

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZLAKTON GRUBU İÇEREN
DİKETOPİROLOPİROL TÜREVLERİNİN
SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK
ÇALIŞMALARI

Seher AYDIN

Temmuz, 2014
İZMİR

**AZLAKTON GRUBU İÇEREN
DİKETOPIROLOPIROL TÜREVLERİNİN
SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK
ÇALIŞMALARI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Seher AYDIN

**Temmuz, 2014
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SEHER AYDIN, tarafından PROF. DR. SERAP ALP yönetiminde hazırlanan “AZLAKTON GRUBU İÇEREN DİKETOPIROLOPİROL TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Serap ALP

Yönetici



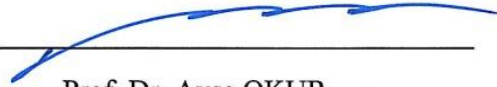
Prof. Dr. Hüseyin ANIL

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ekrem Selim İSG.7

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Daniőmanım olarak tez konusunu belirleyen, tez çalıőmam boyunca beni yönlendiren Prof. Dr. Serap ALP'e yaptığı katkılardan dolayı teőekkürlerimi iletirim.

Çalıőmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren Arő. Gör. Derya TOPKAYA TAŐKIRAN'a ve değerli dostum Dilek BAYRAMİN'e beni hiç yalnız bırakmadığı ve verdiği manevi destekten dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Tüm çalıőmam boyunca gösterdikleri sabırlarından, verdikleri maddi ve manevi desteklerden dolayı aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Seher AYDIN

AZLAKTON GRUBU İÇEREN DİKETOPIROLOPIROL TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI

ÖZ

Bu çalışmada, diketopirolopirol (DPP) türevleri sentezlenmiştir. DPP yapısındaki aldehit grubu üzerinden, bir seri tepkimelerle önemli biyolojik aktiviteye sahip azlakton grubu içeren DPP türevi elde edilmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen tüm türevler, kromatografik yöntemlerle ayırma ve saflandırmaları yapılmış, FT-IR spektroskopik yöntemle karakterize edilmiştir. Bütün DPP türevlerinin UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları beş farklı çözücüde alınmış ve fotofiziksel parametreleri ortaya konulmuştur.

Anahtar kelimeler: Diketopirolopirol, yüksek performanslı pigment, azlakton, oksazol-5-on.

**SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF
DIKETOPYRROLOPYRROLE DERIVATIVES CONTAINING
AZLACTONE MOIETY**

ABSTRACT

In this study, diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives were synthesized. Through aldehyde group on the DPP structure, biological active DPP derivatives including azlactone group were obtained with a series of reactions.

The synthesized derivatives were isolated and purified by using chromatographic methods and FT-IR spectroscopic method used for characterization. UV-Vis absorption and emission spectra of all DPP derivatives in five different solvents have been taken and their photophysical parameters have been determined.

Keywords: Diketopyrrolopyrrole, high performance pigment, azlactone, oxazol-5-one.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Organik Boya ve Pigmentler	1
1.2 Spektroskopik Terimler	2
1.2.1 Jablonski Diyagramı	2
1.2.2 Stokes' Kayması	3
1.2.3 Kuantum Verimi	3
BÖLÜM İKİ - DİKETOPIROLOPIROLLER (DPP).....	4
2.1 DPP'lerin Kimyası	4
2.2 DPP'lerin Sentezi	6
2.3 DPP'lerle Yapılan Önemli Çalışmalar	8
2.4 DPP'lerin Tepkimeleri	10
2.4.1 Alkilasyon Tepkimeleri	11
2.4.2 Sülfolama Tepkimeleri	12
BÖLÜM ÜÇ - AZLAKTON (OKSAZOL-5-ON) TÜREVLERİ.....	13
3.1 Azlakton Türevlerine Giriş.....	13
3.2 Azlakton Türevlerinin Sentezleri	14
3.3 Azlaktonların Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri	15

BÖLÜM DÖRT - MATERYAL VE METOD..... 19

4.1	Reaktifler ve Cihazlar.....	19
4.2	DPP-Azlakton (DPP-Azl.) Türevinin Sentez Basamakları	19
4.2.1	Benzoil Glisin Türevinin Sentezi.....	21
4.2.2	4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril Türevinin Sentezi.....	21
4.2.3	DPP-Pig. Türevinin Sentezi.....	22
4.2.4	DPP-Alk. Türevinin Sentezi	23
4.2.5	DPP-Ald. Türevinin Sentezi	24
4.2.6	DPP-Azl. Türevinin Sentezi	25

BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR 26

5.1	Sentezlenen Türevlerin Yapısal Analizleri.....	26
5.1.1	4-siyano Benzaldehit'in Yapısal Analizi	26
5.1.2	4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril Türevinin Yapısal Analizi.....	28
5.1.3	DPP-Pig. Türevinin Yapısal Analizi	30
5.1.4	DPP-Alk. Türevinin Yapısal Analizi.....	32
5.1.5	DPP-Ald. Türevinin Yapısal Analizi.....	34
5.1.6	DPP-Azl. Türevinin Yapısal Analizi	36
5.2	Sentezlenen Türevlerin Verimleri	38
5.3	Sentezlenen DPP Türevlerinin Renkleri.....	38
5.4	DPP-Alk. Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	39
5.4.1	DPP-Alk. Türevinin Absorpsiyon Spektrumları.....	40
5.4.2	DPP-Alk. Türevinin Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	43
5.5	DPP-Ald. Türevinin Spektroskopik Çalışmaları.....	46
5.5.1	DPP-Ald. Türevinin Absorpsiyon Spektrumları.....	47
5.5.2	DPP-Ald. Türevinin Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	50
5.6	DPP-Azl. Türevinin Spektroskopik Çalışmaları	53
5.6.1	DPP-Azl. Türevinin Absorpsiyon Spektrumları.....	54
5.6.2	DPP-Azl. Türevinin Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları.....	57

BÖLÜM ALTI - TARTIŞMA..... 60

KAYNAKLAR 65

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Jablonski diyagramı	2
Şekil 2.1 DPP sentezinin genel gösterimi	4
Şekil 2.2 1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP)'un genel yapısı.....	5
Şekil 2.3 DPPD-1 ve DPPD-2 molekülleri	6
Şekil 2.4 Süksinik ester yönteminin genel şeması	7
Şekil 2.5 DCC varlığında furo[3,4-c]furan-1,4-dion'un amin ile kondenzasyonu	7
Şekil 2.6 Konjuge polimerin DPP monomeri	8
Şekil 2.7 DPP türevlerinin verdikleri tepkimelerin genel gösterimi	10
Şekil 2.8 DPP türevlerinin alkilasyon tepkimeleri	11
Şekil 2.9 DPP molekülünün sülfolanma tepkimesi.....	12
Şekil 3.1 Oksazol ve oksazol-5-on molekülleri	13
Şekil 3.2 Doymuş ve doymamış oksazol-5-on molekülleri	13
Şekil 3.3 Erlenmeyer kondenzasyonun genel gösterimi	14
Şekil 3.4 DPO molekülün protonla tersinir tepkimesi	15
Şekil 3.5 PFO molekülü	16
Şekil 3.6 4-süstitüe aril 2-4-süstitüe fenoksimetil 4-oksazol-5-on.....	16
Şekil 3.7 2-vinil-4,4-dimetilazlakton (VDM) kopolimerizasyonu.....	17
Şekil 3.8 CPO türevlerinin genel gösterimi	18
Şekil 4.1 Sentez planı.....	20
Şekil 4.2 Benzoil glisin türevinin sentez şeması	21
Şekil 4.3 Aldehit grubunun korunması	21
Şekil 4.4 DPP-Pig. türevinin sentez yöntemi	22
Şekil 4.5 N-alkil DPP türevlerinin sentez yöntemi	23
Şekil 4.6 Aldehit grubunun açılma reaksiyonu	24
Şekil 4.7 Azlakton türevi içeren DPP molekülünün sentez yöntemi	25
Şekil 5.1 4-siyano benzaldehit'in yapısı	26
Şekil 5.2 4-siyano benzaldehit'in FT-IR spektrumu	27
Şekil 5.3 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril'in yapısı.....	28
Şekil 5.4 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril'in FT-IR spektrumu	29
Şekil 5.5 DPP-Pig. türevinin yapısı	30

Şekil 5.6 DPP-Pig. türevinin FT-IR spektrumu	31
Şekil 5.7 DPP-Alk. türevinin yapısı	32
Şekil 5.8 DPP-Alk. türevinin FT-IR spektrumu	33
Şekil 5.9 DPP-Ald. türevinin yapısı	34
Şekil 5.10 DPP-Ald. türevinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 5.11 DPP-Azl. türevinin yapısı	36
Şekil 5.12 DPP-Azl. türevinin FT-IR spektrumu	37
Şekil 5.13 DPP-Alk. DPP-Ald. ve DPP-Azl. türevlerinin renkleri	38
Şekil 5.14 DPP-Alk.'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	40
Şekil 5.15 DPP-Alk.'in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	41
Şekil 5.16 DPP-Alk.'in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	41
Şekil 5.17 DPP-Alk.'in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	42
Şekil 5.18 DPP-Alk.'in toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	42
Şekil 5.19 DPP-Alk.'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	43
Şekil 5.20 DPP-Alk.'in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	44
Şekil 5.21 DPP-Alk.'in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	44
Şekil 5.22 DPP-Alk.'in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	45
Şekil 5.23 DPP-Alk.'in toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	45
Şekil 5.24 DPP-Ald.'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	47
Şekil 5.25 DPP-Ald.'in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	48
Şekil 5.26 DPP-Ald.'in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	48
Şekil 5.27 DPP-Ald.'in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	49
Şekil 5.28 DPP-Ald.'in toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	49
Şekil 5.29 DPP-Ald.'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	50
Şekil 5.30 DPP-Ald.'in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	51
Şekil 5.31 DPP-Ald.'in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	51
Şekil 5.32 DPP-Ald.'in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	52
Şekil 5.33 DPP-Ald.'in toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	52
Şekil 5.34 DPP-Azl.'un DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	54
Şekil 5.35 DPP-Azl.'un ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	55
Şekil 5.36 DPP-Azl.'un DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	55
Şekil 5.37 DPP-Azl.'un THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	56

Şekil 5.38 DPP-Azl.'un toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu.....	56
Şekil 5.39 DPP-Azl.'un DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	57
Şekil 5.40 DPP-Azl.'un ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	58
Şekil 5.41 DPP-Azl.'un DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu....	58
Şekil 5.42 DPP-Azl.'un THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	59
Şekil 5.43 DPP-Azl.'un toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu...	59
Şekil 6.1 DPP-Alk. türevinin tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 6.2 DPP-Alk. türevinin tüm çözücülerdeki emisyon spektrumları	63
Şekil 6.3 DPP-Azl. türevinin tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları	64

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 5.1 4-siyano benzaldehit'in karakteristik IR değerleri.....	26
Tablo 5.2 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril'in karakteristik IR değerleri.....	28
Tablo 5.3 DPP-Pig.'in karakteristik IR değerleri.....	30
Tablo 5.4 DPP-Alk.'in karakteristik IR değerleri	32
Tablo 5.5 DPP-Ald.'in karakteristik IR değerleri	34
Tablo 5.6 DPP-Azl.'un karakteristik IR değerleri	36
Tablo 5.7 Yüzde verim tablosu	38
Tablo 5.8 DPP-Alk. türevinin fotofiziksel parametreleri.....	39
Tablo 5.9 DPP-Ald. türevinin fotofiziksel parametreleri.....	46
Tablo 5.10 DPP-Azl. türevinin fotofiziksel parametreleri	53

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Organik Boya ve Pigmentler

Renkler tarih boyunca estetik ve dekoratif amaçla kullanılmıştır. Renkler sadece insan yaşamında değil tüm canlılarda anlamlandırılmış semboller grubudur. Renk şu şekilde algılanır; göz, 400 nm ile 700 nm aralığındaki elektromanyetik ışığı absorplar. Absorplanmayan kısım ise yansıtılır ve görme olayının başladığı retinaya ulaşır. Daha sonra beyindeki görme merkezine iletilerek görme işlemi gerçekleşir (Zollinger, 2003).

Renkli organik maddeler, boyalar ve pigmentler olmak üzere ikiye ayrılır. Boyalar pek çok çözücüde çözünürken, pigmentler genellikle çözünmez ve substratlara karşı afiniteleri yoktur. Pigmentler, konjuge çift bağlara sahip olup güçlü absorpsiyon özelliğine sahiptirler. Pigmentlerin en önemli özellikleri renk şiddeti, ısı, ışık ve yaş haslığı olarak verilebilir (Herbst ve Hunger, 2004).

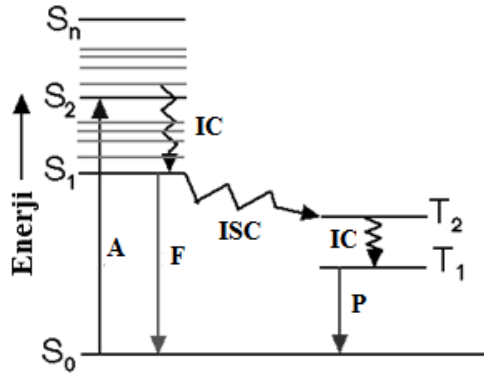
Konjuge pigmentlerin sahip oldukları floresans, fotoiletken ve elektrolüminesans özellikleri ile infrared ışığını seçici absorplaması bu yapılara endüstriyel alanlarda pek çok kullanım alanları sağlamıştır. Sahip oldukları kromofor gruplar sayesinde görünür ve yakın infrared bölgesinde güçlü absorpsiyon ve emisyon yaparlar (Tieke, Rabindranath, Zhang ve Zhu, 2010). "Yüksek performanslı pigment" olarak adlandırılan bu pigmentler olağanüstü ısı, ışık ve hava karalılığına sahiptirler (Herbst ve Hunger, 1993).

Yüksek performanslı pigmentler son yıllarda gelişen teknolojiyle modern optik ve elektronik materyallerde kullanılmaktadır (Lunák ve diğer., 2011). Ayrıca tekstil, otomotiv kaplama, plastik gibi endüstriyel alanlarda da uygulama alanları oldukça geniştir (Smith, 2002). Ticari öneme sahip önemli yüksek performanslı heterosiklik pigmentler olarak quinakridon ve perilen sınıfı bilinmesine rağmen, yakın geçmişte diketopirolopiroller (DPP) de oldukça önem kazanmışlardır.

1.2 Spektroskopik Terimler

1.2.1 Jablonski Diyagramı

Molekül içi ve moleküller arası enerji transferlerini şematize eden Jablonski diyagramı Polonyalı fizikçi Aleksander Jablonski tarafından oluşturulmuştur (Şekil 1.1).



A: absorpsiyon, F: floresans, P: fosforesans,
ISC: sistemler arası geçişler, IC: iç dönüşüm

Şekil 1.1 Jablonski diyagramı

S_0 olarak tanımlanan alttaki kalın çizgi molekülün temel-hal enerji seviyesini gösterir. Üst kısımdaki kalın hatlar ise uyarılmış elektronik halin enerji seviyeleridir. Temel haldeki bir elektron ışığı absorplar ve bir üst orbitale spin katlılığını koruyarak geçer. Elektronun daha üst enerji seviyelerine geçmesi de mümkündür. Ancak elektron daha üst enerji seviyesine geçmiş ise bu seviyelerden S_1 konumuna geri dönebilir. Bu proseste spin çevrilmesi olmadığından izinli geçişlerdir. S_1 konumuna uyarılmış elektron çeşitli mekanizmalarla tekrar temel konuma geçebilir. Bu olaya durulma ya da deaktivasyon denir.

Elektronun foton göndererek, yani ışıma yöntemiyle temel hale dönmesine floresans denir. Floresans emisyon spektrumu, absorpsiyon spektrumlarına göre uzun dalga boyuna kayar. Elektron önce S_2 veya S_3 konumunda olup, buradan S_1

konumuna geçmiş ise enerjisinin bir kısmını çevreye ısı olarak vermiştir. Emisyon, HOMO (High Occupied Molecular Orbital) adı verilen uyarılmış halin en düşük enerjili düzeyinden olur. Bu olay yaklaşık 1-100 ns'lik bir süre içerisinde meydana gelir ve floresans olarak adlandırılır.

Durulma için geçerli bir diğer mekanizma ise sistemler arası geçiş mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre elektronun S_1 konumundan en düşük triplet enerji seviyesine geçmesi gerekir. Bu tür bir geçişin olabilmesi için elektron spininin çevrilmesi şarttır. Böyle bir geçiş ise yasak geçişlerden birisidir. Molekülde, çevresinde veya çözücü moleküllerinde ağır atomlar varsa, bu geçiş mümkün olabilmektedir. Triplet seviyesine uyarılmış bir molekül dışarı foton yayarak temel hale dönebilir. Bu olaya fosforesans denir. Sistemler arası geçiş ile spin dönüşümü daha uzun süreceğinden fosforesans emisyonu 0.1 ms'den 1s'ye yada daha fazla zaman aralığında oluşabilmektedir (Gündüz, 2007).

1.2.2 Stokes' Kayması

Bir molekül veya atom bir foton soğurduğunda enerji kazanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak sistem kararlı hale gelmek için foton yayarak yani ışıma yaparak enerjisi dışarıya verir. Yayılan bu fotonun enerjisi soğurulan fotonun enerjisinden daha az bir enerjiye sahiptir. Çözeltide ısı haline dönüşen titreşim enerjisi absorplanan enerjinin oldukça büyük bir yüzdesi olduğundan floresans ışınlarının dalga boyları uzun olur. Buna uzun dalga boylarına kayma, ya da bu enerji farkına Stokes' kayması (Stokes' shift) denir (Gündüz, 2007).

1.2.3 Kuantum Verimi

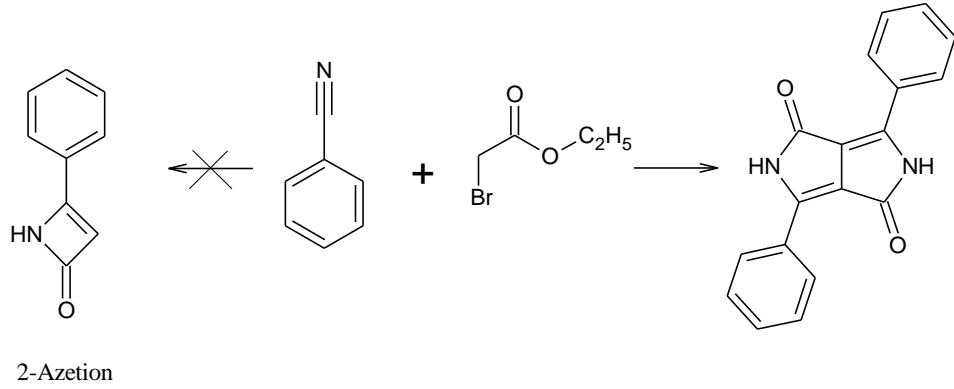
Floresans bir maddenin kuantum verimi oranı basit olarak emisyon yapan maddelerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresans ve fosforesans olayları için yayınlanan ışık şiddetinin absorplanan ışık şiddetine oranı olarak tanımlanan kuantum verimi genellikle 1'den küçüktür.

BÖLÜM İKİ

DİKETOPIROLOPIROLLER (DPP)

2.1 DPP'lerin Kimyası

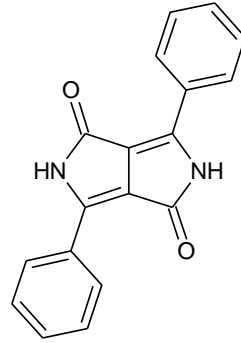
Boya sınıfı olan DPP'nin ilk sentezi 1974'de Farnum ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Etilbromo asetat varlığında benzonitril kondenzasyonu ile yürüyen tepkimeye Reformatski yöntemi adı verilmiştir (Şekil 2.1). 2-azetion bileşiği elde edilmesi beklenirken düşük verimli kırmızı bir pigment elde edilmiştir. Tepkime sonucunda amaçlanan ürün yerine, diğer bazı yan ürünlerle birlikte difenil-DPP türevi, % 5-20 verimle izole edilmiştir (Farnum, Mehta, Moore ve Siegal, 1974).



Şekil 2.1 DPP sentezinin genel gösterimi

Türevlendirilmemiş basit bir DPP molekülü 8π elektron sistemi ve 2 tane laktam halkası içerir (Şekil 2.2). Erime sıcaklığı 350°C üzerindedir. Bu kırmızı pigment son derece yüksek çözünmezliğe sahiptir. Bu yüzden birçok çözeltilerdeki çözünürlüğü düşüktür. Çok yüksek sıcaklıklarda bile termal kararlılığını korur hatta bazı türevleri 500°C de bile bozunmadan kalabilmektedir. Hem katı fazda hem de çözülmüş fazda π - π elektron etkileşmelerine sahiptir. Bu etkileşimler güçlü renk derinliklerine ve şiddetlerine neden olurlar. Floresans özelliği sayesinde katı fazda sahip olduğu yüksek termal ve fotokararlılığı, üzerine pek çok araştırmalar yapılmıştır. Bu pigmentin katı fazdaki çözünürlüğü oldukça düşük olmasına rağmen, buna neden olan DPP molekülünde bulunan kuvvetli hidrojen bağlarının yok edilmesi ile çözünür DPP boyalarına dönüştürülebilir. Pirolopirol heterohalkasındaki azot

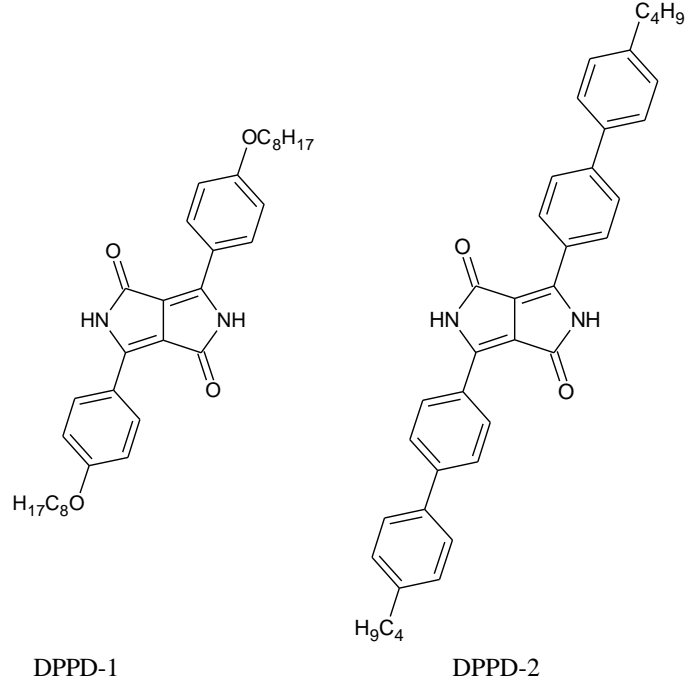
atomlarına bağılı hidrojenlerin yerine alkil gruplarının bağlanması ile hazırlanan ve organik çözücülerde çözünebilir DPP türevleri, yüksek kuantum verimine, büyük Stokes' kaymasına ve yüksek fotokararlılığa sahiptir. DPP'lerin sahip olduğu bu özellikler, boyar maddelerin kullanıldığı pek çok sektörlerde DPP'lere geniş kullanım olanağı sağlar. Ayrıca DPP halkasına elektron verebilecek gruplar bağlanarak boyanın floresans şiddeti, dayanıklılığı ve haslığı gibi birçok özelliği artırılmaktadır.



Şekil 2.2 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pirol (DPP)'un genel yapısı

Sübsütitüe olmamış DPP molekülündeki fenil grupları arasındaki burulma açısı yaklaşık olarak 7 derecedir. Bu yüzden 3,6-diaril-DPP türevleri düzlemsel bir yapı olarak kabul edilmiştir (Semyonov, 2006).

