

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİKETOPİROLOPİROL SINIFI PİGMENTLERİN
ORGANİK SIVI VE KATI FAZLARA UYUMLU
ANTİSİMETRİK TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ
VE KATI MATRİKSLER İÇERİSİNDEKİ
FOTOFİZİKSEL - FOTOKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Seçil ÇELİK ERBAŞ

Şubat, 2013
İZMİR

**DİKETOPİROLOPİROL SINIFI PİGMENTLERİN
ORGANİK SIVI VE KATI FAZLARA UYUMLU
ANTİSİMETRİK TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ
VE KATI MATRİKSLER İÇERİSİNDEKİ
FOTOFİZİKSEL - FOTOKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Seçil ÇELİK ERBAŞ

Şubat, 2013

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SEÇİL ÇELİK ERBAŞ, tarafından PROF. DR. SERAP ALP yönetiminde hazırlanan "DİKETOPİROLOPİROL SINIFI PİGMENTLERİN ORGANİK SIVI VE KATI FAZLARA UYUMLU ANTİSİMETRİK TÜREVLERİNİN SENTEZLERİ VE KATI MATRİKSLER İÇERİSİNDEKİ FOTOFİZİKSEL - FOTOKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Serap ALP

Danışman



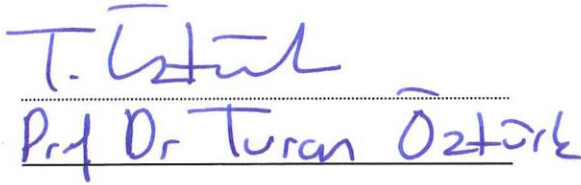
Prof.Dr. Yaşar Kemal YILDIZ



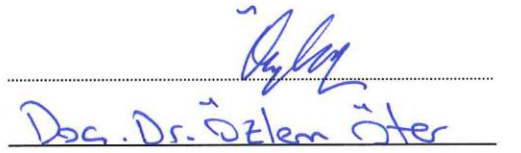
Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

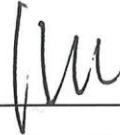
Tez İzleme Komitesi Üyesi



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Danışmanım olarak tez konusunu belirleyen, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Serap ALP'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez izlemelerim süresince beni yönlendiren ve her türlü bilgisini benimle paylaşan Sayın Hocalarım Prof. Dr. Yaşar Kemal YILDIZ ve Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN'e teşekkürlerimi sunuyorum. Deneylerim sırasında birlikte çalıştığım Organik Araştırma Laboratuvarındaki tüm arkadaşlarım ve Fizik Bölümü kristalografi çalışma grubuna desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Doktora tezim süresince her türlü sabrı ve desteği gösteren aileme ve eşim Sayın Onur ERBAŞ'a teşekkür ediyorum.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde 2007.KB.FEN. 058 no'lu proje ile destek sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkürlerimi sunarım.

SEÇİL ÇELİK ERBAŞ

**DİKETOPİROLOPİROL SINIFI PİGMENTLERİN ORGANİK SIVI VE
KATI FAZLARA UYUMLU ANTİSİMETRİK TÜREVLERİNİN
SENTEZLERİ VE KATI MATRİKSLER İÇERİSİNDEKİ FOTOFİZİKSEL -
FOTOKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

ÖZ

Bu çalışmada, yüksek performanslı pigment sınıfına dahil olan floresans özellikte 3 ve 6 konumlarından antisimetrik diketopirolopirol (DPP) pigmentleri sentezlenmiş ve N- ve N,N'- alkilasyon çalışmaları yapılarak çözünürlükleri araştırılmıştır.

Antisimetrik DPP türevlerini oluşturmak amacıyla iki farklı yol izlenmiştir.

DPP halkasının 3 ve 6 pozisyonlarında farklı aromatik gruplar (fenil, p-tolil, p-metoksifenil ve piridin) olacak şekilde 7 farklı pigment sentezlenmiş ve sentezlenen antisimetrik pigmentlerin azot atomlarına 3 farklı alkil grubu bağlanarak N-alkil ve N,N'-dialkil DPP'lerden toplam 13 adet çözünür türev elde edilmiştir.

Bunun yanında 3,6-difenil DPP sentezlenmiş, N-alkilasyon reaksiyonları ile çıkış maddelerinin mol oranları değiştirilip N,N'-dialkil türevleri yanında 3 adet N-alkil türevi izole edilmiştir.

Sentezlenen tüm türevlerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiş ve farklı çözücüler ile katı matris içerisinde UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınarak fotofiziksel parametreleri ve fotokararlılıkları belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: diketopirolopirol, boya ve pigment, absorpsiyon ve emisyon, yüksek performanslı pigment, optik sensör.

**SYNTHESIS OF ANTISYMMETRIC DERIVATIVES OF
DIKETOPYRROLOPYRROLE CLASS PIGMENTS WHICH ARE
COMPATIBLE IN ORGANIC LIQUID AND SOLID PHASES AND
INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL-PHOTOCHEMICAL
BEHAVIOUR IN DIFFERENT MATRICES**

ABSTRACT

In this study, the high performance class of diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments which were antisymmetric on the 3 and 6 positions were synthesized and their solubility was examined to carry out N- and N,N'-alkylation processes.

For this purpose, firstly 3,6-diphenyl DPP derivatives were synthesized and their N-alkylation reactions were carried out by changing the mole rates of the starting materials. Eventually, three N-alkyl derivatives were isolated.

Secondly, the 7 DPP pigments which have different aromatic groups (phenyl, p-tolyl, p-methoxyphenyl and pyridine) on 3 and 6 positions were synthesized. Then, 3 different alkyl groups were connected to the nitrogen atoms of the DPP pigments and 13 soluble derivatives which known as N-alkyl and N,N'-dialkyl were obtained.

All of the derivatives were characterized with FT-IR and ¹H-NMR spectroscopic techniques. UV-vis absorption and emission spectra of the antisymmetric N-alkyl and N,N'-dialkyl derivatives were measured and their photophysical parameters and photostability behaviours were determined.

Keywords: diketopyrrolopyrrole, dyes and pigments, absorption and emission, high performance pigments, optic sensor.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU **Error! Bookmark not defined.**

TEŞEKKÜR..... iv

ÖZ v

ABSTRACT..... vi

BÖLÜM BİR-GİRİŞ..... 1

1.1Organik Boya ve Pigmentler 1

1.2 Luminesans Teorisi 3

1.2.1 Floresans ve Fosforesans Teorisi 3

1.3 Diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP) Türevlerinin Genel Özellikleri..... 8

1.4 DPP’lerin Adlandırılması 9

1.5 DPP Türevlerinin Sentez Yöntemleri..... 11

1.5.1 Reformatski Reaksiyonu 11

1.5.2 Süksinik Ester Reaksiyonu..... 15

1.5.3 DPP Sentezlerinde Kullanılan Diğer Yöntemler..... 17

1.5.4 Antisimetrik DPP Türevlerinin Sentezleri 19

1.6 DPP’lerin Kimyasal Özellikleri..... 25

1.6.1 DPP’lerin Reaksiyonları..... 26

1.7 DPP’lerin Moleküler Yapı ve Fiziksel Özellikleri 34

1.7.1. Kristalografik Özellikleri 34

1.7.2 DPP’lerin Çözünürlükleri..... 37

1.7.3 DPP’lerin Spektral Özellikleri..... 39

BÖLÜM İKİ-MATERYAL VE YÖNTEM..... 43

2.1 DPP Türevlerinin Eldesinde Kullanılan Çıkış Maddelerinin Sentezleri	44
2.1.1 Etil Benzoil Asetat Türevlerinin Sentezi	44
2.1.2 2-Benzoil Maleik Asit Dietil Ester Türevlerinin Sentezi	45
2.1.3 2-aril-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on Sentezi	46
2.2 DPP Pigment Türevlerinin Sentezleri.....	47
2.2.2 Simetrik 3,6-Difenil DPP Pigmentlerinin Sentezleri.....	49
2.3 Antisimetrik N-alkil ve N,N'-dialkil DPP Türevlerinin Sentezi.....	50
2.3.1 DPP Türevlerinin N-alkilasyonu	55
2.4 Spektroskopik Çalışmalarda Kullanılan Çözelti ve Polimer Matriksin Hazırlanması	55
2.5 Kuantum Verimlerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi.....	56
BÖLÜM ÜÇ-SONUÇLAR	57
3.1 Yapısal Analiz Sonuçları	57
3.1.1 Pirolinon Ester Türevlerinin Yapısal Analiz Sonuçları.....	57
3.1.1.1 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) Türevinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektroskopisi sonuçları	58
3.1.1.2 2-(4-tolil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-2) Türevinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektroskopisi sonuçları	61
3.1.1.3 2-(4-bifenil)-3-metoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-3) Türevinin FT-IR ve ¹ H-NMR spektroskopisi sonuçları	64
3.1.2 DPP Pigmentlerinin Yapısal Analiz Sonuçları	67
3.1.2.1 3-fenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un (DPP-1) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları	69
3.1.2.2 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları	71
3.1.2.3 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları.....	73

3.1.2.4 3-fenil-6-N,N-dimetilaminofenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-4) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları	75
3.1.2.5 3-N,N-dietilaminofenil-6-tolil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-5)Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları.....	77
3.1.2.6 3-(4-tolil)-6-(1-naftil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-6) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları.....	79
3.1.2.7 3-bifenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-7) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları	81
3.1.2.8 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un (DPP) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları	83
3.1.3 N-Alkilasyonu Gerçekleştirilmiş Diketopirolopirol Türevlerinin Yapısal Analiz Sonuçları	85
3.1.3.1 3-fenil,6-piridil-2,5-dimetilpirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1a2) Türevinin Spektroskopik Verileri	89
3.1.3.2 Etil (1,4-diokso-6-fenil-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-2(1H)-yl)asetat (DPP-1b1) Türevinin Spektroskopik Verileri	91
3.1.3.3 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol[3,4-c]pirol-2,5-diil)diasetat (DPP-1b2) Türevinin Spektroskopik Verileri	93
3.1.3.4 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) Türevinin Spektroskopik Verileri	101
3.1.3.5 Etil[6-(4-metilfenil)-1,4-diokso-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-2(1H)-yl]asetat (DPP-2b1) Türevinin Spektroskopik Verileri	106
3.1.3.6 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirol[3,4-c]pirol-2,5-diyl)diasetat (DPP-2b2) Türevinin Spektroskopik Verileri.....	108
3.1.3.7 3-tolil-6-piridil-2-hidro-5- tiyofenilkarbonilpirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c1) Türevinin Spektroskopik Verileri	112
3.1.3.8 3-tolil-6-piridil-2,5- ditiyofenilkarbonilpirol [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2)Türevinin Spektroskopik Verileri	114
3.1.3.9 3-metoksifenil-6-fenil-2-hidro-5-metilpirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a1) Türevinin Spektroskopik Verileri	118
3.1.3.10 3-metoksifenil,6-fenil-2,5-dimetilpirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) Türevinin Spektroskopik Verileri	120

3.1.3.11 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat Türevinin Spektroskopik Verileri	124
3.1.3.12 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Butil-DPP-H) Türevinin Spektroskopik Verileri	130
3.1.3.13 3,6-difenil-2,5-dibutilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Butil-DPP-Butil) Türevinin Spektroskopik Verileri	133
3.1.3.14 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Hekzil-DPP-H) Türevinin Spektroskopik Verileri	136
3.1.3.15 3,6-difenil-2,5-dihekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Hekzil-DPP-Hekzil) Türevinin Spektroskopik Verileri	139
3.1.3.16 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Dodesil-DPP-H) Türevinin Spektroskopik Verileri	143
3.1.3.17 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Dodesil-DPP-Dodesil) Türevinin Spektroskopik Verileri	146
3.2 N-Alkilasyonu Gerçekleştirilmiş DPP Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları ve Spektrumlardan Elde Edilen Fotofiziksel Parametreler	149
3.3 N-Alkilasyonu Gerçekleştirilmiş DPP Türevlerinin Fotokararlılık Çalışmaları	219

BÖLÜM DÖRT-TARTIŞMA 224

KAYNAKLAR 224

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Organik Boya ve Pigmentler

Renk algılanması, bir çeşit fiziksel, kimyasal, fizyolojik ve psikolojik bir işlemdir. Göz, elektromanyetik ışığın 400-700 nm arasındaki bölgesini algılar. Işık, gazlar, sıvılar ve katılar tarafından tamamen ya da kısmen absorplanabilir veya hiç absorplanmayabilir. Işığın molekül tarafından absorplanmayan kısmı fotokimyasal işlemin başladığı retinaya ulaşır. Buradan elde edilen karmaşık nörokimyasal bilgi gözden beyine ulaşarak görüntüye dönüştürülür. Elektromanyetik spektrumda madde tarafından absorplanan dalga boyu aralığı dışında kalan spektrum bölgeleri göz tarafından algılanır (Zollinger, 2003).

Renkli maddeler görünür ışığı (400-800 nm) absorplama yeteneklerine göre sınıflandırılırlar. Doğal organik ve inorganik boya ve pigmentler tarih öncesi zamanlardan beri insanoğlu tarafından kullanılmaktadır. Bununla birlikte W.H. Perkin tarafından 1865 yılında Mauvein'in elde edilmesiyle ilk sentetik boya endüstrileri de faaliyete geçmiştir (Shore, 2002). Son 145 yıl içerisinde milyonlarca farklı renkte kimyasal bileşik sentezlenmiş ve bunların da yaklaşık 15000 adedi endüstriyel çapta üretilmeye başlanmıştır.

Renkli maddeler boya ya da pigment özelliğinde olabilirler. Bu iki terim çoğunlukla birlikte ifade edilir. Çünkü pigmentler çoğu zaman bir boya sınıfı gibi kabul edilirler ve kimyasal yapıları boyalarla aynıdır. Pigmentler; pek çok çözücüde çözünmeyen organik, inorganik, renkli, beyaz ya da siyah maddelerdir. Pigmentlerin aksine boyalar, pek çok çözücüde kolayca çözünürler ve uygulamalarda uygun çözücülerde çözünmüş halleri kullanılır (Herbst ve Hunger, 2004). Uygulandıkları yüzeyde, solvasyon, adsorpsiyon ya da iyonik ve kovalent bağlarla tutunurlar (Shore, 2002). Pigmentler ise kimyasal bileşimlerinden çok fiziksel özelliklerinden dolayı boyalardan ayrılırlar. Pigmentlerin kısmi olarak çözünmesi çözücüye ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Pigmentlerin en önemli

özellikleri renk verme kuvveti, ısı, ışık ve yaş haslığı olarak verilebilir (Herbst ve Hunger, 2004).

Pigment Sınıfında son yıllarda literatürde en çok adı geçen kavram *Yüksek Performanslı Pigmentlerdir*. Bu sınıf ile ilgili en açıklayıcı tanım Hugh Smith tarafından “Çeşitli uygulama alanlarında *yüksek performans* özelliklerine sahip olan renkli, siyah, beyaz, sedfli veya floresans özellik taşıyan organik ya da inorganik pigmentlerdir” şeklinde yapılmıştır (Smith, 1997).

Günümüzde yüksek performanslı pigmentlerin uygulama alanları çok sınırlı olup hak ettikleri değerleri ortaya koymak amacıyla daha pek çok çalışmanın yapılması, bilimsel, teknolojik ve ticari değerlerinin ortaya konulması gerekmektedir.

En önemli yüksek performanslı pigmentler sınıfına örnek olarak;

- özel azo bileşikleri (benzimidazon vb.),
- quinakridonlar,
- diketopirolopiroller (DPP),
- karbazol violet,
- perilenler,
- diğer çok halkalı pigmentler (izoindolinonlar, quinoftalonlar, antrakininler),
- yüksek performanslı naftoller,
- karakteristik özellikleri bulunan ftalosiyeninler verilebilir.

Yüksek performanslı pigmentler; otomotiv, kaplama, plastik, mürekkep ve tekstil gibi endüstriyel alanlarda geniş olarak kullanılmaktadır (Smith, 2002).

1.2 Luminesans Teorisi

Luminesans olayı; herhangi bir madde tarafından ışığın absorplanmasıyla Jablonski diyagramında yer alan S_1 , $S_2 \dots S_n$ uyarılmış enerji düzeylerine geçen elektronların aldığı enerjinin bir kısmını ışıyım yayarak tekrar temel hal enerji düzeyine geçişi ile gerçekleşir. Lüminesans kelimesi, 1888 yılında fizikçi ve bilim felsefecisi Eilhardt Wiedemann tarafından ışık anlamına gelen Latince ‘Lumen’ kelimesinden türetilmiştir.

Tablo 1.1’de lüminesans türleri ve gerçekleşen olay görülmektedir (Valeur, 2001).

Tablo 1.1 Lüminesans türleri

Lüminesans Türü	Gerçekleşen Olay
Fotolüminesans (floresans, fosforesans)	Işık fotonlarının absorpsiyonu
Radyolüminesans	X-ışını yayımı, γ -ışınması, α ve β yayımlanması
Katotlüminesans	Katot ışınları (elektron ışını)
Elektrolüminesans	Elektriksel alan ile uyarılma
Termolüminesans	Önceden depolanmış olan enerjinin ısıtılması (radyoaktif uyarılma)
Kemilüminesans	Kimyasal Prosesler (oksidasyon)
Biyolüminesans	Biyokimyasal Prosesler
Tribolüminesans	Sürtünme ve elektrostatik kuvvetler
Sonolüminesans	Ultrasonik uyarılma

1.2.1 Floresans ve Fosforesans Teorisi

Floresans spektroskopisi, ilk olarak analitik kimyada nötral ve iyonik türlerin derişimlerini belirlemek amacı ile kullanılmıştır. Analit, floresans özellikte olduğu zaman doğrudan analizi mümkün olmaktadır. Diğer yandan bir uyarılmış hal kompleksi (exipleks, eximer) oluşturularak ya da floresans sönümleme (quenching) yolu ile dolaylı analizlerin yapılması da mümkündür. Floresans yöntemi, analiti yüksek duyarlıkta tayin etmek için kullanılan bir yöntemidir. Özellikle floresans prob

(floresans yanıt), kimyasal sensör ve biyosensör geliştirmek amacı ile kullanılmaktadır (kanda pH, pO_2 , pCO_2 , potasyum tayini ve benzerleri).

Floresans spektroskopisi, yapı analizleri ya da organizmaların moleküler veya supramoleküler düzeyde tayini için oldukça gelişmiş bir yöntemdir. Polimerler, katı yüzeyler, biyolojik membranlar, proteinler, nükleik asitler ve canlı organizmalar gibi birçok analitin floresans şiddeti ölçümleri ile polarite, akışkanlık, moleküler hareketlilik ve elektriksel potansiyel gibi sensör tasarımında önemli olan ölçümleri yapılabilmektedir (Valeur, 2001).

Işığın absorpsiyonu sonucunda moleküllerde gerçekleşen tüm prosesler Jablonski diyagramı ile verilir. Jablonski diyagramları uyarılmış hallerde gerçekleşebilen moleküler prosesleri göstermek için kullanılmaktadır. Bu diyagramın ismi floresans spektroskopisinin babası olarak kabul edilen Profesör Aleksandr Jablonski adıyla anılmaktadır (Lakowicz, 2006).

Jablonski diyagramında S_0 , S_1 ve S_2 olarak adlandırılan temel, birinci ve ikinci elektronik düzeyler bulunmaktadır. Bu elektronik düzeylerin her birinde elektron 0,1, 2 gibi titreşim enerji düzeylerinde bulunabilir. Jablonski diyagramı; sönümleme, enerji transferi ve çözücü etkileşimleri gibi pek çok etkileşimi içermektedir.

Bir molekül ya da iyon absorpladığı enerjiyi aşağıda sözü edilen şekillerde kaybedebilir.

- (a) Işınımsız Deaktivasyon (İç Dönüşüm, Sistemler Arası Geçiş, Dış dönüşüm, T-T geçişleri)
- (b) Işınımlı Deaktivasyon (Floresans ya da Fosforesans)
- (c) Fotokimyasal Reaksiyonlar

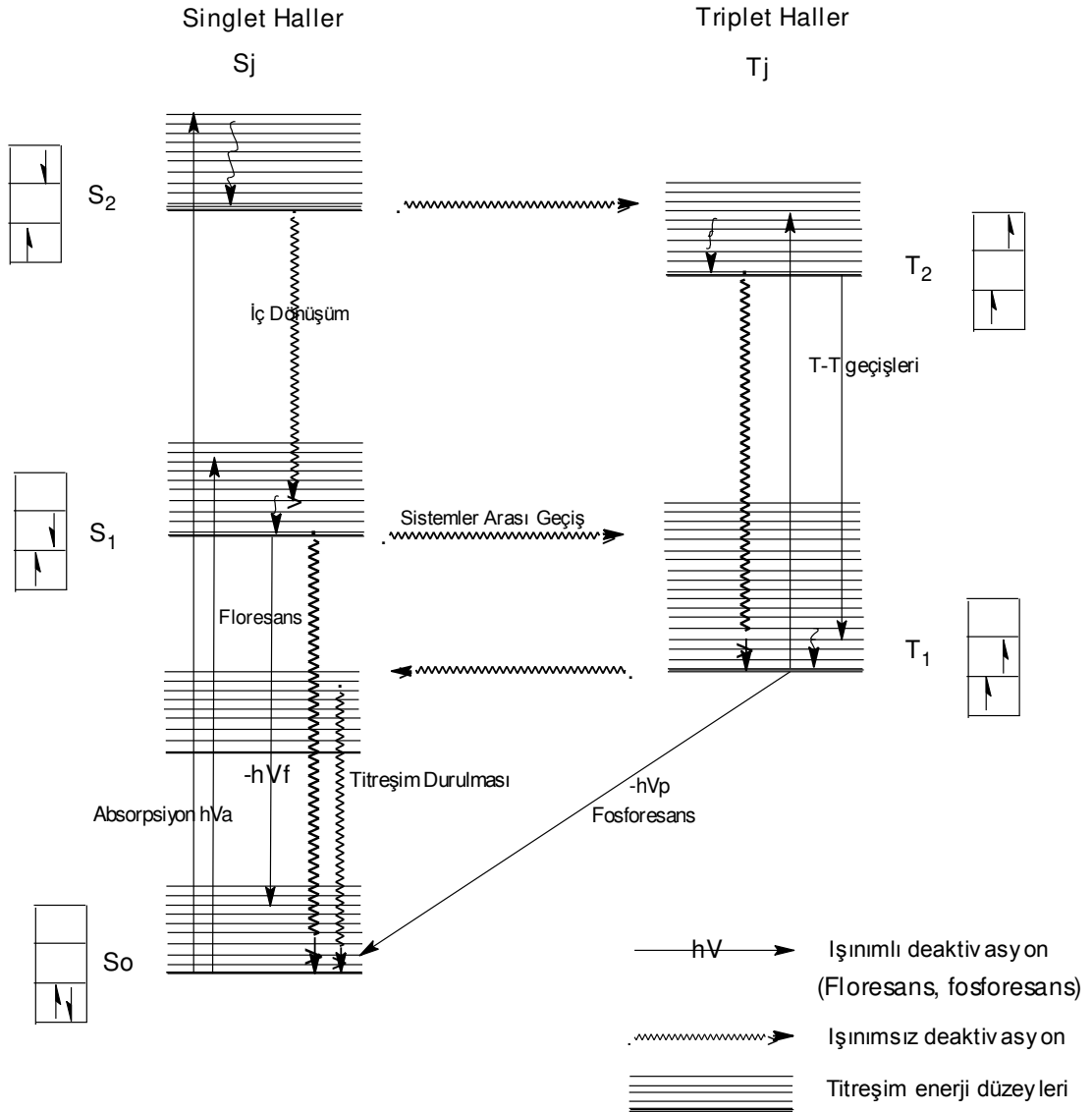
(a) ve (b) tipi geçişler Şekil 1.1’de Jablonski Diyagramında şematik olarak gösterilmektedir. Buna göre, elektronik enerji düzeylerinin en düşük titreşim enerji düzeyleri kalın yatay çizgilerle gösterilmiştir. Diğer yatay çizgiler ise kalan titreşim

enerji düzeylerini göstermektedir. S_0 temel halindeki bir molekül ya da iyon, gelen ışığı absorplayarak S_1 ya da S_2 uyarılmış singlet enerji düzeylerine geçiş yapar. Işınımlı ve ışınımsız deaktivasyon geçişleri (dikey dalgalı çizgiler) uyarılmış singlet enerji düzeyinin en düşük titreşim enerji düzeyinden S_0 singlet enerji düzeyine geçişi gösterir. Sistemler arası geçiş (yatay dalgalı çizgiler) triplet düzeyine geçiştir. S_1 uyarılmış halinin en düşük enerjili titreşim düzeyinden temel halin herhangi bir titreşim enerji düzeyine ışınımlı geçişe floresans denir. Floresans ömrü, floroforun uyarılması ile temel hale dönüşü arasında geçen süredir ve yaklaşık 10 ns (10^{-8} s) gibi bir sürede gerçekleşmektedir.

En düşük triplet hal T_1 'den temel enerji düzeyine ışımalı geçişe ise fosforesans denir. Buradaki elektronun spini temel haldeki spin ile aynı yöndedir. Bu nedenle temel hale geçişler yasaklıdır ve emisyon çok daha yavaştır (10^3 - 10^0 s).

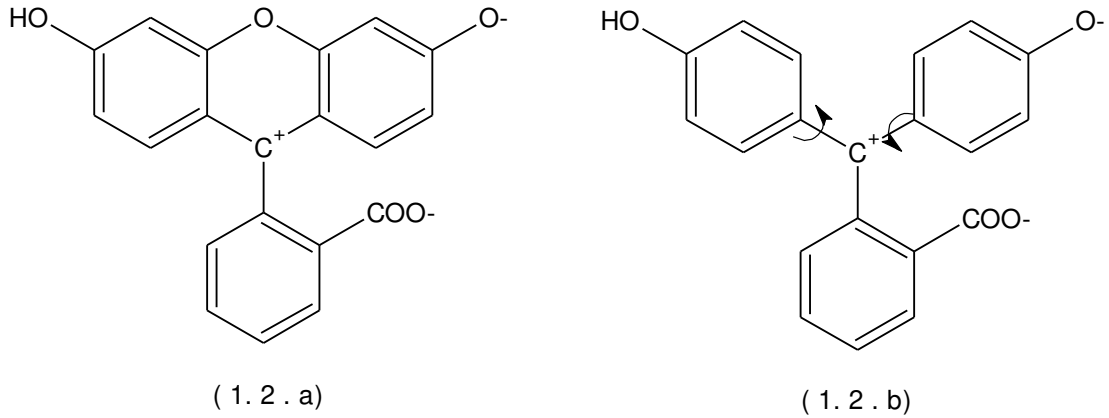
Şekil 1.1'de de görüldüğü gibi absorpsiyon, S_0 düzeyinin en düşük titreşim enerji düzeyinden S_1 uyarılmış enerji düzeyinin titreşim enerji düzeylerinden herhangi birine geçiş şeklinde gerçekleşir. Floresans ise genellikle S_1 uyarılmış enerji düzeyinin en düşük titreşim enerji düzeyinden temel haldeki titreşim düzeylerinden herhangi birine geçişle son bulur. Bu nedenle ideal şartlarda floresans spektrumu absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür ancak daha uzun dalga boylarında gerçekleşir (Stokes' kuralı).

Fosforesansın gerçekleşebilmesi için S_1 düzeyine uyarılan moleküllerin sistemler arası geçiş ile T_1 triplet enerji düzeyine geçmesi gerekmektedir. T_1 enerji düzeyinden fosforesans adı verilen ışınımlı ya da ışınımsız deaktivasyonla S_0 enerji düzeyine dönebilirler. Fosforesans spektrumlarındaki maksimum emisyon dalga boyları genellikle floresans spektrumlarında gözlenen maksimum emisyon dalga boylarından daha fazla bathokromik kayma gösterirler. Bunun nedeni triplet halin (T_1) enerjisinin singlet halin (S_1) enerjisinden daha düşük düzeyde olmasıdır (Zollinger, 2003).



Şekil 1.1 Elektronik geçişleri gösteren Jablonski Diyagramı (Valeur, 2001).

Yüksek floresans şiddetine sahip olarak bilinen en tipik örnek floressein (şekil 1.2.a) molekülüdür. Bunun aksine şekil 1.2.b’de verilen fenolftalein ise floresans göstermez. Fenolftalein absorpladığı enerjiyi uyarılmış hal iç dönüşümle kaybeder. Bu olay, iki aromatik halka arasında eter köprüsü içeren floressein için aromatik yapıların düzlemselliği bozulmadığından mümkün değildir.



Şekil 1.2 (a) floressein ve (b) fenolftalein moleküllerinin açık yapıları

Boya moleküllerinin boyama gücü molar absorpsiyon katsayısına bağlı olduğu gibi floresans şiddeti de, absorplanmış ışık enerjisinin floresans olarak ışınlı deaktivasyon şeklinde yayımlandığı kısmıdır. Absorplanan ışık miktarının emisyon şeklinde yayımlanan kısmını veren fiziksel sabit o molekülün “kuantum verimi” değerini oluşturur. Kısaca floresans kuantum verimi, emisyon yapan foton sayısının absorpsiyon yapan foton sayısına oranıdır. Yüksek kuantum verimine sahip olan maddelerin emisyonları çok fazla olduğu için parlak görünüme neden olurlar. Floresansın enerji verimi daima absorplanan enerji miktarından düşük olduğundan maksimum absorpsiyon dalga boyu ile emisyon dalga boyu arasında Stokes kayması mevcuttur (Lakowicz, 2006).

Elektromanyetik spektrumun ultraviyole ve infrared bölgesinde floresans yapan boyalar ve pigmentler olmasına rağmen renkli maddelerin çoğu görünür bölgede absorpsiyon ve emisyon yaparlar. Bu tür boyalar ile gerçekleştirilen boyamalarda renkler daha parlaktır. Ayrıca, fiber ve plastik gibi malzemelerin renklendirilmesinin yanı sıra boya lazerlerinde aktif bir ortam olarak ya da biyoloji alanında çeşitli renklendirme tekniklerinde de kullanılırlar (Mizuguchi, 2001; Zollinger, 2003).

1.3 Diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP) Türevlerinin Genel Özellikleri

Yüksek performanslı pigment sınıfına dahil olan DPP pigmentlerinin yüksek erime noktaları ($>350^{\circ}\text{C}$), düşük çözünürlük ve kırmızı renk gibi fiziksel özelliklerini içeren 1980 yılında Ranganathan tarafından basılan bir sentez derlemesi, Ciba-Geigy firmasının ilgisini çekmiştir (Ranganathan D. ve Ranganathan S., 1980). Daha sonra, kimyasal ve uygulama özellikleri geliştirilen (Cassar, Iqbal ve Rochat, 1986; Iqbal ve Cassar, 1982) DPP pigmentleri ilk olarak 1986 yılında satışa sunulmuştur. Hemen arkasından pek çok DPP türevleri de geliştirilmiş; boyama, plastik, fiber ve mürekkep endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda da DPP kromoforuna artan ilgi “ileri teknoloji” uygulamalarında da kullanımını arttırmış ve bu konuda birçok patent alınmıştır.

DPP türevleri çözelti ortamında yeterli olmayan termal kararlılık gösterirken pigment formunda son derece yüksek termal ve fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Bugnon, Herren ve Medinger, 1990).

DPP pigmentlerinin fiziksel ve uygulama özelliklerini optimize etmek ve geliştirmek için birçok yeni ticari kimyasal kullanılmaktadır. DPP’lerin üretilme amacı ilk olarak kaplama, mürekkep ve plastik endüstrisi için yeni ürün geliştirmek olsa da, günümüzde DPP’lerin yüksek floresans özelliğinde olması öne çıkmaktadır. Yüksek performanslı pigment sınıfında değerlendirilmeleri, pek çok elektronik aygıtlarda uygulama alanı bulmalarına neden olmaktadır. Örneğin, DPP pigmentlerinin LCD ekranlarında renk filtresi olarak da kullanılabilecekleri anlaşılmıştır (Yamamoto ve Norihisa, 2005).

Akademik ve endüstriyel laboratuvarlarda en fazla araştırılan alanlardan biri de organik ışık yayan diyotlar (OLED)’dir. Bu teknoloji LCD’lerin yerini kısmen alabilecek teknolojilerden biridir. Özel olarak sübstitüe gruplar içeren DPP’lerin katı fazda gösterdikleri floresans, onların elektrolüminesans uygulamalarında kullanımlarına neden olmaktadır. DPP’lerin elektrolüminesans materyaller olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar, polimerik DPP’lerin yanı sıra küçük

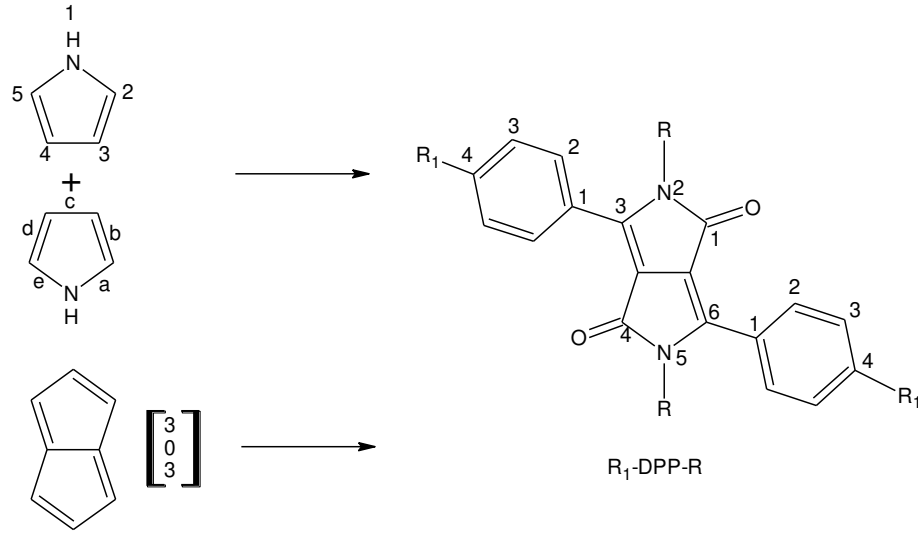
moleküllerin de kullanılabileceğini göstermiştir. (Vala, Weiter, Vynuchal, Toman ve Lunak, 2008; Wallquist ve Lenz, 2002).

Son yıllarda; ısı absorplayıcılar, güneş pilleri ve yakın-infrared bölgede ışık yayan diyotların tasarımında da kullanılmak üzere konjuge polien, polimetin ve donör-akseptör gruplar içeren DPP türevleri sentezlenmeye başlanmıştır (Berezin ve diğer., 2009; Seo, 2012; Qian ve Wang, 2010).

DPP pigmentlerinin çözünürlüğünün çok az olması çeşitli alanlarda uygulanabilirliğini güçleştirmektedir. Bu nedenle bu pigment sınıfında N-H bağlarının N-R bağına dönüştürülmesi ile alkilasyon sonucunda organik çözücüler içerisinde çözünürlükleri arttırılmış ve elde edilen çözünabilir türevler, yüksek kuantum verimine (Fukuda, Kodama, Yamamoto ve Mito, 2002; Srivatsavoy, Eschle, Moser ve Grätzel, 1995; Wendy ve diğer., 2005), büyük stokes kayması değerine (Potrawa ve Langhals, 1987) ve katı matrisler (sol-gel, PVC ortamı gibi) içerisinde fotokararlığa (Alp, Ertekin, Horn ve Icli, 2004) sahip türler olarak literatüre geçmiştir. DPP'lerin çözünabilen türleri literatürde polimerik (Beyerlein ve Tieke, 2000; Chan, Chen, Peng ve Yu, 1993; Heim ve diğer., 2005), elektrokromik (Mizuguchi, 1994); fotorefraktif (Turbiez ve diğer., 2009; Yu, Chan, Peng ve Gharavi, 1996), elektronik (Lim, Yeo, Khim ve Kim, 2011) ve fotoiletken materyaller (Eschle, Moons ve Gratzel, 1998; Moretti, Hao, Yamamoto, 2003; Rochat, Wallquist, Iqbal ve Mizuguchi, 1999) olarak, dendrimerler, oligomerler (Hofkens, Verheijen, Shukla, Dehaen ve De Schryver, 1998; Smet, Metten ve Dehaen, 2001), sıvı kristaller (Hao, Iqbal, Tebaldi ve Praefcke, 1999; Praefcke, Jachmann, Blunk ve Horn, 1998), polielektrotlar (Behnke ve Tieke, 2002) ve sensörler (Hirota, Imoda, Takahashi, Mizuguchi, 2006; Salyk, Bednar, Vala ve Vynuchal, 2009) gibi konularda uygulama alanı bulmaktadır.

1.4 DPP'lerin Adlandırılması

DPP terminolojisi, IUPAC 1957 sistemine göre bisiklik heterohalkalı diketopirolopirol terimi temel alınarak adlandırılmıştır. Bu adlandırma şekil 1.3'e göre yapılmaktadır.



Şekil 1.3 DPP türevlerinin adlandırılması

Bu nedenle DPP;

- 1,4-diketo-2H,5H-dihidropirol[3,4-*c*]pirol (çoğunlukla);
- 2H,5H-dihidropirol[3,4-*c*]pirol-1,4-dion;
- 3,7-diazabisiklo[3.3.0]okta-4,8-dien-2,6-dion
- 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-*c*]pirol-1,4-dion

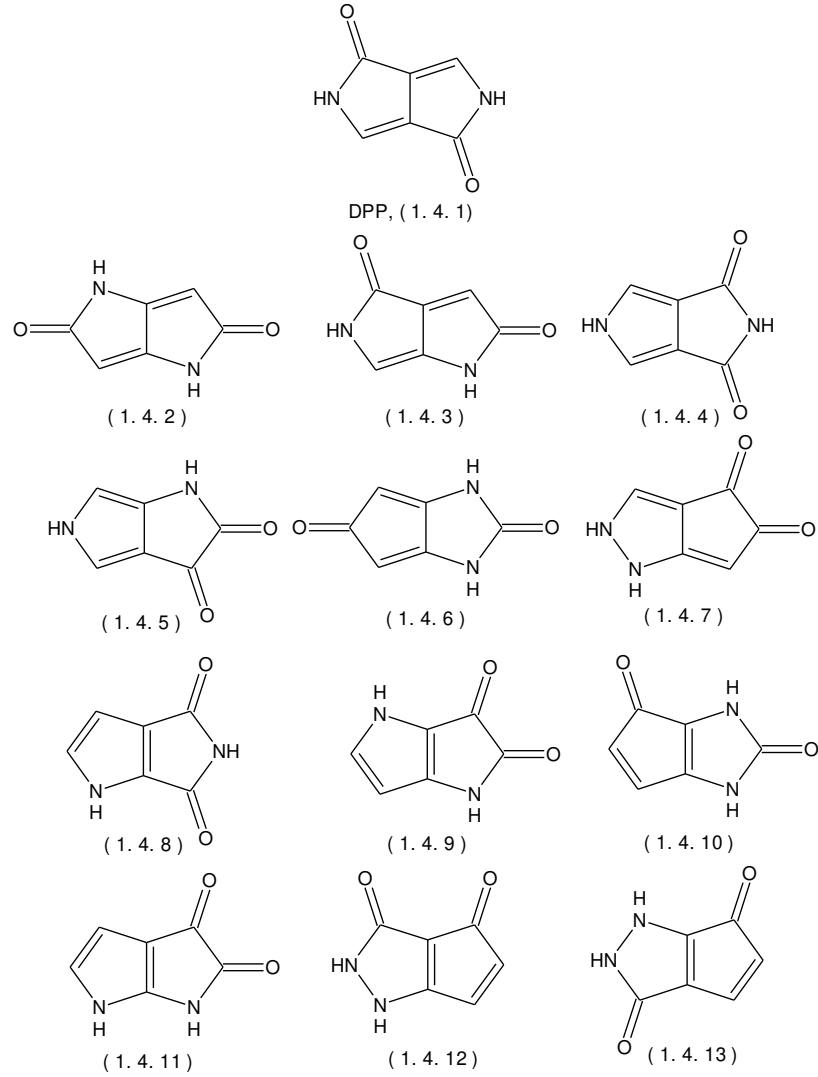
olarak dört farklı şekilde adlandırılabilir.

Simetrik 1,4-diketo-2H,5H-dihidropirol[3,4-*c*]pirol türevleri için basit olarak R₁-DPP-R simgesel gösterimi kullanılmaktadır. Burada R₁, R₁-DPP-R yapısının fenil halkasındaki süstitüentini, R ise azota bağlı süstitüenti göstermektedir. R₁'in yönü belirtilmemişse 4- (para) pozisyonunda olduğu farzedilir (Semyonov, 2006).

Bu tezin içeriğinde adlandırma sistemi olarak “3,6-diaril-2,5-dihidropirol[3,4-*c*]pirol-1,4-dion” şekli kullanılmıştır. 3 ve 6 konumlarından simetrik DPP türevlerinde ise bu simgesel gösterim kullanılmıştır.

DPP ana iskeletinin farklı yapı izomerleri de mevcuttur. 2005 yılında Nourmohammadian ve çalışma arkadaşları, bu yapı izomerlerini çıkarmışlar ve teorik olarak enerjilerini ölçüp hangi yapı izomerlerinin daha kararlı olduğunu

hesaplamışlardır. Buna göre yapıları şekil 1.4’de görülen (1. 4. 2), (1. 4. 4) ve (1.4. 8) izomerlerinin DPP iskeletinden daha kararlı olduğu, en kararsız izomerin ise (1. 4. 7) izomeri olduğu bulunmuştur.



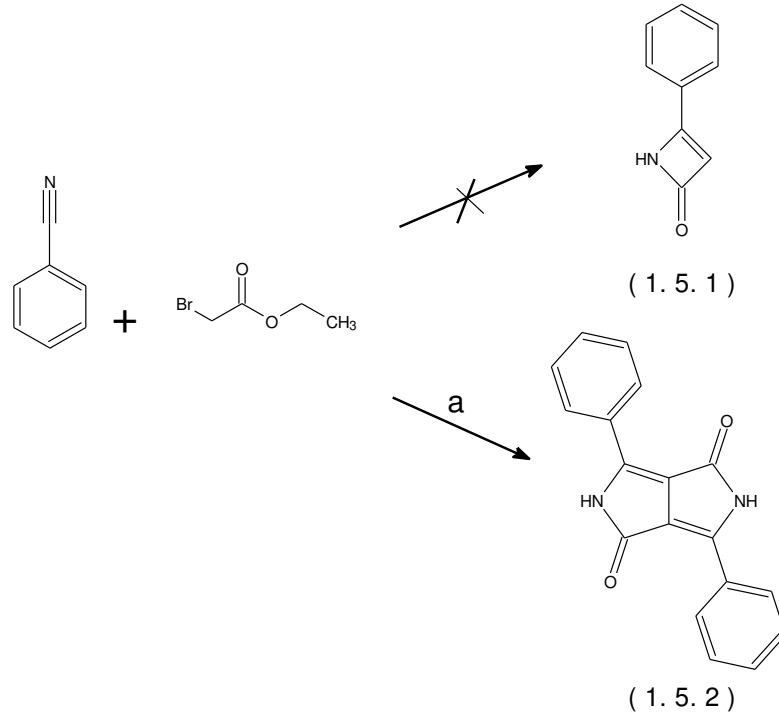
Şekil 1.4 DPP iskeletinin yapı izomerlerinin gösterimi

1.5 DPP Türevlerinin Sentez Yöntemleri

1.5.1 Reformatski Reaksiyonu

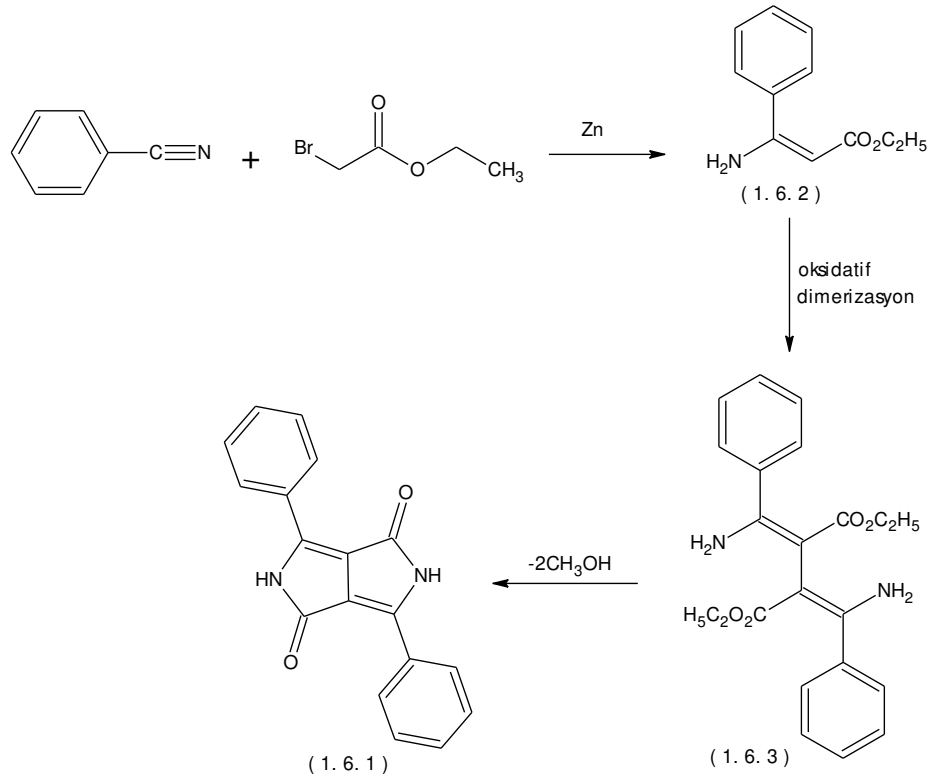
DPP sınıfı pigmentlerin ilk örneği olan 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-*c*]pirol-1,4-dion (1. 5. 2), ilk olarak 1974 yılında Farnum ve çalışma arkadaşları tarafından

şekil 1.5’de görülen 2-azetion (1. 5. 1) maddesinin sentezlenmesi amacı ile gerçekleştirdikleri Reformatski reaksiyonu sonucu, kırmızı renkli bir pigment düşük verimle tesadüfen elde edilmiştir.



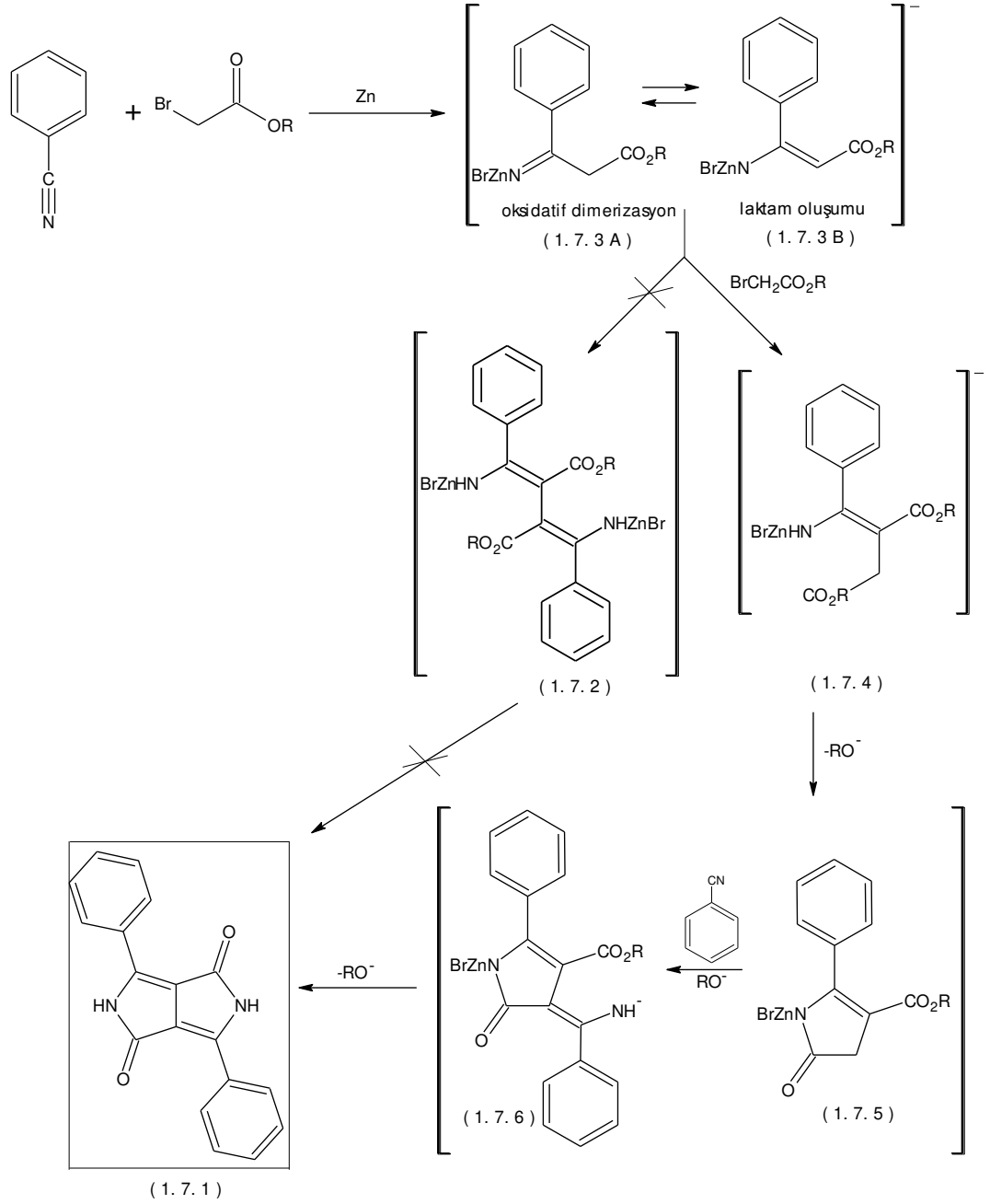
Şekil 1.5 Farnum’un DPP sentezi. a) Zn/Cu, toluen, 110 °C, 1-2 sa.

Farnum’un bu çalışmasında, DPP sentezlerinin Reformatski yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmesi açıklanmış ve DPP pigment (1. 6. 1) sentezinin şekil 1.6’da görüldüğü gibi oksidatif dimerizasyon ile gerçekleştiği söylenmiştir. 1988 yılında Reformatski sentez rotası ile ilgili yeni araştırmalar yayınlanmıştır (Iqbal ve diğer., 1988). İki farklı benzonitril türevi kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde ise reaksiyonun oksidatif dimerizasyon mekanizması ve (1. 6. 3) ara ürünü üzerinden yürümediği göstermiştir.



Şekil 1.6 Farnum tarafından önerilen DPP oluşum mekanizması

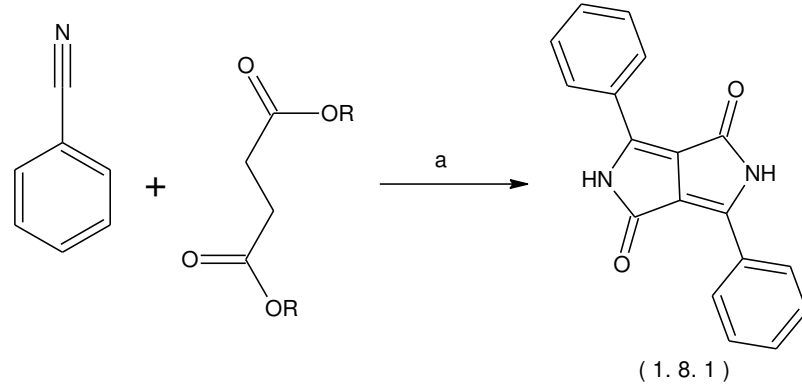
Bunun yerine, şekil 1.7’de görüldüğü gibi laktam yapısının (1. 7. 3) reaksiyon süresince oluştuğu anlaşılmış ve önemli bir ara ürün olan pirolinon ester (1. 7. 5) üzerinden giden ardışık bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. İlk basamakta Reformatski reaktifinin benzonitril ile kondenzasyonu sonucu çinko tuzu (1. 7. 3) oluşmaktadır. Ardından, etilbromoasetat ile C-alkilasyonu ve halka kapanması sonucu pirolinon ester (1. 7. 5) elde edilmektedir. Bir sonraki adımda, benzonitrilin kondenzasyonu ve izole edilebilen (1. 7. 6) ara ürününün halkalaşması sonucunda DPP türevleri (1. 7. 1) oluşmaktadır.



Şekil 1.7 Reformatski reaksiyonunun mekanizması

Değişik DPP türevlerinin sentezleri için benzonitril çıkış maddesi kullanılarak gerçekleştirilen Reformatski reaksiyonunun verimi %5-20 aralığında düşük bir değer olduğundan, Farnum'un bu sentez yaklaşımı sadece tarihsel bir öneme sahip olmala birlikte bu yöntemle literatürde bazı simetrik DPP türevlerinin sentezlenmiştir (Iqbal ve Cassar, 1983, 1984).

Şekil 1.8’de 1986 yılında Iqbal ve çalışma grubu tarafından önerilen, DPP’lerin sentezine ilişkin aromatik nitrillerin süksinik esterler ile kondenzasyonunu içeren başka bir sentez yaklaşımı görülmektedir.

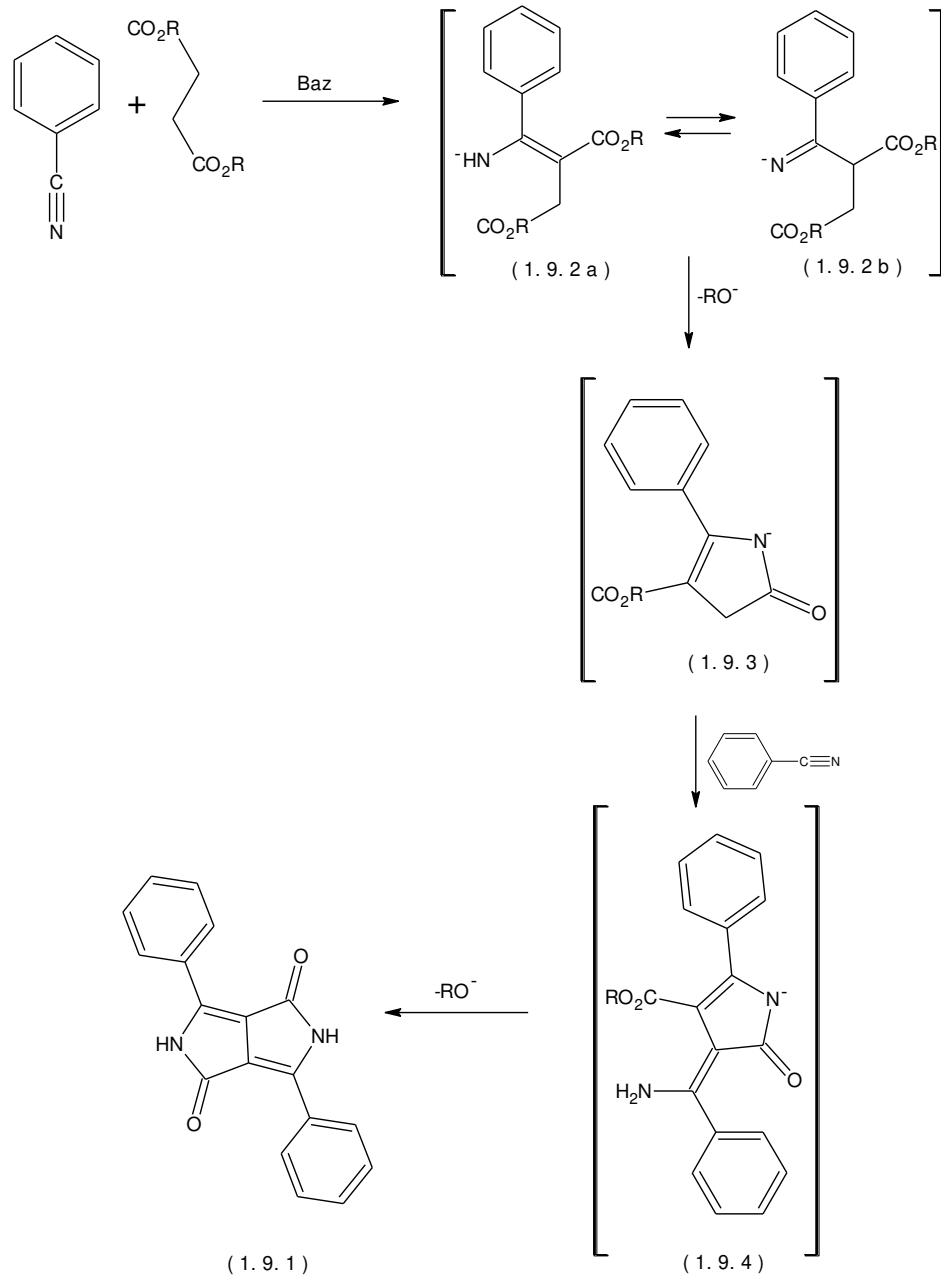


Şekil 1.8 Benzonitril ve alkil süksinatın kondenzasyonu.

a) kuvvetli baz (Örn; *t*-BuOK), protik çözücü (Örn; *t*-AmOH).

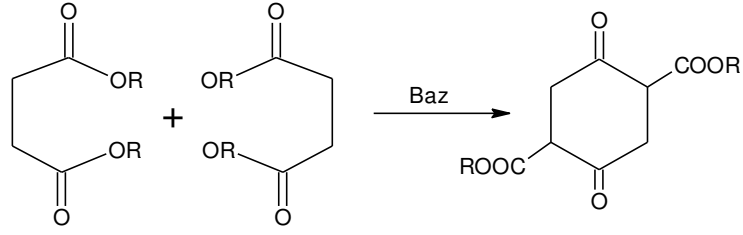
1.5.2 Süksinik Ester Reaksiyonu

1986 yılında Rochat, Cassar ve Iqbal tarafından geliştirilen yöntemde, süksinik esterin kuvvetli bir baz varlığında bir aromatik nitrille Pseudo-Stobbe kondenzasyonu sonucu yüksek verimle DPP pigmenti (**1. 9. 1**) elde edilmiştir. Süksinik esterlerden DPP oluşumunun, şekil 1.9’daki mekanizma üzerinden gerçekleştiği varsayılmaktadır. Başlangıçta oluşan enamin-imin esterlerinin (**1. 9. 2a**) ve (**1. 9. 2b**), bazik koşullarda halkalaşması sonucu pirolinon ester (**1. 9. 3**) elde edilmiş ve ikinci benzonitril molekülünün kondenzasyonu sonucu halka kapanarak DPP (**1. 9. 1**)’nin oluştuğu düşünülmüştür.



Şekil 1.9 Süksinik ester yoluyla DPP oluşumunun mekanizması

Süksinik ester yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada (Lamatsch, Wallquist ve Schlöder, 1997), şekil 1.10’da görüldüğü gibi alkil süksinatların bazik ortamda kendi aralarında kondenzasyona yatkın olduklarından bahsedilmektedir. Aril nitrillerle kondenzasyonda istenmeyen ürünlerin oluşumunu engellemek için optimum koşullar belirlenmelidir. Süksinik esterdeki alkil grubu hacimli bir grup olmalı ve eklenen reaktifin oranı ile eklenme sırasına da önem verilmelidir.



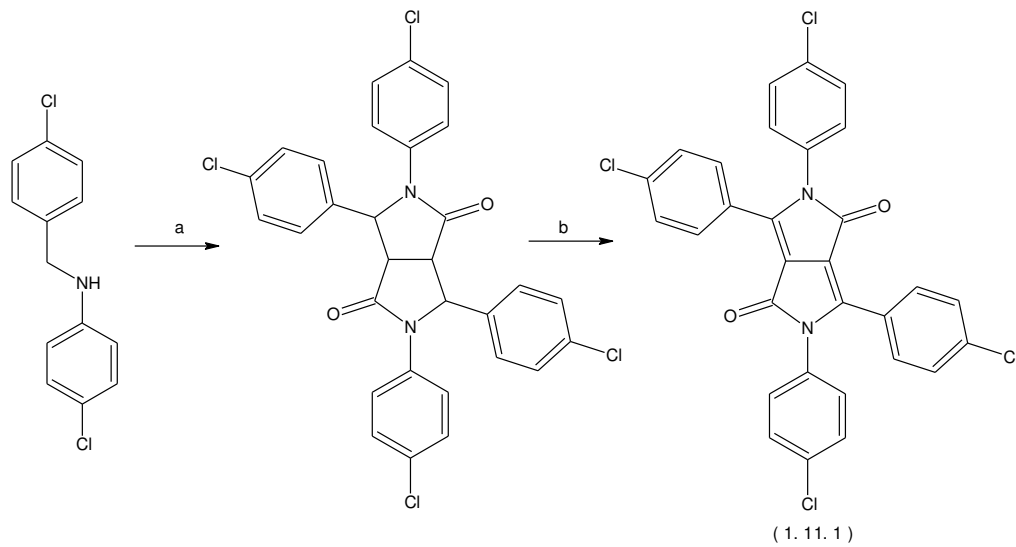
Şekil 1.10 Bazik ortamda alkil süksinatın kendi arasında kondenzasyonu

Süksinik esterin kendi kendine kondenzasyonunun oranı alkil süstitüentinin büyüklüğü arttıkça azalır: Me > Et > i-Pr > t-Bu > t-Am. Kendi kendine kondenzasyon iki moleküllü bir süreçtir ve oranı ester derişimine bağılı olarak değışir. Esterlerin deney ortamında derişimlerinin düşük tutulması ile ester-nitril ve ester-ester kondenzasyon oranları azaltılır ancak bunun sonucunda ester-ester kondenzasyonunun daha büyük bir oranda azaldığı gözlenmiştir. Reaksiyon ortamının ester derişimini düşük tutmak için alkil süksinat reaksiyon boyunca baz ve benzonitrilin bulunduğu ortama bir damlatma hunisi ile yavaş yavaş eklenmelidir. (Lamatsch, Wallquist ve Schlöder, 1997).

Son yıllarda yapılan patent çalışmaları ise, bu sentezin çözücüsüz ortamda daha verimli gerçekleştiğini göstermektedir (Kaul, 2010; Shaabani, Dabiri, Bazgir ve Gharanjig, 2006).

1.5.3 DPP Sentezlerinde Kullanılan Diğer Yöntemler

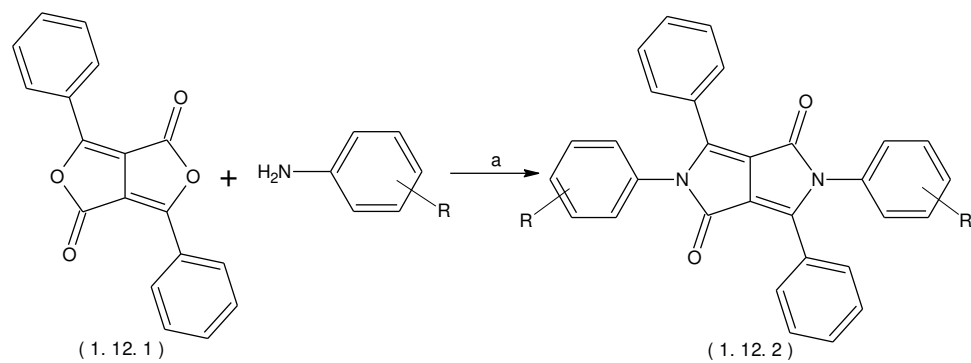
Şekil 1.11’de heksahidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion’ların sentezi için Schiff bazları yerine N-benzilanilin türevinin kullanıldığı bir çalışma görölmektedir. Bu sentezde heksahidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevi, dialkil süksinat ile % 15 verimle elde edilebilmiştir. Daha sonra, oluşan ürünün 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon (DDQ) ile dehidrojenlenmesiyle % 30 verimle diaril DPP (**11. 1**) türevi sentezlenmiştir. Bununla birlikte bu yaklaşım, her iki basamakta da düşük verimlidir ve istenen ürün, yan ürünlerin oluşumu nedeniyle düşük verimle gerçekleştirilmiştir (Iqbal ve diğ., 1988; Jost, Iqbal ve Rochat, 1986, 1987).



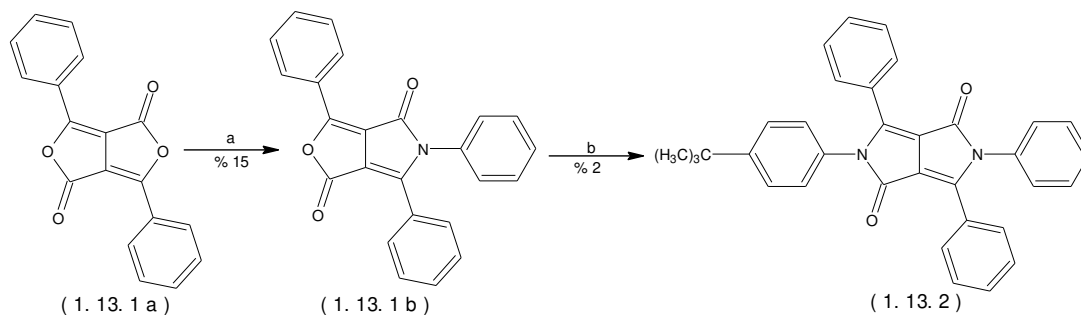
Şekil 1.11 Benzilanilin'den DPP sentezi

a) Dialkil süksinat, t-BuOK, DMF, -10 C; b) DDQ, diklorobenzen

Şekil 1.12 ve şekil 1.13’de gösterilen Langhals (Langhals, Grundei, Potrawa ve Polborn,1991) tarafından tasarlanan çalışmada, furo[3,4-c]furan-1,4-dion’un (**1. 12. 1**) aromatik aminlerle trifloroasetikasit içerisinde DCC (disiklohekzilkarbodiimid) varlığında kondenzasyonu sonucunda (**1. 12. 2**) ve (**1. 13. 2**) türevleri oluşmaktadır.



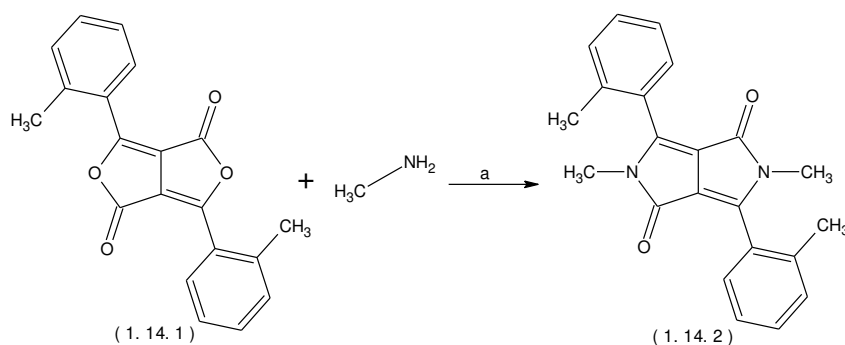
Şekil 1.12 3,6-difenil-1H,4H-furo[3,4-c]furan-1,4-dion'un anilinle kondenzasyonu (R: H, 4-Me, 2,3- Me₂, 4-t-Bu) a) DCC, CF₃COOH, CHCl₃, oda sıc., 3 gün



Şekil 1.13 Antisimetrik N,N'-diaryl DPP sentezi

a) 1 eşdeğer gram anilin, DCC, CF₃COOH, CHCl₃, oda sıc., 3 gün; b) 4-tert-butilanilin, DCC, CF₃COOH, oda sıc, 3 gün

Şekil 1.14'de gösterildiği gibi alifatik aminlerle de çok düşük verimde [(1.14.1) bileşiğinden elde edilen verim %0,3] azot atomları üzerinden antisimetrik N,N'-dialkil DPP'nin sentezi gerçekleştirilmiştir.



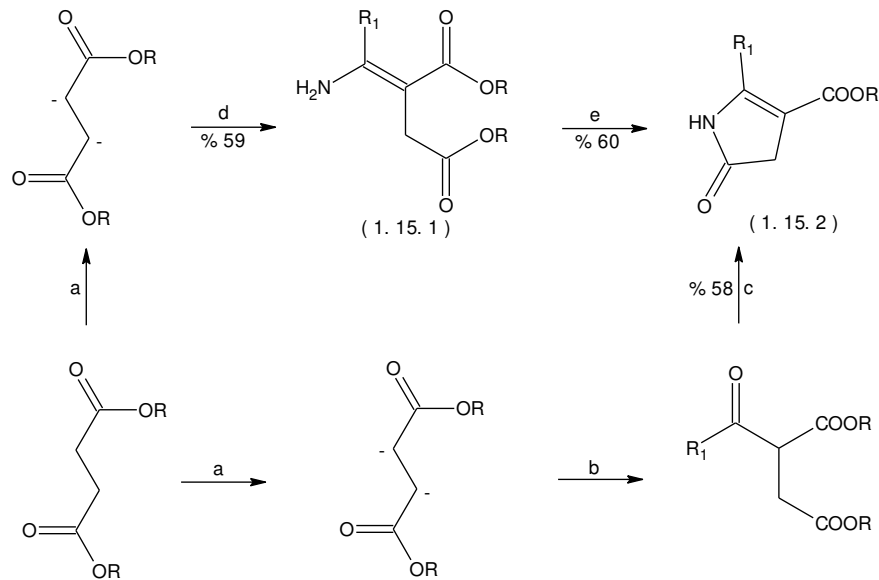
Şekil 1.14 Furo[3,4-c]furan-1,4-dion ile alifatik aminin reaksiyonu

a) DCC, DMAP (dimetilaminopiridin), CF₃COOH (verim eser miktarlarda)

1.5.4 Antisimetrik DPP Türevlerinin Sentezleri

Antisimetrik DPP türevlerinin sentezleri, 1 mol aromatik nitrilin 1 mol pirolinon ester türevi ile baz katalizli halkalaşmasına dayalıdır. İlk olarak, Pfenninger, Iqbal ve Rochat tarafından 1986 yılında sentezlenen pirolinon ester (1.15.2) şekil 1.15'de verilmiştir. Dietil süksinat dianyonunun nitrillerle (hem alifatik hem de aromatik) kondenzasyonundan elde edilen enamino bileşiği (1.15.1) düşük sıcaklıkta (−78°C) izole edilmiş ve sodyum metoksit ile metanol içerisinde etkileştirilerek laktam (1.15.2) formuna dönüştürülmüştür. Pirolinon ester (1.15.2)'nin başka bir nitril türevi ile

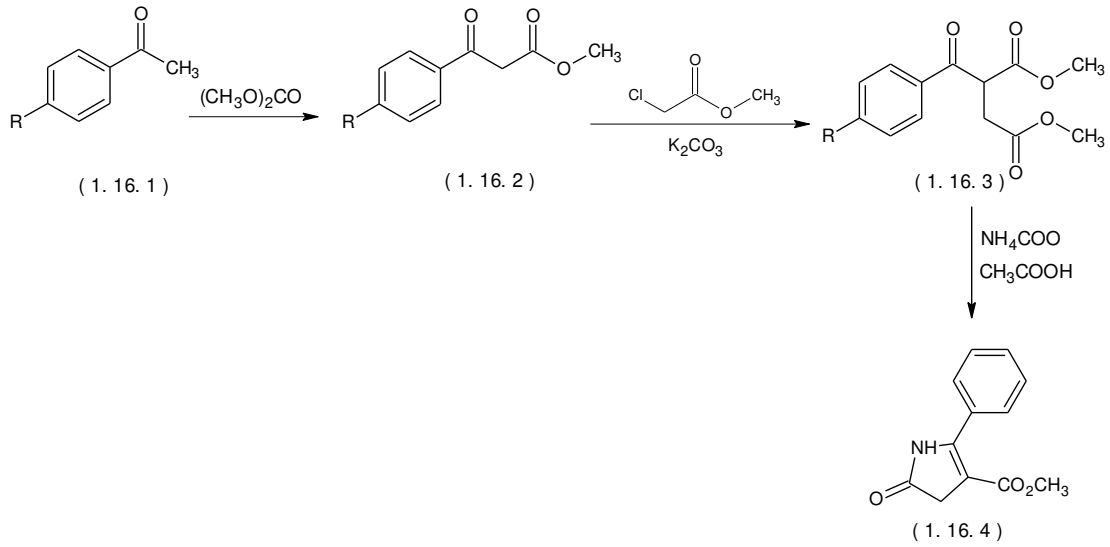
kondenzasyonundan DPP pigmenti sentezlenmiştir. Antisimetrik DPP'lerin elde edilmesinde en uygun yöntem olarak bu çok basamaklı işlemlerle 3,6-dialkil, diaril ya da alkil-aril DPP'ler elde edilebilir (Iqbal ve diğer., 1988; Pfenninger, Iqbal ve Rochat, 1986, 1988; Pfenninger, Iqbal, Rochat ve Wallquist, 1987).



Şekil 1.15 **19D** ve **20C** ara ürünlerinin sentezi

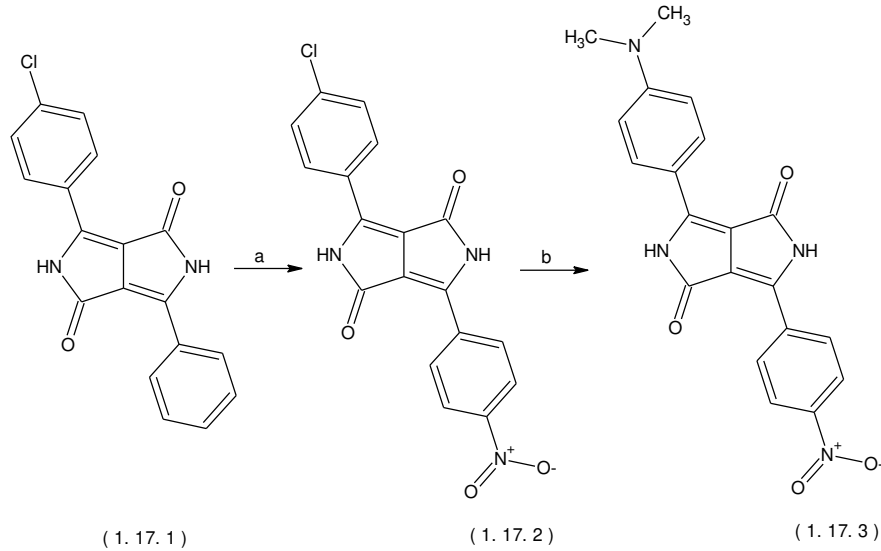
- a) LDA (lityumdiizopropilamit), THF, -70 °C; b) R₁COCl, Et₃N;
c) AcONH₄, AcOH, 100°C, 16 saat; d) R₁CN, ZnCl₂, THF, -70°C, 2 saat e) NaOCH₃, CH₃OH

Şekil 1.16'da pirolinon ester (**1. 16. 4**) türevini elde etmek için Langhals ve Potrawa tarafından 1990 yılında gerçekleştirilen bir diğer sentez yaklaşımı görülmektedir. Bu yönteme göre asetofenon türevinin (**1. 16. 1**) dimetil karbonat içerisinde NaH bazı ile reaksiyonundan asetik asit metil ester türevi (**1. 16. 2**) elde edilmiştir. Bu bileşik, THF içerisinde K₂CO₃ ve etilbromoasetat ile maleik asit dimetil ester türevine (**1. 16. 3**) dönüştürülmüş ve amonyum asetat ile asetik asit içerisinde halkalaşma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.16 Langhals ve Potrawa tarafından önerilen pirolinon ester sentezi

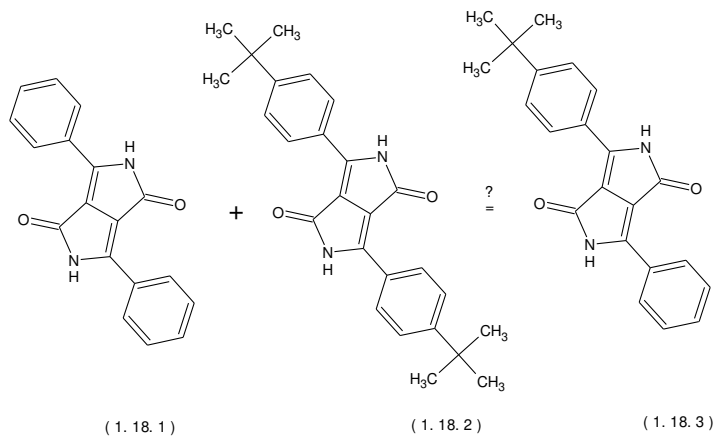
Literatürde, pirolinon ester türevi ile farklı aril halkalarının kondenzasyon reaksiyonlarına ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (ör; aril olarak: fenil, bifenil-4-yl, 4-klorofenil). Bu türevlerden hiçbiri kuvvetli elektron çekici ya da verici özellikte değildir. Bu özelliğe sahip türevlerle ilgili tek yöntem Ciba patentinden gelmiştir. Şekil 1.17’de basınç altında N-metilpirolidon içerisinde bir amin türevi kullanılarak (dimetilamin, pirolidin gibi) 3-(4-klorofenil)-6-(4-fenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (**1. 17. 1**) türevindeki klor atomunun nükleofilik süstitüsüyonu görülmektedir. Aynı patentte diğer fenil halkası da nitrolanmıştır. Oluşan 3-(4-nitrofenil)-6-(4-dimetilaminofenil)-2,5-dihidropirololo-[3,4-c]pirol-1,4-dion (**1. 17. 3**) koyu mor bir pigmenttir (Wallquist, Lamatsch ve Ruch, 1998).



Şekil 1.17 DPP'deki klorürün nükleofilik aromatik sübstütüsyonu ve nitrolama
a) $\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 0-5^\circ\text{C}, 1 \text{ sa.}$; b) $\text{Me}_2\text{NH}, \text{N-metil-2-pirrolidon}, 180^\circ\text{C}, 10 \text{ sa.}$, otoklavda.

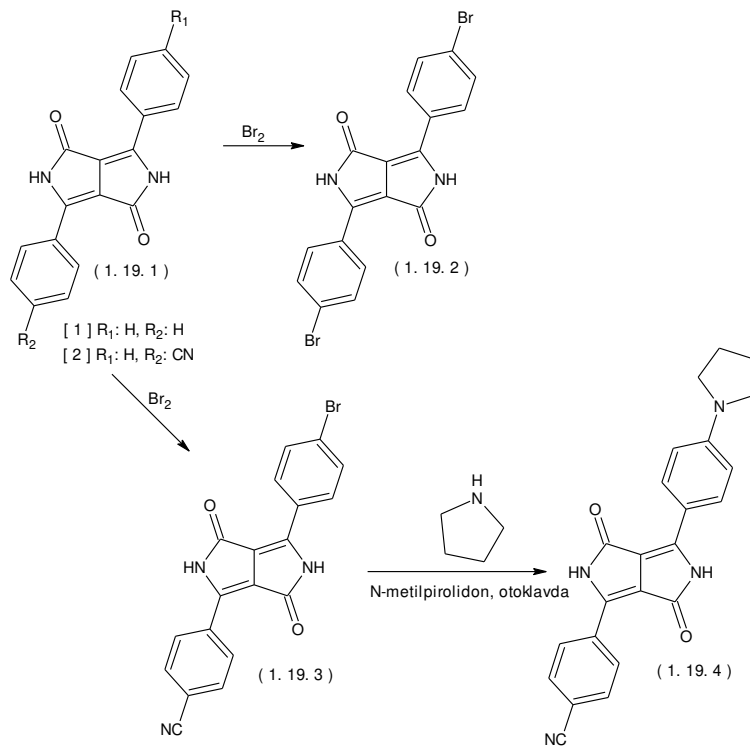
Literatürde, DPP'lerin fenil halkalarına para pozisyonundaki bromun dimetilamin, pirolidin, piperidin ve morfolin ile nükleofilik aromatik sübstütüsyonu %45-70 verim oranlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen bileşiklerin fotoiletken maddeler olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur (Rochat ve diğer., 1999).

Antisimetrik DPP türevlerinin sentezleri zor ve pahalı olduğu için, 2003 yılında Mizuguchi ve Shikamori tarafından, iki simetrik DPP karışımının protonasyon-deprotonasyon işlemi ve ardından yeniden kristallendirilme ile antisimetrik DPP'nin spektral ve kristalografik özelliklerinin elde edilmesi başarılmıştır. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi sırasıyla 3 ve 6 pozisyonlarında fenil (**1. 18. 1**) ve ter-butyl fenil (**1. 18. 2**) grupları bulunan iki simetrik DPP kristalinin 1:1 oranında karışması ve sodyum hidroksit bazı ile deprotonasyonu, ardından HCl ile protonasyonu gerçekleştirilerek elde edilen kristallerin spektral ve kristalografik özellikleri incelenmiş ve butilfenil DPP türevi (**1. 18. 3**) ile aynı olduğu saptanmıştır.



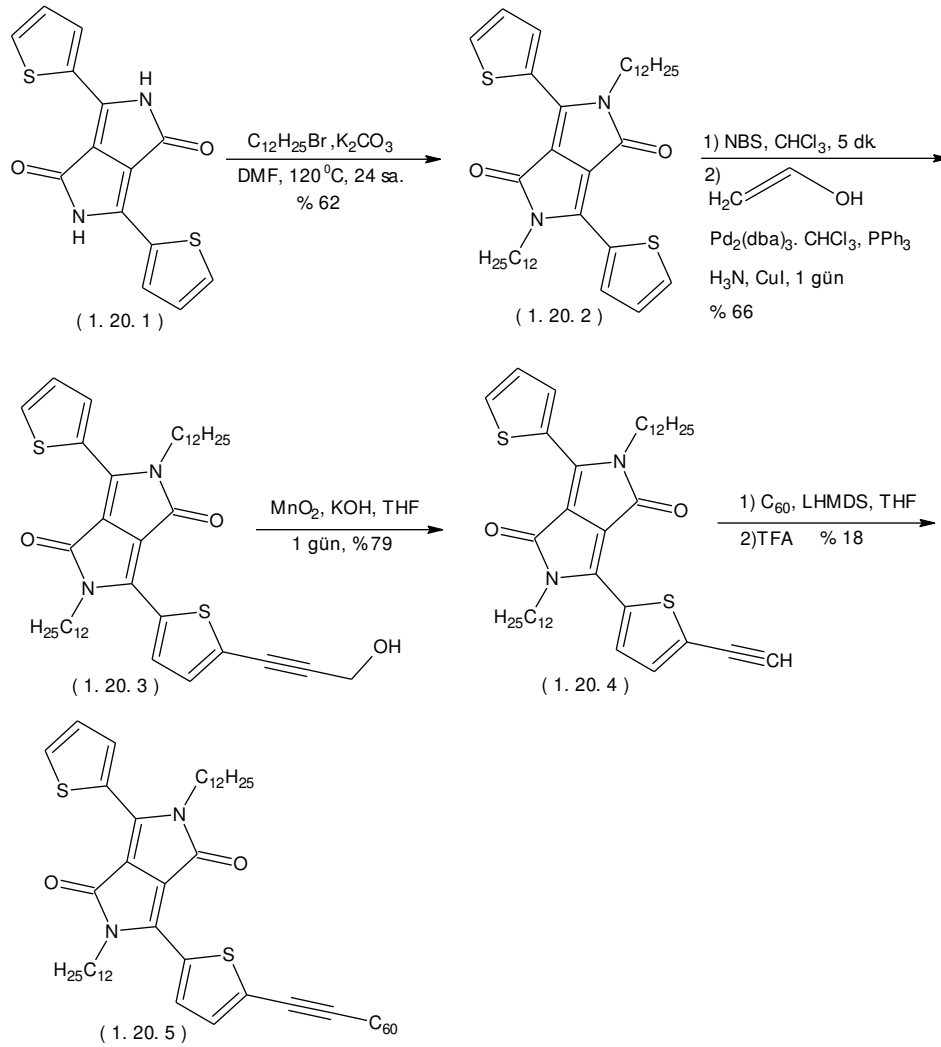
Şekil 1.18 İki simetrik DPP türevinin karıştırılması ile antisimetrik özelliklere sahip bir karışımın eldesi

Antisimetrik DPP’ler için bir başka sentez yaklaşımında ise, “doğrudan halojenlenme yöntemi” ile halojen süstitüe olmuş DPP türevleri elde edilmiştir. Bu çalışmada, klor atomları pirolinon halkalarına katılırken, brom seçici katılma ile aril halkalarına bağlanmıştır. Bu yöntem ile antisimetrik DPP’lere ilişkin sentez şeması şekil 1.19’da gösterilmiştir (Lun’a’k, Vyn’uchal, Vala, Havel ve Hrdina, 2009).



