

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMİNO ŞEKERLERLE YENİ  
DİKETOPİROLOPİROL TÜREVLERİNİN  
HAZIRLANMASI VE SPEKTROSKOPİK  
ÇALIŞMALARI**

**Batuhan KAPLAN**

**Mart, 2019  
İZMİR**

**AMİNO ŞEKERLERLE YENİ  
DİKETOPİROLOPİROL TÜREVLERİNİN  
HAZIRLANMASI VE SPEKTROSKOPİK  
ÇALIŞMALARI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Batuhan KAPLAN**

**Mart, 2019**

**İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BATUHAN KAPLAN, tarafından PROF. DR. SERAP ALP yönetiminde hazırlanan “AMİNO ŞEKERLERLE YENİ DİKETOPİROLOPİROL TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Serap ALP

Yönetici



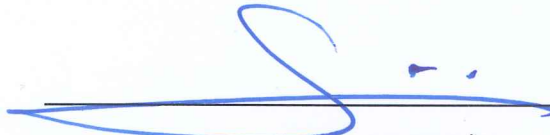
Doç. Dr. A. Yeşim SALMAN

Jüri Üyesi



Doç. Dr. Derya Topkaya Taşkıran

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca desteğini gördüğüm, bana her zaman doğru yolu gösteren benim için her şeyden önce bir aile olan sevgili saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Serap ALP' e teşekkürlerimi sunarım.

Yardım istediğimde beni hiçbir zaman cevapsız bırakmayan değerli hocam Doç. Derya TAŞKIRAN TOPKAYA' ya teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım Murat YILDIZ, İbrahim Hanif NAZLI ve Güler YAĞIZ' a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan desteğini hep hissettiğim annem Berrin YALLI, kardeşim Metehan KAPLAN ve hayat arkadaşım Ayşenur HACIOĞLU' ya minnettarım.

Batuhan KAPLAN

# AMİNO ŞEKERLE YENİ DİKETOPIROLOPIROL TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI VE SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALARI

## ÖZ

Bu çalışmada diketopirolopirol (DPP) türevlerinin sentezi gerçekleştirilerek daha sonra N-alkilasyon ve imin oluşumu reaksiyonlarıyla şeker grupları bağlanarak yeni şeker grubu içeren DPP türevleri elde edilmiştir.

Sentezi yapılan tüm türevler, saflaştırılıp ayrılarak özenle elde edilmiş, NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Türevlerin UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınarak fotofiziksel değişkenleri açıklanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Diketopirolopirol, amino şeker, imine formation, yüksek performanslı pigment

# PREPARATION OF NEW DIKETOPYRROLOPYRROLE DERIVATIVES WITH AMINO SUGARS AND THEIR SPECTROSCOPIC STUDIES

## ABSTRACT

In this study diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives were synthesized and then DPP derivatives containing a new sugar group were obtained by linking sugar groups by N-alkylation and imine formation reaction. All synthesized derivatives were carefully purified and purified, characterized by NMR and FT-IR spectroscopic methods.

UV-Vis absorption and emission spectra of the derivatives are taken and the photophysical variables are explained.

**Keywords:** Diketopyrrolopyrrole, amino sugar, imine formation, high performance pigment

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                      | Sayfa     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....                                                           | ii        |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                       | iii       |
| ÖZ .....                                                                                             | iv        |
| ABSTRACT .....                                                                                       | v         |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                                               | ix        |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                                               | xiii      |
| <b>BÖLÜM BİR – GİRİŞ .....</b>                                                                       | <b>1</b>  |
| 1.1 Yüksek Performanslı Pigmentler .....                                                             | 1         |
| 1.2 Renk Oluşumu .....                                                                               | 2         |
| 1.3 Jablonski Diyagramı .....                                                                        | 3         |
| 1.4 Diketopirolopiroller (DPP) .....                                                                 | 4         |
| 1.5 DPP Pigmentinin Sentezi .....                                                                    | 5         |
| 1.6 DPP’lerin Reaksiyonları .....                                                                    | 7         |
| 1.6.1 DPP’lerin Alkillasyonu .....                                                                   | 8         |
| 1.6.2 DPP’lerin Elektrofilik Aromatik Sübtitüsyonu .....                                             | 8         |
| 1.6.3 Nükleofilik Aromatik Sübtitüsyon .....                                                         | 9         |
| 1.7 Amino Şekerler .....                                                                             | 10        |
| 1.8 Tez Çalışmasının Genel Sentez Stratejisi .....                                                   | 13        |
| <b>BÖLÜM İKİ - MATERYAL METOD .....</b>                                                              | <b>16</b> |
| 2.1 Reaktif ve Cihazlar .....                                                                        | 16        |
| 2.2 DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gla Türevlerinin Genel Sentez .....                                     | 16        |
| 2.2.1 4-[1,3]dioksalan-2-il-benzonitril Sentezi (I) .....                                            | 18        |
| 2.2.2 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion Sentezi (II) ..... | 18        |

|                                                                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.3 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion Sentezi (III) .....                                                    | 19        |
| 2.2.4 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) .....                                                                           | 20        |
| 2.2.5 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Bileşğinin aminoşekerler ile İmin Türevlerinin Sentezi (V-1 ve V-2) ...         | 20        |
| 2.3 Şeker Türevleri ile N,N'-dialkil-DPP Genel Sentez Yöntemi .....                                                                                      | 22        |
| 2.3.1 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Pigmentinin Sentezi .....                                                                  | 22        |
| 2.3.2 N,N'-dialkil ve N-alkil-DPP Türevlerinin Sentezi .....                                                                                             | 23        |
| <b>BÖLÜM ÜÇ - SONUÇLAR .....</b>                                                                                                                         | <b>25</b> |
| 3.1 4-siyanobenzaldehit ve 4-[1,3]dioksalan-2-il-benzonitril'in FT-IR Sonuçları.                                                                         | 25        |
| 3.2 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II) Türevinin FT-IR Spektrumu .....                                     | 28        |
| 3.3 2,5-Dibutil-3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (III) Bileşğinin FT-IR ve <sup>13</sup> C NMR Sonuçları .....            | 30        |
| 3.4 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion Bileşğinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektroskopik Çalışmaları. | 33        |
| 3.5 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo-[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Türevinin FT-IR, <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C NMR Sonuçları .....       | 37        |
| 3.6 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-folmilfenil)pirolo-[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektroskopik Çalışmaları .....     | 41        |
| 3.7 DPP-I-Im-Glu Türevinin FT-IR ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....                                                                                | 45        |
| 3.8 DPP-I-Im-Gal Türevinin FT-IR Spektrumları .....                                                                                                      | 50        |
| 3.9 DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gal Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları .....                                                         | 51        |
| 3.10 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I) FT-IR Spektrumu .....                                                                         | 55        |
| 3.11 DPP-N-Glu ve DPP-N,N-Glu Türevinin FT-IR Spektrumları .....                                                                                         | 57        |
| 3.12 DPP-N-Glu ve DPP-N,N-Glu Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları .....                                                            | 60        |



|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.13 DPP-N-Gal ve DPP-N,N-Gal Türevinin FT-IR Spektrumları .....                              | 62        |
| 3.14 DPP-N-Gal ve DPP-N,N-Gal Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları ..... | 65        |
| 3.15 DPP-N ve DPP-N,N türevlerinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları .....      | 68        |
| <b>BÖLÜM DÖRT – TARTIŞMA .....</b>                                                            | <b>69</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                        | <b>71</b> |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                        | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1.1 4-Nitroanalin molekülünün renkten sorumlu bileşenleri .....                                                  | 2     |
| Şekil 1.2 Jablonski Diyagramı .....                                                                                    | 3     |
| Şekil 1.3 3,6-difenil-2,5dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) .....                                                 | 5     |
| Şekil 1.4 Süksinat ester tepkimesi DPP oluşum mekanizması .....                                                        | 7     |
| Şekil 1.5 DPP'nin N-metilleme reaksiyonu .....                                                                         | 8     |
| Şekil 1.6 DPP molekülünün verdiği elektrofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonu.....                                    | 9     |
| Şekil 1.7 DPP'nin nükleofilik aromatik sübtitüsyonu .....                                                              | 10    |
| Şekil 1.8 Aminoklorolozlar ile Schiff baz ligandlarının hazırlanması .....                                             | 12    |
| Şekil 1.9 Schiff bazı (imin) oluşum mekanizması .....                                                                  | 12    |
| Şekil 1.10 Rudolf ve Farr'ın yaptığı çözünürlük çalışması reaksiyonu .....                                             | 13    |
| Şekil 1.11 Shimomata, Kakegawa-shi, Siquoka-ken'e ait amino şeker bileşiği .....                                       | 13    |
| Şekil 1.12 Sentezlenen türevlerin yapıları .....                                                                       | 15    |
| Şekil 2.1 DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gal sentez planı .....                                                              | 17    |
| Şekil 2.2 Aldehit grubunu korunma reaksiyonu .....                                                                     | 18    |
| Şekil 2.3 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4- c]pirol-1,4-dion<br>(II) sentez reaksiyonu ..... | 18    |
| Şekil 2.3 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion<br>(III) sentez reaksiyonu .....  | 19    |
| Şekil 2.4 DPP-Aldehit (IV) dönüştürme reaksiyonu .....                                                                 | 20    |
| Şekil 2.5 DPP-I-Im-Glu (V-1) ve DPP-I-Im-Gal (V-2) türevlerinin sentez<br>reaksiyonları .....                          | 21    |
| Şekil 2.6 N,N'-dialkil-DPP genel sentezi .....                                                                         | 22    |
| Şekil 2.7 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion sentez reaksiyonu .....                                    | 22    |
| Şekil 2.8 DPP-Pigmenti'nin şeker gruplarıyla N- alkilasyonu ve N,N-alkilasyonu ....                                    | 23    |
| Şekil 3.1 4-siyanobenzaldehit ve 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril yapılar .....                                       | 25    |
| Şekil 3.2 4-siyanobenzaldehit'in FT-IR spektrumu .....                                                                 | 26    |
| Şekil 3.3 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril'in FT-IR spektrumu .....                                                   | 27    |
| Şekil 3.4 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4- dion<br>(II) Türevi .....            | 28    |

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.5 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion<br>(II) Türevinin FT-IR spektrumu ..... | 29 |
| Şekil 3.6 (III) bileşiği .....                                                                                                | 30 |
| Şekil 3.7 (III) türevinin FT-IR spektrumu .....                                                                               | 31 |
| Şekil 3.8 (III) türevinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....                                                                 | 32 |
| Şekil 3.9 (III) türevinin toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                    | 33 |
| Şekil 3.10 (III) türevinin toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                          | 34 |
| Şekil 3.11 (III) türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                      | 34 |
| Şekil 3.12 (III) türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                             | 34 |
| Şekil 3.13 (III) türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                      | 35 |
| Şekil 3.14 (III) türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                             | 35 |
| Şekil 3.15 (III) türevinin DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                      | 35 |
| Şekil 3.16 (III) türevinin DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu...                                               | 36 |
| Şekil 3.17 (III) türevinin THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                      | 36 |
| Şekil 3.18 (III) türevinin THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                             | 36 |
| Şekil 3.19 (IV) türevi .....                                                                                                  | 37 |
| Şekil 3.20 (IV) türevinin FT-IR spektrumu .....                                                                               | 38 |
| Şekil 3.21 (IV) türevinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....                                                                  | 39 |
| Şekil 3.22 (IV) türevinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....                                                                 | 40 |
| Şekil 3.23 (IV) türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                       | 41 |
| Şekil 3.24 (IV) türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                              | 42 |
| Şekil 3.25 (IV) türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                       | 42 |
| Şekil 3.26 (IV) türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                              | 42 |
| Şekil 3.27 (IV) türevinin DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                       | 43 |
| Şekil 3.28 (IV) türevinin DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                              | 43 |
| Şekil 3.29 (IV) türevinin toluen çözücüsündeki absorpsiyon Spektrumu .....                                                    | 43 |
| Şekil 3.30 (IV) türevinin toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                           | 44 |
| Şekil 3.31 (IV) türevinin THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....                                                       | 44 |
| Şekil 3.32 (IV) türevinin THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ....                                              | 44 |
| Şekil 3.33 DPP-I-Im-Glu türevi .....                                                                                          | 45 |
| Şekil 3.34 DPP-I-Im-Glu türevinin FT-IR spektrumu .....                                                                       | 47 |
| Şekil 3.35 DPP-I-Im-Glu türevinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....                                                          | 48 |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.36 DPP-I-Im-Glu türevinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu .....                        | 49 |
| Şekil 3.37 DPP-I-Im-Gal türev .....                                                          | 50 |
| Şekil 3.38 DPP-I-Im-Gal türevinin FT-IR spektrumu .....                                      | 51 |
| Şekil 3.39 DPP-I-Im-Glu türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ....               | 52 |
| Şekil 3.40 DPP-I-Im-Glu türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu .....    | 52 |
| Şekil 3.41 DPP-I-Im-Glu türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ...             | 53 |
| Şekil 3.42 DPP-I-Im-Glu türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ..... | 53 |
| Şekil 3.43 DPP-I-Im-Gal türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ....               | 53 |
| Şekil 3.44 DPP-I-Im-Gal türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu .....    | 54 |
| Şekil 3.45 DPP-I-Im-Gal türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ....            | 54 |
| Şekil 3.46 DPP-I-Im-Gal türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ..... | 54 |
| Şekil 3.47 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I) türevi spektrumu ....       | 55 |
| Şekil 3.48 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un FT-IR .....                  | 56 |
| Şekil 3.49 DPP-N-Glu ve DPP-N,N-Glu Türevleri .....                                          | 57 |
| Şekil 3.50 DPP-N-Glu türevinin FT-IR spektrumu .....                                         | 58 |
| Şekil 3.51 DPP-N,N-Glu türevinin FT-IR spektrumu .....                                       | 59 |
| Şekil 3.52 DPP-N-Glu türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....              | 60 |
| Şekil 3.53 DPP-N-Glu türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu .....    | 60 |
| Şekil 3.54 DPP-N,N-Glu türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ....             | 61 |
| Şekil 3.55 DPP-N,N-Glu türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu .....  | 61 |
| Şekil 3.63 DPP-N,N-Glu türevinin LCMS spektrumu .....                                        | 62 |
| Şekil 3.56 DPP-N-Gal ve DPP-N,N-Gal Türevleri .....                                          | 63 |
| Şekil 3.57 DPP-N-Gal türevinin FT-IR spektrumu .....                                         | 64 |
| Şekil 3.58 DPP-N,N-Gal türevinin FT-IR spektrum .....                                        | 65 |
| Şekil 3.59 DPP-N-Gal türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu .....              | 66 |
| Şekil 3.60 DPP-N-Gal türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon                    |    |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| spektrumu .....                                                                             | 66 |
| Şekil 3.61 DPP-N,N-Gal türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ...             | 67 |
| Şekil 3.62 DPP-N,N-Gal türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu ..... | 67 |
| Şekil 3.64 DPP-N ve DPP-N,N türevlerinin absorpsiyon spektrumları .....                     | 68 |
| Şekil 3.65 DPP-N ve DPP-N,N türevlerinin emisyon ve eksitasyon spektrumları .....           | 68 |
| Şekil 4.1 DPP 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion .....                       | 74 |



## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                                                                | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Tablo 3.1 4- siyanobenzaldehit FT-IR verileri .....                                                                            | 25    |
| Tablo 3.2 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril FT-IR değerleri .....                                                              | 25    |
| Tablo 3.3 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4- dion<br>(II) türevinin FT-IR değerleri ..... | 28    |
| Tablo 3.4 (III) türevinin FT- IR değerleri .....                                                                               | 30    |
| Tablo 3.5 (III) türevinin $^{13}\text{C}$ NMR değerleri .....                                                                  | 30    |
| Tablo 3.6 (III) türevinin fotofiziksel parametreleri .....                                                                     | 33    |
| Tablo 3.7 (IV) türevinin FT- IR değerleri .....                                                                                | 37    |
| Tablo 3.8 (IV) türevinin $^1\text{H}$ NMR değerleri .....                                                                      | 37    |
| Tablo 3.9 (IV) türevinin $^{13}\text{C}$ NMR değerleri .....                                                                   | 37    |
| Tablo 3.10 (IV) türevinin fotofiziksel parametreleri .....                                                                     | 41    |
| Tablo 3.11 DPP-I-Im-Glu türevinin FT- IR değerleri .....                                                                       | 45    |
| Tablo 3.12 DPP-I-Im-Glu türevinin $^1\text{H}$ NMR değerleri .....                                                             | 46    |
| Tablo 3.13 DPP-I-Im-Glu türevinin $^{13}\text{C}$ NMR değerleri .....                                                          | 46    |
| Tablo 3.14 DPP-I-Im-Gal türevinin FT-IR değerleri .....                                                                        | 50    |
| Tablo 3.15 DPP-I-Im-Glu türevinin fotofiziksel parametreleri .....                                                             | 52    |
| Tablo 3.16 DPP-I-Im-Gal türevinin fotofiziksel parametreleri .....                                                             | 52    |
| Tablo 3.17 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un FT-IR verileri .....                                           | 55    |
| Tablo 3.18 DPP-N-Glu Türevinin FT-IR verileri .....                                                                            | 57    |
| Tablo 3.19 DPP-N,N-Glu Türevinin FT-IR verileri .....                                                                          | 57    |
| Tablo 3.20 DPP-N-Gal Türevinin FT-IR verileri .....                                                                            | 62    |
| Tablo 3.21 DPP-N,N-Gal Türevinin FT-IR verileri .....                                                                          | 62    |
| Tablo 3.22 DPP-N ve DPP-N,N türevlerinin etanol çözücüsü içerisindeki fotofiziksel<br>parametreleri .....                      | 68    |

# BÖLÜM BİR

## GİRİŞ

### 1.1 Yüksek Performanslı Pigmentler

Pigmentler renksiz, renkli ya da floresans özelliğe sahip organik veya inorganik katılar olup, genellikle çözücüler içerisinde çözünmeyen ve kimyasal olarak etkilenemeyen özelliğe sahiptirler. Renk özellikleri, kimyasal yapıları ile tanımlanan boyar maddelerden farklı olarak, moleküllerin fiziksel özelliklerine de bağlıdır (Kirk-Othmer, 1998). İnorganik pigmentler, mineralleri, siyah karbonu, titanyum dioksiti, demir oksitleri, çinko oksiti, doğal veya sentezlenmiş oksitleri, kobalt tuzlarını içerirler. Organik pigmentler ise, kısmen ya da tamamen bir kromofor oluşturacak şekilde karbon iskeletine sahip ve oksijen, azot gibi heteroatomlardan oluşmuş oksokrom gruplarının bulunduğu organik bileşiklerdir.

Bazı organik pigmentler metal iyonlarıyla komplekslerinin oluşturulması sonucu tamamen çözünmeyen ve inorganik pigmentlere kıyasla üretim ve uygulamada daha fazla kullanım alanına sahip olan pigmentler haline dönüştürülebilir (Herbst ve Hunger, 2004).

Organik Pigmentlerin inorganik pigmentlere göre diğer bir önemli avantajı ise moleküler yapı üzerinde gerçekleştirilen değişiklikler ile tamamen çözünür hale getirilebilmeleridir. Teknolojik ürünlerde amaca uygun kullanımları polimerleri oluşturarak ta sağlanabilir. Son yıllarda elektronik uygulamalar için potansiyel olarak “yüksek performanslı pigmentler” kullanılır. Bu pigmentlerin arasında, 1980’lerde ticarileştirilen, yaygın olarak Diketopirolopirol adı verilen ve IUPAC adlandırması 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) olan türevleri bulunmaktadır.

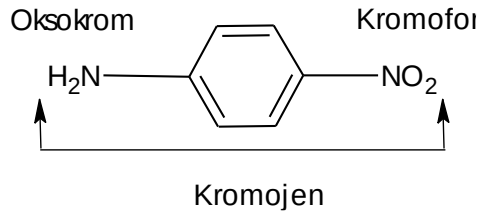
DPP’ler günümüzde birçok patente de konu olmaktadır. Son yıllarda DPP’lerin yeni nesil yüksek performanslı pigmentleri olarak fotovoltaiik uygulamalarda kullanılmaya başlamış olması bu sınıf moleküller üzerinde yapılan çalışmaları da hızlandırmıştır (Tieke ve diğer., 2009). Özellikle çözünürleştirme ile ilgili çalışmalar yapılarak

kuvvetli lüminesans özelliklerinden dolayı farklı uygulama alanlarında kullanımları yaygınlaştırılmaya çalışmaktadır (Çelik ve Alp, 2013).

## 1.2 Renk Oluşumu

Renk ile kimyasal yapı arasındaki ilişki ilk olarak, 1867 yılında Graebe ve Liebermann tarafından, renkli moleküllerin renginin moleküllerdeki doymamışlıkla ilişkili olduğunu ve çift bağları indirgenmesi ile renklerinin bozulduğunu öne sürmeleriyle başlamıştır. Ardından O. Witt tarafından formüle edilen ilk teori, renk ile molekül yapısı arasındaki ilişkiyi anlamaya yönelik bir temel sağlamıştır. Bu teoriye göre, moleküler yapıda renkten sorumlu olan kromofor sistemidir ve bu kromofora bağlı oksokrom (örneğin,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$  grupları) gruplarıdır (Iqbal, 2008).

Bir kromofor elektron çeken grupların bağlı olduğu konjuge  $\pi$  bağ sistemine ve elektron veren oksokrom gruplara sahip donör akseptör ilişkili yapılara kromojen adı verilir (Burkinshaw, 2016). Basit bir ifadeyle, bir organik boyar maddesinin, molekül yapısında Kromojen, Kromofor ve oksokrom gibi üç ana bileşeni içerdiği kabul edilebilir. Kromofor ve oksokrom gruplarda kromojenin bir parçasıdır (Carmenand ve Daniela, 2012).



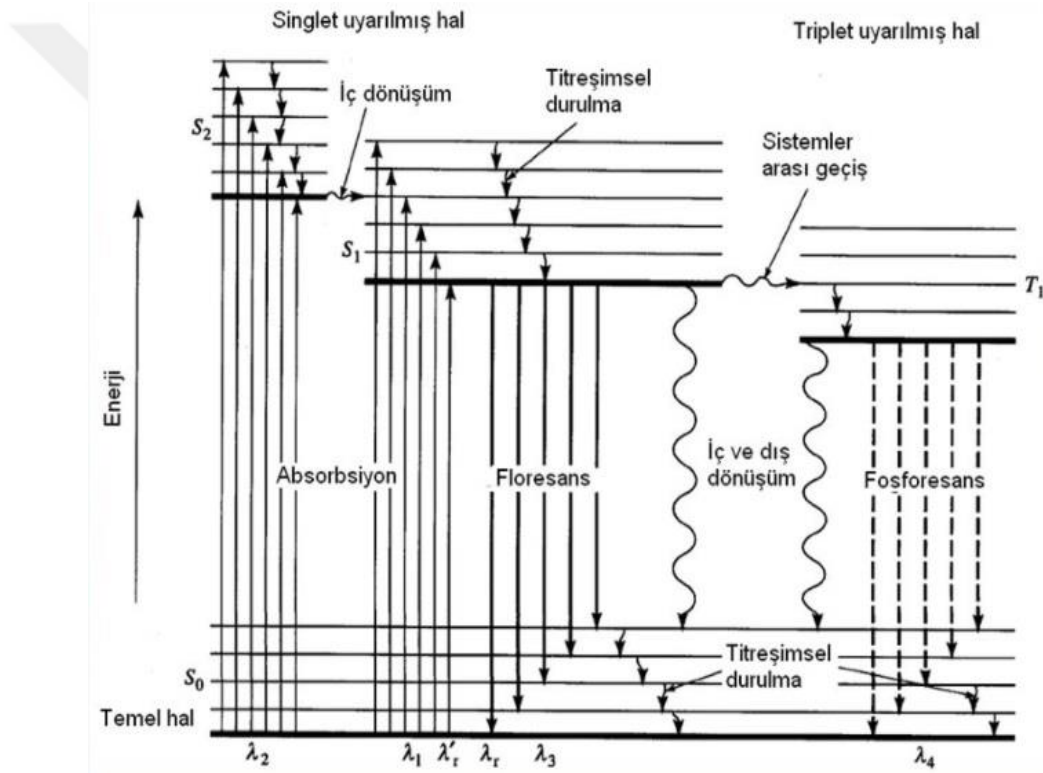
Şekil 1.1 4-Nitroanalin molekülünün renkten sorumlu bileşenleri

Oksokrom, kromojen içinde bulunan ve rengini etkileyen bir gruptur. Kromoforun kendisi belirli bir rengi ve tonu belirlemez (Marsden, 1982). Boya ve pigment moleküllerinin rengi, elektromanyetik spektrumda görünür bölge olarak adlandırılan 790 nm ile 400 nm arasındaki spektral bölgeye denk gelen ışınların belirli bir kısmının molekül tarafından absorplanması sonucu absorplanmayan ışın bölgesinin rengi olarak oluşur.



### 1.3 Jablonski Diyagramı

Işık absorpsiyonu ve emisyonu arasında oluşan süreçler genellikle Jablonski diyagramı ile gösterilir. Bu diyagram ışık absorpsiyonunu ve emisyonunu tartışmak için başlangıç noktası olarak kabul edilir. Jablonski diyagramı, moleküllerin temel hal ve uyarılmış hal enerji düzeyindeki elektronların titreşim enerji düzeyleri arasında ve singlet triplet enerji düzeyleri arasında olası geçiş türlerini gösteren bir diyagram olup, ismini floresans spektroskopisinin babası olarak görülen Profesör Alexander Jablonski'den almıştır.



Şekil 1.2 Jablonski Diyagramı

Temel hal, birinci ve ikinci uyarılmış hal elektronik enerji düzeyleri sırasıyla  $S_0$ ,  $S_1$  ve  $S_2$  ile gösterilir. Her bir elektronik enerji seviyesinde, bir dizi titreşim enerji alt seviyesi (0,1,2, vb. gibi) mevcut olabilir. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler, ışık absorpsiyonunun anlık durumunu göstermek için dikey çizgiler olarak gösterilir. Geçişler yaklaşık 10-15 saniye içinde gerçekleşir. Bu olaya Floresans adı verilir.

Fosforesans ise, triplet uyarılmış halden oluşan bir ışık emisyonudur. Bu uyarılmış enerji düzeyindeki elektronun spin yönelimi, temel hal enerji düzeyindeki elektronun spin yönelimi ile aynıdır ve emisyon oranı yavaştır. Bu nedenle fosforesans ömrü genellikle milisaniye ile saniyeler arasındadır. Fosforesans genellikle oda sıcaklığında sıvı çözeltilerde görülmez, ancak radyasyona bağlı bozulma ve sönmüleme işlemlerinde rastlanır.

Stokes kayması genel olarak, temel ve uyarılmış hal titreşim seviyeleri arasındaki farkla ilgilidir. Absorpsiyon bandının maksimum dalgaboyu değeri ile floresans bandının maksimum dalgaboyu değeri arasındaki farka Stokes kayması adı verilir.

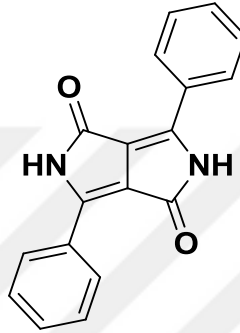
Kuantum verimi ise bir floroforun en önemli özellikleri arasındadır. Floresans maddelerin kuantum verimi, emisyon yapan fotonların sayısının (bozunmanın tüm süresi boyunca) absorplanan fotonların sayısına oranıdır. Kuantum verimi değeri 0 ile 1 arasındadır (Lakowicz, 2006).

#### **1.4 Diketopirolopiroller (DPP)**

Yetmişli yılların başında keşfedilen diketopirolopiroller (DPP), en yeni keşfedilen organik pigment gruplarından biridir. Diğer pigmentlere oranla yoğun renk, mükemmel kararlılık ve düşük çözünürlük gibi diğer avantajlı özelliklerinden ötürü, DPP'ler çok sayıda endüstriyel uygulamalar için hızlı benimsenmiştir. Örneğin, DPP'ler boya, vernik ve yüksek baskı kaliteli pigmentler olarak kullanılırlar. Zamanla, N-alkilasyon yoluyla DPP pigmentlerinin güçlü floresans gösteren çözünür boya türevlerine de dönüştürülebileceği ortaya çıkmıştır. Bu özellik, birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve DPP türevlerinin yüksek teknolojik uygulamalarda işlevsel boyalar olarak uygulanabileceğini gösteren çok sayıda bilimsel çalışma yayınlanmıştır. DPP sınıfı ile ilgili yılda yaklaşık 150 bilimsel makale ve 200'den fazla patent yayınlanmaktadır. Bu çalışmaların çoğu, organik alan etkili transistörler (OFET'ler) veya güneş pilleri ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) gibi yarı iletken elektronik cihazlarda DPP türevlerinin kullanımı ile ilgilidir. Elektronik uygulamalar için yeni polimerlerin tasarımında, görünür bölgede ve kızılötesi

bölgesinde emisyon yapan  $\pi$ -konjuge kromoforlar olarak DPP polimerleri de çalışılmaktadır (Iqbal ve Hao, 1997).