2004 yılında yapılan bir çalışmada DPP türevi olan DPPD-1 ve DPPD-2 sentezlenmiş, katı ve çözücü fazdaki fotokararlılıkları araştırılmıştır (Şekil 2.3). Bu amaçla DPPD-1 çözücü olarak kloroform (CHCl_3), tetrahidrofur (THF) katı faz olarak pvc (polivinil klorür) de DPPD-2 nin ise bunlara ek olarak katı fazda sol-gel matrikste spektroskopik çalışmalarla, fotofiziksel özellikleri araştırılmış ve parametreleri incelenmiştir. DPPD türevleri kloroform ve tetrahidrofur çözeltilerinde direk güneş ışığına maruz bırakılınca 6 saat sonra floresans yoğunluklarında azalma gözlenirken pvc ve sol-gel matrikslerde floresans şiddetlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç DPP türevlerinin katı matrikslerde fotokararlılıklarının iyi olduğunu kanıtlamaktadır (Alp, Ertekin, Horn ve İçli, 2004).



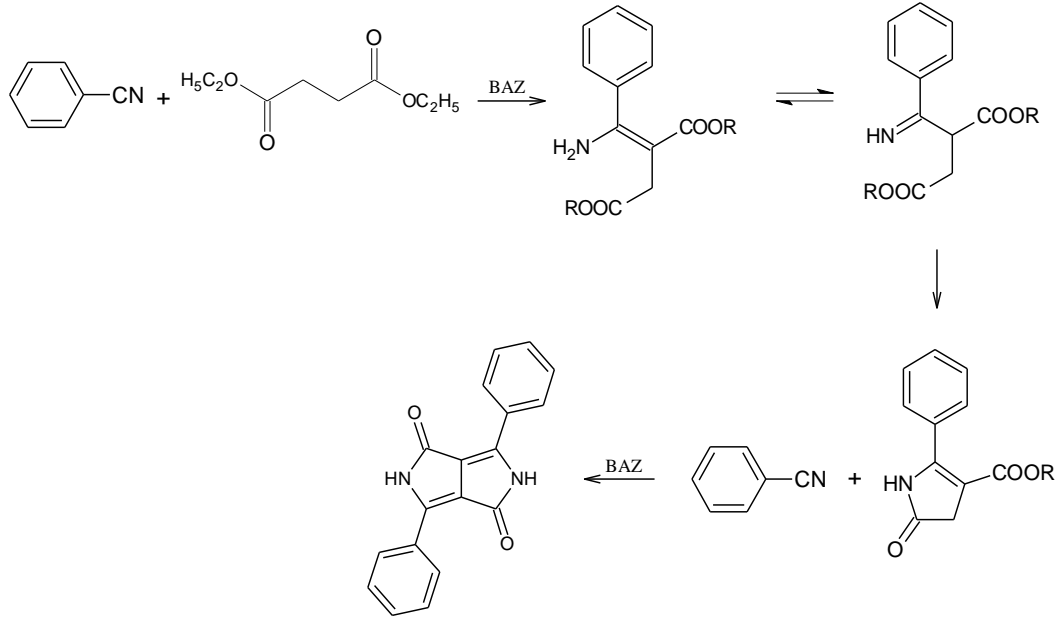
Şekil 2.3 DPPD-1 ve DPPD-2 molekülleri

2.2 DPP'lerin Sentezi

Diketopirolopirol bileşikleri Reformatski tepkimesi ve süksinik ester ile olmak üzere iki şekilde sentezlenebilir. Diketopirolopirollerin kimyası başlığı altında açıklandığı gibi Reformatski yöntemi etil bromoasetat, benzonitril ve Zn katalizörü kullanılarak uygun bir çözücü ortamında yüksek sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirilen yöntemle sentezlenen DPP türevlerinin verimi çok düşüktür (Şekil 2.1). Bu yöntem için uygun çözücüler benzen, toluen, ksilen, anisol, klorbenzen ve piridin gibi aromatik çözücülerdir.

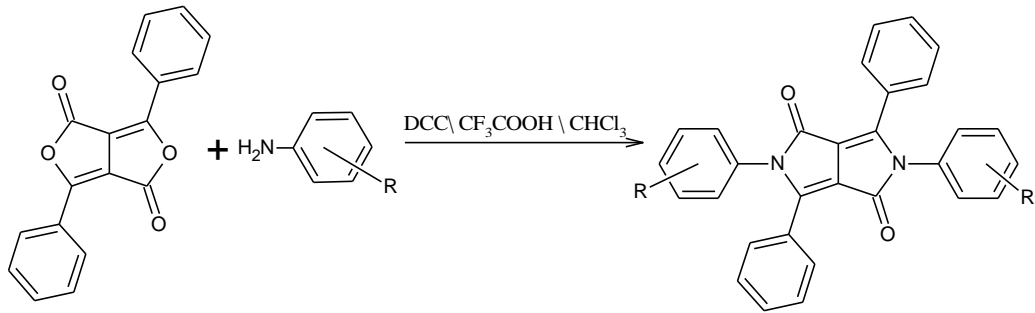
2006 yılında bir çalışmada Reformatski yöntemiyle elde edilen DPP türevlerinin verimi arttırmak amacıyla deney mikrodalga ışın altında yapılmıştır. Böylece verimde oldukça tatmin edici sonuçlar alınmıştır. Bu yöntemle elde edilen türevlerin verimi % 71'e kadar çıkmıştır. Sentezi oldukça kolay olan bu deneyde etilbromoasetat, benzonitril ve Zn-Cu çifti çözücüsüz mikrodalga kabına konmuş ve on dakika mikrodalga ışın altında bekletilmiştir. Ayrıca bu yöntemde hem çözücüsüz ortam ile çözücünün neden olduğu toksik zarar engellenmiş, hem de kısa sürede sentez gerçekleştirilmiştir (Shaabani, Dabiri, Bazgir ve Gharanjig, 2006).

Süksinik ester ile gerçekleştirilen yönteminde ise, sodyum (Na) metalinin uygun bir alkol ile bazının hazırlanmasıyla süksinik esterle benzonitril türevinin tepkimesine dayanır (Şekil 2.4). Birkaç basamakta gerçekleşen bu sentezde elde edilen verim Reformatski yöntemiyle elde edilen verimden daha fazladır.



Şekil 2.4 Süksinik ester yönteminin genel şeması

Langhals ve grubu, DPP türevlerinin sentezine farklı bir yaklaşım getirmiştir. Bu yöntemde furo[3,4-c]furan-1,4-dion türevi aromatik bir aminle trifloroasetik asit çözücünde DCC (disikloheksilkarbondiimit) ile tepkimeye sokulmuştur (Şekil 2.5). Ancak bu sentez alifatik aminlerle gerçekleşmez ve antisimetrik DPP türevlerinde verimi oldukça düşüktür (Langhals, Grundei, Potrawa ve Polborn, 1996).

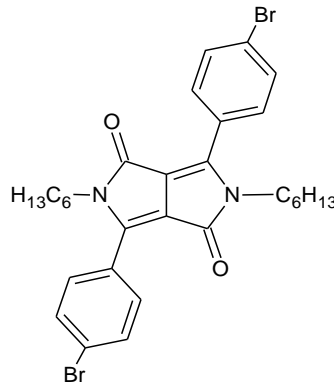


Şekil 2.5 DCC varlığında furo[3,4-c]furan-1,4-dion'un amin ile kondenzasyonu

2.3 DPP'lerle Yapılan Önemli Çalışmalar

Yüksek performanslı pigment olarak kabul edilen DPP ile son yıllarda birçok sentez çalışması ve bu çalışmaların uygulamaları yapılmıştır. Son yıllarda da DPP kromoforuna artan ilgi “ileri teknoloji” uygulamalarında da kullanımını arttırmış ve bu konuda birçok patent alınmıştır. DPP molekülü sahip olduğu konjuge karbon-karbon çift bağları sayesinde polimer yapımında kullanılır ve polimer zinciri boyunca elektron delokalizasyonu sağlar. DPP monomeri içeren polimer çalışmaları ilk defa 1993 yılında Yu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Stille polikondenzasyonu ile sentezlenen konjuge kopolimer, fenil, tiyenil ve alkilenmiş-DPP komponentlerini içerir. Fotoreaktif polimerler konjuge ana zincir ve yan zincirde bulunan optikçe aktif kromofor gruplar ile hazırlanmıştır. DPP, polimere yük taşıyıcı olarak dahil edilmiştir. Sahip oldukları parlak renkler, fotokimyasal kararlılıkları ve elektrolüminesans özellikleri sayesinde elektronik uygulamalarda kullanılabilir oldukları rapor edilmiştir (Yu, Chan, Chen ve Peng, 1993).

Daha sonraki yıllarda DPP birimi içeren birçok farklı polimer çalışmaları yapılmıştır. Smet ve çalışma arkadaşları tarafından ana iskelette DPP kısımlarını içeren π - π konjuge polimerlerinin sentezi ilk defa gerçekleştirmiştir (Şekil 2.6). Böylelikle doymuş polimerlere kıyasla daha fazla fotokararlı makromoleküller elde edilmiş ve bu bileşiklerin organik ışık yayan cihazların yapımında uygun olacağı düşünülmüştür (Smet, Metten ve Dehaen, 2001).



Şekil 2.6 Konjuge polimerin DPP monomeri

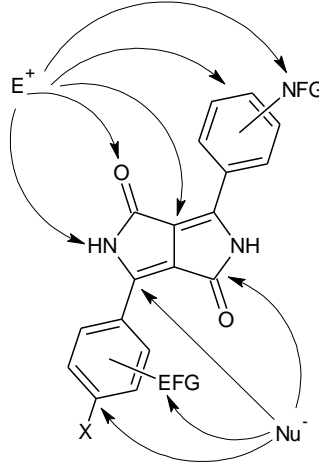
2006 yılında Zhu tarafından, sekiz adet Pd-katalizörlü DPP molekülü içeren konjuge polimerleri başarıyla sentezlenmiş ve ilk defa polielektrot çalışmaları yapılmıştır. Polimerlerin sentezi için Suzuki, Heck ve Stille polikondenzasyonları rapor edilmiştir. Polimer sentezinde karbozol, trifenilamin, benzotiyazol, tiyofen ve pirol gibi önemli moleküller kullanılmıştır. Birçok organik çözücüde çözünen, kırmızıdan pembeye kadar güçlü renklere ve yüksek kuantum verimine sahip olan bu polimerler polielektrot olarak kullanılabilme olanağı sağlamıştır (Zhu, 2006). Ayrıca konjuge polimerler elektrokromik aletlerin yapımında kullanılır. Elektrokromik aletler tavan camlarında, güneş gözlüklerinde, saat ekranları ve reklam panoları gibi alanlarda kullanılmaktadır. Elektrokromik özellik gösteren bir malzeme bir elektrik potansiyeli çevrimi uygulaması esnasında renk değiştirir. Elektrokromik cihazlarda, yüksek kararlılık, hızlı yanıt zamanı, verimli renk değişimi, optik hafıza, tek renklilik gibi özelliklerin bulunması ticari uygulamaları için önemlidir.

Konjuge polimerlerin fotoluminesans ve elektrolüminesans özellikleriyle sensör ve polimer ışık yayan diyotlarda kullanılmaktadır. Konjuge DPP polimerlerinin su ve organik çözücü olan metanol, DMSO gibi çözücülerde çözmek için yan zincirlerine iyonik grup bağlanmasıyla, DPP içeren konjuge polielektrotlar sentezlenebilir. Bu polimerlerin çözünürlükleri sayesinde ince film yapımı gibi özel uygulamalarda kullanım olanağı sağlamaktadır (Argun ve diğer., 2004).

2011 yılında yapılan bir araştırmada nanoteknoloji alanında umut vaat eden, üzerine birçok çalışma yapılan C₆₀ fulleren grubu içeren antisimetrik DPP türevi yüksek verimle sentezlenmiş. Çözünür hale getirilen bu türevin spektroskopik çalışmaları yapılmış. UV-Vis spektroskopisiyle karakterize edilerek, siklik voltametri ile elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Elektro-optik özellik gösteren bu yeni malzeme organik güneş pili olarak yaygın kullanıma sahip PCBM'e göre (fenil-C₆₁-bütirik asit metil ester) daha yüksek LUMO enerji düzeyine sahiptir. Bu özelliği ile gelişmekte olan organik güneş pili teknolojisinde π -konjuge polimer içeren bu türevlerin kullanımına imkan ve üzerine çalışma yapılması olanağını sağlar (Lambert, Gagne, Soldera ve Morin, 2011).

2.4 DPP'lerin Tepkimeleri

DPP molekülü farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğundan hem nükleofilik hem de elektrofilik tepkime verirler (Şekil 2.7).



EFG: elektron çekici fonksiyonel gruplar, CN, COOR vb.

NFG: elektron verici fonksiyonel gruplar, OH, SH, N vb.

X: halojen

Şekil 2.7 DPP türevlerinin verdikleri tepkimelerin genel gösterimi

Elektrofilik bir grup DPP molekülünün aril halkasına elektron verici bir grup bağlı ise o gruba, karbonil oksijenine, laktam halkasındaki azot atomuna ayrıca iki laktam halkasının ortasında köprü şeklindeki karbon atomuna atak yapabilir.

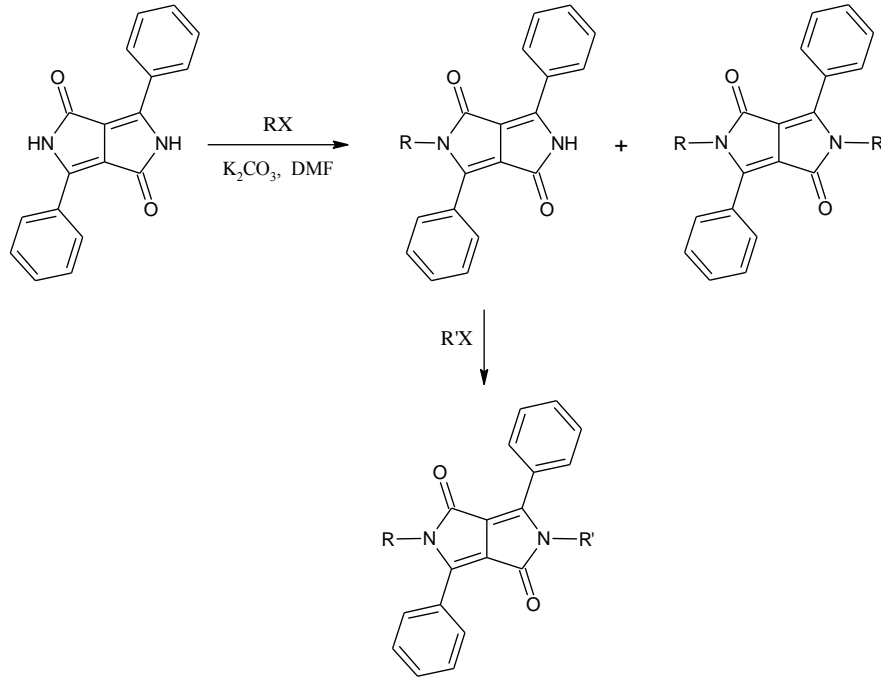
Nükleofilik bir grup ise aril grubuna herhangi bir halojen bağlı ise bu halojenin bağlı bulunduğu karbon atomuna, karbonil karbonuna ve laktam halkasının aril grubuna bağlandığı karbona atak yapabilir.

Laktam halkasındaki azot atomları açil tosilatlarla yada alkil halojenlerle alkilasyonu yapılabilir. Ayrıca bu azot atomlarının açil klorürlerle açilasyonu ve buzlu sülfirik asitle hidroksimetilasyonu da yapılabilir.

DPP brom katılmasıyla aril halkasının para konumları bromlanırken klor katılmasıyla ise tetrakloro ürünü elde edilir. Brominasyon için kullanılan en yaygın reaktif NBS (n-bromo süksinimit)'tir. Brominasyon tepkimesi özellikle polimer yapımında sıkça kullanılır.

2.4.1 Alkilasyon Tepkimeleri

Alkilasyon tepkimesi laktam halkasındaki azot atomu üzerinden alkil halojenürlerle yerdeğiştirme mekanizması üzerinden yürür. Laktam halkasındaki azot atomlarına bağlı hidrojenler potasyum tert-butoksit, potasyum karbonat ya da sodyum hidrür gibi kuvvetli bir bazla koparılır ve uygun bir çözücüde alkil halojenürlerle alkilasyon tepkimesi yapılır. Alkilasyon tepkimelerinde alkil halojenür kullanıldığı gibi alkil tosilatlarda kullanılabilir. Alkilasyon ile azot atomlarının birinin alkillenmesiyle N-alkillenmiş ya da ikisinin alkilenmesiyle N,N'-dialkillenmiş DPP türevi elde edilir. N-alkillenmiş DPP molekülü farklı bir alkil halojenürle tepkimeye sokulursa antisimetrik DPP türevleri de elde edilmiş olur (Şekil 2.8).



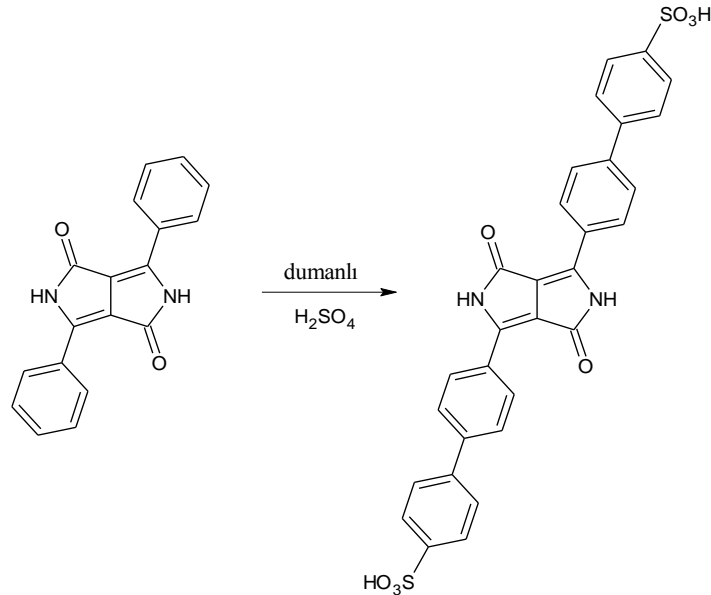
Şekil 2.8 DPP türevlerinin alkilasyon tepkimeleri

Birçok çözeltilerde çözünmeyen DPP molekülleri, alkilasyon tepkimesi ile çözünür hale gelir. Oksijen ile azot atomuna bağlı hidrojen atomu arasındaki güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı ortadan kalkarak çözünürlüklerinde oldukça artma gözlenir.

DPP molekülleri ile alkilasyon tepkimelerinin yanısıra laktam halkasında bulunan azot atomu üzerinden açıl klorür ile açılasyon ve sülfirik asit varlığında paraformaldehit ile hidroksimetilasyon tepkimeleri de gerçekleştirilebilir. Açılasyon tepkimeleri alkilasyon tepkimelerine benzer, ancak azot atomuna bağlı olan açıl grubu ısı ile kolayca kopabilir ve DPP molekülü pigment formuna tekrar dönerek çözünmez türü oluşturabilir (Semyonov, 2006).

2.4.2 Sülfolama Tepkimeleri

DPP molekülleri aril halkası üzerinden dumanlı sülfirik asitle sülfolama tepkimeleri verirler (Şekil 2.9). Bu reaksiyonda tepkime sıcaklığı, süresi ve sülfirik asit derişimi önemlidir. Çift tarafı sülfolanmış DPP molekülleri suda, alkolde çözünür hale gelir ve alkali metalleri ile tuz formunu oluştururlar.



Şekil 2.9 DPP molekülünün sülfolanma tepkimesi

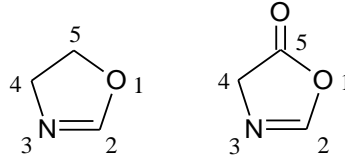
BÖLÜM ÜÇ

AZLAKTON (OKSAZOL-5-ON) TÜREVLERİ

3.1 Azlakton Türevlerine Giriş

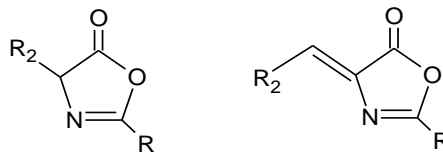
Nitrojen, sülfür ve oksijen içeren beş ya da altı halkalı hetereosiklik bileşikler, farmolojik aktiviteleri nedeniyle başta ilaç kimyası alanı olmak üzere birçok alanda geniş çalışma sahasına sahiptirler. Oksazol türevleri analjezik, anti depresyon, anti kanser, anti mikrobiyal, anti diyabetik ve obezite önleyici gibi biyolojik olarak aktif çeşitli ilaçların üretiminde çok önemli bir rol oynarlar (Aaglawe, Dhule, Bahekar, Wakte ve Shinde, 2002).

Oksazol molekülünün 5. konumundaki karbonunun keton grubu içeren türevleri genel olarak azlakton ya da oksazol-5-on şeklinde adlandırılır (Şekil 3.1). Bu türevler alfa-aminoasitlerden elde edilen beşli heterohalkalı sistemler, N-açıl aminoasitlerin halkalı anhidritleridir. Oksazol-5-on türevleri ile ilgili ilk çalışmalar, α -ketoasitlerin, α -aminoasitlerin ve peptitlerin sentezinde ara basamak olarak kullanılmasıyla başlamıştır.



Şekil 3.1 Oksazol ve oksazol-5-on molekülleri

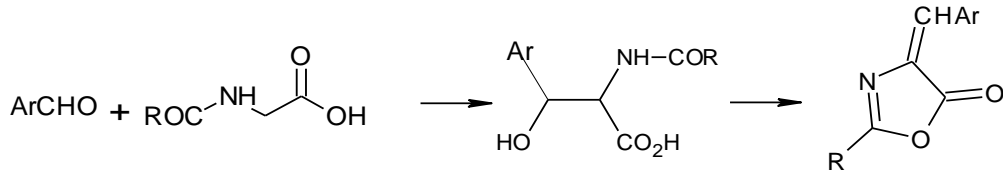
Azlaktonlar, dördüncü karbona bağlı olan grubun doymuş ya da doymamış olmasına göre iki grubu ayrılırlar (Şekil 3.2). Yapıları birbirinden farklı olduğu için bu türevlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de birbirinden farklıdır.



Şekil 3.2 Doymuş ve doymamış oksazol-5-on molekülleri

3.2 Azlakton Türevlerinin Sentezleri

Bu bileşiklerin sentezindeki en yaygın yöntem, Erlenmeyer kondenzasyonudur. Erlenmeyer reaksiyonu ilk defa 1893 yılında Friedrich Gustav Carl Emil Erlenmeyer tarafından tanımlanmıştır. Asetik anhidrit ve sodyum asetat varlığında, N-asetil glisininin benzaldehit ile kondenzasyon tepkimesine dayanır (Erlenmeyer, 1893). Reaksiyon N-asetilglisininin Perkin kondenzasyonu ile ilerlediğinden daha sonraki yıllarda Erlenmeyer azlaktonu olarak adlandırılmıştır (Baltazzi, 1955). Bu sentez N-açıl amino asitlerin, asetik anhidrit ve sodyum asetat varlığında aromatik aldehit türeviyle tepkimesi sonucu halka kapanması ile gerçekleşir (Şekil 3.3).



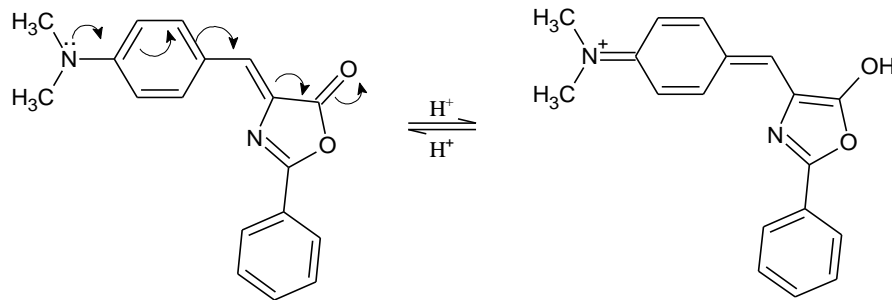
Şekil 3.3 Erlenmeyer kondenzasyonun genel gösterimi

Son yıllarda reaksiyonu gerçekleştirilen azlakton türevlerinin sentezlerinde, çevreye daha az zarar vermek amacıyla katalizörsüz ve çözücüsüz ortam çalışmalarına önem verilmektedir. 2004 yılında yapılan bir çalışmada azlakton türevlerinin sentezi mikrodalga ışın altında, çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Böylelikle asetik anhidritin toksik etkisi önüne geçilmiş, neden olduğu yan reaksiyonlar önlenmiş, daha yüksek verimde ve daha kısa sürede sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan bu sentezde katalizör olarak kalsiyum asetat seçilmiştir. Bunun nedeni hem toksik etkisinin düşük olması, ucuz olması hem de diğer katalizörlerin kullanıldığı sentezlere göre veriminin daha yüksek olmasıdır (Paul, Nanda, Gupta ve Loupy, 2004). Moghanian ve grubu tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, aynı şekilde asetik anhidritin yarattığı olumsuzlukları önlemek amacıyla, azlakton türevleri mikrodalga ile ısıtma yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu metodda tosilklorür (TsCl) katalizörlüğünde, çeşitli aldehit türevleriyle hippürik asitin farklı bazlarla tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Bu metodla elde edilen azlakton türevlerinin verimleri oldukça yüksek, deney süresi kısa ve yapımı oldukça basittir (Moghanian, Jafari ve Shabanian, 2012).

