

**SİMETRİK OLMAYAN BAZI DİKETOPIROLOPİROL PİGMENTLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Aytül SAYLAM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2013
ANKARA**

**SİMETRİK OLMAYAN BAZI DİKETOPIROLOPİROL PİGMENTLERİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Aytül SAYLAM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2013
ANKARA**

Aytül SAYLAM tarafından hazırlanan “SİMETRİK OLMAYAN BAZI DİKETOPIROLOPIROL PİGMENTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi



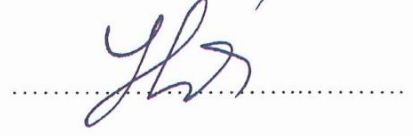
Prof. Dr. Nermin ERTAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi



Prof. Dr. H.Beytiye ÖZGÜN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi



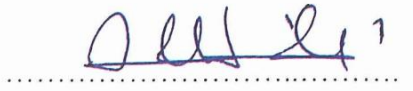
Prof. Dr. Mustafa GÜLLÜ

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi



Prof. Dr. Ali DİŞLİ

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

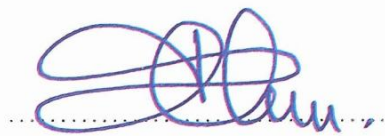


Tez Savunma Tarihi: 26/09/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Y.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Aytül SAYLAM

SİMETRİK OLMAYAN BAZI DİKETOPİROLOPİROL PİGMENTLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Aytül SAYLAM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2013

ÖZET

Bu çalışmada, altı seri simetrik olmayan diaril süstitüe diketopirolopirol (DPP) pigmentleri sentezlendi. Simetrik olmayan DPP'ler karşılık gelen aromatik nitriller ve pirolinon esterlerinin baz katalizli kondensasyonu ile sentezlendi. Bileşikler spektrofotometrik yöntemlerle ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi. Bileşiklerin absorpsiyon ve floresans spektrumları farklı polarlıktaki çözücüler içinde incelendi. Genel olarak bileşiklerin absorpsiyon spektrumları az, floresans spektrumları ise orta derecede pozitif solvatokromizm gösterdi. Pirazin ve tiyenil halkaları içeren diketopirolopirol türevi en fazla pozitif solvatokromizm gösterdi. Absorpsiyon ve floresans spektral verileri sistemin, fenil halkasındaki süstitüentlerin elektron verici ya da elektron çekici özelliklerinden az etkilendiğini gösterdi. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine baz etkisi incelendi. N-heterosiklik halka içeren bileşiklerin baza daha duyarlı olduğu gözlemlendi.

Bilim Kodu : 201.1.112

Anahtar Kelimeler : Diketopirolopirol pigmentleri, Yüksek performanslı pigmentler, Absorpsiyon, Emisyon

Sayfa Adedi : 291

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Nermin ERTAN

**SYNTHESES OF SOME UNSYMMETRIC DIKETOPYRROLOPYRROLE
PIGMENTS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

(Ph.D Thesis)

Aytül SAYLAM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2013

ABSTRACT

In this study, six series of unsymmetrical diaryl substituted diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments were synthesized. The unsymmetrical DPPs have been synthesized by base catalyzed condensation of the corresponding aromatic nitriles and pyrrolinone esters. The compounds have been characterized by spectrophotometric methods and mass spectroscopy. Absorption and fluorescence spectra of the compounds were investigated in solvents of different polarity. The compounds showed small solvatochromism of absorption and a moderate positive solvatochromism of fluorescence in general. The diketopyrrolopyrrole derivative containing pyrazine and thienyl rings exhibited the largest positive solvatochromism. Absorption and fluorescence spectral data indicate that the substituents on the phenyl ring has small effect on the systems regardless of the electron donating or electron withdrawing characteristics of the substituents. The effect of base on the absorption spectra of the compounds were also investigated. It has been seen that the N-heterocyclic ring containing compounds have been more sensitive towards base.

Science Code	: 201.1.112
Key Words	: Diketopyrrolopyrrole pigments, High performance pigments, Absorption, Emission
Page Number	: 291
Supervisor	: Prof. Dr. Nermin ERTAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında ilgisini ve desteğini esirgemeyen, bilgileriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Nermin ERTAN'a,

Sayın hocam Prof. Dr. H. Beytiye ÖZGÜN'e,

Arkadaşlarım Banu BABÜR ve Mehmet Emin ÇELİK'e,

Her zaman bana inanıp beni destekleyen aileme,

Floresans spektrumlarını almamda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Alpan BEK'e

Teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışmayı Yurtiçi Doktora Bursu ile destekleyen TÜBİTAK BİDEB'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETİ	4
3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM.....	32
3.1. Araç ve Gereçler.....	32
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	32
3.1.2. Kullanılan cihazlar	32
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Pirolinon esterlerinin sentezi	33
3.2.2. Simetrik olmayan Diketopirolopirol pigmentlerinin eldesi	33
3.2.3. Simetrik Diketopirolopirol pigmentlerinin eldesi	33
4. DENEL KISIM	34
4.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-süstitüe-pirol-3-karboksilat Bileşiklerinin Sentezi	34
4.1.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorofenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (1)	34

Sayfa

4.1.2. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromofenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (2).....	35
4.1.3. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2 fenilpirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (3)	36
4.1.4. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (4).....	36
4.1.5. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (5)	36
4.1.6. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (6).....	36
4.1.7. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (7)	37
4.2. Simetrik Olmayan Diketopirolopirol Pigmentleri İçin Genel Sentez Yöntemi.....	37
4.2.1. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-1)	38
4.2.2. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-2)	38
4.2.3. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi(I-3)	38
4.2.4. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-4)	38
4.2.5. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-5)	39
4.2.6. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-6)	39
4.2.7. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (II-1)	39
4.2.8. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (II-2)	39

Sayfa

4.2.9. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi(II-3)	40
4.2.10. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (II-4)	40
4.2.11. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (II-5)	40
4.2.12. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (II-6)	40
4.2.13. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-1).....	41
4.2.14. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-2).....	41
4.2.15. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-3).....	41
4.2.16. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-4).....	41
4.2.17. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-5).....	42
4.2.18. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-6).....	42
4.2.19. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-1).....	42
4.2.20. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-2).....	42
4.2.21. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-3).....	43
4.2.22. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-4).....	43
4.2.23. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-5).....	43

Sayfa

4.2.24. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (IV-6)	43
4.2.25. 3,6-(tiyofen-3-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (V-1)	44
4.2.26. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (V-2)	44
4.2.27. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (V-3)	44
4.2.28. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (V-4)	44
4.2.29. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (VI-1).....	45
4.2.30. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (VI-2)	45
4.2.31. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (VI-3).....	45
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
5.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenilpirol-3-karboksilat bileşiklerinin yapısının aydınlatılması.....	46
5.1.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat (1)	46
5.1.2. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat (2)	48
5.1.3. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenilpirol-3-karboksilat (3)	51
5.1.4. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat (4)	52
5.1.5. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat (5)	54
5.1.6. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat (6)	56
5.1.7. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat (7)	59
5.2. Sentezlenen Diketopirolopirol Pigmentlerinin Yapı Aydınlatması	61

Sayfa

5.2.1. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-1)	61
5.2.2. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-2)	64
5.2.3. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-3)	67
5.2.4. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-4)	70
5.2.5. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-5)	73
5.2.6. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4- dion (I-6)	77
5.2.7. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-1)	79
5.2.8. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-2)	82
5.2.9. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-3)	85
5.2.10. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-4)	88
5.2.11. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-5)	91
5.2.12. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4- dion (II-6)	95
5.2.13. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4- dion (III-1)	97
5.2.14. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4- dion(III-2)	100
5.2.15. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-3)	103
5.2.16. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-4)	106

Sayfa

5.2.17. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-5).....	109
5.2.18. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-6).....	112
5.2.19. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-1).....	115
5.2.20. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-2).....	118
5.2.21. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-3)	121
5.2.22. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-4).....	124
5.2.23. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-5).....	127
5.2.24. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion(IV-6)	131
5.2.25. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-1)	133
5.2.26. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-2).....	136
5.2.27. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-3).....	139
5.2.28. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-4).....	142
5.2.29. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (VI-1)	145
5.2.30. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (VI-2)	149
5.2.31. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (VI-3)	152

Sayfa

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü, Heterohalka ve Süstitüent Etkisi	156
5.4. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Heterohalka Etkisi	163
5.5. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Süstitüent Etkisi.....	165
5.6. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Baz Etkisi	167
5.7. Floresans Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi.....	179
5.8. Floresans Spektrumları Üzerine Süstitüent Etkisi.....	183
5.9. Floresans Spektrumları Üzerine Heterohalka Etkisi	183
KAYNAKLAR	191
EKLER.....	204
EK-1 Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi	205
EK-2 Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi	221
EK-3 Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları	237
EK-4 Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları	253
EK-5 Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları	269
EK-6 Bileşiklerin UV ve görünür ışıktaki görüntüleri.....	285
ÖZGEÇMİŞ	290

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. I serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları.....	156
Çizelge 5.2. II serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları	157
Çizelge 5.3. III serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları	157
Çizelge 5.4. IV serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları.....	157
Çizelge 5.5. V serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları	158
Çizelge 5.6. VI serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları.....	158
Çizelge 5.7. I. Seri bileşikler üzerine baz etkisi	168
Çizelge 5.8. II. Seri bileşikler üzerine baz etkisi.....	170
Çizelge 5.9. III. Seri bileşikler üzerine baz etkisi	171
Çizelge 5.10. IV. Seri bileşikler üzerine baz etkisi	172
Çizelge 5.11. V. Seri bileşikler üzerine baz etkisi	173
Çizelge 5.12. VI. Seri bileşikler üzerine baz etkisi	175
Çizelge 5.13. I serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları	180
Çizelge 5.14. II serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları	180
Çizelge 5.15. III serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları.....	181
Çizelge 5.16. IV serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları	181
Çizelge 5.17. V serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları.....	182
Çizelge 5.18. VI serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları	182
Çizelge 5.19. I serisi bileşiklerin Stokes kaymaları	185
Çizelge 5.20. II serisi bileşiklerin Stokes kaymaları.....	186
Çizelge 5.21. III serisi bileşiklerin Stokes kaymaları	186
Çizelge 5.22. IV serisi bileşiklerin Stokes kaymaları	187

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.23. V serisi bileşiklerin Stokes kaymaları.....	187
Çizelge 5.24. VI serisi bileşiklerin Stokes kaymaları	188

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 5.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu.....	46
Şekil 5.2. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 5.3. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu.....	49
Şekil 5.4. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	50
Şekil 5.5. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenilpirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu.....	51
Şekil 5.6. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu.....	52
Şekil 5.7. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 5.8. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu.....	54
Şekil 5.9. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 5.10. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin kütle spektrumu.....	56
Şekil 5.11. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	57
Şekil 5.12. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin CDCl ₃ içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 5.13. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	59
Şekil 5.14. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	60

Şekil	Sayfa
Şekil 5.15. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin kütle spektrumu	61
Şekil 5.16. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	62
Şekil 5.17. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 5.18. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	64
Şekil 5.19. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	65
Şekil 5.20. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	66
Şekil 5.21. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	67
Şekil 5.22. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	68
Şekil 5.23. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	69
Şekil 5.24. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	70
Şekil 5.25. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	71
Şekil 5.26. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 5.27. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	73
Şekil 5.28. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	74
Şekil 5.29. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	75

Şekil	Sayfa
Şekil 5.30. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	76
Şekil 5.31. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	77
Şekil 5.32. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	78
Şekil 5.33. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	79
Şekil 5.34. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	80
Şekil 5.35. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	81
Şekil 5.36. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	82
Şekil 5.37. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	83
Şekil 5.38. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	84
Şekil 5.39. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	85
Şekil 5.40. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	86
Şekil 5.41. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	87
Şekil 5.42. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	88
Şekil 5.43. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	89
Şekil 5.44. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	90

Şekil	Sayfa
Şekil 5.45. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	91
Şekil 5.46. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	92
Şekil 5.47. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	93
Şekil 5.48. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	94
Şekil 5.49. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	95
Şekil 5.50. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	96
Şekil 5.51. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	97
Şekil 5.52. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	98
Şekil 5.53. 3-(primidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	99
Şekil 5.54. 3-(primidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	100
Şekil 5.55. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	101
Şekil 5.56. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	102
Şekil 5.57. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	103
Şekil 5.58. 3-(primidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	104
Şekil 5.59. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	105

Şekil	Sayfa
Şekil 5.60. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	106
Şekil 5.61. 3-(primidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	107
Şekil 5.62. 3-(primidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	108
Şekil 5.63. 3-(primidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	109
Şekil 5.64. 3-(primidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	110
Şekil 5.65. 3-(primidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	111
Şekil 5.66. 3-(primidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	112
Şekil 5.67. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	113
Şekil 5.68. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	114
Şekil 5.69. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	115
Şekil 5.70. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	116
Şekil 5.71. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	117
Şekil 5.72. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	118
Şekil 5.73. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	119
Şekil 5.74. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	120

Şekil	Sayfa
Şekil 5.75. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	121
Şekil 5.76. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	122
Şekil 5.77. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	123
Şekil 5.78. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	124
Şekil 5.79. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	125
Şekil 5.80. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	126
Şekil 5.81. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	127
Şekil 5.82. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	128
Şekil 5.83. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	129
Şekil 5.84. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	130
Şekil 5.85. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	131
Şekil 5.86. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	132
Şekil 5.87. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	133
Şekil 5.88. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	134
Şekil 5.89. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	135

Şekil	Sayfa
Şekil 5.90. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	136
Şekil 5.91. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	137
Şekil 5.92. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	138
Şekil 5.93. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	139
Şekil 5.94. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	140
Şekil 5.95. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	141
Şekil 5.96. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	142
Şekil 5.97. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	143
Şekil 5.98. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	144
Şekil 5.99. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	145
Şekil 5.100. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	146
Şekil 5.101. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	147
Şekil 5.102. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	148
Şekil 5.103. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	149
Şekil 5.104. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	150

Şekil	Sayfa
Şekil 5.105. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu.....	151
Şekil 5.106. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu	152
Şekil 5.107. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	153
Şekil 5.108. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu	154
Şekil 5.109. Bileşik I-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	160
Şekil 5.110. Bileşik II-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları	160
Şekil 5.111. Bileşik III-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları...	161
Şekil 5.112. Bileşik IV-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları....	161
Şekil 5.113. Bileşik V-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları ...	162
Şekil 5.114. Bileşik VI-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları....	162
Şekil 5.115. Simetrik olmayan fenil sübstitüe bileşiklerde heterohalkaların değişiminin absorpsiyon spektrumuna etkisi (DMSO içinde)	164
Şekil 5.116. V. seri bileşiklerde heterohalkanın absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi	165
Şekil 5.117. I. Seri bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon maksimumları.....	166
Şekil 5.118. Bileşik I-1 üzerine baz etkisi	168
Şekil 5.119. Bileşik I-2 üzerine baz etkisi	169
Şekil 5.120. Bileşik II-3 üzerine baz etkisi	170
Şekil 5.121. Bileşik III-3 üzerine baz etkisi.....	171
Şekil 5.122. Bileşik V-1 üzerine baz etkisi.....	173
Şekil 5.123. Bileşik V-2 üzerine baz etkisi.....	174
Şekil 5.124. Bileşik V-3 üzerine baz etkisi.....	174

Şekil	Sayfa
Şekil 5.125. Bileşik V-4 üzerine baz etkisi	175
Şekil 5.126. Bileşik IV-3 üzerine potasyum tersiyer bütoksit eklenmesiyle absorpsiyon spektrumundaki değişim	177
Şekil 5.127. Bileşik IV-3 üzerine piperidin eklenmesiyle absorpsiyon spektrumundaki değişim	178
Şekil 5.128. Bileşik V-1 in THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları....	188
Şekil 5.129. Bileşik V-1 in NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları ..	189
Şekil 5.130. Bileşik V-1 in DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	189
Şekil 5.131. Bileşik IV-6 nın NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	190

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\lambda_{\max}$	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$\epsilon_{\max}$	Maksimum absorpsiyon katsayısı
ν	Dalga sayısı
Å	Angstrom
Φ	Kuantum verimi
Kısaltmalar	Açıklama
e.n.	Erime noktası
g	Gram
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	Kimyasal kayma
V_{oc}	Açık devre potansiyeli
Boc	Tersiyer bütoksi karbonil
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
NMP	N-metilpirolidon
THF	Tetrahidrofur
TFA	Trifloroasetik asit
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
DPP	Diketopirolopirol

Kısaltmalar**Açıklama****PPCy**

Pirolopirolsiyanin

DCC

Disikloheksil karbodiimit

PPF

Poliparafenilenvinilen

OLED

Organik ışık yayan diot

LED

Işık yayan diyot

OFET

Organik alan etki transistörü

FET

Alan etki transistörü

OTFT

Organik ince film transistörü

HOMO

En yüksek enerjili dolu orbital

LUMO

En düşük enerjili boş orbital

OSC

Organik güneş hücresi

DSSC

Boya duyarlı güneş hücresi

PCE

Güç dönüşüm etkinliği

LC

Sıvı kristal

LE

Işık yayma

DNA

Deoksiribonükleik asit

BHJ

Dallanmış heteroköprülü(güneş pilleri)

TdT

Terminal deoksinükleotidil transferaz

1. GİRİŞ

Elektronik uygulamalar için yeni polimerlerin sentezinde geliştirilen bir strateji, π -konjuge polimer zincirlerini görünür bölgede kuvvetle absorplayan ve yakın IR’de emisyon yapan kromoforlarla birleştirmek şeklinde geliştirilmiştir. Elektronik uygulamalar için yararlı olabilecek kromoforların çeşitli organik renklendiriciler özellikle de son 20-30 yıl içinde geliştirilen yüksek performans pigmentleri olarak adlandırılan kromoforlar arasından seçilmesi uygundur. Bu pigmentler arasında 1980’lerde ticarileşen Diketopirolopirol (DPP) pigmentleri önemli bir yer tutmaya başlamıştır. DPP’lere ilişkin olarak birçok patentin yanı sıra bu bileşiklerin uygulamasına ilişkin özellikle de yarı iletken polimerlerin sentezine ilişkin çok sayıda makale vardır. DPP içeren polimerlerin ışık yayma (LE) ve fotovoltaiik özellikler göstermesi yakın geçmişte fizikçiler ve polimer kimyacıları tarafından DPP lere çok ilgi gösterilmesine neden olmuştur.

Polimerler, oligomerler, dendrimerler, boyarmaddeler ve pigmentler gibi farklı türlere dayanan organik elektronik cihazlar sürekli olarak ticari kullanıma girmektedir. Bunlar arasında ince film haline getirilebilen küçük organik moleküller yüksek kalitede ince filmler ve nano yapılara olanak vermesi bakımından yoğun araştırmalara konu olmaktadır. DPP pigmentleri de küçük molekül yarı iletken sınıfının ümit verici yapılarından sayılmaktadır. Bu bileşikler 1974 yılından beri katı halde farklı renk göstermesi ve özellikle kimyasal, ışık ve termal kararlılıkları yönünden yoğun araştırmalara konu olmuştur.

Yüksek molar absorptivite katsayısı olan temel DPP molekülü aynı zamanda yüksek floresans kuantum verimine de sahiptir. Bu nedenle DPP’nin düşük molekül ağırlıklı türevleri yoğun olarak çalışılmıştır.

DPP ve türevleri parlak renkleri ve yüksek kararlılıklarından dolayı plastikleri renklendirmede, yüzey kaplamada ve renk filtresi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çoğu DPP türevinin kuvvetli moleküller arası H-bağı oluşturması ve kuvvetli π - π paketlenmesi nedeniyle organik çözücülerde çözünürlüğü çok

düşüktür. Molekülün laktam kısmında azot atomlarından alkillenmesi kuvvetli luminesans vermesinin yanı sıra çözünürlüğü de arttırmaktadır. Çözünürlüğü arttırılmış DPP türevlerinin kullanım potansiyelinin artması yakın geçmişte ışık yayan diyotlar (LED), lazerboyarları ve organik güneş hücreleri gibi yeni işlevsel materyallerin sentezine olanak tanımaktadır. Genel olarak pigmentler merkeze göre simetrik moleküllerden oluşur, bu nedenle de dipol momentleri sıfırdır.

Ticari DPP pigmentleri simetriktir ve 2 mol benzonitril ve 1 mol süksinil diesterin baz katalizli kondenzasyonu ile elde edilebilmektedir. Benzonitrildeki süstitüentler H, p-fenil, p-t-bütil, p-metil ya da m-siyano olabilmektedir. En çok kullanılan pigment olan Pigment Red 254'de süstitüent p-Cl'dur.

DPP'lerin optik özelliklerinin aromatik halka üzerindeki süstitüentlerle büyük ölçüde değişmesinden dolayı çeşitli süstitüentler taşıyan DPP türevleri sentezlenmiştir [1-11]. Bu türevler süksinat esterleri ve benzonitril türevlerinden elde edilmiş olup bu yöntemle simetrik süstitüe DPP türevleri elde edilebilmektedir. Ancak, amino grubu gibi kuvvetli elektron veren süstitüentler içeren türevlerin bu yöntemle sentezinde verim çok düşük olmaktadır [1, 12].

Genellikle kromoforun son sentez basamağında oluşturulması quadropolar sistemler için uygun olmakla birlikte simetrik olmayan bipolar sistemler için uygun değildir. Bu nedenle push-pull pigmentleri için oldukça yüksek seçiciliğe sahip seçimli sentetik yolların bulunması gerekir. Bunlar düşük molekül ağırlıklı başlangıç maddelerinden kolayca saflaştırılabilir, diğer taraftan eğer tepkimede pigment karışımı oluşuyorsa saflaştırma düşük çözünürlükten dolayı çoğu kez imkansızdır. Örneğin; perilen diimidlerin bazı türevleri ayrılmaları mümkün olmadığı için izomerik karışımlar olarak elde edilebilmektedir [13].

Simetrik olmayan DPP'lerin sentezi de 1 mol aromatik nitril ile 1 mol pirolinon ester'in baz katalizli kondenzasyonu ile olasıdır. Böyle farklı aril grubu içeren pirolinon esterleri çok azdır ve bunlardan hiçbirisi kuvvetli elektron çeken ya da elektron veren süstitüentler içermemektedir. Özellikle kuvvetli elektron çeken

NO₂ gibi grup taşıyan β -keto-esterlerden pirolinon esterleri sentezlenememektedir. Bu nedenle bu tepkimeyle kuvvetli elektron çeken ve kuvvetli elektron veren sübstitüentler taşıyan DPP türevleri elde edilememektedir.

Temel DPP pigmentinde fenil halkalarından birinde elektron veren grup olarak N,N-dimetilamin, pirimidin halkası, diğer fenil halkasında ise elektron çeken grup olarak CN grubunun bulunduğu birkaç türev sentezlenmiş, ancak bu türevlerde elektron veren grup 4-brom türevinden yer değiştirme tepkimesi ile elde edilebilmiştir [14].

Bu çalışmada simetrik olmayan bazı DPP türevlerinin sentezlenmesi ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için fenil halkalarının birinde elektron veren diğerinde elektron çeken sübstitüent taşıyan DPP türevleri ile farklı aromatik halkalar özellikle de heteroaromatik halkalar taşıyan DPP türevleri pirolinon esterleri üzerinden sentezlenmiştir. Ayrıca, karşılaştırma amacıyla simetrik bir DPP türevi sentezlenerek bileşiklerin absorpsiyon ve floresans spektrumları karşılaştırılmıştır. Bu şekilde çeşitli it-çek DPP pigmentleri sentezlenerek bazı özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ÖZETİ

Son 140 yıl boyunca Mauve nin Perkin tarafından keşfinden beri sentetik renklendirici endüstrisinde belirgin bir gelişme kaydedilmiştir. Renklendiriciler boyarmadde ve pigmentler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bu ayrım renklendiricilerin çözünürlük temeline dayanır. Boyarmaddeler çeşitli substratlara çözültiden uygulandıkları için çözünebilen bileşiklerdir. Pigmentler ise çoğu çözücüde pratik olarak çözünmezler ve substratlara katı halde çeşitli dispersiyon teknikleriyle uygulanırlar. Boyarmaddelerin genel karakteristiği görünür bölgenin seçimli absorpsiyonuna ya da saçılmasına dayanır.

Son yıllarda organik pigmentlerle ilgili çalışmalar endüstride önemli ticari potansiyeli olmaları nedeniyle hızla artmaktadır. Organik pigmentlerin ticari fonksiyonlarının temelinde renkli olmaları yatar. Estetik amaçlı kullanımlarının yanı sıra en geniş kullanım alanları renkli baskı ve plastiklerin renklendirilmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kullanımlarının yanı sıra son yıllarda organik pigmentler opto-elektronik göstergeler ve optik veri depolama gibi yüksek (ileri) teknoloji endüstrisinde artan bir şekilde kullanım alanı bulmuştur. Bu uygulamaların bazılarında pigmentler hala renk kapasitelerinden dolayı kullanılırken, bazılarında renge bağlı olmayan özel işlevlerinden dolayı kullanıma girmiştir.

Bir pigmentin ticari olarak kullanılabilirliği renk performansı, reolojik davranışı, çevre açısından tercih edilebilirliği gibi uygulama özelliklerine bağlıdır. Bunun yanı sıra boyama gücü, transparan ya da opak oluşu, ısı, ışık, hava ve çözücülere karşı direnci ve ince tanecik halinde dağılabilme özellikleri de önemlidir.

Bir ticari organik pigmentin en temel özelliği moleküler absorpsiyon spektrumudur. Pigmentin yapısı ile absorpsiyon spektrumu doğrudan ilişkili olup yüksek moleküler absorpsiyon katsayısına sahip olmaları gerekir.

Renkli bir organik pigmentin haslık özellikleri boyanmış sistemin kimyasal ve fiziksel etkilere karşı dayanıklılığının bir ölçüsüdür. En önemli haslık özelliği ışık ve

havaya karşı dayanıklılığıdır. Bir organik molekülün ışık haslığı katı hal özelliklerinin yanı sıra özel molekül yapısının bir fonksiyonudur.

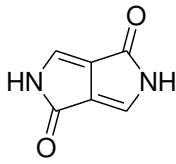
Organik pigmentlerin kimyasal yapıları pigmentlerin özelliklerini belirler. Genellikle düzlemsel, konjuge kromofor sistemleri ile karakterize edilirler. Bazı durumlarda tuz ve metal kompleks oluşumu ile çözünebilir olan boyar maddelerin çöktürülmesini sağlamak amacıyla asidik ve bazik fonksiyonel gruplar da içerebilirler.

Organik pigmentler kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. İlk kullanıma sunulan organik pigmentler kenetlenme bileşeni olarak β -naftol türevlerini içeren azo pigmentleridir. Bunlar tuz oluşumuyla çöktürülen azo boyarmaddeleridir. Daha sonra kenetlenme bileşeni olarak naftol yerine asetarilamitlerin kullanılmasıyla ilk sarı azo pigmentleri (Hansa Yellow) geliştirilmiştir. 1935 yılında bakır ftalosiyanınların keşfine kadar azo pigmentleri kullanılmıştır. Daha sonra başlıca heterosiklik kromoforlar olmak üzere bir çok organik yapı keşfedilerek ticari organik pigmentler arasına girmiştir. Kromofor yapılarına bakıldığında dünyada üretilen sentetik organik pigmentlerin yarısı azo kromoforu içermekte, dörtte biri metal ftalosiyanınlar, geriye kalan dörtte biri de heterosiklik pigmentlerden oluşmaktadır. Son yıllarda farklı teknik özelliklerine dayanarak klasik pigmentler ve yüksek performans pigmentleri olarak sınıflandırılmaları yaygınlaşmıştır.

Klasik organik pigmentlerle karşılaştırıldığında yüksek performans pigmentlerinin geçmişi çok eski değildir ve çok iyi haslık özelliklerine sahip olmaları en önemli özelliklerindendir. Otomotiv, plastik endüstrilerindeki kullanımlarına dayalı olarak farklı kimyasal yapıya sahip olan bu tip yüksek performans pigmentlerine bazı örnekler azometin pigmentler sınıfından olan izoindolinonlar ve izoindolinler, heterosiklik pigmentler olan kinakridonlar, perilenler ve son zamanlarda ticarileşen diketopirolopirol pigmentleri verilebilir.

Molekül Yapısı ve Özellikleri

Yüksek performans pigmentlerine en son katılan sınıf Diketopirolopirol (DPP) pigmentleridir. DPP pigmentlerdeki 1,4-diketopirolo[3,4-c]pirol kromoforik sistemi aşağıda görüldüğü gibi indigo benzeri çapraz konjuge vinilik amit birimlerini düzlemsel bir yapıda içeren, 8π elektronlu bitişik halka sisteminden oluşur.



Temel diaril DPP pigmenti yüksek erime noktası ($>350^{\circ}\text{C}$), düşük çözünürlük (<100 mg/L DMF içinde, 25°C de) ve görünür bölgede yüksek ($33000\text{ dm}^2\text{mol}^{-1}$) molar ekstinksiyon katsayısı ile karakterize edilir. Çözeltide sarı floresans verirken katı halde kırmızıdır. Diaril DPP'ler aril halkasındaki süstitüentlere bağlı olarak mükemmel ısı haslığı ve çok iyi göç haslığı gösterirler, ayrıca süstitüent değişimiyle katı halde ve çözeltide λ_{max} değerleri değişmektedir. Batokromik kayma en fazla p-N(CH₃)₂ disüstitüe türevinde gözlenmiştir (mavi-mor). Başka tip pigmentlerde olduğu gibi DPP pigmentlerinde de katı halde çözeltidekine göre batokromik kayma gözlenmektedir. Bu durum katı halde H-bağı, π - π ve Van der Waals etkileşimleriyle kuvvetli moleküller arası etkileşimlere bağlanmaktadır [15-18].

Çeşitli araştırmalar bu etkileşimler içinde en kuvvetli olanın moleküller arası H-bağı oluşumu olduğunu ortaya koymuştur. Yarı-deneysel hesaplamalar da bu sonucu doğrulamıştır. Hesaplamalar π - π paketlenmesinin az miktarda hipsokromik kayma oluşturacağı sonucunu vermiştir [19].