Şekil 1.3'te açık yapısı verilen bu  $\pi$ -konjuge bisiklik dilaktam kısmı, DPP türevlerinin üstün özelliklerinden sorumludur. Bilinen DPP'lerin büyük çoğunluğu, 3 ve 6 konumlarından fenil grubu içermelerine rağmen alifatik yan gruplu türevleri de bilinmektedir.



Şekil 1.3 3,6-difenil-2,5dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP)

İndigo, kinakridon, imidazolon, izoidolin ve çok sayıda azo pigmentleri gibi, DPP'lerin birçok özelliği, molekül içi hidrojen bağlama ve  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Moleküller arası etkileşimlerin bu kombinasyonu yüksek kristal örgü enerjilerine, kayda değer termal kararlılığa ve mükemmel fotostabiliteye yol açar (Marek ve diğer., 2015).

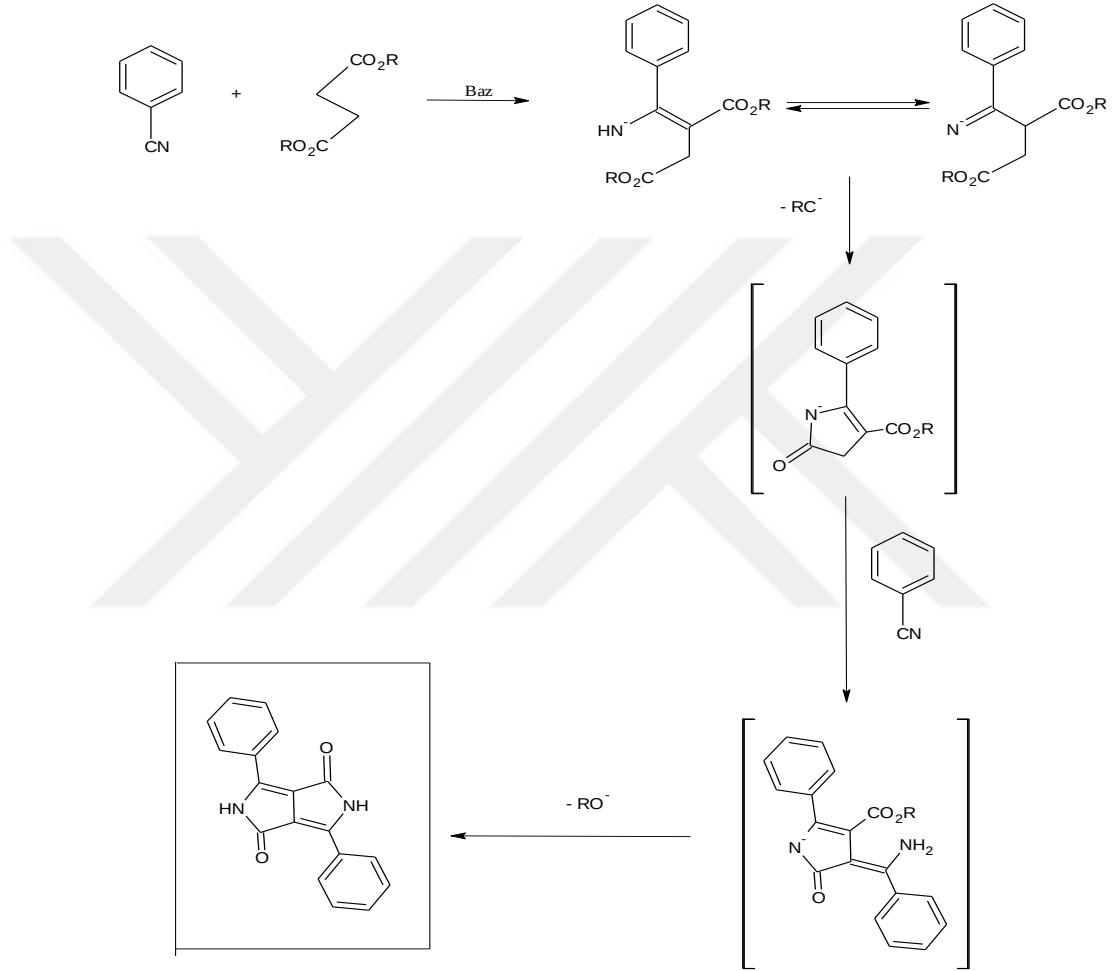
### 1.5 DPP Pigmentinin Sentezi

1970'lerin başında Donald Farnum ve arkadaşları, Reformatski koşullarında, çinko varlığında etilbromoasetat ile benzonitrilin reaksiyonu sonucunda, doymamış  $\beta$ -laktamı sentezlemeye çalışmışlardır. Ancak istenen reaksiyon yerine parlak kırmızı bir renk ve çok düşük çözünürlüğe sahip olan organik bir pigment olarak algılanabileceği fark edilen DPP türevini %5-20 verimle izole etmişlerdir. Farnum ve arkadaşları bu pigmentin verimini arttırmak için reaksiyon koşullarını optimize etmeye çalışmış fakat elde edilen verim hiçbir zaman %20'yi geçmemiştir. Ancak rastlantı ile de olsa,

oldukça düşük çözünürlüğe, yüksek erime noktasına ( $>350^{\circ}\text{C}$ ), yüksek termal kararlılığa, yüksek foto kararlılığa ve yüksek floresans şiddetine sahip yeni bir pigment sınıfı elde etmişlerdir. DPP'lerin pigment türevleri gibi çözünür türevlerinde yüksek stokes kaymasına ve yüksek fotostabiliteye sahip olduğu bilinmektedir. Basit diaril DPP türevleri, 470-520 nm aralığında absorpsiyon ve 508-540 nm aralığında maksimum emisyon dalga boyuna sahiptirler (Farnum, Mehta, Moore ve Siegal, 1974).

DPP Pigmentlerine yeni bir ikinci rota 1983'te geliştirilmiştir ve yayınlanmıştır (Iqbal ve Cassar, 1983;1984). Bu yöntem, bir süksinik ester ile aromatik nitrillerin güçlü baz varlığında Pseudo Stobbe kondenzasyonu ile elde edilmesine dayanmaktadır. Mekanizma olarak, süksinik esterlerden bir DPP biriminin oluşumu Şekil 1.4'te gösterilmiştir. Başlangıçta enaminoester, bazik koşullar altında pirolinon esterine dönüşerek ikinci bir benzonitril molekülü oluşturmaktadır. Alkil süksinatlar, bazik koşullar altında kendi kendine kondenzasyona başladığından, istenmeyen yan ürünleri minimuma indirmek için en uygun şartlar takip edilmek zorundadır. Süksinik esterdeki alkil grubunun büyük sterik hacime sahip olması ve reaktif ekleme hızı son derece önemlidir. Süksinik esterin kendi kendine kondenzasyon oranı, alkil sübtitientinin hacmi büyüdükçe azalmaktadır. Örnek olarak  $\text{Me} > \text{Et} > \text{i-Pr} > \text{t-Bu} > \text{t-Am}$  sıralaması yapılabilir. Dolayısıyla dimetil ve dietilsüksinatlar aromatik nitrillerle kondenzasyon için en az tercih edilirken dit-amil en çok tercih edilen esterdir. Pratik olarak t-amil süksinatın baz ve aromatik nitril karışımına şırıngayla çok yavaş eklenmesi gerekmektedir. Aromatik nitrillerin alkil süksinatlar ile yeni kondenzasyonu, aldehit veya Schiff bazının süksinik asit esterleri ile klasik Stobbe kondenzasyonuna benzemektedir. DPP sentezi ile ilgili bu iki yöntem dışında farklı tepkimeler üzerinden yürütülen ve geliştirilen pek çok deneme yapılmış ve yayınlanmıştır. Bunlardan bir tanesi Langhals tarafından geliştirilen, furo[3,4-c]furan-1,4-dion yöntemi. Örneğin, 3,6-difenil-1H,4H-furo[3,4-c]furan-1,4-dion'un trifloroasetik asitte DCC varlığında aromatik aminler ile reaksiyonu sonucunda düşük verimle de olsa simetrik N,N'-diaril DPP elde edilmiştir (Langhals, Grundei, Potrawa ve Polborn, 1996).

2005 yılında Shaabani ve arkadaşları tarafından Reformatsky koşullarında DPP'lerin sentezleri tekrar çalışılmış ve DPP verimini yükselten yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yeni yöntemde, bromoasetat, aromatik nitril ve akif Zn-Cu eriyiği karışımı bir mikrodalga fırında 10 dakika ısıtılmış, %40 ile %70 arasında DPP verimi elde edilebilmiştir (Shaabani, Dabiri, Bazgir ve Gharanjig, 2006).



Şekil 1.4 Süksinat ester tepkimesi DPP oluşum mekanizması

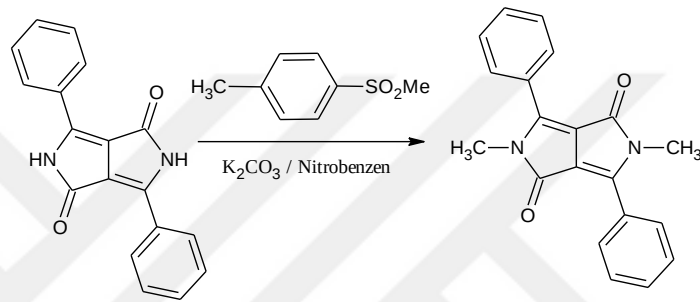
## 1.6 DPP'lerin Reaksiyonları

DPP'ler özgün kimyasal yapılarıyla hem elektrofilik hem de nükleofilik merkezlere sahip olduğundan pek çok reaktifle reaksiyon vermektedirler. Fenil halkaları, çeşitli elektrofilik ve nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonları için uygun olsa da,

bisiklik laktam kromofor kısmı üç farklı fonksiyonel grup, yani çifte bağlar, karbonil ve NH grupları içermektedir ve bunların her biri potansiyel olarak kimyasal değişime elverişlidir.

### 1.6.1 DPP'lerin Alkilyasyonu

DPP'ler, alkil halojenürler veya alkil sülfonatlar ile azot atomu üzerinden alkilenebilir.

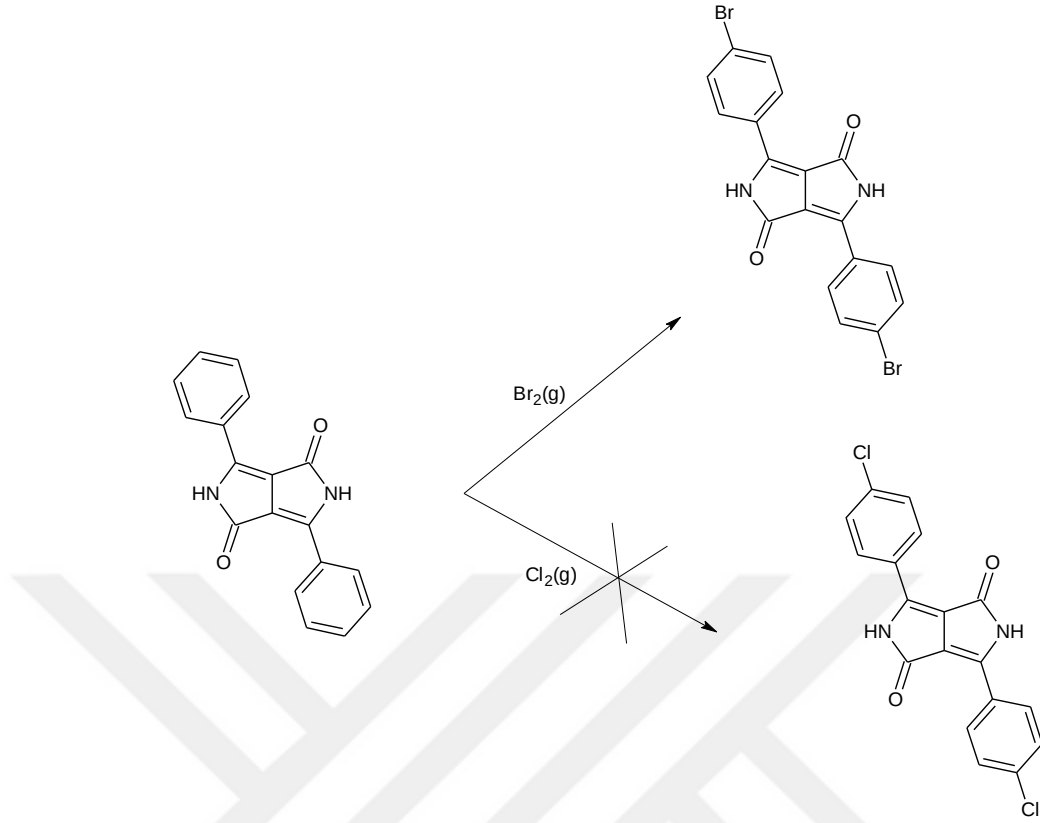


Şekil 1.5 DPP'nin N-metilleme reaksiyonu (Morton ve diğer., 2002)

N-alkilasyon sonrasında, DPP için en büyük değişim moleküller arası hidrojen bağının kaybedilmesidir. Diaryl-DPP'lerin çözünürlükleri, N-alkilleme ile çok daha artmaktadır. Ayrıca çözelti ortamında yüksek kuantum verimi ve yüksek floresans şiddetine sahip olmaktadır (Morton ve diğer., 2002).

### 1.6.2 DPP'lerin Elektrofilik Aromatik Substitüsyonu

DPP disülfonik asit ve disülfonik asit tuzlarını oluşturmak için oleum ile reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Sülfonasyon, DPP türevlerini suda çözünür kılmaktadır. Difenil-DPP'nin halojenasyonu ise zordur. Brom gazı ile difenil-DPP 4,4'-dibromofenil-DPP'ye dönüştürülebilir. Fakat klorlama işlemiyle oluşması gereken bileşikler meydana gelmez. Bunun en önemli sebebi ise bromun klora kıyasla daha iyi ayrılan grup ve daha iyi bir nükleofil olmasıdır (Iqbal ve diğer., 1988).



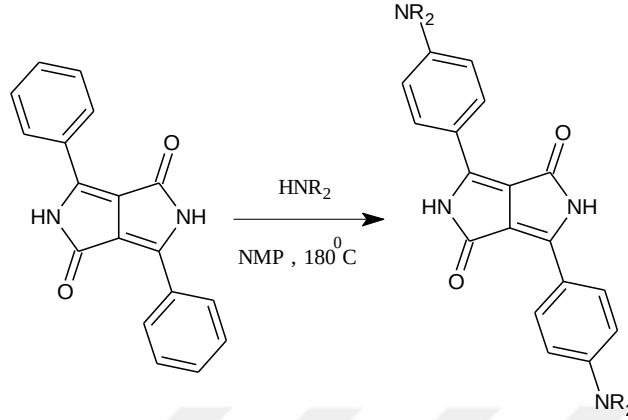
Şekil 1.6 DPP molekülünün verdiği elektrofilik aromatik sübtitüsyon reaksiyonu

### 1.6.3 Nükleofilik Aromatik Sübtitüsyon

DPP'lerin tepkimeleri, polar solventte ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalardan birinde çeşitli simetrik olmayan DPP'lerin fenil halkasında para konumundaki klorun aromatik nükleofilik sübtitüsyonu, pirolidin ve dimetilamin ile gerçekleştirilmiştir (Wallquist, Lamatsch ve Ruch, 1998). Aynı çalışmada, diğer fenil halkasında klorun yerine nitrolama yapılarak elde edilen bir örnek bulunmaktadır. Ortaya çıkan 3-(4-nitrofenil)-6-(4-dimetilaminofenil)-2,5-dihidropirol-1,4-dion koyu mavi-menekşe pigmentidir.

DPP'lerin fenil halkasının para konumundaki bromun nükleofilik aromatik sübtitüsyonu, %45-70 verimle, dimetilamin, pirolidin, piperidin ve morfin ile sentezlenmiştir (Rochat ve diğer., 1999). Ayrıca aromatik halkadaki sübtitüe edicilere bağlı olarak nükleofilik aromatik sübtitüsyonda yapılabilir. 4,4'-bromofenil DPP'yi

vermek üzere polar çözücüler içerisinde yüksek sıcaklıklarda aminler ile reaksiyon sonucu sentezleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.7 DPP'nin nükleofilik aromatik sübstütüsüyonu

## 1.7 Amino Şekerler

Karbohidratlar ve türevleri, canlılardaki geniş işlev yelpazesinden dolayı önemli sentetik hedeflerdir. Şeker iskeletinde farklı konumlar bir amino grubu taşıyan türevlere amino şekerler denir. Amino şekerler, şeker zincirinde bir veya daha fazla hidroksil grubunun bir amino grubu ile değiştirildiği monosakkaritlerdir. Amino grupları doğada serbest ya da açıl ve alkil amino şekerler olarak yaygındır. Bunlar, heparin, hyaluronat ve keratan sülfat (N-asetilglukozamin), kondroitin 4- ve 6- sülfat ve dermatan sülfat (N-asetilgalaktozamin) gibi birçok karmaşık şekerlerin yapı taşlarıdır. Biyolojik önemlerinden dolayı, amino şekerler sentezi yıllar boyunca karbonhidrat kimyagerlerinin dikkatini çekmiştir (Yenil ve diğer., 2010).

Amino şekerler, antibiyotikler ve biyopolimerler gibi çeşitli biyoaktif bileşiklerin bilinen bileşenleridir. Hücre yüzeyinde, proteinler ve enzimler için reseptör olarak önemli rol oynar ve aynı zamanda çözünürlükleri oldukça yüksek olan karbohidratlardır. Bütün bunlar, belirli amino asit dizilerinin, biyolojik ve tıbbi önemlerinden dolayı uzun yıllar başlıca hedef molekül olarak kabul edildiğini açıklamaktadır. Asetaller ve ketaller, dioller için ortak koruyucu gruplardır ve bunlarla ilgili şeker kimyasında çok sayıda uygulama vardır. Kloraloz olarak bilinen

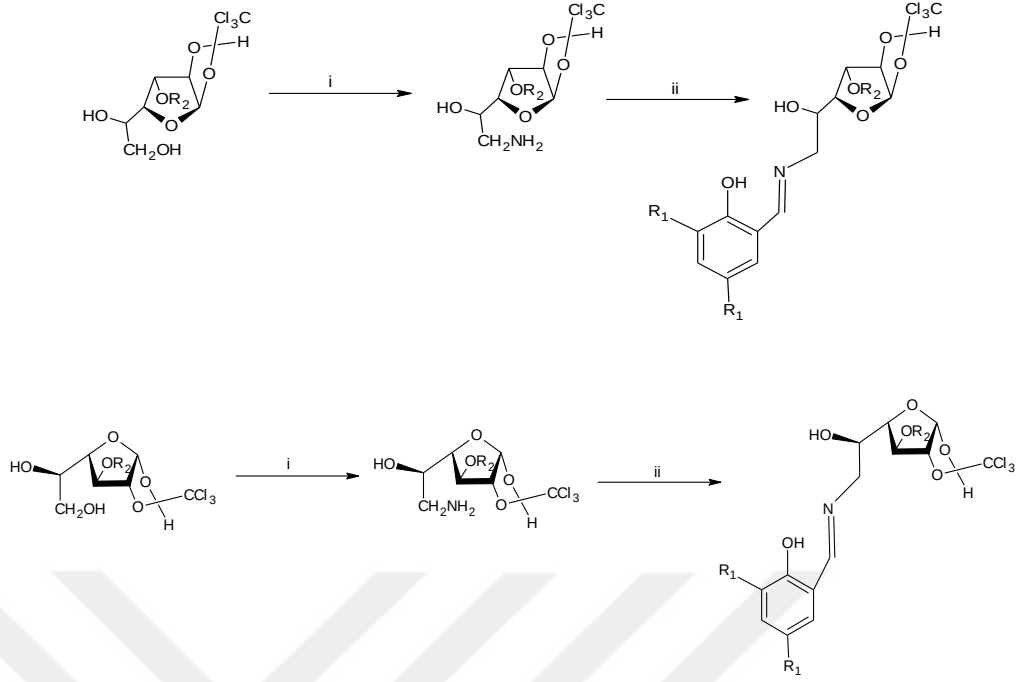


trikloroetilidenasetal halkaları, tercihen furanoz formundaki şekerlerin kloral ile reaksiyonu sonucunda elde edilebilir (Heffter, 1889)

Nitroaldol (Henry) reaksiyonu, C-C bağı oluşturmak için kullanılan organik sentez için verimi yüksek ürünler veren bir metottur. Bu reaksiyonu yüksek verimlerde kullanmak için birçok çalışma yapılmıştır (Shibasaki ve Yoshikawa, 2002). Salman ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, D-glukoz ve D-galaktozun aminokloraloz türevleri kullanılarak Schiff baz ligandları hazırlanmıştır. Kloralozlar. Heffter tarafından, glukoz ve kloralin basit reaksiyonundan  $\alpha$ - ve  $\beta$ -kloralozların hazırlanması ile oluşturulmuş ve 1889'dan beri kullanılmakta olan bir yöntemdir. Kloralozların asimetrik sentezlerde uygulanabilirliğini öğrenmek için glukoz ve galaktozun aminokloraloz türevleri hazırlanmıştır.

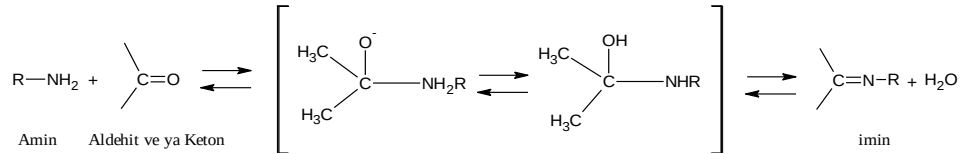
Günümüze kadar bilinen tüm kloralozlar furanoz formunda 1,2-O-trikloroetiliden grubu içerir. Çoğu asetalin aksine 1,2-O-trikloroetiliden asetaller, triklorometil grubunun indüktif etkisi nedeniyle asidik koşullar altında çok kararlı koruyucu gruplar olarak hazırlanırlar. Hafif bazik koşullar altında da kararlı olabilirler, ancak potasyum tert-butoksit gibi kuvvetli bazların varlığında daha reaktif keton asetallerine dönüşürler. Bu yüzden koruyucu grupların kaldırılması için bilinen tek yöntem Raney Nikel prosedürüdür.

En iyi bilinen kloraloz, (R)-1,2-O-trikloroetiliden-  $\alpha$ -D-glukofuranoz (veya  $\alpha$ -kloraloz), ticari olarak temin edilebilen bir üründür ve anestetik ve hipnotik etkilere sahiptir. Schiff baz ligandlarının hazırlanmasında preparatif metod, uygun kloralozun selektif tosilasyonu, azidasyon ve indirgenme reaksiyonları ile aminokloralozların oluşumunu içerir. Aminler, laktonlar, ortoesterler, O-glikozitler, dialdofuranozlar, üronik asitler, Wittig ürünleri, oksimer, spiroendoperoksitler, tiyosemikarbazonlar ve oksetanlar gibi kloralozların birçok türevi bilinmektedir. Salman ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, amino kloralozların salisilaldehit veya 3,5-di-t-butilsalisilaldehit ile reaksiyonu sonucunda şekil 1.8'de gösterilen Schiff baz ligandları hazırlanmıştır (Salman ve diğer., 2015).



Şekil 1.8 Aminokloralozlar ile Schiff baz ligandlarının hazırlanması

Hugo Schiff'in adını taşıyan Schiff bazları, şekil 1.9'da gösterildiği gibi bir primer amin, bir aldehit veya bir keton ile reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır.

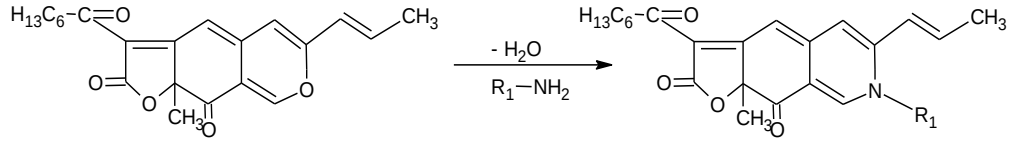


Şekil 1.9 Schiff bazı (imin) oluşum mekanizması

Yapısal olarak, bir Schiff bazı karbonil grubunun bir imin veya azometin grubuyla değiştirildiği bir karbonil bileşiğinin bir azotlu analogudur (Salman ve diğer., 2016)

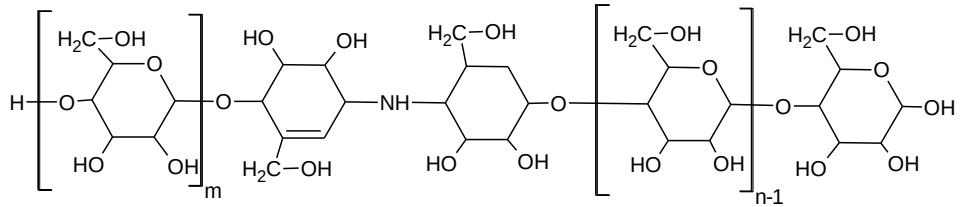
Monascus cinsinden bir mikroorganizmanın pigmentlerinden kırmızı bir renklendirici elde eden Hans Rudolf Moll ve David Robert Farr, bu pigmentlerin suda çözünürlüklerinin çok az olması, hatta neredeyse çözünmemesine rağmen proteinlere, aminoasit ya da peptidlere bağlandıkları zaman, çözünürlüklerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu işlemin her protein veya her amino asit için geçerli olmadığını,

ancak uygun grubun bağlanması önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmanın amacı, iyi tanımlanmış bir yapıya ve güvenli bir şekilde tolere edilebilen bir renklendiriciye sahip kırmızı bir renk sağlamaktır. Şekil 1.10’da verilen ve başlangıçta turuncu-sarı renge sahip olan yapı primer aminlerle reaksiyon sonucunda kırmızı renkli çözünür bileşiğe dönüştürülmüştür (Moll ve Farr 1976).



Şekil 1.10 Moll ve Farr’ın yaptığı çözünürlük çalışması reaksiyonu (Moll ve Farr 1976).

Başka bir çalışmada ise, Shimomata, Kakegawa-shi ve Siquoka-ken, Japonya’daki çeltik tarlasından ayrılan *Actinomyces*’in yararlı bir amilaz inhibe edici madde olan yeni bir amino şeker ürettiğini bulmuşlardır. Bu amino şekerin yüksek molekül ağırlığına sahip olmasına rağmen yüksek çözünürlüğe sahip olduğu saptanmıştır (Shimomata ve diğer., 1981).



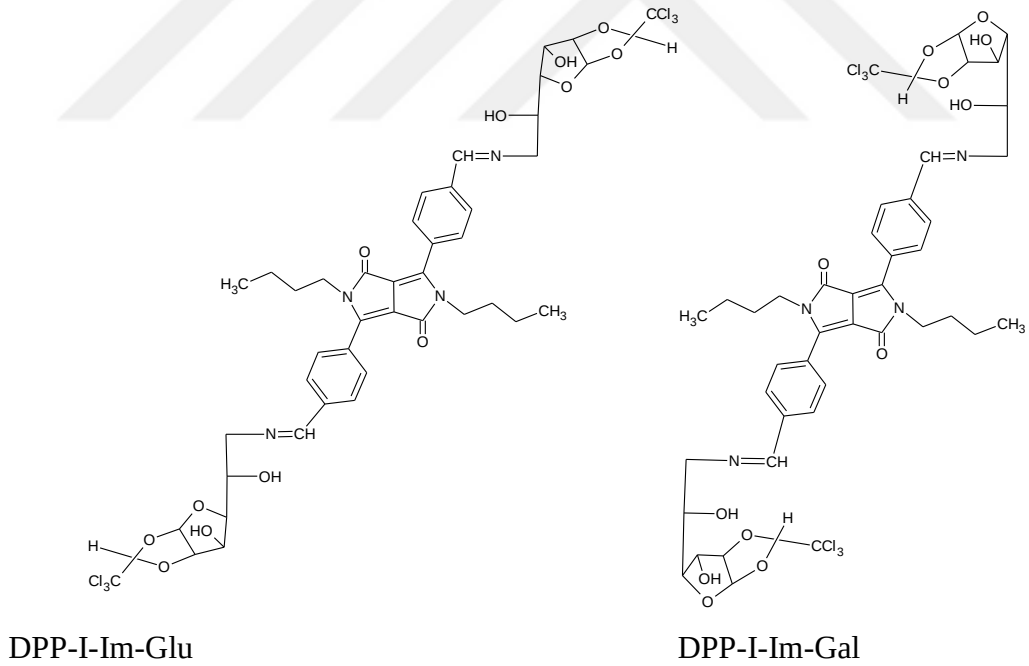
Şekil 1.11 Shimomata, Kakegawa-shi, Siquoka-ken’e ait amino şeker bileşiği (Shimomata ve diğer., 1981)

## 1.7 Tez Çalışmasının Genel Sentez Stratejisi

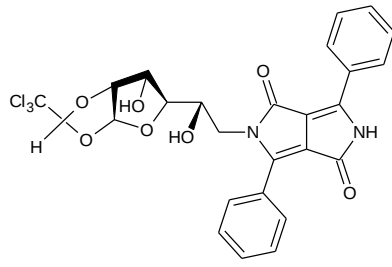
DPP pigmenti üzerinde yapılan N-alkilasyon çalışmaları ve aril grubu üzerinden yapılan türevlendirmeler ile DPP pigmentinin organik çözücüler içerisinde çözünür türevleri hazırlanarak, fotofiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiş ve DPP’lerin yeni uygulama alanlarındaki kullanımları araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında ise, hem azot üzerinden şeker molekülü takılarak, hem de fenil grubuna takılan aldehit grubu üzerinden amino şekerlerle imin bağı oluşturularak Şeker-DPP-Şeker formunda yeni DPP türevleri oluşturulmuştur. Bu yapıların oluşturulmasındaki temel hedef, DPP pigment sınıfının polar organik çözücülerde ve hatta sudaki çözünürlüklerini sağlayarak yüksek floresans şiddetine sahip olan DPP'lerin sulu çözeltilerde kullanım alanını genişletmektir.