Şekil 1.19 Halojenleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen an”tisimetrik DPP sentezi

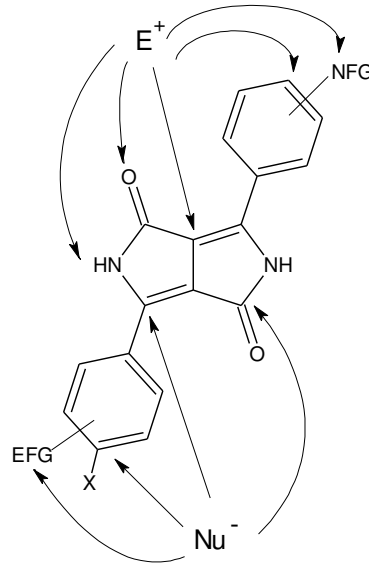
2011 yılında, Lambert ve çalışma arkadaşları tarafından, şekil 1.20'de görüldüğü gibi 3,6-ditiyofenil DPP (**1. 20. 1**) pigmenti sentezlendikten sonra bu pigment, alkilasyon ile çözünür hale getirilmiş ve (**1. 20. 2**) türevi elde edilmiştir. NBS (N-bromosüksinimid) ile tiyofen halkasının α -konumunda mono bromlama yapılarak buradan halkaya alkin yapısı içeren propargil alkol bağlanmış ve (**1. 20. 3**) türevi elde edilmiştir. Ardından propargil alkolün MnO_2 ile oksidatif parçalanması sonucu bu uca C_{60} molekülü takılarak antisimetrik DPP türevi (**1. 20. 5**) elde edilmiştir.



Şekil 1.20 Antisimetrik DPP molekülü için Lambert ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen sentez tasarımı

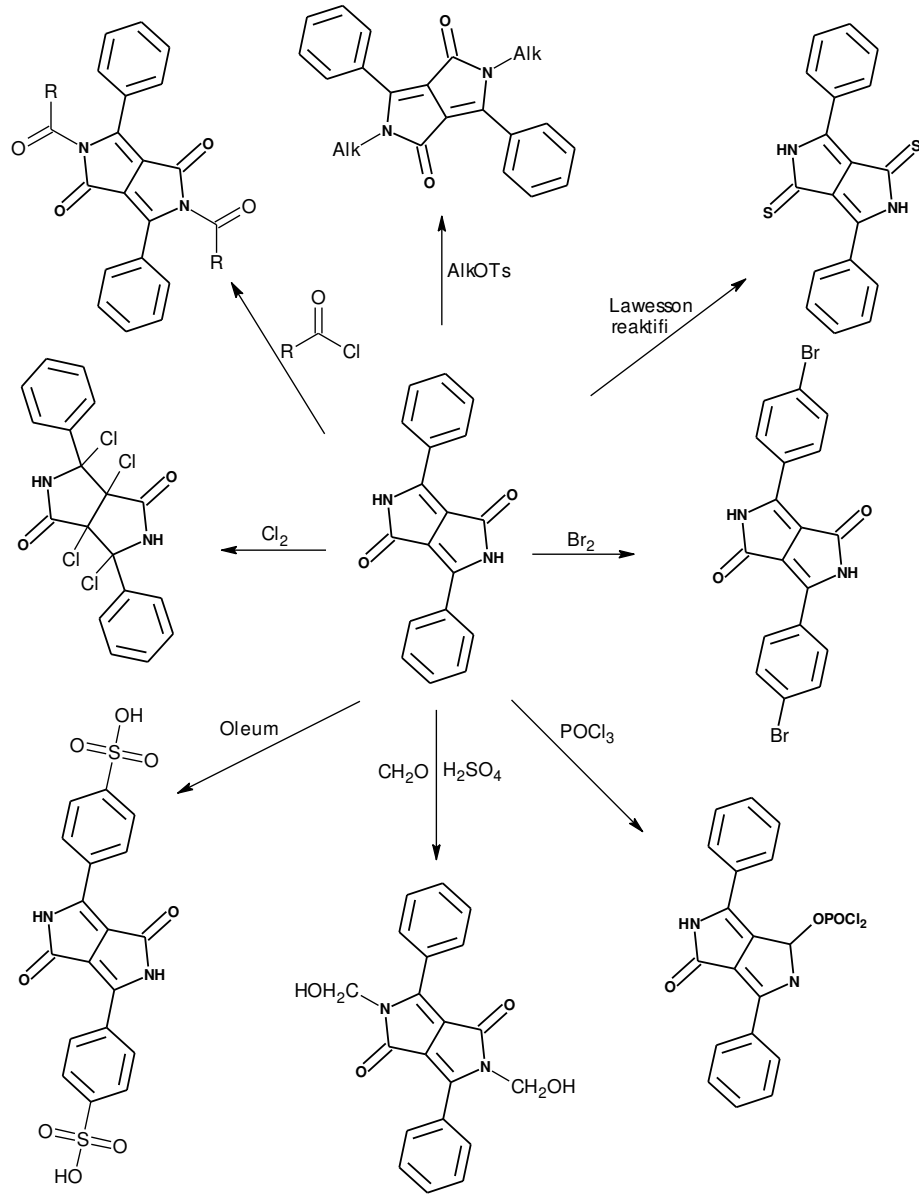
1.6 DPP'lerin Kimyasal Özellikleri

DPP'lerin foto ve termal kararlılıkları çok yüksek olduğundan çeşitli nükleofil ve elektrofillerle reaksiyona sokularak türevlendirme yapılması mümkün olabilir. Şekil 1.21'de nükleofil ve elektrofillerin DPP iskeletinde reaksiyona girecekleri bölgeler görülmektedir (Hao ve Iqbal, 1997).



Şekil 1.21 DPP.X'in reaktif bölgeleri (X: halojen, EFG: elektrofilik fonksiyonel grup, NFG: nükleofilik fonksiyonel grup)

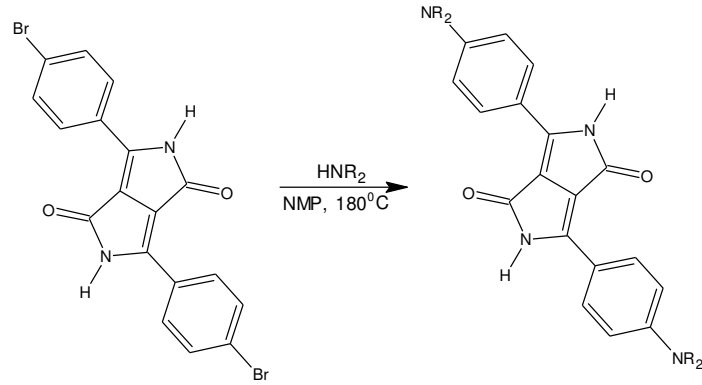
Şekil 1.22'de Hao ve Iqbal tarafından 3,6-difenil DPP molekülü ile çeşitli nükleofil ve elektrofillerle gerçekleştirdikleri reaksiyonlarda elde edilen ürünler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.22 Bazı DPP reaksiyonları

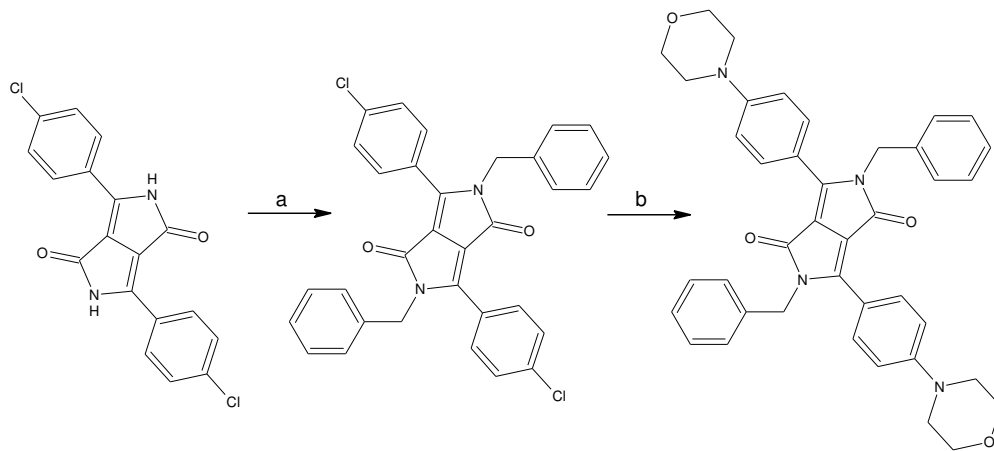
1.6.1 DPP'lerin Reaksiyonları

Diğer aromatik sistemlerde gözlendiği gibi, DPP yapısında bulunan aromatik halkalardaki gruplar nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları ile yer değişimleri gerçekleşebilmektedir. 4,4'-dibromofenil DPP yüksek sıcaklıklarda polar çözücü içerisinde (Şekil 1.23) aminlerle 4,4'-diaminofenil DPP vermek üzere reaksiyona girebilmektedirler (Rochat ve diğer., 1990).



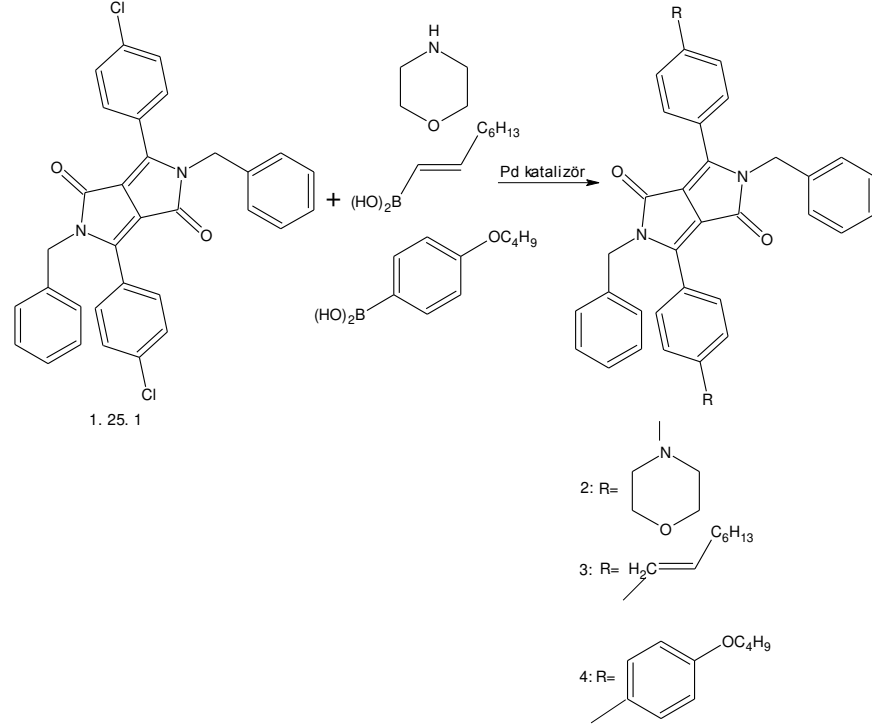
Şekil 1.23 Nükleofilik Aromatik Sübstütüsyon

Yamagata ve çalışma arkadaşları, şekil 1.24’de görülen Pd- katalizörlü aminleme reaksiyonu ile amino grupları içeren floresans DPP türevini sentezlemişler, ardından yaptıkları pH çalışmalarında yapının asitliğe bağlı olarak 2-basamaklı yanıt verdiği görülmüştür. Elde edilen yanıtın gaz fazında asitlerin kolorimetrik tayininde kullanılabileceğini saptanmıştır (Yamagata, Kuwabara ve Kanbara, 2010).



Şekil 1.24 Pd katalizörlü aminleme reaksiyonu (a) benzil bromür, K₂CO₃, DMF, 120 °C, %70 verim; (b) Pd(OAc)₂/SPhos, t-BuONa, toluen, 100 °C, % 88 verim.

Kuwabara ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çapraz bağlama ile fenil halkasına bağlı klor halojeni yerine elektron verici 4 farklı sübstütent bağlayarak çok yüksek kuantum verimine sahip olan türevler elde edilmiş ve bu türevlerin katı faz özellikleri ile absorpsiyon, emisyon ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.25) (Kuwabara, Yamagata ve Kanbara, 2010).



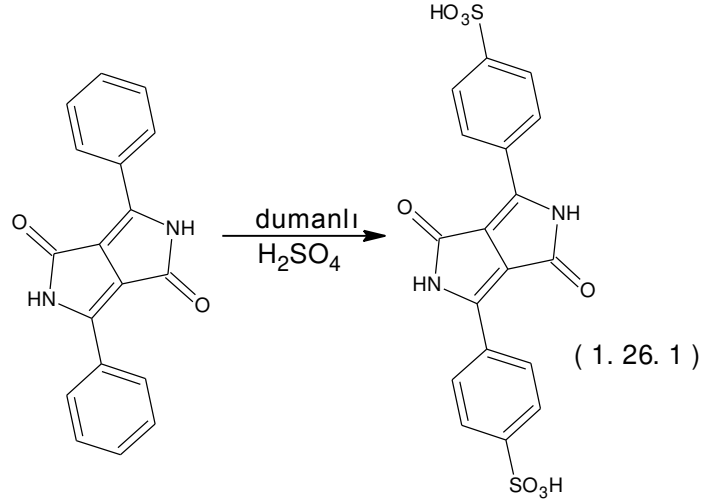
Şekil 1.25 Çapraz bağlama ile farklı DPP türevlerinin sentezi

DPP pigmentinin halojenlenmesi oldukça güçtür ve halojenlenme ürünleri, kullanılan halojene bağlı olarak değişir. Klor, DPP'ye eklendiğinde tetrakloro katılma ürününü verir. Brom ise benzen halkasına nükleofilik aromatik süstitüsyon ile katılır. Bu farklılığın nedeni bromun klor atomuna göre daha iyi ayrılan grup ve nükleofil olmasından kaynaklanabilir (Iqbal ve diğer, 1988).

Buckles ve çalışma arkadaşları, halojenleme çalışmasında, gaz halindeki brom molekülü ile bromlama yapmış ve 3,6-di-(4-bromofenil)-pirolo-[3,4-c]-pirol-1,4-dion, %87 verimle elde etmişlerdir. Yan ürün olarak monobromlanmış DPP türevinin bulunduğu saptanmıştır. (Buckles, Hausman ve Wheeler, 1950; Buckles ve Wheeler, 1963; Wallquist, Iqbal, Pfenninger ve Rochat, 1989).

1988 yılında Jost ve çalışma arkadaşları ise, DPP pigmentlerinin ya aril halkası ya da azot atomu üzerinden sülfürik asitle sülfolamasını ardından değişik metal tuzları ile kompleksleşme reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir.

Hendi tarafından 1998 yılında yapılan çalışmada, DPP dumanlı sülfürik asit içerisinde şekil 1.26'da görüldüğü gibi ılımlı bir şekilde sülfolanması gerçekleştirilmiştir. DPP'nin sülfolanmasında sülfürik asit derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresinin önemli olduğu saptanmıştır.



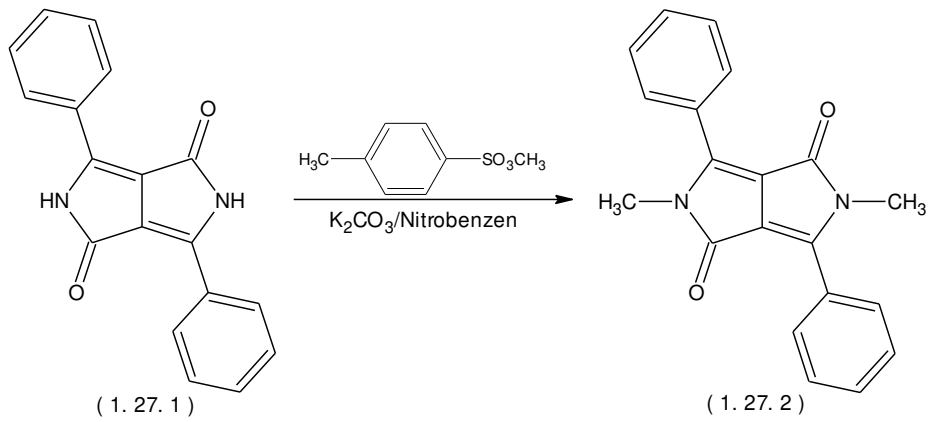
Şekil 1.26 DPP'nin Sülfolanması

Buraya kadar sözü edilen literatür araştırmalarında DPP'ler üzerindeki türevlendirme aril grupları üzerinde ve diketopirolopirol halkasında bulunan çifte bağlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yüksek performanslı pigment özelliğinde olan bu türevlerin etkinliklerinin ve uygulama alanlarının genişletilmesi açısından yapılan çalışmalar şüphesiz önemlidir. Ancak pigment özelliğinde olan DPP'lerin çözünürlüklerinin iyileştirilmesi amacı ile yapılması gereken en önemli çalışma DPP'lerin azot atomuna bağlı hidrojen üzerinden yaptıkları kuvvetli molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağının ortadan kaldırılmasıdır. Bunun için yapılacak işlem N-alkilasyon, N-arilasyon ya da N-açilasyon reaksiyonlarıdır.

DPP pigmentlerinde azot atomu ve karbonil oksijeninden gerçekleşen molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları çözünürlüğü önemli ölçüde azaltmaktadır. N-alkilasyondan sonra DPP molekülündeki en büyük değişim moleküller arası hidrojen bağının ortadan kalkmasıdır (David, Weiter, Vala, Vynuchal ve Kucerík, 2011).

3,6-diaril DPP'lerle (DMF içerisinde 25 °C'de, 100 mg/L) kıyaslandığında N,N'-dimetildiaril DPP'nin çözünürlüğü 3300 mg/L'dir. Mono alkilli DPP'lerin çözünürlüğü ise bu ikisinin arasında bir değerdedir (Iqbal ve diğer., 1988).

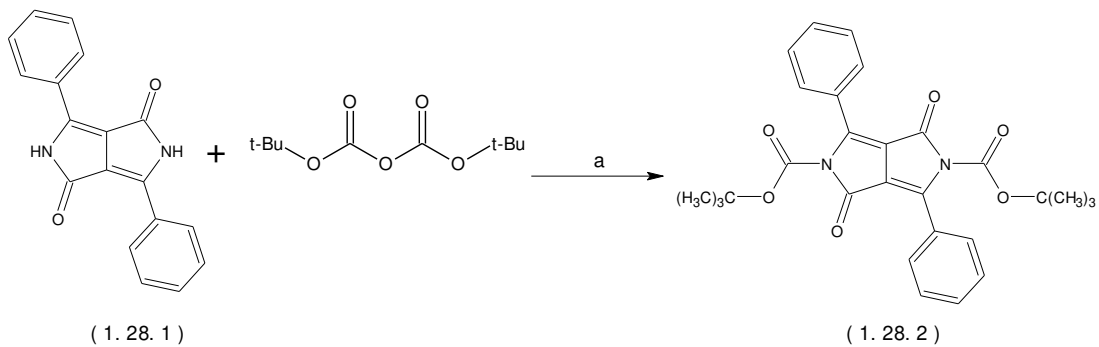
Heterosiklik DPP'lerin N-alkilasyonu, alkil halojenür ya da alkil sülfonatlar ile yapılmıştır. Şekil 1.27'de DPP'nin (**1. 27. 1**) N-metilasyonu gösterilmektedir (Jost ve diğer., 1986; Morton ve diğer., 2002).



Şekil 1.27 DPP'nin N-metilasyonu

DPP halkasındaki azotların birinin ya da her ikisinin birden alkilasyonu genellikle kaynama noktası yüksek olan sıvılarda gerçekleştirilir (örn; nitrobenzen (200-205 °C) ya da DMF (140 °C)).

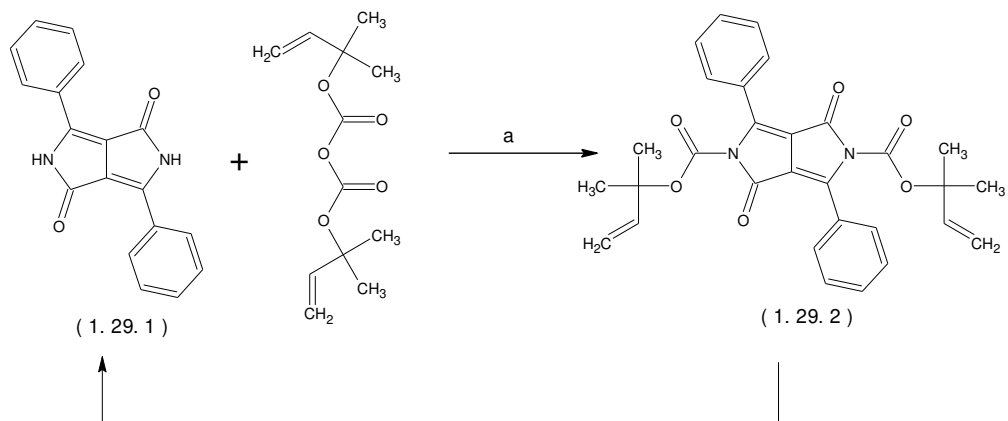
Zambounis ve çalışma arkadaşları 1996 ve 1997 yıllarında yaptıkları çalışmalarda, amit azotlarının açılması, açıl klorür kullanıldığında alkilasyon ile aynı şekilde olmuştur. Bu çalışmada, 4-dimetilaminopiridin (DMAP) varlığında dialkil dikarbonatlar ile reaksiyonu sonucu 1,4-diketo-3,6-diaril-2,5-bis(alkiloksikarbonil)pirrolo[3,4-c]pirrol'lerin (**1. 28. 2**) iyi bir verimle (%20-90) gerçekleştirilen sentezi şekil 1.28'de görülmektedir.



Şekil 1.28 Di-ter-butil dikarbonat ile DPP'nin açılması

a) DMAP, DMF ya da THF, oda sıcaklığı, 4-12 sa.

Bir diğer çalışmada ise, açillenen DPP'ler (1.29.2) şekil 1.32'deki gibi N-açıl gruplarını termolizle kolaylıkla kaybedip yeniden çözünmeyen 2H,5H-dihidro DPP pigmentlerine (1.29.1) dönüştürülmüştür (Hall-Goulle, 2000; Hall-Goulle ve Bize, 2001; Mizuguchi, 2005).



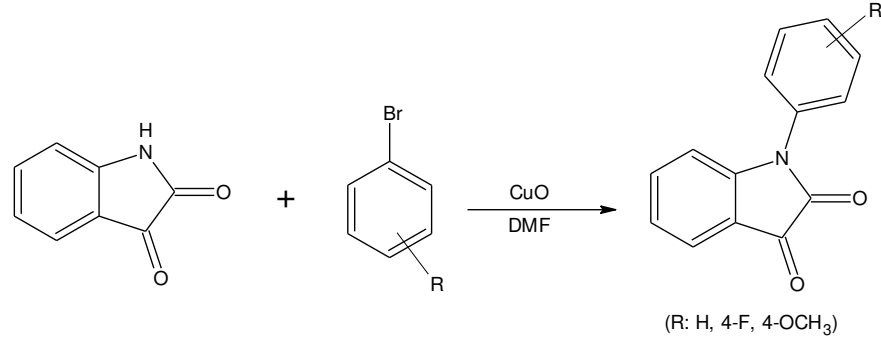
Şekil 1.29 DPP'nin di(2-metil-3-büten-2-yl) dikarbonat ile açılması ve bozunması

a) DMAP, DMF or THF, r.t.; b) 126°C, susuz.

Langhals ve Potrawa tarafından DPP'lerin laktam azotlarında benzilik hidrojenlerin bulunmasının DPP'lerin fotokararlılıklarını önemli ölçüde arttırdığı saptanmıştır (Langhals, Grundei, Potrawa ve Polborn, 1996) .

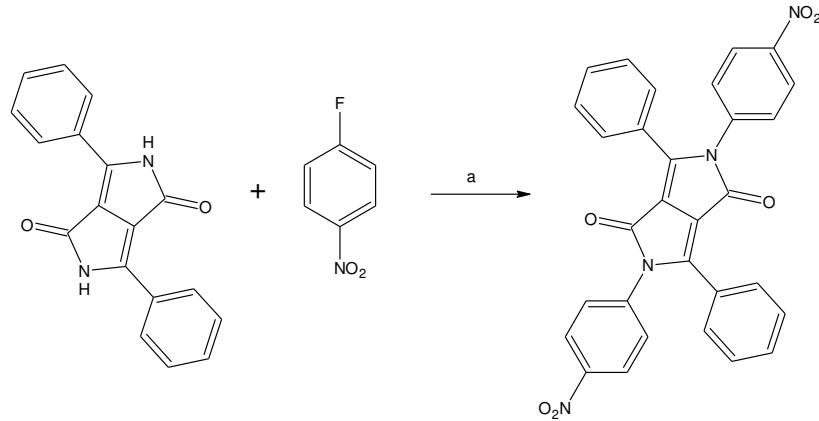
DPP yapısındaki azot hidrojenlerinin yerine aril gruplarının bağlanmasına temel olan çalışma, Copola tarafından isatinin bakır oksit varlığında arillenişi sonucu

elde edilen isatin N-aril türevleridir. Şekil 1.30'da görüldüğü gibi bu reaksiyon 120-180 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (Copola, 1987).



Şekil 1.30 İsatın türevlerinin bakır oksit varlığında arillenmesi

DPP'lerin N-arilasyonuna örnek ise şekil 1.31'de görüldüğü gibi DPP anyonları üzerinden gerçekleşen nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonudur (Smith ve March, 2001).



Şekil 1.31 DPP türevlerinin aril halojenürlerle arillenmesi

a) t-BuOK, Dimetilasetamit.

Son yıllarda, solar hücreler günlük yaşamımızdaki enerji ihtiyacını karşılayabilmek için temiz ve yenilenebilir olma özellikleri nedeniyle fosil yakıtların yerine alternatif enerji kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Araştırmaları yapılan diğer solar hücreler arasında polimer solar hücreleri, düşük maliyetleri, hafiflikleri, kolay kurulabilmeleri gibi özellikleri nedeniyle ilgi çekici hale gelmiştir. Elektronca fakir iki kaynaşık laktam halkası içeren DPP'ler düşük iletkenlik band

aralığına sahip polimerlerin sentezinde etkili bir yapıtaşı olarak görülmektedir. Bu özellikleri nedeniyle son yıllarda DPP polimerlerinin elde edilmesine yönelik çalışmalar hızla artmaktadır.

π -konjuge polimerlerinin fotonik, elektronik ve ilgili diğer uygulamaları üzerinde son on yıldır geniş ölçüde çalışılmaktadır. π -konjuge polimer türevi olan poli(aril)etilenler rijid yapıları, fotolüminesans ve elektrolüminesans özellikleri nedeniyle ilgi çekmekte ve sensör, polarizör, moleküler kablo ve polimer ışık yayan diyotlarda kullanılmaktadır.

Uygun yapıya sahip difonksiyonel DPP'ler; oligomerleri (Smet ve diğer., 2001), polimerleri (Beyerlein ve diğer., 2000; Chan ve diğer., 1993; Yu ve diğer., 1996) ve dendrimerleri (Hofkens ve diğer., 1998; Wendy ve diğer., 2005) oluşturabilir.

Dialkil fluoren homopolimerleri geniş iletkenlik bant aralığına sahiptir ve mavi ışık floresansı yapan maddelerdir. Fluoren bazlı bu polimerlerin absorpsiyon maksimum dalga boylarını daha uzun bölgeye kaydırmak için bir çok çalışma yapılmıştır. 2006 yılında, Cao ve çalışma arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, iki farklı DPP türevi ile 9,9-diheksilfluoren'den 2 kopolimer sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

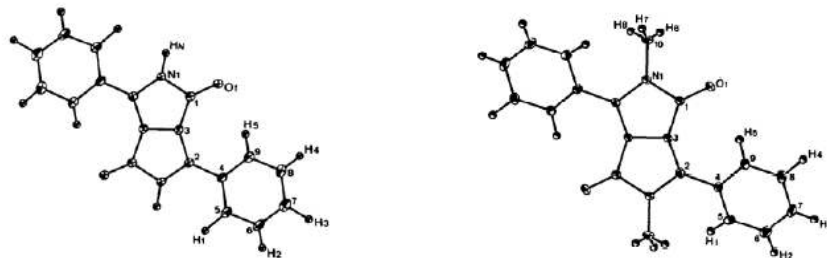
1990 yılında ışık yayan konjuge polimerlerin elektrolüminesans özellikleri ilk defa Burroughes tarafından gösterildikten sonra, bu yapıların sentezine ilişkin çalışmalar artmıştır (Burroughes ve diğer., 1990). DPP türevlerinin elektron alma özelliği, fotokararlılıkları ve yüksek floresans kuantum verimleri opto-elektronik cihazlarda kullanımını olanaklı kıldığından yüksek elektron yoğunluğuna sahip yeni polimerik materyallerin sentezinde bu türevlerden faydalanılmıştır. 2010 yılında, Qiao ve çalışma arkadaşları tarafından, Wittig reaksiyonu kullanılarak iki yeni DPP polimeri sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1.7 DPP'lerin Moleküler Yapı ve Fiziksel Özellikleri

1.7.1. Kristalografik Özellikleri

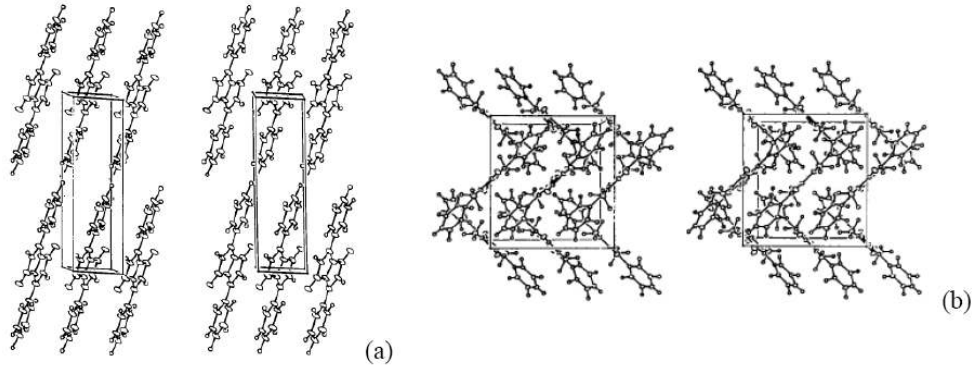
Şekil 1.32'de molekül geometrileri verilen DPP ve N,N'-dimetil DPP kristal yapılarının her ikisinin de nokta grubu C_i 'dir ve iki yapı da hemen hemen düzlemseldir.

Mizuguchi ve çalışma arkadaşları tarafından 1992 yılında yapılan kristalografi çalışmasında, fenil halkalarının DPP yapısında $7^\circ \pm 1^\circ$ ve N,N'-dimetil DPP yapısında $31^\circ \pm 1^\circ$ aynı yönde bükülmüş olduğu bulunmuştur. DPP molekülleri moleküller arası hidrojen bağları ile bağlandıklarından birbirine paralel aynı yapıda düzlemler oluştururken; N, N'-dimetil DPP molekülleri c eksenini boyunca çapraz konumda sıralanmışlardır. DPP'de molekül içi zayıf etkileşmelerin olduğu H(1)-H(N) ve H(5)-O(1) atomları arası uzaklıklar sırasıyla 2,19 ve 2,31 Å'dur. Bu mesafeler van der Waals yarıçap değerleri benzer atomlardan belirgin bir şekilde daha kısadır (sırasıyla 2,4 ve 2,6 Å). Bu nedenle, C(2)-C(4) mesafesi C-C tekli bağı için beklenen 1,54 Å'luk değerden daha kısadır. Gözlenen 1,455 Å değeri örneğin bifenilde gözlenen 1,496 Å değerinden çok daha kısadır. Bağdaki bu kısalmanın pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion kromoforundaki C(2)-C(4) bağına çift bağı karakteri kazandıran delokalize π -elektronlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Benzer durum DPP-Me'de de gözlenmiştir; C(2)-C(4) bağı 1,460 Å'dur. Bu değer DPP'ye kıyasla daha uzundur fakat yine de bifenil türevine göre oldukça kısa kalmaktadır (Mizuguchi, Grubenmann, Gary ve Rihs, 1992).

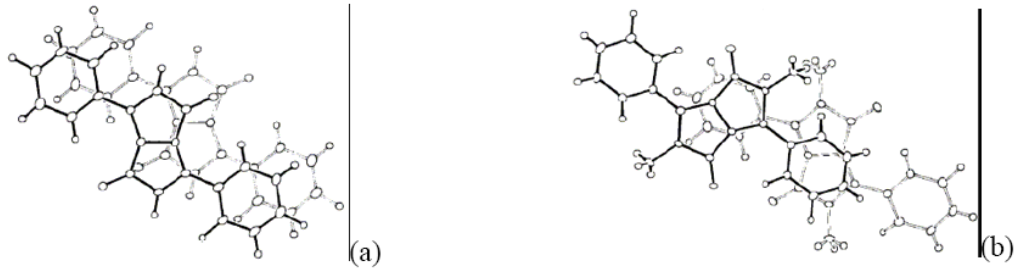


Şekil 1.32 DPP ve DPP-Me yapısının X-ışınları moleküler yapısı

DPP'lerde moleküllerden birinin N-H grubu ile komşu molekülün karbonil oksijeni arasında moleküler düzlemde $\langle 110 \rangle$ doğrultusunda moleküller arası hidrojen bağı zincirleri mevcuttur. c ekseninde van der Waals bağları bulunmaktadır. Aksine DPP-Me'de moleküller dimerik bir yapı oluşturmak üzere karşılıklı dizilmişlerdir. Eksen boyunca iki molekülün örtüşmesi Şekil 1.34'de gösterilmektedir. Özdeş halkalar arası π - π etkileşimleri (düzlem-içi uzaklık $3,36 \text{ \AA}$) nedeniyle DPP molekülünde heterosiklik halka sistemleri arasında belirgin bir örtüşme mevcuttur. Diğer yandan, DPP-Me'de böyle bir örtüşme gözlenmemektedir. Onun yerine, heterosiklik halka ve fenil halkası arasında π - π etkileşimleri gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, DPP-Me moleküllerinde van der Waals etkileşimleri bulunmaktadır. Bu nedenle, DPP ile DPP-Me moleküllerinin moleküler etkileşimleri birbirlerinden oldukça farklıdır.



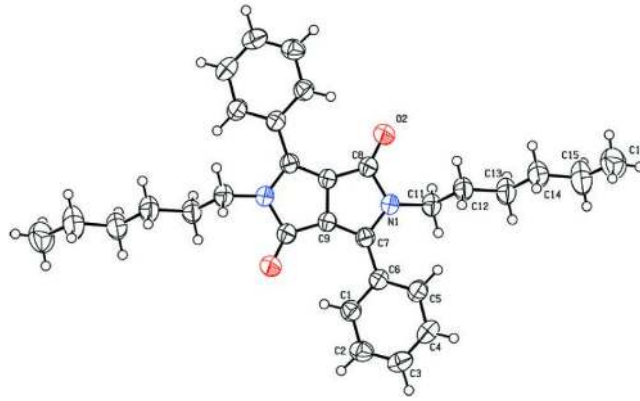
Şekil 1.33 (a) DPP-triklinik (b) DPP-Me-diküçükseksen'lerin kristal yapılarının birim hücre içinde stereo gösterimi (Mizuguchi ve diğer., 1992)



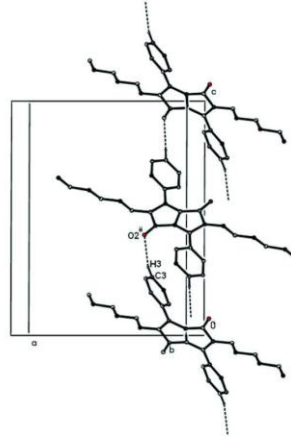
Şekil 1.34 Dizildikleri eksen boyunca iki molekülün üst üste binmiş hallerinin karşılaştırılması (Mizuguchi ve diğer., 1992).

(a) DPP ve (b) DPP-Me

3,6-difenil-DPP pigmentinin şekil 1.35’de yapısı görülen N,N’-dihekzil türevine ait yayınlanmış olan kristalografi çalışmamızda, 8 üyeli halkanın düzlemsel olduğu ve alkil gruplarının sterik etkilerinden dolayı pirolopirol iskeleti ve fenil halkalarının aynı düzlemde bulunmadığı saptanmıştır. Bu halkaların düzlemleri arasındaki açı ise 34.38° olarak saptanmıştır. Kristal yapıda; moleküller arası zayıf C3-H3 $\cdots$ O2ⁱⁱ etkileşimi sonucu moleküller, şekil 1.36’da görüldüğü gibi çift katlı vida simetri işlemi ile elde edilecek şekilde, birim hücrenin c-ekseni boyunca tek boyutlu zincir yapı oluşturmuşlardır. Aynı zamanda fenil halkası ve komşu molekülünde C2 atomu içeren kristal yapısında C-H... π etkileşimi vardır. C-H...O ve C-H... π etkileşimleri sonucu (011) düzleminde iki boyutlu örgü yapı oluşmuştur (Sevinçek, Çelik, Aygün, Alp ve Işık, 2010).



Şekil 1.35 N,N'-dihekzil DPP türevi (Sevinçek ve diğer, 2010).



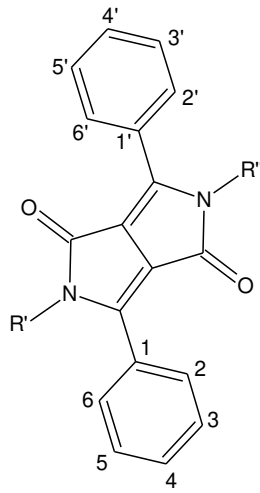
Şekil 1.36 c-ekseni boyunca
C-H...O hidrojen bağı
zincir ilerleyişini gösterimi
(Sevinçek ve diğer, 2010).

1.7.2 DPP'lerin Çözünürlükleri

2H,5H-dihidro DPP'ler, sentez ortamında moleküller arası hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri nedeniyle birçok çözücünde düşük çözünürlüğe sahiptirler. Bu durum, çöktürme sırasında pigmentin safsızlıklarla beraber çökmesine neden olmaktadır. Birlikte çökelme sonucu gelen bu safsızlıkları yeniden kristallendirme ya da kromatografik yöntemlerle saflaştırmak çok güçtür. Kaynama noktası yüksek olan nitrobenzen ve dimetilasetamit gibi çözücüler içerisinde dahi DPP'ler çok az miktarda çözünmektedirler (bir litre başına birkaç yüz mg). En tercih edilen saflaştırma metodu, kuvvetli bir bazın (NaOH, KOH) sulu çözeltisi ya da polar organik çözücü karışımları ile (DMSO, DMF) pigmentin tuz formunu oluşturma/ayırıştırma işleminin yapılması ve ardından sırayla metanol-su-asetik asit ekleme adımlarıyla asitlendirerek çöktürülmesi işlemidir (Bäbler, 1996). Böylece, istenmeyen ve bozunma ürünlerin oluşumu giderilebilmekte ve boyar maddenin renk özellikleri iyileştirilebilmektedir (Surber, Iqbal ve Stern, 1990).

DPP'lerin çözünürlükleri ile ilgili yayınlanan çalışmamızda; şekil 1.37'de yapısı görülen 3,6-difenil-DPP pigmentinin farklı alkil halojenürler ile gerçekleştirilen alkilasyon işlemi sonucunda elde ettiğimiz 7 farklı türevin farklı polarite değerlerine

sahip çözücü sistemlerinde çözünürlük çalışmaları yapılmıştır. Buna göre, azota bağlı alkil grubu metil'den butil'e doğru gidildikçe çözünürlüğün arttığı ancak butil'den dodesil'e gidildikçe lipofilik özelliğin artmasının çözünürlüğü azalttığı sonucuna varılmıştır. N-alkil ve N,N'-dialkil türevlerinin çözünürlükleri karşılaştırıldığında ise N,N'-dialkil türevlerinin çözünürlüklerinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Aynı çalışmada, çözünürlük çalışmalarının yanında tüm türevlerin spektroskopik karakterizasyon çalışmaları da yapılmıştır (Celik, Ergun ve Alp, 2009).



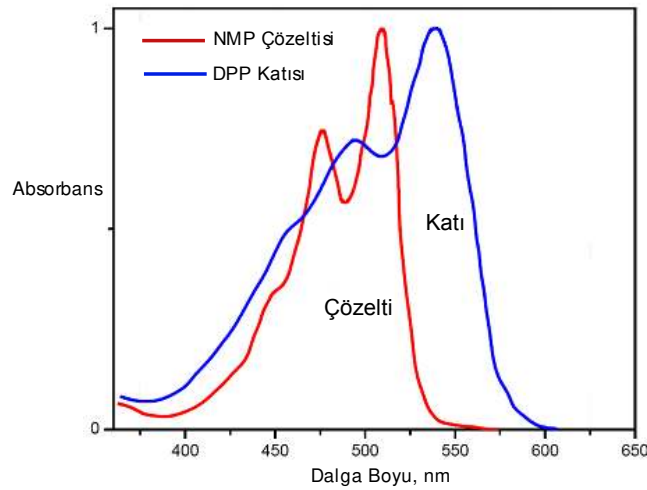
Şekil 1.37 Sentezlenen DPP
Türevleri 1)N-metil, 2) N-
butil ve N,N'-dibutil, 3) N-
hekzil ve N,N'-dihekzil, 4)
N-dodesil ve N,N'-
didodesil

2H,5H-dihidro-DPP'lerin termal kararlılığı çoğunlukla kristal yapıdaki π - π etkileşimleri olup olmamasından belirlenebilmektedir. Buradan hareketle, termal kararlılığın kristal yapıya ve polimorfolojik modifikasyonlara bağlı olduğu söylenebilir. DPP pigmenti yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerle işlem gördüğünde polikristalin partiküllerinin morfolojisi değişmekte ve termal kararlılık artmaktadır.

1.7.3 DPP'lerin Spektral Özellikleri

Diketopirolopirol kaynaşık iki laktam halkası içeren bisiklik 8π elektron sistemidir. DPP pigmentlerinin karakteristik fiziksel özellikleri yüksek erime noktaları (>350 °C), düşük çözünürlüğe (DMF içerisinde 25 °C'de < 110 mg/l) sahip olmaları, 10^5 L/mol.cm civarında yüksek molar absorpsiyon katsayısı ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde absorpsiyon yapmalarıdır. Difenil-DPP çözelti fazında sarı-turuncu floresans bir renk verirken katı fazda renkleri koyu turuncu-kırmızıdır (Wallquist, 2002). DPP halkasında yeralan aril gruplarına farklı sübstiüentler takıldığında kristal ve farklı çözücülerdeki çözeltilerinin renk skalası oldukça genişlemektedir. Elektron verici ve elektron çekici oksokrom grupların yer alması bathokromik etkiye neden olmaktadır.

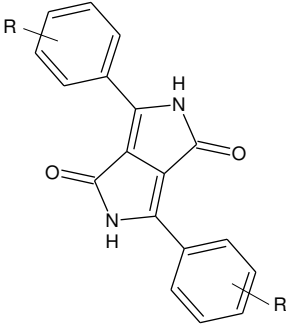
DPP'lerin kristal ve çözelti formunun UV-Vis absorpsiyon özellikleri birbirinden belirgin şekilde farklıdır (Şekil 1.38). Kristal halde absorpsiyon özellikleri sadece moleküler yapısına bağlı olmayıp aynı zamanda kristal yapısı ve kromofor moleküllerin moleküller arası etkileşimlerine de bağlıdır. Çözeltiden katı faza gidildikçe absorpsiyon maksimumunda gözlenen bathokromik kaymalar tüm boya ve pigment sınıfları için geçerli bir durumdur (Langhals ve diğer., 1996). DPP'lerde, fenil halkasına bağlı sübstitüentlere bağlı olarak çözelti spektrumlarında bathokromik kayma gözlenirken, katı fazda meta pozisyonundaki sübstitüentlere bağlı olarak hipsokromik kayma gözlenmektedir (Lenz ve Wallquist, 2002).



Şekil 1.38 3,6-difenil-DPP'nin NMP çözeltisinde ve katı fazdaki UV-Vis absorpsiyon spektrumu (Lenz ve Wallquist, 2002)

Tablo 1.2 DPP'lerin absorpsiyon özelliklerinde 3,6-süstituentlerinin ve kristal yapısının etkisi (Iqbal ve diğer., 1988)

%0.2 Aşağıda yapısı görülen DPP pigment türevleri ile plastikleştirici PVC kullanılarak tespit edilen renk^a ve yansıma oranı^b.

	R	Renk ^a	$\lambda_{\max}$ (NMP)	$\lambda_{\max}^b$ (Katı faz)	$\Delta\lambda_{\max}$	ϵ
	H	sarı-kırmızı	504	538	34	33,000
	4-Br	mavi-kırmızı	515	555	18	35,000
	3-Cl	turuncu	512	528	16	27,000
	3-CF ₃	turuncu-sarı	509	518	9	21,000
	4-NMe ₂	mor-mavi	554	603	51	81,500

DPP'lerin en önemli özelliklerinden birisi de kuvvetli florofor özelliğine sahip olmaları nedeniyle literatürde yüksek performanslı pigmentler 'High Performance Pigments' sınıfına girmeleridir. Pigment ve boya özelliğindeki DPP türevlerinin katı ve çözelti fazında gösterdikleri luminesans özellikleri bulundukları faza bağlı olarak değişmektedir. Katı örneklerde gözlenen maksimum emisyon dalga boyundaki bathokromik kaymalar çözelti fazına göre yaklaşık 40 nm ve üzerinde çıkmaktadır. Polar çözücü buharları ortamında gerçekleştirilmiş maksimum emisyon dalga boyları

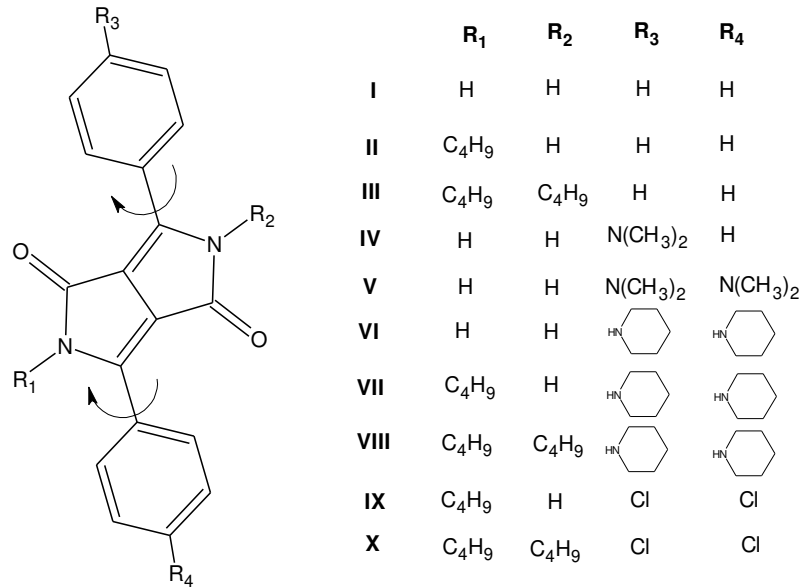
üzerinde ekstra hidrojen bağlarının oluşturulması ile bathokromik kaymalar elde edilmiştir (Mizuguchi ve Rihs, 1992).

Polikristal DPP türevlerinin katı faz floresans şiddeti tanecik büyüklüğüne de bağlı olarak değişmektedir. Katı faz floresans kuantum verimleri ile ilgili Jin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çözelti fazına göre kuantum verimlerinin daha düşük olduğu tartışılmıştır. Bunun nedeninin, katı fazda molekül içi dönmeler engellenmiş olsa da π - π kümeleşmesinin floresansı sönmeye neden olduğu ve bu durumun kuantum verimini düşürdüğü belirtilmiştir (Jin ve diğer., 2011).

Potrawa ve Langhals tarafından yapılan bir çalışmada monosüstitüe DPP türevlerinin kuantum veriminin disüstitüe türevlere göre daha düşük olduğu saptanmış ve bu durum molar absorpsiyon katsayısı değerleri ile ilişkili olmasına atfedilmiştir. Monosüstitüe DPP'lerin polaritesinin simetrik yapılarla kıyaslandığında daha yüksek olduğu belirtilmiş ve DPP'lerde N-H gruplarının N-R'ye dönüştürülmesi ile Stokes' kaymasının arttığı ve kuantum veriminin azaldığı saptanmıştır. Ancak R grubu yerine elektron çekici grupların bulunmasının bu davranışın tersine yol açtığı rapor edilmiştir (Potrawa ve diğer., 1987).

Potrawa ve Langhals'ın çalışmalarını destekleyici olarak, Vala ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, şekil 1.39'da yapıları görülen DPP'lerin monoalkillerden dialkilli türevlere gidildikçe Stokes' kaymalarının arttığı rapor edilmiştir (Vala, Vyn'uchal, Toman, Weiter ve Lun'a'k, 2009).

Aynı çalışmada, DPP pigmenti üzerinde gerçekleştirilen N-alkilasyon türevlendirmeleri sonucunda floresans yarı ömründe çok az bir artış saptanmıştır. Elektron verici gruplar yapıya bağlandığında 1 no'lu DPP pigmentine göre floresans yarı ömründe azalma gözlenmiştir. Floresans yarı ömrü en yüksek olan 9, en düşük olan ise 4 no'lu türev olarak bulunmuştur.



Şekil 1.39 Vala ve arkadaşları tarafından sentezlenen DPP türevleri

Buna ek olarak, DPP yapısındaki azota bağlı alkil gruplarının kendisine yakın olan fenil halkasının dönmesine neden olduğu ve fenil gruplarının bu dönüşünün, DPP iskeletindeki ve ilgili fenil halkasındaki p-orbitallerinin örtüşmesini azalttığı ve kuvvetli bir hipsokromik kayma görüldüğü belirtilmiştir.

Son yıllarda sentezlenen DPP'lerin, sensör uygulamalarında kullanılabilmesi ve spektral özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla absorpsiyon ve floresans dalga boylarında bathokromik kaymaya neden olacak etkiler üzerinde yoğun çalışmalara rastlanmaktadır.

Sonuç olarak, DPP'lerin UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi üzerine literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, absorpsiyon ve lüminesans dalga boyu ve şiddetini etkileyen en önemli parametreler, DPP halkasına bağlı gruplar üzerinde yapılan türevlendirmeler ile konjuge sistemin arttırılmasına dayanır. Molekül tamamen düzlemsel olduğunda bu etki maksimum olur. DPP halkasına bağlı fenil halkaları üzerinde -o, -m, -p konumlarına bağlı olarak elektron verici ve çekici grupların bulunması molekülün düzlemselliğini etkiler. Bununla birlikte, elektron verici gruplar kullanıldığında maksimum absorpsiyon dalgaboyunda hiperkromik ve bathokromik etkiler görülür. Diğer yandan, DPP türevlerinin çözünürlüğünü arttıran N-alkilasyon yapının düzlemselliğini bozar ve bu etkiyi azaltır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

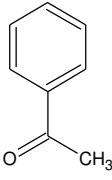
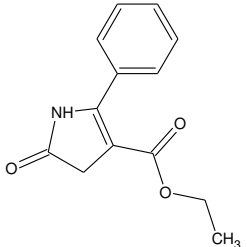
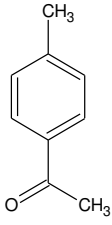
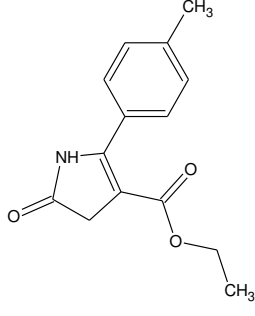
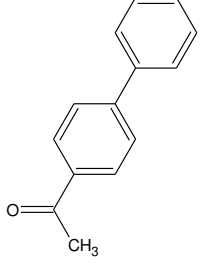
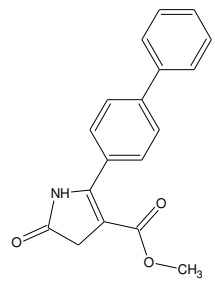
Bu bölümde DPP türevlerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri, 3,6-difenil DPP pigmenti, 7 farklı antisimetrik pigment türevi, alkilasyon çalışmaları sonucu elde edilen türevler ve verileri tablolar halinde verilmiştir.

Sentezlenen tüm yapıların genel sentez yöntemleri anlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizleri spektroskopik metodlarla yapılmış, spektrumlar ve değerlendirmeleri “Sonuçlar” bölümünde verilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde, FT-IR spektrumları, KBr pelletleri hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum BX FT-IR spektrometresi ile, ^1H NMR spektrumları Varian Mercury AS 400 NMR spektrometresi ile, LC-MS spektrumları Agilent 1260 Infinity Liquid Kromatografi-Agilent 6420 Triple Quadrupole Mass Spektrometresi ile kaydedilmiştir. Absorpsiyon spektrumları, Shimadzu UV-1601 ve Perkin Elmer precisely Lambda 35 UV-VIS spektrofotometresi ve tüm floresans ölçümleri, Perkin Elmer Instruments LS55 Luminescence spektroflorimetresi kullanılarak yapılmıştır.

2.1 DPP Türevlerinin Eldesinde Kullanılan Çıkış Maddelerinin Sentezleri

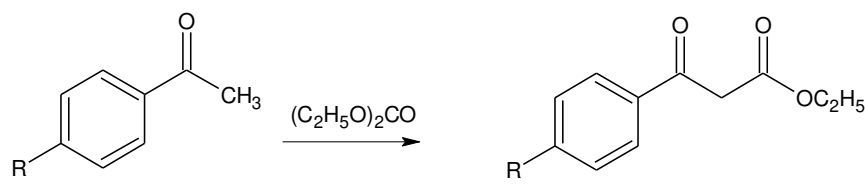
Antisimetrik DPP türevlerinin hazırlanmasında kullanılan çıkış maddelerinden pirolinon esterlerin Tablo 2.1’de verilen türevleri literatürdeki bilinen 3 basamaklı sentez metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.1 Çıkış maddesi olarak kullanılan asetofenon ve sentezleri gerçekleştirilen pirolinon ester türevlerinin açık yapıları

Ürün Kodu	Asetofenon (Çıkış Maddesi)	Pirolinon Ester (Ürün)
P-1		
P-2		
P-3		

2.1.1 Etil Benzoil Asetat Türevlerinin Sentezi

Sodyum hidrür (330 mmol); dietilkarbonat içerisinde 100 °C'ye ısıtıldı. 4 saat boyunca dietilkarbonat içerisinde çözölen asetofenon türevi (300 mmol) hızla karışan karışıma eklendi. 30 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştıktan sonra çözelti oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Su ve asetik asit eklendikten sonra gece boyunca karışmaya bırakıldı. Sulu faz, 2 kez dietileter ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz sırasıyla sodyum bikarbonat ve sodyum klorürün doymuş çözeltileri ile yıkandı. Magnezyum sülfat ile kurutuldu. Çözöcö döner buharlaştırmacıda uzaklaştırıldı. Bir sonraki sentez aşamasında direk olarak kullanıldı (2-benzoil)asetik asit etil esteri verim: % 80, 2-(4-metilbenzoil)asetik asit etil esteri verim: % 75, 2-(4-fenilbenzoil)asetik asit etil esteri verim:%82).

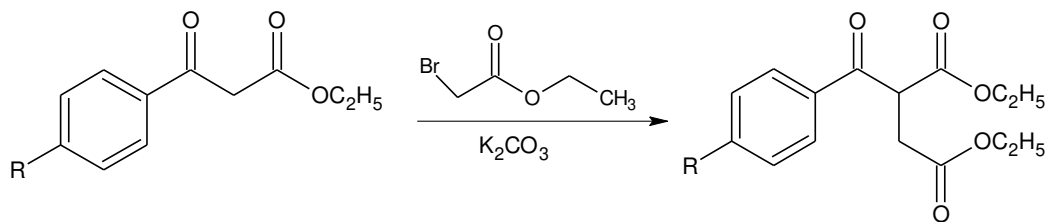


R: H, -CH₃, -Ph

Şekil 2.1 Etil benzoil asetat türevinin sentez reaksiyonu

2.1.2 2-Benzoyl Maleik Asit Dietil Ester Türevlerinin Sentezi

Etil benzoil asetat türevi (44 mmol); etil-2-bromo asetat (53 mmol) ve potasyum karbonat (51 mmol) aseton içerisinde 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzöldü ve dietil eter ile yıkandı. Çözöcö döner buharlaştırmacıda uzaklaştırıldı. Pirolinon ester sentezinde direk olarak kullanıldı (2-benzoil maleik asit dietil esteri verim:%72, 2-(4-metilbenzoil)maleik asit dietil esteri verim:%66, 2-(4-fenilbenzoil)maleik asit dietil esteri verim:%61).

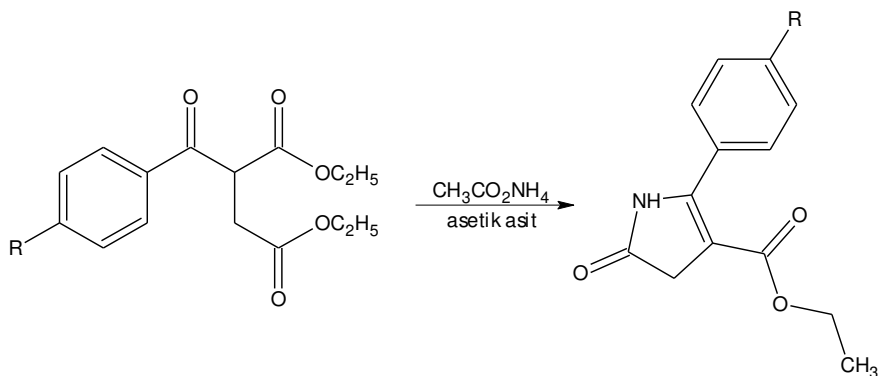


R: H, -CH₃, -Ph

Şekil 2.2 2-benzoil maleik asit dietil ester türevlerinin genel sentez reaksiyonu

2.1.3 2-aril-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on Sentezi

Amonyum asetat (600 mmol) ve 2-benzoil maleik asit dietil ester türevi (55 mmol); asetik asit içerisinde 3 saat (125 °C'de) geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra buzlu su, yeşil renkli karışıma hızla karıştırılarak ilave edildi. Çöken kısım süzüldükten sonra metanolle yıkanarak vakumda kurutuldu. Ham ürün metanol içerisinde yeniden kristallendirildi. Erime noktası tayini, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemiyle yapıları karakterize edildi.



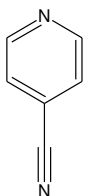
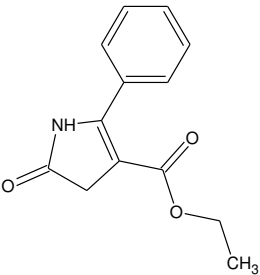
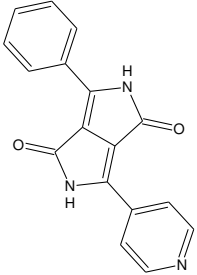
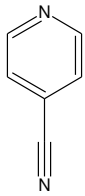
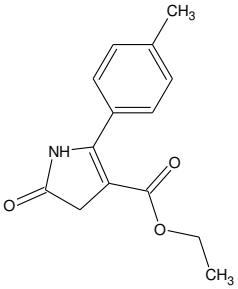
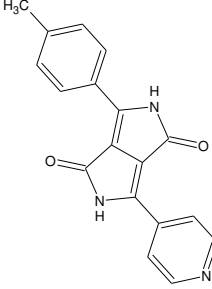
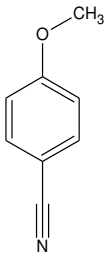
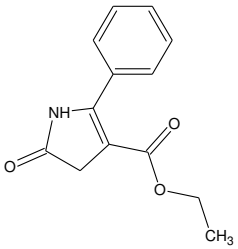
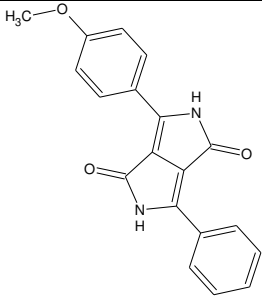
R: H, -CH₃, -Ph

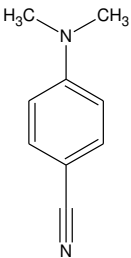
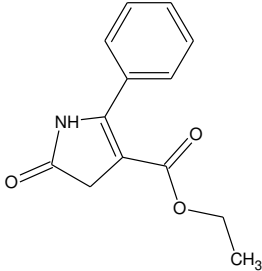
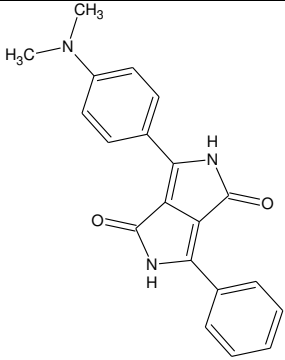
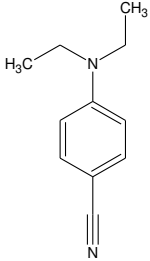
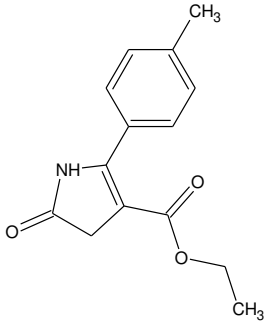
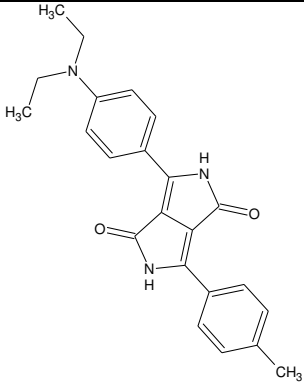
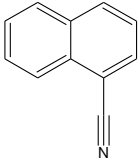
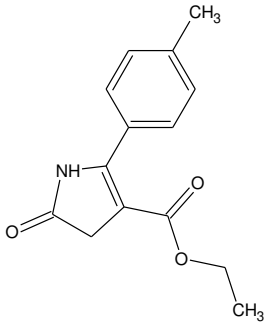
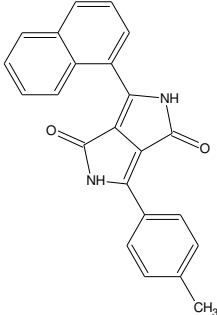
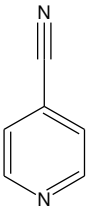
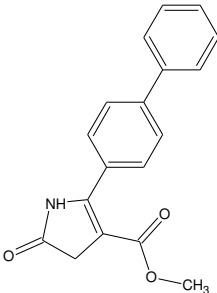
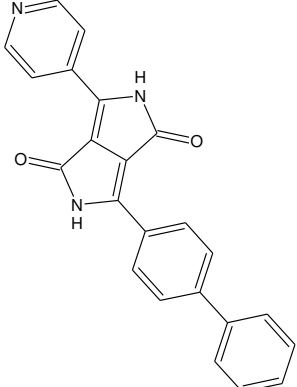
Şekil 2.3 2-aril-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on türevinin genel sentez reaksiyonu

2.2 DPP Pigment Türevlerinin Sentezleri

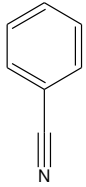
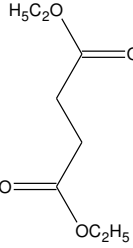
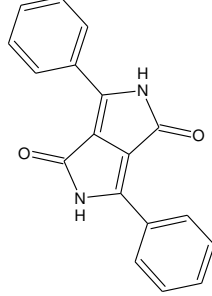
Sentezleri gerçekleştirilen pirolinon ester türevleri kullanılarak hazır alınan benzonitril türevleri ile reaksiyonu gerçekleştirilerek antisimetrik DPP sınıfı pigmentleri elde edildi. Antisimetrik N-alkil DPP türevlerini elde etmek için ise çıkış maddesi olarak benzonitril ve süksinik ester kullanılarak simetrik 3,6-difenil DPP türevi hazırlandı.

Tablo 2.2 Çıkış maddesi olarak kullanılan nitril, pirolinon ester ve sentezleri gerçekleştirilen antisimetrik DPP pigment türevlerinin açık yapıları

Ürün Kodu	Nitril (Çıkış Maddesi)	Pirolinon Ester (Çıkış Maddesi)	DPP Pigmenti (Ürün)
DPP-1			
DPP-2			
DPP-3			

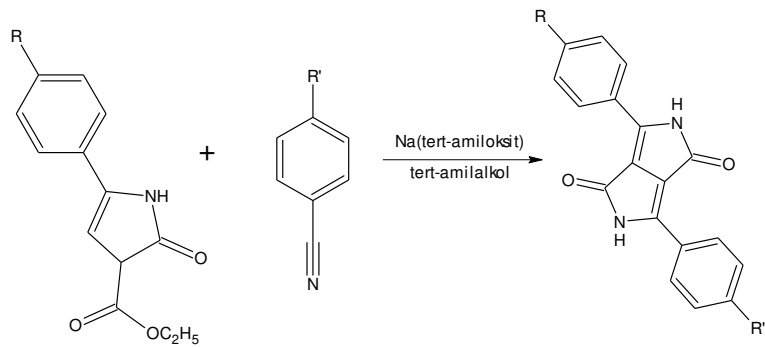
DPP-4			
DPP-5			
DPP-6			
DPP-7			

Tablo 2.3 Süksinik ester yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen simetrik DPP pigmenti ve başlangıç maddelerinin açık yapıları

Ürün Kodu	Nitril (Çıkış Maddesi)	Süksinik ester	DPP Pigmenti (Ürün)
DPP			

2.2.1 Antisimetrik 3,6-Diaril DPP Pigmentlerinin Sentezleri

Tert-amil alkol içerisinde sodyum metali kaynama sıcaklığında çözülerek sodyum tert-amil oksit hazırlandı. Hazırlanan çözeltiye benzonitril türevi damla damla eklendi. Ardından pirolinon ester türevi 100 °C’de 30 dakika boyunca kısımlar halinde katıldı. Reaksiyon karışımı 100 °C’de 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra direk soğuk suya döküldü. Elde edilen karışım ek olarak bir saat daha kaynatıldıktan sonra sıcak süzme yapıldı. Elde edilen ham ürün sıcak metanolle yıkanarak vakumda kurutuldu.

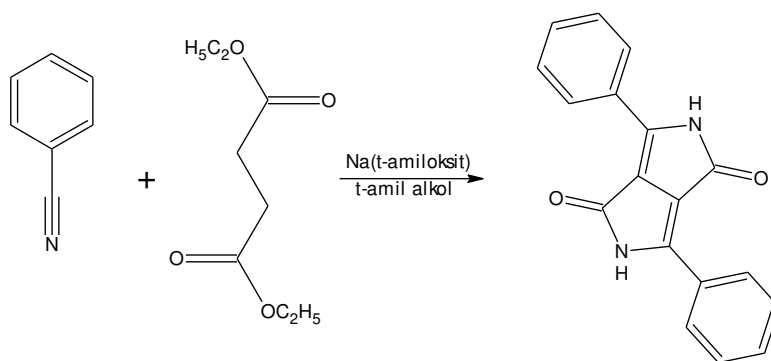


Şekil 2.4 Antisimetrik Diketopirolopirol türevinin sentez reaksiyonu

2.2.2 Simetrik 3,6-Difenil DPP Pigmentlerinin Sentezleri

Kuru tert-amil alkol ve Na metalinin azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanan sodyum tert-amiloksit çözeltisine benzonitril türevi ilave edildi. Ardından dietilsüksinat 4 saat boyunca damla damla eklendi. Karışım 1 saat

daha ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı buzla soğutulmuş derişik hidroklorik asit-metanol çözeltisi içerisine dökülerek çöktürüldü. Ardından süzülerek sıcak ve soğuk metanolle birkaç kez yıkandı. Vakumda kurutuldu.

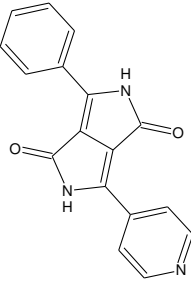
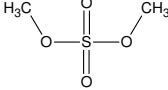
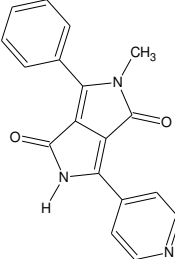
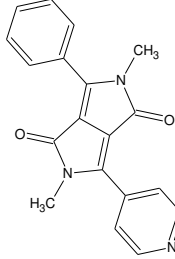
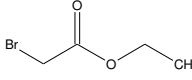
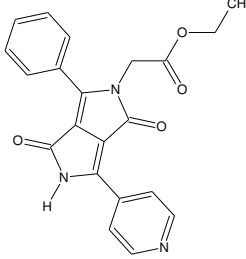
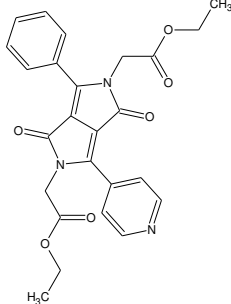


Şekil 2.5 Simetrik 3,6-difenil DPP türevinin genel sentez reaksiyonu

2.3 Antisimetrik N-alkil ve N,N'-dialkil DPP Türevlerinin Sentezi

Antisimetrik 3,6-diaril DPP pigmentlerinin çözünür hale getirilmesi amacıyla diketopirolopirol halkasındaki N-H hidrojeninin alkilleme reaksiyonu sonucu sentezlenen türevlerin açık yapıları tablo 2.4, 2.5 ve 2.6'da verilmiştir. Ayrıca sentezlenen simetrik 3,6-difenil DPP türevi kullanılarak azot atomları üzerinden simetrik olmayan DPP türevleri elde etmek amacıyla N-alkil DPP'ler oluşturuldu. Açık yapıları tablo 2.7'de verilmiştir.

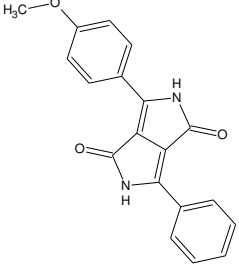
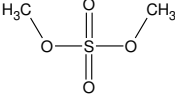
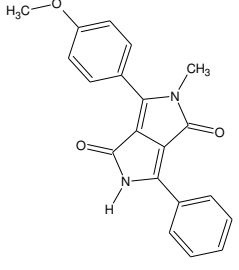
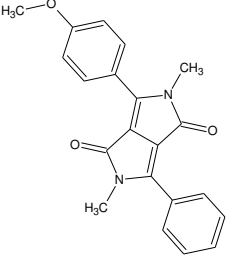
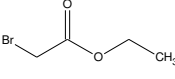
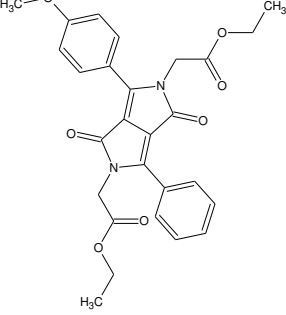
Tablo 2.4 3-fenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1) Türevinin N-alkilasyonunda kullanılan başlangıç maddeleri ve elde edilen türevlerin açık yapıları

DPP Pigmenti	Alkil Halojenür	İzole Edilen Alkilasyon Reaksiyon Ürünleri	
		N-alkil DPP (DPP-1a1)	N,N'-dialkil DPP (DPP-1a2)
			
			

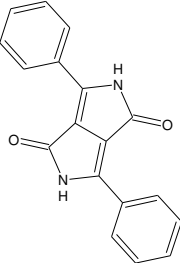
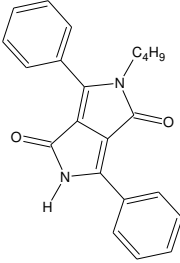
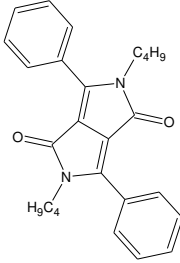
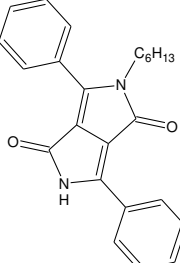
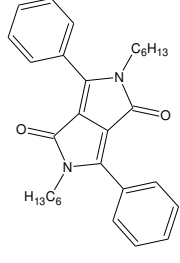
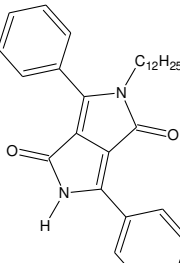
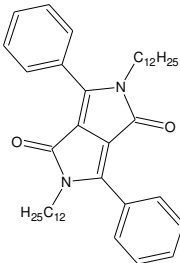
Tablo 2.5 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2) Türevinin N-alkilasyonunda kullanılan başlangıç maddeleri ve elde edilen türevlerin açık yapıları

DPP Pigmenti	Alkil Halojenür	İzole Edilen Alkilasyon Reaksiyon Ürünleri	
		N-alkil DPP (DPP-2a1)	N,N'-dialkil DPP (DPP-2a2)
		N-alkil DPP (DPP-2b1)	N,N'-dialkyl DPP (DPP-2b2)
		N-alkil DPP (DPP-2c1)	N,N'-dialkyl DPP (DPP-2c2)

Tablo 2.6 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3) Türevinin N-alkilasyonunda kullanılan başlangıç maddeleri ve elde edilen türevlerin açık yapıları

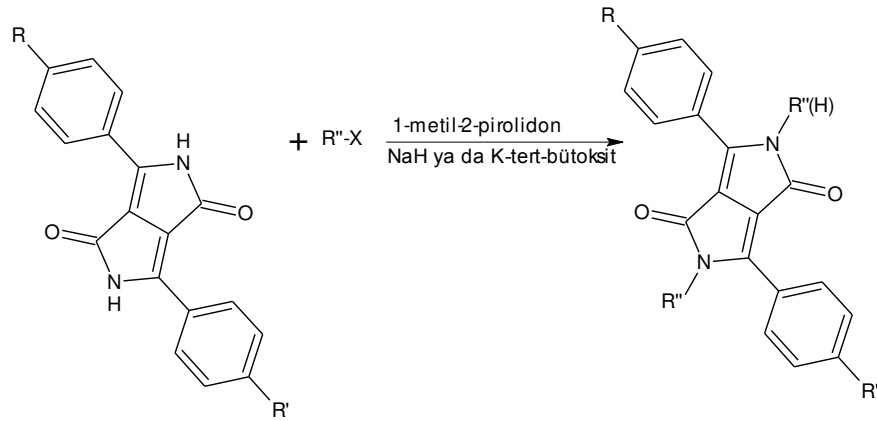
DPP Pigmenti	Alkil Halojenür	İzole Edilen Alkilasyon Reaksiyon Ürünleri	
		N-alkil DPP (DPP-3a1)	N,N'-dialkil DPP (DPP-3a2)
			
		N,N'-dialkil DPP (DPP-3b2)	
			

Tablo 2.7 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) Türevinin N-alkilasyonunda kullanılan başlangıç maddeleri ve elde edilen türevlerin açık yapıları

DPP Pigmenti	Alkil Halojenür	İzole Edilen Alkilasyon Reaksiyon Ürünleri	
	C_4H_9-I	Butil-DPP-H	Butil-DPP-Butil
			
	$C_6H_{12}-Br$	Hekzil-DPP-H	Hekzil-DPP-Hekzil
			
	$C_{12}H_{25}-Cl$	Dodesil-DPP-H	Dodesil-DPP-Dodesil
			

2.3.1 DPP Türevlerinin N-alkilasyonu

Oda sıcaklığında 1-metil-2-pirolidon içerisindeki DPP türevine bire iki mol oranlarında sodyum hidrür ya da potasyum tert-bütoksit eklendi. Bu karışıma 2 saat sonra 1-metil-2-pirolidon içerisindeki farklı alkil halojenürler yine bire iki mol oranında olacak şekilde 10 dakika boyunca damla damla eklendi. Ardından karışım 80 °C’de 24 saat ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutularak 30 ml su eklendi ve ilave olarak 1 saat daha 80 °C’de karıştırıldı. Bu işlemten sonra karışım 0 °C’ye soğutularak çöken kısım süzüldü ve elde edilen ham ürün yeniden kristallendirme işlemiyle saflaştırıldı ve oluşan N-alkil ve N,N’-dialkil karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı.



Şekil 2.6 N-alkil ve N,N’-dialkil DPP türevlerinin genel sentez reaksiyonu

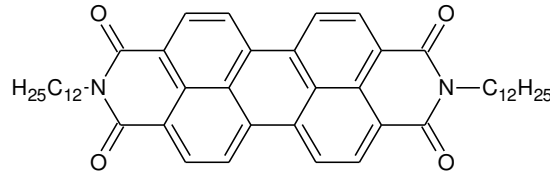
2.4 Spektroskopik Çalışmalarda Kullanılan Çözelti ve Polimer Matriksin Hazırlanması

Sentezlenen tüm DPP türevleri toluen, tetrahidrofuran (THF), asetonitril (ACN), dimetilformamid (DMF) ve kloroform (CHCl₃) ya da diklorometan (CH₂Cl₂) gibi farklı çözücüler içerisinde 2×10^{-5} M veya 6×10^{-6} M çözeltileri hazırlanarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Özellikle emisyon şiddetinin artmasına neden olan immobilize fazda sentezlenen türevlerin spektral davranışlarını incelemek amacıyla polimer matriks oluşturuldu. Polimer matriks olarak plastikleştirici katılmış polivinilklorür (PVC) seçildi. Antisimetrik DPP türevleri bu matrikse doplanarak absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Polimer filmleri hazırlamak amacıyla

120 mg PVC içerisine plastikleştirici olarak 240 mg dioktilftalat (DOP) katıldı. Hazırlanan karışıma, 1:1 mol oranlarında olacak şekilde potasyum tetrakis (4-klorofenil) borat (PTCPB) ve 1 mg DPP türevi, 1,5 mL THF içerisinde çözülerek eklendi.

2.5 Kuantum Verimlerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Sentezi gerçekleştirilen antisimetrik 3,6-diaril DPP türevlerinin floresans kuantum verimleri William yöntemi kullanılarak deneysel olarak saptandı (Williams, Winfield ve Miller, 1983). Kuantum verimi hesabında standart olarak şekil 2.7’de açık yapısı gösterilen perilendiimid’in N,N’-didodesil türevi kullanıldı. Bu standart, çalışılan diğer standartlara göre DPP türevlerinin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boylarına en yakın olması nedeniyle seçildi. Söz konusu türevin kuantum verimi 1 olarak kabul edildi.



Şekil 2.7 N,N'-didodesil perilendiimid

Bu yöntemle göre, 5 farklı konsantrasyonda standart ve örnek için UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Farklı değerlerde okunan absorbanslara karşılık gelen emisyon spektrumları alınarak elde edilen integrasyon değerleri absorbans değerlerine karşı grafiğe geçirildi. Doğrunun eğimi ve her bir çözücü için kırılma indisi değerleri kullanılarak aşağıda verilen formüle göre kuantum verimleri hesaplandı.

$$\Phi_{\text{örnek}} = \Phi_{\text{ST}} (\text{Grad}_x / \text{Grad}_{\text{ST}}) (\eta_x^2 / \eta_{\text{ST}}^2)$$

$\Phi_{\text{örnek}}$: örneğin kuantum verimi,

Φ_{ST} : standartın kuantum verimi,

Grad_x : örneğin eğimi,

Grad_{ST} : standartın eğimi,

η : kullanılan çözücünün kırılma indisi.

BÖLÜM ÜÇ

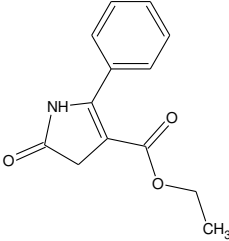
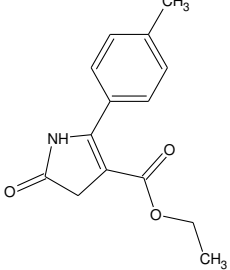
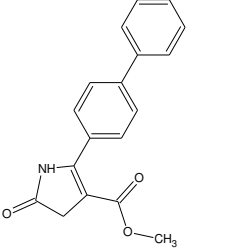
SONUÇLAR

Bu bölümde, sentezleri gerçekleştirilen DPP türevlerinin kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları verilerek % verimleri hesaplanmış ve erime noktaları tayin edilmiştir. Yapılarının aydınlatılması için alınan FT-IR, ¹H-NMR, LC-MS spektrumları verilmiş ve spektrumlardan elde edilen veriler tablolar halinde sunulmuştur. Tüm türevlerin fotofiziksel parametrelerini ortaya koymak amacıyla farklı çözücü ortamlarında ve katı matrikste UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. Ayrıca ışık etkisiyle sentezlenen DPP türevlerinin yapısında bozunma olup olmadığını saptamak amacıyla fotokararlılıkları incelenmiştir.

