabanlı molekül örnekleri	42
Şekil 2.58.	BODIPY çekirdeğini kullanan çeşitli anyon ve katyon sensörleri	43
Şekil 2.59.	Çapraz kenetleme reaksiyonunun genel gösterimi	44
Şekil 2.60.	Kenetleme tepkimelerinin genel mekanizması	47
Şekil 2.61.	Arillenmiş (<i>E</i>)-alkenlerin sentezi	47
Şekil 2.62.	Suzuki-Miyaura tepkimesi için genel mekanizma	50
Şekil 2.63.	Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri	53
Şekil 2.64.	Reaksiyon koordinatı-enerji diyagramı	54
Şekil 2.65.	Mikrodalga destekli Ni Suzuki-Miyaura tepkimesi	54
Şekil 2.66.	Ariltriflatlar ile organotrifloroboratların Suzuki-Miyaura tepkimesi	55
Şekil 2.67.	Arilhalojenürlerle organotrifloroboratların Suzuki-Miyaura tepkimesi	55
Şekil 2.68.	Eşzamanlı soğutma altında gerçekleşen Suzuki-Miyaura tepkimesi	56
Şekil 2.69.	BODIPY çekirdeğinin UV-vis ve floresans spektrumu	57
Şekil 2.70.	Singlet ve triplet haller	58

Şekil 2.71.	Jablonski enerji diyagramı	59
Şekil 2.72.	Floresans spektrometrenin çalışma prensibi	61
Şekil 2.73.	Stokes kayması oluşumu	61
Şekil 2.74.	Floresein ve fenolftalein yapıları	63
Şekil 2.75.	Molekül üzerine düşen enerjinin dağılımı	66
Şekil 3.1.	Laboratuarda kullanılan bazı cihazlar	72
Şekil 3.2.	Yüksek sıcaklık brominasyonunda kullanılan bir sistem	75
Şekil 3.3.	Brominasyon reaktörü	75
Şekil 4.1.	2-Metil-1 <i>H</i> -pirol (77) sentezi	80
Şekil 4.2.	2-Metil-1 <i>H</i> -pirol (77)'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	81
Şekil 4.3.	2-Metil-1 <i>H</i> -pirol (77)'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	81
Şekil 4.4.	2-Etil-1 <i>H</i> -pirol (167)'nin sentezi	82
Şekil 4.5.	2-Etil-1 <i>H</i> -pirol (167)'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	83
Şekil 4.6.	2-Etil-1 <i>H</i> -pirol (167)'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	83
Şekil 4.7.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-bromopirol (169) sentezi	83
Şekil 4.8.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-bromopirol (169)'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	85
Şekil 4.9.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-bromopirol (169)'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	85
Şekil 4.10.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpiroller 170-174 'ün sentezi	85
Şekil 4.11.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 170 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	86
Şekil 4.12.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 170 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	86
Şekil 4.13.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 171 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	87

Şekil 4.14.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 171 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	88
Şekil 4.15.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 172 'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	89
Şekil 4.16.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 172 'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	89
Şekil 4.17.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 173 'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	90
Şekil 4.18.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 173 'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	90
Şekil 4.19.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 174 'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	91
Şekil 4.20.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirol 174 'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	91
Şekil 4.21.	2-Arilpiroller 175-179 'un sentezi	92
Şekil 4.22.	2-Arilpirol 175 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu .	92
Şekil 4.23.	2-Arilpirol 175 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu ..	93
Şekil 4.24.	2-Arilpirol 176 'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu .	94
Şekil 4.25.	2-Arilpirol 176 'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu ..	94
Şekil 4.26.	2-Arilpirol 177 'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu .	95
Şekil 4.27.	2-Arilpirol 177 'nin ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) spektrumu	95
Şekil 4.28.	2-Arilpirol 178 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu ...	96
Şekil 4.29	2-Arilpirol 178 'in ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) spektrumu	96
Şekil 4.30.	2-Arilpirol 179 'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu ..	97
Şekil 4.31.	2-Arilpirol 179 'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu ...	97
Şekil 4.32.	Dimetoksiindanon bromür 183 'ün sentezi	98
Şekil 4.33.	Dimetoksiindanon bromür sentezine alternatif yöntem	99
Şekil 4.34.	Bileşik 183 'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	100
Şekil 4.35.	Bileşik 183 'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	101

Şekil 4.36.	Bileşik 188 'in sentezi	101
Şekil 4.37.	Bileşik 188 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	102
Şekil 4.38.	Bileşik 188 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	103
Şekil 4.39.	Bileşik 191 'in sentezi	103
Şekil 4.40.	Bileşik 191 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	104
Şekil 4.41.	Bileşik 191 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	104
Şekil 4.42.	Bileşik 82 'nin sentezi	105
Şekil 4.43.	Bileşik 82 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	106
Şekil 4.44.	Bileşik 82 'nin ¹³ C NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	106
Şekil 4.45.	Bileşik 110 'un sentezi	106
Şekil 4.46.	Bileşik 110 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	107
Şekil 4.47.	Bileşik 110 'un ¹³ C NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	108
Şekil 4.48.	Bileşik 193 'ün sentezi	108
Şekil 4.49.	Bileşik 193 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	109
Şekil 4.50.	Bileşik 193 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	109
Şekil 4.51.	Bileşik 194 'ün sentezi	110
Şekil 4.52.	Bileşik 194 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	111
Şekil 4.53.	Bileşik 194 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	111
Şekil 4.54.	Bileşik 195 'in sentezi	111
Şekil 4.55.	Bileşik 195 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	112
Şekil 4.56.	Bileşik 195 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	113
Şekil 4.57.	Bileşik 197 'nin sentezi	113
Şekil 4.58.	Bileşik 197 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	114
Şekil 4.59.	Bileşik 197 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	114
Şekil 4.60.	Bileşik 198 'in sentezi	115
Şekil 4.61.	Bileşik 198 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	116
Şekil 4.62.	Bileşik 198 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	116
Şekil 4.63.	Bileşik 199 'un sentezi	116
Şekil 4.64.	Bileşik 199 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	117
Şekil 4.65.	Bileşik 199 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	118

Şekil 4.66.	Bileşik 200 'ün sentezi	118
Şekil 4.67.	Bileşik 200 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	119
Şekil 4.68.	Bileşik 200 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	119
Şekil 4.69.	Bileşik 201 'in sentezi	120
Şekil 4.70.	Bileşik 201 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	121
Şekil 4.71.	Bileşik 201 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	121
Şekil 4.72.	Bileşik 202 'nin sentezi	121
Şekil 4.73.	Bileşik 202 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	122
Şekil 4.74.	Bileşik 202 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	123
Şekil 4.75.	Bileşik 204 'ün sentezi	123
Şekil 4.76.	Bileşik 204 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	124
Şekil 4.77.	Bileşik 204 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	124
Şekil 4.78.	Bileşik 205 'in sentezi	124
Şekil 4.79.	Bileşik 205 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	125
Şekil 4.80.	Bileşik 205 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	126
Şekil 4.81.	Bileşik 206 'nin sentezi	126
Şekil 4.82.	Bileşik 206 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	127
Şekil 4.83.	Bileşik 206 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	127
Şekil 4.84.	Bileşik 207 'nin sentezi	127
Şekil 4.85.	Bileşik 207 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	128
Şekil 4.86.	Bileşik 207 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	129
Şekil 4.87.	Bileşik 208 'in sentezi	129
Şekil 4.88.	Bileşik 208 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	130
Şekil 4.89.	Bileşik 208 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	130
Şekil 4.90.	Bileşik 209 'un sentezi	131
Şekil 4.91.	Bileşik 209 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	132
Şekil 4.92.	Bileşik 209 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	132
Şekil 4.93.	Bileşik 210 'un sentezi	132
Şekil 4.94.	Bileşik 210 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	133

Şekil 4.95.	Bileşik 210 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	134
Şekil 4.96.	Bileşik 211 'in sentezi	134
Şekil 4.97.	Bileşik 211 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	135
Şekil 4.98.	Bileşik 211 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	135
Şekil 4.99.	Bileşik 85 'in sentezi	136
Şekil 4.100.	Bileşik 85 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	137
Şekil 4.101.	Bileşik 85 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	137
Şekil 4.102.	Bileşik 212 'nin sentezi	137
Şekil 4.103.	Bileşik 212 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	138
Şekil 4.104.	Bileşik 212 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	138
Şekil 4.105.	Bileşik 98 'in sentezi	139
Şekil 4.106.	Bileşik 98 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	140
Şekil 4.107.	Bileşik 98 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	140
Şekil 4.108.	Bileşik 213 'ün sentezi	140
Şekil 4.109.	Bileşik 213 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	141
Şekil 4.110.	Bileşik 213 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	142
Şekil 4.111.	Bileşik 214 'ün sentezi	142
Şekil 4.112.	Bileşik 214 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	143
Şekil 4.113.	Bileşik 214 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	143
Şekil 4.114.	Bileşik 215 'in sentezi	144
Şekil 4.115.	Bileşik 215 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	145
Şekil 4.116.	Bileşik 215 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	145
Şekil 4.117.	Bileşik 216 'nin sentezi	146
Şekil 4.118.	Bileşik 216 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	147
Şekil 4.119.	Bileşik 216 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	147
Şekil 4.120.	Bileşik 217 'nin sentezi	147
Şekil 4.121.	Bileşik 217 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	148
Şekil 4.122.	Bileşik 217 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	149
Şekil 4.123.	Bileşik 219 'un sentezi	149

Şekil 4.124.	Bileşik 219 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	150
Şekil 4.125.	Bileşik 219 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	150
Şekil 4.126.	Bileşik 220 'nin sentezi	151
Şekil 4.127.	Bileşik 220 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	152
Şekil 4.128.	Bileşik 220 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	152
Şekil 4.129.	Bileşik 221 'in sentezi	152
Şekil 4.130.	Bileşik 221 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	153
Şekil 4.131.	Bileşik 221 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	154
Şekil 4.132.	Bileşik 222 'nin sentezi	154
Şekil 4.133.	Bileşik 222 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	155
Şekil 4.134.	Bileşik 222 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	155
Şekil 4.135.	Bileşik 223 'ün sentezi	156
Şekil 4.136.	Bileşik 223 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	157
Şekil 4.137.	Bileşik 223 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	157
Şekil 4.138.	Bileşik 224 'ün sentezi	158
Şekil 4.139.	Bileşik 224 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	159
Şekil 4.140.	Bileşik 224 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	159
Şekil 4.141.	Bileşik 225 'in sentezi	160
Şekil 4.142.	Bileşik 225 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	161
Şekil 4.143.	Bileşik 225 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	161
Şekil 4.144.	Bileşik 226 'nin sentezi	162
Şekil 4.145.	Bileşik 226 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	163
Şekil 4.146.	Bileşik 226 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	163
Şekil 4.147.	Bileşik 227 'nin sentezi	163
Şekil 4.148.	Bileşik 227 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	164
Şekil 4.149.	Bileşik 227 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	165
Şekil 4.150.	Bileşik 228 'in sentezi	165
Şekil 4.151.	Bileşik 228 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	166
Şekil 4.152.	Bileşik 228 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	166

Şekil 4.153.	Bileşik 229 'un sentezi	166
Şekil 4.154.	Bileşik 229 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	167
Şekil 4.155.	Bileşik 229 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	167
Şekil 4.156.	Bileşik 230 'un sentezi	168
Şekil 4.157.	Bileşik 230 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	169
Şekil 4.158.	Bileşik 230 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	169
Şekil 4.159.	Bileşik 231 'in sentezi	169
Şekil 4.160.	Bileşik 231 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	170
Şekil 4.161.	Bileşik 231 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	171
Şekil 4.162.	Bileşik 232 'nin sentezi	171
Şekil 4.163.	Bileşik 232 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	172
Şekil 4.164.	Bileşik 232 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	172
Şekil 4.165.	Bileşik 233 'ün sentezi	173
Şekil 4.166.	Bileşik 233 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	174
Şekil 4.167.	Bileşik 233 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	174
Şekil 4.168.	Bileşik 234 'ün sentezi	174
Şekil 4.169.	Bileşik 234 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	175
Şekil 4.170.	Bileşik 234 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	176
Şekil 4.171.	Bileşik 235 'in sentezi	176
Şekil 4.172.	Bileşik 235 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	177
Şekil 4.173.	Bileşik 235 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	177
Şekil 4.174.	Bileşik 118 'in sentezi	178
Şekil 4.175.	Bileşik 118 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	179
Şekil 4.176.	Bileşik 118 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	179
Şekil 4.177.	Bileşik 236 'nin sentezi	179
Şekil 4.178.	Bileşik 236 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	180
Şekil 4.179.	Bileşik 236 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	180
Şekil 4.180.	Bileşik 237 'nin sentezi	181
Şekil 4.181.	Bileşik 237 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	182

Şekil 4.182.	Bileşik 237 'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	182
Şekil 4.183.	Bileşik 238 'in sentezi	182
Şekil 4.184.	Bileşik 238 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	183
Şekil 4.185.	Bileşik 238 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	183
Şekil 4.186.	Bileşik 239 'un sentezi	184
Şekil 4.187.	Bileşik 239 'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	185
Şekil 4.188.	Bileşik 239 'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	185
Şekil 4.189.	Bileşik 240 'in sentezi	185
Şekil 4.190.	Bileşik 240 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	186
Şekil 4.191.	Bileşik 240 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	187
Şekil 4.192.	Bileşik 241 'in sentezi	187
Şekil 4.193.	Bileşik 241 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	188
Şekil 4.194.	Bileşik 241 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	188
Şekil 4.195.	Bileşik 242 'nin sentezi	189
Şekil 4.196.	Bileşik 242 'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	190
Şekil 4.197.	Bileşik 242 'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	190
Şekil 4.198.	Bileşik 243 'ün sentezi	190
Şekil 4.199.	Bileşik 243 'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	191
Şekil 4.200.	Bileşik 243 'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	192
Şekil 4.201.	Bileşik 111 'in sentezi	192
Şekil 4.202.	Bileşik 111 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	193
Şekil 4.203.	Bileşik 111 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	193
Şekil 4.204.	Bileşik 244 'ün sentezi	194
Şekil 4.205.	Bileşik 244 'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	195
Şekil 4.206.	Bileşik 244 'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	195
Şekil 4.207.	Bileşik 245 'in sentezi	195
Şekil 4.208.	Bileşik 245 'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu	196
Şekil 4.209.	Bileşik 245 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	197
Şekil 4.210.	Bileşik 246 'nin sentezi	197

Şekil 4.211.	Bileşik 246 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	198
Şekil 4.212.	Bileşik 246 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	198
Şekil 4.213.	Bileşik 247 'nin sentezi	199
Şekil 4.214.	Bileşik 247 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	200
Şekil 4.215.	Bileşik 247 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	200
Şekil 4.216.	Bileşik 248 'in sentezi	200
Şekil 4.217.	Bileşik 248 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	201
Şekil 4.218.	Bileşik 248 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	202
Şekil 4.219.	Bileşik 249 'un sentezi	202
Şekil 4.220.	Bileşik 249 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	203
Şekil 4.221.	Bileşik 249 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	203
Şekil 4.222.	Bileşik 250 'nin sentezi	204
Şekil 4.223.	Bileşik 250 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	205
Şekil 4.224.	Bileşik 250 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	205
Şekil 4.225.	Bileşik 251 'in sentezi	206
Şekil 4.226.	Bileşik 251 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	207
Şekil 4.227.	Bileşik 251 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	207
Şekil 4.228.	Bileşik 252 'nin sentezi	208
Şekil 4.229.	Bileşik 252 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	209
Şekil 4.230.	Bileşik 252 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	209
Şekil 4.231.	Bileşik 253 'ün sentezi	210
Şekil 4.232.	Bileşik 253 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	211
Şekil 4.233.	Bileşik 253 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	211
Şekil 4.234.	Bileşik 254 'ün sentezi	211
Şekil 4.235.	Bileşik 254 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	212
Şekil 4.236.	Bileşik 254 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	213
Şekil 4.237.	Bileşik 255 'in sentezi	213
Şekil 4.238.	Bileşik 255 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	214
Şekil 4.239.	Bileşik 255 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	214

Şekil 4.240.	Bileşik 256 'nın sentezi	215
Şekil 4.241.	Bileşik 256 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	216
Şekil 4.242.	Bileşik 256 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	216
Şekil 4.243.	Bileşik 257 'nin sentezi	216
Şekil 4.244.	Bileşik 257 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	217
Şekil 4.245.	Bileşik 257 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	218
Şekil 4.246.	Bileşik 258 'in sentezi	218
Şekil 4.247.	Bileşik 258 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	219
Şekil 4.248.	Bileşik 258 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	220
Şekil 4.249.	Bileşik 259 'un sentezi	220
Şekil 4.250.	Bileşik 259 'un ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	221
Şekil 4.251.	Bileşik 259 'un ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	222
Şekil 4.252.	Bileşik 260 'ın sentezi	222
Şekil 4.253.	Bileşik 260 'ın ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	223
Şekil 4.254.	Bileşik 260 'ın ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	224
Şekil 4.255.	Bileşik 261 'in sentezi	224
Şekil 4.256.	Bileşik 261 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	225
Şekil 4.257.	Bileşik 261 'in ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	225
Şekil 4.258.	Bileşik 262 'nin sentezi	226
Şekil 4.259.	Bileşik 262 'nin ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	227
Şekil 4.260.	Bileşik 262 'nin ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	227
Şekil 4.261.	Bileşik 263 'ün sentezi	227
Şekil 4.262.	Bileşik 263 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	228
Şekil 4.263.	Bileşik 263 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	229
Şekil 4.264.	Bileşik 264 'ün sentezi	229
Şekil 4.265.	Bileşik 264 'ün ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	230
Şekil 4.266.	Bileşik 264 'ün ¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃) spektrumu	230
Şekil 4.267.	Bileşik 265 'in sentezi	231
Şekil 4.268.	Bileşik 265 'in ¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) spektrumu	232

Şekil 4.269.	Bileşik 265 'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu	232
Şekil 4.270.	Mikrodalga reaksiyon sistemi	233
Şekil 5.1.	2-Arilpirollerin genel sentez şeması	235
Şekil 5.2.	Fotobrominasyon reaktörü	236
Şekil 5.3.	Metoksininhidrin bromür 183 'ün boronik asit türevlerine dönüştürme teşebbüsleri	245
Şekil 5.4.	4-Bromfenil BODIPY'lerin boronik asit reaktifine dönüştürülmesi	246
Şekil 5.5.	Süstitüent içermeyen BODIPY'lerin 188, 191, 82, 110 UV-vis spektrumu	249
Şekil 5.6.	Süstitüent içermeyen BODIPY'lerin 188, 191, 82, 110 emisyon spektrumu	249
Şekil 5.7.	Süstitüent içermeyen BODIPY'lerin 188, 191, 82, 110 eksitasyon spektrumu	250
Şekil 5.8.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 193, 194, 195, 197 UV-vis spektrumu	250
Şekil 5.9.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 193, 194, 195, 197 emisyon ve eksitasyon spektrumları	251
Şekil 5.10.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 204, 205, 206 UV-vis spektrumu	251
Şekil 5.11.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 204, 205, 206 emisyon ve eksitasyon spektrumları	252
Şekil 5.12.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 85, 212, 98 UV-vis spektrumu	252
Şekil 5.13.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 85, 212, 98 emisyon ve eksitasyon spektrumları	252
Şekil 5.14.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 219, 220, 221 UV-vis spektrumu	253
Şekil 5.15.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 219, 220, 221 emisyon ve eksitasyon spektrumları	253
Şekil 5.16.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 198, 199, 200, 201, 202 UV-vis spektrumu	254

Şekil 5.17.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 198, 199, 200, 201, 202 emisyon ve eksitasyon spektrumları	254
Şekil 5.18.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 207, 208, 209, 210, 211 UV-vis spektrumu	255
Şekil 5.19.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 207, 208, 209, 210, 211 emisyon ve eksitasyon spektrumları	255
Şekil 5.20.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 213, 214, 215, 216, 217 UV-vis spektrumu	255
Şekil 5.21.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 213, 214, 215, 216, 217 emisyon ve eksitasyon spektrumları	256
Şekil 5.22.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 222, 223, 224, 225, 226 UV-vis spektrumu	256
Şekil 5.23.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin 222, 223, 224, 225, 226 emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	256
Şekil 5.24.	Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin 227, 118, 111 UV-vis spektrumu	257
Şekil 5.25.	Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin 227, 118, 111 emisyon ve eksitasyon spektrumları	257
Şekil 5.26.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 228, 229, 230 UV-vis spektrumu	258
Şekil 5.27.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 228, 229, 230 emisyon ve eksitasyon spektrumları	258
Şekil 5.28.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 236, 237, 238 UV-vis spektrumu	259
Şekil 5.29.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 236, 237, 238 emisyon ve eksitasyon spektrumları	259
Şekil 5.30.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 244, 245, 246 UV-vis spektrumu	260
Şekil 5.31.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 244, 245, 246 emisyon ve eksitasyon spektrumları	260

Şekil 5.32.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 231, 232, 233, 234, 235 UV-vis spektrumu	261
Şekil 5.33.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 231, 232, 233, 234, 235 emisyon ve eksitasyon spektrumları	261
Şekil 5.34.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 239, 240, 241, 242, 243 UV-vis spektrumu	261
Şekil 5.35.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 239, 240, 241, 242, 243 emisyon ve eksitasyon spektrumları	262
Şekil 5.36.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 247, 248, 249, 250, 251 UV-vis spektrumu	262
Şekil 5.37.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 247, 248, 249, 250, 251 emisyon ve eksitasyon spektrumları	262
Şekil 5.38.	Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin 252, 253, 254, 255, 256 UV-vis spektrumu	263
Şekil 5.39.	Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin 252, 253, 254, 255, 256 emisyon ve eksitasyon spektrumları	264
Şekil 5.40.	Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin 257, 258, 259, 260, 261 UV-vis spektrumu	265
Şekil 5.41.	Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin 257, 258, 259, 260, 261 emisyon ve eksitasyon spektrumları	265
Şekil 5.42.	Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY'lerin 262-263 UV-vis spektrumu	266
Şekil 5.43.	Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY'lerin 262-263 emisyon ve eksitasyon spektrumları	266
Şekil 5.44.	Ninhidrin-BODIPY'lerin 264-265 UV-vis spektrumu	267
Şekil 5.45.	Ninhidrin-BODIPY'lerin 264-265 emisyon ve eksitasyon spektrumları	267

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Metal katalizli kenetleme ürünlerinin floresans özellikleri	36
Tablo 2.2.	Pd-katalizli diğer kenetleme tepkimeleri	45
Tablo 2.3.	Floresans kuantum veriminin hesaplanması	65
Tablo 2.4.	Floresansın uygulama alanları	68
Tablo 5.1.	Pirol türevleri 170-179 'un sentez verimleri	235
Tablo 5.2.	Süstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	238
Tablo 5.3.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	240
Tablo 5.4.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	241
Tablo 5.5.	Süstitüent içermeyen 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	242
Tablo 5.6.	Alkilsüstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	243
Tablo 5.7.	Arilsüstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	244
Tablo 5.8.	Bpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	247
Tablo 5.9.	2,6-DiBpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	247
Tablo 5.10.	Lambert-Beer denklemi	249
Tablo 5.11.	Süstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri ...	250
Tablo 5.12.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C ₆ H ₄)	251
Tablo 5.13.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)	252
Tablo 5.14.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)	253

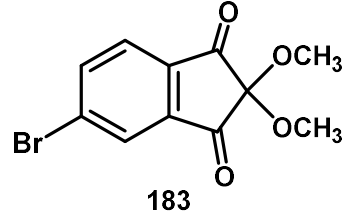
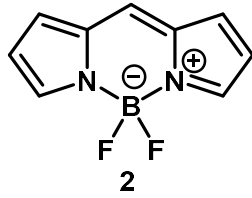
Tablo 5.15. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C ₆ H ₄)	253
Tablo 5.16. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C ₆ H ₄)	254
Tablo 5.17. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et) ...	255
Tablo 5.18. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph) ..	256
Tablo 5.19. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C ₆ H ₄)	257
Tablo 5.20. Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	258
Tablo 5.21. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)	259
Tablo 5.22. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)	259
Tablo 5.23. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C ₆ H ₄)	260
Tablo 5.24. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)	261
Tablo 5.25. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)	262
Tablo 5.26. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C ₆ H ₄)	263
Tablo 5.27. Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	264
Tablo 5.28. Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	265
Tablo 5.29. Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .	266
Tablo 5.30. Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri	267
Tablo 5.31. HOMO-LUMO ve band aralığı hesaplama formülleri	269
Tablo 5.32. Süstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	269
Tablo 5.33. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	270
Tablo 5.34. Arilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	271
Tablo 5.35. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	272

Tablo 5.36. Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	272
Tablo 5.37. Bpin-BODIPY türevlerinin elektrokimyasal özellikleri	273
Tablo 5.38. BODIPY ve ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	274

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ninhidrin, BODIPY, BODIPY çekirdeğinin brominasyonu, Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları, mikrodalga, floresans, parmak izi, UV-vis spektrofotometre, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikler.

Tez çalışması kapsamında parmak izi belirlemede kullanılan ninhidrin **183** bileşiği ile floresans özelliğe sahip BODIPY türevlerinin kenetlenerek floresans özelliği daha iyi olan yeni bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.



Bu amaçla ninhidrin çekirdeği ile BODIPY çekirdeği kenetlenerek yeni bileşikler sentezlenmiştir. Bileşiklerin spektroskopik ölçümleri, yapı analizleri, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

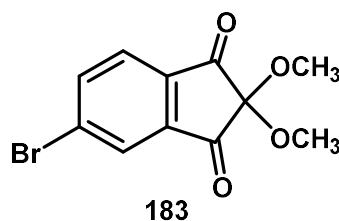
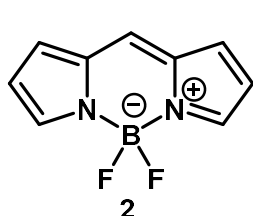
Böylece kirli ve pürüzlü yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde önemli sorunları çözmesi muhtemel yüksek floresans özellikli yeni bileşikler hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin kriminal araştırmalarda kolaylıklar sağlayabilecek potansiyelde olması ve bunların ekonomiye kazandırılması halinde ülke ekonomisine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NINHYDRIN DERIVATIVES CONTAINING BODIPY

SUMMARY

Keywords: Ninhydrin, BODIPY, bromination of BODIPY core, Suzuki-Miyaura coupling reactions, microwave, fluorescence, fingerprint, UV-vis spectrophotometry, photophysical and electrochemical properties.

Within the scope of the thesis study, it was aimed to synthesize new compounds with better fluorescence properties by binding ninhydrin **183** compound and fluorescence-specific BODIPY derivatives for fingerprint identification.

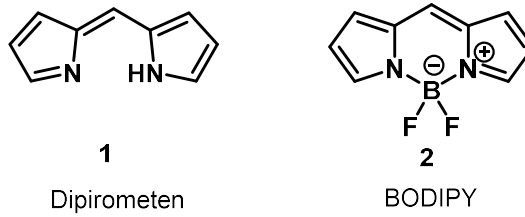


In this work, new compounds were synthesized by coupling ninhydrin core with BODIPY core. Spectroscopic, structural, photophysical and electrochemical properties of compounds were investigated.

Thus, new compounds with high fluorescence properties have been prepared that are likely to solve important problems in detecting hidden fingerprints on dirty and rough surfaces. It is thought that these compounds are potentially capable of providing convenience in criminal investigations and that they will provide significant contributions to the country's economy if they are earned.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dipirometen ligantlarının (1) bor atomu ile yaptığı kompleksler borondipirometen veya BODIPY (4,4-diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen) 2 olarak adlandırılırlar. BODIPY çekirdeği iki pirol halkasının *mezo* pozisyonunda meten köprüsü ile BF₂ biriminin birleşmesinden meydana gelmiştir (Şekil 1.1.). BODIPY çekirdeklerinin sentezi ilk olarak 1968 yılında Treibs ve Kreuzer tarafından yapılmıştır. Treibs ve Kreuzer tarafından elde edilen BODIPY çekirdeğinin kararsız olduğu belirtilmiştir (Treibs ve Kreuzer, 1968).



Şekil 1.1. Dipirometen (1) ve BODIPY 2 çekirdeğinin yapısı

BODIPY bileşikleri gerek floresans özelliklerinden dolayı gerekse elektrokimyasal özelliklerinden dolayı hem temel bilimlerde hem de uygulamalı bilimlerde yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. BODIPY bileşikleri ile ilgili sayısız patent ve makale bulunmakla birlikte üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan konuların başında yer almaktadır.

En çok bilinen 1,3-indandion türevi olan ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion) hem biyolojik aktivitesinden dolayı hem de sentetik amaçlı çok ilgi çekmiş ve birçok türevi sentezlenmiştir. Ninhidrin gizli parmak izi tespitinin yanı sıra çok sayıda farklı alanlarda kullanım özelliğine sahiptir. Ülkelerin güvenliğinin en temel sorunlarından biri olan gizli parmak izlerinin tespiti hala büyük bir sorun teşkil etmektedir. Bu

nedenle görünür bölgede renk verebilen bileşiklerin sentez çalışmaları önem kazanmaktadır.

Geçiş metali katalizli sentez uygulamaları özellikle ilaç endüstrisinde ve organik kimyada yoğun şekilde kullanılmaktadır. Çapraz kenetleme tepkimeleri sonucunda; karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşumu yeni bileşikler sentezlemek için en sık başvurulan uygulamaların başında yer almaktadır (Crawley ve Trost, 2012).

Mikrodalga destekli sentez kimyası son zamanlarda yeni bir teknik olmasına rağmen gerek endüstride gerekse akademik alandaki birçok çalışmaya öncü olmakta ve araştırmacıların dikkatini çekerek hem birçok uygulama alanı bulmakta hem de hızla gelişmektedir. Metal katalizli tepkimeler mikrodalga destekli organik sentezlerde en önemli ve en çok çalışılan tepkime türlerinden biri olmuştur. Sentezlerdeki yaygın uygulama alanlarından dolayı sentez kimyacılarının ilgi odağı haline gelmiştir.

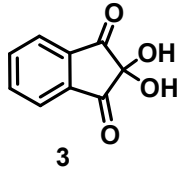
1960'lı yılların sonunda paladyumun katalitik ya da stokiyometrik varlığında aril bileşiklerinin kenetleme tepkimelerini inceleyen ve gelişmesine öncülük eden Richard Heck, paladyumu organik kimyaya kazandırmıştır. Bu çalışmaların ardından paladyumun katalizör olarak kullanıldığı pek çok yeni karbon-karbon kenetleme tepkimeleri çalışılmış ve yayınlanmıştır. Günümüzde de hala kullanımına devam edilen ve pek çok tepkimeye öncülük eden paladyum, organik sentezler için yaygın yararlı araçlardan biridir (Molnar, 2013).

BODIPY türevleri görünür bölgede renk veren önemli bileşiklerin en başında gelmektedir. Bu tez çalışmasında floresans özellikli BODIPY çekirdeği ile ninhidrin çekirdeği mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri ile bir araya getirilerek yeni bileşiklerin sentezi hedeflenmiştir. Böylece floresans özellikli ve görünür bölgede renk veren her türlü yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılabilir potansiyele sahip bileşiklerin sentezi ilk defa araştırılacaktır.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

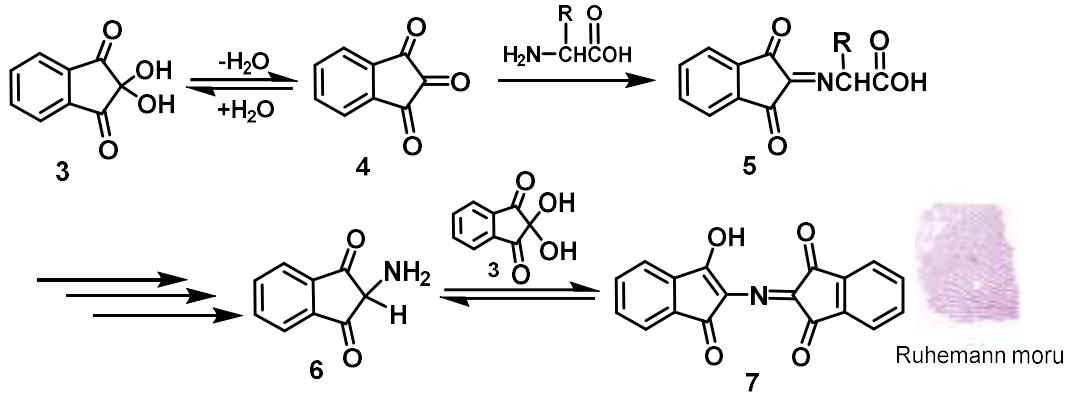
2.1. Ninhidrin Kimyası

Ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion) (3), aynı zamanda 1,2,3-indantrion monohidrat veya 1,2,3-trikethidrinden monohidrat olarak da bilinir. Ninhidrin (3) organik kimya, biyokimya, analitik kimya ve adli bilimlerde önemli bir bileşik olarak yer almaktadır (Şekil 2.1.).

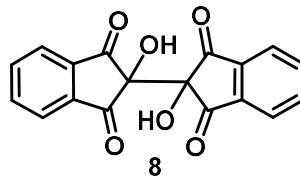


Şekil 2.1. Ninhidrinin (3) yapısı

Ninhidrin (3) ile triketon 4 arasında bir denge vardır. Ninhidrin (3) yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında triketona dönüşürken, triketon 4 ise havanın nemiyle ninhidrine dönüşmektedir. Triketon 4 aminoasitlerle tepkimeye girerek Ruhemann tarafından tesadüfen bulunan ve Ruhemann Moru 7 adı verilen bir dimeri oluşturur (Şekil 2.2.). Ziraat ve biyomedikalde aminoasitlerin, peptitlerin ve proteinlerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hansen ve Joullie 2005; Penthala ve ark., 2013).

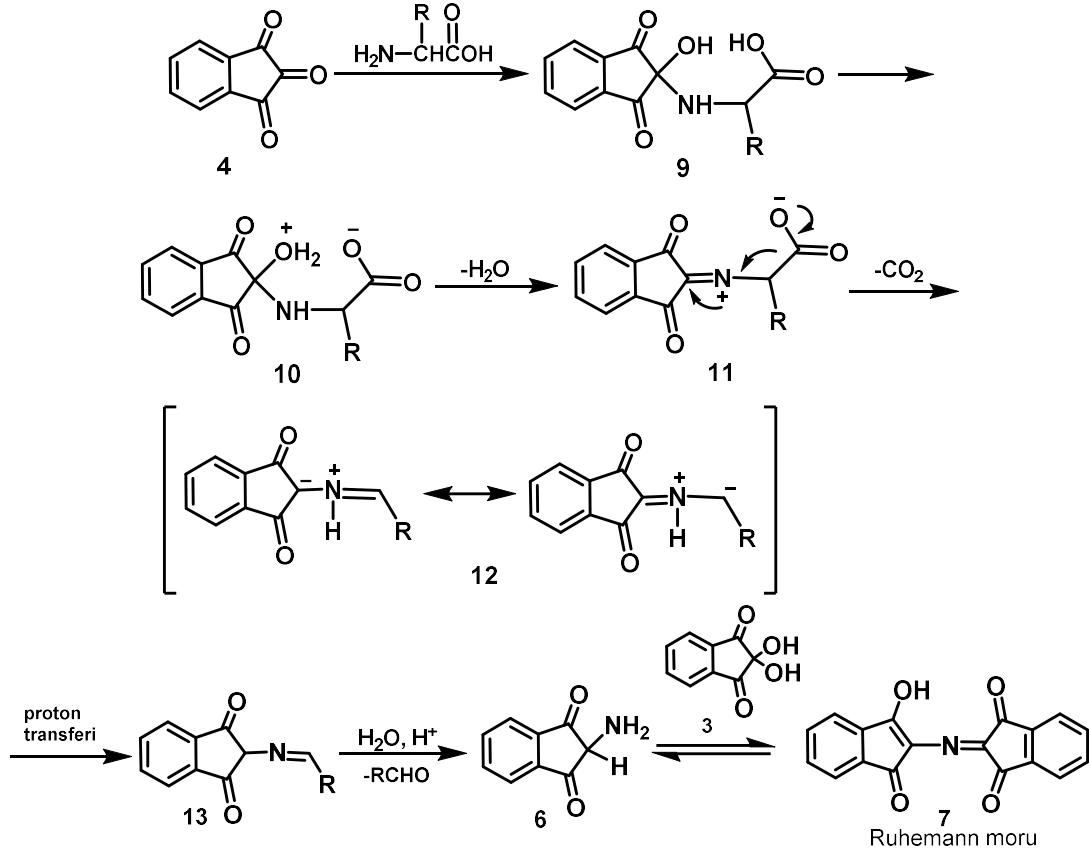


Ruhemann morunun yapısı 1911'de Ruhemann tarafından yayınlandıktan sonra oluşum mekanizması birçok grup tarafından araştırma konusu olmuştur. Ruhemann morunun oluşumu için kabul edilen mekanizma, ilk olarak Friedman ve Williams tarafından önerilmiştir (Friedman ve Williams, 1974). Mekanizma basit görünmesine rağmen ortam koşullarına özellikle de çözeltinin pH'ına bağlıdır ve reaksiyon gösterildiğinden daha zor gerçekleşmektedir. Hidrindantin (bisindandion) (8) gibi farklı ürünlerde elde edilebilmektedir (Şekil 2.3.). Ninhidrin farklı türlerle tepkimeye girerek pigment veya renk verici madde oluşturabilen farklı kromojenik ürünler verebilir (Friedman, 2004).



Tepkime, aminin ninhidrinin hidratlanmış formu 3 ile dengede bulunan susuz keto formunun 4 merkez karboniline atağını içeren Schiff bazı kondenzasyonu ile başlar (Hansen ve Joullie, 2005). Oluşan 9 dekarboksilasyona uğrayarak rezonans kararlı 1,3-dipolar türler 12 elde edilir. 1,3-Dipolar türlerin varlığı Grigg tarafından ispatlanmıştır. Grigg bunu *N*-fenil maleimid olarak gözlemlemiştir. Bu bileşik proton transferi ile ara ürün aldimin (13)'ü oluşturur. Aldimin aldehite ve sonra başka bir molekül ninhidrinle kondenze olup Ruhemann morunu oluşturacak olan 2-amino ara ürününe 6 hidrolizi gerçekleşir (Şekil 2.4.). Grigg ve çalışma arkadaşları tarafından

gerçekleştirilen X ışınları çalışmaları sonucunda Ruhemann moru 7 ürününün yapısı kabul görmüştür (Grigg ve ark., 1989).



Şekil 2.4. Ruhemann Moru'nun oluşum mekanizması

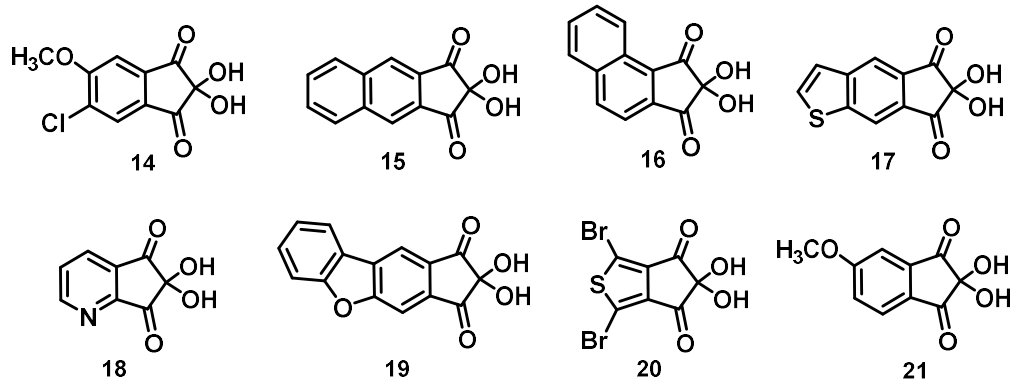
Ninhidrinin aminoasitlerle tepkimesinin keşfedilmesinin ardından aminoasitlerin belirlenmesinde ve miktar tayini gibi kantitatif analizlerde kullanımı da yaygınlaşmıştır (McCaldin, 1959).

Abderhalden ve Schmidt, ninhidrini, amonyak ya da primer aminlerin tespitinde kullanılan değerli bir reaktif olarak değerlendirmişlerdir (Abderhalden, 1938; Schmidt, 1929). Çeşitli dokular, süt, idrar, tükürük, kan, plazma, serum, lenf sıvısı, kist içeriği, taze yumurta, albumin, taze ve haşlanmış et ve ter ninhidrin ile tepkime verebilecek maddeler içermektedir. Ter, yoğun bir tepkime verir gerçeği ise ninhidrin testlerinin yürütülmesinde büyük önem taşımaktadır. Fakat ninhidrin testi yapılacak yüzeye herhangi bir şekilde temas edilmemesine dikkat edilmelidir (Crown, 1969).

Ninhidrin türevleri aminoasitlerle tepkimeye girerek renk vermesi neticesinde 1954 yılından sonra parmak izi tespitinde kullanılmıştır. Ninhidrin ve türevleri kağıt yüzeylerde ve gözenekli yüzeylerde parmak izi tespitinde etkin bir şekilde kullanıldığı için adli tıpta da son derece önemli yere sahiptir. Uygulamada gözenekli yüzeylerdeki izlerin gelişimi için 24-48 saat boyunca ninhidrin solüsyonu ile muamele etme işlemi yapılmaktadır. İzlerin gelişimi için bu yöntem yıllardır uygulanmaktadır.

Ninhidrin ve türevlerinin sentezinde çıkış bileşiği olarak indanonlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Joullie ve ark., 1991). Parmak izi tespitindeki etkinliğinden dolayı ninhidrin türev ve analoglarının sentezine ilgi artmıştır. Son zamanlarda 100'den fazla ninhidrin türev ve analogu sentezlenmiştir (Şekil 2.5.).

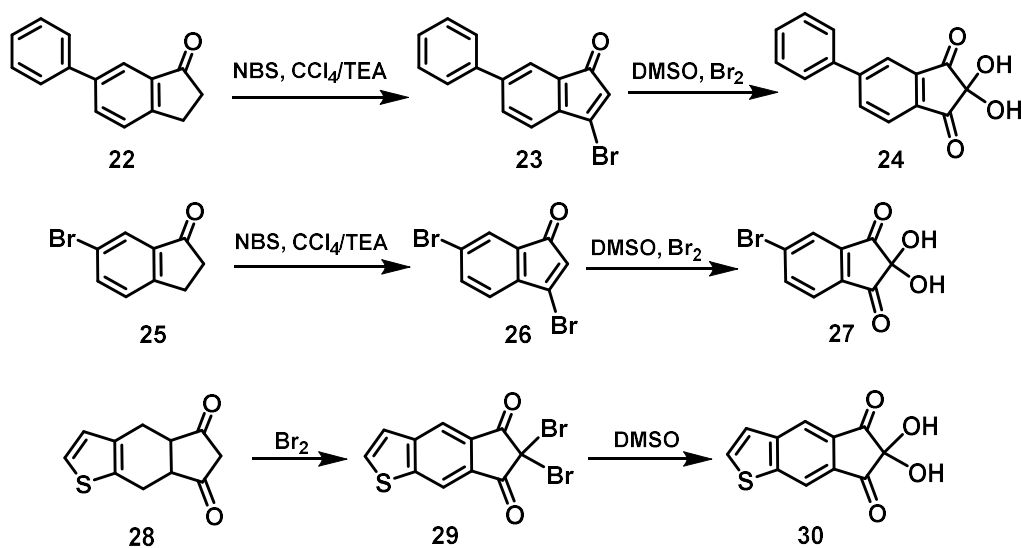
Kirli ve pürüzlü yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin belirlenmesi amacıyla floresans özelliği fazla bileşiklerin sentezi önem kazanmıştır. Bu amaçla en çok üzerinde durulan bileşiklerden bir tanesi de benz[f]ninhidrinidir. Literatürde benz[f]ninhidrin türevlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılan bromlu türevler başarı ile sentezlenmiştir (Ünlü ve ark., 2012).



Şekil 2.5. Bazı ninhidrin türev ve analogları

Ninhidrin türev ve analogları çeşitli başlangıç maddelerinden sentezlenebildiği ilgili literatürlerde rapor edilmiştir. Ancak, yapılan tüm çalışmalara rağmen floresans özelliği yüksek ve ticari uygulanabilirliği olan ninhidrin türev ve analogların sentezi başılamamıştır (Friedman, 2004). Ninhidrinlerin bir önceki basamakları genellikle inden ve indenonun bromlu türevleridir. Yükseltgeme reaktifi olarak genellikle

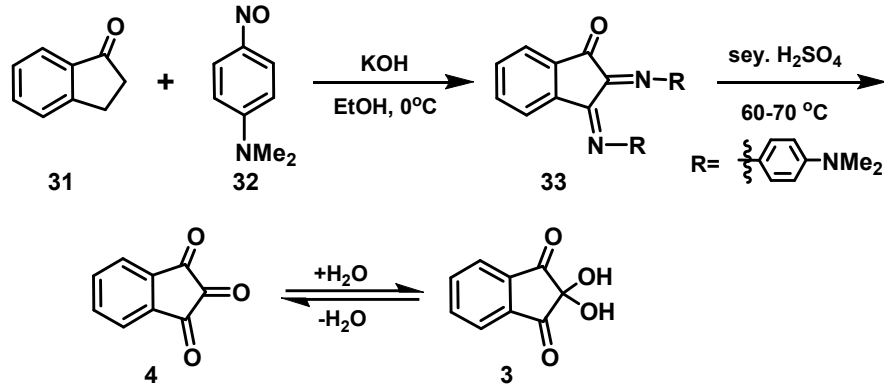
DMSO kullanılmıştır. Şekil 2.6.'da bazı ninhidrin türev ve analoglarının sentezlerine yer verilmiştir. Çok sayıda basamaktan meydana gelen bu sentezlerin sadece brominasyon ve oksidasyon kısmına yer verilmiştir. Literatürlerde bromlu inden ve indanonlar yüksek verimlerle sentezlenmiştir (Şekil 2.6.), (Tutar ve ark., 2008). Şimdiye kadar sentezlenen ninhidrin türev ve analogların tamamı ilgili literatürlerde görülebilir (Heffner ve Joullie, 1991; Hark, 1996; Hark ve ark., 2001; Hansen ve Joullie, 2005; Penthala ve ark., 2013).



Şekil 2.6. Bazı ninhidrin türev ve analoglarının brominasyon ve oksidasyon basamakları

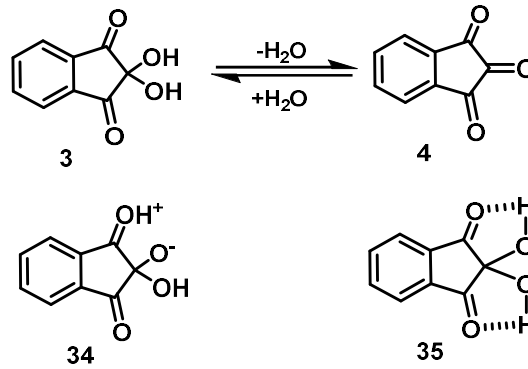
2.2. Ninhidrin Sentezi

Bir indandion türevi olan ninhidrin tesadüfen keşfedilmiştir. Siegfried Ruhemann 1-indanon (**31**) ile *p*-nitrozodimetilanilin (**32**) tepkimesi ve elde edilen iminin hidroliziyle dikarbonil bileşiğini sentezlemeye çalışmıştır (Şekil 2.7.). İstenilen 1,2-indandion oluşmamış beklenen ürün yerine bir triketon olan 1,2,3-indantrion (ninhidrin) **4** ürün olarak oluşmuştur (Ruhemann, 1910). Karbonilin etkinliği nedeniyle ninhidrin **4** su varlığında hidrat **3** olarak da bulunur.



Şekil 2.7. 1-İndanondan ninhidrin (3) eldesi

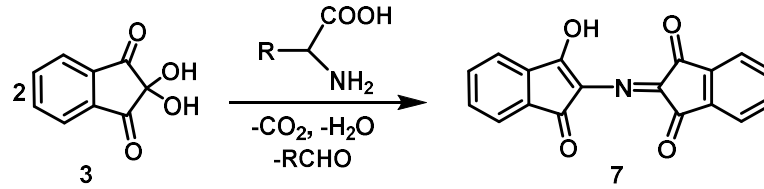
Ninhidrinin sudaki çözünürlüğü ve termal kararlılığı Schönberg ve Moubasher tarafından önerilen Zwitter iyon formülü ile **3**, **4** ve **34** numaralı yapılar arasındaki rezonans ile açıklanmıştır (Schönberg ve Moubasher, 1943). **35** numaralı ninhidrin formu hidrojen bağı ile kararlıdır. Çünkü ninhidrinin keto kısmının oksijeni ile hidroksil kısmının oksijeni arasındaki mesafe 3.18 Å'dur ve diğer bilinen beş halkalı hidrojen bağı sistemlerinde normal O-H-O uzaklığı 2.70 Å olduğu bilinmektedir (Dewar, 1945), (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Ninhidrinin çeşitli formları

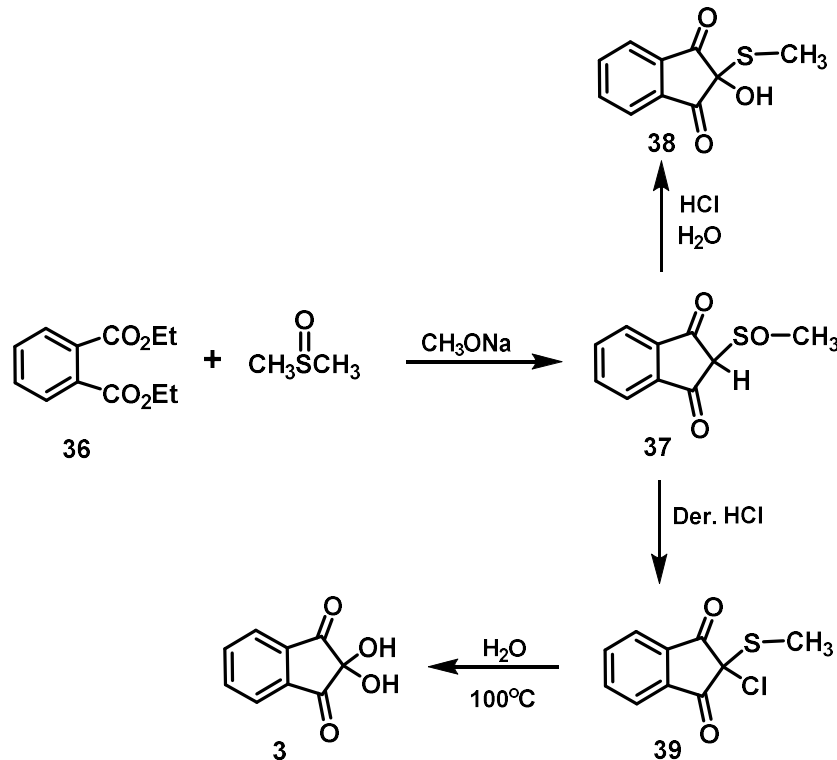
Belki Ruhemann'ın, trikarbonil bileşiğinin amonyak ve aminlerle tepkimesine izin vermesi de bir rastlantıdır (Ruhemann, 1910). Oluşan renkli bileşik Ruhemann'ın merakını artırarak hızlıca ninhidrinin aminoasit, peptit ve proteinlerin biyoorganik ve biyoanalitik kimyasında kantitatif ve kalitatif tespitinde kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Takip eden çalışmalar süresince Ruhemann keşiflerini ninhidrin kimyası olarak ifade etmiştir ve tam olarak karakterize edilen Ruhemann moru olarak da bilinen mor renkli bileşik **7** sentezlenmiştir (Şekil 2.9.). Ninhidrinin en önemli

özelliklerinden biri de aminoasitler için bir belirteç olması ve bu alanda kullanılmasıdır (Ruhemann, 1911).



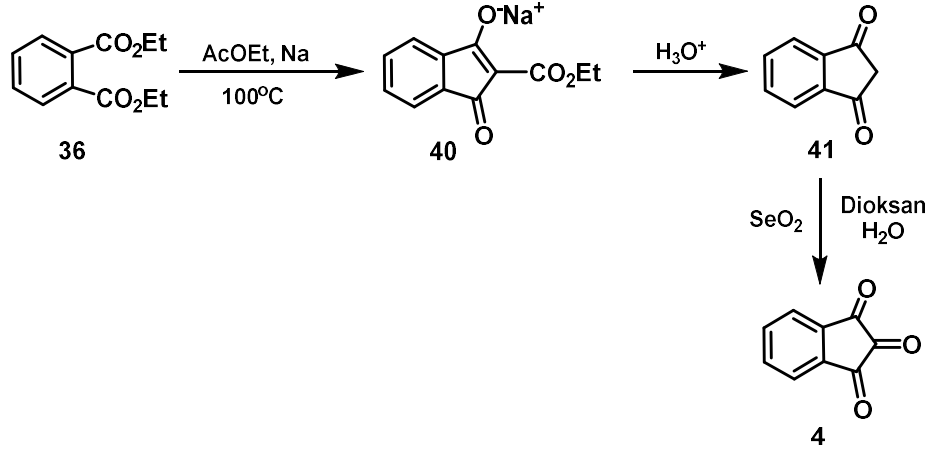
Şekil 2.9. Aminoasitlerin ninhidrinle tepkimesi

Ninhidrinin bir başka sentezi Becker ve Russell tarafından gerçekleştirilmiştir (Becker ve Russell, 1963). Dietilfitalatın (36) dimetilsülfoksitle sodyum metoksit içinde kondenzasyonundan 2-metilsülfinil-1,3-indandion (37)'yi sentezlemişlerdir. 2-Metilsülfinil-1,3-indandionun (37) seyreltik hidroklorik asitle (HCl) muamelesi sonucu 2-hidroksi-2-metiltiyo-1,3-indandion (38) oluşurken derişik hidroklorik asitle muamele edildiğinde 2-klor-2-metiltiyo-1,3-indandion (39) sentezlenmiştir. 2-Klor-2-metiltiyo-1,3-indandion (39), 100°C'de hidroliz edilerek ninhidrin elde edilmiştir (Şekil 2.10.).



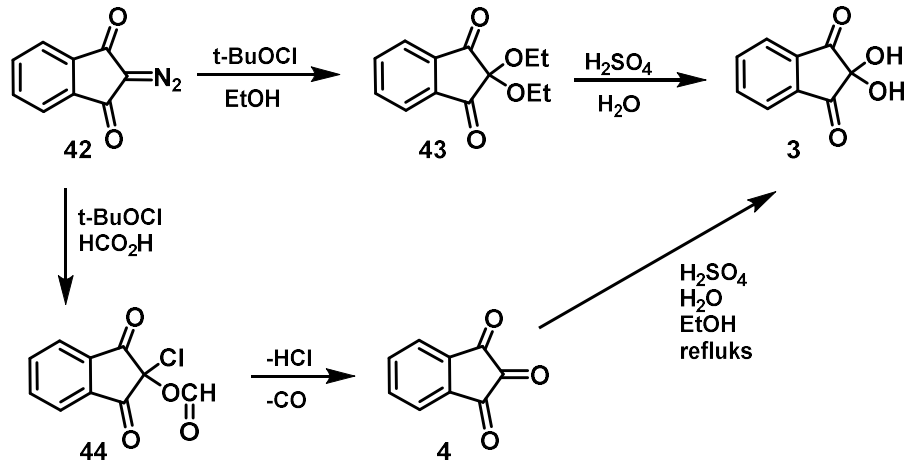
Şekil 2.10. Dietilfitalattan 2-hidroksi-2-metiltiyo-1,3-indandion ve ninhidrin eldesi

Teeters ve Shriner, Claisen kondenzasyonu ile dietilftalata (**36**) etilasetat ve sodyum ilavesiyle %70 verimle 1,3-indandion (**41**)'i sentezlemişlerdir. Daha sonra elde edilen 1,3-indandion (**41**)'i, dioksan içinde selenyumdioksitle yükseltgeyip %25 verimle ninhidrin **4**'ü elde etmişlerdir (Şekil 2.11.), (Teeters ve Shriner, 1933).



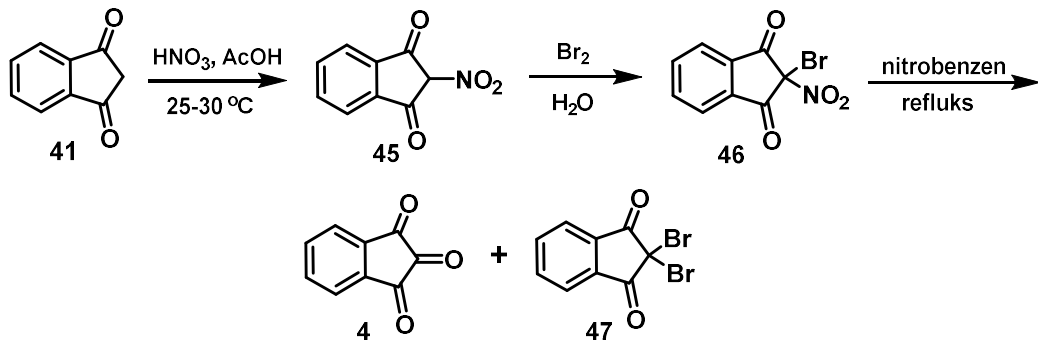
Şekil 2.11. Dietilftalattan ninhidrin eldesi

Regitz ve Adolph yürüttükleri bir çalışmada etanol içerisindeki tersiyer bütül hipokloritle 2-diazo-1,3-indandion (**42**)'yi tepkimeye sokarak 2,2-dietoksi-1,3-indandion (**43**)'ü elde etmişlerdir. Ardından 2,2-dietoksi-1,3-indandionu (**43**) mineral asitlerle kaynatarak ninhidrin (**3**)'ün sentezini başarmışlardır. 2-Klor-2-formiloksi-1,3-indandion (**44**)'ü sentezlemek amacıyla 2-diazo-1,3-indandiondan (**42**)'yi formik asit içerisinde tersiyer bütül hipokloritle muamele etmişlerdir. Elde edilen 2-klor-2-formiloksi-1,3-indandionu aynı şekilde mineral asitlerle kaynatarak ninhidrin (**3**)'ü sentezlemişlerdir (Şekil 2.12.), (Regitz ve Adolph, 1968).



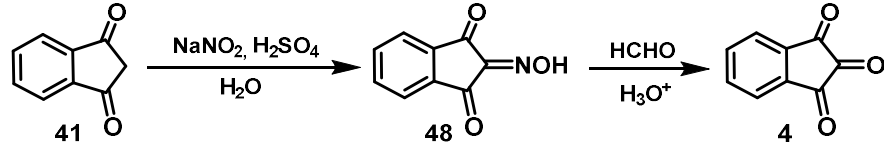
Şekil 2.12. 2-Diazo-1,3-indandiondan ninhidrin eldesi

Wanag ve Lode ise 1,3-indandionu nitrolayarak 2-nitro-1,3-indandion (45)'i sentezlemişlerdir. 2-Nitro-1,3-indandion (45)'in nitrobenzen içinde brominasyonu ile eşit miktarda ninhidrin 4 ve 2,2-dibrom-1,3-indandion (47)'yi elde etmişlerdir. Yükseltgeme tepkimesini seryum sülfatla denediklerinde ise ninhidrini elde edememişlerdir (Şekil 2.13.), (Wanag ve Lode, 1938).



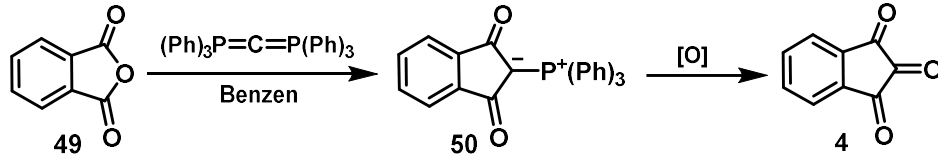
Şekil 2.13. 2-Nitro-1,3-indandiondan ninhidrin eldesi

Ninhidrini, ticari olarak hazırlama çalışmalarının gelişmesiyle beraber Wood yaptığı bir çalışmada 1,3-indandion (41)'i sulu sülfürik asit içerisindeki sodyum nitritle muamele ederek kantitatif olarak 2-oksim-1,3-indandion (48)'i sentezlemiştir (Wood, 1968). 2-Oksim-1,3-indandion, formaldehitin sulu çözeltisi ve asitle muamele edilerek %90 verimle ninhidrin sentezlenmiştir (Şekil 2.14.).



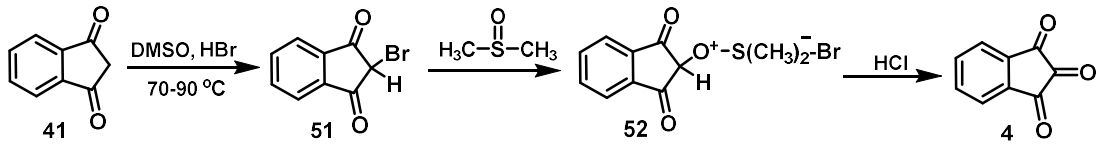
Şekil 2.14. 1,3-İndandiondan ninhidrin eldesi

Bestman ve Kloeters, ftalik anhidrit (**49**) ile hekzafenilkarbodifosforanı benzen içerisinde muamele ederek %60 verimle 2-trifenilfosfinil-1,3-indandion (**50**)'yi elde etmişlerdir. Daha sonra 2-trifenilfosfinil-1,3-indandion (**50**)'nin metilen klorür içerisindeki ozon ile yükseltgenmesi sonucunda %80 verimle ninhidrini sentezlemişlerdir (Şekil 2.15.), (Bestman ve Kloeters, 1978).



Şekil 2.15. Ftalik anhidritten ninhidrin eldesi

Schipper 1,3-indandion (**41**)'i katalitik miktarda hidrobromik asit ve aşırı miktarda dimetilsülfoksit ile muamele ederek ninhidrin **4**'ü sentezlemiştir (Şekil 2.16.), (Schipper, 1968).

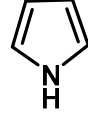


Şekil 2.16. 1,3-İndandionun brominasyonu ile ninhidrin eldesi

2.3. Piroller

Heteroaromatik bir bileşik olan pirol, pek çok doğal ürünün özünü oluşturmaktadır. Bu nedenle birçok bileşiğin sentezinde pirollerin ve pirol türevlerinin önemli bir yeri vardır. Pirol türevlerinin çok iyi derecede biyolojik aktiviteye sahip olduğu keşfedilmiştir. Bu nedenle pirol sentezi önem arz etmektedir ve pirol sentezinde çok sayıda metot bilinmektedir. Bu metotların çok fazla sentetik basamak içermesi ve düşük verimle gerçekleşmesine rağmen pirol sentezi ile ilgili çalışmalar yoğun bir

şekilde devam etmektedir (Dede, 2006). Pirol (**53**) heterosiklik 5 üyeli aromatik organik bir bileşiktir (Xu ve Zhang, 2002), (Şekil 2.17.).

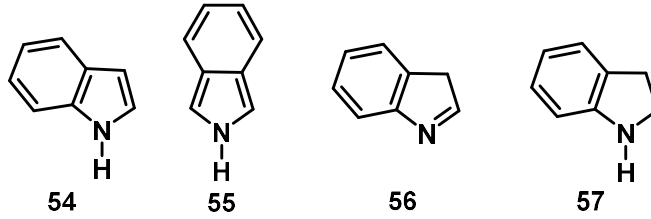


53

Şekil 2.17. Pirol (**53**)'ün yapısı

2.3.1. Pirolün bazı türevleri

Pirolün, 3,4- ve 2,3- olmak üzere iki tane benzo türevi bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla indol (**54**) ve izoindol (**55**) adı ile bilinmektedir. İndolenin (**56**) indolün izomeri, indolin (**57**) ise dihidro türevidir (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Pirolün bazı türevleri

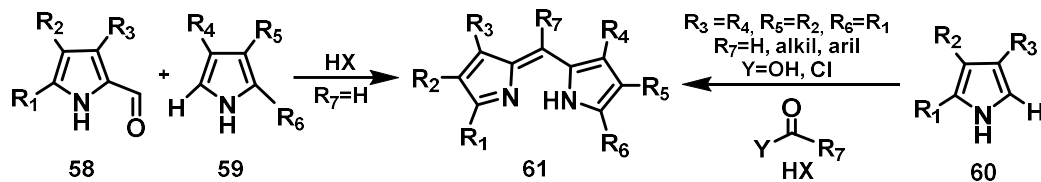
Pirol; B12 ve porfirin gibi birçok doğal molekülün ana yapısını oluşturmasından dolayı heterosiklik kimyada önemli bir yer edinmiştir. Ayrıca piroller, polipirollere dönüşerek polimerleştiklerinden endüstriyel alanda da önemli bir yere sahiptir. Polipirollerin yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasından dolayı diğer polimerlere göre üstünlüğü nedeniyle iyi bir elektrot malzeme olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu elektrotlar modern tıp uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Polipiroller, mikroelektrotlarla kimyasal transistör yapımında, iletken polimerlerde elektrokatalizör ve polipirol içinde bağlı kalan ftalosiyanın anyonunun oksijenini indirgemekte kataliz amaçlı kullanılmıştır (Dede, 2006).

Pirollerin bu kadar yaygın kullanım alanı olmasından dolayı pirol ve türevlerinin sentezi birçok kimyagere araştırma konusu olmuştur. Araştırmacılar tarafından

pirolün kolay ve yüksek verimle sentezlenmesini amaçlayan birçok çalışma yapılmış ve pirolün çıkış maddesi olarak kullanıldığı birçok çalışma da halen devam etmektedir (Eaton ve ark., 1985).

2.4. Dipirinler

Pirol kondenzasyonu genelde asimetrik dipirinler sentezlenmektedir (Şekil 2.19.). Pirol ile 2-formil pirolün asit katalizörlüğünde kondenzasyonu sonucu 5-pozisyonunda süstitüe olmamış dipirin kompleksi sentezlenmiştir (Sutton ve ark., 2004).



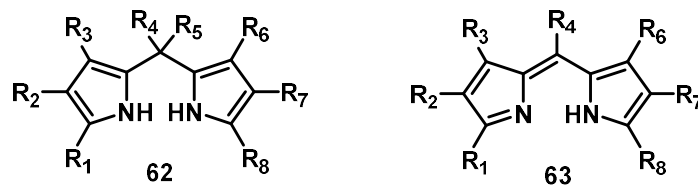
Şekil 2.19. Pirolerin kondenzasyonu

Organik çözücülerde dipirin tuzlarının çökmesi nedeniyle bu izolasyon filtrasyon tekniğiyle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon veriminin 2-süstitüe olmamış pirollere elektron çekici gruplar bağlandığında azaldığı görülmüştür. Simetrik dipirinler ise yine benzer bir prosedürle süstitüe olmamış pirollerden karboksilik asitler ile sentezlenmiştir (Sutton ve ark., 2004).

Dipirin bileşikleri genel olarak porfirin sentezinde önemli bileşiklerdir. Dipirin ve dipirometan bileşiklerinin daha basit yollarla sentezlenmesinden sonra bu kimyada önemli gelişmeler olmuştur. Dipirinlerin çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiş ve bunların geometrik yapıları analiz edilmiştir. Enerji transfer kasetleri ve fotonik sistemlerde dipirinlerin çeşitli özellik ve uygulama alanları araştırılmıştır (Yu ve ark., 2003).

2.4.1. Dipirinlerin yapıları

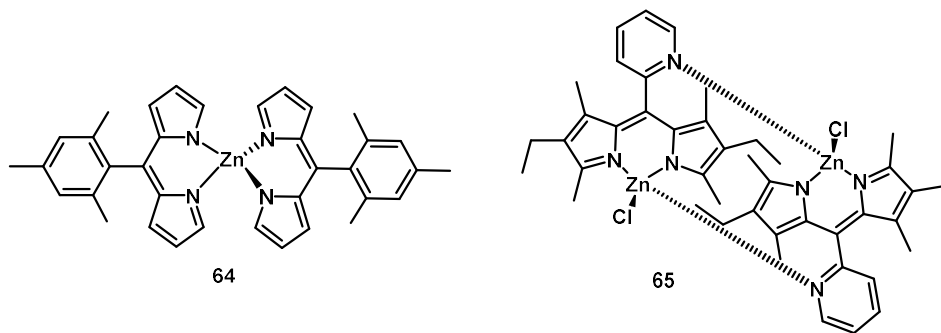
İki eşdeğer pirolün birleşmesiyle oluşan dipirometan bileşiği metilen köprüsüyle 2,2'-pozisyonundan birbirine bağlanmıştır. Dipirin bileşikleri dipirometanların oksidasyon ürünleridir ve iki pirolük ünite tamamen konjuge durumdadır (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. Dipirometan **62** ve dipirin (dipirometen) **63**'ün yapısı

2.4.2. Dipirinlerin floresans özellikleri

Dipirin türevleri konjugasyondan dolayı fotoaktivite özelliğine sahip bileşiklerdir. Dipirin bileşiklerinin 2004 yılına kadar floresans özelliğe sahip olduğu bilinmiyordu. Sentezlenen ilk floresans dipirin kompleksi 5-mezitildipirinato çinko (II) (**64**) bileşiğidir (Şekil 2.21.). Bu bileşiğin floresans kuantum verimi 0.36 olarak bulunmuştur. Fenil gruplarıyla mezitil gruplarının yer değiştirmesi sonucu kuantum veriminde düşme görülmüştür. Bu düşüş fenil halkarındaki elektronların iç dönüşümü süresince gerçekleşen sönmüleme etkisinden kaynaklanmıştır. Mezitil grubu üzerinde yer alan C2 ve C6 konumundaki gruplar bu rotasyonu engellediği için uyarıldığında floresans prosesi bozulmuştur (Sazanovich ve ark., 2004).



Şekil 2.21. Bis(dipirinato-çinko) (**64**) ve 5-(2-piridil)dipirano-çinko (**65**)'in yapısı

5-(2-piridil)dipirinato-çinko (II) (65) hem C3 ve C7 pozisyonlarındaki metil gruplarının hem de komşu dipirin gruplarındaki azot ve çinkonun koordinasyonu ile kısıtlanmış rotasyona sahiptir. Floresans kuantum verimi 0.057 olarak bulunmuştur (Sutton ve ark., 2004).

2.4.3. Dipirinlerin elektrokimyasal özellikleri

Dipirinler elektrokimyasal özelliklerinden dolayı ligand merkezli yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde kararlı davranışlar sergilerler (Falk ve ark., 1978; Tabba ve ark., 1989). Dipirinlerin protonlanmış hali daha düşük yükseltgenme potansiyeli göstermektedir. Metal koordine dipirinlerin farklı bağlanma özellikleri, onların elektrokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Bröring ve ark., 2002; Gill ve ark., 2005).

2.4.4. Dipirometanların oksidasyonu



Şekil 2.22. Dipirometanların oksidasyonu

Bir aldehit ile pirolün asit katalizli reaksiyonu dipirometan türevlerini vermektedir (Lash ve Chen, 2005). Konjuge yapıya oksidasyonun gerçekleşmesi amacıyla DDQ (2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinin) veya *p*-kloranil gibi oksidantlar kullanılmaktadır (Şekil 2.22.). Böylece kolon kromatografisiyle kolayca saflaştırılan kararlı dipirin yapıları elde edilmektedir (Clausen ve ark., 2000). Bu reaksiyonlarda pirol çözücü olarak kullanıldığından başka çözücüye ihtiyaç kalmamaktadır (Wagner ve Lindsey, 1994).

2.5. BODIPY Kimyası

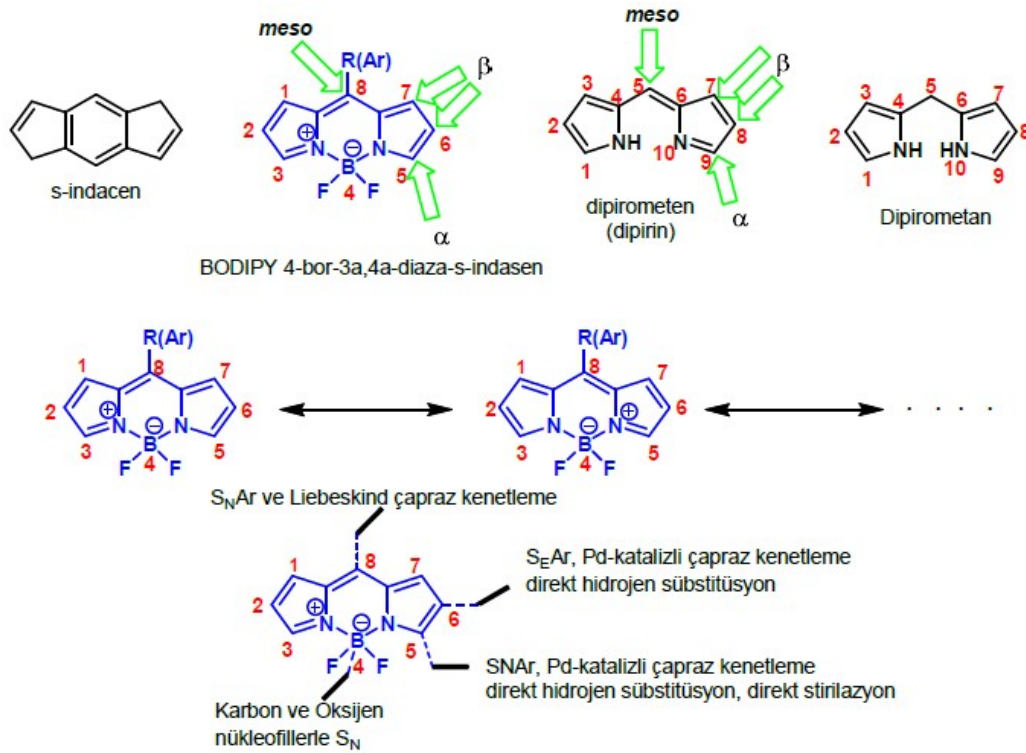
Bordirometan olarak bilinen ve BODIPY olarak da kısaltılan 4,4-diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen yüksek floresans boyaların başında yer almaktadır ve çok

farklı alanlarda yaygın olarak kullanılan eşsiz bir bileşiktir (Treibs ve Kreuzer, 1968). Pirometen-BF₂ boyaalarının ilgi çekici özellikler göstermesi bu bileşiklerin hem birçok uygulamalarda kullanılmasını sağlamış hem de üzerinde yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. 2014-2018 yılları arasında içerisinde BODIPY bulunan 144 patent (EPO, 2018) ve 2017 yılı itibariyle yaklaşık 3000 makale yayınlanmıştır (Scopus, 2018). İlk ticari üretimi Profesör Richard Haugland tarafından kurulan ve Life Technologies adı altında faaliyetlerini sürdüren Molecular Probes® şirketi tarafından yapılmıştır.

BODIPY çekirdeğinin yapısı incelendiğinde s-indasene benzediği görülmektedir (Şekil 2.23.). BODIPY çekirdeği toplam üç halkadan oluşmaktadır. Karbon atomlarından iki tanesi azot (N) atomu ile bir tanesi de bor (B) atomu ile yer değiştirmiştir. Bor atomuna iki adet flor (F) atomu bağlıdır. BODIPY çekirdeğinin IUPAC numaralandırma sistemi dipirometenden ve dipirometandan farklıdır. Ancak her üç tür için de α , β ve *mezo* (C8) pozisyonları aynıdır (Loudet ve Burgess, 2007). BODIPY çekirdeğinde numaralandırmaya azot (N) atomuna uzak karbondan başlanırken, dipirometen ve dipirometanda azot (N) atomuna komşu karbondan başlanır. Ancak her iki yapıda da beşli halkaları bağlayan karbon atomu *mezo* karbon atomu olarak kabul edilir. Bor atomu üzerinde (-) yük varken azot (N) atomu üzerinde (+) yük bulunmaktadır. Bu (+) yük molekül boyunca delokalizasyona uğramaktadır. Simetrik BODIPY çekirdeklerinin C1 ve C7, C2 ve C6, C3 ve C5 konumları benzer kimyasal özelliğe sahiptir. BODIPY bu karbon atomları üzerinden nükleofilik aromatik süstitüsyon (SNAr), elektrofilik aromatik süstitüsyon (SEAr) reaksiyonları ile Stille, Suzuki-Miyaura, Heck, Sonogashira, Ullman ve Liebeskind-Srogl çapraz kenetleme tepkimeleri ile türevlendirilmektedir.

Birçok organik, inorganik ve biyokimyasal sistemlere adapte edilebilen, ışık ve ısı kararlılığı yüksek, floresans kuantum verimi ve lüminesansı yüksek, kolayca modifiye edilebilen bir florofor olan BODIPY ve türevleri (Loudet ve Burgess, 2007; Arbeloa ve ark., 2005) yaygın bir şekilde uygulamalarda kullanılmaktadır. BODIPY bileşikleri; floresans özelliğinden dolayı tıp, moleküler biyoloji, malzeme bilimi, analitik kimya, çevre kimyası, biyokimya, biyofizik ve biyoteknoloji gibi alanlarda

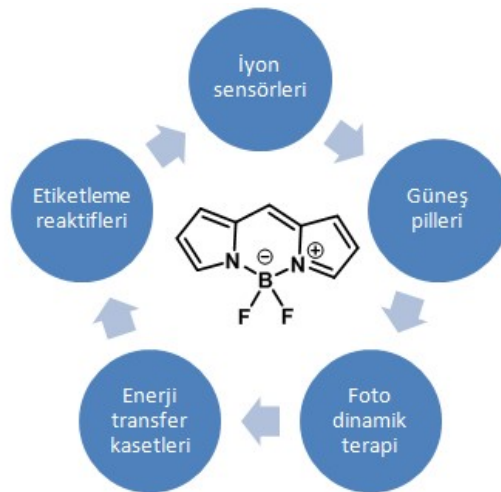
ilgi çekmiştir. BODIPY bileşiklerinin ışığa ve kimyasallara karşı dayanıklılığı; yüksek molar absorpsiyon kat sayısına (ϵ) ve floresans kuantum (Φ) verimine, ihmal edilebilir triplet-hal oluşumuna, yüksek pik yoğunluklu dar emisyon bant genişliğine, iyi çözünürlüğüne, çözeltilerdeki dayanıklılığına, geniş bir spektral bölgedeki (500 nm-900 nm) emisyon dalga boylarına, oldukça uzun floresans ömrüne (τ), oldukça küçük Stokes kaymasına, pH ve çözücü polaritesindeki değişikliklere karşı duyarsız olmasına bağlıdır.



BODIPY bileşikleri kimyasallara ve ışığa karşı dayanıklı yapılardır (Hinkeldey ve ark., 2008). Absorpsiyon katsayıları, ϵ , 50000-100000 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir ve aynı zamanda görünür bölgedeki ışınları yoğun olarak absorplama kapasitesine sahiptirler. Floresans kuantum verimleri yüksek bileşikler olup özellikle pirol halkasına bağlı süstitüe gruplar arttıkça bu verim daha da artmaktadır. BODIPY bu özelliğinden dolayı florofor maddeler arasında yer almaktadır (Lin, 2010).

Çözücü ve pH gibi değişkenlere bağlı olarak BODIPY bileşikleri emisyon ve absorpsiyon değerlerinde önemli değişiklikler göstermektedir. Eğer BODIPY

çekirdeğine bağlanan süstitüe gruplar ile BODIPY çekirdeği arasında elektron aktarımı olursa bu gruba ait fotofiziksel özellikler değişmektedir. BODIPY bileşiklerine farklı gruplar bağlanarak asit-baz indikatörü ve anyon-katyon indikatörü olarak kullanılabilen yeni türevler sentezlenmektedir. BODIPY bileşikleri ticari olarak satılmakla birlikte güneş pillerinde, polimerlerde, lazer boyalarda ve birçok yerde kullanılmaktadır (Loudet ve Burgess, 2007), (Şekil 2.24.).

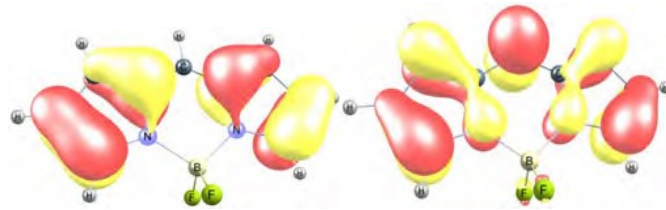


Şekil 2.24. BODIPY bileşiklerinin genel kullanım alanları

BODIPY çekirdeklerinin farklı özelliklere sahip olması bu bileşiklerin farklı uygulamalarda potansiyel kullanımını artırmaktadır. BODIPY boyalar, kemosensörler (Coşkun ve Akkaya, 2005; Rurack ve ark., 2000; Coşkun ve Akkaya, 2006; Zeng ve ark., 2006; Coşkun ve ark., 2005; Saki ve ark., 2006; Coşkun ve ark., 2003; Ekmekçi ve ark., 2008), lazer boyalar (Arbeloa, 1999), biyolojik etiketleme ajanları (Haugland, 2005), enerji transfer ajanları (Ziessel ve ark., 2005; Wan ve ark., 2003), ışık hasat edici sistemler (Li ve ark., 1998), fotodinamik ajanlar (Atılğan ve ark., 2006), mesojenik malzemeler (Singh-Rachford ve ark., 2008; Bouit ve ark., 2009), lineer olmayan optik cihazlar (Atılğan ve ark., 2006; Haugen ve ark., 2013), supramoleküler polimerler (Camerel ve ark., 2006; Bozdemir ve ark., 2009; Mondal ve ark., 2013), moleküler mantık sistemlerinin (molecular logic systems) eldesi (Yuan ve ark., 2008; Huang ve ark., 2013), güneş pili (Erten ve ark., 2008) uygulamalarında kullanılma imkanı bulmuştur. BODIPY bileşikleri metal katyonlarının (Jiang ve ark., 2010; Atılğan ve ark., 2008; Lu ve ark., 2009; Kim ve

Kim, 2006; Koutaka ve ark., 2004; Lu ve ark., 2009; Du ve ark., 2008; Tian ve ark., 2006), anyonlarının (Rao ve ark., 2010; Coşkun ve Akkaya, 2004; Fan ve ark., 2009; Shiraishi ve ark., 2009), reaktif oksijen türlerinin (Saito ve ark., 2010) ve viskozitedeki değişimlerinin (Alamiry, 2008) belirlenmesinde kullanılmıştır.

BODIPY çekirdeği görünür bölgede absorpsiyon ve emisyon (500-900 nm) yapmaktadır. Temel hali singlet (S_0) olan BODIPY çekirdeğinin floresans özelliği S_1 halinden kaynaklandığı düşünülmekte (organik kromoforların pek çoğu için olağan durum budur) ve S_1 'in popüle edilmesinin basit bir HOMO \rightarrow LUMO elektron geçişi olduğu varsayılmaktadır (Arbeloa ve ark., 2005). Şekil 2.25.'de en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalleri (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitalleri (LUMO) verilen BODIPY kromoforunun uyarılmış halinde *mezo* karbonunda bir yük birikimi söz konusudur. $S_0 \rightarrow S_1$ uyarılması ile elde edilen yük dağılımı modifiye edilmiş BODIPY çekirdeklerinin spesifik işlevler yerine getirmesine olanak tanımaktadır.



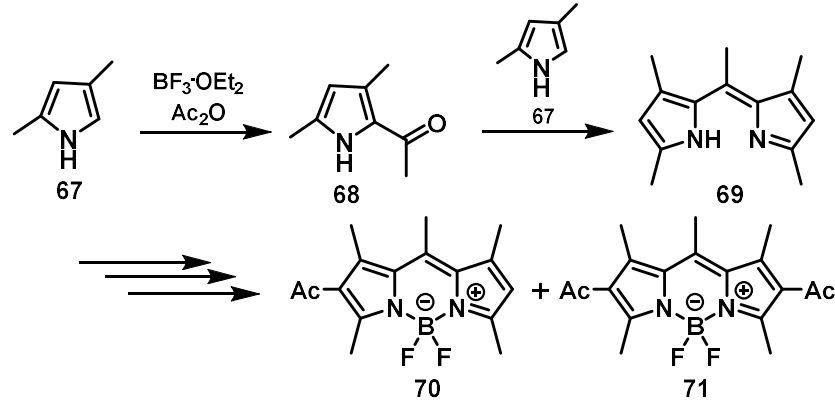
Şekil 2.25. S_0 halinde BODIPY merkezinin HOMO (solda) ve LUMO (sağda) orbitalleri. Teorik seviye: UB3LYP/CEP-31G

2.6. BODIPY Sentezi

BODIPY bileşiklerinin sentezinde kullanılan çıkış maddeleri ve uygulanan yöntemler BODIPY bileşiklerinde farklılıklara yol açmaktadır. BODIPY sentezinde, oluşan dipirometen ve dipirometan saflaştırılarak birbirinden ayrılamadığı için reaksiyonlar genellikle aynı ortamda (one-pot) yapılır (Loudet ve Burgess, 2007).

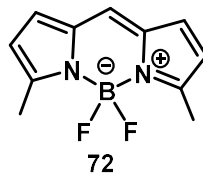
Yeşil floresans BODIPY boya, Treibs ve Kreuzer tarafından tesadüfen sentezlenmiştir (Treibs ve Kreuzer, 1968). $BF_3 \cdot OEt_2$ varlığında 2,4-dimetilpirol

(67)'nin asetik anhidrit ile reaksiyonundan asetillenmiş BODIPY 70 ve 71'in oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 2.26.).



Şekil 2.26. Mono ve di-asetil BODIPY 70 ve 71'in sentezi

Daha sonraki yıllarda sentezlenen ilk BODIPY, 2-metil pirol kullanılarak yapılan 3,5-dimetil BODIPY (72) bileşiğidir (Şekil 2.27.). Bu bileşiğin başarılı sentezinden sonra BODIPY bileşiklerine olan ilgi hızla artmıştır (Vos ve ark., 1977).

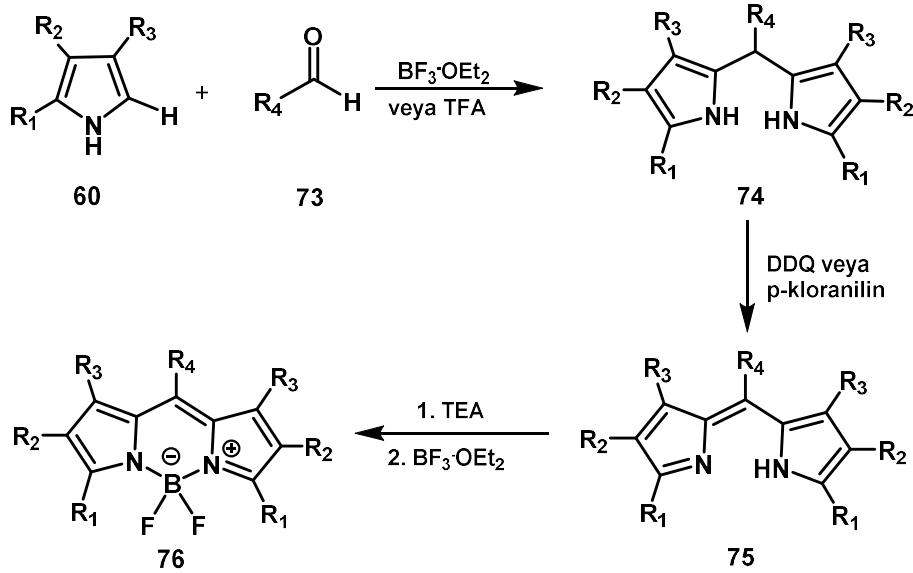


Şekil 2.27. 3,5-Dimetil BODIPY (72)

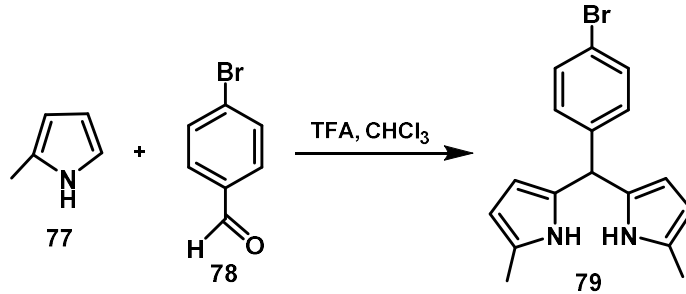
2.6.1. Sübstitüe piroller ile aromatik aldehytlerden BODIPY sentezi

BODIPY çekirdeği üç aşamada elde edilir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için pirol bileşiğinin α konumunun boş olması gerekir. İlk aşamada dipirometan bileşiği oluşturulur. Uygun bir çözücü içerisinde pirol türevi 60 ve aromatik aldehyt 73 bor triflorür dietil eterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) ya da trifloroasetik asit (TFA) eşliğinde oda sıcaklığında reaksiyona sokularak dipirometan 74 bileşiği elde edilir. Dipirometan bileşikleri ortamın pH'ı, hava ve ışık gibi etkilere karşı çok hassastırlar. Bu sebeple sentezlendikten hemen sonra kullanılmalıdır. Dipirometan bileşiği 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinin (DDQ) veya tetrakloro-1,4-benzokinin (*p*-kloranil) ile dipirometen 75 bileşiğine okside edilir. Dipirometen 75 bileşiği trietilamin (TEA) ya

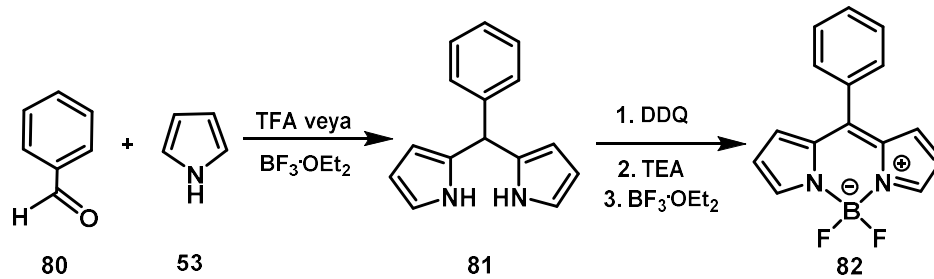
da diizopropil etilamin (hünig bazı, DIPEA) varlığında oda sıcaklığında $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ eklenerek bordirometen kompleksi BODIPY **76** sentezlenir. Bu metod ile sentezlenen BODIPY bileşiklerinin verimi genellikle %8-15 arasında değişmektedir (Şekil 2.28.).



BODIPY bileşiklerinin aromatik aldehitler ile yapılan sentezlerinde süstitüe pirolerin kullanılması halinde yüksek verimlerle gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 2.29.). Çünkü pirolün α konumlarında süstitüent bulunmadığı zaman reaksiyon polimerleşmeye daha yatkındır (Yu ve ark., 2006).



α konumlarında sübstitüent bulunmayan piroller ile dipirometan sentezinde polimerleşmeyi engellemek amacıyla pirol çözücü olarak kullanılabilir (Lee ve Lindsey, 1994; Littler ve ark., 1999; Rao ve ark., 2000), (Şekil 2.30.).

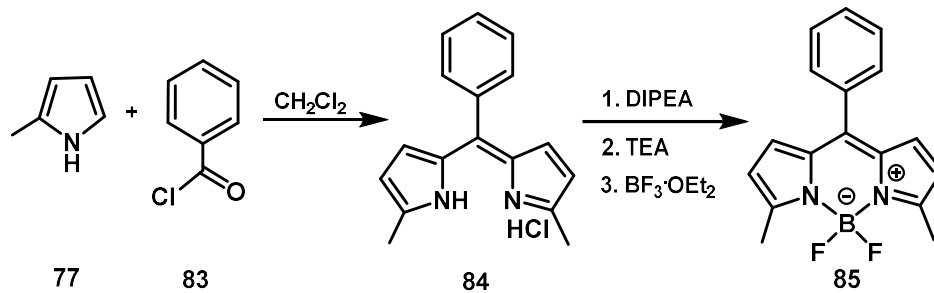


Şekil 2.30. Pirolde BODIPY sentezi

Bu metotta oksidasyon için DDQ kullanılmasının daha verimli olduğu görülmüştür. Sübstitüe piroller ile BODIPY sentezinde ise *p*-kloranil kullanıldığında daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir (Wagner ve Lindsey, 1996).

2.6.2. Asit klorürler/anhidritler ve pirollerden BODIPY sentezi

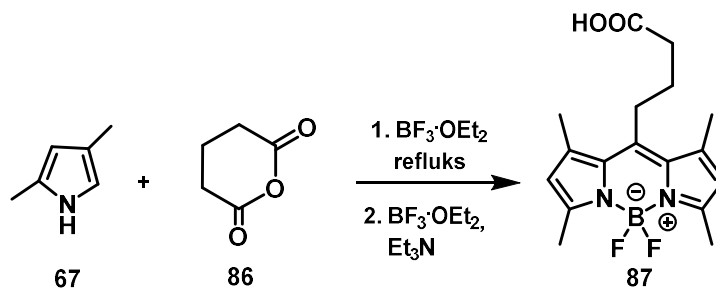
Asit klorürler ile BODIPY sentezinde dipirometan ara ürünü oluşmadığı için yükseltgemeye gerek kalmadan direk olarak dipirometan türevleri oluşur. Piroller ile asit klorürlerden yola çıkılarak yapılan sentezlerde dipirometan bileşiğinin HCl tuzu oluşur, fakat tuz izole edilemez. Dipirometan-HCl tuzu, diizopropil etilamin (hünig bazı, DIPEA) ya da trietilamin (TEA) ve $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ile etkileştirilerek BODIPY bileşikleri sentezlenebilir. (Şekil 2.31.). Verimin daha yüksek olması asit klorürler kullanılarak yapılan sentezleri avantajlı hale getirmiştir (Boyer ve ark., 1993).



Şekil 2.31. Asit klorür ve pirollerden BODIPY sentezi

Asit klorürler ile yapılan BODIPY sentezinin dezavantajı ise reaksiyon süresinin uzun olmasıdır. Ayrıca çok fazla aromatik aldehit çeşitlerinin bulunması yöntemin daha fazla tercih edilmesine sebep olmuştur (Goze ve ark., 2006).

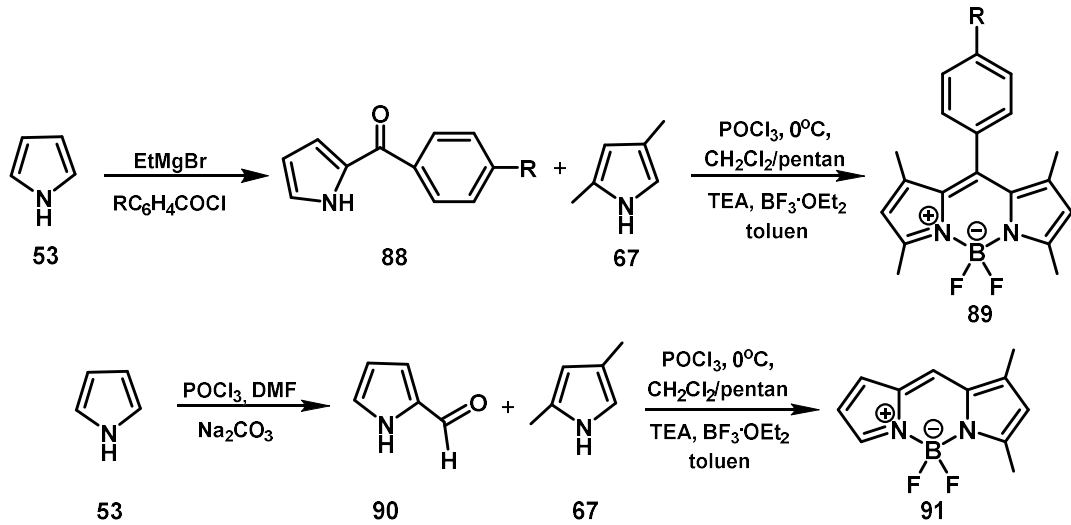
BODIPY türevleri glutarik anhidritten de elde edilebilir (Li ve ark., 2006). Bu tepkimenin ilginç bir özelliği serbest bir karboksilik asit oluşması ve oluşan bu karboksilik asidin hedef molekülü oluşturmak için bir akseptör gibi davranabilmesidir (Şekil 2.32.).



Şekil 2.32. Karboksilli asit türevlerinden BODIPY sentezi

2.6.3. Açıl pirollerden BODIPY sentezi

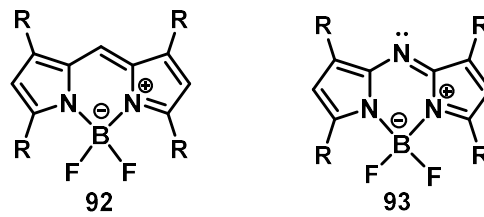
Bu metot ile yapılan sentezlerde genelde asimetric yapıya sahip BODIPY bileşikleri elde edilir. İlk aşamada açıl pirollar elde edilir ve bu pirollerin farklı pirol grupları ile kondenzasyonundan asimetric dipirometan bileşikleri sentezlenir (Şekil 2.33.). Sonrasında ise klasik kompleksleşme işlemi yapılarak BODIPY bileşiği elde edilir (Sevinç, 2013).



Şekil 2.33. Açıl pirollerden BODIPY sentezi

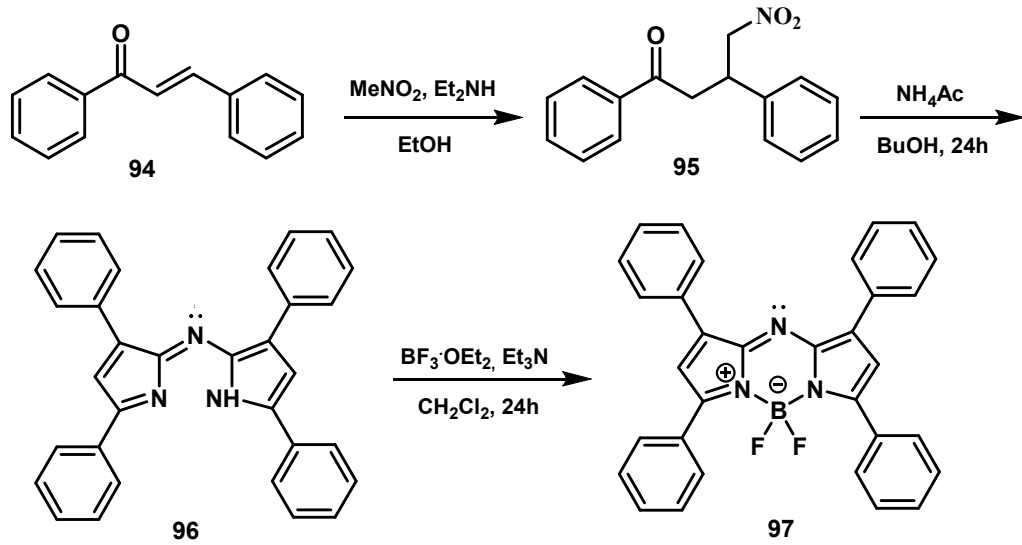
2.6.4. Aza-BODIPY'lerin sentezi

Aza-BODIPY bileşikleri *mezo*-karbon atomunun azot atomu ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen bileşiklerdir (Şekil 2.34.). Azadipirometenler tetraarilazadipirometen olarak da adlandırılır (Rogers, 1943). Hücre boyama çalışmalarında ve fotodinamik terapide ajan olarak kullanılması aza-BODIPY boyalara ilgiyi artırmıştır (Killoran ve ark., 2002).



Şekil 2.34. BODIPY 92 ve aza-BODIPY 93 çekirdeklerinin yapıları

Michael katılması bilinen en eski ve en verimli karbon-karbon bağı elde etme yöntemidir. Michael katılma ürünü 95'in amonyum asetat ile etkileştirilmesiyle aza-dipirometen bileşiği 96 elde edilmiştir. Azadipirometen bileşikleri bazik ortamda bor trifluorür dietil eterat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) ile muamelesiyle aza-BODIPY bileşiklerini vermektedir (Zhao ve Carreira, 2005), (Şekil 2.35.). Aza-BODIPY bileşikleri C1, C3, C5 ve C7 pozisyonunda aril gruplarına sahiptirler. Tamamen sübstitüe olmamış aza-BODIPY bileşiği sentezlenememiştir.



Şekil 2.35. Aza-BODIPY bileşiğinin sentez basamakları

Aza-BODIPY bileşikleri genellikle koyu mavi renkli olup, suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti yapıyı kararlı kılarak HOMO-LUMO enerji aralığını büyük ölçüde etkiler. Artan kararlılık absorpsiyon ve emisyon spektrumunda 650-850 nm aralığında kırmızıya kayma meydana getirir (McDonnell ve O'Shea, 2006). Aza-BODIPY bileşikleri güçlü UV soğurma özelliklerine sahiptir ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapan moleküllerdir. Aza-BODIPY bileşikleri aynı zamanda yüksek molar absorplama katsayısına sahip bileşiklerdir.

Aza-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri bağlanan aril gruplarından büyük oranda etkilenir. Elektron verici gruplar absorpsiyon maksimumunda önemli bir şekilde kırmızıya kaymaya sebep olmaktadır (Beiser, 1997). Basit bir aza-BODIPY yapısının uyarılma (excitation) kat sayısı 75000-85000 cm⁻¹.M⁻¹ arasındadır. Bu uyarılma kat sayısı aza-BODIPY'lere fotodinamik terapi uygulamalarında etkili bir singlet oksijen üretme olanağı sağlamaktadır. Aza-BODIPY'ler tıpkı normal BODIPY'ler gibi geniş floresans kuantum verimlerine (0.6-1) sahiptirler. Aza-BODIPY'ler özellikle pH sensörü ve kemosensör olarak kullanım alanı bulmuştur (Lakowicz, 1986). Ortamın pH ve polaritesinden etkilenmeyen ve fizyolojik koşullarda oldukça kararlı olan aza-BODIPY bileşiklerinin yapılarındaki küçük değişiklikler floresans karakterlerini değiştirmektedir (Loudet ve Burgess, 2007).

2.7. BODIPY Çekirdeğinin Türevlendirilmesi

BODIPY bileşiklerinin fonksiyonel hale getirilebilmesi için kullanılacak stratejiler şöyle sıralanabilir:

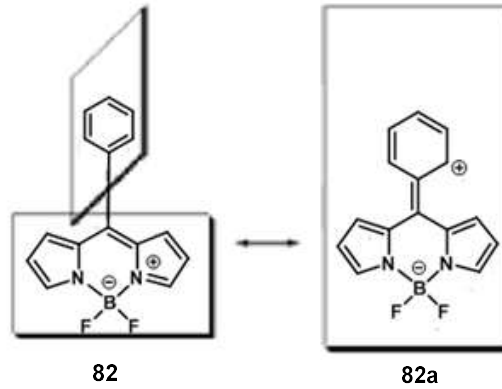
- a. C2 ve C6 pozisyonlarında elektrofilik yer değiştirme tepkimeleri
- b. C3 ve C5 pozisyonlarındaki elektrofilik metil grupları öncülüğünde stiril gruplarının yapıya kazandırılması
- c. C3 ve C5 pozisyonlarında nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri
- d. Halojen içeren BODIPY bileşikleri ile paladyum katalizli çapraz kenetleme tepkimeleri (Yogo ve ark., 2005; Ziessel ve ark., 2007)
- e. C8 konumundaki karbonun azot ile yer değiştirmesi (Aza-BODIPY bileşikleri)
- f. Aromatik halkaların pirol ünitesine birleştirilmesi
- g. Pirol yerine izoindol ve indol türevlerinin kullanılması
- h. Bor atomuna bağlı flor atomlarının nükleofilik yer değiştirme tepkimeleriyle bor merkezinin türevlendirilmesi

2.7.1. C8 (*mezo*) konumundan yapılan türevlendirmeler

C8 ya da *mezo* konumundan yapılan türevlendirme pirol halkasıyla kıyaslandığında çok daha kolaydır. Bu konumdaki fonksiyonelliği BODIPY sentezinin ilk basamağında kullanılan aldehit veya açıl klorürler sağlar. Elde edilen BODIPY türevleri pH probu olarak, biyolojik etiketlemelerde, kemosensörlerde, ışık hasat eden sistemlerde kullanım alanı bulmaktadır (Ulrich ve ark., 2008; Zrig ve ark., 2008; Raymer ve ark., 2009, Leen ve ark., 2012).

X ışınları kristallografisiyle *mezo* konumunda bulunan aromatik gruplar ile BODIPY çekirdeğinin birbirine neredeyse dik konumda olduğu bulunmuştur (Werner ve ark., 1997; Kim ve Kim, 2006; Mei ve ark., 2006), (Şekil 2.36.). BODIPY çekirdeğinde, özellikle pirolerin β -konumlarında sübstitüent bulunması halinde serbest dönmeyi sınırlayıcı etki daha fazladır. Bundan dolayı *mezo* grubundaki sübstitüentler

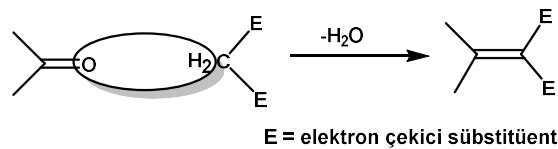
BODIPY çekirdeğinin temel floresans ve absorpsiyon dalga boylarını çok az değiştirdiği ya da hiç değiştirmedeği görülmüştür. (Yan-Hong ve ark., 2007).



Şekil 2.36. BODIPY çekirdeğinde *meso* konumunun konformasyonu

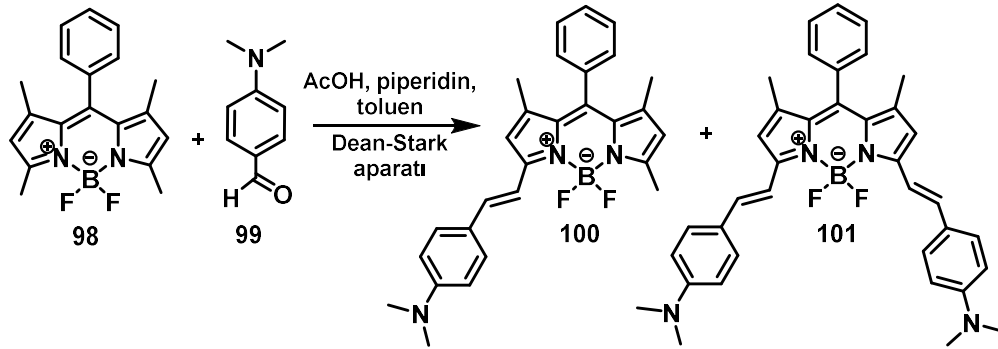
2.7.2. C1, C3, C5 ve C7 pozisyonlarının türevlendirilmesi

BODIPY çekirdeğinin elektronları dokuz karbon ve iki azot grubunun üzerinde yoğunlaştığı için C1, C3, C5 ve C7 konumlarındaki metil grupları asidik özellik gösterir. Bu konumlardan C3 ve C5 pozisyonlarındaki metil grupları daha asidiktir ve ılıman bazik şartlarda proton kaybederler. Anyon aromatik aldehite Knoevenagel kondenzasyonu ile stiril grubu oluşturmak üzere katılır (Şekil 2.37.).



Şekil 2.37. Knoevenagel tepkimesi sonucu çift bağ oluşumu

Knoevenagel tepkimesi BODIPY çekirdeklerine kolaylıkla uygulanabilir. BODIPY çekirdeğinde C3 ve C5 konumunda bulunan metil gruplarının asidik özellikleri. BODIPY çekirdeklerinin aromatik aldehitler ile kondenzasyonuna imkan sağlayarak, C3 ve C5 konumlarında çift bağ içeren BODIPY çekirdeklerinin sentezlenmesine imkan tanır (Büyükçakır ve ark., 2009; Rurack ve ark., 2001), (Şekil 2.38.). Bu reaksiyonda ortamdaki suyun uzaklaştırılması için moleküler elek ya da Dean-Stark aparatı kullanılır. Bu reaksiyonlarda verimler genellikle düşüktür (Leen, 2010).



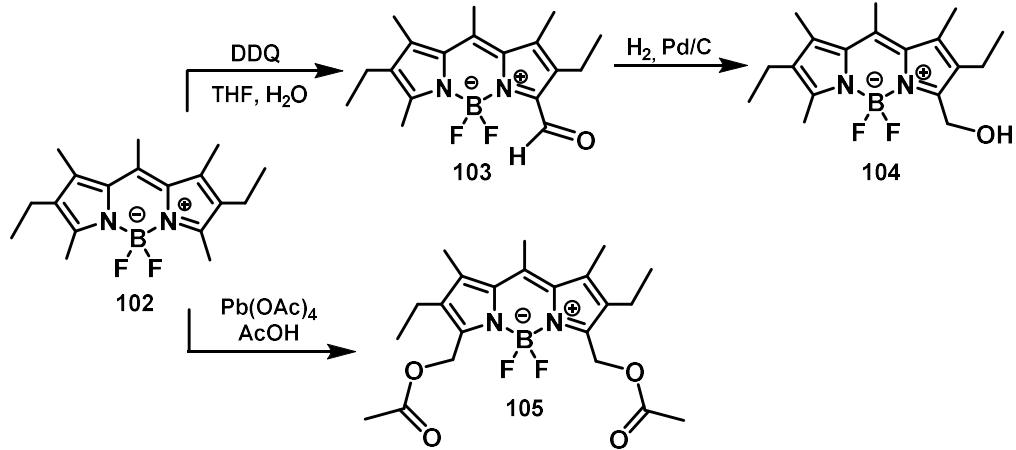
Şekil 2.38. Knoevenagel tepkimesi ile C3 ve C5 konumlarının türevlendirilmesi

Knoevenagel tepkimesiyle elde edilen BODIPY çekirdeklerindeki konjugasyondan dolayı absorpsiyon ve floresans spektrumlarında önemli ölçüde kırmızıya kayma görülmektedir (Şekil 2.38.). Bu yolla çok sayıda yakın kırmızı ötesi (IR) bölgede absorpsiyon ve emisyon yapan BODIPY boyaları sentezlenmiştir. Bu boyalara çoğunlukla NIR (Near Infrared, Yakın Infrared) boyaları da denilmektedir. Farklı konumlardaki elektron verici ya da elektron çekici sübstitüentler kırmızıya kaymayı önemli derecelerde etkiler (Dost ve ark., 2006). Ayrıca Knoevenagel tepkimesiyle elde edilen BODIPY çekirdeğindeki amino grubunun üzerindeki ortaklanmamış elektronlarının farklı gruplarla etkileşmesi de absorpsiyon ve emisyon spektrumlarını değiştirmektedir (Rurack ve ark., 2001; Yu ve ark., 2006; Baruah ve ark., 2006). BODIPY türevlerinin bu tür floresans özelliklerinden faydalanılarak pH indikatörleri, geçiş metalleri ve anyonlar için floresans indikatörleri sentezlenmiştir (Yu ve ark., 2006).

Ayrıca C3 ve C5 konumlarına konjuge grupların eklenmesi, C2 ve C6 pozisyonuna nazaran daha büyük batokromik kayma (50-100 nm) meydana getirmektedir.

BODIPY bileşiklerinin C3 ve C5 konumlarına bağlı metil grupları sulu ortamda kolayca yükseltgenmektedir (Şekil 2.39.). Sübstitüe BODIPY bileşiği, 4 eşdeğer DDQ ile sulu THF içerisinde tepkimeye girdiğinde bir metil grubu yükseltgenip yüksek verimle aldehite dönüşmektedir. Bu aldehit grubu paladyum-karbon katalizörü eşliğinde alkole de indirgenmektedir. Bu tepkimeye ek olarak DDQ yerine yükseltgeyici ajan olarak kurşun tetraasetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$) kullanıldığında

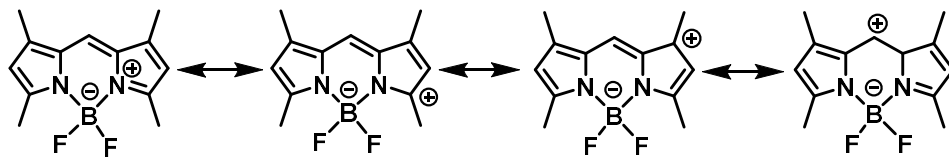
BODIPY çekirdeğinin C3 ve C5 konumunda bulunan metil grupları ester türevine dönüşmektedir (Chen ve ark., 1997).



Şekil 2.39. Benzilik protonların yükseltgenmesi

2.7.3. BODIPY çekirdeğinin halojenleme tepkimeleri

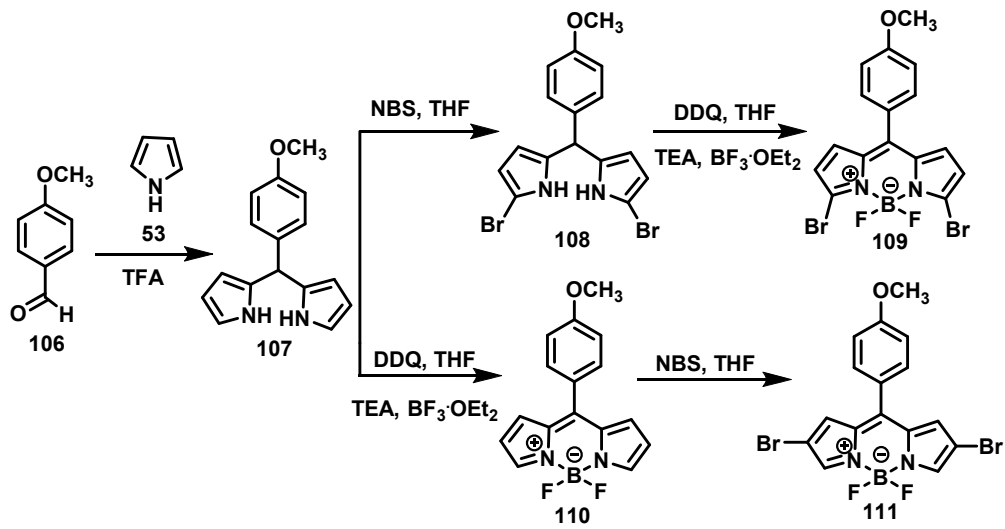
BODIPY çekirdeğinin rezonans yapısı incelendiğinde C2 ve C6 konumları düşük pozitif yüke sahiptir (Şekil 2.40.). Bundan dolayı C2 ve C6 konumları elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleri için en uygun pozisyonudur.



Şekil 2.40. Pozitif yükün BODIPY çekirdeğinde delocalizasyonu

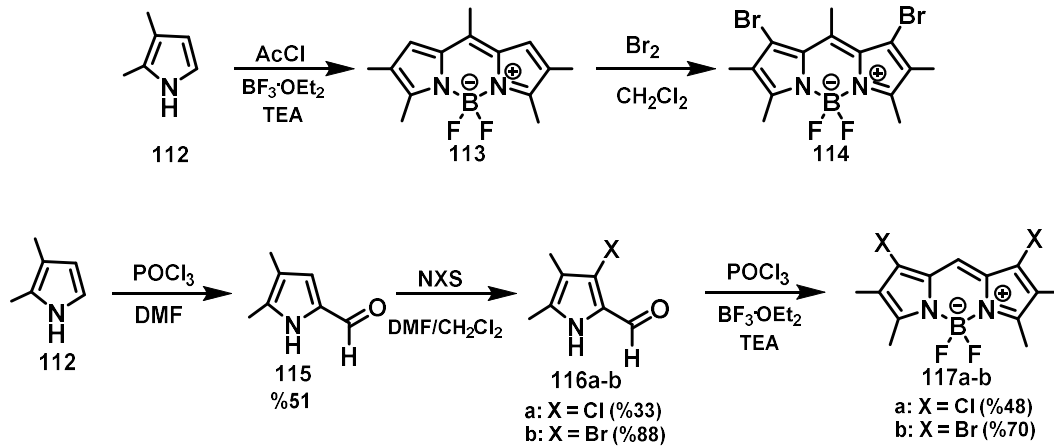
Halojenli BODIPY bileşikler BODIPY çekirdeklerinin türevlendirilmesinde büyük öneme sahiptir. Lai ve Chang tarafından yapılan bir çalışmada, reaksiyon basamaklarının yerleri değiştirilerek 3,5-dibrom BODIPY **109** ve 2,6-dibrom BODIPY **111** bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra bu bromlu bileşikler Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme tepkimeleri ile diğer türevlere dönüştürülmüştür (Lai ve Chang, 2014). Birinci yolda bileşik **107** THF içerisinde NBS ile elektrofilik olarak bromlanmış ve 3,5-dibrom **108** sentezlenmiştir. DDQ ile oksidasyondan sonra bazik ortamda bor trifluorür dietil eterat ile etkileştirilerek 3,5-dibrom BODIPY **109** tek

ürün olarak izole edilmiştir. İkinci yolda ise dipirometan, DDQ ile oksidasyonundan sonra bor trifluorür dietil eterat ile kompleksleştirilerek BODIPY **110** oluşturulmuştur. Bileşik **110**'nun NBS ile brominasyon reaksiyonu sonucu 2,6-dibrom BODIPY **111**'in olduğu rapor edilmiştir. Aynı reaktiflerin kullanım önceliği değiştirilerek farklı iki BODIPY elde edilebileceği gösterilmiştir (Şekil 2.41.).



Şekil 2.41. 3,5-Dibrom **109** ve 2,6-dibrom BODIPY **111** bileşiklerinin sentezi

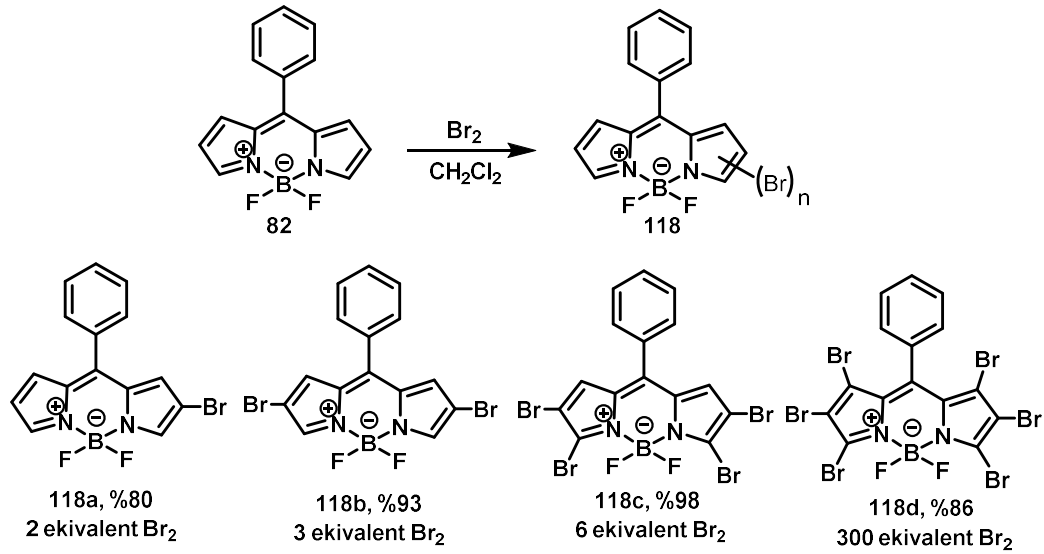
Başka bir çalışmada ise 1,7-dihalojenli BODIPY sentezi rapor edilmiştir. Bunun için BODIPY bileşiğinin C1 ve C7 konumlarının dışındaki diğer pozisyonlar bloke edilmiştir. Bunun için 2,3-dimetilpirolün (**112**) asetil klorür ile kondenzasyonu ve ardından kompleksleştirme neticesinde C2, C3, C5, C6 ve C8 bölgeleri bloke edilmiş BODIPY **113** sentezlenmiştir. Bu boyanın moleküler brom ile brominasyonunda arzu edilen 1,7-dibromlu BODIPY **114** hazırlanmıştır (Şekil 2.42.).



Şekil 2.42. 1,7-Dihalojenli BODIPY boyaların sentezi

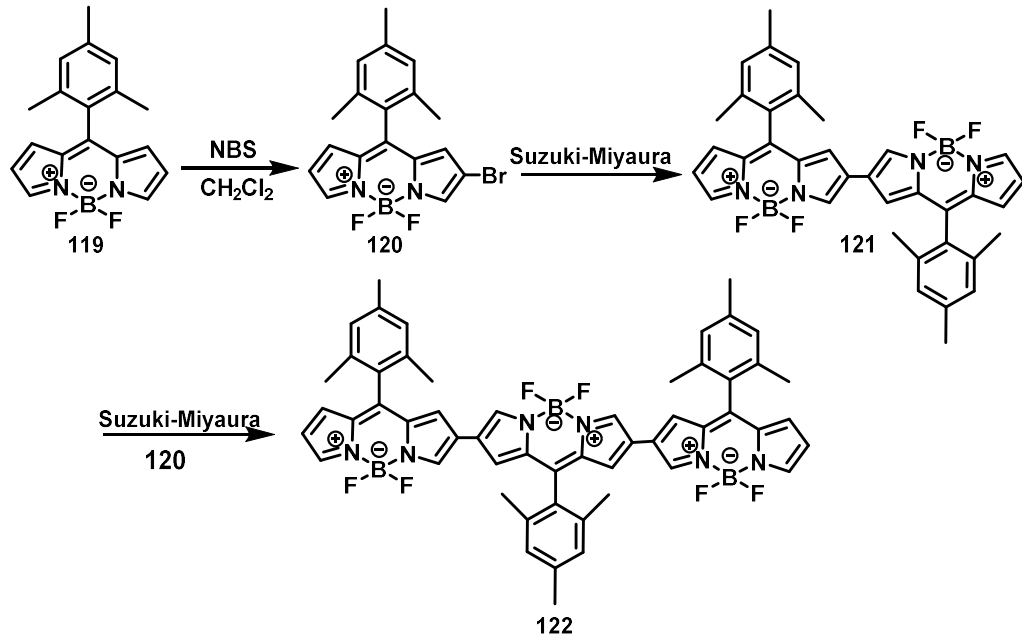
Yine aynı çalışmada ikinci bir metod kullanarak 1,7-dihalojenli BODIPY'lerin sentezi yapılmıştır (Şekil 2.42.). Bu maksatla 2,3-dimetilpirol (**112**) önce Vilsmeier-Haack reaksiyon şartlarında formillenmiştir. Ardından NXS (X = Cl-, Br-) ile halojenlenerek klorlu ve bromlu pirol türevleri **116a-b**'ye dönüştürülmüştür. Bu bileşiklerin önce fosfor oksiklorür, daha sonra bor trifluorür dietil eterat ile reaksiyonundan iyi verimle ve tek ürün olarak 1,7-dihalojenli BODIPY boyaları **117a-b** elde edilmiştir (Leen ve ark., 2011).

Jiao ve arkadaşları BODIPY'lerin farklı eşdeğer mollerde moleküler brom kullanarak regioselektif brominasyon reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bunun için *mezo*-süstitüe BODIPY'ler bromlanacak bileşikler olarak seçilmiştir. Elektrofilik süstitüsyon tepkimelerinde moleküler bromun miktarı ve reaksiyon süresi değiştirilerek brominasyon tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Başka bir brominasyon çalışması da 8-fenil BODIPY **82** üzerine yapılmıştır. İki eşdeğer moleküler brom kullanıldığında %80 verimle monobrom BODIPY **118a**, üç ekivalent kullanıldığında yüksek verimle dibrom BODIPY **118b**, altı ekivalent kullanıldığında ise kantitatif verimle tetrabrom BODIPY **118c** ve aşırı brominasyon sonucunda ise heksabrom BODIPY **118d** izole edilmiştir (Jiao ve ark., 2011), (Şekil 2.43.).



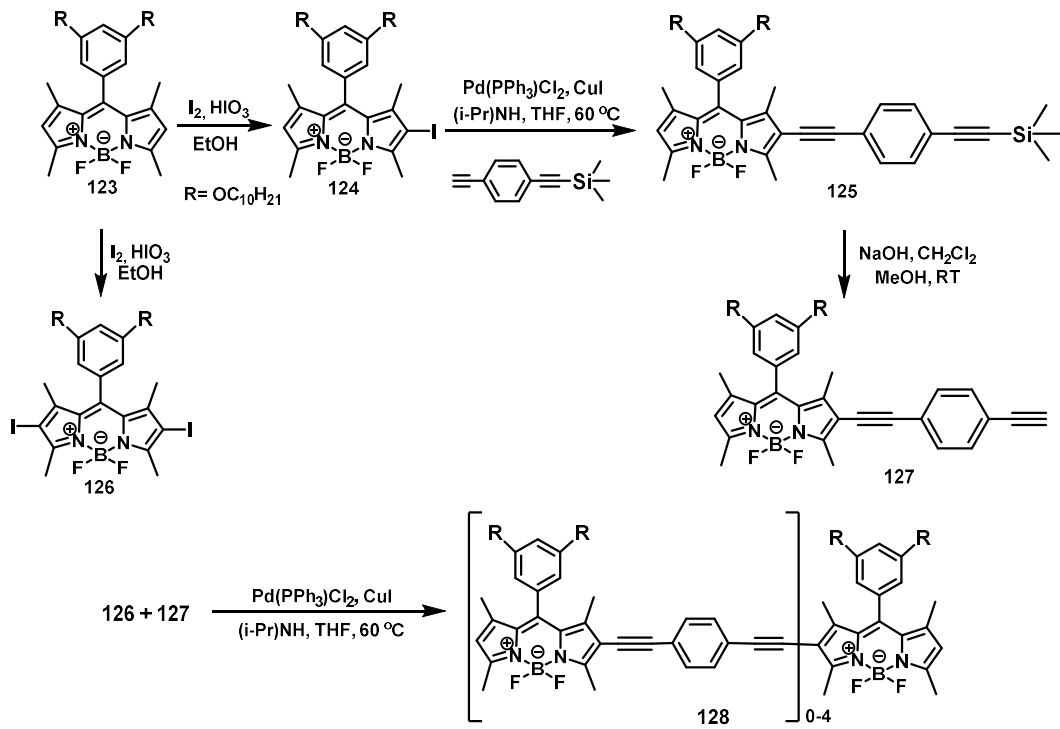
Şekil 2.43. 8-Fenil BODIPY'nin regioselektif brominasyonu

Kimyasal olarak oldukça kararlı olan BODIPY çekirdeği her türlü reaksiyon şartlarına uyumludur. Metal katalizli Suzuki, Stille, Sonogashira ve Heck reaksiyonları için de oldukça yatkın olduğu görülmektedir. Hayashi ve arkadaşları birbirine direkt bağlı BODIPY oligomerlerini Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri ile sentezlemiştir. Çıkış bileşiği olarak kullanılan BODIPY **119** ilk önce iyonik şartlarda NBS ile bromlanmış ve monobrom BODIPY **120** yüksek verimle elde edilmiştir. Bileşik **120**'nin arka arkaya Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimesi ile ilk önce dimer BODIPY **121**, daha sonra trimer BODIPY **122**'yi vermiştir (Hayashi ve ark., 2011, 2012), (Şekil 2.44.).