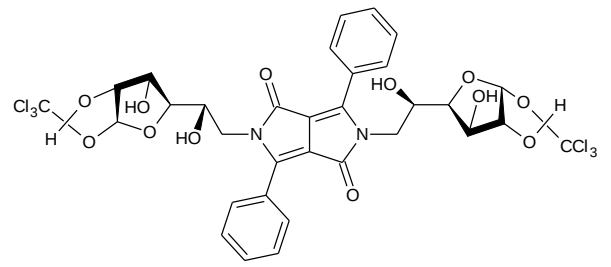
Bu amaçla aşağıdaki Şekil 1.12'de yapıları verilen hedef molekül olarak 4 adet N-alkilasyon ile Şeker-DPP-Şeker türevinin hazırlanması, yine 4 adet asetilenmiş şeker tosilatları ile N-alkilasyon sonucu Şeker-DPP-Şeker türevlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Ayrıca bir seri tepkime ile amino şeker türevleri kullanılarak aldehit imin reaksiyonu sonucu iki adet Şeker-DPP-Şeker türevinin hazırlanması planlanmıştır.



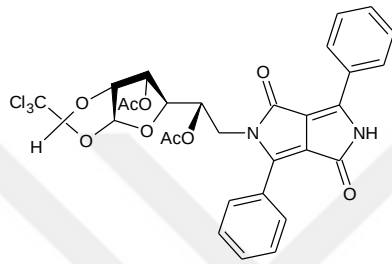
Şekil 1.12 Sentezlenen türevlerin yapıları



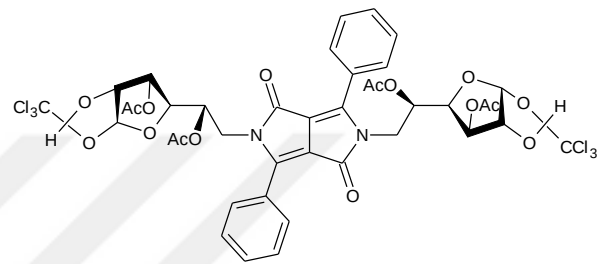
DPP-N-Glu



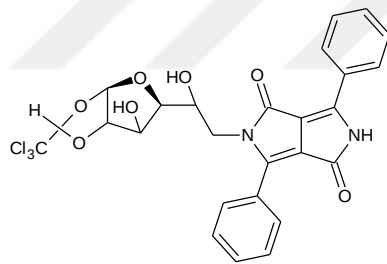
DPP-N,N'-Glu



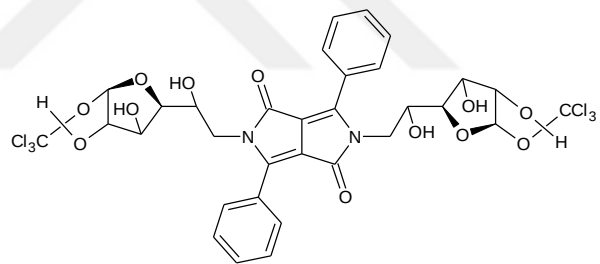
DPP-N-Glu-Ac



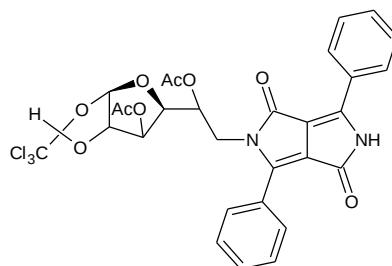
DPP-N,N'-Glu-Ac



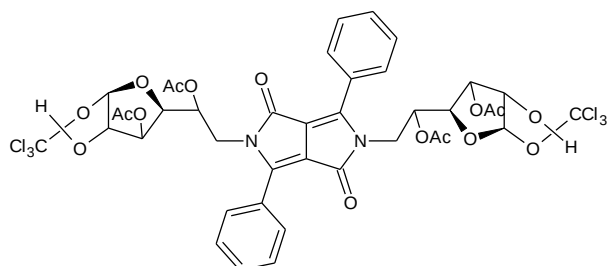
DPP-N-Gal



DPP-N,N'-Gal



DPP-N-Gal-Ac



DPP-N,N'-Gal-Ac

Şekil 1.12 devamı

## **BÖLÜM İKİ**

### **MATERYAL METOD**

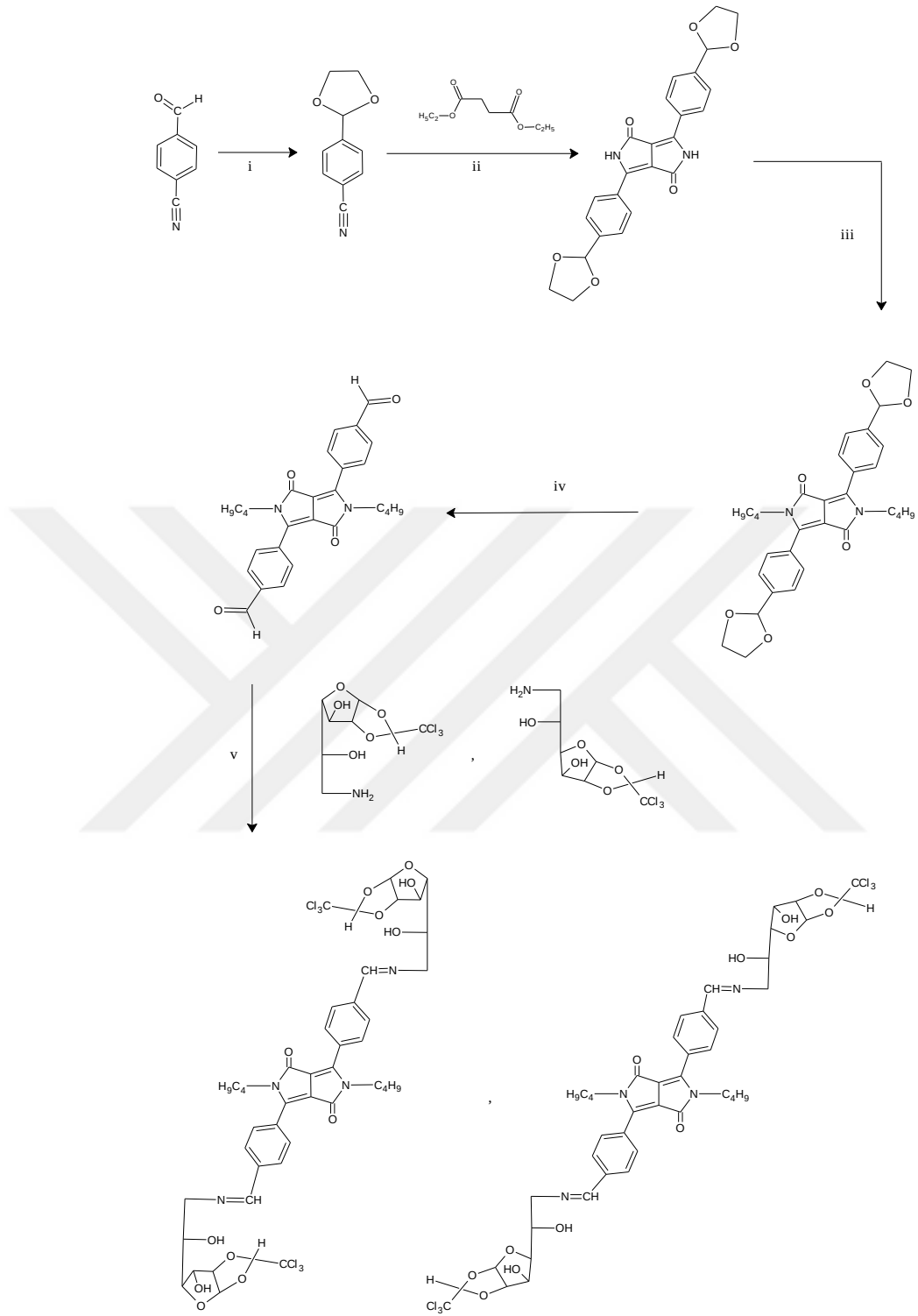
#### **2.1 Reaktif ve Cihazlar**

Sentezlerde kullanılan maddeler ve reaktifler Merck ve Fluka firmasından sağlanmıştır. Kromatografik saflaştırmada kullanılan çözücüler teknik olarak satın alınmış ve destilasyon yöntemi ile saflaştırılmıştır. Ayrıca tepkimelerde kullanılan etilen glikol gibi reaktifler destilasyon ile saflandırılarak, spektroskopik çalışmalarda kullanılan çözücüler ise spektroskopik saflıkta satın alınarak direk 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 spektrofluorometresi kullanılarak yapılmıştır.

#### **2.2 DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gal Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi**

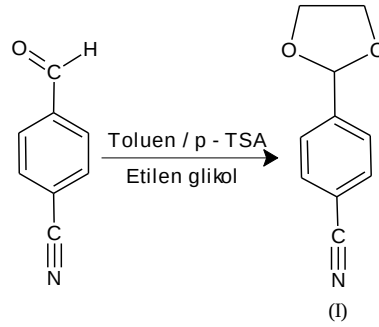
Bu çalışmada sentezlenen tüm türevlerin sentez basamakları Şekil 2.1’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Başlangıç maddesi olarak 4-siyanobenzaldehit kullanılmıştır. Bu türevin aldehit grubu etilen glikol ve p-TSA ile korunarak 4-[1,3]dioksalan-2-il-benzonitril türevi sentezlenmiştir (Şekil 2.2). Bu türevin siyano grubu üzerinden Reformatski yöntemiyle kuvvetli bir baz varlığında azot gazı atmosferinde 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II) elde edilmiştir (Şekil 2.3). Yüksek çözünmez pigmentlere sahip bu türevin laktam halkasındaki azot atomları 1-İyodobütan ile alkillenerek 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksalan-2-ily-fenil]pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III) maddesi sentezlenmiştir (Şekil 2.4). Daha sonra ilk basamakta korunan aldehit grubu HCl asitle THF çözücü ortamında açılarak 2,5-Dibutil-3,6-Bis(4-formilfenil)pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) türevi sentezlenmiştir (Şekil 2.5). Bu türevin aldehit grubu üzerinden amino şekerlerin iminleşme tepkimesi sonucunda çalışmada sentezlenmesi amaçlanan DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gal ürünü elde edilmiştir (Şekil 2.6).



i) etilen glikol, p-TSA, toluen ii)  $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$  iii)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ , NaH, 1-metil-2-pirolidon iv) HCl/H<sub>2</sub>O, THF v) mutlak etanol

Şekil 2.1 DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gla sentez planı

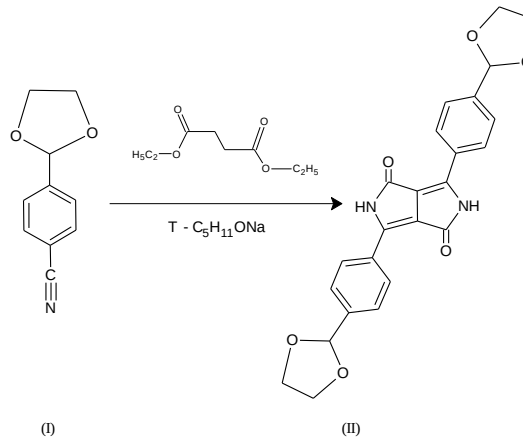
### 2.2.1 4-[1,3]dioksalan-2-il-benzonitril Sentezi (I)



Şekil 2.2 Aldehit grubunu korunma reaksiyonu

75 mmol (10 g) 4-siyano benzaldehit 250 mL'lik balona konuldu. Üzerine 87 mmol (7 mL) etilen glikol eklendi. Çözücü ortamı için ise 172,5 mL toluen eklendi. Spatül ucu kadar p-TSA eklemesi yapıldı. Balon geri soğutucuya ve Deanstark adaptörüne takılarak deney düzeneğine yerleştirildi. 24 saat boyunca bu düzende geri soğutucu altında ısıtıldı. Balon düzenden alınarak soğutuldu ve  $\text{NaHCO}_3$  ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazı dietil eter ile 3 kere yıkandı. Organik fazlar toplanarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uçurularak eter-heksan çözeltisiyle kristallendirme işlemi yapıldı.

### 2.2.2 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4- c]pirol-1,4-dion Sentezi (II)

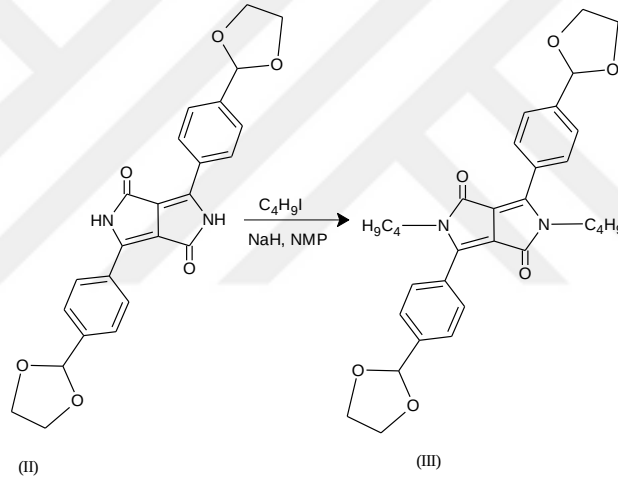


Şekil 2.3 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4- c]pirol-1,4-dion (II) sentez reaksiyonu



55 mL tert-amil alkol, 3 g Na metali ve 0,075 g FeCl<sub>3</sub> iki boyunlu balona eklendi. Balon azot atmosferi ve geri soğutucu altında düzeneğe yerleştirildi. Na metali eriyene kadar ısıtıldı ve 7 g (40 mmol) I bileşiği yavaş yavaş eklendi. 16 mmol (2,6 mL) dietilsüksinat 2 saat boyunca belirli aralıklarla damla damla eklenerek 24 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı. 24 saat sonunda ısıtıcı kapatıldı ve balon oda sıcaklığına soğutuldu. 16 mL glasiyal asetik asit ve 200 mL metanol çözeltisi hazırlanarak 4 saat boyunca karıştırma işlemi yapıldı. Gece boyunca çökmeye bırakıldıktan sonra süzülde, metanol ve su ile yıkandı.

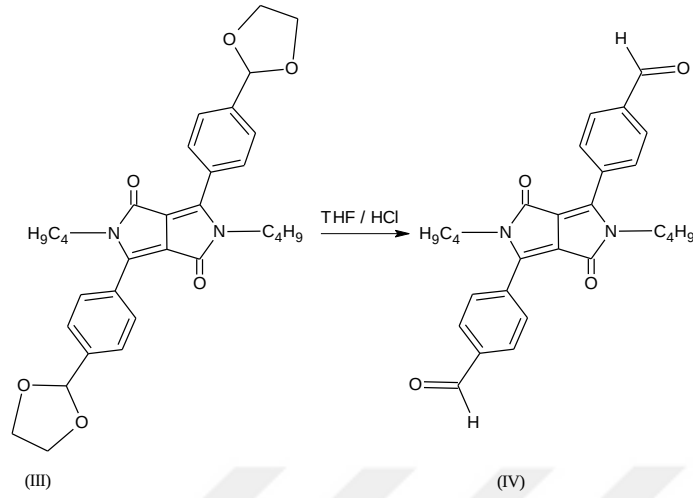
### 2.2.3 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion Sentezi (III)



Şekil 2.3 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (III) sentez reaksiyonu

1,16 mmol (0,5 g) (II) ve 2,5 mmol (0,08 g) NaH üç boyunlu balona eklendi. 15 mL 1-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü olarak üç boyunlu balona eklendi ve ısıtıcı açılarak sıcaklık 60 °C'ye sabitlendi. NMP çözücüsü içinde 8,5 mmol (1 mL) iyodobütan çözeltisi damla damla eklendi. Ekleme sonunda 24 saat 60 °C'de karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutularak, etil asetatda çözüldü ve su ile üç kez ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazlar toplanıp Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup süzülde, evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen madde uygun çözücü sisteminde kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

#### 2.2.4 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Sentezi



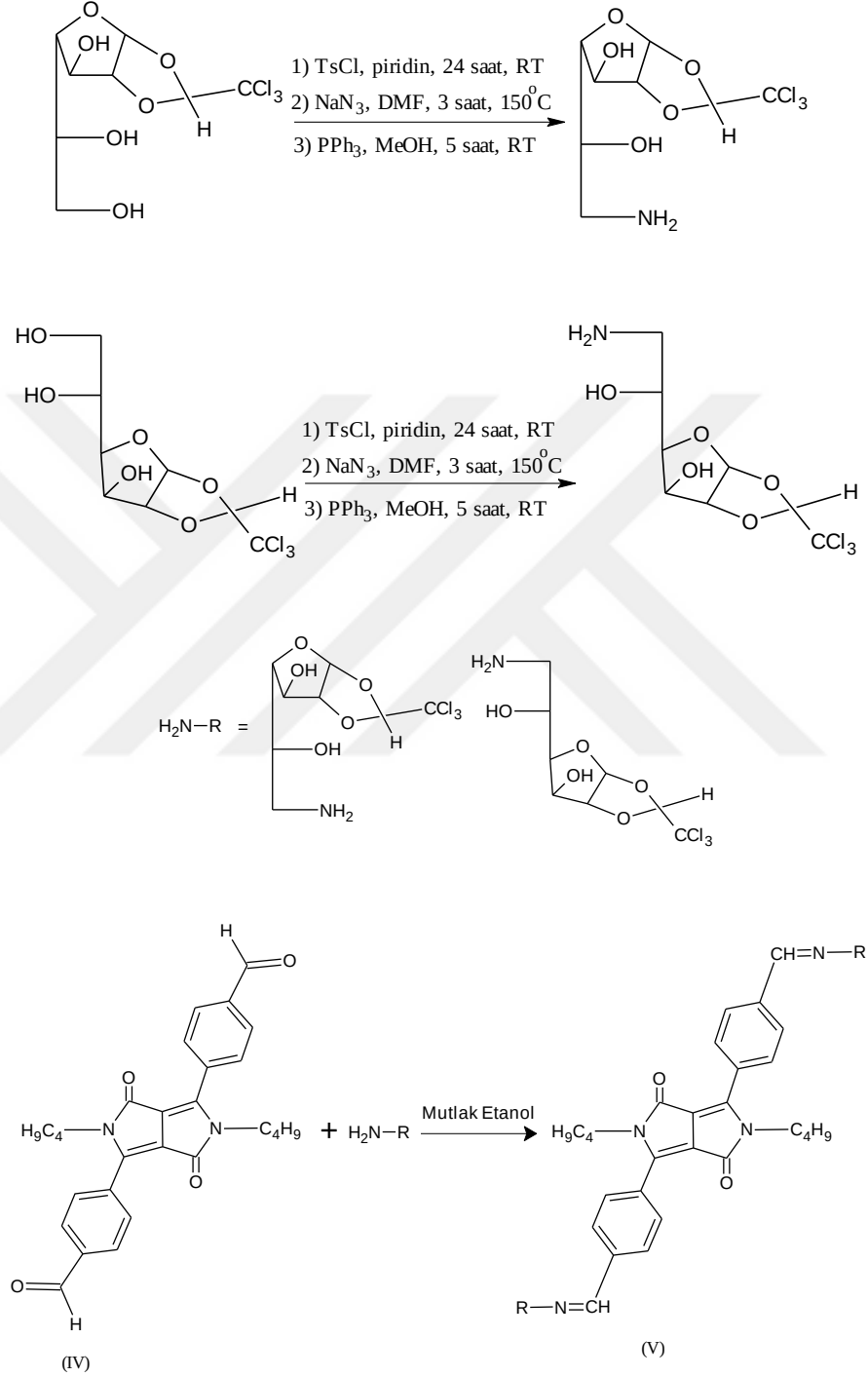
Şekil 2.4 DPP-Aldehit (IV) dönüştürme reaksiyonu

1,5 mmol (1 g) (III), 15 mL THF ve 2M 7,5 mL HCl 60°C’de geri soğutucu düzeneğinde altında 5 saat karıştırıldı. Daha sonra ısıtıcı kapatılarak karışım balon oda sıcaklığına soğutuldu. İçine etil asetat eklenerek su ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazlar toplandı. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

#### 2.2.5 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Bileşiğinin aminoşekerler ile İmin Türevlerinin Sentezi (V-1 ve V-2)

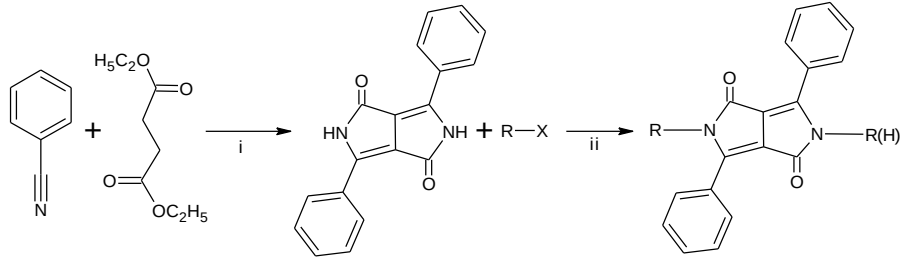
İminleşme tepkimesi için kullanılan amino şekerlerin hazırlanması Şekil 2.5’te verilen yöntemle göre hazır olarak kullanılmıştır (Alkan, S. ve diğer., 2015). İmin oluşturma reaksiyonunda ise, 50 ml lik bir balona 0,32 mmol (0,2 g) IV bileşiği ve 10 mL mutlak etanol eklendi. Üzerine azot adaptörü bulunan geri soğutucu düzeneği yerleştirildi. Isıtıcı açılarak 80 °C sıcaklığa sabitlendi. 3,24 mmol (1 g) amino şeker eklemesi yapıldı. 7 saat sonunda ısıtıcı kapatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Madde vakum altında süzüldü ve katı sıcak etanol ile yıkanarak elde edilen ham etanolden yeniden kristallendirme yapıldı. “DPP-I-Im-Glu” olarak adlandırılan V-1 bileşiği, kolon kromatografisi ile uygun çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Aynı işlem

başka bir amino şeker türevi kullanılarak da gerçekleştirildi. “DPP-I-Im-Gal” olarak adlandırılan V-2 bileşiği elde edildi.



Şekil 2.5 DPP-I-Im-Glu (V-1) ve DPP-I-Im-Gal (V-2) türevlerinin sentez reaksiyonları

### 2.3 Şeker Türevleri ile N,N'-dialkil-DPP Genel Sentez Yöntemi

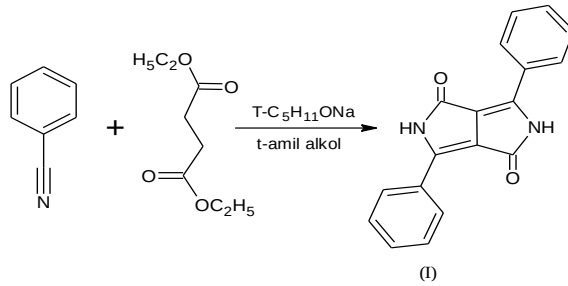


Şekil 2.6 N,N'-dialkil-DPP genel sentezi, i) t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ONa, t-amilalkol, ii) 1-metilpirolidon, NaH

Bu çalışmada DPP pigmentiyle N,N'-alkilasyon yapılan şeker türevlerinin sentez basamakları Şekil 2.6'da ayrıntılı olarak verilmiştir. Başlangıç maddesi olarak benzonitril ve tert-amil alkol kullanılarak Reformatsky reaksiyonu ile 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) sentezlenmiştir (Rochat, Cassar ve Iqbal 1986).

Elde edilen DPP pigmenti kullanılarak, DPP üzerinde bulunan N-H gruplarındaki H yerine şeker grupları ile alkilasyon yapılarak polar çözücülerde çözünen DPP türevleri hazırlanmıştır.

#### 2.3.1 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Pigmentinin Sentezi

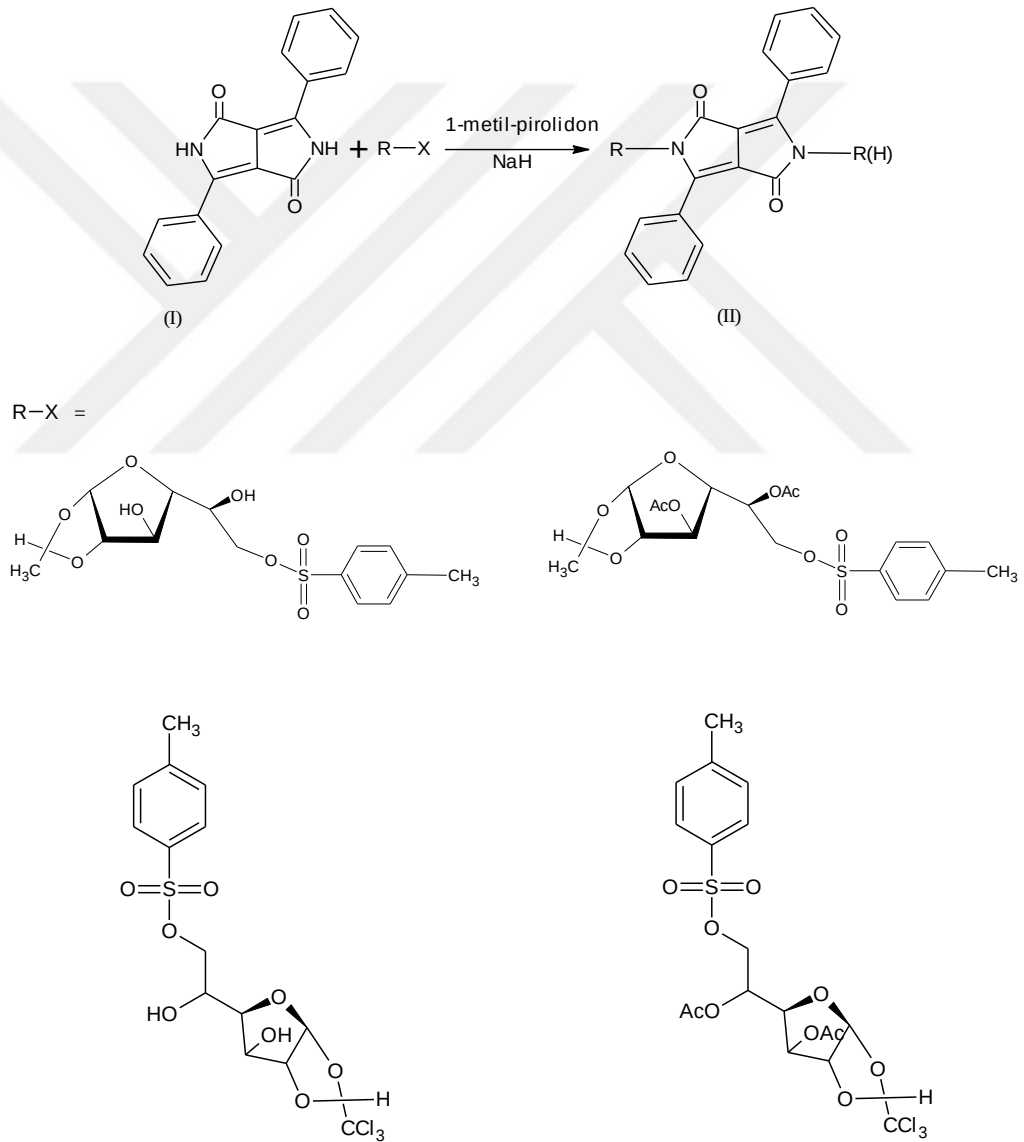


Şekil 2.7 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion sentez reaksiyonu

İki boyunlu bir balona 210 mL tert-amil alkol eklendi ve üzerine 3,0 g sodyum metali eklendi. Balon geri soğutucu altında, azot gazı adaptörüyle düzeneğe

yerleştirildi. Isıtıcı kaynama sıcaklığında ısıtılarak sodyum metali çözününceye kadar karıştırıldı. 96,97 mmol (10 g) benzonitril on dakika içinde damla damla ortama eklendi. Ardından dört saat boyunca 8 mL dietilsüksinat eklenerek deney bir saat daha ısıtıldı. Balon içerikleri 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Koyu kırmızı renkli karışım soğuk metanol-su karışımına dökülerek çöktürüldü ve vakum altında su ve metanol ile yıkanarak süzüldü.