DPP pigmentleri çözeltide floresans yapar. Stokes kaymaları 10-15 nm aralığındadır ve kuantum verimleri yaklaşık % 60 dır. Bazı DPP ler katı halde de bir miktar floresans yapar. N-süstitüe DPP ler katı halde de floresans yapmaktadır. Diğer taraftan H. Langhals tarafından sentezlenen di-2-metoksifenil DPP nin iki farklı

kristal yapıya sahip olduğu belirtilmiştir, bunlardan biri kuvvetli floresans yaparken diğeri çok zayıf floresans yapmaktadır. İki kristal yapı farklı optik özellik göstermekte ve bunlar ısıtma/kristallendirme işlemleri ile birbirine dönüşebilmektedir. Optik depolama sistemlerinde depolama aracı olarak özellikle iki farklı renkli modifikasyonu olan bileşikler kullanılır. Böylece bu bileşikler prensip olarak bilgi depolama uygulamaları için de ilginç olmaktadır [20-22].

X-Işını çalışmaları temel difenil DPP molekülünün pratik olarak düzlemsel olduğunu, fenil halkalarının molekül düzleminden 7° saptığını ortaya koymuştur. N-H ile fenil halkasının 2-konumundaki C arasındaki uzaklık $2,08 \text{ \AA}$, karbonil oksijeni ile fenil halkasının diğer 2-konumundaki C arasındaki uzaklık ise $2,24 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. Her ikisi için de karşılık gelen van der Waals çaplarının toplamı sırasıyla $2,4 \text{ \AA}$ ve $2,6 \text{ \AA}$ olup bu değerler oldukça büyük değerlerdir, bu da DPP kromoforu ile fenil halkaları arasında rezonans etkileşimini gösterir. C3-C5 bağ uzunluğunun $1,43 \text{ \AA}$ olması da bunu göstermektedir. Bifenil bileşiğinde iki aromatik halka arasındaki bağ uzunluğunun $1,496 \text{ \AA}$ olduğu göz önüne alındığında, DPP de C3-C5 bağının bifenilden daha fazla çift bağ karakteri taşıdığını göstermektedir. Bu rezonans etkileşimleri sübstituentlerin elektronik etkisiyle $\lambda_{\max}$ değerlerindeki kaymaları açıklar. Kristal paketlenmede komşu laktam NH ve karbonil O atomları arasında kuvvetli moleküller arası H-bağı oluşumu ile uç fenil grupları arasında zayıf van der Waals etkileşimleri gözlenmektedir [16, 18, 23].

Fenil sübstitüe ve N,N-disübstitüe difenil DPP türevlerinin X-Işını kristal çalışmaları da benzer sonuçlar göstermiştir. Fenil halkasındaki sübstituentlerin yapısı ve halkadaki konumunun değişmesi fenil halkalarının düzlemden sapma açısını değiştirirken, N-üzerinden alkillenmiş türevlerde düzlemden sapma açısı çok daha fazladır. N-metil sübstitüe difenil DPP türevinde fenil halkaları düzlemden 31° sapmıştır. DPP türevinde moleküler düzenlenmede H bağı etkinken, H-bağı yapmayan alkillenmiş türevde van der Waals kuvvetleri etkindir. Fenil halkası üzerindeki sübstituentlerin yapısının ve halkadaki konumunun değişmesi ile fenil gruplarının düzlemden sapma oranları az miktarda değişir. Örneğin p-Cl türevinde

3°, p-terciyer bütöl türevinde 7,9° ve 9° , m-Cl türevinde ise 10,3° sapma gözlenmiştir. Bu bileşikler çözeltide benzer moleküler spektrum gösterirken katı haldeki renkleri farklılık gösterir. Bu fark bileşiklerin moleküler düzenlenmelerindeki farklılıklardan kaynaklanır. p-Süstitüe bileşiklerde (Cl, t-bütöl) H-bağı daha etkindir ve absorpsiyon maksimumu batokromik kaymıştır; m-süstitüe bileşiklerde (Cl, CN) ise moleküller arası örtüşmenin daha fazla olması ve kuvvetli π - π etkileşimi H-bağından daha etkindir ve absorpsiyon maksimumu hipsokromik kaymıştır [23-26].

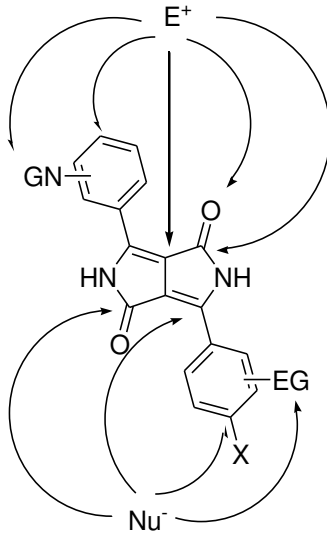
Diaril DPP pigmentlerinin kristal yapılarında da gözlenen moleküller arası N-H ve karbonil oksijeni arasındaki H bağı bu tür pigmentlerin düşük çözünürlüğünün sebebidir. Böyle H bağları floresans kuantum verimini düşürür ve böylece bu bileşiklerin floresans uygulamalardaki kullanımını sınırlar. H bağı oluşumu N atomunun alkillenmesi ya da arillenmesi ile engellenebilir. Bu şekilde elde edilen DPP pigmentlerinin çözünürlükleri artmakta, absorpsiyon maksimumunda ise hipsokromik kayma gözlenmektedir [27].

Langhals ve arkadaşları yaptıkları çalışmada H bağı oluşumunu, N atomunun metal iyonlarıyla koordinasyonu ile metal kompleksleri oluşumuyla engellemişler ve başlangıç bileşiklerine göre daha iyi çözünen, yüksek floresan kuantum verimine ($\Phi \geq 80\%$) sahip (Cu kompleksi hariç) ve batokromik absorpsiyon yapan bileşikler elde etmişlerdir [28, 29].

Bazı N,N'-disüstitüe DPP türevlerinin X-Işını analizlerinin kaydedildiği çalışmada bu türevlerin Stokes kaymalarının daha fazla olduğu kaydedilmektedir. N üzerindeki süstitüentin cinsi fenil halkalarının düzlemden sapma açısını etkilemektedir. DPP azotuna allil grubunun bağlanması fenil halkalarının 35,8° düzlemden sapmasına neden olurken, etilasetat grubu her iki fenil halkasında sırasıyla 36,5° ve 68,8° sapmaya neden olmuştur [27].

Kimyasal Özellikleri

Diaril-DPP molekülünde çeşitli etkinlik merkezleri vardır.



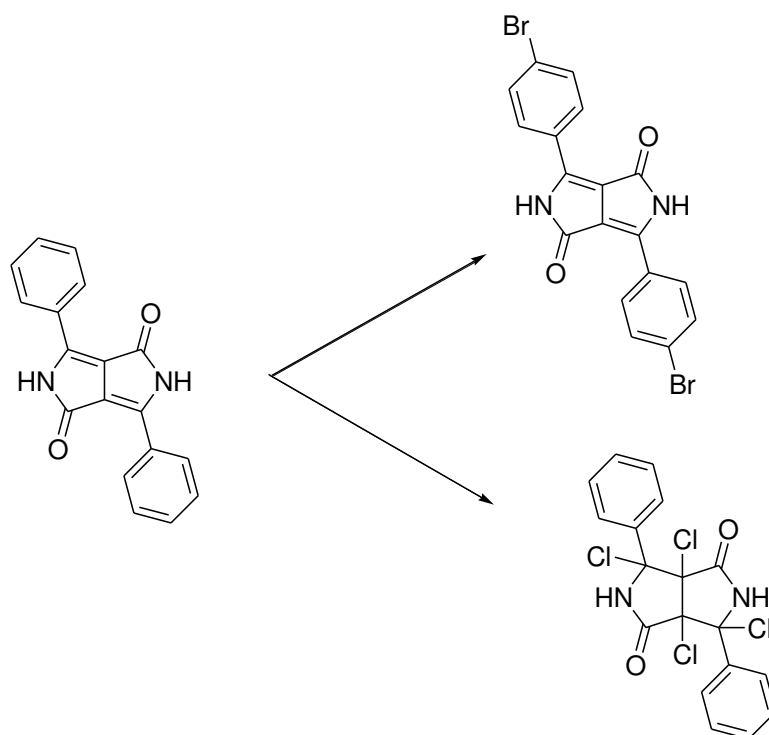
EG: Elektrofilik grup NG: Nükleofilik grup X: Halojen E^+ : Elektrofil Nu^- : Nükleofil

Uygun süstitüe fenil halkaları elektrofilik ve nükleofilik aromatik yer değıştirme verebilir.

Bisiklik laktam kromofor birimi üç farklı işlevsel grup içermektedir, çift bağlar, karbonil ve NH grupları olmak üzere. Bunların her biri potansiyel olarak tepkime verebilir.

Elektrofilik Aromatik Yerdeğıştirme

Difenil-DPP (süstitüe olmayan) dumanlı H_2SO_4 ile kolayca disülfonik asit ve tuzlarına sülfolanır. Bunların II. Grup metal ve amonyum tuzları yüksek termal kararlılık sağlar ve pigment yüzey işlem ajanları olarak kullanılır. Difenil-DPP'nin aromatik halojenlenmesi sülfolama gibi kolay olmamaktadır. Bromlama 4,4'-dibromfenil-DPP verirken karşılık gelen klorlama kararsız katılma ürünü vermektedir.



Bromlama ve klorlamanın farklı tepkime yolları izlemesi, bromun klora göre daha iyi bir ayrılan grup ve daha iyi nükleofil olmasına bağlanmıştır [18].

Nükleofilik Aromatik Yerdeğiştirme

Diğer aromatik sistemler gibi aromatik halkadaki sübstitüentlere bağlı olarak nükleofilik aromatik yer değiştirme de olabilir. 4,4'-dibromfenil DPP sekonder aminlerle yüksek sıcaklıkta ve basınçta polar çözücüler içinde 4,4'-diaminofenil DPP vermektedir [14, 30, 31].

Son yıllarda brom sübstitüenti bulunan DPP pigmentlerin paladyum katalizörü varlığında çeşitli boronik asit türevleri ile (Suzuki kenetlenme tepkimesi) ve kalay içeren organik bileşiklerle ($RSnR'_3$) (Stille kenetlenme tepkimesi) tepkimesinden π -konjugasyonu artırılarak çeşitli DPP pigment türevleri sentezlenmiştir [6, 32-38]. Özellikle organik güneş hücreleri ve yarı iletken polimer sentezinde bu yöntem çok kullanılmaktadır [39-72].

N-alkilleme

DPP'nin laktam halkasının N'u üzerinden alkillenmesi alkil halojenür ya da alkil sülfonatlarla sadece N-alkillenmiş ürünleri vermektedir. Çoğu N-süstitüe DPP türevleri kuvvetli floresans yapar ve uygun türevlerde Stokes kaymaları 70 nm ye kadar çıkar, kuantum verimlerinin de % 95 e kadararttığı rapor edilmiştir. Yarı iletken polimer ve güneş hücrelerinde kullanılan DPP türevlerinin tamamı di-N-alkillenmiş türevlerdir. Genellikle N üzerinden di alkilleme yapılmasına karşın [2, 4, 5, 8, 73] mono alkil türevlerine ilişkin çalışmalara da rastlanmıştır [74-82].

Bu alkillemelerle ilgili çalışmalar sırasında O-üzerinden alkillenmenin olduğuna ilişkin bilgi bulunmamaktadır. Ancak 2011 de yapılan bir çalışmada simetrik olmayan bir DPP türevinin alkillenmesinde O üzerinden mono alkillenmiş ürünlerin de izole edildiği bildirilmektedir [83]. Oksijen üzerinden alkillemenin yapıldığı az sayıda çalışma mevcuttur. Oksijen üzerinden mono alkillenmiş ürün dialkilenmiş türevine göre daha yüksek verimle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen diazapentalen türevlerinin HOMO seviyesinin DPP analoguna göre daha düşük olduğu ve enerji aralığının daha küçük ve optik özelliklerinin farklı olduğu belirlenmiştir [55, 84].

DPP Pigmentlerinde Karbonil Grubunda Dönüşümler

DPP'nin bisiklik halka sistemini parçalamadan karbonil grubunda nükleofilik dönüşümler, O'nin S, N ve C ile formal yer değiştirmesine karşılık gelen dönüşümler de araştırılmıştır.

Diaril DPP'lerle nükleofillerin doğrudan tepkimesi karbonil gruplarının düşük etkinliğinden dolayı başarılı olamamıştır. Ancak, O'nin S ile yerdeğiştirmesi diaril-DPP'lerin P_4S_{10} ya da Lawesson reaktifiyle yapılabilmiştir [85, 86]. Bu tip türevlerin (S analogu) malondinitril gibi karbanyonlarla kondenzasyon için daha uygun olduğu bildirilmiştir [87].

Bir nükleofil ile O'nin yerdeğiştirmesini gerçekleştirmek için karbonil grubunun POCl₃ ile aktifleştirilmesi gereklidir. Fosforillenmiş DPP, anilin ile karşılık gelen DPP iminlerine dönüştürülebilir [88].

POCl₃/PCl₅ varlığında Gompper DPP'yi karşılık gelen iminyum klorürüne dönüştürerek N,N-dimetilanilinle tepkimesini gerçekleştirmiştir [87].

Son yıllarda Fischer ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda Gompper'in çalışmasına benzer şekilde POCl₃ ile karbonil grubu aktive edildikten sonra heteroarilasetonitrillerle tepkimeye sokularak yakın IR kromoforların yeni bir sınıfı olan pirolopirol siyanin (PPCy) boyarları elde edilmiştir [89-93].

DPP Pigmentlerinin katı hal özellikleri

DPP pigmentleri, kromoforun fenil halkalarındaki sübstitüentlere bağlı olarak katı halde sarıdan mavi-mor renk aralığına değişen renkler içerebilmektedirler. DPP pigmentlerinin çoğu yüksek renk gücü, yüksek ϵ_{max} değerlerine sahiptirler. Böyle pigmentlerin ışık ve hava haslıkları genelde tüm renk aralıklarında mükemmeldir. Ağarmaya karşı bu dayanıklılıkları DPP pigmentlerini otomotiv ve endüstriyel kaplama için çok uygun hale getirir. Düşük moleköl kütlelerine karşın diaril DPP'lerin çözünürlükleri yoktur, t-bütıl grubu gibi özünürleştirici alkil grupları taşııalar bile göe belirgin şekilde dirençlidirler. DPP pigmentleri aynı zamanda çok iyi ısısal kararlılığa sahiptirler, 400 °C nin üzerine kadar çıkan termal kararlılık göstermeleri başlıca poliolefinler olmak üzere plastik ve elyaf uygulamalarında kullanımlarına izin verir. DPP pigmentlerinin diğer pigment sınıflarıyla karşılaştırıldığında en temel ve çarpıcı özellikleri, uygulamalarda gözlenen yüksek renk özelliğidir ki bu özellik bileşiklerin yüksek derecede saflığa ve göreceli dar absorpsiyon bandına sahip olmalarıyla ilişkilidir [16, 18].

Polimorfizm

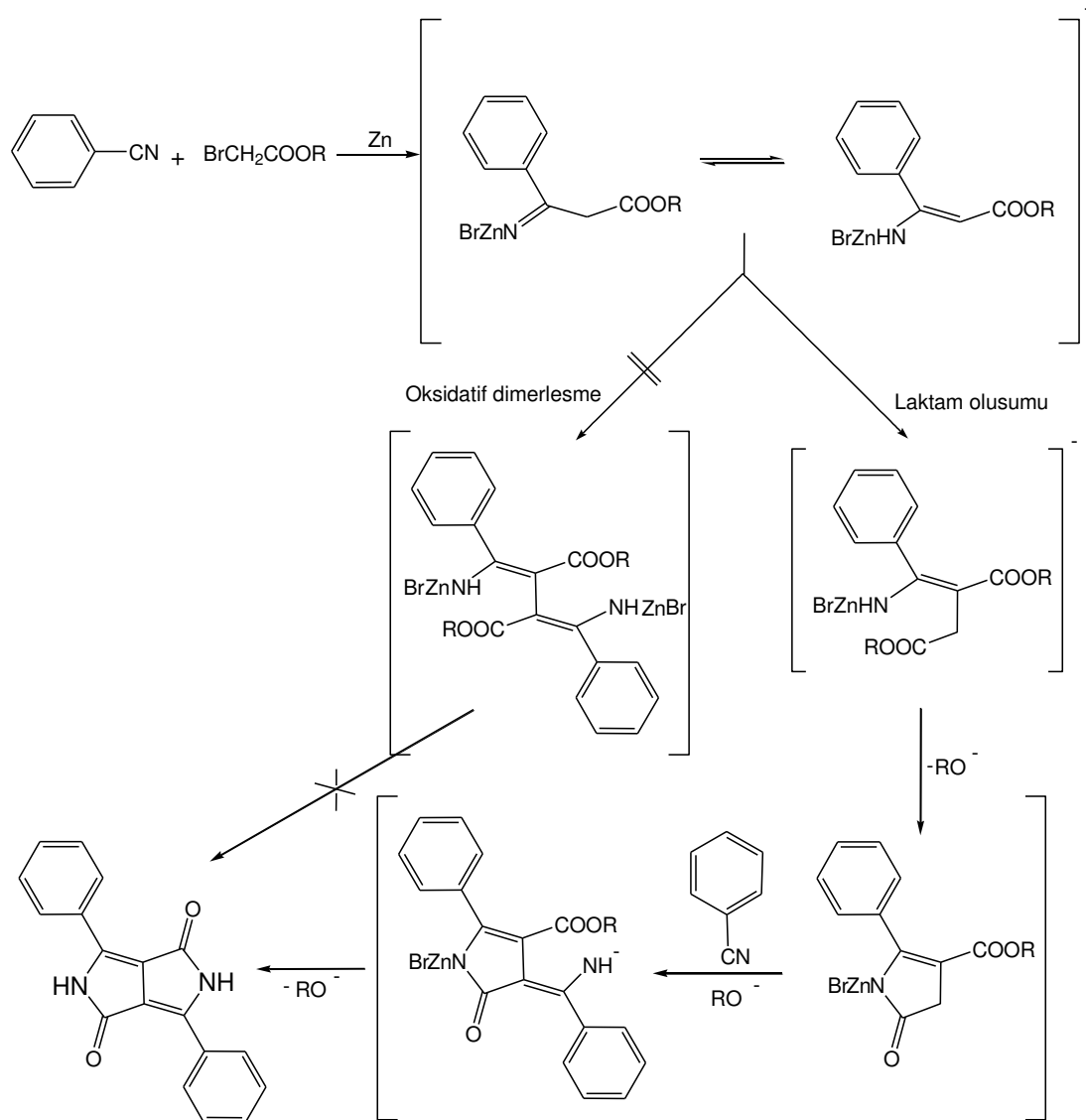
Bakırftalosiyeninler ve kinakridonlar gibi birçok pigment sınıfında olduğu gibi DPP pigmentlerinin de farklı kristal modifikasyonları tanımlanmıştır. Örneğin; 4,4'-diklorfenil-DPP'nin α - ve β - olmak üzere iki kristal yapısı vardır. α - yapısı hafif maviye kaçan kırmızı iken β -yapısı sarımsı kırmızıdır. Bunlardan α -yapısı termodinamik açıdan daha kararlıdır [17, 18, 94].

DPP pigmentlerinin sentezine ilişkin literatürde yer alan yöntemler aşağıda verilmektedir.

DPP kromofor birimini içeren ilk bileşik 1974 de Farnum ve arkadaşları tarafından 2-azetiononları sentezlemek amacıyla yaptıkları bir çalışmada az miktarda bir yan ürün olarak elde edilmiştir [95]. Birkaç yıl sonra da Ciba şirketi tarafından bu bileşiğin yapısı araştırılmış ve önemli pigment sınıfına dahil edilmiştir [7].

Bu çalışmada Farnum ve arkadaşları benzonitrille α -bromometilasetatin tepkimesinden önce bir N-aminoester oluştuğunu ve bu esterın oksidatif dimerleşmesiyle DPP nin elde edildiğini ifade etmektedirler [95]. 1988 yılında Reformatsky sentezi üzerine yeni araştırmalar yayınlanmıştır. Farklı benzonitriller kullanılarak yapılan çalışmalar tepkimenin oksidatif dimerleşme mekanizması üzerinden yürümediğini göstermiştir. Tepkimede önce bir laktam halkasının oluştuğu daha sonra pirolinon esterinden DPP nin oluştuğu gösterilmiştir [18].

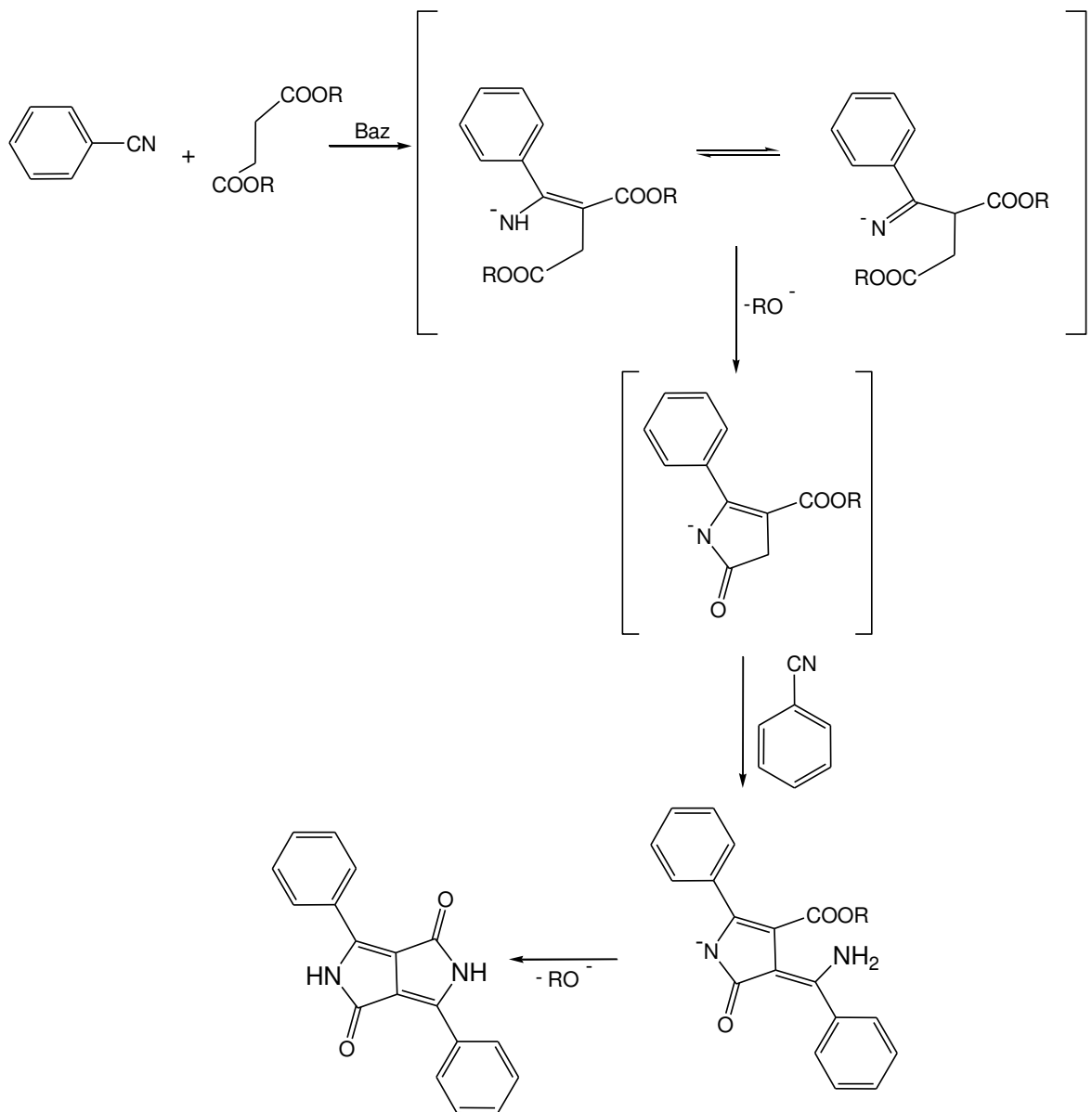
Tepkimenin ilk basamağı α -bromasetatların benzonitrille çinko tuzu vermek üzere kondenzasyonunu içermektedir. Bu kondenzasyon ürünü halka kapanmasıyla pirolinon esterini vermektedir. İkinci mol benzonitrille kondenzasyon ve halka kapanması DPP yi vermektedir. Tepkime aşağıda gösterilmektedir.



Shaabani ve arkadaşları tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada çeşitli nitril bileşiklerinden Reformatsky yöntemi ile mikrodalga ışıması kullanılarak simetrik DPP türevleri daha yüksek verimlerle elde edilmiştir [96].

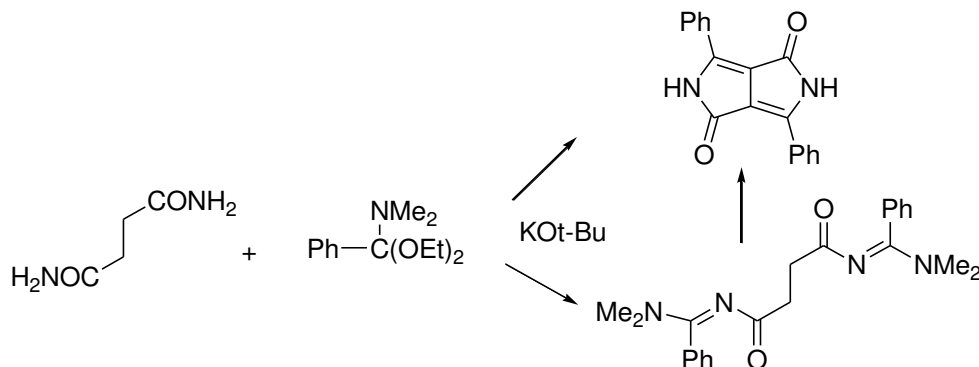
DPP nin Farnum tarafından Reformatsky tepkimesiyle sentezinde verim düşük olduğu için ticari olarak kullanımlarına uygun değildi. Bu nedenle Iqbal ve arkadaşları tarafından DPP pigmentleri için ikinci bir sentez yöntemi geliştirilmiş ve 1983 te yayınlanmıştır [7, 18]. Bu yöntemde süksinik ester kuvvetli bir baz varlığında bir aromatik nitril ile yalancı Stobbe kondenzasyonu tepkimesi yolu ile

kondense edilir. Bu şekilde iyi verimle DPP'lerin elde edildiği belirtilmiştir. Süksinik esterlerden DPP biriminin oluşumunun mekanistik olarak aşağıdaki şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Başlangıçta oluşan N-amino esterler pirolinon esterlerini vermek üzere halkalaşmakta, bunlar da bazik ortamda diğer benzonitril molekülüyle tepkimeye girmektedir. Bunu izleyen halka kapanması DPP'yi oluşturmaktadır [18].

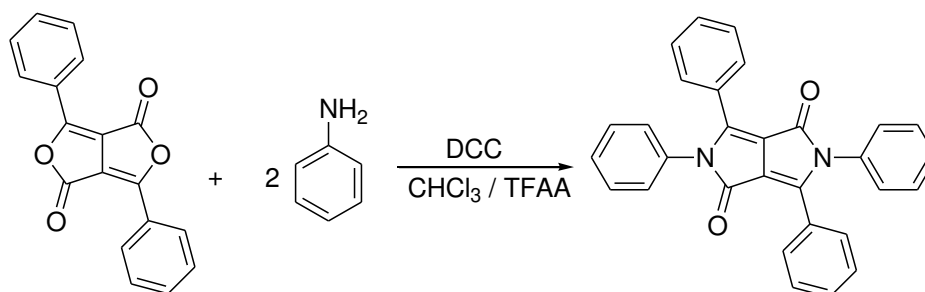


Daha sonra Gompper ve arkadaşları tarafından tanımlanan başka bir sentez yöntemi N,N-dimetil benzamit dietilasetal ile süksinamitin reaksiyonunu içermektedir. Bu

yöntemle de simetrik süstitüe DPP'ler sentezlenmiştir. Tepkime aşağıdaki gibi gösterilebilir [87].

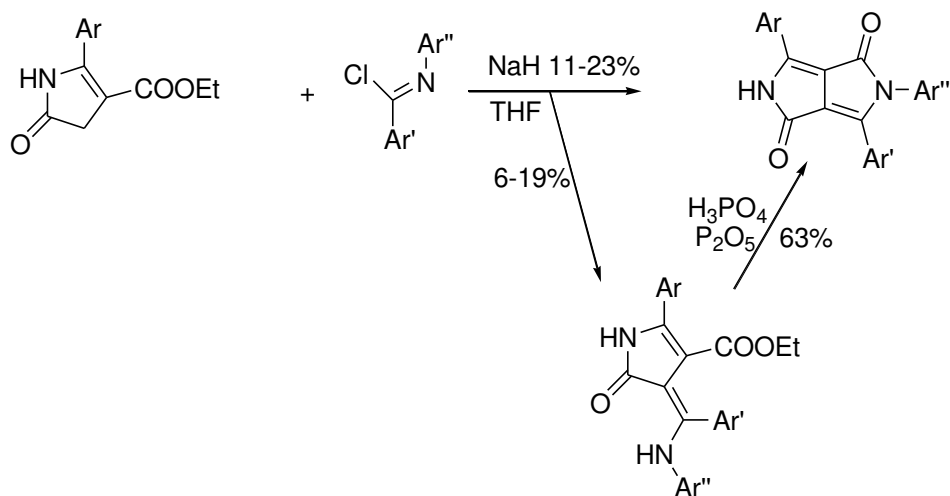


N,N'-dimetil DPP bileşiğinin sentezine ilişkin çalışmalar sırasında Langhals ve arkadaşları diketofurofuranı disikloheksil karbodiimit (DCC) varlığında anilin ve süstitüe anilinlerle kondense etmişler ve % 35 ile 56 arasında değişen verimlerle katı halde emisyon yapan tetrafenil DPP türevini elde etmişlerdir [97].