3.3 Azlaktonların Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri

Azlaktonların, kristal fazda sahip oldukları fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinden dolayı yarı iletken aletlerde, non-lineer optik materyallerde ve elektrofotografik cihazlarda fotoreseptör olarak kullanılabilirler (Krasovitskii, 1988).

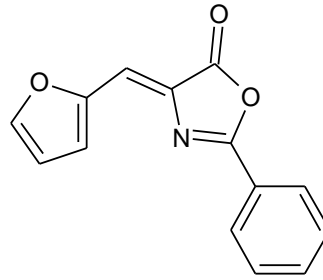
Azlakton türevlerinin sıvı fazda floresans kuantum verimleri düşük ayrıca halka açılması nedeniyle kararlı değildir. Katı halde ise moleküler yapısı fotokararlı ve floresans emisyonu sıvı faza oranla çok daha yüksektir. 2000 yılında yapılan bu çalışmada doymamış oksazol-5-on türevi olan 4-(p-N,N-dimetilamino fenil metilen)-2-fenil-5-oksazol-5-on (DPO) sentezlenmiş, katı fazda spektroskopik çalışmaları, fotofiziksel ve fotokimyasal karakterizasyonları yapılmış, pH sensör özellikleri araştırılmıştır. DPO molekülü proton atakları için uygun merkezler içerir (Şekil 3.4). Diğer azlakton kristallerine göre uzun dalga boyuna, yüksek kuantum verimine ve parlak kırmızı renge sahip olması nedeniyle pH sensörü olarak seçilmiştir. Katı matriksle çok iyi uyum sağlayan bu türev, çözelti fazına göre floresans kuantum verimi 200 kat, floresans yarı ömrü 50 kat civarında artmıştır. Bunun nedeni maddenin katı fazda düzlemsel bir yapıda olmasından, molekül içi hareket ve dönmelerinin engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışma katı matriksteki DPO'nun pH 1-7 aralığında iyi yanıt verdiğini, protonlanma ve proton ayrılması olaylarının tamamen tersinir olduğunu kanıtladığından, optik pH sensörü olarak kullanım olanağı sağlamıştır (Ertekin ve diğer., 2000).



Şekil 3.4 DPO molekülün protonla tersinir tepkimesi

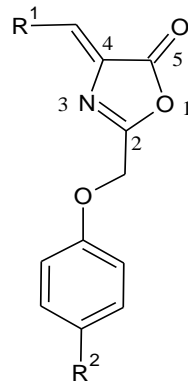
Katı fazdaki boya molekülleri sensör uygulamaları için iyi bir alternatif sağlar. Bu amaçla Öztürk ve çalışma arkadaşları tarafından Şekil 3.5'de molekül yapısı verilen

4-(2-furilmetilen)-2-fenil-5-oksazolon (PFO) sentezlenmiş, katı fazda sahip olduğu güçlü floresans özellikten dolayı floresans sensör olarak Fe^{+3} iyonlarına karşı sensör özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.5). PFO sensör olarak tekrarlanabilir, ucuz, cevaplama süresinin hızlı olduğu, böylece demir iyonlarının bulunduğu her türlü çözeltide demir iyonlarının hesaplanmasında sensör olarak kullanılabilir olduğu kanıtlanmıştır (Öztürk, Alp ve Ertekin, 2007).



Şekil 3.5 PFO molekülü

Azlakton molekülleri farmolojik olarak aktif maddelerdir. 2002'deki bu çalışmada dört farklı R^1 ve R^2 türevi içeren azlakton türevleri sentezlenmiştir (Şekil 3.6). Bu türevlerin *Escherichia coli* (E. coli) ve *Xanthomonas citri* bakterilerine karşı yüksek antibakteriyel aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir (Aaglawe ve diğer., 2002).



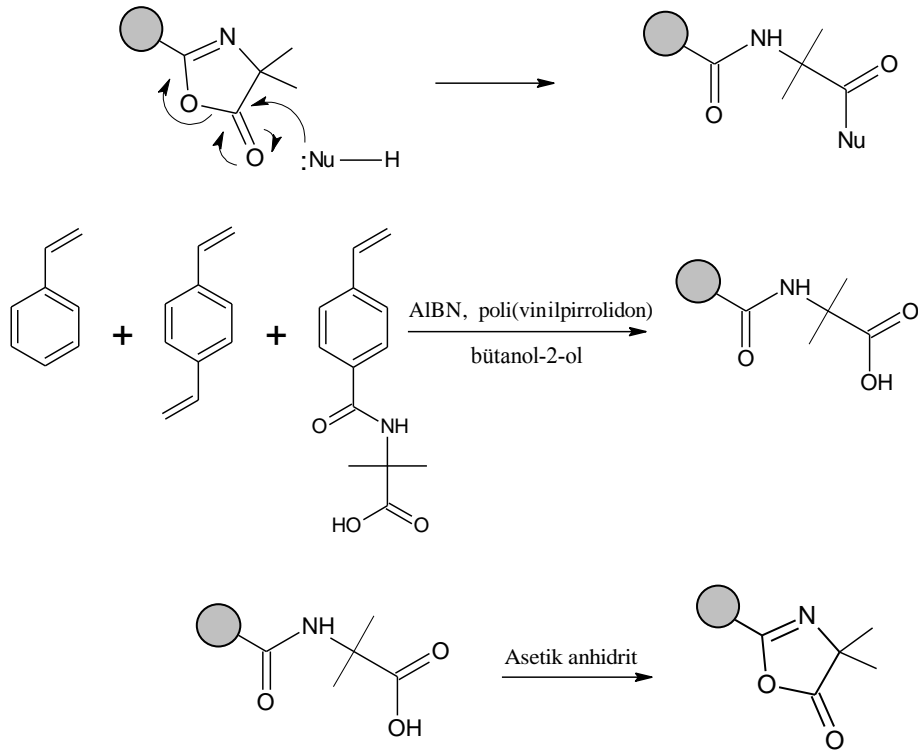
R^1 : Aril R^2 : H, CH_3

Şekil 3.6 4-süstitüe aril 2-4-süstitüe fenoksimetil 4-oksazol-5-on

Azlaktonlar, elektrofilik ya da nükleofilik olarak sentetik dönüşümler verebilen önemli türevlerdir. 2004'de yapılan çalışmada azlaktonların, metilhidrazonlarla

yaptığı halka açılması tepkimesi incelenmiş ve yapıları analitik ve spektral sonuçlarla, X-Ray kristal analiz yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bunlara ek olarak α -amino asitlerin sahip olduğu konformasyonlar sayesinde yapısal ve işlevsel olarak moleküler mühendislik alanında umut vaat ettiği vurgulanmıştır (Grassia ve diğer., 2004).

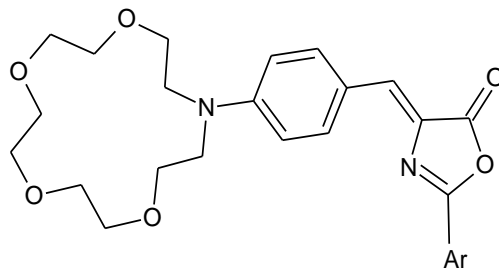
Yüksek biyolojik aktivitelerinden dolayı özellikle azlakton fonksiyonel polimerleri literatürde geniş çalışma alanına sahiptir. Azlakton türevleri diğer moleküllerle nükleofilik bağ oluşturup yeni polimerlerin oluşmasını sağlar. 2004 yılında yapılan bu çalışmada amaç polimer ağının karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Şekil 3.7’de nükleofillerin oksazol-5-on fonksiyonel polimer ile tepkimesi gösterilmiştir, süspansiyon polimerizasyonu için stiren, divinilbenzen ve N-(p-vinilbenzoil)-2-metilalanin süspansiyon kopolimerizasyonu yapılmış ve 2-vinil-4,4-dimetilazlakton (VDM) sentezlenmiştir. Bu yapı FT-IR karakterize edilmiş, ALBN (azobisisobutironitril) başlatıcı polivinilpirrolidon stabilizatör olarak kullanılmıştır (Guyomard, Fournier, Pascual, Fontaine ve Bardeau, 2004).



Şekil 3.7 2-vinil-4,4-dimetilazlakton (VDM) kopolimerizasyonu

Azlakton türevlerinin katı fazda sahip oldukları yüksek floresans kuantum verimi, uzun floresans yarı ömrü, uzun Stokes' kayması gibi floresans özellikleri sayesinde biyosensör alanında kullanılmasına imkan sağlar. Katı fazdaki boya molekülleri sensör uygulamalarını geliştirmede iyi bir alternatif sağlar.

2008 yılında yapılan bu çalışmada merkezi sinir sisteminde ve periferel sistemde önemli bir role sahip olan asetilkolin biyomolekülünü hidrolizleyen asetilkolinesteraz enziminin aktif bölgesini belirlemek amacıyla biyosensör olarak 2-(3,5-dinitrofenil)-4-[4-(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadesil)benziliden]-5- oksazolon (CPO-I), 2-(4-nitrofenil)-4-[4-(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadesil)benziliden]-5-oksazolon (CPO-II) ve 2-(4-tolil)-4-[4-(1,4,7,10-tetraoksa-13-azasiklopentadesil)benziliden]-5-oksazolon (CPO-III) sentezlenmiştir (Şekil 3.8). Asetilkolin molekülü hidrolizlenince kolin ve asetik asit oluşur. Bu mekanizmayı asetilkolinesteraz enzimi sağlar. Alzheimer hastalığı tedavisinde kullanılan Donepezil ise bu enzimin inhibitörüdür. Donepezil inhibitörü enzimin aktif bölgesini inhibe ederken floresans şiddetinde azalma gözlenir. Floresans şiddetindeki bu azalmayı ölçmek için azlakton türevleri olan CPO türevinin kristal fazda sahip olduğu floresans özelliğinden yararlanılmıştır. Sonuç olarak bu sensör sisteminin tamamiyle tersinir ve tekrarlanabilir ve biyo sensör olarak kullanımının geliştirilmeye açık olduğu literatürde belirtilmiştir (Öztürk, Alp ve Timur, 2008).



Ar: 3,5-dinitrofenil CPO-I

Ar: 4-dinitrofenil CPO-II

Ar: 4-tolil CPO-III

Şekil 3.8 CPO türevlerinin genel gösterimi

BÖLÜM DÖRT

MATERYAL VE METOD

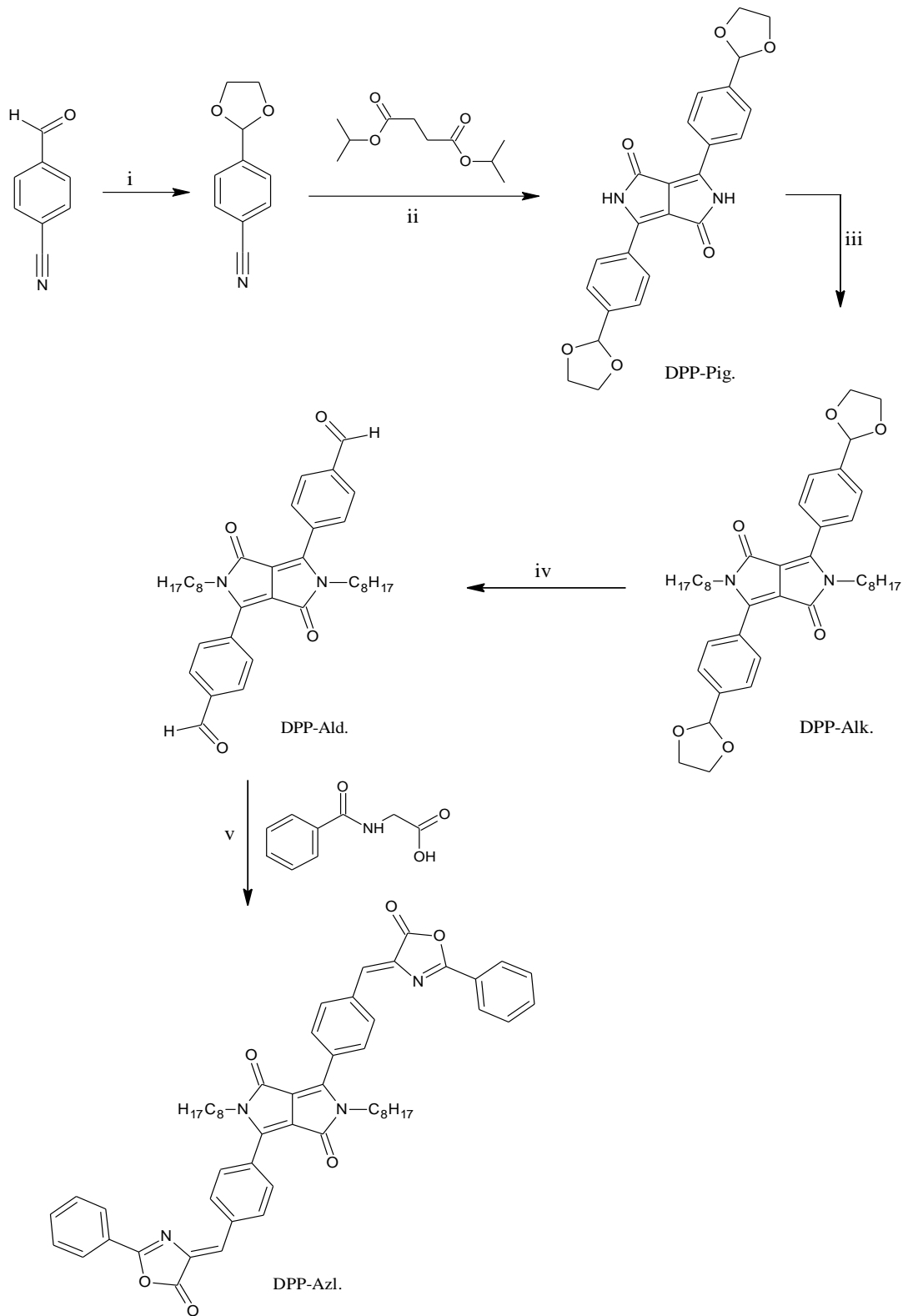
4.1 Reaktifler ve Cihazlar

Sentezlerde kullanılan maddeler ve reaktifler Merck ve Fluka firmasından sağlanmıştır. Kromatografik saflandırmada kullanılan çözücüler teknik olarak satın alınmış ve destilasyon yöntemi ile saflaştırılmıştır. Ayrıca tepkimelerde kullanılan etilen glikol, asetik anhidrit gibi reaktifler destilasyon ile saflandırılarak, spektroskopik çalışmalarda kullanılan çözücüler ise spektroskopik saflıkta satın alınarak direkt kullanılmıştır.

FT-IR spektrumları KBr pelleti hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum BX FT-IR system spektrometresi ile, absorpsiyon UV-1800 SHIMADZU, emisyon spektrumları ise VARIAN CARY Eclipse floresans spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

4.2 DPP-Azlakton (DPP-Azl.) Türevinin Sentez Basamakları

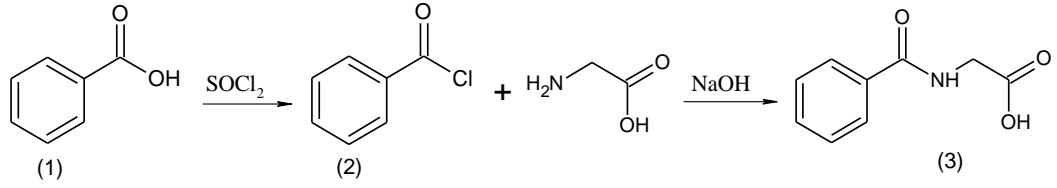
Bu çalışmada sentezlenen tüm türevlerin sentez basamakları Şekil 4.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Başlangıç maddesi olarak 4-siyanobenzaldehit kullanılmıştır. Bu türevin aldehit grubu etilen glikol ve p-TSA ile korunarak 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril türevi sentezlenmiştir (Şekil 4.3). Bu türevin siyano grubu üzerinden Reformatski yöntemiyle kuvvetli bir baz varlığında azot gazı atmosferinde 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-yl-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-Pig.) elde edilmiştir (Şekil 4.4). Yüksek çözünmez pigmentlere sahip bu türevin laktam halkasındaki azot atomları 1-bromooktil ile alkillenerek 2,5-Dioktil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-yl-fenil]pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-Alk.) sentezlenmiştir (Şekil 4.5). Daha sonra ilk basamakta korunan aldehit grubu HCl asitle THF çözücü ortamında açılarak 2,5-Dioktil-3,6-bis(4-formilfenil)pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-Ald.) türevi sentezlenmiştir (Şekil 4.6). Bu türevin aldehit grubu üzerinden hüppirik asitle kondenzasyonu sonucunda çalışmada sentezlenmesi amaçlanan DPP-Azl. ürünü elde edilmiştir (Şekil 4.7).



i) etilen glikol, p-TSA, toluen ii) t-C₅H₁₁ONa iii) C₈H₁₇Br, NaH, 1-metil-2-pirolidon iv) HCl/H₂O, THF v) Ac₂O/NaOAc

Şekil 4.1 Sentez planı

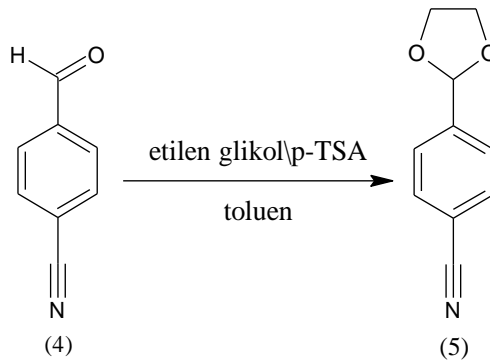
4.2.1 Benzoil Glisin Türevinin Sentezi



Şekil 4.2 Benzoil glisin türevinin sentez şeması

18 mmol (2,3 g) benzoik asit (1) iki boyunlu bir balona konuldu. Üzerine 18 mL toluen eklendi. Geri soğutucu düzeneğine yerleştirilerek magnet ile karıştırıldı. Balonun diğer boynundan 20 mmol (1,5 mL) SOCl_2 yavaş yavaş eklendi. Termometre ile deneyin sıcaklığı 90°C 'e sabitlendikten sonra 9 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulurken, toluen evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen benzoil klorür (2) bekletilmeden ikinci basamağa geçildi. 18 mmol (1,35 g) glisin, 1 M NaOH çözeltisi 50 mL'lik erlene konuldu ve buz banyosunda magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. İçine 15 dakika aralıklarla damla damla kloroform çözücüsündeki benzoil klorür çözeltisi eklendi. Ekleme sonunda çöken katılar süzüldü. Sıvı kısım 2 M HCl asitle asitlendirilerek çöken kısım süzülerek alındı. Bu katı benzoil glisin (3) etanol-su karışımında kristallendirildi (Tomi ve Al-Qaisi, 2011) (Şekil 4.2).

4.2.2 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril Türevinin Sentezi

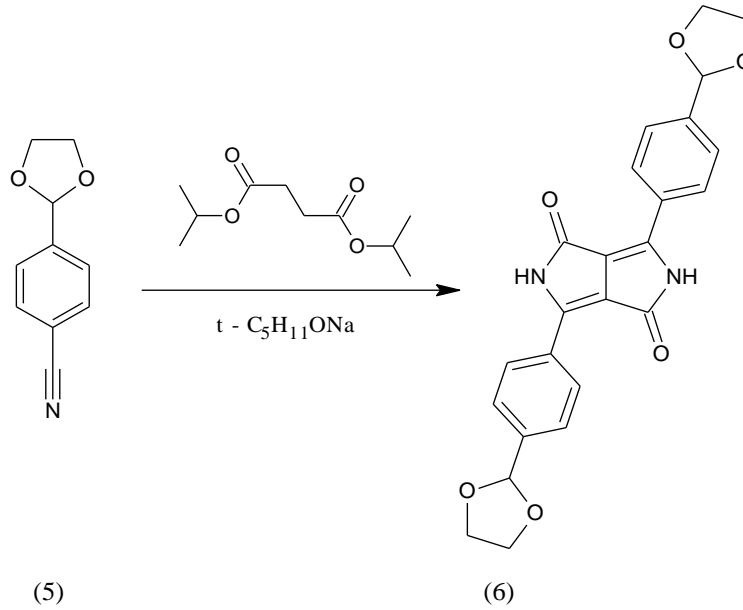


Şekil 4.3 Aldehit grubunun korunması

21 mmol (2,8 g) 4-siyano benzaldehit (4) 250 mL'lik balona kondu. Üzerine 25 mmol (2 mL) etilen glikol eklendi. Çözücü olarak 40 mL toluen, spatül ucu ile p-TSA eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra soğutuldu ve NaHCO₃ çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazı dietileter ile üç kere yıkandı. Organik fazlar toplandı, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu (Huang ve diğer., 2008). Şekil 4.3'de gerçekleştirilen 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril (5) türevinin sentezi gösterilmiştir.

4-siyano benzaldehit türevinin aldehit grubu korunarak daha sonraki basamaklarda aldehit grubu üzerinden verebileceği yan tepkimeler önlenmiştir. Böylelikle daha saf türevlerin eldesi amaçlanmıştır.

