

**FLOROİYONOFOR ÖZELLİĞE SAHİP
DİKETOPIROLOPIROL TÜREVLERİNİN
SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK
ÇALIŞMALARI**

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

Seçil ÇELİK

**Eylül, 2006
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SEÇİL ÇELİK tarafından PROF. DR. SERAP ALP yönetiminde hazırlanan “FLOROİYONOFOR ÖZELLİĞE SAHİP DİKETOPIROLOPIROL TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Serap ALP

Yönetici

.....
Jüri Üyesi

.....
Jüri Üyesi

.....
Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmam boyunca her konuda benden yardım ve desteğini esirgemeyen, çalışmamda beni yönlendiren tez danışmanım Prof. Dr. Serap ALP'e teőekkürü bir borç bilirim. Sayın Doç. Dr. Yavuz ERGÜN'e de yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan, her konuda desteğini aldığım Arř. Gör. Derya TOPKAYA, Arř. Gör. Gülsiye ÖZTÜRK ve Sibel Derinkuyu'ya da teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden sevgisini ve desteğini esirgemeyen, alışmalarım esnasında beni her zaman destekleyen aileme de sonsuz teőekkürler.

Seil ÇELİK

SYNTHESIS OF DIKETOPYRROLOPYRROLE DERIVATIVES WHICH HAVE FLUOROIONOPHORE CHARACTERISTICS AND THEIR SPECTROSCOPIC STUDIES

ABSTRACT

Structural analogies with commercially established classes of pigments, backed up by fact that DPP is described as a highly insoluble, brilliant red crystalline compound melting beyond 350 °C, prompted an investigation of its performance as a pigment.

In this study, aryl-derivatives of 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c] pyrrole-1,4-dions which have been developed to industrially important red high performance pigments and being fluorescence properties have been synthesized.

Synthesized 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dions derivatives are 3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP-1), 3,6-bis(3-tolyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP-2), 3,6-bis(4-methoxyphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP-3). Synthesized 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-diones derivatives were identified by using IR, UV-vis and ¹H NMR spectroscopic techniques.

Keywords: Diketopyrrolopyrrole, fluoroionophore, reformatsky

FLOROİYONOFOR ÖZELLİĞE SAHİP DİKETOPIROLOPIROL TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI

ÖZ

DPP türevlerinin, ticari olarak daha önce üretilen pigment sınıfları ile benzerlik göstermeleri ve Farnum tarafından erime noktası 350 °C olan çözünmez, parlak kırmızı kristal bileşikler olarak tanımlanmaları, pigment olarak performanslarının araştırılmasına yol açmıştır.

Bu çalışmada floresans özellik gösteren ve endüstriyel olarak büyük öneme sahip yüksek performanslı kırmızı pigmentler olarak da bilinen 2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'ların aril türevleri sentezlenmiş ve fotofiziksel parametrelerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen diketopirolopirol türevleri 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1), 3,6-bis(3-tolil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2), 3,6-bis(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3)'tür. Sentezlenen maddelerin yapıları IR, UV-vis. ve ¹H NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diketopirolopirol, floroiyonofor, reformatski

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ABSTRACT	iv
ÖZ	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1. Renklendiriciler	1
1.1 Organik Boyalar ve Pigmentler.....	1
1.2 Diketopirolopirol (DPP) Türevleri.....	2
1.3 Diketopirolopirolerin Sentezleri	7
1.4 Verimi Arttırmak için Yapılan Çalışmalar.....	11
1.5 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevlerinin Fiziksel Özellikleri.....	14
1.6 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevlerinin Kimyasal Özellikleri	16
1.7 Lüminesans Spektroskopisi.....	18
1.7.1 Stokes' Kayması	21
1.7.2 Kuantum Verimi	21
BÖLÜM İKİ - DENEYSEL METOT VE MATERYAL	23
2.1 Reaktifler ve Cihazlar	23
2.2 1,4-diketo-pirol[3,4-c]pirol (DPP) Sınıfı Organik Boyar Maddelerin Sentezi	23

2.2.1 Zn-Cu Çiftinin Hazırlanması	23
2.2.2 p-Metoksibenzonitril Sentezi	24
2.3 Reformatski Yöntemi İle DPP Sentezi.....	24
2.4 Süksinik Ester Yöntemi İle DPP Sentezi	25
2.5 Karbazol Sentezi	26
2.5.1 p-Siyanofenilhidrazin Sentezi	26
2.5.2 6-Siyano-1,2,3,4-Tetrahidrokarbazol	26
2.6 Sentezleri gerçekleştirilen 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4 -c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevleri.....	27
BÖLÜM ÜÇ - SONUÇLAR	29
3.1 Yapı Aydınlatması ve Spektroskopik Ölçümler	29
BÖLÜM DÖRT - TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR	54

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1. Renklendiriciler

1.1 Organik Boyalar ve Pigmentler

Renk, yaşamımızın önemli bir kısmında yer alan tarih öncesi zamanlardan beri süregelen bir kavramdır. Rengin tanımı şu şekilde yapılabilir. Görünen ışığın dalga boyu 400-700 nm arasındadır. Işık sıvı, gaz veya katılar tarafından kısmen veya tamamen absorplanabilir ya da hiç absorplanmaz. Absorplanmayan kısım söz konusu maddeler tarafından yansıtılır. Bu yansıyan ışık insan gözündeki retinaya ulaşır ve bir kısım fotokimyasal reaksiyonlarla gözümüz bu dalga boyu aralığına karşılık gelen ışığı renk olarak algılar.

Renkli organik maddeler, boyalar ve pigmentler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Renk kimyasına göre bu iki terim arasındaki farkı anlayabilmek önemlidir.

Organik boyalar çoğunlukla çözüldüden çeşitli substratlara uygulanabilen çözünebilir maddelerdir. Boyar maddelerin en genel özelliği, yalnızca monomoleküler dispers formunda görünür ışığın seçimli absorpsiyonu ile renk sağlayabilmeleridir. Aynı zamanda kolaylıkla elde edilebilirler, uygulanabilirlikleri kolaydır, canlı renklere sahip ve haslıkları yüksektir.

Pigment boyar maddeleri ise suda ve pek çok organik çözücüde çözünmeyen organik maddelerdir. Özellikle doğal ve sentetik liflere karşı affiniteye sahip olamadıklarından, ancak uygun bir bağlayıcı madde yardımıyla lif yüzeyine tutturulabilirler. Pigmentler yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Organik pigmentler genel olarak sentetik fiberlerin ve plastik materyallerin boyanmasında, yüzey kaplayıcı boya ve mürekkep renklerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Günümüzde ise ileri teknoloji endüstrisi malzemesi olarak organik

pigmentlerin kullanım alanları oldukça genişlemiştir. Özellikle kristal halleri non-lineer optik materyallerde ve yarı iletken sistemlerde elektrofotografik fotoresptör olarak kullanılmaktadır. Literatürde “yüksek performanslı organik pigmentler” olarak yer alan termal ve fotokararlı organik pigmentler optoelektronik görüntüleme ve optik veri depolama sistemlerinde oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptir (Hao ve Iqbal, 1997).

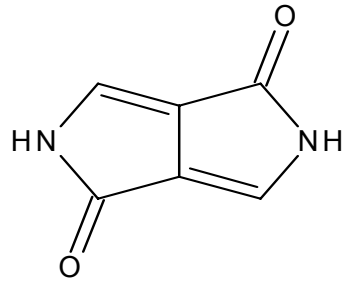
Yüksek performans pigmentleri, azo ve polisiklik/heterosiklik pigmentler olmak üzere iki önemli kimyasal sınıf altında toplanmaktadır. Azo pigmentlerinin bilinen pek çok sarıdan kırmızıya kondenzasyon ürünleri olmasına rağmen, özellikle azometin türü pigmentler yüksek performans pigmenti olarak ticari öneme sahiptir.

Ticari öneme sahip en önemli yüksek performanslı heterosiklik pigmentler olarak ise quinakridon ve perilen sınıfı bilinmesine rağmen, yakın geçmişte diketopirolopiroller oldukça önem kazanmışlardır.

Yüksek performanslı pigmentlere en son katılan diketopirolopirol türevleri, 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion olarak da bilinen 1,4-diketo-3,6-diarilpirol[3,4-c]pirollerdir.

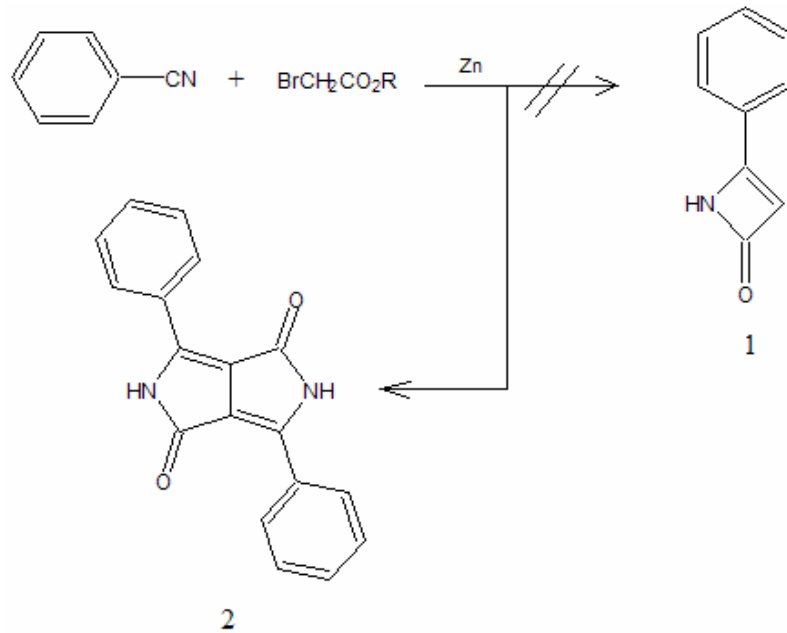
1.2 1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP) Türevleri

Günümüzde azo boyar maddeleri ve ftalosiyeninler gibi piyasada baskın olan pigment kromoforları 50 yıldır ya da daha uzun süredir bilinmektedir. Pigment sektöründeki en son gerçekleşen önemli gelişmelere bağlı olarak quinakridon pigmentlerinin ticarileşmesi bile 30 yıllık bir geçmişe dayanmaktadır. Heterosiklik pigmentlerin yeni bir ailesi olan ve tamamen yeni bir sistemi içine alan ise DPP'lerdir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 1,4-diketopirolo[3,4-c] pirol (DPP)'un genel yapısı.

DPP türevleri ilk olarak 1974 yılında Farnum ve çalışma arkadaşları tarafından tesadüfen sentezlenmiştir. Şekil 1.2'de gösterilen 2-azetion maddesini sentezlemeye çalıştıkları sırada 1 bileşiği yerine tesadüfen 2 yapısı olan DPP türevini elde etmişlerdir. Tepkime sonucunda amaçlanan ürün 1 yerine, diğer bazı yan ürünlerle birlikte difenil-DPP türevi 2, % 5-20 verimle izole edilmiştir (Farnum, Mehta, Moore, Siegel, 1974).



Şekil 1.2 2-azetion ve DPP sentezi.

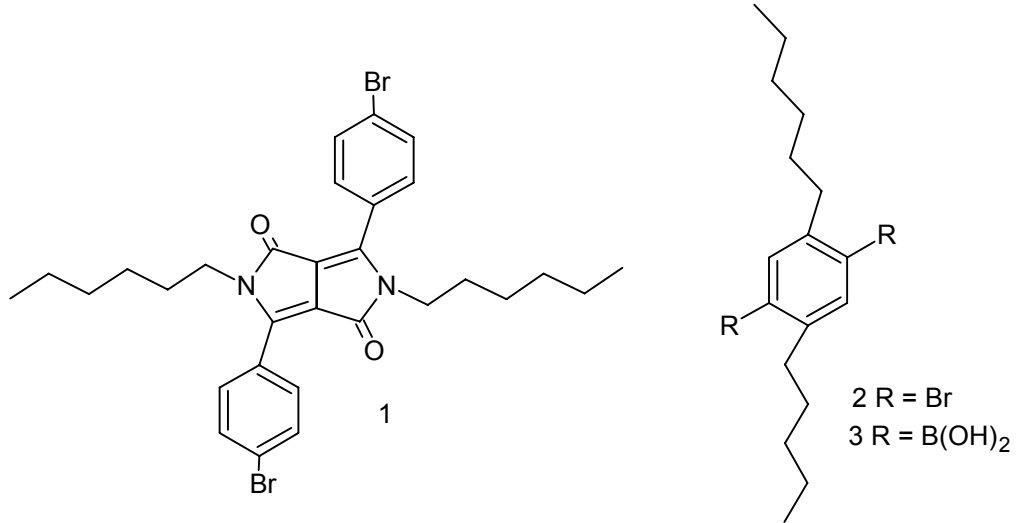
DPP türevlerinin, ticari olarak daha önce üretilen pigment sınıfları ile benzerlik göstermeleri ve Farnum tarafından erime noktası 350 °C olan çözünmez, parlak kırmızı kristal bileşikler olarak tanımlanmaları, pigment olarak performanslarının araştırılmasına yol açmıştır.

DPP'ler Farnum tarafından sentezlendikten tam 6 yıl sonra 1980'de Ranganathan tarafından basılan bir derleme ile bilim dünyasına ulaşabilmiştir. Gösterdiği mükemmel moleküler simetrisi nedeniyle de ilgi çekmeyi başarmış bir pigment sınıfıdır (Iqbal, Cassar, Rochat, Pfenninger, Wallquist 1988).

Organik hücre iletkenleri için günümüzdeki ana uygulama, bu iletkenlerin fotosensitif reseptörler ya da yük taşıyıcı (elektron ya da hücre) iletim materyalleri olarak davrandıkları elektrofotografidir. 1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP) türevleri özellikle sülfür türevi olan ditiyoketopirolo-[3,4-c]pirol (DTPP) elektrofotografisi ya da veri depolama sistemleri ve solar hücrelerde kullanılmak üzere fotoiletkenler olarak tespit edilmişlerdir (Eschle, Moons, Gratzel, 1998).

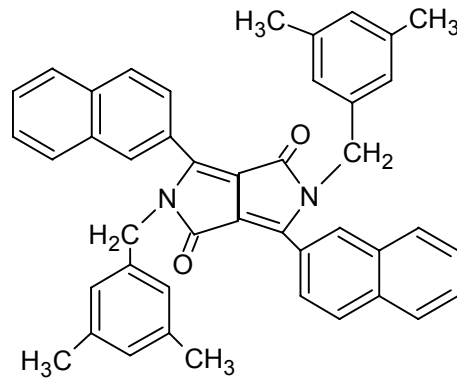
Diketopirolopiroller ya da DPP'ler olarak da bilinen 3,6-disübstitüe-2H,5H-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'lar 'yüksek performanslı pigmentler' olarak geçerliliğini korumaktadır. 3,6-diaril bileşikler kırmızı otomotiv boya için renklendirici bir madde sağlamaktadır. Değişik sübstitüentlerin aril halkasına katılmasıyla pigmentin rengi modifiye edilmektedir (Morton, Gilmour, Smith, Lightfoot, Slawin, Maclean, 2002).

Beyerlein ve çalışma arkadaşları aşağıdaki şekilde gösterilen 1,2 ve 3 yapılarını değişik oranlarda içeren Π - Π konjuge polimerlerinin sentezini gerçekleştirerek ana iskelette DPP kısımlarını içeren makromoleküller elde ettiler. Böylelikle doymuş polimerlere kıyasla daha fotokararlı ve daha kuvvetli lüminesans veren özellikte makromoleküller elde etmiş oldular. (Şekil 1.3). Bu bileşiklerin organik ışık yayan cihazların yapımları gibi elektronik uygulamalar için uygun olacağı düşünülmüştür. (Smet, Metten, Dehaen, 2001).



Şekil 1.3 Π -Konjuge polimerlerinin yapıları.

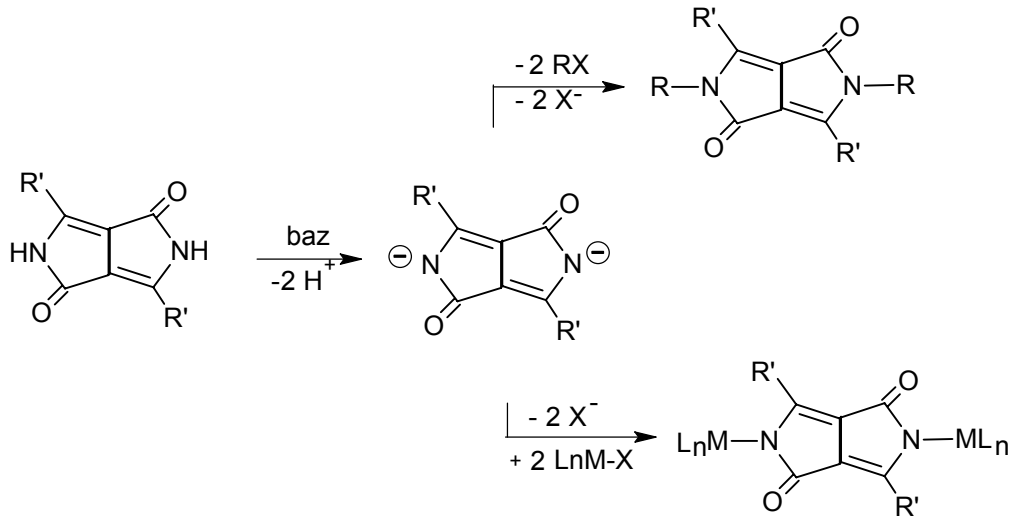
Pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion kromofor sistemi içeren heterosiklik bileşikler yararlı pigmentler olarak kabul edilirler. Bunlardan 3,6-bis(4-klorofenil)pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion şu anda piyasada bulunan bir pigment sınıfıdır. Pek çok yapısal çalışma bu kromofor sistemini içeren bileşikler üzerine olmaktadır. Bunların birçoğu kromofora 3 ve 6 pozisyonlarında aromatik süstitüentler, azot atomlarında ise büyük süstitüentler içermemektedir. Bu çalışmada moleküler yapıda azot atomu üzerindeki büyük grupların etkisini anlayabilmek için 2,5-bis-(3,5-dimetilbenzil)-3,6-dinaftalen-2-il-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (Şekil 1.4) X-ışınları kristalografisi altında incelenmiştir.



Şekil 1.4 2,5-Bis-(3,5-dimetilbenzil)-3,6-dinaftalen-2-il-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion.