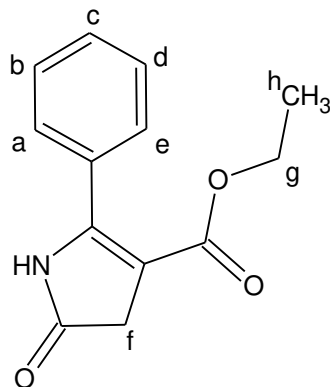
3.1 Yapısal Analiz Sonuçları

3.1.1 Prolinon Ester Türevlerinin Yapısal Analiz Sonuçları

Tablo 3.1 Prolinon ester türevlerinin kapalı formülü, adlandırması, molekül ağırlığı, % verim ve erime noktaları

			
Kapalı Formülü	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ (P1)	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃ (P2)	C ₁₈ H ₁₅ NO ₃ (P3)
Adlandırması	2-(4-fenil)-3-etoksi karbonil-2-pirolin-5-on	2-(4-tolil)-3-etoksi karbonil-2-pirolin-5-on	2-(4-bifenil)-3-metoksikarbonil-2-pirolin-5-on
Molekül Ağırlığı (g/mol)	217	231	293
Verim (%)	60	46	60
Erime Noktası(°C)	177	159	203

3.1.1.1 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) Türevinin FT-IR ve ^1H -NMR spektroskopisi sonuçları



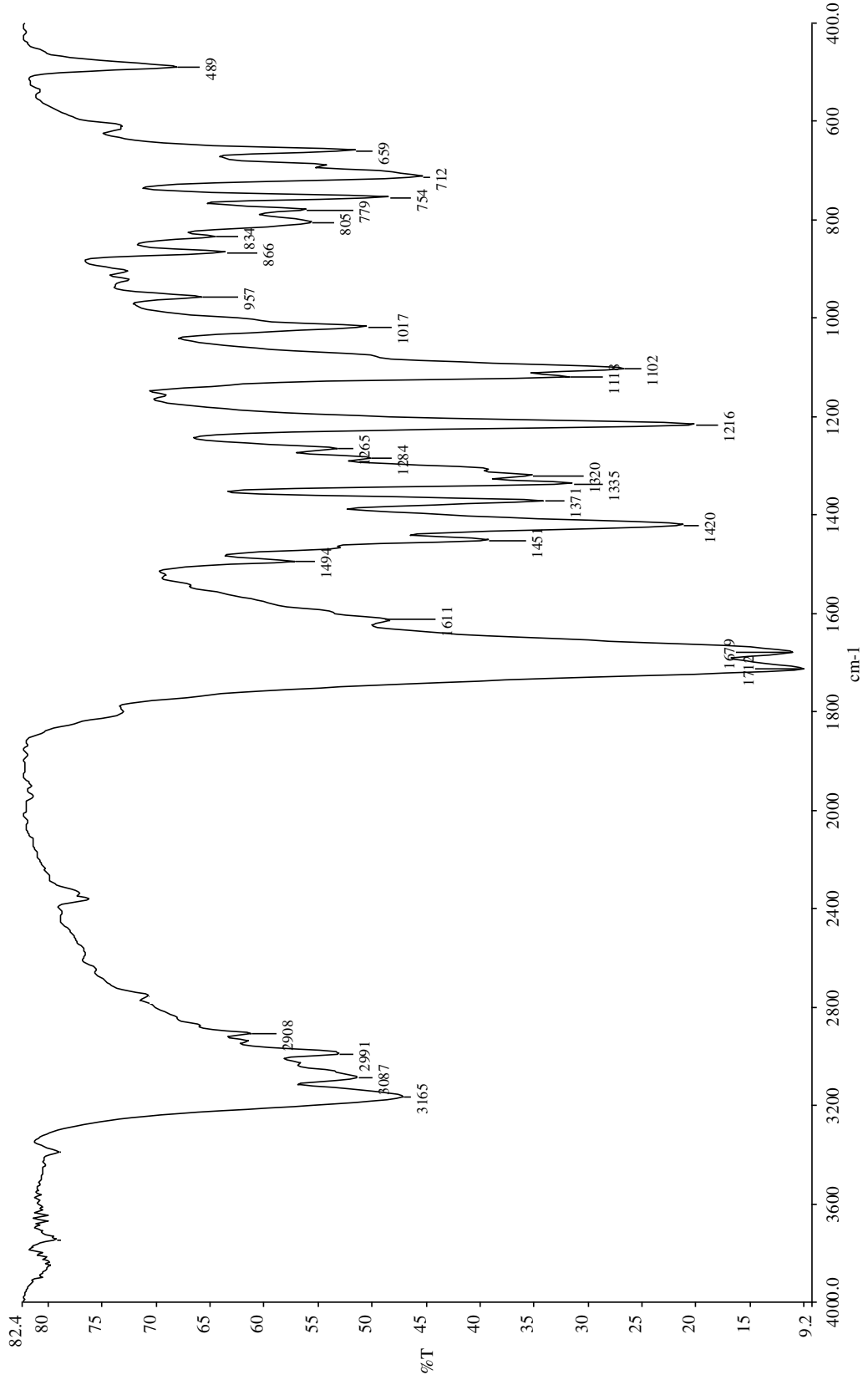
Şekil 3.1 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) türevi

Tablo 3.2 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) türevinin FT-IR spektroskopisi verileri

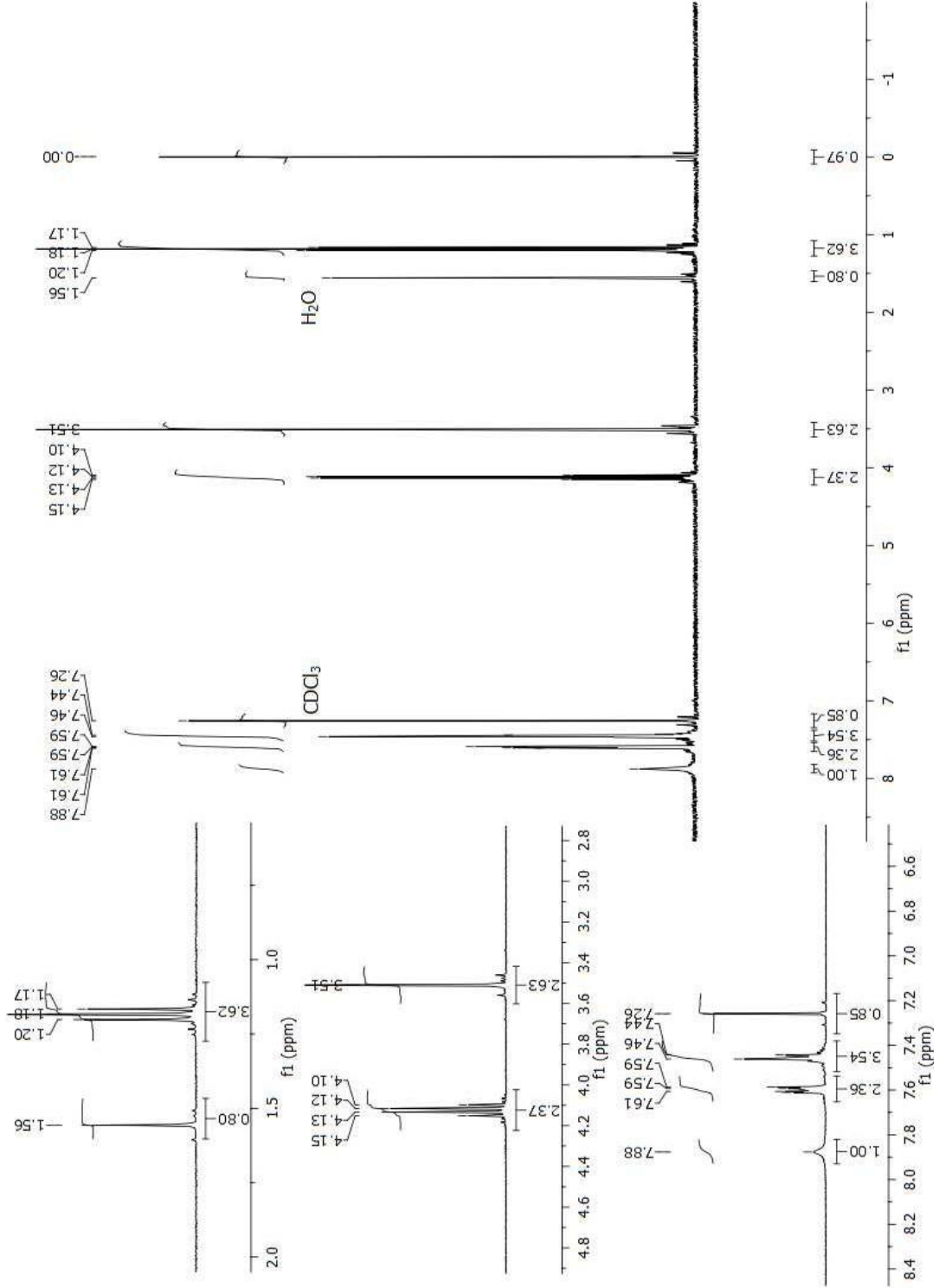
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) ester	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) amit
3165	3087	2991	1712	1679

Tablo 3.3 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) türevinin ^1H NMR spektroskopisi verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,18 t 3H) [H _h] (3,51 s 2H) [H _f] (4,12 q 2H) [H _g] (7,88 s 1H) [NH]	(7,46 m 3H) [H _b], [H _c], [H _d] (7,59 d 1H) [H _e] (7,61 d 1H) [H _a]

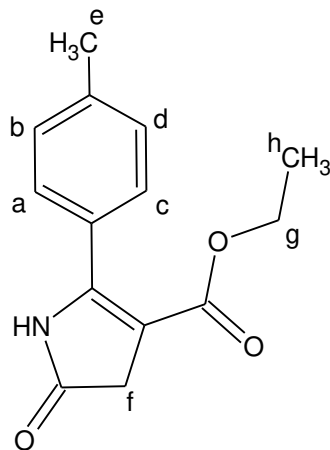


Şekil 3.2 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.3 2-(4-fenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-1) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.2 2-(4-tolil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-2) Türevinin FT-IR ve ^1H -NMR spektroskopisi sonuçları



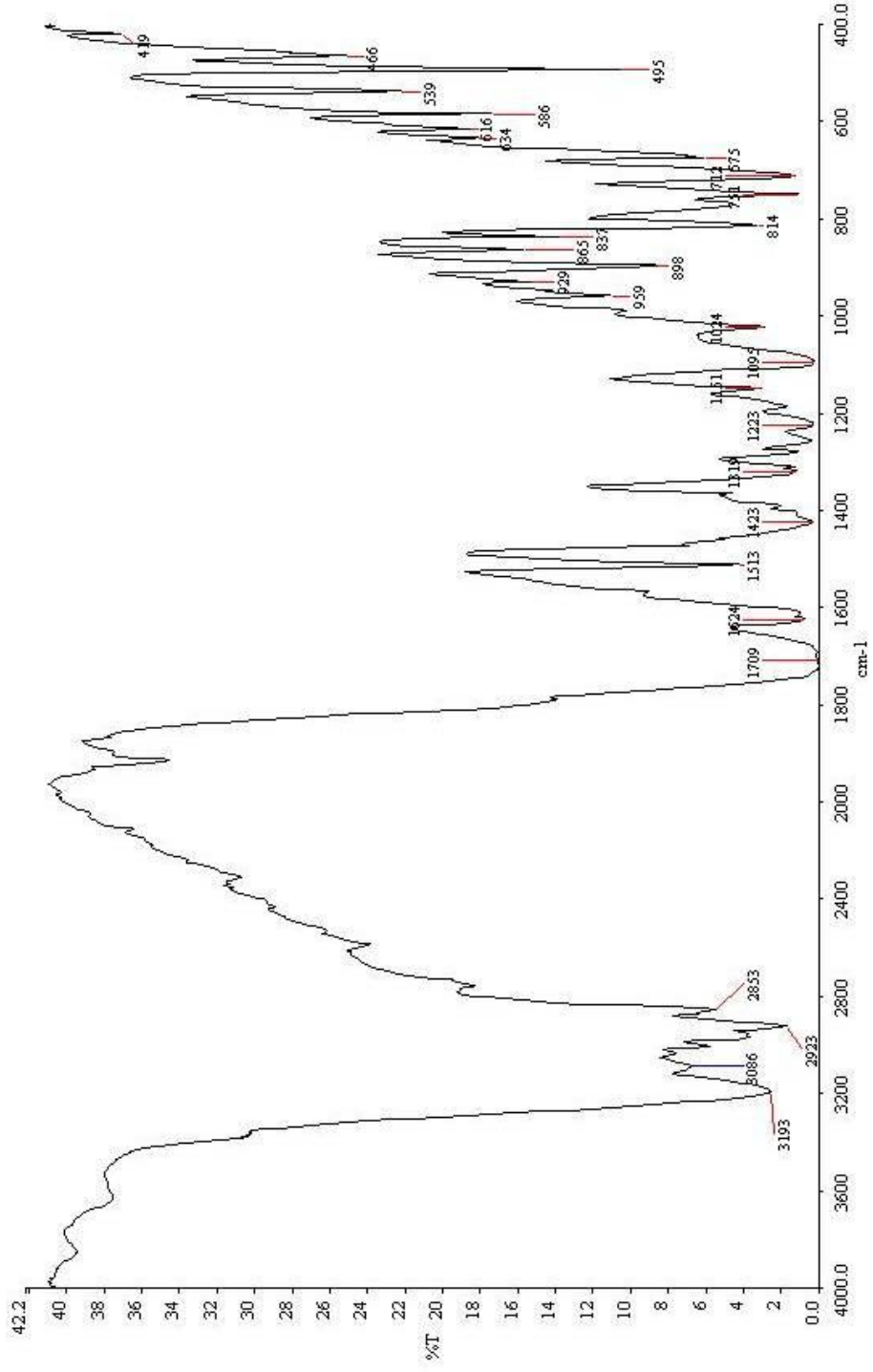
Şekil 3.4 2-(4-tolil)-3-etoksi
karbonil-2-pirolin-5-on (P-2)
türevi

Tablo 3.4 2-(4-tolil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-2) türevinin FT-IR spektroskopisi verileri

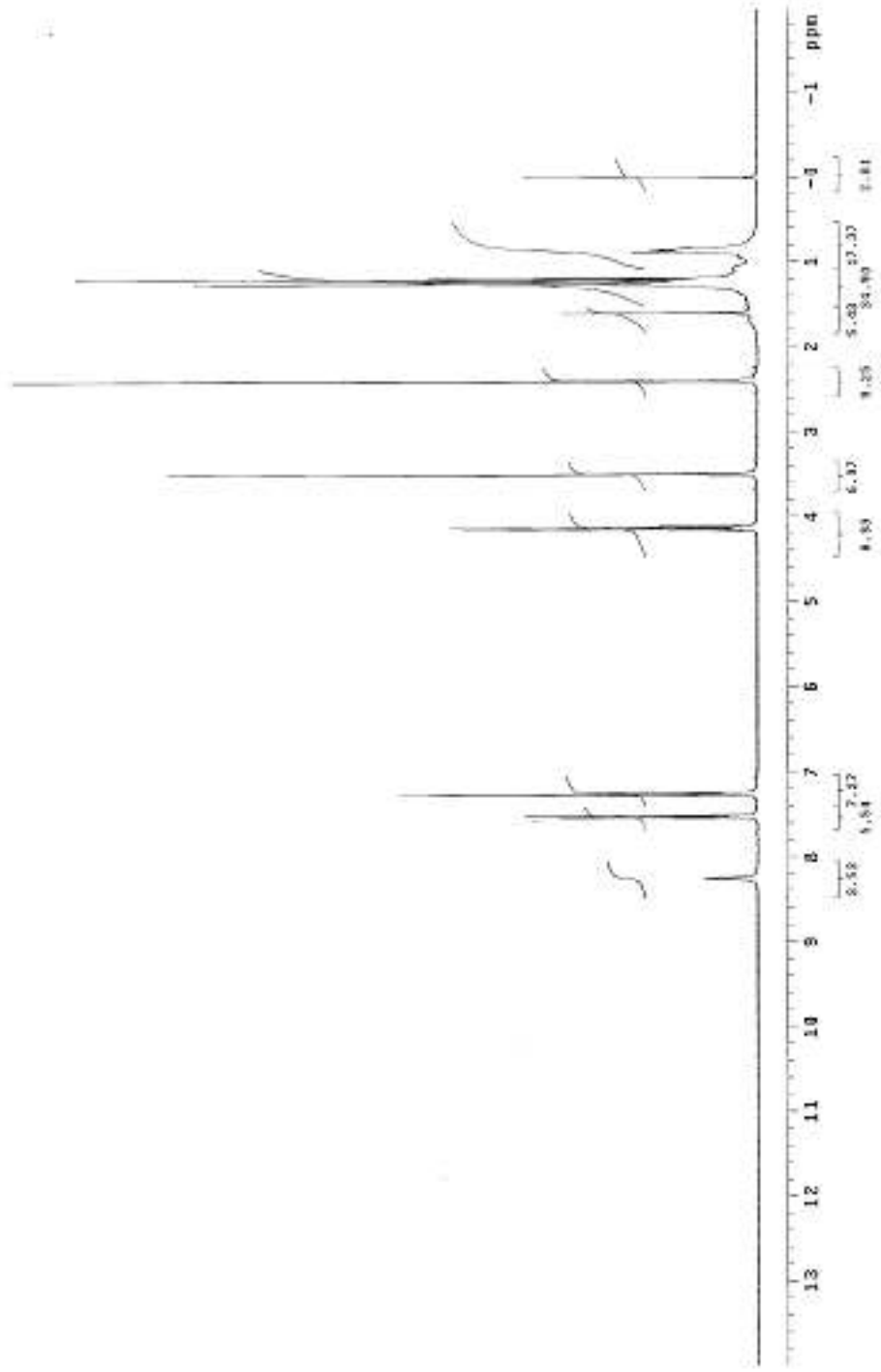
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) ester	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) amit
3193	3086	2853-2923	1709	1624

Tablo 3.5 2-(4-tolil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-2) türevinin ^1H NMR spektroskopisi verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,2 t 3H) [H _h] (2,3 s 3H) [H _e] (3,5 s 2H) [H _f] (4,1 q 2H) [H _g] (8,2 s 1H) [NH]	(7,5 d 2H) [H _a], [H _c] (7,3 d 2H) [H _b], [H _d]

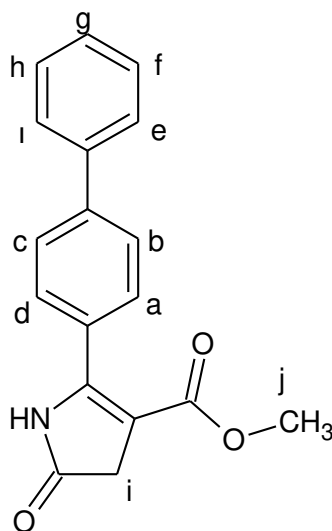


Şekil 3.5 2-(4-tolil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-2) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.6 2-(4-tolil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-2) türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.3 2-(4-bifenil)-3-metoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-3) Türevinin FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi sonuçları



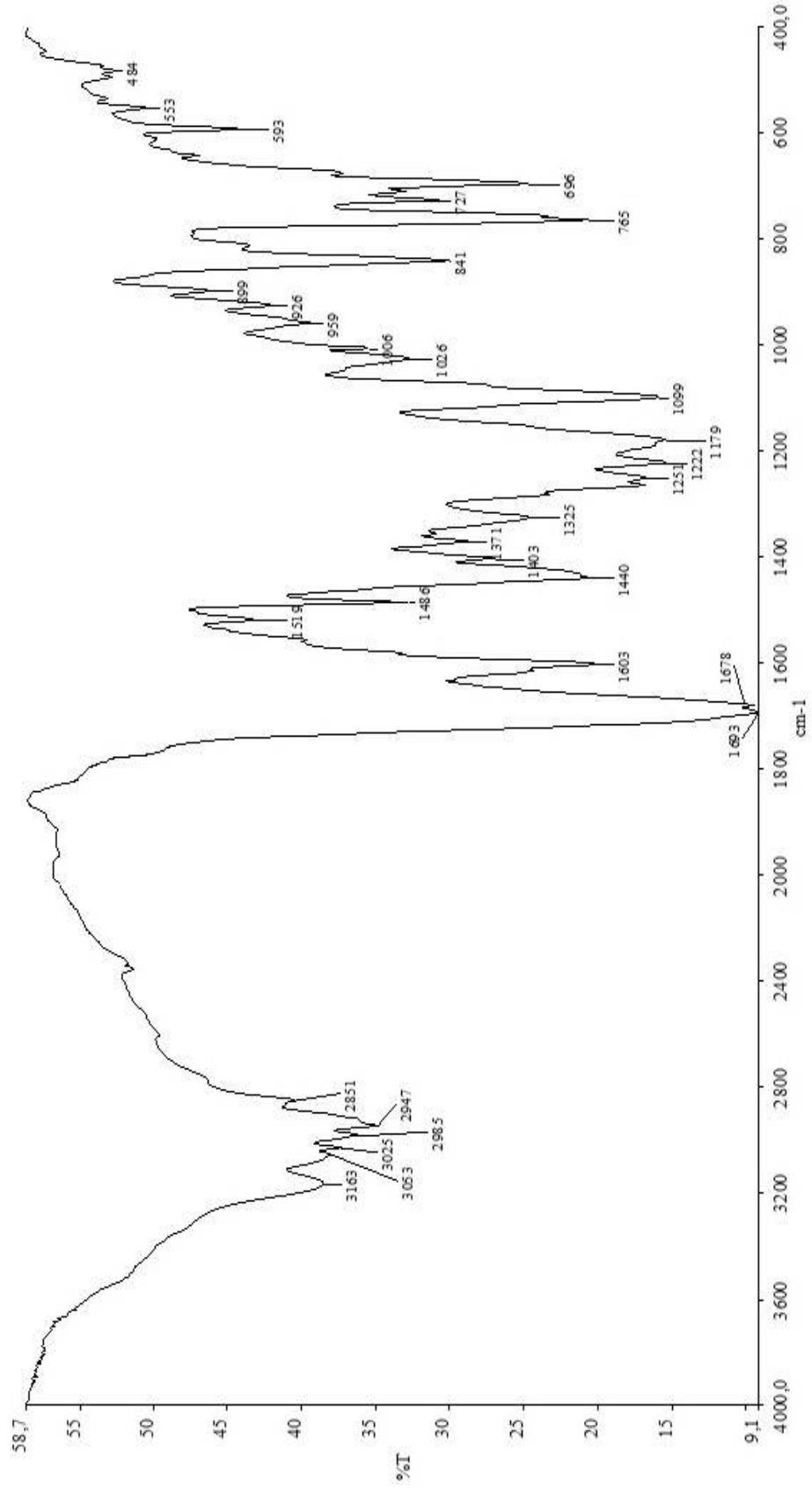
Şekil 3.7 2-(4-bifenil)-3-metoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-3) türevi

Tablo 3.6 2-(4-bifenil)-3-metoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-3) türevinin FT-IR spektroskopisi verileri

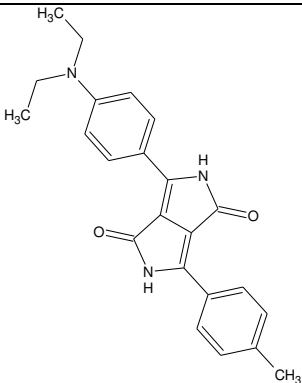
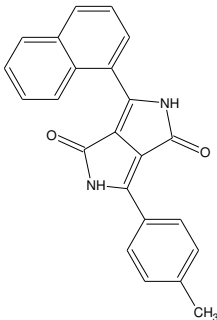
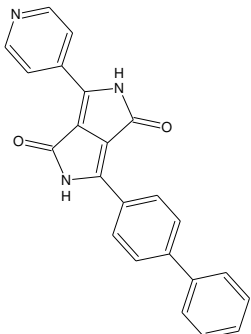
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) ester	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) amit
3163	3025-3053	2851-2985	1693	1678

Tablo 3.7 2-(4-bifenil)-3-etoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-3) türevinin ¹H NMR spektroskopisi verileri

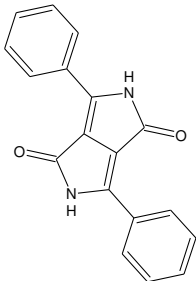
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(3,53 s 2H) [H_i] (3,69 s 3H) [H_j] (8,54 s 1H) [NH]	(7,39 dd 1H) [H_g] (7,46 dd 2H) [H_f], [H_h] (7,61 d 2H) [H_e], [H_i] (7,69 d 2H) [H_b], [H_c] (7,71 d 2H) [H_a], [H_d]



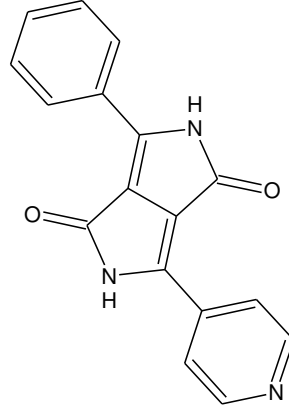
Şekil 3.8 2-(4-biferyl)-3-metoksikarbonil-2-pirolin-5-on (P-3) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

	$C_{23}H_{23}N_3O_2$ (DPP-5)	3-tolil-6-N,N- dietilaminofenil- 2,5-dihidropirol- [3,4-c]pirol-1,4- dion	374	20
	$C_{23}H_{16}N_2O_2$ (DPP-6)	3-(4-tolil)-6-(1- naftil)-2,5- dihidropirol[3,4- c]pirol-1,4-dion	352	10
	$C_{23}H_{15}N_3O_2$ (DPP-7)	3-bifenil-6-piridil- 2,5- dihidropirol- [3,4-c] pirol-1,4- dion	365	15

Tablo 3.9 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un kapalı formülü, adlandırması, molekül ağırlığı ve % verimleri

	Kapalı Formülü	Adlandırması	Molekül Ağırlığı	Verim (%)
	$C_{18}H_{12}N_2O_2$ (DPP)	3,6-difenil-2,5- dihidropirol[3,4- c]pirol-1,4-dion	288	31

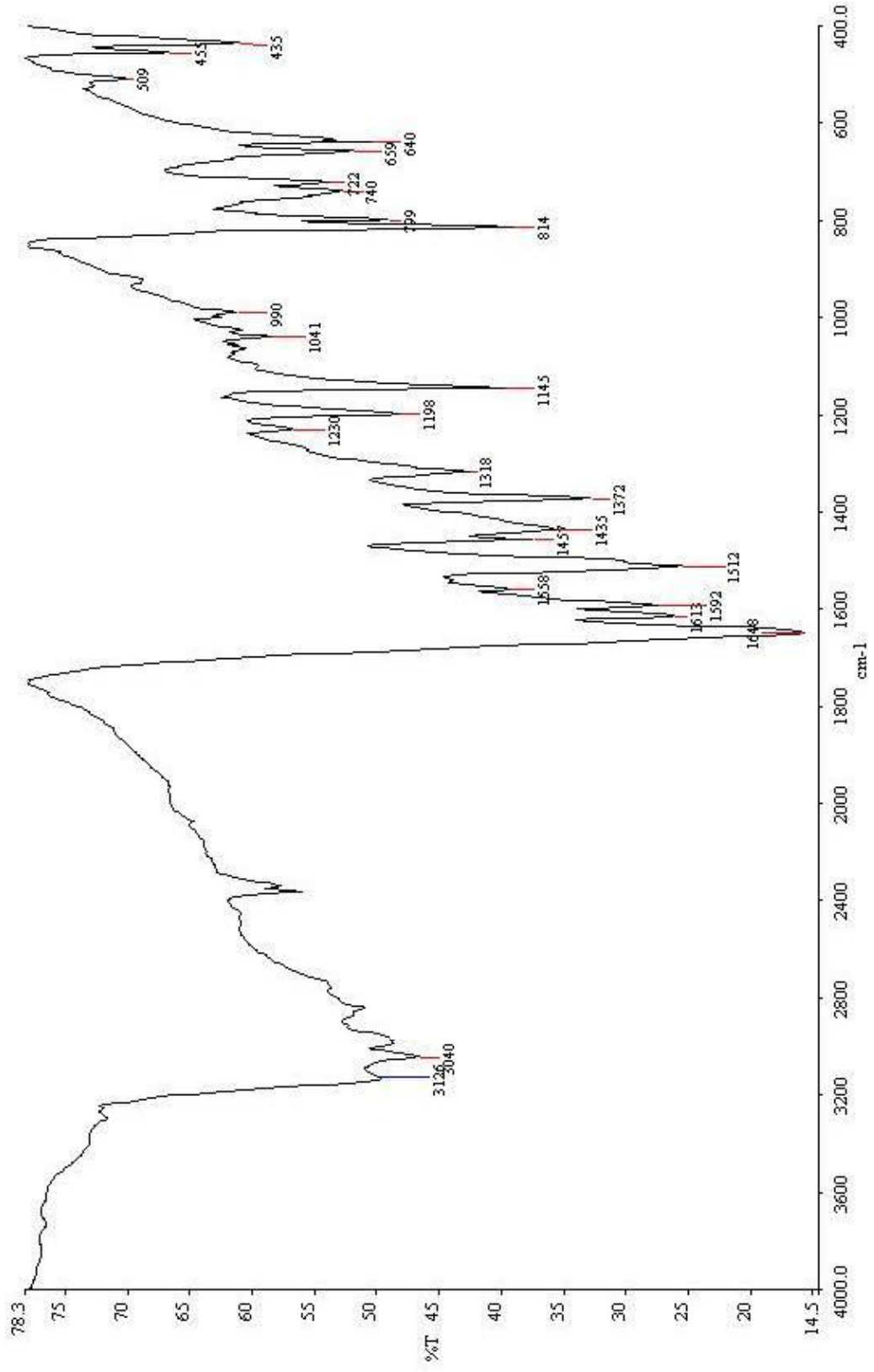
3.1.2.1 3-fenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion'un (DPP-1)
Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.10 3-fenil-6-
piridil-2,5-dihidropirol
[3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-1) türevi

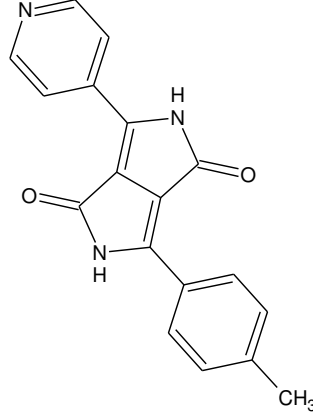
Tablo 3.10 3-fenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3126	3040	1648	1613



Şekil 3.11 3-fenil-6-piridil-2,5-dihidropirolol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

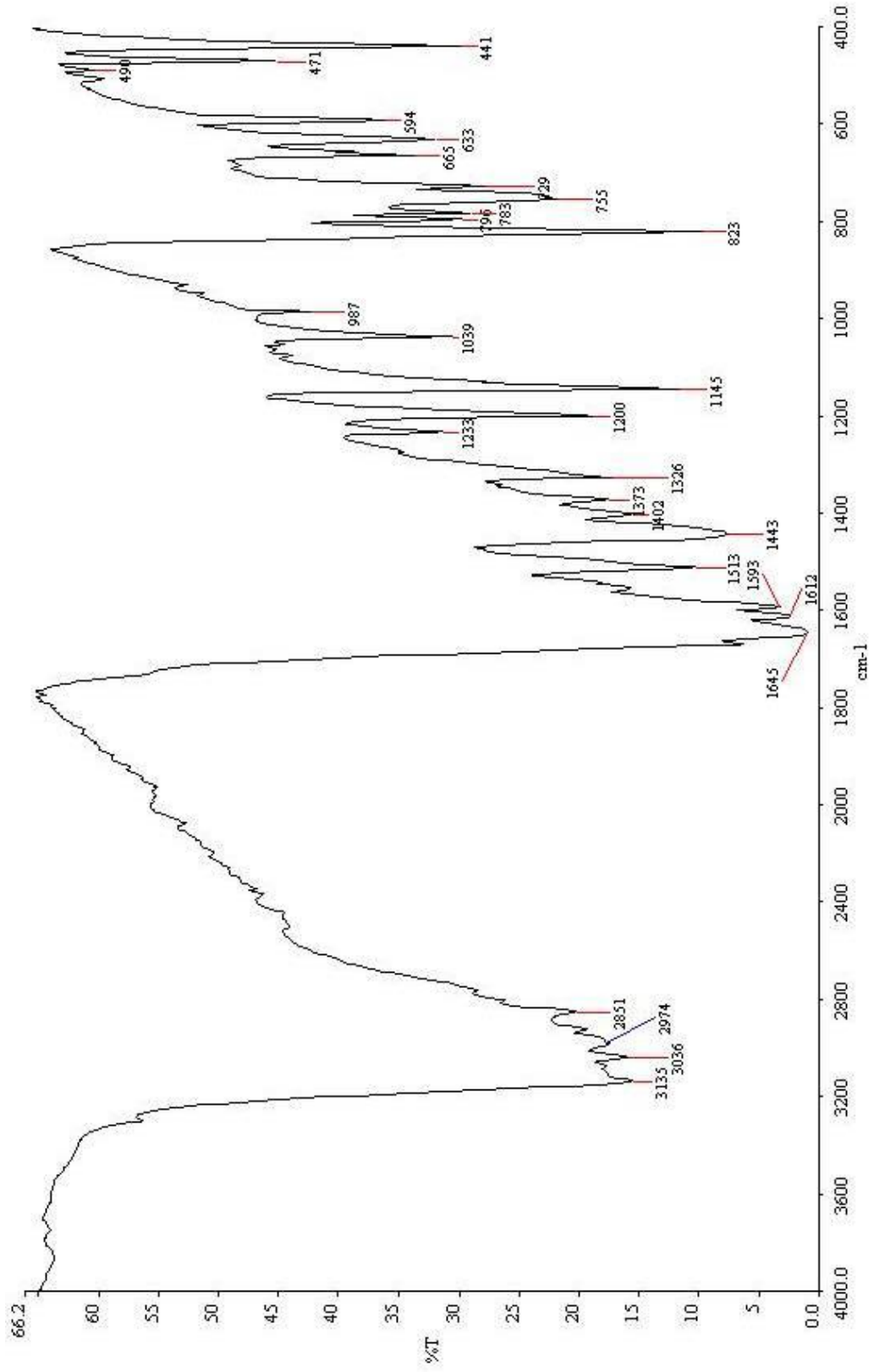
3.1.2.2 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.12 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevi (DPP-2)

Tablo 3.11 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2) türevinin FT-IR verileri

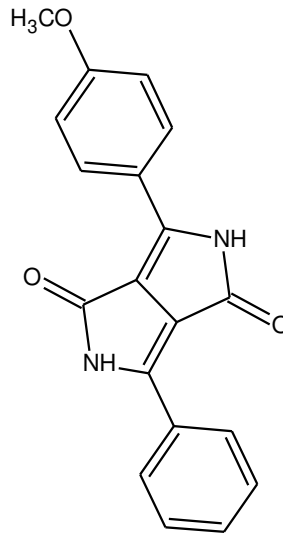
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3135	3036	2851-2974	1645	1612



Şekil 3.13 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol-3,4-c[pirol-1,4-dion] türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.2.3 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3)

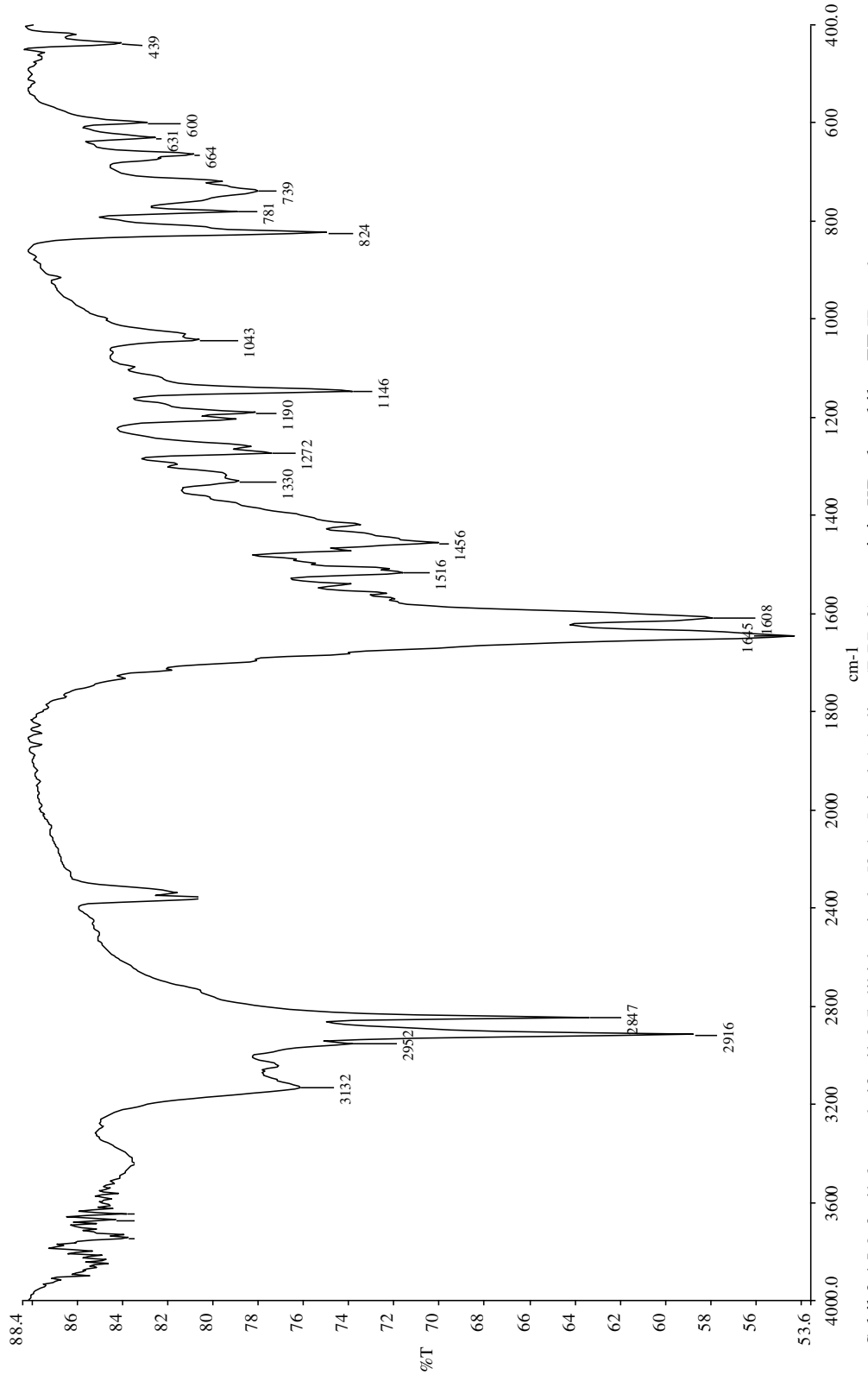
Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.14 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevi (DPP-3)

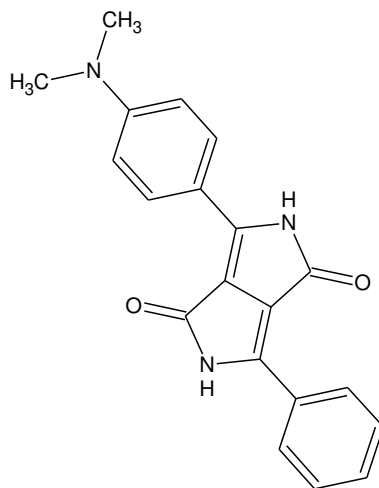
Tablo 3.12 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3132	3000	2847-2952	1645	1608



Şekil 3.15 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dihidropirol-1,4-dion (DPP-3) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

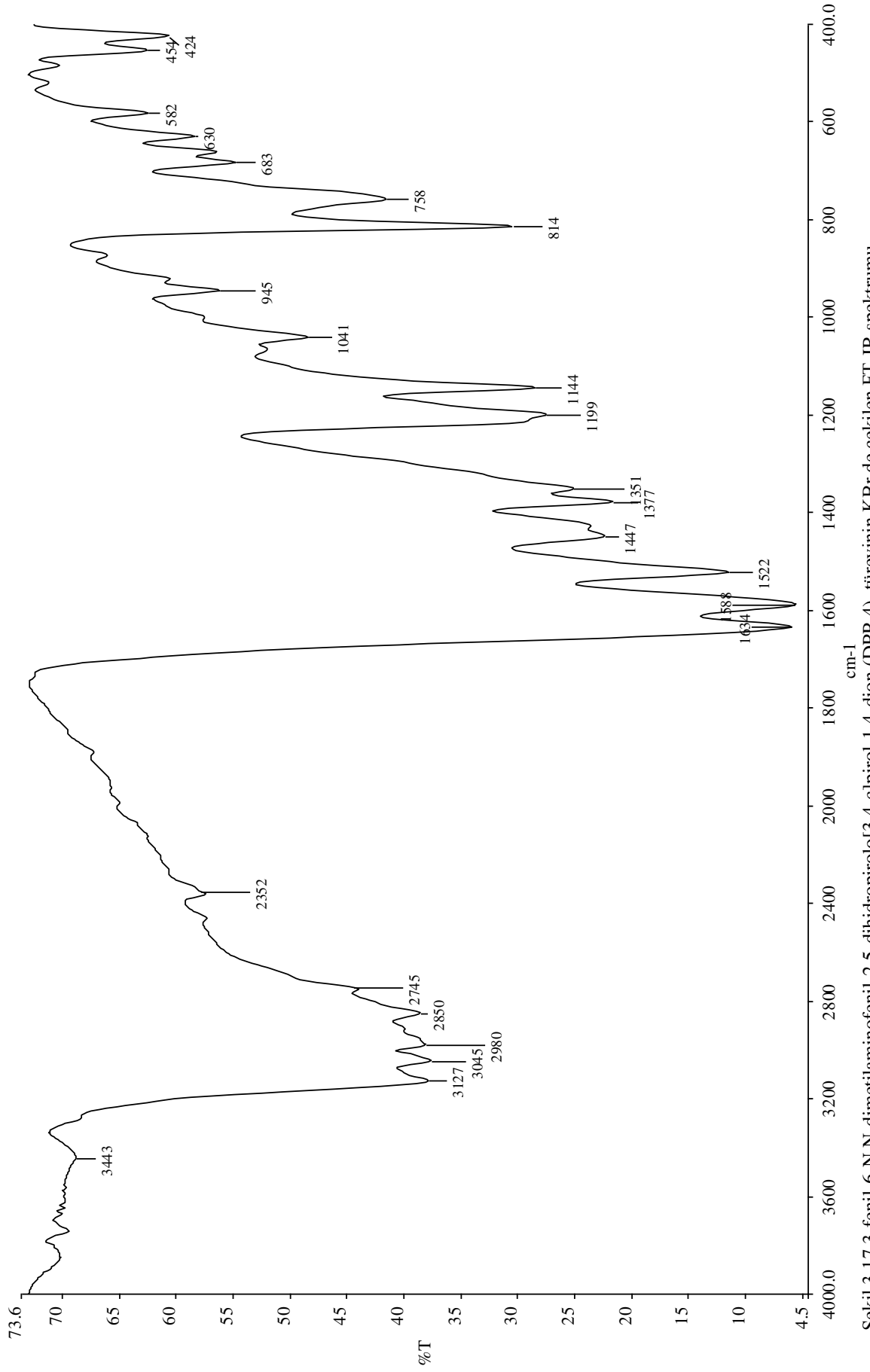
3.1.2.4 3-fenil-6-N,N-dimetilaminofenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-4) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.16 3-fenil-6-N,N-dimetilaminofenil-2,5-dihidropirol [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-4) Türevi

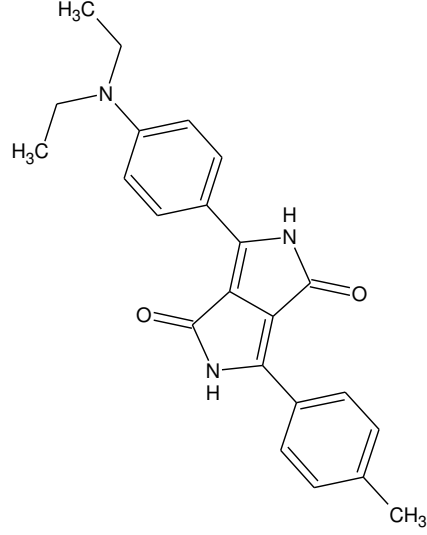
Tablo 3.13 3-fenil-6-N,N-dimetilaminofenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-4) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3127	3045	2850-2980	1634	1588



Şekil 3.17 3-fenil-6-N,N-dimetilaminofenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-4) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

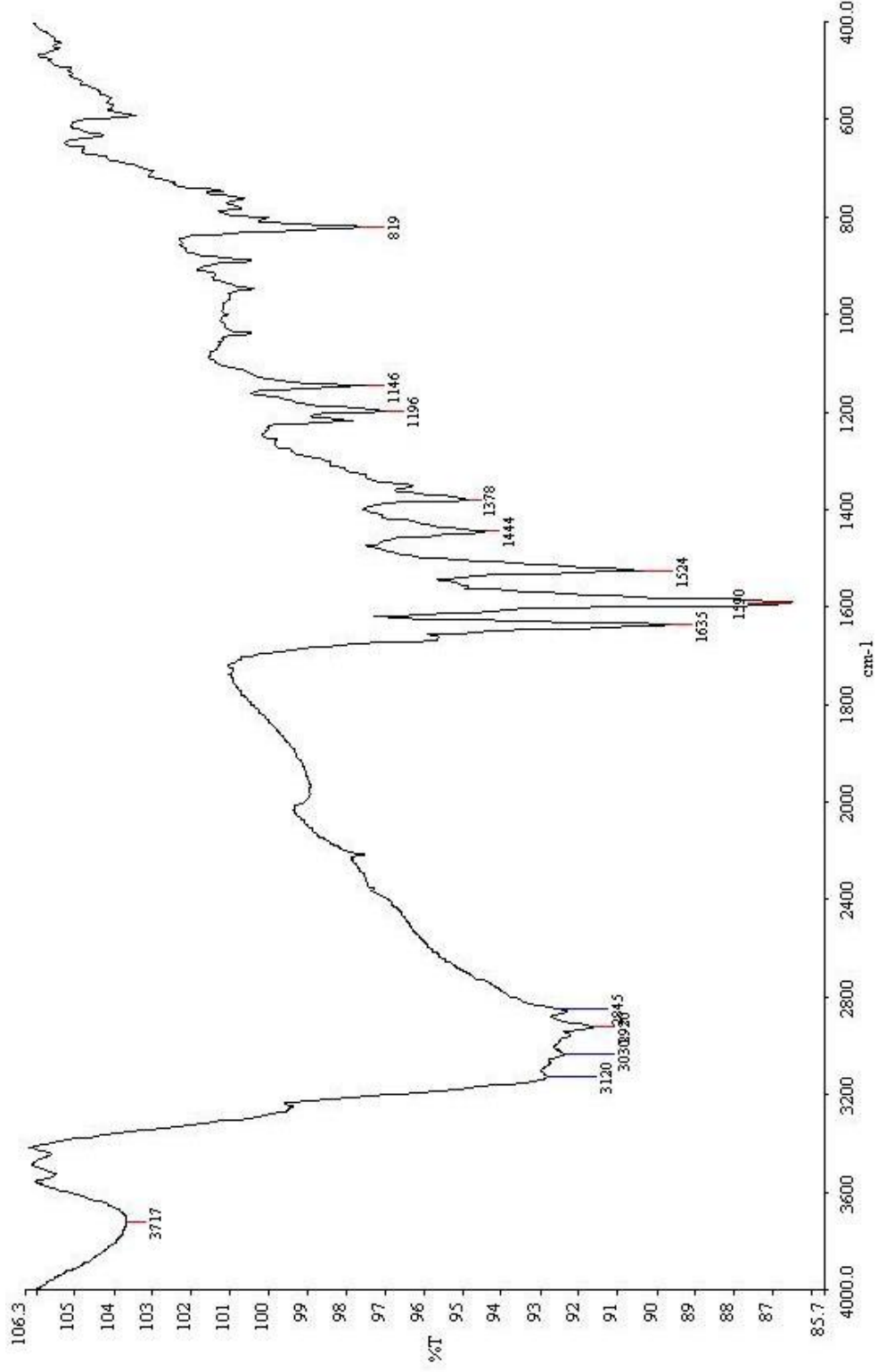
3.1.2.5 3-N,N-dietilaminofenil-6-tolil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-5) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.18 3-N,N-dietilaminofenil-6-tolil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-5)Türevi

Tablo 3.14 3-N,N-dietilaminofenil-6-tolil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-5) türevinin FT-IR verileri

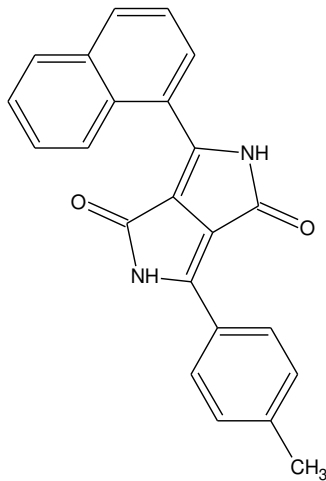
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3120	3030	2845-2920	1635	1590



Şekil 3.19 3-N,N'-diethylaminofenil-6-tolil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-5) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.2.6 3-(4-tolil)-6-(1-naftil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-6)

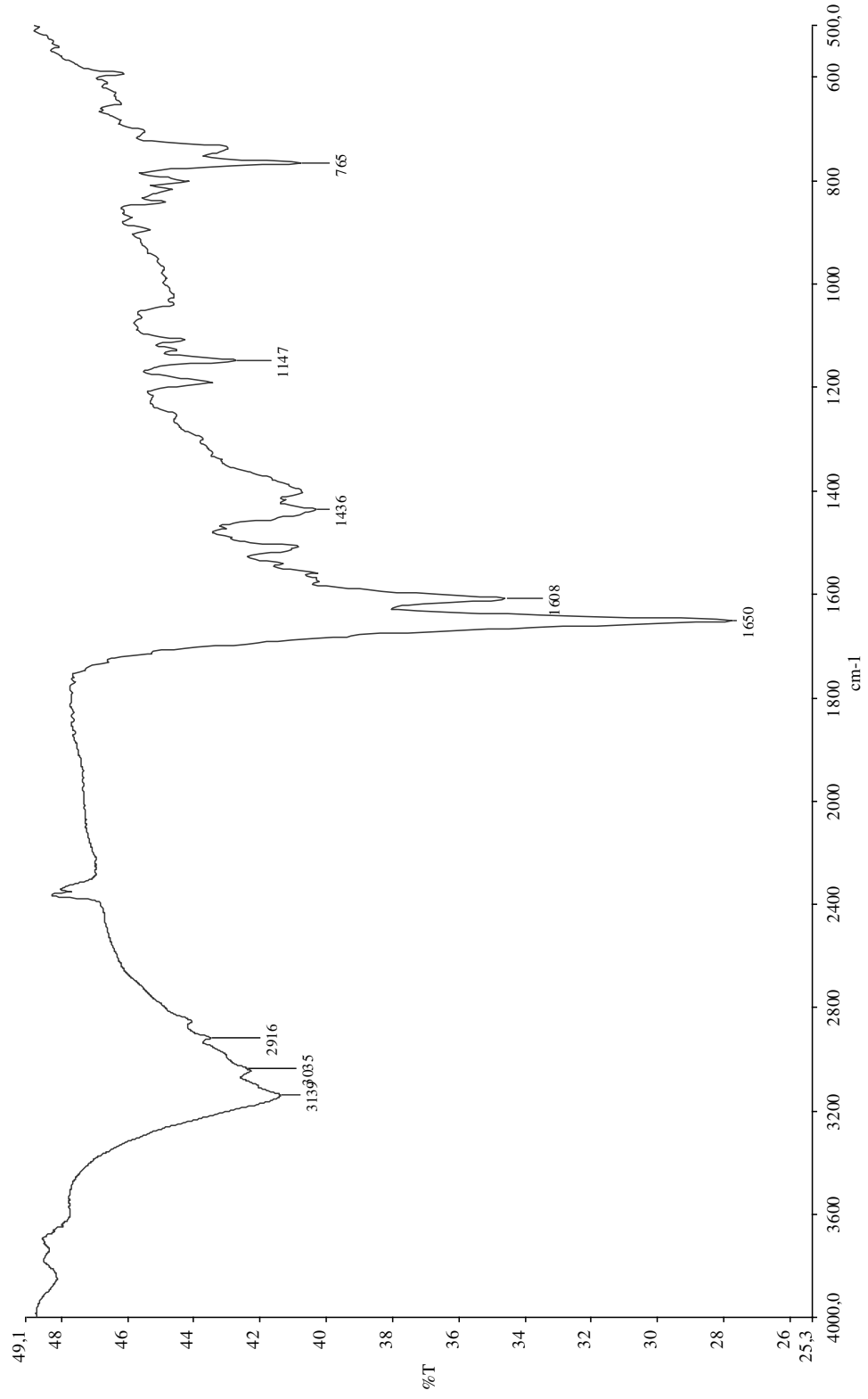
Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.20 3-(4-tolil)-6-(1-naftil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-6) Türevi

Tablo 3.15 3-(4-tolil)-6-(1-naftil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-6) türevinin FT-IR verileri

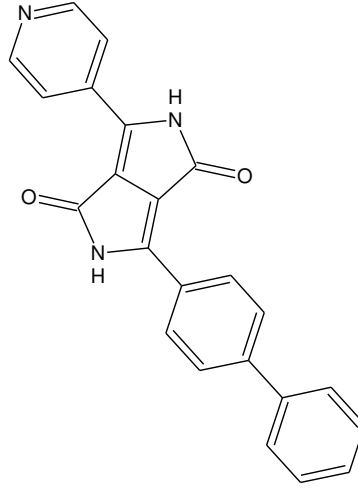
$\tilde{\nu}_{\text{N-H}_{\text{ger}}}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{C-H}_{\text{ger}}}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{CH}_{\text{ger}}}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}_{\text{ger}}}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}_{\text{ger}}}$ (cm^{-1})
3139	3035	2916	1650	1608



Şekil 3.21 3-(4-tolil)-6-(1-naftil)-2,5-dihidropirolol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-6) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.2.7 3-bifenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-7)

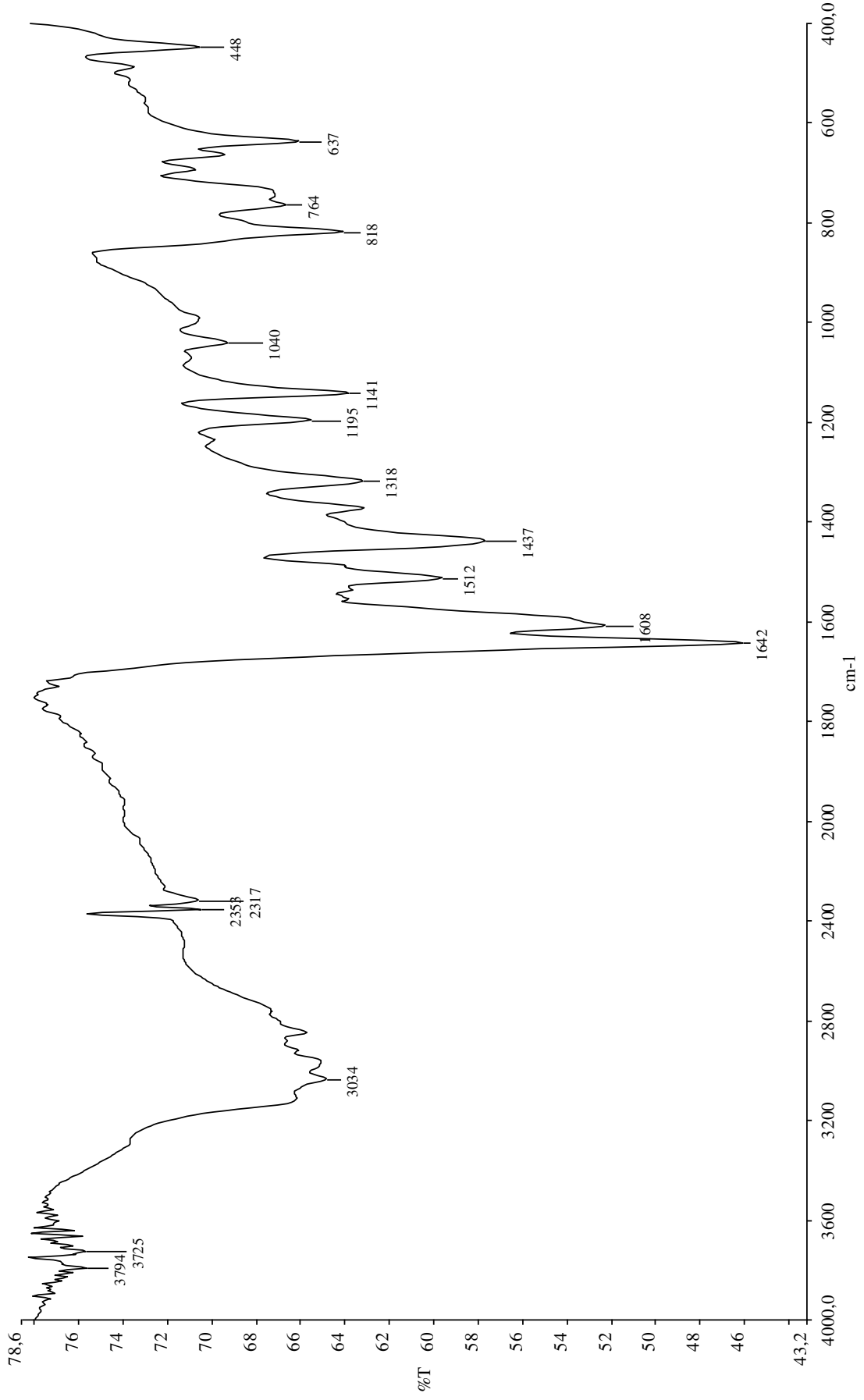
Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.22 3-bifenil-6-piridil-
2,5- dihidropirol [3,4-c] pirol-
1,4-dion (DPP-7) Türevi

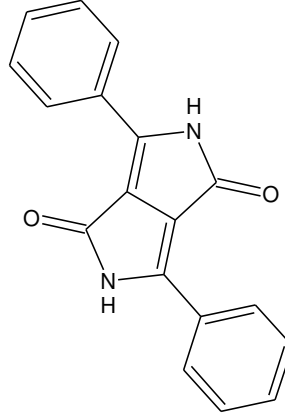
Tablo 3.16 3-bifenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-7) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3135	3034	1642	1608



Şekil 3.23 3-bifenil-6-piridil-2,5-dihidropirolol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-7) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

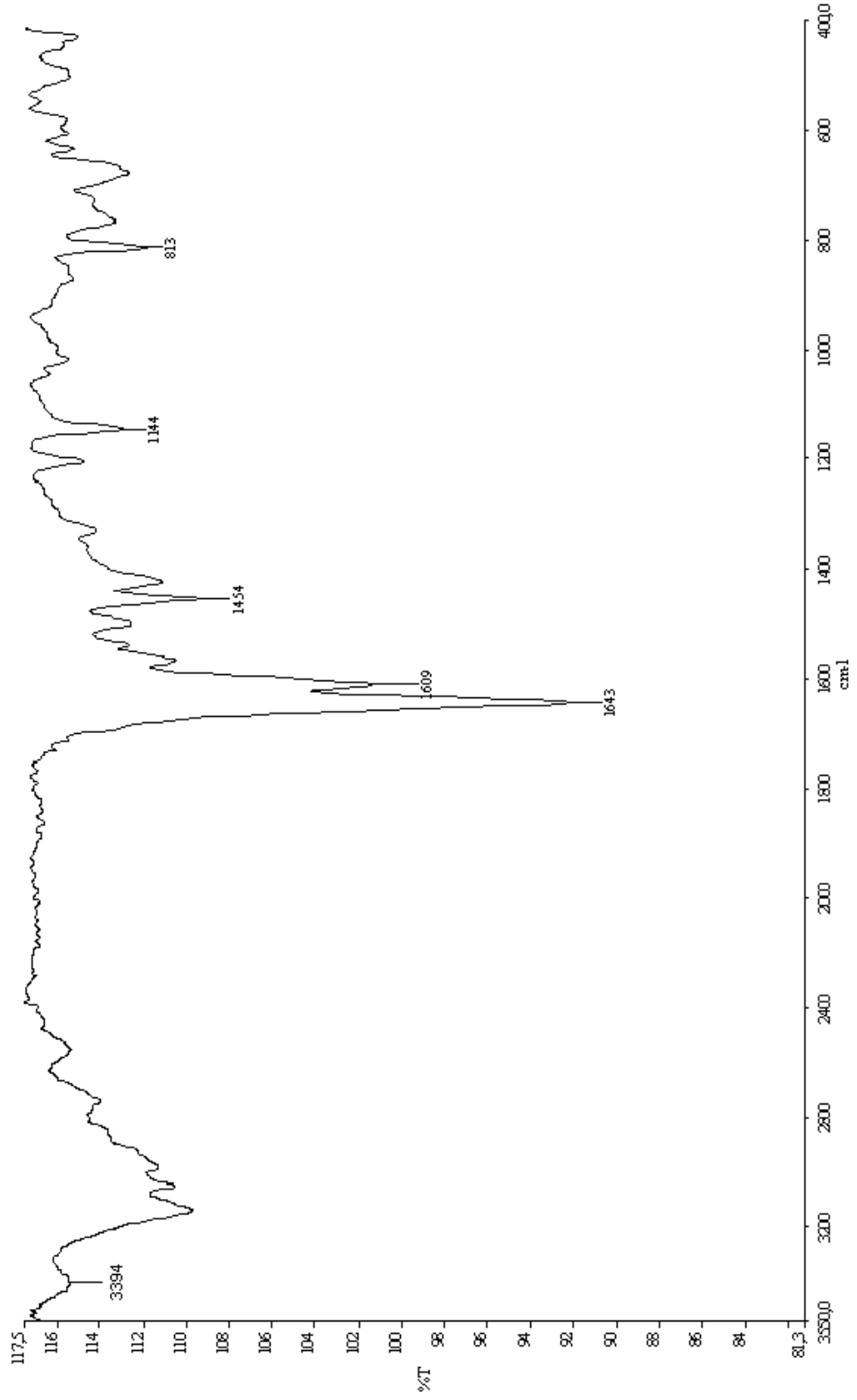
3.1.2.8 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion'un (DPP) Türevinin FT-IR spektroskopisi sonuçları



Şekil 3.24 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion'un (DPP) türevi

Tablo 3.17 3,6-difenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP) türevinin FT-IR verileri

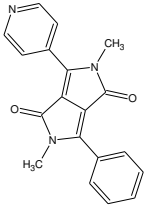
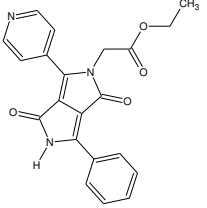
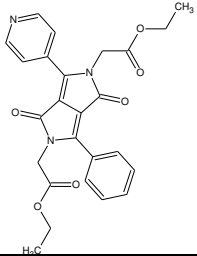
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3130	3000	1643	1609



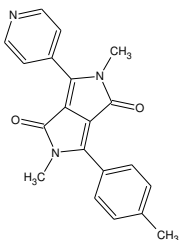
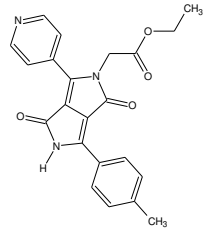
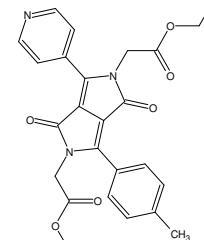
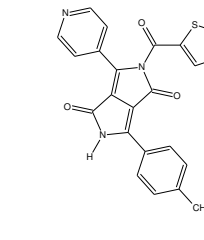
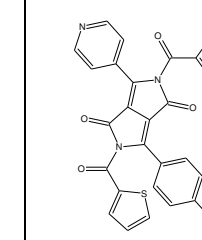
Şekil 3.25 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c] pirol-1,4-dion (DPP)'nin KBr pelletinde çekilen FT-IR Spektrumu.

3.1.3 N-Alkilasyonu Gerçekleştirilmiş Diketopirolopirol Türevlerinin Yapısal Analiz Sonuçları

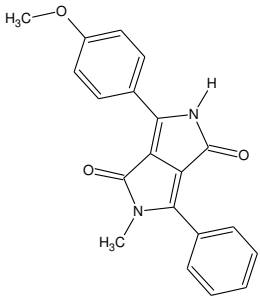
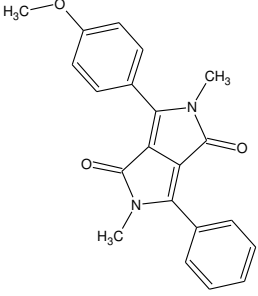
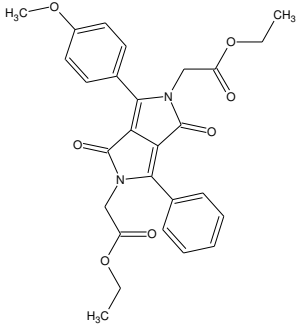
Tablo 3.18 N-alkilasyonu gerçekleştirilmiş 3-fenil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevlerinin kapalı formül, adlandırma, molekül ağırlık, % verim ve erime noktaları

			
KAPALI FORMÜLÜ	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ (DPP-1a2)	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄ (DPP-1b1)	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₆ (DPP-1b2)
ADLANDIRMA	3-fenil,6-piridil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	Etil (1,4-diokso-6-fenil-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-2(1H)-yl)asetat	Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol[3,4-c]pirol-2,5-diil)diasetat
MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	317,34	375,38	461,47
RENK	Kırmızı-Turuncu	Kırmızı	Turuncu ve Koyu Kırmızı (2 geometrikizomer)
VERİM (%)	3,6	3	10 (kırmızı) 12 (turuncu)
ERİME NOKTASI (°C)	148,7-149,5	127	119,2-121,3 (turuncu) 133,3-133,5 (kırmızı)

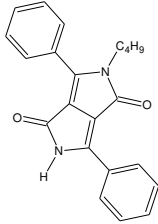
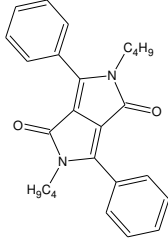
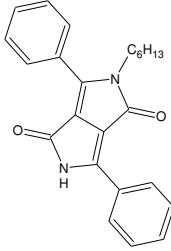
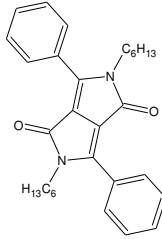
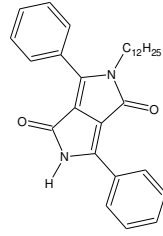
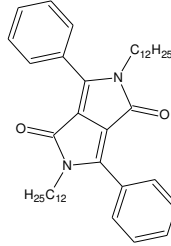
Tablo 3.19 N-alkilasyonu gerçekleştirilmiş 3-tolil-6-piridil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevlerinin kapalı formül, adlandırma, molekül ağırlık, % verim ve erime noktaları

					
KAPALI FORMÜLÜ	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₂ (DPP-2a2)	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄ (DPP-2b1)	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₆ (DPP-2b2)	C ₂₃ H ₁₅ N ₃ O ₃ S (DPP-2c1)	C ₂₈ H ₁₇ N ₃ O ₄ S ₂ (DPP-2c2)
ADLANDIRMA	3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion	Etil[6-(4-metilfenil)-1,4-diokso-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-2(1H)-yl]asetat	Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl]diasetat	3-tolil-6-piridil-2-hidro-5-tiyofenilkarbonilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion
MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	331,37	389,40	475,49	413,45	523,58
RENK	Kırmızı-Turuncu	Kırmızı	Koyu Turuncu	Turuncu	Sarı-Turuncu
VERİM (%)	35	6	26	14,3	15,6
ERİME NOKTASI (°C)	255-257	133-133,4	118-120	222-223	134,4-143,4

Tablo 3.20 N-alkilasyonu gerçekleştirilmiş 3-metoksifenil-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevlerinin kapalı formül, adlandırma, molekül ağırlık, % verim ve erime noktaları

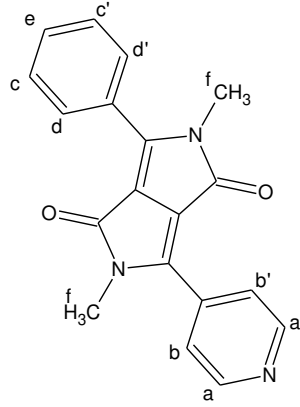
			
KAPALI FORMÜLÜ	$C_{20}H_{16}N_2O_3$ (DPP-3a1)	$C_{21}H_{18}N_2O_3$ (DPP-3a2)	$C_{27}H_{26}N_2O_7$ (DPP-3b2)
ADLANDIRMA	3-metoksifenil,6-fenil-2-hidro-5-metilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion	3-metoksifenil,6-fenil-2,5-dimetilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion	Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat
MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	332,35	346,38	490,51
RENK	Kırmızı	Koyu Turuncu	Sarı-Turuncu
VERİM (%)	30	40	55
ERİME NOKTASI (°C)	202-205	184-185	168-170

Tablo 3.21 N-alkilasyonu gerçekleştirilmiş 3,6-difenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevlerinin kapalı formül, adlandırma, molekül ağırlık, % verim ve erime noktaları

						
KAPALI FORMÜLÜ	$C_{22}H_{20}N_2O_2$	$C_{26}H_{28}N_2O_2$	$C_{24}H_{24}N_2O_2$	$C_{30}H_{36}N_2O_2$	$C_{30}H_{36}N_2O_2$	$C_{42}H_{60}N_2O_2$
ADLANDIRMA	3,6-difenil-2-hidro-5-butil pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	3,6-difenil-2,5-dibutyl pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	3,6-difenil-2-hidro-5-hekzil pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	3,6-difenil-2,5-dihekzil pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	3,6-difenil-2-hidro-5-dodesil pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion	3,6-difenil-2,5-didodesil pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion
MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	344,41	400,51	372,45	456,62	456,62	625
RENK	Kırmızı-turuncu	Kırmızı-turuncu	Turuncu	Turuncu	Sarı-turuncu	Sarı-turuncu
VERİM (%)	32	35	62	44	48	55
ERİME NOKTASI ($^{\circ}C$)	240	132	243	123	180	110.8

3.1.3.1 3-fenil,6-piridil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1a2)

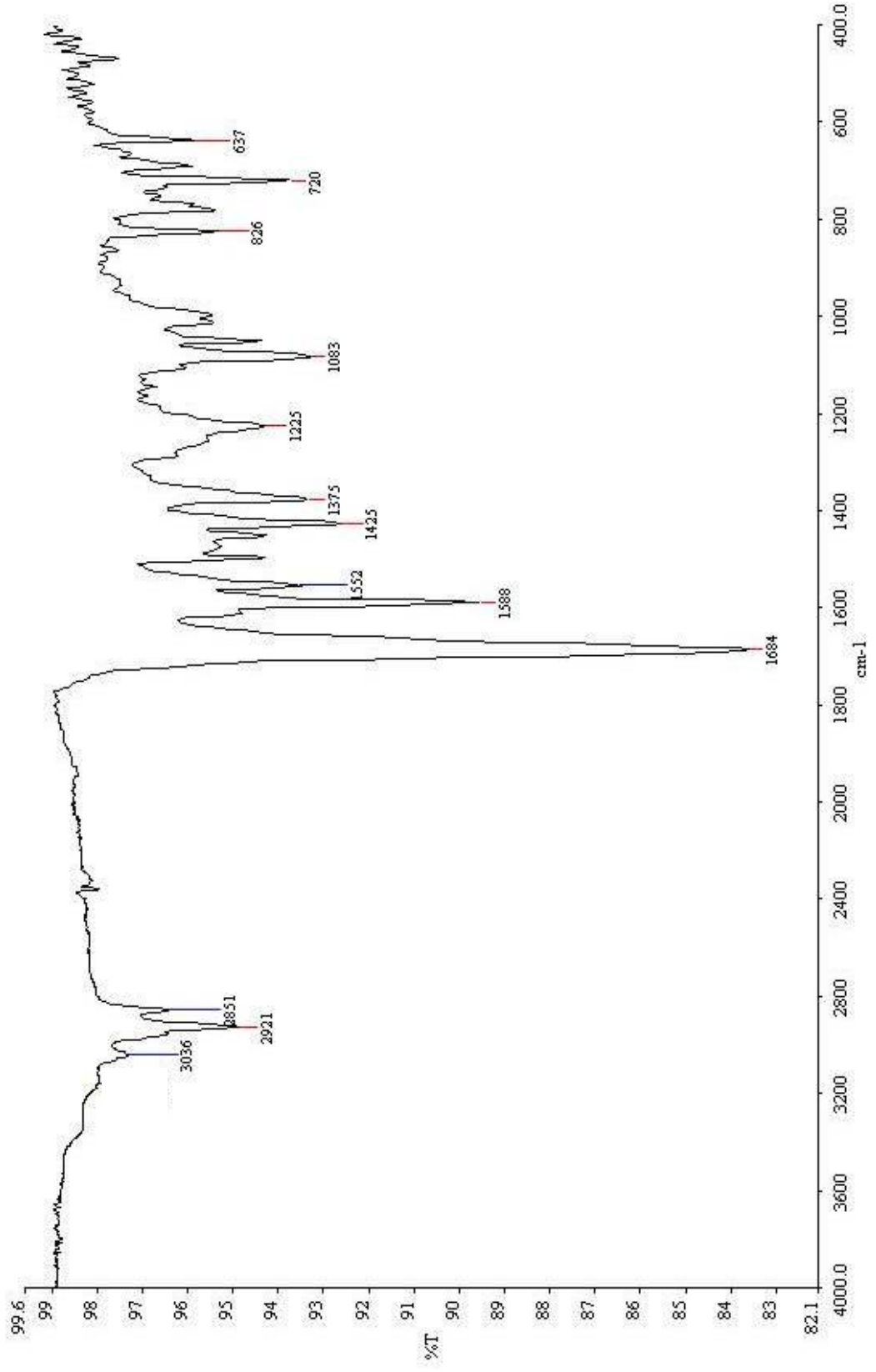
Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.26 3-fenil,6-piridil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevi (DPP-1a2)

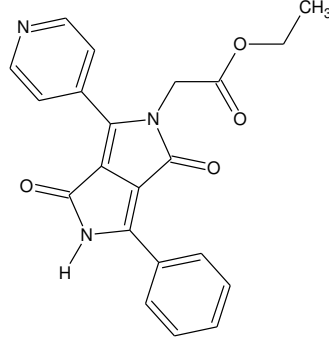
Tablo 3.22 3-fenil,6-piridil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1a2) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}_{\text{CH}_{\text{ger}}}$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_{\text{C-H}_{\text{ger}}}$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}_{\text{ger}}}$ (cm ⁻¹)
3036	2851-2921	1684



Şekil 3.27 3-fenil,6-piridil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-1a2) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

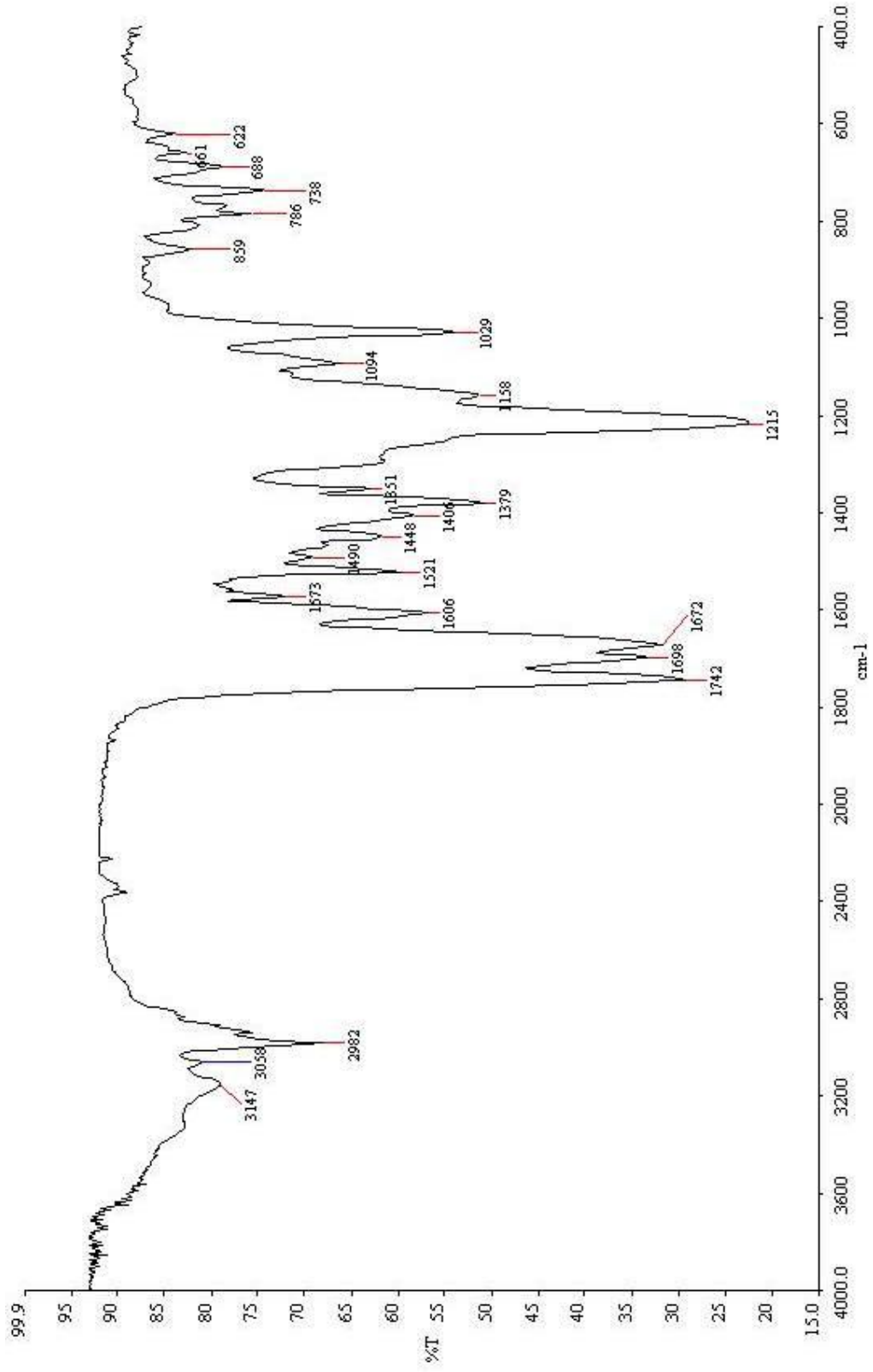
3.1.3.2 Etil (1,4-diokso-6-fenil-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-2(1H)-yl)asetat (DPP-1b1) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.28 Etil (1,4-diokso-6-fenil-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-2(1H)-yl)asetat (DPP-1b1) Türevi

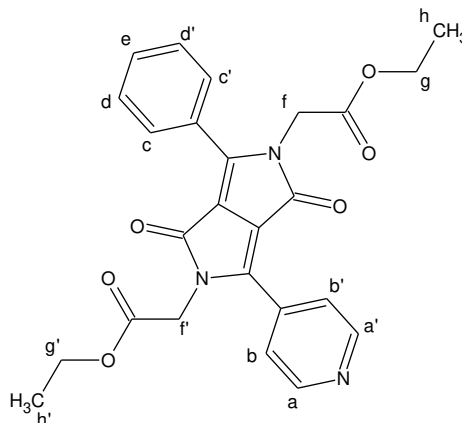
Tablo 3.23 Etil (1,4-diokso-6-fenil-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrolo[3,4-c] pirrol-2(1H)-yl)asetat (DPP-1b1) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}_{\text{N-H}_{\text{ger}}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\text{=CH}_{\text{ger}}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\text{C-H}_{\text{ger}}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}_{\text{ger}}} (\text{cm}^{-1})_{\text{ester}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}_{\text{ger}}} (\text{cm}^{-1})_{\text{amit}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}_{\text{ger}}} (\text{cm}^{-1})$
3147	3058	2982	1742	1698, 1672	1606



Şekil 3.29 Etil (1,4-dioksö-6-fenil-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrolol[3,4-c] pirrol-2(1H)-yl)asetat (DPP-1b1) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

3.1.3.3 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirololo[3,4-c]pirol-2,5-diil)diasetat (DPP-1b2) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.30 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirololo[3,4-c]pirol-2,5-diil)diasetat (DPP-1b2) Türevi

Tablo 3.24 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirololo[3,4-c]pirol-2,5-diil)diasetat (turuncu) (DPP-1b2) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ ester	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ amit
3047	2941-2992	1730	1686

Tablo 3.25 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirololo[3,4-c]pirol-2,5-diil)diasetat (kırmızı) (DPP-1b2) türevinin FT-IR verileri

$\nu=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ amit	$\nu-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ ester
3047-3075	2923-2985	1662	1739

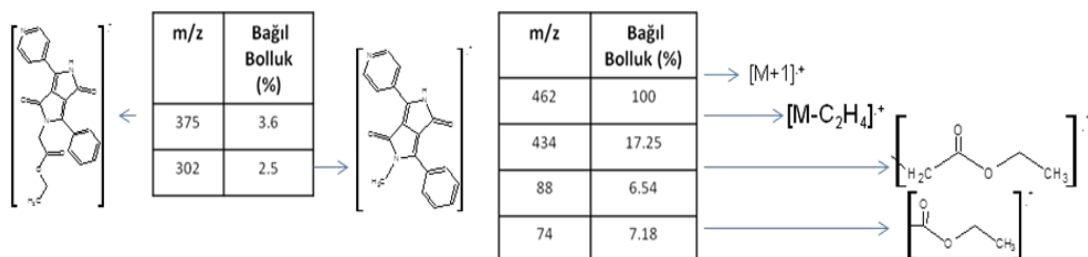
Tablo 3.26 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-2,5-diil)diasetat (turuncu) (DPP-1b2) türevinin ^1H NMR verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,076 t 6H) [$\text{H}_{\text{h,h'}}$] (4,050 q 4H) [$\text{H}_{\text{g,g'}}$] (4,568 s 2H) [H_{f}] (4,6 s 2H) [$\text{H}_{\text{f'}}$]	(7,587; 7,604 d, dd 3H) [H_{b}], [$\text{H}_{\text{b'}}$], [H_{e}] (7,701; 7,718 d 2H) [H_{c}], [$\text{H}_{\text{c'}}$] (7,778; 7,797 dd 2H) [H_{d}], [$\text{H}_{\text{d'}}$] (8,789; 8,804 d 2H) [H_{a}], [$\text{H}_{\text{a'}}$]

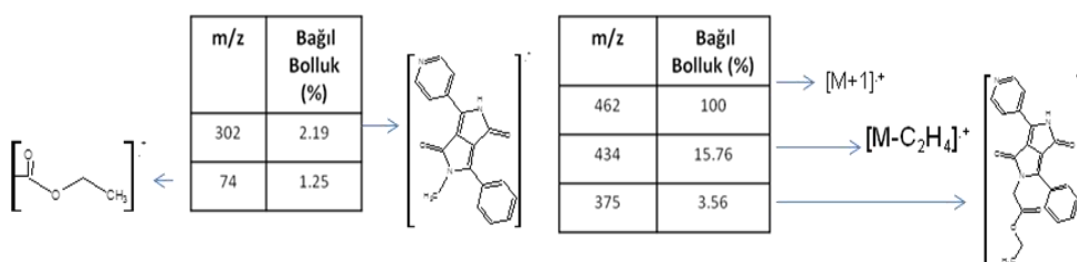
Tablo 3.27 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-2,5-diil)diasetat (kırmızı) (DPP-1b2) türevinin ^1H NMR verileri

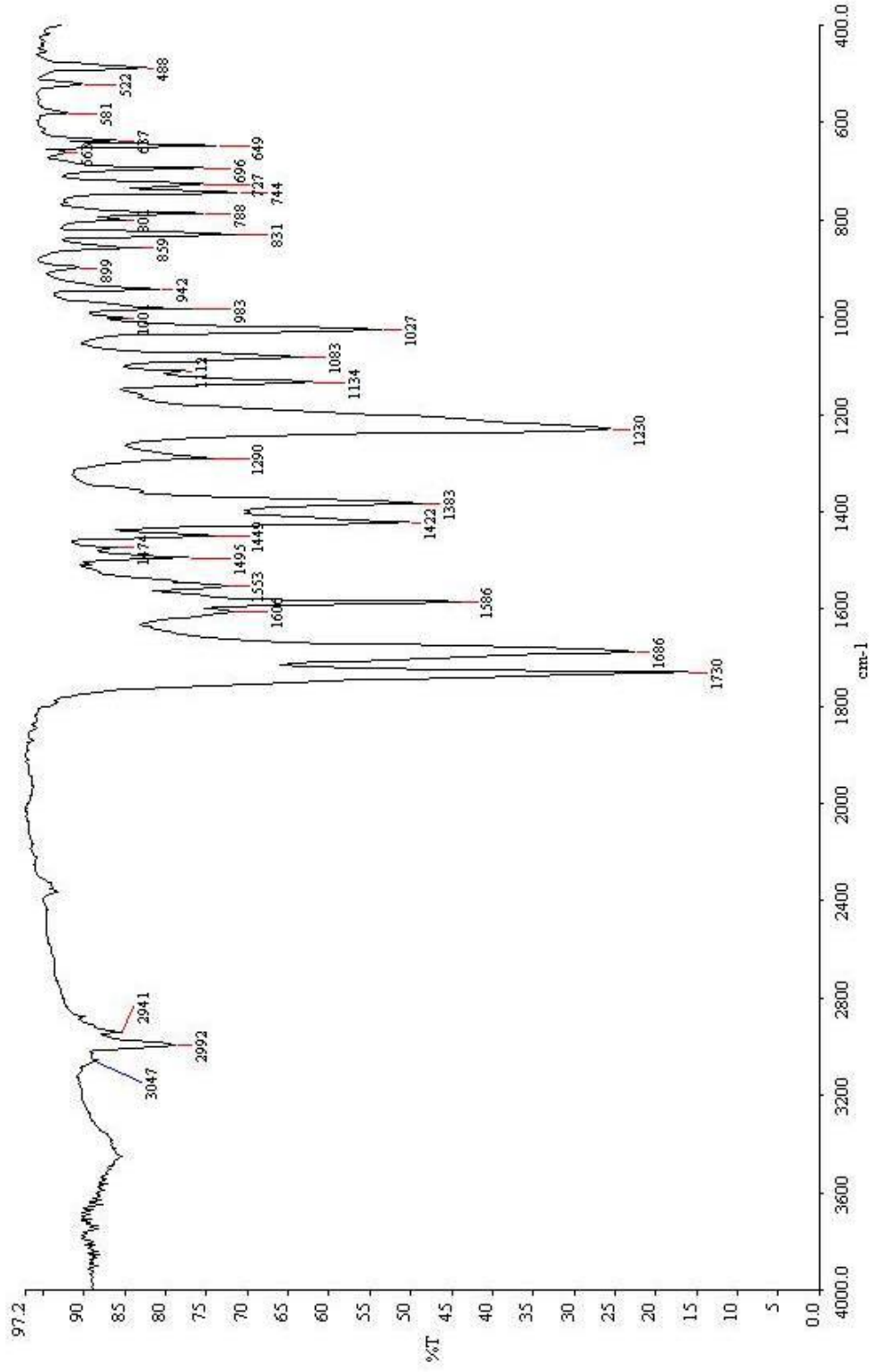
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,095 t 6H) [$\text{H}_{\text{h,h'}}$] (4,069 q 4H) [$\text{H}_{\text{g,g'}}$] (4,587 s 2H) [H_{f}] (4,619 s 2H) [$\text{H}_{\text{f'}}$]	(7,606; 7,624 d, dd 3H) [H_{b}], [$\text{H}_{\text{b'}}$], [H_{e}] (7,722; 7,737 d 2H) [H_{c}], [$\text{H}_{\text{c'}}$] (7,797; 7,819 dd 2H) [H_{d}], [$\text{H}_{\text{d'}}$] (8,808; 8,823 d 2H) [H_{a}], [$\text{H}_{\text{a'}}$]

