



**Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Kenetleme  
Reaksiyonları ile Çok Yönlü ve Çok Amaçlı Özelliklere  
Sahip Ninhidrin Türevli Bileşiklerin Sentezi, Fotofiziksel ve  
Elektrokimyasal Özelliklerinin Araştırılması**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 114Z176**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Ahmet TUTAR**

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR  
Prof. Dr. Mahmut KÖSE  
Yrd. Doç. Dr. Salih ÖKTEN

Bursiyer(ler):

Raşit Fikret YILMAZ  
İbrahim Halil BAYDİLEK  
Büşra ALBAYRAK  
Ömer Faruk TUTAR  
Yavuz DERİN



## ÖNSÖZ

“Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Kenetleme Reaksiyonları ile Çok Yönlü ve Çok Amaçlı Özelliklere Sahip Ninhidrin Türevli Bileşiklerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı 114Z176 numaralı projemizde parmak izi belirlemede kullanılan ninhidrin bileşiği ile floresans özelliğe sahip BODIPY çekirdeklerinin kenetlenerek çok yönlü ve çok amaçlı daha iyi floresans özellik gösterebilen yeni bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (BDMİD) (**144**) sentezi ile *mezo* konumunda ve 3,5-konumunda farklı süstitüentlerin bulunduğu simetrik BODIPY çekirdeklerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen BODIPY çekirdeklerinin kenetleme reaksiyonları için 2,6-konumlarından bromlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bromlu bileşikler boronik asitlere dönüştürülmeye çalışılmış fakat prosesin ağır olması ve reaksiyonların gerçekleşmemesi sebebiyle proje önerisinde alternatif yöntem olarak verilen bromlu BODIPY’lerin bis(pinakolat)dibor ( $B_2pin_2$ ) un paladyum katalizli  $[(Pd_2(dba)_3CHCl_3)]$  reaksiyonu ile pinakol boronat esterlere dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Pinakol boronat esterlere dönüşümü sağlanan BODIPY çekirdeklerinin metoksininhidrin (BDMİD) (**144**) ile kenetleme tepkimeleri mikrodalga destekli olarak yapılmıştır. Elde edilen tüm bileşiklerin spektroskopik ölçümleri, yapı analizleri, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Bursiyerlerden İbrahim Halil BAYDİLEK ve Yavuz DERİN yüksek lisans tezlerini Proje kapsamındaki çalışmalardan tamamlamışlardır. Ayrıca bursiyerlerden Büşra ALBAYRAK yüksek lisans tezini ve Raşit Fikret YILMAZ doktora tezini proje kapsamındaki çalışmalardan hazırlamaktadırlar.

Proje kapsamında ulusal kongrelerde 4 tane poster bildiri, uluslararası kongrelerde ise poster ve sözlü sunum olmak üzere 13 tane bildiri, ayrıca 2 tane de tam metin bildiri yayınlanmıştır. Proje kapsamında yapılan çalışmalarla ilgili indeksli makale yayın hazırlıkları devam etmektedir. Bununla ilgili en az 3 tane makale taslağı hazırlanmıştır.

Analiz spektrumları büyük bir yer kapladığından dolayı ayrı bir bölüm halinde ek olarak sunulmuştur.

Projede görev alan yürütücü, araştırmacılar ve bursiyerlerin rol aldıkları çalışma alanları, bölümleri ve sorumlu oldukları kısımlar aşağıda belirtilmiştir.



Bu çalışmada proje yürütücüsü Prof. Dr. Ahmet TUTAR proje çalışmalarının her kademesinde ve safhasında, işlerin planlanması, organizasyonu ve koordinasyonunda, ayrıca konu çerçevelerinin ve sınırlarının belirlenmesinde rol almıştır. Cihaz ve sarf malzemelerin temini yanında, her safhada sonuç yorumlamaları ve değerlendirmeleri, raporların hazırlanması ve yayına hazırlanmaları konuları ile ilgilenmiştir. Yrd. Doç. Dr. Salih ÖKTEN, bursiyer araştırmacıların çalışmalarının takibinde ve rapor yazımında proje yürütücüsüne yardımcı olmuştur. Başlangıç maddelerinin senteziyle birlikte arilpirollerin sentezi ile ilgilenmiştir. Mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura reaksiyonlarının planlanmasında ve gerçekleştirilmesinde Prof. Dr. Mahmut KÖSE desteklerini sunmuştur. Elektrokimyasal ve fotofiziksel çalışmaların yürütülmesinde ve yorumlanmasında Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR görev almıştır. Tüm araştırmacılar projeye ilgili çıktılarının sunumu için toplantı ve konferanslara katılmıştır.

Doktora bursiyeri Raşit Fikret YILMAZ proje kapsamındaki nihhidrinin hazırlanmasında ve işlevselleştirilmesinde, tüm BODIPY bileşiklerinin sentezinde, BODIPY bileşiklerinin brominasyonunda ve mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde görev almış olup doktora tezini hazırlamaktadır.

Bursiyer İbrahim Halil BAYDİLEK proje kapsamındaki başlangıç ara ürünü olan metil pirol, etil pirol, brompirol, arilpirollerin sentezinde ve yüksek lisans tezinde yer alan BODIPY bileşiklerinin sentezinde görev almıştır.

Bursiyer Yavuz DERİN yüksek lisans tezinde yer alan arilpirollerin sentezini ve *mezo* konumunda 4-brom benzoilklorürlü BODIPY'lerin sentezini gerçekleştirerek proje kapsamında elde edilen tüm bileşiklerin fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir.

Bursiyer Büşra ALBAYRAK proje kapsamında brompirol, arilpirollerin sentezinde, BODIPY bileşiklerinin brominasyonunda ve pinakolat esterlerine dönüştürülmesinde projeye katkı sunarak yüksek lisans tezini hazırlamaktadır.

Lisans bursiyeri Ömer Faruk TUTAR sentez çalışmaları için diğer bursiyer ve çalışanlara yardımcı olarak, literatür taramasında, malzeme temininde ve reaksiyonların takibinde görev almıştır.



Lisans öğrencileri Şerife ÇETİN ve Yunus Emre BOSLU'nun lisans bitirme ödevleri proje kapsamında çıkarılmıştır. Ömer Faruk TUTAR, Elif YILDIZ ve Gökçe Hilal TAŞAN lisans stajlarını laboratuvarımızda yaparak proje çalışmalarına katkıda bulunmuşlardır.

Proje çalışmalarına dışarıdan destek veren yüksek lisans öğrencileri Akın ÖZDEMİR, Şengül YILMAZ ve Merve MUTLU' ya emeklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Bu çalışmaların yürütülmesinde destekleri olan; Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kırıkkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi ve Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi yönetimlerine ayrı ayrı teşekkür ederiz.

114Z176 nolu projemizin Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmesi bizim ve üniversitemiz adına çok sevindirici olmuştur. Bu nedenle TÜBİTAK'a ve Kimya-Biyoloji Araştırma Destek Grubuna (KBAG) teşekkür ederim.

Prof. Dr. Ahmet TUTAR  
Sakarya Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi  
Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi  
Nisan 2018, Sakarya

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiii
ŞEMALAR LİSTESİ .....	xiv
TABLolar LİSTESİ .....	xviii
ÖZET .....	xx
ABSTRACT .....	xxii
GİRİŞ .....	1
LİTERATÜR ÖZETİ .....	2
2.1. Ninhidrin Kimyası .....	2
2.2. Piroller .....	4
2.2.1. Pirollerin yapısı .....	4
2.2.2. Pirolün bazı türevleri .....	4
2.2.3. Pirol komplekslerinin kondenzasyonu .....	5
2.3. Dipirin Kompleksleri .....	6
2.3.1. Dipirinlerin yapıları .....	6
2.3.2. Dipirinlerin floresans özellikleri .....	6
2.3.3. Dipirinlerin elektrokimyasal özellikleri .....	7
2.3.4. Dipirinlerin sentezi .....	7
2.3.5. Dipirometanların oksidasyonu .....	8
2.4. BODIPY Kimyası .....	9
2.5. BODIPY Sentezi .....	10
2.5.1. Sübstitüe piroller ile aromatik aldehitlerden BODIPY sentezi .....	12
2.5.2. Asit klorürleri/anhidritler ve pirollerden BODIPY sentezi .....	14
2.5.3. Karbonil pirollerden BODIPY sentezi .....	15
2.5.4. Simetrik ve asimetric BODIPY sentezi .....	15

2.5.5. Aza-BODIPY'lerin sentezi .....	17
2.6. BODIPY Çekirdeğinin Türevlendirilmesi .....	22
2.6.1. C8 ( <i>mezo</i> ) konumundan yapılan türevlendirilmeler .....	22
2.6.2. C1, C3, C5 ve C7 pozisyonlarının türevlendirilmesi .....	23
2.6.3. Bor merkezinin türevlendirilmesi .....	25
2.6.4. Halka kaynaşması .....	25
2.7. BODIPY'lerin Kullanım Alanları .....	26
2.7.1. pH sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı .....	26
2.7.2. Biyomolekül problemleri ve biyolojik sistemlerin araştırılmasında BODIPY'lerin kullanımı .....	27
2.7.3. Anyon ve katyon sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı .....	27
2.7.4. BODIPY'lerin diğer kullanım alanları .....	28
2.8. Karbon-Karbon Bağ Oluşum Tepkimeleri .....	28
2.8.1. Paladyum katalizli kenetleme tepkimeleri .....	30
2.8.2. Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri .....	31
2.9. Mikrodalga Teorisi .....	34
2.9.1. Mikrodalga destekli metal katalizli C-C bağ oluşumu .....	35
2.9.2. Mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura ve Stille tepkimeleri .....	36
2.10. Floresans Spektroskopisi .....	37
GEREÇ VE YÖNTEM .....	40
3.1. 2-Metilpirol ( <b>50</b> ) ve 2-Etilpirol ( <b>127</b> )'nin Sentezi .....	40
3.2. Arilpiroollerin Suzuki Kenetleme Reaksiyonlarıyla Sentezi .....	40
3.3. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun ( <b>144</b> , Metoksininhidrin) Sentezi .....	41
3.4. BODIPY Bileşiklerinin Sentezi .....	42
3.4.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi .....	42
3.4.2. Alkil sübstitüe BODIPY'lerin sentezi .....	43
3.4.3. Aril sübstitüe BODIPY'lerin sentezi .....	45
3.4.4. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin brominasyonu .....	47
3.4.5. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu .....	47
3.4.6. Arilsübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu .....	48
3.5. 4-Bpifenil BODIPY'lerin Hazırlanması .....	49
3.6. Arilpinakolatların Metoksininhidrin Bromür <b>144</b> ile Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Tepkimeleri .....	52
3.7. Fotofiziksel Özellikler .....	52

3.7.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	53
3.7.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	53
3.7.3. Arilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	54
3.7.4. Sübstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	55
3.7.5. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	56
3.7.6. Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	57
3.7.7. Sübstitüent içermeyen ve alkilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	57
3.7.8. Arilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	58
3.7.9. Arilsübstitüe 2,6-Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	58
3.7.10. Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	59
3.8. Elektrokimyasal Özellikler .....	59
3.8.1. Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri	59
3.8.2. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	60
3.8.3. Arilsübstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	61
3.8.4. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	61
3.8.5. Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	62
3.8.6. Bpin-BODIPY türevlerin elektrokimyasal özellikleri .....	62
3.8.7. Ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	63
BULGULAR .....	64
4.1. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi .....	64
4.1.1. 2-Metil-1 <i>H</i> -pirol <b>50</b> sentezi .....	64
4.1.2. 2-Etil-1 <i>H</i> -pirol <b>127</b> sentezi .....	65
4.1.3. <i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-brompirol <b>129</b> sentezi .....	66
4.1.4. <i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpiroollerin <b>131-135</b> genel sentez metodu .....	67
4.1.5. 2-Arilpiroollerin <b>136-140</b> genel sentez metodu .....	68
4.1.6. 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (BDMID, <b>144</b> ) sentezi .....	70
4.2. C3 ve C5 Konumlarında Sübstitüent İçermeyen BODIPY Bileşiklerinin Sentezi ..	72
4.2.1. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin ( <b>149</b> ) sentezi .....	72
4.2.2. 4,4-Diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin ( <b>152</b> ) sentezi .....	73
4.2.3. 4,4-Diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin ( <b>56</b> ) sentezi .....	74
4.2.4. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin ( <b>80</b> ) sentezi .....	75
4.3. 3,5-Disübstitüe BODIPY Bileşiklerinin Sentezi .....	75

4.3.1. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (154) sentezi .....	76
4.3.2. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (155) sentezi .....	77
4.3.3. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (156) sentezi .....	77
4.3.4. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (158) sentezi .....	78
4.3.5. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (159) sentezi .....	79
4.3.6. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (160) sentezi .....	80
4.3.7. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (161) sentezi .....	81
4.3.8. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (162) sentezi .....	82
4.3.9. 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (163) sentezi .....	83
4.3.10. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (165) sentezi .....	83
4.3.11. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (166) sentezi .....	84
4.3.12. 4,4-Diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (167) sentezi .....	85
4.3.13. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (168) sentezi .....	85
4.3.14. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (169) sentezi .....	86
4.3.15. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (170) sentezi .....	86
4.3.16. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (171) sentezi .....	87
4.3.17. 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (172) sentezi .....	88
4.3.18. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (59) sentezi .....	88
4.3.19. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (174) sentezi .....	89
4.3.20. 4,4-Diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (175) sentezi .....	89
4.3.21. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (176) sentezi .....	90
4.3.22. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (177) sentezi .....	91
4.3.23. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (178) sentezi .....	91
4.3.24. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (179) sentezi .....	92
4.3.25. 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (180) sentezi .....	93



4.3.26. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (182) sentezi .....	93
4.3.27. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (183) sentezi .....	94
4.3.28. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (184) sentezi .....	95
4.3.29. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (185) sentezi .....	96
4.3.30. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (186) sentezi .....	97
4.3.31. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (187) sentezi .....	98
4.3.32. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (188) sentezi .....	99
4.3.33. 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (189) sentezi .....	100
4.4. BODIPY'lerin C2 ve C6 Konumlarından Brominasyonu .....	100
4.4.1. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (190) sentezi .....	101
4.4.2. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (191) sentezi .....	101
4.4.3. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (192) sentezi .....	102
4.4.4. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (193) sentezi .....	102
4.4.5. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (194) sentezi .....	103
4.4.6. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (195) sentezi .....	104
4.4.7. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (196) sentezi .....	104
4.4.8. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (197) sentezi .....	105
4.4.9. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (198) sentezi .....	106
4.4.10. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (88) sentezi .....	107
4.4.11. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (199) sentezi .....	107
4.4.12. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (200) sentezi .....	108
4.4.13. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (201) sentezi .....	109
4.4.14. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (202) sentezi .....	109
4.4.15. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (203) sentezi .....	110
4.4.16. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (204) sentezi .....	111

4.4.17. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (205) sentezi .....	112
4.4.18. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (206) sentezi .....	112
4.4.19. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (81) sentezi .....	113
4.4.20. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (207) sentezi .....	114
4.4.21. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (208) sentezi .....	114
4.4.22. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (209) sentezi .....	115
4.4.23. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (210) sentezi .....	116
4.4.24. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (211) sentezi .....	117
4.4.25. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (212) sentezi .....	118
4.4.26. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (213) sentezi .....	119
4.4.27. 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (214) sentezi .....	120
4.5. 4-Bromfenil BODIPY'lerin Bor Pinakolat Esterlere Dönüşümü (Bpin-BODIPY)	120
4.5.1. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (215) sentezi .....	121
4.5.2. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (216) sentezi .....	122
4.5.3. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (217) sentezi .....	123
4.5.4. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (218) sentezi .....	124
4.5.5. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (219) sentezi .....	125
4.5.6. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (220) sentezi .....	126
4.5.7. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (221) sentezi .....	127
4.5.8. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (222) sentezi .....	128
4.5.9. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (223) sentezi .....	129
4.5.10. 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (224) sentezi .....	130
4.5.11. 2,6-Di-Bpin-4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (225) sentezi .....	131
4.5.12. 2,6-Di-Bpin-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (226) sentezi .....	131
4.6. Mikrodalga Destekli Kenetleme Reaksiyonları .....	132



4.6.1. 4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin ( <b>227</b> ) sentezi .....	132
4.6.2. 4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s- indasenin ( <b>228</b> ) sentezi .....	133
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	135
Proje Kapsamında Ulusal ve Uluslar arası Kongrelerde Sunulan ve Bildiri Kitabında (Proceedings) Basılan Bildiriler .....	137
KAYNAKLAR .....	140

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	:	Santigrat Derece
<sup>13</sup> C NMR	:	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
<sup>19</sup> F NMR	:	Flor 19 Nükleer Magnetik Rezonans
<sup>1</sup> H NMR	:	H Nükleer Magnetik Rezonans
A	:	Amper
AIBN	:	1,1'-Azobis(sikloheksankarbonitril)
BDMİD	:	5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion
BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	:	Bor trifluorür dietil etarat
Boc <sub>2</sub> O	:	Di- <i>tert</i> -bütil dikarbonat
BODIPY	:	4,4-Diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen
Bpin	:	Boronik asit pinakol ester
cm	:	Santimetre
CV	:	Dönüşümlü voltagram
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 <sub>g</sub>	:	Band Aralığı
eq	:	Ekivalent
eV	:	Elektrovolt
g	:	Gram
GHz	:	Gigahertz
h	:	Saat
HBr	:	Hidrobromik asit
HOMO	:	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
IC	:	İç dönüşüm
IET	:	Işık-indüklü Elektron Transferi
η	:	Kırma İndisi
IR	:	Kızıl ötesi
ISC	:	Sistemler Arası Geçiş
LUMO	:	En Düşük Boş Moleküler Orbital
M	:	Molar
m	:	meta
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
o	:	Orto

p	:	Para
p-kloranil	:	2,3,5,6-tetraklor-p-benzokinon
RET	:	Rezonans enerji transferi
s	:	Saniye
S <sub>0</sub>	:	Temel hal
S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub>	:	Singlet Uyarılmış Haller
SEAr	:	Elektrofilik Aromatik Sübstitüsyon
SNAr	:	Nükleofilik Aromatik Sübstitüsyon
T <sub>1</sub>	:	Triplet Uyarılmış Hal
TEA	:	Trietilamin
TFA	:	Trifloroasetikasit
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-vis	:	Ultraviyole-visible Spektrofotometre
V	:	Volt
VR	:	Titreşimsel Durulma
α	:	Alfa
β	:	Beta
Φ	:	Kuantum Verimi
δ	:	Kimyasal Kayma
ε	:	Molar Absorplama Katsayısı
λ	:	Dalga Boyu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	Bazı ninhidrin türev ve analogları .....	3
Şekil 2.	Pirolün <b>23</b> yapısı .....	4
Şekil 3.	Pirolün bazı türevleri .....	4
Şekil 4.	Dipirometan <b>32</b> ve dipirin (dipirometen) <b>33</b> yapısı .....	6
Şekil 5.	Bis(dipirinato-çinko) bileşiğinin <b>34</b> yapısı .....	7
Şekil 6.	BODIPY çekirdeğinin yapısı .....	10
Şekil 7.	3,5-Dimetil BODIPY <b>44</b> .....	11
Şekil 8.	BODIPY bileşiklerinin genel kullanım alanları .....	12
Şekil 9.	Aza-BODIPY <b>71</b> .....	17
Şekil 10.	BODIPY <b>93</b> ve Aza-BODIPY <b>94</b> çekirdeklerinin yapıları .....	23
Şekil 11.	Pozitif yükün BODIPY çekirdeğinde delokalizasyonu .....	24
Şekil 12.	C2 ve C6 fonksiyonalize BODIPY yapıları .....	24
Şekil 13.	F-aza, C-aza, E-aza ve O-aza-BODIPY türleri .....	25
Şekil 14.	Aromatik halka kaynaşmış BODIPY örnekleri .....	26
Şekil 15.	Asidik ortamda IET'in ortadan kalkmasıyla floresans yapan bir molekül ..	27
Şekil 16.	Biyolojik sistemlerde kullanılan BODIPY tabanlı molekül örnekleri .....	27
Şekil 17.	BODIPY çekirdeğini kullanan çeşitli katyon ve anyon sensörleri .....	28
Şekil 18.	Çeşitli mikrodalga cihazları .....	35
Şekil 19.	Jablonski enerji diyagramı .....	38
Şekil 20.	Fotobrominasyon reaktörü .....	42
Şekil 21.	Mikrodalga destekli kenetleme reaksiyon sistemi .....	134

## ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 1.	Ruhemann Moru'nun <b>5</b> oluşumu .....	2
Şema 2.	Bazı nihhidrin türev ve analogların sentezlerinin brominasyon ve oksidasyon basamakları .....	3
Şema 3.	Pirollerin kondenzasyonu .....	5
Şema 4.	Dipirometan sentezi .....	8
Şema 5.	Dipirometanların oksidasyonu .....	8
Şema 6.	Mono ve di-asetil BODIPY <b>42</b> ve <b>43</b> ün sentezi .....	11
Şema 7.	Aldehitlerden BODIPY sentezi .....	13
Şema 8.	BODIPY sentezinde süstitüe pirol kullanımı .....	13
Şema 9.	Pirolde BODIPY sentezi .....	14
Şema 10.	Asit klorür ve pirollere BODIPY sentezi .....	14
Şema 11.	Karbonil pirollere sentezi .....	15
Şema 12.	Simetrik BODIPY boyaların genel sentez şeması .....	16
Şema 13.	Mezo süstitüentli ve süstitüentsiz asimetrik BODIPY'lerin sentez şeması .....	16
Şema 14.	Aza-BODIPY bileşiğinin sentez basamakları .....	18
Şema 15.	3,5-Dibrom <b>79</b> ve 2,6-dibrom BODIPY <b>81</b> bileşiklerinin sentezi .....	19
Şema 16.	1,7-Dihalojenli BODIPY boyaların sentezi .....	20
Şema 17.	8-Fenil BODIPY'nin regioselektif brominasyonu .....	21
Şema 18.	Dimer ve trimer BODIPY'lerin Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları ile sentezi .....	21
Şema 19.	Nikel(II) kompleksleri ile çapraz kenetleme reaksiyonu .....	29
Şema 20.	Çapraz kenetleme reaksiyonunun genel gösterimi .....	30
Şema 21.	Arillenmiş ( <i>E</i> )-alkenlerin sentezi .....	31
Şema 22.	Suzuki-Miyaura tepkimesi için genel mekanizma .....	33
Şema 23.	Mikrodalga destekli, Ni Suzuki-Miyaura tepkimesi .....	36
Şema 24.	Ariltriflatlar ile organotrifloroboratlara Suzuki-Miyaura tepkimesi .....	36
Şema 25.	Arilhalojenürlerle organotrifloroboratlara Suzuki-Miyaura tepkimesi ....	37
Şema 26.	Eşzamanlı soğutma altında gerçekleşen Suzuki-Miyaura tepkimesi ....	37
Şema 27.	2-Arilpirollere genel sentez şeması .....	41
Şema 28.	Metoksinihhidrin bromürün <b>144</b> boronik asit türevlerine dönüştürme teşebbüsleri .....	50
Şema 29.	4-Bromfenil BODIPY'lerin boronik asit reaktifine dönüştürülmesi .....	50

Şema 30.	2-Metil-1 <i>H</i> -pirol <b>50</b> sentezi .....	64
Şema 31.	2-Etil-1 <i>H</i> -pirol <b>127</b> sentezi .....	65
Şema 32.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-bromopirol <b>129</b> sentezi .....	66
Şema 33.	<i>N-tert</i> -Bütoksikarbonil-2-arilpirollerin <b>131-135</b> sentezi .....	67
Şema 34.	2-Arilpirollerin <b>136-140</b> sentezi .....	68
Şema 35.	Dimetoksiindanon bromürün <b>144</b> sentezi .....	70
Şema 36.	Bileşik <b>149</b> 'un sentezi .....	72
Şema 37.	Bileşik <b>152</b> 'nin sentezi .....	73
Şema 38.	Bileşik <b>56</b> 'nın sentezi .....	74
Şema 39.	Bileşik <b>80</b> 'in sentezi .....	75
Şema 40.	Bileşik <b>154</b> 'ün sentezi .....	76
Şema 41.	Bileşik <b>155</b> 'in sentezi .....	77
Şema 42.	Bileşik <b>156</b> 'nın sentezi .....	77
Şema 43.	Bileşik <b>158</b> 'in sentezi .....	78
Şema 44.	Bileşik <b>159</b> 'un sentezi .....	79
Şema 45.	Bileşik <b>160</b> 'in sentezi .....	80
Şema 46.	Bileşik <b>161</b> 'in sentezi .....	81
Şema 47.	Bileşik <b>162</b> 'nin sentezi .....	82
Şema 48.	Bileşik <b>163</b> 'ün sentezi .....	83
Şema 49.	Bileşik <b>165</b> 'in sentezi.....	83
Şema 50.	Bileşik <b>166</b> 'nın sentezi .....	84
Şema 51.	Bileşik <b>167</b> 'nin sentezi .....	85
Şema 52.	Bileşik <b>168</b> 'in sentezi .....	85
Şema 53.	Bileşik <b>169</b> 'un sentezi .....	86
Şema 54.	Bileşik <b>170</b> 'nin sentezi .....	86
Şema 55.	Bileşik <b>171</b> 'in sentezi .....	87
Şema 56.	Bileşik <b>172</b> 'nin sentezi .....	88
Şema 57.	Bileşik <b>59</b> 'un sentezi .....	88
Şema 58.	Bileşik <b>174</b> 'ün sentezi .....	89
Şema 59.	Bileşik <b>175</b> 'in sentezi .....	89
Şema 60.	Bileşik <b>176</b> 'nın sentezi .....	90
Şema 61.	Bileşik <b>177</b> 'nin sentezi .....	91
Şema 62.	Bileşik <b>178</b> 'in sentezi .....	91
Şema 63.	Bileşik <b>179</b> 'un sentezi .....	92



Şema 64.	Bileşik <b>180</b> 'nin sentezi .....	93
Şema 65.	Bileşik <b>182</b> 'nin sentezi .....	93
Şema 66.	Bileşik <b>183</b> 'ün sentezi .....	94
Şema 67.	Bileşik <b>184</b> 'ün sentezi .....	95
Şema 68.	Bileşik <b>185</b> 'in sentezi .....	96
Şema 69.	Bileşik <b>186</b> 'nın sentezi .....	97
Şema 70.	Bileşik <b>187</b> 'nin sentezi .....	98
Şema 71.	Bileşik <b>188</b> 'in sentezi .....	99
Şema 72.	Bileşik <b>189</b> 'un sentezi.....	100
Şema 73.	Bileşik <b>190</b> 'in sentezi.....	101
Şema 74.	Bileşik <b>191</b> 'in sentezi.....	101
Şema 75.	Bileşik <b>192</b> 'nin sentezi .....	102
Şema 76.	Bileşik <b>193</b> 'ün sentezi .....	102
Şema 77.	Bileşik <b>194</b> 'ün sentezi .....	103
Şema 78.	Bileşik <b>195</b> 'in sentezi .....	104
Şema 79.	Bileşik <b>196</b> 'nın sentezi .....	104
Şema 80.	Bileşik <b>197</b> 'nin sentezi .....	105
Şema 81.	Bileşik <b>198</b> 'in sentezi .....	106
Şema 82.	Bileşik <b>88</b> 'in sentezi .....	107
Şema 83.	Bileşik <b>199</b> 'un sentezi .....	107
Şema 84.	Bileşik <b>200</b> 'ün sentezi .....	108
Şema 85.	Bileşik <b>201</b> 'in sentezi .....	109
Şema 86.	Bileşik <b>202</b> 'nin sentezi .....	109
Şema 87.	Bileşik <b>203</b> 'ün sentezi .....	110
Şema 88.	Bileşik <b>204</b> 'ün sentezi .....	111
Şema 89.	Bileşik <b>205</b> 'in sentezi .....	112
Şema 90.	Bileşik <b>206</b> 'nın sentezi .....	112
Şema 91.	Bileşik <b>81</b> 'in sentezi .....	113
Şema 92.	Bileşik <b>207</b> 'nin sentezi .....	114
Şema 93.	Bileşik <b>208</b> 'in sentezi .....	114
Şema 94.	Bileşik <b>209</b> 'un sentezi .....	115
Şema 95.	Bileşik <b>210</b> 'un sentezi .....	116
Şema 96.	Bileşik <b>211</b> 'in sentezi .....	117
Şema 97.	Bileşik <b>212</b> 'nin sentezi .....	118

Şema 98.	Bileşik <b>213</b> 'ün sentezi .....	119
Şema 99.	Bileşik <b>214</b> 'ün sentezi .....	120
Şema 100.	Bileşik <b>215</b> 'in sentezi .....	121
Şema 101.	Bileşik <b>216</b> 'nın sentezi .....	122
Şema 102.	Bileşik <b>217</b> 'nin sentezi .....	123
Şema 103.	Bileşik <b>218</b> 'in sentezi .....	124
Şema 104.	Bileşik <b>219</b> 'un sentezi .....	125
Şema 105.	Bileşik <b>220</b> 'nin sentezi .....	126
Şema 106.	Bileşik <b>221</b> 'in sentezi.....	127
Şema 107.	Bileşik <b>222</b> 'nin sentezi .....	128
Şema 108.	Bileşik <b>223</b> 'ün sentezi .....	129
Şema 109.	Bileşik <b>224</b> 'ün sentezi .....	130
Şema 110.	Bileşik <b>225</b> 'in sentezi .....	131
Şema 111.	Bileşik <b>226</b> 'nın sentezi .....	131
Şema 112.	Bileşik <b>227</b> 'nin sentezi .....	132
Şema 113.	Bileşik <b>228</b> 'nin sentezi .....	133

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.	Çapraz kenetleme reaksiyonu .....	30
Tablo 2.	Pd-katalizli diğer kenetleme tepkimeleri .....	31
Tablo 3.	Koruma gruplu ve hidroliz edilmiş 2-arilpirollerin verimleri .....	41
Tablo 4.	Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları	43
Tablo 5.	Alkilsübstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	45
Tablo 6.	Arilsübstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	46
Tablo 7.	Sübstitüent içermeyen 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	47
Tablo 8.	Alkilsübstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	48
Tablo 9.	Arilsübstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	49
Tablo 10.	Bpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	51
Tablo 11.	2,6-Bpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları .....	51
Tablo 12.	Lambert-Beer denklemi .....	53
Tablo 13.	Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	53
Tablo 14.	Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) .....	53
Tablo 15.	Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et) .....	54
Tablo 16.	Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph) .....	54
Tablo 17.	Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) .....	54
Tablo 18.	Arilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) .....	55
Tablo 19.	Arilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et) .....	55
Tablo 20.	Arilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph) .....	55
Tablo 21.	Arilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) .....	55
Tablo 22.	Sübstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	56
Tablo 23.	Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et) .....	56
Tablo 24.	Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph) .....	56
Tablo 25.	Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) ..	56
Tablo 26.	Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et) .....	57
Tablo 27.	Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph) .....	57
Tablo 28.	Arilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) ...	57
Tablo 29.	Sübstitüent içermeyen ve alkilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	58

Tablo 30.	Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	58
Tablo 31.	Arilsüstitüe 2,6-Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	58
Tablo 32.	Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri .....	59
Tablo 33.	HOMO-LUMO ve band aralığı hesaplama formülleri .....	59
Tablo 34.	Süstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	60
Tablo 35.	Alkilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	60
Tablo 36.	Arilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	61
Tablo 37.	Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	62
Tablo 38.	Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	62
Tablo 39.	Bpin-BODIPY türevlerin elektrokimyasal özellikleri .....	63
Tablo 40.	BODIPY ve Ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri .....	63

## ÖZET

Bu projede parmak izi belirlemede kullanılan ninhidrin bileşiği ile floresans özelliğe sahip BODIPY çekirdeklerinin kenetlenerek çok yönlü ve çok amaçlı yüksek floresans özellikli yeni bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

BODIPY; yüksek molar absorpsiyon katsayısı, keskin floresans emisyonu, yüksek floresans kuantum verimleri ve yüksek fotofiziksel kararlılığı, şaşırtıcı optik ve kimyasal özellikleri nedeniyle floresans bileşikler için anahtar konumundadır. BODIPY bileşikleri aktif olarak, etiketleme reaktifleri, kemosensörler, moleküler probalar, yakın IR bölgesinden ışın absorplayan ve yayan boyalar, nonlineer optik materyaller, mesojenik materyaller, supramoleküler polimerler, ışık-saklama sistemleri, fotodinamik terapi (PDT), moleküler mantık sistemleri, boya duyarlı güneş pilleri ve enerji transfer kasetleri gibi bir çok uygulama alanında kullanılmasından dolayı eşsiz bir bileşiktir. Ninhidrin; gizli parmak izlerinin keşfinde kullanılmasının yanı sıra, biyomedikal, klinik kimyası, gıda kimyası, histokimyasal, besinsel ve bitki çalışmalarında, peptitler, proteinler ve ninhidrin-pozitif bileşiklerin analizi ve karakterizasyonunda yaygın olarak kullanıma sahiptir. Her iki bileşik de çok yaygın ve çok amaçlı kullanımlarından dolayı yeni türev ve analogların sentezi ayrıca yeni kullanım alanlarınının araştırılmasına yoğun bir şekilde devam edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, bir çok fonksiyonelliğe sahip bu iki grubu bir araya getirerek çok yönlü ve çok amaçlı ve daha çok yaygın kullanım alanı bulan yeni bileşikler sentezlemektir. Bu çalışmada ninhidrin çekirdeği ile BODIPY çekirdeği kenetlenerek yeni bileşikler sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışma neticesinde yüksek floresans özellikli parmak izi tespitinde kullanılabilecek bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Hedeflenen bileşiklerin sentezlenmesinde aşağıdaki reaksiyon basamakları uygulanmıştır.

(1) Bromindanonlardan çıkılarak 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandion sentezlendi. Bu sentez aşamasında 5-bromindanon öncelikle moleküler brom ile muamele edilerek tribromindanon hazırlandı. Akabinde sırayla DMSO ve DMF içerisinde iyodometan ve gümüş (I) oksit ile reaksiyona sokularak metoksininhidrin (BDMİD) elde edildi. (2) BODIPY lerin sentezi gerçekleştirildi. Ticari olarak satın alınan ve arilpiollerden elde edilen başlangıç maddeleri *mezo* konumundaki sübstitüent değiştirilerek 1,2-dikloretan ile kaynatıldı. Ardından trietilamin (TEA) ve bor trifluorür dietil eterat ile muamele edilerek BODIPY bileşikleri hazırlandı. (3) Farklı gruplar kenetlemek için BODIPY bileşiklerinin moleküler brom ile brominasyonu

gerçekleştirilerek dibrom-BODIPY bileşikleri elde edildi. (4) *Mezo* konumundan sübsitüe bromlu bileşiklerin pinakolat esterlere dönüşümü gerçekleştirilerek Suzuki-Miyaura reaksiyonları için ara ürünler sentezlendi. (5) Pinakolat esterlerine dönüştürülen BODIPY ler ile bromninhidrinin mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları yapıldı. (6) Elde edilen bileşiklerin spektroskopik ölçümleri, yapı analizleri, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Kirli ve pürüzlü yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde önemli sorunları çözecek yüksek floresans özellikli yeni bileşikler sentezlendi. Bu bileşiklerin kriminal araştırmalarda kolaylıklar sağlayabilecek potansiyelde olması ve bunların ekonomiye kazandırılması halinde ülke ekonomisine önemli katkılar sunacaktır.

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

## ABSTRACT

This project is aimed at engaging the fingerprint with the ninhydrin compound is used in determining core BODIPY fluorescence with a versatile and multi-purpose high fluorescence characteristic of synthesizing new compounds.

BODIPY is a key molecule due to its high molar absorption efficiency, sharp fluorescence emission, high fluorescence quantum yields, high photophysical stability and remarkable optic and chemical properties. Meanwhile, this molecule is a unique compound having multifunctional purpose as labeling reagents, chemosensors, molecular probes, dyes absorbing and emitting rays from near IR region, non linear optic materials, mesogenic materials, supramolecular polymers, light storage systems, photodynamic therapy, molecular logic systems, dye sensitive logic systems, energy transfer cassettes. Ninhydrin, is used for detection of invisible finger print, also used for biomedical, clinic chemistry, studies on nutrition, food, plant and histochemistry, analyzing and characterization of peptides, proteins, ninhydrin positive compounds. Owing to common and multifunctional usage of both molecules, BODIPY and ninhydrin synthesis and new applications of their new derivatives and analogues have been high interest for scientists. Aim of this study is to synthesize more multifunctional and probably more common new compounds by coupled both these multifunctional molecules. However, our literature scanning shows that during application of ninhydrin to the all kinds of surface and detection of all kind fingerprints, brings some problems and to solve the problems a new high fluorescent ninhydrin derivatives and analogues have been required. BODIPY is well-known fluorescent molecule. For this reason, this study aims to combine of BODIPY and ninhydrin in a molecule. Proposed study is an original work because high fluorescent molecules would be synthesized for detection of fingerprints.

We planned to use mainly following preparative tools for target novel compounds: (1) Synthesis of 5-bromo-2,2-dimethoxy-1,3-indanedione starting from bromoindanones. During this synthesis step 5-bromoindanone was firstly treated with molecular bromine to prepare tribromoindane. Subsequently, methoxyninhydrins (BDMID) were obtained by reaction with iodomethane and silver (I) oxide in DMSO and DMF, respectively. (2) Synthesis of BODIPYs was carried out. Commercially purchased and the starting materials obtained from arylpyrroles were boiled with 1,2-dichloroethane by changing the substituent at the meso position. BODIPY compounds were prepared by treatment with triethylamine (TEA) and



boron trifluoride diethyl etherate. (3) Dibromo-BODIPY compounds were obtained by bromination of the BODIPY compounds with molecular bromine to couple the different groups. (4) Intermediates for Suzuki-Miyaura reactions were synthesized substituent bromine compounds from the meso position by converting to pinacolate esters. (5) Microwave-assisted Suzuki-Miyaura coupling reactions of bromodinhydrin with BODIPYs converted to pinacolate esters were performed. (6) Spectroscopic measurements, structure analyzes, photophysical and electrochemical properties of the obtained compounds were investigated.

New compounds with high fluorescence properties were synthesized to solve important problems in detecting hidden fingerprints on dirty and rough surfaces. The potential for these compounds to provide facilities for criminal investigations and if they are brought to the economy, they will make significant contributions to the economy of the country.

**Key Words:** Ninhydrin, BODIPY, bromination of BODIPY core, Suzuki-Miyaura coupling reactions, microwave, fluorescence, fingerprint, photophysical and electrochemical properties





# SONUÇ RAPORU ANA METNİ

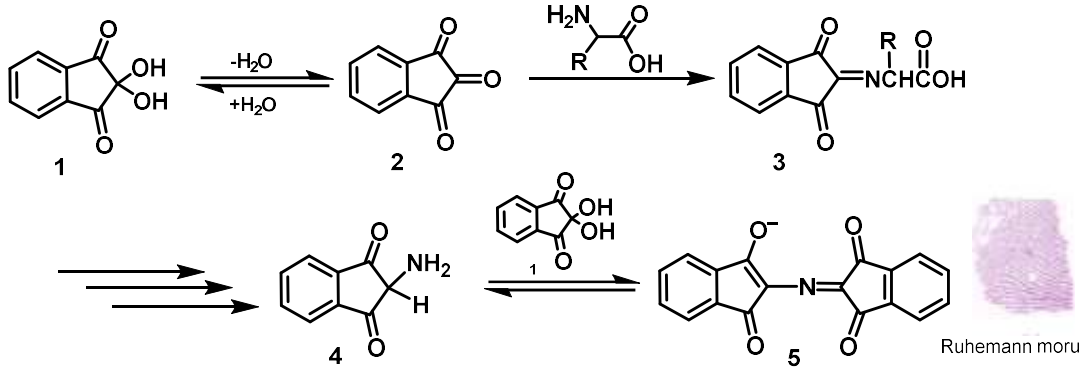
## 1.GİRİŞ

BODIPY (4,4-Diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen) türevleri fotokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı hem temel bilimlerde hem de uygulamalı bilimlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. BODIPY ile ilgili sayısız patent ve makale bulunmaktadır. Halen yoğun bir şekilde çalışmalar yapılmaktadır. 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. Görünür bölgede renk verebilen bileşiklerin sentez çalışmaları da önemini korumaktadır. BODIPY görünür bölgede renk veren önemli bileşiklerin en başında gelmektedir. Bu çalışmada floresans özellikli BODIPY çekirdeği ile ninhidrin çekirdeği mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları ile bir araya getirilerek hem BODIPY hem de ninhidrin grubu içeren bileşikler sentezlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle floresans özellikli ve görünür bölgede renk veren her türlü yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılacak bileşiklerin sentezi ilk defa yapılmış olacaktır.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

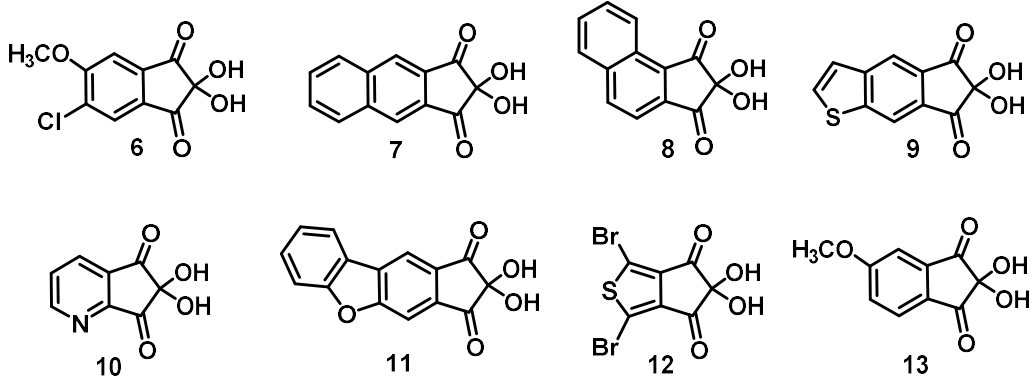
### 2.1 Ninhidrin Kimyası

Ninhidrin (2,2-dihidroksi-1,3-indandion) **1**, aynı zamanda 1,2,3-indantrion monohidrat veya 1,2,3-trikethidridinden monohidrat olarak da bilinir. Ninhidrin organik kimya, biyokimya, analitik kimya ve adli bilimlerde önemli bir bileşik olarak yer almaktadır. Ninhidrin **1** ile triketon **2** arasında bir denge vardır. Ninhidrin yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında triketona dönüşürken, triketon ise havanın nemıyla ninhidrine dönüşmektedir. Triketon **2** aminoasitlerle tepkimeye girerek Ruhemann tarafından tesadüfen bulunan ve Ruhemann Moru **5** adı verilen bir dimeri oluşturur (Şema 1). Ziraat ve biyomedikalde aminoasitlerin, peptitlerin ve proteinlerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hansen ve Joullie, 2005; Penthalala vd., 2013).



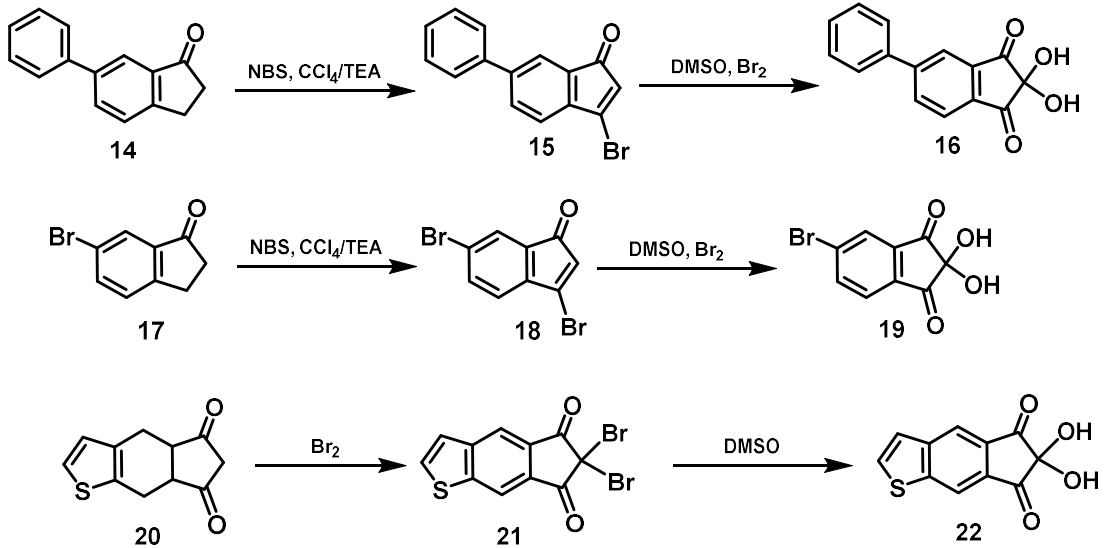
Şema 1. Ruhemann Moru'nun **5** oluşumu

Ninhidrin türevleri aminoasitlerle tepkimeye girerek renk vermesi neticesinde 1954 yılından sonra parmak izi tespitinde kullanılmıştır. Parmak izi tespitindeki etkinliğinden dolayı ninhidrin türev ve analoglarının sentezine ilgi artmıştır. Son zamanlarda 100'den fazla ninhidrin türev ve analogu sentezlenmiştir (Şekil 1). 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 vd., 2012).



Şekil 1. 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. Şema 2’de bazı ninhidrin türev ve analogların 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 (Şema 2), (Tutar vd., 2008). Şimdiye kadar sentezlenen ninhidrin türev ve analogların tamamı ilgili literatürlerde görülebilir (Heffner ve Joullie, 1991; Hark, 1996; Hark vd., 2001; Hansen ve Joullie, 2005; Penthala vd., 2013).



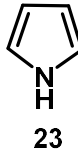
Şema 2. Bazı ninhidrin türev ve analogların sentezlerinin brominasyon ve oksidasyon basamakları

## 2.2 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 metotlar çok fazla sentetik basamak içermekte ve elde edilen ürünlerin veriminin düşük olmasına sebep olmakla beraber pirol sentezi ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir (Dede, 2006).

### 2.2.1 Pirollerin yapısı

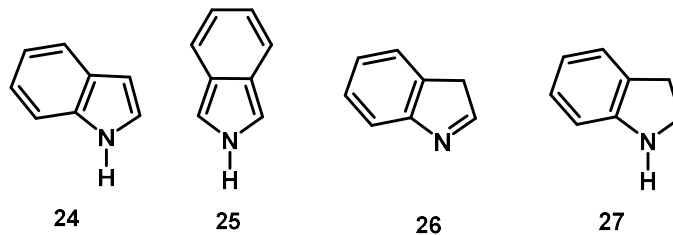
Pirol (**23**) heterosiklik aromatik organik bir bileşik olup,  $C_4H_4NH$  formülüne sahip beş-üyelik bir halkadır. Pirolün kaynama noktası  $131\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir ve havaya maruz kaldıkça kolayca kararan renksiz, uçucu bir sıvıdır. Pirol, taş kömürü katranından, kemik ve boynuz gibi hayvansal artıkların katranından destilasyon yöntemiyle doğal olarak elde edilebilmektedir. Pirol doğal yollardan 1858 yılına kadar elde edilememiştir (Şekil 2), (Xu ve Zhang, 2002; Dede, 2006).



Şekil 2. Pirolün **23** yapısı

### 2.2.2 Pirolün bazı türevleri

Pirolün, 3,4-benzo- ve 2,3-benzo- olmak üzere iki tane monobenzo türevi bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla indol **24** ve izoindol **25** adı ile bilinmektedir. İndolenin **26** indolün izomeri, indolin **27** ise dihidro türevidir (Şekil 3).



Şekil 3. Pirolün bazı türevleri

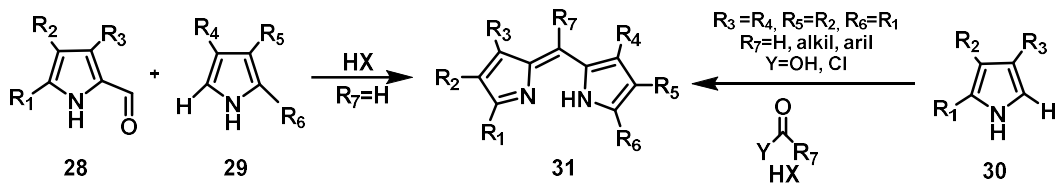
Pirol; B12 ve porfirin gibi birçok doğal molekülün ana yapısını oluşturmasından dolayı heterosiklik kimyada önemli bir yer edinmiştir. Ayrıca piroller, polipirollere dönüşerek polimerleştiklerinden endüstriyel alanda da önemli bir yere sahiptir. Polipirollerin yüksek sıcaklıklarda kararlı olmasından 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).

Pirol kaynaklı olan ve tıp alanında kullanılan porfirin biyolojik aktiviteye sahip bir pigmenttir. Porfirinler, tıpta vücuttaki tümörlerin yok edilmesinde, kalpteki koroner damarların açılmasında, cilt hastalıkları tedavisinde ve enfeksiyona yol açan hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır.

Pirollerin bu kadar yaygın kullanım alanı olmasından dolayı pirol ve türevlerinin sentezi birçok kimyager tarafından araştırma konusu olmuştur. Araştırmacılar pirolün kolay ve yüksek verimle sentezlenmesini amaçlayan birçok çalışma yapmıştır ve bu çalışmalar halen devam etmektedir (Eaton vd., 1985).

### 2.2.3 Pirol komplekslerinin kondenzasyonu

Pirol kondenzasyonu ile genelde asimetrik dipirinler sentezlenmektedir (Şema 3). Pirol ile 2-formil pirolün asit katalizli kondenzasyonu ile 5-pozisyonunda sübstitüe olmamış dipirin kompleksi sentezlenmiştir (Sutton vd., 2004).



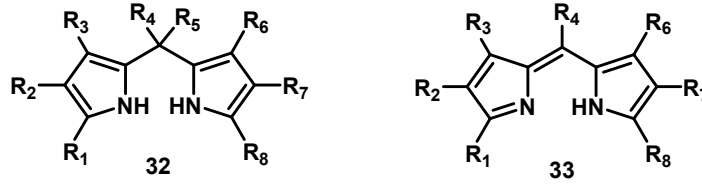
Organik çözücülerde dipirin tuzlarının çökmesi nedeniyle bu izolasyon filtrasyon tekniğiyle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon veriminin 2-sübstitüe olmamış pirollere elektron çekici gruplar bağlandığında azaldığı görülmüştür. Bu durum sübstitüe olmamış pirolün daha az reaktiviteye sahip olmasına neden olmuştur. Simetrik dipirinler ise yine benzer bir prosedürle sübstitüe olmamış pirollere karboksilik asitler ile sentezlenmiştir (Sutton vd., 2004).

## 2.3 Dipirin Kompleksleri

Dipirin kompleksleri genel olarak porfirin sentezleyen araştırma gruplarının ilgisini çekmiş ve bu araştırma grupları tarafından sentezlenmiştir. Dipirinler ile yapılan araştırmaların bir çoğu çeşitli metallerle yüklü nötr komplekslerin sentezi ile yapılmıştır. İlk zamanlarda dipirin sentezlerinde verim düşük ve sentez basamakları karmaşıklığa yol açmıştır. Dipirin ve dipirometan komplekslerinin daha basit yollarla sentezlenmesinden sonra dipirin kimyasında 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 vd., 2003).

### 2.3.1 Dipirinlerin yapıları

İki eşdeğer pirolün birleşmesiyle oluşan dipirometan bileşiği metilen köprüsüyle 2,2 pozisyonundan birbirine bağlanmıştır. Dipirin kompleksleri dipirometanların oksidasyon ürünleri olup yapısal olarak benzerlik gösterirler. En dikkat çekici özelliği ise dipirinlerde iki pirolük ünite tamamen konjuge durumdadır (Şekil 4).

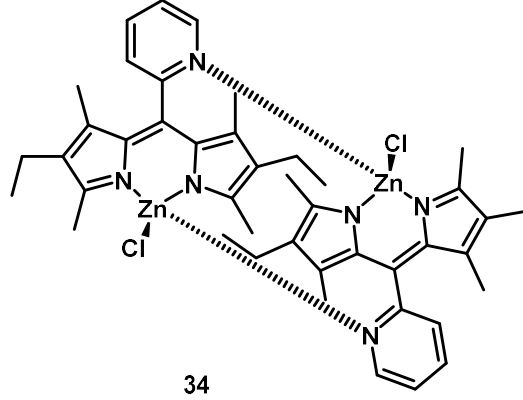


Şekil 4. Dipirometan **32** ve dipirin (dipirometan) **33** yapısı

### 2.3.2 Dipirinlerin floresans özellikleri

Dipirinler ve dipirin kompleksleri yoğun konjugasyondan dolayı fotoaktivite özelliğine sahip bileşiklerdir. Buna rağmen dipirin komplekslerinin 2004 yılına kadar floresans özelliğe sahip olduğu bilinmiyordu. Sentezlenen ilk floresans dipirin kompleksi 5-mezitildipirinato çinko (II) bileşiğidir (Şekil 5). Bu bileşiğin kuantum verimi 0.36 olarak bulunmuştur. Bazı 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 2,6-grupları bu rotasyonu önleyerek uyarılma durumunda floresans prosesi bozulmuş olur (Sazanovich vd., 2004).

Bu kompleks yalnızca 3,7-pozisyonlarındaki metil gruplarına değil aynı zamanda komşu gruptaki dipirin gruplarının üzerindeki piridil azot ve çinkonun koordinasyonu ile kısıtlanmış rotasyona sahiptir. Sonuç olarak kuantum verimi 0.057 olarak bulunmuştur (Sutton vd., 2004).



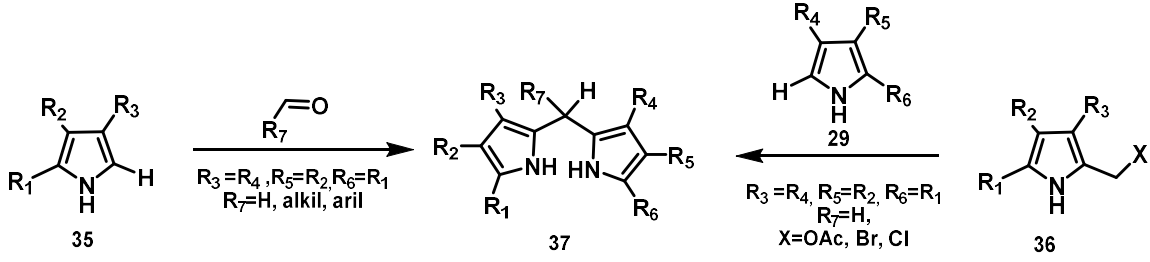
Şekil 5. Bis(dipirinato-çinko) bileşiğinin **34** yapısı

### 2.3.3 Dipirinlerin elektrokimyasal özellikleri

Dipirinlerin elektrokimyasal özelliklerinden ortaya çıkan sonuca göre dipirinler ligand merkezli yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında kararlı davranışlar göstermişlerdir (Falk vd., 1978; Tabba vd., 1989). Dipirin komplekslerinin redoks reaksiyonları, kompleksin protonlanmış haline benzemesine rağmen bu protonlanmış hal daha düşük yükseltgenme potansiyeli gösterir. Bu durum indirgenmiş elektronun varlığını gösterir. Dipirin komplekslerinin metallerin koordinasyonuna bağlı olarak gösterdikleri farklı bağlanma özellikleri dipirinlerin elektrokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Bröring vd., 2002; Gill vd., 2005).

### 2.3.4 Dipirinlerin sentezi

Dipirin komplekslerinin elektron zenginliğinden dolayı ve tamamen süstitüe olmamış yapıları çözelti ortamında -40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek seviyede elektrofilik olduğundan kararsız yapıdadırlar (Vankoevinge ve Lugtenburg, 1977). Bu elektrofilik atak önlenemezse dipirin kompleksleri kararlı hale gelebilir. Elektrofilik atak ancak uygun bir pirol yapısının sentezlenmesiyle mümkün olabilir. 1, 2, 3, 7, 8, 9-konumunda süstitüe olmamış haldeki dipirin komplekslerinin 5-pozisyonundaki aril gruplarıyla birleşmesiyle izole olurlar. 5-pozisyonundaki aril grupları elektronun daha büyük lokalizasyonuna sebep olur. Bu durumda dipirin üzerindeki herhangi bir radikal katyon daha kararlı olur ve optokimyasal çalışmalar için tercih edilebilir hale gelir (Werner vd., 1997).

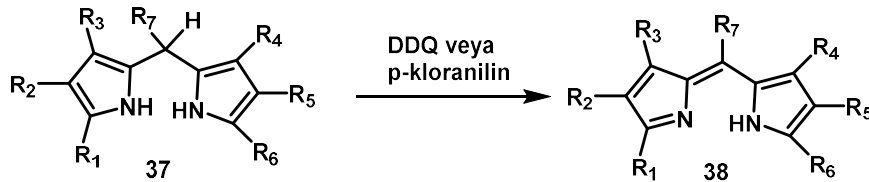


Şema 4. Dipirometan sentezi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda dipirinler için daha iyi sentez metotları geliştirilmiştir. Bu sentez metodunda bir aldehit ile pirolün asit katalizli reaksiyonundan dipirometan kompleksi sentezlenmiştir (Lash ve Chen, 2005). Mezomerik yapının oksidasyonunun gerçekleşmesi amacıyla DDQ (2,3-Dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon) veya p-kloranil kullanılmaktadır (Şema 4). Bu şekilde sentezlenen kompleks kolon kromatografisiyle kolayca saflaştırılarak kararlı dipirin yapıları elde edilmektedir (Clausen vd., 2000). Bu tip reaksiyonlarda pirolün aşırısı kullanılır. Reaksiyonda pirol çözücü olarak kullanıldığından başka çözücüye ihtiyaç kalmamaktadır (Wagner ve Lindsey, 1994).

### 2.3.5 Dipirometanların oksidasyonu

Dipirometanların oksidasyonu için DDQ veya daha yumuşak bir yükseltgeyici ajan kullanılmak istenirse p-kloranil kullanılarak gerçekleştirilebilir (Şema 5). DDQ veya p-kloranil; 5-aril dipirometanının oksidasyonu için uygunken, 5-alkil ve 5- pozisyonundan türevlendirilemeyen dipirometan kullanıldığında sentezlenecek ürün elde edilmeden, başlangıç ürününün tükendiği görülmüştür. Dipirinlerin NMR spektrumlarında görülen ve hızlı bir şekilde gerçekleşen tautomerizasyon, serbest baz sübstitüe dipirinlerin NMR'daki -NH sinyallerinin hızla kaybolmasına ya da çok zayıf bir şekilde çıkmasına neden olur (Yu vd., 2006).



Şema 5. Dipirometanların oksidasyonu



## 2.4 BODIPY Kimyası

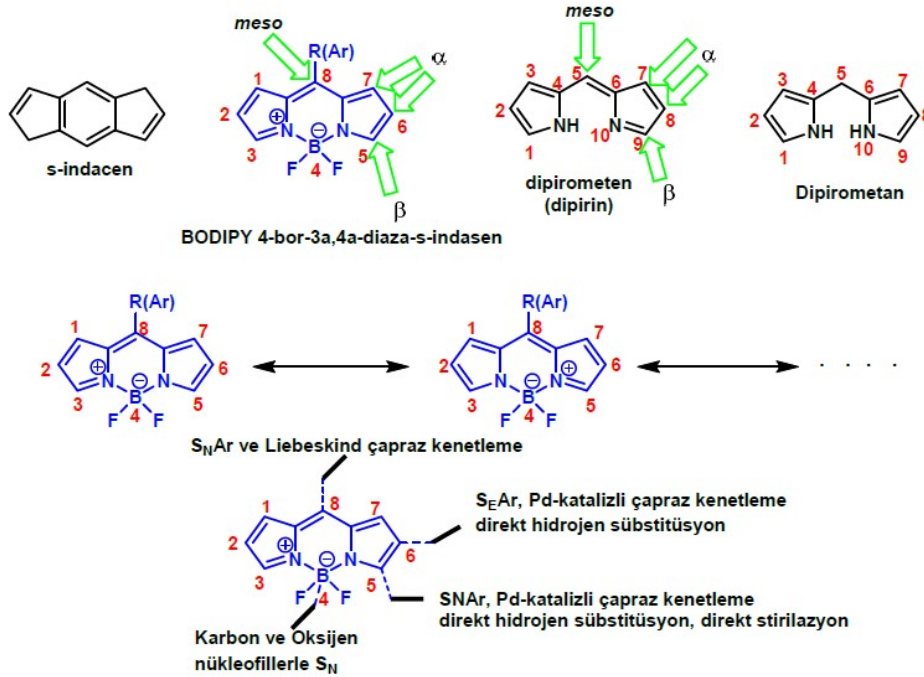
Bor dipirometen olarak bilinen ve BODIPY olarak da kısaltılan 4,4-diflor-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen yüksek floresans boyaların başında yer almakla birlikte çok farklı alanlarda yaygın olarak kullanılan eşsiz bir bileşiktir. Dipirinlerin en önemli grubu olarak borondiflorodipirin (BODIPY) bileşikleridir (Treibs ve Kreuzer, 1968). Son 30 yıldır üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır ve halende yapılmaktadır. 2014-2017 yılları arasında içerisinde BODIPY bulunan 128 patent ve 2017 yılı itibariyle yaklaşık 3000 makale yayınlanmıştır. BODIPY içeren çok sayıda da derleme makaleler, kitaplar ve kitap bölümleri bulunmaktadır. İlk ticari üretimi Profesör Richard Haugland tarafından kurulan ve günümüzde Life Technologies adı altında faaliyetlerini sürdüren Molecular Probes® şirketi tarafından yapılmıştır. BODIPY'nin teknolojik uygulamaları artan ilgi ile devam ettiği de bilinmektedir.

BODIPY bileşikleri; floresans özelliğinden dolayı tıpta, moleküler biyolojide, malzeme biliminde, analitik kimyada, çevre kimyasında, biyokimyada, biyofizikte ve biyoteknolojide çok geniş uygulama alanı bulmaktadır. BODIPY'nin ışığa ve kimyasallara karşı dayanıklılığı; yüksek molar absorpsiyon kat sayısına  $\epsilon$  ve floresans kuantum  $\Phi$  verimine, ihmal edilebilir triplet-hal oluşumuna, yüksek pik yoğunluklu dar emisyon bant genişliğine, iyi çözünürlüğüne, çözeltilerdeki dayanıklılığına, geniş spektral bölgesinde (900 nm-500 nm) emisyon dalga boylarına sahip olmasına, oldukça uzun floresans ömrüne  $\tau$ , oldukça küçük Stoke kaymasına, pH ve çözücü polaritesindeki değişikliklere karşı duyarsız olmasına bağlıdır.

BODIPY'nin yaygın kullanım alanlarından bazıları şunlardır; etiketleme reaktifleri, kemosensörler, enerji transfer kasetleri, fotodinamik terapi, floresans düğmeler, IR bölgesinde ışık absorplayan ve yayan boyalar, lineer olmayan optik malzemeler, mezojenik malzemeler, supramoleküler polimerler, ışık toplama sistemleri, mantıklı molekül ve boya duyarlı güneş pilleri.

BODIPY çekirdeğinin yapısına bakıldığında s-indasene benzemektedir. BODIPY çekirdeği toplam üç halkadan oluşmaktadır. Karbon atomlarından iki tanesi azot (N) ile bir tanesi de bor (B) ile yer değiştirmiştir. Bor atomuna iki adet flor (F) bağlıdır. BODIPY'nin IUPAC numaralandırma sistemi dipirometenden farklıdır. BODIPY'de numaralandırma 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'lerin 3 ve 5, 2 ve 6, 1 ve 7 konumları benzer kimyasal özelliğe sahiptir ve benzer reaksiyonlar verir. BODIPY bu karbon atomları üzerinden nükleofilik aromatik sübstitüsyon (S<sub>N</sub>Ar), elektrofilik aromatik sübstitüsyon (S<sub>E</sub>Ar) çeşitli yer değiştirme reaksiyonları ile Stille, Suzuki-Miyaura, Heck, Sonogashira, Ullman ve Liebeskind-Srogl çapraz kenetleme reaksiyonları ile türevlendirilmektedir. Böylece sayısız BODIPY bileşiklerinin sentezi mümkün hale gelmektedir. Burada açıklananlar Şekil 6'da gösterilmiştir.

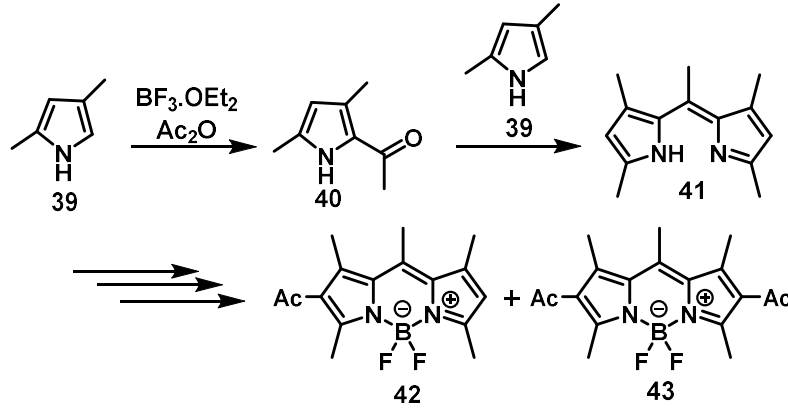


Şekil 6. BODIPY çekirdeğinin yapısı

## 2.5 BODIPY Sentezi

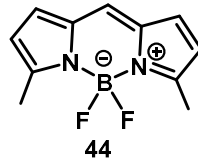
Bu kısımda BODIPY bileşiklerinin sentezi ile ilgili metotlar verilecektir. Reaksiyonlarda kullanılan çıkış maddeleri ve yöntemler BODIPY bileşiklerinde farklılıklara yol açmaktadır. BODIPY sentezinde, reaksiyonla birlikte oluşan dipirometen ve dipirometan saflaştırılarak birbirinden ayrılmazlar. Dipirometen ve dipirometan ara ürünlerdir ve bu bileşikler daha çok porfirin kimyasında bilinmektedir (Loudet ve Burgess, 2007). Porfirin kimyasında yapılan çalışmalara göre üç farklı sentez yöntemi bilinmektedir (Jiao vd., 2011).

Yeşil floresans BODIPY boya, 1968 yılında Treibs ve Kreuzer tarafından tesadüfen sentezlenmiştir (Treibs ve Kreuzer, 1968). BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> varlığında 2,4-dimetilprolinün **39** asetik anhidrit ile reaksiyonundan di-asetillenmiş BODIPY **42** ve **43** elde edildiği gözlemlenmiştir (Şema 6).



Şema 6. Mono ve di-asetil BODIPY **42** ve **43** ün sentezi

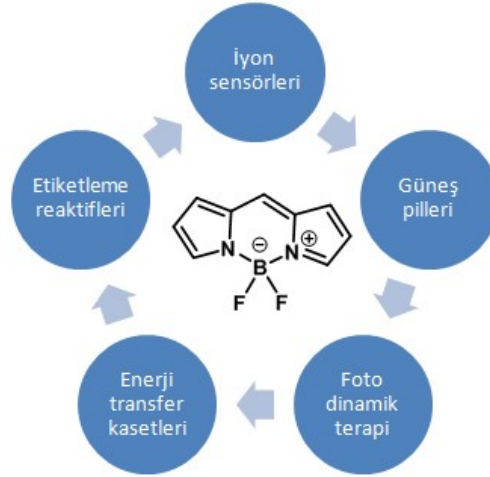
1968 yılından sonra sentezlenen ilk BODIPY 2-metil pirol kullanılarak yapılan 3,5-dimetil BODIPY **44** bileşiğidir (Şekil 7). Bu bileşiğin başarılı sentezinden sonra BODIPY bileşiklerine olan ilgi hızla artmış ve farklı türevleri sentezlenmiştir (Vos vd., 1977).



Şekil 7. 3,5-Dimetil BODIPY **44**

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

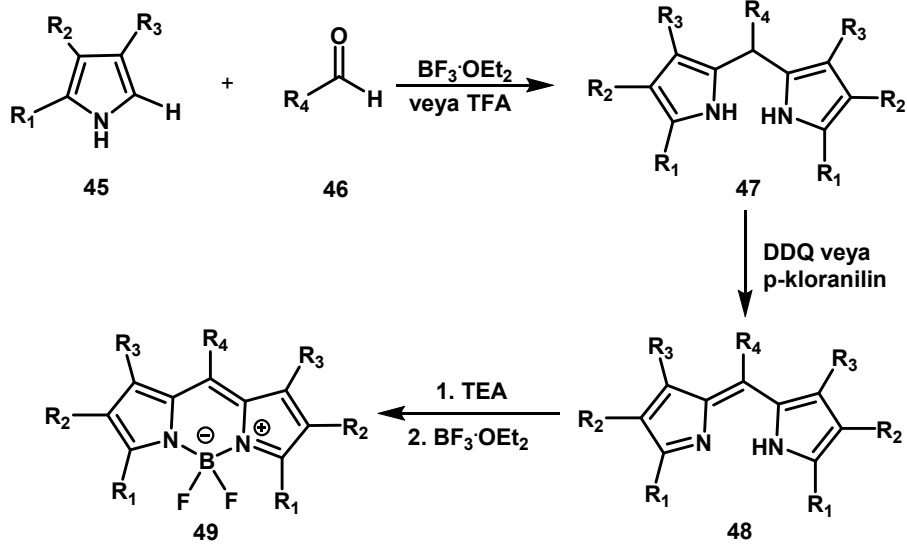
Çözücü ve pH gibi değişkenlere bağlı olarak BODIPY bileşikleri emisyon ve absorpsiyon değerlerinde önemli değişiklikler göstermektedir. Eğer BODIPY'de bulunan süstitüe gruplar ile BODIPY çekirdeği arasında elektron aktarımı olursa bu gruba ait fotofiziksel özellikler değişmektedir. BODIPY bileşiklerine farklı gruplar bağlanarak asit-baz ve anyon-kasyon indikatörü olarak kullanılabilir. BODIPY bileşikleri ticari olarak satılmakla birlikte güneş pillerinde, polimerlerde, lazer boyalarda ve birçok yerde kullanılmaktadır (Şekil 8), (Loudet ve Burgess, 2007).



Şekil 8. BODIPY bileşiklerinin genel kullanım alanları

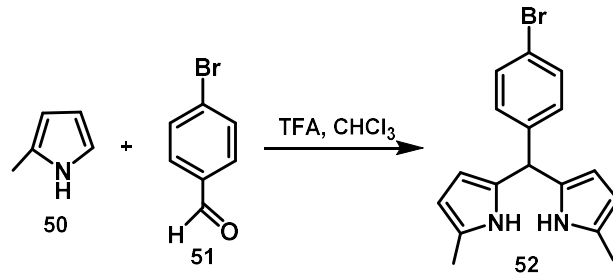
### 2.5.1 Sübstitüe piroller ile aromatik aldehitlerden BODIPY sentezi

Bu sentez yöntemine göre BODIPY çekirdeği üç aşamada elde edilir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için kullanılan pirol bileşiğinin  $\alpha$  konumundaki karbon atomunun boş olması gerekir. İlk aşamada dipirometan bileşiği oluşturulur. Bunun için uygun bir çözücü içerisinde aromatik aldehit ve pirol türevi bor trifluorür dietil eterat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) ya da trifloroasetikasit (TFA) eşliğinde oda sıcaklığında reaksiyona sokularak dipirometan bileşiği elde edilir. Dipirometan bileşikler kararsız bileşikler oldukları için 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-benzokinon (DDQ) veya tetrakloro-1,4-benzokinon (p-kloranil) ile oksidasyona uğrayarak dipirometen bileşiği elde edilir. Dipirometen bileşiği üzerine trietilamin (TEA) ya da diizopropil etilamin (hünig bazı, DIPEA) eklenerek azot atomu üzerindeki asidik protonun koparılması sağlanır ve daha sonra oda sıcaklığında  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  eklenerek bordipirometen kompleksi olan BODIPY sentezlenir. Bu metot ile sentezlenen BODIPY bileşiklerinin verimi yaklaşık olarak %8-15 arasındadır (Şema 7).



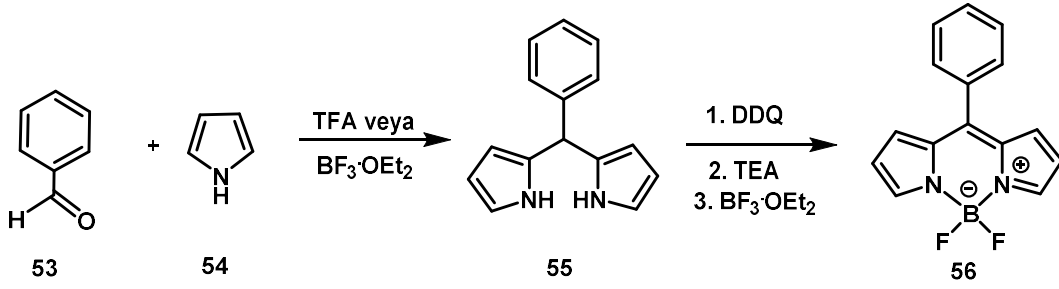
Şema 7. Aldehitlerden BODIPY sentezi

BODIPY bileşiklerii sentezlenirken genellikle aromatik aldehitler kullanılır. Bunun sebebi alifatik aldehitler kullanıldığında zaman yükseltgenme meydana gelmemektedir. Bunun yanında aromatik aldehitlerle yapılan sentezlerde süstitüe pirolerin kullanılması halinde yüksek verimlerle gerçekleştiği görölmüştür (Şema 8). Çünkü pirolün 2 ve 5 ( $\alpha$ ) konumlarında süstitüent bulunmadığı zaman reaksiyon polimerleşmeye daha yatkındır (Yu vd., 2006).



Şema 8. BODIPY sentezinde süstitüe pirol kullanımı

2 ve 5 ( $\alpha$ ) konumlarında süstitüent bulunmayan pirol ile dipirometan sentezinde polimerleşmeyi engellemek amacıyla pirol çözücü olarak kullanılabilir (Şema 9), (Rao vd., 2000).

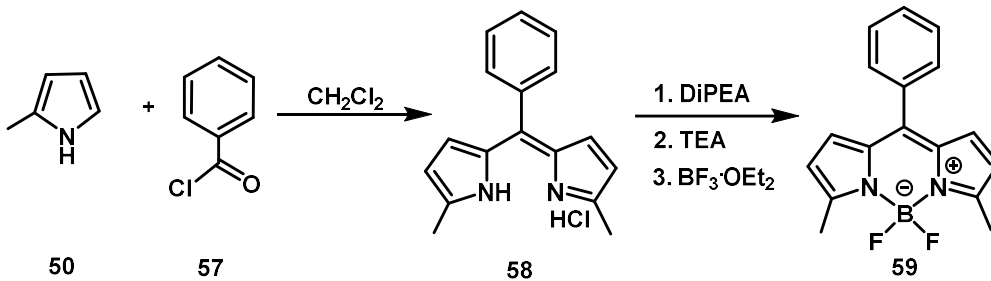


Şema 9. Piroliden BODIPY sentezi

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 vd., 1996).

### 2.5.2 Asit klorürleri/anhidritler ve pirolerden BODIPY sentezi

BODIPY bileşikleri sentezlenirken aromatik aldehytlar yerine asit klorürler veya anhidritler de kullanılabilir. Asit klorürler ile BODIPY sentezinde dipirometan ara ürünü oluşmadığı için yükseltgemeye gerek kalmadan direk olarak dipirometan kompleksleri oluşur. Dipirometan kompleksleri kararsız olduğu için asit klorürlerle direk dipirometan oluşumunun önemi ortaya çıkmaktadır. Piroller ile asit klorürlerden yola çıkılarak yapılan sentezlerde dipirometan bileşiğinin HCl tuzu oluşur, fakat bu tuz izole edilemez. Dipirometan-HCl tuzunun diizopropil etilamin (hüny bazı, DIPEA) ya da trietilamin (TEA) ve  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ile etkileştirilerek BODIPY bileşikler sentezlenir (Şema 10). Bu yöntemin aldehytlardan yola çıkılarak yapılan sentez yöntemine göre üstünlüğü ara ürün olarak kararsız dipirometan komplekslerinin oluşmaması ve aynı zamanda yükseltgeme işlemine gerek kalmamasıdır. Ayrıca verimin daha yüksek olması asit klorürler kullanılarak yapılan bu sentezi avantajlı hale getirmiştir (Boyer vd., 1993).

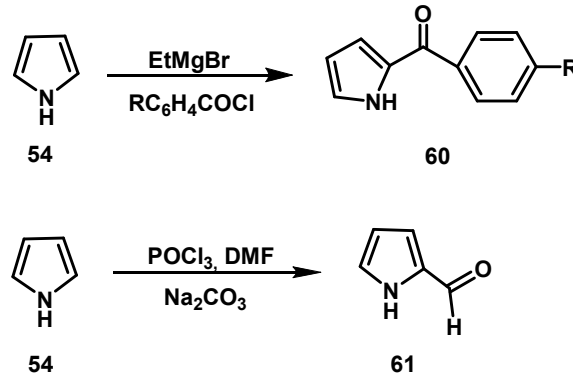


Şema 10. Asit klorür ve pirolerden BODIPY sentezi

Asit klorürler ile yapılan BODIPY sentezinin diğer yöntemlere göre dezavantajı ise reaksiyon süresinin uzun olmasıdır. Ayrıca aromatik aldehit çeşitlerinin fazla olması bu yöntemi pek fazla tercih edilmemesine sebep olmaktadır (Sevinç, 2013).

### 2.5.3 Karbonil pirollerden BODIPY sentezi

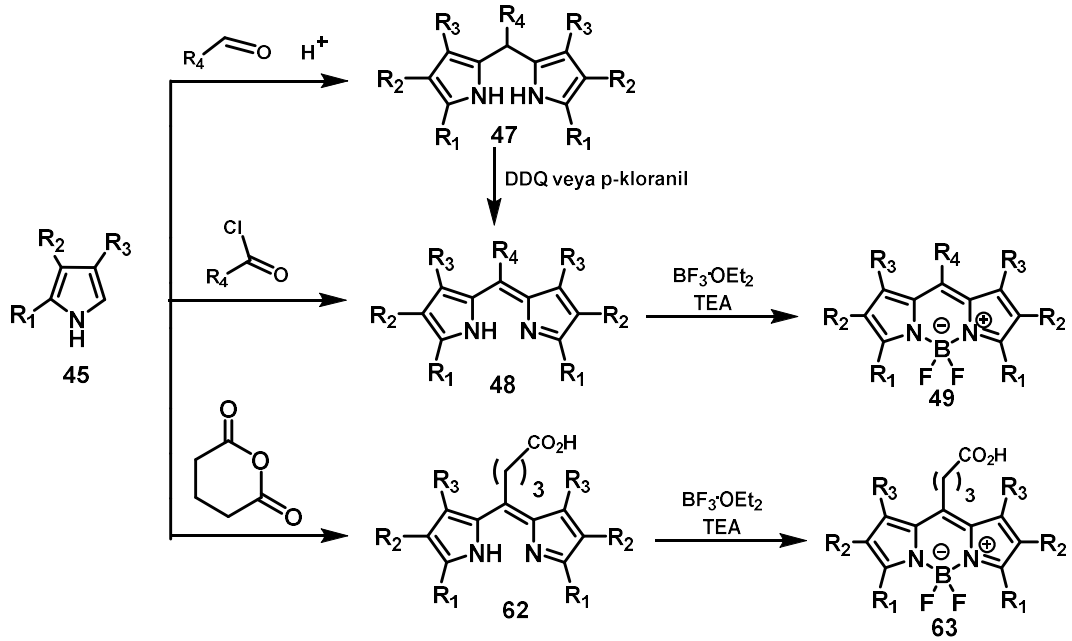
Bu yöntem ile yapılan sentezlerde genelde asimetric yapıya sahip BODIPY'ler elde edilir. Bu sentezin ilk aşamasında karbonil piroller sentezlenir ve bu pirollerin farklı pirol gruplarıyla kondenzasyonu sonucunda asimetric dipirometan bileşikler sentezlenir (Şema 11). Sonrasında ise klasik kompleksleşme işlemi yapılarak BODIPY bileşiği sentezlenir (Sevinç, 2013).



Şema 11. Karbonil pirollerin sentezi

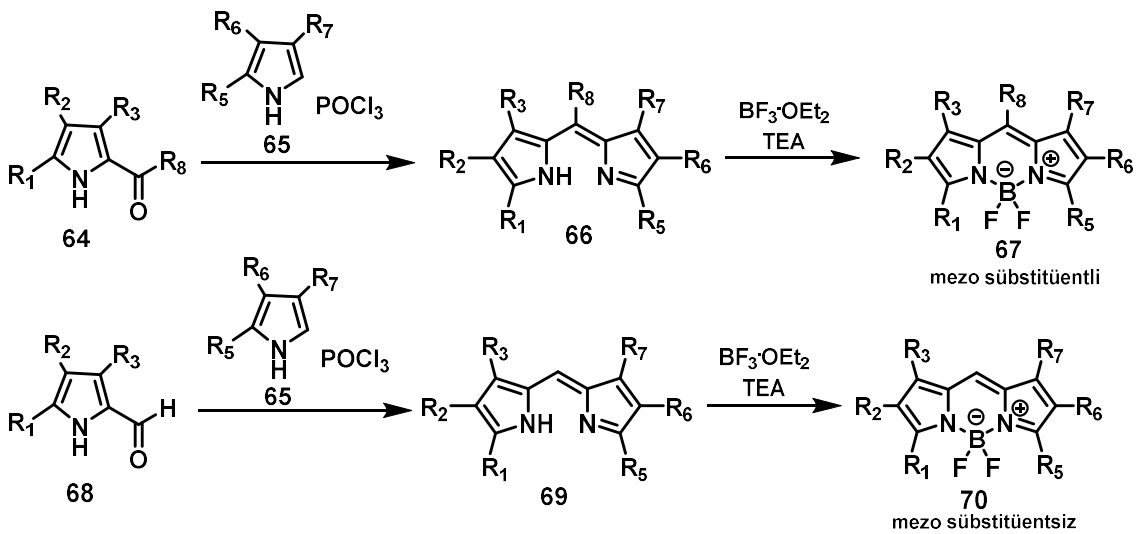
### 2.5.4 Simetrik ve asimetric BODIPY sentezi

Simetrik BODIPY ilgili pirol ve karbonil bileşiğinden (asit klorür, anhidrit ve aldehit) çıkılarak sentezlenir. İki benzer pirol halkası ilk önce hidrobromik asit (HBr) veya triflorasetik asit gibi kuvvetli asitlerle tepkimeye sokularak dipirometan oluşturulur. Dipirometan DDQ veya p-kloranil ile oksidasyona tabi tutulur ve dipirometen veya dipirine dönüştürülür. Dipirometen bor trifluorür dietil eterat (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) ile bazik ortamda (genellikle trietilamin, TEA) kompleksleşmesi sonucu BODIPY bileşiği elde edilir. Burada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ve R<sub>4</sub> konumları için istenilen alifatik ve aromatik süstitüentler seçilebilmektedir (Şema 12).



Şema 12. Simetrik BODIPY boyaların genel sentez şeması

Asimetrik BODIPY bileşikleri *mezo* sübstitüentli ve sübstitüentsiz olarak iki kısma ayrılır. *Mezo* sübstitüentsiz asimetrik BODIPY için pirol-2-karboksialdehit ile  $\alpha$  karbonunda sübstitüent takılı olmayan bir pirolün fosforil klorür ( $\text{POCl}_3$ ) katalizli kondenzasyonu dipirometen oluşur. Daha sonra bazik ortamda bor trifluorür dietil eterat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) ile kompleksleşmesi sonucunda ilgili BODIPY elde edilir (Tahtaoui vd., 2007). *Mezo* sübstitüentli BODIPY sentezlenmek istenirse başlangıç bileşiği olarak keto sübstitüentli pirol alınır. Aynı reaksiyon şartları uygulanır (Şema 13).

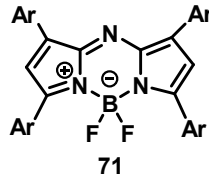


Şema 13. *Mezo* sübstitüentli ve sübstitüentsiz asimetrik BODIPY'lerin sentez şeması



### 2.5.5 Aza-BODIPY'lerin sentezi

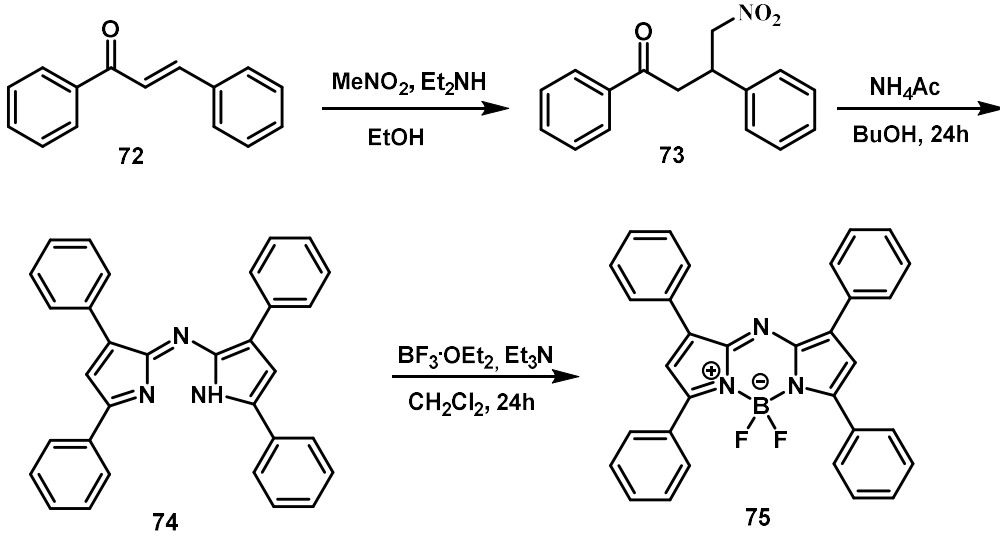
Aza-BODIPY'ler C8 konumundaki bir karbon atomunun bir azot atomu ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen BODIPY bileşikleridir (Şekil 9). Azadipirometenlerin ilk sentez çalışmaları 1940 yıllarında yapılmıştır (Rogers, 1943). Aza-BODIPY ile ilgili yayınlar ise ilk kez 1990'ların başlarında çıkmıştır (Thoresen vd., 1998). Killoran ve grubunun 2002'den bu yana yaptığı çalışmalarla aza-BODIPY bileşiklerine ilgi artmış ve birçok boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir (Killoran vd., 2002).



Şekil 9. Aza-BODIPY 71

Aza-BODIPY bileşikleri güçlü UV soğurma özelliklerine sahip olup ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapmaya meyilli moleküllerdir. Buldukları ortamın pH ve polaritesinden çok etkilenmeyen ve fizyolojik koşullarda oldukça kararlı bileşiklerdir. Yapılarındaki küçük değişikliklerle floresans karakterlerini değiştirmek için modifikasyonlar yapılabilir (Loudet ve Burgess, 2007).

Michael katılması, nitrometanın  $\alpha,\beta$ -doymamış esterlere katılması ile oluşur. Michael katılması bilinen en eski ve en verimli karbon-karbon bağı elde etme yöntemidir. Nitrolanmış ürün amonyum asetat ile etkileştirilmesiyle aza-dipirometen bileşikleri elde edilir. Azadipirometen bileşikleri bazik ortamda bor trifluorür dietil eterat ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) ile muamelesiyle aza-BODIPY bileşikleri hazırlanır (Şema 14), (Zhao vd., 2005). Sentetik ürünlerin doğası sebebiyle pirolük ara ürünler kararsızdır ve bu nedenle aza-BODIPY bileşikleri daima 1-, 3-, 5- ve 7-pozisyonunda aril gruplarına sahiptirler. Tamamen süstitüe olmamış bir aza-BODIPY bileşiği sentezlenememiştir.

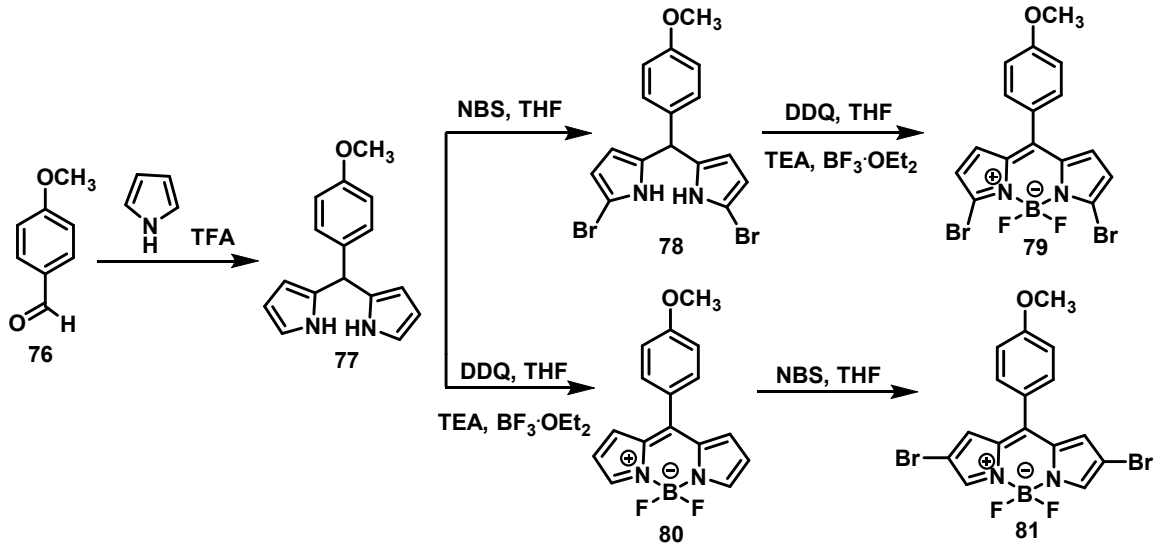


Şema 14. Aza-BODIPY bileşiğinin sentez basamakları

Aza-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri bağlanan aril ünitelerinden büyük oranda etkilenir. Para pozisyonlarında bulunan elektron verici gruplar absorpsiyon maksimumunda önemli bir şekilde kırmızıya kaymaya sebep olmakla birlikte uyarılma kat sayısında bir artışa sebep olur (Beiser, 1997). C3 ve C5 konumlarında aril grupları bulunan aza-BODIPY'ler ile kıyaslandığında absorpsiyon ve emisyonunda daha büyük etkilere sahip olduğu görülür. Basit bir aza-BODIPY yapısının uyarılma (excitation) kat sayısı  $75000\text{-}85000\text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  arasındadır. Bu uyarılma kat sayısı aza-BODIPY'lere fotodinamik terapi uygulamalarında etkili bir singlet oksijen üretme olanağı sağlar. Bu durum, uyarılmış triplet hale karşılık gelen gelişmiş sistemler arası ağır metal atomları ile süstitüe olduğu zaman gerçekleşir. Aza-BODIPY'ler tıpkı normal BODIPY'ler gibi geniş floresans kuantum verimlerine sahiptirler. Bu fotofiziksel özellik floresans bir molekülden beklenen bir durumdur. Örneğin C1 ve C7 konumlarında aril grubu üzerindeki bir para-brom süstitüenti bulunduğunda floresans özelliklerinde önemli bir değişikliğe sebep olmaz. Fakat aza-BODIPY çekirdeğinin C2 ve C6 pozisyonuna brom bağlanmasıyla floresansta bir azalma ve singlet oksijen üretmede bir artma gözlemlenmiştir. Aza-BODIPY'ler için en büyük özellik pH sensörü ve kemosensör olarak kullanılabilinmesidir (Lakowicz, 1986).

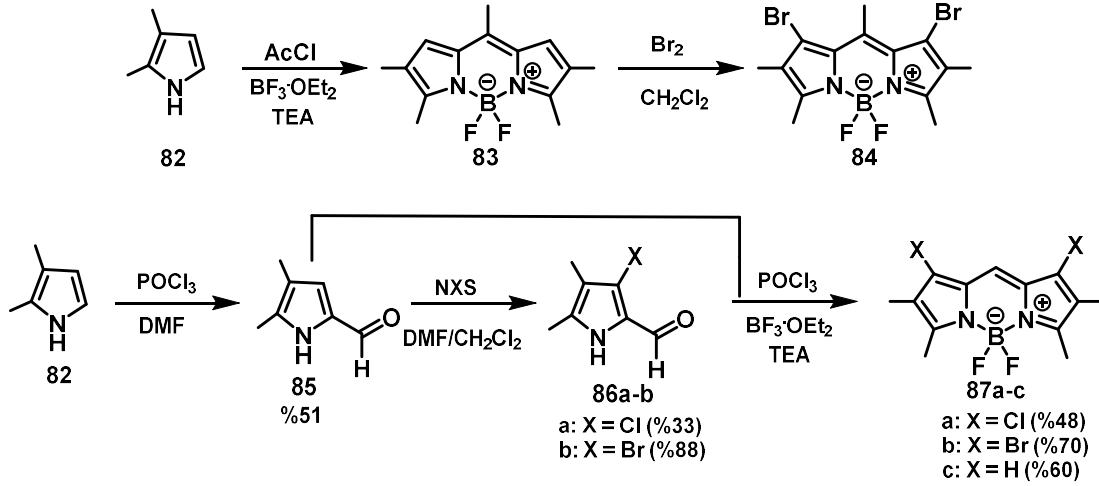
Yukarıda anlatılan sentez metotlarında gösterildiği gibi farklı BODIPY bileşikleri için çok sayıda yöntem bilinmekte ve uygulanmaktadır. Biz çalışmamızda bromlu (halojenli) BODIPY ler kullanarak hedeflerimizi gerçekleştirdik. Halojenli bileşikler farklı BODIPY bileşiklerine kolayca dönüştürülebildiklerinden önemli ara ürün olarak büyük öneme sahiptir. Lai ve Chang tarafından yapılan bir çalışmada, reaksiyon basamaklarının yerleri değiştirilerek 3,5-dibrom **79** ve 2,6-dibrom BODIPY **81** bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu bromlu

bileşikler Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonu ile diğer türevlere dönüştürülmüştür (Lai ve Chang, 2014). Metoksi benzaldehit **76** asidik ortamda pirol ile kondenzasyona tabi tutularak dipirometan **77** elde edilmiştir. Birinci yolda bileşik **77** THF içerisinde NBS ile elektrofilik olarak bromlanmış ve 3,5-dibrom **78** sentezlenmiştir. DDQ ile oksidasyondan sonra bazik ortamda bor trifluorür dietil eterat ile etkileştirilerek 3,5-dibrom BODIPY **79** tek ürün olarak izole edilmiştir. İkinci yolda ise dipirometan, DDQ ile oksidasyonundan sonra bor trifluorür dietil eterat ile kompleksleştirilerek BODIPY **80** oluşturulmuştur. Bileşik **80**'in NBS ile brominasyon reaksiyonu sonucu 2,6-dibrom BODIPY **81**'in olduğu rapor edilmiştir. Aynı reaktiflerin kullanım önceliği değiştirilerek farklı iki BODIPY elde edilebileceği gösterilmiştir (Şema 15).



Şema 15. 3,5-Dibrom **79** ve 2,6-dibrom BODIPY **81** bileşiklerinin sentezi

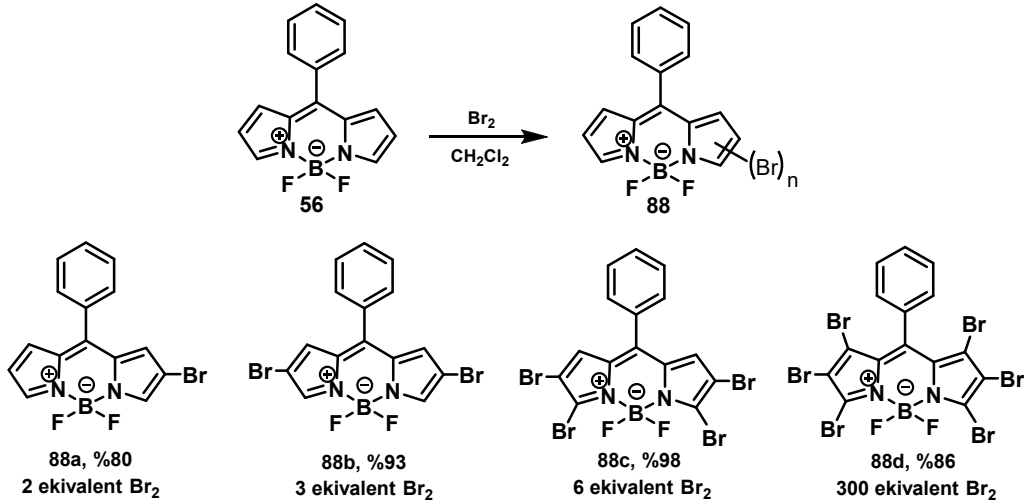
Başka bir çalışmada ise 1,7-dihalojenli BODIPY sentezi rapor edilmiştir. Bunun için BODIPY bileşiğinin C1 ve C7 konumlarına brom ya da başka bir halojenin bağlanabilmesi için diğer pozisyonlar bloke edilmiştir. Bunun için 2,3-dimetilpirolün asetil klorür ile kondenzasyonu ve ardından kompleksleştirme neticesinde C2, C3, C5, C6 ve C8 bölgeleri bloke edilmiş BODIPY **83** sentezlenmiştir. Bu boyanın moleküler brom ile brominasyonunda arzu edilen 1,7-dibromlu BODIPY **84** hazırlanmıştır (Şema 16).



Şema 16. 1,7-Dihalojenli BODIPY boyaların sentezi

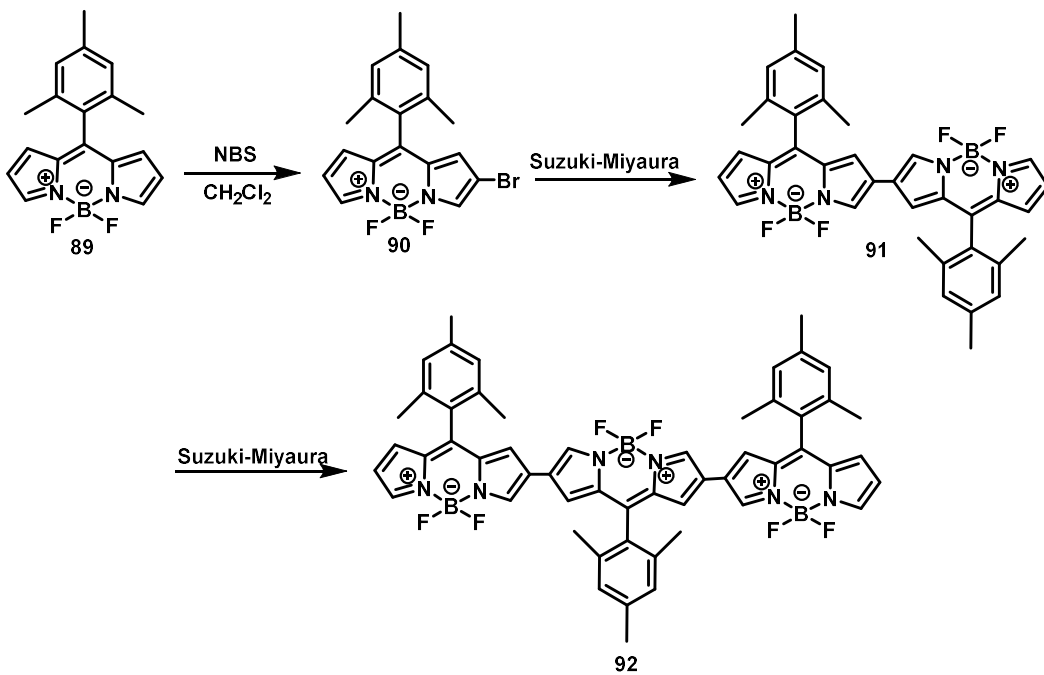
Yine aynı çalışmada ikinci bir metot kullanarak 1,7-dihalojenli BODIPY'lerin sentezi yapılmıştır. Bu maksatla 2,3-dimetilpirole **82** önce Vilsmeier-Haack reaksiyon şartlarında formaldehit katılmıştır. Ardından NXS (X = Cl, Br) ile halojenlenerek klorlu ve bromlu BODIPY **86a-b**'lere dönüştürülmüştür. Bu bileşiklerin önce fosfor oksiklorür, daha sonra bor trifluorür dietil eterat ile reaksiyonundan iyi verimle ve tek ürünle 1,7-dihalojenli BODIPY **87a-c** boyaları elde edilmiştir (Şema 16), (Leen vd., 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 reaksiyonlarında moleküler bromun miktarı ve reaksiyon süresi değiştirilerek brominasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. İlgili makalede başka bir brominasyon çalışması da 8-fenil BODIPY **56** üzerine yapılmıştır. İki eşdeğer brom molekülü kullanıldığında %80 verimle monobrom BODIPY **88a**, üç ekivalent kullanıldığında oldukça yüksek verimle dibrom BODIPY **88b**, altı ekivalent kullanıldığında ise kantitatif verimle tek ürün olarak tetrabrom BODIPY **88c** ve aşırı brominasyon sonucunda ise hekzabrom BODIPY **88d** izole edilmiştir (Şema 17), (Jiao vd., 2011).



Şema 17. 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 reaksiyonları ile sentezlemiştir. Çıkiş bileşii olarak kullanılan BODIPY **89** ilk önce iyonik şartlarda NBS ile bromlanmış ve monobrom BODIPY **90** yüksek verimle elde edilmiştir. Bileşik **90**'ın arka arkaya Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonu ile ilk önce dimer BODIPY **91**, daha sonra trimer BODIPY **92** izole edilmiştir (Şema 18), (Hayashi vd., 2011, 2012).



Şema 18. Dimer ve trimer BODIPY'lerin Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları ile sentezi

## 2.6 BODIPY Çekirdeğinin Türevlendirilmesi

Doğası gereği elektronca zengin olan BODIPY bileşiklerinin sentezi ve türevlendirilmesi kolaydır. Sentezlenen bir BODIPY çekirdeğinin hemen hemen her pozisyonuna farklı fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Bu türevlendirme, sentezi mümkün olan ya da ticari olarak mevcut olan pirol, aldehit ve açıl klorürlerden başlanarak gerçekleştirilebilir. BODIPY'nin absorpsiyon ve floresans özellikleri, BODIPY çekirdeği etrafındaki elektron delokalizasyonunun boyutundan ve bağlı olan konjuge süstitüentlerden oldukça etkilenir. Böylece istenilen fotofiziksel özellikteki BODIPY boyası elektron delokalizasyonu ve konjuge süstitüentlerle sağlanabilir. Ancak biyomoleküllerle kolaylıkla konjugasyonu sağlayabilecek fonksiyonel grupların yapıya bağlanabilmesi zor bir işlemdir. Birçok araştırma grubu bu boyaların fonksiyonlarının yanı sıra optoelektronik özelliklerinin modifikasyon yöntemleri üzerine yoğun bir şekilde araştırmalarına devam etmektedir. Bu stratejiler şöyle sıralanabilir:

- a. C2 ve C6 pozisyonlarında elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonları
- b. C3 ve C5 pozisyonlarındaki elektrofilik metil grupları aracılığıyla fonksiyonel stiril gruplarının eklenmesi
- c. C3 ve C5 pozisyonlarında nükleofilik yerdeğiştirme
- d. Halotürevli BODIPY'ler ile paladyum katalizli çapraz kenetleme
- e. *Mezo* karbonun azot ile yerdeğiştirmesi
- f. Aromatik halkaların pirol ünitesine birleştirilmesi
- g. Pirolün yerine izoindol ve indol türevlerinin kullanılması
- h. Bor atomuna bağlı flor atomlarının nükleofilik yerdeğiştirmesi

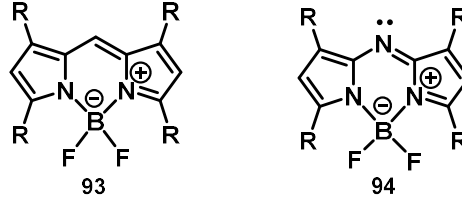
Bilhassa C2, C3, C5 ve C6 konumlarındaki halojenler metal katalizli Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Heck ve Stille gibi çapraz kenetleme reaksiyonu verebilirler (Yogo vd., 2005; Ziesel vd., 2007).

### 2.6.1 C8 (*mezo*) konumundan yapılan türevlendirilmeler

C8 ya da *mezo* konumundan yapılan türevlendirme pirolük konumdaki yer değiştirmeye kıyasla çok daha hızlı meydana gelir. Bu konumdaki fonksiyonelliği BODIPY sentezinin ilk basamağında kullanılan aldehit veya açıl klorürler sağlar. Bu konum çok yönlü özelliklere sahip grupların yapıya kazandırılması için en yaygın olarak türevlendirilen ve çalışılan pozisyonudur. Bu gruplara iyon yakalayan ligantlar, donör ve akseptör gruplar, suda çözünebilir gruplar ve biyomolekül grupları örnek verilebilir. Bu gruplar sayesinde elde

edilen boyalar pH probu olarak, biyolojik etiketlemelerde, kemosensörlerde, ışık hasat eden aygıtlarda kullanılabilir (Ulrich vd., 2008; Zrig vd., 2008; Raymer vd., 2009).

*Mezo* karbon atomunun azot atomu ile yer değiştirmesiyle aza-BODIPY olarak bilinen BODIPY çekirdeğine benzer bir bileşik sınıfı meydana gelir (Şekil 10).



Şekil 10. BODIPY **93** ve aza-BODIPY **94** çekirdeklerinin yapıları

BODIPY'ler gibi aza-BODIPY'lerde yüksek molar absorplama katsayısına ve ortalama bir floresans kuantum verimine sahiptirler.

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).

### 2.6.2 C1, C3, C5 ve C7 pozisyonlarının türevlendirilmesi

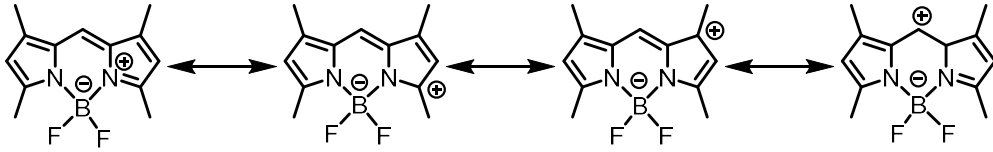
BODIPY çekirdeğinin elektronları dokuz karbon ve iki azot grubunun üzerinde yoğunlaştığı için C1, C3, C5 ve C7 konumlarındaki metil grupları kuvvetli nükleofiliktir. Bu konumlardan C3 ve C5 pozisyonlarındaki metil gruplarının nükleofilik olarak davranma kapasitesi en yüksektir ve ılıman bazik şartlarda kolaylıkla proton kaybederler. En yaygın olarak proton kaybeden anyonik metan elektronca zengin aromatik aldehite Knoevenagel kondenzasyonu ile stiril grubu oluşturmak üzere katılır.

C3 ve C5 konumlarına konjuge grupların eklenmesi, C2 ve C6 pozisyonuna nazaran daha büyük batokromik kayma (50-100 nm) meydana getirir. Bahsedilen bu dört konuma stiril grupları bağlandığında en büyük kaymayı meydana getirir (Gai vd., 2014).

Bunlara ek olarak, C3 ve C5 konumlarında bulunan klor, iyot ve brom gibi iyi ayrılan gruplar elektronca fakir BODIPY'ler meydana getirir ve bu BODIPY'ler nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu verirler. Karbon, azot, oksijen ve kükürt gibi bir çok nükleofil BODIPY çekirdeğinin türevlendirilmesi, konjugasyonu artırmak ve bu bileşiklerin kırmızıya kayan

emisyona profiline elde etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca C3 ve C5 konumunda halojen bulunması paladyum destekli kenetleme reaksiyonlarıyla yapıya etil, etenil ve aril türevli BODIPY çekirdeklerinin sentezini mümkün kılmaktadır.

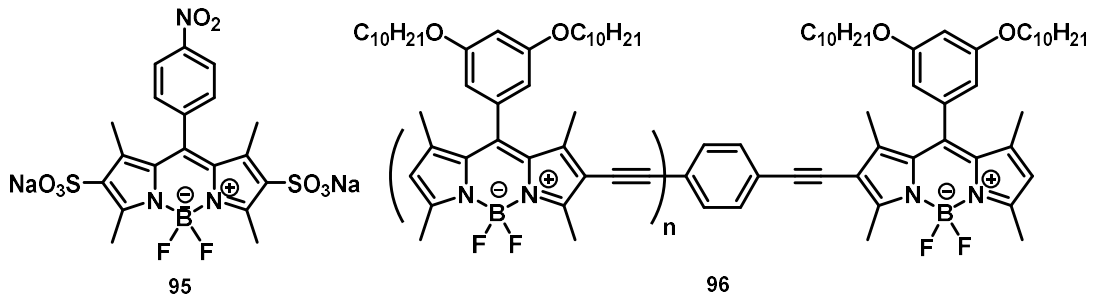
BODIPY çekirdeğinin rezonans yapısı incelendiğinde C2 ve C6 konumlarının en düşük pozitif yüke sahip olduğu görülmektedir (Şekil 11). Bundan dolayı C2 ve C6 konumları elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonları için en uygun pozisyonlardır.



Şekil 11. Pozitif yükün BODIPY çekirdeğinde delocalizasyonu

Sadece çok az sayıda elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu vardır. Bunlar; halojenleme (Br-, Cl- ve I-), nitrolama (nitrik asitle), sülfolama (klorosülfonik asit kullanarak) ve formilleme olarak sıralanabilir. Bu reaksiyonlar sayıca az olmalarına rağmen yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Suda çözünmeyen BODIPY merkezinin optik özelliklerini etkilemeden suda çözünürlüğünü arttırmak için sülfü gruplarının kullanıldığı literatürlerde yaygın olarak görülmektedir. Bu şekilde elde edilen BODIPY'ler biyolojik amaçlı olarak kullanılmaktadır (Dost vd., 2006).

Halojenlerin, bilhassa brom ve iyodun delocalizasyon konumlarında olması, halojensiz BODIPY'lere kıyasla absorpsiyon ve emisyon spektrumunda batokromik kaymaya ve floresansta sönmülemeye sebep olur. Bu olay ağır atom etkisine dayandırılabilir. Bunun yanı sıra brom ve klor gibi halojenli BODIPY molekülleri Suzuki, Stille, Sonogashira ve Heck gibi paladyum katalizli kenetleme reaksiyonlarında kullanılabilir (Şekil 12), (Descalzo vd., 2008).



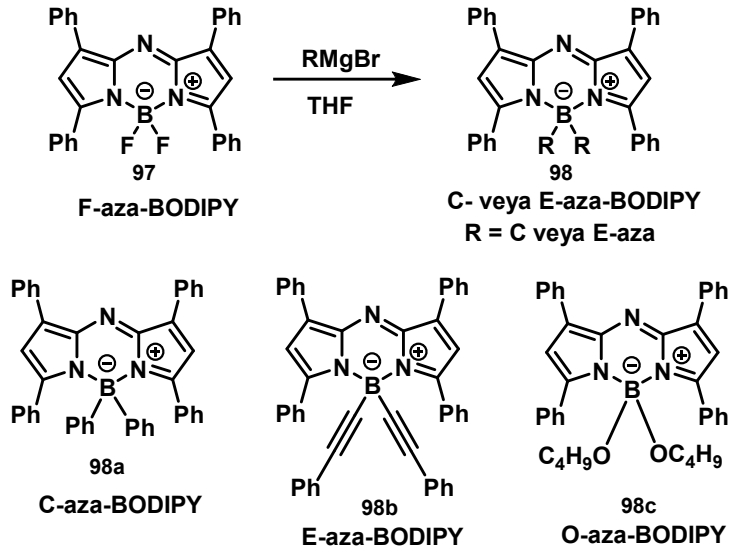
Şekil 12. C2 ve C6 fonksiyonize BODIPY yapıları



### 2.6.3 Bor merkezinin türevlendirilmesi

BODIPY yapısında bulunan  $BF_2$  şelatındaki flor atomlarının başka atomlarla yer değiştirmesi literatürde rapor edilmiştir (Jiang vd., 2012). Flor atomunun aromatik karbon, etil ve oksijen nükleofilleriyle yer değiştirmesi fotokararlı, yüksek lüminesans, redoks aktif olan, sırasıyla, 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 (Şekil 13).

Bor şelatının modifiye edilmesiyle floroforun Stoke kaymasının arttığı gözlemlenmiştir. Florun yer değiştirmesini gerçekleştirmek için organolityum ve Grignard kompleksleri gibi organometalik bileşiklerin kullanımı gereklidir (Loudet ve Burgess, 2007).