4.2.3 DPP-Pig. Türevinin Sentezi

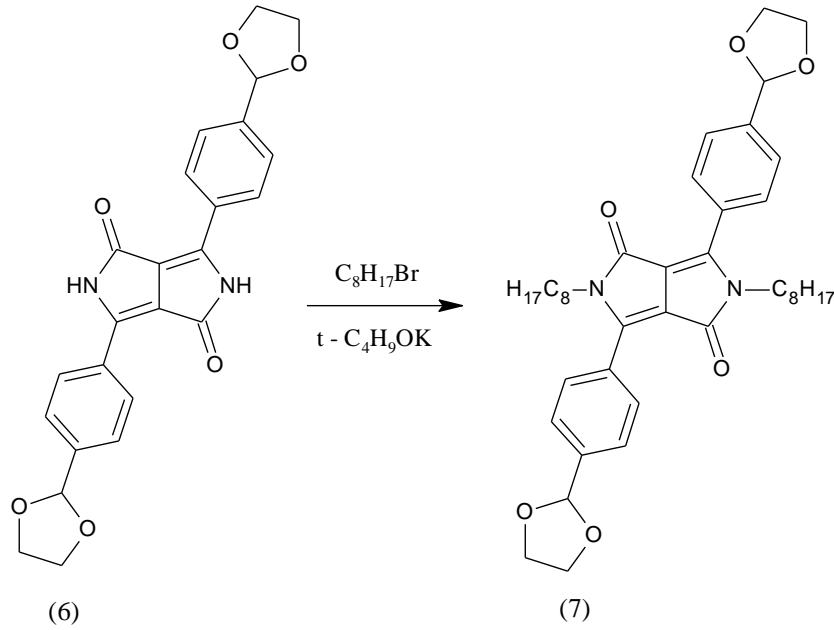


Şekil 4.4 DPP-Pig. türevinin sentez yöntemi

22 mL tert-amil alkol, Na metali ve FeCl₃ azot atmosferinde geri soğutucu altında Na metali eriyene kadar ısıtıldı. Yaklaşık 1 saat sonra 20,26 mmol (3,5 g) 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril (5) yavaş yavaş eklendi. Ekleme sonunda on dakika daha karıştırıldı. Tert-amil alkol çözücüsü içindeki 8 mmol (1,3 mL) dietilsüksinat çözeltisi bir saat içinde 15 dakika aralıklarla damla damla eklendi. Ekleme sonunda

azot gazı altında 100°C'e ısıtılarak geri soğutucu düzeneğinde 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda ısıtıcı kapatılarak, karışım oda sıcaklığına soğutuldu. 4 mL glasiyal asetik asit ve 30 mL metanol eklenerek dört saat karıştırıldı. Gece boyunca çökmeye bırakıldı. Daha sonra süzüldü, su ve metanolle birkaç kere yıkandı (Qiaoa, Xua, Lina, Peng ve Cao, 2010). Tepkimenin reaksiyonu Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

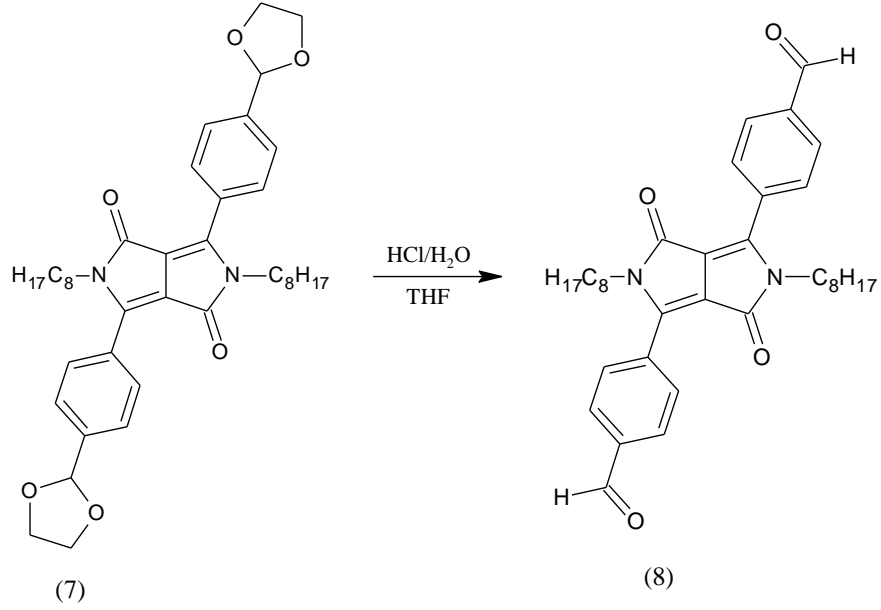
4.2.4 DPP-Alk. Türevinin Sentezi



Şekil 4.5 N-alkil DPP türevlerinin sentez yöntemi

2,5 mmol (1,01 g) 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-yl-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (6) ve 5 mmol (0,1 g) NaH üç boyunlu balona eklendi. 25 ml 1-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü olarak konuldu ve 60°C'de 2 saat karıştırıldı. NMP çözücüsü içinde 15 mmol (2,4 mL) 1-bromooktan çözeltisi damla damla eklendi. Ekleme sonunda 24 saat 60°C'de karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü, etil asetatla çözülerek su ile üç kez ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazlar toplanıp Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü, döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham madde uygun çözücüde kolon kromatografi yöntemiyle saflandırıldı (Qiaoa ve diğer., 2010). Şekil 4.5'de N-alkilasyon tepkimelerinin sentez şekli gösterilmiştir.

4.2.5 DPP-Ald. Türevinin Sentezi

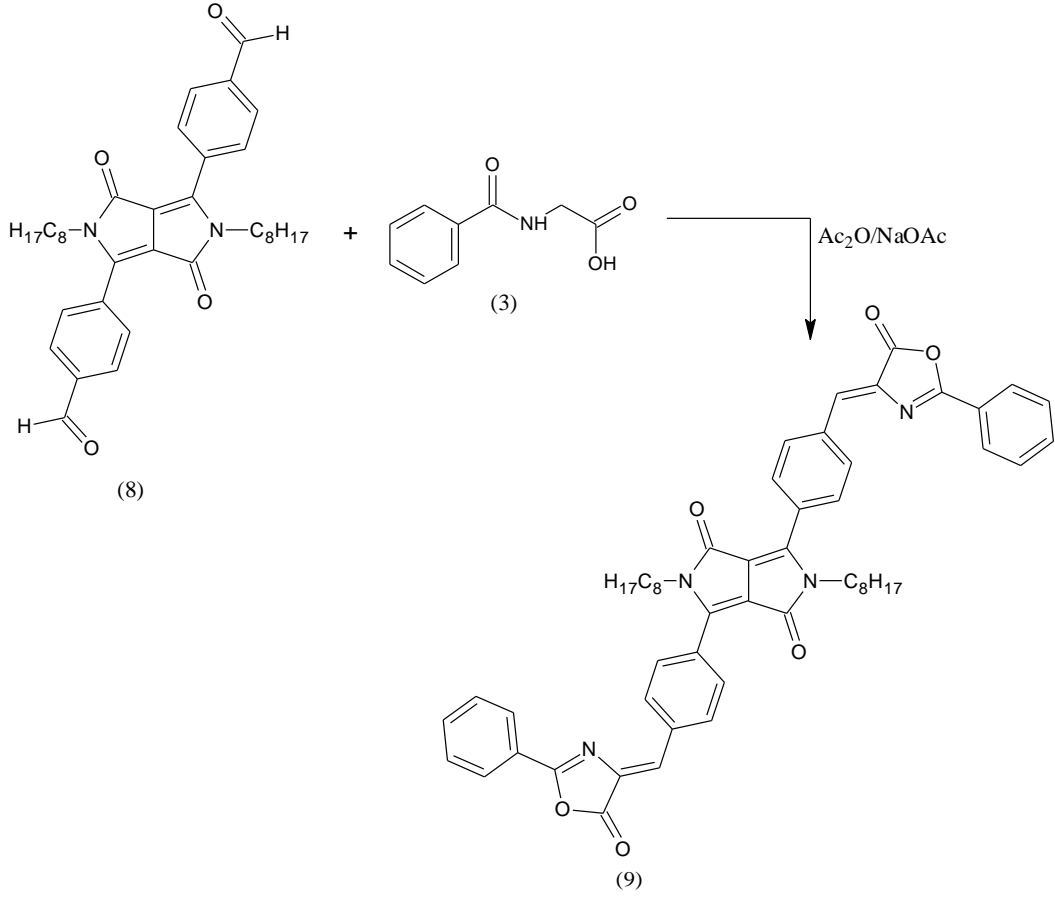


Şekil 4.6 Aldehit grubunun açılma reaksiyonu

3 mmol (2 g) 2,5-Dioktil-3,6-bis[4-[1,3]dioxolan-2-yl-phenyl]pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP-Alk.) (7), 30 mL THF ve 2M 15 mL HCl 60°C’de reflux düzeneğinde 4 saat karıştırıldı. Daha sonra ısıtıcı kapatılarak karışım oda sıcaklığına soğutuldu. İçine etil asetat eklenerek su ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazlar toplandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflandırıldı (Qiaoa ve diğer., 2010). Tepkimenin reaksiyonu Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

Birinci basamakta korunan aldehit grubu bu basamakta asit ortamında açılarak tekrar aldehite çevrilmiştir. Sonraki basamakta bu aldehit grubu üzerinden benzoil glisinle asetik anhidrit, sodyum asetat varlığında kondenzasyonu ile yapıya azlakton grubu takılmıştır.

4.2.6 DPP-Azl. Türevinin Sentezi



Şekil 4.7 Azlakton türevi içeren DPP molekülünün sentez yöntemi

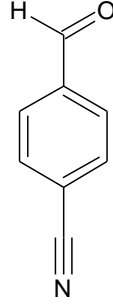
50 ml lik bir erlene 0,35 mmol (0,2 g) DPP-Ald (8), 1,05 mmol (0,18 g) benzoilglisin (3), 2,1 mmol (0,19 mL) destile asetik anhidrit (Ac₂O) ve 2,1 mmol (0,17 g) sodyum asetat (NaOAc) eklendi. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda birkaç dakika karıştırıldı daha sonra ısıtmaya başlandı ve ısıtılınca madde sıvılaştı. 24 saat ısıtılma sonunda ısıtıcı kapatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Etil asetat fazına alınarak NaHCO₃ ekstraksiyonu yapıldı. Su fazı üç kez etilasetat ile yıkandı ve organik fazlar toplandı. Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen ham DPP-Azl. (9) ürünü kolon kromatografisinde uygun çözücü ile saflandırıldı. Tepkimenin reaksiyonu Şekil 4.7’de verilmiştir.

BÖLÜM BEŞ SONUÇLAR

5.1 Sentezlenen Türevlerin Yapısal Analizleri

5.1.1 4-siyano Benzaldehit'in Yapısal Analizi

Başlangıç maddesi olarak 4-siyano benzaldehit türevi kullanılmıştır. Bu türevin yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

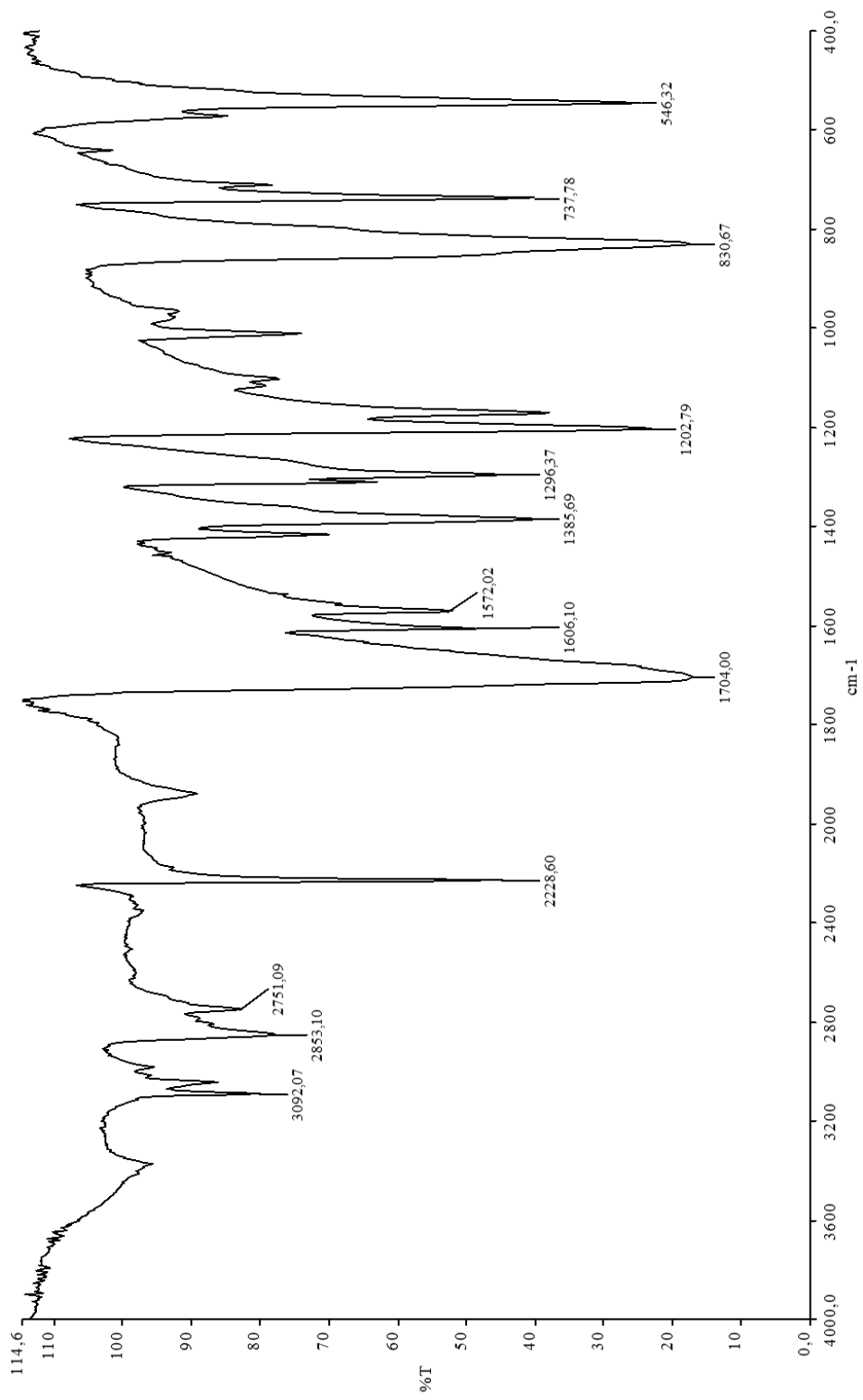


Şekil 5.1 4-siyano benzaldehit'in yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.2'de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Dalga sayısı 3092 cm^{-1} 'de olefinik =C-H gerilme, aldehit protonuna ait 2853 cm^{-1} 'de asimetrik 2751 cm^{-1} 'de simetrik gerilme, ve 1704 cm^{-1} 'de aldehit karboniline ait karbonil pikinin gerilme ve 830 cm^{-1} 'de 1,4-disüstitüe benzene ait eğilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Piklerin değerlendirmeleri tartışma kısmında verilmiştir.

Tablo 5.1 4-siyano benzaldehit'in karakteristik IR değerleri

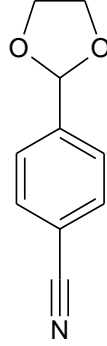
$\bar{\nu}$ =C-H ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ O=C-H aldehit ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ C≡N ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-H eğil (cm^{-1})
3092	2853 (antisimetrik) 2751 (simetrik)	2228	1704	1202	830



Şekil 5.2 4-siyano benzaldehit'in FT-IR spektrumu

5.1.2 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril Türevinin Yapısal Analizi

4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril türevinin yapısı Şekil 5.3’de gösterilmiştir.

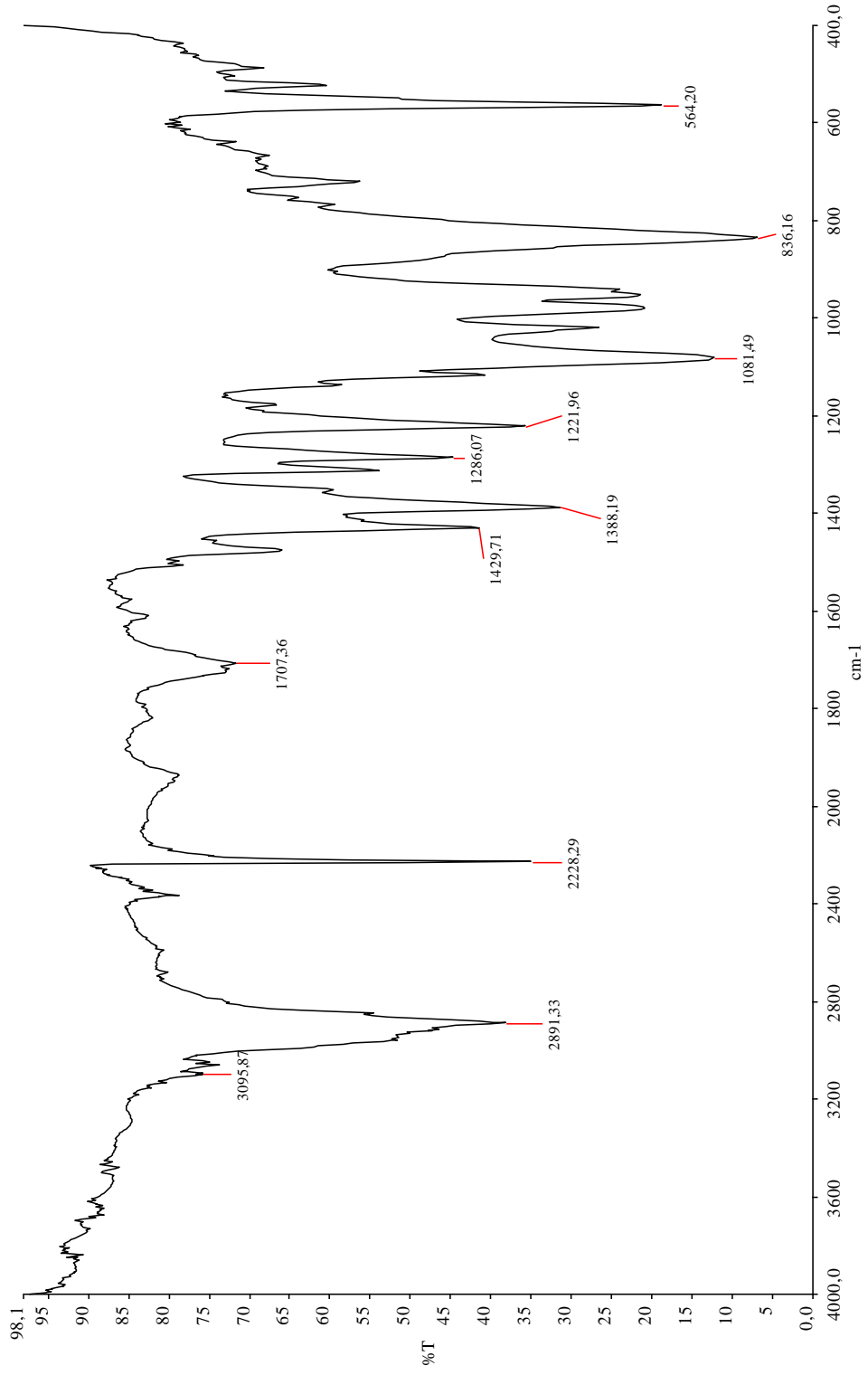


Şekil 5.3 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril’in yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 5.2’de verilmiştir. 2891 cm^{-1} dalga sayısında alifatik grupların, 1081 cm^{-1} ’de benzenin para pozisyonuna takılı asetal grubunun -C-O- gerilmesi ve 836 cm^{-1} ’de 1,4-disübstitüe benzene ait eğilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Şekil 5.4’de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir.

Tablo 5.2 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril’in karakteristik IR değerleri

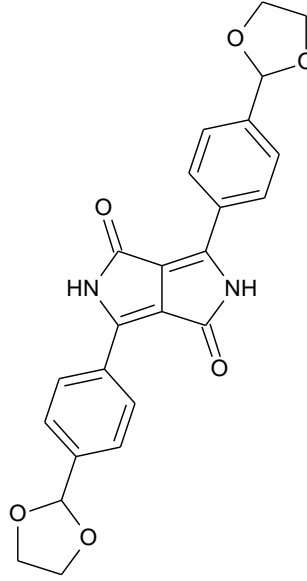
$\bar{\nu}_{\text{=C-H ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-CH}_2\text{ ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{=C-H eğil}}$ (cm^{-1})
3095	2891	2228	1081	836



Şekil 5.4 4-[1,3]dioxolan-2-yl-benzonitril'in FT-IR spektrumu

5.1.3 DPP-Pig. Türevinin Yapısal Analizi

4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril türevinin siyano grubu üzerinden tert-amil alkolle sentezlenen DPP-Pig. türevinin yapısı Şekil 5.5’de verilmiştir. Pigment halindeki bu türev birçok çözücüde çözünmez özelliğe sahiptir.

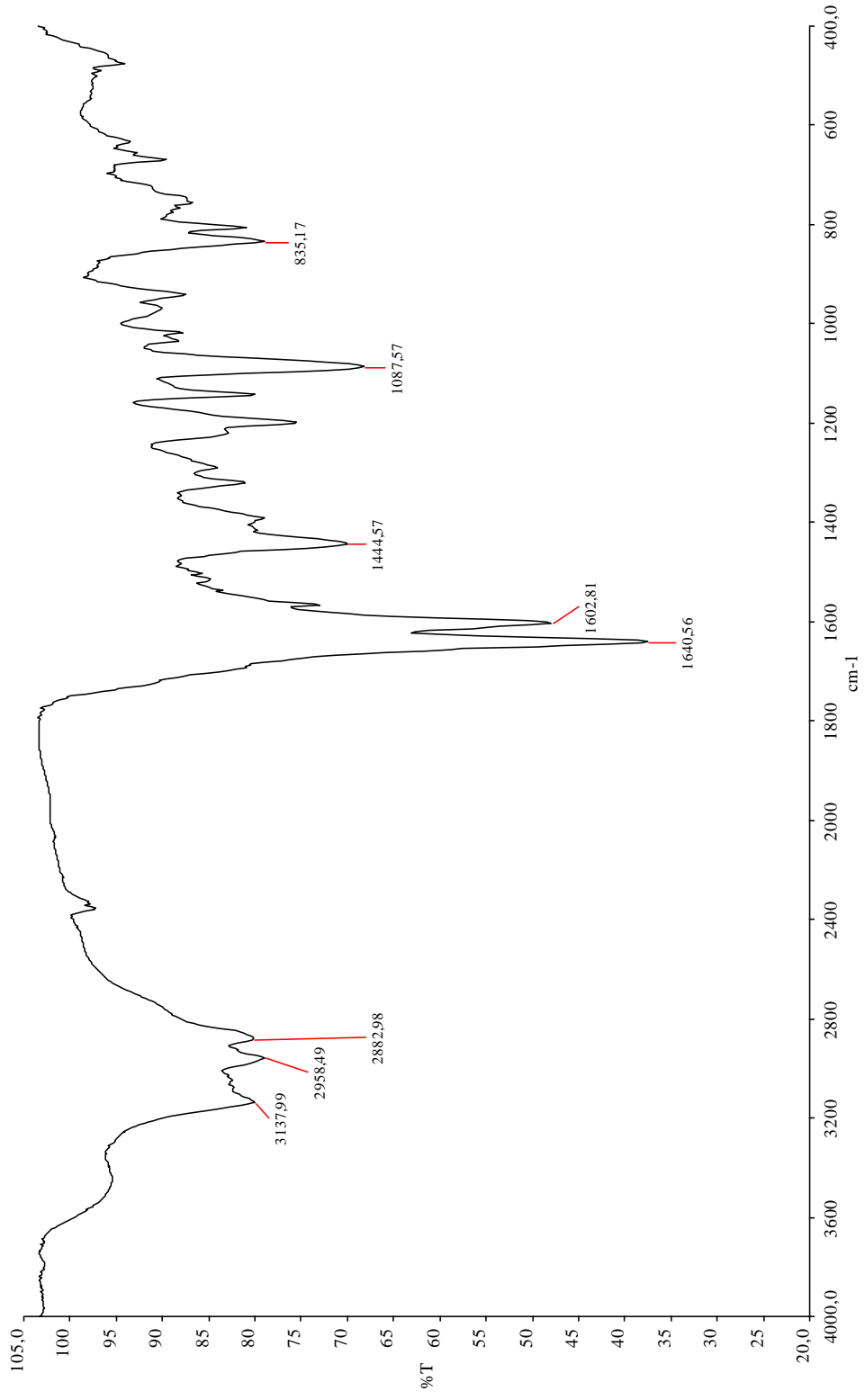


Şekil 5.5 DPP-Pig. türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.6’da KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. Dalga sayısı 3137 cm^{-1} ’de laktam halkasındaki –N-H- gruplarına ait gerilme titreşim frekansı geniş bir band, 2952 ve 2882 cm^{-1} ’de DPP’nin para pozisyonlarına bağlı asetal grubundaki alifatik CH_2 ’lerin, 1640 cm^{-1} ’de laktam halkasındaki amit karbonil grubuna ait gerilme titreşim frekansları gözlenmiştir.

