

**KIRMIZIYA YAKIN BÖLGEDE EMİSYON
YAPAN DİKETOPİROLOPİROL
TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI**

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

Güler YAĞIZ

Aralık, 2017

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Güler YAĞIZ tarafından Prof. Dr. Serap ALP yönetiminde hazırlanan
“KIRMIZIYA YAKIN BÖLGEDE EMİSYON YAPAN
DİKETOPİROLOPİROL TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI ” başlıklı tez
tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak
kabul edilmiştir.



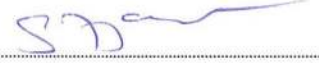
Prof. Dr. Serap ALP

Yönetici



Prof. Dr. Özge ALANKYR

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Sevil AĞA SİLER

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimin her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği benden esirgemeyen değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Serap ALP' e teşekkür ederim.

Sadece laboratuvardaki sentez aşamalarımda yardımıyla kalmayıp her konuda beni destekleyen Sayın hocam, Yrd. Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim öğretim süresince bana burs sağlayan Türk Eğitim Vakfı'na ve bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde 2016. KB. FEN. 012 nolu proje ile destek sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Birimine teşekkür ederim. Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Murat YILDIZ, Batuhan KAPLAN, Lale MUSEAVAYA, Taylan BAHADIR ve Buse TOPALLAR' a teşekkür ederim.

Hayatımın her karesinde sevgiyle, emekle, saygıyla benimle olan canım aileme ve bana her daim destek olan eşim Haluk 'a teşekkür ederim.

Güler YAĞIZ

KIRMIZIYA YAKIN BÖLGEDE EMİSYON YAPAN DİKETOPİROLOPİROL TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI

ÖZ

Bu tez kapsamında, literatürde bulunmayan üç yeni Azlakton-DPP-Azlakton (Azl-DPP-Azl) türevi başarıyla sentezlenmiştir. Oksazol-5-on grubu içeren biyolojik aktif DPP türevleri, bir dizi reaksiyon ile hedef moleküller elde edilmiştir. Sentezlenen tüm moleküller, kromatografik yöntemler kullanılarak izole edilmiş ve saflaştırılmıştır. Sentezlenen ara moleküllerin ve hedef moleküllerin yapıları, FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik teknikleriyle analiz edilmiş ve iki Azl-DPP-Azl türevi için LC-MS tekniği uygulanmıştır.

Yeni moleküllerin elde edilmesindeki son aşama, Erlenmeyer azlakton reaksiyonu ile tek basamakta siklodehidrasyon ve aldehit kondenzasyonu gerçekleştirilerek, aldehit karbonil bandı kaybolarak ve 1791 cm^{-1} 'de oksazol-5-on grubuna ait lakton karbonil bandı oluşmuştur. DPP çekirdeğinde laktam karbonil titreşim bandının dalga sayısı değeri rezonans etkisi nedeniyle 1666 'dan 1722 'ye kaydığı gözlenmiştir.

Hedef moleküllerin UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları, beş farklı polaritedeki çözücülerde kaydedilmiştir. Hedef moleküllerin UV-Vis maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu sonuçları, her molekül için bathokromik kayma, yani kırmızı bölgeye doğru kaymanın olduğunu göstermiştir. Sırasıyla 450 - 650 nm ve 330 - 450 nm arasındaki dalga boylarında iki absorpsiyon bandı kaydedilmiştir. 330 - 450 nm 'de olan bu ikinci absorpsiyon bandı, azlakton yapısına aittir. Bu sonuçlar, Azl-DPP-Azl sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Azlakton, diketopirolopirol (DPP), floresans, oksazol-5-on

PREPARATION OF RED EMITTING DIKETOPYRROLOPYRROLE DERIVATIVES

ABSTRACT

In this thesis, three novel Azl-DPP-Azl derivatives were successfully synthesized. Biological active DPP derivatives including oxazol-5-one group were obtained with a series of reactions. All the synthesized molecules were isolated and purified by using chromatographic methods. The structures were confirmed by FT-IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy techniques of all molecule and LC-MS were applied for two derivatives.

New molecules were obtained via cyclodehydration and aldehyde condensation respectively in one pot reaction by using Erlenmeyer condensation, aldehyde C=O band was disappeared and lactone carbonyl of the Oxazole-5-one band was formed at 1791 cm^{-1} . The lactam carbonyl wave number value at the DPP was observed shifting to 1722 from 1666 because of their resonance effect.

UV-Vis absorption and emission spectra of target molecules were recorded in five solvents with different polarity. The UV-Vis maximum absorption and emission wavelength results of the target molecules show that it is a bathochromic shift for each molecule, that is, towards the red region. Two absorption bands were generally recorded at the wavelengths between 450-650 nm and 330-450 nm, respectively. This second absorption band which was at the 330-450 nm is belonging to azlactone. These results provide that the synthesis of Azl-DPP-Azl's has been successfully carried out.

Keywords: Azlactone, diketopyrrolopyrrole (DPP), fluorescence, oxazol-5-one

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xv

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Organik Pigment Sınıfları	3
1.1.1 Azo Pigmentler	3
1.1.2 Polisiklik Pigmentler	4
1.1.3 Antrakinon Pigmentler	4
1.1.4 Dioksazin Pigmentler	5
1.1.5 Triarilkarbonyum Pigmentler	6
1.1.6 Kinofthalon Pigmentler	7
1.2 Fotoluminesans Spektroskopisi.....	7
1.2.1 Stokes' Kayması	8
1.2.2 Kuantum Verimi	9

BÖLÜM İKİ - DİKETOPIROLOPIROLLER (DPP) ve OKSAZOL-5-ON TÜREVLERİ10

2.1 DPP'lerin Kimyası ve Yapılan Önemli Çalışmalar	10
2.2 Diketopirolopirol Türevlerinin Sentezi.....	17
2.2.1 Reformatski Yöntemi ile DPP Türevlerinin Sentezi.....	17
2.2.2 Süksinik Ester Yöntemi ile DPP Türevlerinin Sentezi	18
2.2.3 Süksinik Amit Yöntemi ile DPP Türevlerinin Sentezi	19
2.2.4 2,5-Dihidrofuro[4,3-c]furan-1,4-dionlardan (DFFs) DPP Türevlerinin Sentezi.....	20

2.3 DPP'lerin Tepkimeleri.....	20
2.3.1 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme Tepkimeleri.....	21
2.3.2 Nükleofilik Aromatik Yer Değiştirme Tepkimeleri.....	22
2.4 Oksazol-5-on Türevlerine Giriş	23
2.5 Oksazol-5-On Türevlerinin Sentezi.....	24
 BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL METOD VE MATERYAL	29
3.1 Reaktifler ve Cihazlar	29
3.2 Azlakton-DPP-Azlakton (Azl-DPP-Azl) Türevlerinin Sentez Basamakları ...	29
3.2.1 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril Türevinin Sentezi	29
3.2.2 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-Pigment) Türevinin Sentezi	30
3.2.3 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (Alkil-DPP-Alkil) Türevinin Sentezi.....	31
3.2.4 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit-DPP-Aldehit) Türevinin Sentezi.....	32
3.2.5 N-p-Toluilglisin Sentezi	32
3.2.6 N-p-Nitrobenzoilglisin Sentezi	33
3.2.7 N-p-Metoksibenzoilglisin Sentezi	34
3.2.8 Azlakton-DPP-Azlakton-1 (Azl-DPP-Azl-1) Türevinin Sentezi.....	34
3.2.9 Azlakton-DPP-Azlakton-2 (Azl-DPP-Azl-2) Türevinin Sentezi.....	35
3.2.10 Azlakton-DPP-Azlakton-3 (Azl-DPP-Azl-3) Türevinin Sentezi.....	36
 BÖLÜM DÖRT - SONUÇLAR.....	37
4.1 Yapı Aydınlatması ve Spektroskopik Analiz Sonuçları	37
4.1.1 4-siyano benzaldehit'in FT-IR Spektrumu	37
4.1.2 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril' in FT-IR Spektrumu	39
4.1.3 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-Pigment) Türevinin FT-IR Spektrumu	41

4.1.4 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Alkil-DPP-Alkil) Türevinin FT-IR ve ¹³ C NMR Spektrumları	43
4.1.5 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Alkil-DPP-Alkil) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	46
4.1.6 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit- DPP-Aldehit) Türevinin FT-IR ve ¹ H NMR Spektrumları	52
4.1.7 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit- DPP-Aldehit) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	55
4.1.8 Azlakton-DPP-Azlakton-1 (Azl-DPP-Azl-1) Türevinin FT-IR ve ¹ H NMR Spektrumları	61
4.1.9 Azlakton-DPP-Azlakton-1 (Azl-DPP-Azl-1) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	64
4.1.10 Azlakton-DPP-Azlakton-2 (Azl-DPP-Azl-2) Türevinin FT-IR Spektrumları	70
4.1.11 Azlakton-DPP-Azlakton-2 (Azl-DPP-Azl-2) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	73
4.1.12 Azlakton-DPP-Azlakton-3 (Azl-DPP-Azl-3) Türevinin FT-IR Spektrumları	79
4.1.13 Azlakton-DPP-Azlakton-3 (Azl-DPP-Azl-3) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları	82
BÖLÜM BEŞ - TARTIŞMA.....	88
KAYNAKLAR.....	97

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum.....	1
Şekil 1.2 Organik pigment sınıfları.....	3
Şekil 1.3 Azo pigment sınıfının genel gösterimi	4
Şekil 1.4 Antrakinon pigment sınıfının genel gösterimi	5
Şekil 1.5 Dioksazin pigment sınıfının genel gösterimi	5
Şekil 1.6 Triarilkarbonyum sınıfının genel gösterimi.....	6
Şekil 1.7 Kinaftalon pigmentinin genel gösterimi.....	7
Şekil 1.8 Jablonski diyagramı.....	8
Şekil 1.9 Stokes' Kayması	8
Şekil 2.1 DPP' nin ilk sentezi.....	10
Şekil 2.2 DPP molekülünün genel gösterimi.....	11
Şekil 2.3 Antisimetrik DPP türevleri	13
Şekil 2.4 DPP destekli floresans sensör molekülünün genel gösterimi	14
Şekil 2.5 TPDPP molekülü.....	14
Şekil 2.6 DPP(C ₂ T) ₂ molekülü	15
Şekil 2.7 DPP1, DPP2 ve DPP3 molekülleri	16
Şekil 2.8 DPP'lerin Reformatski yöntemi ile sentez planı.....	17
Şekil 2.9 DPP'lerin süksinik esterden elde edilmesi	18
Şekil 2.10 DPP'lerin süksinik amitlerden elde edilmesi.....	19
Şekil 2.11 DPP'lerin DFFs'lerden elde edilmesi.....	20
Şekil 2.12 DPP türevlerinin verdikleri tepkimelerin genel gösterimi.....	21
Şekil 2.13 DPP'nin sülfürik asit ile tepkimesi	21
Şekil 2.14 DPP'nin halojenlenme tepkimesi.....	22
Şekil 2.15 DPP'lerin nükleofilik yer değiştirme tepkimesi	22
Şekil 2.16 DPP'lerin alkilasyonu.....	23
Şekil 2.17 1,4-ditiyo-DPP bileşiği sentezi	23
Şekil 2.18 Doymuş ve doymamış oksazol-5-on yapıları	24
Şekil 2.19 Doymamış oksazol-5-on'un genel sentez planı.....	24
Şekil 2.20 Mikrodalga yöntemiyle oksazol-5-on sentezi.....	25
Şekil 2.21 Oksazol-5-on'ların verdiği tepkimelerin genel gösterimi	26

Şekil 2.22 2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on türevleri	27
Şekil 2.23 DPO bileşiği.....	28
Şekil 3.1 Aldehit grubu koruma	29
Şekil 3.2 DPP-Pigment sentezi.....	30
Şekil 3.3 Alkil-DPP-Alkil sentezi.....	31
Şekil 3.4 Aldehit-DPP-Aldehit sentezi	32
Şekil 3.5 N-p-toluilglisin sentezi	32
Şekil 3.6 N-p-nitrobenzoilglisin sentezi.....	33
Şekil 3.7 N-p-metoksibenzoilglisin sentezi.....	34
Şekil 3.8 Azl-DPP-Azl-1 molekülün sentezi.....	34
Şekil 3.9 Azl-DPP-Azl-2 molekülün sentezi.....	35
Şekil 3.10 Azl-DPP-Azl-3 molekülün sentezi.....	36
Şekil 4.1 4-siyano benzaldehit türevi.....	37
Şekil 4.2 4-siyano benzaldehit'in FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.3 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevi.....	39
Şekil 4.4 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril'in FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.5 DPP-Pigment türevi.....	41
Şekil 4.6 DPP-Pigment türevinin FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.7 Alkil-DPP-Alkil türevi	43
Şekil 4.8 Alkil-DPP-Alkil türevinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.9 Alkil-DPP-Alkil türevinin ¹³ C NMR spektrumu	45
Şekil 4.10 Alkil-DPP-Alkil 'in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	47
Şekil 4.11 Alkil-DPP-Alkil 'in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	47
Şekil 4.12 Alkil-DPP-Alkil 'in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	48
Şekil 4.13 Alkil-DPP-Alkil 'in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	48
Şekil 4.14 Alkil-DPP-Alkil 'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	49
Şekil 4.15 Alkil-DPP-Alkil 'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	49
Şekil 4.16 Alkil-DPP-Alkil 'in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	50

Şekil 4.17 Alkil-DPP-Alkil 'in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	50
Şekil 4.18 Alkil-DPP-Alkil 'in tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	51
Şekil 4.19 Alkil-DPP-Alkil 'in tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	51
Şekil 4.20 Aldehit-DPP-Aldehit türevi	52
Şekil 4.21 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.22 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin ¹ H NMR spektrumu	54
Şekil 4.23 Aldehit-DPP-Aldehit 'in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ...	56
Şekil 4.24 Aldehit-DPP-Aldehit 'in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	56
Şekil 4.25 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ..	57
Şekil 4.26 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	57
Şekil 4.27 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ...	58
Şekil 4.28 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	58
Şekil 4.29 Aldehit-DPP-Aldehit 'in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	59
Şekil 4.30 Aldehit-DPP-Aldehit 'in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	59
Şekil 4.31 Aldehit-DPP-Aldehit 'in tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu ..	60
Şekil 4.32 Aldehit-DPP-Aldehit 'in tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	60
Şekil 4.33 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevi.....	61
Şekil 4.34 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.35 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin ¹ H NMR spektrumu	63
Şekil 4.36 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	65
Şekil 4.37 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	65
Şekil 4.38 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	66

Şekil 4.39 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	66
Şekil 4.40 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	67
Şekil 4.41 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	67
Şekil 4.42 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	68
Şekil 4.43 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	68
Şekil 4.44 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	69
Şekil 4.45 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	69
Şekil 4.46 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevi.....	70
Şekil 4.47 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin FT-IR spektrumu	71
Şekil 4.48 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin LS-MS spektrumu	72
Şekil 4.49 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	74
Şekil 4.50 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	74
Şekil 4.51 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	75
Şekil 4.52 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	75
Şekil 4.53 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	76
Şekil 4. 54 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu.....	76
Şekil 4.55 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	77

Şekil 4.56 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	77
Şekil 4.57 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	78
Şekil 4.58 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	78
Şekil 4.59 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevi.....	79
Şekil 4.60 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin FT-IR spektrumu	80
Şekil 4.61 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin LS-MS spektrumu	81
Şekil 4.62 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	83
Şekil 4.63 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	83
Şekil 4.64 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	84
Şekil 4.65 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	84
Şekil 4.66 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	85
Şekil 4.67 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	85
Şekil 4.68 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	86
Şekil 4.69 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	86
Şekil 4.70 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu	87
Şekil 4.71 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün toluen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu	87
Şekil 5.1 Azl-DPP-Azl türevlerinin hazırlanmasında kullanılan sentez şeması.....	88
Şekil 5.2 (4), (5) ve (8) no'lu bileşikteki karbonil gruplarının dalga sayısı değerleri	89

Şekil 5.3 Aldehit-DPP-Aldehit yapısına ait ^1H NMR spektrumunun ayrıntılı çözümlemesi	91
Şekil 5.4 Çözünür DPP türevlerinin şekil 5.1’ deki sırasına göre THF çözücüsünde güneş ışığındaki renk tonları	92
Şekil 5.5 Çözünür DPP türevlerinin şekil 5.1’ deki sırasına göre THF çözücüsünde 254 nm’de UV-ışığı altındaki renk tonları	93
Şekil 5.6 Çözünür DPP türevlerinin şekil 5.1’deki sırasıyla (4), (5), (8)’in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.....	93
Şekil 5.7 Çözünür DPP Türevlerinden şekil 5.1’deki sırasıyla (6), (7), (8)’in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları.....	94
Şekil 5.8 Çözünür DPP türevlerinden şekil 5.1’deki (8)’in THF çözücüsündeki uyarılma ve emisyon spektrumları.....	94

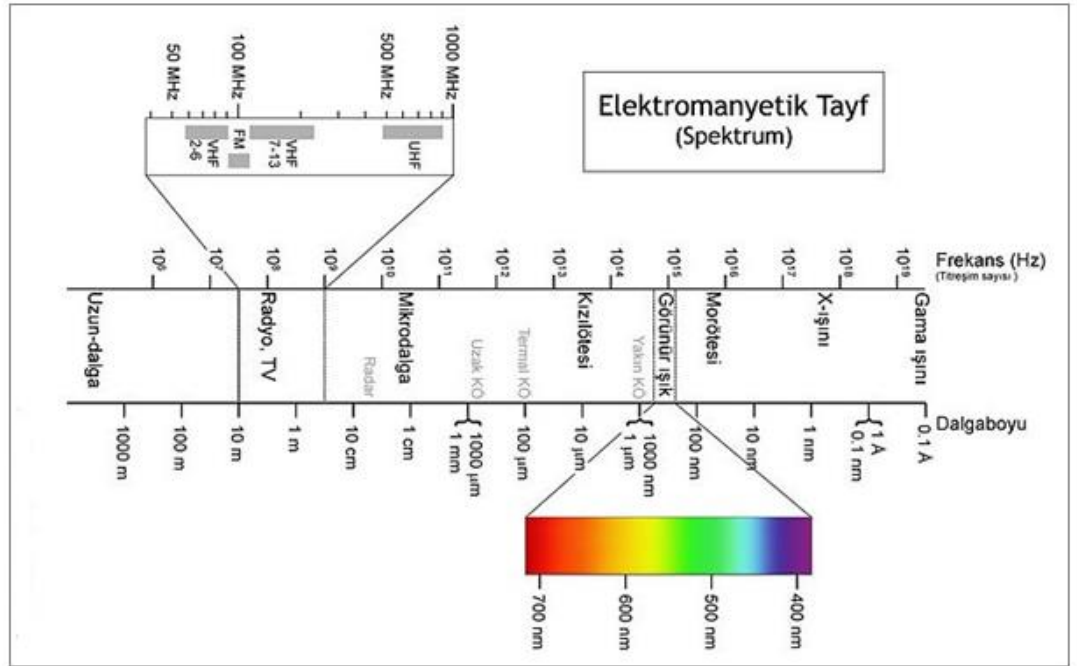
TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1 4-siyano benzaldehit türevinin FT-IR verileri	37
Tablo 4.2 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevinin FT- IR değerleri	39
Tablo 4.3 DPP-Pigment türevinin FT-IR değerleri	41
Tablo 4.4 Alkil-DPP-Alkil türevinin FT- IR değerleri	43
Tablo 4.5 Alkil-DPP-Alkil türevinin ¹³ C NMR değerleri.....	43
Tablo 4.6 Alkil-DPP-Alkil türevinin foto fiziksel parametreleri	46
Tablo 4.7 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin FT- IR değerleri.....	52
Tablo 4.8 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin ¹ H NMR değerleri.....	52
Tablo 4.9 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin foto fiziksel parametreleri	55
Tablo 4.10 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin FT-IR değerleri.....	61
Tablo 4.11 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin ¹ H NMR değerleri	61
Tablo 4.12 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin foto fiziksel parametreleri.....	64
Tablo 4.13 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin FT-IR değerleri.....	70
Tablo 4.14 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin foto fiziksel parametreleri.....	73
Tablo 4.15 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin FT-IR değerleri.....	79
Tablo 4.16 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin foto fiziksel parametreleri.....	82
Tablo 5.1 Azlakton-DPP-Azlakton maksimum absorpsiyon dalga boylarının karşılaştırılması.....	95
Tablo 5.2 Azlakton-DPP-Azlakton maksimum emisyon dalga boylarının karşılaştırılması.....	95

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Elektromanyetik ışıma, uzayda çok büyük bir hızla hareket eden enerji türüdür. Elektrik ve manyetik alanların birbirlerine göre dik açılarda aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklinde tanımlanır. Elektromanyetik ışıma dalga ve tanecik özelliğine sahiptir (Erdik, 2008). Farklı dalga boylarındaki ışımlar elektromanyetik spektrum ile şematize edilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Elektromanyetik spektrum

Gözümüz elektromanyetik spektrumdaki farklı dalga boylarındaki ışımalardan sadece 400-700 nm bölgesini yani mor renkten kırmızıya kadar olan görünür bölgeyi algılamaktadır. Işık farklı maddeler tarafından absorplanabildiği gibi absorplanmayan kısım yine bu maddeler tarafından yansıtılır ve beynin ilgili bölümlerine ulaşarak görme olayı gerçekleşir. Gözümüz bu dalga boyuna karşılık gelen rengi algılamış olur ve renk algısı gerçekleşir.

Renk, günlük yaşamımızın her alanında bulunan önemli bir parçadır. Tarih öncesi zamanlardan beri, inorganik ya da organik yapıda olan renkler, toplum üzerinde derin antropolojik, psikolojik, estetik, işlevsel ve ekonomik etkilere sahiptir.

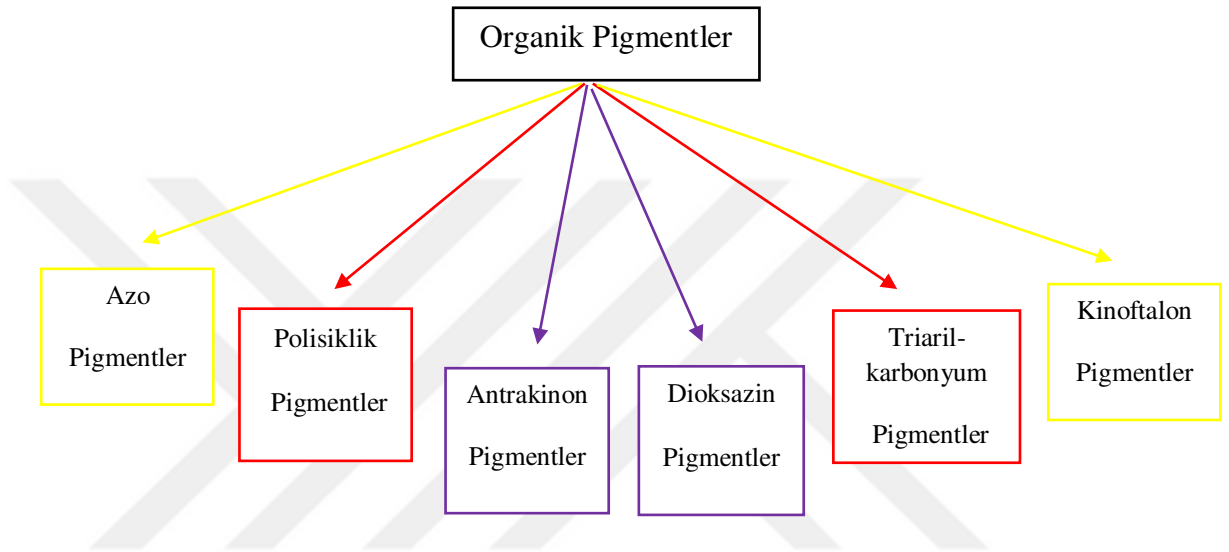
Renklendiriciler, boyalar ve pigmentler olmak üzere iki alt başlıkta toplanmaktadır. Organik boyalar çeşitli çözücü ve/veya çözücü sistemlerinde çözünür maddelerdir. Boya maddelerinin genel özelliği, mono-moleküler düzeyde yalnızca görünür bölge ışığını seçici absorplamalarıyla renk oluşturma yetenekleri vardır. Diğer taraftan, organik pigmentler, çoğu çözücüde ve uygun dağılma teknikleriyle katıldığı ortamda hemen hemen çözünmez olan, ince, renkli parçacıklı katılardır. Organik pigmentler, seçici absorpsiyon ve/veya görünür ışığın saçılmasıyla renk kazanırlar (Hao ve Iqbal, 1997).

Renkli organik pigmentler günümüzde estetik ihtiyaçları karşılamak, iletişim kurmak, tanımlamak, ayırmak ve korumak için pek çok endüstriyel ve tüketici sektöründe kullanılmaktadır. Renkli organik pigmentlerin estetik önemi, sanat, moda ve dekorasyona kadar uzanır. Organik pigmentlerin dekoratif kullanımı, pigmentli boyalar, kaplamalar ve plastikler sıkça başvurulmuş araç ve makine endüstrisi, mimarlık ve bina, mobilya, ev eşyaları ve eğlence endüstrilerinde bol miktarda görülür. Renkli organik pigmentlerin en yaygın kullanımı baskı mürekkepleri, ardından boya ve plastiklerdir. Bununla birlikte, son zamanlarda, organik pigmentler, fotokopi, optoelektronik görüntüleme ve optik veri depolama gibi bir dizi yüksek teknoloji endüstrisinde de artan kullanım alanları bulunmaktadır.

Organik pigmentler, pigment sınıflarının önemli performans özelliklerini doğrudan veya dolaylı olarak sergileyen moleküllerdir. Bu moleküller genellikle C=O ve N-H grupları gibi fonksiyonel grupları içeren düzlemsel konjuge kromofor sistemlerdir. Organik pigmentler genel adlarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. Renklendirmeye ilgili organik pigmentlerin gelişimi, 1856 tarihinde William Perkin tarafından ilk anilin boya, “mauveine” veya anilin morunun keşfedilmesi ile başlamıştır ve bunu birkaç yıl sonra Peter Griess'in aromatik aminlerin diazotizasyon keşfi izlemiştir (Hao ve Iqbal, 1997).

1.1 Organik Pigment Sınıfları

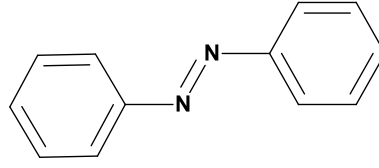
Günümüze kadar yapılan çalışmalar, organik pigmentler için birkaç sınıflandırma sistemi önermektedir. Temel olarak, kimyasal yapı ya da renk özellikleri ile pigmentleri gruplayarak bir sınıflandırma sistemi esas alınmaktadır (Şekil 1.2) (Herbst ve Hunger, 2004).



Şekil 1.2 Organik pigment sınıfları

1.1.1 Azo Pigmentler

Azo boyaları ve pigmentleri ticari organik renklendiricilerin en önemli kimyasal sınıfını oluşturmaktadır. Azo renklendiriciler, her iki uç kısmından iki sp^2 karbon atomuna tutturulmuş azo ($-N=N-$) bağını içerirler (Şekil 1.3). Genellikle, kesin olmamak birlikte azo grubu iki aromatik halka sistemini birbirine bağlar (Christie, 2003). Sarı, turuncu ve kırmızı renklerini daha kolay soğursa da, geniş bir yelpazede yüksek yoğunluklu renkler ve parlaklık sağlayabilirler (Warder ve Sekar, 2017).



Şekil 1.3 Azo pigment sınıfının genel gösterimi

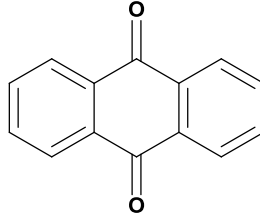
Ticari açıdan önemli azo renklendiricilerinin çoğu tek bir azo grubu içerir ve bu nedenle monoazo boyalar veya pigmentler olarak adlandırılır. Ancak iki (disazo), üç (trisazo) veya daha fazla grup içerenleri de bulunmaktadır (Christie, 2003). Tekstil liflerinin boyanması, farklı malzemelerin renklendirilmesi, biyolojik-tıbbi araştırmalar ve organik sentezdeki ileri uygulamalar gibi çeşitli alanlarda en çok kullanılan bileşiklerdir (Warder ve Sekar, 2017).

1.1.2 Polisiklik Pigmentler

Heterosiklik ve aromatik halka sistemleriyle oluşan pigmentler polisiklik pigmentler olarak bilinmektedirler. Bu pigment sınıfının ana özellikleri, ısı ve ışık haslığına sahip olmalarıdır (Herbst ve Hunger, 1993). Yüksek performanslı pigmentler (YPP) olarak da bilinen polisiklik pigmentler en yüksek kalitededirler. Bu sınıf pigmentlerin endüstriyel öneminin temel nedeni, kısa konjuge yüzeylerle uzun dalga boylarında absorpsiyon yapabilmeleridir (Christie, 2003).

1.1.3 Antrakinin Pigmentler

Bu grup pigmentler, sikloheksadiendionlar, yani iki keton karbonil grubu ve altılı halkada iki çift bağ içeren bileşikler olarak tanımlanabilir. En önemli antrakininler, antraks-9,10-kinonlardır. Şekil 1.4'de gösterildiği gibi antrakininler, karbonil gruplarının merkezi halkada bulunduğu ve iki dış halkanın tamamen aromatik olduğu, üç doğrusal kaynaşık altı elemanlı halkanın karakteristik bir sistemini içerir (Christie, 2003).



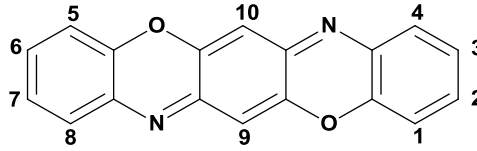
Şekil 1.4 Antrakınon pigment sınıfının genel gösterimi

9,10-Antrakınon ve türevleri termal-redoks özelliklerine sahip, iyi elektron alıcı sistemlerdir. Boya ve pigmentlerden biyolojik-tıbbi ürünlere kadar iyi bilinen ve çeşitli pratik uygulamaları bulunan maddelerdir (Mondal, Pal ve Baitalik, 2017).

1.1.4 Dioksazin Pigmentler

Bileşiklerin genel sınıfı dioksazin ya da sistematik olarak daha çok trifenoksazinler olarak bilinirler.

Bu sınıf şekilde gösterildiği gibi zıt yönde olan iki oksazin halkasının merkezi bir kinoid olan üç aromatik karbosiklik arasından birbirine birleştirilmiş bir pentasiklik yapıdır.

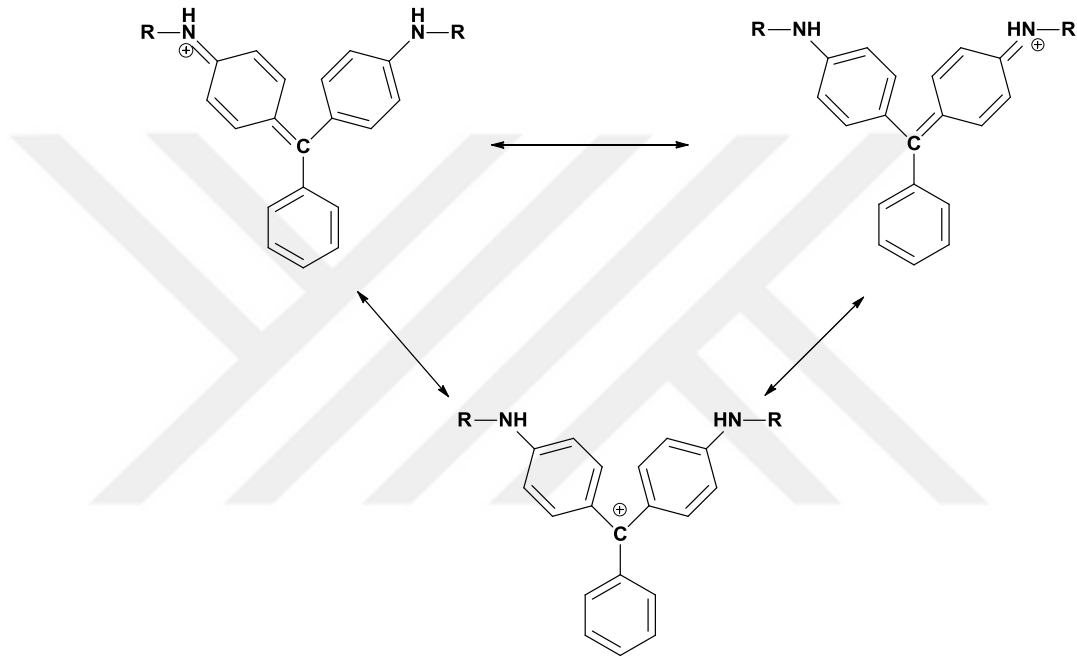


Şekil 1.5 Dioksazin pigment sınıfının genel gösterimi

Simetrik düzlemsel ve konjuge kinoid yapı çok etkin bir kromofor olup, bu yapıyı içeren bileşiklere yoğun renk verir (Smith, 2002). Dioksazin serisinin pigment endüstrisi için önemi menekşe (oldukça mavimsi kırmızı) rengine olmaları, açık tonlarında dahi mükemmel ışık haslığı ve hava haslığı göstermeleridir (Herbst ve Hunger, 2004).

1.1.5 Triarilkarbonyum Pigmentler

Aril kısımlarının en az ikisinde, elektron verici sübstitusyon olarak işlev gören amino grupları taşırlar. Bundan dolayı bu bileşikler baziktir ve asitlerle birleşerek çözünmeyen tuzları oluştururlar. Triarilkarbonyum bileşikleri, ya bir amonyum iyonu ile kinoid ya da karbanyum iyonu ile benzenoid yapı içeren mezomerik yapılar olarak tanımlanabilir (Şekil 1.6).

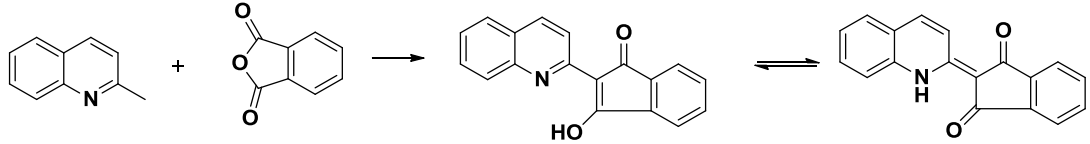


Şekil 1.6 Triarilkarbonyum sınıfının genel gösterimi

Uzun süre, triarilkarbonyum bileşikleri tek başına tekstil boyaları olarak kullanılmıştır (Herbst ve Hunger, 2004). Özellikle akrilik elyafların ve kâğıdın renklendirilmesi için temel (katyonik) boyalar ve pigmentler olarak kullanımı önem taşımaktadır. Bu pigmentler, yüksek parlaklık, renk yoğunluğu ve yüksek şeffaflık sergileri için baskı mürekkebi uygulamaları için çok uygundurlar (Christie, 2003).

1.1.6 Kinfoftalon Pigmentler

Kinfoftalon pigmentleri, kinaldin ve ftalik anhidritten türemiş polisiklik bir yapıya sahiptir (Şekil 1.7). Bu sınıfın üyeleri, sıcaklık direnci açısından çok iyi bir ticari alan kazanmıştır (Herbst ve Hunger, 2004).



Şekil 1.7 Kinfoftalon pigmentinin genel gösterimi

1.2 Fotolüminesans Spektroskopisi

Işık absorpsiyonu, bir molekül tarafından fotonların soğurulmasının sonucu olarak meydana gelir. Molekül temel enerji düzeyinden uyarılmış düzeye geçer. Bu düzeyde yaklaşık 10^{-9} saniye kadar kalır ve enerjisini ortama aktararak temel enerji düzeyine döner. Bu olaya fotolüminesans denir. Fotolüminesans, floresans ve fosforesans olarak iki şekilde meydana gelebilir (Rendell, 1987).

Temel singlet hal (S_0) yapısında bulunan bir molekül uyarıldığında elektronlar yön değiştirmeden bir üst enerji seviyesine çıkar ve uyarılmış singlet hal (S_1) oluşur. Eğer uyarıldıktan sonra elektronların yönelmesi değişip eşleşmiş yapının bozulması durumunda ise uyarılmış triplet hal (T_1) oluşur. Floresans, temel singlet enerji seviyesinden uyarılan elektronun uyarılmış singlet hale çıkması sonucunda üzerinde barındırdığı enerjiyi titreşim yoluyla temel hal enerji seviyesine inerken atmasıdır. Bu olay yaklaşık 10^{-5} - 10^{-8} saniye de gerçekleşmektedir. Fosforesans, uyarılmış singlet haldeki elektronun sistemler arası geçiş ile uyarılmış triplet hale geçmesi sonucunda elektronun enerjisini titreşim yoluyla temel hal enerji seviyesine inmesidir. Bu olay 10^{-4} saniyeden 30 saniyelere kadar varabilmektedir. Bu olay ışın kaynağı kapatıldığında bile devam edebilmektedir. Bu elektronik ve titreşim enerji seviyelerinde meydana gelen ışıma olayları ilk kez Alexander Jablonski tarafından Jablonski diyagramı ile açıklanmıştır (Şekil 1.8).

Bir molekül veya atom foton soğurabildiği zaman enerji kazanımıyla uyarılmış hale geçer. Bu molekül veya atom soğurduğu enerjiyi, tekrar kararlı hale dönebilmek için ışıma yaparak ortama yayarlar. Ortama yayılan bu enerji molekülün soğurduğundan daha az bir enerjidir ve oluşan enerji farkı Stokes' Kayması(Stokes' Shift) olarak tanımlanmaktadır (Valeur, 2002).

1.2.2 Kuantum Verimi

Floresans kuantum verimi emisyon yapan foton sayısının absorpsiyon yapan foton sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır (Denklem 1.1).

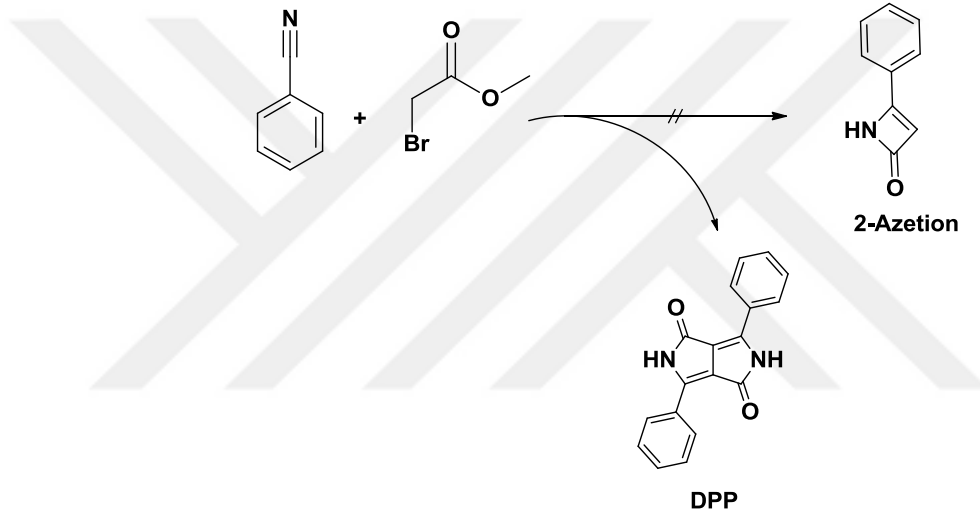
$$\Phi_F \text{ (kuantum verimi)} = \frac{\text{Emisyon yapan foton sayısı}}{\text{Absorpsiyon yapan foton sayısı}} \quad (1.1)$$

BÖLÜM İKİ

DİKETOPİROLOPİROLLER (DPP) ve OKSAZOL-5-ON TÜREVLERİ

2.1 DPP'lerin Kimyası ve Yapılan Önemli Çalışmalar

1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP) kromofor yapısını içeren bileşiğin ilk sentezi, 1974 yılında Farnum ve arkadaşları tarafından β -laktam bileşiği olan 2-azetion sentezlemeye çalışırken bu bileşik yerine yan ürün olarak az miktarda difenil-DPP türevini izole etmişlerdir (Şekil 2.1).