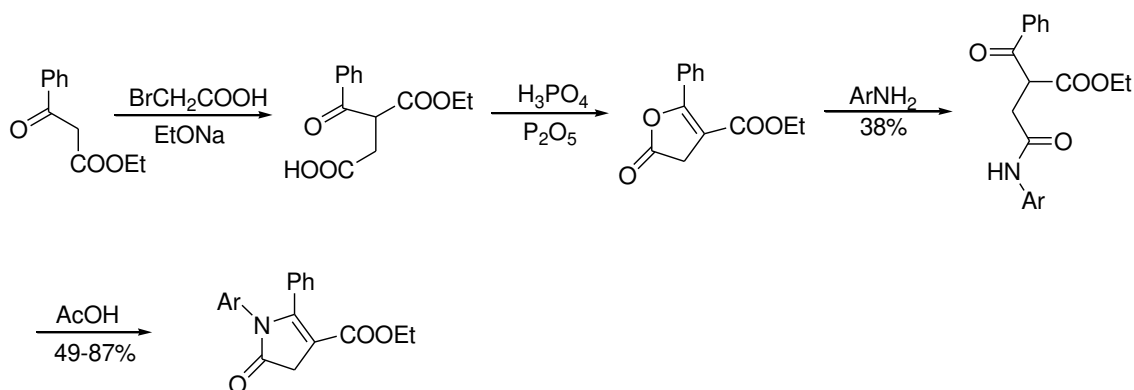


Yine Ciba şirketi bünyesinde simetrik olmayan aril alkil ve diaril DPP türevlerini elde etmek için Iqbal ve arkadaşları tarafından çeşitli mekanistik çalışmalara ilişkin patentler literatürde yer almaktadır [98, 99].

Riggs ve arkadaşları pirolinon esterlerinden çıkarak kuvvetli baz varlığında N-aril benzimidazoil klorürlerle THF içinde mono-N-aril DPP ve enamin olmak üzere iki ürün elde etmişlerdir. Polifosforik asitle enamının tepkimesi ile de mono-N-aril DPP pigmentlerini sentezlemişlerdir. Bu mono alkillenmiş DPP türevinin laktam N-H'ı üzerinden simetrik olmayan N,N-disüstitüe DPP türevlerini sentezlemişlerdir.

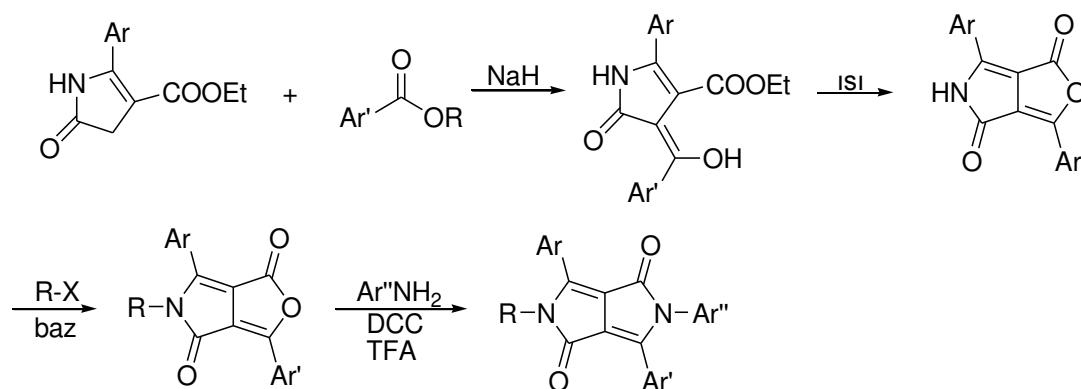


Aynı çalışmada aşağıda gösterildiği gibi bromo asetik asit ile etilbenzoil asetatın tepkimesiyle elde edilen asitin ısı etkisiyle halka kapanması tepkimesi sonucu 5-okso-2-fenil-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat (furanon) elde edilmiş, daha sonra furanonun anilinle asetik asitte tepkimesi sonucu N-fenilpirolinon elde edilmiştir [100].

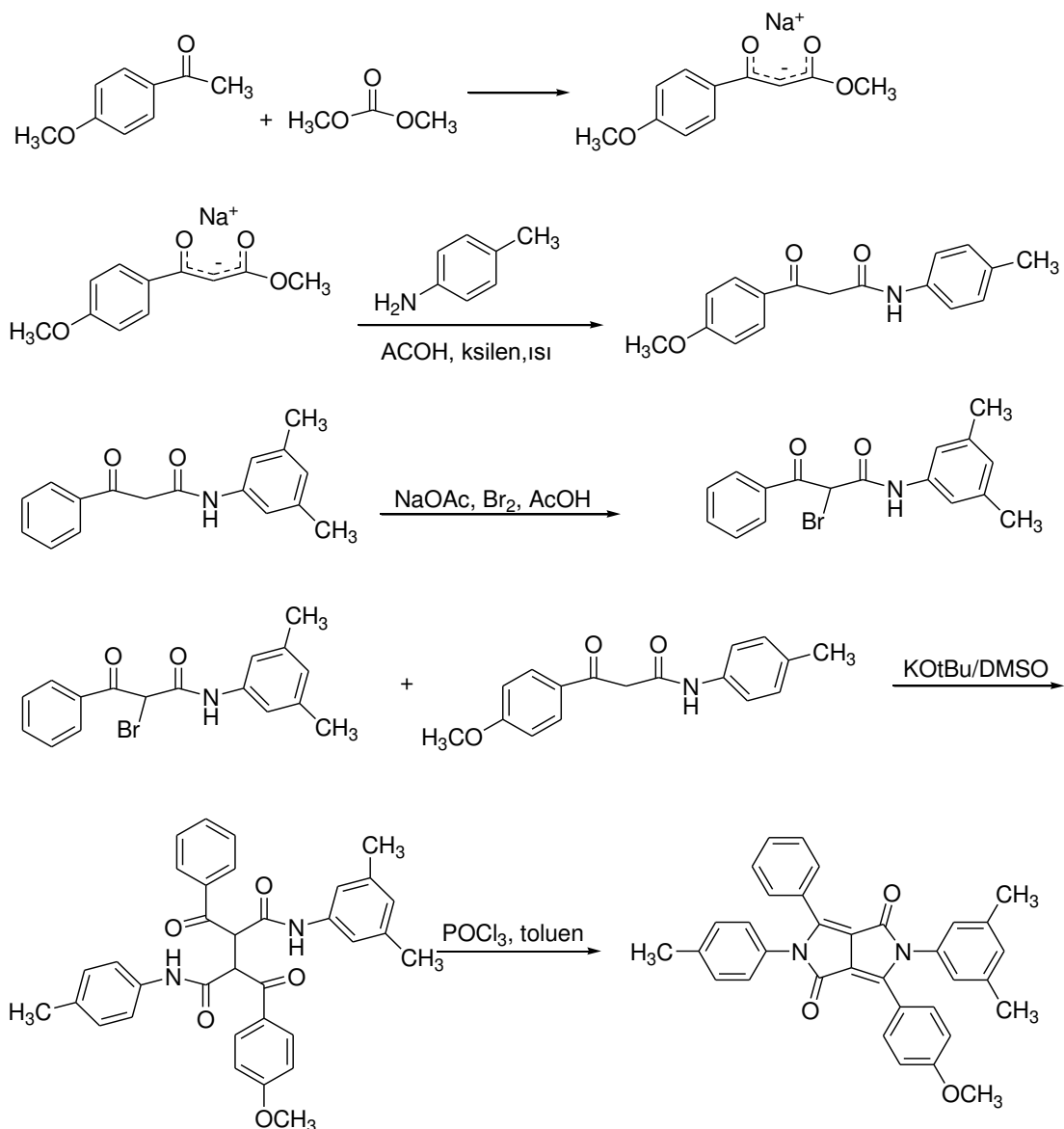


Elde edilen N-fenilpirolinon ve benzonitrilin potasyum tersiyer bütoksit varlığında tepkimesi N-monoaril süstitüe 2,3,6-trifenil DPP pigmentini vermiştir. Bu yöntemle elde edilen bileşiğin verimi çok düşüktür (%3). Başka bir yöntemde pirolinon esteri ve imidoil klorürle yapılan tepkime sonucu aynı ürün % 23 verimle elde edilmiştir [100].

Morton ve arkadaşları azot üzerinde simetrik olmayan süstitüentler taşıyan DPP leri elde ettikleri benzer bir çalışmalarında pirolinon esterlerini aromatik esterlerle kuvvetli baz varlığında düşük verimle kondense etmişlerdir, elde ettikleri bu bileşiği ısıtmayla halkalaştırarak 3,6-diaril-1H-furo[3,4-c]-pirol-1,4(5H)-dion elde etmişlerdir. Elde edilen ürünün amit H'i benzil metil gibi gruplarla korunmuş ve sonrasında primer aromatik aminlerle disilkloheksil karbodiimit (DCC) ve trifloroasetik asit (TFA) varlığında azot üzerinden farklı süstitüentlerin bağlandığı simetrik olmayan DPP türevlerini elde etmişlerdir. Morton ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir patent çalışmasında da baz olarak potasyum tersiyer bütoksit kullanılmış ve aynı yöntemle N-fenil,N-benzil DPP % 16 verimle elde edilmiştir [101, 102]. Tepkime aşağıda gösterilmektedir.



Chemberlain ve arkadaşları tarafından yapılan patent çalışmasında tetra aril süstitüe DPP pigmentlerinin sentezi için yeni bir yol önerilmiştir. Bu çalışmada asetofenon türevinden dimetil karbonatla NaH varlığında β -ketoester elde edilmiştir. Bu esterin, primer aromatik aminlerle asetik asit varlığında reaksiyonu sonucu β -ketoamit elde edilmiştir. β -ketoamitin susuz sodyum asetat, brom ve asetik asitle tepkimesinden bromlanmış türevi elde edilmiştir. Potasyum tersiyer bütoksit varlığında β -ketoamit ve bromlu türevinden elde edilen ara ürünün POCl_3 varlığında ısıtılmasıyla tetra aril DPP türevi elde edilir [103]. Bu tepkime dizisi de aşağıda verilmektedir.



Morton ve arkadaşları başka bir çalışmalarında alkenil grupları içeren DPP türevlerini sentezlemek için sikloheksen-3-karbonitril ile pirolinon karboksilat esterinin tepkimesinden sikloheks-3-enil DPP türevini elde etmişlerdir. Ayrıca aynı yöntemle 2- ya da 3-furil-6-fenil DPP bileşiklerini sentezleyerek X-Işını analizlerini yayınlamışlardır. X-Işını analizleri ile furan halkaları ve DPP nin aynı düzlemde olduğu ancak fenil halkasının bu düzlemde 30° saptığı belirlenmiştir. Yine de fenil halkasının kromofora bağlandığı bağın bifenile göre biraz kısalması bir miktar konjugasyonun bulunduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra aril alkil grupları taşıyan simetrik olmayan altı bileşik sentezlemiştir [104].

Lunak ve arkadaşları elektron veren grup olarak piperidino ve elektron çeken grup olarak da CN grubu taşıyan DPP türevini pirolinon esteri üzerinden sentezledikleri çalışmalarında bu bileşiğin absorpsiyon ve floresans spektrumlarını simetrik süstitüe türevleriyle karşılaştırmışlar ve süstitüe olmayan bileşiğe göre batokromik ve hiperkromik kaymalar gösterdiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca bu grupların Stokes kaymalarını da belirgin şekilde arttırdığı gözlenmiştir [14].

Yine aynı araştırmacılar naftol, bifenil gibi karbosiklik halkalar içeren bazı simetrik ve simetrik olmayan diaril süstitüe DPP leri sentezleyerek görünür bölge absorpsiyon spektrumlarını deneysel ve DFT yöntemiyle kuramsal olarak inceledikleri çalışmalarında deneysel sonuçlarla kuramsal hesaplamaların uyuştuğunu belirtmişlerdir. Bu bileşikler de pirolinon esterleri üzerinden sentezlenmiştir [10].

Lunak ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada simetrik ve simetrik olmayan 2- ve 4-piridin grupları içeren DPP türevleri sentezlenmiş, bu pigmentlerden 2-piridil süstitüe simetrik olmayan DPP türevinin kristal yapısı aydınlatılmış ve bileşiğin hemen hemen düzlemsel olduğu, fenil ve piridil halkalarının 2,2° diketopirolopirol düzleminden saptığı belirlenmiştir. Moleküller arası etkileşimleri 4-piridil türevine göre daha zayıf olan 2-piridil türevi pigmentlerin süblimleşme sıcaklığının daha düşük olduğu, ayrıca bu türevlerin daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu belirlenmiştir. 4-piridil türevlerinin 2-piridil türevlerine göre daha kararlı ve iyi pigmentler olduğu belirtilmiştir [105].

Lunak ve arkadaşları daha sonraki çalışmalarında önceki çalışmalarında sentezledikleri simetrik ve simetrik olmayan DPP türevlerini N üzerinden α -brom etil asetat ile alkilemişler, bu şekilde bileşiklerin çözünabilir türevlerini elde etmişlerdir. Bileşiklerin absorpsiyon ve floresans spektrumları farklı polarlıktaki çözücüler içinde incelenmiş, absorpsiyon spektrumlarının çok az solvatokromizm gösterdiği floresans spektrumlarının ise orta derecede pozitif solvatokromizm gösterdiği belirtilmiştir. Polar çözücüler içinde floresans kuantum verimlerinde önemli bir azalma gözlemlendiği

belirtilerek bunun uyarılmış halde dönmeden kaynaklanan molekül içi yük transferinin oluşumundan ileri geldiği kaydedilmiştir [73].

2012 yılında Grzybowski ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir çalışmada, çok yüksek molar absorpsiyon katsayısı ve iyi floresans verimi, dar absorpsiyon ve emisyon bandlarına sahip yeni DPP türevlerinin sentezinin üç basamakta gerçekleştirildiği rapor edilmektedir. Bu bileşikler simetrik DPP türevlerinin bromasetaldehit dietil asetal ile N-alkillenmesinin ardından molekül içi elektrofilik aromatik yerdeğiştirme ile laktam halkalarına bitişik halka sistemlerinin eklenmesini içermektedir. Araştırmacılar bu bileşiklerin S biçimli mor ve mavi renkli bileşikler olduğunu bildirmişlerdir [106].

Fischer ve arkadaşları 4,4'-oksioktil DPP bileşiğini N-heteroaril nitril bileşikleriyle karbonil oksijenleri üzerinden tepkimeye sokarak daha sonra bortriflorür ile kompleksleştirmişler bu şekilde yakın infrared bölgede absorpsiyon yapan bazı türevler elde etmişlerdir. Bu bileşikler canlı hücrelerde floresans görüntüleme için uygulamışlardır [89].

Son yıllarda aldehit uç grubu içeren DPP türevleri sentezlenerek bu uç grubun çeşitli bileşiklerle kondenzasyonu ile π -konjugasyonu artırılmış DPP türevlerinin eldesine yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir [11, 107, 108].

Bu şekilde elde edilen DPP türevlerinin elektronik özelliklerinin değişmesi bu bileşiklerin çeşitli teknolojik alanlarda kullanımına olanak sağlamaktadır. Zang ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmalarında brom ve aldehit süstitüe DPP türevini sentezledikten sonra Suzuki tepkimesiyle brom üzerinden kenetlenme ile DPP halkasına elektron veren trifenilamin grubunu bağlamışlardır. Aldehit uç grubu ise 2-siyanoetik asit ile kondense edilerek D- π -A tarzı DPP türevi elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin boya-duyarlı güneş hücresinde (DSSC) uygulanması sonucu güç dönüşüm etkinliği (PCE) % 8,61 olarak bulunmuştur. Bu değer, bu bileşiklerin DSSC lerde ve optoelektronik cihazlarda kullanımı için uygun olduğunu göstermektedir [35].

DPP pigmentlerinin başlıca organik güneş hücreleri ve yarı iletken polimerler olmak üzere kullanımlarına ilişkin çok sayıda makale bulunmaktadır. Özellikle son yıllarda yoğunlaşan bu tip çalışmaların önemli olanları aşağıda özetlenmektedir.

Organik Güneş Hücreleriyle İlgili Çalışmalar

21. yüzyılda temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması bilimsel ve teknolojik alandaki çalışmaların başlıca belirleyicisi olmuştur. Bu bağlamda fotovoltaiik hücrelerin kullanılmasıyla güneş enerjisinden yararlanmak çevrenin korunması amacıyla da çok önem kazanmıştır. Organik güneş hücreleri düşük maliyetlidir ve organik yarı iletken materyallerin kullanımını gerektirmektedir. Yeni materyaller için araştırmalar yarı iletken organik moleküller ve polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu materyallerin elektrik iletkenlikleri metaller ve yalıtkanlar arasındadır. Organik yarı iletkenlerde π -orbitalerindeki elektronlar ve boşluklar tipik yük taşıyıcı olarak davranırlar. Yük taşıyıcılığı tipik olarak bir molekülden diğerine yükün taşınabilme yeteneğiyle ilişkilidir. Bu da HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farka bağlıdır. Bu materyaller ya pentasen, antrasen, oligotiyofenler gibi oligomer yapısında ya da polipirol, poliasetilen, poliparafenilenvinilen (PPF) gibi polimerik yapıdadırlar. Organik yarı iletkenler OLED, OFET, Organik güneş hücreleri (OSC), sıvı kristal (LC), sensörler ve bunun gibi birçok fotonik uygulamalardaki performanslarından (özelliklerinden) dolayı çok ilgi çekmektedir. Sentetik organik kimyadaki gelişmeler optoelektronik özellik gösterebilecek çeşitli π -konjuge sistemlerinin sentezini olanaklı kılmaktadır. Konjuge polimerlerle karşılaştırıldığında küçük moleküllu yarı iletkenlerin elektronik uygulamalarda çeşitli avantajları vardır. Bunlar iyi tanımlanan kimyasal yapılara sahiptir ve sentetik olarak yeniden üretilebilir.

Tipik organik güneş hücreleri bir donör (p-tipi yarı iletken) ve aktif tabaka olarak akseptör (n-tipi yarı iletken) den oluşur. Donör akseptör arayüzde foto indüklenmiş yük transferinden sonra yük elektron donörden elektron akseptöre ayrılır.

DPP pigmentleri düzlemsel konjuge yapısından ve amit grubunun elektron çekme özelliğinden dolayı düşük band aralıklı materyallerin elde edilmesinde kullanılabilecek potansiyele sahiptir. Bir DPP biriminin konjuge bir yapı içine bağlanması orbital enerji seviyelerini ve absorpsiyon dalga boyunu değiştirebilir [109].

Bu iki avantajdan dolayı DPP ve oligotiyofen birimlerini birleştirerek yeni bir boyarmadde sınıfı geliştirmiştir. Bu melez sistemin çözünürlüğünü artırmak için DPP biriminin N atomları t-bütoksikarbonil (Boc) gruplarıyla korunur. Termal kararlılık ve çözünürlüğü iyileştirmek için Boc gruplarının etilhekzil gruplarıyla yer değiştirilmesi, elde edilen DPP türevlerinin HOMO enerji seviyesinin düşmesine sebep olmuştur. Etilhekzil grupları oligotiyofen DPP donör sistemine eklenmesi termal kararlılığı ve çözünürlüğü arttırmış, HOMO seviyesini düşürmüş ve film oluşturma özelliklerini iyileştirmiştir [110-112]. Bitiyenil DPP türevlerine benzofuran uç gruplarının bağlanması ile güneş hücresinin V_{OC} (açık devre potansiyeli) ve PCE gibi cihaz performansını belirleyen değerleri artmıştır. PCE % 4 ten büyük bir değer elde edilmiştir ki bu değer çözelti prosesli konjuge moleküler sistemine dayalı dallanmış heteroköprülü (BHJ) güneş hücreleri için yüksek bir değerdir. Bu çalışma ile konjuge sistemin doğru kombinasyonu ile BHJ cihazlarda kullanım için mükemmel film oluşturma özelliği olan küçük moleküller elde edilebileceğini göstermiştir [113].

Süstitüent olarak tiyofen grupları içeren DPP türevine Suzuki kenetlenmesiyle N,N-dimetilaminofenil grubu bağlanmış ve elde edilen DPP türevinin BHJ hücrelerinin etkinliğini belirgin şekilde artırdığı (PCE % 5) belirlenmiştir [114].

Küçük molekülü dallanmış heteroköprülü güneş hücreleri elde etmek amacıyla akseptör olarak N-üzerinden floren bağlanmış bazı DPP türevleri de sentezlenmiştir [115, 116].

DPP birimine iki elektron donör yan zincir takılmasıyla konjuge sistemin elektronik özellikleri üzerine yan zincir kompozisyonunun etkisinin incelendiği bir çalışmada

yan zincirin HOMO-LUMO arasındaki enerji farkı üzerine fazla etkisi olmadığı gözlenmiştir. Aynı çalışmada keto gruplarının tiyo keto grupları ile değiştirilmesi molekülün floresansının sönümlenmesine ve fotovoltaiik özelliğinin belirgin bir şekilde azalmasına sebep olduğu da görülmüştür [6].

Yine küçük molekülü heteroköprülü güneş hücrelerinde kullanmak üzere elektron akseptör olarak DPP birimine bağlanmış siyano vinilen 4-nitrofenil grubu içeren türevlerin elde edildiği çalışmada güç dönüşüm etkinliği (PCE) % 3,9 olarak bulunmuştur [117].

Donör malzeme olarak DPP türevinin akseptör olarak da florenin kullanılmasıyla hazırlanan küçük molekülü heteroköprülü güneş hücresi için güç dönüşüm etkinliği % 4 olarak bulunmuş ve konjuge sistemin doğru birleşimiyle BHJ hücrelerde kullanım için mükemmel film oluşturma özelliğine sahip küçük moleküller elde edilebileceği bildirilmiştir [113].

Yine BHJ güneş hücrelerinde DPP ve ditiyenotiyofen birimi içeren türevler elde edilerek nano seviyedeki morfolojisini iyileştirmek amaçlı 1,8-diyyotoktan ve 1-klor naftalen karıştırılarak denenmiş ve kloronaftalen kullanımının uygun nano boyut morfolojisi elde etmek için etkili olduğu ve PCE değerinin % 0,5 ten 2,2 ye çıktığı bildirilmiştir [46].

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmak üzere çalışmada π sistemi olarak furan, tiyofen ve fenil içeren DPP türevlerinin sentezlendiği çalışmada tiyofen içeren türeve göre % 5,65 PCE değerine ulaşıldığı bildirilmektedir. Çözücüsüz iyonik sıvı elektrolitte ise furan türevi % 4,41 ile daha iyi PCE değeri göstermiştir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde π -sistemi olarak furanın daha kararlı ve etkili olduğu belirtilmiştir [118].

Benzer bir çalışmada DPP birimindeki N-alkil zincirlerinin ve konjuge yapının değişmesinin bileşiğin elektronik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bileşikler farklı iyonlaşma potansiyeli ve optik band aralığı değerleri göstermiş ve BHJ güneş

hücrelerinin V_{OC} değeri ile pigmentlerin iyonlaşma potansiyelleri arasındaki lineer bir ilişki gözlenmiştir. Yapıya alkil ve farklı aromatik halkaların katılmasının iyonlaşma potansiyelini artırdığı, özellikle fenil grubunun yapıya katılmasıyla en büyük V_{OC} değerinin elde edildiği kaydedilmiştir. Fotovoltaik cihazlar için en iyi potansiyele sahip olan bileşiğin konjuge zincirde fenil grubu bulunan bileşik olduğu bildirilmiştir [119].

Oligotiyofenlerle süstitüe edilmiş DPP türevlerinin fotofiziksel özelliklerinin incelendiği çalışmada hem katı fazda hem çözeltide bileşiklerin floresans yaptığı gözlenmiştir. Tiyofen halkasının sayısına ve N-alkil gruplarına göre çözelti ve katı fazda agregasyon ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir [120].

Yarı iletken polimerlerin sentezinde DPP pigmentlerinin kullanımına ilişkin önemli çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmektedir.

Son yıllarda, elektronik uygulamalar için yeni polimerlerin geliştirilmesinde π -konjuge polimer zincirlerini görünür bölge ve yakın IR bölgesinde kuvvetle absorpsiyon ve emisyon yapan kromoforlarla birleştirme düşüncesi yararlı bir strateji olarak ortaya çıkmaktadır. Bu elektronik uygulamalar için potansiyel olarak yararlı kromoforlar, çeşitli organik renklendiricilerdir, özellikle de son 20-30 yıl içinde geliştirilen yüksek performans pigmentleri olarak adlandırılan bileşiklerdir. Bu pigmentler arasında yer alan 2,5-diketopirolo-[3,4-c]pirol (DPP) türevleri 1980'lerde ticari hale gelmiştir. DPP türevlerinin yüksek performans gerektiren elektronik uygulamalarda kullanımı sebebiyle bu pigmentler üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. DPP içeren polimerlerin ışık yayma ve fotovoltaik özellikler göstermesinden dolayı son yıllarda polimer kimyacıları ve fizikçiler DPP pigmentlerine büyük ilgi göstermeye başladılar [121].

İlk DPP içeren polimer 1993 yılında Yu ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışmada araştırmacılar ana zincirde N-alkil süstitüe difenil DPP birimleri taşıyan konjuge blok kopolimerleri Stille kenetlenmesiyle sentezlemişlerdir [63]. Birkaç yıl sonra Eldin ve arkadaşları bis-akriol-süstitüe DPP türevlerinin radikal

polimerleşmesiyle DPP içeren polimerler sentezlediler [77, 122]. Lineer DPP içeren poliester ve poliüretanlar ise ilk kez 1999 da Lange ve Tieke tarafından elde edildi. Bu çalışmada DPP pigmentleri laktam azotu üzerinden serbest OH grubu bulunan alkil halojenürlerle alkilenmiş ve bu bileşiğin asitklorür ya da izosiyanatlarla tepkimesiyle poliester ve poliüretan türevi DPP polimerleri elde edilmiştir [123]. Konjuge DPP polimer ve kopolimerleri ise ilk kez Tieke ve Beyerlein tarafından 2000 yılında Pd-katalizli Suzuki kenetlenmesiyle elde edildi. Ana zincirde N-hekzil sübstitüe difenil DPP birimleri ile hekzil sübstitüe 1,4-difenilen birimleri içeren bu polimerlerin absorpsiyonu monomer ile karşılaştırıldığında çözelti içinde 12 nm daha batokromik olduğu ve 544 nm da bir maksimumla parlak kırmızı floresans yaptığı gözlenmiştir. Turuncu renkli olan ve kuvvetli fotoluminesans yapan bu polimerlerin izole DPP birimleri içeren doymuş polimerlerden foto kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Çözünürlüğünün yüksek olması ve ince film haline getirilebilmesi bu polimerleri elektronik uygulamalar için uygun hale getirmiştir [65].

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tetraaril DPP pigmentlerini hem laktam azotuna bağlı fenil grubu üzerinden hem de 3,6-konumlarındaki fenil halkaları üzerinden Suzuki kenetlenmesiyle polimerleştirmişler ve izomerik iki polimer elde edilmiştir. 3,6-fenil halkası üzerinden elde edilen konjuge polimer diğerine göre 20 nm batokromik kaymıştır. N-arillenmiş polikonjuge polimerlerin çözünürlüğünün N-alkillenmişlere göre daha fazla olduğunu ve kuantum verimlerinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir [66].

Tieke ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir özet çalışmada 2010 yılına kadar olan DPP temelli polimerlere ilişkin çalışmalar incelenmiştir. Bu özet çalışmada çözünmeyen DPP pigmentlerinin alkilenmesi ve aril gruplarının bromlanmasıyla Pd-katalizli polikondenzasyon tepkimeleri sonucu çoğu organik çözücülerde iyi çözünen, termal kararlılığı yüksek ve optoelektronik cihazlar için uygulama potansiyeli olan polimerlerin özellikleri incelenmiştir. Difenil DPP içeren polimerler parlak turuncu, kırmızı ya da mor renklidirler, yoğun lüminesans ve lüminesans kuantum verimi gösterirler ve Stokes kaymaları 110 nm üzerindedir. Ditiyofenil DPP

içeren polimerler görünür bölgede geniş absorpsiyon yaparlar. Mavi ya da yeşil renkli, düşük band aralığı ve yüksek yük taşıma hareketliliği gösteren polimerlerdir. Bunlar BHJ güneş hücrelerinde % 5 PCE gösterirler. Polimerin aril grupları ya da monomer kısmının değiştirilmesiyle cihaz özellikleri geliştirilebileceği belirtilmiştir [121].

Son yıllarda konjuge DPP polimerlerinin sentezleri, optik, elektrokimyasal ve elektrolüminesans özelliklerine ilişkin çok sayıda makale yayınlanmıştır. Bu polimerler Suzuki, Heck ve Stille kenetlenmeleri ve diğer katalitik polikondenzasyon tepkimeleri ile elde edilmektedir. Bu çalışmaların çoğu, N-süstitüe ve simetrik diaril süstitüe DPP türevlerini içermektedir [50-72].

3,6-difenil-süstitüe DPP türevlerinde fenil halkalarının tiyofen halkaları ile yer değiştirmesiyle 3,6-(2-tiyofenil)-süstitüe DPP türevleri de elde edilmiş ve bu bileşiklerin difenil DPP'lere göre yaklaşık 50 nm daha batokromik olduğu gözlenmiştir. Ana zincirde tiyofenil DPP içeren konjuge polimerlerin absorpsiyon maksimumları ise 600-900 nm arasında değişmektedir. Band aralıklarının küçük olması ve yüksek yük taşıma hareketliliklerinden dolayı bu polimerler alan etki transistörleri (FET) ve organik fotovoltaiik hücrelerdeki uygulamalar bakımından ilginç özellikler taşımaktadır [121].

Sonar ve arkadaşları tarafından organik ince film transistörlerinde (OFET) kullanım için benzotiyadiazol halkası içeren boronat esterleri ve tiyenil süstitüe DPP türevinden Suzuki kenetlenmesiyle yüksek elektron ve boşluk hareketliliğine sahip ambipolar polimer sentezlenmiştir [64]. Bu çalışmanın devamında elde ettikleri polimerin OTFT lerinde yük iletimini incelemişlerdir. Bu yarı iletkenin yüksek elektron ve boşluk alan etki hareketliliği gösterdiği gözlenmiştir [124]. Polimerik güneş hücrelerinin etkinliklerini artırmaya yönelik çalışmalarda donör-akseptör kopolimer yapılarında akseptör grup olarak bazı N-alkil tiyenil süstitüe DPP türevleri denenmiş ve elde edilen yarı iletken polimerlerin optik, elektrokimyasal, yük iletimi ve fotovoltaiik özellikleri gibi özellikleri hem çözelti fazında hem ince film yapısında incelenmiştir. Bu çalışmalarda DPP birimi içeren polimerlerin donör

grup, alkil grupları, zincir uzunluğu gibi özelliklerinin değiştirilmesinin polimerlerin fotovoltaiik özelliklerini iyileştirilmesi amaçlanmıştır [46, 49-52, 125]. Benzer bir çalışmada donör grup olarak kuartertiyofen ve bitiyofen-vinilen-bitiyofen ve akseptör birim olarak tiyenil-DPP türevinden Stille kenetlenme polimerleşmesiyle düşük band aralıklı iki kopolimer sentezlenmiş, polimerlerin yüksek termal kararlılık gösterdiği bildirilmiştir. Kuartertiyofen birimi içeren polimerin kuvvetli moleküllerarası π - π etkileşimi sebebiyle kristallenebilirliği daha fazladır ve bu sebeple yüksek boşluk hareketliliği göstermiştir. Kuartertiyofen türevi pigmentin fotovoltaiik performansı daha yüksektir [45].