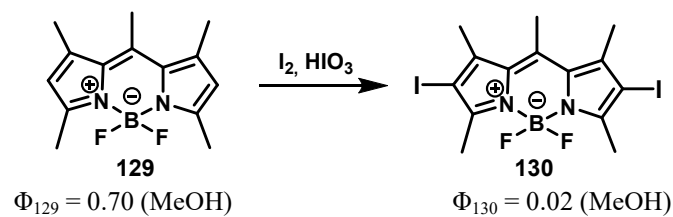


Şekil 2.44. Dimer ve trimer BODIPY'lerin Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları ile sentezi

Brominasyon tepkimelerine alternatif olarak iyotlama tepkimelerinde de iyot miktarına ve tepkime süresine bağlı olarak mono iyot **124** ve disüstitüe iyot **126** ürünleri elde edilebilir. Çakmak ve arkadaşları iyotlu BODIPY bileşiklerini organometalik kenetleme tepkimelerine (Sonogashira reaksiyonu) tabi tutarak konjuge BODIPY oligomerlerini sentezlemiştir (Çakmak ve Akkaya, 2008), (Şekil 2.45.).

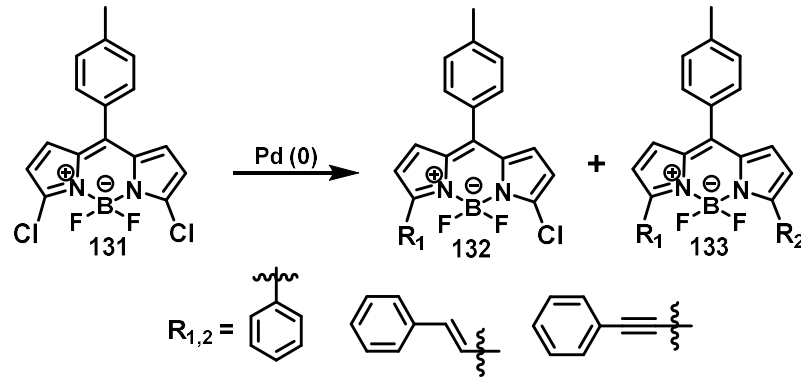


BODIPY çekirdeklerinin iyotlanması ile oluşan bileşiklerin floresans kuantum verimleri azalmaktadır (Şekil 2.46.). Bunun yanında maddelerin floresans özelliği de azalmakta ve triplet seviye üzerinden sönmelenme meydana gelmektedir. Bu triplet geçişler yasaklı geçişler olduğundan, singlet oksijen üretmede kullanılabilmekte ve fotodinamik terapide (PDT) kanserli hücrelerin parçalanmasında kullanılmaktadır. Di-iyotlama işlemiyle elde edilen BODIPY bileşiği PDT için etkili bir bileşiktir (Yogo ve ark., 2005).



C3 ve C5 konumlarında bulunan klor, iyot ve brom gibi gruplar elektronca fakir BODIPY bileşiklerini meydana getirir ve bu BODIPY bileşikleri nükleofilik yer değiştirme tepkimesi verirler. Karbon, azot, oksijen ve kükürt gibi bir çok nükleofil hem BODIPY çekirdeğinin türevlendirilmesinde hem de konjugasyonu artırarak

kırmızıya kayan emisyon elde etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca C2 ve C6 konumlarında olduğu gibi C3 ve C5 konumunda halojen bulunması paladyum destekli kenetleme reaksiyonlarıyla yapıya etil, etenil ve aril türevli BODIPY çekirdeklerinin sentezini mümkün kılmaktadır. (Şekil 2.47.), (Rohand ve ark., 2006).



Şekil 2.47. C3 ve C5 konumundan metal katalizli kenetleme tepkimeleri

Rohand ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada çift bağ sayısının artmasıyla kuantum verimleri artarken aynı zamanda kırmızıya kayma olduğu gözlenmiştir (Tablo 2.1.). Özellikle feniletin sübstitüentlerinin bulunduğu BODIPY boyalarının absorpsiyon ve emisyon dalga boylarında dikkate değer ölçüde kırmızıya kayan ve yüksek floresans kuantum verimine sahip ürün elde edilmiştir (Rohand ve ark., 2006).

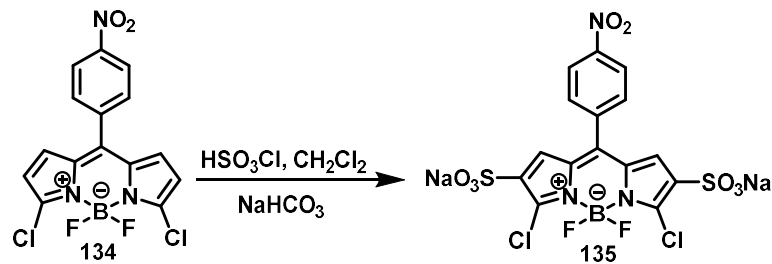
Tablo 2.1. Metal katalizli kenetleme ürünlerinin floresans özellikleri

R ₁	R ₂	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{fl}
Ph	Cl	537	558	0.13
Ph	Ph	557	589	0.42
CH=CHPh	Cl	572	588	0.69
CH=CHPh	CH=CHPh	637	649	0.93
C≡CPh	Cl	566	577	0.91
C≡CPh	C≡CPh	614	629	1.00

BODIPY çekirdeğinde yapılacak halojenleme tepkimeleri bilhassa brom ve iyodun delokalizasyon konumlarında olması, halojensiz BODIPY'lere kıyasla absorpsiyon ve emisyon spektrumunda batokromik kaymaya ve floresansta sönmlemeye sebep olmaktadır. Bu olay ağır atom etkisine dayandırılabilir (Descalzo ve ark., 2008).

2.7.4. BODIPY çekirdeğinin sülfolanması

Sudaki çözünürlüğü çok az olduğundan BODIPY merkezinin optik özelliklerini etkilemeden çözünürlüğü artırmak amacıyla sülfü grubu içeren bileşikler hazırlanabilmektedir. Sülfolama tepkimesi genellikle klor sülfonik asit (HSO_3Cl) ile düşük sıcaklıklarda (-78°C) gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.48.). Sülfolama ile suda çözünürlüğü artırılan BODIPY türevleri, hücre görüntülemeye kullanılabilmektedir (Li ve ark., 2008).

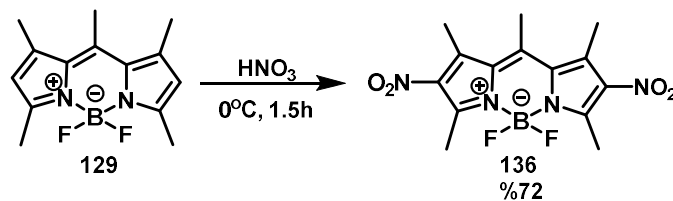


Şekil 2.48. BODIPY çekirdeğinin sülfolanması

Sülfolanmış BODIPY türevleri suda ve metanolde güçlü floresans özelliğe sahiptir ve diğer BODIPY bileşiklerine kıyasla daha karardır. Sülfolanmış BODIPY'ler sülfolanmamış BODIPY çekirdeğine kıyasla absorpsiyon ve emisyon maksimumlarında az da olsa maviye kayma meydana gelmektedir (Lim ve ark., 2010).

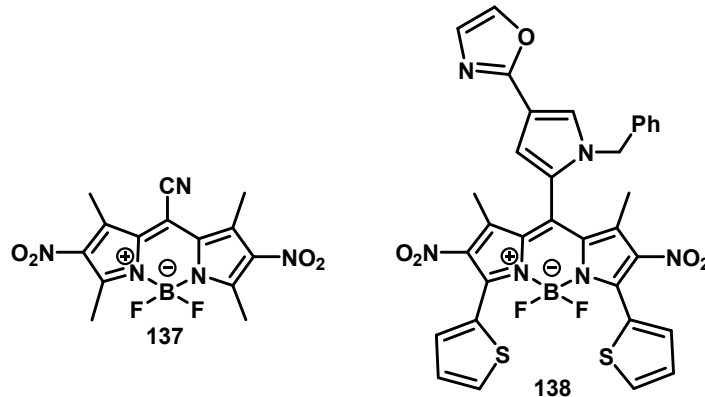
2.7.5. BODIPY çekirdeğinin nitrolanması

2,6-Dinitro-BODIPY bileşikler nitrik asit eşliğinde 0°C 'de sentezlenebilmektedir (Şekil 2.49.). Nitro gruplarının BODIPY çekirdeğine eklenmesi ile floresans kuantum verimlerinde bir düşüş olmaktadır (Pavlopoulos ve ark., 1990).



Şekil 2.49. BODIPY çekirdeğinin nitrolanması

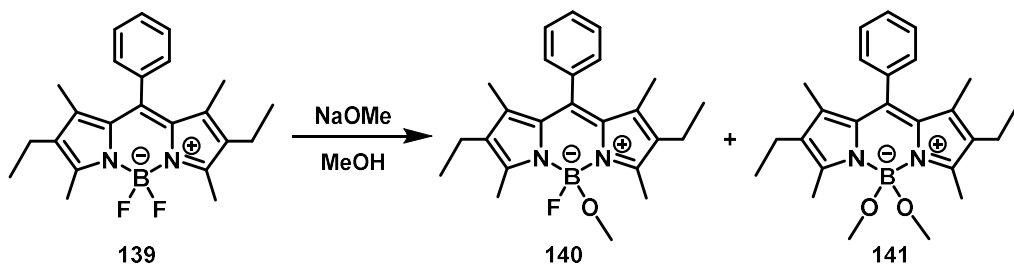
2,6-Dinitro-BODIPY bileşikleri **137** (Suzuki ve ark., 1999) ve **138** (Takuma ve ark., 1998; Imai ve ark., 2000) Japon patent literatüründe uyarıcı ve mürekkep olarak bildirilmiştir. Ancak sentez yöntemi ve spektroskopik veriler ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur (Şekil 2.50.).



Şekil 2.50. 2,6-Dinitro-BODIPY türevleri **137** ve **138**

2.7.6. Bor merkezinin türevlendirilmesi

BODIPY çekirdeği oluşturulurken $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ kullanılarak tepkime sonucunda dipirometen ligandı ile BF_2 kararlı kompleksi elde edilmektedir. Ayrıca bor üzerindeki flor atomları üzerinden süstitüsyon yapmak mümkündür (Şekil 2.51.). Bunun için BODIPY çekirdeği alkol ortamında alkoksitler (NaOMe, NaOEt gibi) ile tepkimeye sokulur. Diğer yandan yapılan bazı çalışmalarda fenoksit (Ar-O- gibi) türlerinin kullanıldığı ve başarılı sonuçlar alındığı görülmektedir (Gabe ve ark., 2006; Tahtaoui ve ark., 2007).

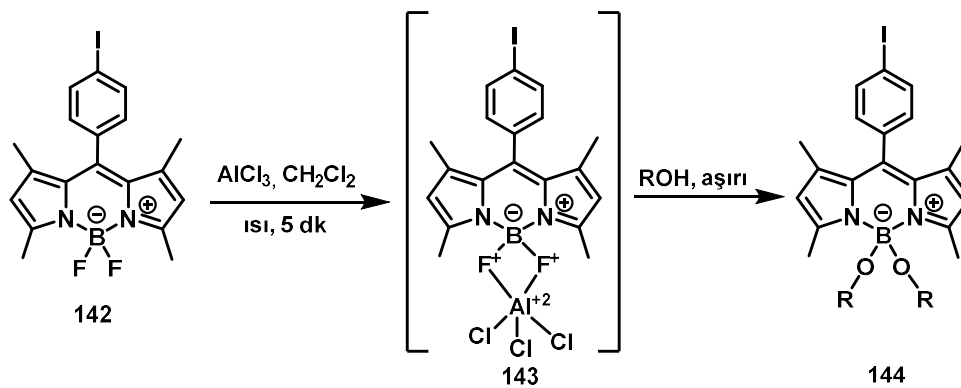


Şekil 2.51. Bor merkezinde süstitüsyon

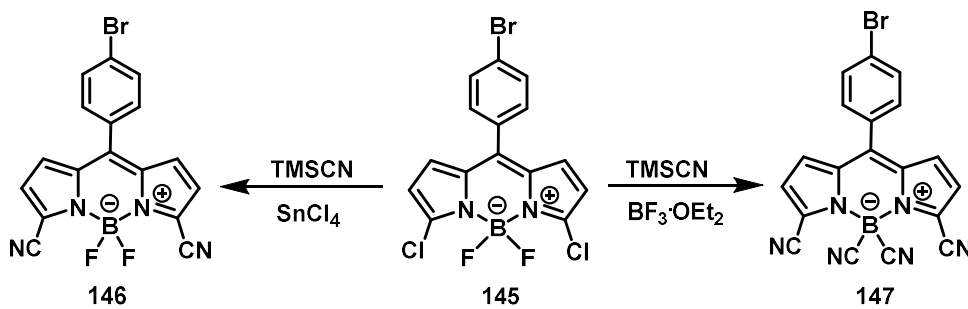
Bor merkezinde yapılan modifikasyonlar maddenin floresans özelliğine etki etmemektedir. Ancak metoksi süstitüe ürün **141**'in özellikle biyolojik çalışmalarda

kullanılabilmesi için suda çözünürlüğünün daha fazla olması gereklidir. BODIPY türevlerinin kullanımını sınırlayan önemli etmenlerden biri de suda çözünürlük problemidir (Gabe ve ark., 2006).

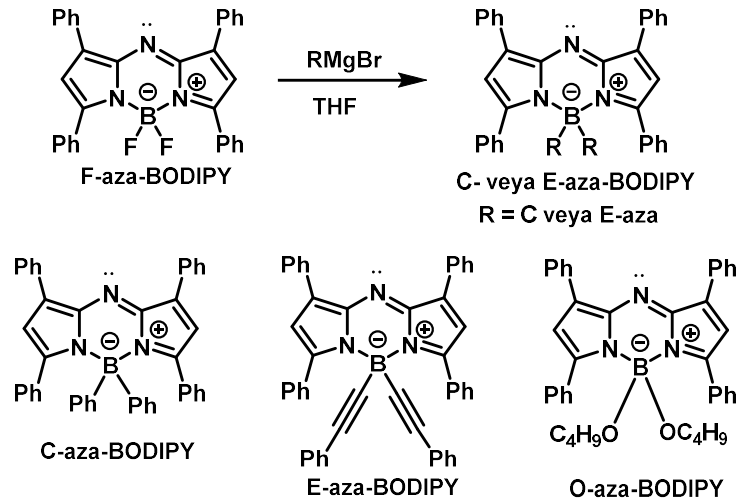
Tahtaoui ve arkadaşları BODIPY bileşiği **142**'deki bor atomu üzerine farklı gruplar bağlamak için diklormetan içinde alüminyum triklorür ile karıştırarak ara ürün **143**'ü hazırlamışlardır (Şekil 2.52.). Tepkime ortamına alkolün fazlasının eklenmesiyle flor atomları alkoksi grupları ile yer değiştirilmiştir (Tahtaoui ve ark., 2007).



C3 ve C5 konumunda halojen içeren BODIPY bileşikleri güçlü nükleofiller ile bor merkezine bağlı flor atomlarıyla yer değiştirme eğilimindedir. Fakat zayıf nükleofiller, α -diklorlu BODIPY bileşiklerinde klor ile yer değiştirmeyi yeğler. Ayrıca siyanür (CN-) gibi güçlü nükleofillerin hem bor atomuna bağlandıkları hem de klor atomları ile yer değiştirdiği gözlenmiştir (Cieslik ve ark., 2009), (Şekil 2.53.). Bu reaksiyonlar ılıman şartlarda ve yüksek verimlerde gerçekleşir (Fron ve ark., 2009).



Aza-BODIPY’de flor atomunun aril, alkil ve oksijen nükleofilleriyle yer değiştirmesi fotokararlı, yüksek lüminesans, redoks aktif C-BODIPY, E-BODIPY ve O-BODIPY’leri verir. F-BODIPY ve O-BODIPY, asidik ve bazik koşullara duyarlı olmakla birlikte, C-BODIPY ve E-BODIPY iyi bir kararlılık sergiler (Jiang ve ark., 2012), (şekil 2.54.).

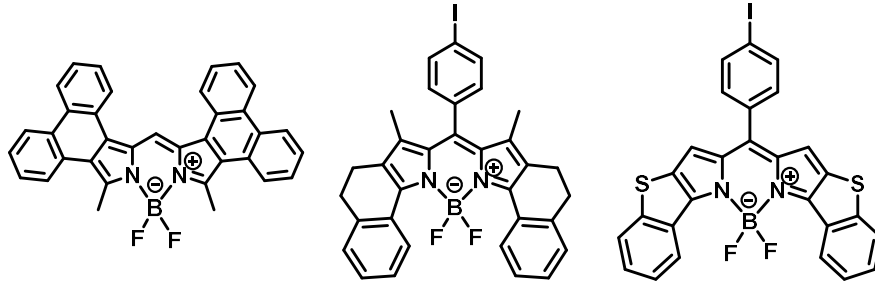


şekil 2.54. F-aza, C-aza, E-aza ve O-aza-BODIPY türleri

Bor şelatının modifiye edilmesiyle floroforun Stokes kaymasının arttığı gözlemlenmiştir. Aza-BODIPY’de floru yer değiştirmek için organolityum ve Grignard gibi organometalik bileşikler kullanılmaktadır (Loudet ve Burgess, 2007).

2.7.7. Halka kaynaşması

Uzak ve yakın IR ışığı yayan boyalar, biyolojik görüntüleme için önemli hedef bileşikler olmuştur. BODIPY çekirdeğine aromatik halka kaynaşması uzun dalga boylu boyaları elde etmek için kullanılmaktadır (şekil 2.55.). Aromatik sistemleri kaynaşık olarak bulunduran BODIPY çekirdekleri serbest yapıdaki BODIPY türevlerine göre kırmızıya kayan floroforları verir. Modifiye edilmiş BODIPY çekirdeği bu boyaların belirli dalga boylarına ve fonksiyonlara ulaşmasını sağladığı rapor edilmiştir (Chen ve ark., 2000; Descalzo ve ark., 2008).



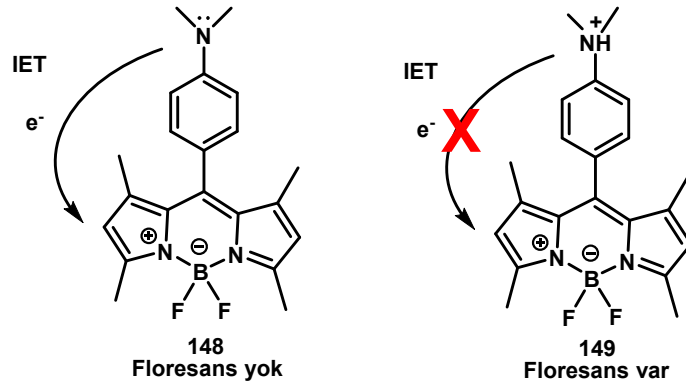
Şekil 2.55. Aromatik halka kaynaşmış BODIPY örnekleri

2.8. BODIPY'lerin Kullanım Alanları

2.8.1. pH sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı

Werner ve arkadaşları BODIPY bileşiklerinin pH sensörü olarak kullanılmasına ilişkin çalışmalar yapmıştır (Werner ve ark., 1997). Bu çalışma kapsamında ilk BODIPY tabanlı pH sensörünün bazik ve nötral ortamda floresans yapmadığı gözlemlenirken asidik ortamda floresans yaptığı ve asitliğin artmasıyla floresans şiddetinin gittikçe arttığı rapor edilmiştir. Molekül nötr durumdayken indirgen ışık-indüklü elektron transferi (IET)'den dolayı floresans değildir. Ancak *mezo*-anilin protonlandığı zaman bu grubun HOMO seviyesi düştüğünden indirgen IET'nin gerçekleşmediği ve molekülün floresans özellik göstermeye başladığı bildirilmiştir (Şekil 2.56.).

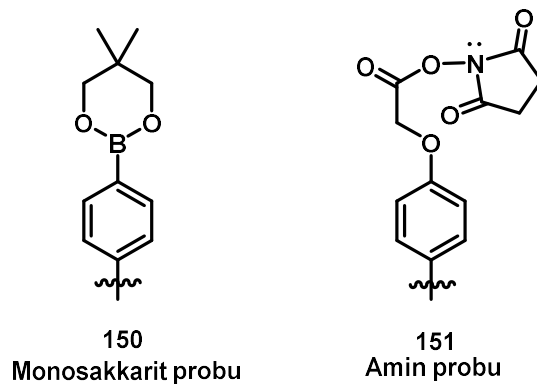
Bu çalışmadan kısa bir süre sonra ise Gareis ve arkadaşları IET mekanizmasından yararlanarak bazik ortamda floresans özellik gösteren bir molekül tasarlamışlardır (Gareis ve ark., 1997). *Mezo* pozisyonunda fenol bulunan bu molekülün nötral halde, floresans özellik göstermediği belirlenmiştir.



Şekil 2.56. Asidik ortamda IET'in ortadan kalkmasıyla floresans yapan bir molekül

2.8.2. Biyomolekül probları ve biyolojik sistemlerin araştırılmasında BODIPY'lerin kullanımı

BODIPY bileşiklerine entegre edilen fonksiyonel gruplar ile biyomoleküller kimyasal bağ oluşturur. Bu şekilde floresans özellik gösteren monosakkarit **150** ve amin probları **151** geliştirilerek florometrik yöntemler ile bu moleküllerin analizi yapılmıştır (Kollmannsberger ve ark., 1997, 1998; Çakmak ve Akkaya, 2008). Biyolojik sistemlerde kullanılan BODIPY tabanlı moleküller genellikle *mezo* konumundan türevlendirilmektedir (Şekil 2.57.).

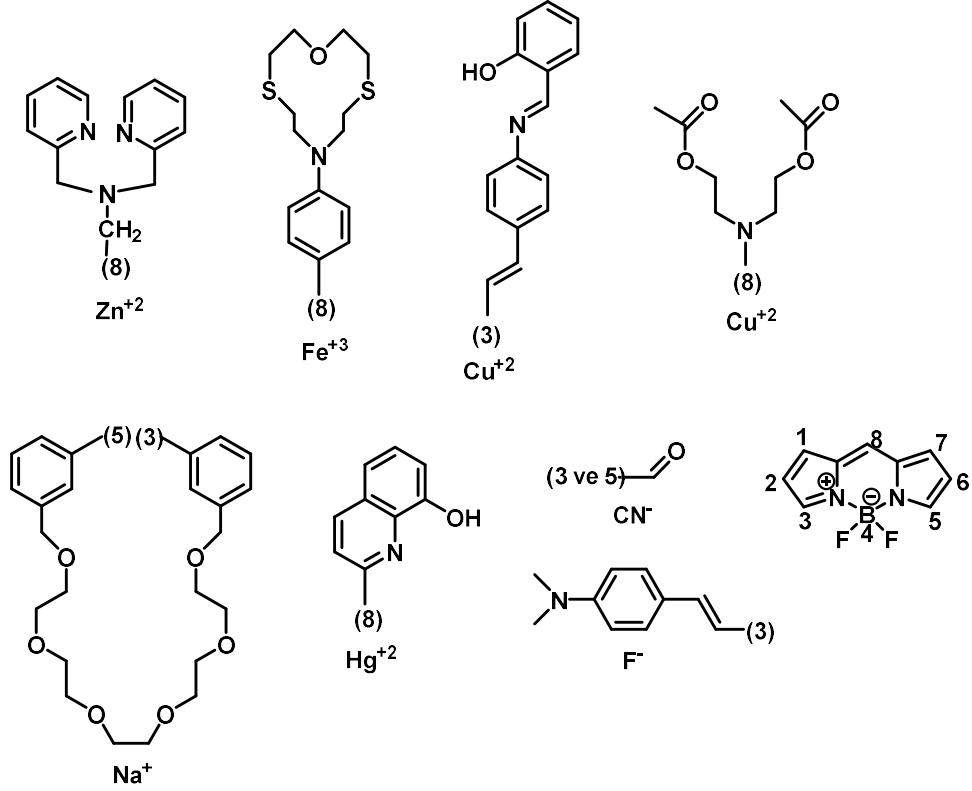


Şekil 2.57. Biyolojik sistemlerde kullanılan BODIPY tabanlı molekül örnekleri

2.8.3. Anyon ve katyon sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı

BODIPY tabanlı çeşitli anyon ve katyon sensörleri, rezonans enerji transferi (RET) ve ışık-indüklü elektron transferi (IET) mekanizmalarından yararlanılarak geliştirilmiştir (Şekil 2.58.). Anyon/katyon sensörlerinde reseptör grup sadece belirli

bir anyon/katyon ile etkileşime girerken diğer anyon/katyonların ortamda bulunması floresans özellikte herhangi bir değişime yol açmamaktadır (Teknikel, 2013).



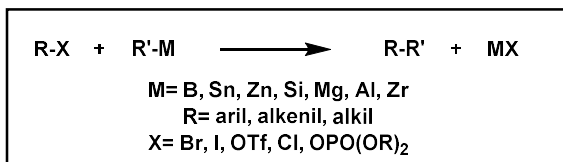
Şekil 2.58. BODIPY çekirdeğini kullanan çeşitli anyon ve katyon sensörleri

2.9. Paladyum Katalizli Çapraz Kenetleme Tepkimeleri

Organometalik kimya araştırmalarının büyük bir bölümünü metal katalizli karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşumunu kapsayan tepkimeler oluşturmaktadır (Meijere ve ark., 2014).

Metal katalizli çapraz kenetleme tepkimelerinde iki ayrı molekülün birleştirilmesi için bir metal bileşiği katalizör olarak kullanılır. 2010 yılında Nobel Kimya Ödülü, paladyum katalizli karbon-karbon çapraz kenetleme tepkimelerinin öncü araştırmacılarından olan Heck, Negishi ve Suzuki'ye verilmiştir. Çapraz kenetleme tepkimeleri modern organik sentezlerin önemli bir bileşeni olmuştur. Paladyum, bakır, nikel ve demir içeren katalizörler çapraz kenetleme tepkimelerinde en çok olarak kullanılan geçiş metallere aittir (Jaseer ve ark., 2011).

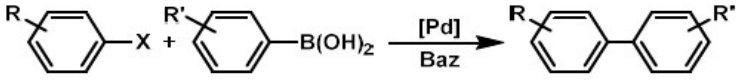
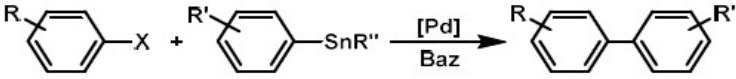
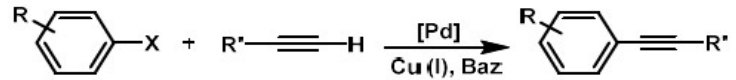
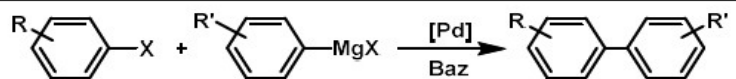
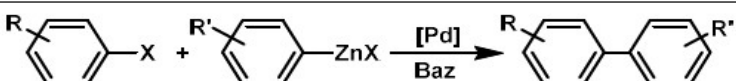
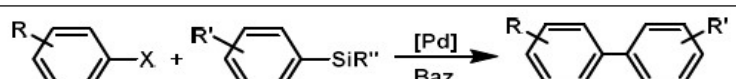
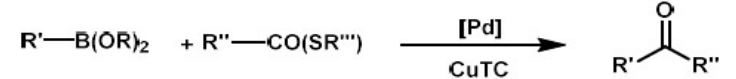
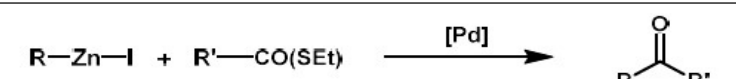
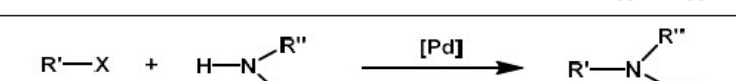
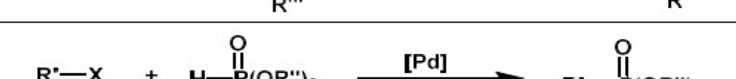
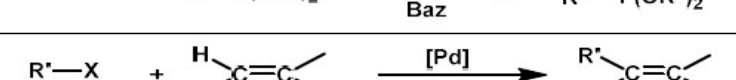
Çapraz kenetleme tepkimeleri iki veya daha fazla organik bileşiğin metal katalizli kenetlenmesi olarak tanımlanır ve kullanılan nükleofile, elektrofile ve metal katalizörüne göre değişiklik gösterirler (Şekil 2.59.). Bu reaksiyonlarda R'M (R' = organik kısım, M = metal merkezi), RX gibi bir organik halojenür ile reaksiyona girerek karbon-karbon bağı R-R' şeklinde oluşturur (Bates, 2000).



Şekil 2.59. Çapraz kenetleme reaksiyonunun genel gösterimi

C-C bağ oluşum tepkimeleri için çok yönlü ve kullanışlı diğer Pd-katalizli çapraz kenetleme tepkimeleri Stille, Sonogashira, Kumada, Negishi ve Hiyama tepkimeleridir. Bu tepkimelerin genel oluşum mekanizmaları Tablo 2.2.'de gösterilmiştir (Stang ve Diederich, 2004; Kantchev ve ark., 2007).

Tablo 2.2. Pd-katalizli diğer kenetleme tepkimeleri

Tepkime Adı	Genel Tepkime
Suzuki Miyaura	
Stille	
Sonogashira	
Kumada	
Negishi	
Hiyama-Denmark	
Liebeskind-Srogl	
Fukuyama	
Buchwald-Hartwig	
Hirao	
Heck-Mizoroki	

2.9.1. Paladyum katalizörleri

Wollaston'un 1803 yılında paladyumu (Pd) keşfinden sonra paladyum kuyumculukta, ilaç sektöründe, fotoğrafçılıkta, elektronik bileşenlerde ve birçok sentetik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılmıştır. Son yıllarda ise karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşum tepkimelerinde homojen ve heterojen katalizlerde kullanılmak üzere farklı paladyum katalizörleri geliştirilmiştir (Lindh, 2010).

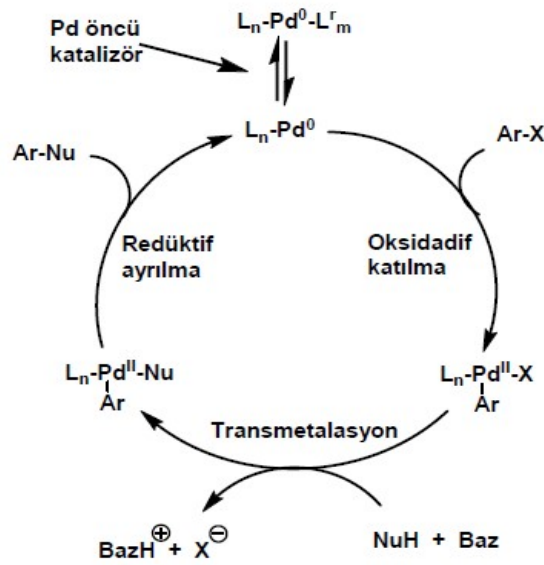
1960'lı yılların sonlarına doğru katalitik ya da stokiyometrik paladyum(II) katalizörlüğünde aril bileşiklerinin kenetleme tepkimelerini geliştiren Richard Heck paladyum katalizörünü organik kimyaya tanıtmıştır. Daha sonraki yıllarda paladyum katalizörlüğünde çok sayıda karbon-karbon kenetleme tepkimelerini içeren çalışmalar yayınlanmıştır (Molnar, 2013).

Son yıllarda $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ ve $\text{Pd}(\text{PBut}_3)_2$ gibi katalitik olarak aktif bileşikler bilinmektedir. Ancak neme duyarlı bu $\text{Pd}(0)$ veya PdL_2 türü katalizörlerin çapraz kenetleme tepkimelerinde nadiren kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin yerine ticari olarak daha kullanışlı ön katalizörler tercih edilir. Paladyum katalizli çapraz kenetleme tepkimelerinde daha yaygın olarak $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalizörü kullanılır. Çapraz kenetleme tepkimelerinde en yaygın kullanılan paladyum katalizörlerinden biri ise tetrakis olarak adlandırılan $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizördür. 18 elektronu bulunan kompleks, çözeltide ayrışarak üç ligantlı 16 elektronlu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ haline dönüşür. Bu katalizörlerden başka $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ve $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ bileşikleri de kenetleme tepkimelerinde kullanılmaktadır. Bu katalizörler havada kararlı olup kolayca saklanıp kullanılabilirler (Fraser, 2013).

2.9.2. Çapraz kenetleme tepkimelerinin genel mekanizması

Çapraz kenetleme tepkimelerinde genel olarak elektrofilik olarak davranan bir kısım ile nükleofilik olarak davranan bir kısım bir araya gelir (Jaseer ve ark., 2011).

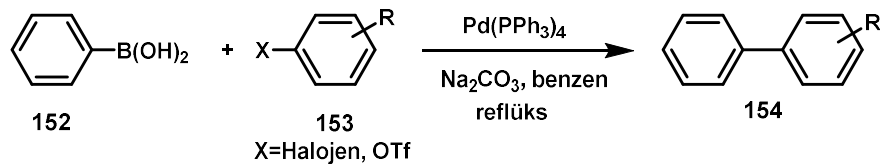
Bu kataliz döngüsünde ilk adım oksidatif katılma basamağıdır. Bir metal elektrofilin sigma bağının içine yerleşir. Döngünün bu adımında hem metalin oksidasyon durumu hem de metale bağlanan ligandların sayısı artar. Transmetalasyon (ligand değişimi) basamağında nükleofil, metalin bir ligandıyla yer değiştirerek her iki molekül kısmı metale bağlanır. Redüktif ayrılma basamağında ise her iki molekül kısmı birleşerek sigma bağının oluşmasını sağlar ve yeni bir organik molekül oluşur. Ayrılan metalde başlangıçtaki oksidasyon durumuna dönerek kataliz döngüsünü yeniden başlatmak için hazır duruma gelir (Jaseer ve ark., 2011), (Şekil 2.60.).



2.9.3. Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri

Suzuki-Miyaura tepkimesi organik halojenürler ve organik bor bileşikleri arasındaki paladyum katalizli kenetlenme tepkimesidir. Reaksiyonda bor bileşiği aktif etmek için bir baz kullanılır. Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri karbon (sp^2)-karbon (sp^2) bağının oluşturmada en etkili yöntemlerden birisidir (Soomro, 2009). Boronik asit bileşiklerinin düşük toksisitesi, kararlılığı ve kolaylıkla hazırlanması Suzuki kenetleme tepkimelerini cazip hale getirmiştir (Seechurn ve ark., 2012).

Suzuki tepkimesinin ilk örneği biarillerin sentezlendiği tepkimedir. Bu metot kullanılarak 1-alkenilboranlar ile aril halojenürlerin paladyum katalizli reaksiyonundan stereoseçici olarak arillenmiş (*E*)-alkenler sentezlenmiştir (Miyaura ve ark., 1980), (Şekil 2.61.).



Şekil 2.61. Arillenmiş (*E*)-alkenlerin sentezi

“*Suzuki Coupling*” kavramı aynı zamanda alkil, alkenil, aril, allil ve alkinil gruplarını da içermektedir. Suzuki tepkimeleri ılıman şartlarda gerçekleşmektedir (Miyaura ve ark., 1981). Organobor bileşikleri elektrofiliktir, ancak bor üzerindeki organik gruplar zayıf nükleofilik özelliktedir. Bu durum organobor reaktiflerinin iyonik tepkimelerde kullanımını sınırlamaktadır. Ancak organobor bileşiklerinin hazırlanması ve kullanımı genellikle diğer organometallere göre daha kolaydır. Diğer bir önemli üstünlüğü ise reaksiyonların, sterik engelli aromatik halkalarla yüksek verimle gerçekleşmesidir (Suzuki, 1999, 2002). Ayrıca ticari olarak elde edilebilir olması, havada kararlı olması, nemi tolere edebilmesinden dolayı boronik asit türevleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boronik asitler diğer organometalik türlere göre daha çevre dostudur. Buna ilave olarak sentezin tek kapta (one-pot) yapılması, ürünlerin toksik olmaması, reaksiyonun geniş bir çözücü ortamında gerçekleşmesi, çok sayıda fonksiyonel grupların kullanımı ile yüksek regio ve stereo seçicilikte yeni ürünlerin çok az miktarda katalizör kullanımı ile gerçekleşmesi birçok kimyacı için ilgi odağı olmuştur (Özdemir ve ark., 2005).

Aril boronik asitler Suzuki-Miyaura tepkimelerinde en çok kullanılan nükleofilik gruplardır. Aril boronik asitler ile aril iyodürler, bromürler ve aktive edilmiş aril klorürler pek çok Pd-NHC kompleksleri ile Suzuki tepkimelerinde yüksek aktivite göstermiştir (Dastgir ve ark., 2006). Aril klorürler düşük fiyatları ve kolay bulunabilmesinden dolayı endüstriyel çapraz kenetleme tepkimelerinde dikkat çekicidirler. Fakat aril klorürler, aril bromür ve iyodürlerden daha az reaktiftir (Bedford ve ark., 2002). Elektron çekici gruplarla süstitüe olmuş aril iyodür ve aril bromür içeren Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme tepkimeleri paladyum asetat gibi bir paladyum tuzu ya da kompleksi ile oda sıcaklığında dahi gerçekleşmektedir (Zim ve ark., 2000).

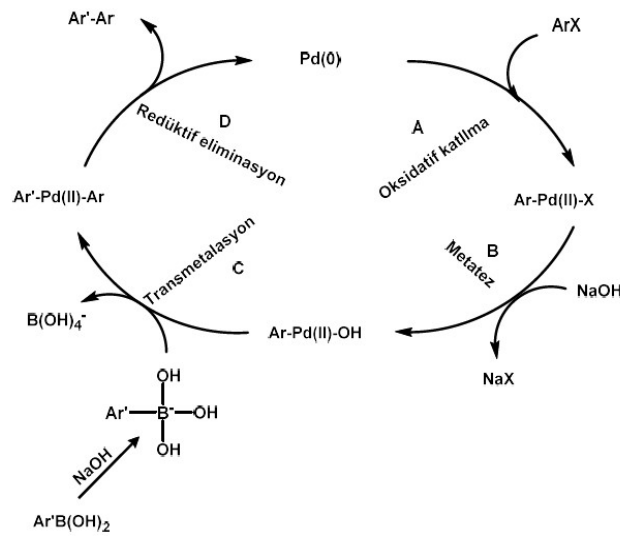
Aril ve vinil halojenürler/triflatların boronik asitle Suzuki tepkimeleri, hipertansiyon ilacı Losartan gibi bileşiklerin endüstriyel üretiminde ilgi çeken sentez yöntemlerinin arasına girmiştir (Smith ve ark., 1994).

Suzuki çapraz kenetleme tepkimelerinin genel mekanizması dört ana basamaktan oluşmaktadır (Şekil 2.62.). Bunlar sırayla yükseltgen katılma (oksidatif katılım), metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır.

Yükseltgen katılma basamağında $C(sp^2)-X$ bağı kırılır ve $Pd(0)$ türleri organik halojenür ile $Pd(II)$ oluşturmak üzere yükseltgenir (**A** basamağı). Bu basamakta hem aril hem de halojen bileşenleri ligant olarak taşınır. Bu yükseltgenme aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağıdır. Yükseltgen katılma basamağında β -hidrojenine sahip alkil halojenürler oldukça kullanışlıdır. Çünkü yükseltgen katılma basamağı en yavaş basamaktır ve σ -organopaladyum(II) bileşikleri β -hidrür eliminasyonu ile yarış halindedir. Yükseltgen katılma oranı, hem başlangıçtaki paladyum(0) kompleksinde bulunan ligantlara hem de aril halojenürün yapısına bağlıdır. Tepkime esnasında paladyum bir dereceye kadar sp^2 karbonuna saldıran nükleofil olarak davranış gösterir. Fakat bu aşamada hız belirleyici olan ayrılan grubun bağının kırılmasıdır. Bu açıdan halobenzenlerin reaktivitesi, C-X bağının gücü ile doğrudan uyumludur. Yani yükseltgen katılma basamağında bu reaktivite Ph-I bileşiğinde en hızlı iken Ph-Br bileşiğinde daha yavaş ve Ph-Cl bileşiğinde ise en yavaş olmaktadır (bağ ayrışma enerjileri Ph-X: Cl-96 kcal/mol, Br-81 kcal/mol, I-65 kcal/mol), (Kalek, 2011). **B** basamağında paladyuma bağlı anyon, ortama eklenen bazın anyonu ile yer değiştirir (metatez).

C basamağı organometalik ana grubun ligant olarak paladyuma kovalent bağ ile bağlandığı transmetalasyon basamağıdır. Bu dönüşümü geçiren çeşitli organometalik reaktifler (Mg, Zn, B, Si, Sn gibi) bilinmektedir ve mekanizmaları organik kısımlarının benzerliğine göre veya tepkimede kullanılan çözücüye ve sıcaklığa bağlı olarak değişebilir (Carrow, 2011). Transmetalasyon basamağında meydana gelen tepkime bir organik R grubunun (alkil, aril, vinil vb.) bir metalden başka bir metale transferidir. Bu nedenle bu tepkimelerde bir metal-karbon bağının kopması ve beraberinde yeni bir metal-karbon bağının oluşması söz konusudur. Kısaca bu basamakta $Pd(II)$ ile alkilborat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir ve organopaladyum bileşiği elde edilir (Melchor, 2012).

Son olarak **D** basamağında da (redüktif eliminasyon) C-C σ bağının indirgen ayrılmasıyla yeniden Pd(0) elde edilir ve redüktif eliminasyon ile kenetleme ürünü meydana gelir (Mora ve ark., 2008). Redüktif eliminasyon oksidatif katılmanın tersidir. Hacimli kompleksler oksidatif katılmanın hızını artırırken elektronca zengin ligantlar ise redüktif ayrılmayı yavaşlatmaktadır (Carrow, 2011). Ayrıca oksidatif katılmanın aksine metal merkezinde elektron yoğunluğunun az olması, redüktif eliminasyonu kolaylaştırır (Kalek, 2011).



Şekil 2.61. Suzuki-Miyaura tepkimesi için genel mekanizma

Suzuki-Miyaura tepkimesinin mekanizmasını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bu faktörlerin en önemlileri kullanılan katalizör, süstitüe grup etkisi, baz, halojen ve çözücülerdir.

Suzuki-Miyaura tepkimesi için yaygın olarak kullanılan katalizör [Pd(PPh₃)₄] kompleksidir. Ancak, tepkime ortamında paladyum(0) komplekslerine indirgendiklerinden Pd(OAc)₂ ve PdCl₂/fosfin kompleksleri de oldukça kullanışlı katalizörlerdir (Whitcombe ve ark., 2001).

Organik reaksiyonlarda çözücü en önemli parametreler arasındadır. Heck ve Suzuki tepkimelerinin gerçekleşmesi için uygun çözücü sistemleri genellikle 1,4-dioksan, THF, NMP (*N*-Metil-2-Pirrolidon), toluen, benzen, asetonitril ve DMSO, farklı DMF/H₂O ve EtOH/H₂O oranları gibi polar aprotik çözücüler ile oluşturulmaktadır.

Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimelerinde reaksiyonun aktivitesini etkileyen diğer önemli faktörlerden biri de süstitüent etkisidir. Bu gruplar aril halojenürlerin aktivitesini etkilemektedir. Aril halojenürler elektron çekici gruplara süstitüe olduğunda tepkime hızlanır. Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimelerinin mekanizmasında ilk adım, karbon-halojenür (C-X) bağının kırılmasıdır. Karbon-halojenür bağı elektron çekici gruplar (NO_2 , CF_3 , CN vb.) ile süstitüe ise kolaylıkla kırılır ve tepkime C-X bağı zayıfladığı için daha hızlı gerçekleşir.

Karbon-halojenür bağı (C-X), aril halojenür gruplarının elektron verici gruplar ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, vb.) içerdiği durumda güçlenmektedir. Bu nedenle bağın kırılması zorlaşacaktır ve tepkime daha yavaş gerçekleşecektir (Solomons, 2000). Suzuki kenetleme reaksiyonlarında aril halojenürlerin aktivitesi incelendiğinde halojenin tipine göre değiştiği görülmektedir. Aril halojenürlerin aktivitesi sırasıyla $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ şeklindedir (Suzuki, 1999).

Suzuki çapraz kenetleme tepkimelerinde (Heck, Suzuki v.b) baz kullanılmadığı takdirde proton ayrılması gerçekleşmez. Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri bazik ortamda transmetalasyon yoluyla gerçekleşir. Bu prosedür normal şartlarda meydana gelmez. Bor kimyasının karakteristik özelliği diğer organometalik reaktiflerden farklıdır. Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan baz Na_2CO_3 'dır. Ama bu baz sterik engelli substratlar için genellikle etkili değildir. Örneğin $\text{Ba}(\text{OH})_2$ veya K_3PO_4 çapraz kenetleme ürünlerinin iyi bir verimle elde edilmesi için kullanılır. Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme tepkimelerinde kullanılan diğer bazlar Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , KOME , TIOH ve NaOH , KOH , NaOAc 'dir. Ayrıca Suzuki çapraz kenetleme tepkimelerinde organik çözücü hacmi kadar su kullanmak bazın çözünürlüğünü arttırmaktadır (Xi ve ark., 2007; Patil ve ark., 2009).

Suzuki çapraz kenetleme tepkimelerinden elde edilen ürünler; doğal ve farmasötik ürünler ile organik foto-elektronik materyallerin sentezinde önemli bir rol oynamaktadır. İlaç, materyal ve optik malzemeler de dahil olmak üzere birçok ticari

ürün aromatik C-C ve C-N bağlarına sahiptir ve bu nedenle Suzuki çapraz kenetleme tepkimeleri organik kimyada oldukça önemlidir.

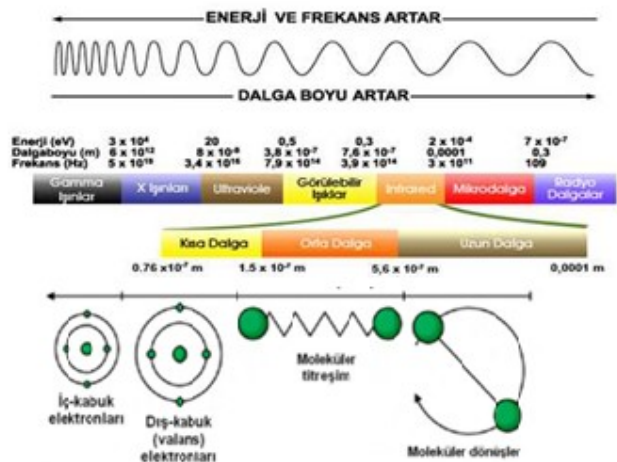
2.10. Kimyada Mikrodalga Reaksiyonlarının Gelişimi

1986'da kimyasal sentezlerde mikrodalga kullanımını ile ilgili ilk makaleler yayınlanmıştır. Gedye ve arkadaşları, karboksilik asitlerden esterlerin, alkil benzen ve amitlerden karboksilik asitlerin ve alkil halojenürlerden eterlerin sentezini mikrodalga fırında izole teflon kap içerisinde, geri soğutucu altında kaynatarak klasik ısıtma yöntemine kıyasla daha hızlı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir (Gedye ve ark., 1986). Giguere ve arkadaşları ise Diels-Alder ve Claisen tepkimelerinde mikrodalga kullanımının tepkime sürelerinde belirgin azalmalara yol açtığını bildirmişlerdir (Giguere ve ark., 1986).

1990'lı yılların ortalarına doğru organik sentezlerde kullanmak amacıyla ticari mikrodalga cihazların artması, güvenlik konularının çözülmesi ve çözücüsüz reaksiyon tekniğinin geliştirilmesi ile organik sentez uygulamalarında belirgin bir artış meydana gelmiştir (Lidström ve ark., 2001). Mikrodalga kullanımı kimyasal tepkimelerden başka biyoteknoloji, farmakoloji, petrokimya ve polimer gibi farklı endüstrilerde de yaygınlaşmıştır (Taylor ve ark., 2005).

2.10.1. Mikrodalga teorisi

Mikrodalgalar elektromanyetik bir enerji biçimidir (Şekil 2.63.). Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumun sonunda (infrared ışığa ile radyo dalgaları arasında) daha düşük frekanslı bölgede yer alırlar ve yaklaşık 300-300000 MHz (0.3-300 GHz) frekans aralığında bulunurlar. Mikrodalgaların dalga boyu 1 mm-1 m arasındadır. Şekil 2.63.'de görüldüğü gibi elektromanyetik enerjinin bu bölgesinde yalnızca moleküllerin dönme hareketleri etkilenirken moleküler yapıda herhangi bir etki söz konusu değildir. Sentez uygulamaları yapılırken genellikle 2450 MHz frekans tercih edildiğinden mevcut güç kaynakları da bu frekansta mikrodalga ışın üretmektedir (Brittany, 2002).



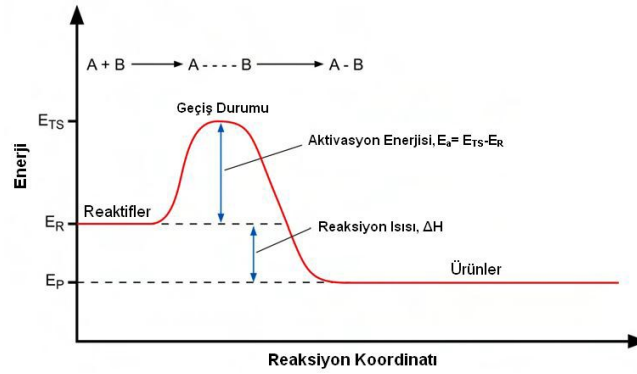
Şekil 2.63. Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri

Genelde, birçok organik tepkimede yağ banyosu, kum banyosu ya da ısıtma ceketleri gibi basit ısıtma teknikleri kullanılmaktadır. Bu ısıtma teknikleri, oldukça yavaştır ve sıcaklık artışı tepkime karışımının içinde gerçekleşmektedir. Ayrıca, tepkime karışımında bölgesel aşırı ısınma meydana gelmekte ve ürünün, substratın veya reaktiflerin bozunmasına neden olmaktadır. Mikrodalga tekniğinde ise dielektrik ısıtma ile mikrodalga enerjisi kimyasal reaktörün içine girerek enerji kaynağının doğrudan tepkime kabına erişmesi sağlanır. Mikrodalga ışınları kabın duvarlarından geçerek reaktifler ve çözümler ısıtır, tepkime kabının kendisinde ısınma gerçekleşmez. Sıcaklık artışı düzenli bir şekilde gerçekleştiği için hem ürünlerin bozunması önlenir hem de yan ürünlerin oluşması azaltılır.

2.10.2. Mikrodalgalarda tepkime hızı artışı

Tipik bir reaksiyon koordinatı incelendiğinde tepkime süreci belirli enerji seviyesine (E_R) sahip reaktifler (A ve B) ile başlar (Şekil 2.64.). Reaktifler doğru geometride çarpıştığında dönüşüm tamamlanır. Bu reaktifler daha yüksek bir seviyede olan geçiş durumuna (E_{TS}) aktifleşebilmek için doğru geometride yönlenebilir olmalıdırlar. Enerji seviyeleri arasındaki fark, daha yüksek duruma ($E_{TS} - E_R = E_a$) ulaşmak için gerekli olan aktivasyon enerjisini ifade eder (E_a). Aktivasyon enerjisi, tepkimenin gerçekleşebilmesi için sistemin çevreden absorplaması gereken enerjidir. Yeteri kadar enerji absorplandıgı zaman reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşerek

reaksiyon ürünleri (A-B) daha düşük bir enerjili duruma (E_p) döner. Mikrodalga ışınlar aktivasyon enerjisini etkilemezken enerji bariyerini aşan molekül sayısını artırır ve bu sayede tepkimelerin klasik ısıtma metoduna göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar (Brittany, 2002).

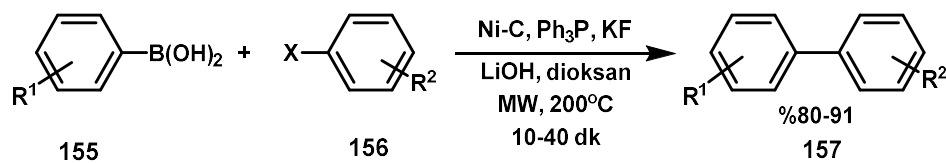


Şekil 2.64. Reaksiyon koordinatı-enerji diyagramı

2.10.3. Mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura ve Stille tepkimeleri

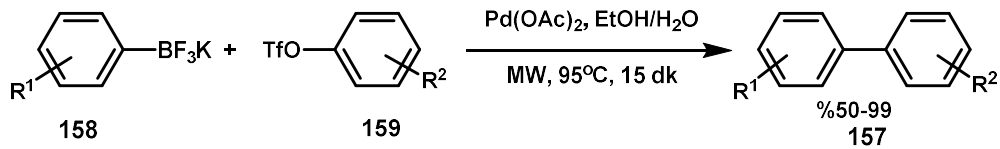
Suzuki-Miyaura ve Stille tepkimeleri modern organik sentezler içinde iyi bir şekilde araştırılmış mikrodalga destekli çapraz kenetleme tepkimeleridir.

Lipshutz ve Blomgren, hem klasik hem mikrodalga destekli koşullarda heterojen çapraz kenetleme tepkimelerini gerçekleştirmek amacıyla yeni ve daha ucuz katalitik sistemler bulmak için kapsamlı araştırmalar yapmıştır (Lipshutz ve Blomgren, 1999). Çapraz kenetleme tepkimelerinde paladyum temelli katalizörleri kullanarak yeni benzerlikler kurmak amacıyla alternatif olarak ucuz olan mangal kömürü üzerinde nikeli araştırmıştır (Şekil 2.65.). Ni-C heterojen katalizörü ile birçok Suzuki-Miyaura tepkimesi mikrodalga ışına altında başarıyla gerçekleştirilerek ürünler yüksek verimlerle (%80-91) izole edilmiştir.



Şekil 2.65. Mikrodalga destekli Ni Suzuki-Miyaura tepkimesi

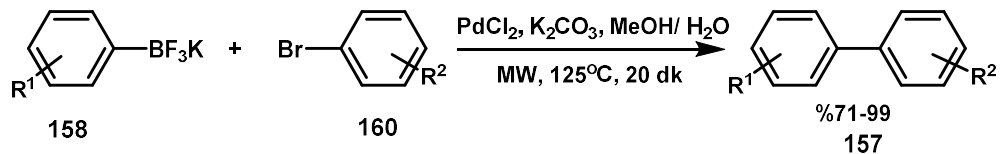
Kabalka son yıllarda potasyum organotrifloroborat tuzlarını kullanarak çeşitli ariltriflatların mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura tepkimeleri üzerine bir çalışma yayınlamıştır (Kabalka ve ark., 2006), (Şekil 2.66.).



Şekil 2.66. Ariltriflatlar ile organotrifloroboratların Suzuki-Miyaura tepkimesi

Buna benzer çapraz eşleşme tepkimeleri Molander ve Ellis tarafından da yapılmış, reaktivitedeki artış, hava ve neme karşı dayanıklılıklarından dolayı özellikle ilgi çekmiştir (Molander ve Ellis, 2007).

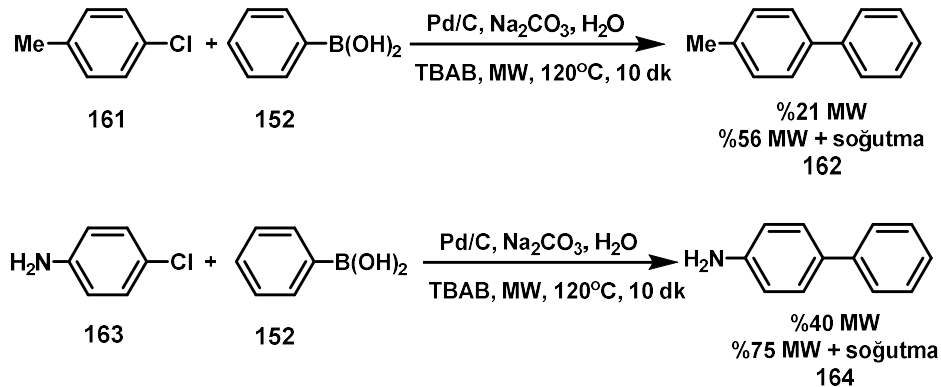
Harker ve Crouch, Kabalka yöntemine benzer ilgi çekici bir metot tanımlamışlardır. Harker ve Crouch, çeşitli aril halojenürler ile potasyum organotrifloroboratların mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura tepkimelerini araştırmışlardır (Harker ve Crouch, 2007), (Şekil 2.67.).



Şekil 2.67. Arilhalojenürlerle organotrifloroboratların Suzuki-Miyaura tepkimesi

Mikrodalga destekli tepkimelerin bir önemli problemi tepkimelerin görüntülenmeleridir. Leadbeater ve Smith, Suzuki-Miyaura tepkimelerini tepkime ortamında (*in situ*) görüntülemek amacıyla tek modda tasarlanmış mikrodalga cihazlarını ekonomik olarak elde edilebilen Raman modülü ile birleştirmişlerdir. Raman spektroskopisi için bu tepkimelerin önemli olduğu kadar; su/etanol çözücü sistemi, DBU bazı kullanımı ve homojen karışım eldesinden dolayı da önemlidir (Leadbeater ve Smith, 2006).

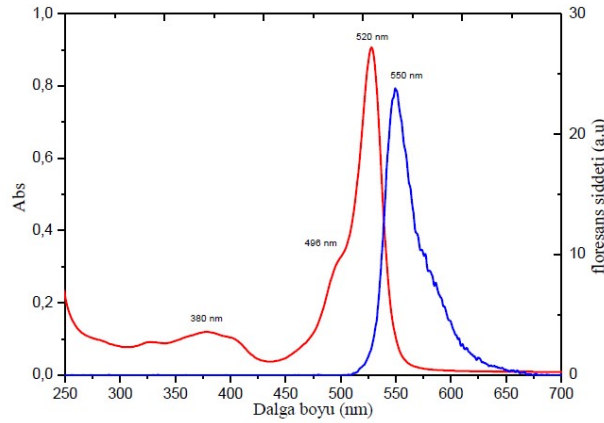
Arvela ve Leadbeater yüksek verimlerde sentezlenen etkili bir yöntem olarak eşzamanlı soğutma ile mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura tepkimeleri üzerine çalışmışlardır (Arvela ve Leadbeater, 2005), (Şekil 2.68.).



Şekil 2.68. Eşzamanlı soğutma altında gerçekleşen Suzuki-Miyaura tepkimesi

2.11. BODIPY Bileşiklerinin Absorpsiyon ve Floresans Özellikleri

BODIPY bileşiklerinin tipik absorpsiyon spektrumu incelendiğinde en büyük dalga boylu absorpsiyon (yaklaşık 520 nm) temel halden ilk uyarılmış duruma geçişe ($S_0 \rightarrow S_1$) aittir. Bu geçişe ait olan molar absorpsiyon katsayısı yaklaşık $10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ mertebesindedir. Bu uzun dalga boylu pikin sol kısmında çıkan omuz aromatik iskelete ait titreşimsel geçişleri gösterirken yüksek enerjili diğer pikler ise (350-450 nm) diğer uyarılmış durumları (S_2, S_3, \dots) göstermektedir. BODIPY bileşikleri güçlü floresans gösteren maddeler olduğundan hem “moleküler prop” olarak adlandırılmakta hem de moleküler prop olarak kullanım bulmaktadır. Şekil 2.69. incelendiğinde bu bileşiklerin floresans spektrumlarının $S_0 \rightarrow S_1$ geçişine ait absorpsiyon spektrumu ayna görüntüsü gibi olduğu görülmektedir (Şekil 2.69.). BODIPY bileşiklerinin yüksek kuantum verimleriyle birlikte floresans özellik göstermesinde sistemdeki konjugasyon büyük rol oynamaktadır. Yapıdaki BF_2 grubu pirol halkaları arasında bir köprü görevi yaparak yapının düzlemsel, rijit olmasını sağlamaktadır (Banuelos ve ark., 2012).



Şekil 2.69. BODIPY çekirdeğinin UV-vis ve floresans spektrumu

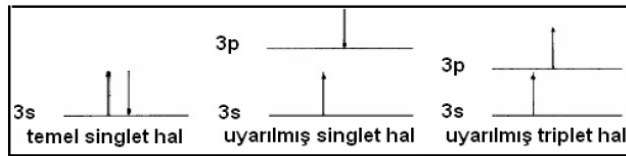
2.12. Floresans Spektroskopisi

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesine ve yorumlanmasına spektroskopi denir (Lakowicz, 1986). Elektromanyetik ışımaya incelendiğinde hem dalga hem tanecik özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. İnterferans (girişim), difraksiyon (kırınım) gibi davranışlar, dalga özelliğiyle açıklanırken ışımaya enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve emisyonu (yayınımı) olayları ise ışımının tanecik özelliği (foton) ile açıklanır. Işıma ile bir elektronun koparılması olayına fotoelektrik olay denir (Demchenko, 1981).

Spektrofotometri, moleküler floresans spektroskopisi olarak adlandırılan optik yöntemlerden biridir. Üzerine uygun dalga boyunda ışın yollanan molekül bu ışını 10^{-8} saniye gibi çok kısa bir sürede soğurarak uyarılmış hale geçmektedir. Uyarılmış halde molekül kararsızdır. Uyarılmış haldeki molekül fazla enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybetmeden; ancak 10^{-8} saniye kadar bu halde kalabilmektedir. Uyarılmış haldeki molekül fazla enerjisini ısısal dağıtım yolu ile harcarlar. Bazı moleküllerde fazla enerjilerini ışımaya yaparak harcayarak temel hale dönerler. Soğurulmuş ışımın yeniden yayılması genel olarak fotoluminesans veya lüminesans olarak tanımlanır (Şener, 2006).

Kuantum kuramına göre atomlar, elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı olarak belirli enerji düzeylerinde

bulunabilir. Bütün elektronlar spinlerde eşleşmiş haldeyse bu elektronik hale singlet hal denir ve molekül herhangi bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde yarıma meydana gelmez. Diğer yandan molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek enerji seviyesine uyarıldığında ya bir singlet hal ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Bununla birlikte triplet halde iki elektronun spinleri eşleşmemiş olduğundan paralel durumdadırlar (Şekil 2.70.)



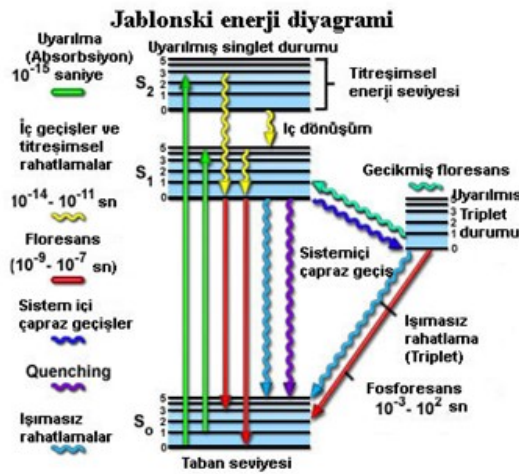
Şekil 2.70. Singlet ve triplet haller

Bir molekül soğurma ile temel elektronik ve titreşimsel halden uyarılmış haline geçer. Molekül uyarılmış haldeyken fazla titreşim enerjisi moleküller arası çarpışmalarla dağıtılır. Daha sonra molekül temel enerji seviyesine ya direk bir ışın yayarak floresans oluşturur ya da bir triplet seviyeye geçerek bir ışın yayarak döner.

Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet haldeki özelliklerinden oldukça farklıdır. Örneğin; triplet haldeki bir molekül paramanyetik özellik gösterirken, singlet halde diamanyetik olabilmektedir. Ayrıca singlet-triplet geçişi buna karşılık gelen singlet-singlet geçişine göre daha az mümkün olmaktadır. Bundan dolayı uyarılmış triplet halin ortalama ömrü 10^{-4} s'den birkaç saniyeye kadar uzayabilmektedir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü de 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülü ışınla uyarılmış triplet hale uyarmak çok düşük olasılığa sahiptir. Bu işlemle oluşan soğurma piklerinin şiddeti, benzer şekilde singlet-singlet geçişine karşı gelen soğurma piklerinin şiddetinden ondalık mertebesinde bir kaç kat daha düşüktür. Bir molekülün uyarılmış singlet halden uyarılmış triplet hale geçmesi ve daha sonra triplet hale dönmesi ile yayılan ışına fosforesans denir.

Floresans ve fosforesans olaylarında fotonların soğurulması ile uyarılma meydana geldiğinden her iki olayda benzer özellik göstermektedirler. Bunun sonucu olarak, bu iki olay genellikle fotoluminesans olarak ifade edilir. Floresans, floresanstan sorumlu

elektronik enerji aktarımının, elektronun spininde herhangi bir değişiklik oluşturmaması yönünden fosforesanstan ayrılır. Bunun sonucunda floresans hemencecik kaybolan ($<10^{-5}$ s) bir lüminesanstır ve kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans ile ilişkili elektron spinindeki herhangi bir değişme, ışınlamanın bitmesiyle kolaylıkla tespit edilebilir bir sürede ışımının sürmesine sebep olur. Birçok durumda floresans ya da fosforesans olarak fotolüminesans yayması, onu uyarmak için kullanılan ışımının dalga boyundan daha uzundur. Floresans ve fosforesans olayının meydana gelmesi için geçen sürede farklıdır. Floresans yayılması, molekülün enerjiiyi soğurmasının ardından (yaklaşık 10^{-4} - 10^{-8} saniye) meydana gelir. Floresans ışıma, daima soğurulan dalga boyundan daha uzun dalga boyludur, yani daha düşük enerjilidir (Atkins, 1986). Floresans gösteren moleküller enerji kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra görülmezken, fosforesans gösteren moleküller ışımaya devam edebilirler. Floresans yapan bir ışımın dalga boyu, madde için karakteristik olduğundan kalitatif analizi yapılırken yöntemin daha yaygın olarak kullanıldığı alan kantitatif tayinler içindir (Lakowicz, 1986).

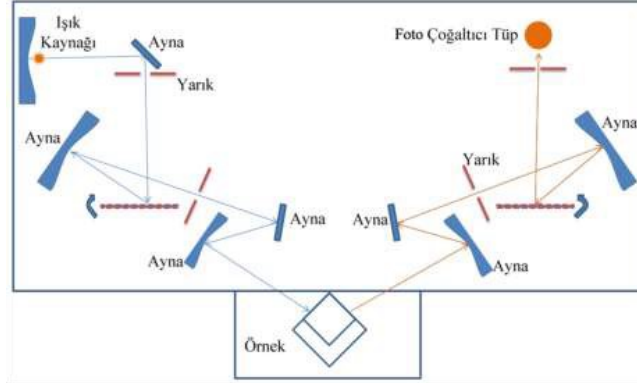


Şekil 2.71. Jablonski enerji diyagramı

Jablonski enerji diyagramında fotolüminesans gösteren bir molekülün kısmi enerji diyagramı görülmektedir (Şekil 2.71.). En alttaki yatay çizgi S₀, molekülün temel haldeki enerji seviyesini göstermektedir. Çözeltideki moleküllerin hepsi oda sıcaklığında bu enerji seviyesinde bulunmaktadır. S₁ ve S₂, birinci ve ikinci uyarılmış singlet durumları ifade ederken T₁ birinci uyarılmış triplet durumdur. Birinci uyarılmış triplet durumun enerjisi eşdeğer singlet durumun enerjisinden daha

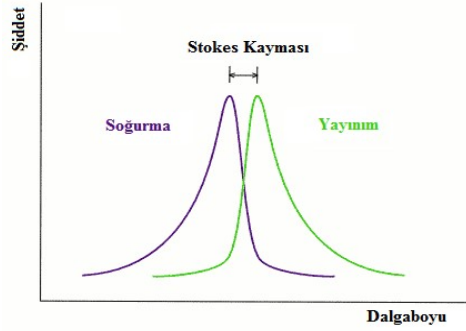
düşüktür. Molekülün uyarma dalga boyu λ_1 ve λ_2 gibi iki farklı dalga boyundaki ışının soğurulması ile oluşur. Daha yüksek enerjili λ_2 dalga boyu ışının soğurumu ile daha yüksek enerjili S_2 uyarılmış singlet duruma geçerken ($S_0 \rightarrow S_2$) daha uzun dalga boyu λ_1 ışının soğurulması ile daha düşük enerji ile S_1 , uyarılmış singlet duruma geçiş ($S_0 \rightarrow S_1$) olmaktadır. Bu soğrulma ile uyarılmış singlet durumu çeşitli titreşimsel seviyelerine geçiş olabilmektedir. Temel duruma dönme molekülün ve dış koşulların durumuna bağlı olarak ışimasız veya ışımaya yaparak olabilir. Işıma, floresans veya fosforesans yayma olmak üzere iki farklı şekilde olabilmektedir. Molekül temel hale geçmek için uyarılmış halin en kısa olduğu yolu tercih eder. Yani eğer floresans yayma işlemi, ışimasız yola kıyasla daha çabuk oluyorsa floresans yayar. Işimasız yol daha hızlı ise ışın yayma ya çok azdır veya yoktur. Eğer uyarılmış singlet hal nispeten dayanıksızsa molekül temel duruma genellikle ışımaya yapmadan döner (Lakowicz, 1986).

Soğurma spektrumu bilinen bir numunenin, soğurmanın en büyük değere ulaştığı dalga boyunda [λ_{\max} , (Abs)] veya daha düşük dalga boyunda uyarılması ile floresans ölçümü alınabilmektedir. 10 mm kalınlığındaki kuartz hücre içerisine doğrusal soğurma değeri 1 olacak şekilde hazırlanan numuneler floresans spektrometresine yerleştirilir. Şekil 2.72.'de görüldüğü gibi floresans spektrometre iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda geniş spektruma sahip ışık kaynağından çıkan fotonlar grating (ızgara) yardımıyla dalga boylarına ayrılarak yarık ve filtre yardımıyla istenilen dalga boyunda numunenin uyarılması sağlanır. İkinci kısımda ise numuneden yayılan ışık yarık ve filtreden geçirildikten sonra grating yardımıyla dalga boylarına ayrılır. Floresans ışımalarının şiddeti zayıf olduğundan foto çoğaltıcı tüp kullanılmaktadır. Ölçüm sırasında numune sürekli olarak istenilen dalga boyunda uyarılırken, dönen grating ile de hangi dalga boyunda ışımaya olduğu aranmaktadır.



Şekil 2.72. Floresans spektrometrenin çalışma prensibi

Bir molekül içerisinde aynı elektronik geçişin emisyon (yayınım) ve absorpsiyon (soğurma) eğrilerinin maksimumlarının arasındaki (dalga boyu veya frekans) fark Stokes kayması (Stokes Shift) olarak adlandırılır (Şekil 2.73.).



Şekil 2.73. Stokes kayması oluşumu

Moleküler ya da atomik sistemlerde bir foton soğurulduğunda, sistem enerji kazanıp uyarılmış hale geçer. Ancak sistem kararlı hale ulaşmak için foton yayarak yani ışıma yaparak enerji vermektedir. Yayılan fotonun enerjisi soğrulan fotonun enerjisinden daha azdır. Bu olgu İrlandalı fizikçi George G. Stokes'dan sonra Stokes Shift (Stokes kayması) olarak adlandırılmıştır. Yayınlanan fotonun enerjisi başlangıçta soğrulan fotonun enerjisinden fazla olduğunda bu olay anti-Stokes kayması olarak adlandırılır (Kitai, 2008).

2.13. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir bileşiğin floresans özellik gösterip göstermemesi ve floresansın şiddeti, hem moleküle hem de kimyasal çevresine bağlıdır. Floresansı etkileyen faktörler başlıklar halinde incelenmiştir.

2.13.1. Yapısal faktörler

Bir molekülün floresans gösterebilmesinin ilk şartı UV veya görünür bölgedeki ışımayı soğurabilmesidir. Bu soğurmanın fazla olması yayılan floresansın şiddetinin de fazla olması demektir. Genellikle alifatik bileşikler soğurdukları enerjiyi ışın olarak yaymadan harcarlar ve buna bağlı olarak floresans göstermezler. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amitler, esterler gibi π (π) bağlı heteroatom barındıran bileşiklerin floresans özellikleri azdır. Polienler ve aromatik bileşik türevleri floresans özellik gösterebilen bileşiklerdir. Bu bileşikler düzlemsel ve katı (rijit) yapıya sahipse floresans etkinliğinin yüksek olması kaçınılmazdır. Benzenin kendisi zayıf floresans özellik gösterirken halkanın süstitüe edilmesi floresansı olumlu ya da olumsuz etkiler (Şener, 2006).

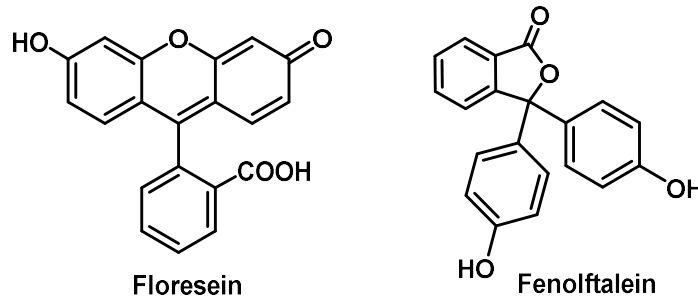
-OH, -NH₂, -NHR, -NRR' -OR gibi sübüentler floresans özellikte ya etkili olmazlar ya da floresansı arttırırken -COOH, -NO, -RCO, -RHO, -N=N-, -Br, -Cl, gibi yapılar floresansı azaltıcı etki göstermektedirler.

2.13.2. Sıcaklık ve viskozite

Sıcaklık artışı ve çözücü viskozitesinin azalmasıyla uyarılmış molekül ile diğer moleküllerin çarpışması ve ayrıca sistemler arası geçiş olasılığını arttırmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskoziteli ortamda ise dinlenme zamanı, uyarılmış durumun ömründen daha uzun olmakta ve böylece floresans artmaktadır (Şener, 2006).

2.13.3. Moleküler katılık (rijitlik)

Moleküler katılık (rijitlik), molekülde hareketi kısıtladığı için triplet duruma sistemler arası geçişleri ve moleküller arası çarpışmalar gibi ışın yaymadan geçiş olasılıkları azaltır. Floresein (fluorescein) çözelti içinde kuvvetli floresansa sahip olmasına rağmen moleküler katılığa sahip olmayan fenolftaleinin floresans özelliği yoktur (Şekil 2.74.). Molekül serbest dönmeden düzlemsel ve katı bir duruma geçmesiyle floresans artar (Şener, 2006).



Şekil 2.74. Floresein ve fenolftalein yapıları

2.13.4. Çözücü etkisi

Kullanılan çözücüye bağlı olarak floresans şiddetinin veya floresansın görüldüğü dalga boyunun değişmesi mümkündür. Eğer çözücü uyarılmış haldeki moleküller ile hidrojen bağı oluşturuyorsa temel hale ışımsız dönüş işleminin hızı artacağından floresansın şiddetinde azalma olacaktır. -OH, -COOH, -NH₂ gibi bağ oluşturabilecek gruplar içeren moleküllerin analizi yapılırken çözücü seçimine azami derecede dikkat edilmelidir. Bir veya daha çok sayıda ağır atom içeren çözücüler kullanılacaksa, sistemler arası geçiş olasılığı artacağından floresans şiddeti azalacaktır (Şener, 2006).

2.13.5. Çözünmüş oksijen, paramagnetikler ve ağır atomlar

Floresans özellik gösteren bir çözeltinin, çözünmüş halde bulunan oksijenin etkisi ile floresans şiddeti azalır. Bu etki ya organik maddenin fotokimyasal yolla oksitlenmesi sonucu oluşur ya da oksijenin paramagnetik yapısıyla ilgili olabilir. Oksijenin bu yapısından dolayı uyarılmış haldeki moleküllerin sistemler arası geçişleri ile triplet duruma geçmelerine neden olarak floresans böylelikle azalır. Bu nedenle analizden

önce çözeltilerden çözünmüş havanın uzaklaştırılması gerekmektedir. Oksijenden başka Fe^{+3} , Co^{+2} , N^{+2} , Cu^{+2} gibi paramagnetik ve dış d orbitalleri dolmamış geçiş elementleri de floresansı sönmüştür. Hg^{+2} ve Au^{+2} gibi diyamagnetik atomlar floresansı azaltırken Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi diyamagnetik hafif metaller floresansı değiştirmezler. Paramagnetik maddelerde mıknatıslanma çok zayıf olup mıknatıslayıcı magnetik alan yönündedir. O_2 , N_2O , Al , Pt ve ozon gibi paramagnetik maddeler kuvvetli mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler (Şener, 2006).

2.13.6. pH etkisi

Asidik ve bazik grup içeren bir bileşikte floresans, ortamın pH'ına bağlıdır. Örneğin; nötr ortamda fenol floresans gösterirken, bazik ortamda anyonuna dönüşerek floresans göstermez. Anilin, nötr ve bazik ortamda görünür bölgede floresans gösterirken çözelti asitlendirildiğinde floresans etki kaybolur. Ortamın pH'ı değiştirilerek floresans özellik gösterebilen asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak kullanılabilir (Şener, 2006).

2.13.7. Floresans şiddeti ile derişim arasındaki ilişki

Bir molekül, üzerine gönderilen ışımayı soğurarak floresans etki gösterebilir. Floresans ışının şiddeti maddenin derişimi ile ancak düşük derişimlerde doğru orantılıdır. Yüksek derişimde gelen ışınlar çözeltilerin ilk tabakalarında soğrulduğu için çözeltilerin uzak kısımlarına ulaşamaz.

Beer yasasına göre, çözeltilerden geçen ışının soğurulan ışına oranı (T) aşağıdaki formülle hesaplanır (Şener, 2006), (Denklem 2.1).

$$T = I_t / I_0 = e^{-abC} \quad (2.1)$$

I_0 = Gelen ışının şiddetini, I_t = geçen ışının şiddetini, a = molar soğurma katsayısını, b = tabaka kalınlığını, C = derişimi ifade etmektedir.

Ölçülen floresans ışının şiddeti I_t , soğurulan ışının miktarına bağlı olup aşağıdaki formülle hesaplanır (Denklem 2.2).

$$I_t = k \cdot Q_f \cdot I_{ab} \quad (2.2)$$

k = Kullanılan cihaza ait bir sabittir. Floresans yayılması her yöne olmasına rağmen ancak belirli bir kısmı ölçülebilmektedir. Bu nedenle k , ölçülen fotonların yayılan fotonlara oranıdır.

Q_f = Floresans kuantum verimidir. Floresans kuantum verimi floresans yapan moleküllerin sayısının toplam soğurulan foton sayısına oranıdır (Rendell, 1987). Birim zamanda absorplanan foton sayısı ile reaksiyona giren ya da oluşan moleküllerin sayısı arasındaki kantitatif ilişki kuantum verimi (Φ) olarak adlandırılır ve aşağıda verilen eşitlikle ifade edilir (Robinson, 2002), (Tablo 2.3.).

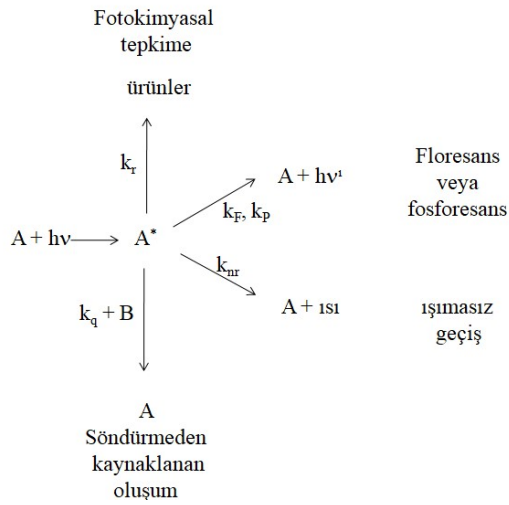
Tablo 2.3. Floresans kuantum veriminin hesaplanması

$\varphi_s = \varphi_r \left(\frac{I_{smp}}{I_{ref}} \right) \left(\frac{A_{ref}}{A_{smp}} \right) \left(\frac{\mu_{smp}}{\mu_{ref}} \right)^2$	
Kuantum Verimi = Floresans yapan foton sayısı/Toplam soğurulan foton sayısı	
φ_s	Kuantum verimi
φ_r	Standartın kuantum verimi
I_s	Örneğin floresans emisyon eğrilerinin altında kalan alan
I_{ref}	Standartın floresans emisyon eğrilerinin altında kalan alan
A_s	Örneğin uyarma dalga boyundaki absorpsiyon değeri
A_{ref}	Standartın uyarma dalga boyundaki absorpsiyon değeri
μ_s	Örneği çözmede kullanılan çözücünün kırılma indisi
μ_{ref}	Standartı çözmede kullanılan çözücünün kırılma indisi

Saf sistemlerin floresans kuantum verimlerini belirlemek amacıyla Parker-Rees kıyaslama metodu kullanılmaktadır. Bu metotta standart bileşik kullanılır. Kullanılacak olan standart bileşik, fotofiziksel özellikleri iyi belirlenmiş bir floresans bileşiktir. Standart bileşikler, hemen hemen her çözücüde aynı kuantum değerine sahip olmalı ve her çözücü için doğru bir şekilde belirlenebilmelidir. Standart bileşiklerde kuantum verimi sıcaklıktan bağımsız olmalıdır. Sıcaklık değişimi ile

kuantum veriminin değişmemesi gereklidir. Floresans kuantum verimi belirlenecek olan flofor ile standart olarak kullanılan bileşikler aynı bölgede absorpsiyon ve floresans bandlarına sahip olması standart bileşiği ölçüm için kullanılabilir yapar.

Fotokimyasal bir reaksiyon için verimlilik, kuantum verimi olarak adlandırılır. Her absorplanan foton için oluşan foto ürünlerin molekül sayısı olarak tanımlanır. Kuantum veriminin değeri, 0 ile 1.0 aralığında değişir (Şekil 2.75.).



Şekil 2.75. Molekül üzerine düşen enerjinin dağılımı

Molekül üzerine düşen enerjinin dağılımında A=örneği, B=söndürme sonrası oluşan örneği, A^{*}=uyarılmış örneği, h=Plank sabitini, k=kuanta sayısını, v=frekansı ve v'= enerji salınımı sırasındaki frekansı ifade etmektedir.

Floresans yarı ömrü; uyarılmış seviyede bulunan molekülün temel elektronik seviyeye geçmeden önce geçirdiği zamana floresans yarı ömrü (lifetime) denir ve τ ile gösterilir (Denklemler 2.3).

$$T = \tau / (\tau + k) \quad (2.3)$$

Floresans ışınının şiddeti ile floresans yayan maddenin derişimi kullanılarak çizilecek grafik düşük derişimlerde doğrusaldır. Floresans ışınının şiddeti gelen ışının şiddetine doğrudan bağlıdır. Gelen ışının şiddeti arttırıldığı takdirde duyarlılık

kolayca arttırılabilir. Fakat gelen ışının şiddeti arttıkça çözücü ve bazı kirliliklerden dolayı fotobozunma olabilir ve böylece floresans artar. Floresans ışınının şiddeti molar soğurma katsayısı ile orantılıdır. Bu nedenle uyarma ışınının dalga boyu maksimum soğurma dalga boyuna eşit olması gereklidir (Rendell, 1987).

Yayılan floresans ışının çözeltideki bileşenler tarafından soğrularak şiddetinin azalması olayına söndürme (Quenching, quenc olma) denir. Maddenin kendi kendini söndürmesine de çevreye bağlı sönme (self quenching) denir. Derişim arttırıldığında sönme olayı meydana gelir (Brand ve Johnson, 1997). Söndürme; uyarılmış haldeki moleküllerin safsızlık olarak bulunan yabancı moleküller ile çarpışarak ışınmasız enerji kaybı ile de meydana gelebilmektedir (safsızlık söndürmesi: impurity quenching). Ayrıca ortamda çözünmüş halde bulunan oksijen, ağır metaller veya para magnetikler sistemler arası geçiş hızını etkiledikleri için sönmeye neden olabilirler. Sıcaklık ve pH değişimleri de sönmeye neden olabilir. Maddenin uzun süre UV ışınına maruz bırakılması sonucunda fotokimyasal reaksiyon meydana gelebilir ve bu da floresansın azalmasına yol açar.

2.13.8. Floresans yayma yönü

Floresans, çözelti içerisinde her yöne doğru olduğu için herhangi bir yönden ölçülebilmektedir. Fakat gelen ışın ile 90°'lik açı oluşturan yön daha çok tercih edilmektedir. Böylelikle uyarma kaynağının doğrudan aydınlattığı küvet yüzeyinden oluşabilecek floresans yayması veya ışın yansımaları yayınım monokromatörüne gelmesi engellenir (Robinson, 2002).

Floresans ışının şiddeti gelen ışının şiddetine bağlıdır ve bu da kullanılan ışık kaynağının kuvvetinin önemini ortaya çıkarmaktadır. En çok kullanılan ve tercih edilen ışık kaynakları civa ark lambası veya ksenon ark lambasıdır. Ksenon lamba değişik dalga boylarında çok fazla değişmeyen bir yayınım göstermektedir. Civa lamba ise belirli dalga boylarında yüksek şiddette bandlar halinde yayınım yapmaktadır. Farklı dalga boylarında çalışıldığında ksenon lamba genellikle tercih edilir. Daha hassas analizlerin yapılması ise civa lamba ile mümkündür.

2.14. Floresans Spektrofotometrinin Uygulama Alanları

Floresans spektroskopisi birçok alanda kullanılan vazgeçilmez yöntemlerden biridir. Floresans spektrofotometrenin ve floresans analizlerin hem organik hem de anorganik maddelerin özellikle biyokimya, çevre kirliliği analizlerinde çok geniş bir uygulama alanı vardır. Floresans özellik gösteren bir maddenin yaydığı ışının dalga boyu o madde için karakteristiktir ve floresans analizleri ile maddelerin kalitatif analizi mümkündür. Kantitatif analizler yapılmak istendiğinde ise belirli bir derişim aralığında floresans şiddeti ile derişim arasındaki ilişkinin doğrusal olması gereklidir. Kolorimetrik veya spektrofotometrik yöntemler kullanılarak tayin edilemeyen çok düşük derişimlerdeki çözeltiler (10^{-4} - 10^{-9} μ M) floresans yönteminden faydalanılarak tayin edilebilirler. Floresansın uygulama alanları ve spesifik kullanım yerleri aşağıda verilmiştir (Şener, 2006), (Tablo 2.4.).

Tablo 2.4. Floresansın uygulama alanları

Biyokimya ve İlaç Kimyası	Fotofizik ve Fotokimya	Petrol Araştırmaları
Protein yapısı	Uyarılmış bölgelerin karakterizasyonu	Ham petrol karakterizasyonu
Protein antikor etkileşimleri	Molekül içi serbestlenmelerin tayini	Çevresel Araştırmalar
Donör-akseptör arası mesafe	Karışımların yapısı	Kirliliğin araştırılması ve tanımlanması
Proteinlerdeki ve membranlardaki enzim konfigürasyonu	Karışımların reaksiyon kinetiği	Analitik Kimya
Membranların dinamiği ve yapısı	Elektron ve proton transferi	Floresans maddelerin kompleks yapılarının tanı ve çözümlenmesi
Membranlardaki geçirgenlik ve iyon iletimi	Çözücü-çözünen etkileşimleri	Farmakoloji
Membranlardaki lipid dinamiği	Hidrojen bağlanması	Biyolojik sistemlerle ilaçların etkileşimi
Nükleik asitlerin yapısı ve dinamiği	Difüzlenme	Anestezi araştırmaları
Fotosentez mekanizması	Moleküllerin dönme dinamiği	
Fotodinamik terapi	Yüzey çalışmaları	
	Polimerlerin yapı ve dinamikleri	

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

TÜBİTAK 114Z176 ve SAÜ-BAPK (2017-50-02-023) tarafından desteklenen tez çalışması Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı-1’de gerçekleştirilmiştir.

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Sarf Malzemeler

Pirol (Aldrich), pirol-2-karboksialdehit (1*H*-pirol-2-karbaldehit) (Aldrich), metil-2-pirol keton (Aldrich), hidrazin hidrat ($N_2H_4 \cdot H_2O$) (Merck), azobisisobütironitril (AIBN) (Aldrich), 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoin (Aldrich), trietilamin (TEA) (Aldrich), 4-dimetilaminopiridin (DMAP) (Aldrich), di-*tert*-bütil dikarbonat (Boc_2O) (Fluka), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) [$Pd(PPh_3)_4$] (Aldrich), 5-bromindanon (Aldrich), metil iyodür (Aldrich), gümüş oksit (Aldrich), indan (Aldrich), $AgNO_3$ (Merck), 4-brombenzaldehit (Aldrich), DDQ (Alfa Easer, A11879, %98), bor trifluorür dietil eterat ($BF_3 \cdot OEt_2$) (Aldrich), 4-brombenzoil klorür (Aldrich), 2,4-dimetilpirol (Aldrich), 1,2-dikloretan (Aldrich), 3-etil-2,4-dimetilpirol (Aldrich), propionaldehit (Aldrich), trifloroasetik asit (TFA) (Aldrich), propiyonil klorür (Aldrich), benzaldehit (Aldrich), benzoil klorür (Aldrich), 4-metoksibenzaldehit (Aldrich), 4-metoksibenzoil klorür (Aldrich), dipaladyum-tris(dibenzilidenaseton)kloroform kompleks [$(Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3)$] (Aldrich), X-Phos (Aldrich), bis(pinakolat)diboron (Aldrich), potasyum asetat (KOAc) (Aldrich), 1,4-dioksan (Aldrich), etanol (Aldrich), dietil eter (Merck), dimetilsülfoksit (Merck), *N,N*-dimetilformamit (Merck), metilen klorür (Aldrich), aseton (Merck), etilen glikol (Aldrich), tetrahidrofuran (Aldrich), toluen (Aldrich), hekzan (Aldrich), metanol (Aldrich), Pd(0) (Aldrich), metalik sodyum (Merck), moleküler brom (Merck), NaOH (Merck), K_2CO_3 (Merck), KOH (Merck), bu reaktifler ticari olarak temin edilmiştir.

3.1.1. Çözücü ve kurutucular

Metilen klorür, kloroform, hekzan, karbontetraklorür, etilasetat, toluen, dietileter, *N,N*-dimetilformamit, metanol, tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit literatürde belirtilen yöntemlere göre saflaştırılarak kullanılmıştır (Perrin ve Armarego, 1997). ¹H NMR ve ¹³C NMR analizleri için kullanılan CDCl₃ (Merck) ve (CD₃)₂SO (Merck) saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran: (Merck, %99) THF (250 mL)'deki önemli safsızlıklar su ve peroksitlerden kaynaklanmaktadır. THF bir gece NaOH (5 g) üzerinde bekletildiğinde suyun büyük çoğunluğu uzaklaşmaktadır. Çözücü süzüldükten sonra bir miktar küçük parçalara ayrılmış potasyum veya sodyum (5 g) içinde, indikatör olarak benzofenon (2 g) ilave edilerek ortamda suyun kalmadığını gösteren mavi renk oluşuncaya kadar geri soğutucu altında kaynatılır. Azot atmosferinde destillenerek moleküler elek (4 Å) üzerinde muhafaza edilir (66°C).

Metanol: (Merck, %99.5) Metanol (100 mL), CaO (15 g) üzerinden 2-3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra azot atmosferinde moleküler elek bulunan musluklu balona alınır (64°C).

N,N-Dimetilformamit: (Merck, %99) DMF (250 mL) azot atmosferi altında moleküler elek (30 g) üzerinden destillenir. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve kalsiyum klorür (CaCl₂) kurutucu olarak kullanılır (150°C).

Toluen: (Merck, %99) Derişik H₂SO₄ ile iki kez (100 mL/1L) çalkalanır. Bir kez su ve bir kez de %5'lik NaHCO₃ ile yıkanır. Tekrar su ile yıkanarak CaSO₄ üzerinden kurutulur. Fraksiyonlu damıtma düzeneği ile saflaştırılır (110.6°C).

Moleküler sieve: Merck kalitede ticari olarak temin edilmiştir.

Sodyum sülfat: Teknik kalitede temin edilen sodyum sülfat kurutma işlemleri için kullanılmıştır. Teknik sodyum sülfat 80°C'de bir gece etüvde bekletilerek kurutulur.

3.1.2. Kolon dolgu maddeleri

Ayırma ve saflaştırma işlemlerinde çoğunlukla klasik kolon kromatografisine başvurulmuştur. Dolgu maddesi olarak Merck marka silikajel 60-230 mesh kullanılmıştır. Kolon kromatografisi ile ayırma ve saflaştırma işlemlerinde hareketli faz olarak hekzan, hekzan-metilen klorür, hekzan-etilasetat, hekzan-kloroform gibi çözücü ve çözücü sistemleri kullanılmıştır.

3.1.3. Spektroskopik yöntemler

Yapılan deneysel çalışmalarda sentezlenen ve saflaştırılan tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonu için Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan cihazlardan faydalanılmıştır.

^1H NMR, ^{13}C NMR ve ^{19}F NMR analizleri için NMR laboratuvarında bulunan Varian Mercury markalı Infinity Plus 300 MHz'lik cihaz kullanılmıştır.

Infrared spektrumlarını almak için Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR marka cihaz kullanılmıştır. Floresans ölçümleri Hitachi F-7000 FL 5J1 marka cihazda, elektrokimyasal ölçümler ise GAMRY Interface-1000 marka potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Schorpp MPM-H1 marka cihazla belirlenmiştir.

Kütle spektrumları Academia Sinica Genomics Research Center Mass Facility Laboratory (Tayvan)'da Bruker MALDI TOF ve Bruker Esquire 3000 ESI-MS cihazında alınmıştır.

3.1.4. UV lambası ve kabini

Reaksiyon takibinde ve kolon kromatografisini takiben elde edilen fraksiyonların birleştirilmesinde ince tabaka kromatografisi (TLC, silika jel 60 F₂₅₄) kullanılmış ve

TLC tabakası üzerinde oluşan spotlar uygun çözücü karışımında belli bir mesafede yürütüldükten sonra CAMAG marka UV lambası altında incelenmiştir.

3.1.5. Döner buharlaştırıcı

Reaksiyon ortamındaki çözümleri düşük vakumda uzaklaştırmak için Heidolph marka 4003-G3 dik tipli döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

3.1.6. Hassas terazi

Tartım işlemleri Precisa markalı, 220 g kapasiteli, 0.0001 hassasiyetli hassas terazi ile yapılmıştır.



Şekil 3.1. Laboratuarda kullanılan bazı cihazlar

Deneysel çalışmalarda Heidolph-MR marka ısıtıcılı karıştırıcılar ve mantolu ısıtıcılar kullanıldı. Azot gazı, laboratuara özel olarak yaptırılan gaz sisteminden sağlandı. 0°C'nin altında yapılması gereken tepkimeler için Julabo FT902 marka -90°C'ye inebilen daldırılmalı soğutucu sistemi kullanıldı. Tepkime ortamında sıcaklığı sabit

tutabilmek ve sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla Kerman marka termostatlar kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan tüm cam malzemeler Thermo-Heraeus marka etüvde kurutuldu. Tepkime öncesi tüm cam malzemeler Dewalt D26411 marka ısı tabancası ile ısıtılarak kurutuldu.

3.2. Saflaştırma Yöntemleri

Elde edilen ham ürünlerin ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme teknikleri uygulandı.

3.2.1. Kolon kromatografisi

Kolon dolgu maddesi olarak Silikajel 60 (0.063-0.200 mm, 70-230 mesh ASTM, Merck) ve yürütücü olarak hekzan, metilen klorür, etilasetat, kloroform ve farklı çözücü sistemleri kullanıldı.

Cam kolon (farklı çap ve boylarda), hekzan ile bulamaç haline getirilen kolon dolgu maddesi (ayrılacak maddenin miktarına bağlı olarak) belirli miktarda doldurulur. Ayırma işlemine tabii tutulacak olan madde konsantre bir şekilde kolona damla damla yüklenir. Yürütme çözücüsünün polaritesi, kolona yüklenen madde karışımındaki ürünlerin polaritesine göre ayarlanır. Yürütme işlemine apolar çözücü hekzan ile başlanır. Daha sonra polaritesi ayarlanan çözücü ile yürütme işlemine devam edilir. Maddenin özelliğine göre 5-25 mL'lik fraksiyonlar toplanır. Toplanan fraksiyonlardaki maddeler ince tabaka kromatografisi ile incelenir ve benzer olan eluentler birleştirilerek çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılır.

3.2.2. İnce tabaka kromatografisi

Reaksiyon takibi ve kromatografik kolonla ayrılmayan ve Rf değerleri birbirine çok yakın fraksiyonlarda maddelerin saflaştırılmasında preparatif ince tabaka kromatografisi kullanıldı (Silikajel 60 HF Preparatif, Merck).

Reaksiyon esnasında oluşan ürünlerin takibi için reaksiyon karışımından ve başlangıç maddelerinden kapiler ile numune alınarak ince tabakaya yan yana uygulanır. İnce tabaka kromatografi kabına (Şale) polaritesi düşük çözücü karışımı eklenerek üzerine numune uygulanan ince tabaka yerleştirilir. Uygulanan numunelerin belirli bir seviyede yürütülmesi sağlanır ve ince tabaka çözücü karışımı kabından çıkartılarak oda sıcaklığında kurutulduktan sonra UV ışık altında kaç maddenin oluştuğu ve Rf değerleri belirlenir. Kolon kromatografisi için çözücü polaritesi de bu şekilde belirlenir.

3.2.3. Kristallendirme

Reaksiyon sonunda oluşan ürünler izole edildikten sonra metilen klorür/hekzan çözücü sisteminde konsantre bir şekilde çözüldükten sonra oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılır ve saat saat takip edilir. Kristallenme başladığında buzdolabına konulur. Kristallenme tamamlandıktan sonra kristal üstü ayrılarak tekrar kristallenmeye bırakılır. Ayrılan kristaller döner buharlaştırıcı ile kurutulur.

3.3. Brominasyon Reaksiyonları

3.3.1. Yüksek sıcaklık brominasyonu

Etkin geri soğutucu altında CCl_4 kaynama sıcaklığında reaksiyon çözeltisine basınç dengeli damlatma hunisindeki gerekli oranda hazırlanmış brom çözeltisi damla damla ilave edildi. Bromun aşırısı ve çözücü düşük vakumda uzaklaştırıldı. Gerek görüldüğünde madde silikajel kolonlarında saflaştırılarak izole edildi (Şekil 3.2.).

Etkin geri soğutucu ve soğutma sistemi (fan) altında özel olarak tasarlanan 12 adet 100 W'luk projektör lambadan oluşan reaktör kullanılarak da yüksek sıcaklık brominasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaktör içine yerleştirilen özel reaksiyon düzeneğine gerekli miktarlarda reaksiyona tabi tutulacak maddeler eklendi. Sıcaklık ($77^\circ C$), ışık (1200 W) ve soğutma sistemi açılarak kaynama başladığında basınç dengeli damlatma hunisindeki brom çözeltisi damla damla ilave edildi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra sistem soğutularak bromun aşırısı ve çözücü düşük vakumda uzaklaştırıldı. Gerek görüldüğünde madde silikajel kolonda saflaştırılarak izole edildi (Şekil 3.3.).



Şekil 3.2. Yüksek sıcaklık brominasyonunda kullanılan bir sistem



Şekil 3.3. Brominasyon reaktörü

3.3.2. Düşük sıcaklık brominasyonu

Düşük sıcaklık brominasyon reaksiyonlarında uygun polar çözücüler (kloroform, metilen klorür, asetik asit, asetonitril vb.) seçildi. Daldırmalı soğutucuda, buz-su banyosu, buz-tuz banyosu veya aseton-sıvı azot karışımı ile oluşturulan düşük sıcaklıklarda (0°C ile -78°C) gerçekleştirilen bu yöntem iyonik mekanizma ile yürütüldü. Reaksiyon takibi TLC ile yapılarak beklenen ürünün oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon sonunda klasik saflaştırma işlemleri uygulandı.

3.4. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpiroller 170-174'ün Genel Sentez Metodu (GM1)

Üç boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) azot gazı ortamında *N-tert*-bütoksikarbonil-2-brompirol (**169**)'un (1 eşdeğer mol) toluendeki (50 mL) çözeltisi ve tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0), [Pd(PPh₃)₄], (0.2 g), katalizörünün metanoldeki (20 mL) süspansiyonu ilave edildi. Daha sonra aril boronik asit (1.2 eşdeğer mol) ve ardından potasyum karbonat çözeltisi (2 M, 50 mL) eklenerek reflüks edildi. Reaksiyon TLC ile takibi ile sonlandırıldı. Reaksiyon tamamlanınca reaksiyon balonuna hekzan (100 mL) eklenerek saf su (3x25 mL) ve doymuş tuzlu su çözeltisi (75 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü ve aşırı çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen madde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂, 90 g, 55 cm boyunda 5 cm çaplı kolon, hekzan/EtOAc; 30:1). Toplanan fraksiyonlar TLC (Hekzan/EtOAc; 9:1) ile kontrol edilerek *N-tert*-bütoksikarbonil-2-arilpirol türevleri **170-174** elde edildi.

3.5. 2-Arilpiroller 175-179'un Genel Sentez Metodu (GM2)

Üç boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) azot gazı altında kenetleme ürünü olan *N-tert*-bütoksikarbonil-2-arilpirol türevleri (1 eşdeğer mol) (**170-174**) taze destillenmiş THF (50 mL) içerisinde çözüldü. Taze sodyum metoksit hazırlamak için sodyum metali (17 eşdeğer mol) metanol (20 mL) içinde çözülerek reaksiyon balonuna eklendi. 3 saat oda sıcaklığında reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon karışımına su

eklenerek (75 mL) hekzanla (2x50 mL) ekstrakte edildi. Organik faz doygun tuzlu su çözeltisi (75 mL) ile yıkanarak Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü. Aşırı çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak 2-arilpirol türevleri (175-179) elde edildi.

3.6. C3 ve C5 Konumlarında Sübstitüent İçermeyen BODIPY Bileşikleri İçin Genel Sentez Metodu (GM3)

Alevde kurutulmuş yuvarlak tipli iki boyunlu balona (50 mL) taze destillenmiş pirol (25 eşdeğer mol) (53) ve ilgili aldehit (1 eşdeğer mol) ilave edildi. Reaksiyon balonuna argon gazı otuz dakika boyunca verildi. Trifloroasetik asit (TFA) (0.1 eşdeğer mol) eklendi ve reaksiyon karışımı argon gazı altında oda sıcaklığında doksan dakika karıştırıldı. Daha sonra 0.1 M 100 mL NaOH çözeltisi eklendi. Organik faz su ile yıkandıktan sonra, susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Pirolün aşırısı vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra, elde edilen dipirometan silikajel kolon kromatografisi (hekzan) ile saflaştırıldı (50 g SiO₂, 40 cm boyunda, 3 cm çaplı kolon). Elde edilen katı madde (dipirometan, 1 eşdeğer mol) diklorometanda (25 mL) çözüldü, DDQ (1.1 eşdeğer mol) eklendi ve reaksiyon çözeltisinin otuz dakika süre ile oda sıcaklığında karışmasına izin verildi. Reaksiyon çözeltisi buz banyosuna yerleştirildi ve trietilamin (TEA, 5.5 eşdeğer mol) on beş dakika sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon çözeltisine bor trifluorür dietil eterat (BF₃·OEt₂, 11 eşdeğer mol) eklendikten sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırma (50 g SiO₂, 40 cm boyunda, 3 cm çaplı kolon) yapıldı (hekzan/metilen klorür; 3:1) ve sübstitüent içermeyen BODIPY bileşikleri elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür/hekzan; 1:3).

3.7. 3,5-Disübstitüe BODIPY Bileşikleri İçin Genel Sentez Metodu (GM4)

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (50 mL) ilgili sübstitüe pirol (2 eşdeğer mol), dikloretan (25 mL) ve açilklorür (1 eşdeğer mol) eklendi. Argon gazı altında 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra buz banyosunda trietilamin (5 eşdeğer mol) ilave edildi ve otuz dakika karıştırıldı. Buz banyosundan uzaklaştırılan karışıma oda sıcaklığında BF₃·OEt₂ (7

eşdeğer mol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi ile hekzan/metilen klorür (3:1) çözücü sisteminde (SiO_2 , 80 g, 50 cm boyunda, 4 cm çaplı kolon) saflaştırıldı. BODIPY bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür/hekzan; 1:3).

3.8. BODIPY'lerin C2 ve C6 Konumlarından Brominasyonu İçin Genel Sentez Metodu (GM5)

Alevde kurutulmuş, argon gazı geçirilmiş ve çevresi alüminyum folyo ile kapatılmış reaksiyon balonuna (100 mL) ilgili BODIPY bileşiği (1 eşdeğer mol) alınarak kuru diklormetanda (25 mL) çözüldü. Basınç dengeli damlatma hunisine diklormetanda (25 mL) çözülmüş moleküler brom (2.5 eşdeğer mol) eklendi ve 1 saat boyunca reaksiyon ortamına damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra 2 saat daha karıştırıldı. 2 saat sonunda başlangıç maddesinin bittiği TLC ile anlaşıldı (hekzan/etilasetat; 10:1). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi (SiO_2 , 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile hekzan/etilasetat (7:1) çözücü sisteminde saflaştırıldı ve dibromlu BODIPY bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür/hekzan; 1:3).

3.9. 4-Bromofenil BODIPY'lerin Bor Pinakolat Esterlere Dönüşümü (Bpin-BODIPY) Reaksiyonları İçin Genel Sentez Metodu (GM6)

Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (50 mL) 4-bromofenil BODIPY (1 eşdeğer mol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1×10^{-2} eşdeğer mol), X-Phos (4×10^{-2} eşdeğer mol), bis(pinakolat)diboron (3 eşdeğer mol), potasyum asetat (KOAc) (3 eşdeğer mol) ve 1,4-dioksan (15 mL) eklendi. Argon gazı altında 24 saat reflüks edildi. Reaksiyon çözeltisi soğutulduktan sonra aşırı çözücü uzaklaştırılarak kolon kromatografisi ile (SiO_2 , 60 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) hekzan/metilen klorür (5:1) çözücü sisteminde saflaştırma yapıldı ve Bpin-BODIPY bileşikleri elde edildi.

3.10. Mikrodalga Destekli Kenetleme Reaksiyonları İçin Genel Sentez Metodu (GM7)

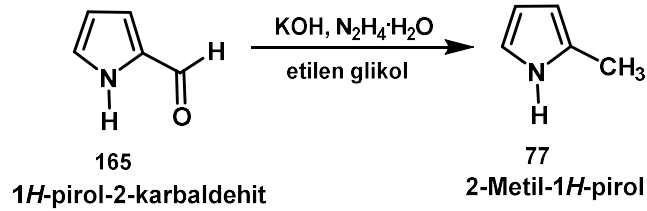
Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (250 mL) Bpin-BODIPY (1 eşdeğer mol), etanol (14 mL) içinde çözülmüş Pd(0) (0.075 eşdeğer mol), su (7 mL) içinde çözülmüş K₂CO₃ (3 eşdeğer mol) ve 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (1.5 eşdeğer mol) (BDMİD) (**183**) toluen içerisinde çözümlenerek reaksiyon çözeltisi hazırlandı. Reaksiyon balonu mikrodalga cihazına yerleştirilerek 15 dakika 300 W'ta ışınlandırıldı. Süre sonunda TLC kontrolü ile reaksiyon sonlandırılarak reaksiyon balonunun oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Aşırı çözücü uzaklaştırılarak kolon kromatografisi (SiO₂, 60 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile hekzan/etilasetat (9:1) çözücü sisteminde saflaştırıldı ve kenetleme ürünleri elde edildi.

BODIPY bileşiklerinin sentezinde uygulanan birçok yöntem vardır. BODIPY türevleri çeşitli konumlardan türevlendirilerek yeni bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmekte ve bu sayede farklı uygulama alanları bulunmaktadır. Ninhidrin ise gizli parmak izi tespitinin yanı sıra farklı alanlarda kullanım özelliğine sahiptir. Mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura tepkimeleri de organik kimyada önemini koruyan tepkimelerinin başında yer almaktadır. Bu tez çalışması kapsamında parmak izi belirlemede kullanılan ninhidrin (**183**) bileşiği ile floresans özelliğe sahip BODIPY türevlerinin kenetlenerek floresans özelliği daha iyi olan yeni bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda BODIPY **85**, **193**, **194**, **212**, **219**, **220** (Baydilek, 2016), **200-202**, **259-261** (Derin, 2017) ve **82**, **110**, **111**, **118**, **188**, **191**, **227** (Albayrak, 2018, Basım aşamasında) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tez çalışmasına bu bileşikler dahil edilerek hem ara ürün olarak kullanılmış hem de kütle spektroskopisi ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarla bu tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri kıyaslanmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

4.1.1. 2-Metil-1*H*-pirol (77)



Şekil 4.1. 2-Metil-1*H*-pirol (77) sentezi

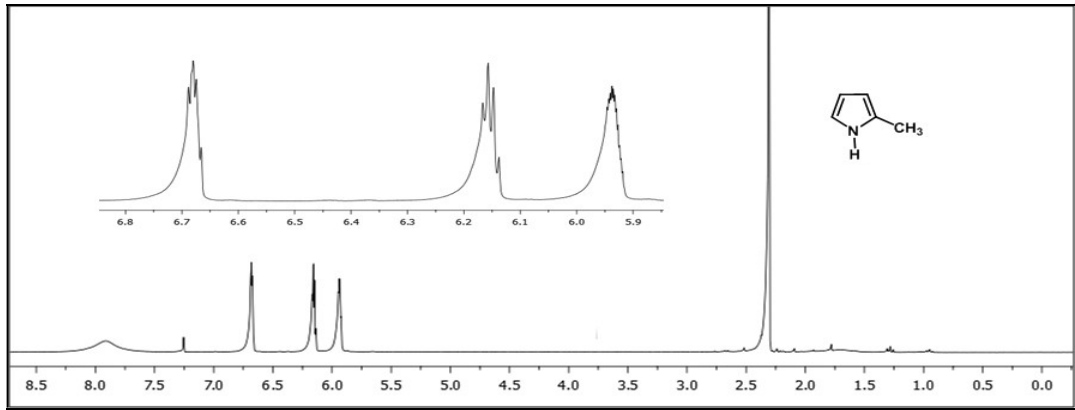
İki boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) etilen glikol (80 mL), KOH (8 g, 142 mmol), hidrazin hidrat (N₂H₄·H₂O), (6 mL, 0.12 mmol) ve pirol-2-karboksialdehit (1*H*-pirol-2-karbaldehit) (4 g, 42 mmol) eklendi. Reaksiyon balonu ceketli ısıtıcı içerisine yerleştirilerek sıcaklık kontrol probu ve diğer boynuna reflüks sistemi yerleştirildi. Sıcaklık kontrol cihazı ilk 15 dakika 80°C’de sonra sıcaklık 130°C’ye getirilip 15 dakika karıştırıldı. 30 dakika sonunda 180°C’de 3 saat daha reflüks edildi. 3 saatin sonunda ısıtıcı kapatılarak reaksiyon ortamının sıcaklığının 50°C’ye kadar düşmesi beklendi. Reaksiyon karışımı açık sarı renkte elde edildi. 50°C’ye soğuyan reaksiyon sisteminin geri soğutucusu çıkarılarak yerine küçük destilat köprüsü yerleştirildi ve destilat köprüsüne toplama adaptörü, adaptörün iki ucuna da 25 mL’lik toplama balonları takıldı ve destilat köprüsü vakum cihazına bağlandı. Sistem açıldı ve sıcaklık yavaş yavaş yükseltildi. Sıcaklık 88.4°C’ye geldiğinde reaksiyon karışımının kaynamaya başladığı görüldü. İlk destilat 90°C’de toplama balonuna geldi. 35 dakika boyunca destilat toplandı ve sıcaklık yavaş yavaş düşmeye başladı. Daha sonra sıcaklık ve vakum kapatıldı ve toplanan destilatın 18 mL olduğu ölçüldü. Sistemden alınan destilat dietil eter (3x20 mL) ile ekstrakte edildi ve

Na₂SO₄ üzerinden kurutularak aşırı çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı (açık sarı sıvı, 2.51 g, %73), (Şekil 4.1.).

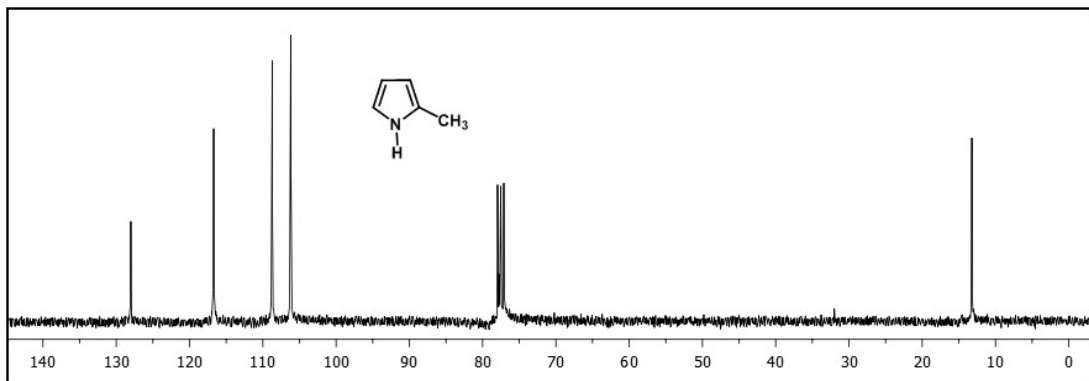
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.92 (bs, 1H, N-H), 6.69 (d, ⁴J = 2.5 Hz 1H, Pi-H), 6.16 (t, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, Pi-H), 5.94 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, Pi-H), 2.31 (s, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 128.0, 116.7, 108.7, 106.2, 13.2.

FT-IR (cm⁻¹): 3376, 3097, 2916, 1684, 1571, 1457, 1412, 1269, 1117, 1094, 1025, 951, 884, 782, 707.

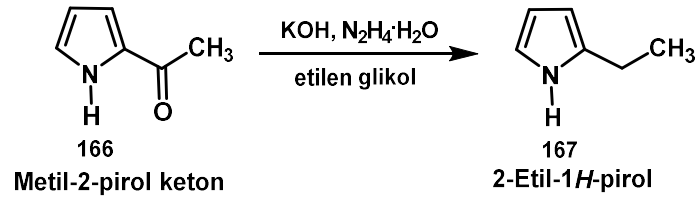


Şekil 4.2. 2-Metil-1H-pirol (77)'nin ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.3. 2-Metil-1H-pirol (77)'nin ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu

4.1.2. 2-Etil-1*H*-pirol (167)



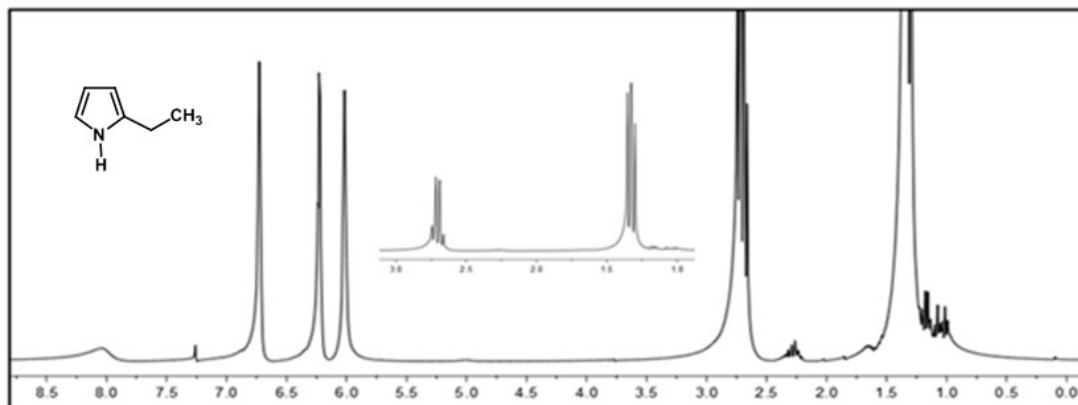
Şekil 4.4. 2-Etil-1*H*-pirol (167)'nin sentezi

İki boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) 100 mL etilen glikol, KOH (10 g, 177.5 mmol), hidrazin hidrat (8 mL, 0.16 mmol) ve metil-2-pirol keton (5 g, 45 mmol) eklendi. Reaksiyon balonu ceketli ısıtıcı içerisine yerleştirilerek sıcaklık kontrol probu ve diğer boynuna reflüks sistemi yerleştirildi. Sıcaklık kontrol cihazı ilk 15 dakika 100°C'de sonra sıcaklık 150°C'ye getirilip 15 dakika daha karıştırıldı. 30 dakika sonunda 200°C'de 5 saat daha reflüks edildi. 5 saatin sonunda ısıtıcı kapatılarak reaksiyon ortamının sıcaklığının 50°C'ye kadar düşmesi beklendi. Reaksiyon karışımı açık sarı renkte elde edildi. 50°C'ye soğuyan reaksiyon sisteminin geri soğutucusu çıkarılarak yerine küçük destilat köprüsü yerleştirildi ve destilat köprüsüne toplama adaptörü, adaptörün iki ucuna da 25 mL'lik toplama balonları takıldı ve destilat köprüsü vakum cihazına bağlandı. Sistem açılarak ve sıcaklık yavaş yavaş yükseltildi. Sıcaklık 92°C'ye geldiğinde reaksiyon karışımının kaynamaya başladığı görüldü. İlk destilat 97°C'de toplama balonuna geldi. 47 dakika boyunca destilat toplandı ve sıcaklık yavaş yavaş düşmeye başladı. Daha sonra sıcaklık ve vakum kapatıldı ve toplanan destilatın 16 mL olduğu ölçüldü. Sistemden alınan destilat dietil eter (3x20 mL) ile ekstrakte edildi ve Na₂SO₄ üzerinden kurutularak aşırı çözücü vakum altında uzaklaştırıldı (açık sarı sıvı, 3.11 g, %64), (Şekil 4.4.).

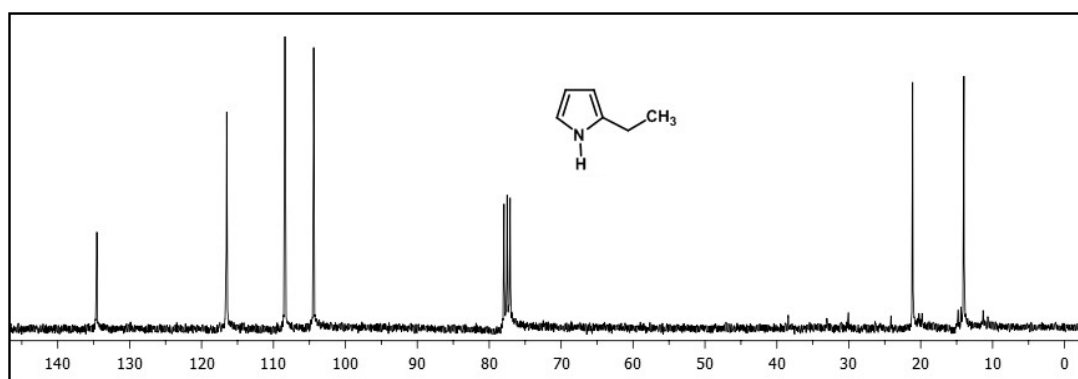
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.98 (bs, 1H, N-H), 6.82-6.69 (m, 1H, Pi-H), 6.38 (t, ⁴J = 2.8 Hz, 1H, Pi-H), 6.17-5.98 (m, 1H, Pi-H), 2.80 (q, ³J = 7.6 Hz, 2H, -CH₂), 1.45 (t, ³J = 7.6 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 134.5, 116.5, 108.4, 104.4, 21.1, 13.9.

FT-IR (cm^{-1}): 3381, 3100, 2967, 1875, 1685, 1630, 1568, 1459, 1326, 1209, 1117, 1096, 1022, 932, 883, 794, 707.

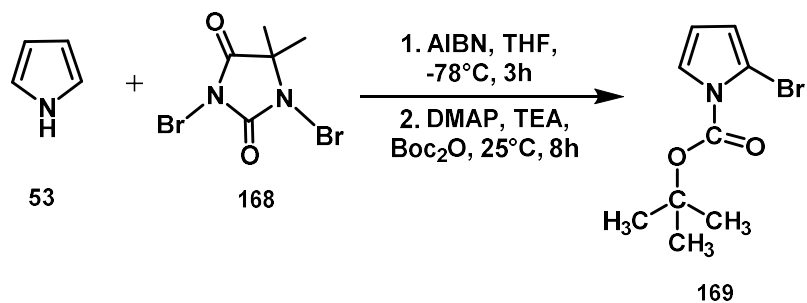


Şekil 4.5. 2-Etil-1*H*-pirol (**167**)'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.6. 2-Etil-1*H*-pirol (**167**)'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.1.3. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol (**169**)



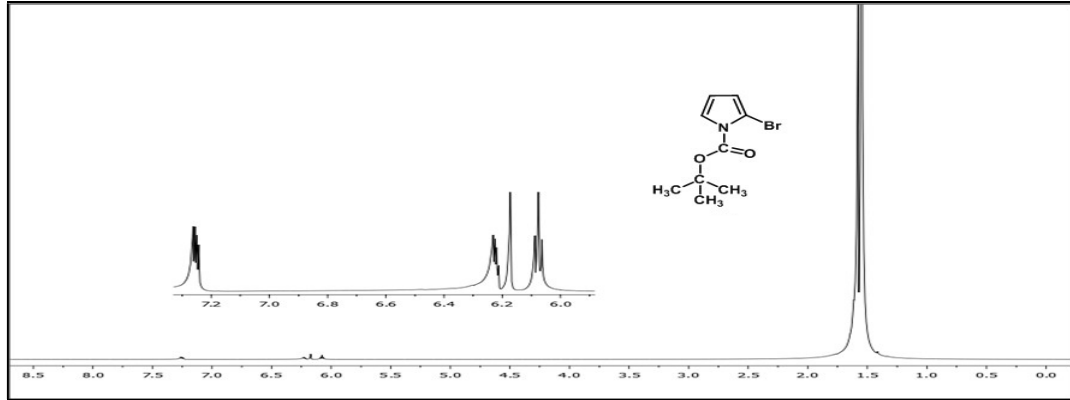
Şekil 4.7. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol (**169**) sentezi

Üç boyunlu reaksiyon balonundan (100 mL) azot gazı geçirilerek pirol (2.1 ml, 29 mmol) ve taze destillenmiş THF (40 mL) oda sıcaklığında ilave edildi. Reaksiyon karışımına bir spatül ucu azobisisobütironitril (AIBN) eklendi ve balon -73°C 'deki aseton banyosuna alındı. Daha sonra 3 dakika ara ile 0.42 g (toplamda 4.2 g, 14.7 mmol) 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoin -73°C 'de ilave edildi ve 3 saat daha reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra soğukta trietilamin (TEA, 1.6 mL, 11.9 mmol) eklendi. Reaksiyon 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon balonu aseton banyosundan çıkarılıp oda sıcaklığına getirildi. Ardından katalitik miktarda 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ve di-*tert*-bütil dikarbonat (Boc_2O , 9.12 mL, 39.7 mmol) ilave edildi ve reaksiyon 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda hekzan (2x50 mL) ile ekstrakte edildi ve organik faz su (10x10 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulup süzüldü ve aşırı çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen madde %5'lik TEA ile hazırlanmış kolon kromatografisine tabi tutuldu. %5'lik TEA ile hazırlanan kolon 200 mL hekzan ile yıkandıktan sonra madde tatbik edildi (SiO_2 , 70 g, 55 cm boyunda 5 cm çaplı kolon) ve hekzan ile fraksiyonlar toplandı. Ürünün olduğu fraksiyonlar TLC ile tespit edildi (hekzan) ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün sarı yağimsı olarak elde edildi (4.2 g, %59), (Şekil 4.7.).

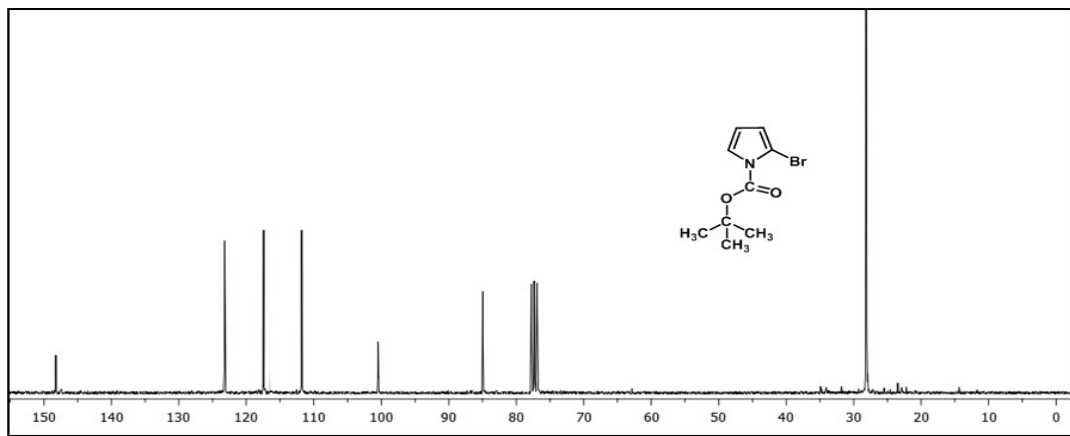
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.25 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 6.22 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 6.08 (t, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Pi-H), 1.55 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 148.2, 123.2, 117.4, 111.8, 100.5, 85.0, 28.2.

FT-IR (cm^{-1}): 2979, 2936, 1743, 1446, 1371, 1318, 1286, 1150, 1086, 1050, 982, 843, 804, 768, 718.

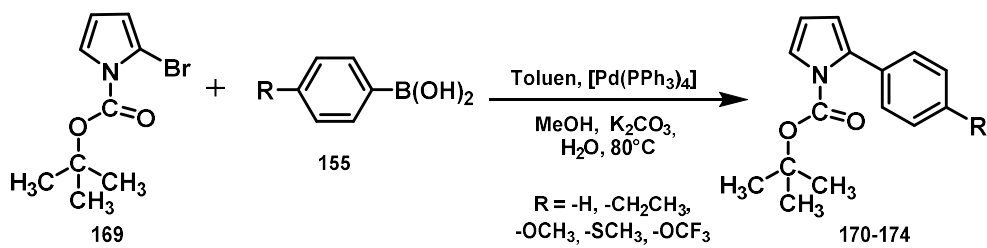


Şekil 4.8. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol (**169**)'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.9. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol (**169**)'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.1.4. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpiroller 170-174'ün sentezi



Şekil 4.10. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpiroller **170-174**'ün sentezi

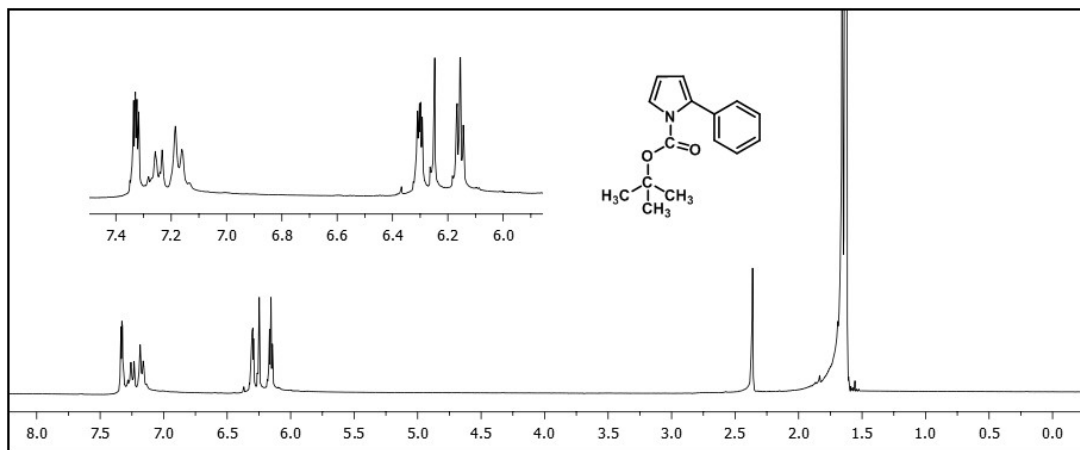
Bileşik **170**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-brompirol (1.25 g, 5.1 mmol, 1 eşdeğer mol) **169** ve fenilboronik asit (1.5 g, 6.2 mmol, 1.2 eşdeğer mol) kullanılarak, GM1'e göre sentezlenmiştir.

tert-Bütül 2-fenil-1*H*-pirol-1-karboksilat (**170**): Şeffaf sıvı, 1.2 g, %81.