Tablo 5.3 DPP-Pig.’in karakteristik IR değerleri

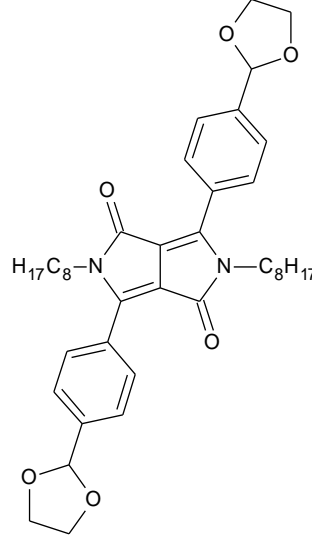
$\bar{\nu}$ -N-H-ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=C- ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ C-O ger. (cm^{-1})
3137	2958, 2882	1640	1602	1087



Şekil 5.6 DPP-Pig türevinin FT-IR spektrumu

5.1.4 DPP-Alk. Türevinin Yapısal Analizi

DPP-Pig. türevinin azot atomlarının alkillenmesiyle elde edilen DPP-Alk. türevinin yapısı Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

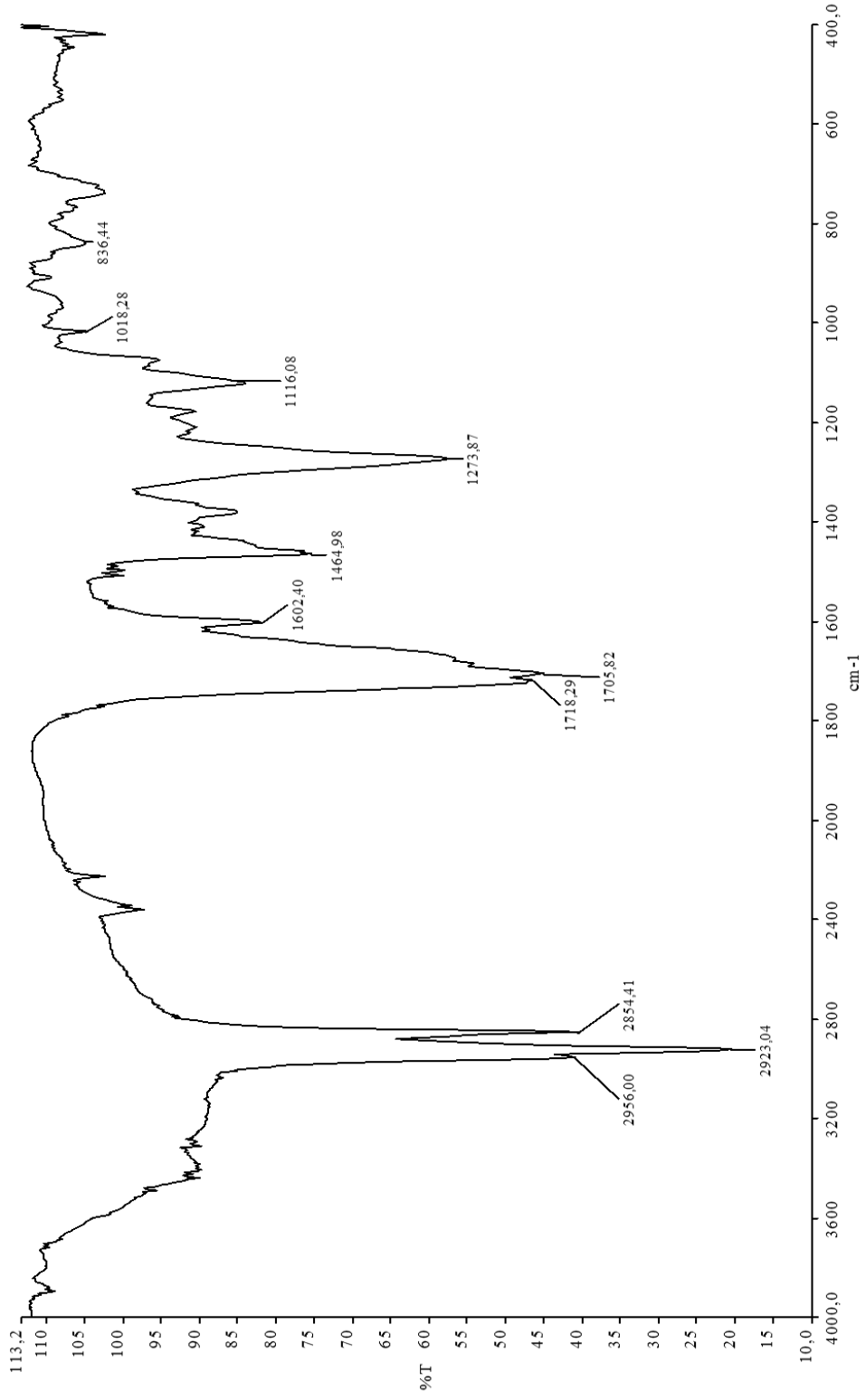


Şekil 5.7 DPP-Alk. türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 5.4’de verilmiştir. Şekil 5.8’de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir. FT-IR spektrumunda dalga sayısı, 2956, 2953 ve 2854 cm^{-1} ’de laktam halkasındaki azot atomlarına takılan alkil gruplarının ve asetaldaki alifatik gruplara ait gerilme, 1718 ve 1705 cm^{-1} ’de karbonil gruplarına ait gerilme ve 1273’de aldehit karbonilinin rezonansından kaynaklı gerilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Yapının aydınlatılması ve sonuçlarının değerlendirmeleri tartışma kısmında verilmiştir.

Tablo 5.4 DPP-Alk.’in karakteristik IR değerleri

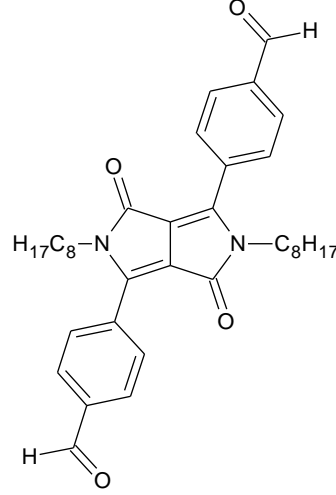
$\bar{\nu}$ =C-H ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=C ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-O ger. (cm^{-1})
3190	2956, 2953, 2854	1718, 1705	1602	1273



Şekil 5.8 DPP-Alk. türevinin FT-IR spektrumu

5.1.5 DPP-Ald. Türevinin Yapısal Analizi

İlk basamakta korunan aldehit grubunun açılmasıyla elde edilen DPP-Ald. türevinin yapısı Şekil 5.9’da verilmiştir.

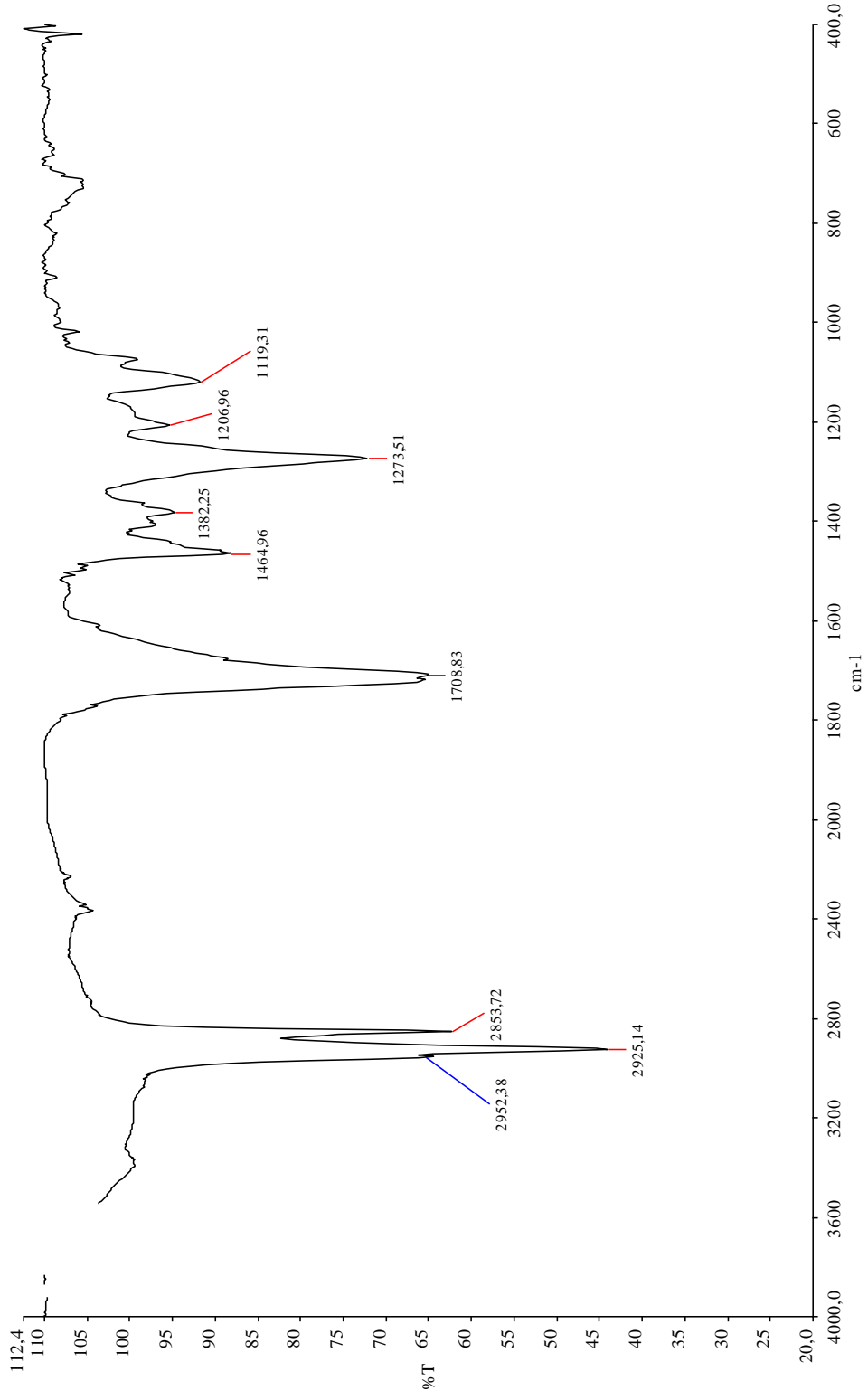


Şekil 5.9 DPP-Ald. türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 5.5’de verilmiştir. Dalga sayısı 2952, 2925 ve 2882 cm^{-1} ’de alifatik alkil gruplarına ait, 1708 cm^{-1} ’de aldehit karboniline ait gerilme ve 1273’de aldehit karbonilinin rezonansından kaynaklı gerilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Şekil 5.10’da KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir.

Tablo 5.5 DPP-Ald.’in karakteristik IR değerleri

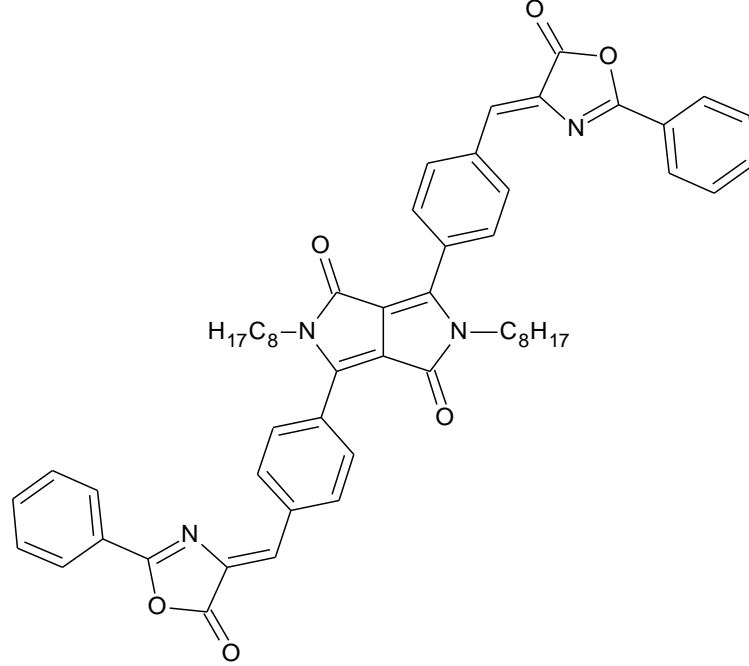
$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CH ₂ eğil. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CH ₃ eğil. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-O ger. (cm^{-1})
2952, 2925, 2853	1708	1464	1379	1273



Şekil 5.10 DPP-Ald. türevinin FT-IR spektrumu

5.1.6 DPP-Azl. Türevinin Yapısal Analizi

DPP-Ald. türevindeki aldehit grubundan hüppirik asitle kondenzasyon tepkimesi sonucu sentezlenen DPP-Azl. türevinin yapısı Şekil 5.11’de gösterilmiştir.

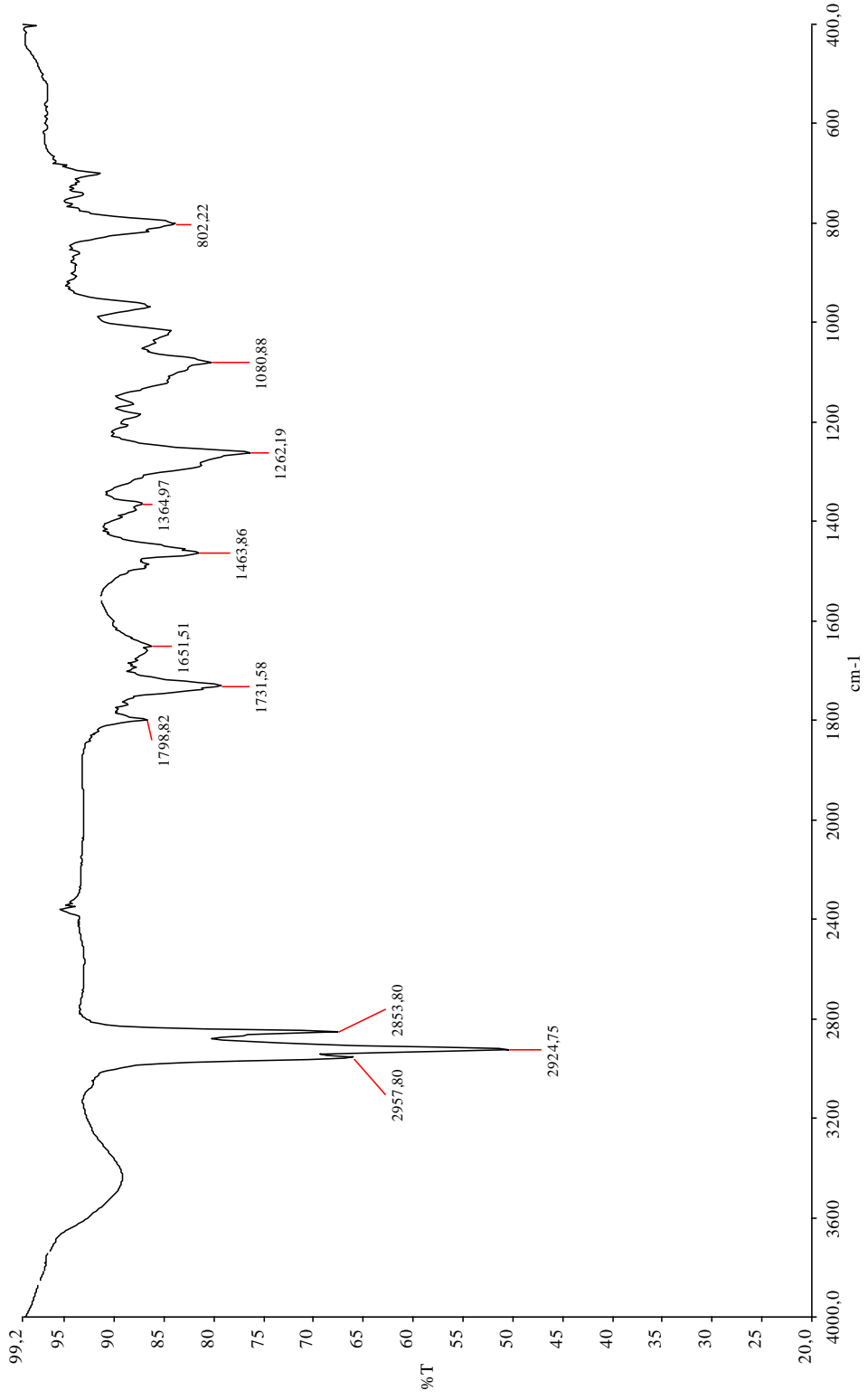


Şekil 5.11 DPP-Azl. türevinin yapısı

Bu türevin önemli karakteristik pikleri Tablo 5.6’da verilmiştir. Dalga sayısı 2957, 2924 ve 2853 cm^{-1} ’de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının, 1798 ve 1731 cm^{-1} ’de azlakton gruplarında bulunan ester karbonilinin, 1651’de $\text{C}=\text{N}$ grubunun ve 1262’de ise $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ grubunun gerilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Şekil 5.12’de KBr pelletinde çekilen FT-IR spektrumu görülmektedir.

Tablo 5.6 DPP-Azl.’un karakteristik IR değerleri

$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ C=N ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -O-C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-H eğil. (cm^{-1})
2957, 2924, 2853	1798, 1731	1651	1262	1164



Şekil 5.12 DPP-AzI. türevinin FT-IR spektrumu

5.2 Sentezlenen Türevlerin Verimleri

Sentezlenen türevlerin verimleri % 18-90 arasında değişmektedir. Sentezi hedeflenen ürün DPP-Azl.'un verimi % 45 dir. Tablo 5.7'de tüm yapılara ait yüzde verimler verilmiştir.

Tablo 5.7 Yüzde verim tablosu

Sentez basamakları	% Verim
4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril Sentezi	74
DPP-Pig. Sentezi	24
DPP-Alk. Sentezi	18
DPP-Ald. Sentezi	90
DPP-Azl. Sentezi	45

5.3 Sentezlenen DPP Türevlerinin Renkleri

Sentezlenen DPP türevlerinin renkleri Şekil 5.13'de verilmiştir. Tetrahidrofur (THF) spektroskopik çözücüsünde DPP-Alk. türevi parlak turuncu, DPP-Ald. türevi sarı, farklı kromofor gruba sahip DPP-Azl. türevi ise fuşya rengine sahiptir.



Şekil 5.13 DPP-Alk. DPP-Ald. ve DPP-Azl. türevlerinin renkleri

5.4 DPP-Alk. Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

DPP-Alk. türevinin spektroskopik çalışmaları N,N-dimetilformamid (DMF), asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF) ve toluen olmak üzere beş farklı spektroskopik çözücünde, 10^{-4} M derişimde yapılmıştır.

Sentezlenen DPP-Alk. türevinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresi ve spektroflorimetresi kullanılarak saptanmıştır. Tablo 5.8’de DPP-Alk. türevinin farklı polaritelere sahip çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), maksimum emisyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve maksimum eksitasyon dalga boyu ($\lambda_{\max}^{\text{eks}}$, nm) verileri kaydedilmiş, maksimum emisyon dalga boyu değerinden, maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri çıkarılarak Stokes’ kaymaları ($\Delta\lambda$, nm) hesaplanmıştır. Absorpsiyon spektrumundan elde edilen absorbans değerleri (A) kaydedilmiş, analiz duyarlılığını temsil eden molar absorptivite katsayıları (ϵ), L/mol.cm cinsinden, Lambert Beer yasasından yararlanılarak hesaplanmıştır. Singlet enerjileri (E_s), kcal/mol cinsinden Planck sabiti kullanılarak hesaplanmış ve tabloda verilmiştir.

Tablo 5.8 DPP-Alk. türevinin fotofiziksel parametreleri

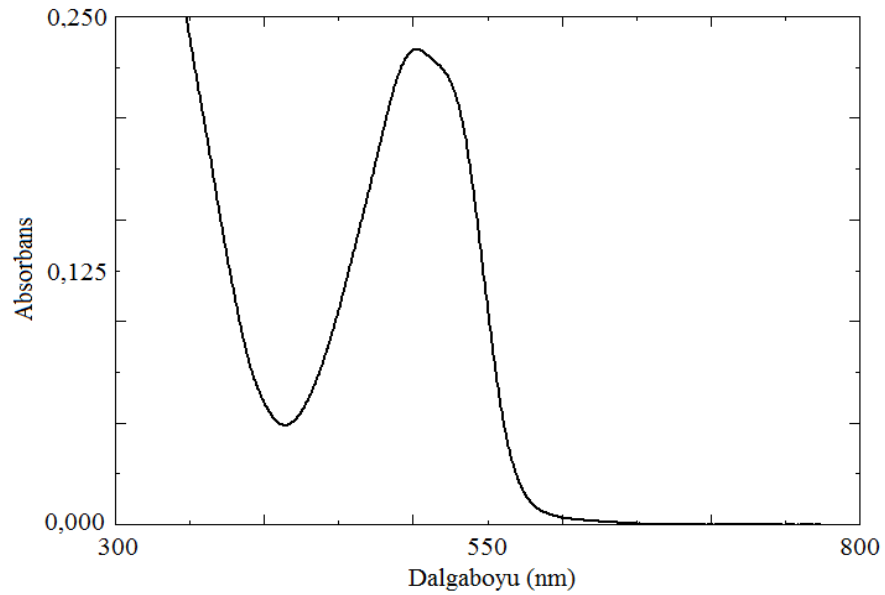
Çözücü	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$	$\lambda_{\max}^{\text{eks}}$	$\Delta\lambda$	A	ϵ	E_s
DMF	503	597	505	94	0,2289	2289	56,719
ACN	497	565	502	68	0,1585	1585	57,403
DCM	502	568	502	66	0,2251	2251	56,832
THF	502	566	505	63	0,2339	2339	56,775
Toluen	505	572	503	67	0,2069	2069	56,494

5.4.1 DPP-Alk. Türevinin Absorpsiyon Spektrumları

DPP-Alk. türevinin DMF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.14, ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.15, DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.16, THF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.17, toluen çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu ise Şekil 5.18’de verilmiştir.

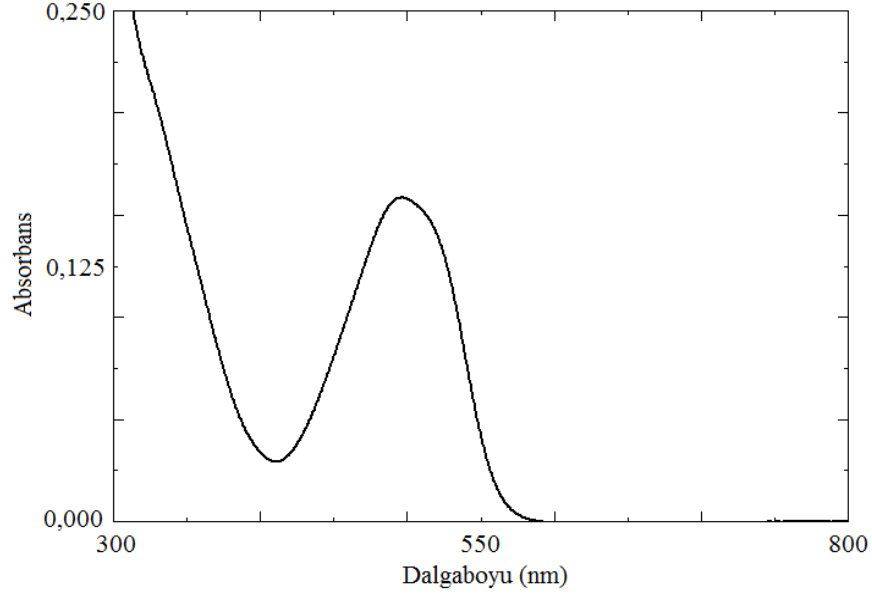
DPP-Alk. türevinin absorpsiyon spektrumlarında π - π^* geçişine ait maksimum absorpsiyon dalga boyları çözücülerle olan etkileşimlerine göre farklı değerlere sahiptir. Bu türevin maksimum absorpsiyon dalga boyları 497-505 nm aralığında tek soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir. Spektrumların değerlendirilmesi tartışma kısmında verilmiştir.

Şekil 5.14’de verilen DPP-Alk. türevinin DMF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 503 nm’de gözlenmiştir.



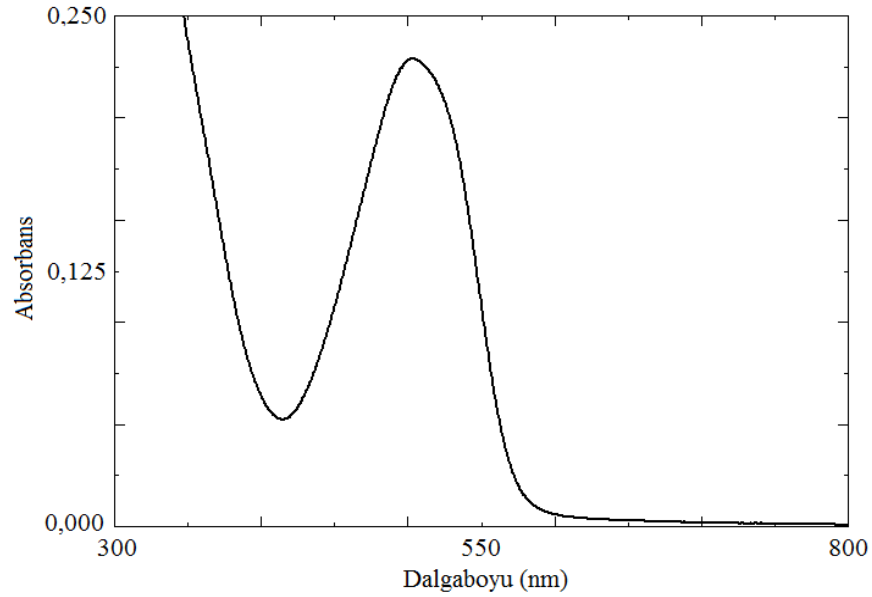
Şekil 5.14 DPP-Alk.'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.15’de ACN çözücüsünde alınan DPP-Alk. türevinin absorpsiyon spektrumunun maksimum absorpsiyon dalga boyu 497 nm’de gözlenmiştir.