Başka bir çalışmada p-tipi DPP ve antrasen halkası içeren π -konjuge yarı iletken polimerler sentezlenmiş, bunların amorf polimerler için yüksek taşıma hareketliliği gösterdiği belirtilmiştir [126].

Tiyofen halkaları içeren alkil süstitüe DPP ve t-butoksikarbonil ile korunmuş DPP'den bir polimerik yarı iletkenin sentezlendiği çalışmada polimerin termal parçalanması incelenmiştir. Isıtma işlemi t-bütoksikarbonil gruplarının yapıdan ayrılmasına ve polimerde moleküller arası hidrojen bağı oluşumuna sebep olmuştur. Isıl işlemle birlikte elektron hareketliliği artmış, boşluk hareketliliği azalmıştır [68]. Benzer bir çalışmada tiyofen ve DPP birimleri içeren kopolimer sentezlenmiş ve t-bütoksikarbonil gruplarının termal parçalanması ile iyi dengeli ambipolar davranış gözlenmiştir [71].

Organik fotovoltaiik hücreler için tiyofen ve selenofen temelli düşük band aralıklı polimerlerin sentezlendiği başka bir çalışmada elde edilen polimerin ince film morfolojisi, yük iletimi ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. Tiyofen ve selenofen birimleri içeren DPP polimerlerin yük ayrımının çok daha etkin olduğu ve daha yüksek boşluk hareketliliği gösterdiği bulunmuştur. Bu polimerlerin güç dönüşüm etkinlikleri % 3,18 ve % 2,81 olarak bulunmuştur [69].

DPP-naftalen kopolimeri ile yüksek mobiliteye sahip ince-film transistörlerinde yük taşımada hız dağılımının incelendiği çalışmada hız dağılımlarının sıcaklığa bağlı olarak değiştiği kaydedilmiştir [127].

Farklı alkil grupları süstitüe tiyofenil DPP kopolimerlerin sentezlendiği çalışmada ise kopolimerlerin yüksek performans Alan Etki Transistör (FET) olarak kullanım özellikleri incelenmiştir. Yan zincir uzunluğu farklı polimerler aynı absorpsiyon maksimumu ve HOMO enerji seviyesi göstermesine rağmen farklı film oluşturma özelliği, moleküller arası etkileşim ve yük taşıma özelliği göstermiştir. Daha uzun yan zincir içeren polimer diğerine göre daha iyi ince film özelliği ve daha yakın π - π istiflenme mesafesi göstermiştir. Bu polimer FET cihazlarında daha yüksek alan etki hareketliliği göstermiştir [70].

Qu ve arkadaşlarının yayınladığı özet çalışmada, DPP türevi bileşiklerin organik fotovoltaiik cihazlarda kullanımlarına ilişkin çalışmalar özetlenmiştir. DPP birimine farklı donör grupların süstitüsyonu ile elde edilen bileşiklerin güç dönüşüm etkinliği, elektron iletimi gibi özelliklerinin değişiminin incelenmesinden uygun yapının sentezi ile bileşiğin band aralığı, çözünürlük, yük iletimi, güç dönüşüm etkinliği gibi özelliklerinin geliştirilebileceği ve cihaz performansının artırılabilceğine dikkat çekmişlerdir [128].

Başka bir özet çalışmada, yapısal modifikasyonlar ile HOMO-LUMO band aralığının ayarlanması ve optimum morfoloji / kristallanebilirlik sağlanarak organik fotovoltaiik cihazlarda performansın artmasının sağlanabileceği, teorik hesaplamaların da mükemmel organik aktif malzemenin geliştirilmesiyle güç dönüşüm etkinliğinin % 10 un üzerine çıkabileceğini gösterdiği belirtilmiştir. Bu amaçla DPP kromoforu içeren bileşikler türevlendirilerek organik fotovoltaiik cihazlar için en uygun bileşiklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir [129].

DPP pigmentlerinin diğer kullanım alanlarına ilişkin önemli çalışmalar aşağıda verilmektedir.

Stokes kayması büyük olan floresans malzemeler kararlı lazer salınımı (osilasyon) gösterirler. Bu sebeple katı hal lazeri olarak kullanım amacına yönelik olarak da bazı DPP türevleri incelenmiştir. Fukuda ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada 1,4-diketo-3,6-bis-(4-metilfenil)-pirolo-(3,4-c)-pirol bileşiğinin N üzerinden alil grubu süstitüe türevini sentezlemiş ve 53 nm stokes kayması gözlenen bu bileşiğin 575 nm de sarı lazer salınımı gözlenmiştir [4].

Aynı araştırmacılar sentezledikleri pigmentlerin ince-film lazerlerinde yeşil ya da sarı lazer salınımı verdiklerini, bu pigmentlerin katı hal boya lazerlerinde lazer aktif ortam olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [5].

Son yıllarda DPP pigmentlerinin kolorimetrik kemosensör olarak kullanımları da gündeme gelmiştir. Bu çalışmalarda florür iyonu, tiyol grubu ya da DNA nın tanınması amaçlanmıştır. Florür ve tiyol belirlemek için süstitüe DPP türevleri kullanılırken DNA görüntüleme için DPP birimi içeren polimerler kullanılmıştır [11, 72, 74, 130-132].

Florür iyonunu belirlemek için yapılan çalışmalarda mono alkillenmiş DPP türevi bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin florür iyonu varlığında absorpsiyon ve emisyon maksimumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Diğer iyonların varlığında bir değişiklik gözlenmeyip florür iyonuna karşı yüksek seçicilik ve hassasiyete sahip kolorimetrik sensör geliştirilmiştir [74, 130].

Florür iyonu için sensör geliştirilen bir diğer çalışmada ise dialkillenmiş pinakolboronat DPP bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşiğin florür iyonu varlığında az miktarda maviye kayma gözlenmiştir. Bu maviye kaymanın bor atomu ile DPP kromoforu arasındaki yük transferinin florür iyonunun bor atomuna bağlanmasıyla kesilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bileşik florür iyonu için yüksek seçicilik göstermiştir [131].

Tiyol grubunu belirlemek için geliştirilen molekül, tiyol grubunun varlığında absorpsiyon ve emisyon sepektrumunda hipsokromik kayma göstermekte ve renk

mordan yeşile, floresan ise kırmızıdan sarıya değişerek tiyol grubunun varlığı belirlenebilmektedir. Bu bileşik hücre içi tiyollerin görüntülenmesi için denenmiş ve oransal olarak biyogörüntüleme yapılabilmiştir [11].

Bir diarilsüstitüe DPP türevi içeren suda çözünen polifloren türevlerinin sentezlendiği çalışmada kopolimer floresans sinyallerini artırarak optik bimoleküler sensör olarak DNA'nın tanınması amaçlı denenmiş ve terminal deoksinükleotidil transferaz (TdT) katalizli DNA görüntüleme için hassas bir yöntem geliştirilmiştir [72].

DNA'nın belirlenmesi için DPP içeren katyonik polimer sentezlenerek yeni bir etiketsiz ve yüksek seçicilikte floresan sensör geliştirilmiştir. DNA varlığında floresan rezonans enerji transferinin fluoren etinilen kısmından DPP birimine doğru daha etkin olduğu ve rengin maviden kırmızıya değişmesiyle çıplak gözle DNA'nın belirlenebileceği kaydedilmektedir [132].

3. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Etil benzoilasetat, etil 4-metoksibenzoil asetat, 4-klorasetofenon, 4-bromasetofenon, 4-metilasetofenon, 4-etilasetofenon, 2-asetiltiyofen, sodyum hidrür, dietil karbonat, etil brom asetat, HCl, Metanol, toluen, dietileter, aseton, NaHCO₃, tersiyer amil alkol, THF, NMP, DMSO, MgSO₄, potasyum karbonat, asetik asit, etil asetat, tiyofen-3-karbonitril, pirazinkarbonitril, 2-pirimidinkarbonitril, piridin-3-karbonitril Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- ¹H-NMR spektrumları Bruker Ultrashield 300 MHz spektrometresi ile alındı.
- FT_IR spektrumları Matson 1000 spektrofotometresi ile alındı.
- Görünür bölge spektrumları Analitic Jena Specord 200 spektrofotometresi ile alındı.
- Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektrotermal 9200 erime noktası cihazında ölçüldü.
- Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Waters Lct Premier XE oa-TOF Mass Spectrometer yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi cihazında alındı.

3.2. Yöntem

Simetrik olmayan Diketopirolopirol pigmentlerinin sentezlenmesinde ilk önce aromatik bir halka içeren pirolinon esteri sentezlenmektedir. Daha sonra bu pirolinon esteri ve farklı bir aromatik nitrilden halka kapanmasıyla simetrik olmayan DPP türevi elde edilir.

3.2.1. Pirolinon esterlerinin eldesi

β -ketoesterlerin etil kloroasetat ile tepkimesiyle elde edilen dietil benzoilsüksinat'ın asetik asit içinde amonyum asetat ile tepkimesinden pirolinon esterleri elde edilmiştir [133, 134, 135]. Farklı süstitüe β -ketoesterlerin sentezi asetofenon türevlerinden dietil karbonatla sodyum hidrür varlığında gerçekleştirilir [136].

3.2.2. Simetrik olmayan Diketopirolopirol pigmentlerinin eldesi

Pirolinon esteri kuvvetli bir baz içinde çözüldükten sonra üzerine nitril eklenerek geri soğutucu altında ısıtılır. Tepkime sonunda karışım asitlendirilerek DPP pigmenti katı halde elde edilir [104].

3.2.3. Simetrik Diketopirolopirol pigmentlerinin eldesi

Simetrik DPP türevlerinin eldesi Reformatski yöntemi ya da süksinik ester yöntemiyle yapılabilir. Genel olarak süksinik ester yönteminin verimi daha iyi olmasına karşın mikro dalga ışıması ile yapılan Reformatski tepkimesiyle yüksek verimle DPP bileşikleri elde edilebilmektedir [7, 95, 96].

4. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada 5 ve 7 numaralı pirolinon esterleri ilk kez tarafımızdan sentezlenmiştir. 4 numaralı pirolinon esterleri ile ilgili bir patent çalışması vardır, ancak patentte bileşiğin sentezi ve yapı aydınlatmasına ilişkin bilgi bulunmamaktadır [137]. II-1, II-3, V-1 ve VI-1 numaralı pigmentler dışındaki 27 pigment ilk kez tarafımızdan sentezlenmiştir. II-1 ve II-3 bileşiklerine ilişkin sadece iki patent çalışması [7, 138], VI-1 bileşiğine ilişkin de patent çalışmaları mevcuttur [7, 138, 139]. Bu çalışmalarda bileşiklerin yapı aydınlatmalarına ilişkin bilgi bulunmamaktadır. V-1 bileşiğine ilişkin iki makale [29, 106] ve patent çalışmaları [7, 140] mevcuttur.

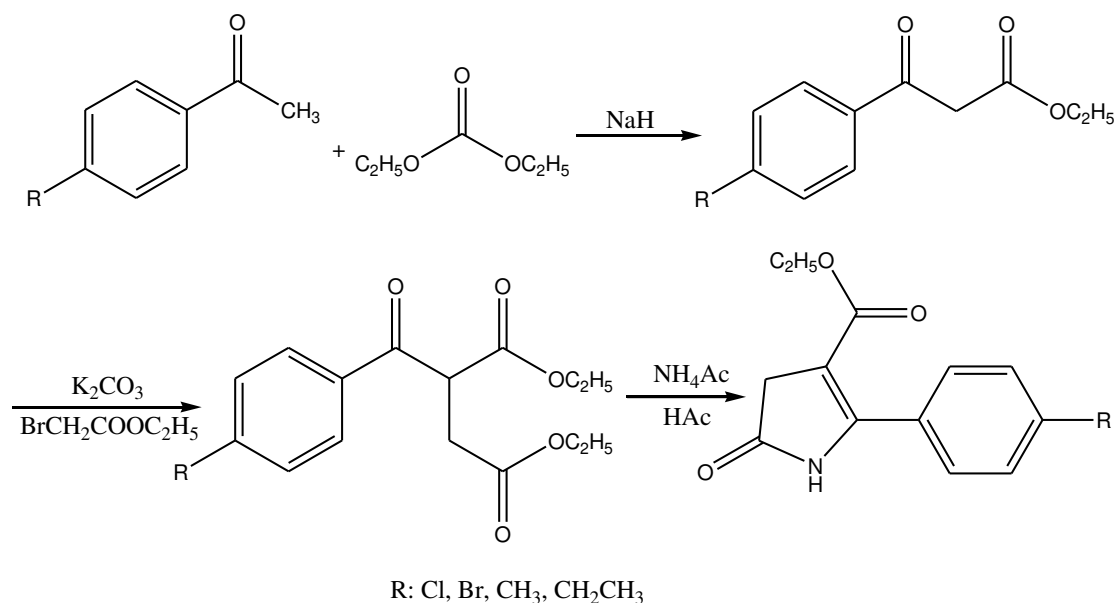
4.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-süstitüe-pirol-3-karboksilat Bileşiklerinin Sentezi

2 konumunda 4-klorfenil, 4-bromfenil, 4-metilfenil, 4-etilfenil ve tiyofen süstitüenti bulunan pirolinon türevi bileşikler 4-süstitüe asetofenon türevleri ve 2-asetil tiyofen bileşiklerinden çıkılarak üç basamakta sentezlenmiştir. 2 konumunda fenil ve 4-metoksifenil grubu bulunan bileşikler etil benzoilasetat ve etil 4-metoksibenzoilasetat bileşiklerinden iki basamakta sentezlenmiştir. Her bir basamakta elde edilen ürün ayrıca saflaştırılıp izole edilmeden ham ürün üzerinden tepkimeye devam edilmiştir.

4.1.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorofenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (1)

0,174 mol (6,94 g) sodyumhidrür ve 0,396 mol (48 mL) dietilkarbonat 300 mL toluen içinde azot atmosferinde çözünürlüğe kadar ısıtılır. Üzerine damla damla 0,0668 mol 4-klorasetofenon'un 100 mL toluendeki çözeltisi eklenir ve 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra karıştırılan karışıma 25 mL buzlu asetik asit ilave edilir. Sonra karışım 500 mL buz ve 10 mL HCl karışımına dökülür. Sulu faz üç kez 50 mL etilasetatla ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilir ve üç kez 50 mL soğuk suyla, üç kez 50 mL doymuş NaHCO₃ ile ve üç kez tuzlu su ile yıkanır. Organik faz susuz MgSO₄ ile kurutulur, süzülür ve

çözücüsü uzaklaştırılır. Sarı renkli yağmsı sıvı ürün elde edilir. Elde edilen ürün, 9,762 mL (0,0525 mol) etil 4-klorbenzoil asetat, 6,012 mL (0,054 mol) etil bromasetat ve 7,6g (0,055 mol) potasyum karbonat ile 60 mL aseton 40 mL dietil eter karışımında 24 saat kaynatılır. Bu süre sonunda soğumaya bırakılır ve oda sıcaklığına geldikten sonra süzülür. Çözücü uzaklaştırılır, 7,606 mL sarı renkli süksinik ester türevi bileşik elde edilir. Elde edilen ham süksinik ester bileşiği 100 mL asetik asit içinde çözülür ve 10 eşdeğer katı amonyum asetat eklendikten sonra mikrodalga ışıması ile geri soğutucu altında kaynatılır. Bu işlem sonrası oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti soğuk suya dökülür ve çöktürülür. Çöktürülen katı süzülür, alkolden kristallendirilir ve pembe renkli kristaller elde edilir. e.n.: 198-200(Literatür e.n.: 195-196 [135]) Verim: 6,479g (% 59,6)

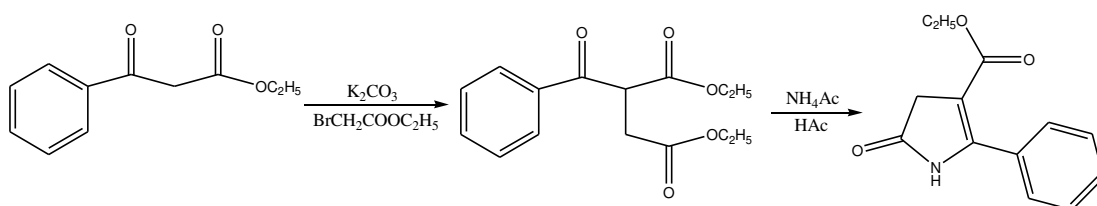


4.1.2. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromofenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (2)

4-Bromasetofenon bileşiği kullanılarak bileşik 1 ile aynı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen ham bileşik alkolden kristallendirilir ve pembe kristaller elde edilir. e.n.: 210-211 Verim: 8,615g (% 67,9)

4.1.3. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2 fenilpirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (3)

0,0525 mol Etil benzoilasetat bileşiği ve etilbromasetat'tan bileşik 1 ile aynı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen ham bileşik alkolden kristallendirilir ve pembe-bej kristaller elde edilir. e.n.: 172-175 (Literatür e.n.: 173-176 [141]) Verim: 6,985g (% 57,5)



4.1.4. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (4)

4-metilasetofenon'dan bileşik 1 için verilen aynı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen ham bileşik alkolden kristallendirilir ve sarı renkli kristaller elde edilir. e.n.: 166-169 Verim: 7,386g (% 73,6)

4.1.5. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (5)

4-etilasetofenon'dan bileşik 1 için verilen aynı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen ham bileşik alkolden kristallendirilir ve bej-gri renkli kristaller elde edilir. e.n.: 138-140 Verim: 4,814g (%45,4)

4.1.6. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (6)

0,0525 mol Etil 4-metoksibenzoilasetat'tan etilbromasetat ile bileşik 1 için verilen aynı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen ham bileşik alkolden kristallendirilir ve

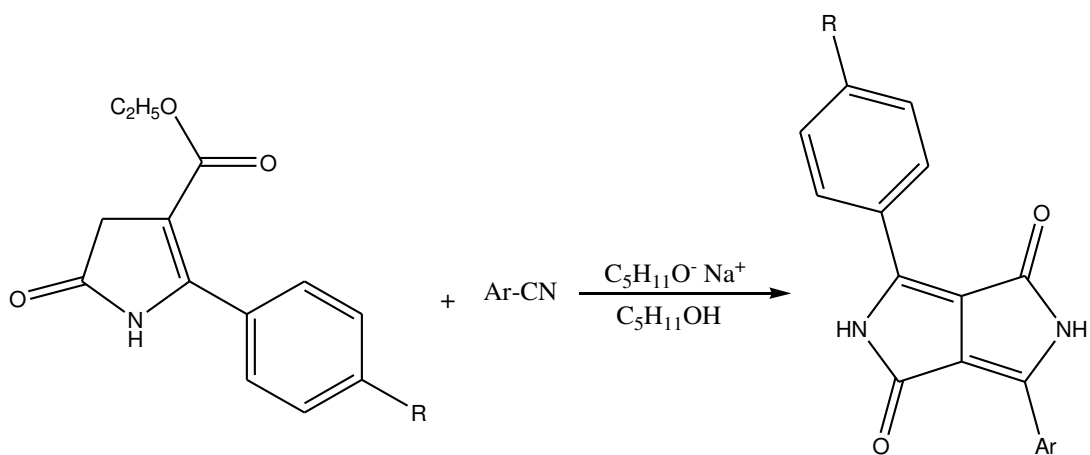
pembe-gri renkli kristaller elde edilir. e.n.: 154-156 (Literatür e.n.: 101 [133]) Verim: 8,360g (% 60,9)

4.1.7. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin sentezi (7)

2-asetiltiyofen'den bileşik 1 için verilen aynı yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen ham bileşik alkolden kristallendirilir ve koyu gri renkli kristaller elde edilir. e.n.: 206-208 Verim: 3,165g (% 32,6)

4.2. Simetrik Olmayan Diketopirolopirol Pigmentleri İçin Genel Sentez Yöntemi

1,6 mmol pirol karboksilat ester bileşiği sodyum tersiyer amiloksit içerisinde çözülür üzerine 2,2 mmol nitril bileşiği eklenir ve azot atmosferinde 2 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra üzerine 5 mL soğuk metanol ve 1 mL HCl den oluşan çözelti dökülerek oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken katı madde süzülür ve metanolle yıkanır. Tepkime aşağıda verilmektedir.



4.2.1. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-1)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol tiyofen-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,318g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,318g (% 60,5)

4.2.2. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-2)

3,2 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat ve 4,4 mmol tiyofen-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,763g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,763g (% 63,7)

4.2.3. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-3)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenil-pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol tiyofen-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,132g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,132g (% 28,1)

4.2.4. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (I-4)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol tiyofen-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,298g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,298g (% 60,4)

**4.2.5. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (I-5)**

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol tiyofen-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,264g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,264g (% 51,2)

**4.2.6. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (I-6)**

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol tiyofen-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,402g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,402g (% 77,5)

**4.2.7. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (II-1)**

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,154g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,154g (% 29,7)

**4.2.8. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (II-2)**

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,331g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,331g (% 56,2)

4.2.9. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (II-3)

3,2 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenil-pirol-3-karboksilat ve 4,4 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,689g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,689g (% 74,4)

4.2.10. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (II-4)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,172g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,172g (% 35,5)

4.2.11. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (II-5)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,507g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,507g (% 76,1)

4.2.12. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (II-6)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,105g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,105g (% 20,5)

4.2.13. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-1)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,368g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,368g (% 70,8)

4.2.14. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-2)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,307g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,307g (% 51,9)

4.2.15. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-3)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenil-pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,423g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,423g (% 91,2)

4.2.16. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (III-4)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,388g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,388g (% 79,7)

4.2.17. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (III-5)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,273g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,273g (% 53,6)

4.2.18. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (III-6)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,306g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,306g (% 59,8)

4.2.19. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (IV-1)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,481g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,481g (% 92,5)

4.2.20. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşığının sentezi (IV-2)

3,2 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat ve 4,4 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,718g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,718g (% 60,8)

4.2.21. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-3)

3,2 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenil-pirol-3-karboksilat ve 4,4 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,689g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,689g (% 74,4)

4.2.22. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-4)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,364g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,364g (% 74,7)

4.2.23. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-5)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,509g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,509g (% 77,6)

4.2.24. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (IV-6)

3,2 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat ve 4,4 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,488g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,488g (% 47,6)

4.2.25. 3,6-(tiyofen-3-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (V-1)

1 mmol tiyofen-3-karbonitril, 1,5 mmol etil bromasetat ve 0,2g Zn-Cu çifti bir tüpte karıştırılır ve çözücüsüz ortamda mikrodalga ışıması (1dakika 400 W 150 °C) ile reaksiyon tamamlanır. Reaksiyon sonunda elde edilen katı ürün sıcak DMF’te çözülerek alınır ve çözeltiye su eklenerek çöktürülür. 0,368g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,368g (% 66,4)

4.2.26. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (V-2)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol piridin-3-karbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,105g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,105g (% 20,5)

4.2.27. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (V-3)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 2-pirimidinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,216g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,216g (% 45,6)

4.2.28. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin sentezi (V-4)

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol pirazinkarbonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,384g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,384g (% 81,0)

**4.2.29. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (VI-1)**

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 4-klorbenzonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,374g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,374g (% 65,5)

**4.2.30. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (VI-2)**

1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 4-brombenzonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,495g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,495g (% 78,1)

**4.2.31. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
bileşığının sentezi (VI-3)**

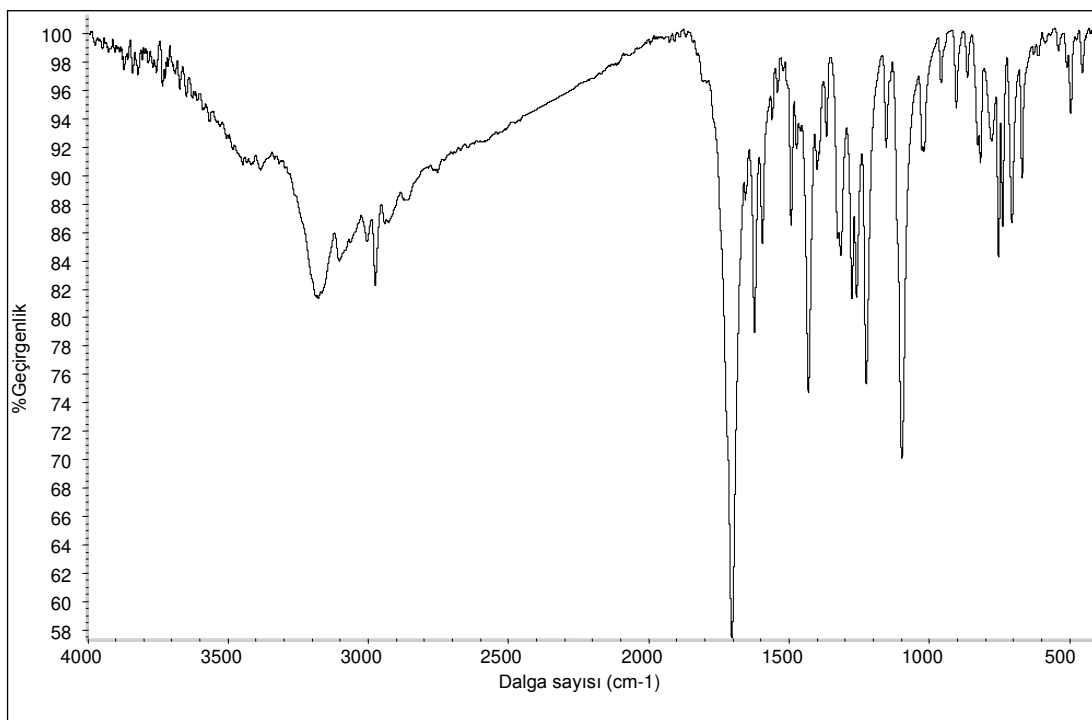
1,6 mmol etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat ve 2,2 mmol 4-metoksibenzonitril bileşikleriyle genel sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. 0,368g ürün elde edilmiştir. e.n.: > 300 Verim: 0,368g (% 66,4)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenilpirol-3-karboksilat Bileşiklerinin Yapısının Aydınlatılması

5.1.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat (1)

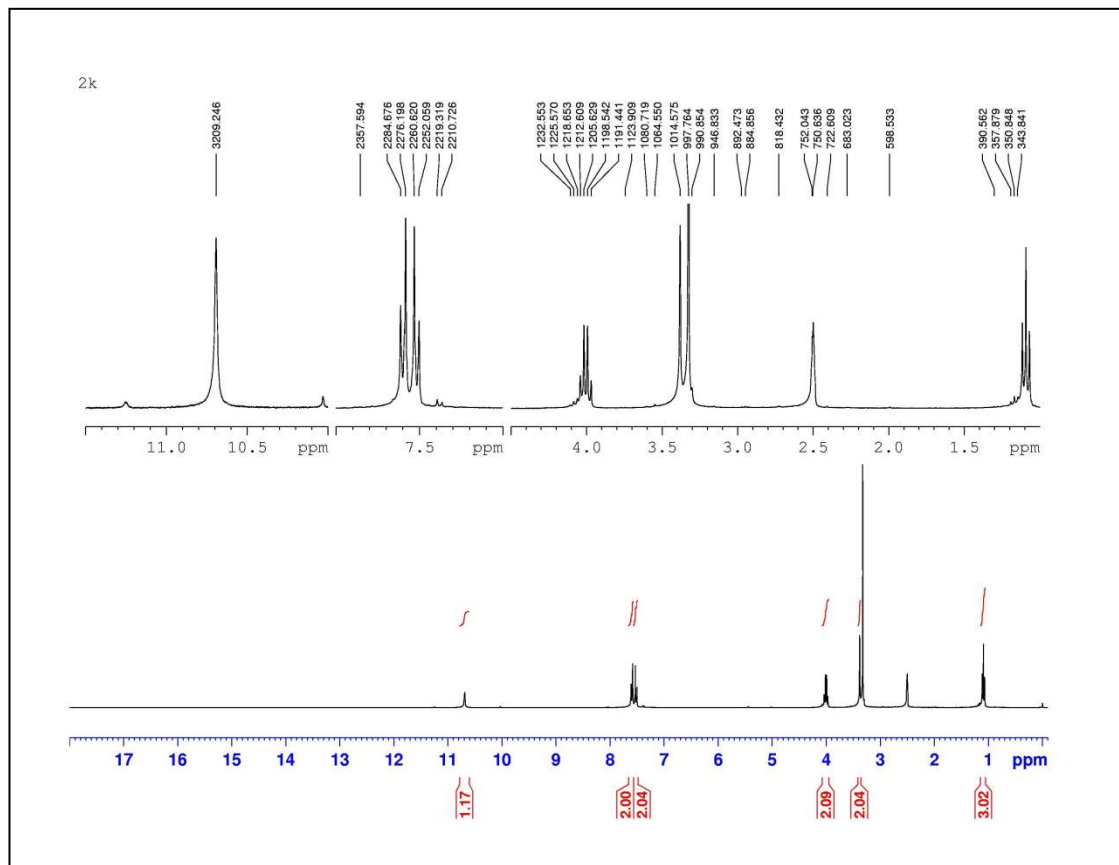
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.1’de görülmektedir. 3383 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3178 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2975 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1704 cm^{-1} deki şiddetli band C=O grubu gerilme titreşimlerinden, 1224 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerinden, 752 cm^{-1} deki band C-Cl gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir.



Şekil 5.1. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

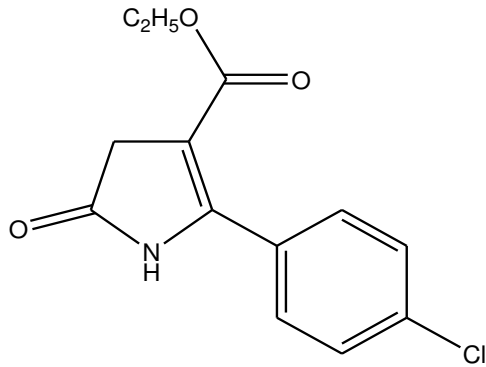
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.2’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,1 ppm de etoksi grubundaki CH_3 grubuna ait 3

protonluk üçlü pik, 3,40 ppm de pirolidon halkasında bulunan 2 protonluk birli pik, 4,0 ppm de etoksi grubundaki CH₂ grubuna ait 2 protonluk dörtlü pik, 7,50 ppm de klor grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik (J=8,561 Hz), 7,60 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik (J=8,478 Hz), 10,70 ppm de NH grubundaki 1 protonluk birli pik gözlenmektedir.