Tablo 3.28 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-2,5-diil)diasetat (turuncu) (DPP-1b2) türevinin LC-MS verileri

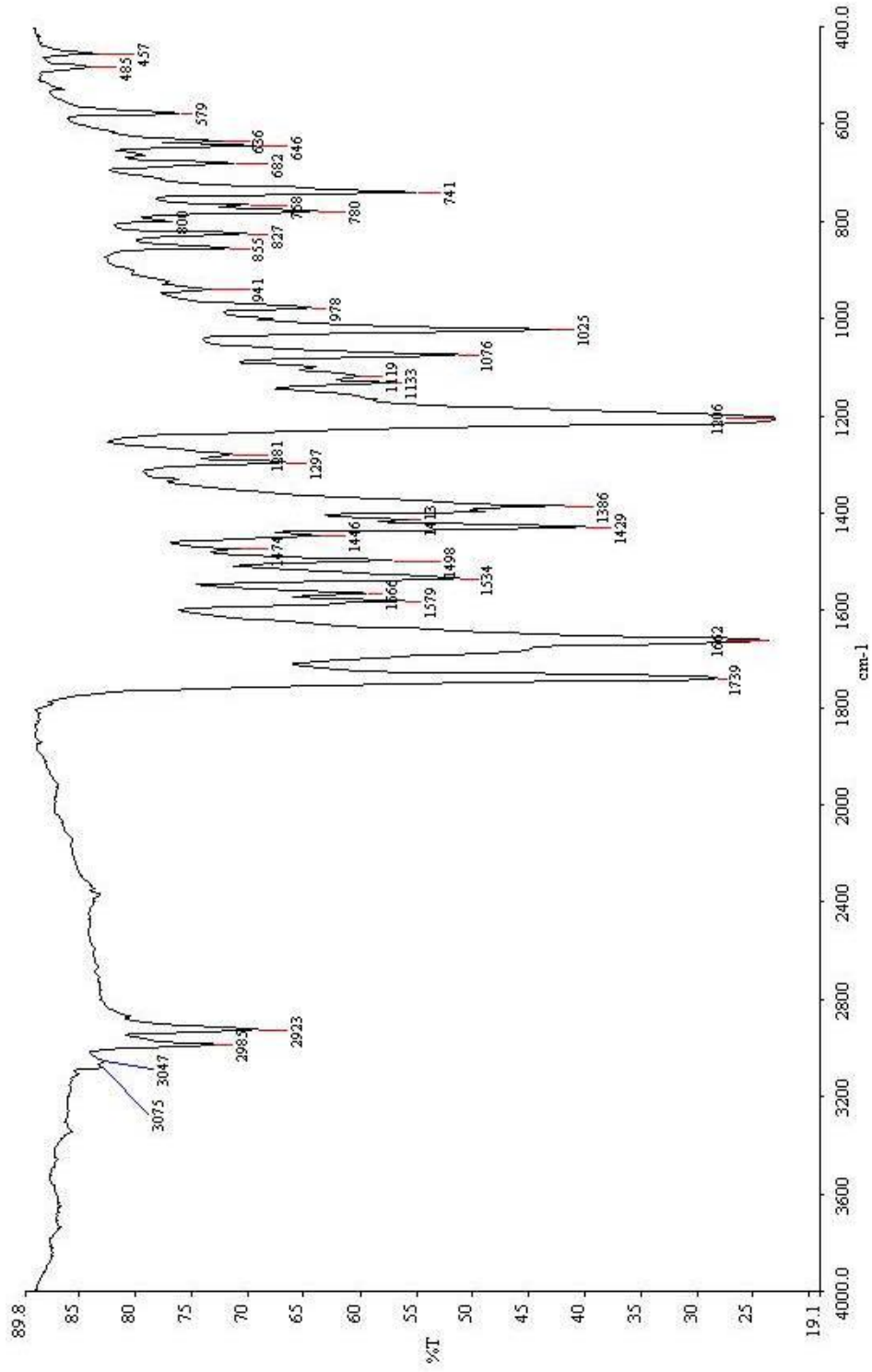


Tablo 3.29 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-2,5-diil)diasetat (kırmızı) (DPP-1b2) türevinin LC-MS verileri

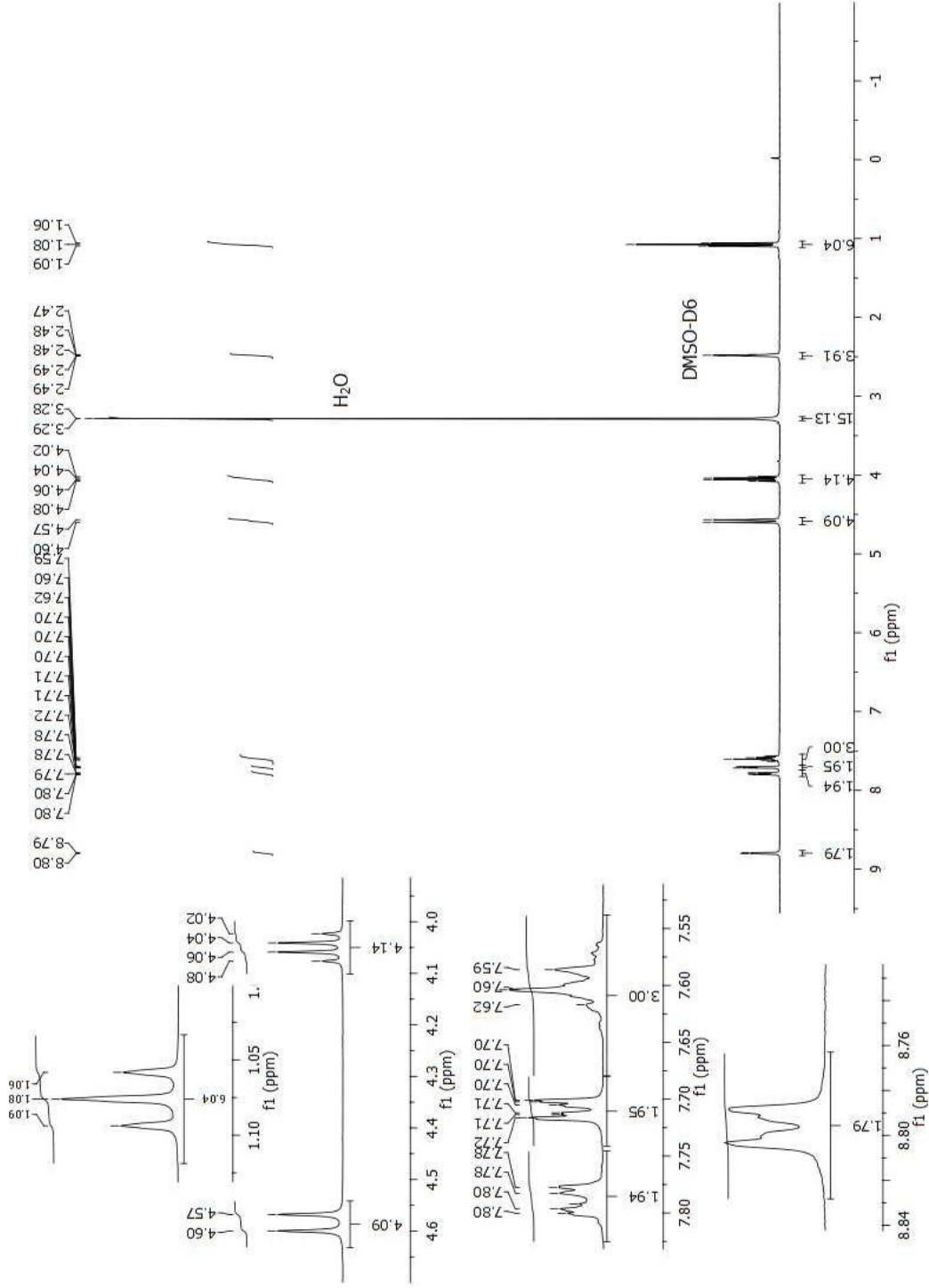




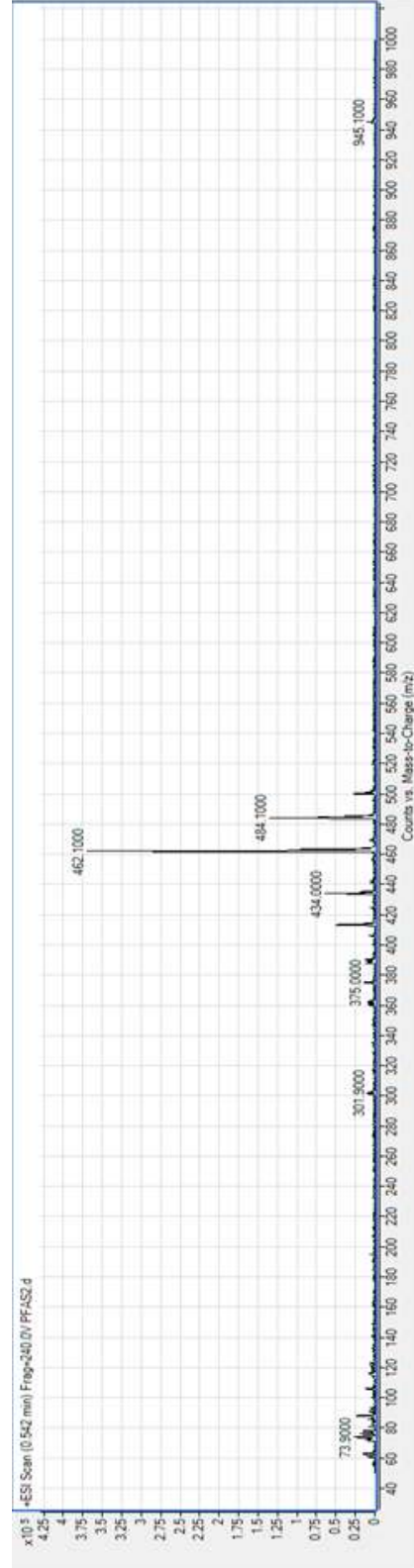
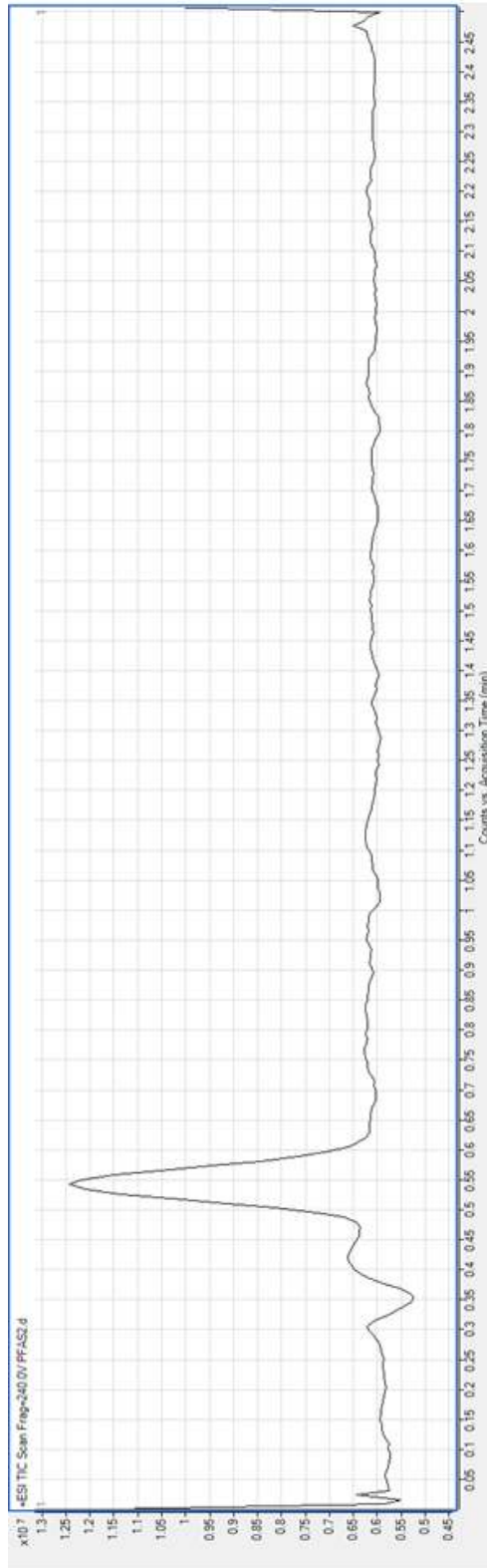
Şekil 3.31 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-2,5-diil)diasetat (turuncu) (DPP-1b2) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



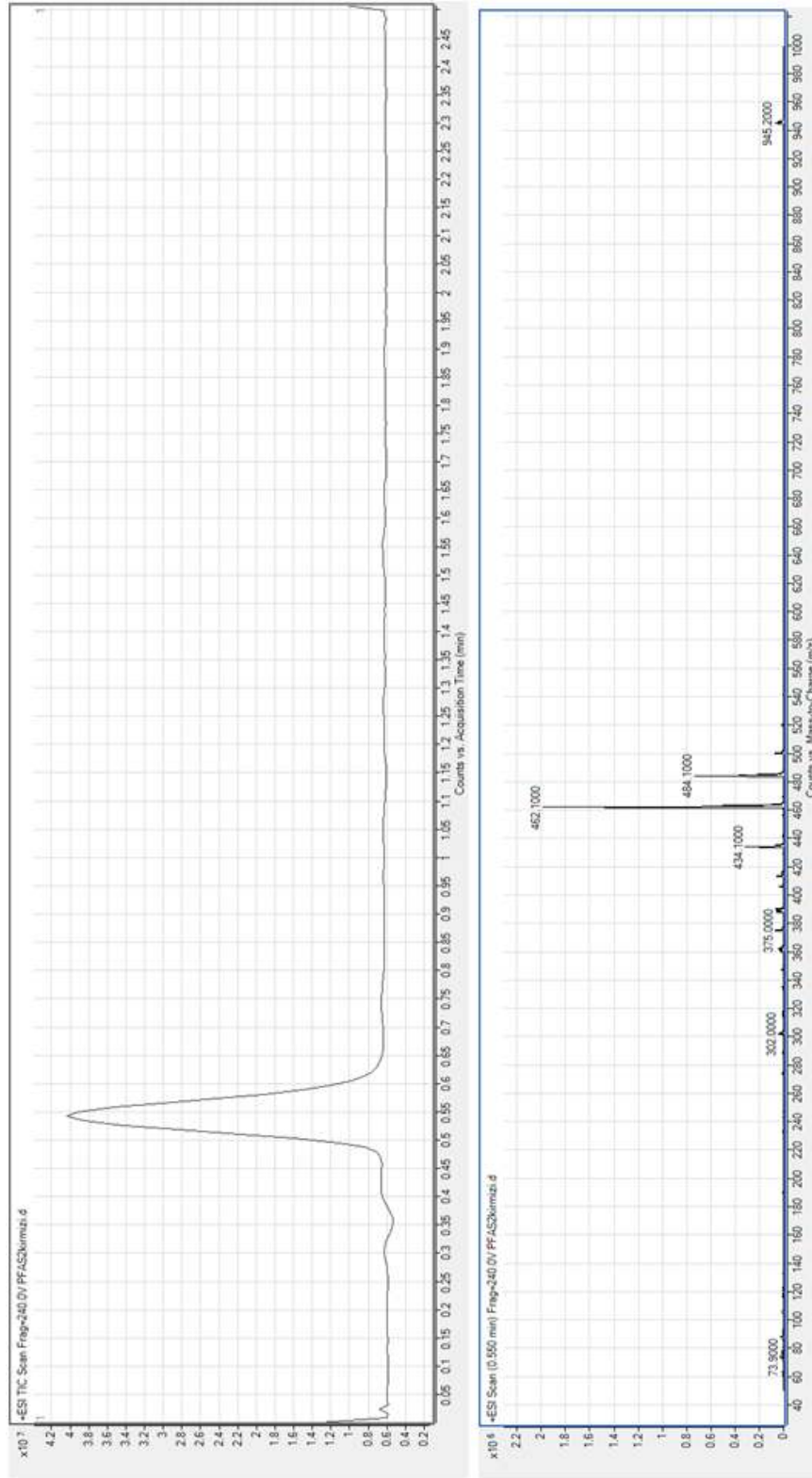
Şekil 3.32 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-2,5-diil)diasetat (DPP-1b2) türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.33 Dietil 2,2'-(1,4-diokso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-3,4-c)pirol-2,5-diil)diasetat (turuncu) (DPP-1b2) türevinin DMSO-D₆'da çekilen ¹H-NMR spektrumu



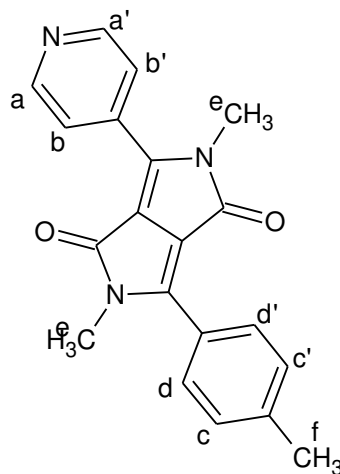
Şekil 3.35 Dietil 2,2'-(1,4-dikso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol-3,4-c)pirol-2,5-diil)diasetat (turuncu) (DPP-1b2) türevinin LC-MS spektrumu



Şekil 3.36 Dietil 2,2'-(1,4-diookso-3-fenil-6-piridin-4-il-pirol[3,4-c]pirol-2,5-dii)diasetat (kırmızı) (DPP-1b2) türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.4 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2)

Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.37 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) Türevi

Tablo 3.30 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3035	2924-2952	1673

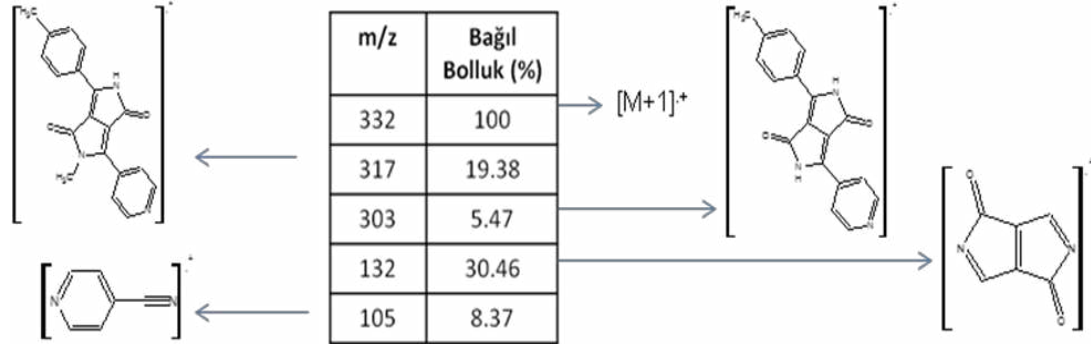
Tablo 3.31 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin ^1H NMR verileri

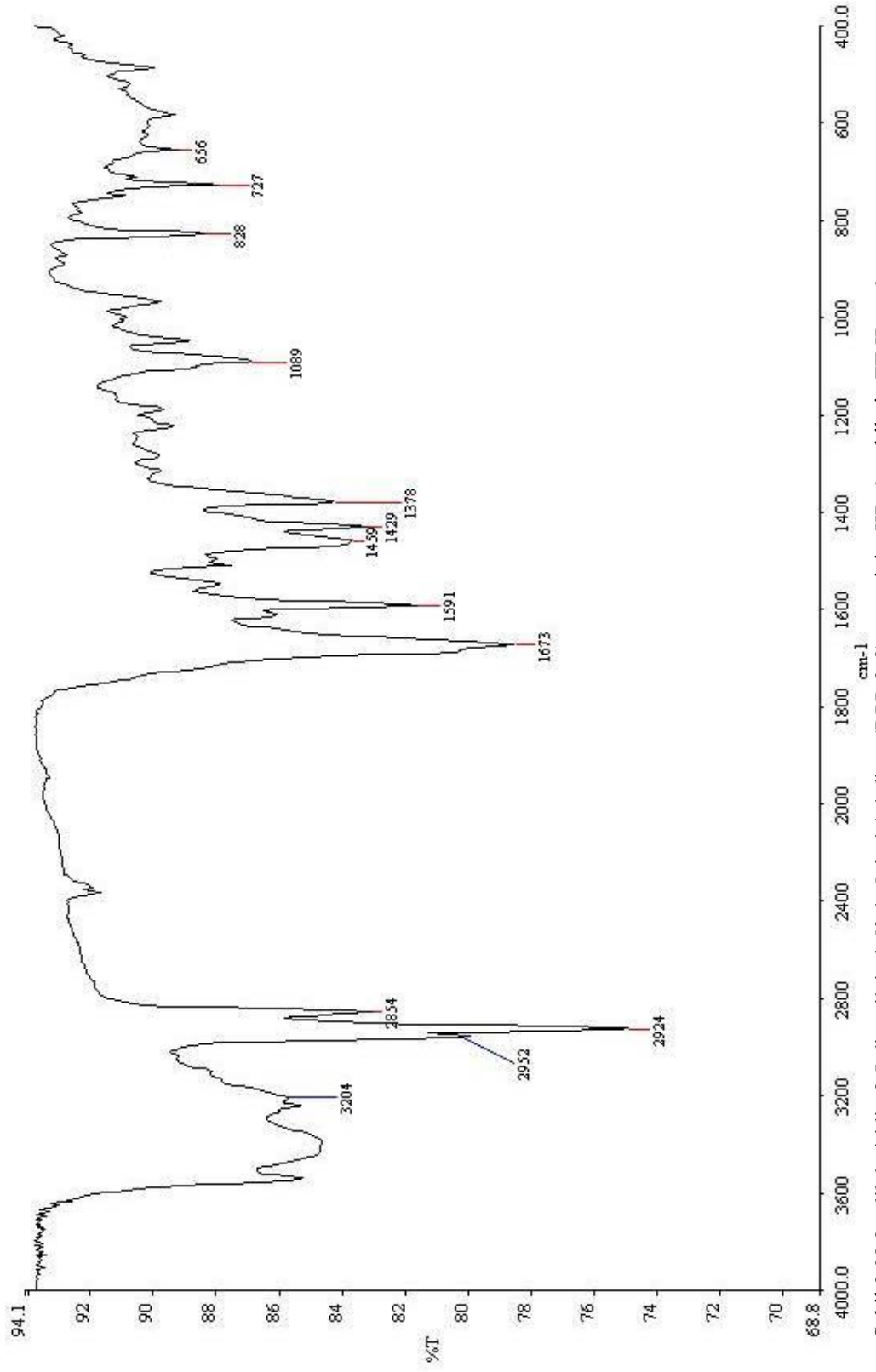
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,45 s 3H) [H_f] (3,35 s 6H) [H_e]	(7,36 d 2H) [H_b], [$\text{H}_{b'}$] (7,76 d 2H) [H_c], [$\text{H}_{c'}$] (7,83 d 2H) [H_d], [$\text{H}_{d'}$] (8,81 d 2H) [H_a], [$\text{H}_{a'}$]

Tablo 3.32 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin elementel analiz verileri

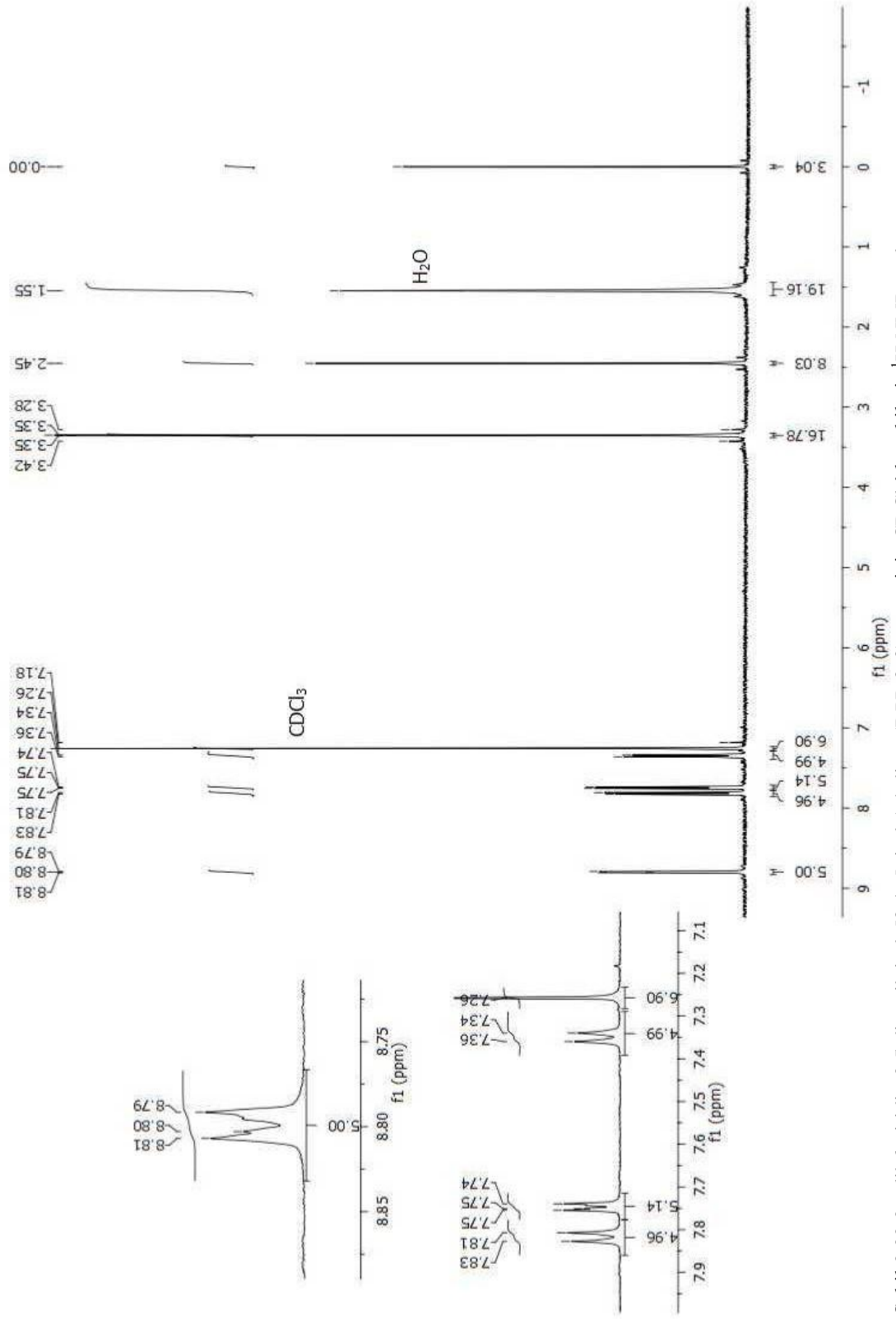
Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
DPP-2a2	331,37	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₂	12.68	72.49	5.17	13.61	69.97	4.86

Tablo 3.33 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin LC-MS verileri

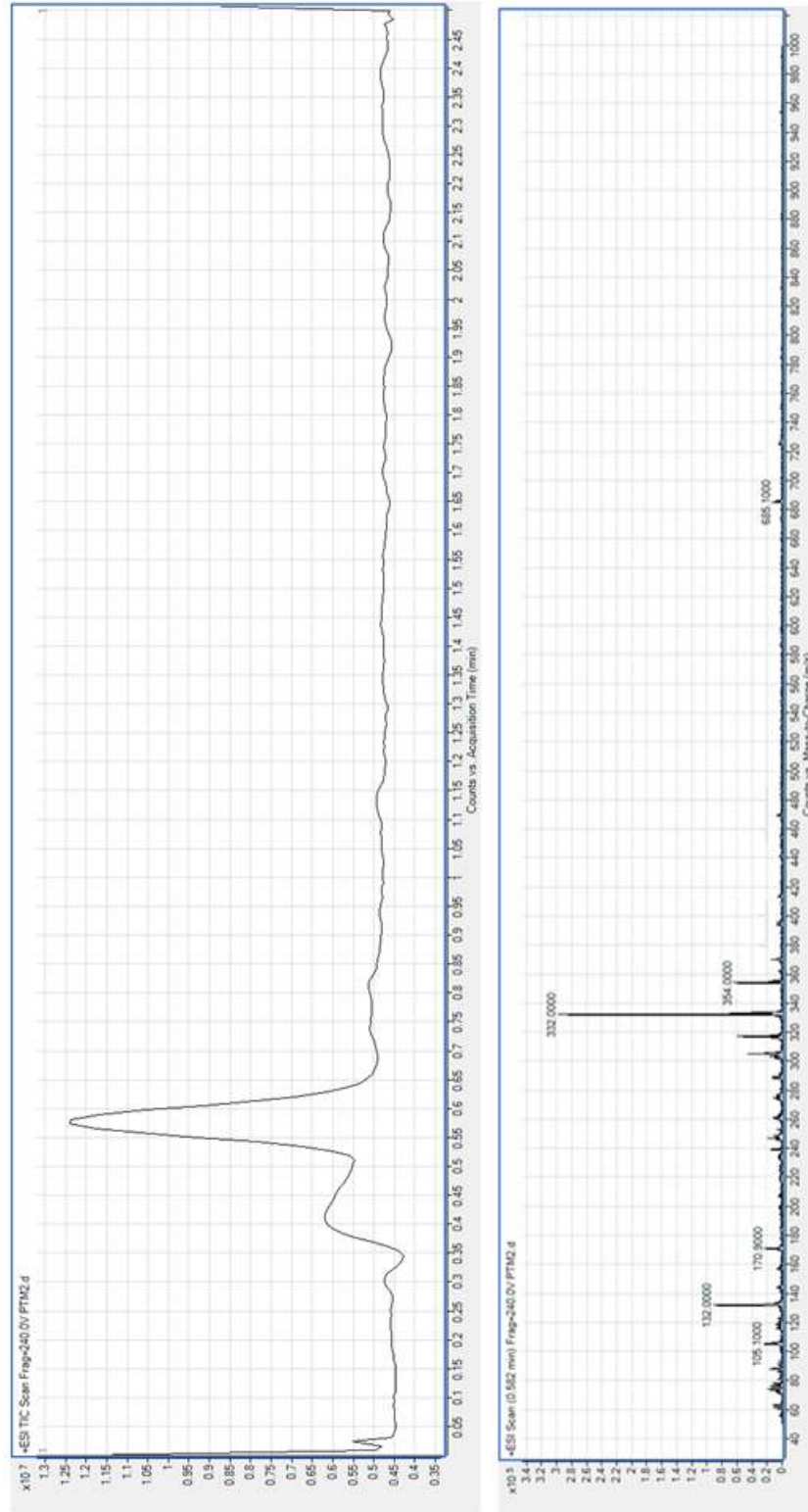




Şekil 3.38 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin KBrde çekilmiş FT-IR spektrumu

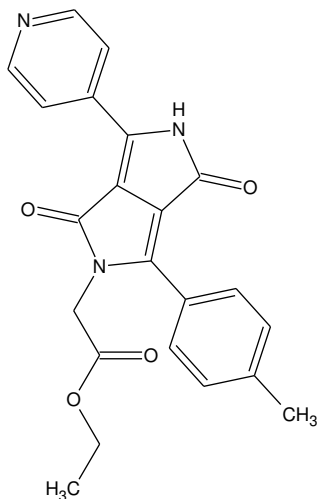


Şekil 3.39 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin CDCl₃'de çekilmiş ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.40 3-tolil,6-piridin-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2a2) türevinin LC-MS spektrumu

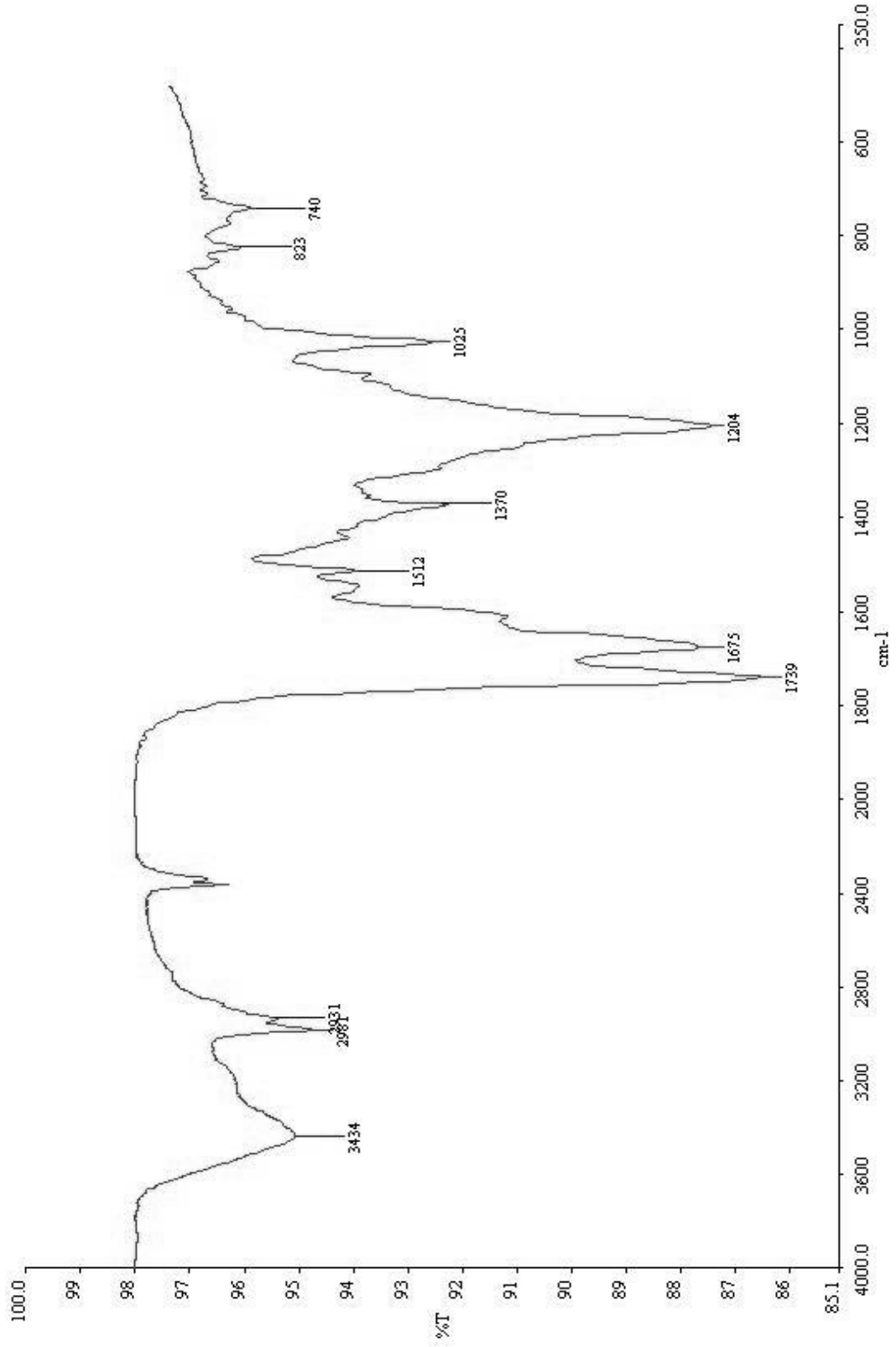
3.1.3.5 Etil[6-(4-metilfenil)-1,4-diokso-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol-2(1H)-yl]asetat (DPP-2b1) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.41 Etil[6-(4-metilfenil)-1,4-diokso-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol-2(1H)-yl]asetat (DPP-2b1) Türevi

Tablo 3.34 Etil[6-(4-metilfenil)-1,4-diokso-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol-2(1H)-yl]asetat (DPP-2b1) türevinin FT-IR verileri

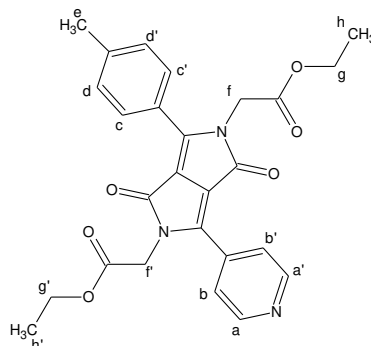
$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) ester	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹) amit	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
2931-2981	1739	1675	1605



Şekil 3.42 Etil[6-(4-metilfenil)-1,4-diookso-3-piridin-4-yl-4,5-dihidropirrol-2(1H)-yl]asetat (DPP-2b1) türevinin KBrde çekilmiş

FT-IR spektrumu

3.1.3.6 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl)diasetat (DPP-2b2) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.43 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl) diasetat (DPP-2b2) Türevi

Tablo 3.35 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl)diasetat (DPP-2b2) türevinin FT-IR verileri

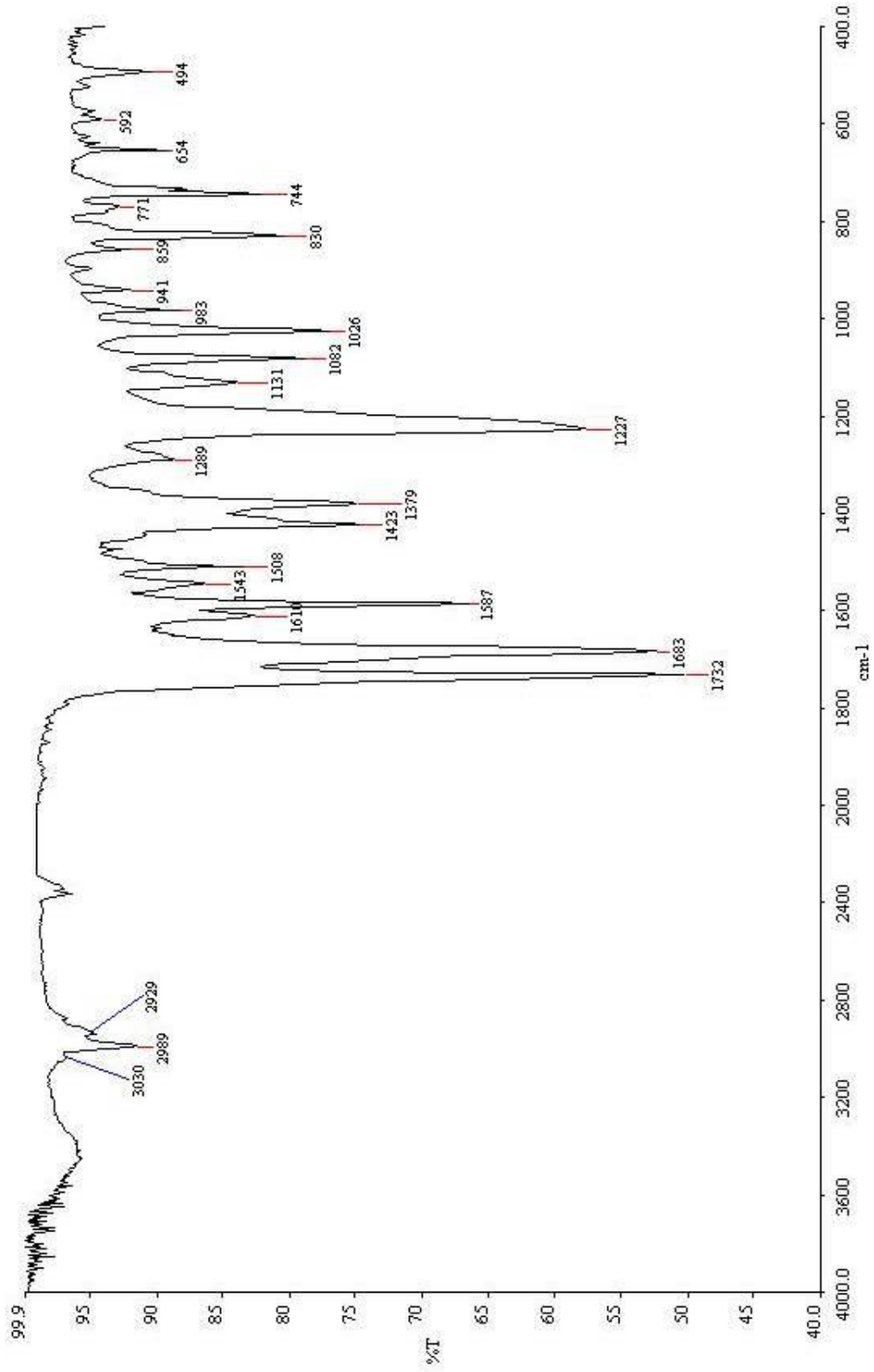
$\tilde{\nu}=\text{C-H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C=O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ ester	$\tilde{\nu}-\text{C=O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ amit	$\tilde{\nu}\text{C}=\text{C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3030	2929-2989	1732	1683	1610

Tablo 3.36 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl)diasetat (DPP-2b2) türevinin ^1H NMR verileri

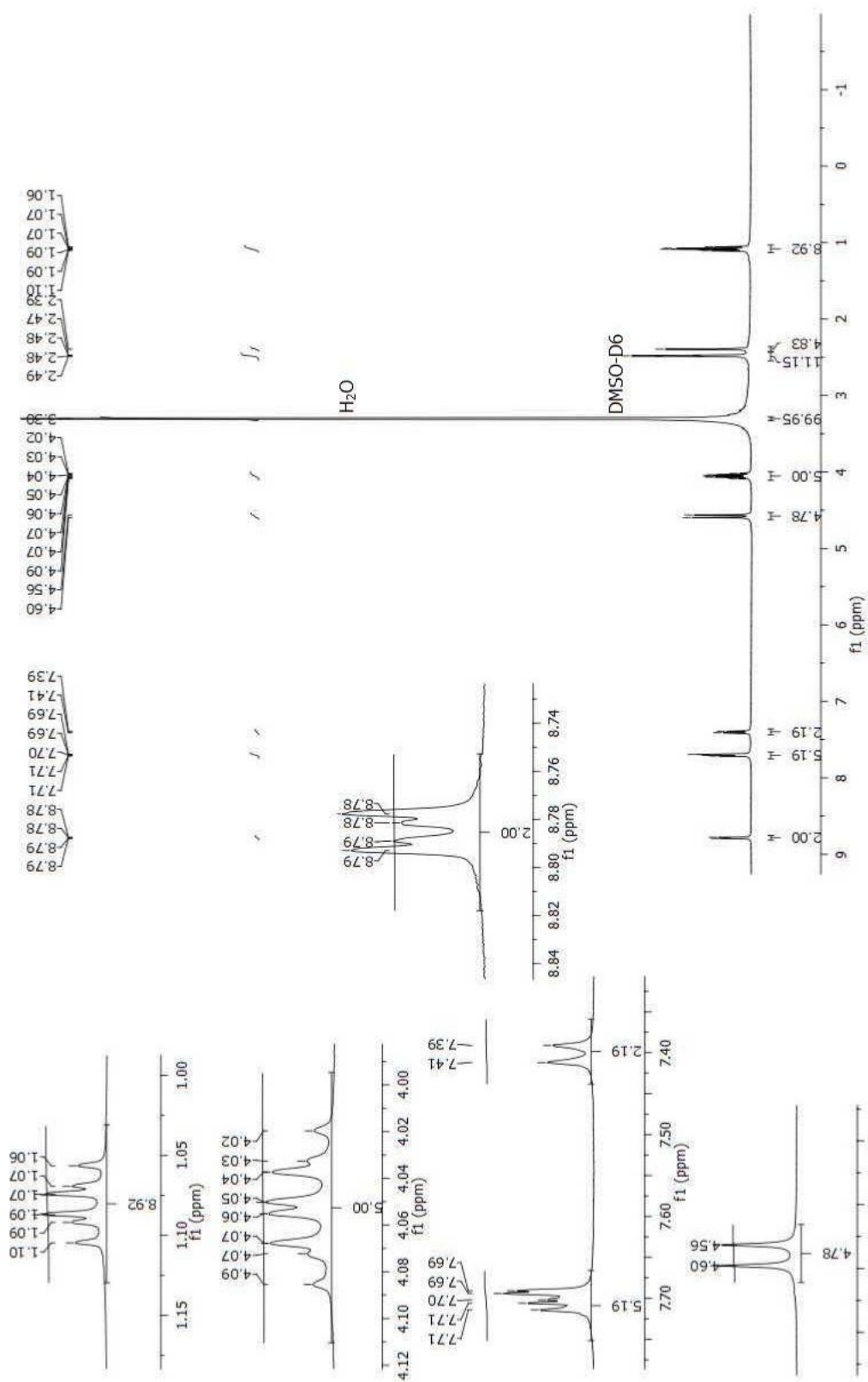
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,087 t 3H) [H_h]; (1,075 t 3H) [$\text{H}_{h'}$] (2,393 s 3H) [H_e]; (4,047 q 2H) [H_g] (4,059 q 2H) [$\text{H}_{g'}$]; (4,564 s 2H) [H_f] (4,596 s 2H) [$\text{H}_{f'}$]	(7,391; 7,412 d 2H) [H_b], [$\text{H}_{b'}$] (7,691; 7,715 d; d 4H) [H_c], [$\text{H}_{c'}$]; [H_d], [$\text{H}_{d'}$] (8,8 d 2H) [H_a], [$\text{H}_{a'}$]

Tablo 3.37 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-diokso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl)diasetat (DPP-2b2) türevinin LC-MS verileri

m/z	Bağıl Bolluk (%)	
476	100	$\rightarrow [\text{M}+1]^+$
448	13.52	
404	5.25	$\rightarrow [\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$
315.9	5.12	

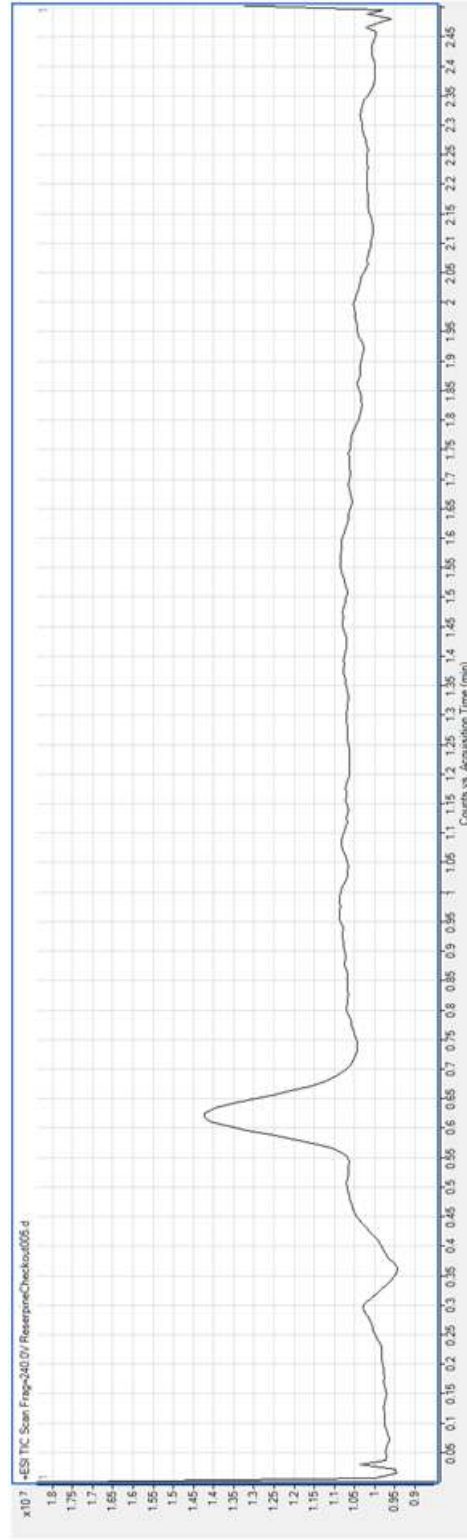


Şekil 3.44 Dietil-2,2'-[3-(4-(4-metilfenil))-1,4-dikso-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diy]diasetat (DPP-2b2) türevinin KBrde çekilmiş FT-IR spektrumu



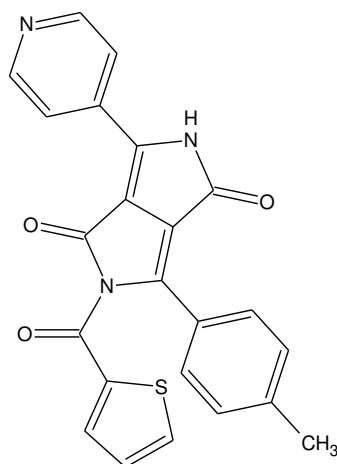
Şekil 3.45 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-dio kso-6-piridil]pirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl)diasetat (DPP-2b2) türevinin DMSO-D6'da çekilmiş

¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.46 Dietil-2,2'-[3-(4-metilfenil)-1,4-dioksö-6-piridilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-diyl]diasetat (DPP-2b2) türevinin LC-MS spektrumu

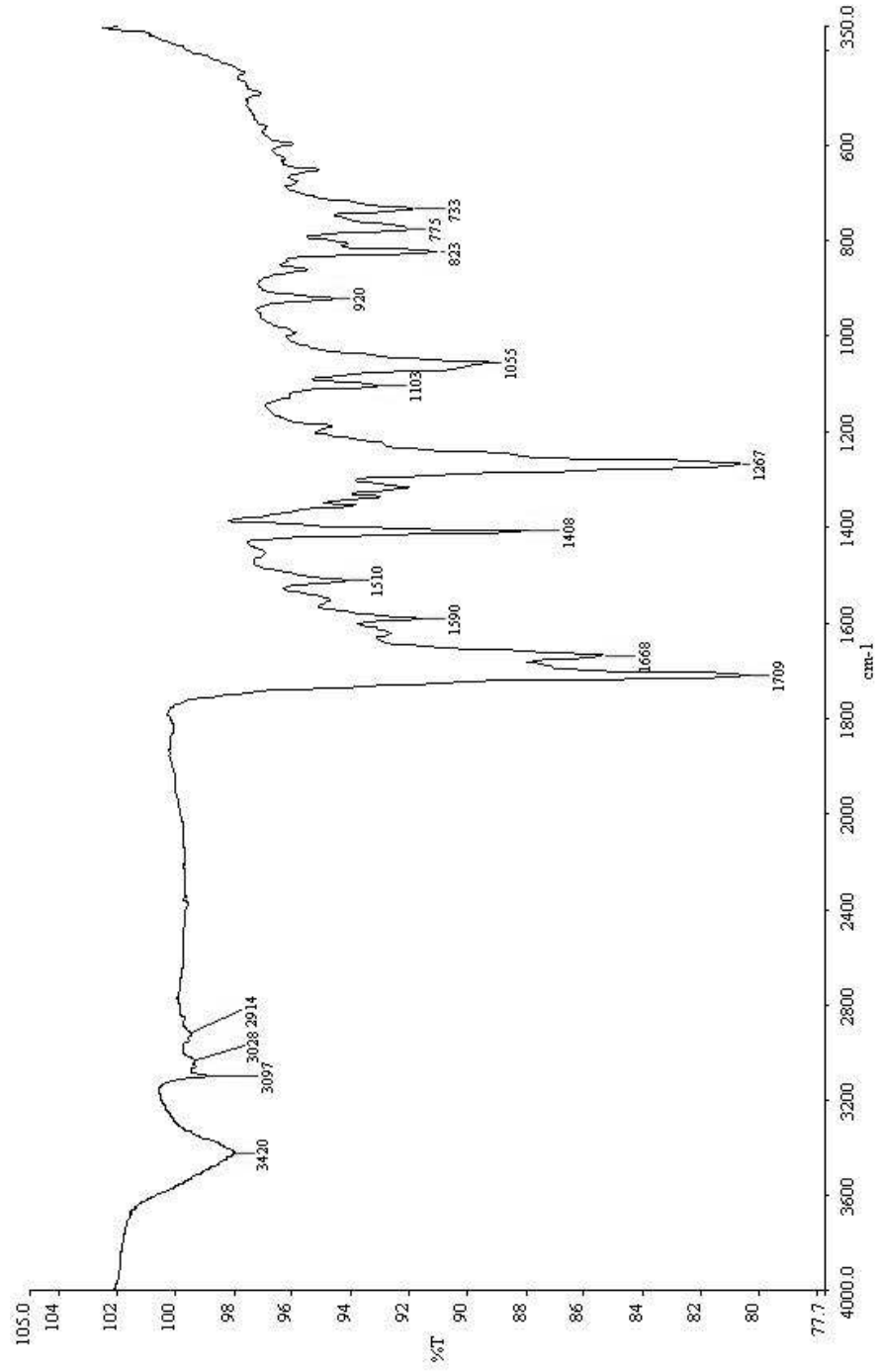
3.1.3.7 3-tolil-6-piridil-2-hidro-5- tiyofenilkarbonilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-2c1) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.47 3-tolil-6-piridil-2-
hidro-5-tiyofenilkarbonil
pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-2c1) Türevi

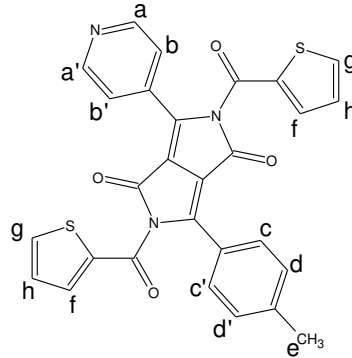
Tablo 3.38 3-tolil-6-piridil-2-hidro-5-tiyofenilkarbonilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c1) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ tiyofen	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ amit	$\tilde{\nu}\text{C}=\text{C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3097	2914	1709	1668	1608



Şekil 3.48 3-tolil-6-piridil-2-hidro-5- tiyofenilkarbonilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c1) türevinin KBr’de çekilmiş FT-IR spektrumu

3.1.3.8 3-tolil-6-piridil-2,5- ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-2c2) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.49 3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2) Türevi

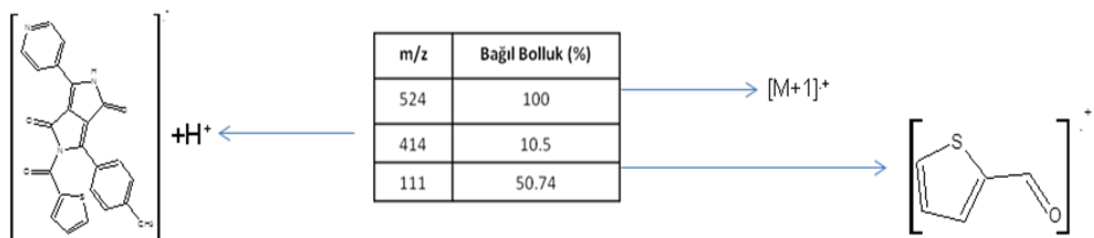
Tablo 3.39 3-tolil-6-piridil-2,5- ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2) türevinin FT-IR verileri

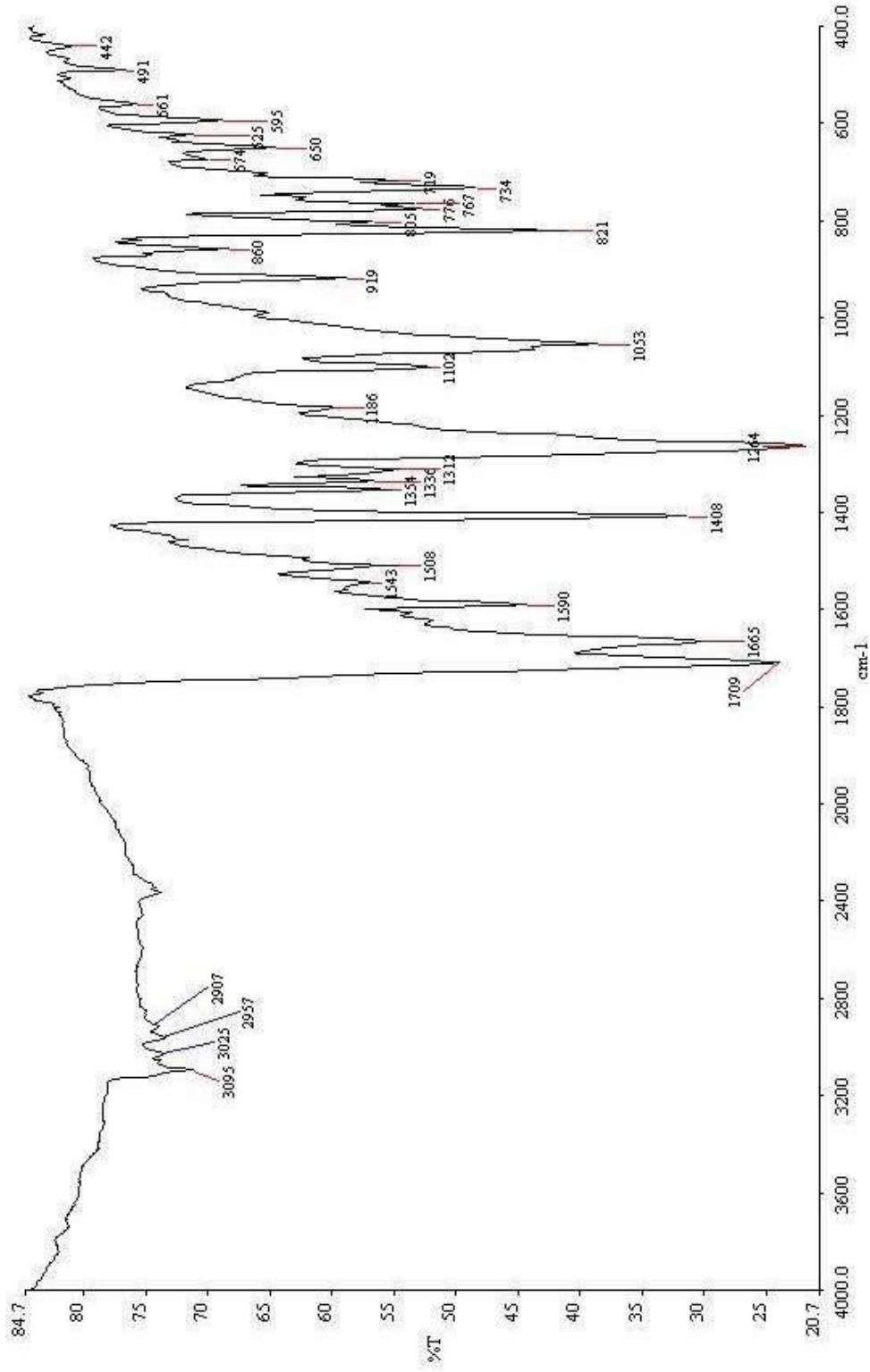
$\bar{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ (tiyofen)	$\bar{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ (amit)
3025-3095	2907-2957	1709	1665

Tablo 3.40 3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2) türevinin ^1H NMR verileri

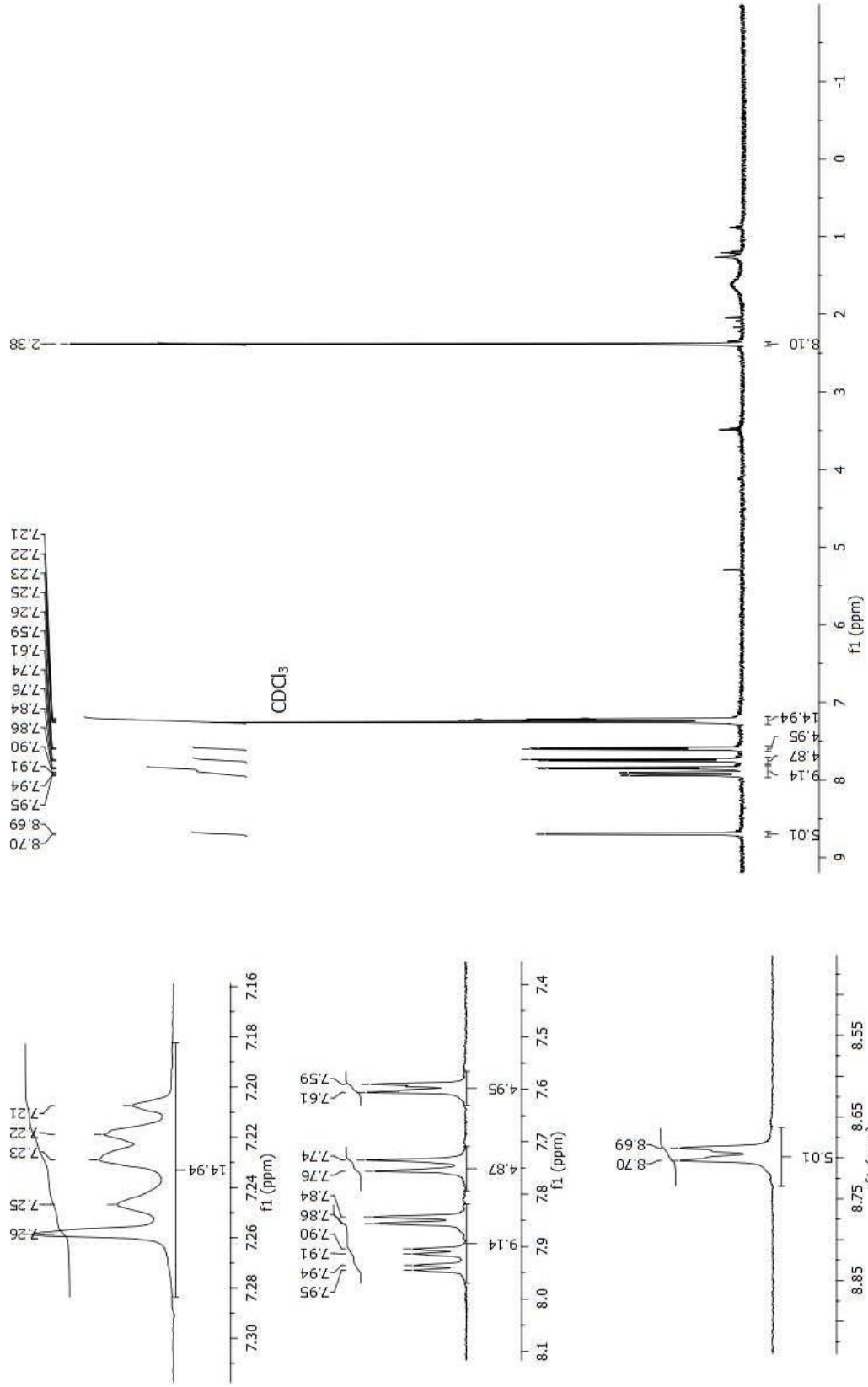
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2,383 s 3H) [H_e]	(7,219; 7,247 d, dd 4H) [H_b], [$\text{H}_{b'}$], [H_h], [$\text{H}_{h'}$] (7,599 d 2H) [H_d], [$\text{H}_{d'}$]; (7,746 d 2H) [H_c], [$\text{H}_{c'}$] (7,851 d 2H) [H_g], [$\text{H}_{g'}$]; (7,910 d 1H) [H_f] (7,941 d 1H) [H_f]; (8,696 d 2H) [H_a], [$\text{H}_{a'}$]

Tablo 3.41 3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2) türevinin LC-MS verileri

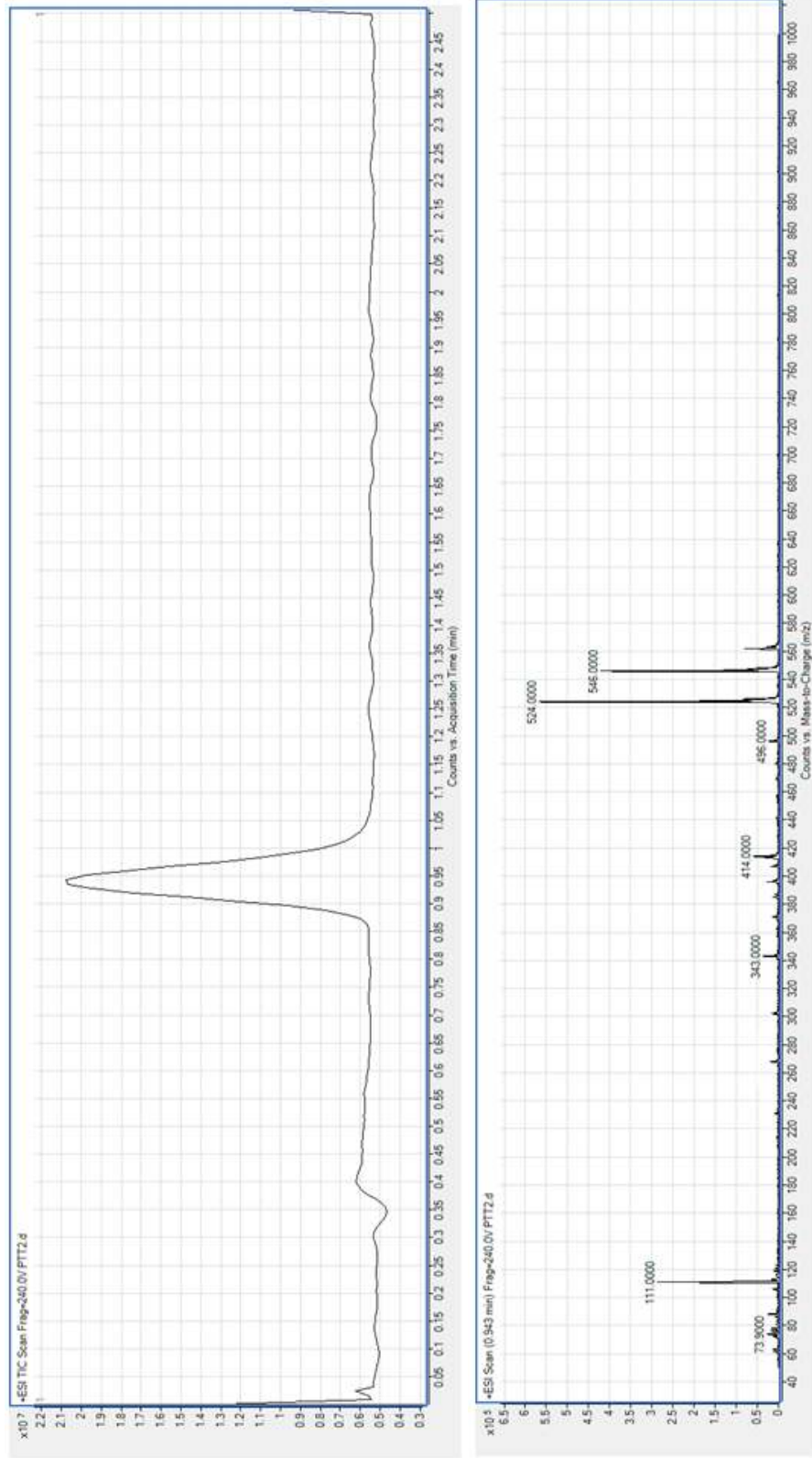




Şekil 3.50 3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-clpirol-1,4-dion (DPP-2c2) türevinin KBr’de çekilmiş FT-IR spektrumu

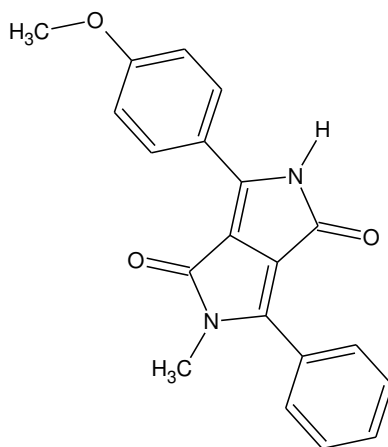


Şekil 3.51 3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2) türevinin CDCl_3 'de çekilmiş ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.52 3-tolil-6-piridil-2,5-ditiyofenilkarbonilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-2c2) türevinin LC-MS spektrumu

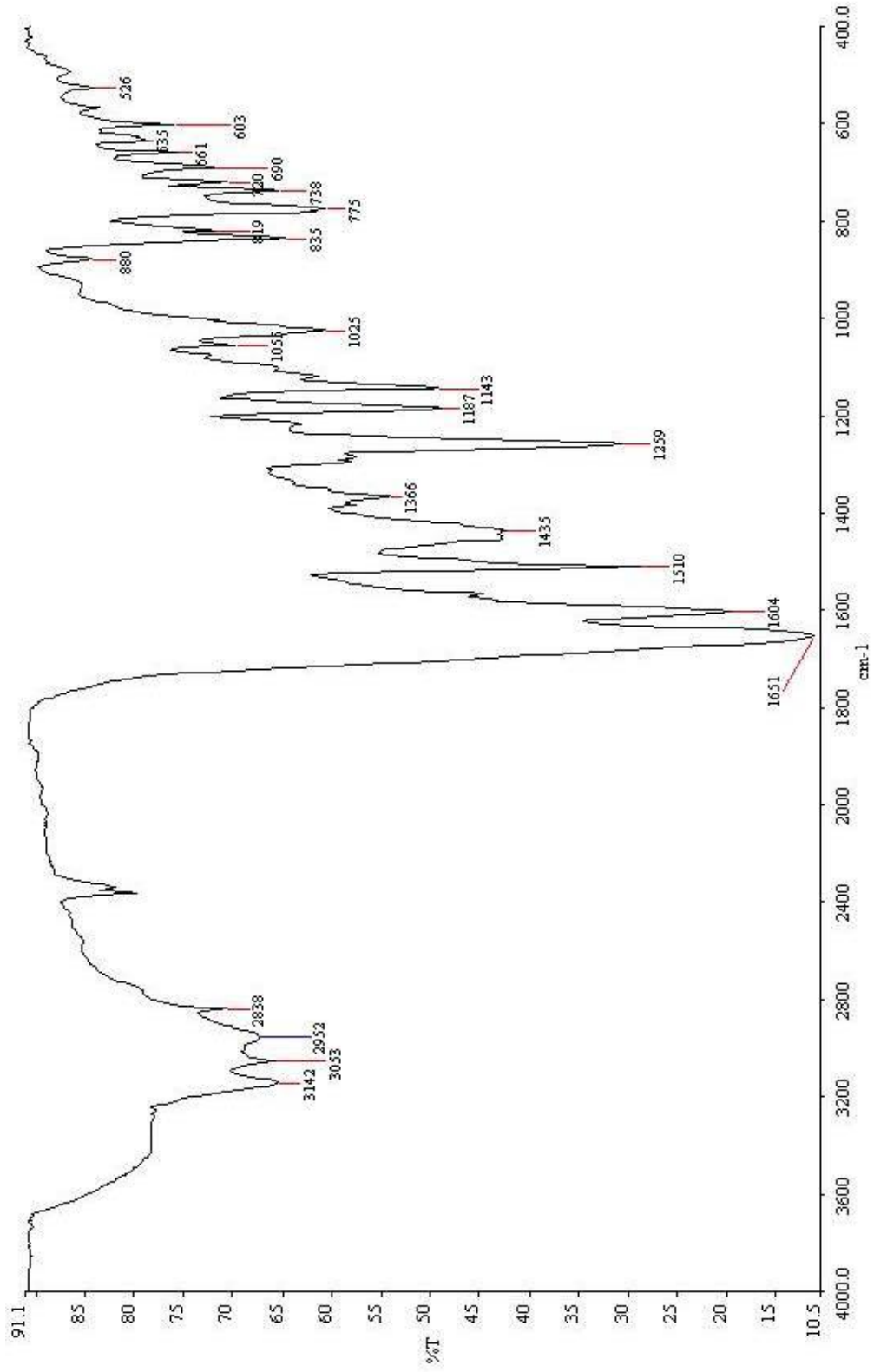
3.1.3.9 3-metoksifenil-6-fenil-2-hidro-5-metilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a1) Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.53 3-fenil,6-metoksifenil-2-hidro-5-metilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevi (DPP-3a1)

Tablo 3.42 3-fenil,6-metoksifenil-2-hidro-5-metilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a1) türevinin FT-IR verileri

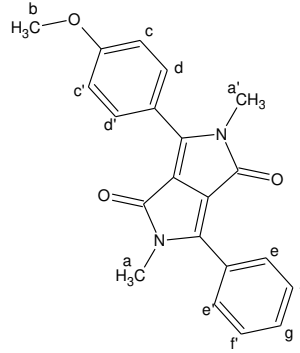
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3142	3053	2952	1651	1604



Şekil 3.54 3-fenil,6-metoksifenil-2-hidro-5-metilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3aI) türevinin KBr’de çekilmiş FT-IR spektrumu

3.1.3.10 3-metoksifenil,6-fenil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2)

Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.55 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevi (DPP-3a2)

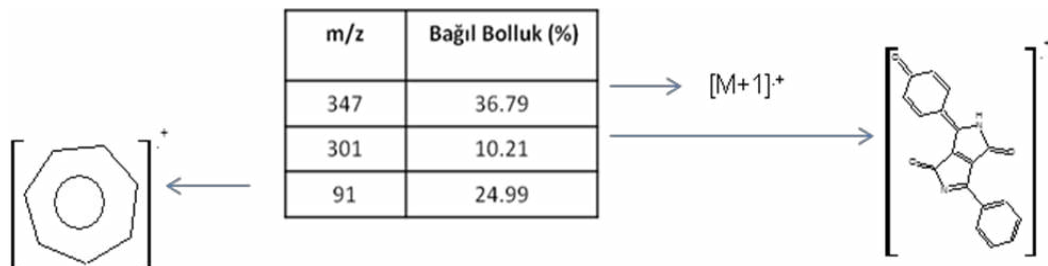
Tablo 3.43 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) türevinin FT-IR verileri

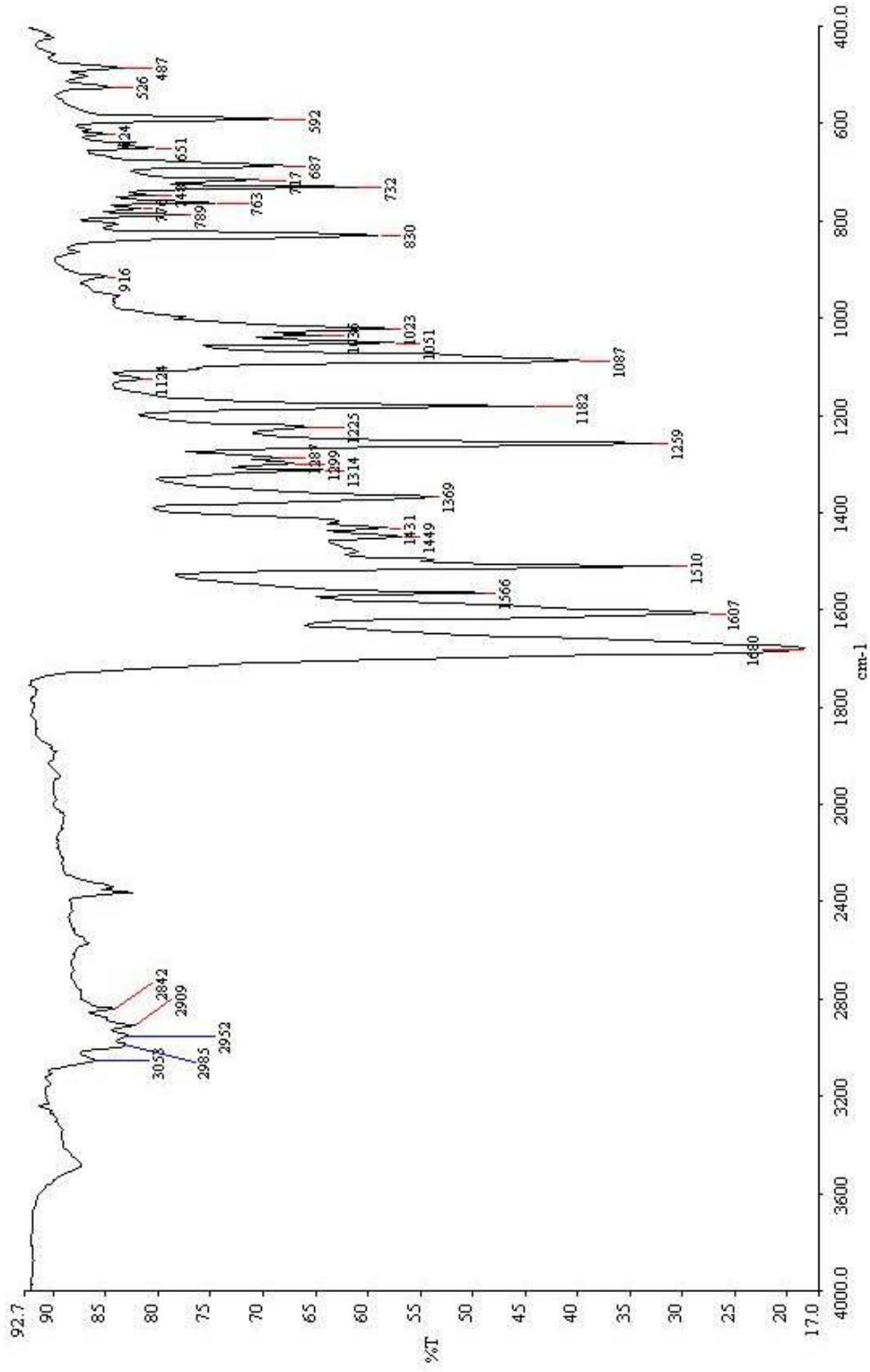
$\tilde{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}\text{C}=\text{C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3053	2952-2985	1680	1607

Tablo 3.44 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) türevinin ^1H NMR verileri

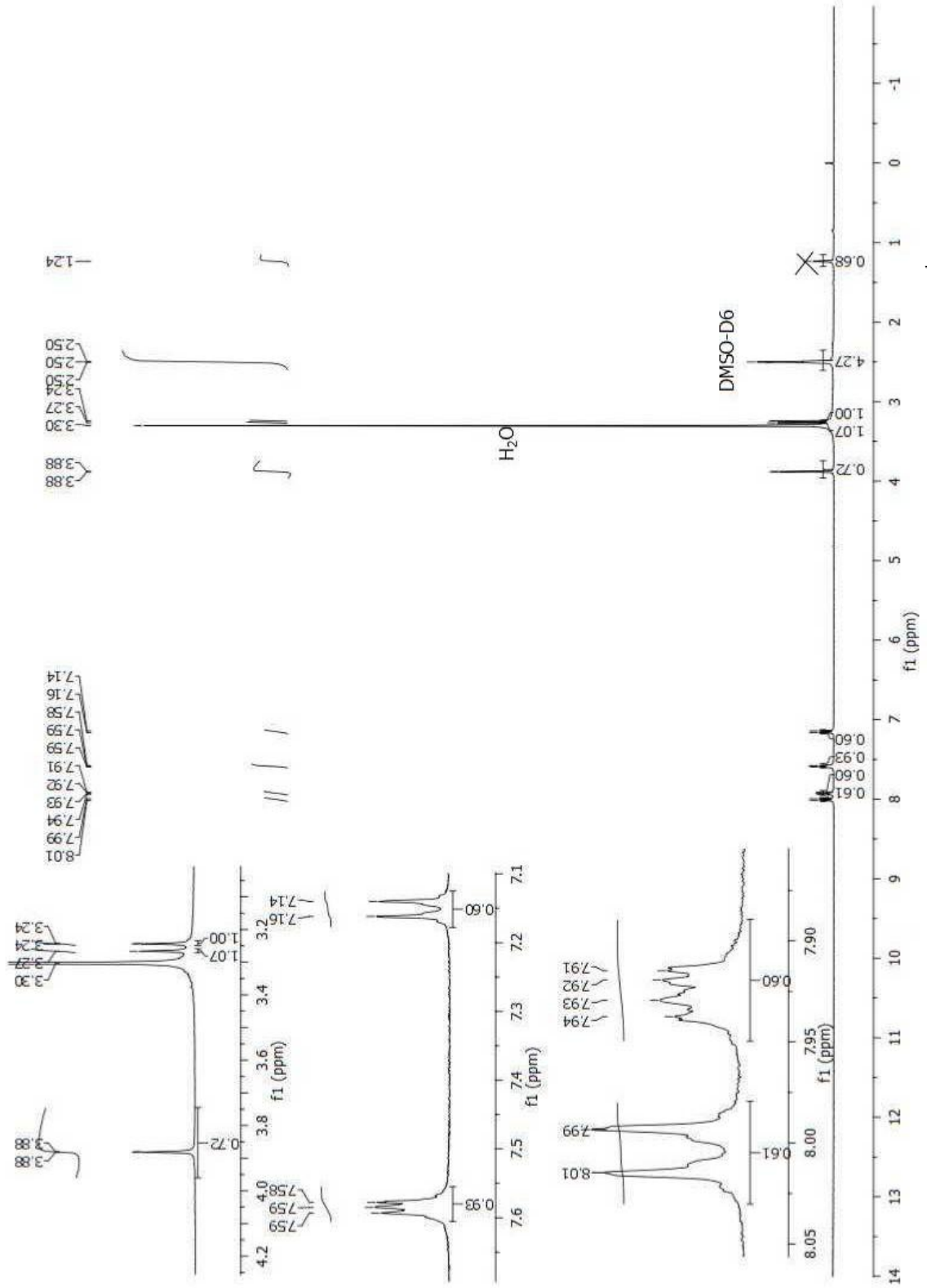
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(3,24; 3,26 s 6H) [H_a][$\text{H}_{a'}$] (3,88 s 3H) [H_b]	(7,15 d 2H) [H_c] [$\text{H}_{c'}$] (7,585 d, dd 3H) [H_f] [H_f'] [H_g] (7,925 d 2H) [H_e] [$\text{H}_{e'}$] (7,99 d 2H) [H_d] [$\text{H}_{d'}$]

Tablo 3.45 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) türevinin LC-MS verileri