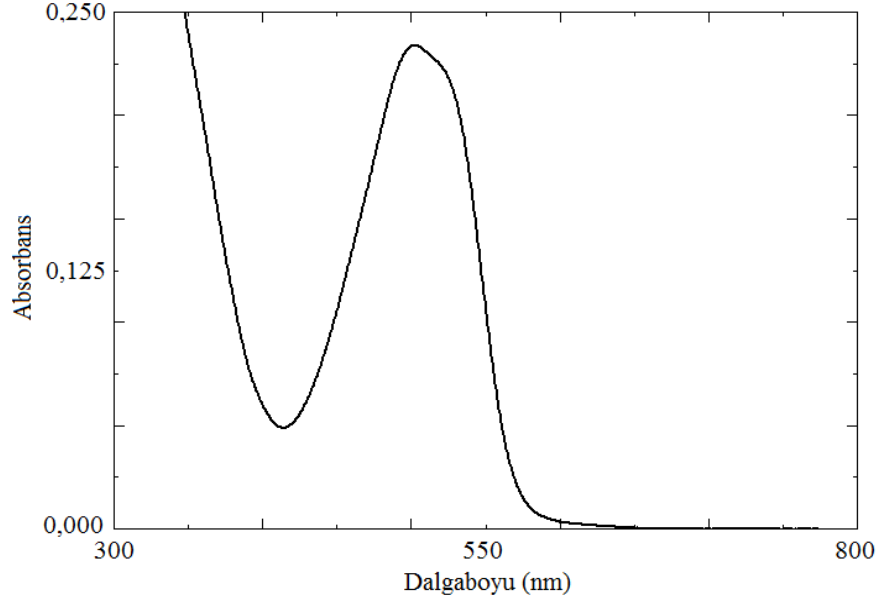
Şekil 5.15 DPP-Alk.’in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.16’de verilen DPP-Alk. türevinin DCM çözücüsünde absorpsiyon spektrumunun alınan maksimum absorpsiyon dalga boyu 502 nm’de gözlenmiştir.



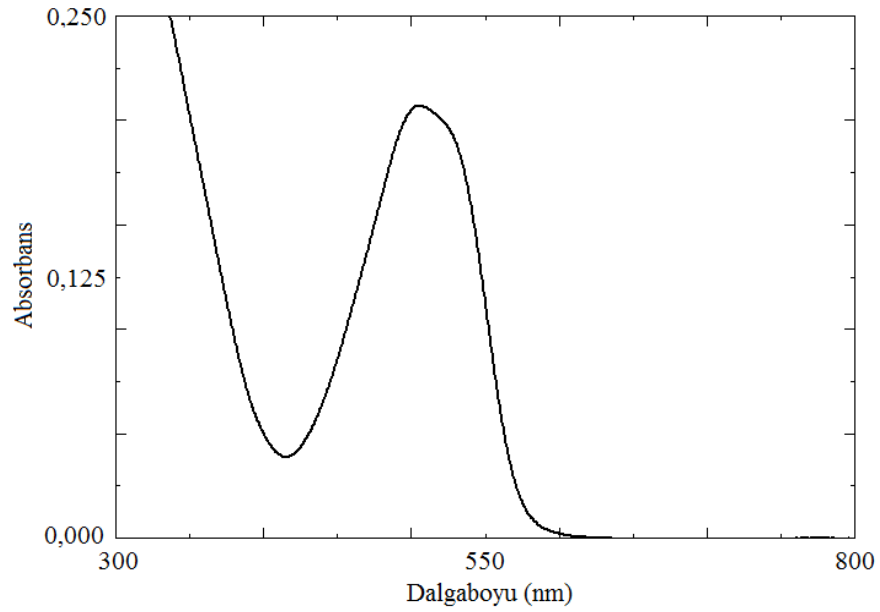
Şekil 5.16 DPP-Alk.’in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.17’de verilen DPP-Alk. türevinin THF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun, maksimum absorpsiyon dalga boyu 502 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.17 DPP-Alk.’in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.18’de verilen DPP-Alk. türevinin toluen çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunun, maksimum absorpsiyon dalga boyu 505 nm’de gözlenmiştir.



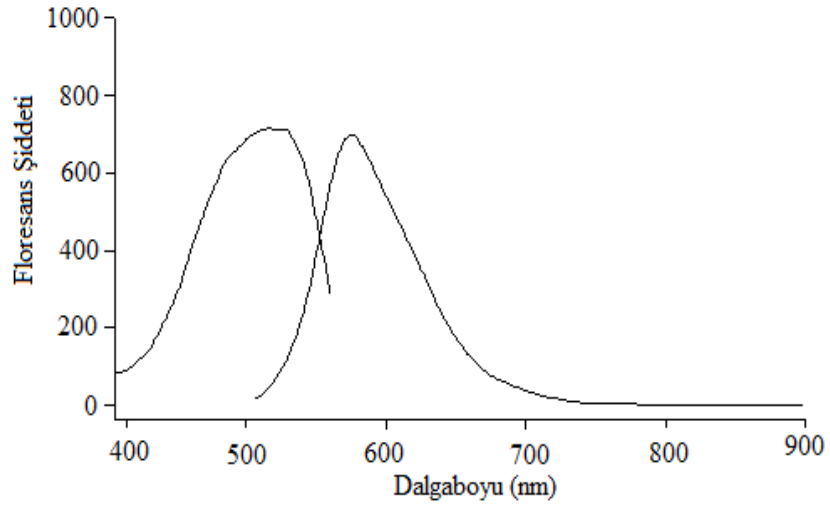
Şekil 5.18 DPP-Alk.’in toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

5.4.2 DPP-Alk. Türevinin Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

DPP-Alk. türevinin çözücü madde etkileşmelerini ortaya koymak amacıyla beş farklı spektroskopik çözücüde emisyon ve eksitasyon çalışmaları yapılmıştır. DMF çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.19, ACN çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.20, DCM çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.21, THF çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.22, toluen çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu ise Şekil 5.23’de verilmiştir.

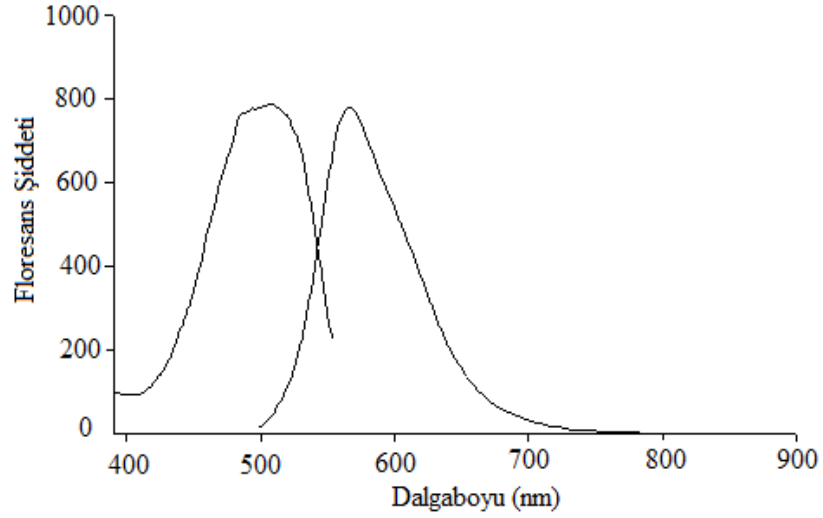
Emisyon maksimum dalga boyları 497-505 nm, eksitasyon maksimum dalga boyları 502-505 nm aralığında tek band şeklinde gözlenmiştir.

Şekil 5.19’da verilen DPP-Alk. türevinin DMF çözücüsünde alınan spektrumunun maksimum emisyon dalga boyu 597 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 505 nm’de gözlenmiştir.



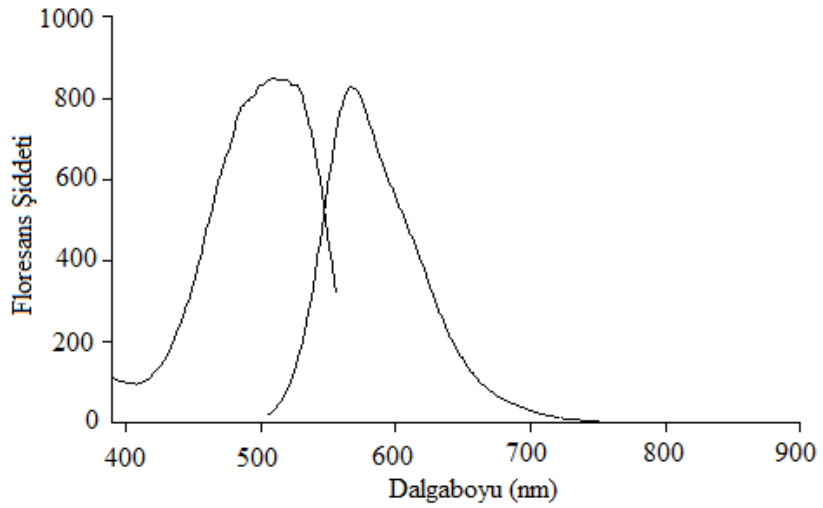
Şekil 5.19 DPP-Alk.'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.20’de verilen DPP-Alk. türevinin ACN çözücüsünde alınan spektrumunun maksimum emisyon dalga boyu 565 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 502 nm’de gözlenmiştir.



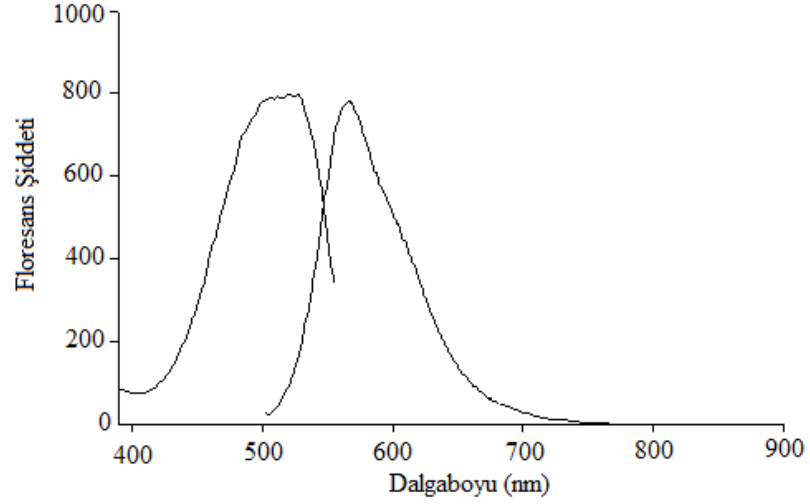
Şekil 5.20 DPP-Alk.’in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.21’de verilen DPP-Alk. türevinin DCM çözücüsünde alınan spektrumunun maksimum emisyon dalga boyu 568 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 502 nm’de gözlenmiştir.



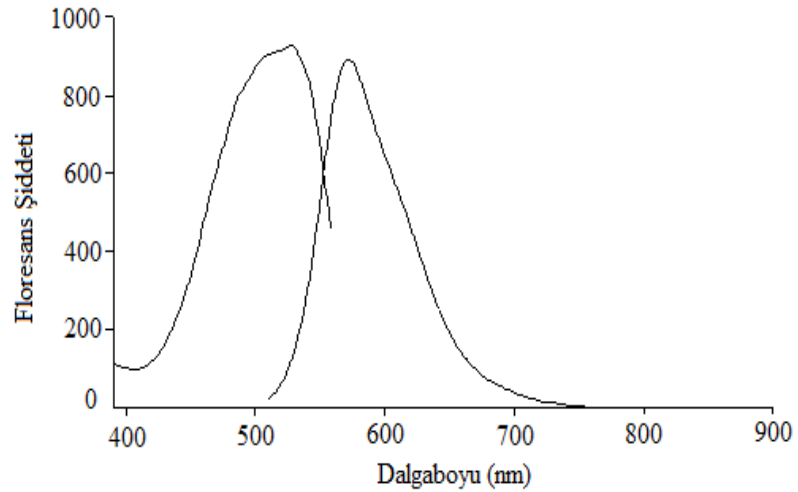
Şekil 5.21 DPP-Alk.’in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.22’de verilen DPP-Alk. türevinin THF çözücüsünde alınan spektrumunun maksimum emisyon dalga boyu 566 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 505 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.22 DPP-Alk.’in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.23’de verilen DPP-Alk. türevinin toluen çözücüsünde alınan spektrumunun maksimum emisyon dalga boyu 572 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 503 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.23 DPP-Alk.’in toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

5.5 DPP-Ald. Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

DPP-Ald. türevinin absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi çalışmaları, beş farklı polarite indeksine sahip spektroskopik çözücüde, UV-Vis absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları alınarak yapılmıştır.

Spektrumlardan elde edilen fotofiziksel parametreleri Tablo 5.9’da verilmiştir. DPP-Ald. türevinin spektroskopik çalışmaları N,N-dimetilformamid (DMF), asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF) ve toluen çözücülerinde, 10^{-4} M konsantrasyonda yapılmıştır. Tablo 5.9’da DPP-Ald. türevinin farklı polaritelere sahip çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boyları ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), emisyon dalga boyları ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve eksitasyon dalga boyları ($\lambda_{\max}^{\text{eks}}$, nm) kaydedilmiş. Maksimum emisyon dalga boyu değerinden, maksimum absorpsiyon dalga boyu değeri çıkarılarak, yayılan enerjiyle soğurulan enerji farkına dayanan, Stokes’ kaymaları ($\Delta\lambda$, nm) hesaplanmıştır. Absorpsiyon spektrumundan absorbans değerleri (A) kaydedilmiş, molar absorptivite katsayıları (ϵ), L/mol.cm ve singlet enerjileri (Es), kcal/mol cinsinden verilmiştir.

Tablo 5.9 DPP-Ald. türevinin fotofiziksel parametreleri

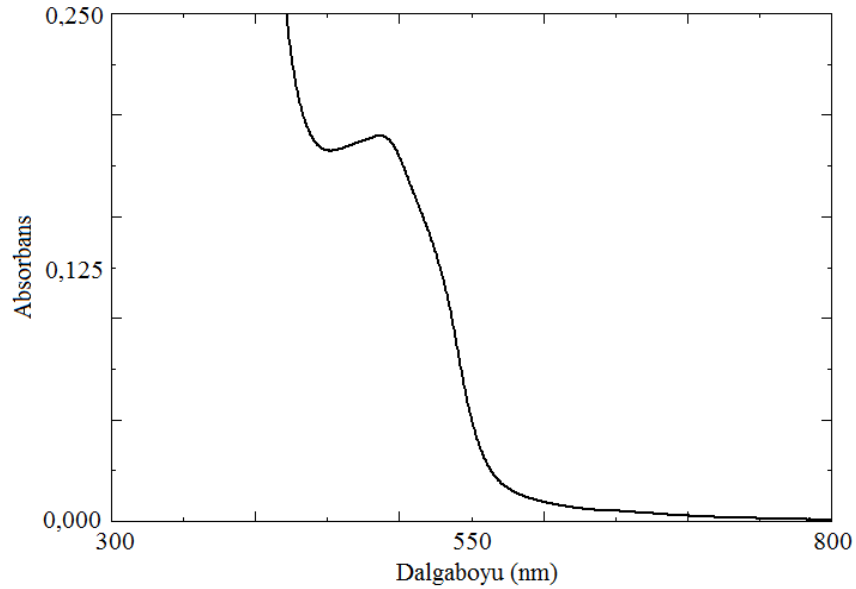
Çözücü	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$	$\lambda_{\max}^{\text{eks}}$	$\Delta\lambda$	A	ϵ	Es
DMF	486	565	489	79	0,1898	1898	58,582
ACN	478	576	480	98	0,2553	2553	59,685
DCM	486	562	488	76	0,0917	0917	58,582
THF	487	563	487	76	0,1031	1031	58,582
Toluen	491	563	495	72	0,1447	1447	58,105

5.5.1 DPP-Ald. Türevinin Absorpsiyon Spektrumları

DPP-Ald. türevinin DMF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.24, ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.25, DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.26, THF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.27, toluen çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu ise Şekil 5.28'de verilmiştir.

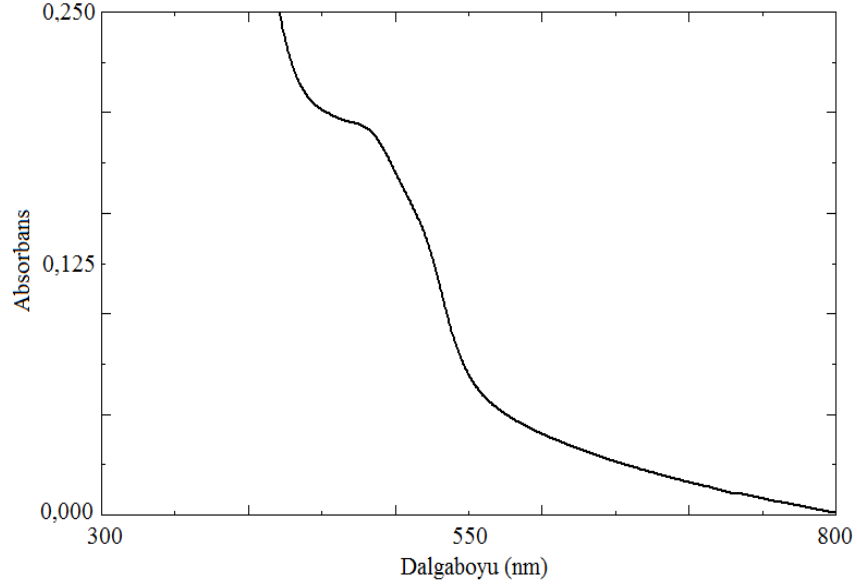
Farklı çözücülerle farklı etkileşime giren bu türevin π - π^* geçişine ait maksimum absorpsiyon dalga boylarıda farklı değerlere sahiptir. Absorpsiyon spektrumlarından elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları 478-491 nm aralığında tek soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir. Spektrumların değerlendirilmesi tartışma kısmında yapılmıştır.

Şekil 5.24'de verilen DPP-Ald. türevinin DMF çözücüsünde yapılan çalışmasında maksimum absorpsiyon dalga boyu 486 nm'de omuz şeklinde gözlenmiştir.



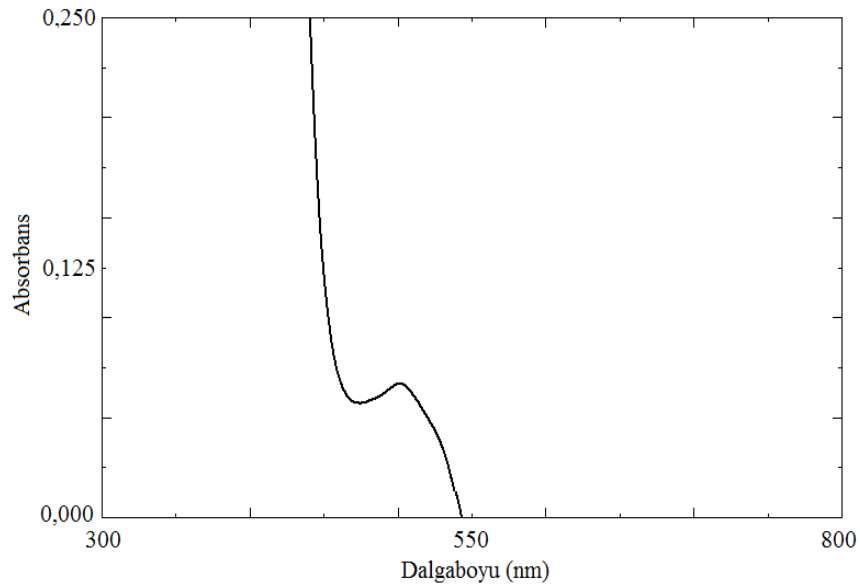
Şekil 5.24 DPP-Ald.'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.25’de verilen DPP-Ald. türevinin ACN çözücüsünde, maksimum absorpsiyon dalga boyu 478 nm’de gözlenmiştir.



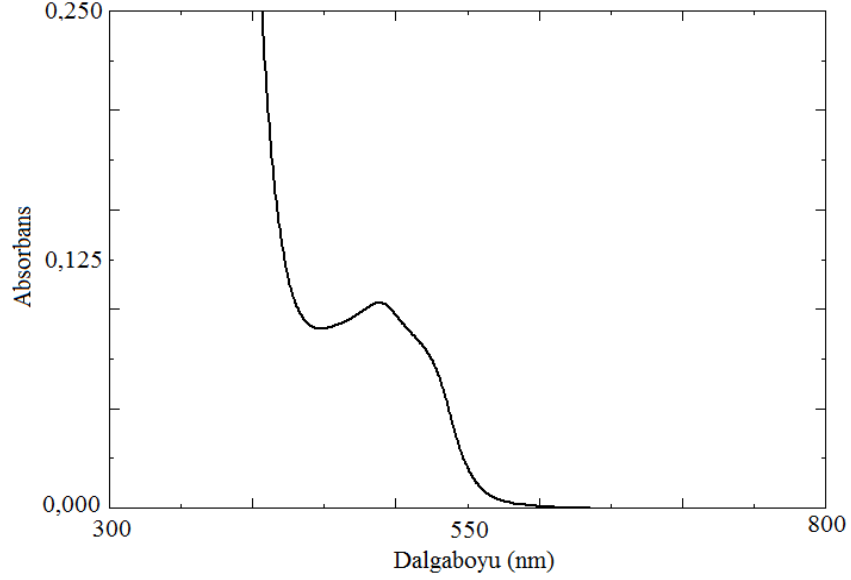
Şekil 5.25 DPP-Ald.’in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.26’de verilen DPP-Ald. türevinin DCM çözücüsünde, maksimum absorpsiyon dalga boyu 486 nm’de gözlenmiştir.



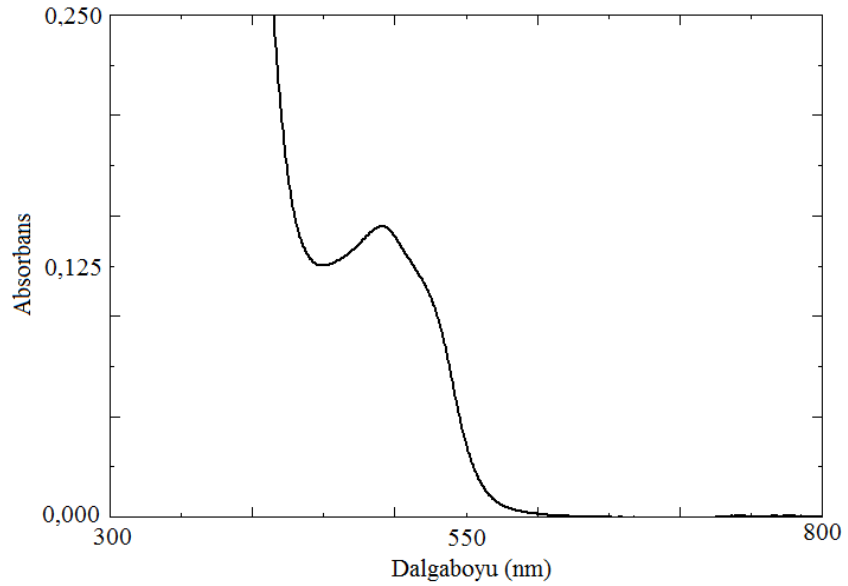
Şekil 5.26 DPP-Ald.’in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.27’de verilen DPP-Ald. türevinin THF çözücüsünde, maksimum absorpsiyon dalga boyu 487 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.27 DPP-Ald.’in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.28’de verilen DPP-Ald. türevinin toluen çözücüsünde, maksimum absorpsiyon dalga boyu 491 nm’de gözlenmiştir.