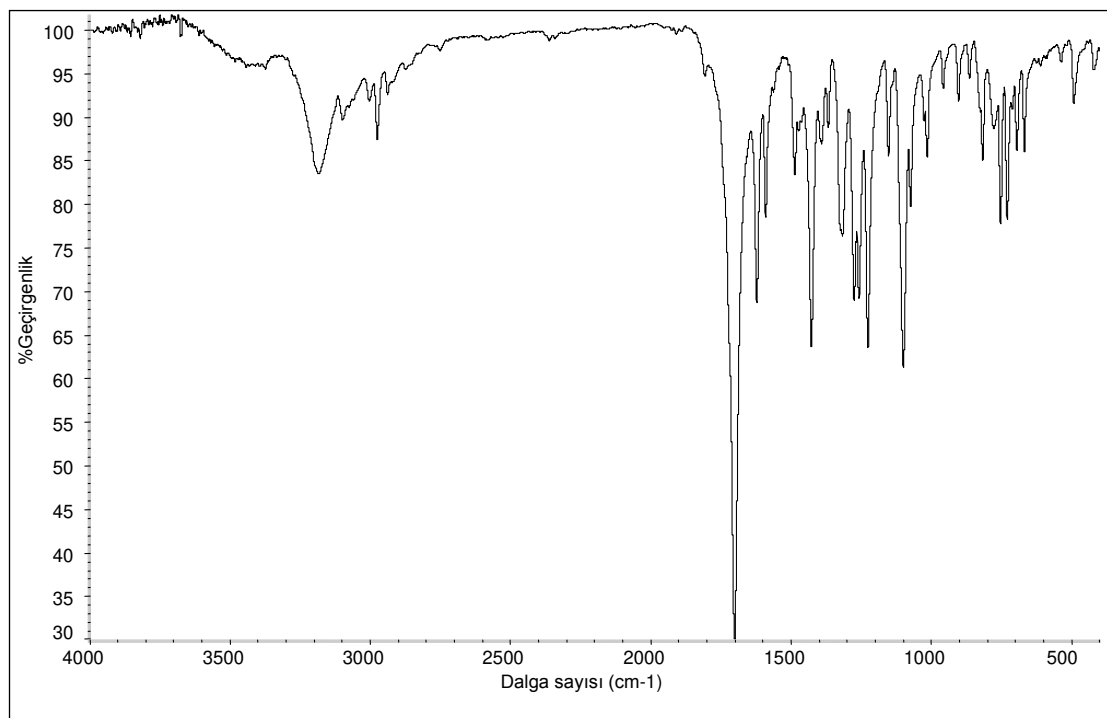
Şekil 5.2. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-klorfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



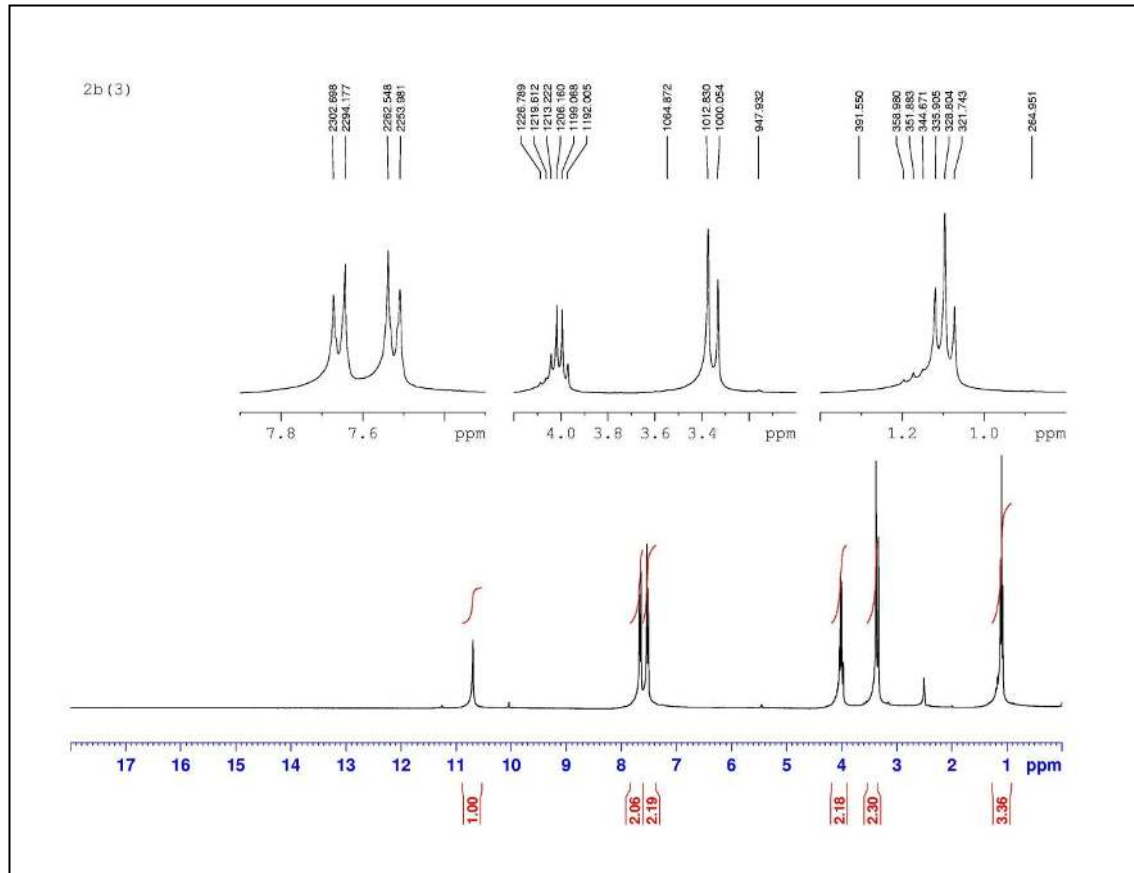
5.1.2. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat (2)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.3'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3375 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3182 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2975 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1701 cm^{-1} deki şiddetli band C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1226 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir. 752 cm^{-1} deki band C-Br gerilme titreşimlerine aittir.



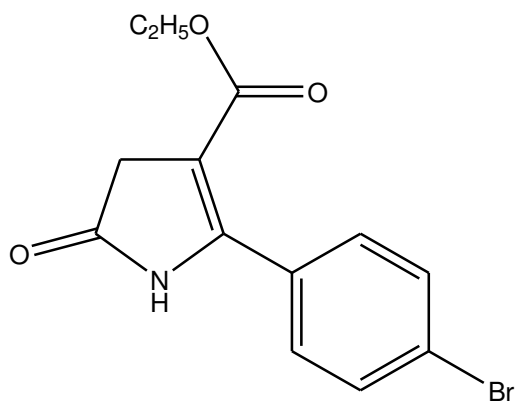
Şekil 5.3. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.4'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,1 ppm de etoksi grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 3,40 ppm de pirolidon halkasında bulunan 2 protonluk birli pik, 4,0 ppm de etoksi grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dörtlü pik, 7,50 ppm de klor grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,567$ Hz), 7,65 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,521$ Hz), 10,70 ppm de NH grubundaki 1 protonluk birli pik gözlenmektedir.



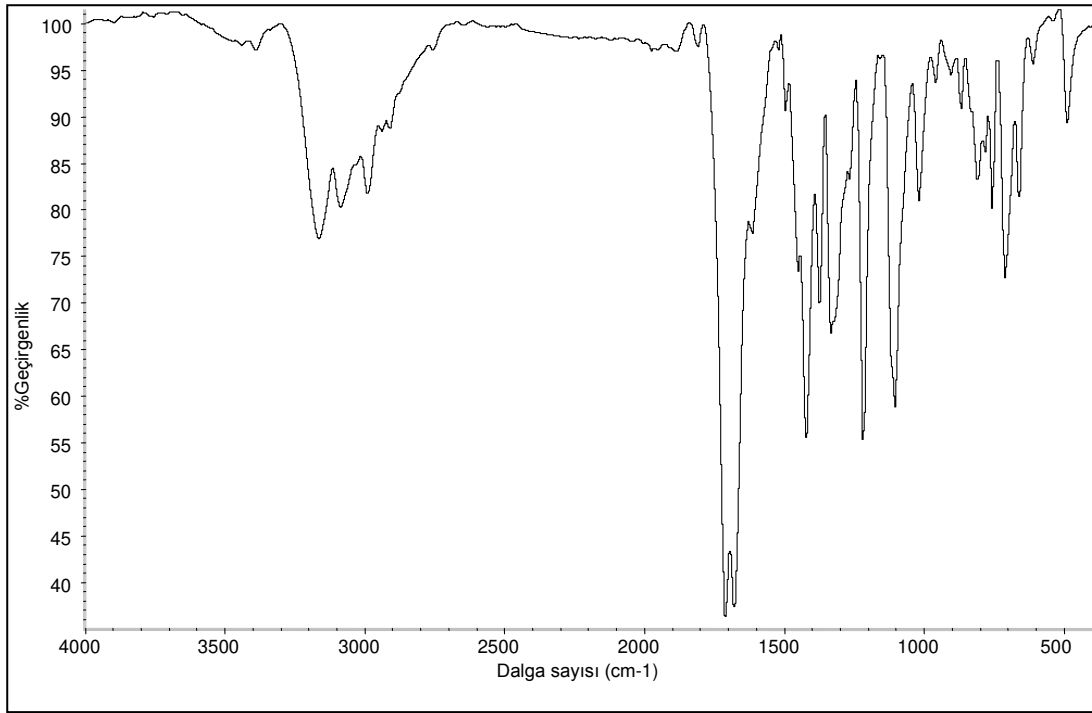
Şekil 5.4. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-bromfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



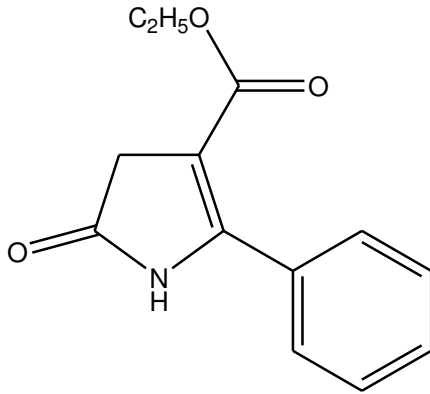
5.1.3. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenilpirol-3-karboksilat (3)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.5'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3390 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3165 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2990 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1711 cm^{-1} deki şiddetli band ester grubundaki C=O grubu gerilme titreşimlerine ve 1679 cm^{-1} deki şiddetli band ise amit grubundaki C=O gerilme titreşimlerine aittir. 1217 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir.



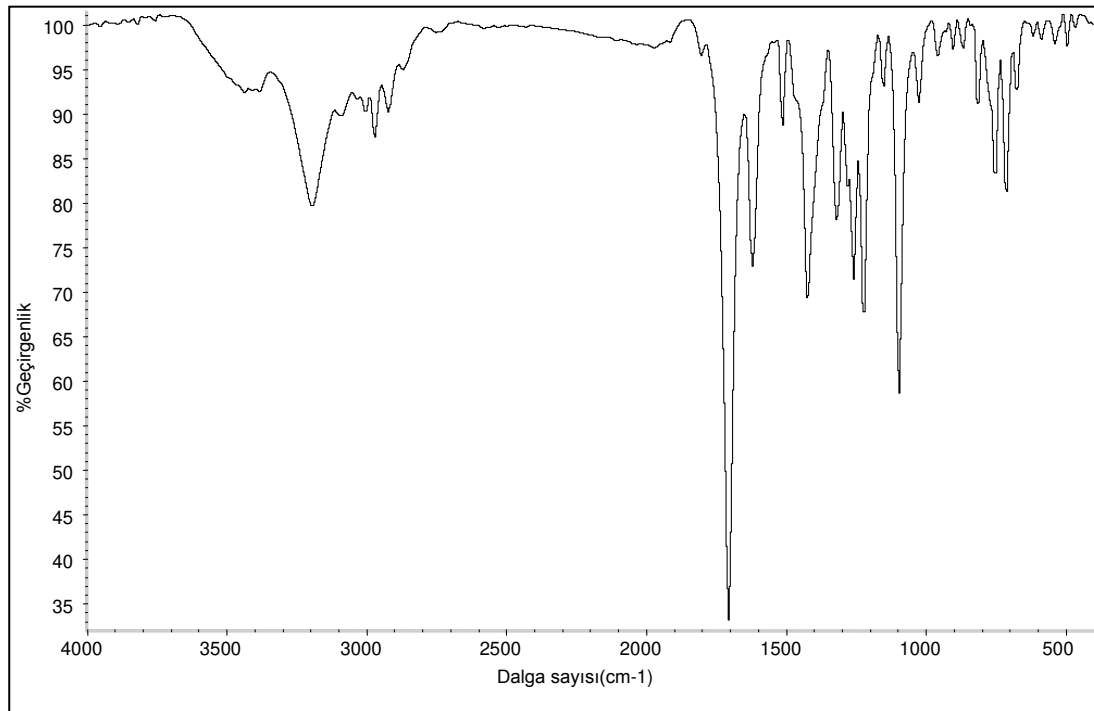
Şekil 5.5. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-fenilpirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşik için yapı aşağıdaki yapı önerilmektedir.



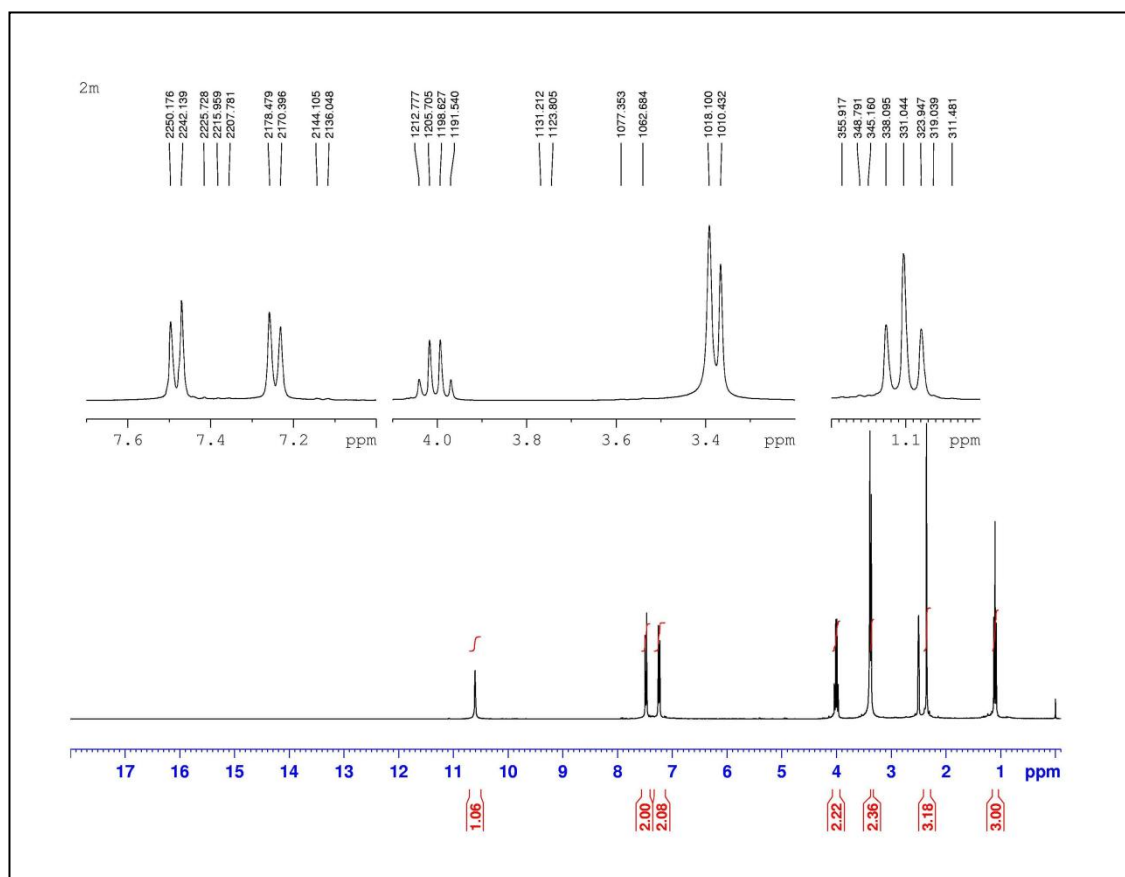
5.1.4. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat (4)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.6’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3439 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3196 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2972 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1706 cm^{-1} deki şiddetli band C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1223 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir.



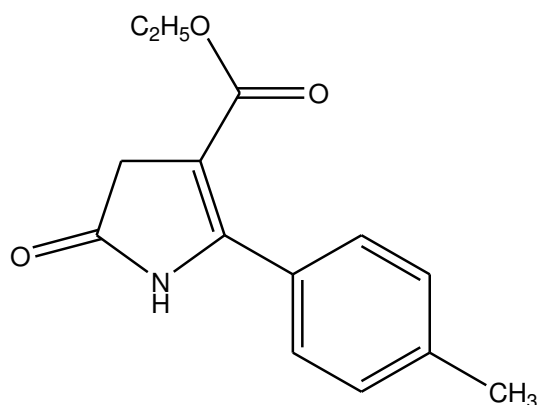
Şekil 5.6. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.7’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,1 ppm de etoksi grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 2,35 ppm de benzen halkasına bağlı olan metil grubu protonlarına ait 3 protonluk birli pik, 3,40 ppm de pirolidon halkasında bulunan 2 protonluk birli pik, 4,0 ppm de etoksi grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dörtlü pik, 7,25 ppm de klor grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,103$ Hz), 7,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,042$ Hz), 10,60 ppm de NH grubundaki 1 protonluk birli pik gözlenmektedir.



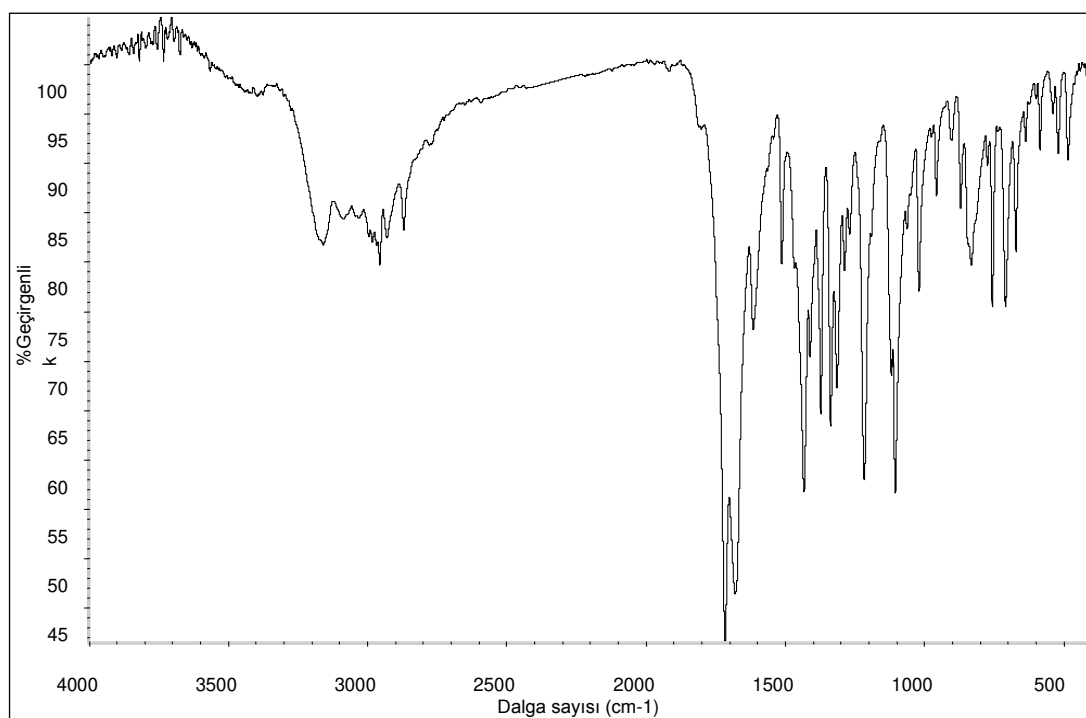
Şekil 5.7. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



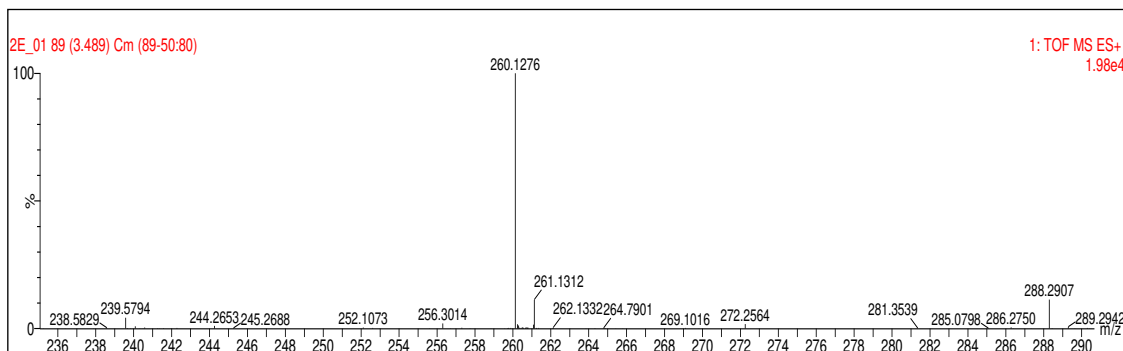
5.1.5. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat (5)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.8’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3398 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3159 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2956 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1716 cm^{-1} ve 1681 cm^{-1} deki keskin bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1217 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir.



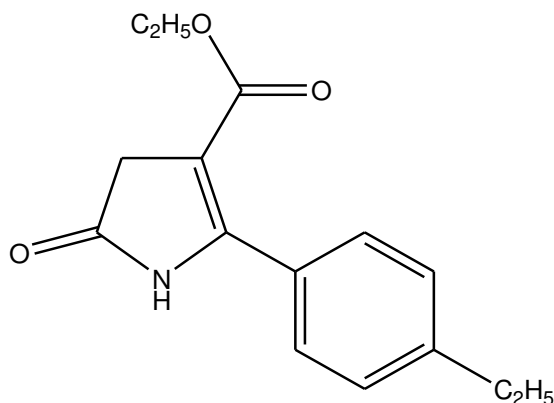
Şekil 5.8. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

formülünü doğrulamıştır. Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.10’da görülmektedir.



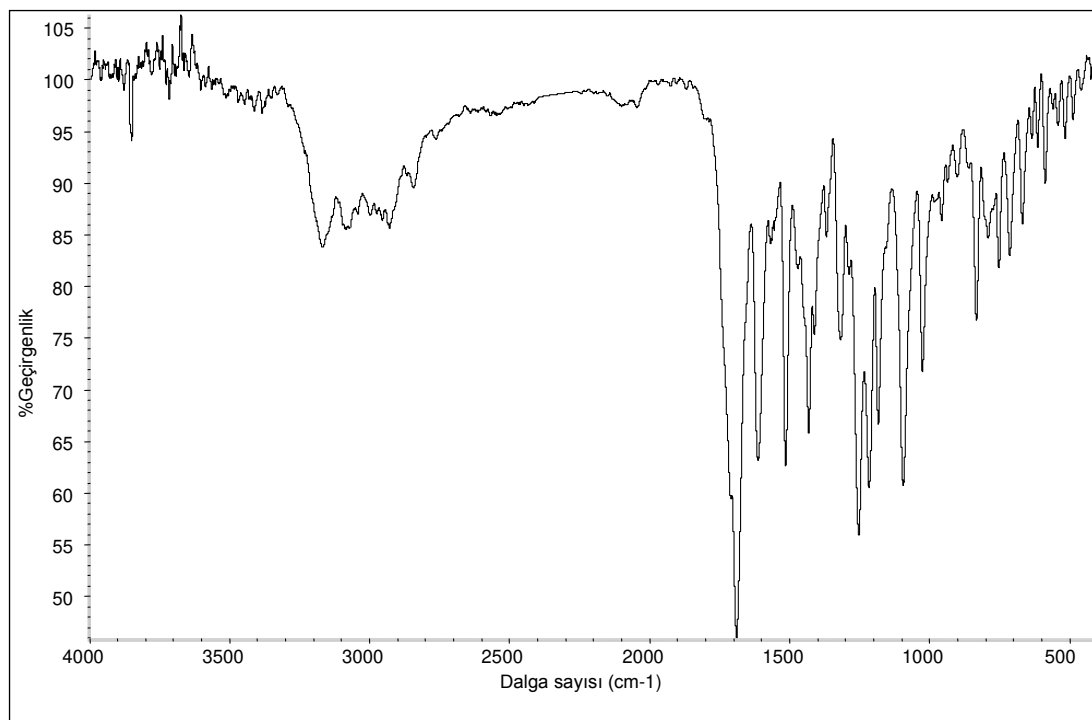
Şekil 5.10. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-etilfenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



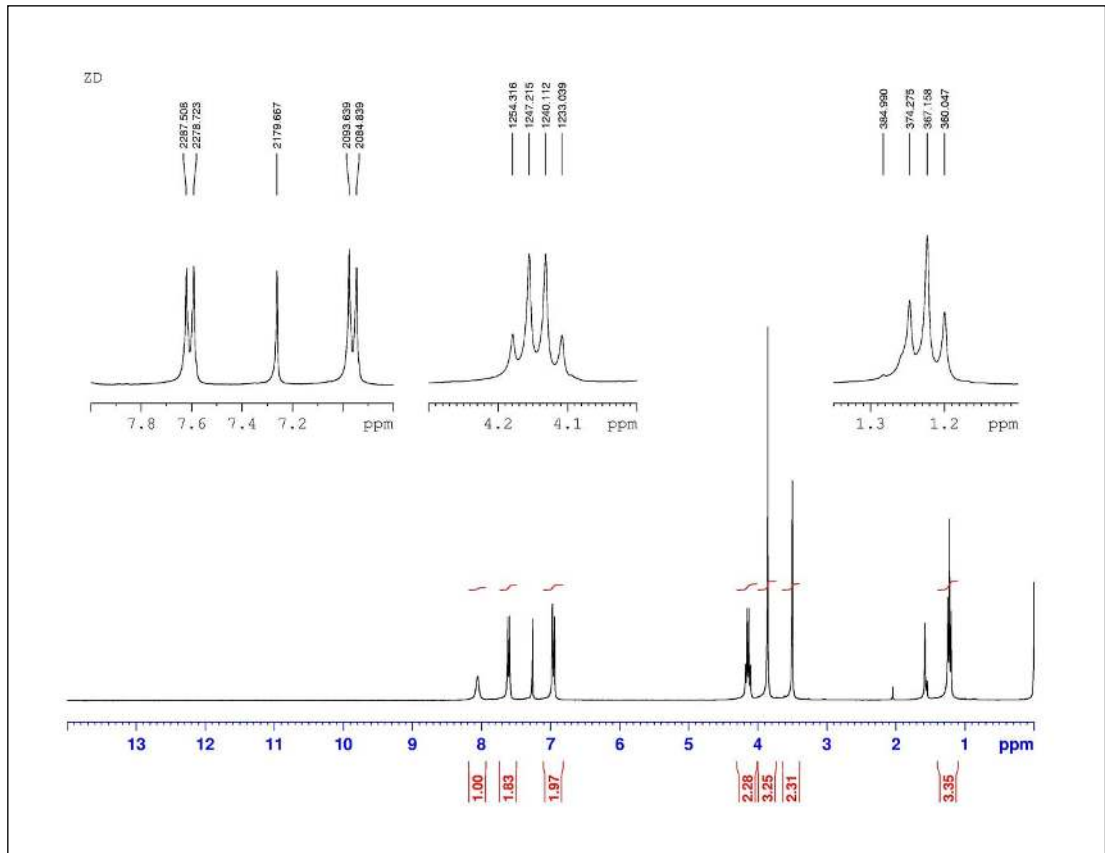
5.1.6. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat (6)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.11’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3385 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3083 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2929 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1690 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1221 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir.



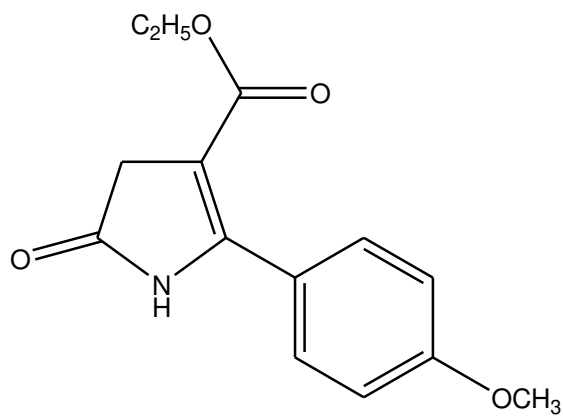
Şekil 5.11. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.12’de görülmektedir. Bileşiğin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,25 ppm de etoksi grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 3,50 ppm de pirolidon halkasında bulunan 2 protonluk birli pik, 3,90 ppm de etoksi grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk birli pik, 4,15 ppm de etoksi grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dörtlü pik, 6,95 ppm de fenil halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 7,60 ppm de fenil halkasındaki 2 protonluk iliki pik, 8,00 ppm de NH grubundaki 1 protonluk birli pik gözlenmektedir.