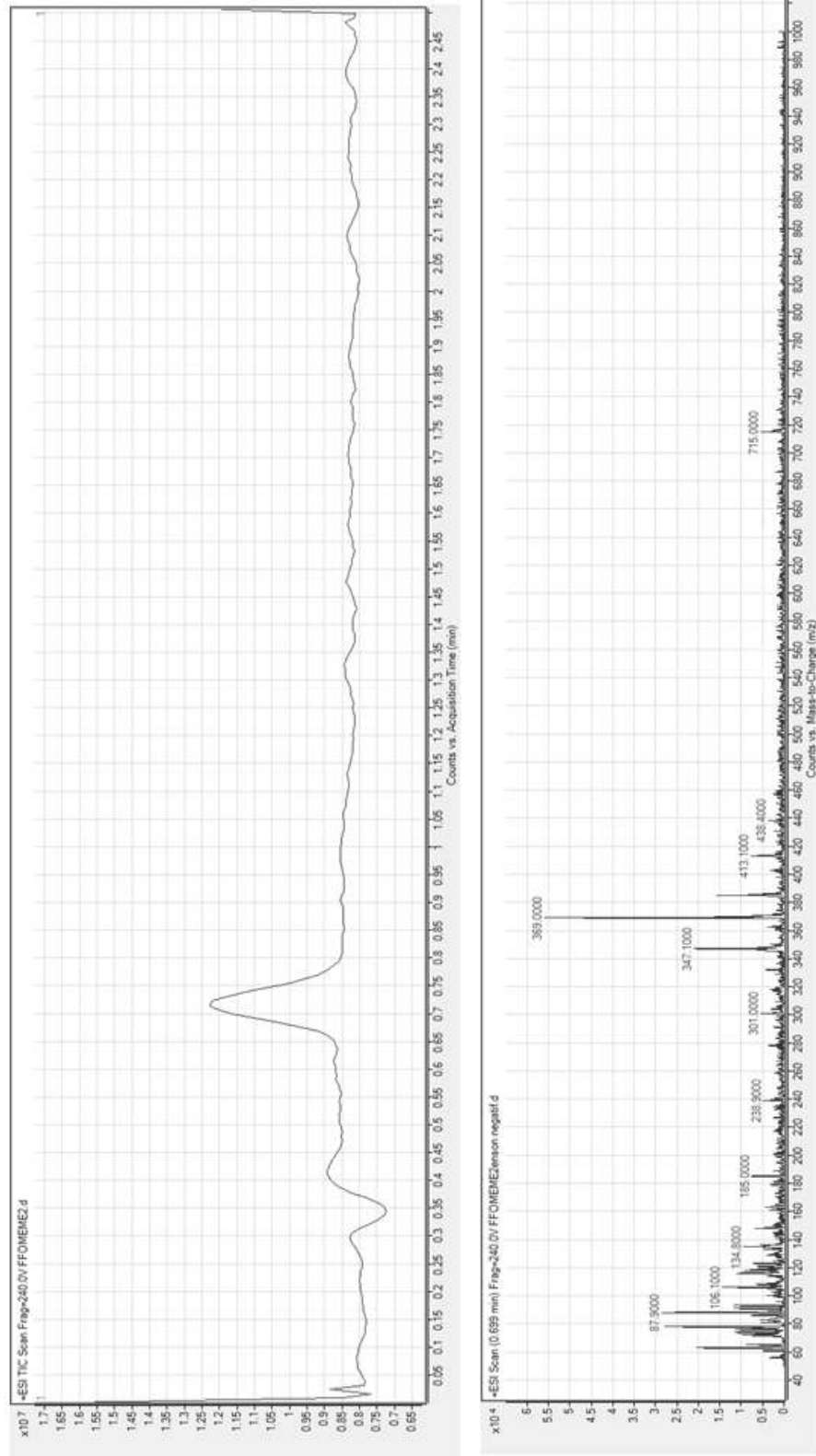




Şekil 3.56 3-fenil,6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) türevinin KBr’de çekilmiş FT-IR spektrumu

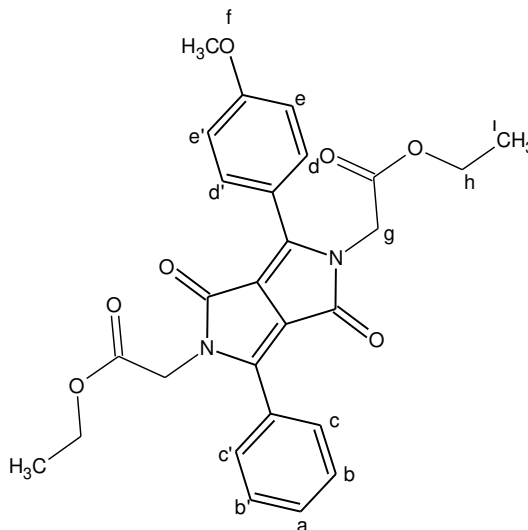


Şekil 3.57 3-fenil-6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) türevinin DMSO- D_6 'da çekilmiş ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.58 3-fenil-6-metoksifenil-2,5-dimetilpirolo [3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-3a2) türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.11 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.59 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo [3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat türevi (DPP-3b2)

Tablo 3.46 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat (DPP-3b2) türevinin FT-IR verileri

$\tilde{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$ ester	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}\text{C}=\text{C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3072	2939-2971	1739	1680	1618

Tablo 3.47 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat (DPP-3b2) türevinin ^1H NMR verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(1,20 t 6H) [H_i] (3,87 s 3H) [H_f] (4,19 q 4H) [H_h] (4,50 s 4H) [H_g]	(7,00 d 2H) [H_e], [$\text{H}_{e'}$] (7,50 dd 3H) [H_a], [H_b], [$\text{H}_{b'}$] (7,77 d 4H) [H_d], [$\text{H}_{d'}$], [H_c], [$\text{H}_{c'}$]

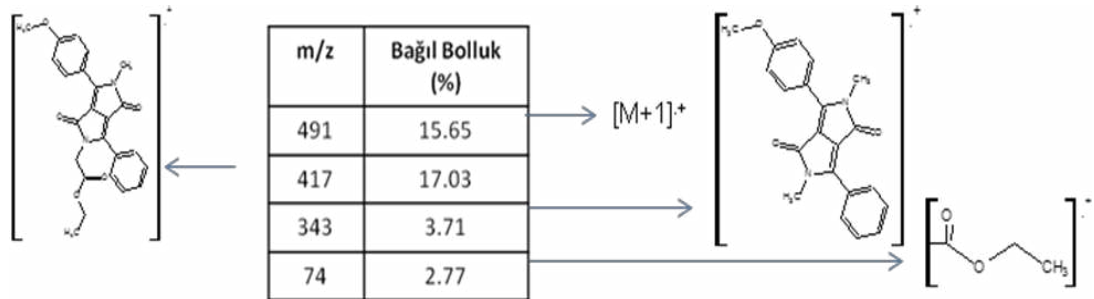
Tablo 3.48 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat (DPP-3b2) türevinin ^{13}C - NMR verileri

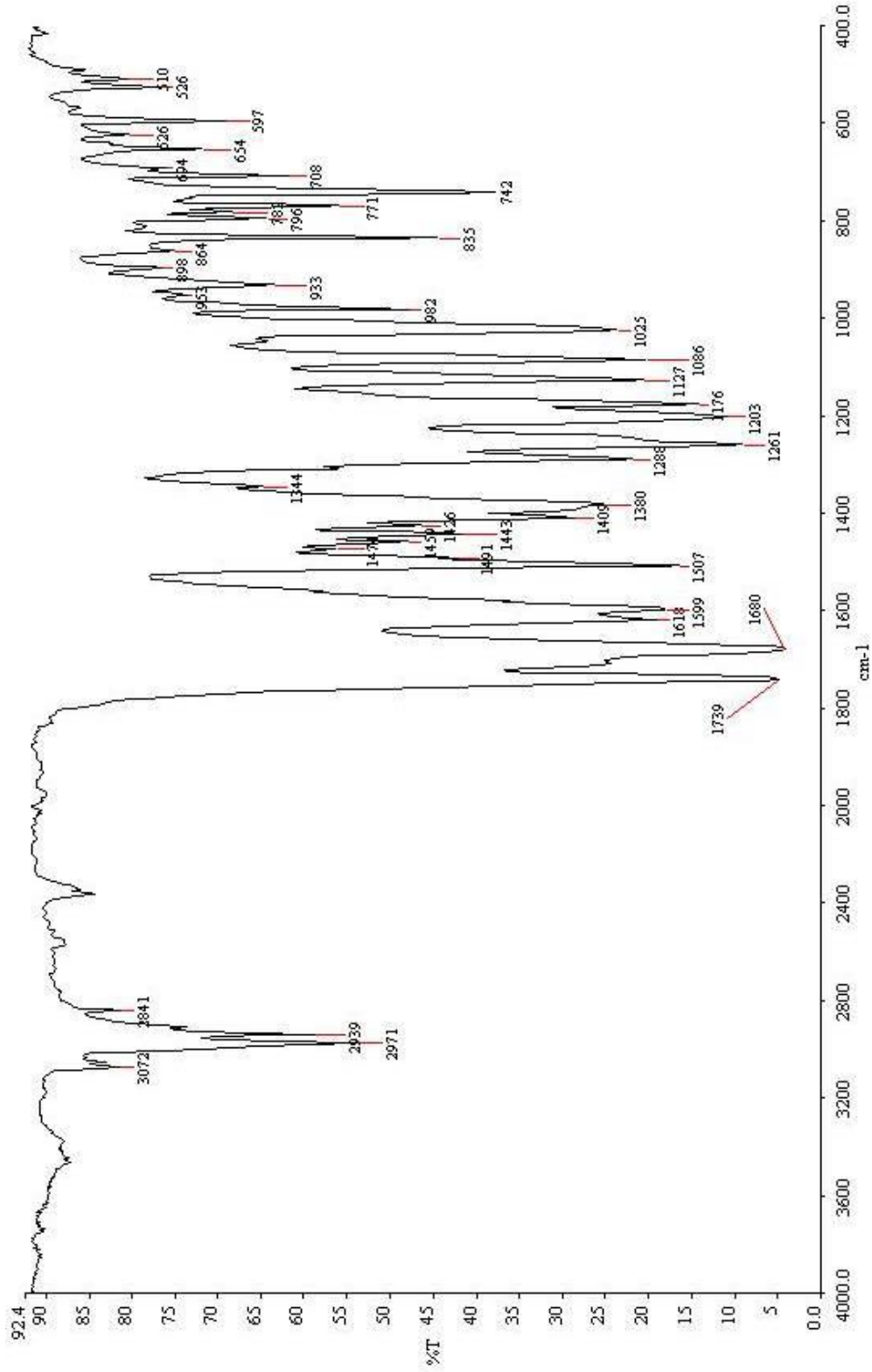
	Alifatik Bölge Karbonları	Aromatik Bölge Karbonları
δ (ppm)	14.53; 14.56; 43.88; 44.07; 56.28; 61.98 (2xC); 169.09; 169.12.	108.08; 109.17; 115.30 (2xC); 119.94; 127.85; 129.11(2xC); 129.72 (2xC); 131.31(2xC); 132.13; 147.27; 148.95; 161.90; 162.21; 162.65;

Tablo 3.49 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat türevinin elementel analiz verileri

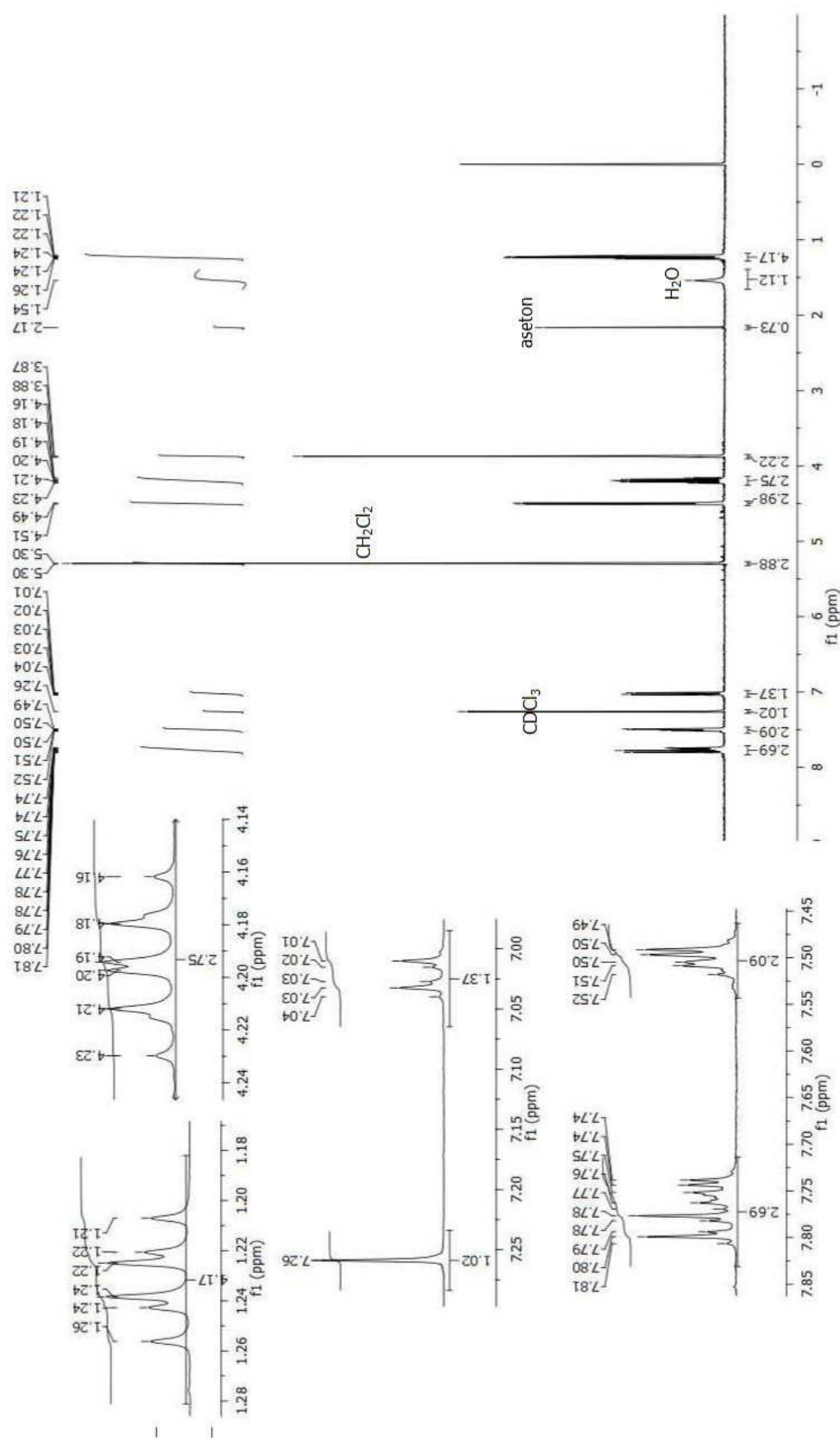
Kodu	M.A(g/mol)	Kapalı Formül	Hesaplanan Değer (%)			Bulunan Değer (%)		
			N	C	H	N	C	H
DPP-3b2	490,51	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	5.71	66.11	5.34	5.46	65.53	5.08

Tablo 3.50 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-diokso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat türevinin LC-MS verileri

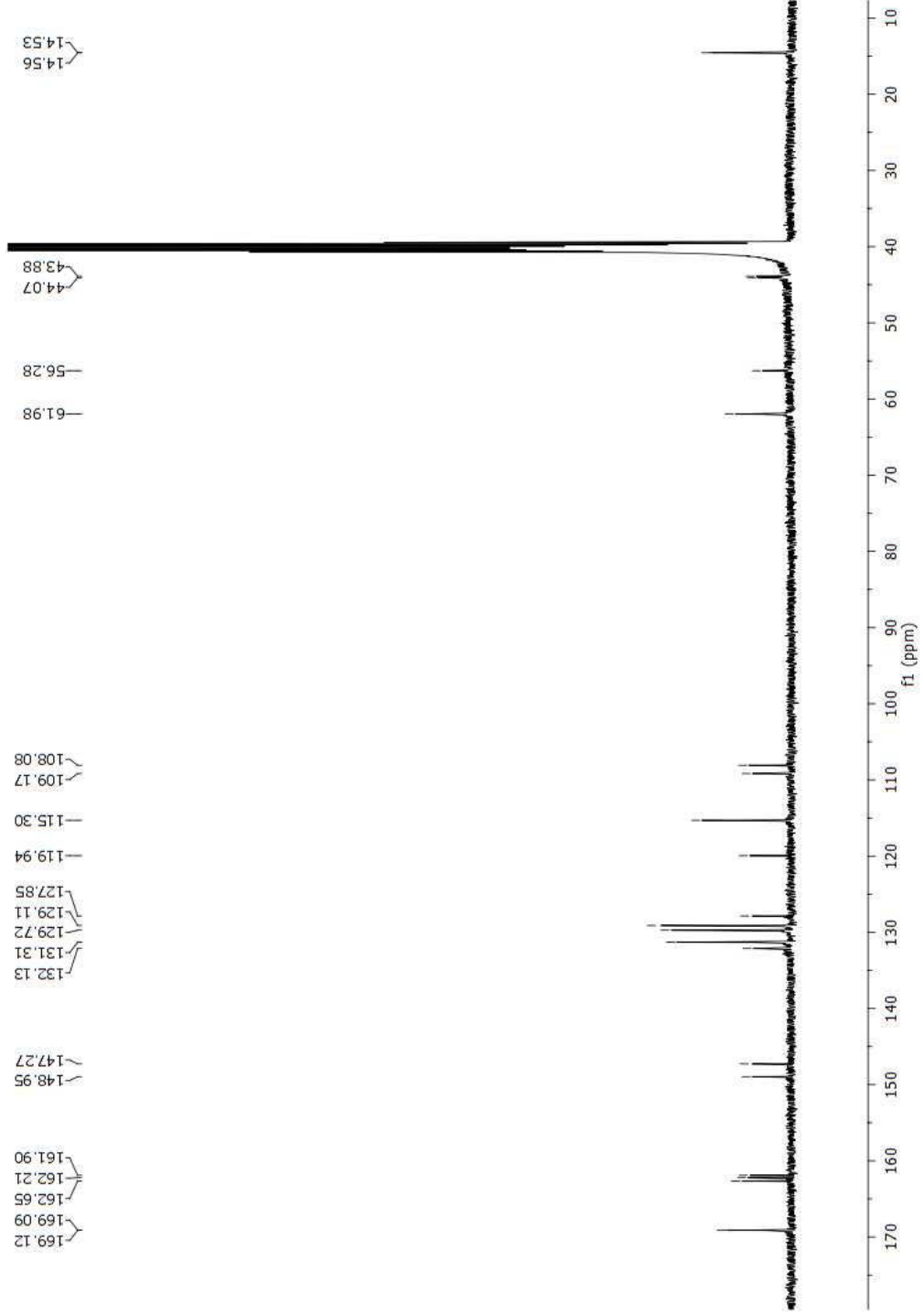




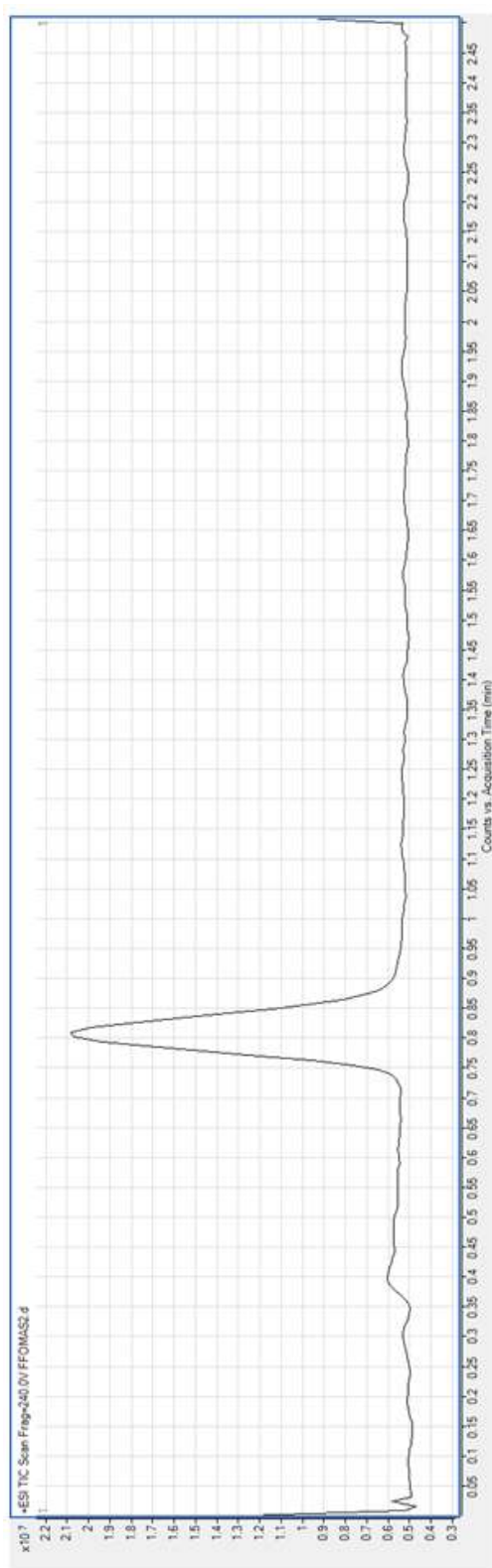
Şekil 3.60 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-dikso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil]diasetat (DPP-3b2) türevinin KBrde çekilmiş FT-IR spektrumu



Sekil 3.61 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-dioksa-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-di]diasetat (DPP-3b2) türevinin CDCl_3 'de çekilmiş $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



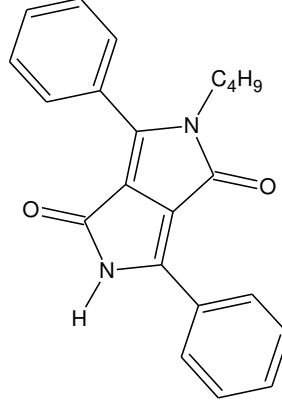
Şekil 3.62 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-dikso-6-fenilpirolol[3,4-c]pirol-2,5-dil)diasetat (DPP-3b2) türevinin DMSO-D6'de çekilmiş ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.63 Dietil-2,2'-[3-(4-p-metoksifenil)-1,4-dikso-6-fenilpirolo[3,4-c]pirol-2,5-dil]diasetat (DPP-3b2) türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.12 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Butil-DPP-H)

Türevinin Spektroskopik Verileri



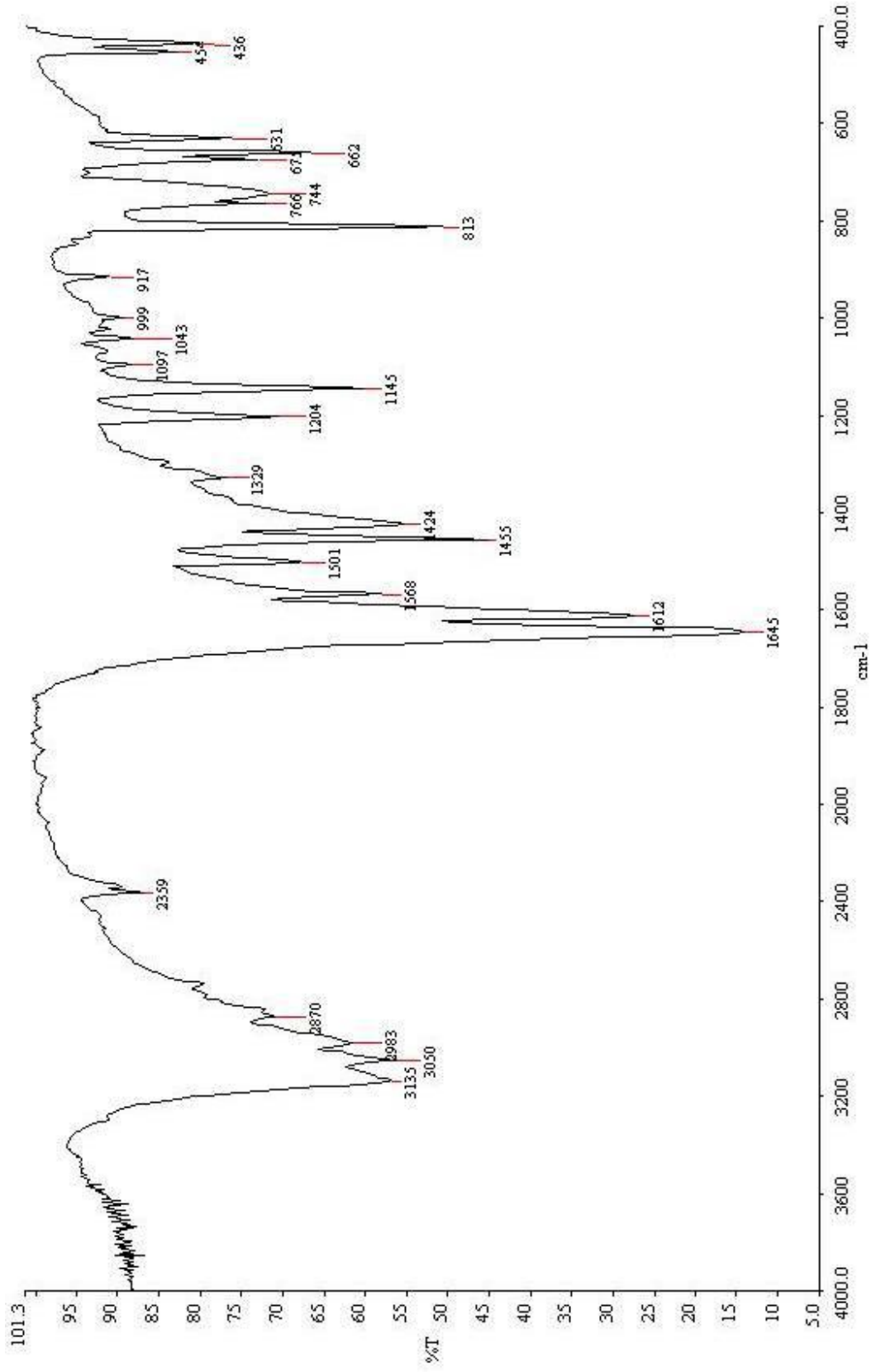
Şekil 3.64 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Butil-DPP-H)

Tablo 3.51 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin FT-IR verileri

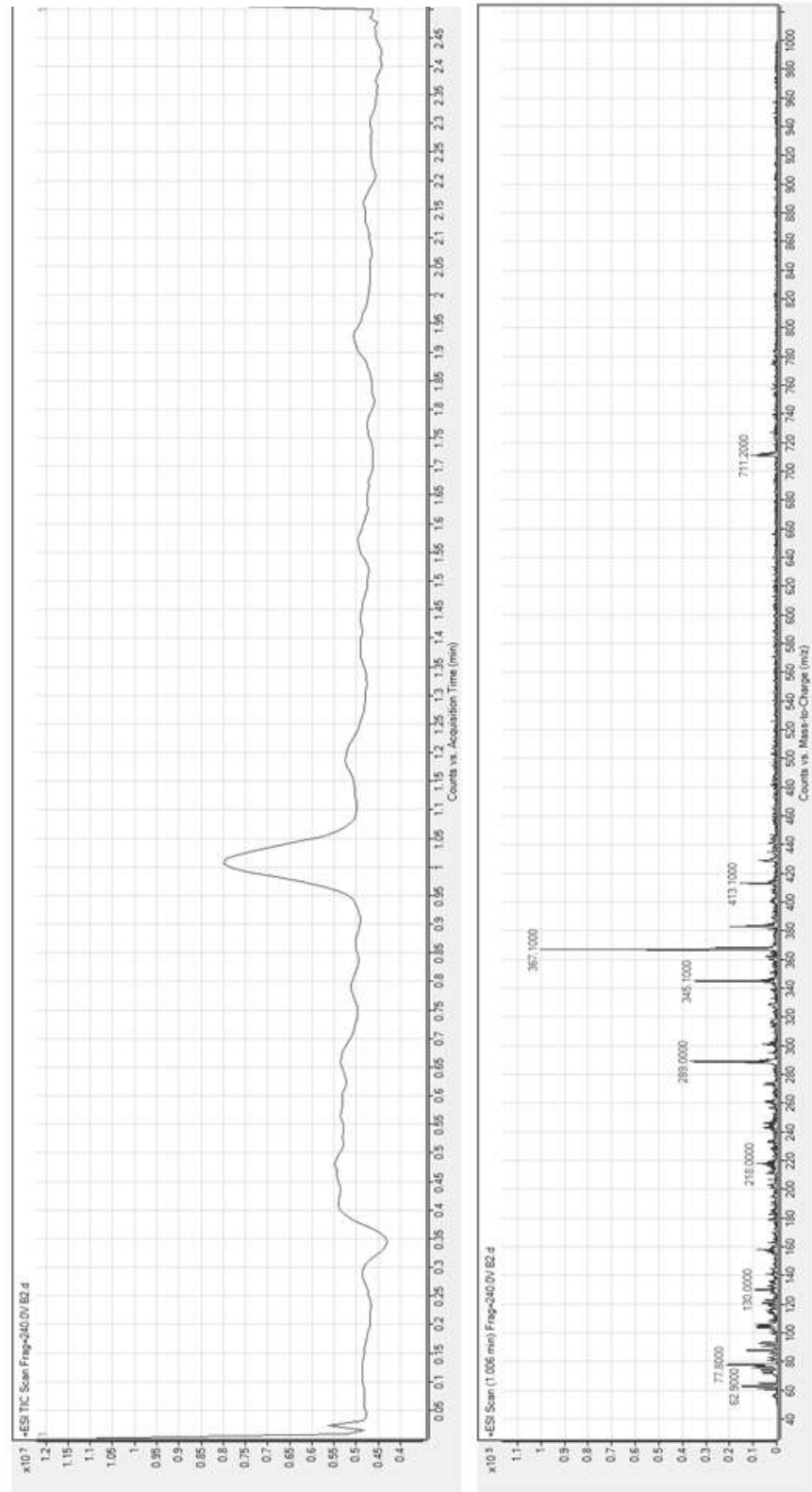
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3135	3050	2870-2983	1645	1612

Tablo 3.52 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS verileri

m/z	Bağıl Bolluk (%)	
345	34.98	→ [M+1] ⁺
289	36.51	
78	21.22	→ [C ₆ H ₅] ⁺



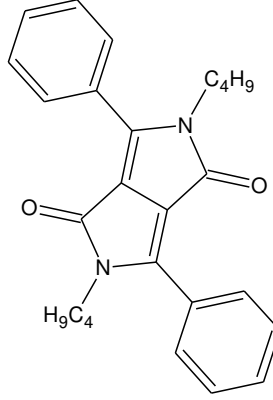
Şekil 3.65 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.66 3,6-difenil-2-hidro-5-butilpirol[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.13 3,6-difenil-2,5-dibutilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Butil-DPP-Butil)

Türevinin Spektroskopik Verileri



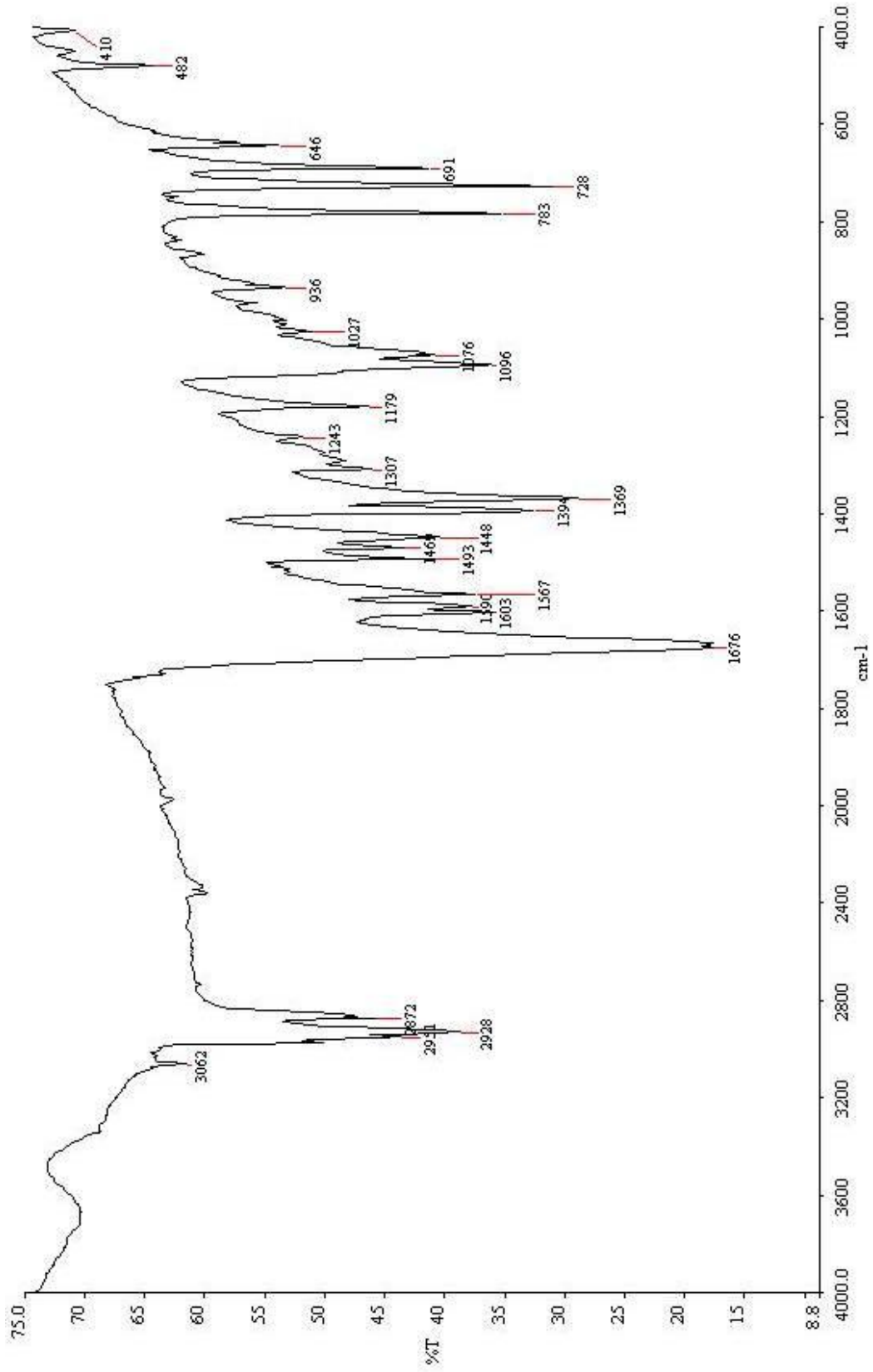
Şekil 3.67 3,6-difenil-
2,5-dibutilpirolo[3,4-c]
pirol-1,4-dion (Butil-
DPP-Butil)

Tablo 3.53 3,6-difenil-2,5-dibutilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin FT-IR verileri

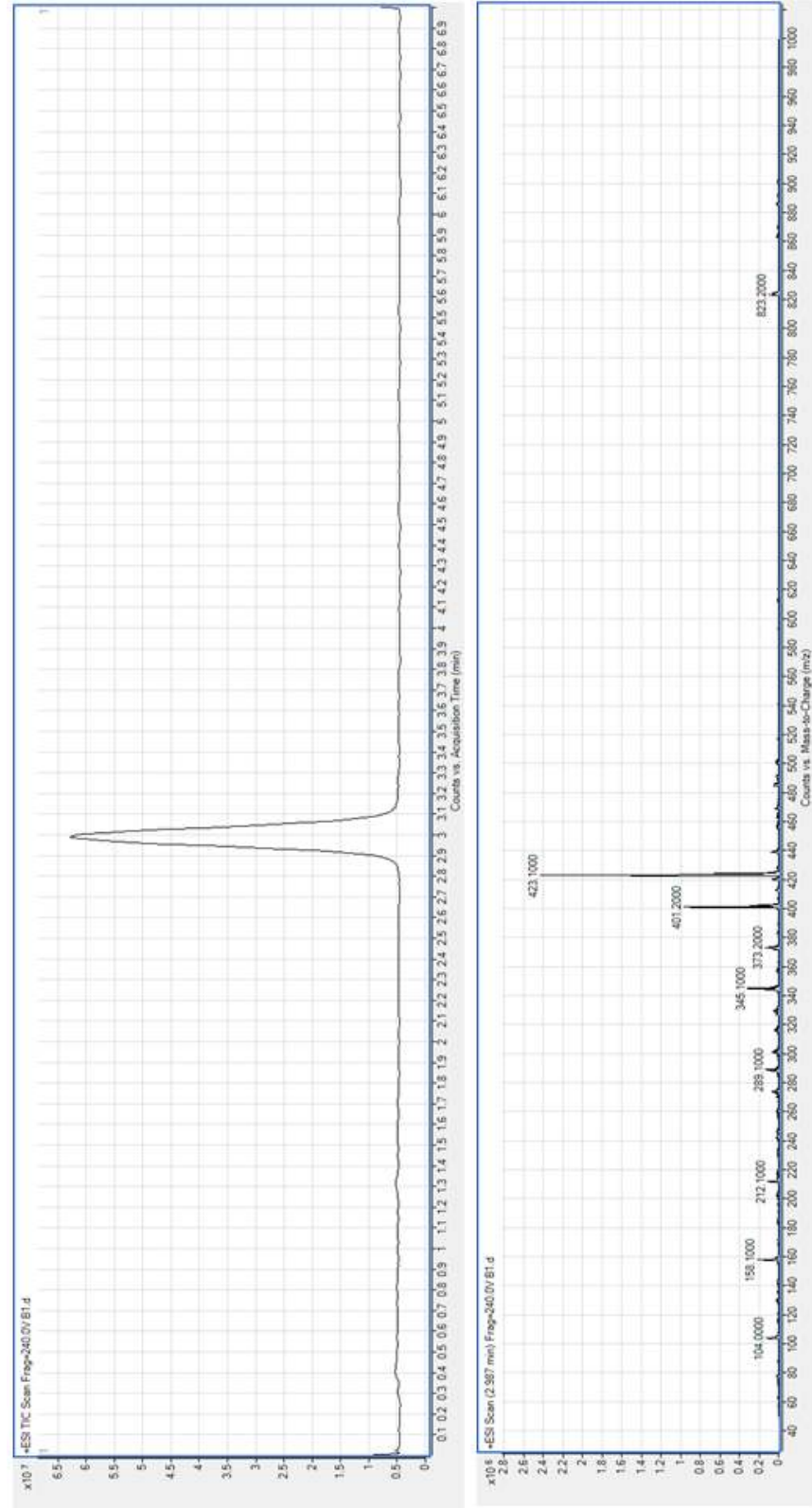
$\tilde{\nu}=\text{C-H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C=O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}\text{C}=\text{C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3062	2872-2951	1676	1603

Tablo 3.54 3,6-difenil-2,5-dibutilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS verileri

m/z	Bağıl Bolluk (%)	
401	40.30	$[M+1]^+$
345	12.98	
289	5.48	
212	5.25	
158	8.87	

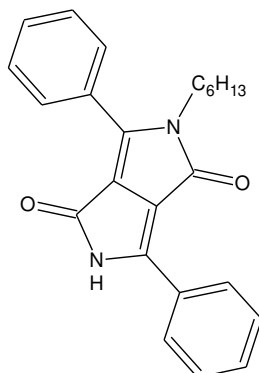


Şekil 3.68 3,6-difenil-2,5-dibutylpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.69 3,6-difenil-2,5-dibutylpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.14 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Hekzil-DPP-H)
Türevinin Spektroskopik Verileri



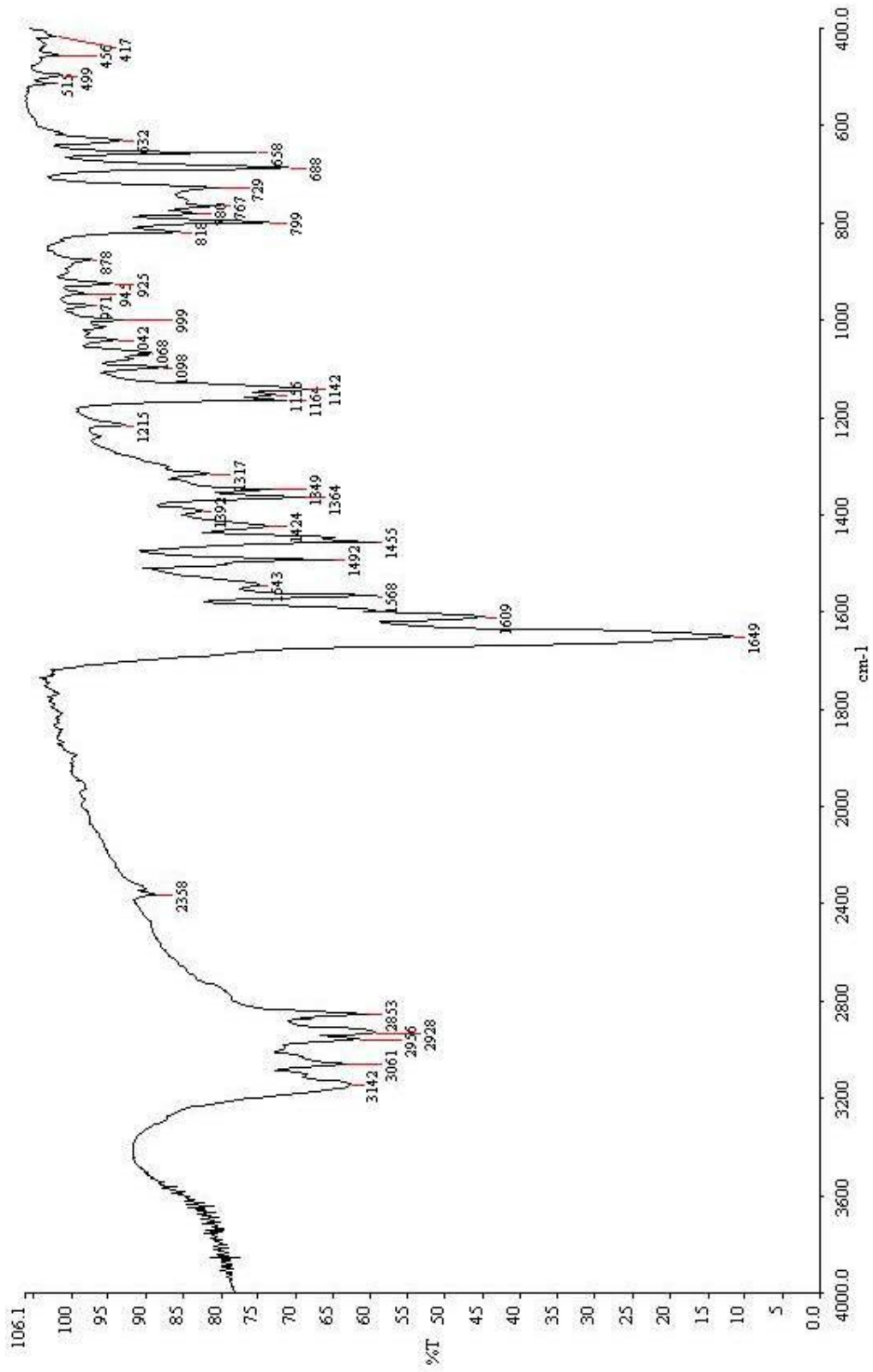
Şekil 3.70 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo
[3,4-c]pirol-1,4-dion
(Hekzil-DPP-H)

Tablo 3.55 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin FT-IR verileri

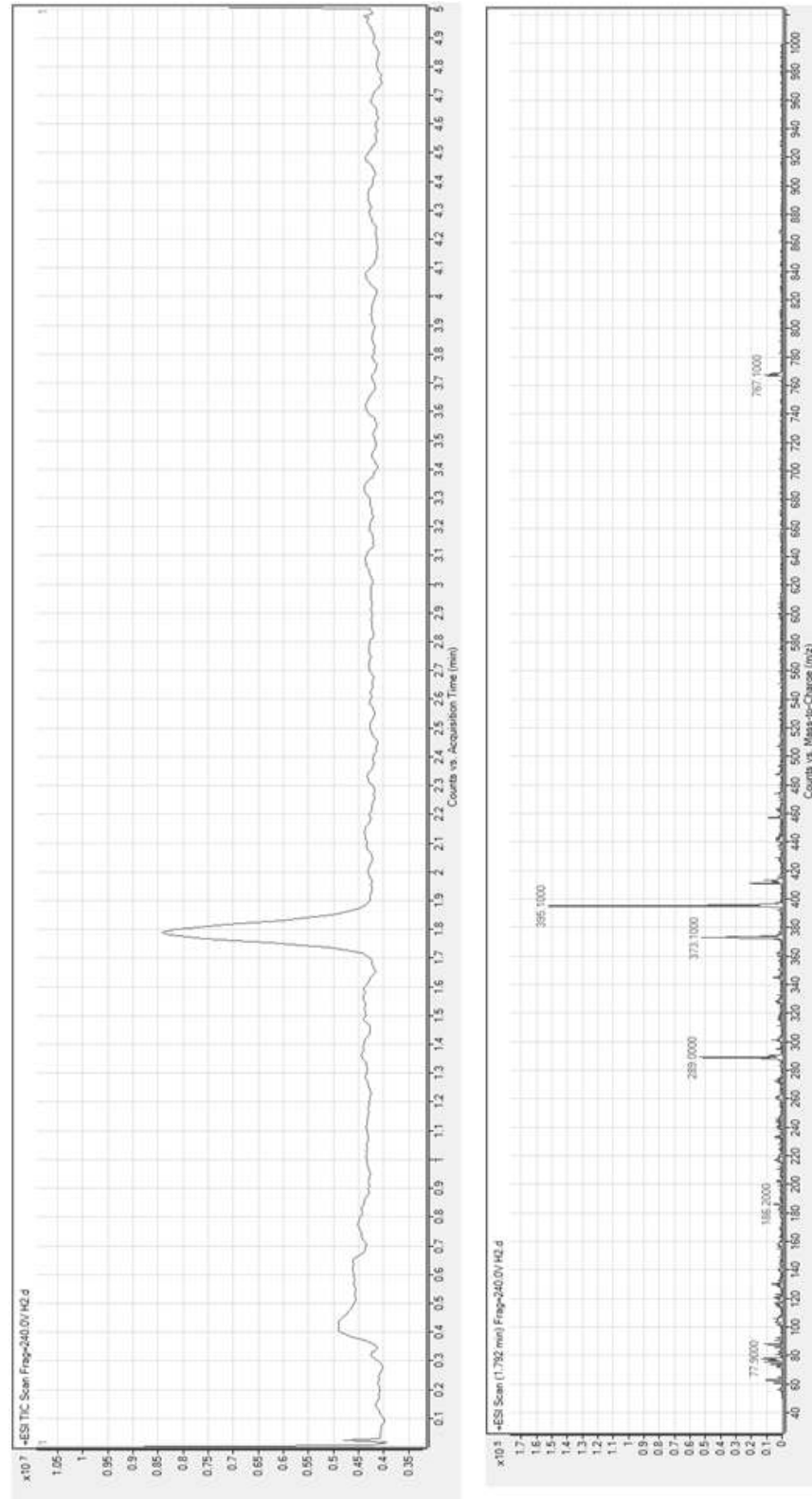
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3142	3061	2853-2956	1649	1609

Tablo 3.56 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS verileri

m/z	Bağıl Bolluk (%)	
373	33.94	[M+1] ⁺
289	34.91	
186	3.55	
78	8.65	[C ₆ H ₅] ⁺

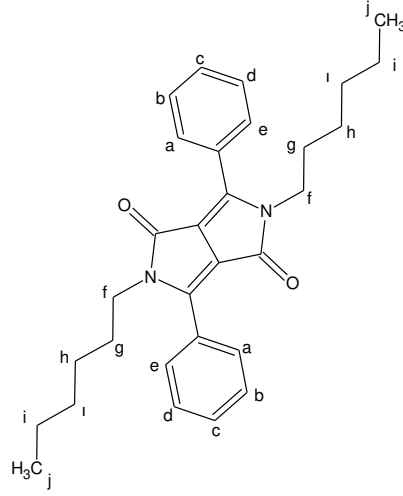


Şekil 3.71 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.72 3,6-difenil-2-hidro-5-hekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.15 3,6-difenil-2,5-dihekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Hekzil-DPP-Hekzil)
Türevinin Spektroskopik Verileri



Şekil 3.73 3,6-difenil-2,5-dihekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Hekzil-DPP-Hekzil)

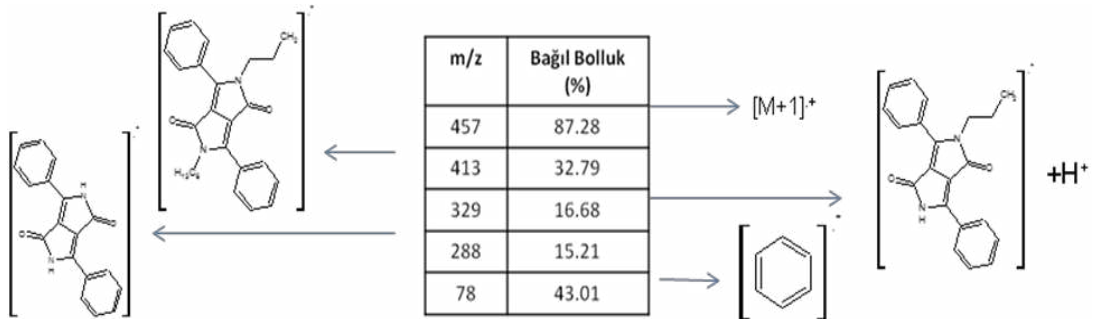
Tablo 3.57 3,6-difenil-2,5-dihekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin FT-IR verileri

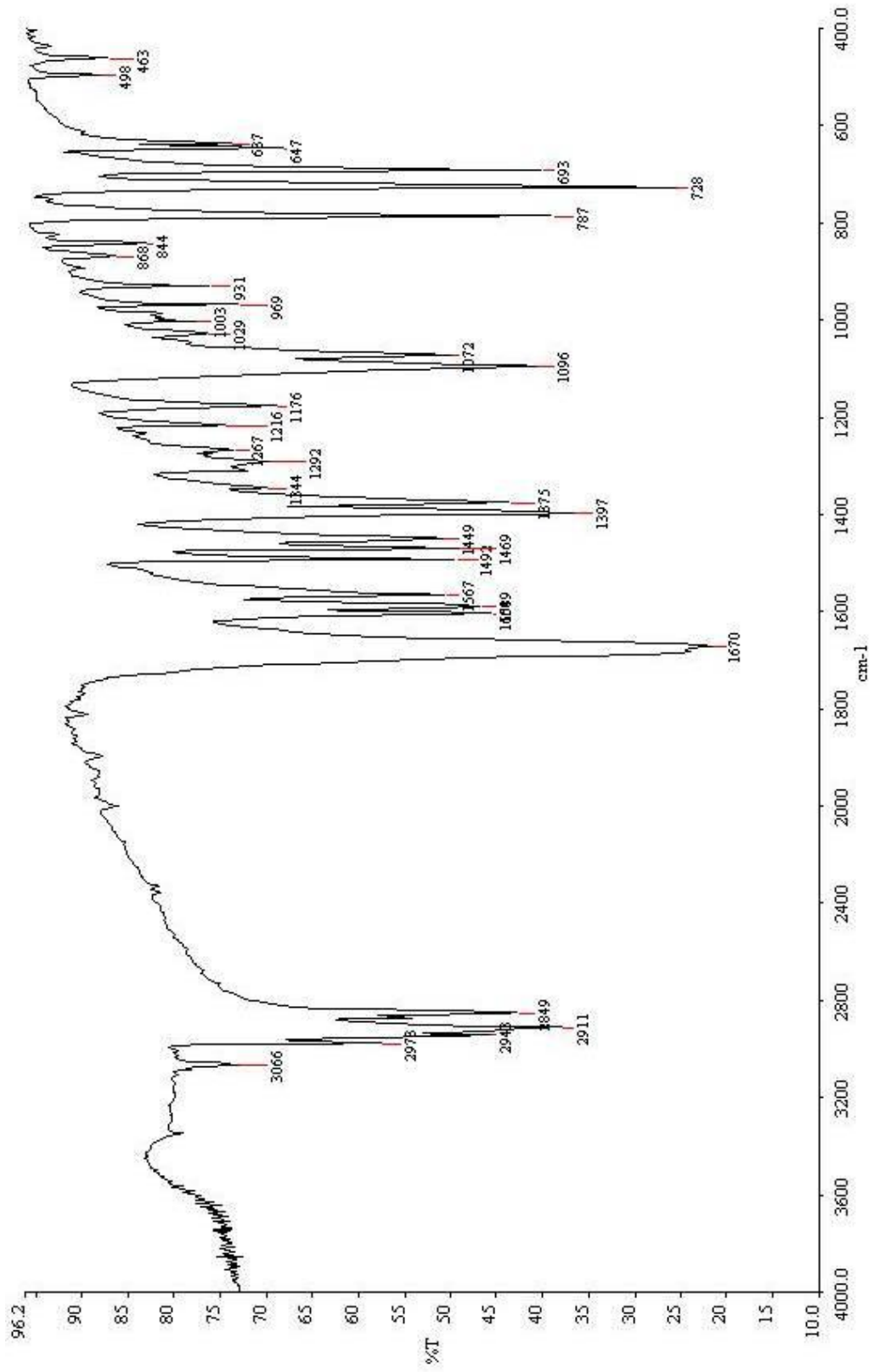
$\tilde{\nu}=\text{C-H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C=O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}\text{C=C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3066	2849-2973	1670	1609

Tablo 3.58 3,6-difenil-2,5-dihekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin ^1H NMR verileri

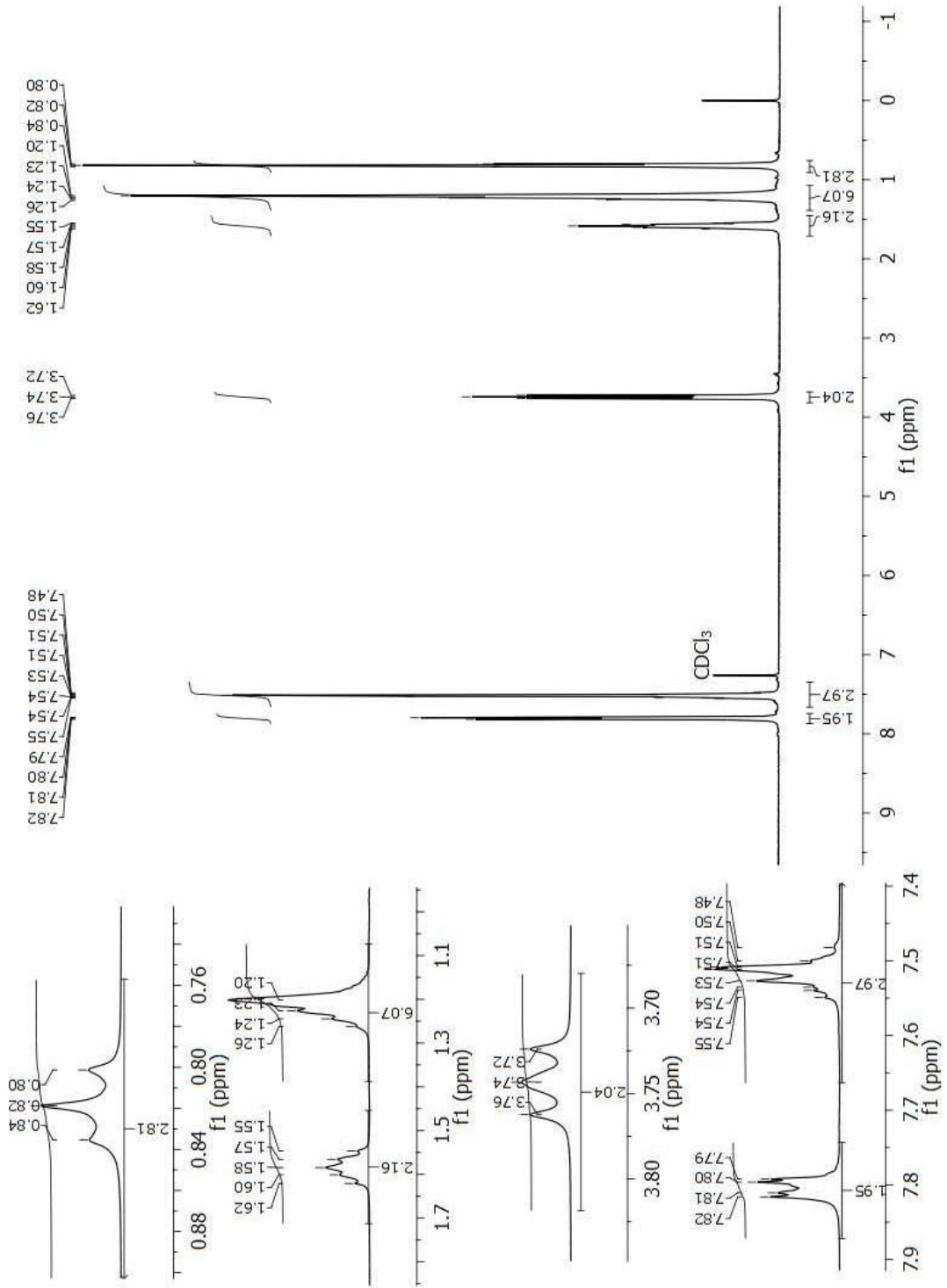
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(3,74 t 2H) [H_f] (1.59 p 2H) [H_g] (1.24 m 6H) [H_h] [H_i] [H_j] (0.82 t 3H) [H_j]	(7,53 m 6H) [H_b] [H_c] [H_d] (7,80; 7,82 d 4H) [H_a] [H_e]

Tablo 3.59 3,6-difenil-2,5-dihekzilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS verileri

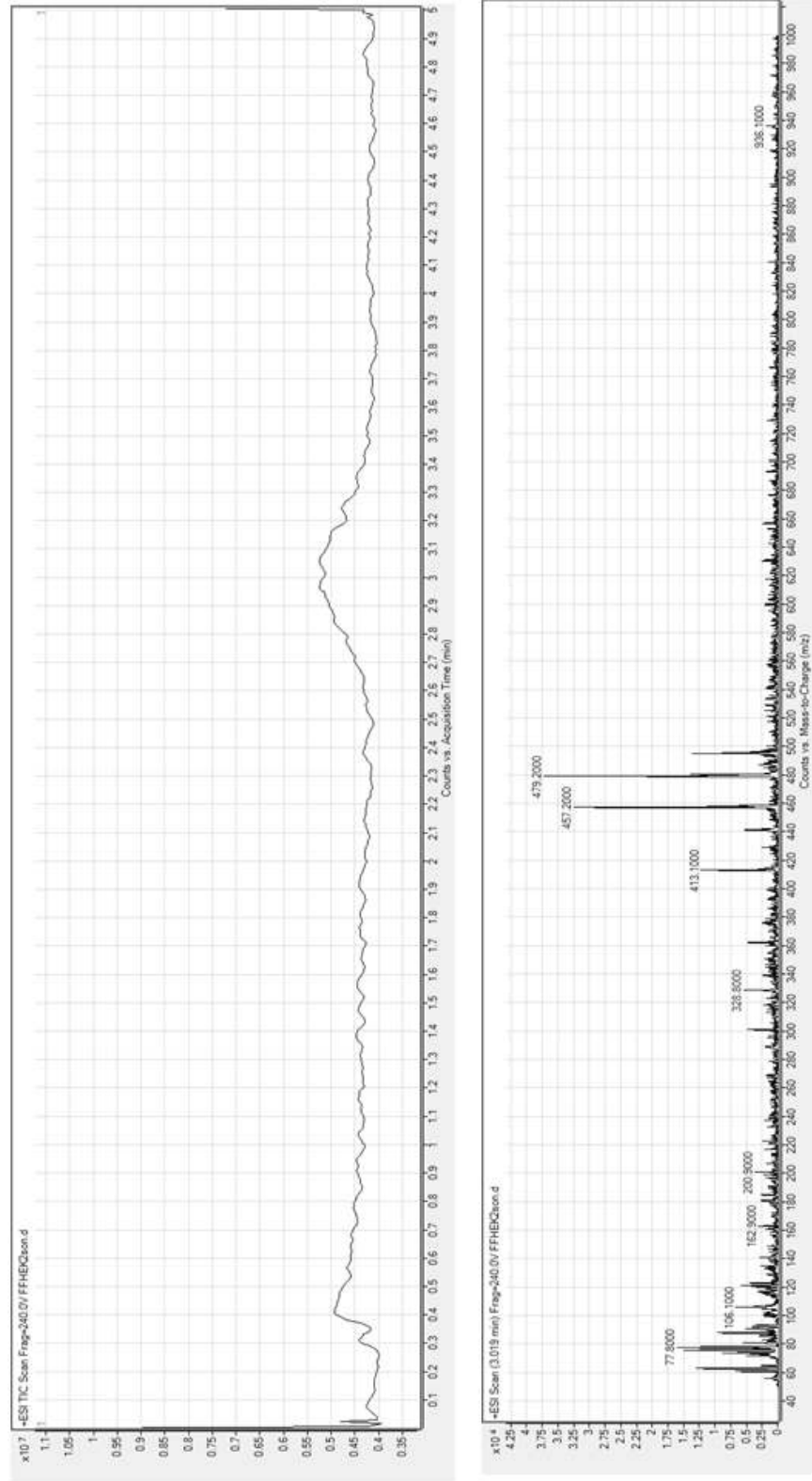




Şekil 3.74 3,6-difenil-2,5-dihexazipirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

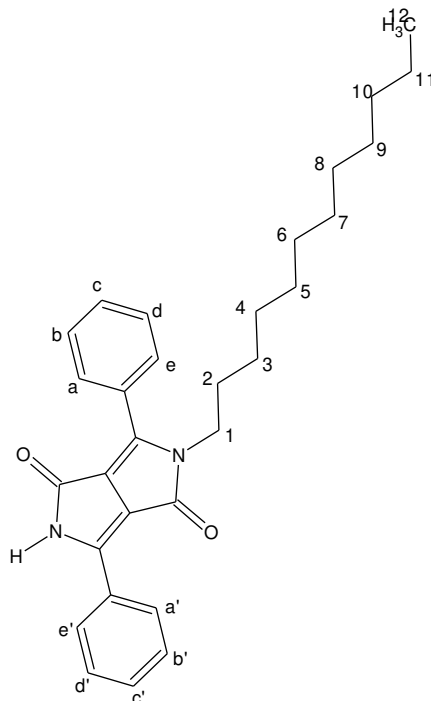


Şekil 3.75 3,6-difenil-2,5-dihexilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin CDCl_3 'da çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.76 3,6-difenil-2,5-diheksilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin LC-MS spektrumu

3.1.3.16 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Dodesil-DPP-H) Türevinin Spektroskopik Verileri



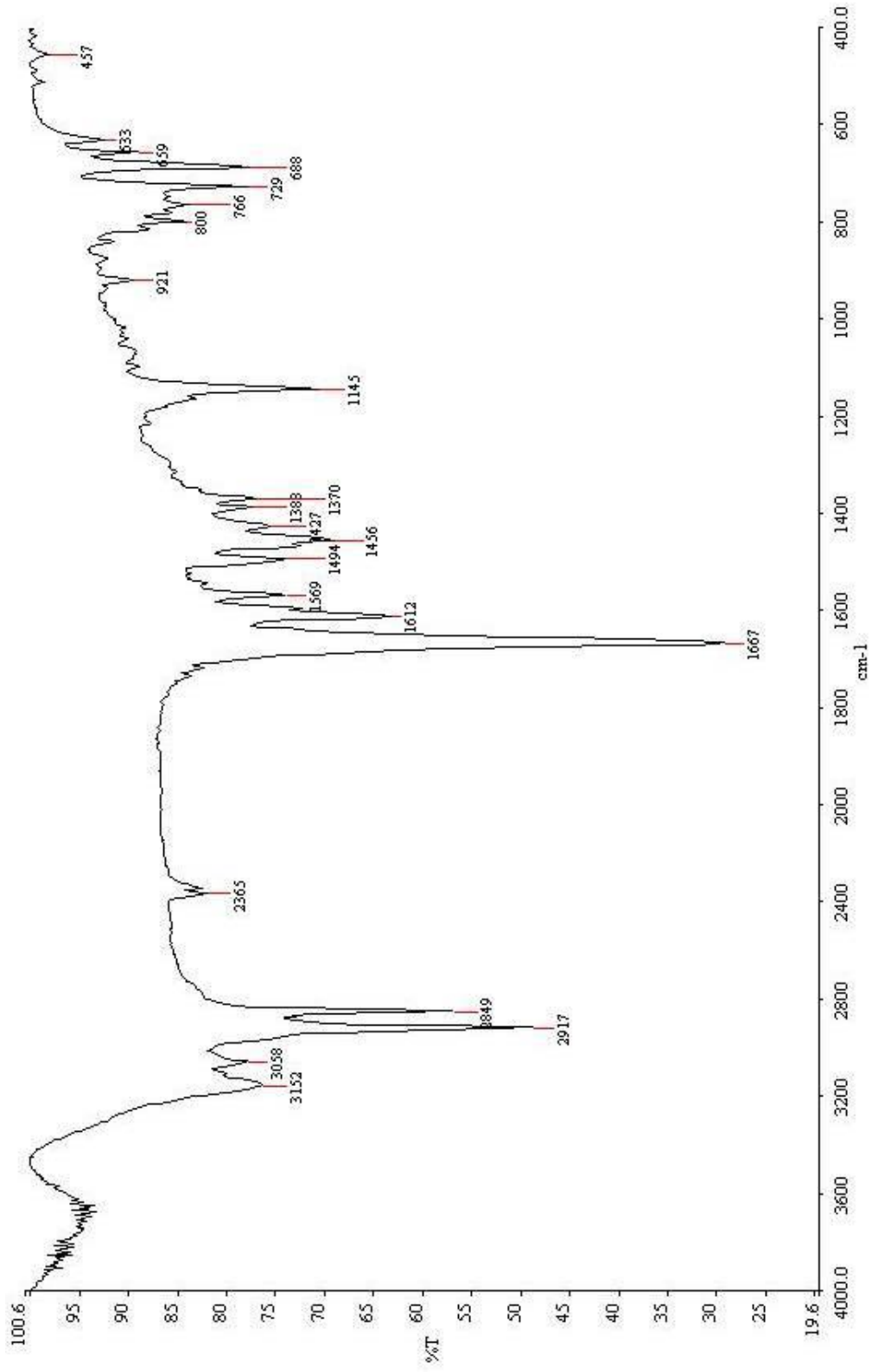
Şekil 3.77 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Dodesil-DPP-H)

Tablo 3.60 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin FT-IR verileri

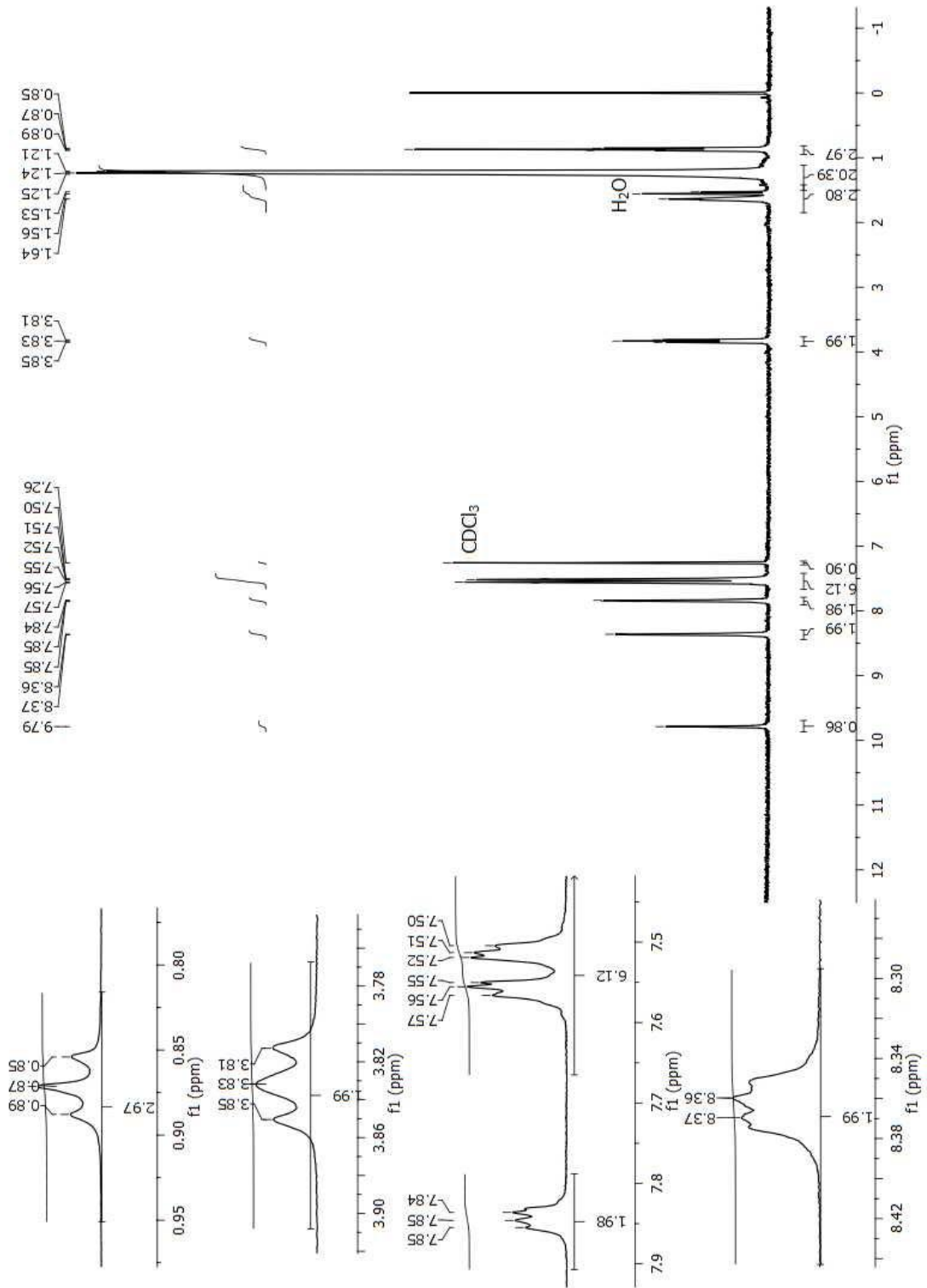
$\tilde{\nu}$ -N-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -CH _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ -C=O _{ger} (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}$ C=C _{ger} (cm ⁻¹)
3152	3058	2849-2917	1667	1612

Tablo 3.61 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin ¹H NMR verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(0,87 t 3H) [H ₁₂] (1,24 m 18 H) [H ₃] [H ₄] [H ₅] [H ₆] [H ₇] [H ₈] [H ₉] [H ₁₀] [H ₁₁] (1,64 m 2H) [H ₂] (3,83 t 2H) [H ₁]	(7,51 dd, d 3H) [H _c] [H _{a'}] [H _{e'}] (7,56 dd, d 3H) [H _b] [H _{c'}] [H _d] (7,85 dd 2H) [H _a] [H _e] (8,36 dd 2H) [H _{b'}] [H _{d'}] (9,79 s 1H) [NH]

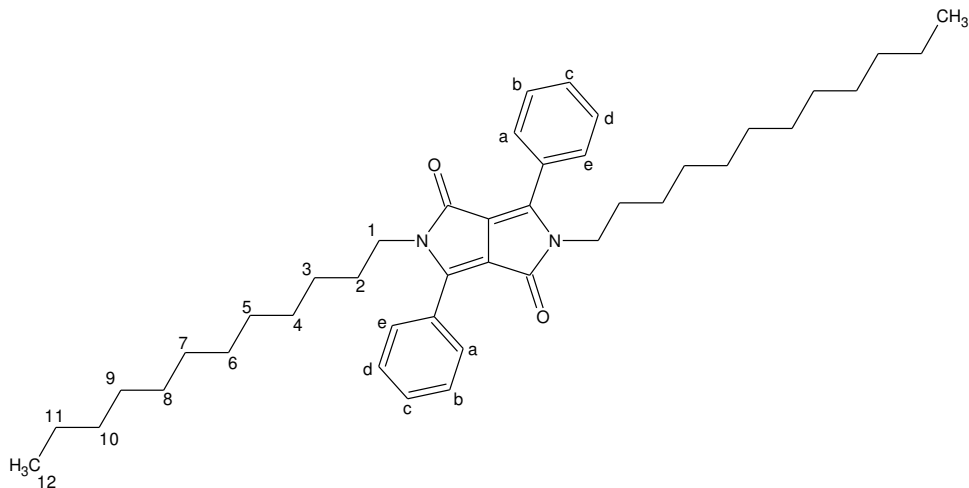


Şekil 3.78 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu



Şekil 3.79 3,6-difenil-2-hidro-5-dodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin CDCl_3 'da çekilen ^1H -NMR spektrumu

3.1.3.17 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Dodesil-DPP-Dodesil) Türevinin Spektroskopik Verileri



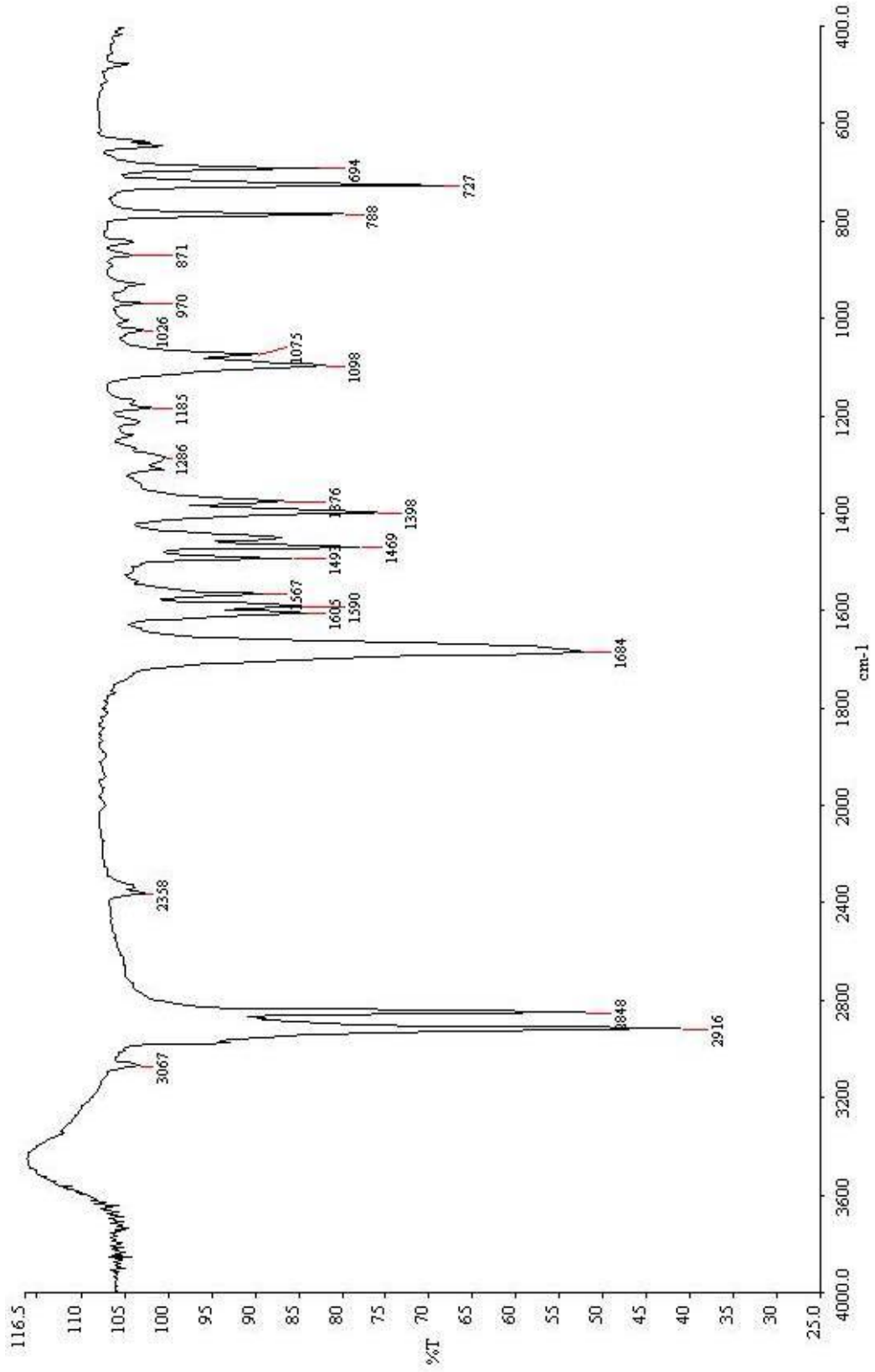
Şekil 3.80 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Dodesil-DPP-Dodesil)

Tablo 3.62 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin FT-IR verileri

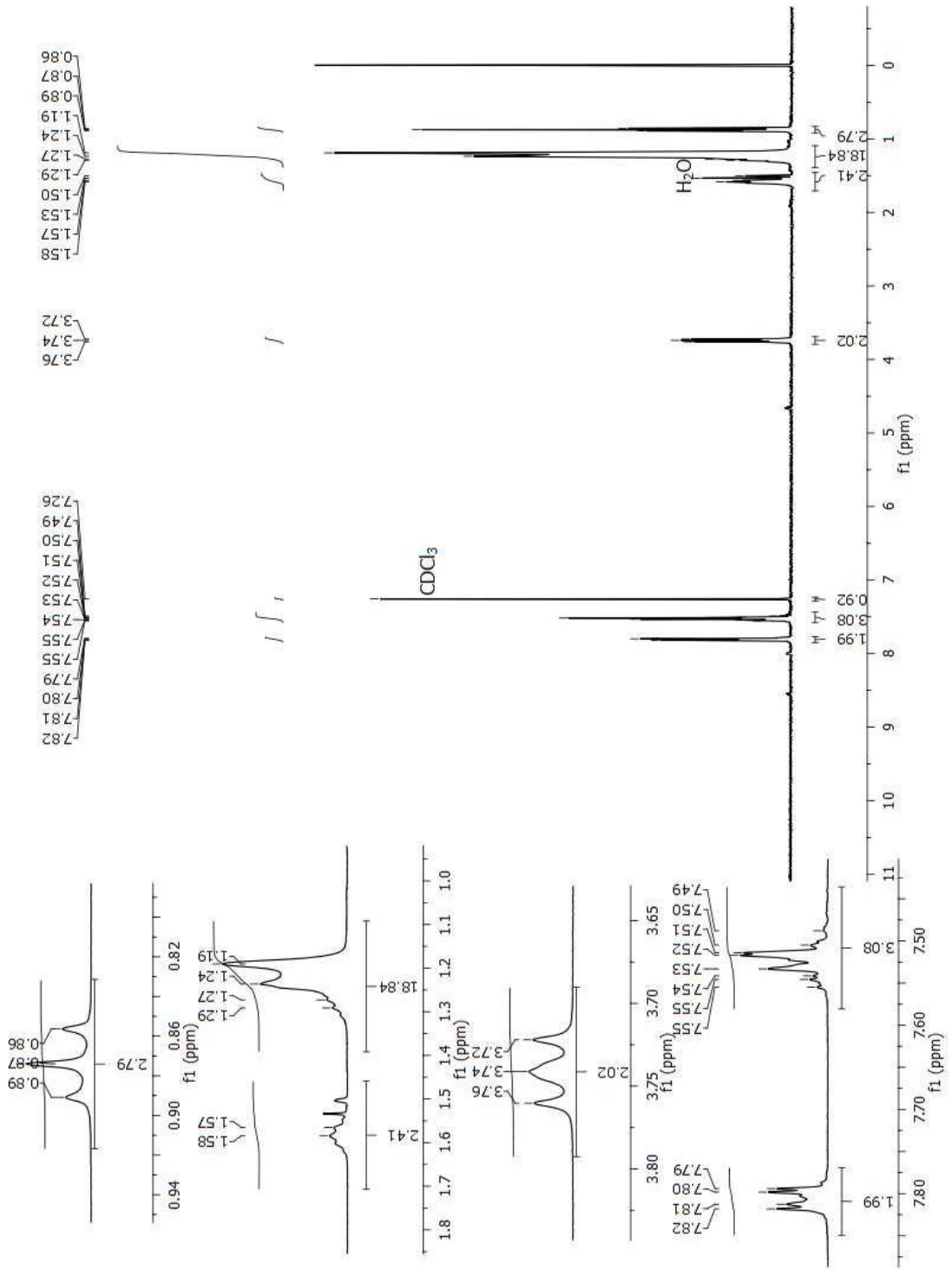
$\tilde{\nu}=\text{C}-\text{H}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{CH}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}-\text{C}=\text{O}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}\text{C}=\text{C}_{\text{ger}} (\text{cm}^{-1})$
3067	2848-2916	1684	1605

Tablo 3.63 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin ^1H NMR verileri

	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(3.74 t 2H) [H_1] (1.58 p 2H) [H_2] (1.24 m 18H) [H_{11}] [H_{10}] [H_9] [H_8] [H_7] [H_6] [H_5] [H_4] [H_3] (0.87 t 3H) [H_{12}]	(7.52 m 6H) [H_b] [H_c] [H_d] (7.81 dd 4H) [H_a] [H_e]



Şekil 3.81 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin KBr de çekilen FT-IR spektrumu

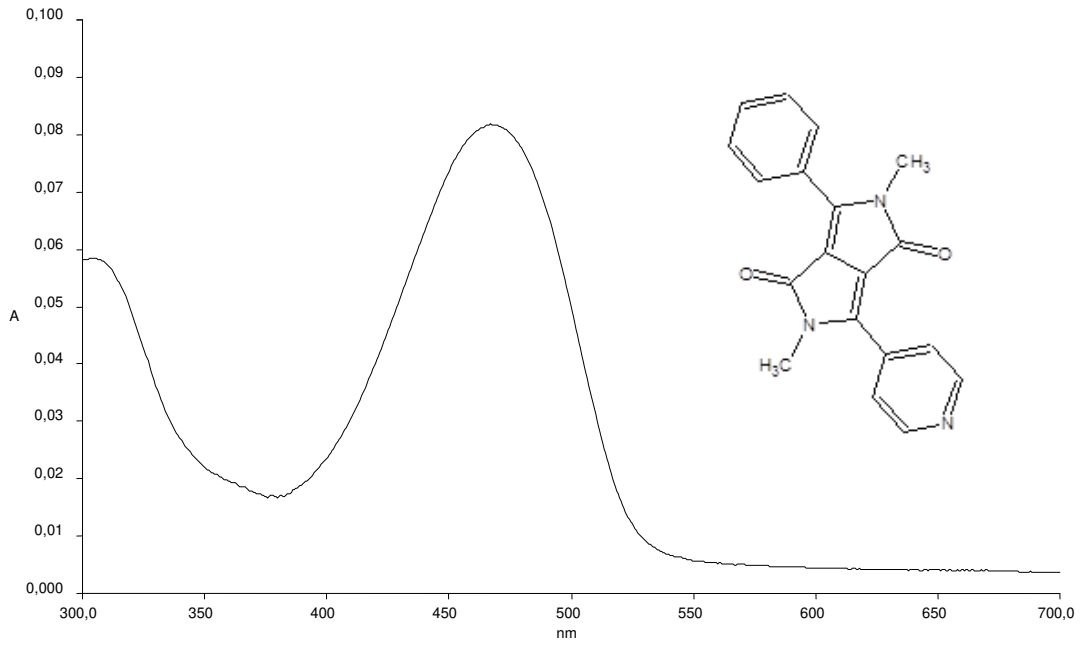


Şekil 3.82 3,6-difenil-2,5-didodesilpirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion türevinin CDCl_3 'da çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

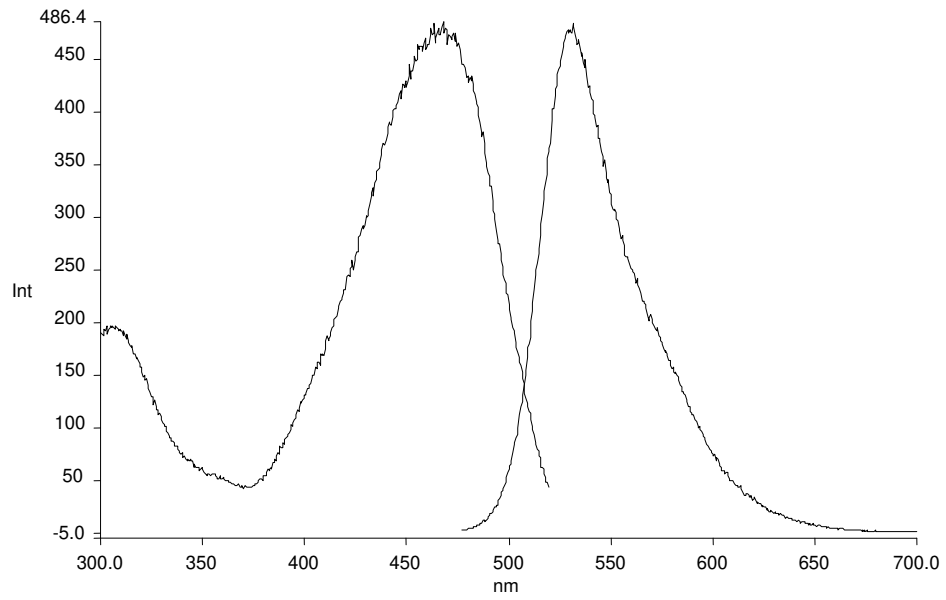
3.2 N-Alkilasyonu Gerçekleştirilmiş DPP Türevlerinin UV-Vis Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları ve Spektrumlardan Elde Edilen Fotofiziksel Parametreler