### 2.3.2 *N,N'*-dialkil ve *N*-alkil-DPP Türevlerinin Sentezi



Şekil 2.8 DPP-Pigmenti'nin şeker gruplarıyla N- alkilasyonu ve N,N-alkilasyonu

Şekerlerin tosilatları kullanılarak DPP-N-Glu, DPP-N,N'-Glu, DPP-N-Glu-Ac, DPP-N,N'-Glu-Ac, DPP-N-Gal, DPP-N,N'-Gal, DPP-N-Gal-Ac, DPP-N,N'-Gal-Ac olarak adlandırılan şeker bağlı yeni DPP türevleri elde edilmiştir.

Azot üzerinden şeker bağlı türevlerin oluşturulmasında kullanılan genel sentez yöntemi şöyledir. 0,52 mmol (0,15 g) DPP pigmenti ve 1,10 mmol (0,026 g) şeker tosilatı üç boyunla balona eklendi. Üzerine 15 mL 1-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü olarak eklendi. Balona, azot adaptörü takılmış geri soğutucu yerleştirildi. Isıtıcı açılarak sıcaklık 60 °C' ye sabitlendikten sonra 2 saat ısıtılmaya devam edildi. Bu süre sonunda 1,10 mmol (0,52 g) şeker tosilatı belirli periyotlarla 4 saat boyunca eklendi. Deney 24 saat devam ettirildi. Isıtıcı kapatılarak balon oda sıcaklığına soğutuldu.

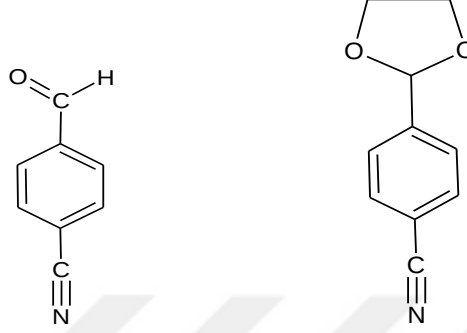
Oluşan N-Alkil-DPP ve N,N'-dialkil DPP karışımı etil asetatta çözüldü ve su ile üç kez ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazlar toplanıp Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulup süzöldükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün bir seri çözücü sistemi denenerek kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

Çalışılan 4 farklı şeker türevi ile elde edilmesi beklenen 8 ayrı N-Alkil-DPP ve N,N'-dialkil DPP türevlerinin kromatografik ayırma işlemlerinde her bir türev için tamamen saf ürün elde edilmesi mümkün olamamıştır. Saflaştırma işlemleri başarıyla gerçekleştirilen türevlerin yapısal analizleri ve diğer spektroskopik çalışmaları sonuçlar kısmında verilmiş ve tartışılmıştır.

## BÖLÜM ÜÇ

### SONUÇLAR

#### 3.1 4-siyanobenzaldehit ve 4-[1,3]dioksalan-2-il-benzonitril'in FT-IR Sonuçları



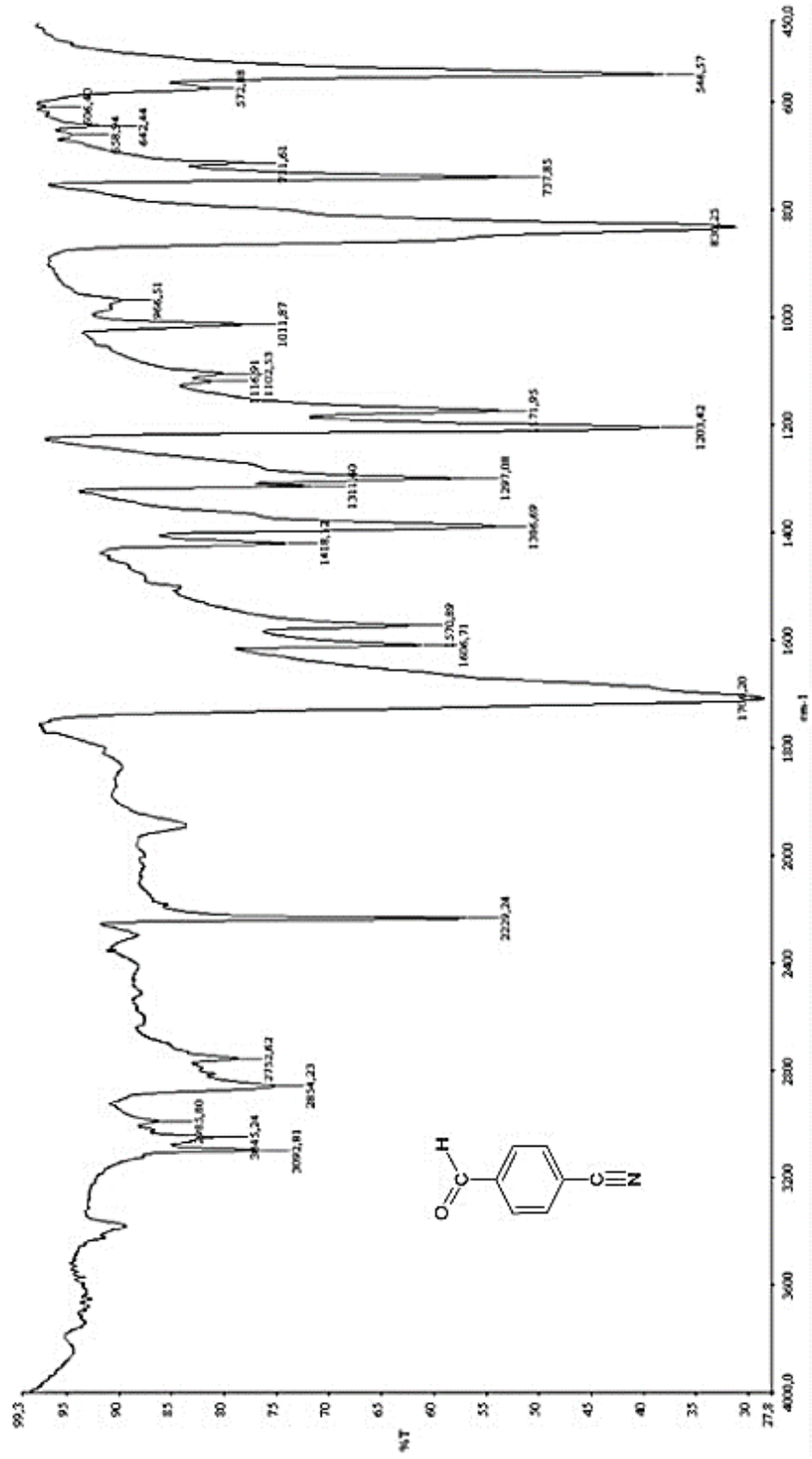
Şekil 3.1 4-siyanobenzaldehit ve 4-[1,3]dioksalan-2-il-benzonitril yapıları

Tablo 3.1 4- siyanobenzaldehit FT-IR verileri

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

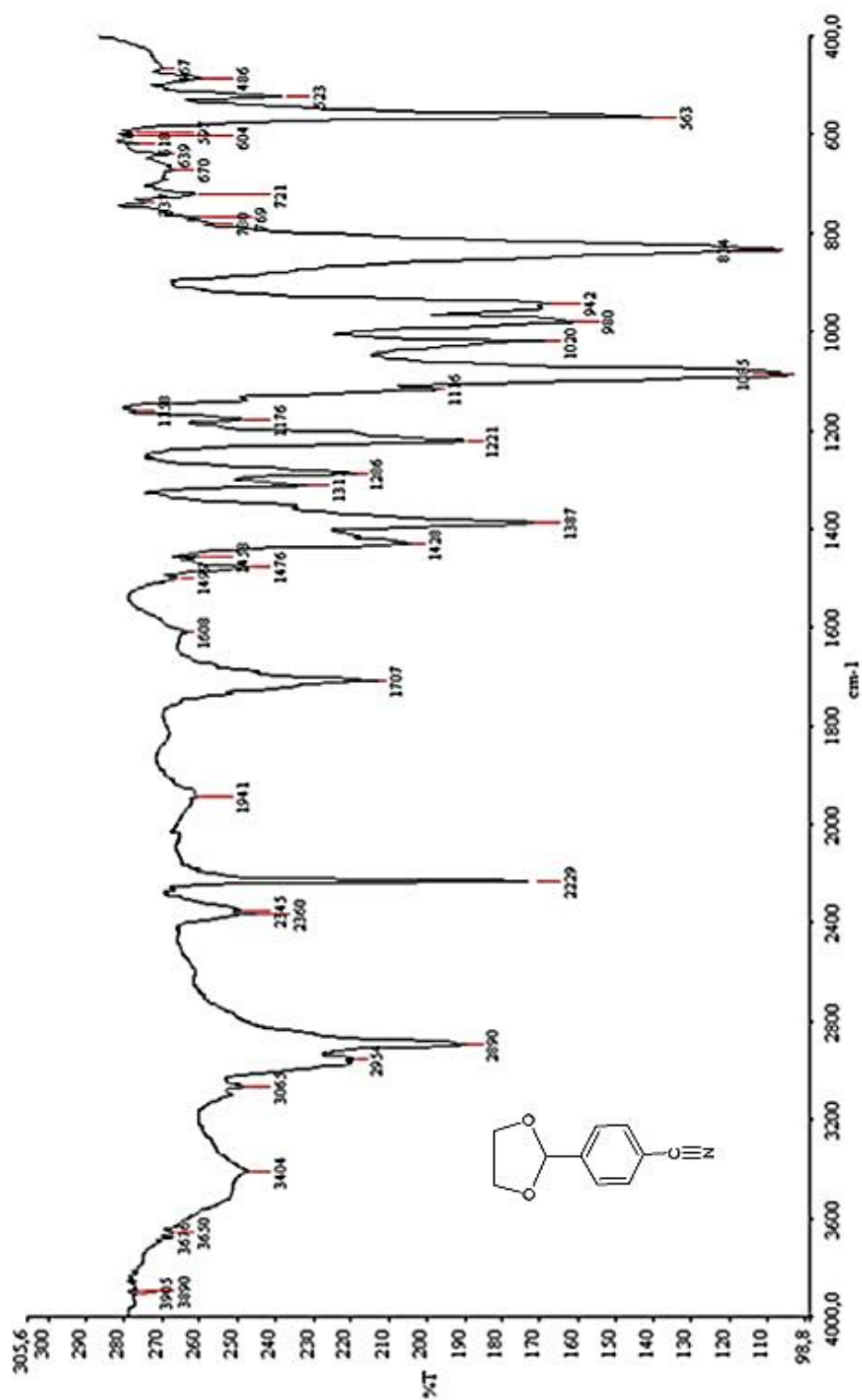
Tablo 3.2 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril FT-IR değerleri

| $\bar{\nu}$ =C-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -CH <sub>2</sub> ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ C≡N ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ =C-H eğil ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3065                                       | 2954-2890                                              | 2229                                      | 1085                                       | 834                                        |



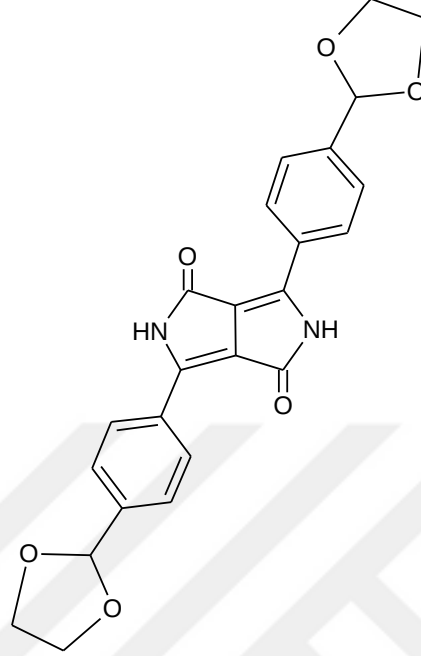
Şekil 3.2 4-siyanobenzaldehit'in FT-IR spektrumu





Şekil 3.3 4-[1,3]dioxolan-2-il-benzonitril'in FT-IR spektrumu

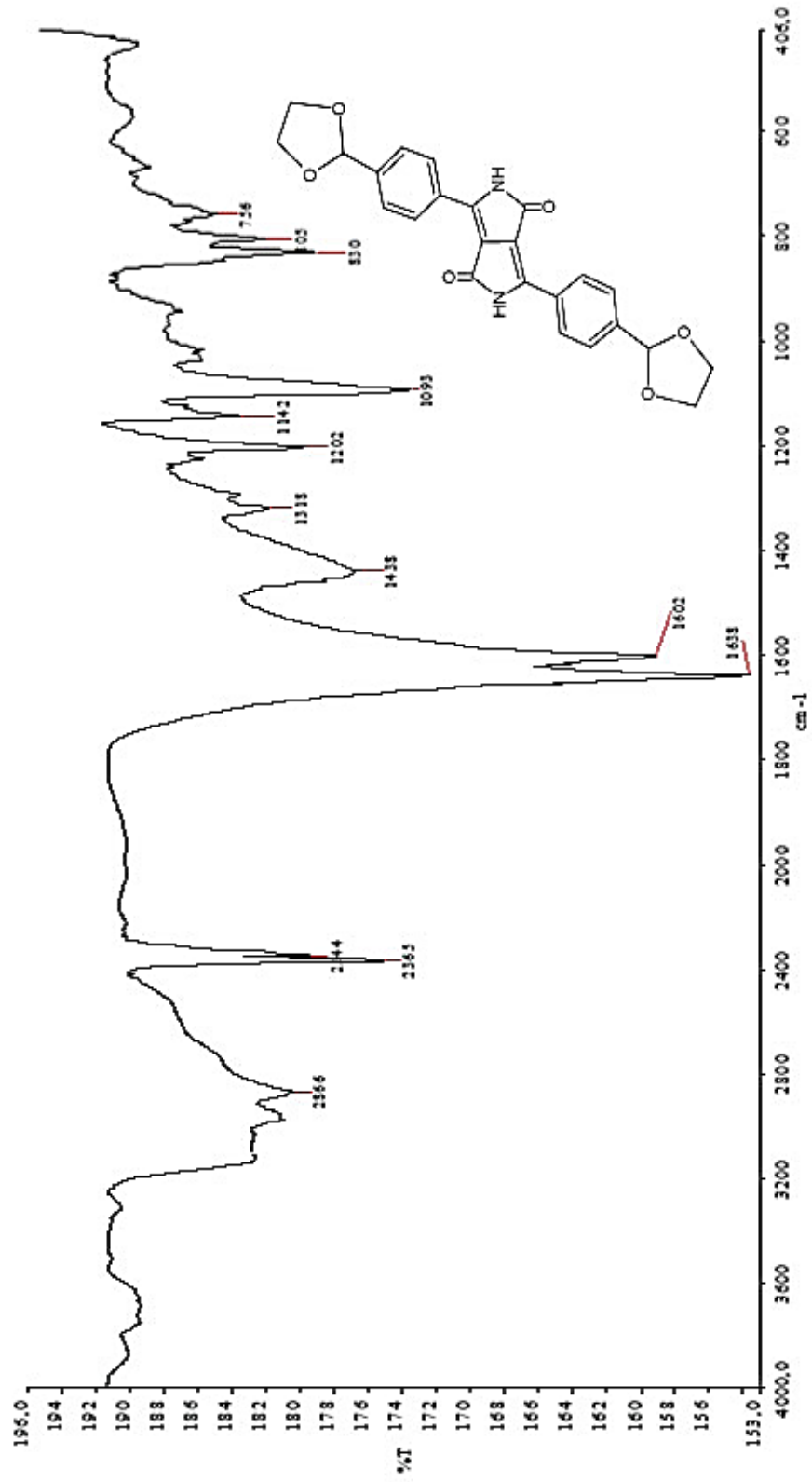
### 3.2 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II) Türevinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.4 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II) Türevi

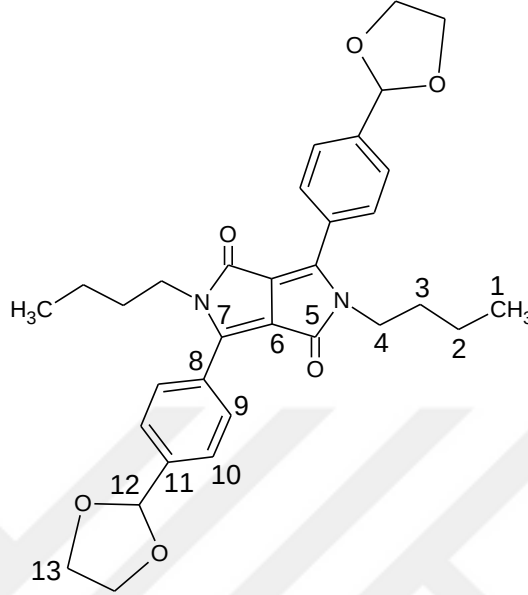
Tablo 3.3 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II) Türevinin FT-IR değerleri

| $\bar{\nu}_{\text{N-H ger.}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}_{\text{CH}_2 \text{ ger.}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}_{\text{C=O ger.}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}_{\text{C=C- ger.}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}_{\text{C-O ger.}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 3100                                                  | 2866                                                           | 1638                                                  | 1602                                                   | 1093                                                  |



Şekil 3.5 3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II) Türevinin FT-IR spektrumu

### 3.3 2,5-Dibutil-3,6-Bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (III) Bileşiminin FT-IR ve <sup>13</sup>C NMR Sonuçları



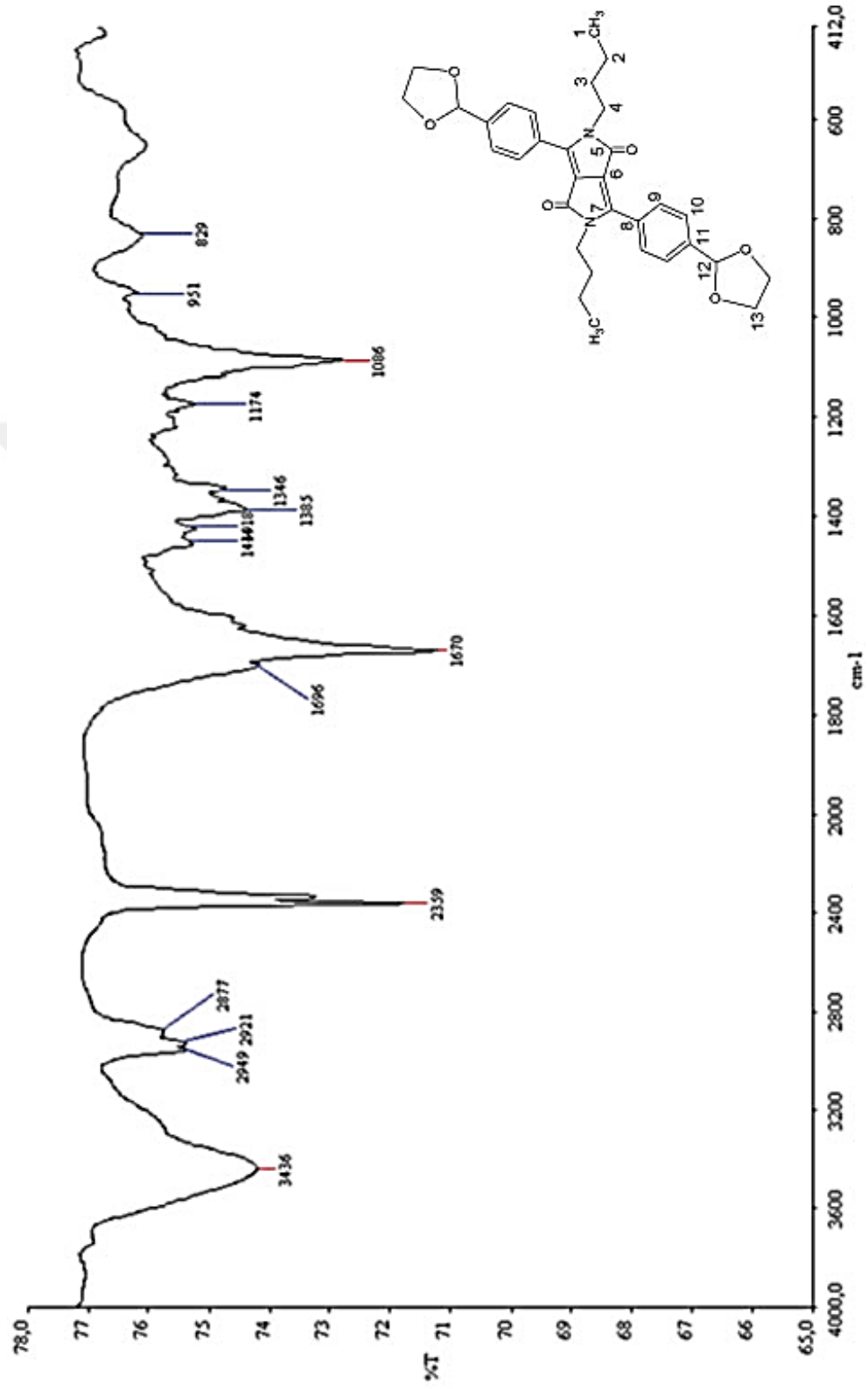
Şekil 3.6 (III) bileşiği

Tablo 3.4 (III) türevinin FT- IR değerleri

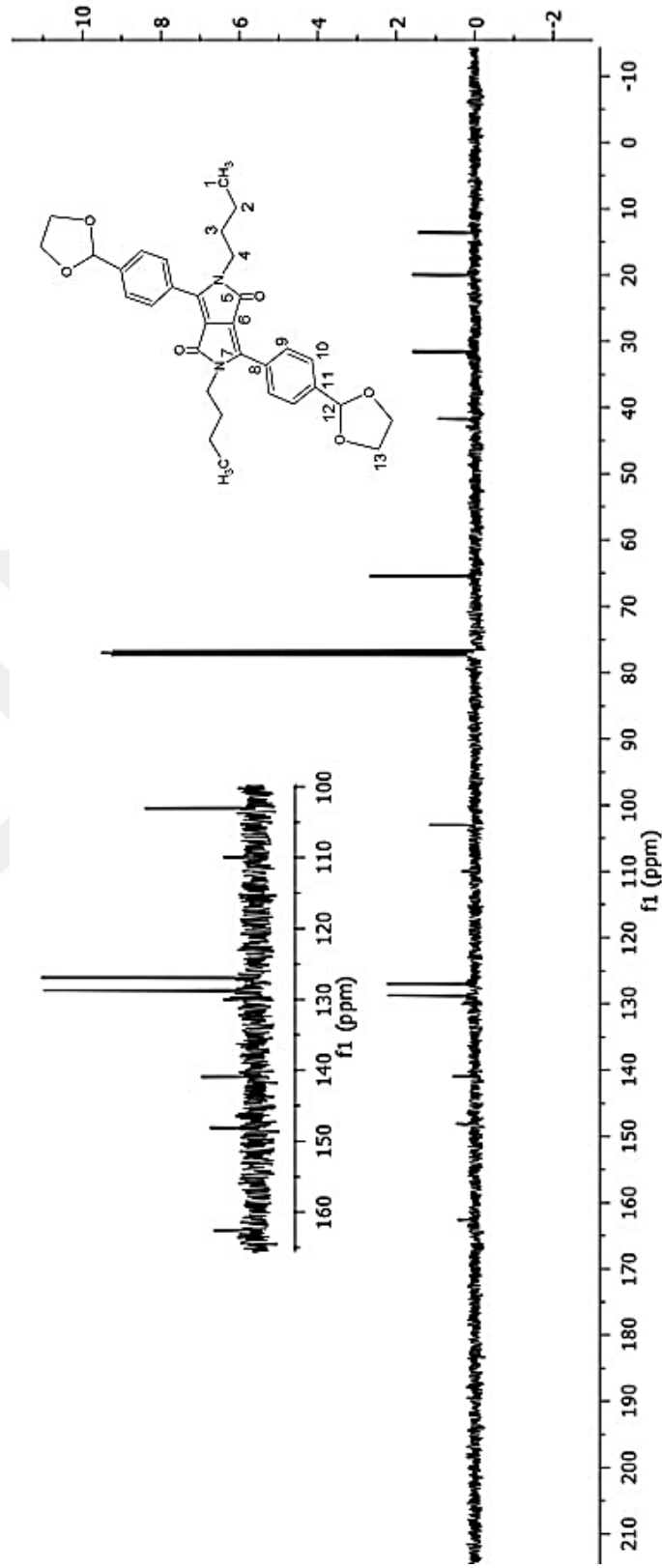
| $\bar{\nu}$ -C-H ger.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -CH <sub>2</sub> ger.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ =C-O ger.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 3136                                          | 2949, 2877                                                | 1670                                          | 1086                                          |

Tablo 3.5 (III) türevinin <sup>13</sup>C NMR değerleri

| Karbon Türleri                |                          | $\delta$ (ppm)                |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Alifatik karbonlar            | C1, C2, C3, C4, C12, C13 | 14, 20, 34, 44, 65, 103       |
| (aromatik,olefinik) karbonlar | C8, C9, C10, C11, C7, C6 | 108, 128, 125, 130, 142, 148, |
| Karbonil karbonlar            | C5                       | 164                           |



Şekil 3.7 (III) türevinin FT-IR spektrumu

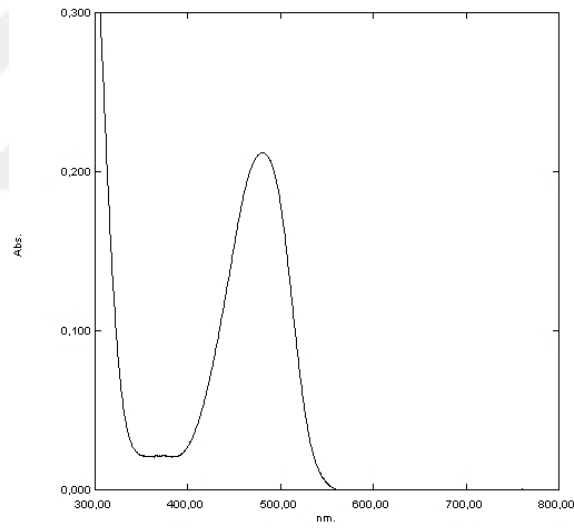


Şekil 3.8 (III) türevinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

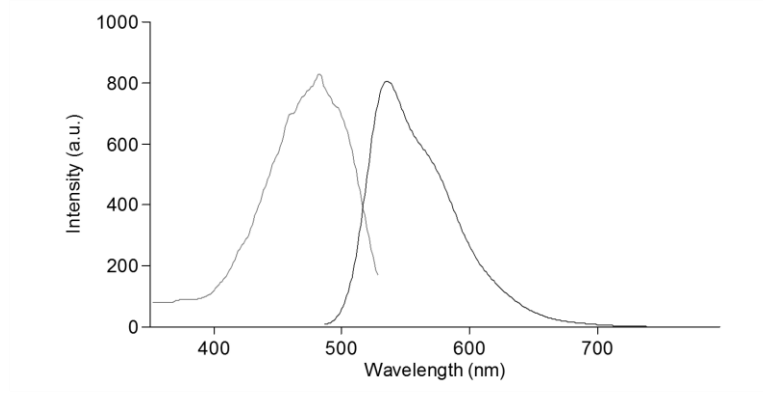
### 3.4 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-[1,3]dioksalan-2-il-fenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion Bileşiminin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektroskopik Çalışmaları