Son çalışmalar polimer ve dendrimerlerdeki DPP kısımlarının birleştirilmesi ile daha yüksek fotolüminesans ve elektrolüminesans polimerik materyallerin elde edilebileceğini göstermiştir. Bu konuyla ilgili bir çalışmada DPP kromoforu içeren yeni bir fotolüminesans ampifil hazırlanmış ve polielektrot yüzeyli komplekslerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Behnke, Tieke, 2002).

Molekül içi N...H...O hidrojen bağlarının oluşumu ile sağlanan yüksek ışık haslığı, ısıya dayanıklılığı ve çok düşük çözünürlüğü gibi belirgin özellikleri olan diaril DPP boyaları teknik pigmentlerin en yeni geliştirilmiş sınıflarından biridir. Bu şekilde olan H bağları birçok durumda floresans kuantum verimini düşürdüğü için floresans amaçlı uygulamaların kullanımını sınırlandırır. Fenil türevinin floresans kuantum verimi sadece %50 bulunmuştur. Şekil 1.5'de gösterildiği gibi hidrojen bağlarının oluşumu azot atomlarının alkilasyonu ya da arilasyonu ile engellenebilir (Lorenz, Limmert, Mayer, Piotrowski, Langhals, Poppe, Polborn, 2002).



Şekil 1.5 DPP boyalarının mevcut olan ve olması beklenen türevleri.

DPP piyasada bulunan iyi bilinen bir kırmızı pigmenttir. DPP küçük bir moleküldür ve çözeltilerde soluk sarı bir renkle renklenir fakat molekül içi etkileşimlere bağlı olarak katı fazda parlak kırmızı renkli olur. DPP aynı zamanda molekülün NH grubu ile komşusunun oksijen atomu arasında molekül içi hidrojen bağ etkileşimine bağlı olarak stabilize olur. Bu nedenle küçük DPP kümeleri polimer benzeri maddeler oluşturur. Zambounis, Hao ve Iqbal tarafından DPP'nin sarımsı türevi

geliştirilmiştir. Çözünbilir türev NH grubunun -H atomunun bir t-bütoksikarbonil (t-BOC) ile yer değiştirmesi sonucu hazırlanmıştır. Bu aşamadan sonra t-BOC DPP olarak adlandırılmıştır. Çözünmeyen DPP kısmı daha sonra 180⁰C civarında termal ayrıştırılma ile rejenere edilmiştir. Bu yapıdan hazırlanan geçirgen ince filmler LCD renk filtresi gibi elektronik uygulama amaçlı kullanılmaktadır (Mizuguchi, 2005).

Son yayınlarda DPP türevlerinin H₂ gaz sensörü olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve DPPP (1,4-diketo-3,6-bis-(4'-pyridyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole) bileşiğinin piridil halkasının azot atomundan dolayı yüksek proton affinitesi gösterdiği bulunmuştur. Azot atomunun protonlanması ile elektrik iletkenliğinde önemli değişiklikler bulunmuş bu nedenle de bir dipiridil türevi olan DPPP H₂ gaz sensörü olarak geliştirilmiştir (Mizuguchi, Imoda, Takahashi, Yamakami, 2006).

1.3 Diketopirolopirollerin Sentezleri

Diketopirolopirol bileşikleri Reformatski ve Süksinik ester ile olmak üzere 2 şekilde sentezlenebilmektedir (Şekil 1.6).

Etilbromoasetat, benzonitril ve Zn katalizörü kullanılarak uygun bir çözücü ortamında yüksek sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirilen yöntem Reformatski yöntemidir. Burada verimin çok düşük olmasından dolayı Zn-Cu çifti hazırlanarak Zn aktifleştirilmiştir ancak verim %28-30'dan yukarı çıkmamıştır. Bu yöntem için uygun çözücüler benzen, toluen, ksilen, anisol, klorbenzen ve piridin gibi aromatik çözücülerdir. Elde edilen diketopirolopirollerin çözünmesi içinde polar aprotik karakterli N,N-dimetilformamid (DMF); N,N-dimetilasetamid ya da tetrahidrofuran (THF) gibi çözücüler kullanılmaktadır.

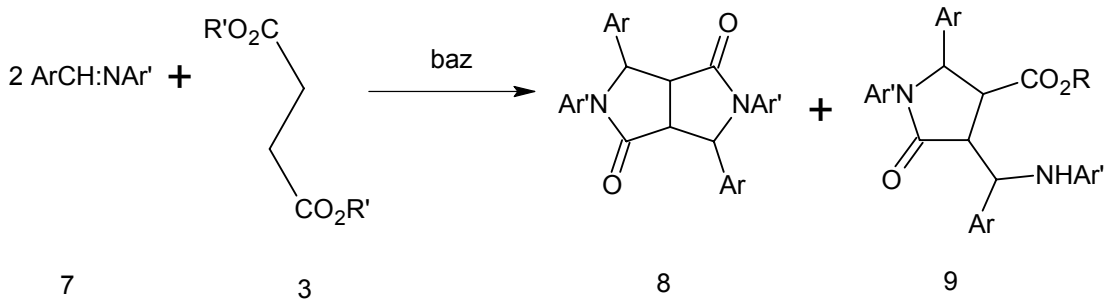
Süksinik ester ile gerçekleştirilen sentez yönteminde ise uygun bir alkolün (t-amil alkol, t-butanol vb.) Na metali ile hazırlanan bazıyla, süksinik esterlerin (dimetilsüksinat, dietilsüksinat, dipropilsüksinat gibi) benzonitril türevleri ile

reaksiyonlarını içermektedir. Bu yöntem ile oluşturulan DPP türevleri daha yüksek verimlerde elde edilmiştir.

Her iki yöntemde de iyi bir verim alabilmek için inert atmosfer olması, kullanılan çözücünün inert, susuz ve saflığının yüksek olması gerekmektedir.

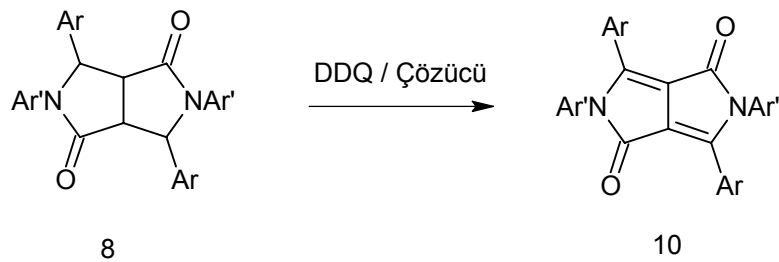
Reformatski reaksiyonunda, Reformatski reaktifinin benzonitrille kondenzasyonu sonucunda Zn-tuzu (Şekil 1.6 (4)) oluşmaktadır. Etilbromoasetatın C-alkilasyonu ve ardından halka kapanması, pirolinon ester ara ürününün (Şekil 1.6 (6)) oluşumuna neden olur. İkinci bir benzonitril molekülü ile kondenzasyon sonucunda oluşan ve izole edilebilecek olan ara üründen sonra DPP oluşur.

Süksinik esterle gerçekleşen reaksiyon, aldehit veya ilgili Schiff bazının süksinik esterlerle klasik Stobbe Kondenzasyonu (Şekil 1.7) sonucu oktahidropirolol (8) oluşturma tepkimesini andırmaktadır.



Şekil 1.7 Stobbe kondenzasyonu.

Yukarıda elde edilen ürün Şekil 1.7 (8)'ün dehidrojenasyonu sonucunda N-süstitüe DPP türevi Şekil 1.8 (10) elde edilebilir.



Şekil 1.8 Dehidrojenasyon sonucunda N-süstitüe DPP türevinin elde edilişi.

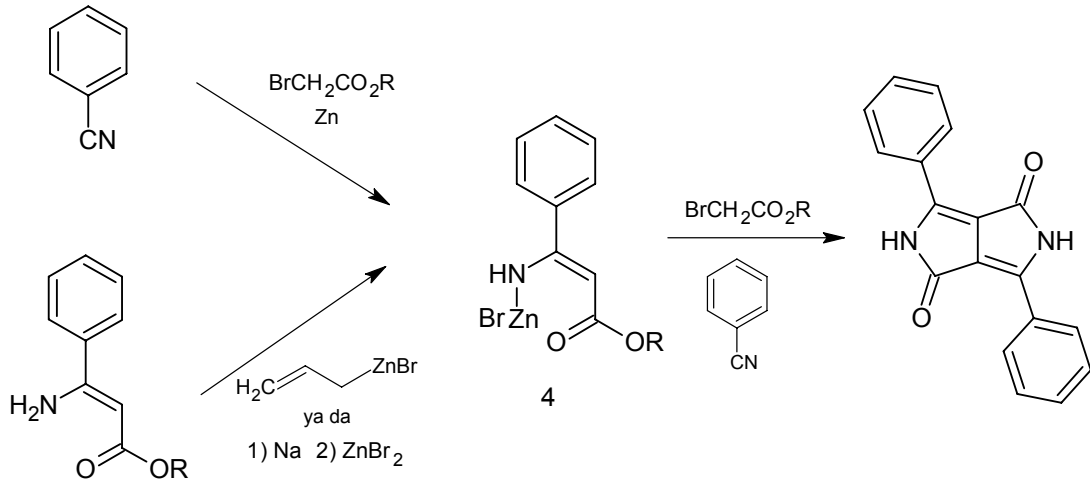
Süksinik ester ve aromatik nitrillerden başlayan sentez, tek bir adımda istenilen ürünü verdiği için çok ilgi görmektedir.

Her iki yöntemde de çözücülerin toksik olması, ekolojik açıdan çevreye zarar vermeleri ve yüksek maliyetleri nedeniyle son birkaç yılda DPP'lerin sentezleri çözücüsüz ortamda mikrodalga yöntemi ile de gerçekleştirilebilmektedir (Shaabani, Dabiri, Bazgir, Gharanjig, 2006).

Bu yöntemlerle farklı DPP türevlerinin hazırlanmasındaki amaç boyanın özelliklerini iyileştirmektir. Bunun için halkaya elektron verebilecek gruplar bağlanarak boyanın floresans şiddeti, dayanıklılığı ve haslığı gibi birçok özelliği artırılmaktadır. Bunun için R grupları değiştirilerek farklı türevler sentezlenebilmektedir. Bu gruplar farklı olabildiği gibi aynı da olabilmektedir. Ancak çoğunlukla aynı olması tercih edilir (fenil, naftil, bifenil gibi..).

1.4 Verimi Arttırmak için Yapılan Çalışmalar

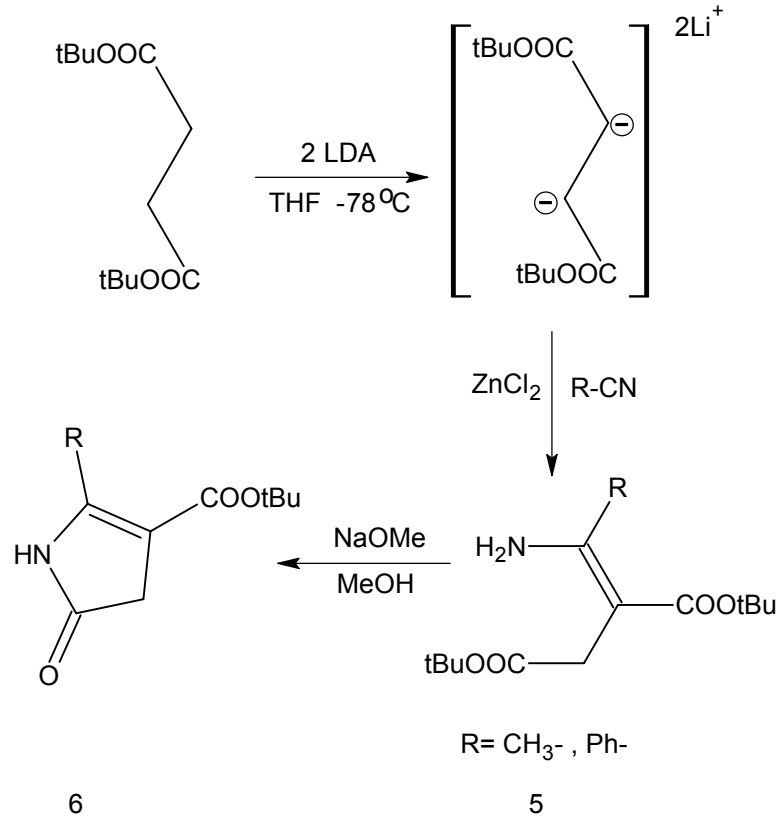
Verimi arttırmak için yapılan çalışmalarda, Zn-tuzuna (Şekil 1.9 (4)) sadece benzonitril ve bromoasetat eklendiğinde, Farnum tarafından önerilen sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda, düşük verimlerle DPP (Şekil 1.9) oluştuğu görülmüştür.



Şekil 1.9 Zn tuzuna benzonitril ve bromoasetat eklenmesi ile gerçekleşen tepkime.

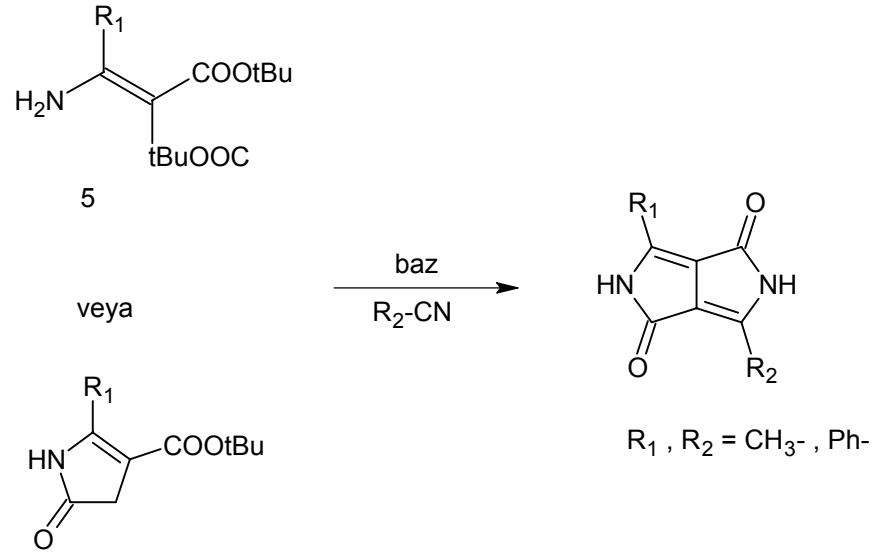
Yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek DPP verimleri di-tert-alkil süksinatlarla ve sodyum tert-alkolatlarla elde edilmişlerdir.

Aşağıdaki tepkimede de, süksinik esterlerin ve nitrillerin uygun bazlar varlığında düşük sıcaklıkta kondenzasyonu sonucunda enamino analogunun (Şekil 1.10 (5)) oluşumu verilmektedir. Laktam 6 analogu, enamın ara ürününün sodyum metilat ile metanolde tepkimeye sokulması ile elde edilmiştir.



Şekil 1.10 Enamin ara ürününün sodyum metoksit ile tepkimesi.

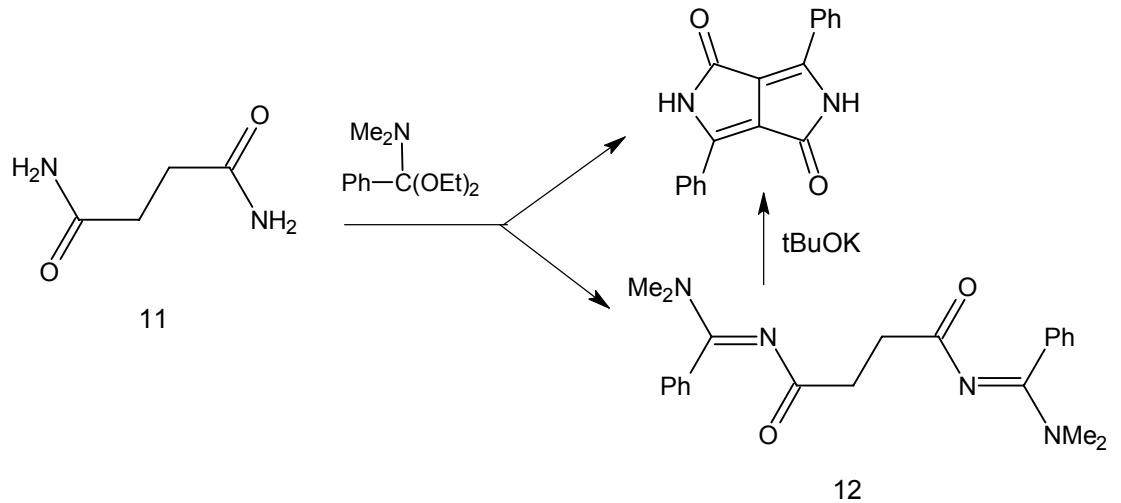
Normal sentez işleminde süksinik esterin yerine laktam esterinin kullanılması, şekil 1.11'deki sentez şemasına göre asimetrik süstitüe DPP türevlerinin sentezine ilişkin iyi bir hazırlık yolu oluşturarak ürün veriminde mükemmel artışlara neden olmuştur.



Şekil 1.11 Laktam esteri kullanılarak gerçekleştirilen sentez.

Alkil/aryl-DPP türevleri aril veya alkil pirolinon ester şekil 1.11'deki (6)'nın başlama reaktifi olarak kullanılması ile elde edilebilirler (Iqbal, Jost, Kirchmayr, Pfenninger, Rochat, Wallquist, 1988).

Şekil 1.12'deki sentez yöntemi ise, süksinamidin N,N-dimetilbenzamid dietilasetal ile tepkimesini de kapsayarak diaril-DPP'lerin üretimine ilişkin diğer bir yoldur.



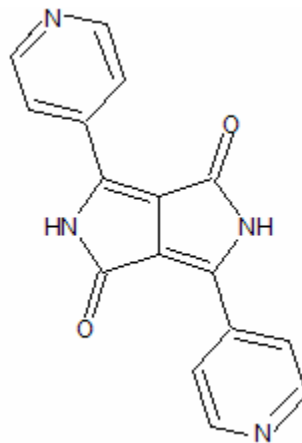
Şekil 1.12 Diaryl-DPP'lerin bir diğer sentez yöntemi.

1.5 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevlerinin Fiziksel Özellikleri

3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) ve çeşitli süstitüe analogları genellikle mükemmel bir fotostabilite ve floresans için yüksek kuantum verimi gösteren oldukça yeni bir kırmızı pigment sınıfıdır. Bu özellikleri onlara yeni lüminesans materyallerin yapımı için potansiyel bir merak uyandırmaktadır (Smet, Metten ve Dehaen, 2001).