Tablo 3.64 DPP-1a2 türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

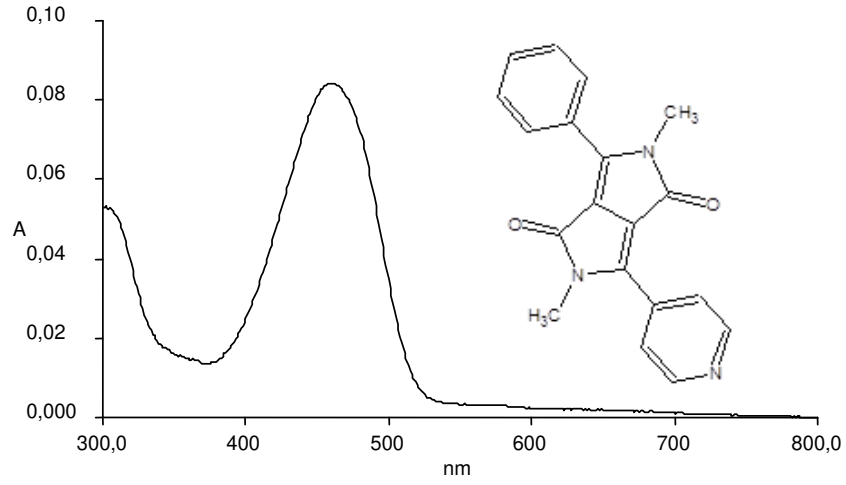
Çözücü	C (M)	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6×10^{-6}	467	467	530	0,082	13667	63	61	
ACN		460	460	528	0,084	14000	68	62	
CHCl_3		468	468	530	0,082	13667	62	61	
THF		468	466	529	0,086	14333	61	61	0,76
Toluen		473	469	532	0,031	5167	59	60	
PVC		477	473	528	0,039	37140	51	60	



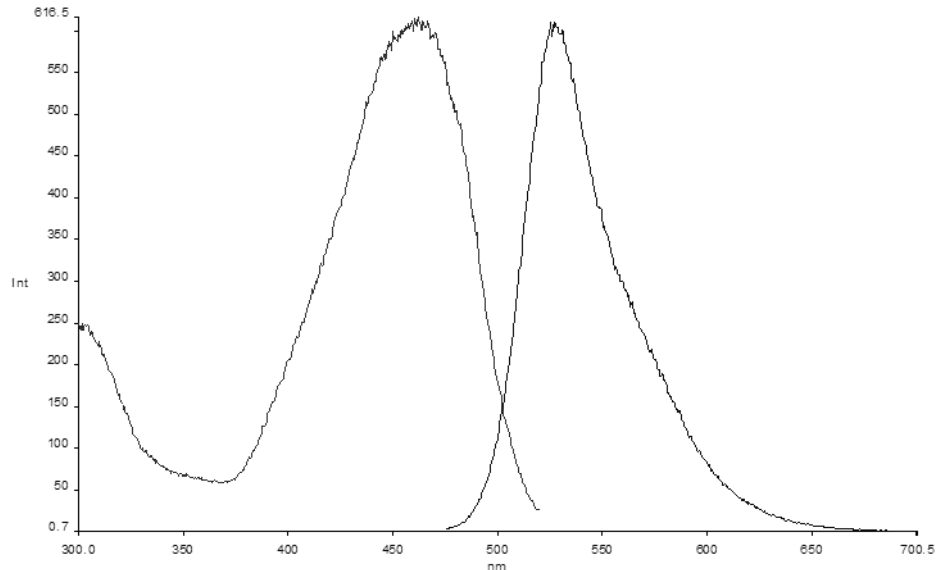
Şekil 3.83 DPP-1a2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



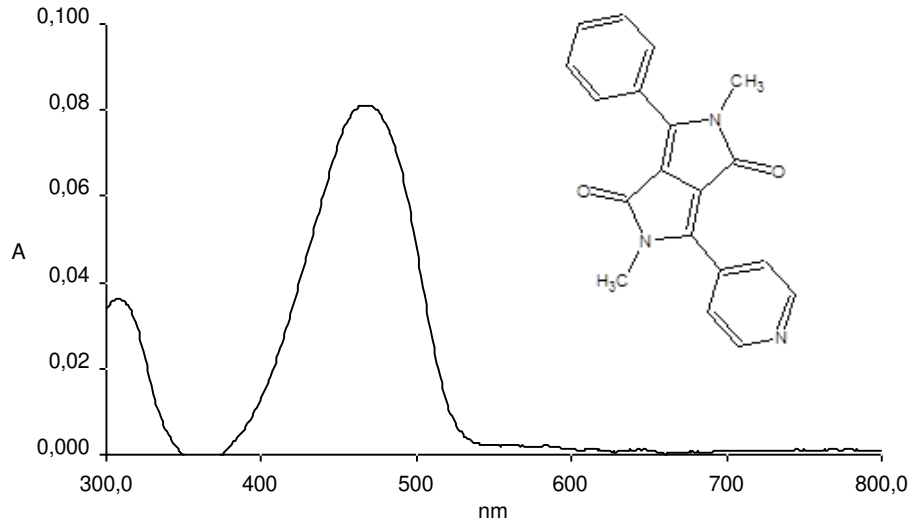
Şekil 3.84 DPP-1a2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



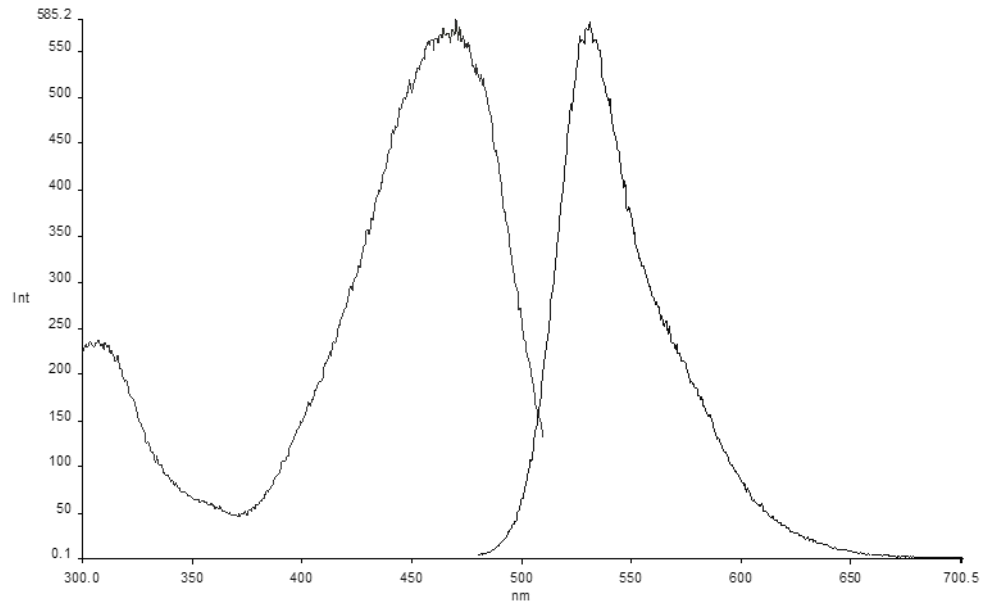
Şekil 3.85 DPP-1a2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



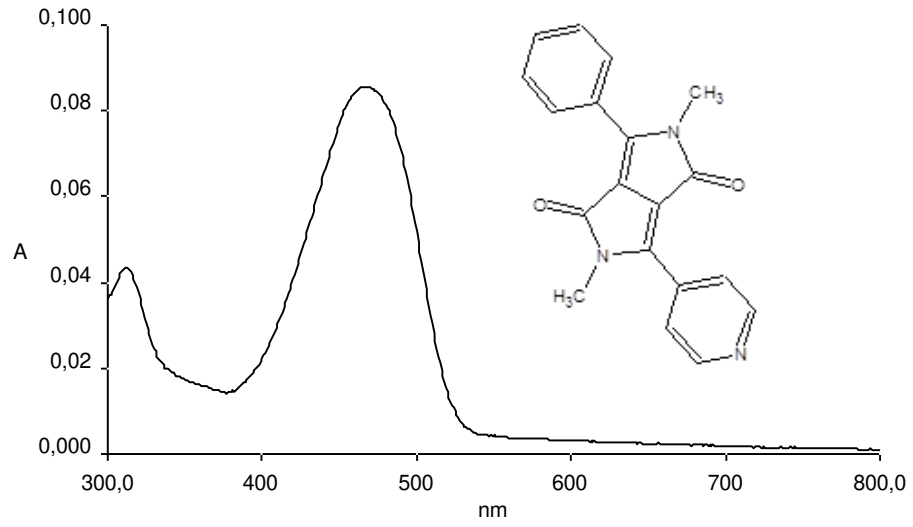
Şekil 3.86 DPP-1a2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



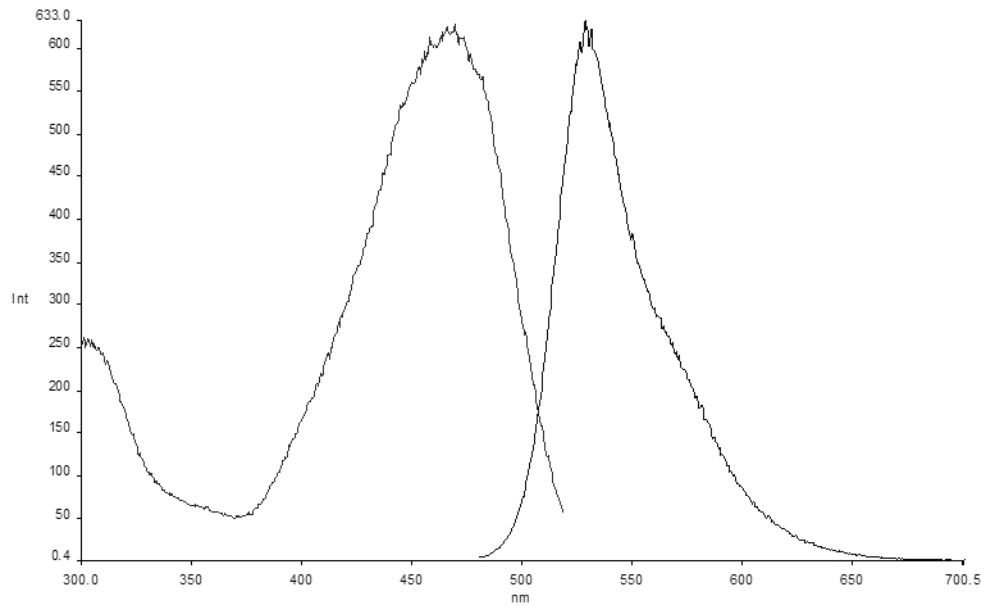
Şekil 3.87 DPP-1a2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



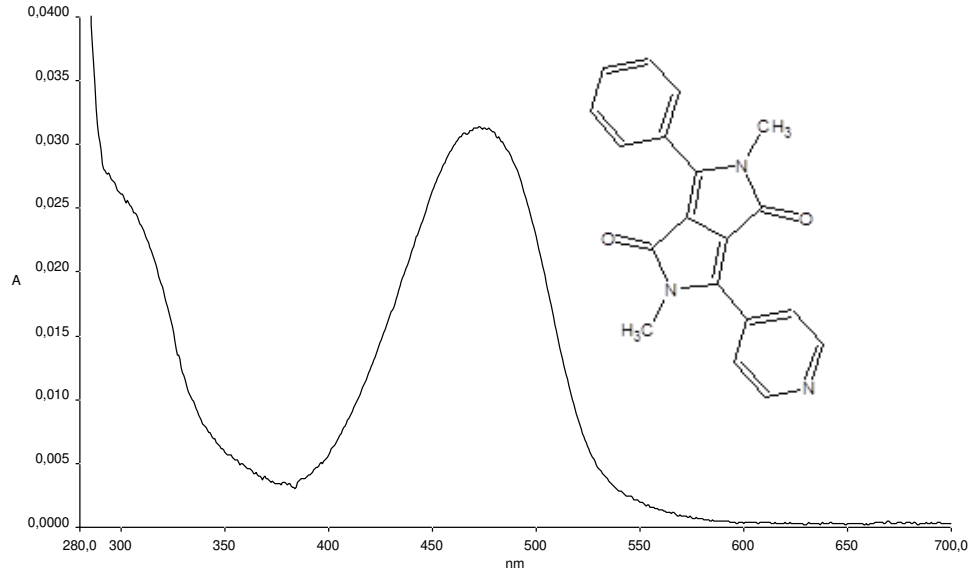
Şekil 3.88 DPP-1a2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



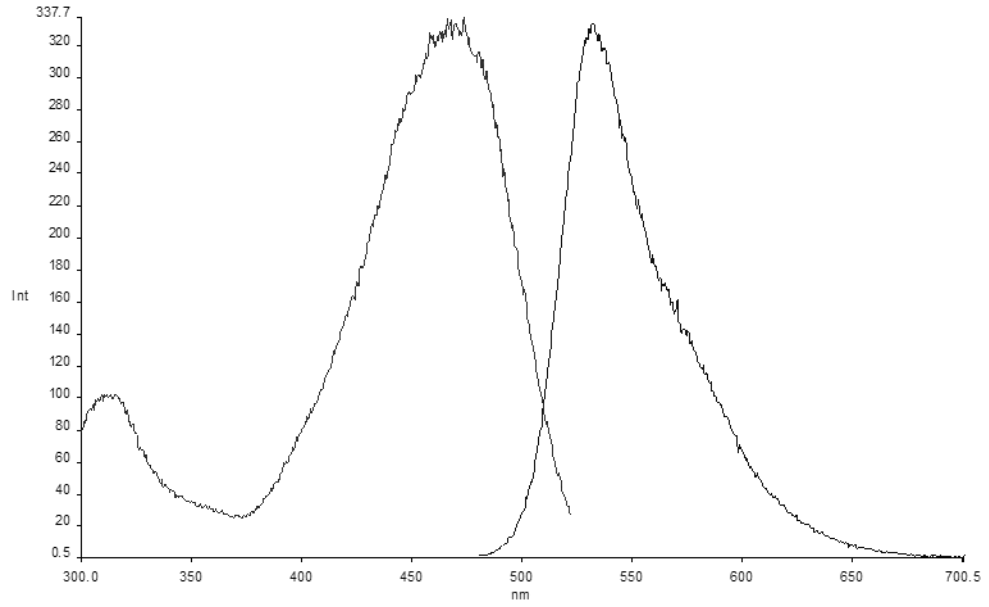
Şekil 3.89 DPP-1a2 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



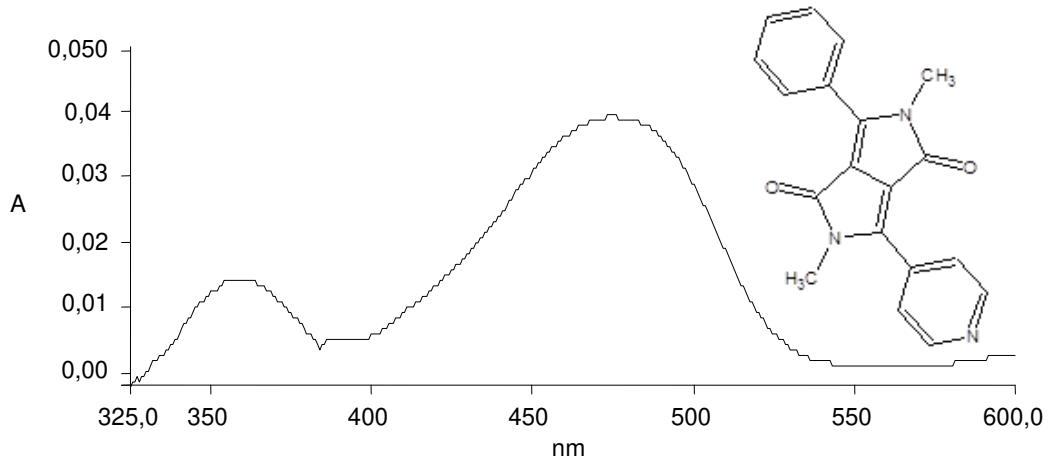
Şekil 3.90 DPP-1a2 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



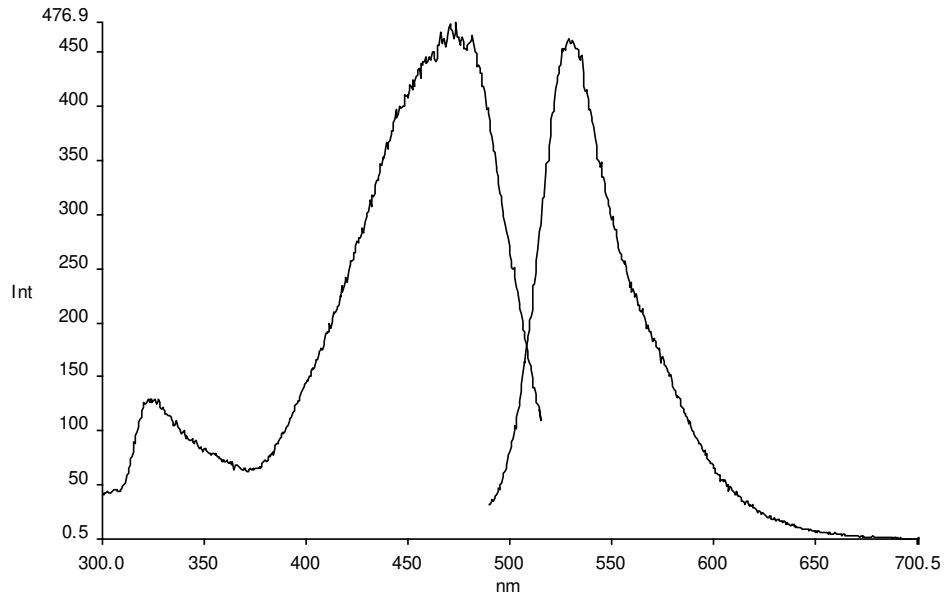
Şekil 3.91 DPP-1a2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.92 DPP-1a2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



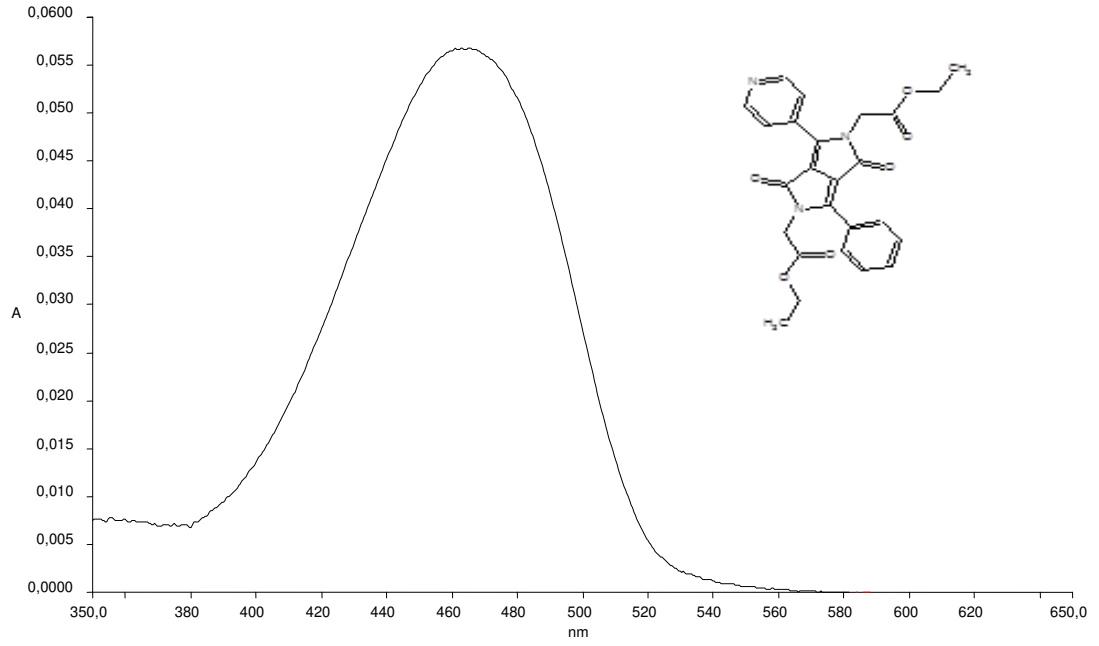
Şekil 3.93 DPP-1a2 türevinin PVC katı matriksinde alınan absorpsiyon spektrumu



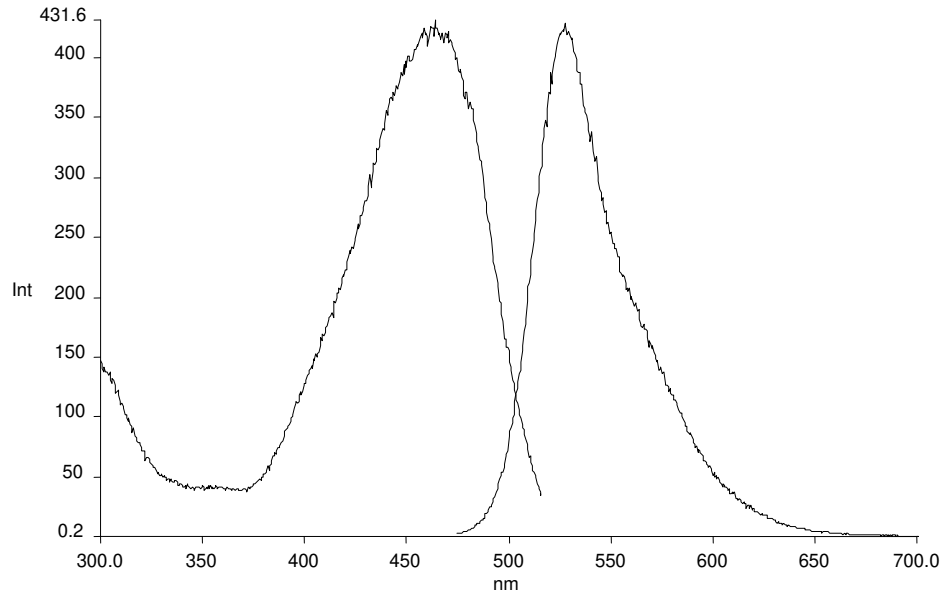
Şekil 3.94 DPP-1a2 türevinin PVC katı matriksinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.65 DPP-1b2 türevinin (turuncu) farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

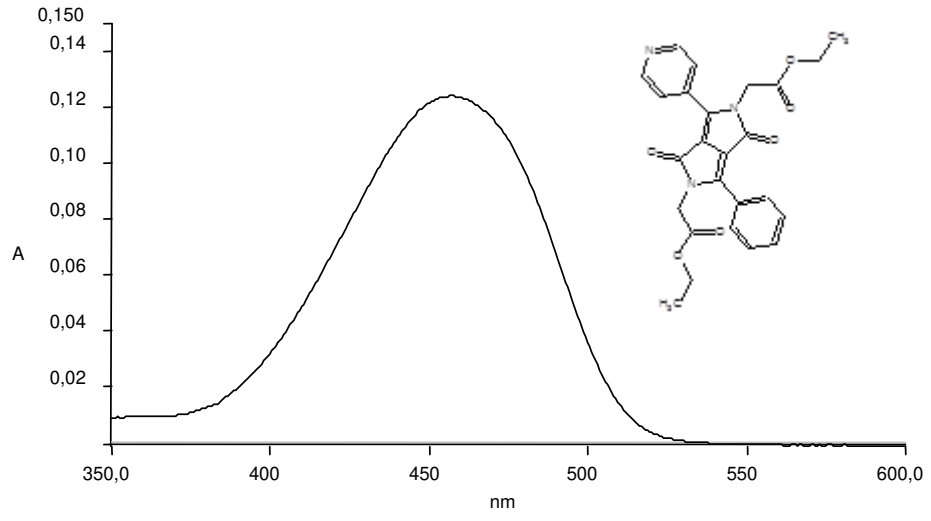
Çözücü	C (M)	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6×10^{-6}	464	463	526	0,057	9500	62	62	
ACN		458	455	523	0,12	20000	65	62	
CHCl_3		464	464	525	0,092	15333	61	62	
THF		466	465	525	0,12	20000	59	61	0,83
Toluen		467	466	529	0,12	20000	62	61	
PVC		472	461	525	0,125	172413	53	61	



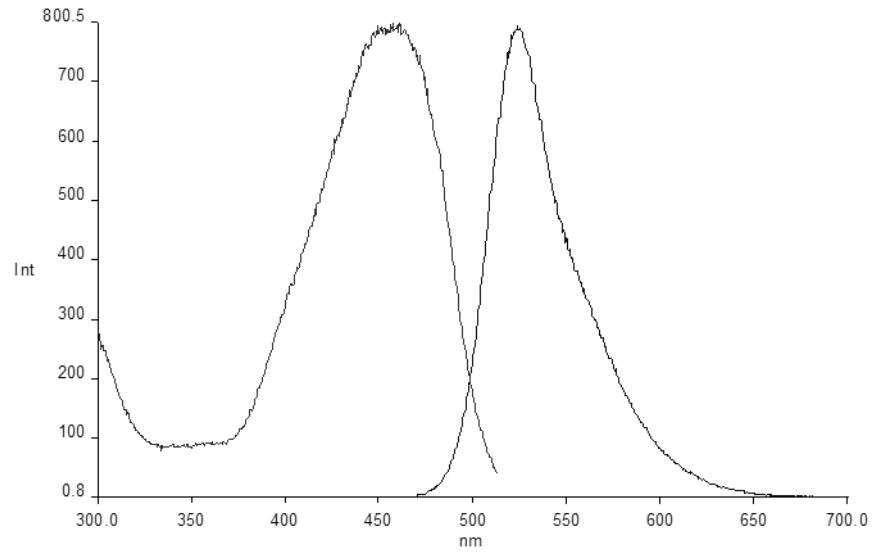
Şekil 3.95 DPP-1b2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



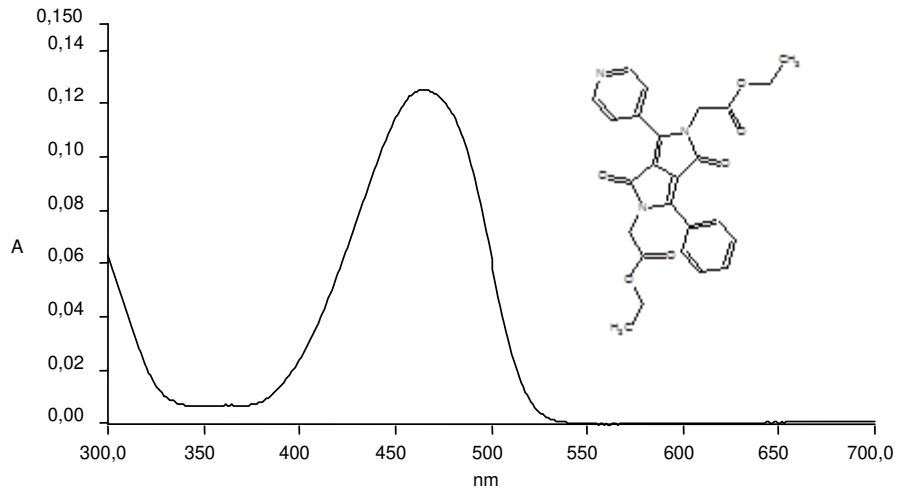
Şekil 3.96 DPP-1b2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



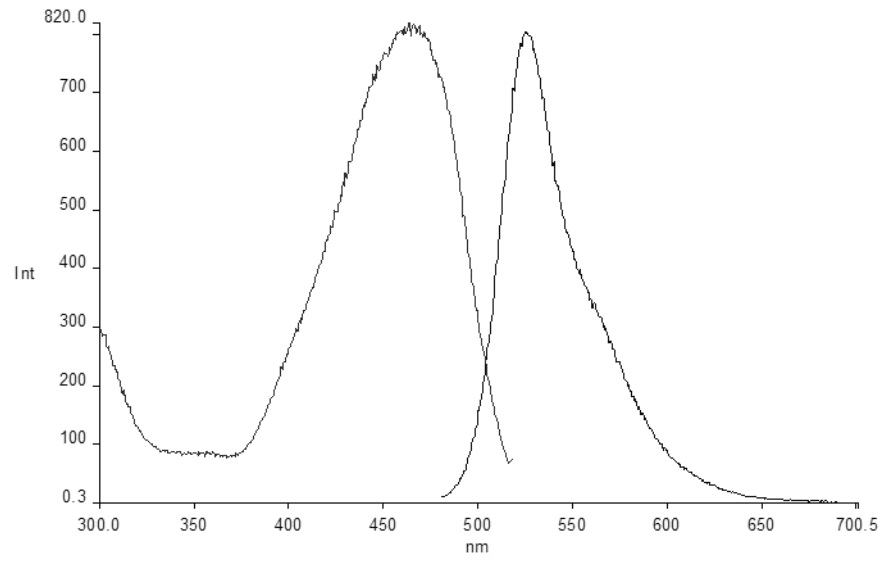
Şekil 3.97 DPP-1b2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



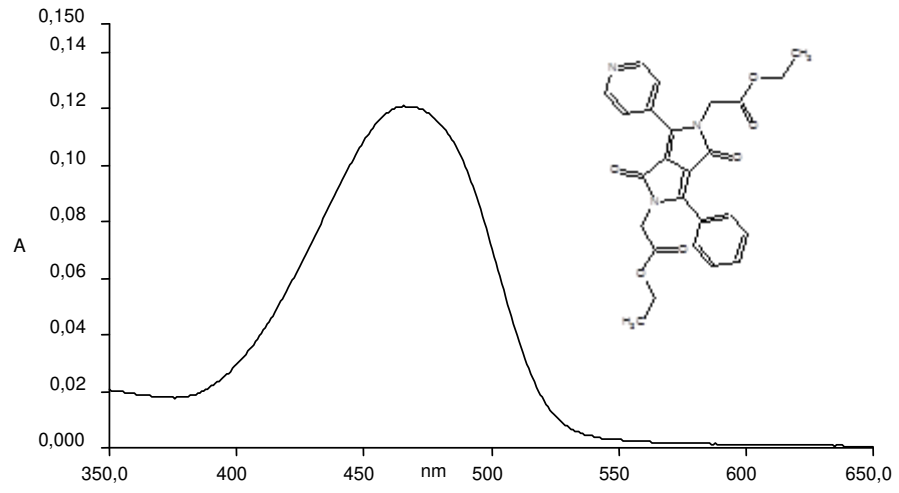
Şekil 3.98 DPP-1b2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



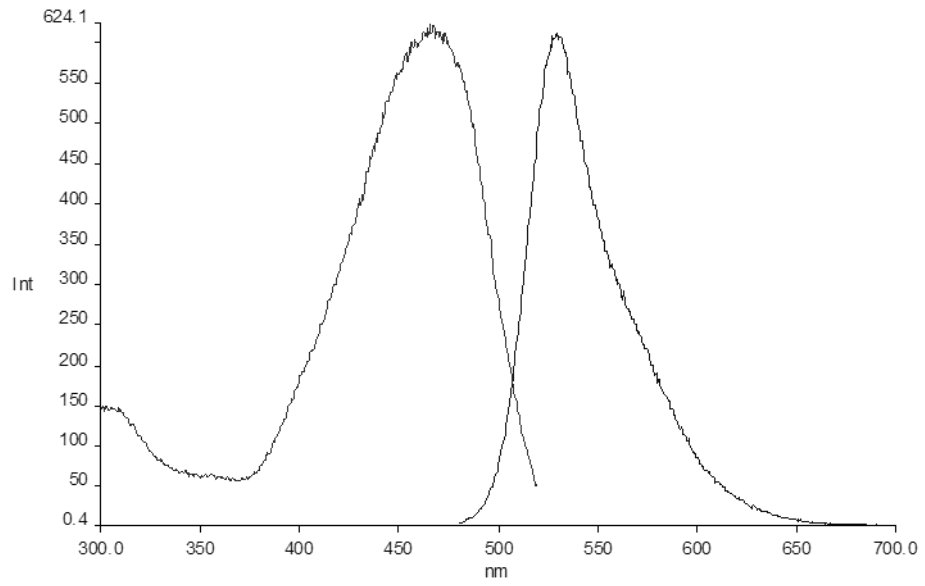
Şekil 3.101 DPP-1b2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



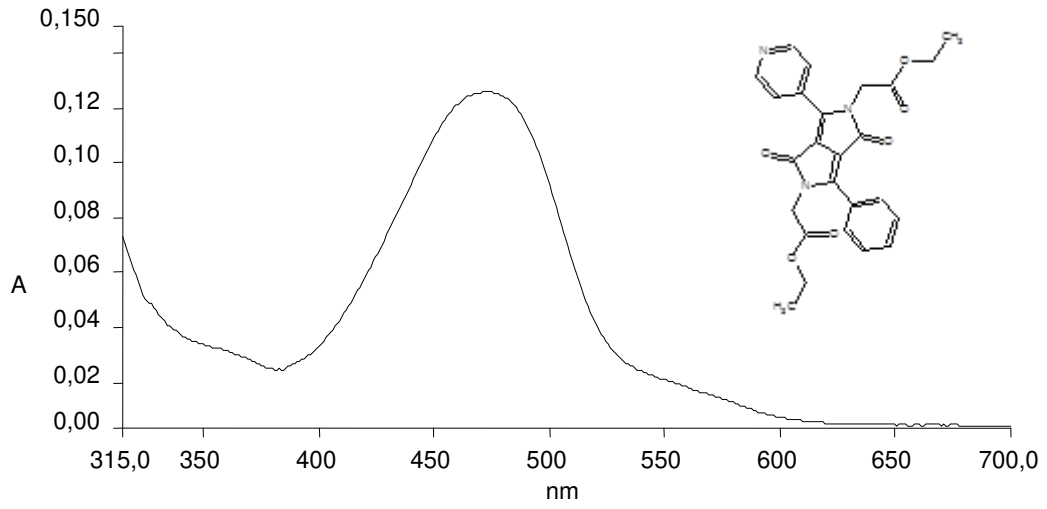
Şekil 3.102 DPP-1b2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



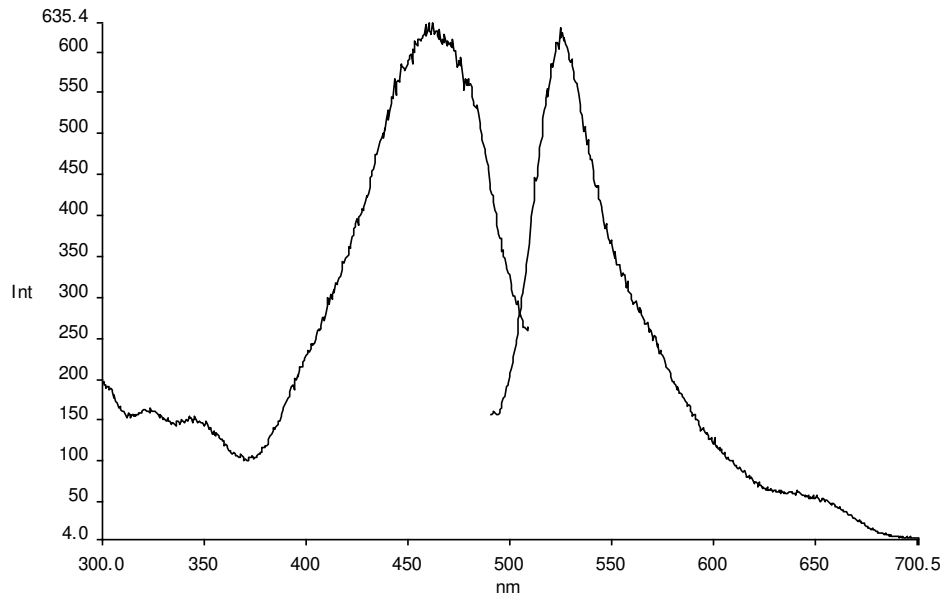
Şekil 3.103 DPP-1b2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.104 DPP-1b2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



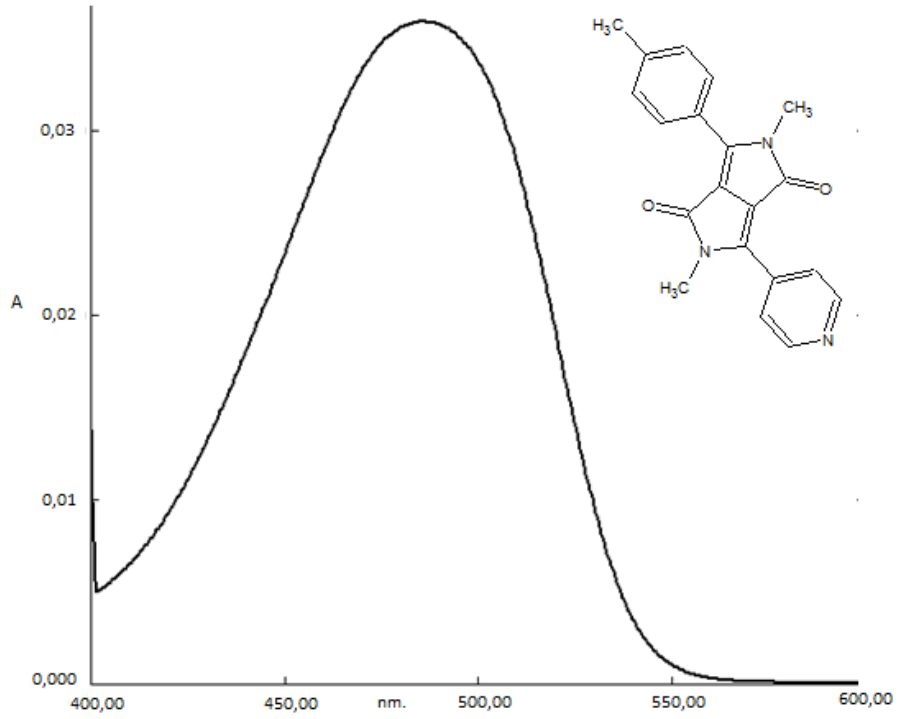
Şekil 3.105 DPP-1b2 türevinin PVC katı matriksinde alınan absorpsiyon spektrumu



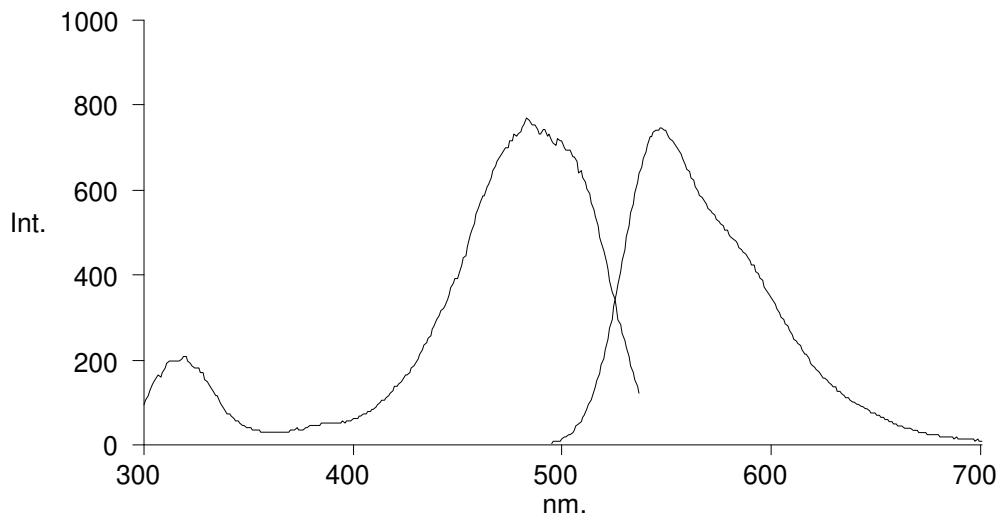
Şekil 3.106 DPP-1b2 türevinin PVC katı matriksinde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları

Tablo 3.66 DPP-2a2 türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

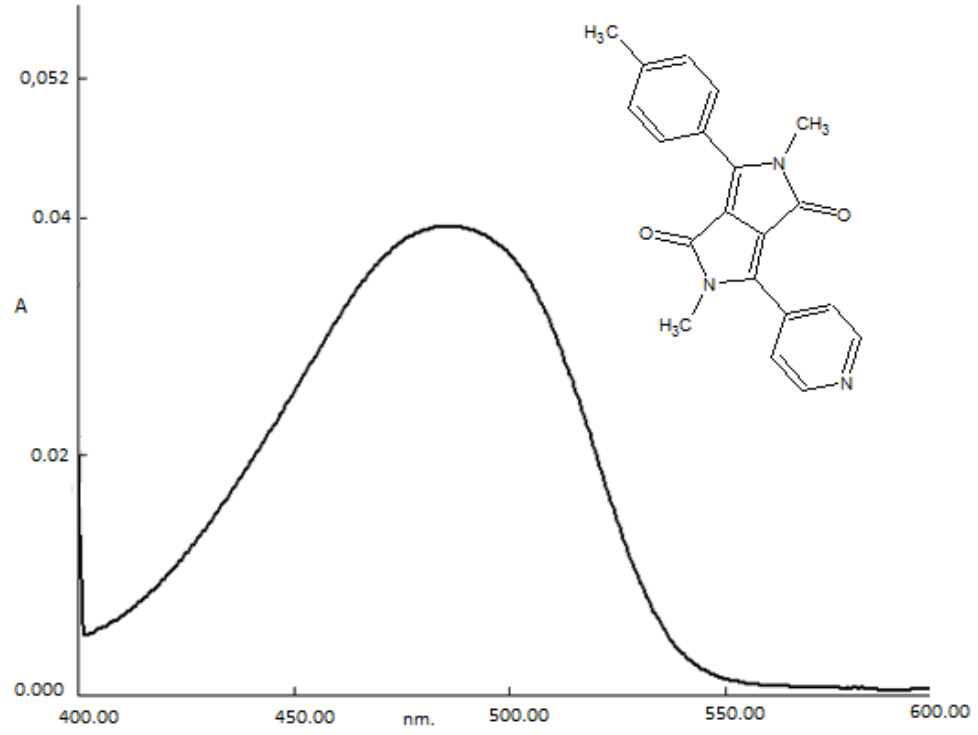
Çözücü	C (M)	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6×10^{-6}	470	483	548	0,034	5667	78	61	
CHCl_3		474	484	545	0,04	6667	71	60	
THF		470	484	542	0,025	4167	72	61	0,73
PVC		491	477	544	0,33	32787	53	58	



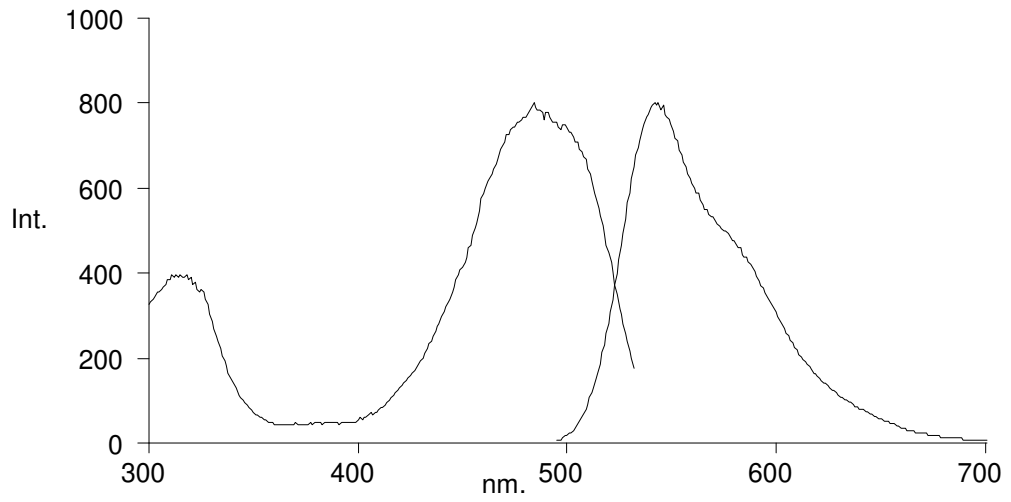
Şekil 3.107 DPP-2a2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



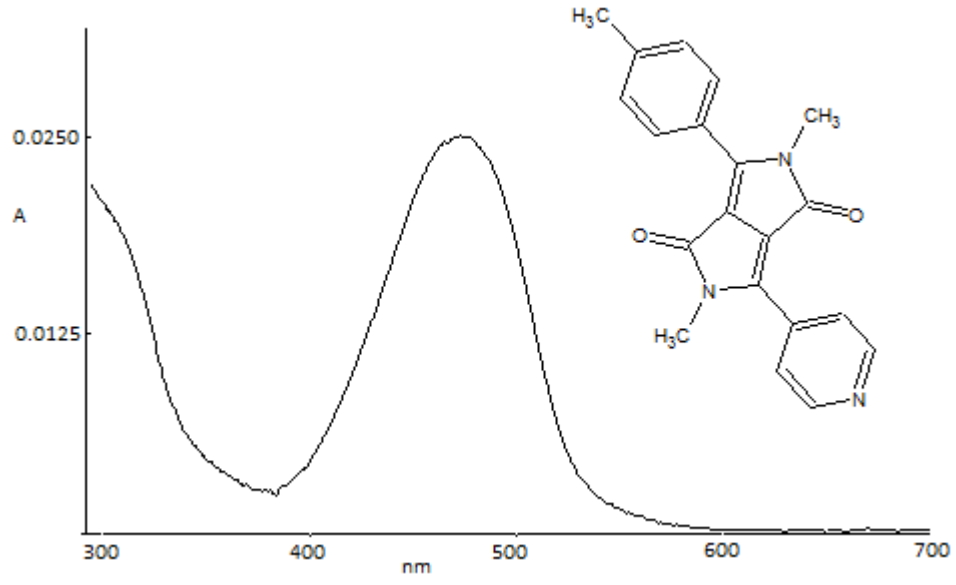
Şekil 3.108 DPP-2a2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



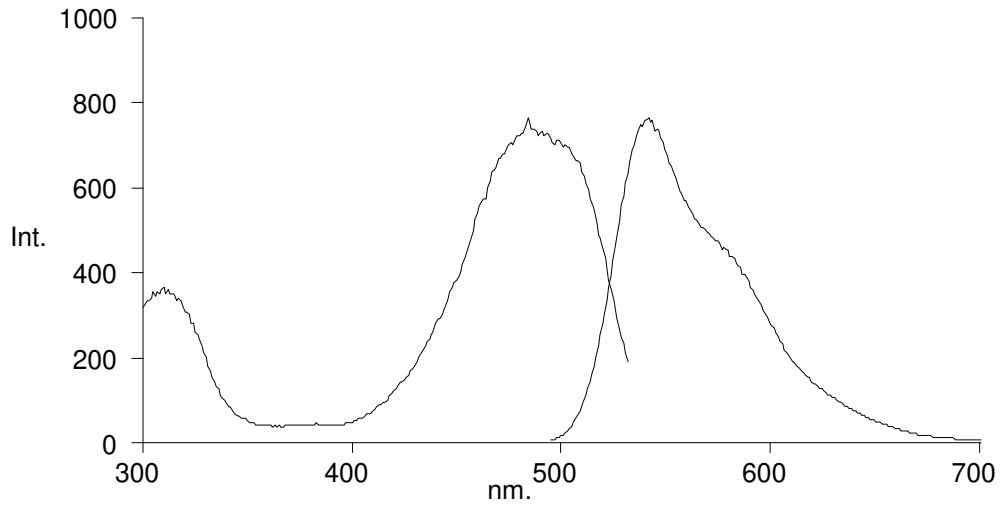
Şekil 3.109 DPP-2a2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



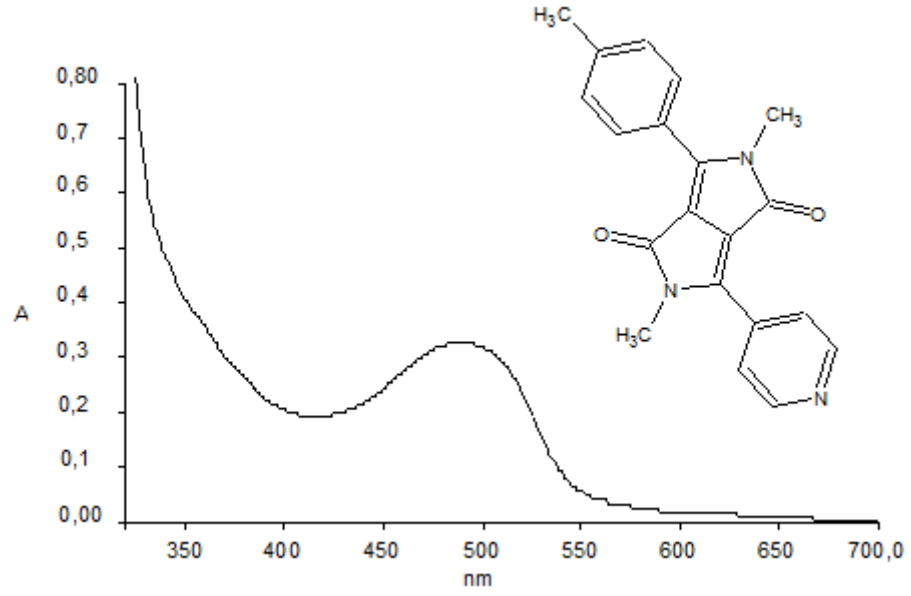
Şekil 3.110 DPP-2a2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



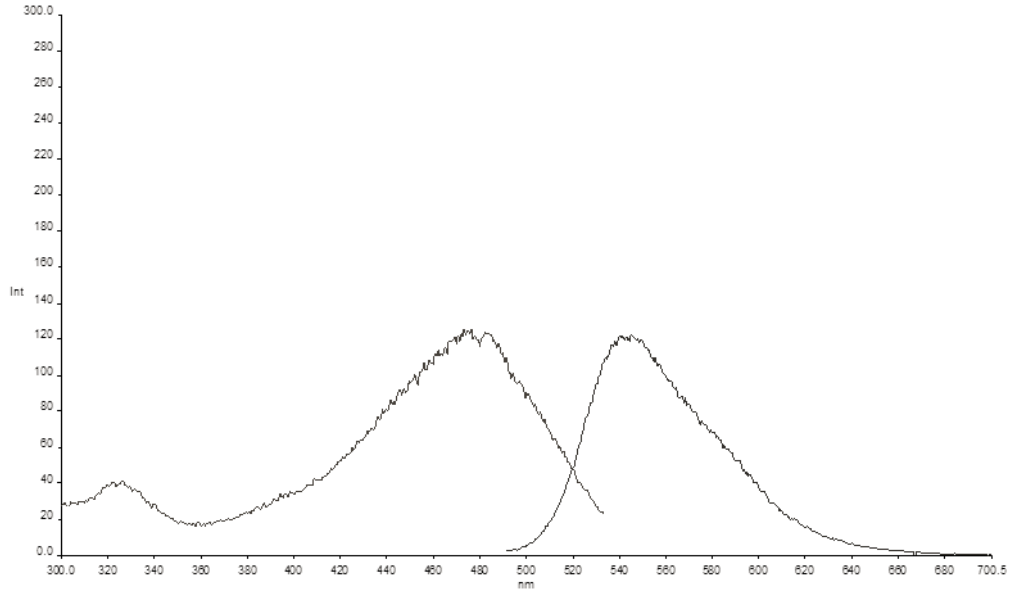
Şekil 3.111 DPP-2a2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.112 DPP-2a2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



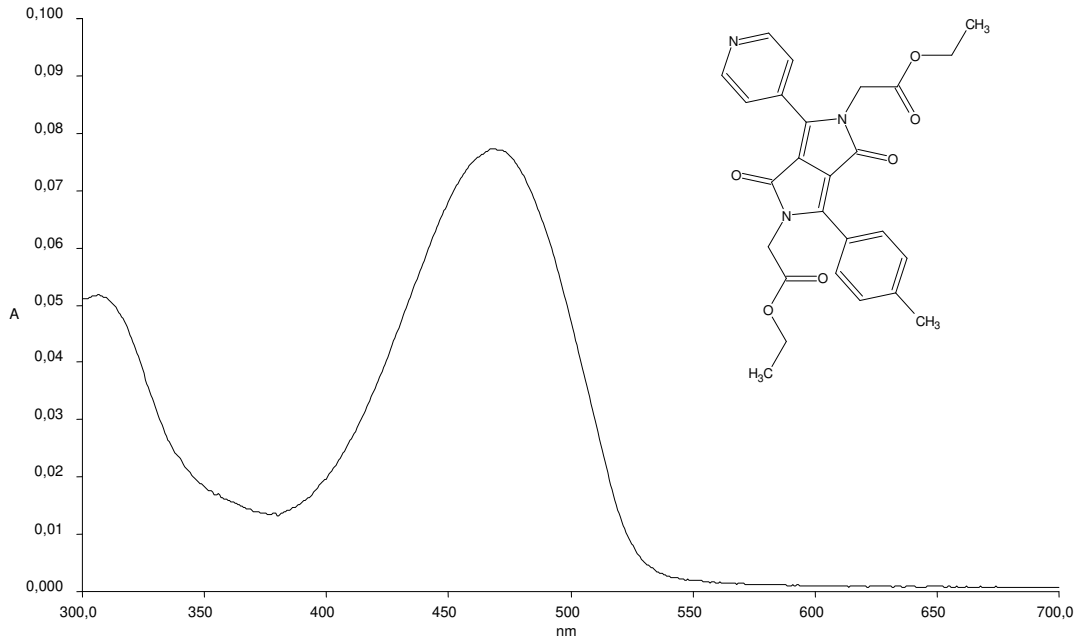
Şekil 3.113 DPP-2a2 türevinin PVC katı matrisinde alınan absorpsiyon spektrumu



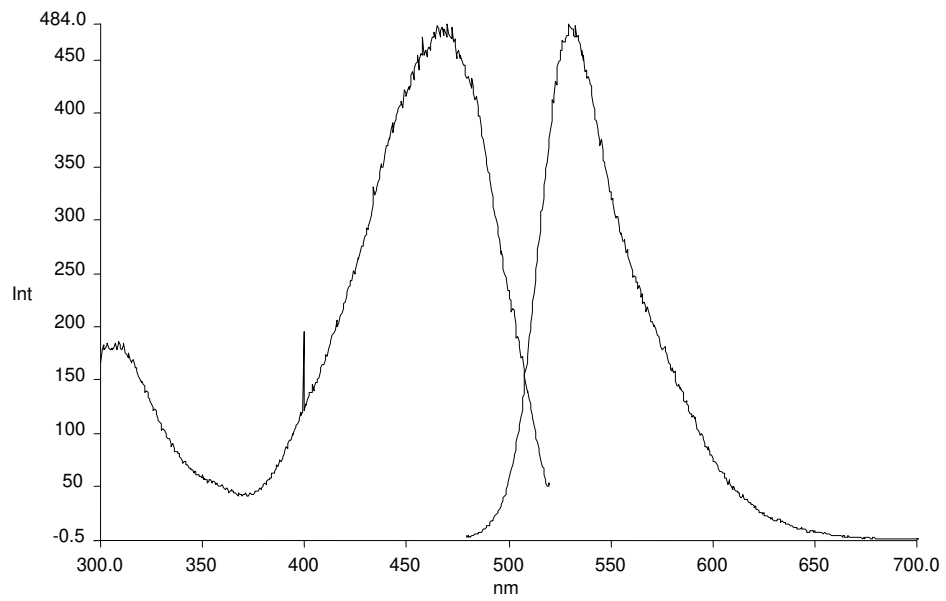
Şekil 3.114 DPP-2a2 türevinin PVC katı matrisinde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları

Tablo 3.67 DPP-2b2 türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

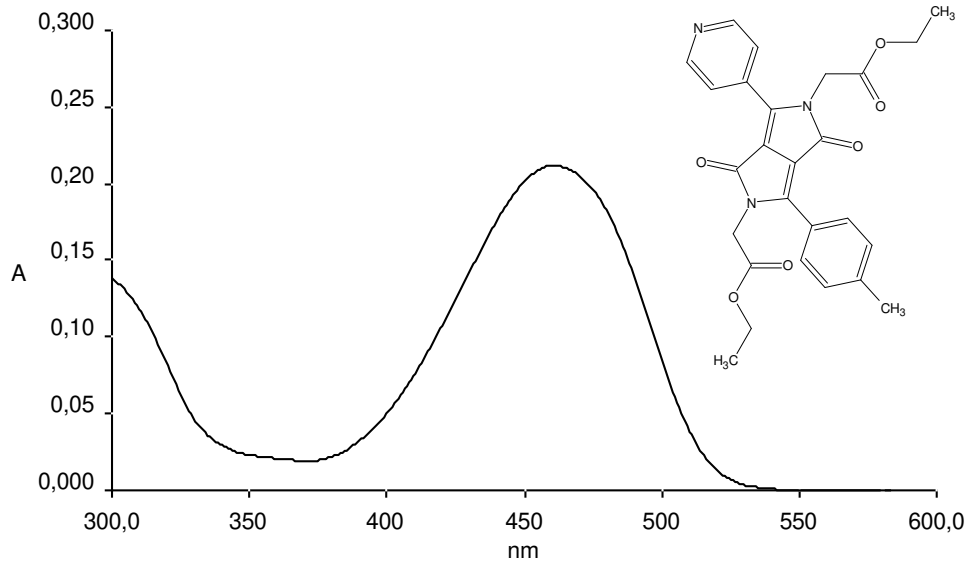
Çözücü	C (M)	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6×10^{-6}	469	468	530	0,078	13000	61	61	
ACN		462	462	528	0,21	35000	66	62	
CHCl_3		470	466	530	0,20	33333	60	61	
THF		469	467	530	0,24	40000	61	61	0,79
Toluen		483	467	533	0,14	23333	50	59	
PVC		480	466	529	0,035	50000	49	59	



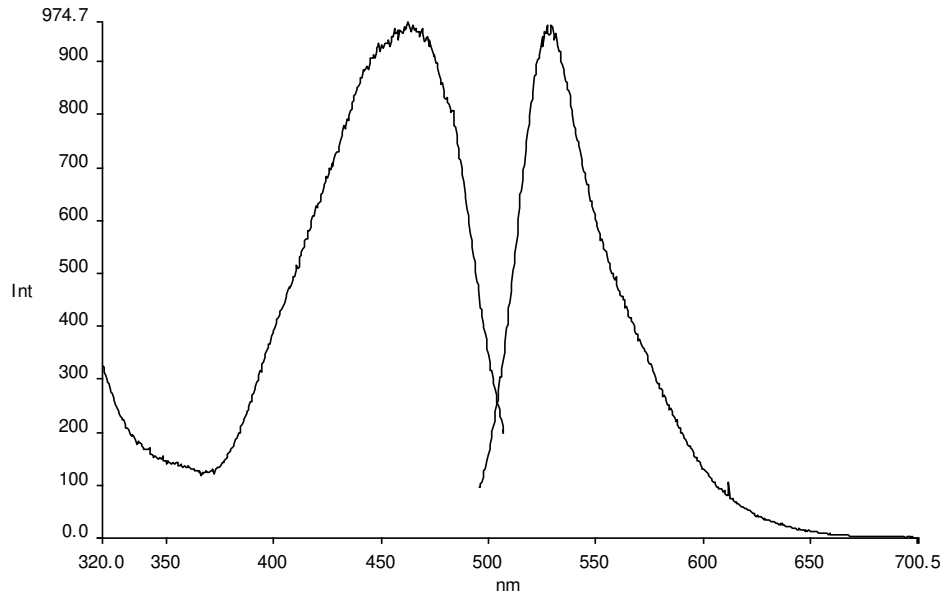
Şekil 3.115 DPP-2b2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



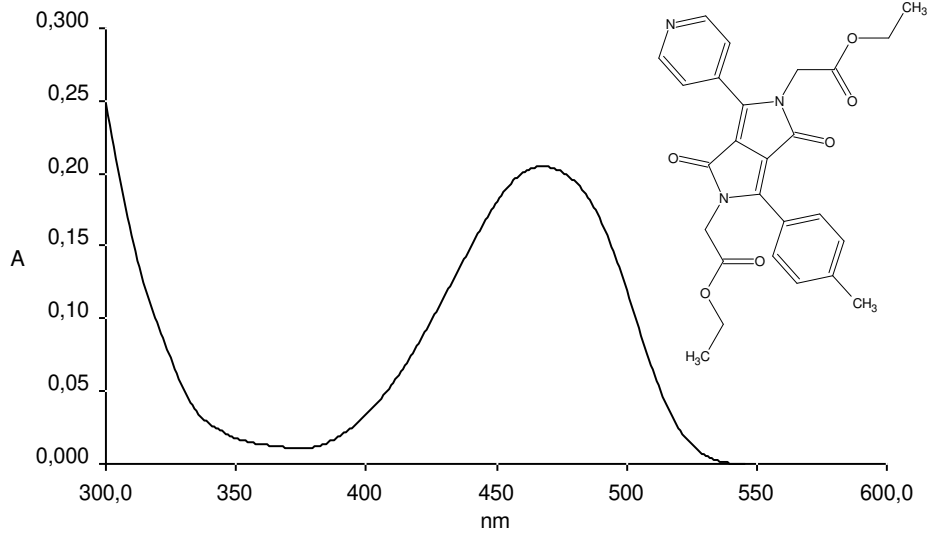
Şekil 3.116 DPP-2b2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



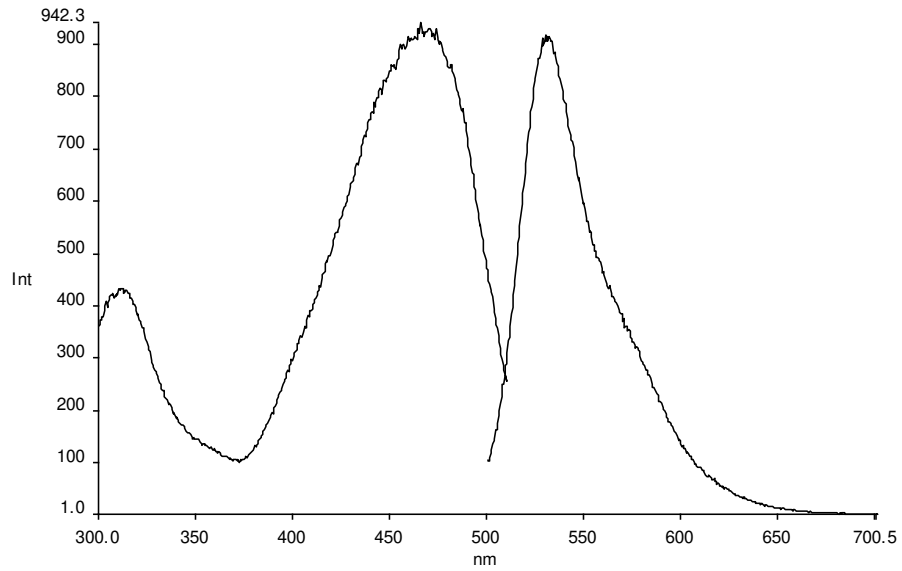
Şekil 3.117 DPP-2b2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



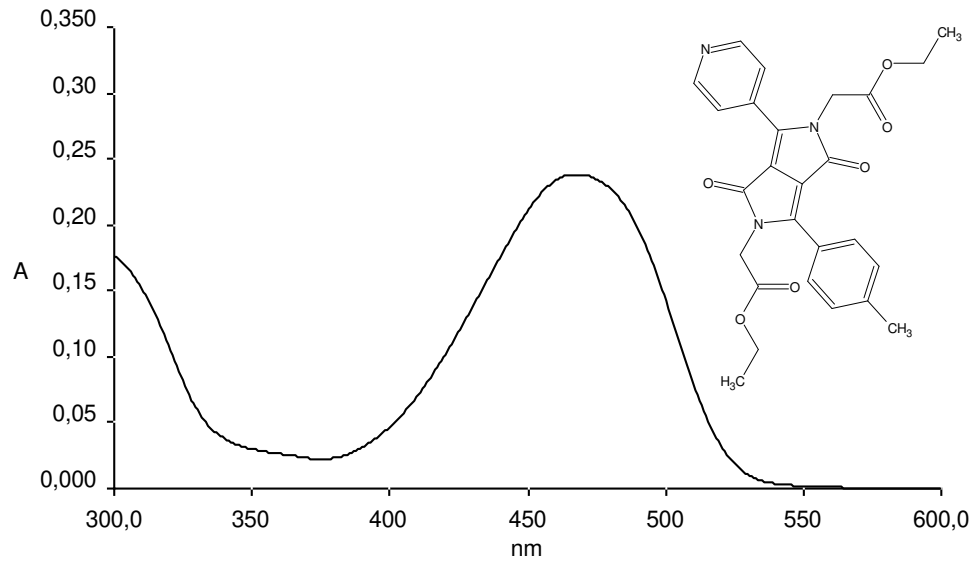
Şekil 3.118 DPP-2b2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



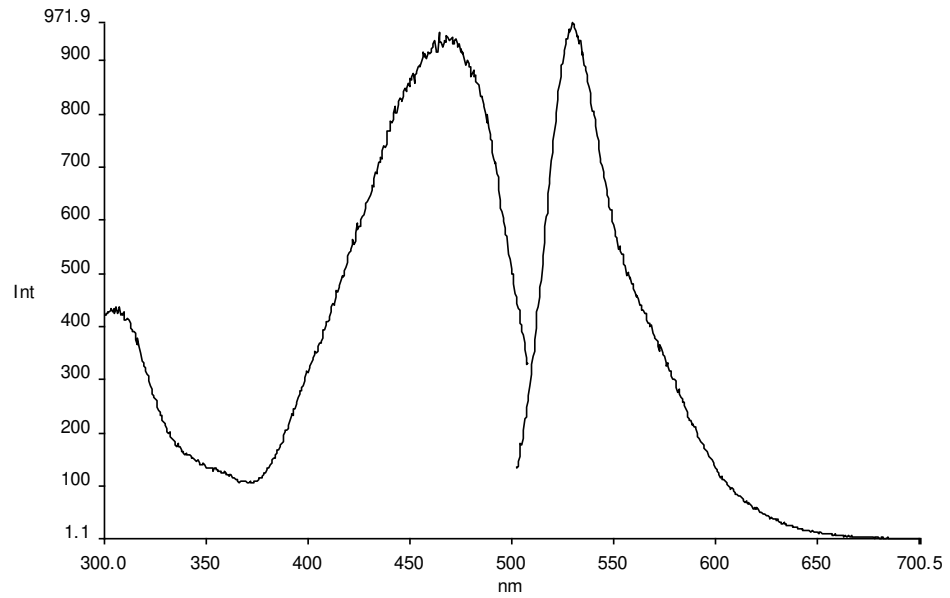
Şekil 3.119 DPP-2b2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



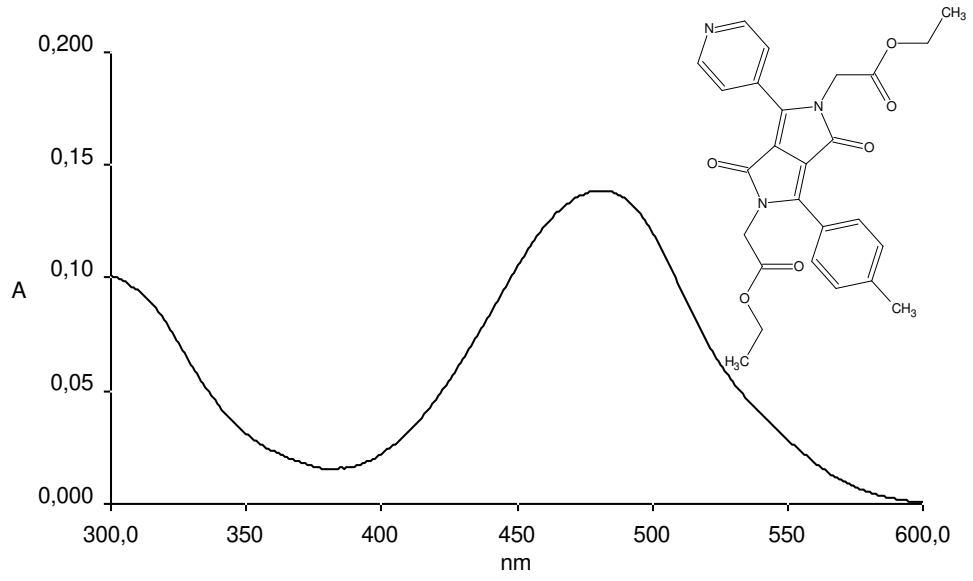
Şekil 3.120 DPP-2b2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



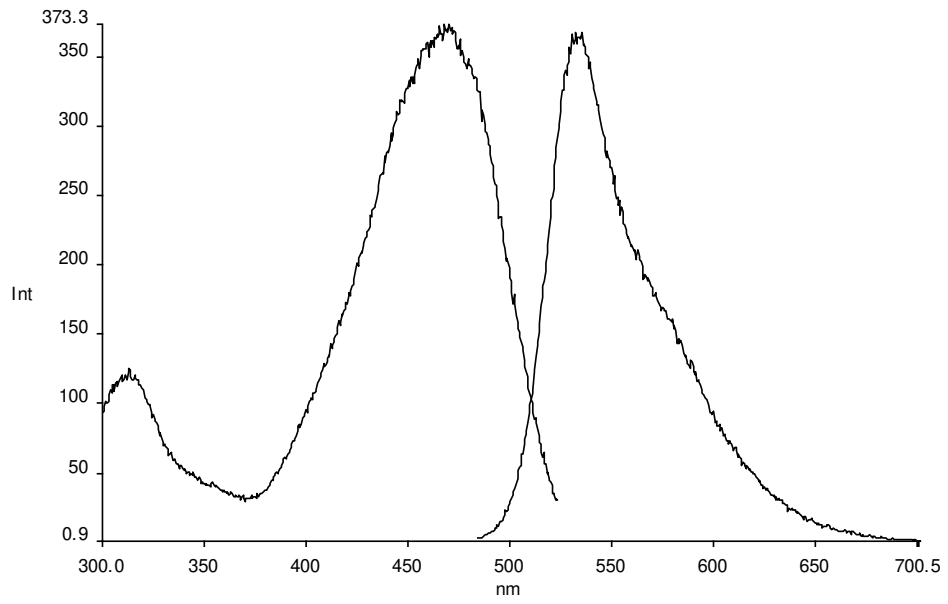
Şekil 3.121 DPP-2b2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



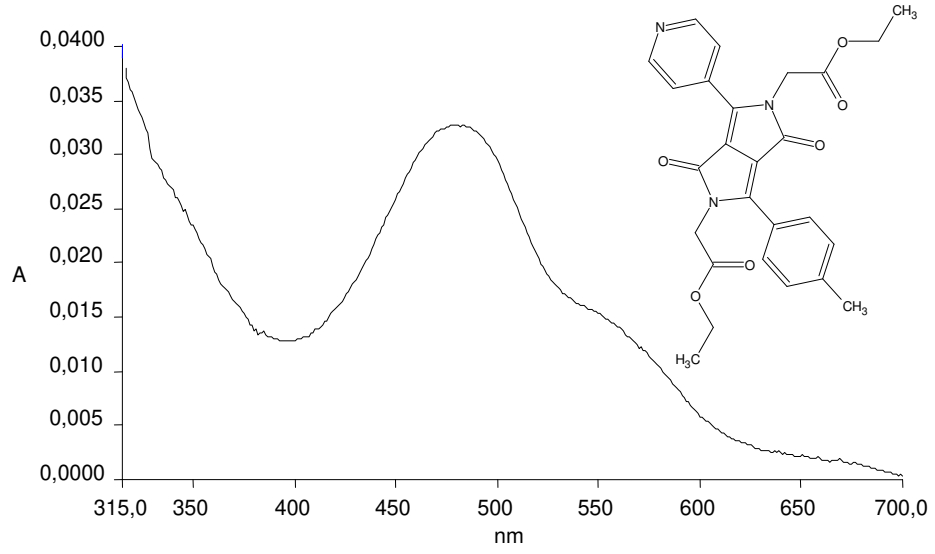
Şekil 3.122 DPP-2b2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



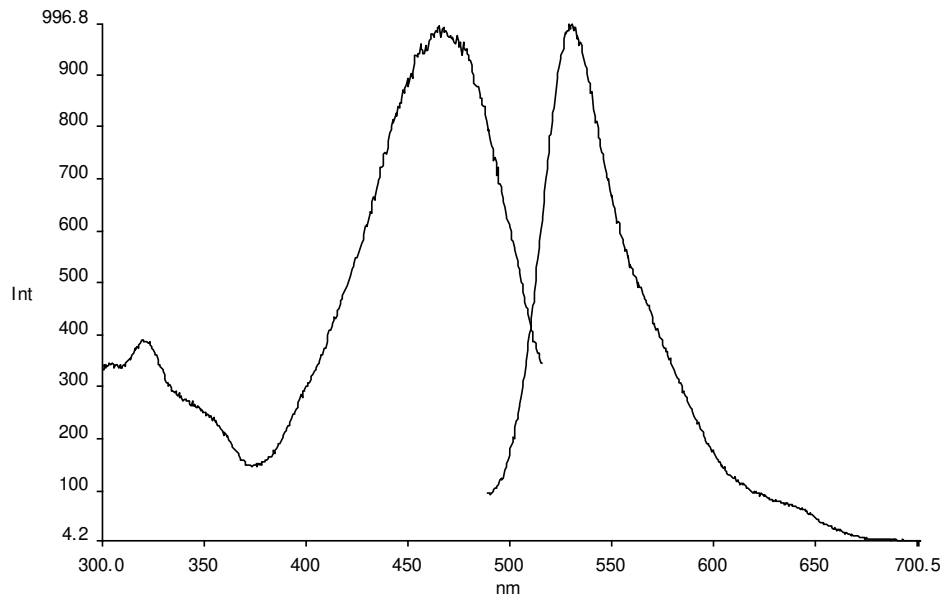
Şekil 3.123 DPP-2b2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.124 DPP-2b2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



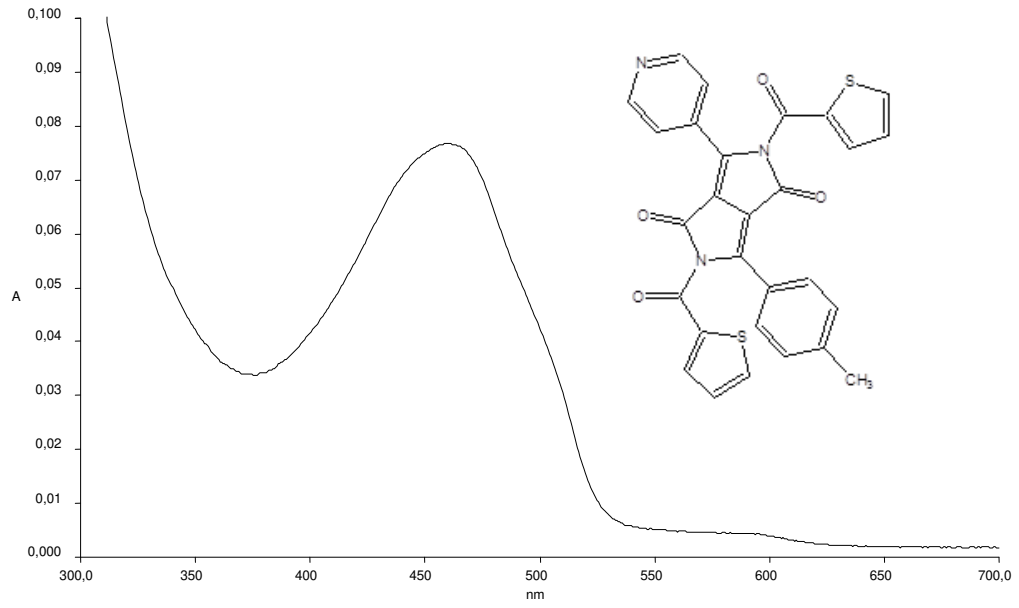
Şekil 3.125 DPP-2b2 türevinin PVC katı matrisinde alınan absorpsiyon spektrumu



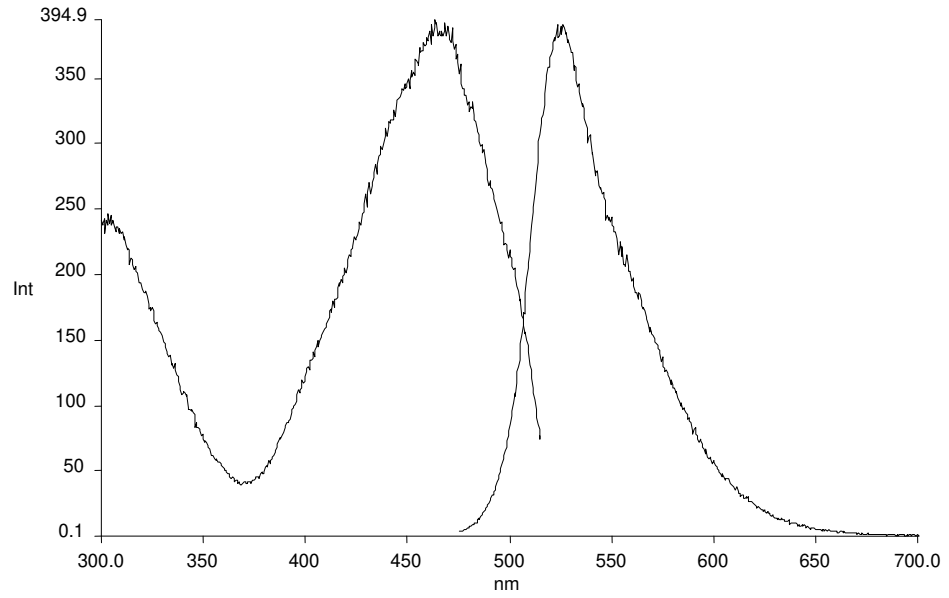
Şekil 3.126 DPP-2b2 türevinin PVC katı matrisinde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları

Tablo 3.68 DPP-2c2 türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : Lmol⁻¹cm⁻¹), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

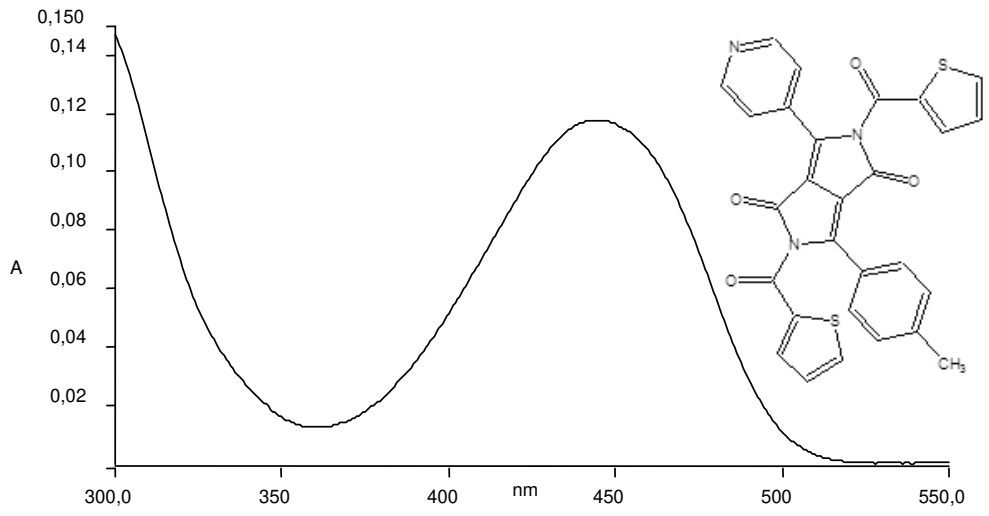
Çözücü	C (M)	$\lambda_{abs.}$ (nm)	$\lambda_{ex.}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ Lmol ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6x10 ⁻⁶	460	466	525	0,079	13167	65	62	
ACN		445	445	522	0,12	19500	77	64	
CHCl ₃		453	456	522	0,098	16250	69	63	
THF		450	452	522	0,092	15367	72	63	0,55
Toluen		470	453	526	0,146	24333	56	61	
PVC		460	457	518	0,029	45669	58	62	



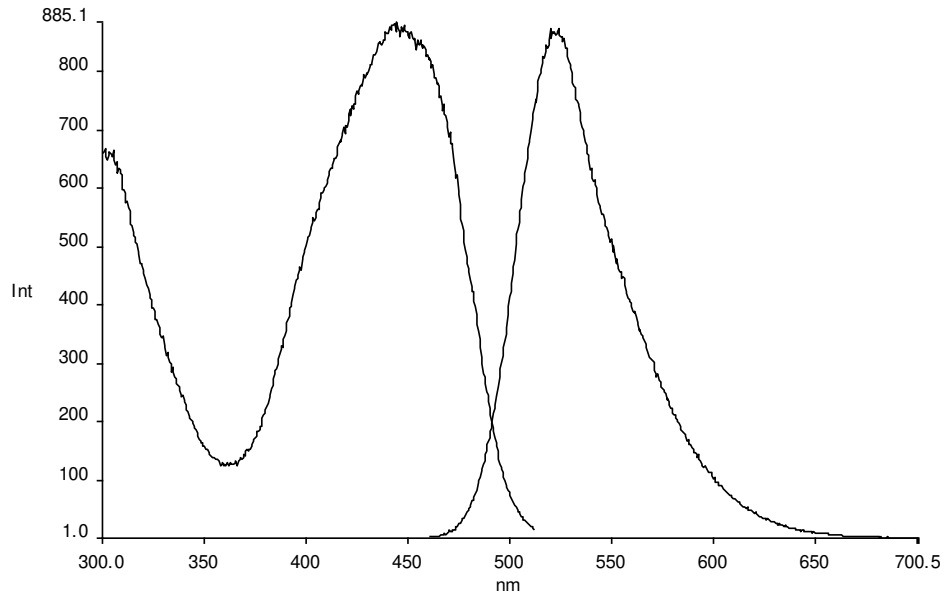
Şekil 3.127 DPP-2c2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



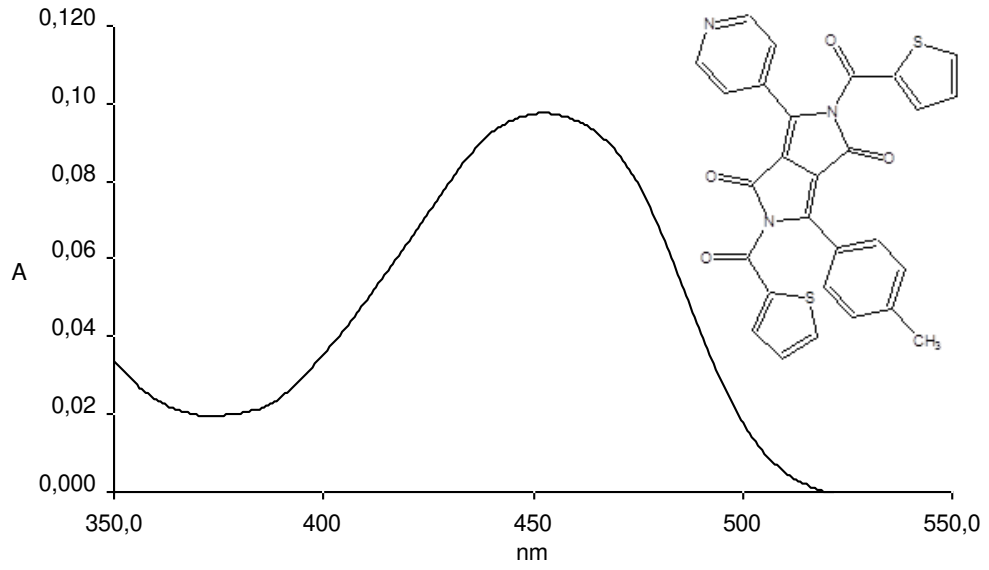
Şekil 3.128 DPP-2c2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