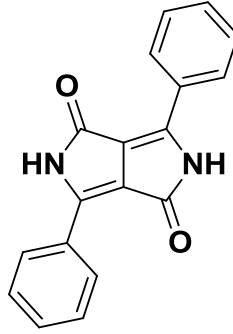


Şekil 2.1 DPP' nin ilk sentezi

Yüksek performanslı pigment sınıfına en son eklenen, 3,6-diaril-2,5-dihidro-pirolo[4,3-c]pirol-4-dion olarak da bilinen 1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP)' dir. Bu pigment sınıfında yer alan 1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol (DPP) kromoforik sistemi, iki laktam halkasının düzlemsel yapı içerisinde 8 π elektronlu kaynaşık halka yapısından oluşmaktadır (Şekil 2.2) (Duvva ve diğer., 2016).

DPP'ler birçok çözücü de çözünmeyen, yüksek termal-foto kararlılık ve katı halde mükemmel floresans özellikli pigmentler olarak dikkat çekmektedirler (Qi, ve diğer., 2016). 500°C'a kadar termal kararlılığa sahiptirler. Basit diaril-DPP'ler, 470-520 nm aralığında absorpsiyon ve 508-540 nm aralığındaki emisyonu sahiptir.

DPP'lerin çözünür türevlerinin, yüksek miktarda kuantum verime, büyük Stokes' kaymasına ve yüksek foto kararlılığa sahip oldukları bilinmektedir. (Semyonov, 2006; Xu ve diğer, 2017).



Şekil 2.2 DPP molekülünün genel gösterimi

DPP ve türevleri, parlak kırmızı boya sınıfını temsil ederler (Wang, Yang, Huang ve Cao, 2015). Boya, vernik ve yüksek kaliteli baskılarda pigment olarak kullanılmaktadır ve güneş pillerinde, ileri organik alan efekti transistörleri (OFET'ler) ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) için üstün yarı iletkenlik özellikleri sergilemektedir (Sharma ve diğer., 2012). Ayrıca, olağanüstü fotokimyasal, mekanik ve termal kararlılığı ile parlak ve kuvvetli floresans özelliği sergileyen DPP'ler donör olarak çalışılmaktadır. DPP çekirdeğini, tiyofen, benzen, furan, benzofuran yapıları ve uygun fonksiyonel gruplarla birleştirerek, ayarlanabilir bant aralığı ve enerji seviyeleri oluşturulabilir. Bu sayede güneş pilleri ile ince film teknolojik uygulamalarında kullanılabilen moleküler haline gelirler (Seo, 2012).

DPP yapısında, hem azot atomları üzerinden hem de 3 ve 6 konumlarındaki aril grupları üzerinden modifikasyonlar yapılarak bu bileşiklerin çözünürlüğü ve absorpsiyon-emisyon özelliklerinde büyük bir etkisi olduğu literatür de bilinmektedir. Örneğin, DPP ana yapısında var olan azot atomları üzerindeki hidrojen yerine alkil gruplarının bağlanmasıyla molekül içi hidrojen bağları oluşturamayacakları için DPP çözünürlüğünde belirgin bir artış gözlenmektedir.

Ayrıca DPP çekirdeğinin 3. ve 6. pozisyonlarındaki aril gruplarının türevlendirilmesi ile maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyu değerlerinde kayda değer kaymalara neden olur ve 600 nm civarında yoğun floresans bantları verirler.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu alkil zincirlerinin konum, uzunluk ve yoğunluğunun, bu malzemelerin katı haldeki kümeleşme (agregasyon) davranışını güçlü bir şekilde etkilediğini ve böylece elektronik özelliklerini de etkilediğini ortaya koymuştur (Lucarelli ve diğer., 2016).

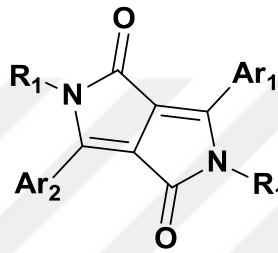
DPP'ler, önemli özelliklerinden dolayı birçok uygulamada mükemmel olarak kullanılabilirler. Çözünür DPP türevleri, çözünür pigmentler, polimerler, foto-refraktif, foto-iletken, elektro-kromik, elektronik malzemeler, dendrimerler ve sıvı kristallerde uygulama alanları bulunmuştur (Semyonov, 2006).

Parlaklık, düşük çözünürlük, ışık ve hava haslığı gibi mükemmel özelliklerinden dolayı DPP türevleri pigment endüstrisinde de yüksek performans renklendiriciler olarak yaygın şekilde kullanılmıştır (Calvo-Castro ve diğer.,2016). DPP'ler, piyasada bulunan ve çok işlevli pigmentlerin bir sınıfı olarak olağanüstü foto/termo-kararlılık ve spektroskopik özellikler sergiler. Bugüne kadar, DPP pigmentleri otomobil boyaları pigmentleri, transistörler ve fotovoltaiik hücreler de dahil olmak üzere birçok uygulamada başarıyla kullanılmıştır (Nie ve diğer., 2017).

2013 yılında yapılan çalışmada altı yeni anti-simetrik DPP türevleri, aromatik nitrilleri ve pirolinon esterleri kullanarak kondenzasyon tepkimesiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen DPP'lerin farklı ortamlarda yapısal analizi, foto-fiziksel özellikleri ve foto-kararlılıkları incelenmiştir. DPP türevlerinin fotofiziksel özellikleri, UV-vis absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi ile dimetilformamid (DMF), asetonitril (ACN), kloroform (CHCl_3), tetrahidrofuran (THF) ve toluen çözücülerde ve PVC katı matrisinde çalışmıştır.

DPP türevlerinin absorpsiyon dalga boyunun PVC kimyasal matriks içindeki bathokromik kaymaları genelde çözücüler ortamından daha yüksek olduğu rapor edilmiş ve bunun nedeni olarak da katı matrikste moleküler hareketliliğin azalması ve konjugasyonun artması ile ilişkilendirilmiştir.

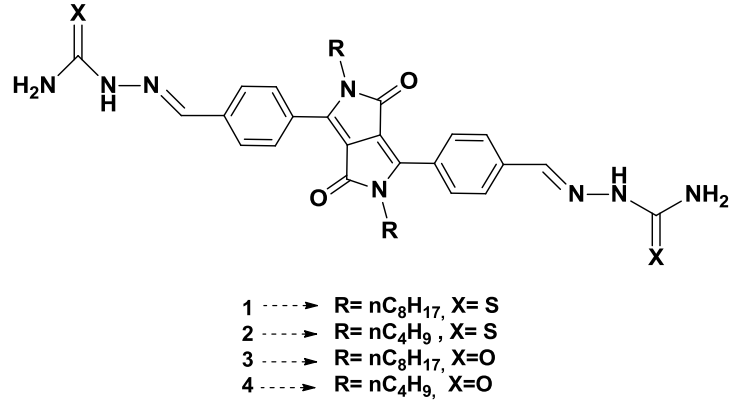
Ayrıca, fenil halkasına bağlı olan metoksi grubunun elektron verici olması nedeniyle DPP-3'ün kuantum verim değeri, DPP-1 ve DPP-2'den daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2.3) (Çelik, Alp 2013).



DPP-1a R₁:Metil, Ar₁:Fenil, Ar₂:Piridil, DPP-1b R₁:Etilasetat, Ar₁:Fenil, Ar₂:Piridil,
DPP-2a R₁:Metil, Ar₁:Toluil, Ar₂:Piridil, DPP-2b R₁:Etilasetat, Ar₁:Toluil, Ar₂:Piridil,
DPP-3a R₁:Metil, Ar₁:Metoksifenil, Ar₂:Fenil DPP-3b R₁:Etilasetat, Ar₁:Metoksifenil, Ar₂:Fenil.

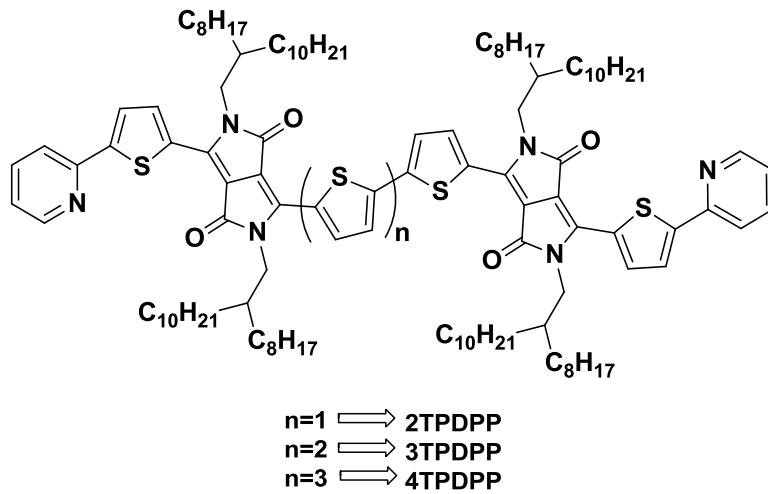
Şekil 2.3 Antisimetrik DPP türevleri

2015 yılında yapılan çalışmada florür (F⁻) anyonu tanımlaması için DPP destekli dört tane floresans sensörü sentezlenmiştir (Şekil 2.4). Bu sentezlenen dört bileşiğe anyon bağlama çalışmasında F⁻ anyonun diğer anyonlara kıyasla önemli ölçüde seçicilik ve özgünlük gösterdiği belirtilmiştir. F⁻ anyonu bağlandığında, tiyoüre türevleri olan 1 ve 2'nin sensörleri, UV-vis spektrumlarında 78 nm'lik bir bathokromik kayma ve üre türevleri olan 3 ve 4 ise 118 nm'lik bir bathokromik kayma göstermiştir. Deneysel sonuçlar, tiyoüre veya üre kısmı F⁻ anyonu tarafından deprotonasyonundan anyonik türlerin oluşumunun spektral değişimlerden sorumlu olduğunu ortaya koymuştur. Sensörlerin spektral tepkileri DMSO çözücüsünde F⁻ ve HSO₄⁻ anyonları eklenerek ileri ve geri geçiş yapılabildiğini ve bunun da 1-4 sensörlerin kararlı olduklarını ve tersine çevrilebilir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir (Yang ve diğer., 2015).



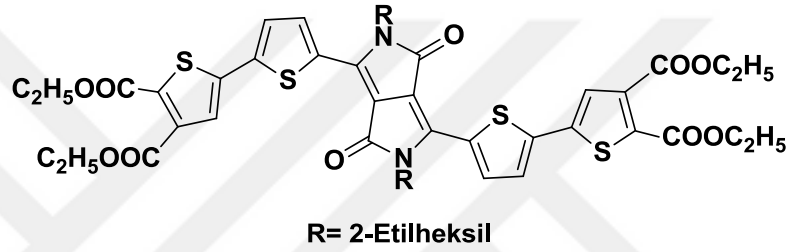
Şekil 2.4 DPP destekli floresans sensör molekülünün genel gösterimi

2017 yılında Robert ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada DPP yapısında bulunan tiyofen bağlayıcılarını kullanarak farklı konjugasyon uzunluğundaki üç piridil uç başlıklı DPP dimerleri olan 2TPDPP, 3TPDPP ve 4TPDPP sentezlenmiştir (Şekil 2.5). Bu türevlerin karakterizasyonu ve çözeltideki agregatlarının davranışları, ana monomeri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Çalışmada köprü tiyofen ünitelerinin sayısı arttıkça agregatları arasındaki moleküller arası etkileşimlerin azalması çözelti absorpsiyon ortamında hipsokromik bir kayma olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, çözeltideki foto-aktif materyallerin agregat davranışını karakterize eden organik elektronikler için değerli bir incelemedir (Wawrzinek ve diğer., 2017).



Şekil 2.5 TPDPP molekülü

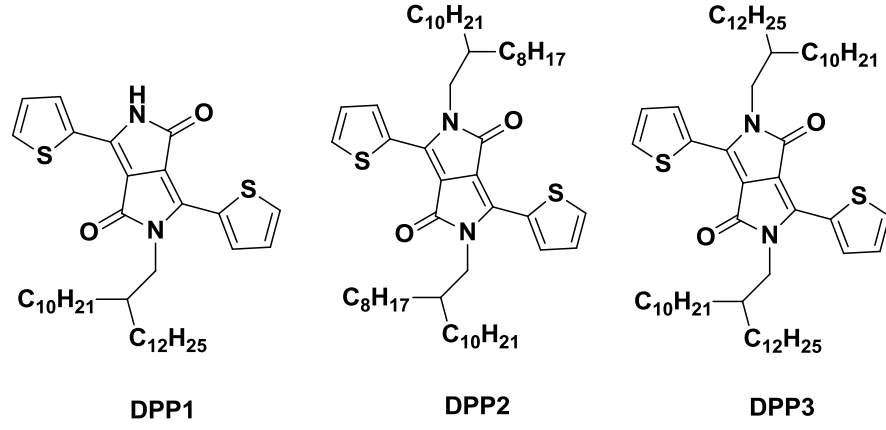
2016 yılında yapılan diğer bir çalışmada, uç kısmı tiyofen halkası olan ve uç kısımların α - ve β - pozisyonunda ester grubu içeren molekül tasarlanmıştır (Şekil 2.6). Ester gruplarının elektron çekmesi nedeniyle ortaya çıkan molekülün HOMO enerji değeri $-5,37\text{eV}$ 'un ve LUMO enerji değeri $-3,78\text{eV}$ 'un altına düştüğü gözlenmiştir. DPP(C₂T)₂ kodlu türev çözeltiyle muamele edilmiş ve organik güneş pilleri için ya elektron verici ya da alıcı olarak kullanılabilirliği rapor edilmiştir. [6,6]-fenil-C₇₁-butirik asit metil ester ile ve poli(3-hekziltiyofen) ile harmanlandığında sırasıyla %1.66 ve %1.08 oranında güç dönüşüm verimliliği olduğu saptanmıştır (Zhang, Liu, Yan, Shi ve Chen, 2016).



Şekil 2.6 DPP(C₂T)₂ molekülü

2017 yılında Bolesław ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada uzun alkil zincirleri olan DPP1, DPP2 ve DPP3 türevleri sentezlenmiş (Şekil 2.7) ve spektral özellikleri ortaya konulmuştur.

Alkil zincirlerinin simetrik ve simetrik olmayan DPP yapıları karşılaştırıldığında absorpsiyon, ekstitasyon ve emisyon spektrumlarının bathokromik kayması, UV-vis bölgesinde molar absorpsiyon katsayısının önemli oranda azalması, floresans kuantum veriminin artması ve floresans ömrünün artması gibi değişikliklerle sonuçlanmıştır (Barszcz ve diğer., 2017).

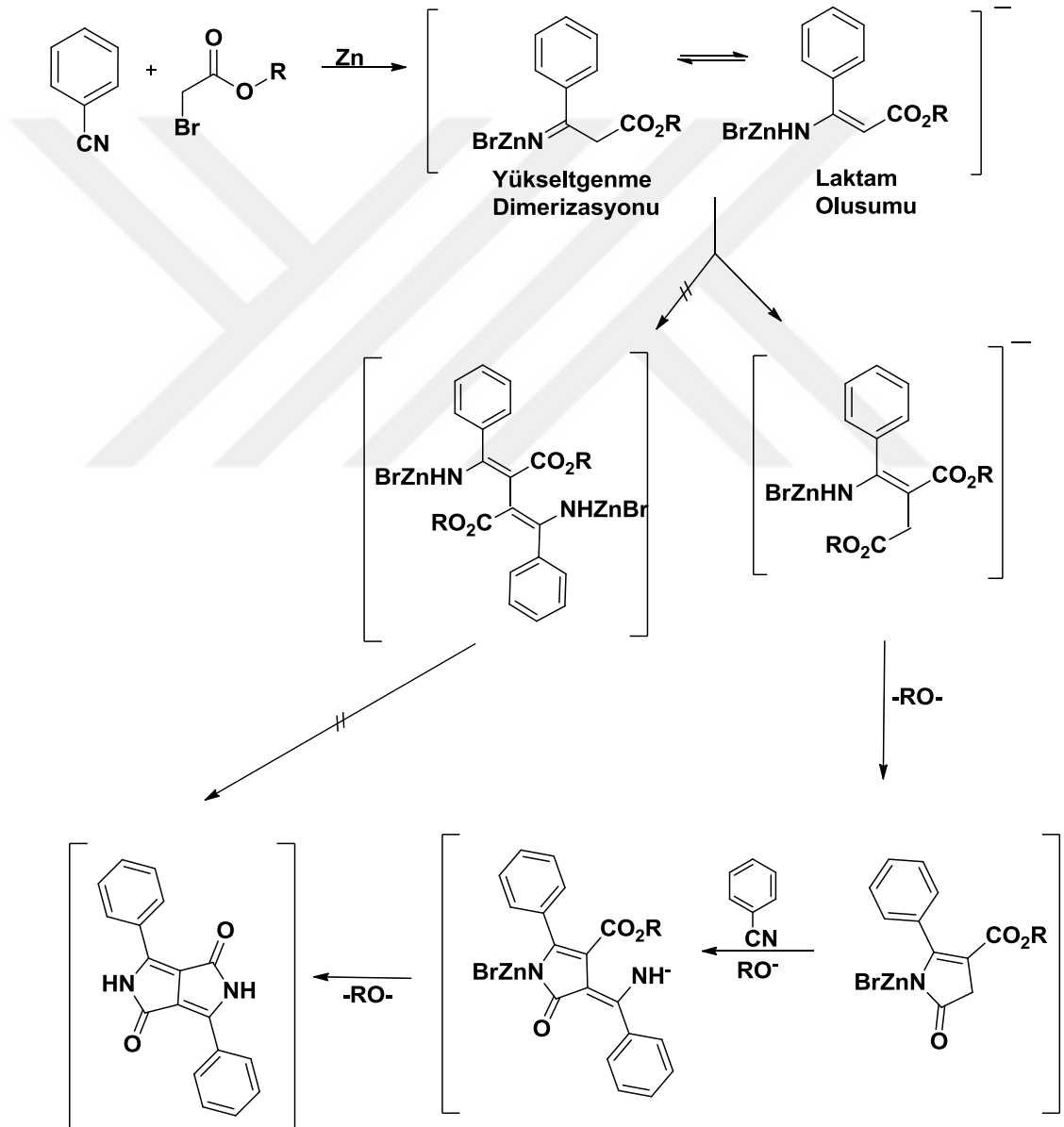


Şekil 2.7 DPP1, DPP2 ve DPP3 molekülleri

2.2 Diketopirolopirol Türevlerinin Sentezi

Diketopirolopirol bileşikleri Reformatski tepkimesi, süksinik ester, süksinik amit ve 2,5-dihidrofuro[4,3-c]furan-1,4-dionlardan (DFFs) olmak üzere dört farklı şekilde sentezlenebilir (Smith, 2002).

2.2.1 Reformatski Yöntemi ile DPP Türevlerinin Sentezi

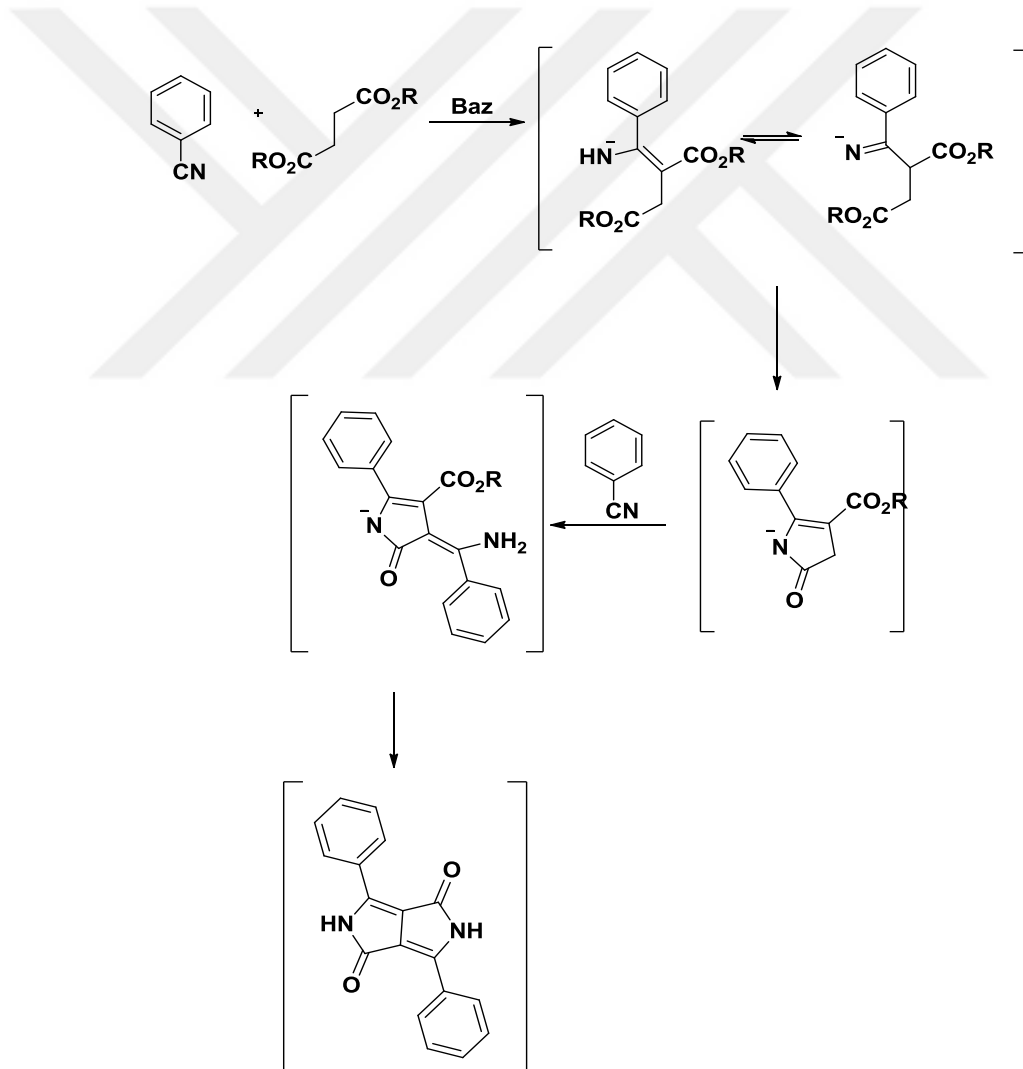


Şekil 2.8 DPP'lerin Reformatski yöntemi ile sentez planı

Reformatski yöntemiyle DPP sentezinin ilk çalışması 1974 yılında Farnum ve arkadaşları tarafından çinko varlığında alkilbromoasetat ile benzonitril tepkimesiyle Şekil 2.8’de gösterildiği gibi yükseltgenme dimerizasyonu ile önerilmiştir.

1988 yılında, Reformatski sentezi için yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde tepkimenin yükseltgenme dimerizasyonu ile değil, önemli bir ara madde olarak pirolinon ester üzerinden DPP'nin ardışık bir şekilde bir araya getirilmesini içeren laktam oluşumuyla yeni bir mekanizma öne sürülmüştür (Smith, 2002).

2.2.2 Süksinik Ester Yöntemi ile DPP Türevlerinin Sentezi



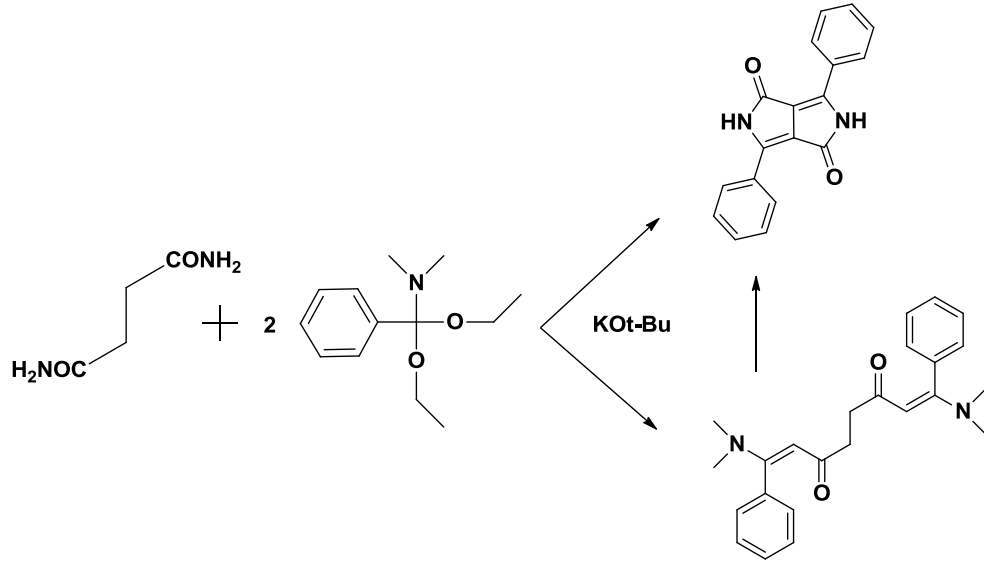
Şekil 2.9 DPP’lerin süksinik esterden elde edilmesi

İkinci bir sentez yöntemi olan süksinik ester yönteminde ise, benzonitril, DPP'yi oluşturmak üzere, baz olarak alkali metal alkoksitlerin varlığında dialkil süksinat ile tepkimeye girmesini içerir. Reaksiyon, Reformatski koşullarına benzer bir mekanizmayla Şekil 2.9'da gösterildiği gibi ilerlemektedir. Reformatski sentezinden farkı diester yapısının doğrudan süksinat ve nitril bileşiğinden elde edilmesi ve daha yüksek verimle gerçekleşmesidir (Smith, 2002).

DPP'lerin sentezinde, baz olarak üçüncül alkoksitlerin ve üçüncül alkollerin çözücü varlığında ikincil veya üçüncül alkollerin süksinatları kullanıldığında verim daha yüksek olarak elde edilmektedir.

2.2.3 Süksinik Amit Yöntemi ile DPP Türevlerinin Sentezi

Gompper ve arkadaşları, süksinik asit diamidin N,N-dimetilbenzamidietilasetal'in ısıtılmasını içeren bir sentez yöntemi önermiştir (şekil 2.10). Bu reaksiyon ile iki ürün elde edilebilir. % 30 verim DPP'ye dönüşürken oluşan ikinci bileşikte potasyum tert-bütoksit ile kantitatif olarak DPP 'ye dönüştürülebilir (Smith, 2002).

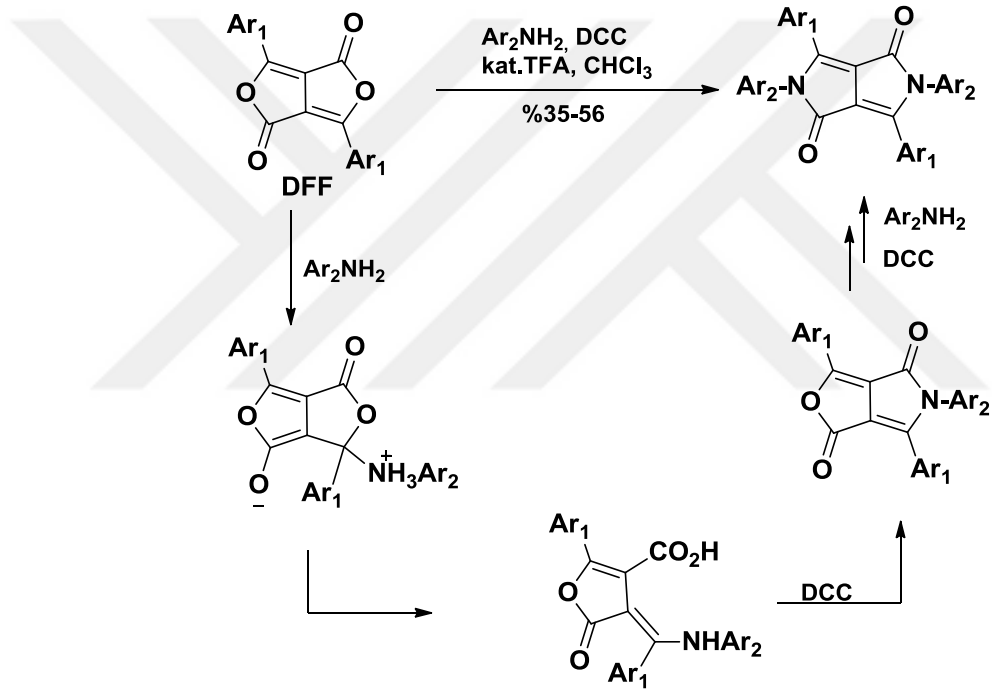


Şekil 2.10 DPP'lerin süksinik amitlerden elde edilmesi

2.2.4 2,5-Dihidrofuro[4,3-c]furan-1,4-dionlardan (DFFs) DPP Türevlerinin Sentezi

Langhals ve arkadaşları, DFF'nin, DCC ve trifluoroasetik asit (TFA) katalizörlüğünde aromatik aminler ile reaksiyonundan kolayca N,N-diaril-DPP oluşturulabildiğini göstermişlerdir.

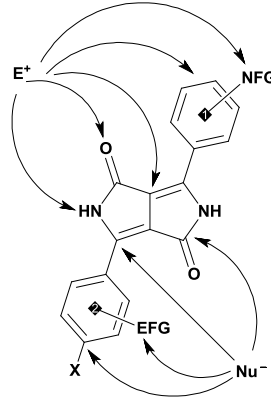
Ancak amonyak ve alifatik aminler ile benzer bir reaksiyon elde etmek için yapılan tüm girişimler başarısız olmuştur (Smith, 2002).



Şekil 2.11 DPP'lerin DFFs'lerden elde edilmesi

2.3 DPP'lerin Tepkimeleri

3,6-Difenildihidropirrolo [3,4-c] pirol-1, 4-dion yapısı çeşitli reaktif fonksiyonel gruplar içerir (Şekil 2.12).

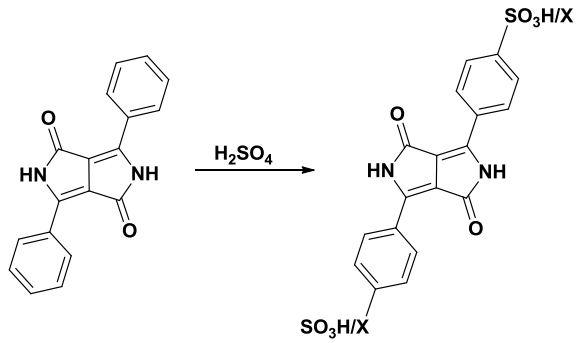


EFG: elektron çekici fonksiyonel gruplar, CN, COOR vb.
 NFG: elektron verici fonksiyonel gruplar, OH, SH, N vb.
 X: halojen

Şekil 2.12 DPP türevlerinin verdikleri tepkimelerin genel gösterimi

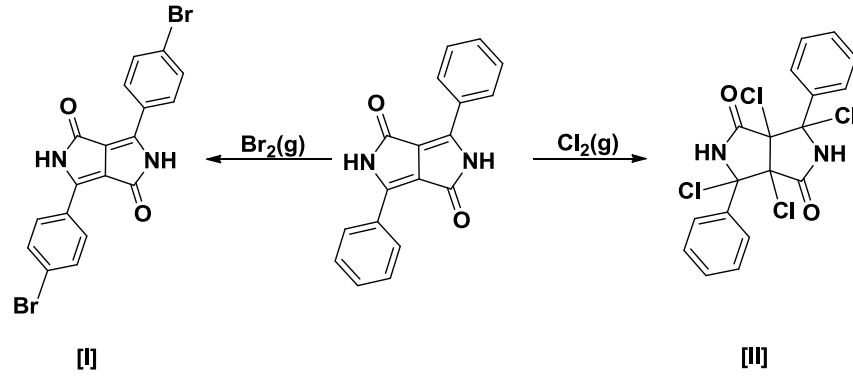
2.3.1 Elektrofilik Aromatik Yer Değiştirme Tepkimeleri

DPP molekülleri aril halkası üzerinden sülfürik asit ile disülfonik asit türevi sentezlenmiştir. Bu moleküllerin II. grup metal tuzlarının termal olarak çok kararlı bileşikler oldukları ve farklı pigment ortamlarında DPP pigmentlerinin dağılımlarını geliştiren yüzey reaktifleri oldukları kanıtlanmıştır (Smith, 2002).



Şekil 2.13 DPP'nin sülfürik asit ile tepkimesi

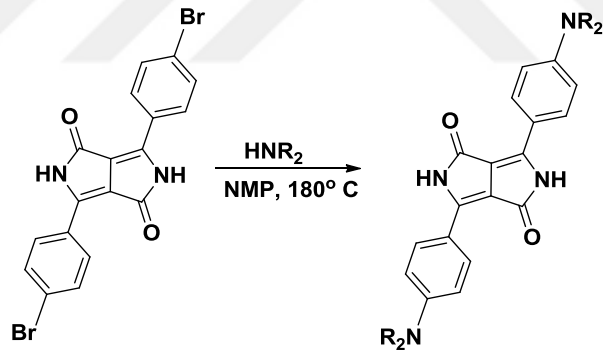
DPP'nin aromatik halojenasyon tepkimesinde, halojen türüne göre farklılık olduğu gözlenmiştir. DPP'nin bromlanması, elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi ile [I] bileşiği olan 4,4-dibromofenilDPP elde edilirken DPP'nin klorlamasında ise oldukça kararsız ürün olan [II] bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 DPP'nin halojenlenme tepkimesi

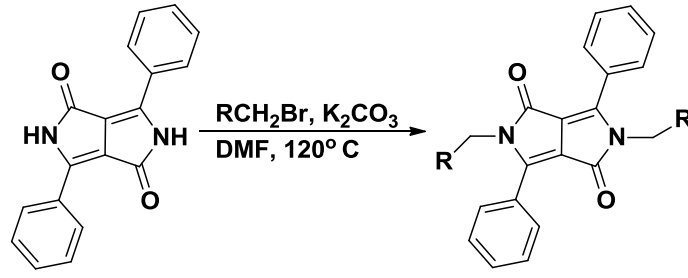
2.3.2 Nükleofilik Aromatik Yer Değiştirme Tepkimeleri

DPP molekülünün aril halkasına bağlı halojen üzerinden uygun polar çözücülerde yüksek sıcaklıklarda aminlerle nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi vererek şekil 2.15'de gösterilen molekül elde edilmiştir (Smith, 2002).



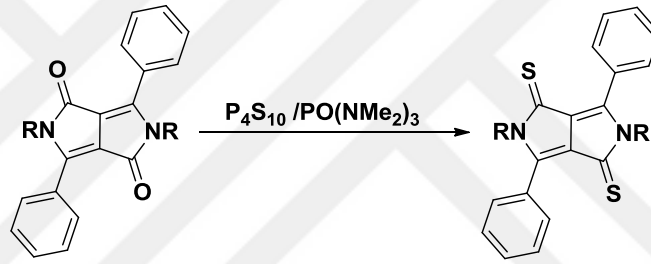
Şekil 2.15 DPP'lerin nükleofilik yer değiştirme tepkimesi

DPP bileşiğinin laktam halkasında bulunan azot atomuyla alkil halojenürler veya alkil sülfonatların uygun çözücü (örneğin: DMF, NMP) ve kuvvetli baz (potasyum tert-butoksi, sodyum hidrür, gibi) varlığında alkillasyon tepkimesi gerçekleşir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 DPP'lerin alkilasyonu

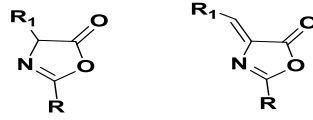
DPP laktam halkası içeren amit karbonil üzerindeki Lawesson reaktifinin nükleofilik saldırısı karbonil oksijenin kükürt ile yer değiştirilmesiyle sonuçlanmış ve 1,4-ditiyo-DPP bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 1,4-ditiyo-DPP bileşiği sentezi

2.4 Oksazol-5-on Türevlerine Giriş

2,4-sübstitüe oksazol-5-on veya azlaktonlar olarak da bilinen bu bileşikler biyolojik ve farmasotik özellikleri nedeniyle ilgi çeken heteroatomlar olarak azot ve oksijen içeren beş üyeli heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır (Mobinikhaledi, Moghanian ve Pakdel, 2015). Azot ve oksijen hetero atomlarının yanı sıra 2- veya 4-konumlarında farklı gruplar içeren doymuş veya doymamış yapıda bulunurlar (Şekil 2.18) (Palmer, 2004).



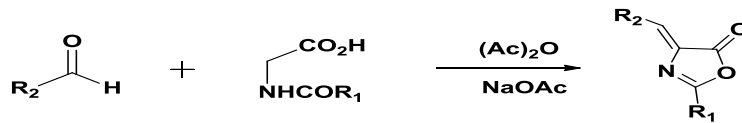
Şekil 2.18 Doymuş ve doymamış oksazol-5-on yapıları

Oksazol-5-on ve türevleri C=C, C=N, C=O bağlarında tepkime verdikleri için etkin bileşiklerdir ve bu nedenle birçok doğal ürün, sentetik ara ürün ve ilaçların sentezi için önemlidir (Anandgaonker ve diğer., 2014). Proteinler için biyosensör ve ışığa duyarlı cihaz olmakla birlikte çeşitli amino asit, peptid, heterosiklik bileşikleri içeren biyolojik aktif moleküllerin hazırlanması için uygun yapı taşlarıdır. Ayrıca, bu bileşikler antikanser, antitümör, antimikrobiyal, antiinflamatuvar, antihipertansif ve merkezi sinir sistemi inhibitörü olarak aktiftirler (Mobinikhaledi, Moghanian ve Pakdel, 2015). N-substitüe pirollerin, alfa-açilaminoalkollerin, heterosiklik bileşiklerin, amino asitlerin asimetrik sentezi için de kullanılmaktadır (Romanelli ve diğer., 2009).

2.5 Oksazol-5-On Türevlerinin Sentezi

Oksazol-5-on sentezi için en iyi bilinen tepkime Erlenmeyer metodudur. Erlenmeyer tepkimesi ilk olarak 1893'te Friedrich Gustav Carl Emil Erlenmeyer tarafından benzaldehitin asetik anhidrit içerisinde sodyum asetat bazı katalizörlüğünde N-asetilglisin kondenzasyonu olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.19) (Mobinikhaledi, Moghanian ve Pakdel, 2015).

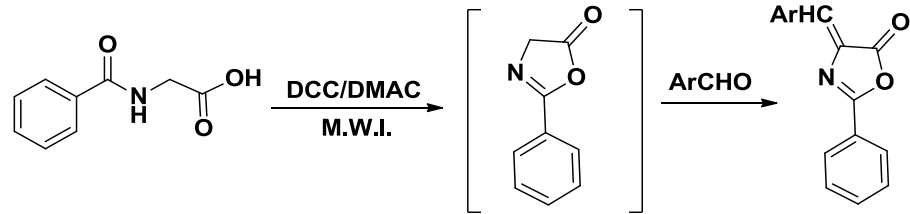
Genel olarak tepkime, N-asetil- ya da N-benzoilglisin gibi bir açıl amino asit ile, aldehit karbonil bileşiğinin asetik anhidrit varlığında kondenzasyonu sonucunda gerçekleştirilir.



Şekil 2.19 Doymamış oksazol-5-on'un genel sentez planı

Reaksiyonun verimini ve stereo-seçimliliğini arttırmak için birçok reaktif bileşimi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda çinko asetat, susuz çinko klorür, trimetilsililklorür ve asetik anhidrit veya asetik anhidrit varlığında bir alümina-borik asit karışımı kullanılmıştır. N, N-dimetilklorosülfid metaniminyum klorür veya 2-kloro-1,3-dimetilimidazolyum klorür gibi dietil pirrokarbonat veya haloiminyum tuzları da uygun siklodehidrasyon ajanları olarak belirlenmiştir.