Pigment olarak bu bileşiklerin uygun olmalarının nedeni birçok çözücüde ve kimyasal uygulamalar için dağıldıkları ortamda çok düşük çözünürlüğe sahip olmalarıdır. Çözünürlüklerinin az olmasının nedeninin, katıdaki yoğun molekül içi hidrojen bağlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir ve düşük çözünürlük kadar kırmızı renk de X-ışınları kristalografisinden de belli olan Π - Π istiflenmesinden meydana gelmektedir (Morton, Gilmour, Smith, Lightfoot, Slawin ve Maclean, 2002).

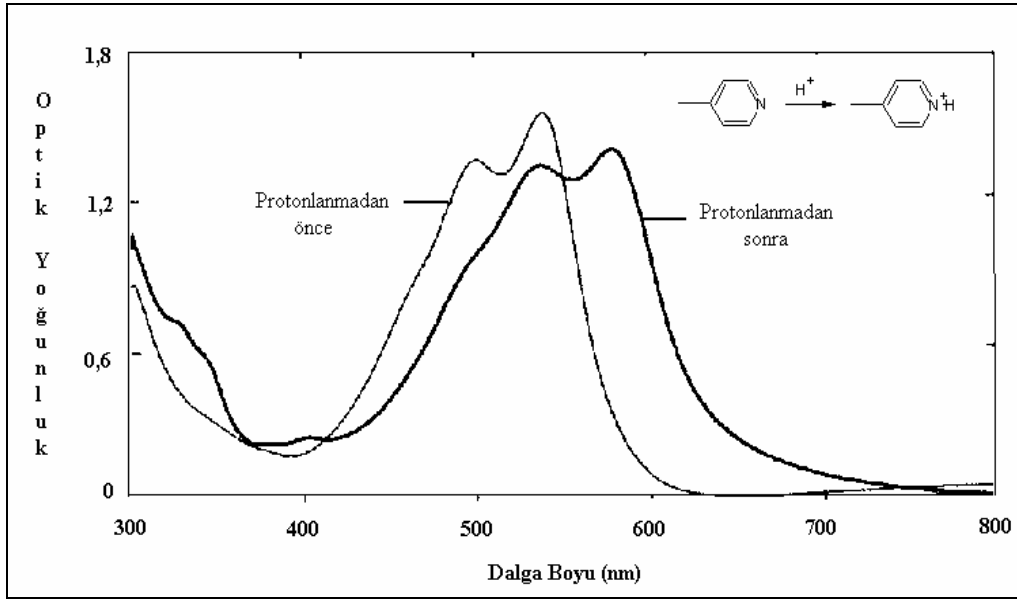
1,4-diketo-3,6-bis-(4'-dipiridil)-pirol[3,4-c]pirol (DPPP) (Şekil 1.13), piridil halkasındaki azot atomlarından dolayı yüksek proton afinitesi gösteren bir dipiridil türevidir.



Şekil 1.13 DPPP'nin moleküler yapısı.

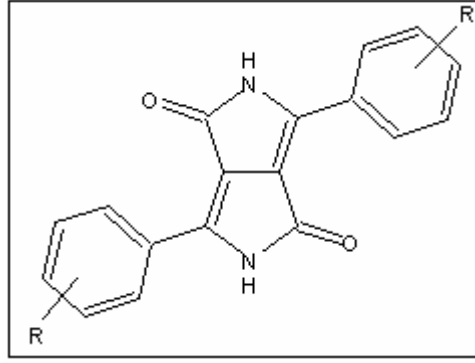
Azot atomunun protonlanması elektriksel iletkenlik ve fotoiletkenliğindeki değişimin yanı sıra, parlak kırmızıdan mora keskin renk değişikliklerine de neden olmaktadır (Mizuguchi, Imoda, Takahashi ve Yamakami, 2006).

Şekil 1.14’de buharlaştırılmış DPPP’nin nitrik asit buharı ile protonlanmadan önce ve sonraki katı faz spektrumları görülmektedir.



Şekil 1.14 Buharlaştırılmış DPPP’nin nitrik asit buharı ile protonlanmadan önce ve sonraki katı faz spektrumları.

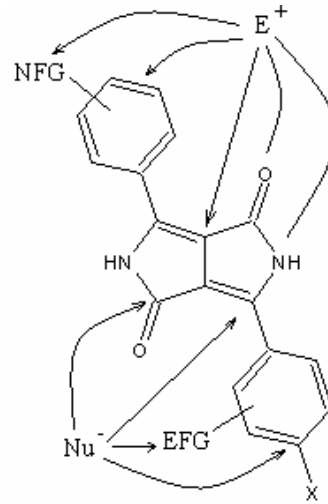
Aynı şekilde DPP kromofor birimine bağlı iki fenil halkasının p- ve m-konumlarındaki süstitüentlerin değiştirilmesiyle de turuncu-sarıdan kırmızıya, mora kadar pek çok farklı renkte türevler elde edilebilmektedir (Şekil 1.15). Düşük molekül ağırlığına sahip olmalarına rağmen diaril-DPP türevleri çok fazla çözünmezler ve ısıya karşı dayanıklıdırlar. 500 °C’ye kadar dayanıklı oldukları bilinen DPP türevleri vardır ve bunlar bozunmadan süblimleşebilmektedirler (Iqbal, Jost, Kirchmayr, Pfenninger, Rochat, Wallquist, 1988).



Şekil 1.15 DPP türevi.

1.6 3,6-diaril-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevlerinin Kimyasal Özellikleri

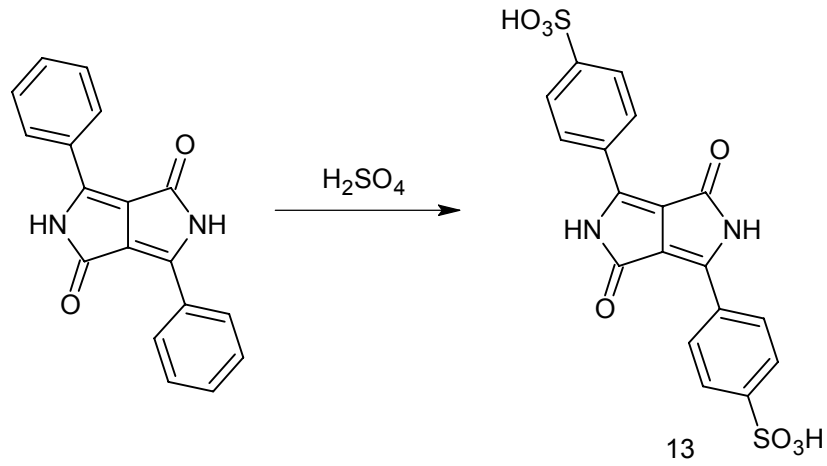
Diaril-DPP molekülünün kalitatif incelenmesi sonucunda, molekülün pek çok reaktif merkeze sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 EFG: elektron çekici fonksiyonel gruplar, CN, COOR gibi NFG: elektron verici fonksiyonel gruplar, OH, SH, N gibi, X: halojen.

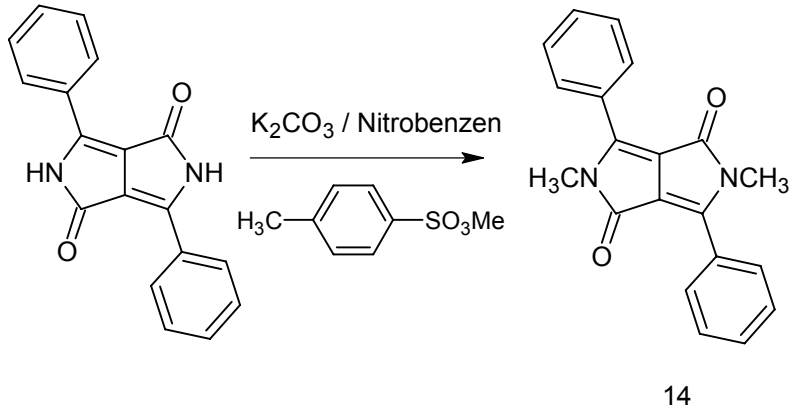
Kromofor biriminin sağlam kalması amaçlandığından dolayı heterosiklik yapının açılmasına neden olmadan, elektrofilik aromatik süstitüsyon, N-süstitüsyon ve karbonil grubunun nükleofilik dönüşümü üzerinde sentetik çalışmalar yapılmıştır.

Bu nedenle difenil-DPP şekil 1.17 (2) molekülü aşağıda verilen tepkimeye göre, ılımlı koşullarda disülfonik asit türevi olan şekil 1.17 (13)'e sülfolanmıştır. Şekil 1.17 (13)'nin II. grup metal tuzlarının termal olarak çok kararlı bileşikler oldukları ve farklı pigment ortamlarında DPP pigmentlerinin dispersiyonunu iyileştiren yararlı yüzey muamele reaktifleri oldukları kanıtlanmıştır.



Şekil 1.17 Sülfolanmış DPP molekülü.

Heterosiklik DPP bileşiğinin alkil halojenürlerle veya alkil sülfonatlarla alkillenmesi sonucunda sadece N- alkillenmiş ürünler oluşmuş, O-alkilli ürünler oluşmamıştır. Şekil 1.18'de difenil-DPP bileşiğinin N-metilasyon tepkimesine ilişkin bir örnek verilmiştir:



Şekil 1.18 Difenil-DPP (2) bileşiğinin N-metilasyonu.

Katı fazda DPP'nin intermoleküler hidrojen bağı oluşumu olasılığı nedeniyle, N-alkilleme sonucunda diaril-DPP'lerin çözünürlüklerinin çok arttığı gözlenmiştir (DPP'nin DMF'te 25°C'deki çözünürlüğü 110 mg/L iken, (14) yapısı için 3300 mg/L'dir). N-süstitüe DPP türevlerinin çoğunun floresansının oldukça güçlü olduğu ve uygun şekilde süstitüe türevlerin Stokes' kaymalarının 70 nm olduğu ve kuantum verimlerinin de %95 olduğu yayınlanmıştır (Iqbal, Jost, Kirchmayr, Pfenninger, Rochat, Wallquist, 1988).

1.7 Lüminesans Spektroskopisi

Floresans ve fosforesans spektroskopisinde uyarılma, ışın fotonlarının soğurulması ile olur, bu nedenle floresans ve fosforesans spektroskopilerine "Lüminesans spektroskopisi" denir.

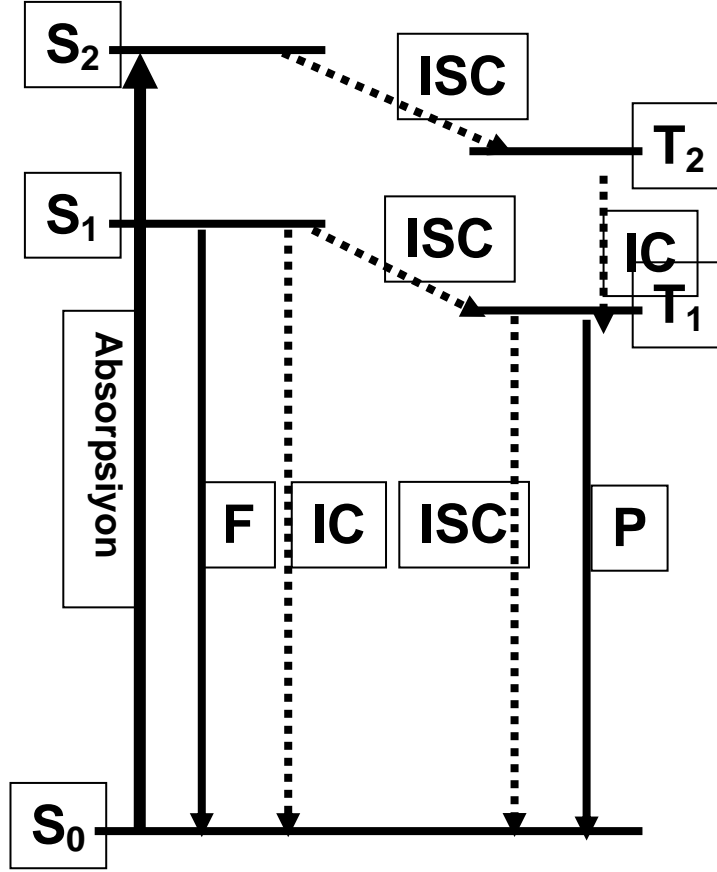
UV ve görünür bölge dalga boylarında emisyon yapan ışık kaynaklarının kullanılmasıyla organik moleküllerde meydana gelen absorpsiyon, floresans ve fosforesans olaylarının tümü Jablonski Diyagramı (Şekil 1.19) ile açıklanabilir.

Elektronik enerji düzeyleri başlıca temel (S_0) ve uyarılmış (S_1 , S_2 ,...) singlet ve uyarılmış triplet (T_1) enerji düzeyleridir. Ayrıca her bir enerji düzeyine ilişkin titreşim enerji düzeyleri de vardır.

Florofofor madde, ışık tarafından uyarıldığında, ışığın absorpsiyonu ile temel halde bulunan elektron çiftlerinden biri, S_1 veya S_2 uyarılmış enerji düzeyindeki herhangi bir titreşim düzeyine geçer. Bazı moleküller hariç, genellikle bu titreşim düzeylerindeki elektronlar hızla dışarı ısı vererek en düşük S_1 titreşim düzeyine geçerler. Bu süreç İç Dönüşüm (Internal Conversion) olarak adlandırılır. Bu olay yaklaşık 10^{-12} s sonra yada daha az sürede gerçekleşir. Uyarılmış elektronlar daha sonra temel haldeki S_0 titreşim enerji düzeyine geçerken dışarı ışın yayarlar. Bu sürece floresans denir. Floresans ömrü ise yaklaşık olarak 10^{-6} s'dir. S_1 düzeyinde bulunan uyarılmış elektronlar aynı zamanda spin dönmesi yaparak 1.triplet enerji, T_1 düzeyine geçebilirler. Bu olay ise Sistemlerarası Geçiş (Intersystem Crossing) olarak adlandırılmaktadır. Triplet enerji düzeyindeki elektronların, S_0 temel enerji düzeyine ışın yayarak geçmesi olayına ise fosforesans denir. Temel enerji düzeyinden triplet enerji düzeyine doğrudan geçişler gözlenmez ve bunlara yasaklanmış geçişler denir.

Aynı zamanda S_1 ve T_1 uyarılmış enerji düzeylerinden temel haldeki enerji düzeyine ışımasız geçişler de söz konusudur.

Floresans olayı genellikle aromatik moleküllerde meydana gelir. İlk bilinen florofofor kinin (quinine) dir. Karbonil grupları, konjuge dien ya da polien grupları floresans niteliktedir. Emisyon spektrumları florofoforun kimyasal yapısına, içinde çözüdüğü çözücüye ve pH değerine bağlı olarak değişiklik gösterir.



Şekil 1.19 Jablonski Diyagramı.

Bir florofor maddeyi karakterize eden büyüklükler;

- λ_{\max}^{abs} ve λ_{\max}^{em}
- Absorpsiyon ve emisyon şiddetleri
- Stoks Kayması (Stokes' Shift)
- Kuantum Verimi
- Floresans Ömrü (life time)
- Floresans Sönümlenme (Quenching)
- Hız Sabiti (K_q) olarak verilir.

1.7.1 Stokes' Kayması

Emisyon enerjisi absorpsiyon enerjisinden daha azdır. Bu yüzden floresans, daha düşük enerjide ya da daha yüksek dalga boyunda meydana gelir.

Floresans özellik gösteren moleküllerin çözeltilerde uyarılma ve emisyon olayları sırasında enerji kaybı meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak emisyon spektrumu daha uzun dalga boyuna kayar. Bir molekülün absorpsiyon maksimumu ile emisyon maksimumu arasındaki dalga boyu farkına Stokes' kayması denir.

1.7.2 Kuantum Verimi

Emisyon yapan foton sayısının absorpsiyon yapan foton sayısına oranıdır.

$$\Phi_F(\text{kuantal verim}) = \frac{\text{Floresans gösteren molekül sayısı}}{\text{Toplam absorblanan foton sayısı}}$$

Molekül floresans göstermezse $\Phi_F = 0$ 'dır. $\Phi_F = 1$ ise absorplanan tüm fotonların floresansla geri verildiğini belirtir. Floresans kuantum verimleri genellikle bilinen ve birçoğu standart olarak kullanılan bileşikler yardımıyla saptanır. Florofor ile ışımaya şiddeti arasındaki denklik,

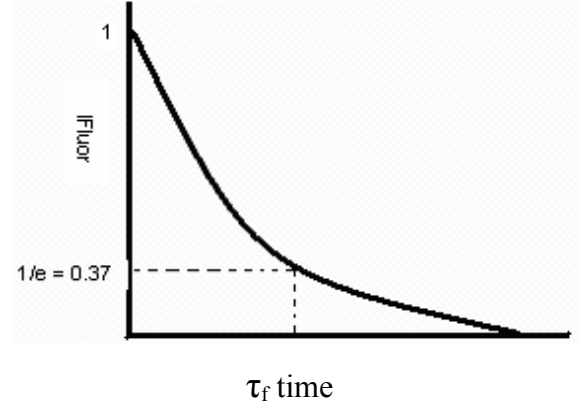
$$F = I_0 \Phi_F (1 - 10^{-\epsilon C l}) \quad \text{olarak verilir.}$$

I_0 (foton/sn) = ışık şiddeti
 F = Floresans şiddeti
 l (cm) = hücre kalınlığı
 ϵ = molar eksitasyon katsayısı
 C (mol/L) = derişim

Aynı deneysel koşullarda ölçümler hem florofor hem de standart florofor spektrumlarından yararlanılarak,

$$\Phi_F = \frac{F}{F_{st}} \cdot \frac{\epsilon_{st} C_{st}}{\epsilon C} \quad \text{olacaktır.}$$

Lüminesans özelliği gösteren maddelerin diğer bir önemli özelliği de uyarılmış haldeki ışığın emisyonu boyunca geçen zaman aralığı (time interval)'dır. Bu süreye bağlı olarak emisyonun floresans mı (10^{-9} - 10^{-7} sn) yoksa fosforesans mı (10^{-4} - 10^{-2} sn) olduğu anlaşılabilir.



Floresans şiddetinin düşmesine neden olan her etki florofor madde için bir sönmüleyici olarak davranır. Bu olaya sönmülenme (Quenching) denir. Sönmüleyici maddeler ise çözücü, havadaki oksijen ya da organik ve inorganik donör – akseptör molekülleri olabilir.

Uyarılmış haldeki molekül, absorplamış olduğu enerjisini;

- içsel dönüşüm veya sistemlerarası geçiş gibi ışımsız geçişlerle,
- ışımalı geçişlerle (floresans veya fosforesans),
- fotokimyasal tepkimelerle yitirebilir.