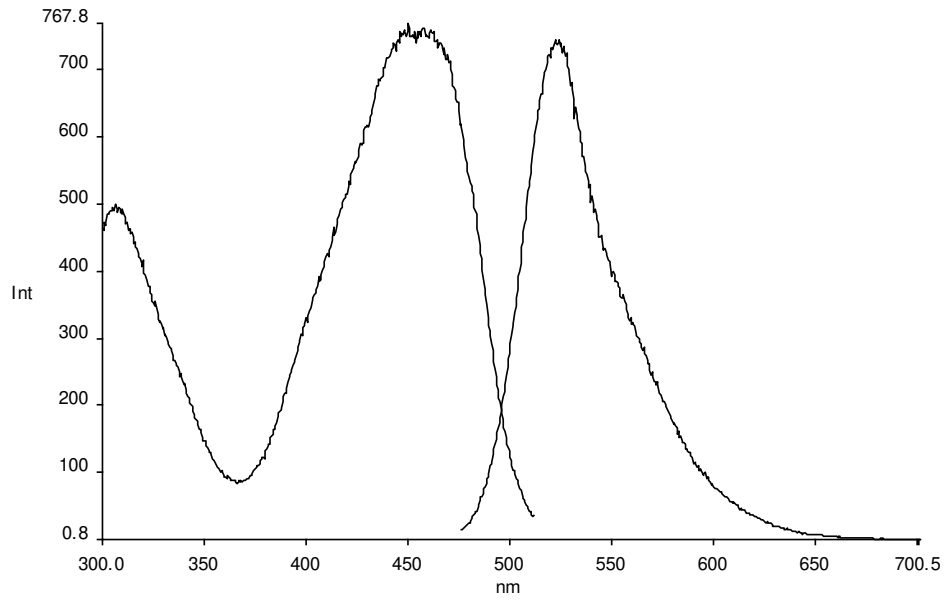
Şekil 3.129 DPP-2c2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



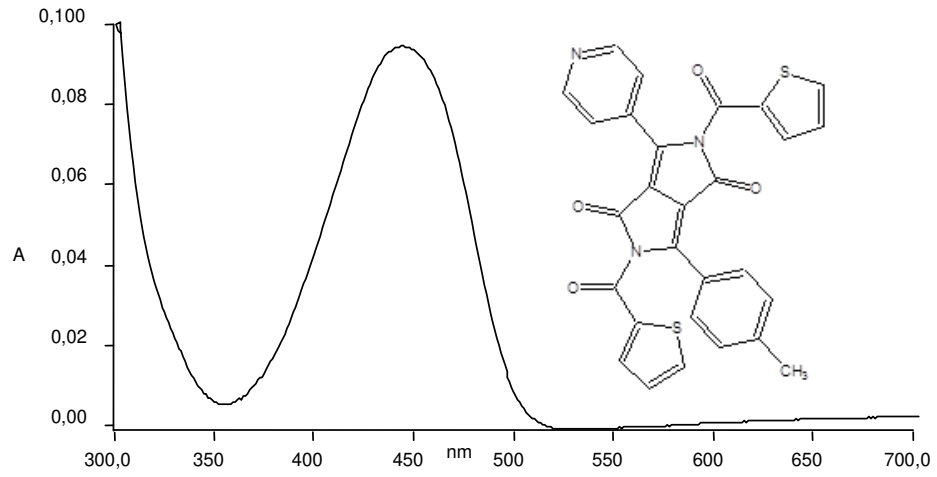
Şekil 3.130 DPP-2c2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



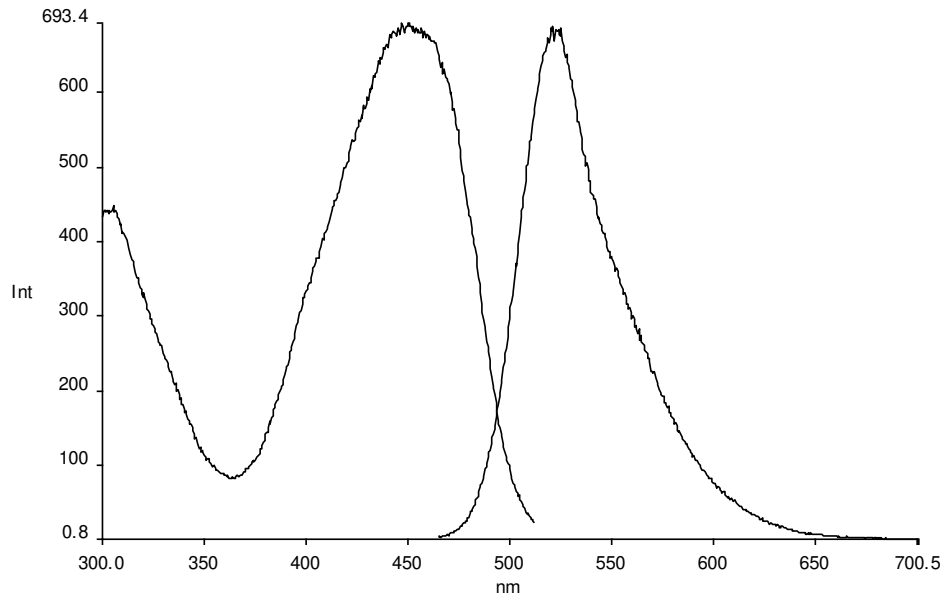
Şekil 3.131 DPP-2c2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



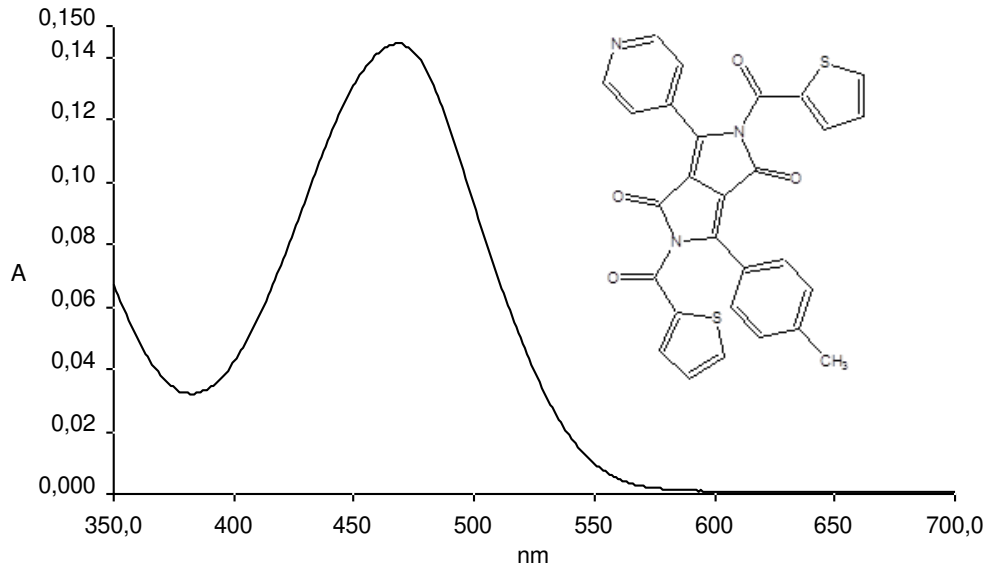
Şekil 3.132 DPP-2c2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



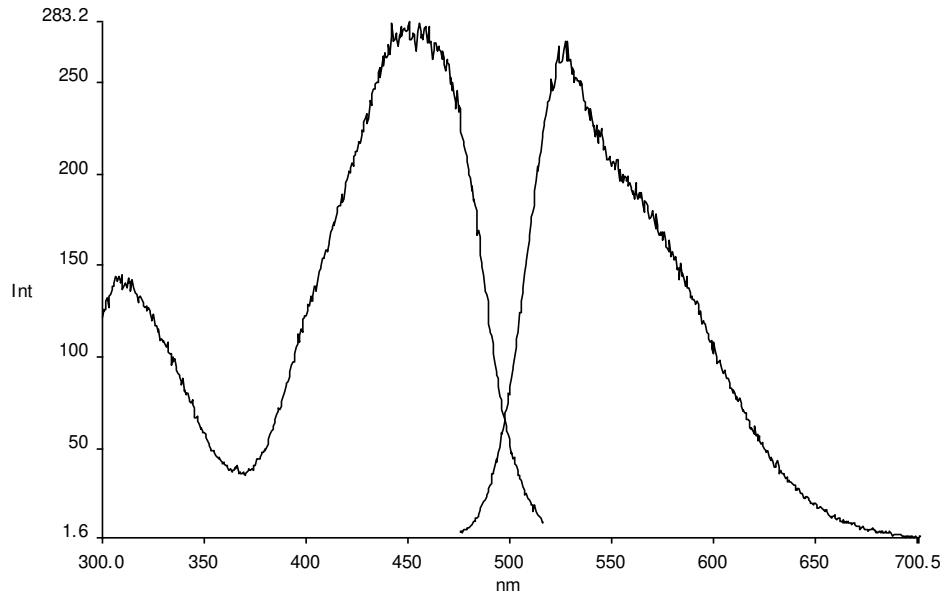
Şekil 3.133 DPP-2c2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



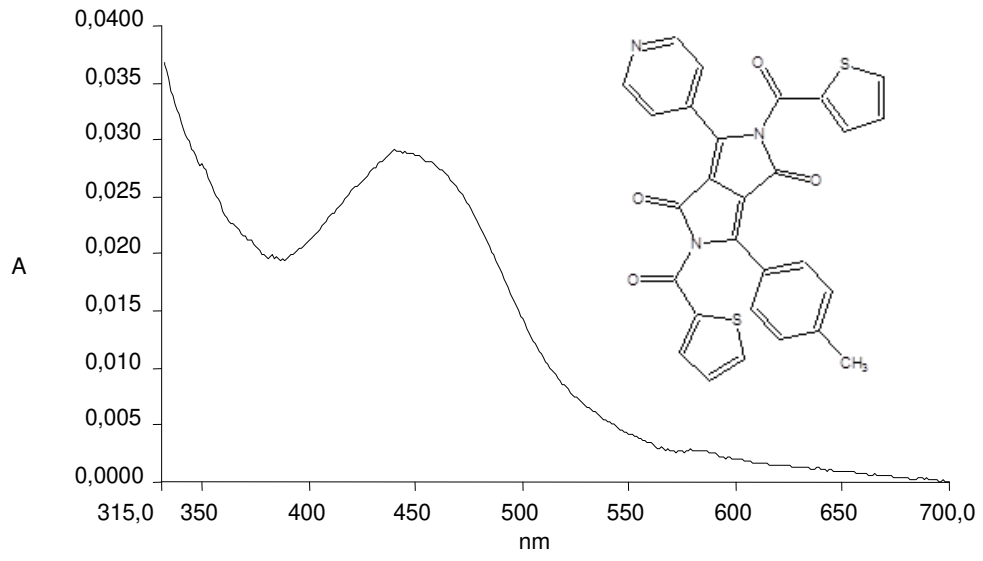
Şekil 3.134 DPP-2c2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon- eksitasyon spektrumları



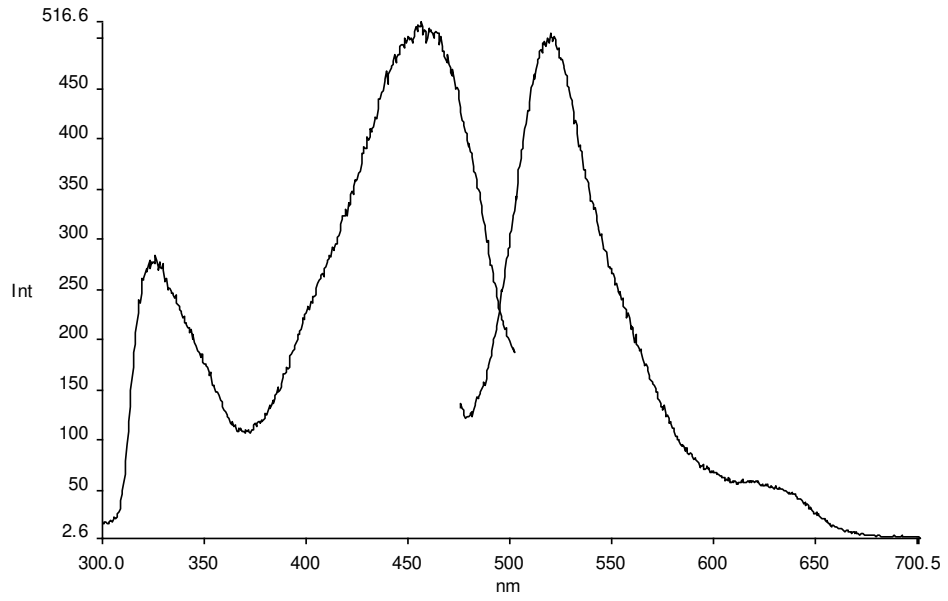
Şekil 3.135 DPP-2c2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.136 DPP-2c2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



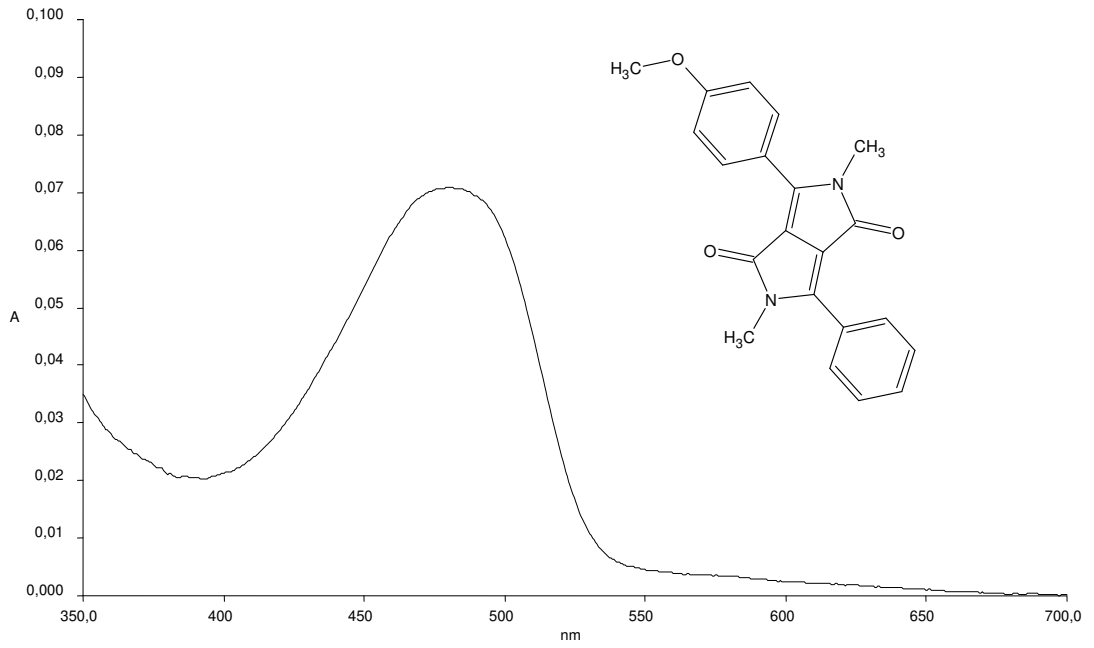
Şekil 3.137 DPP-2c2 türevinin PVC katı matriksinde alınan absorpsiyon spektrumu



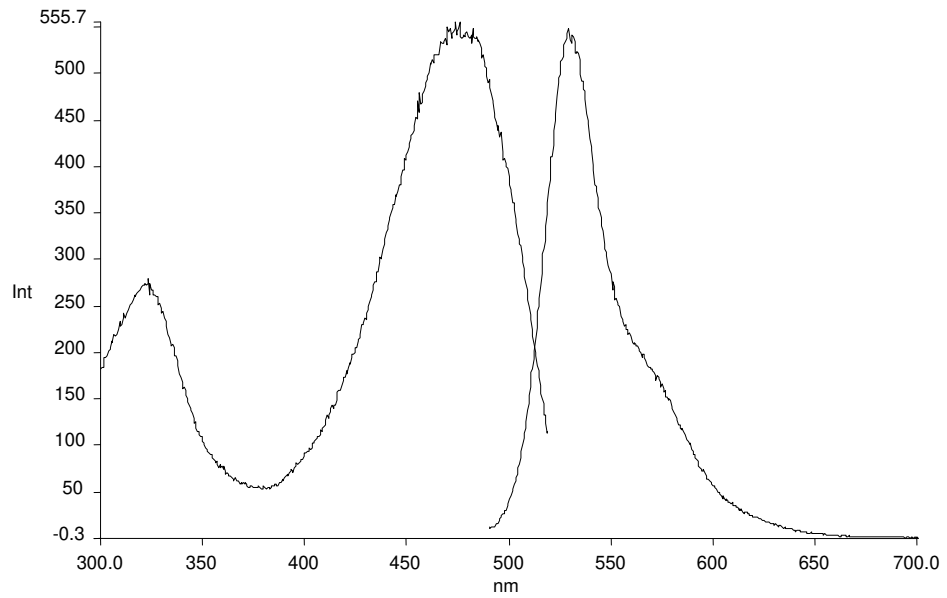
Şekil 3.138 DPP-2c2 türevinin PVC katı matriksinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.69 DPP-3a2 türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

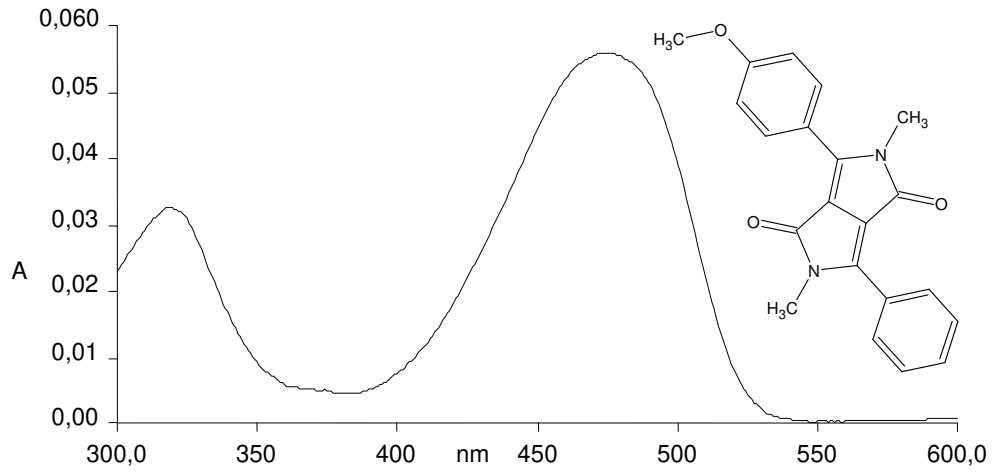
Çözücü	C (M)	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6×10^{-6}	481	476	529	0,071	11833	48	59	
ACN		476	470	525	0,056	9333	49	60	
CHCl_3		481	476	528	0,054	9000	47	59	
THF		484	477	528	0,054	9000	44	59	0,96
Toluen		485	479	531	0,047	7833	46	59	
PVC		495	482	532	0,123	128000	37	58	



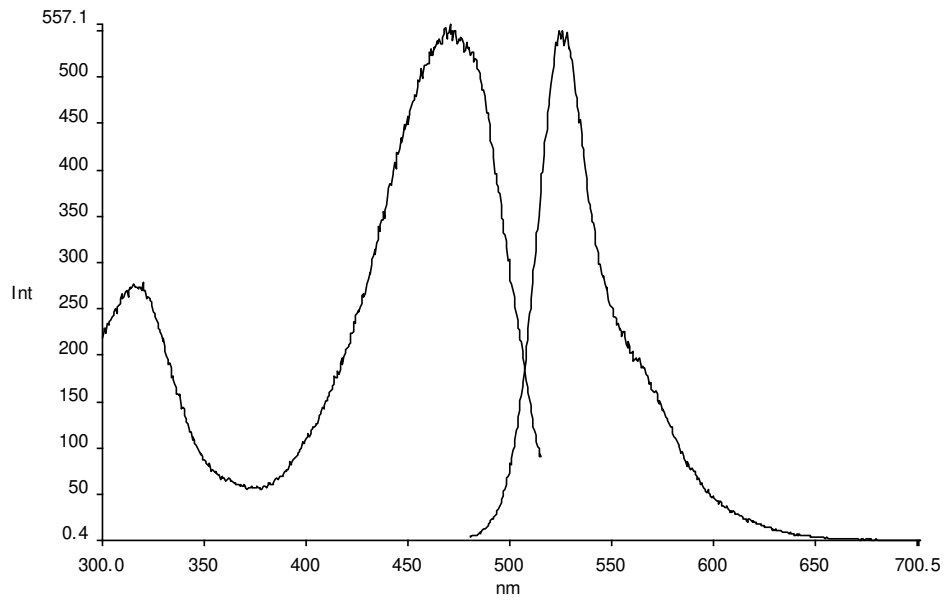
Şekil 3.139 DPP-3a2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



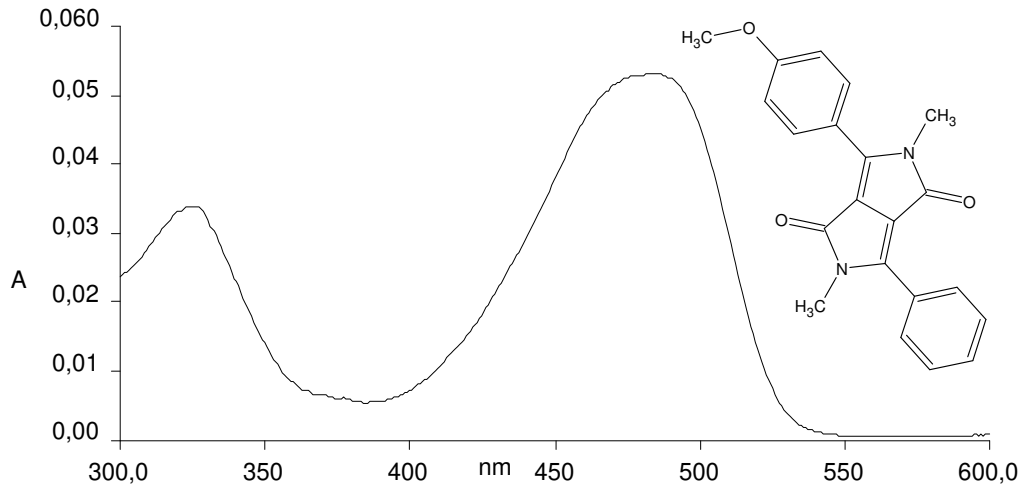
Şekil 3.140 DPP-3a2 türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



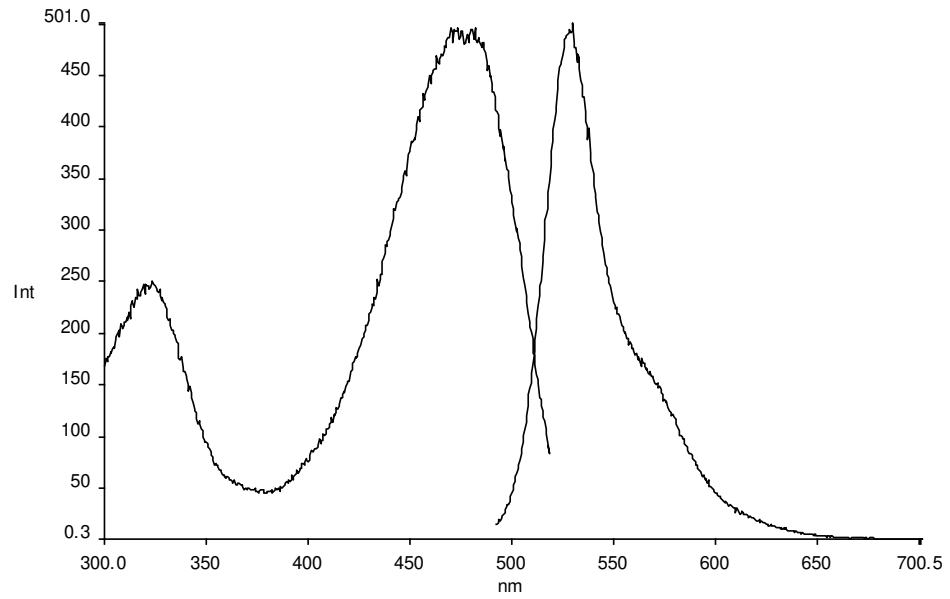
Şekil 3.141 DPP-3a2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



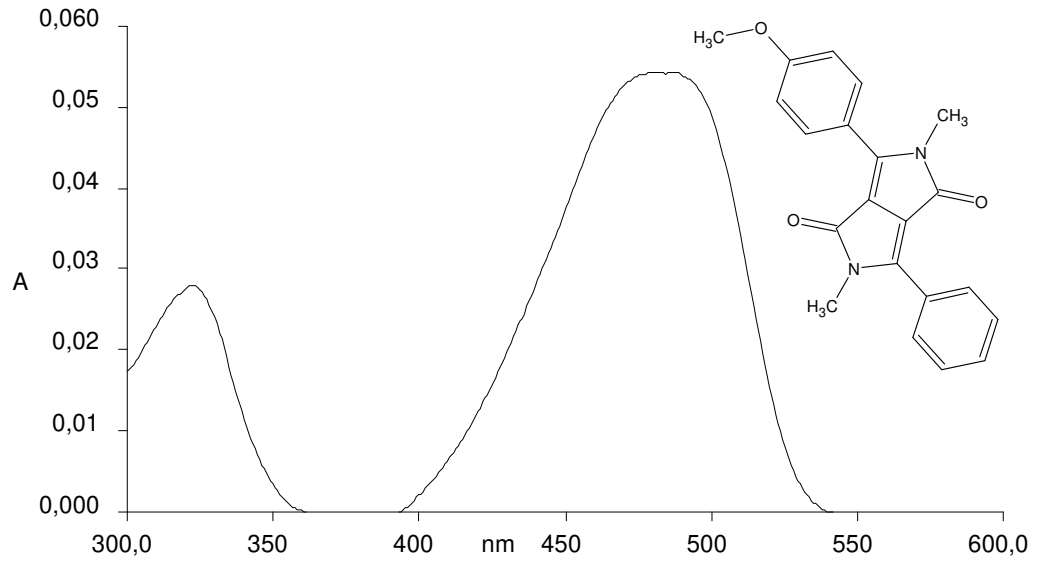
Şekil 3.142 DPP-3a2 türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



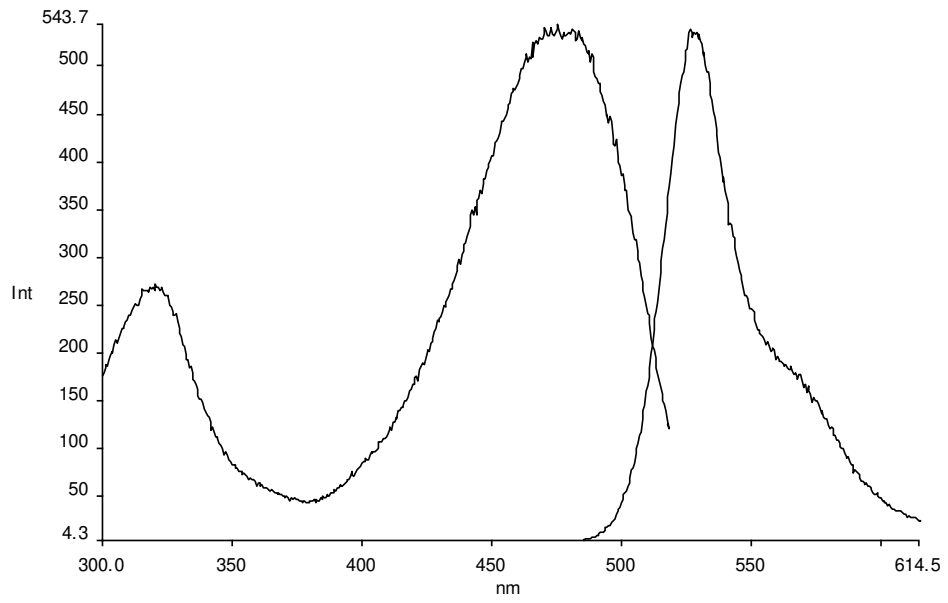
Şekil 3.143 DPP-3a2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



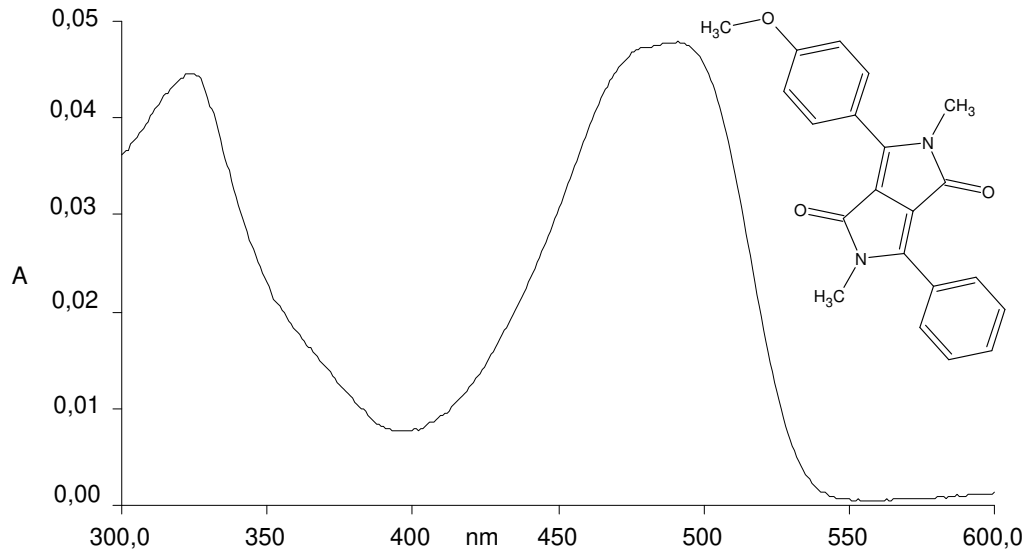
Şekil 3.144 DPP-3a2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



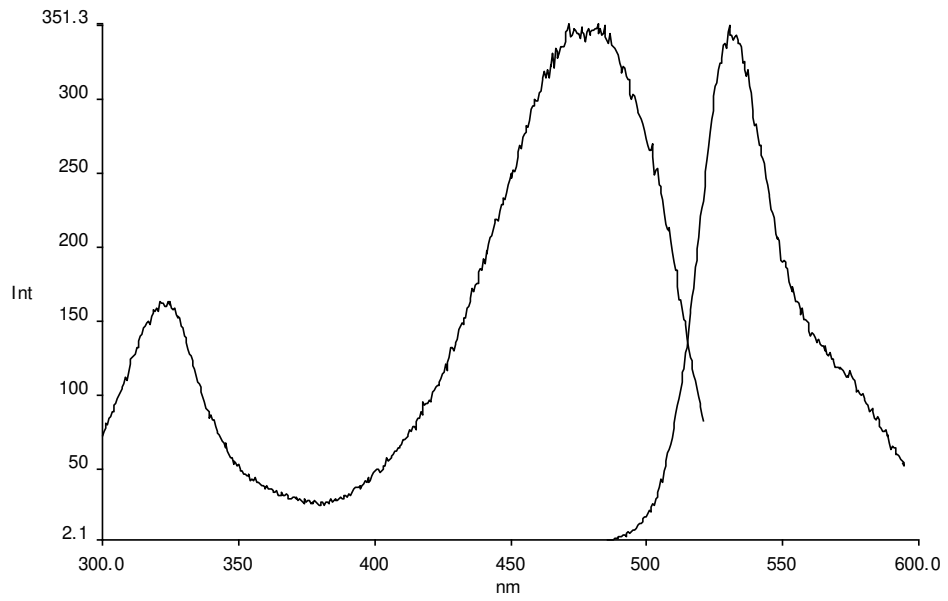
Şekil 3.145 DPP-3a2 türevinin tetrahidrofuranda alınan absorpsiyon spektrumu



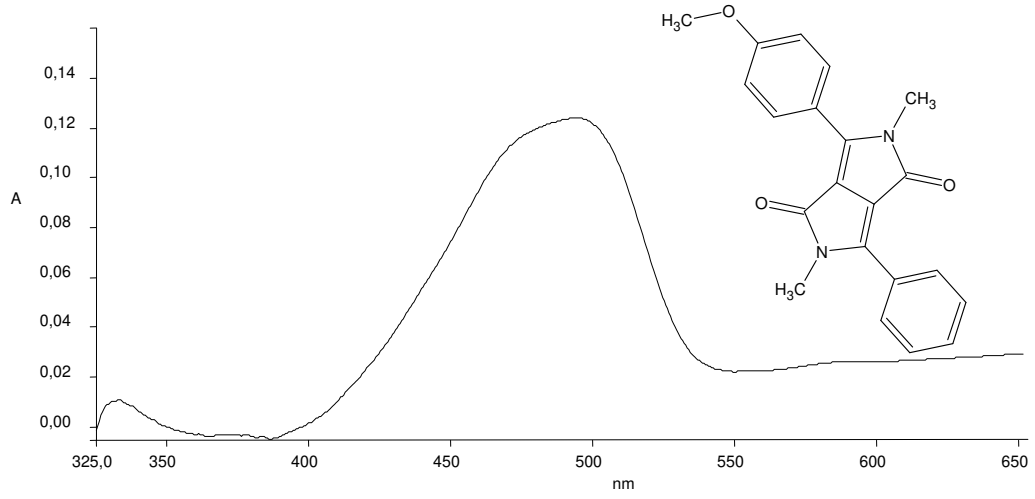
Şekil 3.146 DPP-3a2 türevinin tetrahidrofuranda alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



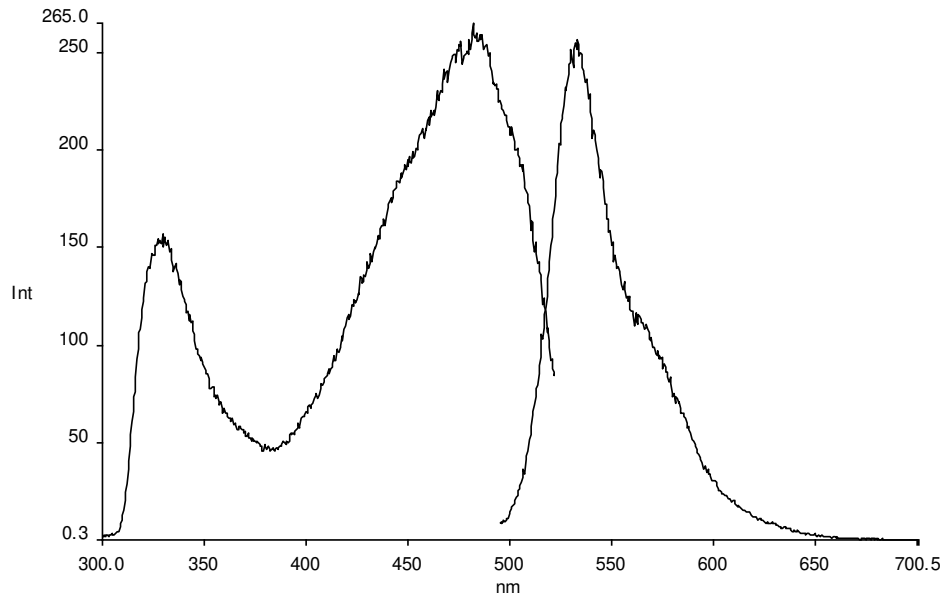
Şekil 3.147 DPP-3a2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.148 DPP-3a2 türevinin tolüen çözütüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



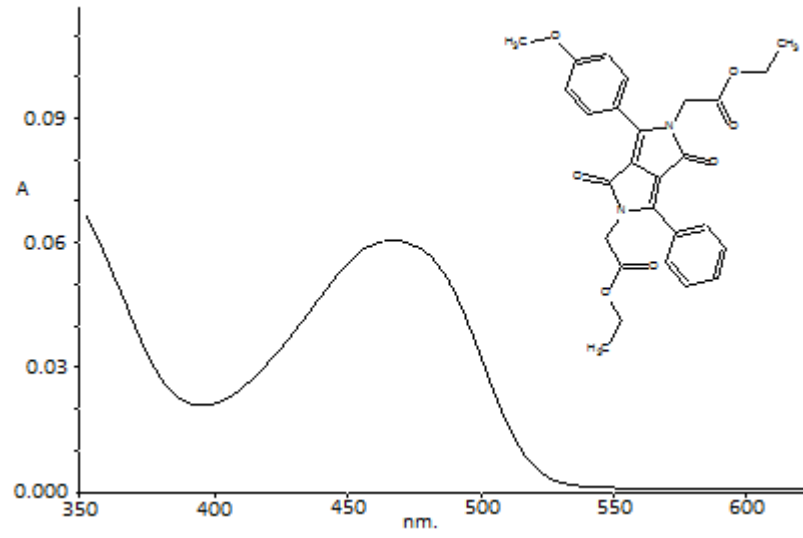
Şekil 3.149 DPP-3a2 türevinin PVC katı matrisinde alınan absorpsiyon spektrumu



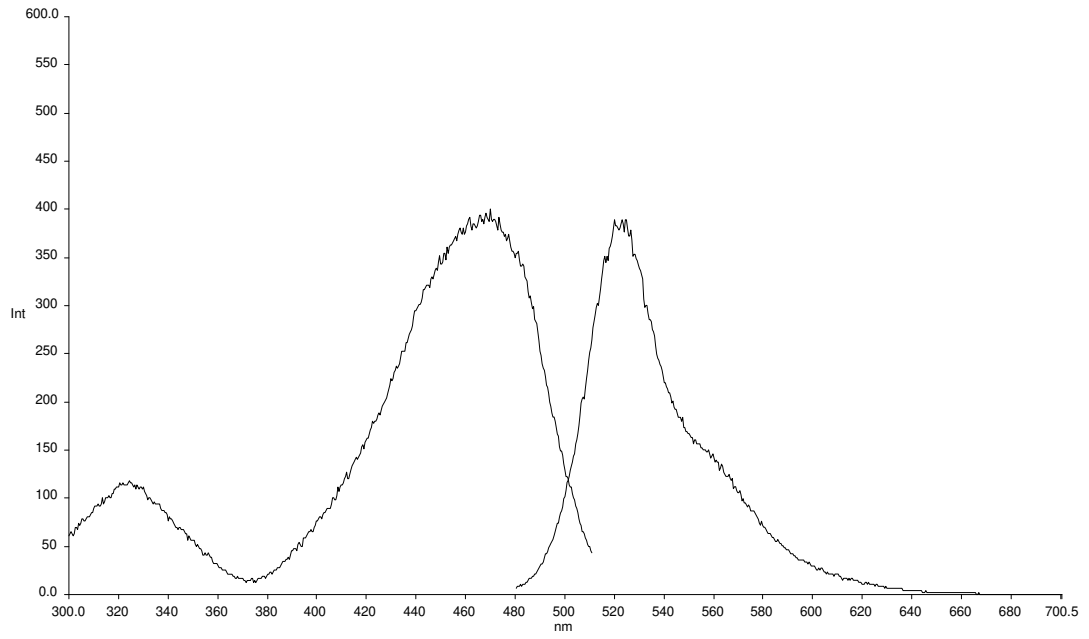
Şekil 3.150 DPP-3a2 türevinin PVC katı matrisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.70 DPP-3b2 türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

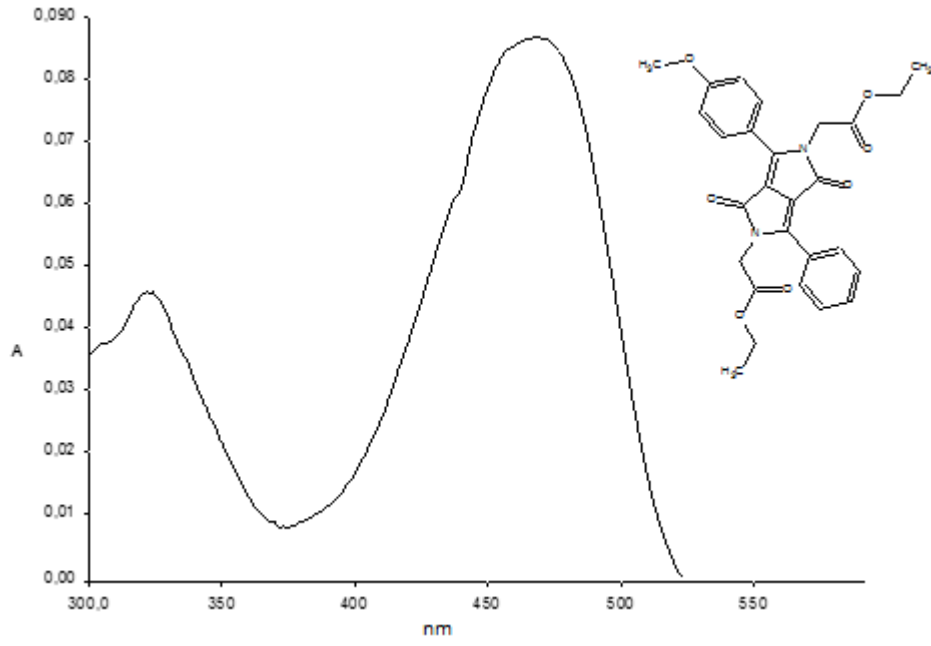
Çözücü	C (M)	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol	ϕ_F
DMF	6×10^{-6}	467	472	521	0,06	10000	54	61	
CHCl_3		466	466	522	0,086	14333	56	61	
THF		466	466	520	0,085	14167	54	61	0,99
PVC		473	466	525	0,25	37941	52	60	



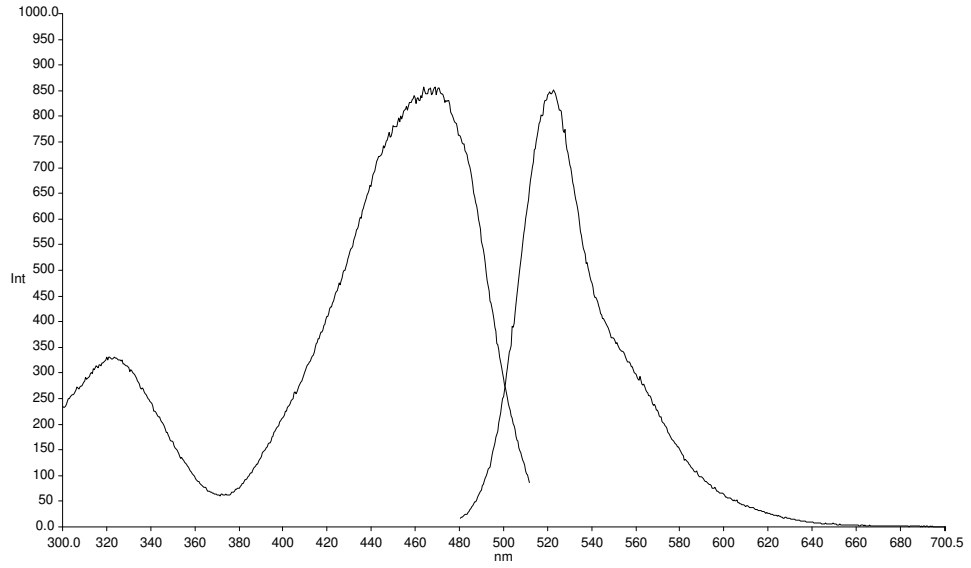
Şekil 3.151 DPP-3b2 türevinin dimetilformamid çözütüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



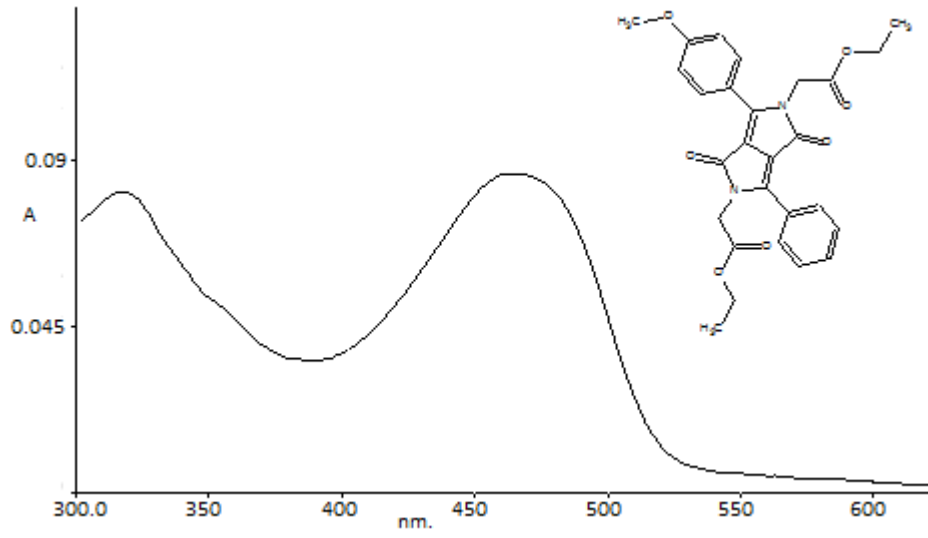
Şekil 3.152 DPP-3b2 türevinin dimetilformamid çözütüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



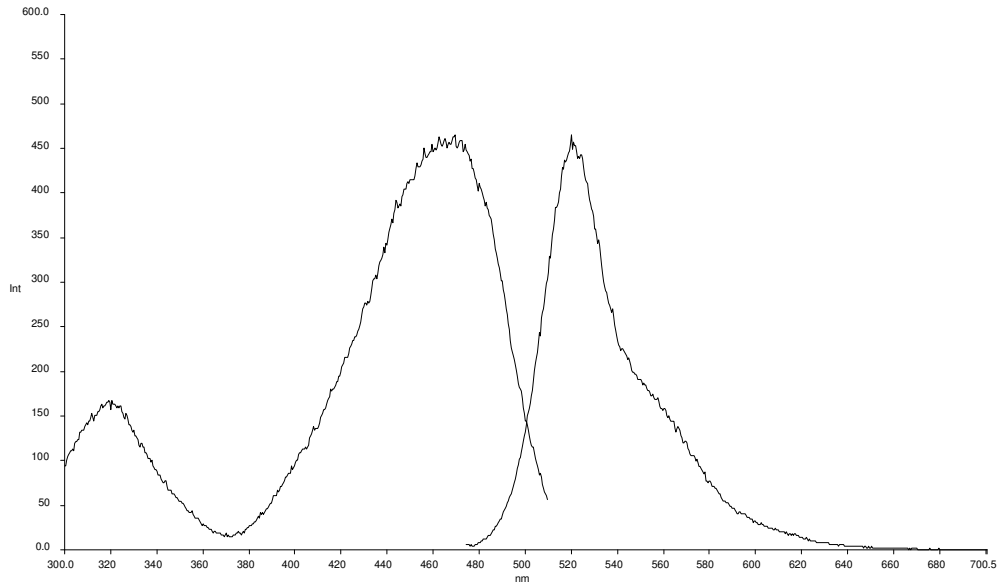
Şekil 3.153 DPP-3b2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



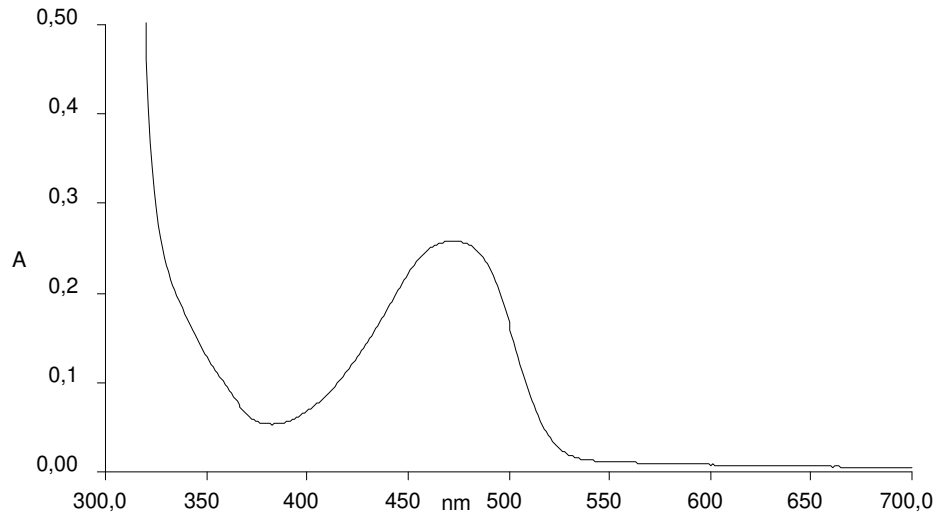
Şekil 3.154 DPP-3b2 türevinin kloroform çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



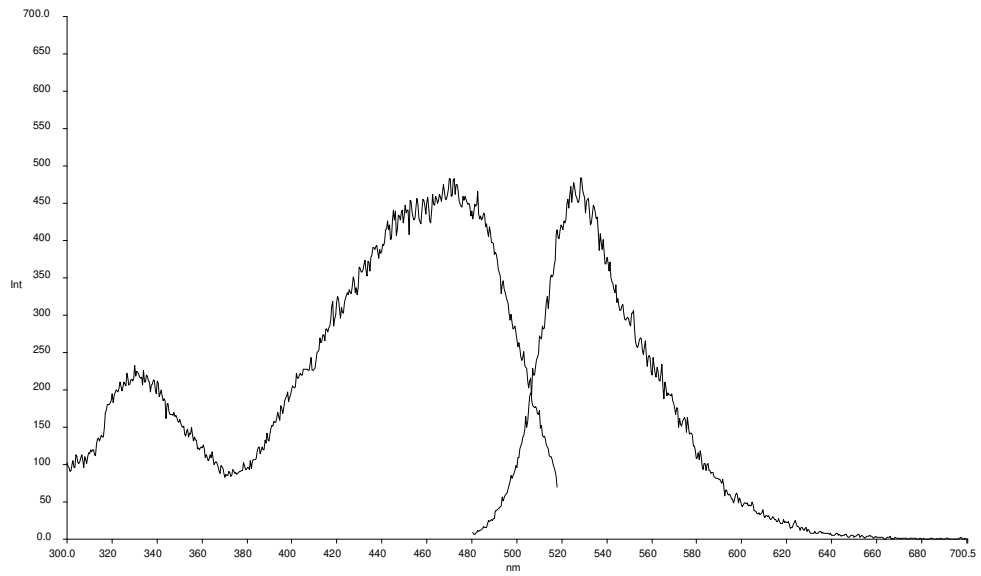
Şekil 3.155 DPP-3b2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.156 DPP-3b2 türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



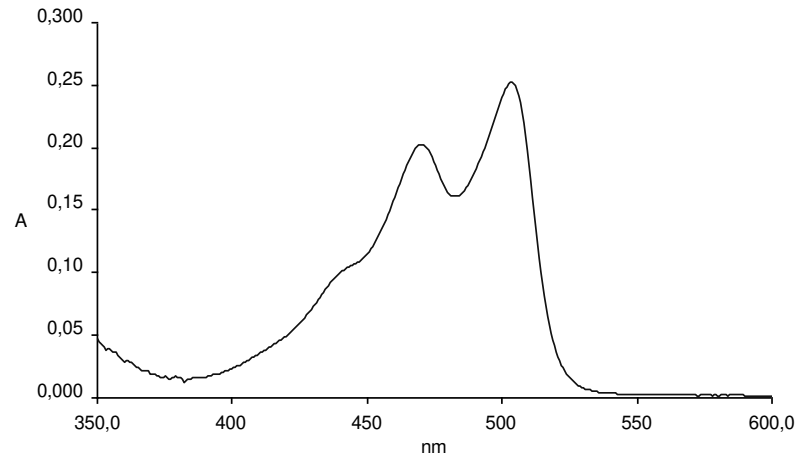
Şekil 3.157 DPP-3b2 türevinin PVC katı matrisinde alınan absorpsiyon spektrumu



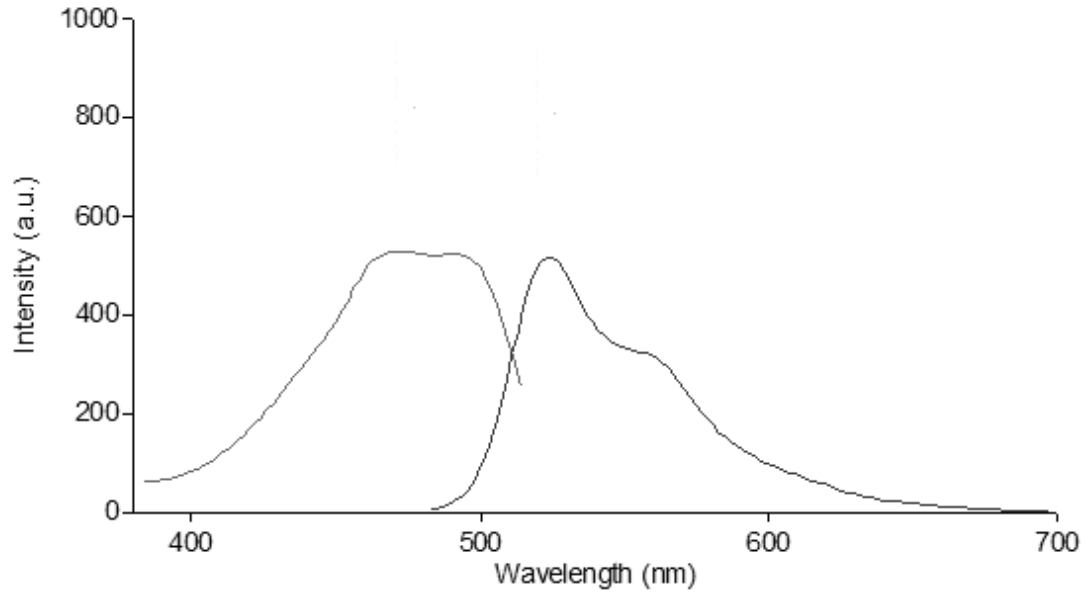
Şekil 3.158 DPP-3b2 türevinin PVC katı matrisinde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.71 Butil-DPP-H türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

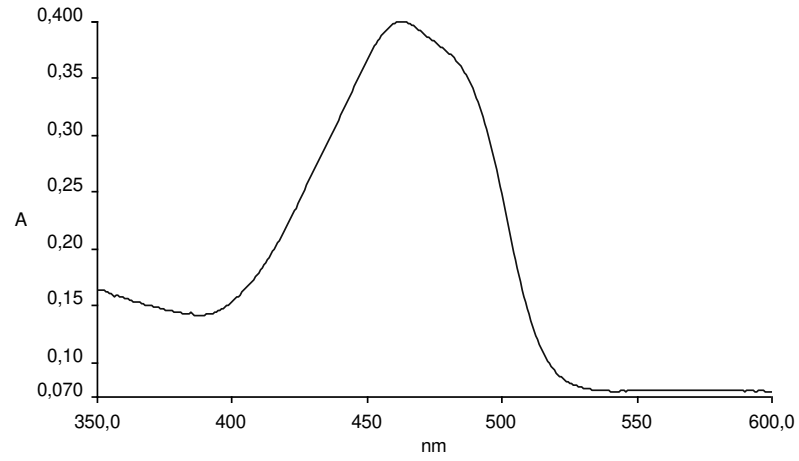
Çözücü	Derişim	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol
DMF	2×10^{-5}	469,490	474	523	13500	54	60,83
ACN		463,485	468	518	19700	55	61,62
THF		467,493	468	521	11050	54	61,62
Toluen		474,493	467	525	16650	51	60,19
PVC		479,514	469	561	62000	82	59,60



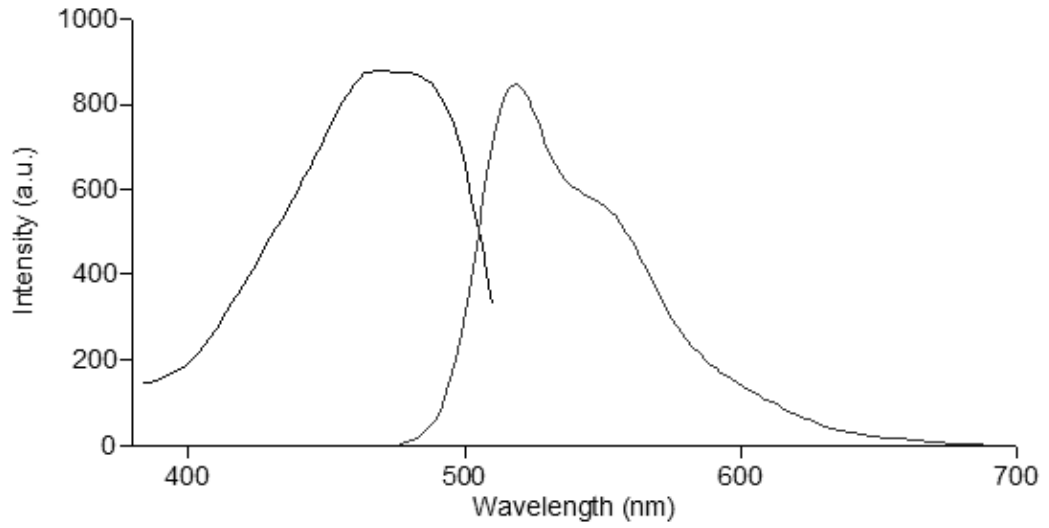
Şekil 3.159 Butil-DPP-H türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



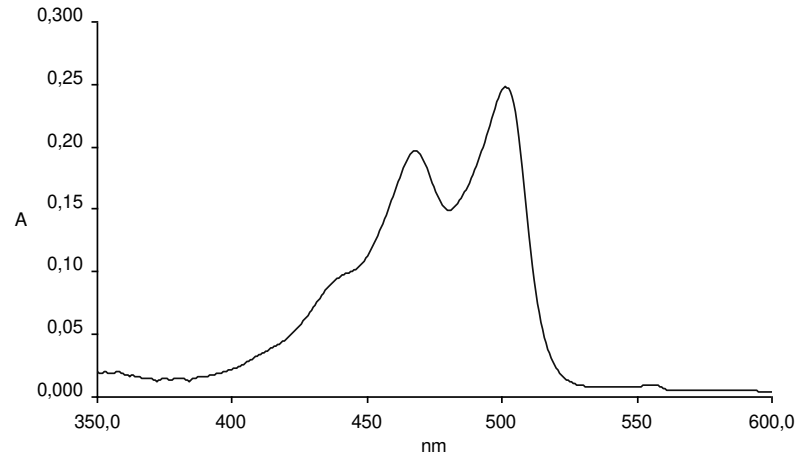
Şekil 3.160 Butil-DPP-H türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



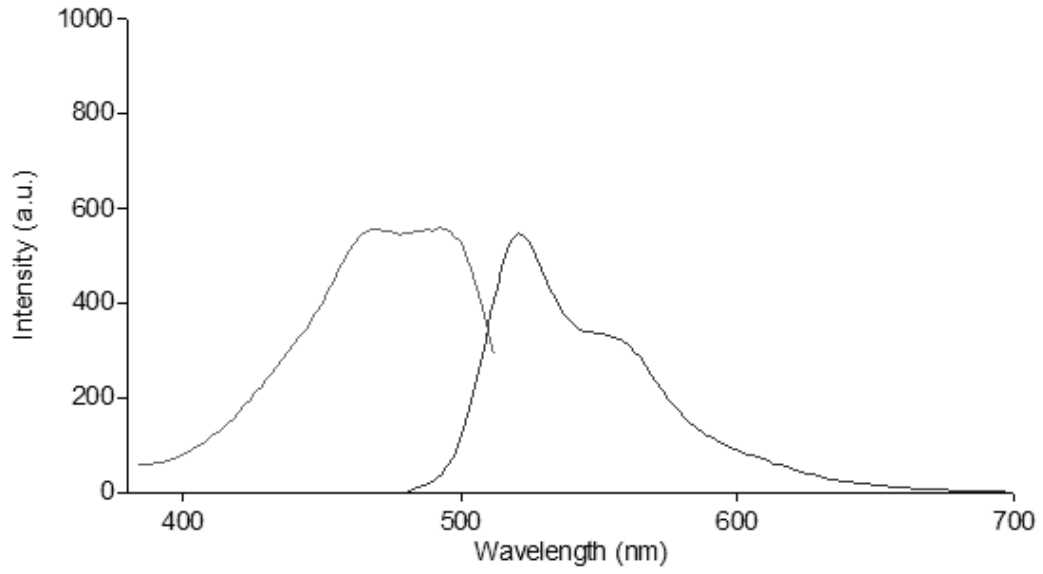
Şekil 3.161 Butil-DPP-H türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.162 Butil-DPP-H türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



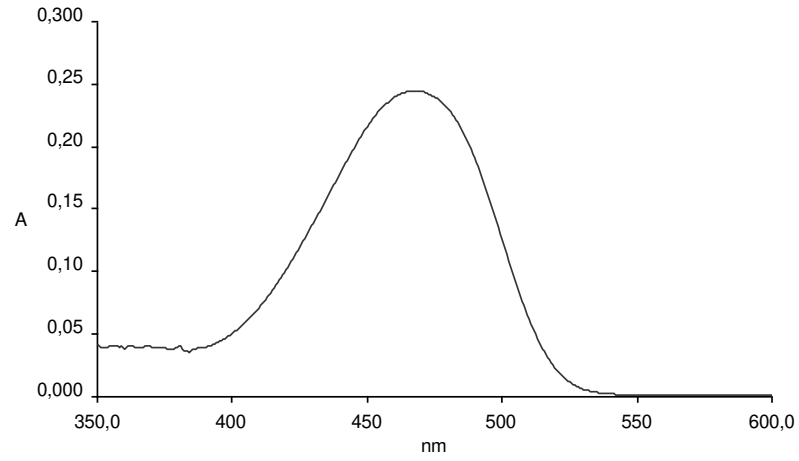
Şekil 3.163 Butil-DPP-H türevinin tetrahidrofur an çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



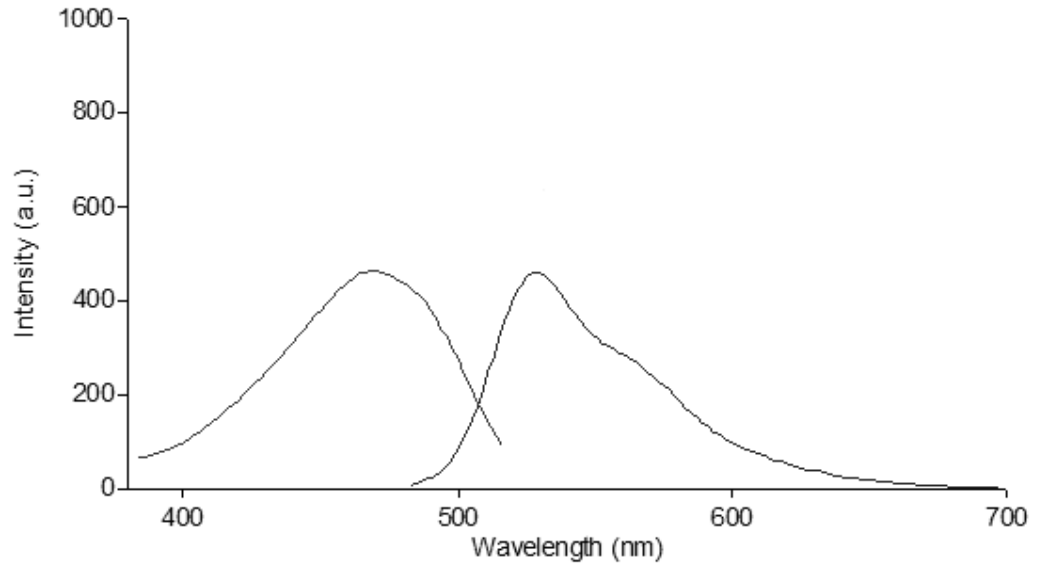
Şekil 3.164 Butil-DPP-H türevinin tetrahidrofur an çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.72 Butil-DPP-Butil türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

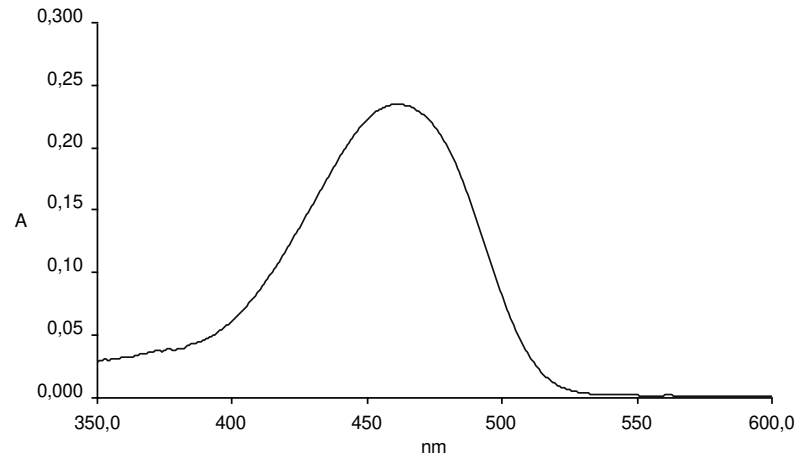
Çözücü	Derişim	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol
DMF	2×10^{-5}	465	470	529	12000	64	61,35
ACN		461	464	524	11650	63	61,89
THF		470	471	526	15200	56	61,89
Toluen		473	471	532	16250	59	60,32
PVC		474	481	535	93000	61	60,39



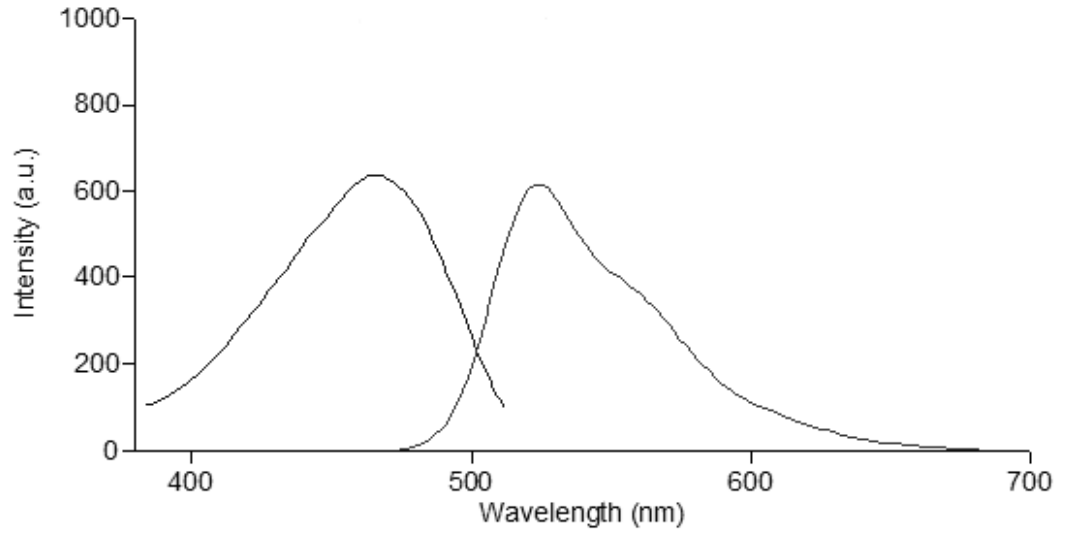
Şekil 3.165 Butil-DPP-Butil türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



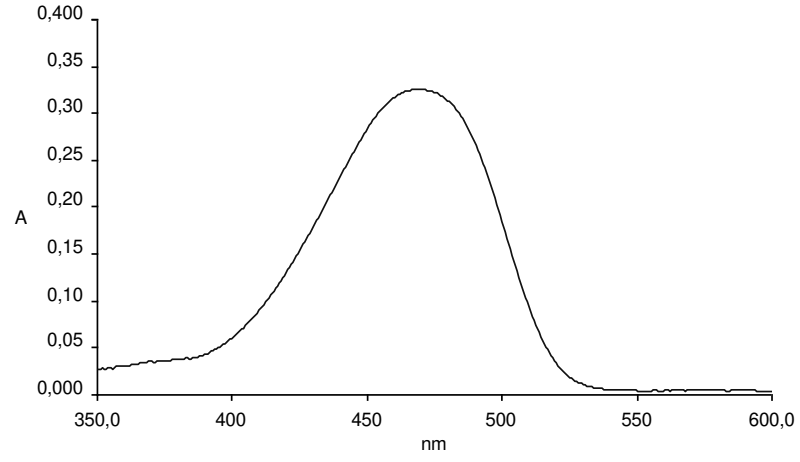
Şekil 3.166 Butil-DPP-Butil türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



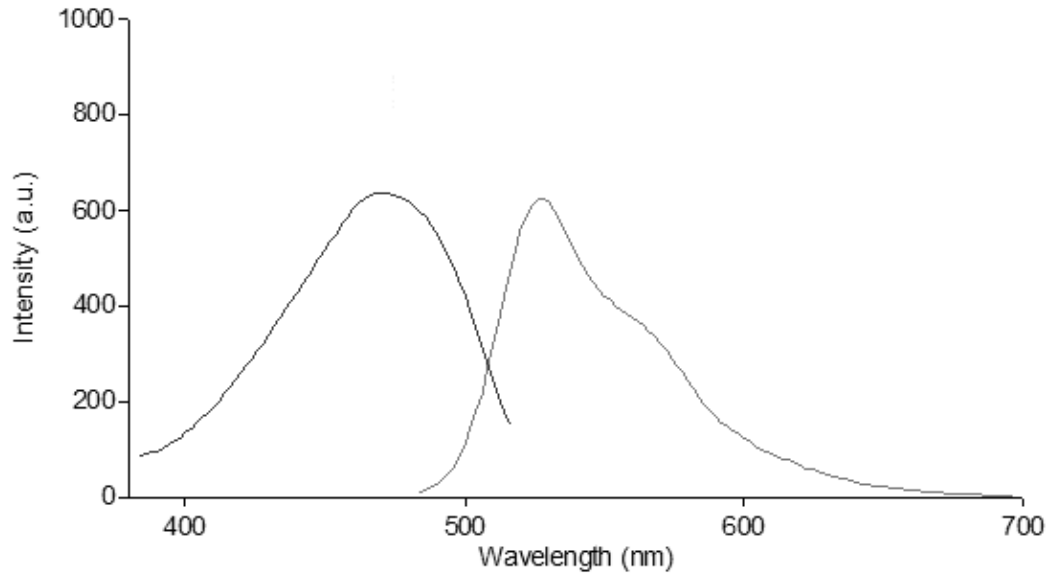
Şekil 3.167 Butil-DPP-Butil türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.168 Butil-DPP-Butil türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



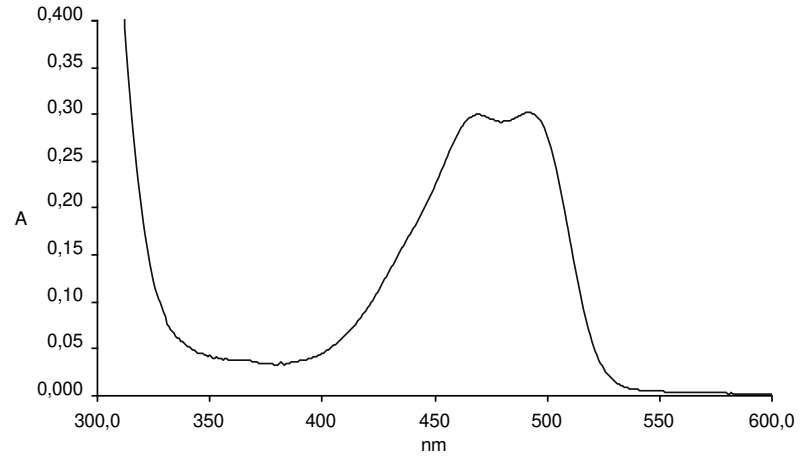
Şekil 3.169 Butil-DPP-Butil türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



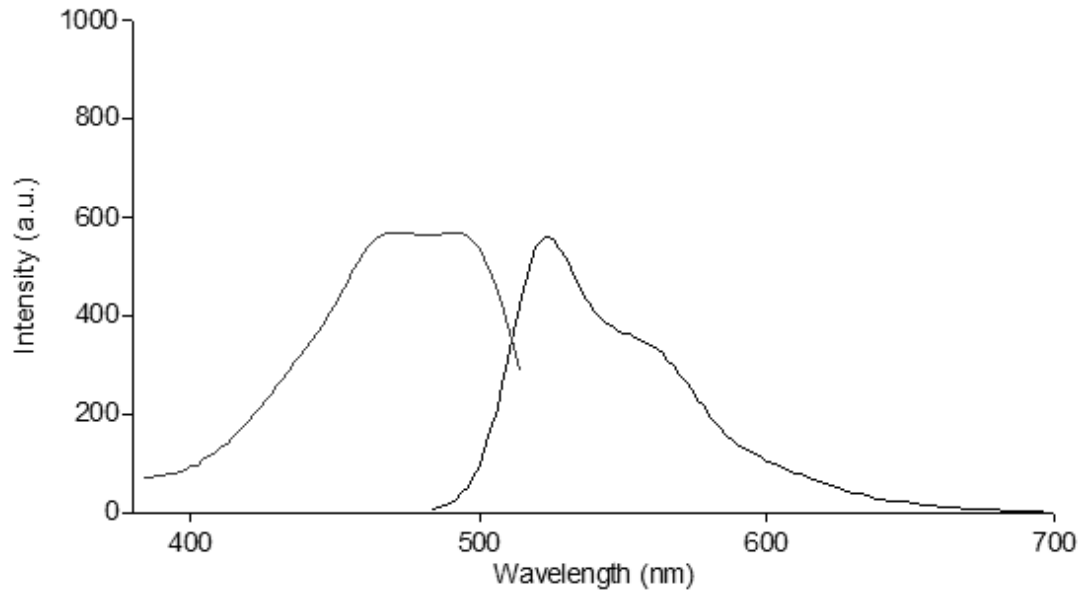
Şekil 3.170 Butil-DPP-Butil türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.73 Hekzil-DPP-H türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

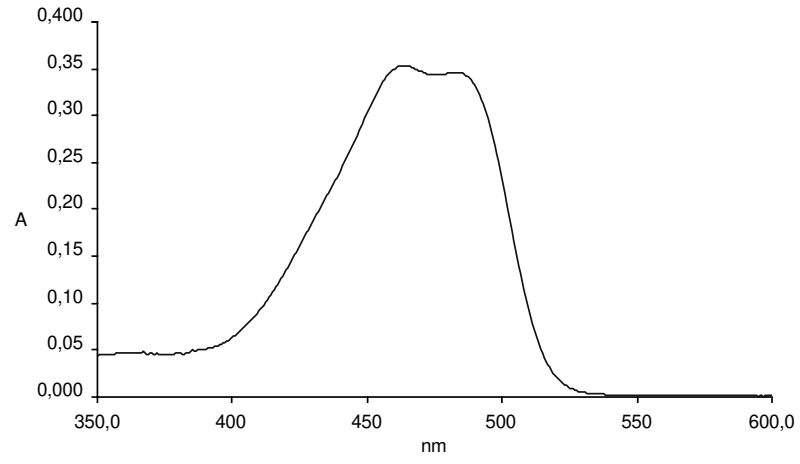
Çözücü	Derişim	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol
DMF	2×10^{-5}	470,491	470	524	15000	54	60,70
ACN		462,482	469	518	18350	56	61,75
THF		468,492	470	522	37500	54	61,75
Toluen		467,494	469	525	28000	58	61,10
PVC		477,513	468	559	105400	82	59,80



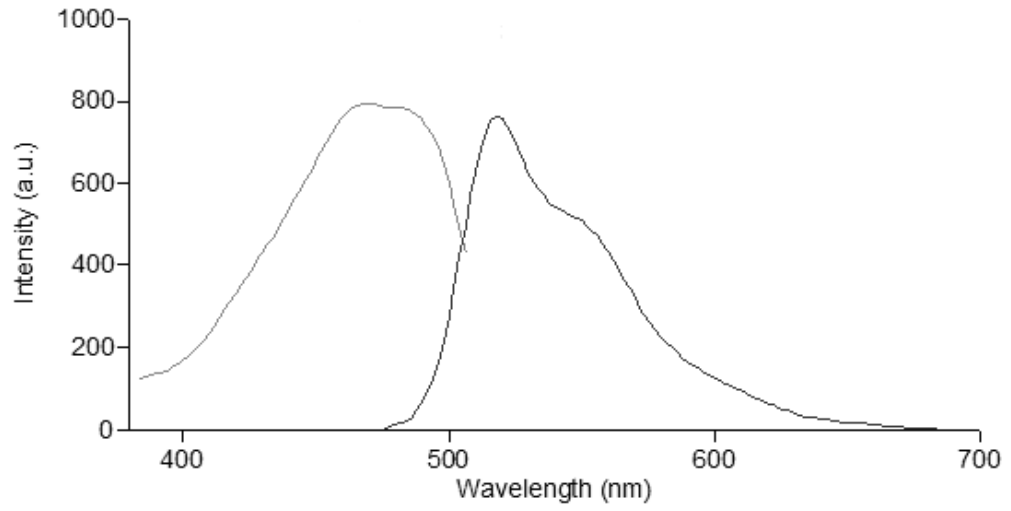
Şekil 3.171 Hekzil-DPP-H türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



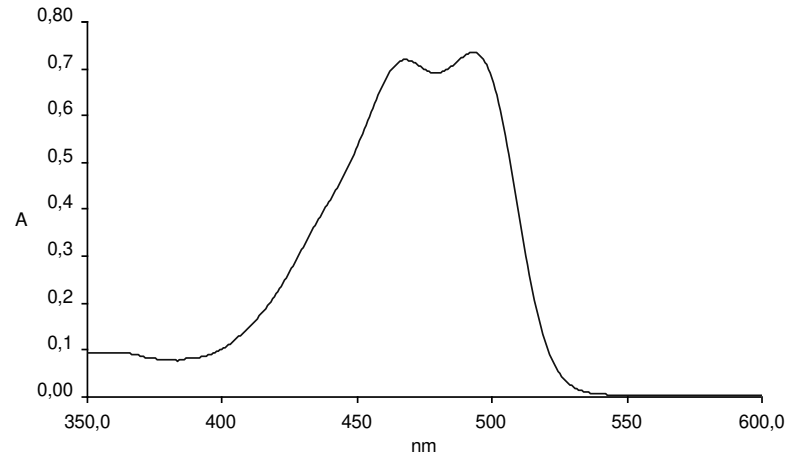
Şekil 3.172 Hekzil-DPP-H türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



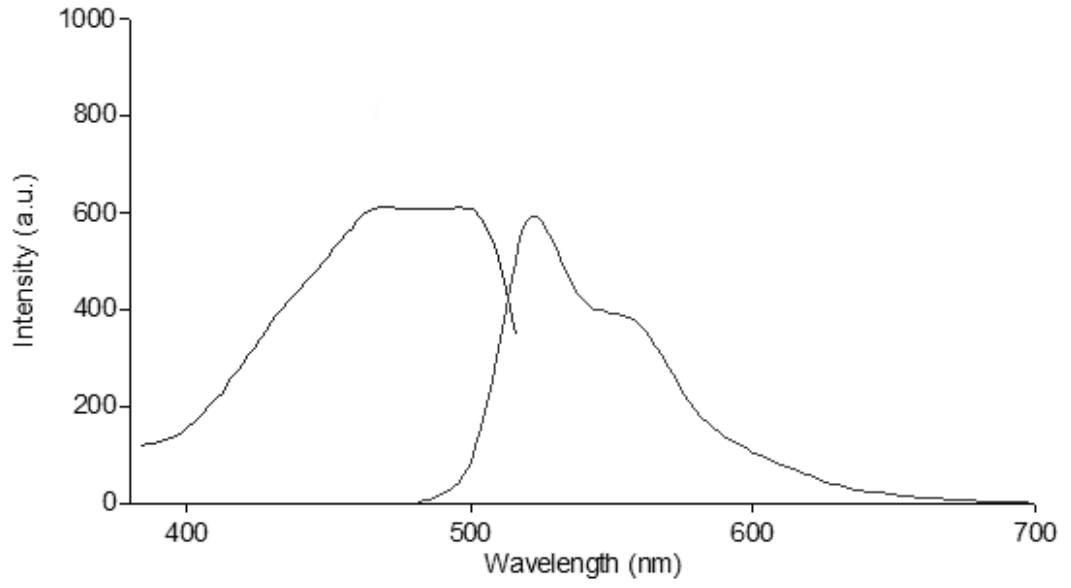
Şekil 3.173 Hekzil-DPP-H türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.174 Hekzil-DPP-H türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



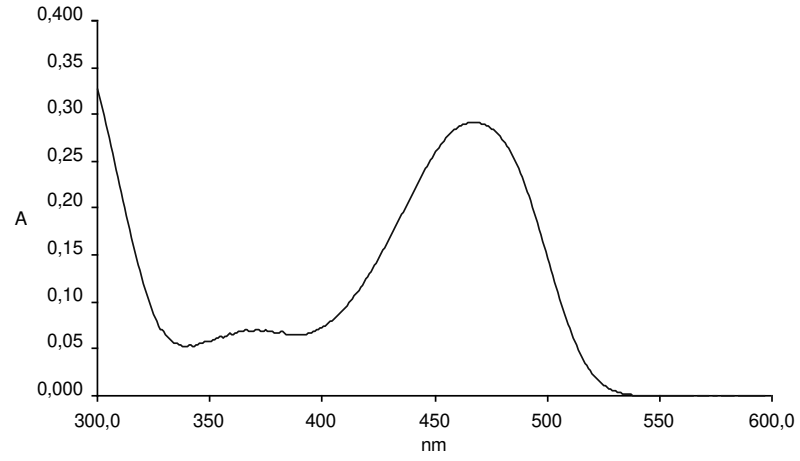
Şekil 3.175 Hekzil-DPP-H türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



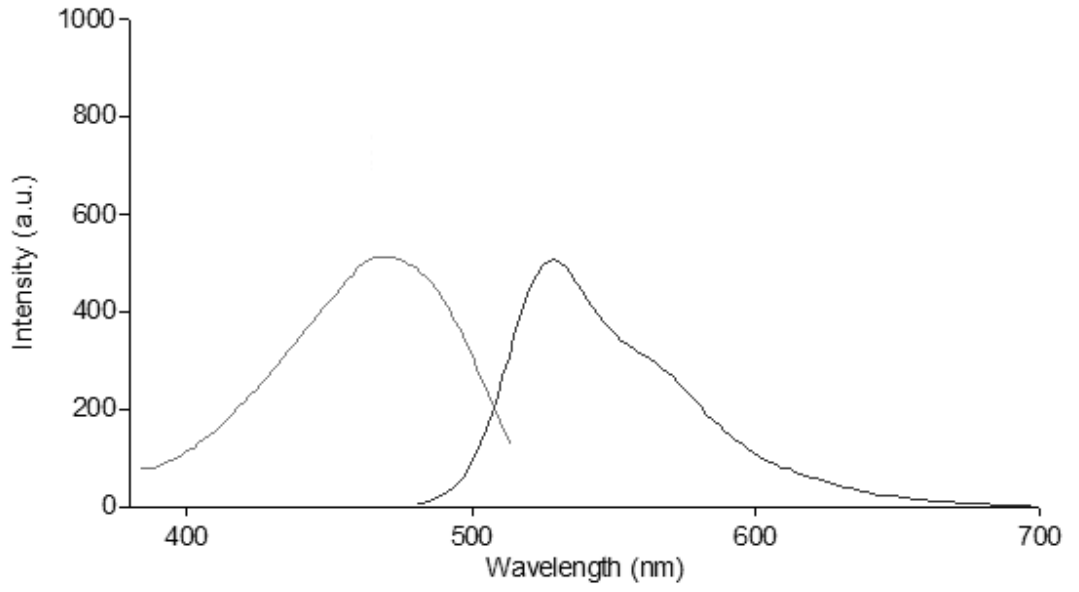
Şekil 3.176 Hekzil-DPP-H türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.74 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : Lmol⁻¹cm⁻¹), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