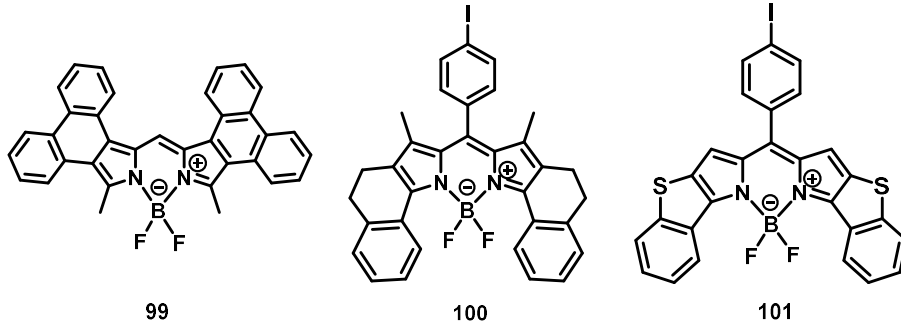
Şekil 13. F-aza, C-aza, E-aza ve O-aza-BODIPY türleri

### 2.6.4 Halka kaynaşması

BODIPY bileşiklerinin emisyon ve absorpsiyon profilinin uzak kızıl ve IR bölgesi aralığına kaydırmak için uzatılmış elektron delokalizasyonu gereklidir. Literatürde sıklıkla görüleceği gibi bu elektron delokalizasyonu Knoevenagel kondenzasyonu ile gerçekleştirilebilir. Konjugasyonu arttırmanın diğer bir yolu benzen halkasının pirol halkasına direk kaynaşmasıyla sağlanabilir.

Uzak ve yakın IR ışığı yayan boyalar, biyolojik görüntüleme için önemli hedef bileşikler olmuştur. BODIPY çekirdeğine aromatik halka kaynaşması uzun dalga boylu boyaları elde etmekte sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 14). Çeşitli hacimli aromatik sistemleri kaynaşık

olarak bulunduran BODIPY çekirdekleri serbest yapıdaki BODIPY türevlerine göre kırmızıya kaymış floroforların daha parlak ışık yaymasını mümkün kılar. Modifiye edilmiş BODIPY çekirdeği bu boyaların çok yönlü kullanımını sağlar. Basit modifikasyonlar bu bileşiklerin belirli dalga boylarına ve fonksiyonlara ulaşmasını sağlar (Chen vd., 2000; Descalzo vd., 2008).



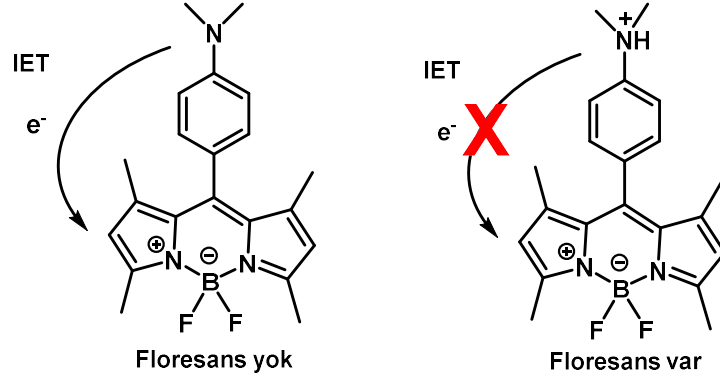
Şekil 14. Aromatik halka kaynaşmış BODIPY örnekleri

## 2.7 BODIPY'lerin Kullanım Alanları

### 2.7.1 pH sensörü olarak BODIPY'lerin kullanımı

Werner ve arkadaşları BODIPY bileşiklerinin pH sensörü olarak kullanılmasına ilişkin çalışmalar yapmıştır (Werner vd., 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 IET (Işık-indüklü elektron transferi)'den dolayı floresans değildir. Ancak *mezo*-anilin protonlandığı zaman bu grubun HOMO seviyesi düştüğünden indirgen IET gerçekleşmez. Böylece molekül floresans özellik göstermeye başlar (Şekil 15).

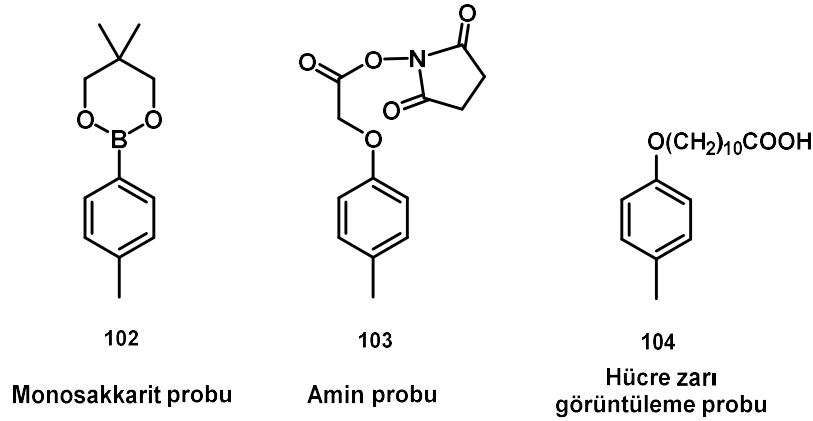
Bu çalışmadan kısa bir süre sonra yine Gareis ve grubu IET mekanizmasından yararlanarak bazik ortamda floresans özellik gösteren bir molekül tasarladılar (Gareis vd., 1997). *Mezo* pozisyonunda fenol bulunan bu molekül nötral halde, bazik ortamda fenolatın neden olduğu indirgen IET'den dolayı floresans özellik göstermediği belirlenmiştir.



Şekil 15. Asidik ortamda IET'in ortadan kalkmasıyla floresans yapan bir molekül

## 2.7.2 Biyomolekül problemleri ve biyolojik sistemlerin araştırılmasında BODIPY'lerin kullanımı

BODIPY bileşiklerine entegre edilen fonksiyonel gruplar ile biyomoleküller arasında kimyasal bağlar oluşur. Bu şekilde floresans özellik gösteren monosakkarit **102** ve amin problemleri **103** geliştirilerek florometrik yöntemler ile bu moleküllerin analizi yapılmıştır (Kollmannsberger vd., 1997, 1998; Çakmak ve Akkaya, 2008). Biyolojik sistemlerde kullanılan BODIPY tabanlı moleküller genellikle *mezo* konumundan türevlendirilmektedir (Şekil 16).

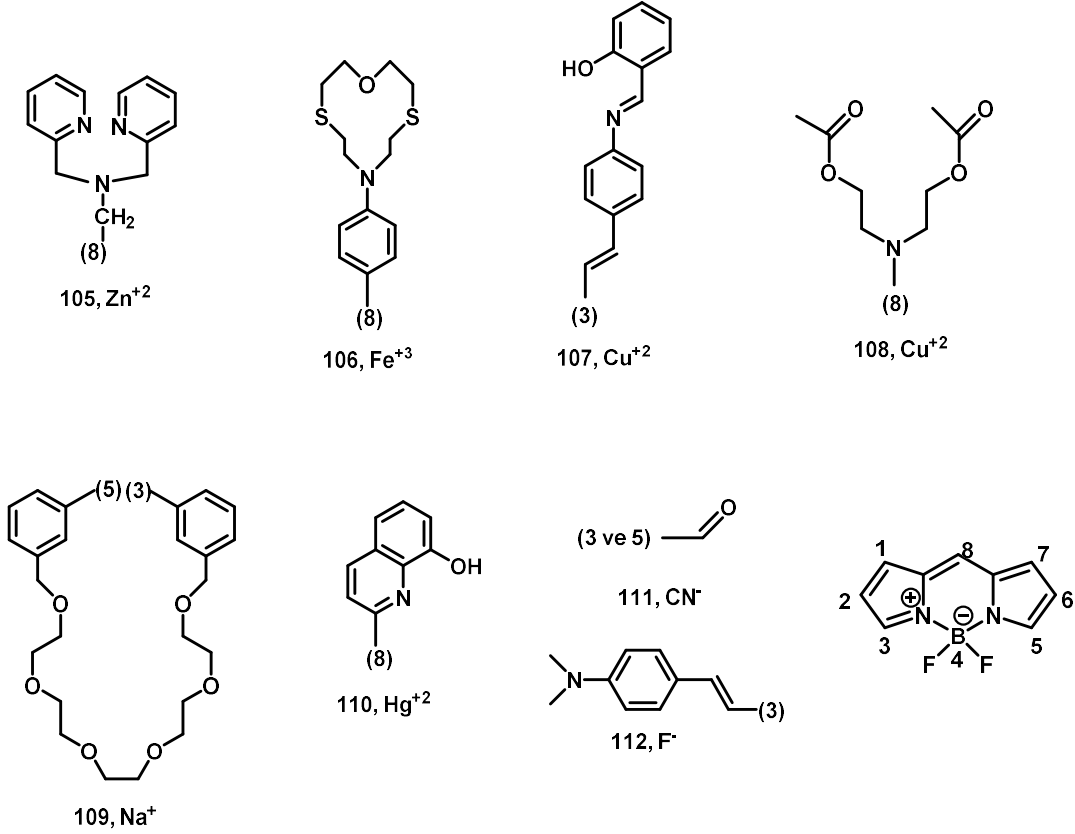


Şekil 16. Biyolojik sistemlerde kullanılan BODIPY tabanlı molekül örnekleri

## 2.7.3 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 17). Anyon/katyon sensörlerinde reseptör grup sadece belirli bir anyon/katyon ile etkileşime girmesi gerekir. Diğer anyon/katyonların ortamda bulunmaması floresans özelliğe herhangi

bir değişime yol açmamaktadır. Sensörler BODIPY çekirdeğine genellikle C3, C5 ve C8 konumlarından bağlanır (Teknikel, 2013).



Şekil 17. BODIPY çekirdeğini kullanan çeşitli katyon ve anyon sensörleri

## 2.7.4 BODIPY'lerin diğer kullanım alanları

BODIPY bileşikleri yüksek molar absorpsiyon, keskin floresans emisyonu, yüksek floresans kuantum verimleri ve yüksek fotofiziksel kararlılığı, optik ve kimyasal özellikleri nedeniyle floresans özellik gösteren bileşikler arasında son derece önemli bir yere sahiptir. Etiketleme reaktifleri, kemosensörler, optik materyaller, mesojenik materyaller, fotodinamik terapi, boyaya duyarlı güneş hücreleri ve enerji transfer kasetleri olarak çok yönlü ve çok amaçlı kullanımlara sahiptirler (Lakowicz, 1986).

## 2.8 Karbon-Karbon Bağ Oluşum Tepkimeleri

Karbon-karbon bağ oluşum tepkimeleri sentez kimyasında yer alan ve hala önemini koruyan etkin proseslerden biridir. Karbon-karbon bağ oluşum tepkimeleri basit başlangıç reaktiflerinden başlayarak daha kompleks moleküllerin elde edilmesinde anahtar basamak

olarak kullanılmaktadır. Günümüze kadar karbon-karbon bağ oluşum tepkimeleri yoğun çalışmalara konu olmuştur (Suzuki, 2004).

1970'lere kadar metale bağlanmış çapraz kenetleme tepkimelerinin keşfedilmesi ve geliştirilmesi başlayıncaya kadar doymamış bileşikler (vinil, aril ve alkinil türleri gibi) ile tepkimeler için genel ve uygulanması kolay bir yöntem bilinmemekteydi. 1972'de Tamao grubu ve Corriu ile Masse birbirinden bağımsız olarak Ni(II) kompleksleri ile katalizlenmiş Grignard reaktifleri ile alkenil ve aril halojenürlerin tepkimesini gerçekleştirmişlerdir. Bu tür reaksiyonların Grignard reaktifleri ve paladyum katalizli organometalik bileşiklerin birçok kenetleme tepkimeleriyle meydana geldiğini açıklamışlardır (Tamao vd., 1972; Corriu ve Masse, 1972). Şema 19'da verilen [Ni]/R'X' ifadesi kullanılan nikel derişiminin aril halojenür derişimine oranını ifade etmektedir (Şema 19).



katalizör: NiX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, L<sub>2</sub>=difosfin  
çözücü : eter veya THF  
şartlar: 0 °C, oda sıcaklığında  
veya reflüks 1-20 saat  
[Ni]/R'X' = 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup>

Şema 19. Nikel(II) kompleksleri ile çapraz kenetleme reaksiyonu

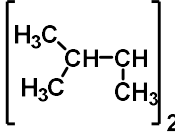

Organobor bileşikleri diğer organometalik türevler ile karşılaştırıldığında kenetleme tepkimeleri açısından birçok avantajları vardır. Organobor bileşikleri daha kolay elde edilebilmekle beraber kararlı bileşiklerdir. Organobor bileşikleri oldukça elektrofildir, ancak bor üzerindeki organik gruplar zayıf nükleofilik özelliktedir ve bu durum organobor reaktiflerinin iyonik tepkimelerde kullanımını sınırlamaktadır. Paladyum katalizli eşleşme tepkimeleri elverişli reaktantlar ile ılımlı tepkime koşullarında gerçekleşir. Sentez sırasında tek kap (one-pot) kullanımı, hem sulu hem heterojen koşullarda tepkime kolaylığı ve suya karşı kararlılık bu sentezleri çekici kılmaktadır. Ayrıca çok sayıda ve değişken fonksiyonel grupların kullanımı ile yüksek regio ve stereo seçicilikte yeni ürünlerin çok az miktarda katalizör kullanımı ile gerçekleşmesi birçok kimyacı için ilgi odağı olmuştur (Suzuki, 2004).

1970'lerin ortalarında, Suzuki-Miyaura biyolojik aktiviteye sahip ve organik kimya açısından oldukça önemli bileşikler olan konjuge alkadienlerin stereo ve regio selektif sentezlerini bulmayı denemişlerdir. Organometalik bileşiklerden faydalanarak konjuge dien ve polienlerin sentezi için birçok yöntem geliştirmişlerdir. Daha sonra organoboran kenetleme tepkimelerinde ilerlemeler kaydedilmiş, paladyum kompleksi ve ortamda bulunan bazı

katalitik miktarlarda olmasıyla yüksek verimlerde regio ve stereo seçici (selektif) beklenen kenetleme ürünleri elde etmişlerdir (Tablo 1), (Suzuki, 2004).

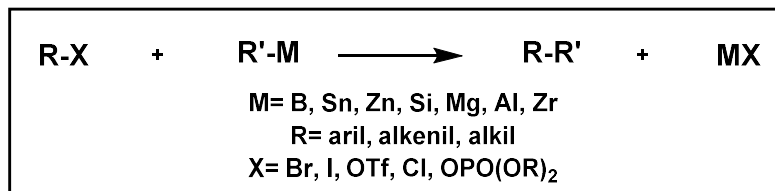
Tablo 1. Çapraz kenetleme reaksiyonu

$\text{Bu}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BX}_2 + \text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} \longrightarrow \text{Bu}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$					
1 <sup>a</sup>	Katalizör <sup>b</sup> (mol%)	Baz (Eq/2)	Çözücü	Reaksiyon süresi (h)	Verim (%) Bileşik 3
1b	PdL <sub>4</sub> (3)	-	THF	6	0
1b	PdL <sub>4</sub> (3)	-	Benzen	6	0
1a	PdL <sub>4</sub> (3)	2 M NaOEt(2)-EtOH	THF	2	73
1b	PdL <sub>4</sub> (1)	2 M NaOEt(2)-EtOH	Benzen	2	86

a) 1a, X<sub>2</sub>=(Si $\phi$ )<sub>2</sub>  2      1b, X<sub>2</sub>=       b) L=PPh<sub>3</sub>

### 2.8.1 Paladyum katalizli kenetleme tepkimeleri

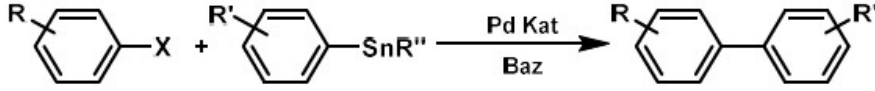
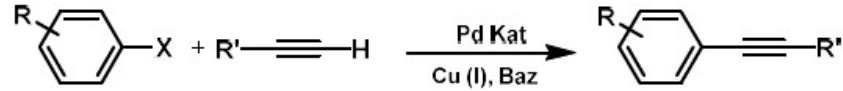
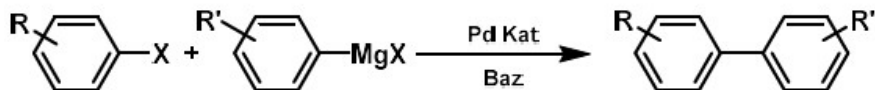
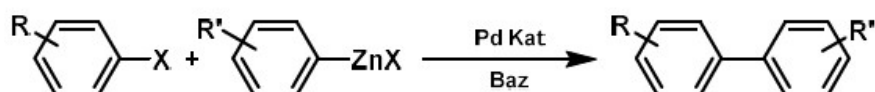
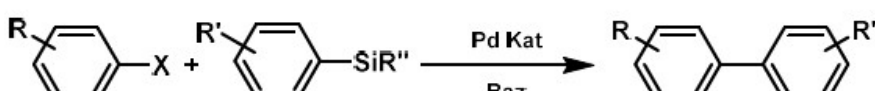
Paladyum katalizli çapraz kenetleme tepkimeleri, çeşitli organik elektrofiller ve sp<sup>2</sup>-, sp<sup>3</sup>-hibritine sahip karbon-boron bileşikleri olan, farklı türlerde organaboron bileşikleri ile kuvvetli bir baz varlığında sentetik yöntemle karbon-karbon bağ oluşum tepkimesidir (Suzuki, 2004). Çapraz kenetleme reaksiyonları iki veya daha fazla organik bileşiğin metal katalizli kenetlemesi olarak tanımlanır ve kullanılan nükleofilin, elektrofilin ve metal katalizörünün türüne göre değişiklik gösterirler (Şema 20). Bu reaksiyonlarda RM (R = organik kısım, M = metal merkezi), R'X gibi bir organik halojenür ile reaksiyona girerek karbon-karbon bağını R-R' şeklinde oluşturur (Bates, 2000).



Şema 20. 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'de gösterilmiştir (Stang ve Diederich, 2004; Kantchev vd., 2007).

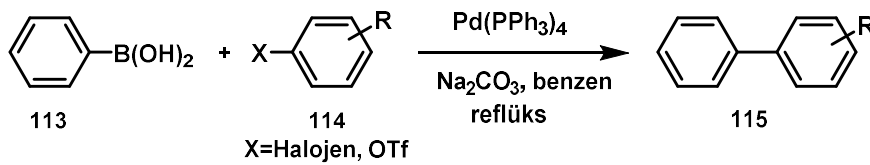
Tablo 2. Pd-katalizli diğer kenetleme tepkimeleri

Tepkime adı	Genel Oluşum Mekanizması
Stille	
Sonogashira	
Kumada	
Negishi	
Hiyama	

## 2.8.2 Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri

Aril ya da vinil halojenürler ile boronik asitler, boronik esterler ya da boranlar gibi bileşiklerle bir baz ve bir paladyum katalizörü eşliğinde gerçekleşen kenetleme tepkimeleri Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimesi olarak bilinir. Boronik asit bileşiklerinin düşük toksisitesi, kararlılığı ve kolaylıkla hazırlanması Suzuki kenetleme reaksiyonlarının çok yaygın bir şekilde ve etkin olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Şahin, 2012).

Suzuki tepkimesinin ilk örneği Akira Suzuki ve arkadaşları tarafından biarillerin sentezlendiği tepkimedir. Bu tepkimeler biaril bağlarının oluşumu için kullanılan yöntemlerden birisidir. Suzuki ve arkadaşları 1-alkenilboranlar ile aril halojenürlerin paladyum katalizörü varlığında reaksiyona girmeleri sonucu stereoseçici olarak arillenmiş (*E*)-alkenlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şema 21), (Miyaura vd., 1980).



Şema 21. Arillenmiş (*E*)-alkenlerin sentezi

Son zamanlardaki bilimsel gelişmelerle birlikte bu yöntemin uygulama alanı da büyük ölçüde genişlemiştir. “*Suzuki Coupling*” kavramı aynı zamanda alkil, alkenil, aril, allil ve alkinil gruplarını da içermektedir. “*Suzuki Coupling*” yönteminin diğer kenetleme reaksiyonlarına göre bir takım üstünlükleri de vardır. Suzuki reaksiyonlarının ılıman şartlarda gerçekleşmesiyle birlikte çeşitli fonksiyonel gruplara uygulanabilirliği bulunmaktadır (Miyaura vd., 1981). Başlangıçtaki organobor bileşiklerinin oluşturulması ve kullanımı genellikle diğer organometallere göre daha kolaydır. Diğer bir önemli üstünlüğü ise “*Suzuki Coupling*” reaksiyonları, sterik engelli aromatik halkalarla yüksek verimle gerçekleşmesidir ve bu şekilde olması farklı bileşiklerin sentezini sağlamaktadır (Suzuki, 1999, 2002). Ayrıca ticari olarak elde edilebilir olması, havada kararlı olması, nemi tolere edebilmesinden dolayı ticari olarak mevcut olan boronik asit türevleri en fazla kullanılan bileşiklerdir ve boronik asitler diğer organometalik türlere göre daha çevre dostudur. Buna ilave olarak oluşan ürünlerin toksit olmaması, reaksiyonun su ve alkol dahil olmak üzere çok geniş bir çözücü ortamında gerçekleşmesi ve geniş fonksiyonel grup avantajı sağlaması açısından önemlidir. Ayrıca boron türevlerinin aktivasyonu için baz ilavesi de gereklidir (Özdemir vd., 2005).

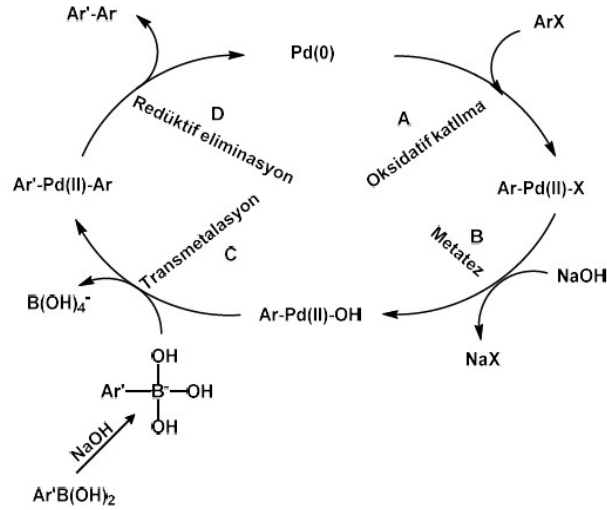
Aril boronik asitler Suzuki reaksiyonlarında en çok kullanılan nükleofilik gruplardır. Aril boronik asitler ile aril iyodürler, bromürler ve aktive edilmiş aril klorürler pek çok Pd-NHC kompleksleri ile Suzuki reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermiştir (Dastgir vd., 2006). Aril klorürler düşük fiyatları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

Aril ve vinil halojenürler/triflatların boronik asitle Suzuki tepkimeleri, bir Merck hipertansiyon ilacı olan Losartan gibi bileşiklerin endüstriyel üretiminde kullanıldığından oldukça ilgi çeken sentez yöntemleri arasına girmiştir (Smith vd., 1994).

Suzuki çapraz kenetlenme tepkimelerinin genel mekanizması dört ana basamaktan oluşmaktadır (Şema 22). Bunlar sırayla yükseltgen katılma (oksidatif katılma), metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır. Yükseltgen katılma basamağında Pd(0) türleri organik halojenür ile Pd(II) oluşturmak üzere yükseltgenir (**A** basamağı). Bu yükseltgenme aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağıdır. Yükseltgen katılma basamağında  $\beta$ -hidrojenine sahip alkil halojenürler oldukça kullanışlıdır. Çünkü yükseltgen katılma basamağı en yavaş basamaktır ve  $\sigma$ -organopaladyum(II) bileşikleri  $\beta$ -hidrür



eliminasyonu ile yarış halindedir. **B** basamağında paladyuma bağlı anyon, ortama eklenen bazın anyonu ile yer değiştirir (metatez). **C** basamağında ise Pd(II) ile alkilborat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir ve organopaladyum bileşiği elde edilir. Son olarak **D** basamağında da (redüktif eliminasyon) C-C  $\sigma$  bağının indirgen ayrılmasıyla yeniden Pd(0) elde edilir ve redüktif eliminasyon ile kenetleme ürünü meydana gelir (Mora vd., 2008).



Şema 22. Suzuki-Miyaura tepkimesi için genel mekanizma

Suzuki reaksiyonunun mekanizmasını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bu faktörlerin en önemlileri kullanılan katalizör, sübstitüe grup etkisi, baz, halojen ve çözücülerdir.

Suzuki reaksiyonu için yaygın olarak kullanılan katalizör [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] kompleksidir. Ancak, reaksiyon ortamında paladyum(0) komplekslerine indirgendiklerinden Pd(OAc)<sub>2</sub> ve PdCl<sub>2</sub>/fosfin kompleksleri de oldukça kullanışlı katalizörlerdir (Whitcombe vd., 2001).

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

Suzuki kenetleme reaksiyonlarında reaksiyonun aktivitesini etkileyen diğer önemli faktörlerden biri de sübstitüent etkisidir. Bu gruplar aril halojenürlerin aktivitesini etkilemektedir. Aril halojenürler elektron çekici gruplara sübstitüe olduğunda tepkime hızlanır. Suzuki kenetleme reaksiyon mekanizmasında ilk adım, karbon-halojenür (C-X) bağının kırılmasıdır. Karbon-halojenür bağı elektron çekici gruplar (NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, vb.) ile sübstitüe ise kolaylıkla kırılır ve tepkime C-X bağı zayıfladığı için daha hızlı gerçekleşir.

Karbon-halojenür bağı (C-X), aril halojenür gruplarının elektron verici gruplar (-CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, vb.) içerdiği durumda güçlenmektedir. Bu nedenle bağı kırılması zorlaşacaktır ve reaksiyon daha yavaş gerçekleşecektir (Solomons, 2000). Suzuki kenetleme reaksiyonlarında aril halojenürlerin aktivitesi incelendiğinde halojenin tipine göre değiştiği görülmektedir. Aril halojenürlerin aktivitesi sırasıyla I > Br > Cl şeklindedir (Suzuki, 1999).

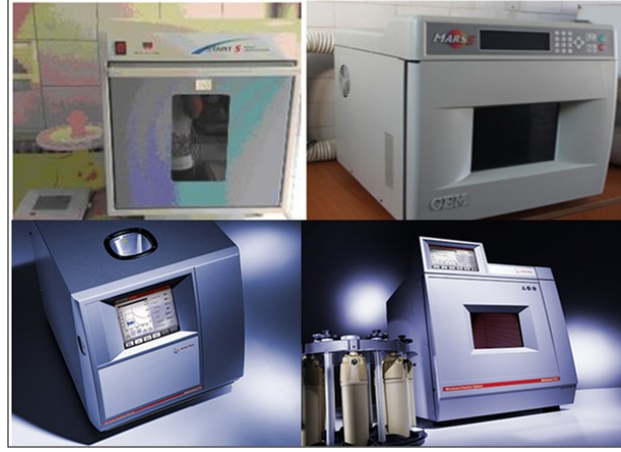
Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonlarında (Heck, Suzuki v.b) baz kullanılmadığı takdirde proton ayrılması gerçekleşmez. Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonları bazik ortamda transmetalasyon yoluyla gerçekleşir. Bu prosedür normal şartlarda meydana gelmez. Bor kimyasının karakteristik özelliği diğer organometalik reaktiflerden farklıdır. Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan baz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'dir. Ama bu baz sterik engelli substratlar için genellikle etkili değildir. Örneğin Ba(OH)<sub>2</sub> veya K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çapraz kenetleme ürünlerinin iyi bir verimle elde edilmesi için kullanılır. Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonlarında kullanılan diğer bazlar Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOMe, TIOH ve NaOH, KOH, NaOAc'dir. Ayrıca Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonlarında organik çözücü hacmi kadar su kullanmak bazın çözünürlüğünü arttırmaktadır (Xi vd., 2007; Patil vd., 2009).

Suzuki çapraz kenetleme reaksiyonlarından 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 reaksiyonları organik kimyada oldukça önemlidir.

## 2.9 Mikrodalga Teorisi

Elektromagnetik spektrumda, mikrodalga ışınım, infrared ışınım ile radyo dalgaları arasında yer alır. Mikrodalgaların dalga boyu 1mm-1m arasında ve bu da 0.3 ve 300 GHz frekansa karşılık gelir (Deniz, 2009).

Mikrodalga üretimi, 1970'li yıllarda magnetron adı verilen mikrodalga jeneratörünün yapımı ile geliştirilmiş ve basitleştirilmiştir (Şekil 18).



Şekil 18. Çeşitli mikrodalga cihazları

Tepkime süresinin kısa olması ve tepkime aralığının genişlemesi mikrodalga destekli organik sentezlerin birçok laboratuarda kullanımını artırmıştır.

Genelde, birçok organik tepkime ya yağ banyosu ya kum banyosu ya da ısıtma ceketleri gibi basit ısıtma teknikleri kullanılarak ısıtılmaktadır. 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 ısıtmayla mikrodalga enerjisi kimyasal reaktörün içine girerek enerji kaynağının doğrudan tepkime kabına erişmesi sağlanır. Mikrodalga ışınım kabın duvarlarından geçerek reaktifler ve çözügenler ısınır, tepkime kabının kendisinde ısınma gerçekleşmez. Sıcaklık artışı düzenli bir şekilde gerçekleştiği için hem ürünlerin bozunması önlenir hem de yan ürünlerin oluşması azaltılır.

### 2.9.1 Mikrodalga destekli metal katalizli C-C bağ oluşumu

Mikrodalga destekli sentez kimyası son zamanlarda yeni bir teknik olmakla birlikte hem endüstride hem de akademik alandaki çalışmalara kadar birçok uygulama alanı bulmakta ve hızla gelişmektedir. Metal katalizli tepkimeler mikrodalga destekli organik sentezlerde en önemli ve en çok çalışılan tepkime türlerinden biri olmuştur. Sentezlerdeki yaygın uygulama alanlarından dolayı, son yıllarda sentez kimyacılarının ilgi alanlarından biri olmuştur (Kappe, 2004).

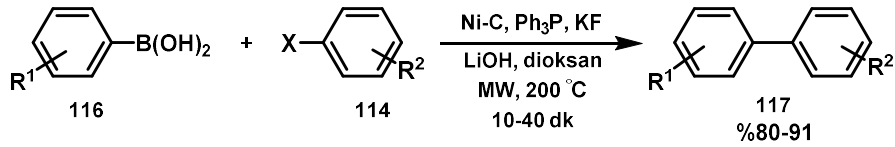
Metal katalizli karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri genellikle geri soğutucu altında kaynatma ve inert atmosfer gerektiren koşullarda basit ısıtma teknikleri ile

saatler ve günler almaktadır. Larhed ve Hallberg inert atmosfersiz ortamda mikrodalga ısıtma tekniğini kullanarak birçok tepkime gerçekleştirmişlerdir (Larhed ve Hallberg, 1996).

### 2.9.2 Mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura ve Stille tepkimeleri

Suzuki-Miyaura ve Stille tepkimeleri modern organik sentezler içinde iki önemli işleyişe sahip ve iyi araştırılmış mikrodalga destekli çapraz kenetleme tepkimeleridir.

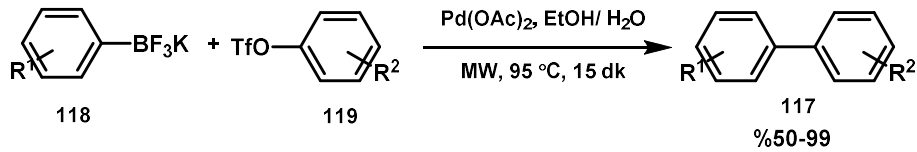
Lipshutz ve Blomgren hem klasik hem mikrodalga destekli koşullarda heterojen çapraz kenetleme tepkimelerini gerçekleştirmek amacıyla yeni ve daha ucuz katalitik sistemler bulmak için kapsamlı araştırmalar yapmıştır (Lipshutz ve Blomgren, 1999). Çapraz kenetleme tepkimelerinde paladyum temelli katalizörleri kullanarak yeni benzerlikler kurmak amacıyla alternatif olarak ucuz olan mangal kömürü üzerinde Nikeli araştırmıştır (Şema 23).



Şema 23. Mikrodalga destekli, Ni Suzuki-Miyaura tepkimesi

Ni-C heterojen katalizörü ile birçok Suzuki-Miyaura tepkimesi mikrodalga ışımada altında başarıyla gerçekleştirilerek ürünler yüksek verimlerle (%80-91) izole edilmiştir.

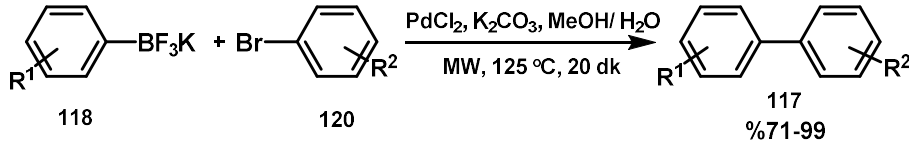
Kabalka son yıllarda potasyum organotrifloroborat tuzlarını kullanarak çeşitli ariltriflatların mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura tepkimeleri üzerine bir çalışma yayınlamıştır (Şema 24), (Kabalka vd., 2006).



Şema 24. Ariltriflatlar ile organotrifloroboratların Suzuki-Miyaura tepkimesi

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

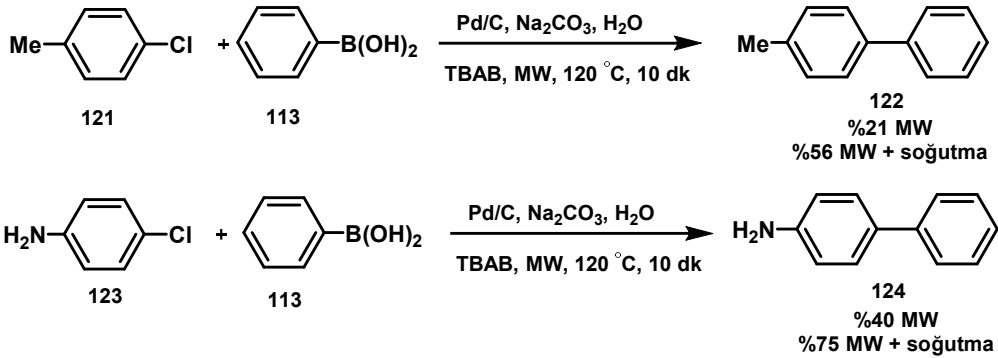
Harker ve Crouch, Kabalka yöntemine benzer ilgi çekici bir metod tanımlamışlardır. Harker ve Crouch çeşitli aril halojenürler ile potasyum organotrifloroboratların mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura tepkimelerini araştırmışlardır (Şema 25), (Harker ve Crouch, 2007).



Şema 25. 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 (Şema 26), (Arvela ve Leadbeater, 2005).



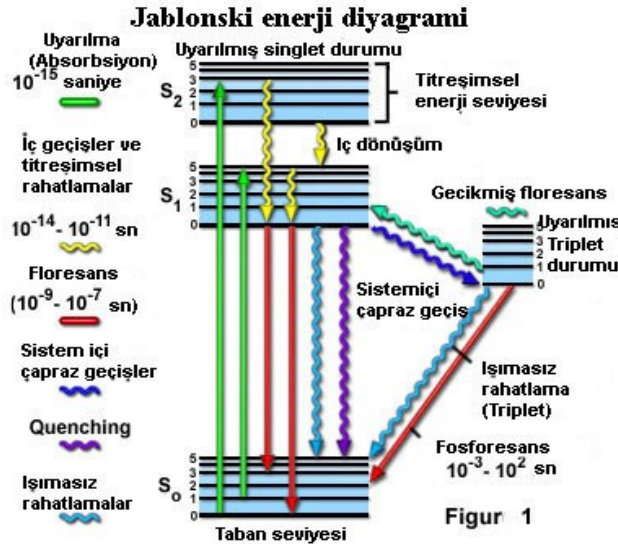
Şema 26. Eşzamanlı soğutma altında gerçekleşen Suzuki-Miyaura tepkimesi

## 2.10 Floresans Spektroskopisi

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasına spektroskopi denir. Elektromanyetik ışımaya hem dalga hem tanecik özelliğine sahiptir. İnterferans (girişim), difraksiyon (kırınım) gibi davranışlar dalga özelliğiyle açıklanır. Işıma ile bir elektronun

koparılması olayına fotoelektrik olay denir. Işıma enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve emisyonu (yayınımı) olayları ise ışımının tanecik özelliği (foton) ile açıklanır.

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 soğurmakta ve uyarılmış hale geçmektedir. Bu uyarılmış halde molekül kararsızdır. Uyarılmış haldeki molekül fazla enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybetmeden; ancak  $10^{-8}$  s kadar bu halde kalabilmektedir. Uyarılmış haldeki birçok molekül fazla enerjilerini ısısal dağıtım yolu ile harcarlar. Bazı moleküller fazla enerjilerini ışıma yaparak harcar ve temel hale dönerler. Soğurulmuş ışının yeniden yayılması genel olarak fotoluminesans veya lüminesans olarak tanımlanır.



Şekil 19. Jablonski enerji diyagramı

Jablonski enerji diyagramında fotoluminesans gösteren bir molekülün kısmi enerji diyagramı görülmektedir (Şekil 19). En alttaki yatay çizgi  $S_0$ , molekülün temel haldeki enerji seviyesini göstermektedir. Çözeltideki moleküllerin hepsi oda sıcaklığında bu enerji seviyesinde bulunmaktadır.  $S_1$  ve  $S_2$ , birinci ve ikinci uyarılmış singlet durumlar ve  $T_1$  ise birinci uyarılmış triplet durumudur. Birinci uyarılmış triplet durumun enerjisi eşdeğer singlet durumun enerjisinden daha düşüktür. Molekülün uyarılma dalga boyu  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  gibi iki farklı dalga boyundaki ışının soğurulması ile oluşur. Daha yüksek enerjili  $\lambda_2$  dalga boylu ışının soğurumu ile daha yüksek enerjili  $S_2$  uyarılmış singlet duruma geçerken ( $S_0 \rightarrow S_2$ ) daha uzun dalga boylu  $\lambda_1$  ışının soğurulması ile daha düşük enerji ile  $S_1$ , uyarılmış singlet duruma geçiş ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) olmaktadır. Bu soğurulma ile uyarılmış singlet durumu çeşitli titreşimsel seviyelerine geçiş olabilmektedir. Temel duruma dönme molekülün ve dış koşulların durumuna bağlı



olarak ışımasız 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, ışımasız yola kıyasla daha çabuk oluyorsa floresans yayar. Işımasız 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).

## 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Başlangıç maddelerin sentezi

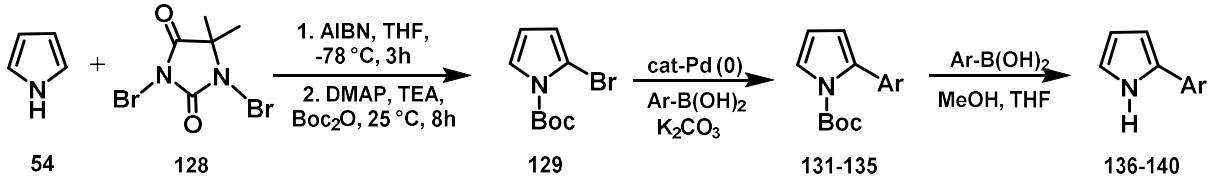
### 3.1 2-Metilpirol (50) ve 2-Etilpirol (127)'nin Sentezi

Metil ve etil piroller uzun yıllardır bilinmektedir ve literatürde farklı yöntemlerle sentezlenmiştir (Leusen vd., 1972; Kancharla vd., 2015). 2-Metilpirol **50** ve 2-etilpirol **127** literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlendi (Botez vd., 2007). Pirol-2-karboksialdehit ve metil-2-pirolketon ayrı ayrı KOH, hidrazin hidrat ve etilen glikol ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 2-metilpirol **50** ve 2-etilpirol **127** yüksek vakumda reaksiyon karışımından izole edildi (sırasıyla verim %73 ve %64). Bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FT-IR spektroskopi teknikleriyle aydınlatıldı.

### 3.2 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, 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoin ile AIBN varlığında etkileştirildi ve aynı reaksiyon ortamında katalitik miktarda dimetilaminopiridin (DMAP) ve di-*tert*-bütil dikarbonat (Boc<sub>2</sub>O) ile muamele edilerek %59 verimle *N*-Boc-2-brompirol **129** hazırlandı. Daha sonra *N*-Boc-2-brompirol **129** farklı süstitüe arilboronik asitler ile Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonu şartlarında Tablo 3'de gösterilen *N*-Boc-2-arilpirollere **131-135** dönüştürüldü. Bileşik **129**'un 4-etil-, 4-metoksi-, 4-tiyometil-, 4-triflorometoksi- ve süstitüe olmayan fenilboronik asit, katalitik miktarda [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] varlığında ve 2 M potasyum karbonat çözeltisi ortamındaki reaksiyonuyla *N*-Boc-2-(4-süstitüefenil) piroller **131-135** %67-81 verim aralığında sentezlenmiştir. Hazırlanan Boc<sub>2</sub>O grubu ile korunmuş 2-arilpiroller reaksiyon ortamında oluşturulan sodyum metoksit ile metanol ve THF çözücü karışımında indirgenerek 2-arilpirollere **136-140** dönüştürülmüştür (Şema 27).





Şema 27. 2-Arilpiroollerin genel sentez şeması

Tablo 3. Koruma gruplu ve hidroliz edilmiş 2-arilpiroollerin verimleri

Sıra	Ar	Bileşik	% İzole verim
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>131</b>	81
2	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>132</b>	74
3	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>133</b>	73
4	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>134</b>	80
5	4- MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>135</b>	67
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>136</b>	91
7	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>137</b>	96
8	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>138</b>	96
9	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>139</b>	48
10	4- MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>140</b>	80

### 3.3 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (144, Metoksininhidrin) Sentezi

Ninhidrin bileşiği literatürde bilinen bir bileşik olup farklı sentez yöntemleri uygulanmaktadır. Literatürde belirtilen yöntemlerde küçük değişiklikler yaparak ninhidrin sentezini gerçekleştirdik. Bu sentez metodunda özel olarak tasarlanan fotobrominasyon reaktöründe 5-bromindanon karbontetraklorür içerisinde çözülerek moleküler brom ile brominasyona tabi tutuldu ve tribromindanon **142** elde edildi. Daha sonra bu bileşik sırasıyla DMSO içerisinde geri soğutucu altında kaynatıldı ve oda sıcaklığında DMF, CH<sub>3</sub>I ve Ag<sub>2</sub>O eklenerek manyetik karıştırıcı ile bir gece karıştırıldı. Elde edilen ham ürün %5'lik KCN ve saf su ile ekstraksiyon edilerek çözücüsü uzaklaştırıldı. Hazırlanan son ekstrat silikajel kolondan hekzan çözücüsü ile süzülerek %40 verimle saf katı ürün elde edildi (Hark vd., 2001).



Şekil 20. Fotobrominasyon reaktörü

Ninhidrin aminoasitlerin, peptidlerin ve proteinlerin analizinde temel bir araçtır ve pürüzlü yüzeylerde çıplak gözle görülmeyen parmak izini belirlemede tercih edilen önemli bir bileşiktir. Ninhidrin bileşiğinin geniş kullanım alanı bulmasından dolayı bu bileşik ile BODIPY çekirdeğini kenetleyerek parmak izinin belirlenmesinde kullanılacak potansiyel yeni bileşikler sentezlendi.

### 3.4 BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

Sentezlenen tüm BODIPY bileşiklerinin *mezo* (C8) konumları etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil süstitüe olmuştur. *Mezo* konumlarından süstitüe olmuş 37 adet BODIPY sentezlenmiştir. Bu bileşikler süstitüent içermeyen, alkilsüstitüe ve arilsüstitüe bileşikler olarak 3 temel grupta incelenmiştir.

#### 3.4.1 Süstitüent içermeyen BODIPY'lerin sentezi

Bu sınıfta yer alan bileşikler BODIPY çekirdeğinin *mezo* konumundan süstitüe olmuş etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil bileşiklerini kapsamaktadır. Bu grupta pirol halkasında herhangi bir süstitüent bulunmamaktadır. Bu grupta 4 adet bileşik sentezlenmiştir.

Pirol ile benzaldehit, 4-brombenzaldehyt, 4-metoksibenzaldehyt ve propiyanolaldehit ayrı ayrı TFA ve NaOH ortamında muamele edilerek dipirometan türevleri ara ürün olarak elde edildi. Bu ara ürünler öncelikle metilen klorür içerisinde DDQ ile etkileştirilmesinin ardından TEA ve  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ile karıştırılarak *mezo* konumundan süstitüe **56**, **80**, **149** ve **152** elde edildi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR ve FT-IR spektroskopi teknikleriyle aydınlatıldı. Pena ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda elde ettikleri spektral verilerle, bileşik **149**'un yapısını aydınlatmak için elde ettiğimiz spektral veriler uyum içerisindedir. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda *mezo*

konumundaki fenilbromür **149** ve metoksifenil **80**'e ait protonlar sırasıyla  $\delta$  7.62-7.59 ve  $\delta$  7.37-7.35 ppm ve  $\delta$  7.54-7.50 ve  $\delta$  7.11-7.04 ppm'de görülen AA'BB' sistemi vererek rezonans olmuştur. Ayrıca metoksifenil içeren BODIPY bileşiğinin **80**  $\delta$  3.91 ppm'de metoksi sinyali vermesi yapıyı doğrulamaktadır. Bileşik **152**'nin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu 3 adet aromatik ve 2 adet alifatik proton sinyalleri ihtiva etmektedir. Aynı zamanda bu bileşiğin 5 adet aromatik ve 2 adet alifatik karbon sinyalleri ihtiva etmesi yapıyla tam uyumlu olduğunu gösterir. BODIPY çekirdeğinin pirol halkasındaki protonlar simetrik yapıdan dolayı aynı sinyalleri vererek rezonans olmuştur. Bileşik **56**, **80**, **149** ve **152**'nin  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumları incelendiğinde  $\delta$  -145-146 ppm civarında kuartet olarak rezonans olmuştur.

Tablo. 4. Sübstituent içermeyen BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	% İzole verim	E. N (°C)
<b>149</b>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	198-200
<b>152</b>	Et	23	128-130
<b>56</b>	Ph	40	158-160
<b>80</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	138-140

### 3.4.2 Alkilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi

Bu sınıfta yer alan bileşikler BODIPY çekirdeğinin *mezo* konumundan sübstitüe olmuş etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil bileşiklerini kapsamaktadır. BODIPY çekirdeğinde *mezo* konumu hariç di, tetra ve hegza alkilsüstitüentler bulunmaktadır. Bu grupta 13 adet bileşik sentezlenmiştir.

Ticari olarak temin edilen 2,4-dimetilpirol, 3-etil-2,4-dimetilpirol ve laboratuarda sentezlenen 2-metilpirol **50**, 2-etilpirol **127** ilgili açılıklorürler ile muamele edilerek BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir.

2-Metilpirol **50**, 2-etilpirol **127** ve 2,4-dimetilpirol ile ayrı ayrı propiyonil klorür ve ardından TEA ve BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ile muamele edilerek 3,5-dimetil **165**, 3,5-dietil **166** ve 1,3,5,7-tetrametil **167** BODIPY bileşikleri sırasıyla %28, %25 ve %44 verimlerde sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin **165-167** karakteristik olarak *mezo* konumundaki etil gruplarının proton sinyalleri  $\delta$  2.82-1.30

aralığında triplet ve kuartet olması yapının BODIPY bileşiklerine **165-167** dönüştüğüne delildir. Ayrıca bileşik **165**'in pirol ünitesine bağlı metil gruplarının proton sinyalleri  $\delta$  2.60 ppm'de rezonans olmuştur. Bileşik **167**'nin sübstituent içermeyen türevinde  $\delta$  6.86-6.48 aralığında görülen multipler pirol proton sinyallerinin kaybolması ve sadece 2,6-konumundaki protonların  $\delta$  6.05 ppm'de singlet olarak görülmesi yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca bileşik **165-167**'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında 5 adet aromatik bölgedeki sinyaller yapılarla tam uyum halindedir.

Bileşik **59**, **174** ve **175**, 2-metilpirol **50**, 2-etilpirol **127** ve 2,4-dimetilpirolün ile ayrı ayrı benzoil klorür ve ardından TEA ve  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ile etkileştirilerek sırasıyla %28, %25 ve %29 verimlerde sentezlenmiştir. Bileşik **59**, **174** ve **175**'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında  $\delta$  7.46-7.50 ppm aralığında görülen multipler sinyaller yapının *mezo* konumundan fenil sübstitüe olduklarına delildir. Ayrıca bileşik **165-167**'nin aromatik bölgede görülen 5 adet karbon sinyalinin bileşik **59**, **174** ve **175**'de 9 adet olması yapıları doğrulamaktadır.

*Mezo* konumundan 4-bromfenil **154-156** ve 4-metoksifenil **182-184** sübstitüe BODIPY bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında proton sinyallerinin yaklaşık  $\delta$  7.64-7.00 ppm aralığında AA'BB' sistemi göstermesi yapıları doğrulamaktadır. Aynı zamanda bileşik **182-184**'ün yaklaşık  $\delta$  3.90 ppm'de görülen metoksi sinyalleri *mezo* konumunda fenilin 4-metoksisübstitüe olduğuna delildir.

Bileşik **158**'in yapı karakterizasyonunda ise  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlara göre pirol halkasındaki proton sinyallerinin görülmemesi ve sadece  $\delta$  7.63 ve 7.17 ppm'de görülen AA'BB' sistemi ve alifatik bölgedeki 4 adet sinyal yapıyı doğrulamaktadır.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda aromatik bölgede görülen 2 adet sinyalin *mezo* konumundaki fenil grubuna ait -CH karbon sinyallerini temsil etmesi ve diğer karbonlar kuartet olarak sinyal vermesi bileşik **158**'in yapısını doğrulamaktadır.

Bu gruptaki BODIPY bileşiklerinin  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumları incelendiğinde  $\delta$  -145-149 ppm civarında kuartet olarak rezonans olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	% izole verim	E.N (°C)
<b>154</b>	Me	H	H	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	21	180-182
<b>155</b>	Et	H	H	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23	138-139
<b>156</b>	Me	H	Me	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	15	176-178
<b>158</b>	Me	Et	Me	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	15	257-258
<b>165</b>	Me	H	H	Et	28	182-184
<b>166</b>	Et	H	H	Et	25	135-137
<b>167</b>	Me	H	Me	Et	44	206-208
<b>59</b>	Me	H	H	Ph	28	110-112
<b>174</b>	Et	H	H	Ph	25	155-157
<b>175</b>	Me	H	Me	Ph	29	162-164
<b>182</b>	Me	H	H	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	21	188-190
<b>183</b>	Et	H	H	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	25	136-138
<b>184</b>	Me	H	Me	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	180-182

### 3.4.3 Arilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi

Bu sınıfta yer alan bileşikler BODIPY çekirdeğinin *mezo* konumundan süstitüe olmuş etil, fenil, 4-bromfenil ve 4-metoksifenil bileşiklerini kapsamaktadır. BODIPY çekirdeğinin 3 ve 5 konumlarında ise 4-süstitüefenil grupları bulunmaktadır ve toplam 20 adet BODIPY bileşiği sentezlenmiştir.

Bu bileşikler pirol çekirdeğinin C2 konumundan fenil, 4-etilfenil, 4-metoksifenil, 4-tiyometilfenil ve 4-triflorometoksifenil boronik asitlerin Suzuki-Miyaura reaksiyon şartlarında kenetlenmesi ile sağlanmıştır. Kenetlenme ürünleri benzoïklorür, 4-brombenzoïklorür, 4-metoksibenzoïklorür ve propiyonïklorür ile muamele edilerek BODIPY **159-163**, **168-172**, **176-180** ve **185-189** bileşikleri, literatürde verilen genel sentez verimlerinde elde edilmiştir.

Bileşik **160-163**'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumları incelendiğinde karakteristik olarak görülen *mezo* konumundaki 4-bromfenil protonları δ 7.70-7.33 ppm aralığında AA'BB' sistemini vermiştir. Ayrıca 3 ve 5 konumlarından 4-süstitüefenil gruplarının proton sinyalleri δ 7.90-6.97 ppm

aralığında AA'BB' sistemini vererek rezonans olmuştur. Bileşik **160**'ın alifatik bölgesinde görülen  $\delta$  2.70 ppm ( $^3J = 7.6$  Hz) deki kuartet ve  $\delta$  1.27 ppm ( $^3J = 7.6$  Hz) deki triplet 3 ve 5 konumlarındaki etil gruplarını göstermektedir. Bileşik **161** ve **163**'ün spektrumlarında sırasıyla  $\delta$  3.85 ppm'deki ve  $\delta$  2.49 ppm'deki görülen singletler metoksi ve tiyometil gruplarına aittir. Bileşik **162**'nin  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumunda -58.0 ppm'de singlet ve -132 ppm'de kuartet sinyaller yapıdaki flor atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda triflorometoksi grubunun flor atomları BODIPY çekirdeğine bağlı kuartet karbonun dörde yarılmasına sebep olmuştur.

Bu grupta yer alan diğer bileşiklerinde  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumlarında benzer sinyal sistemleri mevcuttur.

Tablo 6. Arilsüstitüe BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	R'	% İzole verim	E.N (°C)
<b>159</b>	Ph	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	21	194-196
<b>160</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16	173-175
<b>161</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16	165-167
<b>162</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	259-261
<b>163</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	15	274-276
<b>168</b>	Ph	Et	33	181-182
<b>169</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	30	171-173
<b>170</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	15	195-197
<b>171</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	33	192-194
<b>172</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	15	188-190
<b>176</b>	Ph	Ph	30	195-197
<b>177</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	16	180-182
<b>178</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	16	240-242
<b>179</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	15	202-205
<b>180</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	32	192-194
<b>185</b>	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	27	210-212
<b>186</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	188-190
<b>187</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	29	196-198
<b>188</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	196-198
<b>189</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	219-221

### 3.4.4 Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin brominasyonu

Etil, fenil ve 4-metoksifenil *mezo* sübstitüe BODIPY bileşiklerini 2 ve 6 konumlarından fonksiyonalle edebilmek için oda sıcaklığında moleküler bromla muamele edildi ve reaksiyon sonucunda elde edilen ham ürünler silikajel kolondan süzülerek 2,6-dibromo BODIPY **190**, **88**, **81** bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin yapı karakterizasyonu  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR ve FT-IR ile yapıldı. Elde edilen spektral verilere göre bu bileşiklerin başlangıç maddelerinin **152**, **56** ve **80**  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarındaki C2 ve C6 (sırasıyla  $\delta$  7.85, 7.95 ve 7.92) konumlarındaki protonların sinyallerinin kaybolması ve C1, C7 ve C3, C5 konumlarındaki dublet sinyallerin bromlama ürünlerinde **190**, **88** ve **81** singletlere dönüşmesi bromlu BODIPY bileşiklerinin sentezlendiğini göstermektedir.  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumları incelendiğinde  $\delta$  -145-149 ppm aralığında kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir.

Tablo 7. Sübstitüent içermeyen 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	% İzole verim	E.N (°C)
<b>190</b>	Et	32	165-167
<b>88</b>	Ph	37	185-187
<b>81</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	39	161-163

### 3.4.5 Alkilsübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu

Hem C3 ve C5 konumlarından alkil gruplarıyla sübstitüe olmuş BODIPY **165-166**, **59** ve **174** ile **182-183** hem de bir kısmının C1 ve C7 konumlarından alkil gruplarıyla sübstitüe olmuş BODIPY **167**, **175** ve **184**'ün oda sıcaklığında moleküler brom ile bromlanmasıyla C2 ve C6 konumlarından işlevsel hale getirilmiştir. Elde edilen ham ürünler silikajel kolondan süzülerek saflaştırılmıştır. Bileşik **193**, **201** ve **209**'ün başlangıç maddelerinin **167**, **175** ve **184**  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında aromatik bölgede görülen sırasıyla  $\delta$  6.05, 5.98 ve 5.97 ppm'de singlet sinyallerin tamamen kaybolması C2 ve C6 konumlarından brominasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Yine aynı grupta incelediğimiz 3,5-dialkil sübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu neticesinde elde edilen  $^1\text{H}$  NMR spektrumları başlangıç maddelerindeki **165-166**, **59** ve **174** ile **182-183** pirol halkalarındaki dublet sinyallerin singlet sinyallere dönüşmesi bileşik **191-192**, **199-200** ve **207-208**'in bromlandığını göstermektedir.  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumları incelendiğinde  $\delta$  -142-148 ppm aralığında kuartet olarak sinyal verdiği görülmektedir.

Tablo 8. Alkilsübstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	% İzole verim	E.N (°C)
<b>191</b>	Et	Me	H	87	203-205
<b>192</b>	Et	Et	H	77	173-175
<b>193</b>	Et	Me	Me	51	227-229
<b>199</b>	Ph	Me	H	85	148-150
<b>200</b>	Ph	Et	H	92	189-191
<b>201</b>	Ph	Me	Me	34	193-194
<b>207</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	H	93	221-223
<b>208</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	H	54	169-170
<b>209</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	28	211-212

### 3.4.6 Arilsübstitüe BODIPY'lerin brominasyonu

C3 ve C5 konumlarından aril gruplarıyla sübstitüe olmuş BODIPY **168-172**, **176-180** ve **185-189** bileşikleri oda sıcaklığında moleküler brom ile brominasyonu sonucunda arilsübstitüe dibromlu BODIPY **194-198**, **202-206** ve **210-214** bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında görülen  $\delta$  7.45-6.88 ppm aralığında görülen singletler BODIPY çekirdeğinin pirol halkalarındaki C1 ve C7 konumlarındaki protonlarına aittir.  $^{13}\text{C}$  NMR ve  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumlarındaki sinyal sistemleri yapıları doğrulamaktadır.

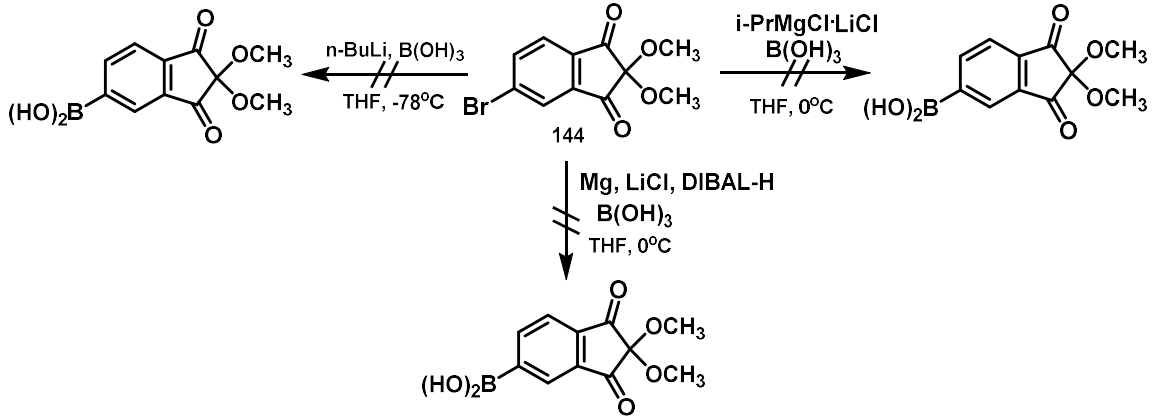


Tablo 9. Arılsüstitüe 2,6-dibrom BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları

Bileşik	R	R <sub>1</sub>	% İzole verim	E.N (°C)
<b>194</b>	Ph	Et	91	205-206
<b>195</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	58	195-197
<b>196</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	94	213-215
<b>197</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	94	232-233
<b>198</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	90	220-221
<b>202</b>	Ph	Ph	88	234-236
<b>203</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	81	227-229
<b>204</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	57	278-279
<b>205</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	53	241-242
<b>206</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	85	231-233
<b>210</b>	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	235-237
<b>211</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	214-216
<b>212</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	239-241
<b>213</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66	246-248
<b>214</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	251-253

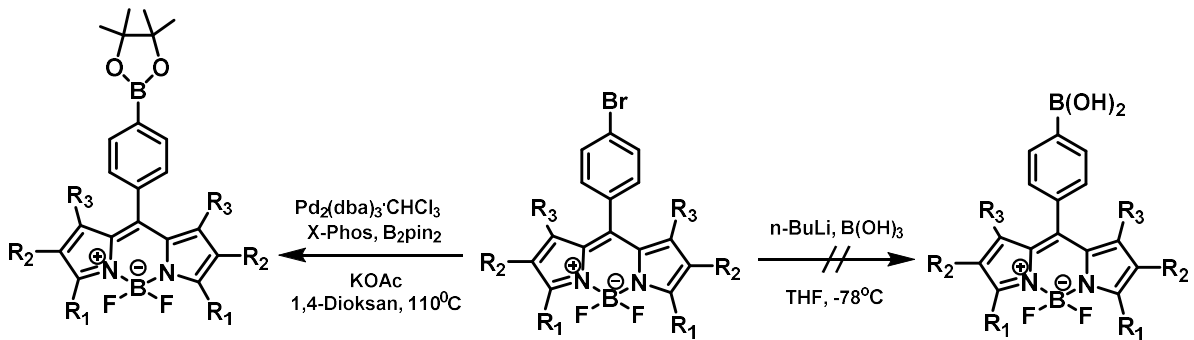
### 3.5 4-Bpinfenil BODIPY'lerin Hazırlanması

Sentezlediğimiz *mezo* konumunda 4-bromfenil süstitüe BODIPY **149**, **154-156**, **158-162** türevlerinin metoksininhidrin bromür **144** ile kenetleme reaksiyonlarını incelemek için metoksininhidrin bromür boronik asit türevlerine dönüştürülmeye çalışıldı. Fakat bu amaca yönelik farklı yöntemlerle yapılan reaksiyonlar sonucunda, deney koşullarının ağır olması, bromninhidrin ve metoksininhidrin bromürün **144** oda şartlarında ve diğer saklama koşullarında (çözücü içinde, düşük sıcaklıklarda) çok çabuk bozunması nedeniyle hem etkili sonuç elde edilemedi hem de elde edilen ürünlerin polimerleşerek bozulduğu görüldü. Metoksininhidrin bromür **144** Suzuki kenetleme reaksiyonlarında alternatif olarak önerilen pinakolat esterlerine dönüştürülme teşebbüslerinde bulunulsa da yine etkili bir sonuç elde edilemedi. Oluşan ürünlerin ya reaksiyon ortamında ya da saflaştırma aşamasında metoksininhidrin bromürün hassas tabiatından dolayı bozunduğu görülmüştür (Şema 28).



Şema 28. Metoksininhidrin bromürün **144** boronik asit türevlerine dönüştürme teşebbüsleri

Metoksininhidrin bromürin **144** boronik asit türevlerine dönüştürme teşebbüslerinden etkili sonuç elde edilememesi nedeniyle alternatif yol olan C8 konumundan bağlı bromfenil ve BODIPY'lerin brominasyonundan elde edilen 2,6-dibromlu BODIPY türevlerinin boronik asitlere dönüştürülmesi denenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler saf olarak izole edilememiştir. Bu sebeple üçüncü alternatif yol olan 4-bromfenil içeren BODIPY **149**, **154-156**, **158-162** bileşikleri kenetleme reaktifi olarak kullanmak için pinakolat esterlerine dönüşümü başarılı bir şekilde sağlanmıştır (Şema 29). 4-Bromfenil BODIPY **149**, **154-156**, **158-162** türevleri Pd katalizi ortamında bis(pinakolat)diboron ve dioksan içinde X-phos ve KOAc ile geri soğutucu altında 24 saat kaynatılarak yüksek verimlerde 4-bromfenil BODIPY'lerin pinakolat esterleri **215-224** elde edilmiştir. Ayrıca 2,6-dibrom BODIPY bileşiklerinin de pinakolat esterlerine dönüşümü sağlanmış ve bu kapsamda 2 adet bileşik sentezlenmiştir. 2,6-Dibromlu BODIPY bileşiklerinden **210** ve **81**'e aynı reaksiyon şartları uygulanarak bileşik **225-226** elde edilmiştir.

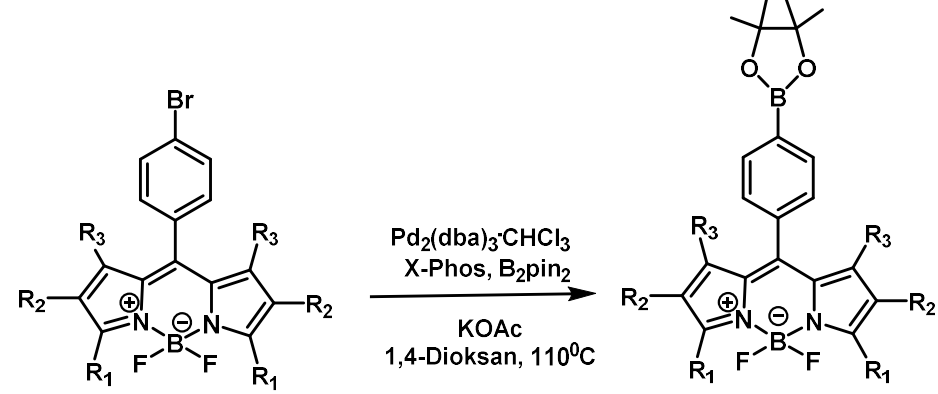


Şema 29. 4-Bromfenil BODIPY'lerin boronik asit reaktifine dönüştürülmesi

Pinakolat esterlere dönüştürülen BODIPY bileşikleri **215-226**  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları incelendiğinde pinakolatlardaki metil protonlarının  $\delta$  1.40 ve 1.19 ppm'de

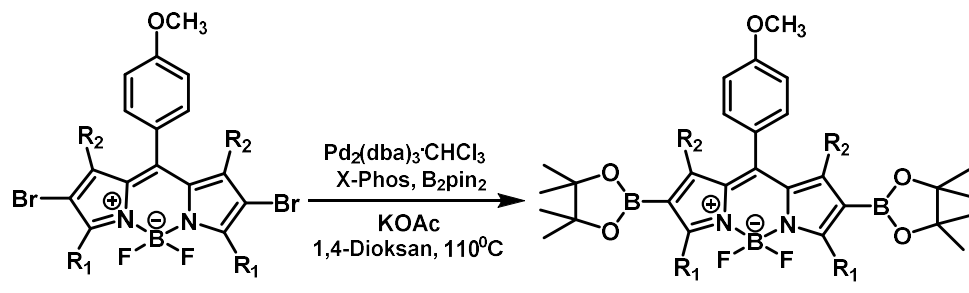
singleter vermesi ve karbonlarının ise yaklaşık 83-85 ppm'de sinyal vermesi BODIPY **149**, **154-156**, **158-162**, **210** ve **81**'in pinakolat esterlerine **215-226** dönüştüğünün kanıtıdır.

Tablo 10. Bpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları



Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	% İzole verim	E.N (°C)
<b>215</b>	H	H	H	79	175-177
<b>216</b>	Me	H	H	81	159-161
<b>217</b>	Et	H	H	72	109-110
<b>218</b>	Me	H	Me	84	153-154
<b>219</b>	Me	Et	Me	83	195-196
<b>220</b>	Ph	H	H	73	165-166
<b>221</b>	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	55	145-147
<b>222</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	91	121-123
<b>223</b>	4-CF <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	37	181-182
<b>224</b>	4-MeS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	64	190-192

Tablo 11. 2,6-Bpin-BODIPY'lerin sentezi, verimleri ve erime noktaları



Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	% İzole verim	E.N (°C)
<b>225</b>	H	H	52	137-138
<b>226</b>	Ph	H	78	158-160

### 3.6 Arilpinakolatların Metoksininhidrin Bromür 144 ile Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Tepkimeleri

Projemizin nihai hedefi süstitüe BODIPY bileşiklerinin metoksininhidrin bromürler **144** ile mikrodalga destekli Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri incelenerek yüksek floresans özellikli ve çok yönlü yeni jenerasyon bileşiklerin sentez çalışmaları yapılmıştır. Pinakolat BODIPY türevlerinden olan bileşik **216** ve **222** metoksininhidrin bromür ile mikrodalga destekli kenetleme reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda bileşik **216** ve **222** etanol içinde çözünmüş Pd(0) katalizörü, su içinde çözünmüş K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve toluen içinde çözünmüş metoksininhidrin bromür **144** ile 300 W gücünde mikrodalga altında 15 dakika ışılandırıldı ve dikkate değer verimlerde ninhidrin-BODIPY bileşikleri **227-228** sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>19</sup>F NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. BODIPY pinakolat esterlerin **216** ve **222** görülen <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında görülen δ 1.40-1.20 ppm aralığındaki pinakolat metil protonlarının sinyallerinin kaybolması, aromatik bölgede karakteristik ninhidrin sinyallerinin δ 8.28-8.13 ppm aralığında görülmesi ve δ 3.71 ppm'de ninhidrin metoksi sinyalinin görülmesi yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca <sup>13</sup>C NMR spektrumunda yaklaşık δ 195 ppm'de görülen karbonil piklerinin varlığı ve yaklaşık δ 85 ppm'de görülen karakteristik Bpin karbonlarının kaybolması ninhidrin-BODIPY bileşiklerinin **227-228** olduğuna delildir.

### 3.7 Fotofiziksel Özellikler

BODIPY çekirdeğine bağlı olan grupların elektron verme ya da alabilme özelliklerine bağlı olarak BODIPY çekirdeği elektron ya yük alıcı veya verici olarak davranabilmektedir. Proje kapsamında sentezlenen BODIPY ve ninhidrin-BODIPY türevlerinin fotofiziksel davranışları incelenmiştir (Shimadzu UV-2600 Spektrofotometre ve Hitachi F7000 Floresans Spektrofotometre). Bu kapsamda her bileşikten 10<sup>-5</sup> M'lık çözelti kloroform içinde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin UV-vis ve emisyon spektrumları ±2 nm hassasiyetle 1 cm'lik kuartz hücrelerde alınmıştır. Fotofiziksel özellikleri incelenen bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyu, maksimum absorpsiyon dalga boyu, molar absorpsiyon katsayısı, stoke kayması ve band aralığı (band gap) hesaplanmıştır (Tablo 12).

Tablo 12. Lambert-Beer denklemi

A=ε.b.c	
A	Absorpsiyon
ε	molar absorplama katsayısı (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
b	ışın yolu (cm)
c	derişim (mol.L <sup>-1</sup> )

### 3.7.1 Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Sübstitüent içermeyen BODIPY yapılarında *mezo* konumunda elektron çekici bir grubun bulunması Stokes kaymasını artırırken molar absorpsiyon katsayısını azalttığı gözlenmiştir. Bileşik **149**'un *mezo* konumunda bulunan 4-bromfenil grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı kırmızıya doğru kayma meydana gelmiştir. Bunun yanında elektron verici bir grup olan *mezo* konumundaki etil bağlı bileşik **152** daha düşük dalga boyunda absorpsiyon spektrumu vermiştir (Tablo 13).

Tablo 13. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	λ <sub>abs</sub> (nm)	λ <sub>em</sub> (nm)	Stokes Kayması Δλ (nm)	ε (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>149</b>	504	523	19	45800
<b>152</b>	497	509	12	58748
<b>56</b>	502	520	18	53793
<b>80</b>	500	516	16	51969

### 3.7.2 Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

BODIPY çekirdeğinde elektron verici bir grup olan metil grubunun sayısı arttıkça daha düşük dalga boyunda absorpsiyon spektrumu vermiş ve en yüksek molar absorplama katsayısı elde edilmiştir. Ancak aynı sayıda metil grubu içeren bileşik **156** ve **158** yapılarından etil grubu bulduran bileşik **158** yaklaşık 24 nm'lik bir kaymaya neden olmuştur. Yapılarda bulunan metil ve etil gruplarının Stokes kaymasında önemli bir değişmeye neden olmadığı görülmüştür (Tablo 14).

Tablo 14. Alkilsübstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Bileşik	λ <sub>abs</sub> (nm)	λ <sub>em</sub> (nm)	Stokes Kayması Δλ (nm)	ε (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>154</b>	514	528	14	66250
<b>155</b>	515	528	13	56234
<b>156</b>	505	517	12	89215
<b>158</b>	529	544	15	74542

*Mezo* konumunda etil bulunduran BODIPY türevlerinin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde 3,5 konumunda metil bulunan bileşik **165**'in en düşük Stokes kaymasına sahipken yapıya 1,7 konumundan metil gruplarının eklenmesi Stokes kaymasını önemli derecede arttırmıştır. 3,5 konumunda etil grubu bulunan bileşik **166** en yüksek Stokes kaymasına sahip alkilsüstitüe BODIPY'dir (Tablo 15).

Tablo 15. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>165</b>	508	514	6	68333
<b>166</b>	510	516	16	74131
<b>167</b>	501	513	12	62039

*Mezo* konumunda fenil bulunan BODIPY türevlerinde Stokes kaymasında önemli bir değişiklik olmamıştır. Yapıda metil grubunun artması daha düşük absorpsiyon dalga boyuna neden olmuştur (Tablo 16).

Tablo 16. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>59</b>	512	525	13	57000
<b>174</b>	514	526	12	58884
<b>175</b>	503	514	11	41171

*Mezo* konumunda 4-metoksifenil bulunduran BODIPY türevlerinde Stokes kaymaları ve molar absorpsiyon katsayılarında önemli bir değişiklik görülmemiştir. Bileşik **184** en düşük absorpsiyon dalga boyuna sahipken bileşik **182** ve **183** yaklaşık aynı absorpsiyon dalga boyuna sahip olduğu görülmüştür (Tablo 17).

Tablo 17. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>182</b>	511	522	11	71739
<b>183</b>	512	522	10	69183
<b>184</b>	503	515	12	72731

### 3.7.3 Arilsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

*Mezo* konumunda 4-bromfenil ve 3,5 konumlarında aril grupları içeren BODIPY türevlerinde mezomerik olarak elektron sağlayan (-OCH<sub>3</sub> ve -SCH<sub>3</sub>) bileşik **161** ve **163** en büyük Stokes kaymasına sahiptir. Ayrıca bileşik **162** 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 18-21), (Ulrich vd., 2008).

Tablo 18. Arılsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>159</b>	558	589	31	51914
<b>160</b>	569	600	31	42571
<b>161</b>	585	621	36	49771
<b>162</b>	557	588	31	24685
<b>163</b>	592	633	41	36269

Tablo 19. Arılsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>168</b>	548	578	30	48886
<b>169</b>	561	589	28	28127
<b>170</b>	569	605	36	31412
<b>171</b>	547	576	29	20168
<b>172</b>	577	618	41	49691

Tablo 20. Arılsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>176</b>	555	586	31	60239
<b>177</b>	565	598	33	61135
<b>178</b>	580	616	36	50273
<b>179</b>	559	586	27	49022
<b>180</b>	586	628	42	46120

Tablo 21. Arılsüstitüe BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>185</b>	552	582	30	49683
<b>186</b>	563	595	32	58067
<b>187</b>	577	611	34	48823
<b>188</b>	551	582	31	61417
<b>189</b>	584	626	42	53162

### 3.7.4 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 arttırmış ve daha yüksek absorpsiyon dalga boyuna kaymaya neden olmuştur (Tablo 22).

Tablo 22. Sübstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>190</b>	552	564	12	73800
<b>88</b>	544	564	20	49259
<b>81</b>	551	566	15	55618

### 3.7.5 Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Alkilsübstitüe BODIPY ve Br-BODIPY türevleri karşılaştırıldığında yapıya halojen eklenmesi Stokes kaymalarında önemli bir değişikliğe sebep olmazken molar absorpsiyon katsayısını arttırmış ve daha yüksek absorpsiyon dalga boyuna kaymaya neden olmuştur. Genellikle *mezo* konumundaki sübstitüentlerin bu grup içinde fazla bir etkisi görülmemiştir (Tablo 23-25), (Loudet ve Burgess, 2007).

Tablo 23. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>191</b>	540	552	12	88481
<b>192</b>	535	550	15	73912
<b>193</b>	527	541	14	81000

Tablo 24. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>199</b>	545	562	17	74140
<b>200</b>	545	561	16	87295
<b>201</b>	530	545	15	71170

Tablo 25. Alkilsübstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Bileşik	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>207</b>	537	552	15	69527
<b>208</b>	542	557	15	63488
<b>209</b>	529	545	16	68437



### 3.7.6 Arılsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Arılsüstitüe Br-BODIPY'lerin özellikleri incelendiğinde arılsüstitüe 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 26-28).

Tablo 26. Arılsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Et)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>194</b>	561	587	26	73319
<b>195</b>	563	596	33	59785
<b>196</b>	573	607	34	52319
<b>197</b>	560	587	27	59098
<b>198</b>	582	625	43	52678

Tablo 27. Arılsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = Ph)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>202</b>	568	596	28	56649
<b>203</b>	574	607	33	64685
<b>204</b>	588	625	37	67639
<b>205</b>	567	596	29	50732
<b>206</b>	585	631	46	40214

Tablo 28. Arılsüstitüe Br-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri (C8 = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>210</b>	564	592	28	59795
<b>211</b>	563	600	37	40737
<b>212</b>	584	616	32	53228
<b>213</b>	564	591	27	68295
<b>214</b>	589	631	42	54620

### 3.7.7 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 29).

Tablo 29. Sübstitüent içermeyen ve alkilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>215</b>	504	523	19	25743
<b>216</b>	514	531	17	25888
<b>217</b>	515	533	18	53566
<b>218</b>	503	515	12	46814
<b>219</b>	527	541	14	67331

### 3.7.8 Arilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Arilsübstitüe Bpin-BODIPY türevlerinde bileşik **220** ve **223**'ün başlangıç maddeleri **159** ve **162**'e göre molar absorpsiyon katsayılarında artış meydana gelirken bileşik **221**, **222** ve **224**'ün 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 30).

Tablo 30. Arilsübstitüe Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>220</b>	557	590	33	60813
<b>221</b>	567	599	32	25097
<b>222</b>	582	617	35	35568
<b>223</b>	560	587	27	44282
<b>224</b>	590	632	42	27026

### 3.7.9 Arilsübstitüe 2,6-Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Arilsübstitüe 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 sübstitüent içermeyen pinakolat esterleri bileşik **225**'de başlangıç maddesine **81** göre daha yüksek kayma meydana gelirken C3 ve C5 konumlarında aril grubu içeren pinakolat esterde **226** başlangıç maddesine **210** göre daha düşük kayma meydana gelmiştir.

Tablo 31. Arilsübstitüe 2,6-Bpin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>225</b>	535	556	21	30156
<b>226</b>	556	585	29	37153

### 3.7.10 Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

BODIPY kenetlenmiş ninhidrin yapılarında bileşik **227**'nin başlangıç maddesi **216**'ya ve bileşik **228**'nin başlangıç maddesi **222**'ye göre molar absorplama katsayısında dikkate değer bir artma görülürken Stokes kaymalarında ve absorpsiyon dalga boylarında önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Tablo 32. Ninhidrin-BODIPY'lerin fotofiziksel özellikleri

Bileşik	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Stokes Kayması $\Delta\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
<b>227</b>	517	537	20	61204
<b>228</b>	588	623	35	50424

### 3.8 Elektrokimyasal Özellikler

Proje kapsamında sentezlenen BODIPY ve ninhidrin-BODIPY türevlerinin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Gamry Interface 1000 potansiyostat). Bu kapsamda her bileşikten 10<sup>-3</sup> 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*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) 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 azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Hesaplama kullanılan formüller tabloda verilmiştir (Tablo 33), (Günsel vd., 2017).

Tablo 33. HOMO-LUMO ve band aralığı hesaplama formülleri

$E_g = 1240/\lambda$
$E_{HOMO} (eV) = - (E_{ox}^{onset} - E_{Fc/Fc+}^{onset}) - 4.80 eV$
$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$

#### 3.8.1 Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Sübstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY türevleri karşılaştırıldığında *mezo* konumunda 4 farklı sübstitüentin band aralığını çok değiştirmedeği gözlenmiştir. Ancak yapının bromlanması ile band aralığında yaklaşık 0.2-0.3 eV azalma meydana gelmiştir. Hem

süstitüent içermeyen BODIPY hem de süstitüent içermeyen Br-BODIPY yapılarında *mezo* konumunda bulunan 4-bromfenil ve 4-metoksifenil grupları  $E_{\text{HOMO}}$  değerini arttırdığı gözlemlenmiştir (Tablo 34).

Tablo 34. Süstitüent içermeyen BODIPY ve Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>149</b>	-5.45	-3.08	2.37
<b>152</b>	-4.97	-2.54	2.43
<b>56</b>	-4.95	-2.56	2.38
<b>80</b>	-5.40	-3.00	2.40
<b>190</b>	-5.07	-2.89	2.18
<b>88</b>	-5.02	-2.84	2.17
<b>81</b>	-5.95	-3.78	2.17

### 3.8.2 Alkilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Alkilsüstitüe BODIPY bileşiklerinde metil grubunun artışı ile  $E_{\text{HOMO}}$  değerinin azaldığı ve band aralığının arttığı görülmüştür. Metil grubunun yanında C2 ve C6 konumlarında etil grubunun bulunmasıyla  $E_{\text{HOMO}}$  değerindeki azalma daha da fazlaşmıştır. Fakat *mezo* konumunda, mezomerik olarak elektron verici bir grubun bağlı olması ve metil sayısındaki artış ile band aralığının ve  $E_{\text{HOMO}}$  değerinin arttığı gözlenmiştir (Tablo 35).

Tablo 35. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>154</b>	-5.70	-3.36	2.34
<b>155</b>	-5.68	-3.35	2.33
<b>156</b>	-5.22	-2.84	2.38
<b>158</b>	-4.96	-2.69	2.27
<b>165</b>	-5.61	-3.24	2.37
<b>166</b>	-5.60	-3.22	2.38
<b>167</b>	-5.18	-2.78	2.40
<b>59</b>	-5.64	-3.31	2.33
<b>174</b>	-5.63	-3.22	2.34
<b>175</b>	-5.00	-2.61	2.39
<b>182</b>	-5.65	-3.30	2.35
<b>183</b>	-5.52	-3.16	2.36
<b>184</b>	-5.81	-2.61	2.39

### 3.8.3 Arilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Arilsüstitüe BODIPY bileşiklerinde *mezo* konumunda bulunan dört farklı grup  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  ve band aralığında çok fazla bir değişkenlik olmazken bu grupta yapılarda bulunan triflorometoksifenil grupları genel olarak band aralığını arttırmıştır (Tablo 36).

Tablo 36. Arilsüstitüe BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>159</b>	-5.66	-3.58	2.08
<b>160</b>	-5.55	-3.53	2.02
<b>161</b>	-5.35	-3.36	1.99
<b>162</b>	-5.13	-2.73	2.39
<b>163</b>	-4.88	-2.94	1.94
<b>168</b>	-5.57	-3.43	2.13
<b>169</b>	-5.13	-3.10	2.03
<b>170</b>	-5.36	-3.33	2.03
<b>171</b>	-5.39	-3.25	2.14
<b>172</b>	-5.34	-3.35	1.99
<b>176</b>	-5.55	-3.45	2.10
<b>177</b>	-5.49	-3.44	2.05
<b>178</b>	-5.34	-3.35	1.99
<b>179</b>	-5.73	-3.63	2.10
<b>180</b>	-5.51	-3.56	1.95
<b>185</b>	-5.52	-3.41	2.11
<b>186</b>	-4.87	-2.80	2.07
<b>187</b>	-5.40	-3.39	2.01
<b>188</b>	-4.84	-2.72	2.12
<b>189</b>	-4.81	-2.84	1.96

### 3.8.4 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  $E_{\text{HOMO}}$  değerinde çok büyük bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (Tablo 37).

Tablo 37. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>191</b>	-5.73	-3.50	2.23
<b>192</b>	-5.16	-2.92	2.24
<b>193</b>	-5.62	-3.33	2.29
<b>199</b>	-4.93	-2.74	2.19
<b>200</b>	-5.76	-3.56	2.19
<b>201</b>	-5.69	-3.43	2.26
<b>207</b>	-4.57	-2.34	2.23
<b>208</b>	-5.71	-3.50	2.21
<b>209</b>	-5.62	-3.35	2.26

### 3.8.5 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 38).

Tablo 38. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>194</b>	-5.80	-3.69	2.11
<b>195</b>	-5.79	-3.75	2.04
<b>196</b>	-5.08	-3.07	2.01
<b>197</b>	-5.89	-3.78	2.10
<b>198</b>	-5.00	-3.02	1.98
<b>202</b>	-5.11	-3.03	2.07
<b>203</b>	-5.79	-3.75	2.04
<b>204</b>	-5.58	-3.60	1.98
<b>205</b>	-4.93	-2.85	2.08
<b>206</b>	-5.43	-3.48	1.95
<b>210</b>	-5.83	-3.75	2.08
<b>211</b>	-5.52	-3.46	2.06
<b>212</b>	-5.39	-3.40	1.99
<b>213</b>	-5.94	-3.85	2.08
<b>214</b>	-5.60	-3.64	1.96

### 3.8.6 Bpin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Bu grupta *mezo* konumunda 4-bromfenil içeren süstitüent içermeyen, alkil süstitüe ve arilsüstitüe 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 esterli türevlere göre band aralığının biraz daha arttığı ve  $E_{\text{HOMO}}$  değerlerinde de belirgin bir artışın meydana geldiği söz konusudur (Tablo 39).

Tablo 39. Bpin-BODIPY türevlerin elektrokimyasal özellikleri

Bileşik	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>215</b>	-5.52	-3.48	2.04
<b>216</b>	-5.34	-3.01	2.33
<b>217</b>	-5.38	-3.34	2.04
<b>218</b>	-5.18	-3.14	2.04
<b>219</b>	-5.02	-2.99	2.03
<b>220</b>	-5.66	-3.56	2.10
<b>221</b>	-5.22	-3.17	2.05
<b>222</b>	-5.17	-3.18	1.99
<b>223</b>	-5.39	-3.29	2.10
<b>224</b>	-5.03	-3.08	1.95
<b>225</b>	-5.49	-3.27	2.22
<b>226</b>	-5.69	-3.59	2.10

### 3.8.7 Ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

Ninhidrin kenetlenmiş olan BODIPY türevleri **227** ve **228**, başlangıç BODIPY bileşikleri **154** ve **161** ile karşılaştırıldığında ninhidrin-BODIPY türevlerinde  $E_{\text{HOMO}}$  değerinin azaldığı ve band aralığı değerlerinde çok fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir (Tablo 40).

Tablo 40. BODIPY ve Ninhidrin-BODIPY'lerin elektrokimyasal özellikleri

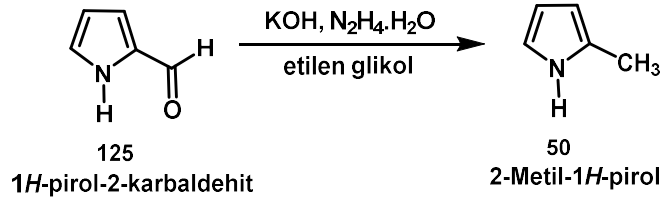
Bileşik	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	Band Aralığı ( $E_g$ )
<b>227</b>	-5.40	-3.09	2.31
<b>228</b>	-5.19	-3.22	1.97
<b>154</b>	-5.70	-3.36	2.34
<b>161</b>	-5.35	-3.36	1.99

## 4. BULGULAR

### 4.1 Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

#### Deneysel çalışmalar

##### 4.1.1 2-Metil-1*H*-pirol 50 sentezi

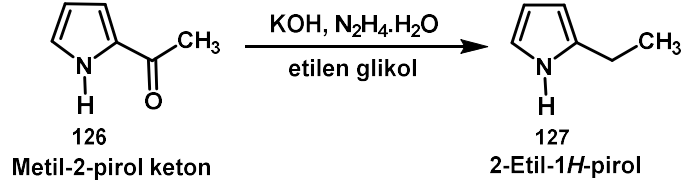


Şema 30. 2-Metil-1*H*-pirol 50 sentezi

İki boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) etilen glikol (80 mL), KOH (8 g, 142 mmol), hidrazin hidrat (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), (6 mL, 0.12 mmol) ve pirol-2-karboksialdehit (1*H*-pirol-2-karbaldehit) (4 g, 42 mmol) eklendi. Reaksiyon balonu ceketli ısıtıcı içerisinde yerleştirilerek sıcaklık kontrol probu ve diğer boynuna reflüks sistemi yerleştirildi. Sıcaklık kontrol cihazı ilk 15 dakika 80 °C'de sonra 130 °C'ye getirilip 15 dakika karıştırıldı. 30 dakika sonunda 180 °C'de 3 saat daha reflüks edildi. 3 saatin sonunda sıcaklık kapatılarak reaksiyon ortamının sıcaklığı 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 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutularak aşırı çözücü düşük vakum altında uzaklaştırıldı (açık sarı sıvı, 2.51 g, %73), (Şema 30). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.92 (bs, 1H, N-H), 6.69 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz 1H, Pi-H), 6.16 (t, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1H, Pi-H), 5.94 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 1H, Pi-H), 2.31 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 128.0, 116.7, 108.7, 106.2, 13.2. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3376, 3097, 2916, 1684, 1571, 1457, 1412, 1269, 1117, 1094, 1025, 951, 884, 782, 707.



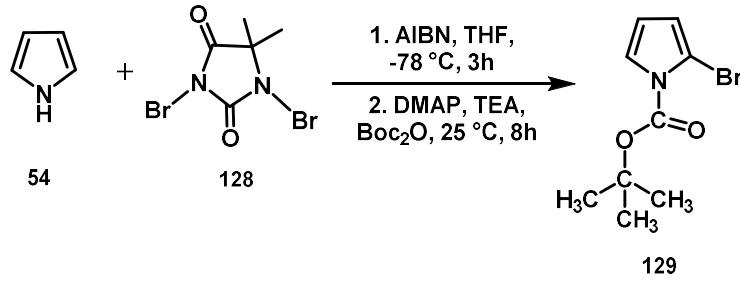
#### 4.1.2 2-Etil-1*H*-pirol **127** sentezi



Şema 31. 2-Etil-1*H*-pirol **127** sentezi

2-Etil-1*H*-pirol **127** sentezinde uygulanan temel reaksiyon prosedürü 2-metil-1*H*-pirol **50** ile benzerdir. 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 150 °C'ye getirilip 15 dakika daha karıştırıldı. 30 dakika sonunda 200 °C'de 5 saat daha reflüks edildi. 5 saatin sonunda sıcaklık kapatılarak reaksiyon ortamının sıcaklığı 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulurak aşırı çözücü vakum altında uzaklaştırıldı (açık sarı sıvı, 3.11 g, %64), (Şema 31). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.98 (bs, 1H, N-H), 6.82-6.69 (m, 1H, Pi-H), 6.38 (t, <sup>4</sup>J = 2.8 Hz, Pi-H), 6.17-5.98 (m, 1H, Pi-H), 2.80 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1.45 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 134.5, 116.5, 108.4, 104.4, 21.1, 13.9. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3381, 3100, 2967, 1875, 1685, 1630, 1568, 1459, 1326, 1209, 1117, 1096, 1022, 932, 883, 794, 707.

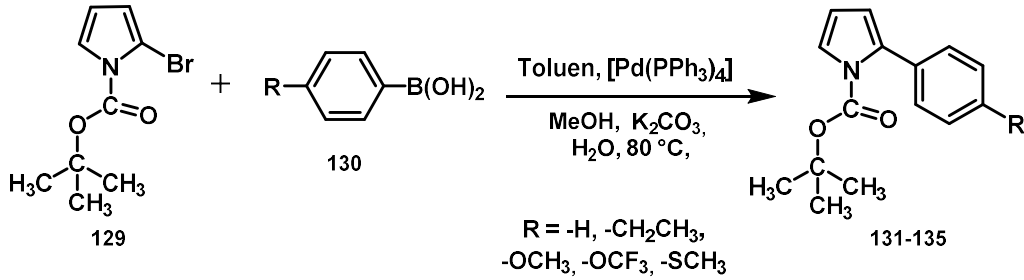
#### 4.1.3 *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol **129** sentezi



Şema 32. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol **129** 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 karışıma bir spatül ucu 1,1'-azobis(sikloheksankarbonitril), (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<sub>2</sub>O, 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>, 70 g, 55 cm boyunda 5 cm çaplı kolon) hekzan kullanılarak fraksiyonlar toplandı. Ürünün olduğu fraksiyonlar TLC ile tespit edildi (hekzan) ve çözücü uzaklaştırıldı. Ürün sarı yağimsi olarak elde edildi (4.2 g, %59), (Şema 32). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.25 (dd, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, Pi-H), 6.22 (dd, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, Pi-H), 6.08 (t, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, Pi-H), 1.55 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 148.2, 123.2, 117.4, 111.8, 100.5, 85.0, 28.2. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2979, 2936, 1743, 1446, 1371, 1318, 1286, 1150, 1086, 1050, 982, 843, 804, 768, 718.

#### 4.1.4 *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirollerin 131-135 genel sentez metodu



Şema 33. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirollerin **131-135** sentezi

Üç boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) azot gazı ortamında *N*-*tert*-bütoksikarbonil-2-brompirolün **129** (1 eşdeğer) toluendeki (50 mL) çözeltisi ve tetrakis(trifenilfosfin)paladyum (0), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], (0.2 g), katalizörünün metanoldeki (20 mL) süspansiyonu ilave edildi. Daha sonra aril boronik asit (1.2 eşdeğer) ve ardından potasyum karbonat çözeltisi (2 M, 50 mL) eklenerek reflüks edildi. Reaksiyon TLC ile takip edilerek 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup süzüldü ve aşırı çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen madde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO<sub>2</sub>, 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 **131-135** elde edildi (Şema 33).

*tert*-Bütül 2-fenil-1*H*-pirol-1-karboksilat (**131**): (şeffaf sıvı, 1.2 g, %81), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.32 (dd, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Pi-H), 7.26-7.16 (m, 5H, Ar-H), 6.30 (dd, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Pi-H), 6.15 (t, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 1H, Pi-H), 1.62 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 149.7, 135.3, 134.8, 129.5, 127.9, 127.5, 122.8, 114.7, 110.9, 83.80, 27.9. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3062, 2980, 2935, 1736, 1605, 1469, 1397, 1368, 1338, 1315, 1260, 1146, 1078, 1045, 970, 846, 758, 726, 700.

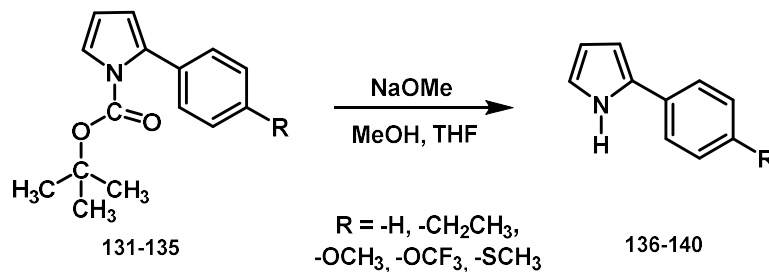
*tert*-Bütül 2-(4-etilfenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**132**): (şeffaf sıvı, 3.3 g, %74), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.34 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 7.26-7.16 (m, 4H, Ar-H), 6.22 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, Pi-H), 6.17 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 2.68 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 1.37 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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<sup>-1</sup>): 2925, 2856, 1742, 1459, 1377, 1237, 1159, 1084, 817, 465.

*tert*-Bütil 2-(4-metoksifenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**133**): (açık sarı sıvı, 0.82 g, %73), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.33 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.20 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, Pi-H), 6.14 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 3.83 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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<sup>-1</sup>): 3006, 2980, 2954, 2837, 1729, 1609, 1566, 1514, 1469, 1394, 1368, 1332, 1306, 1244, 1149, 1032, 970, 843, 807, 771, 722, 592.

*tert*-Bütil 2-(4-(triflorometoksi)fenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**134**): (beyaz jelimsi, 1.06 g, %80), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.44 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 7.30-7.21 (m, 4H, Ar-H), 6.27 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, Pi-H), 6.23 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 1.41 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 149.4, 148.7, 133.6, 133.4, 130.8, 130.4, 123.1, 120.4, 115.1, 110.9, 84.2, 27.8. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -58.3. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2983, 2941, 1739, 1514, 1472, 1394, 1371, 1338, 1312, 1254, 1205, 1143, 1074, 1039, 1019, 973, 921, 882, 850, 807, 771, 732, 661.

*tert*-Bütil 2-(4-(metiltiyo)fenil)-1*H*-pirol-1-karboksilat (**135**): (beyaz jelimsi, 0.78 g, %67), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.34 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 7.27-7.17 (m, 4H, Ar-H), 6.22 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1H, Pi-H), 6.17 (dd, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Pi-H), 2.50 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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<sup>-1</sup>): 3137, 2980, 2922, 1729, 1498, 1462, 1390, 1368, 1335, 1306, 1254, 1146, 1094, 1071, 970, 840, 810, 771, 736, 599, 530, 494.

#### 4.1.5 2-Arilpirolerin 136-140 genel sentez metodu



Şema 34. 2-Arilpirolerin **136-140** sentezi

Üç boyunlu reaksiyon balonuna (250 mL) azot gazı altında kenetleme ürünü olan *N-tert*-bütoksikarbonil-2-arilpirol türevleri (**131-135**) taze destillenmiş THF (50 mL) içerisinde

çözüldü. Taze sodyum metoksit hazırlamak için sodyum metali (0.8 g, 34.8 mmol) 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) yıkanarak Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup süzüldü. Aşırı çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırılarak 2-arilpirol türevleri (**136-140**) elde edildi (Şema 34).

2-Fenil-1*H*-pirol (**136**): (pembe katı, 0.65 g, %91), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 8.44 (bs, 1H, -NH), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.88-6.80 (m, 1H, Pi-H), 6.56-6.51 (m, 1H, Pi-H), 6.32 (q, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1H, Pi-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 132.9, 129.1, 127.4, 126.4, 124.1, 119.0, 110.4, 106.2. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3433, 3384, 3055, 1602, 1491, 1465, 1407, 1293, 1185, 1110, 1071, 1032, 915, 879, 755, 719, 690, 530.

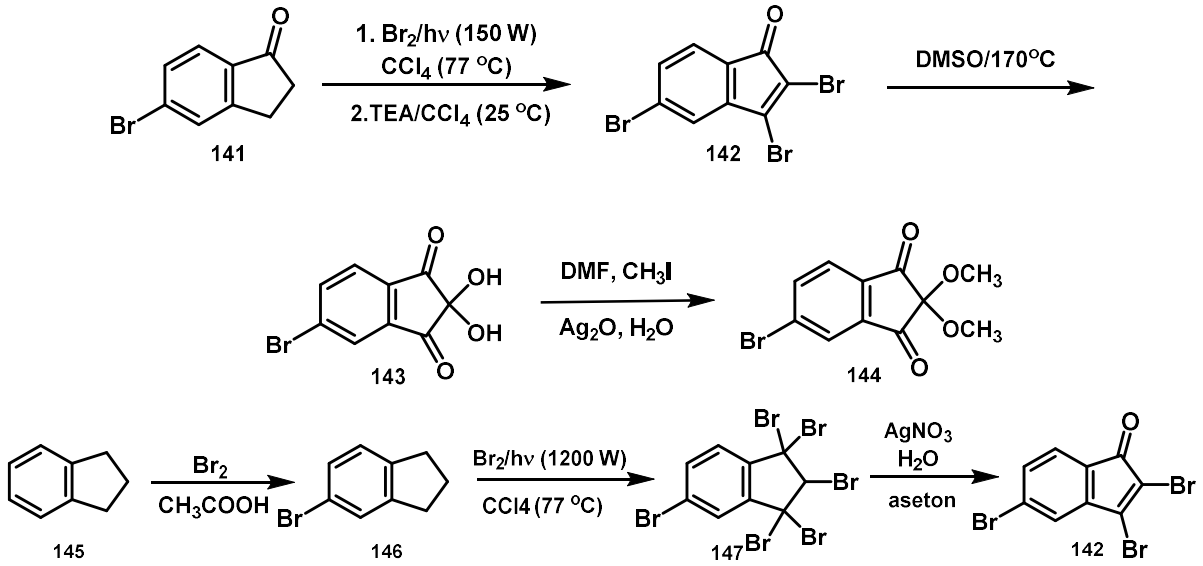
2-(4-Etilfenil)-1*H*-pirol (**137**): (beyaz katı, 2 g, %96), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 8.39 (bs, 1H, -NH), 7.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.85 (dd, <sup>3</sup>J = 3.4 MHz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, Pi-H), 6.49 (dd, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, Pi-H), 6.30 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, Pi-H), 2.66 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 3.65 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 142.6, 132.5, 130.5, 128.6, 124.2, 118.7, 110.2, 105.6, 28.8, 15.8. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3433, 3104, 2964, 2931, 2878, 1504, 1459, 1433, 1293, 1110, 1032, 915, 882, 833, 794, 709, 537.

2-(4-Metoksifenil)-1*H*-pirol (**138**): (pembe-bordo, 0.5 g, %96), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 8.34 (bs, 1H, -NH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 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, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 157.9, 131.8, 126.7, 125.3, 119.0, 114.8, 109.5, 104.9, 55.7. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3430, 3010, 2961, 2925, 2837, 1605, 1560, 1501, 1462, 1439, 1289, 1240, 1182, 1113, 1022, 915, 833, 794, 716, 605, 536.

2-(4-(Triflorometoksi)fenil)-1*H*-pirol (**139**): (yeşil-gri, 0.33 g, %48), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 8.40 (bs, 1H, -NH), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 147.6, 131.8, 125.2, 122.4, 121.8, 119.6, 119.0, 110.6, 106.8. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -58.3. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3391, 2922, 2853, 1560, 1504, 1459, 1205, 1153, 1107, 1029, 911, 846, 797, 736, 657, 563, 514, 420.

2-(4-(Metiltiyo)fenil)-1*H*-pirol (**140**): (lila-mor, 0.41 g, %80), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 8.43 (bs, 1H, -NH), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 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, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 135.2, 131.3, 130.6, 127.3, 124.5, 119.8, 109.8, 106.1, 15.7. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3430, 3101, 2925, 1745, 1654, 1563, 1488, 1452, 1426, 1322, 1296, 1244, 1120, 1087, 1032, 951, 915, 879, 823, 791, 716, 615, 547.

#### 4.1.6 5-Brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (BDMİD, **144**) sentezi



Şema 35. Dimetoksiindanon bromürün **144** sentezi

**Yöntem 1:** 5-Bromindanon (**141**) (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 rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Yağımsı ham ürün tekrar CCl<sub>4</sub>'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. Silikajel ile klasik süzme yapıldı (SiO<sub>2</sub>, 40 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon). Süzmede kullanılan çözücü karışımı (hekzan/etilasetat; 9:1) rotari evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra tribromindenon **142** sarı iğnemsî kristaller (0.87 g, %75) halinde elde edildi. Önceden azot geçirilmiş balona tribromindenon **142** (1.05 g) 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 çözeltiye 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Organik çözücü rotari evaporatörde uzaklaştırıldı. Klasik kolon kromatografisi (SiO<sub>2</sub>, 50 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile süzülüp organik çözücü karışımı (hekzan/metilen klorür; 3:1) vakumda uzaklaştırıldıktan sonra açık yeşil renkli bir katı elde edildi (5-bromninhidrin **143**, 0.38 g, %93). Bileşik **143** (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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutulduktan sonra organik çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Kalıntı kolon kromatografisi (hekzan) ile saflaştırıldı (SiO<sub>2</sub>, 80 g, 50 cm boyunda 4 cm çaplı kolon). Bileşik **144** (BDMİD) sarımsı katı halde elde edildi (0.44 g, %40) (Şema 35). Erime noktası: 106-108 °C. (Lit: 103–105 °C (Hark vd., 2001)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 8.13 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H), 8.07 (dd, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H), 3.65 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 192.7, 192.4, 140.7, 140.2, 138.0, 132.7, 127.6, 125.6, 91.0, 52.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2967, 2935, 2879, 1772, 1759, 1723, 1589, 1462, 1381, 1244, 1097, 1055, 771.

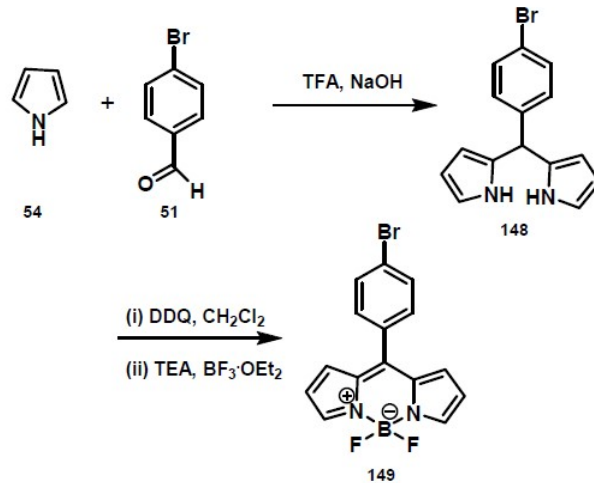
*Yöntem 2:* Metoksininhidrin bromür sentezine alternatif olarak ikinci bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde indan **145** (1.3 g, 11 mmol) oda sıcaklığında asetik asit içerisinde moleküler brom (1.76 g, 11 mmol) ile karanlıkta bromlandı ve monobromindan **146** elde edildi. Elde edilen monobromindan (0.9 g, 4.7 mmol) özel yaptırılan içten ışıklandırılmalı 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 (40 g) süzülerek hegzabromindan **147** elde edildi. Elde edilen hegzabromindan metilen klorür içerisinde çözülerek üzerine aseton-su karışımında çözülmüş AgNO<sub>3</sub> eklenerek 3 saat karıştırıldı ve tribromindanon **142** bileşiği elde edildi. Tribromindanon eldesinden sonra metoksininhidrin bromür eldesi için diğer basamaklar aynen uygulandı.

## BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

### 4.2 C3 ve C5 Konumlarında Sübstitüent İçermeyen BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

**Genel Metot:** Alevde kurutulmuş yuvarlak tipli iki boyunlu balona (50 mL) taze destillenmiş pirol (25 eşdeğer mol) **54** 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Pirolün aşırısı vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra, elde edilen dipirometan silikajel kolon kromatografisi (hekzan) ile saflaştırıldı (50 g SiO<sub>2</sub>, 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 (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, 11 eşdeğer mol) eklendikten sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırma (50 g SiO<sub>2</sub>, 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).

#### 4.2.1 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**149**) sentezi



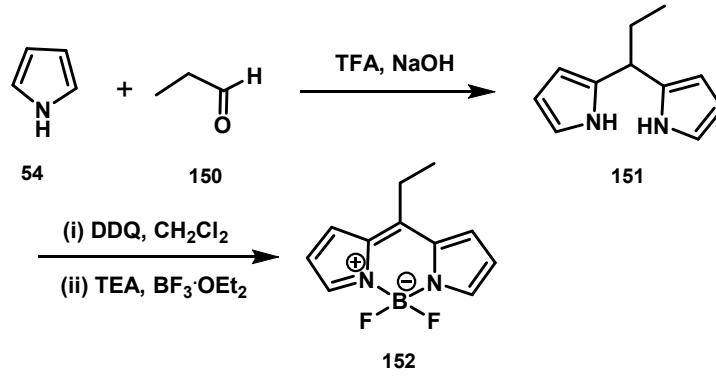
Şema 36. Bileşik **149**'un sentezi



Bileşik **149**, pirol (25 mL, 360.3 mmol, 25 eşdeğer mol) **54** ve 4-brombenzaldehit (2.7 g, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) **51** kullanılarak, sübstütüent içermeyen BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı katı madde (0.41 g, %40). Erime noktası: 198-200 °C (Lit: 202-203 °C (Pena vd., 2007)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.89 (bs, 2H, Pi-H), 7.62-7.59 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-H), 7.37-7.35 (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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 146.0, 144.8, 134.9, 132.8, 132.1, 131.6, 125.8, 119.1. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -145.2, -145.3, -145.4, -145.5. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3109, 1565, 1531, 1479, 1381, 1257, 1223, 1065, 1043, 975, 904, 768, 734, 641, 622, 577.

#### 4.2.2 4,4-Diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**152**) sentezi

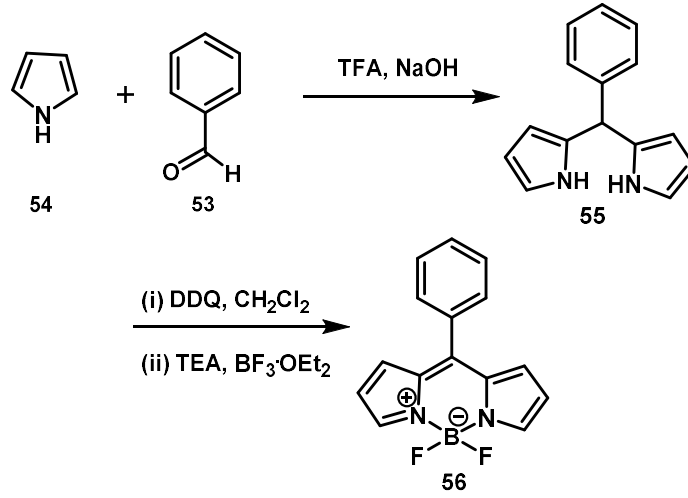


Şema 37. Bileşik **152**'nin sentezi

Bileşik **152**, pirol (25 mL, 360 mmol, 25 eşdeğer mol) **54** ve propionaldehit (1 mL, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) **150** kullanılarak, sübstütüent içermeyen BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.15 g, %23). Erime noktası: 128-130 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.85 (bs, 2H, Pi-H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 6.56 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 2.97 (q, <sup>3</sup>J = 7.7, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.44 (t, <sup>3</sup>J = 7.7, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 152.7, 143.8, 135.0, 127.9, 118.2, 24.7, 18.5. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.0, -146.5, -146.2, -146.4. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3134, 2978, 2930, 2877, 1725, 1565, 1483, 1394, 1353, 1249, 1190, 1101, 963, 930, 777, 736, 699, 654, 617, 580.

#### 4.2.3 4,4-Diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**56**) sentezi

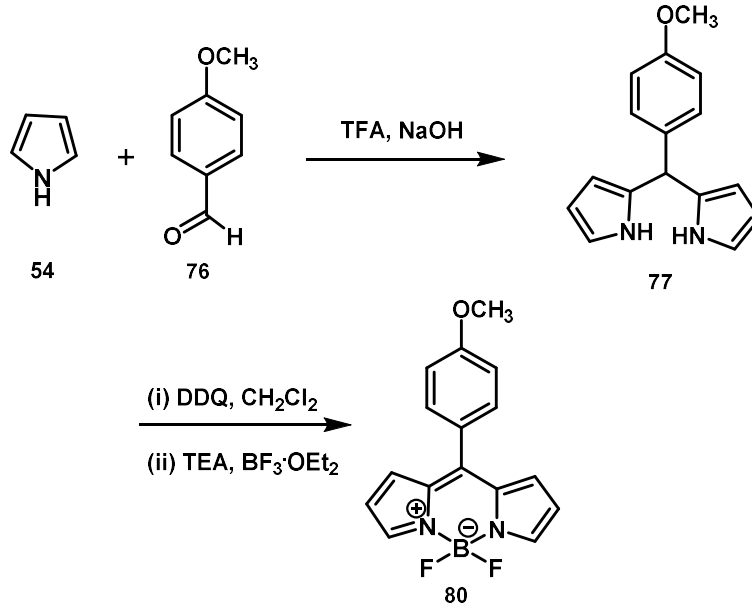


Şema 38. Bileşik **56**'nın sentezi

Bileşik **56**, pirol (25 mL, 360 mmol, 25 eşdeğer mol) **54** ve benzaldehit (1.5 mL, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) **53** kullanılarak, sübstitüent içermeyen BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Turuncu iğne kristal (0.32 g, %40). Erime noktası: 158-160 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.95 (bs, 2H, Pi-H), 7.60-7.49 (m, 5H, Ar-H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 6.55 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 147.6, 144.4, 135.2, 134.0, 131.9, 131.0, 130.7, 128.7, 118.8. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz) δ<sub>F</sub> -145.3, -145.4, -145.5, -145.6. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3122, 2952, 2926, 2854, 1727, 1580, 1535, 1474, 1410, 1384, 1350, 1256, 1222, 1154, 1109, 1067, 973, 909, 773, 751, 720, 634, 581.

#### 4.2.4 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (80) sentezi



Şema 39. Bileşik **80**'in sentezi

Bileşik **80**, pirol (25 mL, 360 mmol, 25 eşdeğer mol) **54** ve 4-metoksibenzaldehit (1.65 mL, 14.4 mmol, 1 eşdeğer mol) **76** kullanılarak, sübstitüent içermeyen BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

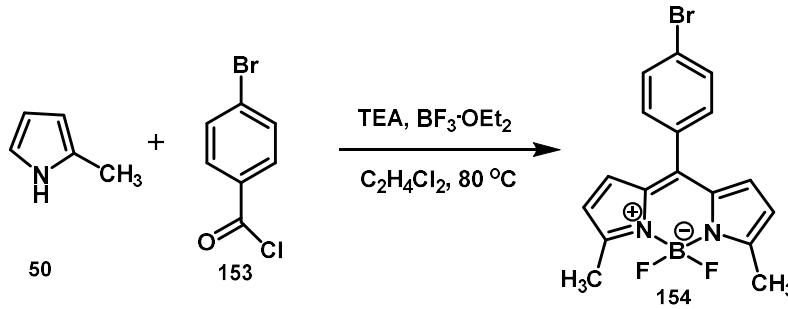
Turuncu iğne kristal (0.36 g, %40). Erime noktası: 138-140 °C. (Lit: 137-138 °C (Pena vd., 2007)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.92 (bs, 2H, Pi-H), 7.54-7.50 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.11-7.04 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.96 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 2H, Pi-H), 6.54 (d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 162.3, 147.7, 143.6, 135.1, 132.7, 131.6, 126.5, 118.5, 114.3, 55.8. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -145.3, -145.4, -145.6, -145.7. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.3 3,5-Disübstitüe BODIPY Bileşiklerinin Sentezi

**Genel Metot:** Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (50 mL) ilgili sübstitüe pirol (2 eşdeğer mol), diklorethan (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  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (7 eşdeğer mol) ilave edildi ve bir gece karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi ile hekzan/metilen klorür (3:1) çözücü sisteminde ( $\text{SiO}_2$ , 80 g, 50 cm boyunda, 4 cm çaplı kolon) saflaştırıldı. BODIPY bileşiği elde edildikten sonra yeniden kristallendirildi (metilen klorür/hekzan; 1:3).