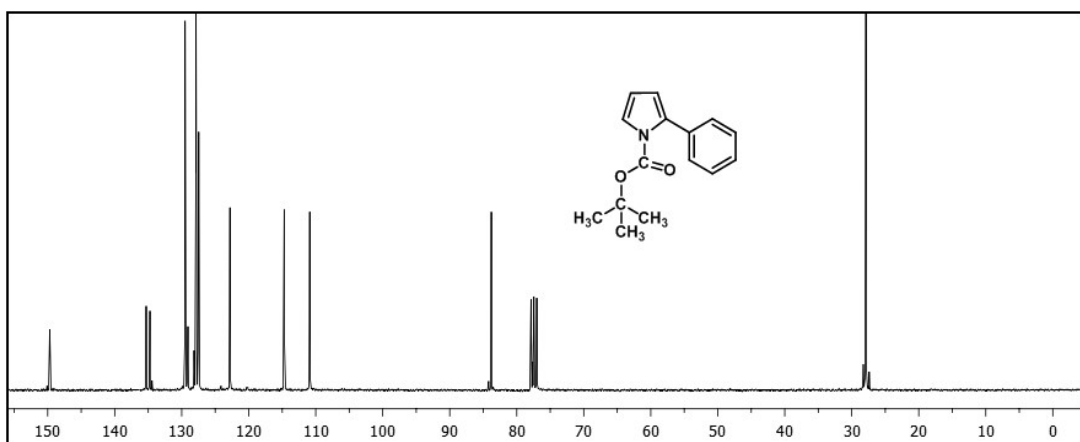
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.32 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Pi-H), 7.26-7.16 (m, 5H, Ar-H), 6.30 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Pi-H), 6.15 (t, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, Pi-H), 1.62 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 149.7, 135.3, 134.8, 129.5, 127.9, 127.5, 122.8, 114.7, 110.9, 83.8, 27.9.

FT-IR (cm^{-1}): 3062, 2980, 2935, 1736, 1605, 1469, 1397, 1368, 1338, 1315, 1260, 1146, 1078, 1045, 970, 846, 758, 726, 700.



Şekil 4.11. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **170**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.12. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **170**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

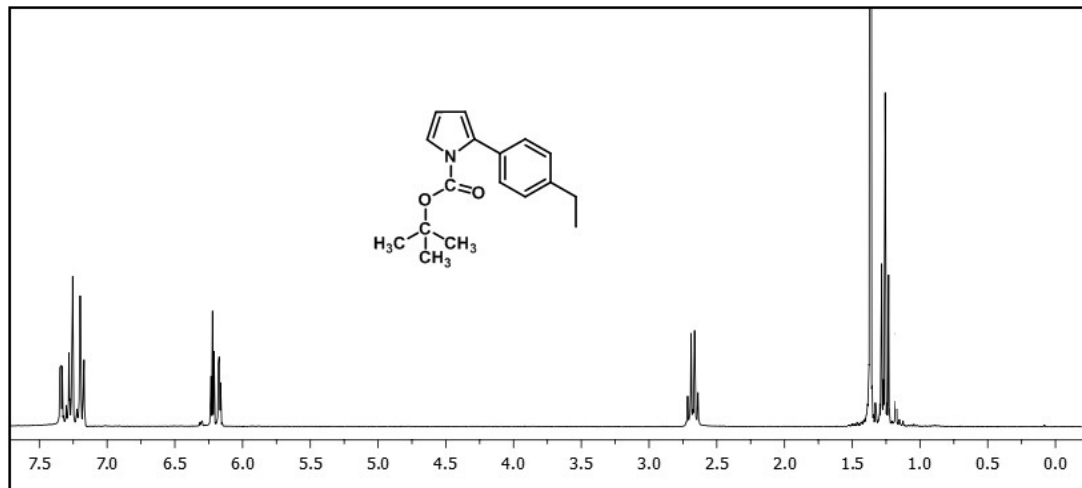
Bileşik **171**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-brompirol (3.3 g, 13.5 mmol, 1 eşdeğer mol) **169** ve 4-etilfenilboronik asit (4 g, 16.2 mmol, 1.2 eşdeğer mol) kullanılarak, GM1'e göre sentezlenmiştir.

tert-Bütül 2-(4-etilfenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**171**): Şeffaf sıvı, 3.3 g, %74.

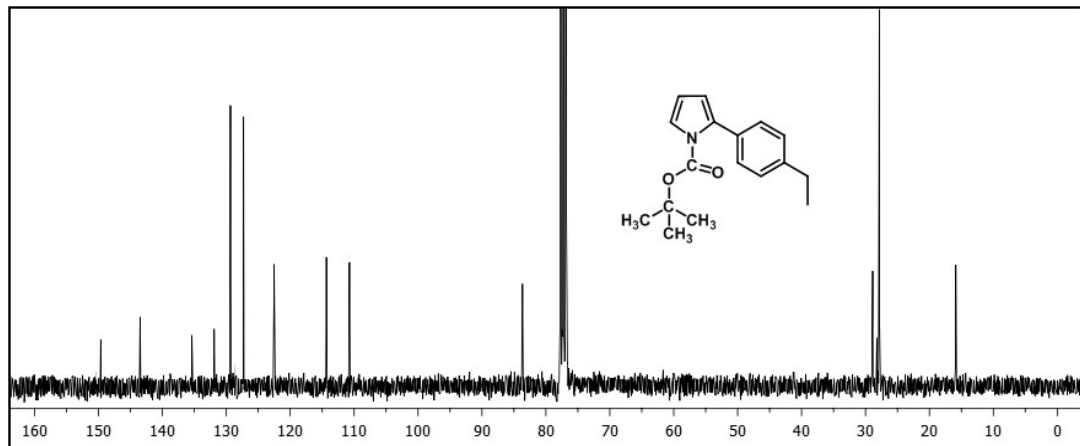
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.34 (dd, $^3J = 3.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 7.27-7.24 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.18-7.14 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.22 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, Pi-H), 6.17 (dd, $^3J = 3.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 2.68 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.37 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 1.26 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 149.6, 143.5, 135.4, 131.9, 129.4, 127.3, 122.5, 114.3, 110.7, 83.7, 28.9, 27.8, 15.9.

FT-IR (cm^{-1}): 2925, 2856, 1742, 1459, 1377, 1237, 1159, 1084, 817, 465.



Şekil 4.13. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **171**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.14. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **171**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

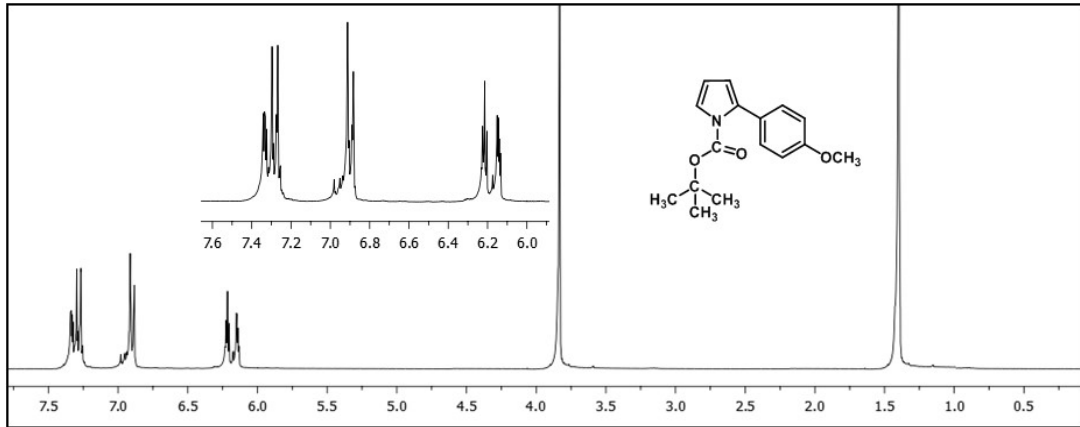
Bileşik **172**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-brompirol (0.79 g, 3.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **169** ve 4-metoksifenilboronik asit (1 g, 3.85 mmol, 1.2 eşdeğer mol) kullanılarak, GM1'e göre sentezlenmiştir.

tert-Bütül 2-(4-metoksifenil)-1-pirol-1-karboksilat (**172**): Açık sarı sıvı, 0.82 g, %73.

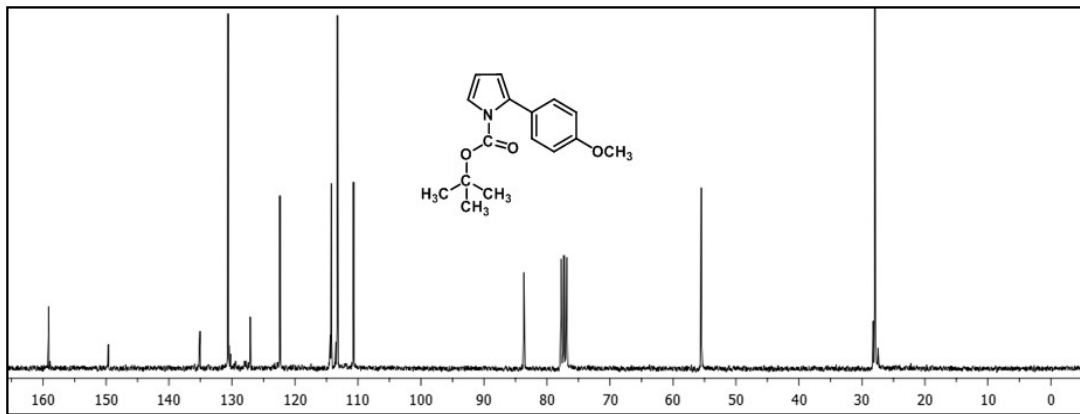
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.33 (dd, $^3J = 3.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 7.30-7.24 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 6.93-6.86 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.20 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, Pi-H), 6.14 (dd, $^3J = 3.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 3.83 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 1.40 (s, 9H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 159.1, 149.6, 135.1, 130.6, 127.9, 122.4, 114.2, 113.3, 110.7, 83.7, 55.5, 27.9.

FT-IR (cm^{-1}): 3006, 2980, 2954, 2837, 1729, 1609, 1566, 1514, 1469, 1394, 1368, 1332, 1306, 1244, 1149, 1032, 970, 843, 807, 771, 722, 592.



Şekil 4.15. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **172**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.16. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **172**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

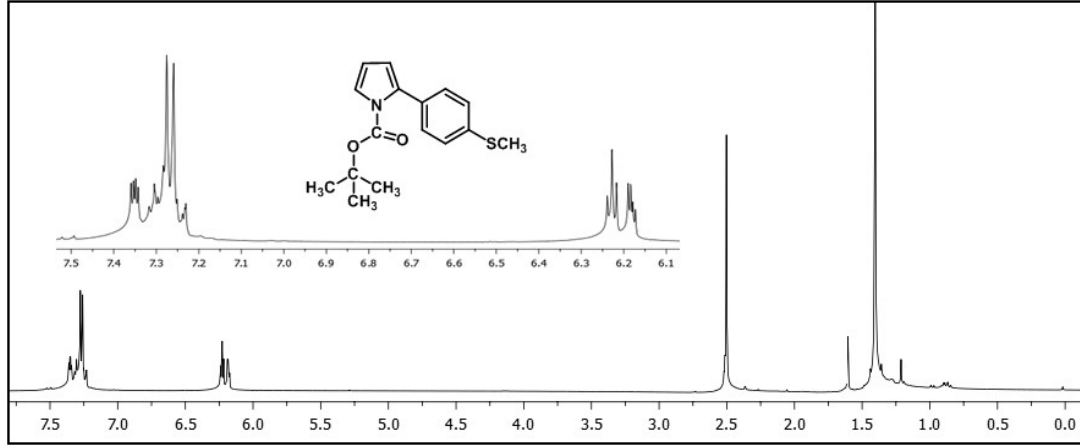
Bileşik **173**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-brompirol (0.75 g, 3.0 mmol, 1 eşdeğer mol) **169** ve 4-metiltiyofenilboronik asit (1 g, 3.63 mmol, 1.2 eşdeğer mol) kullanılarak, GM1'e göre sentezlenmiştir.

tert-Bütül 2-(4-(metiltiyo)fenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**173**): Beyaz jelimsi, 0.78 g, %67.

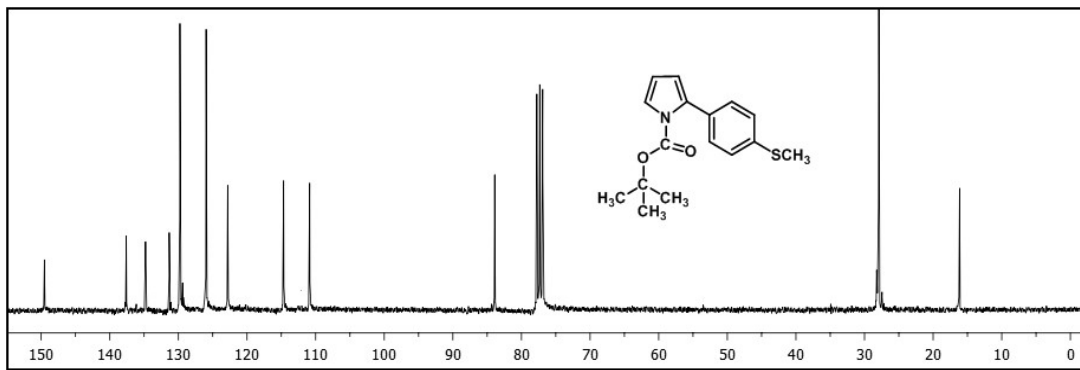
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.34 (dd, $^3J = 3.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 7.27-7.17 (m, 4H, Ar-H), 6.22 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, Pi-H), 6.17 (dd, $^3J = 3.3$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Pi-H), 2.50 (s, 3H, -SCH₃), 1.40 (s, 9H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 149.5, 137.6, 134.8, 131.3, 129.8, 125.9, 122.8, 114.7, 110.9, 83.9, 27.9, 16.1.

FT-IR (cm⁻¹): 3137, 2980, 2922, 1729, 1498, 1462, 1390, 1368, 1335, 1306, 1254, 1146, 1094, 1071, 970, 840, 810, 771, 736, 599, 530, 494.



Şekil 4.17. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **173**'ün ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.18. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **173**'ün ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu

Bileşik **174**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-brompirol (0.65 g, 2.66 mmol, 1 eşdeğer mol) **169** ve 4-triflorometoksifenilboronik asit (1 g, 3.20 mmol, 1.2 eşdeğer mol) kullanılarak, GM1'e göre sentezlenmiştir.

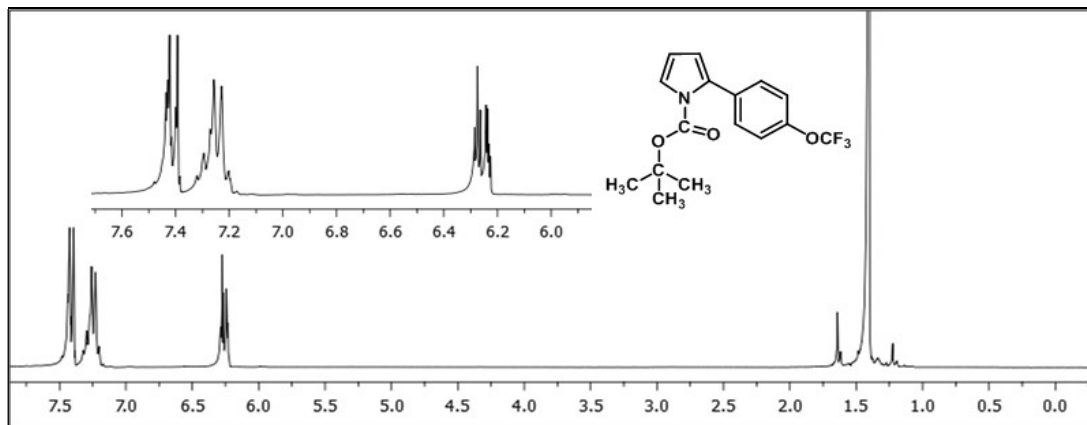
tert-Bütül 2-(4-(triflorometoksi)fenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**174**): Beyaz jelimsi, 1.06 g, %80.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.44 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 7.30-7.21 (m, 4H, Ar-H), 6.27 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, Pi-H), 6.23 (dd, ³*J* = 3.3 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 1.41 (s, 9H, -CH₃).

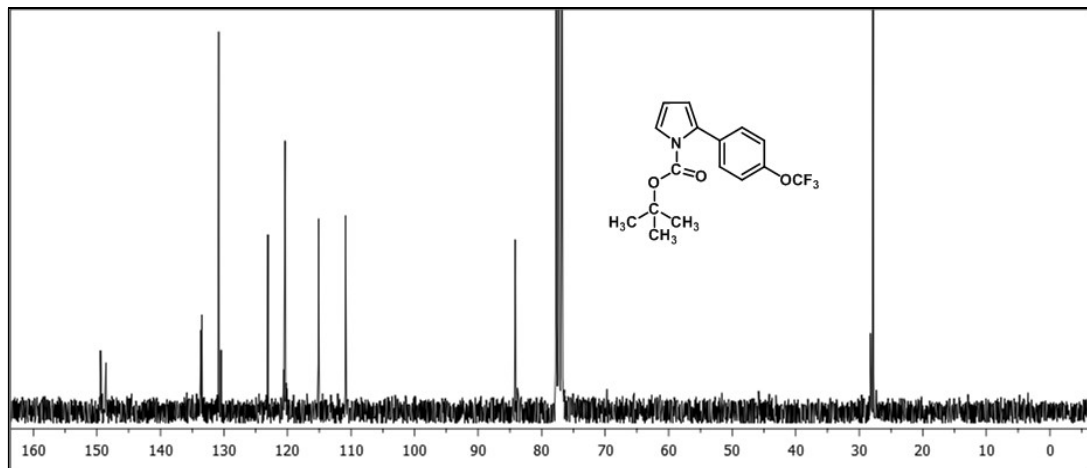
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 149.4, 148.7, 133.6, 133.4, 130.8, 130.4, 123.1, 120.4, 115.1, 110.9, 84.2, 27.8.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -58.3.

FT-IR (cm^{-1}): 2983, 2941, 1739, 1514, 1472, 1394, 1371, 1338, 1312, 1254, 1205, 1143, 1074, 1039, 1019, 973, 921, 882, 850, 807, 771, 732, 661.

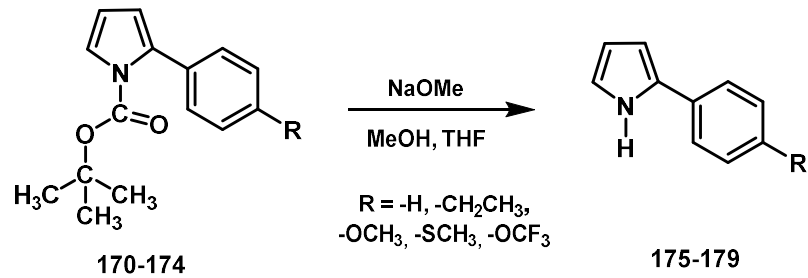


Şekil 4.19. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **174**'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.20. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **174**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.1.5. 2-Arilpiroller 175-179'un sentezi



Şekil 4.21. 2-Arilpiroller 175-179'un sentezi

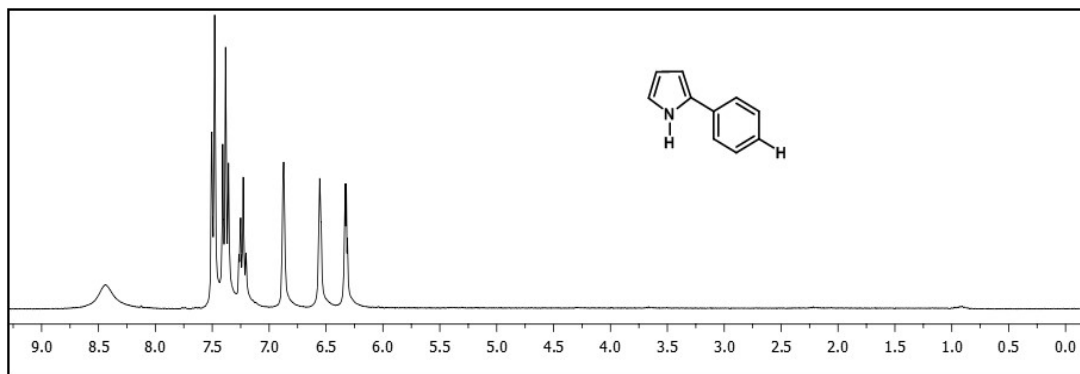
Bileşik **175**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-fenilpirol (1.2 g, 4.9 mmol, 1 eşdeğer mol) **170** ve sodyum metali (1.9 g, 83.8 mmol, 17 eşdeğer mol) kullanılarak, GM2'ye göre sentezlenmiştir.

2-Fenil-1*H*-pirol (**175**): Pembe katı, 0.65 g, %91.

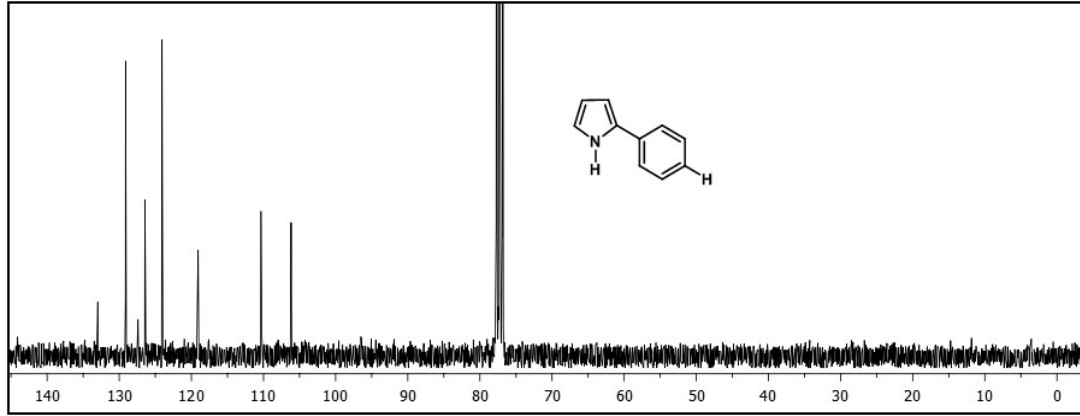
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.44 (bs, 1H, -NH), 7.48 (d, $^3J = 7.4$ MHz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, $^3J = 7.4$ MHz, 2H, Ar-H), 7.23 (t, $^3J = 7.3$ MHz, 1H, Ar-H), 6.88-6.80 (m, 1H, Pi-H), 6.56-6.51 (m, 1H, Pi-H), 6.32 (q, $^3J = 4.2$ MHz, 1H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 132.9, 129.1, 127.4, 126.4, 124.1, 119.0, 110.4, 106.2.

FT-IR (cm^{-1}): 3433, 3384, 3055, 1602, 1491, 1465, 1407, 1293, 1185, 1110, 1071, 1032, 915, 879, 755, 719, 690, 530.



Şekil 4.22. 2-Arilpirol **175**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.23. 2-Arilpirol **175**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

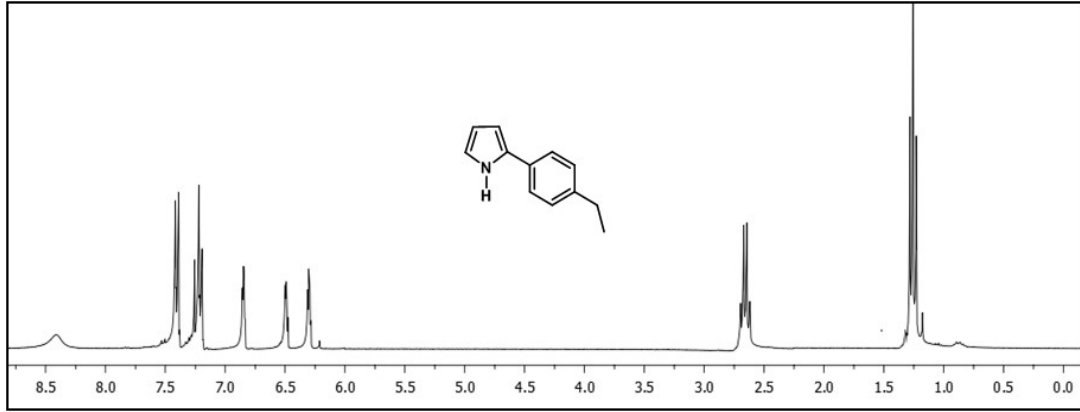
Bileşik **176**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-etilfenilpirol (3.3 g, 12.8 mmol, 1 eşdeğer mol) **171** ve sodyum metali (5 g, 218 mmol, 17 eşdeğer mol) kullanılarak, GM2'ye göre sentezlenmiştir.

2-(4-Etilfenil)-1*H*-pirol (**176**): Beyaz katı, 2 g, %96.

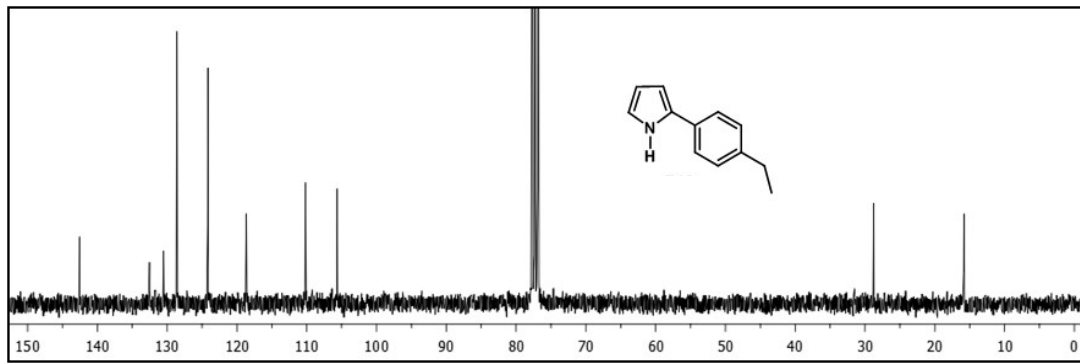
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.39 (bs, 1H, -NH), 7.47-7.40 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.26-7.20 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.85 (dd, $^3J = 3.4$ MHz, $^4J = 1.5$ MHz, 1H, Pi-H), 6.49 (dd, $^3J = 3.4$ MHz, $^4J = 1.5$ MHz, 1H, Pi-H), 6.30 (t, $^3J = 8.1$ MHz, 1H, Pi-H), 2.66 (q, $^3J = 7.6$ MHz, 2H, -CH₂-), 1.65 (t, $^3J = 7.6$ MHz, 3H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 142.6, 132.5, 130.5, 128.6, 124.2, 118.7, 110.2, 105.6, 28.8, 15.8.

FT-IR (cm^{-1}): 3433, 3104, 2964, 2931, 2878, 1504, 1459, 1433, 1293, 1110, 1032, 915, 882, 833, 794, 709, 537.



Şekil 4.24. 2-Arilpirol **176**'nın ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.25. 2-Arilpirol **176**'nın ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu

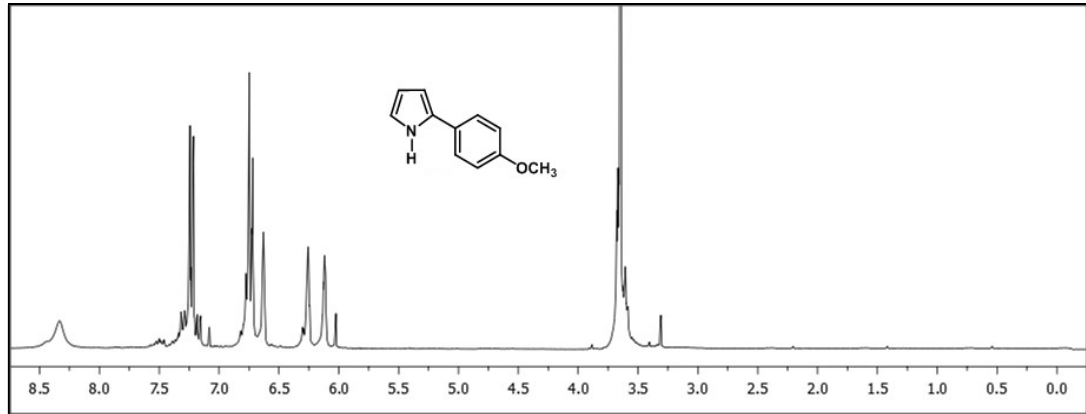
Bileşik **177**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-metoksifenilpirol (0.82 g, 3.16 mmol, 1 eşdeğer mol) **172** ve sodyum metali (1.2 g, 53.8 mmol, 17 eşdeğer mol) kullanılarak, GM2'ye göre sentezlenmiştir.

2-(4-Metoksifenil)-1*H*-pirol (**177**): Pembe-bordo, 0.5 g, %96.

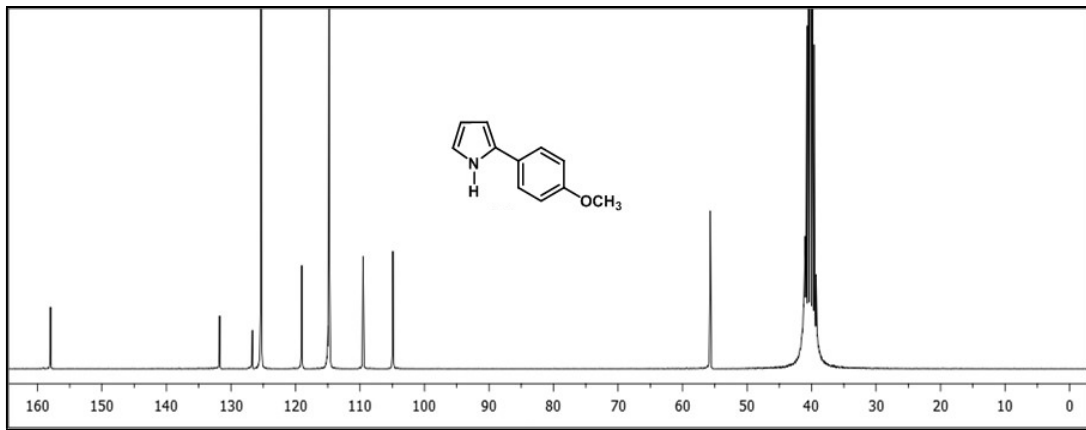
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 8.34 (bs, 1H, -NH), 7.26-7.20 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 6.76-6.70 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.63-6.58 (m, 1H, Pi-H), 6.25-6.19 (m, 1H, Pi-H), 6.12-6.08 (m, 1H, Pi-H), 3.65 (s, 3H, -OCH₃).

¹³C NMR (DMSO-d₆, 75 MHz, ppm) δ_C 157.9, 131.8, 126.7, 125.3, 119.0, 114.8, 109.5, 104.9, 55.7.

FT-IR (cm^{-1}): 3430, 3010, 2961, 2925, 2837, 1605, 1560, 1501, 1462, 1439, 1289, 1240, 1182, 1113, 1022, 915, 833, 794, 716, 605, 536.



Şekil 4.26. 2-Arilpirol **177**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.27. 2-Arilpirol **177**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) spektrumu

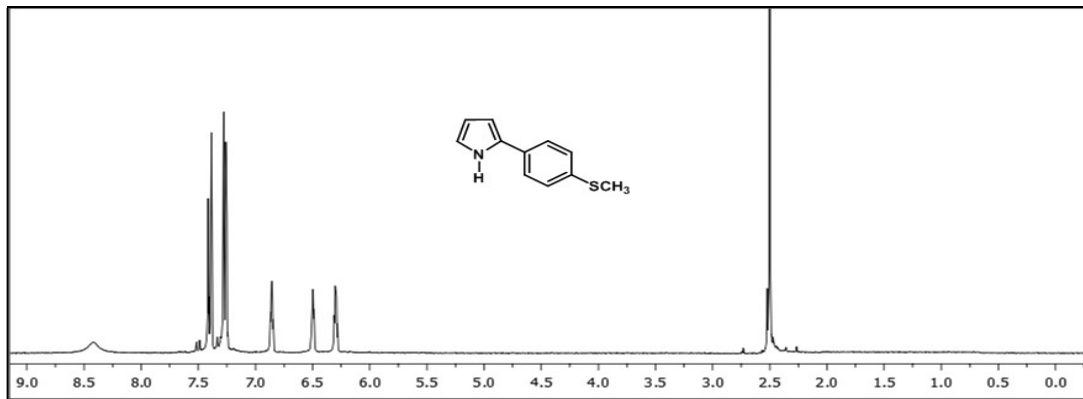
Bileşik **178**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-metiltiyofenilpirol (0.78 g, 2.84 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** ve sodyum metali (1.1 g, 48.2 mmol, 17 eşdeğer mol) kullanılarak, GM2'ye göre sentezlenmiştir.

2-(4-(Metiltiyo)fenil)-1*H*-pirol (**178**): Lila-mor, 0.41 g, %80.

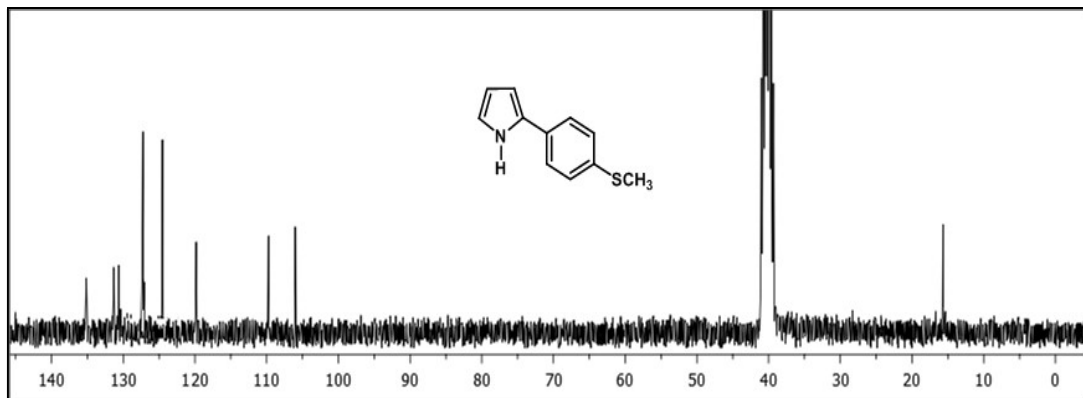
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.43 (bs, 1H, -NH), 7.44-7.38 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.84-6.80 (m, 1H, Pi-H), 6.49-6.47 (m, 1H, Pi-H), 6.29-6.26 (m, 1H, Pi-H), 2.49 (s, 3H, -OCH₃).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 135.2, 131.3, 130.6, 127.3, 124.5, 119.8, 109.8, 106.1, 15.7.

FT-IR (cm^{-1}): 3430, 3101, 2925, 1745, 1654, 1563, 1488, 1452, 1426, 1322, 1296, 1244, 1120, 1087, 1032, 951, 915, 879, 823, 791, 716, 615, 547.



Şekil 4.28. 2-Arilpirol **178**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.29. 2-Arilpirol **178**'in ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) spektrumu

Bileşik **179**, *N-tert*-bütoksikarbonil-2-triflorometoksifenilpirol (1 g, 3.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **174** ve sodyum metali (1.25 g, 54.3 mmol, 17 eşdeğer mol) kullanılarak, GM2'ye göre sentezlenmiştir.

2-(4-(Triflorometoksi)fenil)-1*H*-pirol (**179**): Yeşil-gri, 0.33 g, %48.

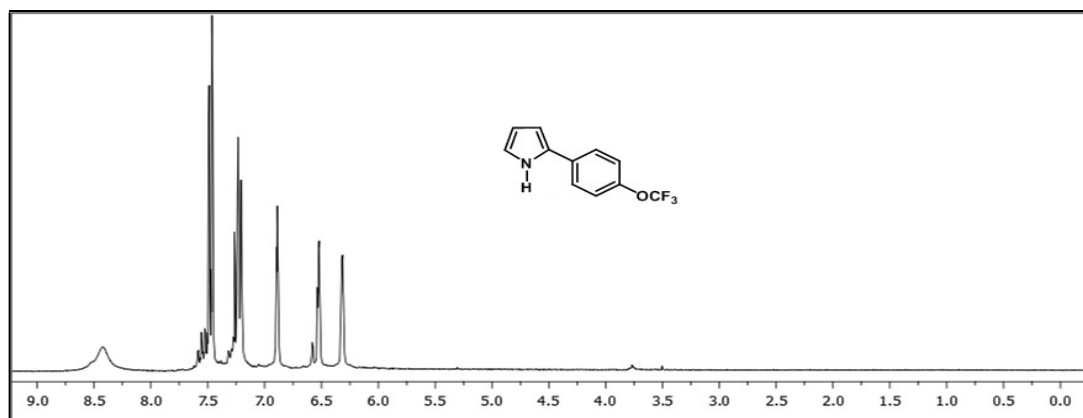
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.40 (bs, 1H, -NH), 7.52-7.45 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.29-7.24 (m, AA'BB' sisteminin

BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.88-6.80 (m, 1H, Pi-H), 6.51-6.49 (m, 1H, Pi-H), 6.30-6.27 (m, 1H, Pi-H).

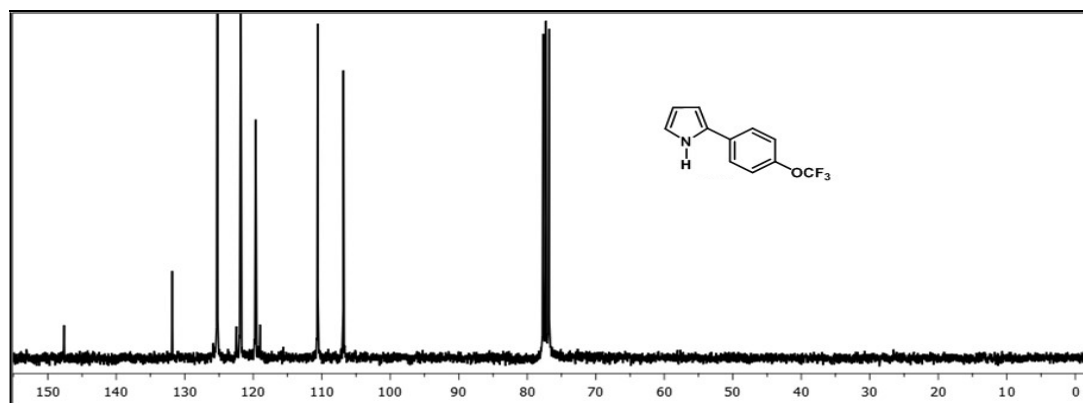
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 147.6, 131.8, 125.2, 122.4, 121.8, 119.6, 119.0, 110.6, 106.8.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -58.3.

FT-IR (cm^{-1}): 3391, 2922, 2853, 1560, 1504, 1459, 1205, 1153, 1107, 1029, 911, 846, 797, 736, 657, 563, 514, 420.

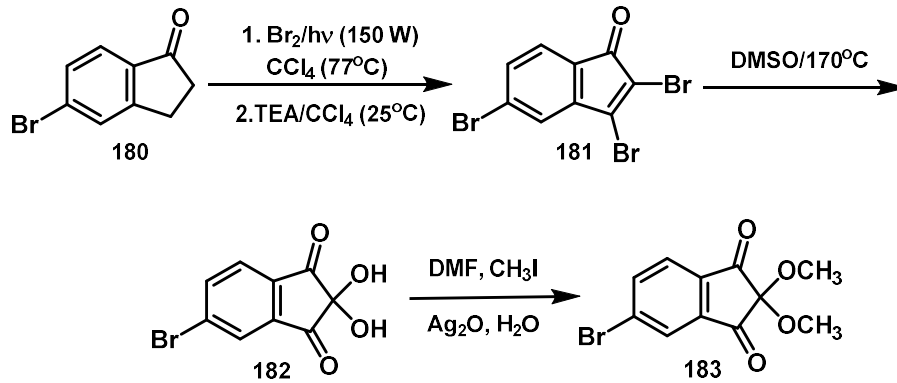


Şekil 4.30. 2-Arilpirol **179**'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.31. 2-Arilpirol **179**'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

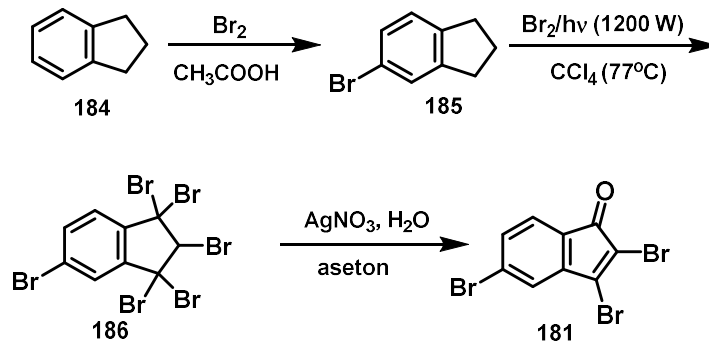
4.1.6. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion (**183**)'ün sentezi



Şekil 4.32. Dimetoksiindanon bromür **183**'ün sentezi

Yöntem 1: 5-Bromindanon (**180**) (0.42 g, 2 mmol), özel yaptırılan içten ışıklandırılmalı fotobrominasyon reaktörü içerisine eklenerek karbon tetraklorürde (15 mL) çözüldü. Damlatma hunisindeki karbon tetraklorürün (15 mL) brom çözeltisi (0.96 g, 6 mmol) 150 W ışık eşliğinde 90 dakika süre ile damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra ışıklandırmaya 90 dakika daha devam edildi. Ortamda kalan aşırı brom ve oluşan HBr'ün tamamen uzaklaşması için çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı ham ürün tekrar CCl_4 'de (15 mL) çözüldü. Reaksiyon çözeltisi buz banyosu içerisinde iken karbontetraklorürdeki (10 mL) trietilamin (TEA, 0.21 g, 2.1 mmol) çözeltisi damla damla ilave edildi. Sarı çökeltilerin oluştuğu reaksiyon karışımı bir 120 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Ham ürün silikajel ile klasik süzme yapıldı (SiO_2 , 40 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon). Süzmede kullanılan çözücü karışımı (hekzan/etilasetat; 9:1) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra tribromindenon (**181**) sarı iğnemsî kristaller (0.87 g, %75) halinde elde edildi. Önceden azot geçirilmiş balona tribromindenon (**181**) (1.05 g, 2.86 mmol) ilave edildi. Balona taze kurutulmuş DMSO (20 mL) eklendi. DMSO'lu indenon çözeltisine 2-3 damla moleküler brom eklendikten sonra 170°C 'de dört saat süreyle ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğuması beklenen çözeltiliye su (200 mL) eklendi ve etil asetat (4x100 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz doygun tuzlu su (3x25 mL) ile tekrar yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Organik çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile süzüldü (SiO_2 , 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon), organik çözücü karışımı (hekzan/metilen klorür; 3:1) vakumda uzaklaştırıldıktan

sonra açık yeşil renkli bir katı elde edildi (5-bromninhidrin (**182**), 0.38 g, %93). Bileşik **182** (1 g, 4 mmol) DMF'de (40 mL) çözüldü. DMF çözeltisine metil iyodür (1.12 g, 18 mmol), gümüş oksit (1.63 g, 7 mmol) ve su (20 damla) ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Kloroform (250 mL) ilave edildikten sonra oluşan çökelti dekante edildi. Dekante edilen katı, kloroform (150 mL) ile tekrar yıkandı. Kloroform çözeltileri birleştirildi ve %5 sulu KCN (200 mL) ilave edildikten sonra su (4x75 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra organik çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi (hekzan) ile saflaştırıldı (SiO_2 , 80 g, 50 cm boyunda 4 cm çaplı kolon). Bileşik **183** sarımsı katı halde elde edildi (0.44 g, %40). Erime noktası: 106-108°C, (Lit: 103-105°C), (Hark ve ark., 2001), (Şekil 4.32.).



Şekil 4.33. Dimetoksiindanon bromür sentezine alternatif yöntem

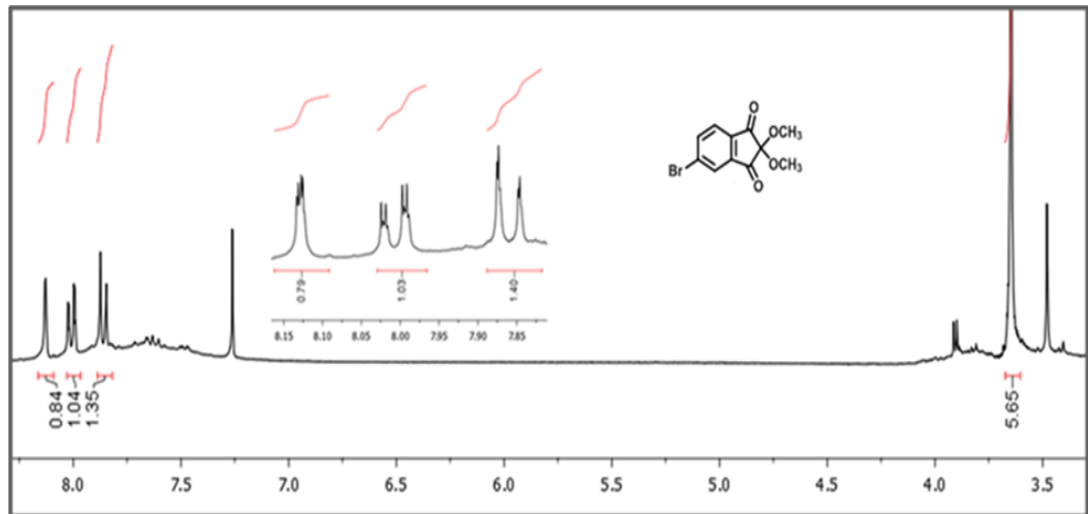
Yöntem 2: Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (100 mL) indan (**184**) (1.3 g, 11 mmol) ve asetik asit (20 mL) eklendi. Damlatma hunisindeki asetik asitin (20 mL) brom çözeltisi (1.76 g, 11 mmol) oda sıcaklığında ve karanlıkta 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımına $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 N, 100 mL) çözeltisi eklenerek metilen klorür (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım yüksek vakumda izole edilerek monobromindan (**185**) (1.1 g, %51) elde edildi. Daha sonra monobromindan (**185**) (0.9 g, 4.7 mmol) özel yaptırılan içten ışıktandırılmalı fotobrominasyon reaktörü içerisine eklenerek karbon tetraklorürde (15 mL) çözüldü. Damlatma hunisindeki karbon tetraklorürün (30 mL) brom çözeltisi (8.8 g, 56 mmol) 1200 W ışık eşliğinde 24 saat boyunca reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon karışımı silikajel kolondan süzülerek hegzabromindan (**186**) (1.7 g, %63)

elde edildi. Elde edilen hegzabromindan (**186**) (1.7 g, 2.87 mmol) metilen klorür (15 mL) içerisinde çözülerek üzerine aseton-su karışımında çözülmüş AgNO₃ (1.92 g, 11.5 mmol) eklenerek 3 saat karıştırıldı. Ham ürün metilen klorür (3x25 mL) ile ekstraksiyon yapılarak organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂, 40 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon). Süzmede kullanılan çözücü karışımı (hekzan/etilasetat; 9:1) döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra tribromindenon (**181**) sarı iğnemsî kristaller (0.87 g, %75) halinde elde edildi. ve tribromindanon (**181**) (0.84 g, %80) elde edildi. Tribromindanon eldesinden sonra diğer basamaklar Yöntem 1'de olduğu gibi aynen uygulanarak önce bromninhidrin **182** (0.35 g, %59) daha sonra metoksininhidrin bromür **183** (0.13 g, %35) elde edildi.

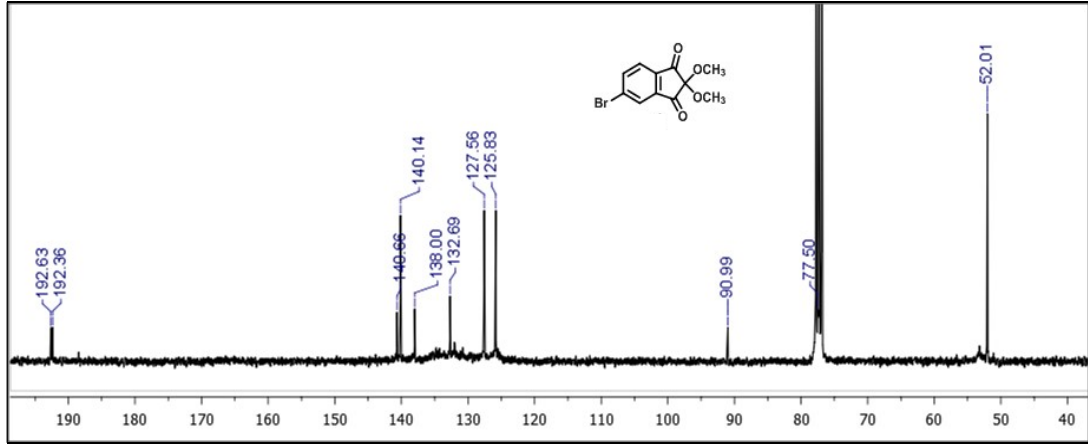
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 8.13 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H), 8.07 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H), 7.86 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H), 3.65 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 192.7, 192.4, 140.7, 140.2, 138.0, 132.7, 127.6, 125.6, 91.0, 52.0.

FT-IR (cm⁻¹): 2967, 2935, 2879, 1772, 1759, 1723, 1589, 1462, 1381, 1244, 1097, 1055, 771.



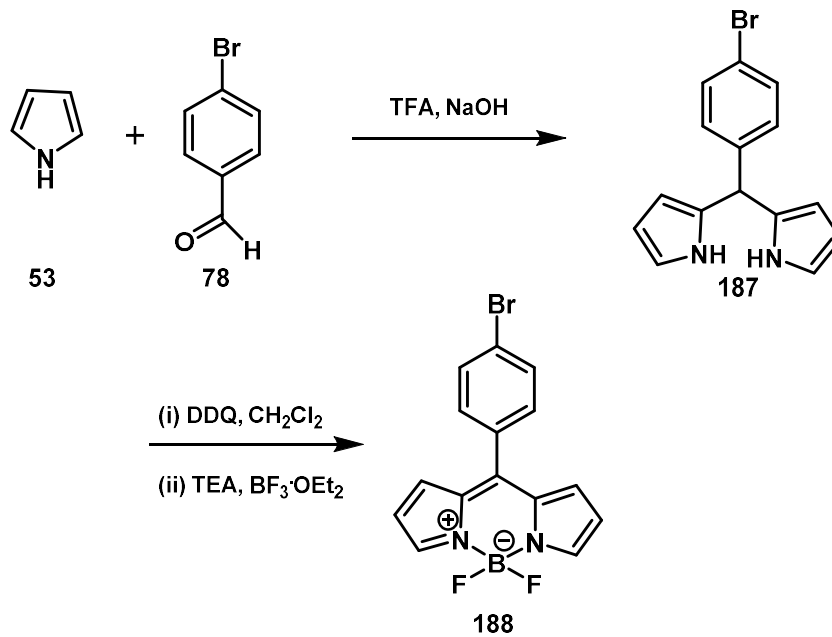
Şekil 4.34. Bileşik **183**'ün ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.35. Bileşik **183**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.2. C3 ve C5 Konumlarında Sübstitüent İçermeyen BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

4.2.1. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**188**)



Şekil 4.36. Bileşik **188**'in sentezi

Bileşik **188**, pirol (**53**) (25 mL, 360.3 mmol, 25 eşdeğer mol) ve 4-brombenzalhit (**78**) (2.7 g, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM3'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı katı madde (0.41 g, %40). Erime noktası: 198-200°C (Lit: 202-203°C (Pena ve ark., 2007)).

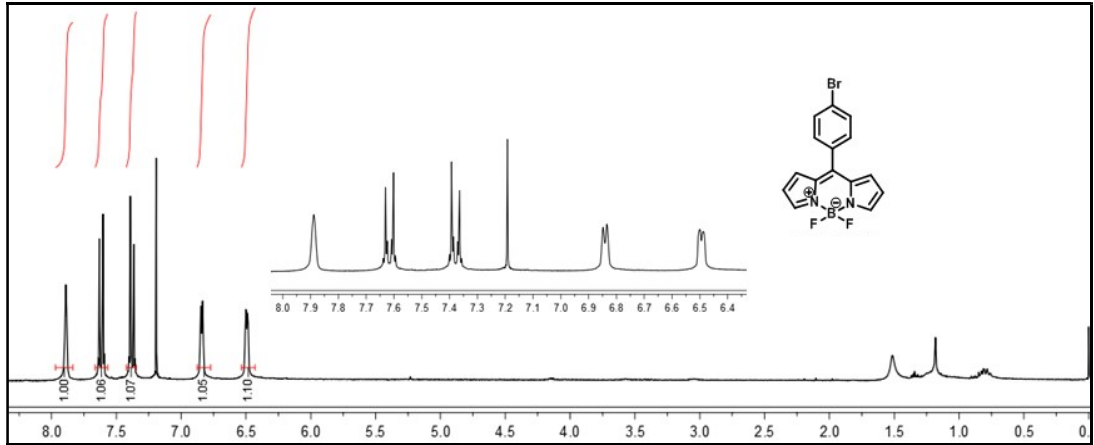
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.89 (bs, 2H, Pi-H), 7.62-7.59 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.37-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.86-6.82 (m, 2H, Pi-H), 6.51-6.48 (m, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 146.0, 144.8, 134.9, 132.8, 132.1 (2C), 131.6, 125.8, 119.1.

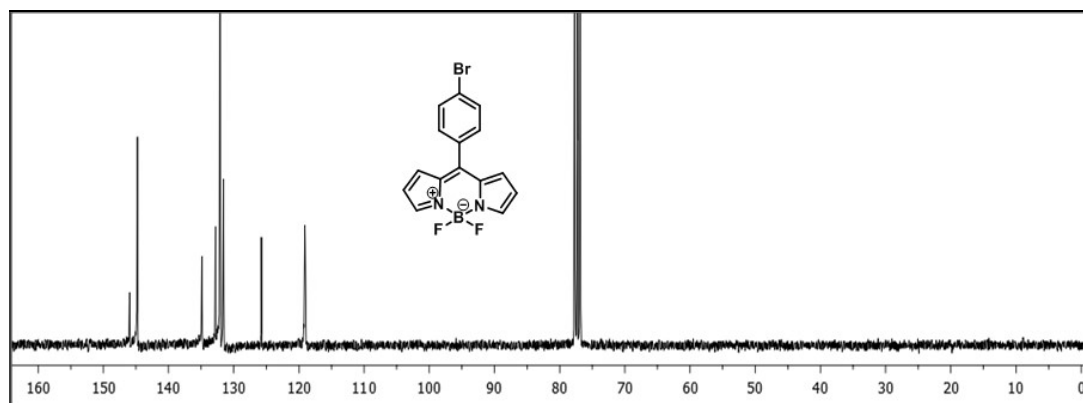
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -145.2, -145.3, -145.4, -145.5.

FT-IR (cm^{-1}): 3109, 1565, 1531, 1479, 1381, 1257, 1223, 1065, 1043, 975, 904, 768, 734, 641, 622, 577.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 346.9690; bulunan: 347.0118.

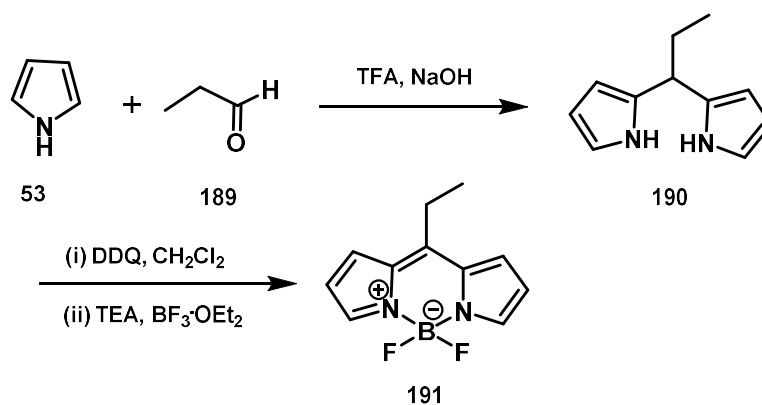


Şekil 4.37. Bileşik **188**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.38. Bileşik **188**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.2.2. 4,4-Diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**191**)



Şekil 4.39. Bileşik **191**'in sentezi

Bileşik **191**, pirol (**53**) (25 mL, 360 mmol, 25 eşdeğer mol) ve propionaldehit (**189**) (1 mL, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM3'e göre sentezlenmiştir. Yeşil katı madde (0.15 g, %23). Erime noktası: 128-130°C.

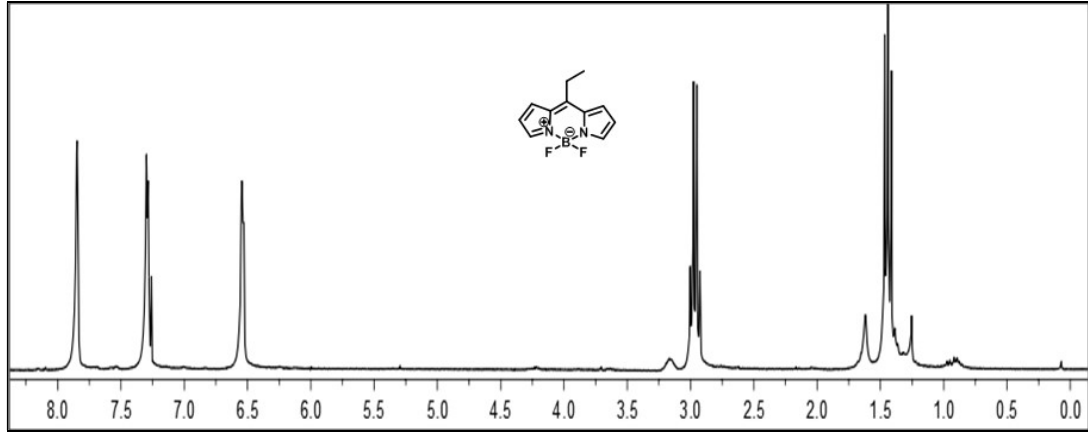
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.85 (bs, 2H, Pi-H), 7.29 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 6.56 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 2.97 (q, $^3J = 7.7$, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.44 (t, $^3J = 7.7$, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 152.7, 143.8, 135.0, 127.9, 118.2, 24.7, 18.5.

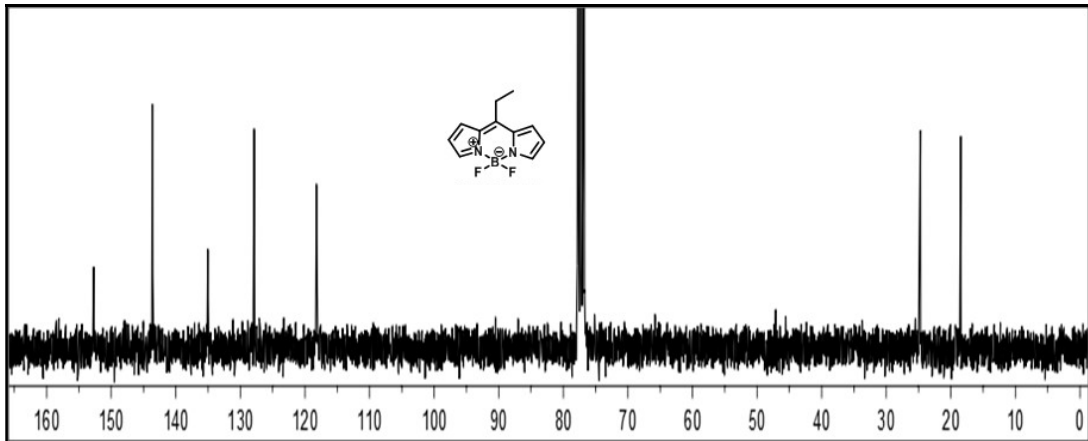
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.0, -146.5, -146.2, -146.4.

FT-IR (cm^{-1}): 3134, 2978, 2930, 2877, 1725, 1565, 1483, 1394, 1353, 1249, 1190, 1101, 963, 930, 777, 736, 699, 654, 617, 580.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 220.0293; bulunan: 221.0481.

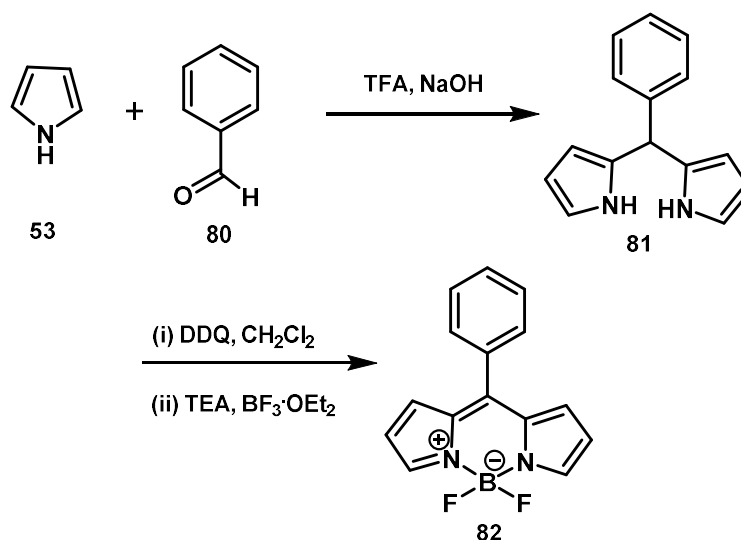


Şekil 4.40. Bileşik **191**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.41. Bileşik **191**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.2.3. 4,4-Diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (82)



Bileşik **82**, pirol (**53**) (25 mL, 360 mmol, 25 eşdeğer mol) ve benzaldehit (**80**) (1.5 mL, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM3'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu iğne kristal (0.32 g, %40). Erime noktası: 158-160°C.

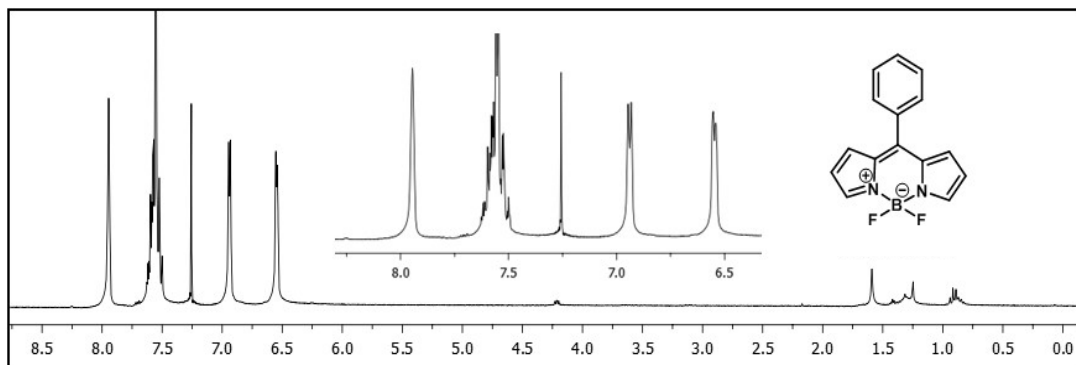
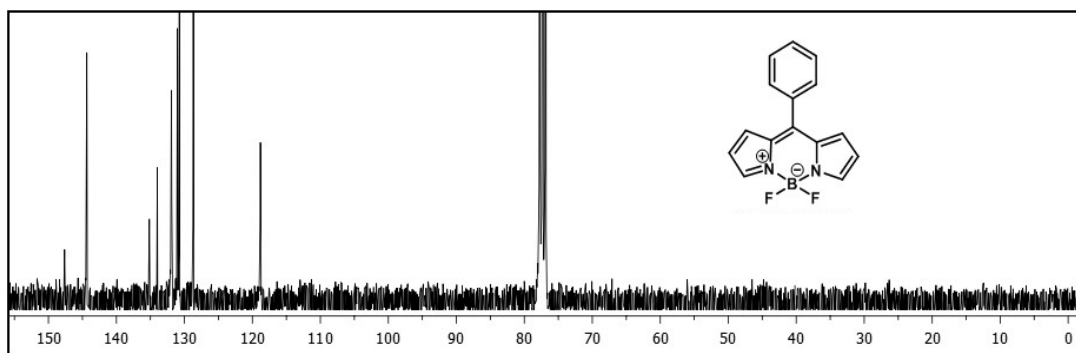
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.95 (bs, 2H, Pi-H), 7.60-7.49 (m, 5H, Ar-H), 6.94 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 6.55 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 147.6, 144.4, 135.2, 134.0, 131.9, 131.0, 130.7, 128.7, 118.8.

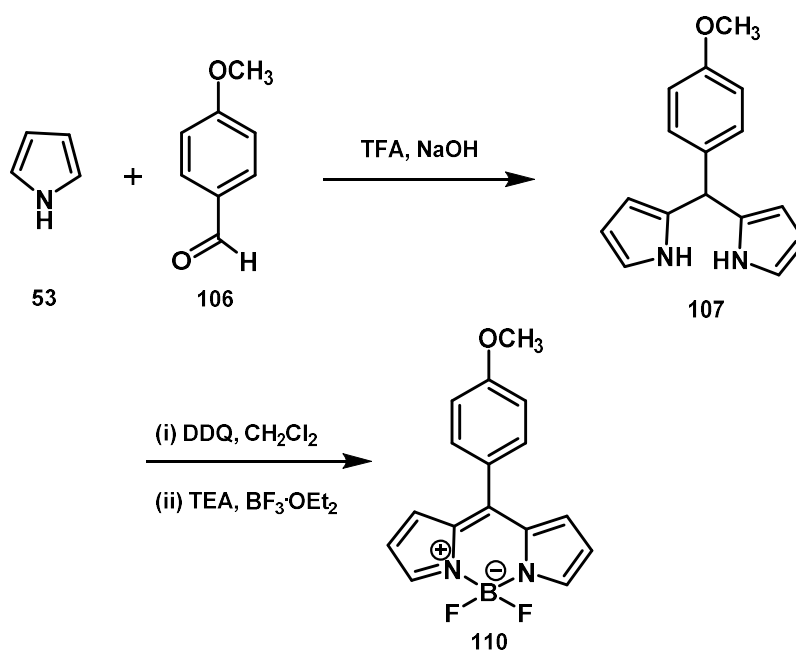
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ_{F} -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

FT-IR (cm^{-1}): 3122, 2952, 2926, 2854, 1727, 1580, 1535, 1474, 1410, 1384, 1350, 1256, 1222, 1154, 1109, 1067, 973, 909, 773, 751, 720, 634, 581.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 268.0734; bulunan: 269.0990.

Şekil 4.43. Bileşik 82'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.44. Bileşik 82'nin ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.2.4. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (110)



Şekil 4.45. Bileşik 110'un sentezi

Bileşik **110**, pirol (**53**) (25 mL, 360 mmol, 25 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzaldehit (**106**) (1.65 mL, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM3'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu iğne kristal (0.36 g, %40). Erime noktası: 138-140°C. (Lit: 137-138°C (Pena ve ark., 2007)).

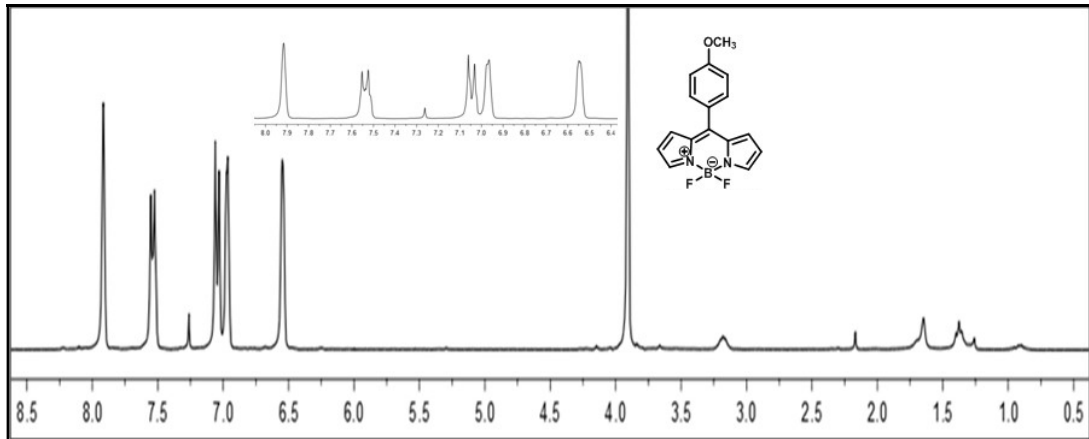
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.92 (bs, 2H, Pi-H), 7.54-7.50 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.11-7.04 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.96 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Pi-H), 6.54 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 162.3, 147.7, 143.6, 135.1, 132.7, 131.6, 126.5, 118.5, 114.3, 55.8.

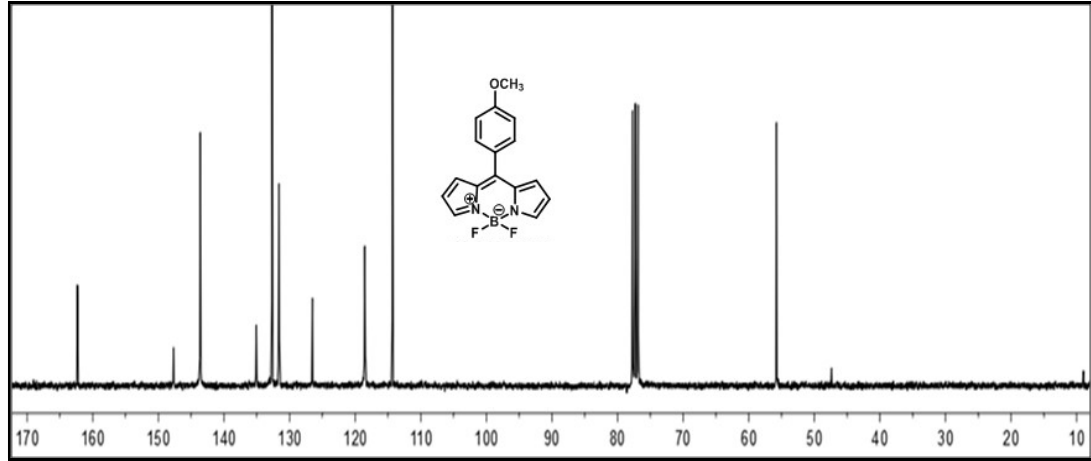
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -145.3, -145.4, -145.6, -145.7.

FT-IR (cm^{-1}): 3195, 2987, 1599, 1570, 1534, 1475, 1410, 1387, 1299, 1254, 1224, 1179, 1117, 1055, 1013, 970, 905, 846, 771, 739, 710, 641, 615, 579, 537.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 298.0997; bulunan: 299.1299.



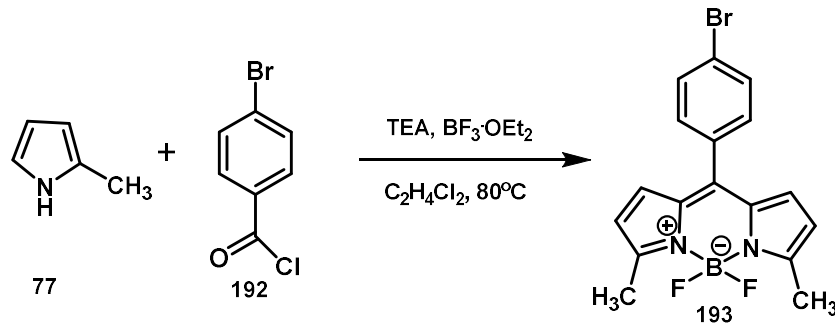
Şekil 4.46. Bileşik **110**'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.47. Bileşik **110**'un ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3. 3,5-Disüstitüe BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

4.3.1. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**193**)



Şekil 4.48. Bileşik **193**'ün sentezi

Bileşik **193**, 2-metilpirol (**77**) (0.81 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (1.09 g, 4.97 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı (0.39 g, %21). Erime noktası: 180-182°C.

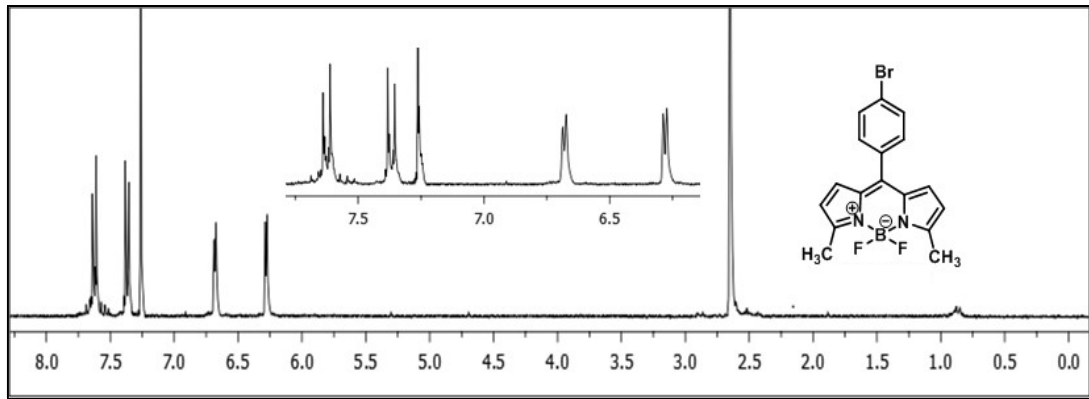
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.62-7.54 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.37-7.32 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.73-6.65 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Pi-H), 6.30-6.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Pi-H), 2.65 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 158.3, 141.1, 134.5, 133.2, 132.0, 131.8, 130.4, 124.7, 120.0, 15.2.

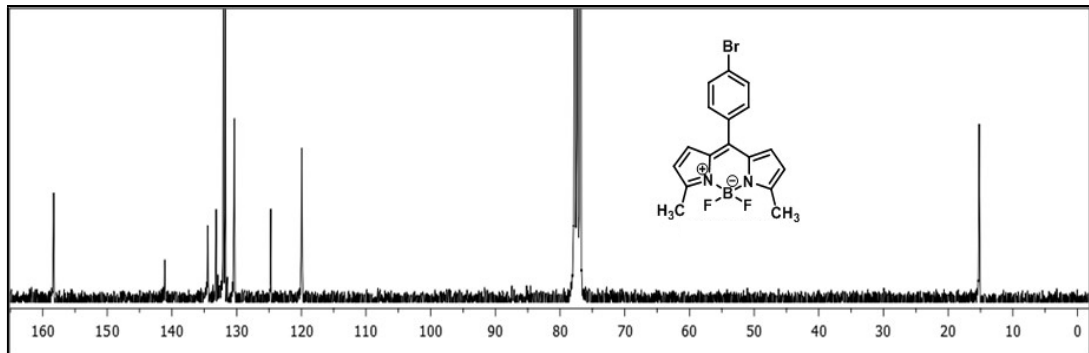
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -147.9, -148.0, -148.1, -148.2.

FT-IR (cm^{-1}): 3140, 2925, 2858, 1738, 1572, 1550, 1535, 1452, 1373, 1264, 1215, 1140, 1073, 986, 877, 828, 795, 765, 731, 652, 580. (Guo ve ark., 2014).

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 375.0229; bulunan: 376.0467.

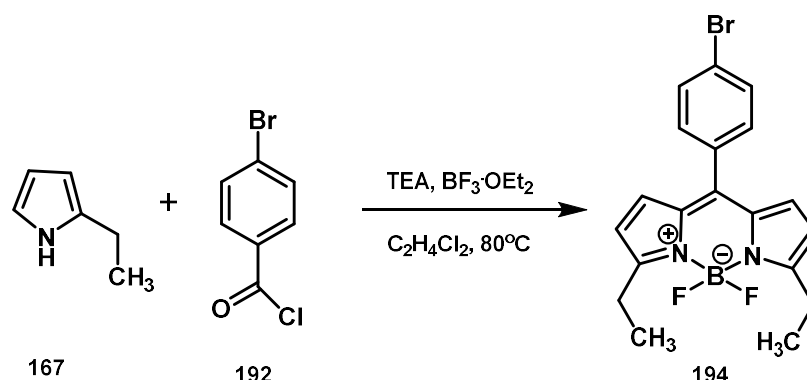


Şekil 4.49. Bileşik **193**'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.50. Bileşik **193**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.2. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (194)



Şekil 4.51. Bileşik **194**'ün sentezi

Bileşik **194**, 2-etilpirol (**167**) (0.48 g, 5 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (0.55 g, 2.5 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı madde (0.23 g, %23). Erime noktası: $138\text{-}139^\circ\text{C}$. (Lit: $135\text{-}136^\circ\text{C}$ (Guo ve ark., 2014)).

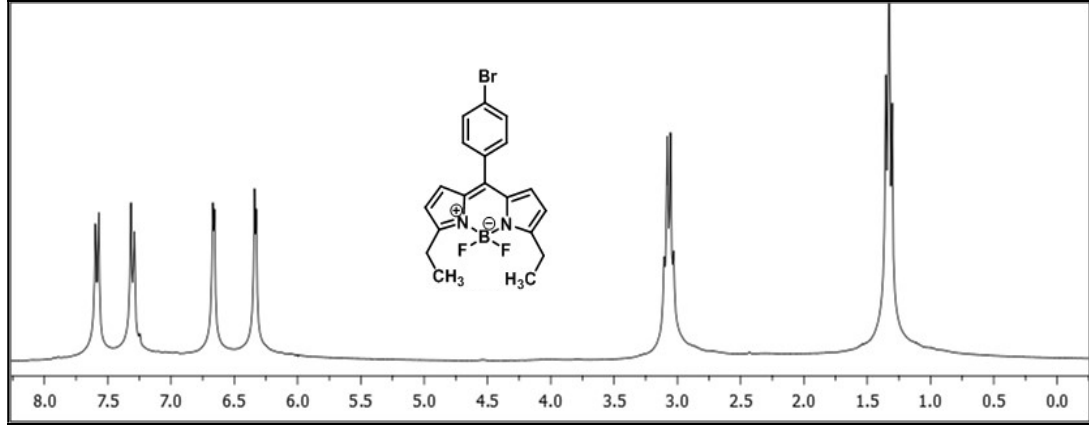
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.68-7.54 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.30-7.26 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.72-6.65 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Pi-H), 6.39-6.32 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Pi-H), 3.06 (m, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.33 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 164.2, 141.4, 134.1, 133.2, 132.0, 131.7, 130.4, 124.7, 117.8, 22.3, 13.0.

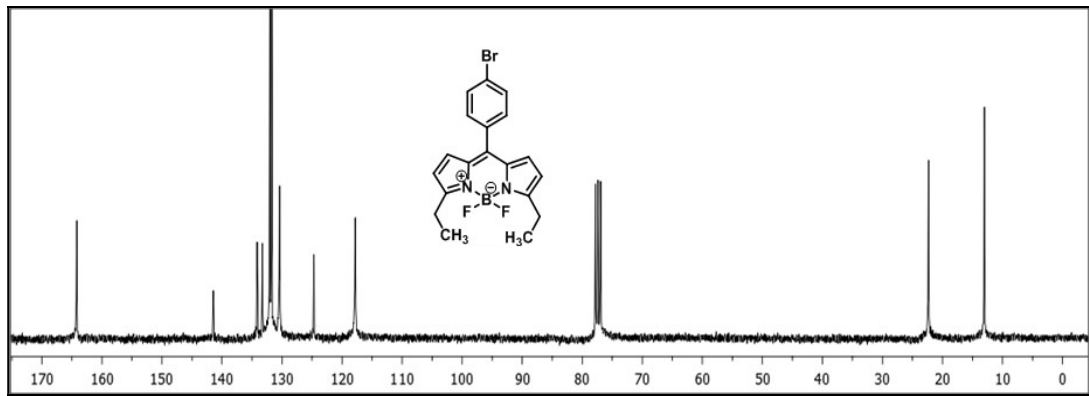
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

FT-IR (cm^{-1}): 3095, 2964, 2501, 2196, 2049, 1915, 1762, 1693, 1569, 1551, 1486, 1462, 1435, 1403, 1389, 1341, 1312, 1255, 1219, 1120, 1080, 1067, 1035, 1006, 978, 881, 797, 769, 757, 731, 699.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{19}H_{18}BBrF_2N_2$ $[M+H]^+$: 403.0769; bulunan: 403.1132.

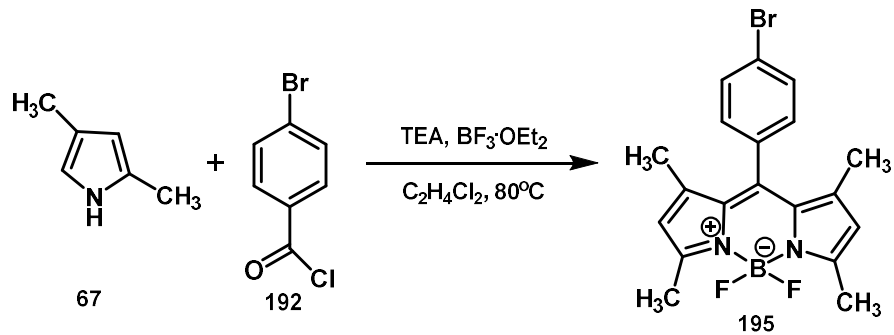


Şekil 4.52. Bileşik 194'ün 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.53. Bileşik 194'ün ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.3.3. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (195)



Şekil 4.54. Bileşik 195'in sentezi

Bileşik **195**, 2,4-dimetilpirol (**67**) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (1.09 g, 4.97 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı madde (0.3 g, %15). Erime noktası: 176–178°C (Lit: 172-173°C (Gibbs ve ark., 2013)).

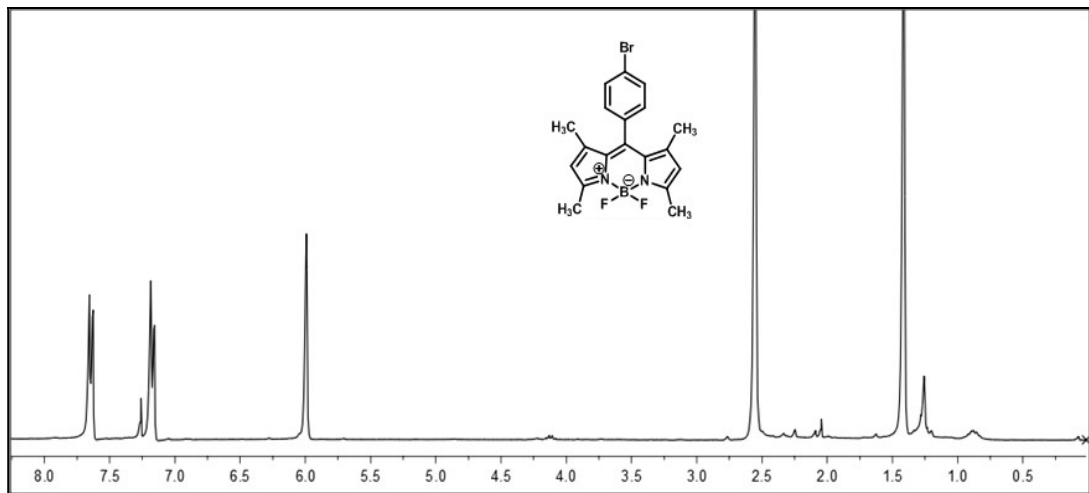
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.64-7.55 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.17-7.13 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 5.99 (s, 2H, Pi-H), 2.55 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 156.1, 143.1, 140.2, 134.2, 132.7, 131.4, 130.0, 123.5, 121.7, 14.9, 14.8.

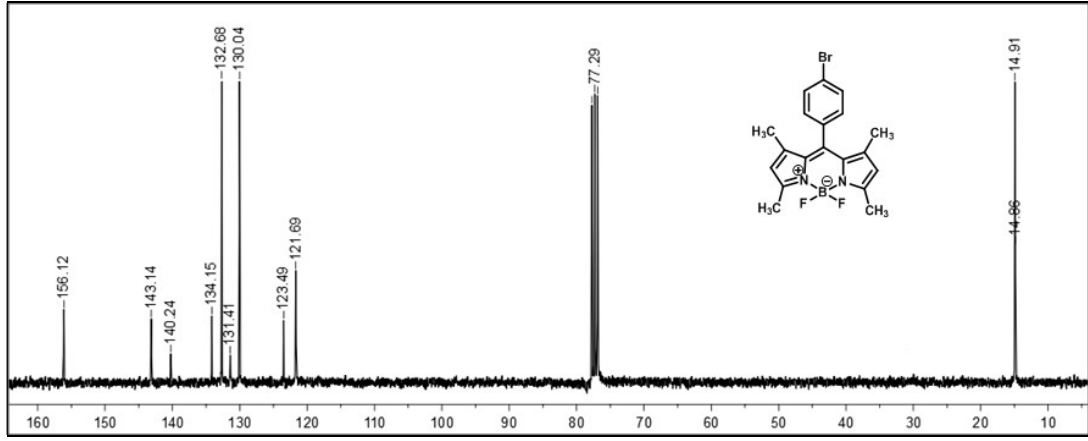
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.5, -146.6, -146.7, -146.8.

FT-IR (cm^{-1}): 2962, 2929, 2855, 1543, 1502, 1465, 1406, 1369, 1302, 1254, 1180, 1150, 1069, 969, 806, 754, 698.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 403.0769; bulunan: 403.0955.

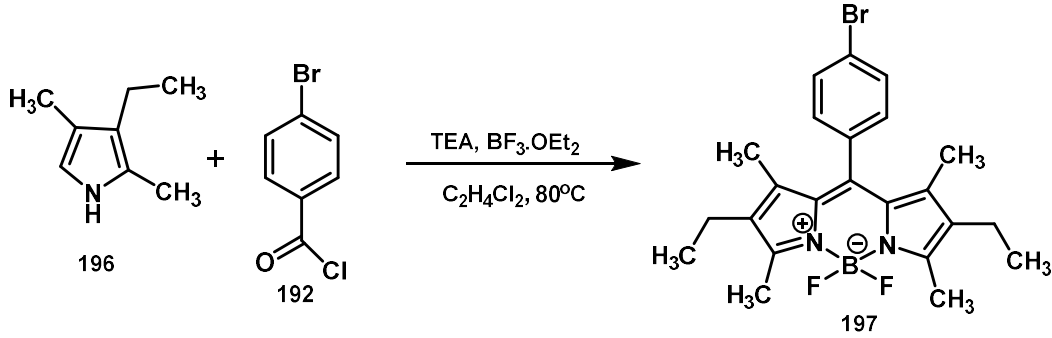


Şekil 4.55. Bileşik **195**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.56. Bileşik **195**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.4. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**197**)



Şekil 4.57. Bileşik **197**'nin sentezi

Bileşik **197**, 3-etil-2,4-dimetilpirol (**196**) (1.37 g, 11 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (1.21 g, 5.5 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil parlak katı madde (0.38 g, %15). Erime noktası: 257-258°C (Lit: 259-266°C (Nöll ve ark., 2011)).

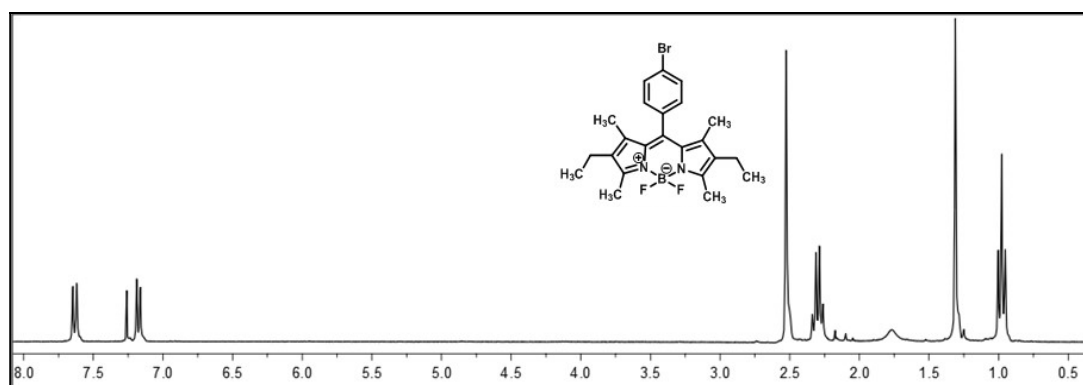
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.63-7.55 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.17-7.11 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 2.53 (s, 6H, -CH₃), 2.30 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, -CH₂-), 1.31 (s, 6H, CH₃), 0.98 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 154.4, 138.7, 138.4, 135.0, 133.2, 132.6, 130.8, 130.4, 123.2, 17.3, 14.9, 12.8, 12.2.

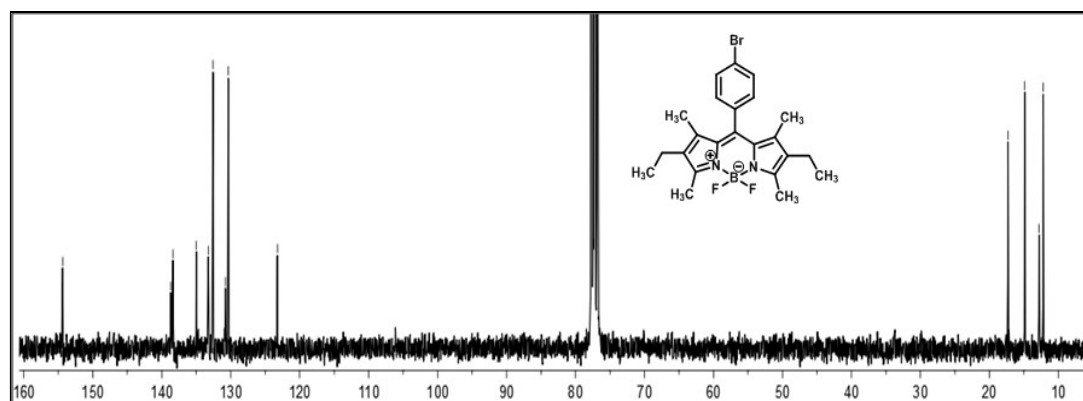
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.1, -146.2, -146.3, -146.4.

FT-IR (cm^{-1}): 2962, 2929, 2870, 1532, 1473, 1313, 1254, 1184, 1050, 973, 806, 758, 702, 532.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 459.1849; bulunan: 459.1378.

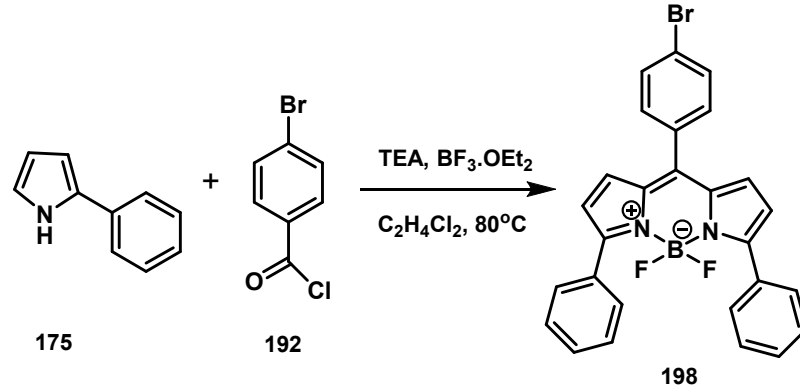


Şekil 4.58. Bileşik 197'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.59. Bileşik 197'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.5. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (198)



Şekil 4.60. Bileşik **198**'in sentezi

Bileşik **198**, 2-fenilpirol (**175**) (0.65 g, 4.54 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (0.55 g, 2.5 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı katı madde (0.26 g, %21). Erime noktası: $194\text{-}196^\circ\text{C}$.

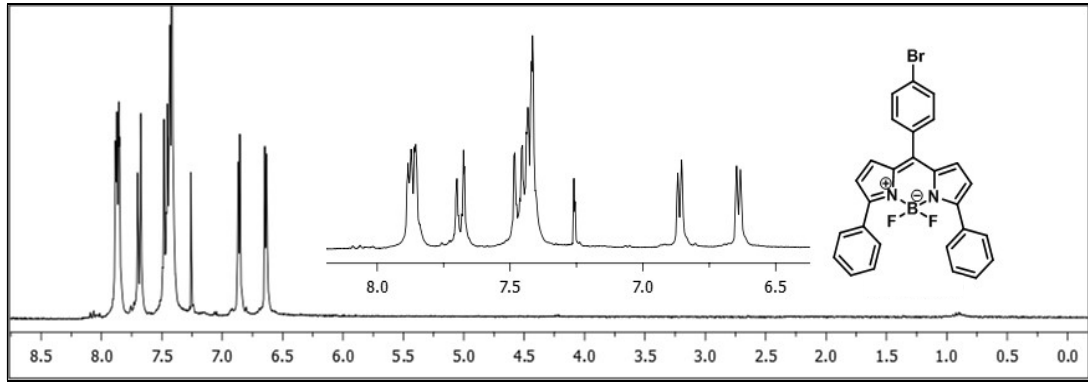
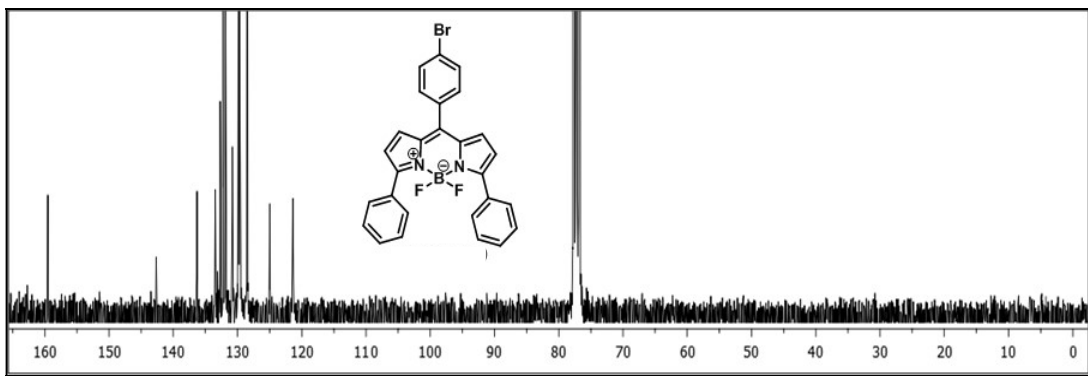
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.86 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.69-7.60 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.48-7.46 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 7.46-7.41 (m, 6H, Ar-H), 6.86 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 159.5, 142.6, 136.3, 133.5, 132.7, 132.3, 131.9, 130.8, 129.9, 129.7, 128.5, 125.0, 121.4.

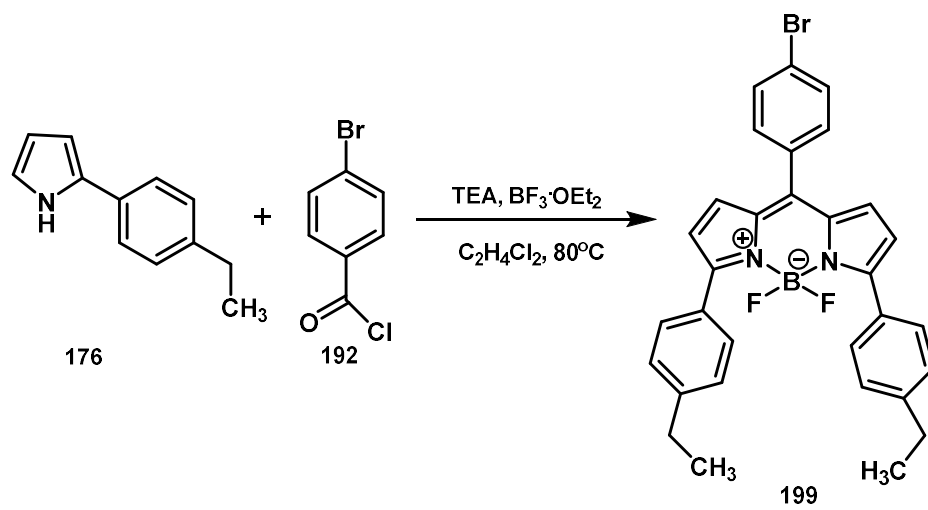
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

FT-IR (cm^{-1}): 2922, 1565, 1535, 1452, 1392, 1283, 1215, 1129, 1054, 1009, 983, 941, 881, 825, 765, 734, 697, 539. (Han ve ark., 2009).

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 499.1652; bulunan: 500.0771.

Şekil 4.61. Bileşik 198'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.62. Bileşik 198'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.6. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (199)



Şekil 4.63. Bileşik 199'un sentezi

Bileşik **199**, 2-(4-etil)fenilpirol (**176**) (0.7 g, 4.1 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (0.55 g, 2.5 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Pembe katı madde (0.22 g, %16). Erime noktası: 173-175°C.

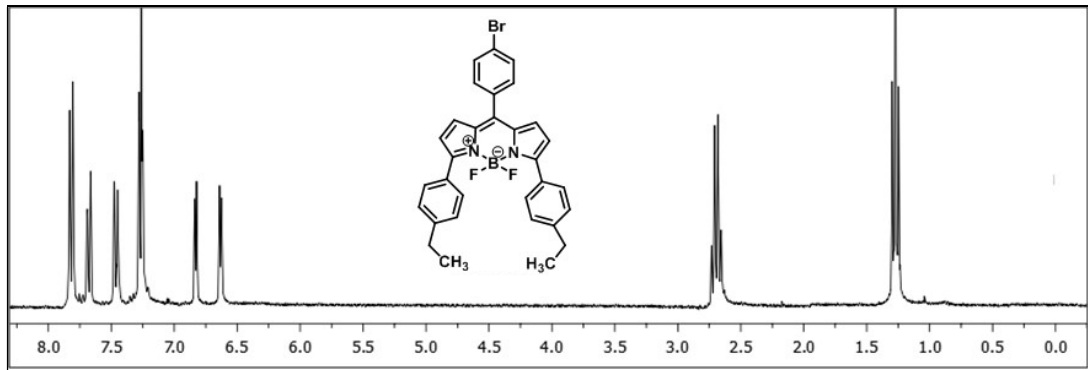
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.82-7.78 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.68-7.62 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.47-7.42 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.27-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-Et), 6.83 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.63 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 2.70 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.27 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 159.5, 146.3, 142.5, 136.3, 133.6, 132.3, 131.8, 130.6, 130.2, 129.8, 128.6, 128.2, 121.4, 29.0, 15.4.

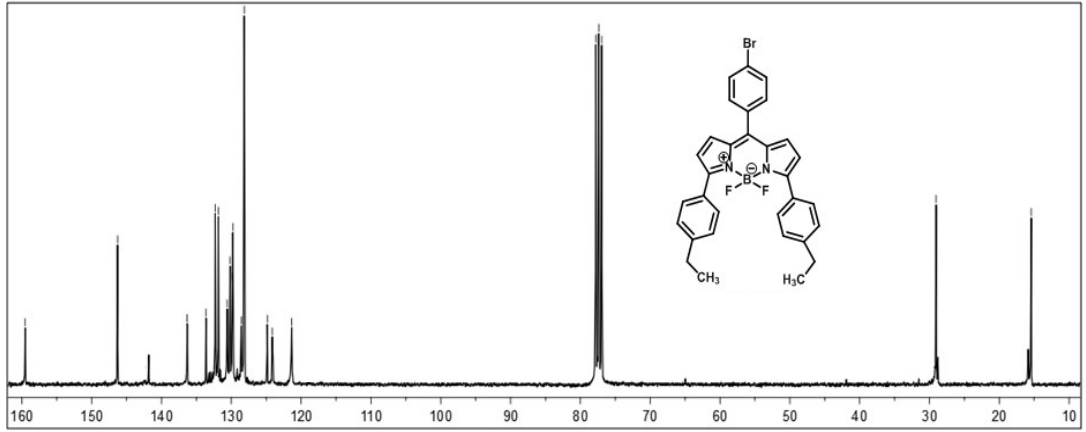
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.0, -133.1, -133.2, -133.3.

FT-IR (cm^{-1}): 2959, 2925, 2858, 1569, 1335, 1460, 1433, 1287, 1261, 1219, 1144, 1050, 1005, 967, 840, 791, 727, 704, 543.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 555.2732; bulunan: 556.1586.

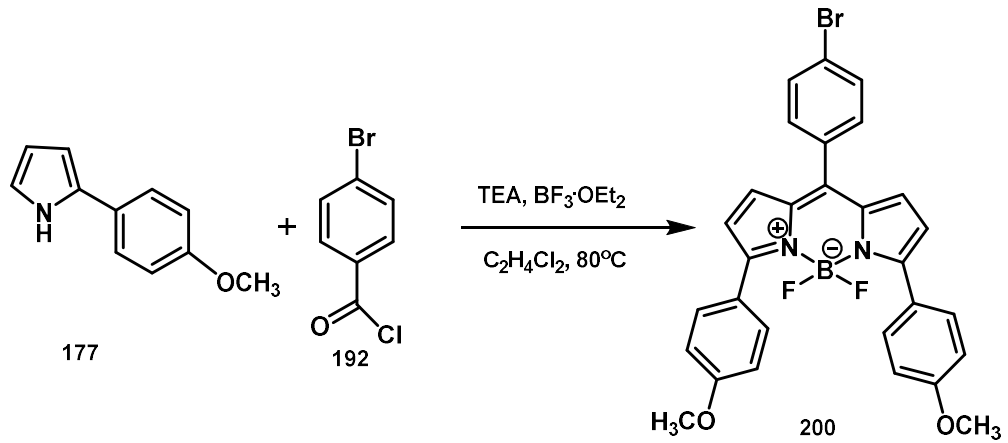


Şekil 4.64. Bileşik **199**'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.65. Bileşik 199'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.7. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (200)



Şekil 4.66. Bileşik 200'ün sentezi

Bileşik **200**, 2-(4-metoksi)fenilpirol (**177**) (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (0.38 g, 1.73 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Koyu pembe katı madde (0.22 g, %16). Erime noktası: 165-167°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.89-7.83 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 7.66-7.60 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.43-7.37 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Br), 6.97-6.91 (m, AA'BB' sisteminin

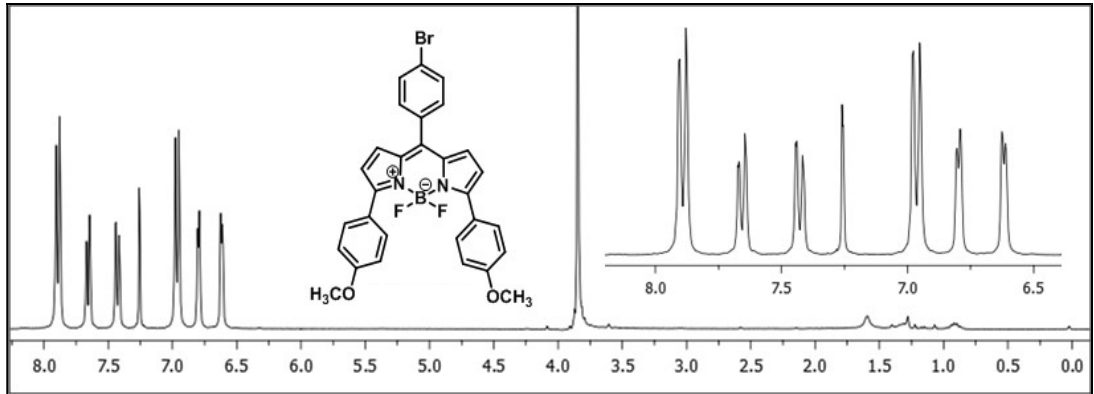
BB' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 6.80 (d, ³J = 3.8 Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, ³J = 3.8 Hz, 2H, Pi-H), 3.85 (s, 6H, -OCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 161.0, 158.9, 140.9, 136.2, 133.7, 132.3, 131.8, 131.4, 130.3, 125.2, 124.7, 121.0, 114.1, 55.5.

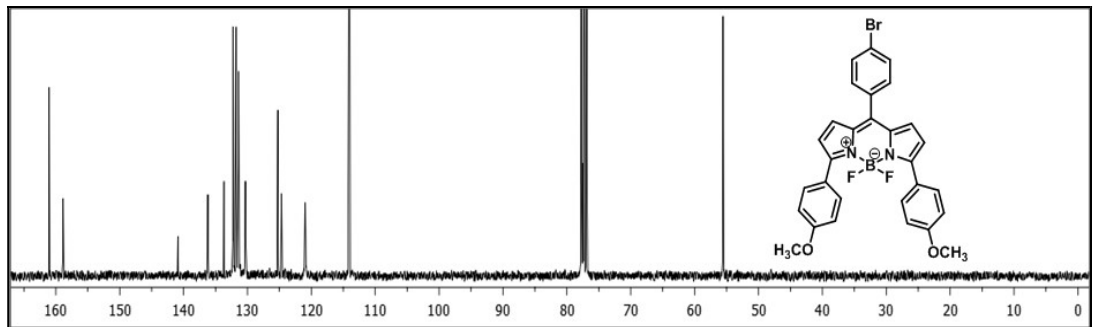
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.1, -133.2, -133.3, -133.4.

FT-IR (cm⁻¹): 2970, 2907, 2831, 1606, 1569, 1546, 1464, 1430, 1396, 1283, 1253, 1215, 1178, 1133, 1054, 1009, 832, 787, 731, 686, 618, 550, 520. (Han ve ark., 2009).

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₉H₂₂BBrF₂N₂O₂ [M+H]⁺ : 559.2178; bulunan: 560.1235.

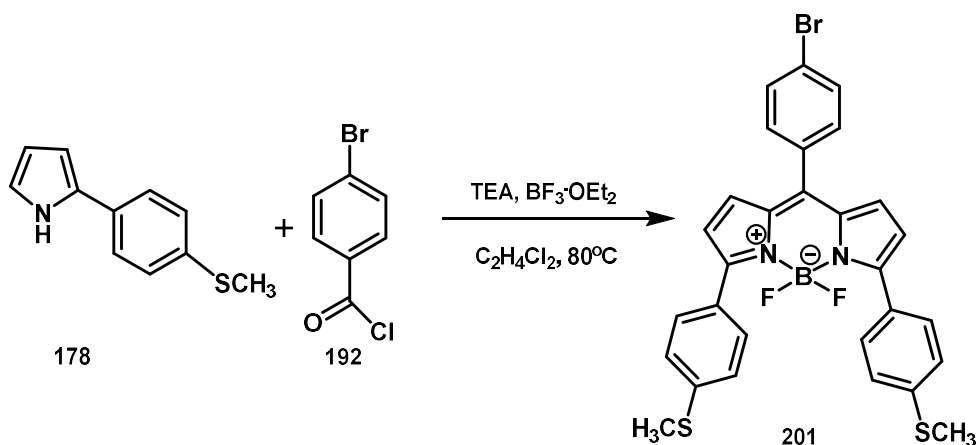


Şekil 4.67. Bileşik 200'ün ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.68. Bileşik 200'ün ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu

4.3.8. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (201)



Şekil 4.69. Bileşik 201'in sentezi

Bileşik 201, 2-(4-metiltiy)fenilpirol (**178**) (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (0.46 g, 2.1 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Koyu mavi katı madde (0.19 g, %15). Erime noktası: 274-276°C.

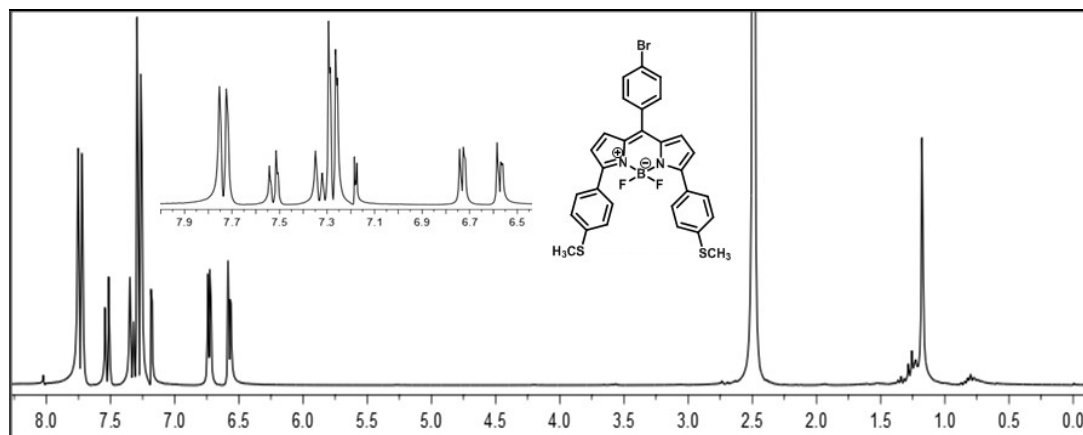
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.73-7.70 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.53-7.49 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.33-7.30 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.29-7.26 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 6.73 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 6.57 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 2.49 (s, 6H, -SH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 158.7, 141.5, 136.4, 133.5, 132.2, 131.9, 131.4, 130.6, 130.0, 128.9, 125.6, 124.9, 121.2, 15.3.

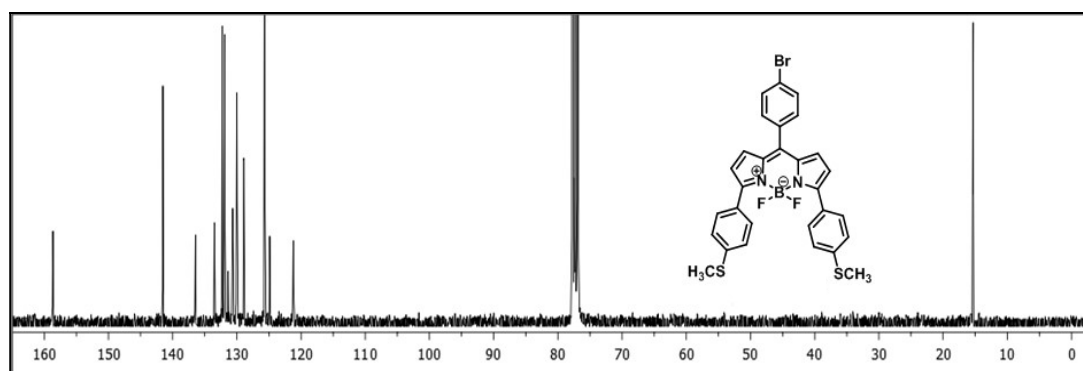
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -132.8, -132.9, -133.0, -133.1.

FT-IR (cm⁻¹): 2922, 2850, 1724, 1569, 1339, 1464, 1430, 1388, 1287, 1219, 1137, 1046, 1013, 967, 828, 791, 731, 633, 524.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{29}H_{22}BBrF_2N_2S_2$ $[M+H]^+$: 591.3486; bulunan: 592.0836.

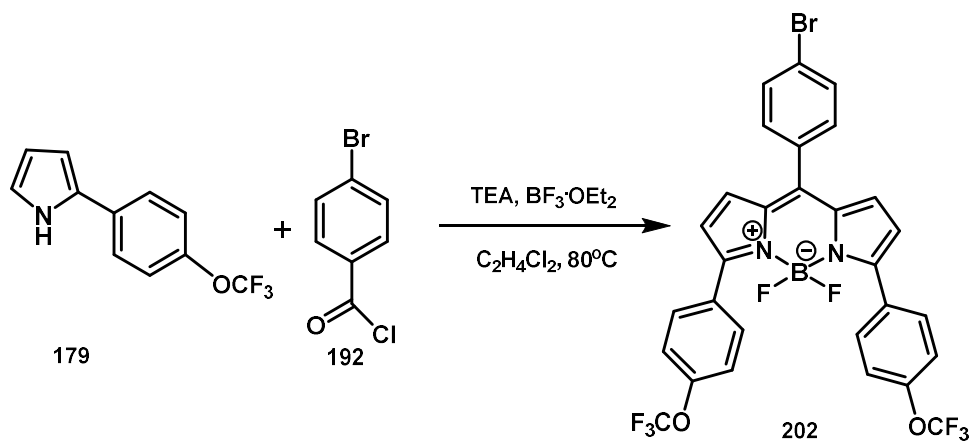


Şekil 4.70. Bileşik 201'in 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.71. Bileşik 201'in ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.3.9. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (202)



Şekil 4.72. Bileşik 202'nin sentezi

Bileşik **202**, 2-(4-triflormetoksi)fenilpirol (**179**) (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-brombenzoil klorür (**192**) (0.38 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Altın sarısı kristal (0.22 g, %20). Erime noktası: 259-261°C.

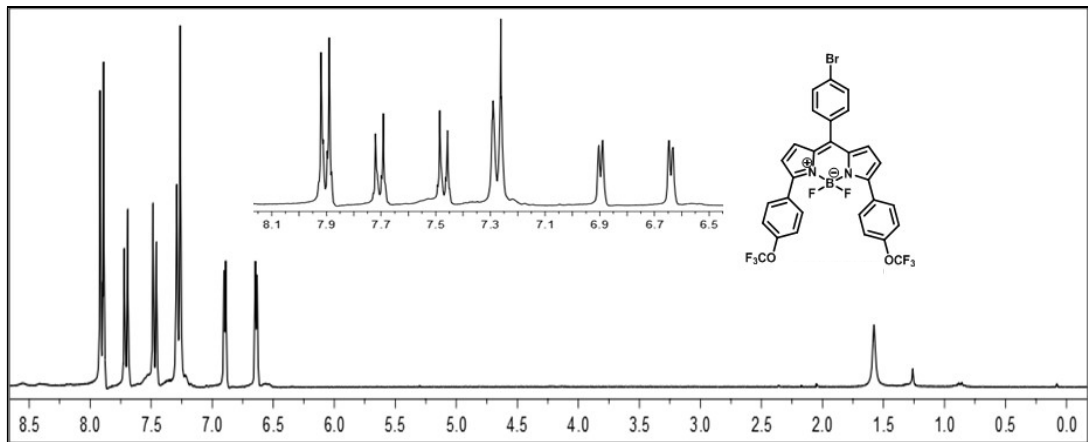
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.90-7.85 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.70-7.67 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.48-7.44 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Br), 7.27-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 6.89 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 158.0, 150.4, 136.5, 133.1, 132.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 252.0$), 131.9, 131.3, 125.2, 121.8, 121.5, 120.6, 119.6, 110.6, 106.8.

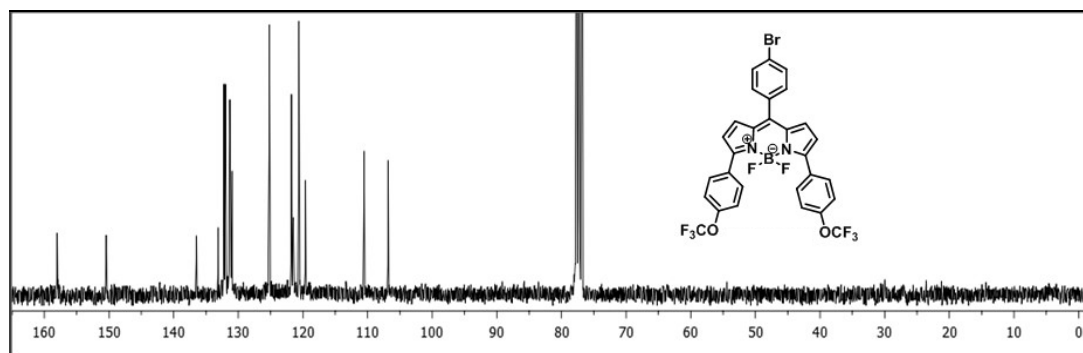
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -58.0, -132.5, -132.6, -132.7, -132.8.

FT-IR (cm^{-1}): 3125, 2967, 2880, 1565, 1538, 1471, 1433, 1391, 1256, 1207, 1143, 1052, 830, 792, 732, 705, 660, 558.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{BBrF}_8\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 667.1603; bulunan: 668.1601.

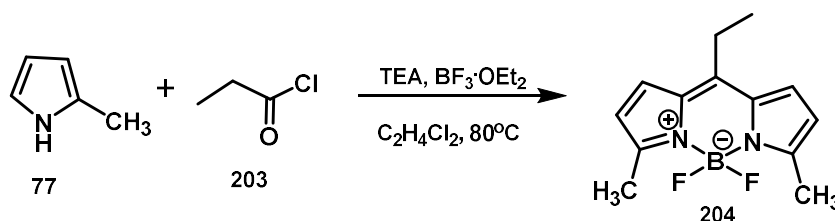


Şekil 4.73. Bileşik **202**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.74. Bileşik 202'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.10. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (204)



Şekil 4.75. Bileşik 204'ün sentezi

Bileşik 204, 2-metilpirol (77) (0.81 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (203) (0.5 mL, 5.7 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.4 g, %28). Erime noktası: 182-184°C.

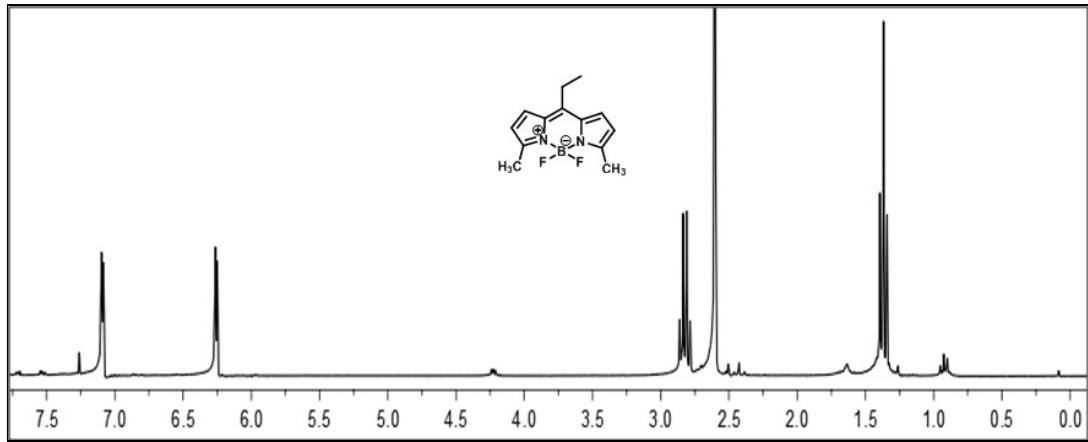
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.09 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 6.27 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 2.83 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.60 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.37 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 158.8, 147.1, 134.5, 126.8, 119.0, 23.9, 18.4, 15.0.

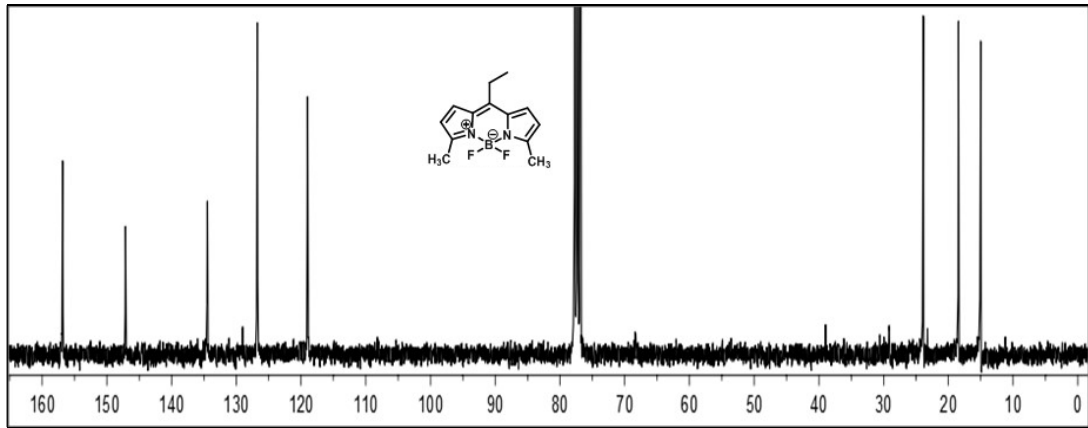
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -148.5, -148.6, -148.7, -148.9.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2922, 2858, 1727, 1572, 1493, 1456, 1373, 1286, 1241, 1146, 1097, 999, 958, 909, 784, 717, 664.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{13}H_{15}BF_2N_2 [M+H]^+$: 248.0833; bulunan: 248.1476.

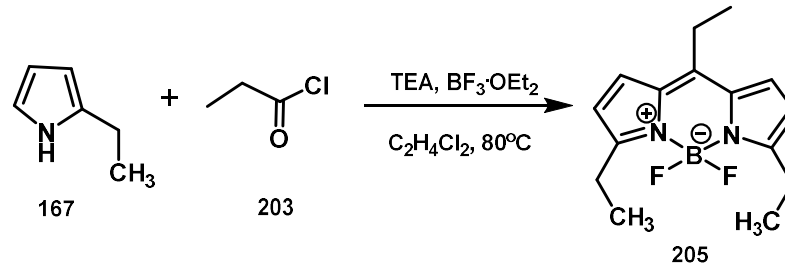


Şekil 4.76. Bileşik **204**'ün 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.77. Bileşik **204**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.3.11. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (205)



Şekil.4.78. Bileşik **205**'in sentezi

Bileşik **205**, 2-etilpirol (**167**) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (**203**) (0.5 mL, 5.7 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu toz katı madde (0.4 g, %25). Erime noktası: 135-137°C.

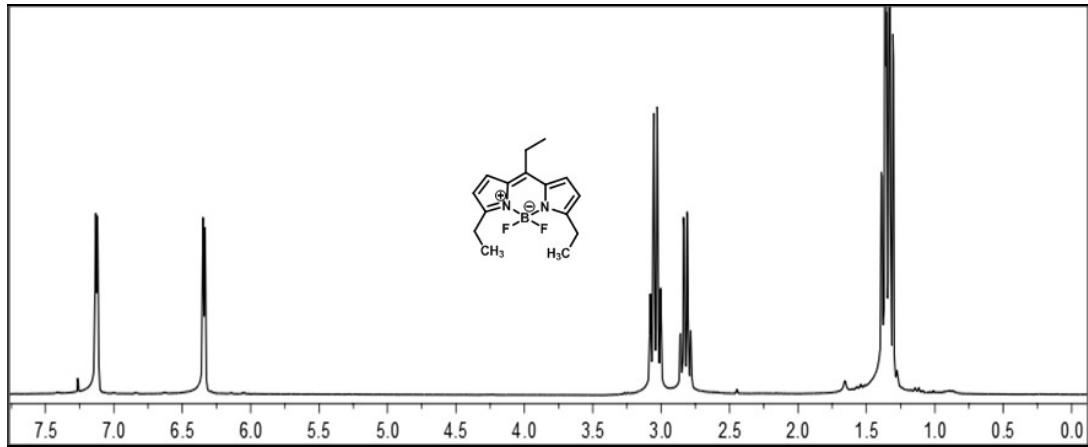
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.13 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 6.34 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 3.04 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.82 (q, $^3J = 9.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.35 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.30 (t, $^3J = 9.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 162.8, 147.5, 134.2, 126.8, 116.9, 23.9, 22.2, 18.4, 13.0.

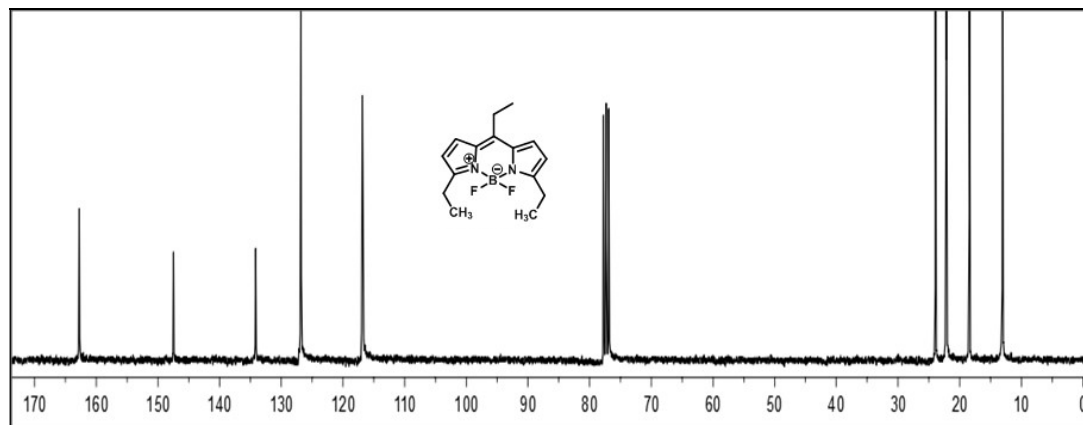
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.2, -146.4, -146.5, -146.6.

FT-IR (cm^{-1}): 2971, 2937, 2877, 1565, 1486, 1437, 1316, 1241, 1131, 1101, 1026, 965, 803, 736, 713, 487.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 276.1372; bulunan: 277.1695.

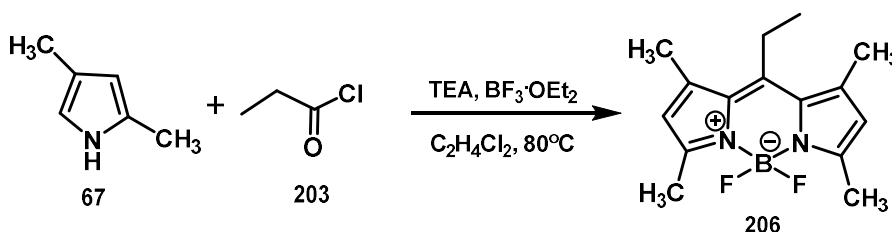


Şekil 4.79. Bileşik 205'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.80. Bileşik **205**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.12. 4,4-Diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**206**)



Şekil 4.81. Bileşik **206**'nın sentezi

Bileşik **206**, 2,4-dimetilpirol (**67**) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (**203**) (0.5 mL, 5.7 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu-kırmızı toz katı madde (0.68 g, %44). Erime noktası: 206-208°C. (Lit: 214-216°C (Wang ve ark., 2014)).