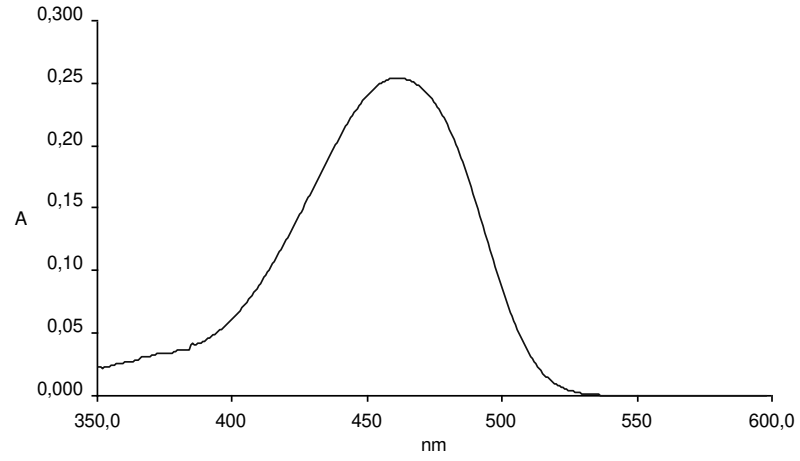
Çözücü	Derişim	$\lambda_{abs.}$ (nm)	$\lambda_{ex.}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ Lmol ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol
DMF	2x10 ⁻⁵	461	468	528	14000	67	61,10
ACN		466	460	523	12250	57	62,02
THF		470	469	527	15800	57	62,02
Toluen		471	468	533	14650	62	60,57
PVC		474	484	537	106800	63	60,39



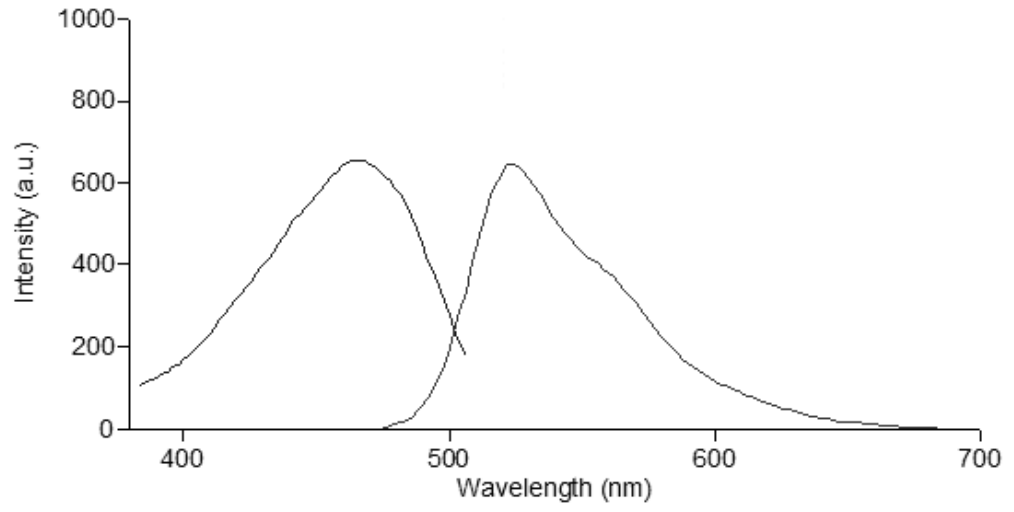
Şekil 3.177 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



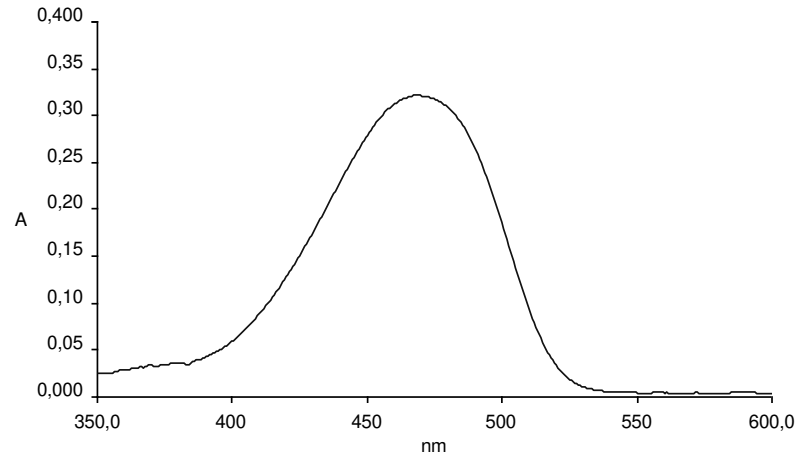
Şekil 3.178 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



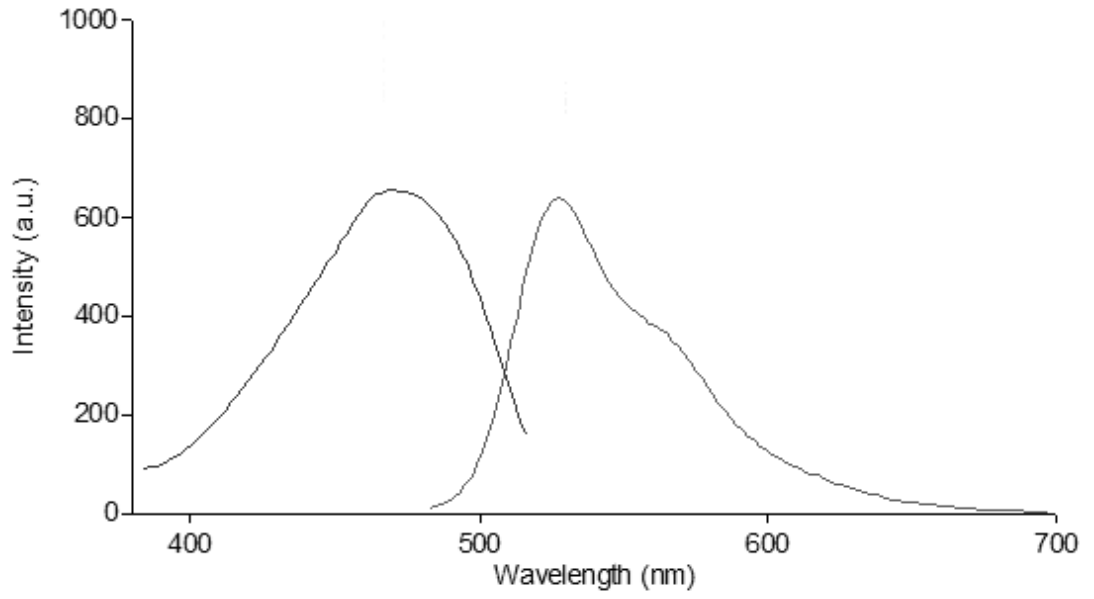
Şekil 3.179 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.180 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



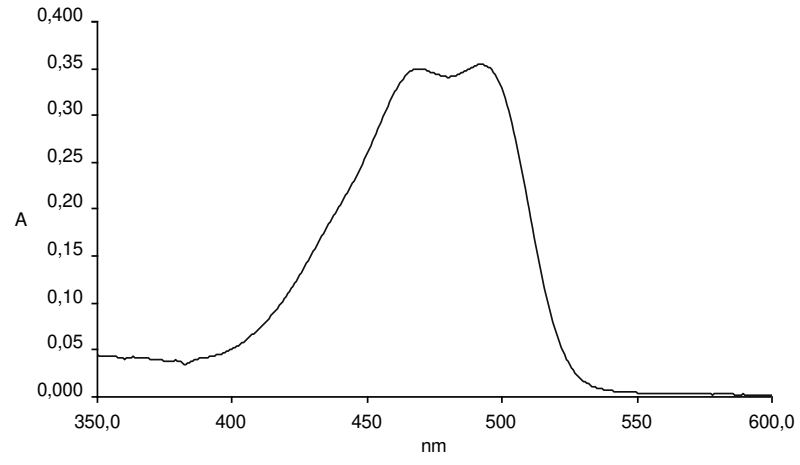
Şekil 3.181 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



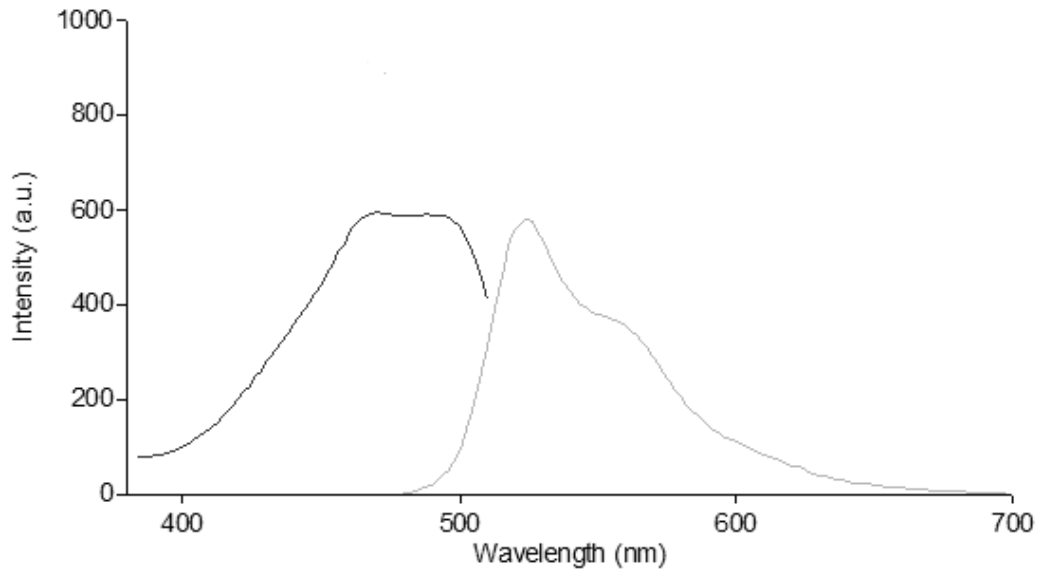
Şekil 3.182 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.75 Dodesil-DPP-H türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

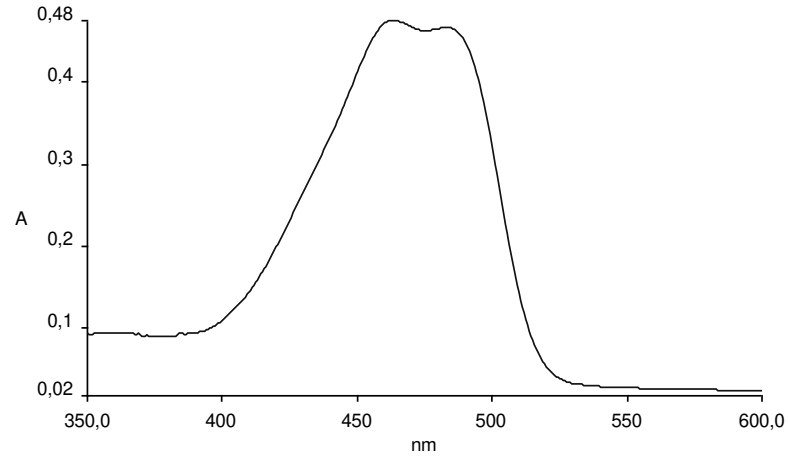
Çözücü	Derişim	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol
DMF	2×10^{-5}	466,491	470	523	17200	57	61,22
ACN		463,484	470	518	23000	55	61,62
THF		467,493	467	523	30000	56	61,62
Toluen		468,494	470	525	25900	57	60,96
PVC		473,512	467	558	52600	85	60,32



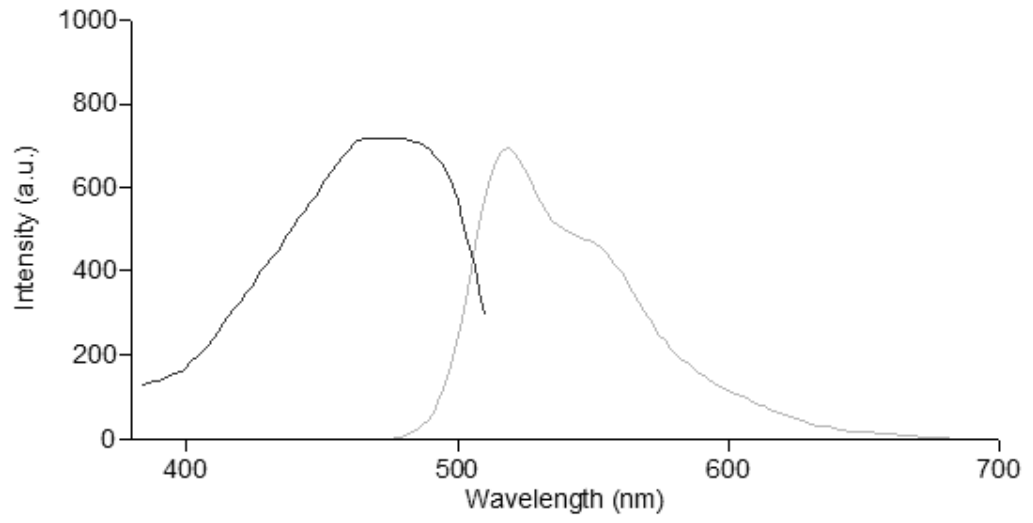
Şekil 3.183 Dodesil-DPP-H türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



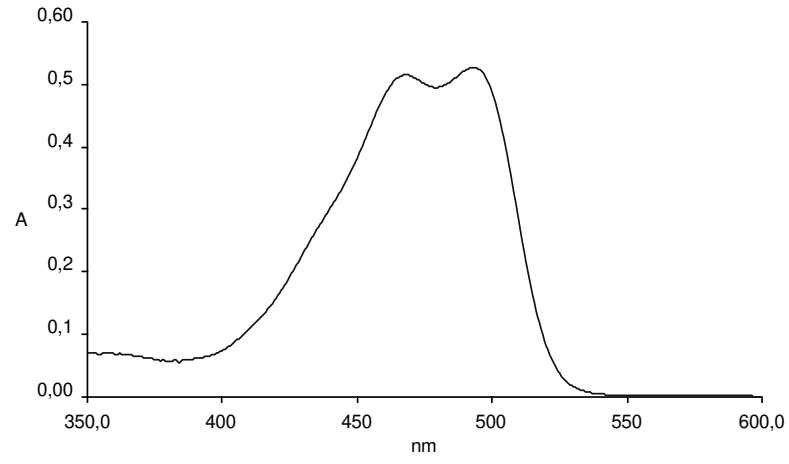
Şekil 3.184 Dodesil-DPP-H türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



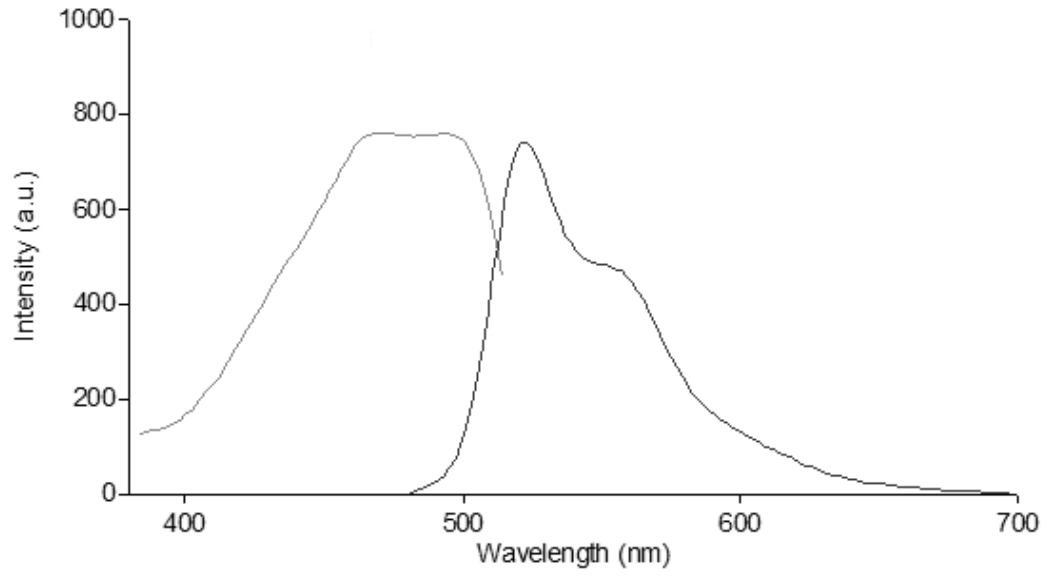
Şekil 3.185 Dodesil-DPP-H türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.186 Dodesil-DPP-H türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



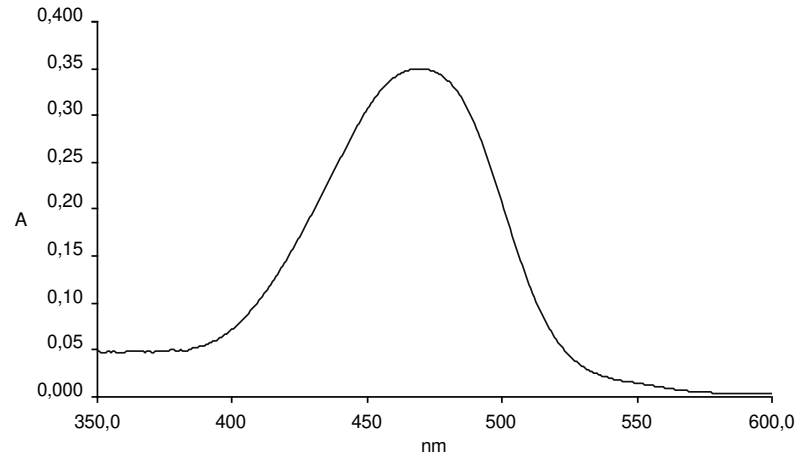
Şekil 3.187 Dodesil-DPP-H türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



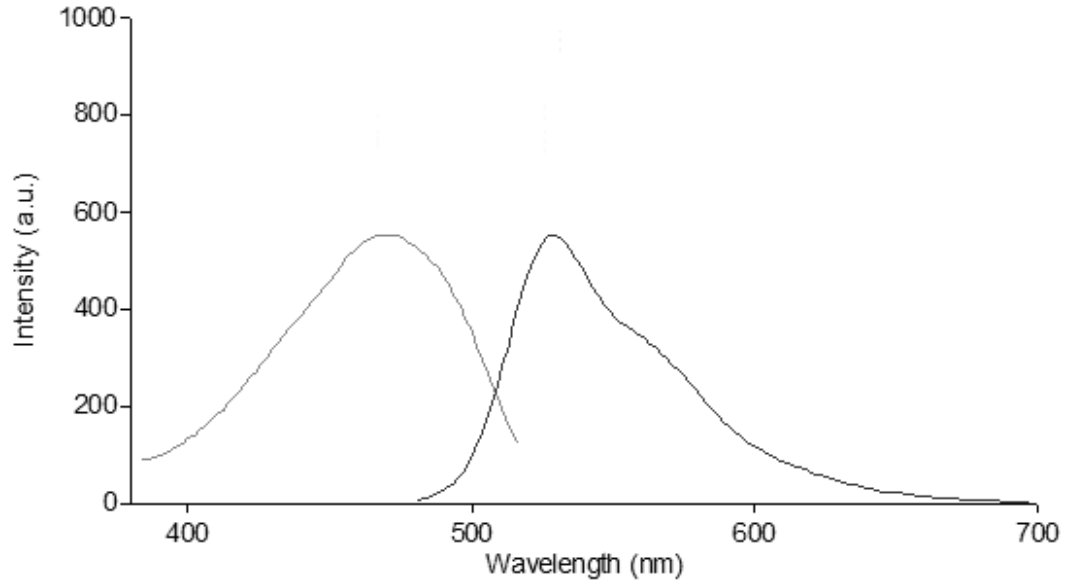
Şekil 3.188 Dodesil-DPP-H türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

Tablo 3.76 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin farklı çözücü sistemleri içerisinde alınmış absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon verileri (λ : nm, ve ϵ : $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), Stokes' kaymaları ($\Delta\lambda$: nm), singlet enerjileri E_s (kcal/mol) ve kuantum verimleri (ϕ_F)

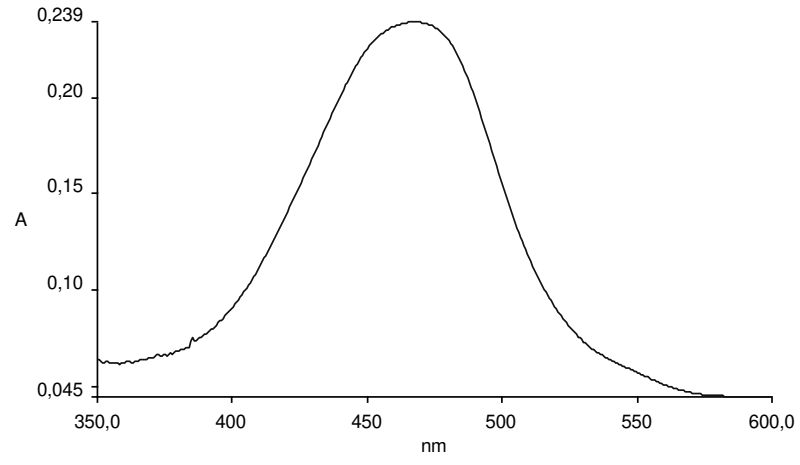
Çözücü	Derişim	$\lambda_{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\lambda$	E_s kcal/mol
DMF	2×10^{-5}	466	467	523	17200	57	61,22
ACN		464	460	524	11350	60	62,02
THF		470	470	528	18200	58	62,02
Toluen		471	469	533	29250	62	60,32
PVC		474	481	534	94000	60	60,39



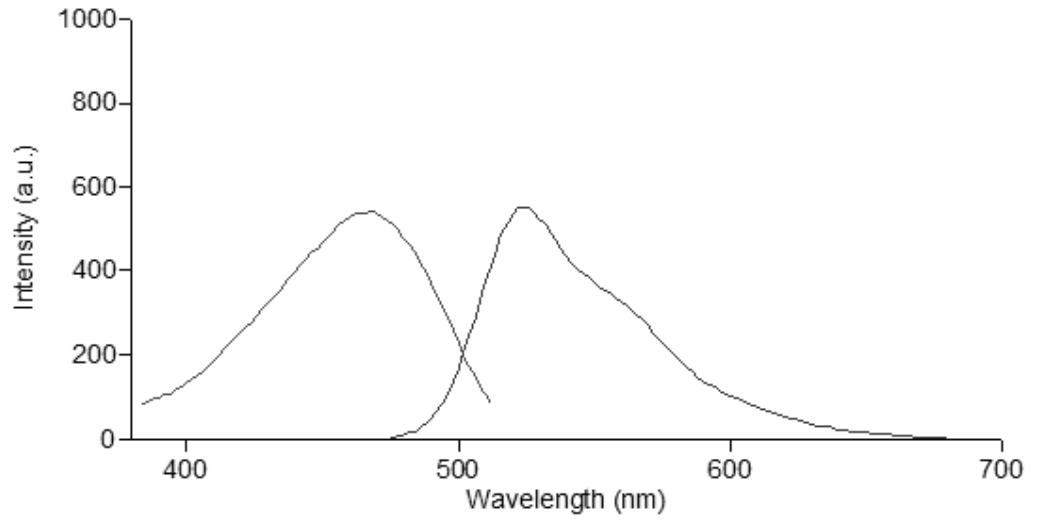
Şekil 3.189 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



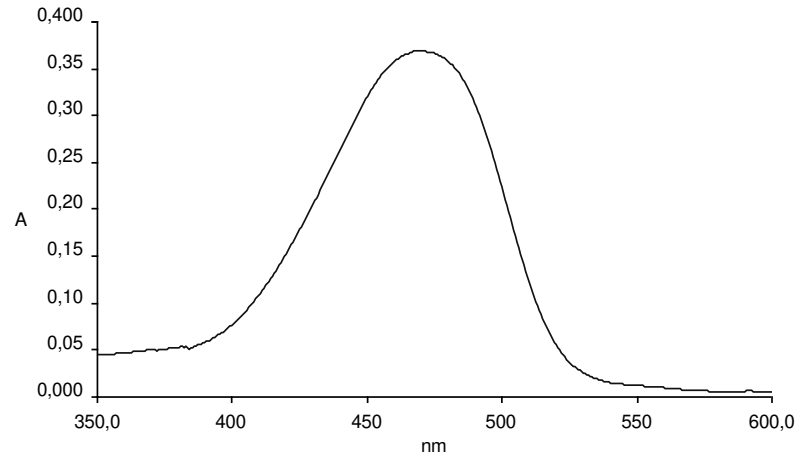
Şekil 3.190 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin dimetilformamid çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları



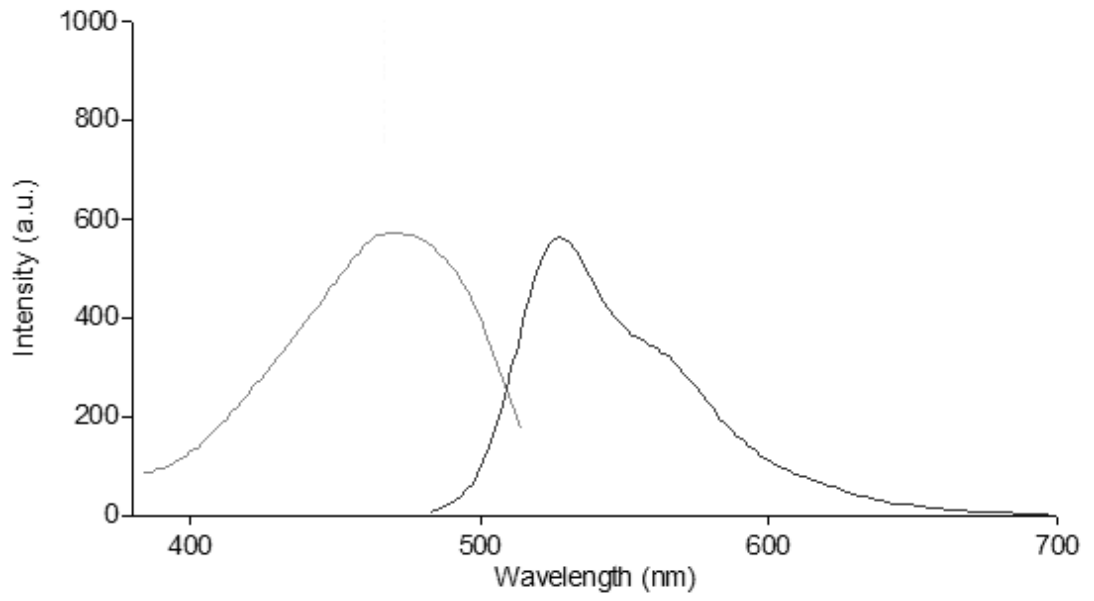
Şekil 3.191 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin asetonitril çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.192 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin asetonitril çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

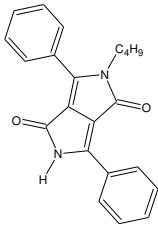
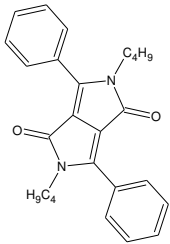
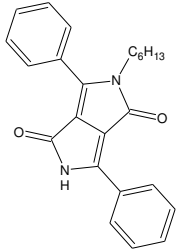
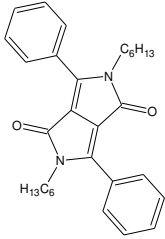
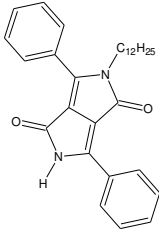
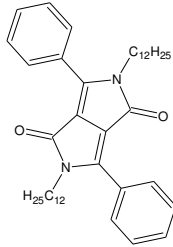


Şekil 3.193 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu

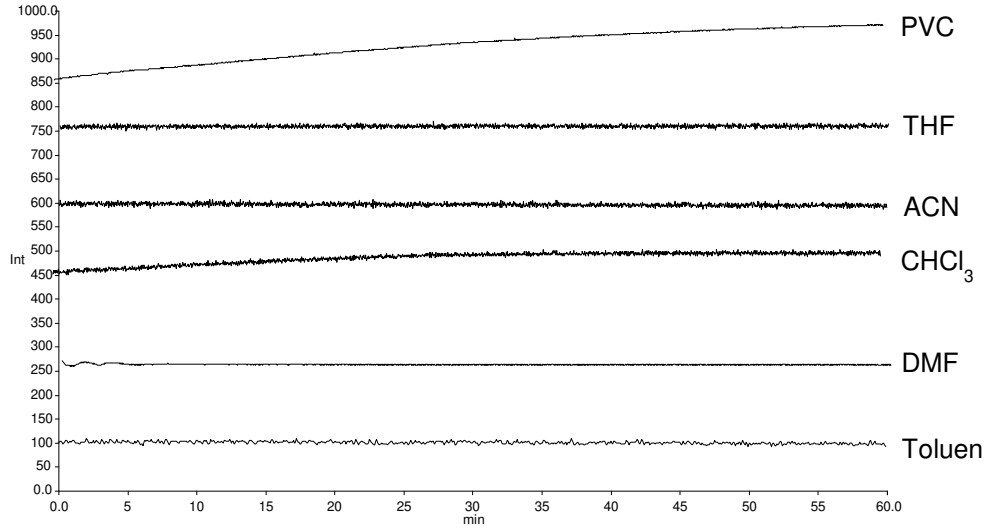


Şekil 3.194 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin tetrahidrofuran çözücüsünde alınan emisyon-eksitasyon spektrumları

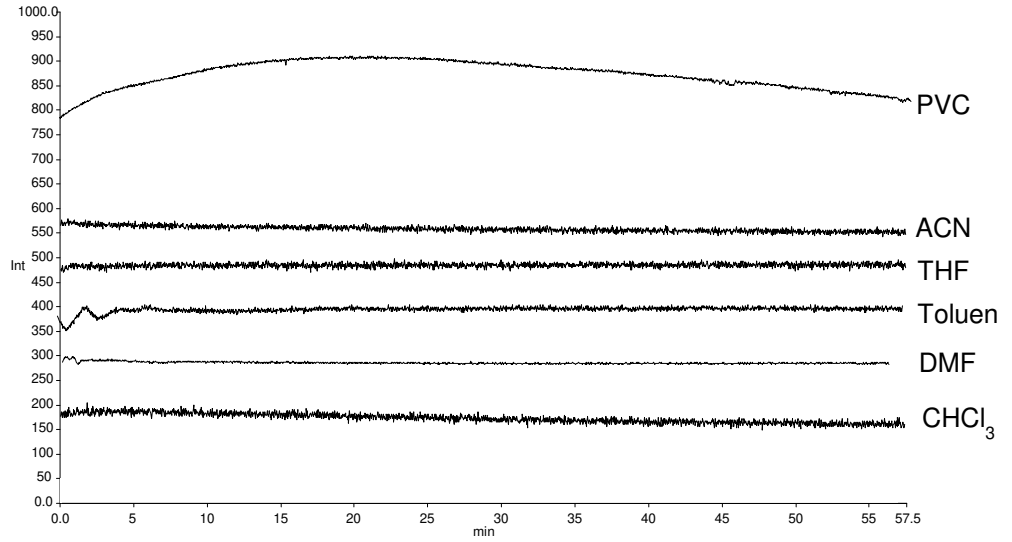
Tablo 3.77 Seçilmiş N-alkil ve N,N'-dialkil DPP türevlerinin farklı çözücüler içerisinde hazırlanmış doymuş çözeltilerinin çözünürlük derişimleri

DPP Türevlerinin Farklı Çözücüler İçerisindeki Çözünme Derişimleri Cx (mol/L)						
DMF	$6,50 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-1}$	$5,87 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^{-2}$
ACN	$1,15 \times 10^{-3}$	$3,87 \times 10^{-2}$	$5,99 \times 10^{-4}$	$4,30 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-4}$
THF	$6,85 \times 10^{-2}$	$3,35 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-1}$	$3,39 \times 10^{-2}$	$3,98 \times 10^{-2}$
Toluen	$1,30 \times 10^{-1}$	$3,20 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$6,61 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-2}$

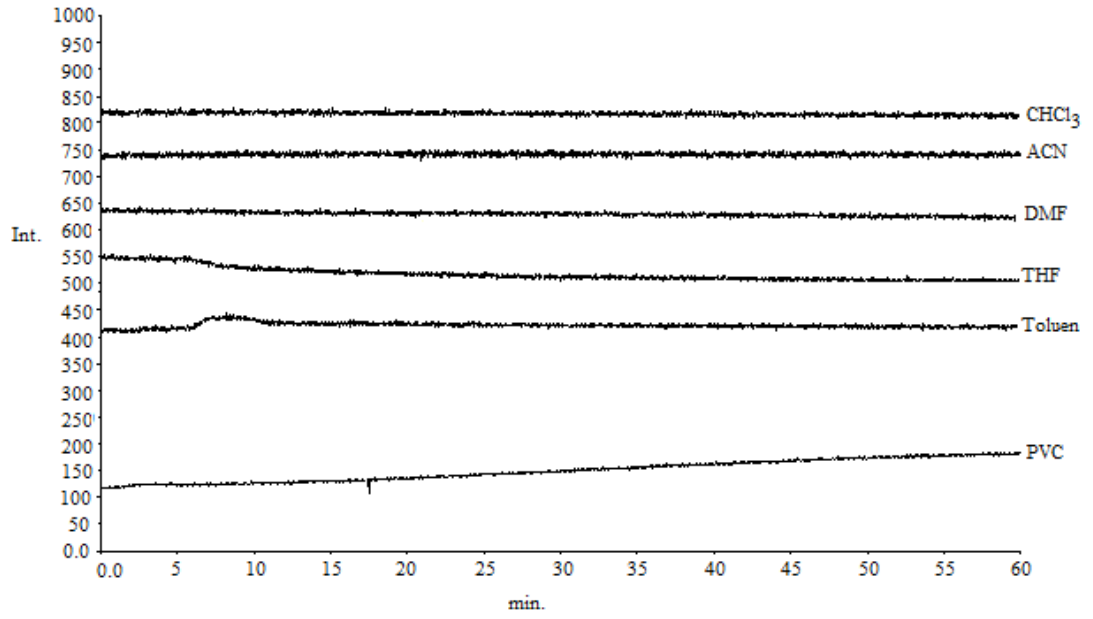
3.3 N-Alkilasyonu Gerçekleştirilmiş DPP Türevlerinin Fotokararlılık Çalışmaları



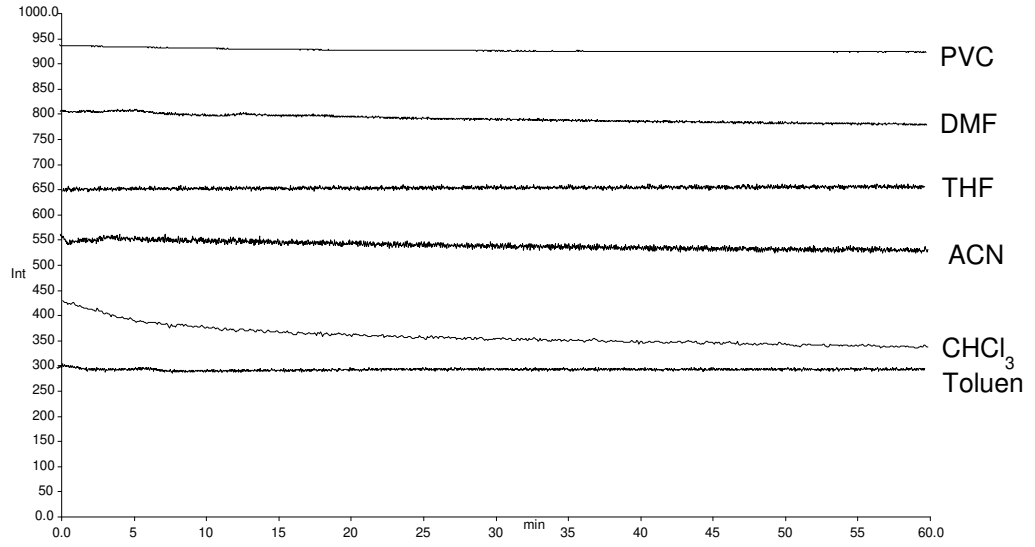
Şekil 3.195 DPP-1a2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



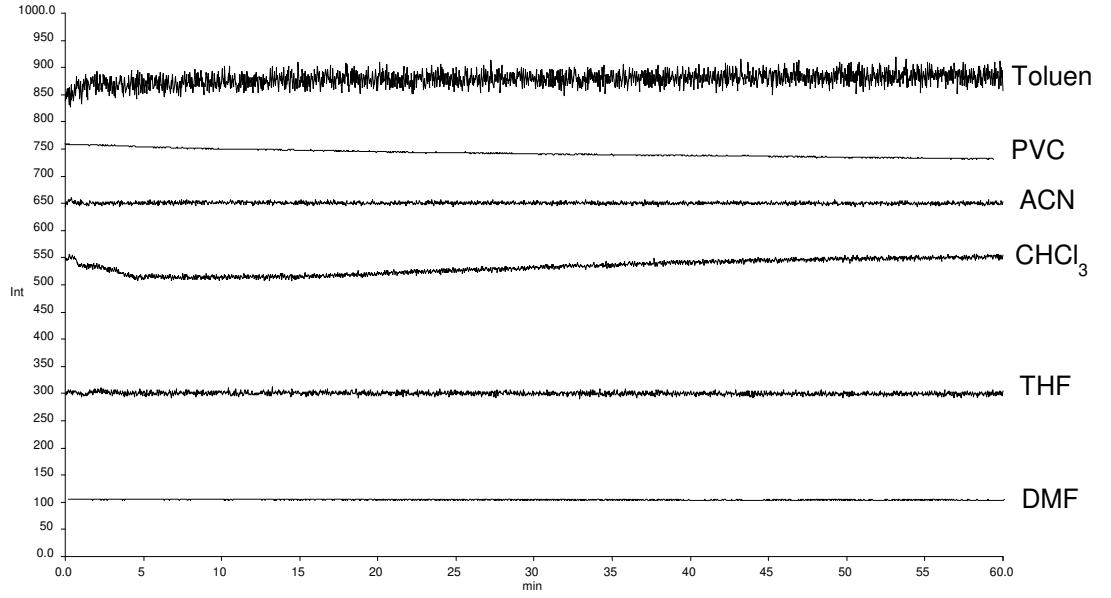
Şekil 3.196 DPP-1b2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



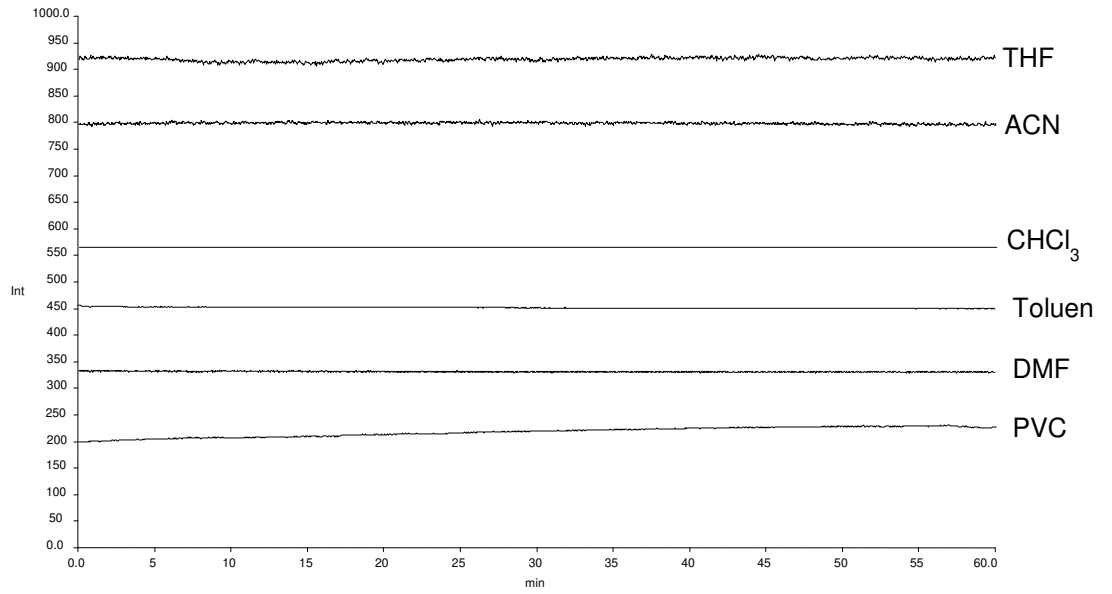
Şekil 3.197 DPP-2a2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



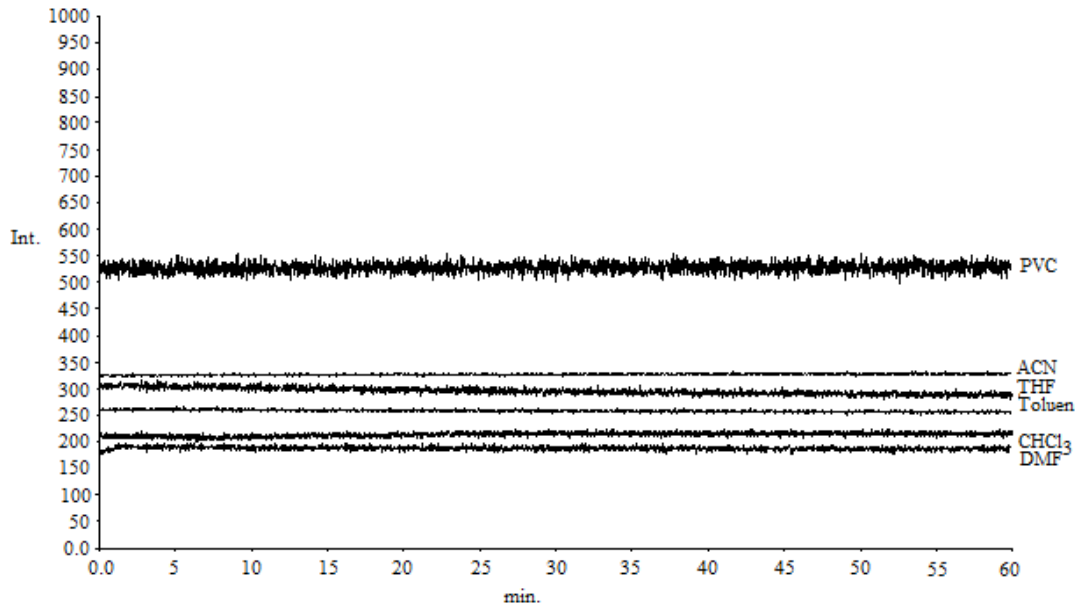
Şekil 3.198 DPP-2b2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



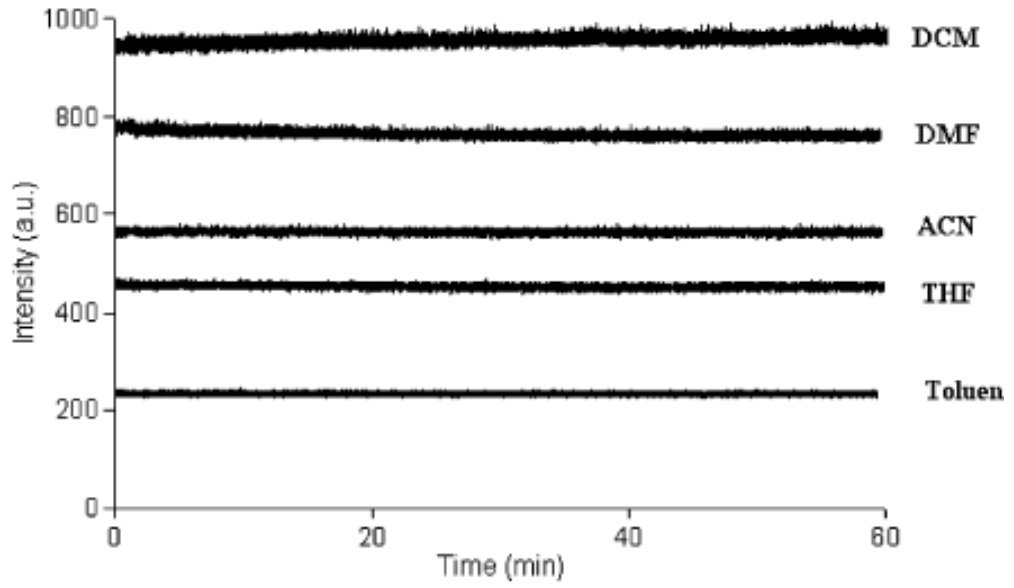
Şekil 3.199 DPP-2c2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



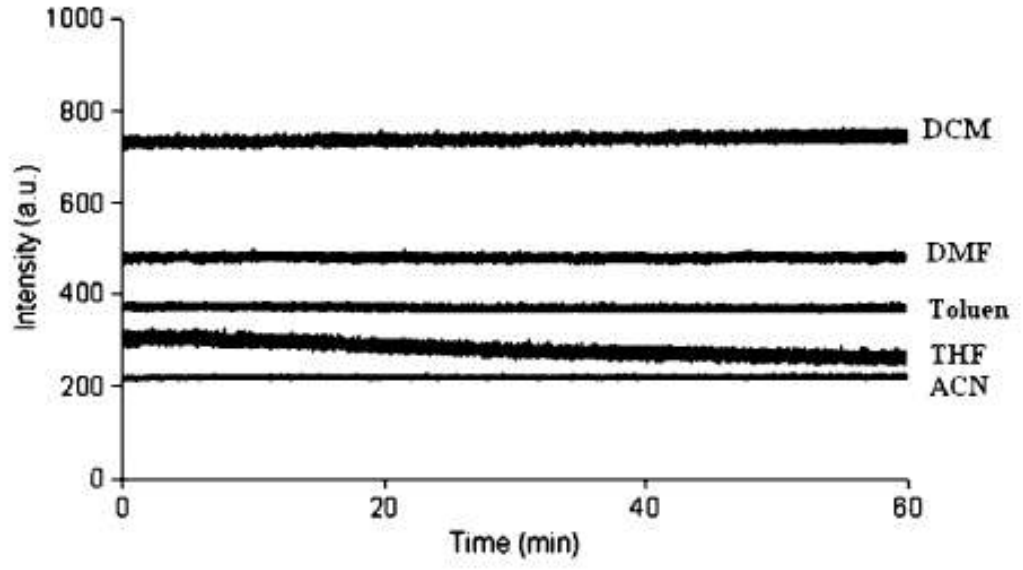
Şekil 3.200 DPP-3a2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



Şekil 3.201 DPP-3b2 türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



Şekil 3.202 Hekzil-DPP-Hekzil türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları



Şekil 3.203 Dodesil-DPP-Dodesil türevinin farklı çözücü sistemlerinde alınan fotokararlılıkları

BÖLÜM DÖRT

TARTIŞMA

Bu çalışmada, diketopirolopirol (DPP) sınıfı pigmentlerin 3 ve 6 konumlarına farklı aril grupları bağlı antisimetrik türevleri sentezlenmiş ve DPP halkasındaki azot atomlarına bağlı hidrojenlerin alkil grupları ile yerdeğiştirme reaksiyonları sonucu çözünürlükleri arttırılmıştır. Ayrıca literatüre yüksek performanslı pigmentler olarak geçen 3 ve 6 konumlarından simetrik aril grupları bağlı DPP türevleri sentezlenmiş ardından azot atomlarına bağlı hidrojenlerin alkil grupları ile mol oranlarını değiştirerek yapılan yer değiştirme reaksiyonları sonucu monoalkil ve dialkil karışımı elde edilmiştir. Simetrik yapıları oluşturan dialkil türevleri yanında antisimetrik yapıları oluşturan monoalkil türevleri izole edilmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen tüm antisimetrik DPP türevlerinin yapısal karakterizasyonları ve spektroskopik çalışmaları yapılarak fotofiziksel parametreleri ve fotokararlılıkları ortaya konulmuştur.

Pigment moleküllerinin çözünürlüklerinin arttırılması özellikle organik elektronik cihazların tasarımında önemlidir. DPP pigmentlerinin bir çok çözücüde çözünürlükleri yok denecek kadar azdır. Pigment özelliği birçok uygulamalarda (otomobil boyası vb.) kullanılabilir olmasına rağmen, çözelti ortamında yapılan çalışmalarda (mürekkep baskı vb.) çözünürlüklerinin arttırılması sağlanmalıdır (Song, Wei, Wang, Zhang, Smet ve Dehaen,2007).

Organik yarıiletken tasarımında uyarılmış ve temel halin elektron yoğunluğunu değiştirmek için organik kromofor sistemlere polar gruplar bağlanarak absorpsiyon ve emisyon özellikleri iyileştirilebilmektedir (Griffiths, 1976).

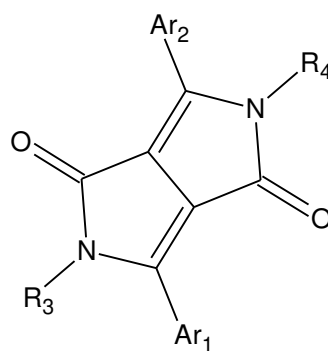
Aynı zamanda ana kromofor sisteme elektron verici ve elektron çekici (push-pull) gruplar takılarak π -konjuge molekül sisteminin optik özellikleri değiştirilebilmekte, molar absorptivite katsayıları, stokes' kaymaları ve floresans kuantum verimleri iyileştirilebilmektedir (Marder, 2006).

DPP iskeletinde çözünürlüğü engelleyen en büyük etki karbonil oksijeni ile N-H hidrojeni arasındaki molekül içi H-bağıdır. Ayrıca moleküller arası hidrojen bağı ve π - π etkileşimleri sonucu oluşan rijid yapıya çözücü moleküllerinin girmesi zorlaştığından pek çok çözücüde çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu etkilerden dolayı DPP'lerin pigment hali ile çözelti fazlarındaki renk, spektroskopik parametreler ve floresans kuantum verimleri açısından değişimleri inceleyerek ortaya koymak, kullanılacağı uygulama alanları açısından önemlidir.

Bu çalışmanın ana hedefi floresans özelliği yüksek olan antisimetrik DPP türevlerini sentezleyerek, optik sensör ve biyosensör uygulamalarında nanoölçekli çalışmalara uygun, algılama limiti yüksek, çözelti ortamında çalışma kolaylığı sağlayacak yeni florofofor boyaları literatüre kazandırmaktır.

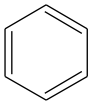
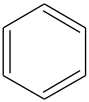
Bu amaçla, çalışmada pek çok antisimetrik DPP türevleri ve N-alkilasyon sentezleri yapılmış ancak toplam 13 adet türevin tüm spektroskopik çalışmaları gerçekleştirilebilmiştir.

Bu türevler sentezlenen pigment sınıflarına göre Tablo 4.1'de verildiği gibi 3 grup altında toplanmıştır.

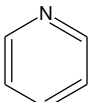
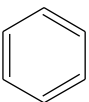


Şekil 4.1 Sentezlenen DPP türevlerinin genel gösterimi

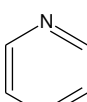
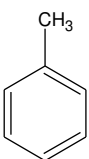
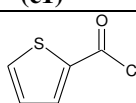
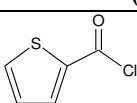
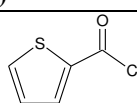
Tablo 4.1 Sentezleri gerçekleştirilen 3,6-difenil DPP türevleri

SEMBOL	Ar ₁	Ar ₂	H-DPP-Me		Me-DPP-Me	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
DPP			-	-	CH ₃	CH ₃
			H-DPP-Butil		Butil-DPP-Butil	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
			H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
			H-DPP-Hekzil		Hekzil-DPP-Hekzil	
			H	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃
			H-DPP-Dodesil		Dodesil-DPP-Dodesil	
			H	C ₁₂ H ₂₃	C ₁₂ H ₂₃	C ₁₂ H ₂₃

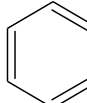
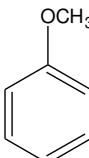
Tablo 4.2 Sentezleri gerçekleştirilen DPP-1 türevleri

SEMBOL	Ar ₁	Ar ₂	(a1)		(a2)	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
DPP-1			-	-	CH ₃	CH ₃
			(b1)		(b2)	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
			H	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅
			(c1)		(c2)	
			-	-	-	-

Tablo 4.3 Sentezleri gerçekleştirilen DPP-2 türevleri

SEMBOL	Ar ₁	Ar ₂	(a1)		(a2)	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
DPP-2			-	-	CH ₃	CH ₃
			(b1)		(b2)	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
			H	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅
			(c1)		(c2)	
			H			

Tablo 4.4 Sentezleri gerçekleştirilen DPP-3 türevleri

SEMBOL	Ar ₁	Ar ₂	(a1)		(a2)	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
DPP-3			H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
			(b1)		(b2)	
			R ₃	R ₄	R ₃	R ₄
			-	-	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅
			(c1)		(c2)	
			-	-	-	-

Sentezlerde kullanılan çıkış maddeleri ve elde edilen tüm ürünler tezin materyal ve yöntem kısmındaki tablolarda verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile belirlenmiştir. Yapıları destekleyen önemli fonksiyonel grupların gerilme titreşim dalga sayıları ve proton türlerinin kimyasal kayma değerleri tablolar halinde verilmiştir (tablo 3-1 ve 3-7 arası pirolinon ester; 3-8 ve 3-17 arası DPP pigmentleri; 3-18 ve 3-52 arası alkilasyonu gerçekleştirilen DPP türevlerinin verilerini içermektedir).

Çıkış maddesi olarak 3 basamakta sentezlenen pirolinon ester türevlerinin (P1-P3) FT-IR değerleri incelendiğinde (Tablo 3.2, 3.4, 3.6) aromatik C-H gerilme titreşim dalga sayıları $3025\text{-}3087\text{ cm}^{-1}$ arasında, alifatik C-H gerilme titreşim dalga sayıları $2851\text{-}2991\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir.

Amit karbonili $1624\text{-}1679\text{ cm}^{-1}$, ester karbonili ise $1693\text{-}1712\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. P-1'den P-3'e gidildikçe konjugasyon arttığından ester karbonilinin, karbonil gerilme titreşim dalga sayısı beklenildiği gibi azalmaktadır. N-H gerilme titreşim dalga sayısı ise $3163\text{-}3193\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır.

Pirolinon ester türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (Tablo 3.3, 3.5, 3.7) alifatik ve aromatik protonların kimyasal kayma değerleri bileşiklerden beklenildiği şekilde çıkmış ve N-H proton sinyali ise P-1'den P-3'e doğru gidildikçe pikin aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, artan konjugasyonun etkisi ile zayıf elektron perdelemesine neden olduğundan aşağı alanda rezonansa yol açmaktadır.

Tüm antisimetrik DPP türevlerinin FT-IR spektrumlarında, gerilme titreşim dalga sayısı aromatik halkadaki =C-H bağı için $3000\text{-}3045\text{ cm}^{-1}$, amit karbonili için $1634\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, N-H bağı için $3120\text{-}3139\text{ cm}^{-1}$ değerler aralığında belirlenmektedir. Aynı zamanda aromatik halkaya ve azot atomuna bağlı alkil gruplarının C-H gerilme titreşim dalga sayısı değerleri alifatik bölgede ve aromatik halkanın halka titreşimine ait olan pikler ise 1450 , 1590 ve 1610 cm^{-1} civarında beklenen titreşim dalga sayısı değerlerinde çıkmıştır.

Sentezlenen antisimetrik 3,6-diaril DPP türevlerinin de ^1H -NMR spektrum analizleri yapılmış, proton türü sinyallerinin kimyasal kayma değerleri ve spin-spin etkileşimleri tablolar halinde verilmiştir. Tüm alifatik ve aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri moleküllerden beklenildiği şekilde çıkmıştır. Ancak N,N'-dialkil DPP-1 grubunun DPP-1b2 türevi biri kırmızı diğeri turuncu renkte olmak üzere iki farklı konformasyonel izomeri kromatografik ayırma ile izole edilmiş ve her iki izomerin alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri arasında 0,02 ppm'lik bir kayma belirlenmiştir.

N,N'-dialkil DPP-2 ve DPP-3 grubunun DPP-2b2 ve DPP-3b2 türevlerinde izomer karışımları kromatografik yöntemlerle ayrılması gerçekleştirilememiş ve ^1H -NMR spektrumunda alifatik C-H gruplarına ait tüm pikler incelendiğinde izomer karışımları olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen türevlerin yapısal analizlerinde LC-MS yöntemi kullanılarak spektrumları alınmış ve moleküler iyon pikleri, parçalanma ürünleri tablolar halinde gösterilmiştir.

Sentezlenen tüm DPP-1, DPP-2, DPP-3 ve 3,6-difenil DPP'nin N-alkil ve N,N'-dialkil türevlerinin UV-vis absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları alınarak çeşitli çözücüler içerisindeki fotofiziksel parametreleri belirlenmiş ve bu parametreler sırasıyla tablo 3.53 ve 3.54; tablo 3.55-3.57 arası; tablo 3.58 ve 3.59'da; tablo 3.60 ve 3.65'de verilmiştir.

Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının alınmasında kullanılan çözücülerin polarite indeksleri absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi çalışmalarında çözücü madde etkileşmelerini ortaya koymak amacıyla genel kabul edilen polarite indeks değerleri olarak literatürden alınmıştır.

Tablo 4.5 Spektral çalışmalarda kullanılan çözücüler ve polarite indeksleri

Çözücü	Polarite İndeksi
Dimetilformamid	6,4
Asetonitril	6,2
Kloroform	4,4
Tetrahidrofuran	4,2
Toluen	2,3

Literatürde yeralan simetrik DPP türevlerinin büyük çoğunluğu farklı çözücülerde çok düşük solvatokromik kayma göstermektedir. Bu durum, uyarılmış halin dipol momenti ile temel halin dipol momentinin benzer büyüklüklerde olduğunu göstermektedir. Solvatokromik etki, çözücü ve DPP iskeleti arasında hidrojen bağı oluşumuna ya da π - π etkileşimlerine bağlıdır. Moleküller arası hidrojen bağı ise katı fazdaki batokromik kaymaların temel nedenidir (Mizuguchi ve diğer., 1992). Çalışılan katı matriks olarak PVC ortamında batokromik kayma gözlenmemekte ya da bu değer 4-10 nm'yi geçmemektedir. Bu durum moleküllerin polimer matriks içerisinde immobilize halde bir ya da birkaç molekülün bir arada bulunduğu ve katı fazdaki π - π istiflenmelerinin zayıfladığı ve polimer molekülleri ile etkileşmelerinin olmadığı anlamına gelmektedir.

Martin Eschle tarafından 1997 yılında yapılan çalışmalar, HOMO ve LUMO orbitallerinin DPP türevlerindeki pirolopirol iskeletinde toplandığını ve fenil halkalarındaki elektron yoğunluğunun bu orbitallere katkısının çok küçük olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak fenil halkasına para pozisyonundan bağlı grupların absorpsiyon spektrumunda çok belirgin bir kaymaya neden olmayacağı açıktır. Ancak metoksi ve $-N(CH_3)_2$ gibi elektron verici gruplar, HOMO orbitalinin elektron yoğunluğunu değiştirerek fenil halkasının katkısını bir miktar arttırmaktadır. Pirolo azotlarına elektron verici alkil gruplarının bağlanması ise elektron verme kuvvetine bağlı olarak batokromik etkiye neden olmaktadır.

Tüm antisimetrik DPP türevlerinin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde maksimum absorpsiyon dalga boylarında genel olarak diğer çözücülere göre tolue

içerisinde batokromik kayma gözlenmektedir. Bu kayma toluen ile DPP türevlerinin aromatik yapıları arasındaki π - π etkileşmesine atfedilmektedir. Polimer matriks içerisine doplanmış immobilize fazdaki maksimum absorpsiyon dalga boyları ise DPP-2b2 ve DPP-2c2 türevleri hariç, çalışılan tüm çözücülere göre en büyük batokromik kaymaya neden olmuştur. Bu da katı fazda moleküler hareketlerin azalması ile konjugasyondaki artışın bir sonucudur. DPP-2b2'deki azot atomlarına bağlı etil asetat gruplarının ve DPP-2c2'deki azot atomlarına bağlı tiyofenil gruplarının immobilize fazda sterik etkilerinin DPP halkası ile 3,6 konumlarına bağlı fenil halkaları arasındaki düzlemselliği engellemesi sonucu konjugasyonun azalması nedeniyle çözücü fazına göre hipsokromik etkiye neden olduğu düşünülmektedir.

Genel olarak, DPP-a grubuna göre DPP-b grubunun maksimum absorpsiyon dalga boylarındaki hipsokromik kayma azota bağlı alkil grubunun daha hacimli olmasından dolayı fenil halkalarının DPP iskeletiyle dihedral açıların değişmesi ve buna bağlı olarak fenil halkasının orbitalleri ile pirolopirol çekirdek orbitallerinin π -örtüşmelerindeki azalmanın konjugasyonda azalmaya neden olduğu düşünülmektedir.

3,6 konumlarındaki fenil halkasına elektron verici grupların bağlı olması kalıcı bir dipol moment oluşturur ve bu da elektron delokalizasyonu aracılığı ile yük ayırımına neden olduğundan molar absorptivite katsayısı artar. Bundan dolayı, DPP-2 ve DPP-3 türevlerinin DPP-1 türevlerine göre molar absorptivite katsayılarının bir miktar daha fazla olduğu saptanmıştır. Özellikle PVC matriksde molar absorptivite katsayılarının çözücü ortamına göre çok daha büyük olmasının nedeni immobilize fazın rijiditesine atfedilebilir.

Maksimum absorpsiyon dalga boylarında görülen bu bathokromik kaymalar genel olarak maksimum emisyon dalga boylarında da gözlenmiştir. Benzer şekilde toluende diğer çözücülere göre bathoflorik kayma saptanmış ancak PVC matriksde 3,6-konumlarında fenil halkası bağlı olan türevlerde bathoflorik kayma görülürken 3,6 konumlarında farklı aromatik gruplar bulunan türevlerde kayda değer bir

kaymanın olmadığı saptanmıştır. Bu durumun farklı aril gruplarının HOMO-LUMO enerji düzeyleri arasındaki farktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tüm türevlerde gözlenen maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları arasındaki fark olan Stokes' kayması değerleri genel olarak 50-68 nm arasında değişmektedir. Bu değerlerin dışındaki en büyük stokes' kayması yine immobilize faz olan PVC matrikste 3,6-difenil DPP'lerin N-alkil türevlerinde moleküllerin değişen polaritesine atfedilebilir.

Bu türevlerin singlet enerji (E_s) düzeyleri tüm ortamlarda yaklaşık 59-62 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler PVC matriksinde genel olarak çözücü ortamındaki değerlerine göre daha düşüktür.

Sentezlenen antisimetrik 3,6-diaril DPP türevlerinin kuantum verimleri çözücü olarak THF ortamı seçilerek William yöntemine göre deneysel olarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlara göre DPP-1a2 ve DPP-2a2'nin kuantum verimleri sırasıyla 0,73 ve 0,76'dır. DPP-3a2'de ise bu değer 0,96'ya çıkmaktadır. Bu etki aril grubu olarak fenil ve p-tolil grubuna göre p-metoksifenil grubunun elektron vericiliğinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

DPP-b türevlerinde de aynı şekilde kuantum verimleri DPP-1b2 ve DPP-2b2'de sırasıyla 0,83 ve 0,79 iken p-metoksifenil grubu içeren DPP-3b2 türevinde bu değer 0,99'a çıkmaktadır.

DPP-2c2 türevinin kuantum verimi diğer türevlerin aksine 0,55 olarak oldukça düşük değerlerde olduğu saptanmıştır. DPP-2c2'deki azot atomlarına bağlı tiyofenil gruplarının sterik etkisi sonucu DPP halkası ile 3,6 konumlarına bağlı fenil halkaları arasındaki düzlemselliği engellemesi ile emisyon şiddetinin azalması ve kuantum veriminin düşmesine atfedilmektedir.

Sentezleri gerçekleştirilen DPP türevlerinin fotokararlılık çalışmaları için tüm türevler bir saat boyunca uyarılma dalga boyunda spektrofotometre içerisinde

zamana bağılı ölçüm (time based measurement) modunda bırakılarak her bir türevin emisyon şiddetindeki değişimleri izlenmiştir. Çözelti fazında elde edilen fotokararlılıkların oldukça iyi olduğu ancak PVC matrisinde doğrusal bir yanıtın elde edilemediği görülmüştür. Bu sonucun immobilize DPP türevinden kaynaklanmadığı, PVC filmin gelen ışığı yansıtarak stabiliteyi etkilediği düşünülmektedir. Sonuç olarak çalışılan tüm ortamlarda DPP türevlerinin çok yüksek fotostabiliteye sahip olduğu söylenebilir.

Çalışmanın ana hedeflerinden biri olan DPP pigmentlerinin çözünürlüklerinin artırılması amacıyla yapılan türevlendirmelerde elde edilen türevlerden 3,6-difenil DPP pigmentine simetrik ve antisimetrik alkil grupları bağlanarak çözünürlük çalışması gerçekleştirilmiş ve maksimum çözünürlük derişimleri spektrofotometrik yöntemle seçilen çözücü ortamlarında (ACN, DMF, THF, Toluene) gerçekleştirilmiştir. Buna göre tüm türevlerin çözünürlükleri absorbans değerleri okunarak spektrofotometrik yöntemle saptanmıştır. Bu amaçla örneklerin doymuş çözeltileri hazırlanmış ve Lambert-Beer yasasına uygun olarak doymuş çözeltilerinden seyreltme yoluyla μM düzeyindeki derişimlere geçilmiştir. Gerçek derişimleri seyreltme miktarına bağılı olarak hesapla bulunmuştur. Çalışılan DPP türevleri lipofilik pirolopirol halkasına bağılı polar karbonil grupları ve lipofilik alkil grupları içerdiklerinden düşük polariteye sahip lipofilik özellikteki toluende, nispeten daha polar olan THF ve polar olan ACN ve DMF çözücülerinin tümünde çözülmüştür. Çalışılan çözücüler içerisinde DPP türevlerinin en az ACN’de çözüldüğü saptanmıştır. Bu, dipol momentini yüksek olan ACN’in polar özellikte olması nedeniyle DPP türevlerinin lipofilik özelliğinin alkil grupları büyüdükçe daha da artmasının bir sonucudur. N-alkil DPP türevlerinin polaritelerinin çok fazla değişmediği ancak molekül hacimliliği ve lipofilik karakterinin değişken olduğu söylenebilir. ACN ve DMF çözücülerinde N-alkil türevlerinin çözünürlüklerinin N-butil>N-hekzil>N-dodesil sırasında azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, n-dodesil grubunun n-butil’e kıyasla artan lipofilik özelliğinin agregasyon oluşturması ile açıklanabilir. Daha az polar olan THF ve toluen çözücülerinde bu sıra N-butil>N-dodesil>N-hekzil şeklindedir. Bu fark ise N-dodesil türevinin bu çözücülerle lipofilik etkileşmesinin fazla olması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar göstermiştir ki DPP pigmentine 3,6- ve N,N'- konumlarından türevlendirme ile farklı grupların bağlanması farklı çözücülerde belirli miktarda çözünürlüğünün sağlanması gerçekleştirilebilmekte ve optik sensör uygulamalarında kullanılabilecek amaca uygun spektral özellikleri olan DPP türevleri elde edilebilmektedir. Bu çalışma ile günümüz nanoteknolojik materyallerin ve optik sistemlerin tasarlanmasında kuantum verimleri ve fotokararlılıkları yüksek yeni florofor moleküller literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Alp, S., Ertekin, K., Horn, M. ve Icli, S. (2004). Photostability studies of thermomesomorphic derivatives of 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Dyes and Pigments*, 60, 103-110.
- Bäbler, F. (1996). Process for the preparation of Diaryldiketopyrrolopyrrole pigments. *U.S. Patent* 5,565,578.
- Behnke, M. ve Tieke, B. (2002). Photoluminescent amphiphilic 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrole derivative and its complexes with polyelectrolytes. *Langmuir*, 18, 3815-3821.
- Berezin, M.Y., Akers, W.J., Guo, K., Fischer, G.M., Daltrozzi, E., Zumbusch, A. ve Achilefu, S. (2009). Long fluorescence lifetime molecular probes based on near infrared Pyrrolopyrrole Cyanine fluorophores for In vivo imaging. *Biophysical Journal*, 97(9), L22-L24.
- Beyerlein, T. ve Tieke, B. (2000). New photoluminescent conjugated polymers with 1,4-dioxo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole (DPP) and 1,4-phenylene units in the main chain. *Macromol. Rapid Commun.*, 21(4), 182-189.
- Buckles, R. E., Hausman, E. A. ve Wheeler, N. G. (1950). The Action of bromine vapor on solid aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2494.
- Buckles, R. E. ve Wheeler, N. G. (1963). 4,4'-Dibromobiphenyl. *Org. Synth. Coll.*, 4, 256.
- Bugnon, P., Herren, F. ve Medinger, B. (1990). Diketopyrrolopyrrole pigments in platelet form. *CIBA "internal report"*, U.S. PATENT, 5.095.122.

- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L., Holmes, A.B. (1990). *Nature*, 347, 539.
- Cao, D., Liu, Q., Zeng, W., Han, S., Peng, J. ve Liu, S. (2006). Synthesis and characterization of novel red-emitting alternating copolymers based on Fluorene and Diketopyrrolopyrrole derivatives. *Journal of Polimer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44(8), 2395-2405.
- Cassar, L., Iqbal, A. ve Rochat, A.C. (1986). *U.S.Patent*, 4,613,669.
- Celik, S., Ergün, Y., Alp, S. (2009). Synthesis and spectroscopic studies of N,N-dialkyl-3,6-diphenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-C]pyrrole-1,4-dione. *Journal of fluorescence*, 19, 829–835.
- Chan, W. K., Chen, Y., Peng, Z. ve Yu, L. (1993). Rational designs of multifunctional polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11735–11743.
- Copola, G. M. (1987). N-arylation of isatins. A direct route to N-arylisatioc anhydrides. *J. Heterocyclic Chemistry*, 24, 1249-1251.
- 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.
- Eschle, M. (1997). Photochemical and photophysical properties of diketopyrrolopyrrole organic pigments. *Doctor of Philosophy Thesis*.
- Eschle, M., Moons, E. ve Gratzel, M. (1998). Construction of the energy diagram of an organic semiconductor film on SnB,:F by surface photovoltage spectroscopy. *Optical Materials*, 9, 138-144.

- Farnum, D.G., Metha, G., Moore, G. G. I. ve Siegal, F. P. (1974). Attempted reformatskii reaction of Benzonitrile, 1,4-Diketo-3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]Pyrrole-lactam analog of pentalene. *Tetrahedron Letters*, 29, 2549-2552.
- Fukuda, M., Kodama, K., Yamamoto, H. ve Mito, K. (2002). Solid state laser with newly synthesized pigment. *Dyes and Pigments*, 53, 67–72.
- Griffiths J. (1976). Colour and constitution of organic molecules. *London: Academic Press*.
- Hall-Goulle, V. (2000). Soluble chromophores containing solubilising groups which can be easily removed. *U.S. Patent* 6,063,924.
- Hall-Goulle, V. ve Bize, A. (2001). Soluble chromophores having improved solubilizing groups. *U.S. Patent* 6,274,728.
- Hao, Z. ve Iqbal, A. (1997). Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews*, 26, 203-213.
- Hao, Z., Iqbal, A., Tebaldi, N. ve Praefcke, K. (1999). Liquid crystalline diketopyrrolopyrroles. *U.S. Patent*, 5,969,154.
- Heim, I., Tieke, B., Lenz, R., Schmidhalter, B., Rabindranath, A.R. ve Düggell, M. (2005). Novel diketopyrrolopyrrole polymers. *Int. Patent* WO,049695 A1.
- Hendi, S. B. (1998). 1,4-Diketo-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 5,785,750.
- Herbst, W. ve Hunger, K. (2004). *Industrial organic pigments*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30576-9.

- Hirota, T., Imoda, T., Takahashi, H. ve Mizuguchi, J. (2006). 3,6-di-3-pyridylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione. *Acta Crystallographica Section E*, E62, 111-113.
- Hofkens, J., Verheijen, W., Shukla, R., Dehaen, W. ve De Schryver, F. C. (1998). Detection of a single dendrimer macromolecule with a fluorescent Dihydropyrrolopyrroledione (DPP) core embedded in a thin polystyrene polymer film. *Macromolecules*, 31 (14), 4493–4497.
- Iqbal A. ve Cassar, L. (1982). 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole pigments. *Ciba-Geigy, EP 61426*.
- 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. *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 97, 8-9, 615-643.
- Jin, Y., Xu, Y., Liu, Y., Wang, L., Jiang, H., Li, X. ve Cao D. (2011). Synthesis of novel diketopyrrolopyrrole-based luminophores showing crystallization-induced emission enhancement properties. *Dyes and Pigments*, 90, 311-318.
- Jost, M., Iqbal, A. ve Rochat, A. C. (1986). N-Substituted 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 4,585,878.
- Jost, M., Iqbal, A. ve Rochat, A. C. (1987). Compositions pigmented with N-substituted 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 4,666,455.

- Kaul, B. (2010). Solvent-free process for the preparation of pyrrolo[3,4-c]pyrrole compounds. *U.S. Patent*, 7,728,139.
- Kuwabara, J., Yamagata, T. ve Kanbara, T. (2010). Solid-state structure and optical properties of highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivatives synthesized by cross-coupling reaction. *Tetrahedron*, 66, 3736-3741.
- Lakowicz, J. L. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy* (3. baskı).
- Lambert, A.L., Gagne, S.R., Soldera, A. ve Morin, J.F. (2011). Synthesis and characterization of a new ethynyl-bridged C60 derivative bearing a diketopyrrolopyrrole moiety. *Tetrahedron Letters*, 52, 5008-5011.
- Lamatsch, B., Wallquist, O. ve Schlöder, I. (1997). Yellow diketopyrrolopyrrole pigments. *U.S. Patent*, 5,672,716.
- Langhals, H., Demmig, St., Potrawa, Th. (1991). The Relation between packing effects and solid state fluorescence of dyes. *Advances Synthesis and Catalysis*, 333 (5), 733-748.
- Langhals, H., Grundei, T., Potrawa, T. ve Polborn, K. (1996). Highly photostable organic fluorescent pigments – a simple synthesis of N-arylpyrrolopyrrolediones (DPP). *Liebigs Ann. Chem.*, 5, 679–682.
- Langhals, H. ve Potrawa, T. (1990). Löschrare optische fluoreszenz-datenspeicher. *Chimia*, 44, 62-67.
- Lenz, R. ve Wallquist, O. (2002). DPP chemistry – continuous innovation. *Surface Coatings International, Part B: Coatings Transactions*, 85 (B1), 19–26.

- Lim, B., Yeo, J.S., Khim, D., Kim, D. (2011). Synthesis and photovoltaic properties of a thienylenevinylene and Diketopyrrolopyrrole copolymer with high mobility. *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 1551-1556.
- Lunčák, S., Vynuchal, J., Vala, M., Havel, L. ve Hrdina, R. (2009). The synthesis, absorption and fluorescence of polar diketo-pyrrolo-pyrroles. *Dyes and Pigments*, 82, 102-108.
- Marder, S.R. (2006). Organic nonlinear optical materials: where we have been and where we are going. *Chemical Communications*, 2, 131-134.
- Mizuguchi, J. (1994). Novel electrochromic compositions based on diketopyrrolopyrroles. *U. S. Patent*, 5,298,063.
- Mizuguchi, J. (2001). Electronic characterization of 1-keto-4-thioketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole in solution and in the solid state. *J.Phys.Chem.*, 105, 1125-1130.
- Mizuguchi, J. (2005). A pigment precursor based on 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrole and its regeneration into the pigment. *Journal of Imaging Science and Technology*, 49 (1), 35–40.
- Mizuguchi, J., Grubenmann, A., Gary W. ve Rihs, J. (1992). Structures of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione and 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Acta Cryst.*, B48, 696–700.
- Mizuguchi, J. ve Rihs, G. (1992). Electronic spectra of 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrole in the solid state. *Ber.Bunsen-Gess. Chem.*, 96 (4), 597–606.

- Mizuguchi, J. ve Shikamori, H. (2003). Crystal structure of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione—3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Z. Kristallogr. NCS*, 218, 127–128.
- Moretti, R., Hao, Z., Yamamoto, H. (2003). Fluorescent Diketopyrrolopyrroles. *U.S. Patent*, 6,603,020 B1.
- 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.
- Nourmohammadian, F., Yavari, I., Mirhabibi, A.R. ve Moradi, S. (2005). An ab initio molecular orbital study of structural isomers of diketopyrrolopyrrole. *Dyes and Pigments*, 67, 15-20.
- Pfenninger, J., Iqbal, A. ve Rochat, A. C. (1986). Pyrrolo[3,4-c]-pyrroles and process for their preparation. *Eur. Patent* EP0184982.
- Pfenninger, J., Iqbal, A. ve Rochat, A. C. (1988). Process for the preparation of Pyrrolo[3,4-c]-pyrroles. *U.S. Patent* 4,778,899.
- Pfenninger, J., Iqbal, A., Rochat, A. C. ve Wallquist, O. (1987). Process for the preparation of Pyrrolo[3,4-c]-pyrroles and novel Pyrrolo[3,4-c]-pyrroles. *U.S. Patent* 4,659,775.
- Potrawa, T. ve Langhals, H. (1987). Fluorescent dyes with large Stokes shifts – soluble dihydropyrrolopyrrolediones. *Chem. Ber.*, 120 (7), 1075–1078.
- Praefcke, K., Jachmann, M., Blunk, D. ve Horn, M. (1998). Novel family of liquid crystals based on a known biheterocyclic pigment material: mesomorphic

derivatives of 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *Liq. Cryst.*, 24 (1), 153–156.

Qian, G. ve Wang Z. Y. (2010). Near-infrared organic compounds and emerging applications. *Chem. Asian J.*, 5, 1006 – 1029.

Qiao, Z., Xu, Y., Lin S., Peng, J. ve Cao, D. (2010). Synthesis and characterization of red-emitting diketopyrrolopyrrole-alt-phenylenevinylene polymers. *Synthetic Metals*, 160, 1544-1550.

Ranganathan, D. ve Ranganathan, S. (1980). Further challenging problems in organic reaction mechanisms. *Academic Press, New York*, 206.

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 Mizugushi, J. (1990). Process for the preparation of aminated diketodi(het)aryl-pyrrolopyrroles and use of the same as photoconducting substances. *EP* 353184.

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.

Salyk, O., Bednar, M., Vala, M. ve Vynuchal, J. (2009). Sensoric properties of aromatic and heterocyclic compounds with conjugated bonds. *Materials Science-Poland*, 27 (3), 649-658.

Semyonov, A. N. (2006). Design, synthesis and characterization of fluorescent dyes and liquid crystal semiconductors. *Doctor of Philosophy Thesis*.

- Seo, J.H. (2012). Electronic properties of small molecule-diketopyrrolopyrrole derivatives and a correlation with the open circuit voltage in organic solar cells. *Synthetic Metals*, 162, 748-752.
- Sevincek, R., Celik, S., Aygün, M., Alp, S. ve Işık, S. (2010). 2,5-dihexyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]-pyrrole-1,4(2H,5H)-dione. *ActaCryst.*, E66, 1546.
- Shaabani, A., Dabiri, M., Bazgir, A., ve Gharanjig, K. (2006). Microwave-assisted rapid synthesis of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrroles derivatives under solvent-free conditions. *Dyes and Pigments*, 71, 68-72.
- Shore, S. (Editor) (2002). Colorants and auxiliaries, organic chemistry and application properties. *ISBN: 0-901956-77-5*.
- Smet, M., Metten, B. ve Dehaen, W. (2001). Construction of rod-like diketopyrrolopyrrole oligomers with well-defined length. *Tetrahedron Letters*, 42 (37), 6527–6530.
- Smith, H. (1997). *High performance pigment conference*. Intertech, Chicago.
- Smith, H. (Editor) (2002). *High performance pigments*. Wiley-VCH. ISBNs: 3-527-60049-3 (Electronic).
- Smith, M. B., March, J. (2001). Aromatic nucleophilic substitution. (Chapter 13) *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*. Wiley and Sons: New York, 850–893.
- Song, B., Wei, H., Wang, Z., Zhang, X., Smet, M. ve Dehaen, W. (2007). Supramolecular nanofibers by self-organization of Bola-amphiphiles through a combination of hydrogen bonding and p–p stacking interactions. *Adv. Mater.*, 19, 416–420.

- Srivatsavoy, V. J. P., Eschle, M., Moser, J.-E. ve Grätzel, M. (1995). Excited state electron and energy transfer of a highly fluorescent heterocyclic dye: A laser flash photolysis study of 2,5-Dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3, 303–304.
- Surber, W., Iqbal, A. ve Stern, C. (1990). Process for the preparation of pyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 4,931,566.
- Turbiez, M. G. R., Janssen, R. A. J., Wienk, M. M., Kirner, H. J., Düggeli, M., Tieke, B. ve Zhu, Y. (2009). Diketopyrrolopyrrole polymers as organic semiconductors. *U. S. Patent*, 0302311.
- Vala, M., Vynůchal, J., Toman, P., Weiter, M. ve Lunáček, S. (2009). Novel, soluble diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles: Experimental and theoretical study. *Dyes and Pigments*, 84, 176-182.
- Vala, M., Weiter, M., Vynuchal, J., Toman, P. ve Lunak Jr., S. (2008). Comparative studies of Diphenyl-Diketo-Pyrrolopyrrole derivatives for electroluminescence applications. *J. Fluoresc.*, 18, 1181–1186.
- Valeur, B. (2001). Molecular fluorescence: Principles and applications. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., ISBN: 3-527-60024-8 (Electronic)*.
- Wallquist, O. (2002). Diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. *High Performance Pigments*, ISBN: 3-527-40307-8.
- 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., Lamatsch, B. ve Ruch, T. (1998). Blue diketopyrrolopyrrole pigments. *U.S. Patent* 5,817,832.
- Wallquist, O. ve Lenz, R. (2002). 20 years of DPP pigments-future perspectives. *Macromol.Symp.*, 187, 617-629.
- Wendy V., Johan H., Bert M., Jo V., Ramesh S., Mario S. ve diğerleri (2005). The photo physical properties of dendrimers containing 1,4-Dioxo-3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole (DPP) as a core. *Macromol. Chem. Phys.*, 206, 25–32.
- Williams, A. T. R., Winfield, S. A., Miller, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, 108, 1067–1071.
- Yamagata, T., Kuwabara, J. ve Kanbara, T. (2010). Synthesis of highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivative and two-step response of fluorescence to acid. *Tetrahedron Letters*, 51, 1596-1599.
- Yamamoto, H., Norihisa, D. (2005). Fluorescent compositions comprising diketopyrrolopyrroles. *U.S. Patent*, 0008892.
- Yu, L., Chan, W. K., Peng, Z. ve Gharavi, A. (1996). Multifunctional polymers exhibiting photorefractive effects. *Acc. Chem. Res*, 29, 13–21.
- Zambounis, J. S., Hao, Z. ve Iqbal, A. (1996). Pyrrolo[3,4-c]pyrroles. *U.S. Patent* 5,484,943.
- Zambounis, J. S., Hao, Z. ve Iqbal, A. (1997). Pyrrolo[3,4-c]pyrrole synthesis. *U.S. Patent* 5,616,725.
- Zollinger, H. (2003). *Color chemistry* (3. baskı). John Wiley&Sons, Wiley-VCH.