#### 4.3.1 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (154) sentezi

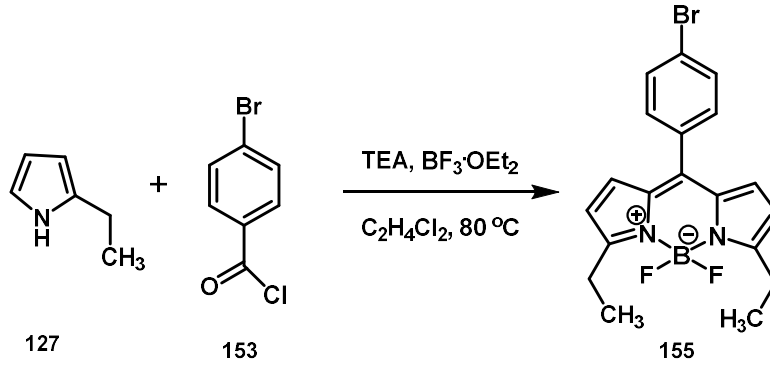


Şema 40. Bileşik **154**'ün sentezi

Bileşik **154** 2-metilpirol (0.81 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **50** ve 4-brombenzoilchlorür (1.09 g, 4.97 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı (0.39 g, %21). Erime noktası: 180-182 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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), 6.68 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H), 6.28 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H), 2.65 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  158.3, 141.1, 134.5, 133.2, 132.0, 131.8, 130.4, 124.7, 120.0, 15.2.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -147.9, -148.0, -148.1, -148.2. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3140, 2925, 2858, 1738, 1572, 1550, 1535, 1452, 1373, 1264, 1215, 1140, 1073, 986, 877, 828, 795, 765, 731, 652, 580. (Guo vd., 2014).

#### 4.3.2 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (155) sentezi

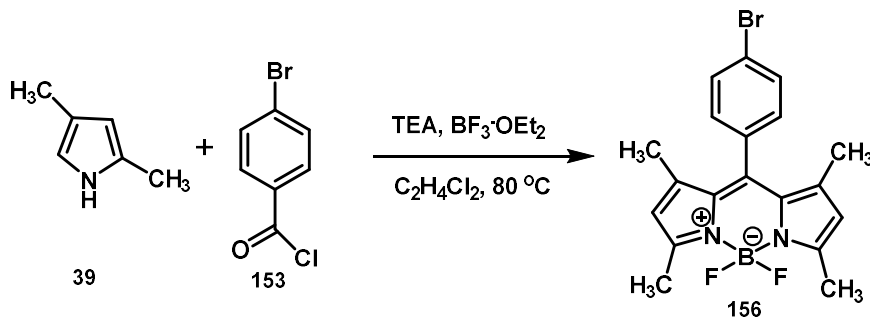


Şema 41. Bileşik **155**'in sentezi

Bileşik **155**, 2-etilpirol (0.48 g, 5 mmol, 2 eşdeğer mol) **127** ve 4-brombenzoilchlorür (0.55 g, 2.5 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı madde (0.23 g, %23). Erime noktası: 138-139 °C. (Lit: 135-136 °C (Guo vd., 2014)).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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), 6.67 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2 H), 6.34 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H), 3.06 (m,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.33 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  164.2, 141.4, 134.1, 133.2, 132.0, 131.7, 130.4, 124.7, 117.8, 22.3, 13.0.  $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.3, -145.4, -145.5, -145.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.3.3 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (156) sentezi

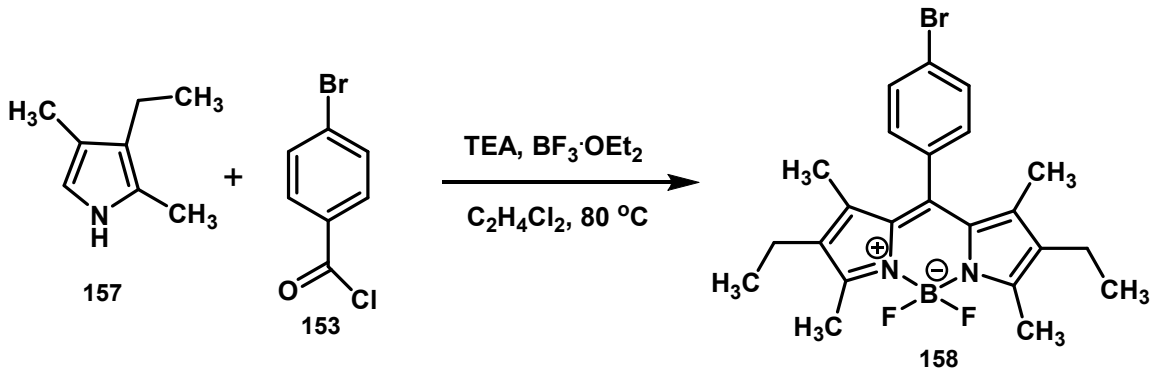


Şema 42. Bileşik **156**'nın sentezi

Bileşik **156**, 2,4-dimetilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **39** ve 4-brombenzoiklorür (1.09 g, 4.97 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı toz katı madde (0.3 g, %15). Erime noktası: 176–178 °C (Lit: 172-173 °C (Gibbs vd., 2013)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, 3,5-CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 6H, 1,7-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 156.1, 143.1, 140.2, 134.2, 132.7, 131.4, 130.0, 123.5, 121.7, 14.9, 14.8. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.5, -146.6, -146.7, -146.8. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2962, 2929, 2855, 1543, 1502, 1465, 1406, 1369, 1302, 1254, 1180, 1150, 1069, 969, 806, 754, 698.

#### 4.3.4 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**158**) sentezi

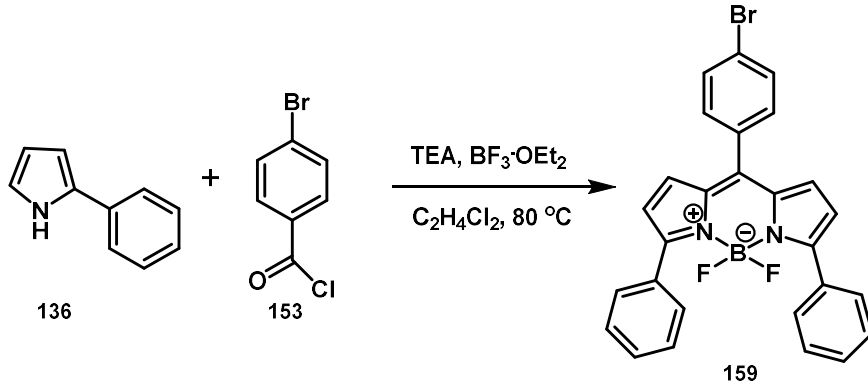


Şema 43. Bileşik **158**'in sentezi

Bileşik **158**, 3-etil-2,4-dimetilpirol (1.37 g, 11 mmol, 2 eşdeğer mol) **157** ve 4-brombenzoiklorür (1.21 g, 5.5 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil parlak katı madde (0.38 g, %15). Erime noktası: 257-258 °C (Lit: 259-266 °C (Nöll vd., 2011)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, 3,5-CH<sub>3</sub>), 2.30 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.31 (s, 6H, 1,7-CH<sub>3</sub>), 0.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.1, -146.2, -146.3, -146.4. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2962, 2929, 2870, 1532, 1473, 1313, 1254, 1184, 1050, 973, 806, 758, 702, 532.

#### 4.3.5 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (159) sentezi

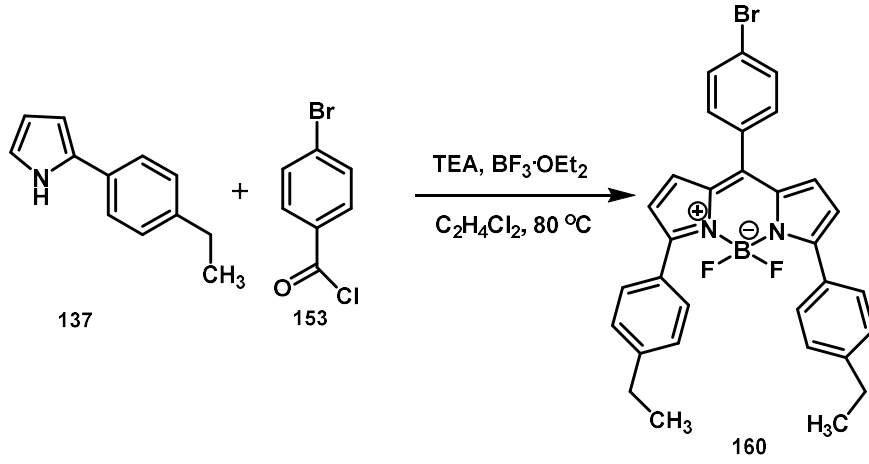


Şema 44. Bileşik **159**'un sentezi

Bileşik **159**, 2-fenilpirol (0.65 g, 4.54 mmol, 2 eşdeğer mol) **136** ve 4-brombenzoilklorür (0.55 g, 2.5 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı katı madde (0.26 g, %21). Erime noktası: 194-196 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -132.7, -132.8, -132.9, -133.0. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2922, 1565, 1535, 1452, 1392, 1283, 1215, 1129, 1054, 1009, 983, 941, 881, 825, 765, 734, 697, 539. (Han vd., 2009).

#### 4.3.6 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (160) sentezi



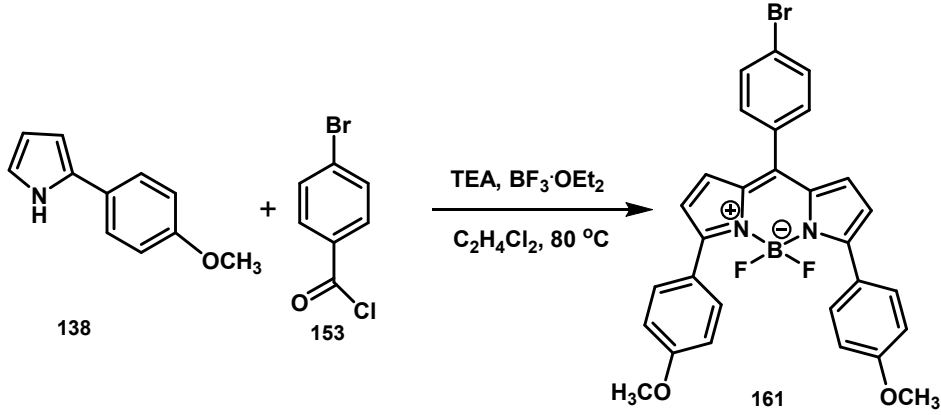
Şema 45. Bileşik **160**'ın sentezi

Bileşik **160**, 2-(4-etilfenil)pirol (0.7 g, 4.1 mmol, 2 eşdeğer mol) **137** ve 4-brombenzoilklorür (0.55 g, 2.5 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disübstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Pembe katı madde (0.22 g, %16). Erime noktası: 173-175 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.63 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 2.70 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.27 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -133.0, -133.1, -133.2, -133.3. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2959, 2925, 2858, 1569, 1335, 1460, 1433, 1287, 1261, 1219, 1144, 1050, 1005, 967, 840, 791, 727, 704, 543.



#### 4.3.7 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (161) sentezi

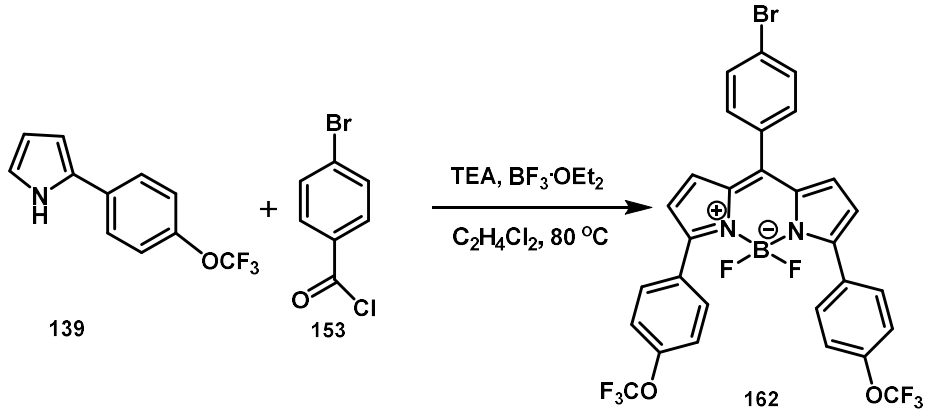


Şema 46. Bileşik **161**'in sentezi

Bileşik **161**, 2-(4-metoksi)fenilpirol (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) **138** ve 4-brombenzoilklorür (0.38 g, 1.73 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu pembe katı madde (0.22 g, %16). Erime noktası: 165-167 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.89-7.83 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 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-OCH<sub>3</sub>), 6.80 (d, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 2H, Pi-H), 3.85 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -133.1, -133.2, -133.3, -133.4. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2970, 2907, 2831, 1606, 1569, 1546, 1464, 1430, 1396, 1283, 1253, 1215, 1178, 1133, 1054, 1009, 832, 787, 731, 686, 618, 550, 520. (Han vd., 2009).

#### 4.3.8 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (162) sentezi

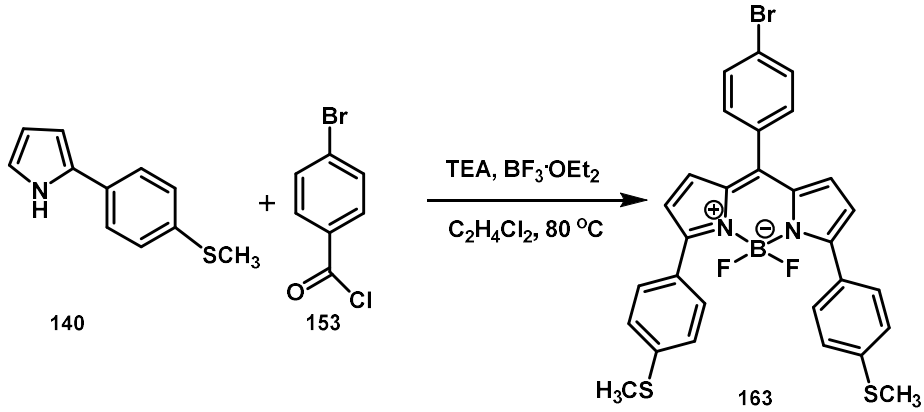


Şema 47. Bileşik **162**'nin sentezi

Bileşik **162**, 2-(4-triflorometoksi)fenilpirol (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) **139** ve 4-brombenzoilklorür (0.38 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Altın sarısı kristal (0.22 g, %20). Erime noktası: 259-261 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.90-7.85 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 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-OCF<sub>3</sub>), 6.89 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -58.0, -132.5, -132.6, -132.7, -132.8. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3125, 2967, 2880, 1565, 1538, 1471, 1433, 1391, 1256, 1207, 1143, 1052, 830, 792, 732, 705, 660, 558.

#### 4.3.9 4,4-Diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (163) sentezi

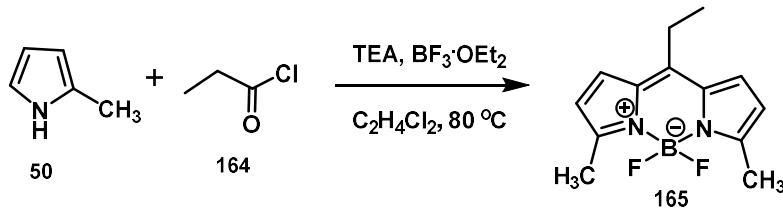


Şema 48. Bileşik **163**'ün sentezi

Bileşik **163**, 2-(4-metiltiy)fenilpirol (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) **140** ve 4-brombenzoilklorür (0.46 g, 2.1 mmol, 1 eşdeğer mol) **153** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu mavi katı madde (0.19 g, %15). Erime noktası: 274-276 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.73-7.70 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 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-SCH<sub>3</sub>), 6.73 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H, Pi-H), 6.57 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H, Pi-H), 2.49 (s, 6H, -SCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -132.8, -132.9, -133.0, -133.1. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2922, 2850, 1724, 1569, 1339, 1464, 1430, 1388, 1287, 1219, 1137, 1046, 1013, 967, 828, 791, 731, 633, 524.

#### 4.3.10 4,4-Diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (165) sentezi

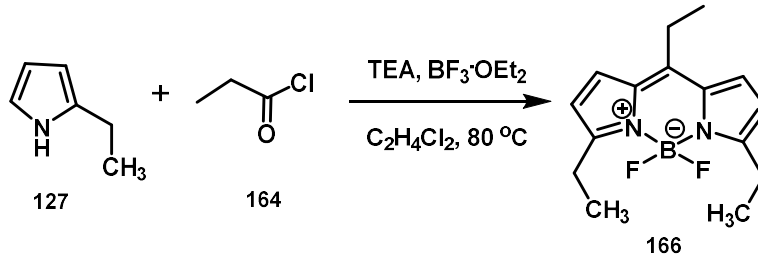


Şema 49. Bileşik **165**'in sentezi

Bileşik **165**, 2-metilpirol (0.81 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **50** ve propiyoniklorür (0.5 mL, 5.7 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.4 g, %28). Erime noktası: 182-184 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  158.8, 147.1, 134.5, 126.8, 119.0, 23.9, 18.4, 15.0.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -148.5, -148.6, -148.7, -148.9. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2967, 2922, 2858, 1727, 1572, 1493, 1456, 1373, 1286, 1241, 1146, 1097, 999, 958, 909, 784, 717, 664.

#### 4.3.11 4,4-Diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**166**) sentezi

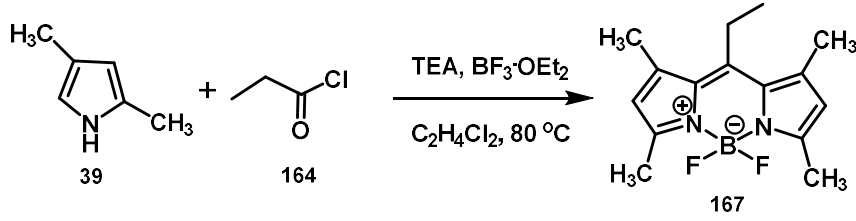


Şema 50. Bileşik **166**'nın sentezi

Bileşik **166**, 2-etilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **127** ve propiyoniklorür (0.5 mL, 5.7 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Turuncu toz katı madde (0.4 g, %25). Erime noktası: 135-137 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  162.8, 147.5, 134.2, 126.8, 116.9, 23.9, 22.2, 18.4, 13.0.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -146.2, -146.4, -146.5, -146.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2971, 2937, 2877, 1565, 1486, 1437, 1316, 1241, 1131, 1101, 1026, 965, 803, 736, 713, 487.

#### 4.3.12 4,4-Diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (167) sentezi

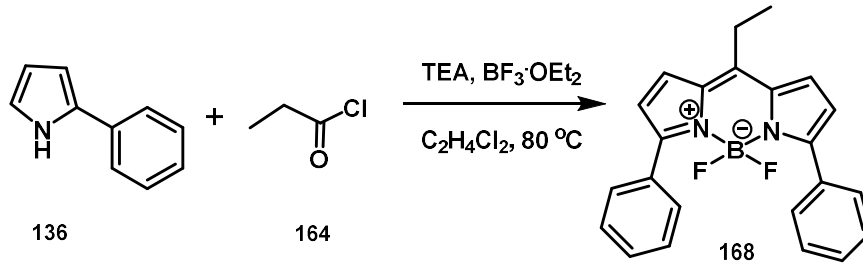


Şema 51. Bileşik **167**'nin sentezi

Bileşik **167**, 2,4-dimetilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **39** ve propiyonilklorür (0.5 mL, 5.7 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Turuncu-kırmızı toz katı madde (0.68 g, %44). Erime noktası: 206-208 °C. (Lit: 214-216 °C (Wang vd., 2014)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 6.05 (s, 2H, Pi-H), 3.00 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.51 (s, 6H, 3,5-CH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6H, 1,7-CH<sub>3</sub>), 1.31 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub> 154.1, 148.1, 140.6, 131.4, 121.8, 21.5, 16.5, 15.9, 14.7. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.9, 147.0, -147.1, -147.3. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2970, 2926, 1602, 1547, 1508, 1465, 1405, 1368, 1309, 1223, 1193, 1160, 1049, 967, 803, 714, 673, 580.

#### 4.3.13 4,4-Diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (168) sentezi



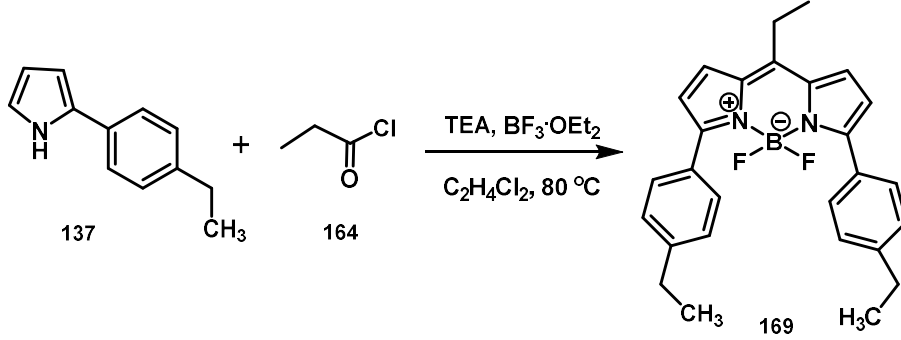
Şema 52. Bileşik **168**'in sentezi

Bileşik **168**, 2-fenilpirol (0.7 g, 4.88 mmol, 2 eşdeğer mol) **136** ve propiyonilklorür (0.25 mL, 2.86 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı katı madde (0.35 g, %33). Erime noktası: 181-183 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.80-7.70 (m, 4H, Ar-H), 7.38-7.32 (m, 6H, Ar-H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, Pi-H), 6.55 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, Pi-H), 2.93 (q, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 158.5, 148.8, 136.3, 132.9, 129.6, 129.5, 128.4,

127.2, 120.6, 24.5, 18.6.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.7, -133.8, -133.9, -134.1. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058, 2982, 1557, 1448, 1395, 1293, 1244, 1184, 1131, 1056, 947, 758, 694.

#### 4.3.14 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (169) sentezi

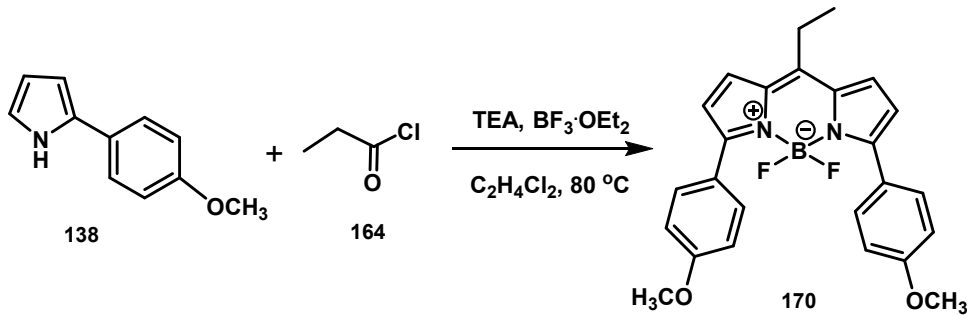


Şema 53. Bileşik **169**'un sentezi

Bileşik **169**, 2-(4-etil)fenilpirol (0.7 g, 4.1 mmol, 2 eşdeğer mol) **137** ve propiyonilklorür (0.25 mL, 2.86 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu pembe katı madde (0.36 g, %30). Erime noktası: 171-173 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_2-$ ), 2.55 (q,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.12 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.8, -133.9, -134.0, -134.2. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2967, 2929, 2874, 1725, 1562, 1472, 1428, 1387, 1294, 1242, 1138, 1067, 881, 829, 736, 544.

#### 4.3.15 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (170) sentezi

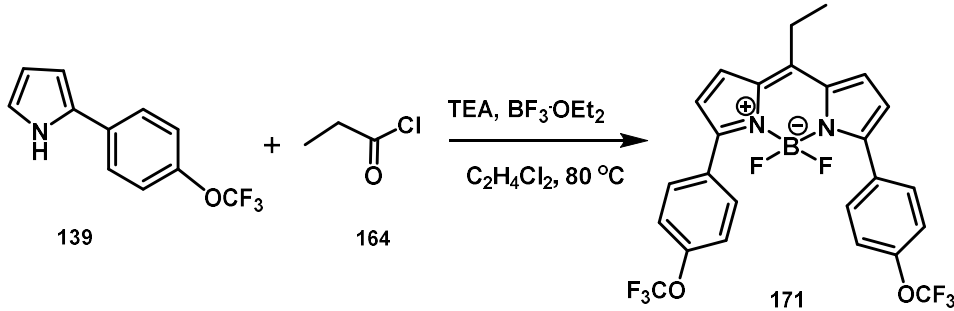


Şema 54. Bileşik **170**'nin sentezi

Bileşik **170**, 2-(4-metoksi)fenilpirol (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) **138** ve propiyonilchlorür (0.20 mL, 2.27 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Parlak mor katı madde (0.19 g, %15). Erime noktası: 195-197 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.83 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz, 2H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H), 6.59 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H), 3.82 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 3.15 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 160.7, 157.8, 146.9, 136.0, 131.2, 126.8, 125.5, 120.2, 113.9, 55.5, 24.8, 18.6. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -134.1, -134.2, -134.3, -134.5. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2971, 2933, 2835, 1738, 1606, 1565, 1459, 1429, 1369, 1290, 1214, 1739, 1052, 1018, 830, 788, 732, 705, 615, 529.

#### 4.3.16 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (171) sentezi

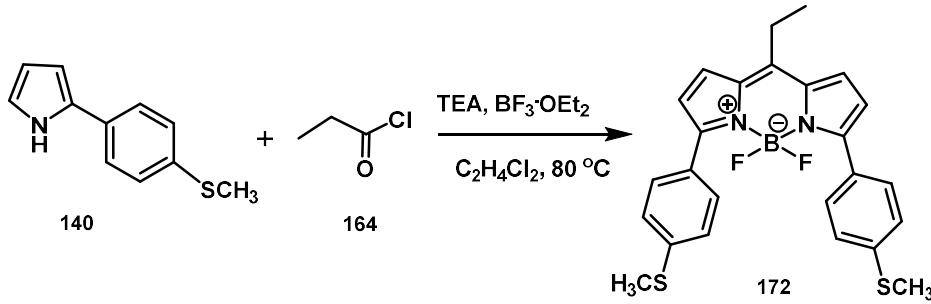


Şema 55. Bileşik **171**'in sentezi

Bileşik **171**, 2-(4-triflormetoksi)fenilpirol (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) ve propiyonilchlorür (0.2 mL, 2.27 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Vişne rengi katı madde (0.4 g, %33). Erime noktası: 192-194 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.86-780 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 7.26-7.23 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-H), 6.63 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 3.02 (q, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.50 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 156.8, 150.2, 149.8, 136.4, 131.3, 127.7, 122.4, 120.8, 120.6 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 242.7), 118.9, 24.6, 18.6. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -57.9, -133.7, -133.8, -133.9, -134.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2986, 2948, 2880, 1565, 1471, 1433, 1388, 1244, 1203, 1135, 1067, 947, 841, 788, 736, 705, 664.

#### 4.3.17 4,4-Diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (172) sentezi

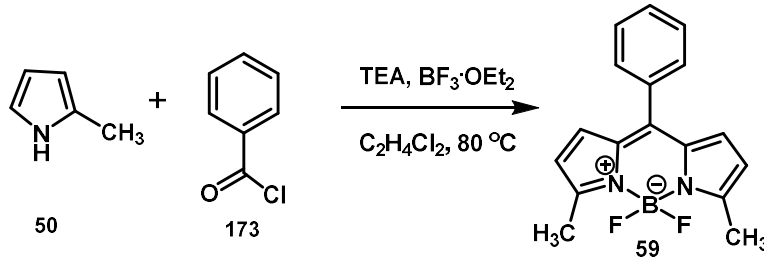


Şema 56. Bileşik **172**'nin sentezi

Bileşik **172**, 2-(4-metiltiy)fenilpirol (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) **140** ve propiyonilklorür (0.20 mL, 2.27 mmol, 1 eşdeğer mol) **164** kullanılarak, disübstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu mavi katı madde (0.19 g, %15). Erime noktası: 188-190 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.28 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 2H, Pi-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, Ar-H), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 3.6 Hz, 2H), 2.98 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H, -SCH<sub>3</sub>), 1.47 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 157.4, 147.4, 140.7, 136.1, 129.9, 129.7, 127.3, 125.5, 120.2, 24.2, 18.3, 15.2. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -133.7, -133.8, -133.9, -134.1. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2978, 2918, 2873, 1557, 1452, 1429, 1388, 1290, 1222, 1143, 1048, 954, 901, 837, 785, 732, 702, 649, 521.

#### 4.3.18 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (59) sentezi



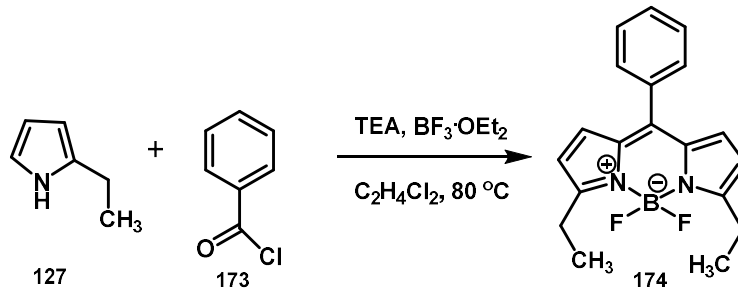
Şema 57. Bileşik **59**'un sentezi

Bileşik **59**, 2-metilpirol (0.81 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **50** ve benzoilklorür (0.6 mL, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disübstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.



Parlak yeşil kristal (0.4 g, %28). Erime noktası: 110-112 °C. (Lit: 107 °C (Qin vd., 2005)).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  157.8, 142.8, 134.7, 134.3, 130.7, 130.6, 130.2, 128.4, 119.6, 15.2.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -147.8, -147.9, -148.0, -148.2. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2975, 2850, 1738, 1576, 1538, 1493, 1437, 1395, 1260, 1218, 1135, 1064, 981, 879, 781, 717.

#### 4.3.19 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (174) sentezi

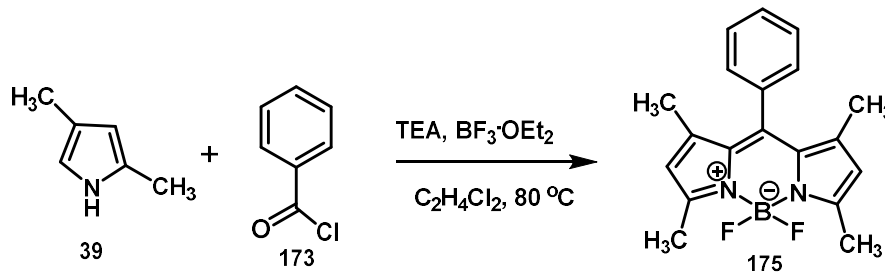


Şema 58. Bileşik **174**'ün sentezi

Bileşik **174**, 2-etilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **127** ve benzoilchlorür (0.6 mL, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Turuncu-yeşil kristal (0.4 g, %25). Erime noktası: 155-157 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  163.7, 143.1, 134.4, 130.7, 130.6, 130.2, 129.1, 128.4, 117.5, 22.3, 13.1.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.3, -145.4, -145.5, -145.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2971, 2922, 2850, 1735, 1550, 1489, 1429, 1369, 1312, 1282, 1128, 1090, 977, 883, 788, 720, 645, 592.

#### 4.3.20 4,4-Diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (175) sentezi

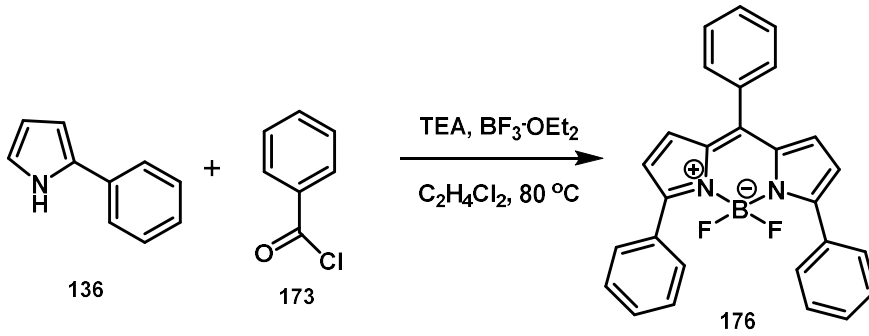


Şema 59. Bileşik **175**'in sentezi

Bileşik **175**, 2,4-dimetilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **39** ve benzoilklorür (0.6 mL, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Açık yeşil kristal (0.49 g, %29). Erime noktası: 162-164 °C. (Lit: 178 °C (More vd., 2014)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> 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, 3,5-CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, 1,7-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 155.6, 143.4, 142.0, 135.2, 131.6, 129.4, 129.2, 128.1, 121.4, 14.8, 14.6. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.2, -146.6, -146.7, -146.9. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2956, 2921, 2853, 1738, 1536, 1459, 1404, 1359, 1298, 1260, 1179, 1150, 1054, 964, 810, 797, 720, 624, 579.

#### 4.3.21 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (176) sentezi

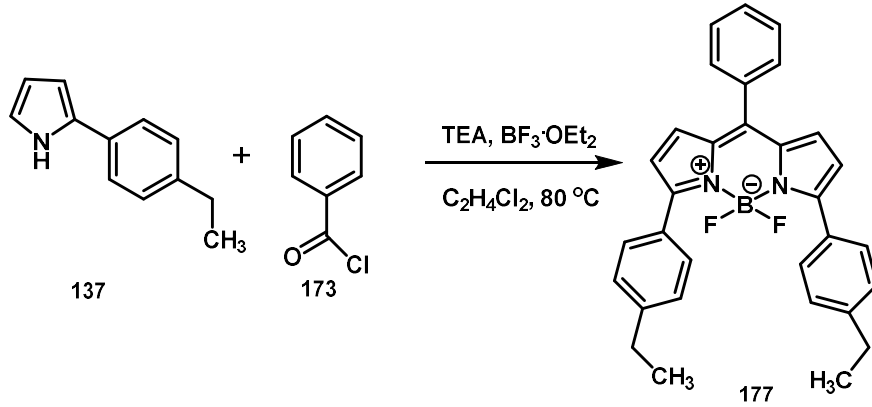


Şema 60. Bileşik **176**'nın sentezi

Bileşik **176**, 2-fenilpirol (0.36 g, 2.51 mmol, 2 eşdeğer mol) **136** ve benzoilklorür (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu mor katı (0.22 g, %30). Erime noktası: 195-197 °C. (Lit: 191 °C (Verbelen vd., 2012)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H), 6,83 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2H, Pi-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.8, -132.9, -133.0, -133.1. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3267, 3065, 2925, 2850, 1720, 1589, 1563,1452, 1407, 1374, 1332, 1289, 1130, 1104, 1032, 937, 908, 755, 713, 677.

#### 4.3.22 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (177) sentezi

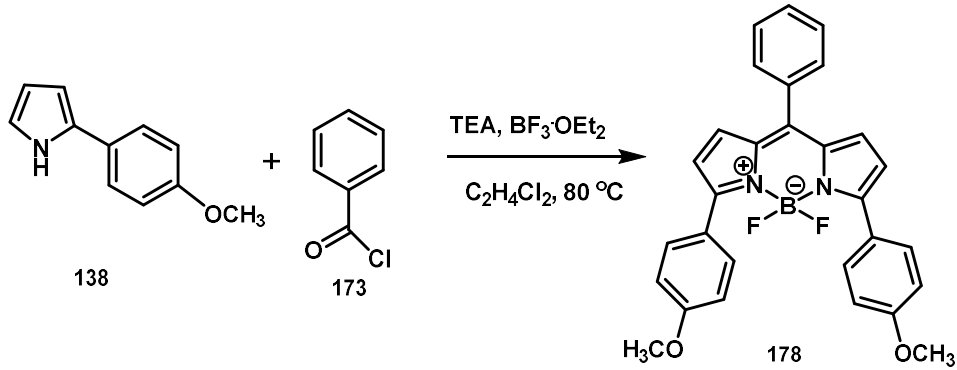


Şema 61. Bileşik **177**'nin sentezi

Bileşik **177**, 2-(4-etil)fenilpirol (0.6 g, 3.5 mmol, 2 eşdeğer mol) **137** ve benzoilchlorür (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu pembe katı madde (0.22 g, %16). Erime noktası: 180-182 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 2H, Pi-H), 6.68 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 2H, Pi-H), 2.75 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.9, -133.1, -133.2, -133.3. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2964, 2928, 2873, 1736, 1609, 1547, 1462, 1433, 1263, 1215, 1140, 1055, 973, 837, 794, 771, 749, 716.

#### 4.3.23 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (178) sentezi

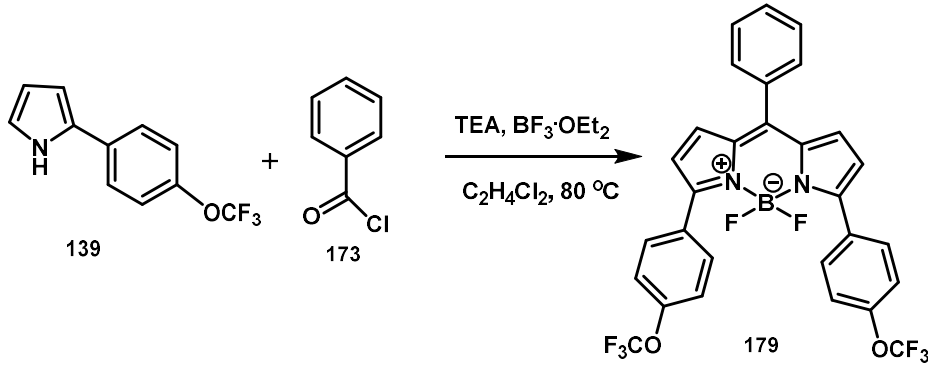


Şema 62. Bileşik **178**'in sentezi

Bileşik **178** 2-(4-metoksi)fenilpirol (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) **138** ve benzoiklorür (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu pembe katı (0.22 g, %16). Erime noktası: 240-242 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.89 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.56-7.51 (m, 5H, Ar-H), 6.96 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.84 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H, Pi-H), 6.61 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H, Pi-H), 3.85 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.2, -133.4, -133.5, -133.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3000, 2961, 2925, 2837, 1736, 1605, 1573, 1544, 1459, 1426, 1254, 1211, 1182, 1130, 1055, 1029, 986, 833, 791, 752, 719, 615, 550, 524.

#### 4.3.24 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (179) sentezi

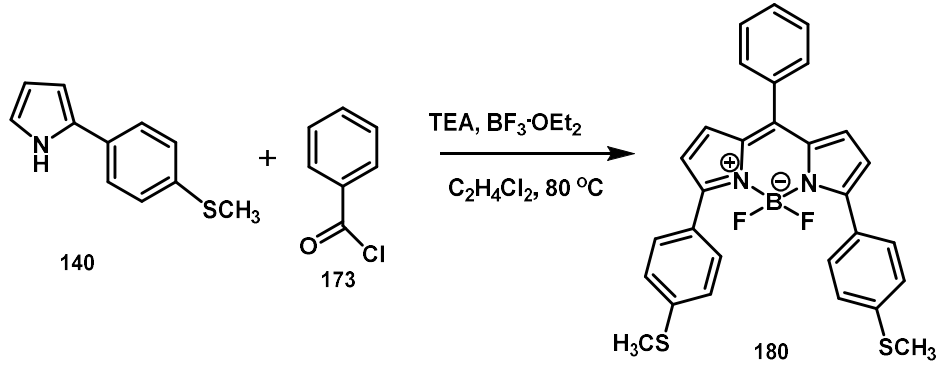


Şema 63. Bileşik **179**'un sentezi

Bileşik **179**, 2-(4-triflormetoksi)fenilpirol (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) **139** ve benzoiklorür (0.2 mL, 1.75 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Mor-beyaz kristal (0.16 g, %15). Erime noktası: 202-205 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.94-7.90 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 7.57 (m, 5H, Ar-H), 7.30-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 6.89 (d,  $^3J = 4.1$  Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d,  $^3J = 4.1$  Hz, 2H, Pi-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -58.0, -132.7, -132.8, -132.9, -133.1. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2925, 2853, 1579, 1547, 1469, 1432, 1257, 1201, 1055, 970, 853, 794, 716, 654, 527.

#### 4.3.25 4,4-Diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (180) sentezi

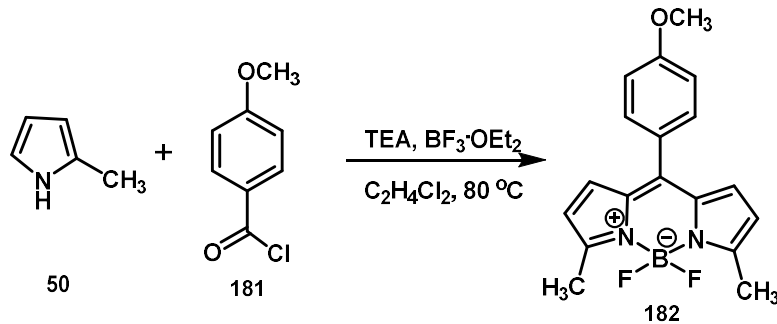


Şema 64. Bileşik **180**'nin sentezi

Bileşik **180**, 2-(4-metiltiy)fenilpirol (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) **140** ve benzoilchlorür (0.25 mL, 2.15 mmol, 1 eşdeğer mol) **173** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Mavi-mor katı madde (0.36 g, %32). Erime noktası: 192-194 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.85-7.81 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.55-7.50 (m, 5H, Ar-H), 7.30-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 6.87 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 6.64 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 2.52 (s, 6H, -SCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -132.8, -132.9, -133.0, -133.1. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3124, 2922, 1742, 1576, 1537, 1456, 1423, 1390, 1267, 1215, 1143, 1048, 824, 798, 752, 717, 716, 693, 670, 622, 596, 517.

#### 4.1.26 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (182) sentezi

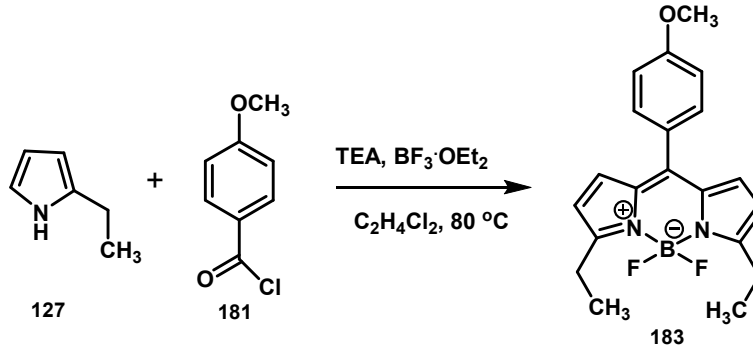


Şema 65. Bileşik **182**'nin sentezi

Bileşik **182**, 2-metilpirol (1.2 g, 14.8 mmol, 2 eşdeğer mol) **50** ve 4-metoksibenzoilchlorür (1.26 g, 7.38 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kırmızı kristal (0.5 g, %21). Erime noktası: 188-190 °C (Lit: 191 °C (Qin vd., 2005)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 6.28 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H, Pi-H), 3.89 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 157.2, 134.7, 132.4, 131.2, 130.5, 126.8, 119.4, 113.9, 113.8, 55.7, 15.1. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -147.8, -147.9, -148.0, -148.1. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.3.27 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**183**) sentezi



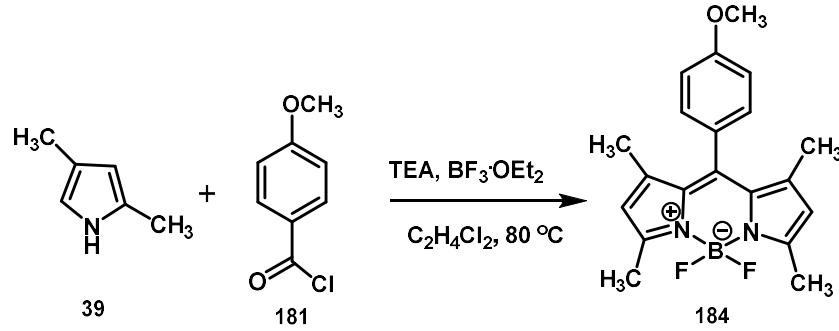
Şema 66. Bileşik **183**'ün sentezi

Bileşik **183**, 2-etilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **127** ve 4-metoksibenzoilchlorür (0.88 g, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Sarı-turuncu kristal (0.46 g, %25). Erime noktası: 136-138 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.49-7.46 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.01-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.78 (d, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 2H, Pi-H), 6.36 (d, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 2H, Pi-H), 3.90 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.08 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 163.2, 161.4, 143.2, 134.4, 132.3, 130.6, 126.9, 117.3, 113.9, 55.7, 22.2, 13.1. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -145.5, -145.6, -145.8, -

145.9. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.3.28 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (184) sentezi

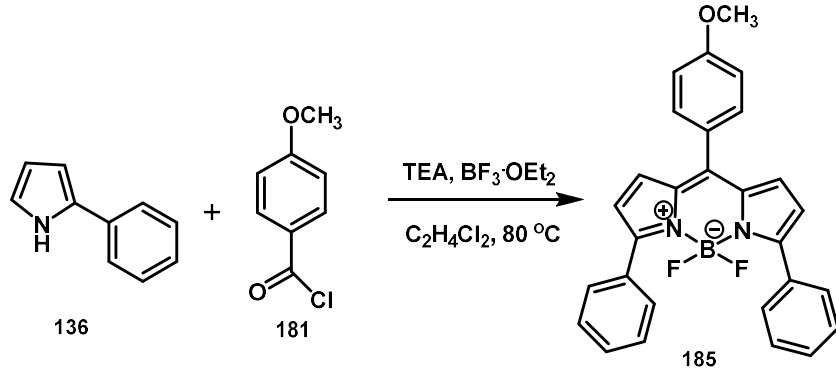


Şema 67. Bileşik **184**'ün sentezi

Bileşik **184**, 2,4-dimetilpirol (0.95 g, 10 mmol, 2 eşdeğer mol) **39** ve 4-metoksibenzoilklorür (0.88 g, 5.2 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Turuncu-kırmızı kristal (0.55 g, %30). Erime noktası:  $180\text{-}182^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.19-7.16 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.01-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 5.97 (s, 2H, Pi-H), 3.87 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 6H, 3,5-CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 6H, 1,7-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  160.3, 155.4, 143.4, 142.0, 132.0, 129.4, 127.2, 121.3, 114.7, 55.6, 14.8 (2C).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -146.5, -146.7, -146.8, -146.9. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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 vd., 2012).

#### 4.3.29 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (185) sentezi



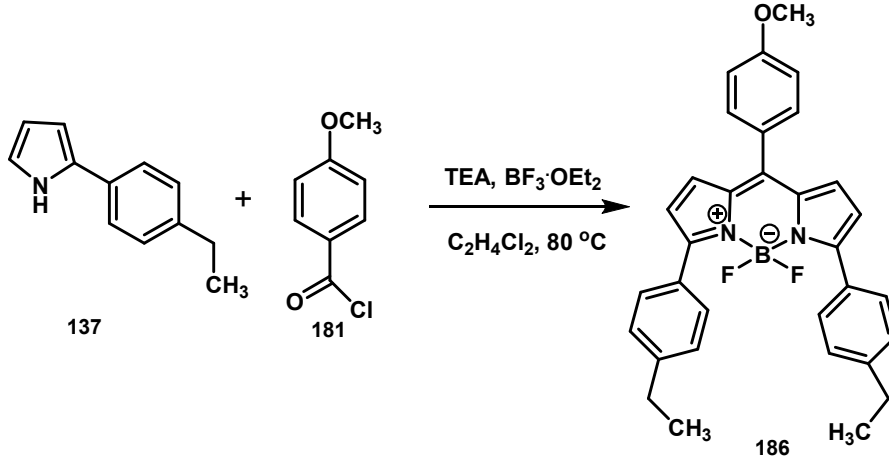
Şema 68. Bileşik **185**'in sentezi

Bileşik **185**, 2-fenilpirol (0.7 g, 4.88 mmol, 2 eşdeğer mol) **136** ve 4-metoksibenzoilchlorür (0.5 g, 2.95 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Turuncu-kırmızı kristal (0.35 g, %27). Erime noktası: 210-212 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.86-7.80 (m, 4H, Ar-H), 7.57-7.51 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.45-7.40 (m, 6H, Ar-H), 7.09-7.02 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.63 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.7, -132.8, -132.9, -133.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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).



#### 4.3.30 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (186) sentezi

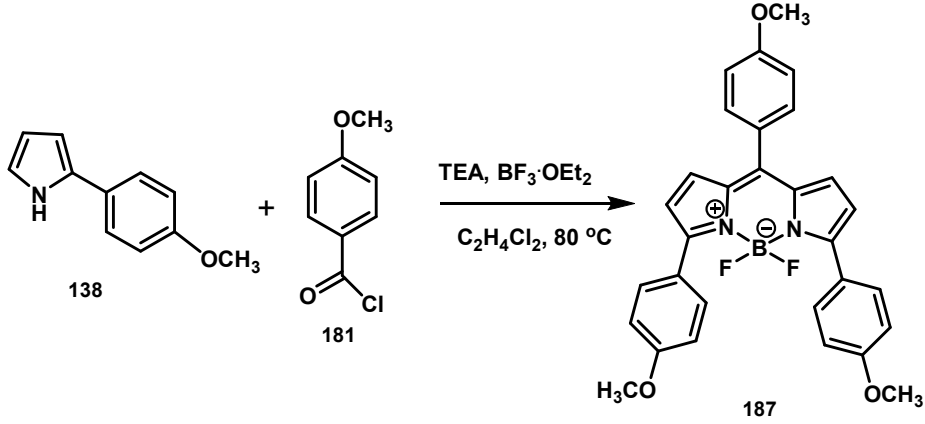


Şema 69. Bileşik **186**'nın sentezi

Bileşik **186**, 2-(4-etil)fenilpirol (0.6 g, 3.5 mmol, 2 eşdeğer mol) **137** ve 4-metoksibenzoilchlorür (0.3 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Parlak yeşil katı madde (0.27 g, %30). Erime noktası: 188-190 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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-OCH<sub>3</sub>), 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-OCH<sub>3</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H), 2.70 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.27 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.9, -133.0, -133.1, -133.3. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.3.31 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**187**) sentezi

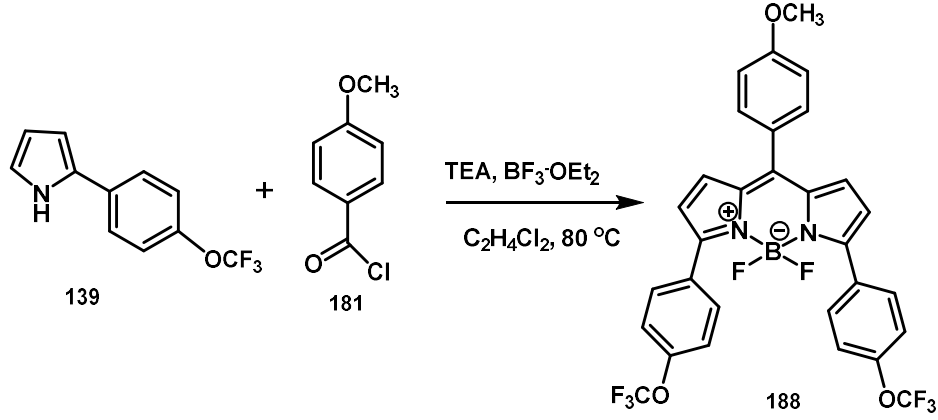


Şema 70. Bileşik **187**'nin sentezi

Bileşik **187**, 2-(4-metoksi)fenilpirol (0.6 g, 3.46 mmol, 2 eşdeğer mol) **138** ve 4-metoksibenzoilklorür (0.3 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.5 g, %29). Erime noktası: 196-198 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.91-7.85 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.54-7.50 (m, AA'BB' sisteminin AA kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.06-7.03 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.98-6.94 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.88 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 6.60 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.1, -133.3, -133.4, -133.5. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3023, 2980, 2935, 2840, 1599, 1573, 1540, 1508, 1462, 1430, 1394, 1289, 1247, 1214, 1182, 1136, 1052, 1019, 967, 882, 837, 791, 628, 540.

#### 4.3.32 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (188) sentezi

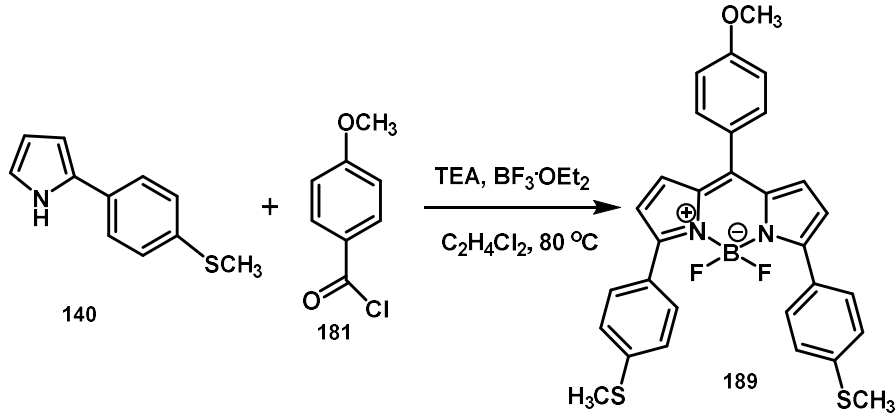


Şema 71. Bileşik **188**'in sentezi

Bileşik **188**, 2-(4-triflormetoksi)fenilpirol (0.8 g, 3.52 mmol, 2 eşdeğer mol) **139** ve 4-metoksibenzoilchlorür (0.3 g, 1.76 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Mor-beyaz kristal (0.22 g, %20). Erime noktası: 196-198 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.95-7.87 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 7.54-7.48 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.38-7.33 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 7.05-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.84 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 6.78 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  161.9, 157.1, 150.2, 136.7, 132.7, 132.6, 131.5, 126.7, 126.2, 122.4, 121.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 254.5$ ), 120.6, 118.9, 114.2, 55.8.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -58.0, -132.7, -132.8, -132.9, -133.00. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3124, 3013, 2847, 1602, 1570, 1540, 1465, 1436, 1208, 1143, 1058, 973, 859, 794, 735, 706, 625, 530.

#### 4.3.33 4,4-Diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**189**) sentezi



Şema 72. Bileşik **189**'un sentezi

Bileşik **189**, 2-(4-metiltiyo)fenilpirol (0.8 g, 4.2 mmol, 2 eşdeğer mol) **140** ve 4-metoksibenzoilklorür (0.38 g, 2.21 mmol, 1 eşdeğer mol) **181** kullanılarak, disüstitüe BODIPY bileşiklerinin genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

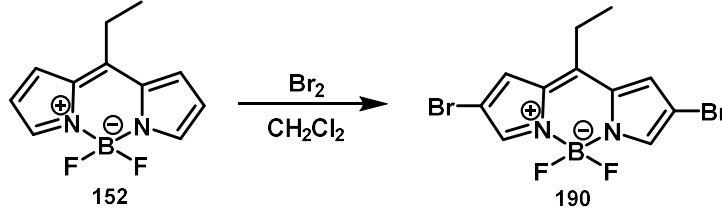
Yeşil katı (0.24 g, %20). Erime noktası: 219-221 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.88-7.80 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.54-7.51 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.31-7.24 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.09-7.02 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.90 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H, Pi-H), 6.63 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H, Pi-H), 3.91 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, -SCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -132.7, -132.8, -132.9, -133.0. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4 BODIPY'lerin C2 ve C6 Konumlarından Brominasyonu

**Genel Metot:** Alevde kurutulmuş, argon gazı geçirilmiş ve çevresi alüminyum folyo ile kapatılmış reaksiyon balonuna (100 mL) ilgili BODIPY bileşiği (1 eşdeğer) alınarak kuru diklormetanda (25 mL) çözüldü. Basınç dengeli damlatma hunisine diklormetanda (25 mL) çözülmüş moleküler brom (2.5 eşdeğer) eklendi ve 1 saat boyunca reaksiyon ortamına damlatıldı. Damlatma işlemi bittikten sonra ilave 2 saat daha karıştırıldı. 2 saat sonunda başlangıç maddesinin bittiği TLC ile anlaşıldı (hekzan/etilasetat; 10:1). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi ( $\text{SiO}_2$ , 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).

#### 4.4.1 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (190) sentezi

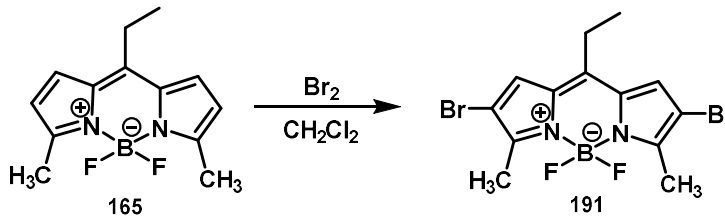


Şema 73. Bileşik **190**'ın sentezi

Bileşik **190**, 4,4-diflor-8-etil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**152**) (0.15 g, 0.68 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.27 g, 1.7 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.08 g, %32). Erime noktası: 165-167 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.27 (s, 4H, Pi-H), 2.77 (q, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.37 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 147.9, 134.8, 134.4, 128.3, 111.7, 24.0, 18.3. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -149.3, -149.4, -149.5, -149.6. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.4.2 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (191) sentezi



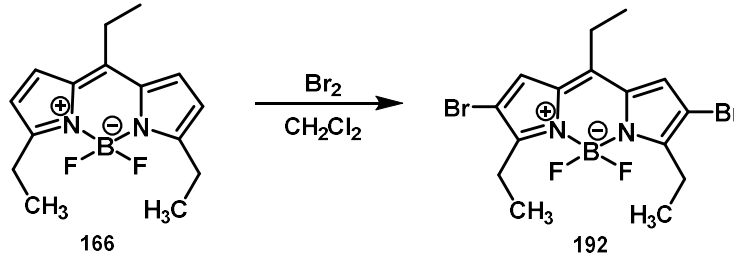
Şema 74. Bileşik **191**'in sentezi

Bileşik **191**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**165**) (0.12 g, 0.5 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.2 g, 1.25 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.17 g, %87). Erime noktası: 203-205 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.16 (s, 2H, Pi-H), 2.75 (q, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.58 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.35 (t, <sup>3</sup>J =

7.7 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 155.2, 147.0, 133.1, 127.1, 108.6, 24.0, 18.3, 13.6. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -148.8, -148.9, -149.0, -149.1. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3127, 2970, 2931, 2879, 1768, 1573, 1446, 1371, 1342, 1276, 1234, 1205, 1130, 1078, 998, 967, 915, 850, 817, 726, 670, 625, 602.

#### 4.4.3 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (192) sentezi

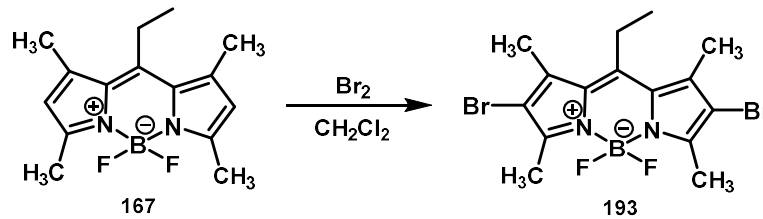


Şema 75. Bileşik **192**'nin sentezi

Bileşik **192**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**166**) (0.1 g, 0.36 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.14 g, 0.9 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil-kırmızı toz katı madde (0.12 g, %77). Erime noktası: 173-175 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.30 (s, 2H, Pi-H), 3.04 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 2.82 (q, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 160.1, 147.2, 132.8, 127.6, 107.6, 24.1, 21.5, 18.3, 13.3. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -142.6, -142.7, -142.8, -142.9. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.4.4 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (193) sentezi

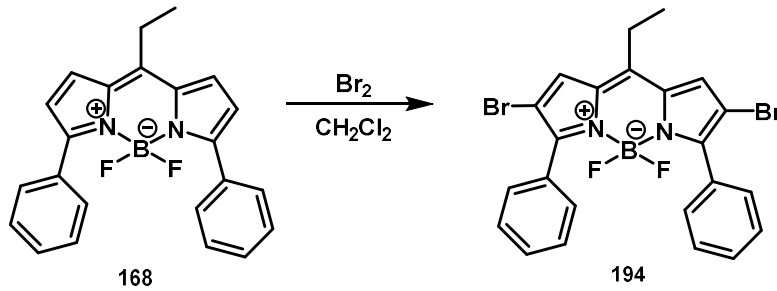


Şema 76. Bileşik **193**'ün sentezi

Bileşik **193**, 4,4-diflor-8-etil-1,3,5,7-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**193**) (0.2 g, 0.72 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.29 g, 1.81 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil-siyah toz katı madde (0.16 g, %51). Erime noktası: 227-229 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  152.5, 148.7, 138.0, 130.4, 112.2, 22.00, 15.6, 15.4, 13.9.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -146.5, -146.6, -146.7, -146.8. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2967, 2938, 2882, 1768, 1537, 1465, 1384, 1348, 1309, 1237, 1185, 1097, 1058, 993, 771, 713, 589, 530.

#### 4.4.5 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (**194**) sentezi

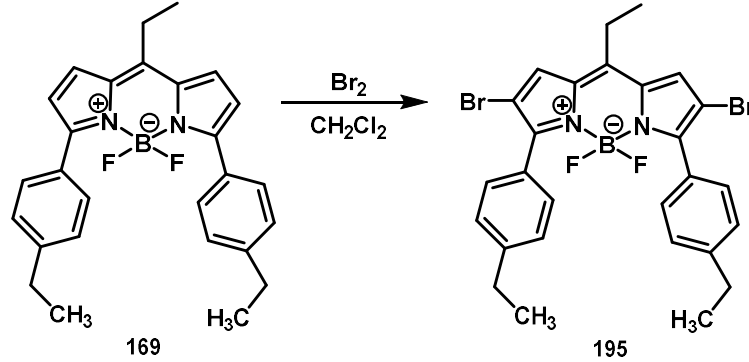


Şema 77. Bileşik **194**'ün sentezi

Bileşik **194**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**168**) (0.18 g, 0.48 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.19 g, 1.2 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Siyah-yeşil parlak toz katı madde (0.19 g, %91). Erime noktası: 205-206 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  156.0, 149.2, 134.1, 130.4, 130.2, 129.9, 128.4, 128.0, 109.3, 24.6, 18.5.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -134.5, -134.6, -134.7, -134.8. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3117, 2968, 2938, 2879, 1768, 1605, 1563, 1442, 1413, 1338, 1269, 1214, 1143, 1065, 1029, 980, 915, 830, 765, 693, 573.

#### 4.4.6 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (195) sentezi

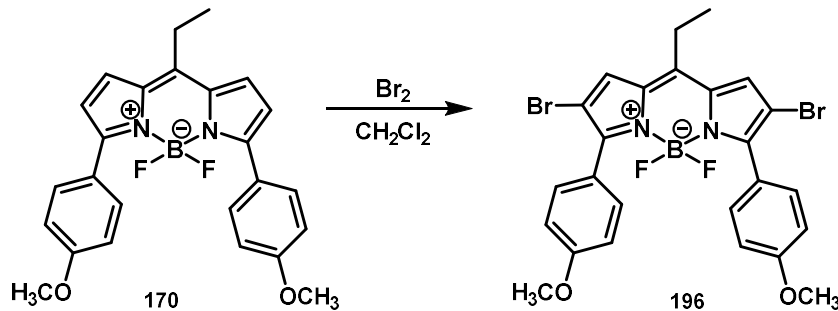


Şema 78. Bileşik **195**'in sentezi

Bileşik **195**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**169**) (0.14 g, 0.33 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.13 g, 0.82 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Mavi-mor toz katı madde (0.11 g, %58). Erime noktası: 195-197 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.68 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.47 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.25 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -134.3, -134.4, -134.5, -134.6. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2961, 2925, 2850, 1719, 1612, 1543, 1504, 1456, 1426, 1397, 1335, 1276, 1224, 1172, 1139, 1100, 1071, 1022, 996, 967, 837, 804, 713, 534.

#### 4.4.7 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (196) sentezi



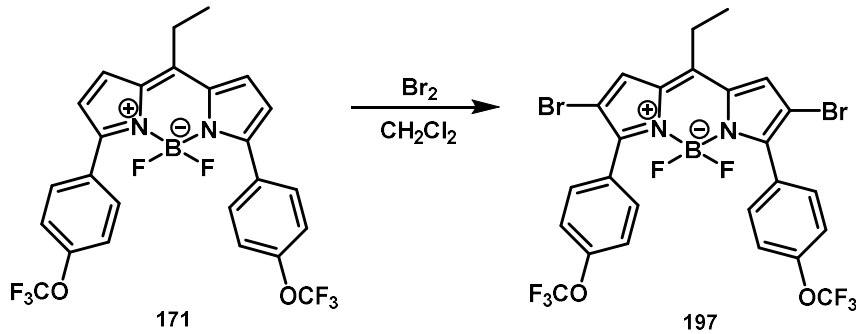
Şema 79. Bileşik **196**'nın sentezi



Bileşik **196**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**170**) (0.13 g, 0.3 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.11 g, 0.75 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Mavi-mor katı madde (0.16 g, %94). Erime noktası: 213-215 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.31 (q,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.48 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  161.0, 135.0, 132.0, 129.9, 129.5, 122.8, 122.5, 122.2, 113.7, 55.5, 23.4, 17.3.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.1, -133.2, -133.3, -133.4. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3000, 2902, 2834, 1736, 1605, 1547, 1511, 1459, 1426, 1390, 1335, 1289, 1231, 1179, 1126, 1110, 1078, 1029, 960, 840, 801, 739, 713, 547.

#### 4.4.8 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen'in (**197**) sentezi



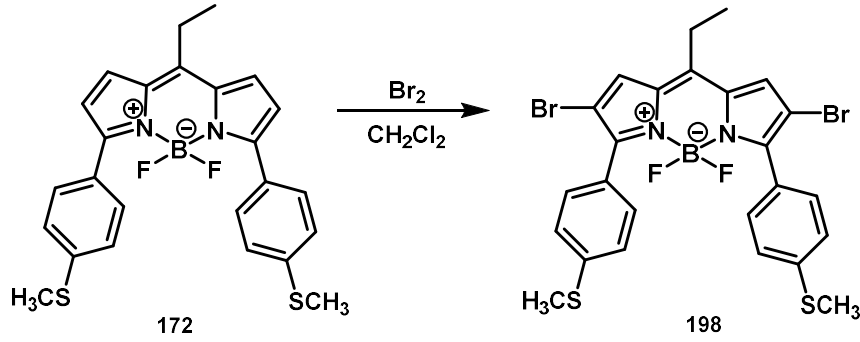
Şema 80. Bileşik **197**'nin sentezi

Bileşik **197**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**171**) (0.1 g, 0.19 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.08 g, 0.47 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil-pembe katı madde (0.12 g, %94). Erime noktası: 232-233 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  154.6, 150.4, 149.9, 134.2, 132.3, 128.7, 128.3, 122.3, 120.7, 120.1 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 256.5$ ), 118.9, 109.4, 24.7, 18.5.  $^{19}\text{F}$  NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm)  $\delta_F$  -57.9, -134.3, -134.4, -134.5, -134.6. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2967, 2938, 2879, 1772, 1553, 1465, 1381, 1247, 1139, 1061, 1019, 921, 775, 703.

#### 4.4.9 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (198) sentezi

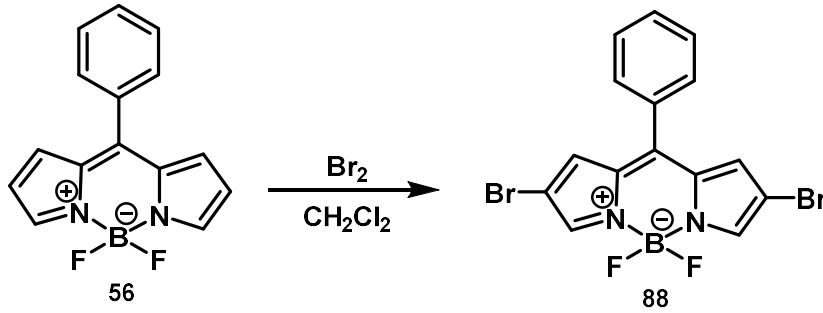


Şema 81. Bileşik **198**'in sentezi

Bileşik **198**, 4,4-diflor-8-etil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**172**) (0.1 g, 0.22 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.08 g, 0.55 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Siyah-mor katı madde (0.12 g, %90). Erime noktası: 220-221 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm)  $\delta_H$  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, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.50 (s, 6H, -SCH<sub>3</sub>), 1.48 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm)  $\delta_C$  155.9, 149.6, 141.9, 141.6, 130.7, 129.7, 126.6, 126.0, 125.1, 29.9, 17.4, 15.2. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm)  $\delta_F$  -132.7, -132.8, -132.9, -133.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.4.10 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (88) sentezi

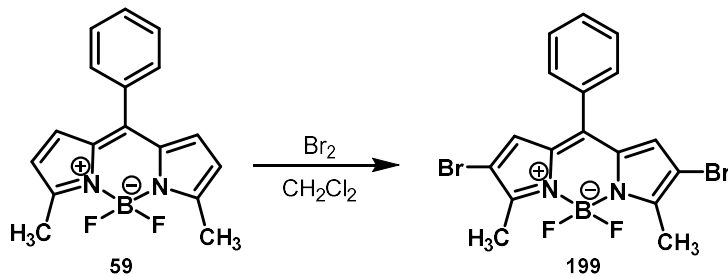


Şema 82. Bileşik **88**'in sentezi

Bileşik **88**, 4,4-diflor-8-fenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**56**) (0.6 g, 2.24 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.89 g, 5.6 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Sarı parlak toz katı madde (0.35 g, %37). Erime noktası: 185-187 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.83 (s, 2H, Pi-H), 7.62-7.50 (m, 5H, Ar-H), 7.00-6.90 (m, 2H, Pi-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 144.7, 132.1, 131.8, 130.7, 130.6, 130.5, 129.2, 129.1, 129.0. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -147.3, -147.4, -147.5, -147.6. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3114, 1579, 1547, 1478, 1439, 1345, 1247, 1159, 1094, 1068, 986, 902, 850, 749, 716, 667, 631, 612, 573, 501.

#### 4.4.11 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (199) sentezi



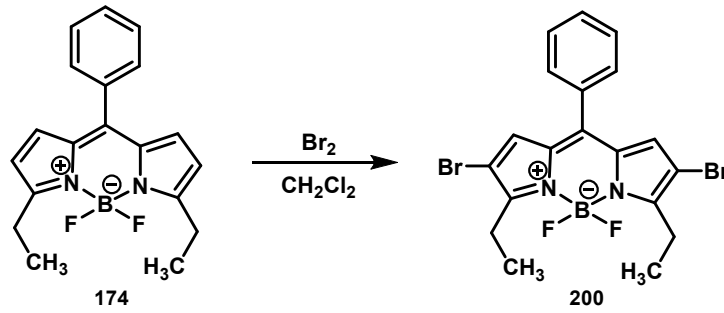
Şema 83. Bileşik **199**'un sentezi

Bileşik **199**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**59**) (0.1 g, 0.35 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.14 g, 0.88 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.13 g, %85). Erime noktası: 148-150 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.55-7.44 (m, 5H, Ar-H), 6.80 (s, 2H, Pi-H), 2.64 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  156.0, 142.6, 133.3, 130.9, 130.7, 130.4, 130.1, 128.8, 109.1, 13.7.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -148.1, -148.2, -148.3, -148.4. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3117, 2967, 2935, 2879, 1768, 1654, 1560, 1439, 1423, 1348, 1237, 1123, 1091, 983, 892, 833, 722, 696, 677, 654, 589, 530.

#### 4.4.12 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (200)

##### sentezi

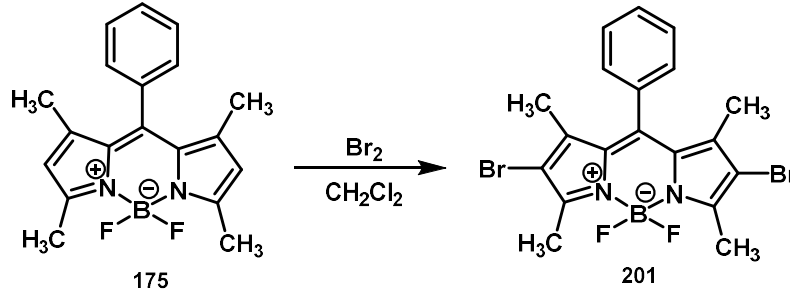


Şema 84. Bileşik 200'ün sentezi

Bileşik 200, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (174) (0.11 g, 0.35 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.14 g, 0.88 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.15 g, %92). Erime noktası: 189-191 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  161.1, 142.7, 133.5, 133.1, 131.1, 130.8, 130.4, 128.7, 108.3, 21.6, 13.3.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -143.4, -143.5, -143.6, -143.7. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3114, 2967, 2935, 2879, 1772, 1557, 1465, 1429, 1381, 1312, 1280, 1247, 1123, 1104, 1045, 986, 902, 833, 775, 719, 651, 504.

#### 4.4.13 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (201) sentezi

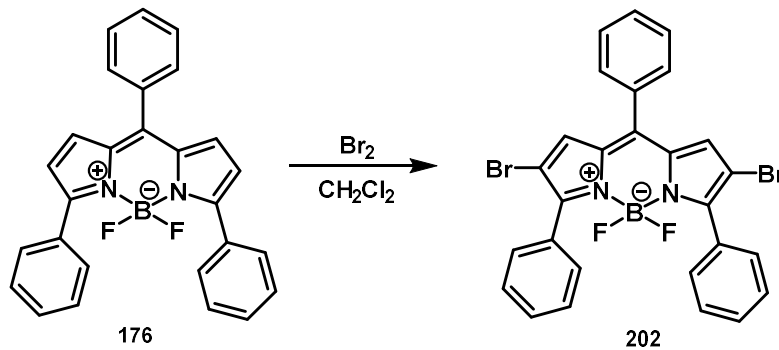


Şema 85. Bileşik **201**'in sentezi

Bileşik **201**, 4,4-diflor-8-fenil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**175**) (0.2 g, 0.62 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.25 g, 1.54 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Siyah-bordo toz katı madde (0.1 g, %34). Erime noktası: 193-194 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.53-7.51 (m, 3H, Ar-H), 7.26 (m, 2H, Ar-H), 2.61 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 154.2, 142.3, 140.9, 134.6, 130.6, 129.8, 129.7, 127.9, 112.0, 31.2, 13.9. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.4, -146.5, -146.6, -146.7. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2967, 2935, 2882, 1768, 1527, 1462, 1400, 1348, 1309, 1247, 1172, 1120, 1064, 993, 931, 866, 846, 788, 722, 664, 592, 530, 504.

#### 4.4.14 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (202) sentezi

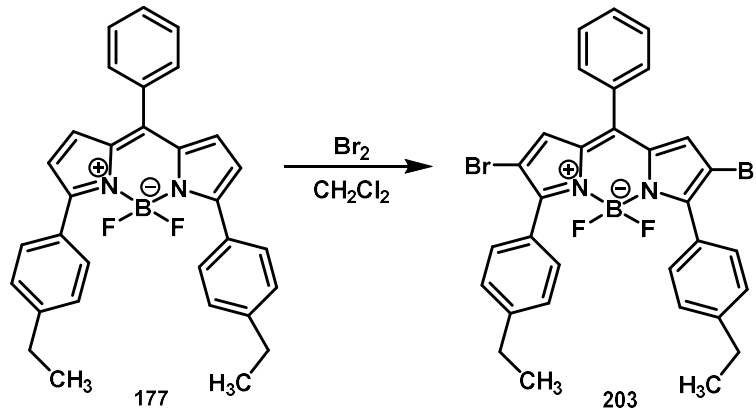


Şema 86. Bileşik **202**'nin sentezi

Bileşik **202**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**176**) (0.1 g, 0.24 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.1 g, 0.6 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.12 g, %88). Erime noktası: 234-236 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.70-7.46 (m, 15H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Pi-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.4, -133.5, -133.6, -133.7. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.15 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**203**) sentezi



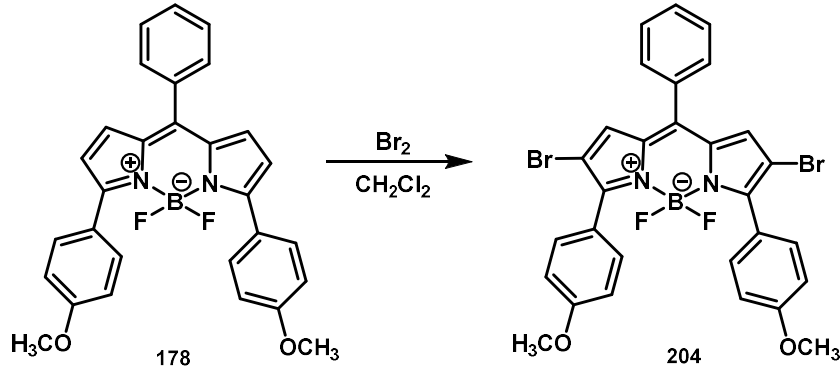
Şema 87. Bileşik **203**'ün sentezi

Bileşik **203**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**177**) (0.14 g, 0.30 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.12 g, 0.75 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.15 g, %81). Erime noktası: 227-229 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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, -CH<sub>2</sub>-), 1.27 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.6, -133.7, -133.8, -133.9. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.16 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**204**) sentezi

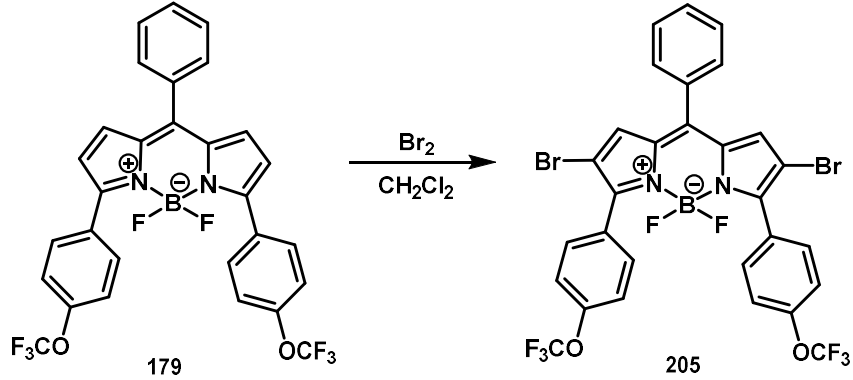


Şema 88. Bileşik **204**'ün sentezi

Bileşik **204**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**178**) (0.08 g, 0.17 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.06 g, %57). Erime noktası: 278-279 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.62-7.58 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.56 (m, 5H, Ar-H), 6.98-6.90 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.93 (s, 2H, Pi-H), 3.83 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -133.7, -133.8, -133.9, -134.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.4.17 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (205) sentezi

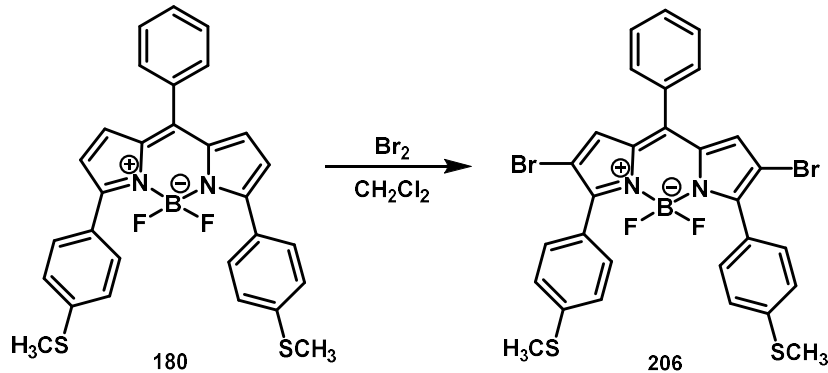


Şema 89. Bileşik **205**'in sentezi

Bileşik **205**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (0.03 g, 0.05 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.02 g, 0.12 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil-sarı katı madde (0.02 g, %53). Erime noktası: 241-242 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 155.2, 150.5, 145.2, 134.3, 133.3, 132.4, 132.3, 131.4, 130.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 253.5), 129.0, 128.3, 122.3, 120.1, 118.9. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -58.0, -133.4, -133.5, -133.6, -133.7. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3143, 2958, 2918, 2850, 1720, 1605, 1543, 1462, 1426, 1332, 1205, 1130, 1061, 1016, 990, 921, 840, 811, 719, 706, 661, 612, 573, 527.

#### 4.4.18 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (206) sentezi



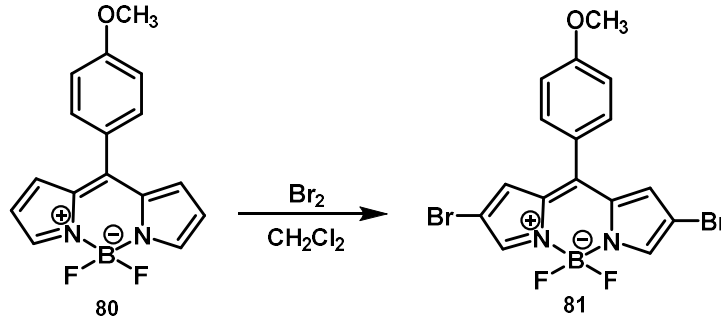
Şema 90. Bileşik **206**'nın sentezi



Bileşik **206**, 4,4-diflor-8-fenil-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**180**) (0.1 g, 0.2 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Siyah-yeşil katı madde (0.11 g, %85). Erime noktası: 231-233 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.58-7.47 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.37-7.32 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.26 (m, 5H, Ar-H), 7.24 (s, 2H, Pi-H), 2.50 (s, 6H, -SCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.4, -133.5, -133.6, -133.7. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2967, 2935, 2879, 1768, 1716, 1592, 1501, 1452, 1420, 1390, 1338, 1306, 1247, 1175, 1087, 1016, 964, 820, 775, 729, 573.

#### 4.4.19 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**81**) sentezi

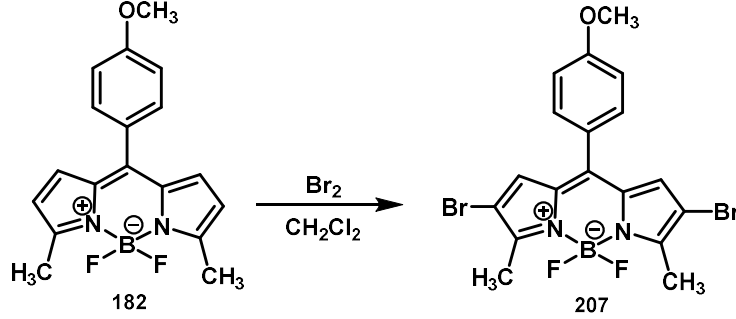


Şema 91. Bileşik **81**'in sentezi

Bileşik **81**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**80**) (0.25 g, 0.84 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.34 g, 2.1 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Parlak yeşil toz katı madde (0.15 g, %39). Erime noktası: 161-163 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.81 (s, 2H, Pi-H), 7.53-7.48 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.08-7.01 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.98 (s, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  163.1, 147.3, 143.5, 134.7, 132.8, 131.7, 125.6, 114.7, 107.2, 55.9.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.3, -145.4, -145.5, -145.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.20 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (207) sentezi

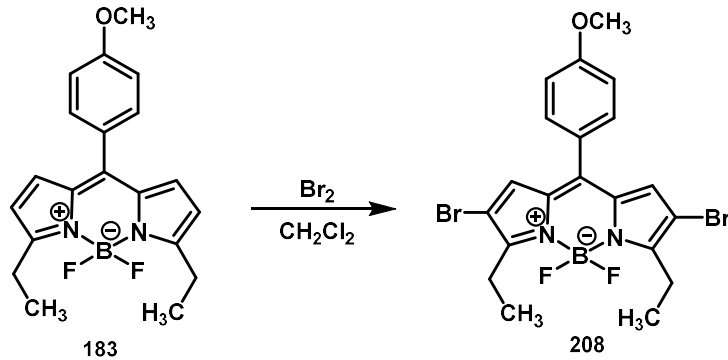


Şema 92. Bileşik **207**'nin sentezi

Bileşik **207**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**182**) (0.05 g, 0.15 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.06 g, 0.38 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde, gümüş aynası gibi (0.068 g, %93). Erime noktası: 221-223 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.49-7.42 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.03-6.99 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.85 (s, 2H, Pi-H), 3.90 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.63 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 162.1, 155.3, 142.7, 133.3, 132.4, 130.7, 125.8, 114.5, 108.9, 56.3, 13.8. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.8, -146.9, -147.0, -147.1. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3111, 2847, 1572, 1546, 1493, 1447, 1402, 1296, 1251, 1221, 1137, 1073, 994, 884, 839, 786, 763, 736, 710, 589, 529, 430.

#### 4.4.21 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (208) sentezi

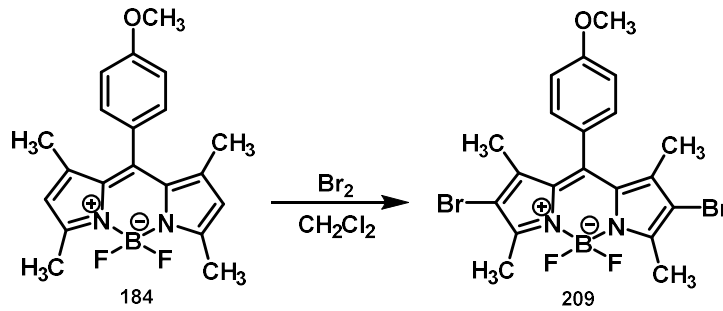


Şema 93. Bileşik **208**'in sentezi

Bileşik **208**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**183**) (0.09 g, 0.25 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.1 g, 0.64 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.07 g, %54). Erime noktası: 169-170 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.49-7.42 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.05-7.00 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.85 (s, 2H, Pi-H), 3.89 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.02 (q,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.34 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  162.0, 160.4, 142.8, 133.1, 132.2, 131.0, 125.9, 114.3, 107.9, 55.7, 21.5, 13.3.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -143.4, -143.5, -143.6, -143.7. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.22 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indaseninin (**209**) sentezi



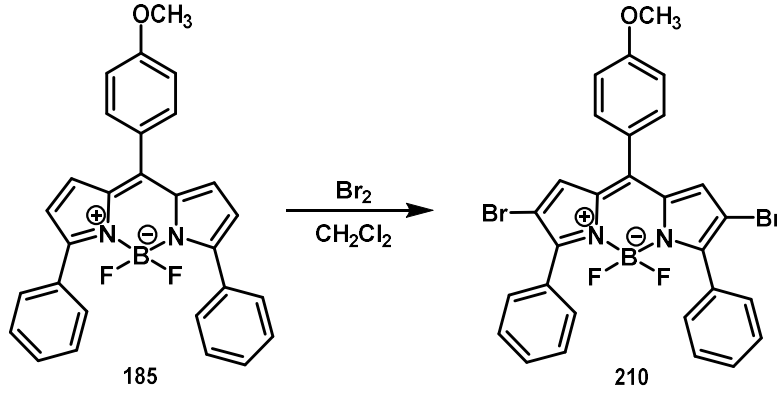
Şema 94. Bileşik **209**'un sentezi

Bileşik **209**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**184**) (0.2 g, 0.56 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.23 g, 1.41 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Parlak yeşil toz katı madde (0.08 g, %28). Erime noktası: 211-212 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.15-7.11 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.07-7.01 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  160.7, 153.9, 142.5, 140.9, 131.0, 129.3, 126.5, 115.1, 111.9, 55.6, 14.1, 13.9.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -146.3, -146.4, -146.5, -146.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.23 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (210) sentezi

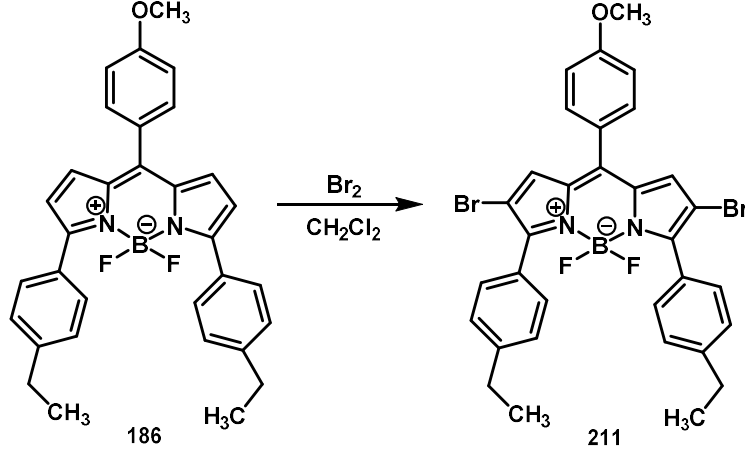


Şema 95. Bileşik **210**'un sentezi

Bileşik **210**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**185**) (0.05 g, 0.11 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.04 g, 0.28 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil-bordo katı madde (0.06 g, %90). Erime noktası: 235-237 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.70-7.38 (m, 12H), 7.12-7.05 (m, 4H), 3.93 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -133.7, -133.8, -133.9, -134.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2964, 2935, 2879, 1768, 1602, 1573, 1534, 1462, 1446, 1407, 1345, 1293, 1250, 1175, 1100, 1061, 993, 908, 830, 762, 696, 592, 534.

#### 4.4.24 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (211) sentezi

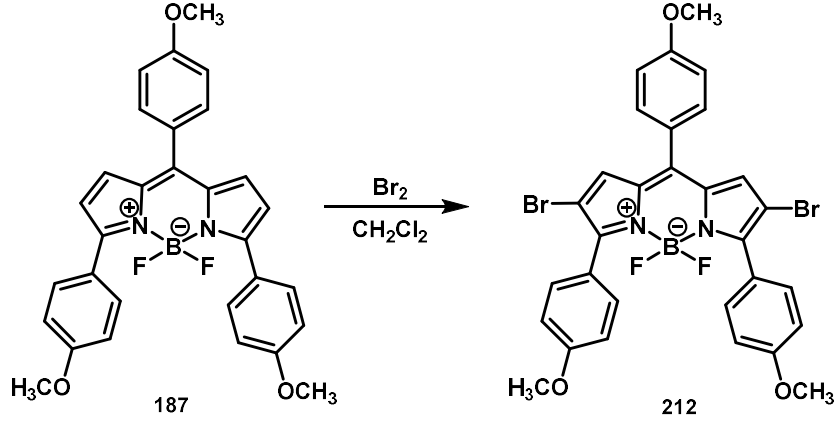


Şema 96. Bileşik 211'in sentezi

Bileşik 211, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (186) (0.09 g, 0.18 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.1 g, %85). Erime noktası: 214-216 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 7.56-7.47 (m, 4H, Ar-Et), 7.35 (m, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.26 (m, 4H, Ar-Et), 7.05 (m, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.88 (s, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.69 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.25 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.7, -132.8, 132.9, -133.0. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.4.25 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**212**) sentezi

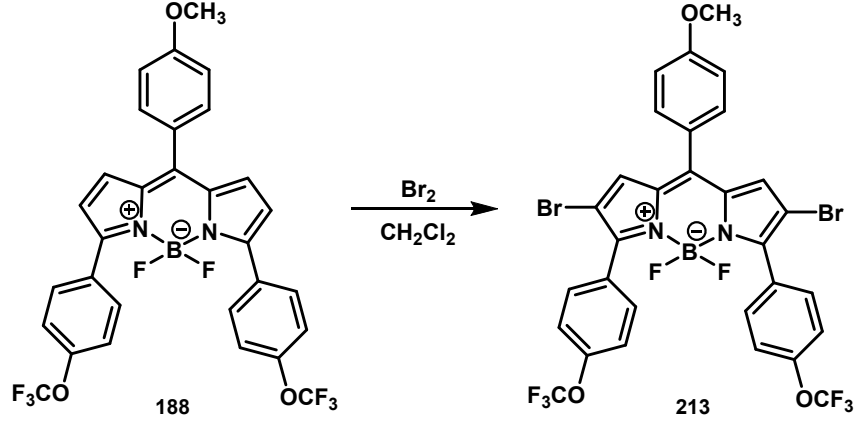


Şema 97. Bileşik **212**'nin sentezi

Bileşik **212**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**187**) (0.06 g, 0.12 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.05 g, 0.3 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.07 g, %90). Erime noktası 239-241 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.54-7.52 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.47-7.45 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.02-6.99 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.95 (s, 2H, Pi-H), 6.88-6.85 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.7, -133.8, -133.9, -134.0. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.26 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**213**) sentezi

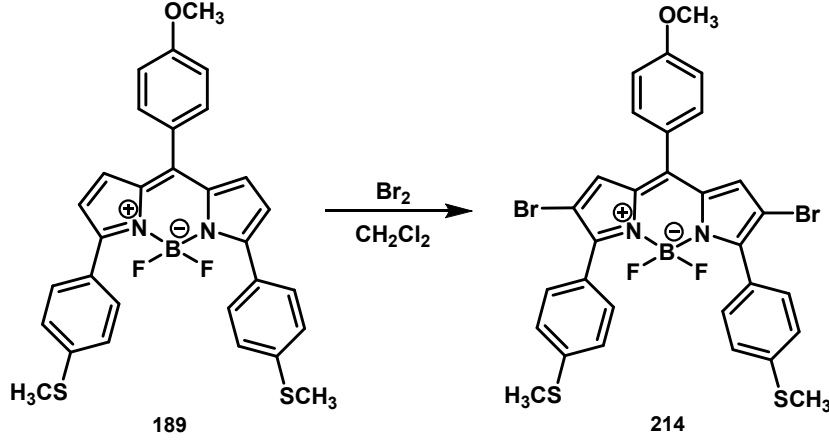


Şema 98. Bileşik **213**'ün sentezi

Bileşik **213**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-triflormetoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**188**) (0.11 g, 0.18 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.06 g, 0.4 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil katı madde (0.09 g, %66). Erime noktası: 246-248 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.68-7.64 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 7.58-7.55 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.29-7.25 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-OCF<sub>3</sub>), 7.26 (s, 2H, Pi-H), 7.12-7.09 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -57.83, -57.84, -57.85, -57.87, -57.92, -57.94, -133.4, -133.5, -133.6, -133.7. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.4.27 2,6-Dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (214) sentezi



Şema 99. Bileşik **214**'ün sentezi

Bileşik **214**, 4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (**189**) (0.1 g, 0.18 mmol, 1 eşdeğer mol) ve moleküler brom (0.07 g, 0.44 mmol, 2.5 eşdeğer mol) kullanılarak, BODIPY bileşiklerinin brominasyonu için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu yeşil katı madde (0.11 g, %85). Erime noktası: 251-253 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  8.25-8.22 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.95-7.91 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H, Ar-SCH<sub>3</sub>), 7.48 (s, 2H, Pi-H), 7.37-7.33 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.09-7.05 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 6H, -SCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  168.4, 162.3, 156.1, 141.5, 134.4, 132.6, 131.9, 130.8, 126.4, 126.0, 125.2, 122.3, 114.5, 55.8, 15.2.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.2, -133.3, -133.4, -133.5. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

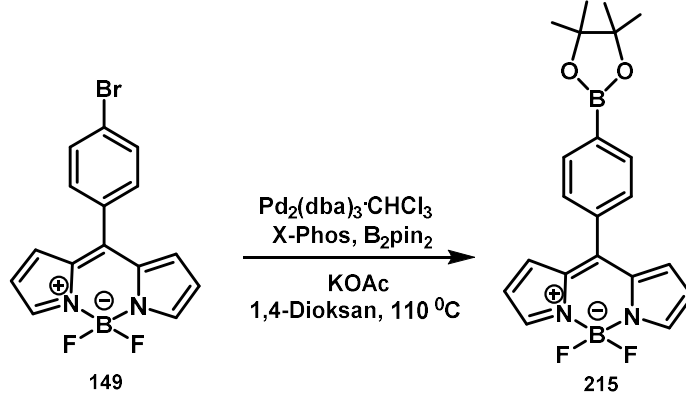
#### 4.5 4-Bromfenil BODIPY'lerin Bor Pinakolat Esterlere Dönüşümü (Bpin-BODIPY)

**Genel Metot:** Alevde kurutulmuş ve argon gazı geçirilmiş reaksiyon balonuna (50 mL) 4-bromfenil BODIPY (1 eşdeğer mol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  ( $1 \times 10^{-2}$  eşdeğer mol), X-Phos ( $4 \times 10^{-2}$  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 aşırı çözücü uzaklaştırılarak kolon kromatografisi ile ( $\text{SiO}_2$ , 60 g, 40



cm boyunda 3 cm çaplı kolon) hekzan/metilen klorür (5:1) çözücü sisteminde saflaştırma yapıldı ve Bpin BODIPY bileşikleri elde edildi.

#### 4.5.1 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (215) sentezi

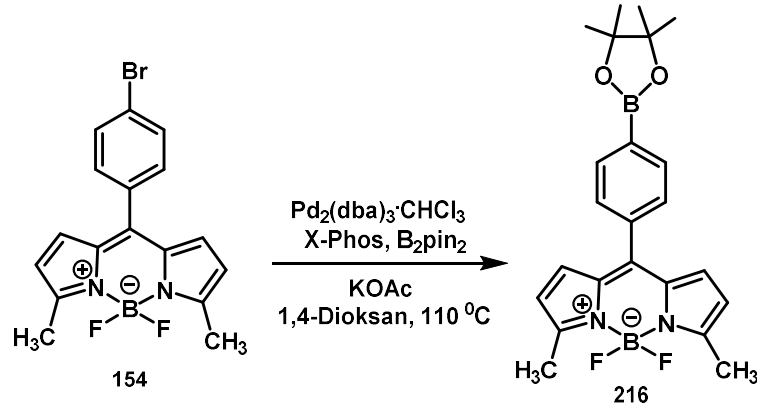


Şema 100. Bileşik **215**'in sentezi

Bileşik **215**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **149** (100 mg, 0.28 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (2.9 mg, 2.8  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (5.3 mg, 11.2  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (210 mg, 0.84 mmol), potasyum asetat (KOAc) (82 mg, 0.84 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.09 g, %79). Erime noktası: 175-177 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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), 6.90 (d,  $^3J = 3.9$  Hz, 3H, Pi-H), 6.54 (d,  $^3J = 3.9$  Hz, 3H, Pi-H), 1.27 (s, 12H, Bpin-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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 ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.3, -145.4, -145.5, -145.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

#### 4.5.2 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (216) sentezi

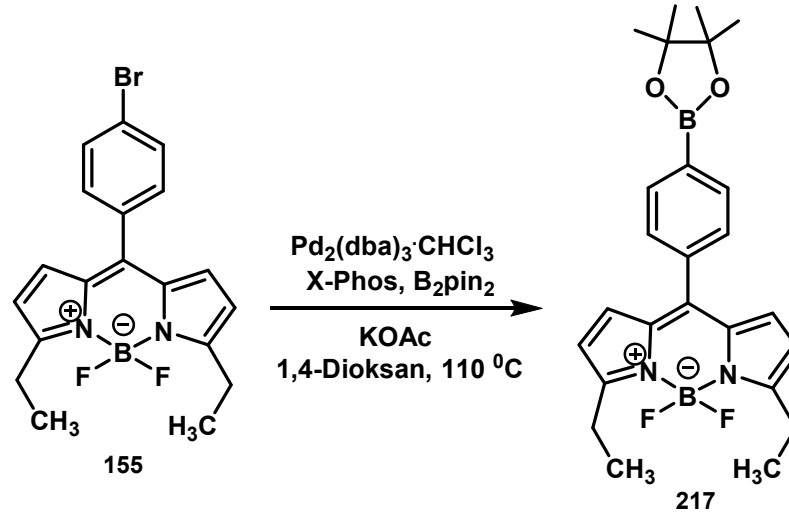


Şema 101. Bileşik **216**'nın sentezi

Bileşik **216**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **154** (100 mg, 0.26 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (2.7 mg, 2.6  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (4.9 mg, 10.4  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (200 mg, 0.8 mmol), KOAc (78 mg, 0.8 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu yeşil renkte toz katı madde (0.09 g, %81). Erime noktası: 159-161 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 (s, 12H, Bpin- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  157.6, 142.4, 136.7, 134.6, 134.4, 130.4, 129.7, 119.6, 84.2, 83.5, 25.1, 14.9.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.3, -145.4, -145.5, -145.6. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2931, 1563, 1456, 1371, 1286, 1175, 1123, 1006, 960, 885, 846, 771, 742, 660, 576, 547.

#### 4.5.3 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (217) sentezi

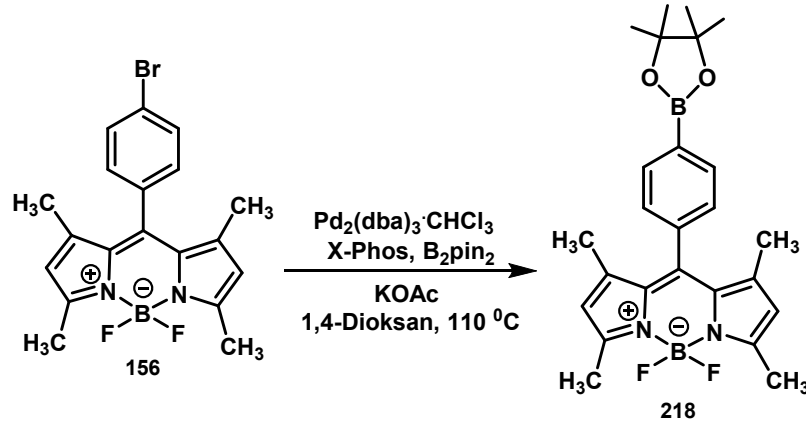


Şema 102. Bileşik **217**'nin sentezi

Bileşik **217**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **155** (100 mg, 0.25 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (2.6 mg, 2.5  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (4.7 mg, 9.9  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (190 mg, 0.74 mmol), KOAc (70 mg, 0.74 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.08 g, %72). Erime noktası: 109-110 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.31 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 12H, Bpin-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  163.8, 142.9, 137.1, 134.6, 134.3, 130.6, 129.9, 117.5, 84.4, 25.1, 22.3, 13.0.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.5, -145.6, -145.7, -145.8. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2931, 1566, 1439, 1371, 1286, 1175, 1123, 1035, 960, 885, 846, 771, 742, 722, 661, 576, 547.

#### 4.5.4 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (218) sentezi

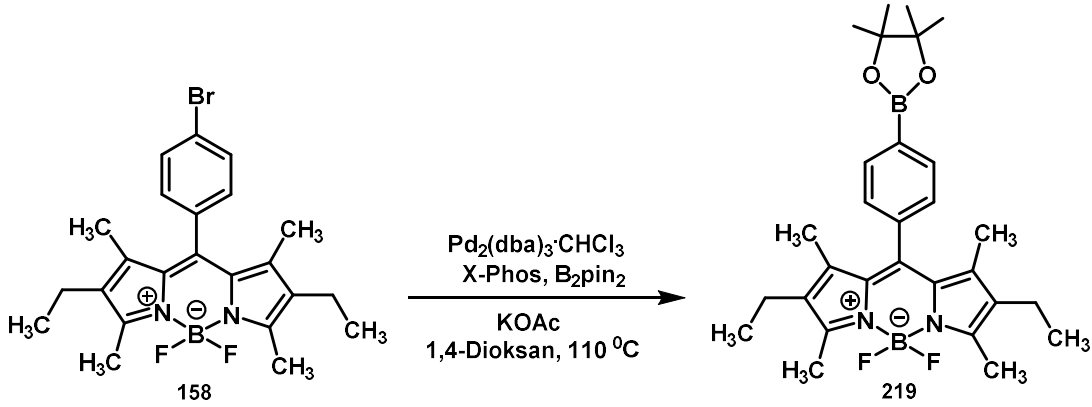


Şema 103. Bileşik **218**'in sentezi

Bileşik **218**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **156** (300 mg, 0.74 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (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 Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil toz katı madde (0.28 g, %84). Erime noktası: 153-154 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, 3,5-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 6H, 1,7-CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 12H, Bpin-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -146.6, -146.7, -146.8, -146.9. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 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.

#### 4.5.5 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (219) sentezi

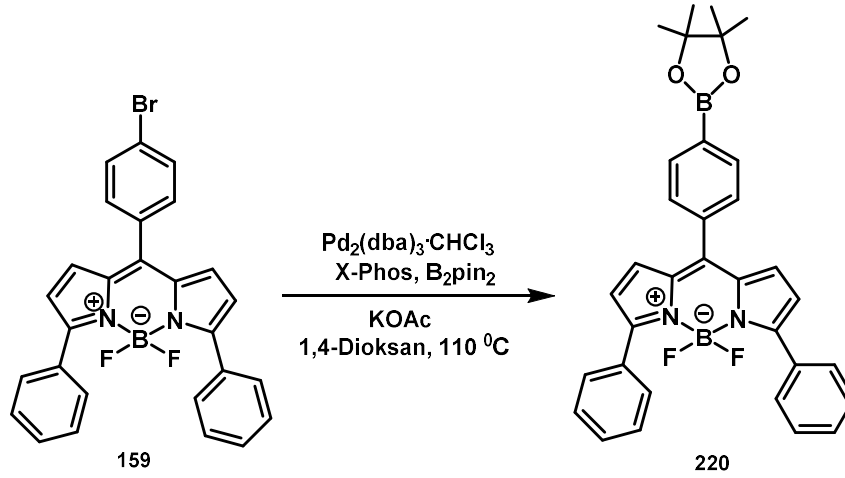


Şema 104. Bileşik **219**'un sentezi

Bileşik **219**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-2,6-dietil-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **158** (170 mg, 0.37 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (3.8 mg, 3.7  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (7 mg, 14.8  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (280 mg, 1.1 mmol), KOAc (110 mg, 1.1 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kiremit kırmızısı renkte toz katı madde (0.18 g, %83). Erime noktası:  $195\text{-}196^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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, 3,5- $\text{CH}_3$ ), 2.23 (q,  $^3J = 7.5$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.32 (s, 6H, 1,7- $\text{CH}_3$ ), 1.19 (s, 12H, Bpin-H), 0.90 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -146.1, -146.2, -146.3, -146.4. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2931, 1537, 1475, 1371, 1286, 1175, 1120, 960, 846, 745, 661, 576, 547.

#### 4.5.6 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (220) sentezi

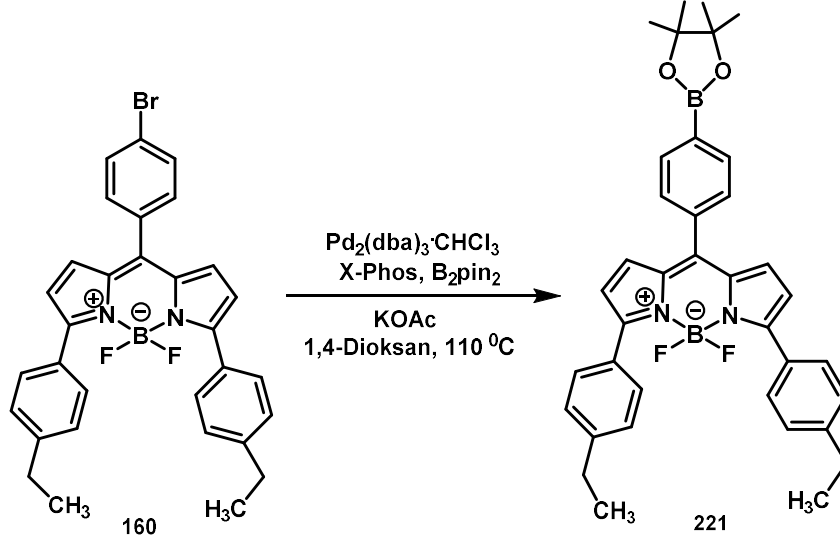


Şema 105. Bileşik **220**'nin sentezi

Bileşik **220**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **159** (100 mg, 0.2 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (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 Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Mor renkli toz katı madde (0.08 g, %73). Erime noktası: 165-166 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 1.40 (s, 12H, Bpin-H) <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.6, -132.7, -132.8, -132.9. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3068, 2983, 1605, 1553, 1527, 1469, 1452, 1390, 1351, 1280, 1257, 1218, 1136, 1052, 1016, 963, 944, 856, 797, 775, 693, 654, 547.

#### 4.5.7 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (221) sentezi

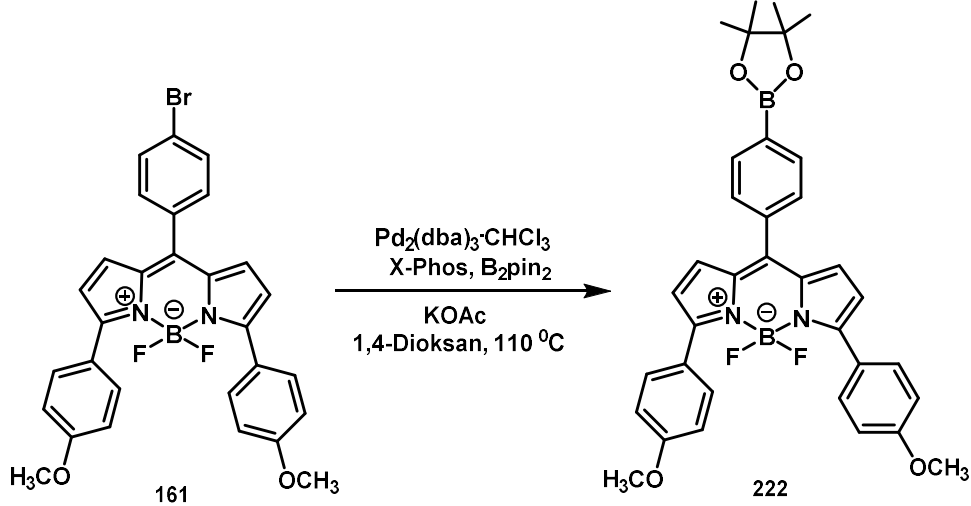


Şema 106. Bileşik **221**'in sentezi

Bileşik **221**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-etilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **160** (100 mg, 0.18 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$  (1.8 mg, 1.8  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (3.4 mg, 7.2  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (140 mg, 0.54 mmol), KOAc (53 mg, 0.54 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Koyu yeşil toz katı madde (0.06 g, %55). Erime noktası: 145-147 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -132.9, -133.1, -133.2, -133.3. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2928, 2856, 1713, 1609, 1560, 1537, 1469, 1371, 1341, 1286, 1185, 1175, 1120, 960, 846, 771, 742, 657, 547.

#### 4.5.8 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (222) sentezi



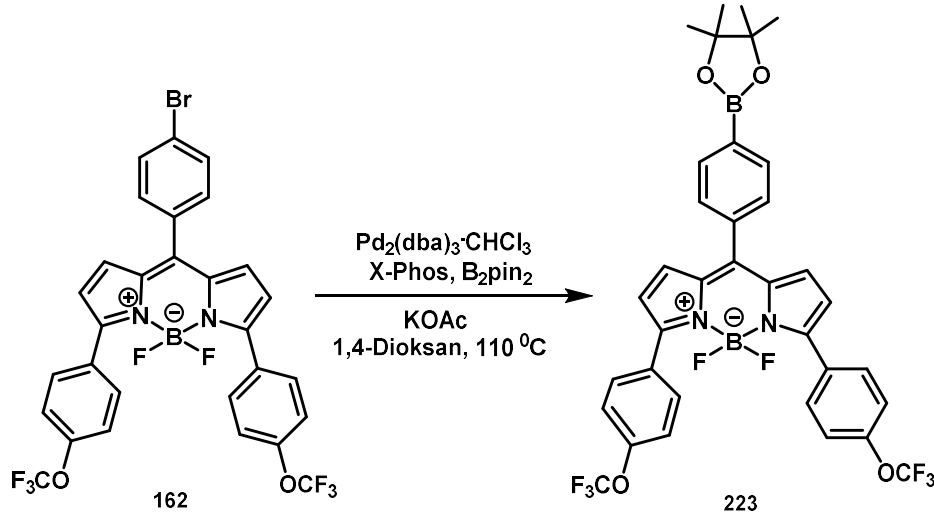
Şema 107. Bileşik **222**'nin sentezi

Bileşik **222**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **161** (110 mg, 0.19 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (1.9 mg, 1.9  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (3.6 mg, 7.6  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (140 mg, 0.57 mmol), KOAc (56 mg, 0.57 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Kahverengi toz katı madde (0.11 g, %91). Erime noktası: 121-123 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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-OCH<sub>3</sub>), 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-OCH<sub>3</sub>), 6.81 (d,  $^3J = 3.8$  Hz, 2H, Pi-H), 6.60 (d,  $^3J = 3.8$  Hz, 2H, Pi-H), 3.83 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 12H, Bpin-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.2, -133.3, -133.4, -133.5. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 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.