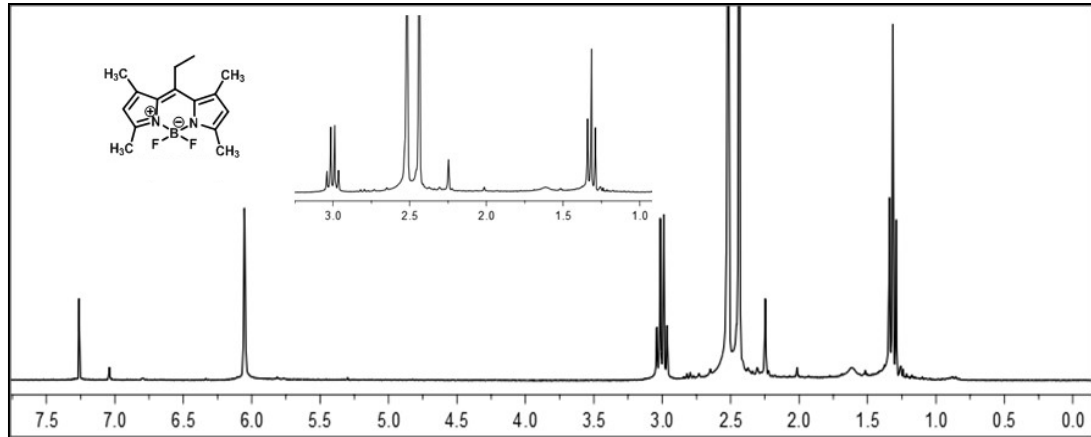
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 6.05 (s, 2H, Pi-H), 3.00 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, - CH_2 -), 2.51 (s, 6H, - CH_3), 2.48 (s, 6H, - CH_3), 1.31 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ_{C} 154.1, 148.1, 140.6, 131.4, 121.8, 21.5, 16.5, 15.9, 14.7.

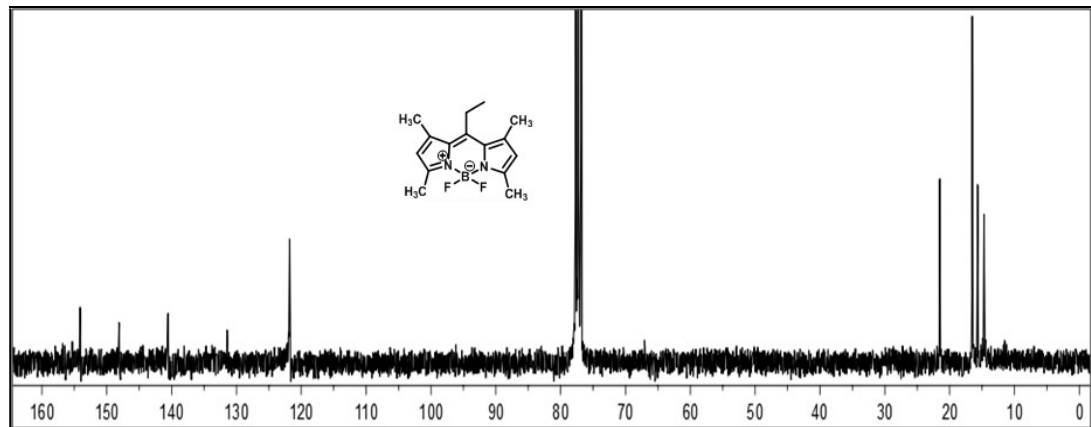
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.9, 147.0, -147.1, -147.3.

FT-IR (cm^{-1}): 2970, 2926, 1602, 1547, 1508, 1465, 1405, 1368, 1309, 1223, 1193, 1160, 1049, 967, 803, 714, 673, 580.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 276.1372; bulunan: 276.1149.

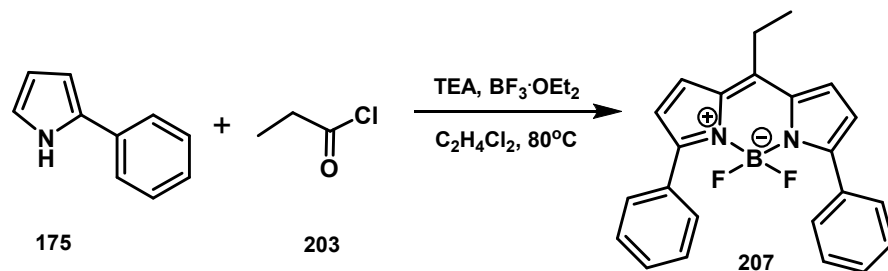


Şekil 4.82. Bileşik 206'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.83. Bileşik 206'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.13. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (207)



Şekil 4.84. Bileşik 207'nin sentezi

Bileşik **207**, 2-fenilpirol (**175**) (0.7 g, 4.88 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (**203**) (0.25 mL, 2.86 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı katı madde (0.35 g, %33), Erime noktası: 181-183°C.

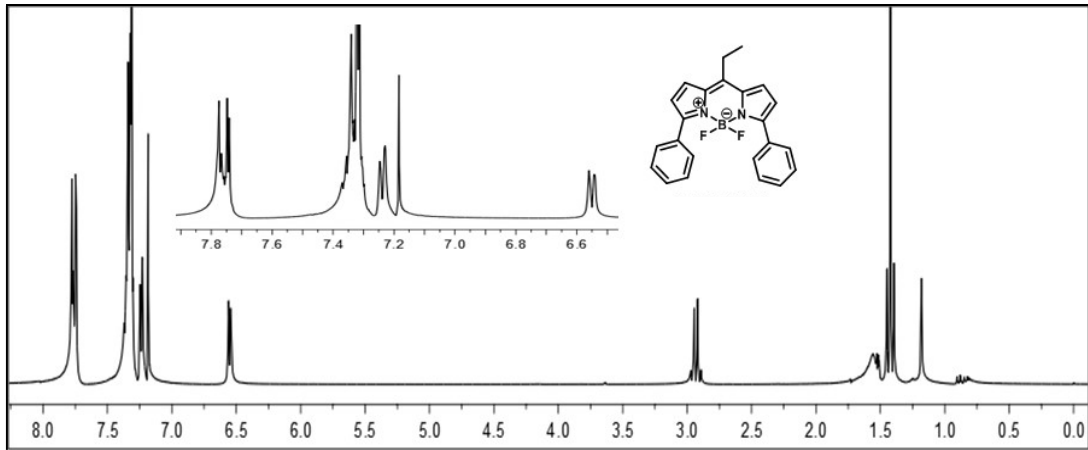
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.80-7.70 (m, 4H, Ar-H), 7.38-7.32 (m, 6H, Ar-H), 7.25 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, Pi-H), 6.55 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, Pi-H), 2.93 (q, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.42 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 158.5, 148.8, 136.3, 132.9, 129.6, 129.5, 128.4, 127.2, 120.6, 24.5, 18.6.

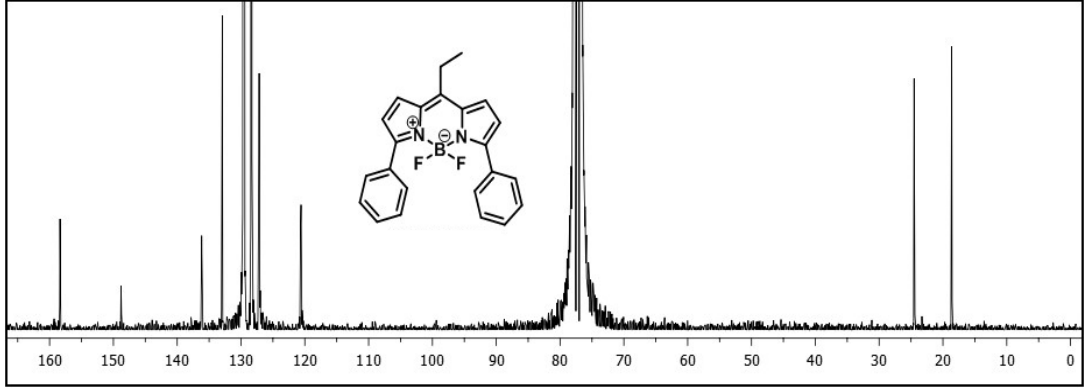
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.7, -133.8, -133.9, -134.1.

FT-IR (cm^{-1}): 3058, 2982, 1557, 1448, 1395, 1293, 1244, 1184, 1131, 1056, 947, 758, 694.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 372.2255; bulunan: 372.2176.

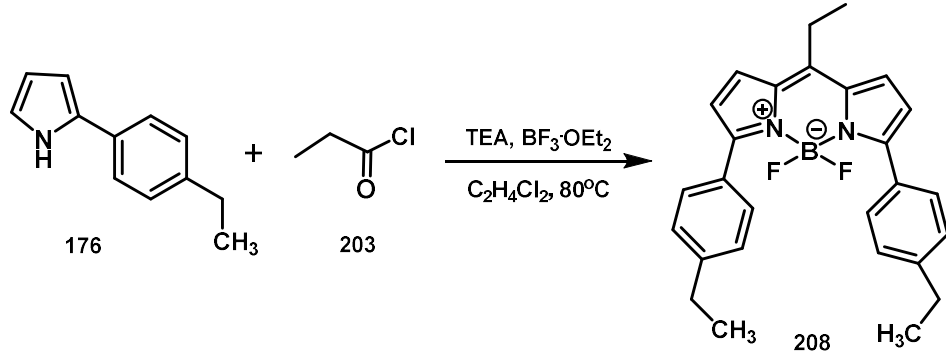


Şekil 4.85. Bileşik **207**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.86. Bileşik **207**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.14. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**208**)



Şekil 4.87. Bileşik **208**'in sentezi

Bileşik **208**, 2-(4-etil)fenilpirol (**176**) (0.7 g, 4.1 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (**203**) (0.25 mL, 2.86 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Koyu pembe katı madde (0.36 g, %30). Erime noktası: 171-173°C.

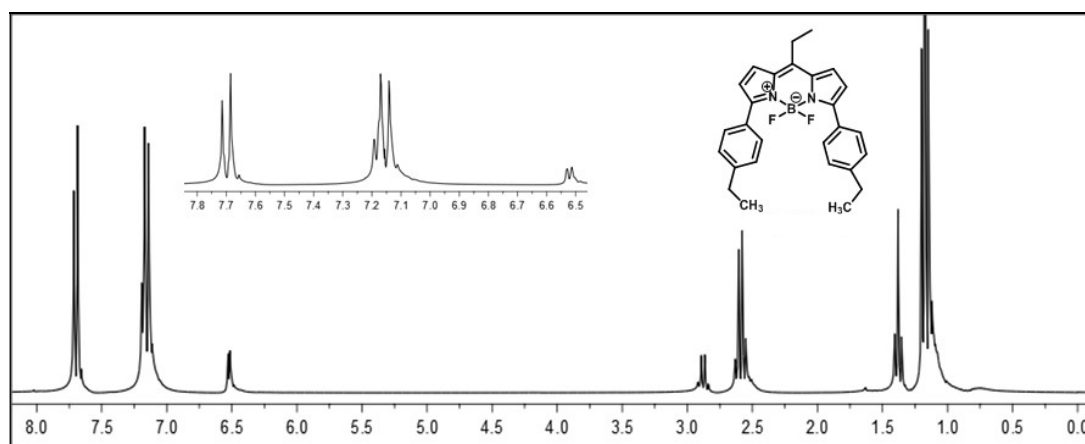
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.72-7.69 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.18 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 7.16-7.13 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 6.52 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 2.85 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, -CH₂-), 2.55 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, -CH₂-), 1.35 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, -CH₃), 1.12 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 158.4, 147.9, 145.8, 136.1, 130.4, 129.6, 128.0, 126.9, 120.5, 29.0, 24.4, 18.6, 15.4.

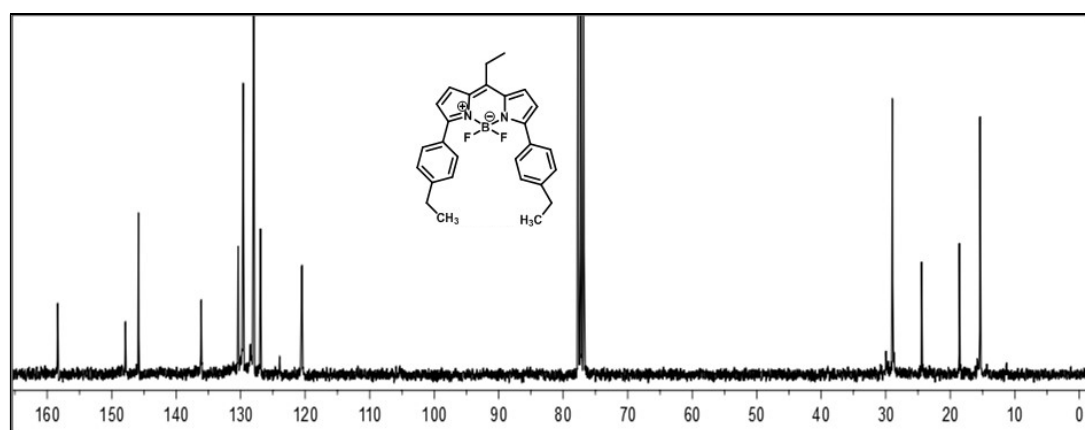
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.8, -133.9, -134.0, -134.2.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2929, 2874, 1725, 1562, 1472, 1428, 1387, 1294, 1242, 1138, 1067, 881, 829, 736, 544.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 428.3335; bulunan: 428.2792.

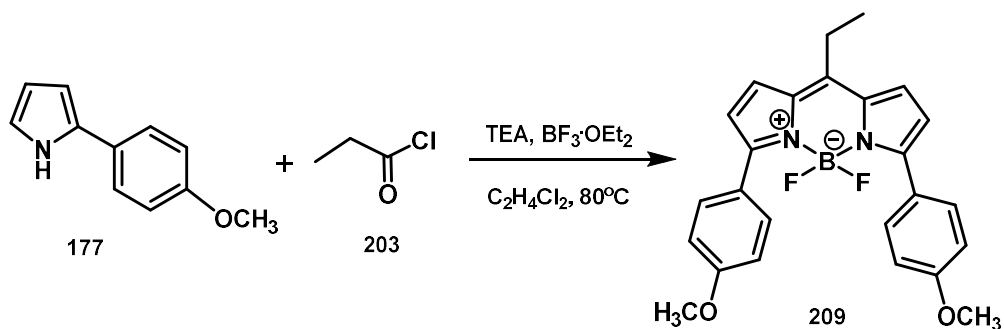


Şekil 4.88. Bileşik **208**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.89. Bileşik **208**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.15. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (209)



Şekil 4.90. Bileşik 209'un sentezi

Bileşik 209, 2-(4-metoksi)fenilpirol (177) (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (203) (0.2 mL, 2.27 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Parlak mor katı madde (0.19 g, %15). Erime noktası: 195-197°C.

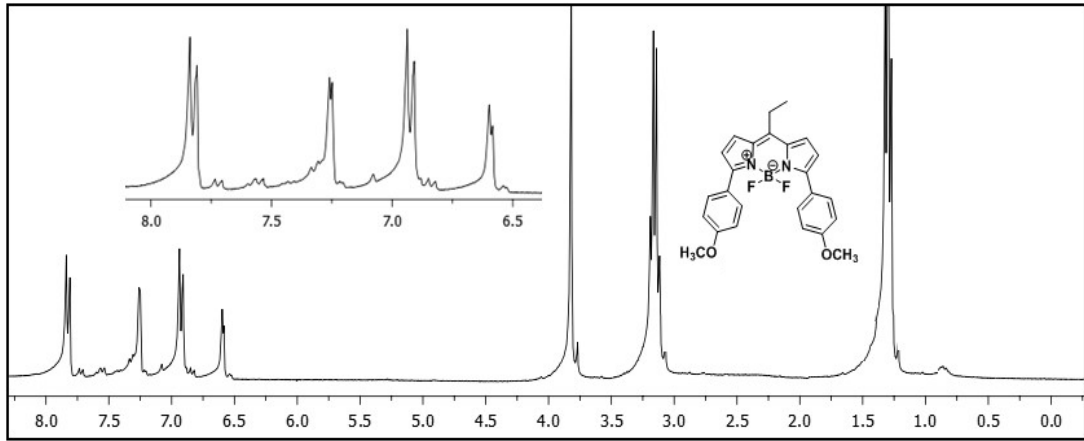
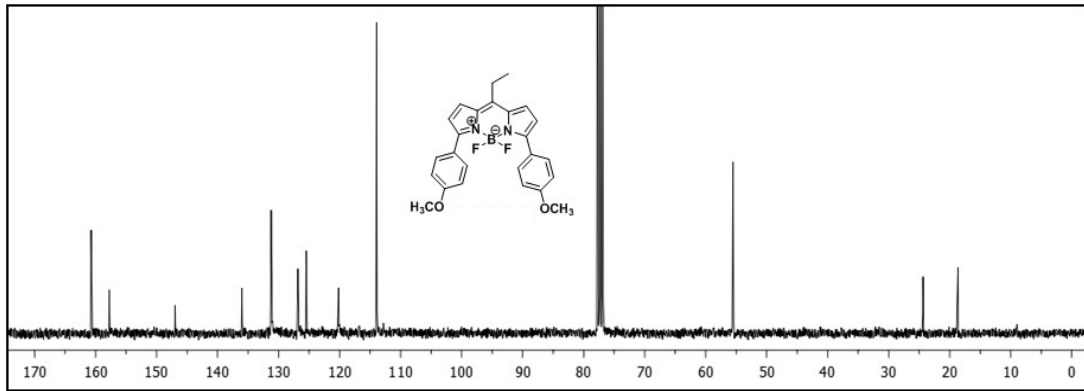
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.83 (d, ³J = 7.1 Hz, 4H, Ar-OCH₃), 7.26 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, Pi-H), 6.92 (d, ³J = 7.1 Hz, 4H, Ar-H), 6.59 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.82 (s, 6H, -OCH₃), 3.15 (q, ³J = 7.3 Hz, 2H, -CH₂-), 1.30 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 160.7, 157.8, 146.9, 136.0, 131.2, 126.8, 125.5, 120.2, 113.9, 55.5, 24.8, 18.6.

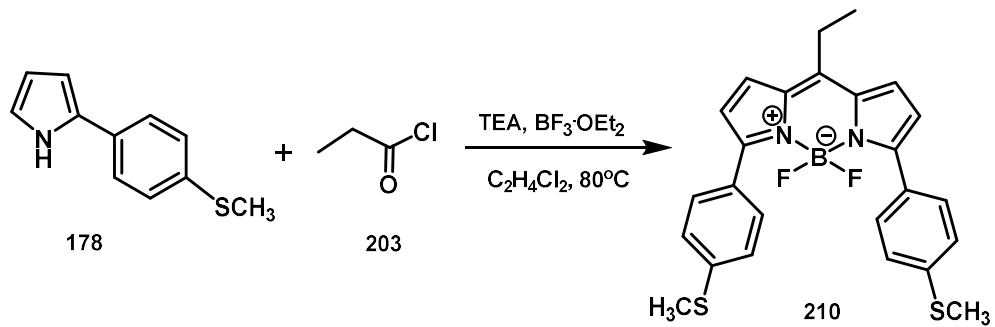
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -134.1, -134.2, -134.3, -134.5.

FT-IR (cm⁻¹): 2971, 2933, 2835, 1738, 1606, 1565, 1459, 1429, 1369, 1290, 1214, 1739, 1052, 1018, 830, 788, 732, 705, 615, 529.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₅H₂₃BF₂N₂O₂ [M+H]⁺ : 432.2781; bulunan: 432.1906.

Şekil 4.91. Bileşik 209'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.92. Bileşik 209'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.16. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (210)



Şekil 4.93. Bileşik 210'un sentezi

Bileşik **210**, 2-(4-metiltiyo)fenilpirol (**178**) (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (**203**) (0.20 mL, 2.27 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Koyu mavi katı madde (0.19 g, %15). Erime noktası: 188-190°C.

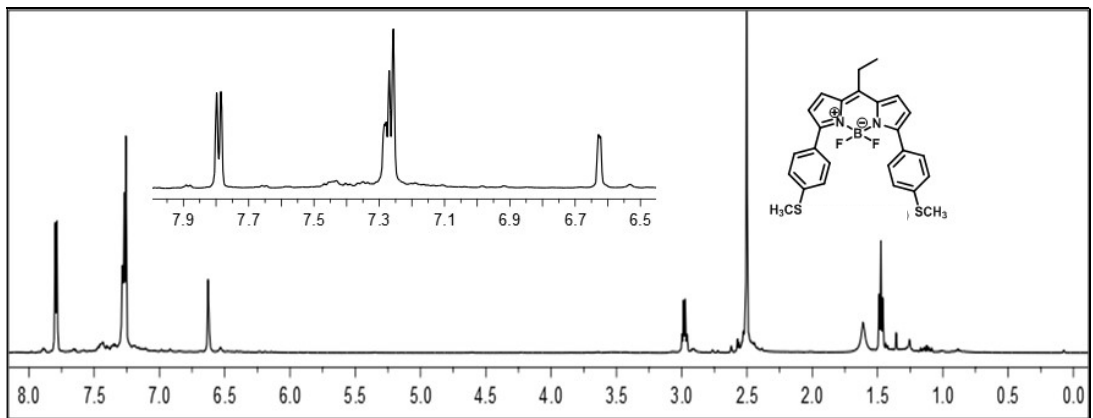
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.82-7.76 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.28 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 2H, Pi-H), 7.27-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 6.62 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 2H, Pi-H), 2.98 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, -CH₂), 2.50 (s, 6H, -SCH₃), 1.47 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 157.4, 147.4, 140.7, 136.1, 129.9, 129.7, 127.3, 125.5, 120.2, 24.2, 18.3, 15.2.

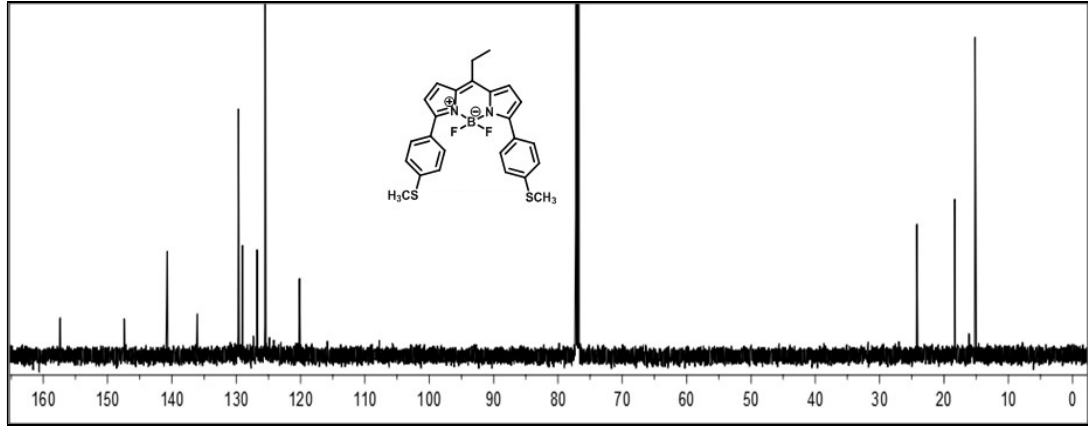
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.7, -133.8, -133.9, -134.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2978, 2918, 2873, 1557, 1452, 1429, 1388, 1290, 1222, 1143, 1048, 954, 901, 837, 785, 732, 702, 649, 521.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{N}_2\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 464.4089; bulunan: 464.1514.

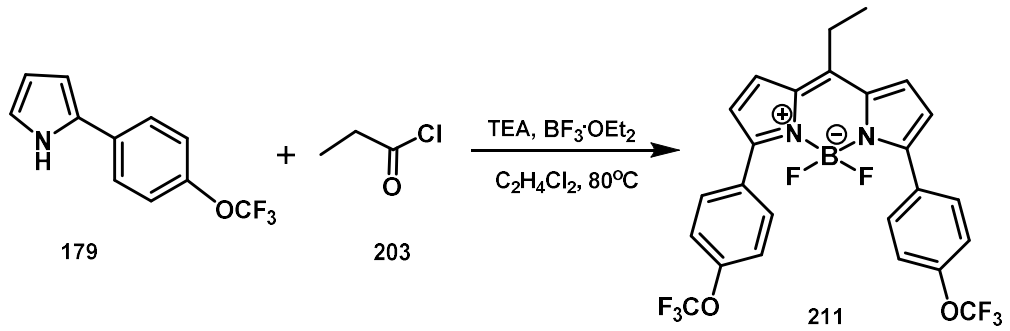


Şekil 4.94. Bileşik **210**'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.95. Bileşik 210'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.17. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (211)



Şekil 4.96. Bileşik 211'in sentezi

Bileşik **211**, 2-(4-triflorometoksi)fenilpirol (**179**) (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonil klorür (**203**) (0.2 mL, 2.27 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Vişne rengi katı madde (0.4 g, %33). Erime noktası: 192-194°C.

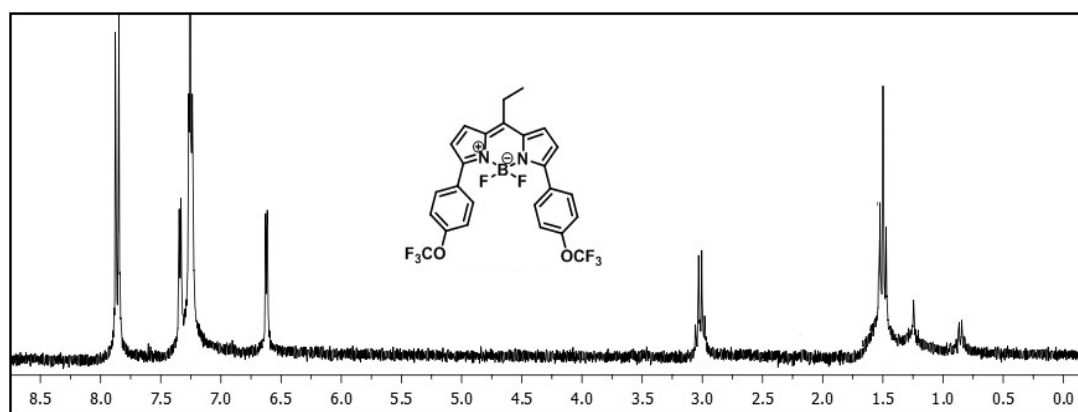
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.86-7.80 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.34 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 7.26-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 6.63 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 3.02 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, - CH_2 -), 1.50 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, - CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 156.8, 150.2, 149.8, 136.4, 131.3, 127.7, 122.4, 120.8, 120.6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 242.7$), 118.9, 24.6, 18.62.

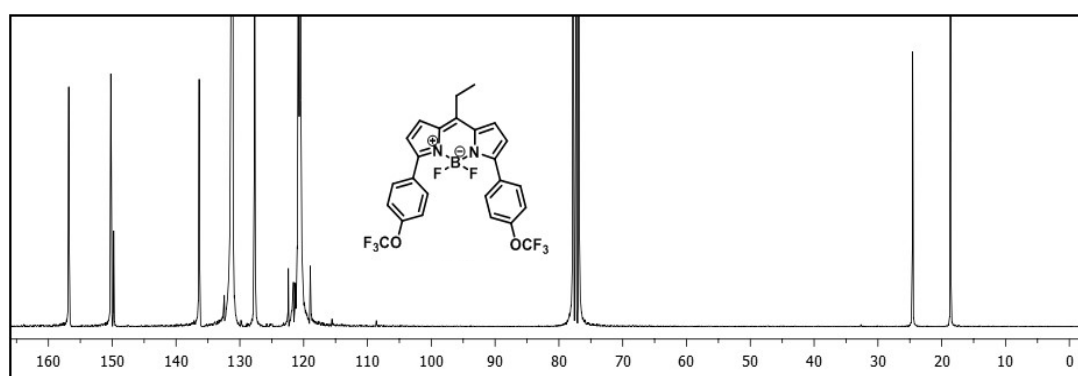
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -57.9, -133.7, -133.8, -133.9, -134.0.

FT-IR (cm^{-1}): 2986, 2948, 2880, 1565, 1471, 1433, 1388, 1244, 1203, 1135, 1067, 947, 841, 788, 736, 705, 664.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{BF}_8\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 540.2206; bulunan: 540.1925.

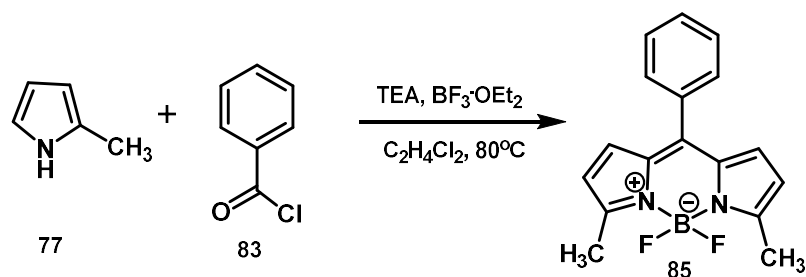


Şekil 4.97. Bileşik 211'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.98. Bileşik 211'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.18. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (85)



Şekil 4.99. Bileşik 85'in sentezi

Bileşik **85**, 2-metilpirol (**77**) (0.81 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.6 mL, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Parlak yeşil kristal (0.4 g, %28). Erime noktası: 110-112°C. (Lit: 107°C (Qin ve ark., 2005)).

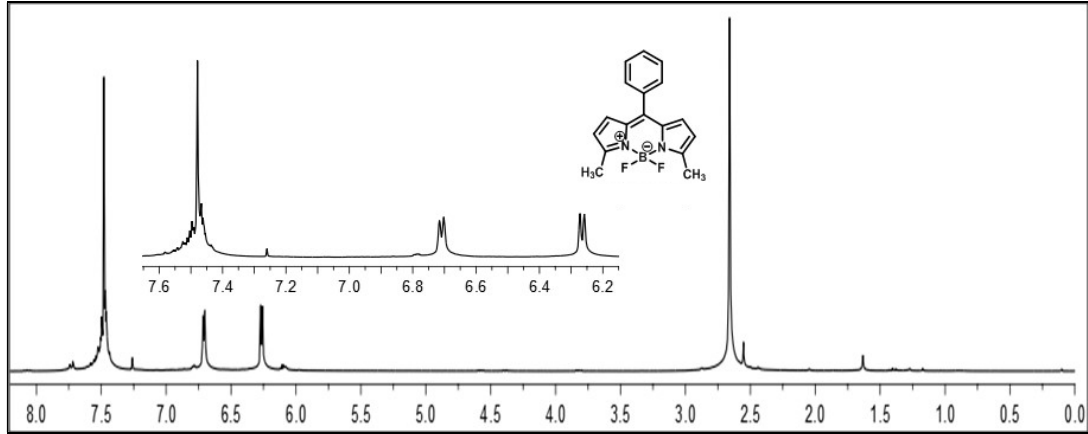
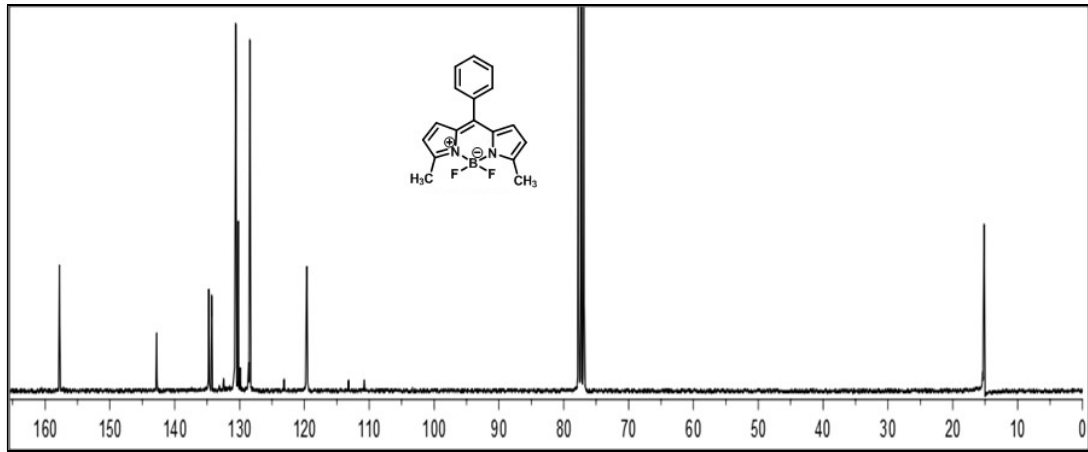
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.49-7.46 (m, 5H, Ar-H), 6.70 (d, ³J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 6.26 (d, ³J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 2.66 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 157.8, 142.8, 134.7, 134.3, 130.7, 130.6, 130.2, 128.4, 119.6, 15.2.

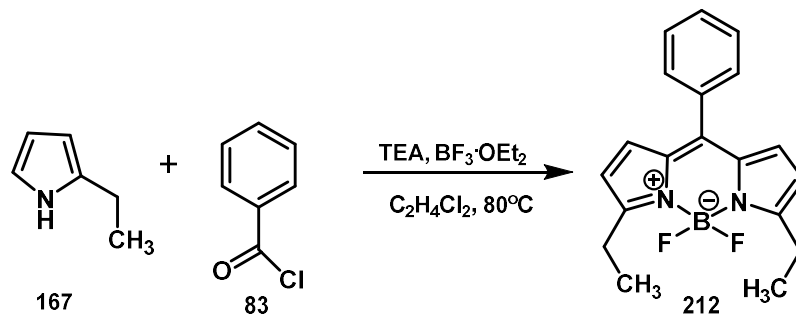
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -147.8, -147.9, -148.0, -148.2.

FT-IR (cm⁻¹): 2975, 2850, 1738, 1576, 1538, 1493, 1437, 1395, 1260, 1218, 1135, 1064, 981, 879, 781, 717.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₁₇H₁₅BF₂N₂ [M+H]⁺ : 296.1274; bulunan: 296.1246.

Şekil 4.100. Bileşik **85**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.101. Bileşik **85**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.19. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**212**)

Şekil 4.102. Bileşik **212**'nin sentezi

Bileşik **212**, 2-etilpirol (**167**) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.6 mL, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu-yeşil kristal (0.4 g, %25). Erime noktası: 155-157°C.

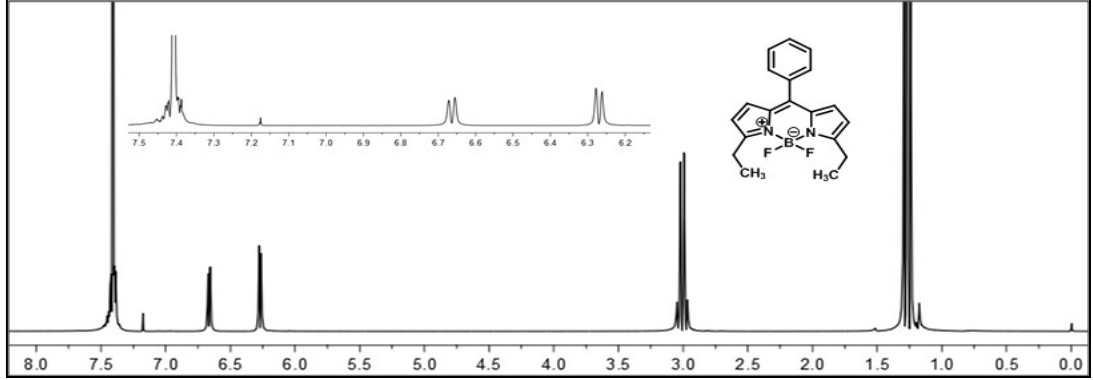
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.50-7.47 (m, 5H, Ar-H), 6.75 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 6.36 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 3.10 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.35 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 163.7, 143.1, 134.4, 130.7, 130.6, 130.2, 129.1, 128.4, 117.5, 22.3, 13.1,

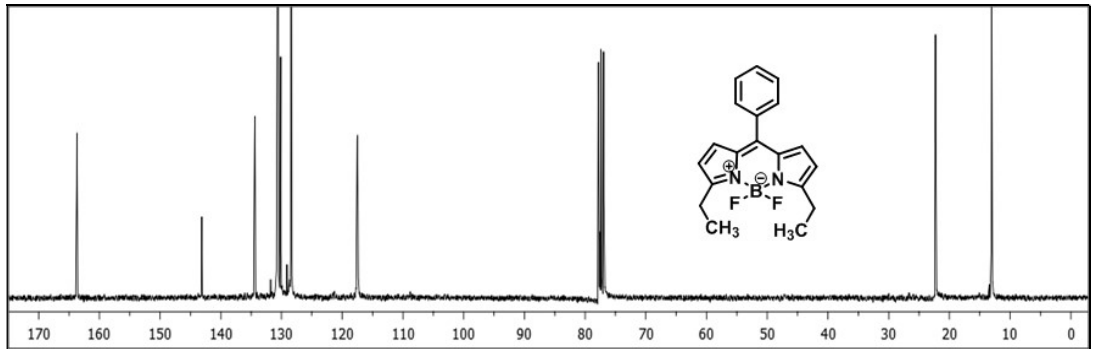
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

FT-IR (cm^{-1}): 2971, 2922, 2850, 1735, 1550, 1489, 1429, 1369, 1312, 1282, 1128, 1090, 977, 883, 788, 720, 645, 592.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 324.1814; bulunan: 324.1949.

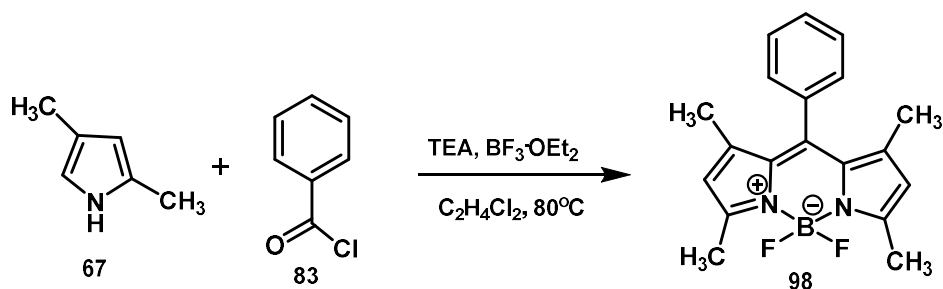


Şekil 4.103. Bileşik **212**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.104. Bileşik **212**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.20. 4,4-Diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (98)



Şekil 4.105. Bileşik 98'in sentezi

Bileşik 98, 2,4-dimetilpirol (67) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (83) (0.6 mL, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Açık yeşil kristal (0.49 g, %29). Erime noktası: 162-164°C. (Lit: 178°C (More ve ark., 2014)).

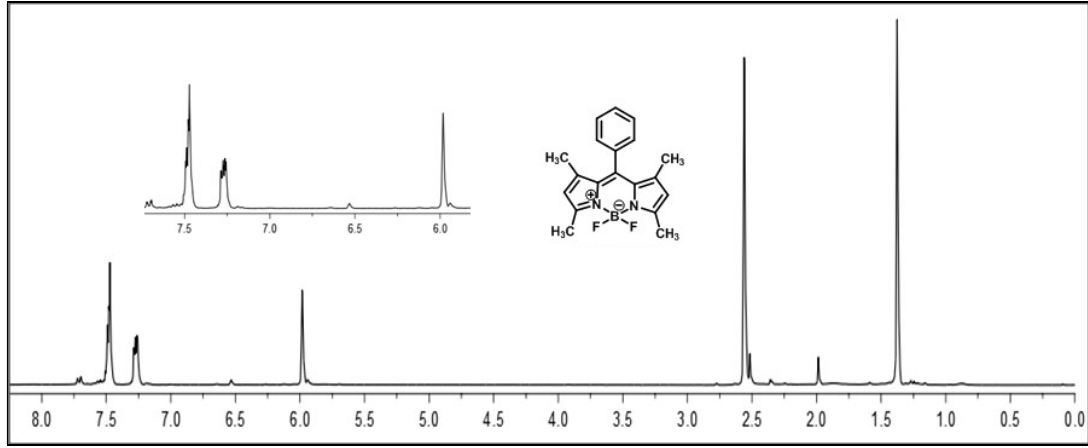
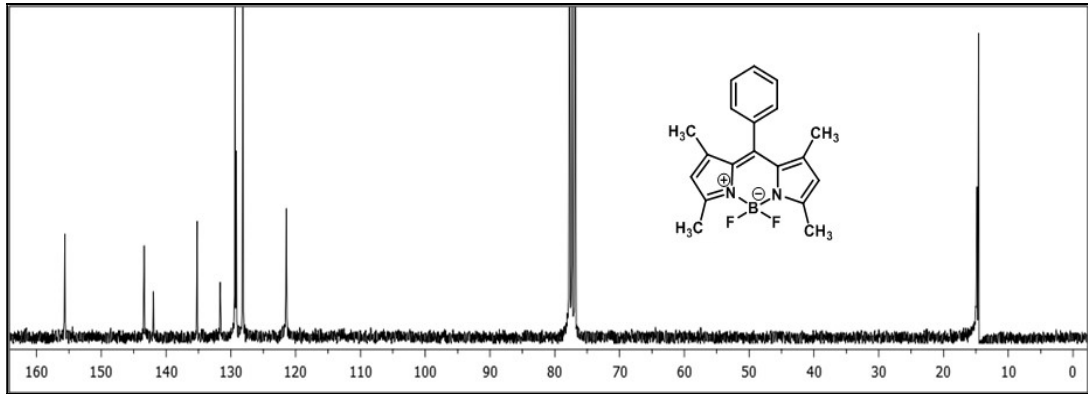
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_F 7.49-7.47 (m, 3H, Ar-H), 7.30-7.25 (m, 2H, Ar-H), 5.98 (s, 2H, Pi-H), 2.56 (s, 6H, -CH₃), 1.38 (s, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 155.6, 143.4, 142.0, 135.2, 131.6, 129.4, 129.2, 128.1, 121.4, 14.8, 14.6.

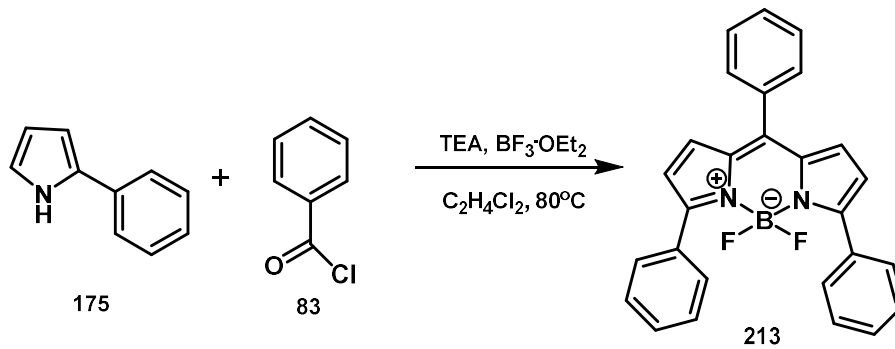
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -146.2, -146.6, -146.7, -146.9.

FT-IR (cm⁻¹): 2956, 2921, 2853, 1738, 1536, 1459, 1404, 1359, 1298, 1260, 1179, 1150, 1054, 964, 810, 797, 720, 624, 579.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₁₉H₁₉BF₂N₂ [M+H]⁺ : 324.1814; bulunan: 324.1776.

Şekil 4.106. Bileşik **98**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.107. Bileşik **98**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.21. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (213)

Şekil 4.108. Bileşik **213**'ün sentezi

Bileşik **213**, 2-fenilpirol (**175**) (0.36 g, 2.51 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Koyu mor katı (0.22 g, %30). Erime noktası: 195-197°C. (Lit: 191°C (Verbelen ve ark., 2012)).

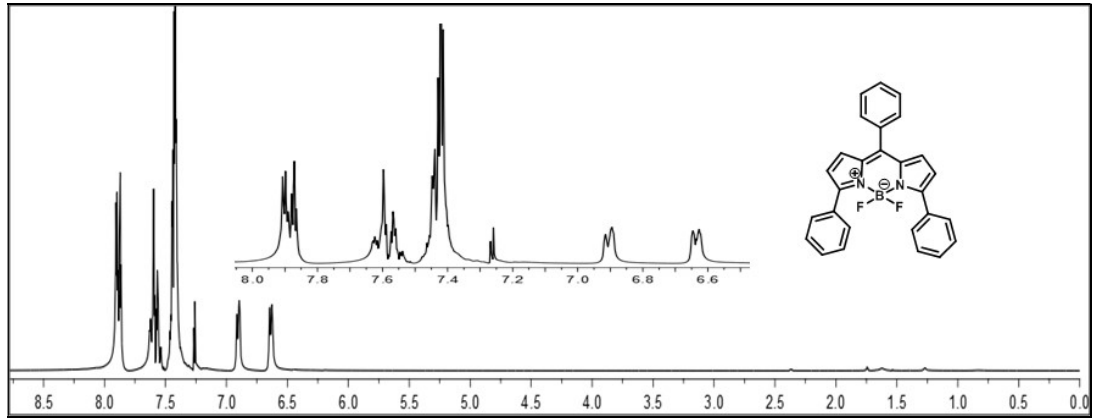
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.00-7.85 (m, 4H, Ar-H), 7.60-7.55 (m, 5H, Ar-H), 7.48-7.40 (m, 6H, Ar-H), 6.90 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H), 6.83 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 159.1, 144.4, 136.6, 134.5, 132.9, 131.1, 130.8, 130.4, 129.7, 129.5, 128.5, 128.4, 121.1.

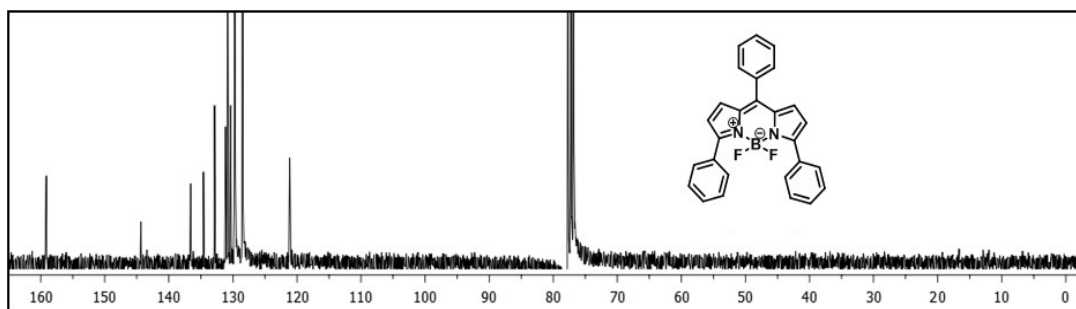
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.8, -132.9, -133.0, -133.1.

FT-IR (cm^{-1}): 3267, 3065, 2925, 2850, 1720, 1589, 1563, 1452, 1407, 1374, 1332, 1289, 1130, 1104, 1032, 937, 908, 755, 713, 677.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 420.2697; bulunan: 420.1957.

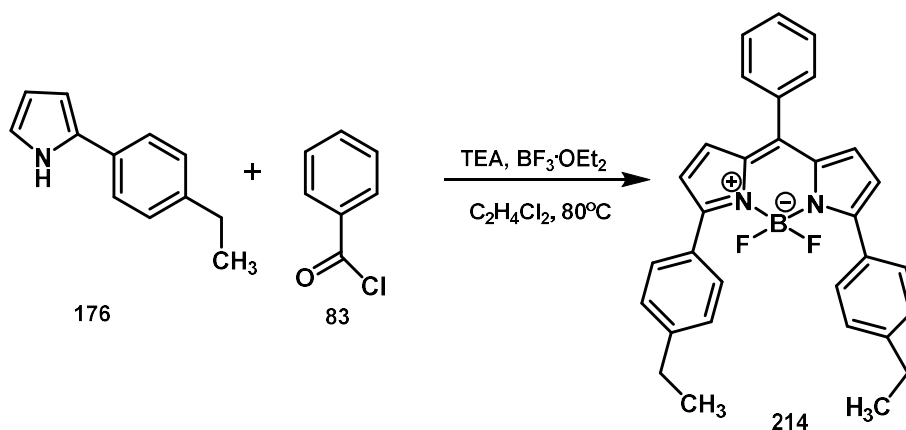


Şekil 4.109. Bileşik 213'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.110. Bileşik **213**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.22. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**214**)



Şekil 4.111. Bileşik **214**'ün sentezi

Bileşik **214**, 2-(4-etil)fenilpirol (**176**) (0.6 g, 3.5 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir,

Koyu pembe katı madde (0.22 g, %16). Erime noktası: 180-182°C.

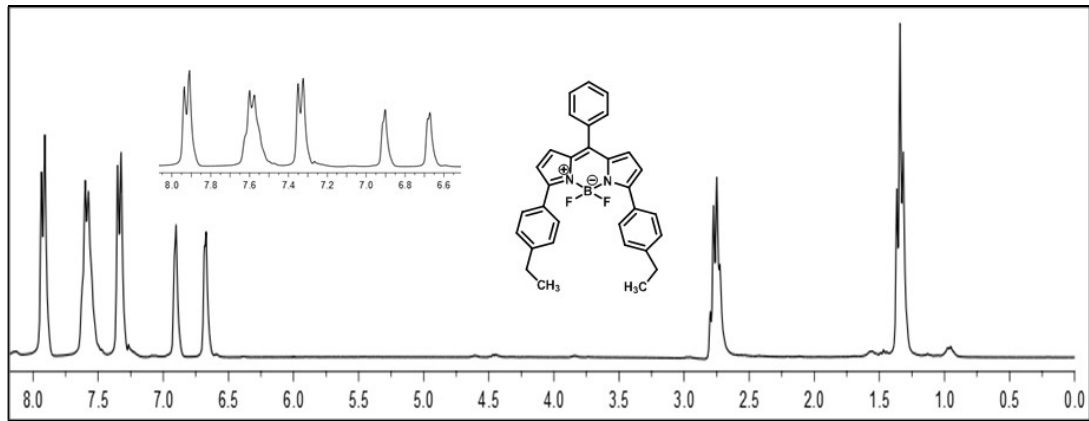
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.92-7.88 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.65-7.55 (m, 5H, Ar-H), 7.38-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-Et), 6.90 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 2H, Pi-H), 6.68 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 2H, Pi-H), 2.75 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.34 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 159.2, 146.1, 143.6, 136.6, 134.8, 131.0, 130.9, 130.4, 129.8 (2C), 128.6, 128.2, 121.1, 29.1, 15.5.

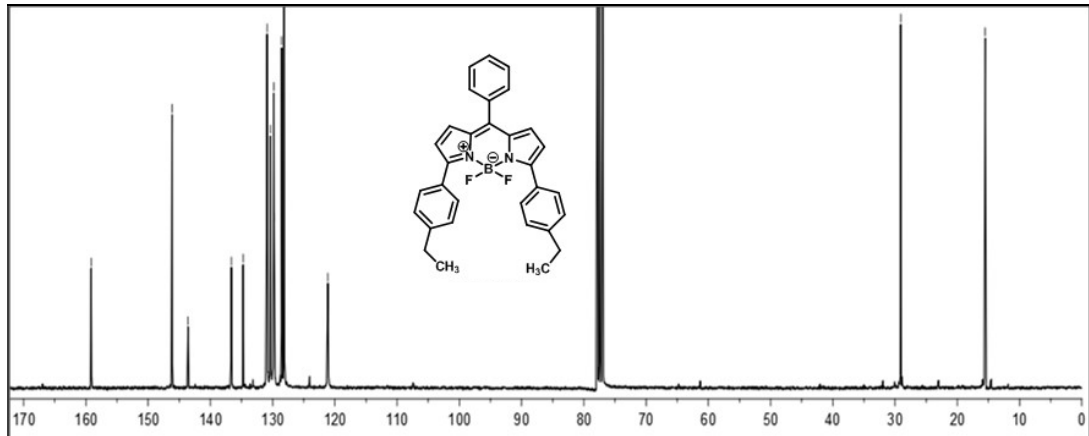
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.9, -133.1, -133.2, -133.3.

FT-IR (cm^{-1}): 2964, 2928, 2873, 1736, 1609, 1547, 1462, 1433, 1263, 1215, 1140, 1055, 973, 837, 794, 771, 749, 716.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 476.3776; bulunan: 476.2642.

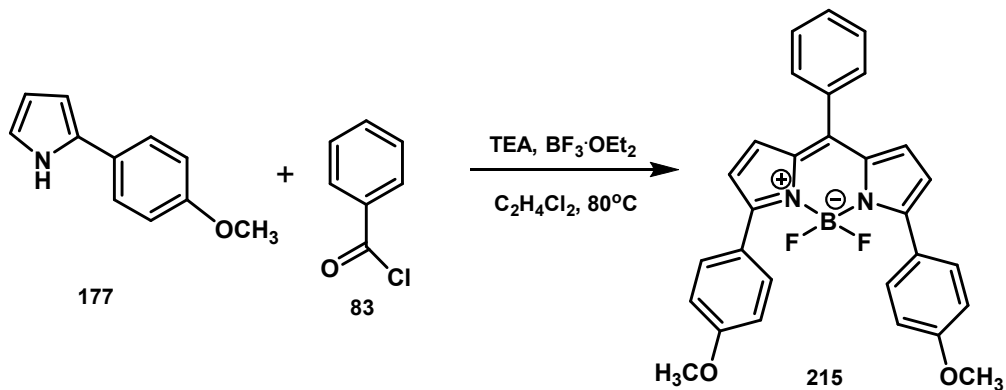


Şekil 4.112. Bileşik **214**'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.113. Bileşik **214**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.23. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
(215)



Şekil 4.114. Bileşik 215'in sentezi

Bileşik 215, 2-(4-metoksi)fenilpirol (**177**) (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir,

Koyu pembe katı (0.22 g, %16). Erime noktası: 240-242°C.

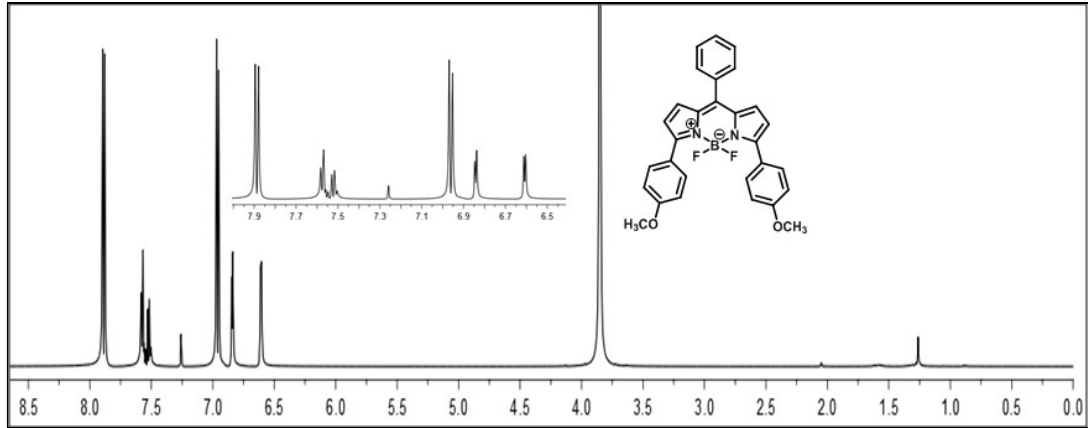
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.92-7.86 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 7.56-7.51 (m, 5H, Ar-H), 6.99-6.93 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 6.84 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 6.61 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 3.85 (s, 6H, -OCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 160.7, 158.3, 142.4, 136.3, 134.6, 131.1, 130.6, 130.4, 129.9, 128.2, 125.2, 120.4, 113.8, 55.3.

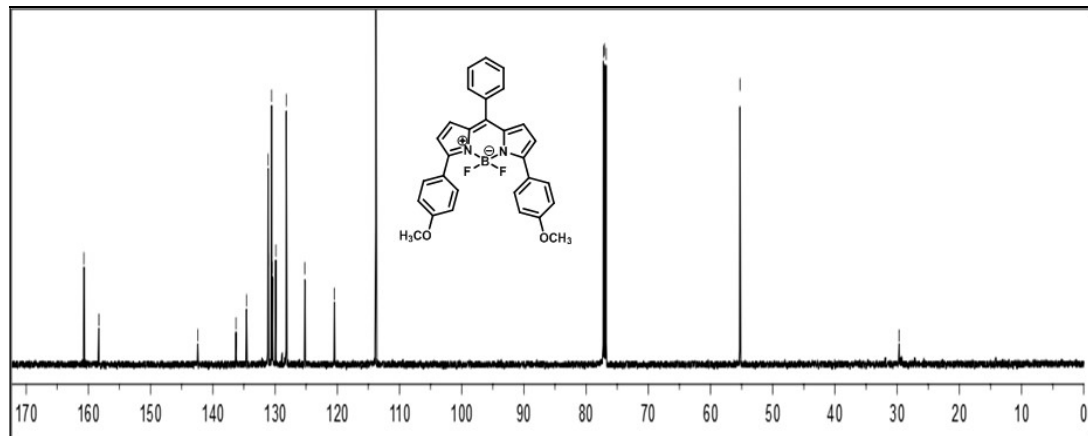
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.2, -133.4, -133.5, -133.6.

FT-IR (cm⁻¹): 3000, 2961, 2925, 2837, 1736, 1605, 1573, 1544, 1459, 1426, 1254, 1211, 1182, 1130, 1055, 1029, 986, 833, 791, 752, 719, 615, 550, 524.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{29}H_{23}BF_2N_2O_2$ $[M+H]^+$: 480.3223; bulunan: 480.2198.

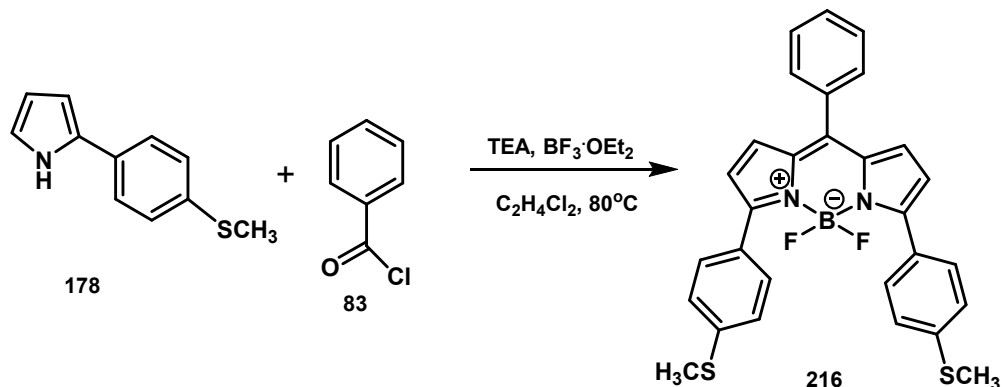


Şekil 4.115. Bileşik 215'in 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.116. Bileşik 215'in ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.3.24. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
(216)



Şekil 4.117. Bileşik 216'nın sentezi

Bileşik 216, 2-(4-metiltiyofenil)pirol (**178**) (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.25 mL, 2.15 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Mavi-mor katı madde (0.36 g, %32). Erime noktası: 192-194°C.

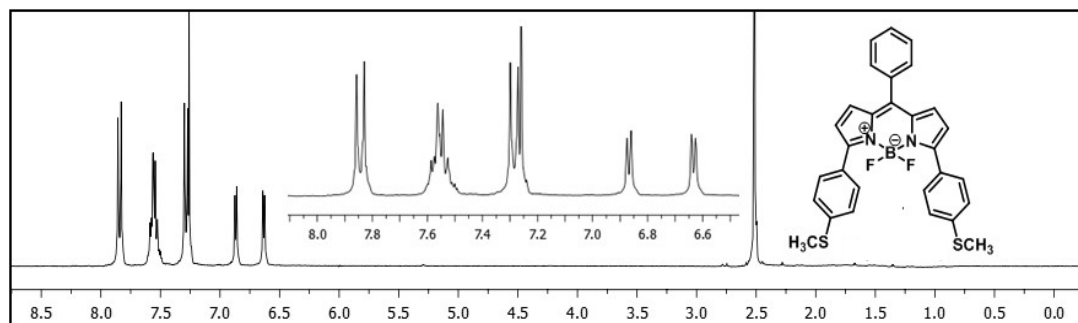
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.85-7.81 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.55-7.50 (m, 5H, Ar-H), 7.30-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 6.87 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 2.52 (s, 6H, -SCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 158.3, 141.3, 136.8, 134.6, 130.9, 130.8, 130.3, 130.1, 130.0, 129.2, 128.5, 125.8, 120.9, 15.4.

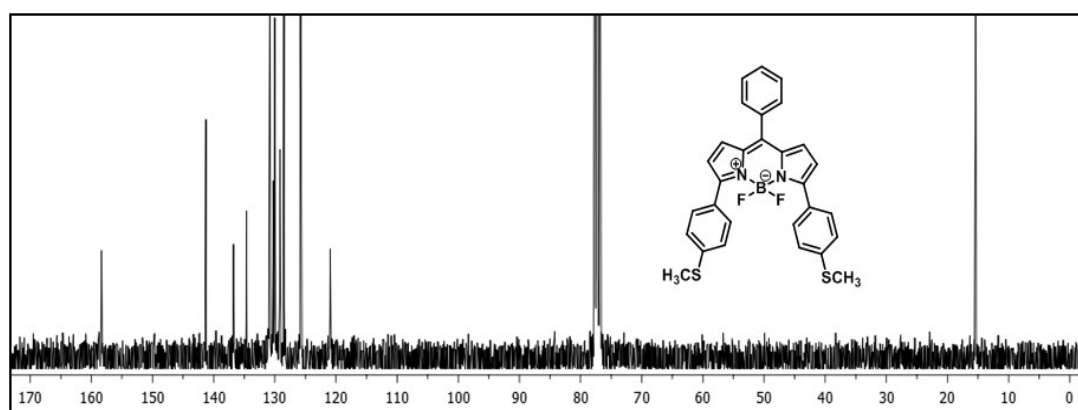
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -132.8, -132.9, -133.0, -133.1.

FT-IR (cm⁻¹): 3124, 2922, 1742, 1576, 1537, 1456, 1423, 1390, 1267, 1215, 1143, 1048, 824, 798, 752, 717, 716, 693, 670, 622, 596, 517.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{29}H_{23}BF_2N_2S_2$ $[M+H]^+$: 512.4530; bulunan: 512.1804.

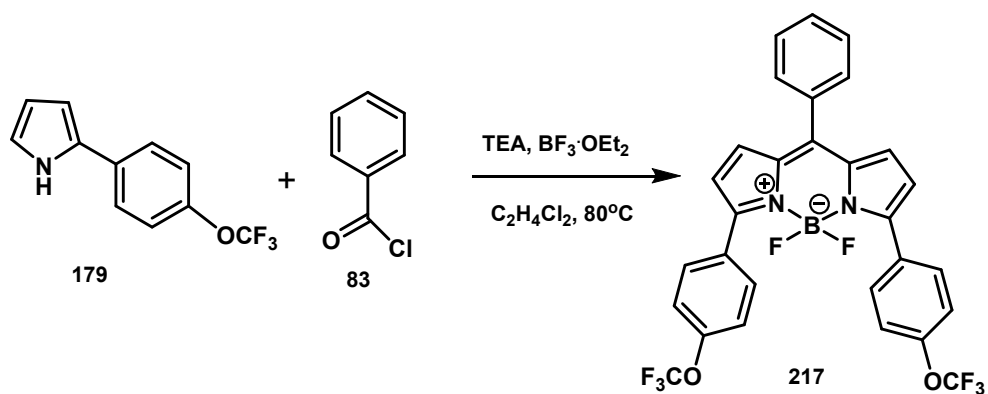


Şekil 4.118. Bileşik **216**'nın 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.119. Bileşik **216**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.3.25. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (217)



Şekil 4.120. Bileşik **217**'nin sentezi

Bileşik **217**, 2-(4-triflormetoksi)fenilpirol (**179**) (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) ve benzoil klorür (**83**) (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Mor-beyaz kristal (0.16 g, %15). Erime noktası: 202-205°C.

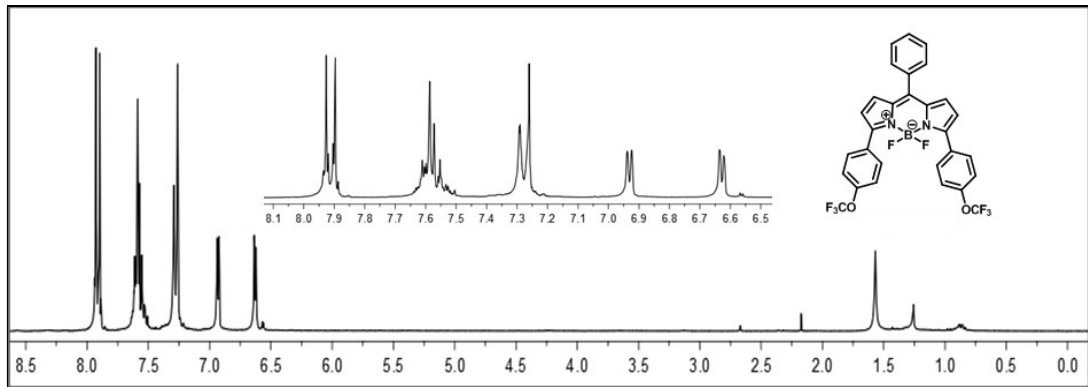
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.94-7.90 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.57 (m, 5H, Ar-H), 7.30-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 6.89 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 157.6, 150.3, 145.1, 136.8, 134.3, 131.6, 131.3, 131.2, 130.8, 130.7, 128.6, 121.2, 120.6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$), 120.6.

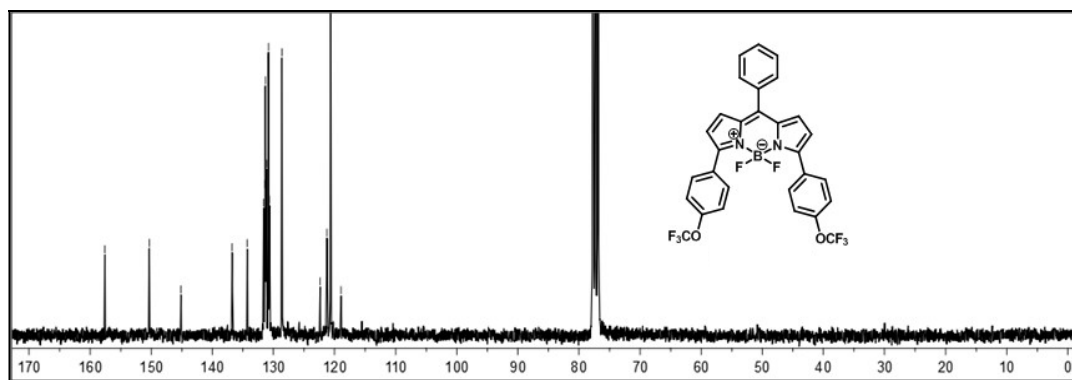
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -58.0, -132.7, -132.8, -132.9, -133.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2925, 2853, 1579, 1547, 1469, 1432, 1257, 1201, 1055, 970, 853, 794, 716, 654, 527.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{BF}_8\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 588.2648; bulunan: 588.1228.

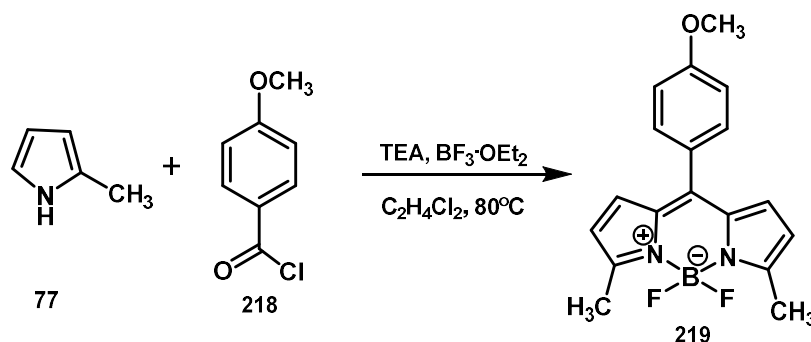


Şekil 4.121. Bileşik **217**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.122. Bileşik **217**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.26. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (219)



Şekil 4.123. Bileşik **219**'un sentezi

Bileşik **219**, 2-metilpirol (**77**) (1.2 g, 14.8 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoil klorür (**218**) (1.26 g, 7.38 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Kırmızı kristal (0.5 g, %21). Erime noktası: 188-190°C (Lit: 191°C (Qin ve ark., 2005)).

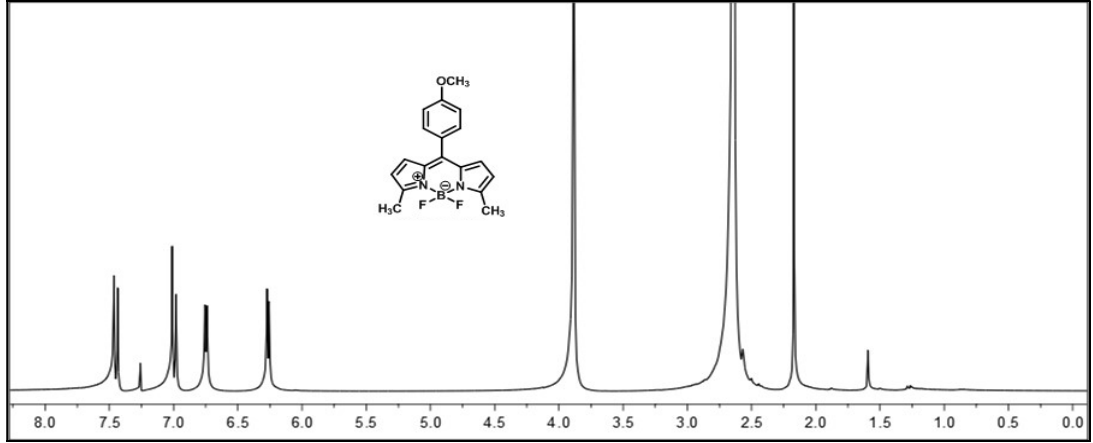
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.49-7.45 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.02-6.99 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 6.76 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 6.28 (d, $^3J = 4.1$ Hz, 2H, Pi-H), 3.89 (s, 3H, -OCH₃), 2.64 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 157.2, 134.7, 132.4, 131.2, 130.5, 126.8, 119.4, 113.9, 113.8, 55.7, 15.1.

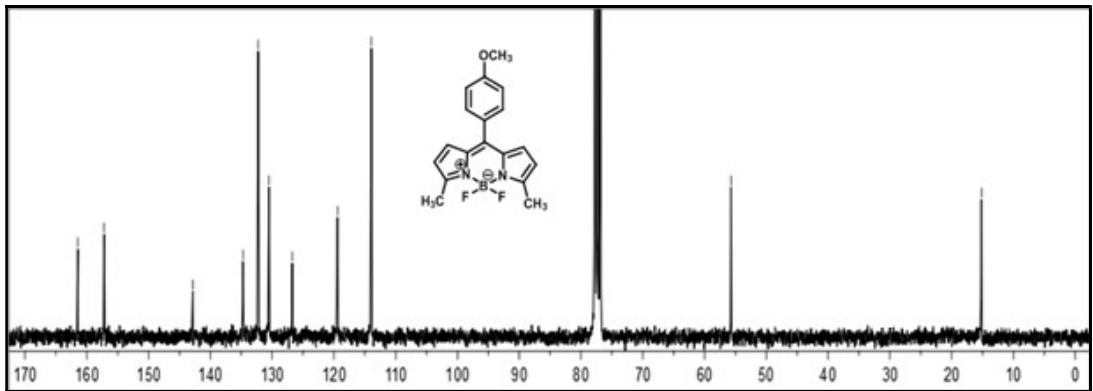
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -147.8, -147.9, -148.0, -148.1.

FT-IR (cm^{-1}): 3111, 3019, 2971, 2922, 2850, 1739, 1599, 1573, 1547, 1491, 1446, 1374, 1250, 1218, 1136, 1074, 1026, 960, 882, 840, 784, 762, 739, 713, 589, 527.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 326.1537; bulunan: 326.1284.

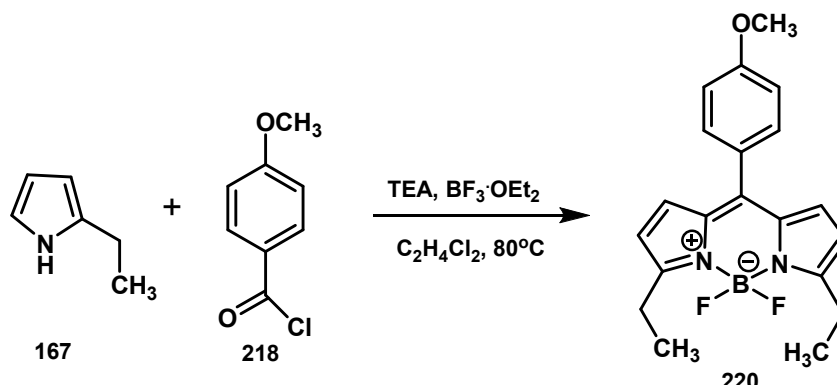


Şekil 4.124. Bileşik 219'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.125. Bileşik 219'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.27. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (220)



Şema 4.126. Bileşik 220'nin sentezi

Bileşik 220, 2-etilpirol (**167**) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoil klorür (**218**) (0.88 g, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Sarı-turuncu kristal (0.46 g, %25). Erime noktası: 136-138°C.

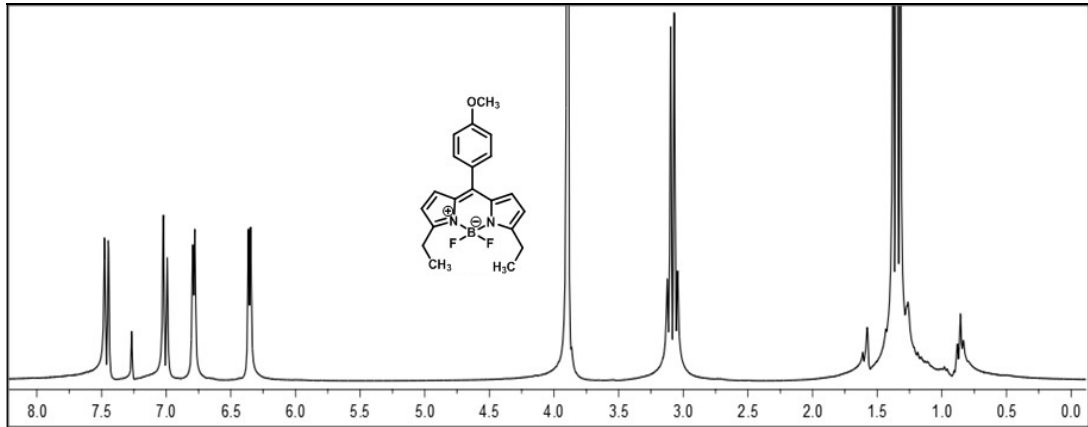
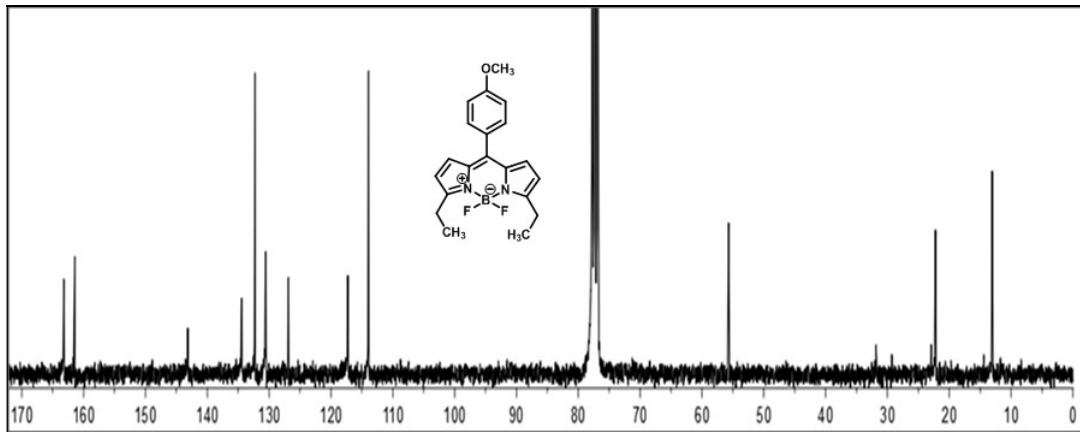
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.49-7.46 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.01-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.78 (d, ³J = 3.9 Hz, 2H, Pi-H), 6.36 (d, ³J = 3.9 Hz, 2H, Pi-H), 3.90 (s, 3H, -OCH₃), 3.08 (q, ³J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-), 1.35 (t, ³J = 7.5 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 163.2, 161.4, 143.2, 134.4, 132.3, 130.6, 126.9, 117.3, 113.9, 55.7, 22.2, 13.1.

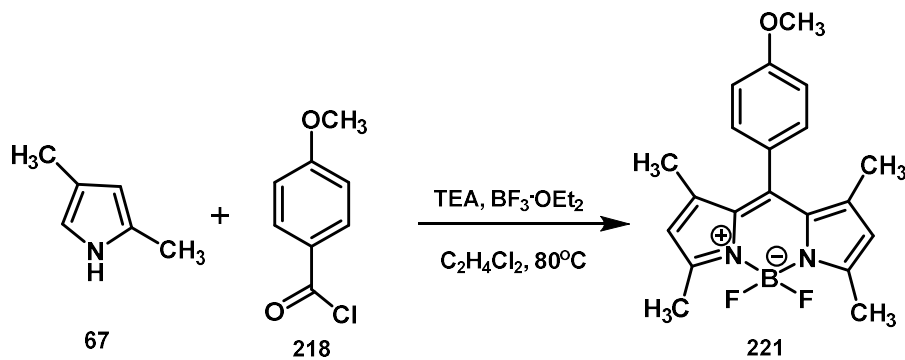
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -145.5, -145.6, -145.8, -145.9.

FT-IR (cm⁻¹): 2970, 2938, 2876, 1605, 1573, 1550, 1508, 1488, 1433, 1319, 1280, 1250, 1215, 1175, 1127, 1087, 1022, 999, 980, 882, 833, 758, 736, 706, 644, 589.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₀H₂₁BF₂N₂O [M+H]⁺ : 354.2077; bulunan: 354.2031.

Şekil 4.127. Bileşik 220'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.128. Bileşik 220'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.28. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (221)



Şekil 4.129. Bileşik 221'in sentezi

Bileşik **221**, 2,4-dimetilpirol (**67**) (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoil klorür (**218**) (0.88 g, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu-kırmızı kristal (0.55 g, %30). Erime noktası: 180-182°C.

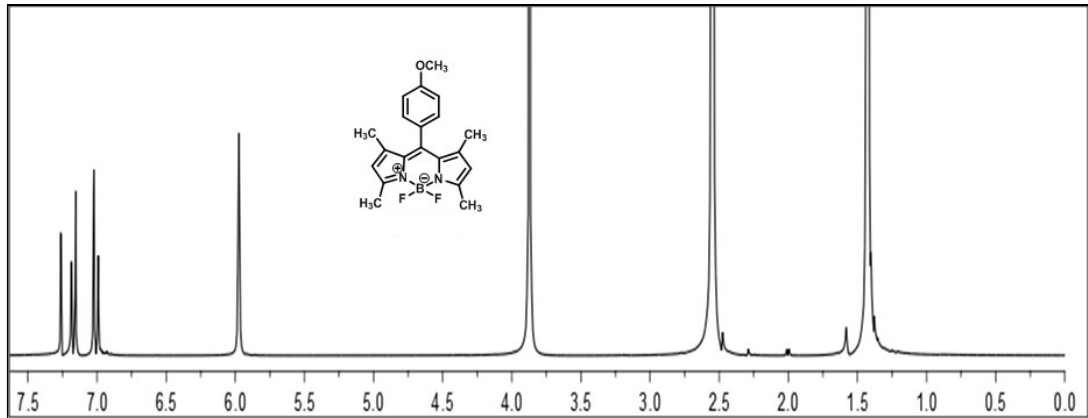
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.19-7.16 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.01-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 5.97 (s, 2H, Pi-H), 3.87 (s, 3H, -OCH₃), 2.55 (s, 6H, -CH₃), 1.43 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 160.3, 155.4, 143.4, 142.0, 132.0, 129.4, 127.2, 121.3, 114.7, 55.6, 14.8 (2C).

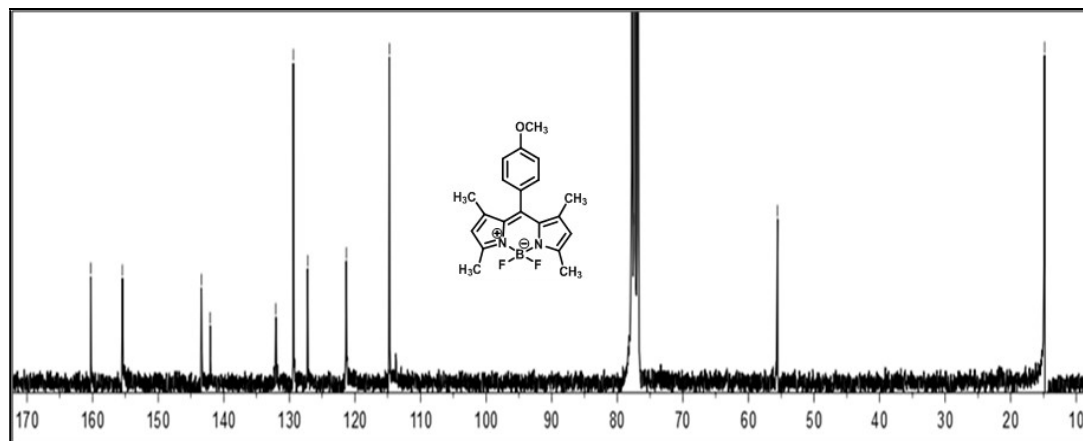
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.5, -146.7, -146.8, -146.9.

FT-IR (cm^{-1}): 3039, 2962, 2917, 2847, 1722, 1607, 1539, 1507, 1462, 1440, 1404, 1366, 1285, 1247, 1179, 1154, 1073, 1022, 970, 829, 803, 762, 704, 579, 511. (Zhu ve ark., 2012).

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 354.2077; bulunan: 354.1727.

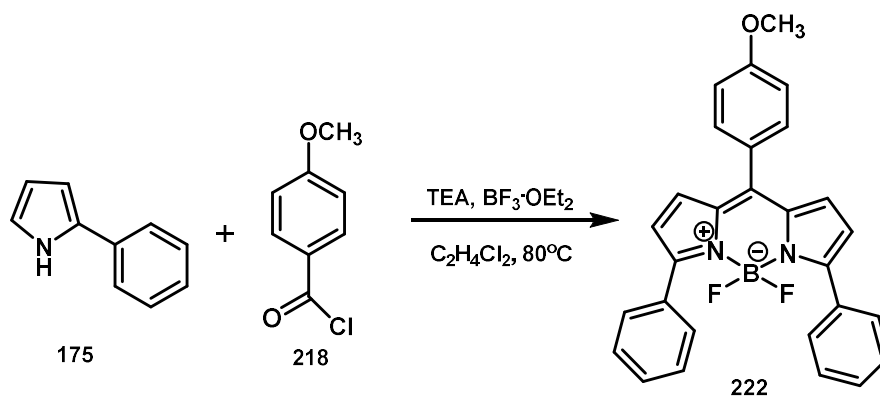


Şekil 4.130. Bileşik **221**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.131. Bileşik 221'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.29. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (222)



Şekil 4.132. Bileşik 222'nin sentezi

Bileşik 222, 2-fenilpirol (175) (0.7 g, 4.88 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoyl klorür (218) (0.5 g, 2.95 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Turuncu-kırmızı kristal (0.35 g, %27). Erime noktası: 210-212°C.

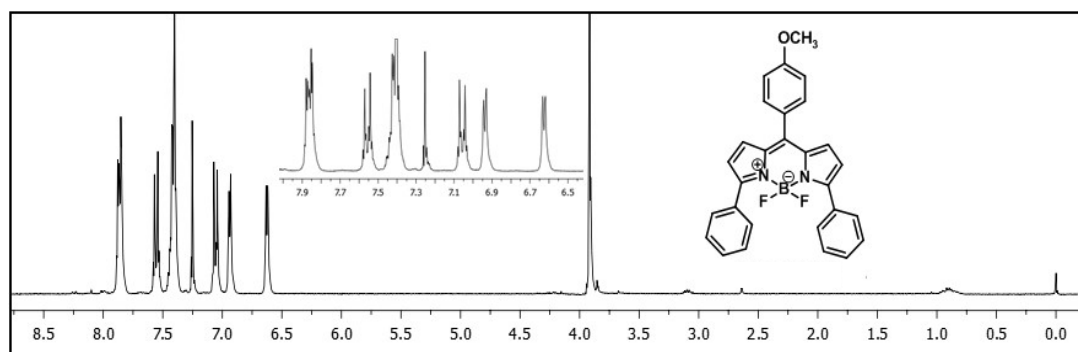
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.86-7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.57-7.51 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.45-7.40 (m, 6H, Ar-H), 7.09-7.02 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.94 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.63 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 161.7, 158.6, 144.5, 136.6, 133.0, 132.6, 131.0, 129.7, 129.6, 128.4, 127.0, 121.0, 114.1, 55.8.

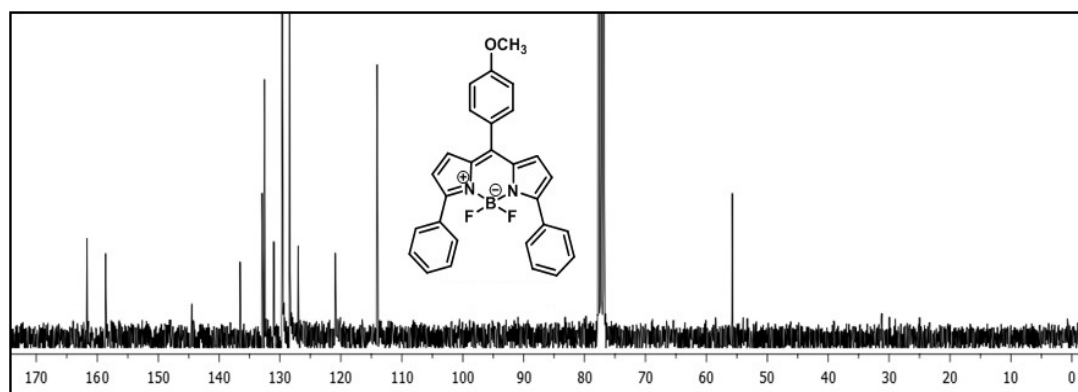
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

FT-IR (cm^{-1}): 3059, 3016, 2928, 2837, 1716, 1602, 1576, 1547, 1508, 1452, 1394, 1355, 1273, 1254, 1214, 1179, 1133, 1055, 1029, 967, 879, 837, 797, 762, 736.
(Lakshmi ve Ravikanth, 2013).

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 450.2960; bulunan: 450.1997.

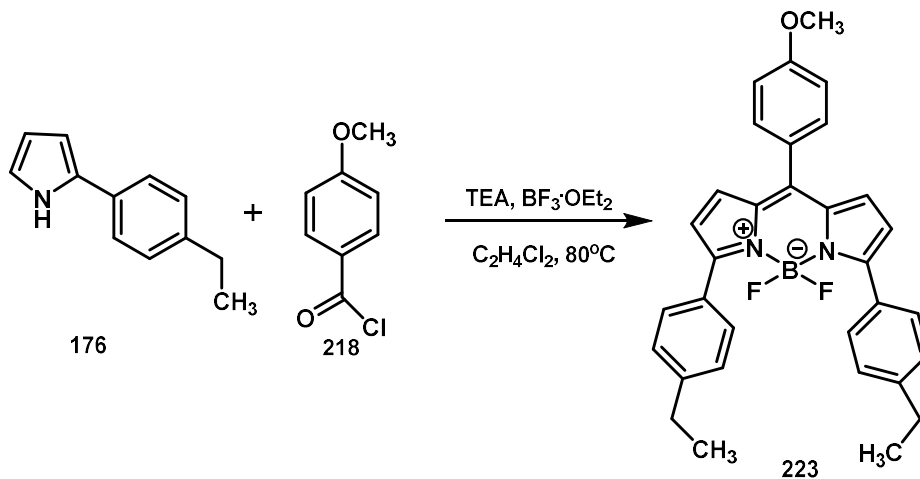


Şekil 4.133. Bileşik 222'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.134. Bileşik 222'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.30. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (223)



Şekil 4.135. Bileşik 223'ün sentezi

Bileşik **223**, 2-(4-etil)fenilpirol (**176**) (0.6 g, 3.5 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoyl klorür (**218**) (0.3 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Parlak yeşil katı madde (0.27 g, %30). Erime noktası: 188-190°C.

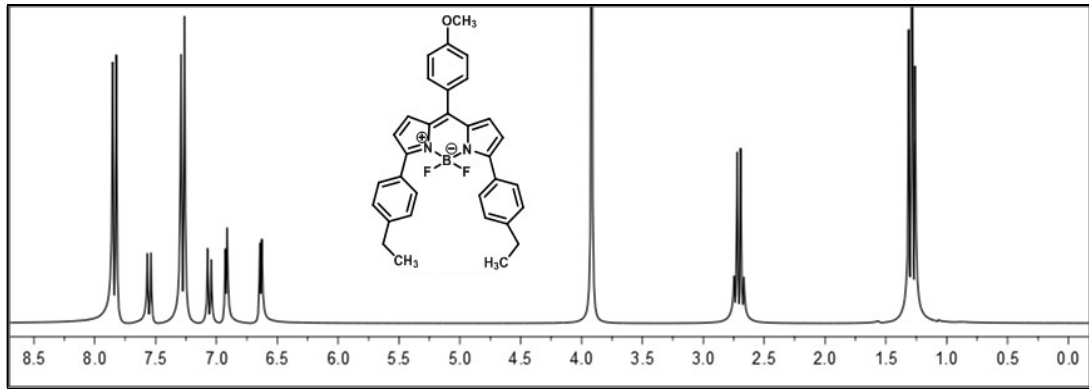
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.83-7.79 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.54-7.50 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.27-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.05-7.01 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.91 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH₃), 2.70 (q, ³J = 7.6 Hz, 4H, -CH₂-), 1.27 (t, ³J = 7.6 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 161.6, 158.7, 145.9, 143.7, 136.5, 132.5, 130.8, 130.4, 129.7, 128.0, 127.2, 120.8, 114.0, 55.7, 29.0, 15.4.

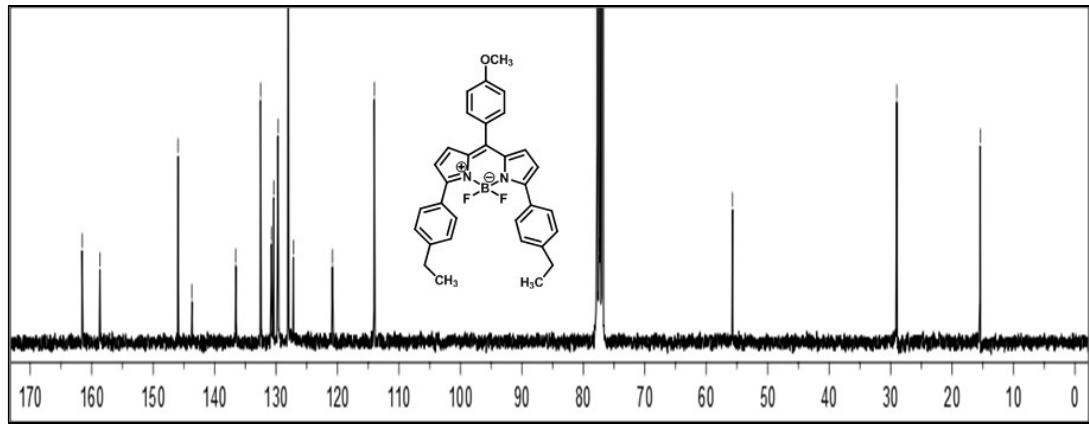
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -132.9, -133.0, -133.1, -133.3.

FT-IR (cm^{-1}): 3140, 3107, 2967, 2928, 2843, 1602, 1573, 1534, 1504, 1466, 1433, 1390, 1345, 1302, 1273, 1250, 1221, 1175, 1143, 1058, 1019, 980, 837, 801, 742, 710, 690, 635, 540.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 506.4039; bulunan: 506.2573.

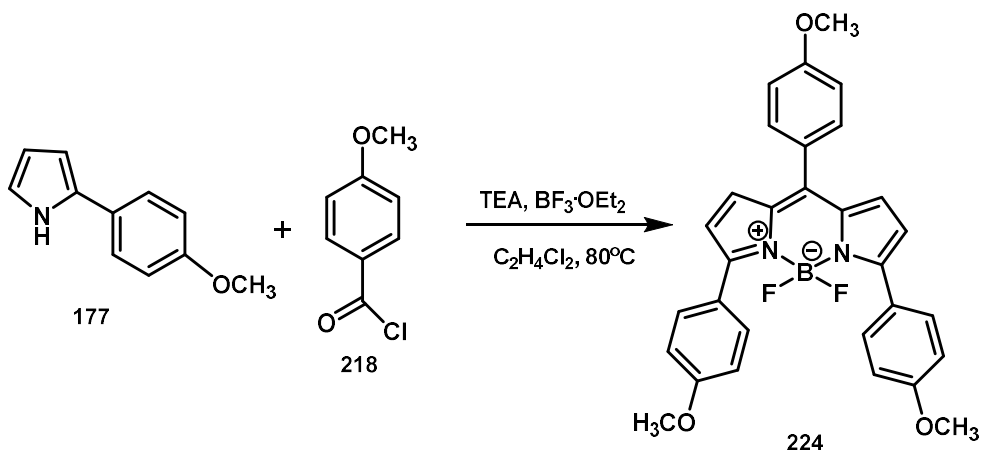


Şekil 4.136. Bileşik 223'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.137. Bileşik 223'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.31. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (224)



Şekil 4.138. Bileşik 224'ün sentezi

Bileşik 224, 2-(4-metoksi)fenilpirol (**177**) (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoil klorür (**218**) (0.3 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.5 g, %29). Erime noktası: 196-198°C.

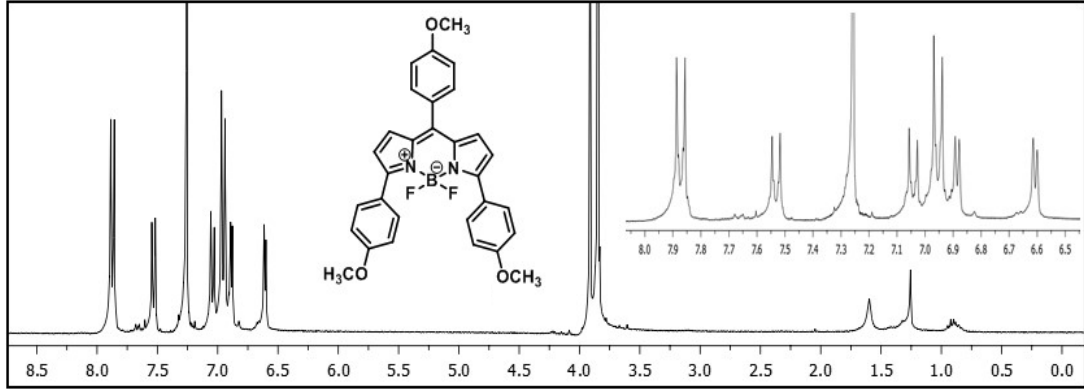
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.91-7.85 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 7.54-7.50 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.06-7.03 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.98-6.94 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 6.88 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.60 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH₃), 3.85 (s, 6H, -OCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 161.5, 160.8, 158.1, 142.8, 136.5, 132.5, 131.4, 131.3, 130.6, 127.2, 125.5, 120.5, 114.0, 56.7, 55.5.

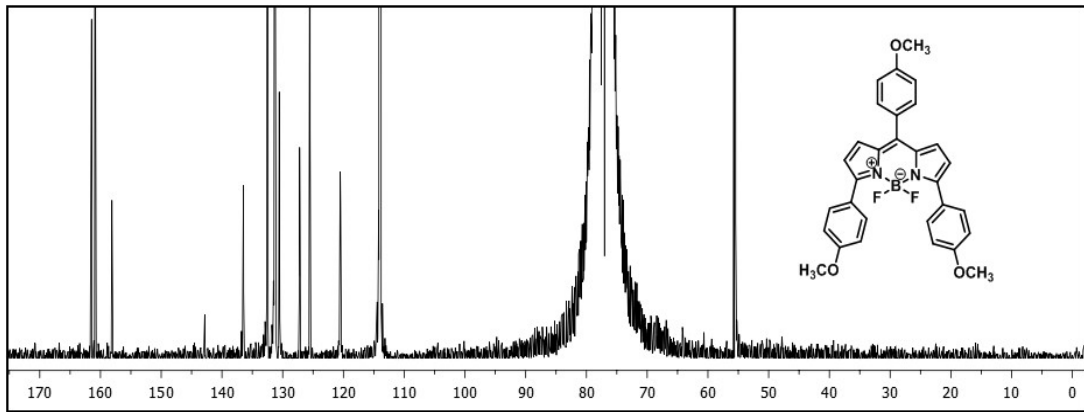
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.1, -133.3, -133.4, -133.5.

FT-IR (cm⁻¹): 3023, 2980, 2935, 2840, 1599, 1573, 1540, 1508, 1462, 1430, 1394, 1289, 1247, 1214, 1182, 1136, 1052, 1019, 967, 882, 837, 791, 628, 540.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{30}H_{25}BF_2N_2O_3$ $[M+H]^+$: 510.3486; bulunan: 510.2389.

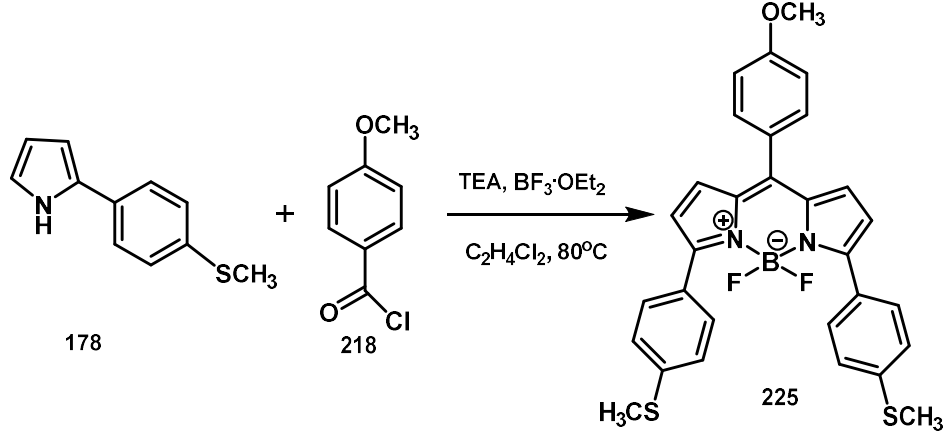


Şekil 4.139. Bileşik 224'ün 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.140. Bileşik 224'ün ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.3.32. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (225)



Şekil 4.141. Bileşik 225'in sentezi

Bileşik 225, 2-(4-metiltiyo)fenilpirol (**178**) (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoil klorür (**218**) (0.38 g, 2.21 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı (0.24 g, %20). Erime noktası: 219-221°C.

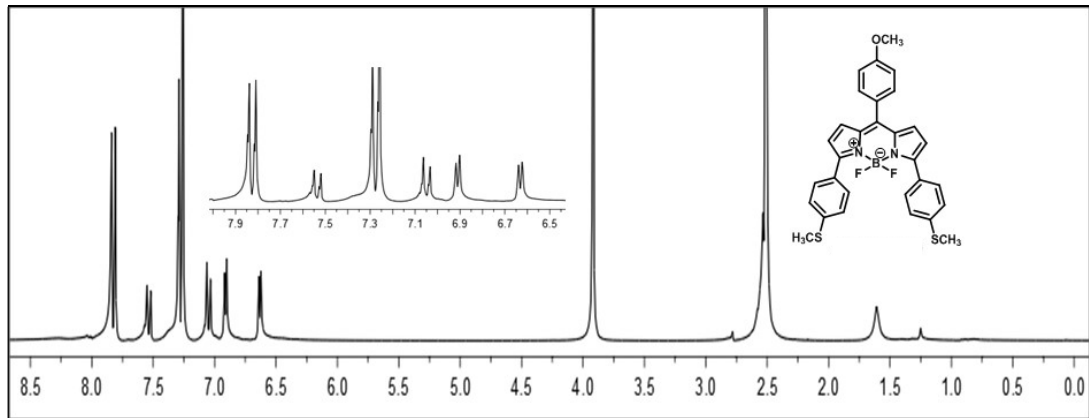
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.88-7.80 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.54-7.51 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.31-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.09-7.02 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.90 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, Pi-H), 6.63 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH₃), 2.50 (s, 6H, -SCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 161.6, 157.8, 143.5, 141.1, 136.7, 132.6, 130.9, 129.9, 129.2, 127.0, 125.7, 120.7, 114.1, 55.8, 15.4.

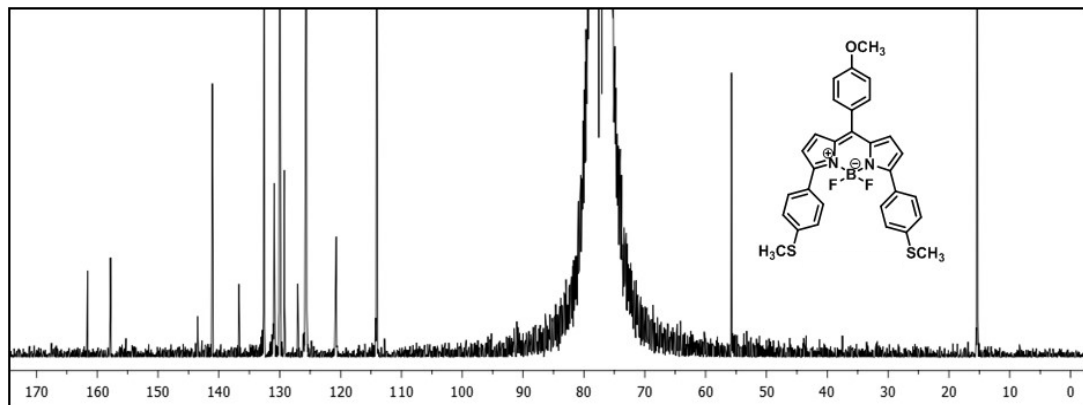
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

FT-IR (cm^{-1}): 3117, 2964, 2922, 2840, 1746, 1592, 1570, 1531, 1508, 1459, 1420, 1302, 1273, 1247, 1179, 1140, 1052, 1019, 960, 938, 882, 827, 791, 739, 706, 634, 638, 524.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_2\text{OS}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 542.4794; bulunan: 542.2595.

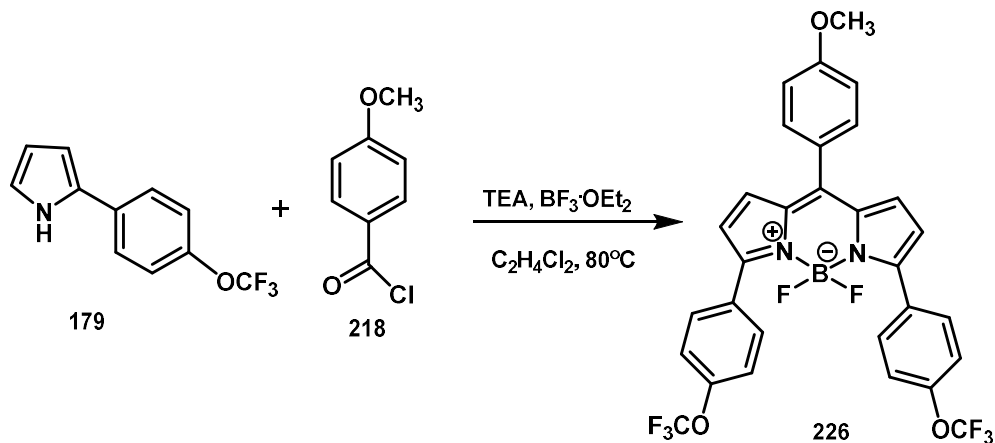


Şekil 4.142. Bileşik 225'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.143. Bileşik 225'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.3.33. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (226)



Şekil 4.144. Bileşik 226'nın sentezi

Bileşik 226, 2-(4-triflormetoksi)fenilpirol (**179**) (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) ve 4-metoksibenzoil klorür (**218**) (0.3 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) kullanılarak, GM4'e göre sentezlenmiştir.

Mor-beyaz kristal (0.22 g, %20). Erime noktası: 196-198°C.

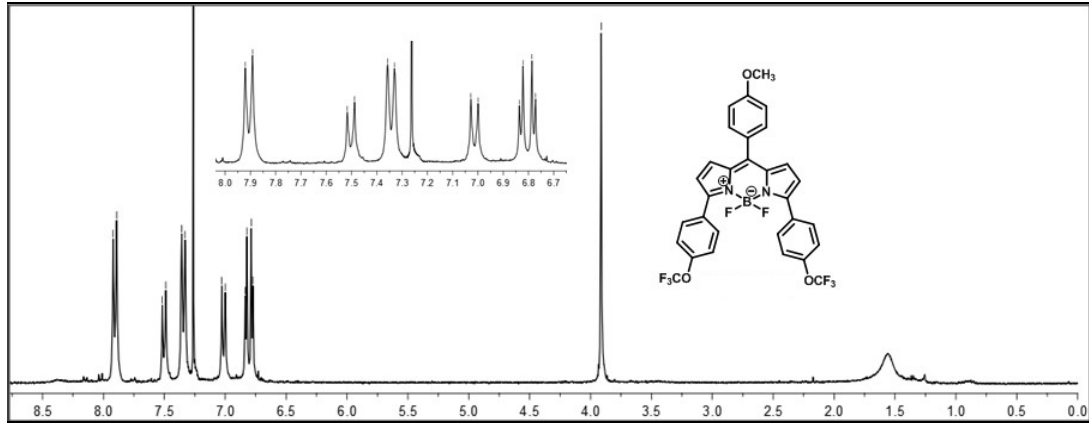
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.95-7.87 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.54-7.48 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.38-7.33 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.05-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.84 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.78 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 161.9, 157.1, 150.2, 136.7, 132.7, 132.6, 131.5, 126.7, 126.2, 122.4, 121.0 (q, ¹J_{CF} = 254.5), 120.6, 118.9, 114.2, 55.8.

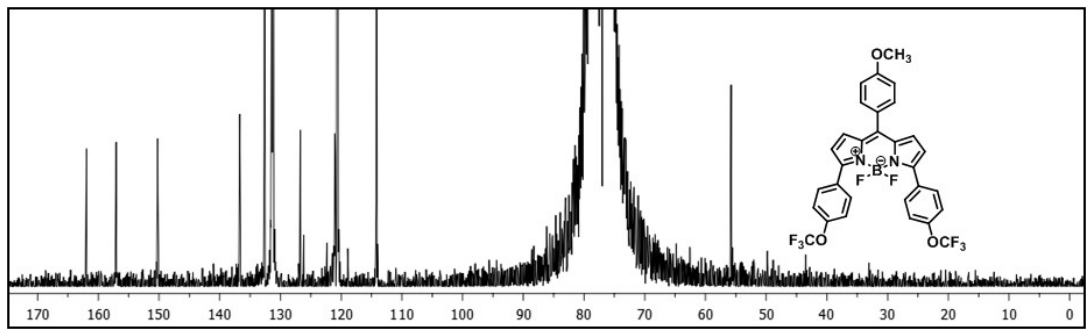
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -58.0, -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

FT-IR (cm⁻¹): 3124, 3013, 2847, 1602, 1570, 1540, 1465, 1436, 1208, 1143, 1058, 973, 859, 794, 735, 706, 625, 530.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{30}H_{19}BF_8N_2O_3$ $[M+H]^+$: 618.2911; bulunan: 618.1744.



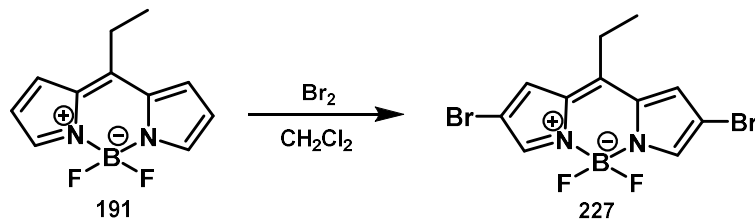
Şekil 4.145. Bileşik 226'nın 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.146. Bileşik 226'nın ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.4. BODIPY'lerin C2 ve C6 Pozisyonlarından Brominasyonu

4.4.1. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (227)



Şekil 4.147. Bileşik 227'nin sentezi

Bileşik **227**, 4,4-diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**191**) (0.15 g, 0.68 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.27 g, 1.7 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.08 g, %32). Erime noktası: 165-167°C.

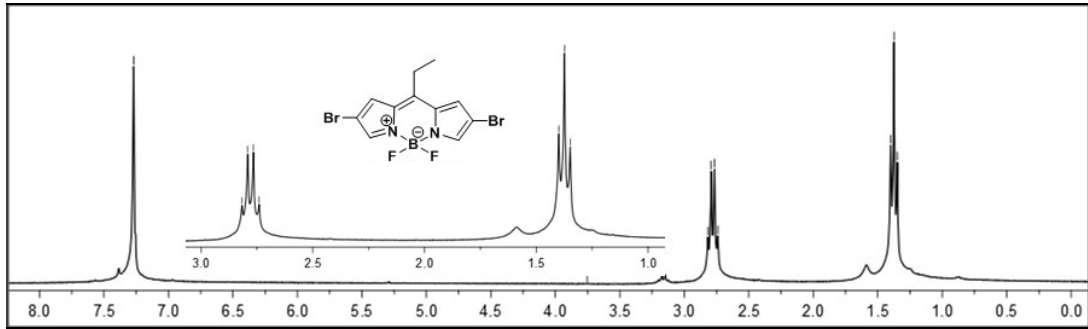
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.30-7.25 (m, 4H, Pi-H), 2.77 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.37 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 147.9, 134.8, 134.4, 128.3, 111.7, 24.0, 18.3.

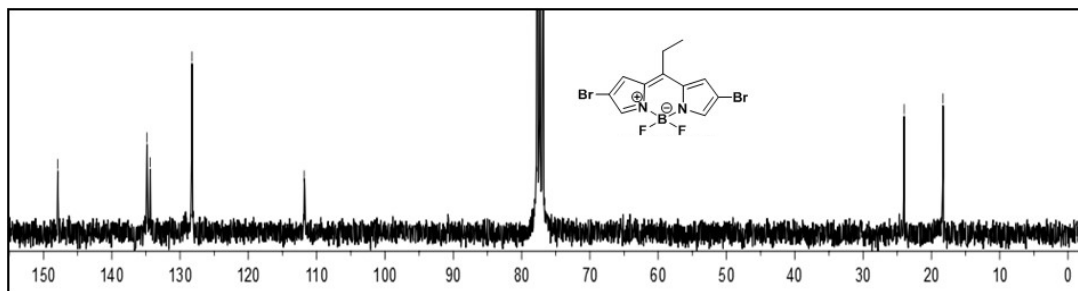
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -149.3, -149.4, -149.5, -149.6.

FT-IR (cm^{-1}): 3117, 2993, 2944, 1648, 1566, 1534, 1452, 1410, 1355, 1312, 1270, 1228, 1195, 1153, 1107, 1081, 983, 967, 925, 827, 804, 742, 700, 644, 589, 514.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 377.8204; bulunan: 377.6142.

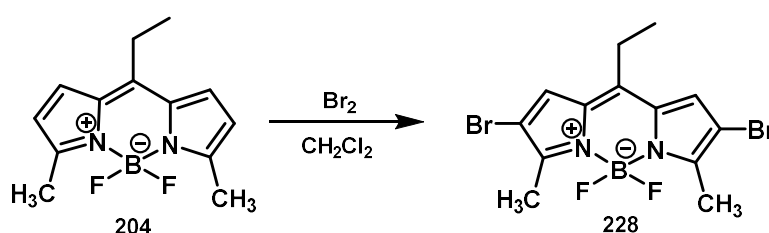


Şekil 4.148. Bileşik **227**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.149. Bileşik 227'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.2. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (228)



Şekil 4.150. Bileşik 228'in sentezi

Bileşik 228, 4,4-diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**204**) (0.12 g, 0.5 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.2 g, 1.25 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.17 g, %87). Erime noktası: 203-205°C.

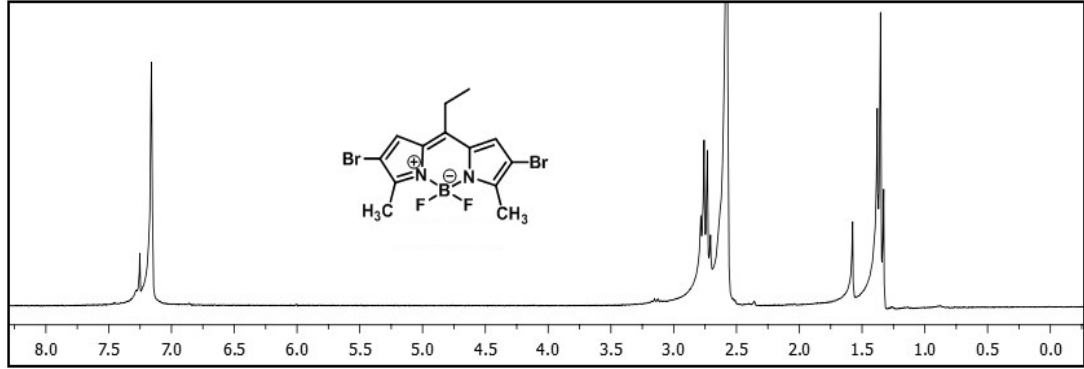
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.16 (s, 2H, Pi-H), 2.75 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, - CH_2 -), 2.58 (s, 6H, - CH_3), 1.35 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 3H, - CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 155.2, 147.0, 133.1, 127.1, 108.6, 24.0, 18.3, 13.6.

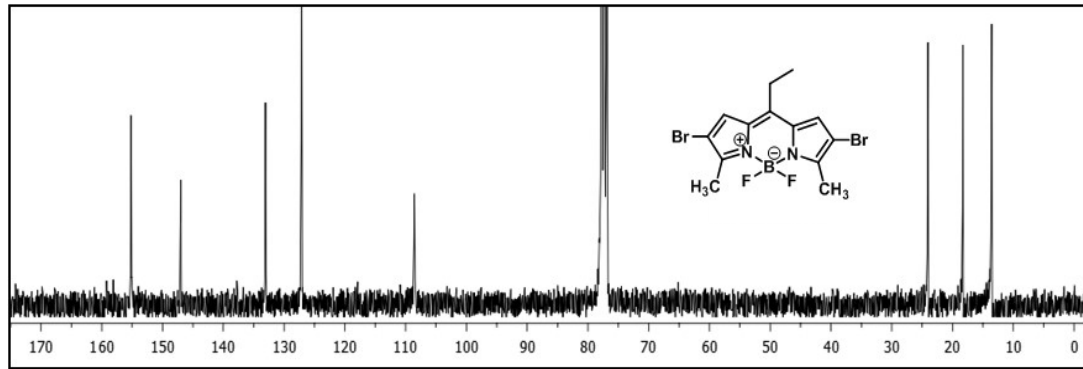
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -148.8, -148.9, -149.0, -149.1.

FT-IR (cm^{-1}): 3127, 2970, 2931, 2879, 1768, 1573, 1446, 1371, 1342, 1276, 1234, 1205, 1130, 1078, 998, 967, 915, 850, 817, 726, 670, 625, 602.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{13}H_{13}BBr_2F_2N_2$ $[M+H]^+$: 405.8744; bulunan: 405.9975.

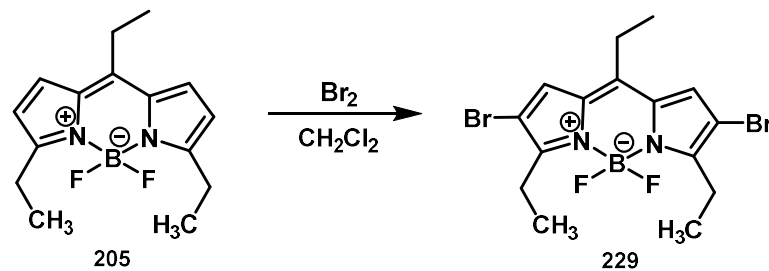


Şekil 4.151. Bileşik 228'in 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.152. Bileşik 228'in ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.4.3. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (229)



Şekil 4.153. Bileşik 229'un sentezi

Bileşik 229, 4,4-diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (205) (0.1 g, 0.36 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.14 g, 0.9 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil-kırmızı toz katı madde (0.12 g, %77). Erime noktası: 173-175°C.

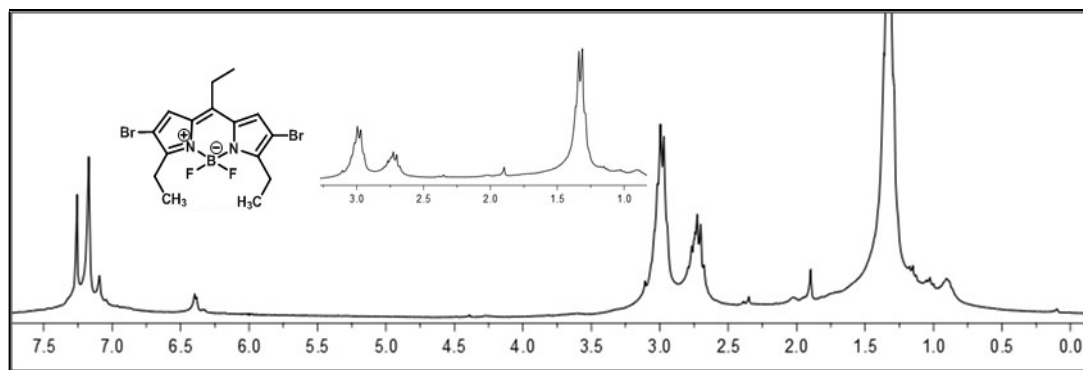
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.30 (s, 2H, Pi-H), 3.04 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, - CH_2 -), 2.82 (q, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, - CH_2 -), 1.35 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, - CH_3), 1.30 (t, $^3J = 8.9$ Hz, 6H, - CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 160.1, 147.2, 132.8, 127.6, 107.6, 24.1, 21.5, 18.3, 13.3.

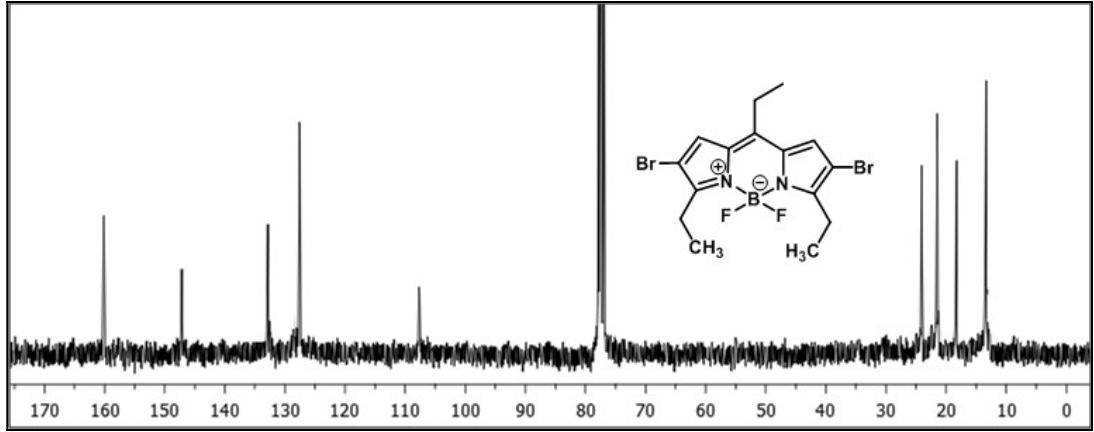
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -142.6, -142.7, -142.8, -142.9.

FT-IR (cm^{-1}): 2980, 2935, 2873, 1729, 1553, 1527, 1433, 1410, 1354, 1309, 1286, 1221, 1205, 1133, 1091, 1048, 1029, 980, 928, 810, 752, 716, 650, 638, 534, 507.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 433.9283; bulunan: 434,0272.

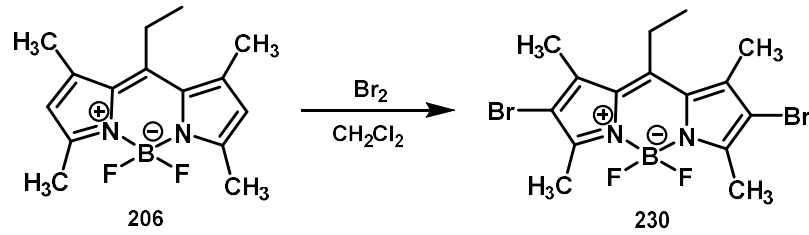


Şekil 4.154. Bileşik 229'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.155. Bileşik 229'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.4. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (230)



Şekil 4.156. Bileşik 230'un sentezi

Bileşik 230, 4,4-diflor-8-etil-1,3,5,7-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (206) (0.2 g, 0.72 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.29 g, 1.81 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil-siyah toz katı madde (0.16 g, %51). Erime noktası: 227-229°C.

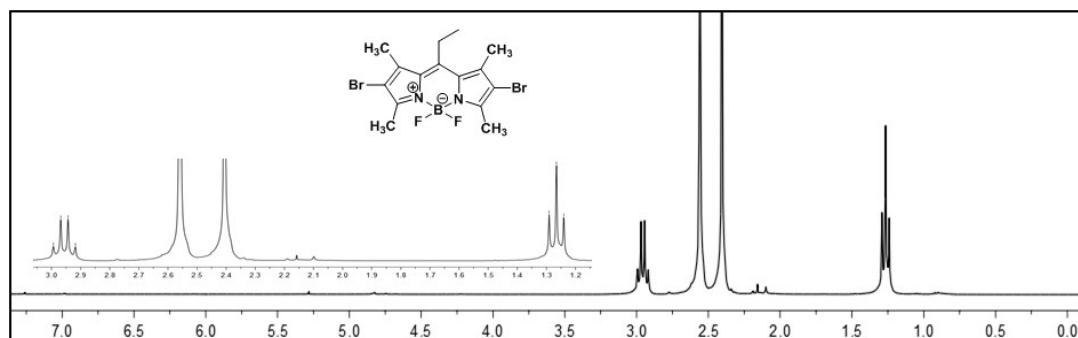
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 2.98 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.56 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 2.40 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.26 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 152.5, 148.7, 138.0, 130.4, 112.2, 22.0, 15.6, 15.4, 13.9.

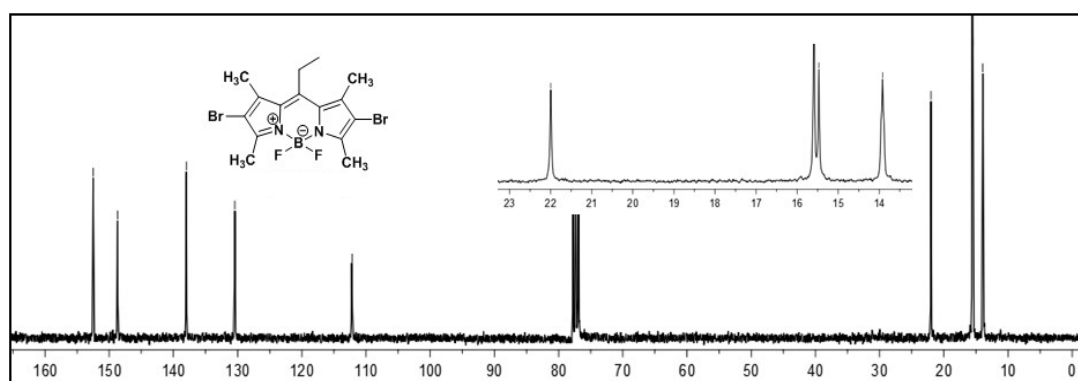
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.5, -146.6, -146.7, -146.8.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2938, 2882, 1768, 1537, 1465, 1384, 1348, 1309, 1237, 1185, 1097, 1058, 993, 771, 713, 589, 530.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 433.9283; bulunan: 434.0248.

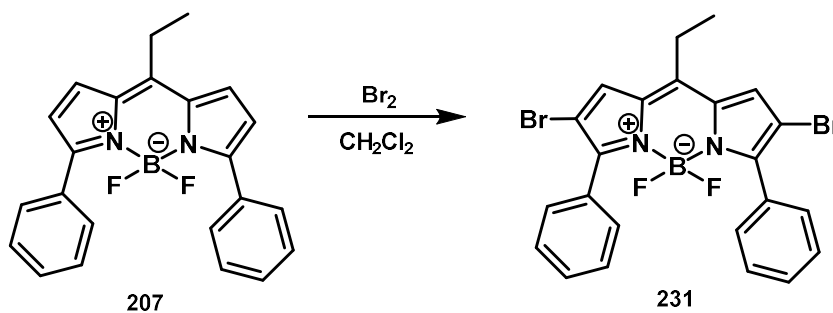


Şekil 4.157. Bileşik 230'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.158. Bileşik 230'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.5. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (231)



Şekil 4.159. Bileşik 231'in sentezi

Bileşik **231**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**207**) (0.18 g, 0.48 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.19 g, 1.2 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Siyah-yeşil parlak toz katı madde (0.19 g, %91). Erime noktası: 205-206°C.

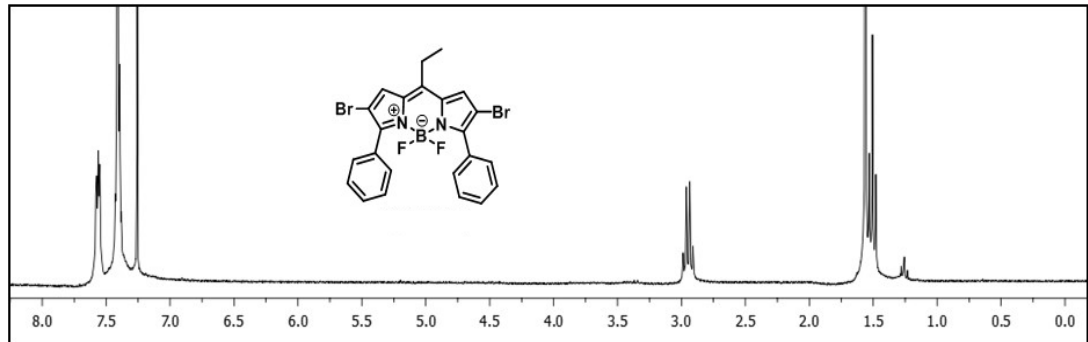
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.57-7.40 (m, 10H, Ar-H), 7.26 (s, 2H, Pi-H), 2.95 (q, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.51 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 156.0, 149.2, 134.1, 130.4, 130.2, 129.9, 128.4, 128.0, 109.3, 24.6, 18.5.