Asetik anhidrit ve sodyum asetat ile fenolik aldehytlerden aromatik azlaktonların klasik hazırlanışının bir eksikliği, hidroksi grubunun daima asetillenmesidir ve ayrıca 1-1.5 saat ısıtma gereksinimidir. Buna kıyasla, mikrodalga enerjisiyle reaksiyon, fenolik hidroksil gruplarını etkilemeden sadece 1.5-2.0 dakika içinde tamamlanır ve ısıtma kullanılarak % 48-60 verimlere kıyasla daha iyi ürün verimi sağlandığı 1998 yılında M.Kidwai ve R.Kumar tarafından saptanmıştır. Farklı aril aldehytlerle hüppirik asit türevleri, N,N-dimetilasetamit (DMAC) ve N,N-disikloheksilkarbodiimid (DCC) kullanılarak, 1.5-2.0 dakika boyunca 2450 MHz'de mikrodalga ışınlaması (MWI) yapılarak oksazol-5-on türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.20) (Kidwai ve Kumar., 2010).

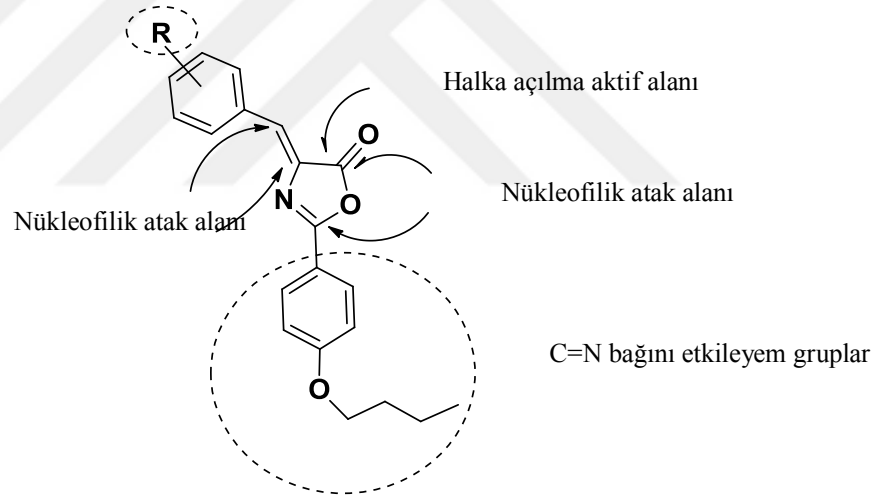


Şekil 2.20 Mikrodalga yöntemiyle oksazol-5-on sentezi

2.6 Oksazol-5-On Türevlerinin Özellikleri ve Önemli Çalışmaları

Oksazol-5-on'lar foto-fiziksel ve foto-kimyasal özellikler sergilerler ve bu özellikleri sayesinde elektro-fotografik foto-reseptörler ve doğrusal olmayan (non-linear) optik malzemeler gibi yarı iletken cihazlarda kullanılabilirler.

Oksazol-5-on aktivitesinde fonksiyonel grubun 2- veya 4- konumunda yer alması oluşacak olan türevin yapısını önemli derecede etkilemektedir. Doymamış oksazol-5-on yapısındaki karbonil grubunun lewis asit aktifliği, β -karbonuna elektrofilik özellik sağlamaktadır. (4Z)-4-benziliden-2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on' ların yapısında, nükleofilik atak durumunda birden fazla elektrofilik tepkime merkezi bulunur ve bu nükleofilik saldırı çoğunlukla halka açılmasına neden olan karbonil grubunda oluşur (Bala, Saini ve Kamboj, 2011).

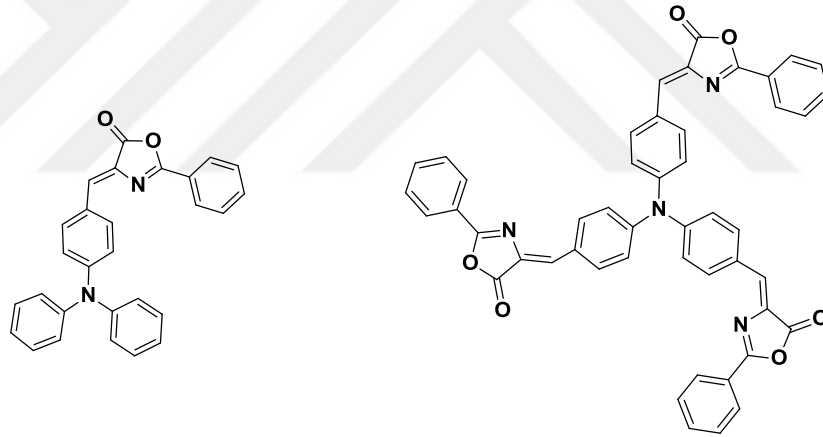


Şekil 2.21 Oksazol-5-on'ların verdiği tepkimelerin genel gösterimi

2017 yılında yapılan bir çalışmada, 2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on yapısında olan iki türevinin spektral ve foto-fiziksel özellikleri farklı polariteye sahip 17 çözücü içinde incelenmiştir. Bu türevler trifenilamin üzerine eklenen elektron çekici gruplar (2-fenil-oksazol-5-on) ile ya itme-çekme olmayan merkezi-simetrik ya da C_3 -simetrik yapılar elde edildiği rapor edilmiştir (Şekil 2.22).

Çalışmada, spektral ve foto-fiziksel özelliklerinin türevlerin yapısına ve çözücü polaritesine bağlı olduğu bulunmuştur. Çözücü polaritesi ile elektronik absorpsiyon ve floresans maksimumlarındaki değişiklikler, Lippert-Mataga, McRae, Bakhshiev ve Kowski teorilerine veya E_T^N skalasına dayalı farklı çözücü polaritesi parametreleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Uzun dalga boyundaki absorpsiyon bandı, çözücüye çok az bağlı olduğu gösterirken, floresans spektrumları önemli ölçüde pozitif solvatokromizm göstermiştir. Bu çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişme olduğu göstermiştir. Uyarılmış ve temel hal dipol momentleri arasındaki fark, Bakhshiev modeline göre deneysel olarak 10.8 D ve 13.0 D olarak bulunmuştur (Jędrzejewska, Krawczyk ve Józefowicz, 2017).



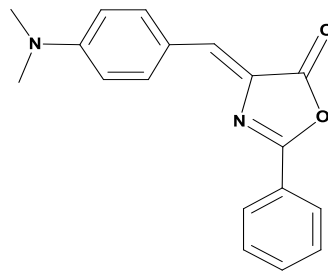
Şekil 2.22 2-fenil-1,3-oksazol-5(4H)-on türevleri

Yine aynı yılda yapılan diğer bir çalışmada, 1-Azabisiklo[3.3.0]okt-3-en-2-on türevleri, ariliden azlaktonlarla 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) ile kolay kaskad tepkimesiyle verimli bir şekilde sentezlenmiştir. Bu araştırma, iyi anti-mikrobiyal aktivite gösteren multi-siklik yarı alkaloidlerin yeni bir sınıfının sentezi için basit bir sentez yöntemi olup ve katalizörsüz-çözücüsüz koşullar altında, yüksek verimlerde çok çeşitli eriyik tri-siklik türevler elde edildiği rapor edilmiştir (Parhizkar ve diğer., 2017).

2003 yılında Ertekin ve arkadaşları tarafından (Ertekin ve diğer., 2003) katı matris içerisinde bir azlakton türevi olan 4-(p-N, N-dimetilaminofenilmetilen)-2-fenil-5-oksazolon'un (DPO) foto-fiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.23).

DPO boyasının singlet enerji değerleri, floresans hız sabiti, floresans ömrü, radyasyon ömrü ve floresans kuantum verimi tetraetilortosilikat (TEOS) katı matrisi içinde absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi ile belirlenmiş ve elde edilen veriler asetonitril (MeCN) ve tetrahidrofuran (THF) çözeltisinde ölçülen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

MeCN ve THF çözücüleri için ölçülen kuantum verimi ve floresans yarı ömür değerlerinin sırasıyla $\Phi_f = 0.0027-0.0025$ ve $\tau_f = 0.02-0.03$ ns olduğu rapor edilmiştir. Katı matriks de çözelti fazındaki değerlerine göre, floresans kuantum verimlerinde ($\Phi_f = 0.296$) ve floresans yarı ömürlerinde ($\tau_f = 0.47$ ns) büyük bir artış olduğu gözlemlenmiş ve DPO molekülünün katı matriks içerisinde foto-kararlı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, yine katı matriks içerisindeki DPO molekülünün pH 3.0-7.0 aralığında proton bağlama ve ayrılma olaylarının olması bu bileşiğin pH sensörü olarak kullanımını sağlamıştır (Ertekin ve diğer., 2003).



Şekil 2.23 DPO bileşiği

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL METOD VE MATERYAL

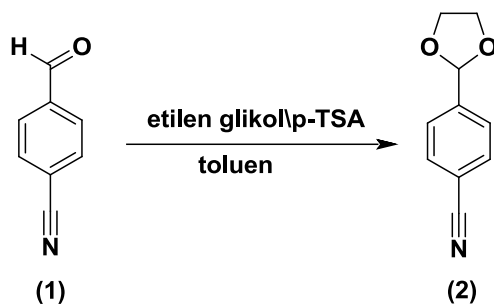
3.1 Reaktifler ve Cihazlar

Sentezlerde kullanılan maddeler ve reaktifler Merck, Fluka ve Sigma Aldrich firmalarından sağlanmıştır. Kromatografik saflandırma ve kristallendirme çalışmalarında tüketilen çözücüler teknik olarak satın alınmış ve destilasyon ve kurutma yöntemi ile saflaştırılıp kullanılmıştır. Spektroskopik çalışmalarda kullanılan çözücülerin tümü ise spektroskopik saflıkta satın alınarak doğrudan kullanılmıştır.

FT-IR spektrumları KBr pelleti hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum BX FT-IR sistem spektrometresi ile, absorpsiyon UV-1800 SHIMADZU, emisyon spektrumları ise VARIAN CARY Eclipse floresans spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsünde CHCl_3 çözücüsünde yüksek çözünürlükteki fourier transform Bruker WH-400 NMR spektrometresi ile alınmıştır.

3.2 Azlakton-DPP-Azlakton (Azl-DPP-Azl) Türevlerinin Sentez Basamakları

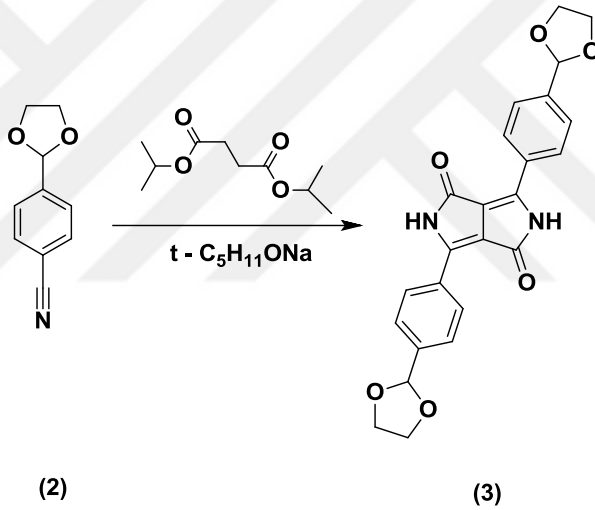
3.2.1 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril Türevinin Sentezi



Şekil 3.1 Aldehit grubu koruma

38,13 mmol (5 g) 4-siyano benzaldehit (1) 500 ml'lik balona konuldu. Üzerine 45,79 mmol (2,55 mL) etilen glikol ve 0,77 mmol (0,132 g) p-TSA eklendi. 100 ml toluen çözücüsü ilave edildi. Dean-Stark adaptörü yardımıyla ortamdaki su fazının toplanması sağlanarak, 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra soğutuldu ve NaHCO₃ çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazı dietileter ile üç kere yıkandı. Organik fazlar toplanarak, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu (Ouari ve diğer., 1998). Şekil 3.1'de gerçekleştirilen 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril (2) türevinin sentezi gösterilmiştir.

3.2.2 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (DPP-Pigment) Türevinin Sentezi

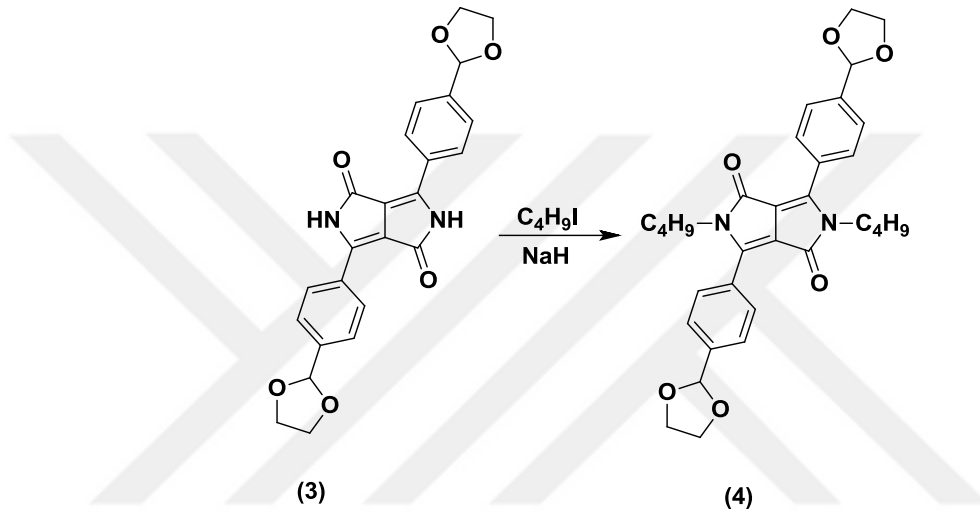


Şekil 3.2 DPP-Pigment sentezi

20 mL tert-amil alkol, 27,1 mmol (0,63 g) metalik sodyum ve 0,197 mmol (0,032 g) FeCl₃ inert ortam koşullarında geri soğutucu altında metalik sodyum tamamen tepkimeye girene kadar ısıtıldı. 2 saat sonra 17,13 mmol (3 g) 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril (2) yavaş yavaş ortama katıldı ve hemen ardından 10 mL tert-amil alkol çözücüsü içindeki 6,85 mmol (1,14 mL) diizopropilsüksinat çözeltisi 4 saat içinde aralıklarla damla damla eklendi. Ekleme sonunda 100°C'ye ısıtılarak geri soğutucu düzeneğinde 24 saat karıştırıldı. 24 saat sonunda ısıtıcı kapatılarak, karışım oda sıcaklığına soğutuldu.

7 mL glasiyal asetik asit ve 80 mL etanol eklenerek tüm gece karıştırıldı. Bir gün çökelti oluşumu için bekletildi ve daha sonra vakum altında süzülde, su ve etanolle birkaç kere yıkandı (Qiaoa ve diğeri., 2010). Tepkimenin reaksiyonu Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

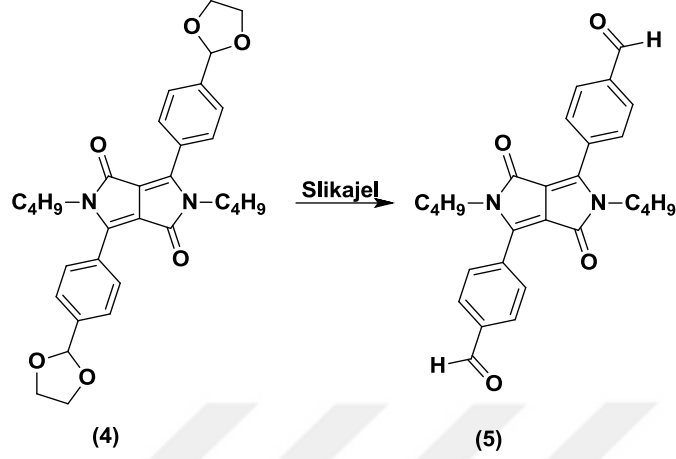
3.2.3 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Alkil-DPP-Alkil) Türevinin Sentezi



Şekil 3.3 Alkil-DPP-Alkil sentezi

2,31 mmol (1g) 3,6-bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (3) ve 5 mmol (0,12 g) NaH üç boyunlu balona ilave edildi. 23 mL 1-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü olarak eklendi ve 60°C’de 3 saat karıştırıldı. 5 mL NMP çözücüsü içinde 13,86 mmol (1,58 mL) 1-iyodobutan çözeltisi damla damla eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra 24 saat 60°C’de karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, süzeldü, etil asetatla çözümlere su ile üç kez ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazlar toplanıp Na₂SO₄ ile kurutulup süzeldükten sonra, döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırıldı (Wang ve diğeri., 2016). Şekil 3.3’de Alkil-DPP-Alkil sentez şeması gösterilmiştir.

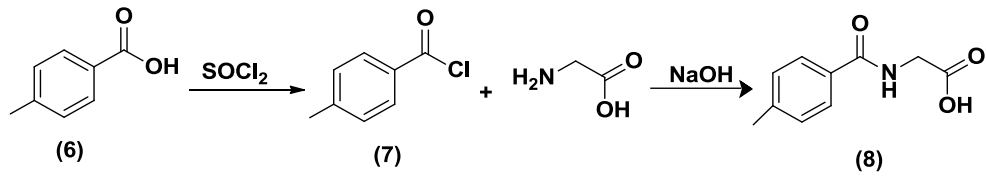
3.2.4 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit-DPP-Aldehit) Türevinin Sentezi



Şekil 3.4 Aldehit-DPP-Aldehit sentezi

İlk sentez adımımda korunan aldehit grubu (2) sayesinde DPP-Pigment ve Alkil-DPP-Alkil basamakları sentezlendi. Bu korunan yapının tekrar aldehit grubuna dönüşümü için aktive edilmiş ve asidik özellikte olan silikajel dolgu maddesi ile kolon kromatografisi yapılarak 2,5-dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit-DPP-Aldehit) (Şekil 3.4) türevi elde edildi ve aynı zamanda saflandırma işlemi gerçekleştirildi (Langhals ve diğer., 2007).

3.2.5 N-p-Toluilglisin Sentezi

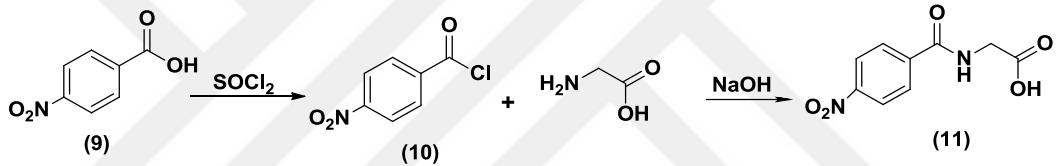


Şekil 3.5 N-p-toluilglisin sentezi

36,7 mmol (5 g) p-toluik asit (6) iki boyunlu bir balona konuldu. Üzerine 40 mL toluen eklendi. Geri soğutucu düzeneğine yerleştirilerek karıştırıldı.

Balonun diğer boynundan 40,8 mmol (3,2 mL) SOCl_2 yavaş yavaş eklendi. Termometre ile deneyin sıcaklığı 90°C 'e sabitlendikten sonra 9 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak, toluen evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen p-toluilklorür (7) tepkimesi gerçekleştirildikten hemen sonra ikinci basamağa geçildi. 36,7 mmol (2,75 g) glisin, 1 M NaOH çözeltisi 100 mL'lik erlene konuldu, kapağı kapatılarak hızlıca beş dakika arayla karıştırılıp buz banyosunda iki dakika bekletildi. İçine 15 dakika aralıklarla damla damla p-toluilklorür eklendi. Ekleme sonunda çöken katılar vakum altında süzüldü. Sıvı kısım 2 M HCl asitle asitlendirilerek çöken kısım süzülerek alındı. elde edilen p-toluilglisin (8) etanol-su karışımından tekrar kristallendirildi (Şekil 3.5) (Tomi ve Al-Qaisi, 2011).

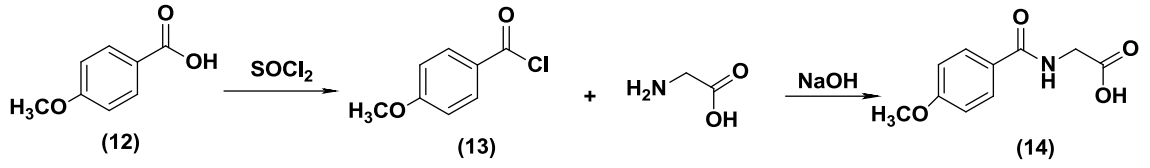
3.2.6 N-p-Nitrobenzoilglisin Sentezi



Şekil 3.6 N-p-nitrobenzoilglisin sentezi

12 mmol (2 g) p-nitrobenzoik asit (9) iki boyunlu bir balona konuldu. Üzerine 15 mL toluen eklendi. Geri soğutucu düzeneğine yerleştirilerek magnet ile karıştırıldı. Balonun diğer boynundan 13,3 mmol (1 mL) SOCl_2 yavaş yavaş eklendi. Termometre ile deneyin sıcaklığı 90°C 'e sabitlendikten sonra 9 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak, toluen evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen p-nitrobenzoil klorür (10) tepkimesi gerçekleştirildikten hemen sonra ikinci basamağa geçildi. 12 mmol (0,9 g) glisin, 1 M NaOH çözeltisi 50 mL'lik erlene konuldu, kapağı kapatılarak hızlıca beş dakika arayla karıştırılıp buz banyosunda iki dakika bekletildi. İçine 15 dakika aralıklarla damla damla p-nitrobenzoil klorür eklendi. Ekleme sonunda çöken katılar vakum altında süzüldü. Sıvı kısım 2 M HCl asitle asitlendirilerek çöken kısım süzülerek alındı. Elde edilen p-nitrobenzoilglisin (11) etanol-su karışımından kristallendirildi (Şekil 3.6) (Tomi ve Al-Qaisi, 2011).

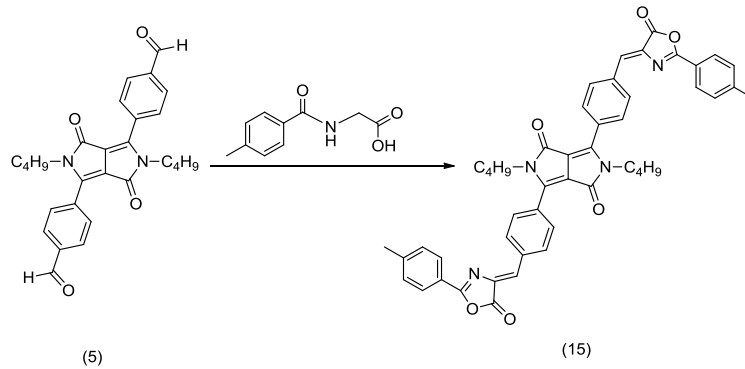
3.2.7 N-p-Metoksibenzoilglisin Sentezi



Şekil 3.7 N-p-metoksibenzoilglisin sentezi

26 mmol (4 g) p-metoksibenzoik asit (12) iki boyunlu bir balona konuldu. Üzerine 25 mL toluen eklendi. Geri soğutucu düzeneğine yerleştirilerek magnet ile karıştırıldı. Balonun diğer boynundan 29 mmol (2,1 mL) SOCl_2 yavaş yavaş eklendi. Termometre ile deneyin sıcaklığı 90°C 'e sabitlendikten sonra 9 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak, toluen evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen p-metoksi benzoil klorür (13) tepkimesi gerçekleştirildikten hemen sonra ikinci basamağa geçildi. 26 mmol (1,95 g) glisin, 1 M NaOH çözeltisi 50 mL'lik erlene konuldu, kapağı kapatılarak hızlıca beş dakika arayla karıştırılıp buz banyosunda iki dakika bekletildi. İçine 15 dakika aralıklarla damla damla p-metoksibenzoil klorür eklendi. Ekleme sonunda çöken katılar vakum altında süzüldü. Sıvı kısım 2 M HCl çözeltisi ile asitlendirilip çöken kısım süzülerek alındı. Elde edilen p-metoksibenzoil glisin (14) etanol-su karışımından yeniden kristallendirildi (Şekil 3.7) (Tomi ve Al-Qaisi, 2011).

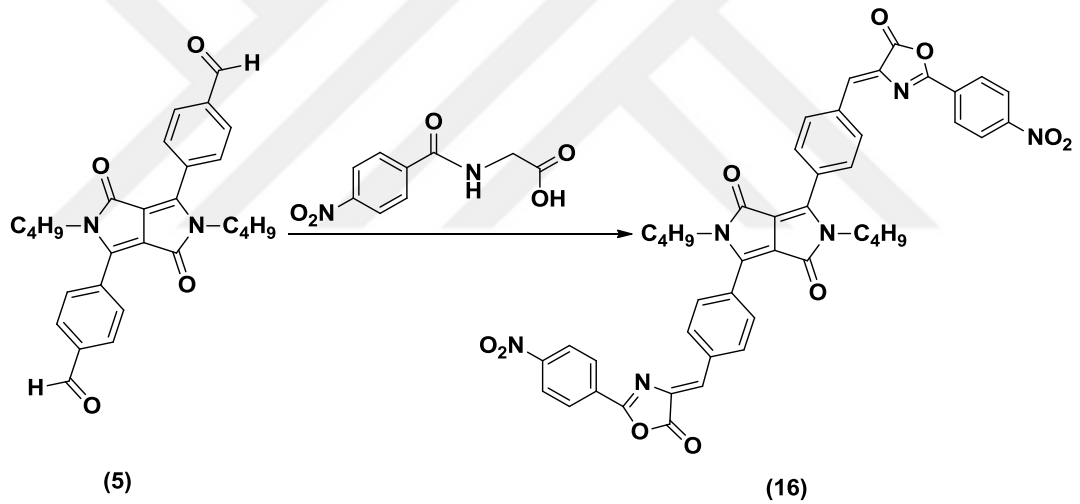
3.2.8 Azlakton-DPP-Azlakton-1 (Azl-DPP-Azl-1) Türevinin Sentezi



Şekil 3.8 Azl-DPP-Azl-1 molekülün sentezi

50 mL lik bir boyunlu balona 0,79 mmol (0,36 g) Aldehit-DPP-Aldehit (5), 2,37 mmol (0,46 g) p-toluil glisin (8), 4,68 mmol (0,44 mL) destile asetik anhidrit (Ac_2O) ve 4,68 mmol (0,4 g) sodyum asetat (NaOAc) eklendi. Magnetik karıştırıcı ısıtıcıda birkaç dakika karıştırıldı daha sonra ısıtılmaya başlandı. Isıtılan karışım sıvılaştı. 6 saat ısıtılma sonunda ısıtıcı kapatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Etil asetat fazına alınarak NaHCO_3 ekstraksiyonu yapıldı. Su fazı üç kez etilasetat ile yıkandı ve organik fazlar toplandı. Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen ham Azl-DPP-Azl-1 (15) ürünü kolon kromatografisin de uygun çözücü ile saflaştırıldı (Taile ve diğer., 2009). Tepkimenin reaksiyonu Şekil 3.8' de verilmiştir.

3.2.9 Azlakton-DPP-Azlakton-2 (Azl-DPP-Azl-2) Türevinin Sentezi

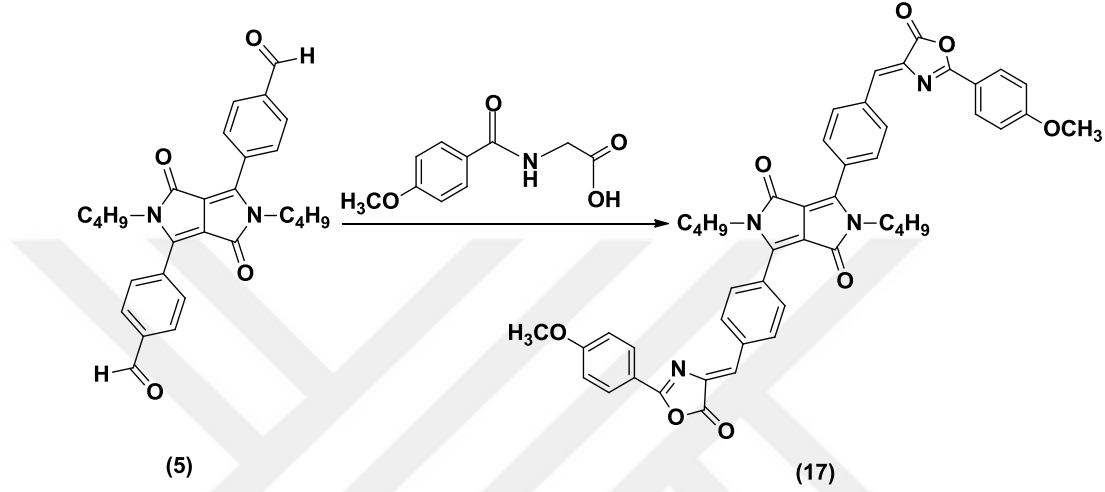


Şekil 3.9 Azl-DPP-Azl-2 molekülün sentezi

50 mL lik tek boyunlu balona 1,09 mmol (0,5 g) Aldehit-DPP-Aldehit (5), 3,27 mmol (0,7 g) p-nitrobenzoilglisin (11), 6,54 mmol (1,1 mL) destile asetik anhidrit (Ac_2O) ve 6,54 mmol (0,54 g) sodyum asetat (NaOAc) eklendi. Magnetik karıştırıcı ısıtıcıda birkaç dakika karıştırıldıktan sonra ısıtılmaya başlandı. Sıvılaştıran karışım, 6 saat ısıtılma sonunda ısıtıcı kapatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Etil asetat fazına alınarak NaHCO_3 ekstraksiyonu yapıldı. Su fazı üç kez etilasetat ile yıkandı ve organik fazlar toplandı. Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü.

Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen ham Azl-DPP-Azl-2 (16) ürünü kolon kromatografisinde uygun çözücü ile saflaştırıldı (Taile ve diğer., 2009). Tepkimenin reaksiyonu Şekil 3.9'da verilmiştir.

3.2.10 Azlakton-DPP-Azlakton-3 (Azl-DPP-Azl-3) Türevinin Sentezi



Şekil 3.10 Azl-DPP-Azl-3 molekülün sentezi

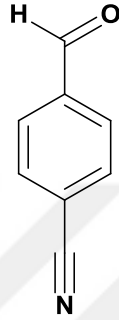
50 mL lik bir boyunlu balona 1,29 mmol (0,59 g) Aldehit-DPP-Aldehit (5), 3,87 mmol (0,81 g) p-metoksibenzoilglisin (14), 7,74 mmol (1,3 mL) destile asetikanhidrit (Ac_2O) ve 7,74 mmol (0,63 g) sodyum asetat (NaOAc) eklendi. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda birkaç dakika karıştırıldıktan sonra ısıtmaya başlandı. Sıvılaştıran karışım 6 saat ısıtılma sonunda ısıtıcı kapatıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Etil asetat fazına alınarak NaHCO_3 ekstraksiyonu yapıldı. Su fazı üç kez etilasetat ile yıkandı ve organik fazlar toplandı. Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücüsü uzaklaştırılarak elde edilen ham Azl-DPP-Azl-3 (17) ürünü kolon kromatografisinde uygun çözücü ile saflaştırıldı (Taile ve diğer., 2009). Tepkimenin reaksiyonu Şekil 3.10'da verilmiştir.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR

4.1 Yapı Aydınlatması ve Spektroskopik Analiz Sonuçları

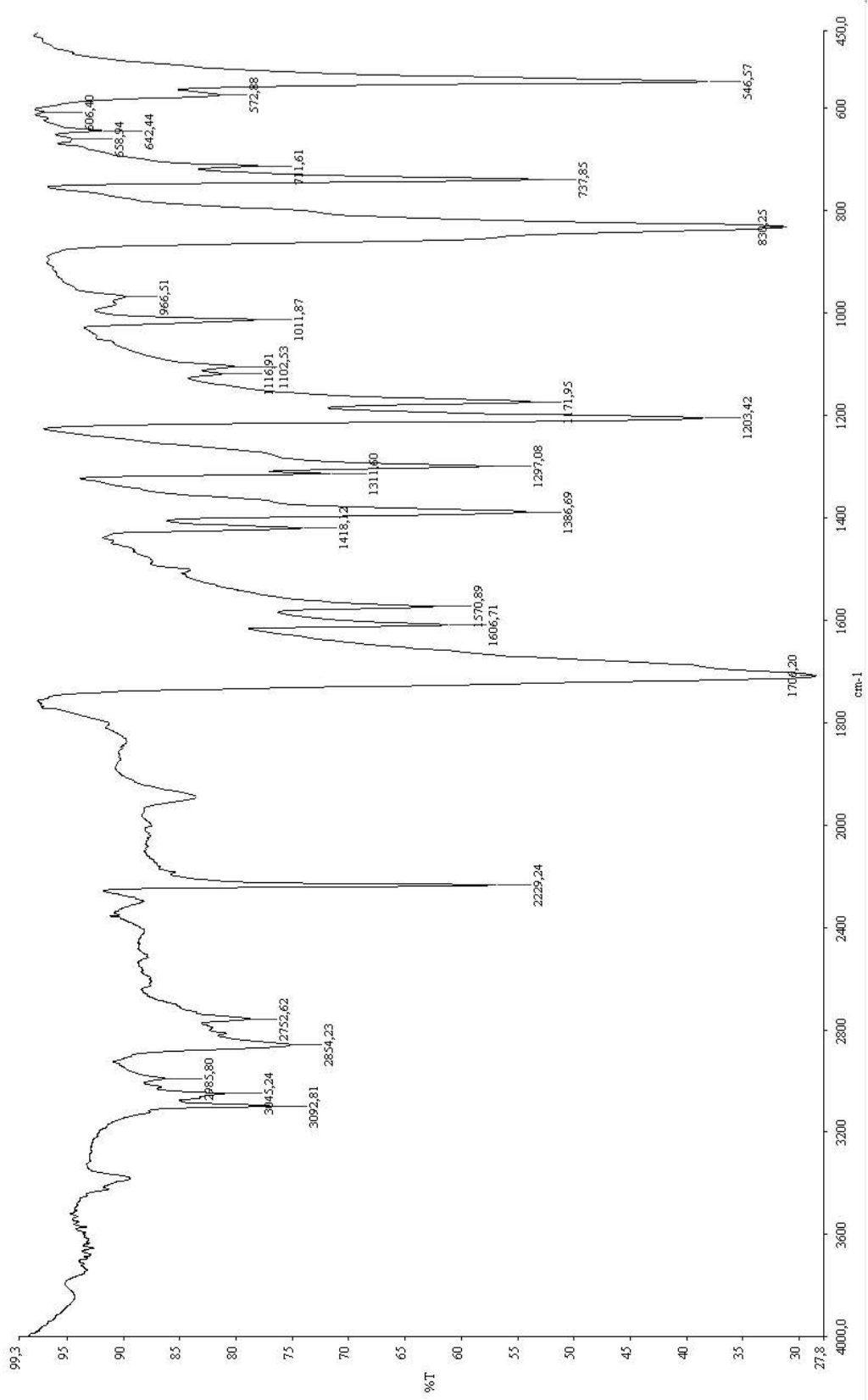
4.1.1 4-siyano benzaldehit'in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.1 4-siyano benzaldehit türevi

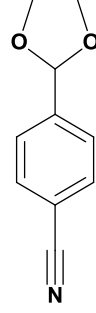
Tablo 4.1 4-siyano benzaldehit türevinin FT-IR verileri

$\bar{\nu}_{\text{C-H ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{O=C-H aldehit ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C=O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{C-H eğil}}$ (cm^{-1})
3092	2854 (antisimetrik) 2752 (simetrik)	2229	1706	830



Şekil 4.2 4-siyano benzaldehit'in FT-IR spektrumu

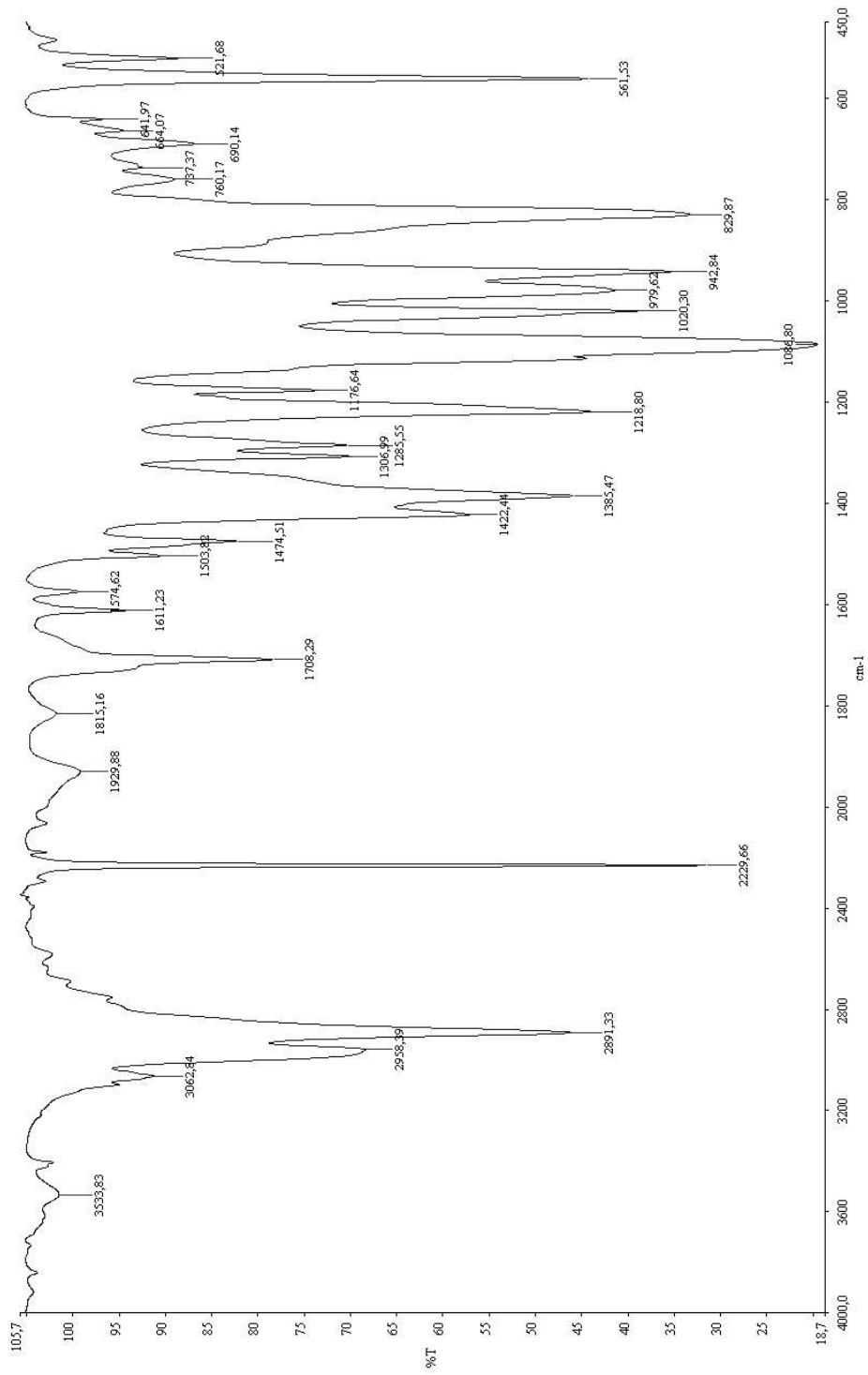
4.1.2 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril' in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.3 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevi

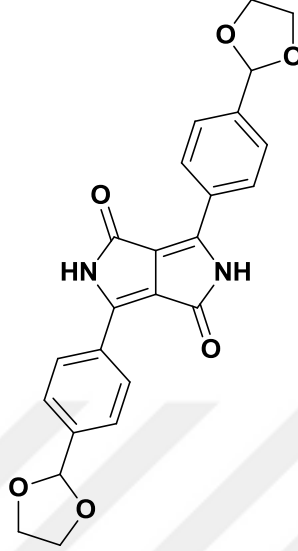
Tablo 4.2 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevinin FT- IR değerleri

$\bar{\nu}$ =C-H ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ C≡N ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C-O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ =C-H eğil (cm^{-1})
3062	2891	2229	1086	829



Şekil 4.4 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril'in FT-IR spektrumu