#### 4.5.9 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (223) sentezi

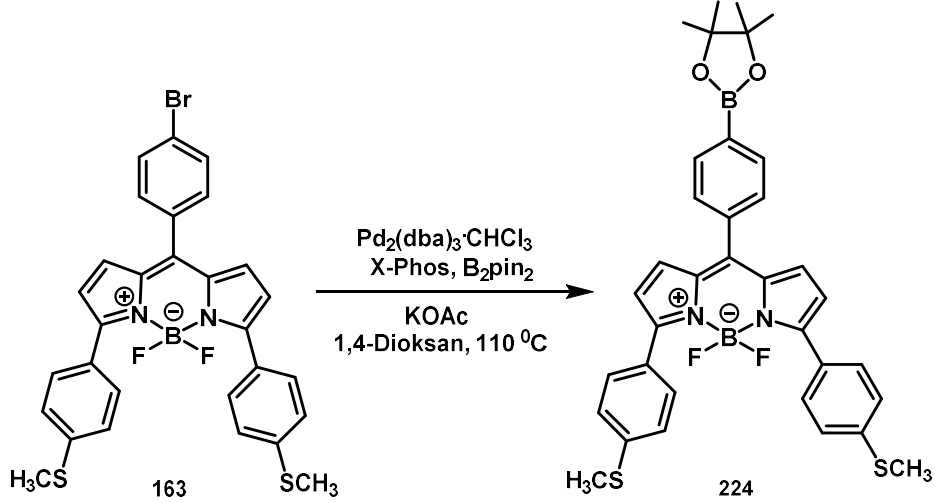


Şema 108. Bileşik **223**'ün sentezi

Bileşik **223**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-triflorometoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **162** (100 mg, 0.15 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (1.5 mg, 1.5  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (2.8 mg, 6  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (110 mg, 0.45 mmol), KOAc (44 mg, 0.45 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Sarı-yeşil toz katı madde (0.04 g, %37). Erime noktası: 181-182 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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-OCF<sub>3</sub>), 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-OCF<sub>3</sub>), 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).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -57.9, -132.7, -132.8, -132.9, -133.0. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2980, 2931, 1609, 1563, 1540, 1469, 1433, 1358, 1254, 1208, 1123, 1074, 1019, 960, 921, 882, 850, 797, 771, 716, 657, 579, 550.

#### 4.5.10 4,4-Diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (224) sentezi

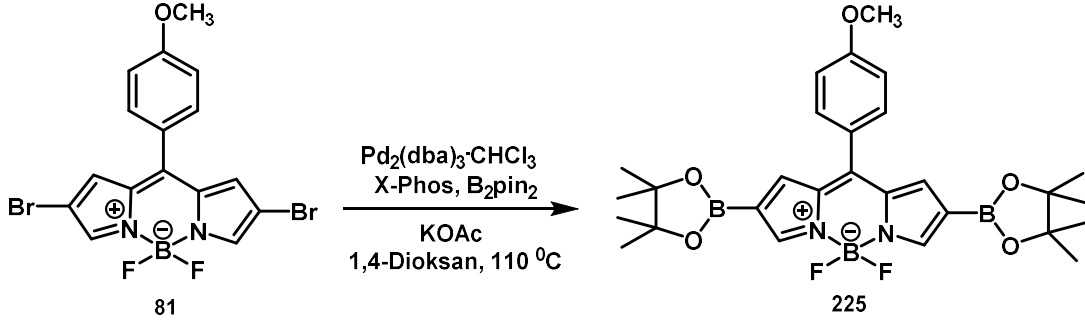


Şema 109. Bileşik **224**'ün sentezi

Bileşik **224**, 4,4-diflor-8-(4-bromfenil)-3,5-bis(4-tiyometilfenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **163** (100 mg, 0.17 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (1.7 mg, 1.7  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (3.2 mg, 6.8  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (130 mg, 0.51 mmol), KOAc (50 mg, 0.51 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlenmiştir.

Yeşil-turkuaz toz katı madde (0.07 g, %64). Erime noktası: 190-192 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  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-SCH<sub>3</sub>), 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-SCH<sub>3</sub>), 6.85 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 6,64 (d,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, Pi-H), 2.52 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 12H, Bpin-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -132.8, -132.9, -133.0, -133.1. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2925, 1589, 1560, 1537, 1462, 1426, 1371, 1351, 1283, 1218, 1123, 1055, 960, 850, 775, 742, 716, 657, 547.

#### 4.5.11 2,6-Di-Bpin-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (225) sentezi

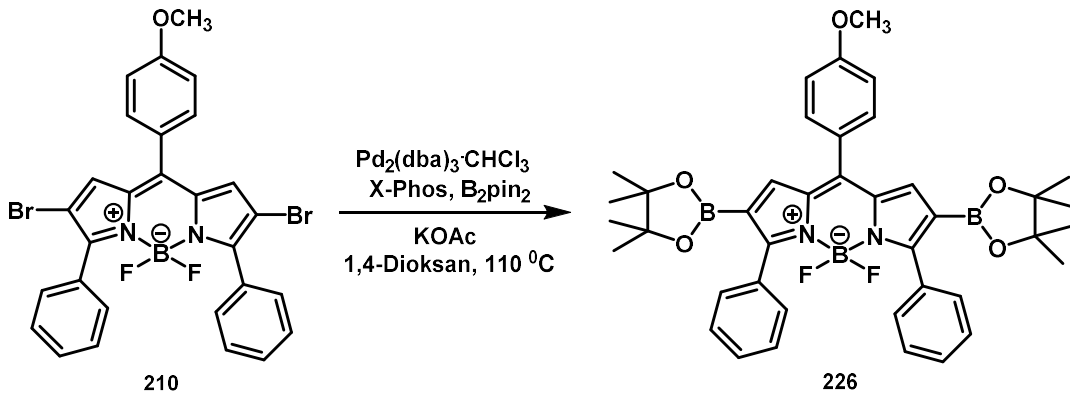


Şema 110. Bileşik **225**'in sentezi

Bileşik **225**, 2,6-dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **81** (100 mg, 0.22 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (4.6 mg, 4.4  $\mu\text{mol}$ ), X-Phos (8.4 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ ), bis(pinakolat)diboron (330 mg, 1.32 mmol), KOAc (130 mg, 1.32 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak 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.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta_{\text{H}}$  7.83 (s, 2H, Pi-H), 7.56-7.52 (m, AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 7.11-7.07 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.99 (s, 2H, Pi-H), 3.93 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 24H, Bpin-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta_{\text{C}}$  164.2, 148.3, 144.4, 135.2, 132.6, 132.1, 125.6, 114.9, 108.1, 86.2, 56.3, 24.6.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -145.3, -145.4, -145.5, -145.6.

#### 4.5.12 2,6-Di-Bpin-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (226) sentezi



Şema 111. Bileşik **226**'nın sentezi

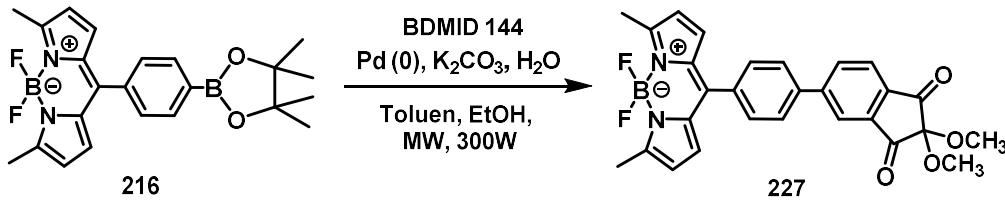
Bileşik **226**, 2,6-dibrom-4,4-diflor-8-(4-metoksifenil)-3,5-difenil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **210** (100 mg, 0.16 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>•CHCl<sub>3</sub> (3.3 mg, 3.2 µmol), X-Phos (6 mg, 12.8 µmol), bis(pinakolat)diboron (250 mg, 0.99 mmol), KOAc (97 mg, 0.99 mmol) kullanılarak Bpin-BODIPY bileşikleri için verilen genel sentez metodu uygulanarak 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. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ<sub>H</sub> 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-OCH<sub>3</sub>), 7.46-7.40 (m, 6H, Ar-H), 7.06-7.02 (m, AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 6.93 (s, 2H, Pi-H), 3.92 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.57 (s, 24H, Bpin-H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ<sub>C</sub> 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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm) δ<sub>F</sub> -132.7, -132.8, -132.9, -133.0.

#### 4.6 Mikrodalga Destekli Kenetleme Reaksiyonları

**Genel Metot:** 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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 eşdeğer mol) ve 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (1.5 eşdeğer mol) (BDMİD) (**144**) 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 (SiO<sub>2</sub>, 60 g, 40 cm boyunda 3 cm çaplı kolon) ile hekzan/etilasetat (9:1) çözücü sisteminde saflaştırıldı ve kenetleme ürünleri elde edildi.

##### 4.6.1 4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**227**) sentezi

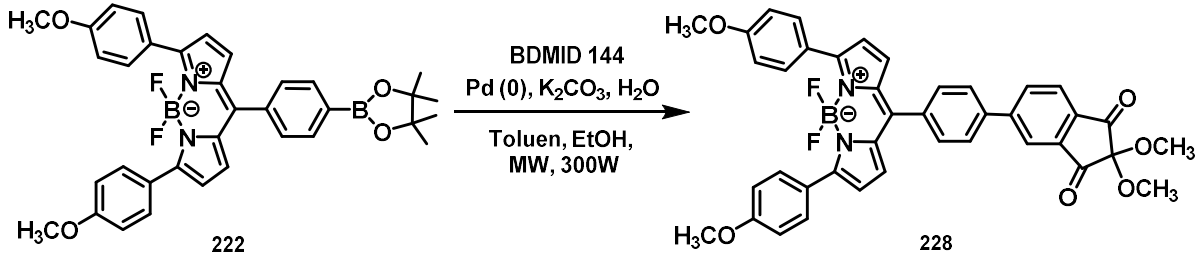


Şema 112. Bileşik **227**'nin sentezi

Bileşik **227**, 4,4-diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **216** (100 mg, 0.24 mmol), Pd(0) (14 mg, 12  $\mu$ mol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 mg, 0.72 mmol) ve 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (0.1 g, 0.36 mmol) (BDMİD, **144**) kullanılarak mikrodalga destekli kenetleme reaksiyonları için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlendi.

Kırmızı toz katı madde (0.04 g, %33). Erime noktası: 201-202 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm)  $\delta_H$  8.28 (s, 1H, Ar-H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 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, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.31 (d, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.71 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm)  $\delta_C$  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. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 282 MHz, ppm)  $\delta_F$  -147.8, -147.9, -148.0, -148.1. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3117, 2944, 2922, 2850, 1745, 1716, 1599, 1566, 1491, 1459, 1397, 1273, 1208, 1146, 1087, 1009, 879, 833, 791, 736, 631, 432.

#### 4.6.2 4,4-Diflor-8-(4-metoksininhidrin)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasenin (**228**) sentezi

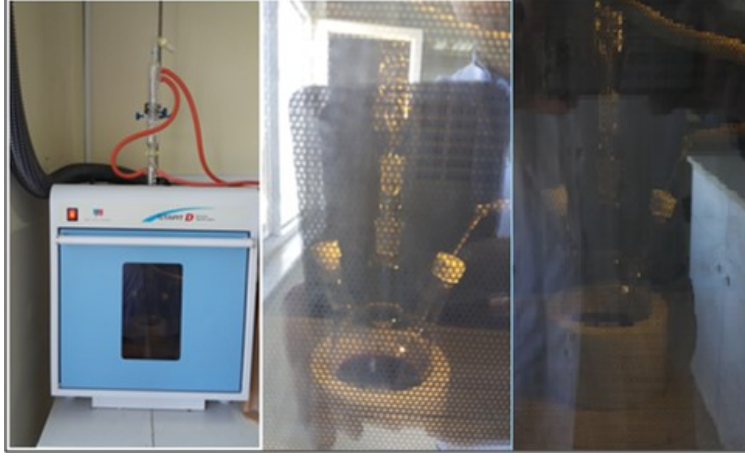


Şema 113. Bileşik **228**'nin sentezi

Bileşik **228**, 4,4-diflor-8-(4-Bpinfenil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen **222** (120 mg, 0.2 mmol), Pd(0) (20 mg, 15  $\mu$ mol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (90 mg, 0.6 mmol) ve 5-brom-2,2-dimetoksi-1,3-indandionun (80 mg, 0.3 mmol) (BDMİD, **144**) kullanılarak mikrodalga destekli kenetleme reaksiyonları için verilen genel sentez metodu uygulanarak sentezlendi.

Bordo-mor toz katı madde (0.06 g, %44). Erime noktası: 185-186 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm)  $\delta_H$  8.28 (s, 1H, Ar-H), 8.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 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, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J = 4.3 Hz, 2H, Pi-H), 3.86 (s, 6H, Ar-OCH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm)  $\delta_C$

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.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz, ppm)  $\delta_{\text{F}}$  -133.2, -133.3, -133.4, -133.5. FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2948, 2837, 1746, 1719, 1602, 1566, 1540, 1465, 1433, 1397, 1052, 1032, 797, 716, 456.



Şekil 21. Mikrodalga destekli kenetleme reaksiyon sistemi

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu proje kapsamında çoklu sübstitüe BODIPY türevleri (BODIPY eldesi için 7 adet başlangıç maddesi, metoksininhidrin bromür ve toplam 78 adet BODIPY türevi) sentezlendi.

Sentezlenen tüm BODIPY bileşikleri *mezo* (C8) konumundan etil, fenil, 4-metoksifenil ve 4-bromfenil olmakla birlikte diğer konumlarda sübstitüent içermeyen, 3,5-dialkilsübstitüe, 3,5-diarilsübstitüe, 1,3,5,7-tetrasübstitüe ve 1,2,3,5,6,7-hegzasübstitüe olmak üzere bir seri simetrik BODIPY bileşikleri sentezlenmiştir.

Bu bileşiklerin eldesi için öncelikle pirol bileşiğinden başlanarak brominasyon işlemi uygulandı ve 2-brompirol **129** elde edildi. Sentezlenen 2-brompirol **129** Suzuki-Miyaura kenetleme reaksiyonu ile öncelikle korunmuş arilpirollere **131-135** daha sonra hidroliz edilerek arilsübstitüe pirollere **136-140** dönüştürüldü. Sentezlenen arilpiroller, hem ticari olarak temin edilen disübstitüe, trisübstitüe piroller, hem de laboratuarda elde edilen mono ve disübstitüe piroller **50** ve **127** açılıklar ile trietilamin ve bor trifluorür dietil eterat ile muamele edilerek sübstitüe simetrik BODIPY bileşiklerine dönüştürüldü. Başarılı bir şekilde elde edilen sübstitüent içermeyen ve disübstitüe BODIPY bileşikleri C2 ve C6 konumlarından fonksiyonize edilerek yeni BODIPY türevleri için bir seri anahtar moleküller hazırlandı.

Sentezi gerçekleştirilen hem *mezo* konumundan bromfenil sübstitüe BODIPY'leri **149**, **154-156**, **158-163** hem de 2,6-dibromo BODIPY bileşikleri, Suzuki-Miyaura reaksiyonunda kullanmak üzere pinakolat esterlerine dönüştürüldü.

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 ayrıca Stokes kaymalarında 2-4 nm'lik artışlar meydana geldiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra pinakolat esterlerine dönüştürülen BODIPY türevlerinde molar absorpsiyon katsayısında genellikle ciddi bir azalma gözlemlenmiştir.

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



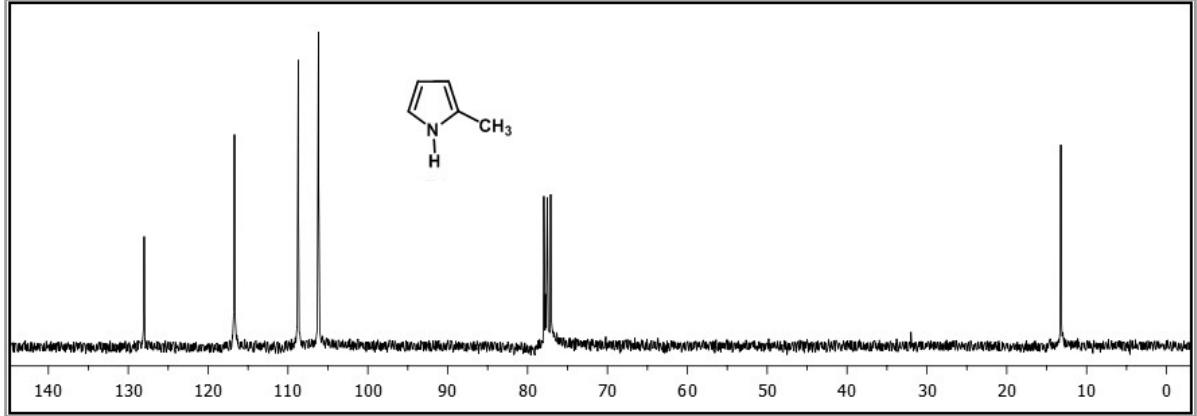
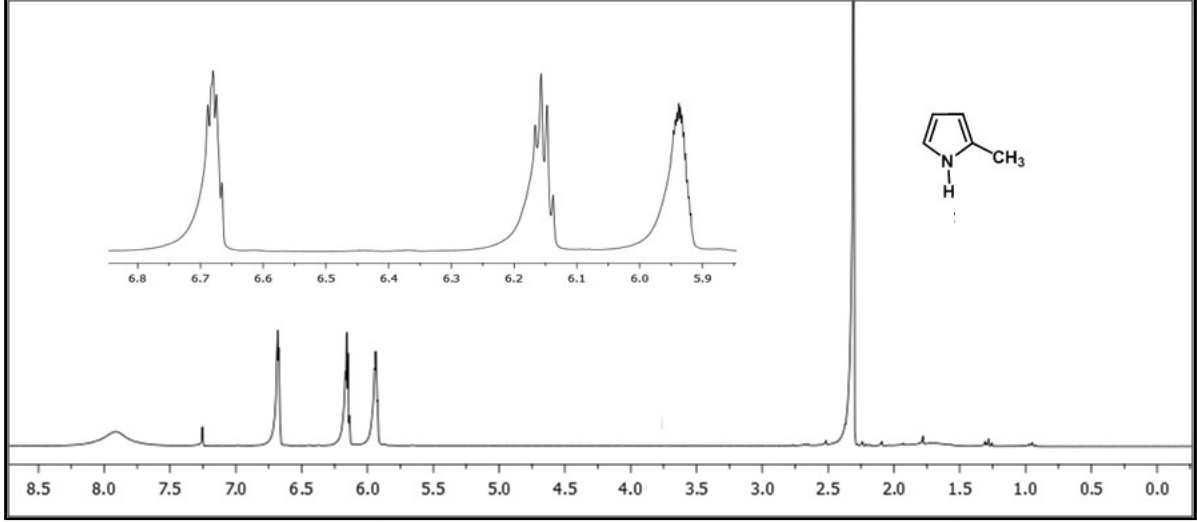
aralığında bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Ninhidrin kenetlenmiş BODIPY bileşiklerinin ise daha yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değerine sahip bileşikler elde edilmiştir.

Projemizin nihai amacı floresans özelliğe sahip BODIPY bileşikleri ile ninhidrin bileşiğini birbirine kenetleyerek parmak izi tespitinde kullanılabilecek floresans özellikleri daha iyi olan bileşiklerin sentezlenmesidir. Bu amacı gerçekleştirmek için BODIPY'lerin pinakolat esterleri ile metoksininhidrin bromür **144** bileşiği mikrodalga altında katalitik miktarlarda Pd(0) kompleksleri ile etkileştirilerek ilk defa ninhidrin sübstitüe BODIPY bileşiklerinin sentezi başarılmıştır. Ninhidrin bileşiğinin hassas tabiatı nedeniyle 2 adet ninhidrin-BODIPY bileşiğinin sentezlenmesi mümkün olmuştur. Bu konudaki sentetik çalışmalarımız devam etmekte olup, çalışmamızda ninhidrin çekirdeğinin BODIPY çekirdeklerine başarılı bir şekilde kenetlenebileceğini ortaya konulmuştur. Bu projenin çalışma konusu tamamlanmış olup bu sahada çok şeyler yapılabileceğini ortaya koymuştur. Bu proje çalışması, yeni projelerin çıkmasına ilham kaynağı olmuş ve yeni bir çalışma alanı oluşmasına imkan sağlamıştır. Yeni projeler planlanmıştır.

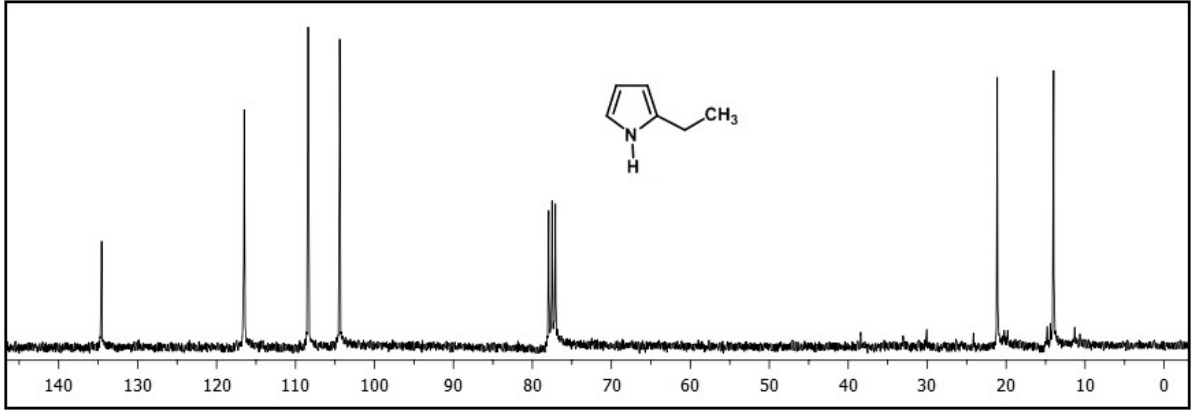
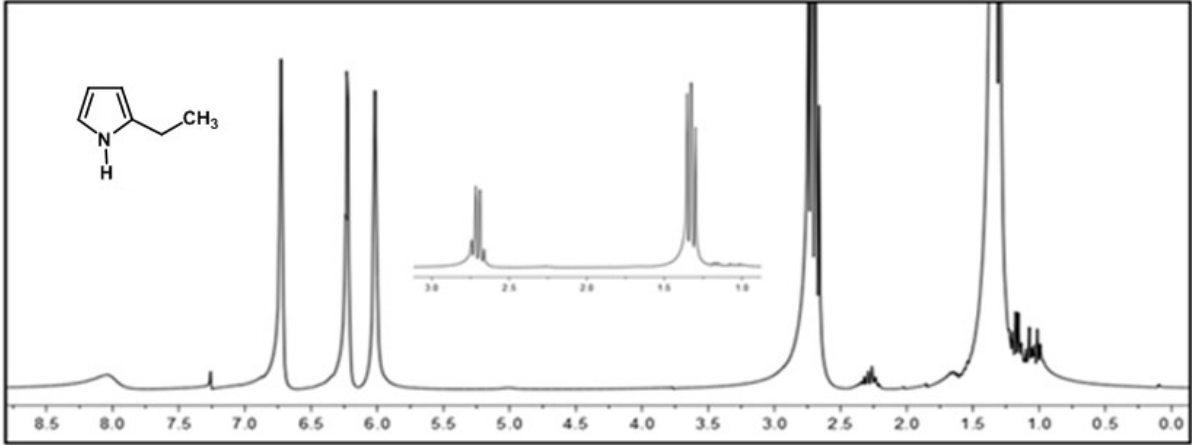


## EKLER

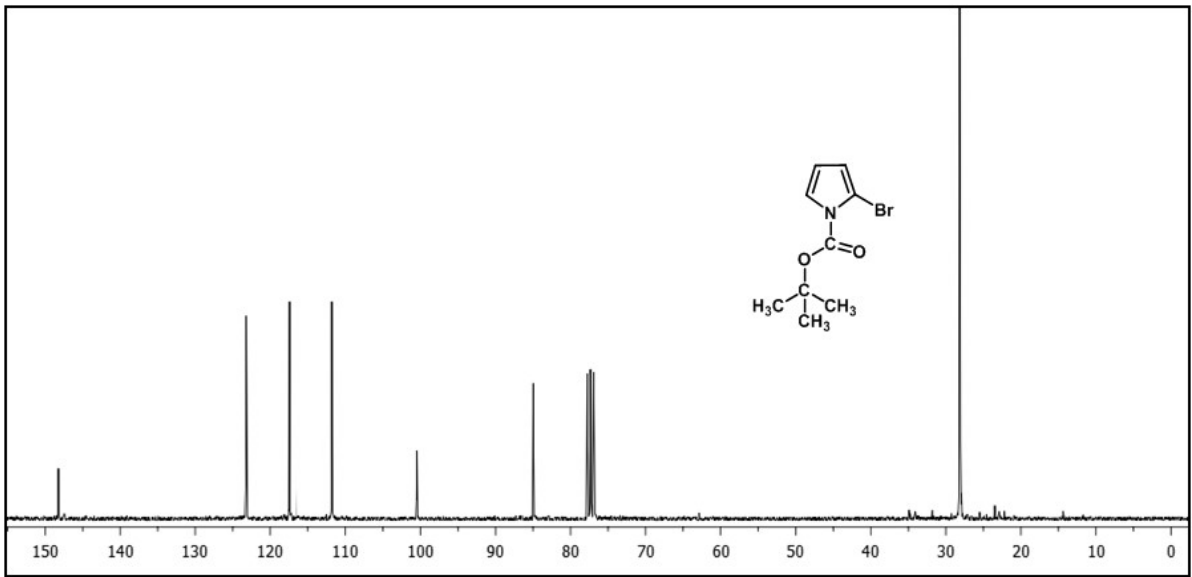
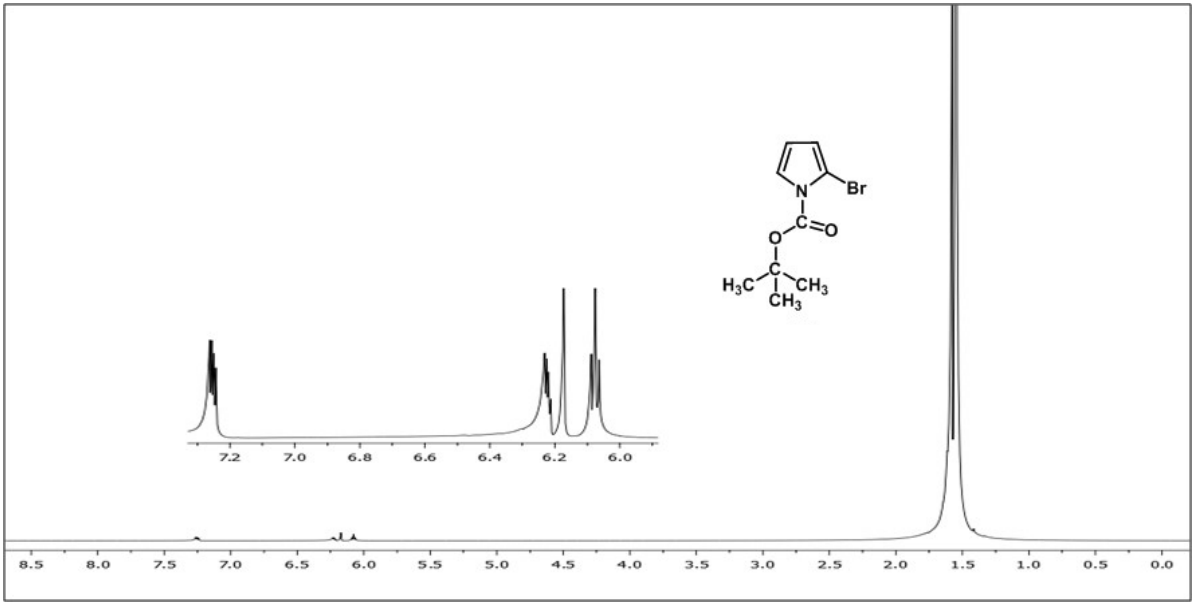
### Sentezlenen Bileşiklere Ait Proton, Karbon ve FTIR Spektrumları



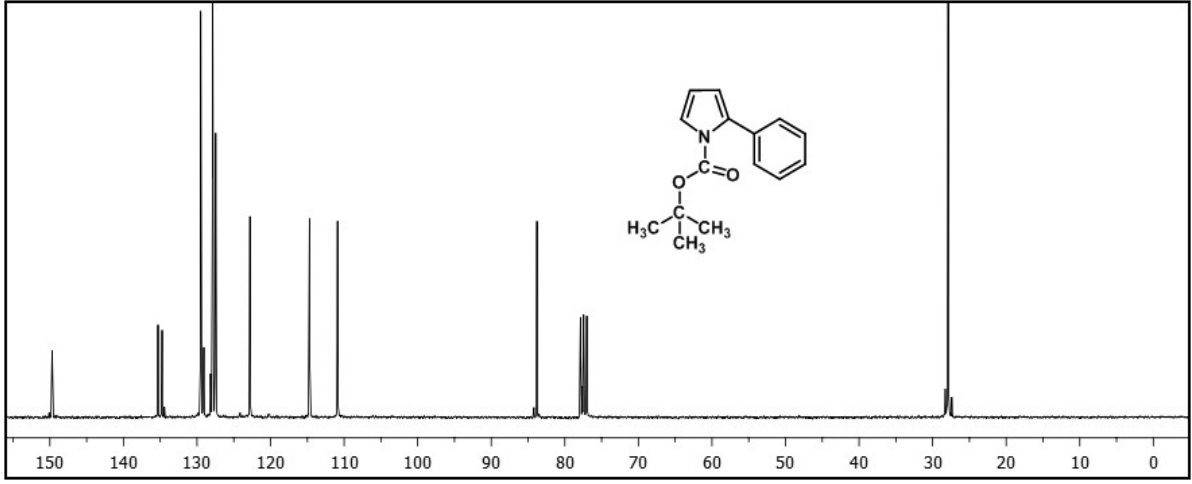
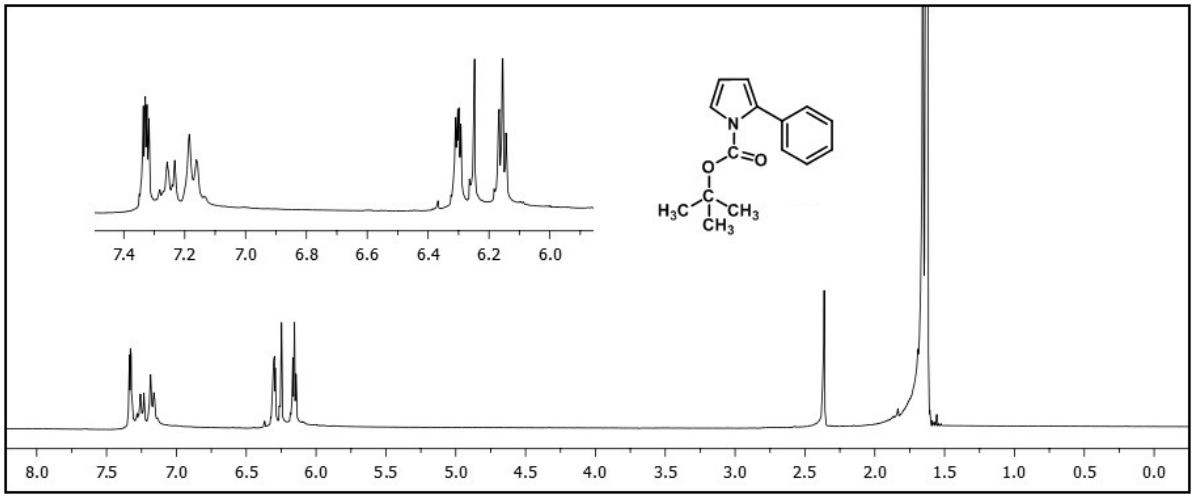
Şekil 1. 2-Metil-1H-pirol **50**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



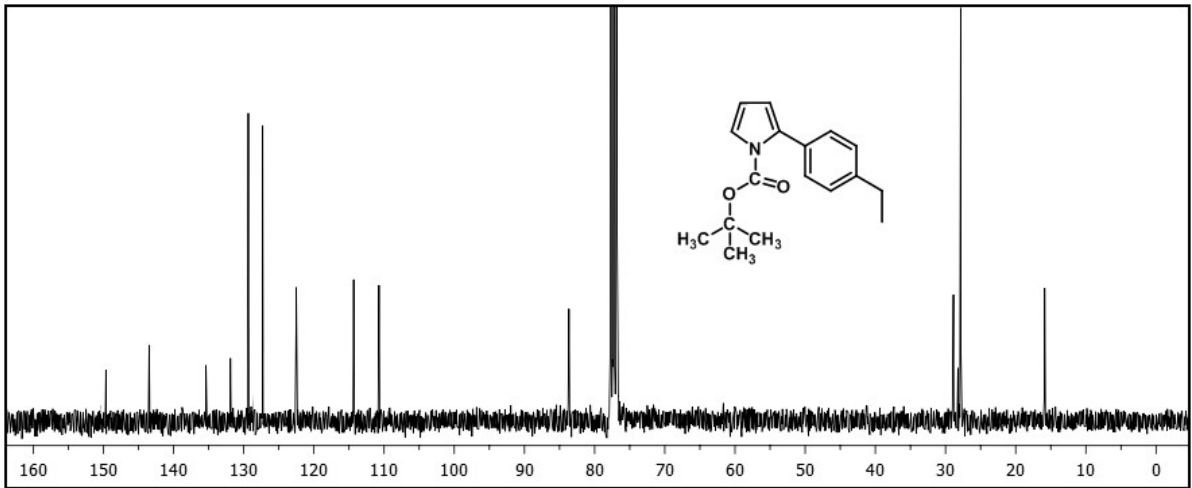
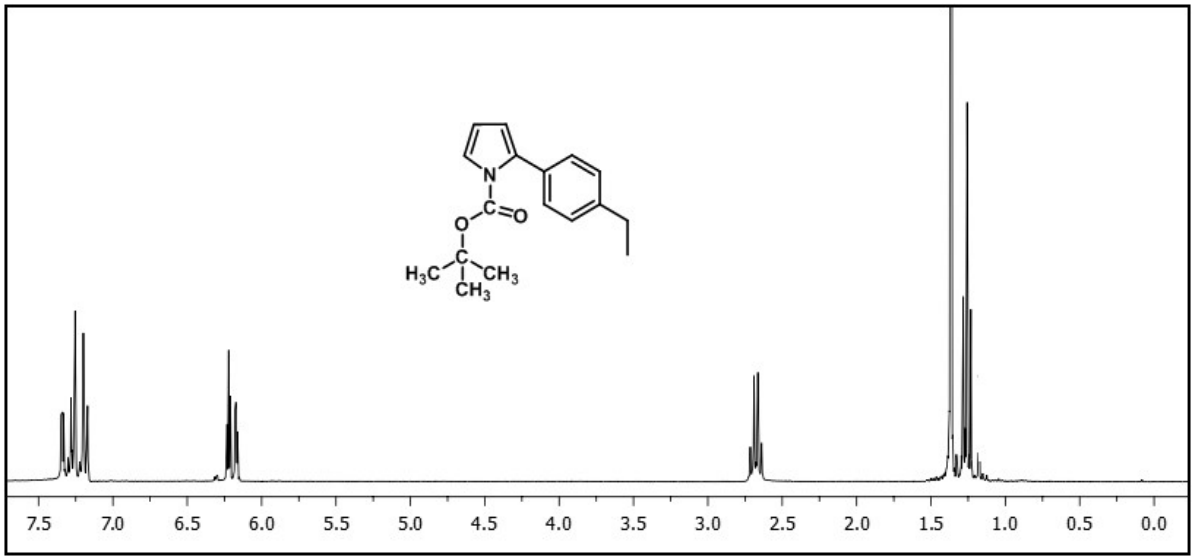
Şekil 2. 2-Etil-1H-pirol **127**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



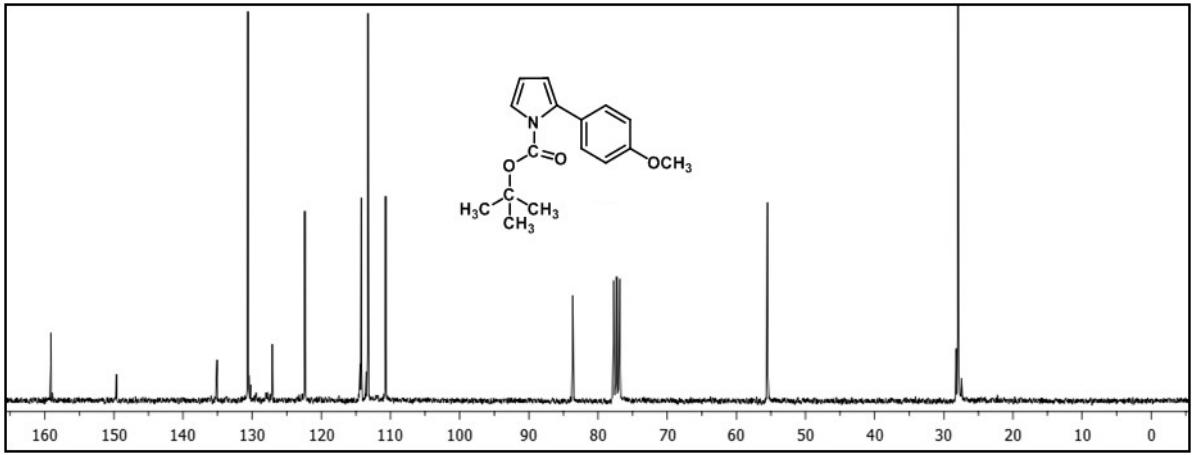
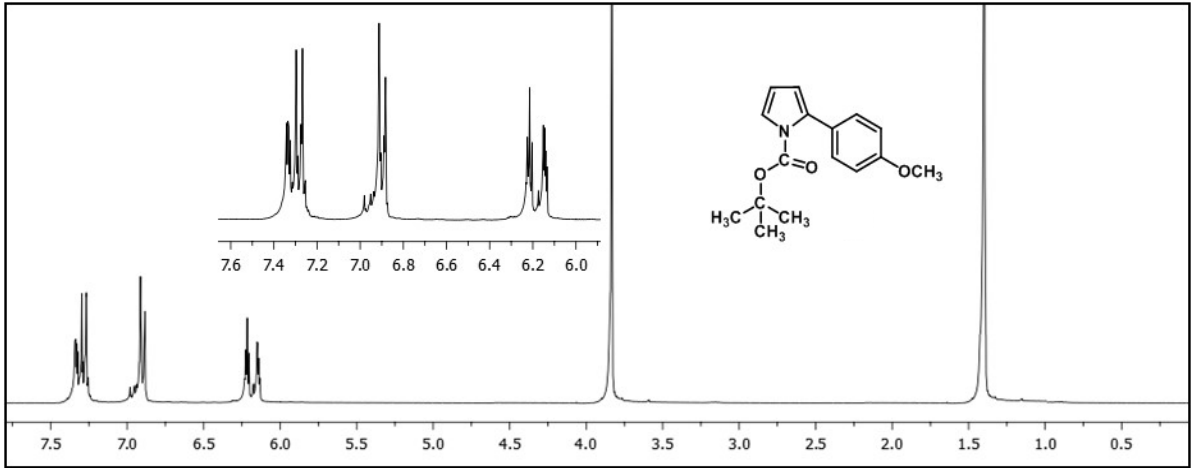
Şekil 3. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-brompirol **129**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



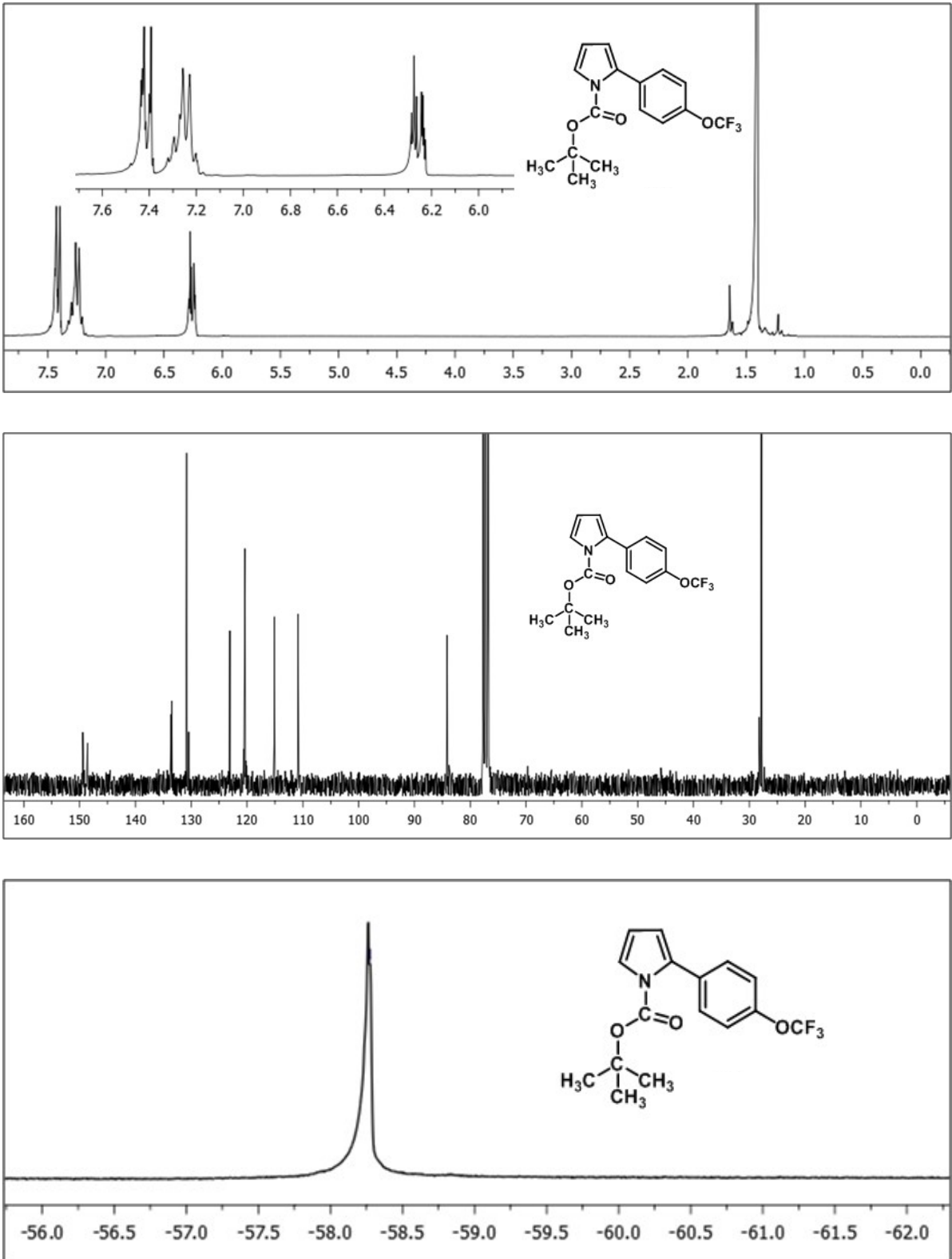
Şekil 4. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **131**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



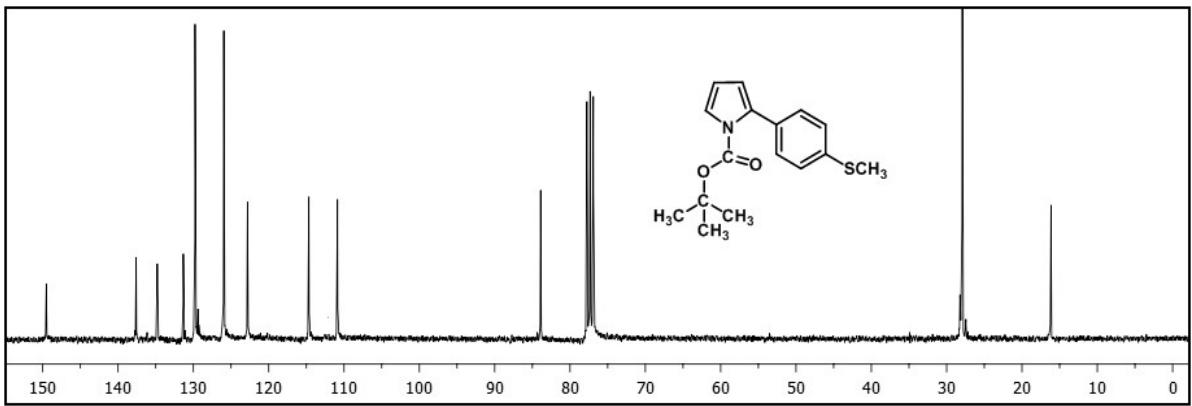
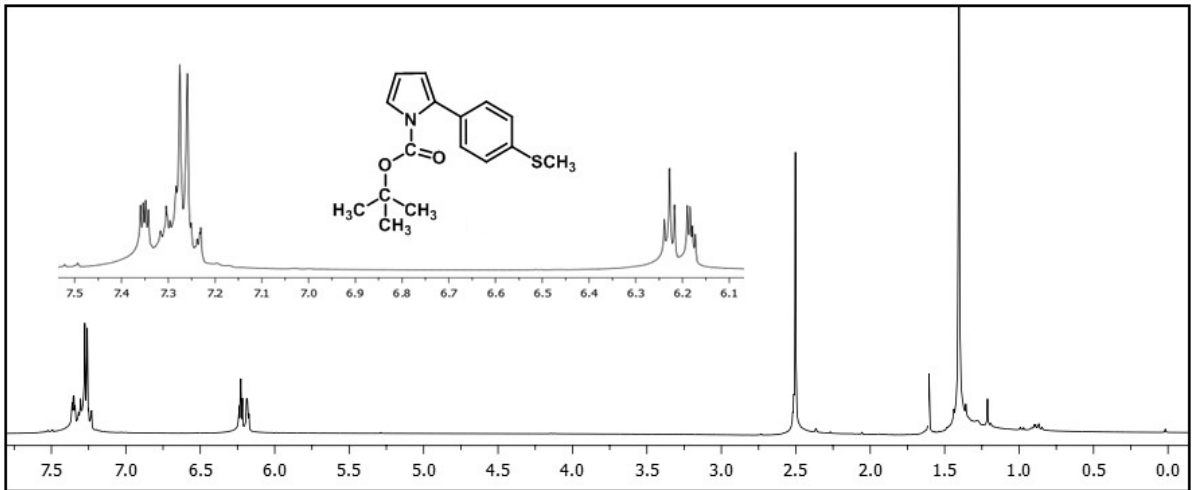
Şekil 5. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **132**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 6. *N-tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **133**'ün <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

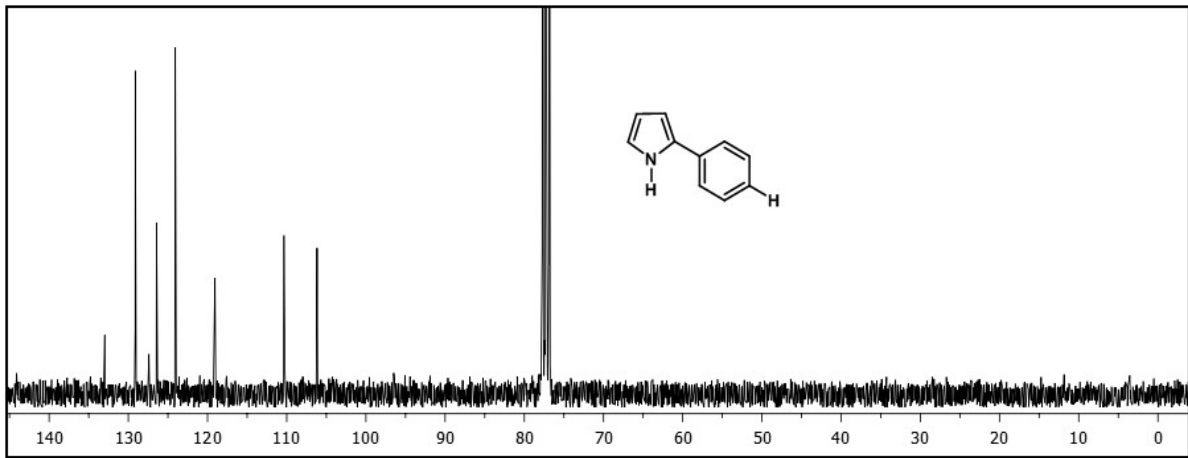
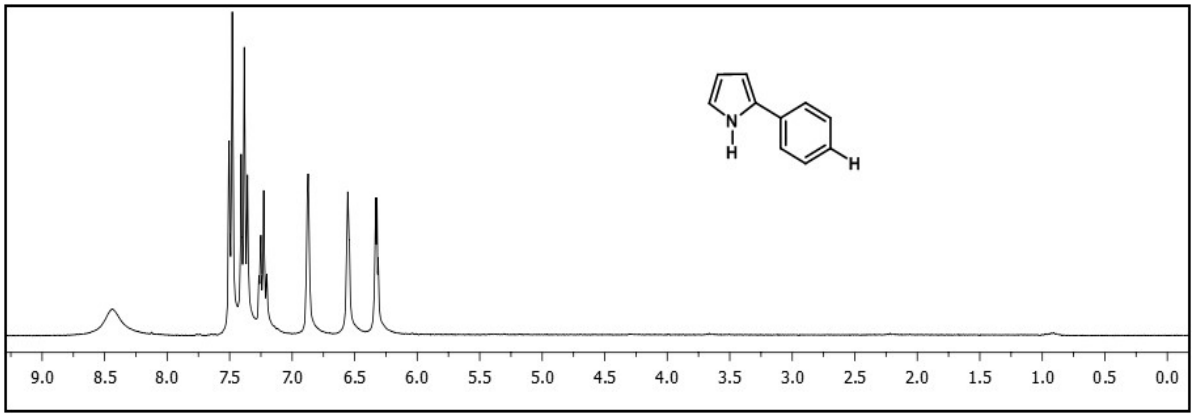


Şekil 7. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **134**'ün <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR spektrumları

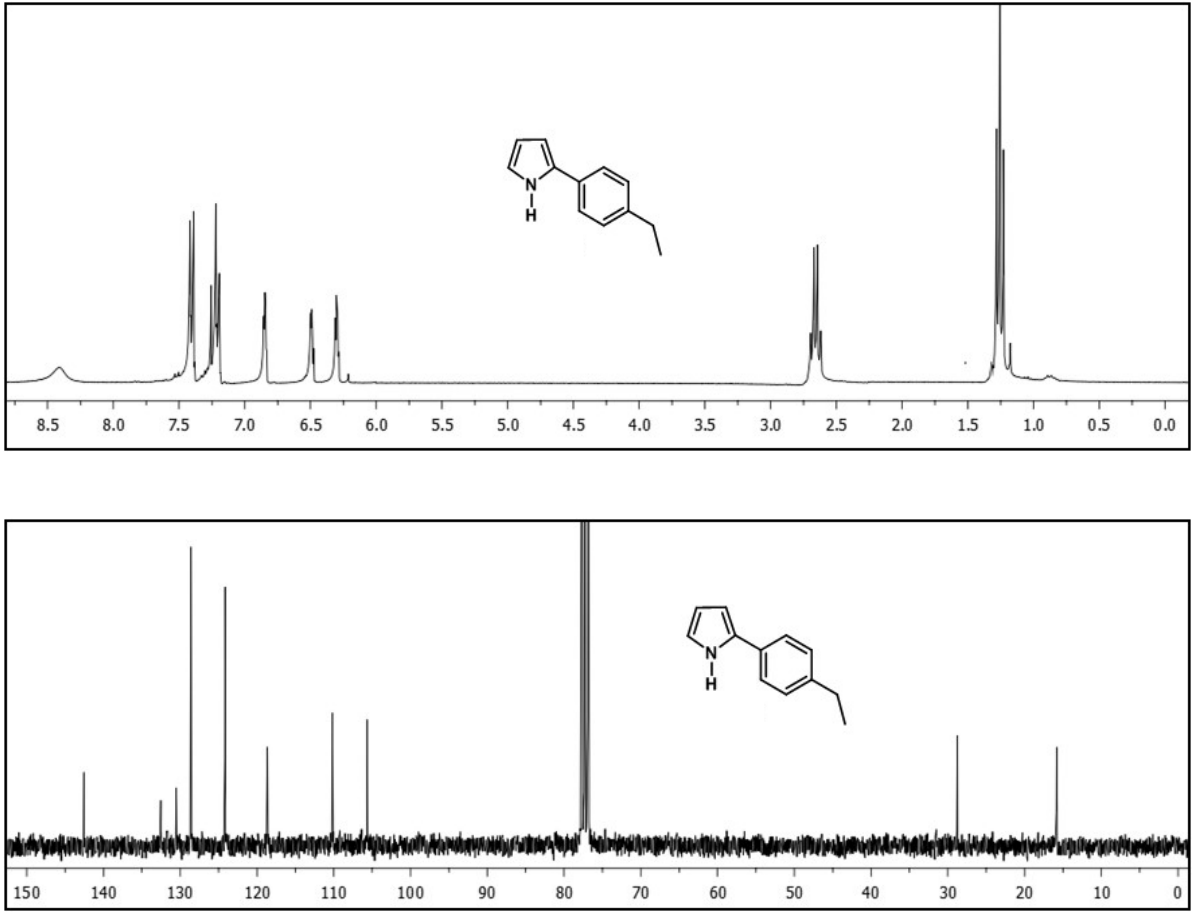


Şekil 8. *N*-*tert*-Bütoksikarbonil-2-arilpirol **135** 'in <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

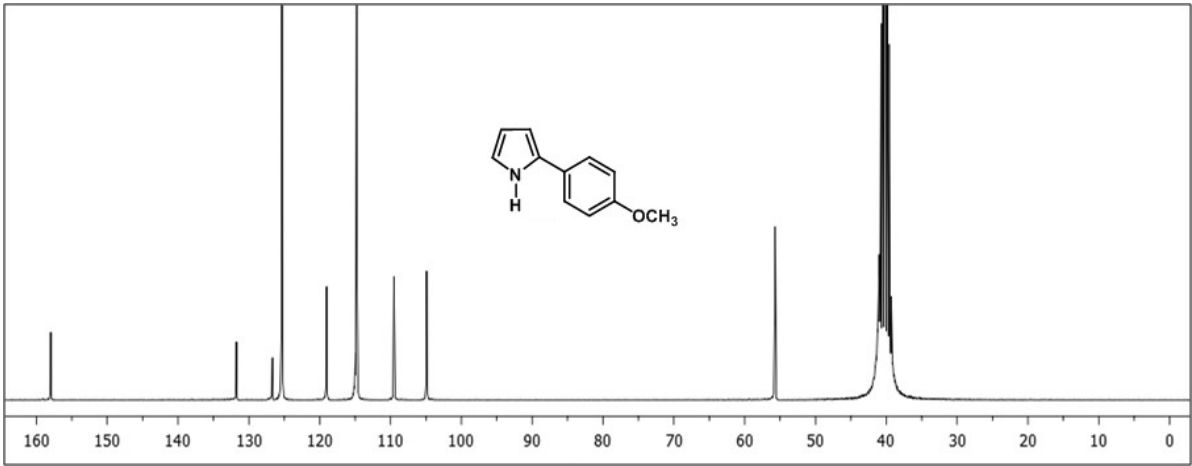
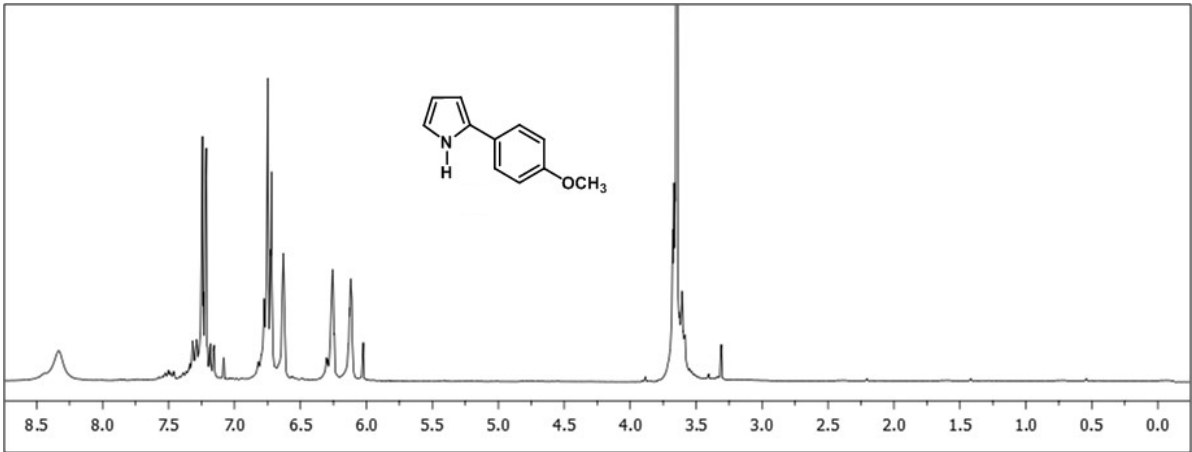




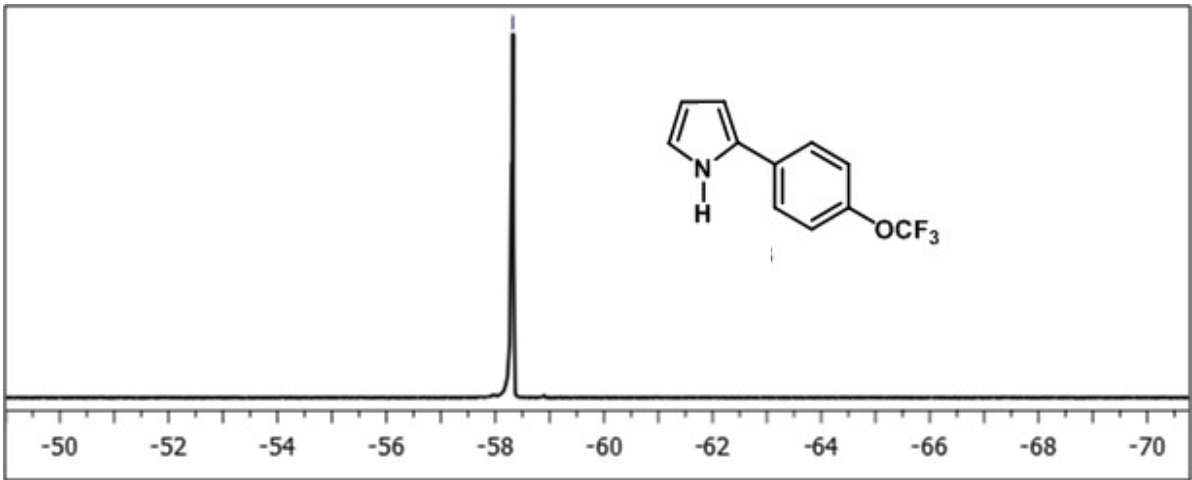
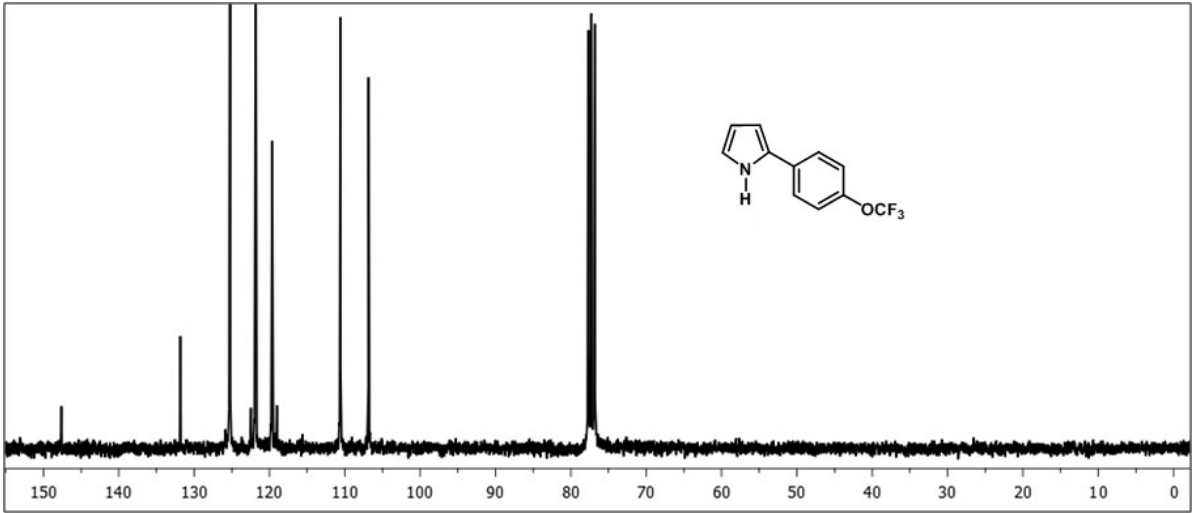
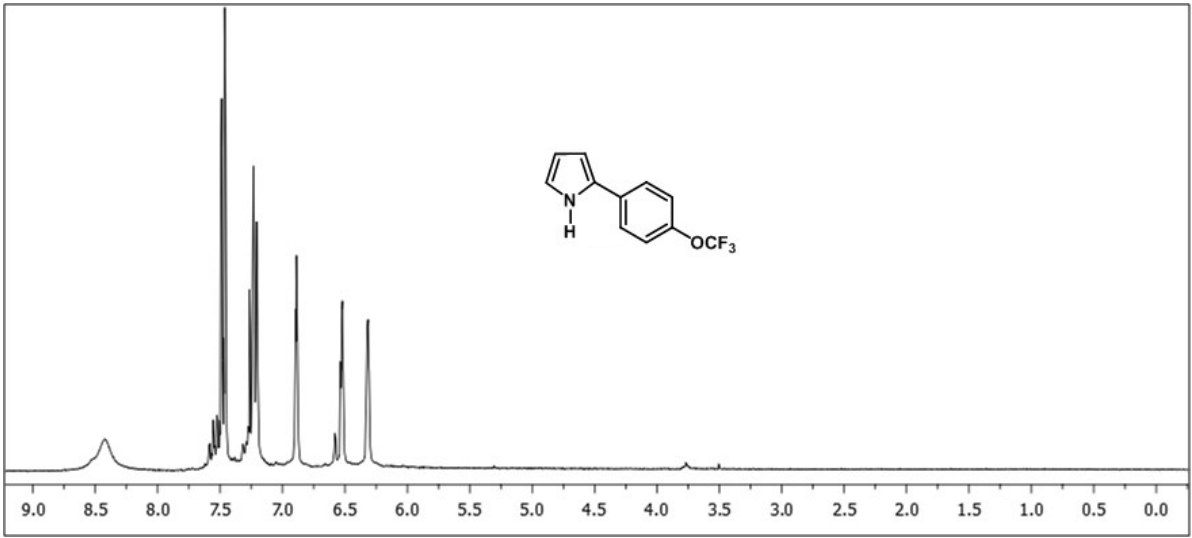
Şekil 9. 2-Arılpirol **136**'nın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



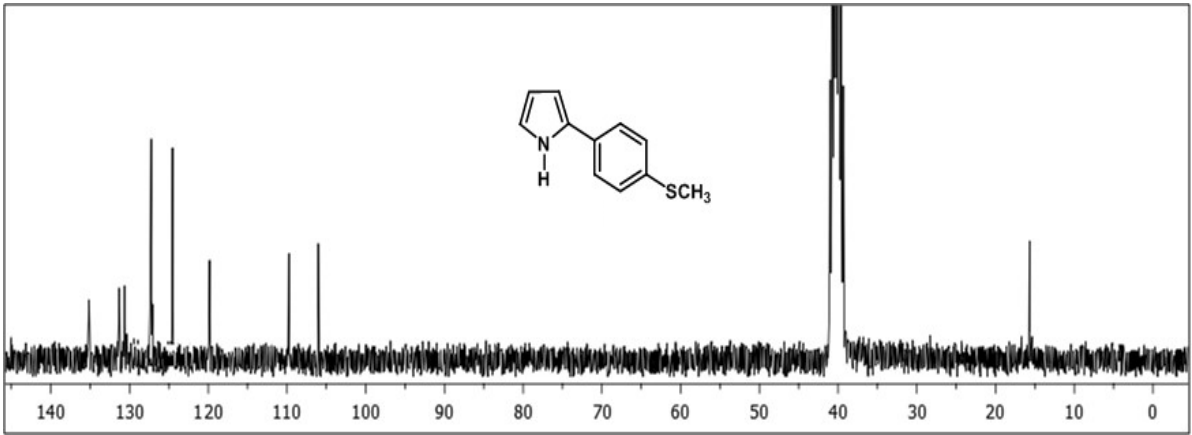
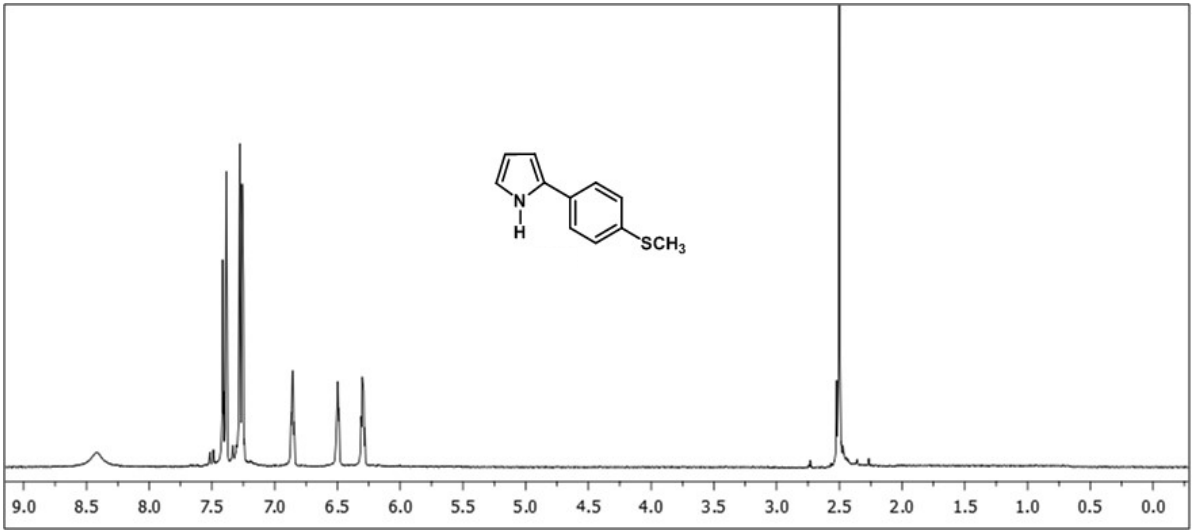
Şekil 10. 2-Arilpirol **137**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



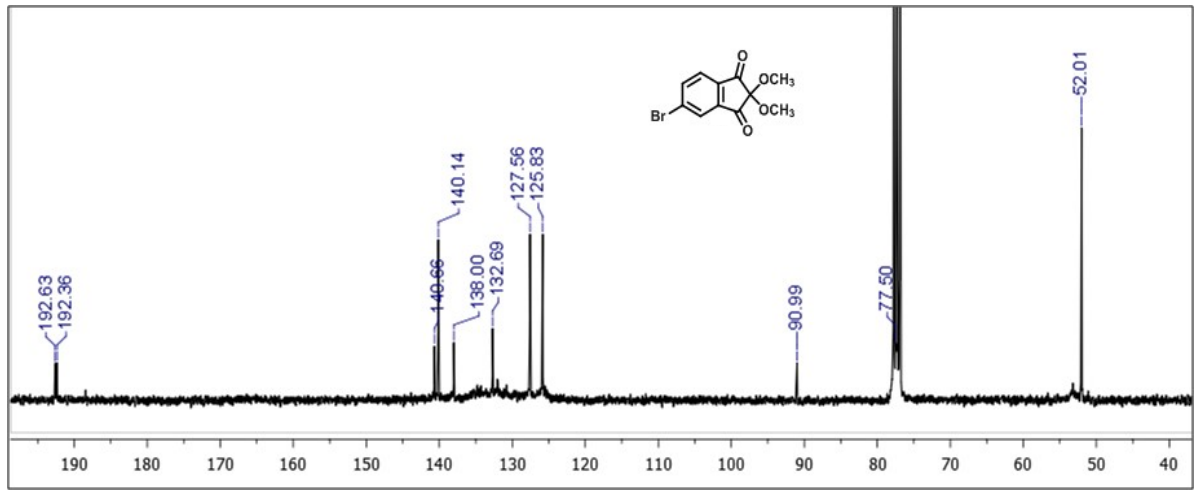
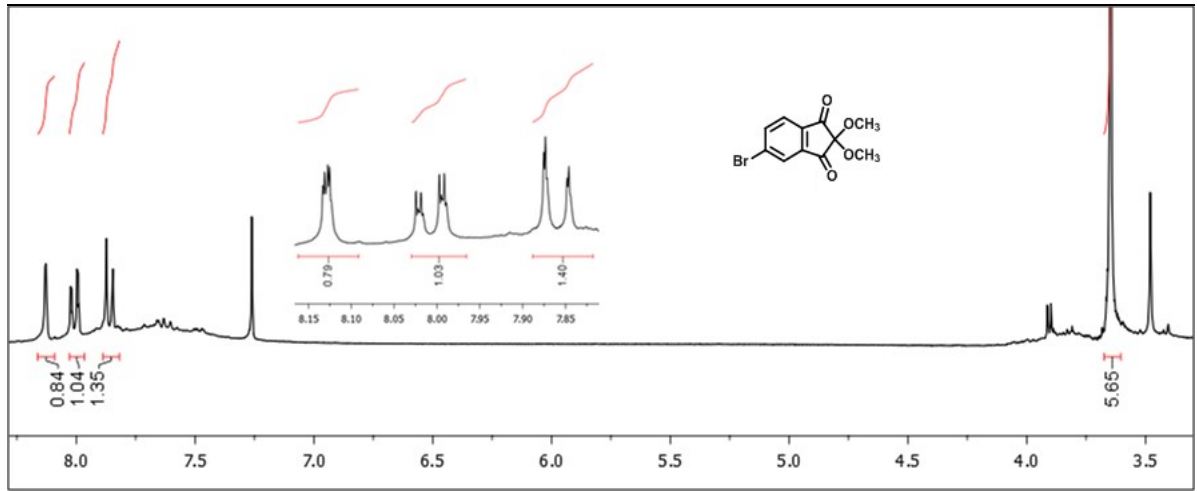
Şekil 11. 2-Arilpirol **138**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) spektrumları



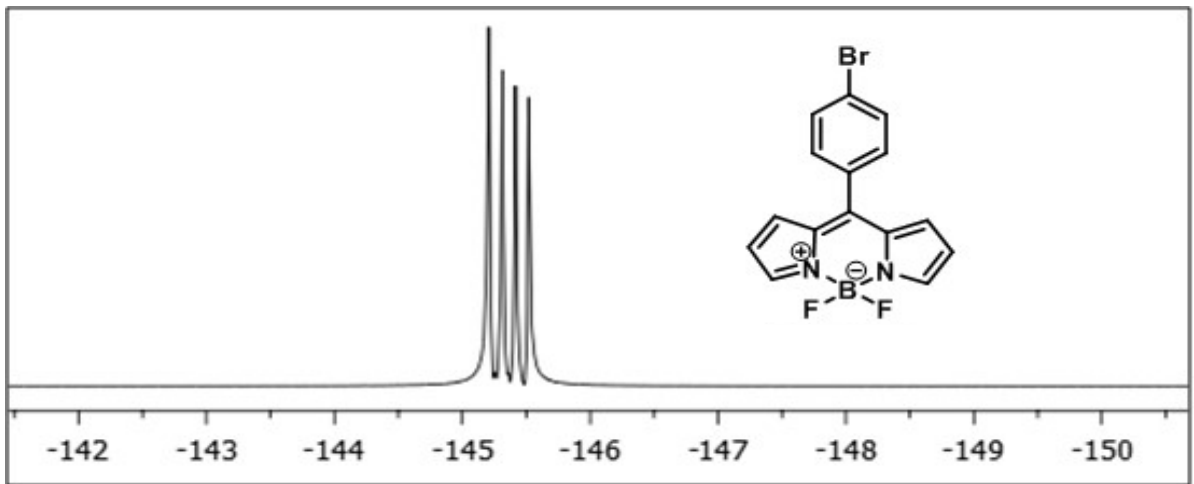
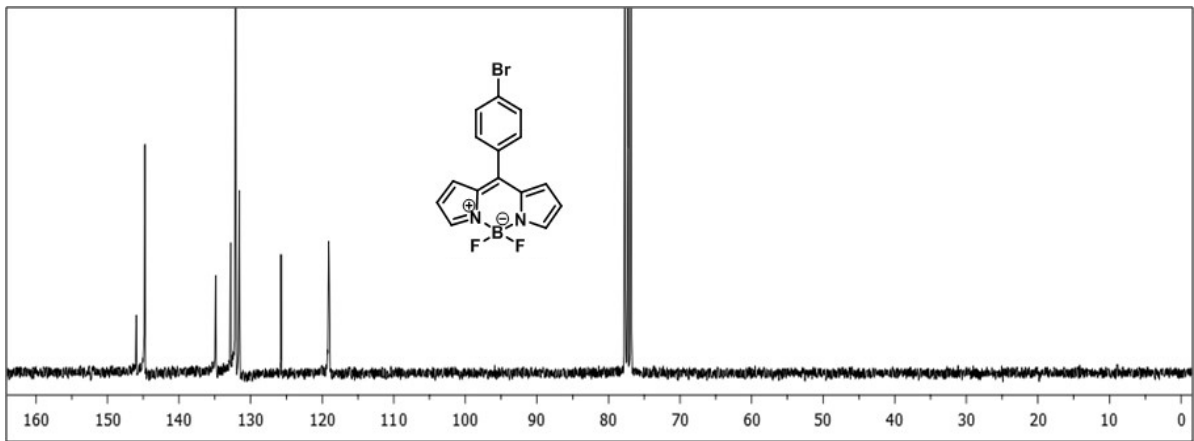
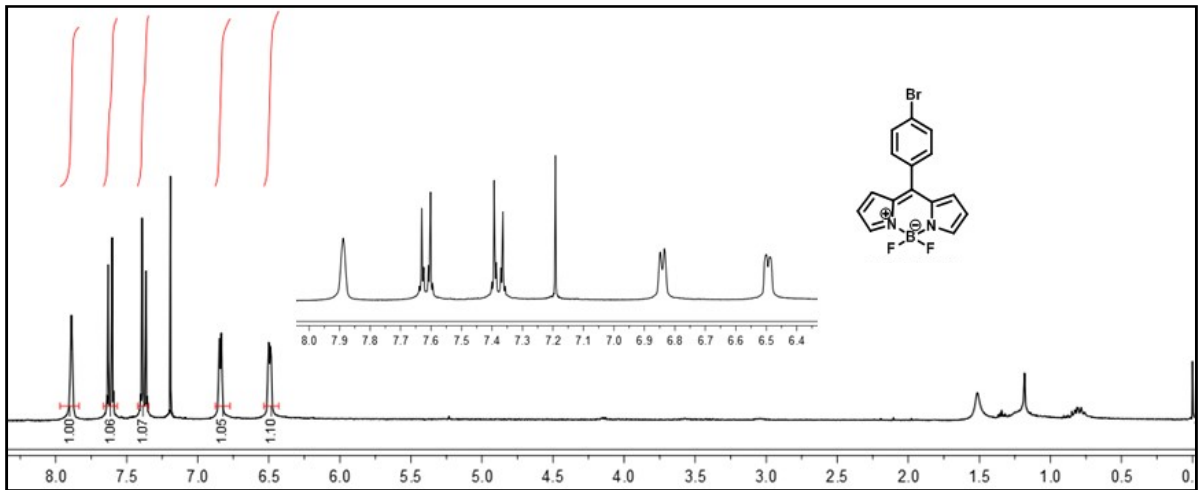
Şekil 12. 2-Arilpirol **139**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



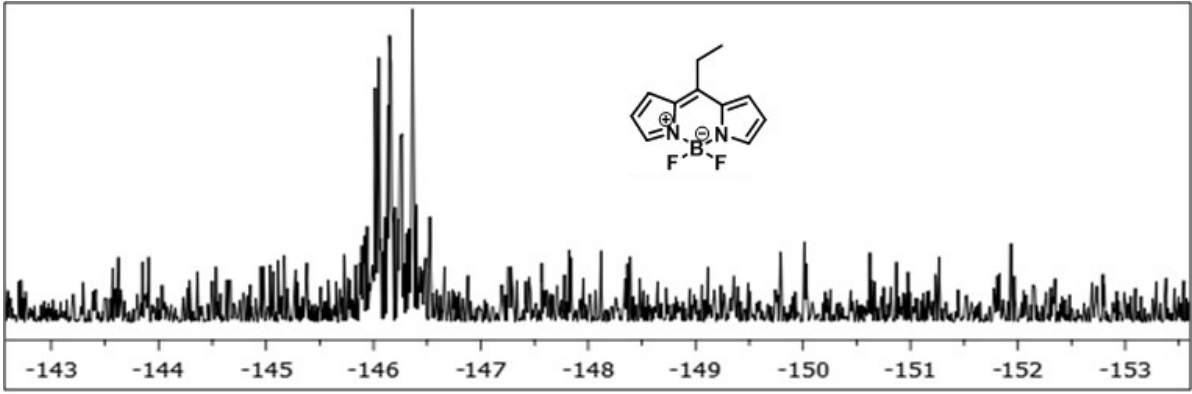
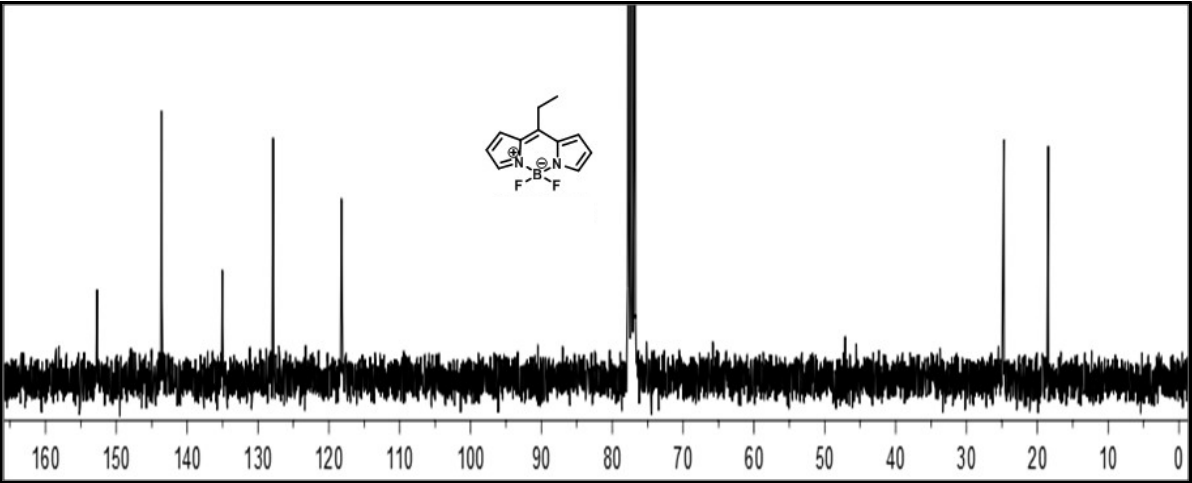
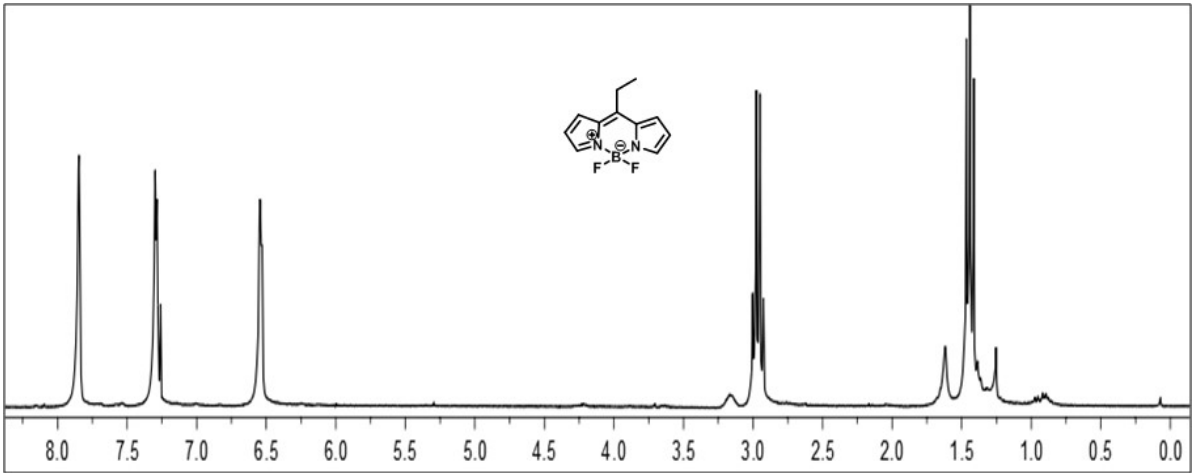
Şekil 13. 2-Arilpirol **140**'ın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) spektrumları



Şekil 14. Bileşik **144**'ün <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

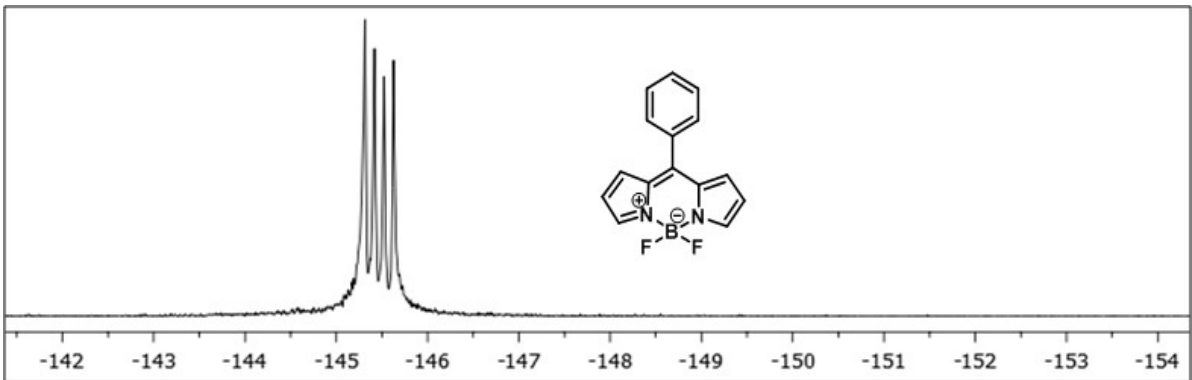
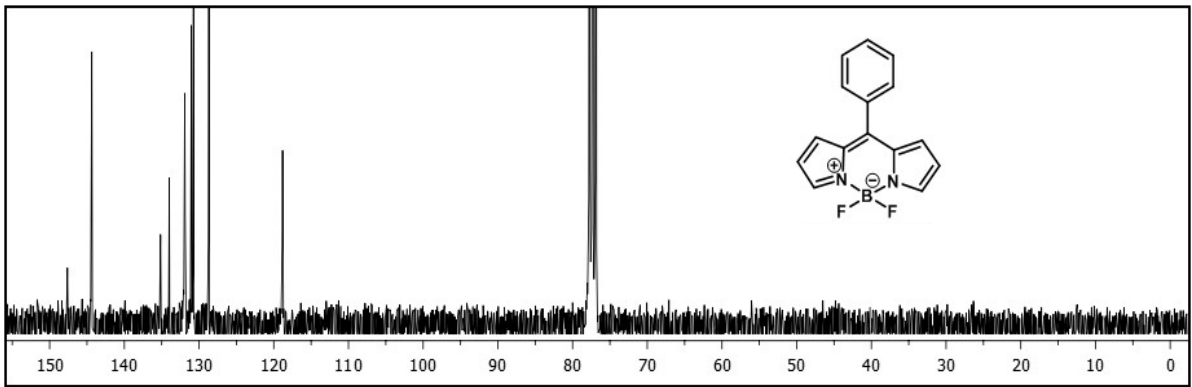
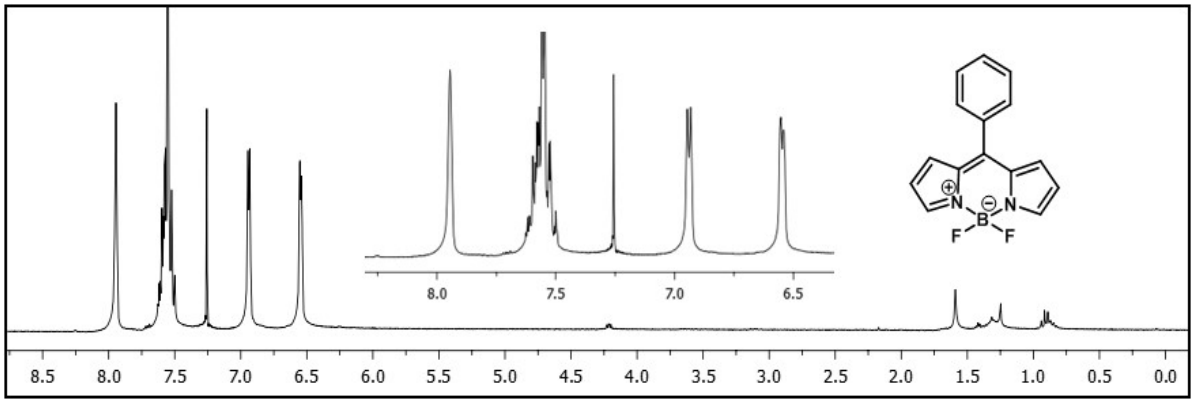


Şekil 15. Bileşik **149**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

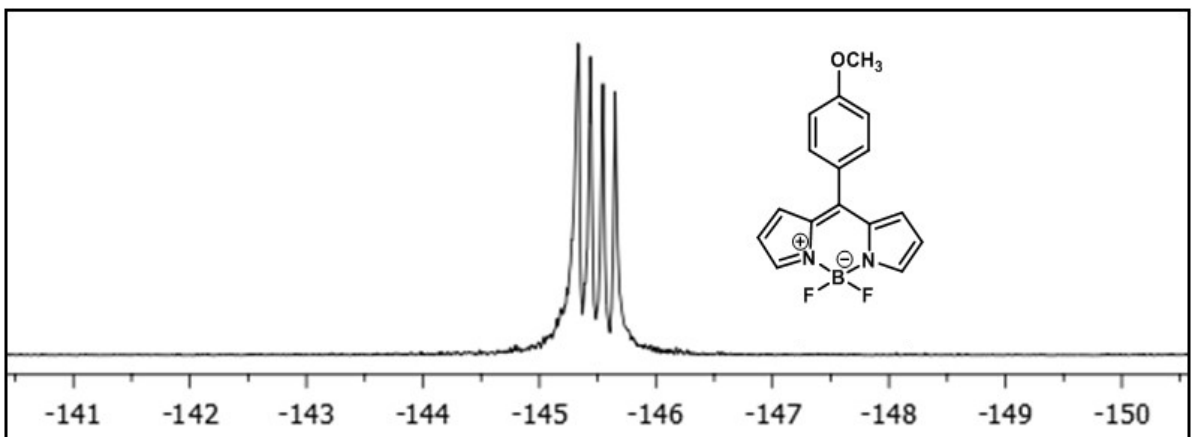
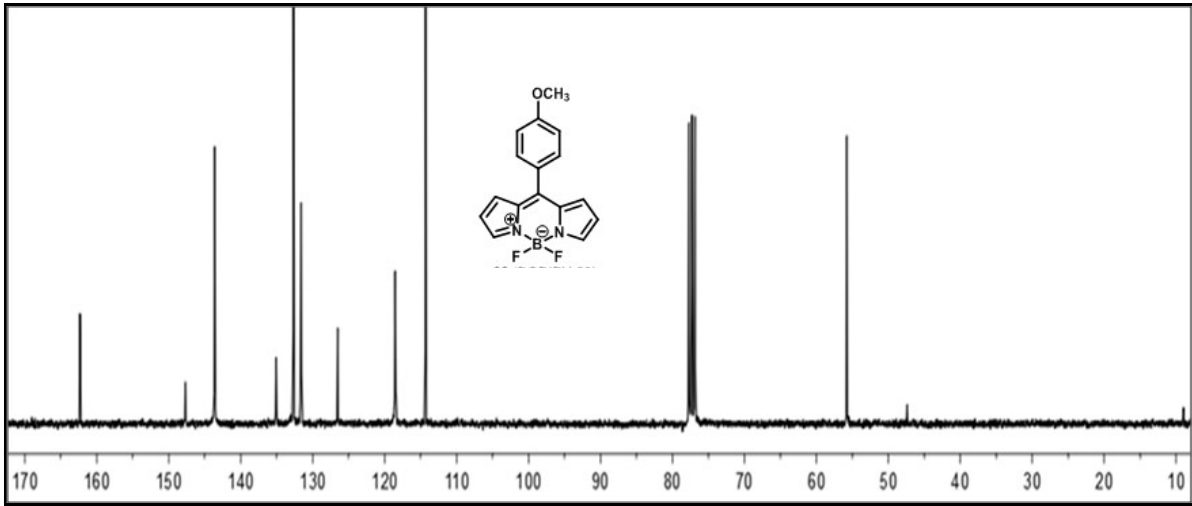
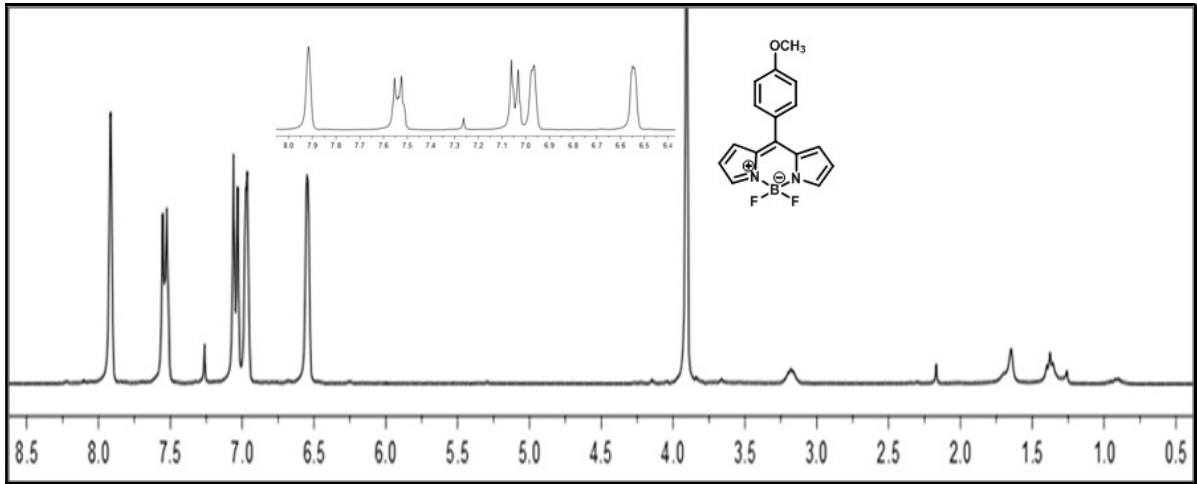


Şekil 16. Bileşik **152**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

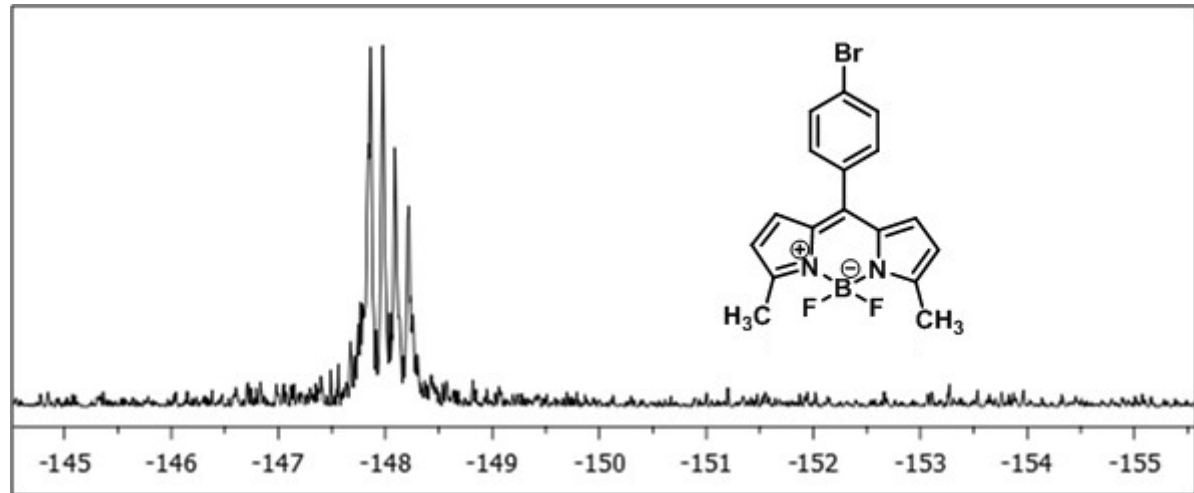
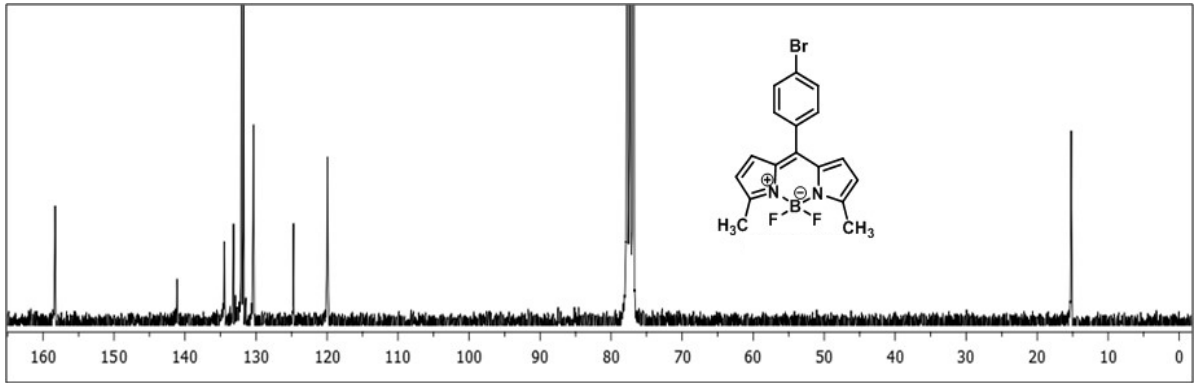
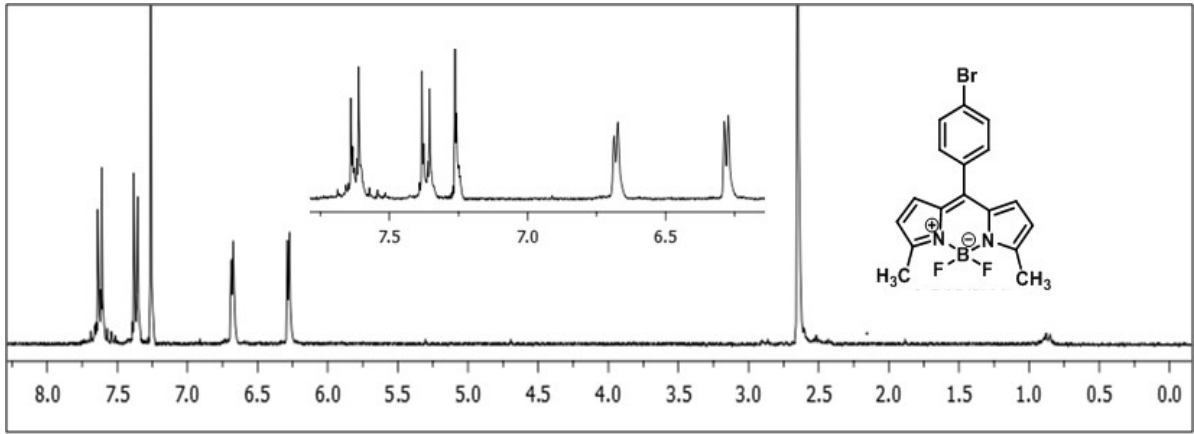




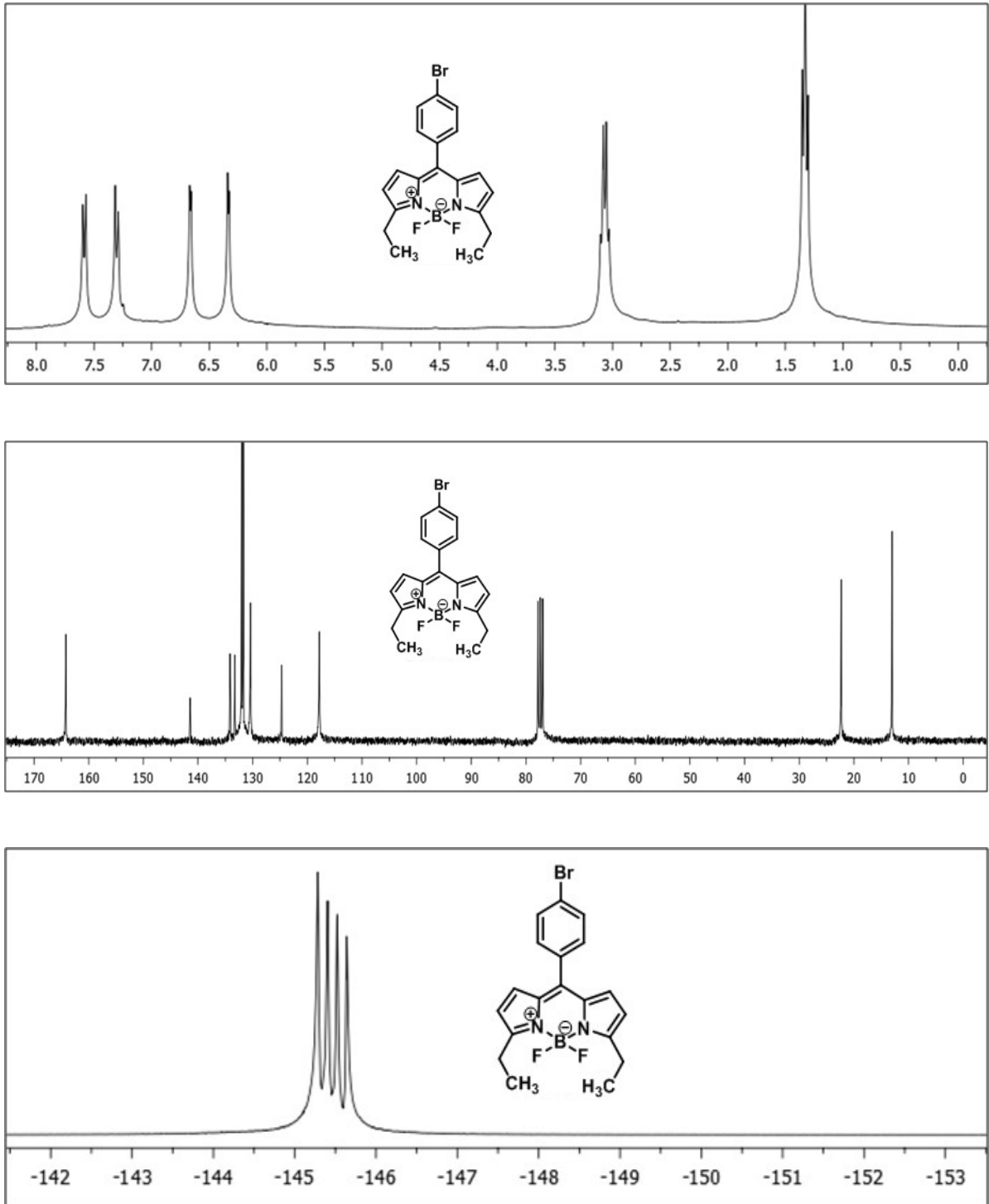
Şekil 17. Bileşik **56**'nın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



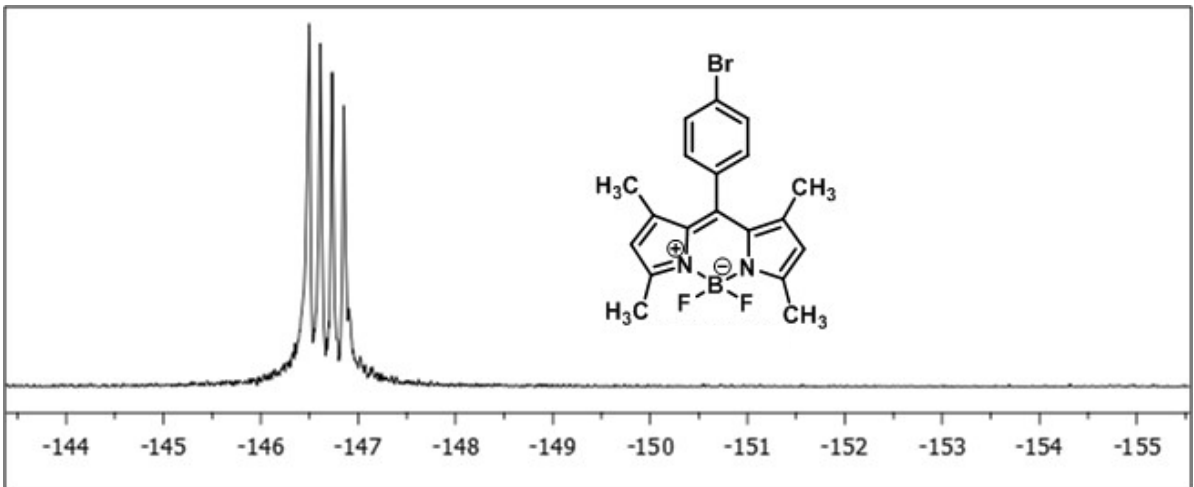
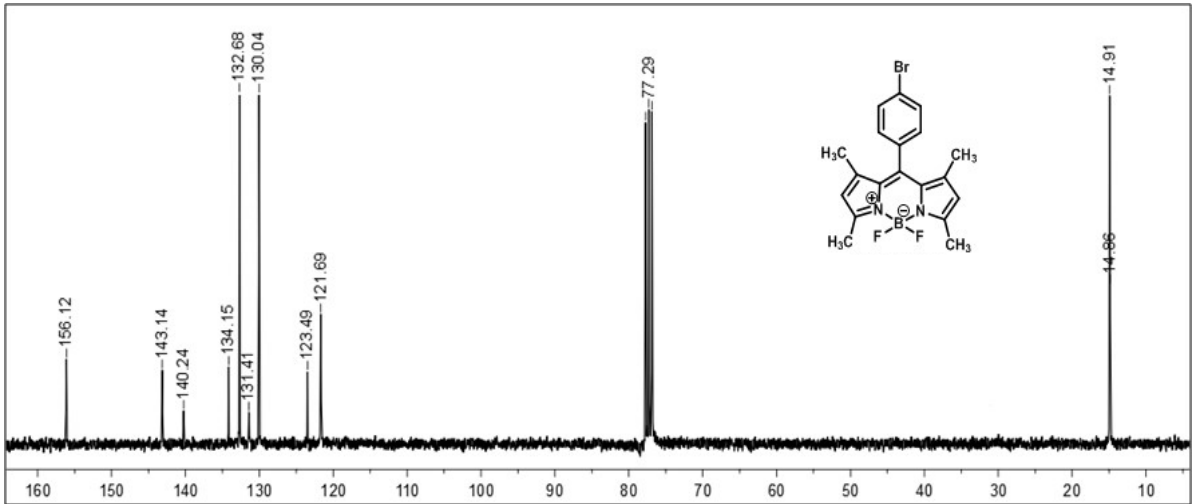
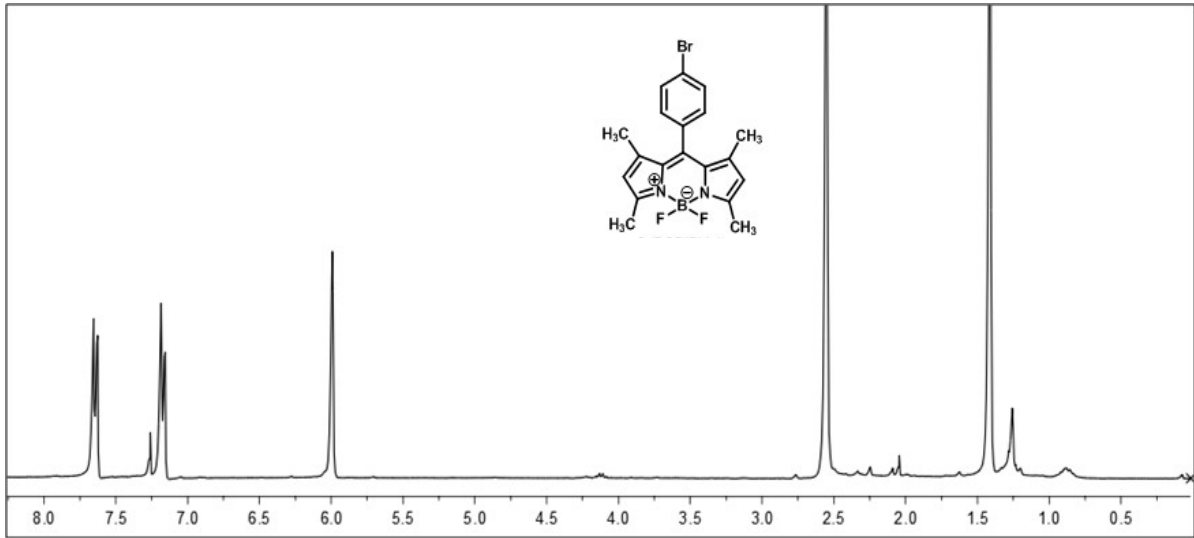
Şekil 18. Bileşik **80**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



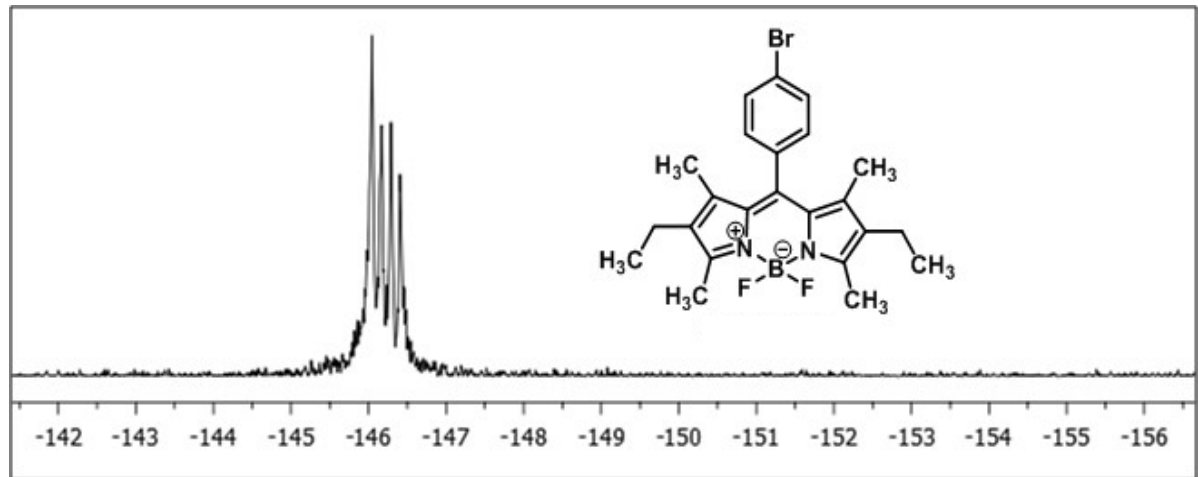
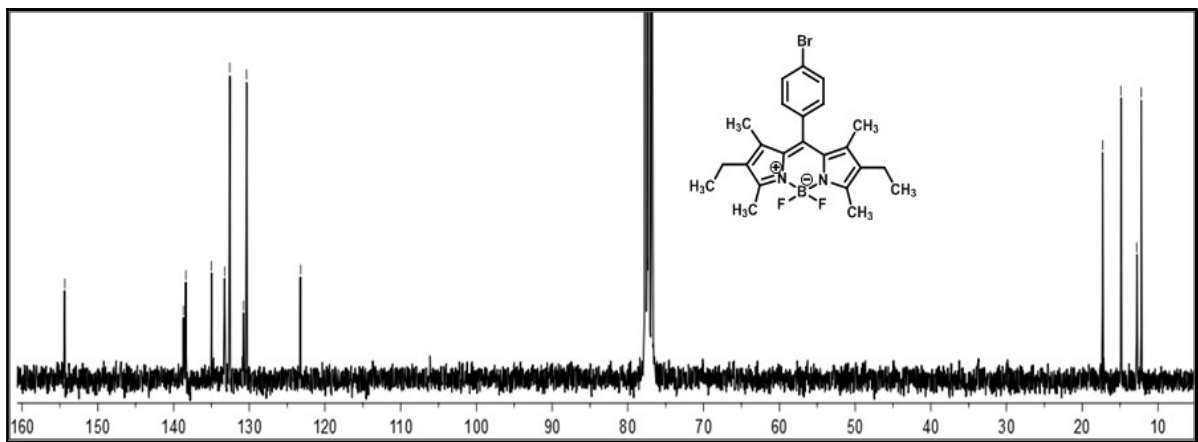
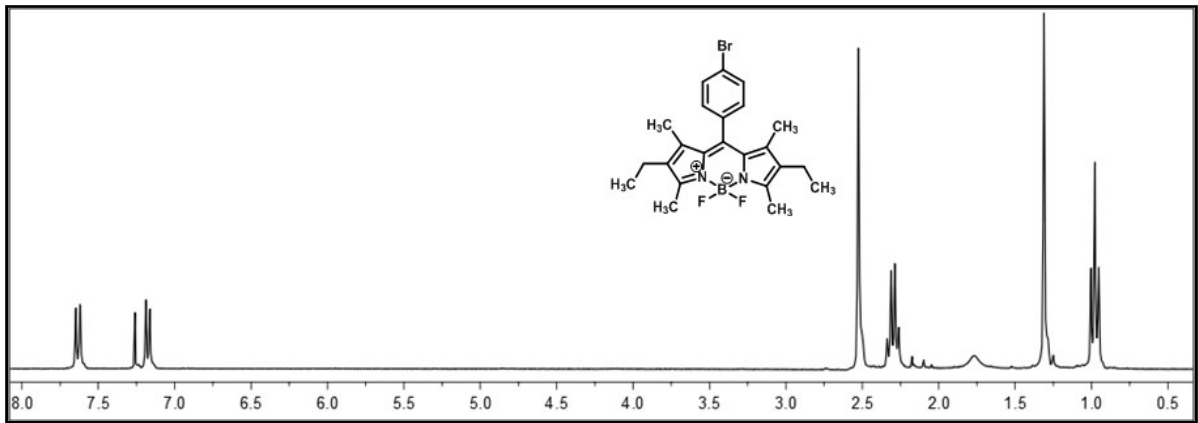
Şekil 19. Bileşik **154**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