BÖLÜM İKİ

DENEYSEL METOT VE MATERYAL

2.1 Reaktifler ve Cihazlar

Bu çalışmada floresans özellik gösteren 3,6-diaril-1,4-diketo-pirol[3,4-c]pirol (DPP) sınıfı organik boyar madde türevleri sentezlenerek bunların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sentezlerde kullanılan tüm başlangıç maddeleri ve reaktifler Merck ve Fluka firmasından sağlanmıştır. Kromatografik saflandırma ve yeniden kristallendirme işlemlerinde kullanılan çözücüler teknik olarak satın alınmış ve uygun destilasyon ve kurutma yöntemleri ile saflaştırılmıştır. Spektroskopik çalışmalarda kullanılan çözücüler ise spektroskopik saflıkta satın alınarak direk kullanılmıştır.

Floresans emisyon ölçümleri Varian-Carry Eclipse marka spektrofotometre ile, UV-vis absorpsiyon ölçümleri ise Shimadzu UV-1601 marka spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

2.2 3,6-diaril-1,4-diketopirol[3,4-c]pirol (DPP) Sınıfı Organik Boyar Maddelerin Sentezi

2.2.1 Zn-Cu Çiftinin Hazırlanması

250 mL'lik balona 6,56 g Zn tozu ve 5,3 mL %3'lük hidroklorik asit (HCl) eklendi. Karışım 1 dakika hızlıca karıştırıldı. Üstteki sıvı dekante edilerek alındı ve aynı şekilde sırasıyla;

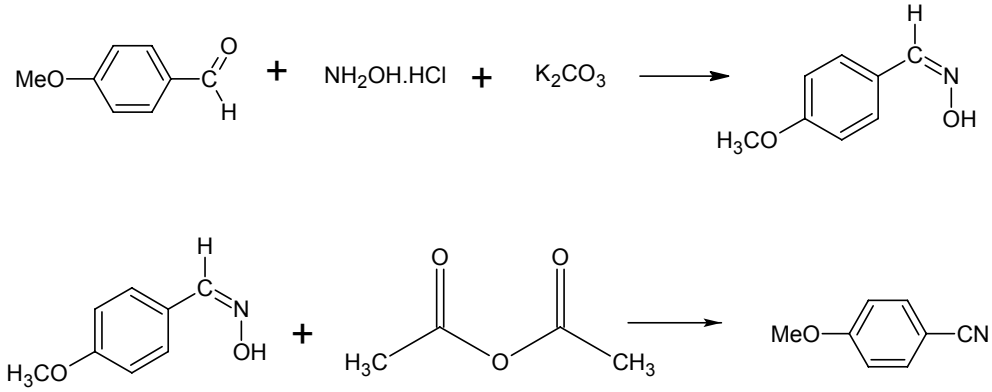
- 3 defa 5,3 mL %3 HCl
- 5 defa 13,3 mL destile su
- 2 defa 10 mL %2 sulu CuSO₄
- 5 defa 13,3 mL destile su
- 4 defa 13,3 mL mutlak etanol

- 5 defa 13,3 mL mutlak eter
ile muamele edildi.

Daha sonra vakumda süzöldü, eterle yıkandı ve kurutuldu.

2.2.2 p-Metoksibenzonitril Sentezi

Şekil 2.1’de gerçekleştirilen p-metoksibenzonitril sentezi görölmektedir.

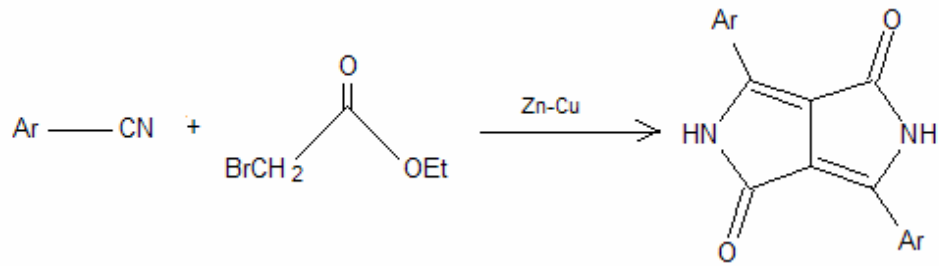


Şekil 2.1 p-Metoksibenzonitril Sentezi.

8,33 mL etanol içindeki 1 g. (0,007 mol) p-metoksibenzaldehit 75 °C’ye ısıtıldı. 1,132 g. hidroksilaminhidroklorürün (0,016 mol) 1,698 mL sudaki çözeltisi ardından da 2,76 g. K₂CO₃’ın 2,76 mL sudaki çözeltisi damlatma hunisi ile eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ardından yağ banyosunda 30 dak. ısıtıldı ve karışım buz içine dököldü. Çöken katı süzöldükten sonra su ile yıkandı ve kurutuldu. Bu şekilde elde edilen oksim 10 mL asetikanhidrit ile 140 °C’de 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözelti 100 mL soğuk suya dököldü ve oda sıcaklığında bir saat bekletildi. Oluşan kristaller süzöldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra benzen-petrol eterinden yeniden kristallendirildi.

2.3 Reformatski Yöntemi İle DPP Sentezi

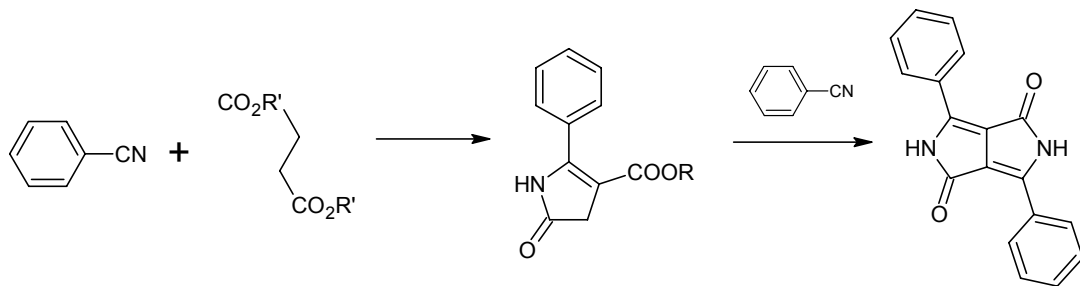
Şekil 2.2’de reformatski yöntemi kullanılarak DPP sentezine ilişkin genel tepkime verilmektedir.



Şekil 2.2 Reformatski yöntemi ile DPP sentezi.

Azot atmosferi altında 2 boyunlu balona Zn-Cu çifti (0,0485 mol) ve etilbromasetat (0,003 mol) konuldu ve bir süre 60 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Damlatma hunisine (0,002 mol) benzonitril türevi ve ksilen konuldu. Yavaş yavaş damlalar halinde sisteme verildi. Yan boyun açılıp sistemden tekrar azot gazı geçirildi ve yüksek sıcaklıkta 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra üstteki çözücü kısmı başka bir yere alındı. Balonun dibinde kalan yapışkanimsı kırmızı kısım sıcak DMF'de çözüldü ve süzgeç kâğıdından süzülerek Zn-Cu çiftinden ayrılması sağlandı. Daha sonra su eklenerek 5-10 dakika karıştırıldı ve çöken kısım vakumda süzüldü. Önce su ile daha sonra metanolle yıkanarak saf DPP türevi elde edildi.

2.4 Süksinik Ester Yöntemi İle DPP Sentezi



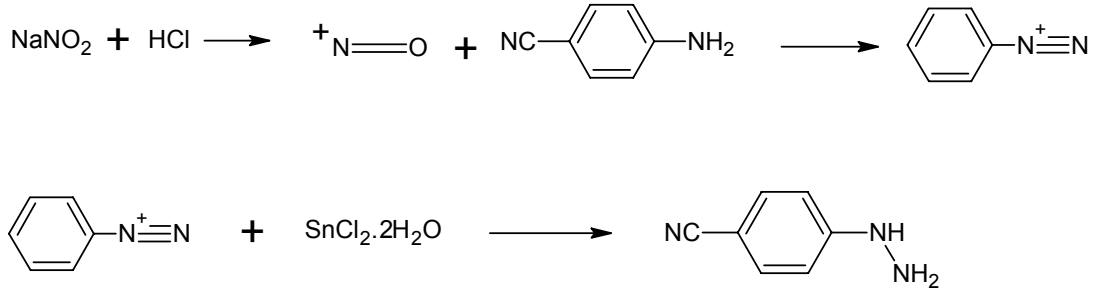
Şekil 2.3 Süksinik ester yöntemi ile DPP sentezi.

45 cm³ kuru tert-amil alkol ve Na metalinin azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanan sodyum tert-amiloksit çözeltisine benzonitril türevi (21,7 mmol) ilave edildi. Ardından dietilsüksinat (10,8 mmol) 4 saatin üzerinde kısımlar halinde sisteme damlatma hunisi yardımıyla verildi ve 1 saat daha ısıtmaya devam edildi. Karışım oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldı. Daha sonra buzla

soğutulmuş derişik hidroklorik asit-metanol karışımında çöktürüldü, süzüldü ve süzüntü metanolle yıkandı. Vakumda kurutuldu.

2.5 Karbazol Sentezi

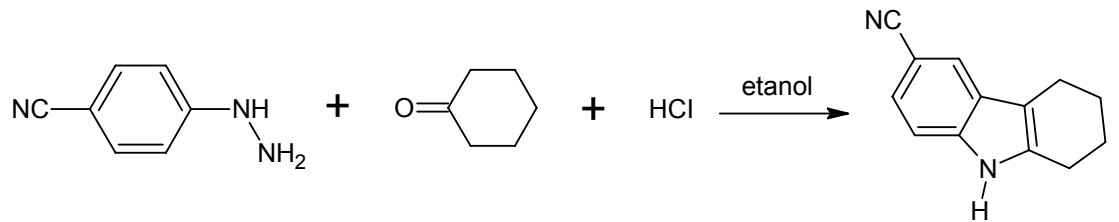
2.5.1 p-Siyano Fenil Hidrazin Sentezi



Şekil 2.4 p-Siyano fenil hidrazin sentezi.

Yoğunluğu 1,17 g/ml olan HCl içinde çözünen p-aminobenzonitril çözeltisi 0 °C'de sodyum nitrit'in sudaki çözeltisi ile diazolandı. Daha sonra karışım aynı sıcaklıkta HCl içinde çözünen kalay klorür dihidrat çözeltisinin damla damla eklenmesi ile indirgeni. Karışım 0 °C'de 2 saat karıştırıldı. % 30'luk NaOH çözeltisi ile bazikleştirildi ve eterle ekstrakte edildi. Ekstrakt su ile yıkandı ve kurutuldu. Çözücüsü uçurulup metanolde kristallendirildi.

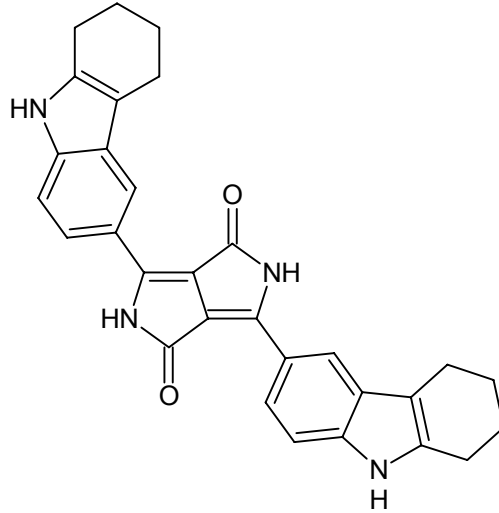
2.5.2 6-Siyano-1,2,3,4-Tetrahidrokarbazol



Şekil 2.5 6-Siyano-1,2,3,4-Tetrahidrokarbazol sentezi.

Hidrazin, sikloheksanon, etanol ve HCl karışımı 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Su ile çöktürüldü, süzüldü daha sonra çöken kısım su ile yıkandı.

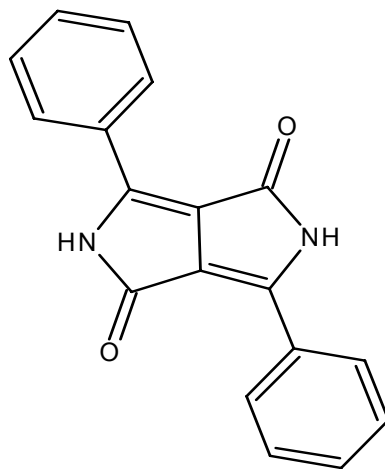
Buradan elde edilen karbazol türevi ile diketopirolopirol sentezi gerçekleştirilecektir. Ancak tez süresince yetiştirilemedi.



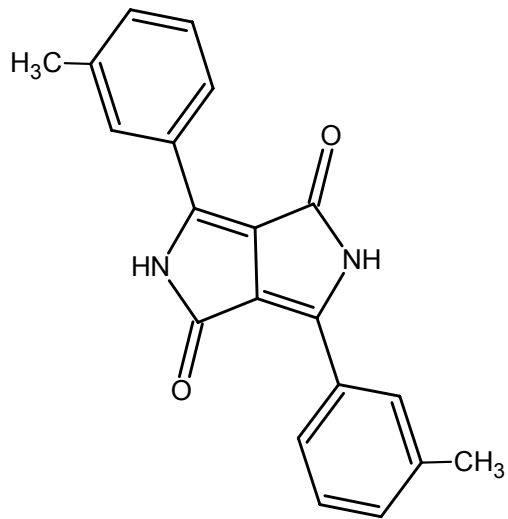
Şekil 2.6 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-tetrahydrokarbazol)-pirolo-[3,4-c]-pirol

2.6 Sentezleri gerçekleştirilen 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevleri

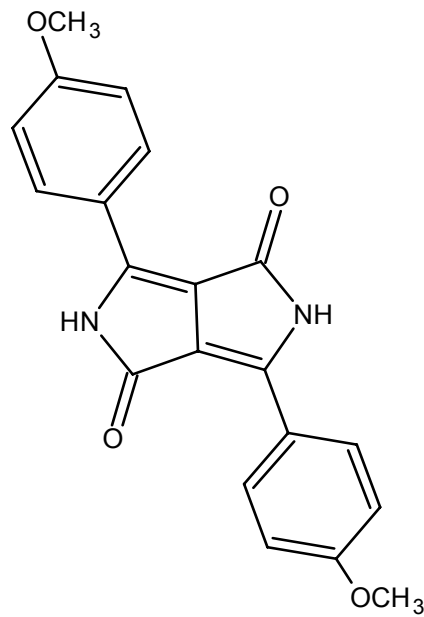
Sentezleri gerçekleştirilen DPP türevleri şekil 2.7, 2.8 ve 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.7 3,6-difenil-2,5-dihidropirolo[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-1).



Şekil 2.8 3,6- bis(3-tolil)-2,5-dihidropirololo [3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-2).



Şekil 2.9 3,6- bis(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo [3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-3)

BÖLÜM ÜÇ

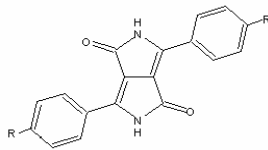
SONUÇLAR

3.1 Yapı Aydınlatması ve Spektroskopik Ölçümler

Bu bölümde sentezleri gerçekleştirilen DPP türevlerinin (Şekil 3.1) yapısal tanımlanması amacıyla FT-IR, ¹H NMR spektrumları verilmiş (Şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5) ve bu spektrumlardan elde edilen veriler tablolar (Tablo 3.1, 3.2, 3.3) halinde gösterilmiştir. Sentezlenen türevlerin fotofiziksel parametrelerinin saptanması amacıyla UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmış, spektrumlar ve bu spektrumlardan elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir (Tablo 3.4 ve 3.5; şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14) .

IR spektrumları Perkin ELMER FT-IR infrared spektrometresi ile UV-vis absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1601 spektrometresi ile floresans spektrumları ise Varian-Carry Eclipse spektrometresi ile alınmıştır. NMR Spektrumları Unity Inova 500 (varian) marka cihaz ile alınmıştır.

DPP türevlerinin fotokararlılıkları DMF ve THF çözücülerinde ksenon ark lambası ile yapıldı. Ksenon ark lambası kullanımıyla DPP türevlerinin fotokararlılık test sonuçları zaman esaslı ölçüm (Time Based Measurements) modunda “steady-state spektroflorimetre” ile gerçekleştirildi (Alp, Ertekin, Horn, Icli, 2004). DPP-1, DPP-2 ve DPP-3 türevleri için elde edilen fotokararlılık sonuçları şekil 3.15, 3.16 ve 3.17’da görülmektedir.



Şekil 3.1 Sentezleri gerçekleştirilen
DPP türevlerinin genel yapısı.

DPP-1 R= -H

DPP-2 R= meta -CH₃

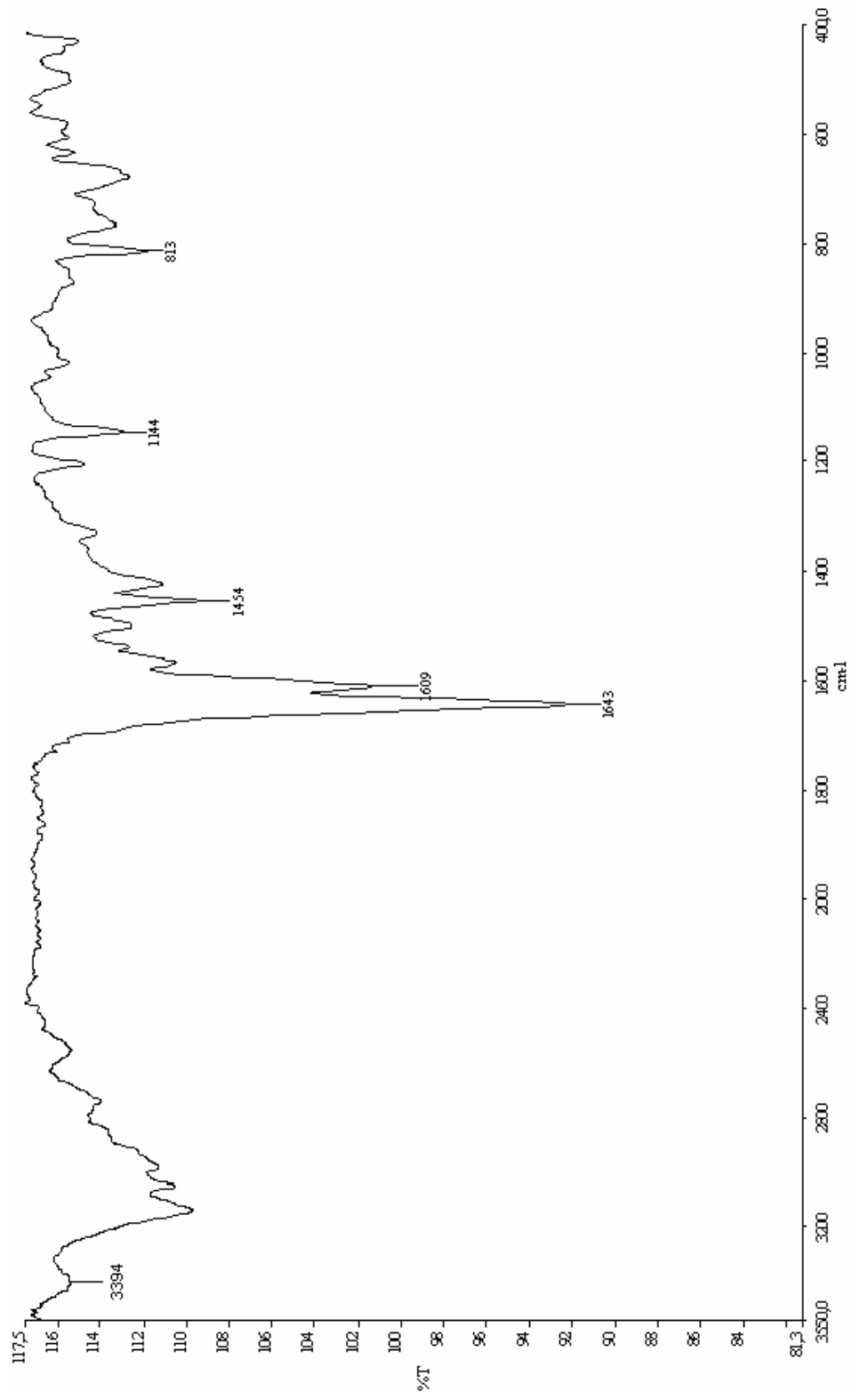
DPP-3 R= -OCH₃

Tablo 3.1 Sentezlenen DPP türevlerinin fiziksel özellikleri.