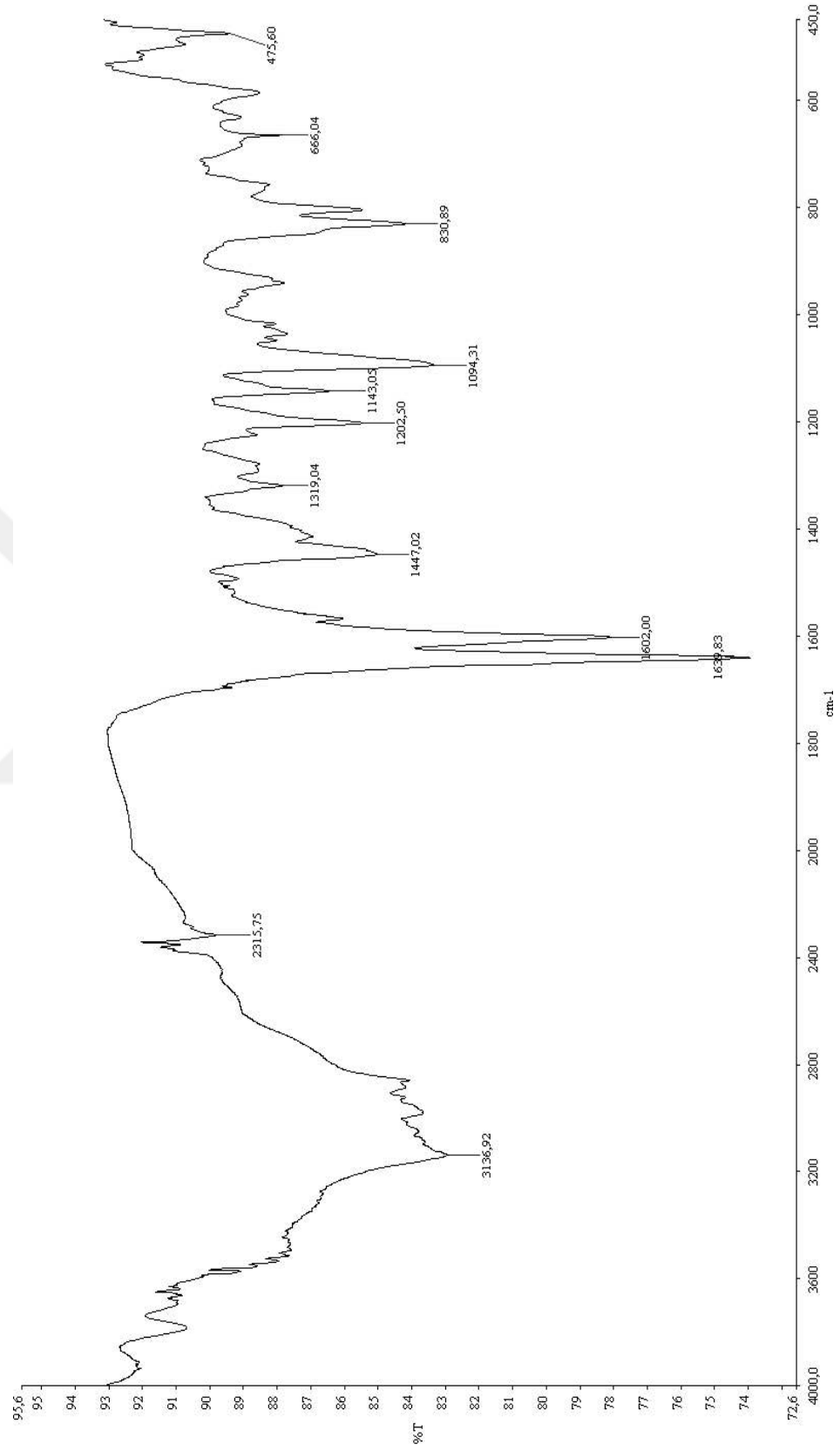
**4.1.3 3,6-Bis(4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil)-2,5-dihidro-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
(DPP-Pigment) Türevinin FT-IR Spektrumu**



Şekil 4.5 DPP-Pigment türevi

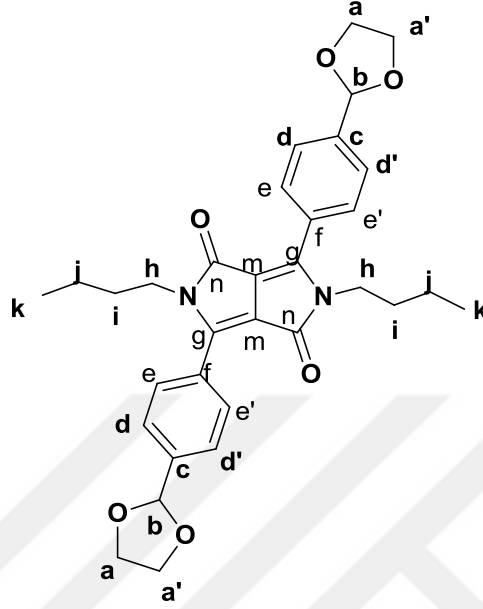
Tablo 4.3 DPP-Pigment türevinin FT-IR değerleri

$\bar{\nu}$ -N-H-ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C=C- ger. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ -C-O ger. (cm^{-1})
3136	2958, 2882	1639	1602	1094



Şekil 4.6 DPP-Pigment türevinin FT-IR spektrumu

4.1.4 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion
(Alkil-DPP-Alkil) Türevinin FT-IR ve ¹³C NMR Spektrumları



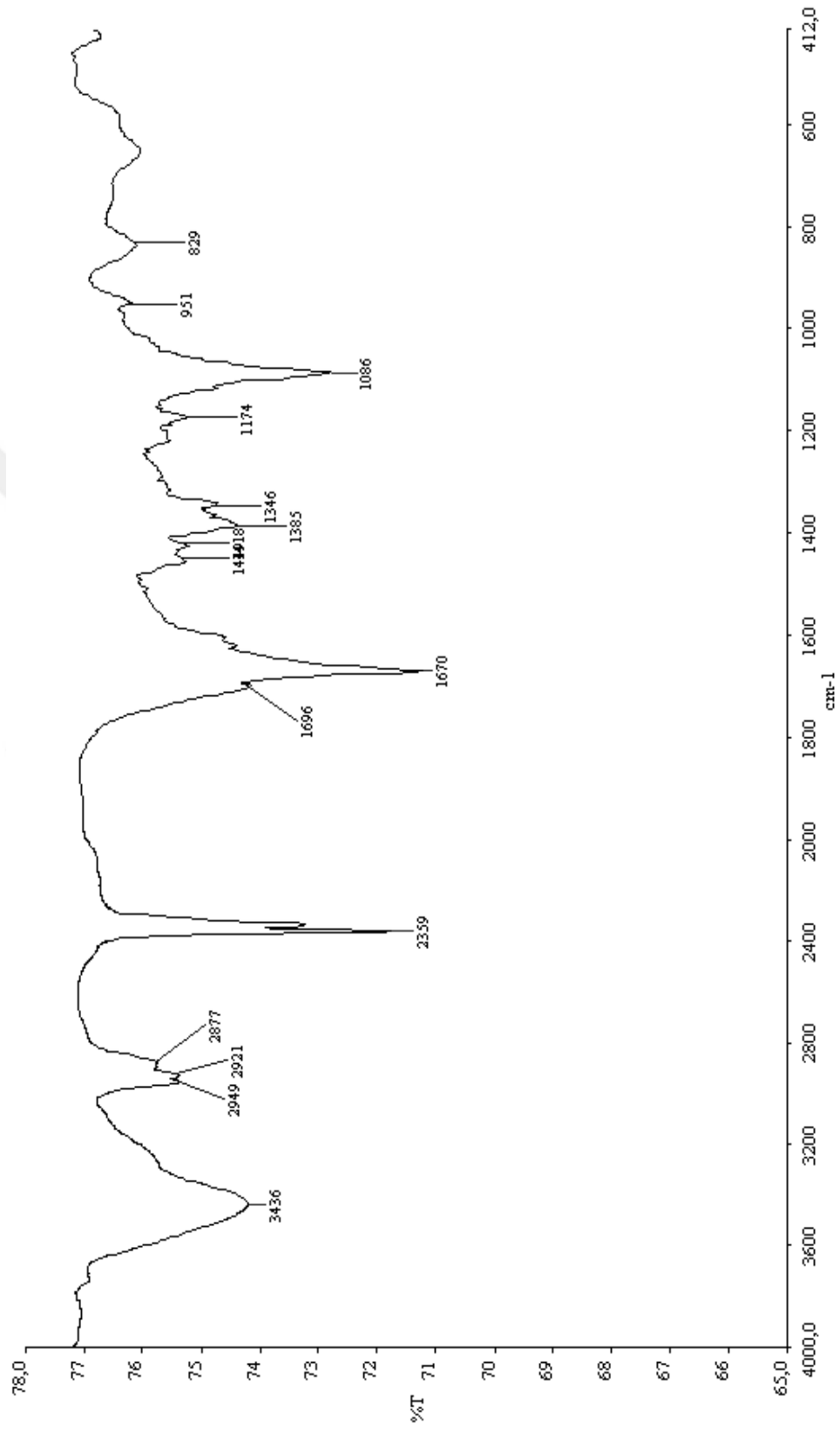
Şekil 4.7 Alkil-DPP-Alkil türevi

Tablo 4.4 Alkil-DPP-Alkil türevinin FT- IR değerleri

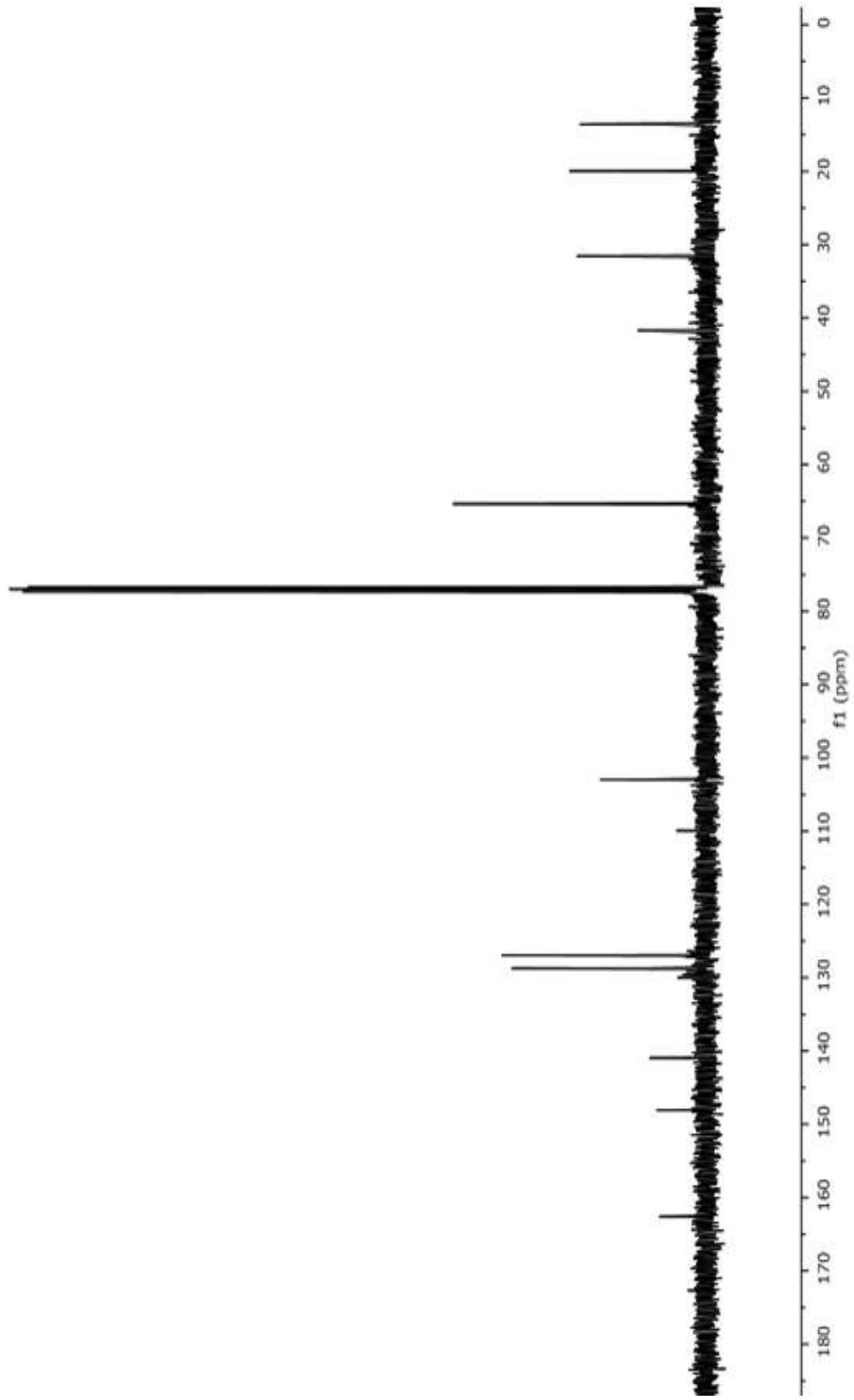
$\bar{\nu}_{\text{C-H ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-CH}_2 \text{ ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C=O ger.}}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{-C-O ger.}}$ (cm^{-1})
3136	2949, 2877	1670	1086

Tablo 4.5 Alkil-DPP-Alkil türevinin ¹³C NMR değerleri

Karbon Türleri		δ (ppm)
Alifatik Karbonlar	Ca-a', Cb, Ch, Ci, Cj, Ck	103, 65, 44, 34, 20, 14
Çift Bağ (Aromatik, Alken)Karbonlar	Cc, Cf, Cd-d', Ce-e', Cg, Cm	130, 108, 125, 128, 142, 148
Karbonil Karbonlar	Cn	164



Şekil 4.8 Alkil-DPP-Alkil türevinin FT-IR spektrumu

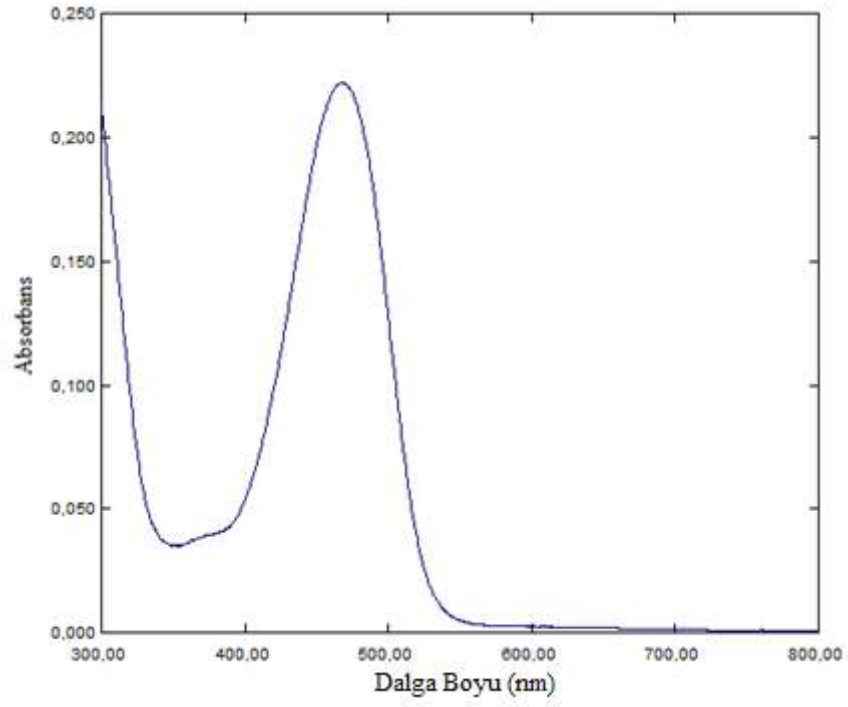


Şekil 4.9 Alkil-DPP-Alkil türevinin ^{13}C NMR spektrumu

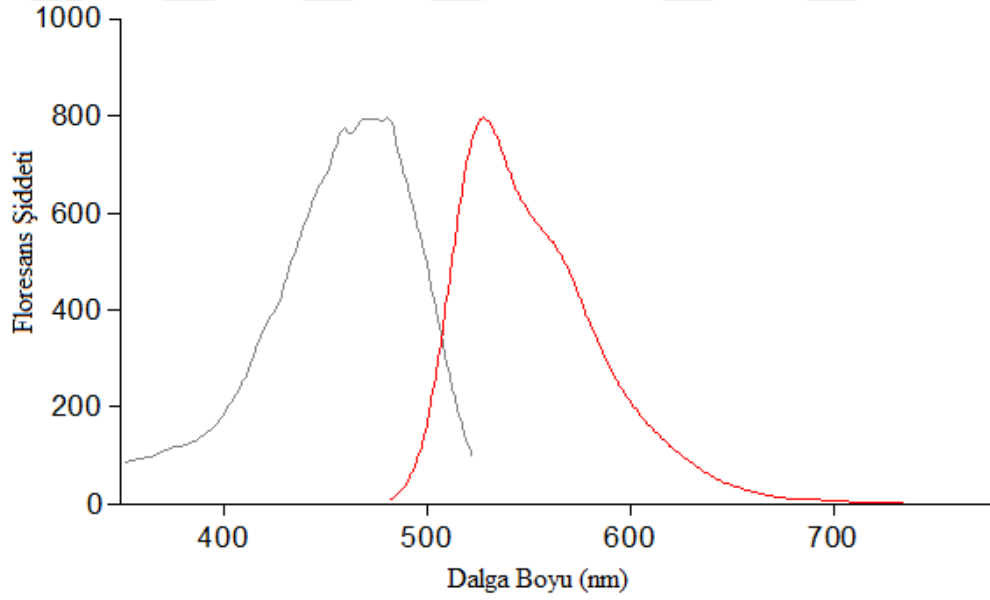
4.1.5 2,5-Dibutil-3,6-bis[4-[1,3]dioksolan-2-il-fenil]pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion
(Alkil-DPP-Alkil) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

Tablo 4.6 Alkil-DPP-Alkil türevinin foto fiziksel parametreleri

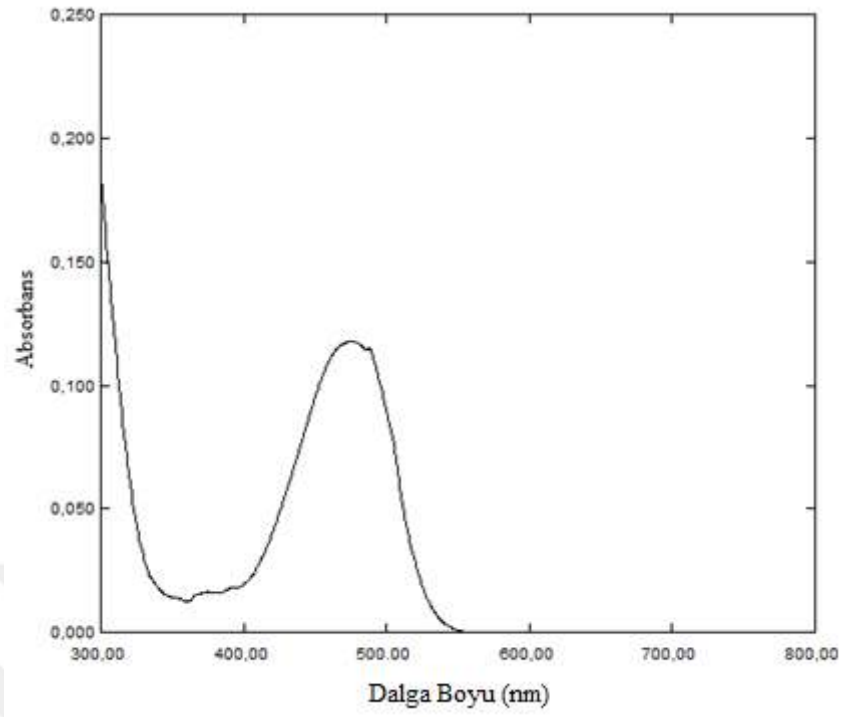
Çözücü	C(M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ACN	10^{-6}	470	528	481	58	0,22	22×10^4
DCM		473	536	483	63	0,11	11×10^4
DMF		479	533	481	54	0,11	11×10^4
THF		478	529	482	51	0,18	18×10^4
Toluen		480	578	509	98	0,21	21×10^4



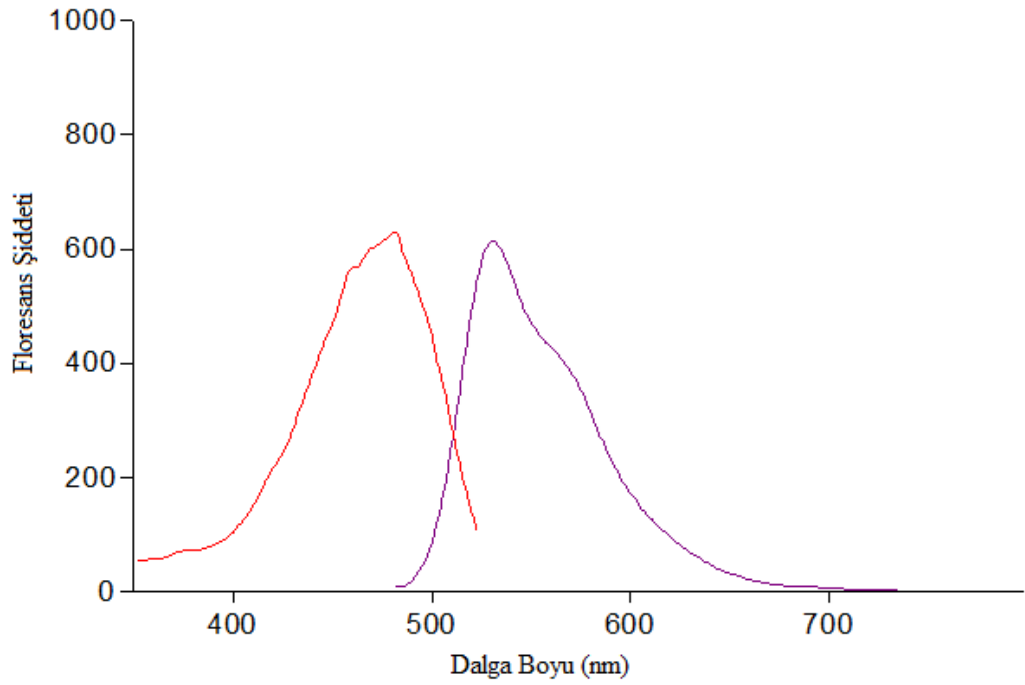
Şekil 4.10 Alkil-DPP-Alkil 'in ACN çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



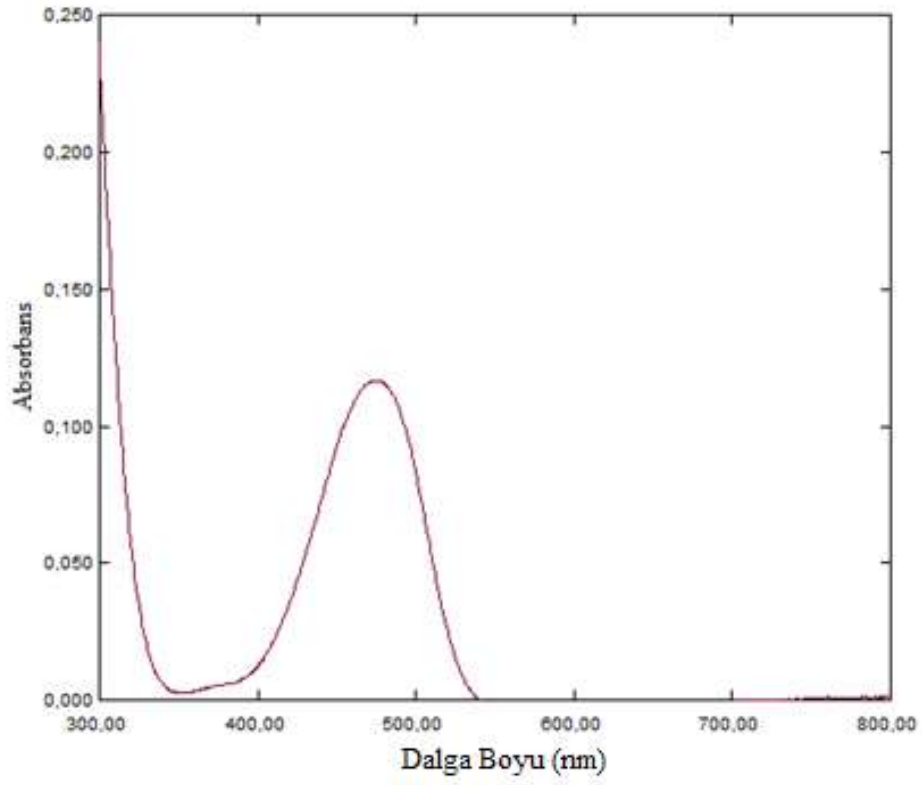
Şekil 4.11 Alkil-DPP-Alkil 'in ACN çözütüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



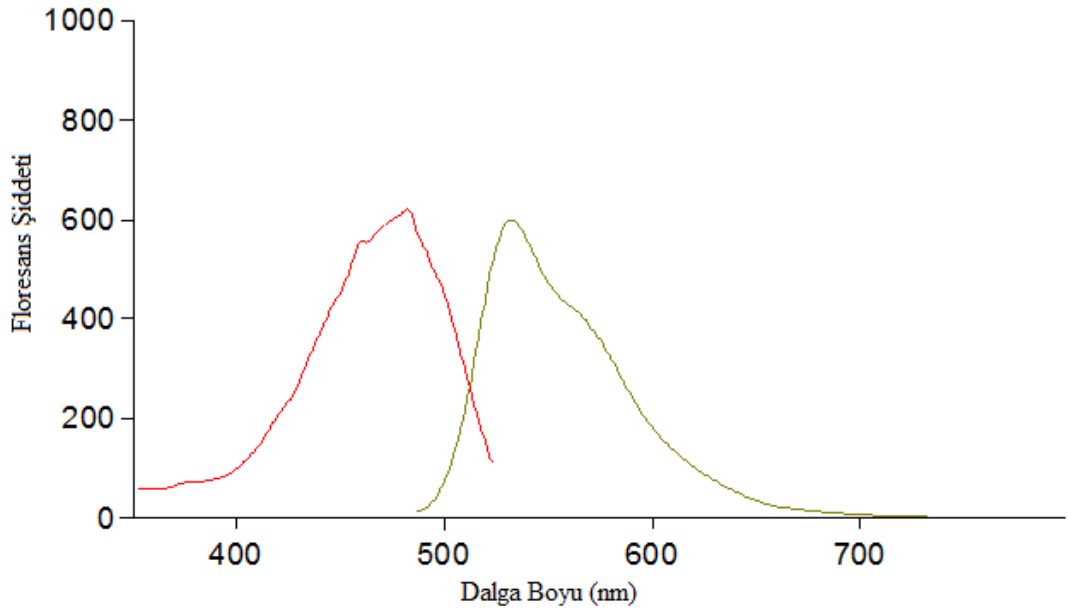
Şekil 4.12 Alkil-DPP-Alkil 'in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



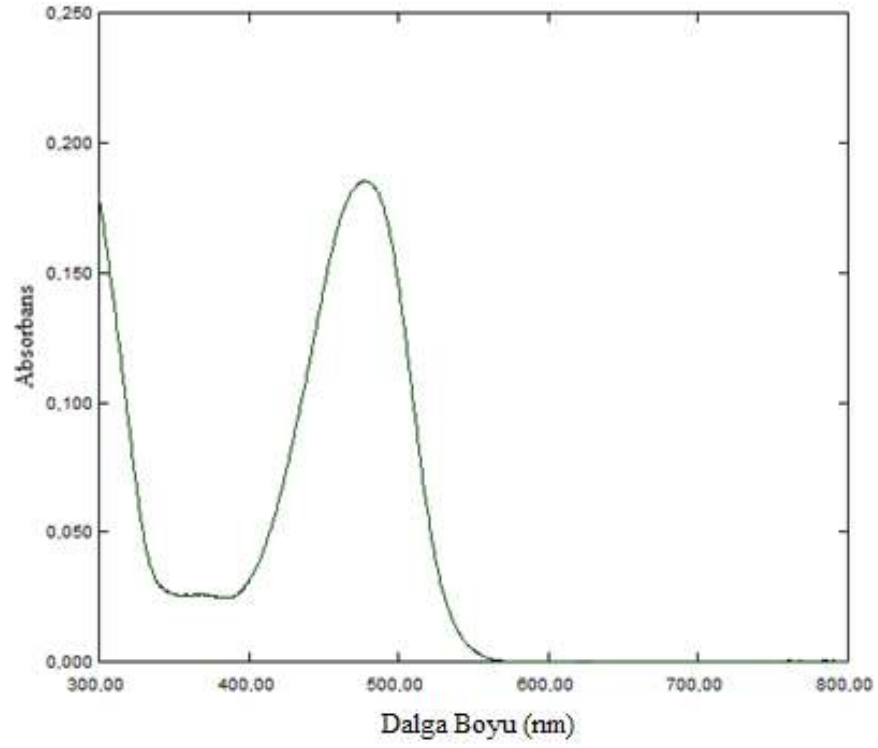
Şekil 4.13 Alkil-DPP-Alkil 'in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



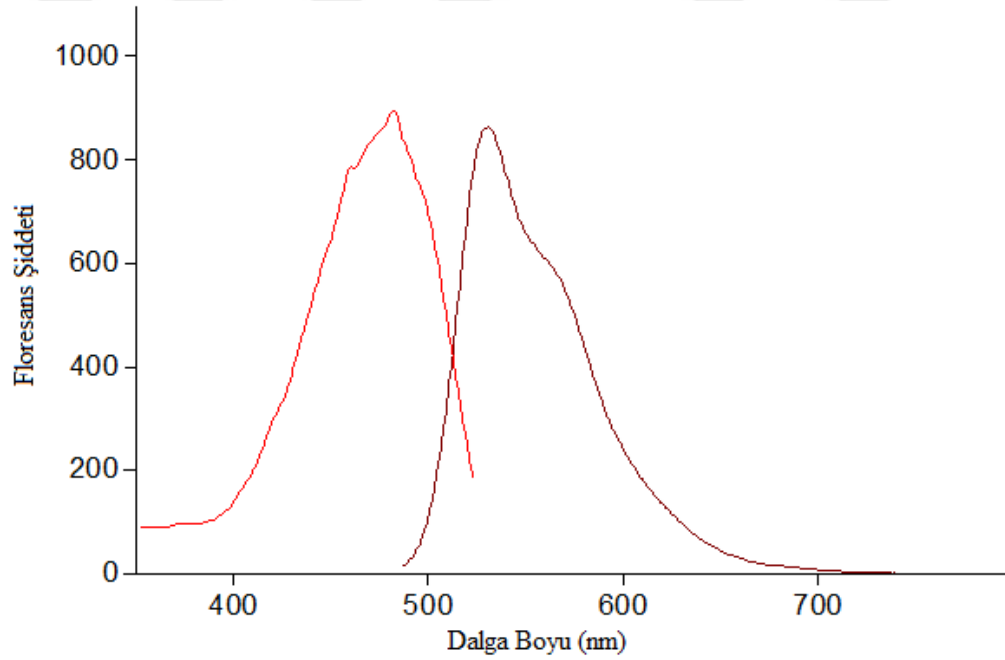
Şekil 4.14 Alkil-DPP-Alkil 'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



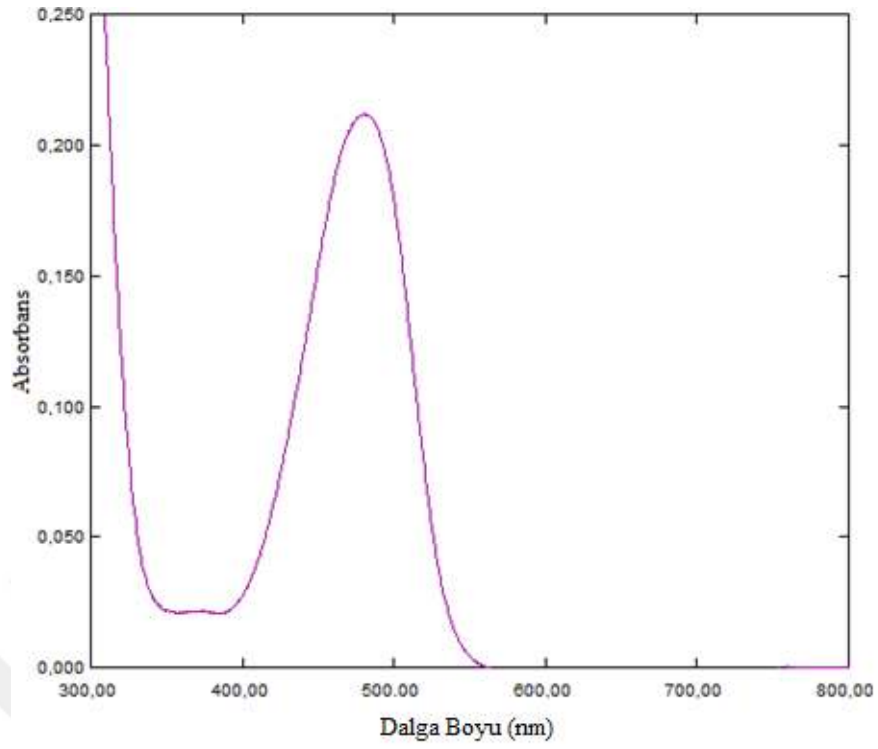
Şekil 4.15 Alkil-DPP-Alkil 'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



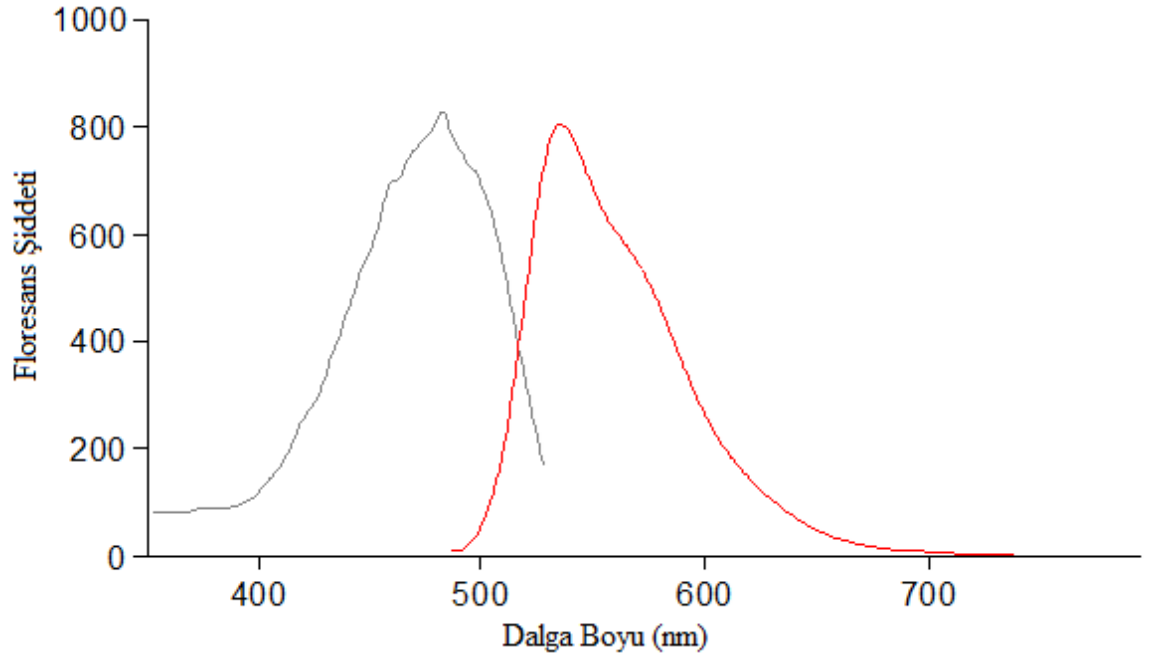
Şekil 4.16 Alkil-DPP-Alkil 'in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.17 Alkil-DPP-Alkil 'in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

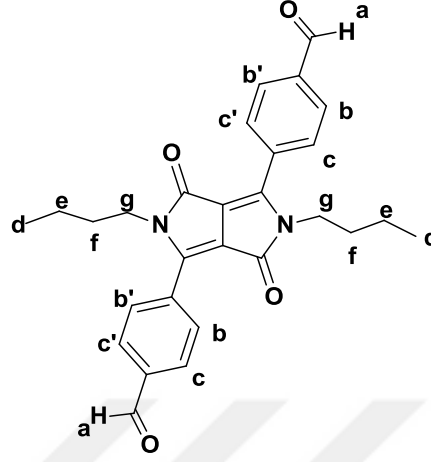


Şekil 4.18 Alkil-DPP-Alkil 'in tolueu çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.19 Alkil-DPP-Alkil 'in tolueu çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

4.1.6 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit-DPP-Aldehit) Türevinin FT-IR ve ¹H NMR Spektrumları



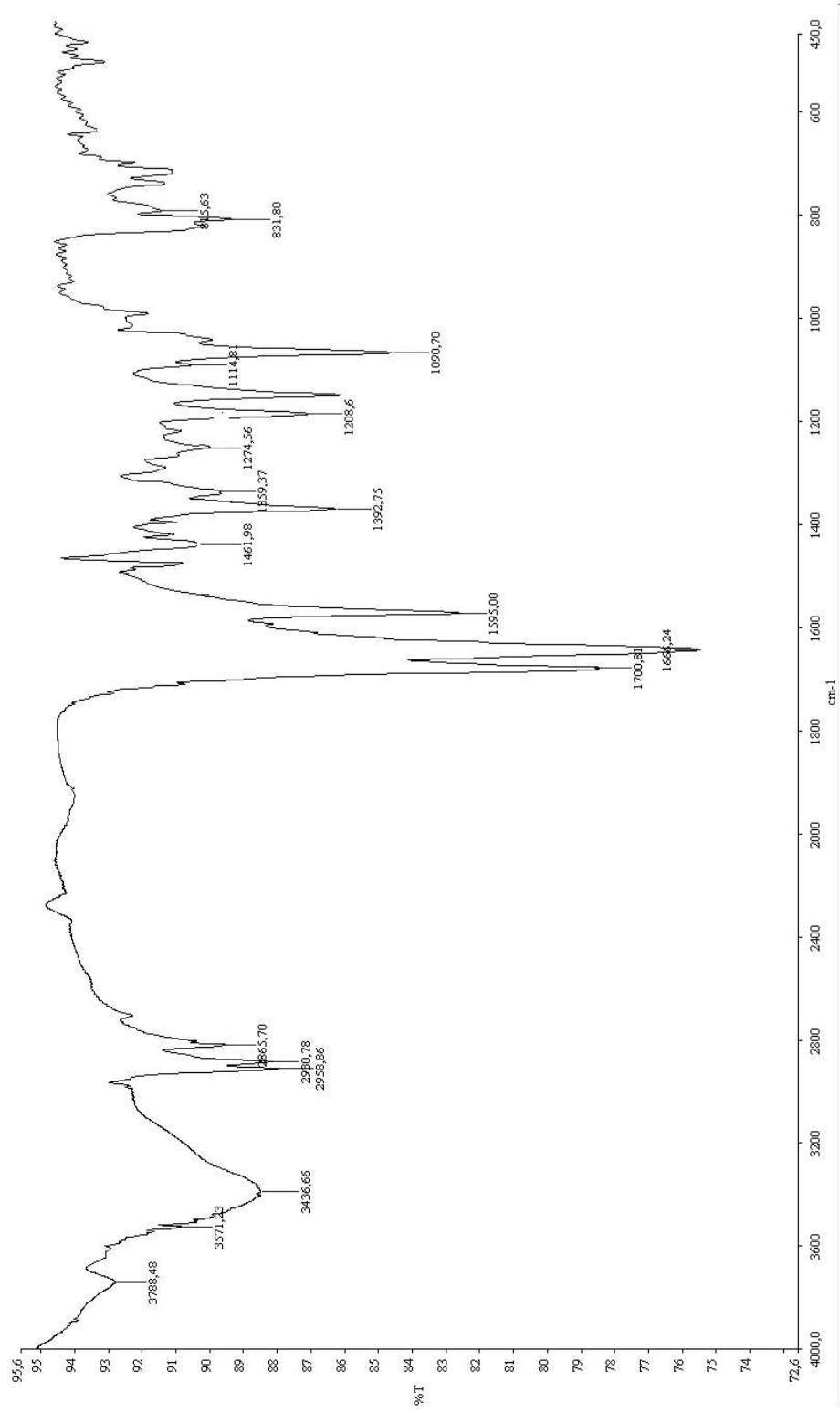
Şekil 4.20 Aldehit-DPP-Aldehit türevi

Tablo 4.7 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin FT- IR değerleri