Tablo 3.6 (III) türevinin foto fiziksel parametreleri

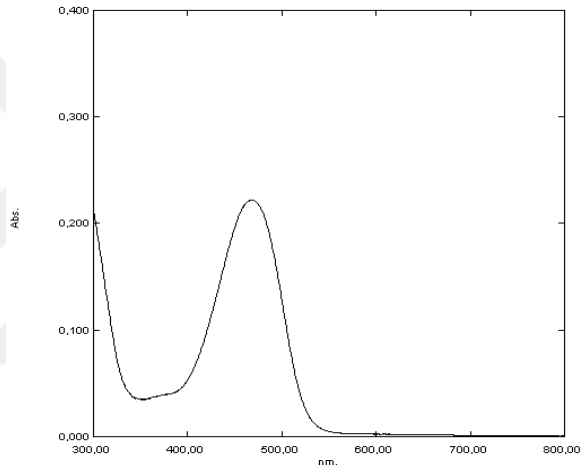
| Çözücü | C(M)      | $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{\text{f}}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$<br>(nm) | $\Delta \lambda$<br>(nm) | $\epsilon$<br>$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
|--------|-----------|----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| Toluen | $10^{-6}$ | 480                                    | 578                                 | 509                                  | 98                       | $2,2 \times 10^5$                              |
| ACN    |           | 470                                    | 528                                 | 481                                  | 58                       | $1,1 \times 10^5$                              |
| DCM    |           | 473                                    | 536                                 | 483                                  | 663                      | $1,1 \times 10^5$                              |
| DMF    |           | 479                                    | 553                                 | 481                                  | 54                       | $1,8 \times 10^5$                              |
| THF    |           | 478                                    | 529                                 | 482                                  | 51                       | $2,1 \times 10^5$                              |



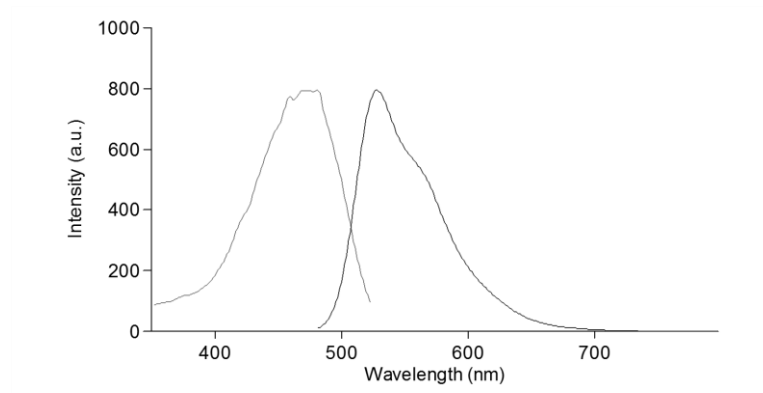
Şekil 3.9 (III) türevinin tolueen çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.10 (III) türevinin tolueen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

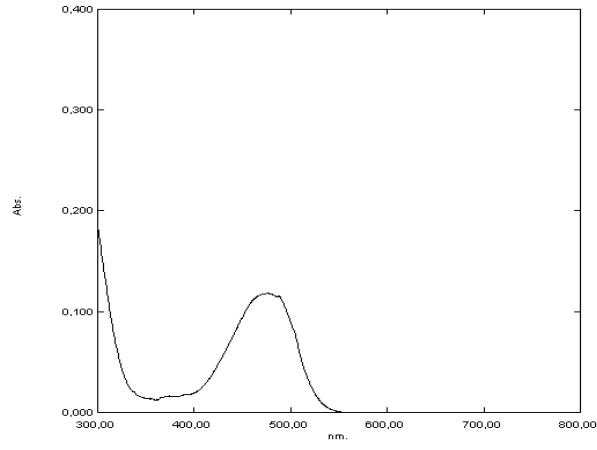


Şekil 3.11 (III) türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

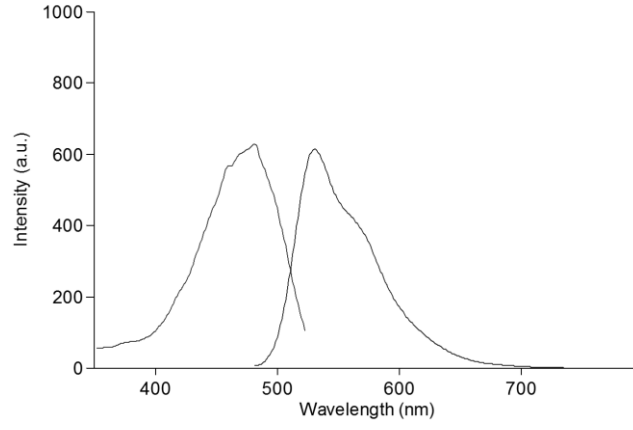


Şekil 3.12 (III) türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

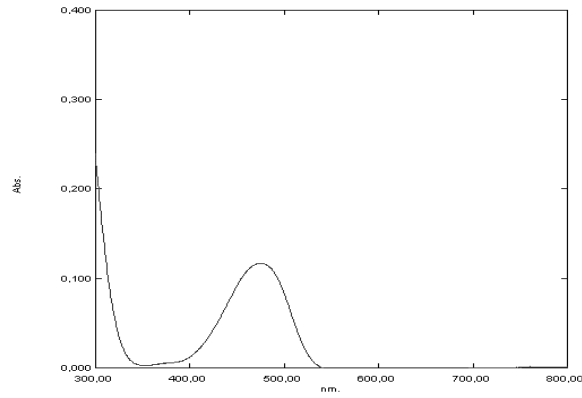




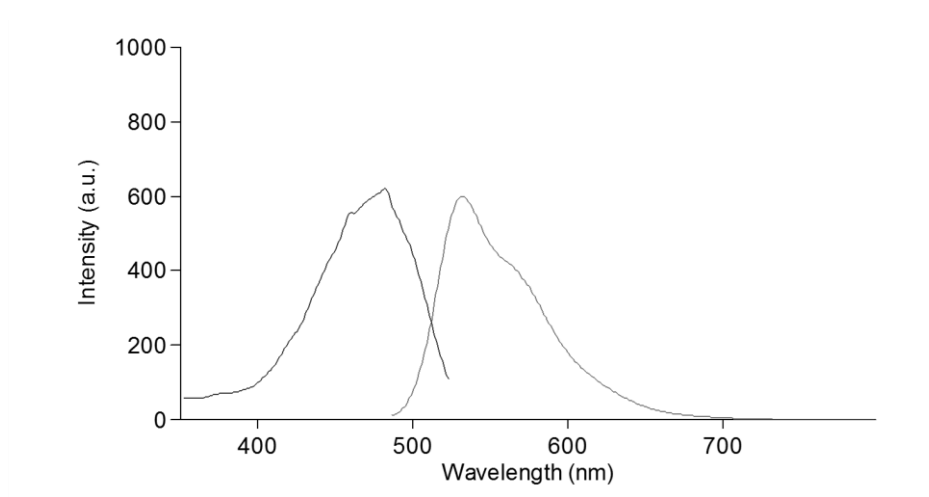
Şekil 3.13 (III) türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



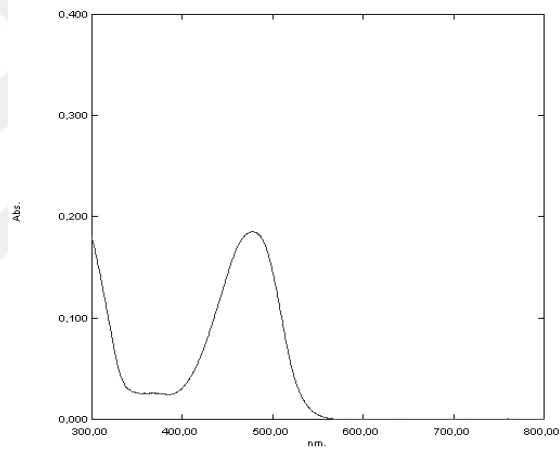
Şekil 3.14 (III) türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



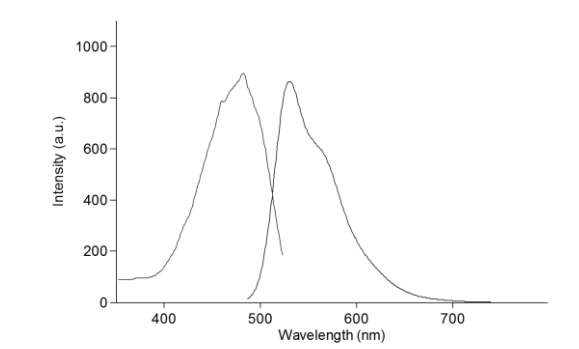
Şekil 3.15 (III) türevinin DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.16 (III) türevinin DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

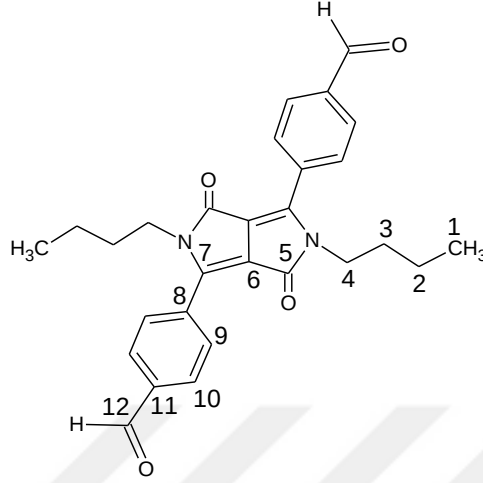


Şekil 3.17 (III) türevinin THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.18 (III) türevinin THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

**3.5 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo-[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Türevinin FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR Sonuçları**



Şekil 3.19 (IV) türevi

Tablo 3.7 (IV) türevinin FT- IR değerleri

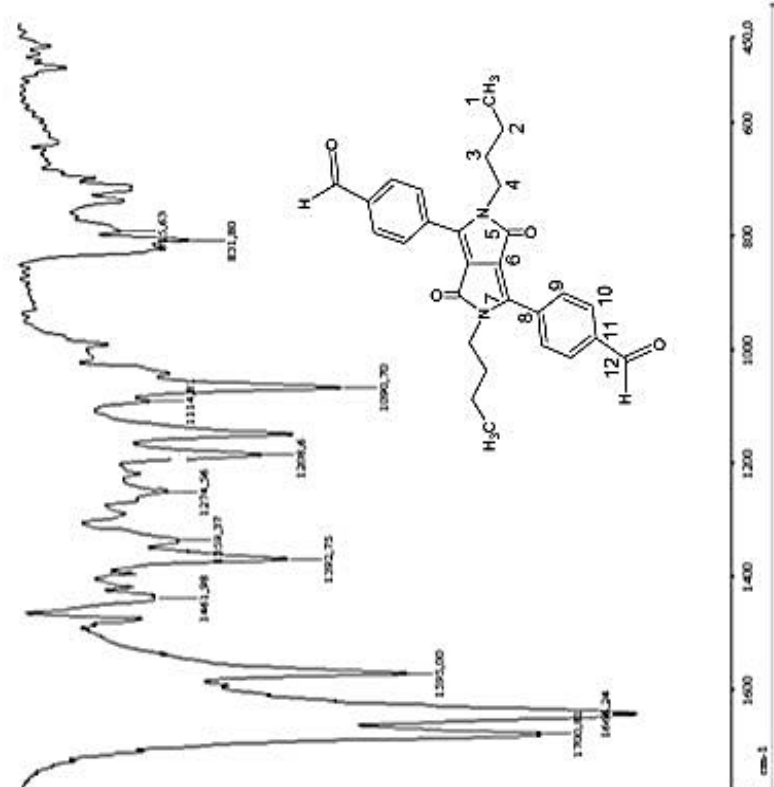
| $\bar{\nu}$ -CH <sub>2</sub> ger.(cm <sup>-1</sup> ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger.(cm <sup>-1</sup> ) | $\bar{\nu}$ -C=C ger.(cm <sup>-1</sup> ) | $\bar{\nu}$ -C-N ger.(cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| 2958, 2930, 2865                                     | 1700, 1666                               | 1595                                     | 1208                                     |

Tablo 3.8 (IV) türevinin <sup>1</sup>H NMR değerleri

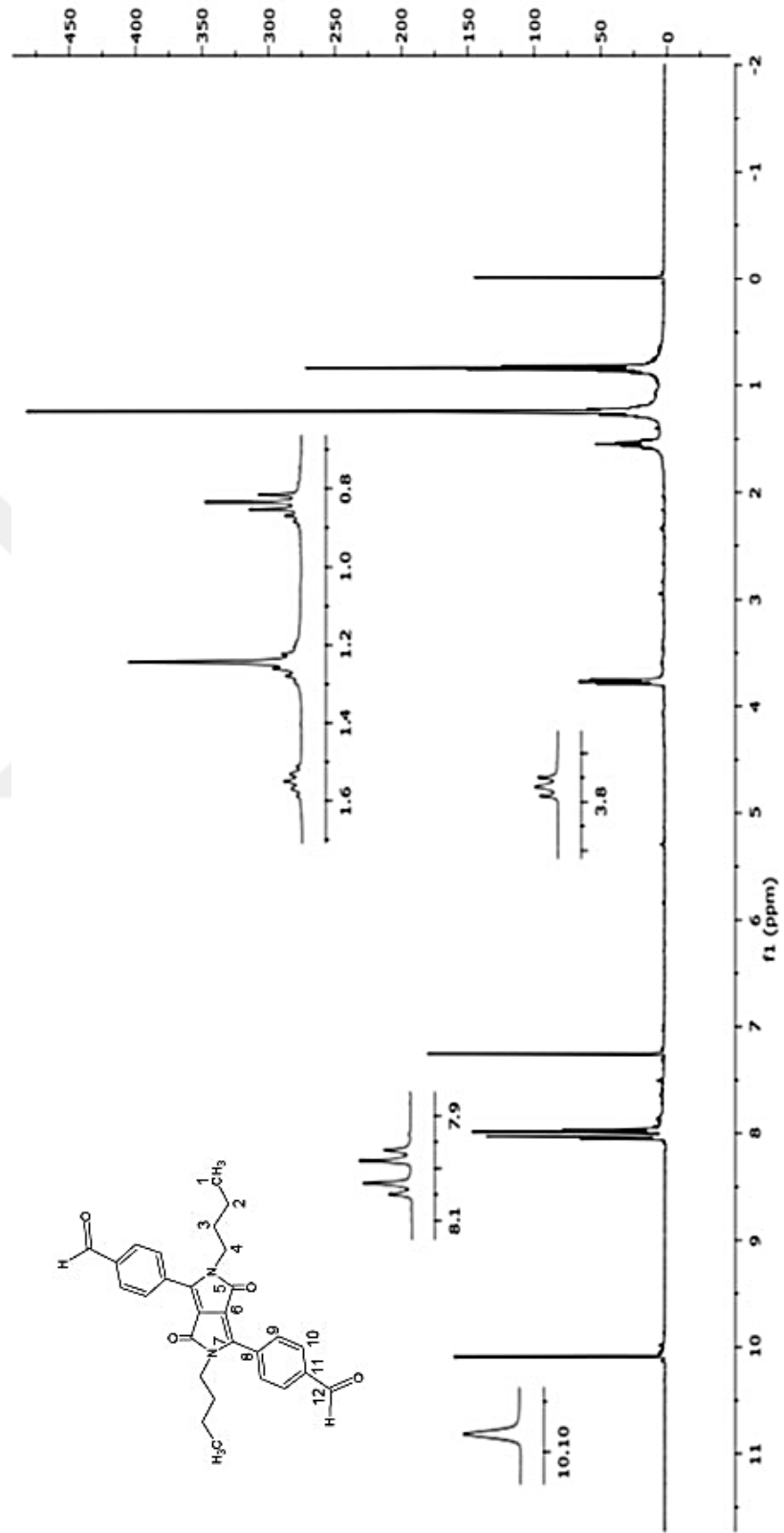
| Proton Türleri     |         | $\delta$ (ppm)                                                                         |
|--------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Alifatik Protonlar | 1,2,3,4 | ( 0,84 t, 7,6 Hz, 6H), ( 1,4 m, 4H), ( 1,6 m(5 li), 7,6 Hz, 4H), ( 3,73 t 7,6 Hz, 4H ) |
| Aromatik Protonlar | 9, 10   | ( 7,98 d, 8Hz, 4H )-( 8,4 d, 8Hz, 4H)                                                  |
| Aldehit Protonu    | 12      | (10,08 s, 2H)                                                                          |

Tablo 3.9 (IV) türevinin <sup>13</sup>C NMR değerleri

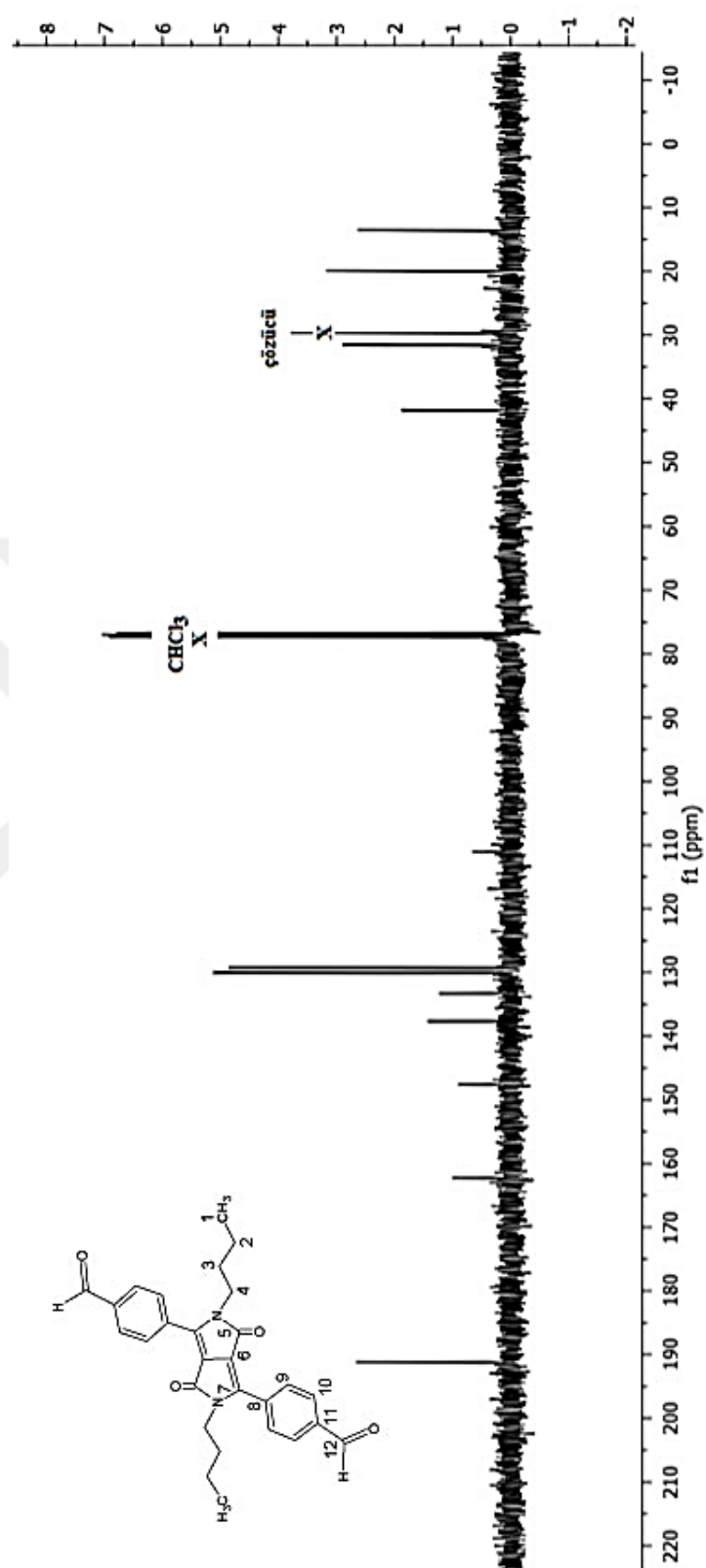
| Karbon Türleri      |                  | $\delta$ (ppm)              |
|---------------------|------------------|-----------------------------|
| Alifatik karbonlar  | C1, C2, C3, C4   | 13,48-19,82-31,52-41,82     |
| Aromatik karbonlar  | C8, C9, C10, C11 | 129,19-130,03-137,67-147,47 |
| Olefinik karbonlar  | C7, C6           | 133,29-111,14               |
| Karbonil karbonları | C5, C12          | 162,22-191,20               |



Şekil 3.20 (IV) türevinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.21 (IV) türevinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

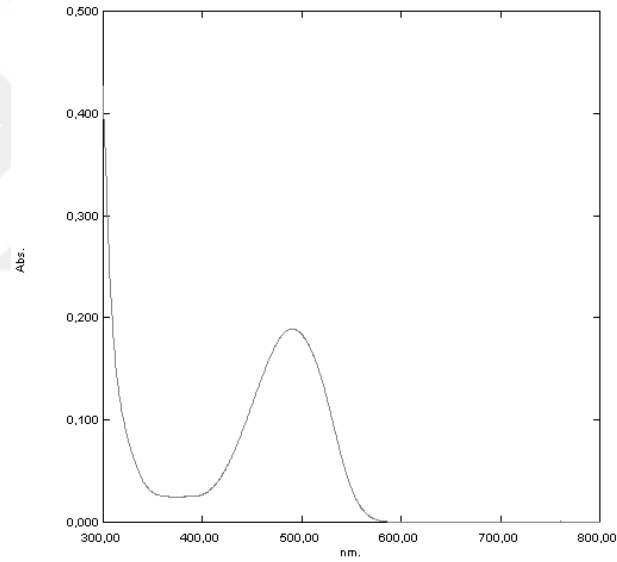


3.22 (IV) türevinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

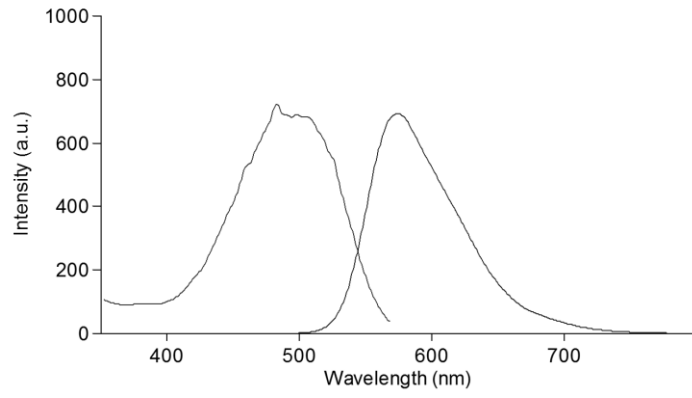
### 3.6 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-folmilfenil)pirolo-[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektroskopik Çalışmaları

Tablo 3.10 (IV) türevinin foto fiziksel parametreleri

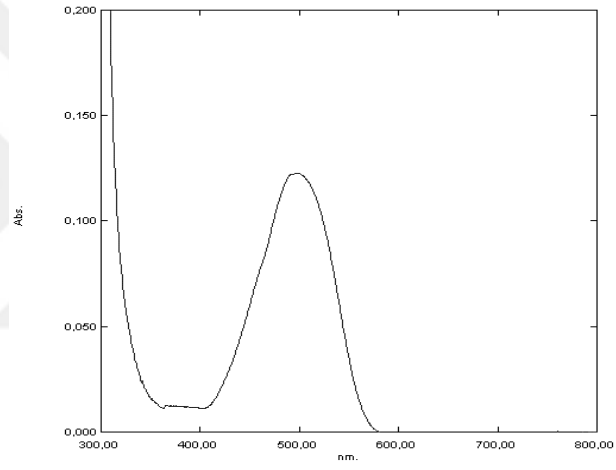
| Çözücü | C(M)      | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{\text{f}}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$<br>(nm) | $\Delta \lambda$<br>(nm) | $\epsilon$<br>$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
|--------|-----------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| ACN    | $10^{-6}$ | 490                                   | 574                                 | 574                                  | 84                       | $18 \times 10^4$                               |
| DCM    |           | 498                                   | 575                                 | 507                                  | 77                       | $12 \times 10^4$                               |
| DMF    |           | 500                                   | 581                                 | 505                                  | 81                       | $8 \times 10^4$                                |
| Toluen |           | 500                                   | 573                                 | 506                                  | 73                       | $12 \times 10^4$                               |
| THF    |           | 505                                   | 578                                 | 509                                  | 73                       | $19 \times 10^4$                               |



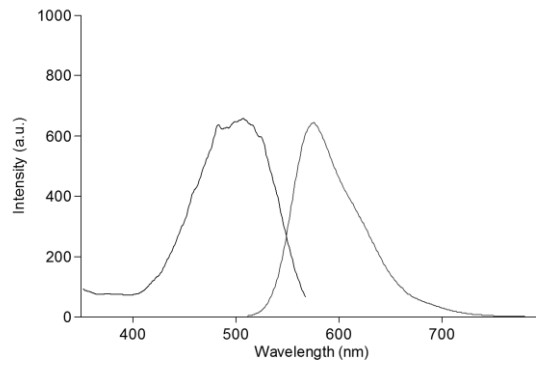
Şekil 3.23 (IV) türevinin ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.24 (IV) türevinin ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

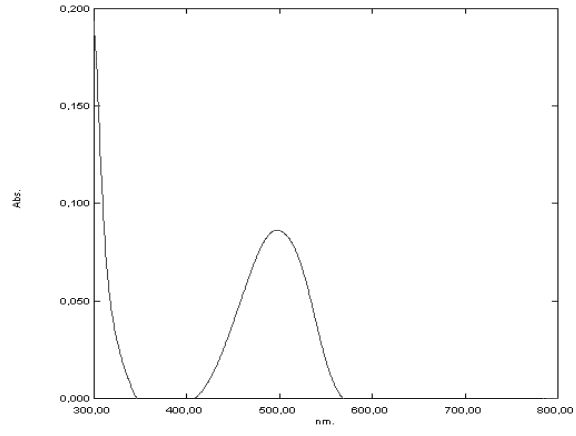


Şekil 3.25 (IV) türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

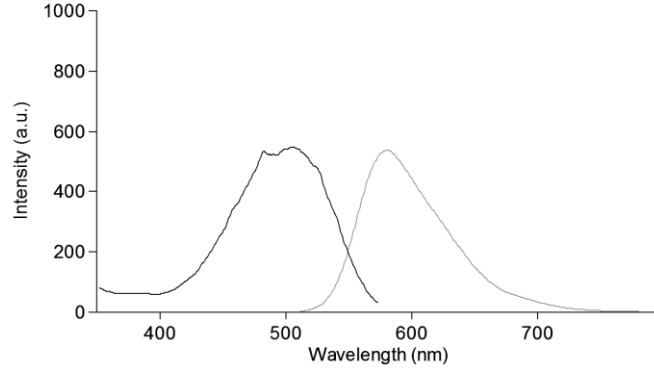


Şekil 3.26 (IV) türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

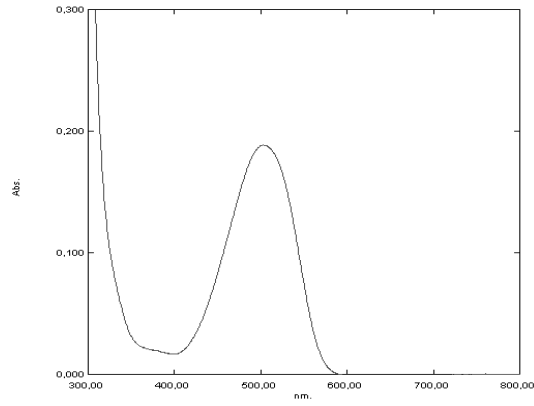




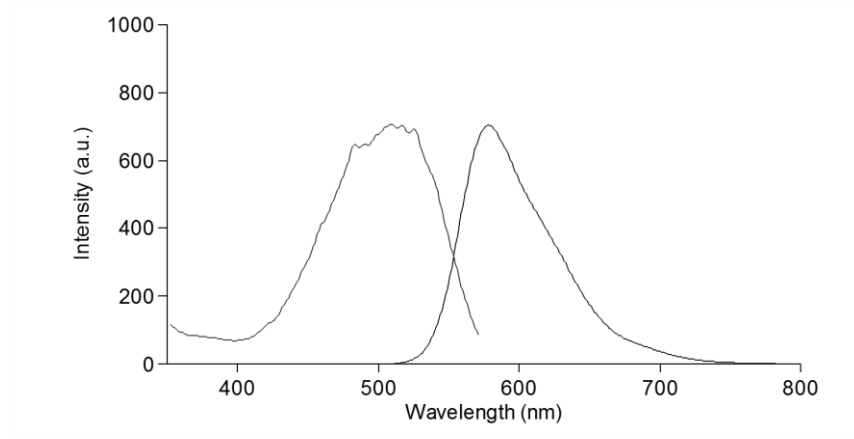
Şekil 3.27 (IV) türevinin DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