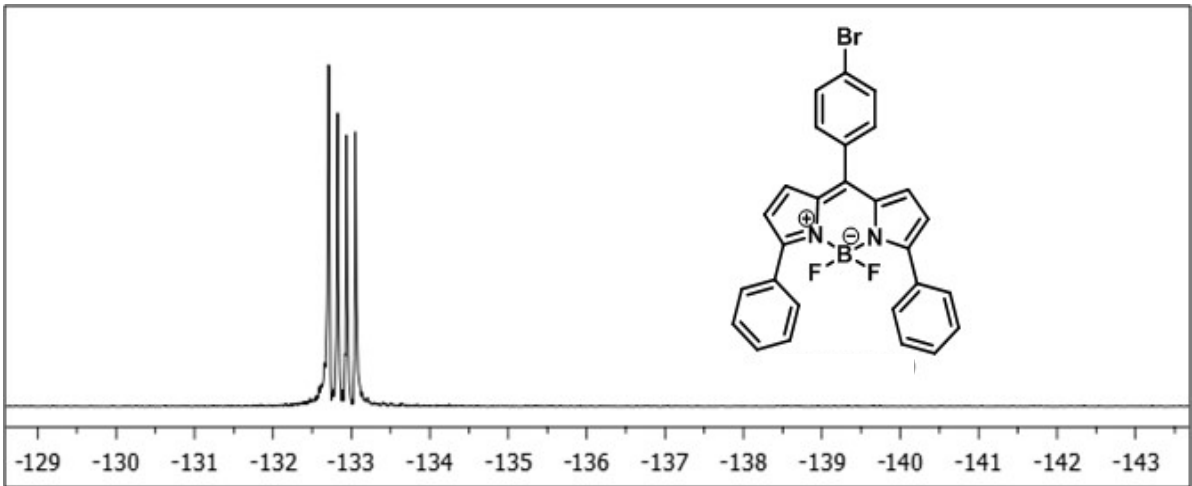
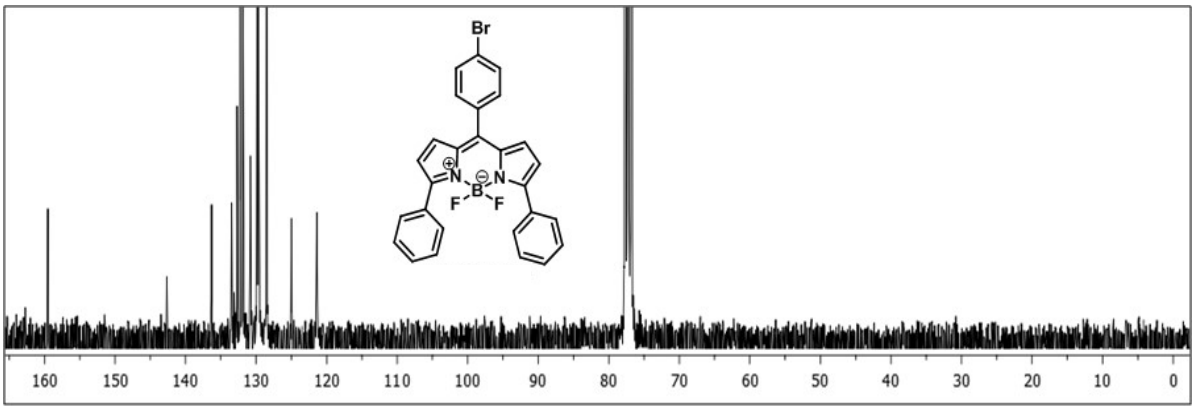
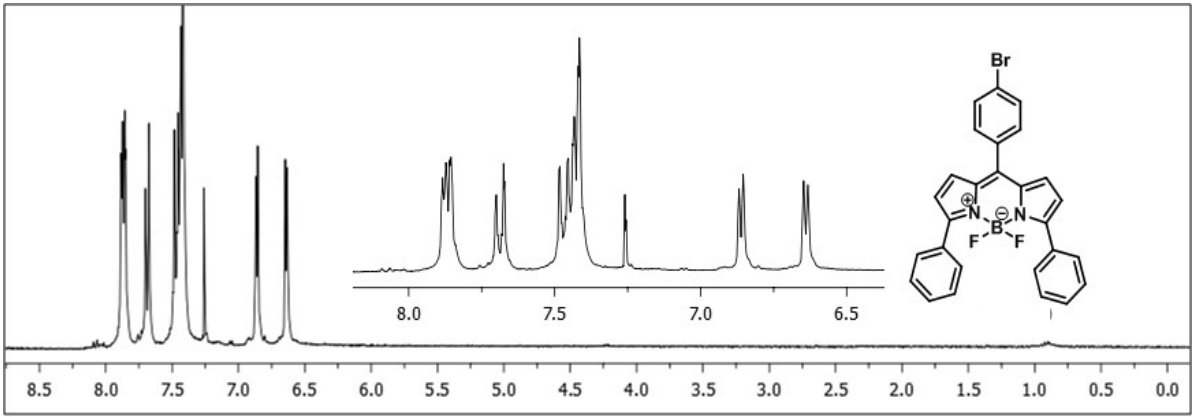
Şekil 20. Bileşik **155**'in <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları



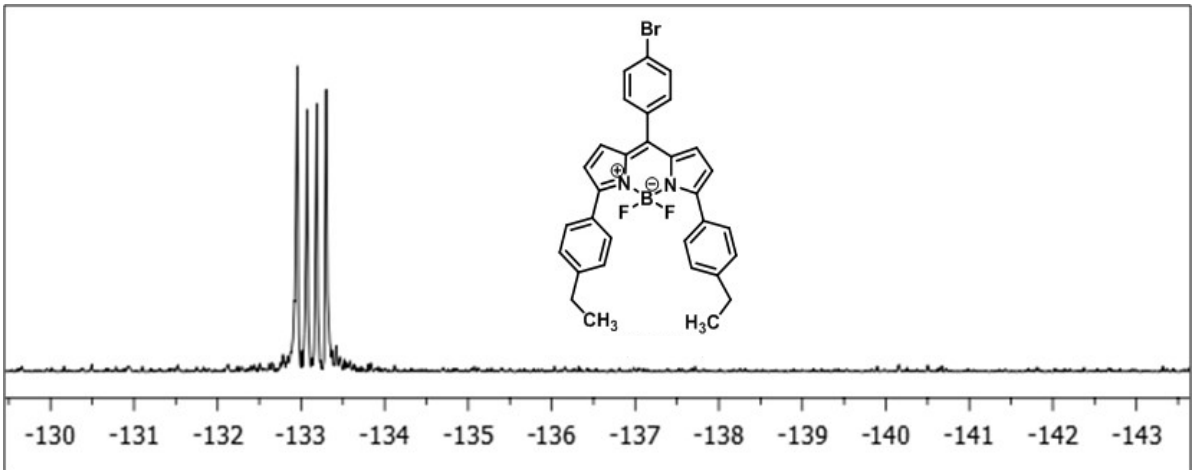
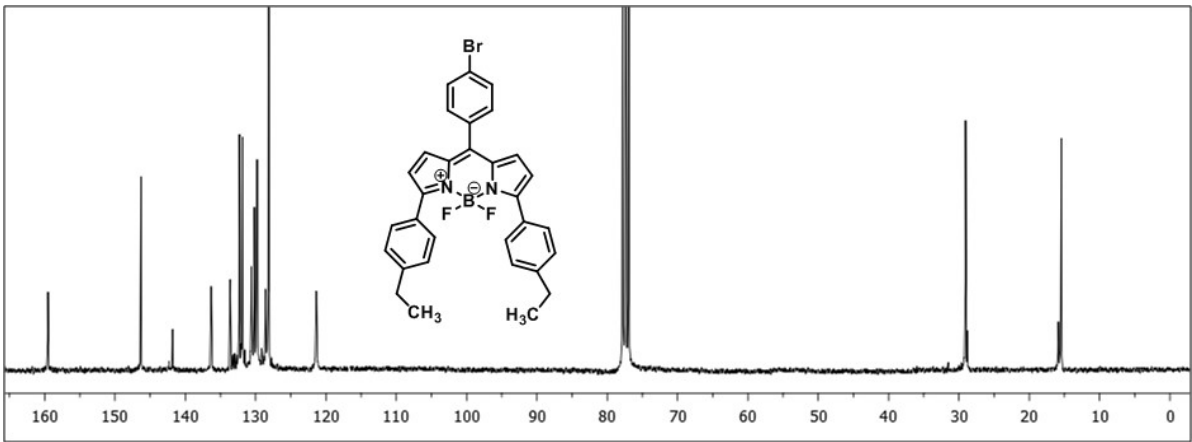
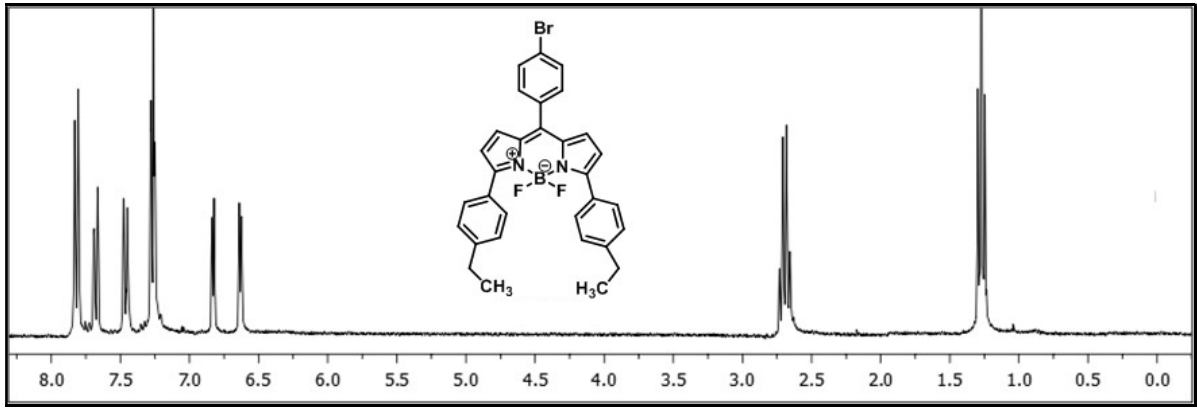
Şekil 21. Bileşik **156**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 22. Bileşik **158**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

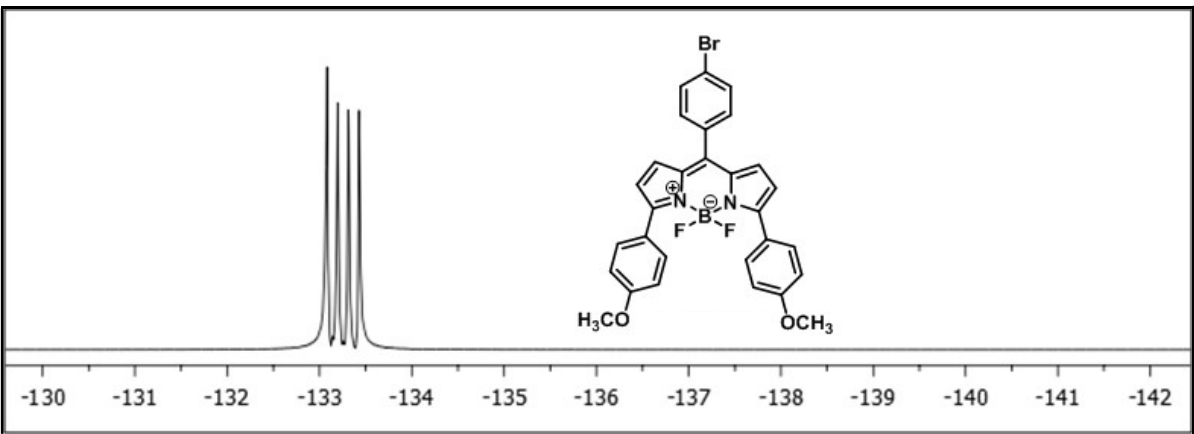
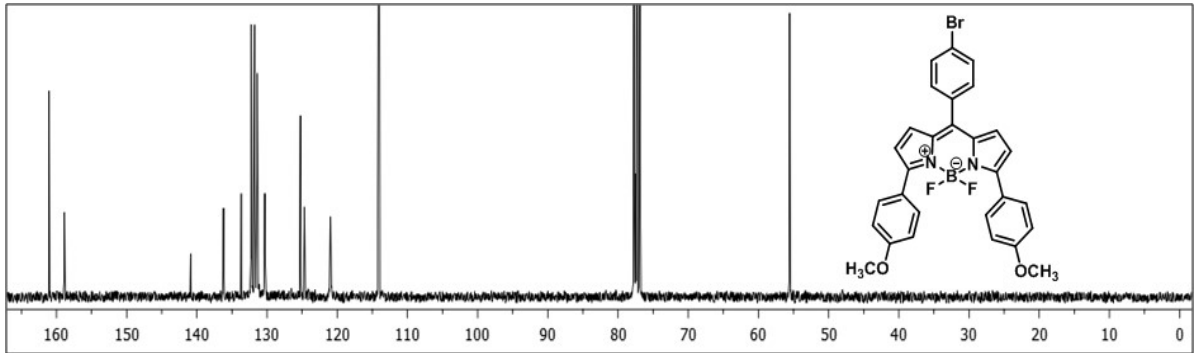
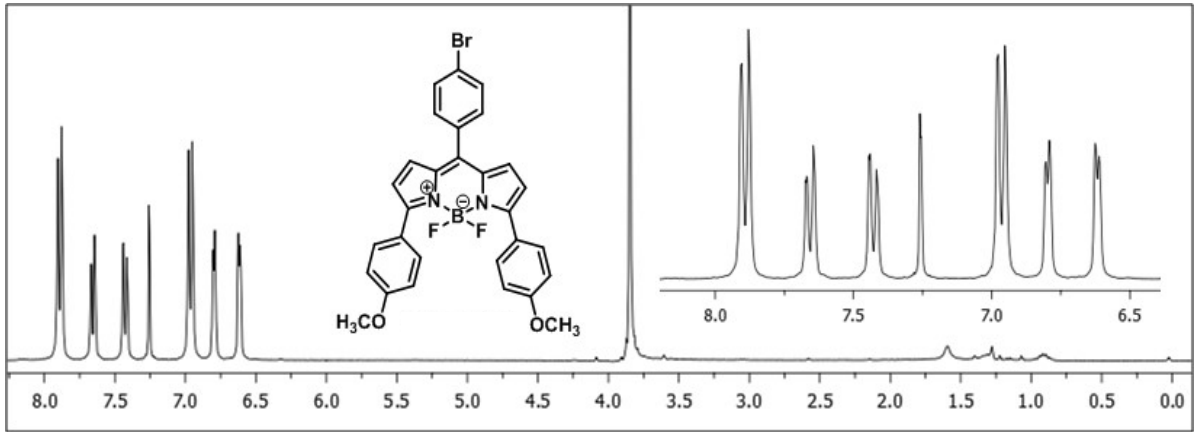


Şekil 23. Bileşik **159**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

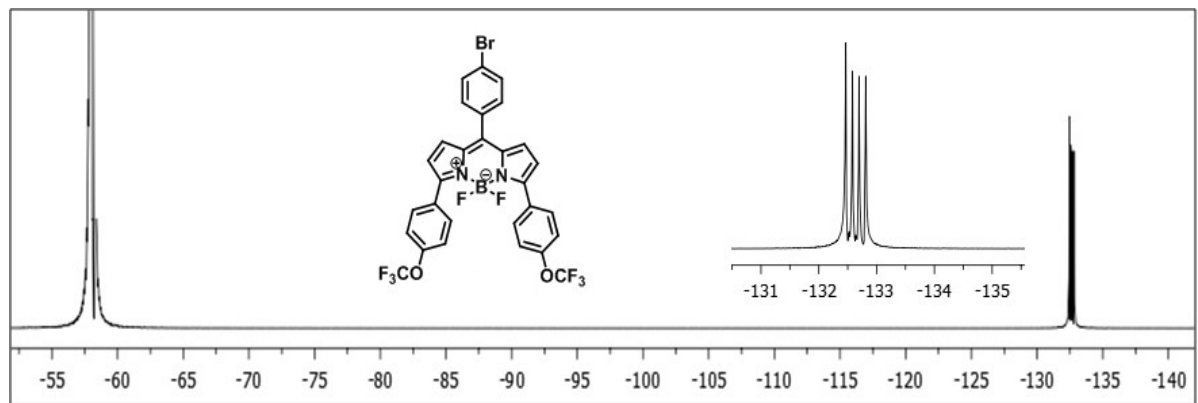
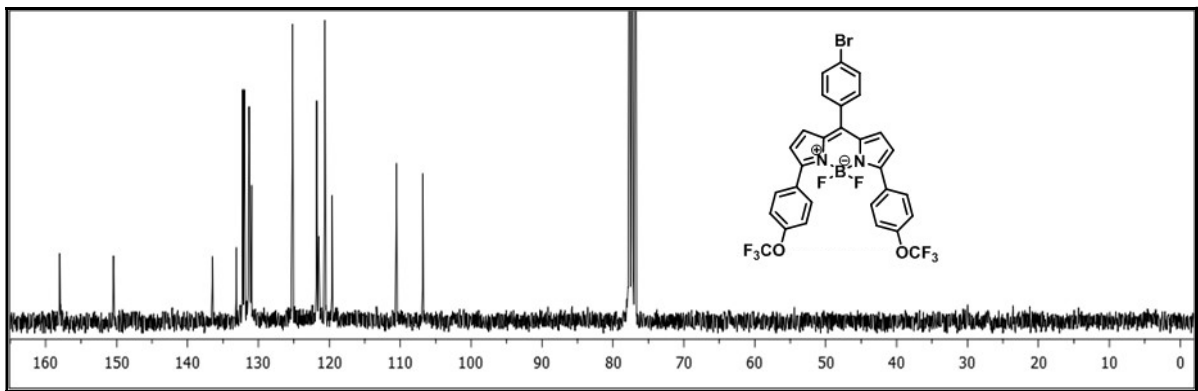
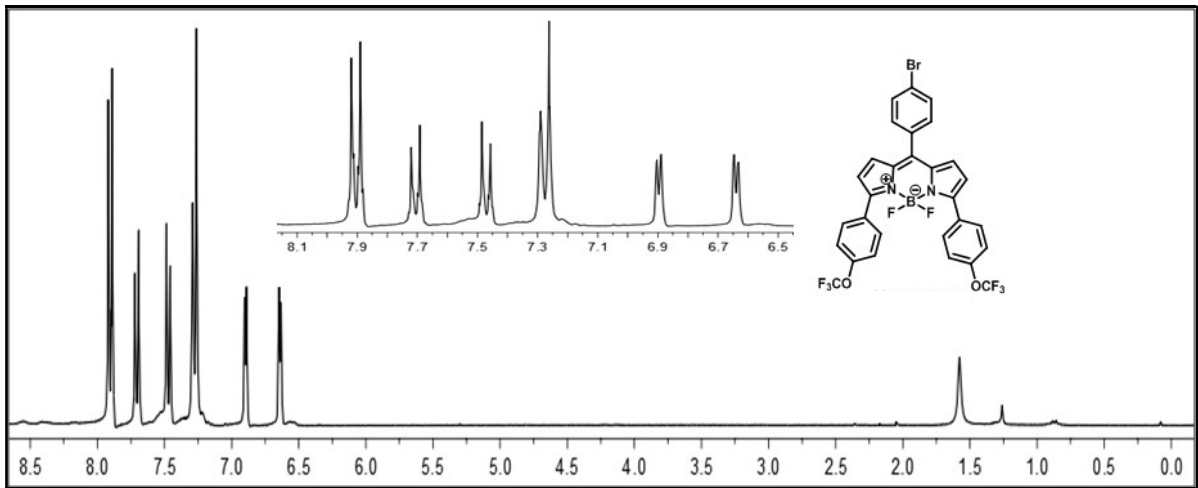


Şekil 24. Bileşik **160**'ın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

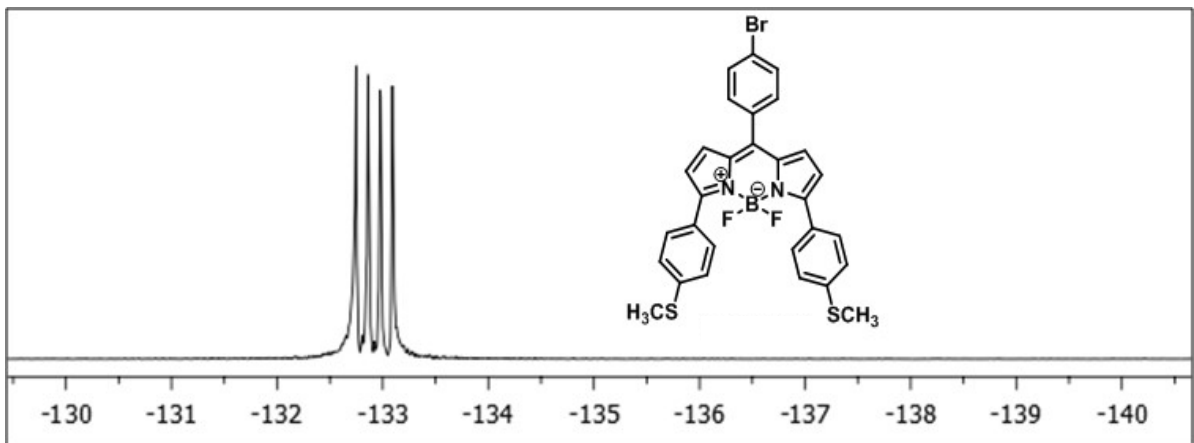
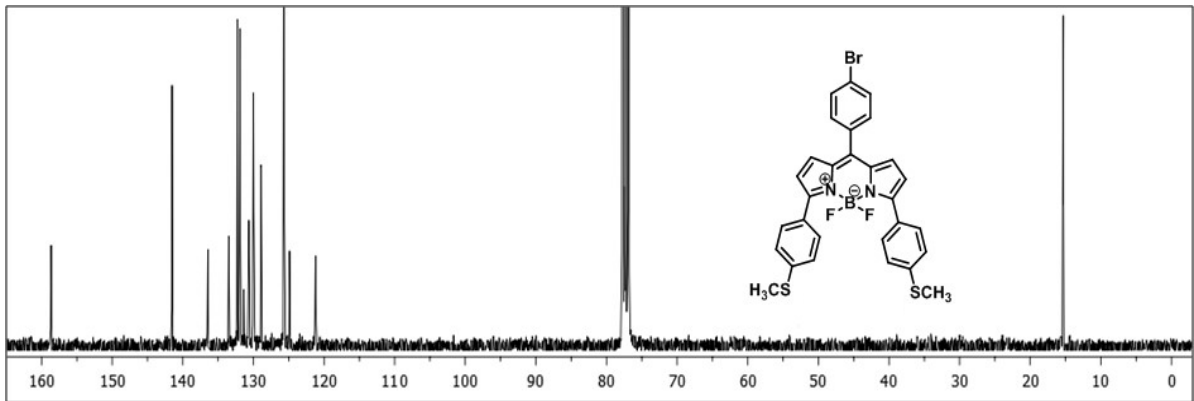
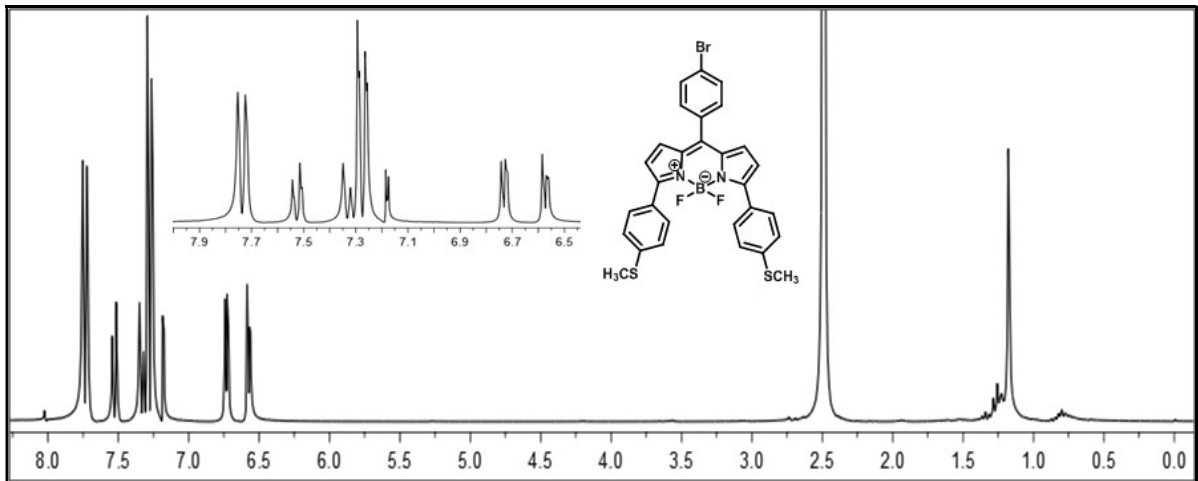




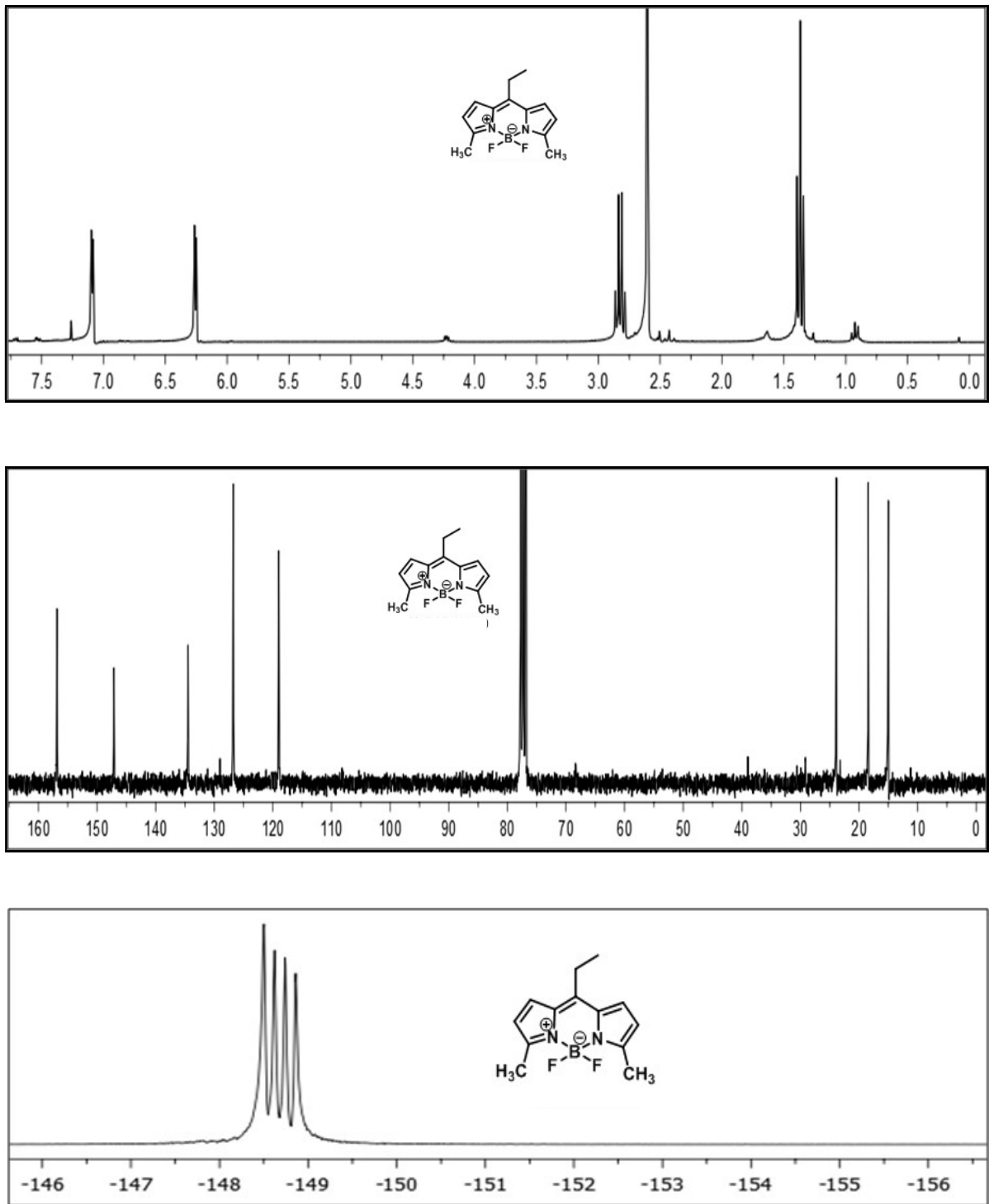
Şekil 25. Bileşik **161**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



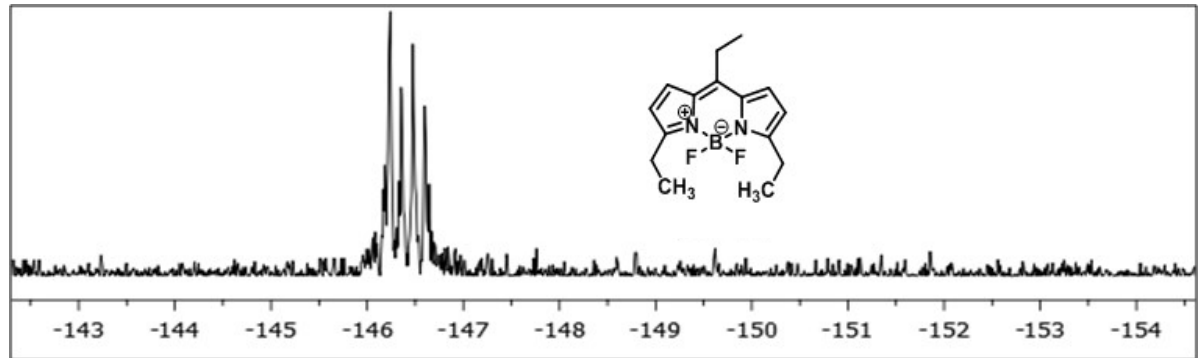
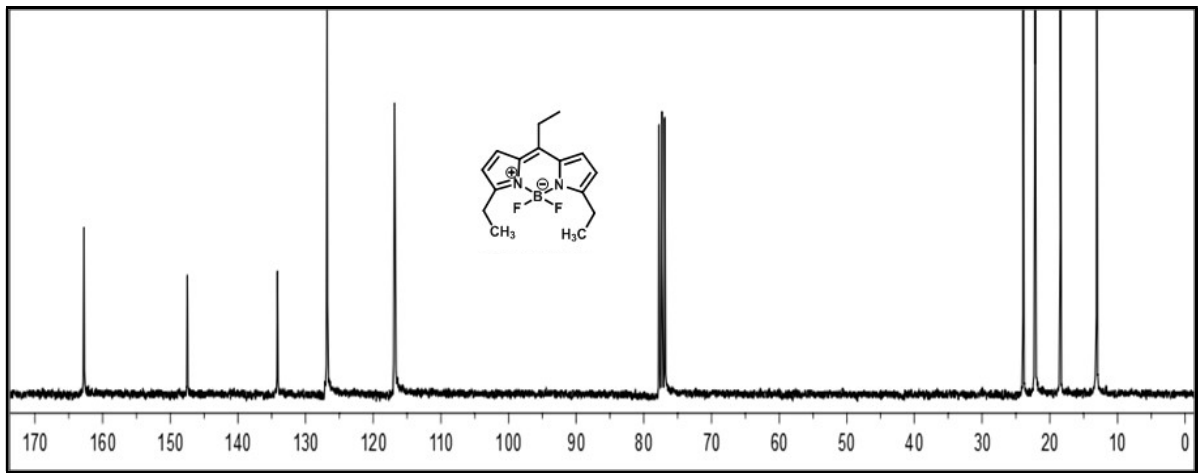
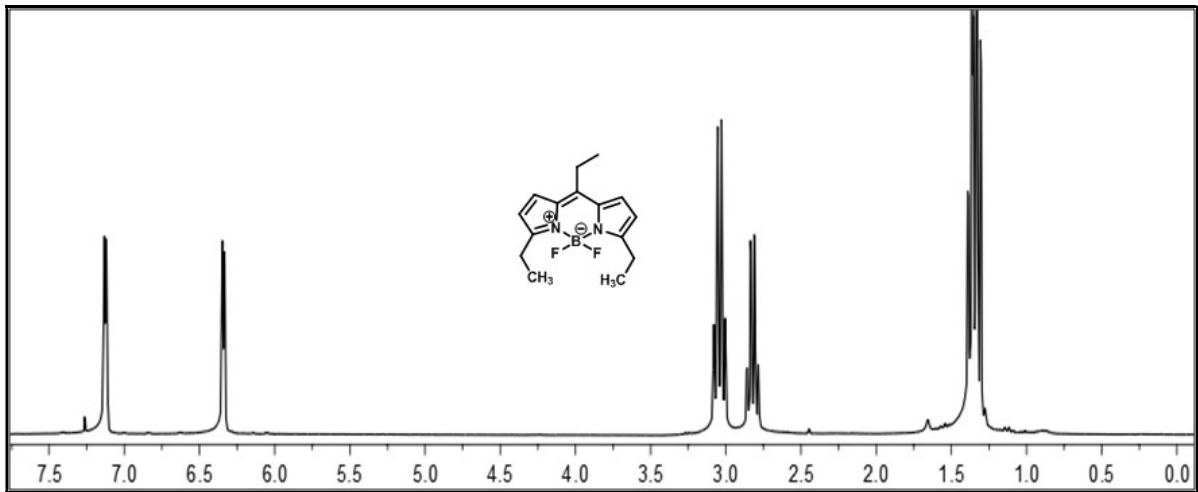
Şekil 26. Bileşik **162**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



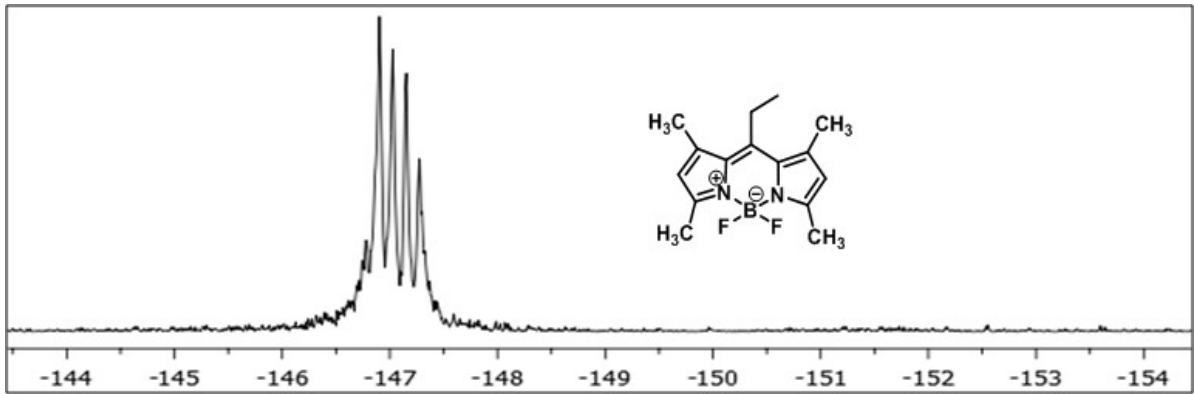
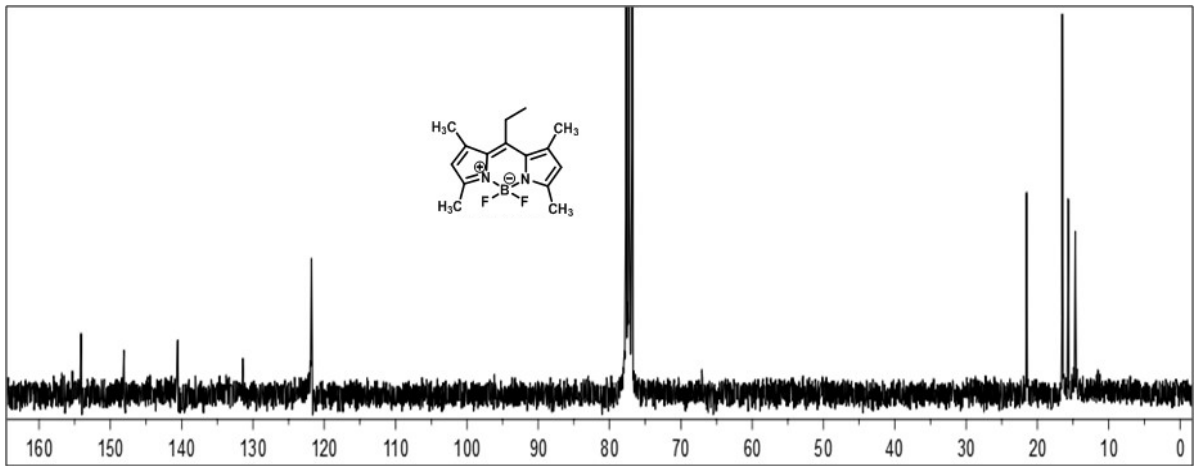
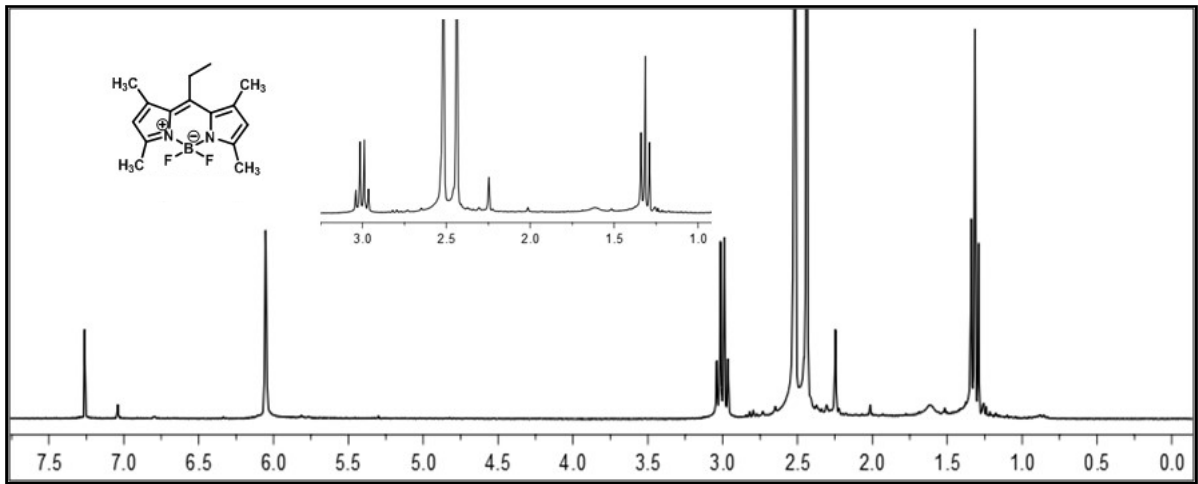
Şekil 27. Bileşik **163**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



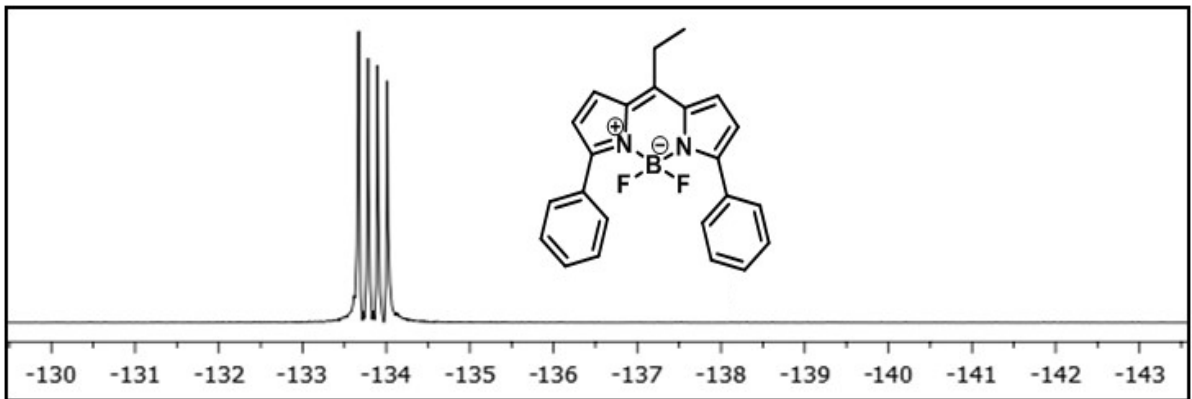
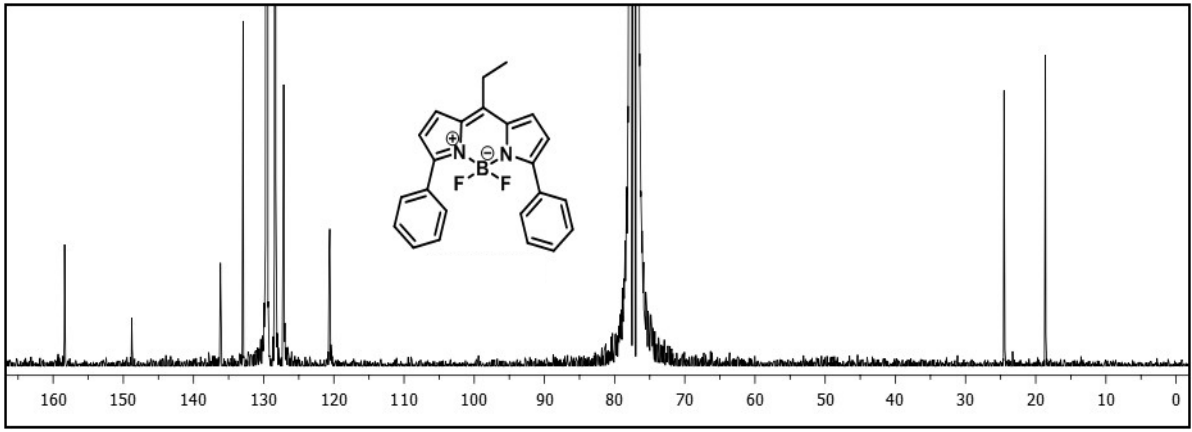
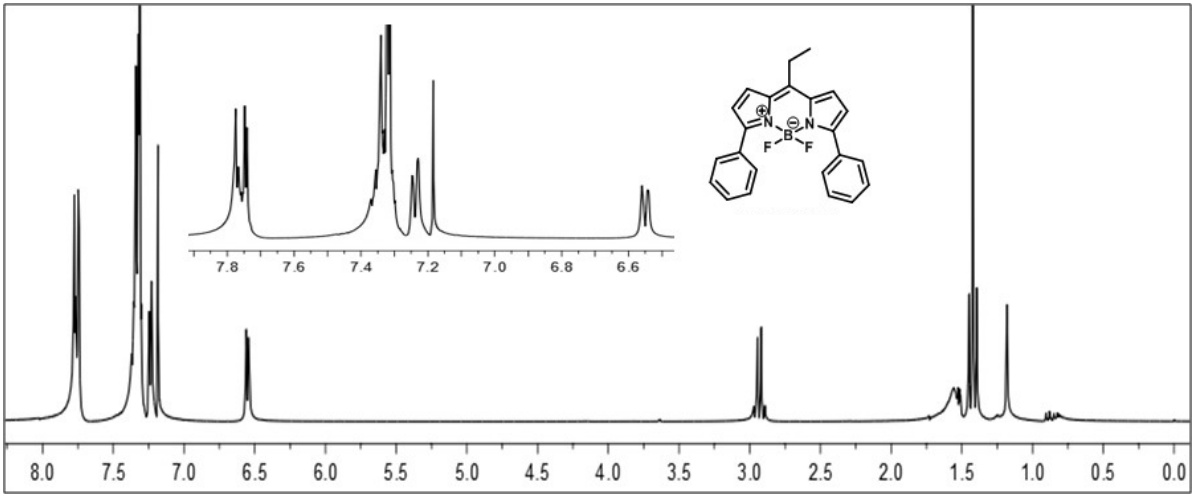
Şekil 28. Bileşik **165**'in <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları



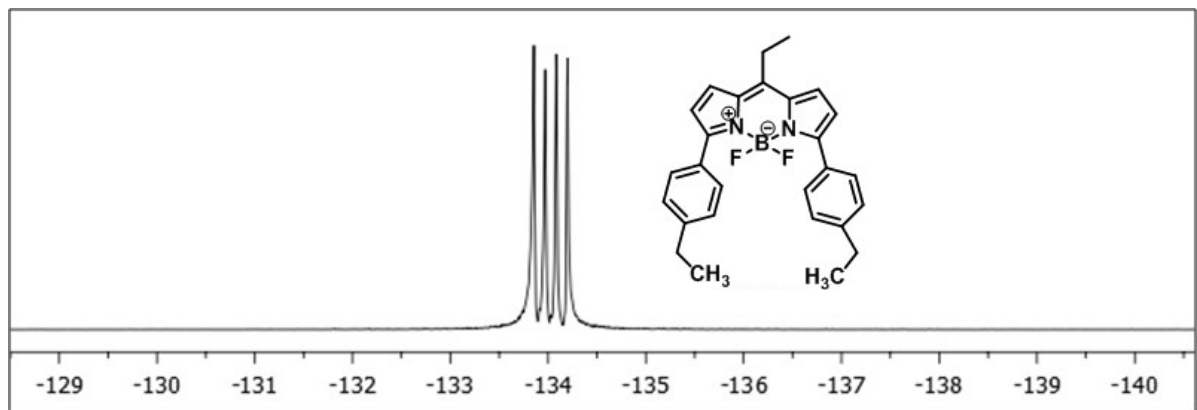
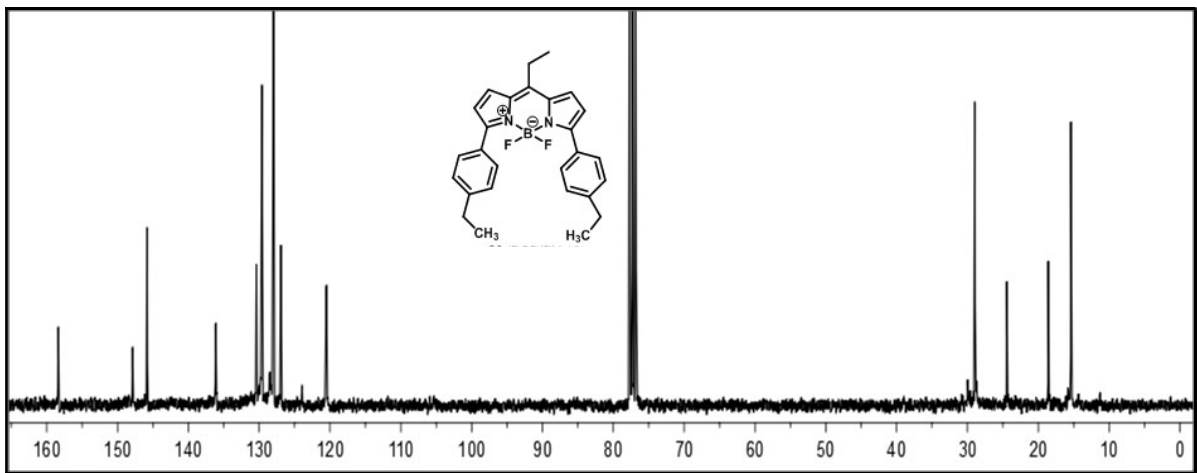
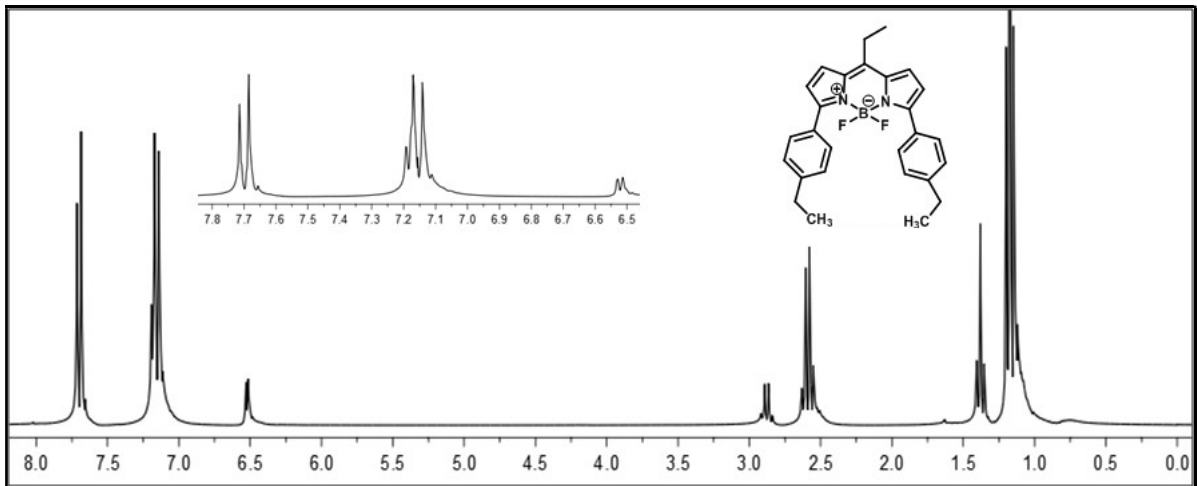
Şekil 29. Bileşik **166**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 30. Bileşik **167**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

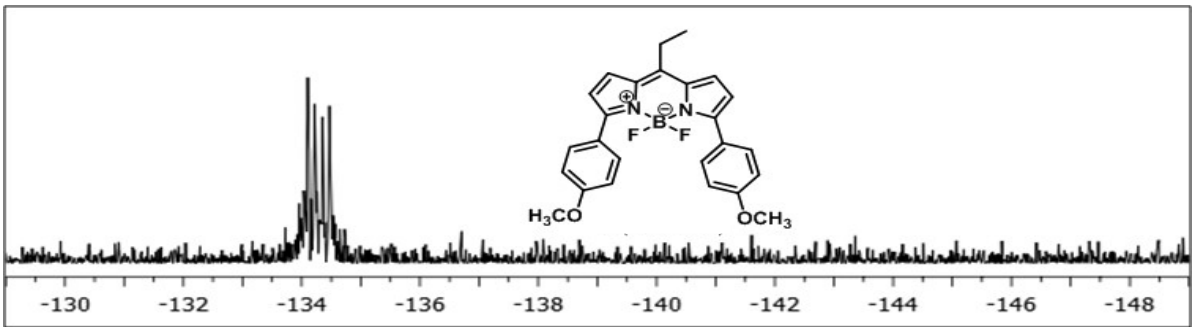
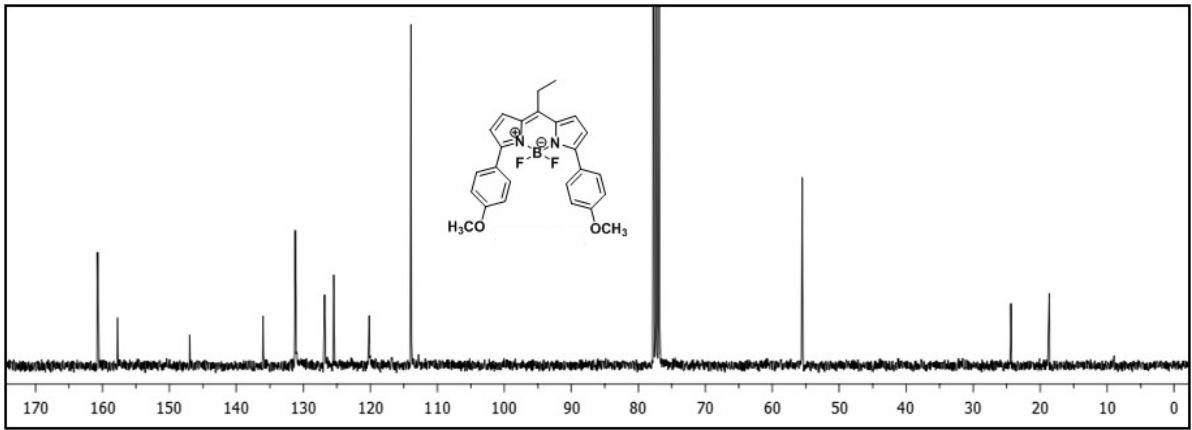
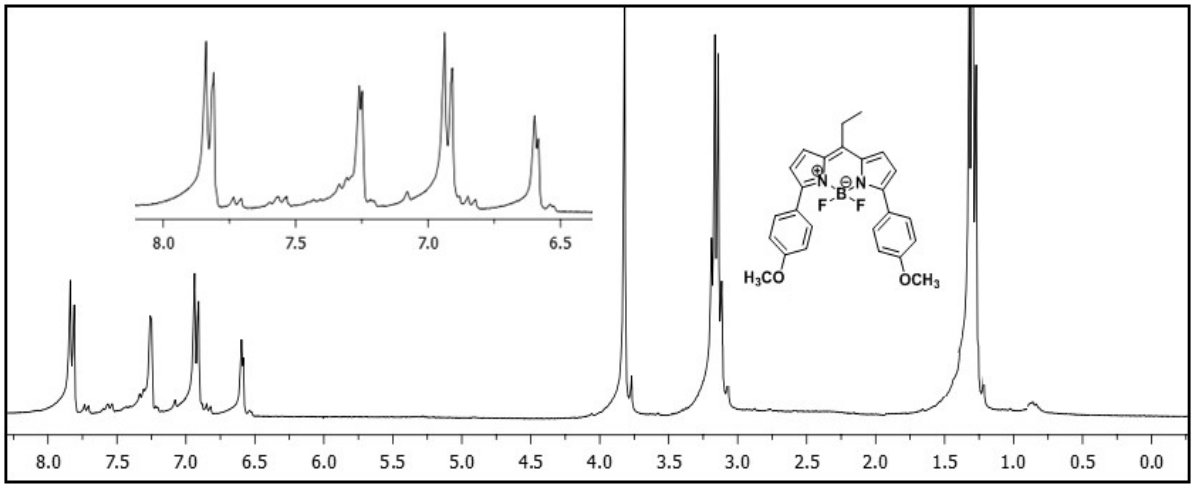


Şekil 31. Bileşik **168**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

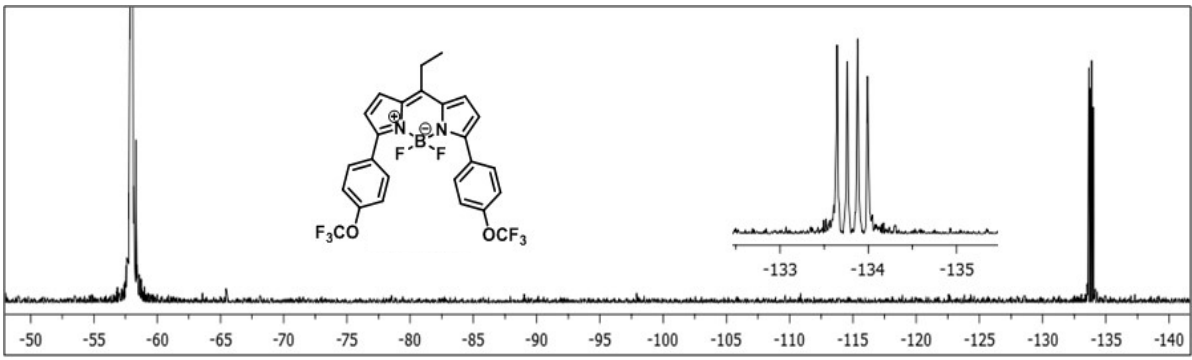
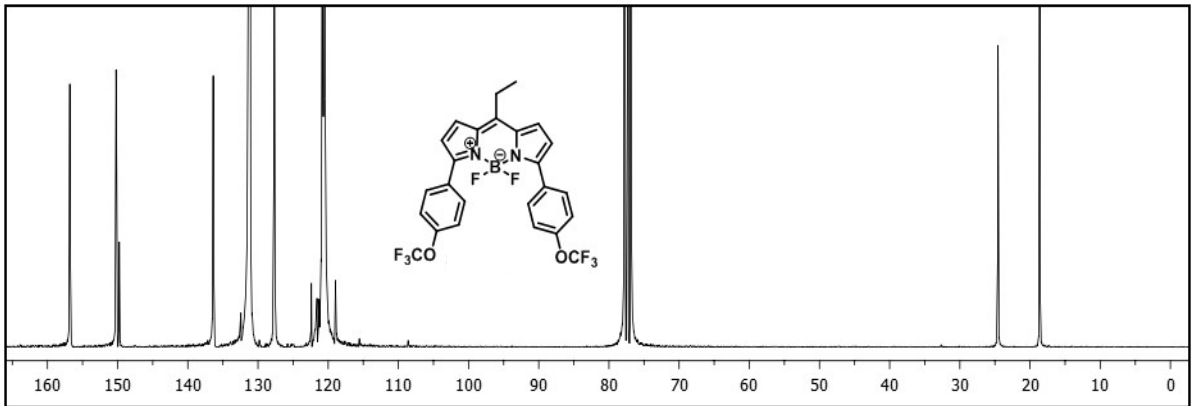
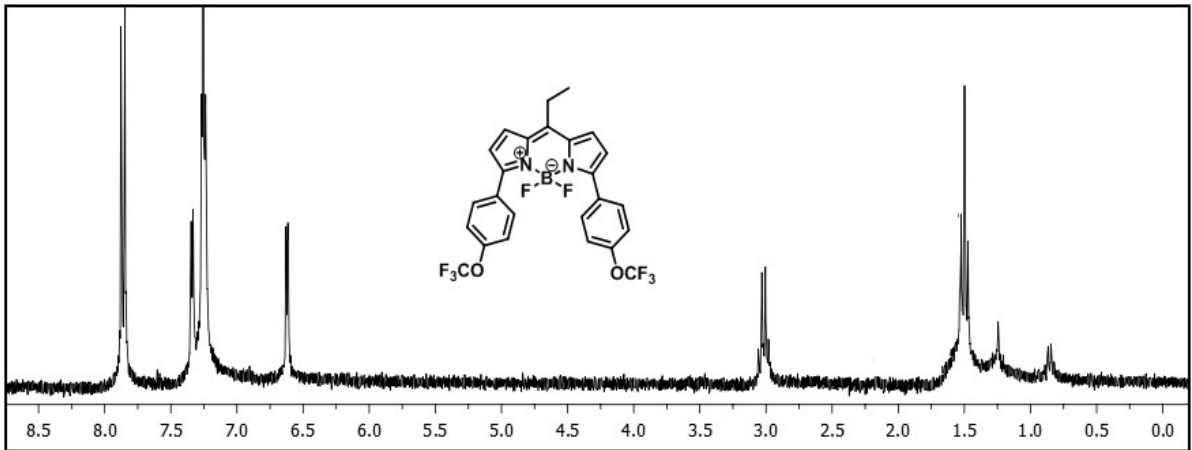


Şekil 32. Bileşik **169**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

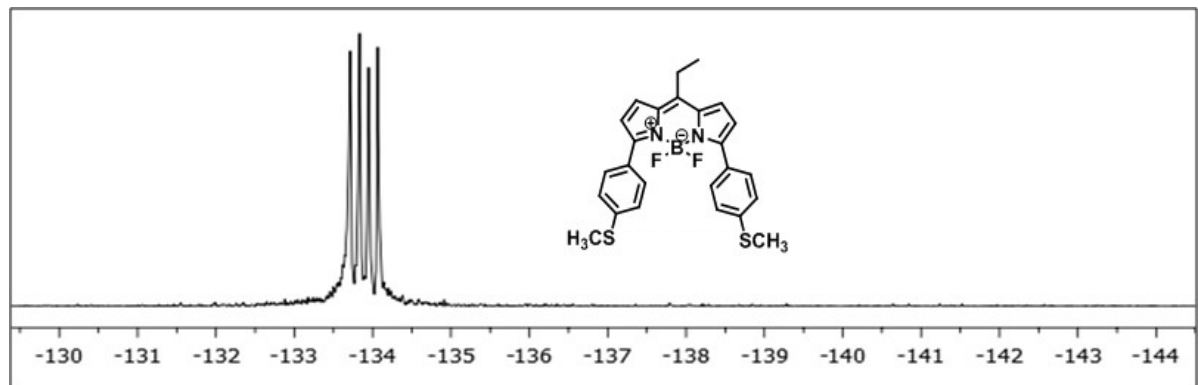
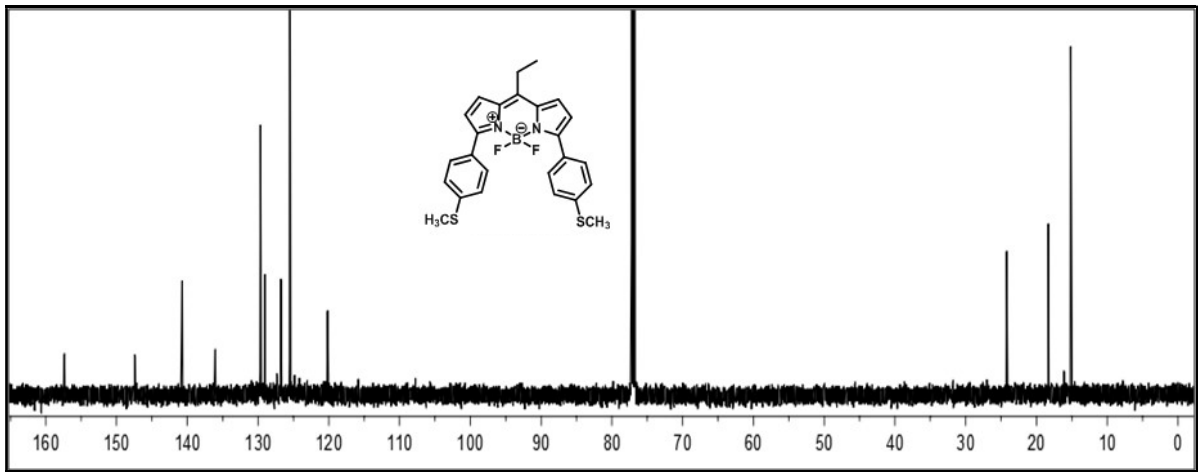
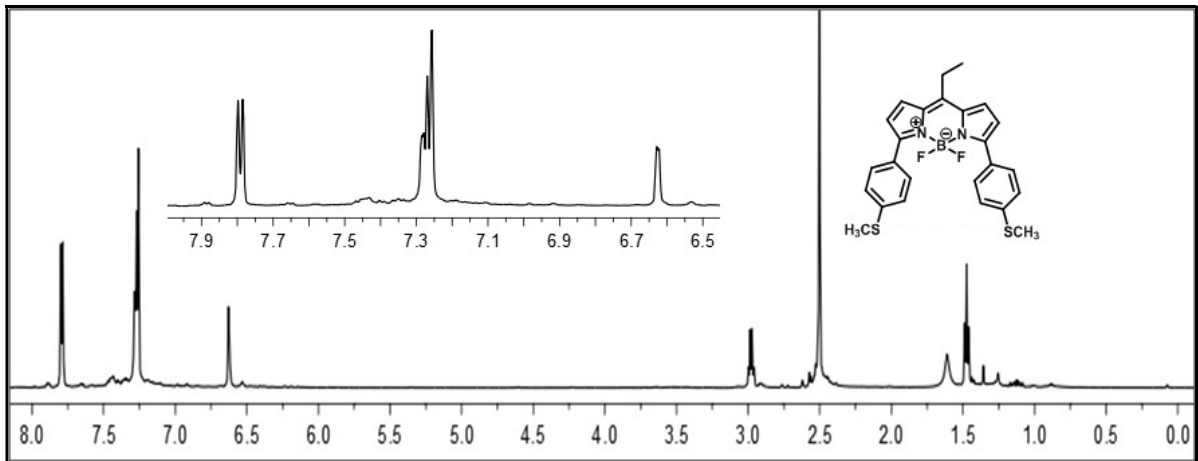




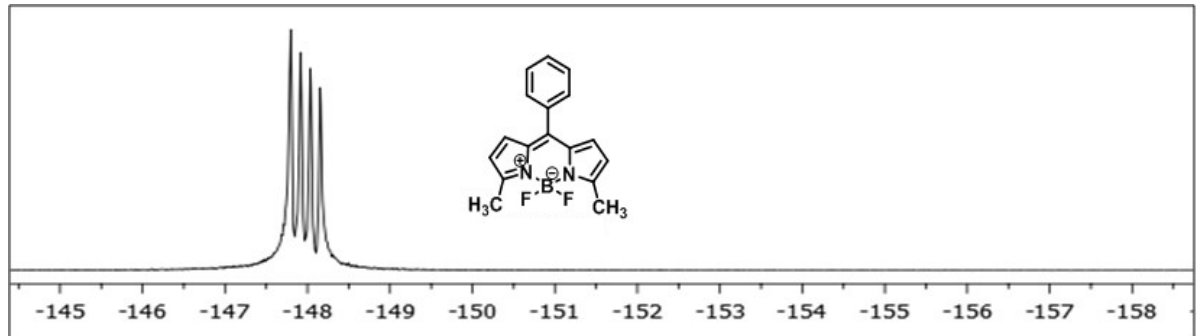
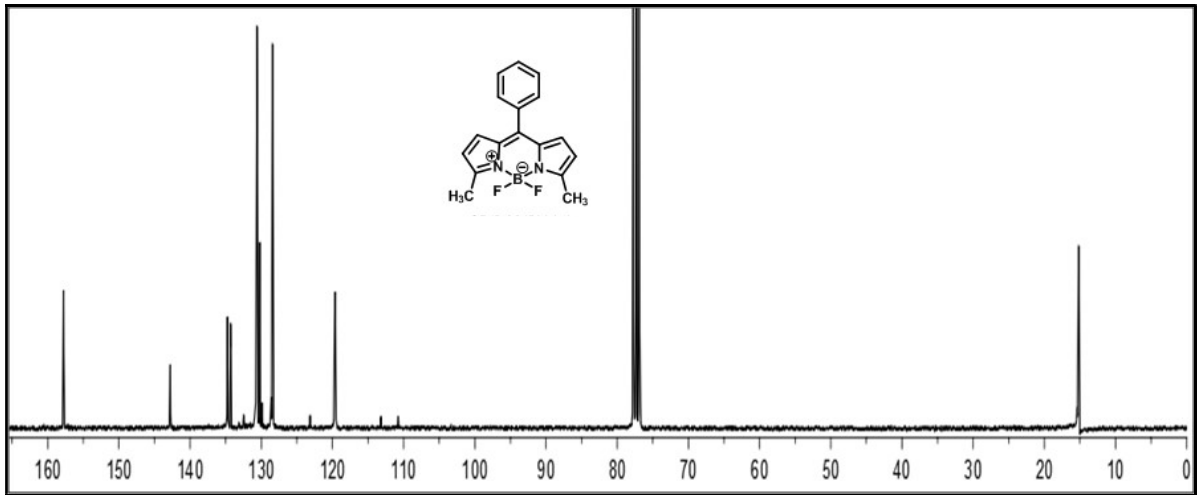
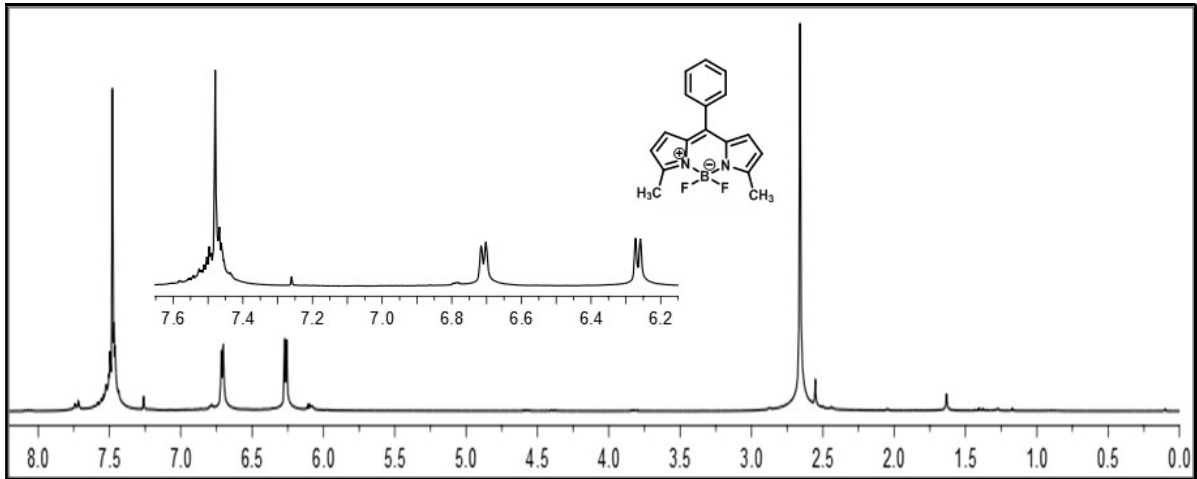
Şekil 33. Bileşik 170'in <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları



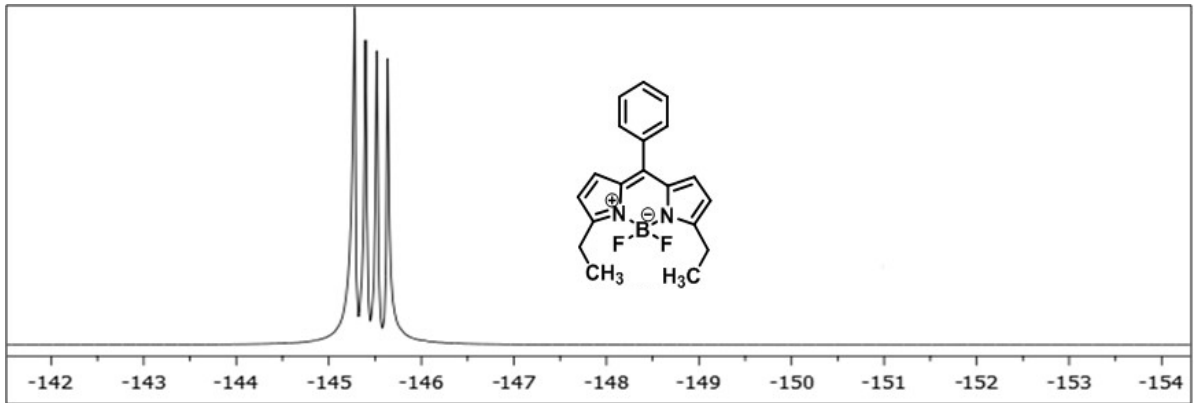
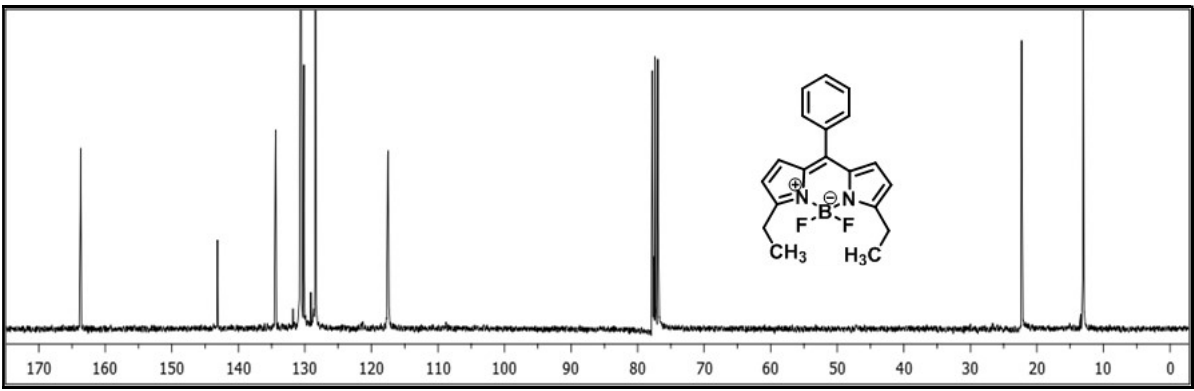
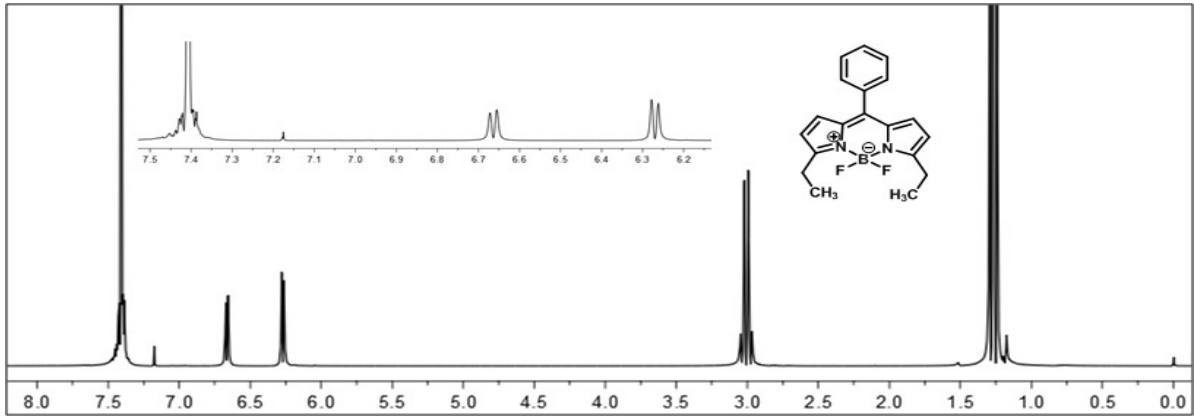
Şekil 34. Bileşik 171'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



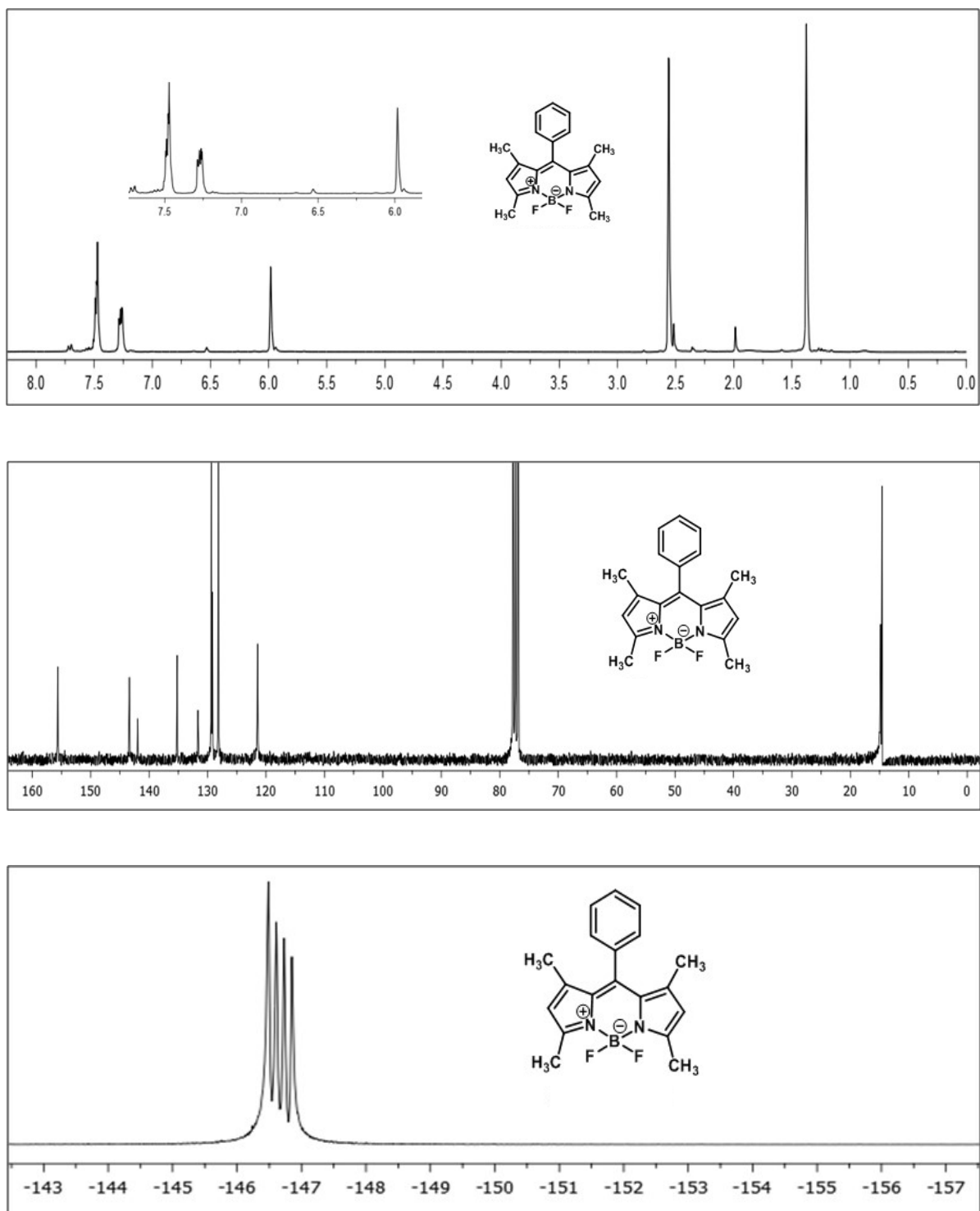
Şekil 35. Bileşik **172**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



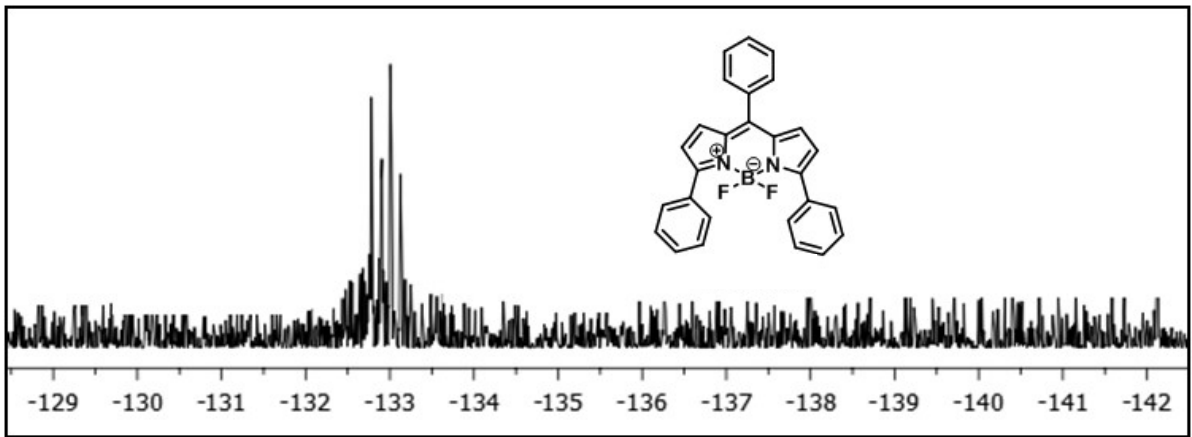
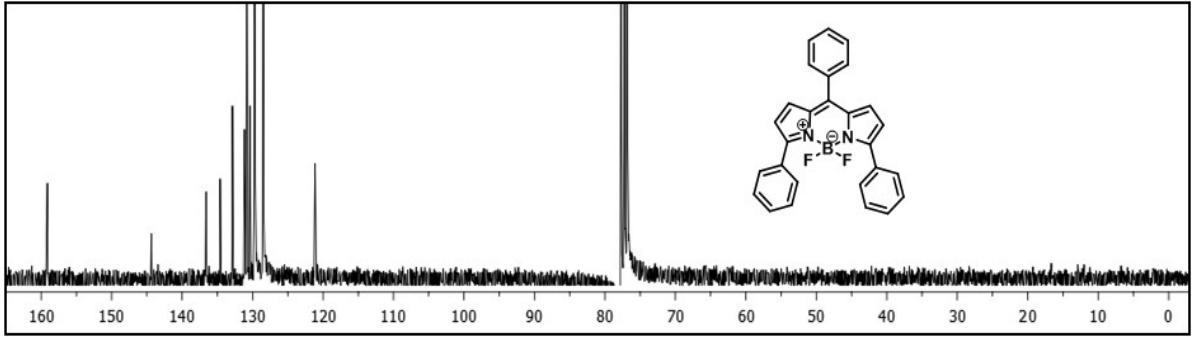
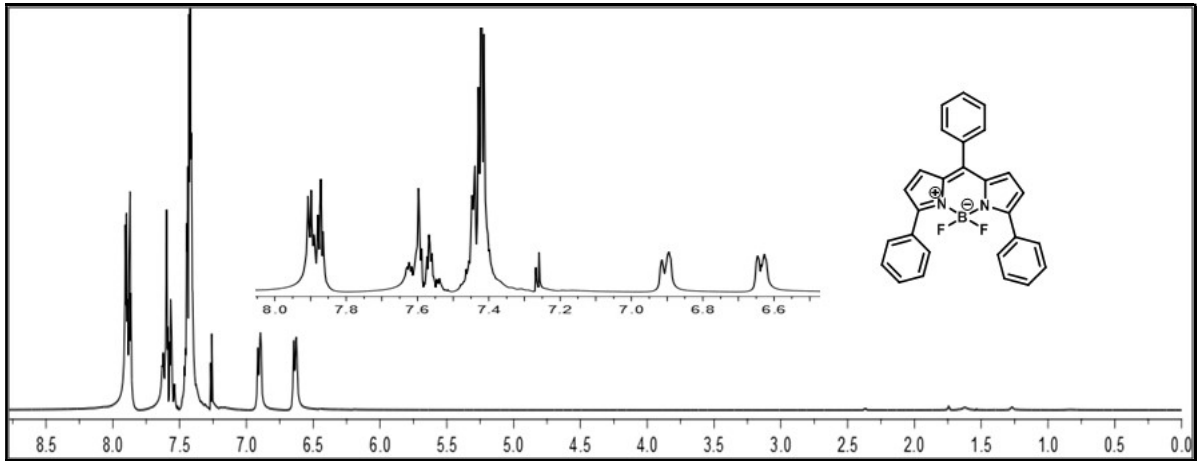
Şekil 36. Bileşik 59'un <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları



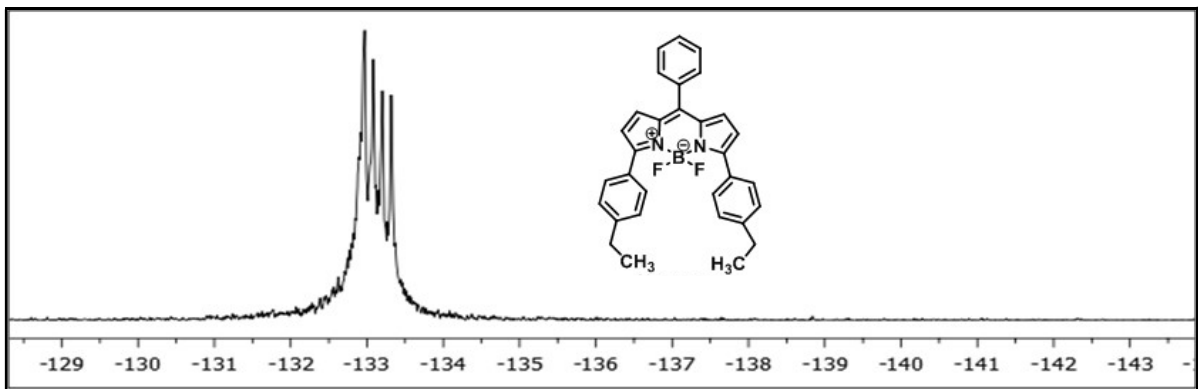
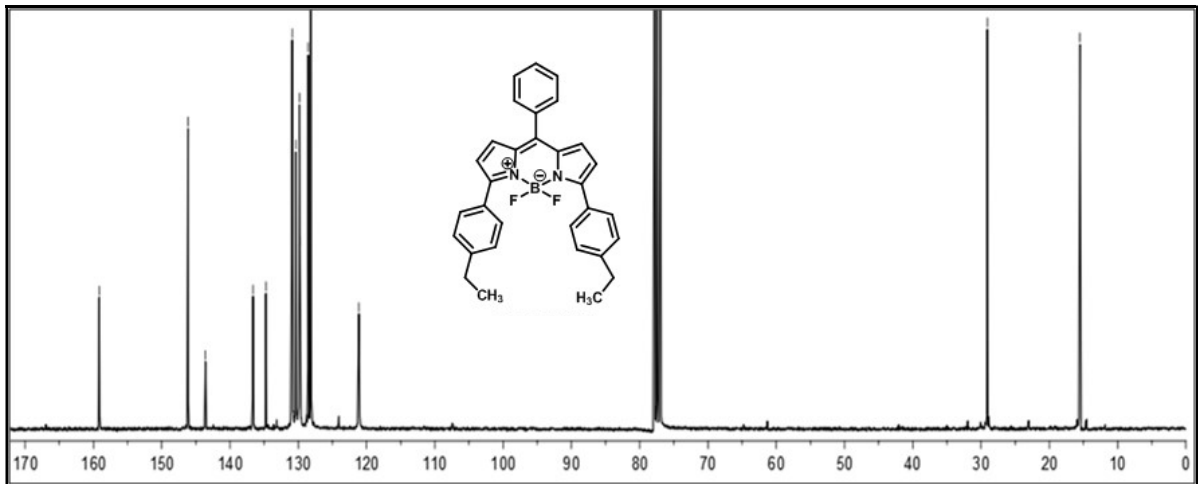
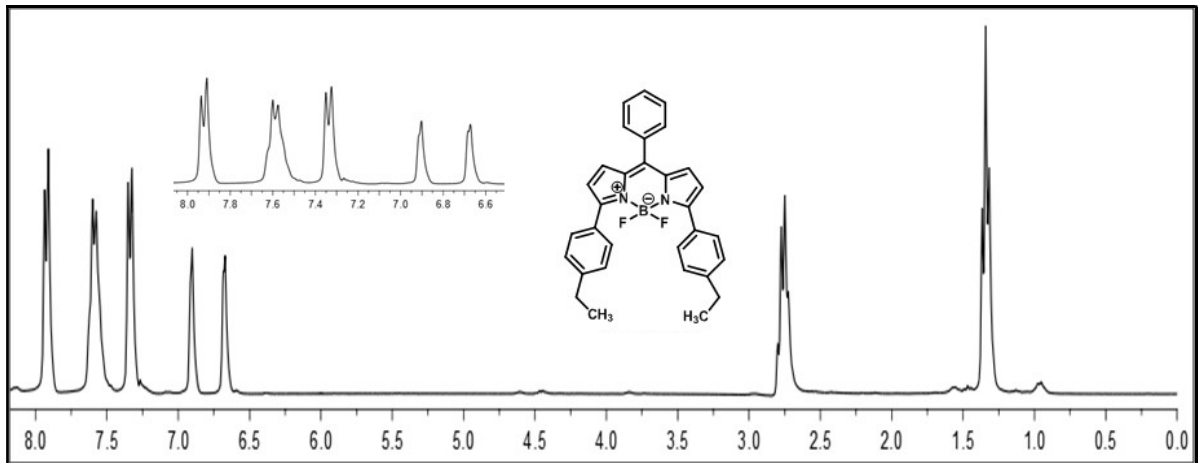
Şekil 37. Bileşik **174**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 38. Bileşik **175**'in <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

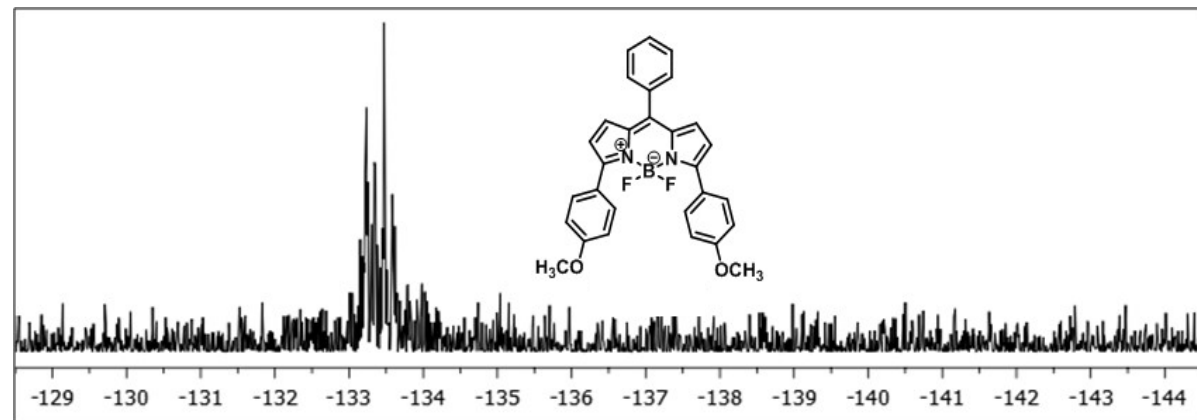
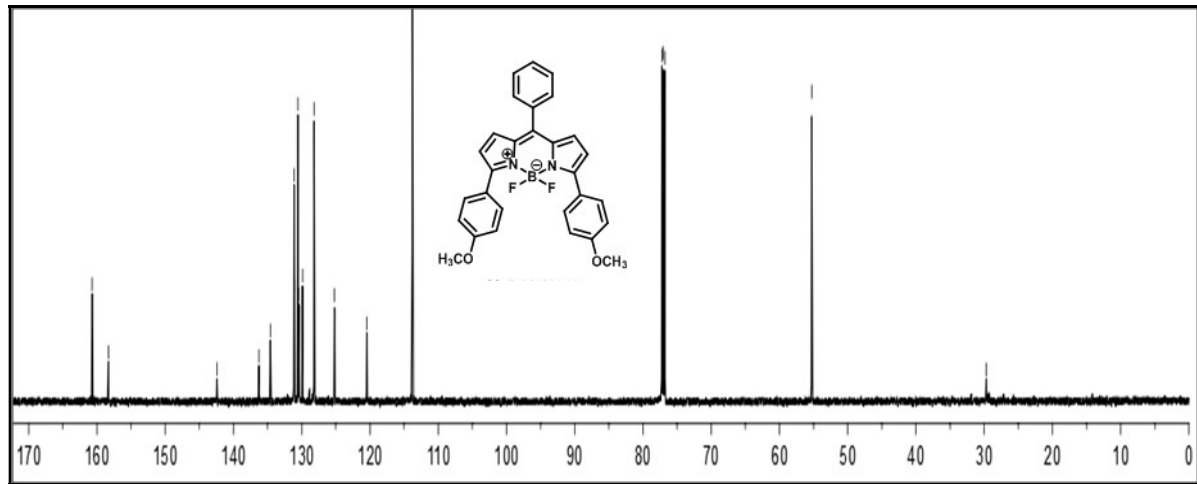
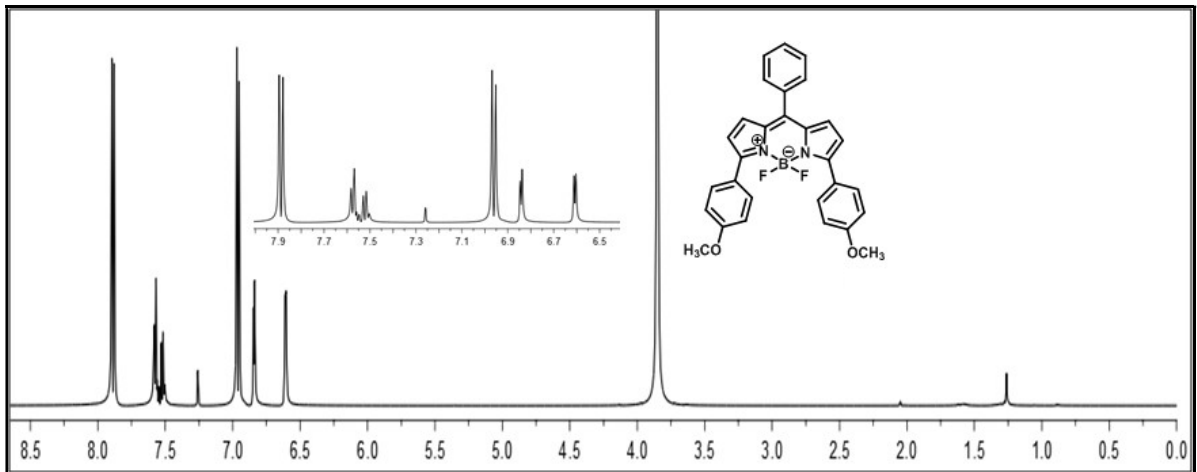


Şekil 39. Bileşik **176**'nin <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

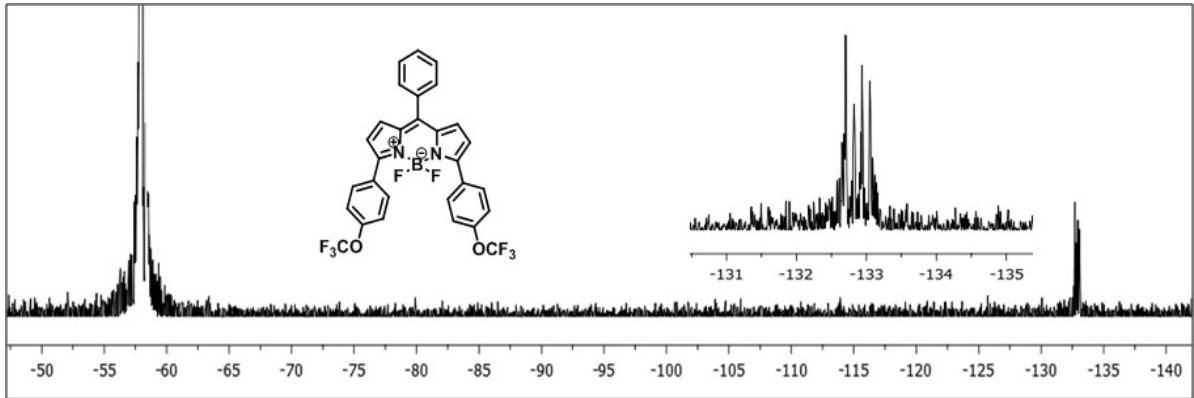
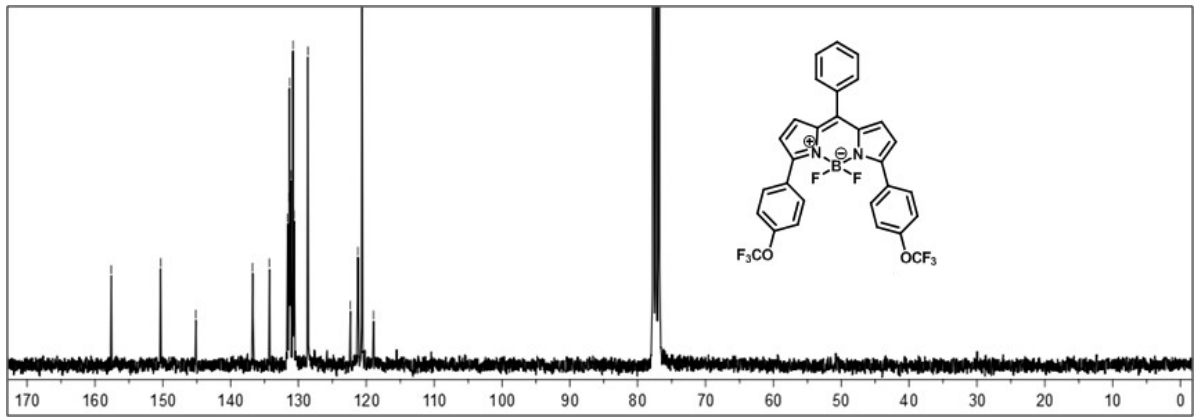
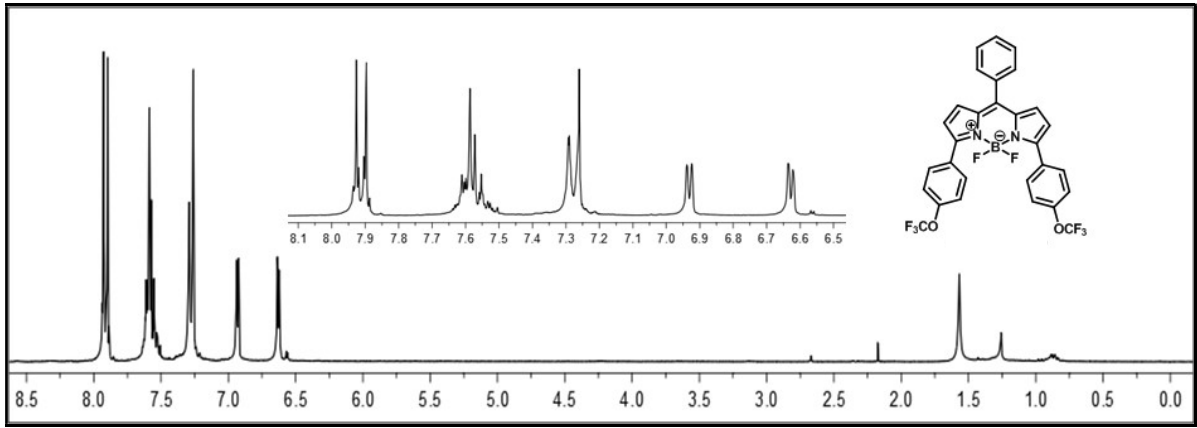


Şekil 40. Bileşik **177**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

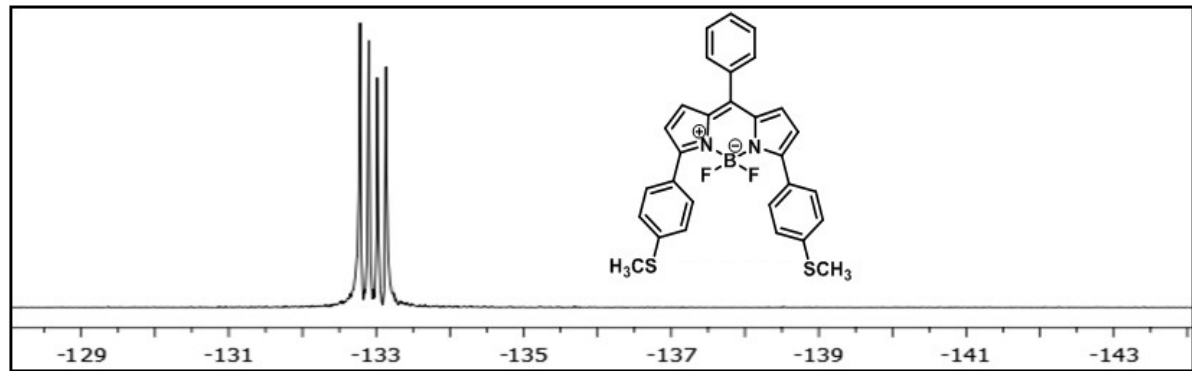
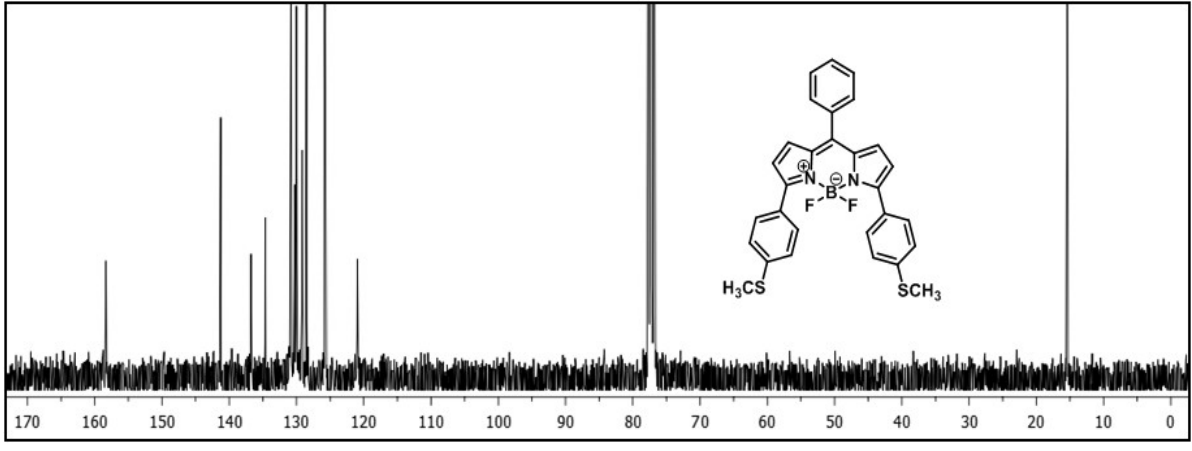
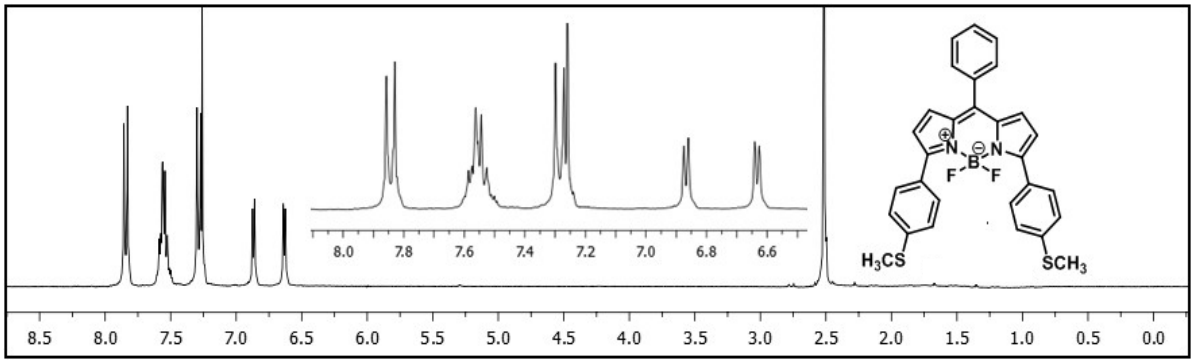




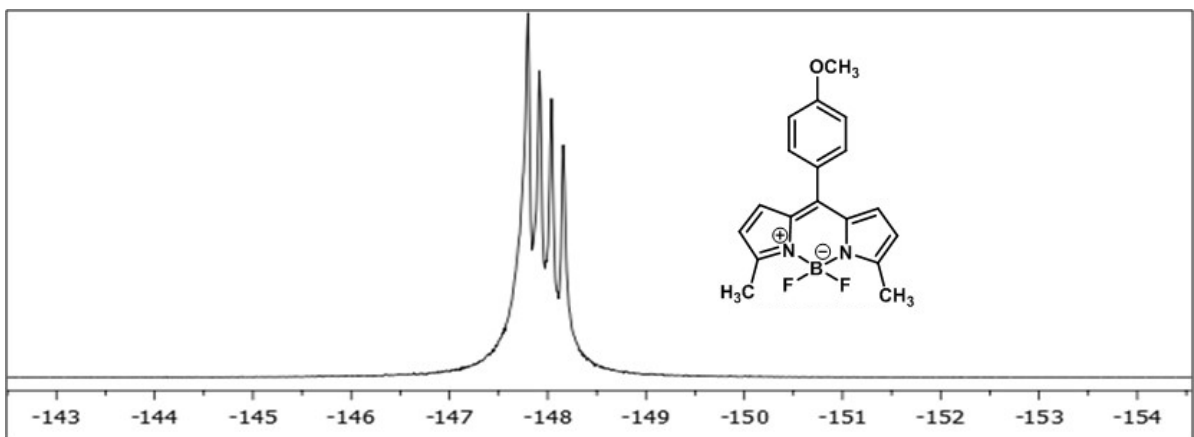
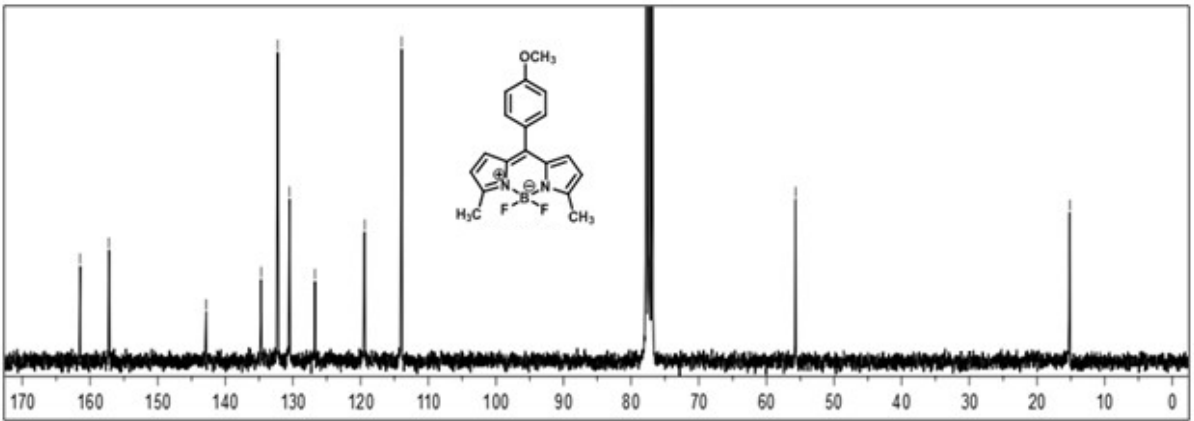
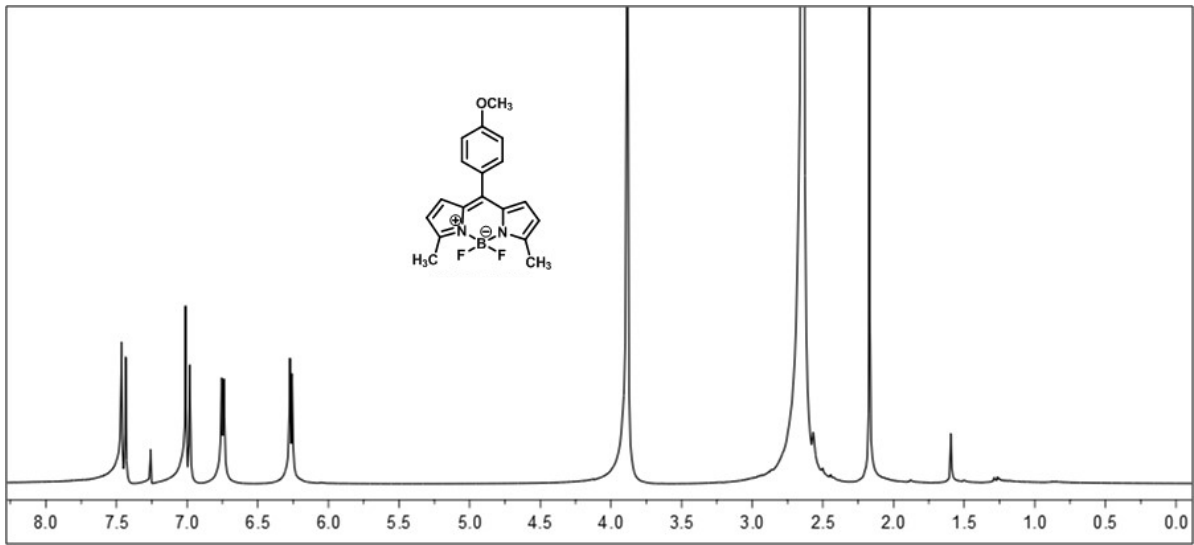
Şekil 41. Bileşik **178**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



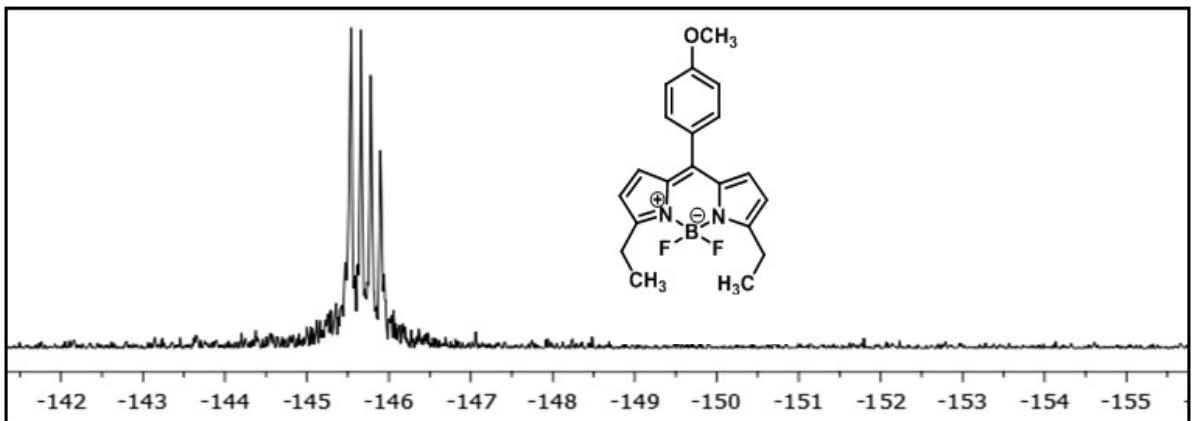
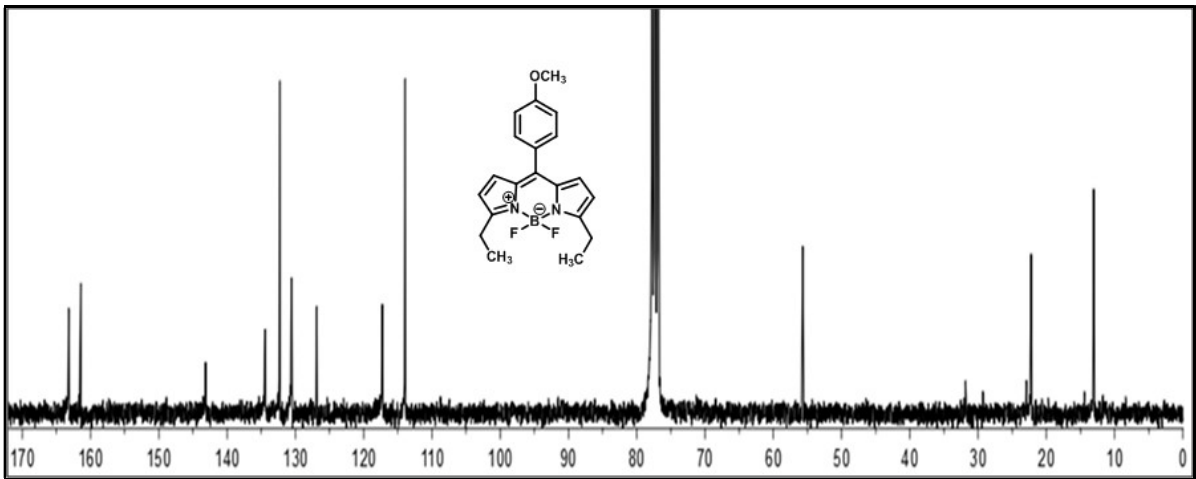
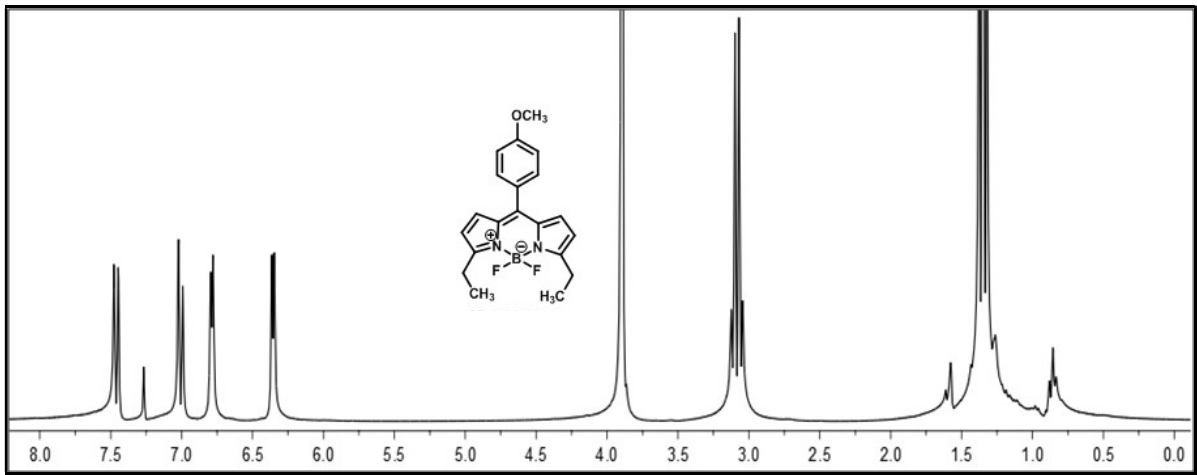
Şekil 42. Bileşik **179**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



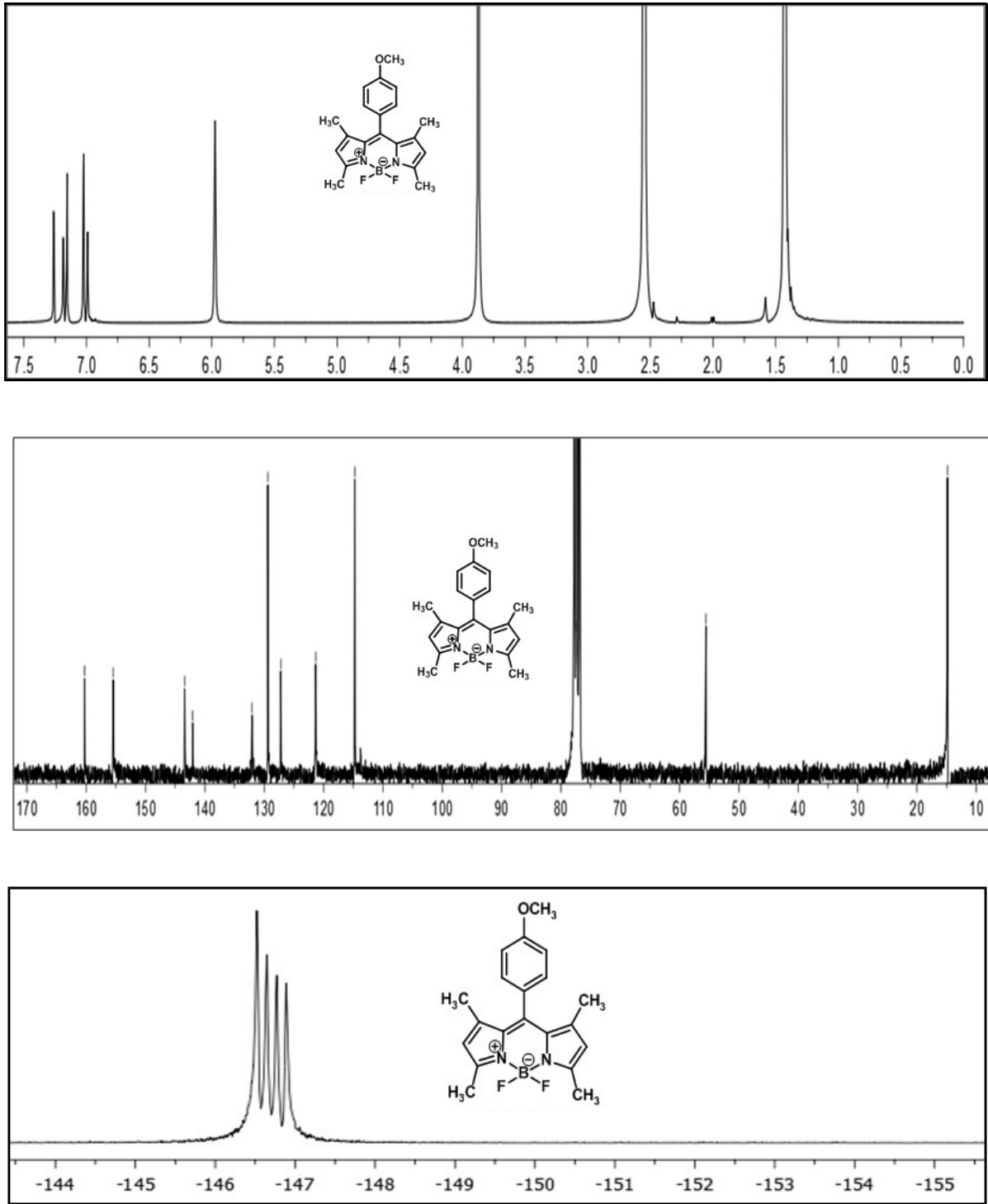
Şekil 43. Bileşik **180**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