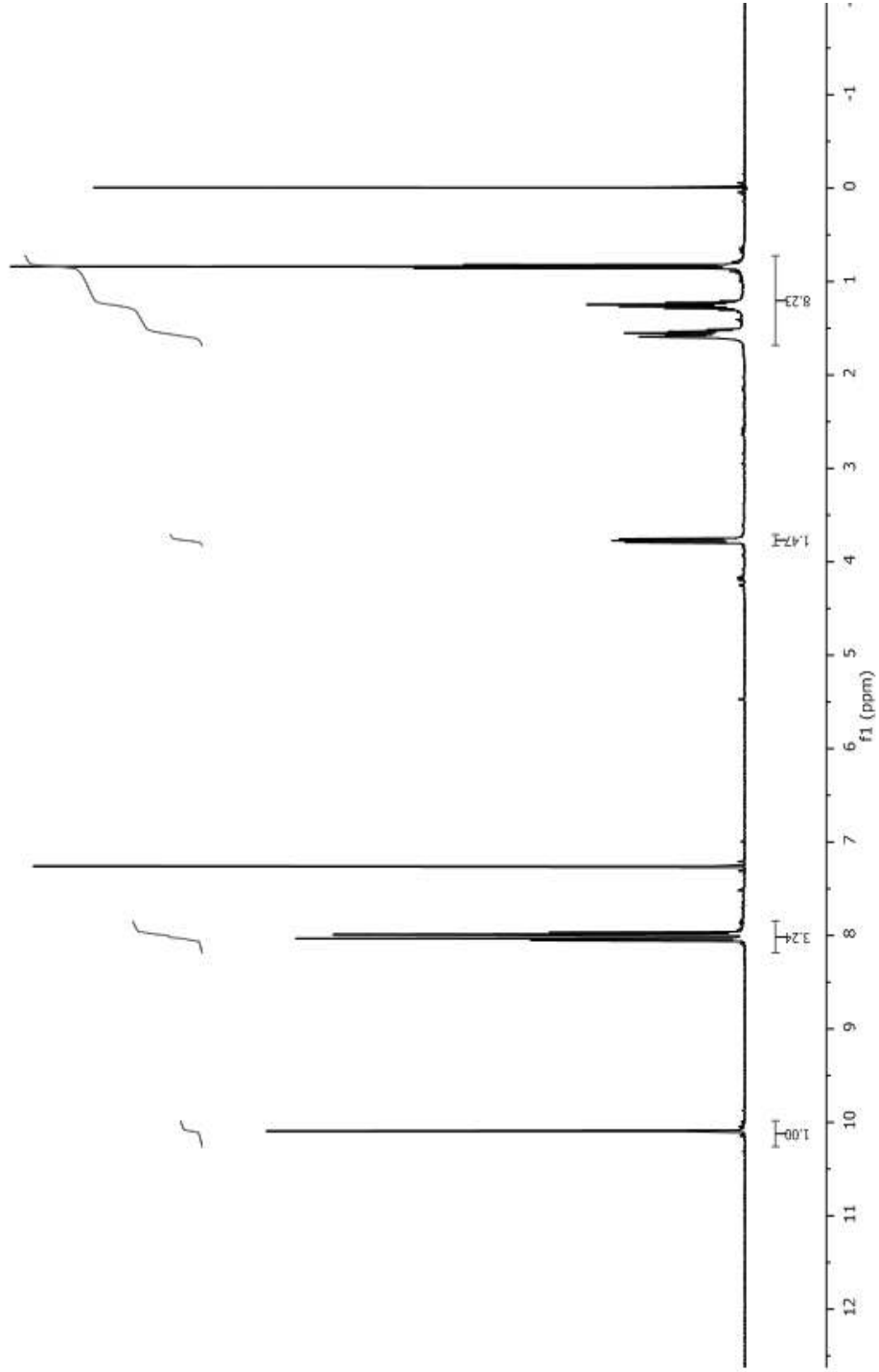
$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=C- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C-N- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ =C-O ger. (cm ⁻¹)
2958, 2930, 2865	1700	1595	1208	1274

Tablo 4.8 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin ¹H NMR değerleri

Proton Türleri		δ (ppm)
Alifatik Protonlar	d, e, f, g	(0,7 t 6H), (1,5 m 4H), (2,2 m 4H), (4,4 t 4H)
Çift Bağ (Aromatik)Protonlar	b-b', c-c'	(8.0 d 4H), (8.1 d 4H)
Aldehit Proton	a	(10,2 s 2H)



Şekil 4.21 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin FT-IR spektrumu

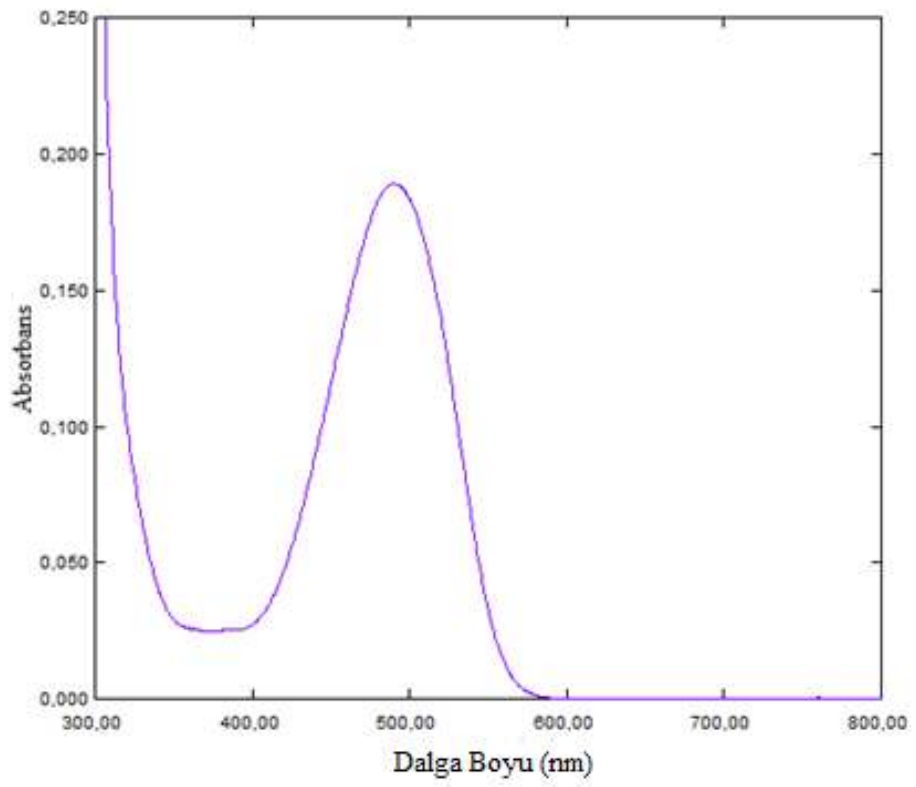


Şekil 4.22 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin ^1H NMR spektrumu

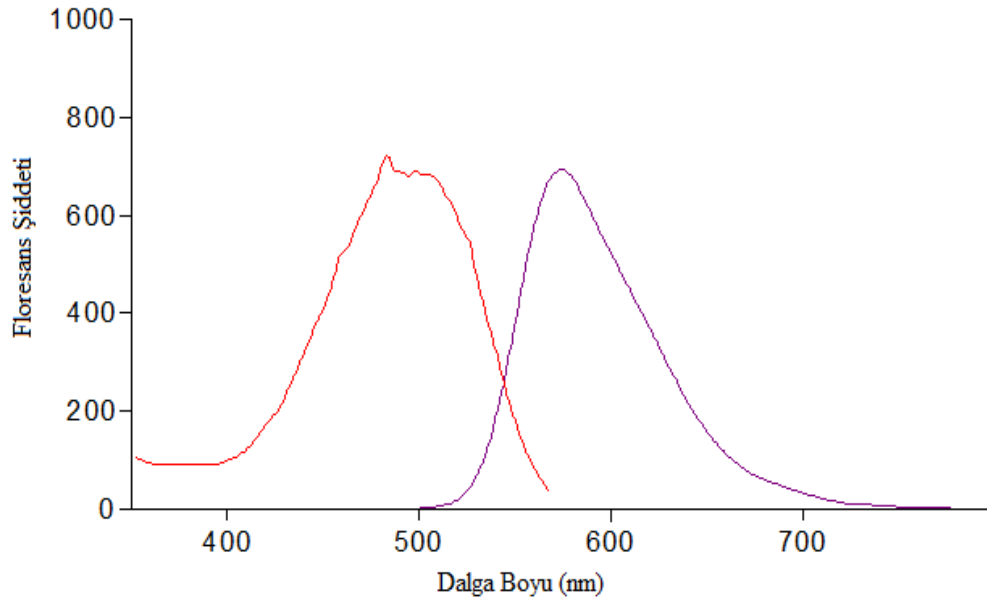
4.1.7 2,5-Dibutil-3,6-bis(4-formilfenil)pirolo[3,4-c]pirol-1,4-dion (Aldehit-DPP-Aldehit) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

Tablo 4.9 Aldehit-DPP-Aldehit türevinin foto fiziksel parametreleri

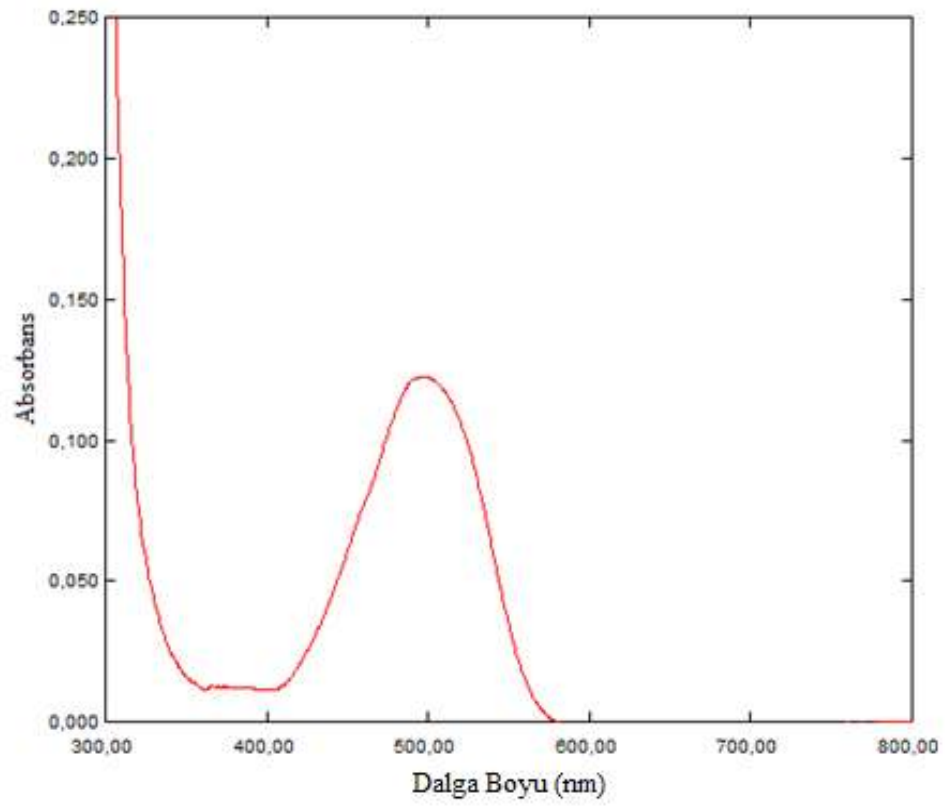
Çözücü	C(M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ACN	10^{-6}	490	574	574	84	0,18	18×10^4
DCM		498	575	507	77	0,12	12×10^4
DMF		500	581	505	81	0,08	8×10^4
THF		500	573	506	73	0,12	12×10^4
Toluen		505	578	509	73	0,19	19×10^4



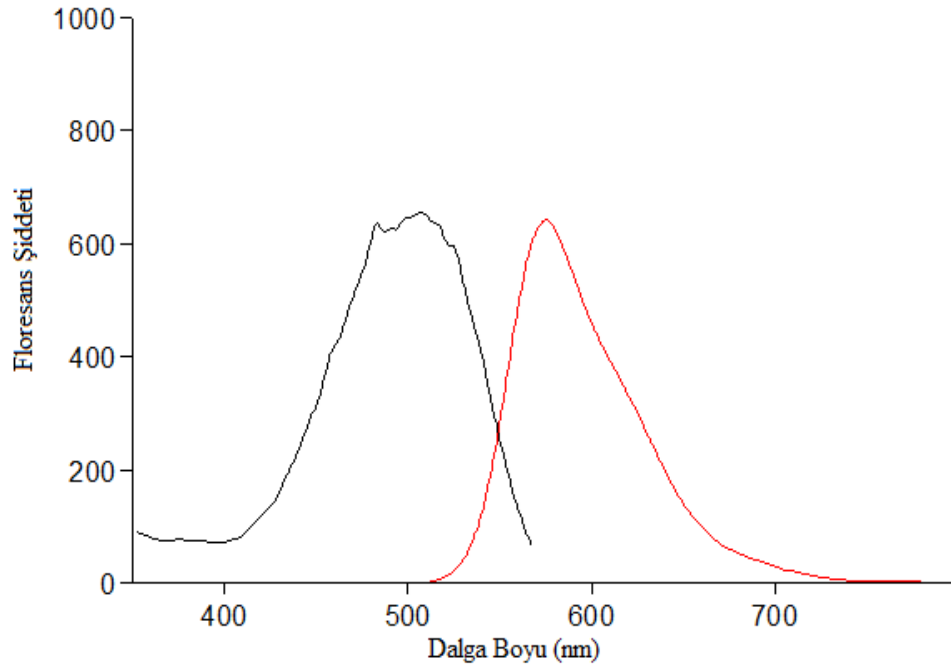
Şekil 4.23 Aldehit-DPP-Aldehit 'in ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



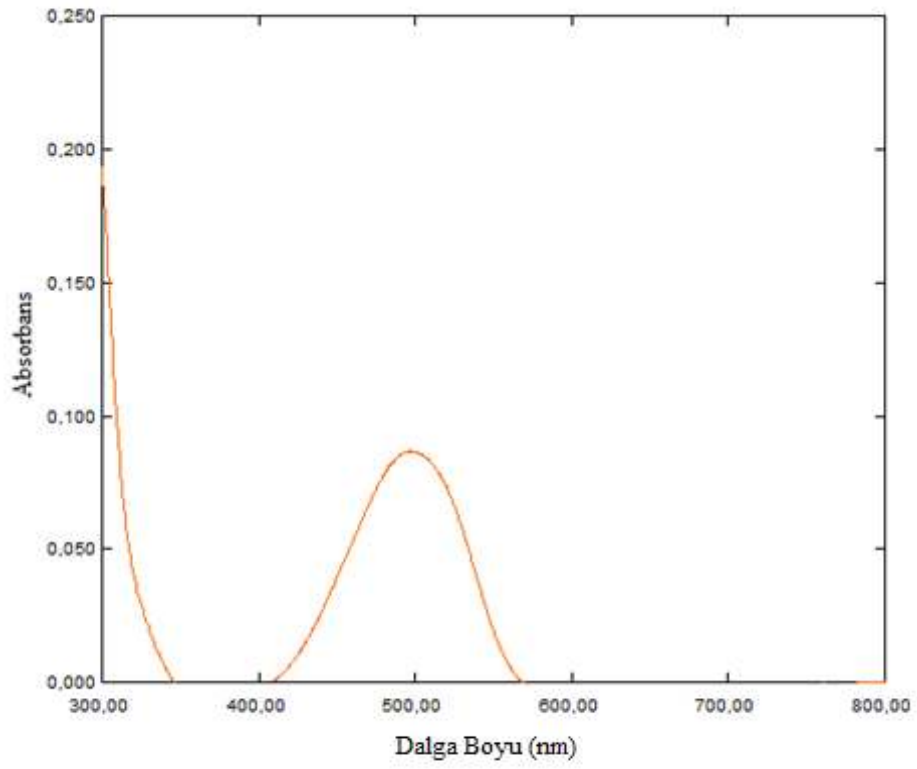
Şekil 4.24 Aldehit-DPP-Aldehit 'in ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



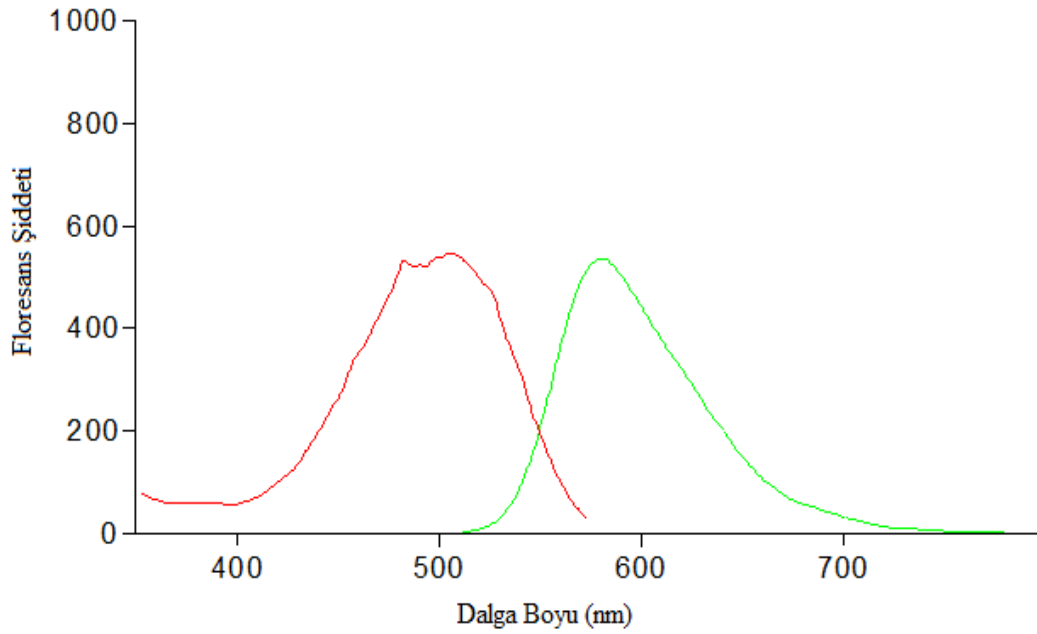
Şekil 4.25 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



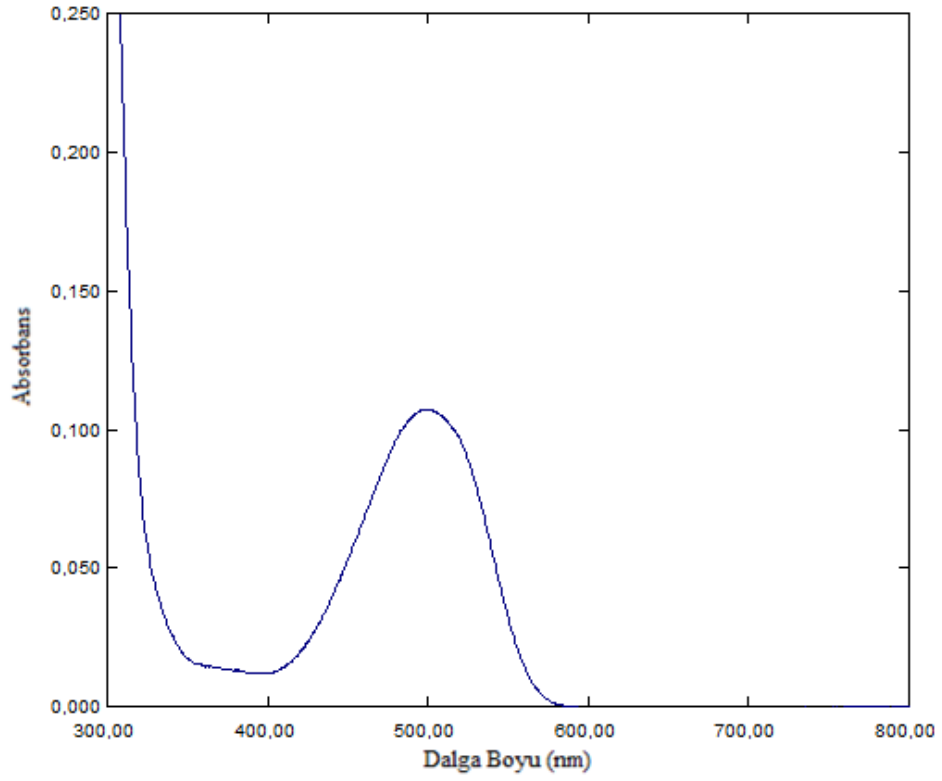
Şekil 4.26 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



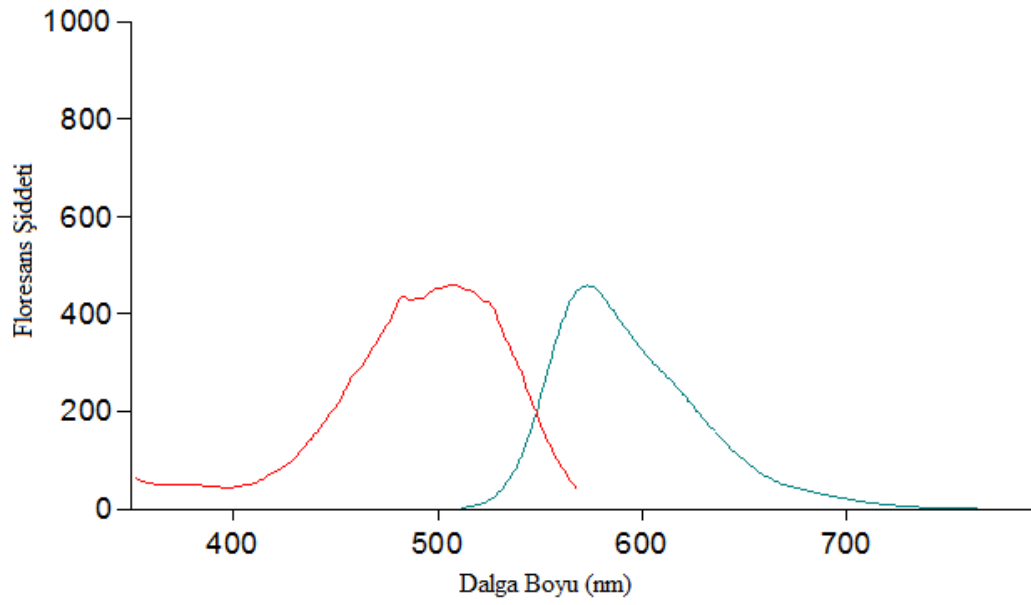
Şekil 4.27 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



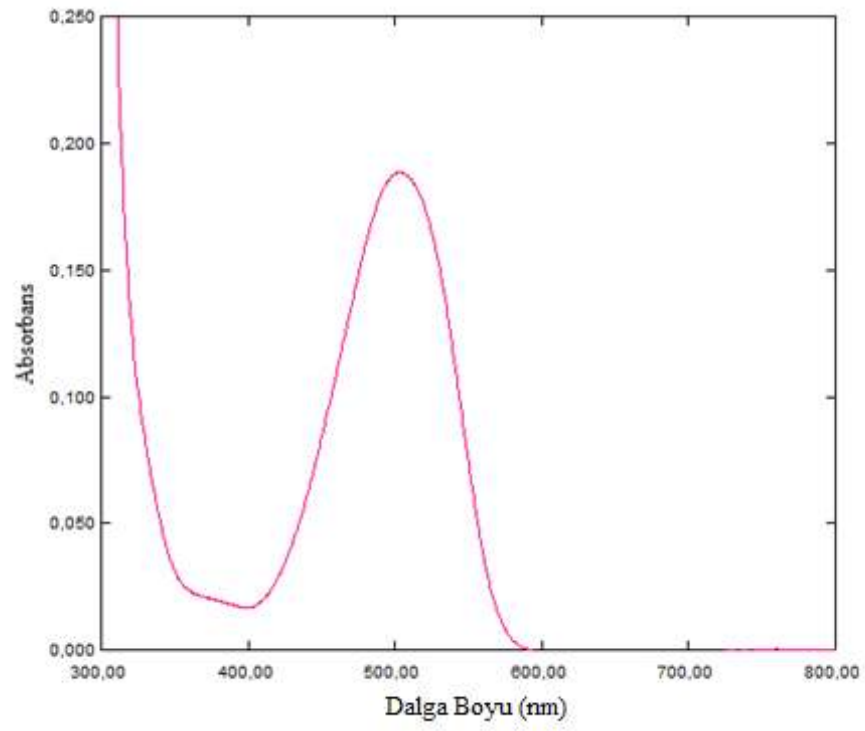
Şekil 4.28 Aldehit-DPP-Aldehit 'in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



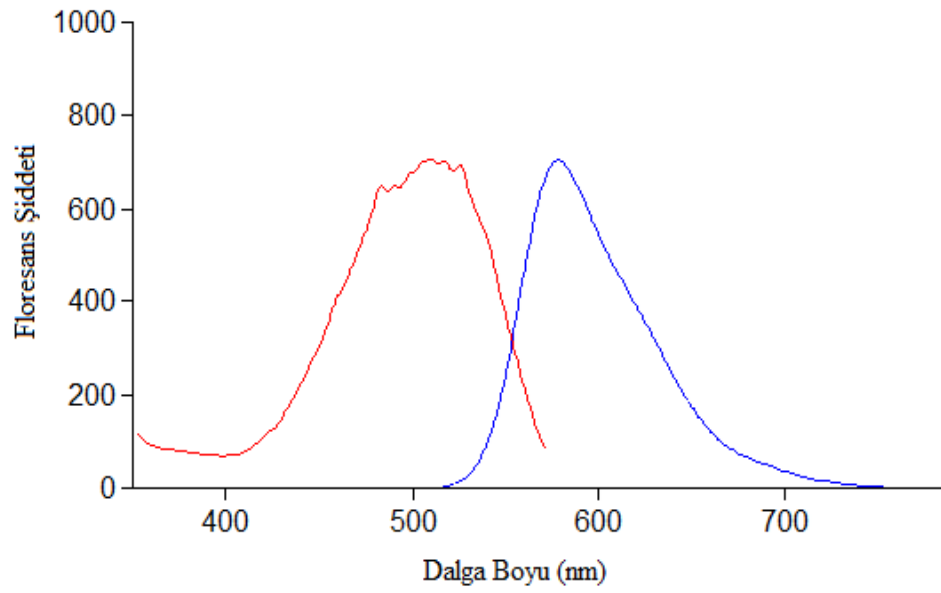
Şekil 4.29 Aldehit-DPP-Aldehit 'in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.30 Aldehit-DPP-Aldehit 'in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

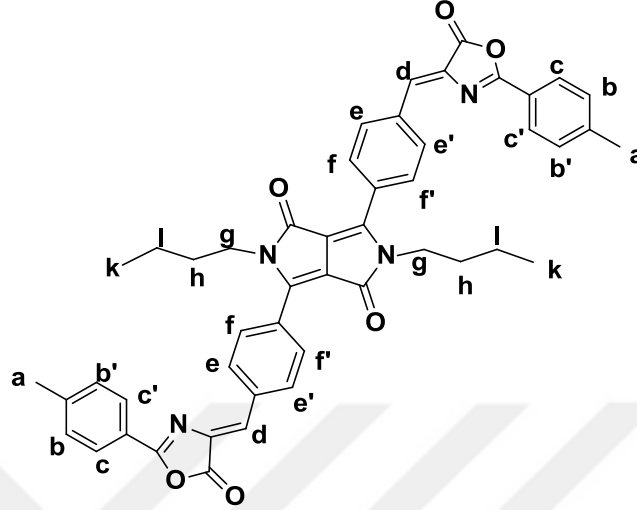


Şekil 4.31 Aldehit-DPP-Aldehit 'in tolueen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.32 Aldehit-DPP-Aldehit 'in tolueen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

4.1.8 Azlakton-DPP-Azlakton-1 (Azl-DPP-Azl-1) Türevinin FT-IR ve ¹H NMR Spektrumları



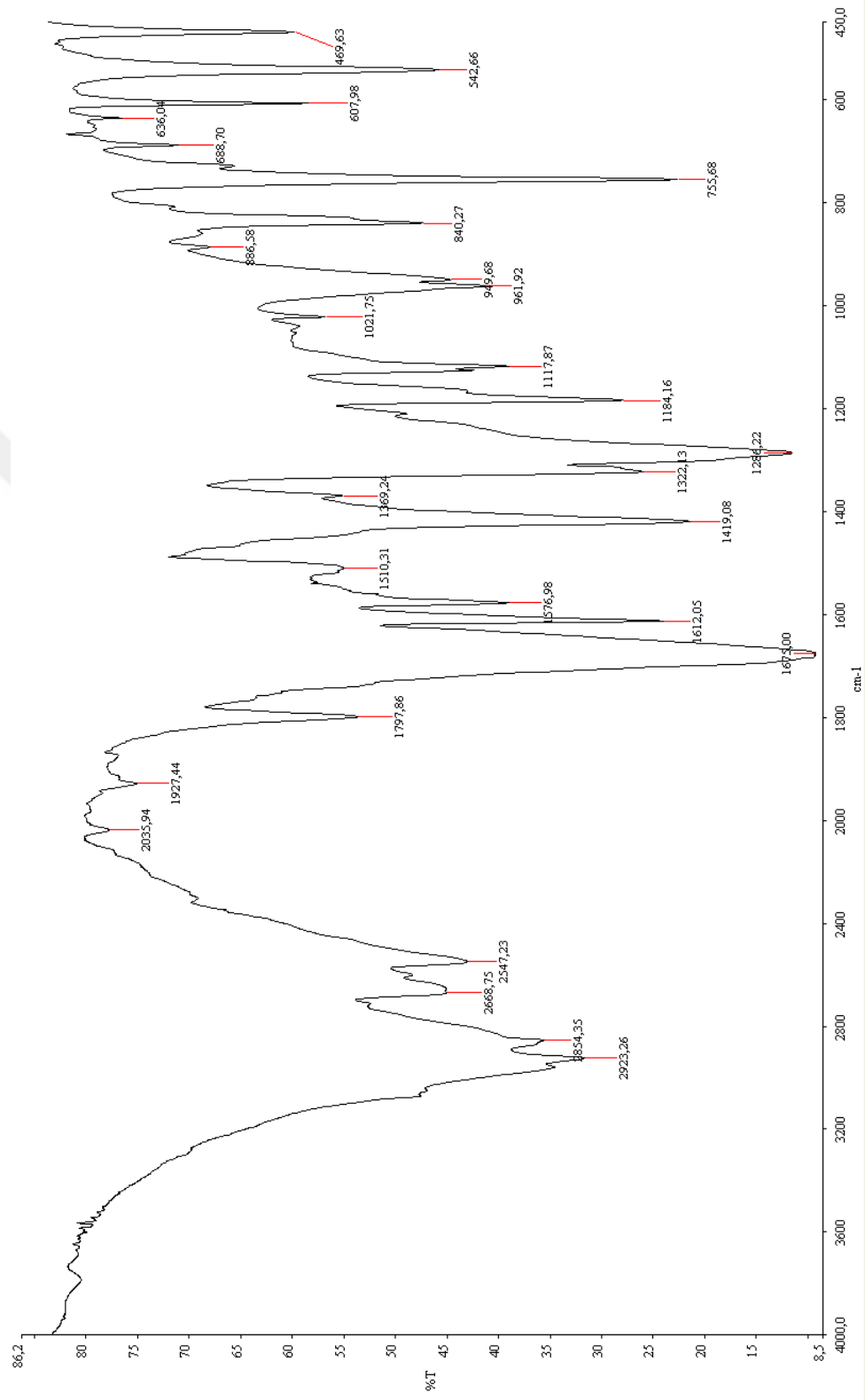
Şekil 4.33 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevi

Tablo 4.10 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin FT-IR değerleri

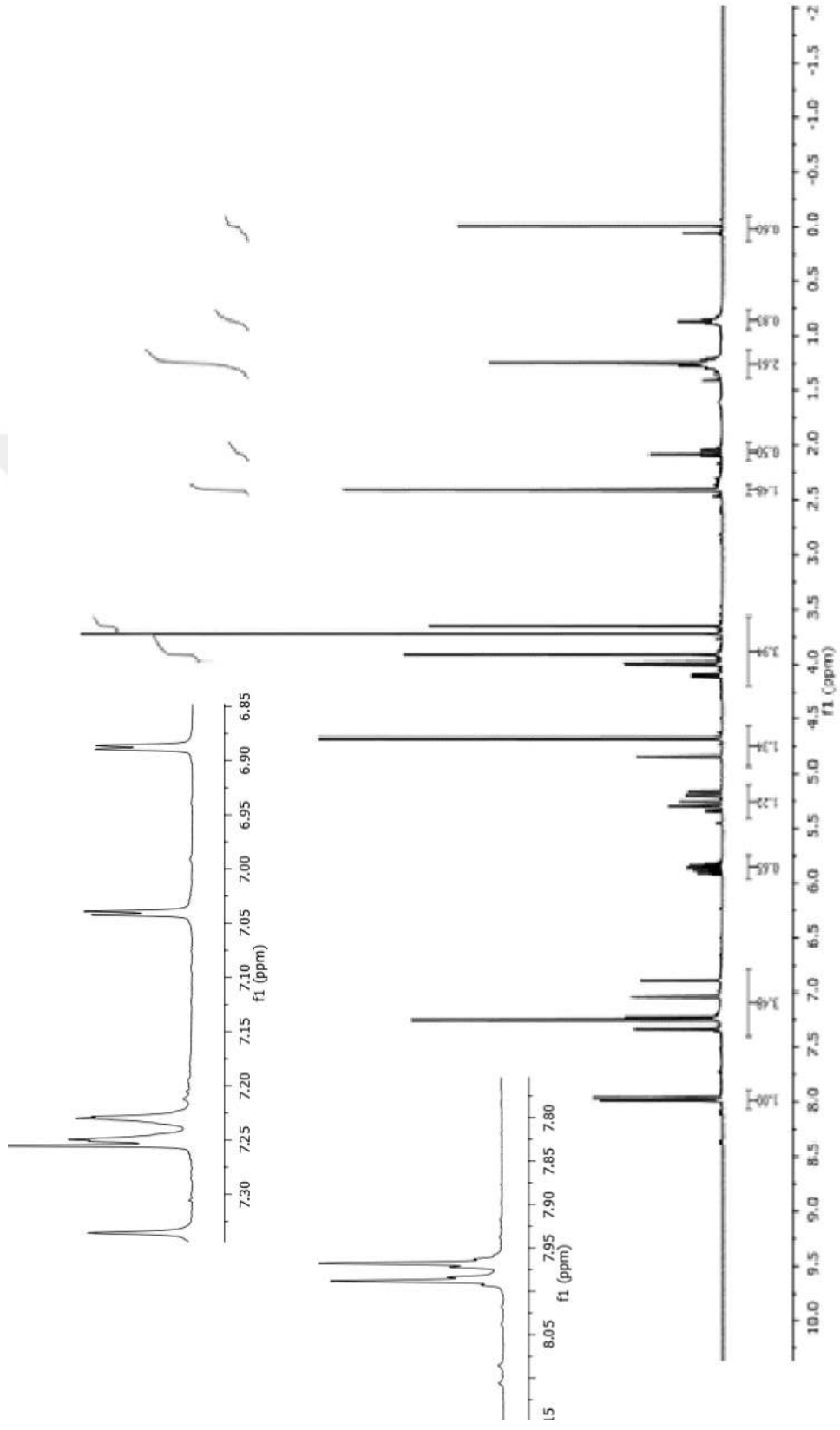
$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=C- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ O=C-O- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C-O- ger. (cm ⁻¹)
2923, 2854	1797	1612	1286	1184

Tablo 4.11 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin ¹H NMR değerleri

Proton Türleri		δ (ppm)
Alifatik Protonlar	k, l, h, g, a	(0,9 t 3H), (1,3 m 4H), (2,1 m 4H), (4.1 t 4H), (2,4 s 6H)
Çift Bağ (Aromatik) Protonlar	f, f'- e, e' b-b', c-c'	(6,7 d 4H), (7,04 d 4H) (7,25 d 4H), (7,97 d 4H)
Çift Bağ (Olefinik) Protonu	d	(7,33 s 2H)



Şekil 4.34 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin FT-IR spektrumu

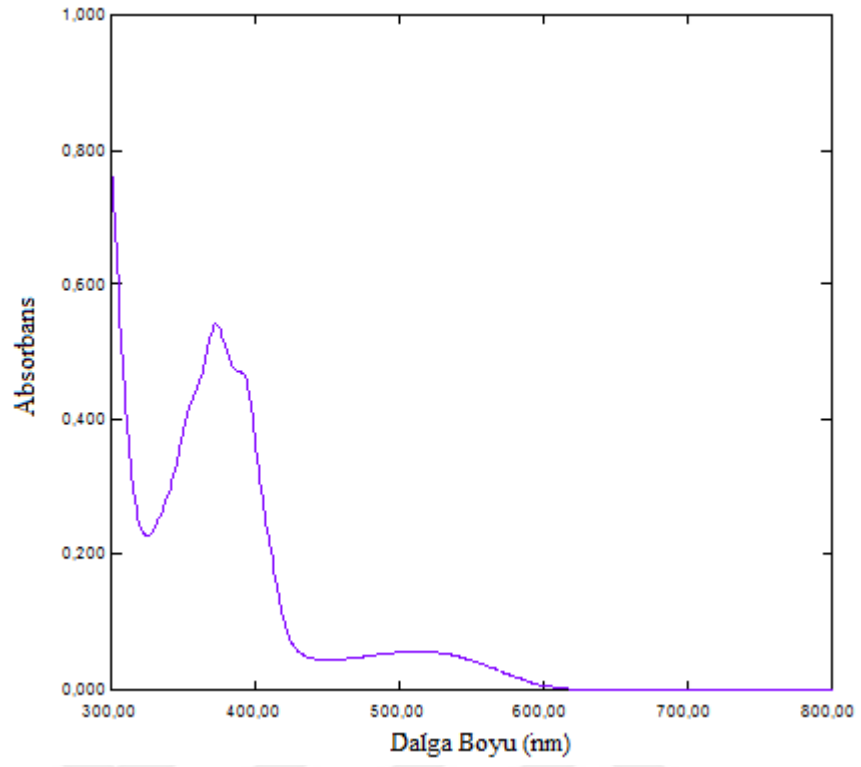


Şekil 4.35 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1 türevinin ^1H NMR spektrumu

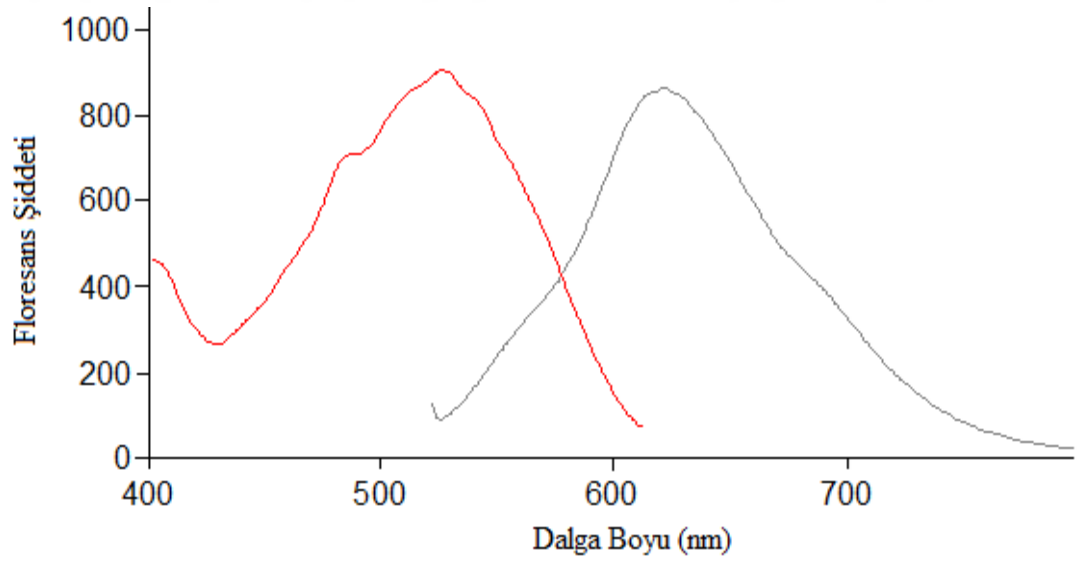
4.1.9 Azlakton-DPP-Azlakton-1 (Azl-DPP-Azl-1) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