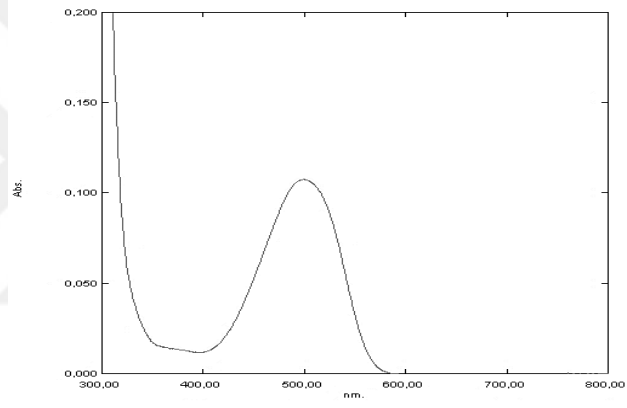
Şekil 3.28 (IV) türevinin DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



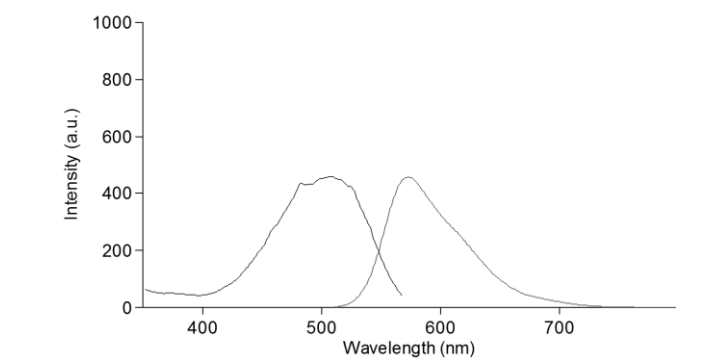
Şekil 3.29 (IV) türevinin toluen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.30 (IV) türevinin tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

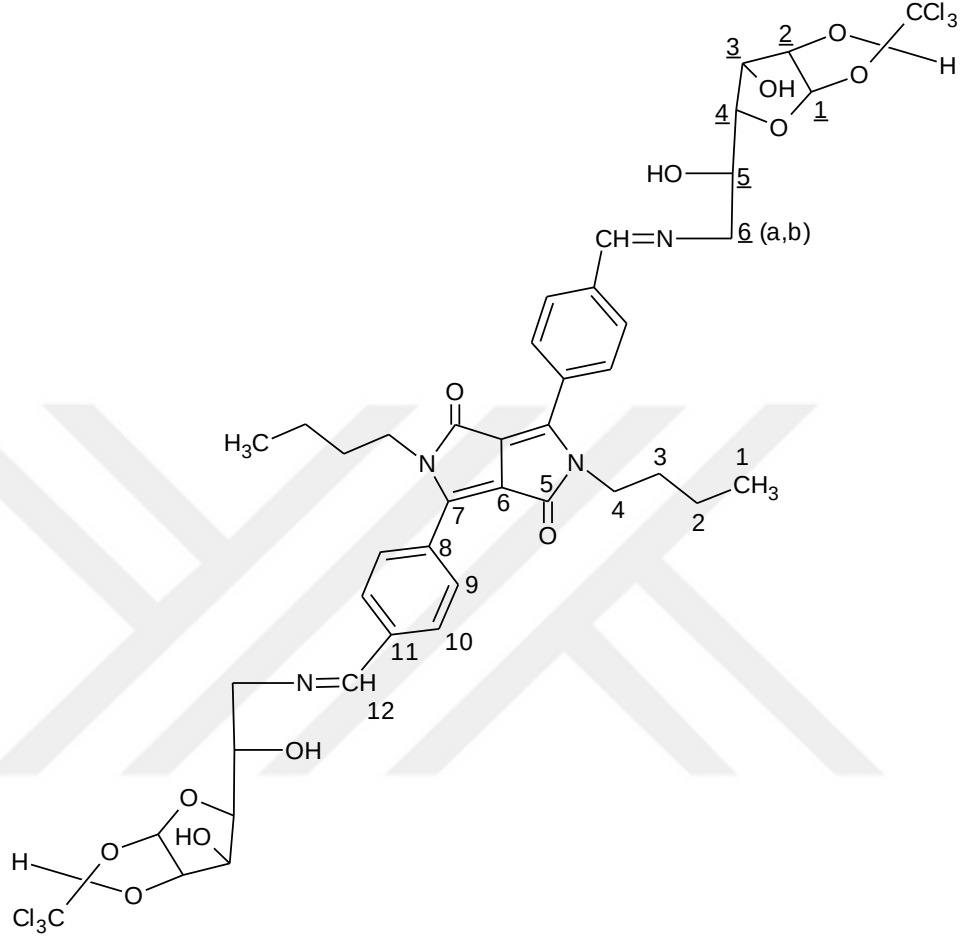


Şekil 3.31 (IV) türevinin THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.32 (IV) türevinin THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

### 3.7 DPP-I-Im-Glu Türevinin FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları



Şekil 3.33 DPP-I-Im-Glu türevi

Tablo 3.11 DPP-I-Im-Glu türevinin FT- IR değerleri

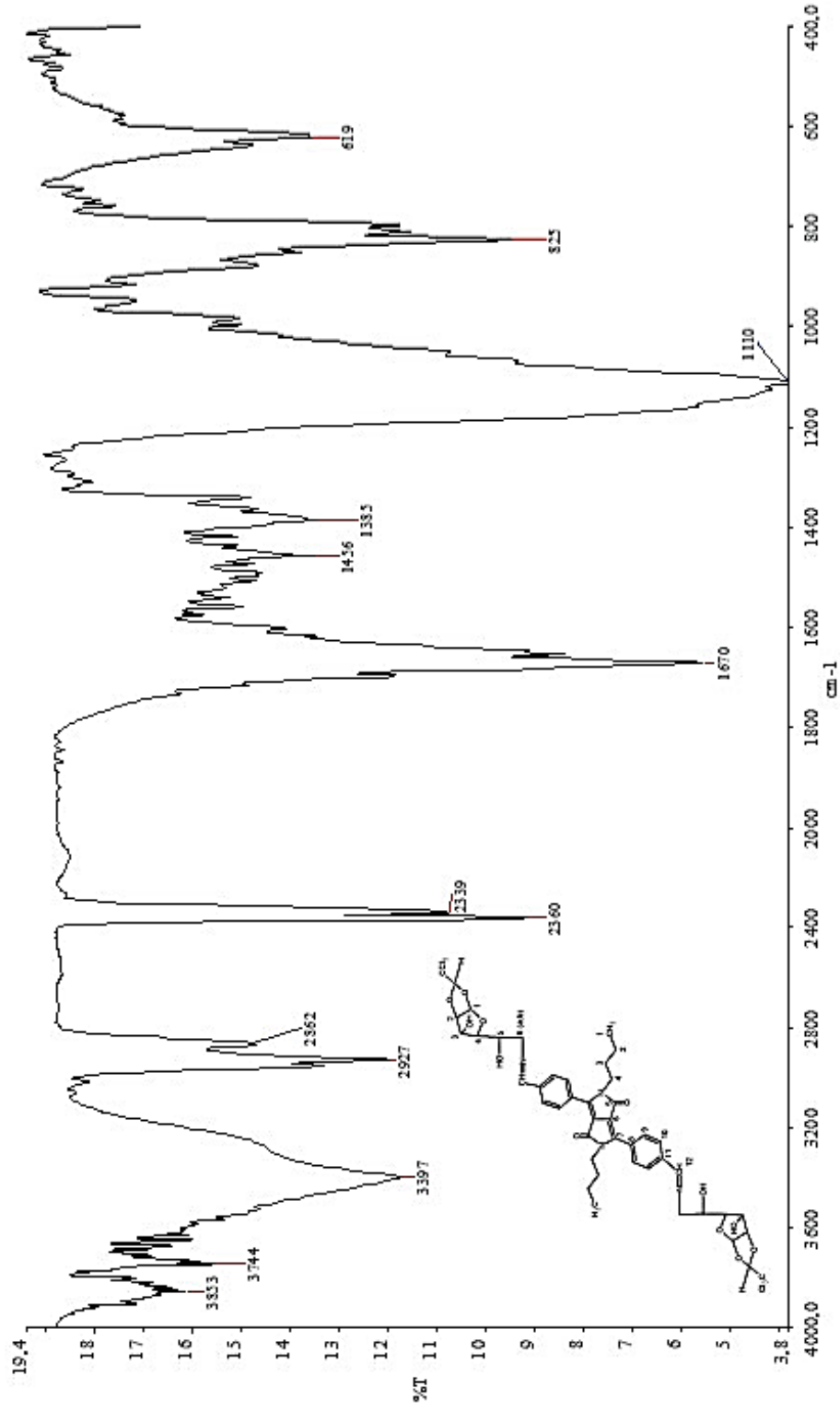
| $\bar{\nu}$ -O-H ger.<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\bar{\nu}$ -C-H ger.<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger.<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\bar{\nu}$ -C-O ger.<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 3397                                         | 2927-2862                                    | 1670                                         | 1110                                         |

Tablo 3.12 DPP-I-Im-Glu türevinin <sup>1</sup>H NMR değerleri

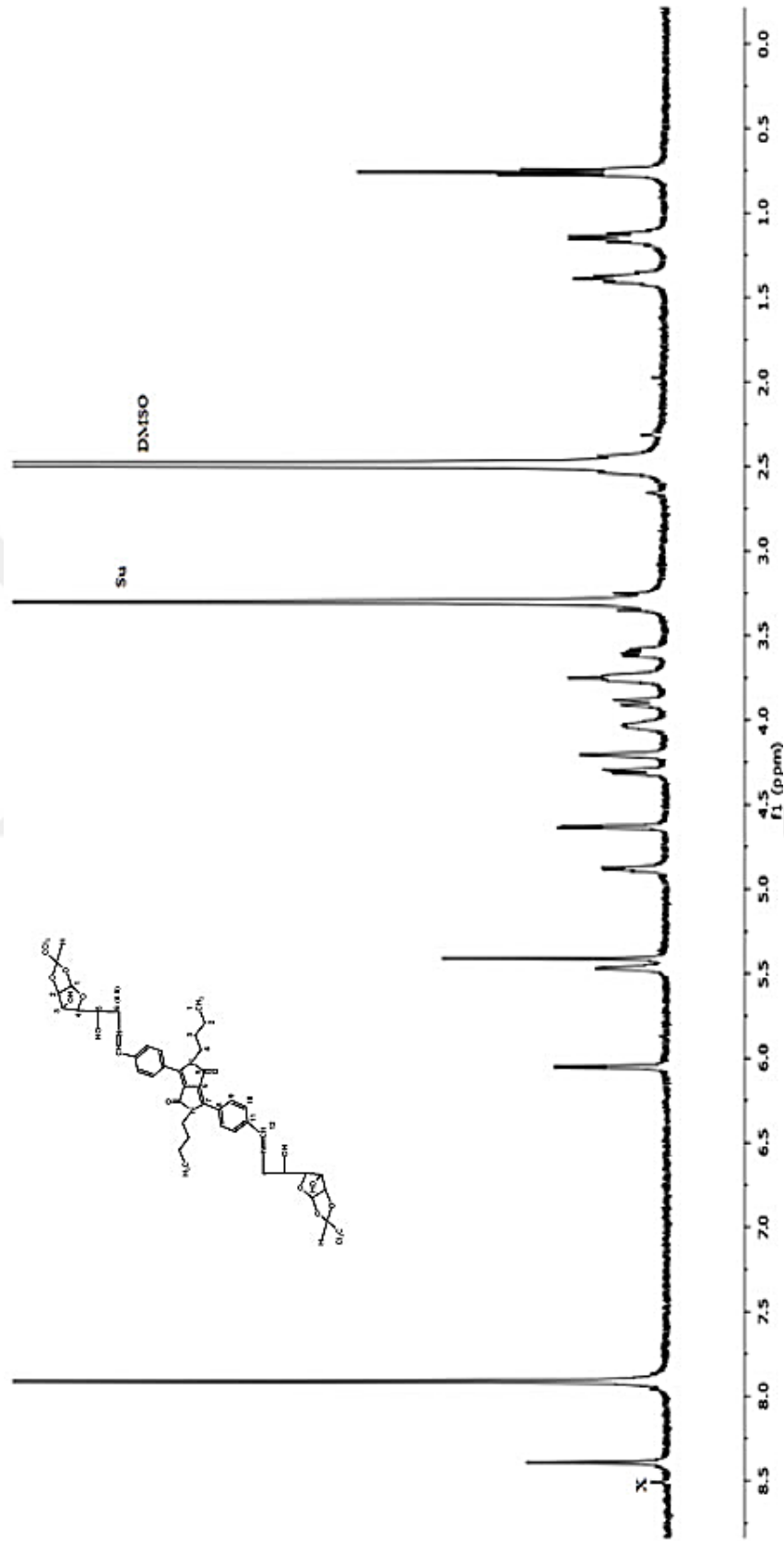
| <sup>1</sup> H NMR<br>(DMSO-d <sub>6</sub> ) |         | δ (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Alifatik Protonlar</b>                    | 1,2,3,4 | 3,75 (t, J=7,2 Hz N-CH <sub>2</sub> -, 4H)-1,38 (m(5li)-7,6 Hz -CH <sub>2</sub> -, 4H)-1,23 (m(6li)-7,6 Hz -CH <sub>2</sub> -, 4H)-1,1 (t, 7,6 Hz -CH <sub>3</sub> , 6H)                                                                                                      |
| <b>Şeker protonları</b>                      |         | 6,05 (d, 3,6 Hz, H-1)-5,41 (s, HCCl <sub>3</sub> )-5,47 (d, 3,2 Hz, H-4)-4,20 (g.s, C <sub>4</sub> -OH)-4,03 (g.s, C <sub>5</sub> -OH)-4,88 (d, 5,6 Hz, H-3)-4,63 (d, 3,6 Hz, H-2)-3,90 (dd, 12,0 Hz, H-5)-4,30 (dd, 8,8 Hz, 2,8 Hz, H-6b)-3,61 (dd, , 12,0 Hz, 5,6 Hz, H-6a) |
| <b>Aromatik Protonlar</b>                    | 9, 10   | 7,91 (g.s, Ar-H)                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>İmin Protonu</b>                          | 12      | 8,39 (s, -CH=N-, 2H)                                                                                                                                                                                                                                                          |

Tablo 3.13 DPP-I-Im-Glu türevinin <sup>13</sup>C NMR değerleri

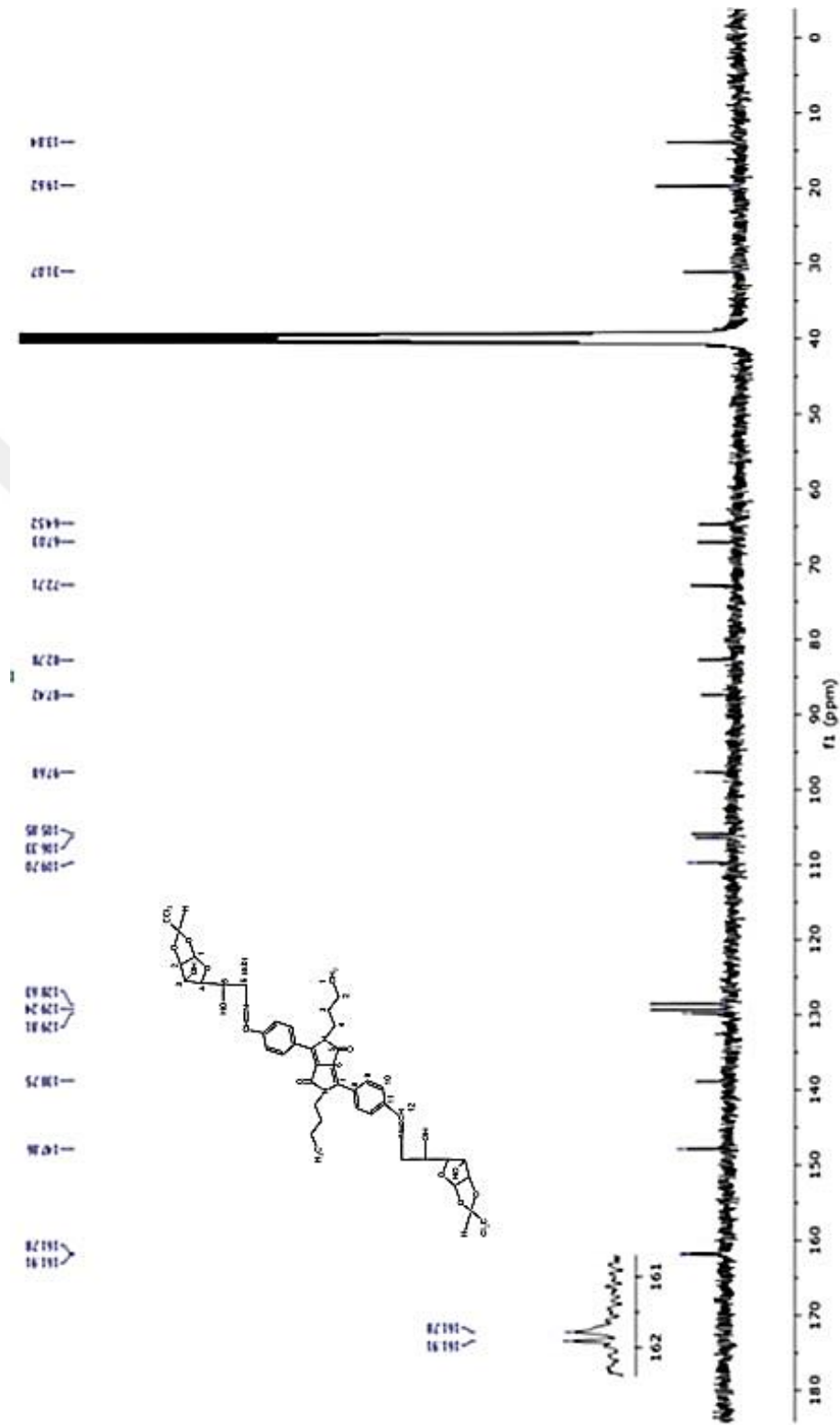
| Karbon Türleri                          |                                                                          | δ (ppm)                             |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Alifatik alkil karbonları</b>        | C1, C2, C3, C4                                                           | 13,28-19,70-31,14-41,05             |
| <b>Alifatik şeker koruma karbonları</b> | (HC-C <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , HC-C <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ) | 105,24-106,45                       |
| <b>Alifatik şeker karbonları</b>        | C1, C2, C3, C4, C5, C6                                                   | 97,63-87,35-82,66-72,80-66,97-64,60 |
| <b>aromatikkarbonlar</b>                | C8, C9, C10, C11,                                                        | 128,49-129,23-138,89-147,86         |
| <b>olefinikkarbonlar</b>                | C7, C6                                                                   | 109,70(-C=C-), 129,75(-C=C-)        |
| <b>Karbonil ve imin karbonları</b>      | C5, C12                                                                  | 161,91 (C=O), 161,78 (C=N-)         |



Şekil 3.34 DPP-I-Im-Glu türevinin FT-IR spektrumu

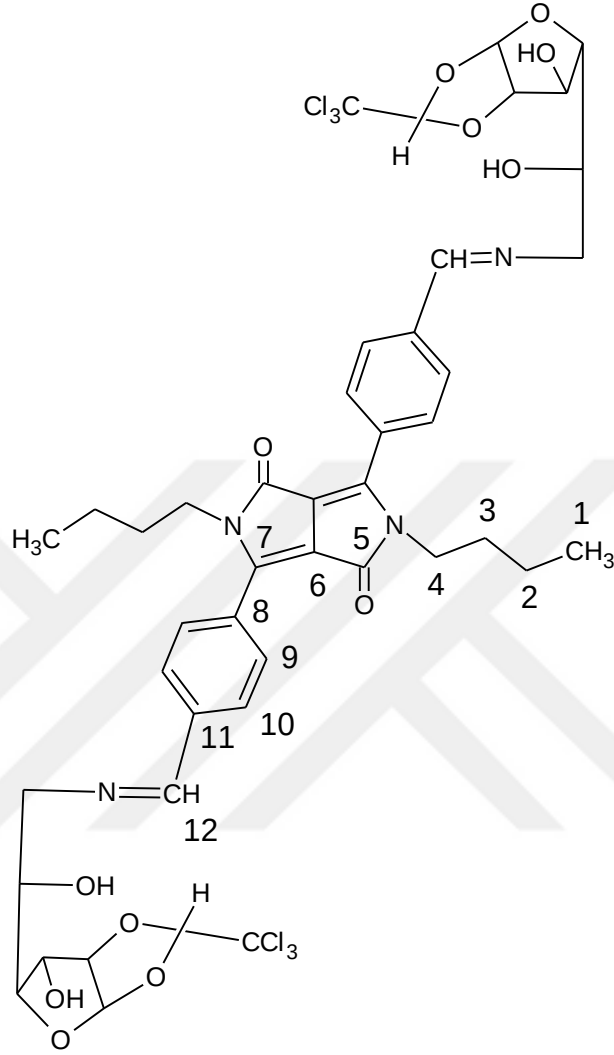


Şekil 3.35 DPP-I-Im-Glu türevinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.36 DPP-I-Im-Glu türevinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu

### 3.8 DPP-I-Im-Gal Türevinin FT-IR ve $^1\text{H}$ NMR Spektrumları

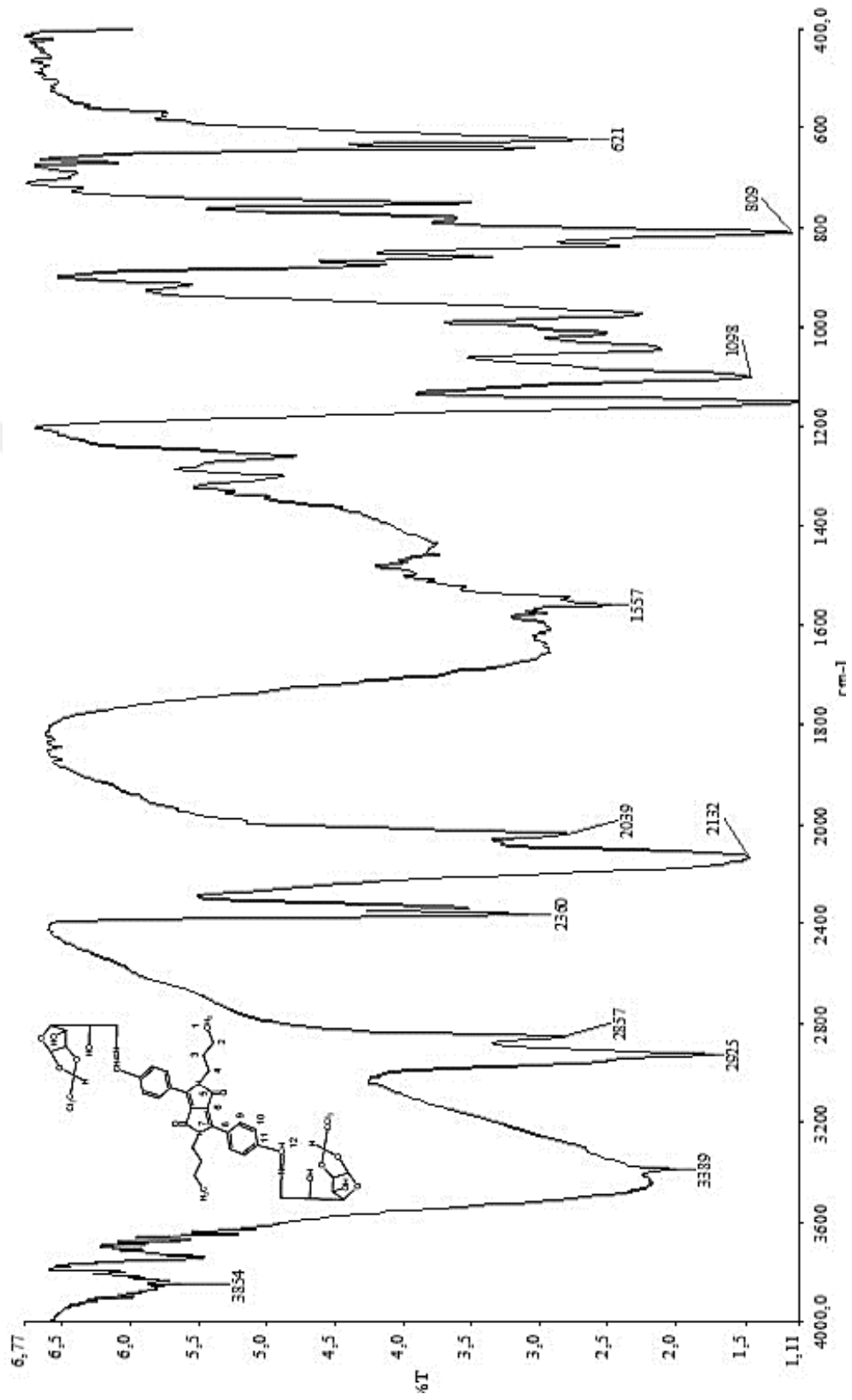


Şekil 3.37 DPP-I-Im-Gal türevi

Tablo 3.14 DPP-I-Im-Gal türevinin FT-IR değerleri

| $\bar{\nu}\text{-O-H ger. (cm}^{-1}\text{)}$ | $\bar{\nu}\text{-C-H ger. (cm}^{-1}\text{)}$ | $\bar{\nu}\text{-C=O ger. (cm}^{-1}\text{)}$ | $\bar{\nu}\text{-C-O ger. (cm}^{-1}\text{)}$ |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 3389                                         | 2925-2857                                    | 1557                                         | 1198                                         |





Şekil 3.38 DPP-I-Im-Gal türevinin FT-IR spektrumu

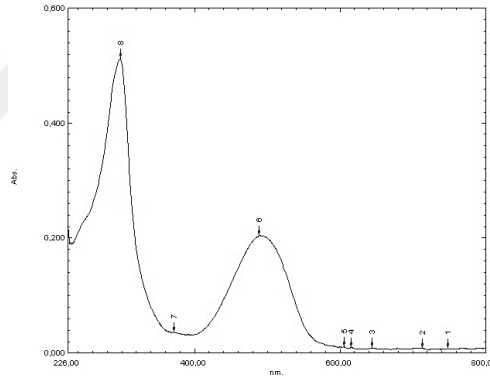
### 3.9 DPP-I-Im-Glu ve DPP-I-Im-Gal Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

Tablo 3.15 DPP-I-Im-Glu türevinin foto fiziksel parametreleri

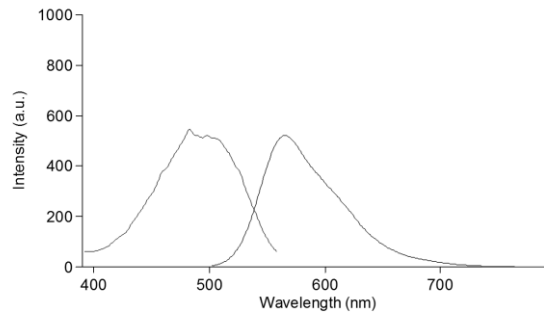
| Çözücü | C(M)      | $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^f$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$<br>(nm) | $\Delta \lambda$<br>(nm) | $\epsilon$<br>$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
|--------|-----------|----------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| DCM    | $10^{-6}$ | 485                                    | 570                        | 492                                  | 85                       | $20 \times 10^4$                               |
| Etanol |           | 490                                    | 589                        | 498                                  | 99                       | $25 \times 10^4$                               |

Tablo 3.16 DPP-I-Im-Gal türevinin foto fiziksel parametreleri

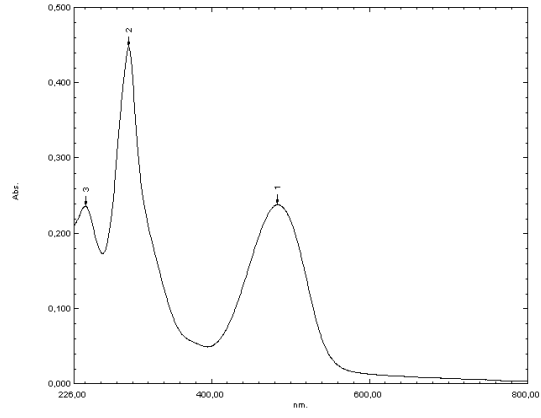
| Çözücü | C(M)      | $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^f$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$<br>(nm) | $\Delta \lambda$ (nm) | $\epsilon$<br>$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ |
|--------|-----------|----------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------|
| DCM    | $10^{-6}$ | 486                                    | 582                        | 492                                  | 96                    | $1 \times 10^5$                                |
| Etanol |           | 450                                    | 585                        | 476                                  | 135                   | $15 \times 10^5$                               |