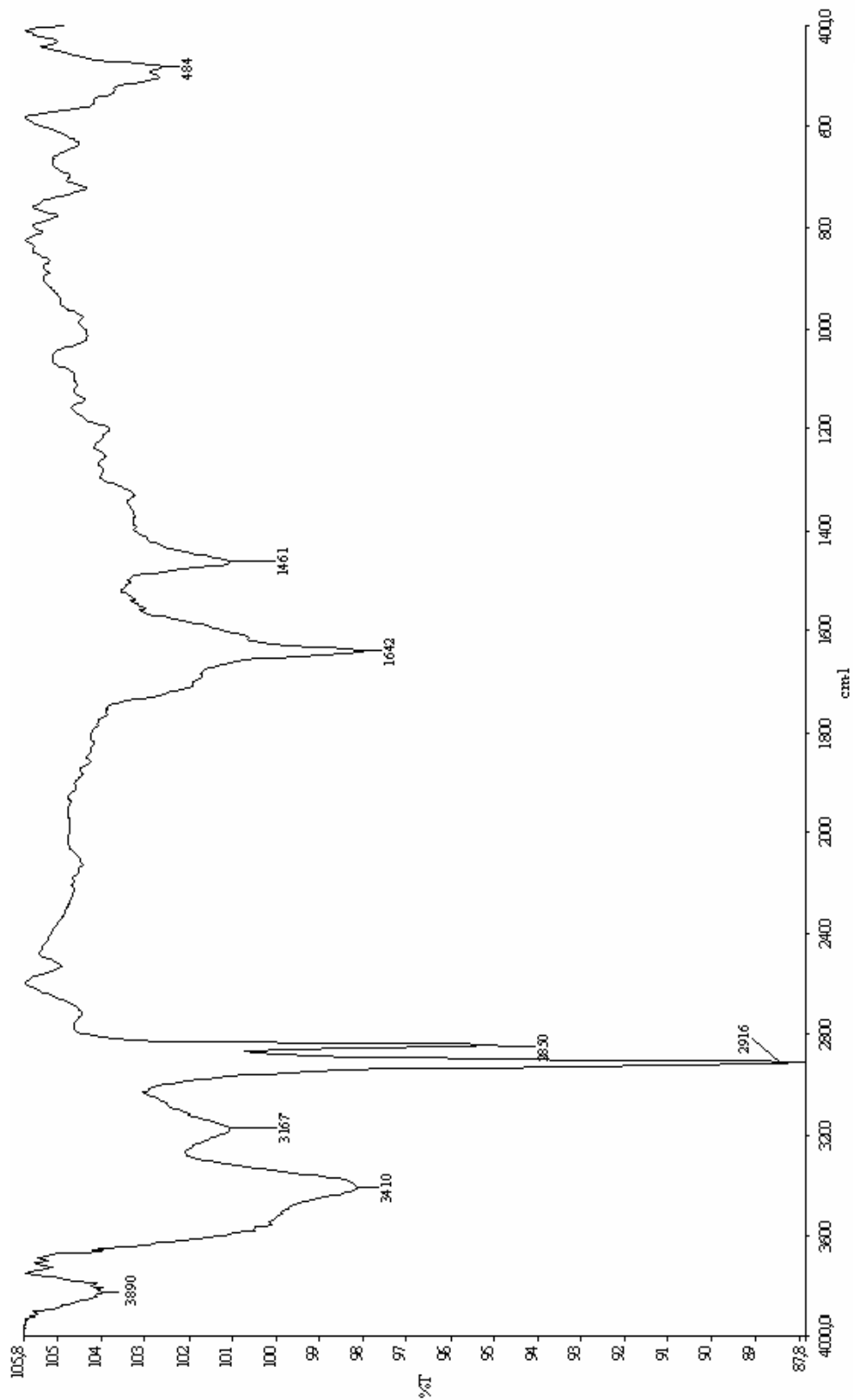
DPP	% VERİM	E. N. (°C)
DPP-1	45	>360
DPP-2	37	>300
DPP-3	28	>350

Tablo 3.2 DPP türevlerinin FT-IR spektrumlarındaki önemli frekans değerleri.

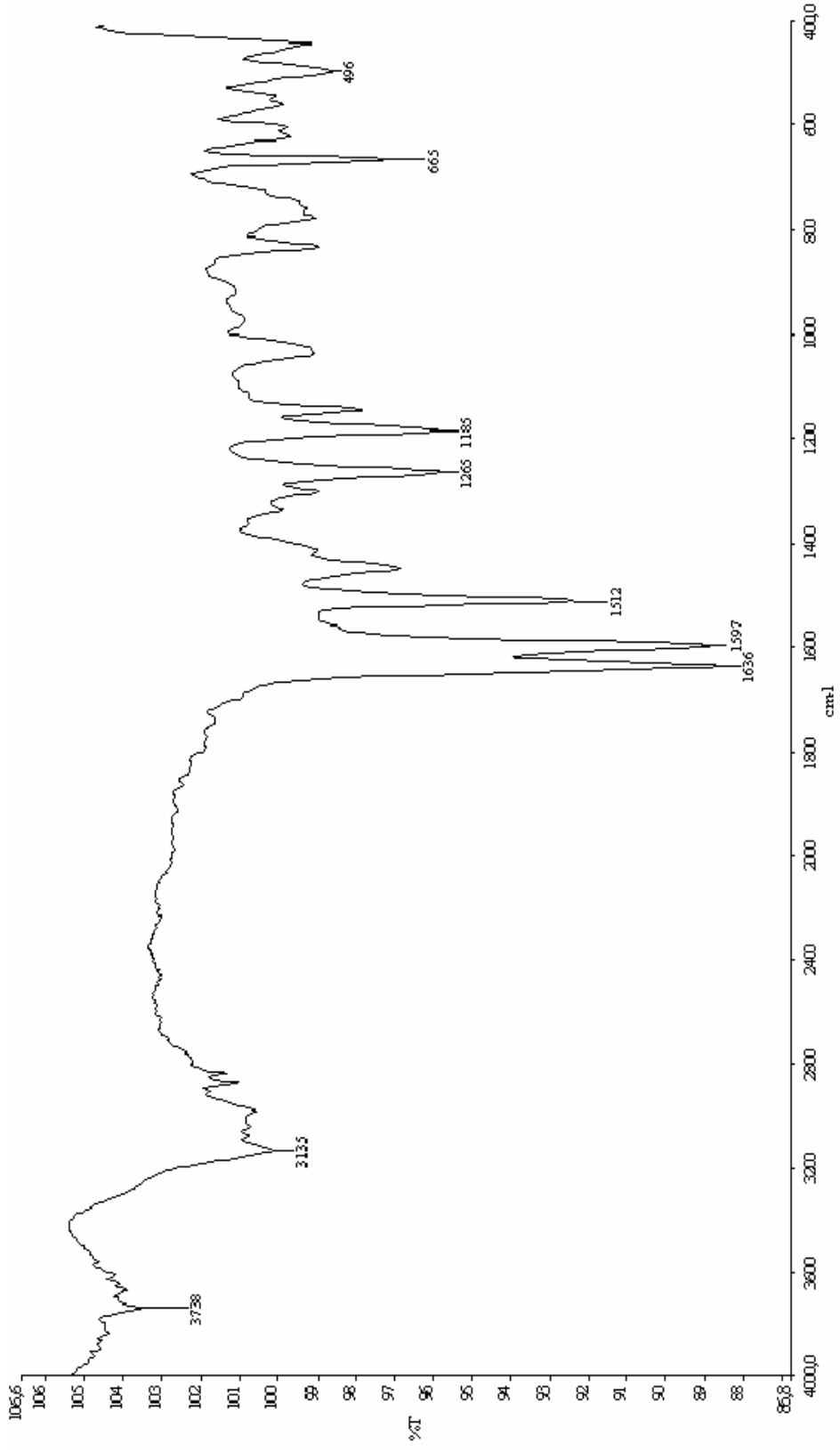
DPP	$\nu_{\text{-N-H ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{=C-H ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{-C-H ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C=O ger}} (\text{cm}^{-1})$
DPP-1	3394	3130	-	1643
DPP-2	3410	3167	2890 2916	1642
DPP-3	3738	3135	2832 2871 2980	1636



Şekil 3.2.3, 6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-1) 'in KBr pelletinde çekilen FT-IR Spektrumu.



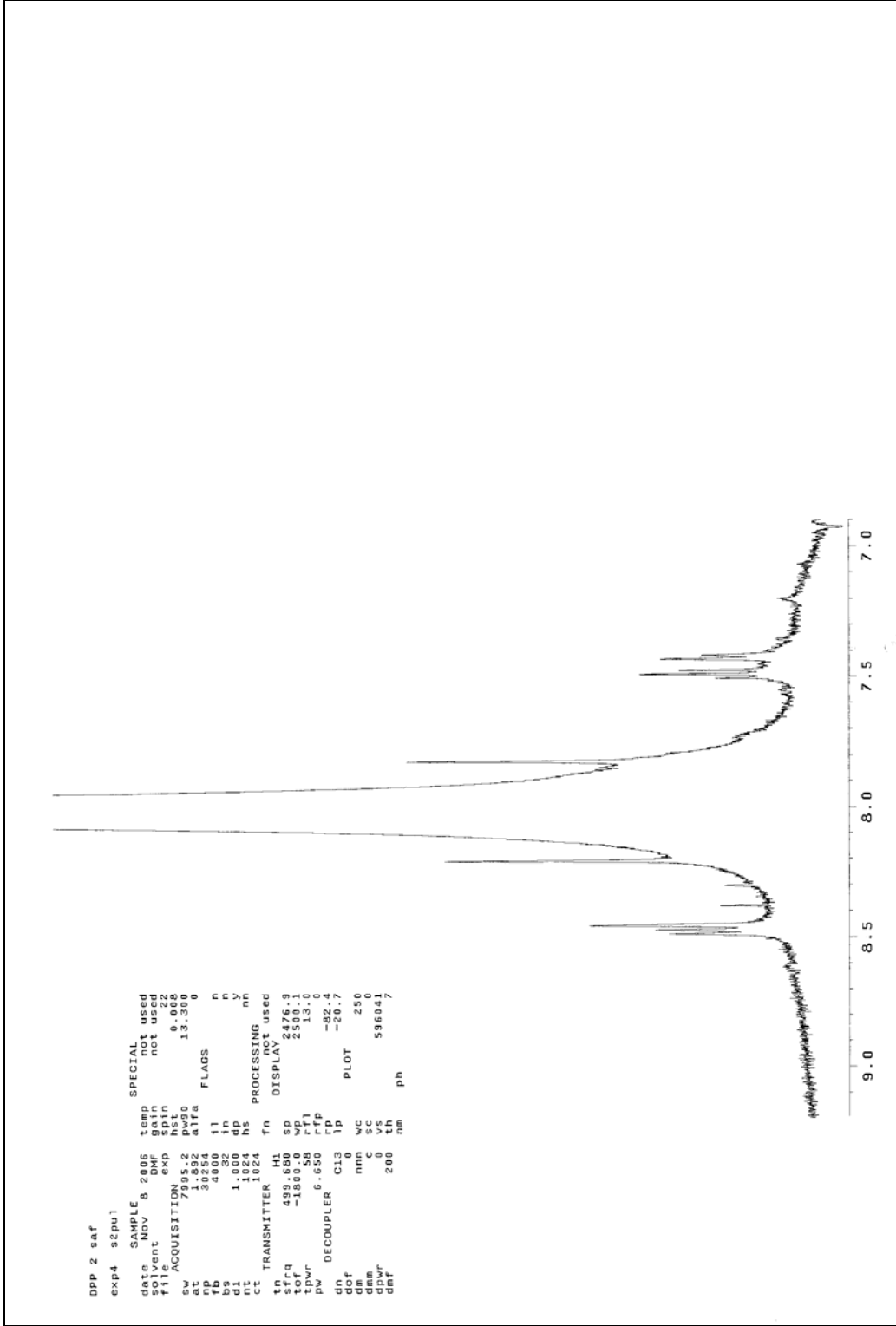
Şekil 3.3 3,3',6,6'-bis(3-tolil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2)'nin KBr pelletinde çekilen FT-IR Spektrumu.



Şekil 3.4 3,6- bis(4-metoksifeni)-2,5-dihidropirol-1,4-dion (DPP-3)'ün KBr pelletinde çekilen FT-IR Spektrumu.

Tablo 3.3 DPP türevlerinin ¹H NMR spektrum verileri

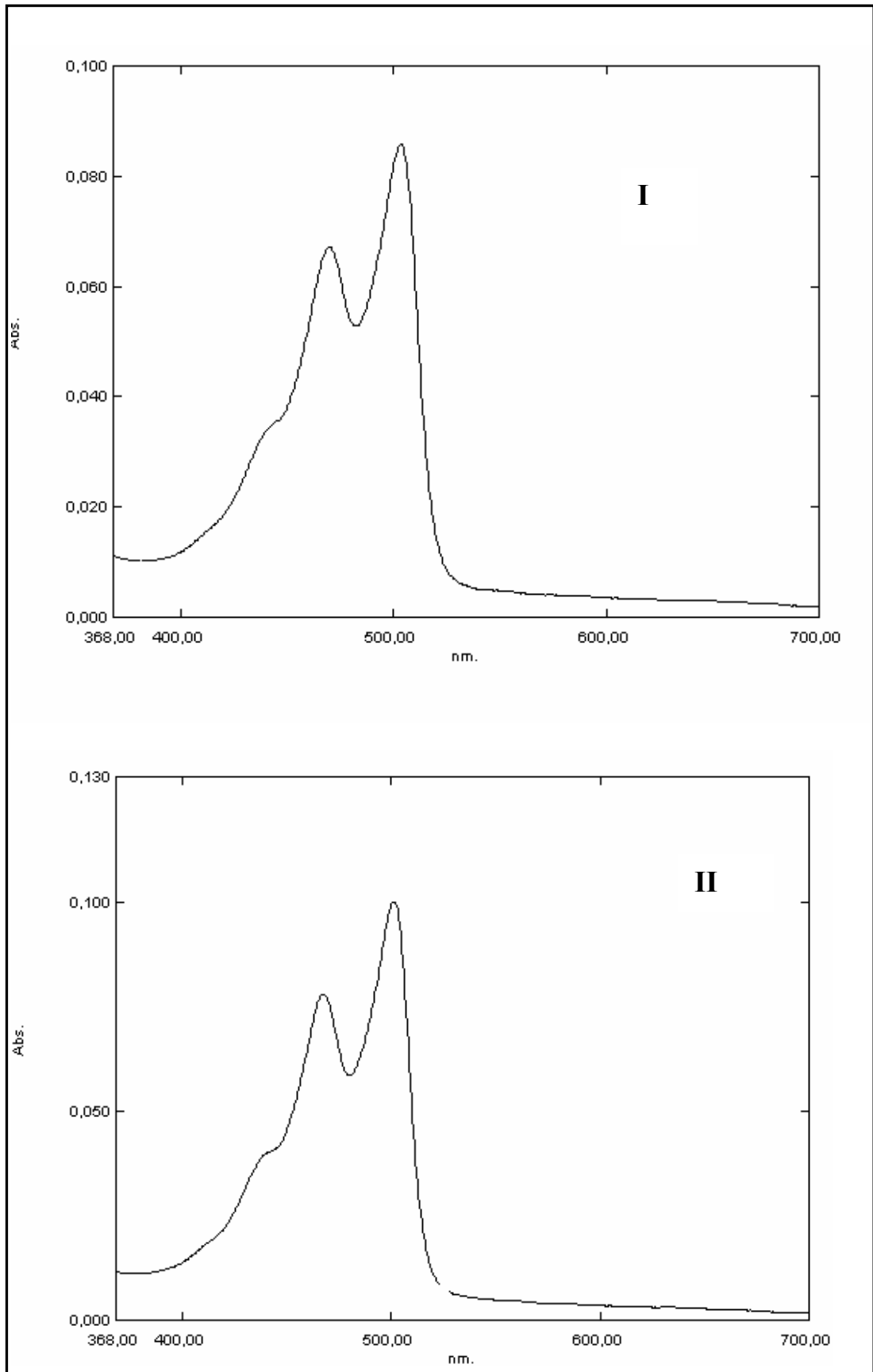
DPP	δ (ppm) NH protonu	δ (ppm) Aromatik Protonlar	δ (ppm) Metil protonları
DPP-1	11,22	7,60 8,63	--
DPP-2	11,20	7,40-7,87 8,20-8,50	2,35
DPP-3	11,05	6,94-7,81 8,17-8,80	3,92