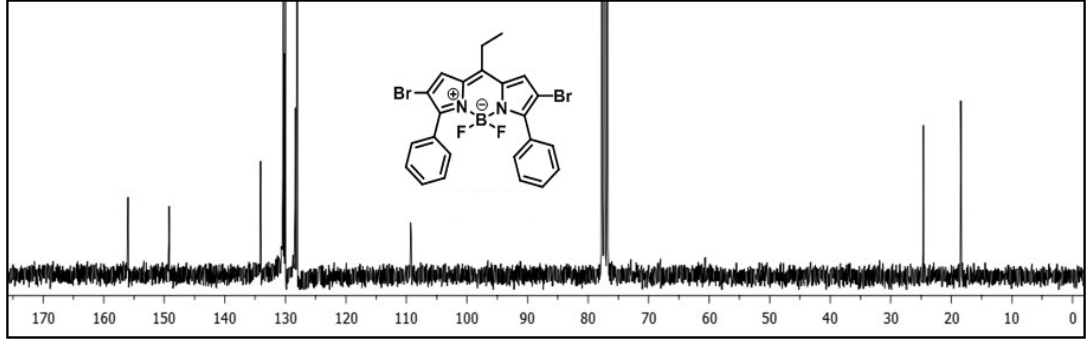
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -134.5, -134.6, -134.7, -134.8.

FT-IR (cm^{-1}): 3117, 2968, 2938, 2879, 1768, 1605, 1563, 1442, 1413, 1338, 1269, 1214, 1143, 1065, 1029, 980, 915, 830, 765, 693, 573.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 530.0166; bulunan: 530.0338.

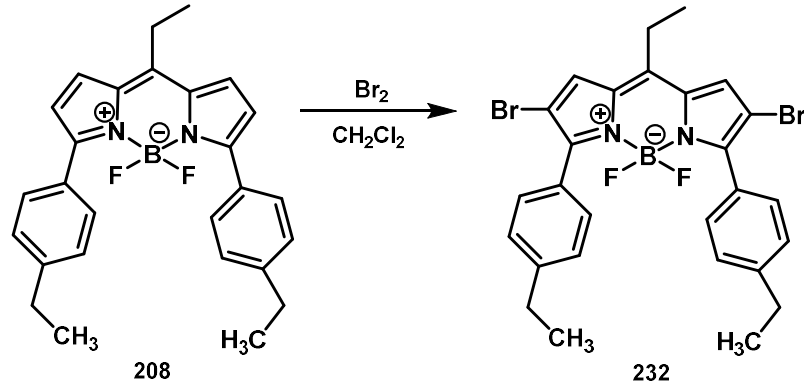


Şekil 4.160. Bileşik **231**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.161. Bileşik 231'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.6. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (232)



Şekil 4.162. Bileşik 232'nin sentezi

Bileşik **232**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**208**) (0.14 g, 0.33 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.13 g, 0.82 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Mavi-mor toz katı madde (0.11 g, %58). Erime noktası: 195-197°C.

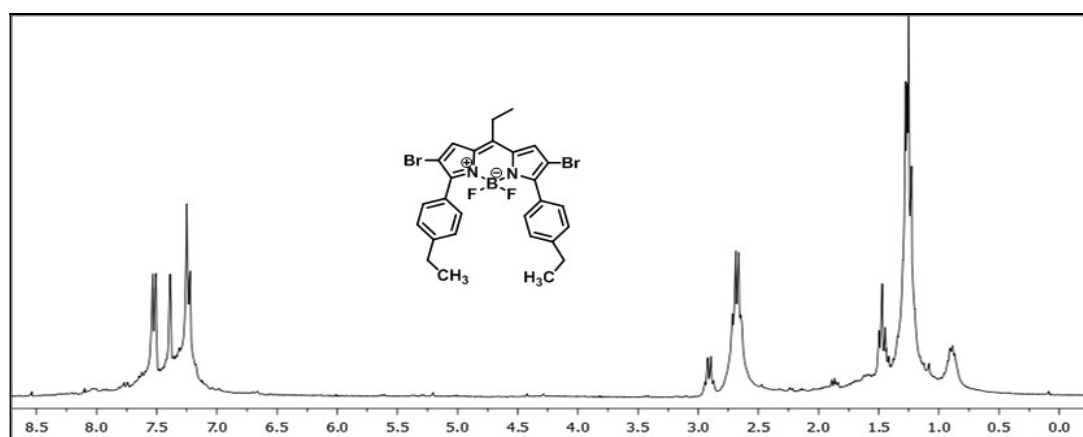
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.52-7.49 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.39 (s, 2H, Pi-H), 7.26-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 2.90 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.68 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.47 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.25 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 156.0, 148.5, 146.1, 134.1, 130.4, 128.6, 128.4, 127.6, 109.3, 28.9, 24.6, 18.5, 15.1.

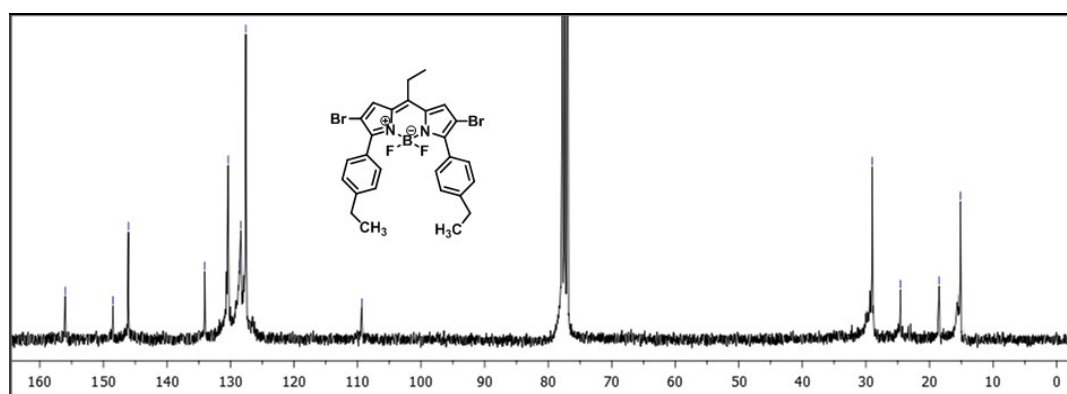
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -134.3, -134.4, -134.5, -134.6.

FT-IR (cm^{-1}): 2961, 2925, 2850, 1719, 1612, 1543, 1504, 1456, 1426, 1397, 1335, 1276, 1224, 1172, 1139, 1100, 1071, 1022, 996, 967, 837, 804, 713, 534.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 586.1246; bulunan: 586.0196.

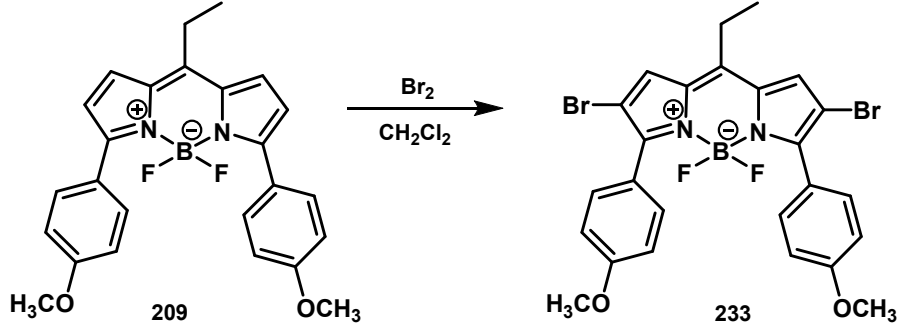


Şekil 4.163. Bileşik 232'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.164. Bileşik 232'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.7. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (233)



Şekil 4.165. Bileşik 233'ün sentezi

Bileşik 233, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (209) (0.13 g, 0.3 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.11 g, 0.75 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Mavi-mor katı madde (0.16 g, %94). Erime noktası: 213-215°C.

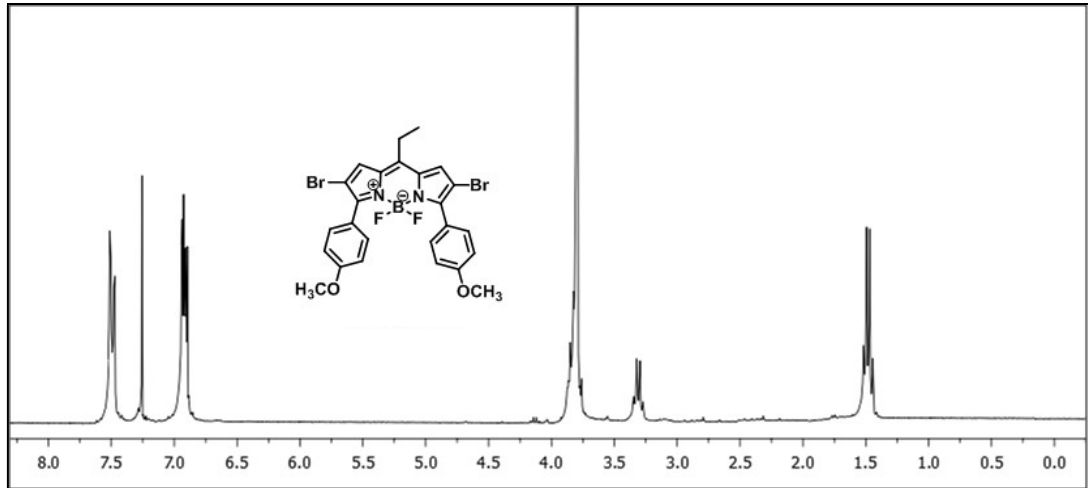
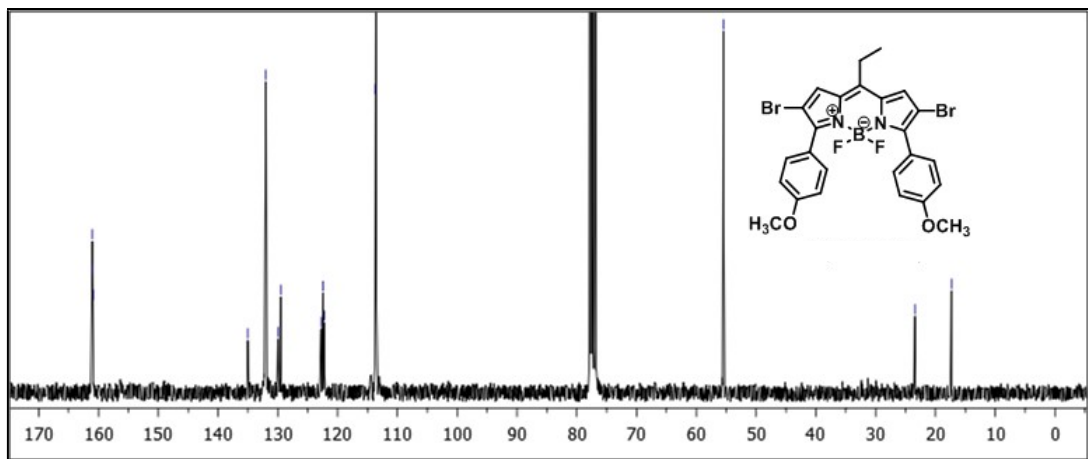
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.53-7.45 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 6.94 (s, 2H, Pi-H), 6.93-6.90 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 3.80 (s, 6H, -OCH₃), 3.31 (q, ³J = 7.5 Hz, 2H, -CH₂-), 1.48 (t, ³J = 7.5 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 161.0, 135.0, 132.0, 129.9, 129.5, 122.8, 122.5, 122.2, 113.7, 55.5, 23.4, 17.3.

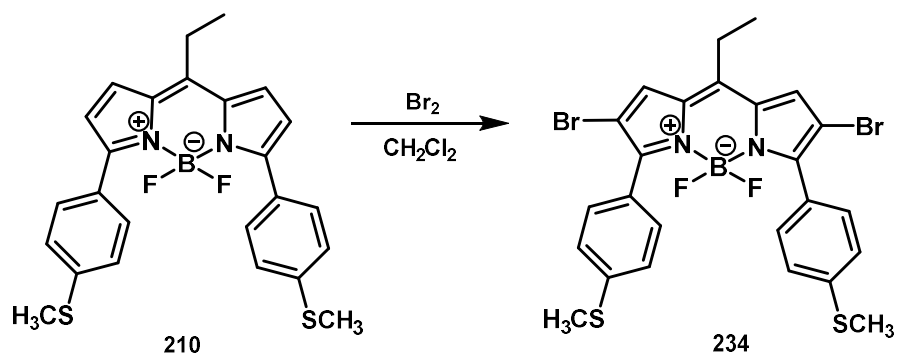
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.1, -133.2, -133.3, -133.4.

FT-IR (cm⁻¹): 3000, 2902, 2834, 1736, 1605, 1547, 1511, 1459, 1426, 1390, 1335, 1289, 1231, 1179, 1126, 1110, 1078, 1029, 960, 840, 801, 739, 713, 547.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₅H₂₁BB₂F₂N₂O₂ [M+H]⁺ : 590.0692; bulunan: 590.0033.

Şekil 4.166. Bileşik 233'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.167. Bileşik 233'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.8. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (234)



Şekil 4.168. Bileşik 234'ün sentezi

Bileşik **234**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**210**) (0.1 g, 0.22 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.08 g, 0.55 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Siyah-mor katı madde (0.12 g, %90). Erime noktası: 220-221°C.

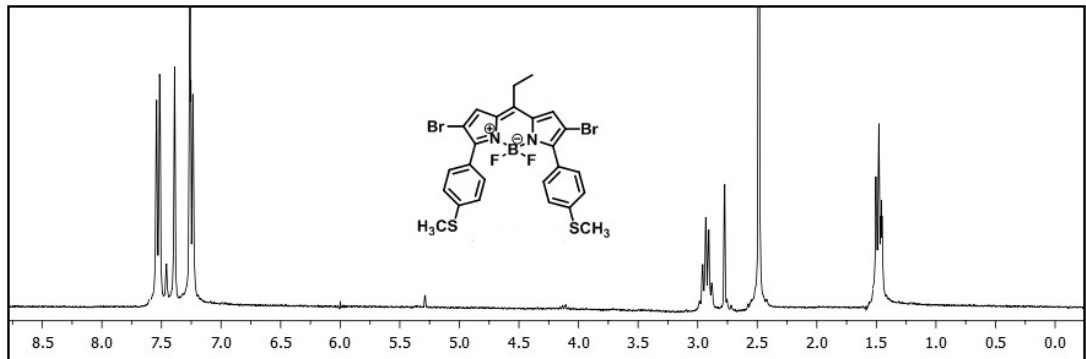
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.54-7.51 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.39 (s, 2H, Pi-H), 7.26-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 2.92 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.50 (s, 6H, $-\text{SCH}_3$), 1.48 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 155.9, 149.6, 141.9, 141.6, 130.7, 129.7, 126.6, 126.0, 125.1, 29.9, 17.4, 15.2.

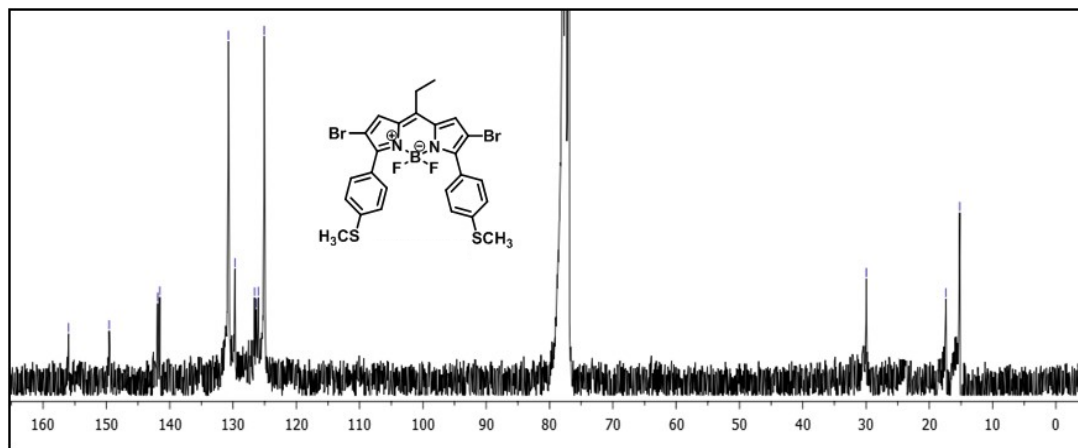
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

FT-IR (cm^{-1}): 3111, 2967, 2938, 2882, 1768, 1592, 1540, 1452, 1416, 1394, 1302, 1270, 1218, 1195, 1139, 1094, 1061, 1012, 973, 921, 823, 771, 722, 696, 628, 566, 527.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 622.2000; bulunan: 622.0456.

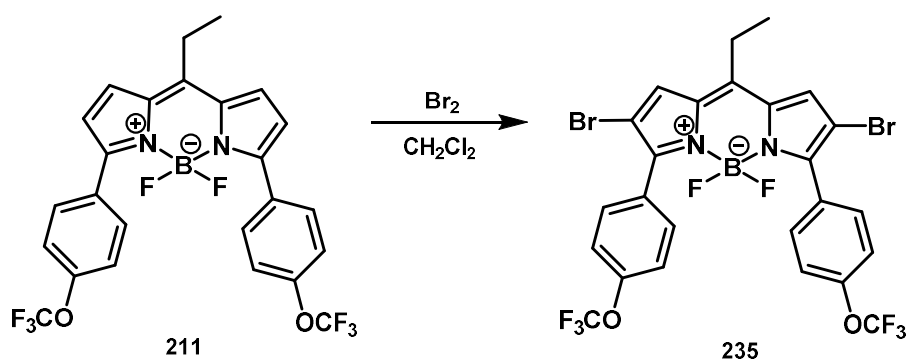


Şekil 4.169. Bileşik **234**'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.170. Bileşik 234'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.9. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (235)



Şekil 4.171. Bileşik 235'in sentezi

Bileşik 235, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (211) (0.1 g, 0.19 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.08 g, 0.47 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil-pembe katı madde (0.12 g, %94). Erime noktası: 232-233°C.

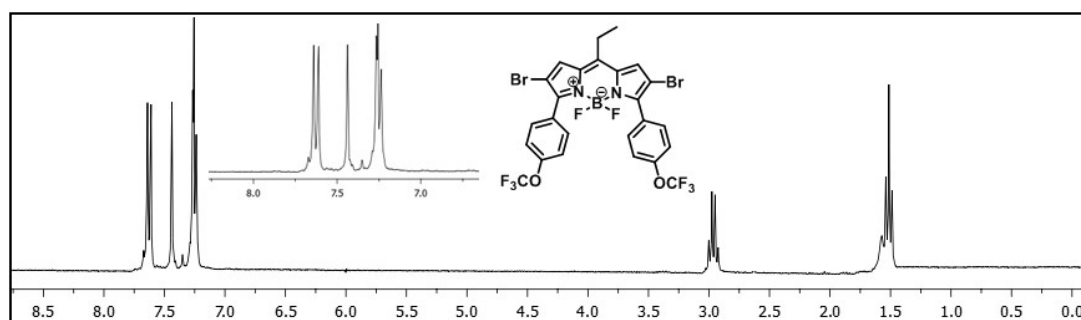
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.63-7.60 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.44 (s, 2H, Pi-H), 7.27-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 2.97 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.51 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 154.6, 150.4, 149.9, 134.2, 132.3, 128.7, 128.3, 122.3, 120.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$), 118.9, 109.4, 24.7, 18.5.

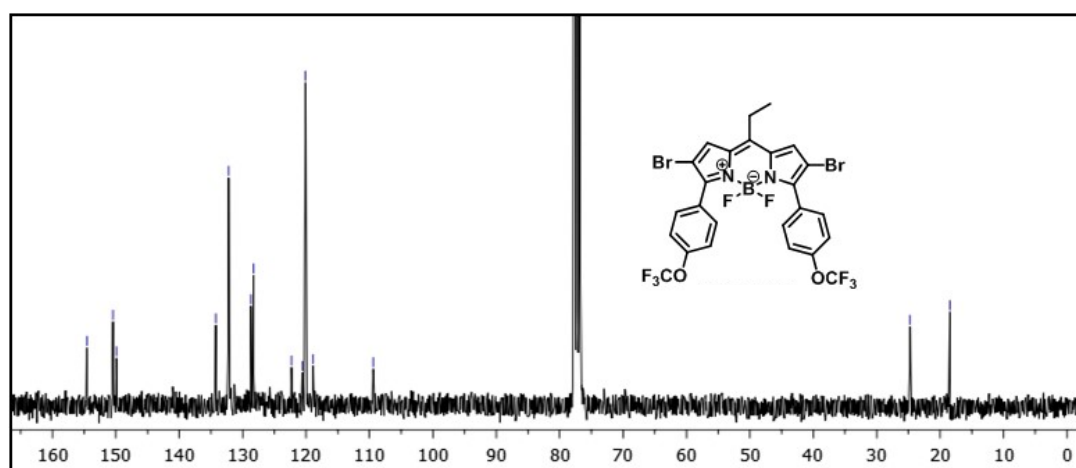
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -57.9, -134.3, -134.4, -134.5, -134.6.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2938, 2879, 1772, 1553, 1465, 1381, 1247, 1139, 1061, 1019, 921, 775, 703.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 698.0118; bulunan: 698.0545.

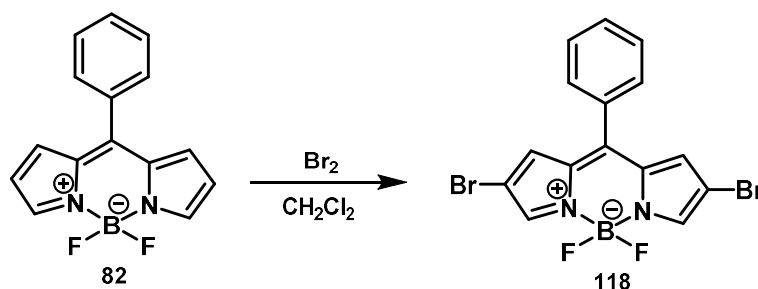


Şekil 4.172. Bileşik 235'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.173. Bileşik 235'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.10. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (118)



Şekil 4.174. Bileşik **118**'in sentezi

Bileşik **118**, 4,4-diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**82**) (0.6 g, 2.24 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.89 g, 5.6 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Sarı parlak toz katı madde (0.35 g, %37). Erime noktası: 185-187°C.

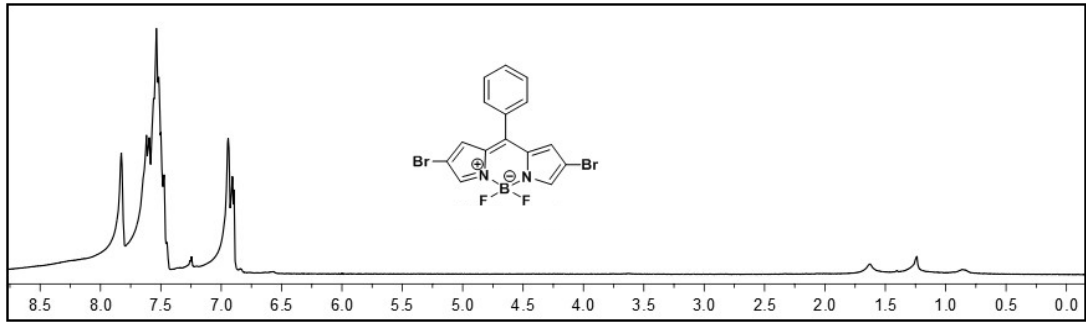
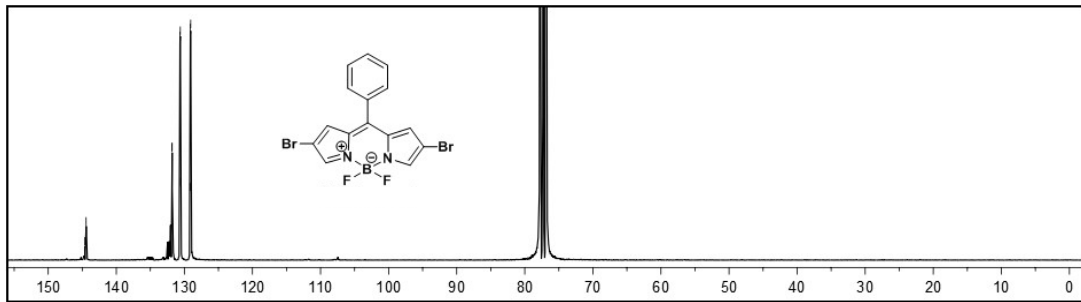
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.83 (s, 2H, Pi-H), 7.62-7.50 (m, 5H, Ar-H), 7.00-6.90 (m, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 144.7, 132.1, 131.8, 130.7, 130.6, 130.5, 129.2, 129.1, 129.,0,

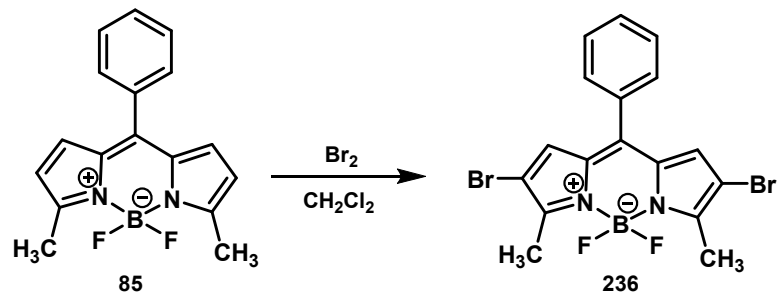
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -147.3, -147.4, -147.5, -147.6.

FT-IR (cm^{-1}): 3114, 1579, 1547, 1478, 1439, 1345, 1247, 1159, 1094, 1068, 986, 902, 850, 749, 716, 667, 631, 612, 573, 501.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 425.8646; bulunan: 426.6421.

Şekil 4.175. Bileşik **118**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.176. Bileşik **118**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.11. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (236)

Şekil 4.177. Bileşik **236**'nın sentezi

Bileşik **236**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**85**) (0.1 g, 0.35 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.14 g, 0.88 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.13 g, %85). Erime noktası: 148-150°C.

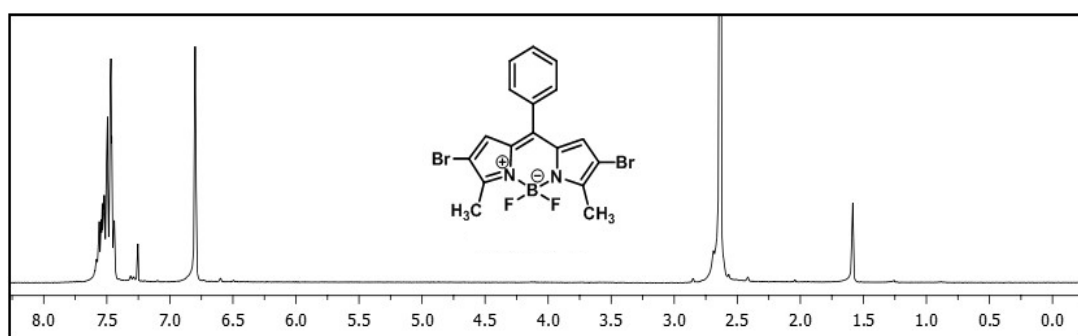
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.55-7.44 (m, 5H, Ar-H), 6.80 (s, 2H, Pi-H), 2.64 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 156.0, 142.6, 133.3, 130.9, 130.7, 130.4, 130.1, 128.8, 109.1, 13.7.

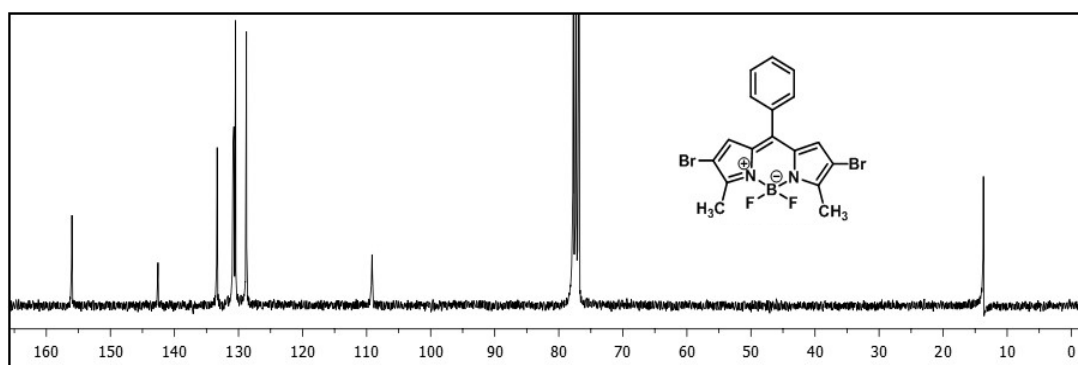
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -148.1, -148.2, -148.3, -148.4.

FT-IR (cm^{-1}): 3117, 2967, 2935, 2879, 1768, 1654, 1560, 1439, 1423, 1348, 1237, 1123, 1091, 983, 892, 833, 722, 696, 677, 654, 589, 530.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 453.9185; bulunan: 453.9902.

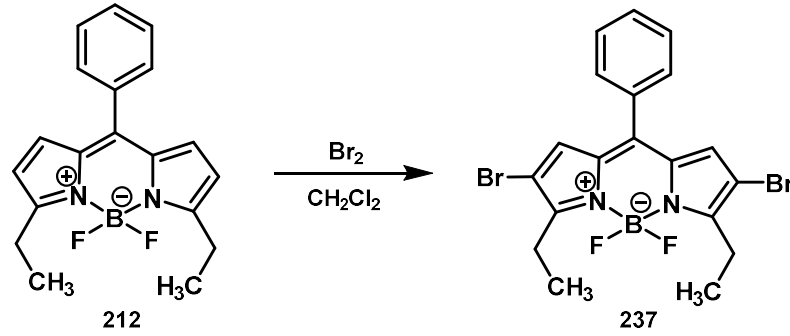


Şekil 4.178. Bileşik **236**'nın ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.179. Bileşik **236**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.12. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (237)



Şekil 4.180. Bileşik 237'nin sentezi

Bileşik 237, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (212) (0.11 g, 0.35 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.14 g, 0.88 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.15 g, %92). Erime noktası: 189-191°C.

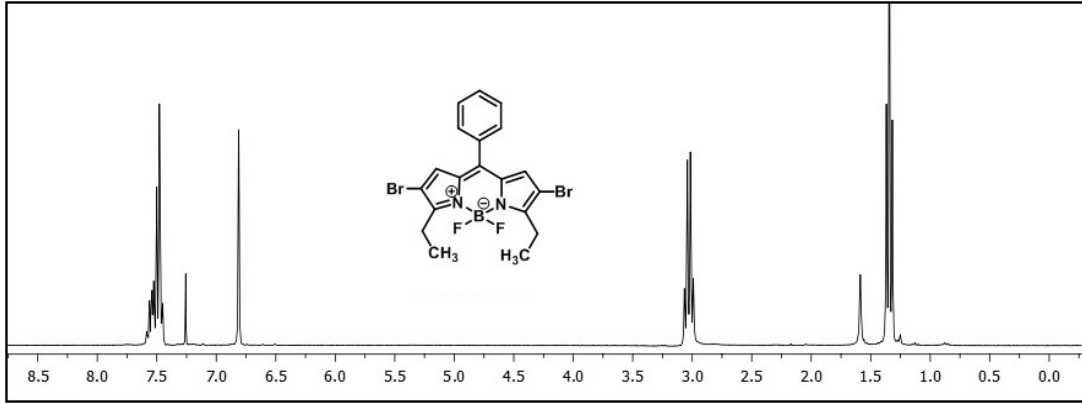
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.56-7.45 (m, 5H, Ar-H), 6.81 (s, 2H, Pi-H), 3.03 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.34 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 161.1, 142.7, 133.5, 133.1, 131.1, 130.8, 130.4, 128.7, 108.3, 21.6, 13.3.

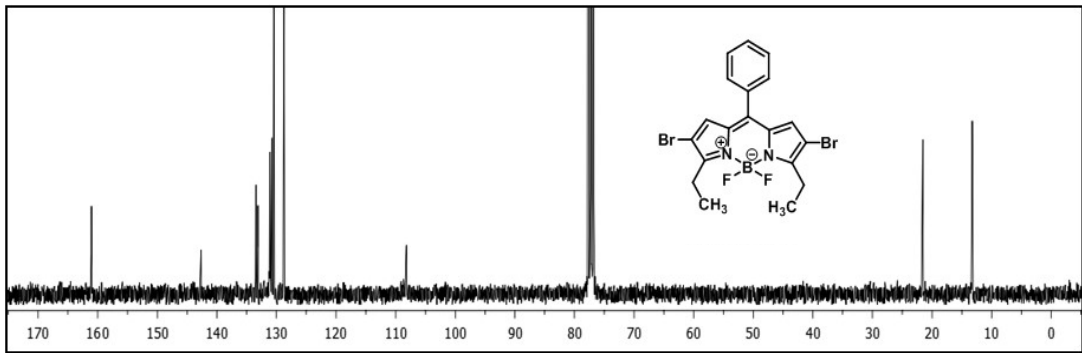
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -143.4, -143.5, -143.6, -143.7.

FT-IR (cm^{-1}): 3114, 2967, 2935, 2879, 1772, 1557, 1465, 1429, 1381, 1312, 1280, 1247, 1123, 1104, 1045, 986, 902, 833, 775, 719, 651, 504.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 481.9725; bulunan: 482.5672.

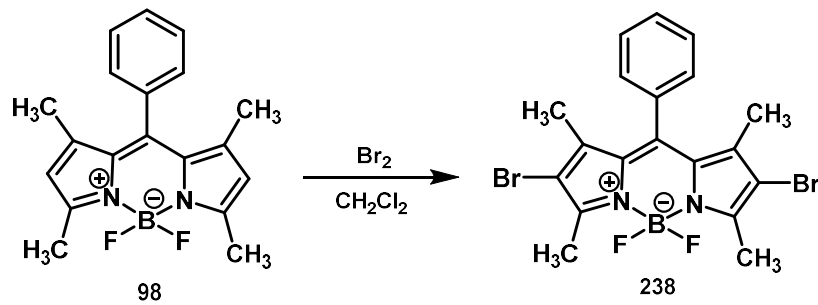


Şekil 4.181. Bileşik **237**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.182. Bileşik **237**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.13. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**238**)



Şekil 4.183. Bileşik **238**'in sentezi

Bileşik **238**, 4,4-diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**98**) (0.2 g, 0.62 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.25 g, 1.54 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Siyah-bordo toz katı madde (0.1 g, %34). Erime noktası: 193-194°C.

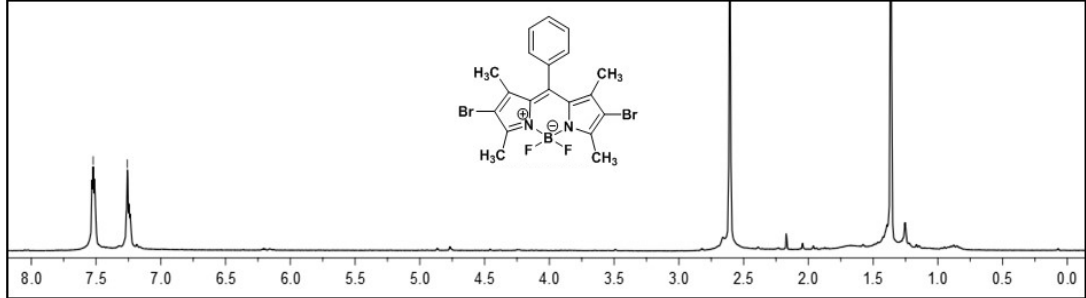
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.53-7.51 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (m, 2H, Ar-H), 2.61 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.36 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 154.2, 142.3, 140.9, 134.6, 130.6, 129.8, 129.7, 127.9, 112.0, 31.2, 13.9.

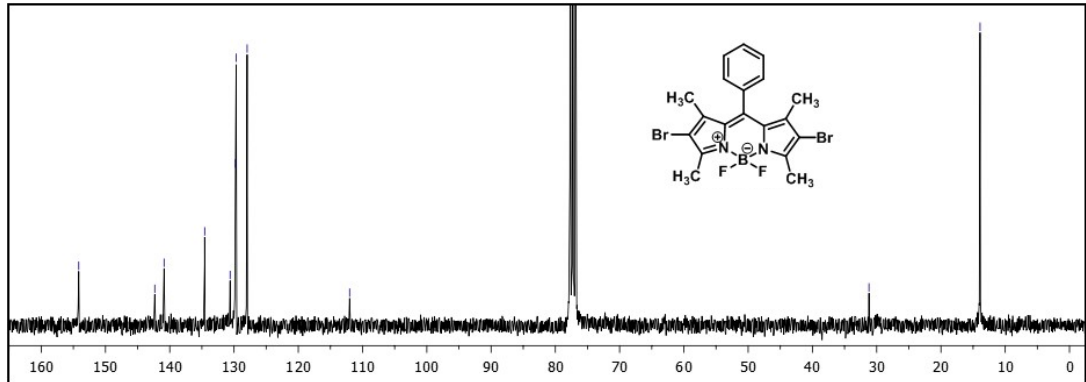
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.4, -146.5, -146.6, -146.7.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2935, 2882, 1768, 1527, 1462, 1400, 1348, 1309, 1247, 1172, 1120, 1064, 993, 931, 866, 846, 788, 722, 664, 592, 530, 504.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 481.9725; bulunan: 482.0328.

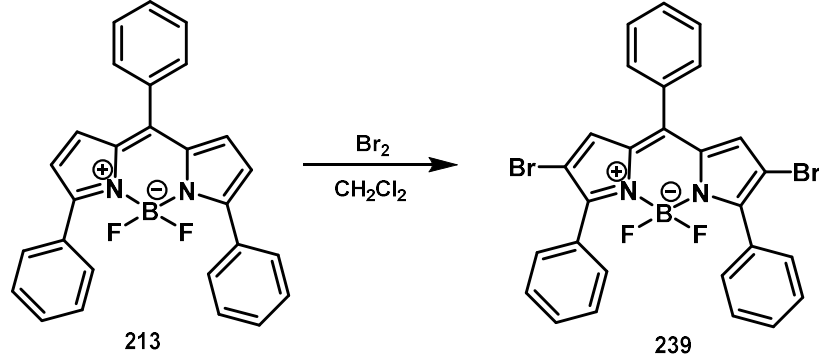


Şekil 4.184. Bileşik 238'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.185. Bileşik 238'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.14. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
(239)



Şekil 4.186. Bileşik 239'un sentezi

Bileşik 239, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (213) (0.1 g, 0.24 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.1 g, 0.6 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.12 g, %88). Erime noktası: 234-236°C.

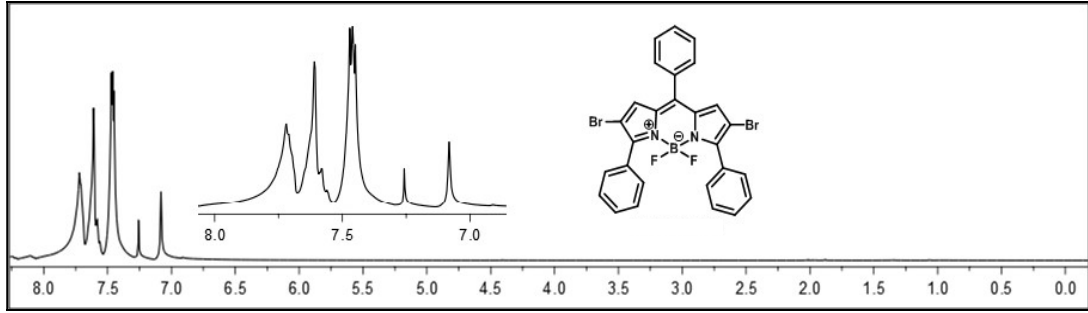
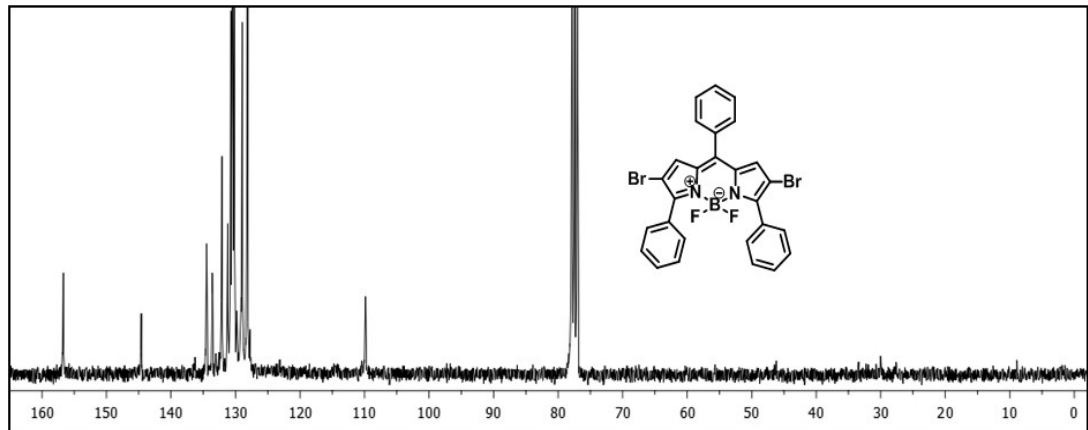
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.70-7.46 (m, 15H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Pi-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 156.7, 144.6, 134.5, 133.6, 132.1, 131.2, 130.7, 130.5, 130.2, 129.0, 128.1, 127.8, 109.8.

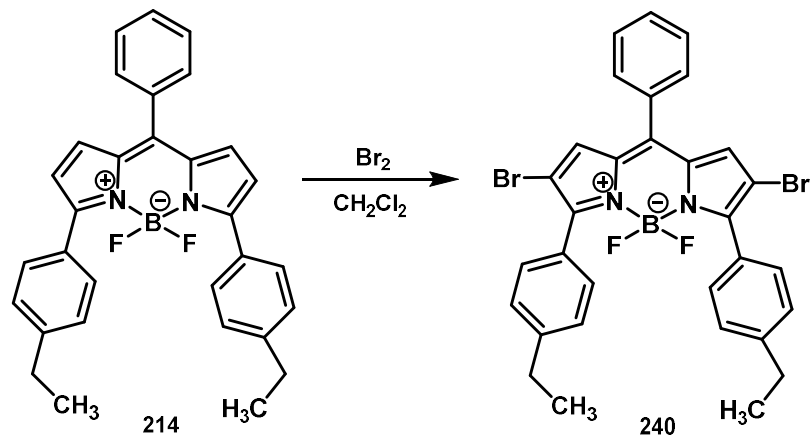
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.4, -133.5, -133.6, -133.7.

FT-IR (cm⁻¹): 3055, 2951, 2912, 2843, 1726, 1599, 1576, 1537, 1443, 1437, 1332, 1267, 1218, 1133, 1061, 1029, 986, 905, 830, 765, 726, 693, 644, 615, 582, 504.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₇H₁₇BBBr₂F₂N₂ [M+H]⁺ : 578.0608; bulunan: 578.0700.

Şekil 4.187. Bileşik 239'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.188. Bileşik 239'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.15. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (240)



Şekil 4.189. Bileşik 240'ın sentezi

Bileşik **240**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**214**) (0.14 g, 0.30 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.12 g, 0.75 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.15 g, %81). Erime noktası: 227-229°C.

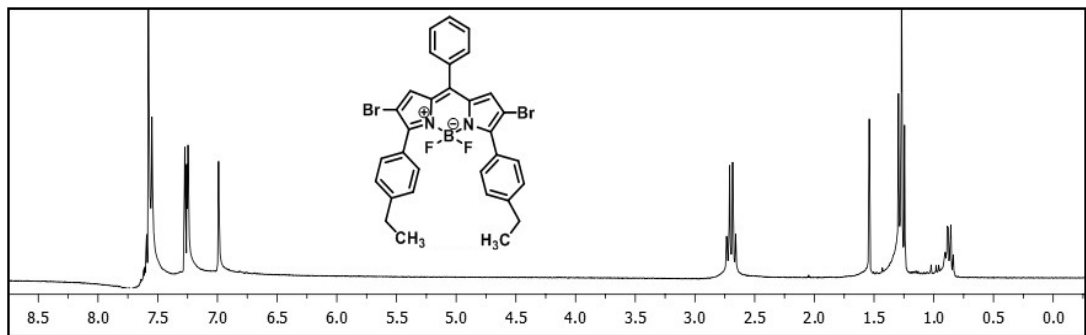
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.58-7.55 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.55-7.53 (m, 5H, Ar-H), 7.26-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-Et), 6.99 (s, 2H, Pi-H), 2.70 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.27 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 156.7, 146.2, 134.4, 133.7, 131.9, 130.9, 130.6, 130.5, 130.3, 128.8, 127.6, 127.5, 109.8, 28.9, 15.1.

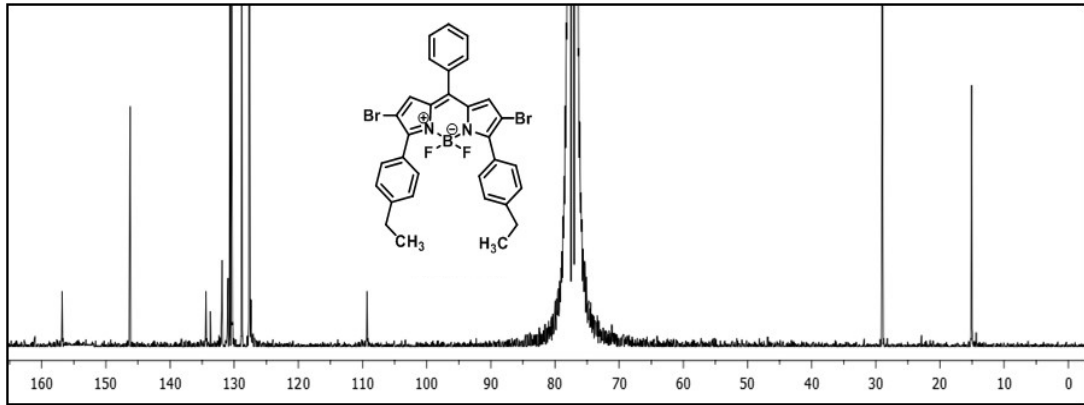
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.6, -133.7, -133.8, -133.9.

FT-IR (cm^{-1}): 3133, 2967, 2931, 2873, 1772, 1609, 1576, 1534, 1456, 1423, 1329, 1283, 1221, 1185, 1134, 1055, 1019, 990, 905, 830, 781, 742, 719, 706, 635, 566, 530.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 634.1687; bulunan: 634.1084.

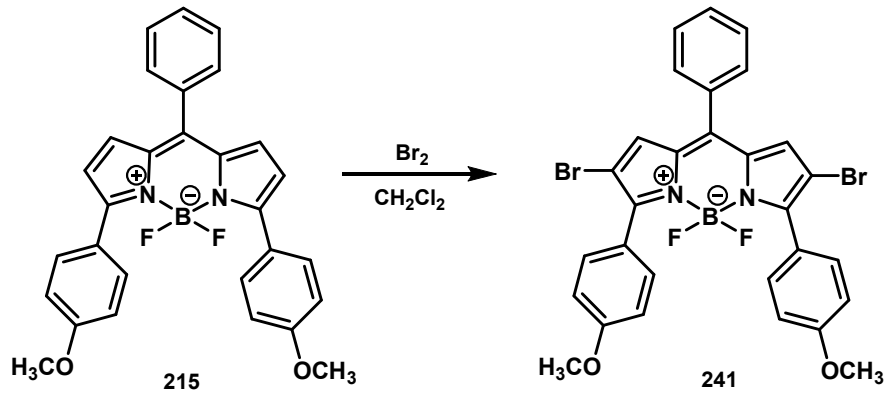


Şekil 4.190. Bileşik **240**'ın ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.191. Bileşik **240**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.16. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**241**)



Şekil 4.192. Bileşik **241**'in sentezi

Bileşik **241**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**215**) (0.08 g, 0.17 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.06 g, %57). Erime noktası: 278-279°C.

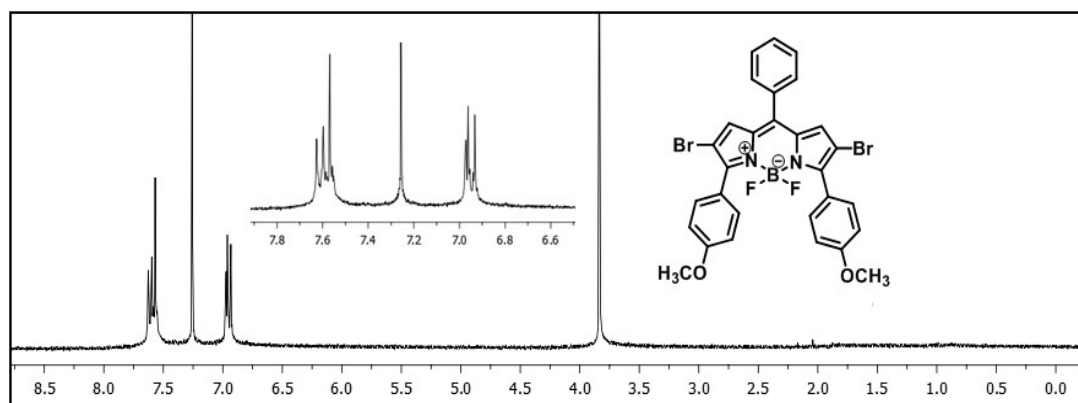
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.62-7.58 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 7.56 (m, 5H, Ar-H), 6.98-6.90 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 6.93 (s, 2H, Pi-H), 3.83 (s, 6H, -OCH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 161.0, 155.9, 132.3, 132.2, 131.8, 130.9, 130.7, 130.6, 128.9, 128.8, 122.5, 113.7, 113.6, 55.4.

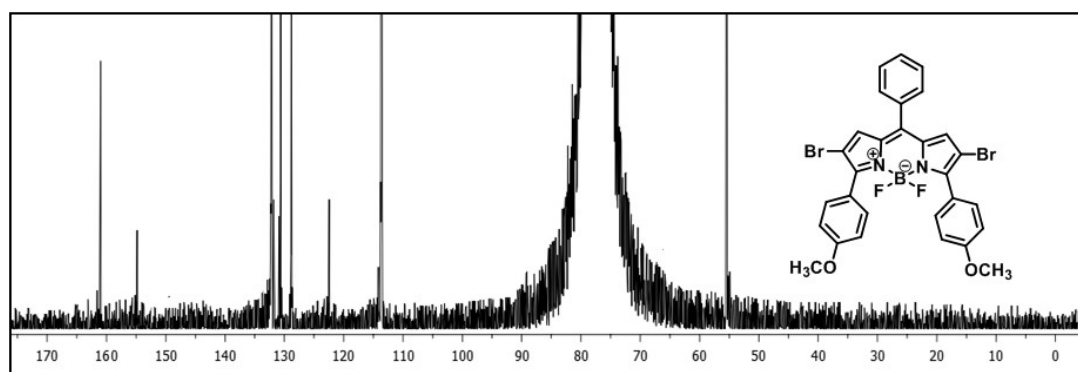
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.7, -133.8, -133.9, -134.0.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2935, 2882, 2830, 1768, 1605, 1579, 1547, 1521, 1456, 1426, 1403, 1328, 1296, 1224, 1175, 1143, 1110, 1074, 1029, 986, 904, 830, 797, 739, 706, 631, 615, 566.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 638.1133; bulunan: 638.0118.

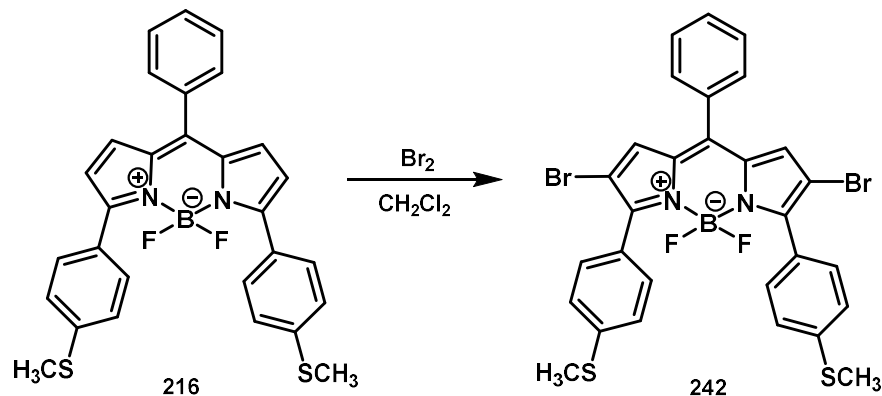


Şekil 4.193. Bileşik 241'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.194. Bileşik 241'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.17. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (242)



Şekil 4.195. Bileşik 242'nin sentezi

Bileşik **242**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**216**) (0.1 g, 0.2 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Siyah-yeşil katı madde (0.11 g, %85). Erime noktası: 231-233°C.

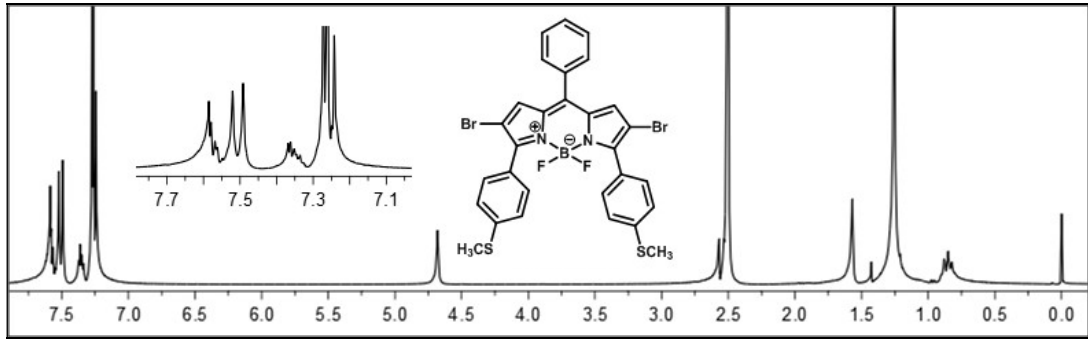
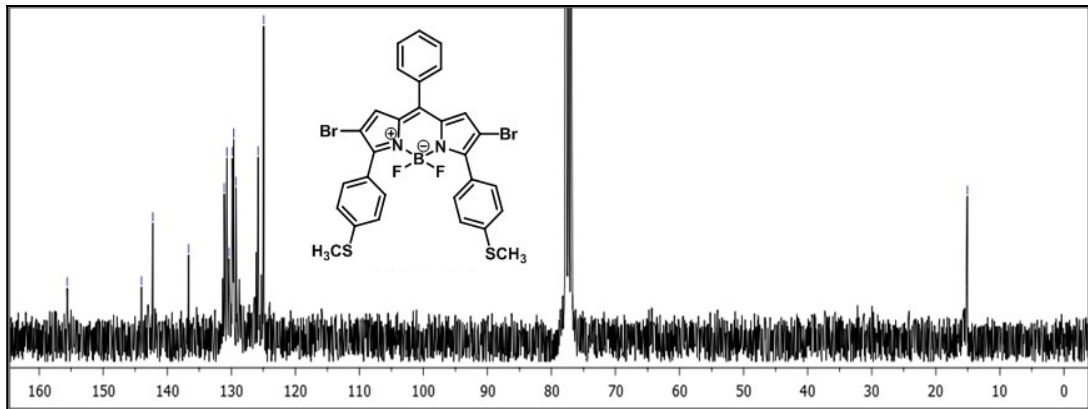
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.58-7.47 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.37-7.32 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.26 (m, 5H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Pi-H), 2.50 (s, 6H, -SCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 155.7, 144.0, 142.3, 136.8, 131.1, 130.7, 130.4, 129.8, 129.7, 129.6, 129.2, 125.8, 124.9, 15.1.

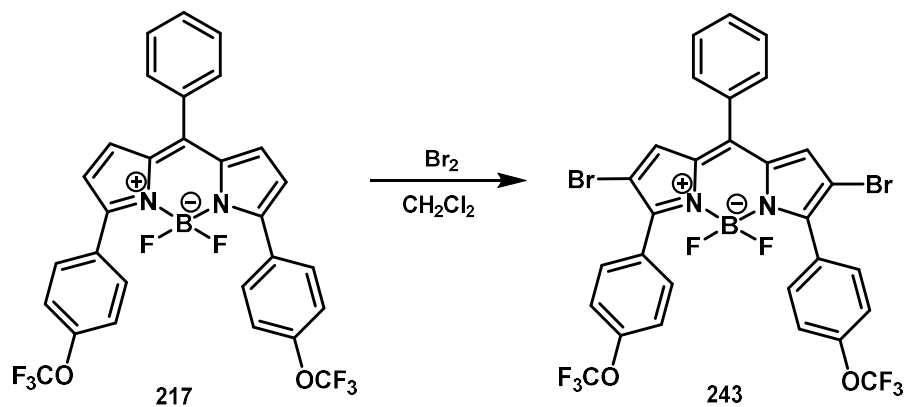
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.4, -133.5, -133.6, -133.7.

FT-IR (cm⁻¹): 2967, 2935, 2879, 1768, 1716, 1592, 1501, 1452, 1420, 1390, 1338, 1306, 1247, 1175, 1087, 1016, 964, 820, 775, 729, 573.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₉H₂₁BBBr₂F₂N₂S₂ [M+H]⁺ : 670.2441; bulunan: 670.2068.

Şekil 4.196. Bileşik 242'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.197. Bileşik 242'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.18. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (243)



Şekil 4.198. Bileşik 243'ün sentezi

Bileşik **243**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**217**) (0.03 g, 0.05 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.02 g, 0.12 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil-sarı katı madde (0.02 g, %53). Erime noktası: 241-242°C.

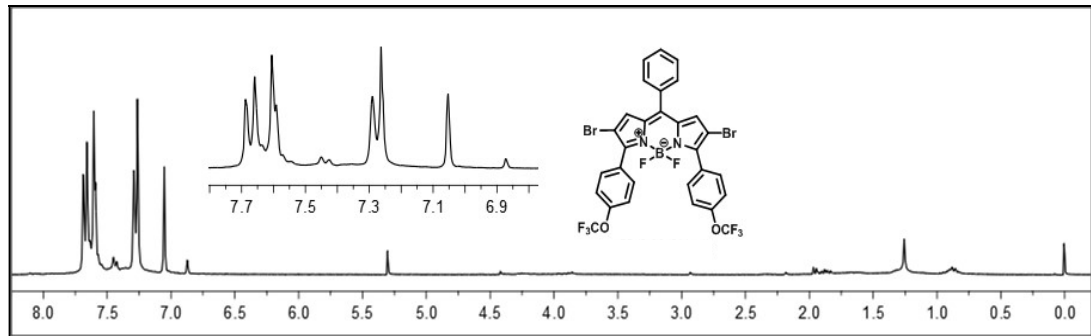
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.70-7.65 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.60 (m, 5H, Ar-H), 7.30-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 7.05 (s, 2H, Pi-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 155.2, 150.5, 145.2, 134.3, 133.3, 132.4, 132.3, 131.4, 130.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 253.5$), 129.0, 128.3, 122.3, 120.1, 118.9.

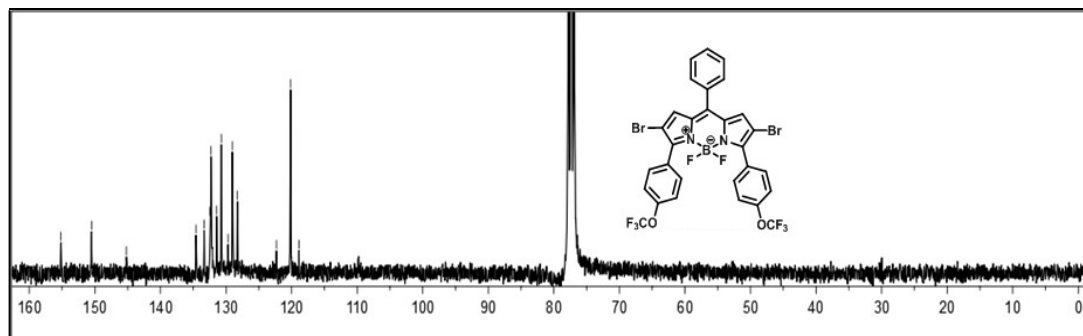
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -58.0, -133.4, -133.5, -133.6, -133.7.

FT-IR (cm^{-1}): 3143, 2958, 2918, 2850, 1720, 1605, 1543, 1462, 1426, 1332, 1205, 1130, 1061, 1016, 990, 921, 840, 811, 719, 706, 661, 612, 573, 527.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 746.0559; bulunan: 746.0254.

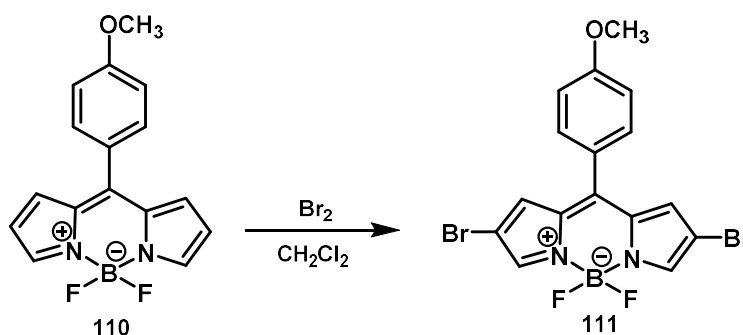


Şekil 4.199. Bileşik **243**'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.200. Bileşik **243**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.19. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**111**)



Şekil 4.201. Bileşik **111**'in sentezi

Bileşik **111**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**110**) (0.25 g, 0.84 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.34 g, 2.1 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Parlak yeşil toz katı madde (0.15 g, %39). Erime noktası: 161-163°C.

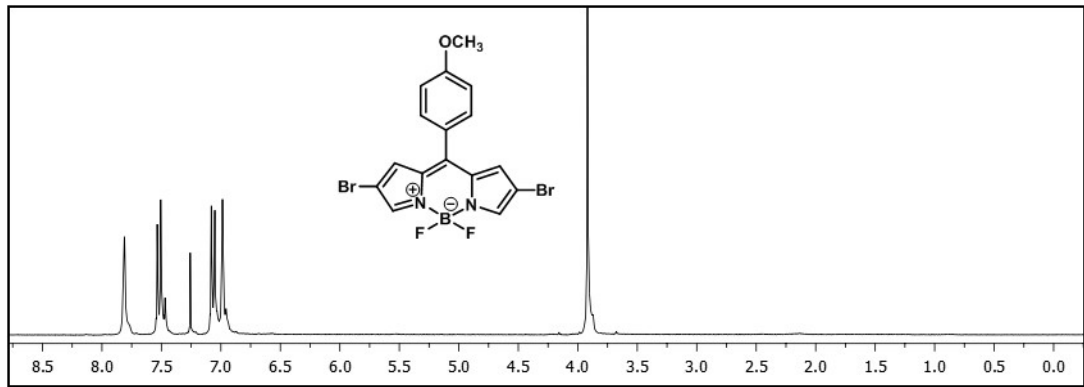
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.81 (s, 2H, Pi-H), 7.53-7.48 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.08-7.01 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.98 (s, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -OCH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 163.1, 147.3, 143.5, 134.7, 132.8, 131.7, 125.6, 114.7, 107.2, 55.9.

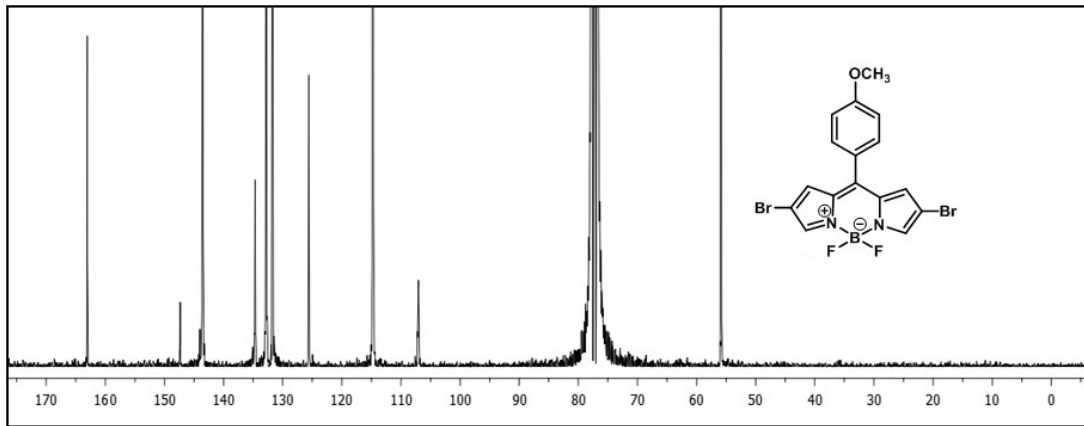
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

FT-IR (cm^{-1}): 3114, 2967, 2935, 2879, 1768, 1759, 1602, 1570, 1537, 1504, 1472, 1355, 1299, 1247, 1172, 1091, 1022, 990, 905, 833, 745, 706, 651, 628, 540.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 455.8909; bulunan: 456.0891.

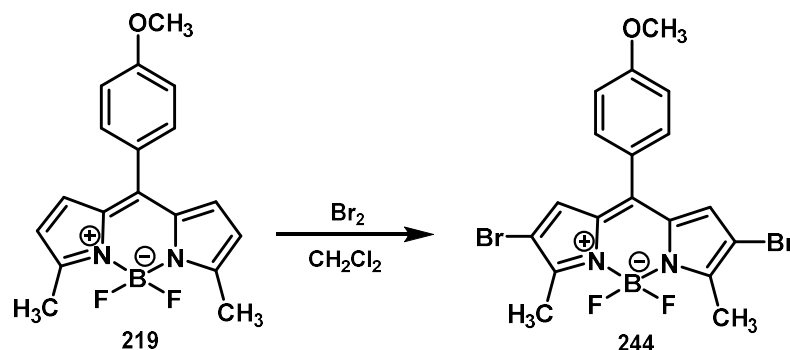


Şekil 4.202. Bileşik 111'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.203. Bileşik 111'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.20. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (244)



Şekil 4.204. Bileşik 244'ün sentezi

Bileşik 244, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (219) (0.05 g, 0.15 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.06 g, 0.38 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde, gümüş aynası gibi (0.068 g, %93). Erime noktası: 221-223°C.

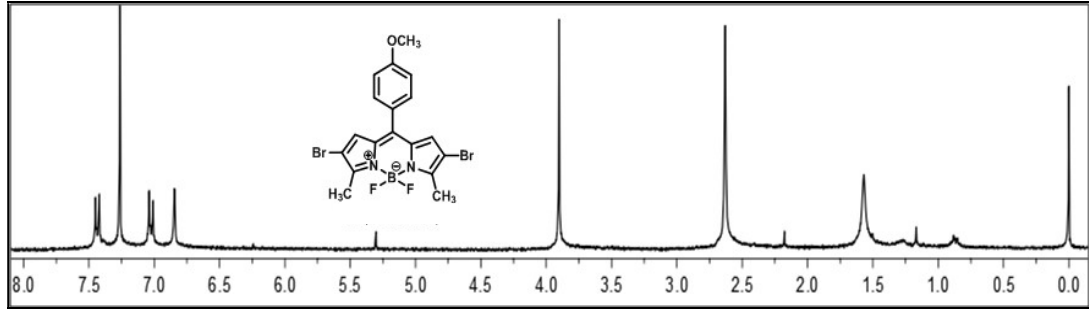
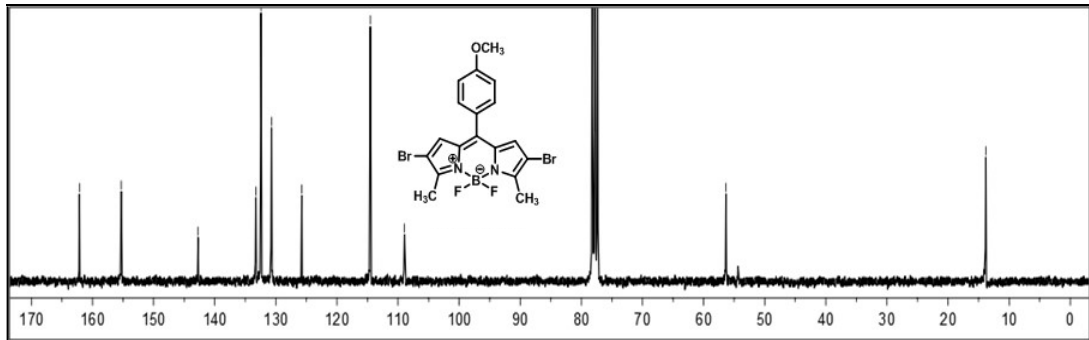
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.49-7.42 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.03-6.99 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.85 (s, 2H, Pi-H), 3.90 (s, 3H, -OCH₃), 2.63 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 162.1, 155.3, 142.7, 133.3, 132.4, 130.7, 125.8, 114.5, 108.9, 56.3, 13.8.

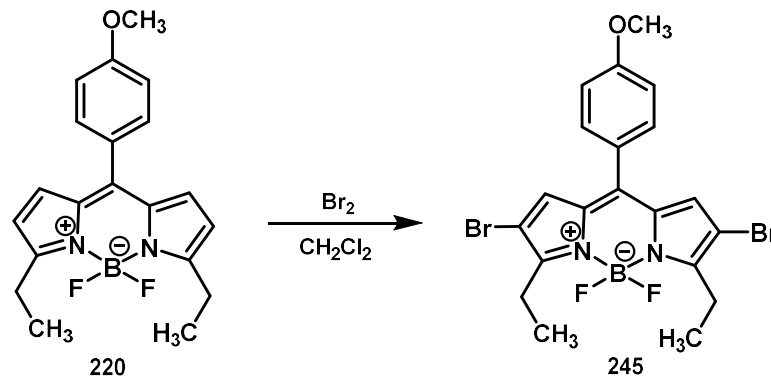
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.8, -146.9, -147.0, -147.1.

FT-IR (cm^{-1}): 3111, 2847, 1572, 1546, 1493, 1447, 1402, 1296, 1251, 1221, 1137, 1073, 994, 884, 839, 786, 763, 736, 710, 589, 529, 430.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 483.9448; bulunan: 484.0298.

Şekil 4.205. Bileşik 244'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.206. Bileşik 244'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.21. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (245)



Şekil 4.207. Bileşik 245'in sentezi

Bileşik 245, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (220) (0.09 g, 0.25 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.1 g, 0.64 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.07 g, %54). Erime noktası: 169-170°C.

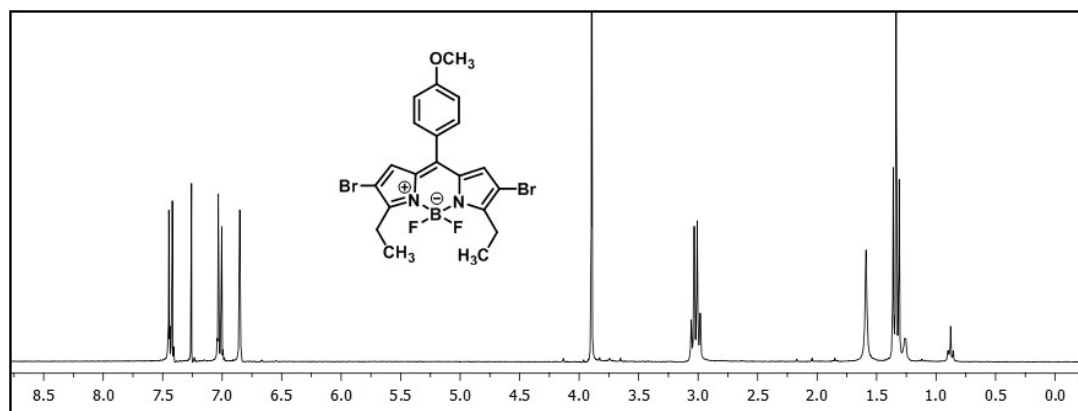
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.49-7.42 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.05-7.00 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.85 (s, 2H, Pi-H), 3.89 (s, 3H, -OCH₃), 3.02 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, -CH₂-), 1.34 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 162.0, 160.4, 142.8, 133.1, 132.2, 131.0, 125.9, 114.3, 107.9, 55.7, 21.5, 13.3.

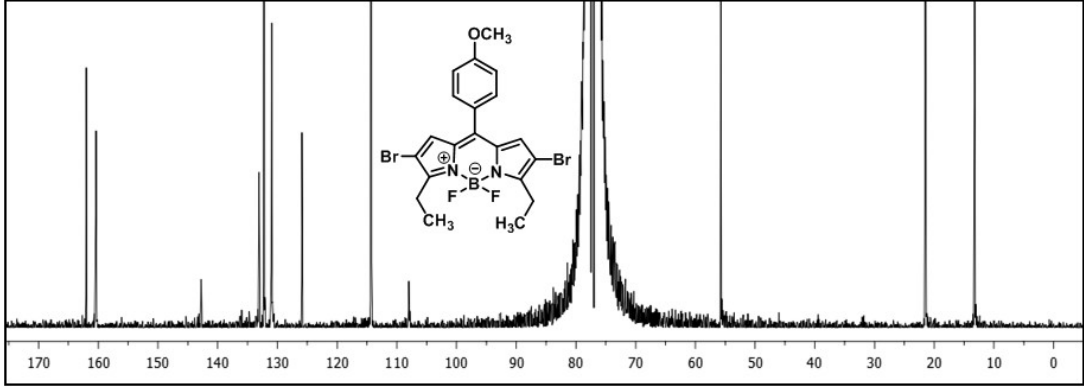
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -143.4, -143.5, -143.6, -143.7.

FT-IR (cm^{-1}): 3113, 2967, 2935, 2873, 2840, 1762, 1605, 1576, 1553, 1508, 1433, 1358, 1282, 1247, 1224, 1172, 1123, 1097, 1032, 1012, 986, 902, 830, 794, 749, 703, 654, 644, 618, 586, 534.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 511.9988; bulunan: 512.0574.

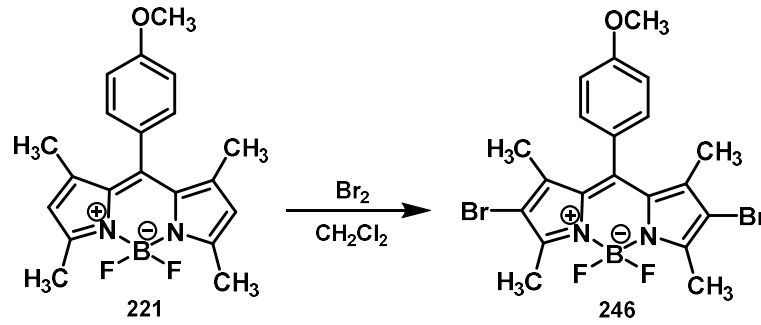


Şekil 4.208. Bileşik 245'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.209. Bileşik 245'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.22. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (246)



Şekil 4.210. Bileşik 246'nın sentezi

Bileşik 246, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (221) (0.2 g, 0.56 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.23 g, 1.41 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Parlak yeşil toz katı madde (0.08 g, %28). Erime noktası: 211-212°C.

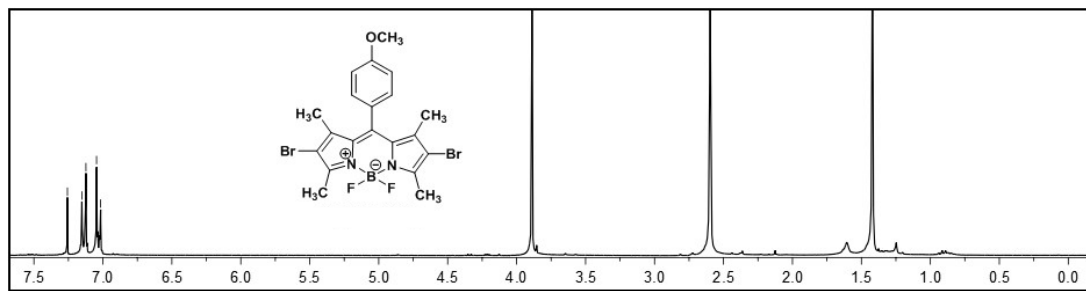
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.15-7.11 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.07-7.01 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 3.89 (s, 3H, -OCH₃), 2.60 (s, 6H, -CH₃), 1.42 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 160.7, 153.9, 142.5, 140.9, 131.0, 129.3, 126.5, 115.1, 111.9, 55.6, 14.1, 13.9.

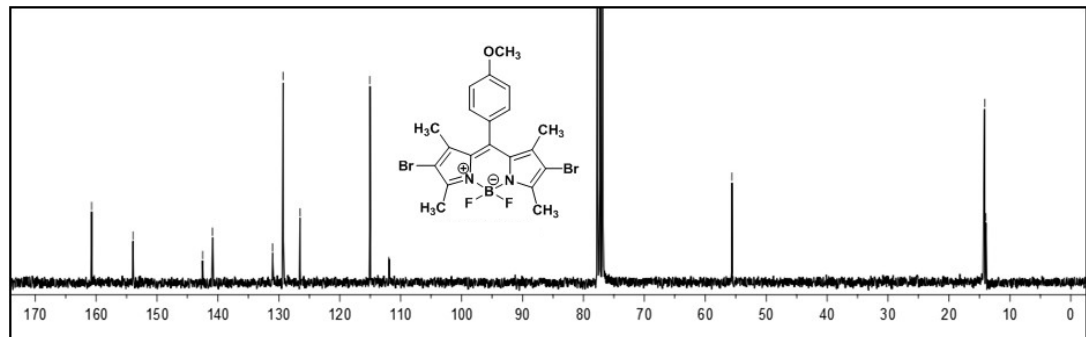
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.3, -146.4, -146.5, -146.6.

FT-IR (cm^{-1}): 2964, 2928, 2853, 1723, 1609, 1534, 1511, 1462, 1446, 1403, 1348, 1312, 1289, 1175, 1117, 1100, 1074, 1061, 1029, 996, 941, 915, 830, 810, 762, 703, 664, 592, 530.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 511.9988; bulunan: 512.0272.

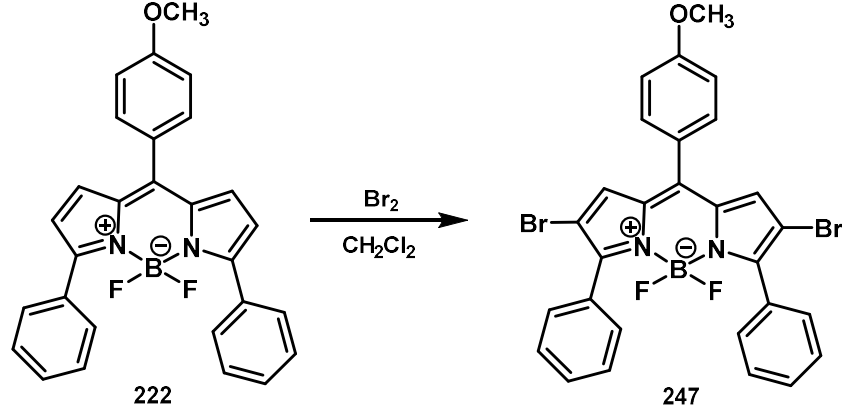


Şekil 4.211. Bileşik **246**'nın ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.212. Bileşik **246**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.23. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (247)



Şekil 4.213. Bileşik 247'nin sentezi

Bileşik 247, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (222) (0.05 g, 0.11 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.04 g, 0.28 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil-bordo katı madde (0.06 g, %90). Erime noktası: 235-237°C.

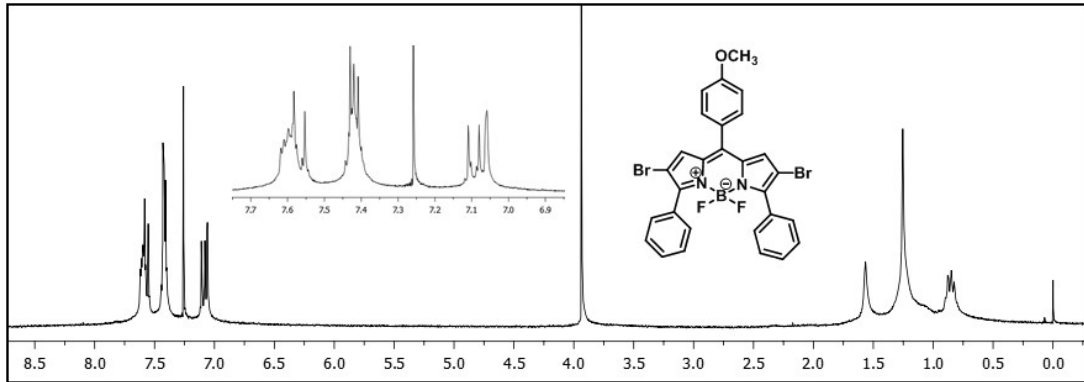
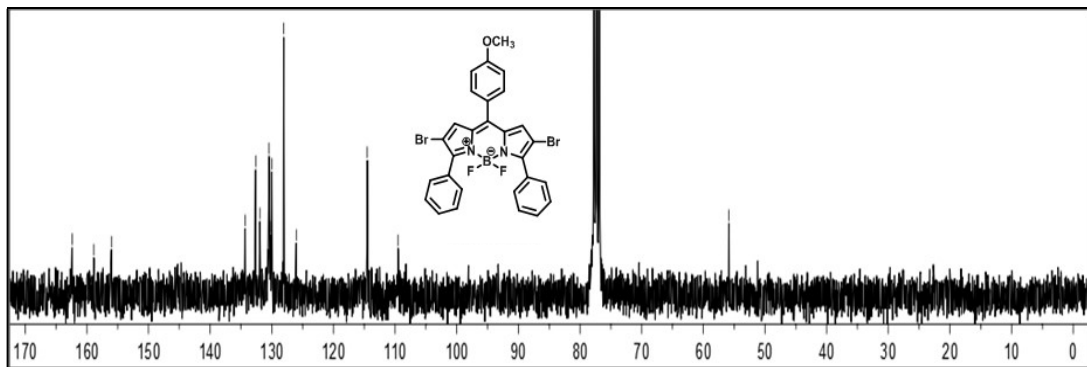
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.70-7.38 (m, 12H), 7.12-7.05 (m, 4H), 3.93 (s, 3H, -CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 162.4, 158.9, 156.0, 134.3, 132.6, 131.9, 130.5, 130.2, 130.0, 128.1, 126.0, 114.5, 109.5, 55.9.

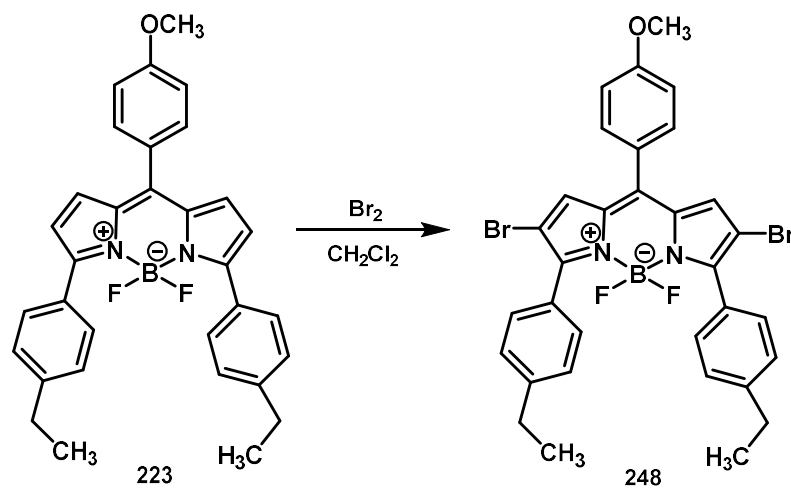
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.7, -133.8, -133.9, -134.0.

FT-IR (cm⁻¹): 2964, 2935, 2879, 1768, 1602, 1573, 1534, 1462, 1446, 1407, 1345, 1293, 1250, 1175, 1100, 1061, 993, 908, 830, 762, 696, 592, 534.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₈H₁₉BBr₂F₂N₂O [M+H]⁺ : 608.0871; bulunan: 608.0479.

Şekil 4.214. Bileşik 247'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.215. Bileşik 247'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.24. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (248)



Şekil 4.216. Bileşik 248'in sentezi

Bileşik **248**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**223**) (0.09 g, 0.18 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.1 g, %85). Erime noktası: 214-216°C.

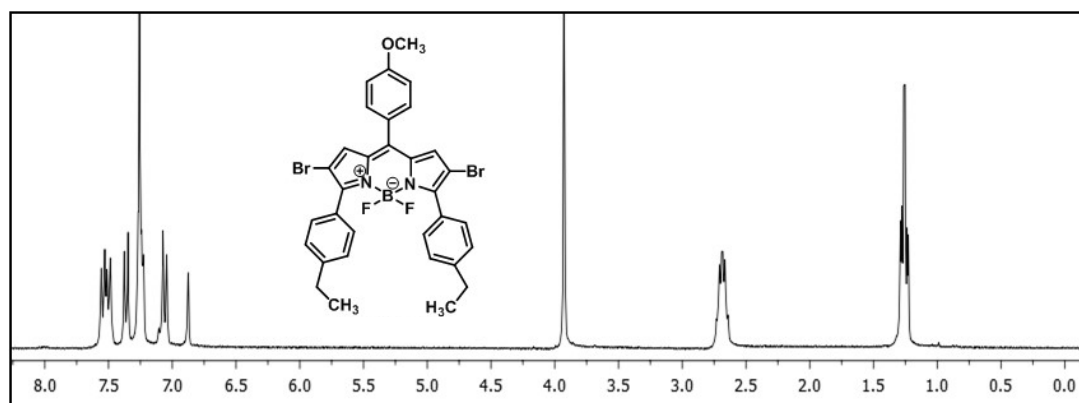
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.56-7.47 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.35 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.26 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.05 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.88 (s, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 2.69 (q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, -CH₂-), 1.25 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 161.6, 146.5, 146.3, 144.2, 136.4, 132.9, 131.6, 130.8, 130.4, 127.6, 127.2, 124.6, 114.2, 55.7, 29.0, 15.1.

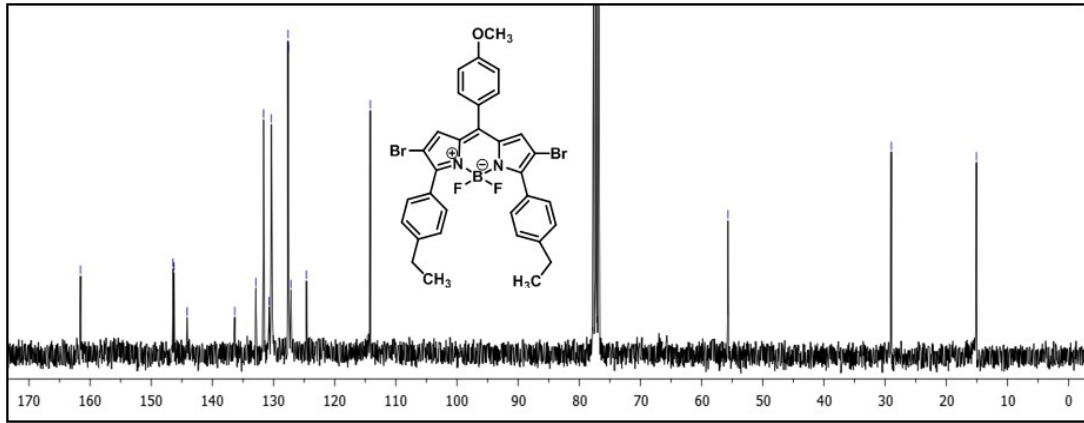
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.7, -132.8, 132.9, -133.0.

FT-IR (cm^{-1}): 2964, 2925, 2850, 1716, 1605, 1501, 1452, 1413, 1384, 1338, 1293, 1247, 1172, 1107, 1032, 1013, 941, 905, 833, 807, 784, 706, 680, 634, 511.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 664.1951; bulunan: 664.0096.

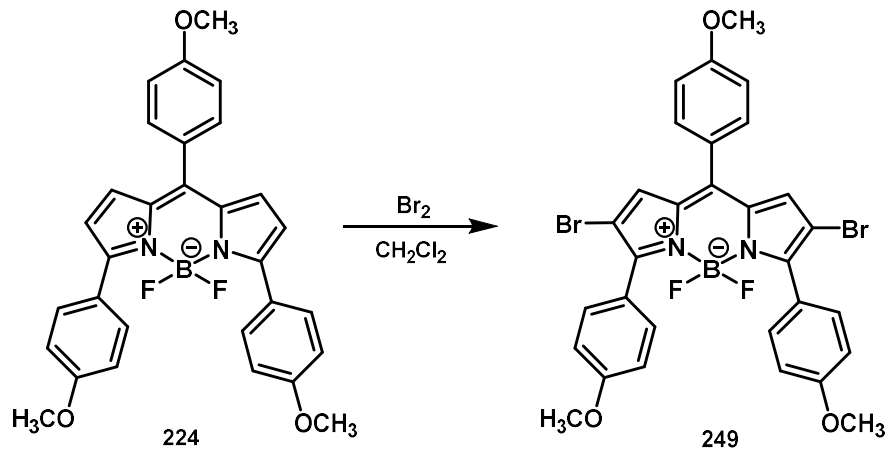


Şekil 4.217. Bileşik **248**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.218. Bileşik 248'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.25. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (249)



Şekil 4.219. Bileşik 249'un sentezi

Bileşik 249, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (224) (0.06 g, 0.12 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.05 g, 0.3 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.07 g, %90). Erime noktası 239-241°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.54-7.52 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 7.47-7.45 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.02-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.95 (s, 2H, Pi-H), 6.88-6.85

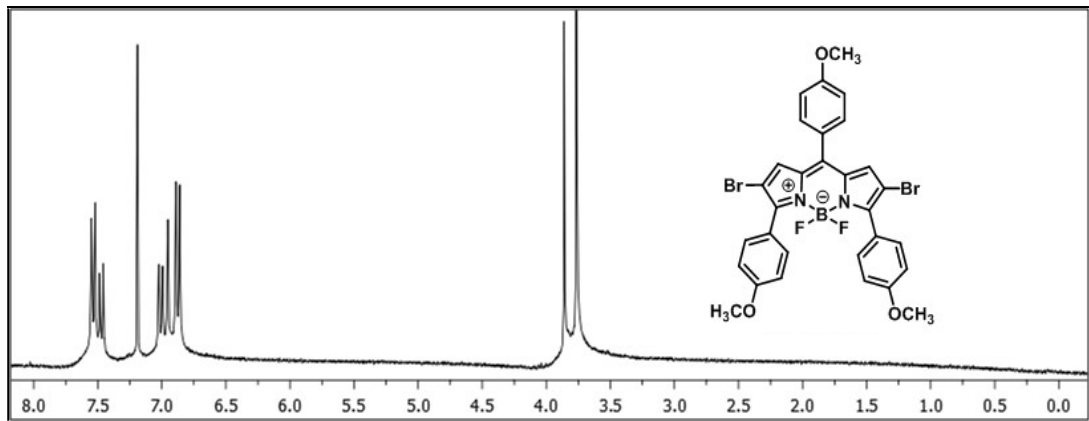
(m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 3.86 (s, 3H, -OCH₃) 3.76 (s, 6H, -OCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 162.2, 160.9, 155.7, 138.0, 134.3, 132.5, 132.2, 131.7, 122.6, 114.4, 113.7, 113.6, 113.2, 55.8, 55.4.

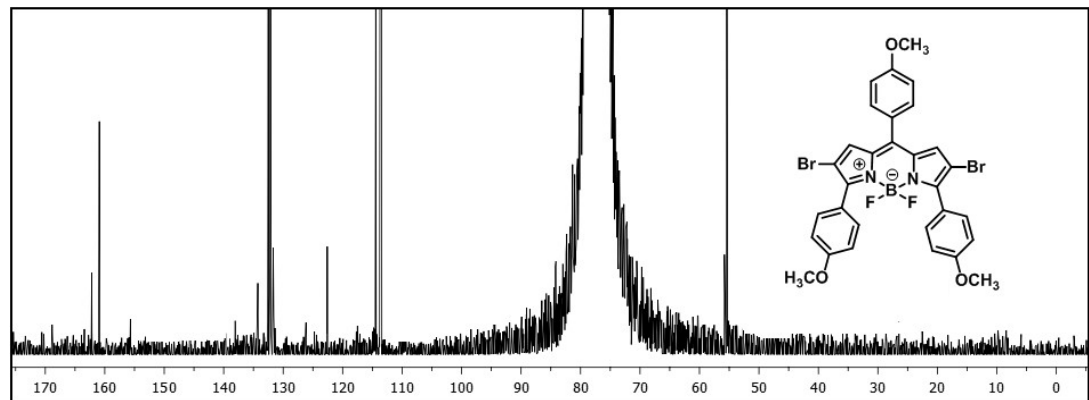
¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -133.7, -133.8, -133.9, -134.0.

FT-IR (cm⁻¹): 3120, 2961, 2931, 2843, 2544, 2049, 1723, 1602, 1570, 1540, 1504, 1459, 1423, 1332, 1296, 1254, 1221, 1179, 1143, 1107, 1065, 1022, 990, 905, 830, 755, 700, 657, 628, 563, 527.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₃₀H₂₃BBr₂F₂N₂O₃ [M+H]⁺ : 668.1397; bulunan: 668.0544.

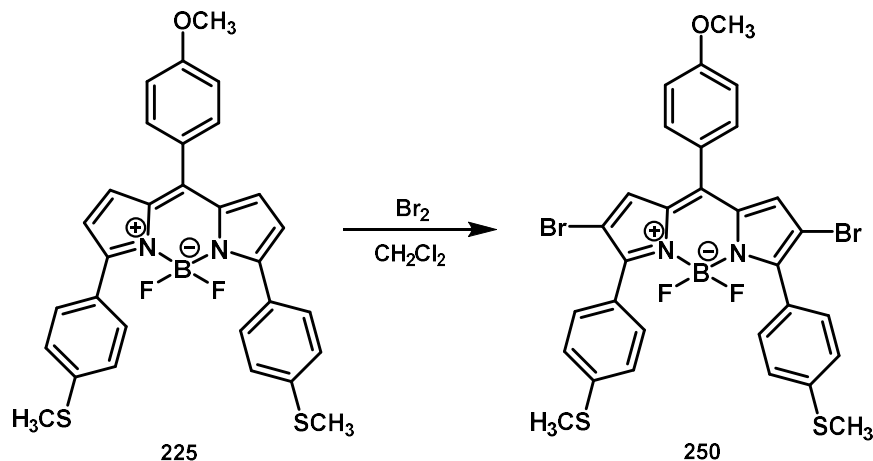


Şekil 4.220. Bileşik 249'un ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.221. Bileşik 249'un ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu

4.4.26. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**250**)



Şekil 4.222. Bileşik **250**'nin sentezi

Bileşik **250**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**225**) (0.1 g, 0.18 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Koyu yeşil katı madde (0.11 g, %85). Erime noktası: 251-253°C.

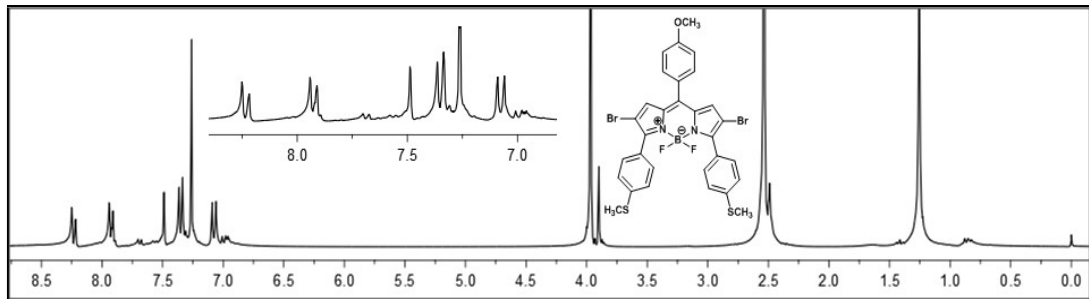
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.25-8.22 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.95-7.91 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.48 (s, 2H, Pi-H), 7.37-7.33 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.09-7.05 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 3.96 (s, 3H, -OCH₃), 2.53 (s, 6H, -SCH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 168.4, 162.3, 156.1, 141.5, 134.4, 132.6, 131.9, 130.8, 126.4, 126.0, 125.17, 122.3, 114.5, 55.8, 15.2.

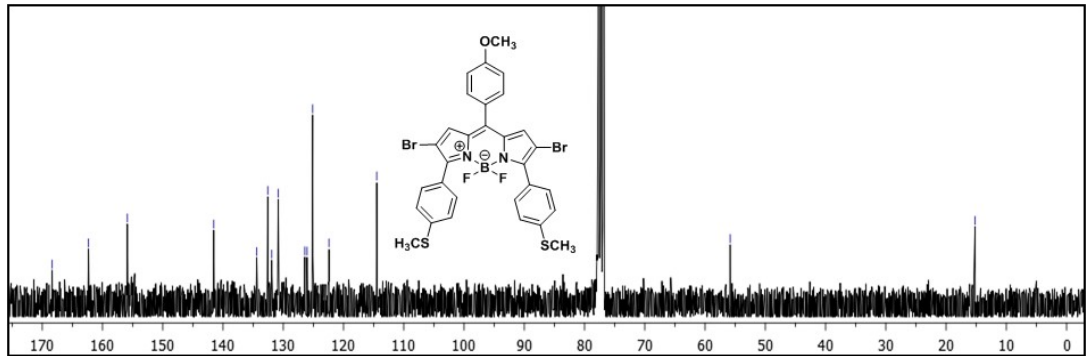
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.2, -133.3, -133.4, -133.5.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2935, 2879, 1768, 1719, 1595, 1566, 1527, 1504, 1449, 1416, 1299, 1254, 1218, 1175, 1139, 1058, 1016, 986, 954, 908, 752, 726, 693, 651, 628, 559, 540.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{OS}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 700.2704; bulunan: 700.0984.

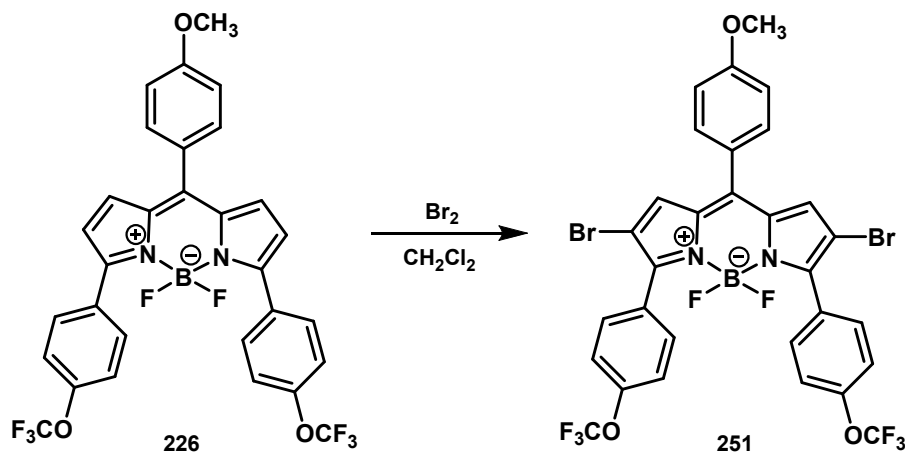


Şekil 4.223. Bileşik **250**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.224. Bileşik **250**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.4.27. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**251**)



Şekil 4.225. Bileşik **251**'in sentezi

Bileşik **251**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**226**) (0.11 g, 0.18 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.06 g, 0.4 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, GM5'e göre sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.09 g, %66). Erime noktası: 246-248°C.

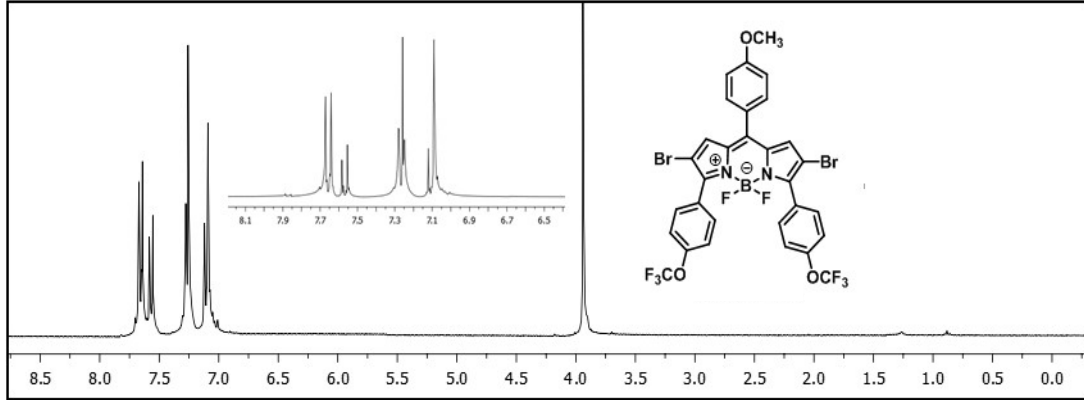
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.68-7.64 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.58-7.55 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.29-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.26 (s, 2H, Pi-H), 7.12-7.09 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 3.94 (s, 3H, -OCH₃).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 162.6, 154.5, 150.5, 147.3, 145.4, 134.4, 132.7, 132.3 (q, $^1J_{\text{CF}} = 258.6$), 128.4, 125.8, 122.3, 120.1, 114.6, 109.5, 55.9.

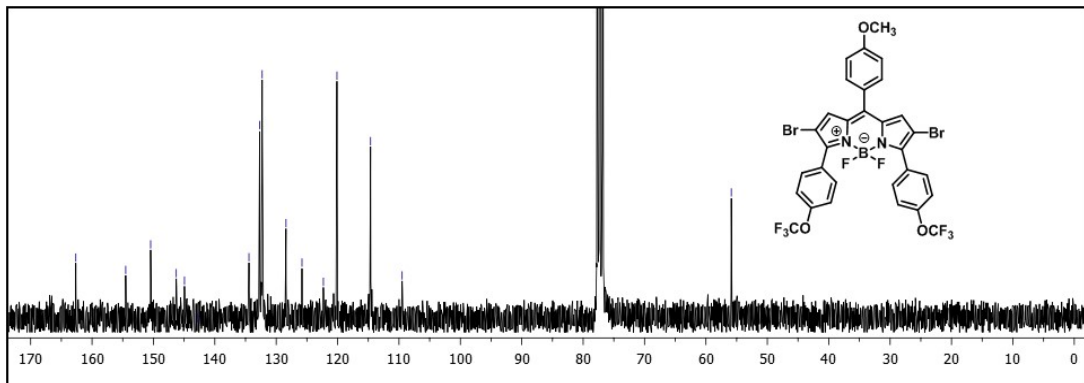
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -57.83, -57.84, -57.85, -57.87, -57.92, -57.94, -133.4, -133.5, -133.6, -133.7.

FT-IR (cm^{-1}): 2967, 2938, 2879, 1768, 1602, 1573, 1534, 1504, 1459, 1430, 1302, 1218, 1170, 1113, 1065, 1019, 990, 925, 833, 755, 693, 670, 541, 563, 507.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan $C_{30}H_{17}BBr_2F_8N_2O_3$ $[M+H]^+$: 776.0823; bulunan: 776.0088.



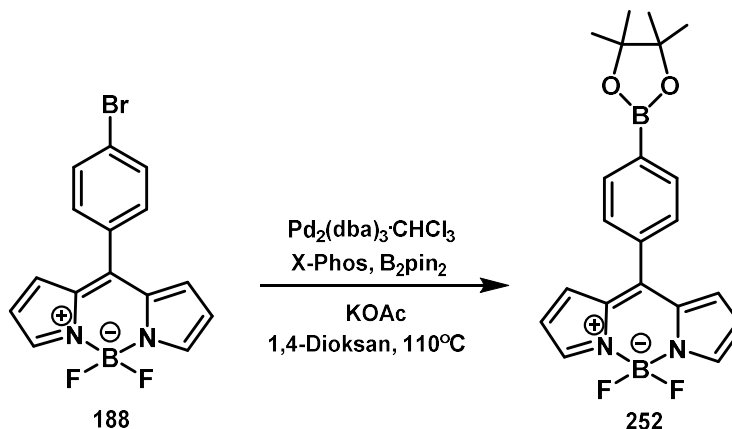
Şekil 4.226. Bileşik 251'in 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) spektrumu



Şekil 4.227. Bileşik 251'in ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) spektrumu

4.5. 4-Bromofenil BODIPY'lerin Bor Pinakolat Esterlere Dönüşüm (Bpin-BODIPY) Reaksiyonları

4.5.1. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (252)



Şekil 4.228. Bileşik 252'nin sentezi

Bileşik **252**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**188**) (100 mg, 0.28 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (2.9 mg, 2.8 μmol), X-Phos (5.3 mg, 11.2 μmol), bis(pinakolat)diboron (210 mg, 0.84 mmol), potasyum asetat (KOAc) (82 mg, 0.84 mmol) kullanılarak, GM6'ya göre sentezlenmiştir.

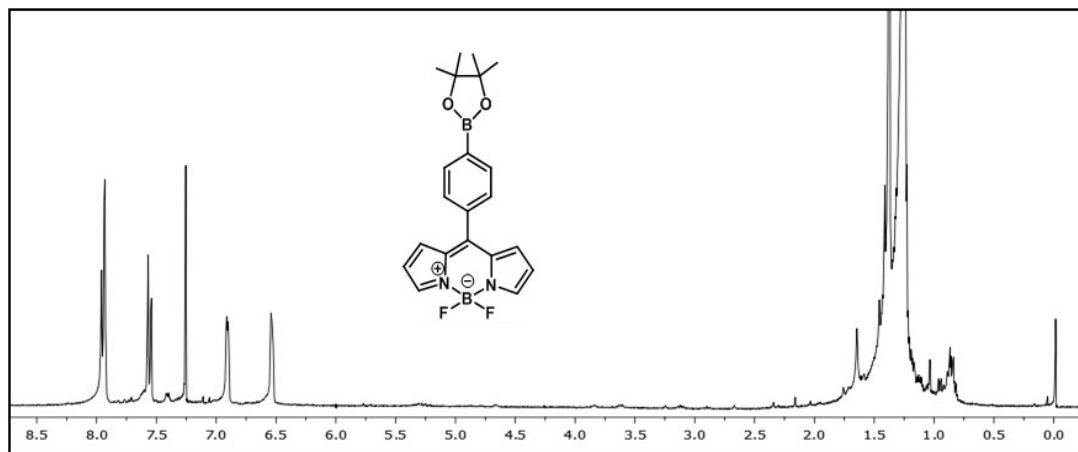
Yeşil toz katı madde (0.09 g, %79). Erime noktası: 175-177°C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.99-7.91 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.60-7.52 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.26 (bs, 2H, Pi-H), 6.95-6.88 (m, 2H, Pi-H), 6.56-6.50 (m, 2H, Pi-H), 1.27 (s, 12H, Bpin-H).

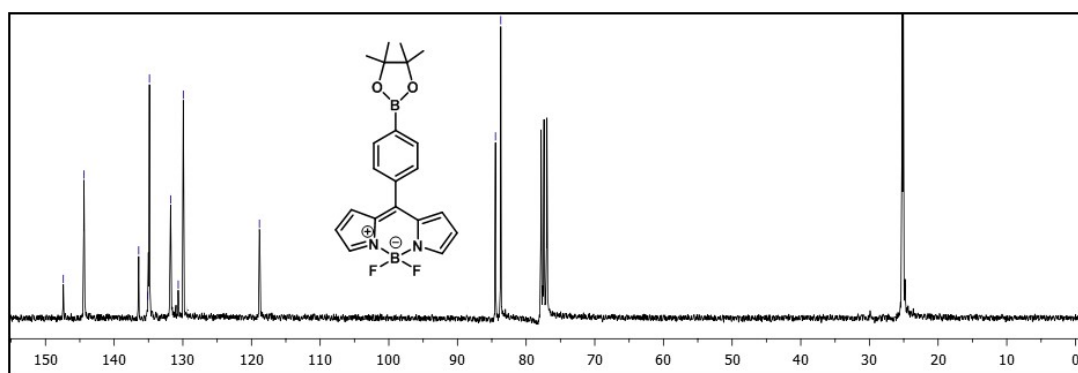
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 147.4, 144.4, 136.4, 135.1, 131.7, 130.7, 129.9, 118.8, 84.5, 83.7, 25.1.

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

FT-IR (cm^{-1}): 2977, 2928, 1605, 1563, 1534, 1478, 1413, 1387, 1371, 1355, 1286, 1260, 1224, 1205, 1175, 1113, 1078, 1045, 980, 960, 912, 846, 742, 719, 657, 621, 576, 547.

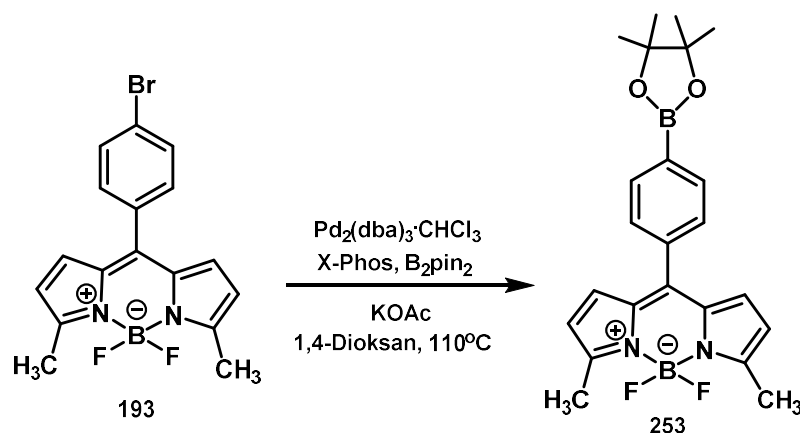


Şekil 4.229. Bileşik 252'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.230. Bileşik 252'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.2. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (253)



Şekil 4.231. Bileşik 253'ün sentezi

Bileşik **253**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**193**) (100 mg, 0.26 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (2.7 mg, 2.6 µmol), X-Phos (4.9 mg, 10.4 µmol), bis(pinakolat)diboron (200 mg, 0.8 mmol), KOAc (78 mg, 0.8 mmol) kullanılarak, GM6'ya göre sentezlenmiştir.

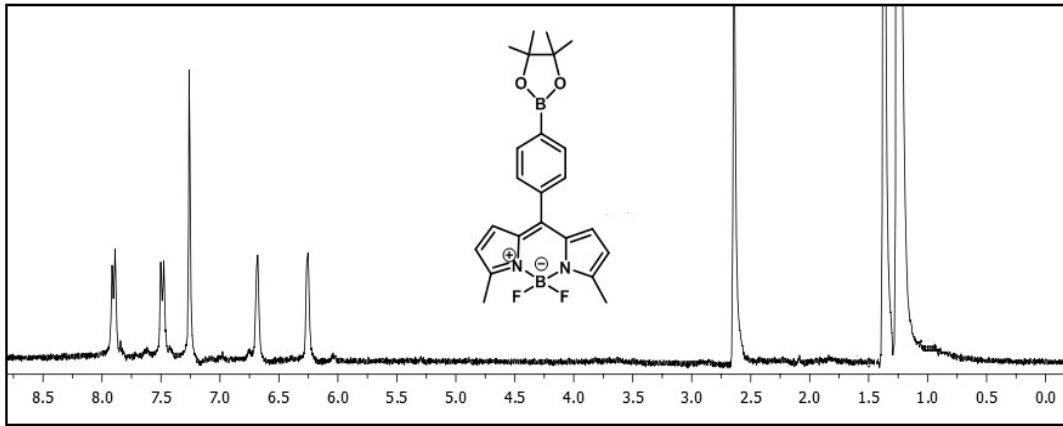
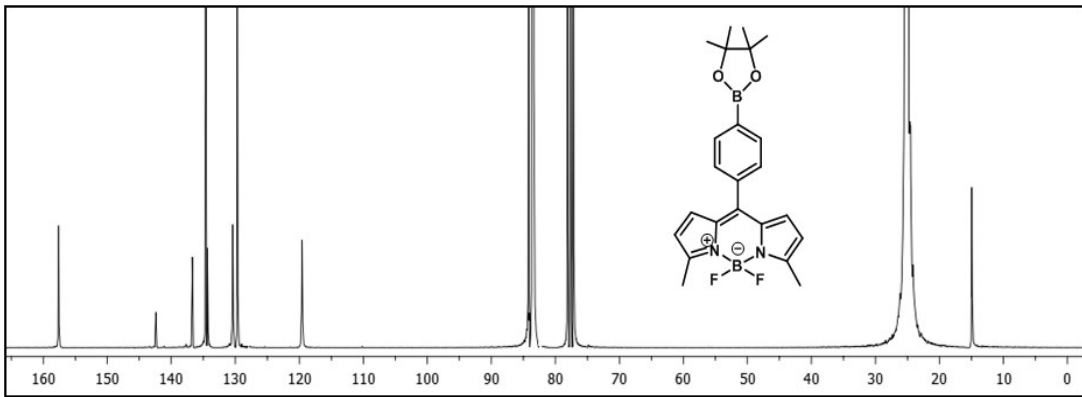
Koyu yeşil renkte toz katı madde (0.09 g, %81). Erime noktası: 159-161°C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.94-7.88 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.52-7.47 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 6.69 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 6.26 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 2.64 (s, 6H, -CH₃), 1.25 (s, 12H, Bpin-CH₃).

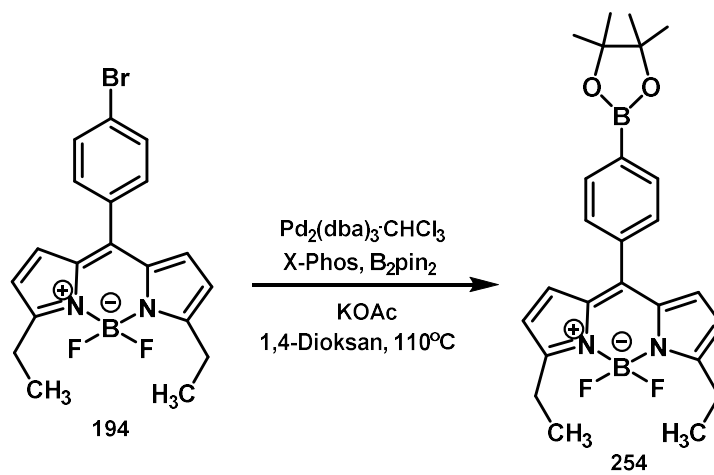
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 157.6, 142.4, 136.7, 134.6, 134.4, 130.4, 129.7, 119.6, 84.2, 83.5, 25.1, 14.9.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

FT-IR (cm⁻¹): 2977, 2931, 1563, 1456, 1371, 1286, 1175, 1123, 1006, 960, 885, 846, 771, 742, 660, 576, 547.

Şekil 4.232. Bileşik 253'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.233. Bileşik 253'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.3. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (254)



Şekil 4.234. Bileşik 254'ün sentezi

Bileşik **254**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**194**) (100 mg, 0.5 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (2.6 mg, 2.5 µmol), X-Phos (4.7 mg, 9.9 µmol), bis(pinakolat)diboron (190 mg, 0.74 mmol), KOAc (70 mg, 0.74 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir.

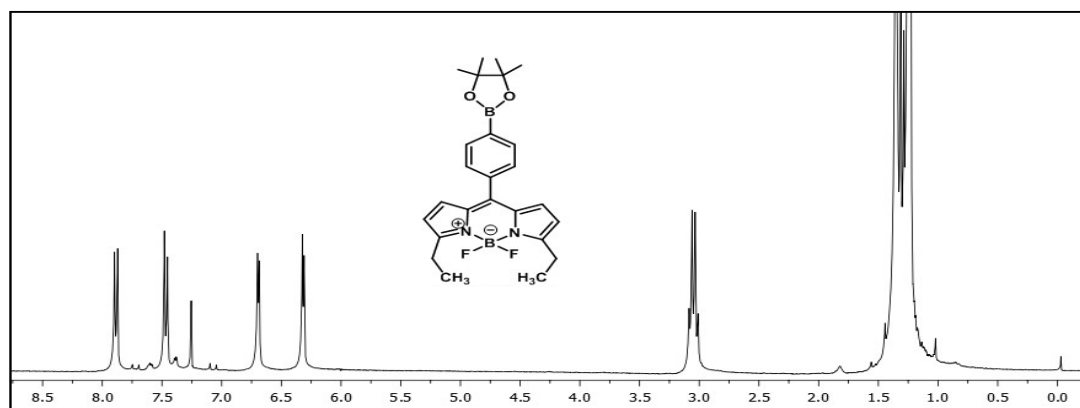
Yeşil toz katı madde (0.08 g, %72). Erime noktası: 109-110°C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.89-7.86 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.50-7.46 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 6.69 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 6.32 (d, ³J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 3.05 (q, ³J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-), 1.31 (t, ³J = 7.5 Hz, 6H, -CH₃), 1.23 (s, 12H, Bpin-H).

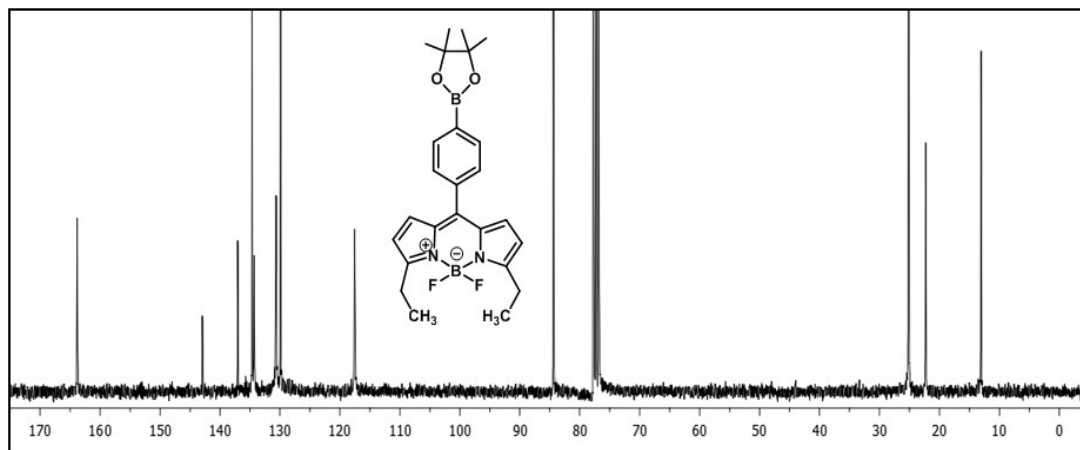
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 163.8, 142.9, 137.1, 134.6, 134.3, 130.6, 129.9, 117.5, 84.4, 25.1, 22.3, 13.0.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -145.5, -145.6, -145.7, -145.8.

FT-IR (cm⁻¹): 2977,2931, 1566, 1439, 1371, 1286, 1175, 1123, 1035, 960, 885, 846, 771, 742, 722, 661, 576, 547.

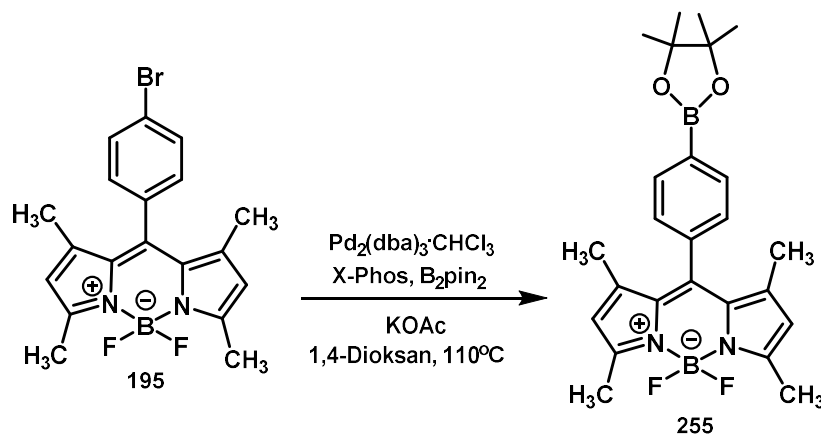


Şekil 4.235. Bileşik **254**'ün ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.236. Bileşik **254**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.4. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (255)



Şekil 4.237. Bileşik **255**'in sentezi

Bileşik **255**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**195**) (300 mg, 0.74 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (7.8 mg, 7.44 μmol), X-Phos (14.1 mg, 29.7 μmol), bis(pinakolat)diboron (570 mg, 2.2 mmol), KOAc (210 mg, 2.2 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir.

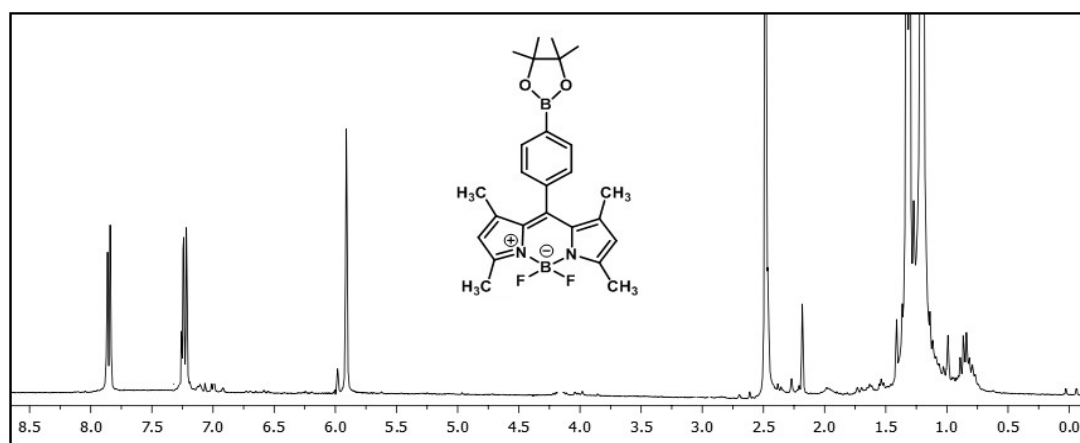
Yeşil toz katı madde (0.28 g, %84). Erime noktası: 153-154°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.87-7.82 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.25-7.19 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 5.91 (s, 2H, Pi-H), 2.48 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.32 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.20 (s, 12H, Bpin-H).

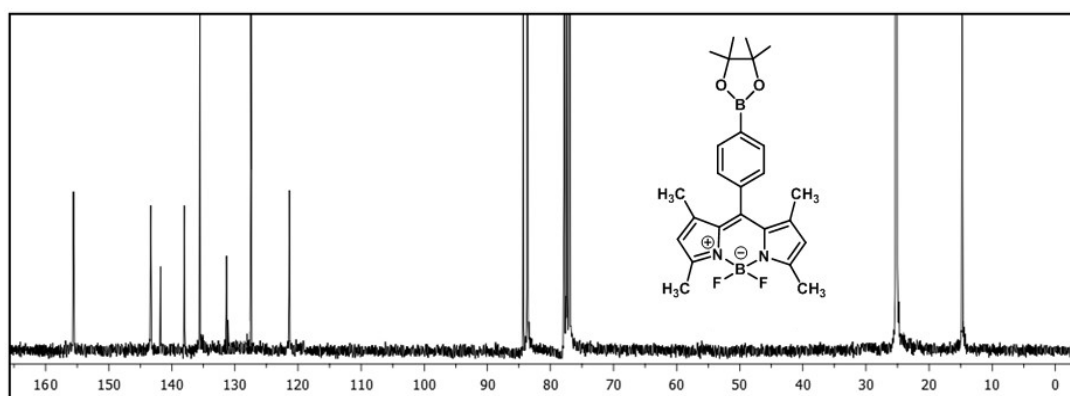
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 155.6, 143.3, 141.8, 138.0, 135.6, 131.3, 127.5, 121.4, 84.3, 83.7, 25.2, 14.7, 14.6.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -146.6, -146.7, -146.8, -146.9.

FT-IR (cm^{-1}): 2977, 2928, 2860, 1729, 1609, 1544, 1511, 1485, 1397, 1358, 1302, 1289, 1185, 1156, 1123, 1074, 1025, 977, 850, 820, 771, 716, 654, 579, 547, 514.

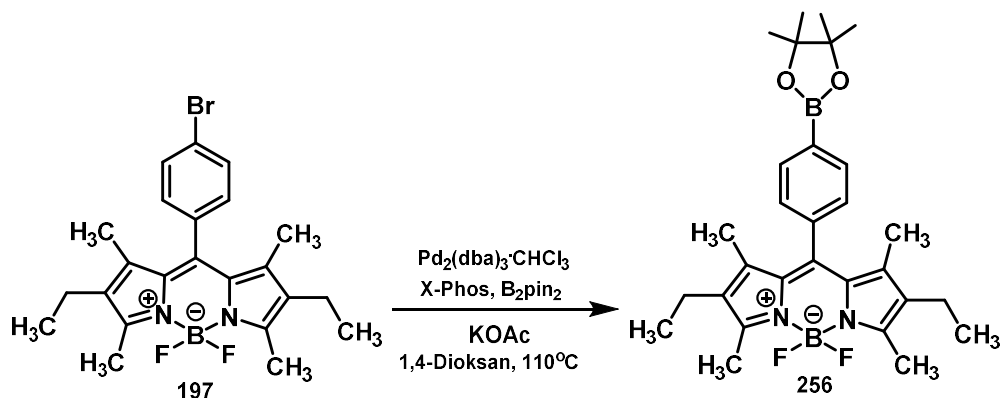


Şekil 4.238. Bileşik **255**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.239. Bileşik **255**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.5. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (256)



Şekil 4.240. Bileşik 256'nın sentezi

Bileşik **256**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**197**) (170 mg, 0.37 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (3.8 mg, 3.7 µmol), X-Phos (7 mg, 14.8 µmol), bis(pinakolat)diboron (280 mg, 1.1 mmol), KOAc (110 mg, 1.1 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir.

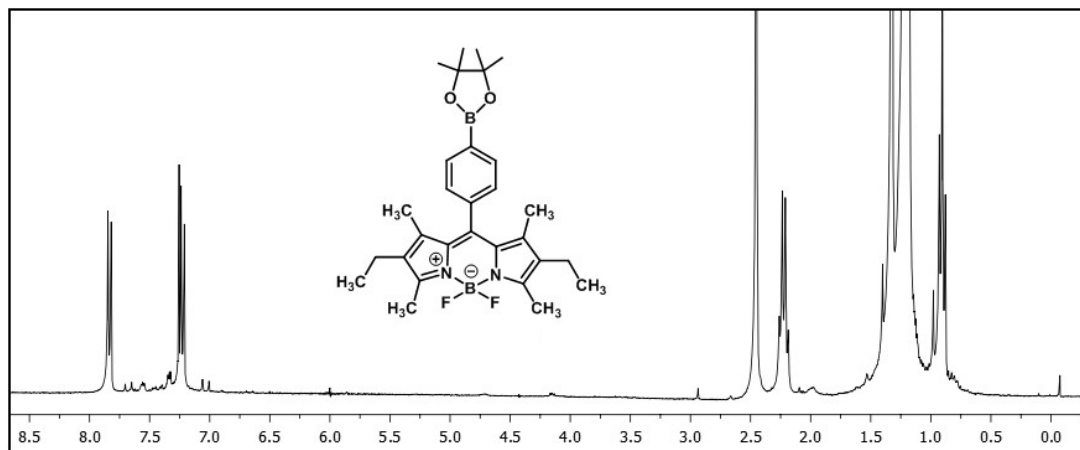
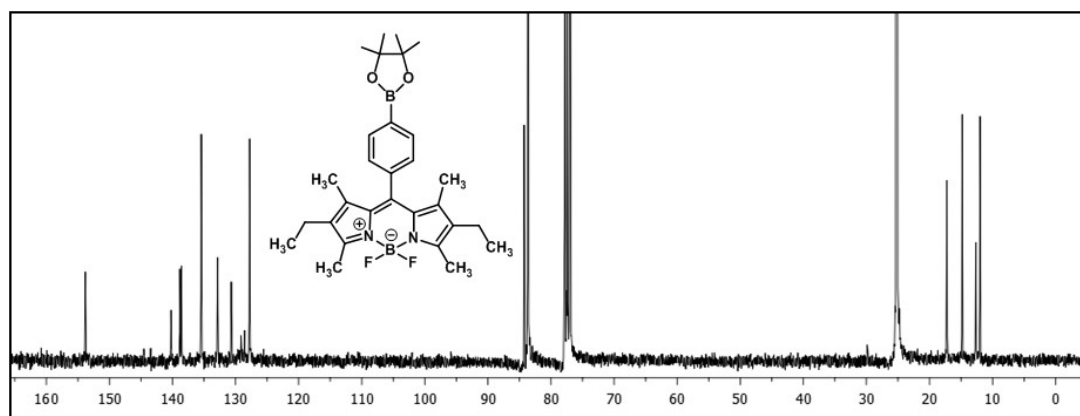
Kiremit kırmızısı renkte toz katı madde (0.18 g, %83). Erime noktası: 195-196°C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.85-7.82 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.26-7.22 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 2.45 (s, 6H, -CH₃), 2.23 (q, ³J = 7.5 Hz, 4H, -CH₂-), 1.32 (s, 6H, -CH₃), 1.19 (s, 12H, Bpin-H), 0.90 (t, ³J = 7.5 Hz, 6H, -CH₃).