Tablo 4.12 Azlakton-DPP-Azlakton-1 türevinin foto fiziksel parametreleri

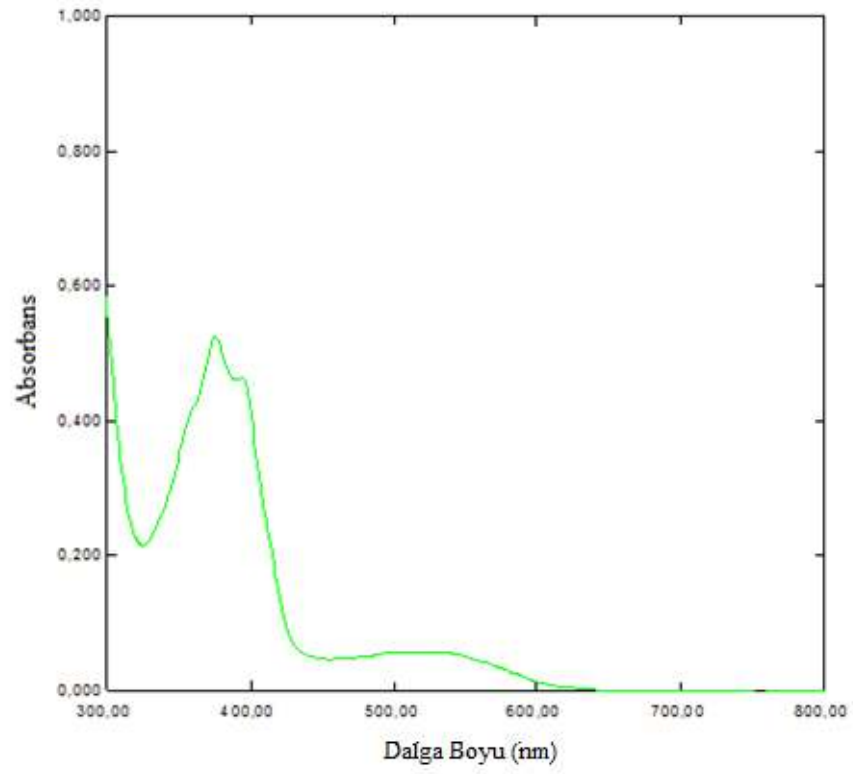
Çözücü	C(M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ACN	10^{-6}	515	620	526	105	0,055	55×10^4
DCM		528	621	528	93	0,058	58×10^4
DMF		528	583	526	55	0,06	6×10^4
THF		534	620	540	86	0,07	7×10^4
Toluen		539	621	541	82	0,054	54×10^4



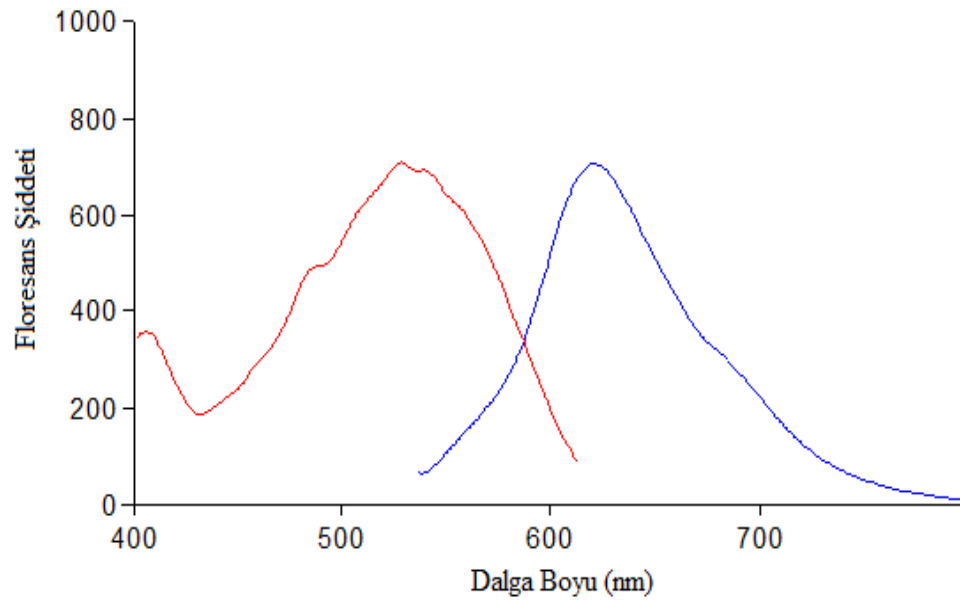
Şekil 4.36 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1' in ACN çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



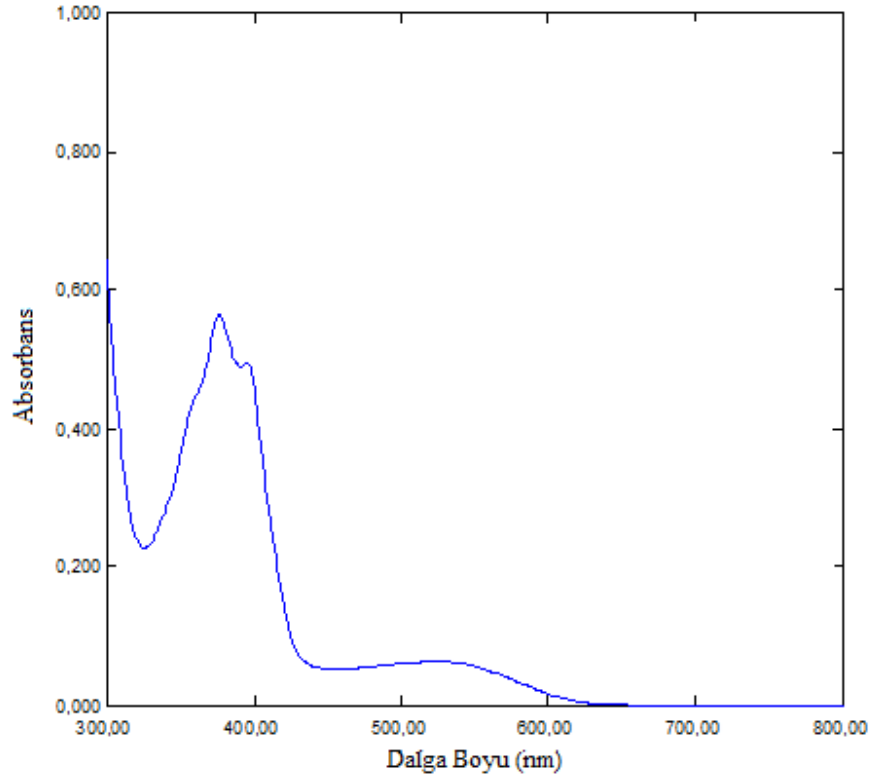
Şekil 4.37 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1' in ACN çözütüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



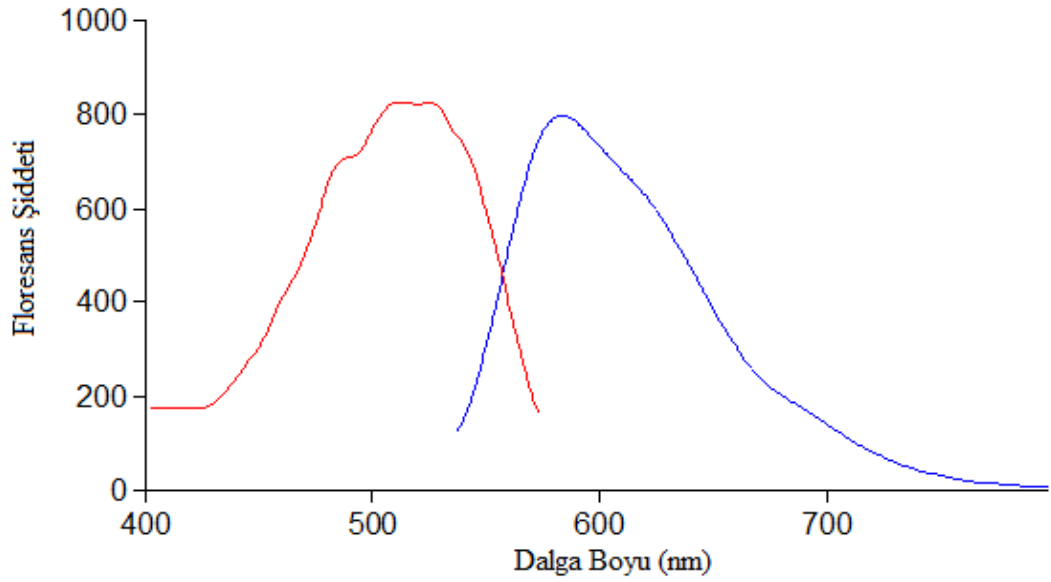
Şekil 4.38 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



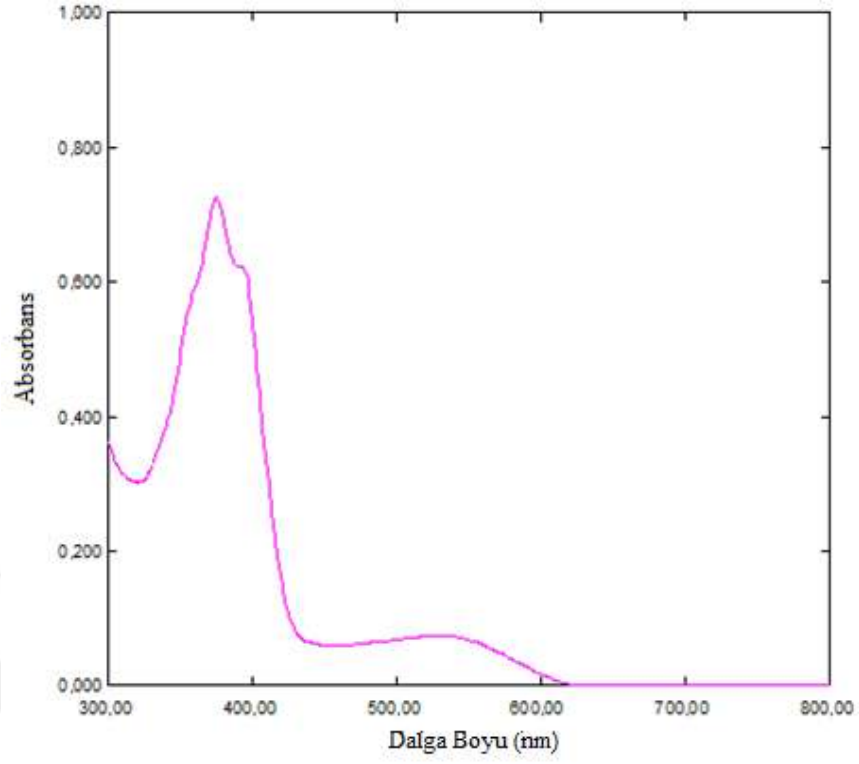
Şekil 4.39 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



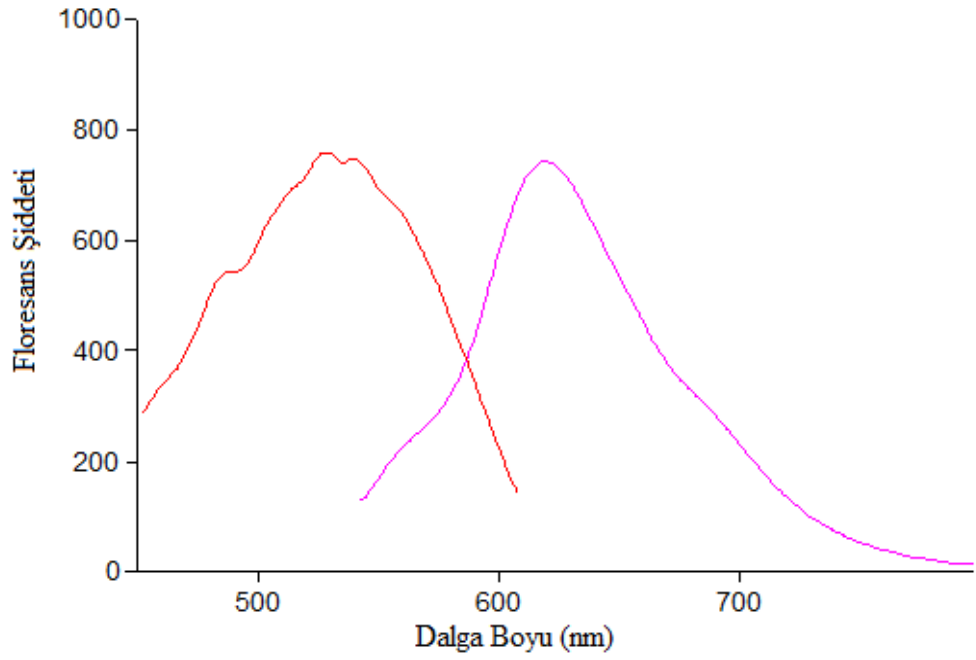
Şekil 4.40 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



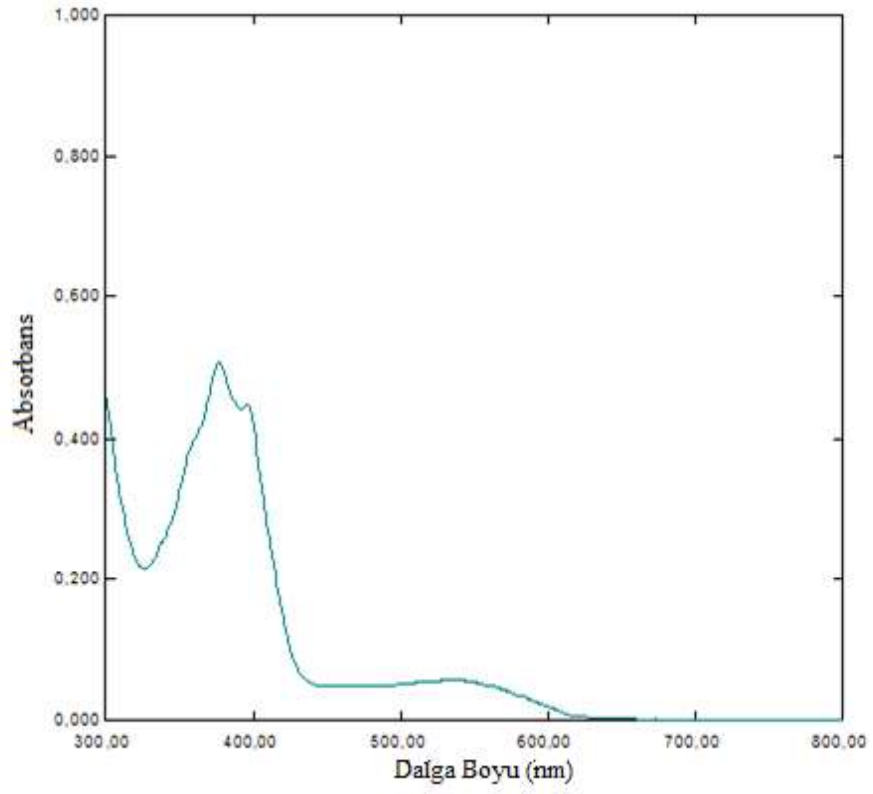
Şekil 4.41 Azlakton-DPP-Azlakton-1' in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



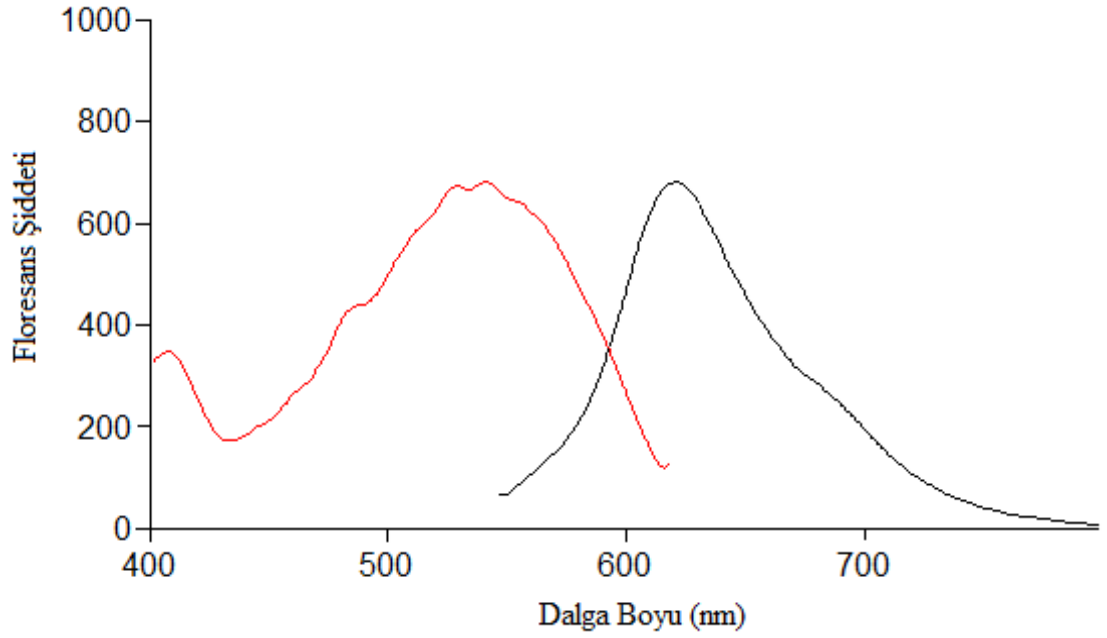
Şekil 4.42 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1' in THF çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.43 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1' in THF çözütüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

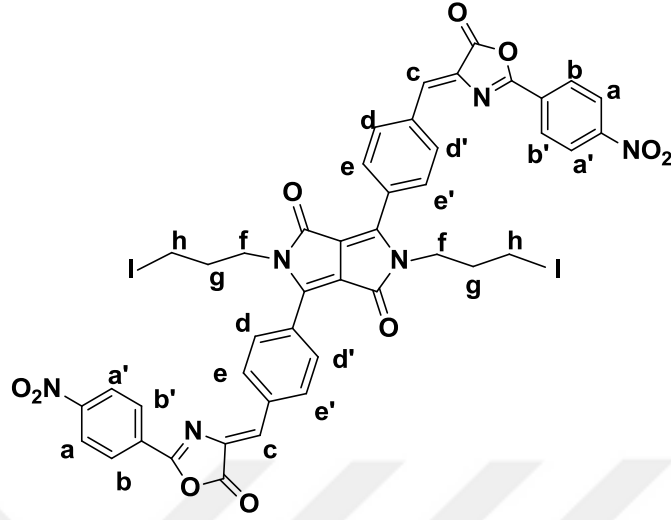


Şekil 4.44 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1' in tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.45 Azlaktone-DPP-Azlaktone-1' in tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

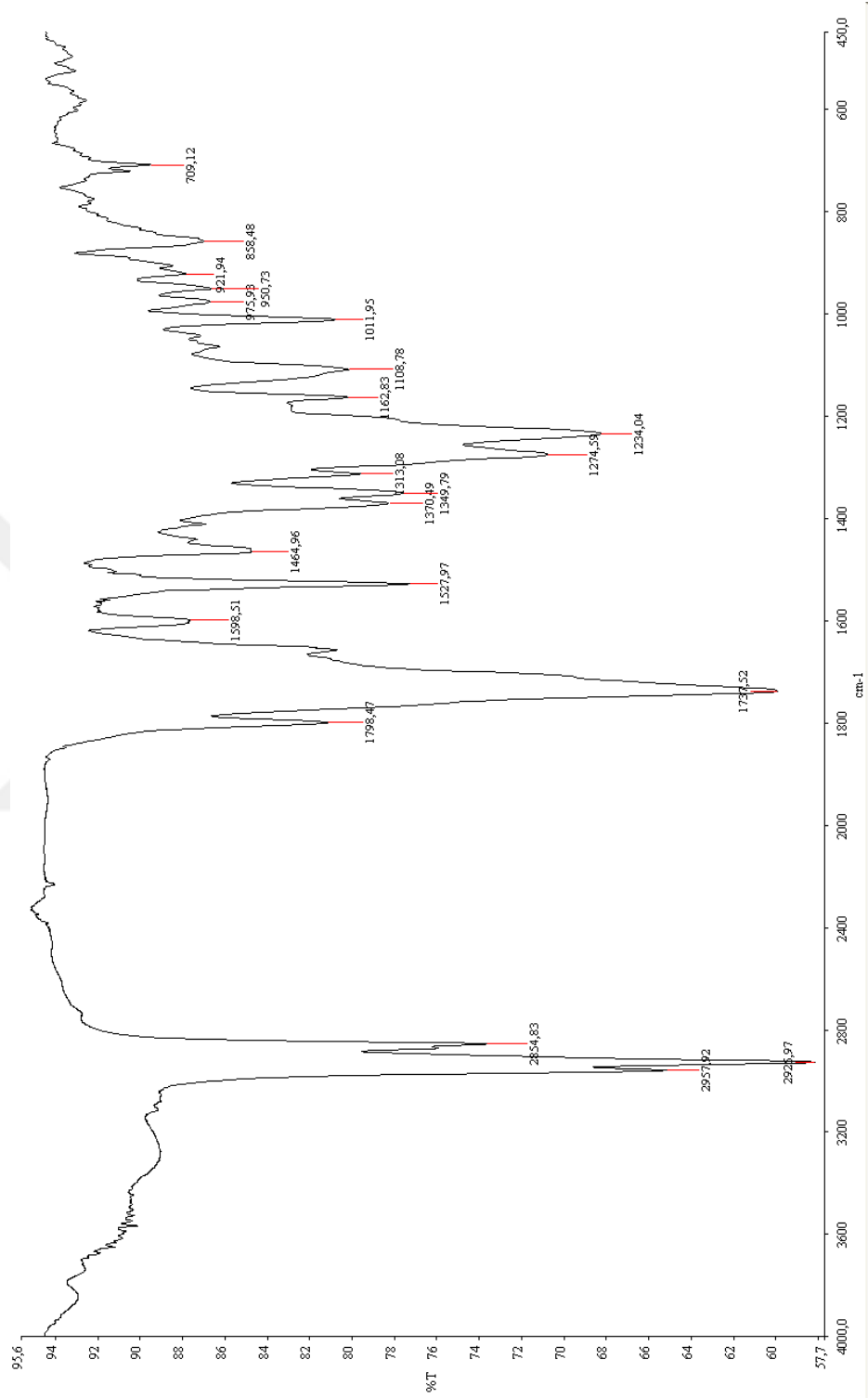
4.1.10 Azlakton-DPP-Azlakton-2 (Azl-DPP-Azl-2) Türevinin FT-IR Spektrumları



Şekil 4.46 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevi

Tablo 4.13 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin FT-IR değerleri

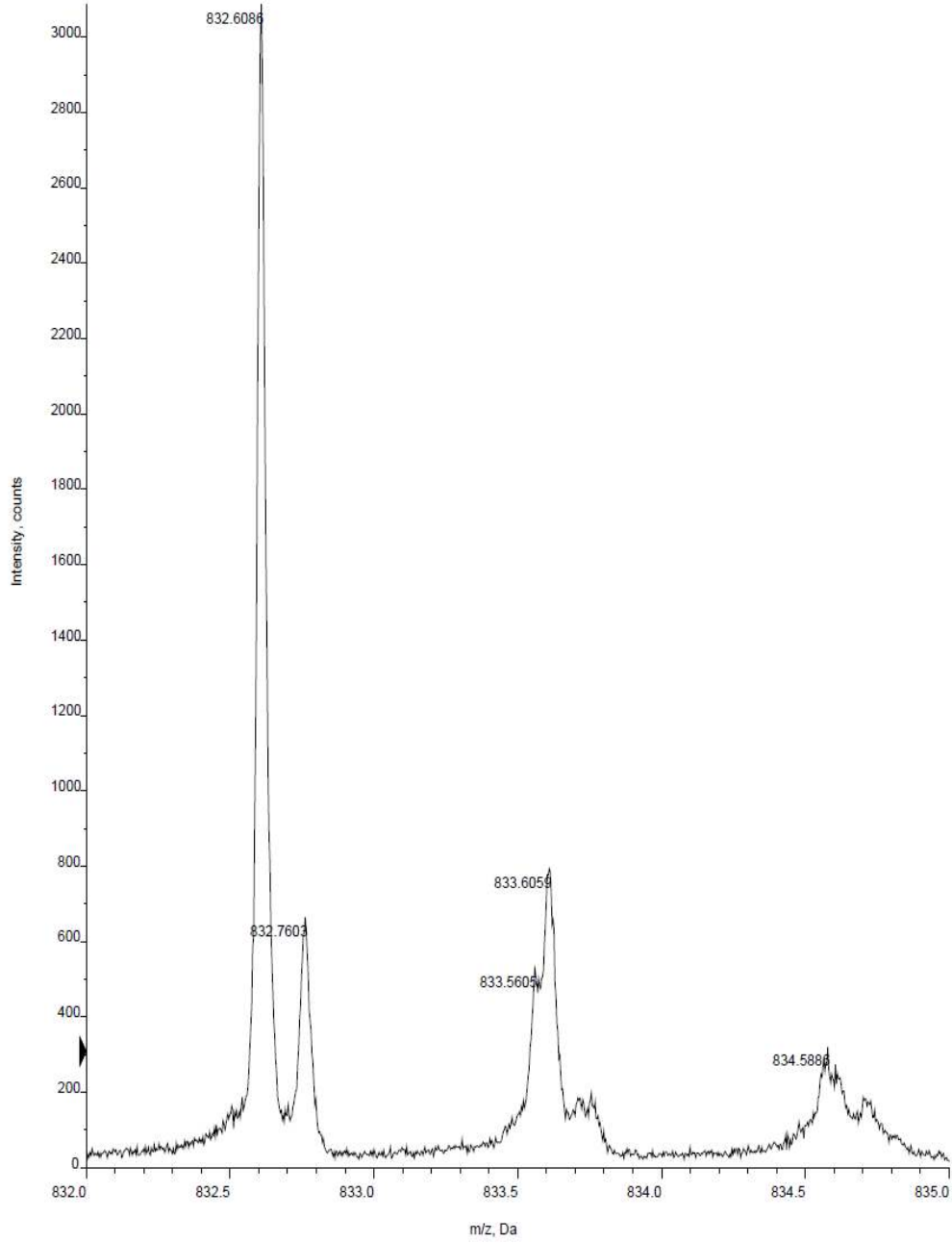
$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=C- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ O=C-O-ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C-O-ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C-O-ger. (cm ⁻¹)
2957, 2826, 2854	1798, 1737	1598	1274	1162	1570, 1370, 1349



Şekil 4.47 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin FT-IR spektrumu

+TOF MS: 25 MCA scans from Sample 1 (TuneSampleID) of SALP_12_T.wiff
a=5.73369439234647570e-004, t0=2.08222580098663460e+000 (DuoSpray ())

Max. 3087.0 counts.

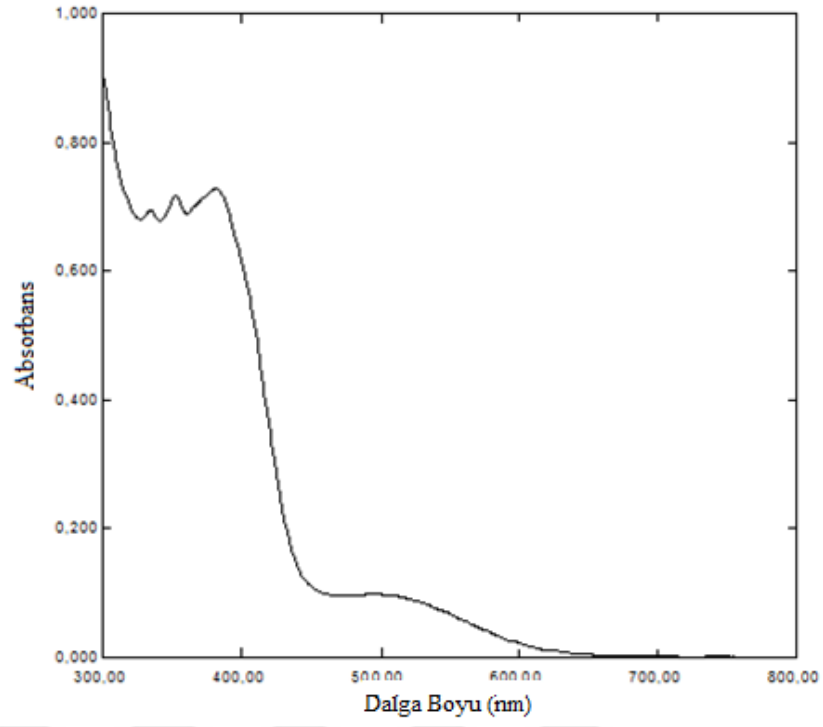


Şekil 4.48 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin LS-MS spektrumu

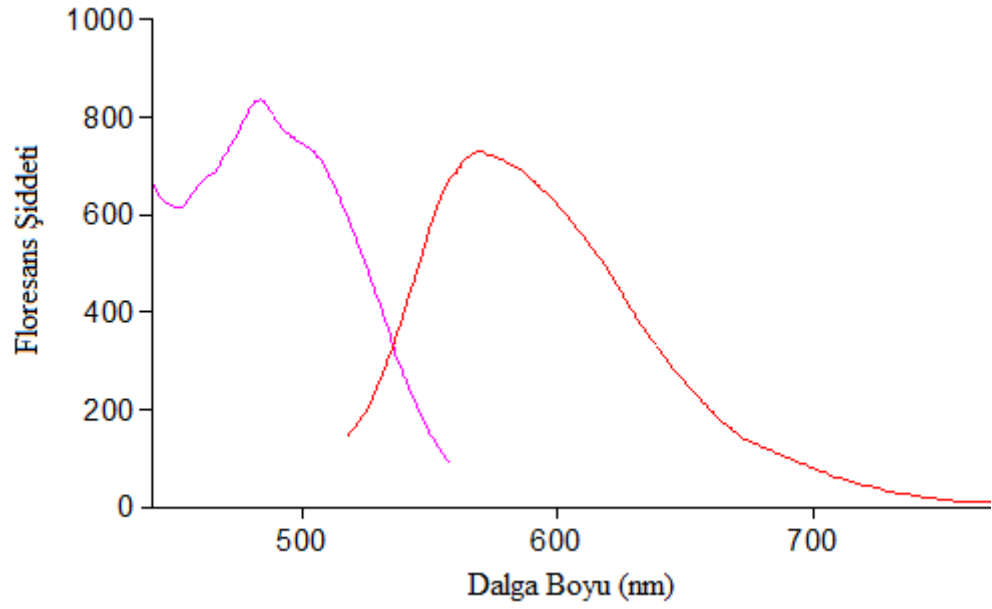
4.1.11 Azlakton-DPP-Azlakton-2 (Azl-DPP-Azl-2) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

Tablo 4.14 Azlakton-DPP-Azlakton-2 türevinin foto fiziksel parametreleri

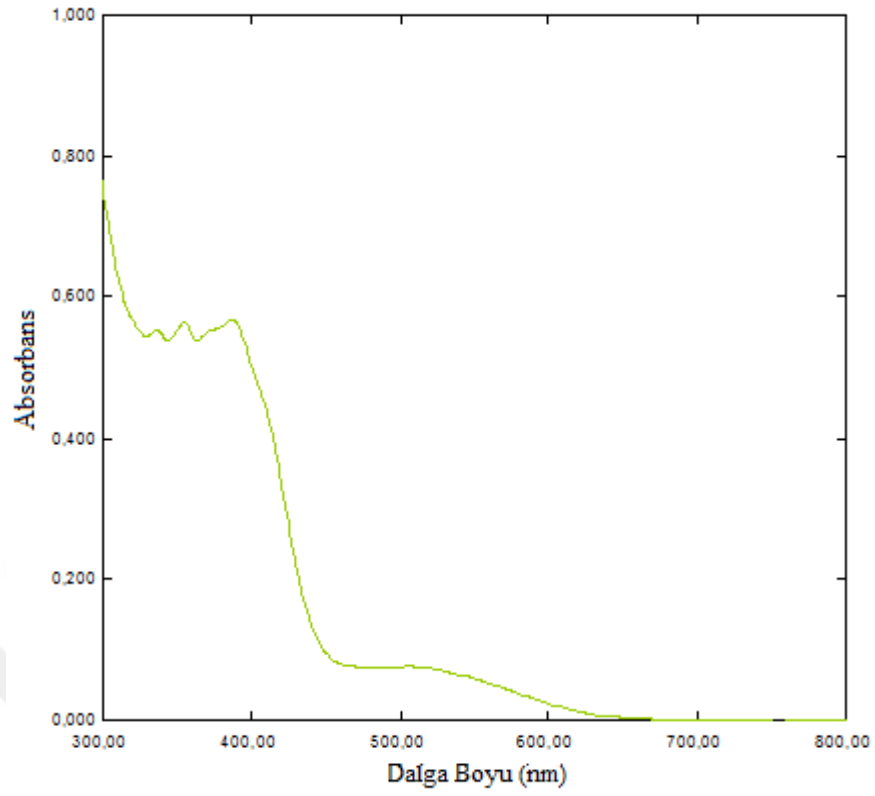
Çözücü	C(M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^f$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ACN	10^{-6}	504	572	495	68	0,09	9×10^4
DCM		512	574	487	62	0,07	7×10^4
DMF		503	580	507	77	0,09	9×10^4
THF		512	582	496	60	0,07	7×10^4
Toluen		517	591	495	74	0,07	7×10^4



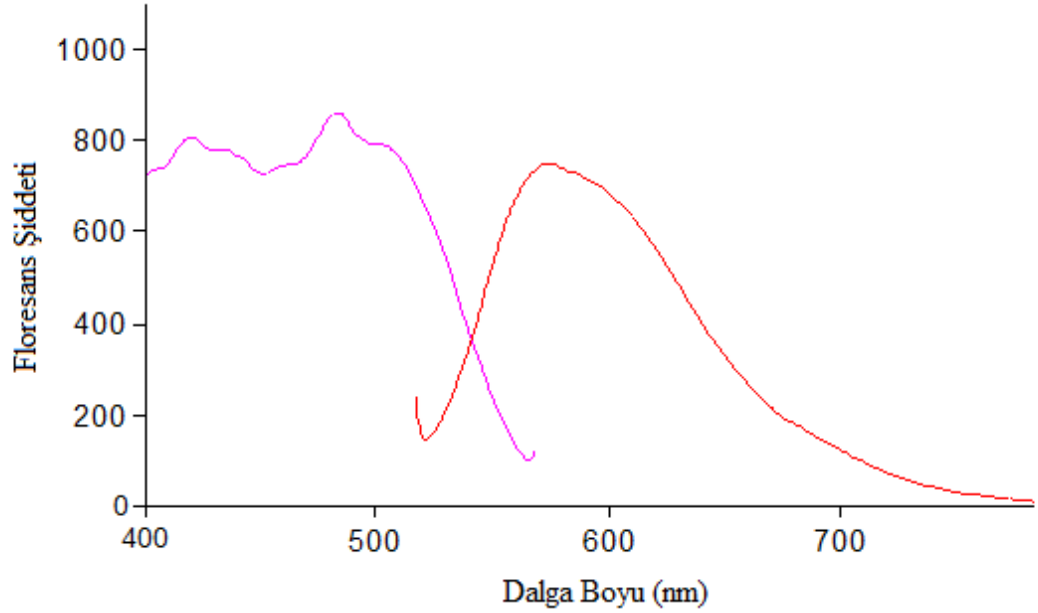
Şekil 4.49 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in ACN çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



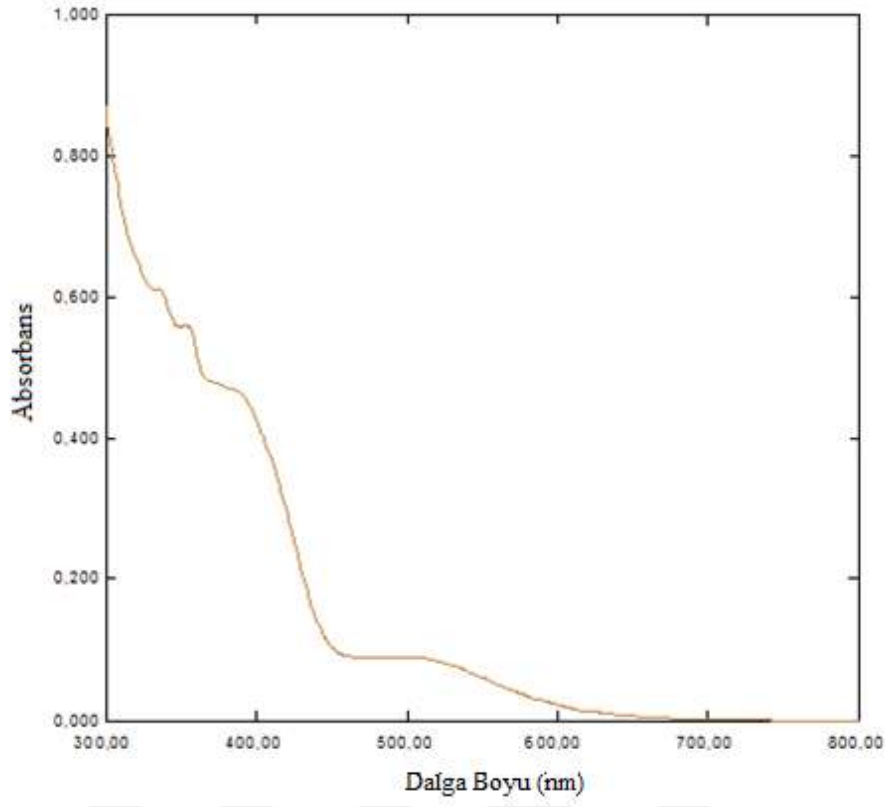
Şekil 4.50 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in ACN çözütüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



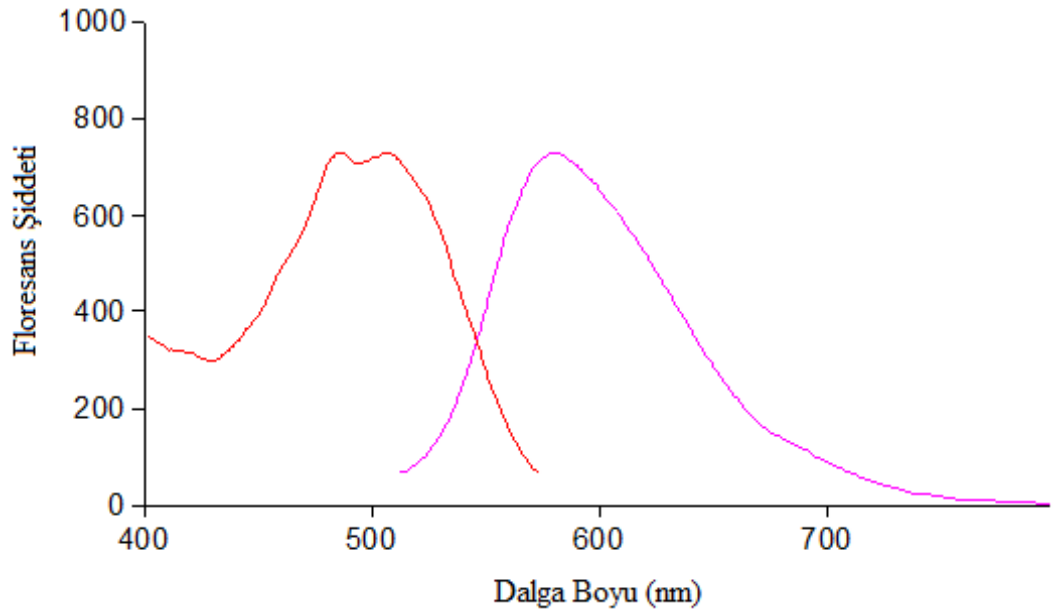
Şekil 4.51 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