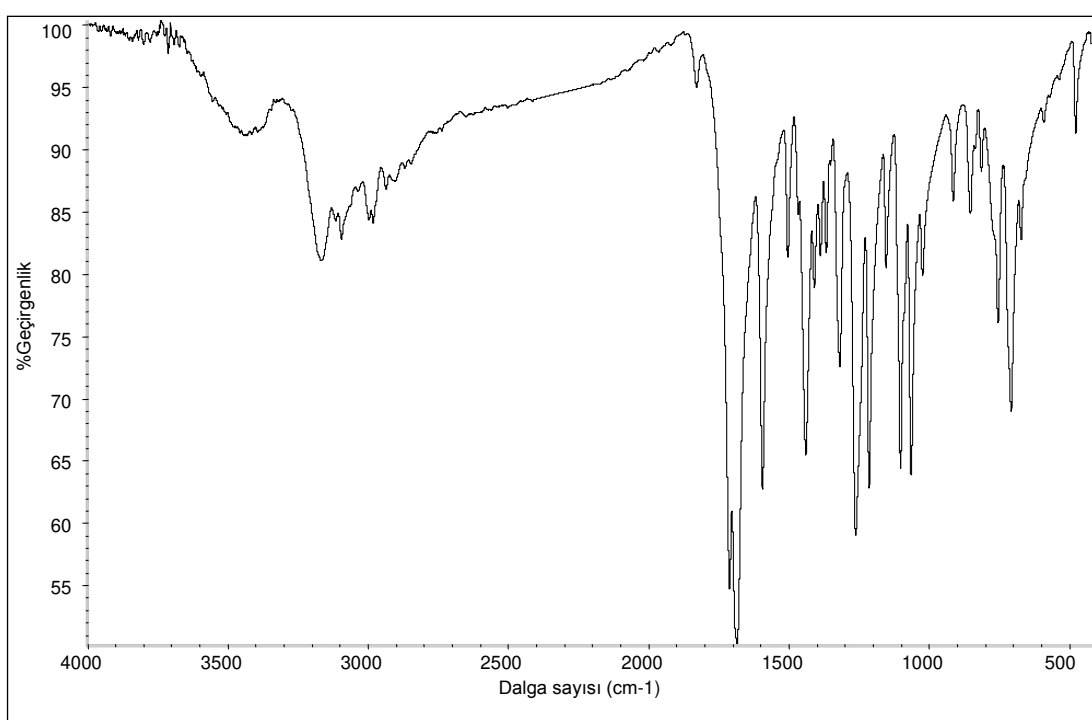
Şekil 5.12. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-(4-metoksifenil)pirol-3-karboksilat bileşiğinin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



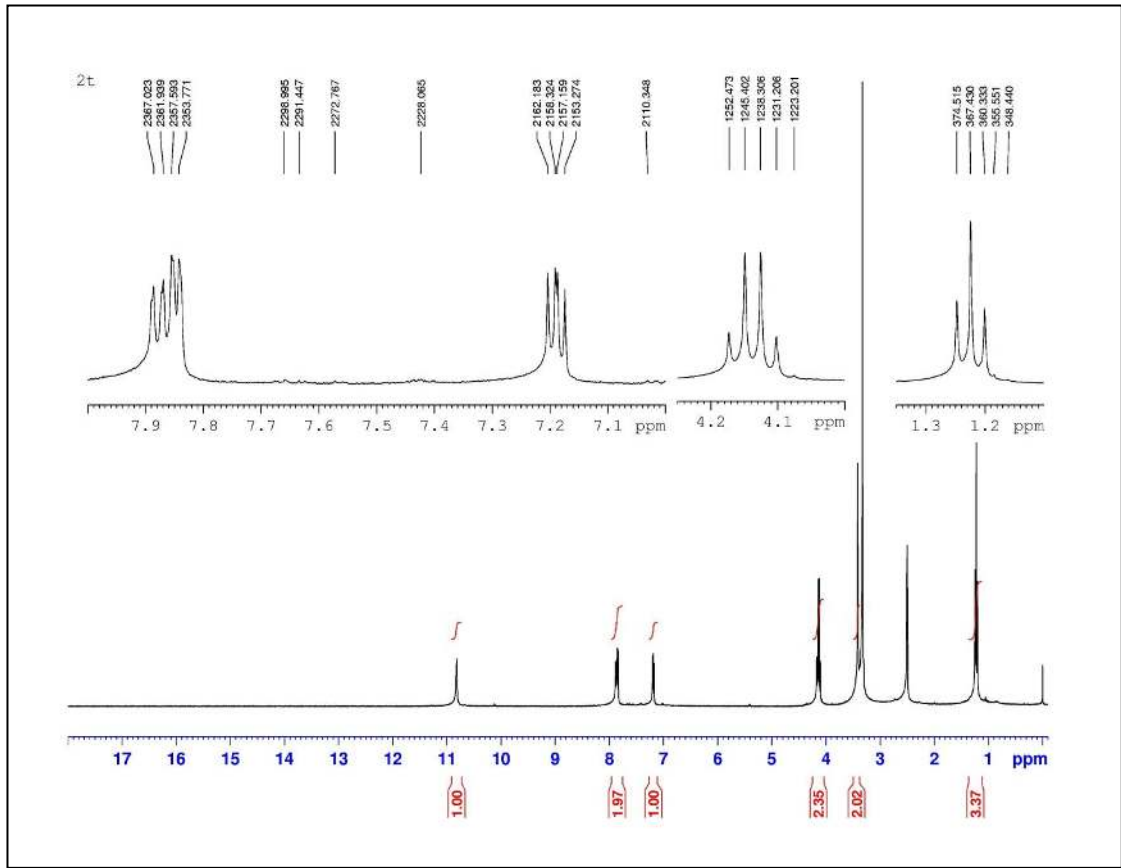
5.1.7. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat (7)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.13'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3443 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3166 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2982 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1712 cm^{-1} ve 1685 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1214 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir.



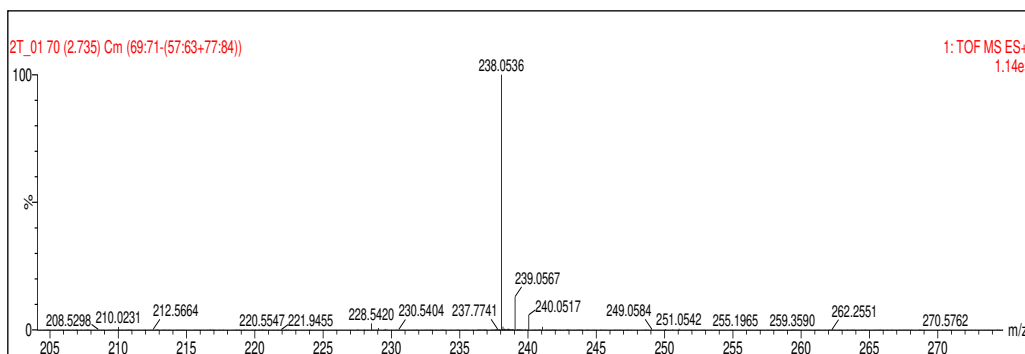
Şekil 5.13. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.14'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,23 ppm de etoksi grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 3,40 ppm de pirolidon halkasında bulunan 2 protonluk birli pik, 4,15 ppm de etoksi grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dördü pik, 7,20 ppm de tiyofen halkasındaki 1 protonluk çoklu pik, 7,85 ppm de tiyofen halkasındaki 2 protonluk çoklu pik, 10,80 ppm de NH grubundaki 1 protonluk birli pik gözlenmektedir.



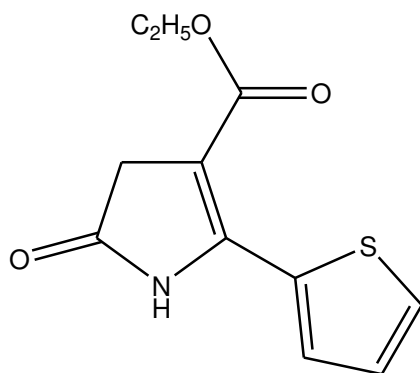
Şekil 5.14. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.15'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 238,0536 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 235,0538; bulunan M⁺ 238,0536 olup bileşiğin C₁₁H₁₂NO₃S kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.15. Etil 4,5-dihidro-5-okso-2-tiyofenpirol-3-karboksilat bileşiğinin kütle spektrumu

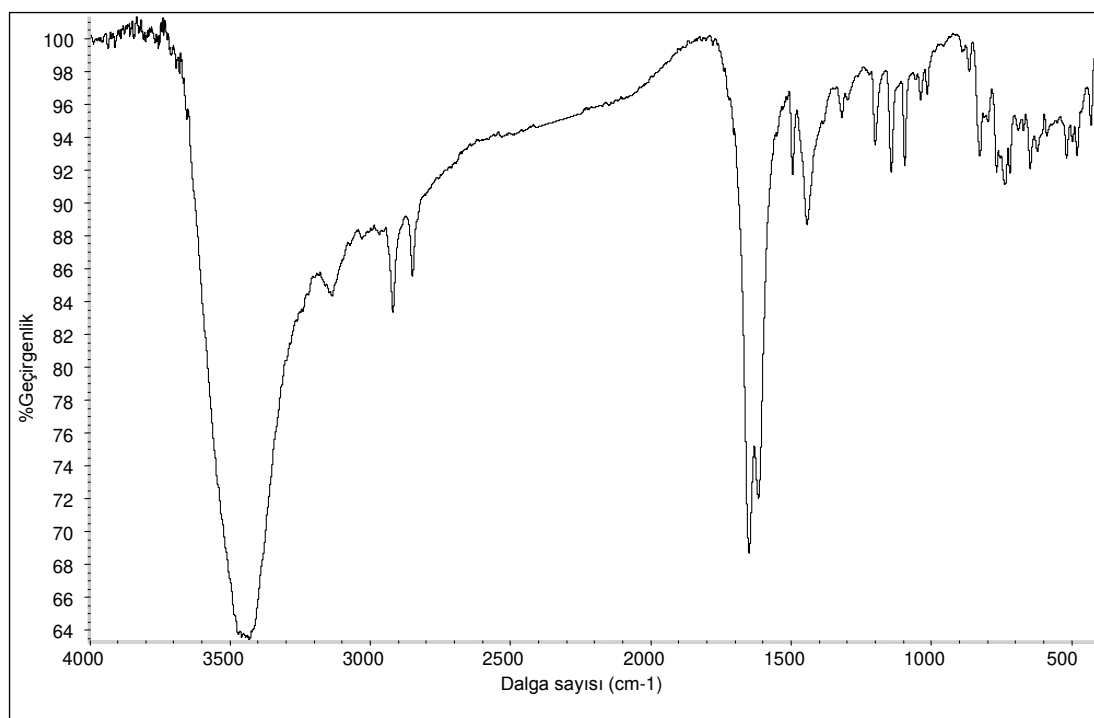
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2. Sentezlenen Diketopirolopirol Pigmentlerinin Yapı Aydınlatması

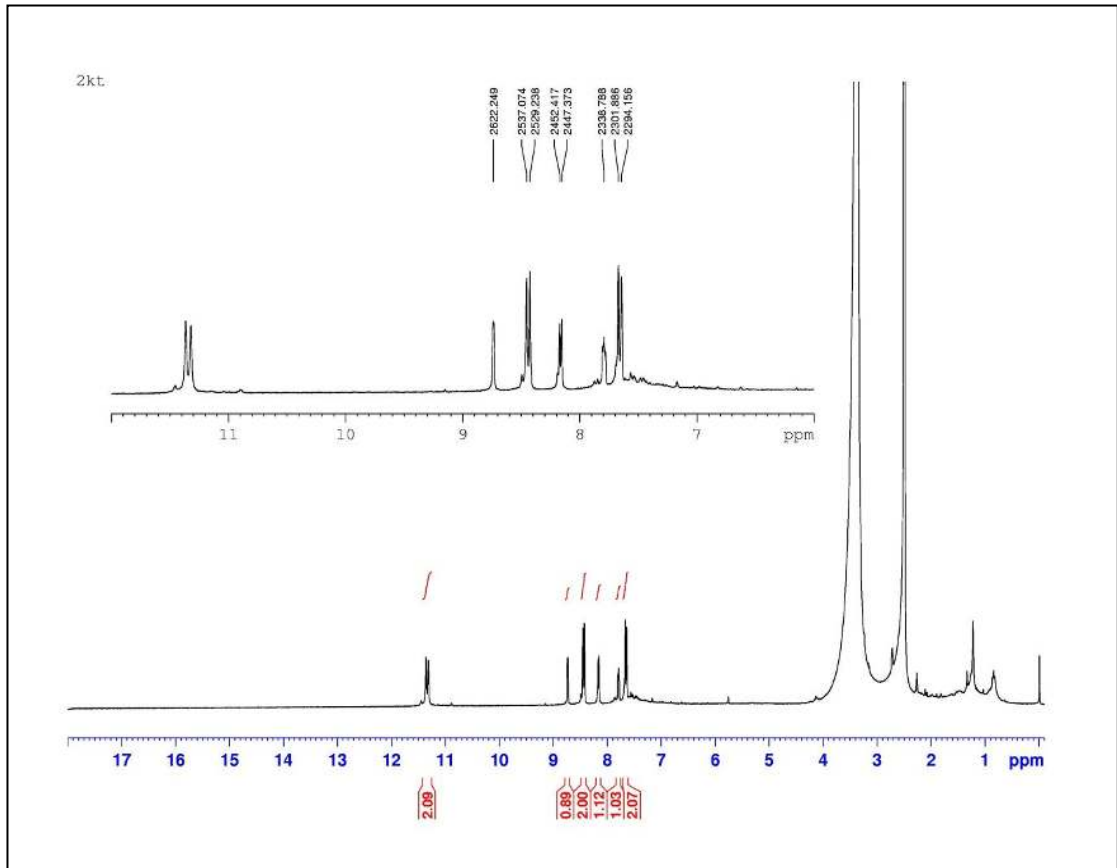
5.2.1. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-1)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.16'da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3432 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3135 cm^{-1} band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1648 cm^{-1} ve 1616 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 735 cm^{-1} deki band C-Cl gerilme titreşimlerine aittir.



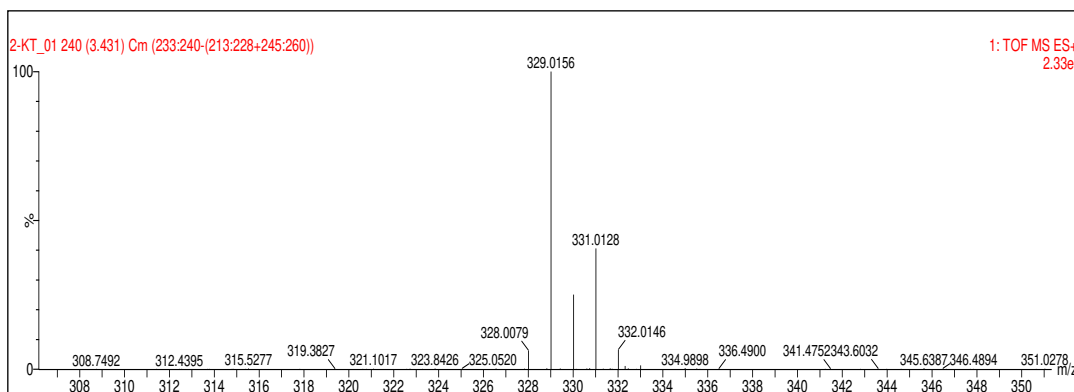
Şekil 5.16. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.17’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,65 ppm de klor grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 7,8 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,15 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili, 8,45 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,75 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,30 ppm de ve 11,35 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



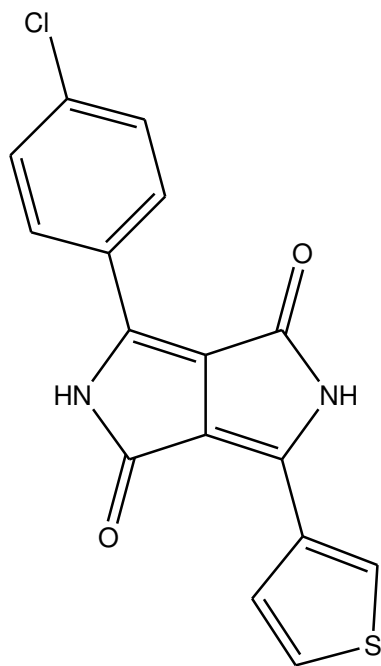
Şekil 5.17. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.18’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki M^+ 329,0156 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 329,0152; bulunan M^+ 329,0156 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.18. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

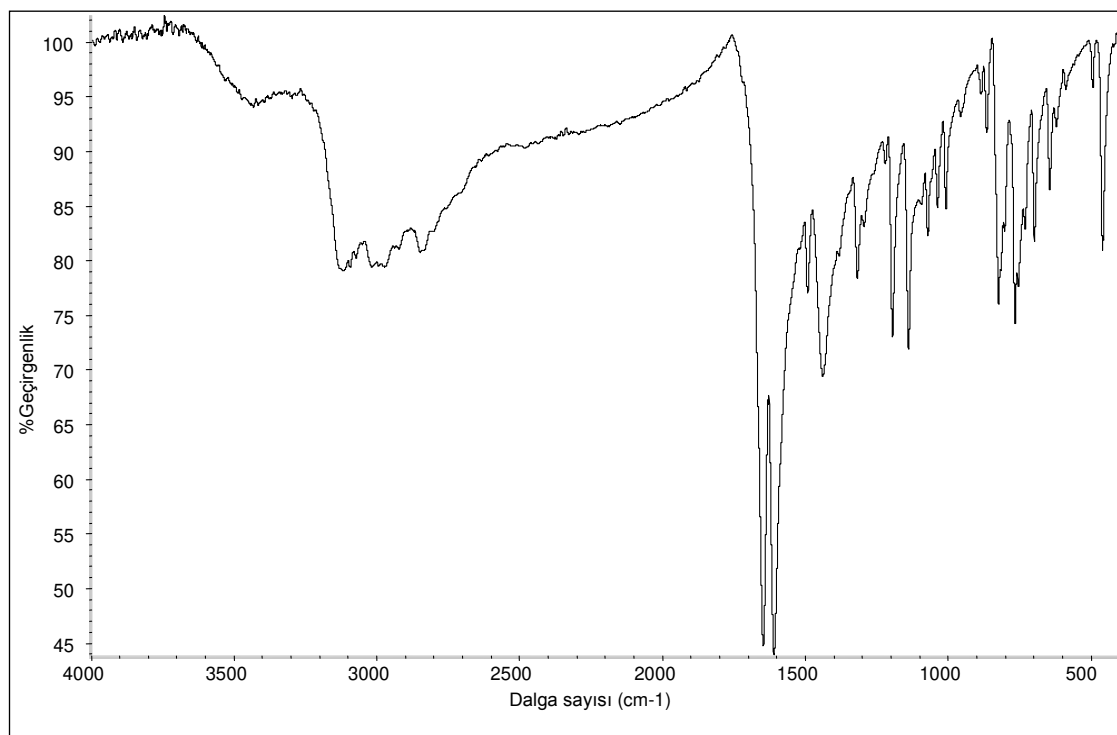
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.2. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-2)

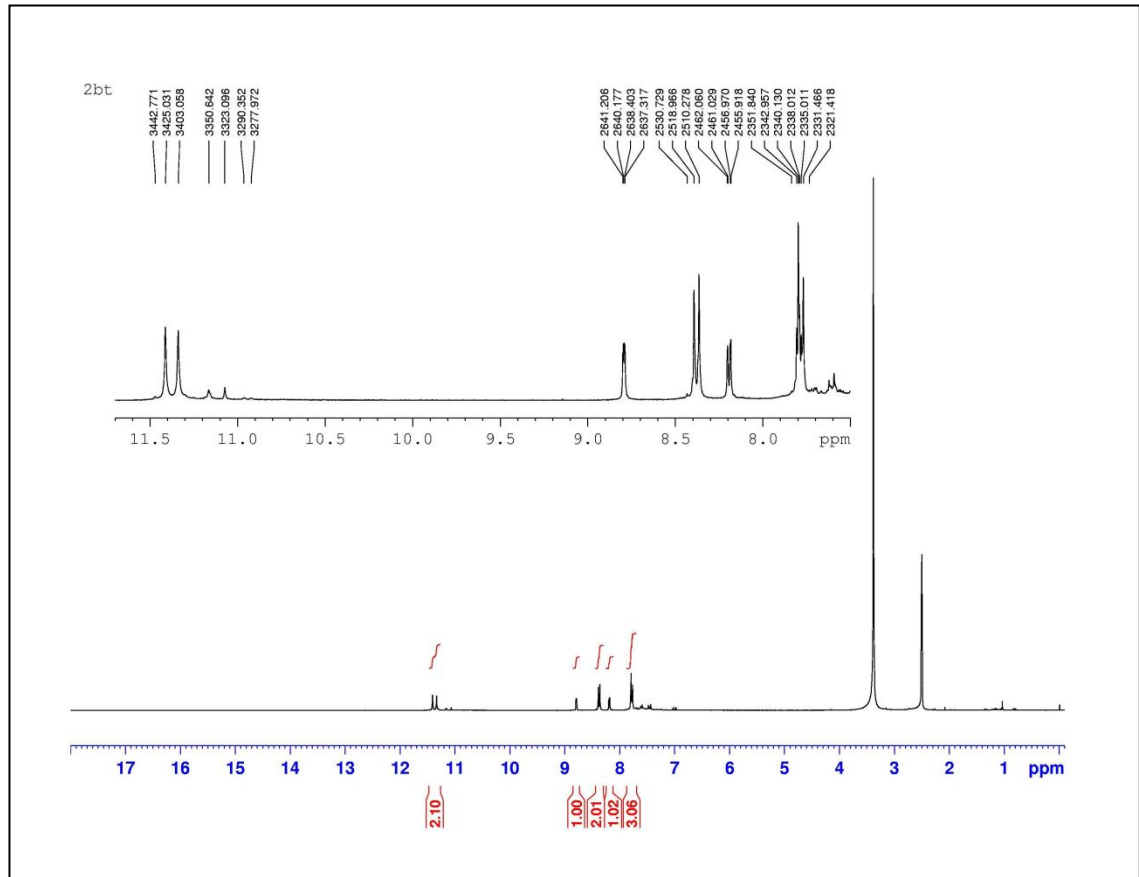
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.19’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3432 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3114 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1684 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} deki şiddetli

bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 697 cm^{-1} deki pik C-Br gerilme titreşimlerine aittir.



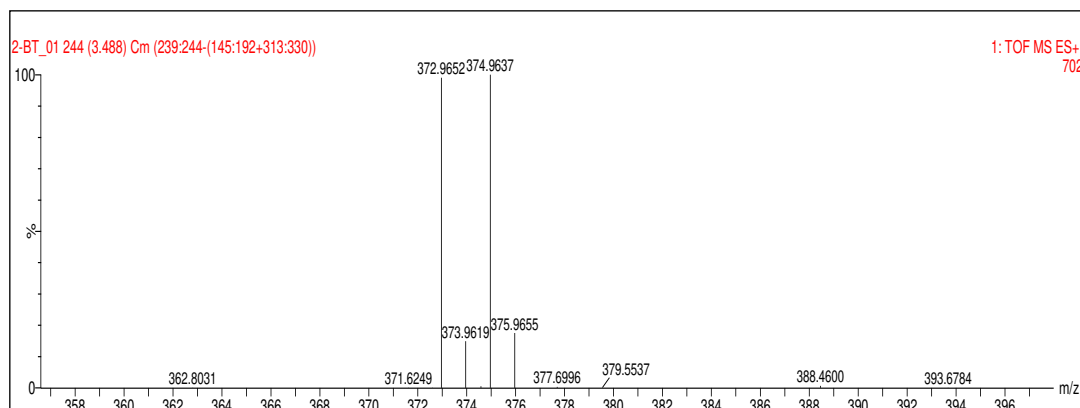
Şekil 5.19. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.20’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,8 ppm de tiyofen halkasındaki 1 protona ve benzen halkasındaki 2 protona ait 3 protonluk çoklu pik, 8,20 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili, 8,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,80 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 11,35 ppm de ve 11,40 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



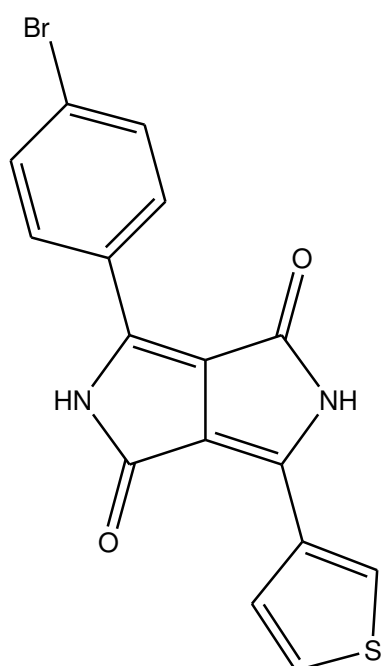
Şekil 5.20. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.21’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 372,9652 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 372,9646; bulunan M^+ 372,9652 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{SBr}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



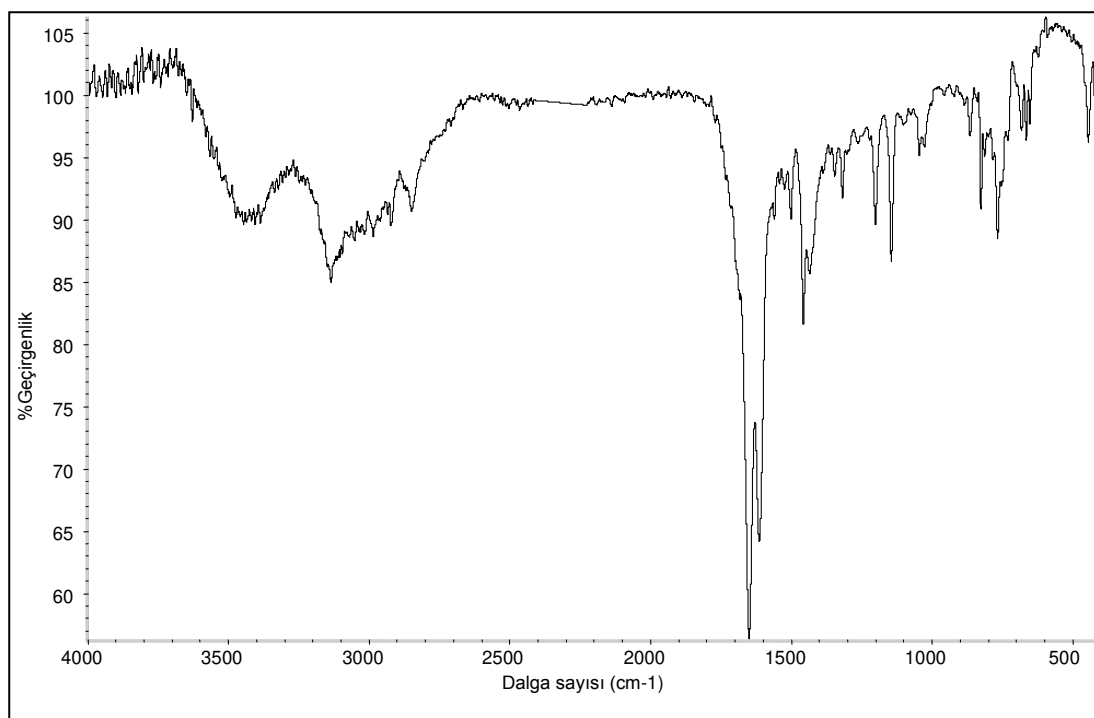
Şekil 5.21. 3-(tiyofen-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



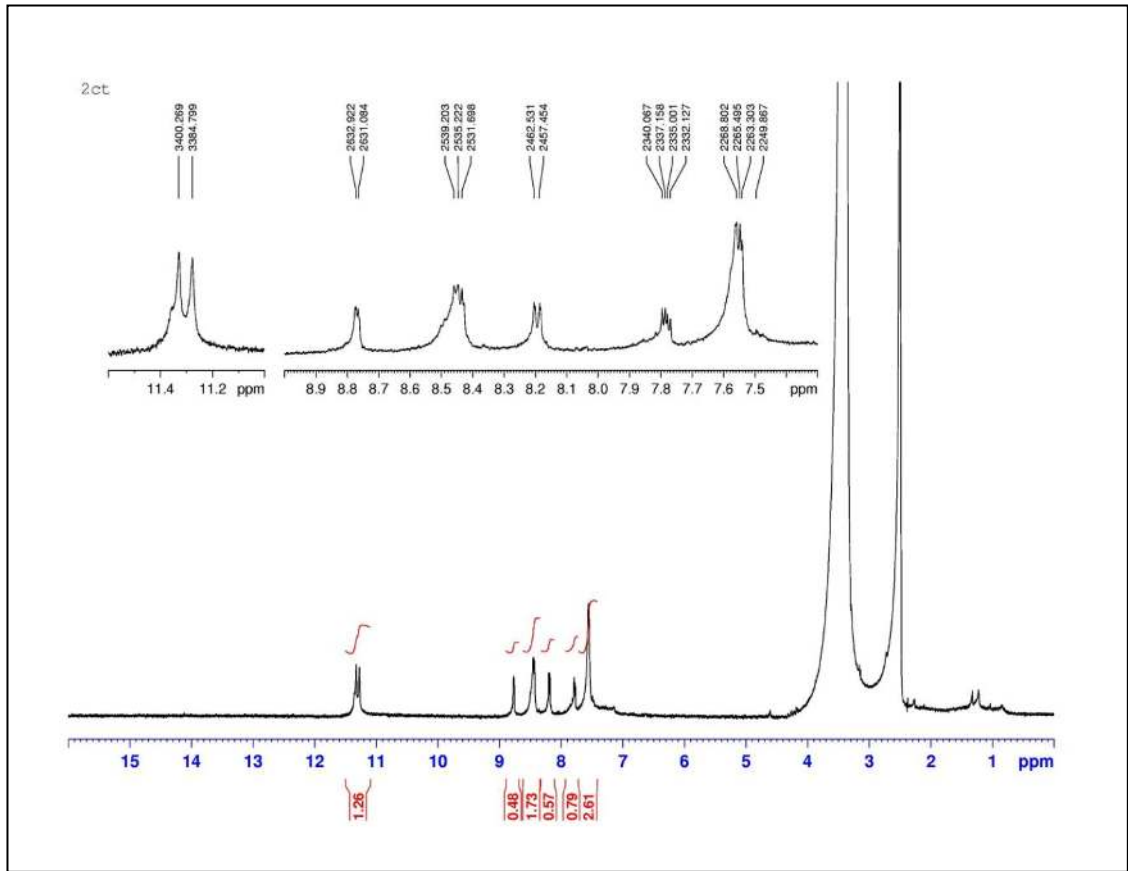
5.2.3. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-3)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.22’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3439 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3135 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1650 cm^{-1} ve 1613 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



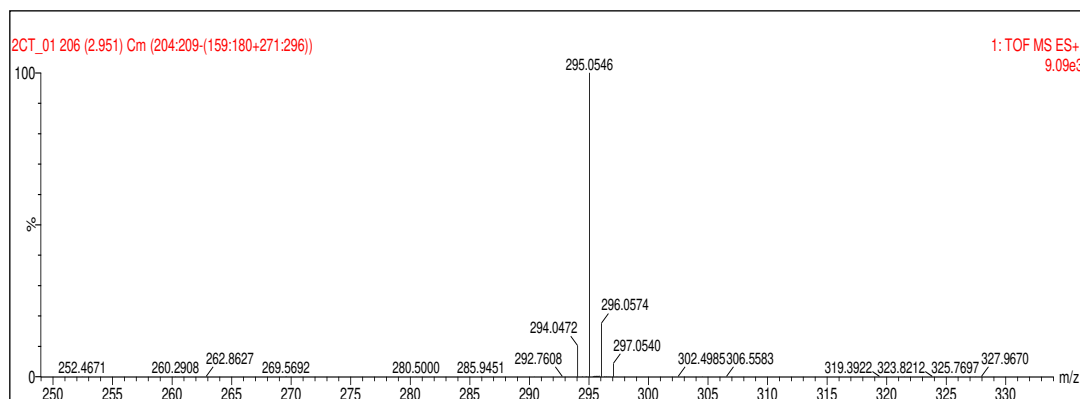
Şekil 5.22. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.23'te görülmektedir. Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,55 ppm de benzen halkasına ait 3 protonluk çoklu pik, 7,80 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,20 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili, 8,45 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk çoklu pik, 8,80 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 11,25 ppm de ve 11,35 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



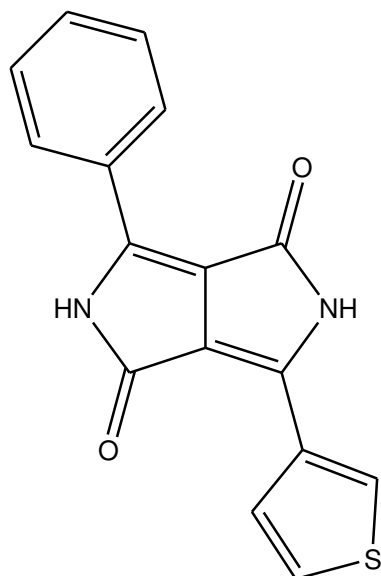
Şekil 5.23. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.24'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 295,0546 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 295,0541; bulunan M⁺ 295,0546 olup bileşiğin C₁₆H₁₁N₂O₂S kapalı formülünü doğrulamıştır.