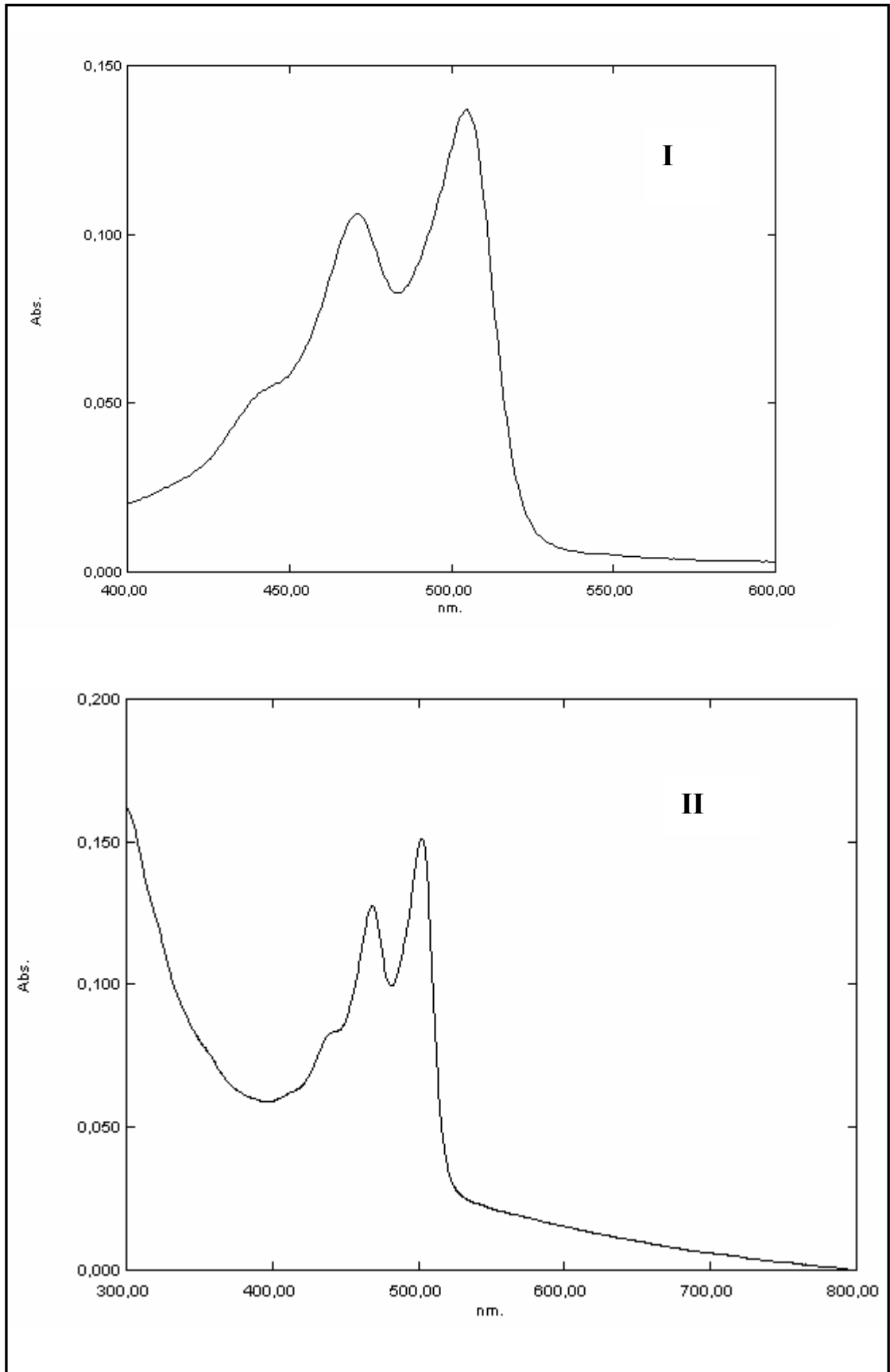
Şekil 3.5 3,6-bis(3-tolil)-2,5-dihidropirolol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-2)'nin 7.0-10.0 ppm arası genişletilmiş ^1H NMR Spektrumu.

Tablo 3.4 Sentezlenen DPP türevlerinin THF ve DMF çözücülerinde alınan UV-vis absorpsiyon spektrumlarından elde edilen molar absorpsiyon katsayıları (ϵ)

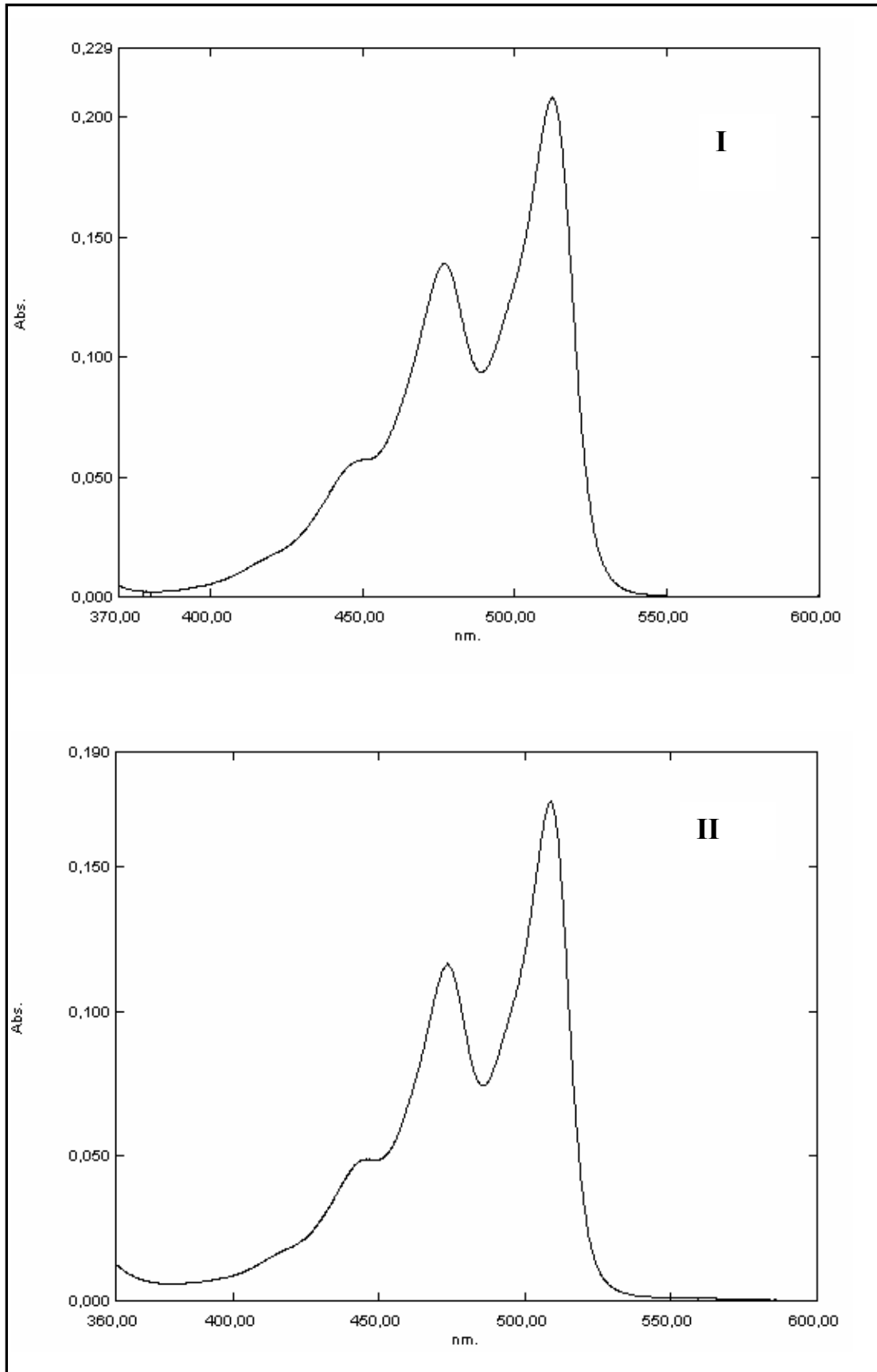
DPP	Çözücü	$\epsilon_1 (\times 10^5)$ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_2 (\times 10^3)$ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_3 (\times 10^3)$ ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
DPP-1	THF	40,0	79,0	100,0
	DMF	14,6	24,6	33,1
DPP-2	THF	25,6	41,1	49,4
	DMF	17,0	32,9	43,6
DPP-3	THF	9,8	23,2	34,2
	DMF	11,2	27,8	41,8



Şekil 3.6 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-1)'in **I**: DMF ve **II**: THF çözeltilerindeki UV-vis spektrumları.



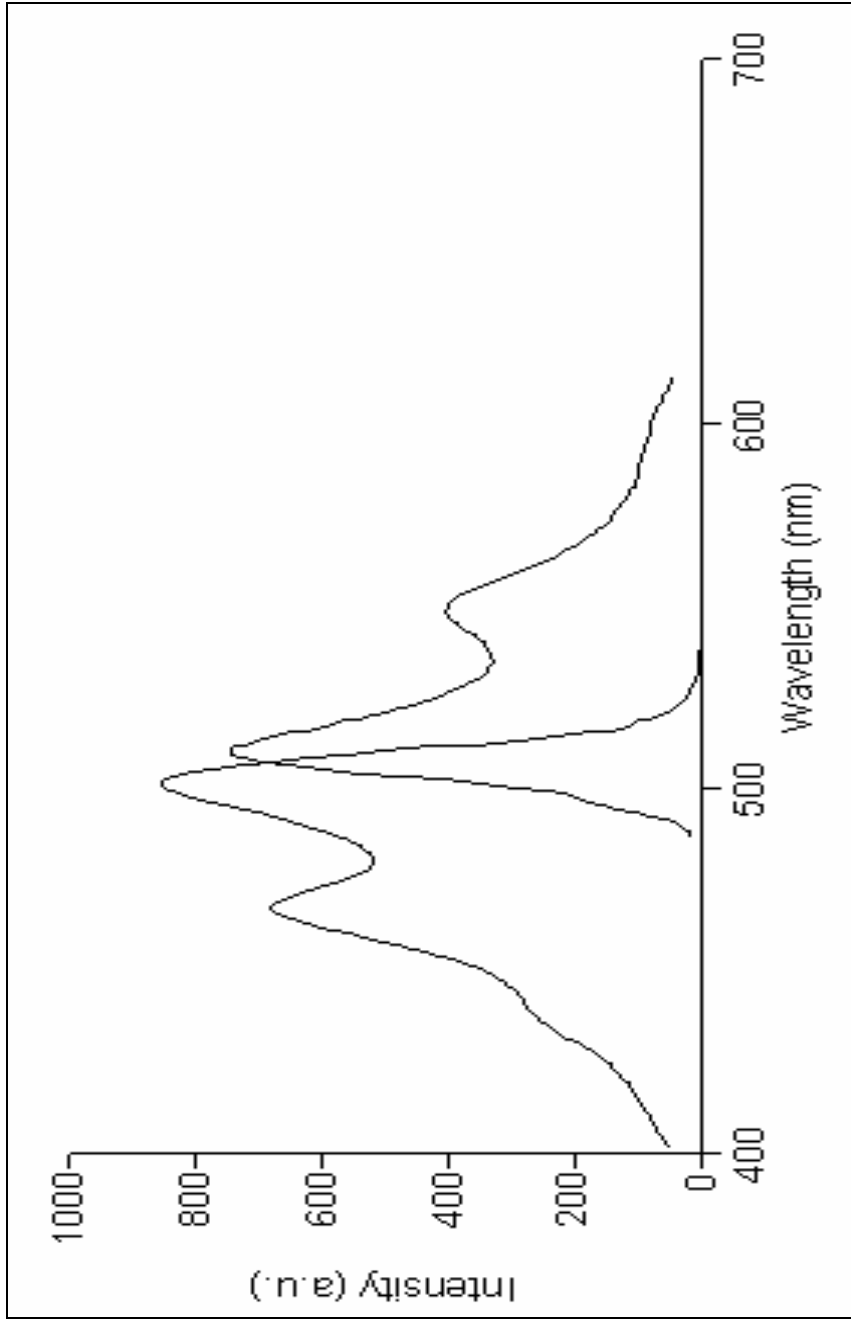
Şekil 3.7 3,6- bis(3-tolil)-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-2)'nin **I**: DMF ve **II**: THF çözeltilerindeki UV-vis spektrumları.



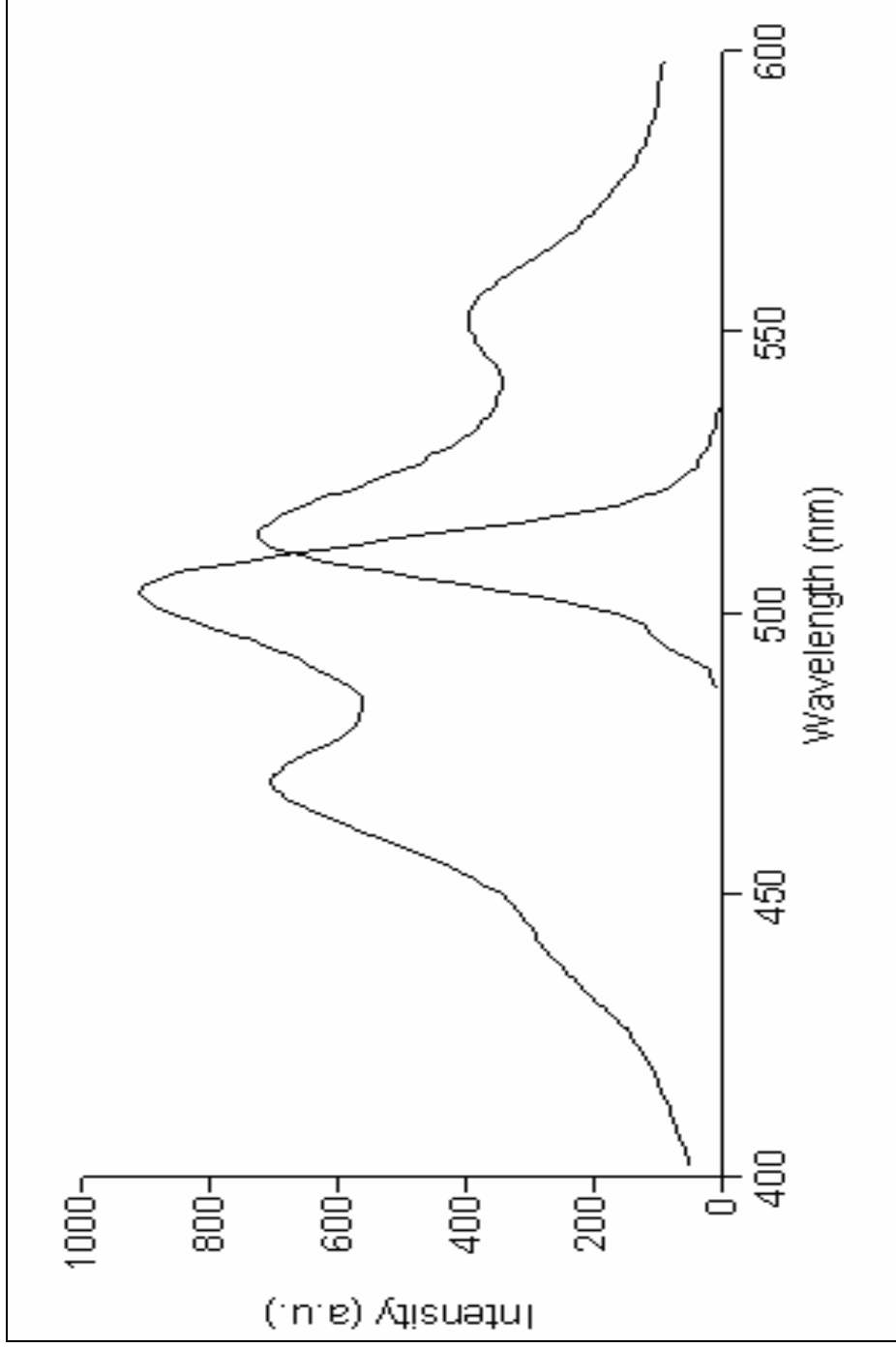
Şekil 3.8 3,6- bis(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol-1,4-dion (DPP-3)'ün **I**: DMF ve **II**: THF çözeltilerindeki UV-vis spektrumları.

Tablo 3.5 Sentezlenen DPP türevlerinin THF ve DMF çözücülerindeki Spektroskopik verileri, fotofiziksel parametreleri ve maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ).