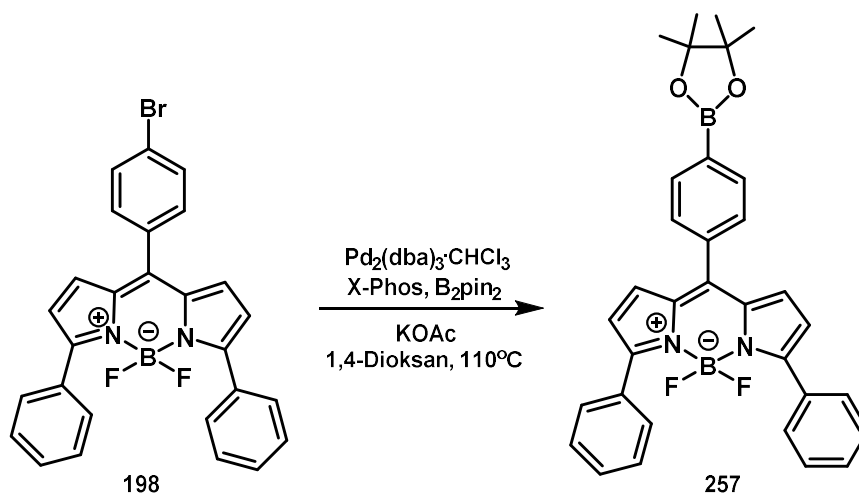
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 153.8, 140.2, 138.8, 138.6, 135.4, 132.8, 130.7, 127.8, 84.2, 83.6, 25.2, 17.2, 14.8, 12.7, 12.0.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -146.1, -146.2, -146.3, -146.4.

FT-IR (cm⁻¹): 2977, 2931, 1537, 1475, 1371, 1286, 1175, 1120, 960, 846, 745, 661, 576, 547.

Şekil 4.241. Bileşik 256'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.242. Bileşik 256'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.6. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (257)



Şekil 4.243. Bileşik 257'nin sentezi

Bileşik **257**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**198**) (100 mg, 0.2 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (2 mg, 2 µmol), X-Phos (3.8 mg, 8 µmol), bis(pinakolat)diboron (150 mg, 0.6 mmol), KOAc (58.9 mg, 0.6 mmol) kullanılarak, GM6'ya göre sentezlenmiştir.

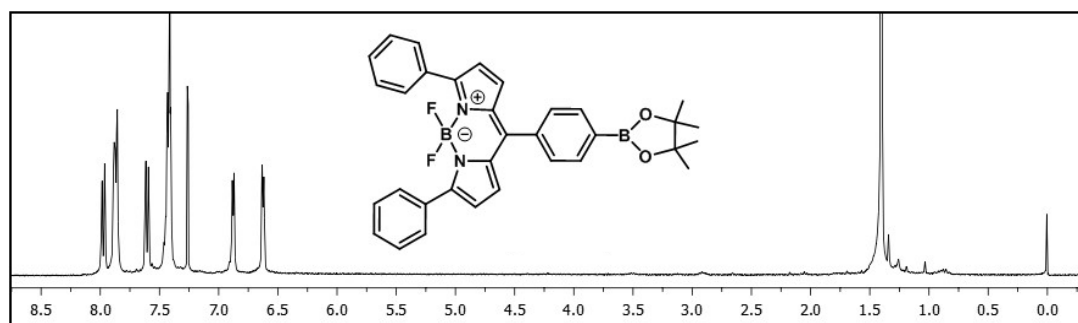
Mor renkli toz katı madde (0.08 g, %73). Erime noktası: 165-166°C.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.99-7.95 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.89-7.82 (m, 4H, Ar-H), 7.63-7.59 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.46-7.41 (m, 6H, Ar-H), 6.88 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, ³J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 1.40 (s, 12H, Bpin-H).

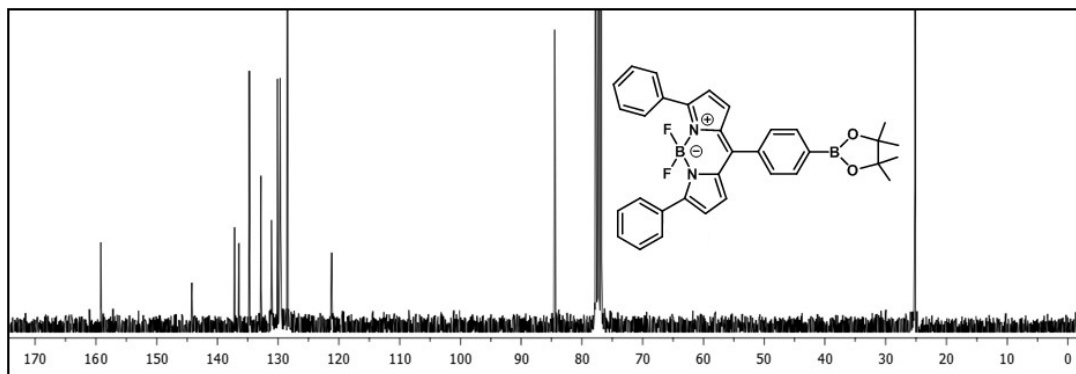
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 159.2, 144.2, 137.2, 136.5, 134.8, 132.8, 131.1, 130.1, 129.9, 129.7, 129.6, 128.5, 121.2, 84.5, 25.2.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -132.6, -132.7, -132.8, -132.9.

FT-IR (cm⁻¹): 3068, 2983, 1605, 1553, 1527, 1469, 1452, 1390, 1351, 1280, 1257, 1218, 1136, 1052, 1016, 963, 944, 856, 797, 775, 693, 654, 547.

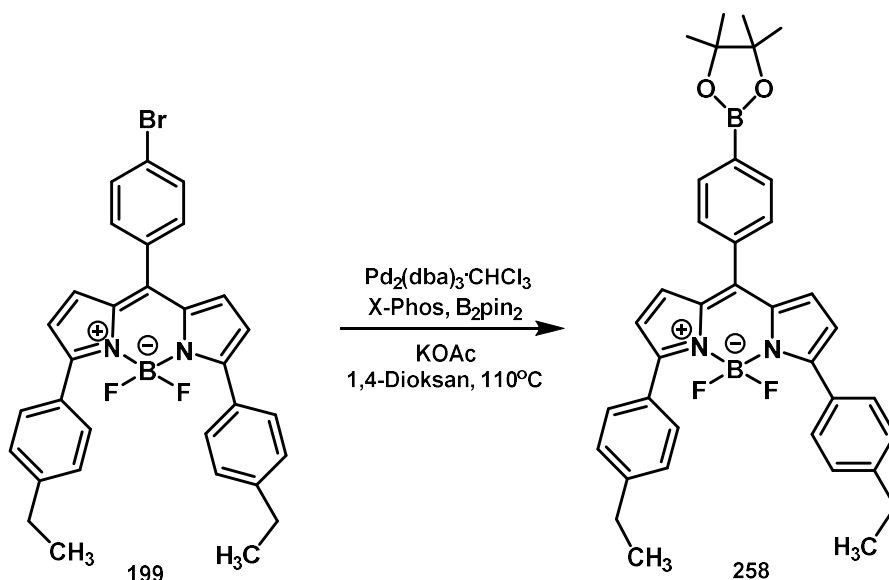


Şekil 4.244. Bileşik **257**'nin ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.245. Bileşik 257'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.7. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (258)



Şekil 4.246. Bileşik 258'in sentezi

Bileşik 258, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (199) (100 mg, 0.18 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (1.8 mg, 1.8 μmol), X-Phos (3.4 mg, 7.2 μmol), bis(pinakolat)diboron (140 mg, 0.54 mmol), KOAc (53 mg, 0.54 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir.

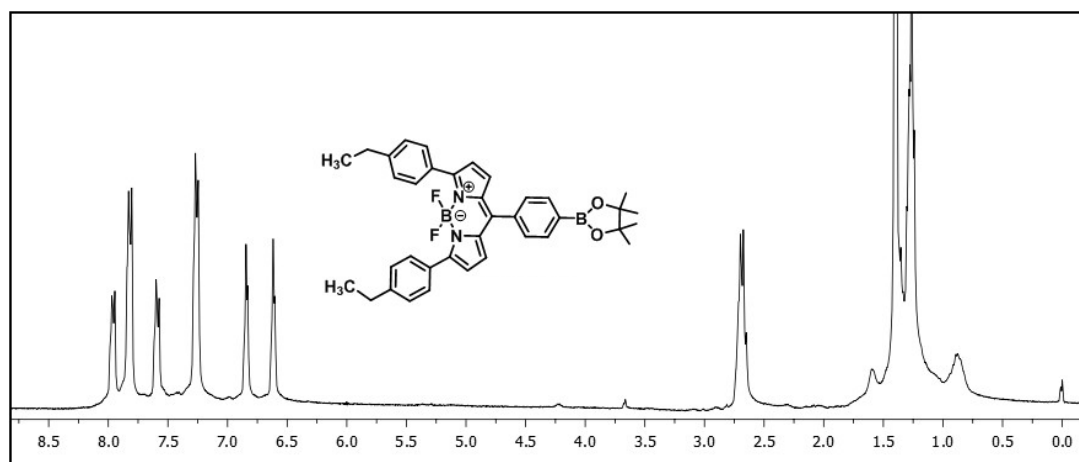
Koyu yeşil toz katı madde (0.06 g, %55). Erime noktası: 145-147°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.99-7.93 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.85-7.80 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-Et), 7.60-7.52 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.28-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-Et), 6.84 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.61 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 2.70 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.39 (s, 12H, Bpin-H), 1.26 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

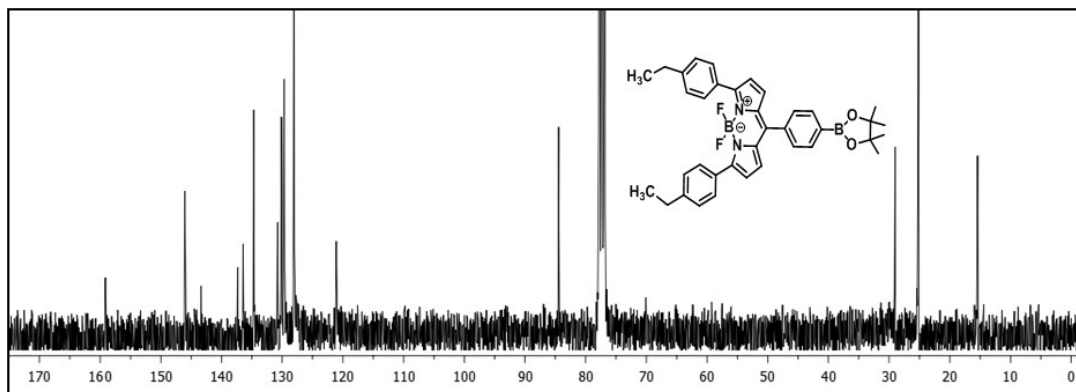
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 159.1, 146.1, 143.4, 137.4, 136.4, 134.7, 130.8, 130.2, 130.1, 129.9, 129.7, 128.1, 121.1, 84.4, 29.0, 25.2, 15.4

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.9, -133.1, -133.2, -133.3.

FT-IR (cm^{-1}): 2977, 2928, 2856, 1713, 1609, 1560, 1537, 1469, 1371, 1341, 1286, 1185, 1175, 1120, 960, 846, 771, 742, 657, 547.

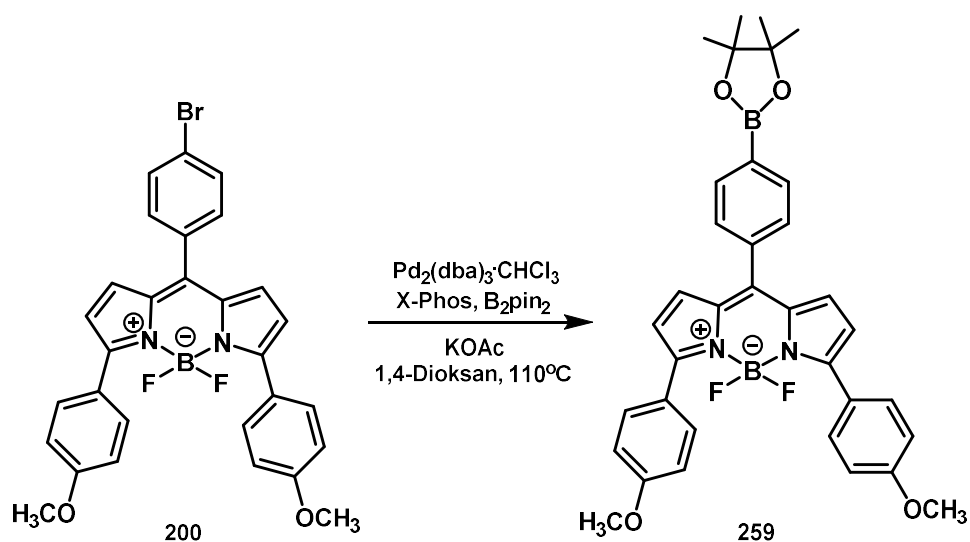


Şekil 4.247. Bileşik 258'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.248. Bileşik 258'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.8. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (259)



Şekil 4.249. Bileşik 259'un sentezi

Bileşik **259**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**200**) (110 mg, 0.19 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ (1.9 mg, 1.9 μmol), X-Phos (3.6 mg, 7.6 μmol), bis(pinakolat)diboron (140 mg, 0.57 mmol), KOAc (56 mg, 0.57 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir.

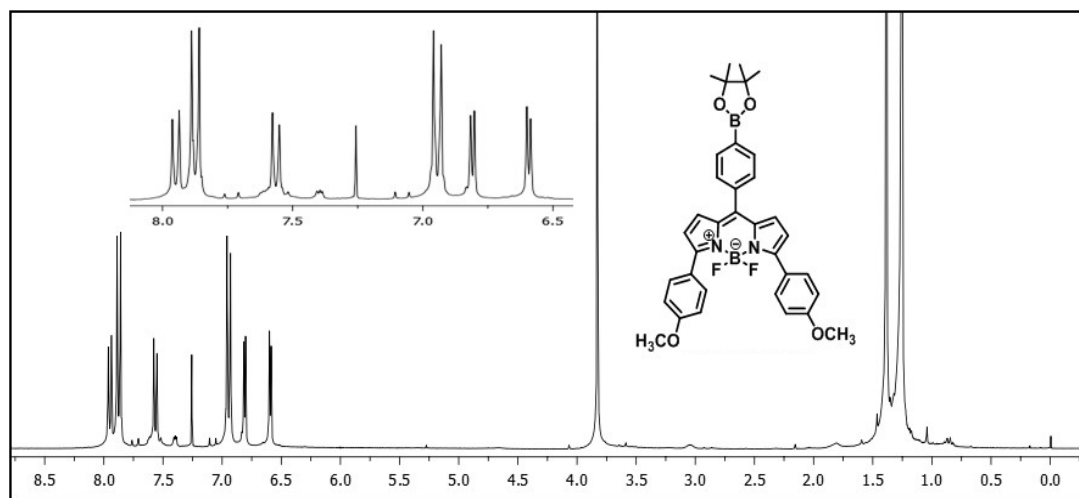
Kahverengi toz katı madde (0.11 g, %91). Erime noktası: 121-123°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.97-7.92 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.89-7.85 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 7.60-7.54 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 6.97-6.92 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH₃), 6.81 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Pi-H), 6.60 (d, $^3J = 3.8$ Hz, 2H, Pi-H), 3.83 (s, 6H, -CH₃), 1.25 (s, 12H, Bpin-H).

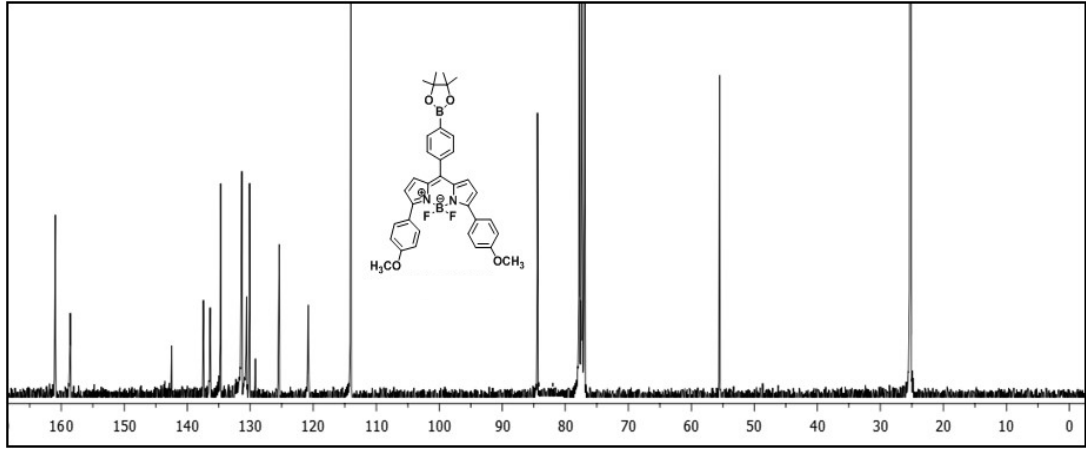
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 160.9, 158.6, 142.5, 137.4, 136.4, 134.7, 131.3, 130.6, 130.1, 129.2, 125.4, 120.8, 114.0, 84.4, 55.5, 25.3.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.2, -133.3, -133.4, -133.5.

FT-IR (cm^{-1}): 2977, 2931, 1605, 1563, 1537, 1462, 1433, 1394, 1361, 1283, 1257, 1185, 1123, 1078, 1055, 1019, 983, 960, 840, 797, 742, 716, 693, 621, 547.

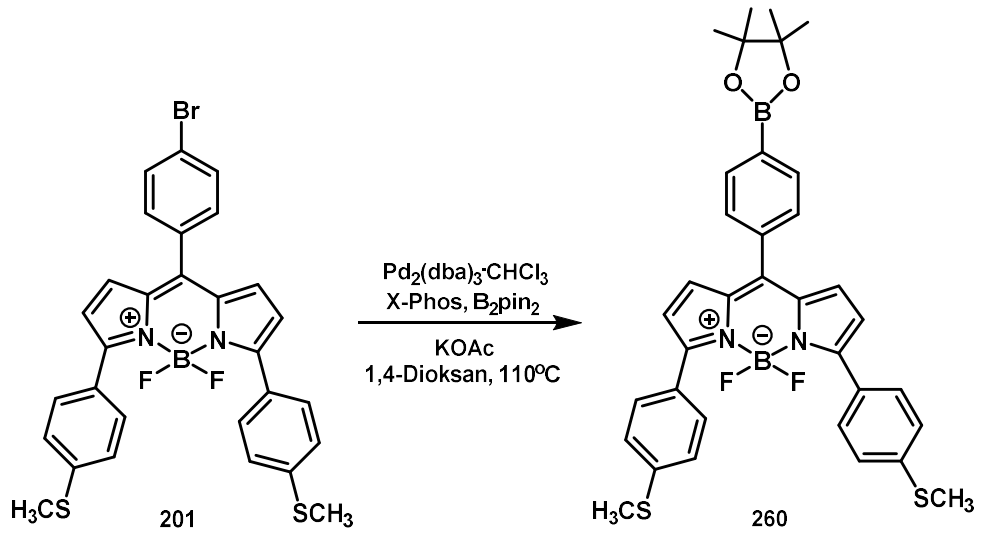


Şekil 4.250. Bileşik 259'un ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.251. Bileşik 259'un ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.9. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (260)



Şekil 4.252. Bileşik 260'm sentezi

Bileşik **260**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**201**) (100 mg, 0.17 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ (1.7 mg, 1.7 μmol), X-Phos (3.2 mg, 6.8 μmol), bis(pinakolat)diboron (130 mg, 0.51 mmol), KOAc (50 mg, 0.51 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir.

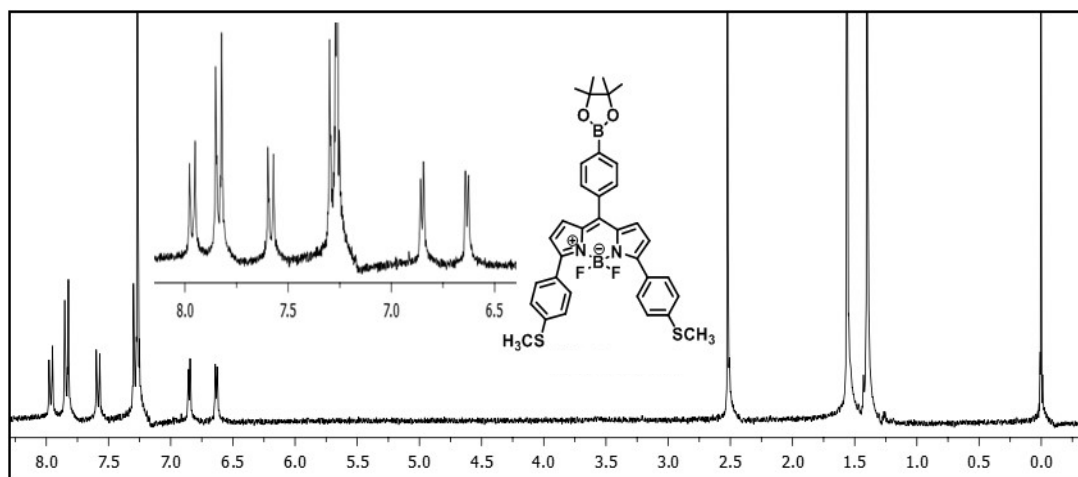
Yeşil-turkuaz toz katı madde (0.07 g, %64). Erime noktası: 190-192°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 7.99-7.96 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar- Ar-Bpin), 7.85-7.81 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 7.59-7.56 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.30-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH₃), 6.85 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 2.52 (s, 6H, -SCH₃), 1.40 (s, 12H, Bpin-H).

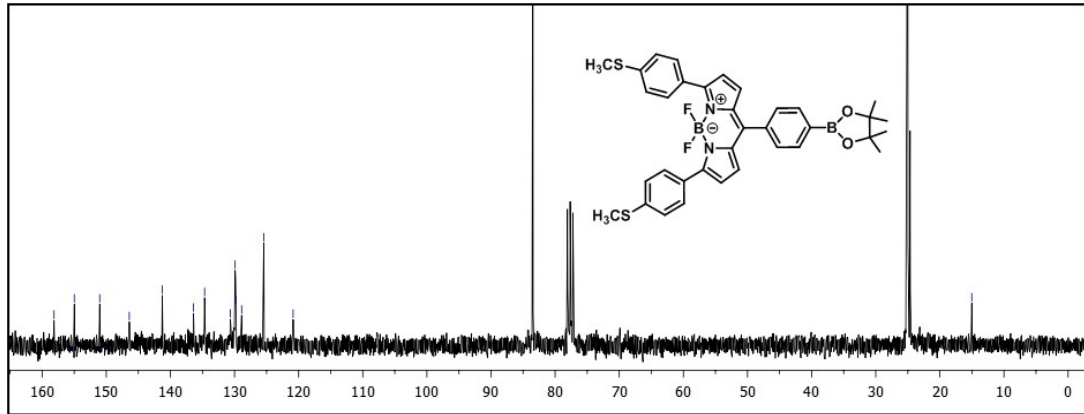
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 158.1, 155.0, 151.3, 146.0, 141.3, 136.4, 134.7, 130.6, 129.9, 129.8, 128.9, 125.4, 120.9, 83.5, 25.1, 15.0.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -132.8, -132.9, -133.0, -133.1.

FT-IR (cm^{-1}): 2977, 2925, 1589, 1560, 1537, 1462, 1426, 1371, 1351, 1283, 1218, 1123, 1055, 960, 850, 775, 742, 716, 657, 547.

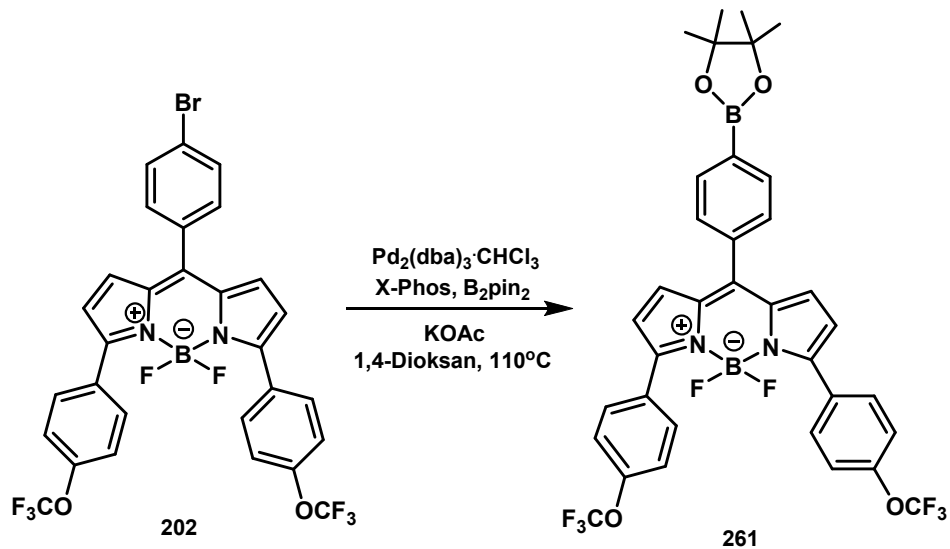


Şekil 4.253. Bileşik 260'ın ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.254. Bileşik 260'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.10. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (261)



Şekil 4.255. Bileşik 261'in sentezi

Bileşik **261**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**202**) (100 mg, 0.15 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$ (1.5 mg, 1.5 μmol), X-Phos (2.8 mg, 6 μmol), bis(pinakolat)diboron (110 mg, 0.45 mmol), KOAc (44 mg, 0.45 mmol) kullanılarak, GM6'ya göre sentezlenmiştir.

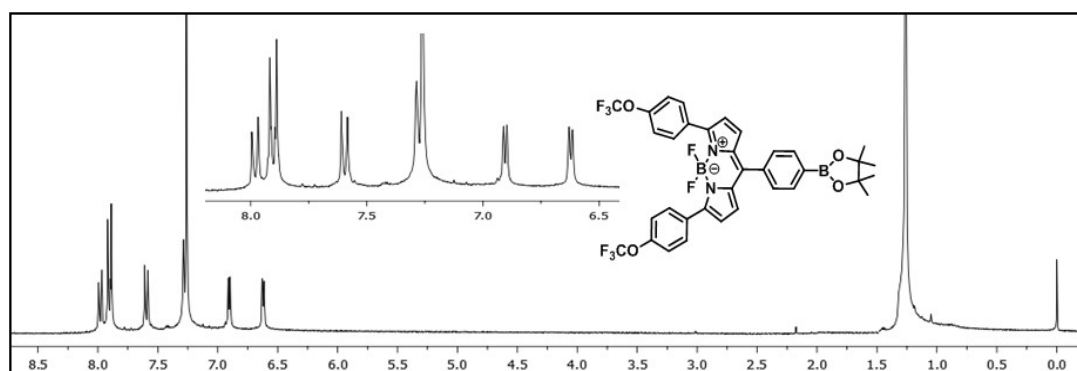
Sarı-yeşil toz katı madde (0.04 g, %37). Erime noktası: 181-182°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.01-7.95 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar- Ar-Bpin), 7.93-7.89 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 7.62-7.58 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-Bpin), 7.29-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF₃), 6.90 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, Pi-H), 1.26 (s, 12H, Bpin-H).

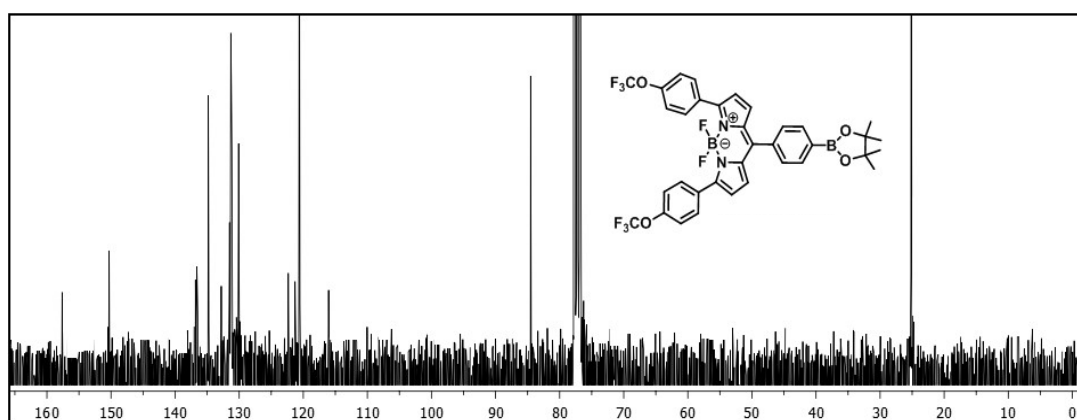
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 157.6, 150.3, 136.9, 136.8, 136.6, 134.8, 132.8, 131.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 248.6$), 131.1, 131.0, 122.3, 121.0, 120.6, 116.0, 84.7, 25.1.

^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -57.9, -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

FT-IR (cm^{-1}): 2980, 2931, 1609, 1563, 1540, 1469, 1433, 1358, 1254, 1208, 1123, 1074, 1019, 960, 921, 882, 850, 797, 771, 716, 657, 579, 550.

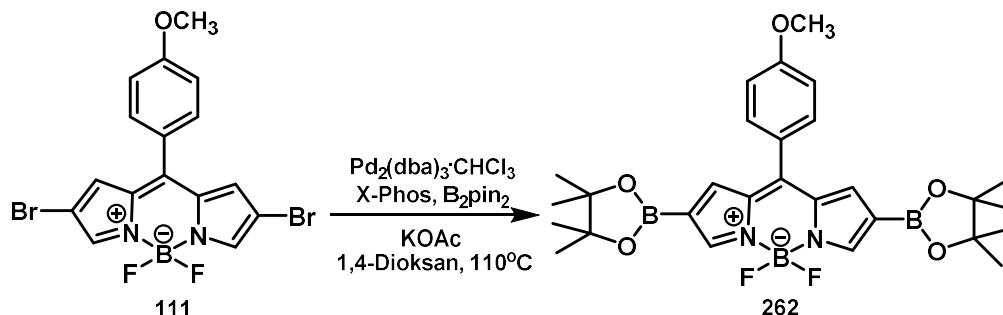


Şekil 4.256. Bileşik **261**'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.257. Bileşik **261**'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.11. 2,6-Di-Bpin-4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
(262)



Şekil 4.258. Bileşik 262'nin sentezi

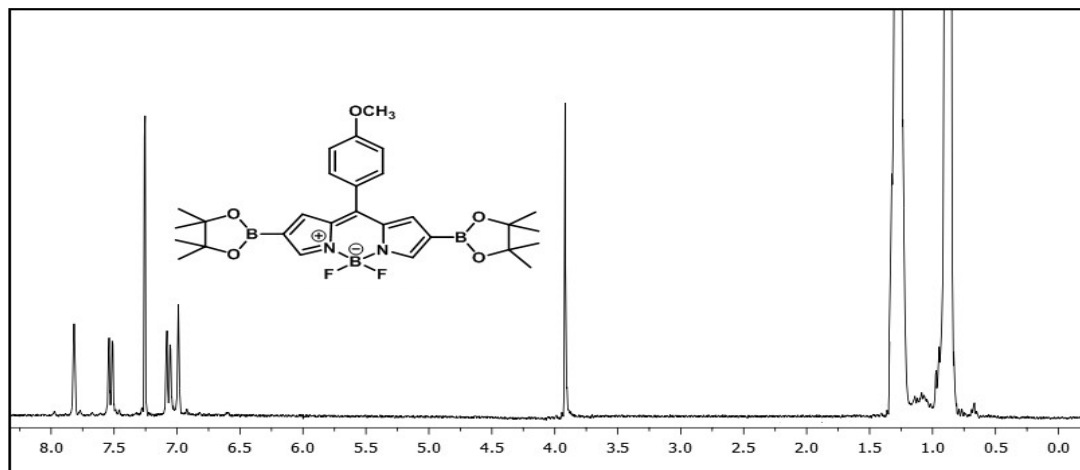
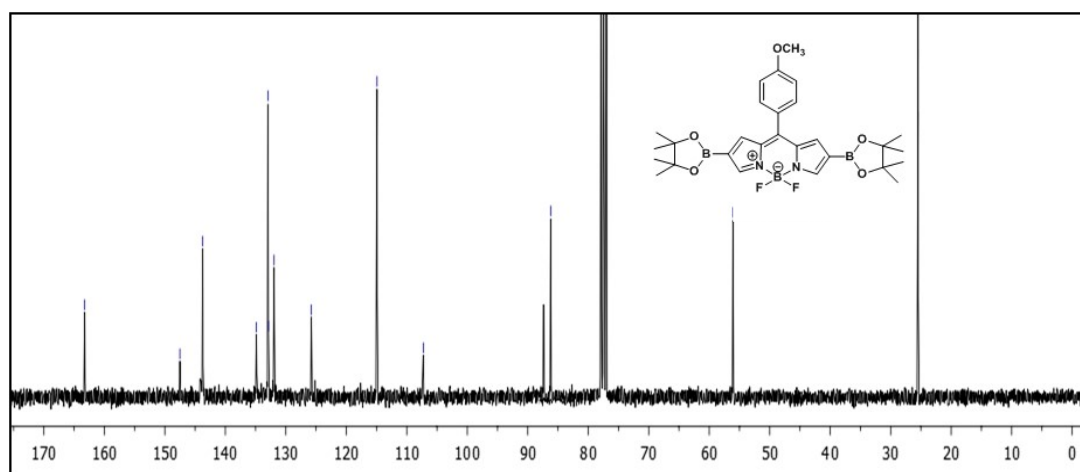
Bileşik 262, 2,6-dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (111) (100 mg, 0.22 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (4.6 mg, 4.4 µmol), X-Phos (8.4 mg, 17.6 µmol), bis(pinakolat)diboron (330 mg, 1.32 mmol), KOAc (130 mg, 1.32 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir (2,6-konumunda dönüşüm olduğu için eşdeğer moller 2 kat alınmıştır).

Kırmızı toz katı madde (0.07 g, %58). Erime noktası: 137-138°C.

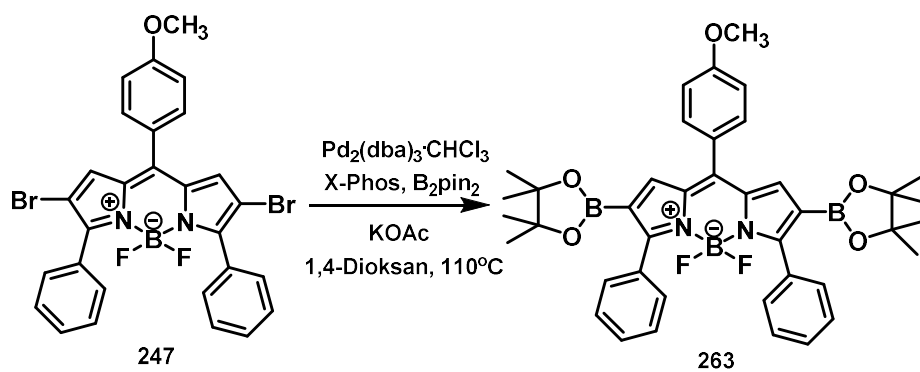
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.83 (s, 2H, Pi-H), 7.56-7.52 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.11-7.07 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.99 (s, 2H, Pi-H), 3.93 (s, 3H, -OCH₃), 1.26 (s, 24H, Bpin-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 164.2, 148.3, 144.4, 135.2, 132.6, 132.1, 125.6, 114.9, 108.1, 86.2, 56.3, 24.6,

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

Şekil 4.259. Bileşik **262**'nin ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumuŞekil 4.260. Bileşik **262**'nin ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.5.12. 2,6-Di-Bpin-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**263**)

Şekil 4.261. Bileşik **263**'ün sentezi

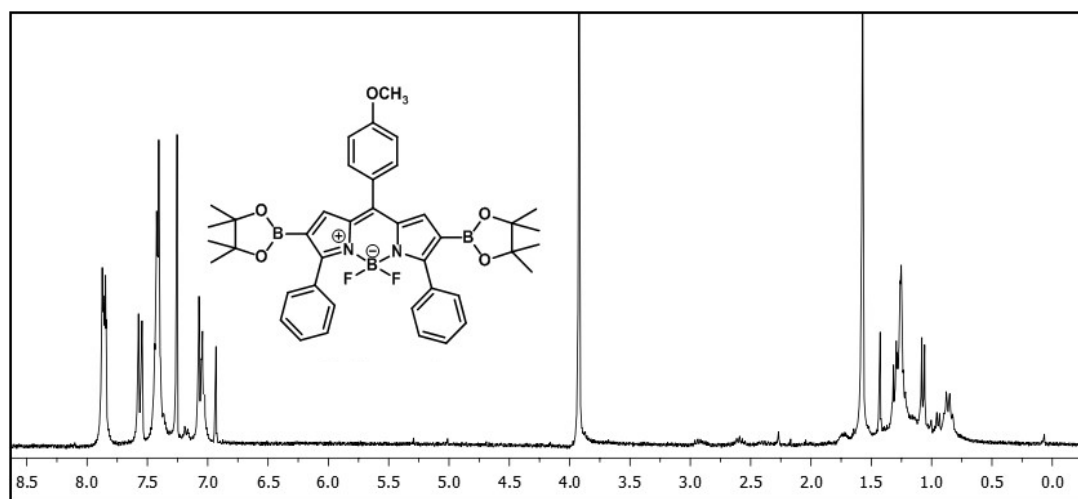
Bileşik **263**, 2,6-dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diazas-indasen (**247**) (100 mg, 0.16 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (3.3 mg, 3.2 µmol), X-Phos (6 mg, 12.8 µmol), bis(pinakolat)diboron (250 mg, 0.99 mmol), KOAc (97 mg, 0.99 mmol) kullanılarak GM6'ya göre sentezlenmiştir (2,6-konumunda dönüşüm olduğu için eşdeğer moller 2 kat alınmıştır).

Mor renkli toz katı madde (0.086 g, %78). Erime noktası: 158-160°C.

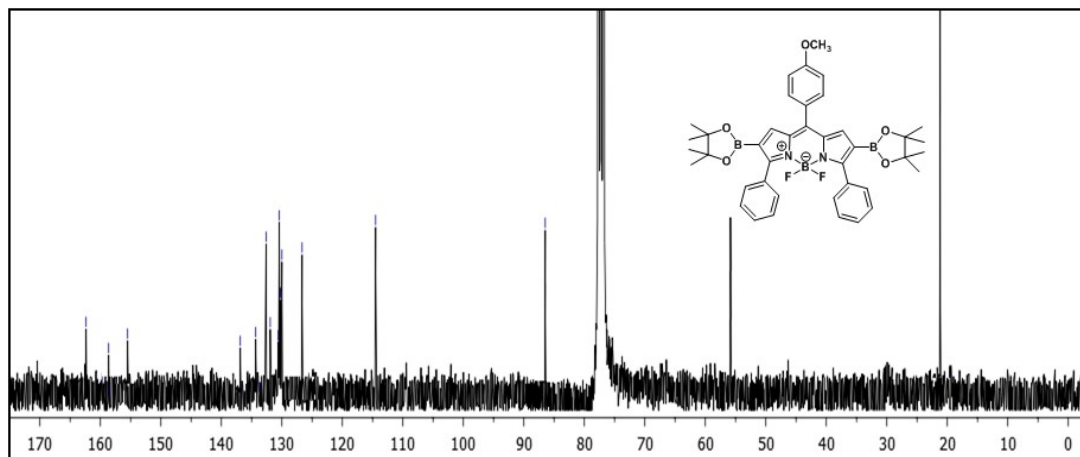
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm) δ_H 7.88-7.83 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.55-7.51 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 7.46-7.40 (m, 6H, Ar-H), 7.06-7.02 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH₃), 6.93 (s, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -OCH₃), 1.57 (s, 24H, Bpin-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_C 163.5, 159.8, 157.07, 136.6, 134.3, 132.8, 131.5, 131.4, 131.2, 131.0, 129.1, 127.0, 110.7, 85.6, 55.9, 20.9.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_F -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.



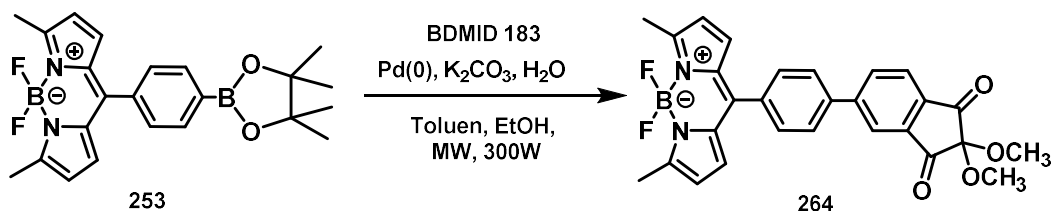
Şekil 4.262. Bileşik **263**'ün ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.263. Bileşik **263**'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu

4.6. Mikrodalga Destekli Kenetleme Reaksiyonları

4.6.1.4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**264**)



Şekil 4.264. Bileşik **264**'ün sentezi

Bileşik **264**, 4,4-diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **253** (100 mg, 0.24 mmol), Pd(0) (14 mg, 12 μmol), K_2CO_3 (100 mg, 0.72 mmol) ve 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (0.1 g, 0.36 mmol) (BDMİD, **183**) kullanılarak GM7'ye göre sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı madde (0.04 g, %33). Erime noktası: 201-202°C.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.28 (s, 1H, Ar-H), 8.20 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.81-7.76 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.68-7.63 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.75 (d, $^3J = 6.3$

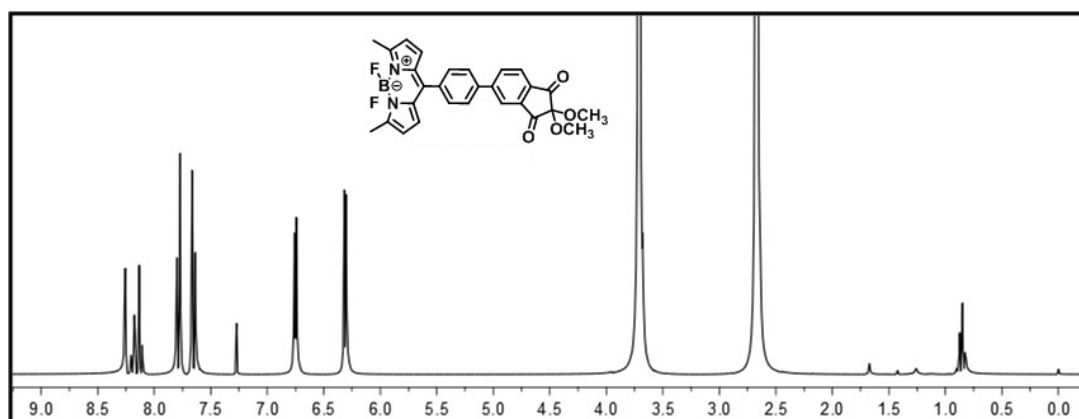
Hz, 2H, Pi-H), 6.31 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, Pi-H), 3.71 (s, 6H, -OCH₃), 2.65 (s, 6H, -CH₃).

^{13}C NMR (CDCl₃, 75 MHz, ppm) δ_{C} 193.8, 193.2, 158.3, 148.9, 141.3, 140.4, 140.2, 138.6, 135.8, 135.4, 134.5, 131.6, 130.5, 127.6, 125.3, 122.6, 120.0, 91.4, 52.1, 15.3.

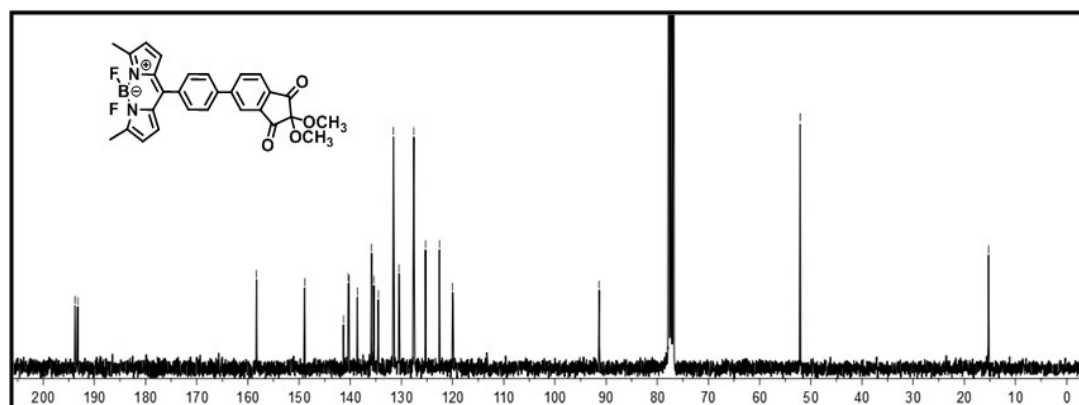
^{19}F NMR (CDCl₃, 282 MHz, ppm) δ_{F} -147.8, -147.9, -148.0, -148.1.

FT-IR (cm⁻¹): 3117, 2944, 2922, 2850, 1745, 1716, 1599, 1566, 1491, 1459, 1397, 1273, 1208, 1146, 1087, 1009, 879, 833, 791, 736, 631, 432.

MALDI-TOF: m/z hesaplanan C₂₈H₂₃BF₂N₂O₄ [M+H]⁺ : 500.3099; bulunan: 501.2517.

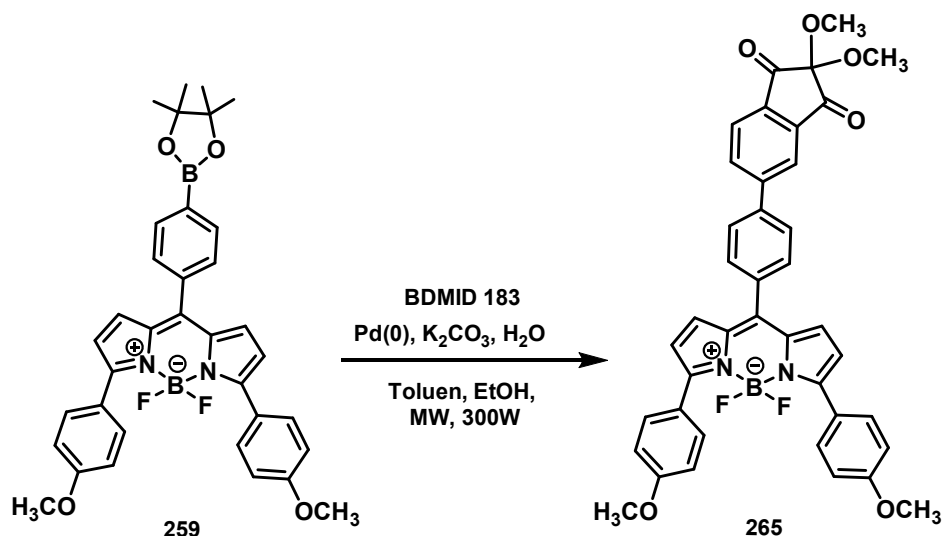


Şekil 4.265. Bileşik 264'ün ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) spektrumu



Şekil 4.266. Bileşik 264'ün ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃) spektrumu

4.6.2. 4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (265)



Şekil 4.267. Bileşik 265'in sentezi

Bileşik **265**, 4,4-diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **259** (120 mg, 0.2 mmol), Pd(0) (20 mg, 15 μmol), K_2CO_3 (90 mg, 0.6 mmol) ve 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (80 mg, 0.3 mmol) (BDMİD, **183**) kullanılarak GM7'ye göre sentezlenmiştir.

Bordo-mor toz katı madde (0.06 g, %44). Erime noktası: 185-186°C.

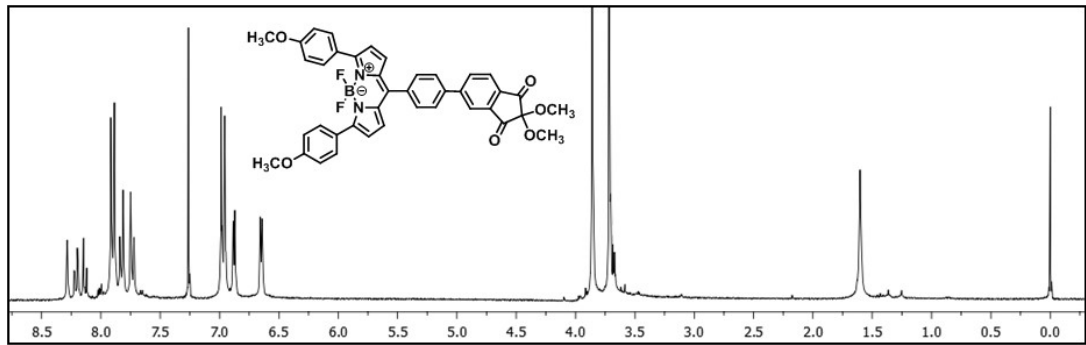
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm) δ_{H} 8.28 (s, 1H, Ar-H), 8.21 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 8.13 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H), 7.90-7.85 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.83-7.80 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.76-7.71 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-H), 6.99-6.94 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 6.88 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 6.65 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, Pi-H), 3.86 (s, 6H, Ar-OCH₃), 3.71 (s, 6H, -OCH₃).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, ppm) δ_{C} 193.8, 193.2, 161.0, 158.9, 148.9, 140.4, 140.2, 138.6, 137.0, 136.3, 135.8, 131.8, 131.4, 130.4, 127.6, 125.3, 125.2, 124.5, 122.6, 121.0, 114.1, 91.5, 55.6, 52.1.

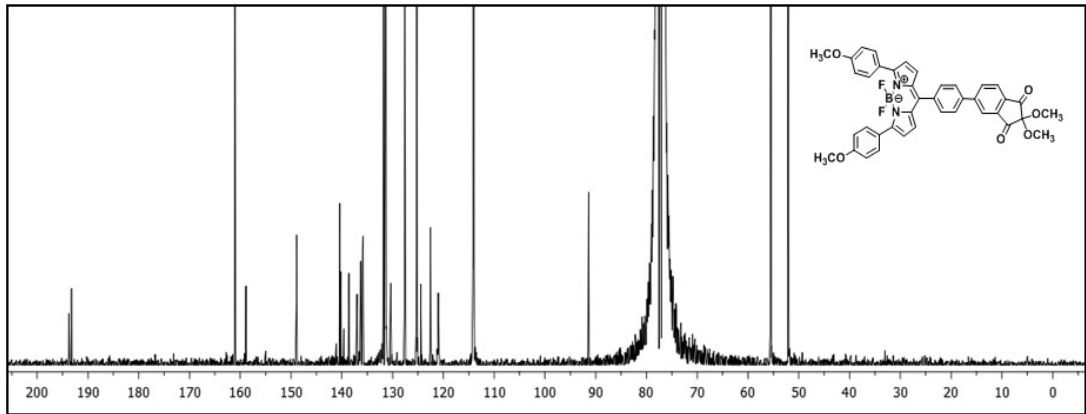
^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz, ppm) δ_{F} -133.2, -133.3, -133.4, -133.5.

FT-IR (cm^{-1}): 2948, 2837, 1746, 1719, 1602, 1566, 1540, 1465, 1433, 1397, 1052, 1032, 797, 716, 456.

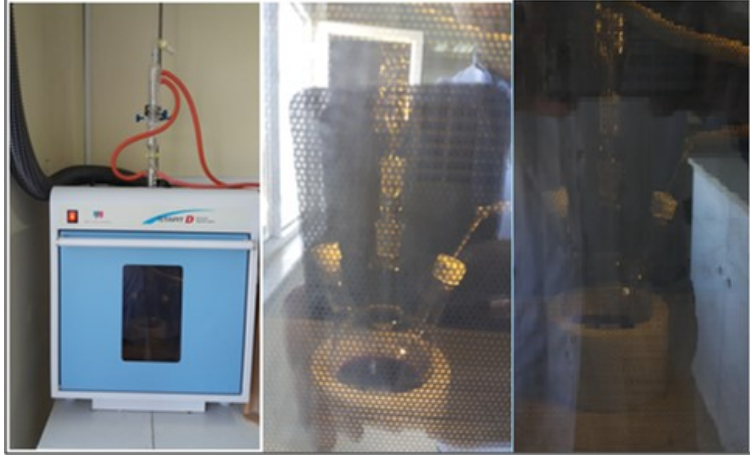
MALDI-TOF: m/z hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 684.5048; bulunan: 684.2930.



Şekil 4.268. Bileşik 265'in ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.269. Bileşik 265'in ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) spektrumu



Şekil 4.270. Mikrodalga reaksiyon sistemi

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

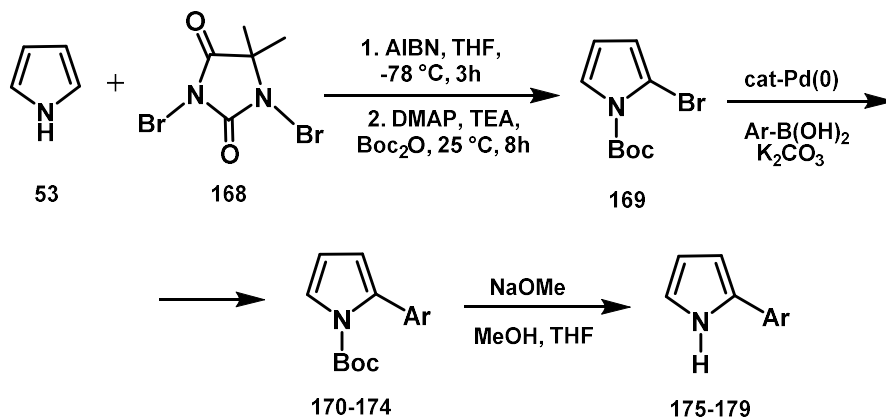
5.1. 2-Metilpirol (77) ve 2-Etilpirol (167)'nin Sentezi

Metil ve etil piroller uzun yıllardır bilinmektedir ve literatürlerde farklı yöntemlerle sentezlenmiştir (Leusen ve ark., 1972; Kancharla ve ark., 2015). Bu çalışmada 2-metilpirol (77) ve 2-etilpirol (167) literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlendi (Botez ve ark., 2007). Pirol-2-karboksialdehit (165) ve metil-2-pirol (166) keton ayrı ayrı KOH, hidrazin hidrat ve etilen glikol ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 2-metilpirol (77) ve 2-etilpirol (167) yüksek vakumda destillenerek reaksiyon karışımından izole edildi (sırasıyla verim %73 ve %64). Bileşiklerin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektroskopi teknikleriyle aydınlatıldı.

5.2. Arilpirollerin Suzuki Kenetleme Reaksiyonlarıyla Sentezi

2-Süstitüe arilpiroller; 2-brompirol ile süstitüe fenil boronik asitlerin Suzuki kenetleme reaksiyonu şartlarında muamele edilerek elde edildi. Bu yöntem literatürde rapor edilmiştir (Lee, 2008). Arilboronik asitlerin, pirollerin azot atomuna bağlı hidrojen atomuyla reaksiyon vermesini engellemek için pirolün -NH hidrojeni önce koruma grubuyla kapatıldı. Bu işlem için öncelikle pirol (53), 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoin (168) ile AIBN varlığında etkileştirildi ve aynı reaksiyon ortamında katalitik miktarda dimetilaminopiridin (DMAP) ve di-*tert*-bütil dikarbonat (Boc₂O) ile muamele edilerek %59 verimle *N*-Boc-2-brompirol (169) hazırlandı. Daha sonra *N*-Boc-2-brompirol (169) farklı süstitüe arilboronik asitler ile Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonu şartlarında *N*-Boc-2-arilpirollere 170-174 dönüştürüldü (Tablo 5.1.). Bileşik 169'un 4-etil-, 4-metoksi-, 4-tiyometil-, 4-triflorometoksi ve süstitüe olmayan fenilboronik asit, katalitik miktarda [Pd(PPh₃)₄] varlığında ve 2 M potasyum karbonat çözeltisi ortamındaki reaksiyonuyla *N*-Boc-2-(4-süstitüefenil)

pirol türevleri **170-174** %67-81 verim aralığında sentezlenmiştir. Hazırlanan *N*-Boc-2-arilpiroller reaksiyon ortamında oluşturulan sodyum metoksit ile metanol ve THF çözücü karışımında indirgenerek 2-arilpirollere **175-179** dönüştürülmüştür (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. 2-Arilpirollerin genel sentez şeması

Tablo 5.1. Pirol türevleri **170-179**'un sentez verimleri

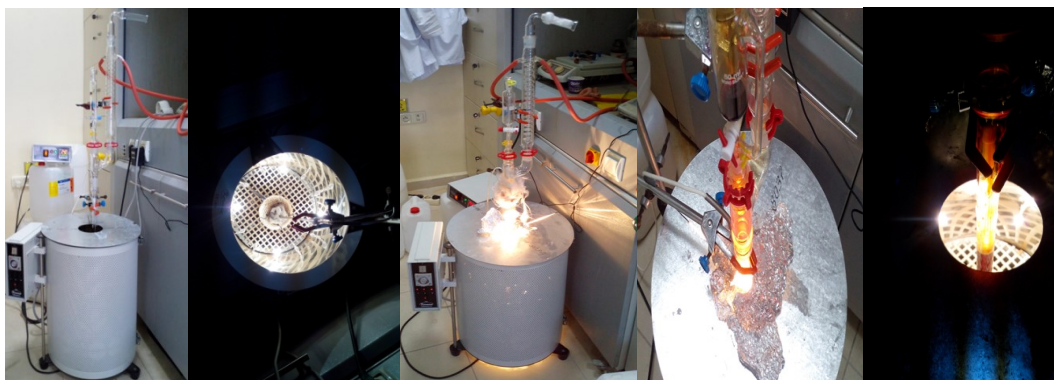
Sıra	Ar	Bileşik	% İzole verim
1	C ₆ H ₅	170	81
2	4-Et-C ₆ H ₄	171	74
3	4-MeO-C ₆ H ₄	172	73
4	4-MeS-C ₆ H ₄	173	67
5	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	174	80
6	C ₆ H ₅	175	91
7	4-Et-C ₆ H ₄	176	96
8	4-MeO-C ₆ H ₄	177	96
9	4-MeS-C ₆ H ₄	178	80
10	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	179	48

5.3. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (**183**, Metoksininhidrin) Sentezi

Ninhidrin bileşiğinin literatürde farklı sentez yöntemleri bilinmektedir. Bu tez çalışmasında ilk olarak özel olarak tasarlanan fotobrominasyon reaktöründe 5-bromindanon (**180**) karbontetraklorür içerisinde çözümlenerek moleküler brom ile brominasyona tabi tutuldu ve tribromoindanon (**181**) elde edildi (Şekil 5.2.). Daha sonra bu bileşik sırasıyla DMSO içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı ve oda

sıcaklığında DMF, CH₃I ve Ag₂O eklenerek karıştırıldı. Elde edilen ham ürün silikajel kolondan hekzan ile süzülerek %40 verimle metoksininhidrin bileşiği elde edildi (Hark ve ark., 2001).

Ninhidrin sentezi için ikinci bir yöntem olarak indan (**184**) oda sıcaklığında asetik asit içerisinde moleküler brom ile karanlıkta bromlandı ve monobromindan (**185**) elde edildi. Elde edilen monobromindan (**185**) karbontetraklorür içerisinde çözülerek fotobrominasyon reaktörü içerisinde 1200 W ışık eşliğinde 24 saat boyunca reaksiyona tabi tutularak hegzabromindan (**186**) elde edildi. Elde edilen hegzabromindan (**186**) metilen klorür içerisinde çözülerek üzerine aseton-su karışımında çözülmüş AgNO₃ eklenerek karıştırıldı ve tribromindanon (**181**) bileşiği elde edildi. Tribromindanon eldesinden sonra bilinen yöntem uygulanarak metoksininhidrin bromür (**183**) sentezlendi.



Şekil 5.2. Fotobrominasyon reaktörü

5.4. BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

Mezo pozisyonunda etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil sübtitüe olmuş 37 adet BODIPY bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşikler sübtitüent içermeyen, alkilsübtitüe ve arilsübtitüe bileşikler olarak 3 temel grupta incelenmiştir.

5.4.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi

Bu sınıfta yer alan bileşiklerde *mezo* konumunda etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil sübstitüentlerini içermektedir. Pirol halkasında herhangi bir sübstitüent bulunmayan 4 adet bileşik sentezlenmiştir (Tablo 5.2.).

Pirol (**53**) ile 4-brombenzaldehit (**78**), propiyanolaldehit (**189**), benzaldehit (**80**) ve 4-metoksibenzaldehit (**106**) ile ayrı ayrı TFA ve NaOH ortamında muamele edilerek dipirometan türevleri ara ürün olarak elde edildi. Bu ara ürünler metilen klorür içerisinde DDQ ile etkileştirilmesinin ardından TEA ve BF₃·OEt₂ ile karıştırılarak *mezo* konumundan sübstitüe **188**, **191**, **82** ve **110** bileşikleri elde edildi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, FT-IR, UV-vis ve floresans spektroskopisi teknikleriyle aydınlatıldı. Pena ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda elde ettikleri spektral verilerle, bileşik **188** için elde edilen spektral veriler uyum içerisindedir. ¹H NMR spektrumunda *mezo* konumundaki fenilbromüre **188** ve metoksifenile **110** ait protonlar sırasıyla δ 7.62-7.59 ve δ 7.37-7.35 ppm ve δ 7.54-7.50 ve δ 7.11-7.04 ppm aralıklarında AA'BB' sistemi vererek rezonans olmuştur. Ayrıca metoksifenil içeren BODIPY bileşiğinin **110** δ 3.91 ppm'de metoksi sinyali vermesi yapıyı doğrulamaktadır. Bileşik **191**'in ¹H NMR spektrumu 3 adet aromatik ve 2 adet alifatik proton sinyalleri ihtiva etmektedir. Bu bileşiğe ait 5 adet aromatik ve 2 adet alifatik karbon sinyalleri yapıyla tam uyumludur. BODIPY çekirdeğinin pirol halkasındaki protonlar simetrik yapıdan dolayı üç sinyal grubu vererek rezonans olmuştur. Bileşik **188**, **191**, **82** ve **110**'un ¹⁹F NMR spektrumları incelendiğinde δ -145-146 ppm aralığında kuartet olarak rezonans olmuştur.

Tablo 5.2. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	% İzole verim	E.N (°C)
188	4-Br-C ₆ H ₄	40	198-200
191	Et	23	128-130
82	Ph	40	158-160
110	4-MeO-C ₆ H ₄	40	138-140

5.4.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin sentezi

Bu sınıfta yer alan bileşikler BODIPY çekirdeğinin *mezo* konumundan etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil sübstitüentlerini pirol halkasında ise di, tetra ve hegza alkil sübstitüentlerini içermektedir. Bu grupta 13 adet bileşik sentezlenmiştir (Tablo 5.3.).

2-Metilpirol (**77**), 2-etilpirol (**167**) ve 2,4-dimetilpirol (**67**) ile ayrı ayrı propiyonil klorür (**203**) ve ardından TEA ve BF₃·OEt₂ ile muamele edilerek 3,5-dimetil, 3,5-dietil ve 1,3,5,7-tetrametil BODIPY bileşikleri **204-206** sırasıyla %28, %25 ve %44 verimlerde sentezlenmiştir. Bileşikler **204-206**'nın *mezo* konumundaki etil gruplarının proton sinyalleri δ 2.82-1.30 ppm aralığında triplet ve kuartet olarak rezonans olmuştur. Bileşik **204**'ün pirol halkasındaki metil protonları δ 2.60 ppm'de rezonans olmuştur. Bileşik **206**'nın C2 ve C6 konumundaki protonları δ 6.05 ppm'de singlet olarak rezonans olmuştur. Bileşikler **204-206**'nın ¹³C NMR spektrumlarında aromatik bölgedeki 5 adet sinyal yapılarla tam uyum halindedir.

Bileşikler **85**, **212** ve **98**, 2-metilpirol (**77**), 2-etilpirol (**167**) ve 2,4-dimetilpirol (**67**)'nin ile ayrı ayrı benzoil klorür (**83**) ve ardından TEA ve BF₃·OEt₂ ile etkileştirilerek sırasıyla %28, %25 ve %29 verimlerde sentezlenmiştir. Bileşikler **85**, **212** ve **98**'in ¹H NMR spektrumlarında δ 7.50-7.46 ppm aralığındaki multipler

sinyaller *mezo* konumundaki fenil sübstitüentine aittir. Bileşik **85**, **212** ve **98**'deki 9 adet karbon sinyali yapıları doğrulamaktadır.

Mezo konumundan 4-bromfenil ve 4-metoksifenil sübstitüenti içeren BODIPY bileşiklerinin (**193-195** ve **219-221**) ^1H NMR spektrumlarında fenil halkasındaki protonlar yaklaşık δ 7.64-7.00 ppm aralığında AA'BB' sistemi olarak rezonans olmuştur. Yaklaşık δ 3.90 ppm'deki singletler 219-221 bileşiklerindeki metoksi protonlarına aittir.

Bileşik **197**'nin yapı karakterizasyonunda da ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılmıştır. ^1H NMR spektrumunda δ 7.63 ve 7.17 ppm'de görülen AA'BB' sistemi ve alifatik bölgedeki 4 adet sinyal grubu yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumundaki sinyallerin sayısı yapıyla uyumludur.

Bu gruptaki BODIPY bileşiklerinin ^{19}F NMR spektrumlarında flor atomlarının δ -145-149 ppm aralığında kuartet olarak rezonans olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	% İzole verim	E.N (°C)
193	Me	H	H	4-Br-C ₆ H ₄	21	180-182
194	Et	H	H	4-Br-C ₆ H ₄	23	138-139
195	Me	H	Me	4-Br-C ₆ H ₄	15	176-178
197	Me	Et	Me	4-Br-C ₆ H ₄	15	257-258
204	Me	H	H	Et	28	182-184
205	Et	H	H	Et	25	135-137
206	Me	H	Me	Et	44	206-208
85	Me	H	H	Ph	28	110-112
212	Et	H	H	Ph	25	155-157
98	Me	H	Me	Ph	29	162-164
219	Me	H	H	4-MeO-C ₆ H ₄	21	188-190
220	Et	H	H	4-MeO-C ₆ H ₄	25	136-138
221	Me	H	Me	4-MeO-C ₆ H ₄	30	180-182

5.4.3. Arilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi

Bu sınıfta yer alan bileşikler *mezo* konumunda etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil süstitüentlerini, C3 ve C5 konumlarında ise 4-süstitüefenil gruplarını içermektedir ve toplam 20 adet BODIPY bileşiği sentezlenmiştir.

Bu bileşiklerde pirol çekirdeğinin C2 konumuna fenil süstitüentleri Suzuki-Miyaura kenetlenme tepkimesiyle bağlanmıştır (Tablo 5.4.).

Bileşik 199-202'nin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde *mezo* konumundaki 4-bromfenil halkasına ait protonlar karakteristik olarak δ 7.70-7.33 ppm aralığında AA'BB' sistemini vermiştir. Ayrıca C3 ve C5 konumlarındaki 4-süstitüefenil

gruplarına ait protonlarda δ 7.90-6.97 ppm aralığında AA'BB' sistemi vererek rezonans olmuştur. Bileşik **199**'un alifatik bölgesinde görülen δ 2.70 ppm ($^3J = 7.6$ Hz) deki kuartet ve δ 1.27 ppm ($^3J = 7.6$ Hz) deki triplet C3 ve C5 konumlarındaki etil gruplarını göstermektedir. Bileşik **200** ve **201**'in spektrumlarındaki sırasıyla δ 3.85 ve δ 2.49 ppm'deki singletler metoksi ve tiyometil gruplarına aittir. Bileşik **202**'nin ^{19}F NMR spektrumunda -58.0 ppm'de singlet ve -132 ppm'de kuartet sinyaller yapıdaki flor atomlarından kaynaklanmaktadır.

Bu grupta yer alan diğer bileşiklerinde ^1H , ^{13}C ve ^{19}F NMR spektrumlarında da benzer spin sistemleri mevcuttur.

Tablo 5.4. Arilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	R'	% İzole verim	E.N (°C)
198	Ph	4-Br-C ₆ H ₄	21	194-196
199	4-Et-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	16	173-175
200	4-MeO-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	16	165-167
201	4-MeS-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	15	274-276
202	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	20	259-261
207	Ph	Et	33	181-182
208	4-Et-C ₆ H ₄	Et	30	171-173
209	4-MeO-C ₆ H ₄	Et	15	195-197
210	4-MeS-C ₆ H ₄	Et	15	188-190
211	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	Et	33	192-194
213	Ph	Ph	30	195-197
214	4-Et-C ₆ H ₄	Ph	16	180-182
215	4-MeO-C ₆ H ₄	Ph	16	240-242
216	4-MeS-C ₆ H ₄	Ph	32	192-194
217	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	Ph	15	202-205
222	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	27	210-212
223	4-Et-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	30	188-190
224	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	29	196-198
225	4-MeS-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	20	219-221
226	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	20	196-198

5.4.4. Sübstütient içermeyen BODIPY'lerin brominasyonu

Mezo sübstütie BODIPY bileşiklerini C2 ve C6 konumlarından fonksiyonlandırmak için ilgili bileşikler oda sıcaklığında moleküler bromla muamele edildi ve reaksiyon sonucunda elde edilen ham ürünler silikajel kolondan süzülerek sırasıyla 2,6-dibromo BODIPY **227**, **118**, **111** bileşikleri elde edildi (Tablo 5.5.). Bu bileşiklerin yapı karakterizasyonu ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR ve FT-IR ile yapıldı. Dibrom BODIPY bileşiklerinin pirol halkasına ait protonlar iki singlet vermektedir. ^{19}F NMR spektrumları incelendiğinde δ -145-149 ppm aralığında kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir.

Tablo 5.5. Sübstütient içermeyen 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	% İzole verim	E.N (°C)
227	Et	32	165-167
118	Ph	37	185-187
111	4-MeO-C ₆ H ₄	39	161-163

5.4.5. Alkilsübstütie BODIPY'lerin brominasyonu

Hem C3 ve C5 hem de bir kısmının C1 ve C7 konumlarından alkil gruplarıyla sübstütie olmuş BODIPY türevleri oda sıcaklığında moleküler brom ile bromlanarak C2 ve C6 konumlarından işlevsel hale getirilmiştir (Tablo 5.6.). Bileşiklerin yapıları NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Tablo 5.6. Alkilsüstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	R ₁	R ₂	% İzole verim	E.N (°C)
228	Et	Me	H	87	203-205
229	Et	Et	H	77	173-175
230	Et	Me	Me	51	227-229
236	Ph	Me	H	85	148-150
237	Ph	Et	H	92	189-191
238	Ph	Me	Me	34	193-194
244	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	H	93	221-223
245	4-MeO-C ₆ H ₄	Et	H	54	169-170
246	4-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	28	211-212

5.4.6. Arilsüstitüe BODIPY'lerin brominasyonu

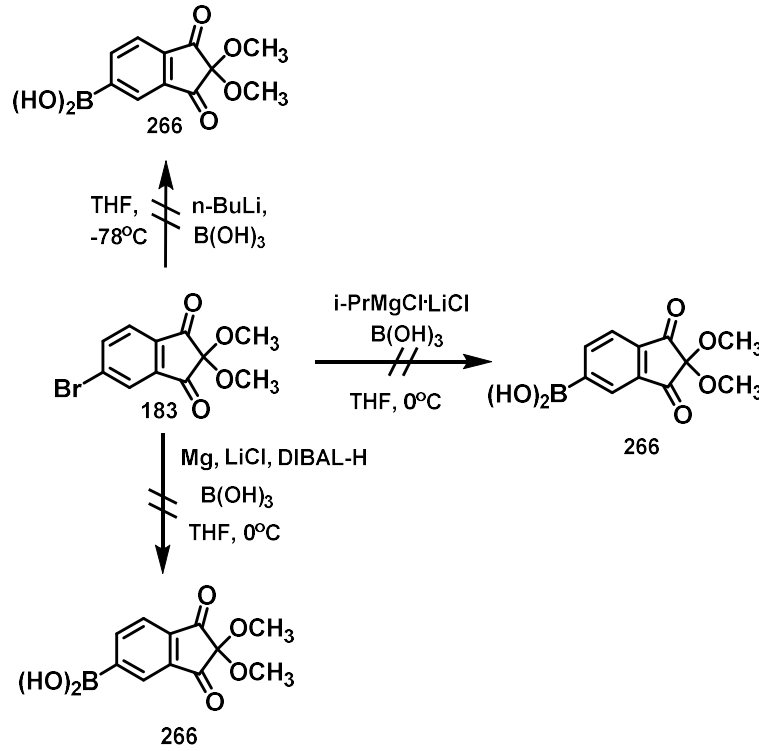
C3 ve C5 konumlarından aril gruplarıyla süstitüe BODIPY türevleri **207-211**, **213-217** ve **222-226** bileşikleri oda sıcaklığında moleküler brom ile bromlanarak ilgili dibromlu BODIPY türevleri **231-235**, **239-243** ve **247-251** elde edilmiştir (Tablo 5.7.). Elde edilen bileşiklerin ¹H NMR spektrumlarında δ 7.45-6.88 ppm aralığında görülen singletler BODIPY çekirdeğinin pirol halkalarındaki C1 ve C7 konumlarındaki protonlarına aittir. Bileşiklerin ¹³C NMR ve ¹⁹F NMR spektrumları da yapıları doğrulamaktadır.

Tablo 5.7. Arilsüstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	R ₁	% İzole verim	E.N (°C)
231	Et	Ph	91	205-206
232	Et	4-Et-C ₆ H ₄	58	195-197
233	Et	4-MeO-C ₆ H ₄	94	213-215
234	Et	4-MeS-C ₆ H ₄	90	220-221
235	Et	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	94	232-233
239	Ph	Ph	88	234-236
240	Ph	4-Et-C ₆ H ₄	81	227-229
241	Ph	4-MeO-C ₆ H ₄	57	278-279
242	Ph	4-MeS-C ₆ H ₄	85	231-233
243	Ph	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	53	241-242
247	4-MeO-C ₆ H ₄	Ph	90	235-237
248	4-MeO-C ₆ H ₄	4-Et-C ₆ H ₄	85	214-216
249	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	90	239-241
250	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeS-C ₆ H ₄	85	251-253
251	4-MeO-C ₆ H ₄	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	66	246-248

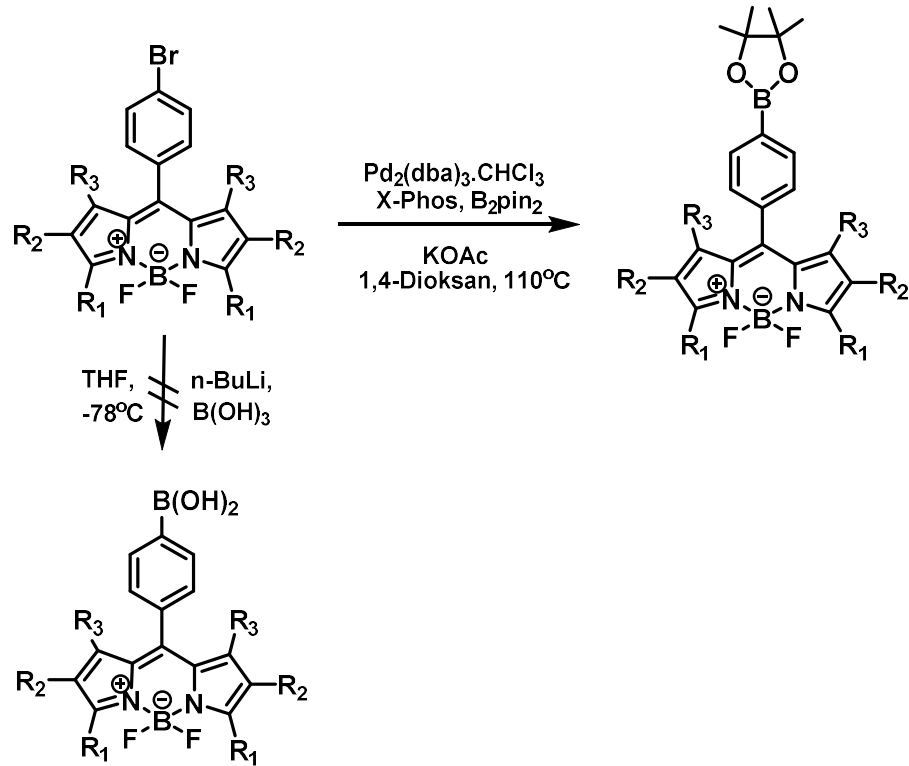
5.5. 4-Bpifenil BODIPY'lerin Hazırlanması

Tez kapsamında sentezlenen *mezo* konumunda 4-bromfenil süstitüe BODIPY **188**, **193**, **194-195**, **197-202** türevlerinin metoksininhidrin halkasıyla kenetlenme reaksiyonlarını incelemek için metoksininhidrin bromür boronik asit **266**'nın sentezi üzerine çalışmalar gerçekleştirildi (Şekil 5.3.). Fakat bu amaca yönelik yapılan reaksiyonlarda bromninhidrin ve metoksininhidrin bromürün **183** oda şartlarında, diğer saklama koşullarında (çözücü içinde, düşük sıcaklıklarda) ve deney koşullarında çabuk bozunması nedeniyle hedeflenen boronik asit elde edilemedi ve ninhidrin türevlerinin polimerleştiği görüldü. Suzuki kenetleme reaksiyonlarında alternatif olarak önerilen pinakolat esterlerine dönüştürülme teşebbüslerinde de etkili bir sonuç elde edilemedi.



Şekil 5.3. Metoksininhidrin bromür **183**'ün boronik asit türevlerine dönüştürme teşebbüsleri

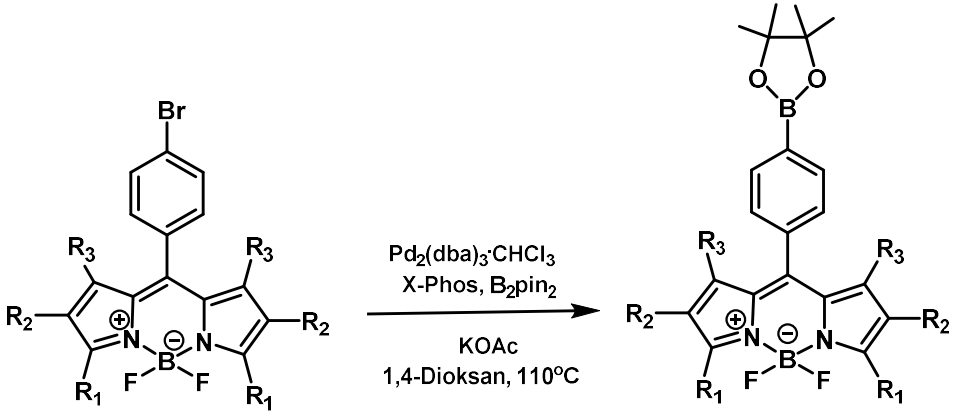
Metoksininhidrin bromür **183**'ün boronik asit türevi **266**'ya dönüştürme teşebbüslerinden etkili sonuç elde edilememesi nedeniyle alternatif yol olarak C8 konumundan bromfenil ve 2,6-dibrom BODIPY türevlerinin boronik asitlere dönüştürülmesi denenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler saf olarak izole edilememiştir. Bu sebeple üçüncü alternatif yol olarak 4-bromfenil içeren BODIPY **188**, **193**, **194-195**, **197-202** bileşiklerini kenetleme reaktifi olarak kullanmak için pinakolat esterlerine dönüşümü başarılı bir şekilde sağlanmıştır (Şekil 5.4.). 4-Bromfenil BODIPY türevleri Pd katalizli olarak bis(pinakolat)diboron ve dioksan içinde X-Phos ve KOAc ile geri soğutucu altında 24 saat kaynatılarak yüksek verimlerde ilgili pinakolat esterleri **252-261** elde edilmiştir (Tablo 5.8.). Ayrıca 2,6-dibrom BODIPY bileşiklerinin de pinakolat esterlerine dönüşümü sağlanmış ve bu kapsamda 2 adet bileşik sentezlenmiştir. 2,6-Dibromlu BODIPY bileşiklerinden **247** ve **111**'e aynı reaksiyon şartları uygulanarak bileşik **262-263** elde edilmiştir (Tablo 5.9.).



Şekil 5.4. 4-Bromfenil BODIPY'lerin boronik asit reaktifine dönüştürülmesi

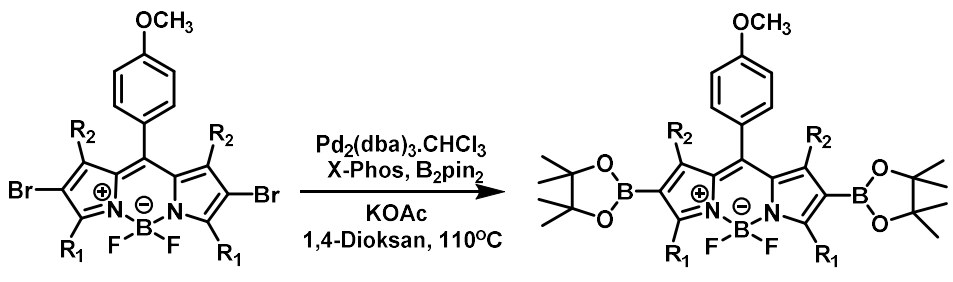
Pinakolat esterlere dönüştürülen BODIPY bileşikleri **252-263**'ün ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde pinakolatlardaki metil protonları δ 1.40 ve 1.19 ppm'de singlet olarak rezonans olurken, ilgili karbonları ise yaklaşık 83-85 ppm'de rezonans olmaktadır.

Tablo 5.8. Bpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları



Bileşik	R ₁	R ₂	R ₃	% İzole verim	E.N (°C)
265	H	H	H	79	175-177
266	Me	H	H	81	159-161
267	Et	H	H	72	109-110
268	Me	H	Me	84	153-154
269	Me	Et	Me	83	195-196
270	Ph	H	H	73	165-166
271	4-Et-C ₆ H ₄	H	H	55	145-147
272	4-MeO-C ₆ H ₄	H	H	91	121-123
273	4-MeS-C ₆ H ₄	H	H	64	190-192
274	4-CF ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	37	181-182

Tablo 5.9. 2,6-DiBpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları



Bileşik	R ₁	R ₂	% İzole verim	E.N (°C)
275	H	H	52	137-138
276	4-MeO-C ₆ H ₄	H	78	158-160

5.6. Arilpinakolatların Metoksininhidrin Bromür (183) ile Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Tepkimeleri

Tez çalışmasının nihai hedefi olarak süstitüe BODIPY bileşiklerinin metoksininhidrin bromür (183) ile mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri incelenerek yüksek floresans özellikli ve çok yönlü yeni jenerasyon bileşiklerin sentezlenmesidir. Pinakolat BODIPY türevlerini 253 ve 259'un metoksininhidrin bromür (183) ile mikrodalga destekli kenetleme reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda bileşik 253 ve 259 etanol içinde çözülmüş Pd(0) katalizörü, su içinde çözülmüş K₂CO₃ ve toluen içinde çözülmüş metoksininhidrin bromür (183) ile 300 W gücünde mikrodalga altında 15 dakika ışılandırıldı ve dikkate değer verimlerde ninhidrin-BODIPY bileşikleri 264-265 sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

5.7. Fotofiziksel Özellikler

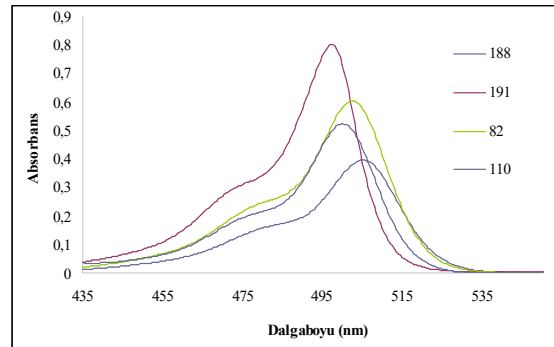
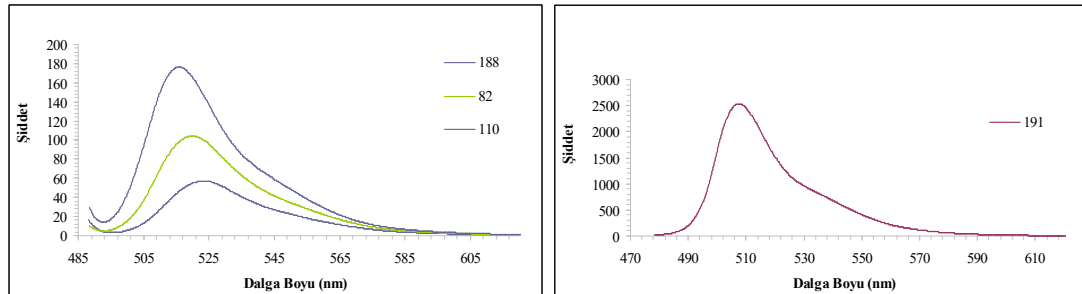
BODIPY çekirdeğine bağlı olan grupların elektron verebilme ya da alabilme özelliklerine bağlı olarak BODIPY çekirdeği elektron ya da yük alıcı veya verici olarak davranabilmektedir. Tez kapsamında sentezlenen BODIPY ve ninhidrin-BODIPY türevlerinin fotofiziksel davranışları incelenmiştir (Shimadzu UV-2600 Spektrofotometre ve Hitachi F7000 Floresans Spektrofotometre). Bu kapsamda her bileşikten 10⁻⁵ M'lık çözelti kloroform ($\mu = 1.44$) içinde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin UV-vis, emisyon ve eksitasyon spektrumları ± 2 nm hassasiyetle 1 cm'lik kuartz hücrelerde alınmıştır (Tablo 5.10.). Fotofiziksel özellikleri incelenen bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyu, maksimum absorpsiyon dalga boyu, molar absorpsiyon katsayısı, Stokes kayması, floresans kuantum verimi ve band aralığı (band gap) hesaplanmıştır. Floresans kuantum verimleri; standart olarak Rhodaminin etanol içerisindeki ($\mu_{EtOH} = 1.36$) ve floreseinin 0.1 N NaOH_(aq) içerisindeki ($\mu_{NaOH(aq)} = 1.33$) çözeltileri kullanılarak Tablo 2.3.'deki eşitlik ile hesaplanmıştır.

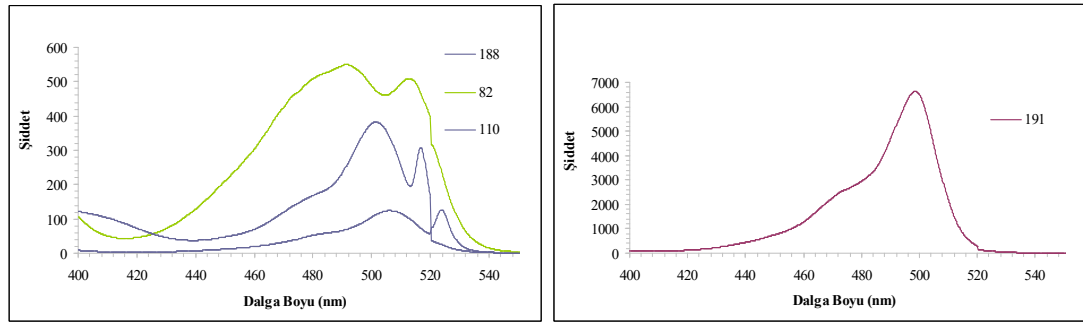
Tablo 5.10. Lambert-Beer denklemi

A=ε.b.c	
A	Absorpsiyon
ε	molar absorplama katsayısı (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
b	ışın yolu (cm)
c	derişim (mol.L ⁻¹)

5.7.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Sübstitüent içermeyen BODIPY yapılarında *mezo* (C8) konumunda elektron çekici bir grubun bulunması Stokes kaymasını artırırken molar absorpsiyon katsayısını azalttığı gözlenmiştir. Bileşik **188**'in *mezo* konumunda bulunan 4-bromfenil grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı spektrumda kırmızıya kayma meydana gelmiştir. Bunun yanında elektron verici bir grup olan *mezo* konumundaki etil bağlı bileşik **191** daha düşük dalga boyunda absorpsiyon spektrumu vermiştir (Tablo 5.11.).

Şekil 5.5. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin **188**, **191**, **82**, **110** UV-vis spektrumuŞekil 5.6. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin **188**, **191**, **82**, **110** emisyon spektrumu



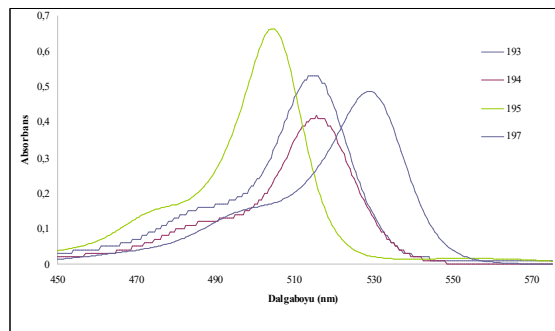
Şekil 5.7. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin 188, 191, 82, 110 eksitasyon spektrumu

Tablo 5.11. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

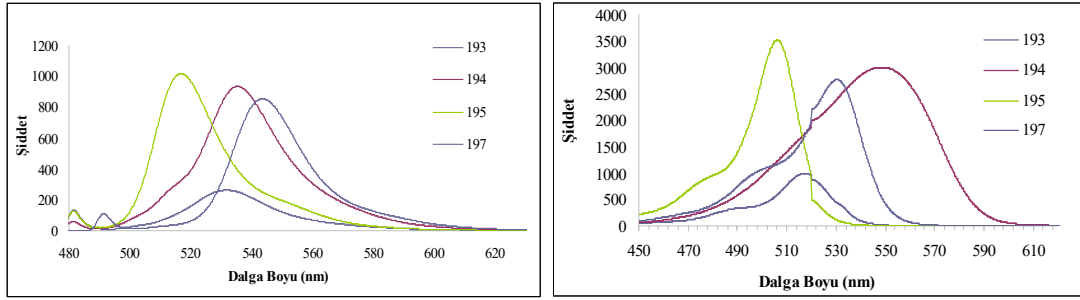
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
188	504	523	480	19	0.03	45800
191	497	509	470	12	1	58748
82	502	520	470	18	0.05	53793
110	500	516	480	16	0.07	51969

5.7.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

BODIPY çekirdeğinde elektron verici metil gruplarının sayısı arttıkça daha düşük dalga boyunda absorpsiyon spektrumu vermiş ve en yüksek molar absorplama katsayısı elde edilmiştir. Ancak aynı sayıda metil grubu içeren bileşik 195 ve 197 yapılarından etil grubu bulunduran bileşik 197 yaklaşık 24 nm'lik bir kaymaya neden olmuştur. Yapılarda bulunan metil ve etil gruplarının Stokes kaymasında önemli bir değişmeye neden olmadığı görülmüştür (Tablo 5.12.).



Şekil 5.8. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin 193, 194, 195, 197 UV-vis spektrumu

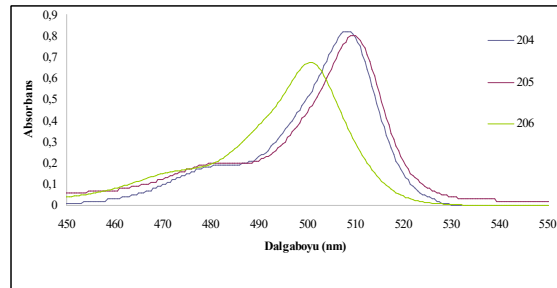


Şekil 5.9. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 193, 194, 195, 197 emisyon ve eksitasyon spektrumları

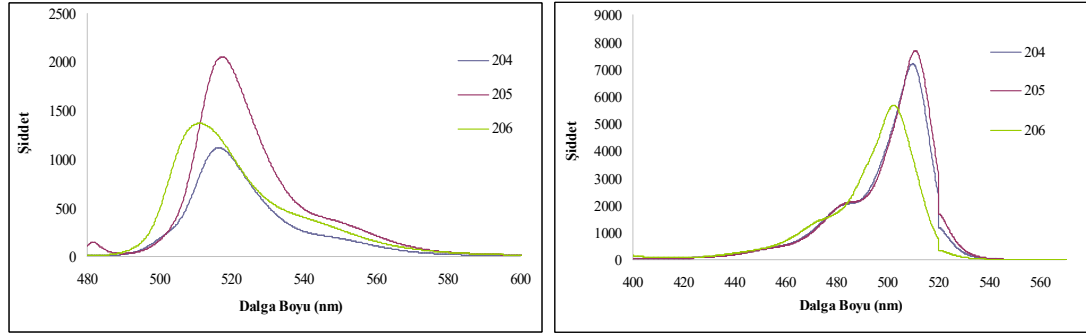
Tablo 5.12. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C₆H₄)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
193	514	528	480	14	0.24	66250
194	515	528	480	13	0.25	56234
195	505	517	480	12	0.60	89215
197	529	544	490	15	0.52	74542

Mezo konumunda etil bulunduran BODIPY türevlerinin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde C3 ve C5 konumunda metil bulunan bileşik **204** en düşük Stokes kaymasına sahipken yapıya C1 ve C7 konumundan metil gruplarının eklenmesi Stokes kaymasını önemli derecede artırmıştır. C3 ve C5 konumunda etil grubu bulunan bileşik **205** en yüksek Stokes kaymasına sahip alkilsüstitüe BODIPY bileşiğidir (Tablo 5.13.).



Şekil 5.10. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 204, 205, 206 UV-vis spektrumu

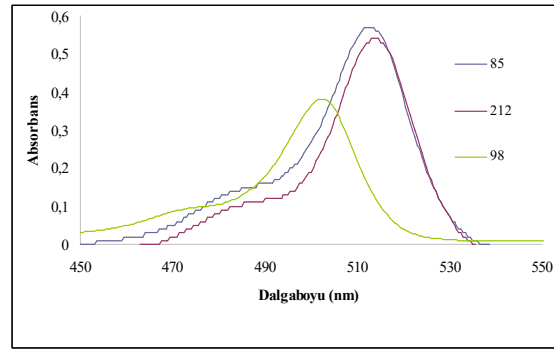


Şekil 5.11. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 204, 205, 206 emisyon ve eksitasyon spektrumları

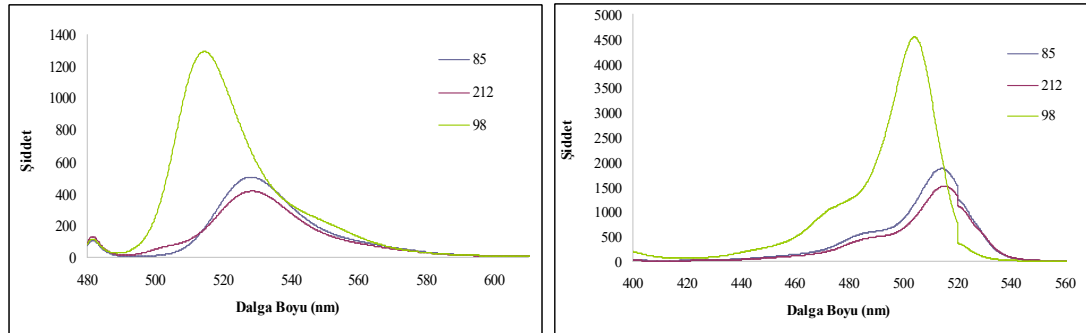
Tablo 5.13. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
204	508	514	470	6	1	68333
205	510	516	480	16	0.93	74131
206	501	513	470	12	0.91	62039

Mezo konumunda fenil bulunan BODIPY türevlerinde Stokes kaymasında önemli bir değişiklik olmamıştır. Yapıda metil grubunun artmasıyla daha düşük absorpsiyon dalga boyuna neden olmuştur (Tablo 5.14.).



Şekil 5.12. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 85, 212, 98 UV-vis spektrumu

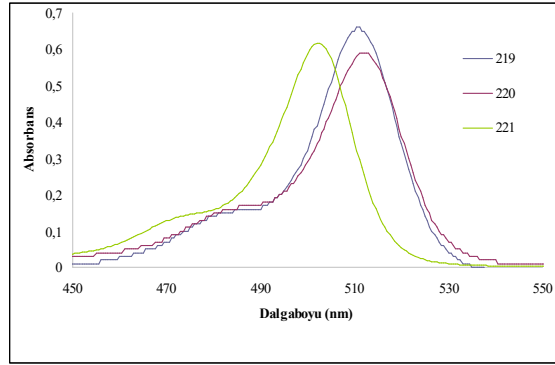
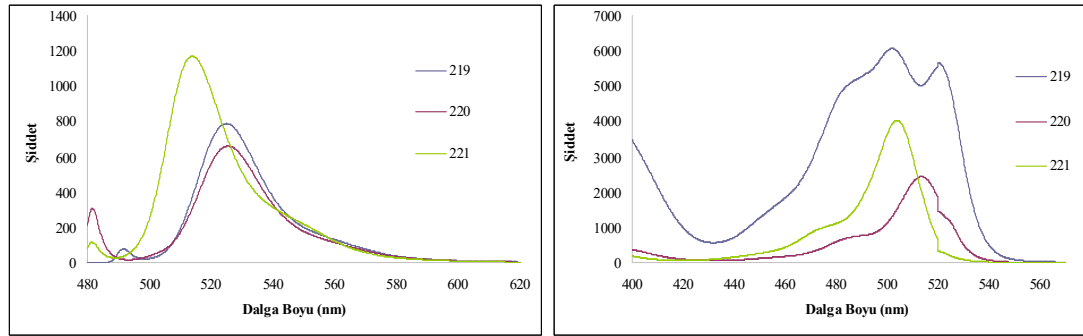


Şekil 5.13. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 85, 212, 98 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.14. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
85	512	525	480	13	0.36	57000
212	514	526	480	12	0.37	58884
98	503	514	480	11	0.68	41171

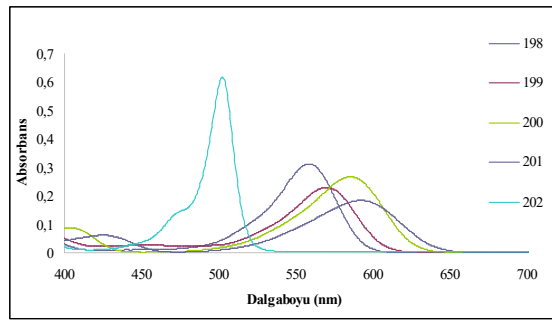
Mezo konumunda 4-metoksifenil bulunduran BODIPY türevlerinde Stokes kaymaları ve molar absorpsiyon katsayılarında önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bileşik **221** en düşük absorpsiyon dalga boyuna sahipken bileşik **219** ve **220** yaklaşık aynı absorpsiyon dalga boyuna sahip olduğu görülmüştür (Tablo 5.15.).

Şekil 5.14. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin **219**, **220**, **221** UV-vis spektrumuŞekil 5.15. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin **219**, **220**, **221** emisyon ve eksitasyon spektrumlarıTablo 5.15. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C₆H₄)

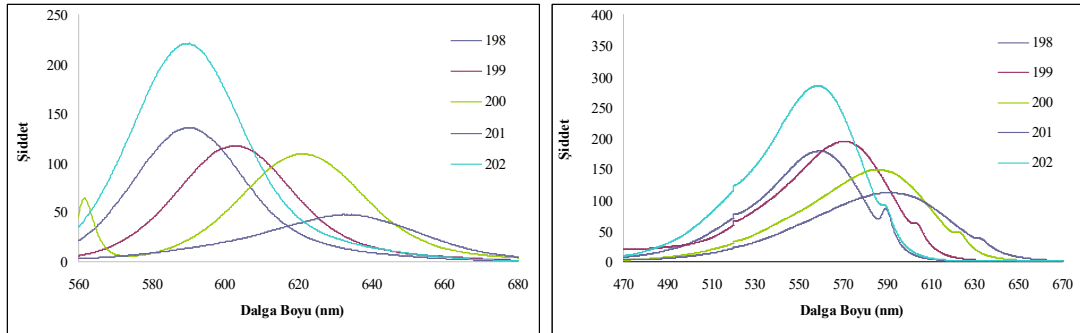
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
219	511	522	490	11	0.45	71739
220	512	522	480	10	0.51	69183
221	503	515	480	12	0.70	72731

5.7.3. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Mezo konumunda 4-bromfenil ve C3, C5 konumlarında aril grupları içeren BODIPY türevlerinde mezomerik olarak elektron sağlayan (-OCH₃ ve -SCH₃) bileşik **200** ve **201** en büyük Stokes kaymasına sahiptir. Ayrıca bileşik **202**'nin en düşük molar absorplama katsayısına sahip olduğu görülmüştür. Diğer gruplarda da *mezo* konumunun değişmesine rağmen C3 ve C5 konumlarının aynı olması sebebiyle genellikle benzer sonuçlar görülmüştür (Tablo 5.16.-5.19.), (Ulrich ve ark., 2008).



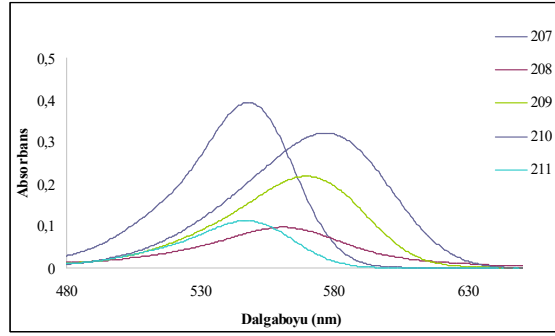
Şekil 5.16. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 198, 199, 200, 201, 202 UV-vis spektrumu



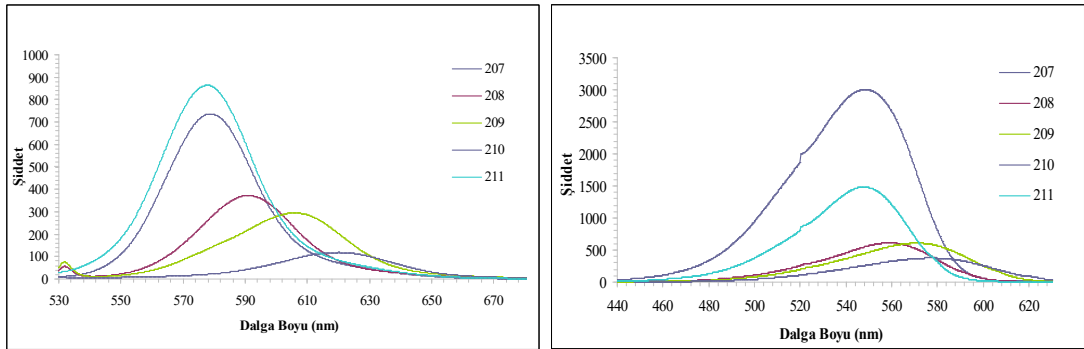
Şekil 5.17. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 198, 199, 200, 201, 202 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.16. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C₆H₄)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{em} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
198	558	589	540	31	0.06	51914
199	569	600	540	31	0.07	42571
200	585	621	560	36	0.05	49771
201	592	633	540	41	0.04	36269
202	557	588	540	31	0.09	24685



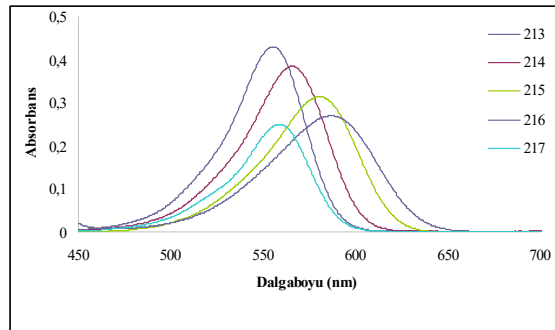
Şekil 5.18. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 207, 208, 209, 210, 211 UV-vis spektrumu



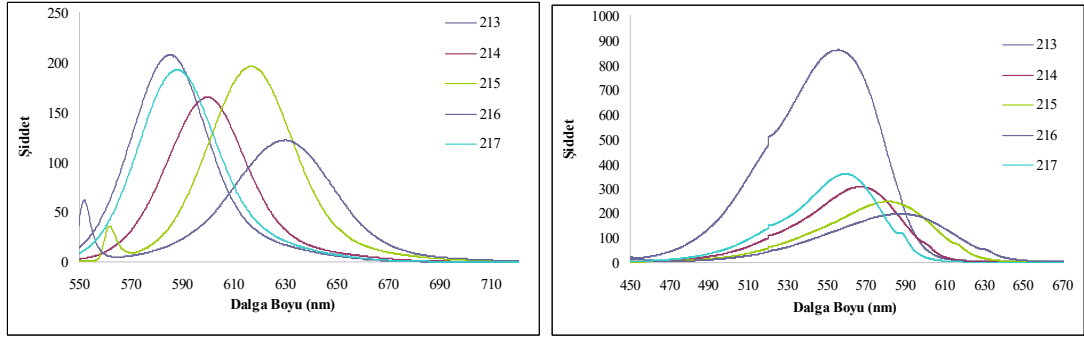
Şekil 5.19. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 207, 208, 209, 210, 211 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.17. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
207	548	578	520	30	0.45	48886
208	561	589	530	28	0.17	28127
209	569	605	530	36	0.26	31412
210	577	618	520	41	0.18	49691
211	547	576	520	29	0.50	20168



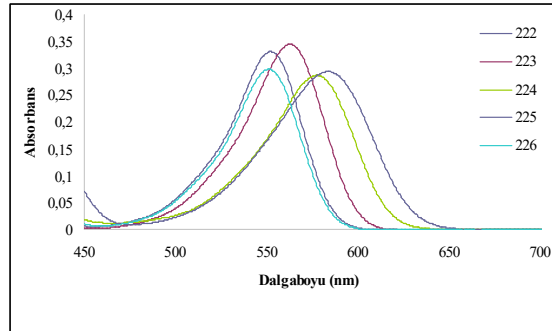
Şekil 5.20. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 213, 214, 215, 216, 217 UV-vis spektrumu



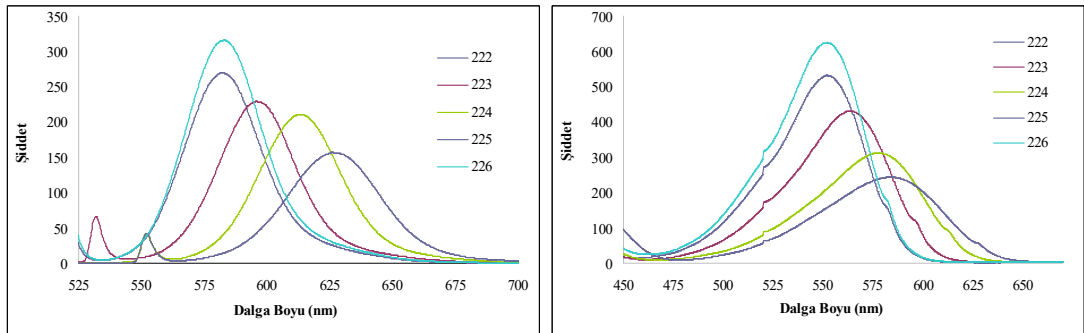
Şekil 5.21. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 213, 214, 215, 216, 217 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.18. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
213	555	586	530	31	0.12	60239
214	565	598	530	33	0.13	61135
215	580	616	530	36	0.08	50273
216	586	628	550	42	0.08	46120
217	559	586	530	27	0.13	49022



Şekil 5.22. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 222, 223, 224, 225, 226 UV-vis spektrumu



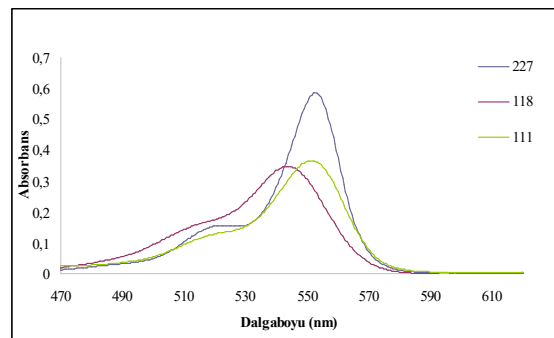
Şekil 5.23. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 222, 223, 224, 225, 226 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.19. Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C₆H₄)

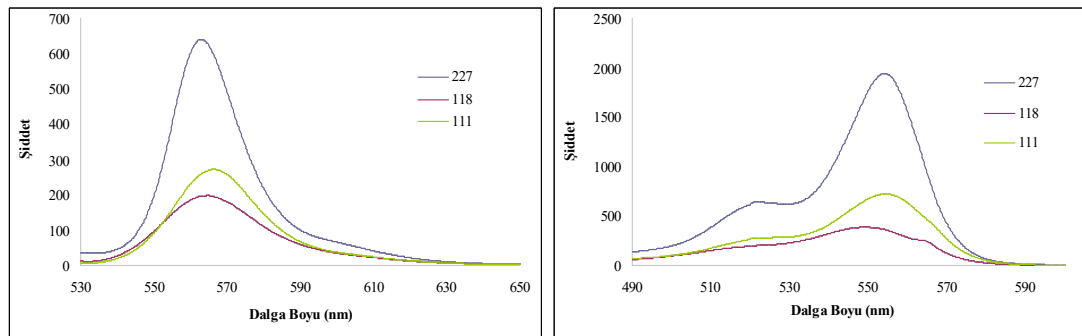
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
222	552	582	520	30	0.18	49683
223	563	595	530	32	0.15	58067
224	577	611	550	34	0.12	48823
225	584	626	550	42	0.09	53162
226	551	582	520	31	0.21	61417

5.7.4. Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Süstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY türevleri karşılaştırıldığında yapıya halojen eklenmesi Stokes kaymalarında önemli bir değişikliğe sebep olmazken molar absorpsiyon katsayısını artırmış ve daha yüksek absorpsiyon dalga boyuna kaymaya neden olmuştur (Tablo 5.20.).



Şekil 5.24. Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin 227, 118, 111 UV-vis spektrumu



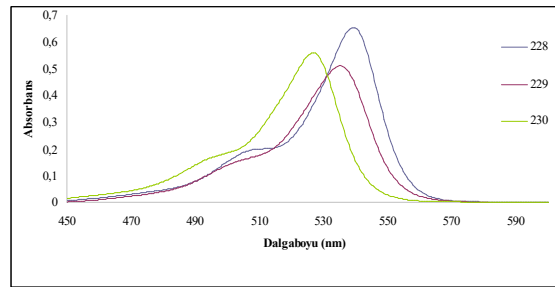
Şekil 5.25. Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin 227, 118, 111 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.20. Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

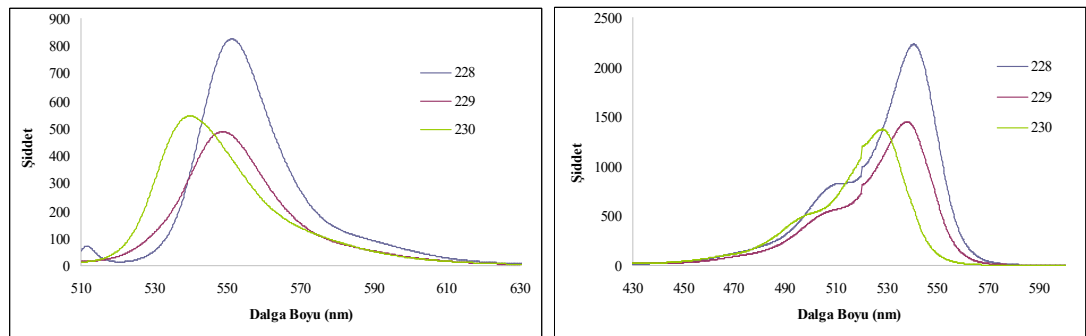
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
227	552	564	520	12	0.42	73800
118	544	564	520	20	0.10	49259
111	551	566	520	15	0.19	55618

5.7.5. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Alkilsüstitüe BODIPY ve Br-BODIPY türevleri karşılaştırıldığında yapıya halojen eklenmesi Stokes kaymalarında önemli bir değişikliğe sebep olmazken molar absorpsiyon katsayısını artırmış ve daha yüksek absorpsiyon dalga boyuna kaymaya neden olmuştur. Genellikle *mezo* konumundaki süstitüentlerin bu grup içinde fazla bir etkisi görülmemiştir (Loudet ve Burgess, 2007), (Tablo 5.21.-5.23.).



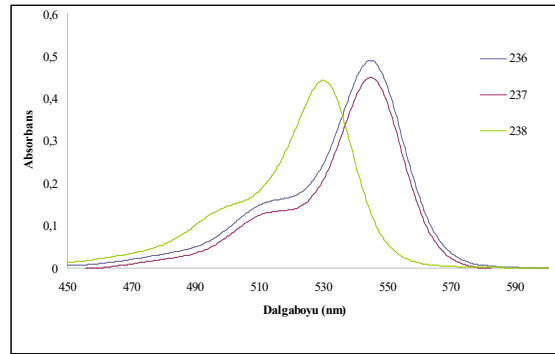
Şekil 5.26. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 228, 229, 230 UV-vis spektrumu



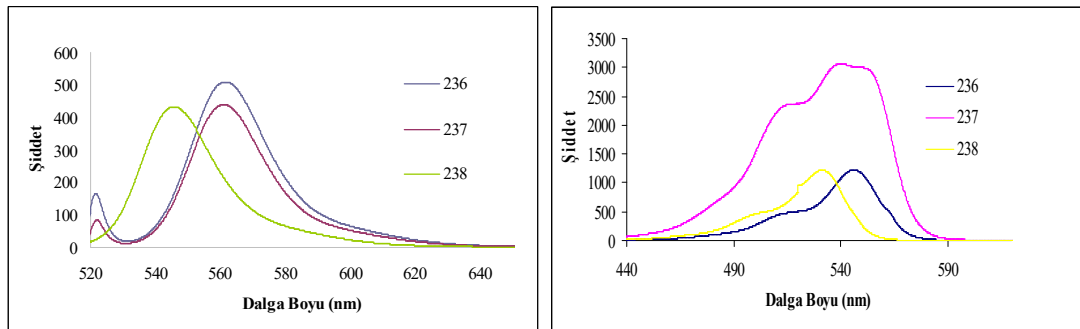
Şekil 5.27. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 228, 229, 230 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.21. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
228	540	552	510	12	0.58	88481
229	535	550	500	15	0.29	73912
230	527	541	500	14	0.28	81000



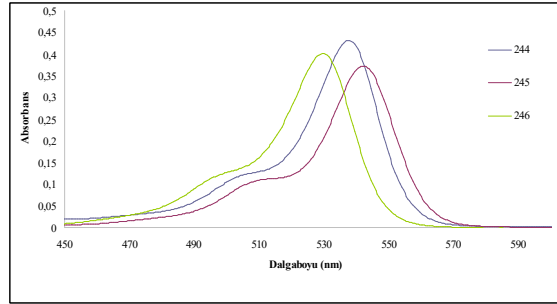
Şekil 5.28. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 236, 237, 238 UV-vis spektrumu



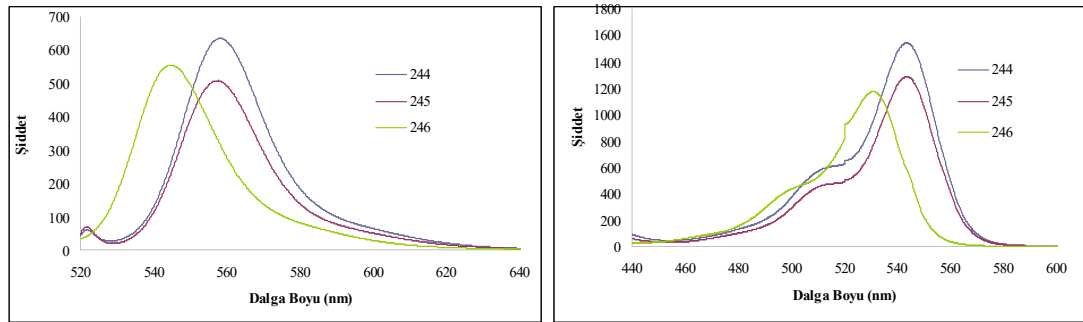
Şekil 5.29. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 236, 237, 238 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.22. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
236	545	562	560	17	0.38	74140
237	545	561	550	16	0.33	87295
238	530	545	550	15	0.30	71170



Şekil 5.30. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 244, 245, 246 UV-vis spektrumu



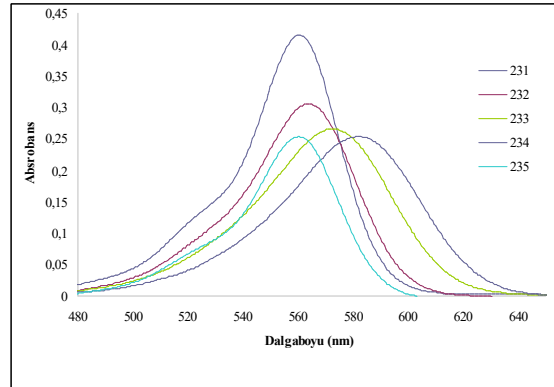
Şekil 5.31. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 244, 245, 246 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.23. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C₆H₄)

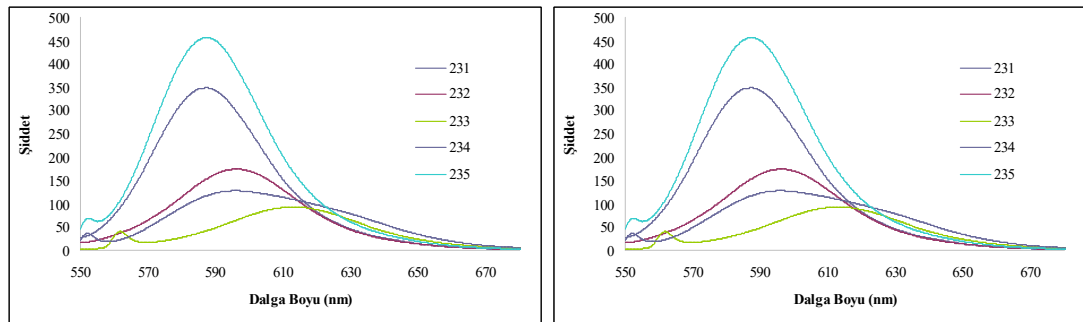
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
244	537	552	520	15	0.48	69527
245	542	557	520	15	0.37	63488
246	529	545	510	16	0.29	68437

5.7.6. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin özellikleri incelendiğinde arilsüstitüe BODIPY türevlerine göre absorpsiyon dalga boylarında önemli bir değişiklik görülmezken Stokes kaymaları yaklaşık 2-4 nm artmıştır. Bu eğilim molar absorplama katsayılarında da görülmüştür (Tablo 5.24.-5.26.).



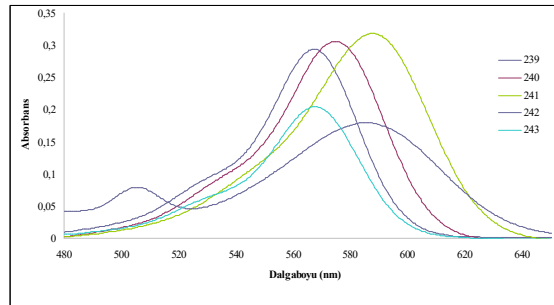
Şekil 5.32. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 231, 232, 233, 234, 235 UV-vis spektrumu



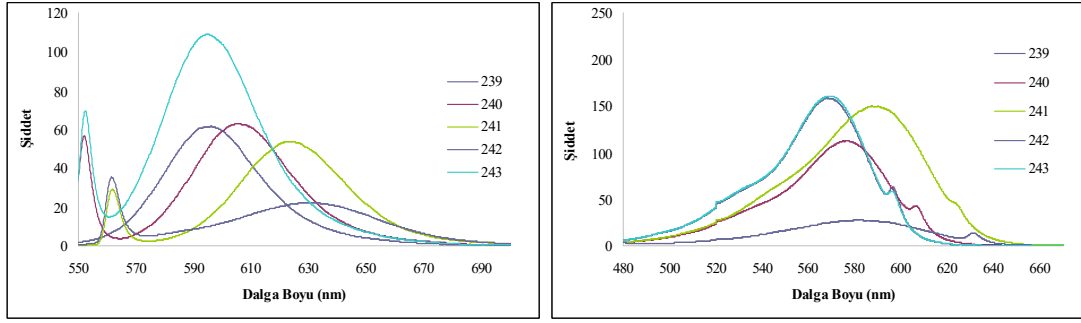
Şekil 5.33. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 231, 232, 233, 234, 235 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.24. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
231	561	587	540	26	0.22	73319
232	563	596	540	33	0.13	59785
233	573	607	560	34	0.05	52319
234	582	625	550	43	0.11	52678
235	560	587	550	27	0.19	59098



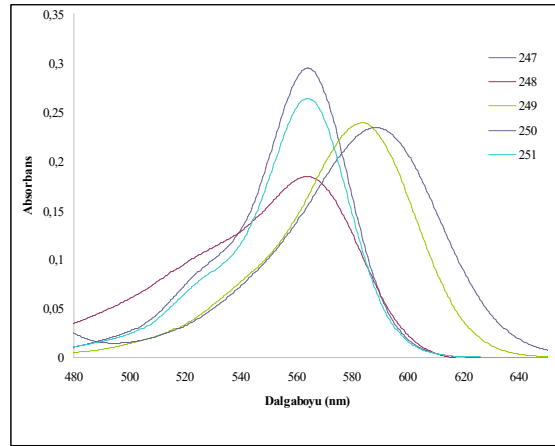
Şekil 5.34. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 239, 240, 241, 242, 243 UV-vis spektrumu



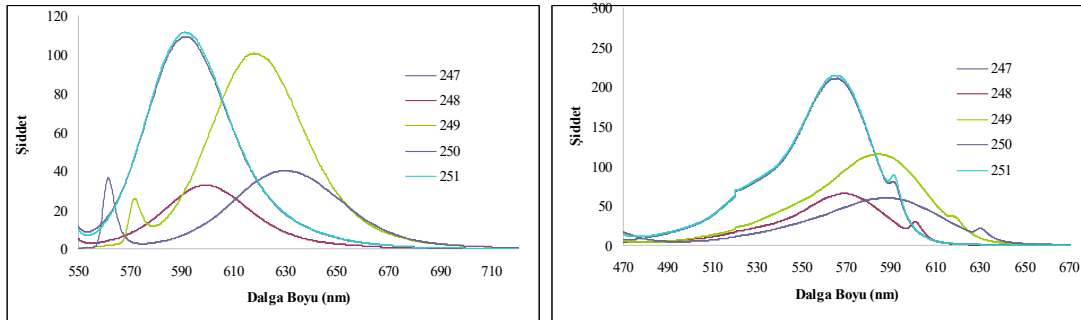
Şekil 5.35. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 239, 240, 241, 242, 243 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.25. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
239	568	596	530	28	0.06	56649
240	574	607	550	33	0.04	64685
241	588	625	560	37	0.03	67639
242	585	631	560	46	0.02	40214
243	567	596	550	29	0.06	50732



Şekil 5.36. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 247, 248, 249, 250, 251 UV-vis spektrumu



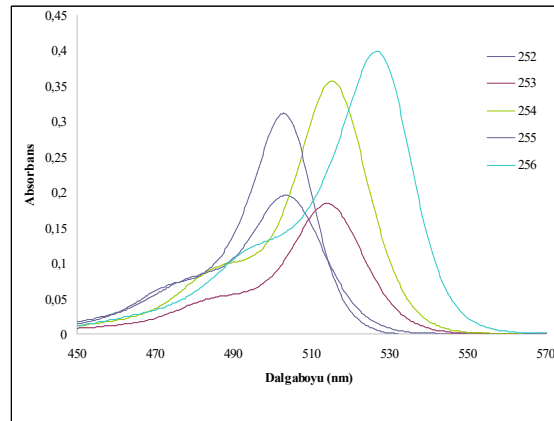
Şekil 5.37. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin 247, 248, 249, 250, 251 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.26. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C₆H₄)

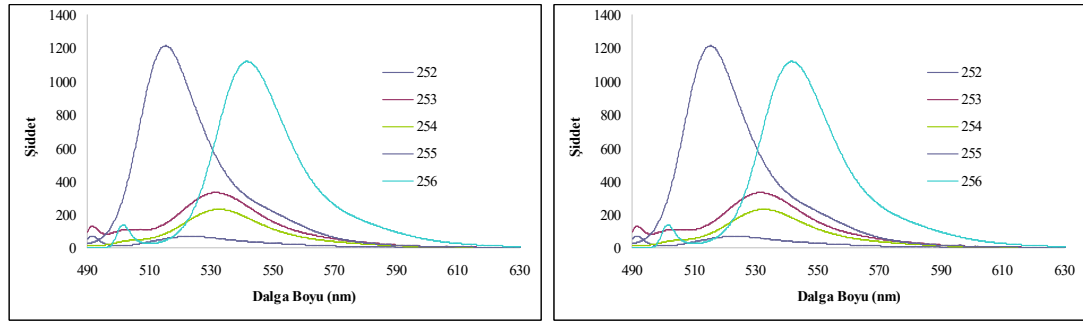
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
247	564	592	540	28	0.08	59795
248	563	600	540	37	0.01	40737
249	584	616	570	32	0.05	53228
250	589	631	560	42	0.03	54620
251	564	591	540	27	0.08	68295

5.7.7. Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY türevlerinde yapıdan bromun çıkması ve alkil gruplarının eklenmesiyle molar absorplama katsayılarında dikkate değer bir azalma görülürken Stokes kaymalarında artma meydana gelmiştir. Absorpsiyon dalga boylarında da önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir (Tablo 5.27.).