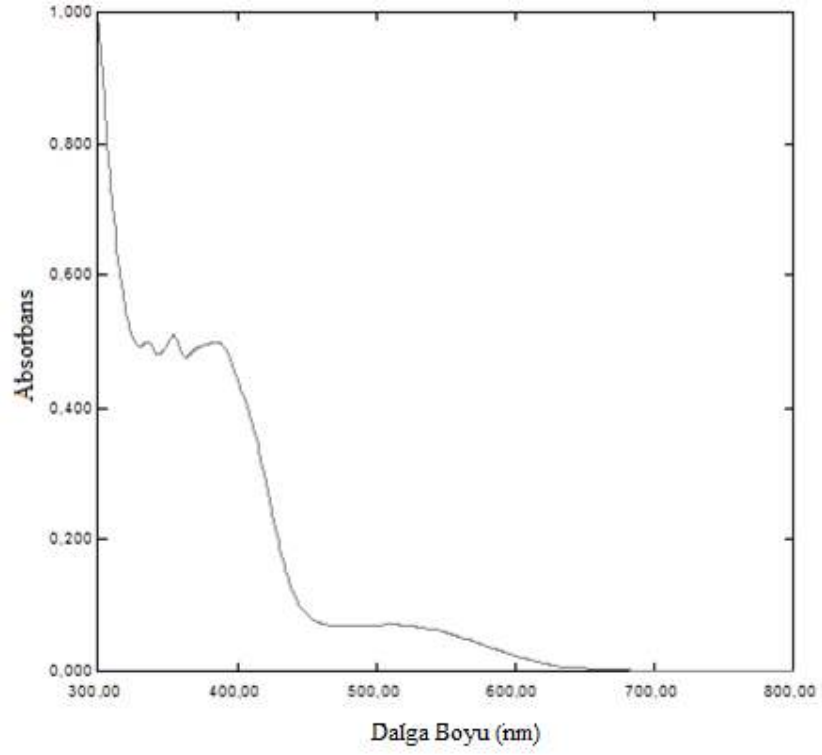
Şekil 4.52 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



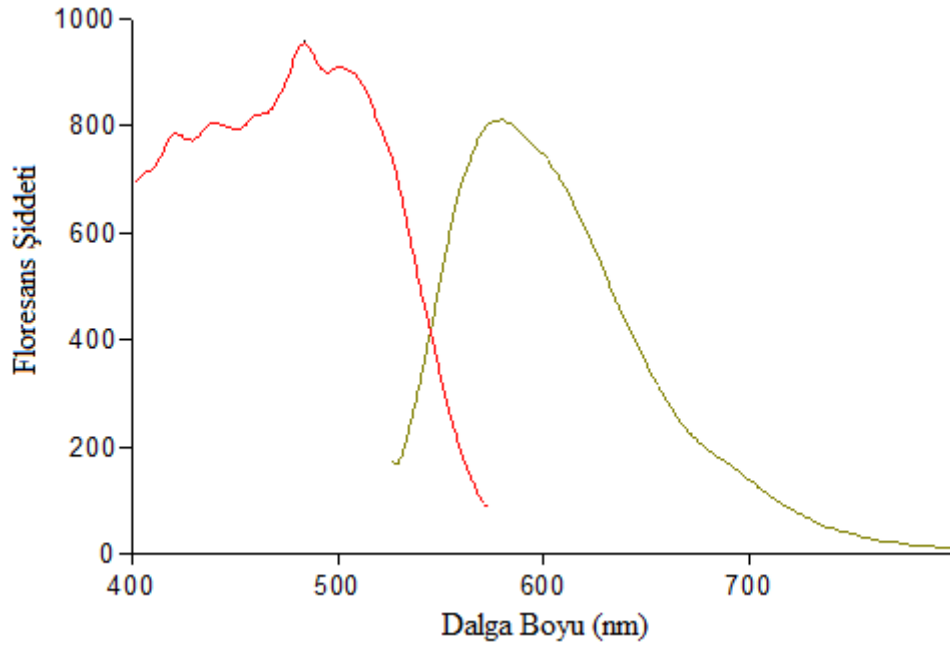
Şekil 4.53 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in DMF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



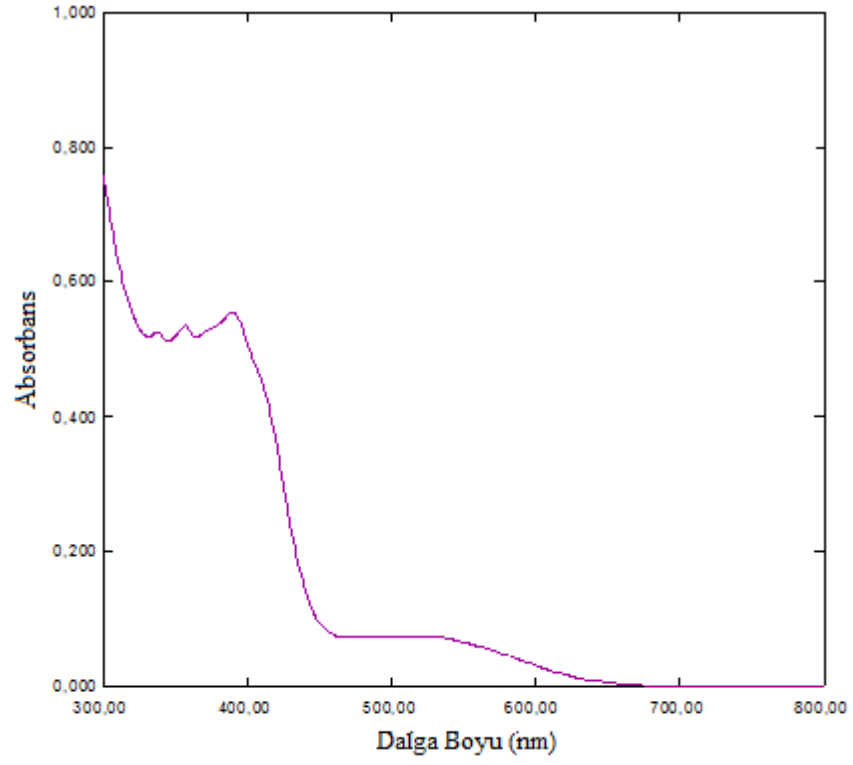
Şekil 4. 54 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in DMF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



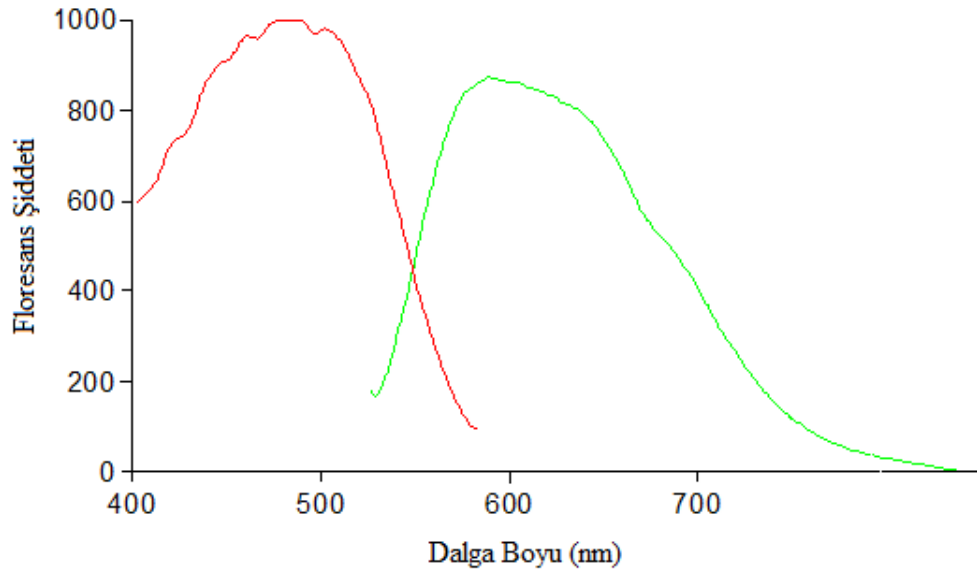
Şekil 4.55 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.56 Azlaktone-DPP-Azlaktone-2' in THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

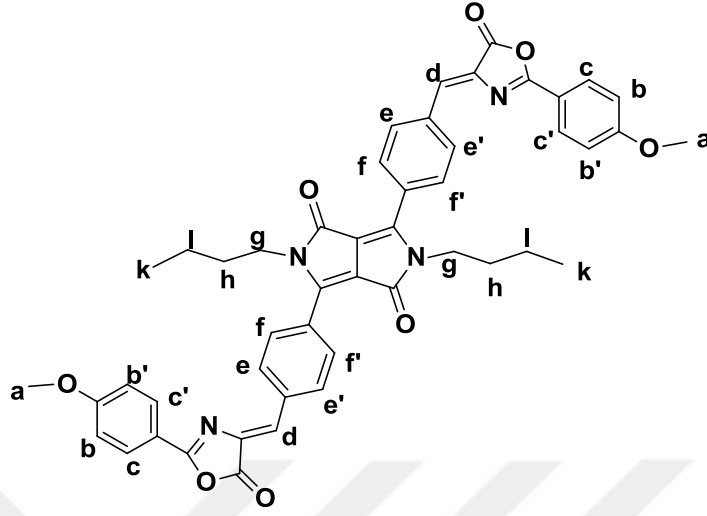


Şekil 4.57 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.58 Azlakton-DPP-Azlakton-2' in tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

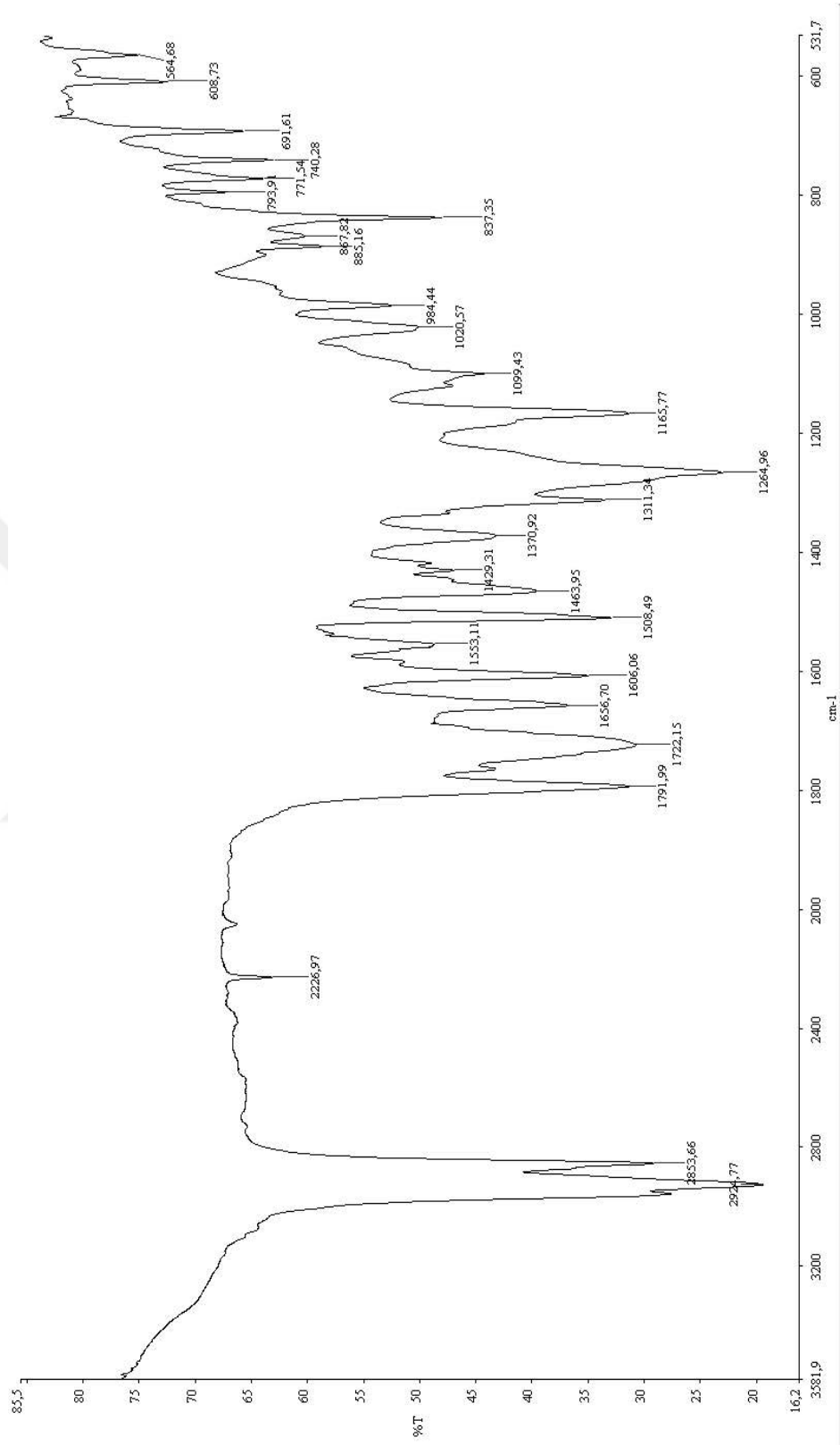
4.1.12 Azlakton-DPP-Azlakton-3 (Azl-DPP-Azl-3) Türevinin FT-IR Spektrumları



Şekil 4.59 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevi

Tablo 4.15 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin FT-IR değerleri

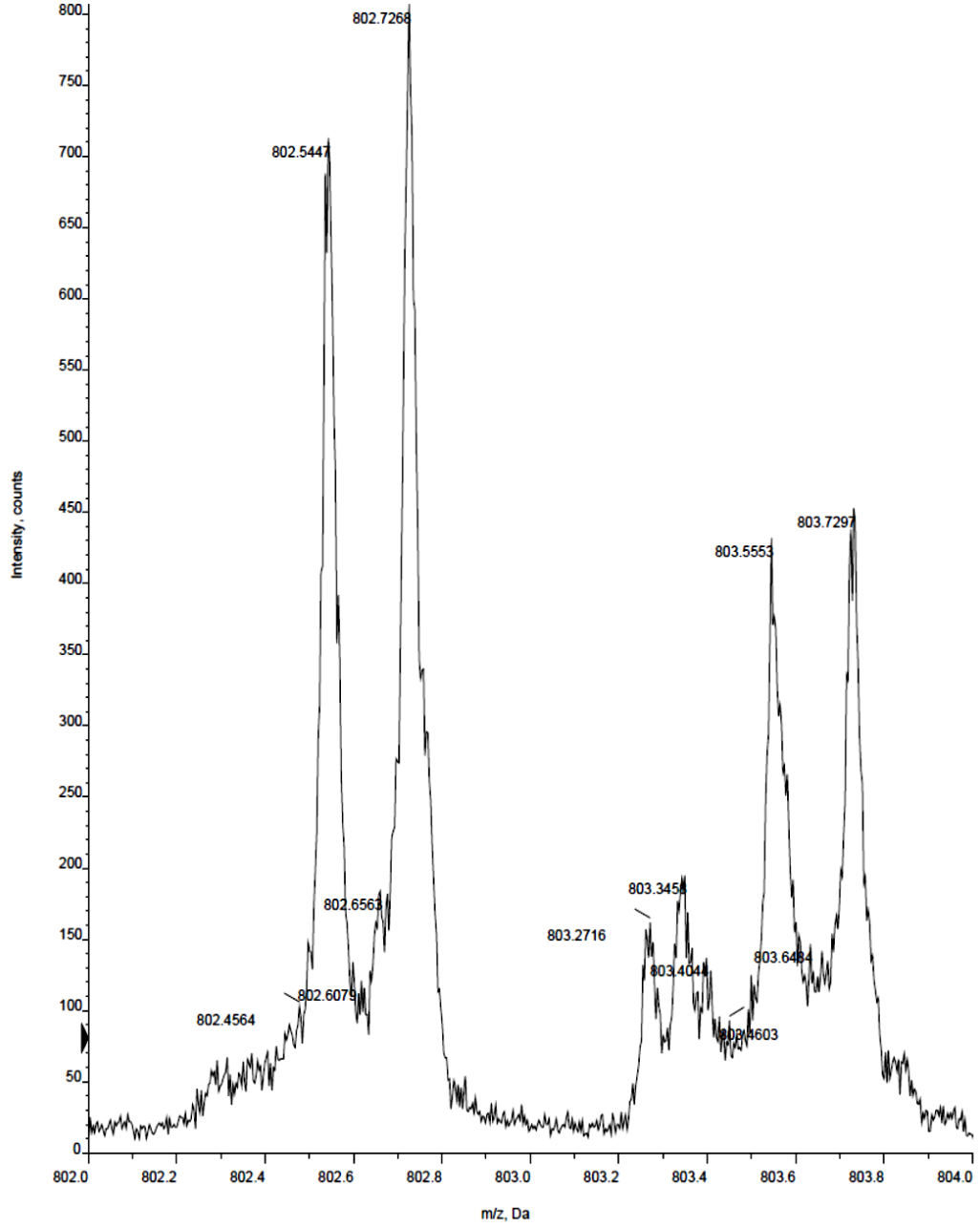
$\bar{\nu}$ -CH ₂ ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=O ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C=C- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ O=C-O- ger. (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ -C-O-ger. (cm ⁻¹)
2924, 2853	1791, 1722	1606	1264	1165



Şekil 4.60 Azlaktone-DPP-Azlaktone-3 türevinin FT-IR spektrumu

+TOF MS: 25 MCA scans from Sample 1 (TuneSampleID) of SALP13DCM.wiff
a=5.73369439234647570e-004, t0=2.08222580098663460e+000 (DuoSpray (I))

Max. 807.0 counts.

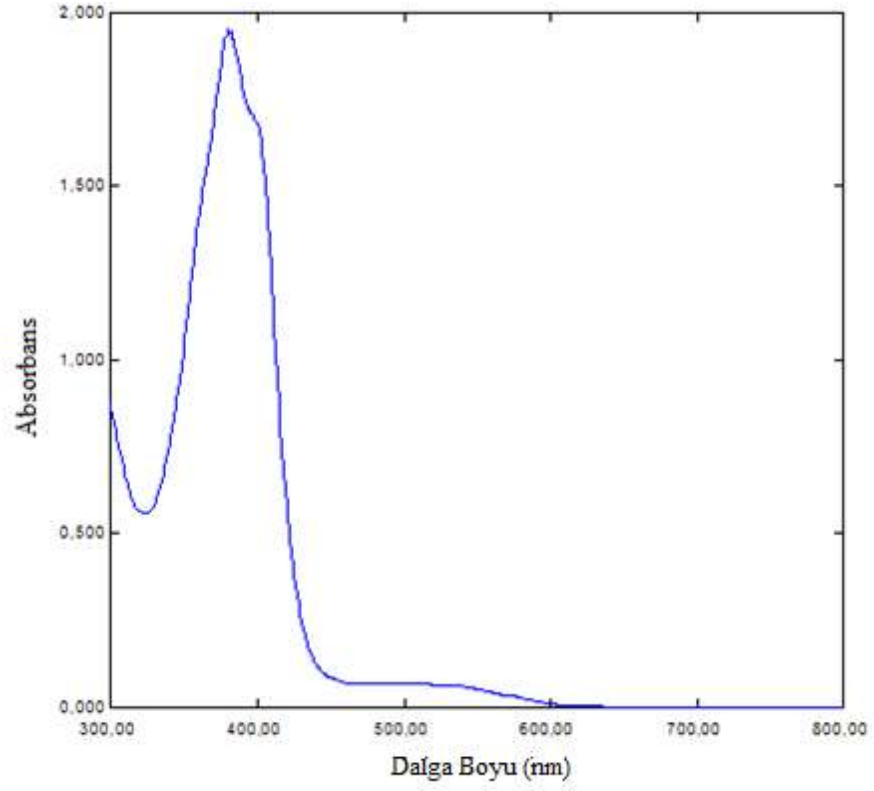


Şekil 4.61 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin LS-MS spektrumu

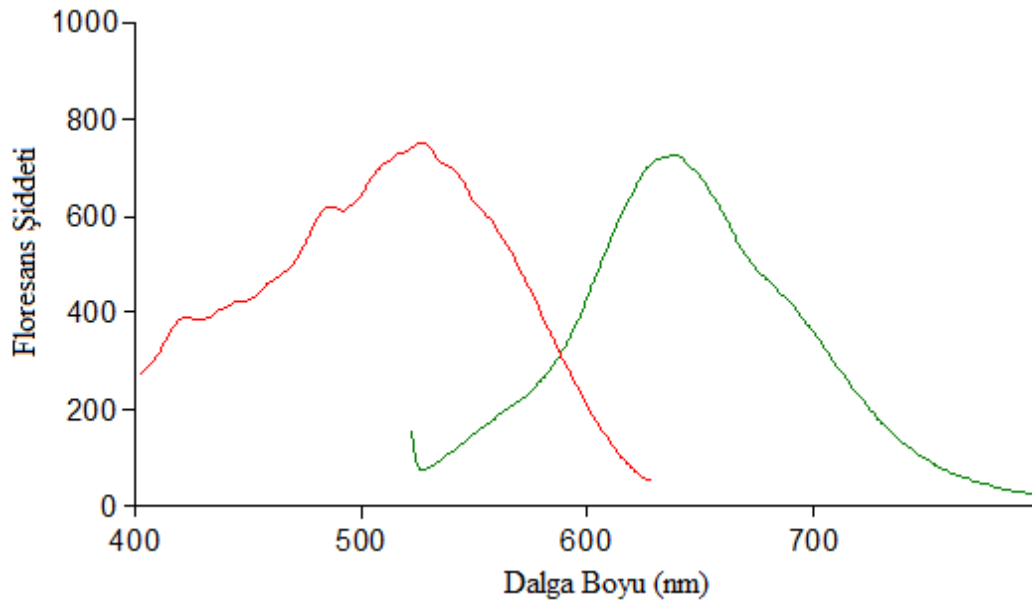
4.1.13 Azlakton-DPP-Azlakton-3 (Azl-DPP-Azl-3) Türevinin Absorpsiyon, Emisyon ve Eksitasyon Spektrumları

Tablo 4.16 Azlakton-DPP-Azlakton-3 türevinin foto fiziksel parametreleri

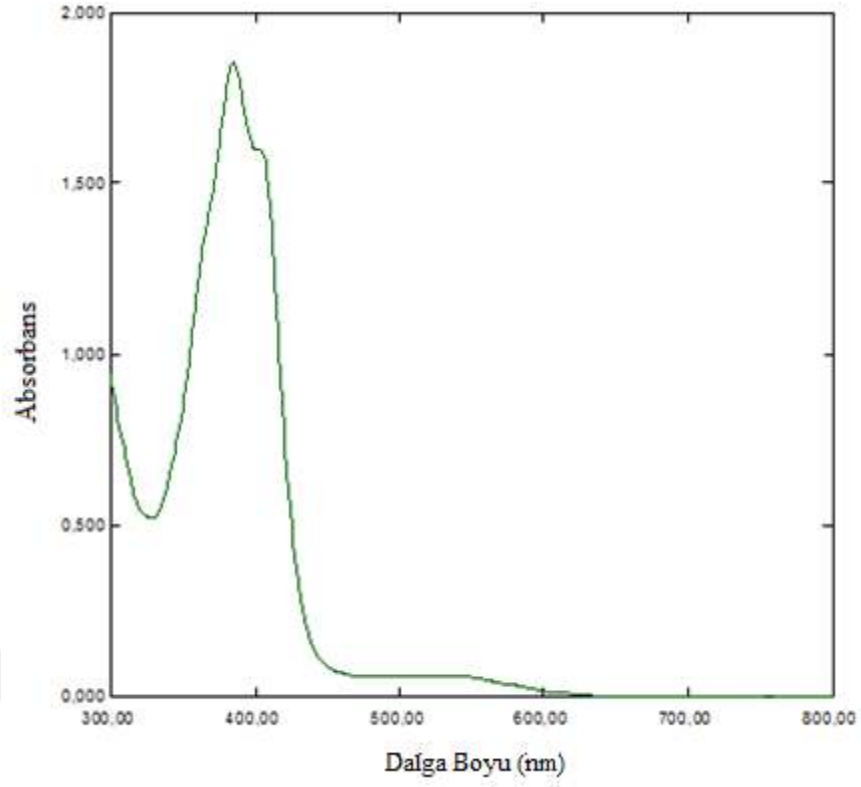
Çözücü	C(M)	$\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{f}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	A	ϵ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ACN	10^{-6}	512	635	526	123	0,08	8×10^4
DCM		529	635	527	106	0,06	6×10^4
DMF		523	577	510	54	0,056	56×10^4
THF		532	634	530	102	0,03	3×10^4
Toluen		530	634	540	104	0,06	6×10^4



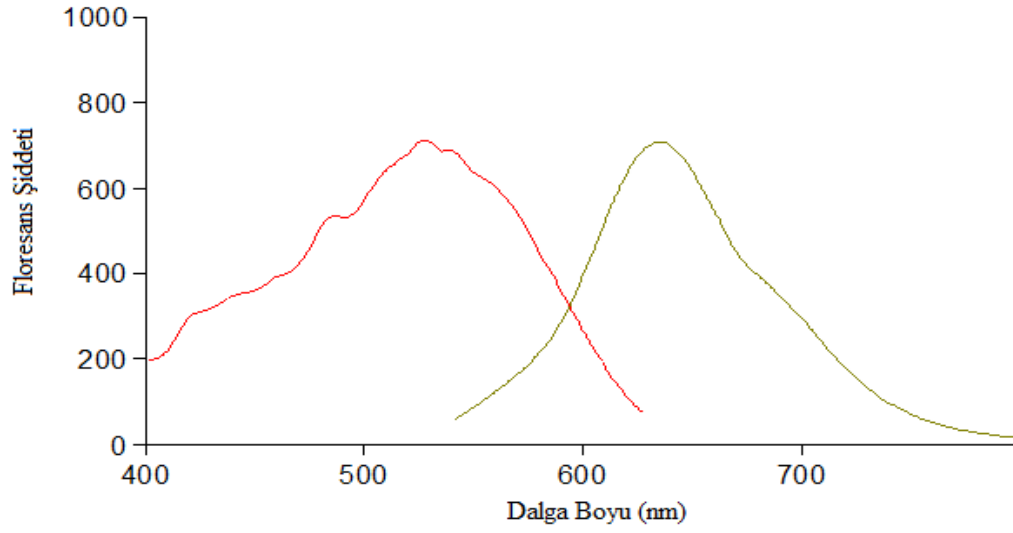
Şekil 4.62 Azlaktone-DPP-Azlaktone-3' ün ACN çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



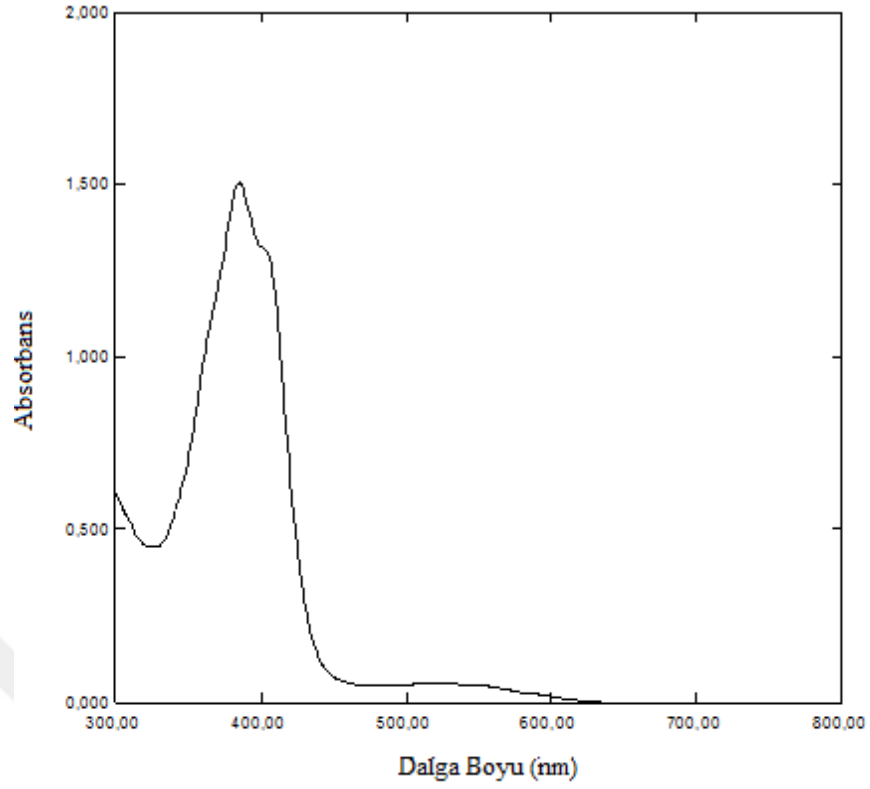
Şekil 4.63 Azlaktone-DPP-Azlaktone-3' ün ACN çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



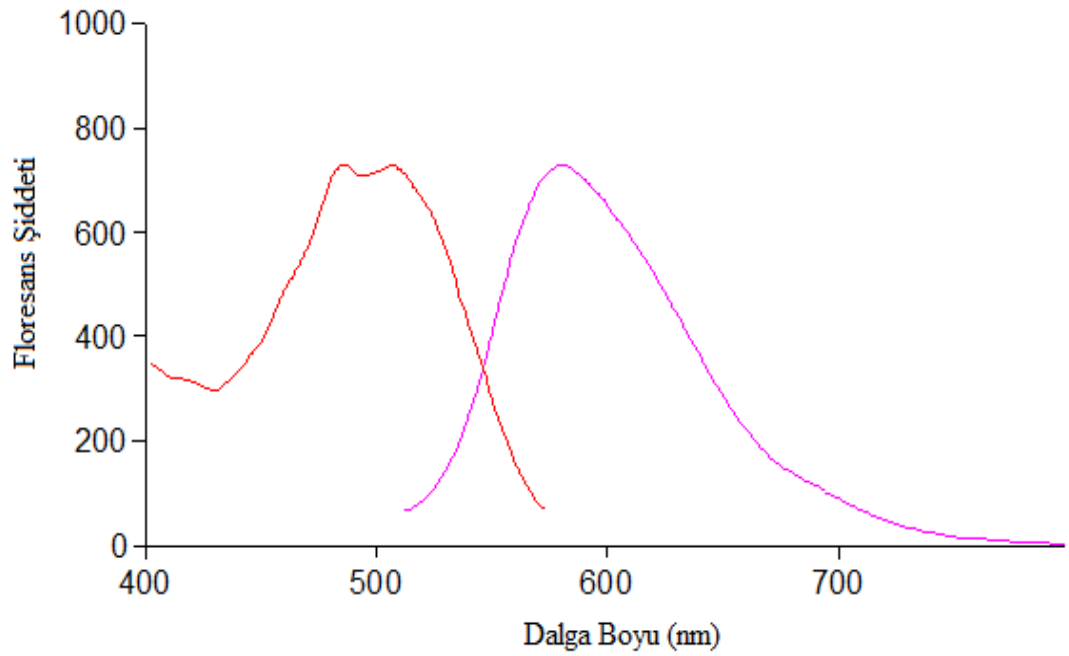
Şekil 4.64 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün DCM çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



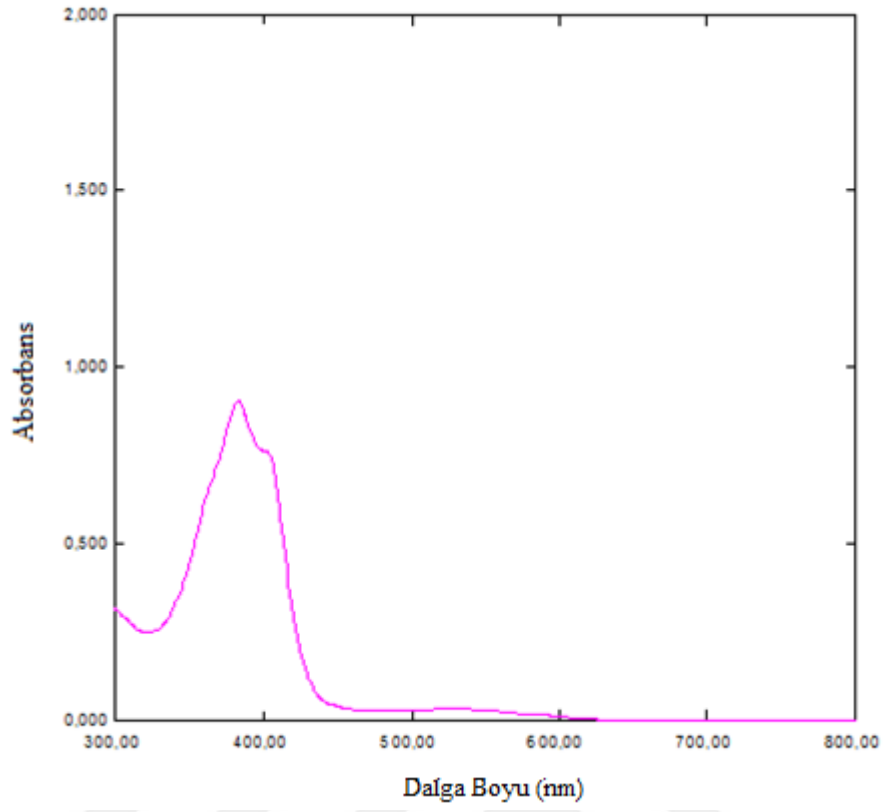
Şekil 4.65 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün DCM çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



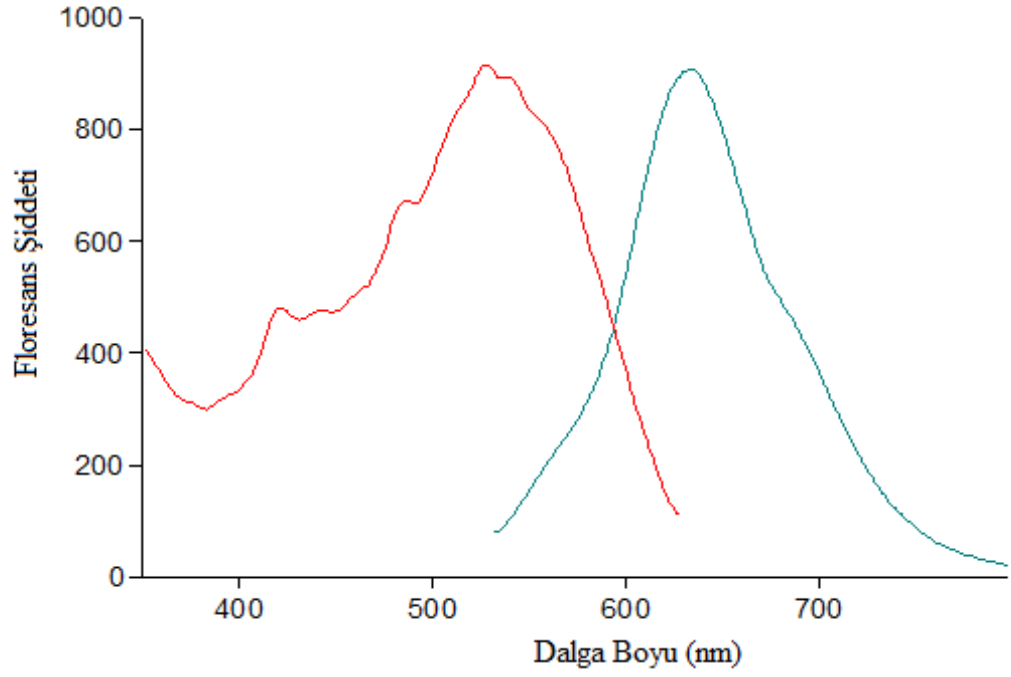
Şekil 4.66 Azlaktone-DPP-Azlaktone-3' ün DMF çözütüsündeki absorpsiyon spektrumu



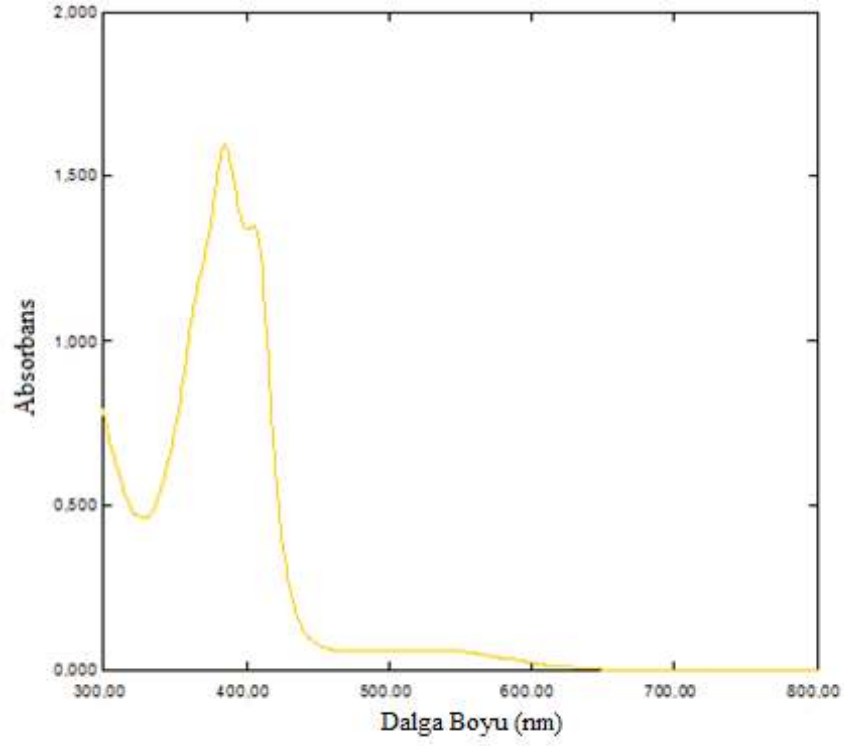
Şekil 4.67 Azlaktone-DPP-Azlaktone-3' ün DMF çözütüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



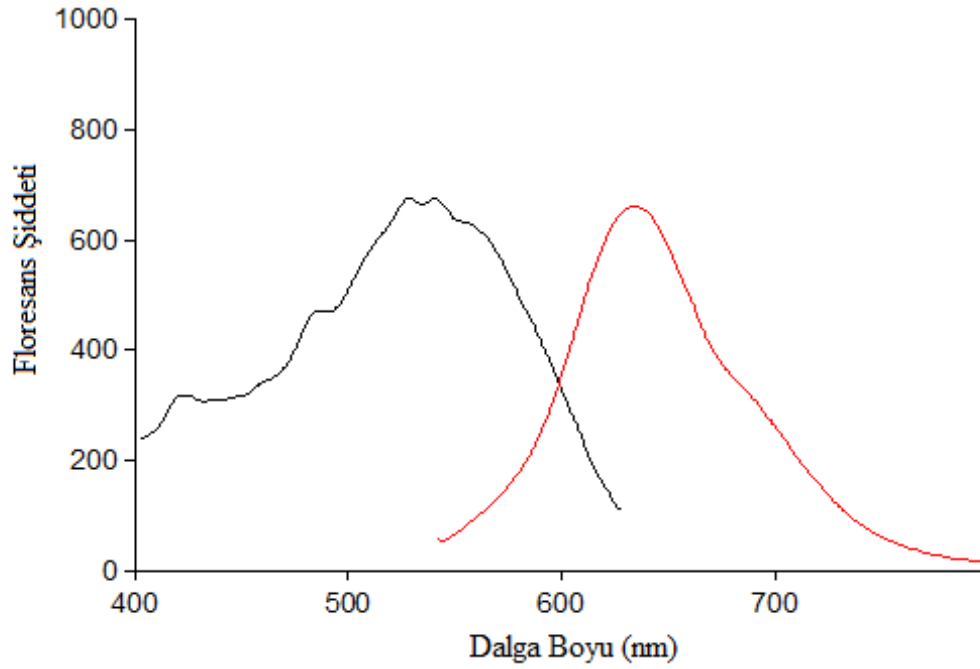
Şekil 4.68 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.69 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün THF çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu