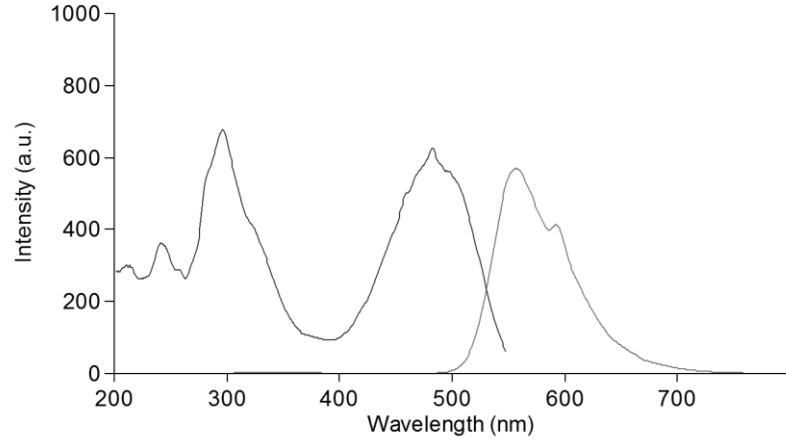
Şekil 3.39 DPP-I-Im-Glu türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



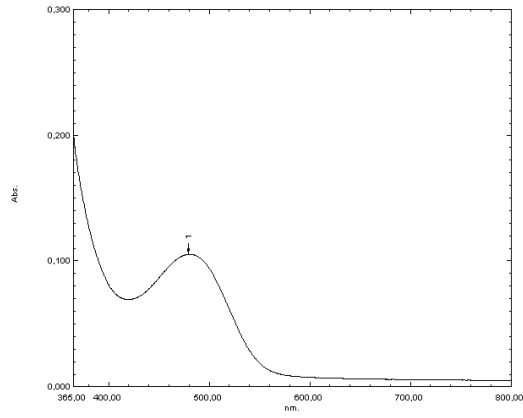
Şekil 3.40 DPP-I-Im-Glu türevinin DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



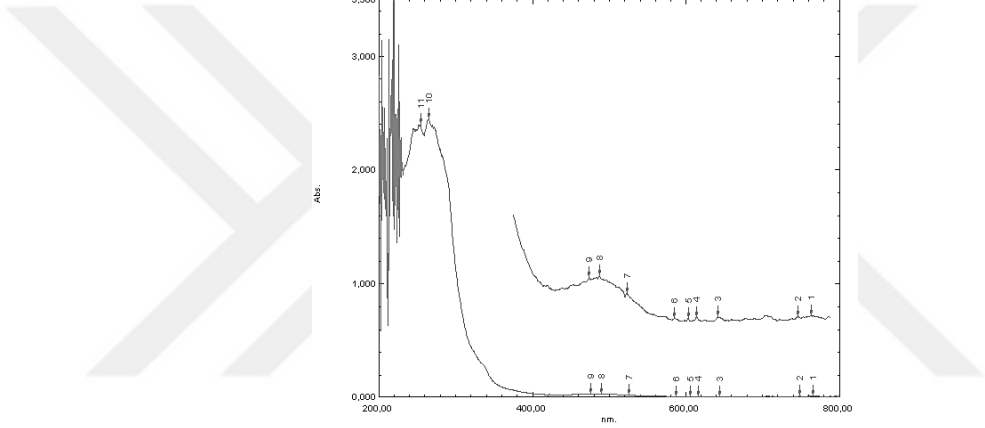
Şekil 3.41 DPP-I-Im-Glu türevinin DCM çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



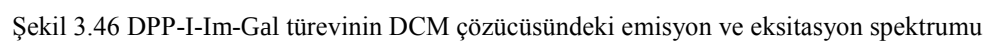
Şekil 3.42 DPP-I-Im-Glu türevinin DCM çözütüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



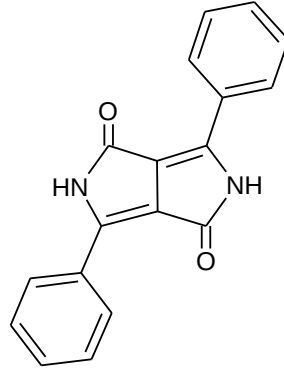
Şekil 3.43 DPP-I-Im-Gal türevinin DCM çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.45 DPP-I-Im-Gal türevinin DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



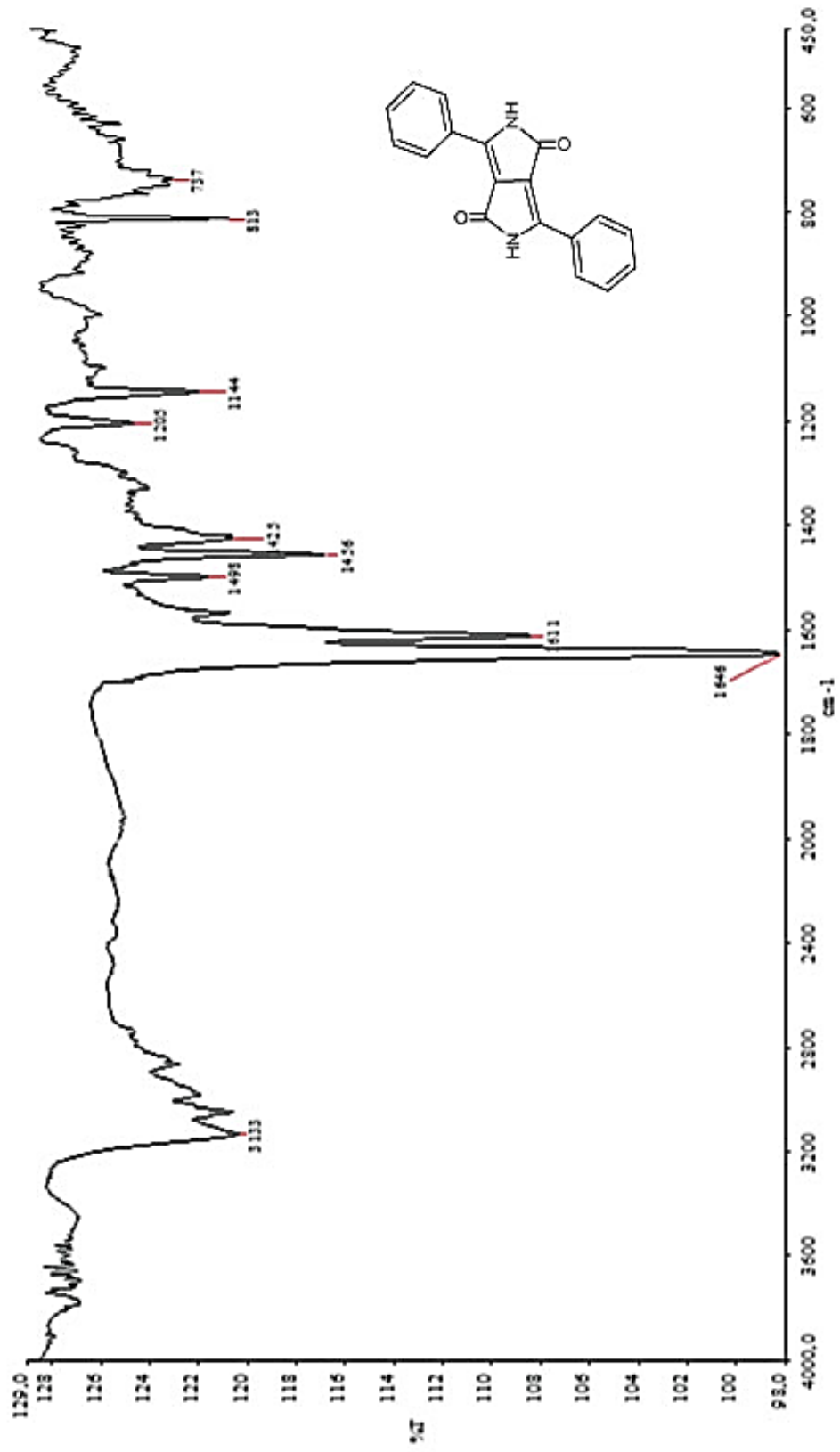
### 3.10 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (I) FT-IR Spektrumu



Şekil 3.47 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (I) türevi

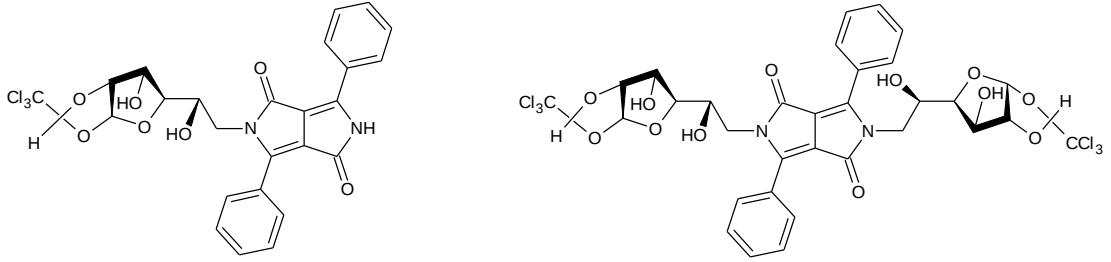
Tablo 3.17 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion'un FT-IR verileri

| $\bar{\nu}_{\text{N-H ger.}}(\text{cm}^{-1})$ | $\bar{\nu}_{\text{C-H ger.}}(\text{cm}^{-1})$ | $\bar{\nu}_{\text{C=O ger.}}(\text{cm}^{-1})$ | $\bar{\nu}_{\text{-C=C- ger.}}(\text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 3133                                          | 3000-3100                                     | 1646                                          | 1611                                            |



Şekil 3.48 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un FT-IR spektrumu

### 3.11 DPP-N-Glu ve DPP-N,N'-Glu Türevinin FT-IR Spektrumları



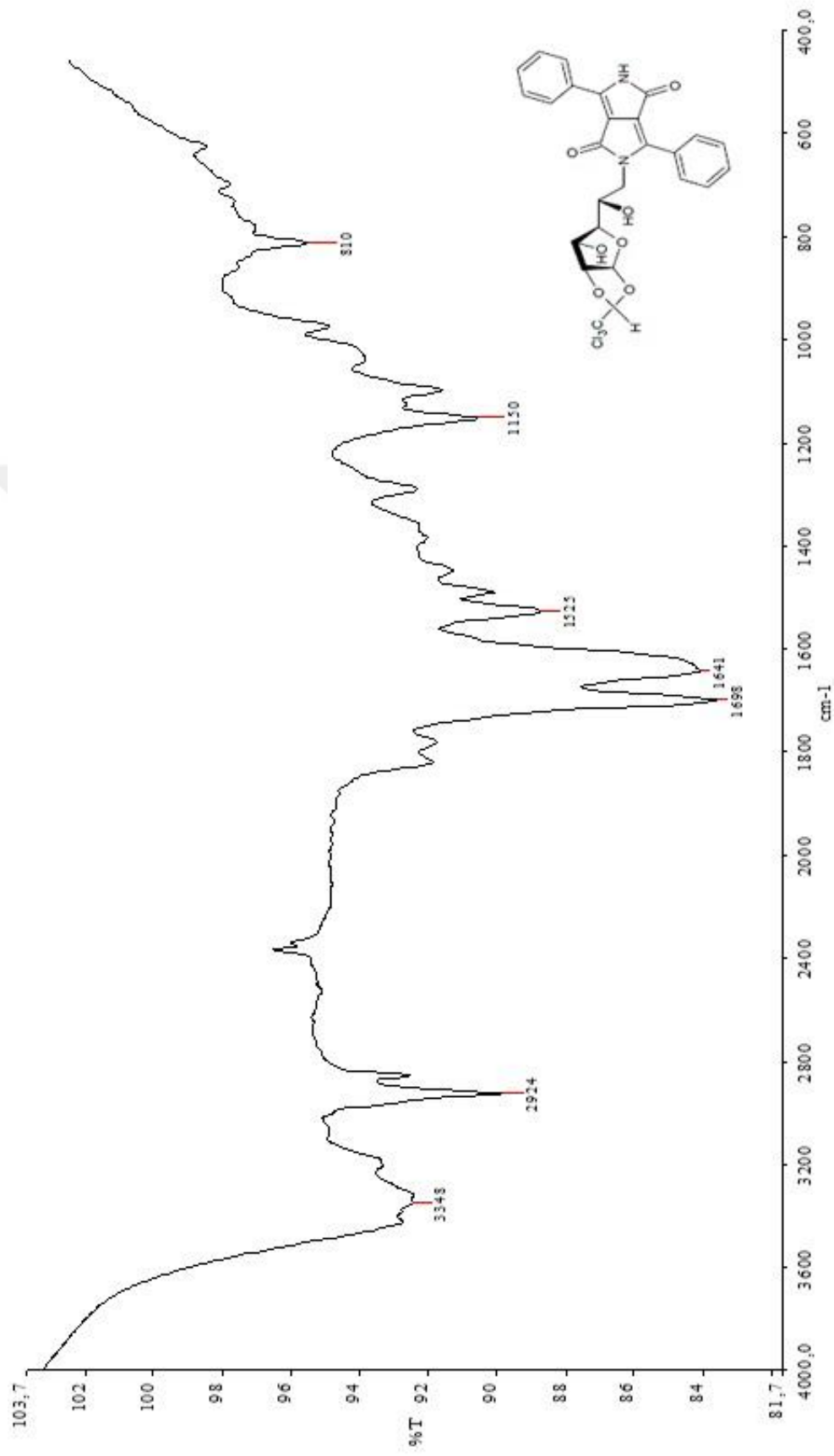
Şekil 3.49 DPP-N-Glu ve DPP-N,N'-Glu Türevleri

Tablo 3.18 DPP-N-Glu Türevinin FT-IR verileri

| $\bar{\nu}$ -O-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=C- ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-Oger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 3348                                       | 2924                                       | 1698, 1641                                 | 1525                                        | 1150                                      |

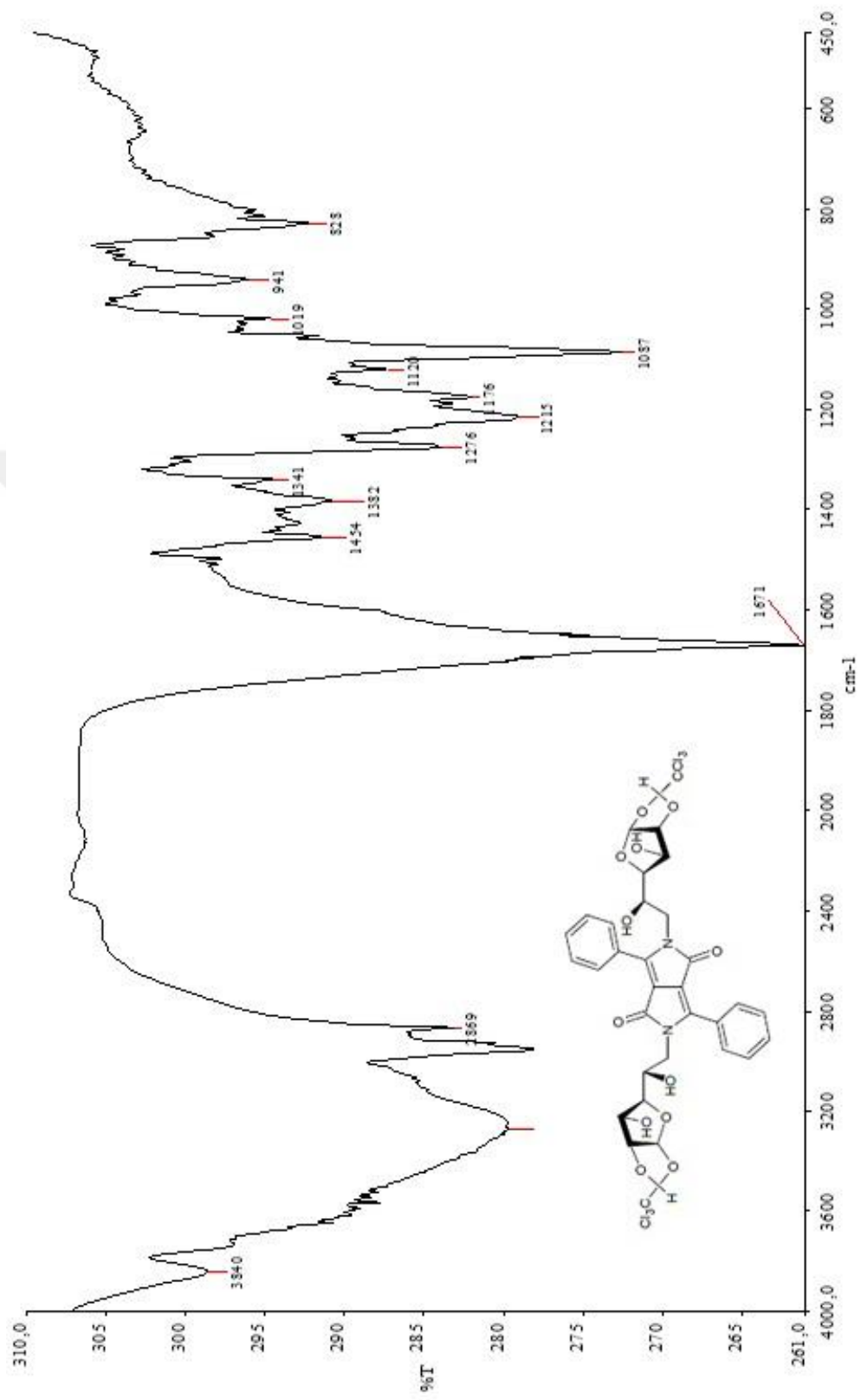
Tablo 3.19 DPP-N,N'-Glu Türevinin FT-IR verileri

| $\bar{\nu}$ -O-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-Hger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3274                                       | 2958, 2869                                | 1671                                       | 1087                                       |



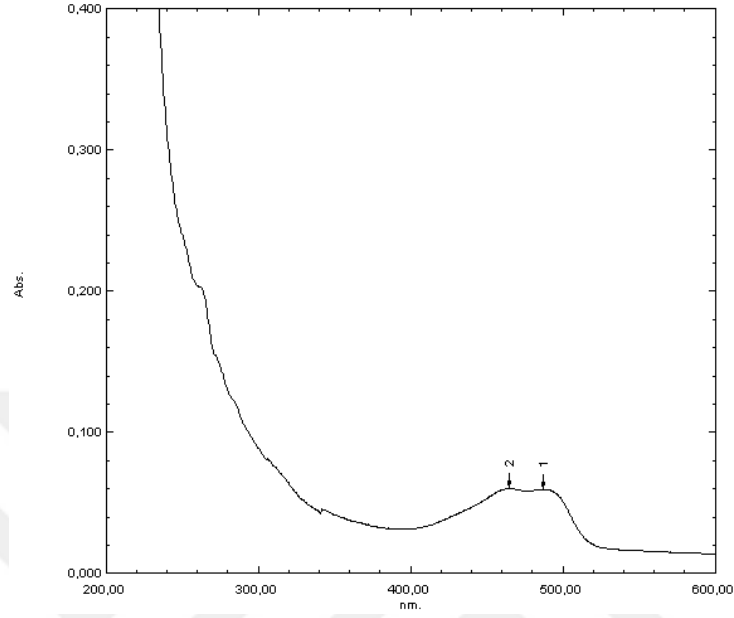
Şekil 3.50 DPP-N-Glu türevinin etanol çözütüsündeki FT-IR spektrumu



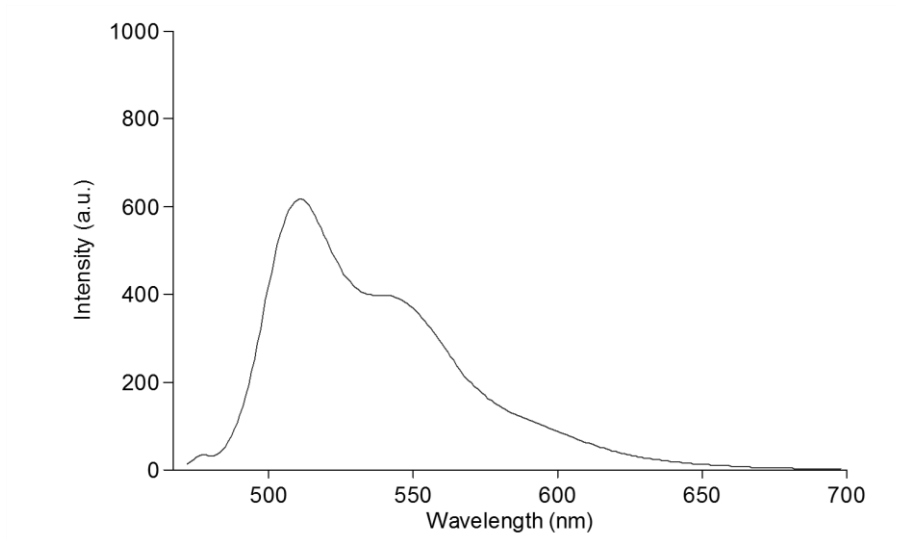


Şekil 3.51 DPP-N,N-Glu türevinin FT-IR spektrum

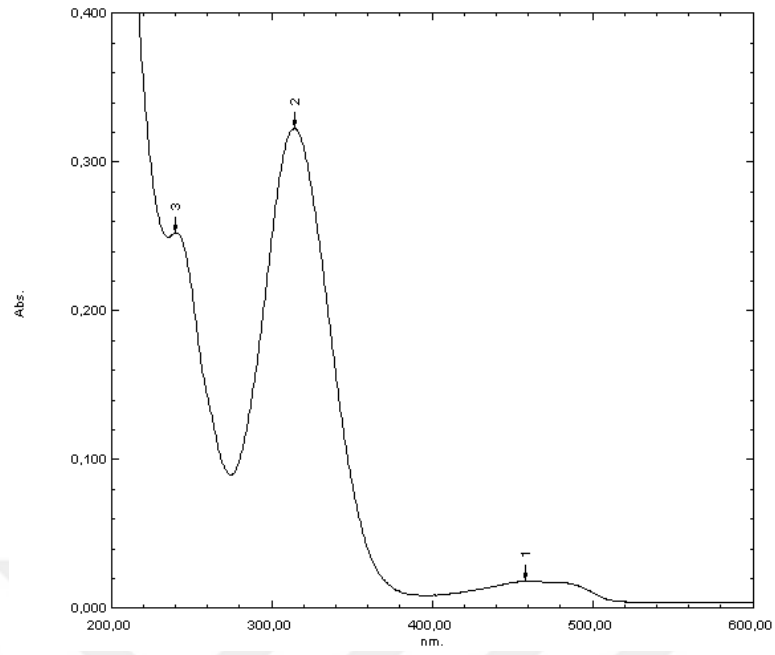
### 3.12 DPP-N-Glu ve DPP-N,N'-Glu Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları



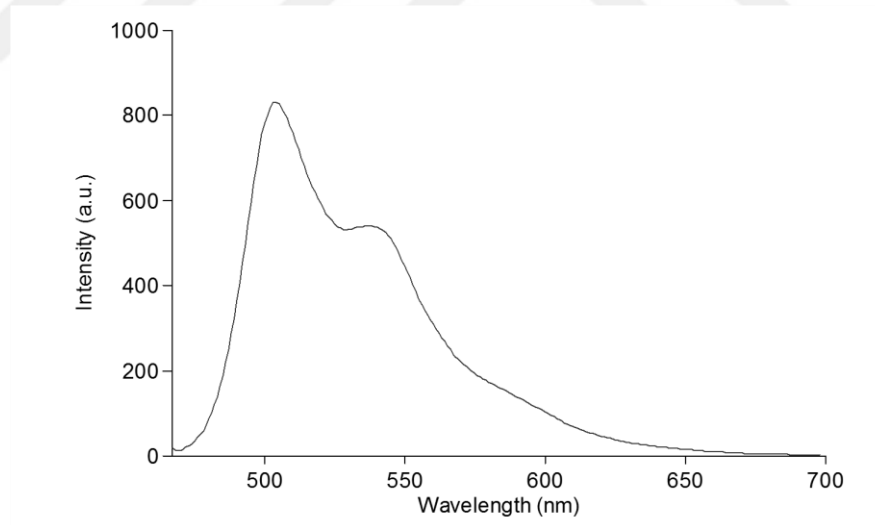
Şekil 3.52 DPP-N-Glu türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.53 DPP-N-Glu türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



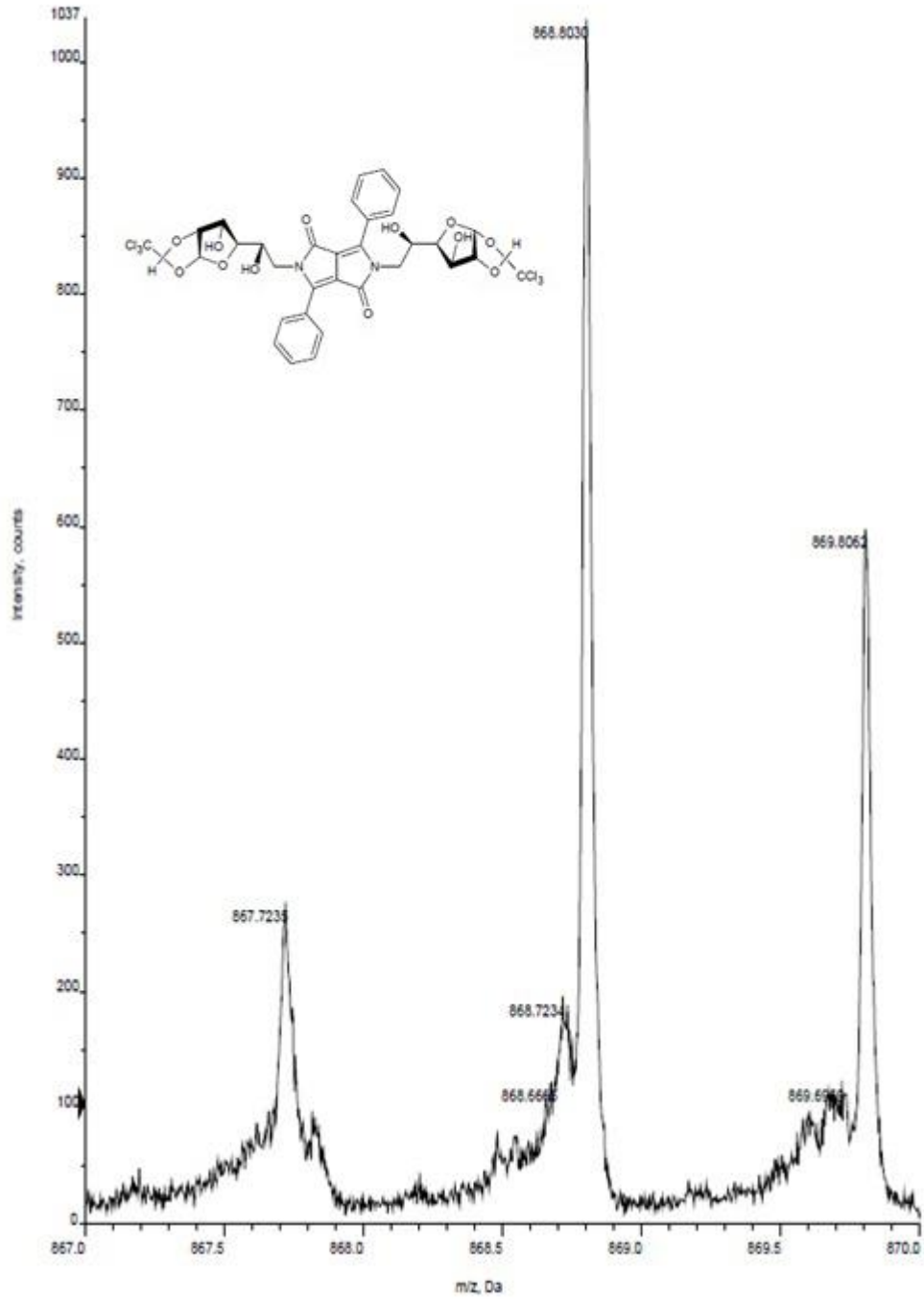
Şekil 3.54 DPP-N,N'-Glu türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.55 DPP-N,N'-Glu türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

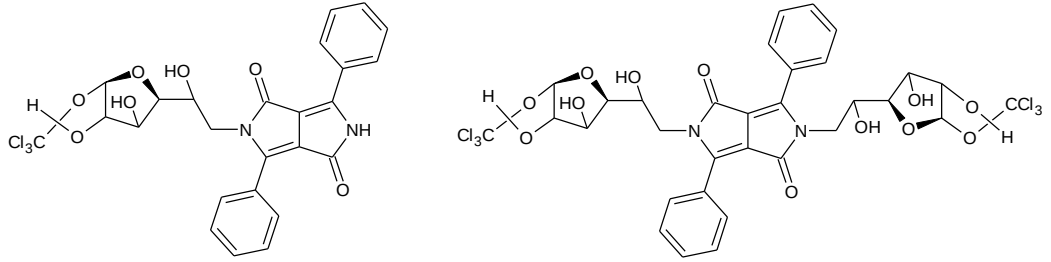
+TOF MS: 25 MCA scans from Sample 1 (TuneSampleID) of saip47\_867\_T.wiff  
a=5.73369439234647570e-004, 10=2.08222580098663460e+000 (DuoSpray (I))

Max. 1037.0 counts.