Şekil 5.38. Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin 252, 253, 254, 255, 256 UV-vis spektrumu



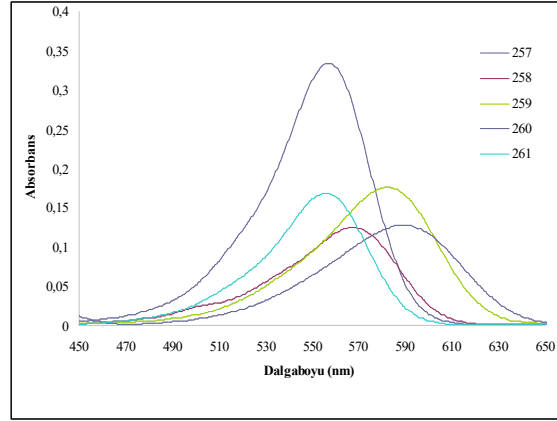
Şekil 5.39. Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitü Bpin-BODIPY'lerin 252, 253, 254, 255, 256 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.27. Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitü Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

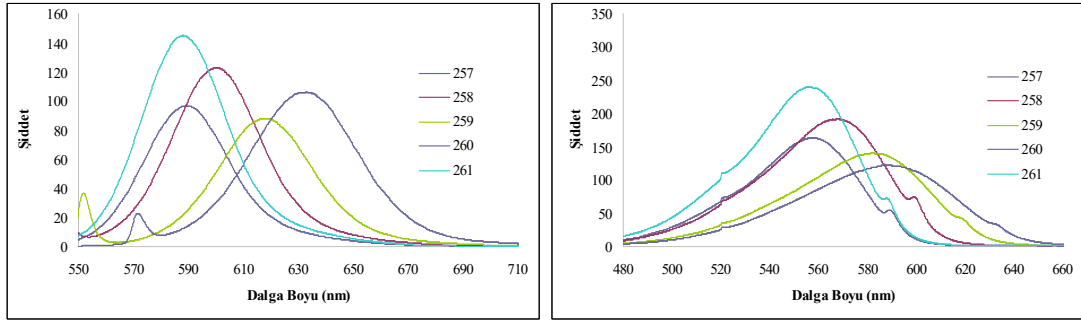
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
252	504	523	490	19	0.002	25743
253	514	531	490	17	0.19	25888
254	515	533	480	18	0.20	53566
255	503	515	480	12	0.70	46814
256	527	541	500	14	0.51	67331

5.7.8. Arilsüstitü Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Arilsüstitü Bpin-BODIPY türevlerinde bileşik 257 ve 261'in başlangıç maddeleri 198 ve 202'ye göre molar absorpsiyon katsayılarında artış meydana gelirken bileşik 258, 259 ve 260'ın molar absorpsiyon katsayılarında dikkate değer bir azalma görülmektedir. Bu gruptaki BODIPY türevlerinin başlangıç maddelerine göre absorpsiyon dalga boyunda ve Stokes kaymasında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir (Tablo 5.28.).



Şekil 5.40. Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin **257, 258, 259, 260, 261** UV-vis spektrumu



Şekil 5.41. Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin **257, 258, 259, 260, 261** emisyon ve eksitasyon spektrumları

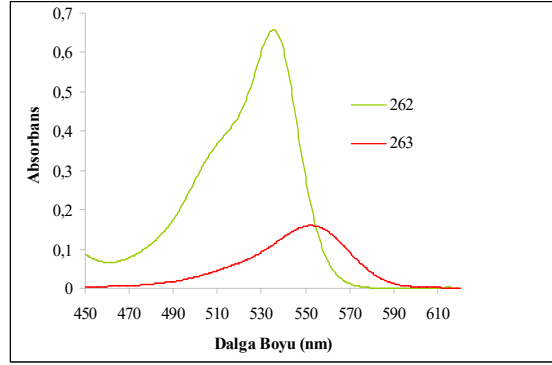
Tablo 5.28. Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
257	557	590	530	33	0.08	60813
258	567	599	540	32	0.07	25097
259	582	617	550	35	0.05	35568
260	590	632	570	42	0.06	27026
261	560	587	530	27	0.08	44282

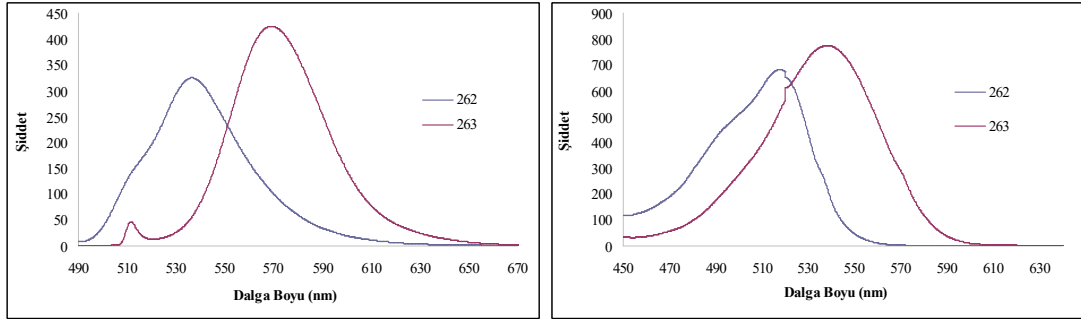
5.7.9. Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Arilsüstitüe 2,6-dibromlu BODIPY türevlerinin pinakolat esterlerine dönüşümü ile molar absorpsiyon katsayılarında ve absorbans dalga boyunda önemli derecede artma meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra Stokes kaymaları incelendiğinde süstitüent içermeyen pinakolat esteri bileşik **262**'de başlangıç maddesi **111**'e göre daha yüksek kayma meydana gelirken, C3 ve C5 konumlarında aril grubu içeren pinakolat ester

263’de başlangıç maddesi 247’ye göre daha düşük kayma meydana gelmiştir (Tablo 5.29.).



Şekil 5.42. Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY’lerin 262-263 UV-vis spektrumu



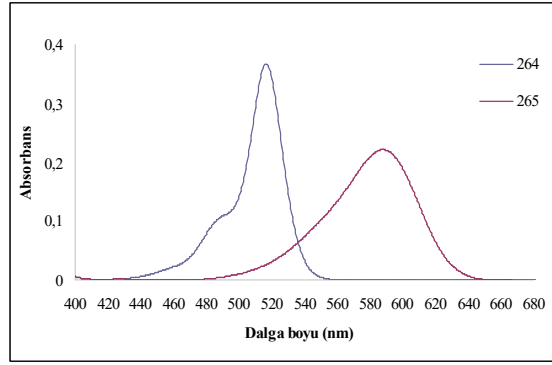
Şekil 5.43. Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY’lerin 262-263 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.29. Arilsüstitüe 2,6-diBpin-BODIPY’lerin fotofiziksel özellikleri

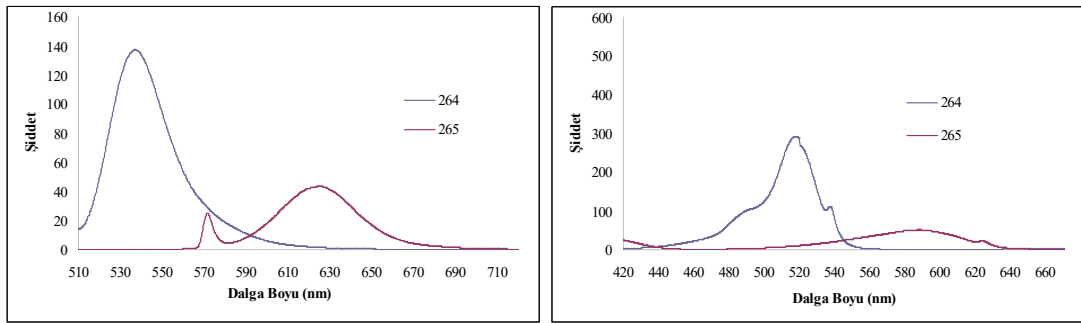
Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
262	535	556	480	21	0.04	30156
263	556	585	510	29	0.02	37153

5.7.10. Ninhidrin-BODIPY’lerin fotofiziksel özellikleri

BODIPY kenetlenmiş ninhidrin yapılarında bileşik 264’ün başlangıç maddesi 253’e ve bileşik 265’in başlangıç maddesi 259’a göre molar absorplama katsayısında dikkate değer bir artma görülürken Stokes kaymalarında ve absorpsiyon dalga boylarında önemli bir değişiklik görülmemiştir (Tablo 5.30.).



Şekil 5.44. Ninhidrin-BODIPY'lerin 264-265 UV-vis spektrumu



Şekil 5.45. Ninhidrin-BODIPY'lerin 264-265 emisyon ve eksitasyon spektrumları

Tablo 5.30. Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{eks} (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	Kuantum verimi (Φ)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
264	517	537	500	20	0.07	61204
265	588	623	570	35	0.02	50424

Fotofiziksel özellikleri incelenen BODIPY türevlerinin kuantum verimleri hakkında aşağıda verilen sonuçlar çıkarılmıştır:

- C8 konumunda alkil süstitüe BODIPY türevleri diğer tüm BODIPY türevleri arasında en yüksek floresans kuantum verimine sahip olduğu gözlenmiştir. Alkil grubunun BODIPY çekirdeğine elektron vermesiyle floresans kuantum veriminin arttığı düşünülmektedir.
- BODIPY çekirdeğinin C2 ve C6 konumlarından brominasyonu ile elde edilen bileşiklerin floresans kuantum verimi bromun ağır atom etkisinden dolayı azalmıştır. C8 konumunda 4-fenil ile 4-bromfenil içeren BODIPY türevleri karşılaştırıldığında aynı etki gözlenmiştir.

- C3 ve C5 konumlarında 4-metoksifenil, 4-(tiyometil)fenil, 4-(triflormetoksi)fenil bulunduran BODIPY türevlerinin floresans kuantum verimleri kıyaslandığında elektron çekici bir grup olan 4-(triflormetoksi)fenil içeren BODIPY bileşiklerinin en yüksek floresans kuantum verimine sahip olduğu görülmüştür. 4-metoksifenil ve 4-(tiyometil)fenil grupları içeren BODIPY türevlerinde ise 4-metoksifenil grubu içeren BODIPY türevlerinin daha yüksek floresans kuantum verimine sahiptir.
- Ağır atom etkisinin ortadan kalkmasıyla floresans kuantum veriminin arttığı ve serbest dönmelerin artmasıyla floresans kuantum veriminin azaldığı bilinmektedir. 4-Bromfenil içeren BODIPY türevlerinin pinakolat esterlerine dönüşümleriyle floresans kuantum verimleri bazı bileşiklerde artarken bazılarında azalmıştır. Bu her iki etkinin birbiriyle yarış halinde olduğu düşünülmektedir.
- C1-C7 ve C3-C5 konumlarında alkil bulunduran BODIPY türevleri ile C3-C5 konumlarında alkil bulunduran BODIPY türevleri karşılaştırıldığında tetrametil BODIPY türevlerinde serbest dönmenin engellenmesiyle yapısal rijitlik artmış ve bundan dolayı da floresans kuantum verimleri artmıştır.
- Ninhidrin-BODIPY türevlerinde serbest dönme arttığı için floresans kuantum verimleri azalmıştır.

5.8. Elektrokimyasal Özellikler

Bu tez kapsamında sentezlenen BODIPY ve ninhidrin-BODIPY türevlerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Gamry Interface 1000 potansiyostat). Bu kapsamda her bileşikten 10^{-3} M'lık çözelti metilen klorür içinde hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin dönüşümlü voltamogramlarını elde etmek için çalışma elektrodu, karşıt elektrot, referans elektrot ve destek elektrolit olarak sırasıyla glasiyal karbon elektrot, platin tel, gümüş tel ve tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) kullanılmıştır ve taramalar 100 mV/s hızında yapılmıştır. Elde edilen dönüşümlü

voltamogramlardan HOMO değeri elektrovolt (eV) olarak hesaplanmış ve UV-vis spektrumundan hesaplanan band aralığı değeri kullanılarak LUMO değerleri de hesaplanmıştır. Bu ölçümler için standart olarak ferrosen çözeltisi kullanılmıştır ve ölçümler azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Hesaplama kullanılan formüller tabloda verilmiştir (Günsel ve ark., 2017), (Tablo 5.31.).

Tablo 5.31. HOMO-LUMO ve band aralığı hesaplama formülleri

$E_g = 1240/\lambda$
$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)} = - (E_{\text{OX}}^{\text{onset}} - E_{\text{Fc/Fc}^+}^{\text{onset}}) - 4.80 \text{ eV}$
$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

5.8.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY türevleri karşılaştırıldığında *mezo* konumunda bulunan 4 farklı sübstitüentin band aralığını çok değiştirmedeği gözlenmiştir. Ancak yapının bromlanması ile band aralığında yaklaşık 0,2-0,3 eV'luk bir azalma meydana gelmiştir. Hem sübstitüent içermeyen BODIPY bileşiklerinde hem de Br-BODIPY bileşiklerinde *mezo* konumunda bulunan 4-bromfenil ve 4-metoksifenil grupları E_{HOMO} değerini arttırdığı gözlemlenmiştir (Tablo 5.32.).

Tablo 5.32. Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Band Aralığı (E_g)
188	-5.45	-3.08	2.37
191	-4.97	-2.54	2.43
82	-4.95	-2.56	2.38
110	-5.40	-3.00	2.40
227	-5.07	-2.89	2.18
118	-5.02	-2.84	2.17
111	-5.95	-3.78	2.17

5.8.2. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Alkilsüstitüe BODIPY bileşiklerinde metil grubunun artışı ile E_{HOMO} değerinin azaldığı ve band aralığının arttığı görülmüştür. Metil grubunun yanında C2 ve C6 konumlarında etil grubunun bulunmasıyla E_{HOMO} değerindeki azalma daha da fazlaşmıştır. Fakat *mezo* konumunda, mezomerik olarak elektron verici bir grubun bağlı olması ve metil sayısındaki artış ile band aralığının ve E_{HOMO} değerinin arttığı gözlenmiştir (Tablo 5.33.).

Tablo 5.33. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Band Aralığı (E_g)
193	-5.70	-3.36	2.34
194	-5.68	-3.35	2.33
195	-5.22	-2.84	2.38
197	-4.96	-2.69	2.27
204	-5.61	-3.24	2.37
205	-5.60	-3.22	2.38
206	-5.18	-2.78	2.40
85	-5.64	-3.31	2.33
212	-5.63	-3.22	2.34
98	-5.00	-2.61	2.39
219	-5.65	-3.30	2.35
220	-5.52	-3.16	2.36
221	-5.81	-2.61	2.39

5.8.3. Arilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Arilsüstitüe BODIPY bileşiklerinde *mezo* konumunda bulunan dört farklı grubun E_{HOMO} , E_{LUMO} ve band aralığında çok fazla bir değişiklik yapmazken bu grupta yapılarında bulunan triflormetoksifenil grupları genel olarak band aralığını arttırmıştır (Tablo 5.34.).

Tablo 5.34. Arilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Band Aralığı (E_g)
198	-5.66	-3.58	2.08
199	-5.55	-3.53	2.02
200	-5.35	-3.36	1.99
201	-4.88	-2.94	1.94
202	-5.13	-2.73	2.39
207	-5.57	-3.43	2.13
208	-5.13	-3.10	2.03
209	-5.36	-3.33	2.03
210	-5.34	-3.35	1.99
211	-5.39	-3.25	2.14
213	-5.55	-3.45	2.10
214	-5.49	-3.44	2.05
215	-5.34	-3.35	1.99
216	-5.51	-3.56	1.95
217	-5.73	-3.63	2.10
222	-5.52	-3.41	2.11
223	-4.87	-2.80	2.07
224	-5.40	-3.39	2.01
225	-4.81	-2.84	1.96
226	-4.84	-2.72	2.12

5.8.4. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Alkilsüstitüe Br-BODIPY türevleri ile çıkış bileşiği olarak kullanılan alkilsüstitüe BODIPY türevleri karşılaştırıldığında brominasyon ile genel olarak band aralığının azaldığı fakat E_{HOMO} değerinde çok büyük bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (Tablo 5.35.).

Tablo 5.35. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Band Aralığı (E_g)
228	-5.73	-3.50	2.23
229	-5.16	-2.92	2.24
230	-5.62	-3.33	2.29
236	-4.93	-2.74	2.19
237	-5.76	-3.56	2.19
238	-5.69	-3.43	2.26
244	-4.57	-2.34	2.23
245	-5.71	-3.50	2.21
246	-5.62	-3.35	2.26

5.8.5. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Arilsüstitüe BODIPY'lerin brominasyonu sonucu elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde band aralığında çok az bir değişkenlik meydana gelirken E_{HOMO} değerlerinde belirgin bir azalma görülmüştür (Tablo 5.36.).

Tablo 5.36. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Band Aralığı (E_g)
231	-5.80	-3.69	2.11
232	-5.79	-3.75	2.04
233	-5.08	-3.07	2.01
234	-5.00	-3.02	1.98
235	-5.89	-3.78	2.10
239	-5.11	-3.03	2.07
240	-5.79	-3.75	2.04
241	-5.58	-3.60	1.98
242	-5.43	-3.48	1.95
243	-4.93	-2.85	2.08
247	-5.83	-3.75	2.08
248	-5.52	-3.46	2.06
249	-5.39	-3.40	1.99
250	-5.60	-3.64	1.96
251	-5.94	-3.85	2.08

5.8.6. Bpin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bu grupta *mezo* konumunda 4-bromfenil içeren ve C3-C5 konumlarında sübstitüent içermeyen, alkilsübstitüe ve arilsübstitüe BODIPY türevleri ve 2,6-dibrom içeren BODIPY türevlerinin pinakol esterleri dönüşümü ile genel olarak E_{HOMO} değerinin ve band aralığının azaldığı görülmüştür. C2 ve C6 konumlarının pinakolat esterlere dönüşümü ile *mezo* konumundaki pinakol ester içeren türevlere göre band aralığının biraz daha arttığı ve E_{HOMO} değerlerinde de belirgin bir artışın meydana geldiği görülmüştür (Tablo 5.37.).

Tablo 5.37. Bpin-BODIPY türevlerinin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Band Aralığı (E_g)
252	-5.52	-3.48	2.04
253	-5.34	-3.01	2.33
254	-5.38	-3.34	2.04
255	-5.18	-3.14	2.04
256	-5.02	-2.99	2.03
257	-5.66	-3.56	2.10
258	-5.22	-3.17	2.05
259	-5.17	-3.18	1.99
260	-5.03	-3.08	1.95
261	-5.39	-3.29	2.10
262	-5.49	-3.27	2.22
263	-5.69	-3.59	2.10

5.8.7. Ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Ninhidrin kenetlenmiş olan BODIPY türevleri **264** ve **265**, başlangıç BODIPY bileşikleri **193** ve **200** ile karşılaştırıldığında ninhidrin-BODIPY türevlerinde E_{HOMO} değerinin azaldığı ve band aralığı değerlerinde çok fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir (Tablo 5.38.).

Tablo 5.38. BODIPY ve ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	E _{HOMO}	E _{LUMO}	Band Aralığı (E _g)
264	-5.40	-3.09	2.31
265	-5.19	-3.22	1.97
193	-5.70	-3.36	2.34
200	-5.35	-3.36	1.99

5.9. Sonuç ve Öneriler

Bu tez kapsamında çoklu süstitüe BODIPY türevleri (BODIPY eldesi için 7 adet başlangıç maddesi, metoksininhidrin bromür ve toplam 78 adet BODIPY türevi) sentezlenmiştir.

İndenonların bromlu türevleri parmak izi tespitinde kullanılan ninhidrin türevlerinin hazırlanmasında son derece önemli çıkış bileşikleridir. En çok bilinen 1,3-indandion türevi olan ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion) gerek biyolojik aktivitesi gerekse sentetik amaçlı çok ilgi çekmiş ve birçok türevi sentezlenmiştir. Ninhidrinin en önemli özelliği protein, peptit ve aminoasitlerin kantitatif ve kalitatif tespitinde kullanılmasıdır. Ayrıca ninhidrin gözenekli yüzeylerde parmak izi tespit yönteminde en yaygın kullanılan kimyasallardan biridir.

Sentezlenen tüm BODIPY bileşikleri *mezo* konumunda (C8) etil, fenil, 4-metoksifenil ve 4-bromfenil süstitüentlerini içeren ve C3-C5 konumlarında süstitüent içermeyen, 3,5-dialkilsüstitüe, 3,5-diarilsüstitüe, 1,3,5,7-tetrasüstitüe ve 1,2,3,5,6,7-hegzasüstitüe bir seri simetrik BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir.

BODIPY bileşikleri saflaştırmak için literatürlerde genellikle tepkime sonunda ekstraksiyondan sonra kolon kromatografisi önerilse de en etkili yöntem tepkime çözücüsünün uzaklaştırıldıktan sonra silika dolgulu kolon kromatografisi olduğu görülmüştür. Ekstraksiyon yapıldığında sulu fazda da tepkime karışımının renginin bulunması ayrımı zorlaştırmaktadır. Direk kolon kromatografisinde de hangi tür ve oranda çözücü/çözücü sistemi kullanılırsa kullanılsın bir miktar maddenin kolonda takılıp kalması ya da kolona sıvanması kaçınılmaz olmuştur. Bu durum flash

kromatografi kullanıldığı zaman da gözlenmiştir. Bu olumsuz etkiyi yok etmek için flash kromatografide kullanılan doldurma kolonun boyu ve kullanılan silika miktarı az tutulmuştur. Kolon aşamasına geçmeden ise tepkimelerde oluşan polimerik kısımlar süzme amaçlı kısa kolon kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Bu işlem uygulanmadığında ayrılmak istenen maddeler BODIPY bileşikleri polimerik kısımda tutulmakta ve bu nedenle ayırma işlemi zorlaşmaktadır. Daha ileri saflaştırma işlemi için uygun çözücü yada çözücü karışımları denenmiş ve özellikle BODIPY bileşikleri için hekzan:metilen klorür, hekzan:kloroform karışımından etkili sonuçlar alınmıştır. Genel olarak BODIPY sentezleri %15-30 arasındaki verimlerle gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapısında C=C ve C=O grupları bulunmaktadır. C=C gerilme titreşimi genellikle 1600 cm^{-1} civarında gözlenirken C=O grupları 1701 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Bordipirometen bileşiklerinin karakteristik pikleri olan N-H titreşim gerilimi 3000 cm^{-1} civarında yayvan şekilde gözlenmiştir. Ayrıca C-N bağına ait $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ ve C=N $1550-1600\text{ cm}^{-1}$ titreşim gerilimleri karakteristik piklerdir. Ayrıca yapıda bulunan pirol halkası da 800 cm^{-1} 'de titreşim gerilim pikleri vermektedir. Bunun yanı sıra sentezlenen bileşiklerin içerdiği aromatik C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} 'in hemen üstünde ve alifatik C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} 'nin hemen altında gözlenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen hem *mezo* konumundan bromfenil sübstitüe BODIPY'ler hem de 2,6-dibromo BODIPY bileşikleri, Suzuki-Miyaura reaksiyonlarında kullanmak amacıyla pinakolat esterlerine dönüştürülmüştür.

4-Bromfenil içeren BODIPY türevlerinin absorpsiyon dalga boyu yüksek olurken *mezo* konumunda diğer sübstitüentler için daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Tüm BODIPY türevlerine bakıldığında genel olarak yapıya brom eklenmesi molar absorpsiyon katsayısını arttırdığı ve Stokes kaymalarında 2-4 nm'lik artışlar meydana geldiği gözlenmiştir. BODIPY türevlerinin Stokes kayması değerlerinin düşük olmasından dolayı kromofora ait elektronik absorpsiyon spektrumundaki geçişin basit bir HOMO→LUMO elektron uyarılması şeklinde olduğu düşünülebilir.

Bu yaklaşımın sorunlu olacağı durumlar uyarılmış halde molekül orbitallerinin farklılaşması sonucu HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE_{L-H}) ile S0-S1 enerji farkı arasındaki ilişkinin bozulmasından kaynaklanabilir. Bunun yanı sıra pinakolat esterlerine dönüştürülen BODIPY türevlerinde molar absorpsiyon katsayısında genellikle ciddi bir azalma gözlemlenmiştir.

BODIPY türevlerinin organik çözücülerdeki çözünürlükleri çok iyidir. *Mezo* (C8) konumundaki BODIPY'ler üzerinde en çok çalışılan yapılardır ve kromofor gruba konjuge gruplar bağlanmadığı sürece maksimum absorpsiyonu 500-515 nm, maksimum emisyonu ise 515-535 nm aralığındadır. *Mezo* konumuna bağlı olan süstitüentler bu değerleri fazla etkilemez. Kromofora alfa uçlarından bağlı konjuge gruplar ise absorpsiyon ve emisyon maksimumlarını kırmızıya kaydırır.

Sentezlenen BODIPY bileşiklerinin dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. BODIPY türevlerinin brominasyonu ile band aralığının azaldığı, E_{HOMO} değerinde de çok büyük bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca bromlu BODIPY türevlerinin pinakolat esterlerine dönüştürülmesi ile hem E_{HOMO} değerinde hem de band aralığında bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Ninhidrin kenetlenmiş BODIPY bileşiklerinin ise daha yüksek E_{HOMO} değerine sahip bileşikler elde edilmiştir.

Sadece ninhidrin kullanılarak parmak izlerini tespit etmek gözenekli yüzeylerde bulunan latent (görünmeyen) parmak izlerine ve kanla kontamine olmuş parmak izlerine uygulanmaktadır ve çok eski izlere duyarlıdır. Bu yöntemde, ısıtma ve nemlendirme tepkimeyi hızlandırmaktadır. BODIPY ile kenetlenmiş olan ninhidrin türevli bileşiklerin her türlü yüzeye uygulanabilecek potansiyele sahip olacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının nihai amacı yüksek floresans özelliklere sahip BODIPY bileşikleri ile ninhidrin bileşiğini birbirine kenetleyerek floresans özellikleri daha iyi olan çok amaçlı bileşiklerin sentezlenmesidir. Bu amacı gerçekleştirmek için BODIPY'lerin pinakolat esterleri ile metoksininhidrin bromür (**183**) bileşiği

mikrodalga altında katalitik miktarlarda Pd(0) katalizli olarak etkileştirilerek ilk defa ninhidrin süstitüe BODIPY bileşiklerinin sentezi başarılmıştır. Ninhidrin bileşiğinin hassas tabiatı nedeniyle 2 adet ninhidrin-BODIPY bileşiğinin sentezlenmesi mümkün olmuştur. Tez kapsamında ninhidrin çekirdeğinin BODIPY çekirdeklerine başarılı bir şekilde kenetlenebileceğini ortaya konulmuştur. Bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abderhalden, R. 1938. Über die Einwirkung von Ninhydrin, Alloxan und Isatin auf Aminosäuren und Polypeptide. *Bio. Chem.*, 252(1-2), 81-94.
- Alamiry, M. A. H., Benniston, A. C., Copley, G., Elliott, K. J., Harriman, A., Stewart, B., Zhi, Y. G. 2008. A Molecular Rotor Based on an Unhindered Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dye. *Chem. Mater.*, 20, 4024-4032.
- Albayrak, B. 2018. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Arbeloa, F. L., Banuelos, J., Martinez, V., Arbeloa, T., Arbeloa, I. L. 2005. Structural, Photophysical and Lasing Properties of Pyrromethene Dyes. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 24(2), 339-374.
- Arbeloa, T. L., Arbeloa, F. L., Arbeloa, I. L., Garcia-Moreno, I., Costela, A., Sastre, R., Amat-Guerri, F. 1999. Correlations Between Photophysics and Lasing Properties of Dipyrromethene-BF₂ Dyes in Solution. *Chem. Phys. Lett.*, 299, 315-321.
- Arvela, R. K., Leadbeater, N. E. 2005. Suzuki Coupling of Aryl Chlorides with Phenylboronic Acid in Water, Using Microwave Heating with Simultaneous Cooling. *Org. Lett.*, 11, 2101-2104.
- Atilgan, S., Ekmekçi, Z., Doğan, A. L., Güç, D., Akkaya, E. U. 2006. Water Soluble Distyryl-Boradiazaindacenes as Efficient Photosensitizers for Photodynamic Therapy. *Chem. Commun.*, 42, 4398-4400.
- Atilgan, S., Özdemir, T., Akkaya, E. U. 2008. A Sensitive and Selective Ratiometric Near IR Fluorescent Probe for Zinc Ions Based on the Distyryl-BODIPY Fluorophore. *Org. Lett.*, 10, 4065-4067.
- Atkins P. W. 1986. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, New York.
- Banuelos, J., Arbeloa, F. L., Arbeloa, T., Martinez, V., Arbeloa, I. L. 2012. BODIPY Laser Dyes Applied in Sensing and Monitoring Environmental Properties. Applied Science Innovations Pvt. Ltd.
- Baruah, M., Qin, W., Flors, C., Hofkens, J., Vallee, R. A. L., Beljonne, D., Van der Auweraer, M., De Borggraeve, Wim, M., Boens, N. 2006. Solvent and pH dependent fluorescent properties of a dimethylaminostyryl borondipyrromethene dye in solution, *J. Phys. Chem. A.*, 110, 5998.
- Bates, R. 2000. *Coupling Reactions. Organic Synthesis Using Transition Metals*. Wiley-Black.

- Baydilek, I. H. 2016. 3,5-Dietilpirol ve 3,5-Dimetilpirol BODIPY'lerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Becker, H. D., Russell, G. A. 1963. Synthesis of Ninhydrin. *J. Am. Chem. Soc.* 28, 1896.
- Bedford, R. B., Cazin, C. S. J., Hazelwood, S. L. 2002. Simple Tricyclohexylphosphine-Palladium Complexes as Efficient Catalysts for the Stille Coupling of Deactivated Aryl Chlorides. *Chem. Commun.*, 2608-2609.
- Beiser, A. 1997. Modern Fiziğin Kavramları. Akademi Yayınevi, İstanbul.
- Bestmann H. J., Kloeters W. 1978. Über Die Reaktion Von Hexaphenylcarbodiphosphoran Mit Cyclischen Aromatischen Carbon-Säureanhydriden. *Tetrahedron Lett.*, 36, 3343-3344.
- Botez, L., Nicolai, E., Gourlaouen, N., David, B. C., Balavoine, F., Serradeil Le Gal, C. Valette, G. 2007. Preparation of Compounds Containing Four Aromatic Rings, Particularly 4-heteroaryl Substituted *N*-[[ureidophenyl]oxy](hetero)aryl]benzamides as NPY Antagonists and Their Use for Treating Obesity, and Abnormal Food Behavior and for Controlling Food Intake. Patentpak, A1, French.
- Bouit, P. A., Kamada, K., Fenevrou, P., Berginc, G., Toupet, L., Maury, O., Androud, C. 2009. Two-Photon Absorption-Related Properties of Functionalized BODIPY Dyes in the Infrared Range up to Telecommunication Wavelengths. *Adv. Mater.*, 21, 1151-1154.
- Boyer, J. H., Haag, A. M., Sathyamoorthi, G., Soong, M. L., Thangaraj, K., Pavlopoulos, T. G. 1993. Pyrromethene-BF₂ Complexes as Laser Dyes 2. *Heteroatom Chem.*, 4(1), 39-49.
- Bozdemir, O. A., Büyükçakır, O., Akkaya, E. U. 2009. Novel Molecular Building Blocks Based on the Boradiazaindacene Chromophore: Applications in Fluorescent Metallosupramolecular Coordination Polymers. *Chem. Eur. J.* 15, 3830-3838.
- Brand, L., Johnson, M. L. 1997. Fluorescence Spectroscopy. *Methods in Enzymology*. Academic Press, 278.
- Brittany, L. H. 2002. Microwave Synthesis. *Chemistry at The Speed of Light*. CEM, Matthews, NC. PhD Thesis.
- Bröring, M., Brandt, C. D., Bley-Esrich, J., Gisselbrecht, J. P. 2002. Structural and Spectroelectrochemical Studies on (2,2'-bidipyrrinato)copper(II) and Palladium(II) Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4, 910-917.
- Büyükçakır, O., Bozdemir O. A., Kölemen, S., Erbaş, S., Akkaya, E.U. 2009. Tetrastaryl-BODIPY Dyes: Convenient Synthesis and Characterization of Elusive Near IR Fluorophores. *Org. Lett.*, 11(20), 4644-4647.
- Camerel, F., Bonardi, L., Schmutz, M., Ziessel, R., 2006. Highly Luminescent Gels and Mesogens Based on Elaborated Borondipyrrromethenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4548-4549.

- Carrow, B. P. 2011. Mechanistic Studies on Palladium-Catalyzed Coupling Reactions. University of Illinois at Urbana-Champaign, PhD Thesis.
- Chen, J., Burghart, A., Derecskei-Kovacs, A., Burgess, K. 2000. 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Dyes Modified for Extended Conjugation and Restricted Bond Rotations. *J. Org. Chem.*, 65(10), 2900-2906.
- Chen, T., Boyer, J. H., Trudell, M. L. 1997. Synthesis of 2,6-diethyl-3-methacroyloxymethyl-1,5,7,8-tetramethyl Pyrromethene-BF₂ for the Preparation of New Solid-state Laser Dyes. *Heteroatom Chem.*, 8, 51.
- Cieslik-Boczula, K., Burgess, K., Li, L., Nguyen, B., Pandey, L., De Borggraeve, W. M., Van der Auweraer, M., Boens, N. 2009. Photophysics and Stability of Cyano-Substituted Boradiazaindacene. *Photochem. Photobio. Sci.*, 8(7), 1006-1015.
- Clausen, C., Gryko, D. T., Yasserli, A. A., Diers, J. R., Bocian, D. F., Kuhr, W. G., Lindsey, J. S. 2000. Investigation of Tightly Coupled Porphyrin Arrays Comprised of Identical Monomers for Multibit Information Storage. *J. Org. Chem.*, 65(22), 7371-7378.
- Coşkun, A., Akkaya, E. U. 2004. Difluorobora-s-diazaindacene Dyes as Highly Selective Dosimetric Reagents for Fluoride Anions. *Tetrahedron Lett.*, 45, 4947-4949.
- Coşkun, A., Akkaya, E. U. 2005. Ion Sensing Coupled to Resonance Energy Transfer: A Highly Selective and Sensitive Ratiometric Fluorescent Chemosensor for Ag(I) by a Modular Approach. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10464-10465.
- Coşkun, A., Akkaya, E. U. 2006. Signal Ratio Amplification via Modulation of Resonance Energy Transfer: Proof of Principle in an Emission Ratiometric Hg(II) Sensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14474-14475.
- Coşkun, A., Deniz, E., Akkaya, E. U. 2005. Effective PET and ICT Switching of Boradiazaindacene Emission: A Unimolecular, Emission-Mode, Molecular Half-Subtractor with Reconfigurable Logic Gates. *Org. Lett.*, 7, 5187-5189.
- Coşkun, A., Turfan, B. T., Akkaya, E. U. 2003. Novel Fluorescent Chemosensor for Anions via Modulation of Oxidative PET: a Remarkable 25-fold Enhancement of Emission. *Tetrahedron Lett.*, 44, 5649-5651.
- Crawley, M. L., Trost, B. M. 2012. Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development. John Wiley Sons.
- Crown, D. A. 1969. The Development of Latent Fingerprints with Ninhydrin. *The Journal of Criminal Law. Criminology and Police Science.* 60(2), 258-264.
- Çakmak, Y., Akkaya, E. U. 2008. Phenylethynyl-BODIPY Oligomers: Bright Dyes and Fluorescent Building Block. *Org. Lett.*, 11, 85-88.
- Dastgir, S., Coleman, K. S., Cowley A. R., Green, M. L. H. 2006. A Stable Crystalline Imino-*N*-heterocyclic Carbene Ligand and Its Corresponding Palladium(II) and Rhodium(I) Complexes. *Organometallics*, 25(1), 300-306.

- Dede, B. 2006. Önemli Bir Beş-Üyeli Heteroaromatik Bileşik: Pirol. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22(1-2), 121-141.
- Demchenko, A. 1981. Ultraviolet Spectroscopy of Proteins. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.
- Derin, Y. 2017. 3,5-Diaril BODIPY Boronik Asit Pinakol Esterlerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Descalzo, A. B., Xu, H. J., Xue, Z. L., Hoffmann, K., Shen, Z., Weller, M. G., You, X. Z., Rurack, K. 2008. Phenanthrene-Fused Boron-Dipyrromethenes as Bright Long-Wavelength Fluorophores. Org. Lett., 10(8), 1581-1584.
- Dewar, M. J. 1945. Structure of Stipitatic Acid. S. Nature, 155, 50-51.
- Dost, Z., Atılgan, S., Akkaya, E. U. 2006. Distyryl-Boradiazaindacenes: Facile Synthesis of Novel Near IR Emitting Fluorophores. Tetrahedron, 62, 8484.
- Du, J., Fan, J., Peng, X., Li, H., Wang, J., Sun, S. 2008. Highly Selective and Anions Controlled Fluorescent Ssensor for Hg⁽²⁺⁾ in Aqueous Environment. J. Fluoresc., 18, 919-924.
- Eaton, S. S., Eaton, G. R., Chang, C. K. 1985. Synthesis and Geometry Determination of Cofacial Diporphyrins. EPR Spectroscopy of Dicopper Diporphyrins in Frozen Solution. J. Am. Chem. Soc., 107(11), 3177-3184.
- Ekmekçi, Z., Yılmaz, M. D., Akkaya, E. U. 2008. A Monostyryl-Boradiazaindacene (BODIPY) Derivative as Colorimetric and Fluorescent Probe for Cyanide Ions. Org. Lett., 10, 461-464.
- Erten-Ela, S., Yılmaz, M. D., İçli, B., Dede, Y., İçli, S., Akkaya, E. U. 2008. A Panchromatic Boradiazaindacene (BODIPY) Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. Org. Lett., 10(15), 3299-3302.
- Falk, H., Leodolter, A., Schade, G. 1978. On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XIX.: The Electrochemical Oxidation of Pyrromethenones and Pyrromethenes (Bile Pigment Partial Structures). Chemical Monthly, 109(1), 183-192.
- Fan, J., Guo, K., Peng, X., Du, J., Wang, J., Sun, S., Li, H. 2009. A Hg⁺² Fluorescent Chemosensor without Interference from Anions and Hg⁺² Imaging in Living Cells. Sens. Act. B, 142, 191-196.
- Fraser, A. W. 2013. Investigations of a New and Improved Precatalyst for Palladium Catalyzed Cross Coupling Reactions. Queen's University Kingston, Ontario, Canada, PhD Thesis.
- Friedman, M. 2004. Applications of the Ninhydrin Reaction for Analysis of Amino Acids, Peptides, and Proteins to Agricultural and Biomedical Sciences. J. Agric. Food. Chem., 52(3), 385-406.
- Friedman, M., Williams, L. D. 1974. Stoichiometry of Formation of Ruhemann's Purple in the Ninhydrin Reaction. Bioorg. Chem., 3, 267-280.

- Fron, E., Coutino-Gonzalez, E., Pandey, L., Sliwa, M., Van der Auweraer, M., De Schryver, F. C., Thomas, J., Dong, Z., Leen, V., Smet, M. 2009. Synthesis and Photophysical Characterization of Chalcogen Substituted BODIPY Dyes. *New J. Chem.*, 33(7), 1490-1496.
- Gabe, Y., Ueno, T., Urano, Y., Kojima, H., Nagano, T. 2006. Tunable Design Strategy for Fluorescence Probes Based on 4-substituted BODIPY Chromophore: Improvement of Highly Sensitive Fluorescence Probe for Nitric Oxide. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386(3), 621-626.
- Gareis, T., Huber, C., Wolfbeis, O. S., Daub, J. 1997. Phenol/Phenolate Dependent on/off Switching of the Luminescence of 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes. *Chem. Comm.*, 1717-1718.
- Gedye, R. N., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Labarge, L., Rousell, J. 1986. The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Lett.*, 27, 279-282.
- Gibbs, J. H., Robins, L. T., Zhou, Z., Bobadova-Parvanova, P., Cotta, M., McCandless, T. G., Frank R., Fronczek, M., Vicente, G. H. 2013. Spectroscopic, Computational Modeling and Cytotoxicity of a Series of Meso-phenyl and Meso-thienyl-BODIPYs. *Bioorg. Med. Chem.*, 21(18), 5770-5781.
- Giguere, R., Bray, T. L., Duncan, S. M. 1986. Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis. *Tetrahedron Lett.*, 27, 4945-4948.
- Gill, H. S., Finger, I., Bozidarevic, I., Szydlo, F., Scott, M. J. 2005. Preparation of α , β - Unsubstituted Meso-Arylbipyrrins via Metal-Templated, Oxidative Coupling of Dipyrins. *New J. Chem.*, 29, 68-71.
- Goze, C., Ulrich, G., Mallon, J. L., Allen, B. D., Harriman A., Ziessel R. 2006. Synthesis and Photophysical Properties of Borondipyrromethene Dyes Bearing Aryl Substituents at the Boron Center. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(31), 10231-10239.
- Grigg, R., Malone, J. F., Mongkolaussavaratana, T., Thianpatanagul, S. 1989. X=Y-ZH Compounds as Potential 1,3-Dipoles. Part 231, 2 Mechanisms of the Reactions of Ninhydrin and Phenalene Trion with ∞ -Amino Acids. X-Ray Crystal Structure of Protonated Ruhemann's Purple, A Stable Azomethine Ylide. *Tetrahedron*. 45(12), 3849-3862.
- Guo, Z., Park, S., Yoon, J., Shin, I. 2014. Recent Progress in the Development of Near-Infrared Fluorescent Probes for Bioimaging Applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 16-29.
- Günsel A., Güzel, E., Bilgiçli A. T., Şişman, İ., Yaraşır, M. N. 2017. Synthesis of Non-Peripheral Thioanisole-Substituted Phthalocyanines: Photophysical, Electrochemical, Photovoltaic and Sensing Properties. *J. Photoch. Photobio. A.*, 348, 57-67.
- Han, J., Loudet, A., Barhoumi, R., Burghardt, R. C., Burgess, K. 2009. A Ratiometric pH Reporter for Imaging Protein-Dye Conjugates in Living Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1642-1643.

- Hansen, D. B., Joullie, M. M. 2005. The Development of Novel Ninhydrin Analogues. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 408-417.
- Hark, R. R. 1996. Synthesis of Ninhydrin Analogues. PhD Thesis. UMI Number: 9627932.
- Hark, R. R., Hauze, D. B., Petrovskaia, O., Joullie, M. 2001. Synthetic Studies of Ninhydrin Analogs. *Can. J. Chem.*, 79, 1632-1654.
- Harker, R. L., Crouch, R. D. 2007. Microwave-Accelerated Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Using Potassium Aryltrifluoroborates. Dep. Chem., Dickinson Coll., Carlisle, PA 17013.
- Haugen, K. C., Frazer, A., Morales, A. R., Kim, B., Belfield, K. D. 2013. Nonlinear Optical Characterization, pH Titration and 2PFM Imaging of Novel Near-Infrared Diphenylaminofluorene-Based Aza-BODIPY Dyes. Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, April 7-11, Ched-1107.
- Haugland, R. P. 2005. The Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies. 10th Ed., Invitrogen–Molecular Probes, Carlsbad, CA.
- Hayashi, Y., Obata, N., Tamaru, M., Yamaguchi, S., Matsuo, Y., Saeki, A., Seki, S., Kureishi, Y., Saito, S., Yamaguchi, S., Shinokuba, H. 2012. Facile Synthesis of Biphenyl-Fused BODIPY and Its Property. *Org. Lett.*, 14(3), 866-869.
- Hayashi, Y., Yamaguchi, S., Cha, W. Y., Kim, D., Shinokubo, H. 2011. Synthesis of Directly Connected BODIPY Oligomers Through Suzuki-Miyaura Coupling. *Org. Lett.*, 13(12), 2992-2995.
- Heffner, R. J., Joullie, M. M. 1991. A Synthesis of Two Novel Benzo[f]ninhydrin Analogs: 6-Methoxybenzo[f]ninhydrin and Thieno[f]ninhydrin. *Synthetic Commun.*, 21(8-9), 1055-1069.
- Hinkeldey B, Schmitt A, Jung G. 2008. Comparative Photostability Studies of BODIPY and Fluorescein Dyes by Using Fluorescence Correlation Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 9(14), 2019-2027.
- Huang, L., Cui, X., Therrien, B., Zhao, J. 2013. Energy-Funneling-Based Broadband Visible-Light-Absorbing Bodipy-C60 Triads and Tetrads as Dual Functional Heavy-Atom-Free Organic Triplet Photosensitizers for Photocatalytic Organic Reactions. *Chem. Euro. J.*, 19(51), 17472-17482.
- Imai, G., Kogure, H., Ogiso, A., Misawa, T., Nishimoto, T., Tsukahara, H., Takuma, K. 2000. Positive-Working Visible Ray-Sensitive Resin Composition Containing Pyromethene Boron Complex Sensitizer and Its Usage. JP Patent 2000039716.
- Jaseer, E. A., Prasad, D. J. C., Dandapat, A., Sekar, G. 2011. Metal Catalyzed Cross Coupling Reaction in Organic Synthesis. 21st Annual Saudi-Japan Symposium, Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, Dhahran, Saudi Arabia.
- Jiang, J. L., Lu, H., Shen, Z. 2010. Synthesis, Spectroscopic Properties and Hg⁺² Based on a Boron Dipyrromethene Dye (BODIPY). *Chinese J. Inorg. Chem.*, 26, 1105-1108.

- Jiang, X. D., Fu, Y., Zhang, T., Zhao, W. 2012. Synthesis and Properties of NIR Aza-BODIPYs with Aryl and Alkynyl Substituents on the Boron Center. *Tetrahedron Lett.*, 53, 5703-5706.
- Jiao, L., Pang, W., Zhou, J., Wei, Y., Mu, X., Bai, G., Hao, E. 2011. Regioselective Stepwise Bromination of Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes. *J. Org. Chem.*, 76(24), 9988-9996.
- Jiao, L., Yu, C., Li, J., Wang, Z., Wu, M., Hao, E. 2009. β -Formyl-BODIPYs from the Vilsmeier-Haack Reaction. *J. Org. Chem.*, 74(19), 7525-7528.
- Joullie, M. M., Thompson, T. R., Nemeroff, N. H. 1991. Ninhydrin and Ninhydrin Analogs. Synthesis and Applications. *Tetrahedron*, 47(42), 8791-8830.
- Kabalka, G. W., Zhou, L. L., Naravane, A. 2006. Microwave Enhanced Ligand and Base Free Cross-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Salts with Aryl triflates. *Tetrahedron Lett.*, 47, 6887-6889.
- Kalek, M. 2011. Synthesis of C(sp²)-P Bonds by Palladium Catalyzed Reactions-Mechanistic Investigations and Synthetic Studies. Stockholm University, PhD Thesis.
- Kancharla, P., Kelly, J. X., Reynolds, K. A. 2015. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Tambjamins and B-Ring Functionalized Prodiginines as Potent Antimalarials. *J. Med. Chem.*, 58(18), 7286-7309.
- Kantchev, C., O'Brien J., Organ, M. G. 2007. Palladium Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions, A Synthetic Chemist's Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46(16), 2768-2813.
- Killoran, J., Allen, L., Gallagher, J. F., Gallagher, W. M., O'Shea, D. F. 2002. Synthesis of BF₂ Chelates of Tetraarylazadipyrromethenes and Evidence for Their Photodynamic Therapeutic Behaviour. *Chem. Commun.*, 1862-1863.
- Kim, H. J., Kim, J. S. 2006. BODIPY Appended Cone-calix[4]arene: Selective Fluorescence Changes upon Ca⁺² Binding. *Tetrahedron Lett.*, 47, 7051-7055.
- Kitai, A. 2008. Luminescent Materials and Applications. Wiley. ISBN: 978-0-470-05818-3.
- Kollmannsberger, M., Gareis, T., Heintz, S., Breu, J., Daub, J. 1997. Electrogenerated Chemiluminescence and Proton Dependent Switching of Fluorescence: Functionalized Difluoroboradiaza-s-indacenes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36(12), 1333-1335.
- Kollmannsberger, M., Rurack, K., Resch-Genger, U., Daub, J. 1998. Ultrafast Charge Transfer in Amino Substituted Boron Dipyrromethene Dyes and Its Inhibition by Cation Complexation: A New Design Concept for Highly Sensitive Fluorescent Probes. *J. Phys. Chem. A.*, 102(50), 10211-10220.
- Koutaka, H., Kosuge, J. I., Fukasaku, N., Hirano, T., Kikuchi, K., Urano, Y., Kojima, H., Nagano, T. 2004. A Novel Fluorescent Probe for Zinc Ion Based on Boron Dipyrromethene (BODIPY) Chromophore. *Chem. Pharma. Bull.*, 52, 700-703.

- Lai, Y. C., Chang, C. C. 2014. Photostable BODIPY-Based Molecule with Simultaneous Type I and Type II Photosensitization as Selective Photodynamic Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B.*, 2, 1576-1583.
- Lakowicz, J. R. 1986. Frequency-Domain Lifetime Measurements. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Plenum Press, New York and London.
- Lakshmi, V., Ravikanth, M. 2013. Brominated Boron Dipyrins: Synthesis, Structure, Spectral and Electrochemical Properties. *Dalton Trans.*, 41, 5903-5911.
- Lash, T. D., Chen, S. H. 2005. Syntheses of per-*N*-15 Labeled Etioporphyrins IIV and A Related Tetrahydrobenzoporphyrin for Applications in Organic Geochemistry and Vibrational Spectroscopy. *Tetrahedron*, 61(49), 11577-11600.
- Leadbeater, N. E., Smith, R. J. 2006. Real-Time Monitoring of Microwave-Promoted Suzuki Coupling Reactions Using in Situ Raman Spectroscopy. *Org. Lett.*, 8(20), 4589-4591.
- Lee, C., Lindsey, J. S. 1994. One-flask Synthesis of Meso Substituted Dipyrromethanes and Their Application in the Synthesis of Trans Substituted Porphyrin Building Blocks. *Tetrahedron*, 50(39), 11427-11440.
- Lee, P.H. 2008. Synthesis of 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene Dyes Bearing New Aryl Substituents at C3-and C5-Positions. *B. Korean Chem. Soc.*, 29(1), 261-264.
- Leen, V. 2010. Synthesis and Application of Reactive BODIPY Dyes. Faculty of Science Department of Chemistry Molecular Design and Synthesis, Katholieke Universiteit Leuven. PhD Thesis.
- Leen, V., Miscoria, D., Yin, S., Flarowski, A., Ngongo, J. M., Auweraer, M. V., Boens, N., Dehaen, W. 2011. 1,7-Disubstituted Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes: Synthesis and Spectroscopic Properties. *J. Org. Chem.*, 76(20), 8168-8176.
- Leen, V., Yuan, P., Wang, L., Boens, N., Dehaen, W. 2012. Synthesis of Meso-Halogenated BODIPYs and Access to Meso-Substituted Analogues. *Org. Lett.*, 14(24), 6150-6153.
- Leusen, A. M., Siderius, H., Hoogenboom, B. E., Leusen, D. 1972. A New and Simple Synthesis of the Pyrrole Ring System from Michael Acceptors and Tosylmethylisocyanides. *Tetrahedron Lett.*, 13(52), 5337-5340.
- Li, F., Yang, S. I., Ciringh, Y., Seth, J., Martin, C. H., Singh, D. L., Kim, D., Birge, R. R., Bocian, D. F., Holten, D., Lindsey, J. S. 1998. Design, Synthesis, and Photodynamics of Light-Harvesting Arrays Comprised of a Porphyrin and One, Two, or Eight Boron-Dipyrin Accessory Pigments. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(39), 10001-10017.
- Li, L., Nguyen, B., Burgess, K. 2008. Functionalization of the 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Core. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18(10), 3112-3116.
- Li, Z., Mintzer, E., Bittman, R. 2006. First Synthesis of Free Cholesterol-BODIPY Conjugates. *J. Org. Chem.* 71, 1718-1721.

- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. 2001. Microwave Assisted Organic Synthesis-A Review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- Lim, S. H., Thivierge, C., Nowak-Sliwinska, P., Han, J., Van den Bergh, H., Wagnieres, G., Burgess, K., Lee, H. B. 2010. In Vitro and In Vivo Photocytotoxicity of Boron Dipyrromethene Derivatives for Photodynamic Therapy. *J. Med. Chem.*, 53, 2865-2874.
- Lin, Y-C. 2010. Modified BODIPY Probes to Explore Peroxisome Function. Durham Theses, Durham University. Available at Durham E-Theses.
- Lindh, J. 2010. Palladium(II) Catalyzed Coupling Reactions. Uppsala University, Faculty of Pharmacy. PhD Thesis.
- Lipshutz, B. H., Blomgren, P. A. 1999. Nickel on Charcoal ("Ni/C"): An Expedient and Inexpensive Heterogeneous Catalyst for Cross-Couplings between Aryl Chlorides and Organometallics. I. Functionalized Organozinc Reagents. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(24), 5819-5820.
- Littler, B. J., Ciringh, Y., Lindsey, J. S. 1999. Investigation of Conditions Giving Minimal Scrambling in the Synthesis of Trans-Porphyrins from Dipyrromethanes and Aldehydes. *J. Org. Chem.*, 64(8), 2864-2872.
- Loudet, A., Burgess, K. 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.*, 107(11), 4891-4932.
- Lu, H., Xiong, L., Liu, H., Yu, M., Shen, Z., Li, F., You, X. 2009. A Highly Selective and Sensitive Fluorescent Turn-on Sensor for Hg^{+2} and Its Application in Live Cell Imaging. *Org. Biomol. Chem.*, 7, 2554-2558.
- Lu, H., Zhang, S., Liu, H., Wang, Y., Shen, Z., Liu, C., You, X. 2009. Experimentation and Theoretic Calculation of a BODIPY Sensor Based on Photoinduced Electron Transfer for Ions Detection. *J. Phys. Chem. A*, 113, 14081-14086.
- McCaldin, D. J. 1959. The Chemistry of Ninhydrin. *Chem. Rev.*, 39-51.
- McDonnell, S. O., O'Shea, D. F. 2006. Near-Infrared Sensing Properties of Dimethylamino Substituted BF_2 -azadipyrromethenes. *Org. Lett.*, 8(16), 3493-3496.
- Mei, Y., Bentley, P. A., Wang, W. 2006. A Selective and Sensitive Chemosensor for Cu^{+2} Based on 8-hydroxyquinoline. *Tetrahedron Lett.*, 47(14), 2447-2449.
- Meijere, A., Brase, S., Oestreich, M. 2014. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More. Wiley-VCH, Vol. 1.
- Melchor, M. G. 2012. A Theoretical Study on Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Miyaura N., Yanagi T., Suzuki, A. 1981. The Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. *Synth. Commun.*, 11, 513-519.

- Miyaura, N., Yano, T., Suzuki, A. 1980. The Palladium Catalyzed Cross-Coupling Reaction of the 1-alkenylboranes with Allylic or Benzylic Bromides Convenient Syntheses of 1,4-alkadienes and Allylbenzenes from Alkynes via Hydroboration. *Tetrahedron Lett.*, 21, 2065-2866.
- Molander, G. A., Ellis, N. 2007. Organotrifluoroborates: Protected Boronic Acids That Expand the Versatility of the Suzuki Coupling Reaction. *Acc. Chem. Res.*, 40(4), 275-286.
- Molnar, A. 2013. *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions*. John Wiley&Sons, 2nd Edition.
- Mondal, P., Chaudhary, A., Rath, S. P., 2013. Supramolecular BODIPY-Zn(II)-bisporphyrin Dyad and Trinitrofluorenone Encapsulated Triad as Models of Antenna-reaction Center: Synthesis, Structure and Photophysical Properties. *Dalton Trans.*, 42(34), 12381-12394.
- Mora, M., Sanchidrian, C. J., Ruiz, J. R. 2008. Suzuki Cross-Coupling Reactions over Pd(II)-hydrotalcite Catalysis in Water. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 285, 79-83.
- More B. A., Mula, S., Thakare, S., Sekar, N., Ray, K. L., Chattopadhyay, S. 2014. Masking and Demasking Strategies for the BF₂-BODIPYs as a Tool for BODIPY Fluorophores. *J. Org. Chem.*, 79(22), 10981-10987.
- Nöll, G., Daub, J., Lutz, M., Rurack, K. 2011. Synthesis, Spectroscopic Properties, and Electropolymerization of Azulene Dyads. *J. Org. Chem.*, 76(12), 4859-4873.
- Özdemir, İ., Demir, S., Çetinkaya, B. 2005. Use of Tetrahydropyrimidinium Salts for Highly Efficient Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Bromides and Chlorides. *Tetrahedron*, 61(41), 9791-9798.
- Patil, A. S., Weng, C. M., Huang, P. C., Hong, E. F. 2009. Convenient and Efficient Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Complexes Containing *N,N,O*-tridentate Ligands. *Tetrahedron*, 65(2009), 2889-2897.
- Pavlopoulos, T. G., Boyer, J. H., Shah, M., Thangaraj, K., Soong, M. L. 1990. Laser Action from 2,6,8-position Trisubstituted 1,3,5,7-tetramethylpyrromethene-BF₂ Complexes. *Appl. Opt.*, 29, 3885-3886.
- Peña-Cabrera, E., Aguilar-Aguilar, A., González-Domínguez, M., Lager, E., Zamudio-Vázquez, R., Godoy-Vargas, J., Villanueva-García, F. 2007. Simple, General, and Efficient Synthesis of Meso-Substituted Borondipyrrromethenes from a Single Platform. *Org. Lett.*, 9(20), 3985-3988.
- Penthala, N. R., Yerramreddy, T. R., Parkin, S., Crooks, P. A. 2013. Solvent-Specific C-N Bond Formation: Synthesis of Novel Ninhydrin-Creatinine Heterocyclic Condensation Products. *J. Heterocyclic Chem.*, 50(51), E156-E159.
- Perrin, D. D., Armarego, W. L. F. 1997. *Purification of Laboratory Chemicals*. 4th Ed., Pergamon Pres, Oxford, England.
- Qin, W., Baruah, M., Stefan, A., Van der Auweraer, M., Boens, N. 2005. Photophysical Properties of BODIPY-Derived Hydroxyaryl Fluorescent pH Probes in Solution. *ChemPhysChem*, 6(11), 2343-2351.

- Rao, M. R., Mobin, S. M., Ravikanth, M. 2010. Boron-dipyrromethene Based Specific Chemodosimeter for Fluoride Ion. *Tetrahedron*, 66, 1728-1734.
- Rao, P. D., Dhanalekshmi, S., Littler, B. J., Lindsey, J. S. 2000. Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituent. *J. Org. Chem.*, 65(22), 7323-7344.
- Raymer, B., Kavana, M., Price, A., Wang, B., Corcoran, L., Kulathila, R., Groarke, J., Mann, T. 2009. Synthesis and Characterization of a BODIPY-Labeled Derivative of Soraphen A That Binds to Acetyl-CoA Carboxylase. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19(10), 2804-2807.
- Regitz, M., Adolph, H. G. 1968. Untersuchungen an Diazoverbindungen, III. Neue Synthesemöglichkeiten für Ninhydrin und benzokondensierte Derivate. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 101(10), 3604-3611.
- Rendell, D. 1987. Fluorescence and Phosphorescence. Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London.
- Robinson, P. 2002. Light and Fluorescence. Purdue University.
- Rogers, M. A. T. 1943. 4-Diarylpyrroles. Part I. Synthesis of 2-4-diarylpyrroles and 2-2-4-4-tetraarylazadipyrromethines. *J. Chem. Soc.*, 590-596.
- Rohand, T., Qin, W., Boens, N., Dehaen, W. 2006. Palladium Catalyzed Coupling Reactions for the Functionalization of BODIPY Dyes with Fluorescence Spanning the Visible Spectrum. *Eur. J. Org. Chem.*, 20, 4658-4663.
- Ruhemann, S. 1910. Triketohydrindene Hydrate. *J. Chem. Soc.*, 97, 2025-2031.
- Ruhemann, S. 1911. Triketohydrindene Hydrate. Part IV. Hydrindantin and Its Analogues. *J. Chem. Soc.*, 99, 1306-1310.
- Ruhemann, S. 1911. Triketohydrindene Hydrate. Part V. The Analogues of Uramil and Purpuric Acid. *J. Chem. Soc.*, 99, 1486-1492.
- Ruhemann, S. 1910. Cyclic Di- and Tri-ketones. *J. Chem. Soc.*, 97, 1438-1439.
- Rurack, K., Kollmannsberger, M., Daub, J. 2001. A Highly Efficient Sensor Molecule Emitting in the Near Infrared (NIR): 3,5-Distyryl-8-(*p*-dimethylaminophenyl) difluoroboradiaza-*s*-indacene. *New J. Chem.*, 25, 289.
- Rurack, K., Kollmannsberger, M., Resch-Genger, U., Daub, J. 2000. A Selective and Sensitive Fluoroionophore for Hg^{II}, Ag^I, and Cu^{II} with Virtually Decoupled Fluorophore and Receptor Units. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 968-969.
- Saito, R., Ohno, A., Ito, E. 2010. Synthesis of Boradiazaindacene-Imidazopyrazinone Conjugate as Lipophilic and Yellow Chemiluminescent Chemosensor for Superoxide Radical Anion. *Tetrahedron*, 66, 583-590.
- Saki, N., Dinç, T., Akkaya, E. U. 2006. Excimer Emission and Energy Transfer in Cofacial Boradiazaindacene (BODIPY) Dimers Built on a Xanthene Scaffold. *Tetrahedron*, 62, 2721-2725.

- 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.
- Schipper, E. 1968. Process to Convert Activated Methylene Groups to the Corresponding Carbonyl Groups. U.S. Patent 3435064.
- Schmidt, G. 1929. The Amino-acid Content of The Blood in Health and in Disease. *Arch. Intern. Med.*, 44(3), 351-361.
- Schönberg, A., Moubasher, R. 1943. Studies on Indene Derivatives. Part II. Triketohydrindene. *J. Chem. Soc.*, 71-72.
- Seechurn, C. C. C. J., Kitching, M. O., Colacot, T. J., Snieckus, V. 2012. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 5062-5085.
- Sevinç, G. 2013. Bördipirometen (BODIPY) Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Shiraishi, Y., Maehara, H., Sugii, T., Wang, D., Hirai, T. 2009. A BODIPY-indole Conjugate as a Colorimetric and Fluorometric Probe for Selective Fluoride Anion Detection. *Tetrahedron Lett.*, 50, 4293-4296.
- Singh-Rachford, T. N., Haefele, A., Ziesel, R., Castellano, F. N. 2008. Boron Dipyrrromethene Chromophores: Next Generation Triplet Acceptors/Annihilators for Low Power Upconversion Schemes. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16164-16165.
- Smith, G. B., Dezeny, G. C., Huges, D. L., King, A. O., Verhoeven, T. R. 1994. Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction. *J. Org. Chem.*, 59, 8151-8156.
- Solomons, G. T. W. 2000. *Organic Chemistry*. J. Wiley, 624, South Florida.
- Soomro, S. S. 2009. C-C Coupling Reactions Catalyzed by Supported Palladium in Liquid Phase. Technische Universität München, PhD Thesis.
- Stang, P. J., Diederich, F. 2004. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds with Organic Halides. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. Wiley Vhc, Germany.
- Sutton, J. M., Rogerson, E., Wilson, C. J., Sparke, A. E., Archibald, S. J., Boyle, R. W. 2004. Synthesis and Structural Characterisation of Novel Bimetallic Dipyrrromethene Complexes: Rotational Locking of the 5-aryl Group. *Chem. Commun.*, 11, 1328-1329.
- Suzuki, A. 1999. Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles. *J. Organomet. Chem.*, 576(1-2), 147-168.
- Suzuki, A. 2002. Cross-Coupling Reactions via Organoboranes. *J. Organomet. Chem.*, 65(1-2), 83-90.
- Suzuki, T., Tanaka, T., Higashiguchi, I., Oda, A. 1999. Organic Electroluminescent Device Elements. JP Patent 11176572.

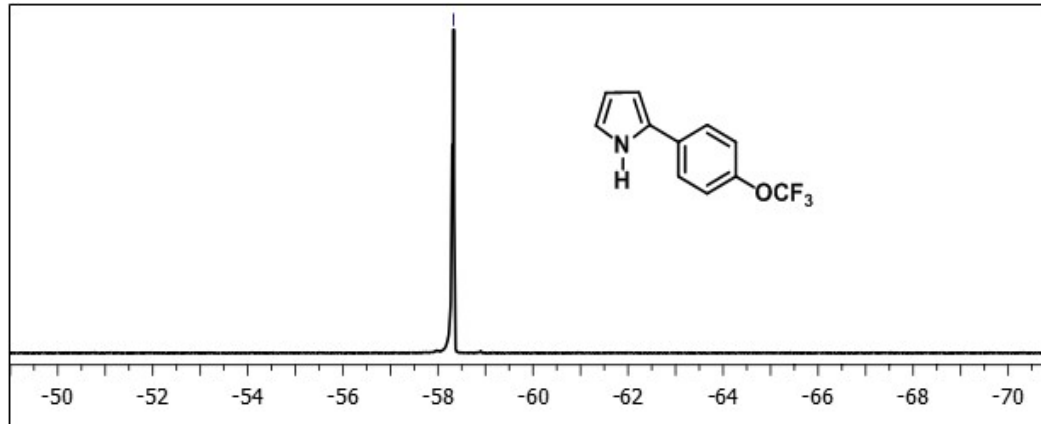
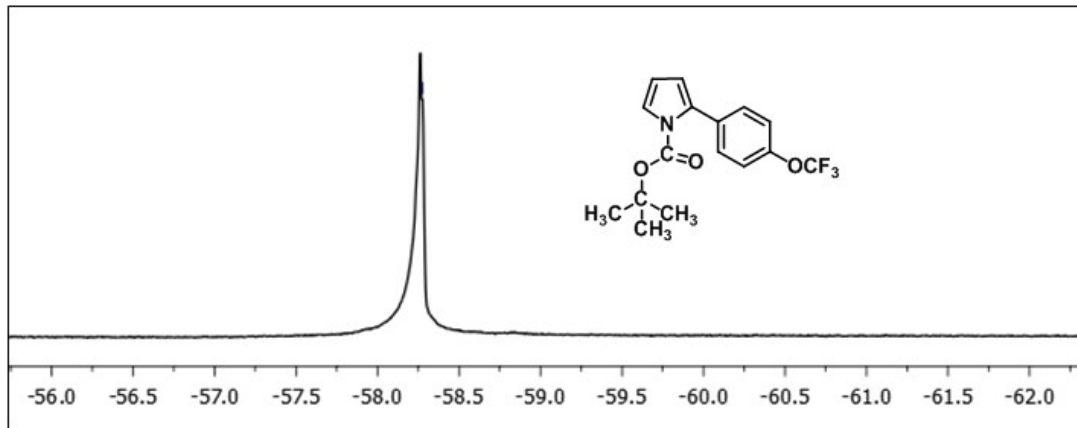
- Şener, L. T. 2006. Floresans Spektroskopisi Yöntemlerinin Biyolojik Etkileşimlerinin ve Enzimatik Etkilerinin İncelenmesinde Kullanılması. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Tabba, H. D., Cavaleiro, J. A. S., Jeyakumar, D., Neves, M. G. P. M. S., Smith, K. M. 1989. Electrochemical Study of the Nonaqueous Oxidation of Dipyrrolic Compounds. *J. Org. Chem.*, 54(8), 1943-1948.
- Tahtaoui, C., Thomas, C., Rohmer, F., Klotz, P., Duportail, G., Mely, Y., Bonnet, D., Hibert, M. 2007. Convenient Method to Access New 4,4-dialkoxy- and 4,4-diaryloxy-diaza-s-indacene Dyes: Synthesis and Spectroscopic Evaluation. *J. Org. Chem.*, 72(1), 269-272.
- Takuma, K., Misawa, T., Sugimoto, K., Nishimoto, T., Tsukahara, H., Tsuda, T., Imai, G., Kogure, H. 1998. Visible Light-Curable Resin Compositions and Their Use in Inks. JP Patent 10273504.
- Taylor, M., Atri, B. S., Minhas, S. 2005. Developments in Microwave Chemistry. *Evalueserve*.
- Teeters, W. O., Shriner, R. L. 1933. A New Preparation of Ninhydrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3026-3028.
- Teknikel, E. 2013. Yeni BODIPY Bileşiklerinin Sentezi ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Tian, M., Peng, X., Fan, J., Wu, Y. 2006. Progress on Boron Dipyrromethene Fluorophore Based on Fluorescence Cations Probes. *Chin. J. Anal. Chem.*, 34, 283-288.
- Treibs, A., Kreuzer, F. H. 1968. Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Liebigs Ann. Chem.*, 718(1), 208-223.
- Tutar, A., Berkil, K., Hark, R. R., Balcı, M. 2008. Bromination of 5-methoxyindan: Synthesis of New Benzoinone Derivatives and Ready Access to 7*H*-Benzo[*c*]fluoren-7-one Skeleton. *Synthetic Commun.*, 38(9), 1333-1345.
- Ulrich, G., Ziessel, R., Harriman, A. 2008. The Chemistry of Fluorescent BODIPY Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(7), 1184-1201.
- Ünlü, C. S., Tutar, A., Erenler, R. 2012. Facile and Efficient Bromination of Benz[*f*]Indan-1-One. *J. Chem. Soc. Pakistan*, 34(3), 705-708.
- Verbelen, B., Leen, V., Wang, L., Boens, N., Dehaen, W. 2012. Direct Palladium-Catalysed C-H Arylation of BODIPY Dyes at the 3- and 3,5-positions. *Chem. Commun.*, 48, 9129-9131.
- Vos de Wael, E., Pardoën, J. A., Koeveringe, V., Lugtenburg, J. 1977. Pyrromethene-BF₂ complexes (4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes). Synthesis and Luminescence Properties. *Recl. Trav. Chim. Pays-B.*, 96(12), 306-309.
- Wagner, R. W., Lindsey, J. S. 1994. A Molecular Photonic Wire. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9759-9760.

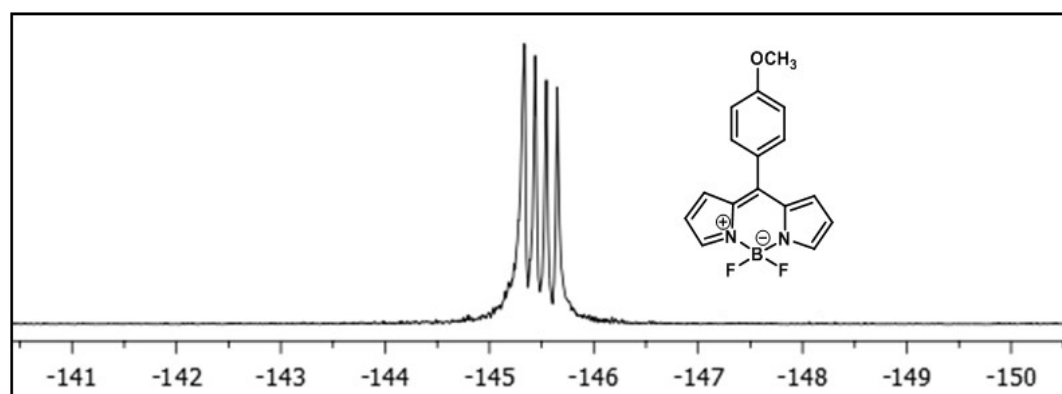
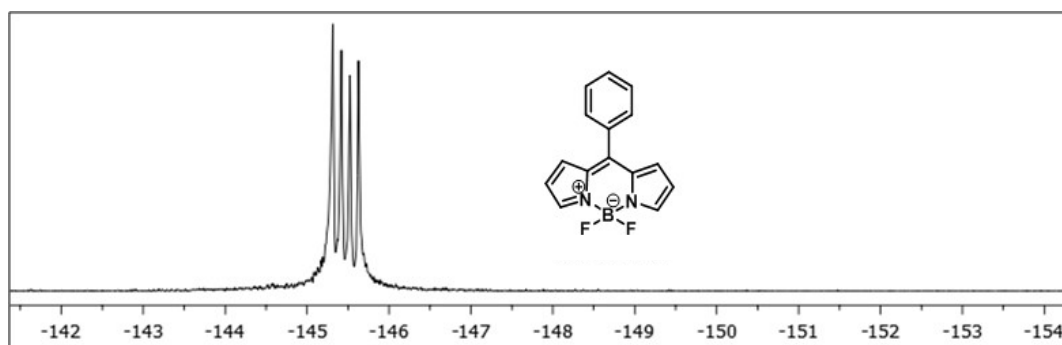
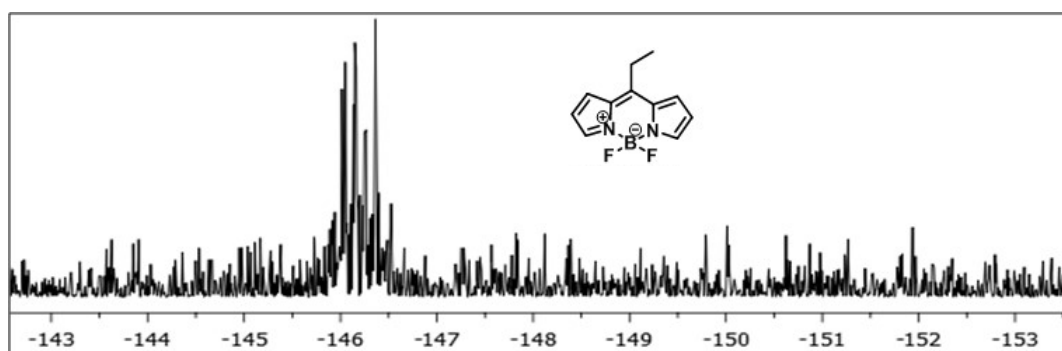
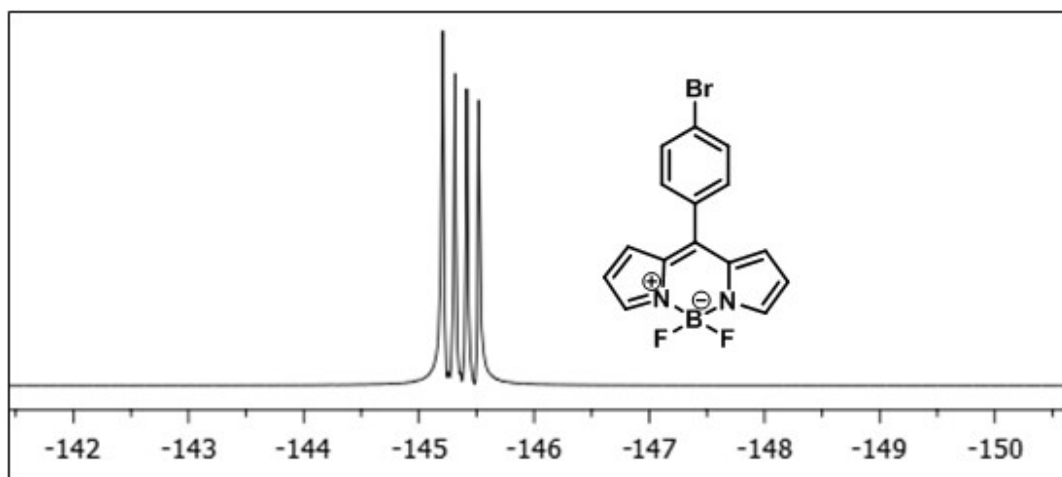
- Wagner, R. W., Lindsey, J., S. 1996. Boron-Dipyrromethene Dyes for Incorporation in Synthetic Multi-Pigment Light-Harvesting Arrays. *Pure Appl. Chem.*, 68(7), 1373-1380.
- Wan, C. W., Burghart, A., Chen, J., Bergstrlm, F., Johansson, L. B. A., Wolford, M. F., Kim, T. G., Topp, M. R., Hochstrasser, R. M., Burgess, K. 2003. Anthracene-BODIPY Cassettes: Syntheses and Energy Transfer. *Chem. Eur. J.*, 9(18), 4430-4431.
- Wanag, G., Lode, A. 1938. Versuche zur Darstellung des Ninhydrins aus 2-Nitroindandion-(1,3). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 71(6), 1267-1272.
- Wang, J., Wang, T. T., Gaoa, P. F., Huang, C. Z. 2014. Biomolecules-Conjugated Nanomaterials for Targeted Cancer Therapy. *J. Mater. Chem. B*, 48(2), 8452-8465.
- Werner, T., Huber, C., Heintl, S., Kollmannsberger, M., Daub, J., Wolfbeis, O. S. 1997. Novel Optical pH-sensor Based on a Boradiaza-indacene Derivative. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 359(2), 150-154.
- Whitcombe, N. J., Hii, K. K., Gibson, S. E. 2001. Advances in the Heck Chemistry of Aryl Bromides and Chlorides. *Tetrahedron*, 57(35), 7449-7476.
- Wood, L. L. 1968. Preparation of Ninhydrin. U.S. Patent 3419616.
- Wu, L., Burgess, K. 2009. A New Synthesis of Symmetric Boraindacene (BODIPY) Dyes. *Chem. Commun.*, 40, 4933-4935.
- Xi, C., Chen, W., Wu, Y. 2007. Highly Active Pd(II) Catalysts with Pyridylbenzoimidazole Ligands for the Heck Reaction. *J. Organomet. Chem.*, 692(20), 4381-4388.
- Xu, X., Zhang Y. 2002. Synthesis of 3*H*-pyrroles Promoted by Samarium/cat. Iodine System. *Synthetic Commun.*, 32(17), 2643-2650.
- Yan-Hong, Y., Shen, Z., Xu, H. Y., Wang, Y. W., Okujima, T. Ono, N., Li, Y. Z., You, X. Z. 2007. Synthesis, Crystal Structures and Spectroscopic Characterizations of Two Difluoroboradiaza-s-indacene Dyes. *J. Mol. Struct.*, 827(1-3), 130-136.
- Yogo, T., Urano, Y., Ishitsuka, Y., Maniwa, F., Nagano, T. 2005. Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(35), 12162-12163.
- Yu, L., Muthukumaran, K., Sazanovich, I., Kirmaier, C., Hindin, E., Diers, J., Boyle, P. 2003. Excited-State Energy-Transfer Dynamics in Self-Assembled Triads Composed of Two Porphyrins and an Intervening Bis(dipyrinato)metal Complex. *Inorg. Chem.*, 42(21), 6629-6647.
- Yu, Y. H., Descalzo, A. B., Shen, Z., Röhr, H., Liu, Q., Wang, Y. W., Spieles, M., Li, Y. Z., Rurack, K., You, X. Z. 2006. Mono- and Di(dimethylamino) Styrylsubstituted Borondipyrromethene and Borondiindomethene Dyes with Intense Near-Infrared Fluorescence. *Chem. Asian J.*, 1(1-2), 176-187.

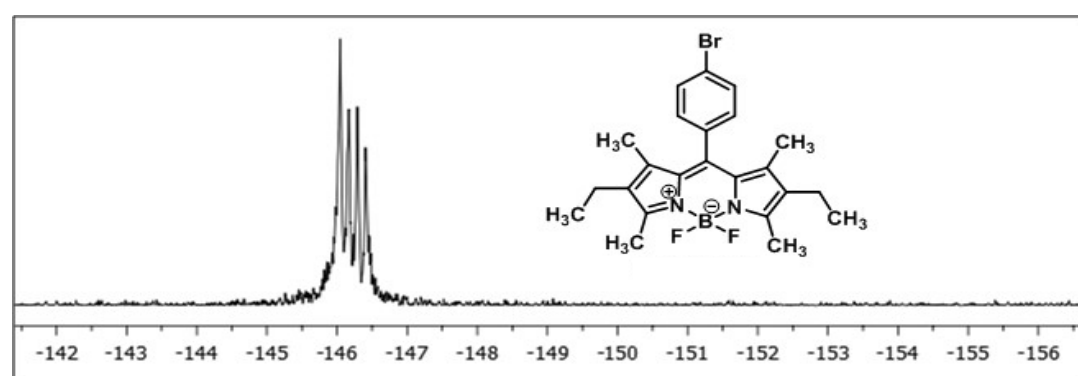
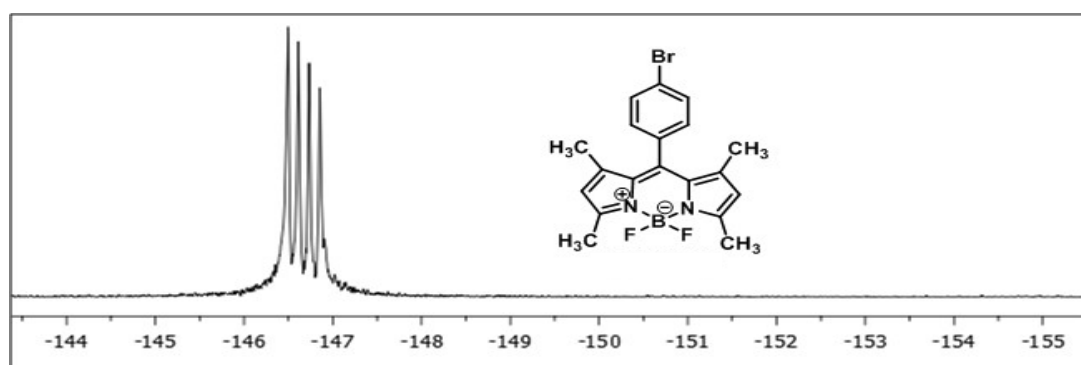
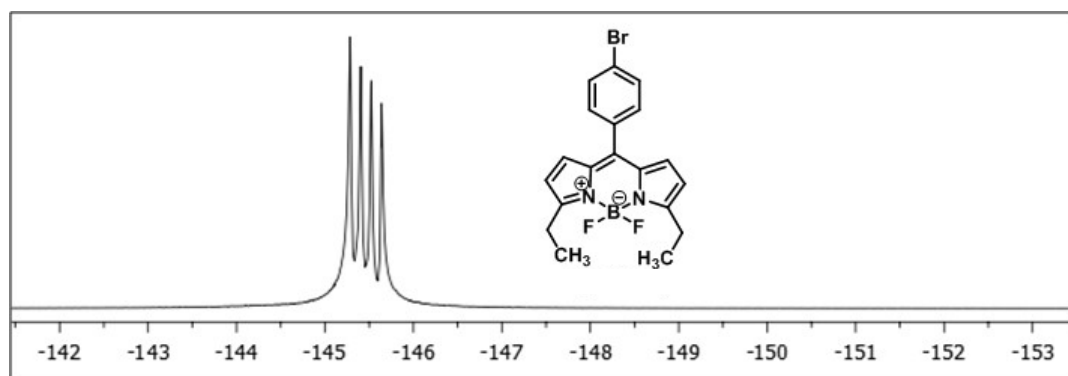
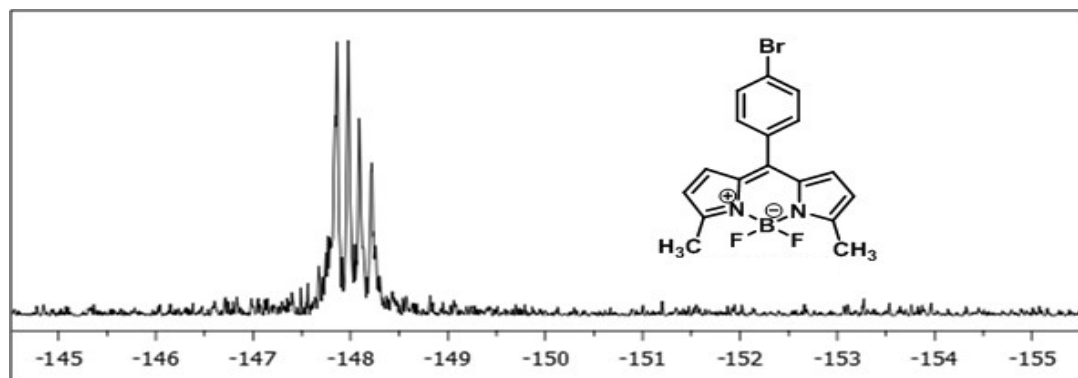
- Yuan, M., Zhou, W., Liu, X., Zhu, M., Li, J., Yin, X., Zheng, H., Zuo, Z., Ouyang, C., Liu, H., Li, Y., Zhu, D. 2008. A Multianalyte Chemosensor on a Single Molecule: Promising Structure for an Integrated Logic Gate. *J. Org. Chem.*, 73, 5008-5014.
- Zeng, L., Miller, E. W., Praile, A., Isacoff, E. Y., Chang, C. J. 2006. A Selective Turn-On Fluorescent Sensor for Imaging Copper in Living Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10-11.
- Zhao, W., Carreira, E. W. 2005. Conformationally Restricted Aza-BODIPY: A Highly Fluorescent Stable, Near-Infrared-Absorbing Dye. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(11), 1677-1679.
- Zhu, R., Li, G., Yang, Y. 2012. Polymer Solar Cells. *Nat. Photonics.*, 6, 153-161.
- Ziessel, R., Goze, C., Ulrich, G., Cqsario, M., Retailleau, P., Harriman, A., Rostron, J. P. 2005. Intramolecular Energy Transfer in Pyrene-BODIPY Molecular Dyads and Triads. *Chem. Eur. J.*, 11, 7366-7378.
- Ziessel, R., Ulrich, G., Harriman, A. 2007. The Chemistry of BODIPY: A New El Dorado for Fluorescence Tools. *New J. Chem.*, 31, 496-501.
- Zim, D., Gruber, A. S., Ebeling, G., Dupont, J., Monteiro, A. L. 2000. Sulfur Containing Palladacycles: Efficient Phosphine-Free Catalyst Precursors for the Suzuki Cross-Coupling Reaction at Room Temperature. *Org. Lett.*, 18(2), 2881-2884.
- Zim, D., Monteiro, A. L., Dupont, J. 2000. PdCl₂(SEt₂)₂ and Pd(OAc)₂: Simple and Efficient Catalyst Precursors for the Suzuki Cross-Coupling Reaction. *Tetrahedron Lett.*, 41(43), 8199-8202.
- Zrig, S., Remy, P., Andrioletti, B., Rose, E., Asselberghs, I., Clays, K. 2008. Engineering Tuneable Light Harvesting Systems with Oligothiophene Donors and Mono- or Bis-BODIPY Acceptors. *J. Org. Chem.*, 73(4), 1563-1566.

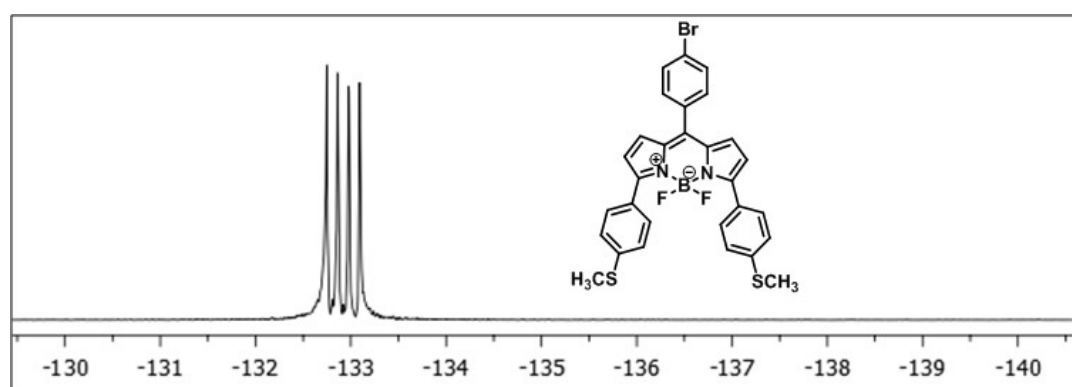
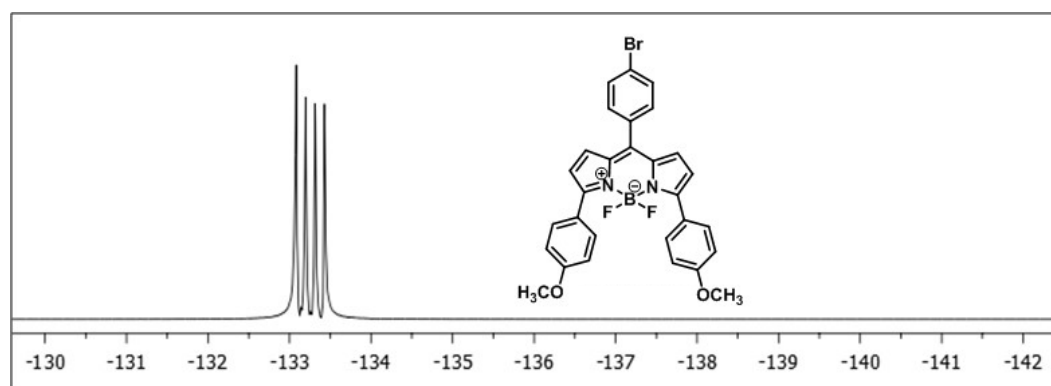
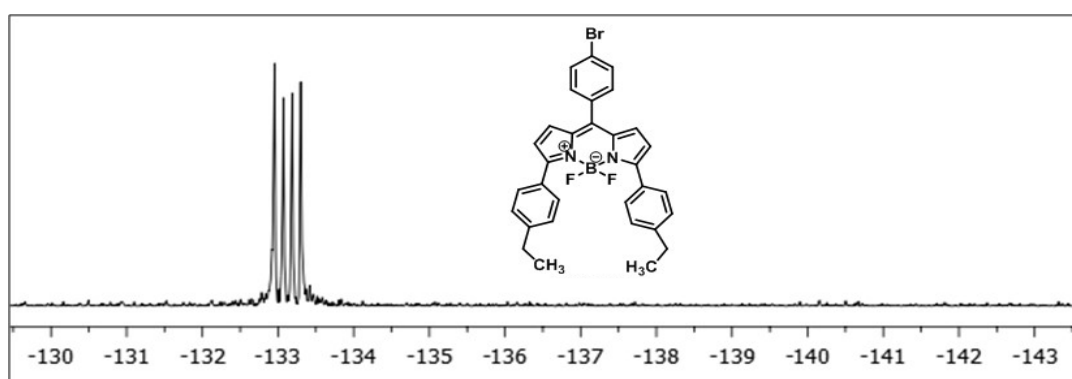
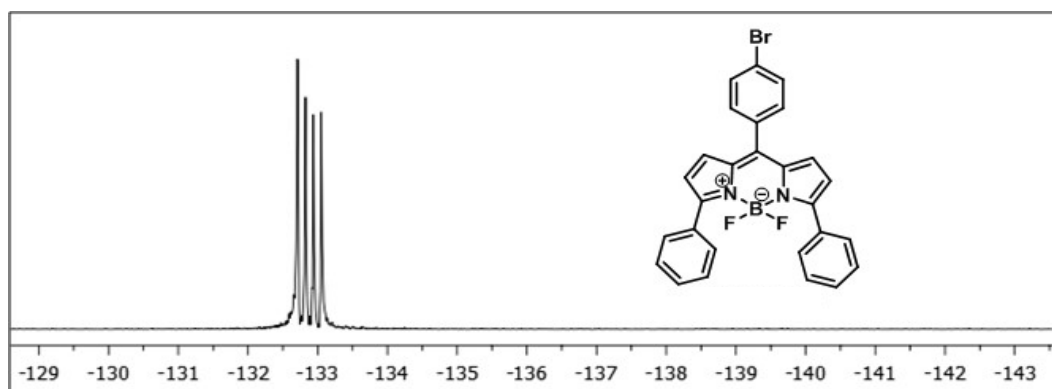
EKLER

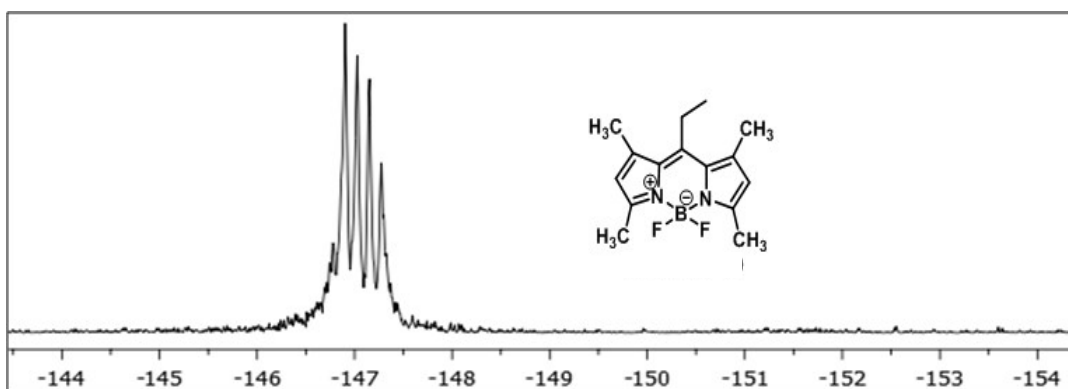
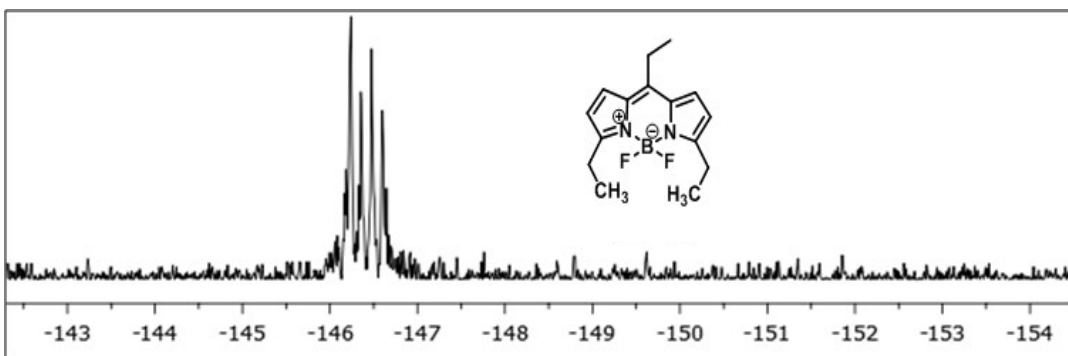
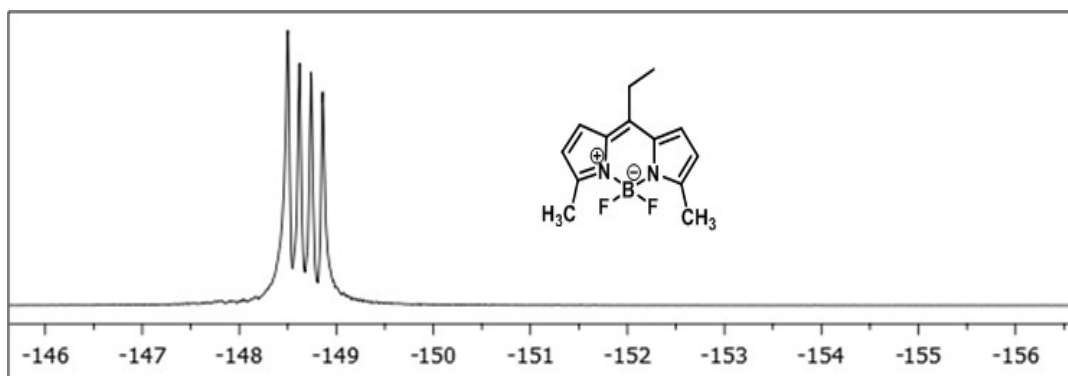
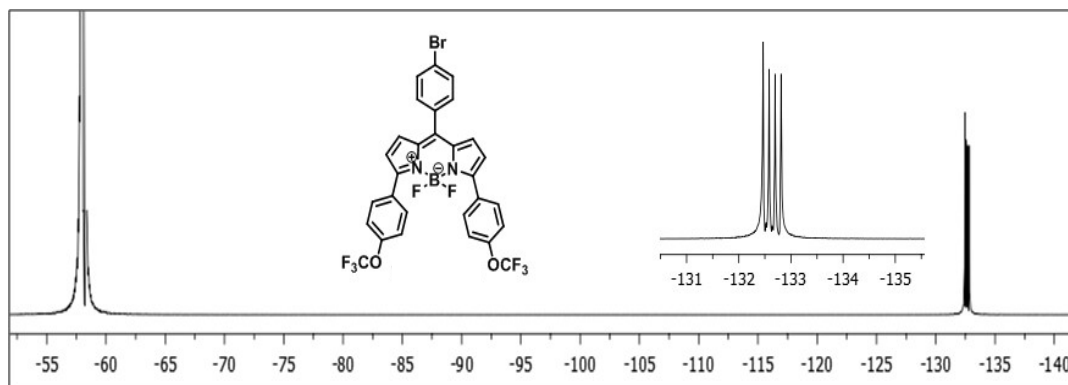
EK 1: Sentezlenen bileşiklere ait ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) spektrumları

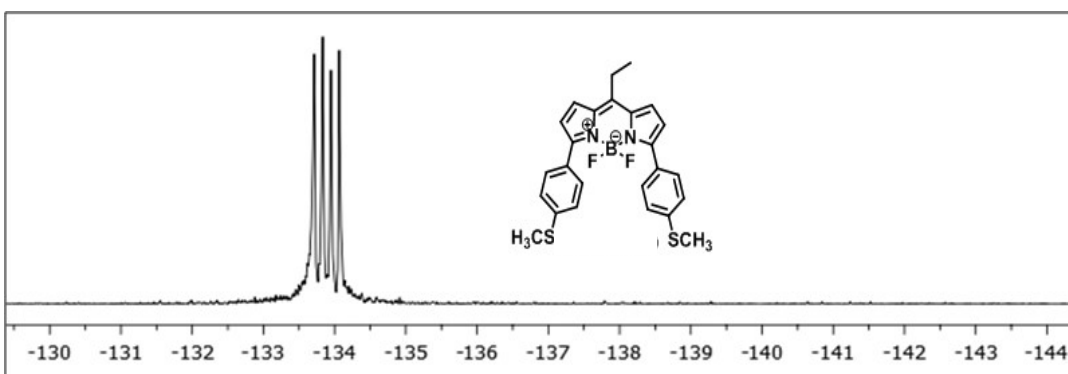
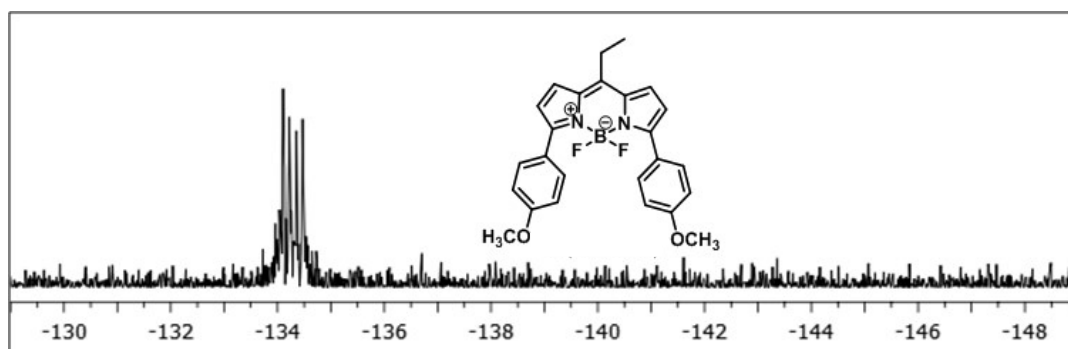
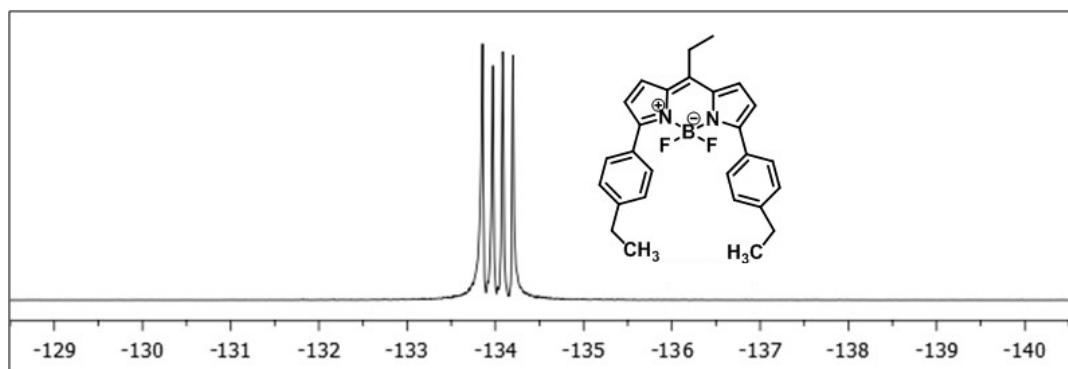
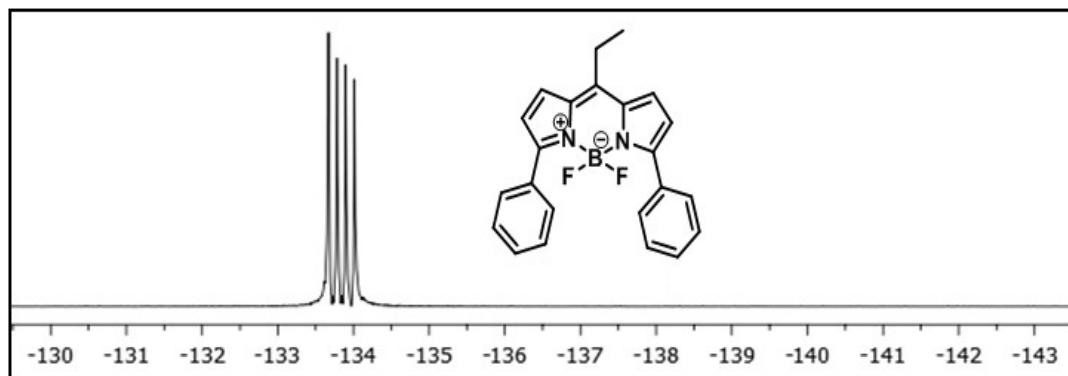


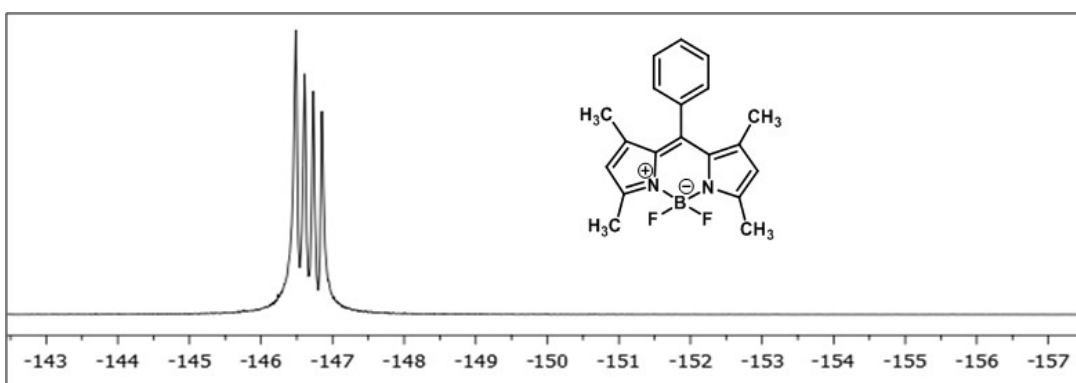
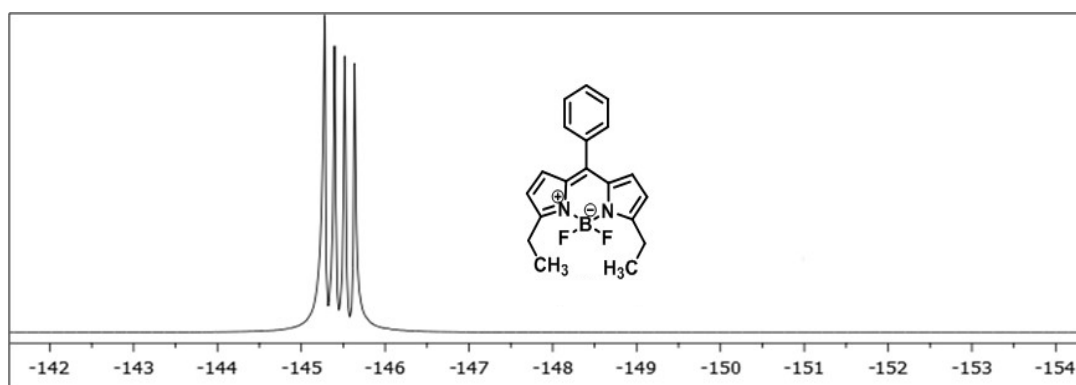
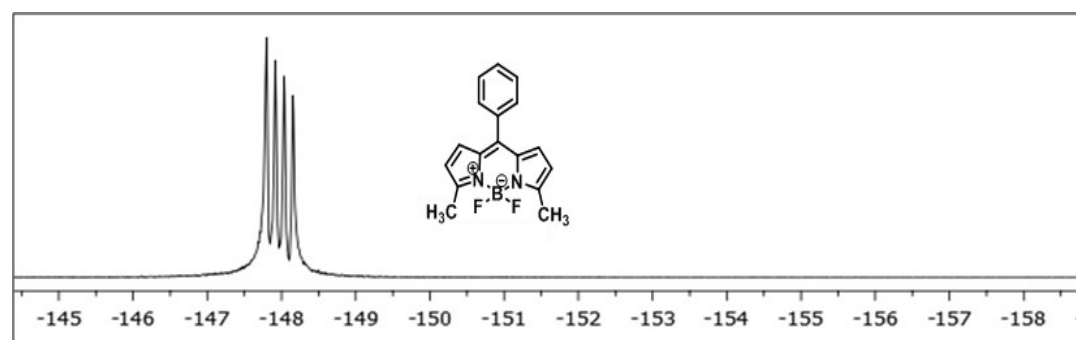
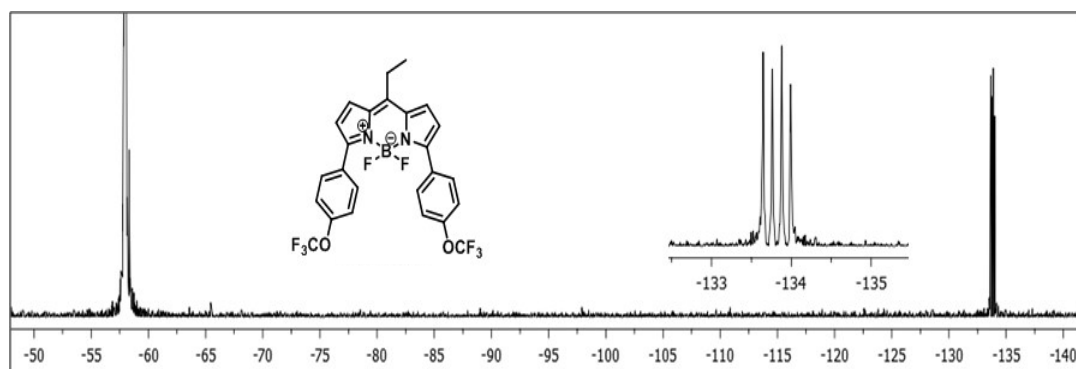


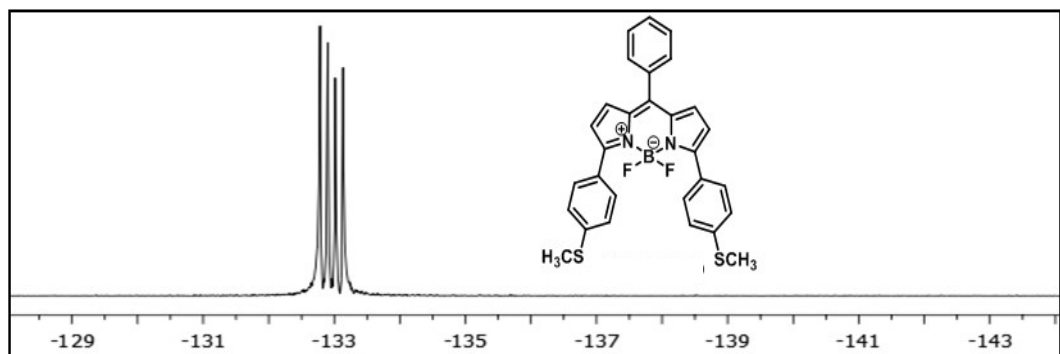
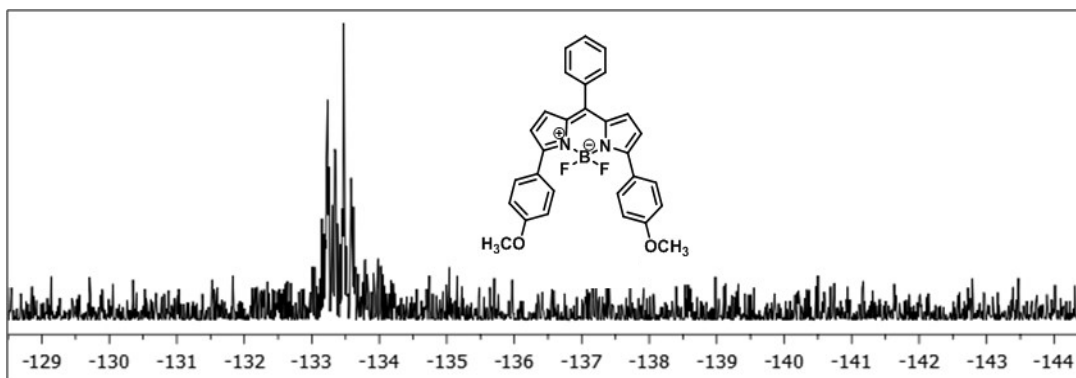
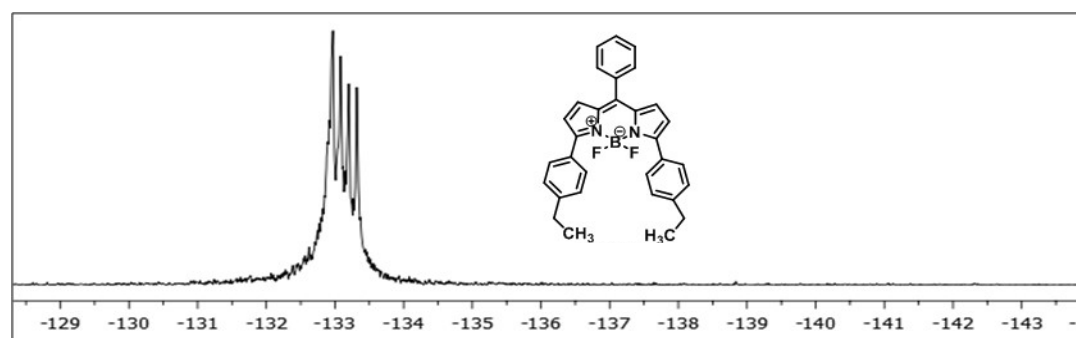
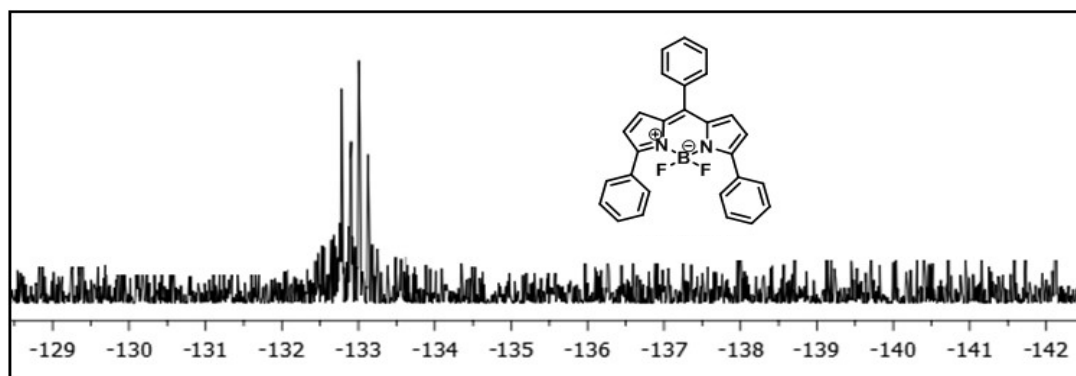


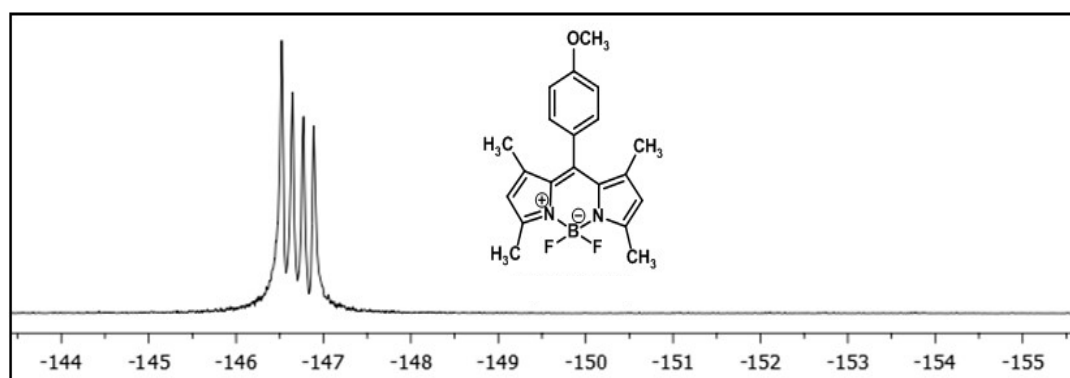
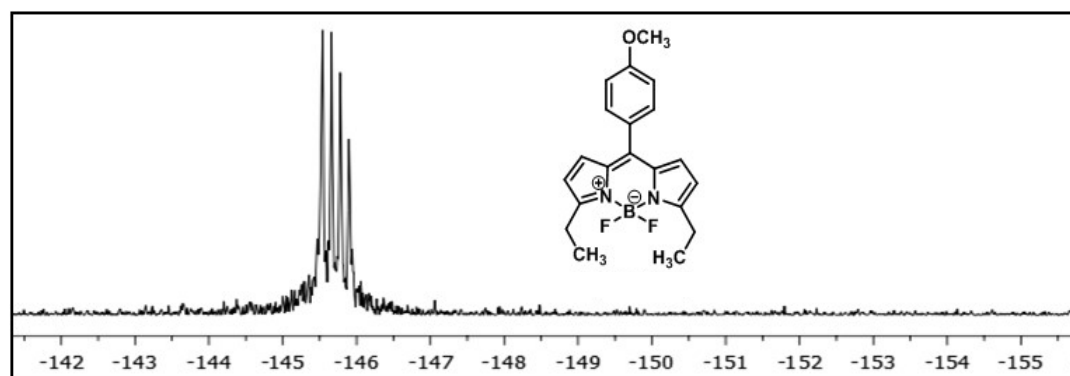
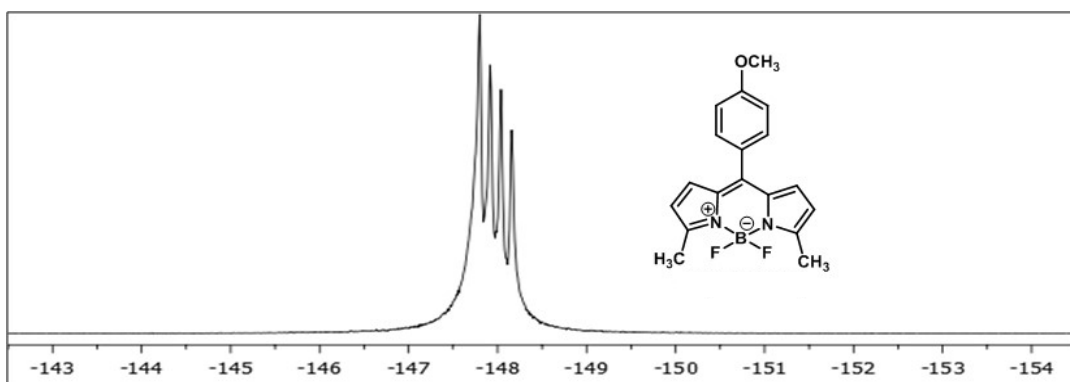
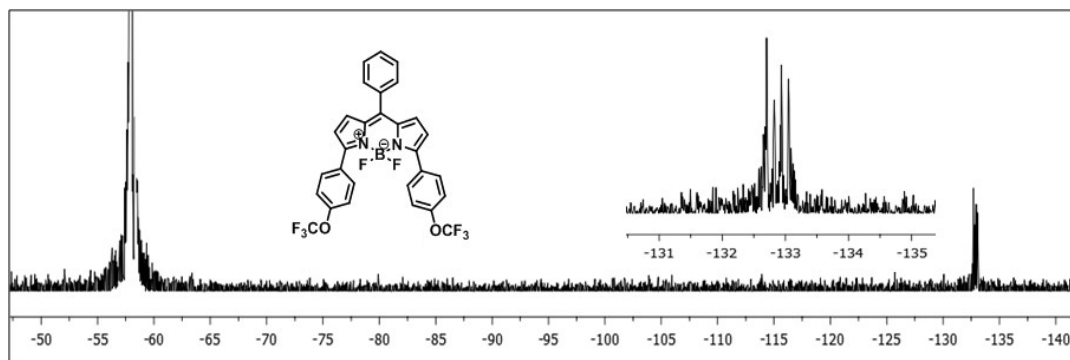


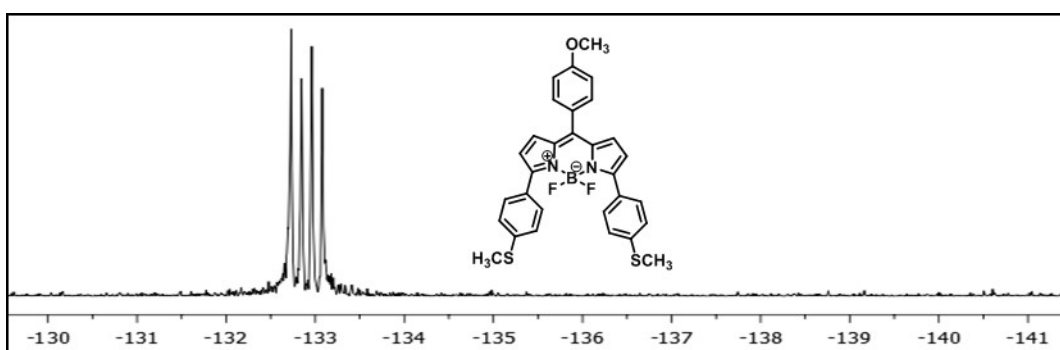
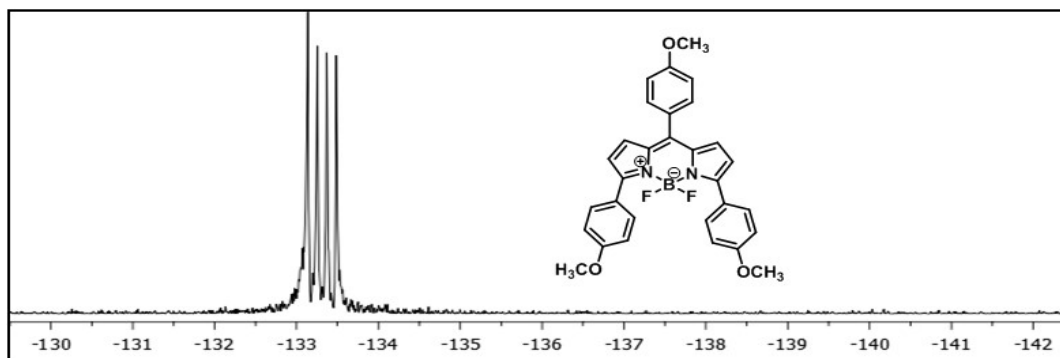
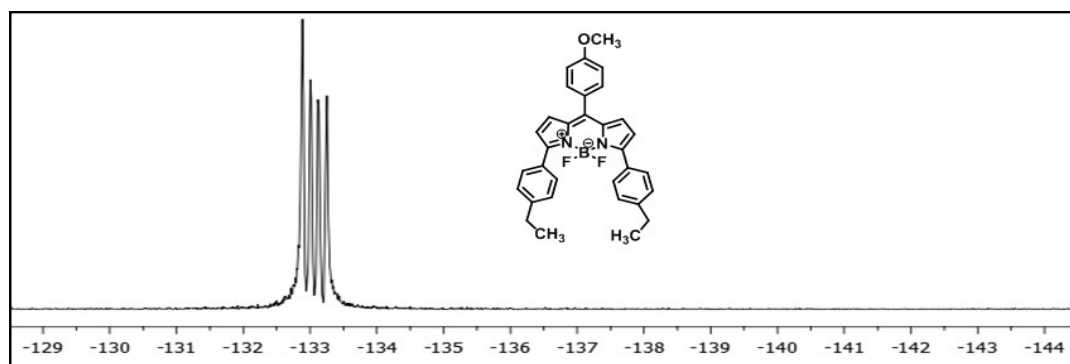
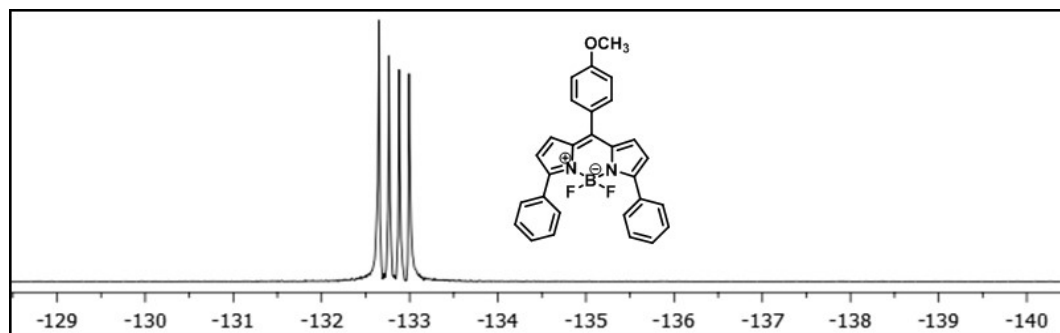


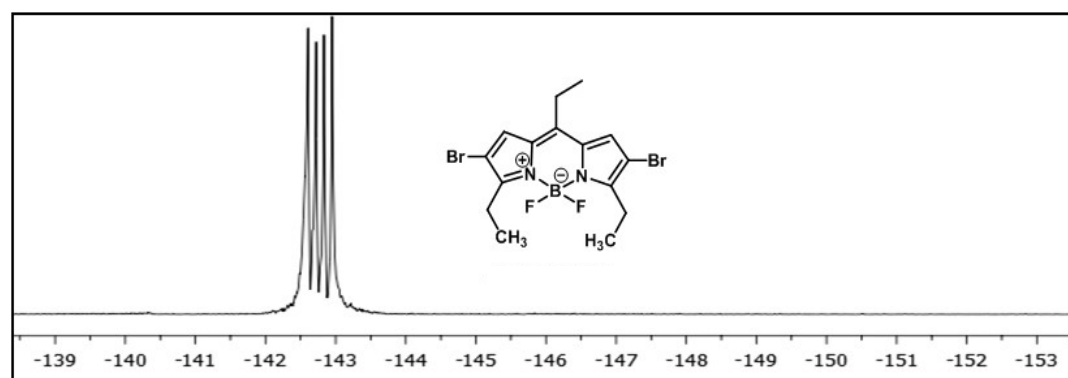
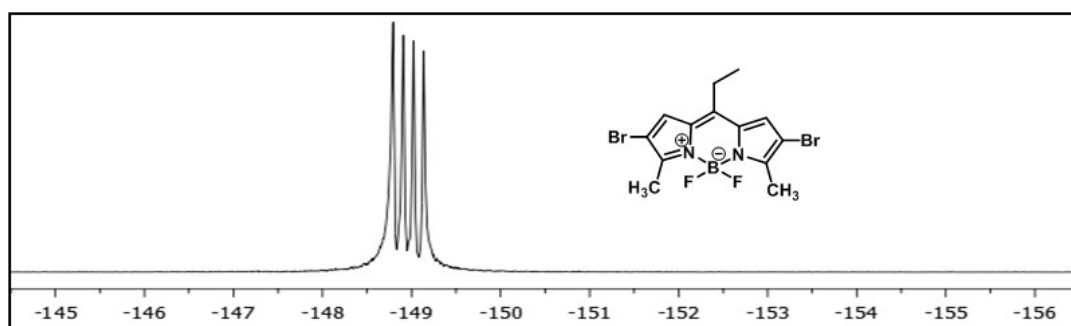
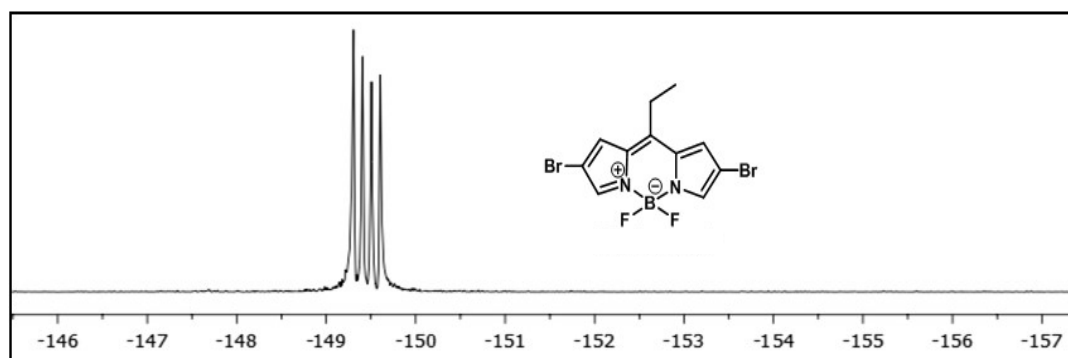
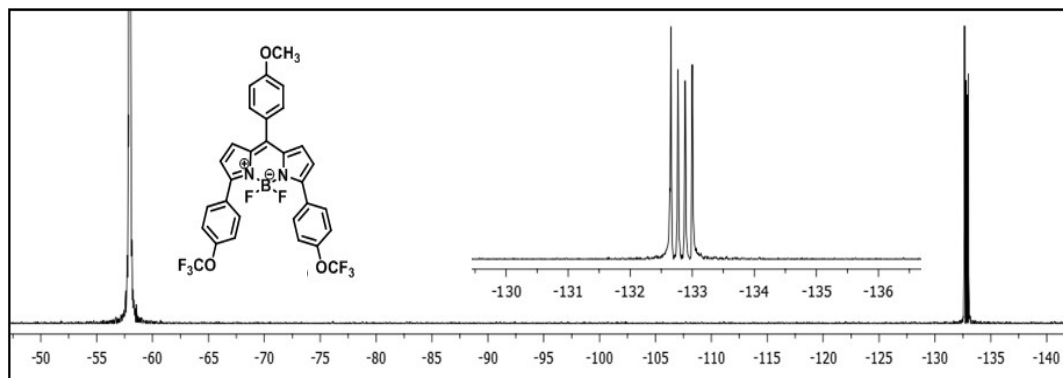