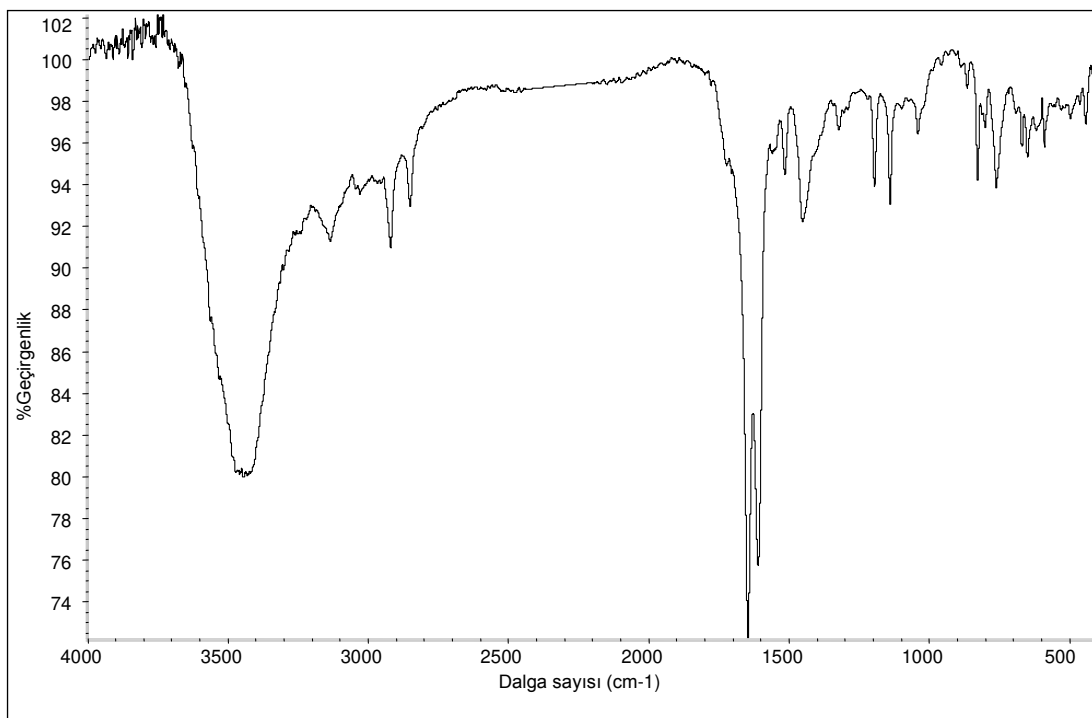
Şekil 5.24. 3-(tiyofen-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



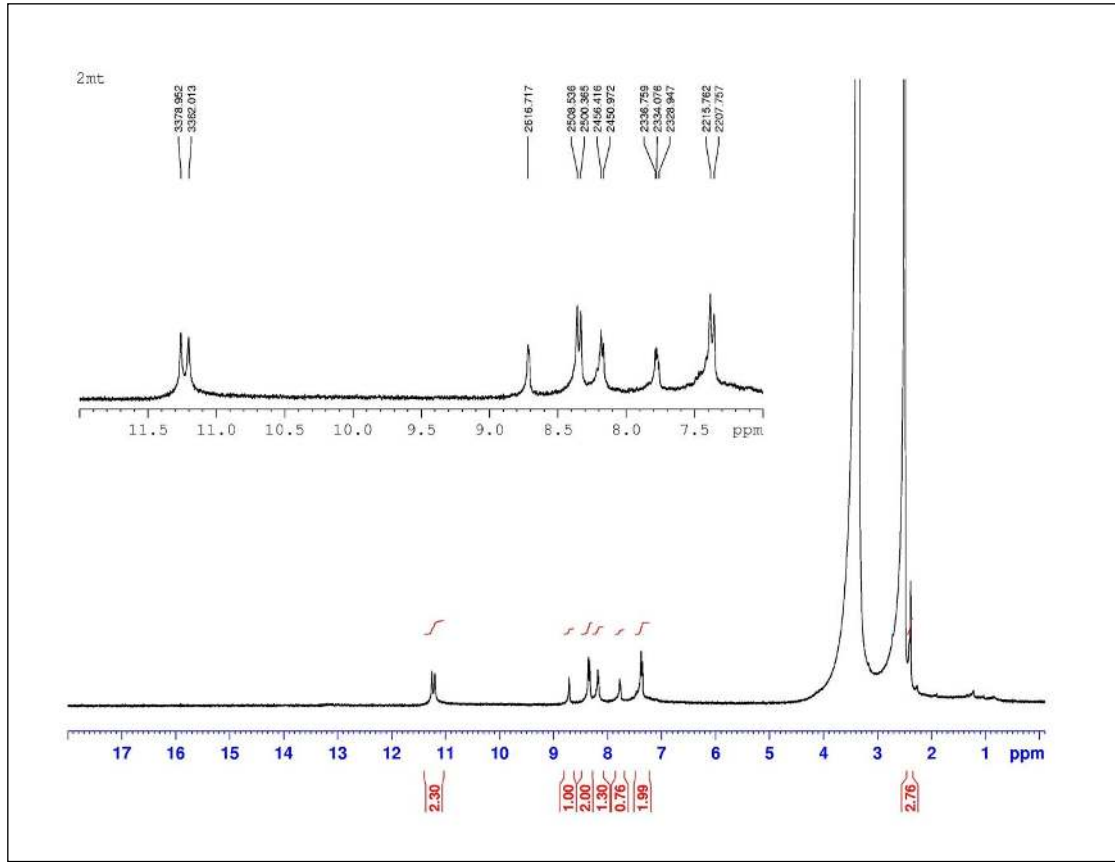
5.2.4. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-4)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.25'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3446 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3135 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2920 ve 2851 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1646 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



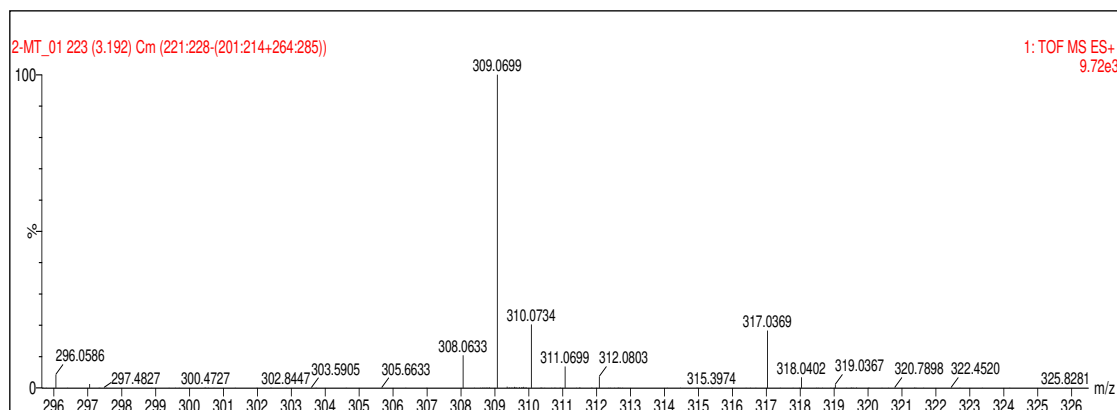
Şekil 5.25. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.26'da görülmektedir. Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,4 ppm de metil grubu protonlarına ait 3 protonluk birli pik, 7,40 ppm de metil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,005$ Hz), 7,8 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk birli pik, 8,20 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu, 8,35 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,171$ Hz), 8,70 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 11,20 ppm de ve 11,25 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



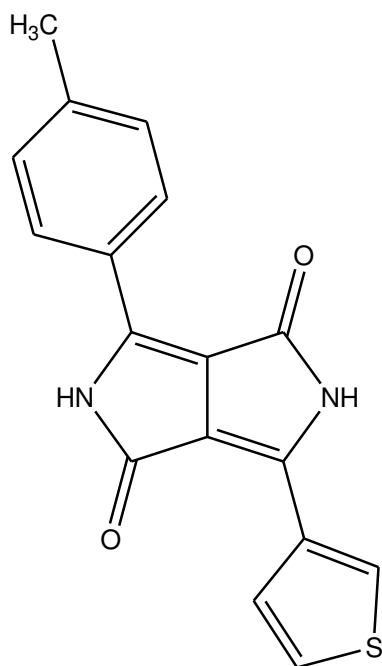
Şekil 5.26. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.27’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 309,0699 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 309,0698; bulunan M^+ 309,0699 olup bileşiğin $C_{17}H_{13}N_2O_2S$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.27. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

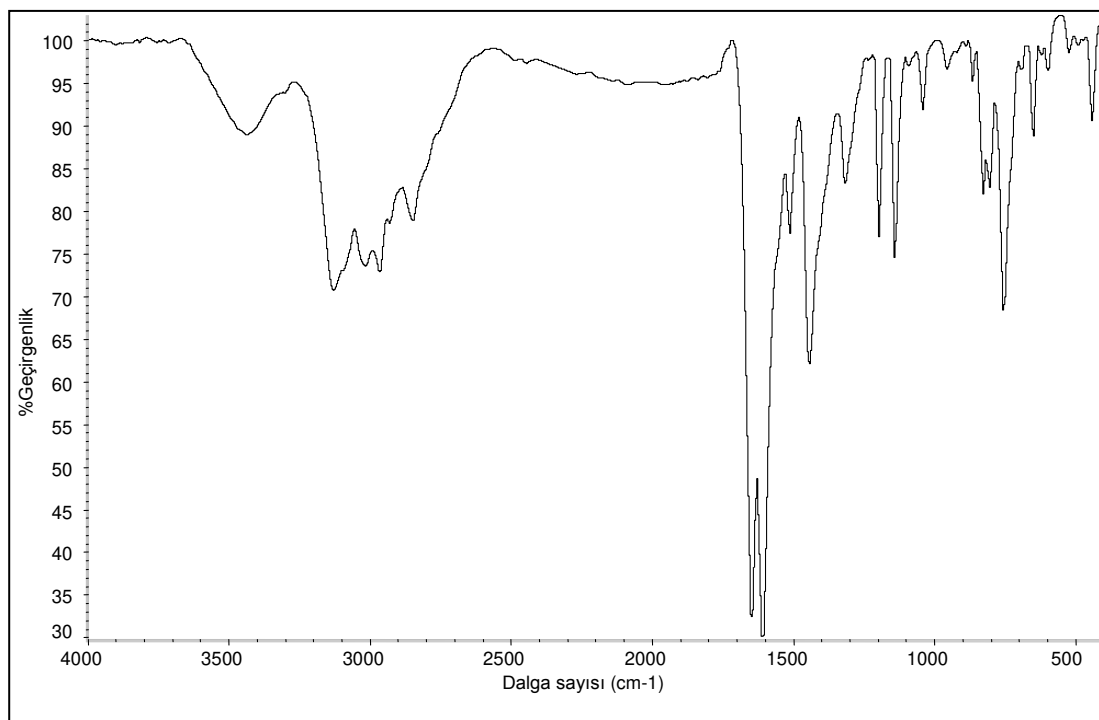
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.5. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-5)

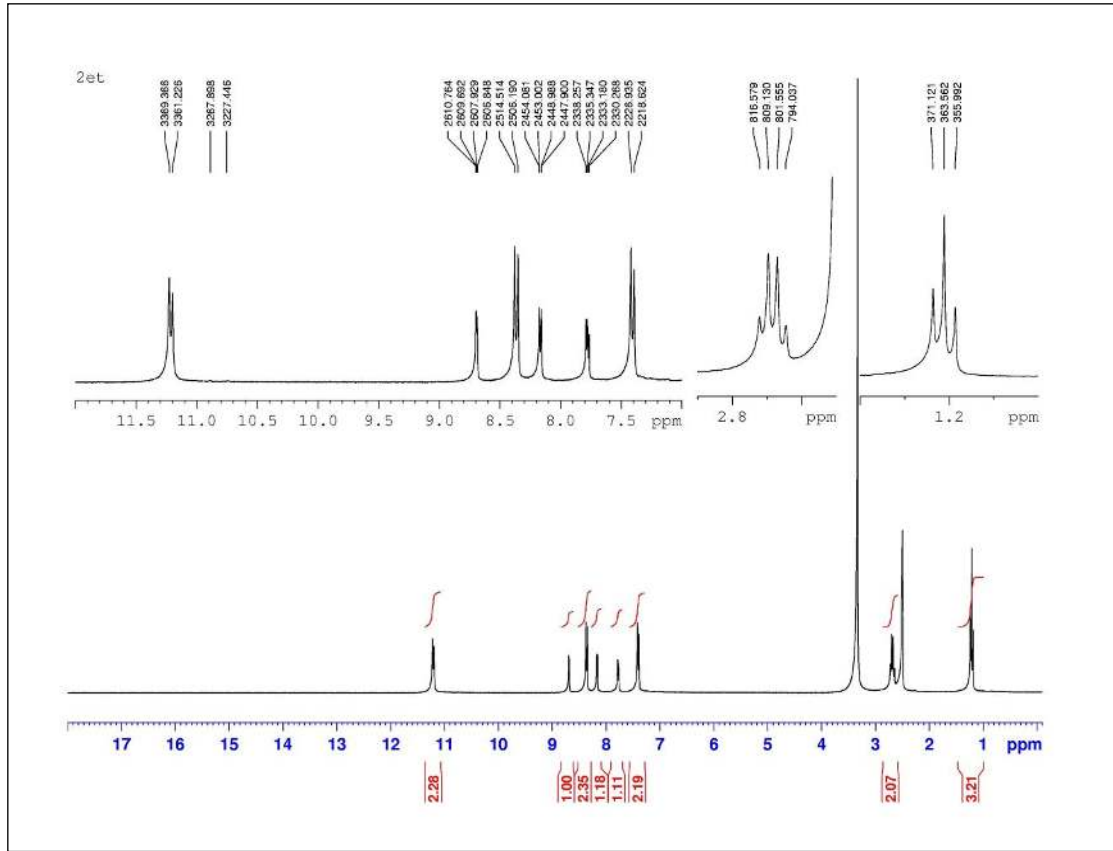
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.28’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3439 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3130 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2966 ve 2849 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H

gerilme titreşimlerine aittir. 1648 cm^{-1} ve 1609'deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



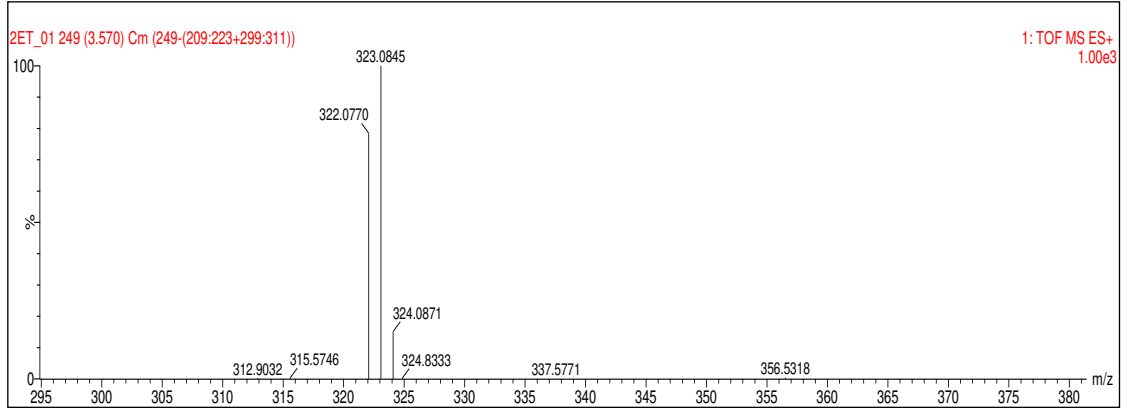
Şekil 5.28. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.29'da görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,2 ppm de etil grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 2,7 ppm de etil grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dörtlü pik, 7,40 ppm de etil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,311$ Hz), 7,8 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,2 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili, 8,35 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,324$ Hz), 8,7 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 11,20 ppm de ve 11,25 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



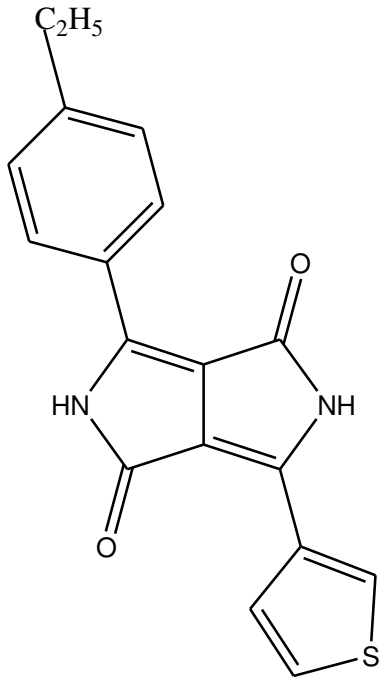
Şekil 5.29. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.30'da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 323,0845 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 323,0854; bulunan M^+ 323,0845 olup bileşiğin $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



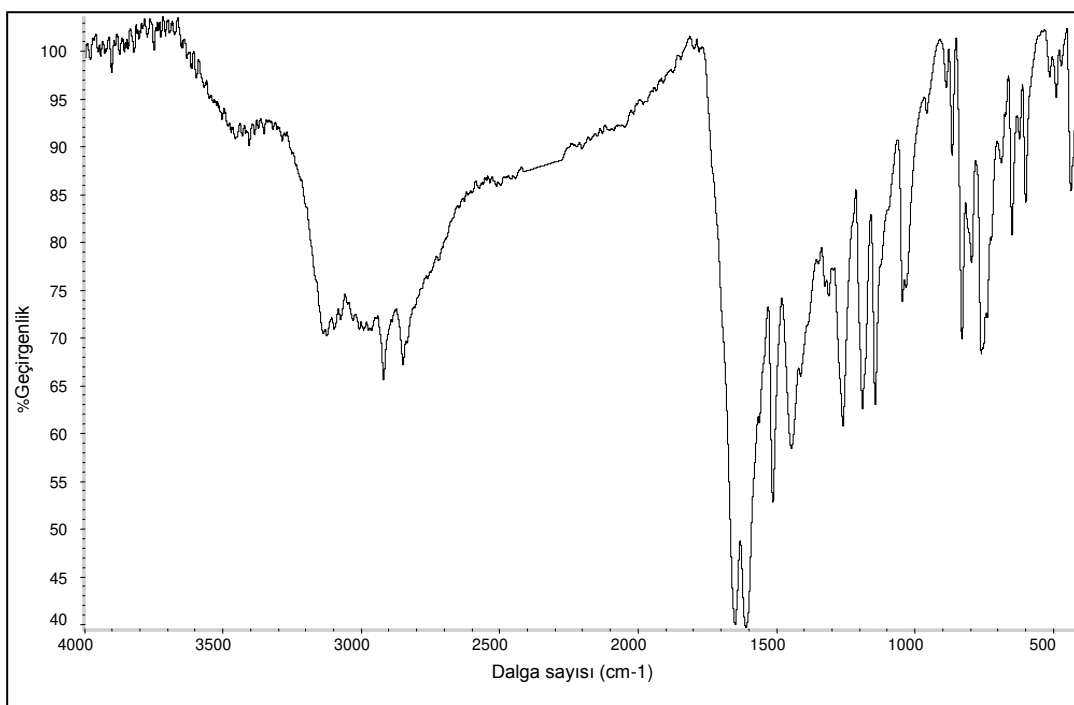
Şekil 5.30. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.6. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (I-6)

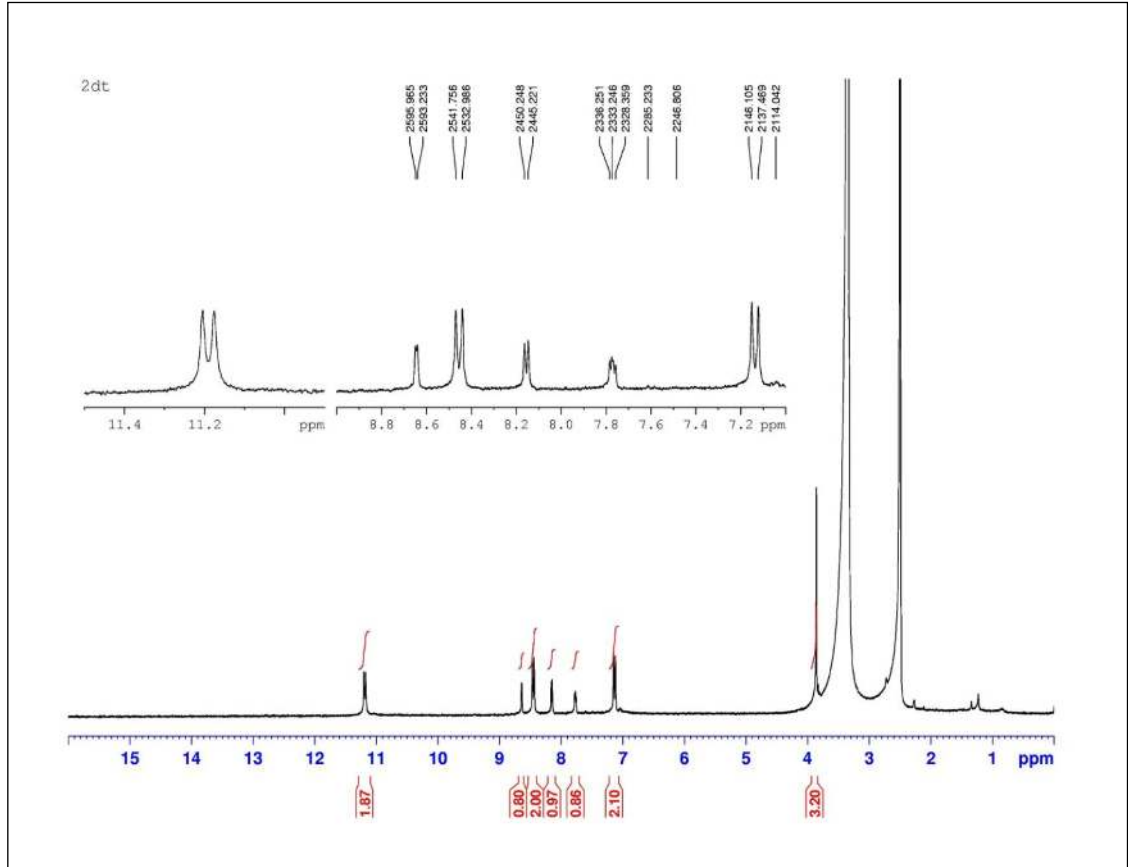
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.31’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3456 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3125 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2961 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1649 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1258 cm^{-1} deki pik C-O gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 5.31. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

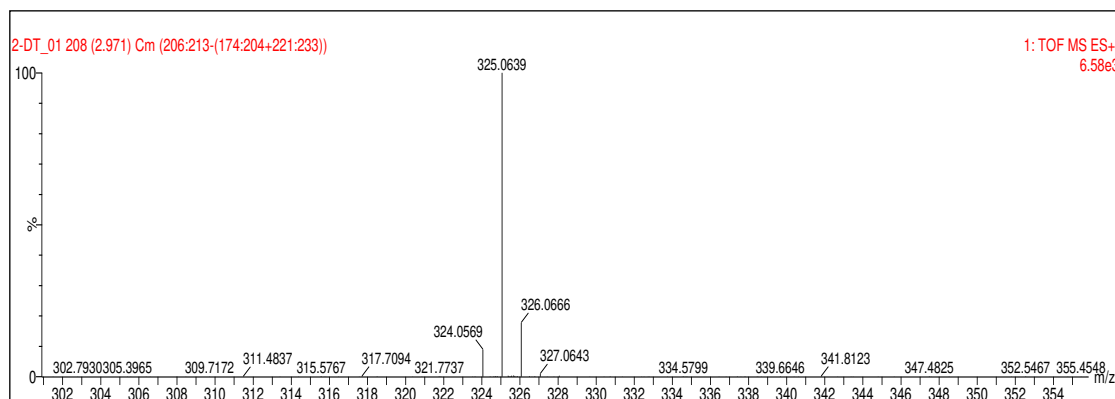
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.32’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,9 ppm de metoksi grubundaki protonlara ait 3 protonluk birli pik, 7,15 ppm de metoksi grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,636\text{ Hz}$), 7,80 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,15 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,45 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,77\text{ Hz}$), 8,65 ppm de tiyofen

halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 11,15 ppm ve 11,20 ppm de NH gruplarına ait 2 protonluk birli pik gözlenmektedir.



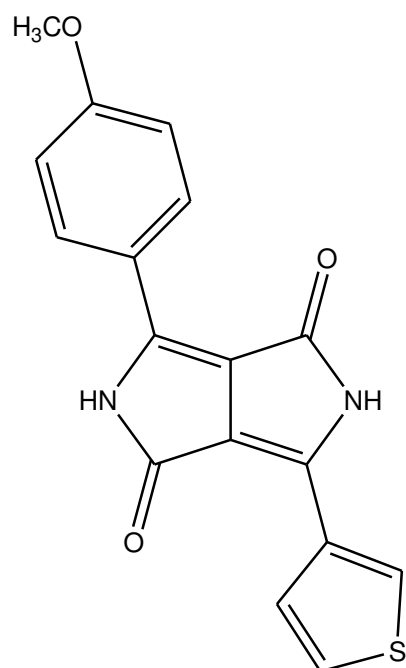
Şekil 5.32. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.33'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 325,0639 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 325,0647; bulunan M⁺ 325,0639 olup bileşiğin C₁₇H₁₃N₂O₃S kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.33. 3-(tiyofen-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

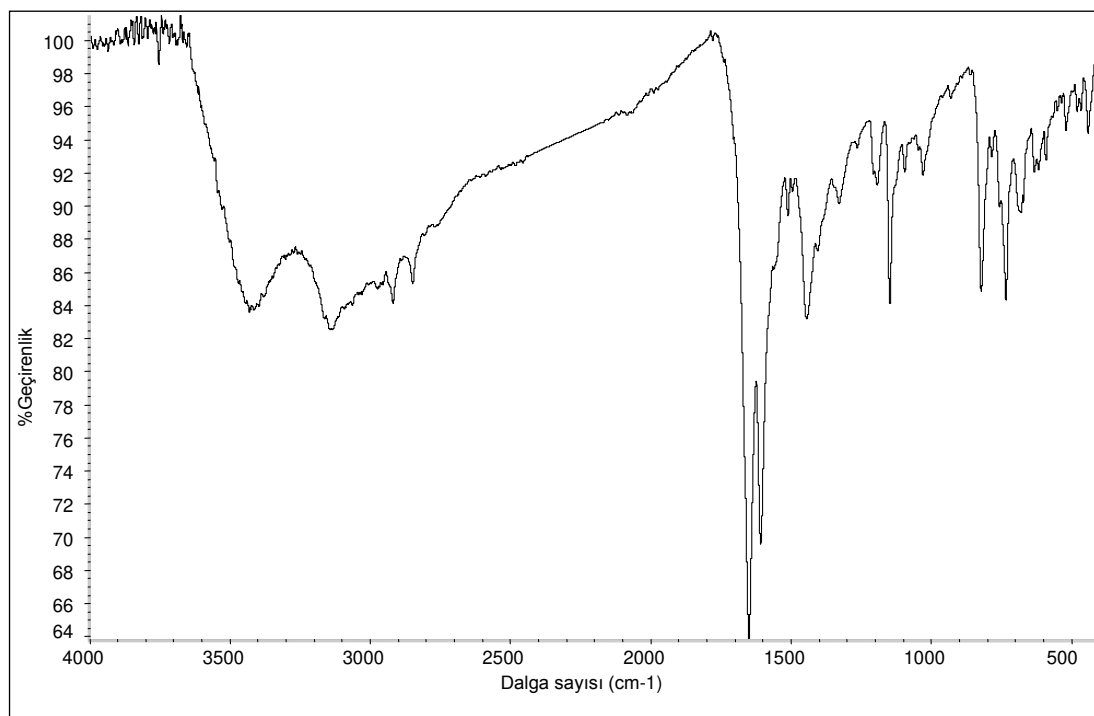
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.7. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-1)

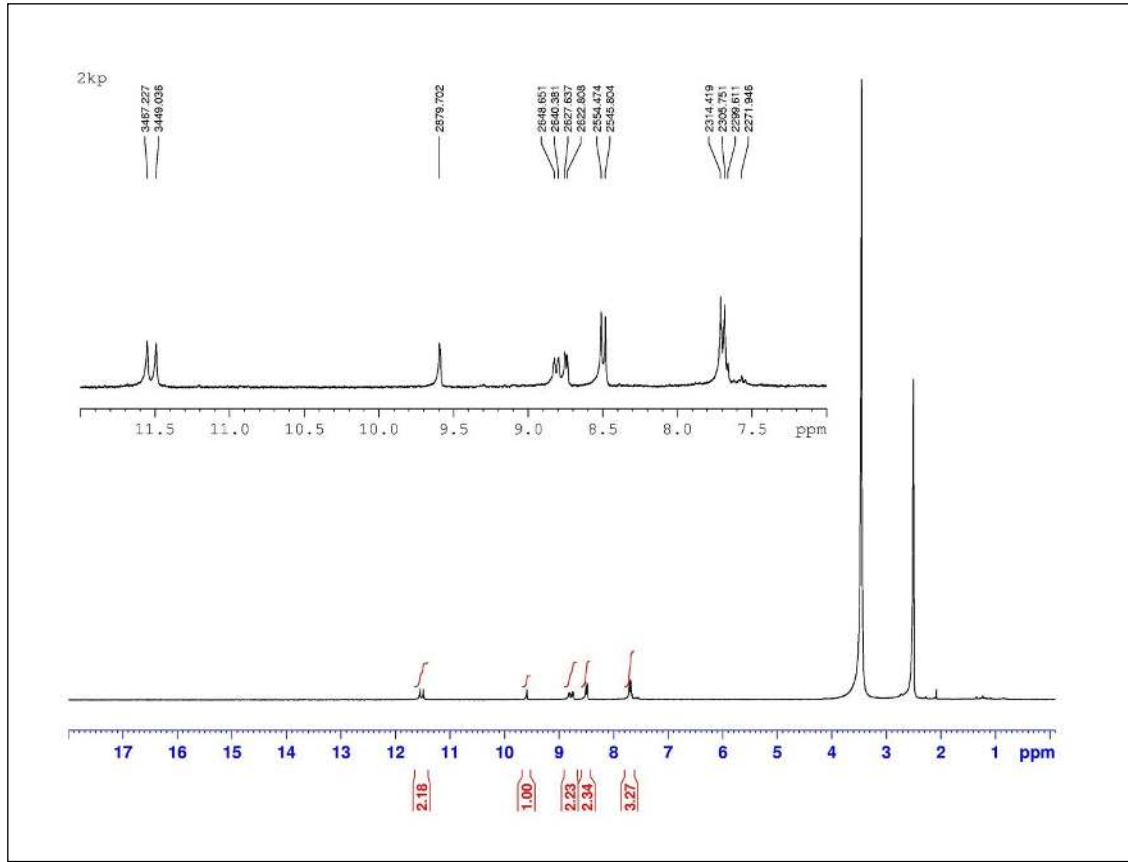
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.34'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3432 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3135 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1650 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} deki şiddetli

bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 733 cm^{-1} deki band C-Cl gerilme titreşimlerine aittir.