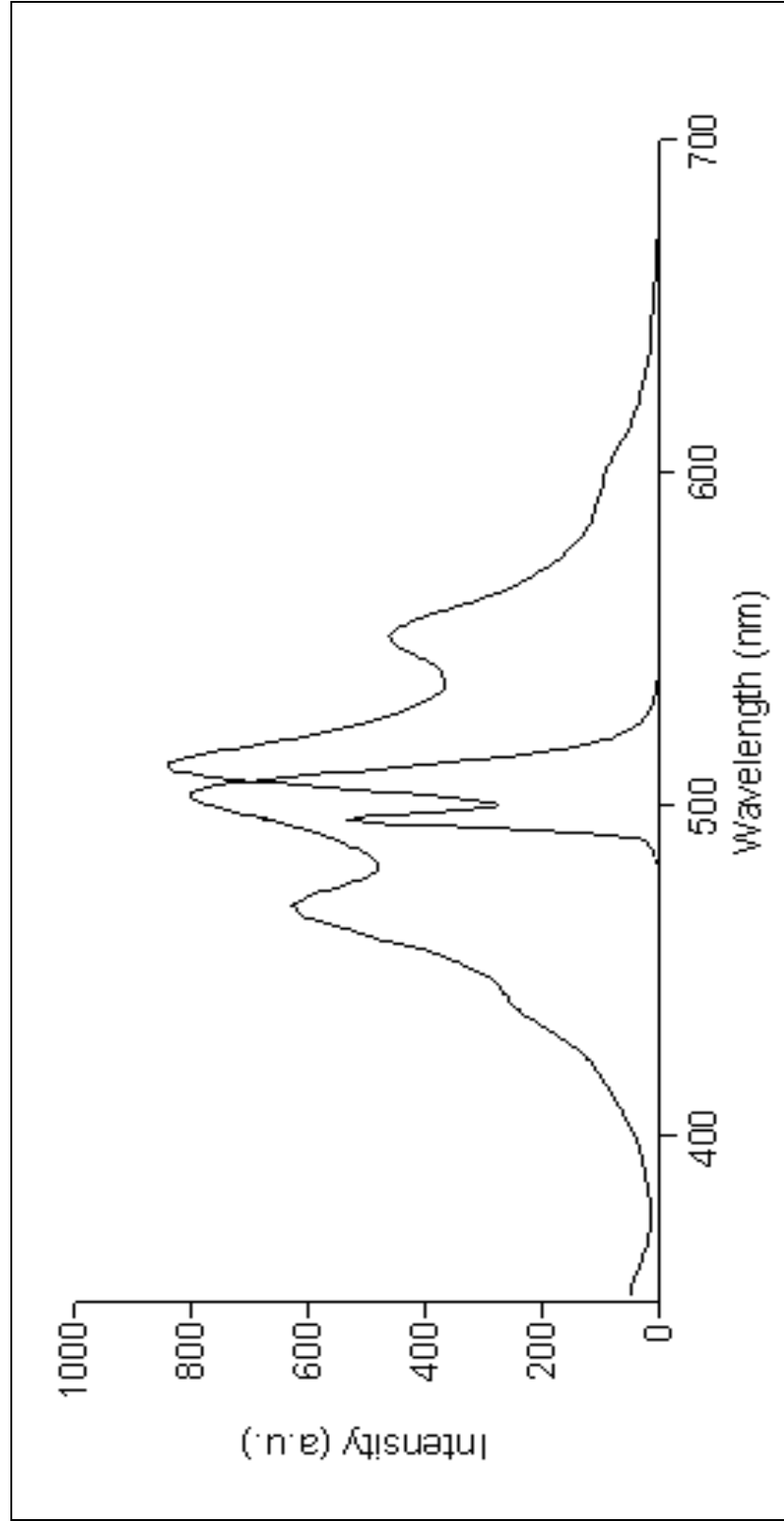
Bileşik	Çözücü	$\lambda_{\text{max}}^{\text{exc}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ (nm)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	$\Delta\lambda_0$ (nm)	τ_{O} (ns)	$F_{\text{S max}}$ ($\text{ca} \cdot \text{ln} \cdot \text{mol}^{-1}$)
DPP-1	THF	501	510	440	467	501	9	0,24	56,9
	DMF	503	514	440	469	503	11	1,01	56,7
DPP-2	THF	500	512	436	470	504	12	1,98	56,6
	DMF	505	515	440	470	505	10	0,14	56,6
DPP-3	THF	508	515	444	474	508	7	0,97	60,2
	DMF	511	520	447	477	513	9	0,78	58,8



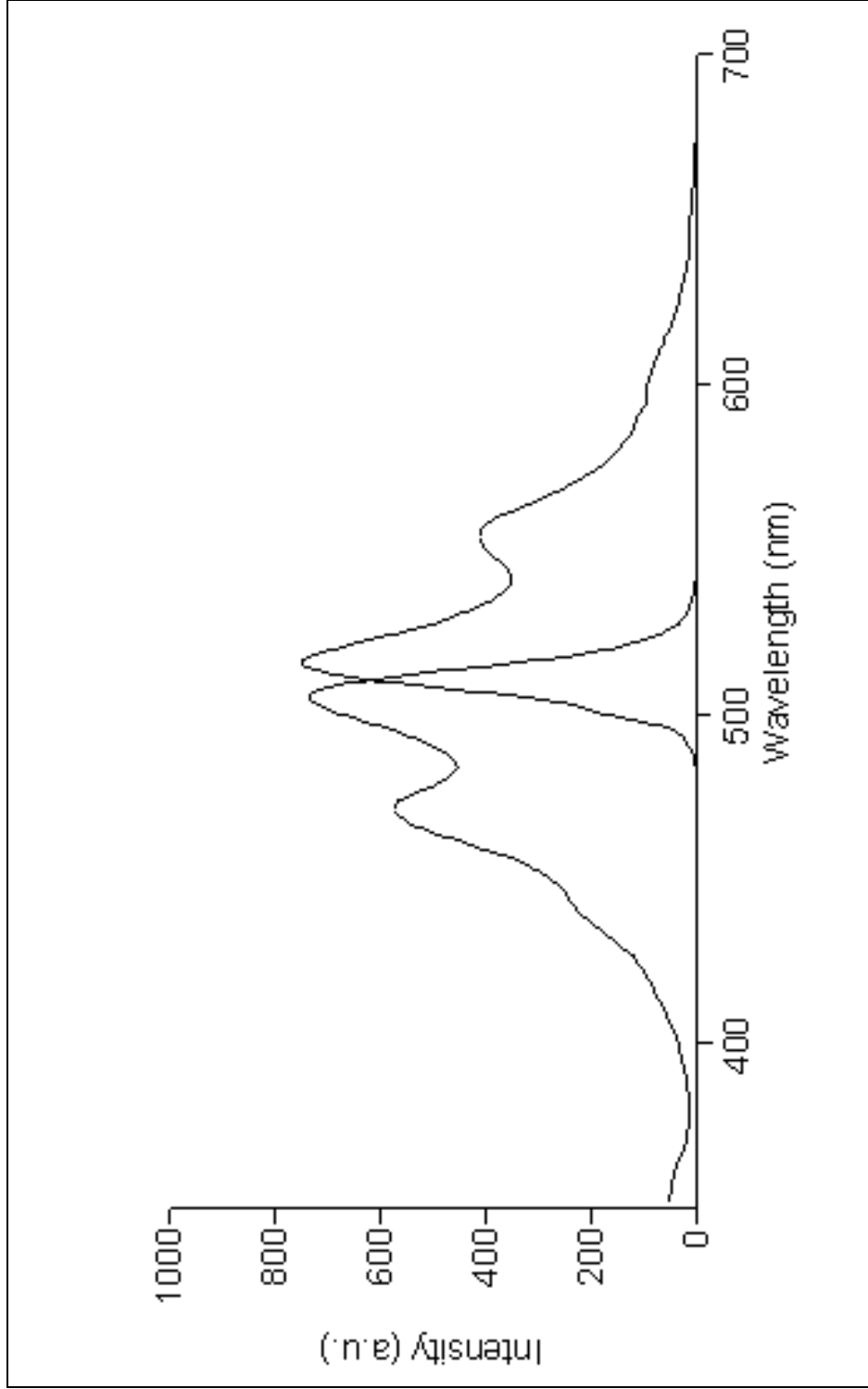
Şekil 3.9 3,6-difenil-2,5-dihidropirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1)'in THF çözücüsünde birleştirilmiş uvarma/emisyon spektrumları.



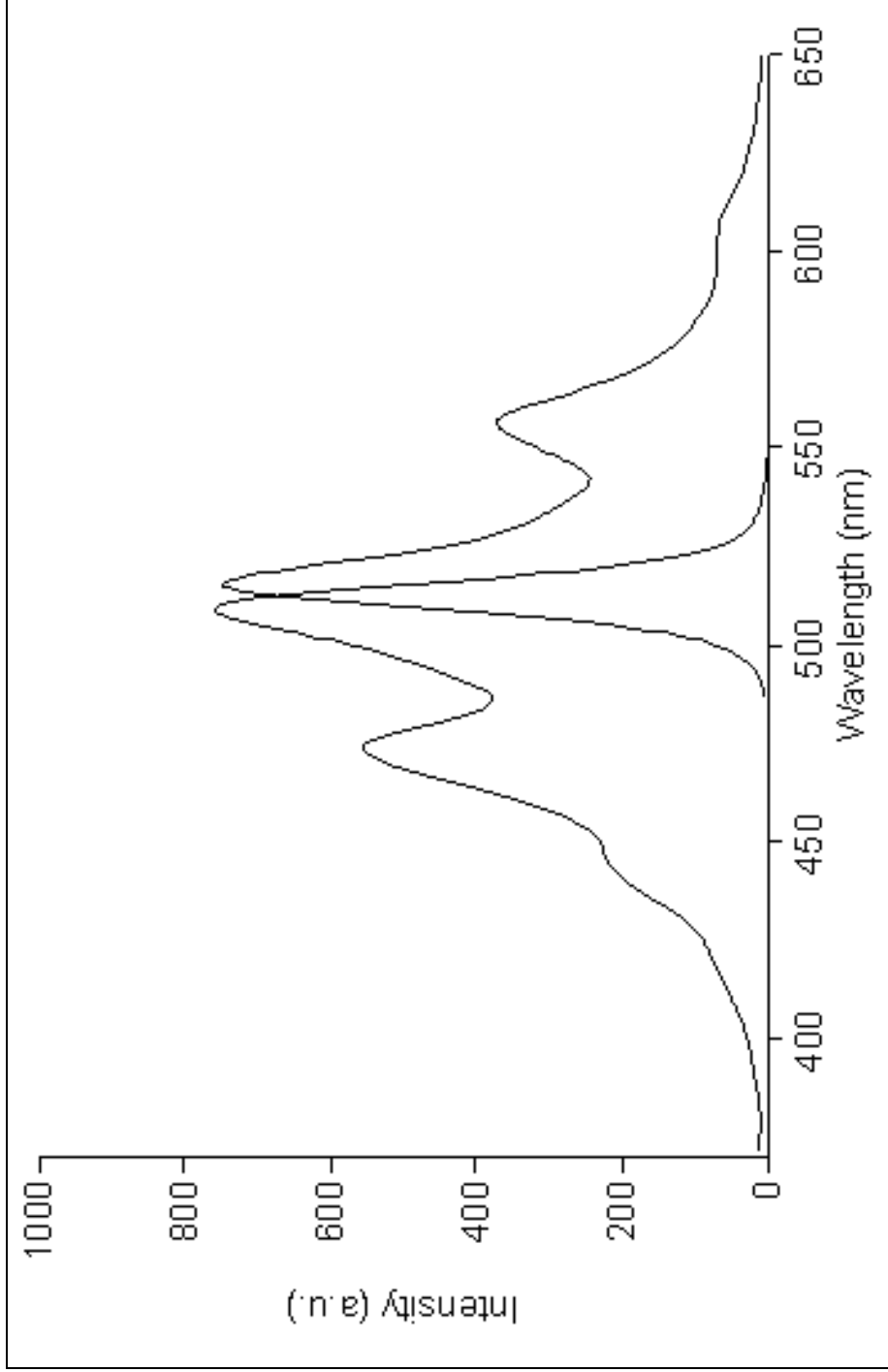
Şekil 3.10 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-1)'in DMF çözütüsünde birleştirilmiş uyarma/emisyon spektrumları.



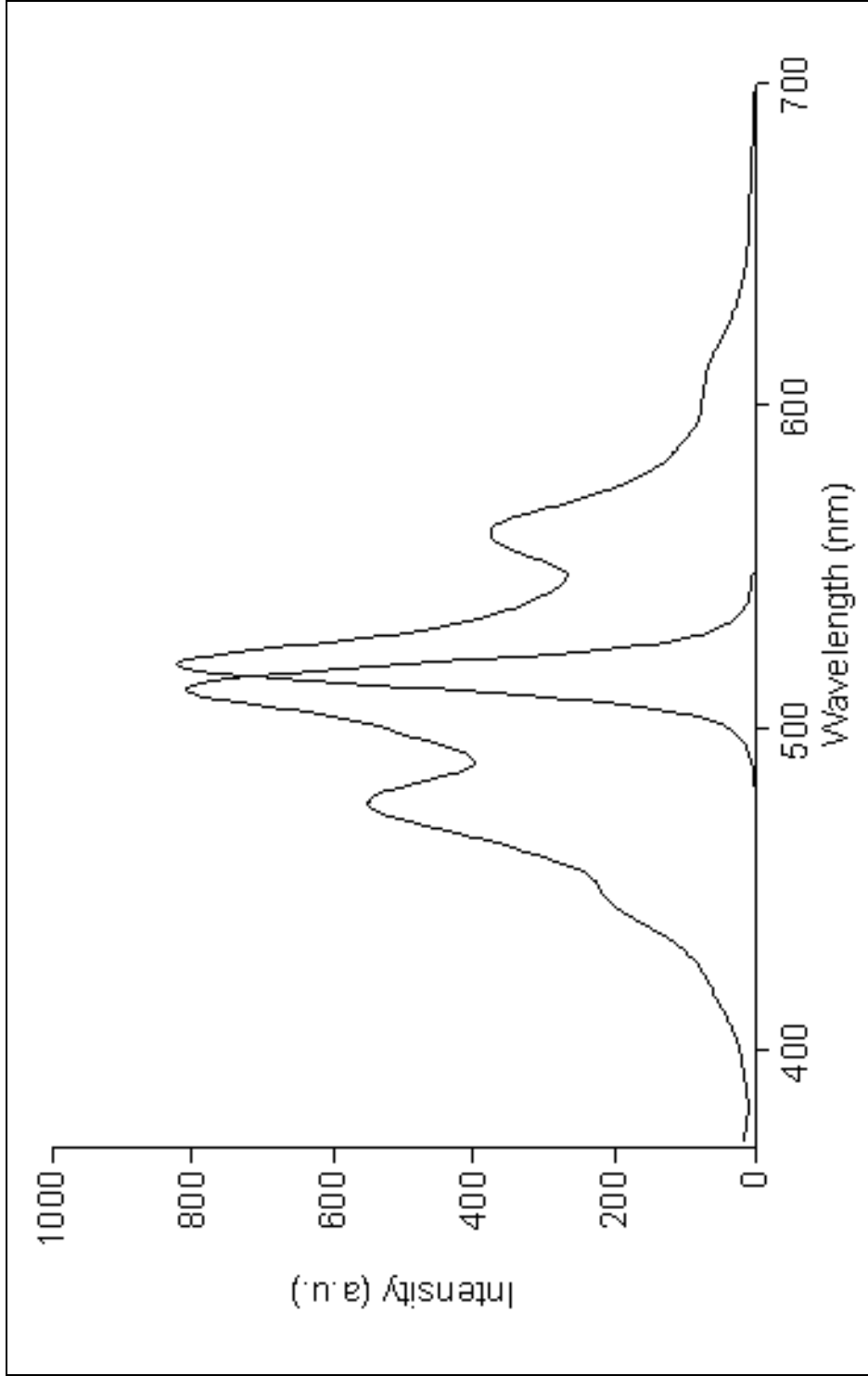
Şekil 3.11 3,6-bis(3-tolil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2)'nin THF çözücüsünde birleştirilmiş uyarma/emisyon spektrumları.



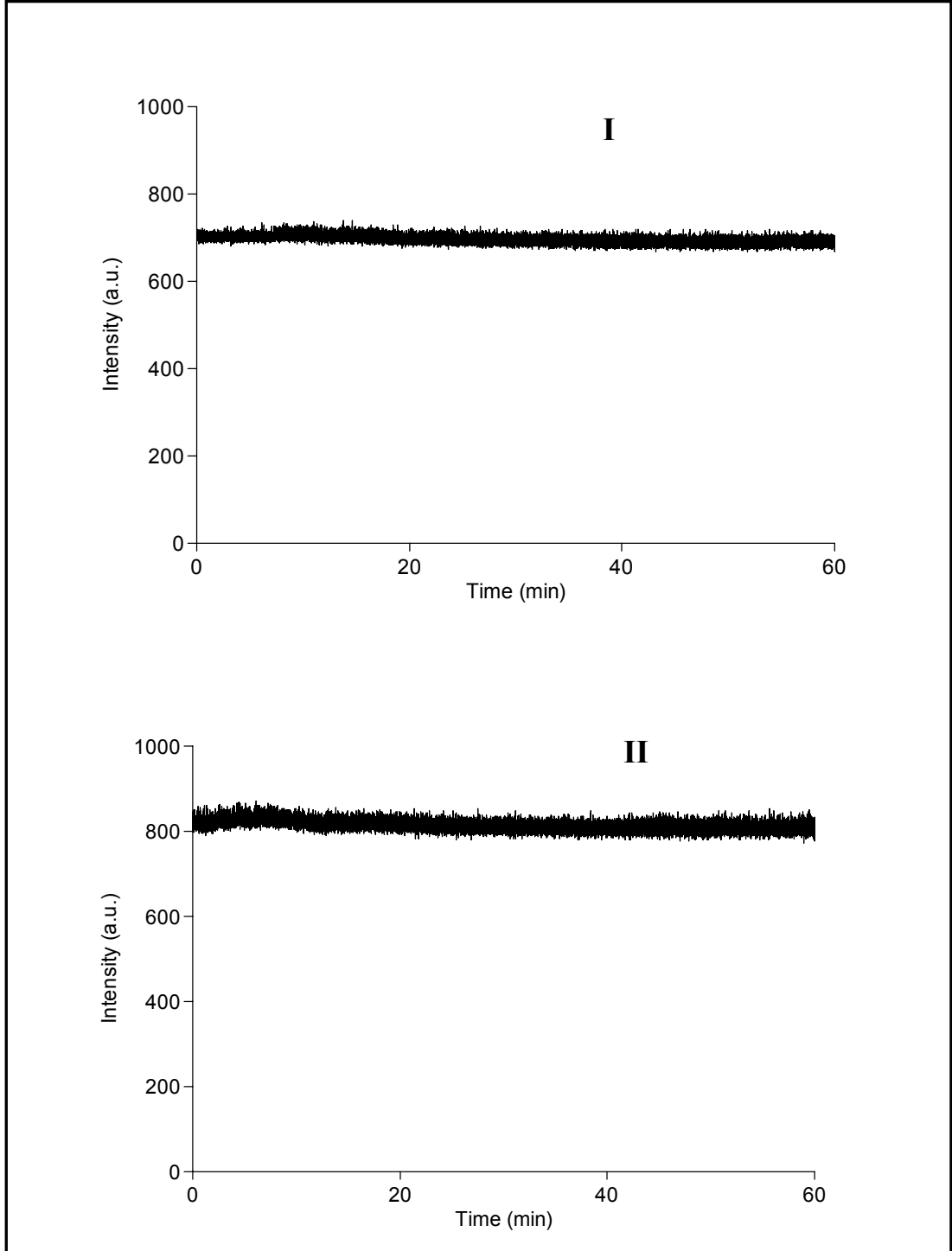
Şekil 3.12 3,6- bis(3-tolil)-2,5-dihidropirolol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-2)'nin DMF çözücüsünde birleştirilmiş uyarılma/emisyon spektrumları.