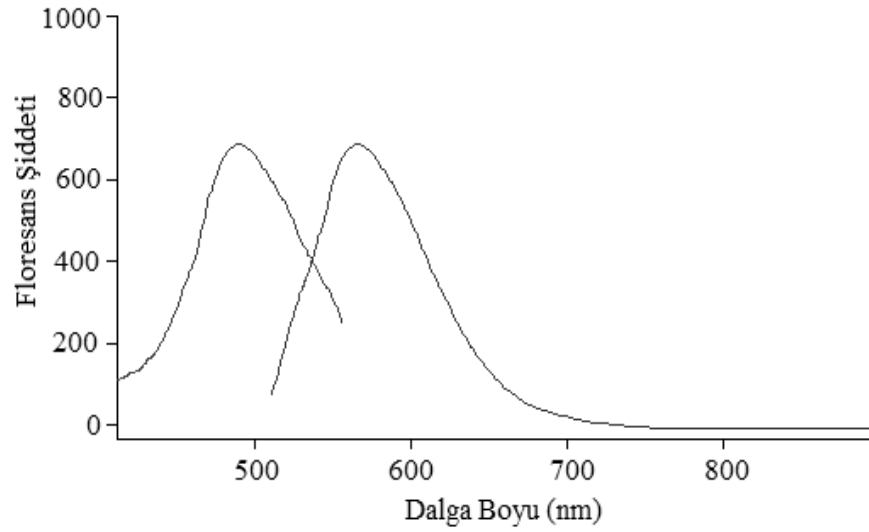
Şekil 5.28 DPP-Ald.’in toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

5.5.2 DPP-Ald. Türevinin Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

DMF çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.29, ACN çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.30, DCM çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.31, THF çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.32, toluen çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu ise Şekil 5.33’de verilmiştir.

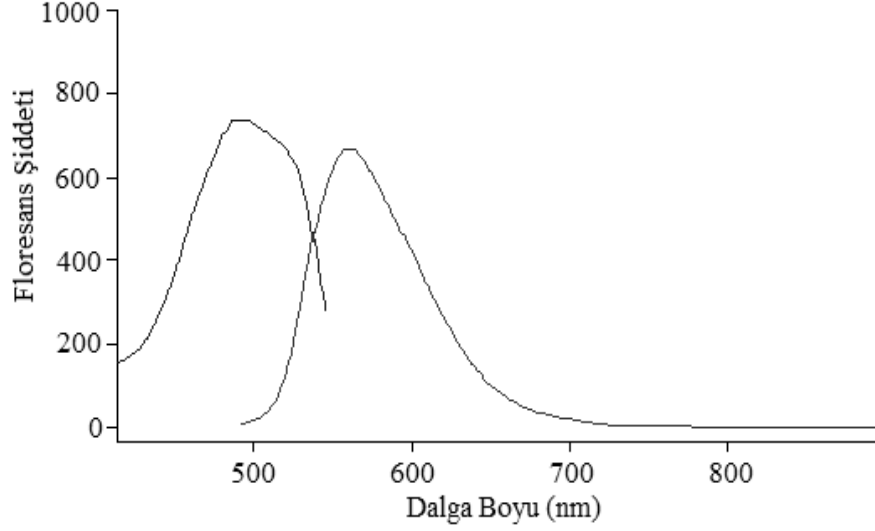
Emisyon maksimum dalga boyları 497-505 nm, eksitasyon maksimum dalga boyları ise 480-495 nm aralığında tek band şeklinde gözlenmiştir.

Şekil 5.29’da verilen DPP-Ald. türevinin DMF çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 565 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 489 nm’de gözlenmiştir.



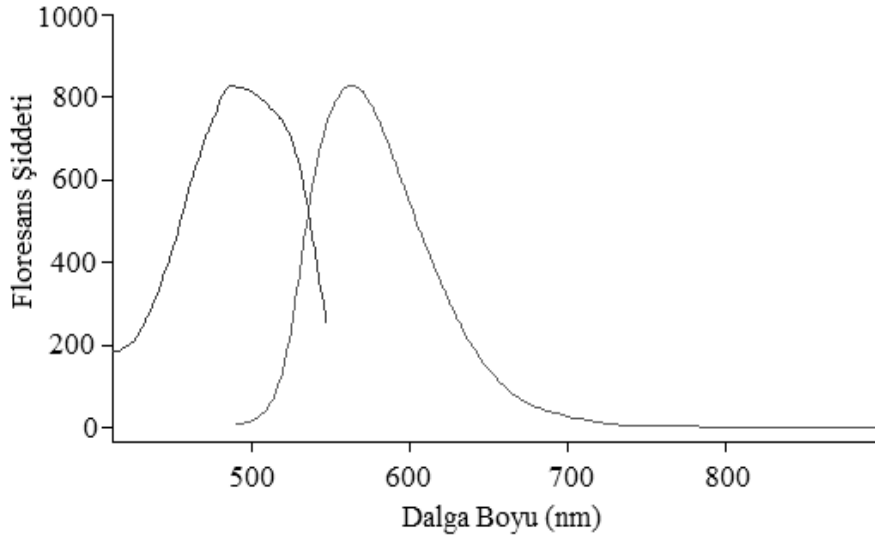
Şekil 5.29 DPP-Ald.'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.30’da verilen DPP-Ald. türevinin ACN çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 576 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 480 nm’de gözlenmiştir.



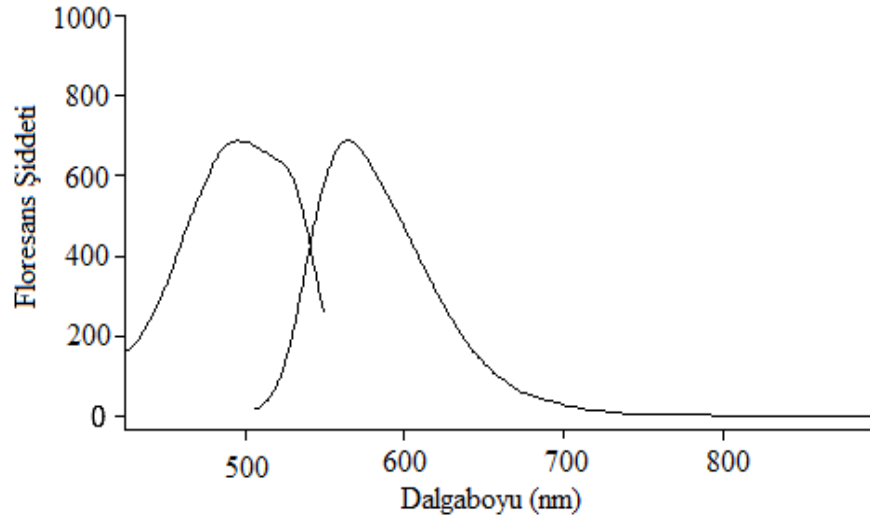
Şekil 5.30 DPP-Ald.’in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.31’de verilen DPP-Ald. türevinin DCM çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 562 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 488 nm’de gözlenmiştir.



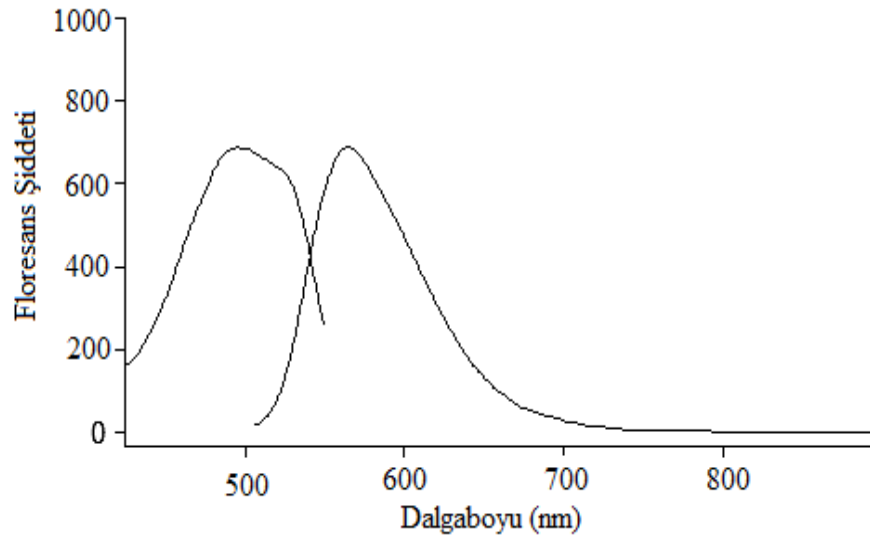
Şekil 5.31 DPP-Ald.’in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.32’de verilen DPP-Ald. türevinin THF çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 563 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 487 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.32 DPP-Ald.’in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.33’de verilen DPP-Ald. türevinin toluen çözücüsünde, maksimum emisyon dalga boyu 563 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 495 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.33 DPP-Ald.’in toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

5.6 DPP-Azl. Türevinin Spektroskopik Çalışmaları

DPP-Azl. türevinin spektroskopik çalışmaları N,N-dimetilformamid (DMF), asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF) ve toluen olmak üzere beş farklı çözücüde, 10^{-4} M konsantrasyonda yapılmıştır. DPP-Azl. türevinin fotofiziksel parametreleri Tablo 5.10'da verilmiştir. DPP-Azl. türevinin farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, nm), maksimum emisyon ($\lambda_{\max}^{\text{f}}$, nm) ve maksimum eksitasyon ($\lambda_{\max}^{\text{eks}}$, nm) verileri, Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$, nm), molar absorptivite katsayısı (ϵ , L/mol.cm) ve singlet enerjileri E_s (kcal/mol) verilmiştir.

Tablo 5.10 DPP-Azl. türevinin fotofiziksel parametreleri

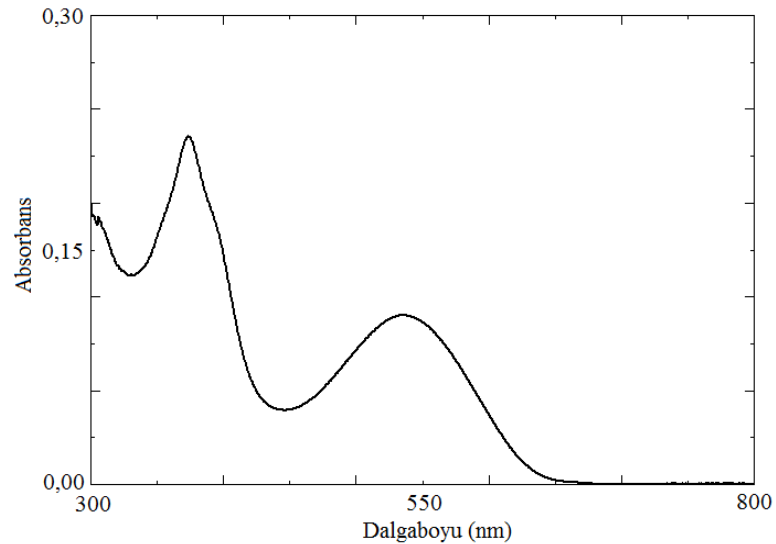
Çözücü	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$	$\lambda_{\max}^{\text{eks}}$	$\Delta\lambda$	A	ϵ	E_s
DMF	535	577	530	42	0,1081	1081	53,326
	373	431	376	57	0,2225	2225	76,384
ACN	533	652	540	119	0,1029	1029	53,526
	370	428	373	58	0,2448	2448	77,107
DCM	545	651	550	106	0,1079	1079	52,348
	373	433	367	60	0,2455	2455	76,487
THF	546	647	545	101	0,1316	1316	52,252
	374	429	377	55	0,2857	2857	76,282
Toluen	552	652	557	100	0,1031	1031	51,684
	377	431	381	54	0,2059	2059	75,675

5.6.1 DPP-Azl. Türevinin Absorpsiyon Spektrumları

DPP-Azl. türevinin DMF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.34, ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.35, DCM çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.36, THF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 5.37, toluen çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu ise Şekil 5.38’de verilmiştir.

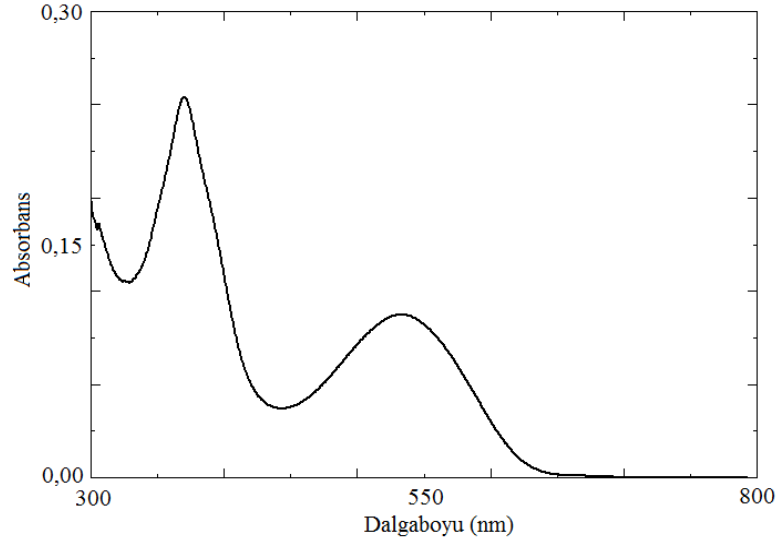
DPP-Azl. türevinin DPP iskeletine ait $\pi-\pi^*$ geçişine ait absorpsiyon maksimum dalga boyu 533-552 nm aralığında, azlakton grubuna ait absorpsiyon maksimum dalga boyları ise 370-377 nm aralığında gözlenmiştir. Türevin farklı polaritelere sahip olan bu beş spektroskopik çözücüde etkileşmeleri sonucunda farklı değerlere sahip maksimum absorpsiyon dalga boyları elde edilmiştir. Spektroskopik sonuçların değerlendirilmesi ayrıntılı olarak tartışma kısmında anlatılmıştır.

Şekil 5.34’de verilen DPP-Azl. türevinin DMF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunda, maksimum absorpsiyon dalga boyları 535 ve 373 nm’de olmak üzere iki soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir.



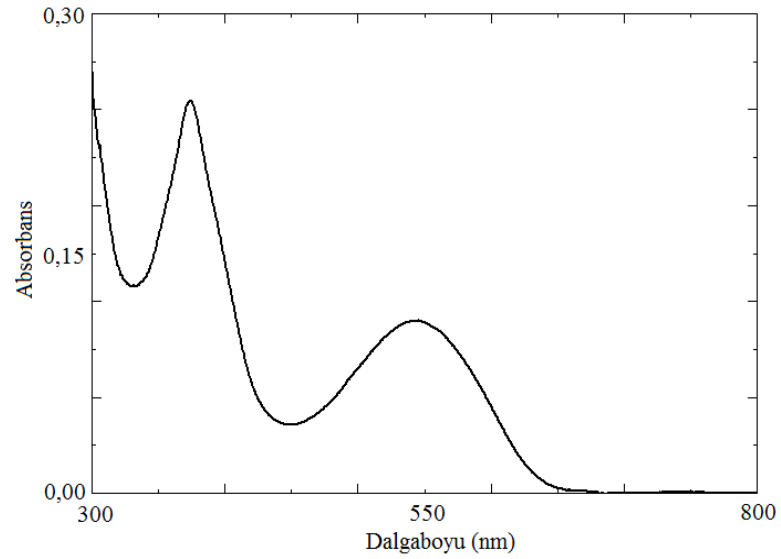
Şekil 5.34 DPP-Azl. 'un DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.35’de verilen DPP-Azl. türevinin ACN çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunda, maksimum absorpsiyon dalga boyları 533 ve 370 nm’de olmak üzere iki soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir.



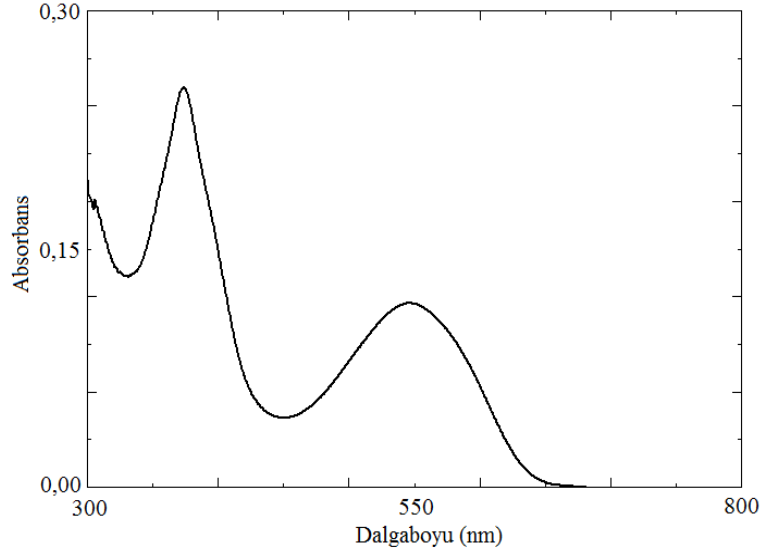
Şekil 5.35 DPP-Azl.’un ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.36’da verilen DPP-Azl. türevinin DCM çözücüsündeki maksimum absorpsiyon dalga boyları 545 ve 373 nm’de olmak üzere iki soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir.



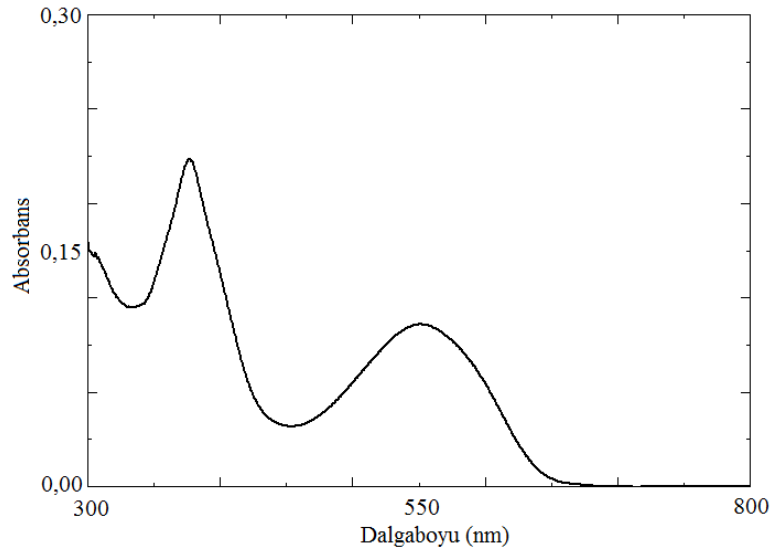
Şekil 5.36 DPP-Azl.’un DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.37’de verilen DPP-Azl. türevinin THF çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunda, maksimum absorpsiyon dalga boyları 546 ve 374 nm’de olmak üzere iki soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 5.37 DPP-Azl.’un THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

Şekil 5.38’de verilen DPP-Azl. türevinin toluen çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumunda, DPP iskeletine ait maksimum absorpsiyon dalga boyu 546, azlakton grubuna ait maksimum absorpsiyon dalga boyu ise 374 nm’de gözlenmiştir.



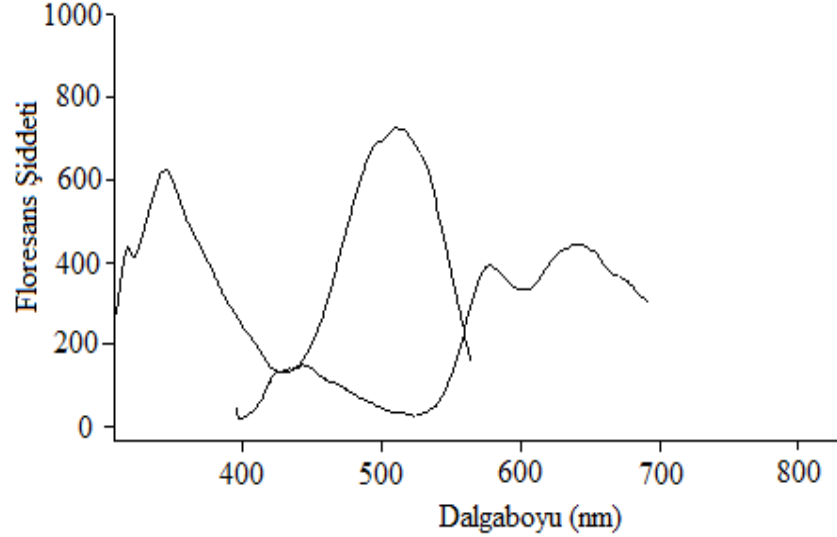
Şekil 5.38 DPP-Azl.’un toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

5.6.2 DPP-Azl. Türevinin Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

DMF çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.39, ACN çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.40, DCM çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.41, THF çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu Şekil 5.42, toluen çözücüsünde alınan emisyon ve eksitasyon spektrumu ise Şekil 5.43'de verilmiştir.

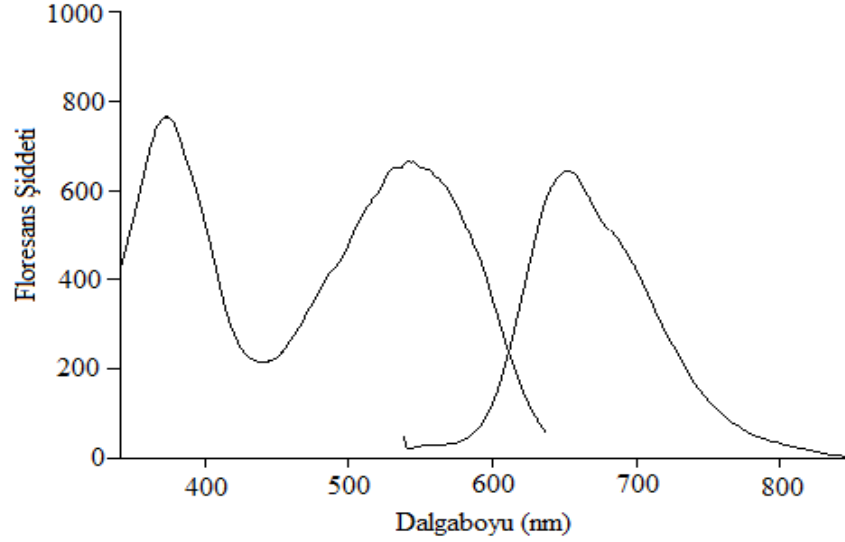
Emisyon maksimum dalga boyları 497-505 ve nm aralığında tek band, eksitasyon maksimum dalga boyları ise 530-557 ve 367-381 nm aralığında iki band şeklinde gözlenmiştir.

Şekil 5.39'da verilen DPP-Azl. türevinin DMF çözücüsünde alınan emisyon spektrumunda maksimum emisyon dalga boyu 577 nm'de, eksitasyon dalga boyu ise 530 ve 376 nm'de gözlenmiştir.



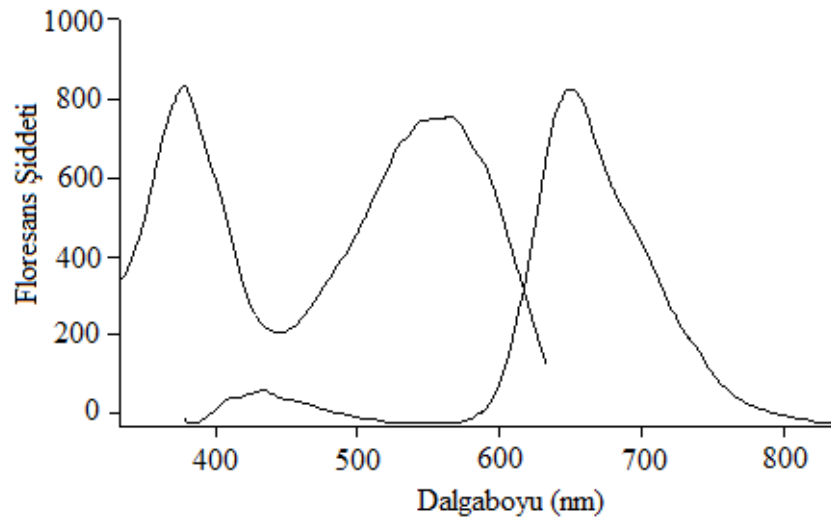
Şekil 5.39 DPP-Azl.'un DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.40'da verilen DPP-Azl. türevinin ACN çözücüsünde alınan emisyon spektrumunda maksimum emisyon dalga boyu 652 nm'de, eksitasyon dalga boyu ise 540 ve 373 nm'de gözlenmiştir.