Şekil 4.70 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün tolüen çözücüsündeki absorpsiyon spektrumu

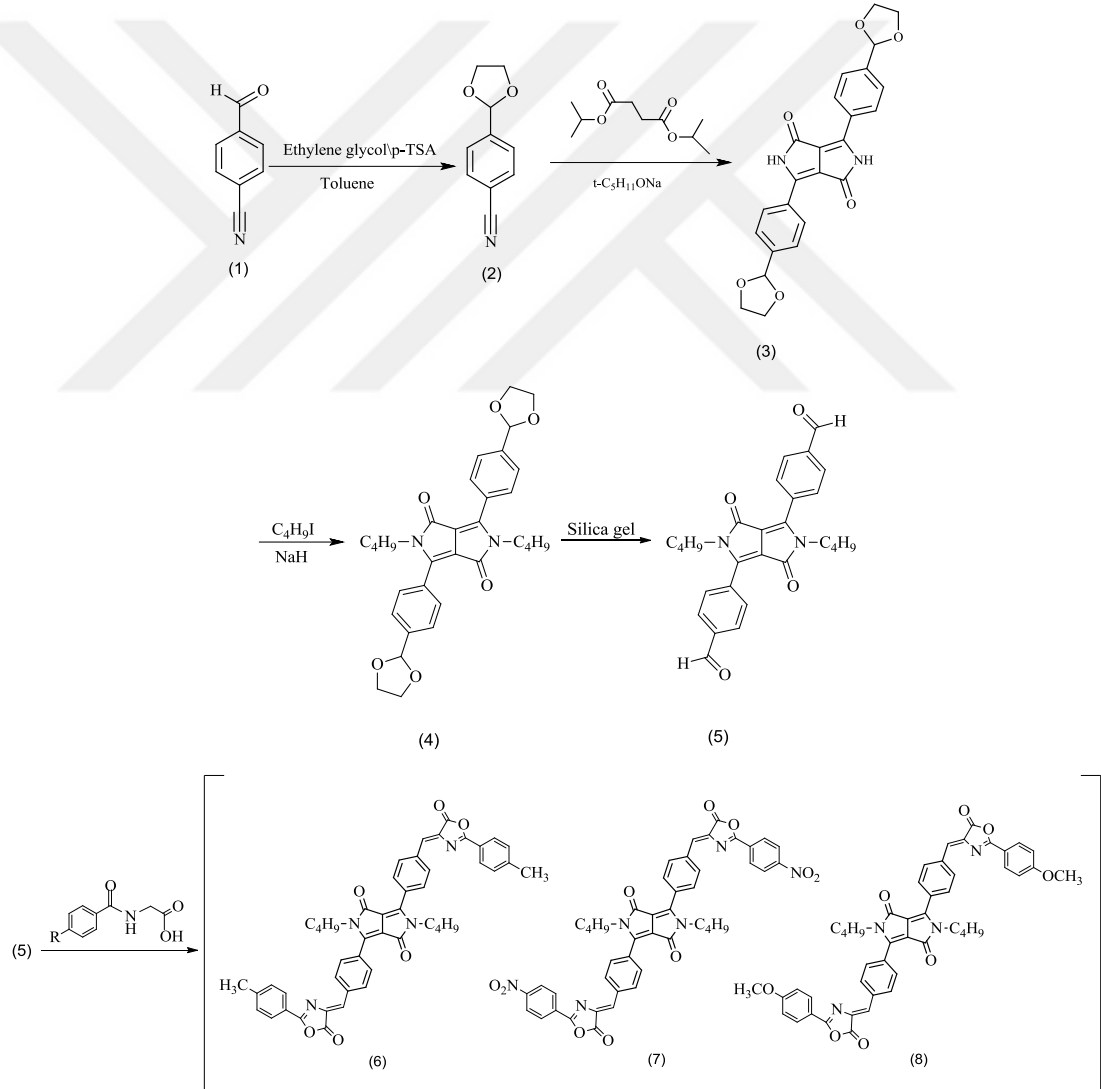


Şekil 4.71 Azlakton-DPP-Azlakton-3' ün tolüen çözücüsündeki emisyon ve eksitasyon spektrumu

BÖLÜM BEŞ

TARTIŞMA

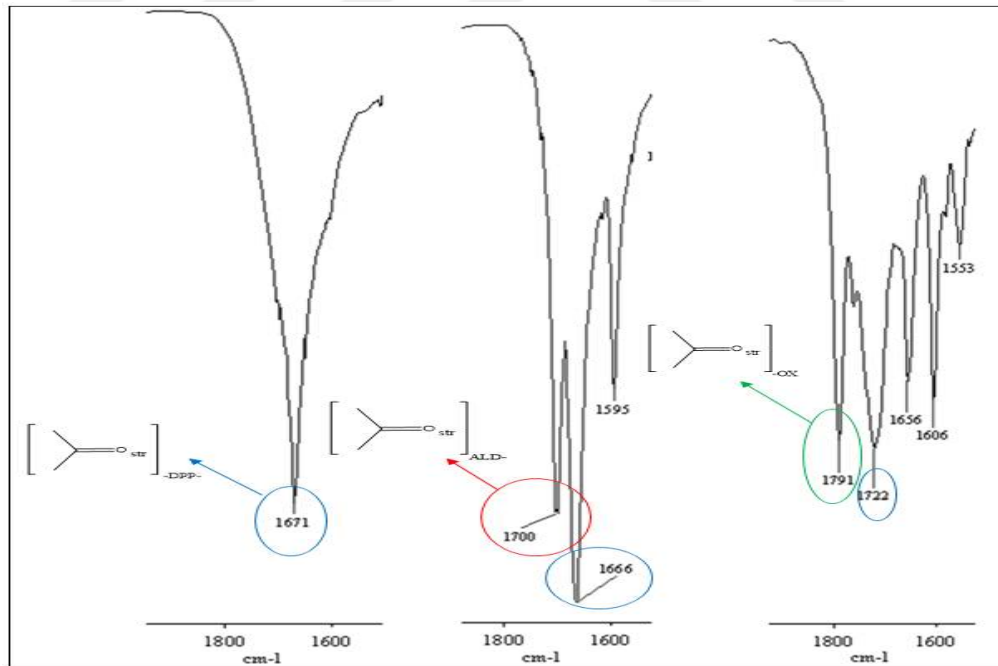
Bu çalışmada ilk olarak diketopirolopirol (DPP) halkasında bulunan amit azotlarındaki hidrojen (N-H) atomlarının yerine alkil grupları bağlanmasıyla organik çözücüler içerisinde çözünürlüğü gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yine DPP halkasının 3 ve 6 konumlarına bağlı benzen halkasının para pozisyonunda aldehit grubu üzerinden hippürik asitler ile oksazol-5-on sınıfı bileşikler içeren DPP türevleri (6,7,8) sentezlenmiştir.



Şekil 5.1 Azl-DPP-Azl türevlerinin hazırlanmasında kullanılan sentez şeması

Bir seri tepkime sonucu elde edilen üç farklı Azl-DPP-Azl türevlerinin her aşamasında elde edilen ürünlerin ayırma ve saflandırma işlemleri, yeniden kristallendirme, ekstraksiyon ve kolon kromatografisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Saflık kontrolleri ince tabaka kromatografisi ile yapılmış ve kromatografik saflandırmalardan sonra yapısal karakterizasyonları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve LC-MS teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Alkil-DPP-Alkil, Aldehit-DPP-Aldehit ve Azlakton-DPP-Azlakton (1-2-3) türevlerinin absorpsiyon, emisyon ve eksitasyon spektrumları farklı polariteye sahip çözücüler içerisinde alınmış ve foto-fiziksel özellikleri saptanmıştır.

Sentezleri gerçekleştirilen tüm türevlerin potasyum bromür (KBr) pelletleri ile FT-IR spektrumları çekilmiş, döteryo çözücüler içerisinde ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları alınmıştır. Ayrıca Şekil 5.1'deki 7. ve 8. türevler olan, Azl-DPP-Azl-2 ve Azl-DPP-Azl-3 bileşikleri için LC-MS uygulanarak molekül ağırlıklarının doğru olduğu saptanmıştır.



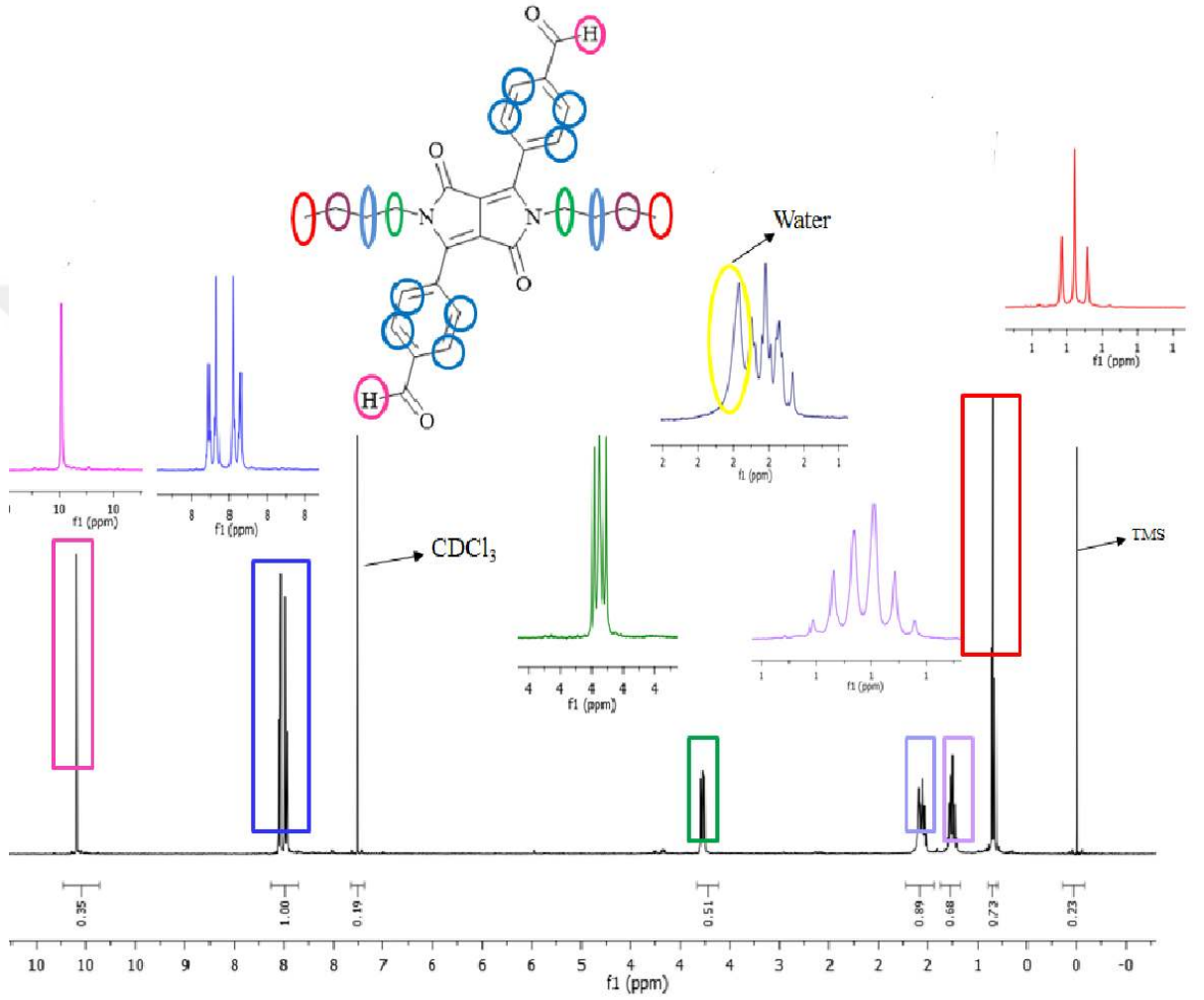
Şekil 5.2 (4), (5) ve (8) no'lu bileşikteki karbonil gruplarının dalga sayısı değerleri

Çıkış maddesi olarak kullanılan 4-siyano benzaldehit türevinin olefinik =C-H gerilme titreşimi 3092 cm^{-1} dalga sayısı değerinde çıkmıştır. Aldehit protonuna ait O=C-H gerilme titreşim pikleri $2854\text{--}2752\text{ cm}^{-1}$ 'de, nitril grubunun karakteristik gerilme titreşim piki 2229 cm^{-1} 'de, aldehit karboniline ait gerilme titreşim piki 1706 cm^{-1} 'de ve 1,4-disüstitüe benzene ait eğilme titreşim piki ise 830 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. DPP-Pigment ve Alkil-DPP-Alkil türevlerinin sentezi için 4-siyano benzaldehit yapısındaki aldehit karbonil grubu etilen glikol ile korunmuş ve 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevi sentezlenmiştir. Bu asetal forma dönen 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevinin olefinik (=C-H) pikleri 3062 cm^{-1} 'de gözlenirken aldehit grubunun asetal yapıya dönüşümü sonucu alifatik grupların 2891 cm^{-1} 'de karbon oksijen tekli bağına ait (--C--O--) gerilme titreşim dalga sayısı değeri 1066 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Yüksek performanslı pigment sınıfında yer alan DPP'lerin sentezlerinden biri olan süksinik ester yöntemiyle 4-[1,3]dioksolan-2-il-benzonitril türevinin nitril fonksiyonel grubu üzerinden gerçekleştirilen DPP-Pigmentinin çözünmeyen yapısı nedeniyle ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumu alınamamıştır. FT-IR spektrumu incelendiğinde laktam halkasındaki --N--H-- gruplarına ait geniş bir band şeklinde 3136 cm^{-1} 'de gerilme titreşim frekansı ve 1639 cm^{-1} 'de halkadaki amit karbonil grubuna ait gerilme titreşim frekansları gözlenmiştir. DPP yapısının 3 ve 6 konumlarındaki benzen halkasındaki karbon karbon çift bağ(--C=C--) titreşimleri 1602 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Çözünür yapıya dönüştürebilmek için laktam halkasındaki --N--H-- bağlarının yani hidrojen bağ adı verilen moleküller arası etkileşimlerin kırılması gerekmektedir. Laktam halkasındaki azot grubu ile alkil halojenürlerin tepkimesinden çözünür DPP molekülü olan Alkil-DPP-Alkil türevi sentezlenmiş ve bu türevin FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR alınabilmiştir. Butil grubuna ait alifatik gerilme titreşim dalga sayıları 2949 , 2921 ve 2877 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. DPP halkasındaki 3 ve 6 konumundaki benzen halkasının para konumundaki korunan asetal yapı asidik özellikli silikajel ile tekrardan aldehit yapısına çevrilmiştir.

Yapının alınan FT-IR spektrumundaki 1700 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait gerilme titreşim frekansı gözlenmiş ve ^1H -NMR spektrumundaki 10 ppm' de 2 protonluk singlet aldehit gruplarının varlığını ve DPP halkasının simetrik bir yapıda olduğu açıkça göstermektedir.



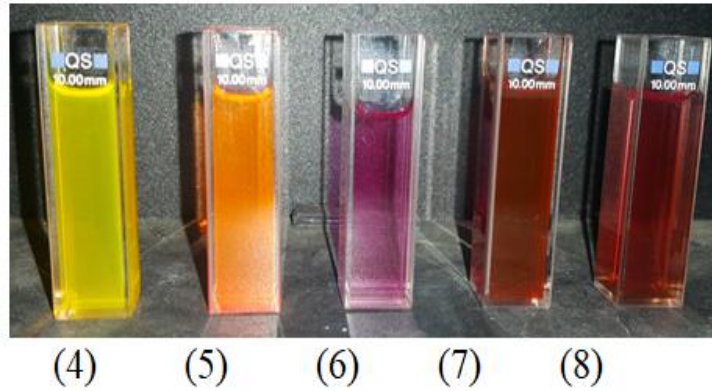
Şekil 5.3 Aldehit-DPP-Aldehit yapısına ait ^1H NMR spektrumunun ayrıntılı çözümü

Şekil 5.1'deki 5 no'lu bileşik olarak gösterilen aldehit grubu içeren DPP pigmentinin N,N-dibutyl türevinin hazırlanması ile organik çözücülerde çözünür hale gelen DPP molekülünün yapısına ait ^1H NMR spektrumundaki proton türlerine ait pikler Şekil 5.3'de ayrıntılı karakterizasyon analizi gösterilmiştir.

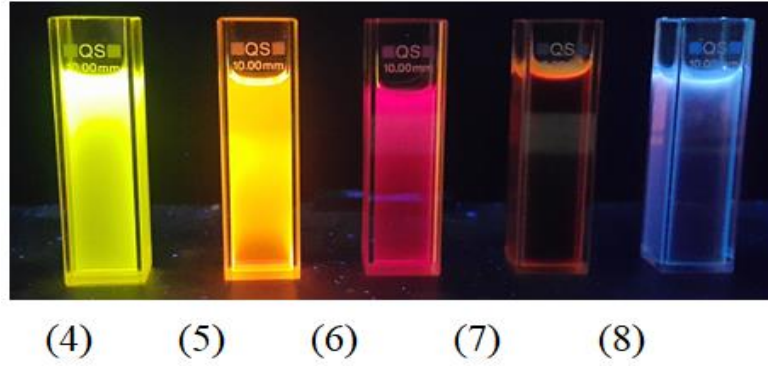
Aldehit grubu üzerinden farklı huppürük asitlerle yapılan kondenzasyonu sonucu üç farklı yapıda Azlakton-DPP-Azlakton (1-2-3) Şekil 5.1’de gösterilen 6. 7. ve 8. türevler sentezlenmiş ve yapıları yine aynı yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Azl-DPP-Azl yapılarının UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları, beş farklı polaritedeki çözücülerde kaydedilmiştir. Bu çözücüler, ACN, DCM, DMF, THF ve toluendir. Hedef moleküllerin UV-Vis maksimum absorpsiyon ve emisyon dalga boyları, her molekül için batokromik kaymanın, yani kırmızı bölgeye doğru kaymanın olduğunu göstermiştir. Sırasıyla 450-650 nm ve 330-450 nm arasındaki dalga boylarında iki absorpsiyon bandı kaydedilmiştir. 330-450 nm’de olan bu ikinci absorpsiyon bandı, azlakton yapısına aittir.(Şekil 5.6, 5.7, 5.8) Bu sonuçlar, Azl-DPP-Azl sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ortaya koymaktadır.

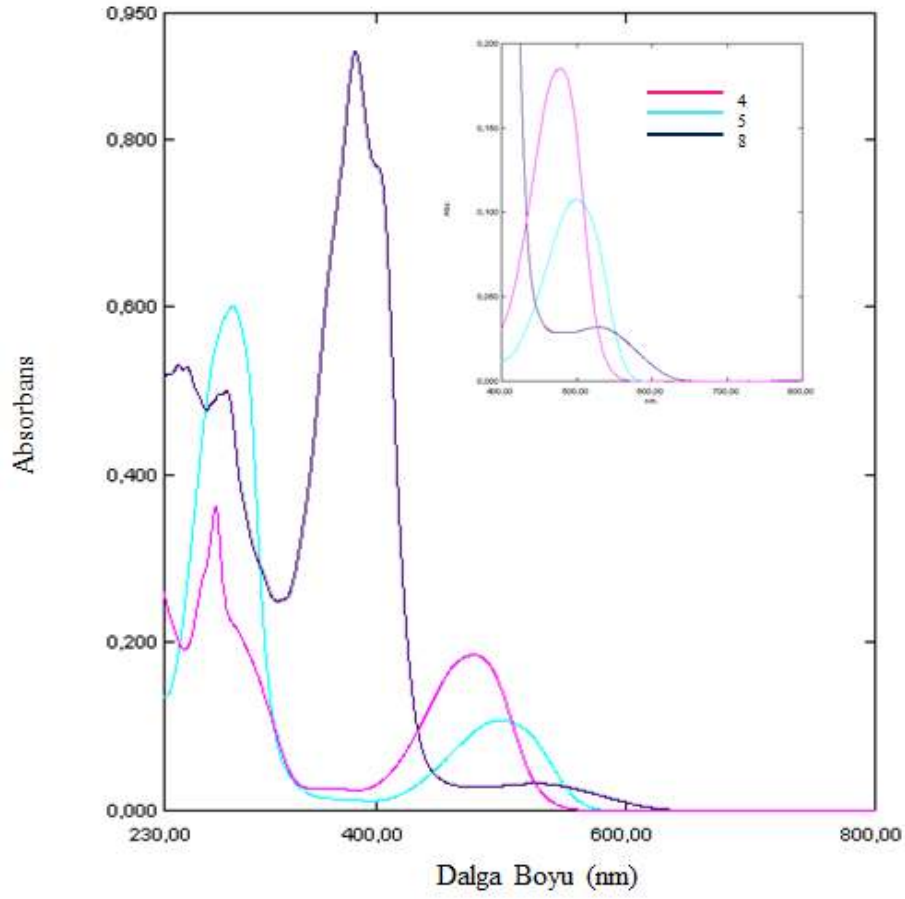
Şekil 5.4 ve 5.5 de verilen resimlerde 5.1’ deki sırasıyla 4, 5, 6, 7 ve 8. çözümler DPP türevlerinin THF çözücüsünde güneş ışığı altındaki ve 254 nm’de UV-ışığı altındaki renk tonları verilmiştir.



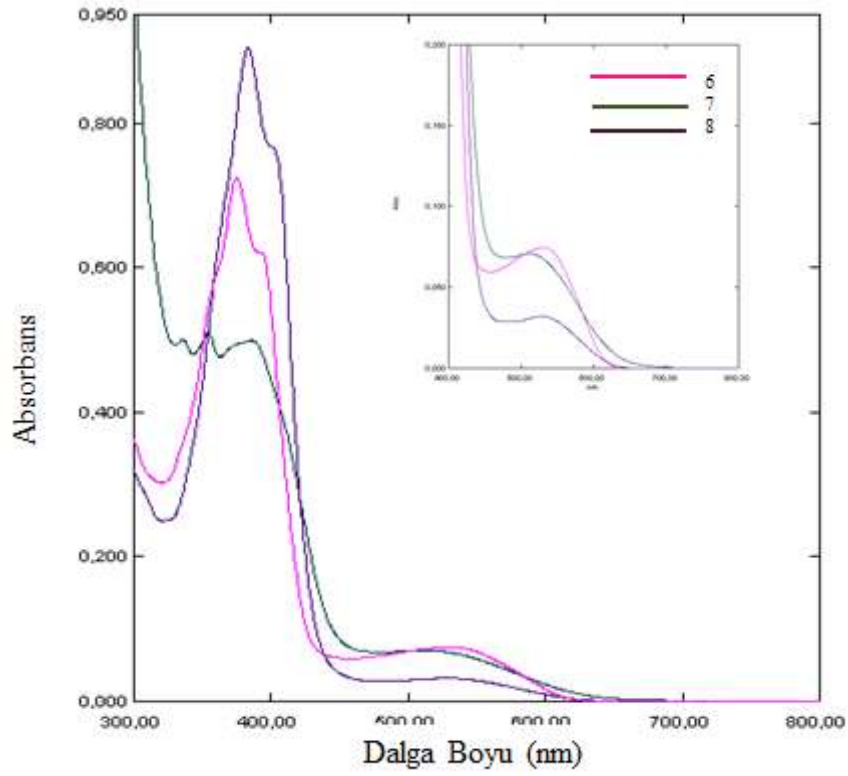
Şekil 5.4 Çözümler DPP türevlerinin şekil 5.1’ deki sırasına göre THF çözücüsünde güneş ışığındaki renk tonları (Kişisel arşiv, 2017)



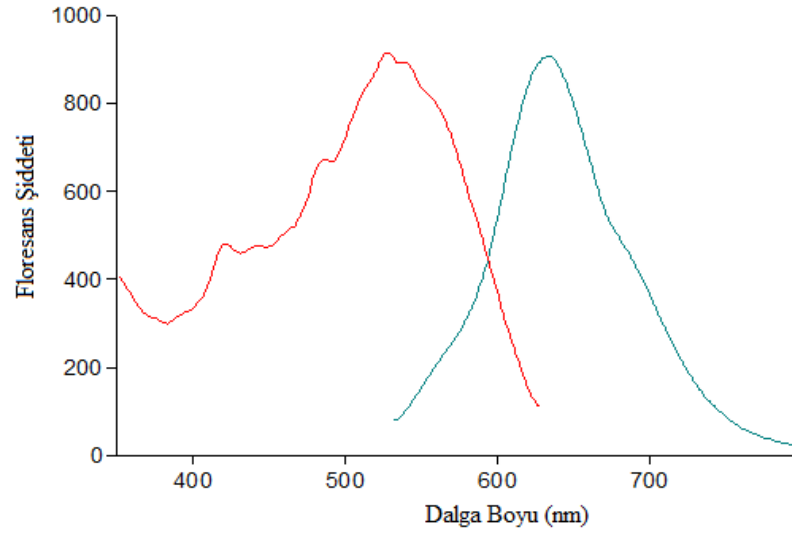
Şekil 5.5 Çözünür DPP türevlerinin şekil 5.1’deki sırasına göre THF çözücüsünde 254 nm’de UV-ışığı altındaki renk tonları (Kişisel arşiv, 2017)



Şekil 5.6 Çözünür DPP türevlerinin şekil 5.1’deki sırasıyla (4), (5), (8)’in THF çözücüsündeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.7 Çözünür DPP Türevlerinden şekil 5.1'deki sırasıyla (6), (7), (8)'in THF çözütüsündeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.8 Çözünür DPP türevlerinden şekil 5.1'deki (8)'in THF çözütüsündeki uyarılma ve emisyon spektrumları

Tablo 5.1 Azlakton-DPP-Azlakton maksimum absorpsiyon dalga boylarının karşılaştırılması

	(4) Alk-DPP-Alk $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$	(5) Ald-DPP-Ald $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$	(6) Azl-DPP-Azl-1 $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$	(7) Azl-DPP-Azl-2 $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$	(8) Azl-DPP-Azl-3 $\lambda_{\max}^{\text{abs.}}$
ACN	470	490	515	504	512
DCM	473	498	528	512	529
DMF	479	500	528	503	523
THF	478	500	534	512	532
Toluen	480	505	539	517	530

Tablo 5.2 Azlakton-DPP-Azlakton maksimum emisyon dalga boylarının karşılaştırılması

	(4) Alk-DPP-Alk $\lambda_{\max}^{\text{f}}$	(5) Ald-DPP-Ald $\lambda_{\max}^{\text{f}}$	(6) Azl-DPP-Azl-1 $\lambda_{\max}^{\text{f}}$	(7) Azl-DPP-Azl-2 $\lambda_{\max}^{\text{f}}$	(8) Azl-DPP-Azl-3 $\lambda_{\max}^{\text{f}}$
ACN	528	574	620	572	635
DCM	536	575	621	574	635
DMF	533	581	583	580	577
THF	529	573	620	582	634
Toluen	578	578	621	591	634

Özellikle Şekil 5.6’da toplu olarak verilen THF çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumları gözden geçirildiğinde, korunmuş aldehit (4) ve aldehit grubu içeren (5) DPP türevlerinin absorpsiyon bandları ile (8) türevi olan metoksi grubu içeren Azl-DPP-Azl-3’e ait absorpsiyon bandları karşılaştırıldığında durum şöyle yorumlanabilir. Basit yapılı DPP ve Oksazol-5-on türevlerine göre moleküldeki hem DPP yapısına ait hem de oksazol-5-on yapısına ait absorpsiyon bandının maksimum absorpsiyon dalga boyu değerinin oldukça uzun dalga boyuna kaydığı yani kırmızıya kayma gösterdiği saptanmıştır. Yine Tablo 5.1 ve 5.2’ de verilen tüm absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga boyları karşılaştırmasından da anlaşılabacağı gibi DMF çözücüsü dışındaki tüm çözücülerde absorpsiyon dalga boylarına genelde 25 ile 34 nm arasında emisyon dalga boylarında ise 45 ile 60 nm arasında bathokromik kaymalar saptanmıştır.

DMF içerisinde ise her üç Azl-DPP-Azl türevinde de maksimum absorpsiyon dalga boylarındaki artış, diğer çözücülere oranla fazla olmayıp, maksimum emisyon dalga boylarında ise çok fazla değişikliğe yol açmamıştır. Bu durum DMF çözücüsünün özellikle uyarılmış Azl-DPP-Azl türevleri ile eksite hal kompleksi yani “exciplex” oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir.

Sonuç olarak literatür de ilk defa sentezlenmiş olan her üç Azl-DPP-Azl türevi, gerek sentez rotası açısından yeni sentez çalışmalarına ışık tutması ve gerekse foto fiziksel özelliklerinin ortaya konulması ile ileride yapılacak çalışmalar için non-lineer optik materyaller olarak yeni çalışmalarda değerlendirilmeleri açısından önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

- Anandgaonker, P., Kulkarni, G., Gaikwad, S., ve Rajbhoj, A. (2014). Nanocrystalline titanium dioxide catalyst for the synthesis of azlactones. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(2), 196–200.
- Bala, S., Saini, M., ve Kamboj, S. (2011). Methods for synthesis of oxazolones: A review. *International Journal of ChemTech Research*, 3(3), 1102–1118.
- Barszcz, B., Kędzierski, K., Jeong, H.Y., Kim T. (2017). Spectroscopic properties of diketopyrrolopyrrole derivatives with long alkyl chains. *Journal of Luminescence*, 185, 219-227.
- Calvo-Castro, J., Warzecha, M., McLean, J.A., McHugh, J.C. (2016). Impact of substituent effects on the Raman spectra of structurally related N-substituted diketopyrrolopyrroles. *Vibrational Spectroscopy*, 83, 8–16.
- Chemistry, T. H. E., ve Heterocyclic, O. F. *Oxazoles : Synthesis , Reactions , And Spectroscopy*, Part A.
- Christie, M. R. (2003). *Color chemistry* (2. baskı). John Wiley ve Sons: Wiley-VCH.
- Çelik, S., Alp, S. (2013). Synthesis and Spectroscopic Studies of N,N'-dialkyl Derivatives of Antisymmetrical 2H,5H-Dihydropyrrolo [3,4-c]pyrrole-1,4-diones. *Journal of Fluorescence*, 13, 1294-7.
- Duvva, N., Raptis, D., Kumar, C., Koukaras, E., Giribabu, L., Lianos, L. (2016). Design of diketopyrrolopyrrole chromophores applicable as sensitizers in dye-sensitized photovoltaic windows for green houses. *Dyes and Pigments*, 134, 472-479.

- El-Mekabaty, A. (2013). Erlenmeyer Azlactones : Synthesis , Reactions and Biological Activity. *International Journal of Modern Organic Chemistry Journal*, 2(1), 40–66.
- Erdik, E., (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Ankara, Gazi Kitapevi.
- Erlenmeyer, E. (1893). Ueber die condensation der hippursäure mit phtalsäureanhydrid und mit benzaldehyd. *Annalen Der Chemie*, 275, 1–12.
- Ertekin, K., Alp, S., ve Yalcin, I. (2005). Determination of pKa values of azlactone dyes in non-aqueous media. *Dyes and Pigments*, 65(1), 33–38.
- Ertekin, K., Karapire, C., Alp, S., Yenigül, B., ve İçli, S. (2003). Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator. *Dyes and Pigments*, 56(2), 125–133.
- Herbst, W. ve Hunger, K. (1993). *Industrial organic pigments*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Herbst, W. ve Hunger, K. (2004). *Industrial organic pigments* (3. Baskı). Weinheim: Wiley-VCH.
- Hao, Z. ve Iqbal, A. (1997). Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews*, 26, 203-213.
- Jung, J. W. (2016). A low band gap conjugated small molecule based on isoindigo flanked with diketopyrrolopyrrole for efficient organic solar cells. *Dyes and Pigments*, 137, 512-517.
- Langhals, H., Grundei, T., Potrawa, T., ve Polborn, K. (1996). Highly photostable organic fluorescent pigments a simple synthesis of n-arylpyrrolopyrrolediones (DPP). *Liebigs Annalen Der Chemie*, 5, 679–682.

- Lucarelli, J., Lessi, M., Manzini, C., Minei, P., Bellina, F., Pucci, A. (2016). N-alkyl diketopyrrolopyrrole-based fluorophores for luminescent solar concentrators: Effect of the alkyl chain on dye efficiency. *Dyes and Pigments*, 135, 154-162.
- Mobinikhaledi, A., Moghanian, H., ve Pakdel, S. (2015). Microwave-assisted efficient synthesis of azlactone derivatives using 2-aminopyridine-functionalized sphere SiO₂ nanoparticles as a reusable heterogeneous catalyst. *Chinese Chemical Letters*, 26(5), 557–563.
- Mondal, D., Pal, P., Baitalik, S. (2017). Anthraquinone-biimidazole based ruthenium(II) complexes as selective multichannel anion sensors and multi-readout molecular logic gates and memory devices: Combined experimental and DFT/TD-DFT study. *Sensors and Actuators B*, 242, 746–759.
- Nie, K., Dong, B., Shi, H., Liu, Z., Liang, B. (2017). Thienyl diketopyrrolopyrrole as a robust sensing platform for multiple ions and its application in molecular logic system. *Sensors and Actuators B*, 244, 849–853.
- Qi, H., Zhang, Y., Tao, Q., Chen, J., Li, Z., Xu, X., Tan, H., Peng, Q., Zhu, W. (2016). Novel D(A-Ar)₂ type small molecules with oligothiophene, diketopyrrolopyrrole and benzo[4,5]thieno [2,3-b]indole units: investigation on relationship between structure and property for organic solar cells. *Tetrahedron*, 72, 7430-7437.
- 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(13–14), 1544–1550.
- Quari, O., Chaliel, F., Bonaly, R., Pucci, B., ve Tordo, P. (1998). Synthesis and spin-trapping behaviour of glycosylated nitrones. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, 2299–2308.

- Parveen, M., Ali, A., Ahmed, S., Malla, A. M., Alam, M., Pereira Silva, P. S., ve Lee, D. U. (2013). Synthesis, bioassay, crystal structure and ab initio studies of Erlenmeyer azlactones. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104, 538–545.
- Pereira, A. A., De Castro, P. P., De Mello, A. C., Ferreira, B. R. V., Eberlin, M. N., ve Amarante, G. W. (2014). Brønsted acid catalyzed azlactone ring opening by nucleophiles. *Tetrahedron*, 70(20), 3271–3275.
- Rendell, D. (1987). *Fluorescence and Phosphorescence*, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London.
- Ripaud, E., Demeter, D., Rousseau, T., Boucard-Cétol, E., Allain, M., Po, R., Leriche, P., Roncali, J. (2012). Structure-properties relationships in conjugated molecules based on diketopyrrolopyrrole for organic photovoltaics. *Dyes and Pigments*, 95, 126–133.
- Romanelli, G., Autino, J. C., Vázquez, P., Pizzio, L., Blanco, M., ve Cáceres, C. (2009). A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2-phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General*, 352(1–2), 208–213.
- Rostami, M., Khosropour, A., Mirkhani, V., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., ve Mohammadpoor-Baltork, I. (2011). Organic-inorganic hybrid polyoxometalates: Efficient, heterogeneous and reusable catalysts for solvent-free synthesis of azlactones. *Applied Catalysis A: General*, 397(1–2), 27–34.
- Salami-Ranjbaran, E., Khosropour, A. R., & Mohammadpoor-Baltork, I. (2014). A domino approach for the synthesis of naphtho[2,1-b]furan-2(1H)-ones from azlactones. *Tetrahedron*, 70(48), 9268–9273.

- 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.
- Sharada, P. L. N., Aparna, Y., Saba, M., Sunitha, S. N. T., ve Viveka, L. (2015). A Review on Reactions and Applications of Oxazolones, 5(6).
- Sharma, G.D., Mikroyannidis, J.A., Sharma, S.S., Roy, M.S., Justin Thomas K.R. (2012). Efficient bulk heterojunction photovoltaic devices based on diketopyrrolopyrrole containing small molecule as donor and modified PCBM derivatives as electron acceptors. *Organic Electronics*, 13, 652-666.
- Smith, H. (2002). *High performance pigments*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Taile, V., Hatzade, K., Gaidhane, P., ve Ingle V., (2009). Synthesis and biological activity of 4-(4hydroxybenzylidene)-2-(substituted styryl) oxazol-5-ones and their o-glucosides, *Turkish Journal of Chemistry*, 33, 295-305
- Valeur, B. (2002). Molecular fluorescence principles and applications. Weinheim: Wiley-VCH.
- Wang, L., Yang, L., Huang, L., Cao, D. (2017). Diketopyrrolopyrrole-derived Schiff base as colorimetric and fluorometric probe for sequential detection of HSO₄⁻ and Fe³⁺ with off-on-off response. *Sensors and Actuators B*, 209, 536–544.
- Wang, L., Yang, L., Zhu, L., Cao, D., ve Li, L. (2016). Synthesis, characterization and fluorescence “turn-on” detection of BSA based on the cationic poly(diketopyrrolopyrrole-co-ethynylfluorene) through deaggregating process. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 231, 733–743.

- Warde, U. ve Sekar, N. (2017). NLOphoric mono-azo dyes with negative solvatochromism and in-built ESIPT unit from ethyl 1,3-dihydroxy-2-naphthoate: Estimation of excited state dipole moment and pH study. *Dyes and Pigments*, 137, 384-394.
- Wawrzinek, R., Zhou, X., Ullah, M., Ebinazar B. Namdas, E.B., Lo, S.C. (2017). Aggregates of diketopyrrolopyrrole dimers in solution. *Dyes and Pigments*, 136, 678-685.
- Xu, J., Zhang, S., Wu, S., Bi, S., Li, X., Lu, Y., Wang, L. (2017). Rational synthesis and comparative investigation on a series of fluorinated aryl substituted diketopyrrolopyrrole. *Tetrahedron*, 73, 494-499.
- Yang, X., Cui, Y., Li, Y., Zheng, L., Xie, L., Ning, R., Liu, Z., Lu, J., Zhang, G., Liu, C., Zhang, G. (2015). A new diketopyrrolopyrrole-based probe for sensitive and selective detection of sulfite in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1055–1060.
- Yang, X., Zheng, L., Xie, L., Liu, Z., Li, Y., Ning, R., Zhang, G., Gong, X., Gao, B., Liu, C., Cui, Y., Sun, G., Zhang, G. (2015). Colorimetric and On–Off fluorescent chemosensor for fluoride ion based on diketopyrrolopyrrole. *Sensors and Actuators B*, 207, 9–24.
- Yu, J., Cao, J., Tan, H., Peng, W., Wang, Y., Zhu, W. (2017). Structure-performance correlation of indacenodithiophene-based narrow band-gap polymers with pendant diketopyrrolopyrrole units. *Dyes and Pigments*, 1, 76.
- Zhang, H., Qiu, N., Ni, W., Kan, B., Li, M., Zhang, Q., Wan, X., Chen, Y. (2016). Diketopyrrolopyrrole based small molecules with near infrared absorption for solution processed organic solar cells. *Dyes and Pigments*, 126, 173-178.

Zhang, Z., Liu, W., Yan, J., Shi, M., Chen, H. (2016) . A bipolar diketopyrrolopyrrole molecule end capped with thiophene-2,3-dicarboxylate used as both electron donor and acceptor for organic solar cells. *Synthetic Metals*, 222, 211–218.

Zhou, M. Q., Zuo, J., Cui, B. D., Zhao, J. Q., You, Y., Bai, M., ve Yuan, W. C. (2014). Organocatalytic asymmetric double Michael reaction of Nazarov reagents with alkylidene azlactones for the construction of spiro-fused cyclohexanone/5-oxazolone system. *Tetrahedron*, 70(35), 5787–5793.