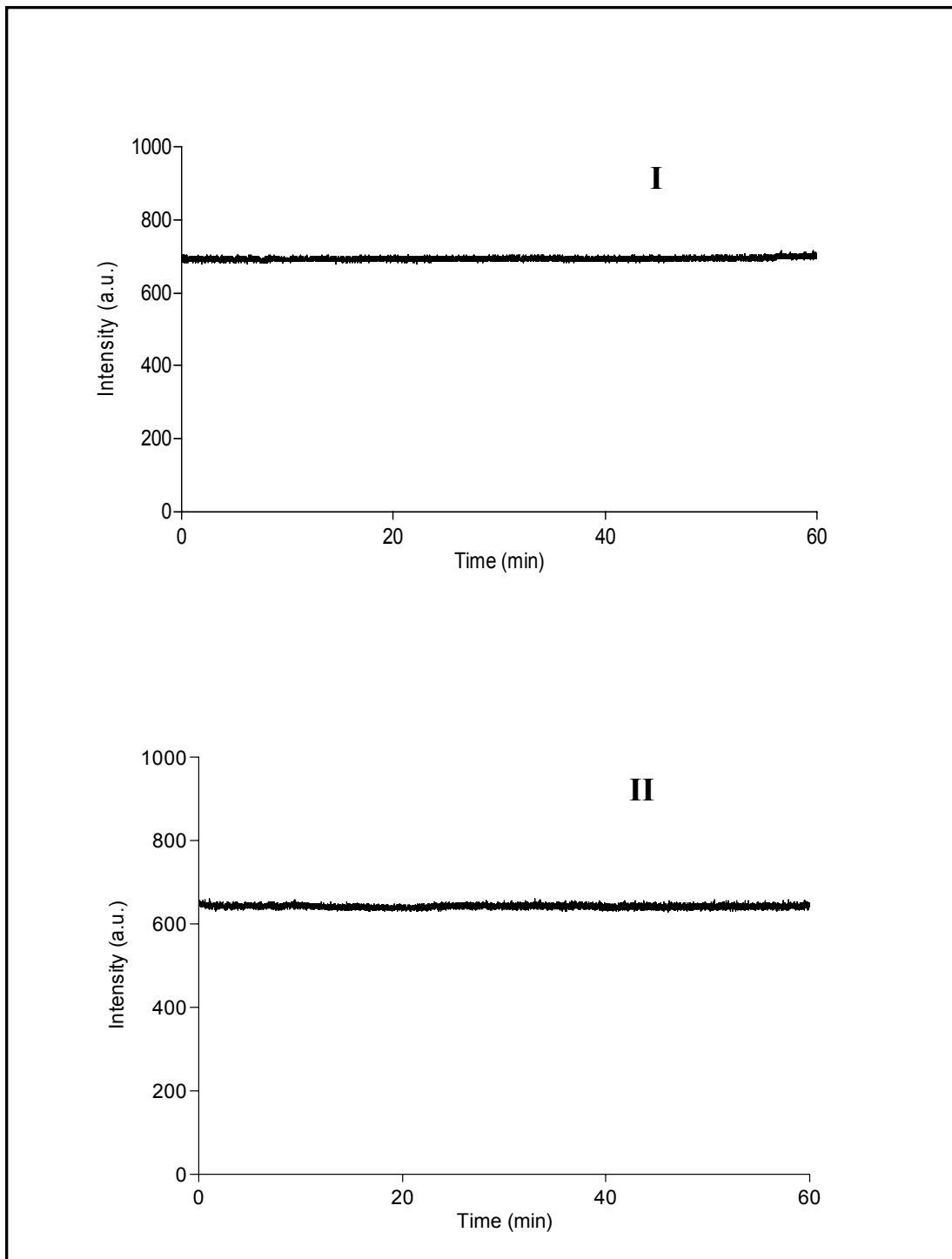
Şekil 3.13 3,6- bis(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirolo [3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-3) 'ün THF çözütüsünde birleştirilmiş uyarma/emisyon spektrumları.



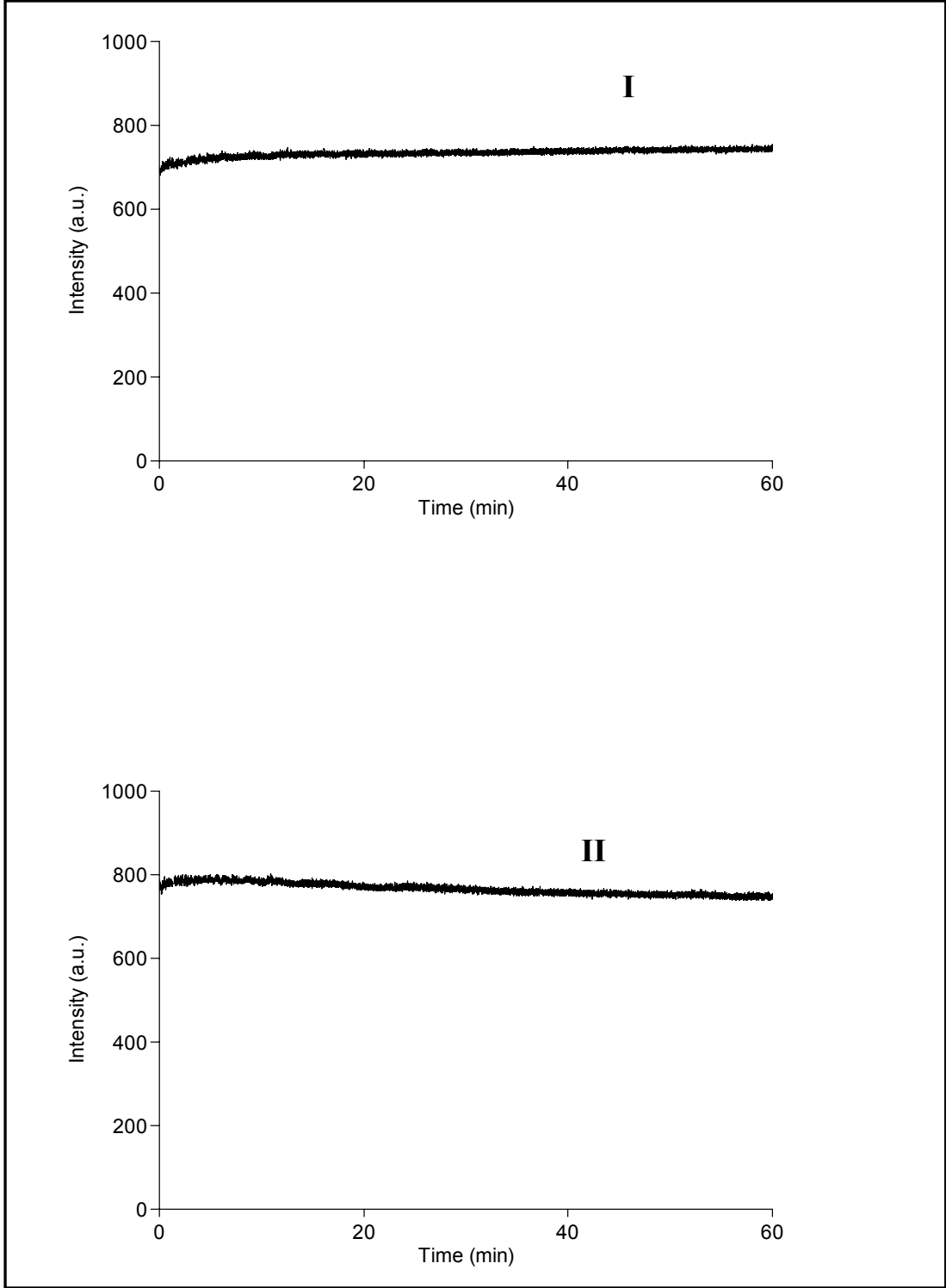
Şekil 3.14 3,6- bis(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-3)DMF çözücüsünde birleştirilmiş uyarma/emisyon spektrumları.



Şekil 3.15 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP-1)'in **I**: THF ve **II**: DMF çözücülerindeki fotokararlılıkları.



Şekil 3.16 3,6- bis(3-tolil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2)'nin **I**: THF ve **II**: DMF çözücülerindeki fotokararlılıkları.



Şekil 3.17 3,6- bis(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3)'ün **I**: THF ve **II**: DMF çözücülerindeki fotokararlılıkları.

BÖLÜM DÖRT

TARTIŞMA

Bu çalışmada optoelektronik görüntüleme ve optik veri depolama sistemlerinde kullanılan ve literatürde son yıllarda “yüksek performans pigmentleri” olarak bilinen sınıfa dahil edilen 1,4-diketo-3,6-diarilpirolo[3,4-c]pirol türevleri sentezlenmiştir. Genel olarak diketopirolopirol sınıfı olarak bilinen bileşikler, termal ve fotokararlılıklarının yanı sıra çok yüksek kuantum verimlerine sahip olmaları nedeniyle, sensör geliştirme çalışmalarında sönmüleyici (quencher) niteliğindeki pek çok organik ve inorganik bileşiklere karşı iyi bir floresans probu olabilecek niteliktedir. Çalışılan DPP türevlerinin hem katı hem de çözelti fazındaki fotofiziksel özelliklerinin bu tür çalışmalara uygun olacağı ancak özellikle çözelti fazında çok sınırlı çözücüler içerisinde çözündüklerinden, çözünürlük sorununun uzun alkil grupları takılarak giderilebileceği sonucuna varılmıştır. Söz konusu bileşiklerin katı matriksler içerisinde tutuklanarak filmlerinin oluşturulması ve bir optoelektrot olarak sinyal sağlayıcı niteliğinde kullanılması da mümkündür. Bu amaçla sentezlenen bileşiklerin PVC matrikslerde ince filmleri hazırlanmış ancak matriks uyumluluğu çok iyi olmadığından homojen filmler elde edilememiş ve kümeleşmeler “aggregation” oluşturmuştur. DPP doplanmış katı matrikslerin florimetrik ölçümlerinde sağlıklı sonuçlar elde edilemediğinden sentezlenen türevlerin katı matriks sonuçları tez kapsamında söz edilmemiştir. Lipofilik özellikte olan PVC ile DPP türevlerinin daha uyumlu bir matriks oluşturması ve iyi sonuçlar alınabilmesi amacıyla, pirolopirol halkasındaki azot atomları ve aril grupları üzerine uzun zincirli alkil grupları takılarak yapısal iyileştirmeler yapılmalıdır.

Çıkış maddeleri olarak substitüe benzonitril türevleri kullanılarak literatürdeki her iki yöntem üzerinden de sentezler gerçekleştirildi. Benzonitrillerden DPP sentezleri Zn-Cu çifti üzerinden etil bromo asetat ile, ya da tert-amiloksit üzerinden süksinik asit esterleri ile inert ortamda geri soğutucu altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle de elde edilen ürün verimleri %25 ile %50 arasında değişmektedir.

Sentezleri başarılı olan ham ürünlerin saflaştırma işlemlerinde yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemler kullanılmıştır. Saflaştırma işlemlerinden sonra türevlerin saflık kontrolleri ince tabaka kromatografisi ile değişik çözücü sistemleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Diğer türevlerin yanında DPP-1 kodu ile verilen 3,6-difenil-1,4-diketo-pirol[3,4-c]pirol türevi, fenil halkası substitüent içermediğinden referans olarak sentezlenmiştir. DPP-1 in diğer türevlere göre çözünürlüğünün az olması bu yapılarda alkil gruplarının olmasının zorunlu olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen tüm türevlerin yapı tayinleri ve karakterizasyonları FT-IR, ¹H NMR, UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektroskopik yöntemleri ile yapılmıştır.

FT-IR tekniği ile alınan infrared spektrumlarında türevlere ilişkin karakteristik =C-H, -N-H, C=O gruplarına ait gerilme titreşim frekanslarının yanında aromatik halkaların ve bu halkalara bağlı grupların içerdiği çeşitli bağlara ilişkin gerilme ve eğilme titreşim frekansları da belirlenmiştir. Bazı önemli titreşim frekans değerleri sonuçlar kısmında bir tablo halinde verilmiştir.

Bileşiklerin 400 MHz'lik Nükleer Manyetik Rezonans cihazı ile alınan ¹H NMR spektrumlarında, DPP türevlerinden beklenildiği gibi elde edilen tüm pikler, yapıları tam olarak desteklemektedir. Ancak sentezlenen türevlerin organik çözücüler içerisinde çözünürlükleri çok iyi olmadığından, NMR çekimlerinde kullanılan Döteryolanmış çözücülerle yeterli konsantrasyona ulaşılması ve NMR spektrumlarının alınması mümkün olamamıştır. Son yıllarda gündeme gelen Katı NMR yöntemi ile DPP türevlerinin spektrumlarının alınması da denenmiş ancak başarısız olmuştur. En son çözüm olarak DPP türevlerinin en iyi çözündüğü N,N-dimetilformamid içerisinde ¹H NMR spektrumları alınmıştır. Şekil 3.5'te DPP-2'ye ait 7.0-10.0 ppm arasındaki genişletilmiş NMR spektrumu örnek olarak verilmiştir. Skala dışına çıkan geniş pik, DMF çözücüsüne ait proton piki olup, DPP-2'nin fenil protonlarına ait olan piklerin tam ortasında çıkmıştır. 3,6-m-tolil türevi olan DPP-2'nin fenil protonlarına ait olan pikler spin-spin etkileşmelerine bağlı olarak bu

bölgede yayılmıştır. Etkileşen protonların kimyasal kayma değerleri birbirine yakın olduğundan ikinci derece spektrumlarından beklenildiği gibi pik sayıları ve pik şiddetleri çatı görünümündedir. Bu türeve ait DPP-2 yapısında olan diğer N-H ve CH₃ protonları ise sırasıyla 11,20 ve 2,35 ppm'de çıkmıştır. DPP-1 ve DPP-3'ün ¹H NMR spektrumları da alınmış, yapılarından beklenen pikler tam olarak gözlenmiştir. Ancak DMF çözücüsünün baskın piklerinden dolayı spektrumların genel görünümü karmaşık olduğundan teze konulmamıştır. ¹H NMR spektrumlarından çıkarılan tüm kimyasal kayma değerleri sonuçlar kısmındaki tabloda verilmiştir.

Sentezlenen DPP türevlerinin fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri ise UV-vis absorpsiyon spektrofotometresi ve spektroflorimetresi kullanılarak saptanmıştır. Tüm türevlerin tetrahidrofuran ve dimetilformamid çözücüleri içerisindeki absorpsiyon spektrumlarından elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyları üç band şeklinde ortaya çıkmış ve birinci maksimum 436-447 nm aralığında, ikinci maksimum 467-477 nm ve üçüncü maksimum ise 501-513 nm aralığında olmak üzere tüm bandlar görünür bölgede yer almaktadır. Çözücü farkından ileri gelen birkaç nm lik kırmızıya kaymaların kayda değer olmadığı sonucuna varılmıştır. Genel olarak tetrahidrofuran içerisindeki molar absorpsiyon katsayılarının daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Türevlerin emisyon spektrumları da alınarak maksimum emisyon dalga boyları kaydedilmiş, ayrıca maksimum emisyon yaptıkları dalga boylarında uyarılma spektrumları da alınmıştır. DPP-1, DPP-2 ve DPP-3 türevinde en uygun uyarma dalga boyu olarak sırasıyla 495, 500 ve 470 nm değerleri kullanılmıştır. Emisyon ve absorpsiyon spektrumlarından elde edilen Stokes' kayması değerleri 7 ile 12 nm aralığında değişmektedir. İyi bir sensör uygulaması için bu değerler çok küçük olduğu ancak yine yapıya, özellikle aril grupları üzerine oksokrom gruplar takılarak iyileştirme yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarından yararlanılarak teorik olarak hesaplanan floresans ömürleri ve singlet enerji düzeyleri gibi diğer fotofiziksel parametrelerin sensör uygulamaları için uygun olduğu saptanmıştır. Sentezlenen moleküllerin belirlenmesi gereken

fizikokimyasal parametrelerinden floresans kuantum verimleri ise aynı bölgede absorpsiyon yapan uygun bir referans madde bulunamadığından henüz belirlenememiştir.

Sonuç olarak elde edilen fotofiziksel veriler doğrultusunda, etkin floresans özelliği gösteren bu türevlerin yapısal özellikleri de dikkate alınarak bir optik sensör (prob) olarak davranabilecekleri ve biyolojik-ekolojik önemi olan pek çok organik ve inorganik analitlere yanıt verebilecekleri düşünülmektedir. Yukarıda sözü edilen uygun türevlendirmeler de gerçekleştirildiğinde nanoteknoloji çağında nano ölçekli analizlerin yapılmasında oldukça önemli bir yapı sınıfı olmaya adaydır.

KAYNAKLAR

- Alp, S., Ertekin, K., Horn, M., Icli, S. (2004). Photostability studies of thermomesomorphic derivatives of 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Dyes and Pigments*, 60 103-110.
- Behnke, T., Tieke, B., (2002). Photoluminescent Amphiphilic 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrole Derivative and Its Complexes with Polyelectrolytes. *Langmuir*, 18 3815-3821.
- Eschle, M., Moons, E. ve Gratzel, M. (1998). Construction of the energy diagram of an organic semiconductor film on SnO₂: F by surface photovoltage spectroscopy. *Optical Materials*, 9 138-144.
- Farnum, D.G., Mehta, G., Moore G.G.I ve Siegal, F.P. (1974). Attempted Reformatski Reaction of Benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole. A Lactam Analogue of Pentalene. *Tetrahedron Letters*, 29 2549-2552.
- Hao, Z. ve Iqbal, A. (1997). Some Aspects of Organic Pigments. *Chemical Society Reviews*, 26 203-216.
- Iqbal, A., Cassar, L., Rochat, A.C., Pfenninger, J. ve Wallquist, O. (1987). New Heterocyclic Pigments. *CIBA-GEIGY Ltd.*, 184-982.
- Iqbal, A., Jost, M., Kirchmayr, R., Pfenninger, J., Rochat, A., Wallquist, O. (1988). The synthesis and properties of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrroles. *CIBA-GEIGY Ltd., CH-1701 Fribourg/Switzerland*, 97 8-9.
- Lorenz, I.P., Limmert, M., Mayer, P., Piotrowski, H., Langhals, H., Poppe, M., Polborn, K. DPP dyes as ligands in transition-metal complexes. *Chemistry--A European Journal* (2002). 8 (17) 4047-4055.

- Mizuguchi, J. (2005). A Pigment Precursor Based on 1,4-diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole and its Regeneration into the Pigment. *Journal of Imaging Science and Technology*, 49 35-40.
- Mizuguchi, J., Imoda, T., Takahashi, H., Yamakami, H. (2006). Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-dipyridyl)-pyrrolo-[3,4-c] pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H₂ gas sensor. *Dyes and Pigments*, 68 47-52.
- Morton, C. J. H., Gilmour R., Smith D.M., Lightfoot P., Slawin A. M. Z., Maclean E.J. (2002). Synthetic Studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 1: The search for alkenyl-DPPs. Unsaturated nitriles in standart DPP synthesis: a novel cyclopenta[c]pyrrolone chromophore. *Tetrahedron Letters*, 58 5547-5565.
- Shaabani, A., Dabiri, M., Bazgir, A., Gharanjig, K. (2006). Microwave-assisted rapid synthesis of 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles' derivatives under solvent-free conditions. *Dyes and Pigments*, 71 68-72.
- Smet, M., Metten B., Dehaen W., (2001). Construction of rod-like diketopyrrolopyrrole oligomers with well-defined length. *Tetrahedron Letters*, 42 6527-6530.