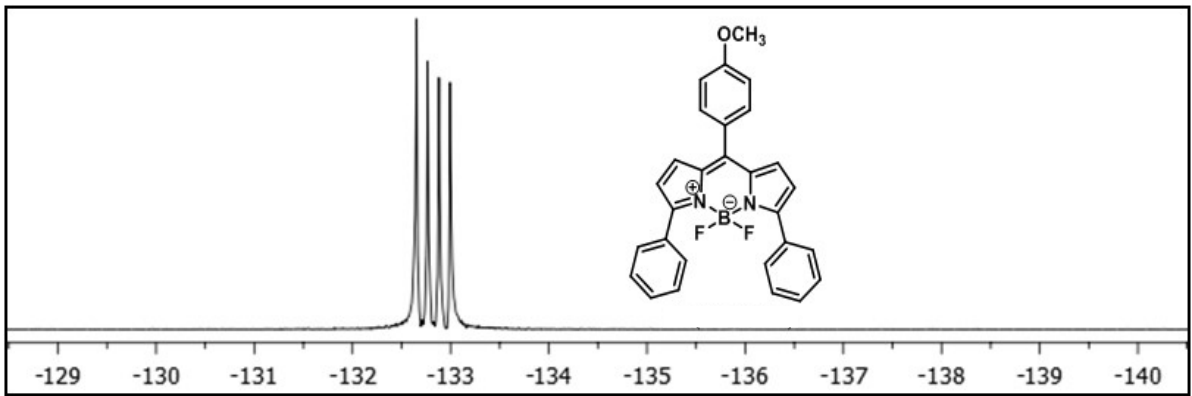
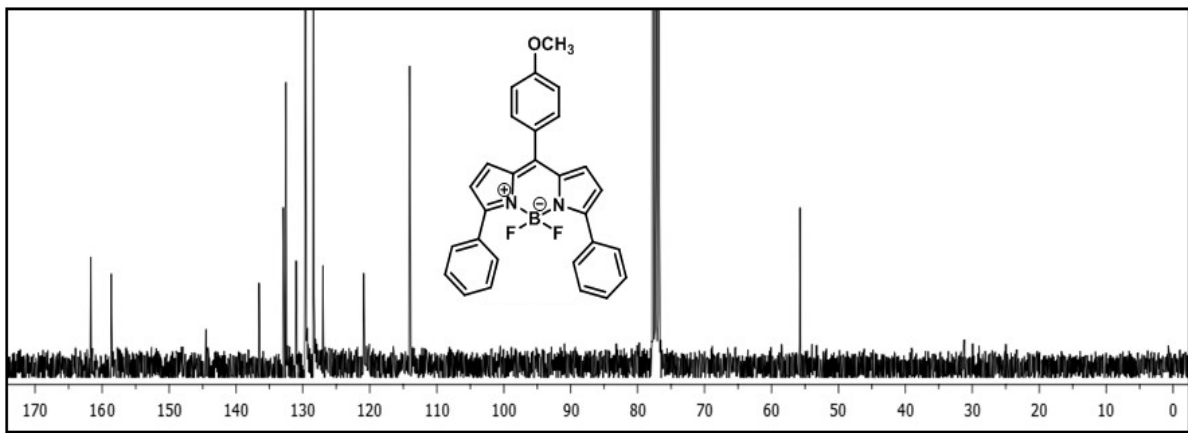
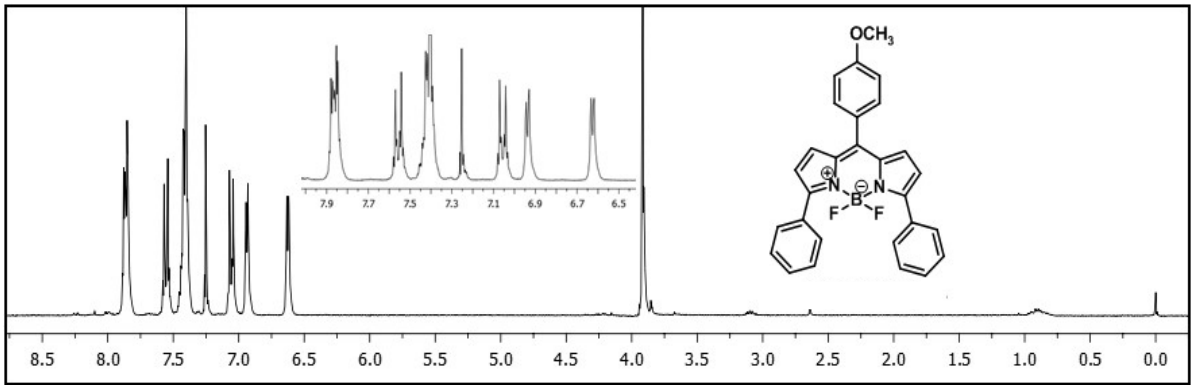
Şekil 44. Bileşik **182**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



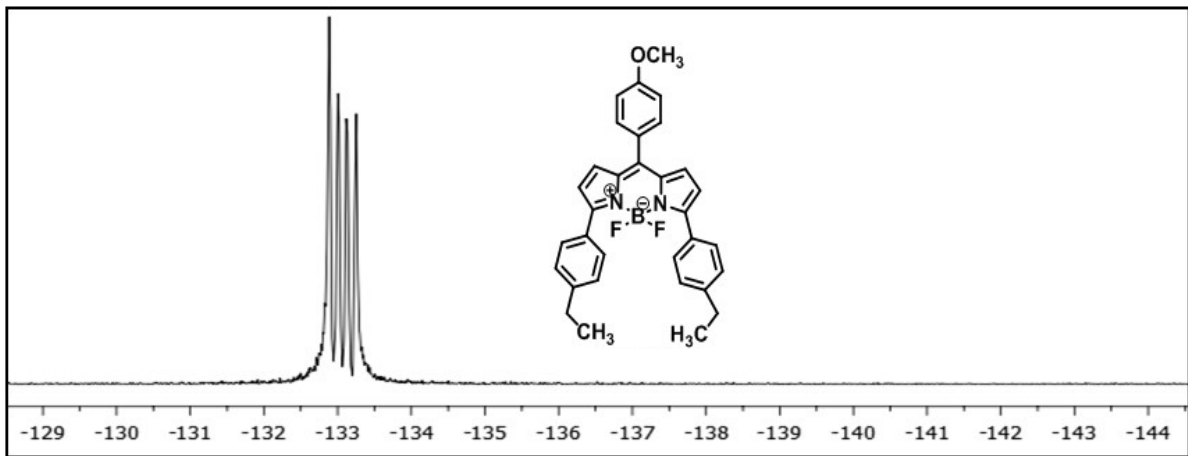
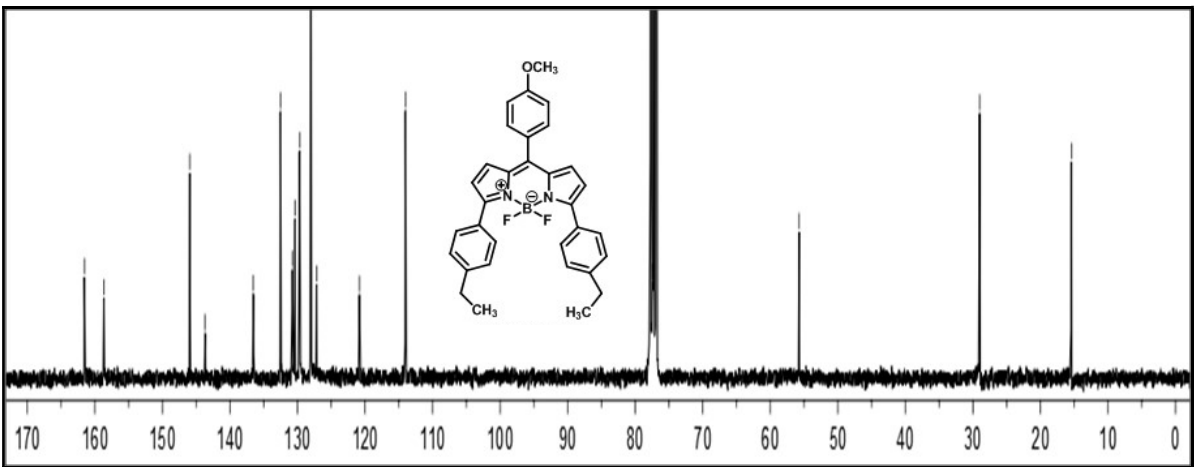
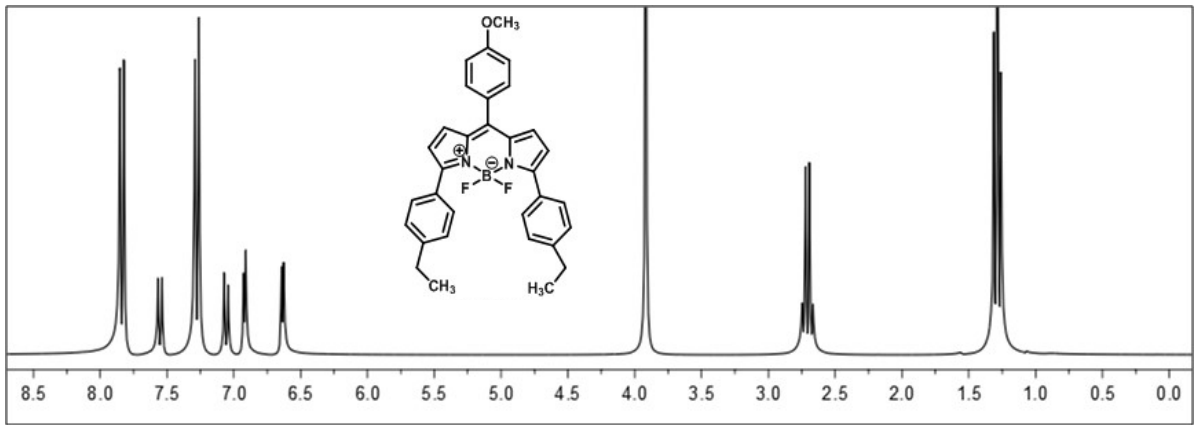
Şekil 45. Bileşik **183**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 46. Bileşik **184**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

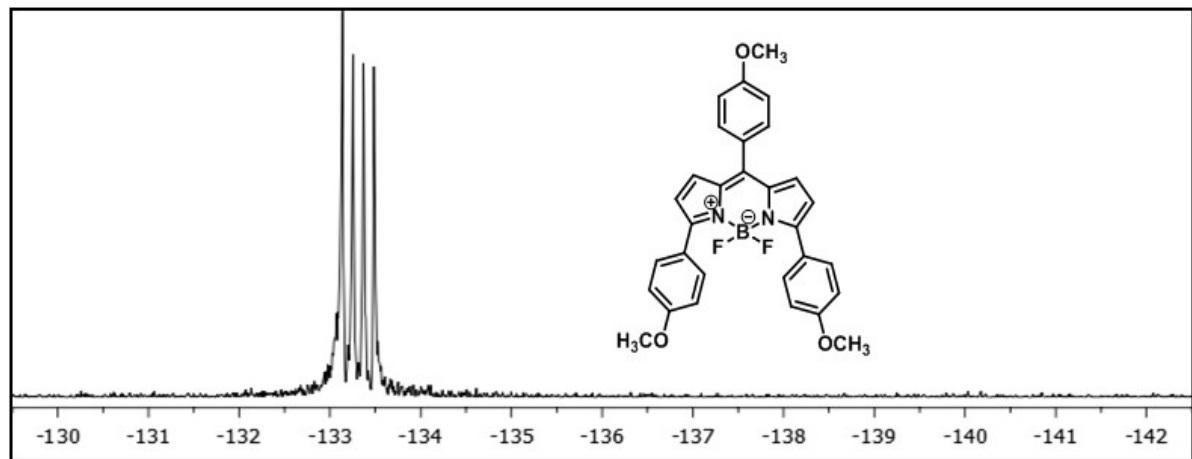
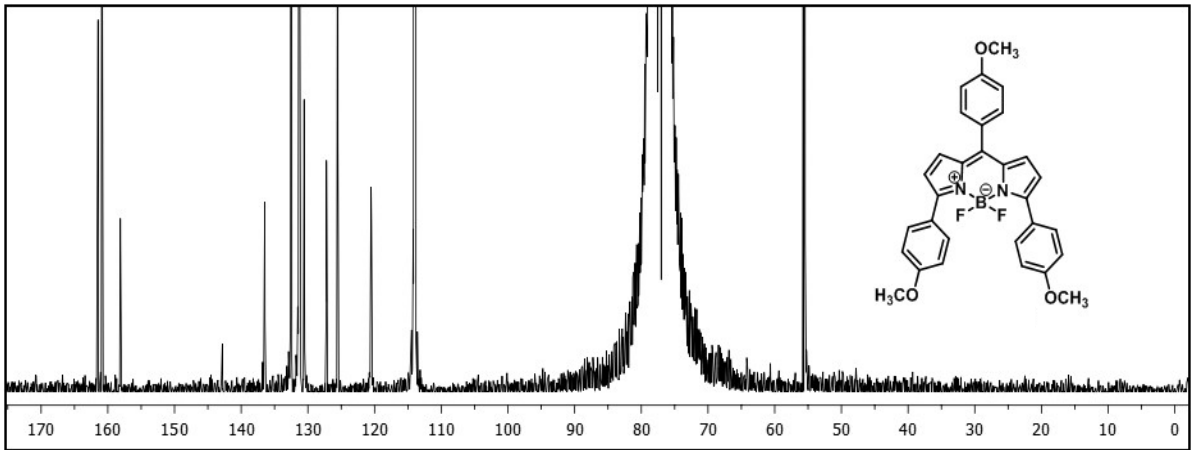
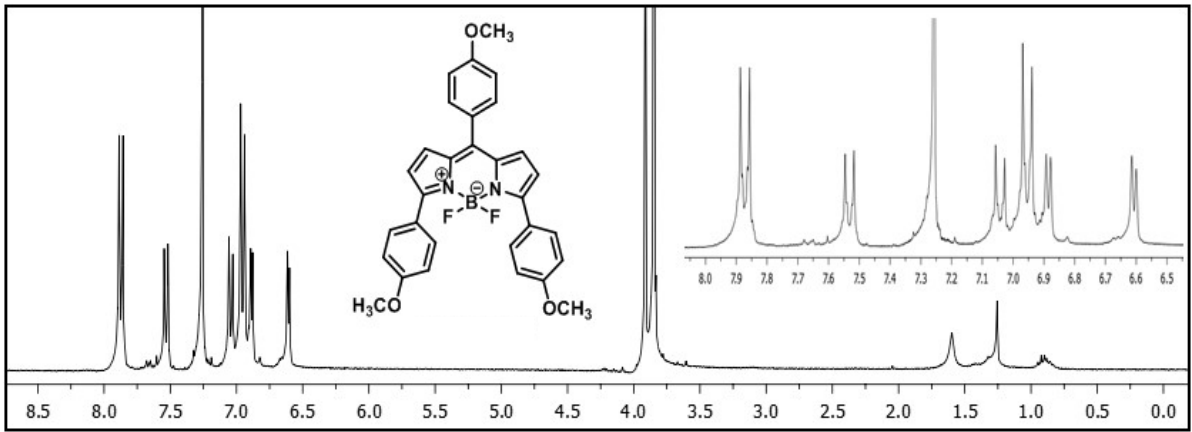


Şekil 47. Bileşik **185**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

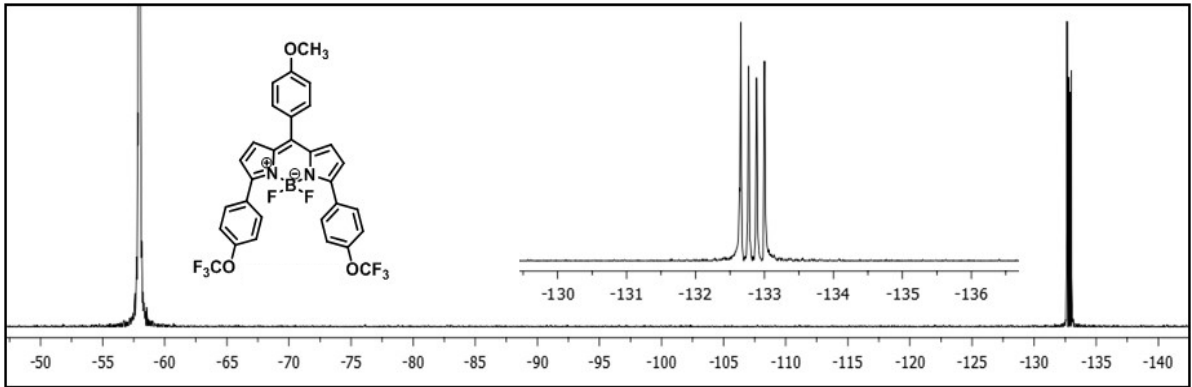
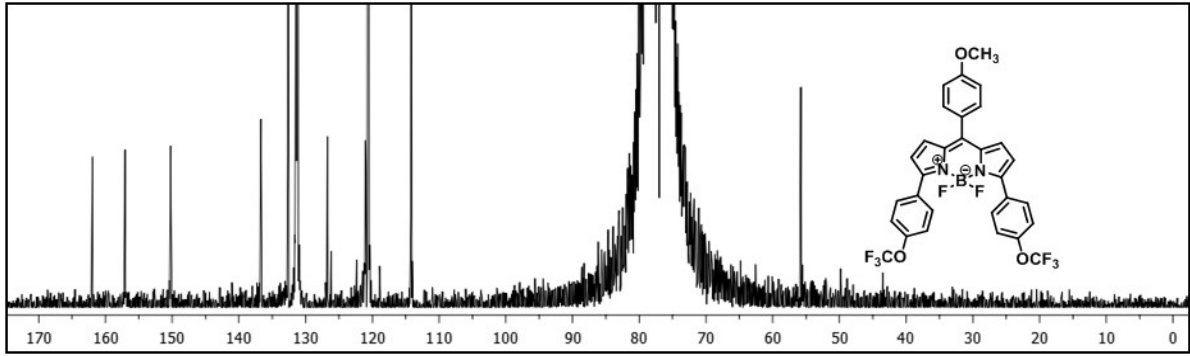
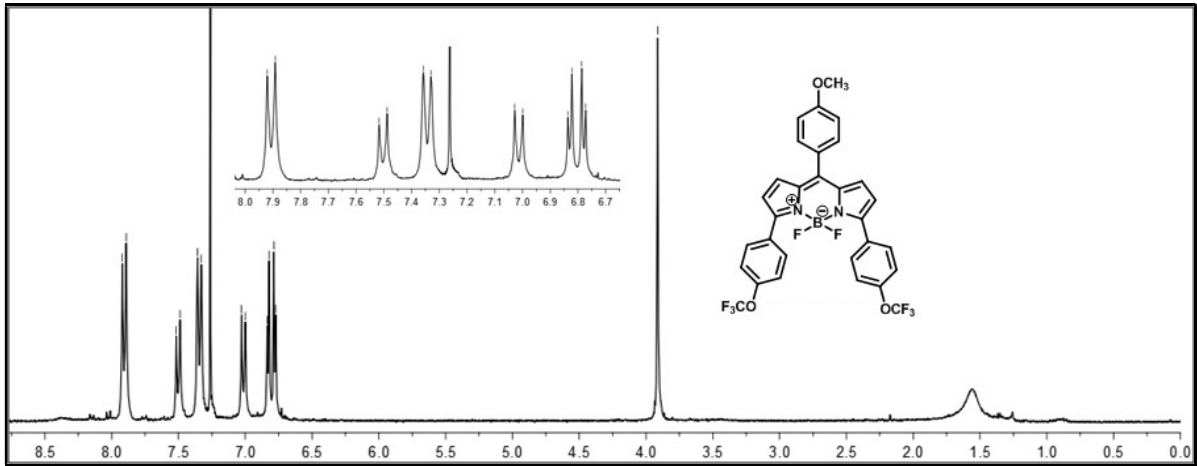


Şekil 48. Bileşik **186**'nin <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

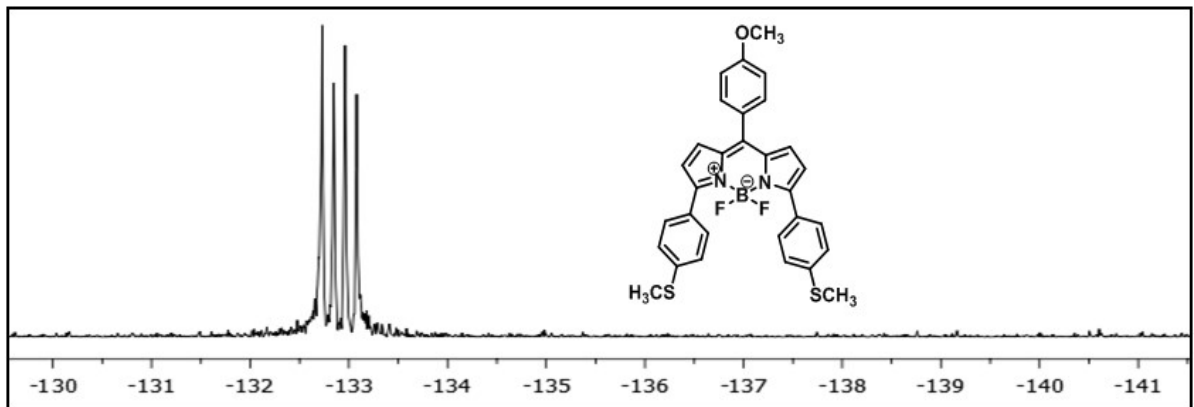
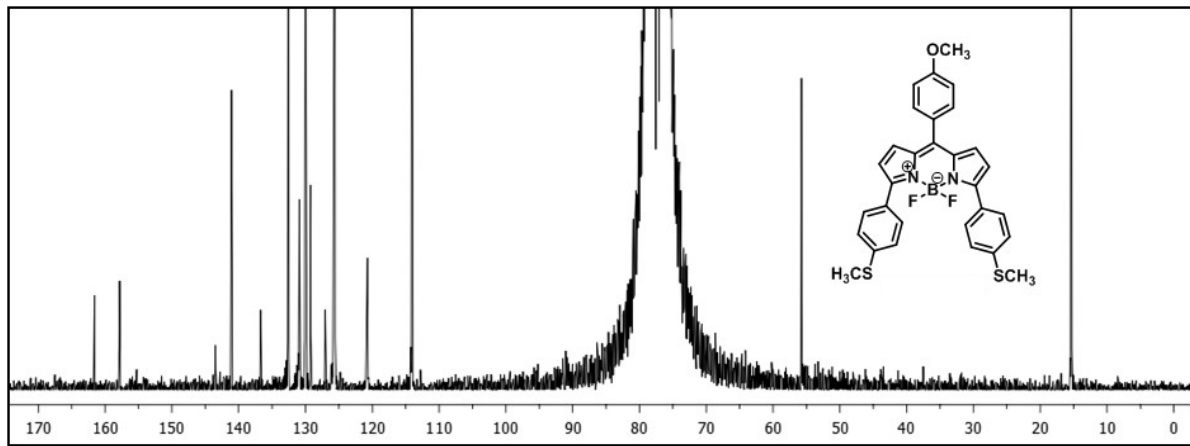
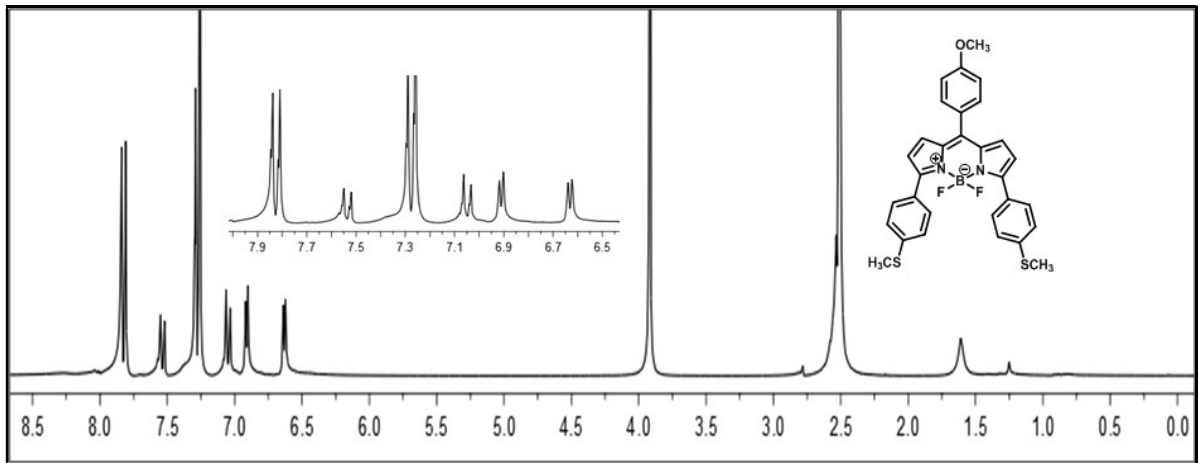




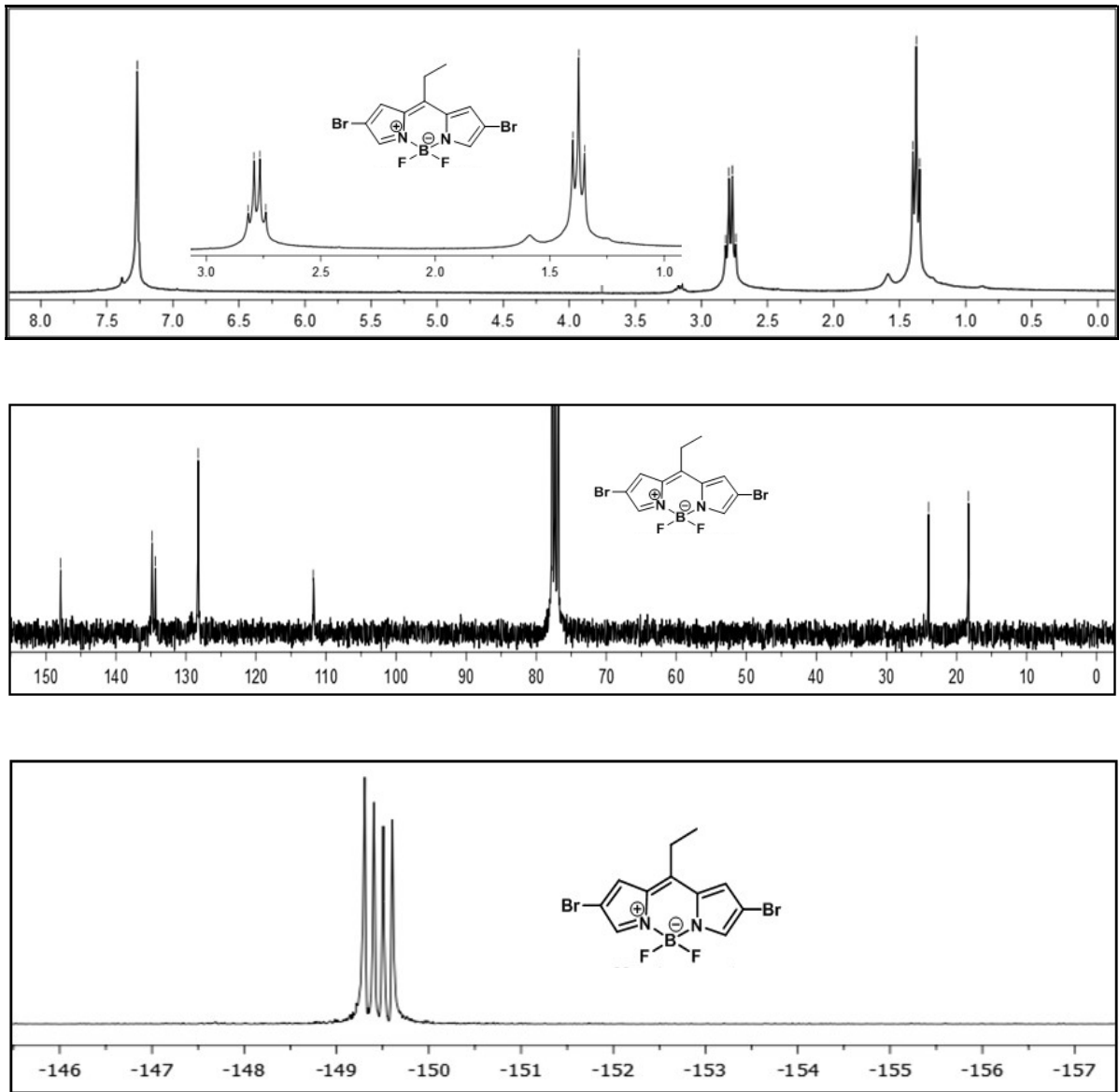
Şekil 49. Bileşik **187**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



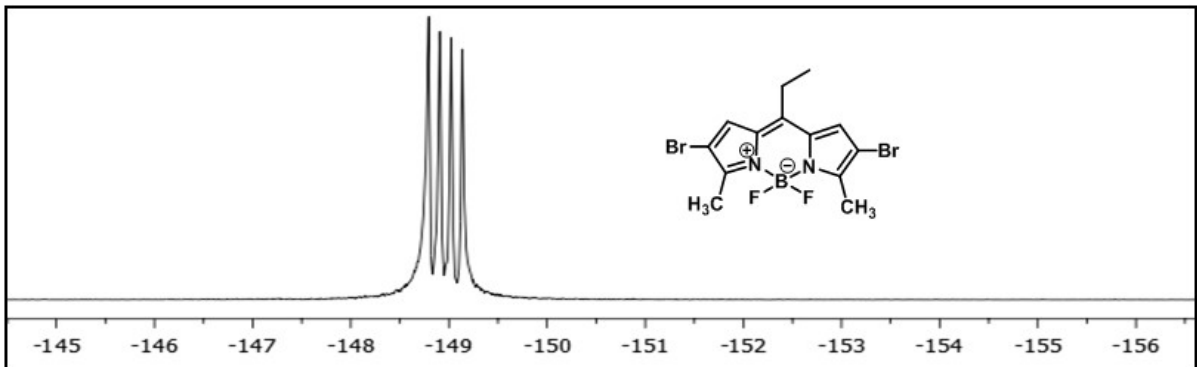
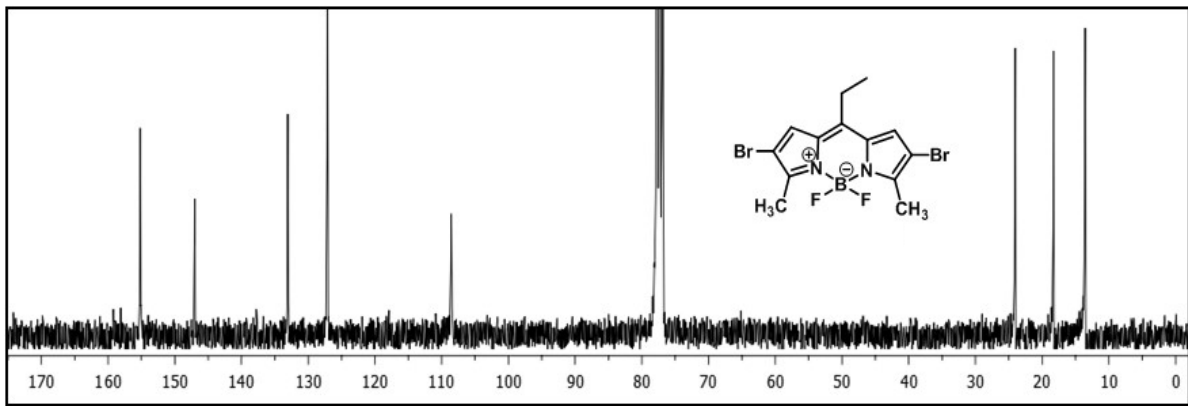
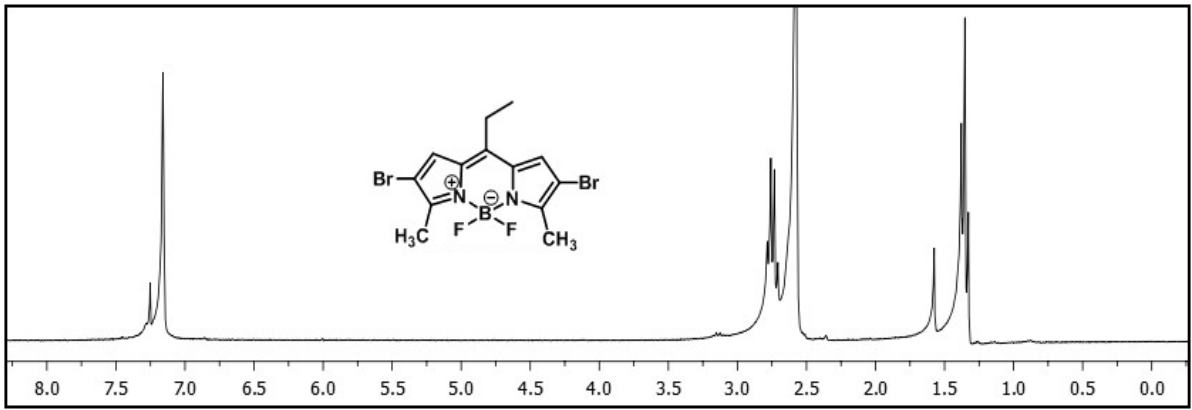
Şekil 50. Bileşik **188**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



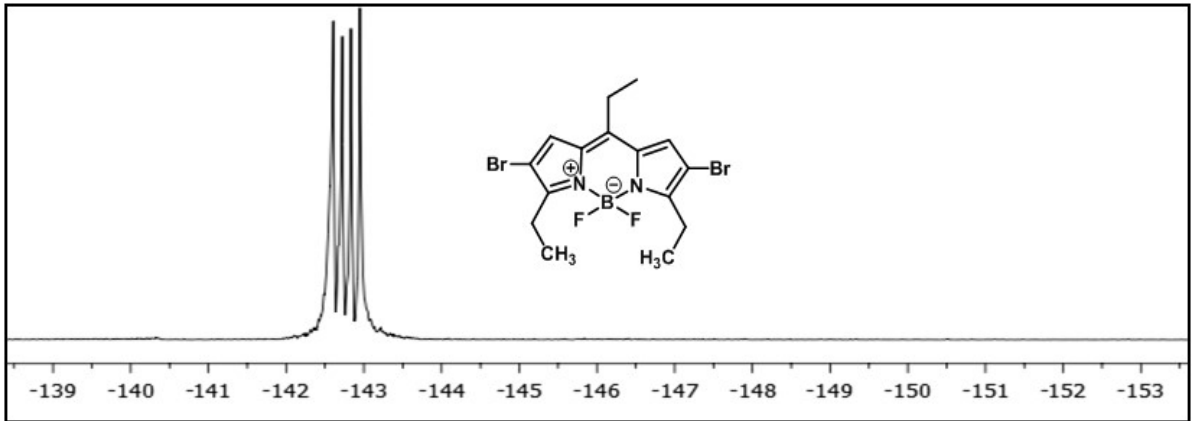
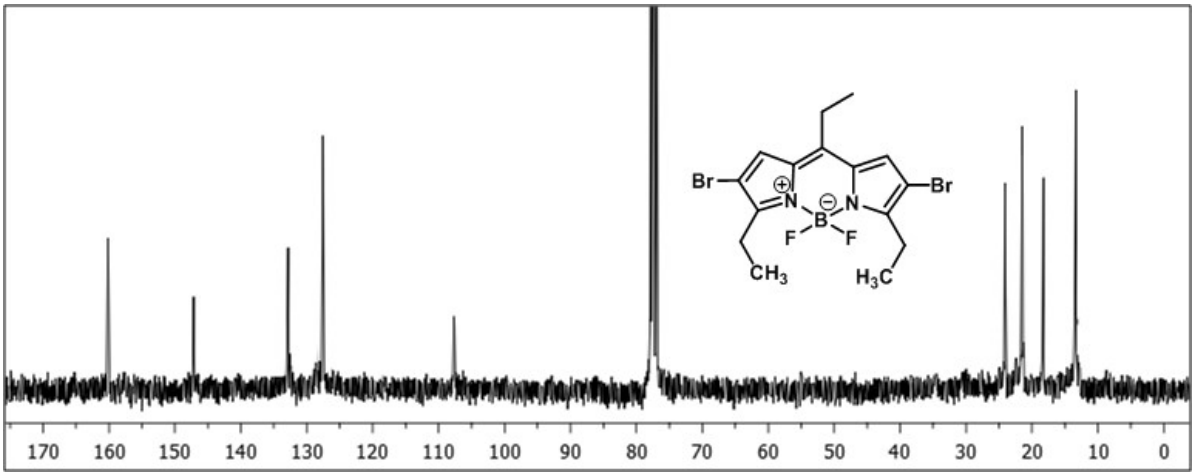
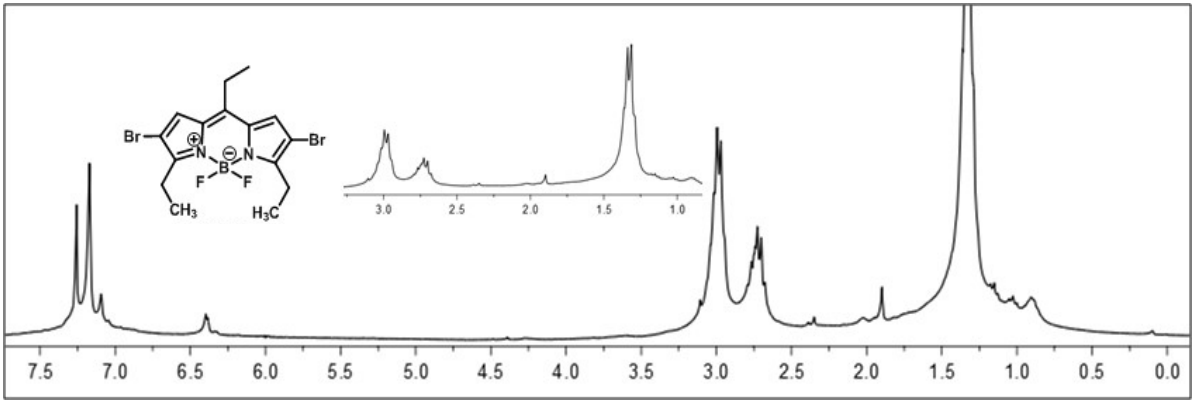
Şekil 51. Bileşik **189**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



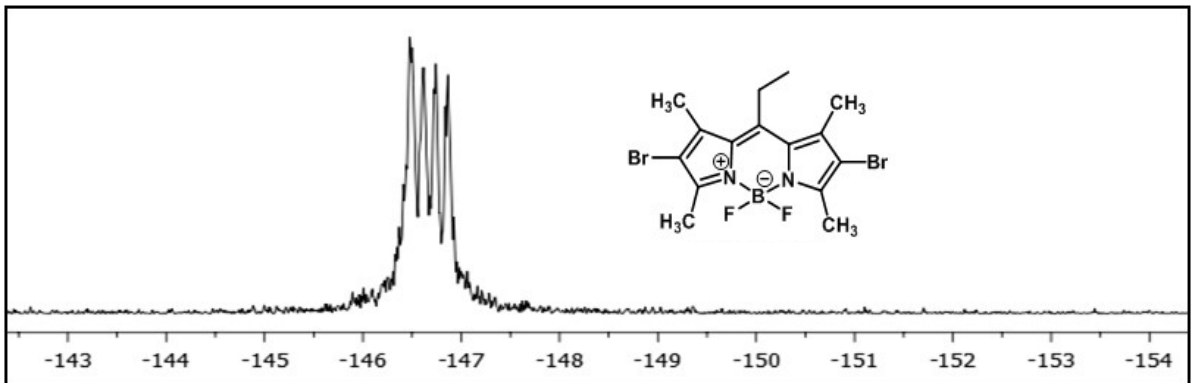
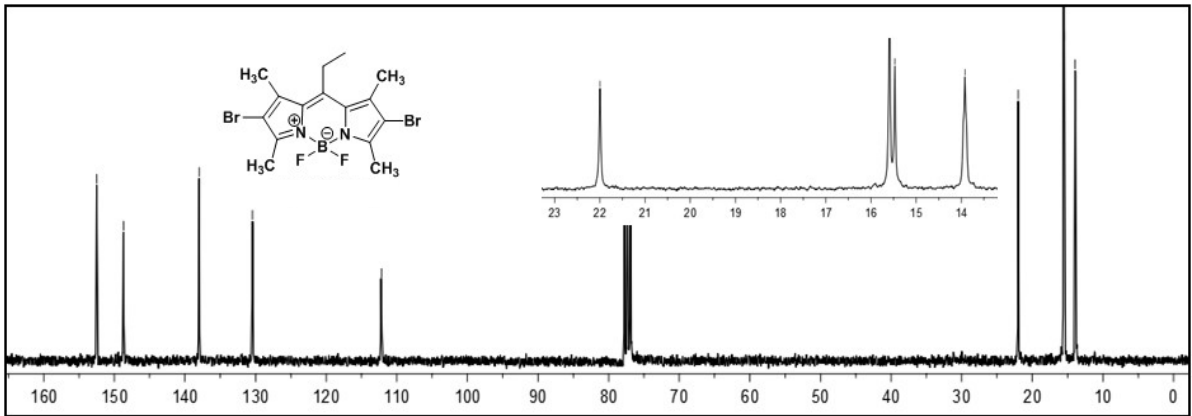
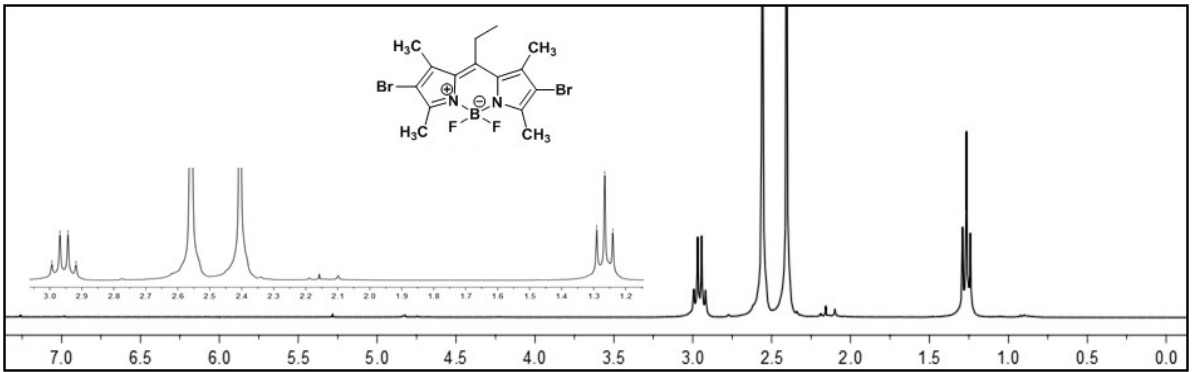
Şekil 52. Bileşik **190**'nın <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları



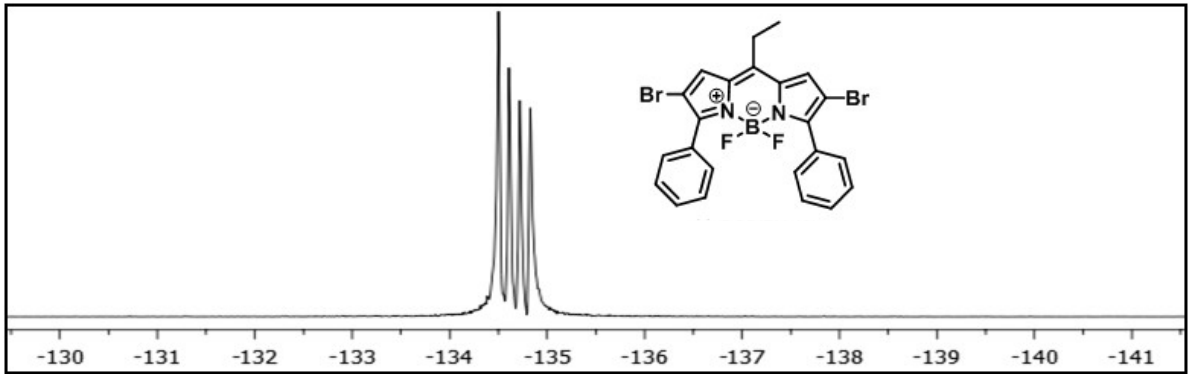
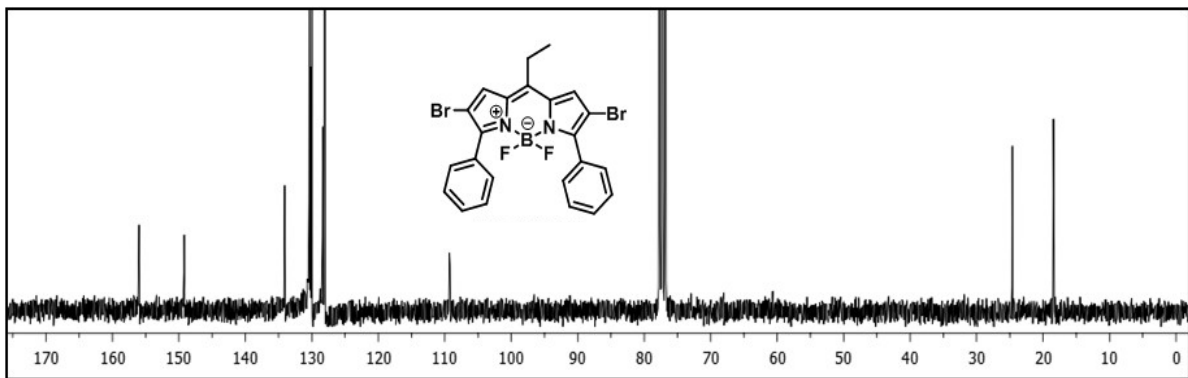
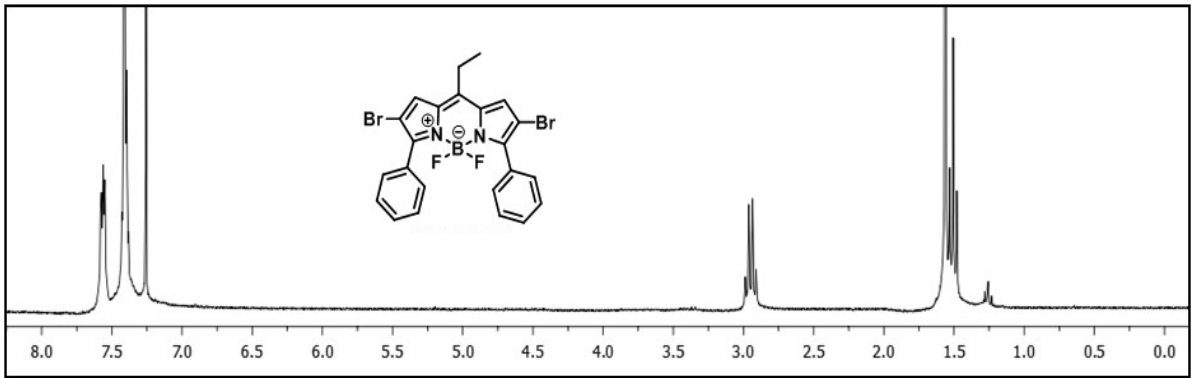
Şekil 53. Bileşik **191**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 54. Bileşik **192**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

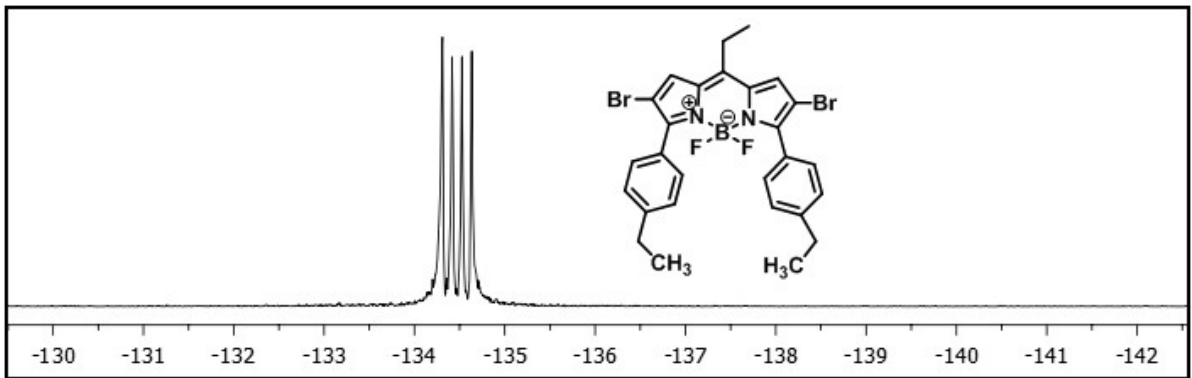
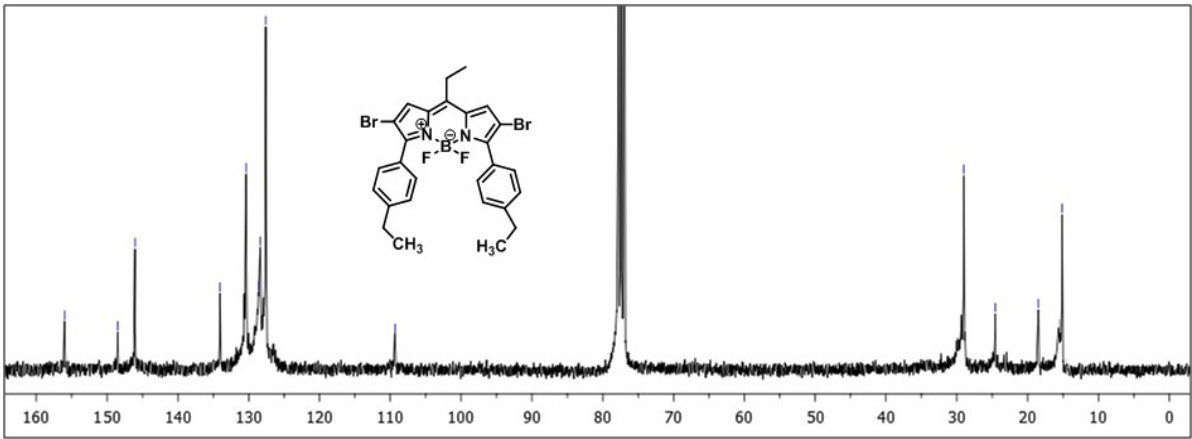
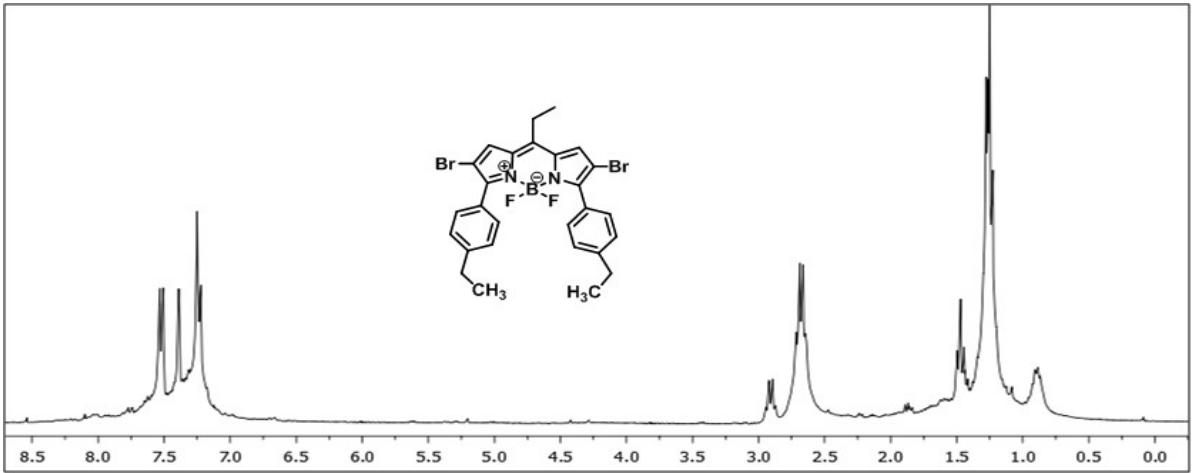


Şekil 55. Bileşik **193**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

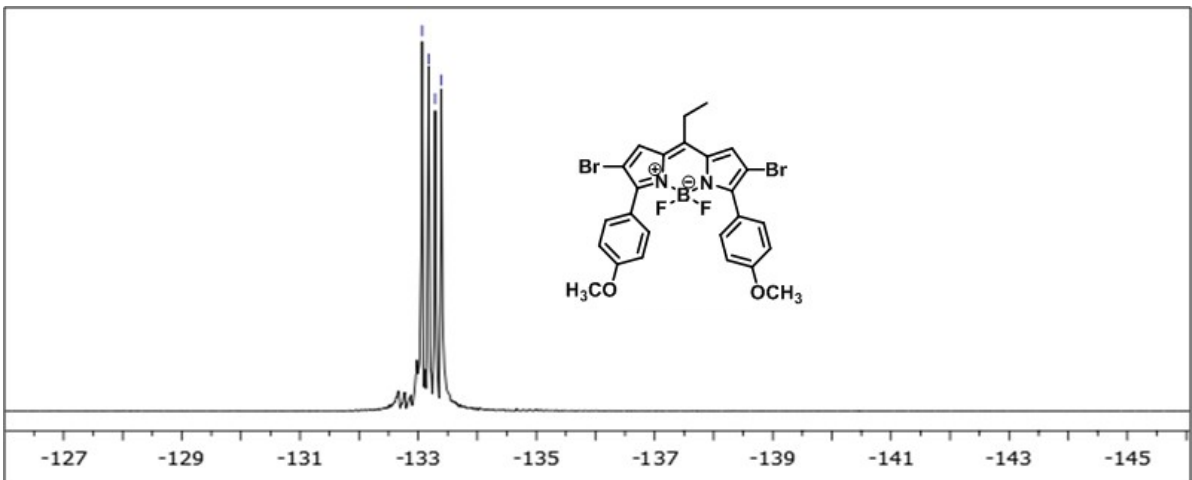
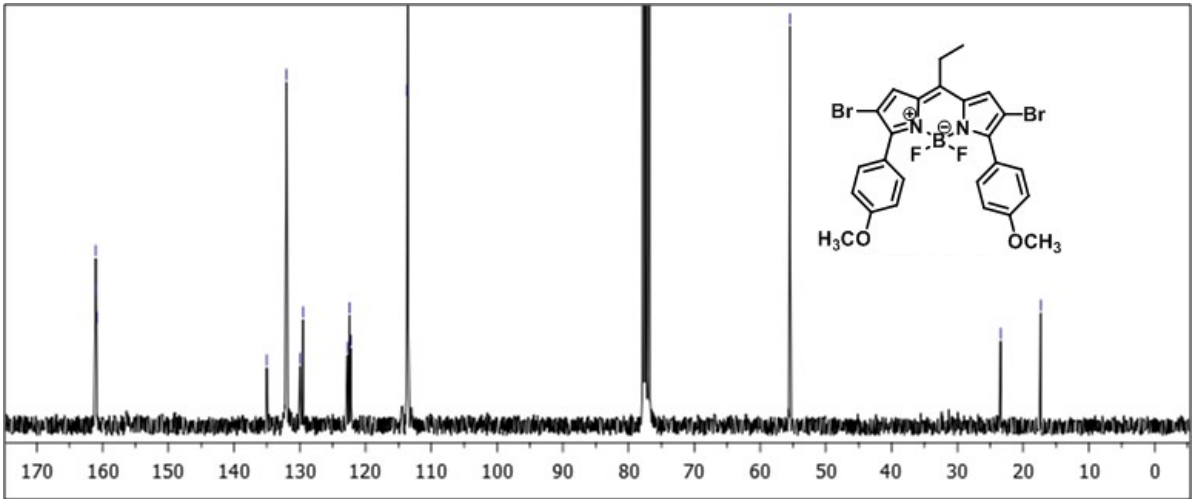
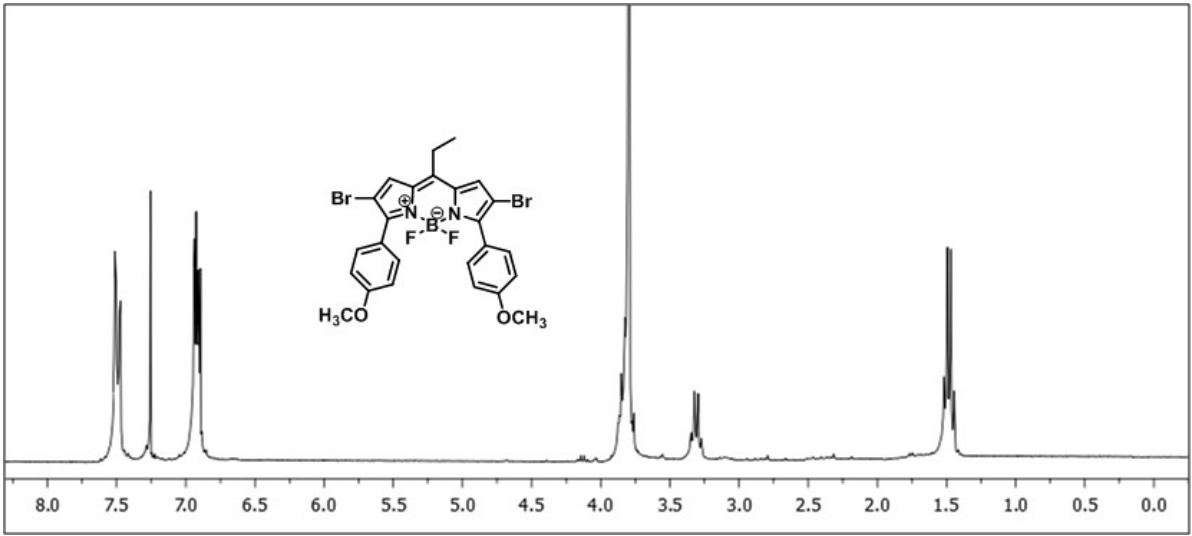


Şekil 56. Bileşik **194**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

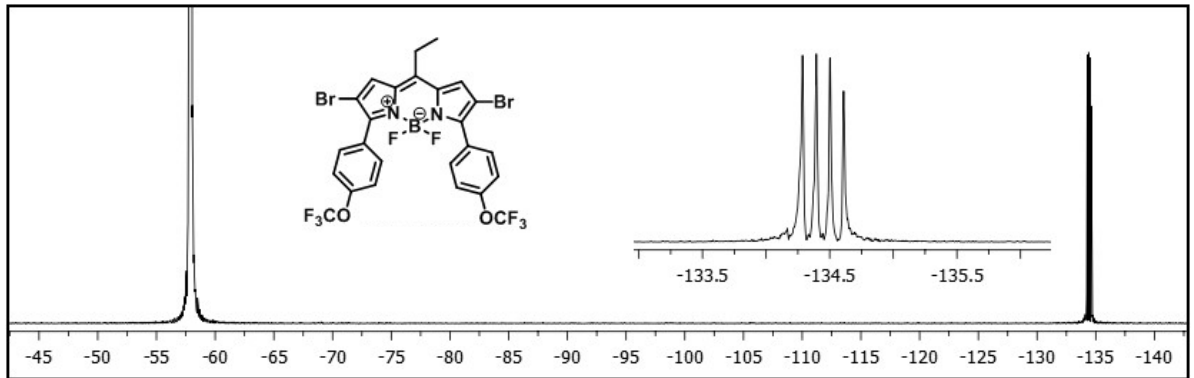
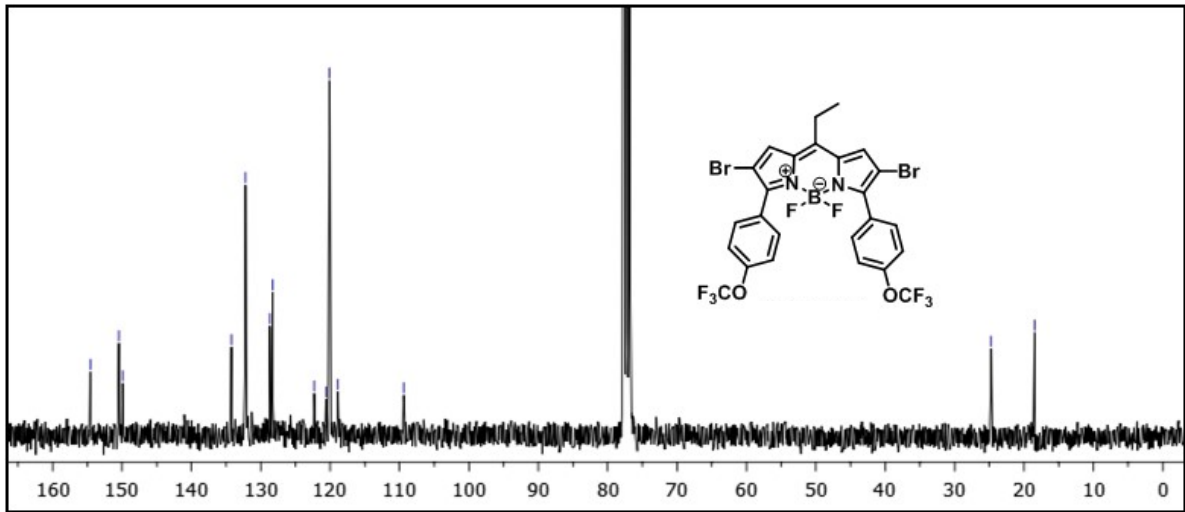
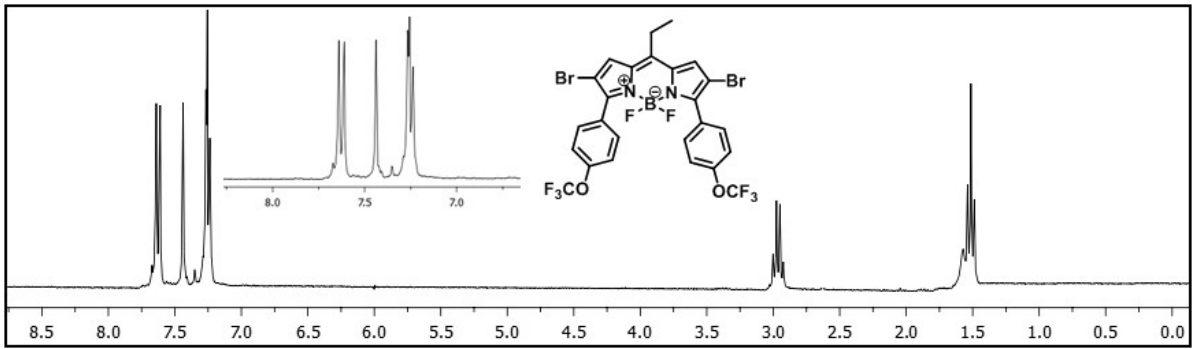




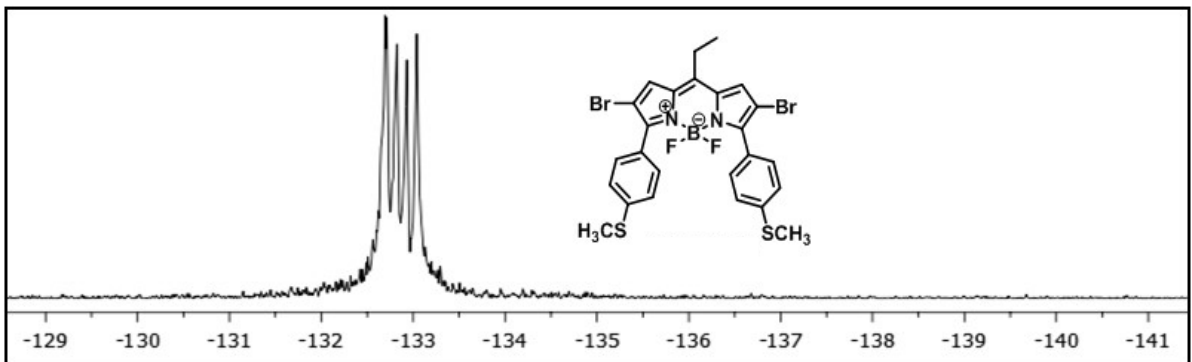
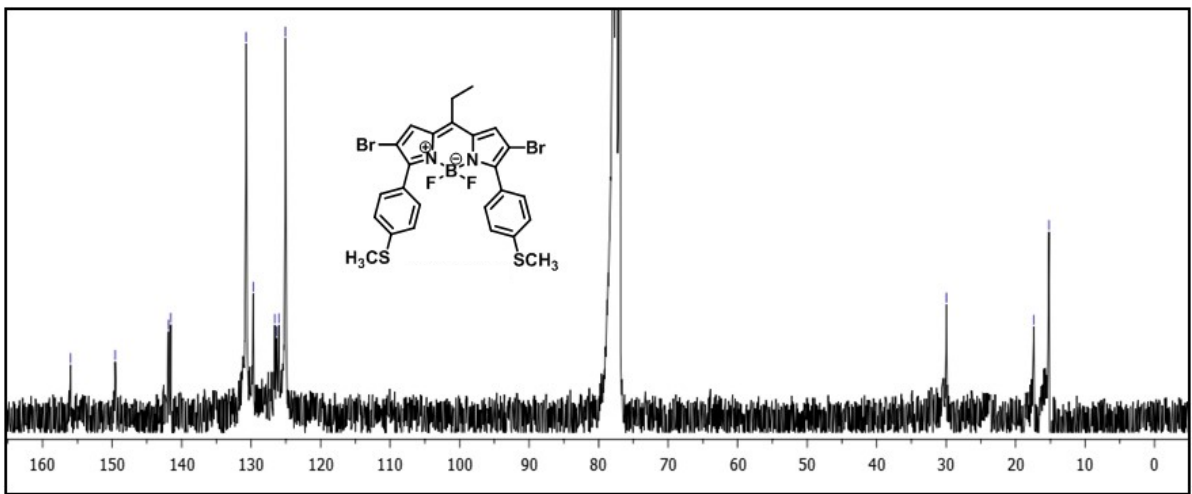
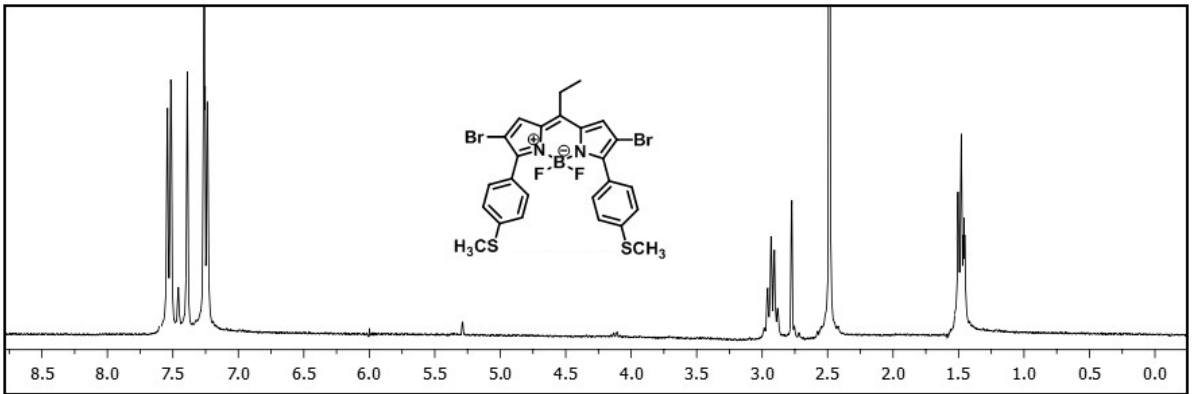
Şekil 57. Bileşik **195**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



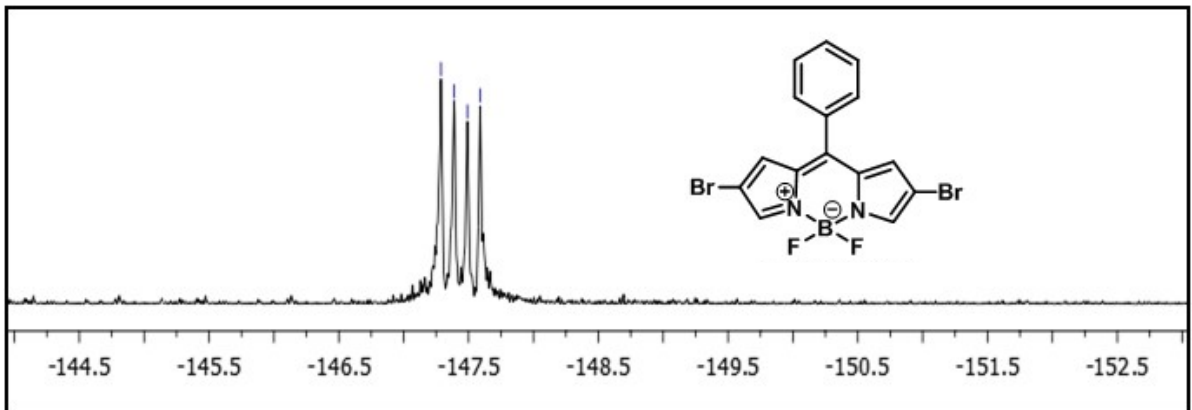
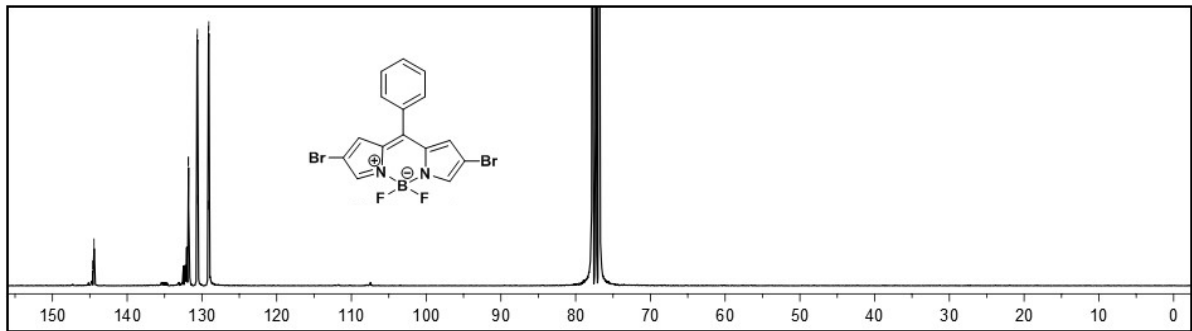
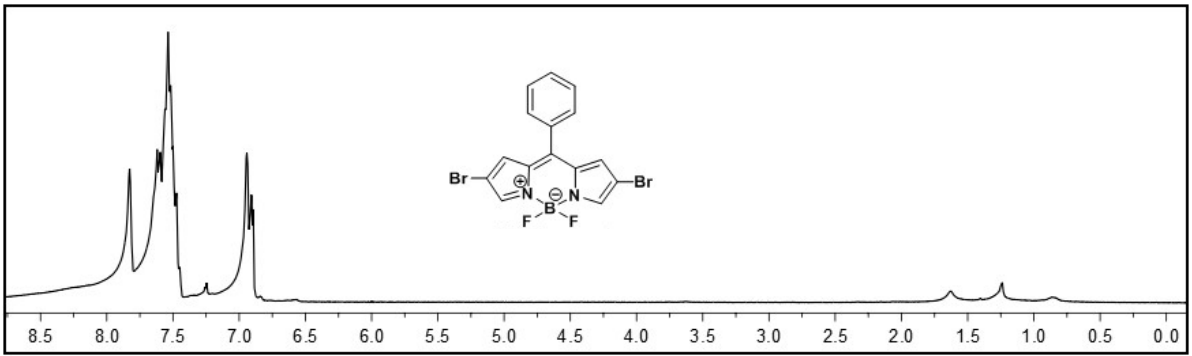
Şekil 58. Bileşik **196**'nın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



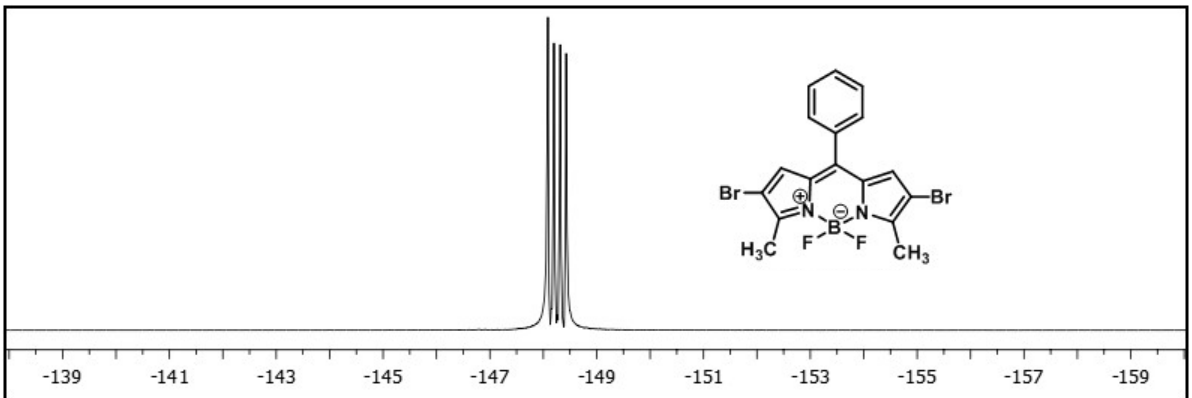
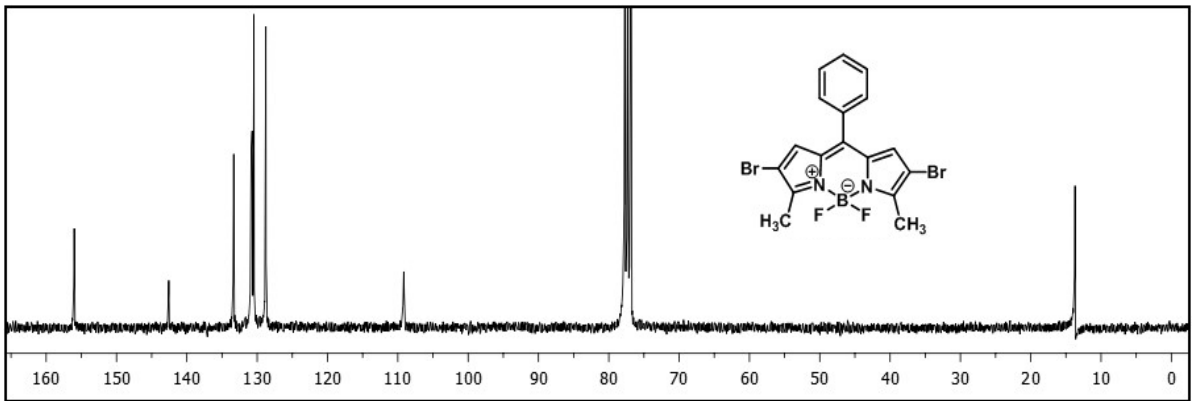
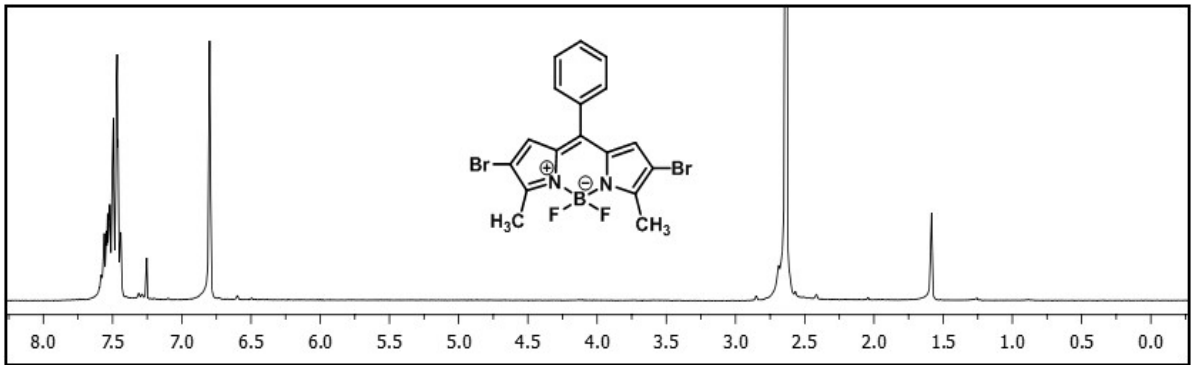
Şekil 59. Bileşik **197**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



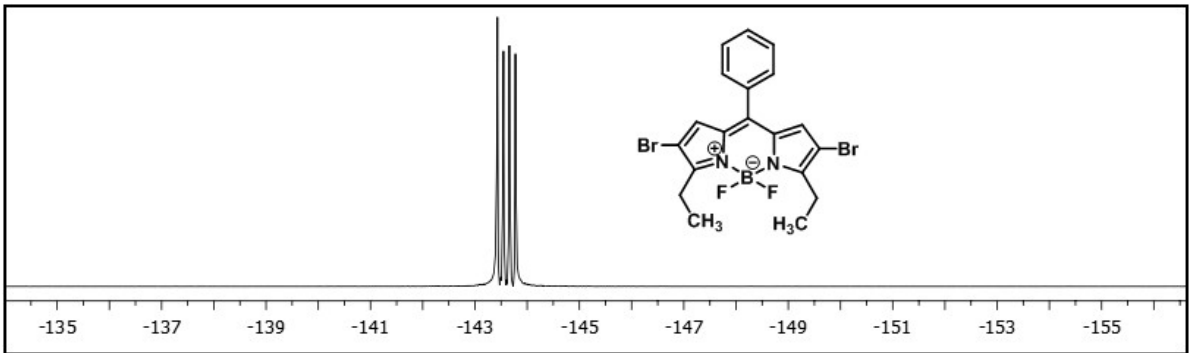
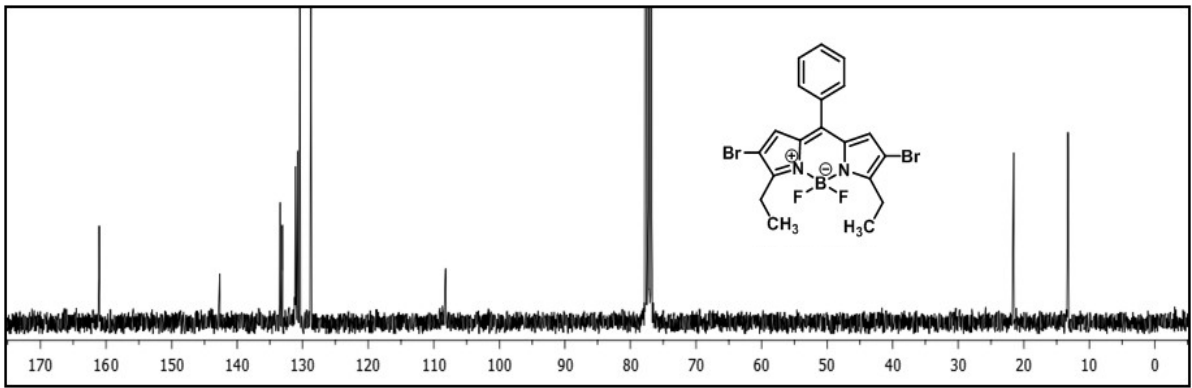
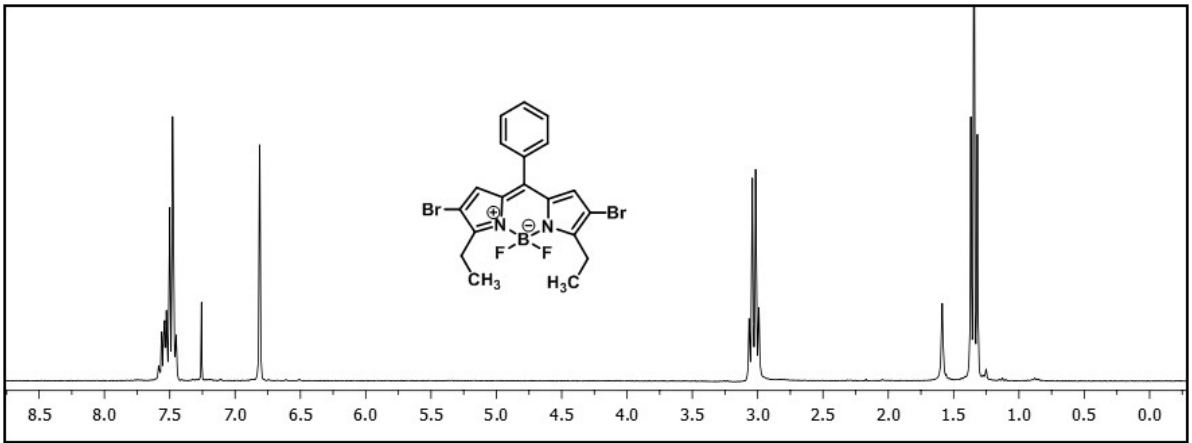
Şekil 60. Bileşik **198**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



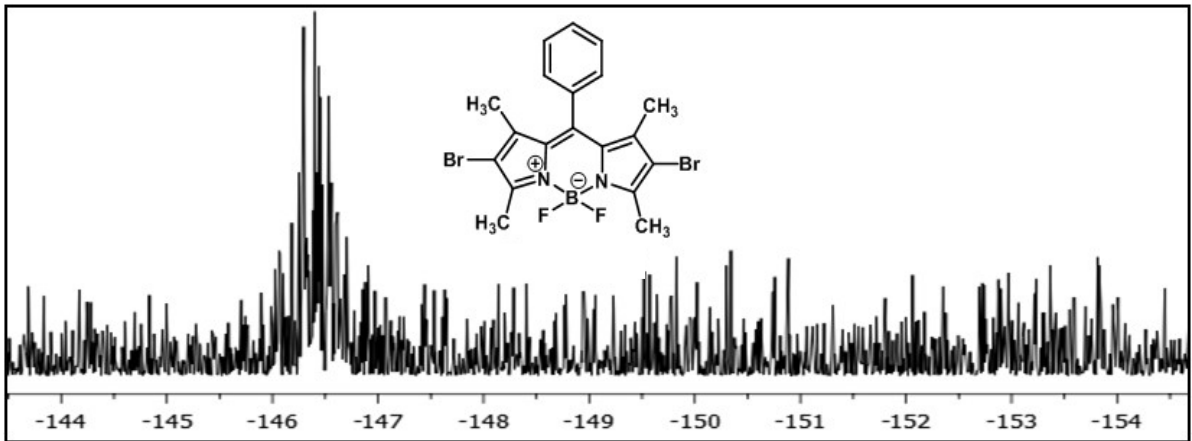
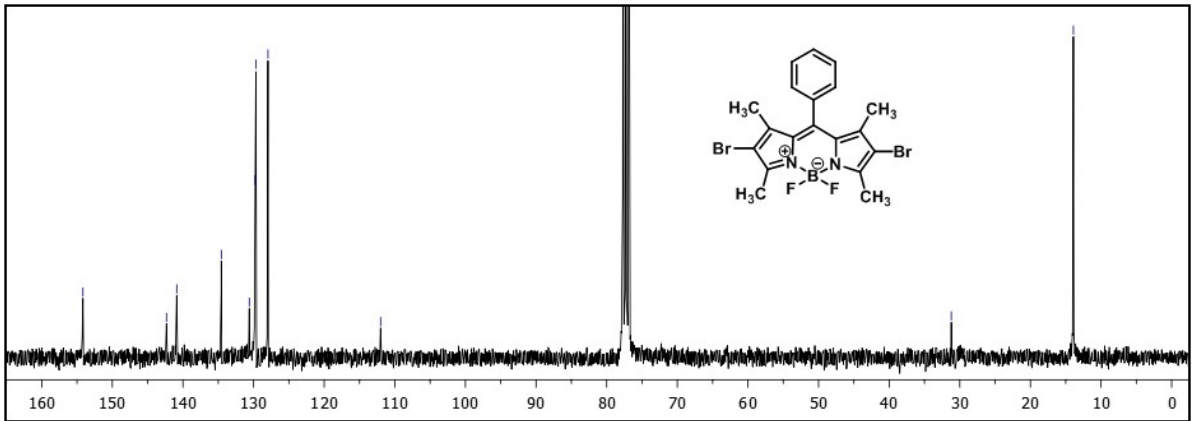
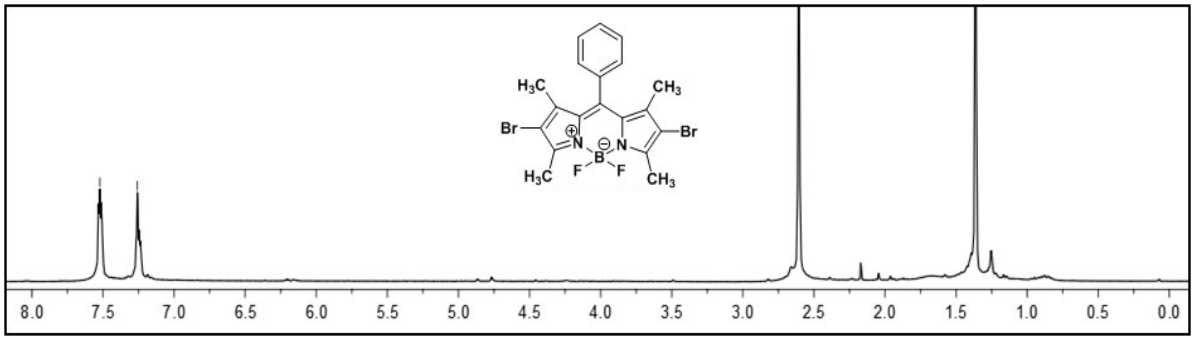
Şekil 61. Bileşik **88**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 62. Bileşik **199**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

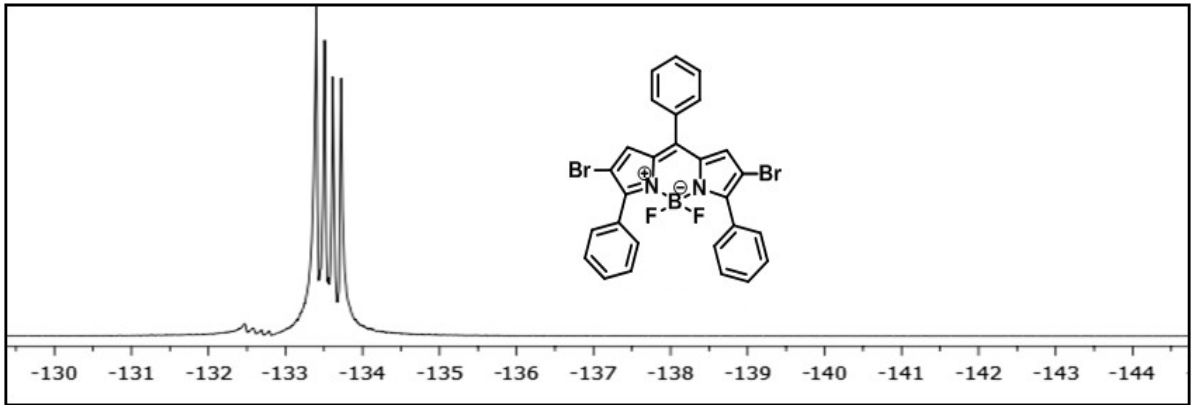
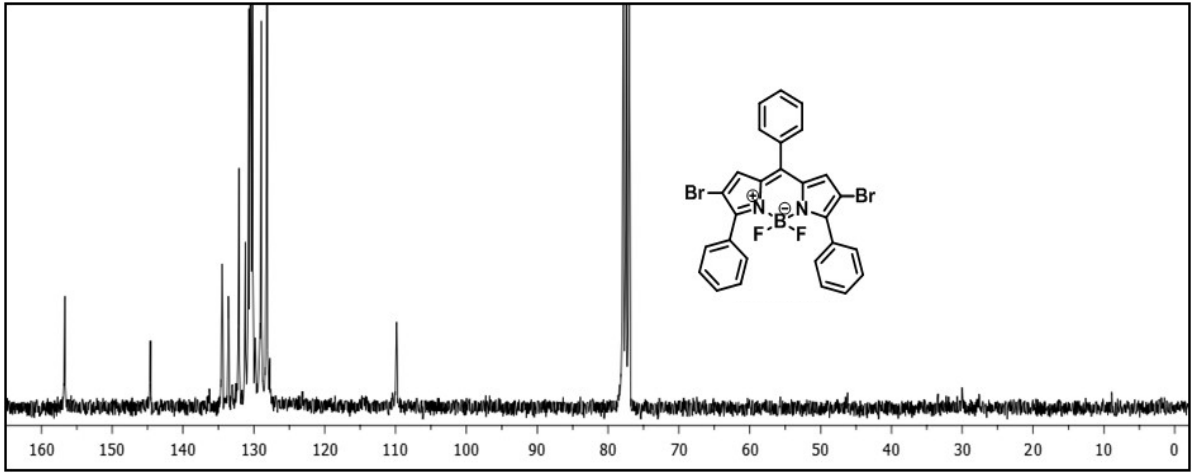
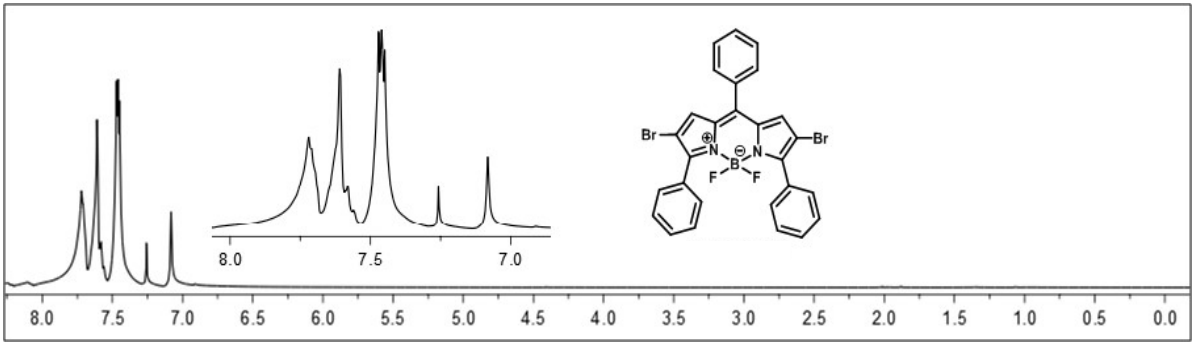


Şekil 63. Bileşik **200**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

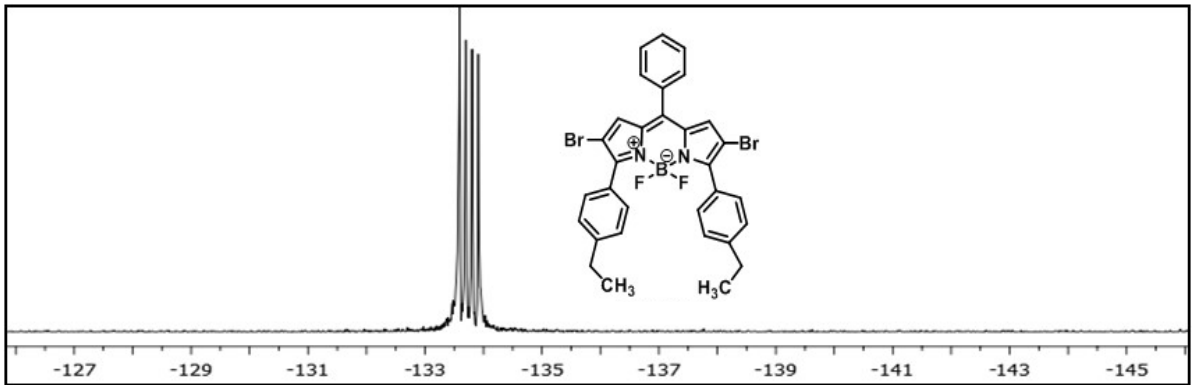
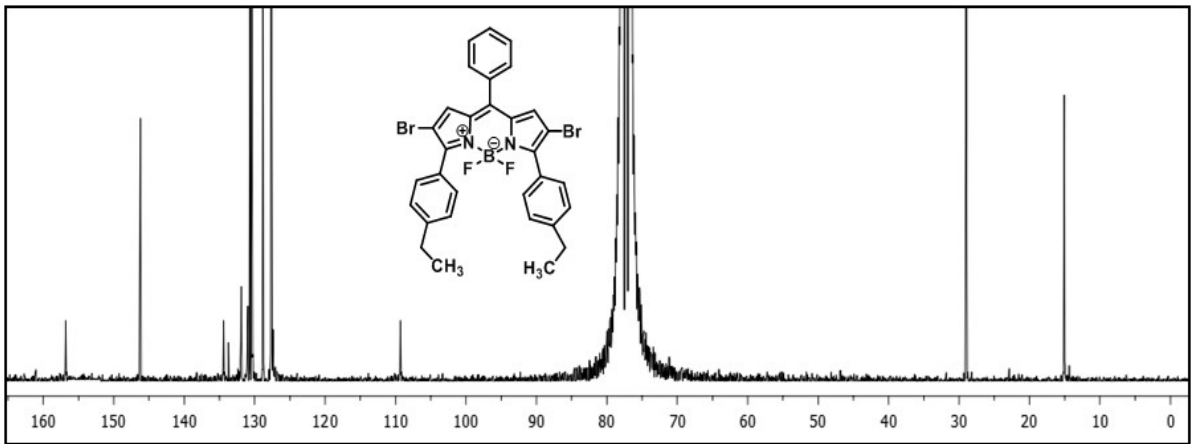
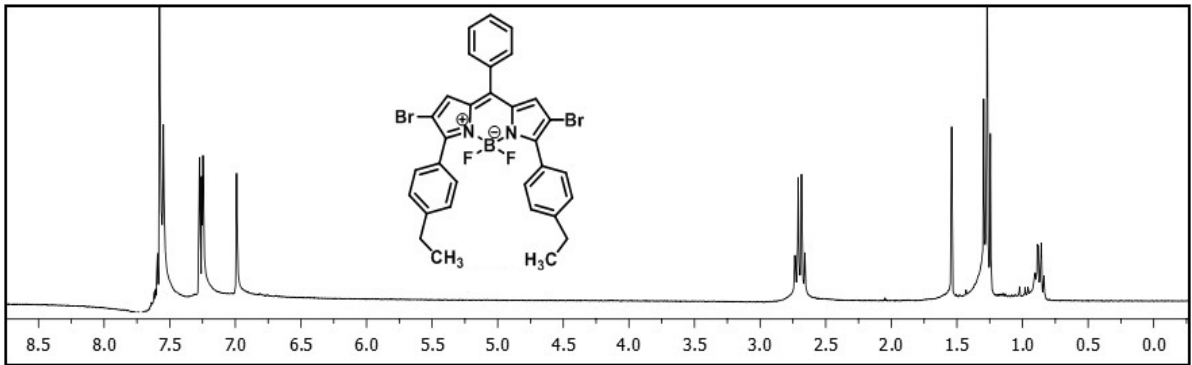


Şekil 64. Bileşik **201**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

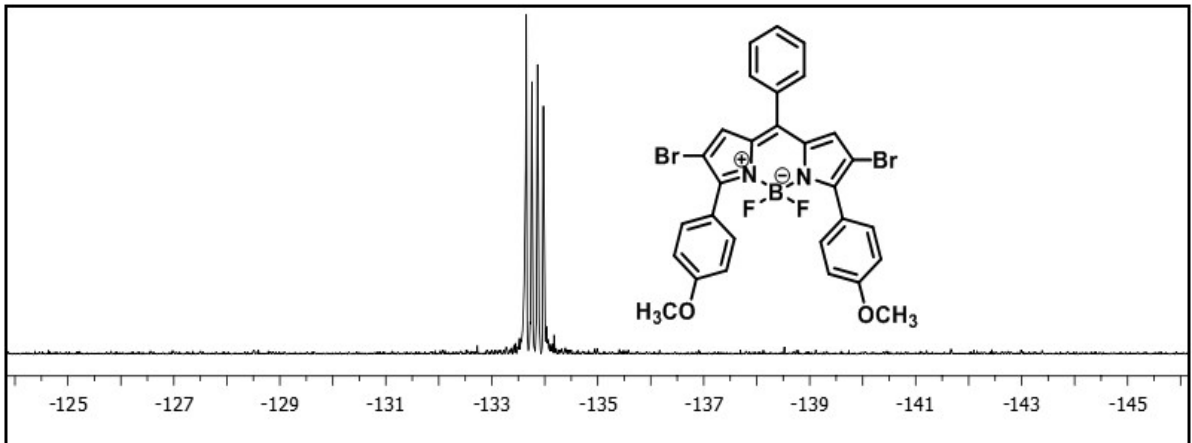
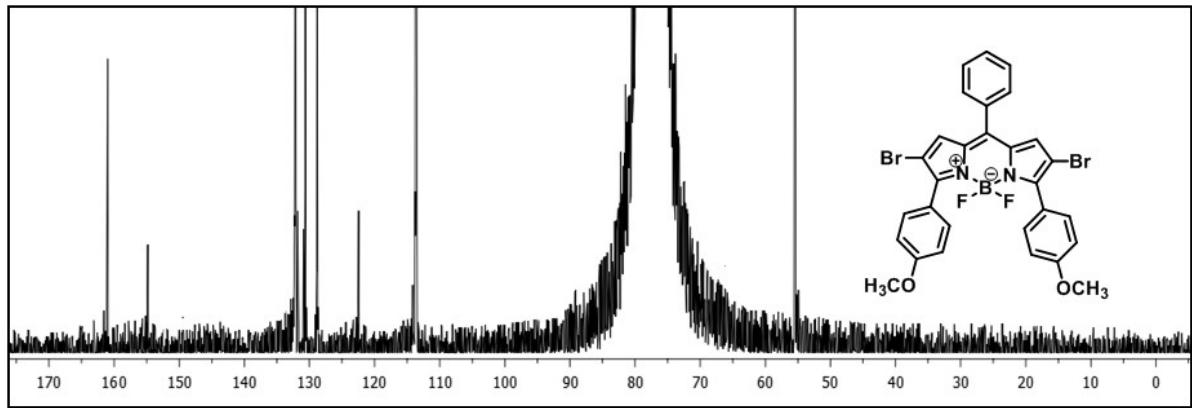
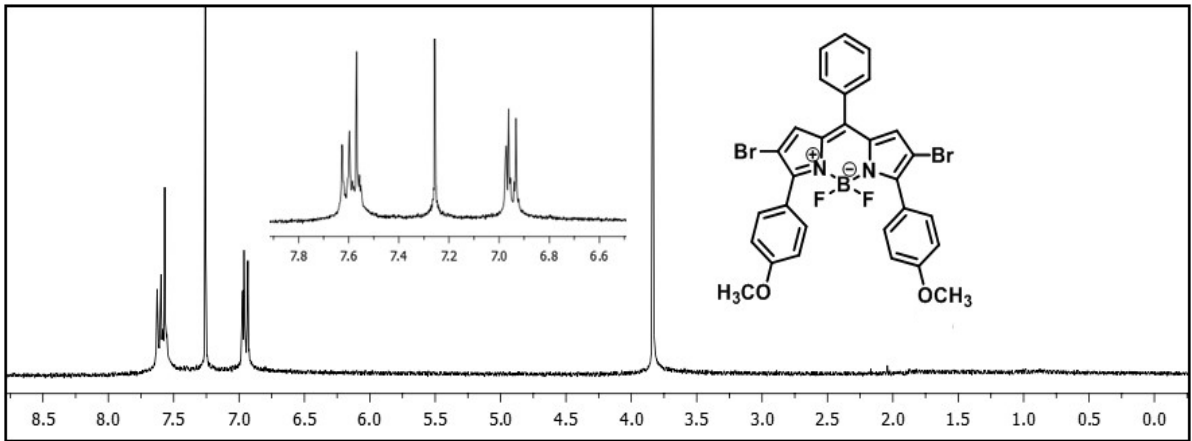




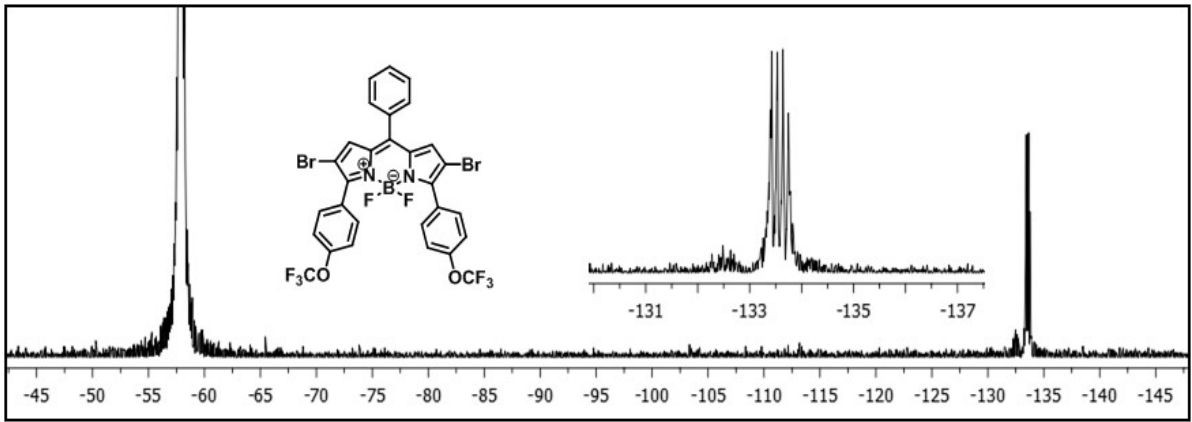
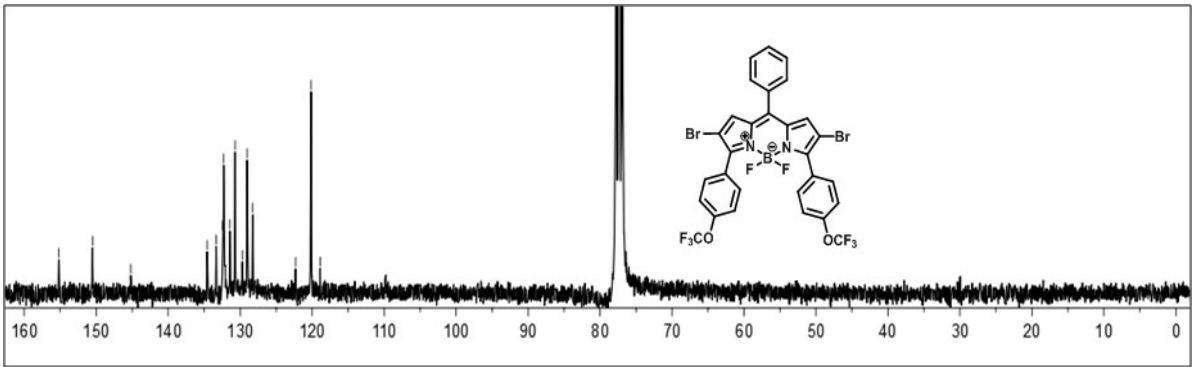
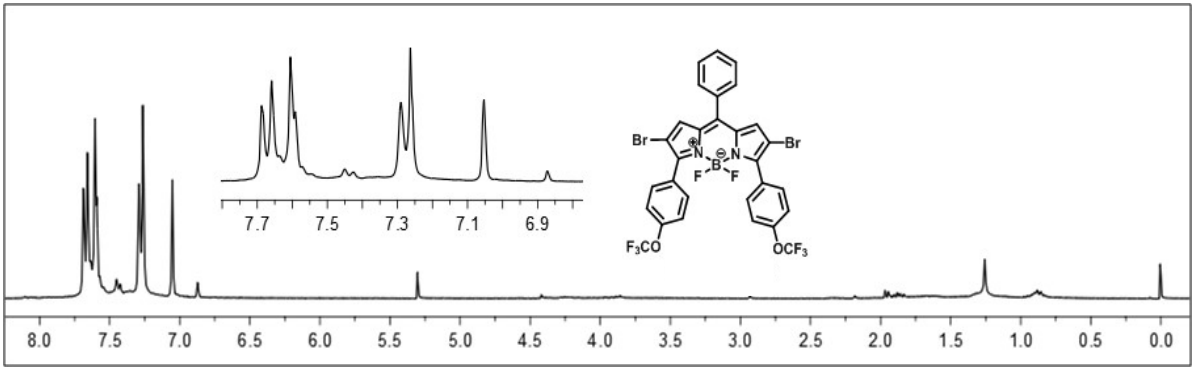
Şekil 65. Bileşik **202**'nin <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları



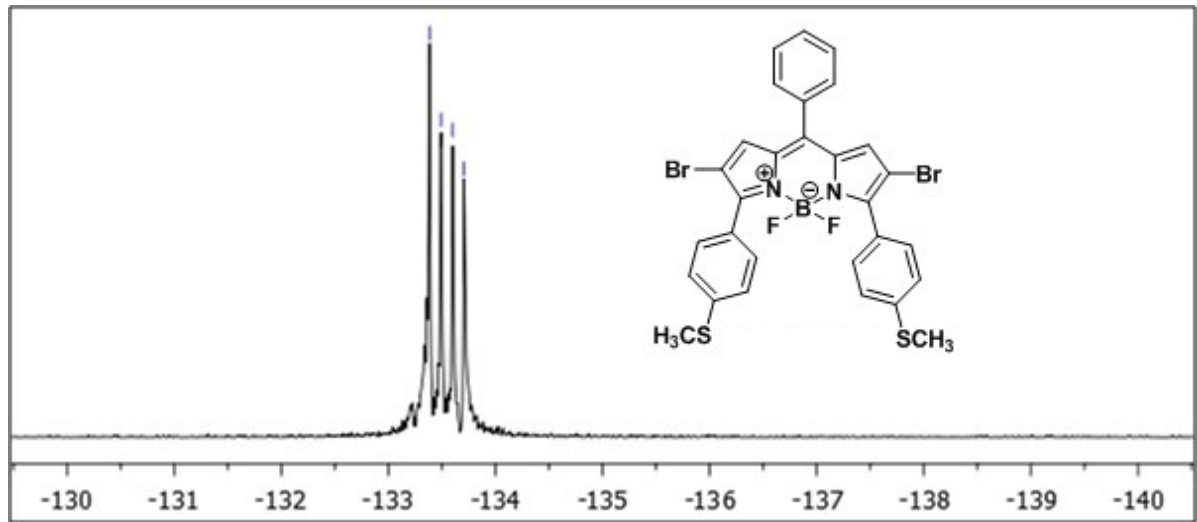
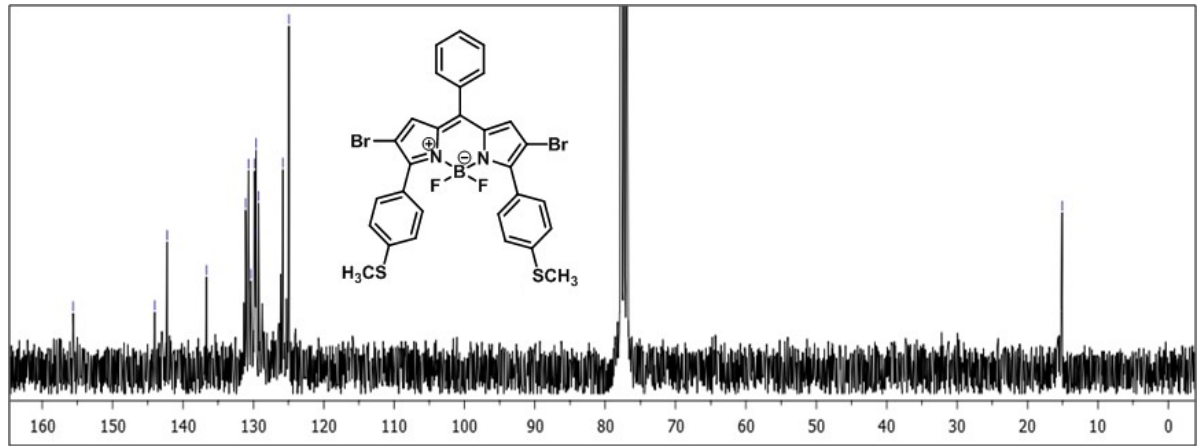
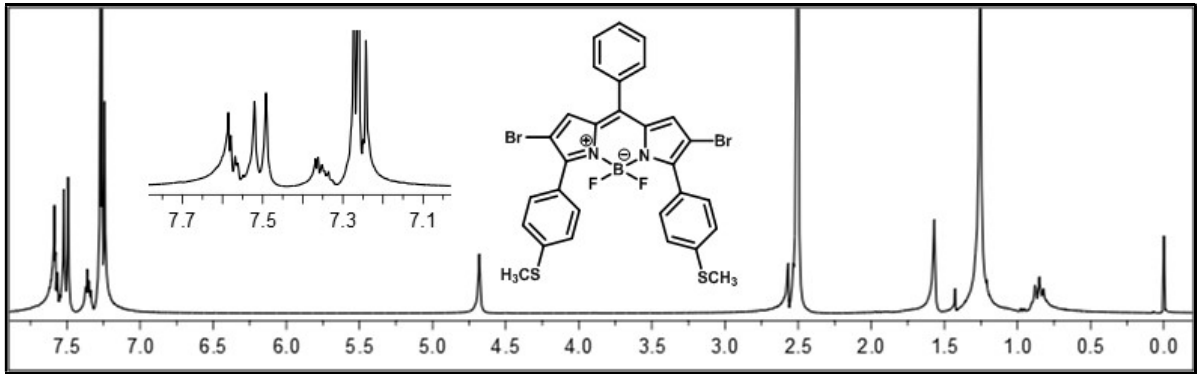
Şekil 66. Bileşik **203**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



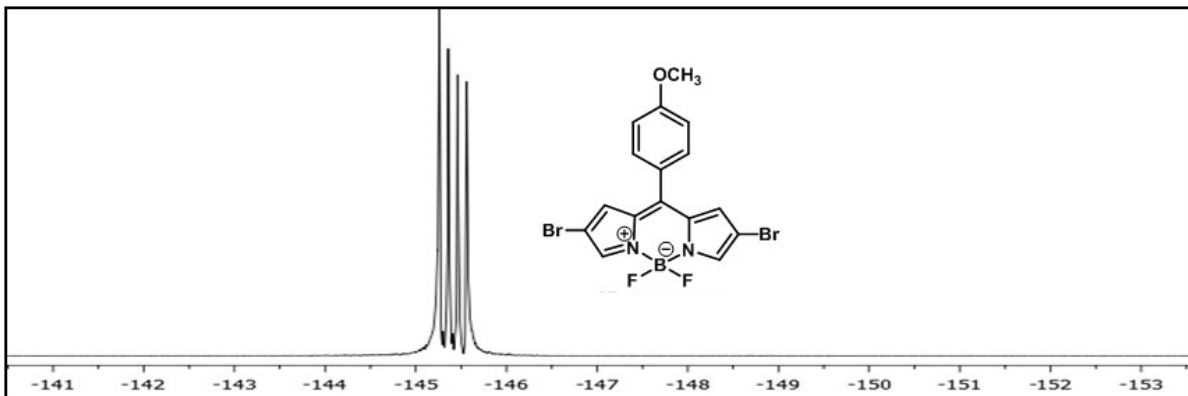
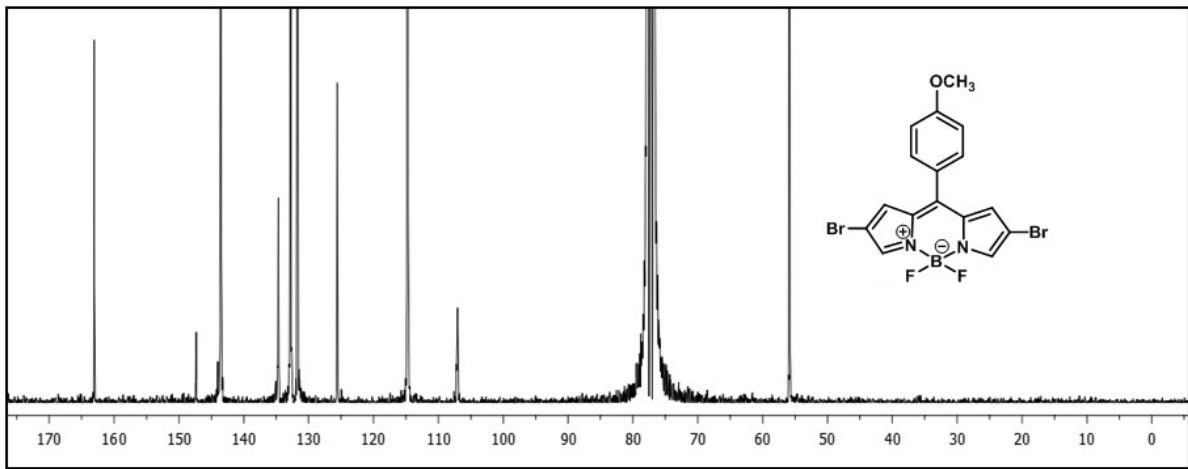
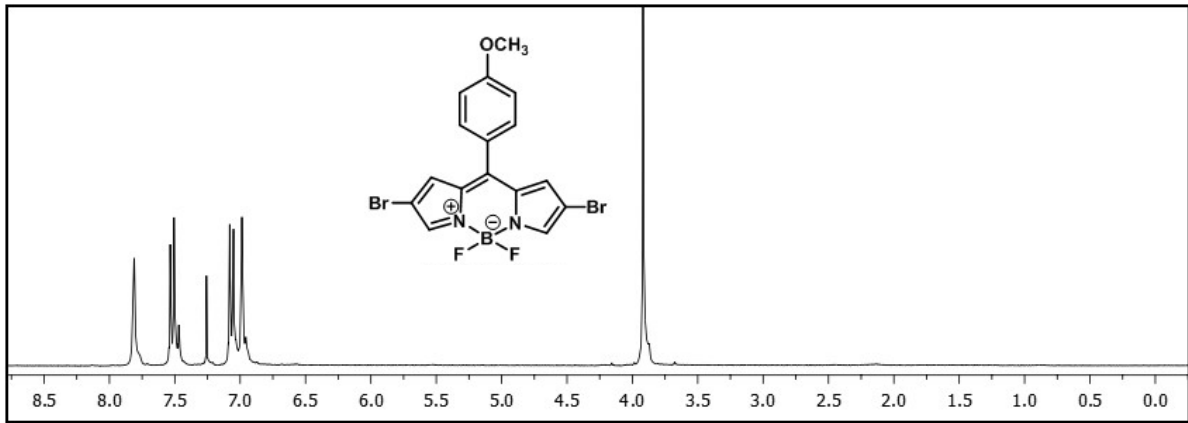
Şekil 67. Bileşik **204**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