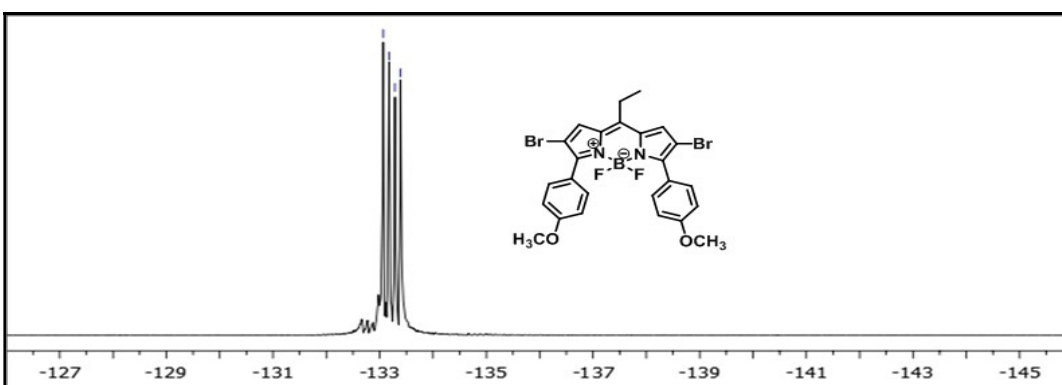
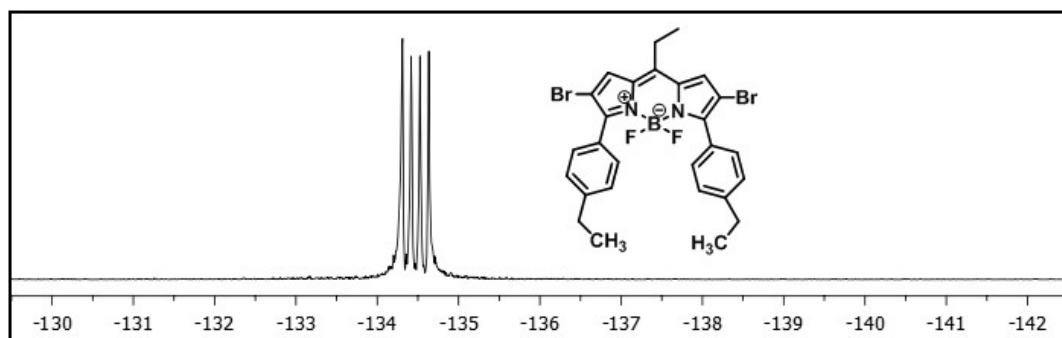
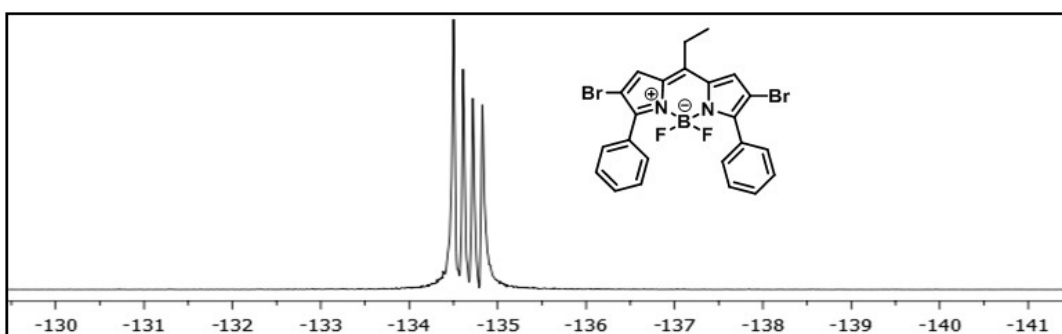
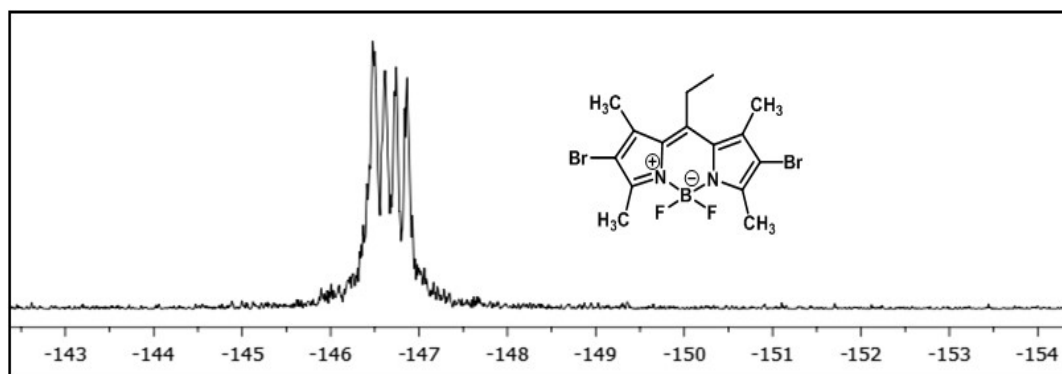


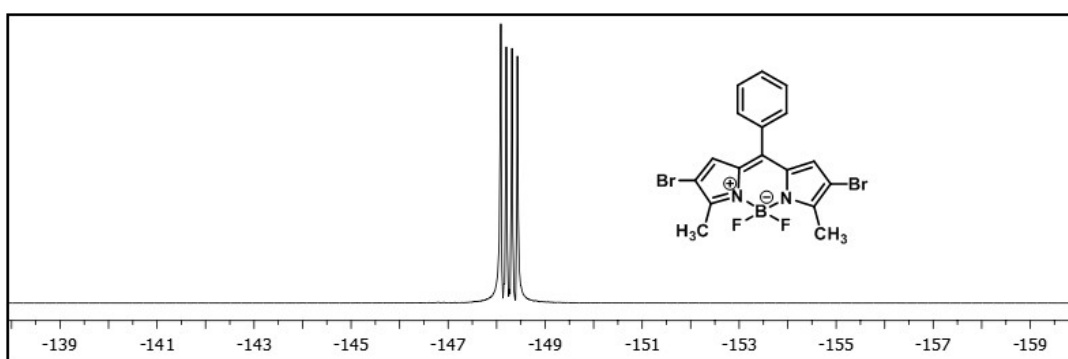
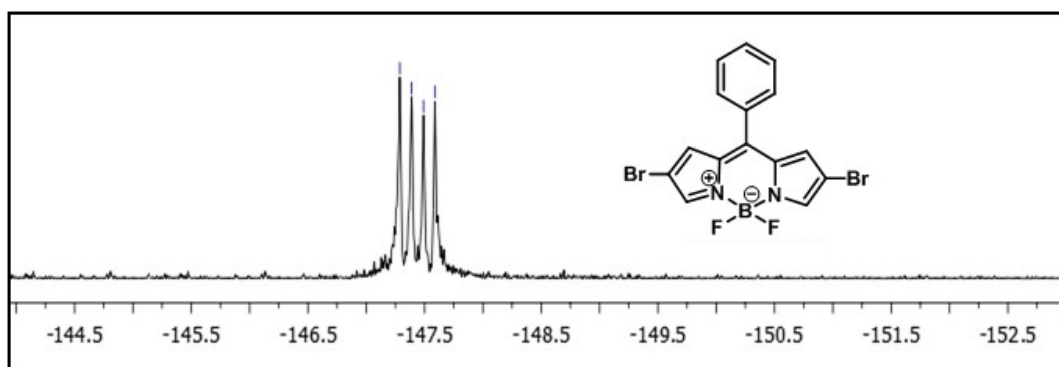
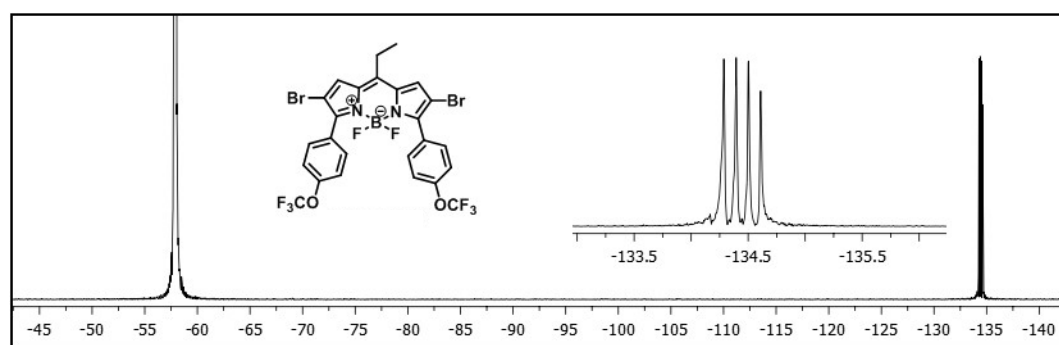
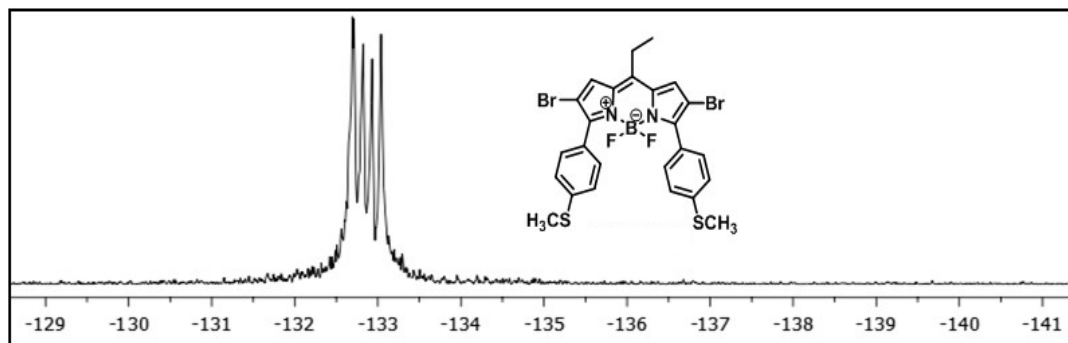


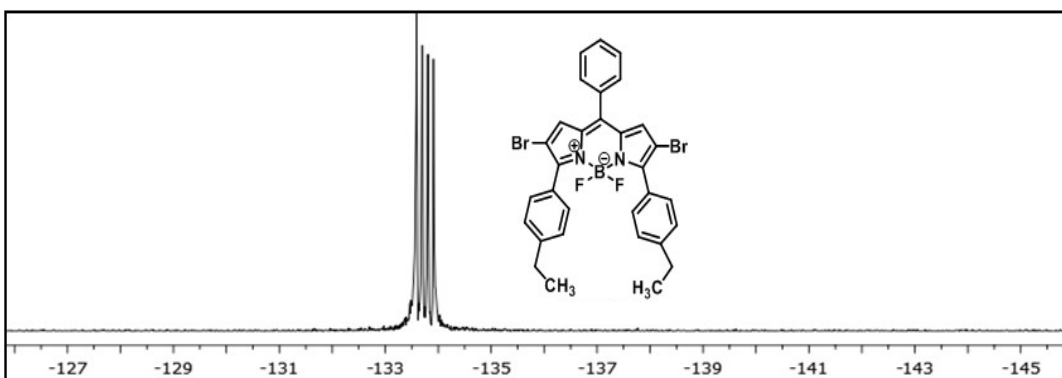
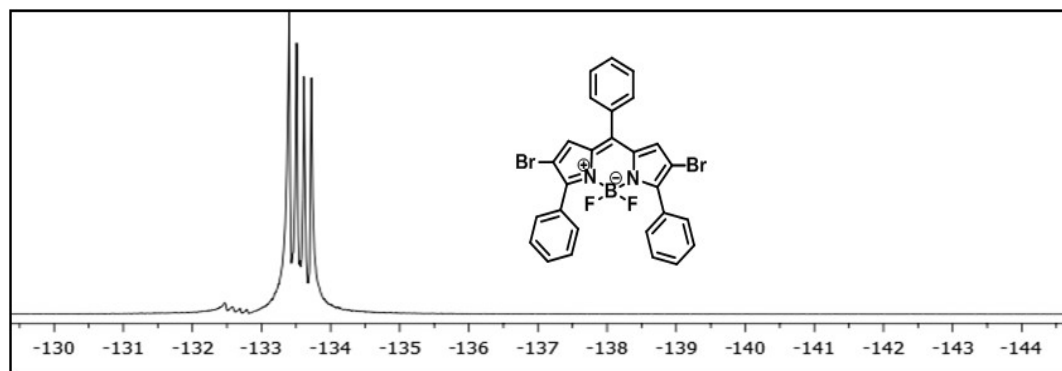
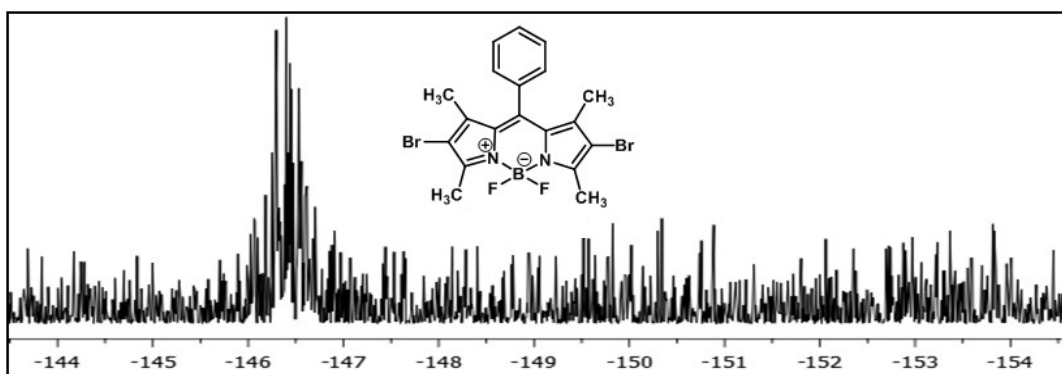
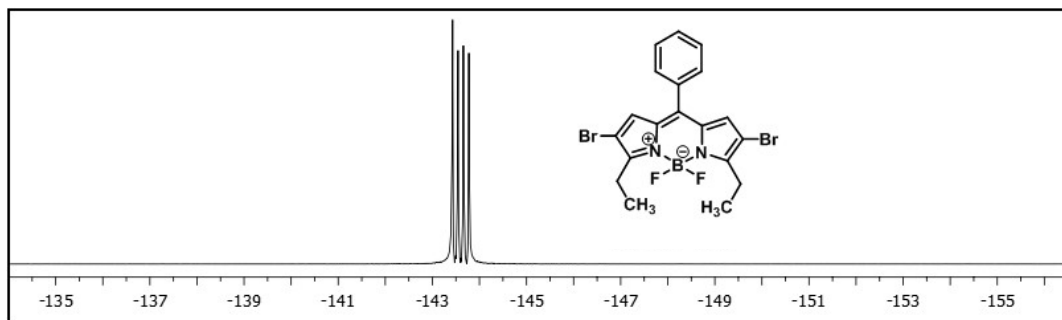


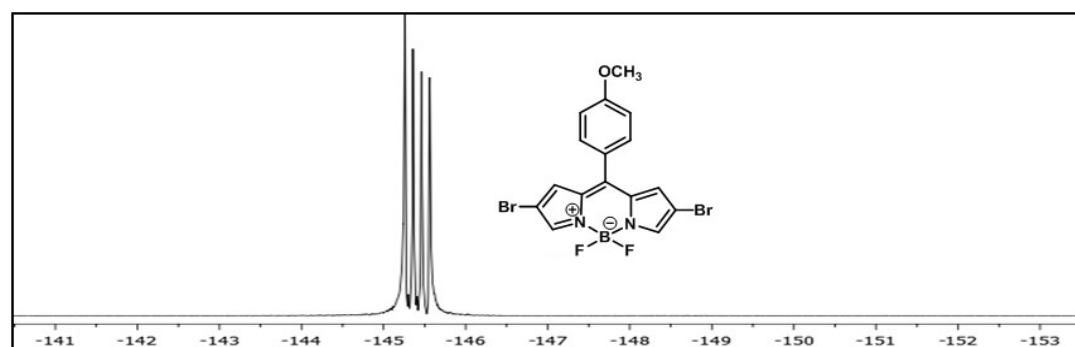
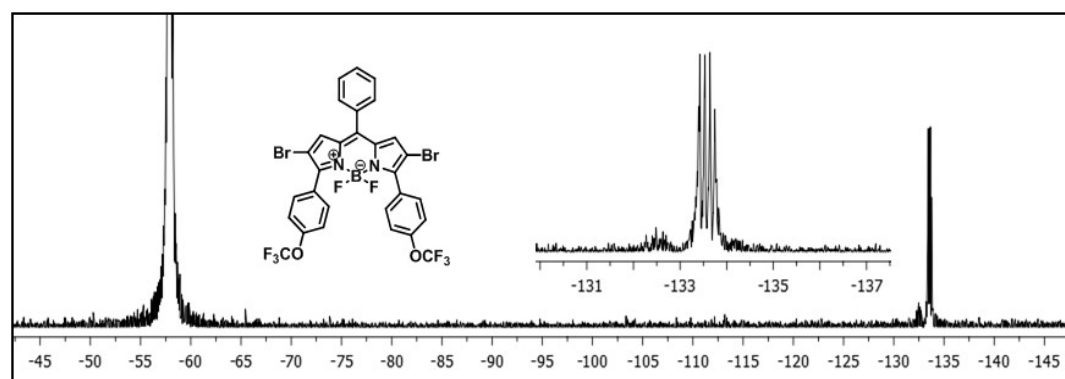
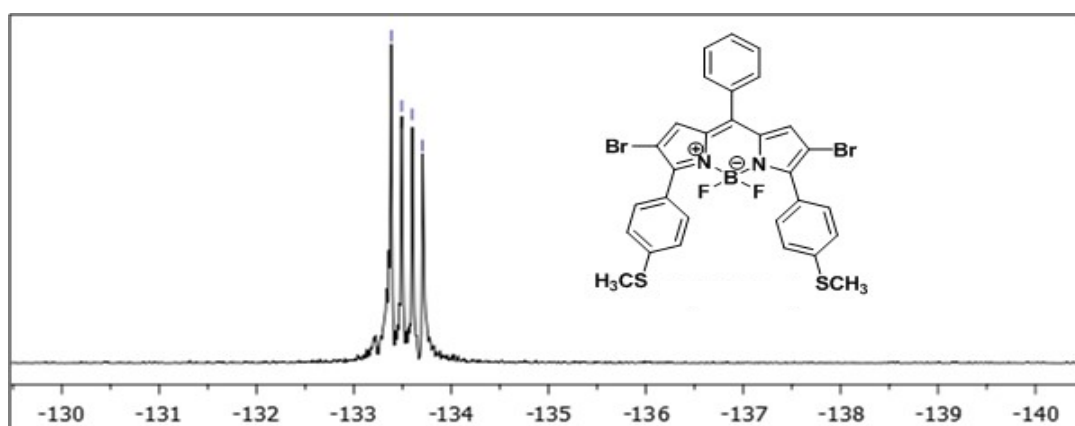
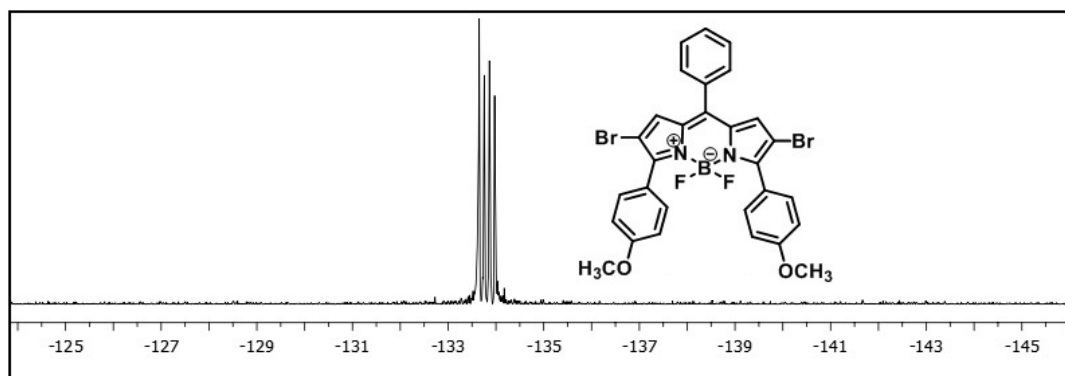


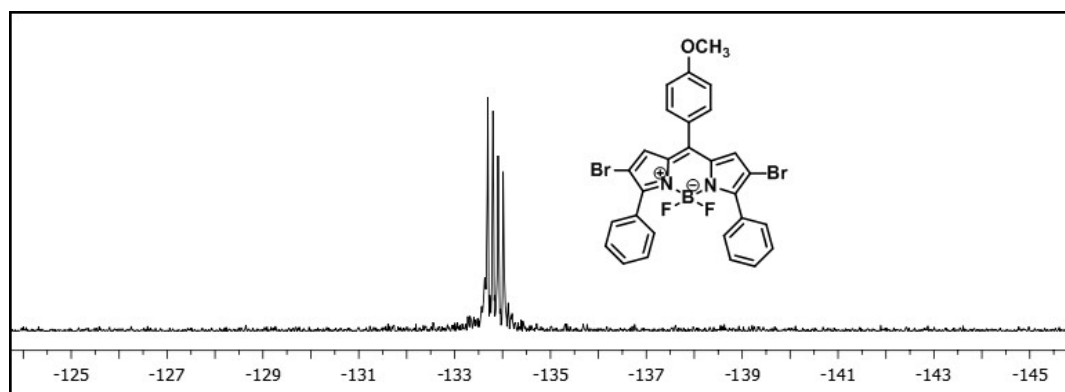
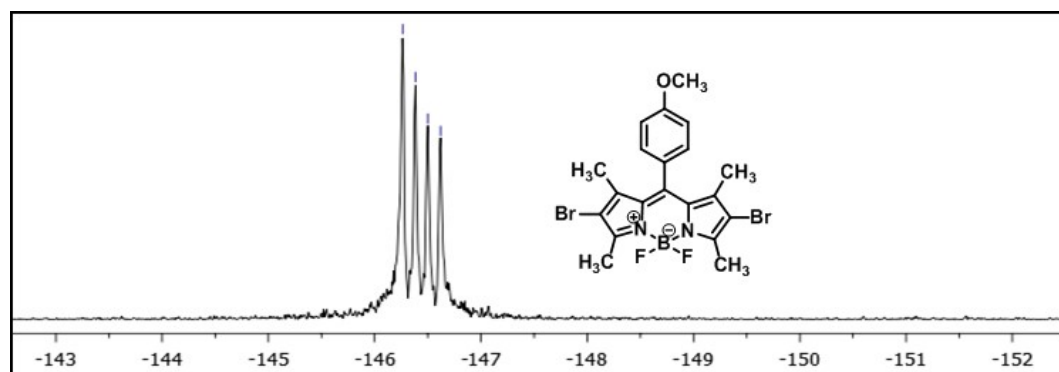
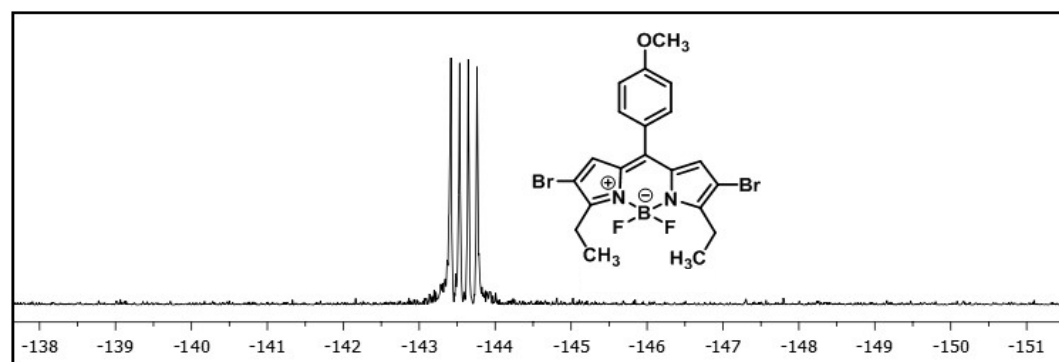
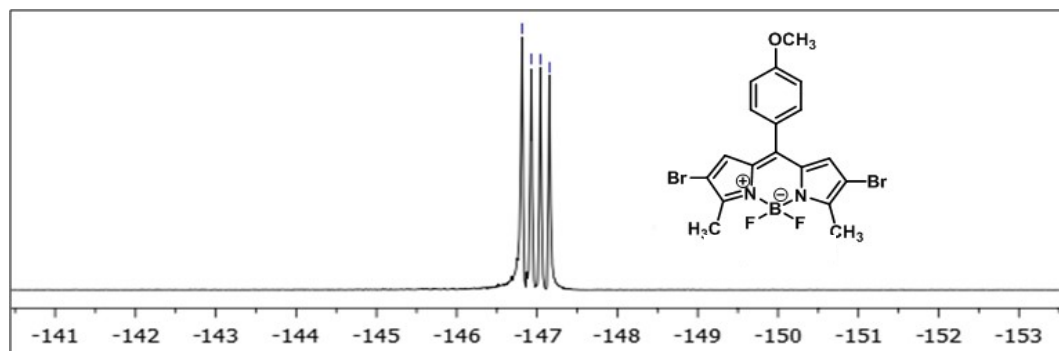


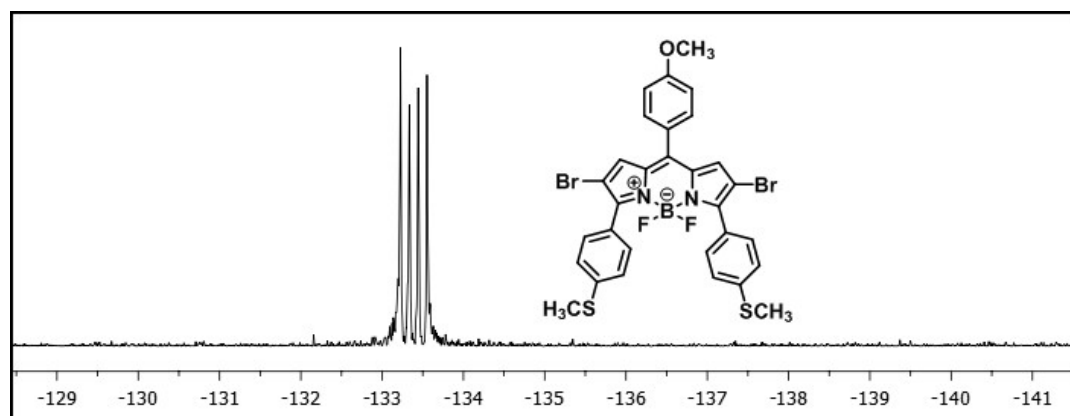
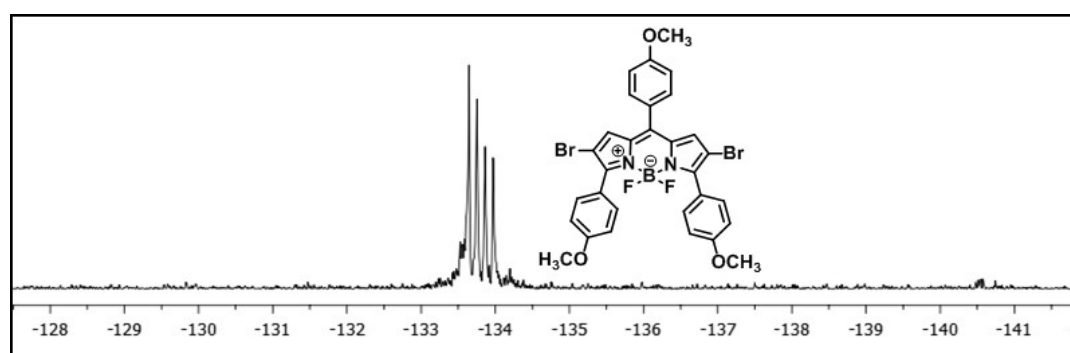
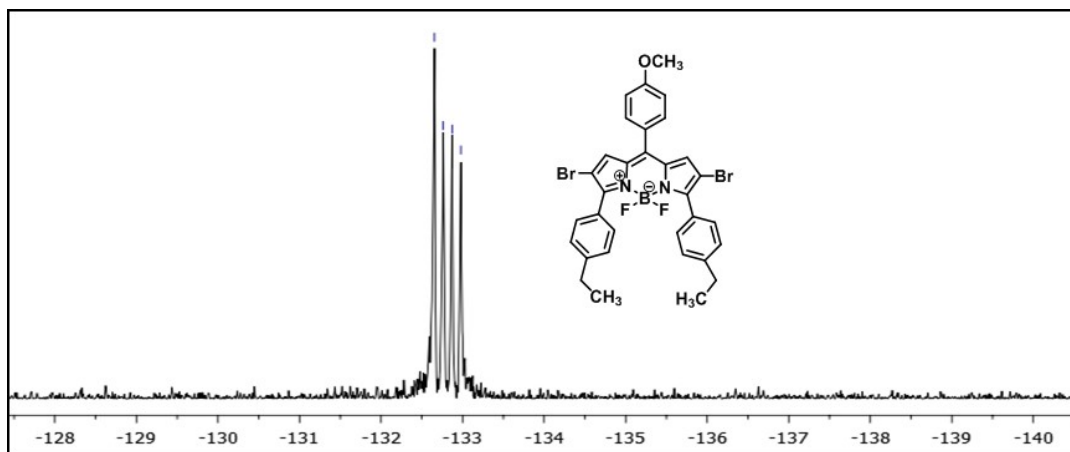


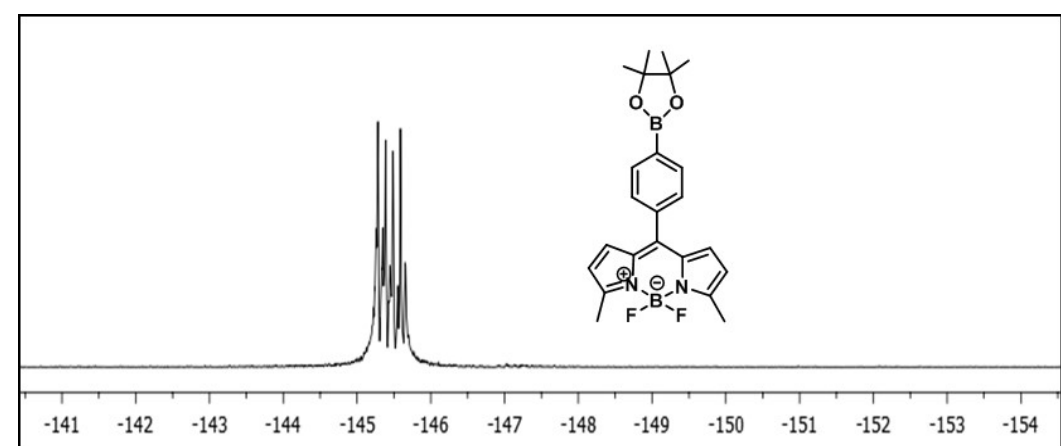
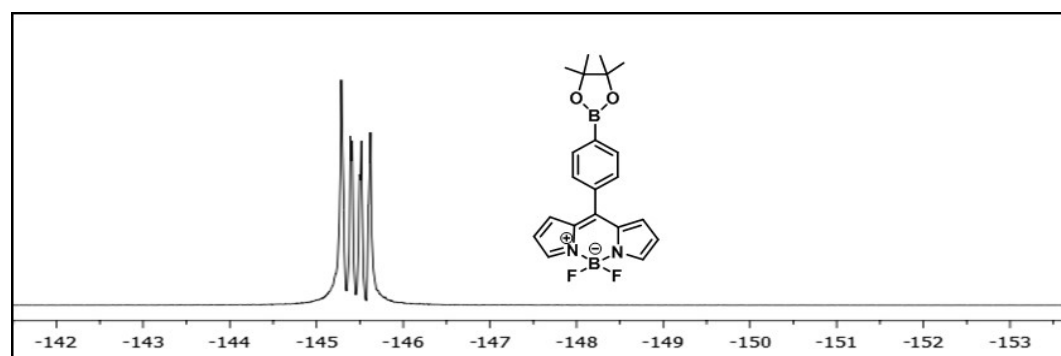
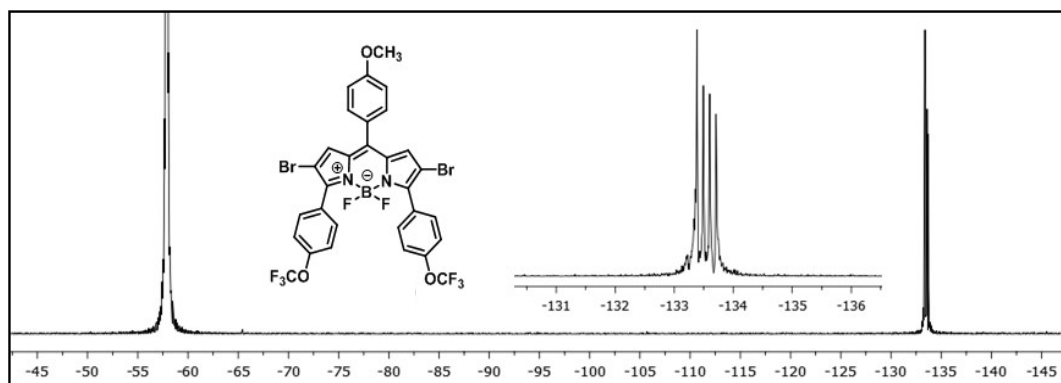


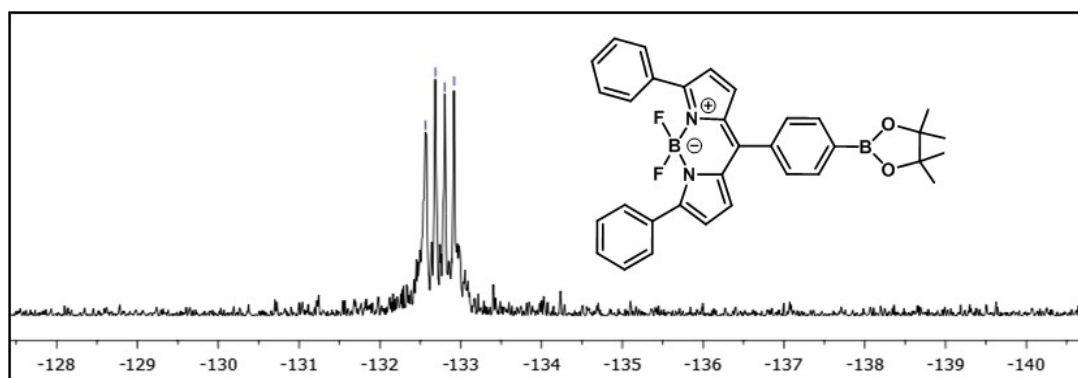
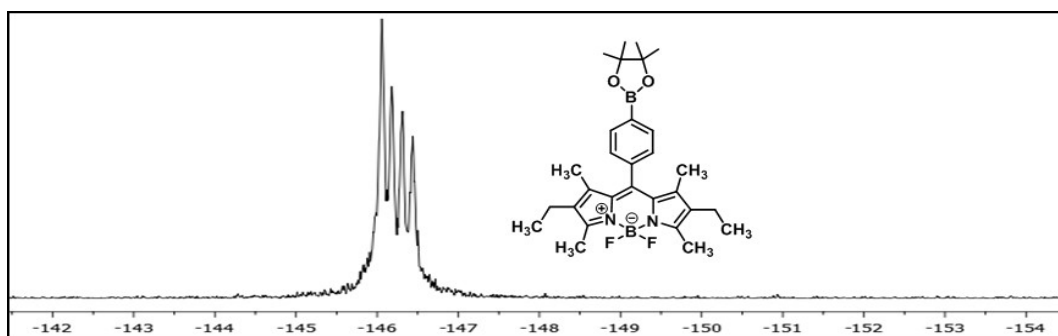
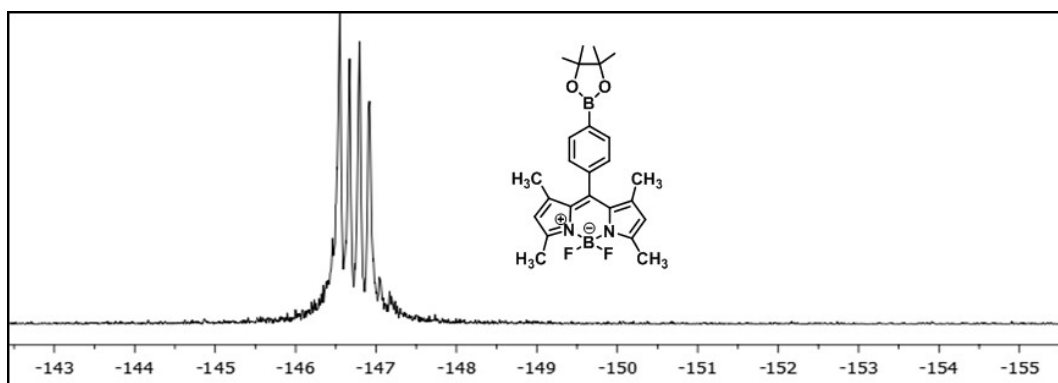
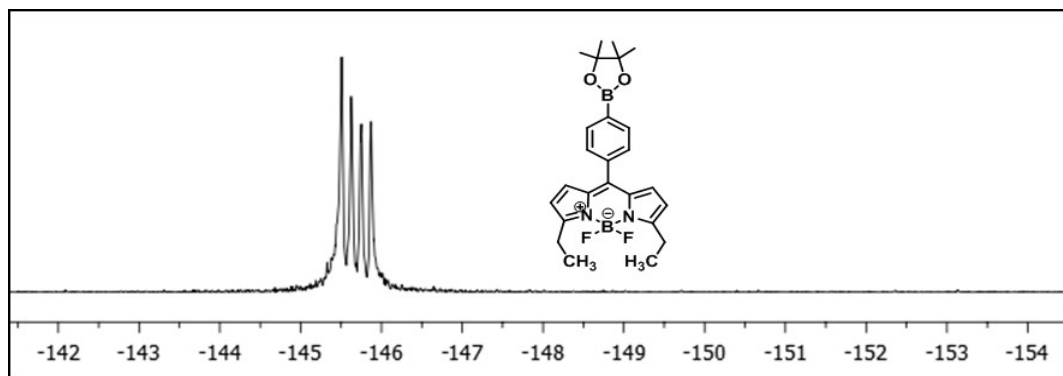


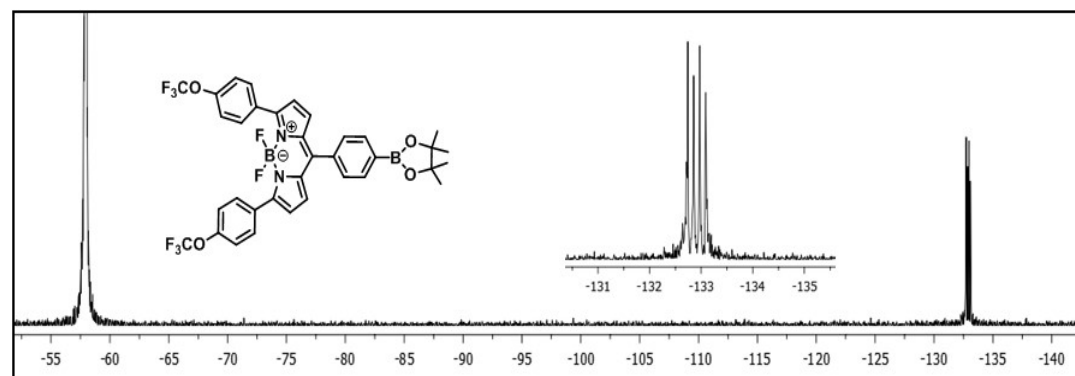
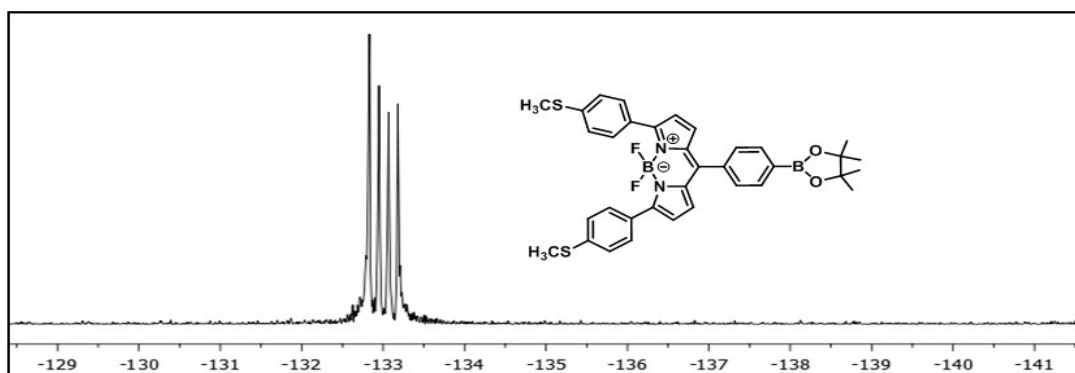
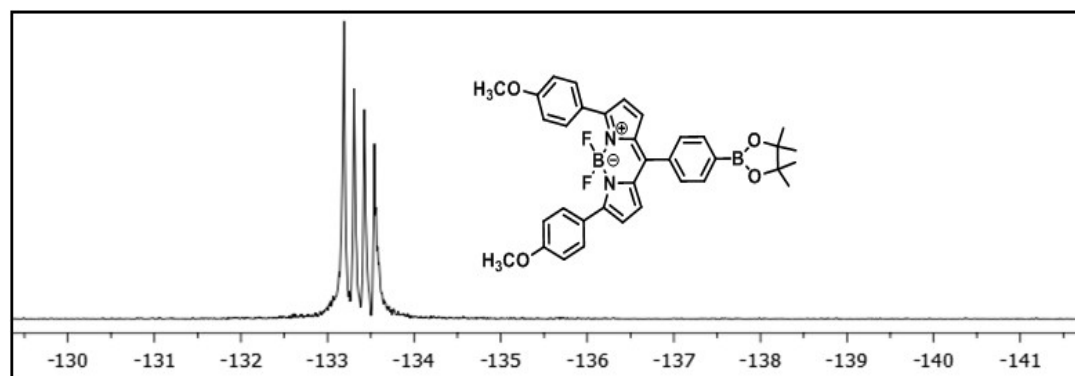
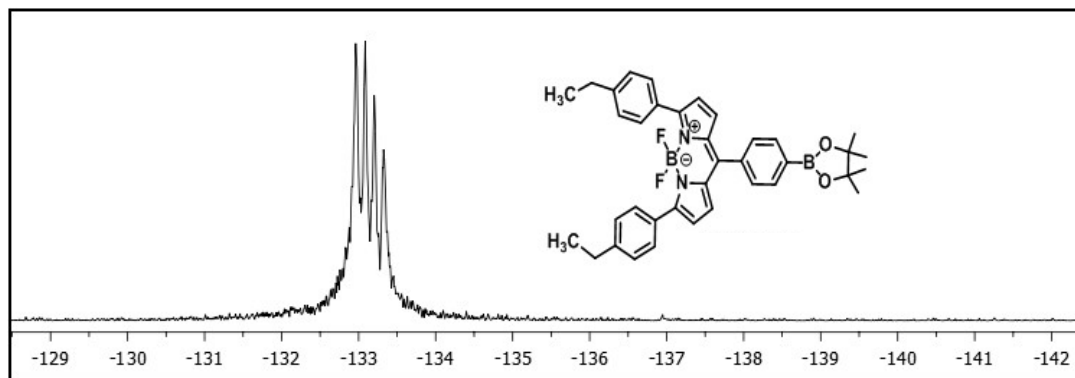


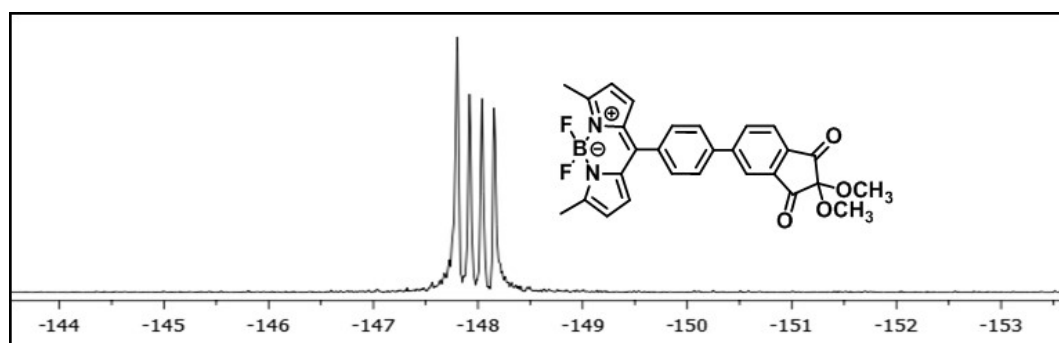
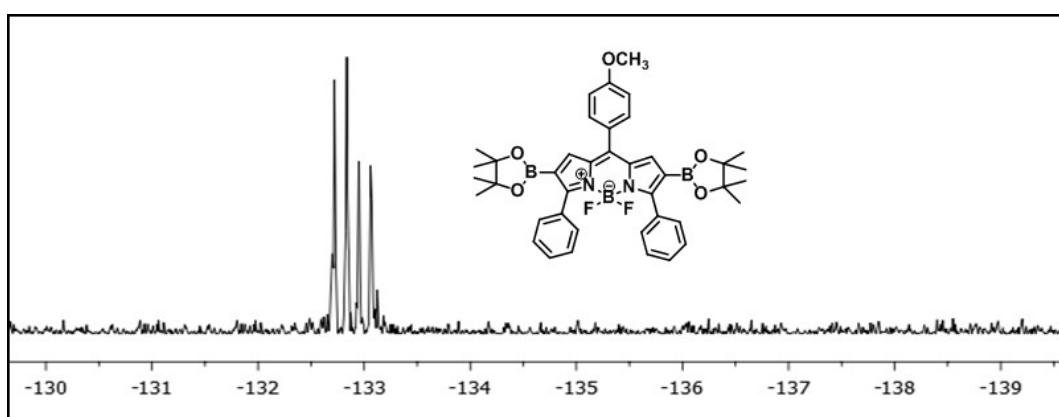
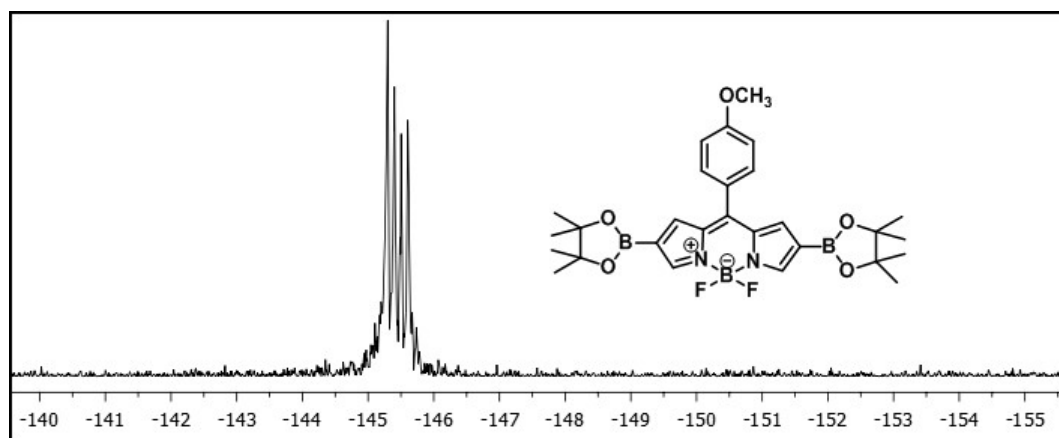


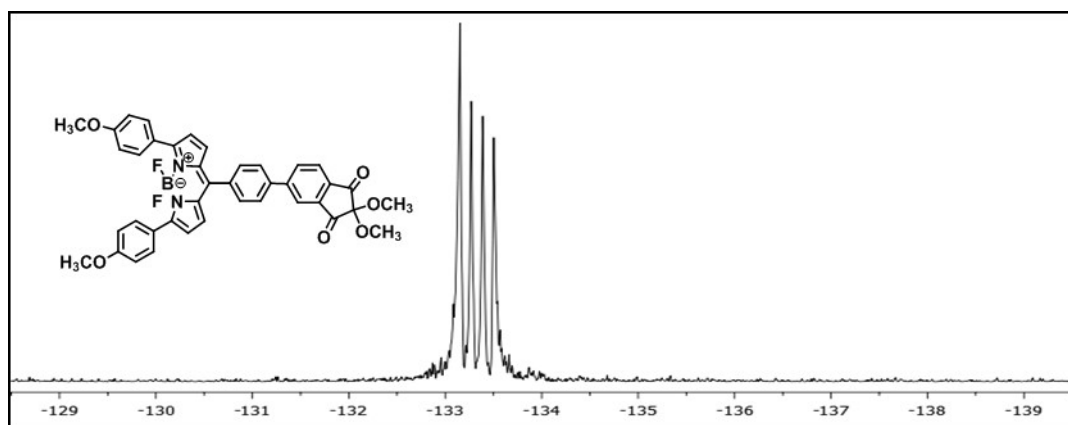




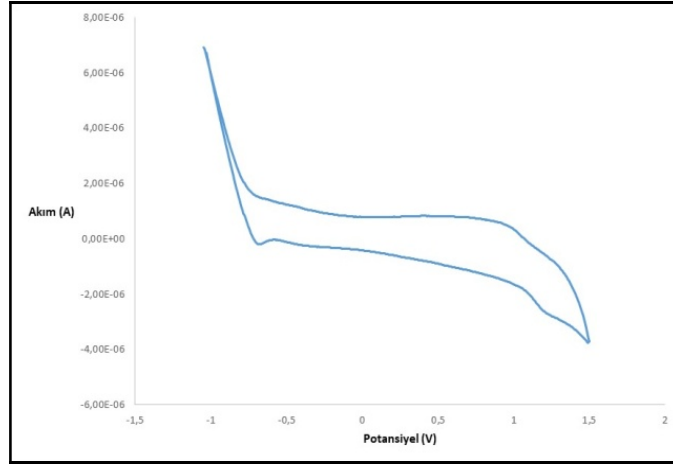




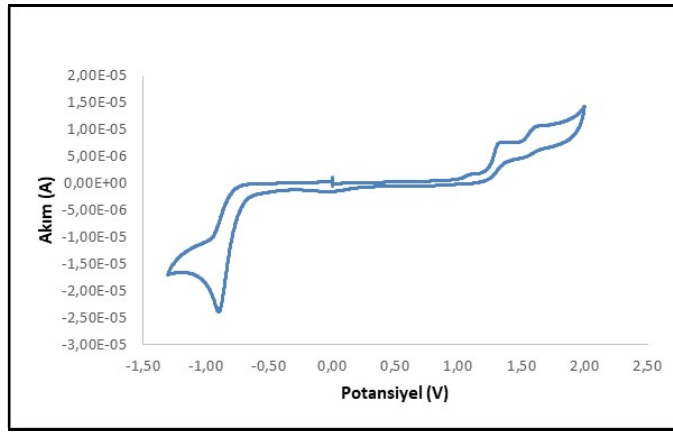




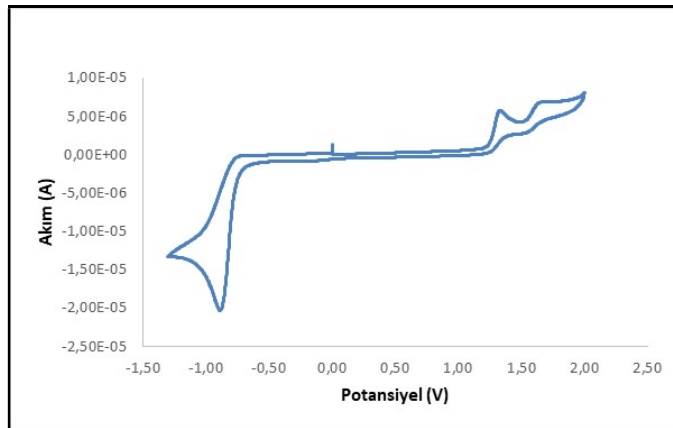
Ek 2: Sentezlenen Bileşiklere Ait Dönüşümlü Voltamogramlar



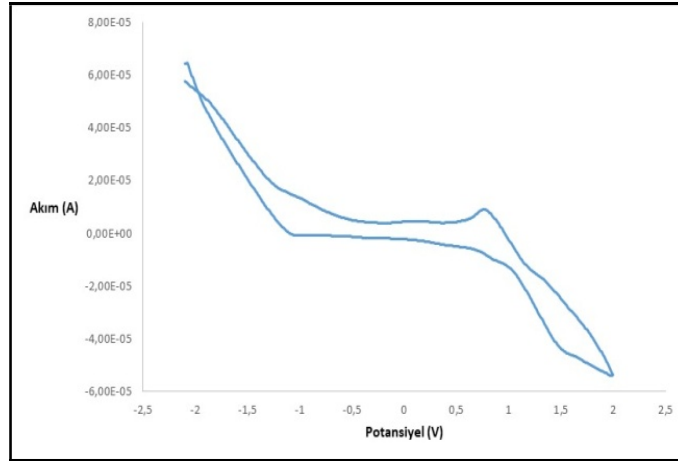
Ek 2.1. Bileşik 188'in CV grafiği



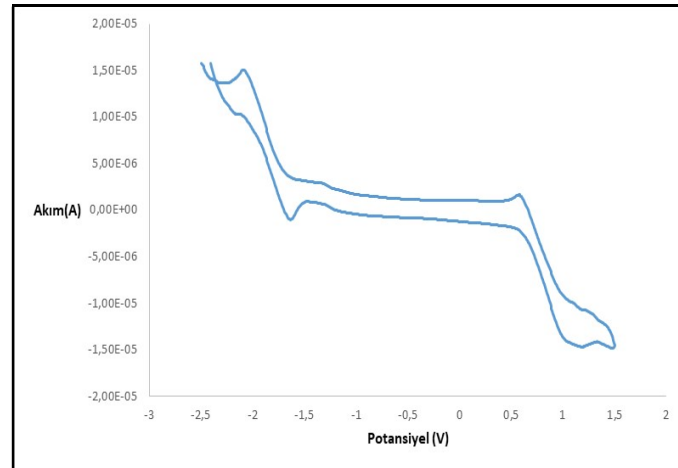
Ek 2.2. Bileşik 193'ün CV grafiği



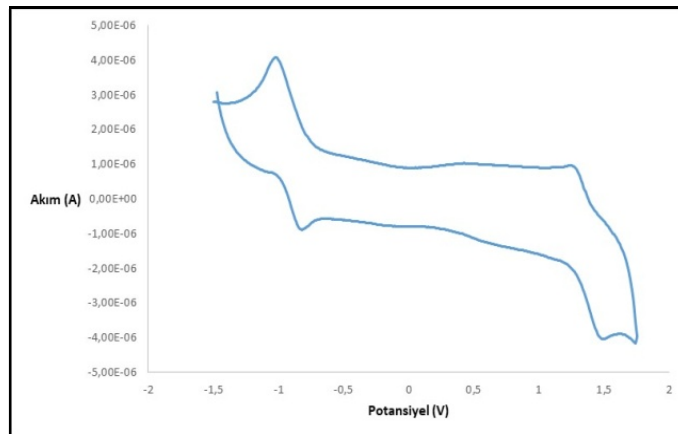
Ek 2.3. Bileşik 194'ün CV grafiği



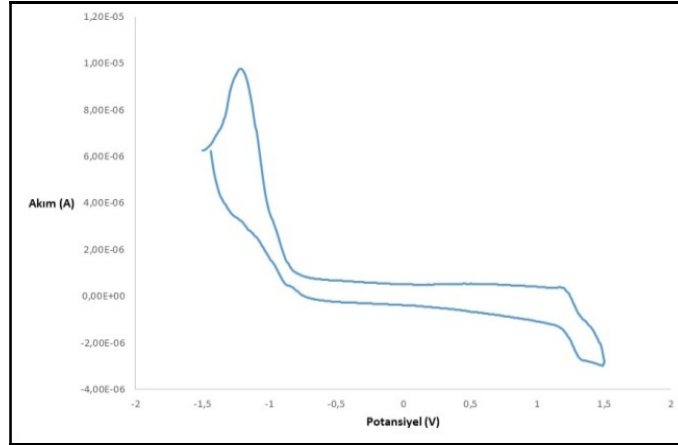
Ek 2.4. Bileşik 195'in CV grafiği



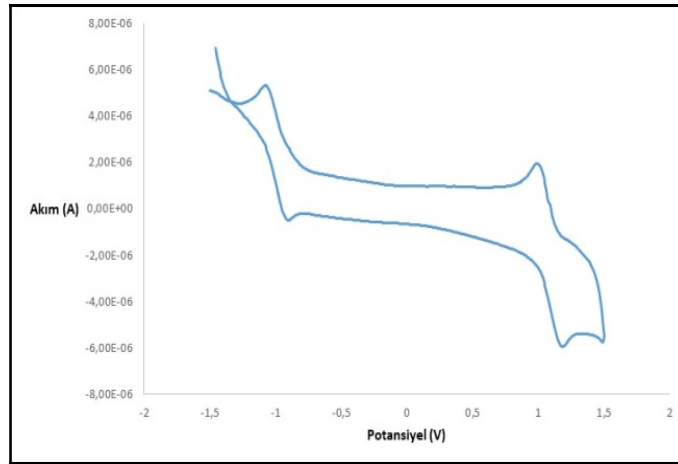
Ek 2.5. Bileşik 197'nin CV grafiği



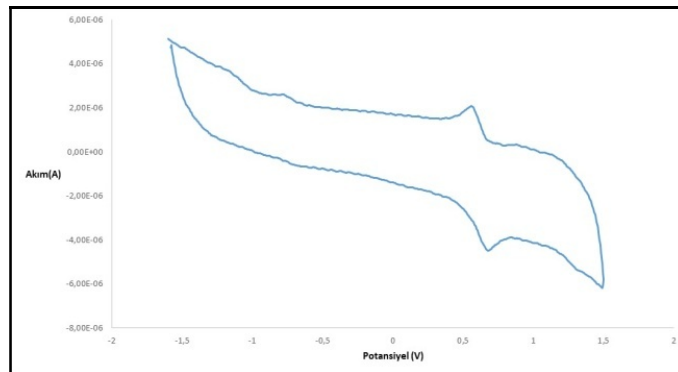
Ek 2.6. Bileşik 198'in CV grafiği



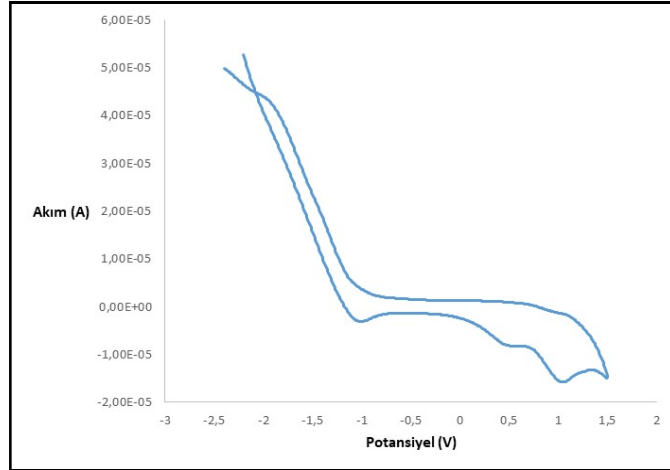
Ek 2.7. Bileşik 199'un CV grafiği



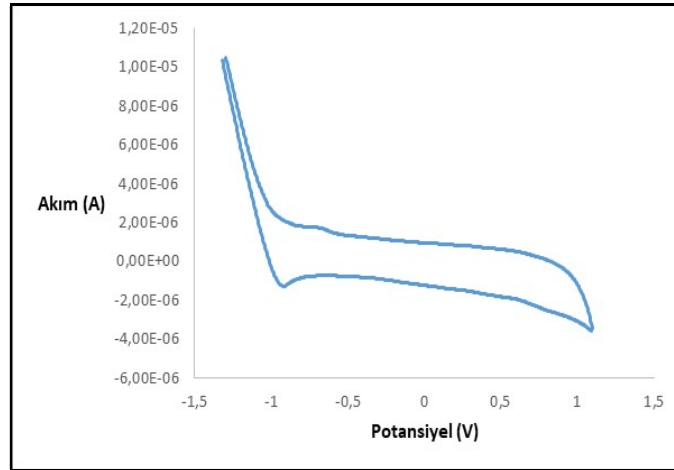
Ek 2.8. Bileşik 200'ün CV grafiği



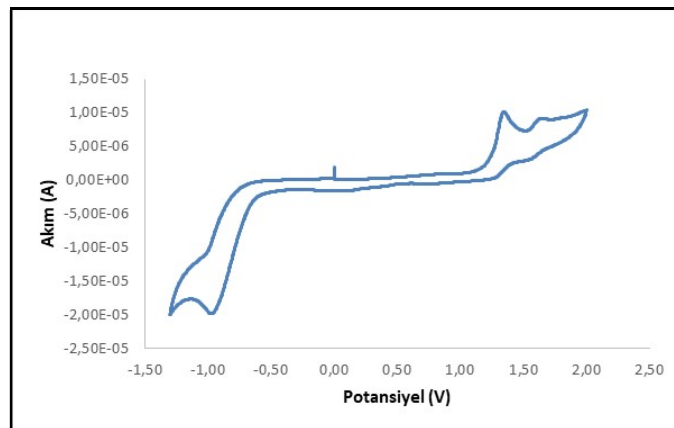
Ek 2.9. Bileşik 201'in CV grafiği



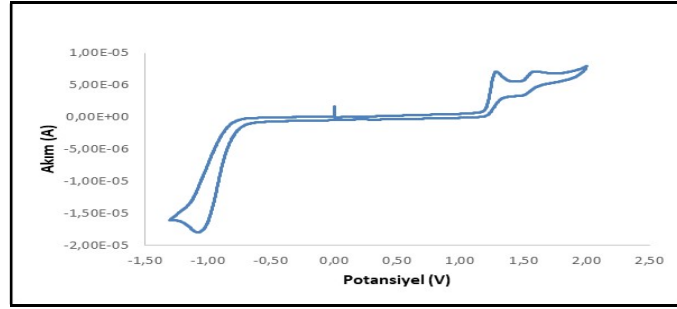
Ek 2.10. Bileşik 202'nin CV grafiği



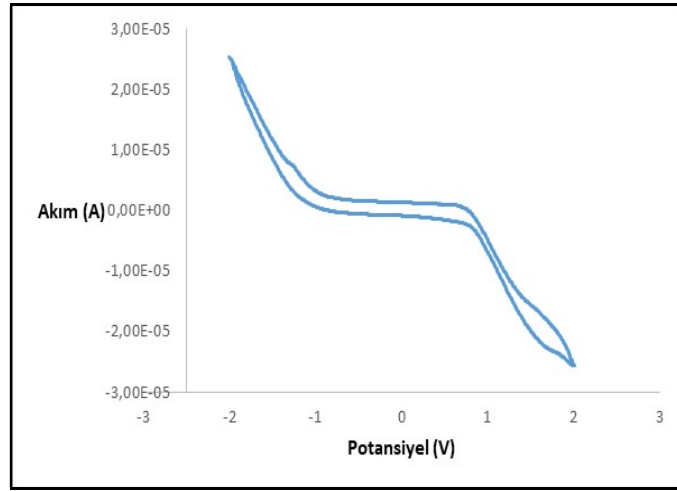
Ek 2.11. Bileşik 191'in CV grafiği



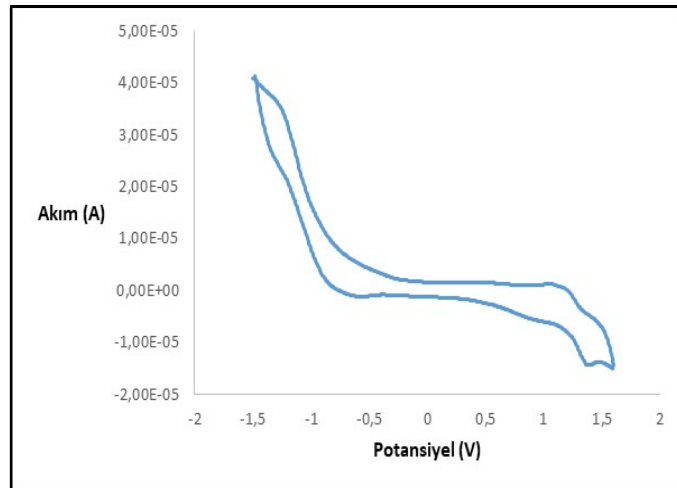
Ek 2.12. Bileşik 204'ün CV grafiği



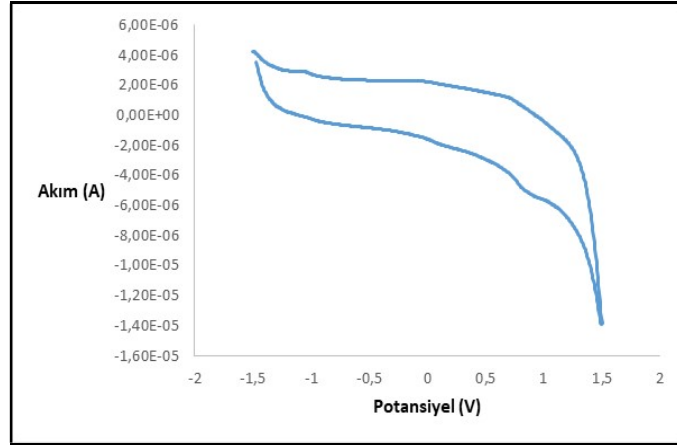
Ek 2.13. Bileşik 205'in CV grafiği



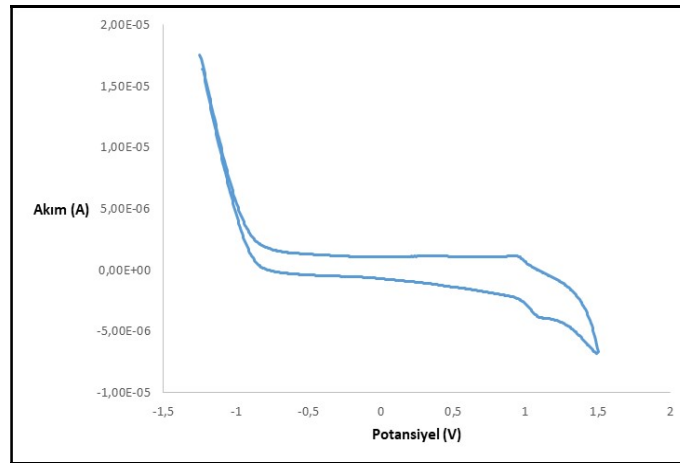
Ek 2.14. Bileşik 206'nın CV grafiği



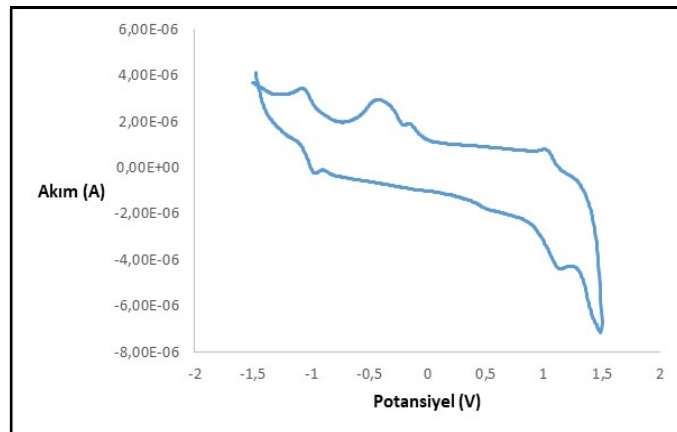
Ek 2.15. Bileşik 207'nin CV grafiği



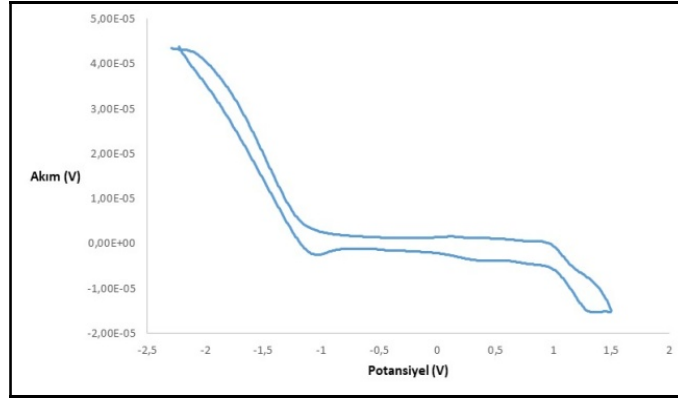
Ek 2.16. Bileşik 208'in CV grafiği



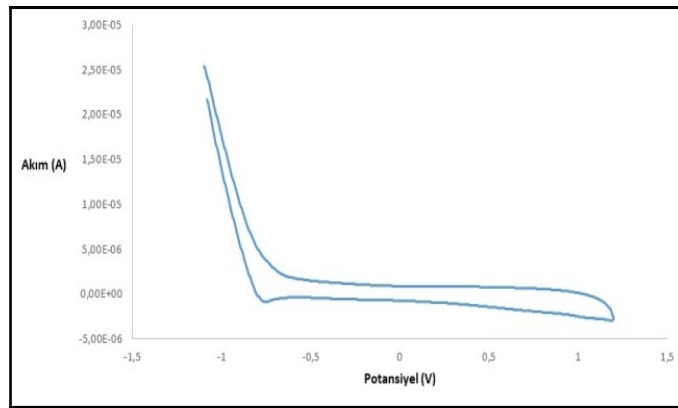
Ek 2.17. Bileşik 209'un CV grafiği



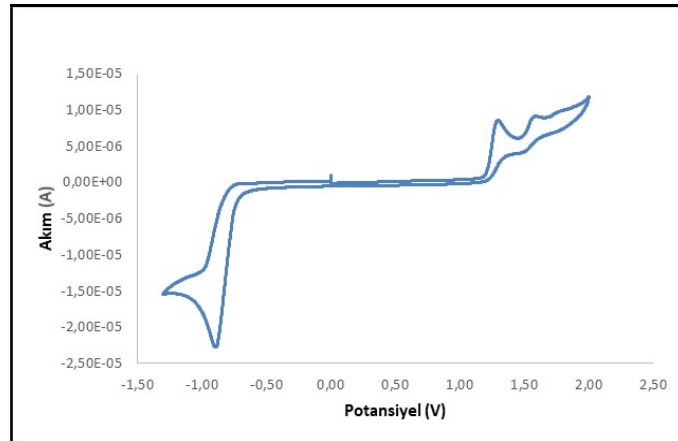
Ek 2.18. Bileşik 210'un CV grafiği



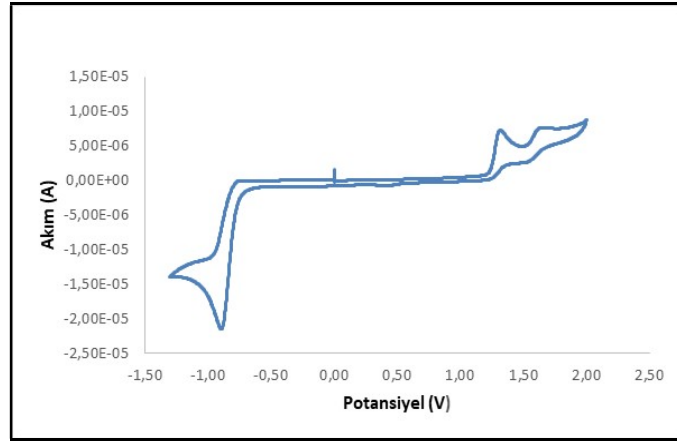
Ek 2.19. Bileşik 211'in CV grafiği



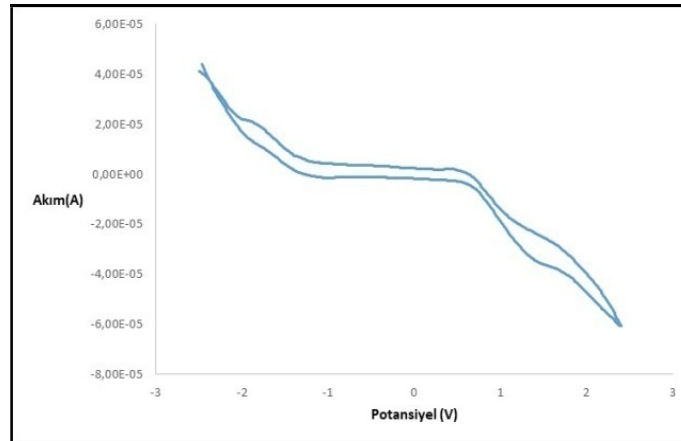
Ek 2.20. Bileşik 82'nin CV grafiği



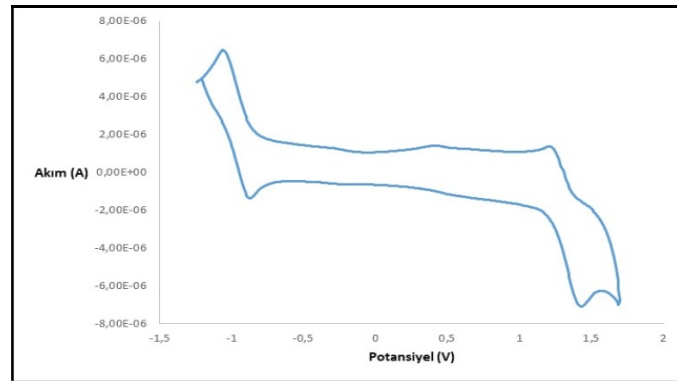
Ek 2.21. Bileşik 85'in CV grafiği



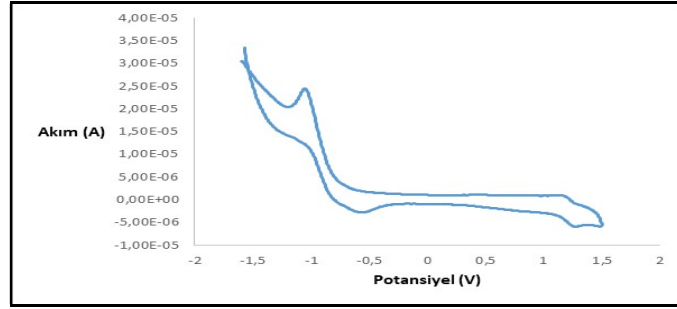
Ek 2.22. Bileşik 212'nin CV grafiği



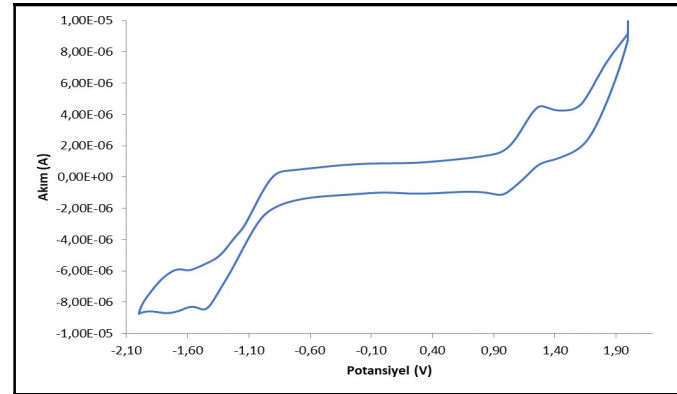
Ek 2.23. Bileşik 98'in CV grafiği



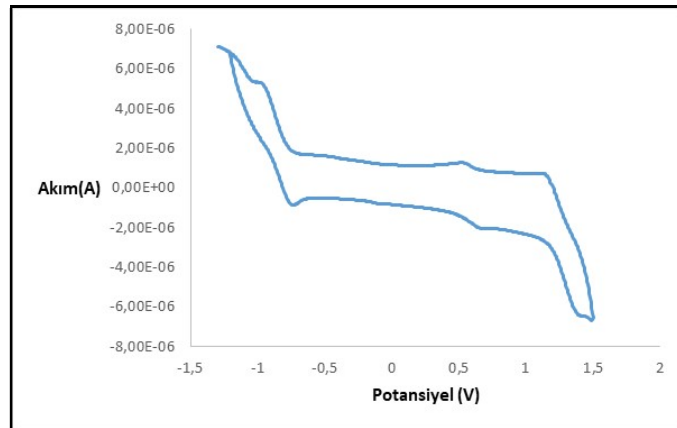
Ek 2.24. Bileşik 213'ün CV grafiği



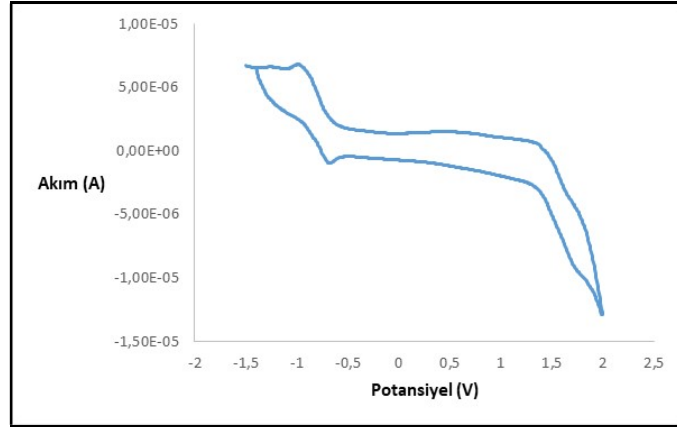
Ek 2.25. Bileşik 214'ün CV grafiği



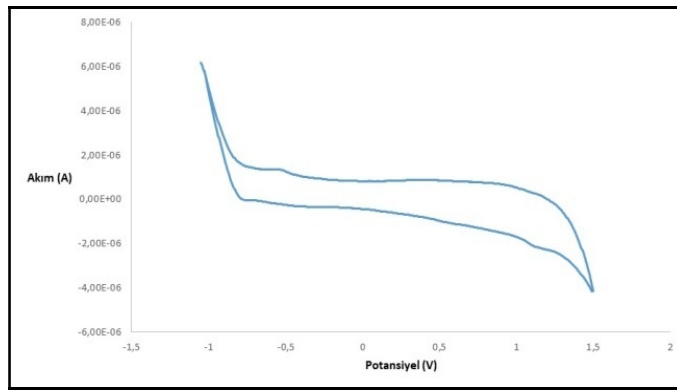
Ek 2.26. Bileşik 215'in CV grafiği



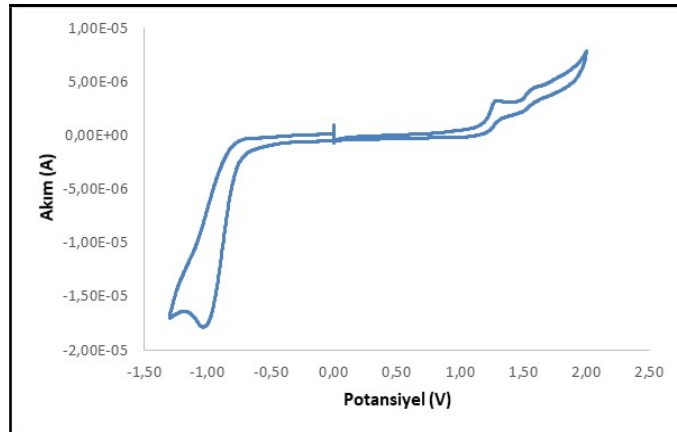
Ek 2.27. Bileşik 216'nın CV grafiği



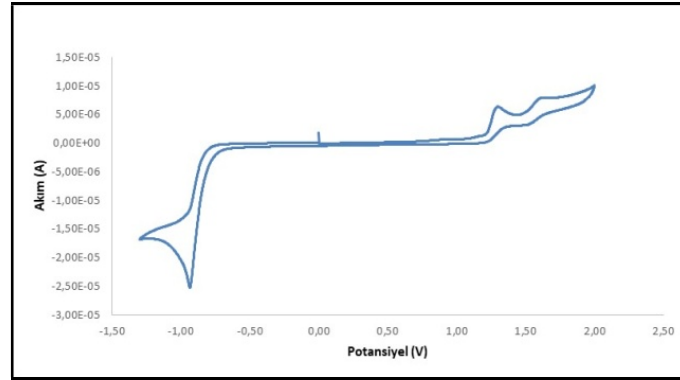
Ek 2.28. Bileşik 217'nin CV grafiği



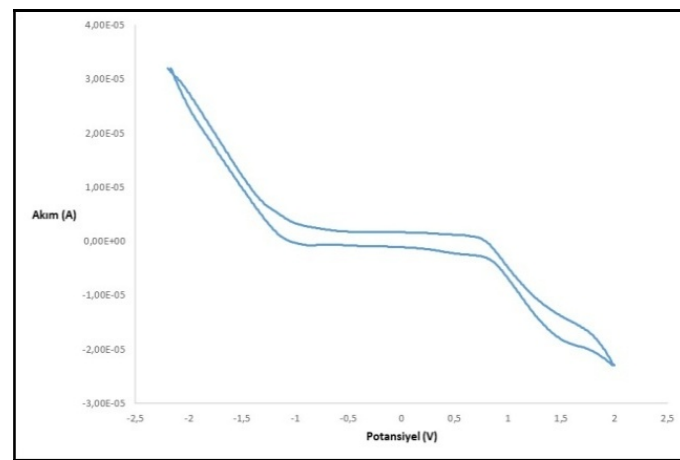
Ek 2.29. Bileşik 110'un CV grafiği



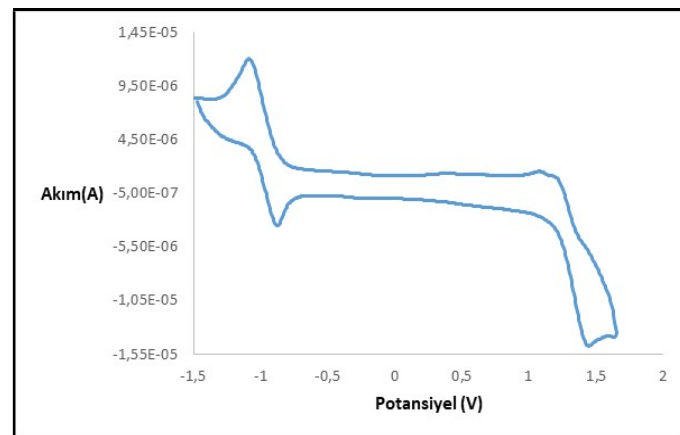
Ek 2.30. Bileşik 219'un CV grafiği



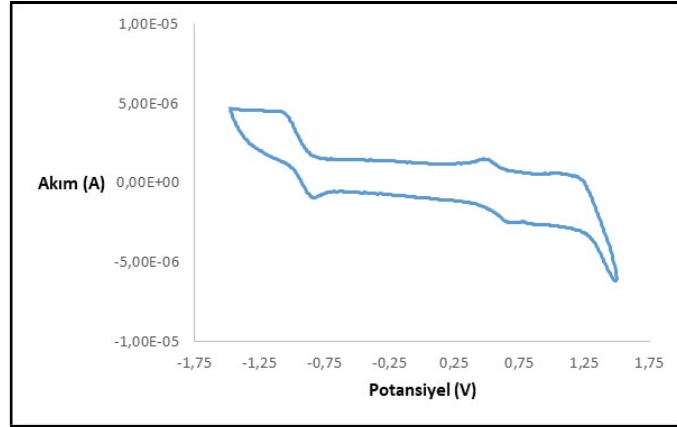
Ek 2.31. Bileşik 220'nin CV grafiği



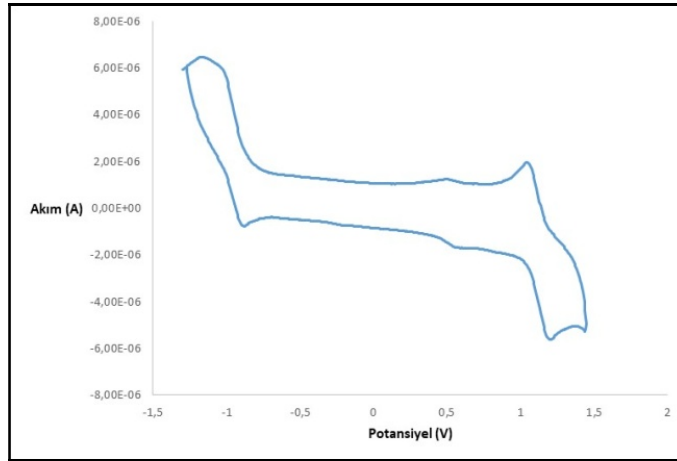
Ek 2.32. Bileşik 221'in CV grafiği



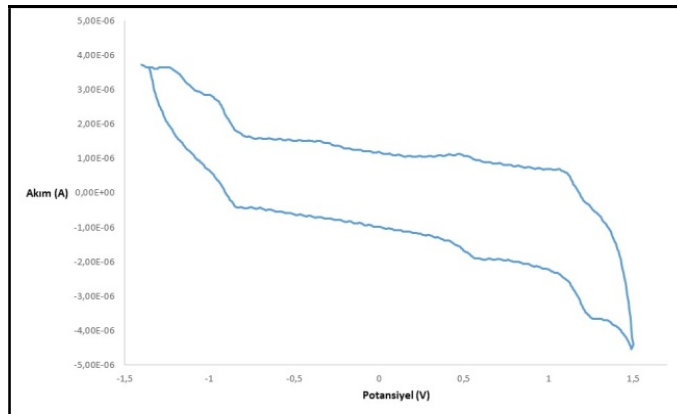
Ek 2.33. Bileşik 222'nin CV grafiği



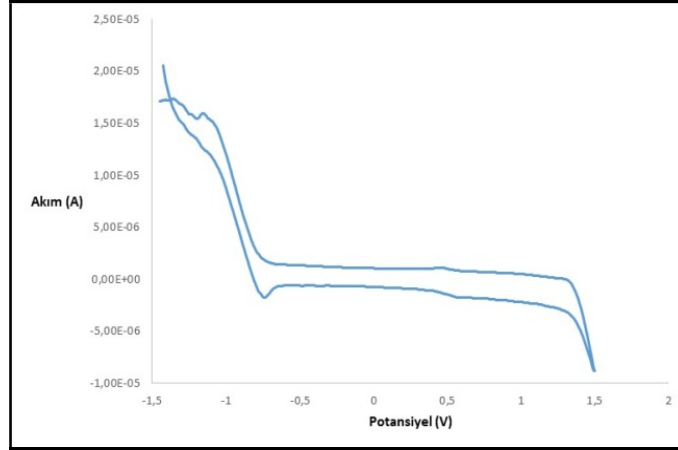
Ek 2.34. Bileşik 223'ün CV grafiği



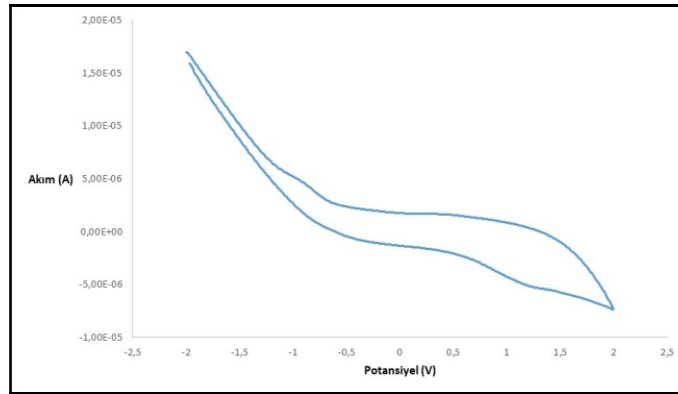
Ek 2.35. Bileşik 224'ün CV grafiği



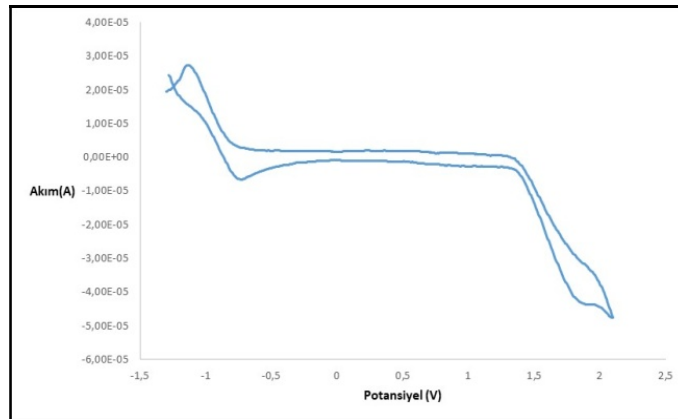
Ek 2.36. Bileşik 225'in CV grafiği



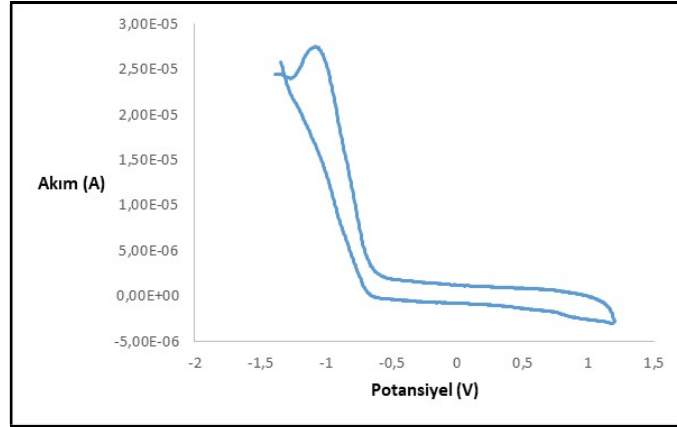
Ek 2.37. Bileşik 226'nın CV grafiği



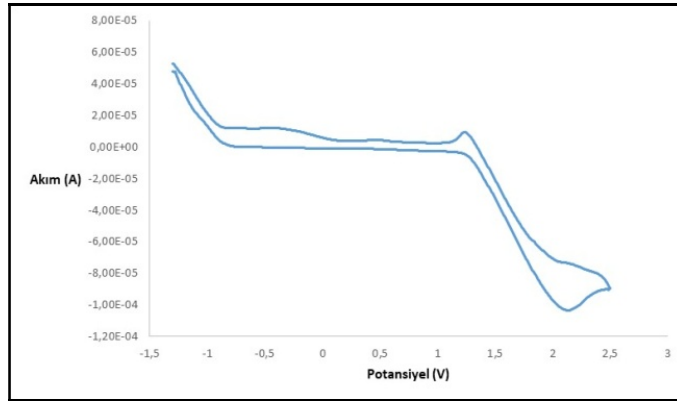
Ek 2.38. Bileşik 227'nin CV grafiği



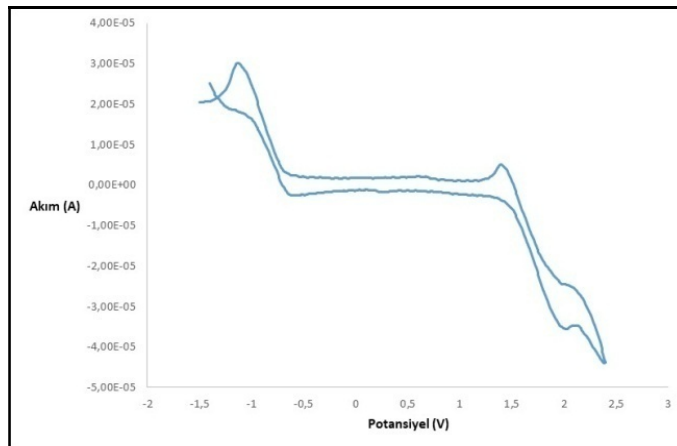
Ek 2.39. Bileşik 228'in CV grafiği



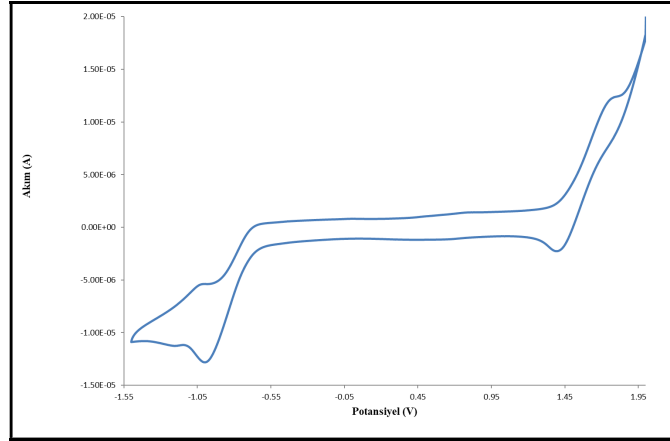
Ek 2.40. Bileşik 229'un CV grafiği



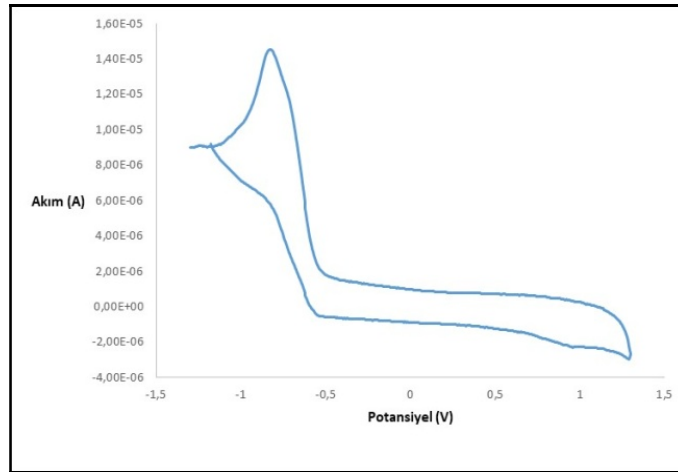
Ek 2.41. Bileşik 230'un CV grafiği



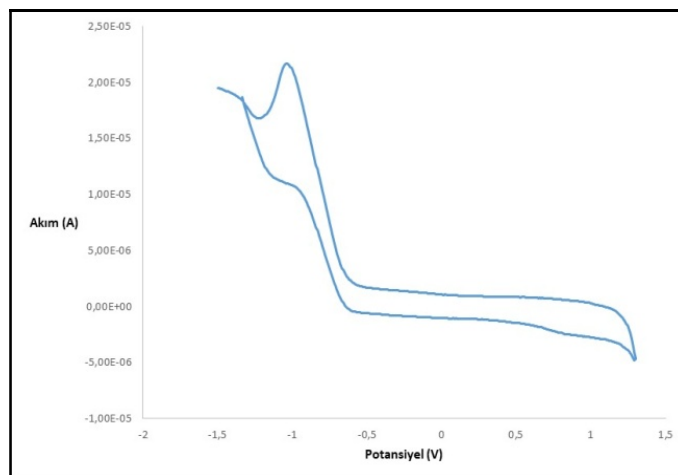
Ek 2.42. Bileşik 231'in CV grafiği



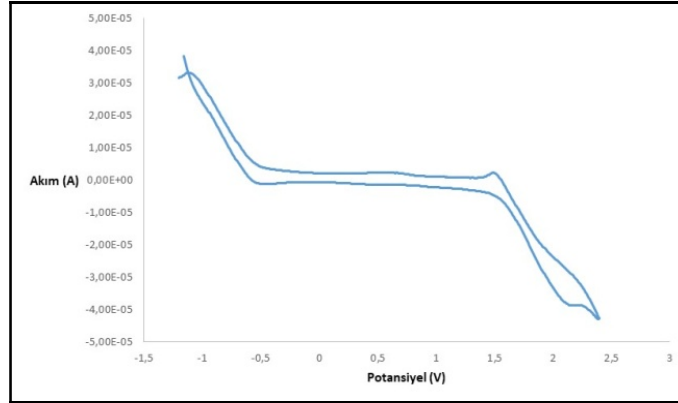
Ek 2.43. Bileşik 232'nin CV grafiği



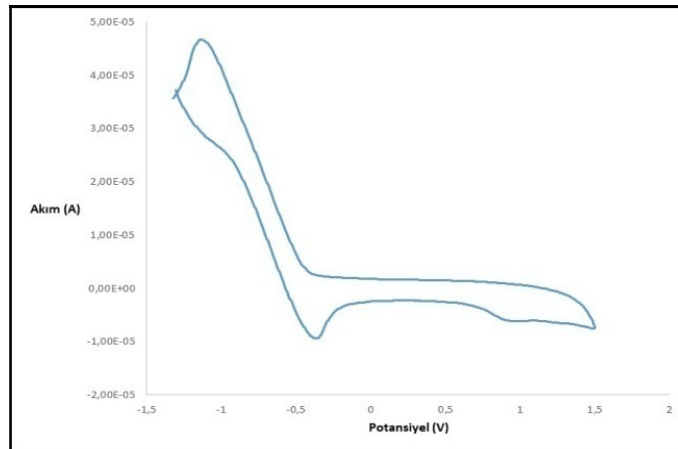
Ek 2.44. Bileşik 233'ün CV grafiği



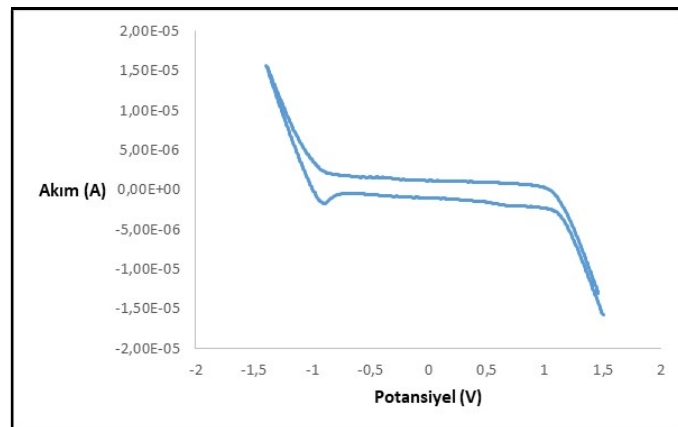
Ek 2.45. Bileşik 234'ün CV grafiği



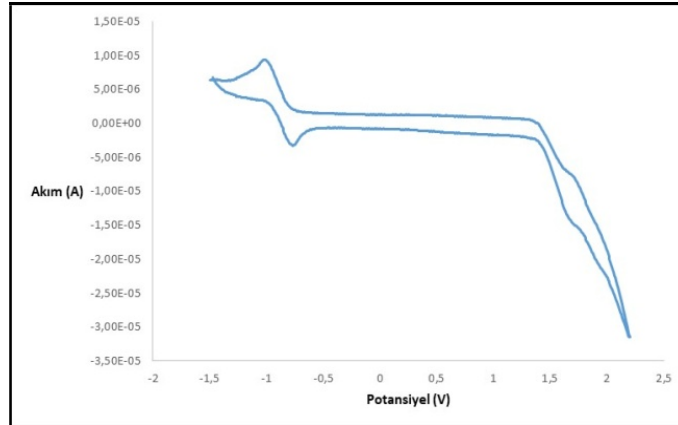
Ek 2.46. Bileşik 235'in CV grafiği



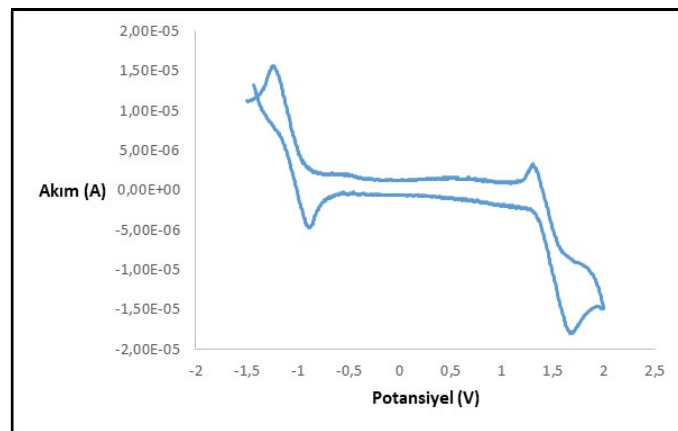
Ek 2.47. Bileşik 118'in CV grafiği



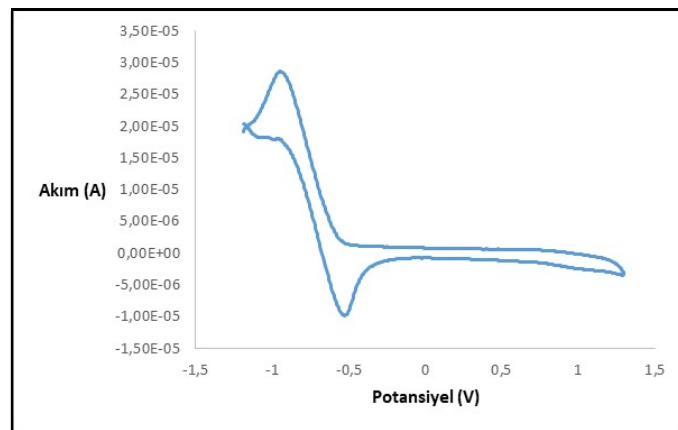
Ek 2.48. Bileşik 236'nın CV grafiği



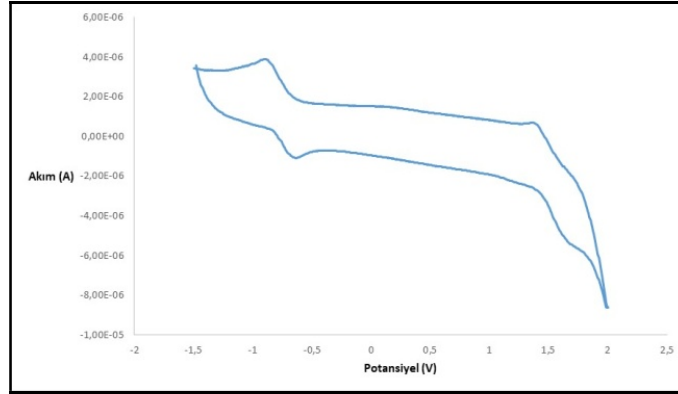
Ek 2.49. Bileşik 237'nin CV grafiği



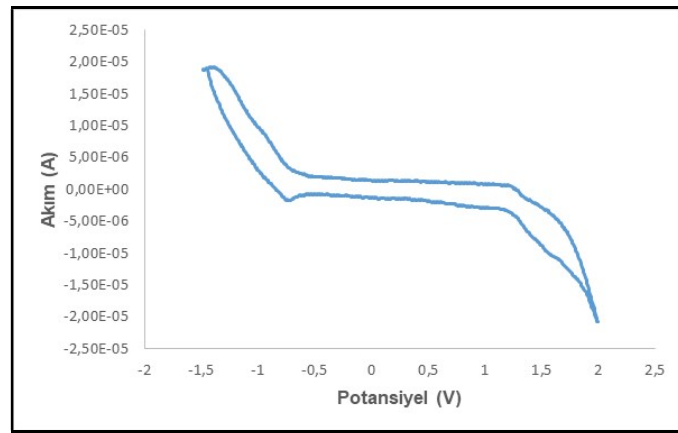
Ek 2.50. Bileşik 238'in CV grafiği



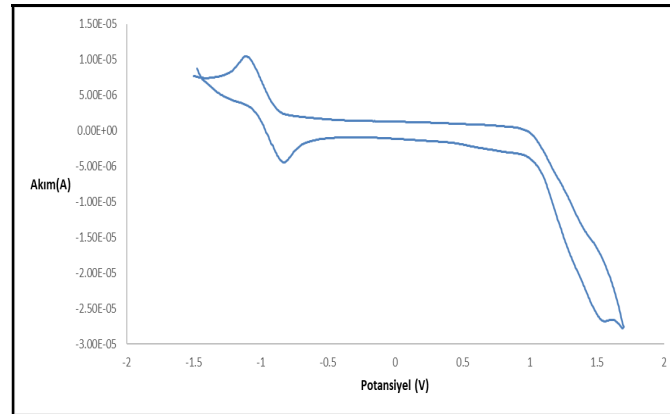
Ek 2.51. Bileşik 239'un CV grafiği



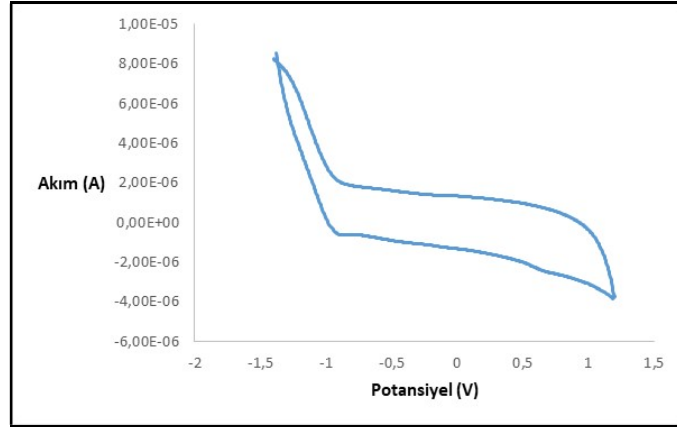
Ek 2.52. Bileşik 240'in CV grafiği



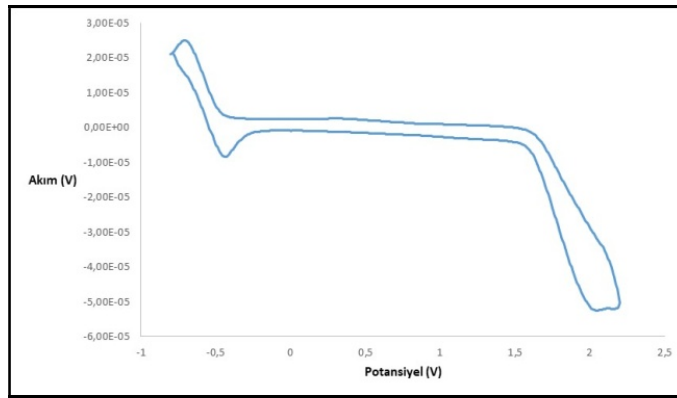
Ek 2.53. Bileşik 241'in CV grafiği



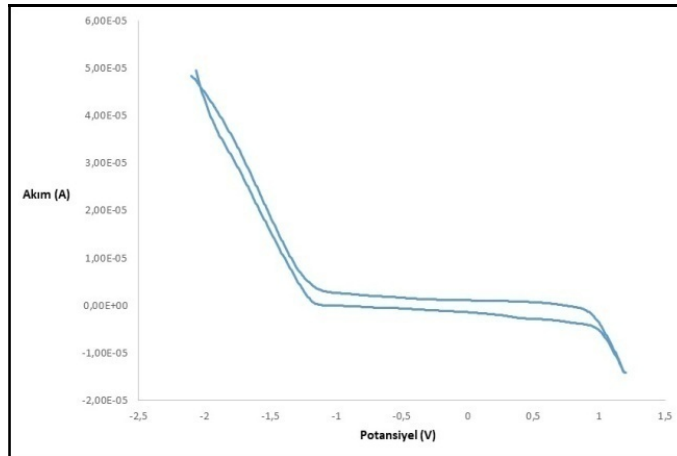
Ek 2.54. Bileşik 242'nin CV grafiği



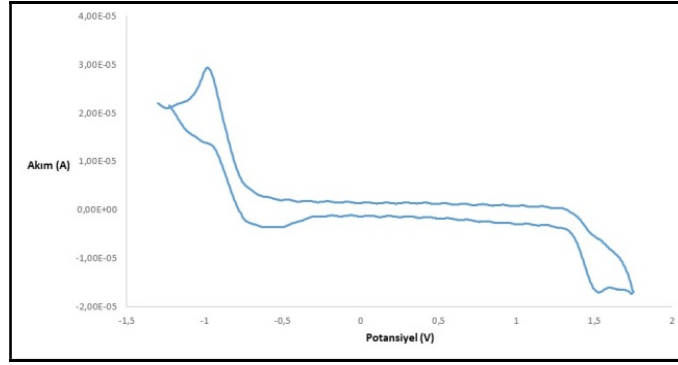
Ek 2.55. Bileşik 243'ün CV grafiği



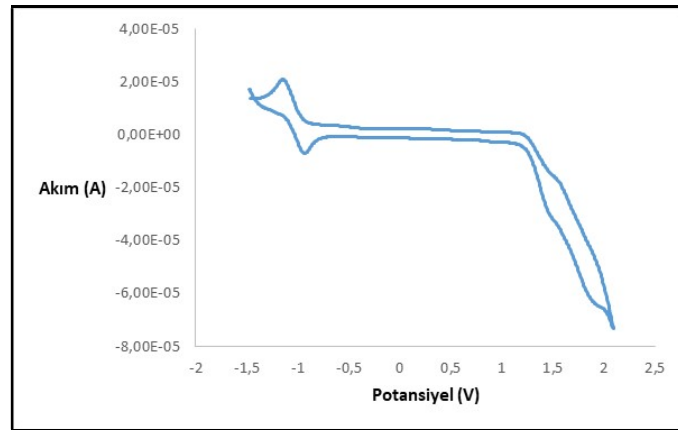
Ek 2.56. Bileşik 111'in CV grafiği



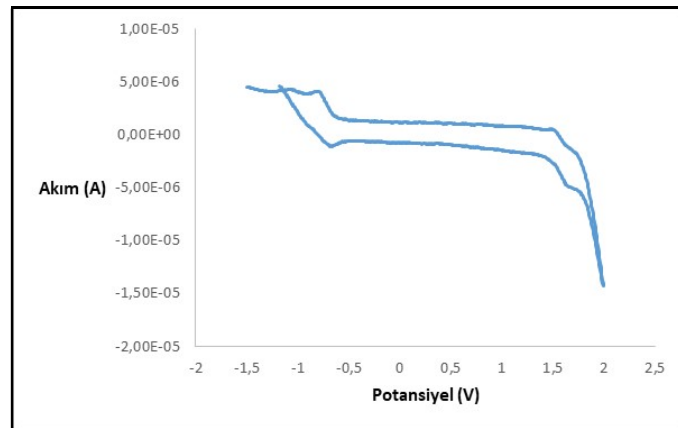
Ek 2.57. Bileşik 244'ün CV grafiği



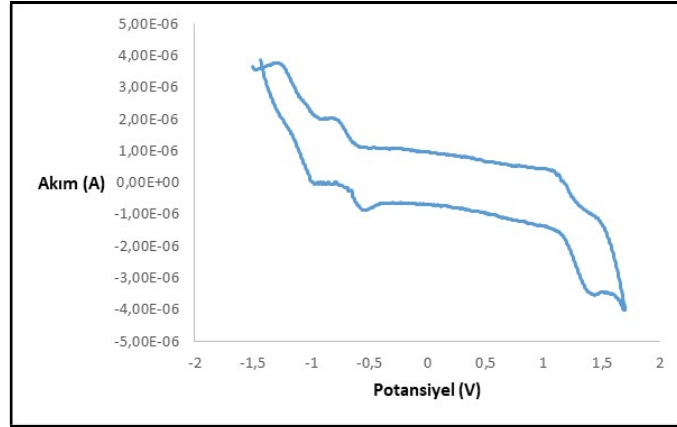
Ek 2.58. Bileşik 245'in CV grafiği



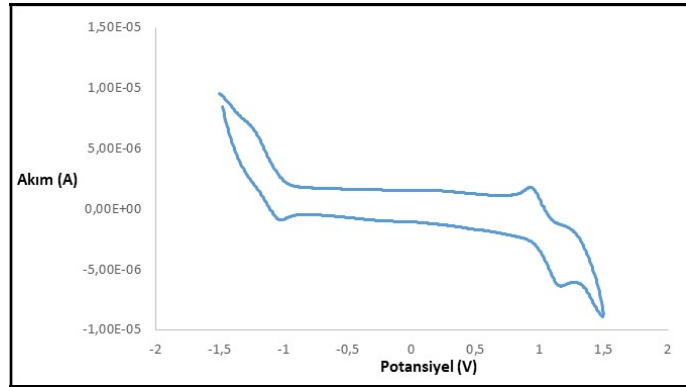
Ek 2.59. Bileşik 246'nın CV grafiği



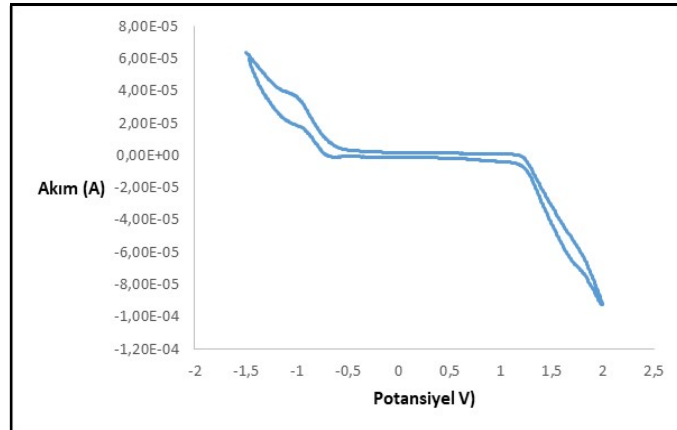
Ek 2.60. Bileşik 247'nin CV grafiği



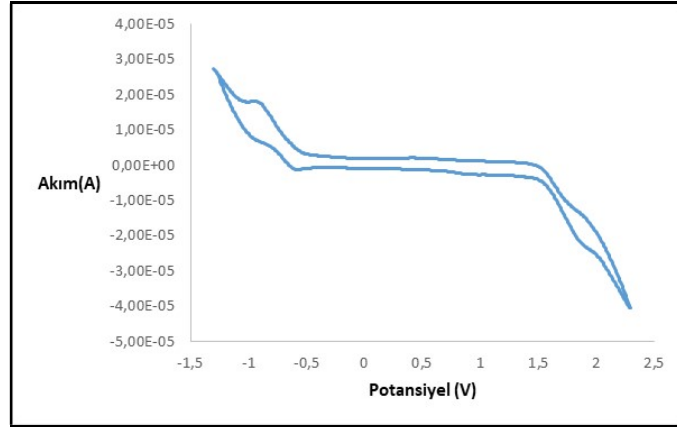
Ek 2.61. Bileşik 248'in CV grafiği



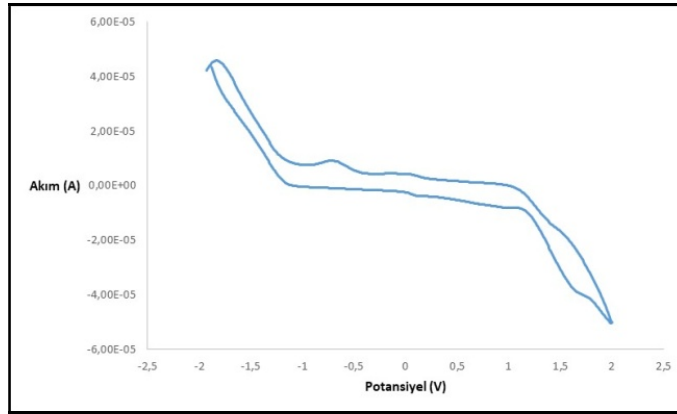
Ek 2.62. Bileşik 249'un CV grafiği



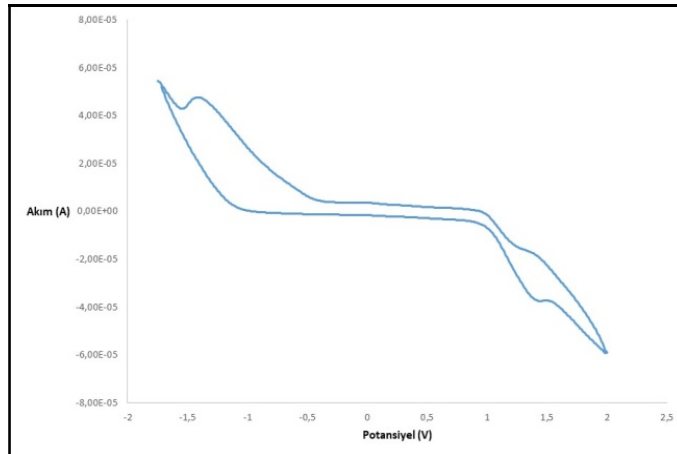
Ek 2.63. Bileşik 250'nin CV grafiği



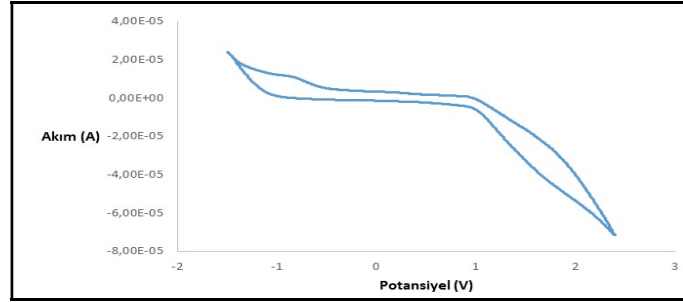
Ek 2.64. Bileşik 251'in CV grafiği



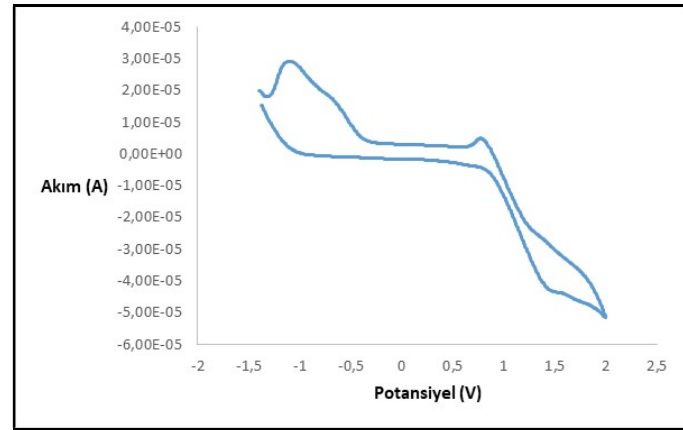
Ek 2.65. Bileşik 252'nin CV grafiği



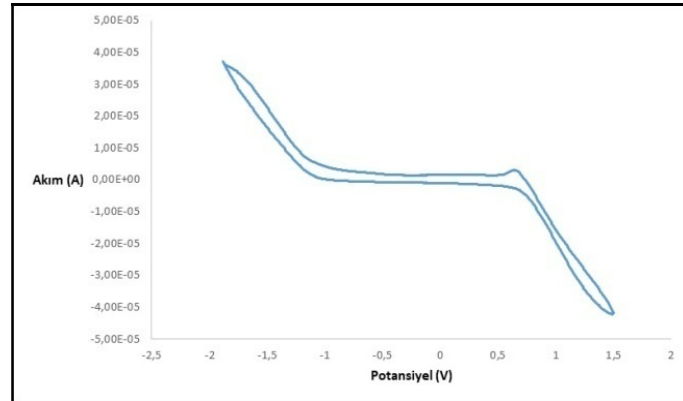
Ek 2.66. Bileşik 253'ün CV grafiği



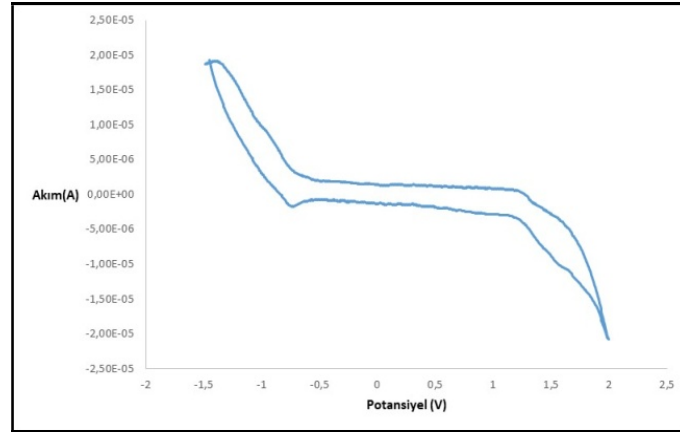
Ek 2.67. Bileşik 254'ün CV grafiği



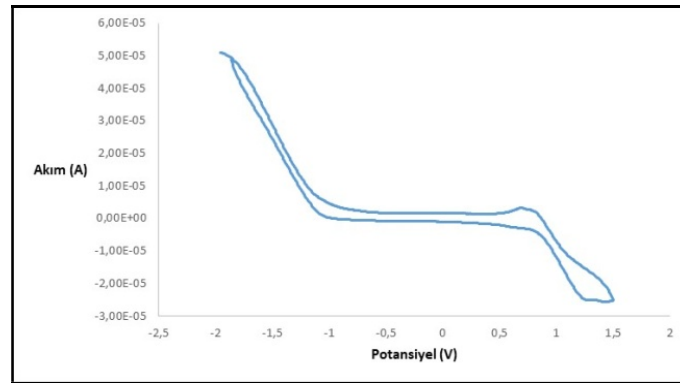
Ek 2.68. Bileşik 255'in CV grafiği



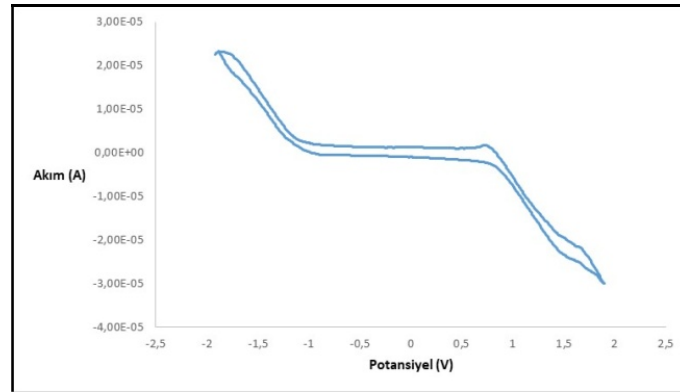
Ek 2.69. Bileşik 256'nın CV grafiği



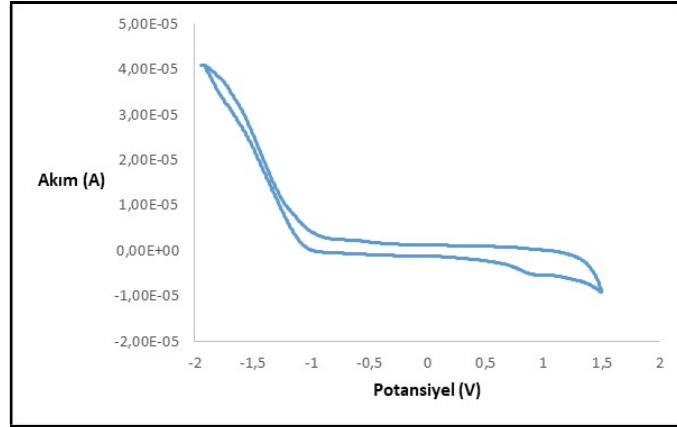
Ek 2.70. Bileşik 257'nin CV grafiği



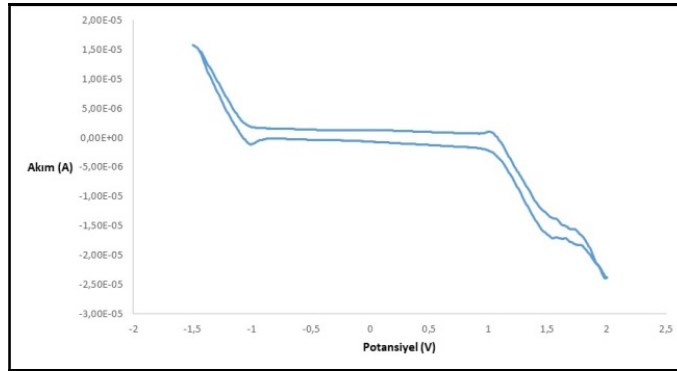
Ek 2.71. Bileşik 258'in CV grafiği



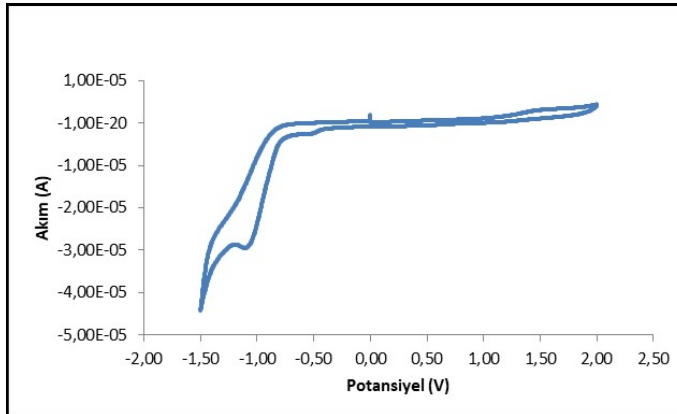
Ek 2.72. Bileşik 259'un CV grafiği



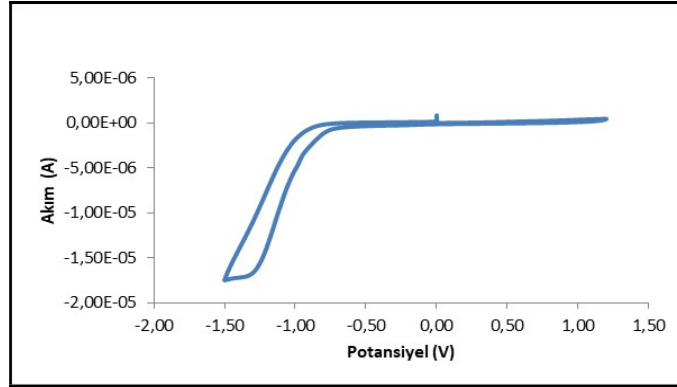
Ek 2.73. Bileşik 260'nin CV grafiği



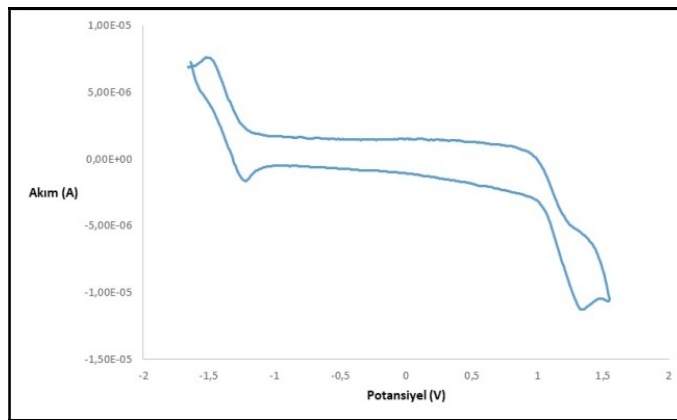
Ek 2.74. Bileşik 261'in CV grafiği



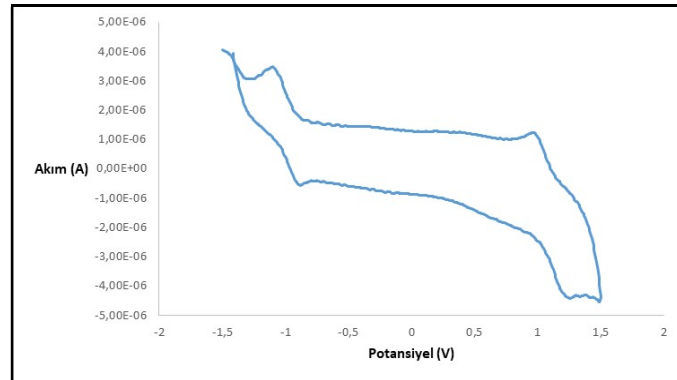
Ek 2.75. Bileşik 262'nin CV grafiği



Ek 2.76. Bileşik 263'ün CV grafiği



Ek 2.77. Bileşik 264'ün CV grafiği



Ek 2.78. Bileşik 265'in CV grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Raşit Fikret YILMAZ, 1990 yılında Konya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Konya'da tamamladı. 2008 yılında başladığı Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2012 yılında bitirdi. Yüksek lisans öğrenimine 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim dalında başladı ve 2014 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. Raşit Fikret YILMAZ evlidir.