Şekil 3.56 DPP-N,N'-Glu türevinin LCMS spektrumu

### 3.13 DPP-N-Gal ve DPP-N,N'-Gal Türevinin FT-IR Spektrumları



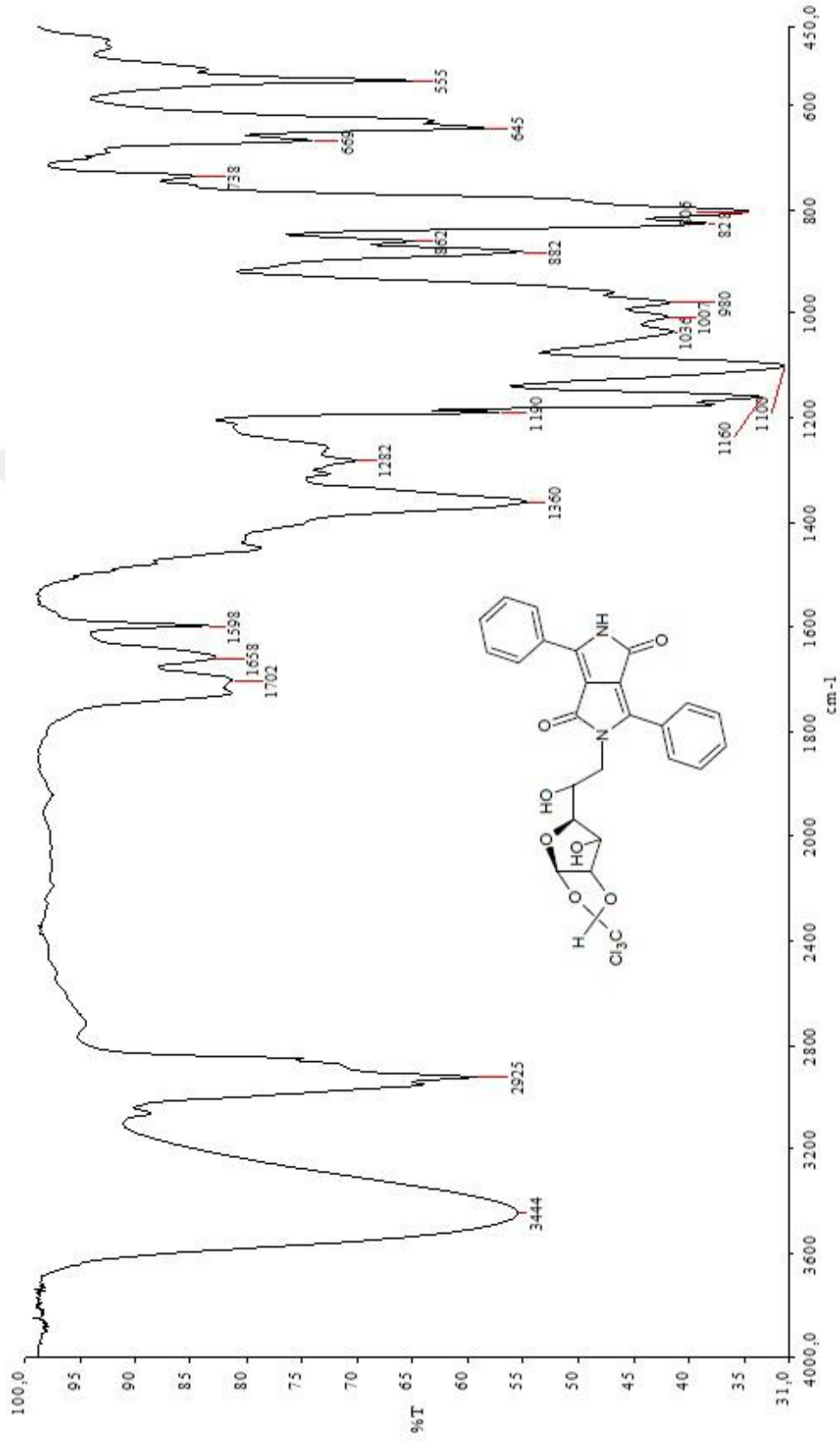
Şekil 3.57 DPP-N-Gal ve DPP-N,N'-Gal Türevleri

Tablo 3.20 DPP-N-Gal Türevinin FT-IR verileri

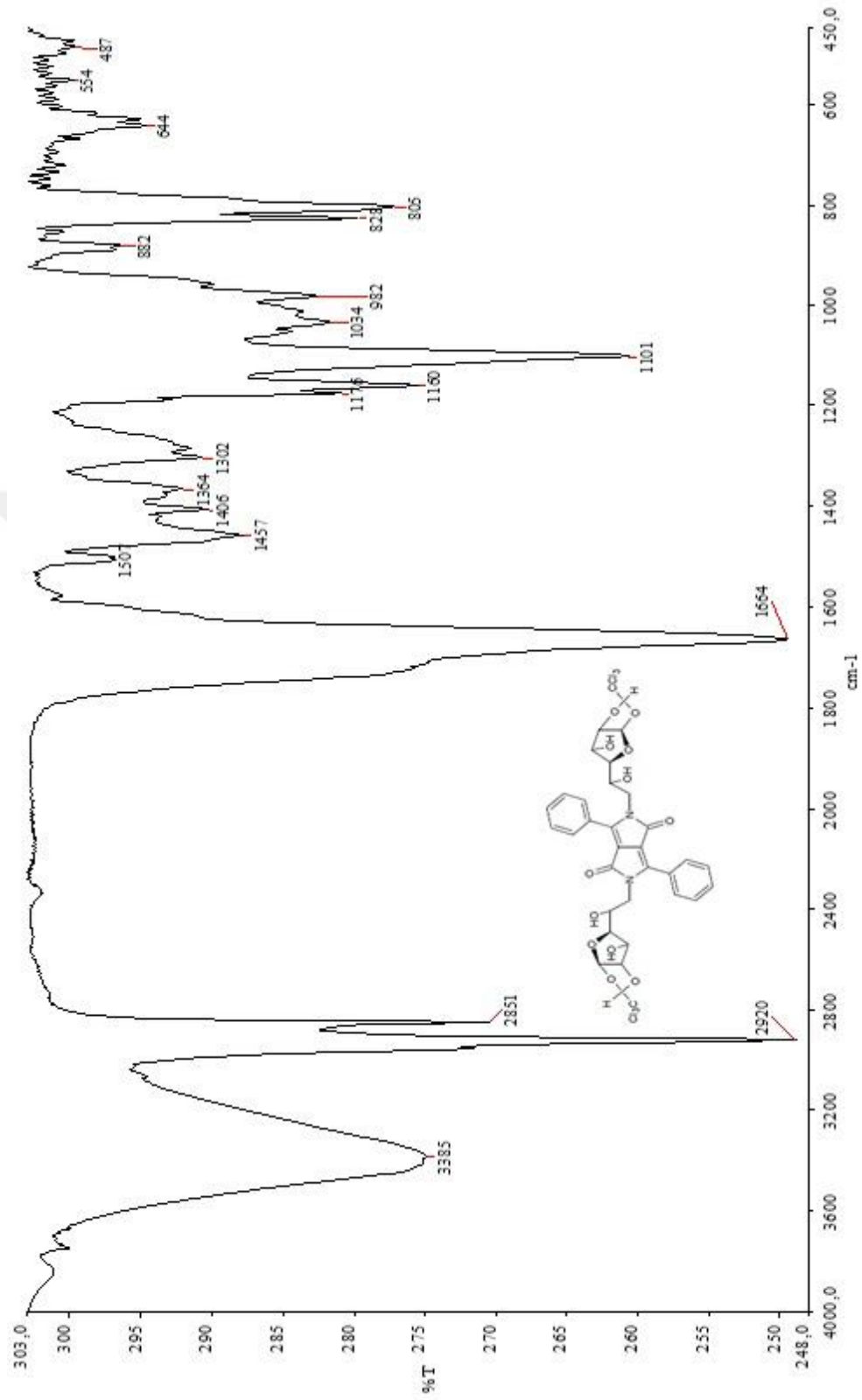
| $\bar{\nu}$ -O-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=C-ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -N-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3444                                       | 2950-2850                                  | 1702, 1658                                 | 1598                                       | -                                          |

Tablo 3.21 DPP-N,N'-Gal Türevinin FT-IR verileri

| $\bar{\nu}$ -O-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-H ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C=O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\bar{\nu}$ -C-O ger. ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3385                                       | 2920, 2851                                 | 1664                                       | 1101                                       |

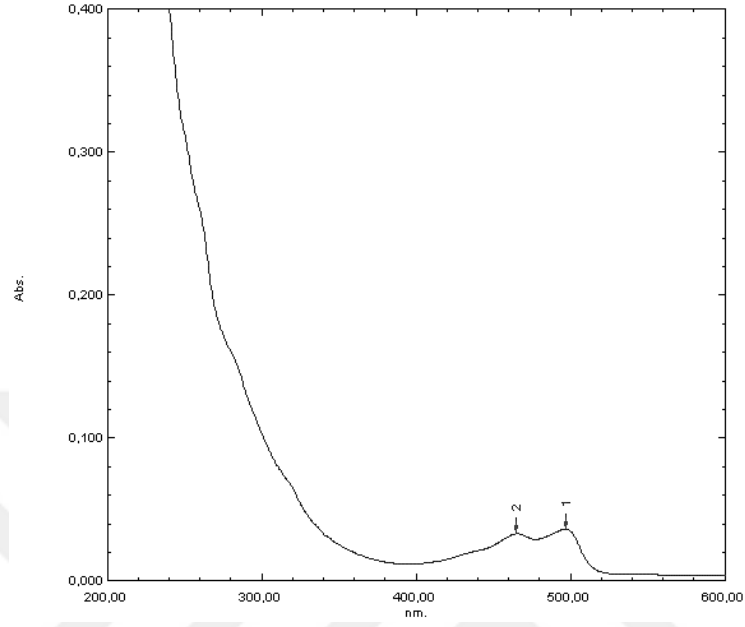


Şekil 3.58 DPP-N-Gal türevinin FT-IR spektrumu

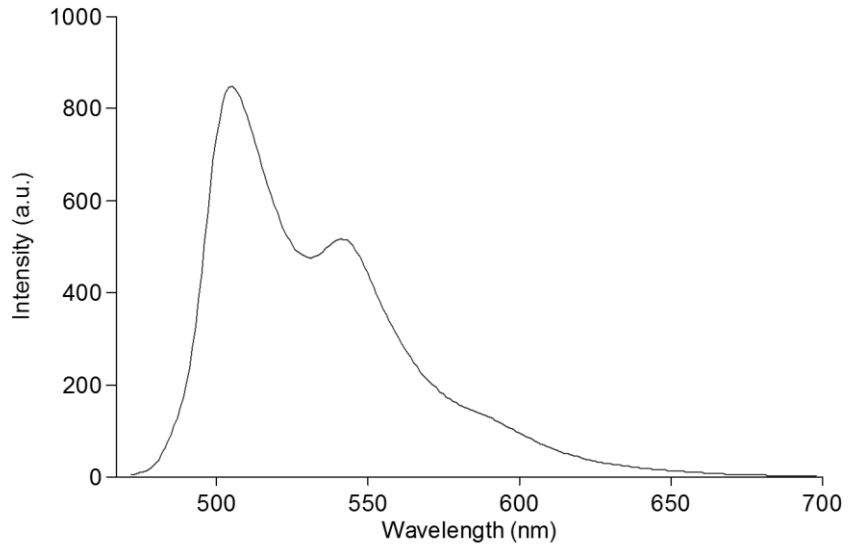


Şekil 3.59 DPP-N,N-Gal türevinin FT-IR spektrumu

### 3.14 DPP-N-Gal ve DPP-N,N'-Gal Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

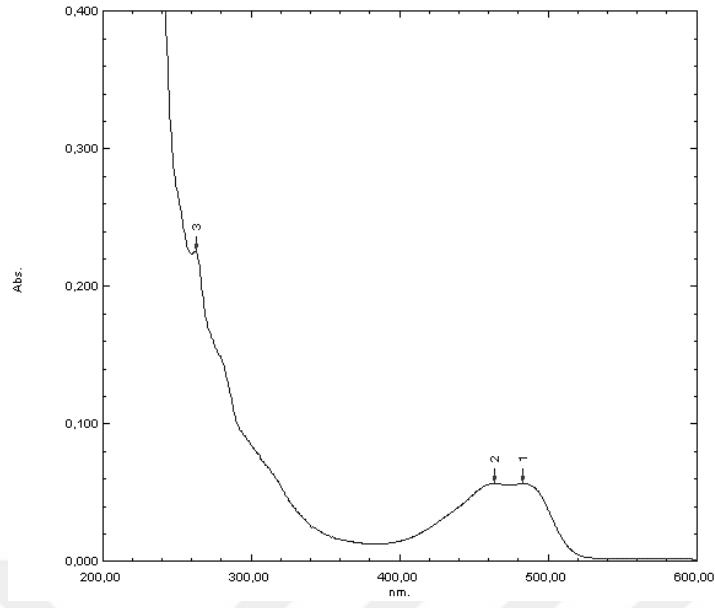


Şekil 3.60 DPP-N-Gal türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

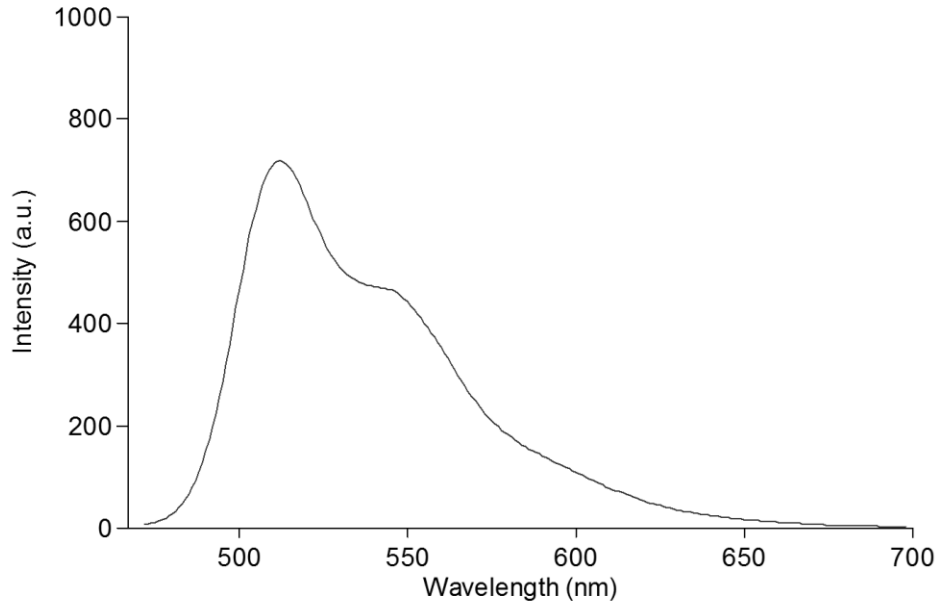


Şekil 3.61 DPP-N-Gal türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu





Şekil 3.62 DPP-N,N'-Gal türevinin etanol çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

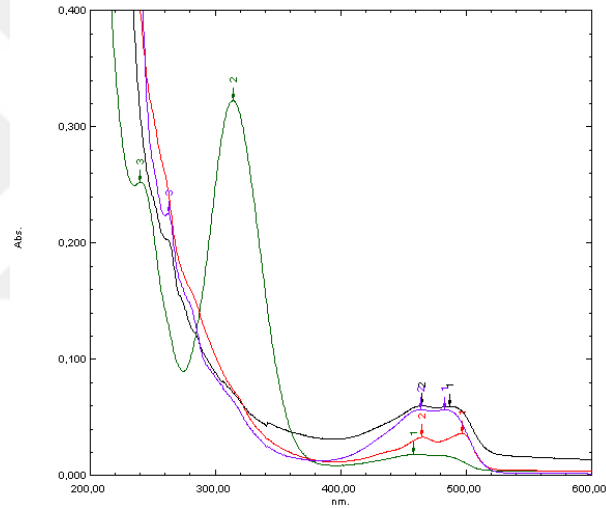


Şekil 3.63 DPP-N,N'-Gal türevinin etanol çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

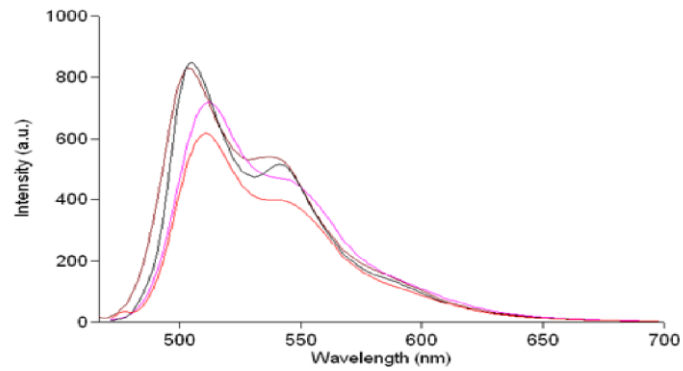
### 3.15 DPP-N ve DPP-N,N' türevlerinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon spektrumları

Tablo 3.22 DPP-N ve DPP-N,N' türevlerinin etanol çözücüsü içerisindeki fotofiziksel parametreleri

| Sentez       | $\lambda_{1\max}^{\text{abs.}}$<br>(nm) | $\lambda_{2\max}^{\text{abs.}}$<br>(nm) | $\lambda_{1\max}^f$<br>(nm) | $\lambda_{2\max}^f$<br>(nm) | $\Delta \lambda_1$<br>(nm) | $\Delta \lambda_2$<br>(nm) |
|--------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| DPP-N-Gal    | 495                                     | 463                                     | 536                         | 505                         | 41                         | 42                         |
| DPP-N,N'-Gal | 485                                     | 462                                     | 550                         | 520                         | 65                         | 58                         |
| DPP-N-Glu    | 487                                     | 465                                     | 540                         | 525                         | 53                         | 62                         |
| DPP-N,N'-Glu | 460                                     | 320                                     | 545                         | 505                         | 85                         | 185                        |



Şekil 3.64 DPP-N ve DPP-N,N' türevlerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.65 DPP-N ve DPP-N,N' türevlerinin emisyon ve eksitasyon spektrumları

## BÖLÜM DÖRT

### TARTIŞMA

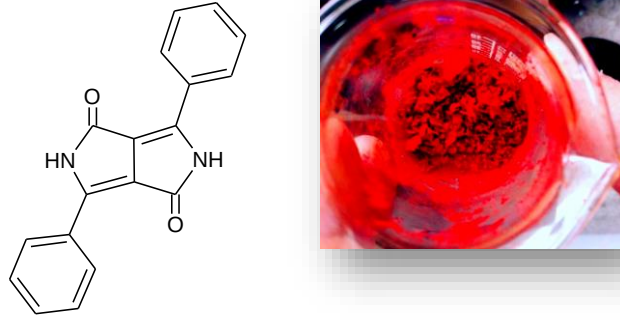
Literatürde “yüksek performans pigmentleri” olarak bilinen Diketopirolopirol (DPP) bazlı organik pigment sınıfı, son yıllarda hem ticari önemleri nedeniyle, hem de üstün termal ve fotokararlılıkları nedeniyle yeni bilimsel araştırmalara konu olmaya devam etmektedir. Bu organik moleküllerin günden güne artan sayıda yeni uygulama alanlarında kullanılması, yapılarının pigment özelliğinden çıkarılıp farklı polaritelerdeki çözücülerde iyi çözünen türevlerinin hazırlanması ile sağlanmaktadır. Çözünürlüğünün artırılması ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir bölümü, kaynaşık pirol halkalarında yer alan N-H hidrojeninin farklı alkil grupları ile yer değiştirilmesine dayalıdır. Bu sayede N-H hidrojeninin karbonil grubuyla yaptığı güçlü hidrojen bağlarının ortadan kalkması sağlanarak lipofilik özellik kazandırılması sonucu çözünür hale gelmeleridir.

Bu tez çalışmasında ise literatürde ilk defa DPP moleküllerinin farklı konumlarına şeker moleküllerinin bağlanması ile polar çözücülerde daha fazla çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla iki sentez rotası belirlenmiştir.

İlk sentez rotasında, ilk defa şeker gruplarının pirolpirol kondanse sistemine 3 ve 6 konumlarından bağlı fenil halkası üzerinde bir seri tepkime ile aldehit grubunun oluşturulması ve aldehit grubu üzerinden amino şekerlerin iminleşme tepkimesi ile DPP-iminoşeker türevlerinin sentezlenmesidir. İminleşme tepkimelerine sokulacak aminoşekerler olarak 6-amino-6-deoksi-1,2-O-(R)-trikloroetiliden- $\alpha$ -D-glukofuranoz kullanılarak “DPP-Im-Glu” adı verilen türev ve 6-amino-6-deoksi-1,2-O-(S)-trikloroetiliden- $\alpha$ -D-Galaktofuranoz kullanılarak “DPP-Im-Gal” adı verilen türev sentezlenmiştir.

İkinci sentez rotasında ise, literatürde daha fazla başvuru alan alkilasyon işlemi ile N-H hidrojeni yerine şeker gruplarının yer değiştirme tepkimesi sonucu bağlanması gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde DPP pigmenti Reformatsky tepkimesi ile sentezlenerek, azot hidrojeninin sodyum hidrür ile uzaklaştırılması sonucu elde edilen

nükleofilin  $\alpha$ -D-glukokloralo $\alpha$ 'un tosilat türevi ve  $\alpha$ -D-galaktokloralo $\alpha$ 'un tosilat türevi ile  $S_N2$  tepkimesi yoluyla şeker alkollerinin oluşturulmasına dayanır.



Şekil 4.1 DPP 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion

Bu sayede polar çözücülerde çok çözünen DPP türevleri oluşturulmuştur. Yüksek floresans özelliğe sahip DPP'lerin polar çözücülerde çözünmesinin sağlanması ile UV-Vis spektroskopisi yöntemi ile absorpsiyon ve floresans ölçümlerinde özellikle tampon ortamlarında çözelti fazında çalışma kolaylığı sağlayacaktır.

Literatürde yer alan benzer çalışmalarda DPP lerin çözünürlüğünün sağlanması alkil ve aril grupları ile gerçekleştirilmiş, alkil zincirinin uzunluğu dallanmış olması ya da aril grupları üzerindeki fonksiyonel grupların polariteleri çözünürlüklerinde etkili olmuştur.

Glukoz ve galaktoz şeker moleküllerinin kendisi ve asetilenmiş türevlerinin tosilat formları kullanılarak kaynaşık pirol halkalarında yer alan N-H hidrojeni şeker gruplarının takılması ile toplam mono alkillenmiş ve di alkillenmiş DPP sentezleri elde edilmiştir.

İlk grup imino şeker DPP lerin eldesindeki sentez rotasında çıkış maddeleri olarak 4-formil benzonitrilden çıkılarak önce aldehit grubu korunmuş, daha sonra DPP pigmenti oluşturulmuştur. N-alkilasyon ile çözünür forma getirilerek DPP deki fenil halkalarının 4 konumlarındaki aldehit korunma tekrar aldehit gruplarına çevrilmiş glukozamin ve galaktozamin türevleri ile iminleşme gerçekleştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Alkan, S., Telli, F. Ç., Salman, Y., Astley, S. T. (2015). 'Synthesis of Novel Schiff Base Ligands from Gluco- and Galactochloraloses for the Cu (II) Catalysed Asymmetric Henry Reaction' *Carbohydrate Research*, 407, 97-103.
- Burkinshaw SM (2016). *Physico-chemical aspects of textile coloration*. Hoboken, New Jersey:Wiley.
- Cassar, L., Iqbal, A. ve Rochat, A.C. (1986). *U.S. Patent* 4,613,669
- Carmen Z, Daniela S (2012). Textile organic dyes characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents a critical overview. *Tech Press*, 55–86
- Çelik, S., Alp, S. (2013). Synthesis and Spectroscopic Studies of N,N'-dialkyl Derivatives of Antisymmetrical 2H,5H-Dihydropyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-diones. *Journal of Fluorescence*, 13, 1294-7.
- David, J., Weiter, M., Vala, M., Vynuchal, J. ve Kucerik, J. (2011). Stability and structural aspects of diketopyrrolopyrrole pigment and its N-alkyl derivatives. *Dyes and Pigments*, 89, 137-143.
- Farnum, D. G., Mehta, G., Moore, G. G. I. ve Siegal, F. P. (1974). Attempted Reformatsky reaction of benzonitrile, 1,4-Dioxo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole, a lactam analog of pentalene. *Tetrahedron Letter*, 29, 2549–2552
- Grzybowski, M., Hugues, V., Blanchard-Desce, M., Gryko, D. T., (2014). Two Photon Induced Fluorescence in New  $\pi$ -Expanded Diketopyrrolopyrroles. *Chemistry a European Journal*, 20, 12493 – 12501
- Heffter A. (1889). Ueber die Einwirkung von Chloral auf Glucose. *Berichte der*

*deutschen chemischen Gesellschaft*, 22.

Herbst, W. ve Hunger, K. (2004). *Industrial organic pigments* (3. Baskı). Weinheim: Wiley-VCH.

Hao, Z. ve Iqbal, A. (1997). Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews*, 26, 203-213.

Iqbal M (2008) *Textile dyes*. Pakistan: Rahber Publishers.

Iqbal A. ve Cassar, L. (1982). 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole pigments. *CibaGeigy*.

Iqbal, A. ve Cassar, L. (1983). Process for dyeing high-molecular organic material and novel polycyclic pigments. *U.S. Patent* 4,415,685.

Iqbal, A. ve Cassar, L. (1984). 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 4, 490, 542.

Iqbal, A., Jost, M., Kirchmayr, R., Pfenninger, J., Rochat, A. ve Wallquist, O. (1988). Synthesis and properties of 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 97, 8-9, 615-643.

Kirk-Othmer (1998). *Encyclopedia of chemical technology* (4.Baskı), 19. New York: Wiley.

Lakowicz, J. L. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy* (3. baskı). New York: Springer.

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.

- Marsden, R. (1982). *The synthesis and examination of azo dyes derived from novel coupler*. Ph. D. Thesis, University of Leeds,.
- Moll, H. R., Farr, D. R. (1976). Red pigment and process, *U.S. Patent* 3,765,906
- Morton, C. J. H., Gilmour, R., Smith, D.M., Lightfoot, P., Slawin, A. M. Z. ve MacLean, E. J. (2002). Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole pigments (DPP). Part 1: The search for alkenyl-DPPs. Unsaturated nitriles in standart DPP syntheses: a novel cyclopenta[c]pyrrolone chromophore. *Tetrahedron*, 58, 5547-5565.
- Rochat, A., Cassar, L. Ve Iqbal, A. (1986). Preparation of Pyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 4, 579, 949.
- Rochat, A. C., Wallquist, O., Iqbal, A. ve Mizuguchi, J. (1999). Process for the Preparation of aminated Diketobis (aryl or heteroaryl)pyrrolopyrroles and the use thereof as photoconductive substances. *U.S. Patent* 5,973,146.
- Semyonov, A. N. (2006). Design, synthesis and characterization of fluorescent dyes and liquid crystal semiconductors. *Doctor of Philpspphy Thesis*.
- 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 solventfree conditions. *Dyes and Pigments*, 71, 68-72.
- Shibasaki M, Yoshikawa N. (2002). Lanthanide Complexes in Multifunctional Asymmetric Catalysis. *Chemical Reviews*, 102 (6), 2187–2210.
- 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.

Wallquist, O., Lamatsch, B. ve Ruch, T. (1998). Blue diketopyrrolopyrrole pigments. *U.S. Patent* 5,817,832.

Wallquist, O., Iqbal, A., Pfenninger, J. ve Rochat, A. (1989). Process for the preparation of brominated pyrrolo[3,4-c]pyrroles and mixtures thereof.. *U.S. Patent* 4, 810, 802.

Wallquist, O. (2002). Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. *High Performance Pigments*, 159-184.

Yenil, N.; Ay, E.; Ay, K.; Oskay, M.; Maddaluno, J. (2010). Synthesis and antimicrobial activities of two novel amino sugars derived from chloraloses. *Carbohydrate Research*, 345, 1617–1621.