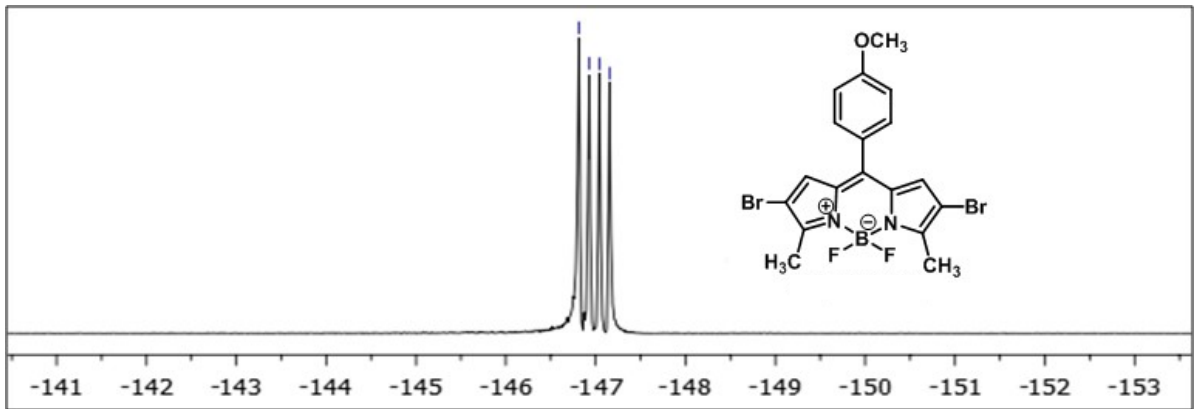
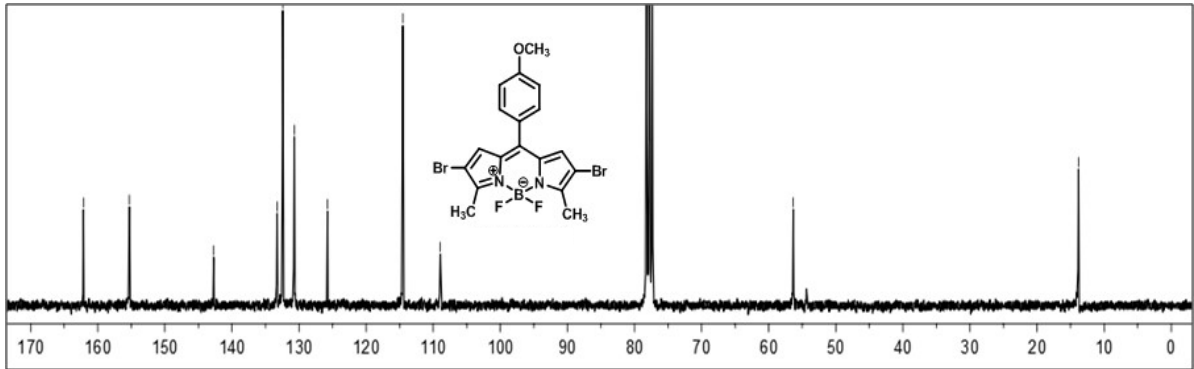
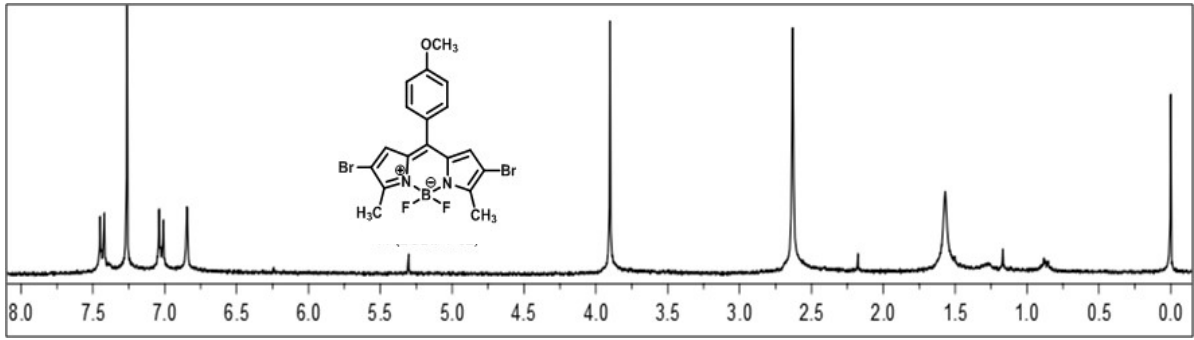
Şekil 68. Bileşik **205**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



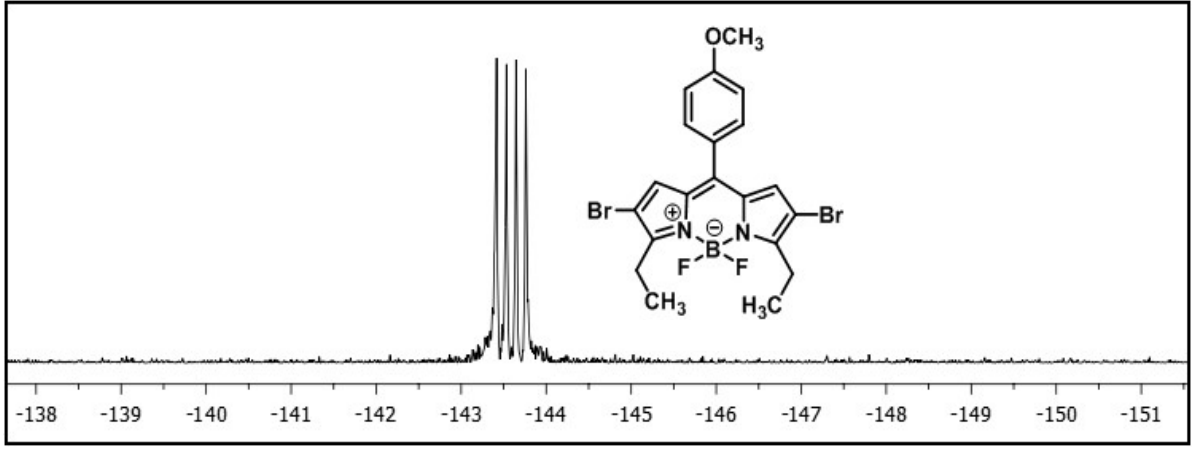
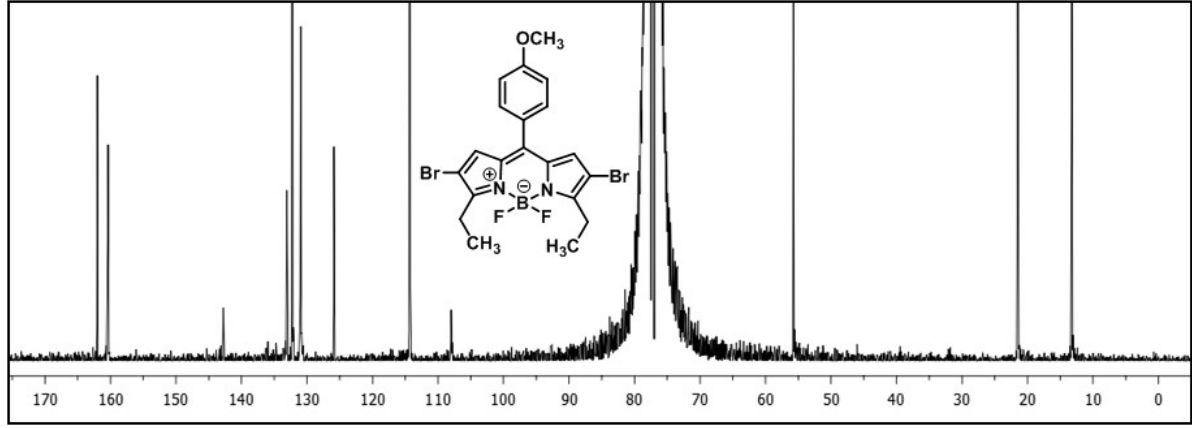
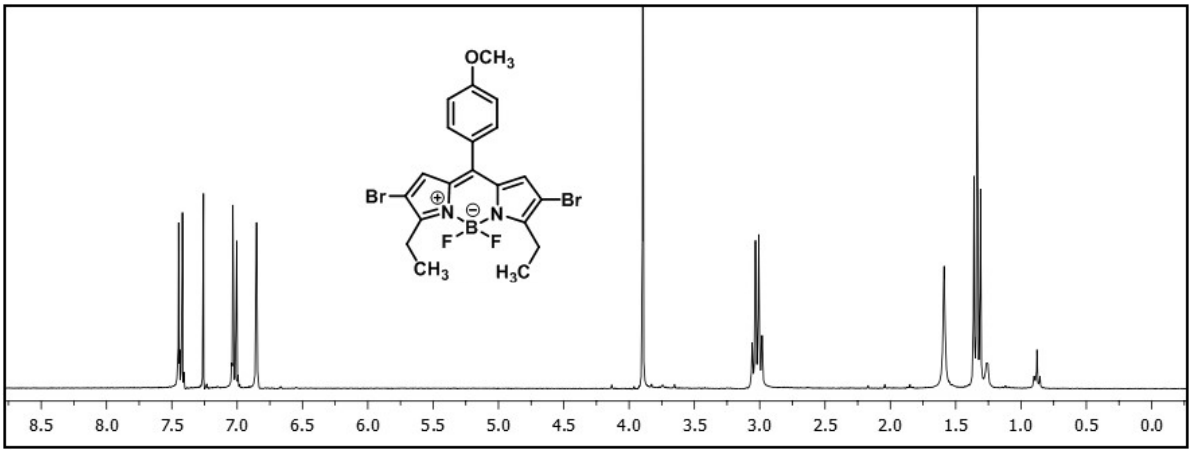
Şekil 69. Bileşik **206**'nın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 70. Bileşik **81**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

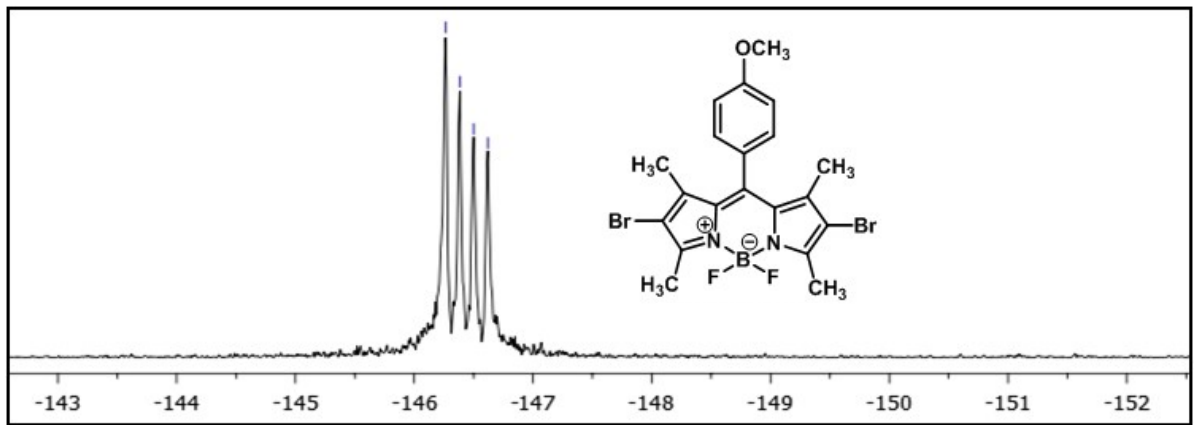
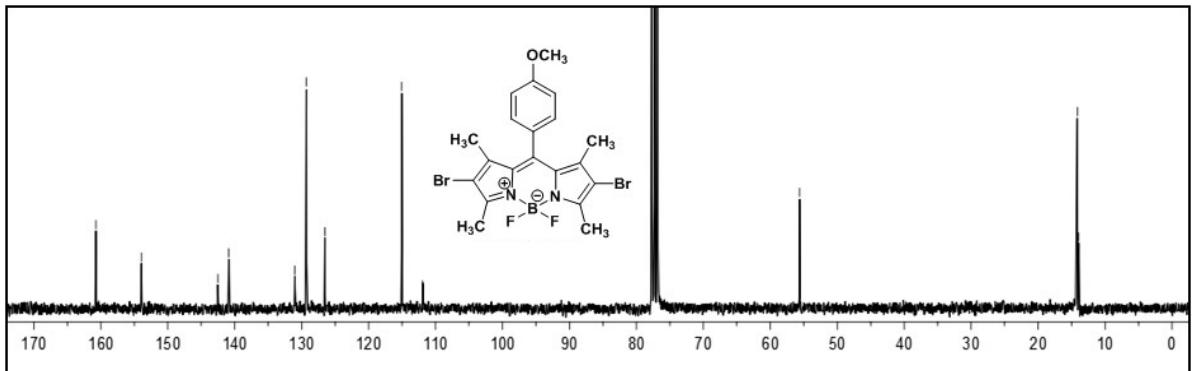
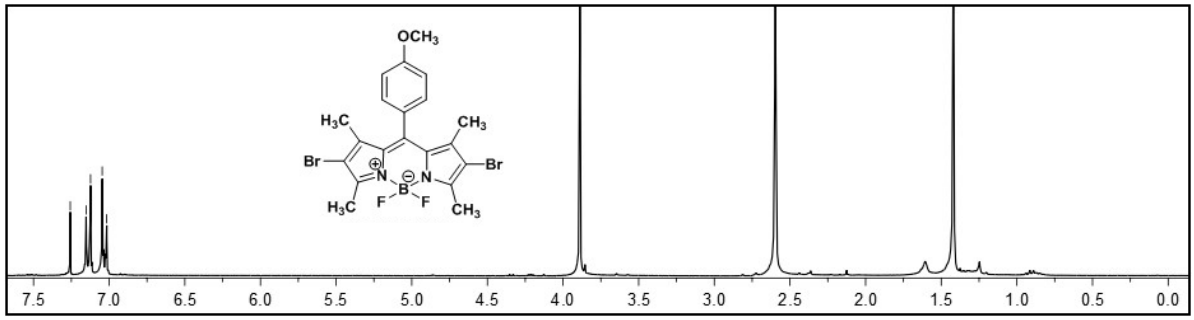


Şekil 71. Bileşik **207**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

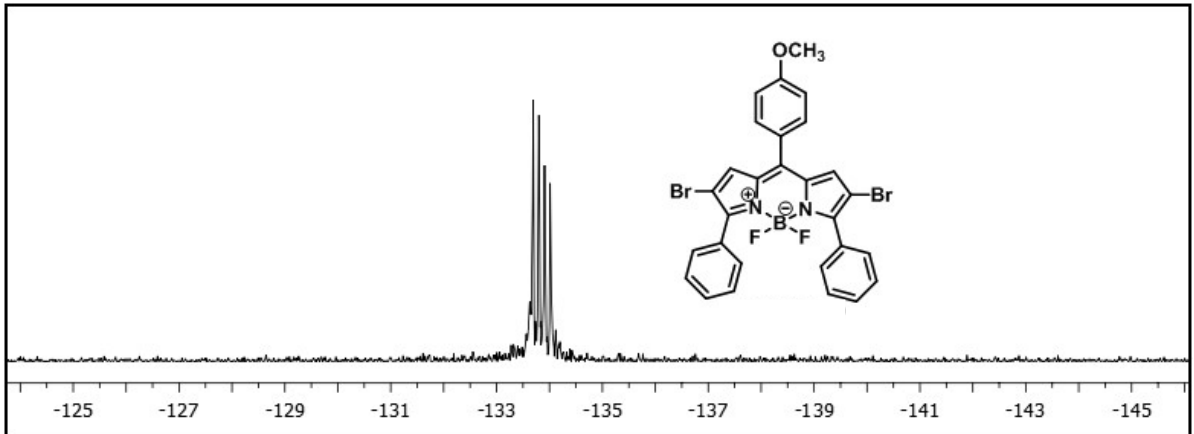
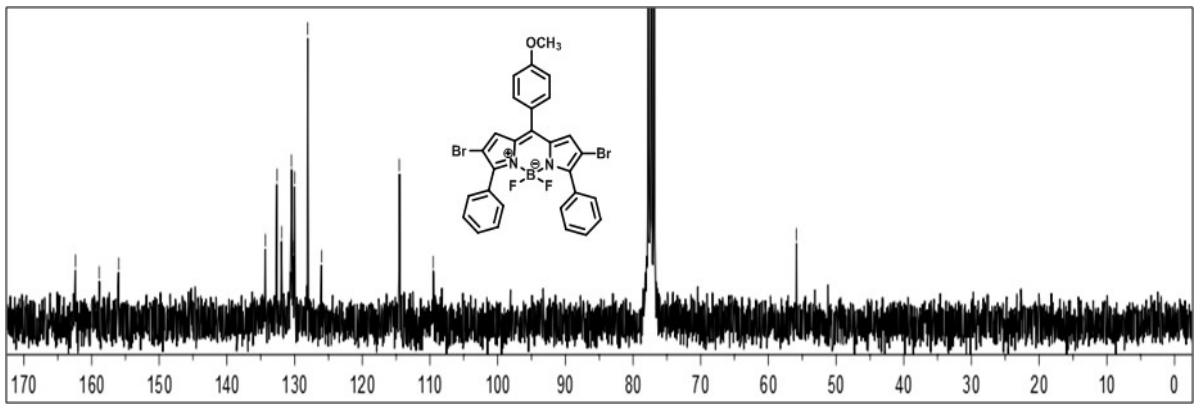
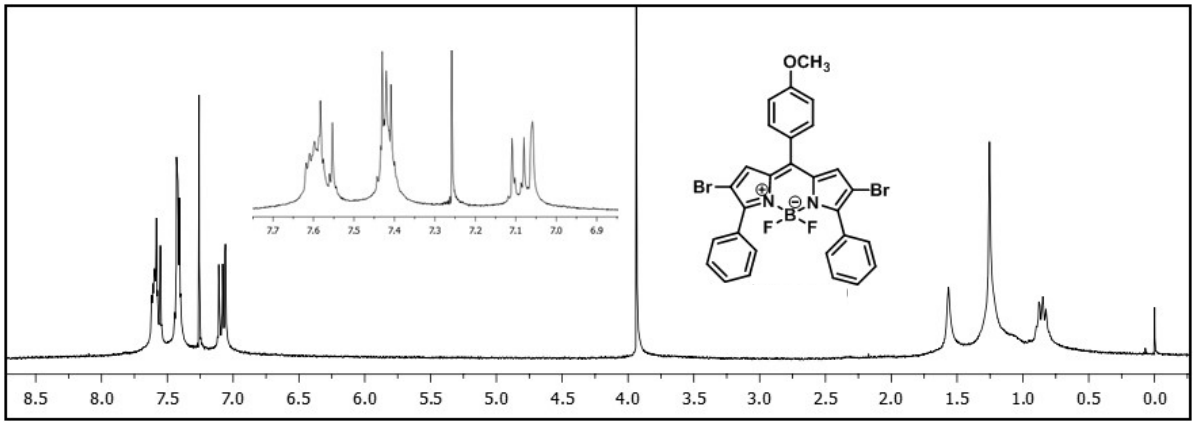


Şekil 72. Bileşik **208**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

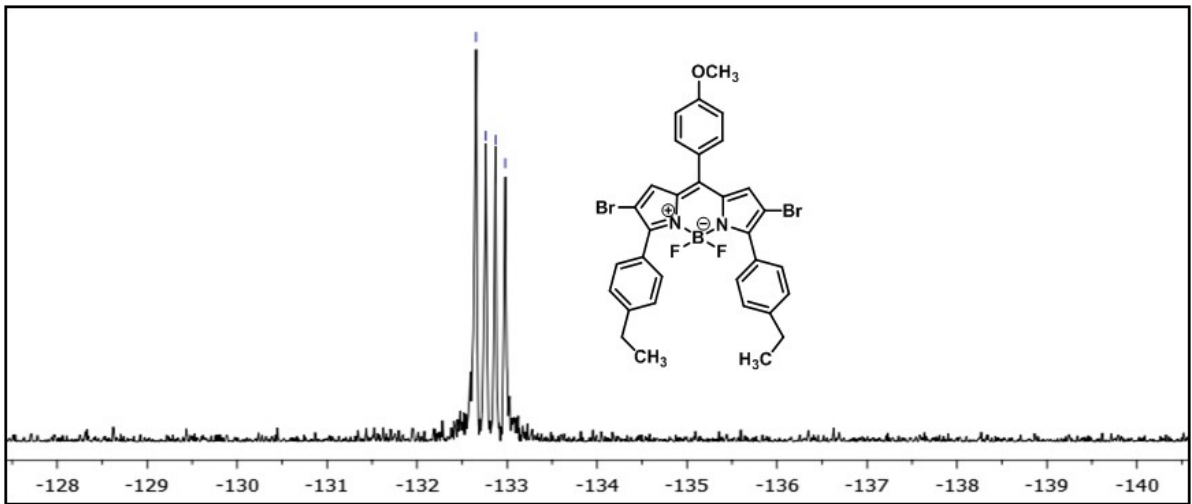
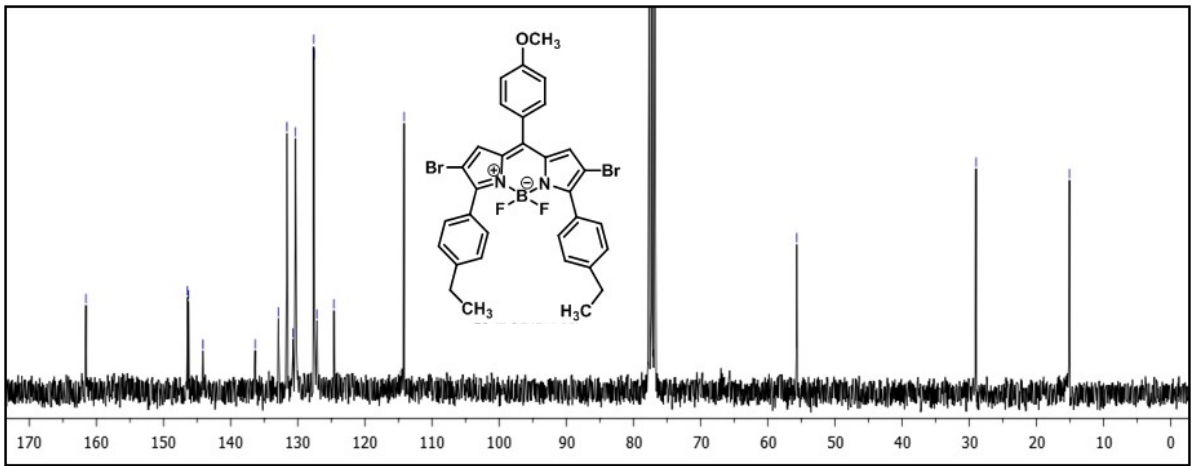
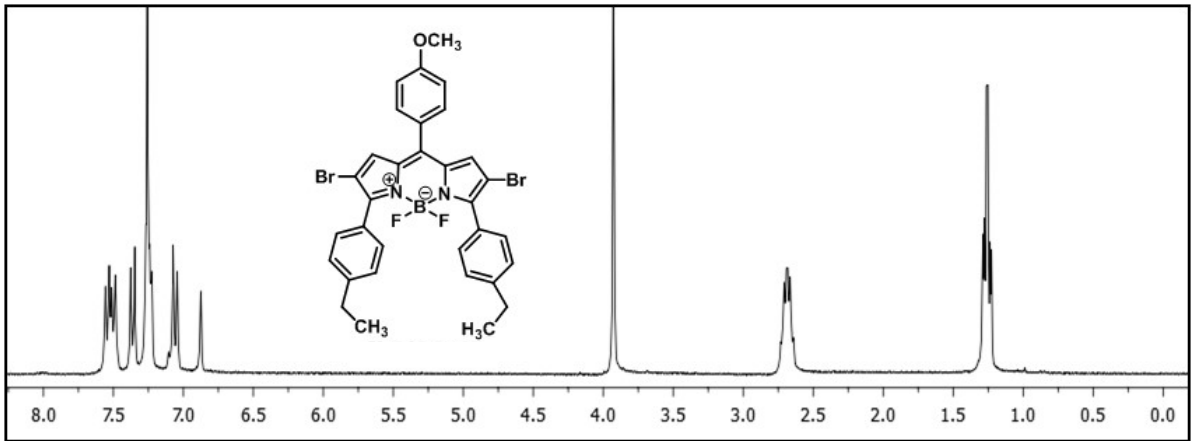




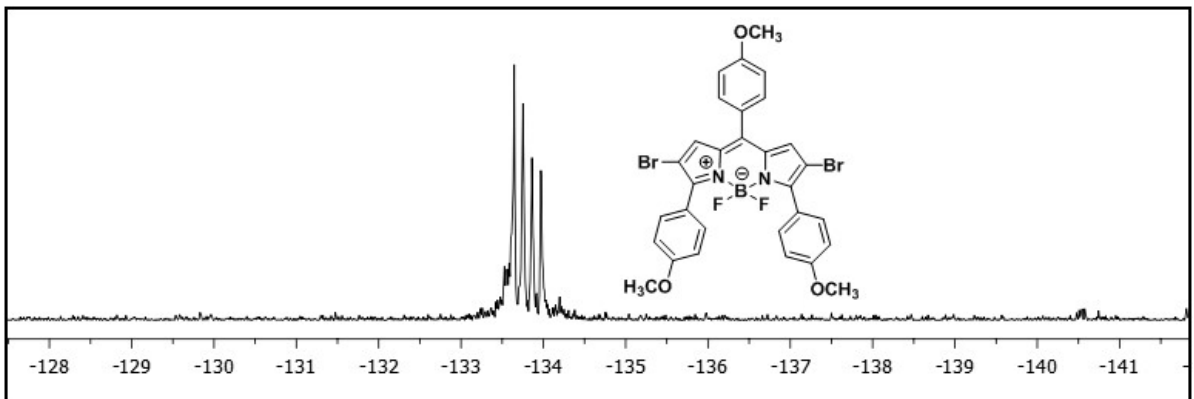
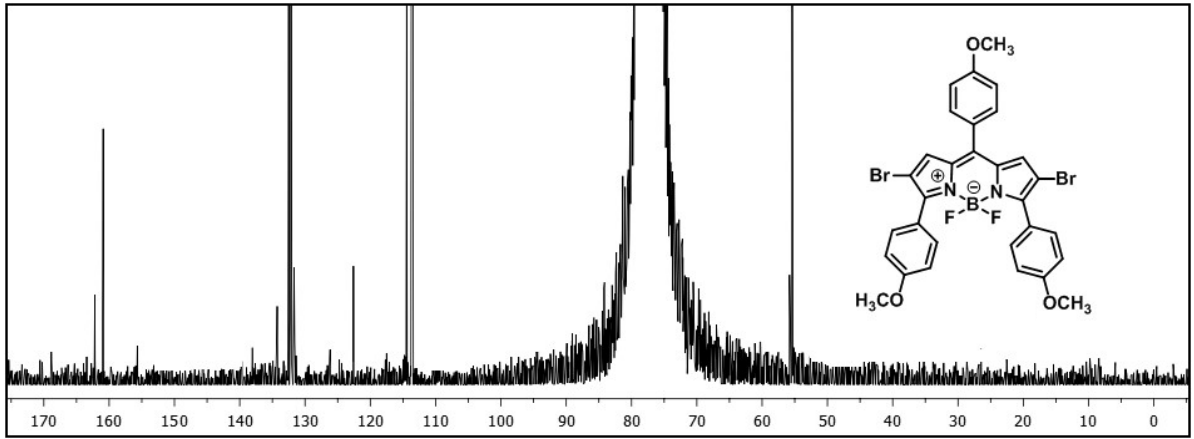
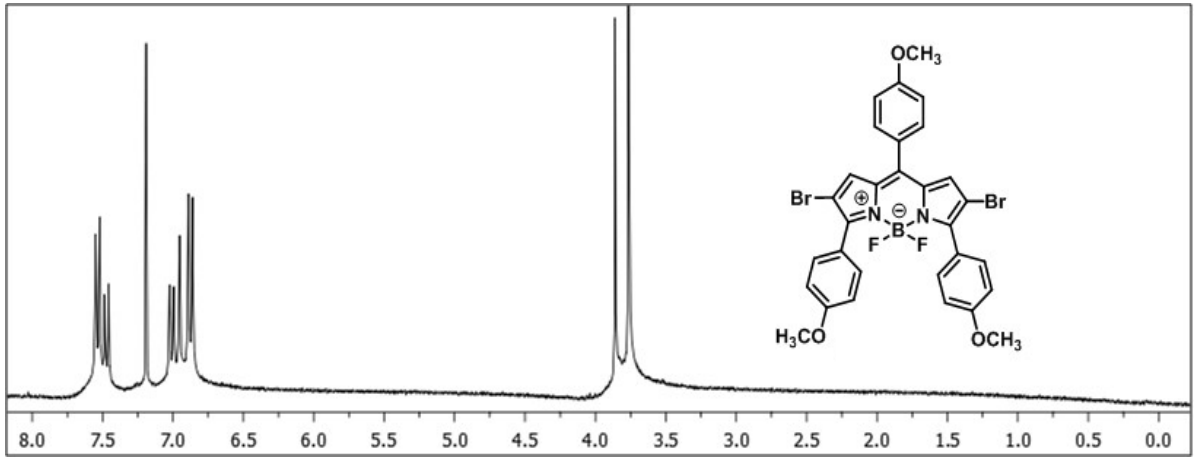
Şekil 73. Bileşik **209**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



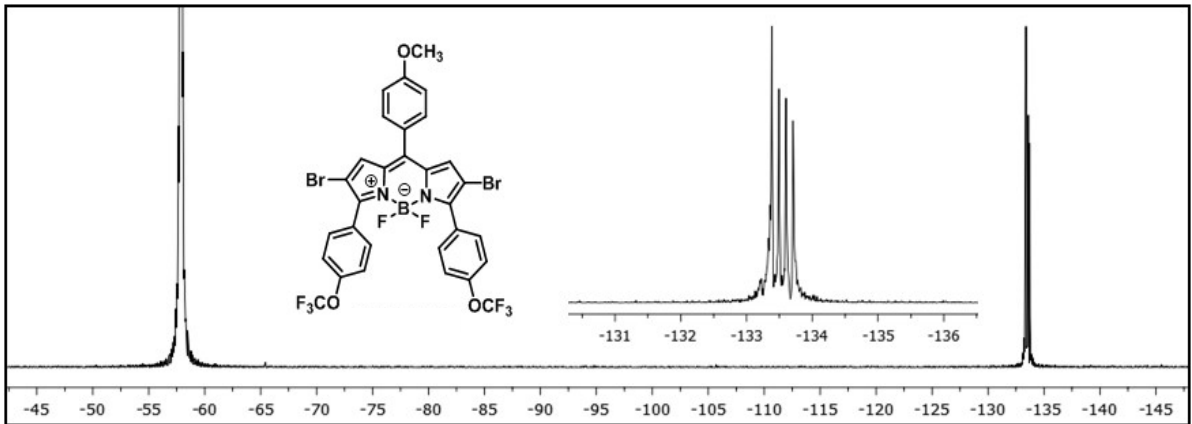
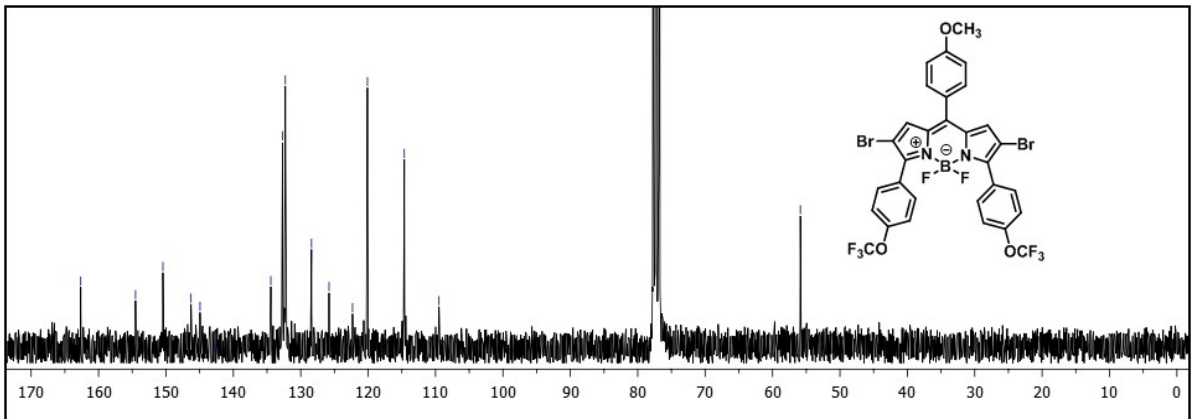
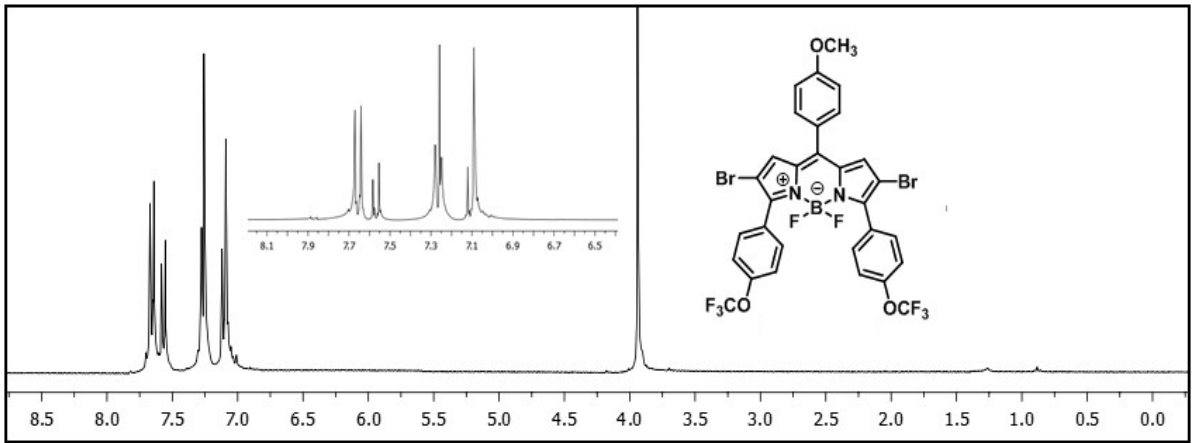
Şekil 74. Bileşik **210**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



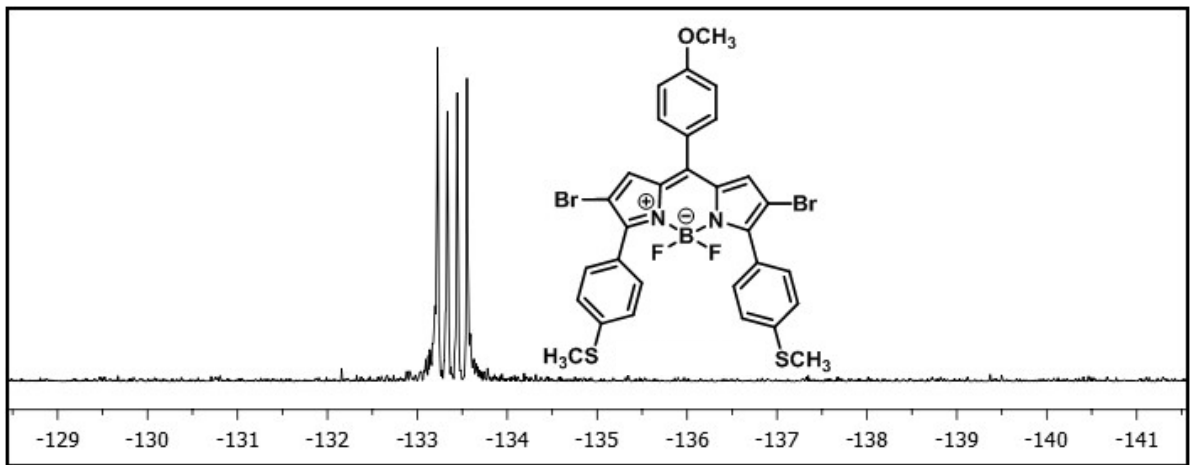
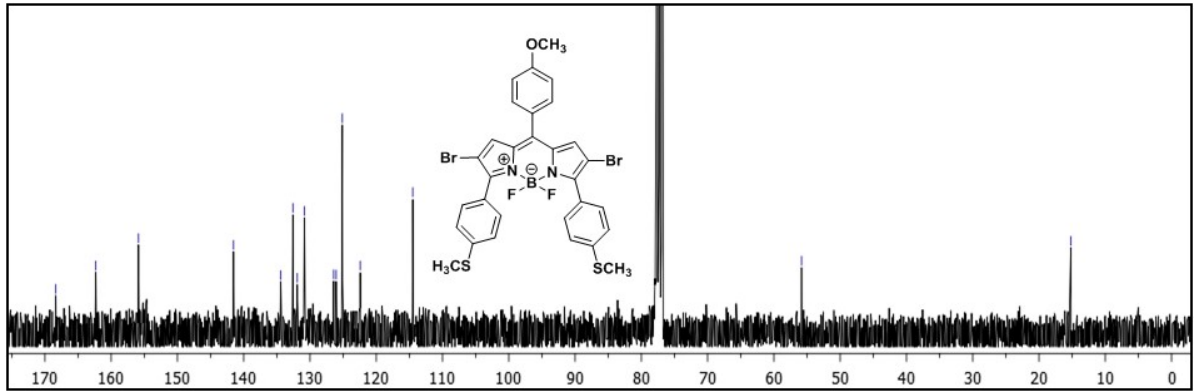
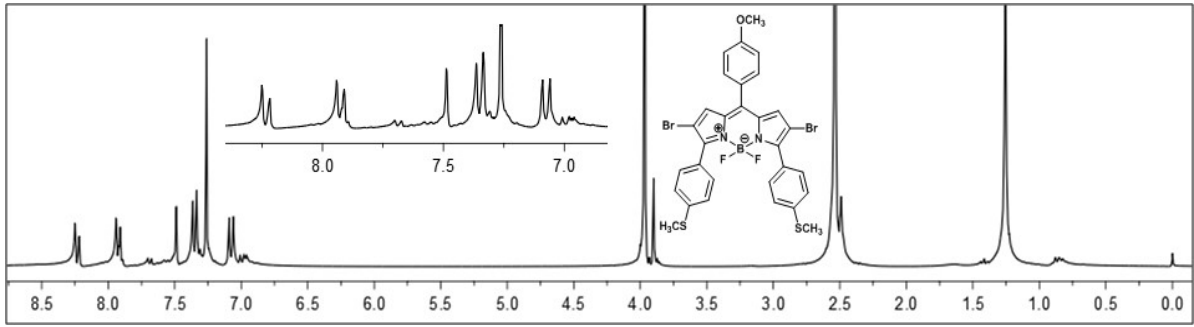
Şekil 75. Bileşik **211**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



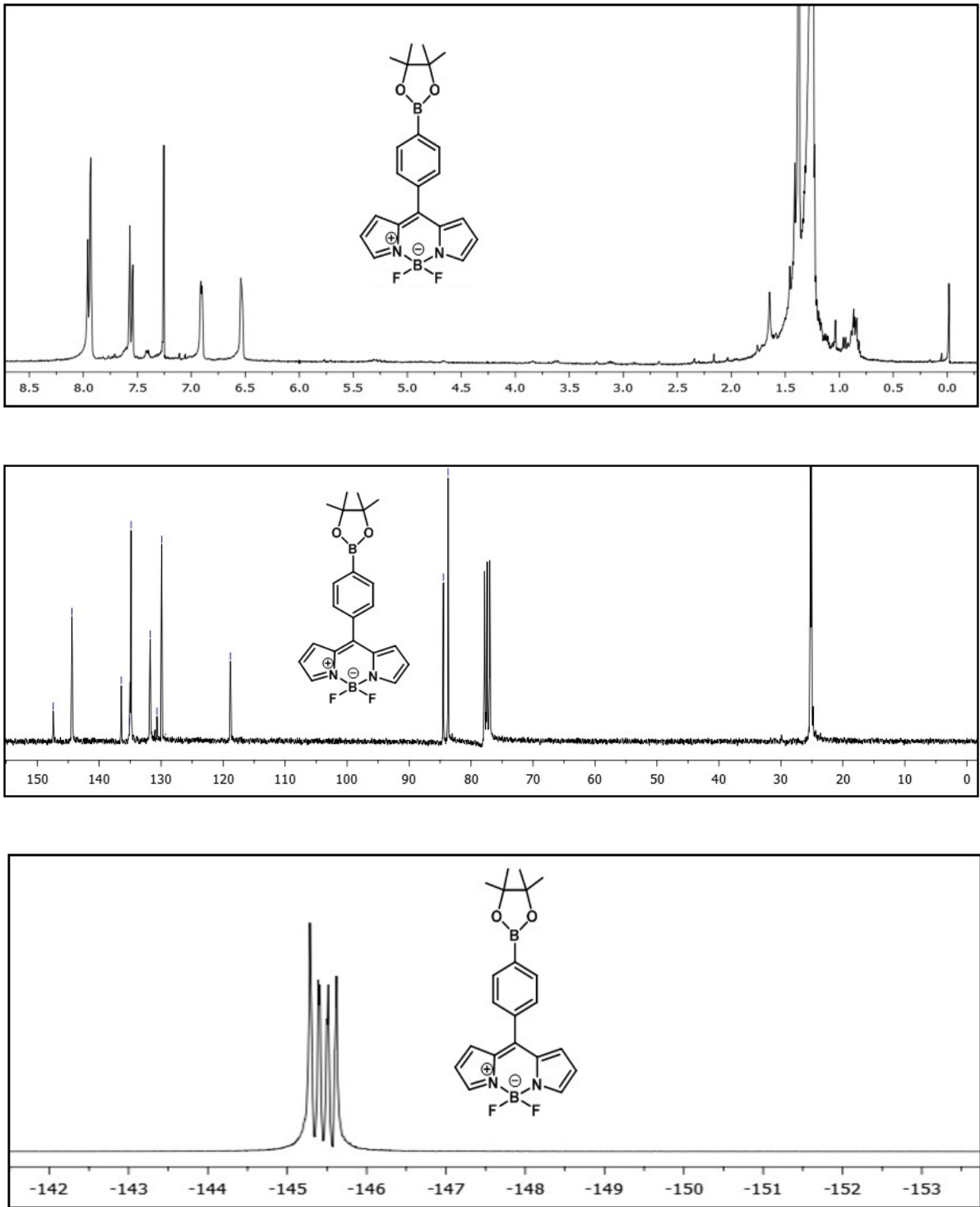
Şekil 76. Bileşik **212**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



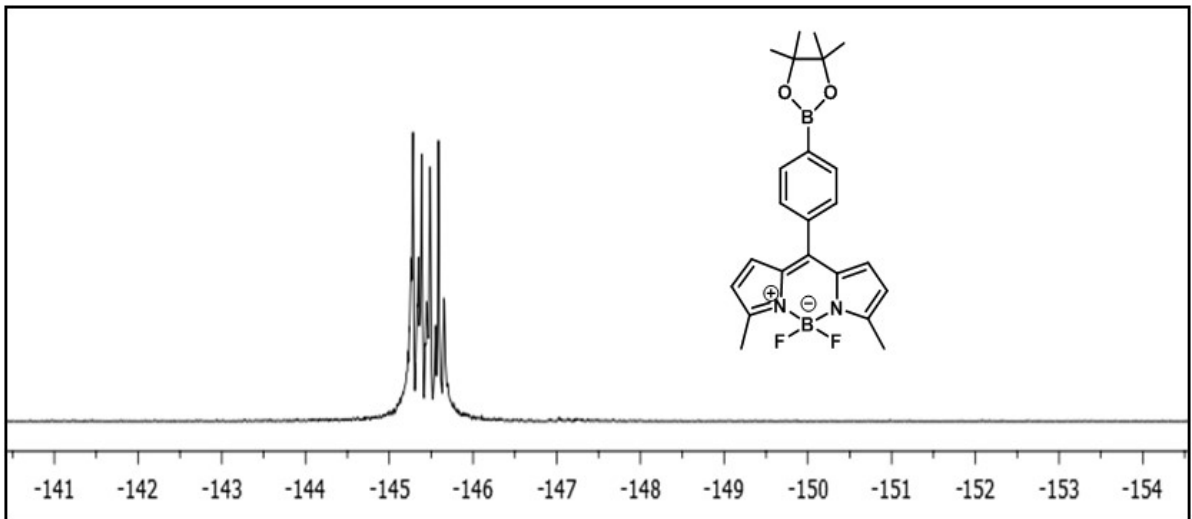
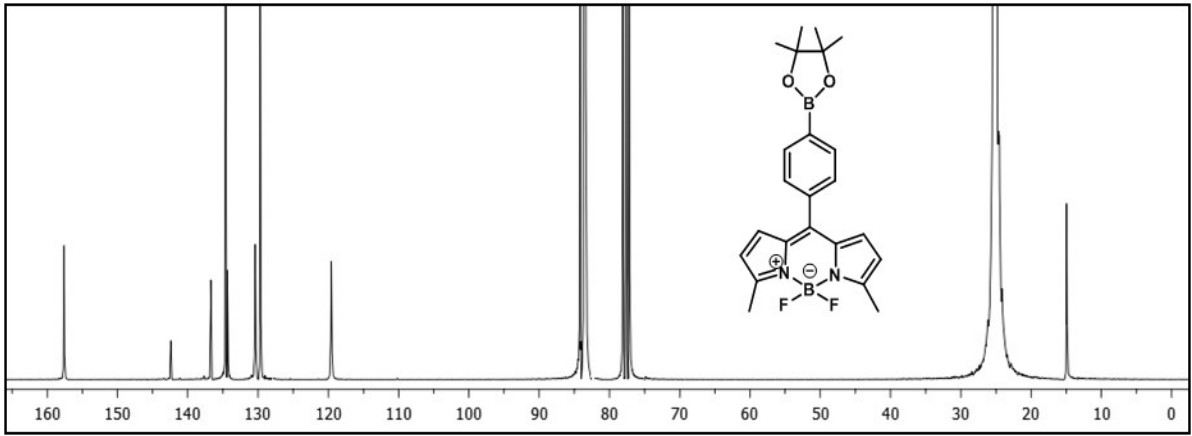
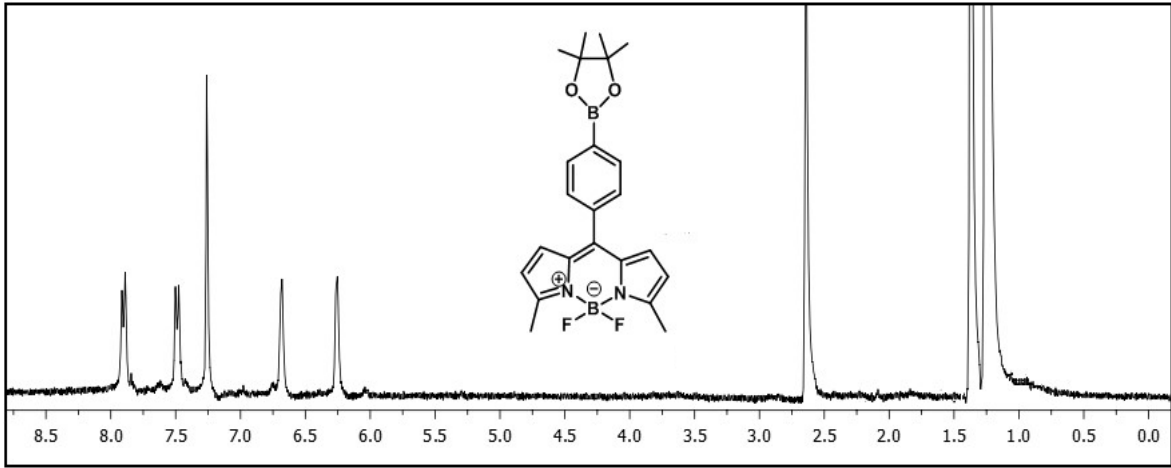
Şekil 77. Bileşik **213**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 78. Bileşik **214**'ün <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

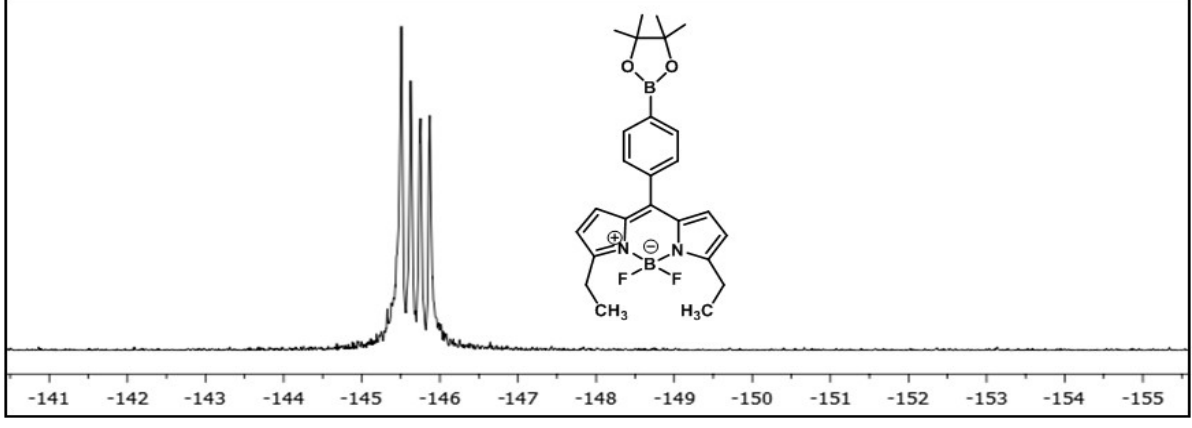
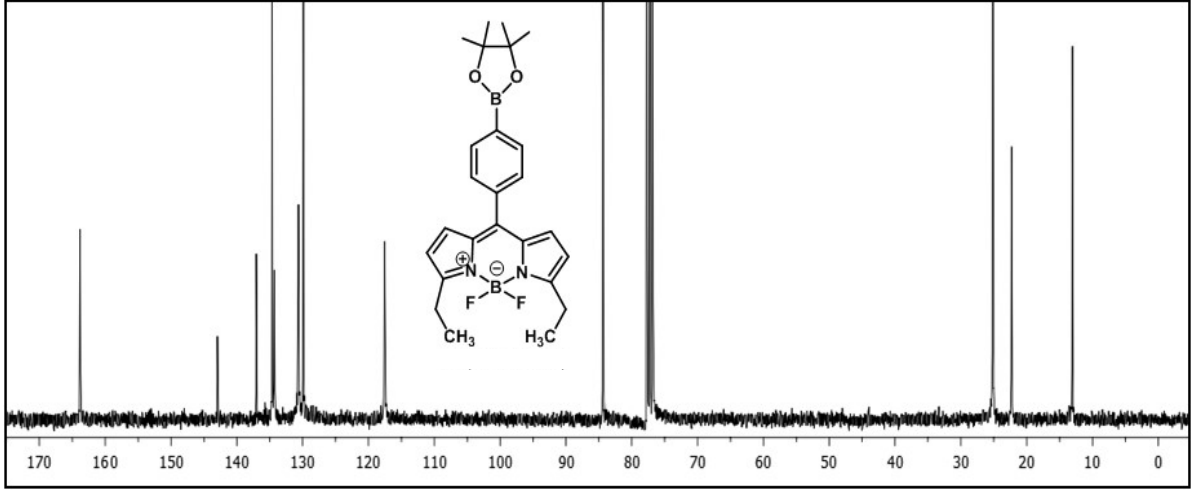
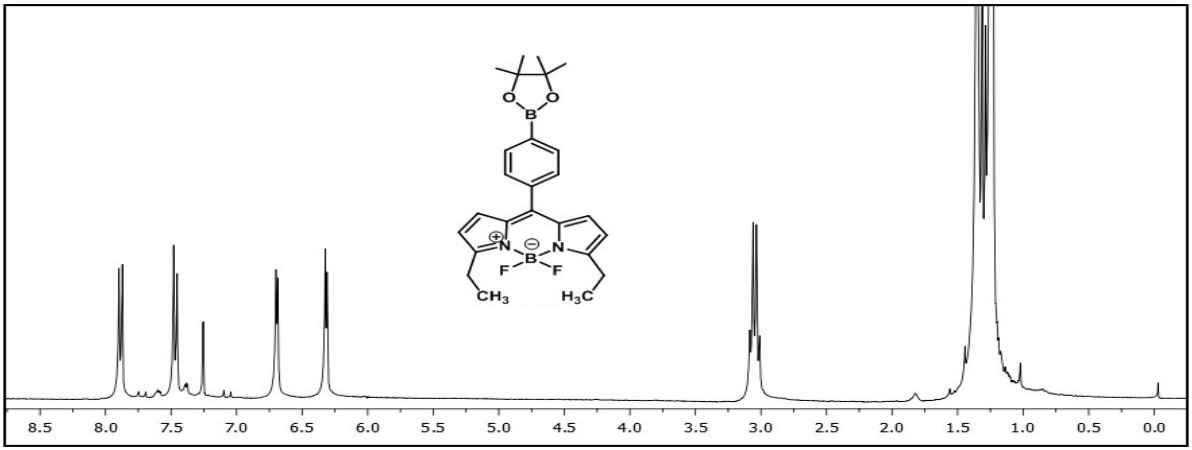


Şekil 79. Bileşik **215**'in <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ve <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) spektrumları

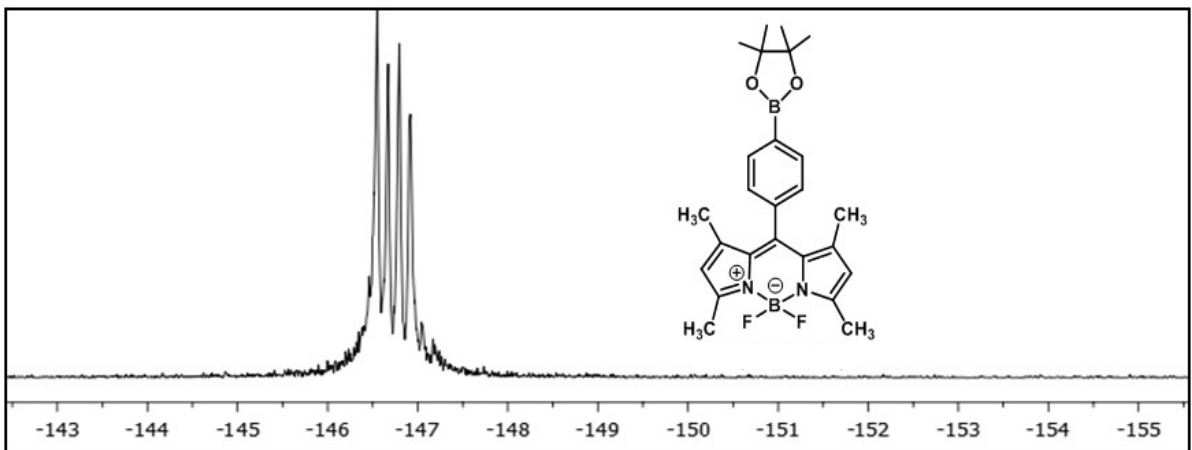
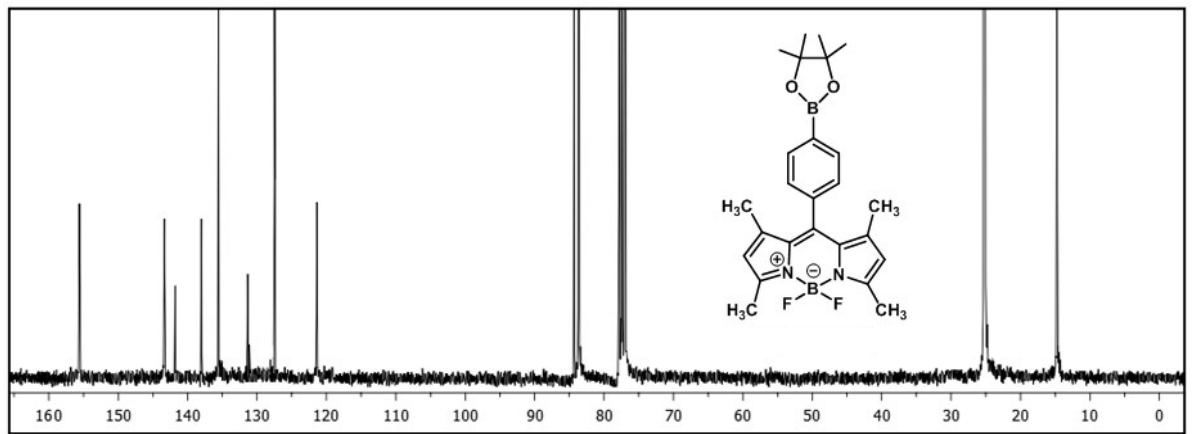
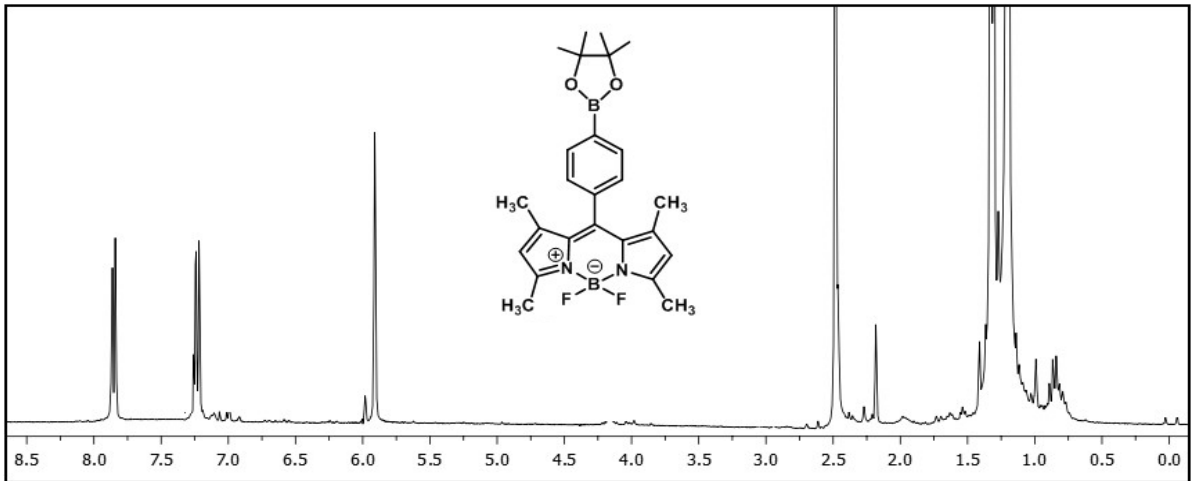


Şekil 80. Bileşik **216**'nın  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

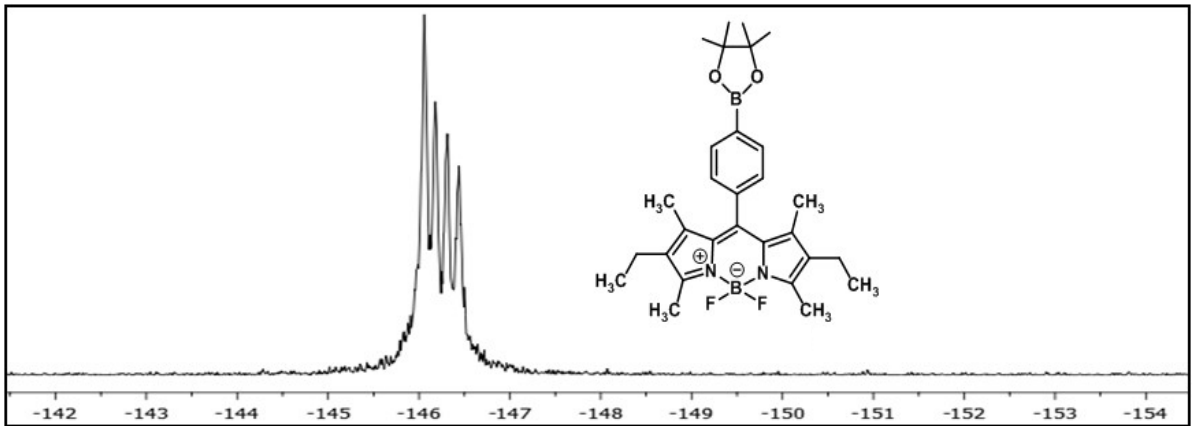
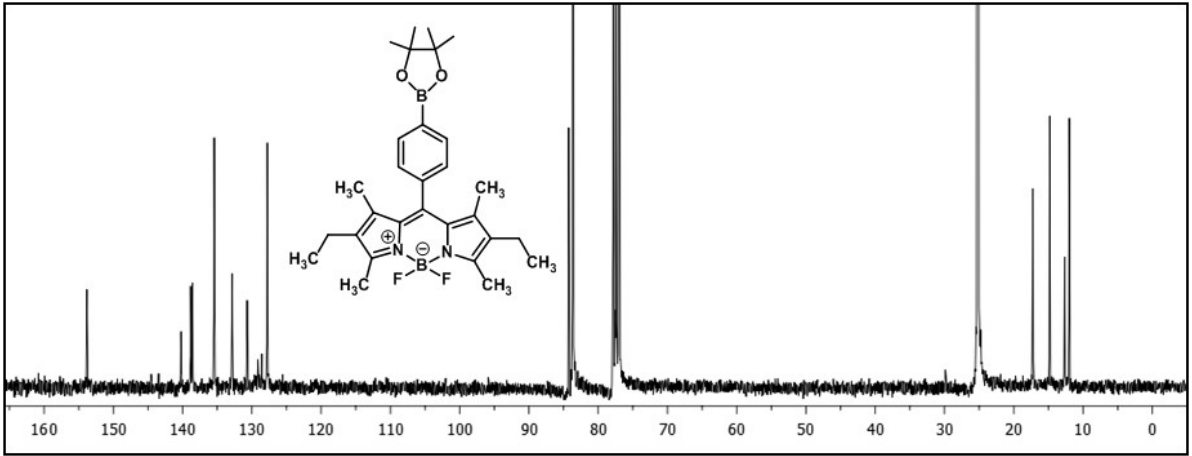
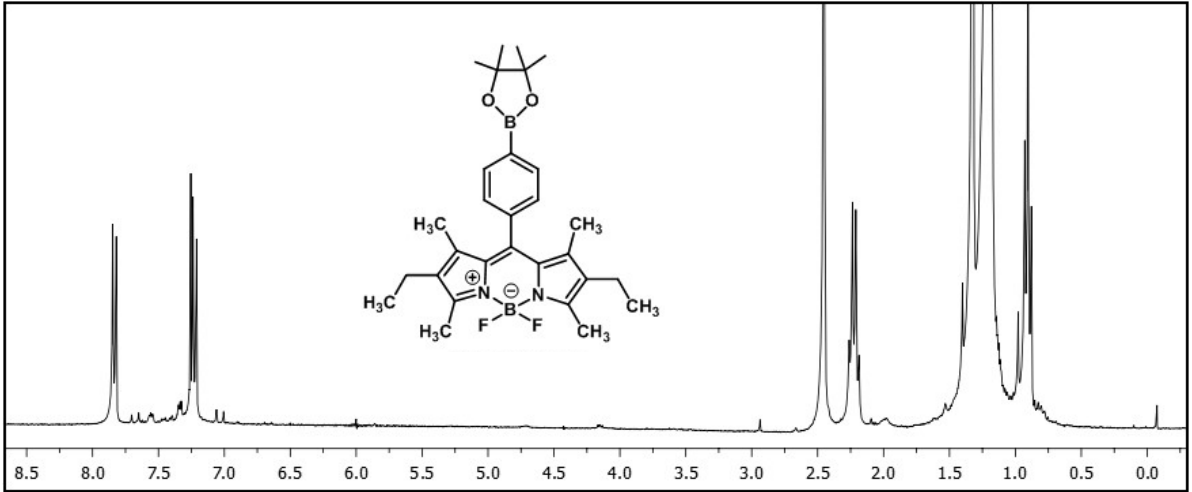




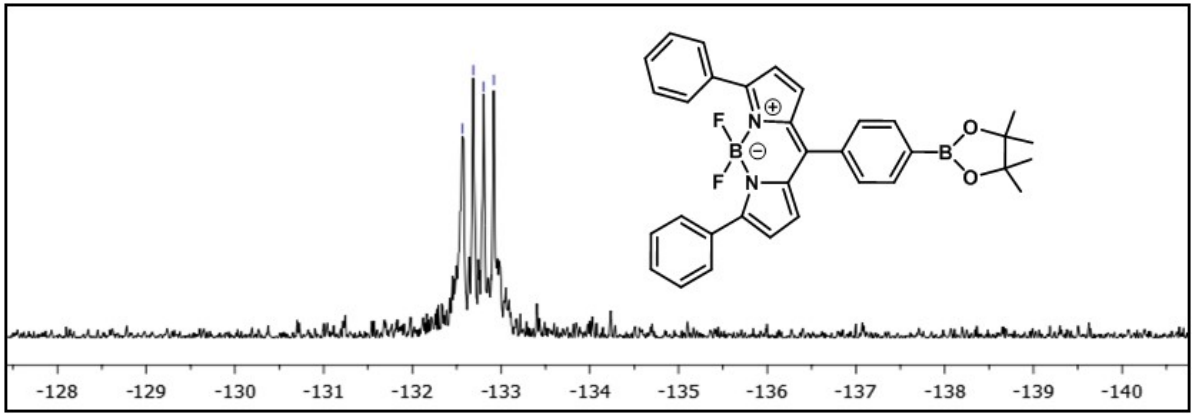
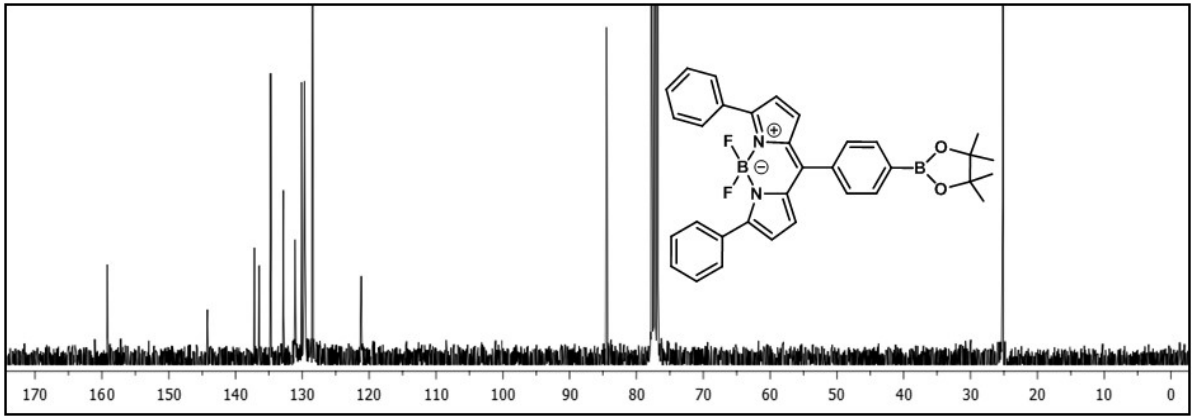
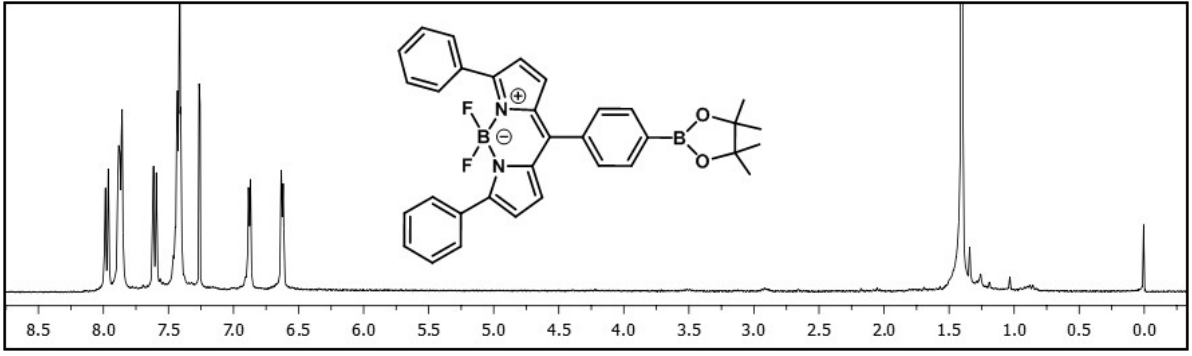
Şekil 81. Bileşik **217**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



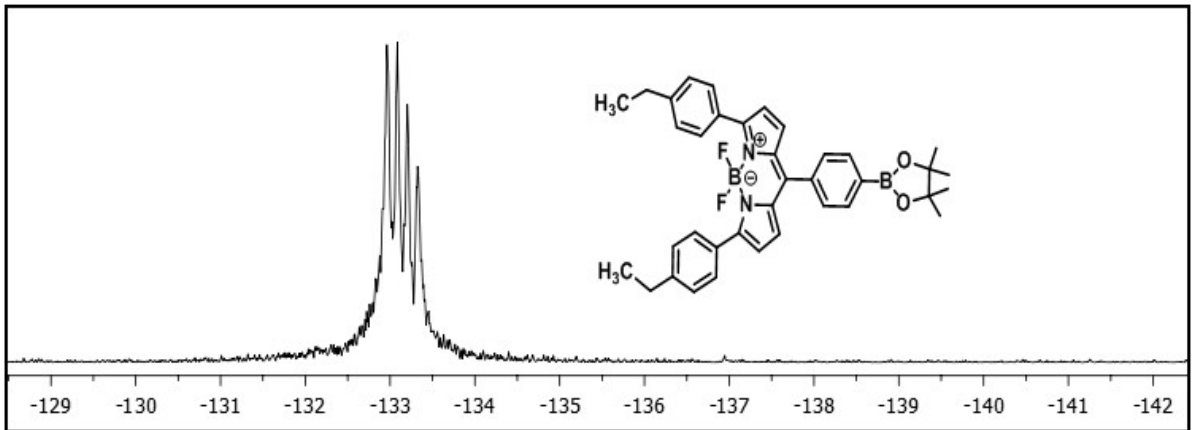
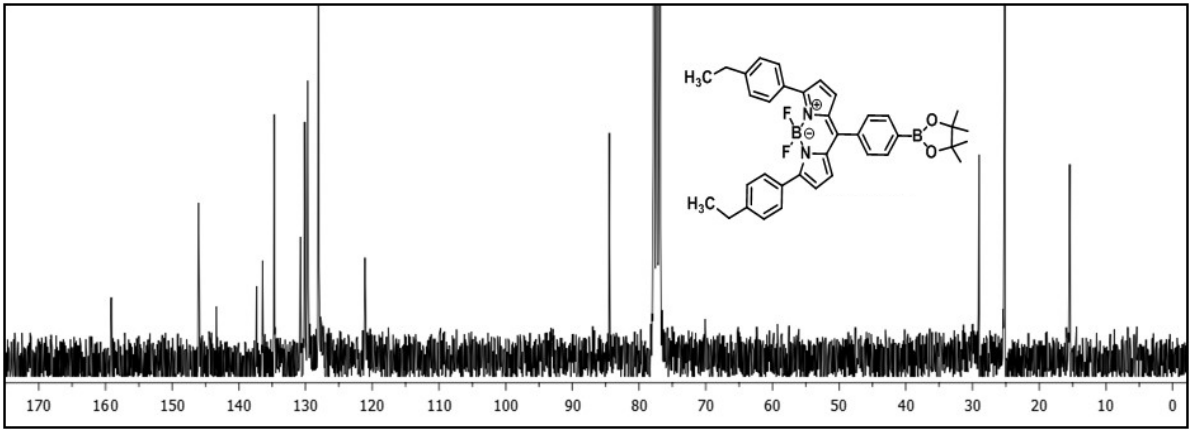
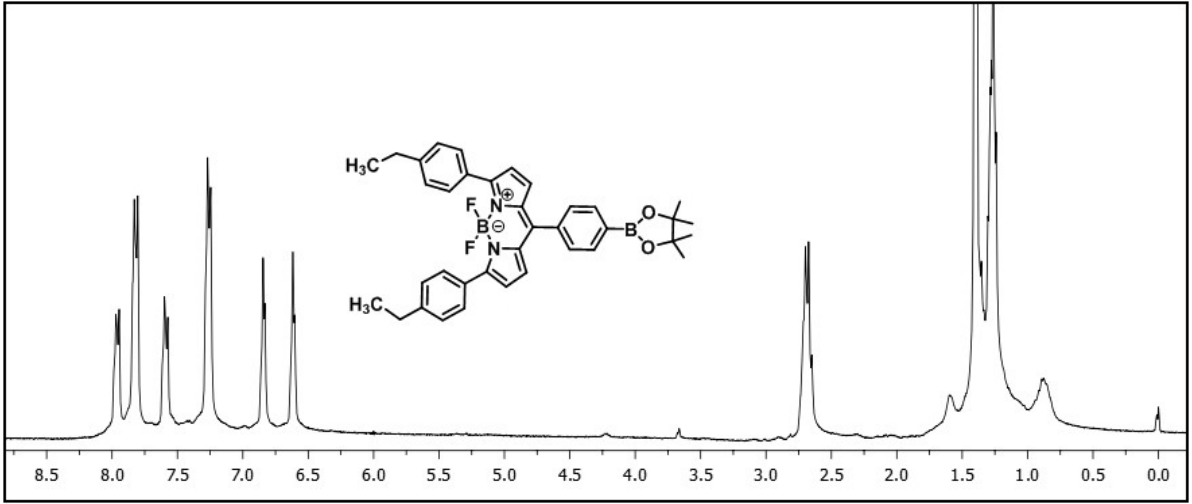
Şekil 82. Bileşik **218**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



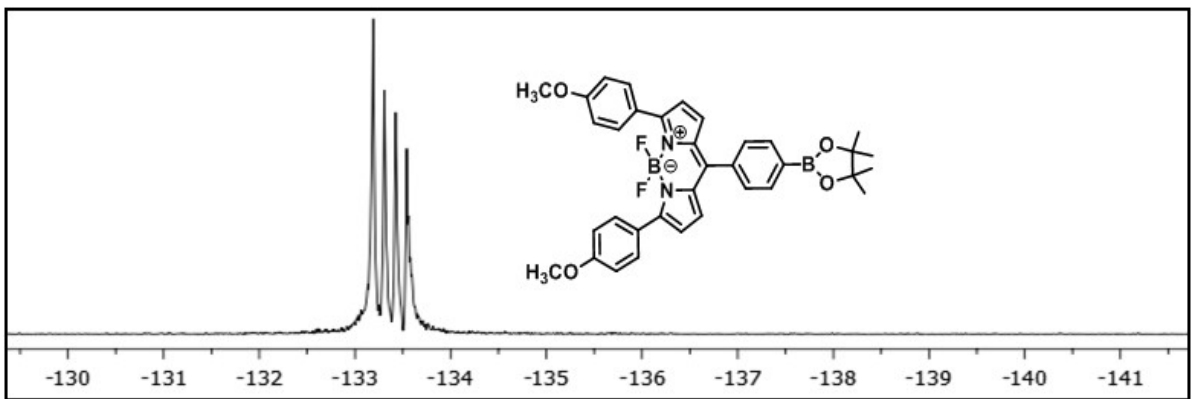
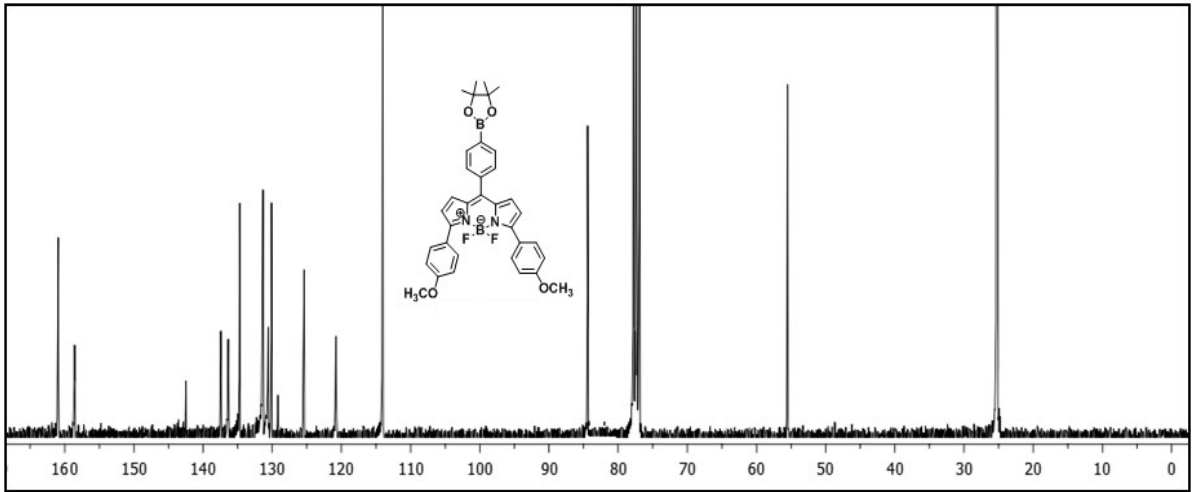
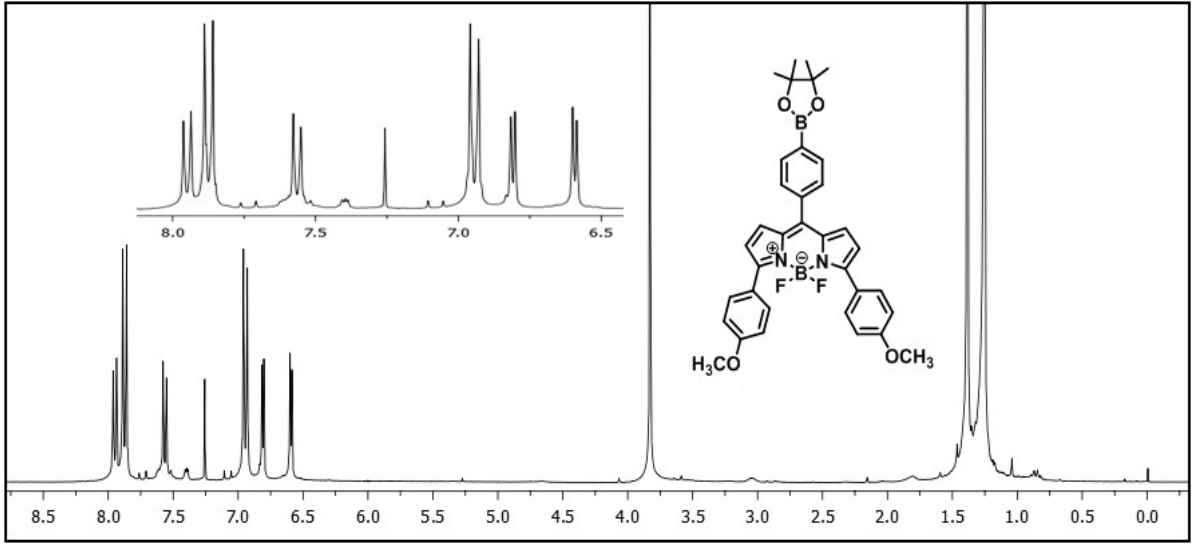
Şekil 83. Bileşik **219**'un  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



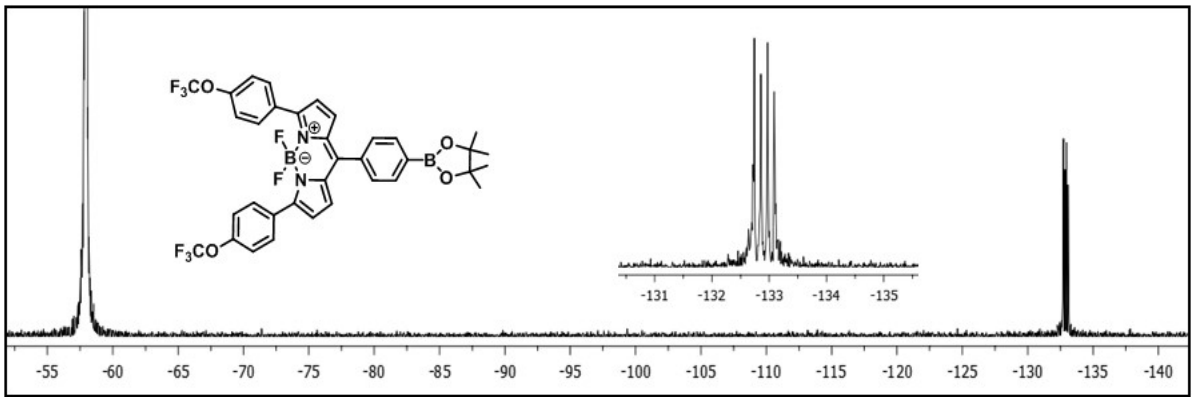
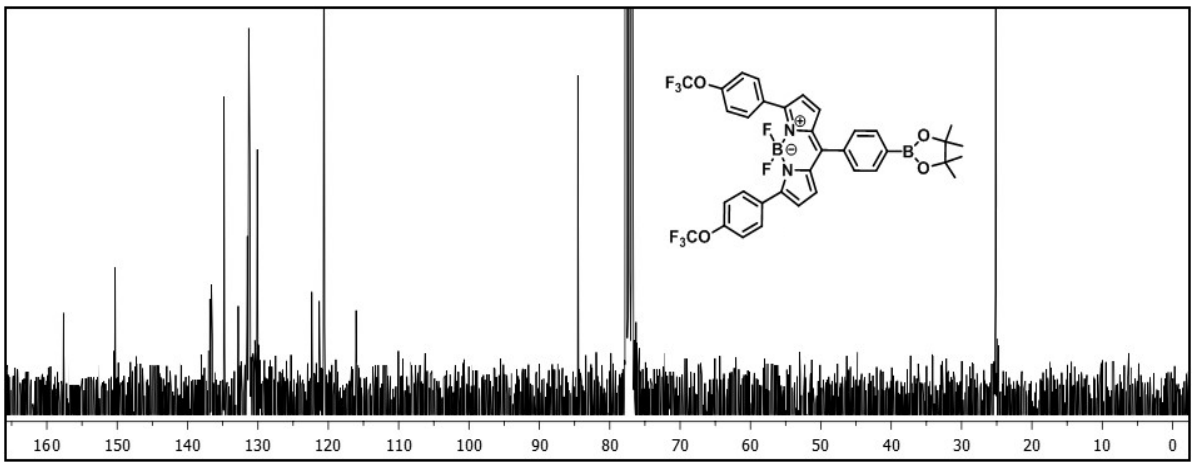
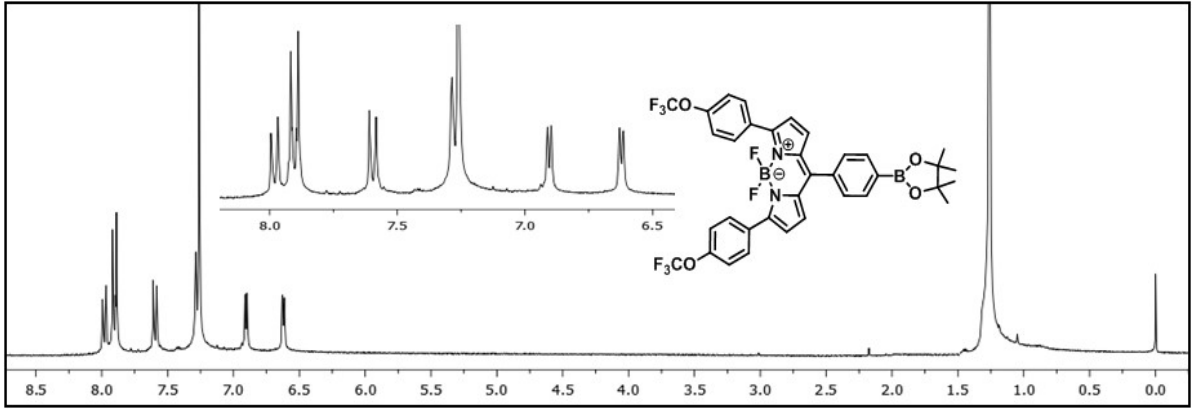
Şekil 84. Bileşik **220**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



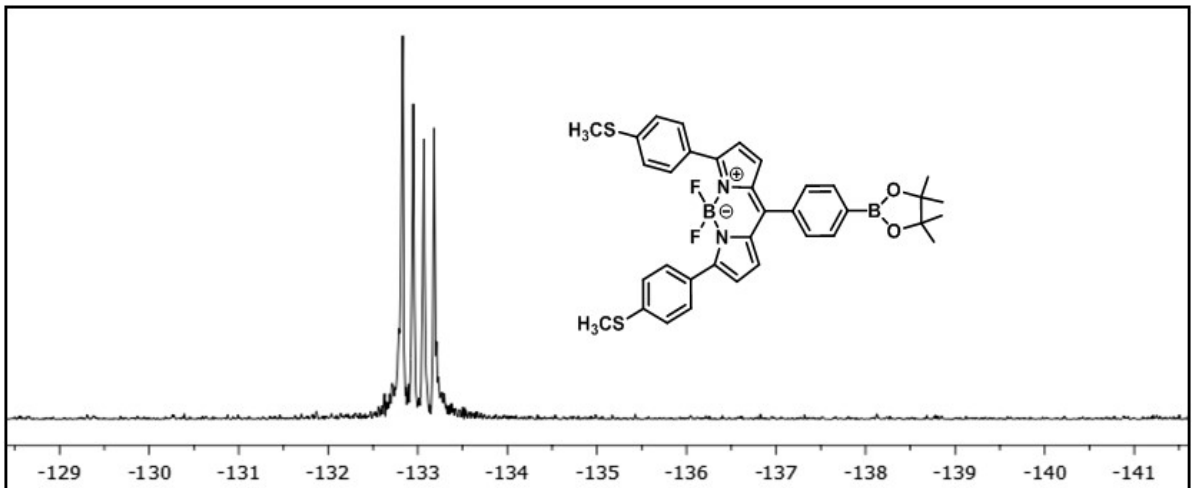
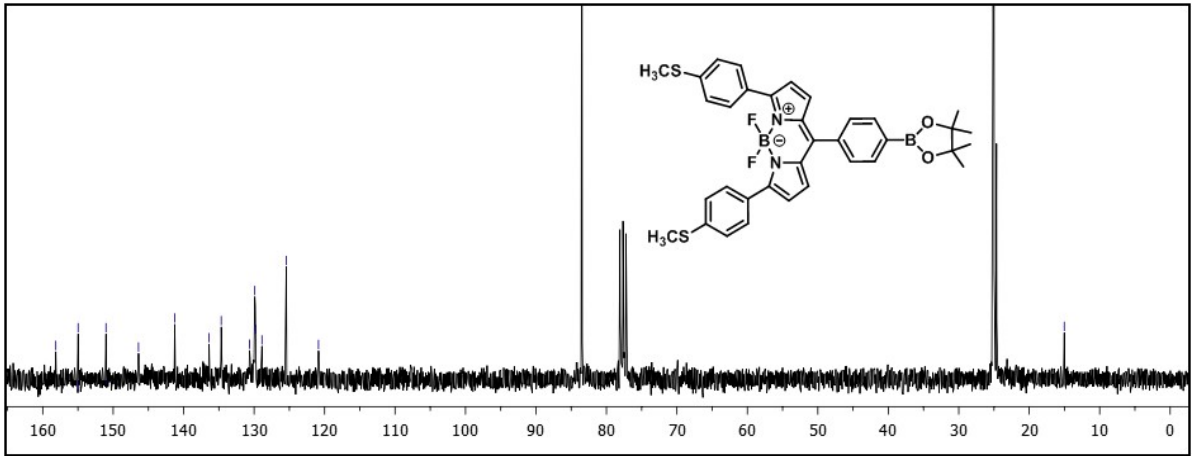
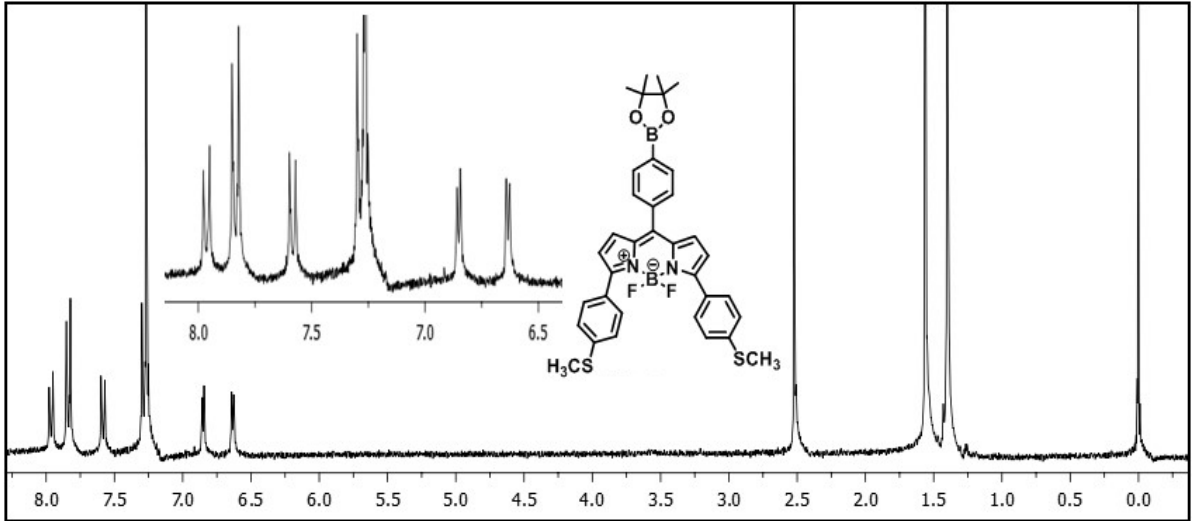
Şekil 85. Bileşik **221**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 86. Bileşik **222**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

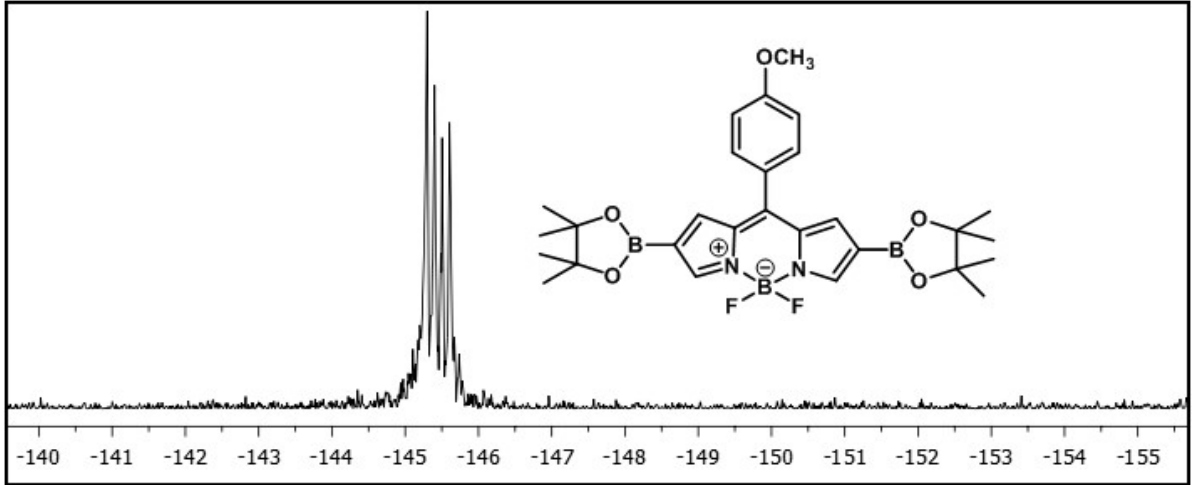
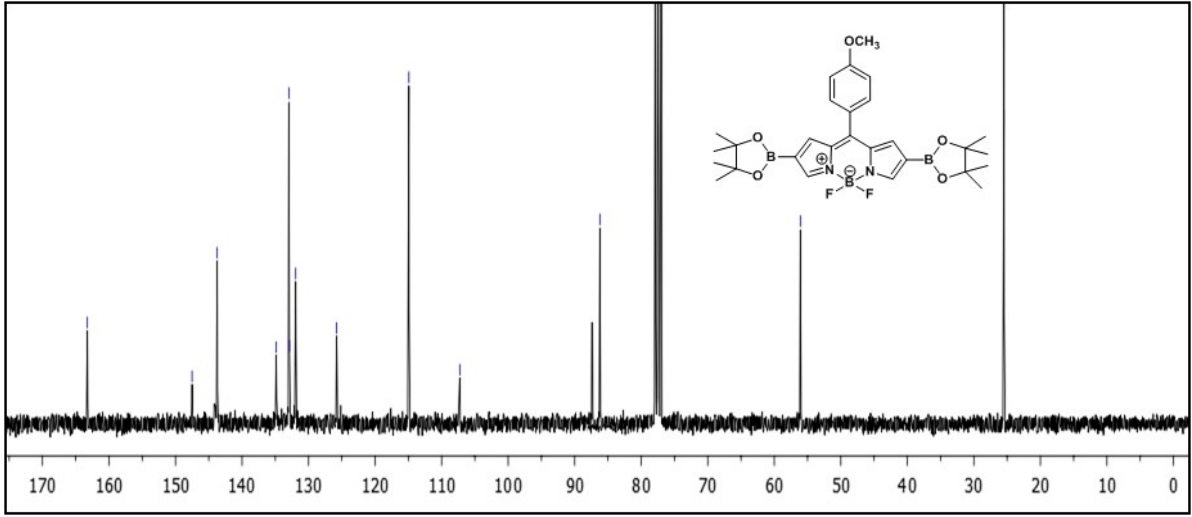
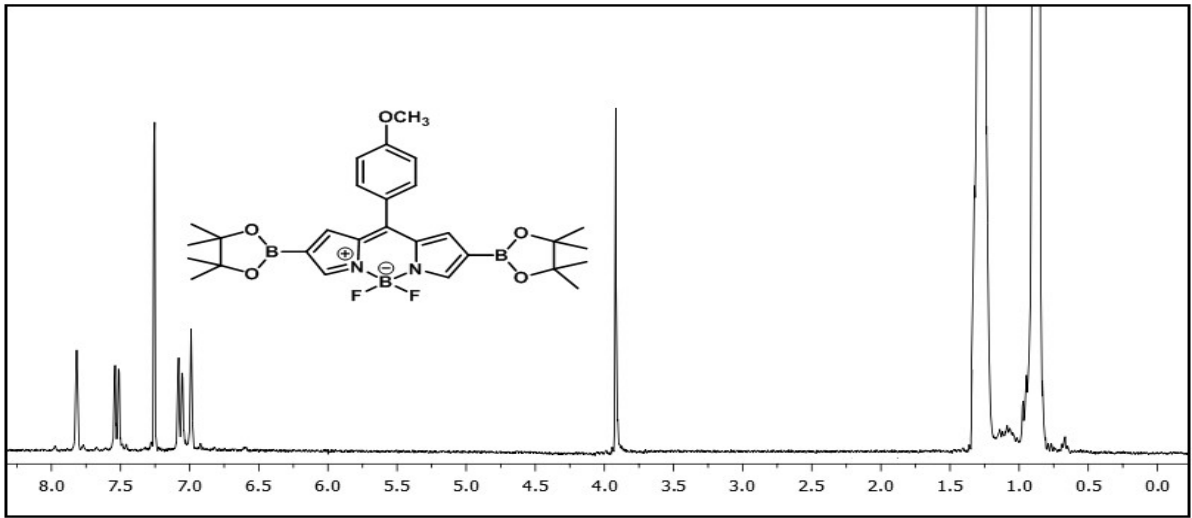


Şekil 87. Bileşik **223**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

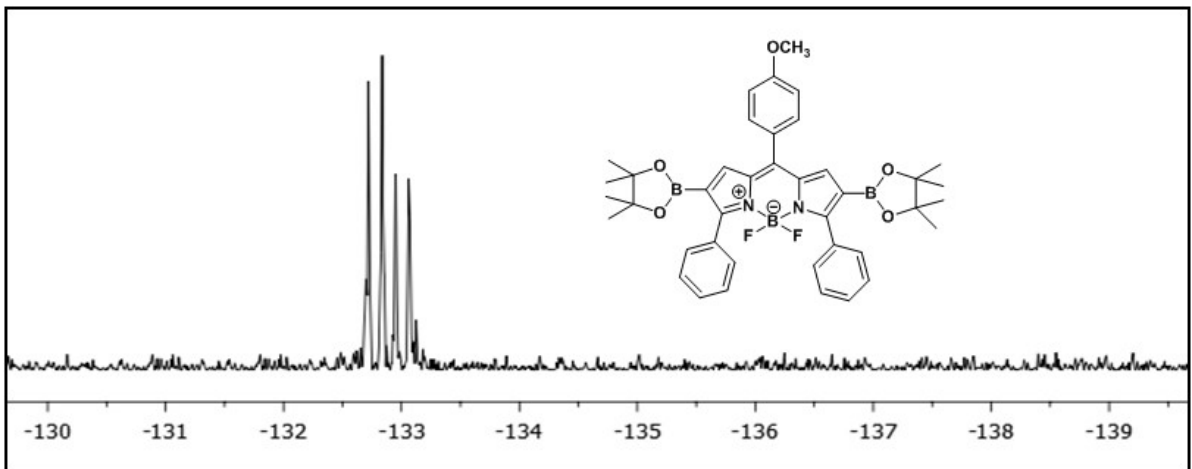
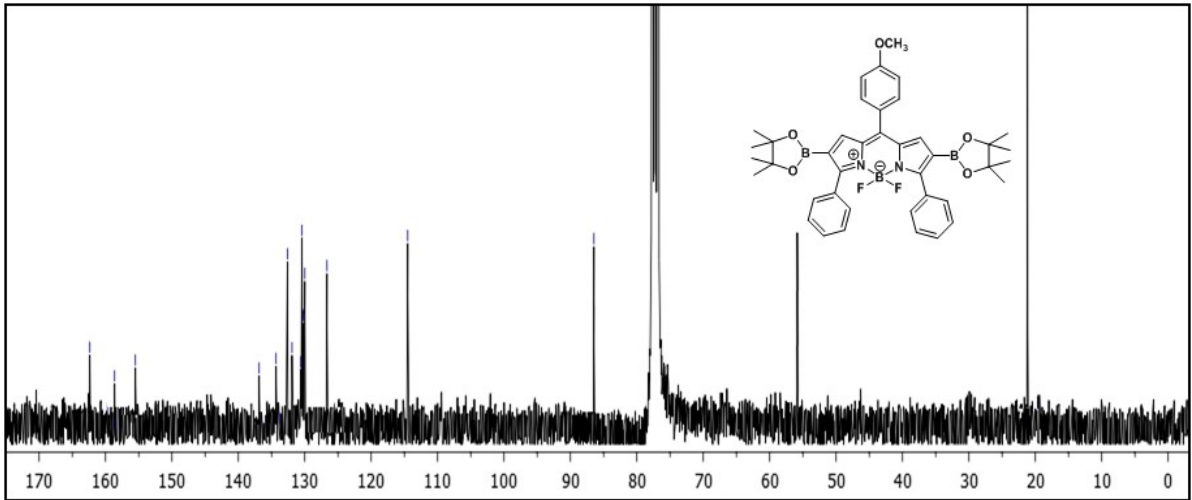
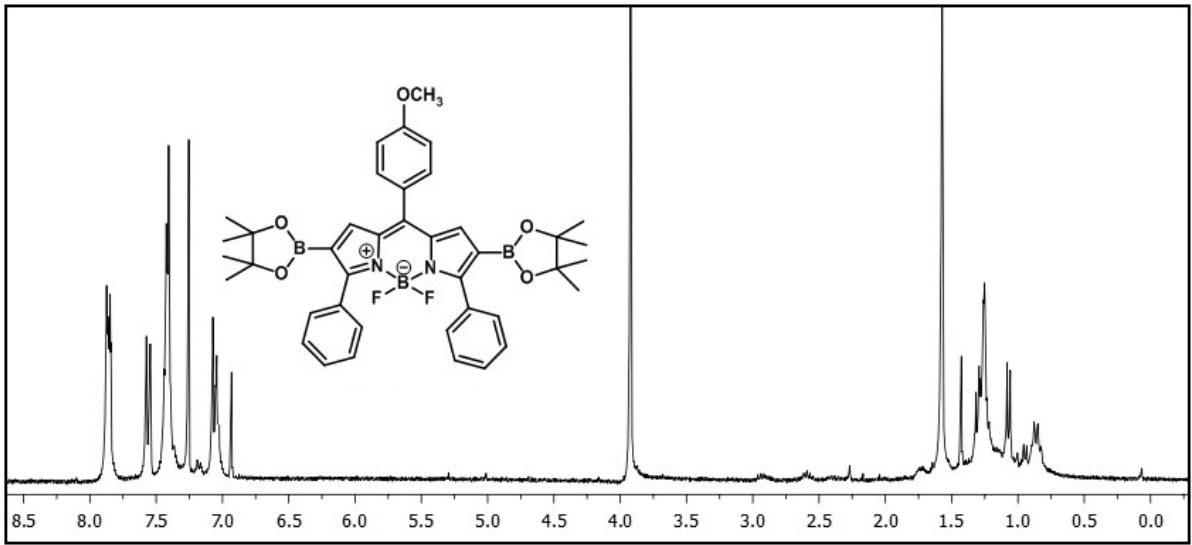


Şekil 88. Bileşik **224**'ün  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

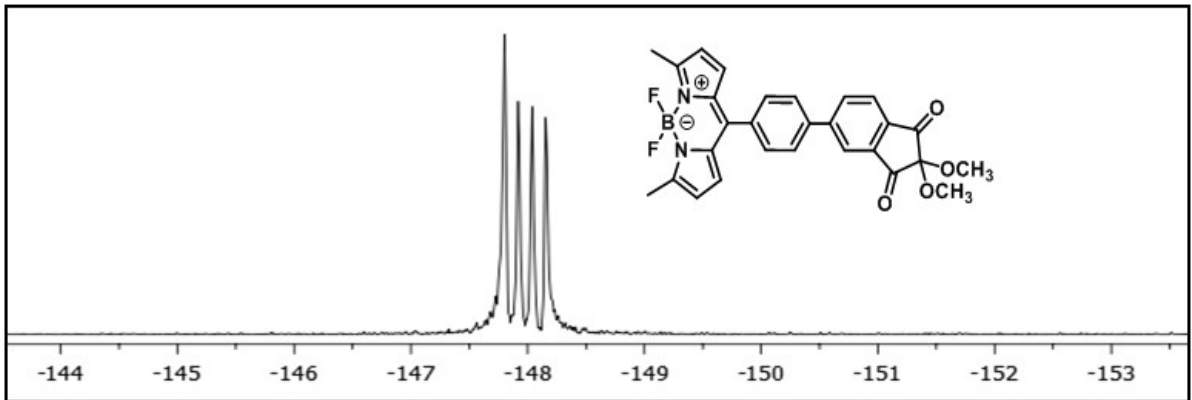
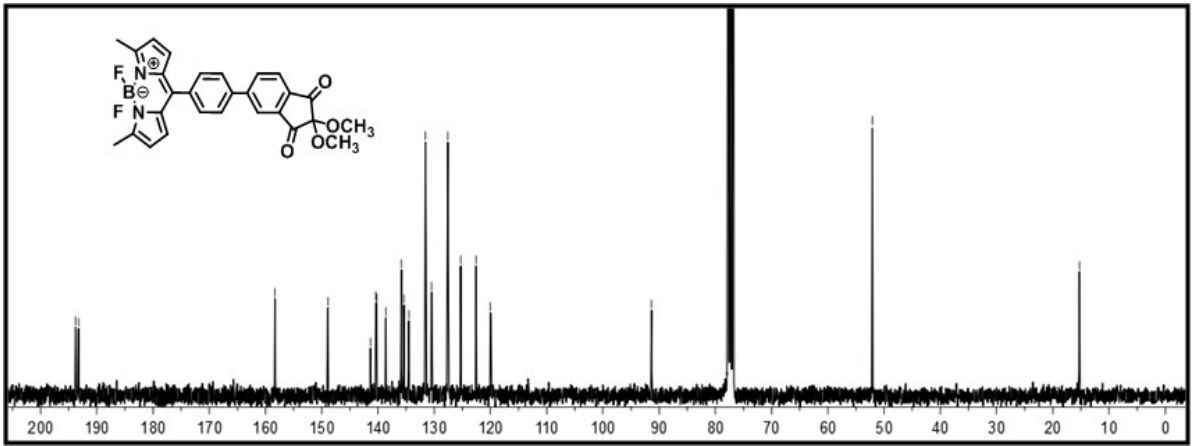
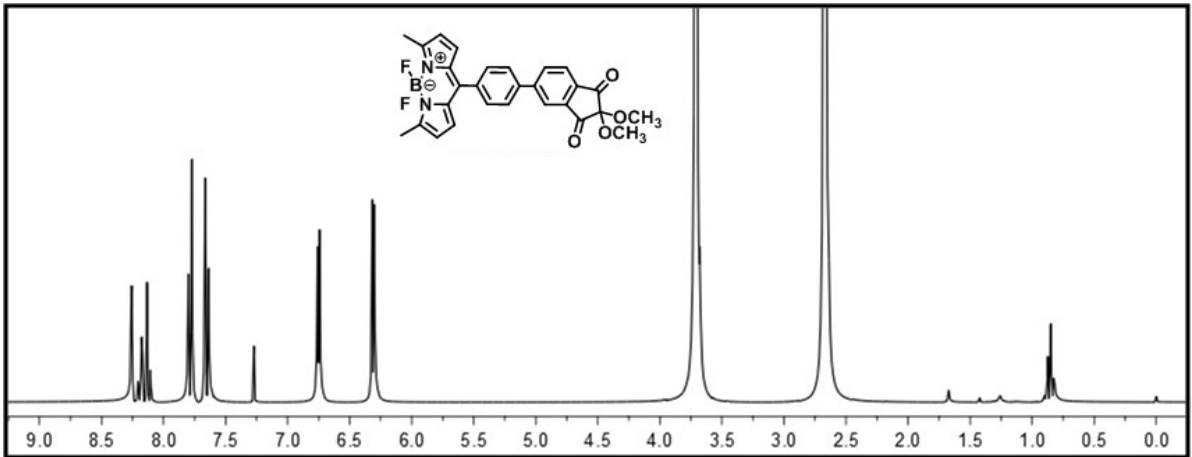




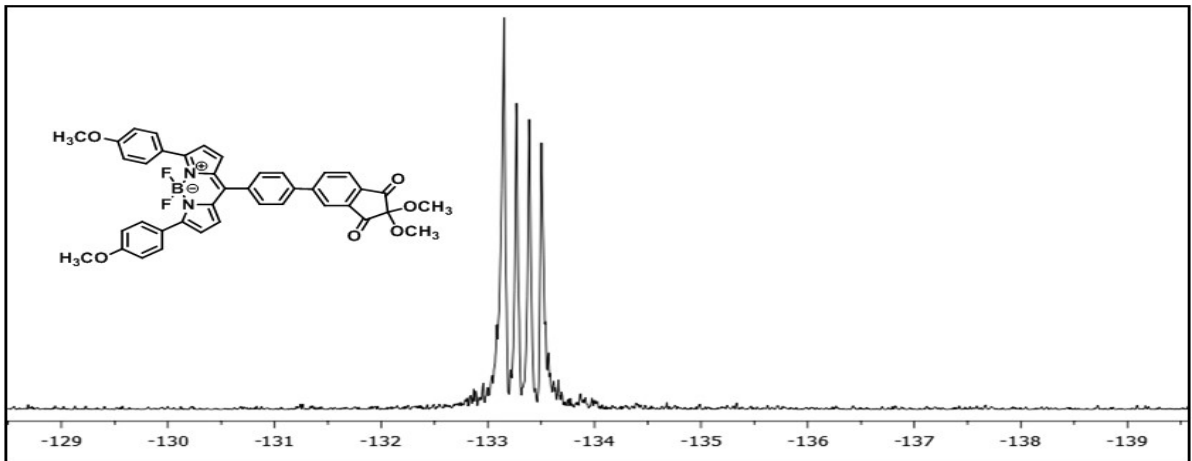
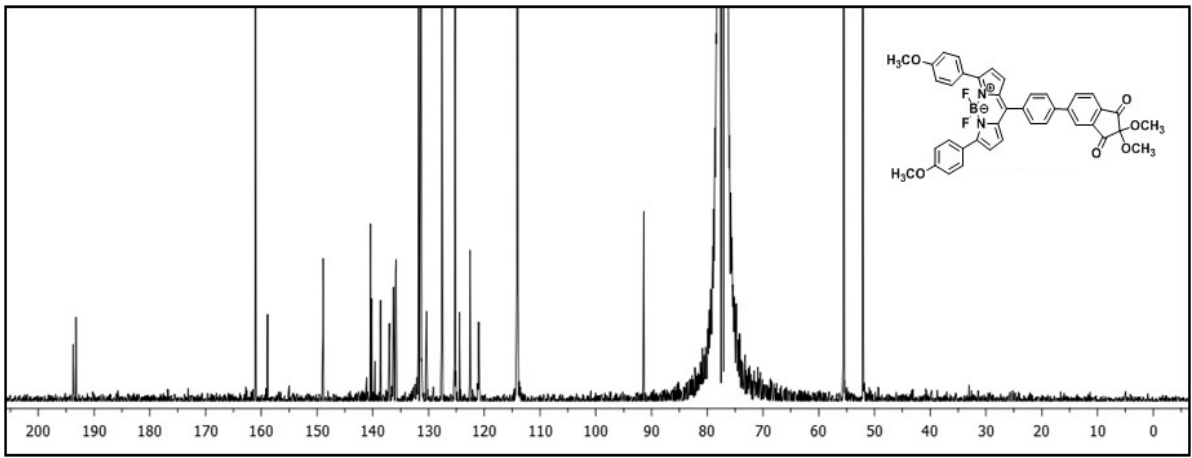
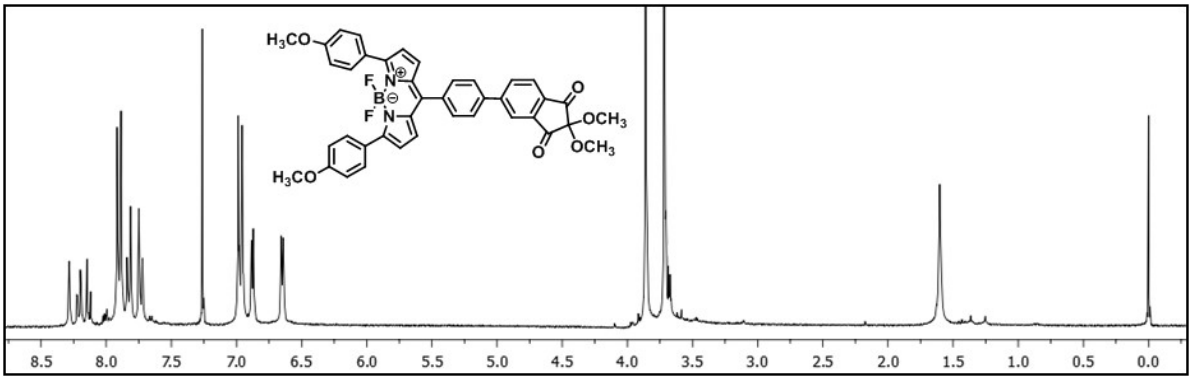
Şekil 89. Bileşik **225**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları