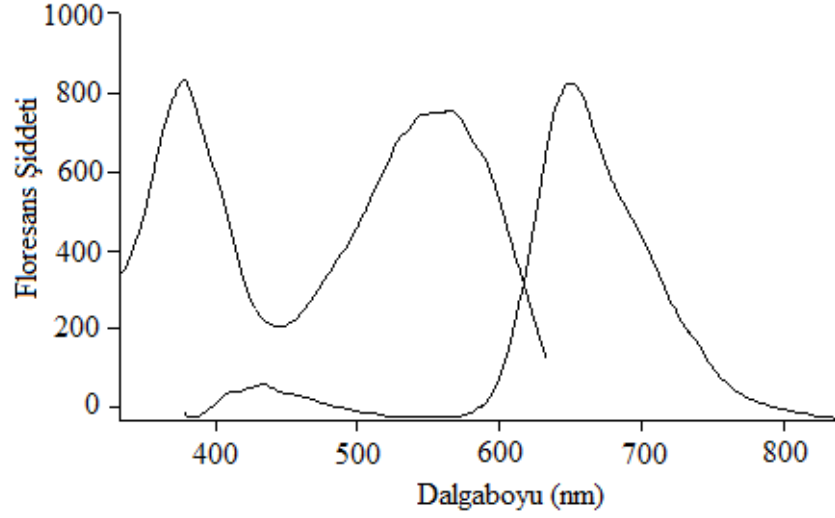
Şekil 5.40 DPP-Azl.'un ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.41'de verilen DPP-Azl. türevinin DCM çözücünde alınan emisyon spektrumunda, maksimum emisyon dalga boyu 651 nm'de, eksitasyon dalga boyu ise 550 ve 367 nm'de gözlenmiştir.



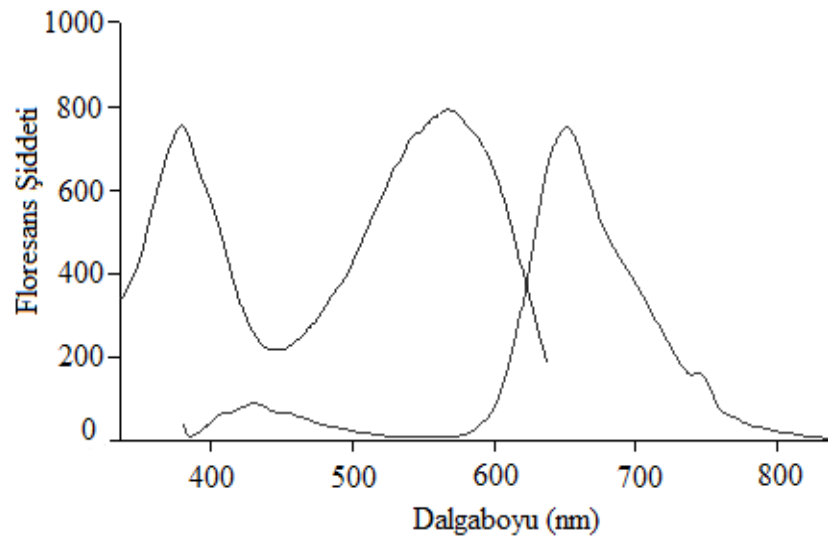
Şekil 5.41 DPP-Azl.'un DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.42’de verilen DPP-Azl. türevinin THF çözücünde alınan emisyon spektrumunda maksimum emisyon dalga boyu 647 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 545 ve 377 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.42 DPP-Azl.’un THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

Şekil 5.43’de verilen DPP-Azl. türevinin toluen çözücünde alınan emisyon spektrumunda, maksimum emisyon dalga boyu 652 nm’de, eksitasyon dalga boyu ise 557 ve 381 nm’de gözlenmiştir.



Şekil 5.43 DPP-Azl.’un toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

BÖLÜM ALTI

TARTIŞMA

Bu çalışmada diketopirolopirol (DPP) halkasındaki 3 ve 6 konumlarına bağlı benzen halkasının para pozisyonunda azlakton grubu içeren DPP türevi, bir seri tepkime sonucunda sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Sentezleri gerçekleştirilen tüm türevlerin ayırma ve saflandırma işlemleri, değişik aşamalarda ekstraksiyon ve kolon kromatografisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiş, saflıkları ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Seri tepkimelerin her aşamasında istenilen ürünün elde edilip edilmediği kromatografik saflandırmalardan sonra FT-IR tekniği ile incelenerek fonksiyonel gruplar karakterize edilmiştir. Sentezlenen DPP-Alk., Ald. ve Azl. türevlerinin 5 farklı çözücüde absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları alınmış ve fotofiziksel özellikleri ortaya konulmuştur.

Sentezlenen hedef molekül olan DPP-Azl. türevinin ¹H NMR spektrumu alınmış, ancak çok büyük olan molekülün ayırma ve saflandırılmasında oldukça farklı çözücülerle işlem yapıldığından ve farklı fonksiyonel gruplar içeren hedef molekülde, çözücülerle güçlü moleküller arası etkileşimler olduğundan yapıya ait piklerin yanında çok fazla çözücü piklerine rastlanılmamıştır.

DPP'lerin genel sentez yöntemlerinden biri olan benzonitrilin süksinik ester ile tepkimesinden elde edilen temel iskelette farklı türevlerin oluşturulması, benzonitrildeki benzen halkasına farklı gruplar bağlanarak başarılmaktadır.

Türevlerin karakteristik FT-IR pikleri Tablo 5.1-5.6'da ayrıntılı verilmiştir. 4-siyano benzaldehit molekülünün aldehit grubu korunarak sentezlenen 4-[1,3]dioksolan-2-yl-benzonitril türevinin IR bandları incelendiğinde 4-siyano benzaldehit türevinin aldehit grubuna ait dalga sayısının 2853 cm⁻¹'de antisimetrik, 2751 cm⁻¹'de simetrik gerilme titreşim frekansları beklenildiği gibi gözlenmiştir. Ayrıca aldehit grubunun rezonansından kaynaklanan 1202 cm⁻¹ deki =C-O ve aldehit

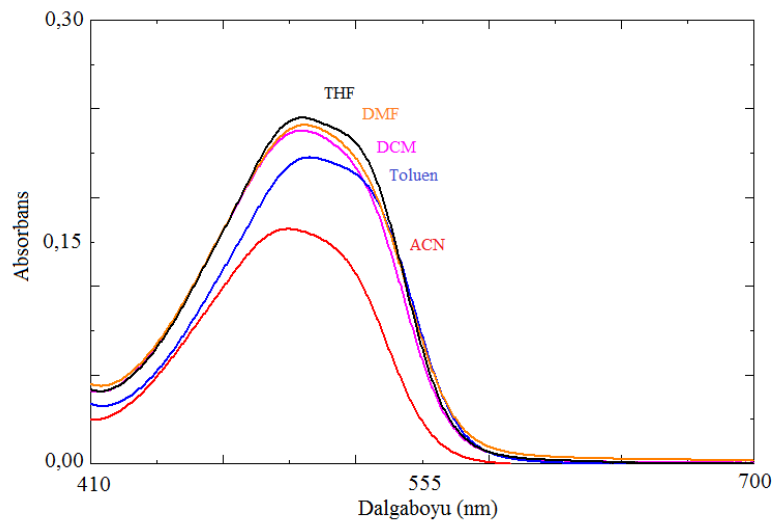
grubunun karbonil gerilme titreşimi kaybolurken, dalga sayısı 2891 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 gruplarının titreşim frekansı 1081 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}-$ grubunun gerilme titreşimi gözlenmiştir. Bu sonuç yapıyı desteklemektedir. Nitril grubundan üzerinden dietilsüksinatla sentezlenen DPP-Pig. türevinin karakteristik FT-IR pikleri incelendiğinde N-H grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3137 cm^{-1} 'de geniş bir band şeklinde gözlenirken 1640 cm^{-1} 'de amit karboniline ait gerilme titreşim frekansı gözlemlendi. Bu türevin alkilasyonu sonucunda sentezlenen DPP-Alk. türevinin FT-IR spektrumunda oktil grubuna ait CH_2 , CH_3 alifatik gerilme titreşim frekansları dalga sayısı 2956, 2923 ve 2854'de şiddetli olarak gözlenmiştir. Ancak bu türevde bir tane fazladan karbonil grubuna ait gerilme titreşim frekansı ve aldehidin rezonansından kaynaklanan 1273 cm^{-1} 'de $=\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşim frekansı gözlenmiştir. Bu sonuç DPP-Alk. türevinde DPP-iskeletine bağlı iki asetal grubundan birinin açılarak aldehit grubuna dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Antisimetrik Ald.-DPP-Alk türevinin elde edilmesi çözünürlüğü yeterli şekilde sağladığından senteze devam edilmiştir. Bu aşamadan sonra korunmuş olan aldehit grubu asidik hidroliz ile DPP-Ald. türevine dönüştürülmüş ve 1705 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait gerilme titreşim frekansı ve aldehidin rezonans yapısından kaynaklı $=\text{C}-\text{O}$ grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1273 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aldehit grubu üzerinden benzoil glisinle kondenzasyonu sonucunda sentezlenen DPP-Azl. türevinin azlakton yapısının ester karboniline ait gerilme titreşim frekansı 1798 ve 1731 cm^{-1} 'de rezonans yapısından kaynaklı olarak iki gerilme titreşim bandı şeklinde, 1651 'de $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait gerilme titreşim frekansı, 1262 cm^{-1} 'de ise $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ grubunun gerilme titreşim frekansı gözlenmiştir. Azlaktonun karakteristik pikleri FT-IR spektroskopisiyle aydınlatılmıştır.

Bu çalışmada, benzonitril türevi olarak p-siyanobenzaldehit kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, p-toluensülfonikasit varlığında etilenglikol ile toluen içerisinde aldehit grubu korunduktan sonra, DPP sentezi diizopropilsüksinik ester ile sodyum ter-amiloksit varlığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pigmentin çözünürlüğü olmadığından, pirol halkasındaki azot atomları üzerinde kuvvetli hidrojen bağına neden olarak, çözünürlüğü azaltan N-H hidrojenleri yerine alkil gruplarının takılması ile sorunun giderileceği düşünülmüştür. Alkilleme işlemi sodyum hidrür varlığında oktilbromoür ile gerçekleştirilmiştir. Ancak bu türev sentez

şemasında (Şekil 4.1) gösterildiği gibi simetrik elde edilememiştir. Antisimetrik Ald.-DPP-Alk türevinin elde edilmesi çözünürlüğü yeterli şekilde sağladığından senteze devam edilmiştir. Bu aşamadan sonra korunmuş olan aldehit grubu asidik hidroliz ile DPP-Ald. türevine dönüştürülmüş ve ¹H-NMR spektrumunda aldehit grubunun protonuna ait pik 10 ppm civarında gözlenmiştir. Son olarak, hedef molekül olan DPP-Azl. türevi, aldehit grubu üzerinden benzoil glisinle kondenzasyon tepkimesi sonucu sentezlenmiştir.

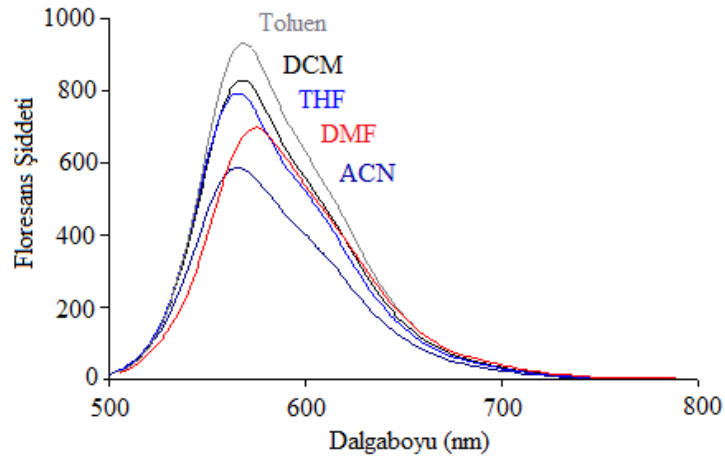
Sentezlenen DPP-Alk., Ald. ve Azl. türevleri, N,N-dimetilformamid (DMF), asetonitril (ACN), diklorometan (DCM), tetrahidrofuran (THF) ve toluen olmak üzere beş spektroskopik çözücünde UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınarak, maksimum emisyon dalga boyları kaydedilmiştir. Ayrıca maksimum emisyon yaptıkları dalga boylarında eksitasyon spektrumları da alınmıştır.

DPP-Alk. türevinin maksimum absorpsiyon dalga boyu 497-505 nm aralığında tek band şeklinde gözlenmiştir. En yüksek maksimum absorpsiyon dalga boyu toluen çözücüsünde 505 nm olduğu gözlenmiştir. Stokes' kayma değerleri 64-94 nm aralığında geniş bir skalaya yayıldığı saptanmıştır. Tüm çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 6.1'de verilen bu türevin molar absorpsiyon katsayısının en yüksek THF çözücüsünde olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.1 DPP-Alk. türevinin tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Maksimum emisyon dalga boyu ise 565-597 nm aralığında tek soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir. Maksimum emisyon dalga boyu ise 597 nm’de DMF çözücüsü içerisindeyken, en yüksek Stokes’ kayması DMF çözücüsü içerisinde (94 nm) saptanmıştır. Bu sonuç sensör çalışmaları için oldukça umut verici görünmüştür.

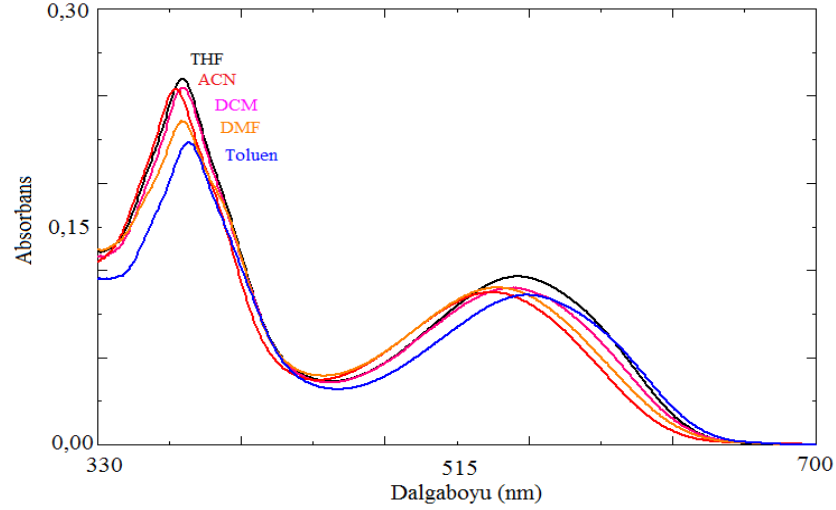


Şekil 6.2 DPP-Alk. türevinin tüm çözücülerdeki emisyon spektrumları

DPP-Ald. türevinde maksimum absorpsiyon dalga boyu 478-491 nm aralığında DPP-Alk. türevinde olduğu gibi tek soğurma bandı şeklinde görülmüştür. Maksimum emisyon dalga boyu 562-576 nm aralığında olduğu gözlenmiştir. En yüksek maksimum absorpsiyon dalga boyu toluen çözücüsü içerisindeyken, maksimum emisyon dalga boyu ise asetonytril çözücüsünde gözlenmiştir. Stokes’ kayması değerleri 72-98 nm arasında değişmektedir. Molar absorpsiyon katsayısı ve Stokes’ kayması en uzun ACN çözücünde saptanmıştır.

DPP-Azl. türevinde DPP yapısına ait maksimum absorpsiyon dalga boyu 533-552 nm aralığında, azlakton yapısına ait maksimum absorpsiyon dalga boyu ise 370-377 nm aralığında olmak üzere iki soğurma bandı şeklinde gözlenmiştir. DPP-Azl. türevinin absorpsiyon spektroskopisinden beklenildiği gibi iki farklı kromofor grubuna ait iki farklı soğurma bandı olduğu saptanmıştır. Bu sonuç yapıyı desteklemektedir. Maksimum emisyon dalga boyu 577-652 nm ve 428-433

aralığında olduğu gözlenmiş ve DPP iskeletine ait maksimum emisyon dalga boyu asetonitril çözücüsünde olduğu saptanmıştır. En yüksek molar absorpsiyon katsayısı THF çözücüsünde saptanmıştır (Şekil 6.3). DPP-Azl. türevindeki DPP iskeletine ait soğurma bandının dalga boyu DPP-Alk. türeviyle kıyaslanınca 32-47 nm aralığında DPP-Ald. 49-61 nm aralığında kırmızıya kayma olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.3 DPP-Azl. türevinin tüm çözücülerdeki absorpsiyon spektrumları

Sonuç olarak bu çalışmada yüksek performans pigmentleri sınıfında yer alan DPP bileşiklerinin Azl-DPP-Azl türevi sentezlenerek, özellikle kuantum verimleri yüksek olan ve spektrofotometrik çalışmalarda gereksinim duyulan daha uzun dalga boyunda absorpsiyon ve emisyon yapan türlere örnek oluşturacaktır. Biyokimyasal aktif azlakton grubu içeren bu yapının fotofiziksel özelliklerinin ortaya konulması sonucunda, gerek uzun dalga boyu değerleri ve gerekse büyük Stokes' kayma değerleri farklı çözücülerde saptandığından, bu bileşikle yapılacak biyosensör ve diğer emisyon bazlı çalışmalarda büyük ilgi odağı olacağı kaçınılmazdır.

KAYNAKLAR

- Aaglawe, M. J., Dhule, S. S., Bahekar, S. S., Wakte, P. S. ve Shinde, D. B. (2002). Synthesis and antibacterial activity of some oxazolone derivatives. *Journal of The Korean Chemical Society*, 47, 133-136.
- Alp, S., Ertekin, K., Horn, M. ve İçli, S. (2004). Photostability studies of thermomesomorphic derivatives of 2,5-dihydropyrrolo[3,4c]pyrrole-1,4-dione. *Dyes and Pigments*, 60, 103-110.
- Argun, A. A., Aubert, P. H., Thompson, B. C., Schwendeman, I., Gaupp, C. L., Hwang, J., ve diğer. (2004). Multicolored electrochromism polymers: structures and devices. *Chemistry of Materials*, 16, 4401-4412.
- Baltazzi, E. S. (1955). The chemistry of 5-oxazolones. *Quarterly Reviews*, 9, 150–173.
- Erlenmeyer, E. (1893). Ueber die condensation der hippursäure mit phtalsäureanhydrid und mit benzaldehyd. *Annalen Der Chemie*, 275, 1–12.
- Ertekin, K., Alp, S., Karapire, C., Yenigül, B., Henden, E. ve İçli, S. (2000). Fluorescence emission studies of an azlactone derivate embedded in polymer film: An optical sensor for pH measurements. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 155-161.
- Farnum, D. G., Mehta, G., Moore, G. G. I. ve Siegal, F. P. (1974). Attempted Reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-Dioxo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole, a lactam analog of pentalene. *Tetrahedron Letter*, 29, 2549–2552.
- Grassia, G., Fotia, F., Risitanoa, F., Cordarola, M., Nicolo, F. ve Bruno, G. (2004). Synthesis, structural and theoretical studies of new ring-chain adducts of 5(4H)-oxazol-5-ones and aldehyde methylhydrazones. *Journal of Molecular Structure*, 698, 81-86.

- Guyomard, A., Fournier, D., Pascual, S., Fontaine, L. ve Bardeau, J. F. (2004). Preparation and characterization of azlactone functionalized polymer supports and their application as scavengers. *European Polymer Journal*, 40, 2343-2348.
- Gündüz, T. (2007). *İnstrümental analiz* (10. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Herbst, W. ve Hunger, K. (1993). *Industrial organic pigments*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Herbst, W. ve Hunger, K. (2004). *Industrial organic pigments* (3. Baskı). Weinheim: Wiley-VCH.
- Huang, N., Jiang, T., Wang, T., Soukri, M., Ganorkar, R., Deker, B., ve diğer. (2008). The acyclic dienamine indoloacrylate addition route to catharanthine. *Tetrahedron Letter*, 64, 9850–9856.
- Krasovitskii, B. M. ve Bolotin, B. M. (1988). *Luminescent organic materials*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Lambert, A. L., Gagne, S. R., Soldera, A. ve Morin, J. F. (2011). Synthesis and characterization of a new ethynyl bridged C60 derivative bearing a diketopyrrolopyrrole moiety. *Tetrahedron Letters*, 52, 5008-5011.
- Langhals, H., Grundei, T., Potrawa, T. ve Polborn, K. (1996). Highly photostable organic fluorescent pigments a simple synthesis of N-arylpyrrolopyrrolediones (DPP). *Liebigs Annalen Der Chemie*, 5, 679–682.
- Lunák, Jr. S., Vala, M., Vynuchal, J., Ouzzane, I., Horáková, P., Mozísková, P., ve diğer. (2011). Absorption and fluorescence of soluble polar diketo-pyrrolo pyrroles. *Dyes and Pigments*, 91, 269-278.

- Moghianian, H., Jafari, H. ve Shabaniyan, M. (2012). Microwave-assisted efficient synthesis of azlactone derivatives using TsCl/DMF under solvent-free conditions. *Comptes Rendus Chimie*, 15, 346-349.
- Öztürk, G., Alp, S. ve Ertekin, K. (2007). Fluorescence emission studies of 4-(2-furylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone embedded in polymer thin film and detection of Fe³⁺ ion. *Dyes and Pigments*, 72, 150-156.
- Öztürk, G., Alp, S. ve Timur, S. (2008). Photophysical characterization of fluorescent oxazol-5-one derivatives in pvc and their application as biosensors in the detection of ACh and AChE inhibitor: Donepenzil. *Dyes and Pigments*, 76, 792-798.
- Paul, S., Nanda, P., Gupta, R. ve Loupy, A. (2004). Calcium acetate catalyzed synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4H)-oxazolones under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 45, 425-427.
- Qiaoa, Z., Xua, Y., Lina, S., Peng, J. ve Cao, D. (2010). Synthesis and characterization of red emitting diketopyrrolopyrrole-alt-phenylenevinylene polymers. *Synthetic Metals*, 160, 1544-1550.
- Semyonov, A. N. (2006). *Design, synthesis and characterization of fluorescent dyes and liquid crystal semiconductors*. Doktora Tezi, Kent State Üniversitesi, Ohio.
- Shaabani, A., Dabiri, M., Bazgir, A. ve Gharanjig, K. (2006). Microwave-assisted rapid synthesis of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrroles' derivatives under solvent-free conditions. *Dyes and Pigments*, 71, 68-72.
- Smet, M., Metten, B. ve Dehaen, W. (2001). Construction of rod-like diketopyrrolopyrrole oligomers with well-defined length. *Tetrahedron Letters*, 42, 6257-6230.

Smith, H. (2002). *High performance pigments*. Weinheim: Wiley-VCH.

Tieke, B., Rabindranath, A. R., Zhang, K. ve Zhu, Y. (2010). Conjugated polymers containing diketopyrrolopyrrole units in the main chain. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6, 830-845.

Tomi I., Al-Qaisi A. H. J. ve Al-Qaisia Z. H. J. (2011). Synthesis, characterization and effect of bis-1,3,4-oxadiazole rings containing glycine moiety on the activity of some transferase enzymes. *Journal of King Saud University Science*, 23, 23-33.

Yu, L. P., Chan, W. K., Chen, Y. M. ve Peng, Z. H. (1993). Rational designs of multifunctional polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115 (25), 11735-11743.

Zhu, Y. (2006). *New diketopyrrolopyrrole(DPP)-based conjugated polymers prepared upon palladium catalyzed polymerization and electropolymerization reactions*. Doktora Tezi, Köln Üniversitesi, Köln.

Zollinger, H. (2003). *Color chemistry* (3. Baskı). John Wiley&Sons, Wiley-VCH.