Şekil 90. Bileşik **226**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

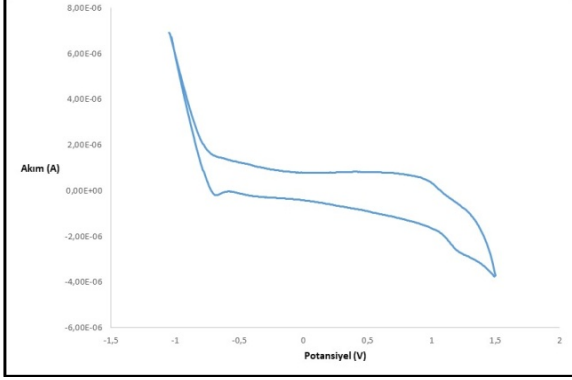


Şekil 91. Bileşik **227**'nin  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

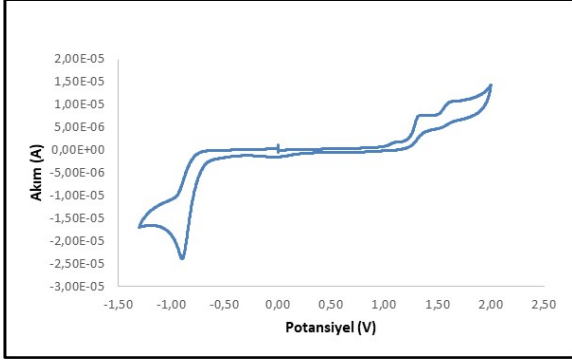


Şekil 92. Bileşik **228**'in  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ve  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spektrumları

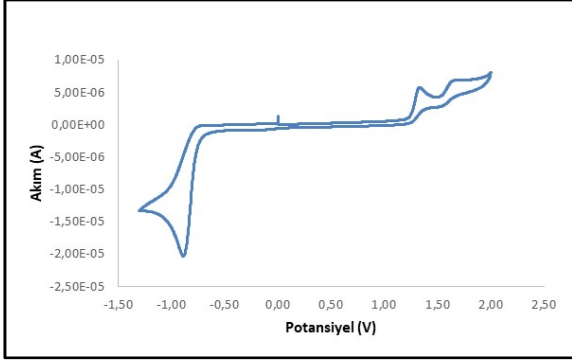
## Sentezlenen Bileşiklere Ait Dönüşümlü Voltamogramlar



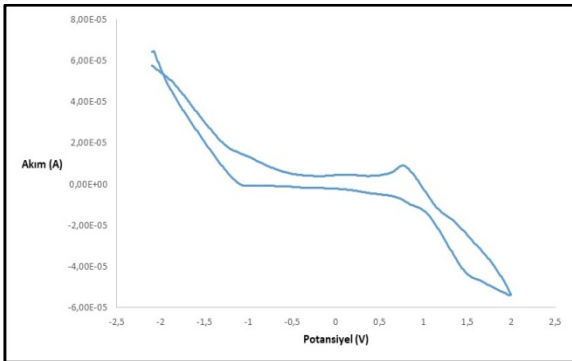
Şekil 93. Bileşik 149'un CV grafiği



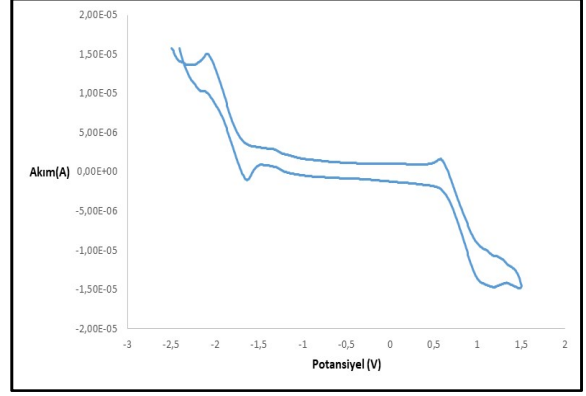
Şekil 94. Bileşik 154'ün CV grafiği



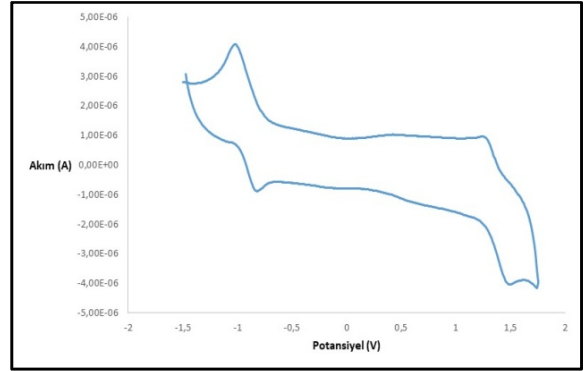
Şekil 95. Bileşik 155'in CV grafiği



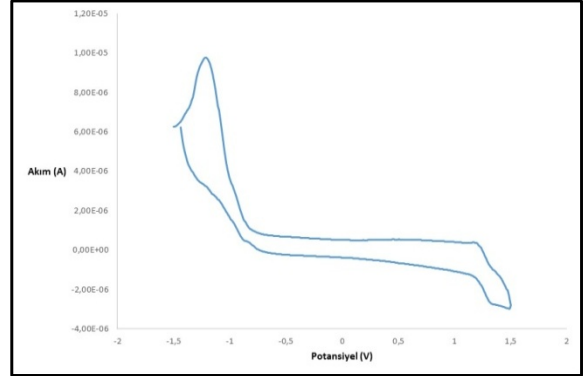
Şekil 96. Bileşik 156'nın CV grafiği



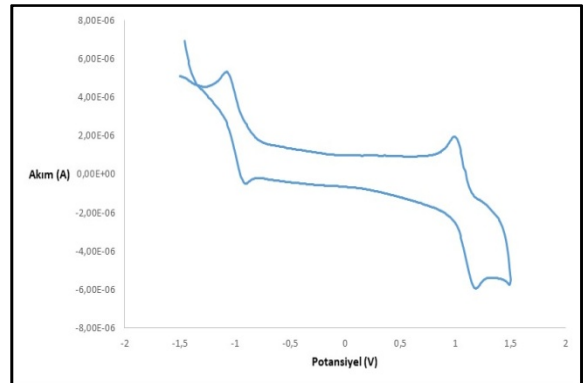
Şekil 97. Bileşik 158'in CV grafiği



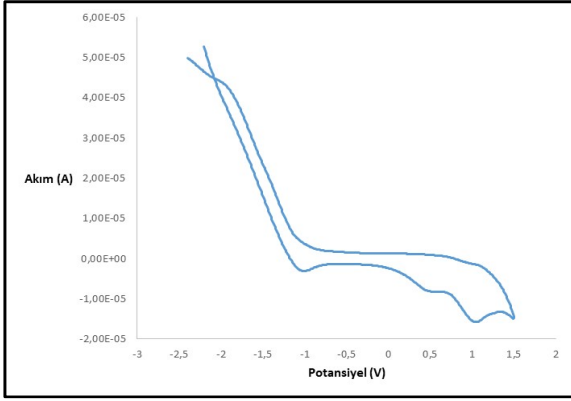
Şekil 98. Bileşik 159'un CV grafiği



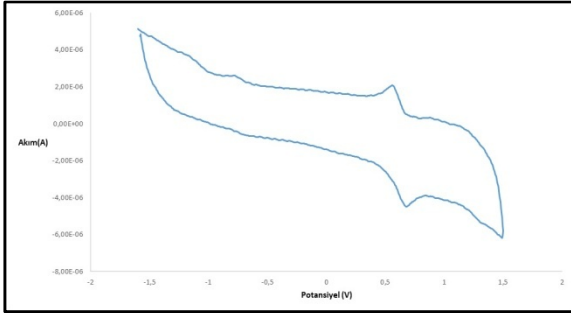
Şekil 99. Bileşik 160'in CV grafiği



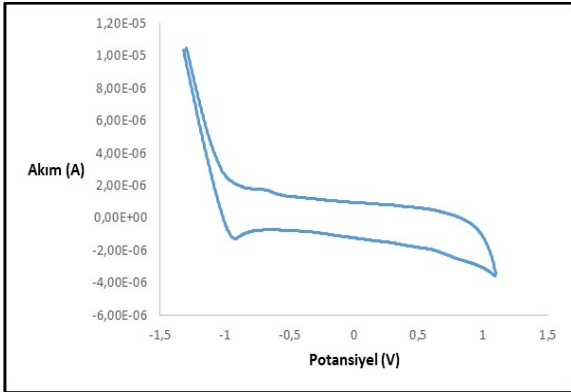
Şekil 100. Bileşik 161'in CV grafiği



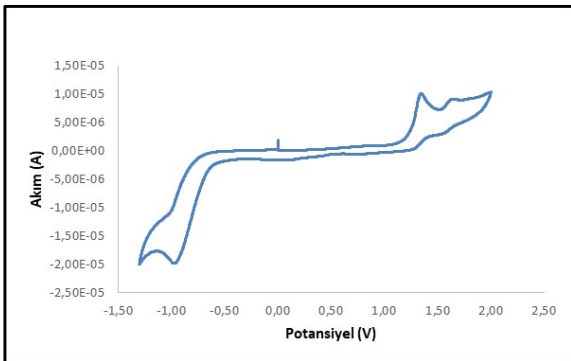
Şekil 101. Bileşik 162'nin CV grafiği



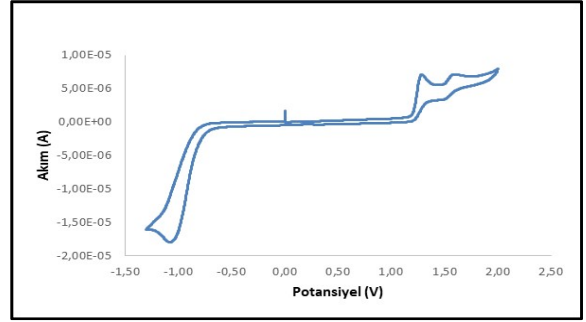
Şekil 102. Bileşik 163'ün CV grafiği



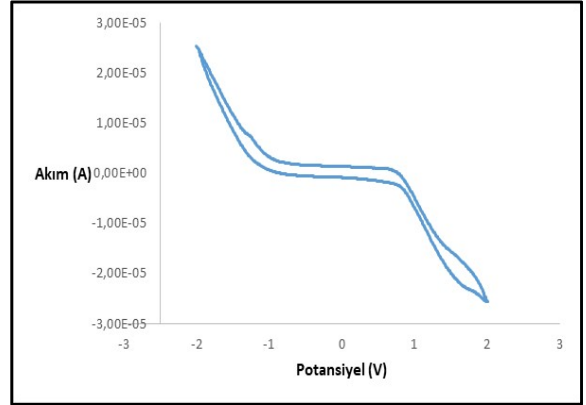
Şekil 103. Bileşik 152'nin CV grafiği



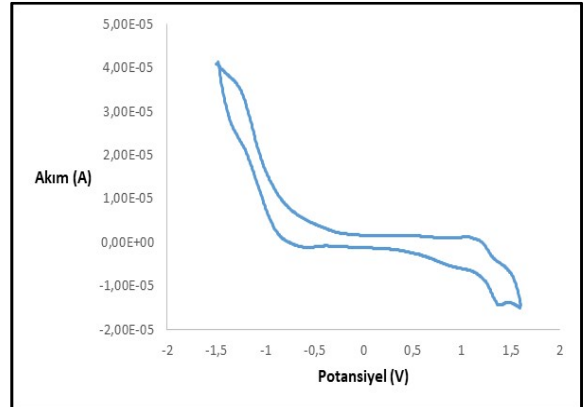
Şekil 104. Bileşik 165'in CV grafiği



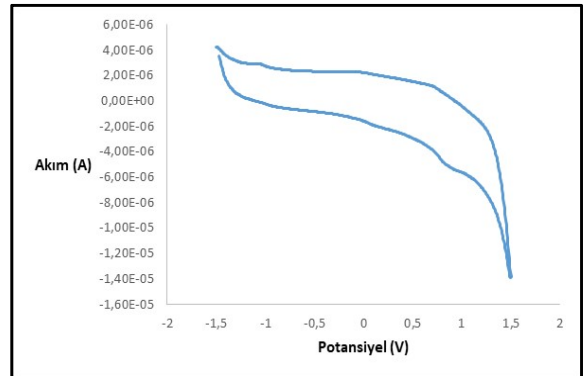
Şekil 105. Bileşik 166'nın CV grafiği



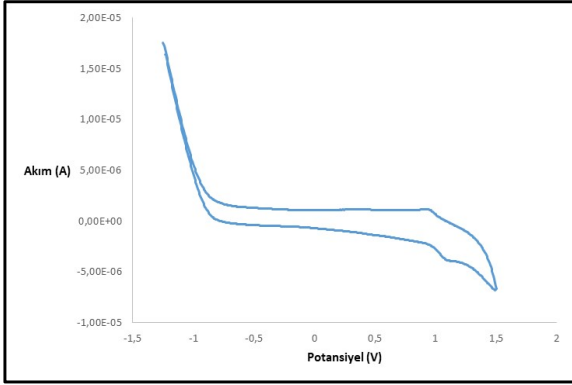
Şekil 106. Bileşik 167'nin CV grafiği



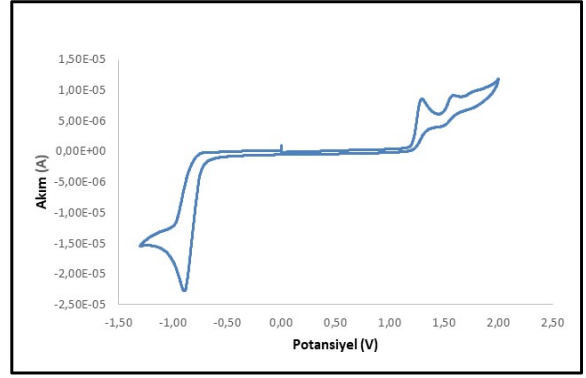
Şekil 107. Bileşik 168'in CV grafiği



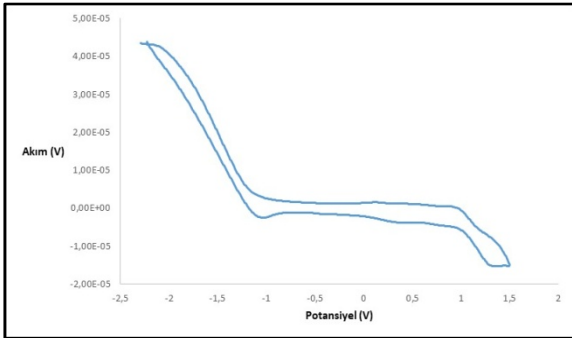
Şekil 108. Bileşik 169'un CV grafiği



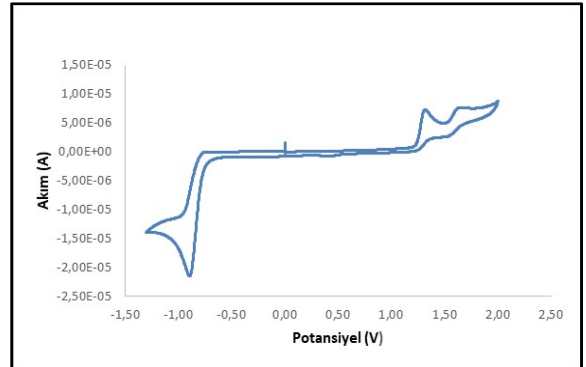
Şekil 109. Bileşik 170'in CV grafiği



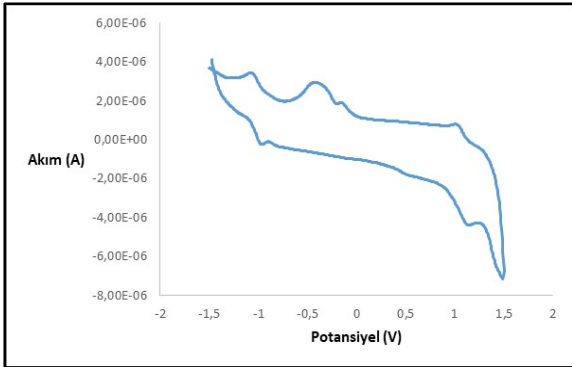
Şekil 113. Bileşik 59'un CV grafiği



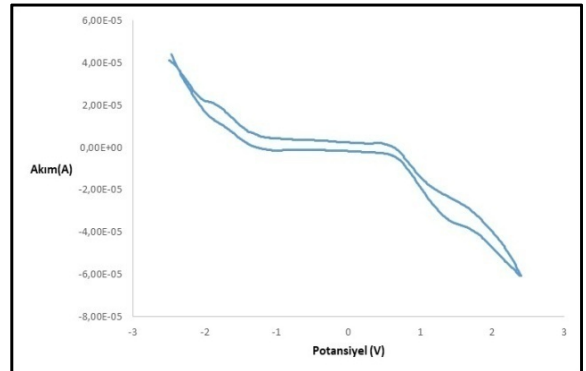
Şekil 110. Bileşik 171'in CV grafiği



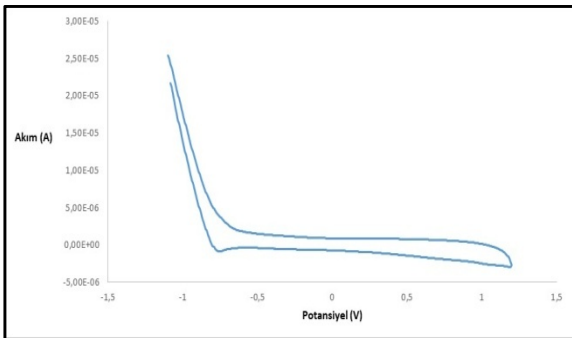
Şekil 114. Bileşik 174'ün CV grafiği



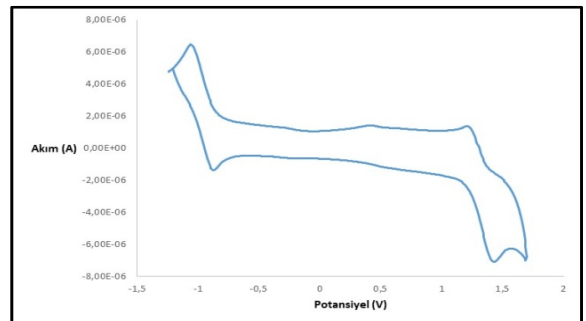
Şekil 111. Bileşik 172'nin CV grafiği



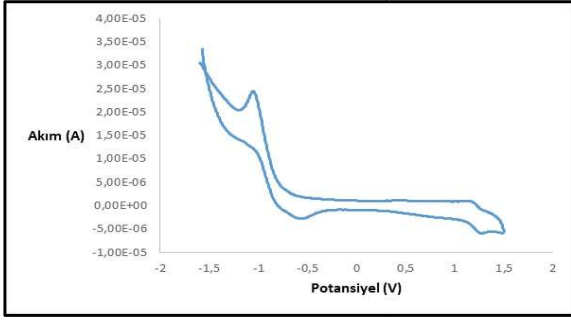
Şekil 115. Bileşik 175'in CV grafiği



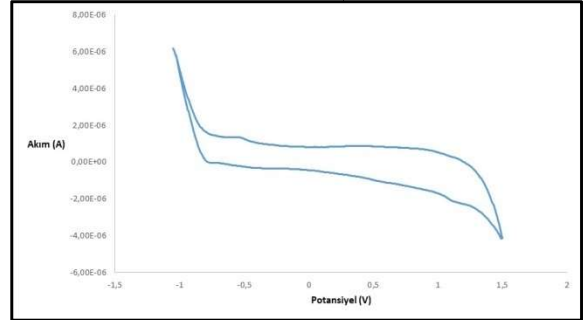
Şekil 112. Bileşik 56'nın CV grafiği



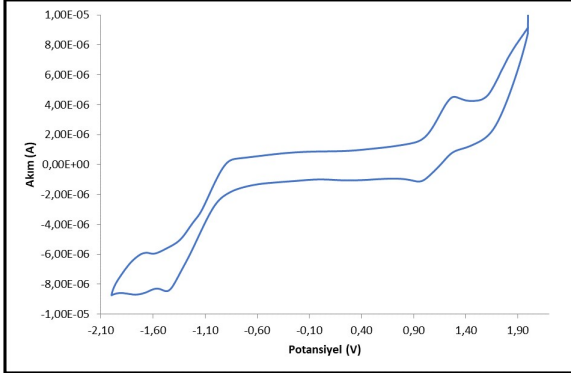
Şekil 116. Bileşik 176'nın CV grafiği



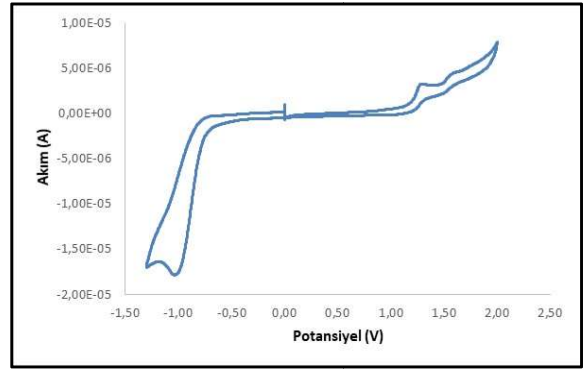
Şekil 117. Bileşik 177'nin CV grafiği



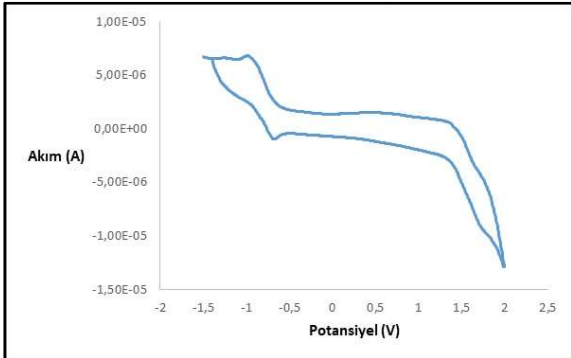
Şekil 121. Bileşik 80'in CV grafiği



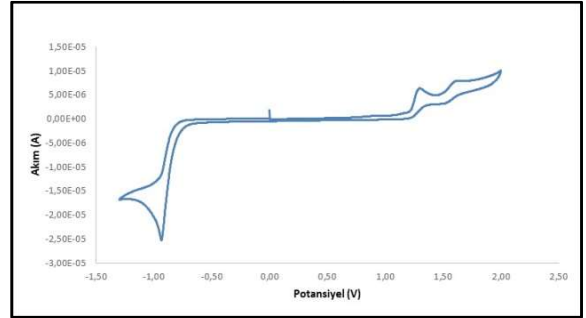
Şekil 118. Bileşik 178'in CV grafiği



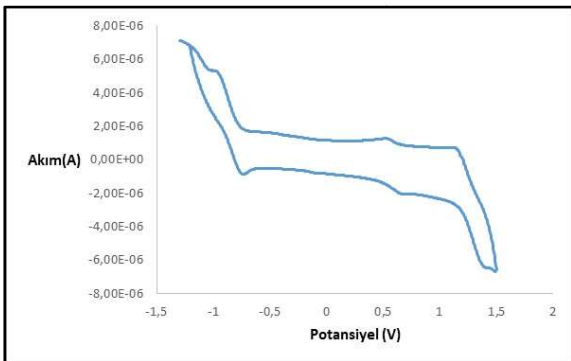
Şekil 122. Bileşik 182'nin CV grafiği



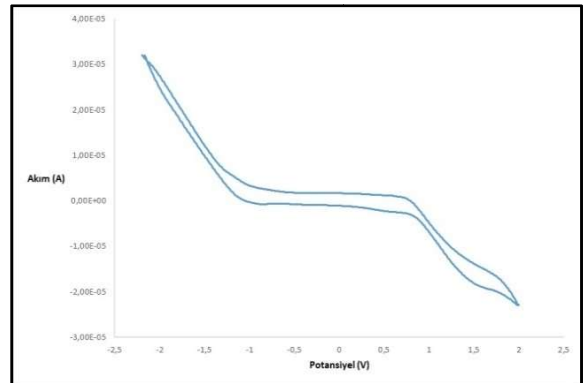
Şekil 119. Bileşik 179'un CV grafiği



Şekil 123. Bileşik 183'ün CV grafiği

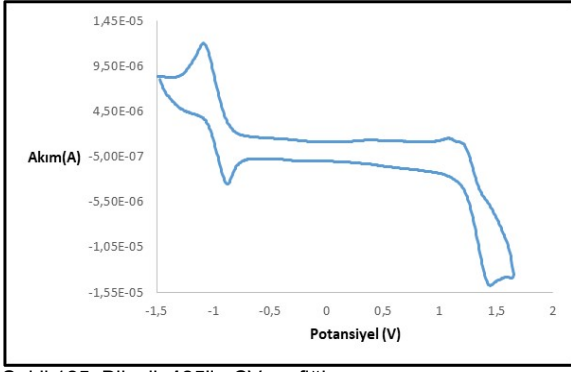


Şekil 120. Bileşik 180'in CV grafiği

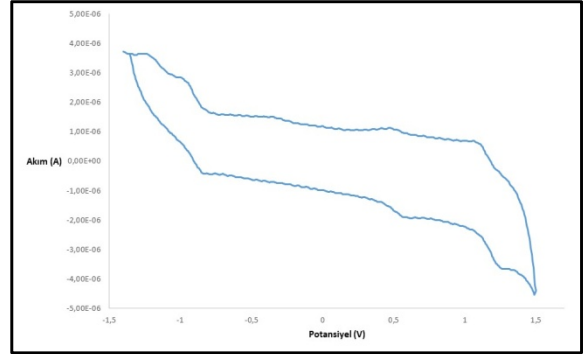


Şekil 124. Bileşik 184'ün CV grafiği

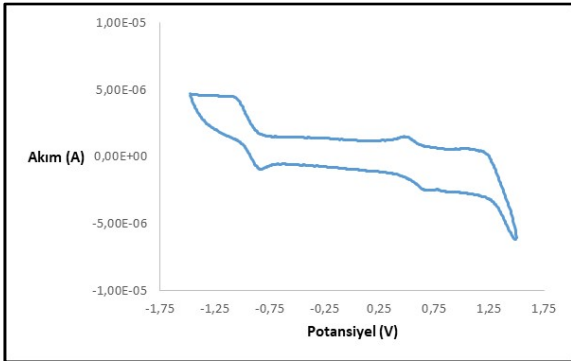




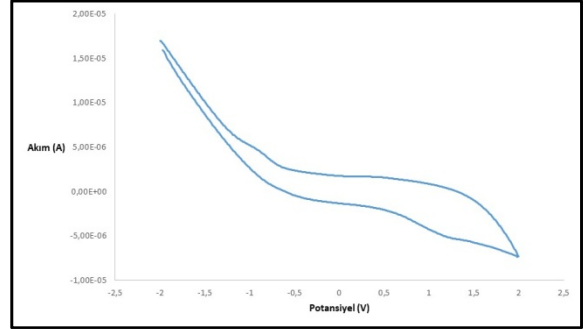
Şekil 125. Bileşik 185'in CV grafiği



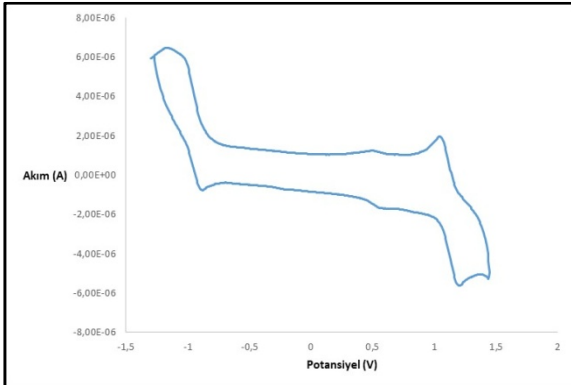
Şekil 129. Bileşik 189'un CV grafiği



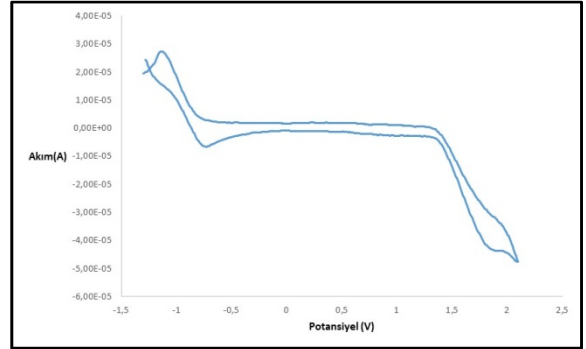
Şekil 126. Bileşik 186'nın CV grafiği



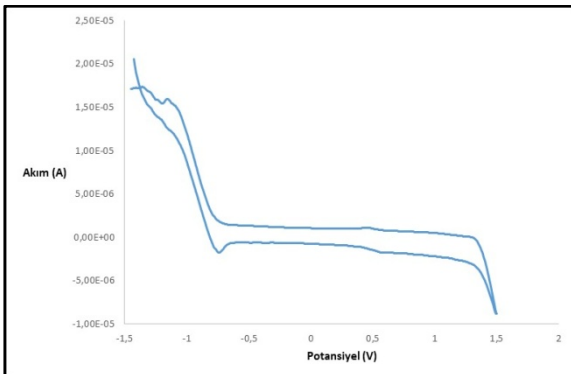
Şekil 130. Bileşik 190'nın CV grafiği



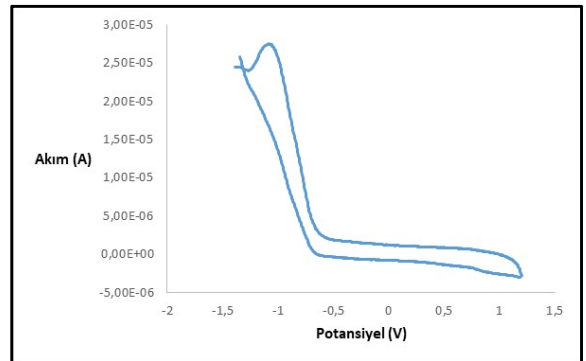
Şekil 127. Bileşik 187'nin CV grafiği



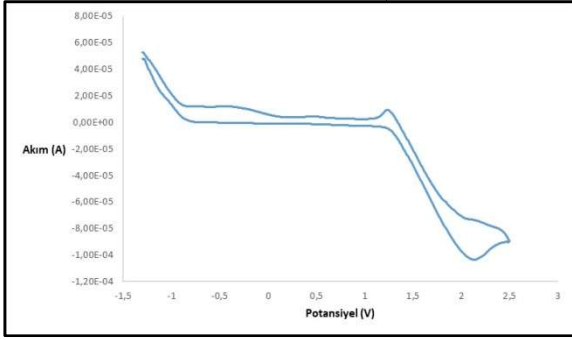
Şekil 131. Bileşik 191'in CV grafiği



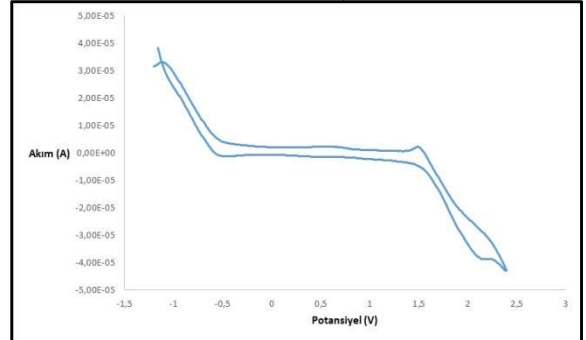
Şekil 128. Bileşik 188'in CV grafiği



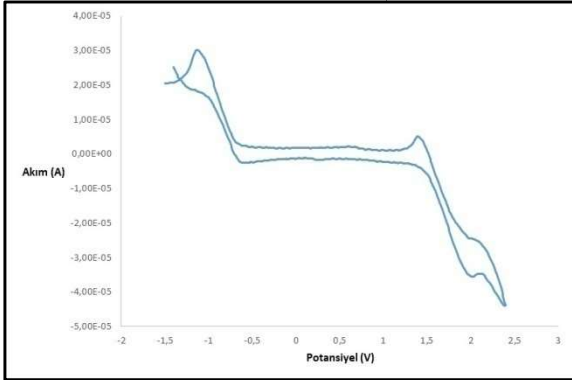
Şekil 132. Bileşik 192'nin CV grafiği



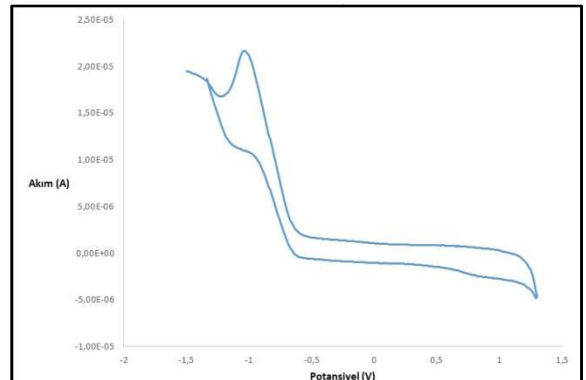
Şekil 133. Bileşik 193'ün CV grafiği



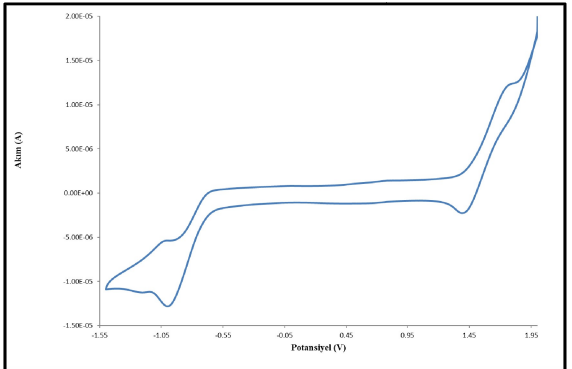
Şekil 137. Bileşik 197'nin CV grafiği



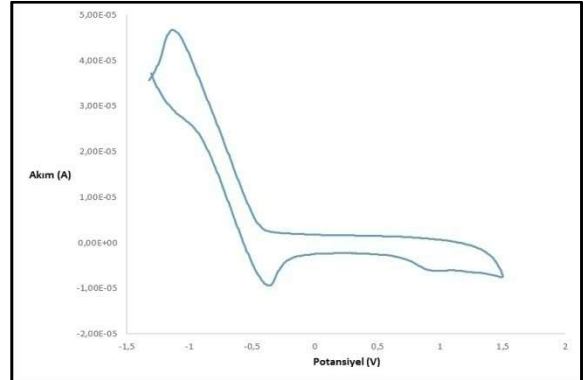
Şekil 134. Bileşik 194'ün CV grafiği



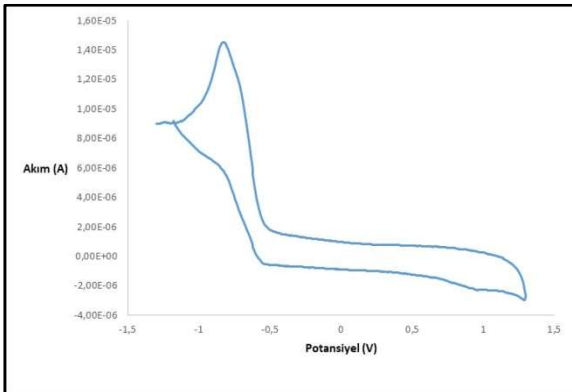
Şekil 138. Bileşik 198'nin CV grafiği



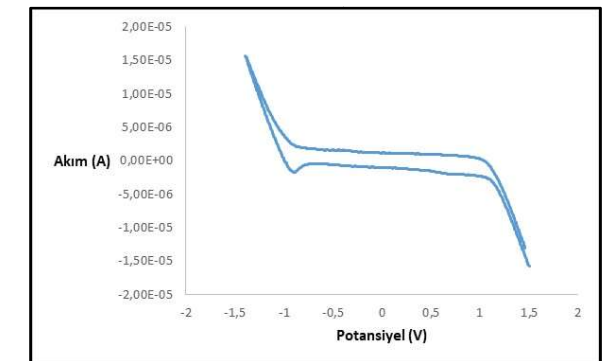
Şekil 135. Bileşik 195'in CV grafiği



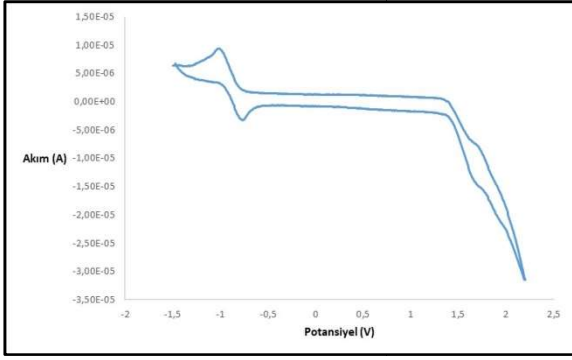
Şekil 139. Bileşik 88'in CV grafiği



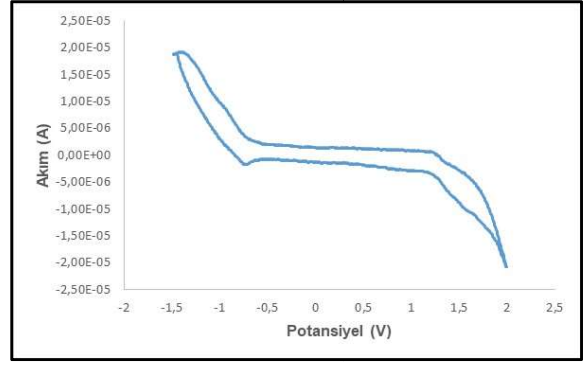
Şekil 136. Bileşik 196'nın CV grafiği



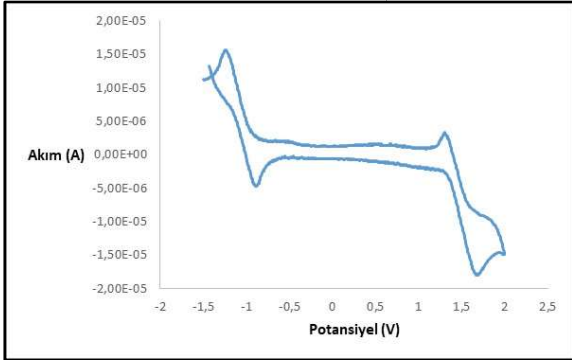
Şekil 140. Bileşik 199'un CV grafiği



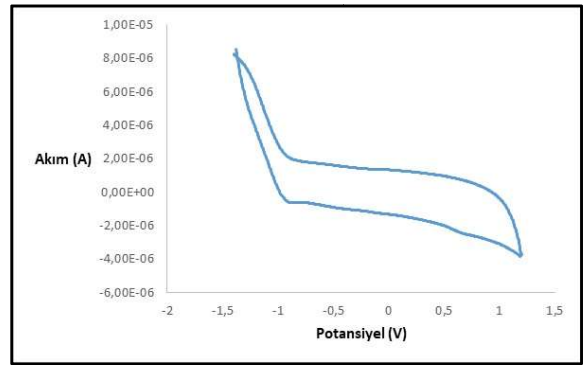
Şekil 141. Bileşik 200'ün CV grafiği



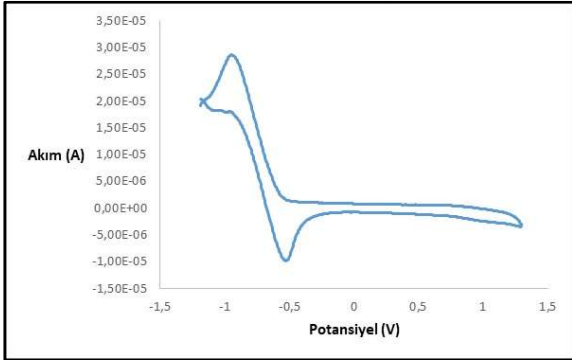
Şekil 145. Bileşik 204'ün CV grafiği



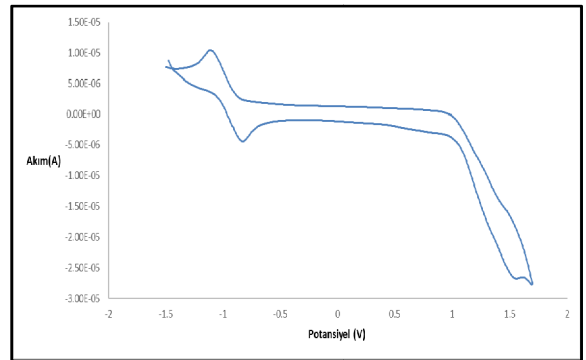
Şekil 142. Bileşik 201'in CV grafiği



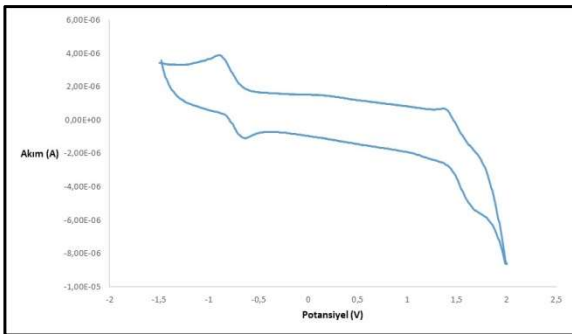
Şekil 146. Bileşik 205'in CV grafiği



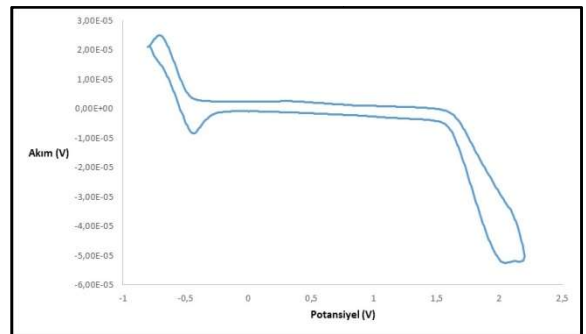
Şekil 143. Bileşik 202'nin CV grafiği



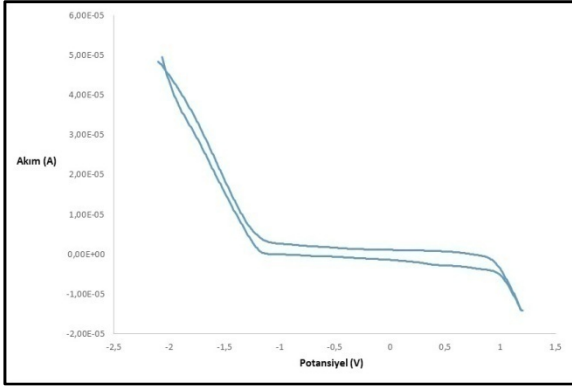
Şekil 147. Bileşik 206'nın CV grafiği



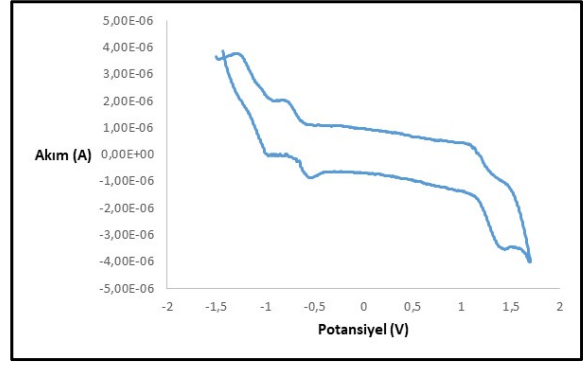
Şekil 144. Bileşik 203'ün CV grafiği



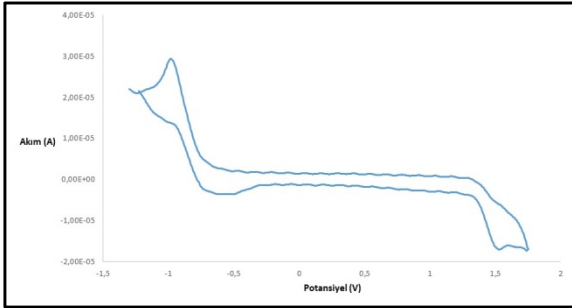
Şekil 148. Bileşik 81'in CV grafiği



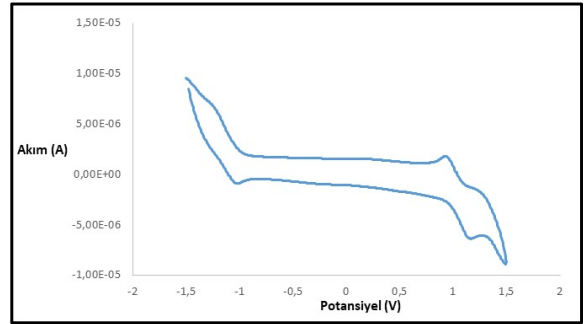
Şekil 149. Bileşik 207'nin CV grafiği



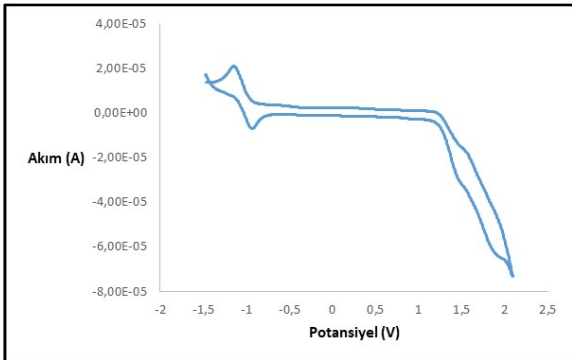
Şekil 153. Bileşik 211'in CV grafiği



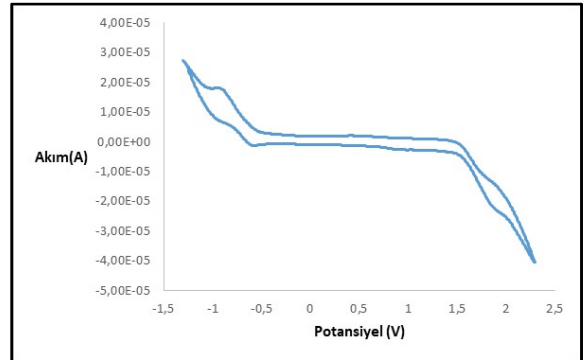
Şekil 150. Bileşik 208'in CV grafiği



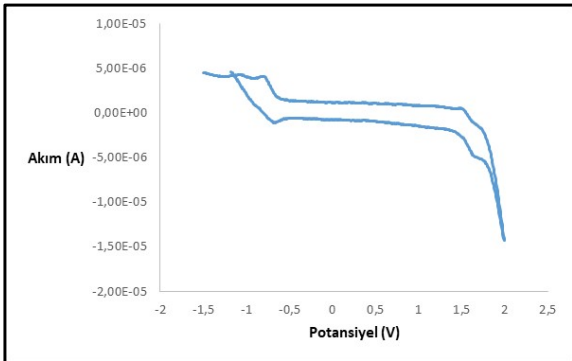
Şekil 154. Bileşik 212'nin CV grafiği



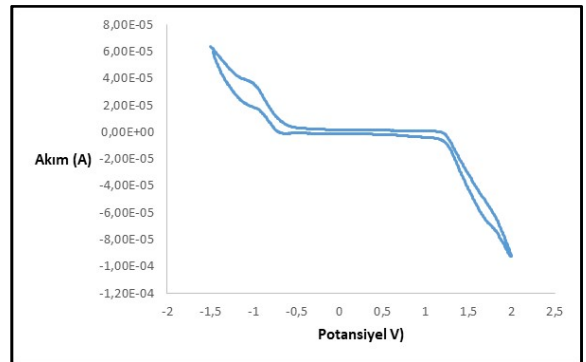
Şekil 151. Bileşik 209'un CV grafiği



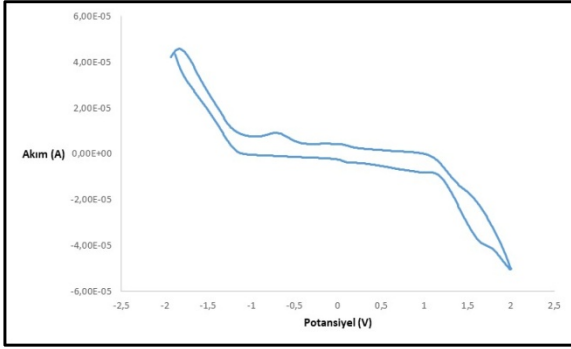
Şekil 155. Bileşik 213'ün CV grafiği



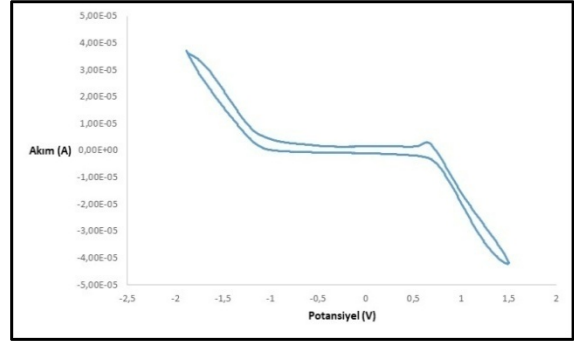
Şekil 152. Bileşik 210'un CV grafiği



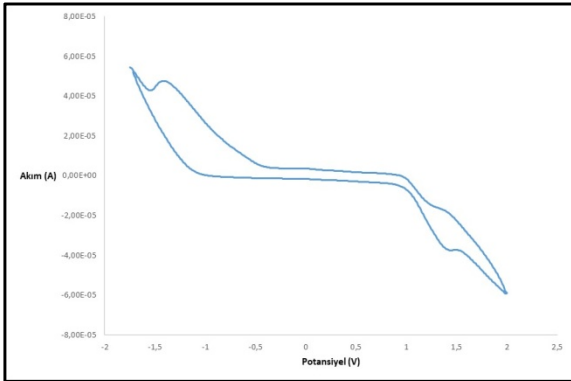
Şekil 156. Bileşik 214'ün CV grafiği



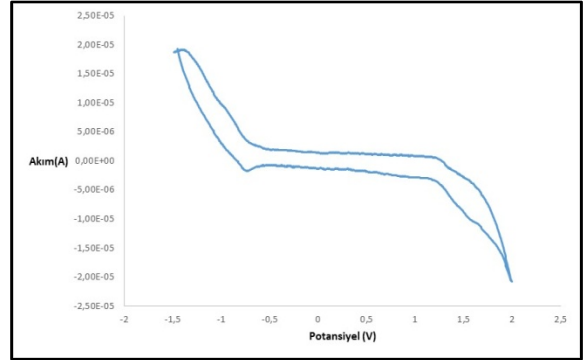
Şekil 157. Bileşik 215'in CV grafiği



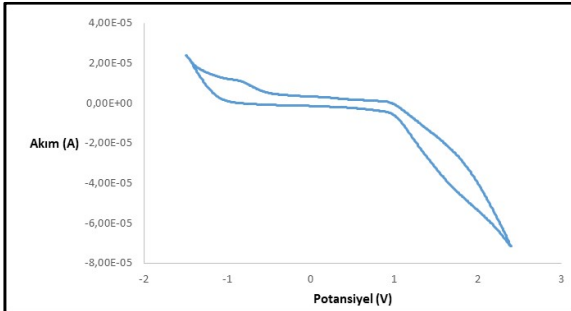
Şekil 161. Bileşik 219'un CV grafiği



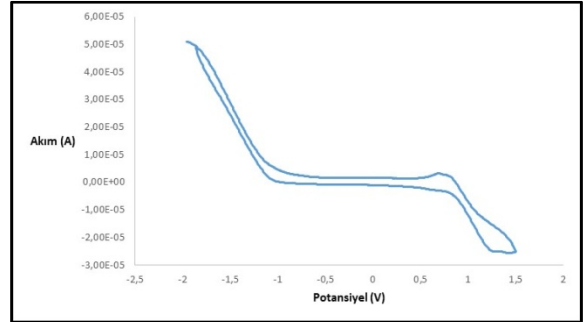
Şekil 158. Bileşik 216'nin CV grafiği



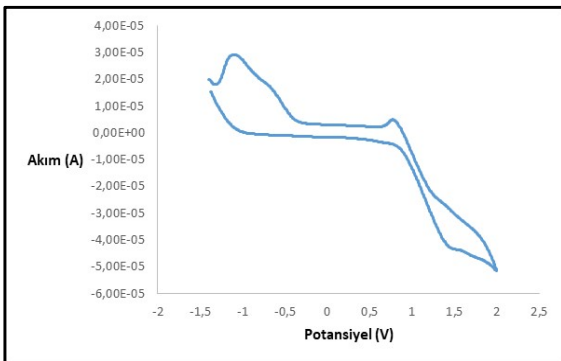
Şekil 162. Bileşik 220'nin CV grafiği



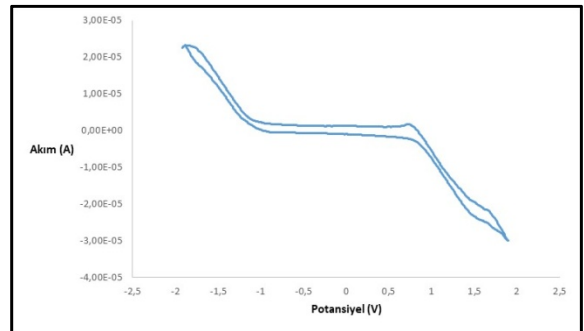
Şekil 159. Bileşik 217'nin CV grafiği



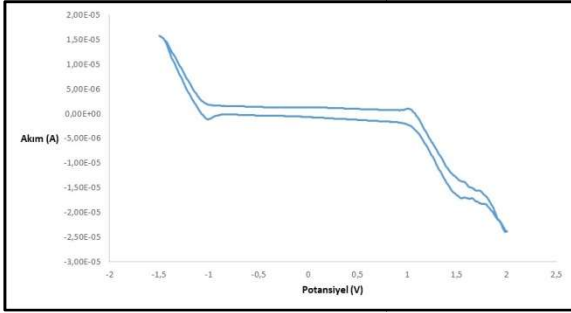
Şekil 163. Bileşik 221'in CV grafiği



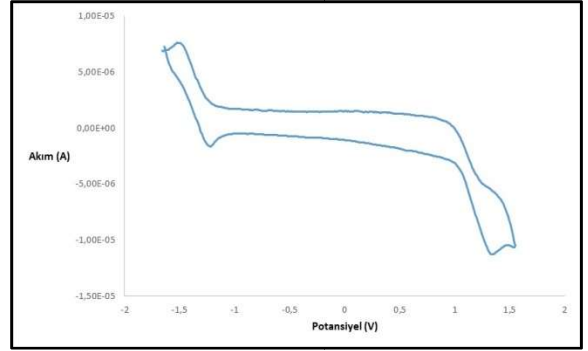
Şekil 160. Bileşik 218'in CV grafiği



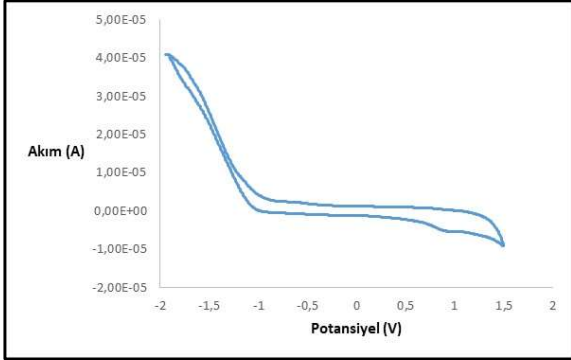
Şekil 164. Bileşik 222'nin CV grafiği



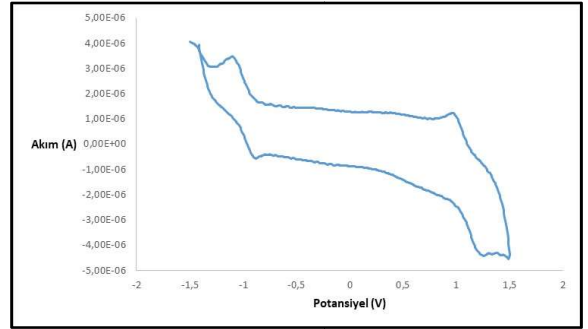
Şekil 165. Bileşik 223'ün CV grafiği



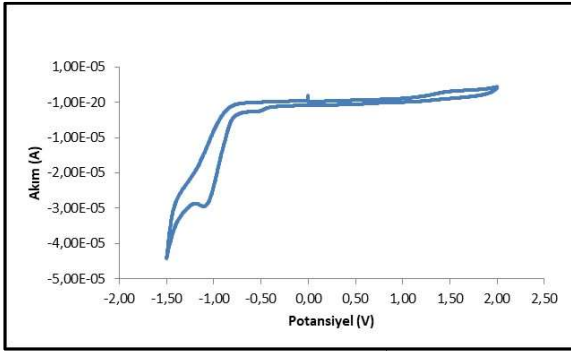
Şekil 169. Bileşik 227'nin CV grafiği



Şekil 166. Bileşik 224'ün CV grafiği

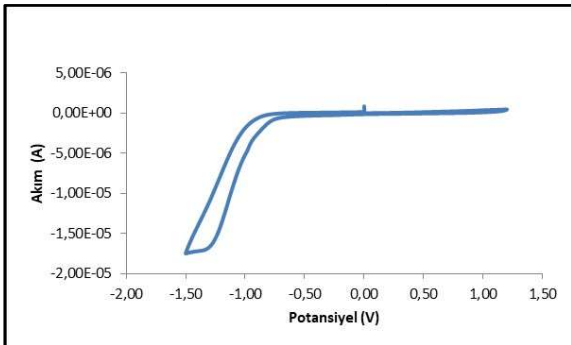
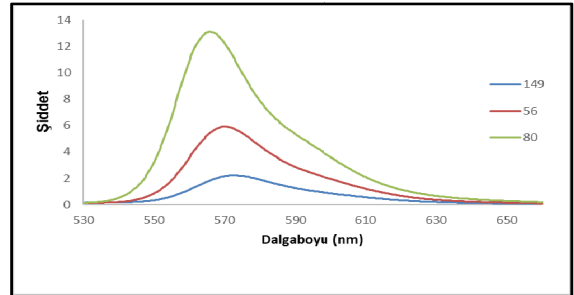


Şekil 170. Bileşik 228'in CV grafiği

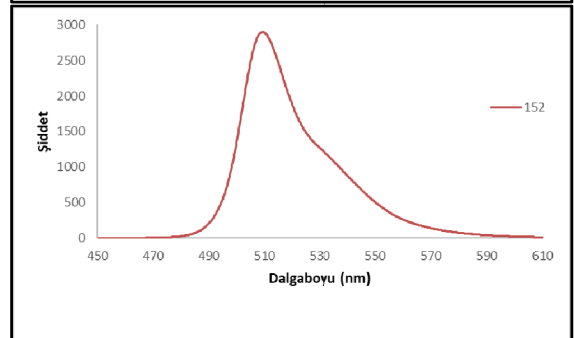


Şekil 167. Bileşik 225'in CV grafiği

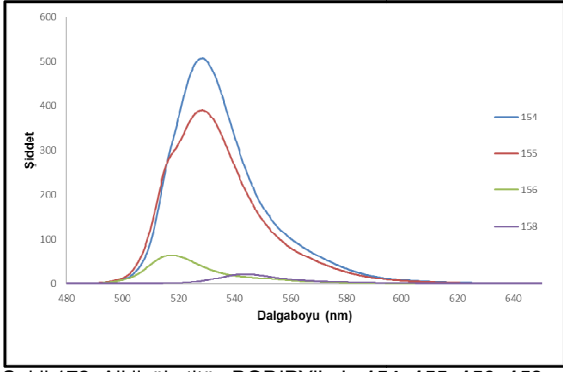
## Sentezlenen Bileşiklere Ait Emisyon Spektrumları



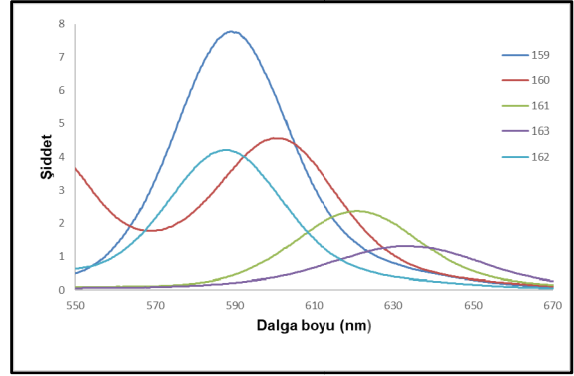
Şekil 168. Bileşik 226'nin CV grafiği



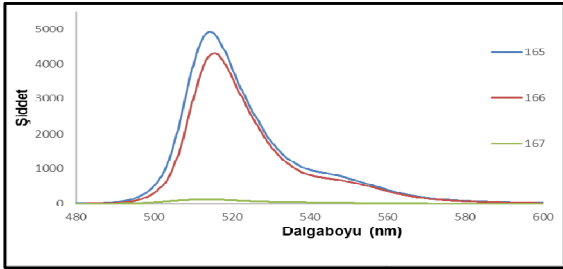
Şekil 171. Sübstitüent içermeyen BODIPY'lerin 149,152, 56, 80 emisyon spektrumları



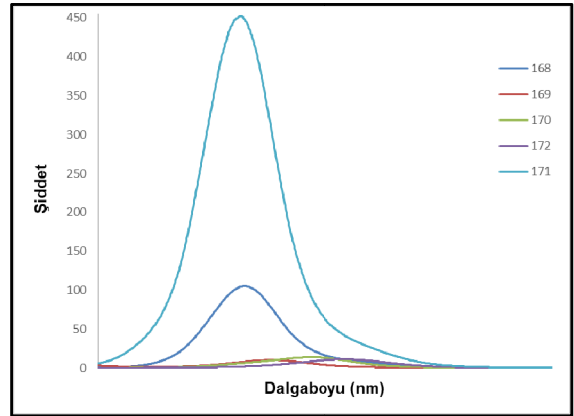
Şekil 172. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 154, 155, 156, 158 emisyon spektrumları



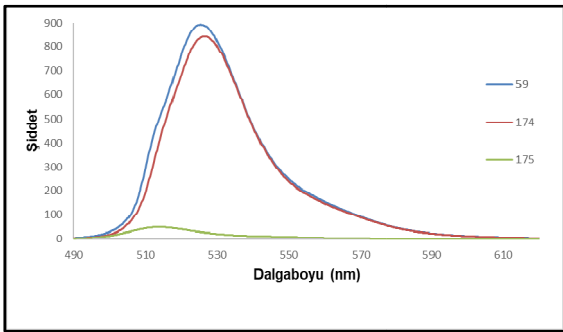
Şekil 176. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 159, 160, 161, 162, 163 emisyon spektrumları



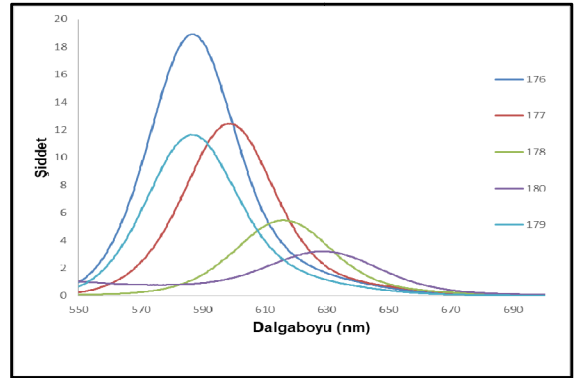
Şekil 173. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 165, 166, 167 emisyon spektrumları



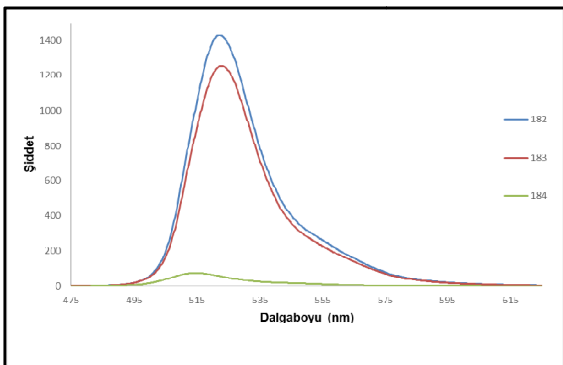
Şekil 177. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 168, 169, 170, 171, 172 emisyon spektrumları



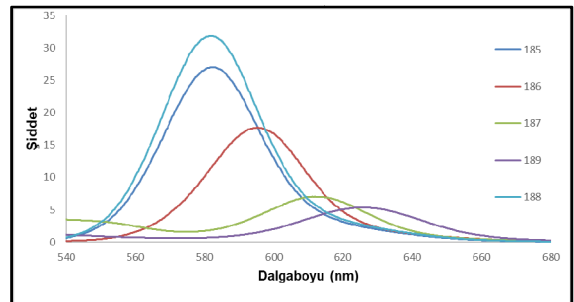
Şekil 174. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 59, 174, 175 emisyon spektrumları



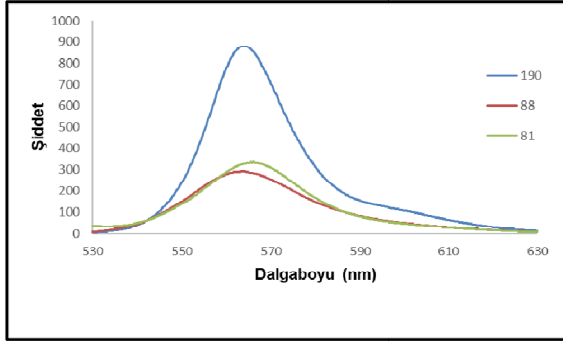
Şekil 178. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 176, 177, 178, 179, 180 emisyon spektrumları



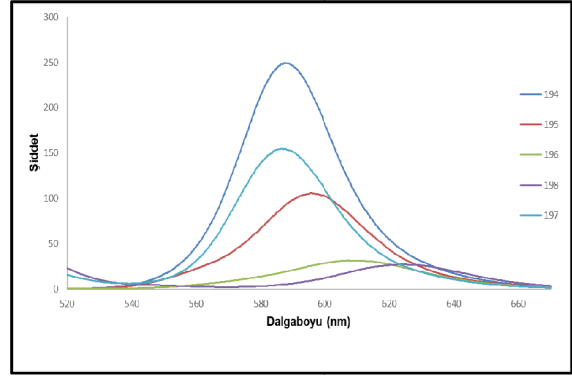
Şekil 175. Alkilsüstitüe BODIPY'lerin 182, 183, 184 emisyon spektrumları



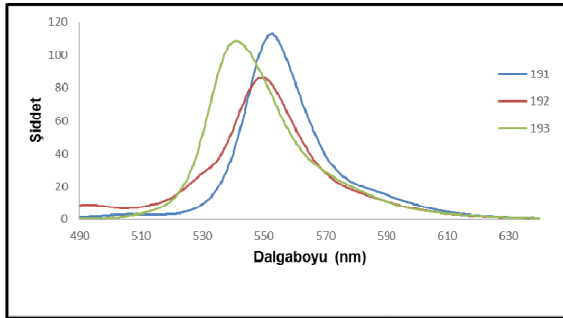
Şekil 179. Arilsüstitüe BODIPY'lerin 185, 186, 187, 188, 189 emisyon spektrumları



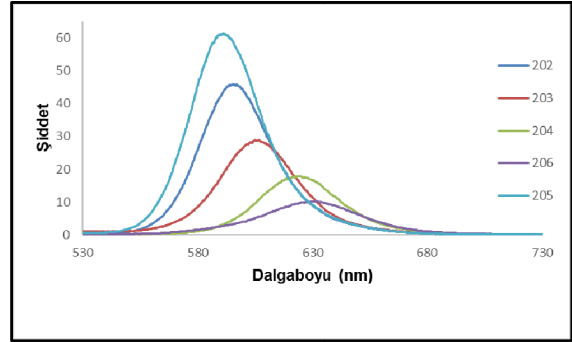
Şekil 180. Sübstütent içermeyen Br-BODIPY'lerin **190, 88, 81** emisyon spektrumları



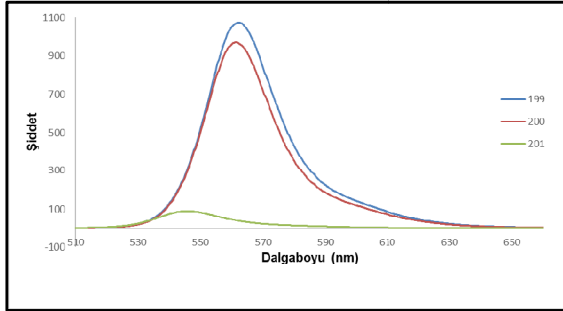
Şekil 184. Arilsübstütü Br-BODIPY'lerin **194, 195, 196, 197, 198** emisyon spektrumları



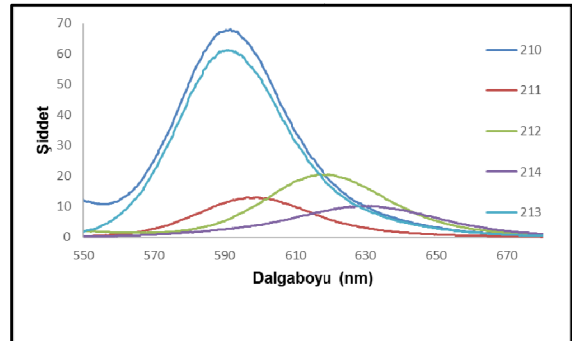
Şekil 181. Alkilsübstütü Br-BODIPY'lerin **191, 192, 193** emisyon spektrumları



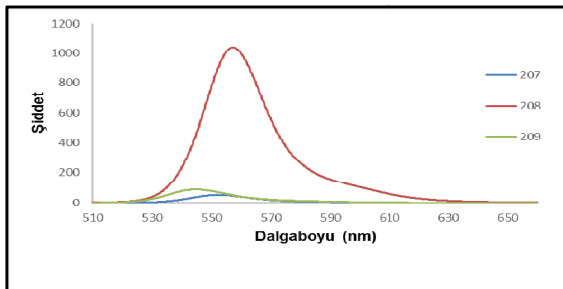
Şekil 185. Arilsübstütü Br-BODIPY'lerin **202, 203, 204, 205, 206** emisyon spektrumları



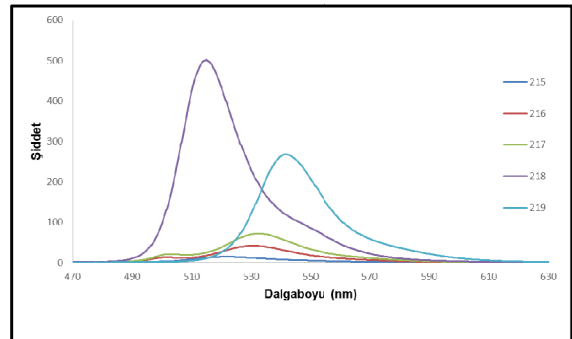
Şekil 182. Alkilsübstütü Br-BODIPY'lerin **199, 200, 201** emisyon spektrumları



Şekil 186. Arilsübstütü Br-BODIPY'lerin **210, 211, 212, 213, 214** emisyon spektrumları

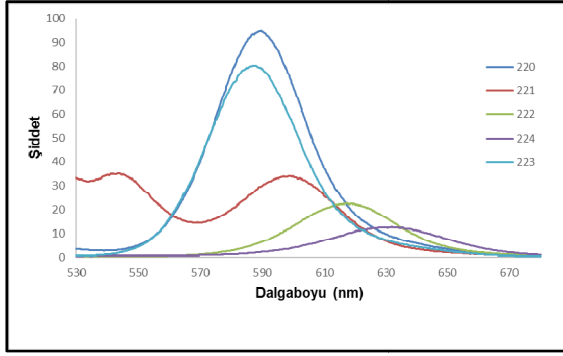


Şekil 183. Alkilsübstütü Br-BODIPY'lerin **207, 208, 209** emisyon spektrumları

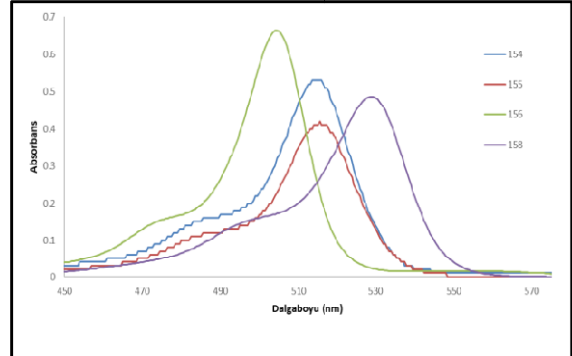


Şekil 187. Sübstütent içermeyen ve alkilsübstütü Bpin-BODIPY'lerin **215, 216, 217, 218, 219** emisyon spektrumları

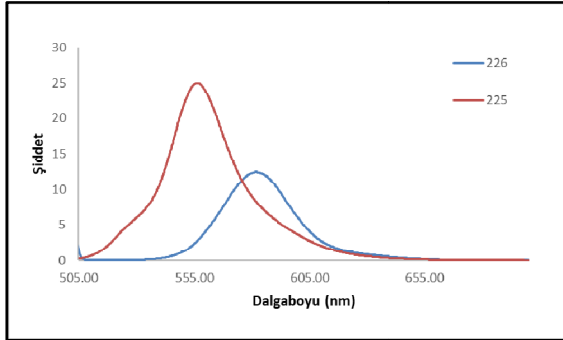




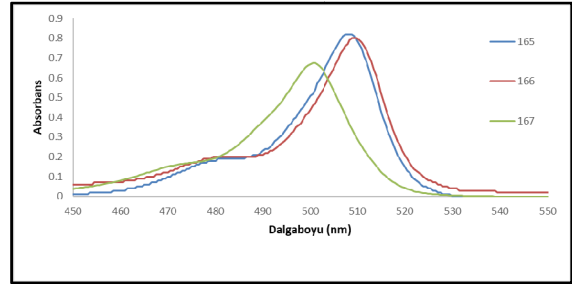
Şekil 188. Arilsübstütü Bpin-BODIPY'lerin 220, 221, 222, 223, 224 emisyon spektrumları



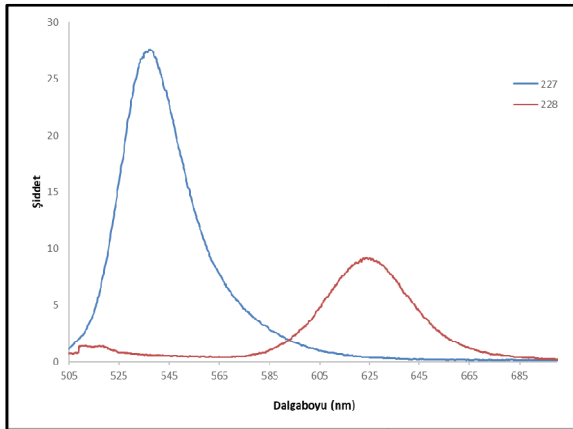
Şekil 192. Alkilsübstütü BODIPY'lerin 154, 155, 156, 158 UV-vis spektrumları



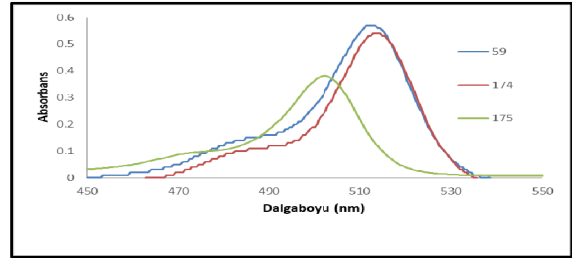
Şekil 189. Arilsübstütü 2,6-Bpin-BODIPY'lerin 225-226 emisyon spektrumları



Şekil 193. Alkilsübstütü BODIPY'lerin 165, 166, 167 UV-vis spektrumları

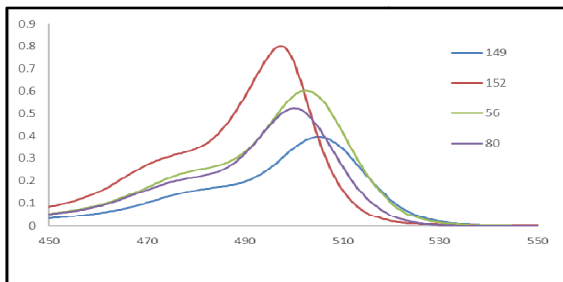


Şekil 190. Ninhidrin-BODIPY'lerin 227-228 emisyon spektrumları

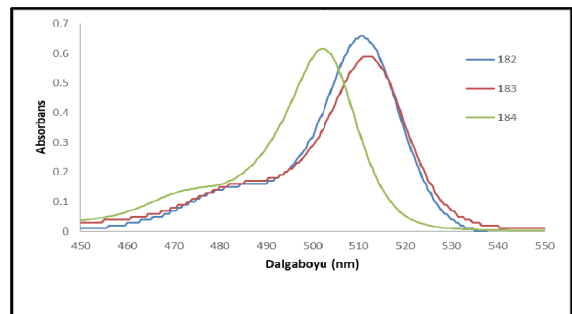


Şekil 194. Alkilsübstütü BODIPY'lerin 59, 174, 175 UV-vis spektrumları

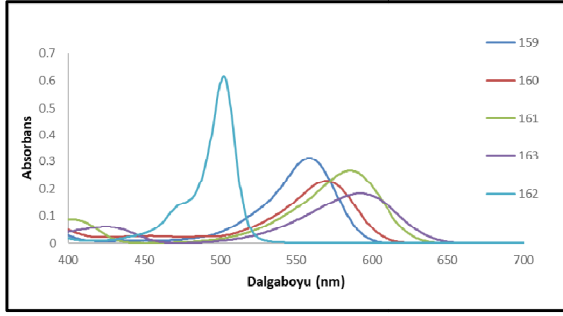
## Sentezlenen Bileşiklere Ait UV-vis Spektrumları



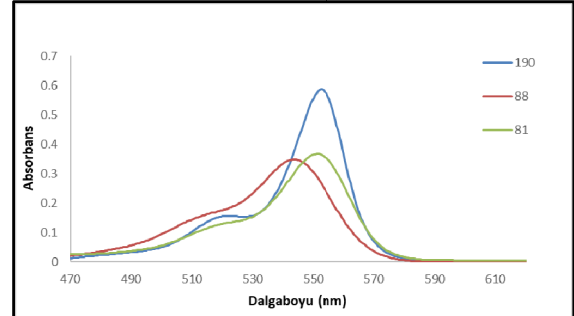
Şekil 191. Sübstütent içermeyen BODIPY'lerin 149, 152, 56, 80 UV-vis spektrumları



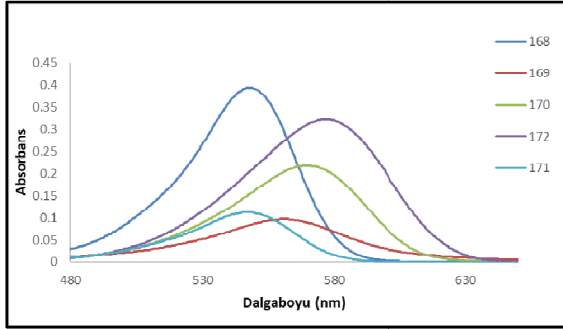
Şekil 195. Alkilsübstütü BODIPY'lerin 182, 183, 184 UV-vis spektrumları



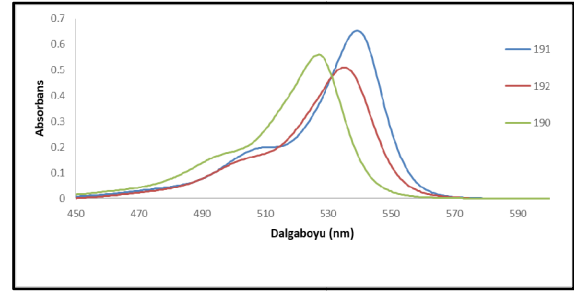
Şekil 196. Arilsüstitüe BODIPY'lerin **159, 160, 161, 162, 163** UV-vis spektrumları



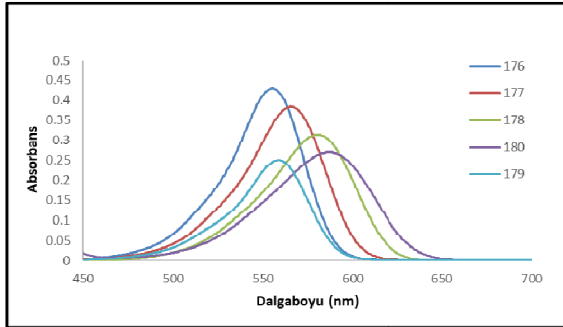
Şekil 200. Süstitüent içermeyen Br-BODIPY'lerin **190, 88, 81** UV-vis spektrumları



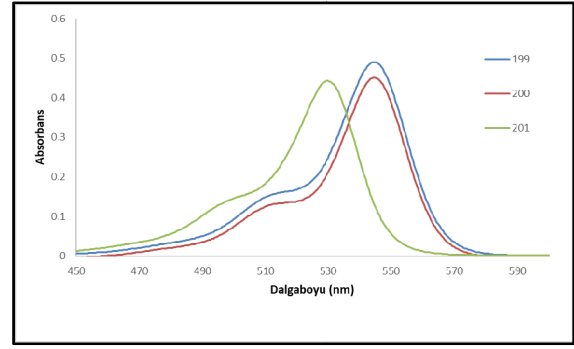
Şekil 197. Arilsüstitüe BODIPY'lerin **168, 169, 170, 171, 172** UV-vis spektrumları



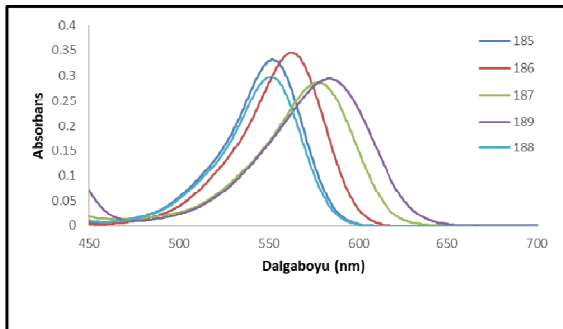
Şekil 201. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin **191, 192, 193** UV-vis spektrumları



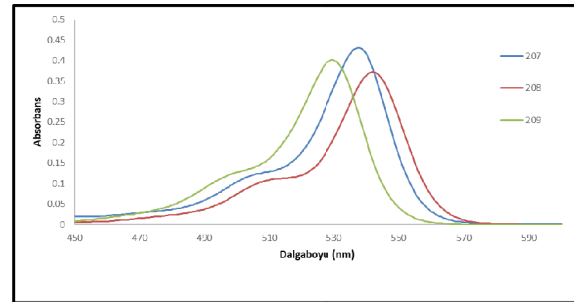
Şekil 198. Arilsüstitüe BODIPY'lerin **176, 177, 178, 179, 180** UV-vis spektrumları



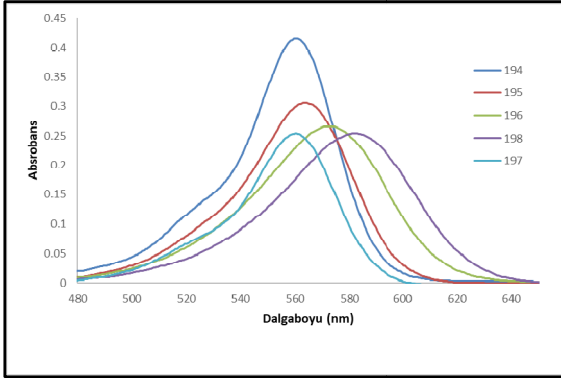
Şekil 202. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin **199, 200, 201** UV-vis spektrumları



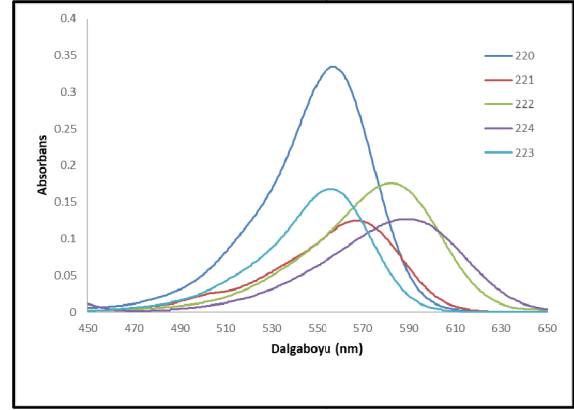
Şekil 199. Arilsüstitüe BODIPY'lerin **185, 186, 187, 188, 189** UV-vis spektrumları



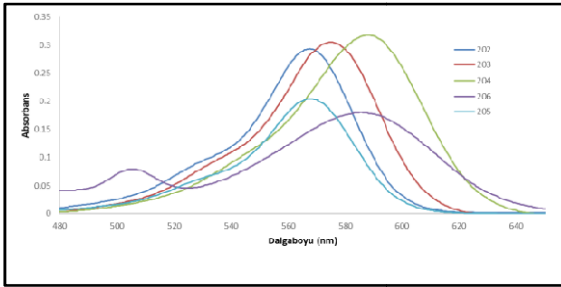
Şekil 203. Alkilsüstitüe Br-BODIPY'lerin **207, 208, 209** UV-vis spektrumları



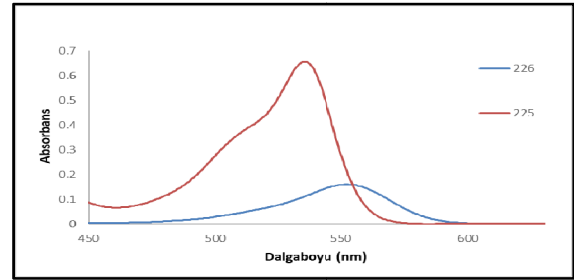
Şekil 204. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin **194, 195, 196, 197, 198** UV-vis spektrumları



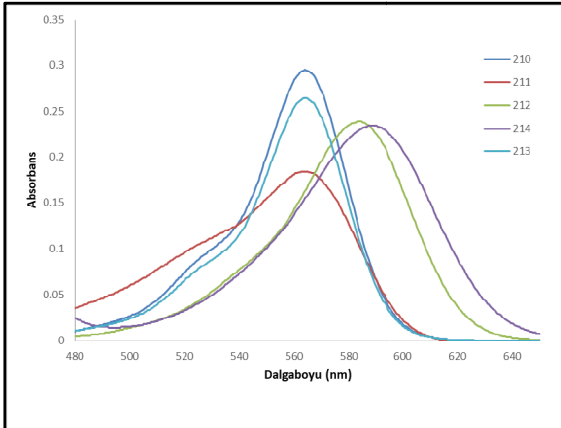
Şekil 208. Arilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin **220, 221, 222, 223, 224** UV-vis spektrumları



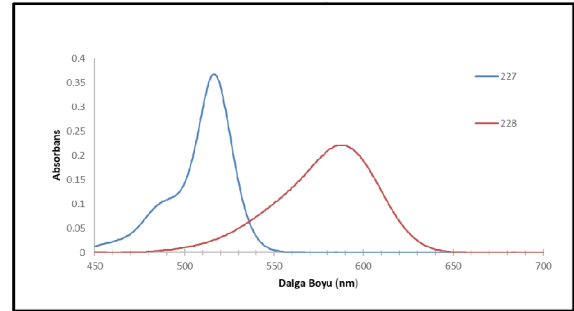
Şekil 205. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin **202, 203, 204, 205, 206** UV-vis spektrumları



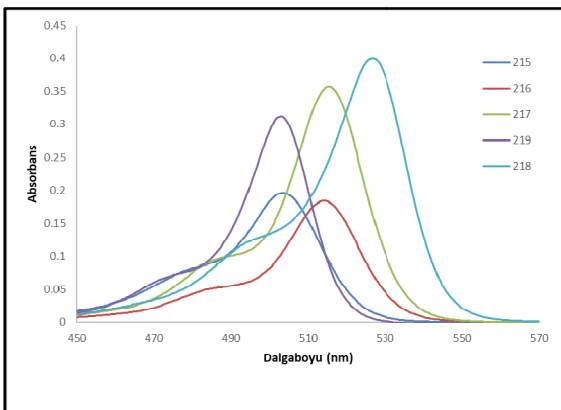
Şekil 209. Arilsüstitüe 2,6-Bpin-BODIPY'lerin **225-226** UV-vis spektrumları



Şekil 206. Arilsüstitüe Br-BODIPY'lerin **210, 211, 212, 213, 214** UV-vis spektrumları



Şekil 210. Ninhidrin-BODIPY'lerin **227-228** UV-vis spektrumları



Şekil 207. Süstitüent içermeyen ve alkilsüstitüe Bpin-BODIPY'lerin **215, 216, 217, 218, 219** UV-vis spektrumları

**Proje Kapsamında Ulusal ve Uluslar arası Kongrelerde Sunulan ve Bildiri Kitabında  
(Proceedings) Basılan Bildiriler**

1. Yılmaz, R. F., Tutar, A., Baydilek, İ. H., Tutar, Ö. F., "2, 3, 5-Tribrom-1*H*-İnden-1-on'un Yüksek Sıcaklık Fotobrominasyonu ile Kolay ve Etkin Sentezi", 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, 23-28 Ağustos 2015.
2. Yılmaz, R. F., Baydilek, İ. H., Derin, Y., Albayrak, B., Tutar, A., "4,4-Diflor-8-Süstitüe-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Sentezi", III. Ulusal Organik Kimya Kongresi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 05-08 Eylül 2016.
3. Tutar, A., Yılmaz, R. F., Derin, Y., Albayrak, B., Tutar, Ö. F., "4,4-Diflor-8-Süstitüe-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Sentezi", III. Ulusal Organik Kimya Kongresi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 05-08 Eylül 2016.
4. Albayrak, B., Yılmaz, R. F., Derin, Y., Özdemir, A., Tutar, A., "4,4-Diflor-8-Süstitüe-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Sentezi", III. Ulusal Organik Kimya Kongresi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 05-08 Eylül 2016.
5. Yılmaz, R. F., Baydilek, İ. H., Tutar, Ö. F., Derin, Y., Tutar, A., "Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-ethyl-3,5-bis(4'-ethylphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indancene (BODIPY)", 1<sup>st</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo, 27 October-01 November 2015.
6. Yılmaz, R. F., Baydilek, İ. H., Tutar, Ö. F., Ökten, S., Tutar, A., "Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-(4'-bromophenyl)-3,5-bis(4'-trifluoromethoxyphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indancene (BODIPY)", 1<sup>st</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo, 27 October-01 November 2015.
7. Yılmaz, R. F., Baydilek, İ. H., Tutar, Ö. F., Tutar, A., "A Facile and Efficient Synthesis of 5-Bromo-2,2-dihydroxy-1,3-indandione (5-Bromoninhydrin) From Indane", 1<sup>st</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sarajevo, 27 October-01 November 2015.



8. Baydilek, İ. H., Yılmaz, R. F., Derin, Y., Tutar, Ö. F., Tutar, A., "Photobromination of Monobromoindanones and Facile Synthesis of 5-bromo-2,2-dimethoxyindan-1,3-dione", 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Skopje, Macedonia, 26 October-30 October 2016, (Sözlü Sunum ve Tam Metin).
9. Yılmaz, R. F., Baydilek, İ. H., Özdemir, A., Tutar, A., "Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 2,6-Dibromo-4,4-difluoro-8-(4'-methoxyphenyl)-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY)", 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Skopje, Macedonia, 26 October-30 October 2016, (Sözlü Sunum).
10. Derin, Y., Baydilek, İ. H., Yılmaz, R. F., Albayrak, B., Ökten, S., Tutar, A., "Synthesis of 2-Arylpyrroles by Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction", 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Skopje, Macedonia, 26 October-30 October 2016, (Sözlü Sunum ve Tam Metin).
11. Tutar, A., Yılmaz, R. F., Derin, Y., Albayrak, B., Ökten, S., Tutar, Ö. F., "Synthesis of Ninhydrin Based BODIPY Dyes", "Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri, Beynəlxalq Elmi-Praktik Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, Gəncə, Azərbaycan, 04-05 Mayıs 2017 (Sözlü Sunum).
12. Yılmaz, R. F., Derin, Y., Albayrak, B., Mutlu, M., Köse, M., Tutar, A., "Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Difluoro-8-(Substitued)-3,5-Diethyl-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-Indacene (BODIPYs)\*", "Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri, Beynəlxalq Elmi-Praktik Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, Gəncə, Azərbaycan, 04-05 Mayıs 2017 (Sözlü Sunum).
13. Derin, Y., Yılmaz, R. F., Albayrak, B., Özdemir, A., Özdemir, A., Tutar, A., "Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Difluoro-8-(Substitued)-3,5-Dimethyl-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-Indacene (BODIPYs)\*", "Müasir Təbiət Elmlərinin Aktual Problemləri, Beynəlxalq Elmi-Praktik Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, Gəncə, Azərbaycan, 04-05 Mayıs 2017 (Sözlü Sunum).

14. Yılmaz, R. F., Albayrak, B., Derin, Y., Özdemir, A., Tutar, A., Ökten, S., "BODIPY-2,2-Dimethoxy-1,3-indandione as a Key Intermediate to BODIPY-Ninhydrin Dyad Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties", 20<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 2017), July 2-6, 2017, Cologne, Germany.
15. Yılmaz, R. F., Derin, Y., Yılmaz, Ş., Özdemir, A., Tutar, A., "Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 3,5-Disubstitued BODIPY Boronic Acid Pinacol Ester", 3<sup>rd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2017), Baku, Azerbaijan, 10-13 September 2017, (Sözlü Sunum).
16. Albayrak, B., Yılmaz, R. F., Derin, Y., Baydilek, İ. H., Ökten, S., Tutar, A., "Synthesis of meso substituted BODIPY Boronic Acid Pinacol Ester via Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction, Characterization and Electrochemical/Photophysical Studies", 3<sup>rd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2017), Baku, Azerbaijan, 10-13 September 2017, (Sözlü Sunum).
17. Derin, Y., Yılmaz, R. F., Albayrak, B., Özdemir, A., Tutar, A., "Synthesis, Characterization of BODIPY Boronic Acid Pinacol Ester and Photophysical/Electrochemical Investigation", 3<sup>rd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2017), Baku, Azerbaijan, 10-13 September 2017, (Sözlü Sunum).



## KAYNAKLAR

- Arvela, R. K., Leadbeater, N. E. 2005. "Suzuki Coupling of Aryl Chlorides with Phenylboronic Acid in Water, Using Microwave Heating with Simultaneous Cooling", *Organic Letters*, 11, 2101-2104.
- Bates, R., 2000. "Coupling Reactions." "Organic Synthesis Using Transition Metals.", Wiley-Black well; Edition.
- 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", *Chemical Communications*, 2608-2609.
- Beiser, A. 1997. "Modern Fiziğin Kavramları", İstanbul, Akademi Yayınevi.
- 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.
- Boyer, J. H., Haag, A. M., Sathyamoorthi, G., Soong, M. L., Thangaraj, K., Pavlopoulos, T. G. 1993. "Pyromethene-BF<sub>2</sub> Complexes as Laser Dyes 2", *Heteroatom Chemistry*, 4 (1), 39-49.
- 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", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4, 910-917.
- 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", *Journal of Organic Chemistry*, 65 (10), 2900-2906.
- Clausen, C., Gryko, D. T., Yasseri, 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", *Journal of Organic Chemistry*, 65 (22), 7371-7378.
- Corriu, R. J. P., Masse, J. P. 1972. "Activation of Grignard Reagents by Transition-metal Complexes. A New and Simple Synthesis of Trans-Stilbenes and Polyphenyls", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 144 (1972).
- Çakmak, Y., Akkaya, E. U. 2008. "Phenylethynyl-BODIPY Oligomers: Bright Dyes and Fluorescent Building Blocks", *Organic Letters*, 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: PiroI", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (1-2), 121-141.



Deniz, S. 2009. "Bazı Benzimidazollerin Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya.

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", *Organic Letters*, 10 (8), 1581-1584.

Dost, Z., Atilgan, S., Akkaya, E. U. 2006. "Distyryl-boradiazaindacenes: Facile Synthesis of Novel Near IR Emitting Fluorophores", *Tetrahedron Letters*, 62 (36), 8484-8488.

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", *Journal of American Chemical Society*, 107 (11), 3177-3184.

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.

Friedman, M. 2004. "Applications of the Ninhydrin Reaction for Analysis of Amino Acids, Peptides, and Proteins to Agricultural and Biomedical Sciences", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (3), 385-406.

Gai, L., Mack, J., Lu, H., Yamada, H., Kuzuhara, D., Lai, G., Li, Z., Shen, Z. 2014. "New 2,6-Distyryl-Substituted BODIPY Isomers: Synthesis, Photophysical Properties, and Theoretical Calculations", *Chemistry A European Journal*, 20 (4), 1091-1102.

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", *Chemical Communications*, 1717-1718.

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. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 21 (18), 5770–5781.

Gill, H. S., Finger, I., Bozidarevic, I., Szydlo, F., Scott, M. J. 2005. "Preparation of  $\alpha,\beta$ -Unsubstituted Meso-arylbidipyrins via Metal-templated, Oxidative Coupling of Dipyrins", *New Journal of Chemistry*, 29, 68-71.

Guo, Z., Park, S., Yoon, J., Shin, I. 2014. "Recent Progress in the Development of Near-Infrared Fluorescent Probes for Bioimaging Applications", *Chemical Society Reviews*, 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", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 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", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 1642-1643.

Hansen, D. B., Joullie, M. M. 2005. "The Development of Novel Ninhydrin Analogues", *Chemical Society Reviews*, 34, 408-417.





- Hark, R. R. 1996. "Synthesis of Ninhydrin Analogues." PhD Thesis. UMI Number: 9627932.
- Hark, R. R., Hauze, D. B., Petrovskaia, O., Joulie, M. 2001. "Synthetic Studies of Ninhydrin Analogs", Canadian Journal of Chemistry, 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. Synthesis, 2007 (1), 25-27.
- 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", Organic Letters, 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", Organic Letters, 13 (12), 2992-2995.
- Heffner, R. J., Joulie, M. M. 1991. "A Synthesis of Two Novel Benzo[f]ninhydrin Analogs: 6-Methoxybenzo[f]ninhydrin and Thieno[f]ninhydrin", Synthetic Communications, 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.
- 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 Letters, 53 (42), 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", Journal of Organic Chemistry, 76 (24), 9988-9996.
- 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 Letters, 47 (38), 6887-6889.
- Kancharla, P., Kelly, J. X., Reynolds, K. A. 2015. "Synthesis and Structure-Activity Relationships of Tambjamins and B-Ring Functionalized Prodiginines as Potent Antimalarials", Journal of Medicinal Chemistry, 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", Angewandte Chemie, 46 (16), 2768-2813.
- Kappe, C. O. 2004. "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", Angewandte Chemie, 43 (46), 6250-6284.
- Killoran, J., Allen, L., Gallagher, J. F., Gallagher, W. M., O'Shea, D. F. 2002. "Synthesis of BF<sub>2</sub> Chelates of Tetraarylazadipyrromethenes and Evidence for Their Photodynamic Therapeutic Behaviour", Chemical Communications, 1862-1863.
- Kollmannsberger, M., Gareis, T., Heini, S., Brey, J., Daub, J., 1997. "Electrogenerated Chemiluminescence and Proton-dependent Switching of Fluorescence: Functionalized Difluoroboradiaza-s-indacenes", Angewandte Chemie, 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 Doncept for Highly Sensitive Fluorescent Probes", *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (50), 10211-10220.

Lai, Y-C., Chang, C-C. 2014. "Photostable BODIPY-Based Molecule with Simultaneous Type I and Type II Photosensitization as Selective Photodynamic Cancer Therapy", *Journal of Materials Chemistry 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. "Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of Phenylated Boron-dipyrromethenes", *Dyes and Pigments*, 96 (3), 665-671.

Larhed, M., Hallberg, A. 1996. "Microwave-Promoted Palladium-Catalyzed Coupling Reactions", *Journal of Organic Chemistry*, 61 (26), 9582-9584.

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", *Organic Letters*, 8 (20), 4589-4591.

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", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 29 (1), 261-264.

Leen, V., Miscoria, D., Yin, Sh., Flarowski, A., Ngongo, J. M., Auweraer, M. V., Boens, N., Dehaen, W. 2011. "1,7-Disubstituted Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes: Synthesis and Spectroscopic Properties", *Journal of Organic Chemistry*, 76 (20), 8168-8176.

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 Letters*, 13 (52), 5337-5340.

Lin, Y-C. 2010. "Modified BODIPY Probes to Explore Peroxisome Function", Durham Theses, Durham University. Available at Durham E-Theses.

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", *Journal of the American Chemical Society*, 121 (24), 5819-5820.

Loudet, A., Burgess, K. 2007. "BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties", *Chemical Reviews*, 107 (11), 4891-4932.

McDonnell, S. O., O'Shea, D. F. 2006. "Near-Infrared Sensing Properties of Dimethylamino Substituted BF<sub>2</sub>-azadipyrromethenes", *Organic Letters*, 8 (16), 3493-3496.

Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A. 1981. "The Palladium-catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases", *Synthetic Communications*, 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 Letter*, 21, 2065-2866.
- Molander, G. A., Ellis, N. 2006. "Organotrifluoroborates: Protected Boronic Acids That Expand the Versatility of the Suzuki Coupling Reaction", *Accounts of Chemical Research*, 40 (4), 275-286.
- Mora, M., Sanchidrian, C. J., Ruiz, J. R. 2008. "Suzuki Cross-Coupling Reactions over Pd(II)-hydrotalcite Catalysis in Water", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 285 (2008), 79-83.
- More, B. A., Mula, S., Thakare, S., Sekar, N., Ray, K. L., Chattopadhyay, S. 2014. "Masking and Demasking Strategies for the BF<sub>2</sub>-BODIPYs as a Tool for BODIPY Fluorophores", *Journal of Organic Chemistry*, 79 (22), 10981-10987.
- Nöll, G., Daub, J., Lutz, M., Rurack, K. 2011. "Synthesis, Spectroscopic Properties, and Electropolymerization of Azulene Dyads", *Journal of Organic Chemistry*, 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.
- 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 Borondipyrromethenes from a Single Platform", *Organic Letters*, 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", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 50 (51), 156-159.
- 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, P. D., Dhanalekshmi, S., Littler, B. J., Lindsey, J. S. 2000. "Rational Syntheses of Porphyrins Bearing up to Four Different Meso Substituent", *Journal of Organic Chemistry*, 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", *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 19 (10), 2804-2807.
- Rogers, M. A. T. 1943. "4-Diarylpyrroles. Part I. Synthesis of 2,4-diarylpyrroles and 2,2,4,4-tetra-arylazadipyrromethines", *Journal of the Chemical Society*, 590-596.

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", *Journal of the American Chemical Society*, 126, 2664-2665.

Sevinç, G. 2013. "Bordipirometen (BODIPY) Bileşiklerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Smith, G. B., Dezeny, G. C., Huges, D. L., King, A. O., Verhoeven, T. R. 1994. "Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction", *Journal of Organic Chemistry*, 59, 8151-8156.

Solomons, G. T. W. 2000. *Organic Chemistry*, J. Wiley, 624, South Florida.

Stang, P. J., Diederich, F. 2004. "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds with Organic Halides", "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", WILEY VHC Yayınları, 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", *Chemical Communications*, 11, 1328-1329.

Suzuki, A. 2004, "Organoborane Coupling Reactions (Suzuki Coupling)", *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 80, 359-371.

Suzuki, A. 1999, "Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles", *Journal of Organometallic Chemistry*, 576 (1-2), 147-168.

Suzuki, A. 2002. "Cross-Coupling Reactions via Organoboranes", *Journal of Organometallic Chemistry*, 653 (1-2), 83-90.

Şahin, N. 2012. "Pd(II), Ni(II) ve Ru(II) Metallerinin Azol Kompleksinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri", Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Tabba, H. D., Cavaleiro, J. A. S., Jeyakumar, D., Graca, M., Neves, P. M. S., Smith, K. M. 1989. "Electrochemical Study of the Nonaqueous Oxidation of Dipyrrolic Compounds", *Journal of Organic Chemistry*, 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", *The Journal of Organic Chemistry*, 72 (1), 269-272.

Tamao, K., Sumitani, K., Kumada, M. 1972. "Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-phosphine Complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 94 (12), 4374-4376.

Teknikel, E., 2013, "Yeni BODIPY Bileşiklerinin Sentezi ve Spektral Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.



- Thoresen, L. H., Kim, H., Welch, M. B., Burghart, A., Burgess, K. 1998. "Synthesis of 3,5-Diaryl-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY®) Dyes", *Synlett*, 11, 1276-1278.
- Treibs, A., Kreuzer, F. H. 1968. "Difluorboryl-Komplexe Von Di- Und Tripyrrylmethenen", *European Journal of Organic Chemistry*, 718 (1), 208-223.
- Tutar, A., Berkil, K., Hark, R. R., Balci, M. 2008. "Bromination of 5-methoxyindan: Synthesis of New Benzoindenone Derivatives and Ready Access to 7*H*-Benzo[*c*]fluoren-7-one Skeleton", *Synthetic Communications*, 38 (9), 1333-1345.
- Ulrich, G., Ziesel, R., Harriman, A. 2008. "The Chemistry of Fluorescent BODIPY Dyes: Versatility Unsurpassed", *Angewandte Chemie*, 47 (7), 1184-1201.
- Ünlü, C. S., Tutar, A., Erenler, R. 2012. "Facile and Efficient Bromination of Benz[*f*]indan-1-One", *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 34 (3), 705-708.
- Vankoevinge, J. A., Lugtenburg, J. 1977. "Novel Pyrromethenes 1-Oxygen and 1-Sulfur Analogs-Evidence for Photochemical Z-E Isomerization", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 96 (2), 55-57.
- 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", *Chemical Communications*, 48, 9129-9131.
- Vos de Wael, E., Pardoën, J. A., Koevinge, V., Lugtenburg, J. 1977. "Pyrromethene-BF<sub>2</sub> Complexes (4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenes). Synthesis and Luminescence Properties", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 96 (12), 306-309.
- Wagner, R. W., Lindsey, J. S. 1994. "A Molecular Photonic Wire", *Journal of the American Chemical Society*, 116, 9759-9760.
- Wagner, R. W., Lindsey, J. S. 1996. "Boron-dipyrromethene Dyes for Incorporation in Synthetic Multi-pigment Light-harvesting Arrays", *Pure and Applied Chemistry*, 68 (7), 1373-1380.
- Wang, J., Wang, T. T., Gao, P. F., Huang, C. Z. 2014. "Biomolecules-conjugated Nanomaterials for Targeted Cancer Therapy", *Journal of Materials Chemistry B*, 48 (2), 8452-8465.
- Werner, T., Huber, C., Heini, S., Kollmannsberger, M., Daub, J., Wolfbeis, O. S. 1997. "Novel Optical pH-Sensor Based on a Boradiaza-indacene Derivative", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 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.
- Xi, C., Chen, W., Wu, Y. 2007. "Highly Active Pd(II) Catalysts with Pyridylbenzoimidazole Ligands for the Heck Reaction", *Journal of Organometallic Chemistry*, 692 (20), 4381-4388.
- Xu, X., Zhang, Y. 2002. "Synthesis of 3*H*-pyrroles Promoted by Samarium/cat. Iodine System", *Synthetic Communications*, 32 (17), 2643-2650.



Yogo, T., Urano, Y., Ishitsuka, Y., Maniwa, F., Nagano, T. 2005. "Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (35), 12162-12163.

Yu, L., Muthukumar, 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(dipyrrinato)metal Complex", *Inorganic Chemistry*, 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) Styryl Substituted Borondipyrromethene and Borondiindomethene Dyes with Intense Near-Infrared Fluorescence", *Chemistry an Asian Journal*, 1 (1-2), 176-187.

Zhao, W., Carreira, E. W. 2005. "Conformationally Restricted Aza-BODIPY: A Highly Fluorescent Stable, Near-Infrared-Absorbing Dye", *Angewandte Chemie*, 44 (11), 1677-1679.

Zhu, S., Zhang, J., Vegesna, G., Tiwari, A., Luo, F., Zeller, M., Luck, R., Li, H., Greena, S., Liu, H., 2012. "Controlled Knoevenagel Reactions of Methyl Groups of 1,3,5,7-tetramethyl BODIPY Dyes for Unique BODIPY Dyes" *RSC Advances*, 2, 404-407.

Ziessel, R., Ulrich, G., Harriman, A. 2007. "The Chemistry of BODIPY: A New El Dorado for Fluorescence Tools", *New Journal of Chemistry*, 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", *Organic Letters*, 18 (2), 2881-2884.

Zim, D., Monteiro, A. L., Dupont, J. 2000. "PdCl<sub>2</sub>(SEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Pd(OAc)<sub>2</sub>: Simple and Efficient Catalyst Precursors for the Suzuki Cross-Coupling Reaction", *Tetrahedron Letters*, 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", *Journal of Organic Chemistry*, 73 (4), 1563-1566.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. AHMET TUTAR
Proje No:	114Z176
Proje Başlığı:	Mikrodalga Destekli Suzuki-Miyaura Kenetleme Reaksiyonları ile Çok Yönlü ve Çok Amaçlı Özelliklere Sahip Ninhidrin Türevli Bileşiklerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin Araştırılması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	SALİH ÖKTEN, ABDİL ÖZDEMİR, MAHMUT KÖSE
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	SAKARYA Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2014 - 15/10/2017
Onaylanan Bütçe:	453680.0
Harcanan Bütçe:	407842.99
Öz:	Bu proje kapsamında BODIPY çekirdekleri ile ninhidrin bileşiği kenetlenerek gizli parmak izlerinin belirlenmesinde yüksek floresans özelliğe sahip yeni ve etkili ninhidrin-BODIPY türevleri sentezlenmiştir. Bu amaçla ninhidrin sentezi, BODIPY sentezi, BODIPY'lerin brominasyonu, bromlu BODIPY'lerin pinakolat türevlerine dönüştürülmesi ve pinakolat BODIPY'lerin ninhidrin ile Suzuki-Miyaura kenetleme tepkimeleri mikrodalga altında gerçekleştirilerek elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.
Anahtar Kelimeler:	BODIPY, Brominasyon, Ninhidrin, Mikrodalga, Parmak, izi, Suzuki, Miyaura, Elektrokimyasal, Fotofiziksel
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

<p>Projejen Yapılan Yayınlar:</p>	<p>1- 4,4-Diflor-8-Sübstitüe-3,5-dietil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Sentezi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>2- 2, 3, 5-Tribrom-1H-İnden-1-on'un Yüksek Sıcaklık Fotobrominasyonu ile Kolay ve Etkin Sentezi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>3- 2,3,5-TRIBROM-1H-İNDEN-1-ON'UN YÜKSEK SICAKLIK FOTOBROMİNASYONU ile KOLAY ve ETKİN SENTEZİ (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>4- 4,4-Diflor-8-Sübstitüe-3,5-dimetil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Sentezi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>5- 2,3,5-TRIBROM-1H-İNDEN-1-ON'UN YÜKSEK SICAKLIK FOTOBROMİNASYONU ile KOLAY ve ETKİN SENTEZİ (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>6- 4,4-Diflor-8-Sübstitüe-1,3,5,7-tetrametil-4-bor-3a,4a-diaza-s-indasen (BODIPY) Sentezi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>7- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-ethyl-3,5-bis(4-ethylphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>8- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-(4'-bromopenenyl)-3,5-bis(4'-trifluoromethoxyphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>9- A Facil and Efficient Synthesis of 5-Bromo-2,2-dihydroxy-1,3-indandione (5-Bromoninhydrin) From Indane (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>10- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-ethyl-3,5-(4'-ethylphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>11- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-(4'-bromopenenyl)-3,5-bis(4'-trifluoromethoxyphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>12- A Facil and Efficient Synthesis of 5-Bromo-2,2-dihydroxy-1,3-indandione (5-Bromoninhydrin) From Indane (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>13- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Fluoro-8-ethyl-3,5-(4'-ethylphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>14- 3,5-Dietilpirol ve 3,5-Dimetilpirol BODIPY lerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> <p>15- BODIPY-2,2-Dimethoxy-1,3-indandione as a Key Intermediate to BODIPY-Ninhydrin Dyad Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>16- Synthesis, Characterization of BODIPY Boronic Acid Pinacol Ester and Photophysical/Electrochemical Investigation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>17- Photobromination of Monobroindanones and Facile Synthesis of 5-bromo-2,2-dimethoxyindan-1,3-dione (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>18- Synthesis of Ninhydrin Based BODIPY Dyes (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>19- Synthesis of meso substituted BODIPY Boronic Acid Pinacol Ester via Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction, Characterization and Electrochemical/Photophysical Studies (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>20- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 3,5-Disubstitued BODIPY Boronic Acid Pinacol Ester (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>21- Synthesis of 2-Arylpyrroles by Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>22- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 2,6-Dibromo-4,4-Difluoro-8-(4'-metoxyphenyl)-3,5-dimethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-idacen (BODIPY) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>23- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Difluoro-8-(Substitued)-3,5-Dimethyl-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-Indacene (BODIPYs)* (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>24- Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of 4,4-Difluoro-8-(Substitued)-3,5-Diethyl-4-Bora-3a,4a-Diaza-s-Indacene (BODIPYs) (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p>
-----------------------------------	--