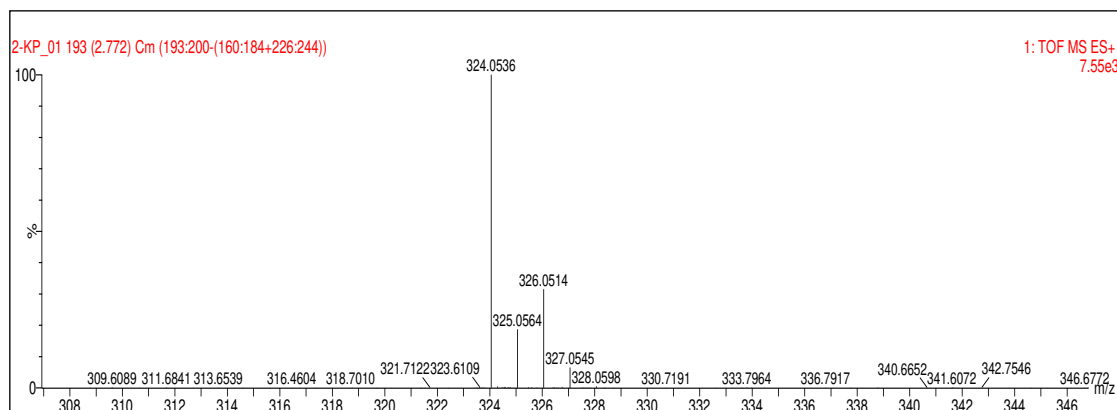
Şekil 5.34. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.35'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,70 ppm de piridin halkasındaki 1 protona ve benzen halkasındaki 2 protona ait 3 protonluk çoklu pik, 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,75 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,80 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 9,60 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,50 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



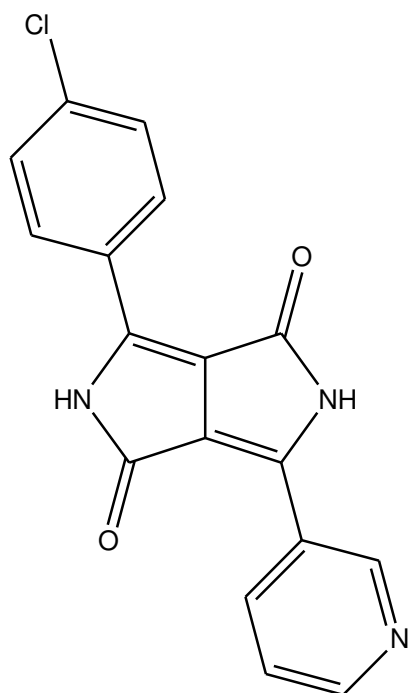
Şekil 5.35. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.36'da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 324,0536 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 324,0540; bulunan M⁺ 324,0536 olup bileşiğin C₁₇H₁₁N₃O₂Cl kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.36. 3-(piridin-3-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

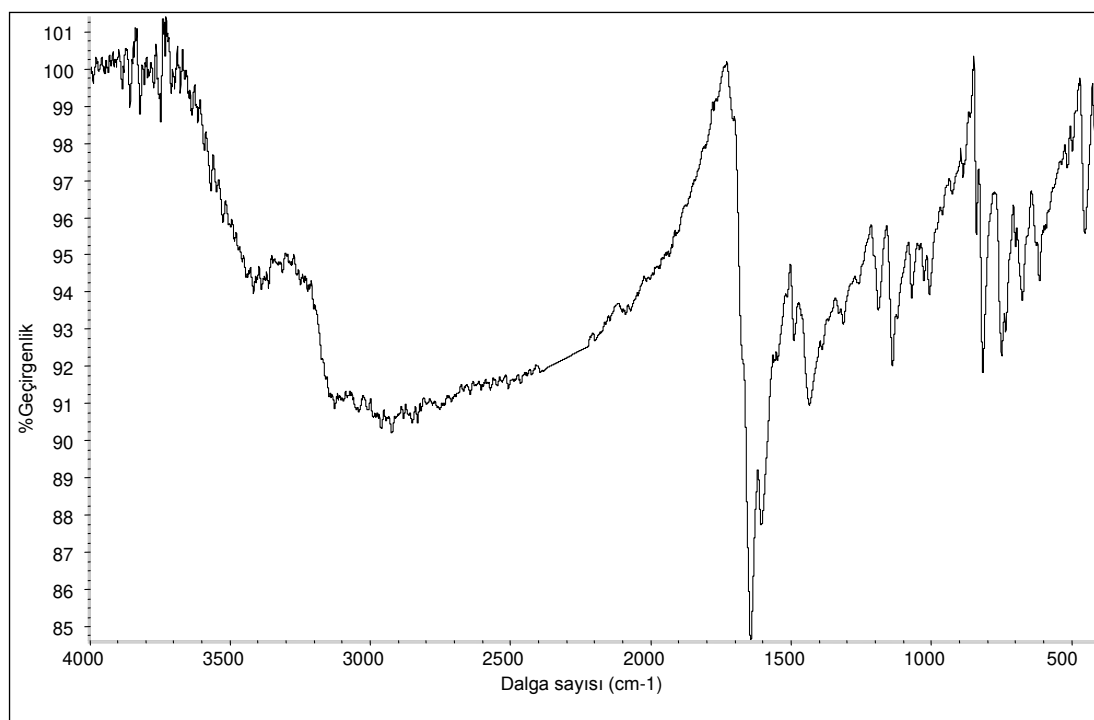
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.8. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-2)

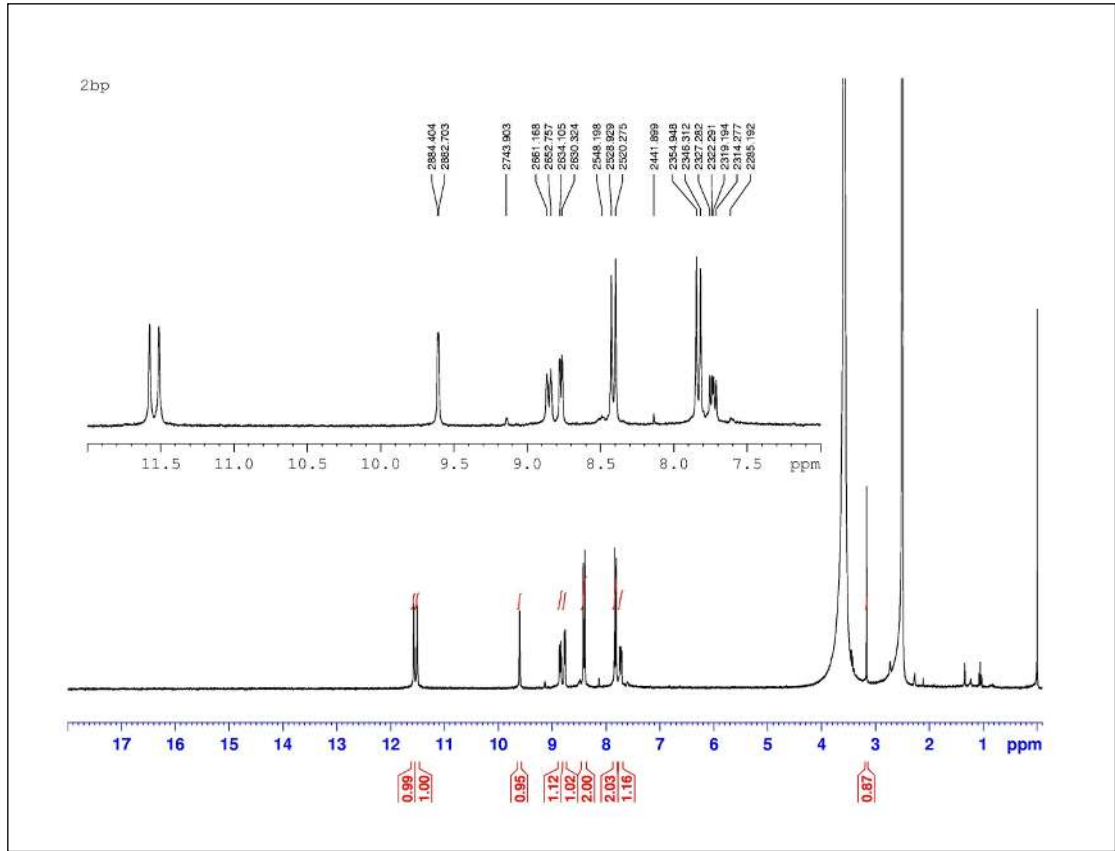
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.37’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3417 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3133 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1642 cm^{-1} ve 1606 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 747 cm^{-1} deki band C-Br gerilme titreşimlerine aittir.



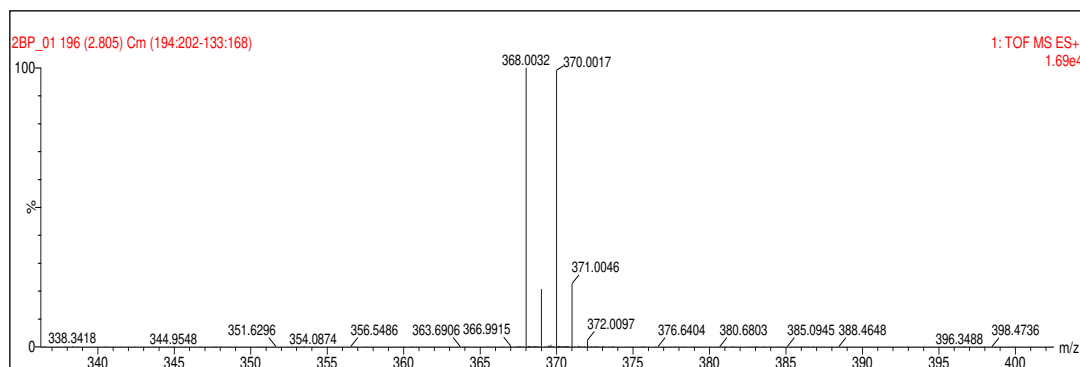
Şekil 5.37. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.38’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,70 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 7,80 ppm de benzen halkasındaki 2 protona ait ikili pik ($J=8,636\text{ Hz}$), 8,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,654\text{ Hz}$), 8,75 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,85 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 9,60 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,50 ppm de ve 11,60 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



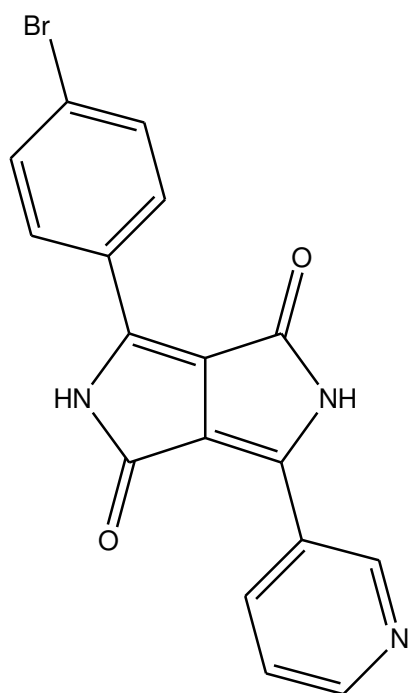
Şekil 5.38. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.39’da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 368,0032 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 368,0035; bulunan M^+ 368,0032 olup bileşiğin $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



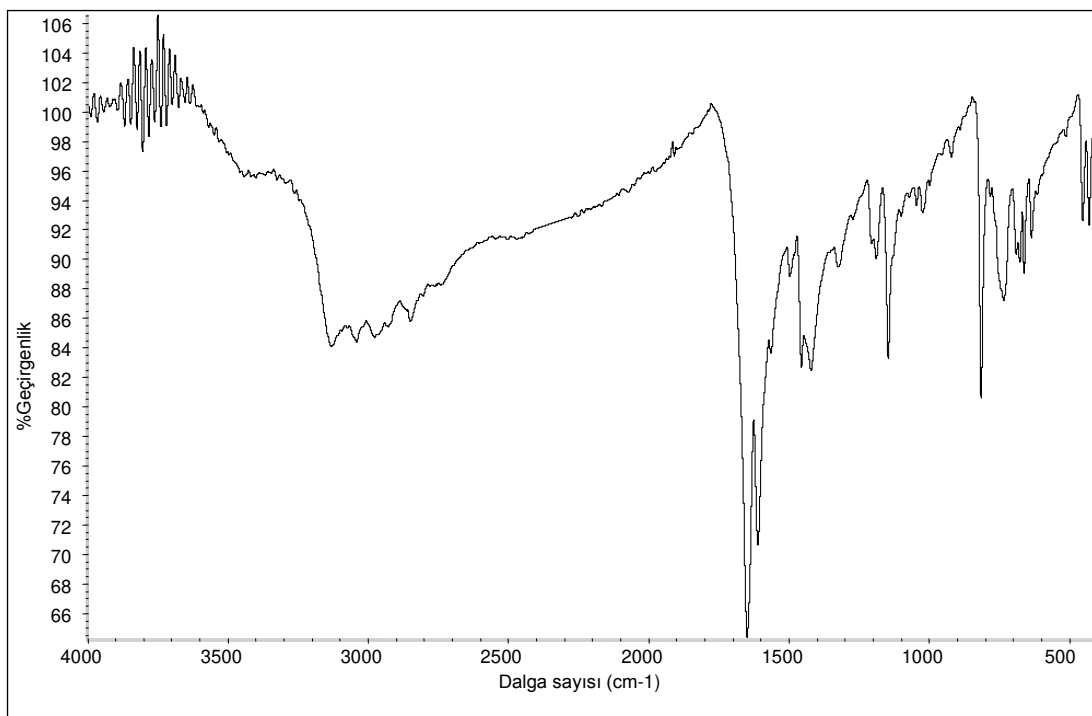
Şekil 5.39. 3-(piridin-3-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



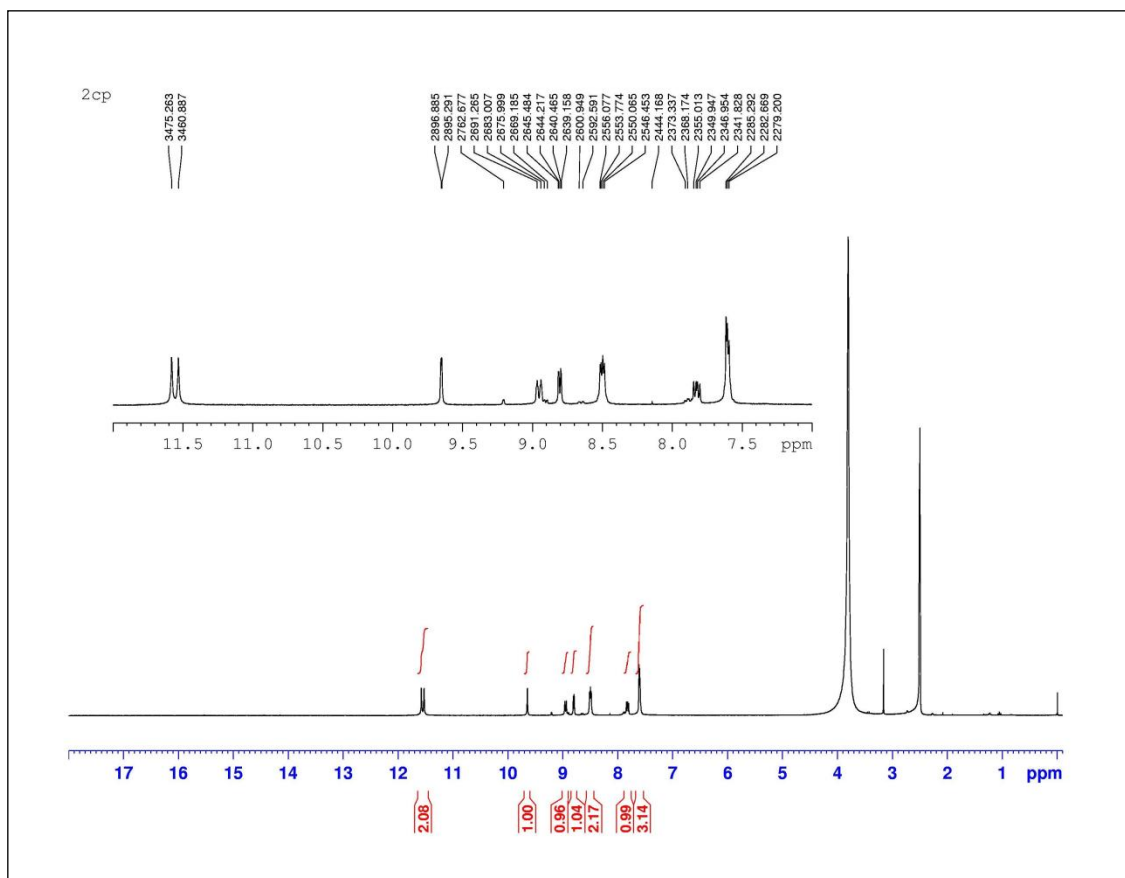
5.2.9. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-3)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.40'ta görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3401 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3133 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine titreşimlerine aittir. 1649 cm^{-1} ve 1611 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



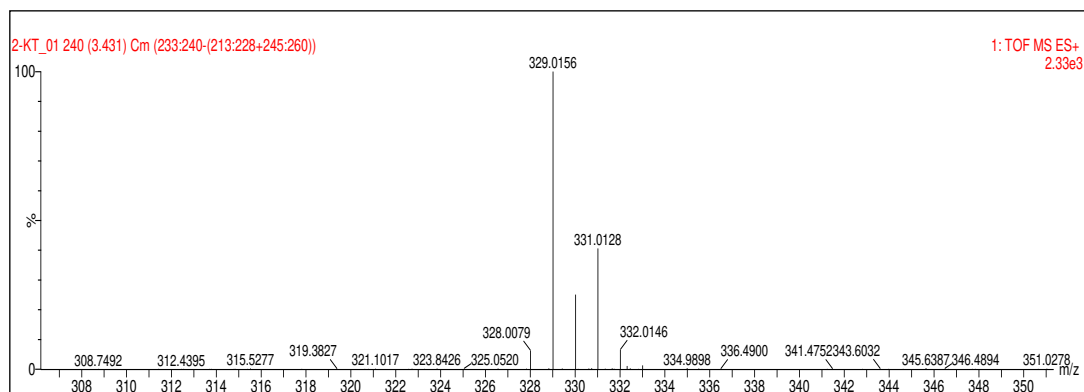
Şekil 5.40. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.41’de görülmektedir. Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,60 ppm de benzen halkasındaki 3 protonluk çoklu pik, 7,80 ppm de piridin halkasındaki 1 protonluk çoklu pik, 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk çoklu pik, 8,80 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,95 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 9,65 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,55 ppm de ve 11,60 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



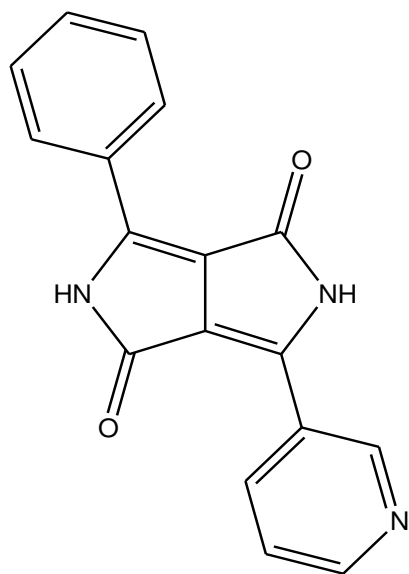
Şekil 5.41. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.42’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 290,0930 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 290,0930; bulunan M^+ 290,0930 olup bileşiğin $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



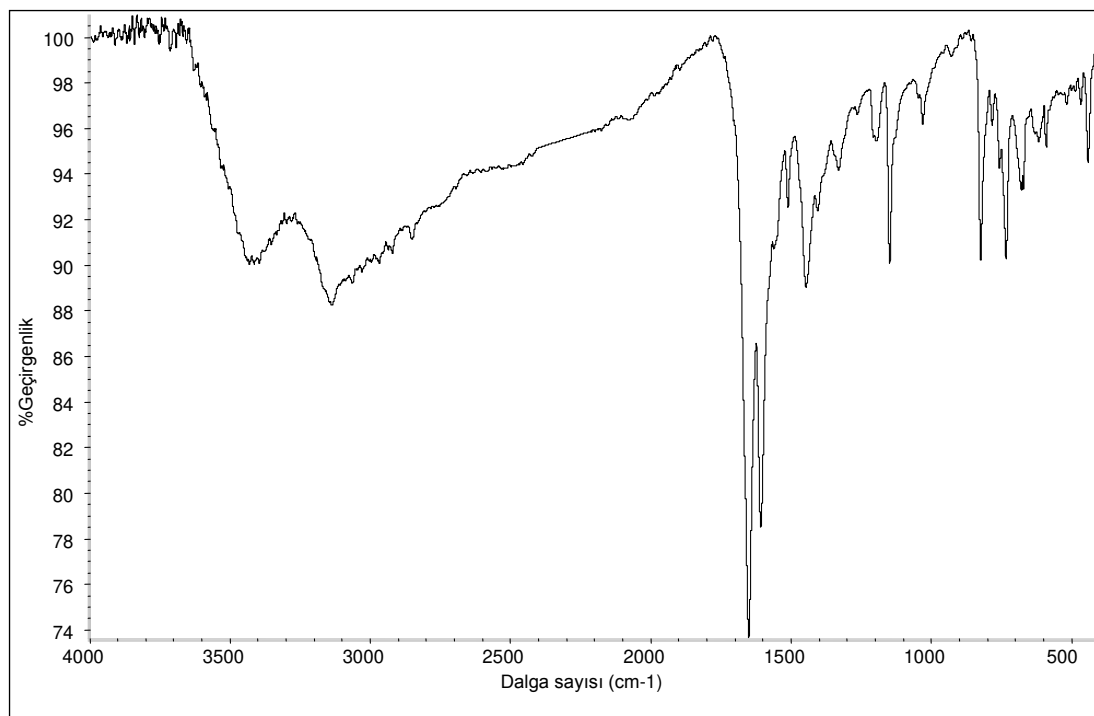
Şekil 5.42. 3-(piridin-3-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



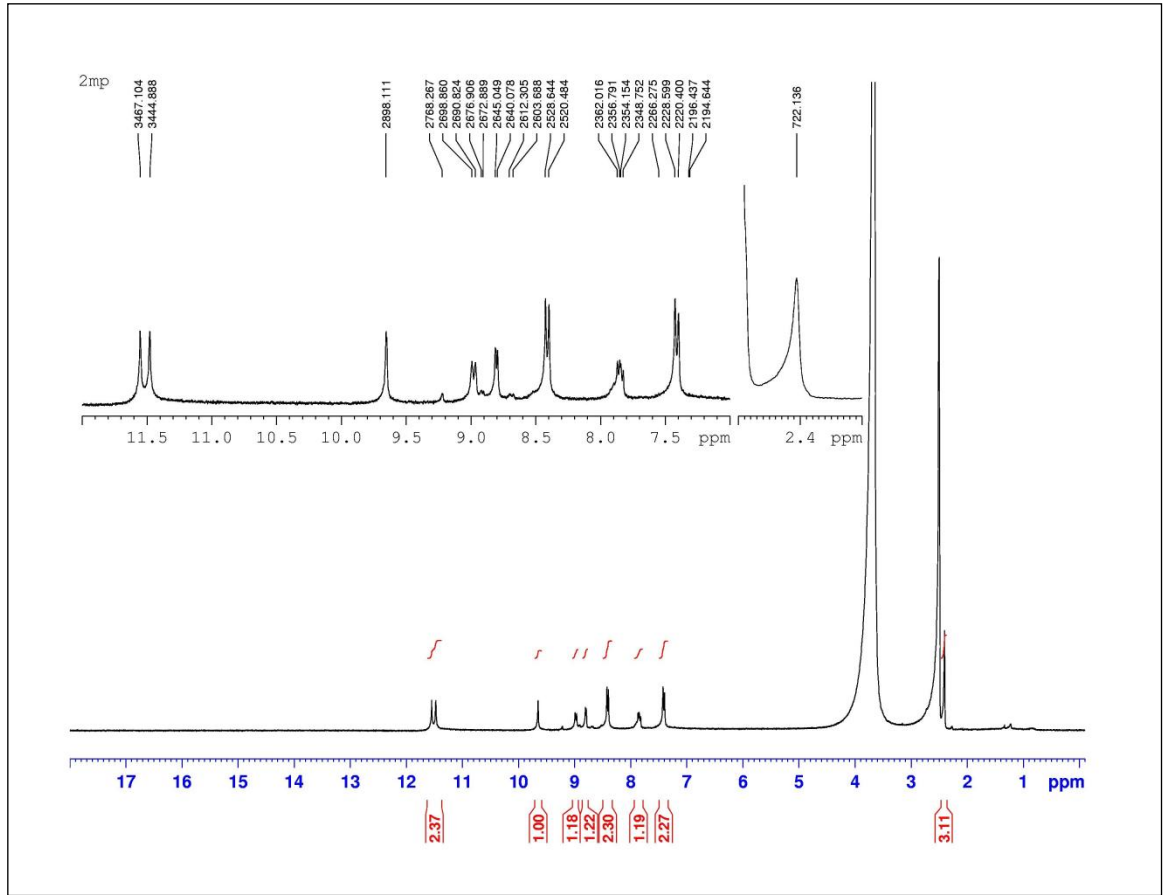
5.2.10. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-4)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.43'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3434 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3138 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2921 ve 2850 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1650 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



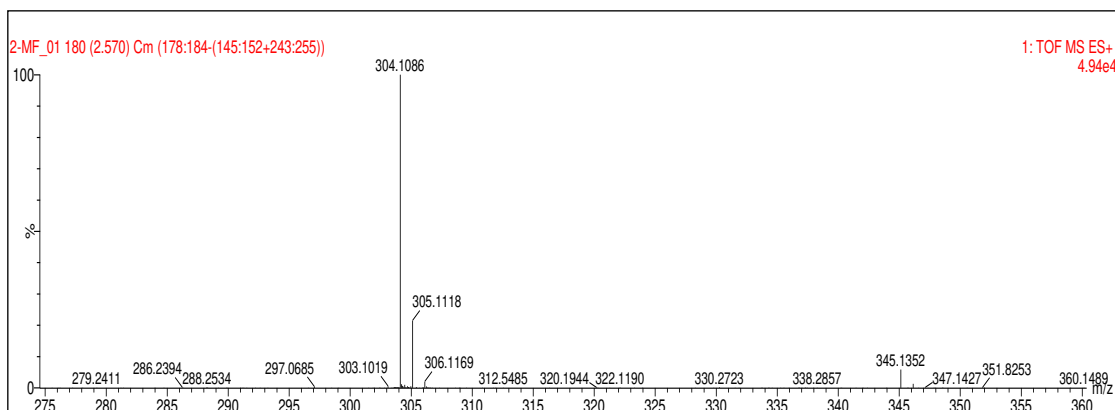
Şekil 5.43. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.44'de görülmektedir. Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 2,4 ppm de metil grubu protonlarına ait 3 protonluk birli pik, 7,40 ppm de metil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,199$ Hz), 7,85 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,160$ Hz), 8,80 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 9,0 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 9,65 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,45 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



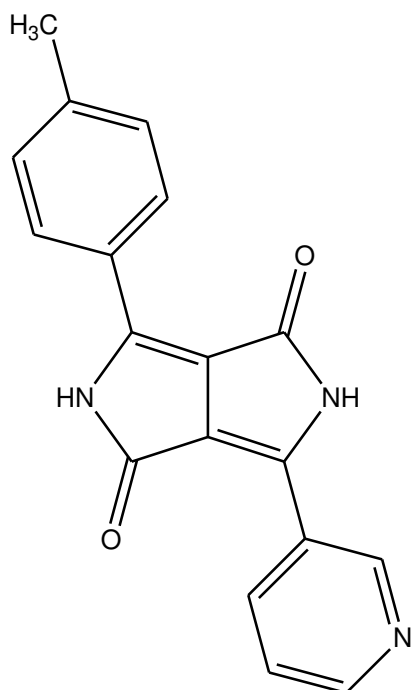
Şekil 5.44. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.45'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 304,1086 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 304,1086; bulunan M^+ 304,1086 olup bileşiğin $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.45. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

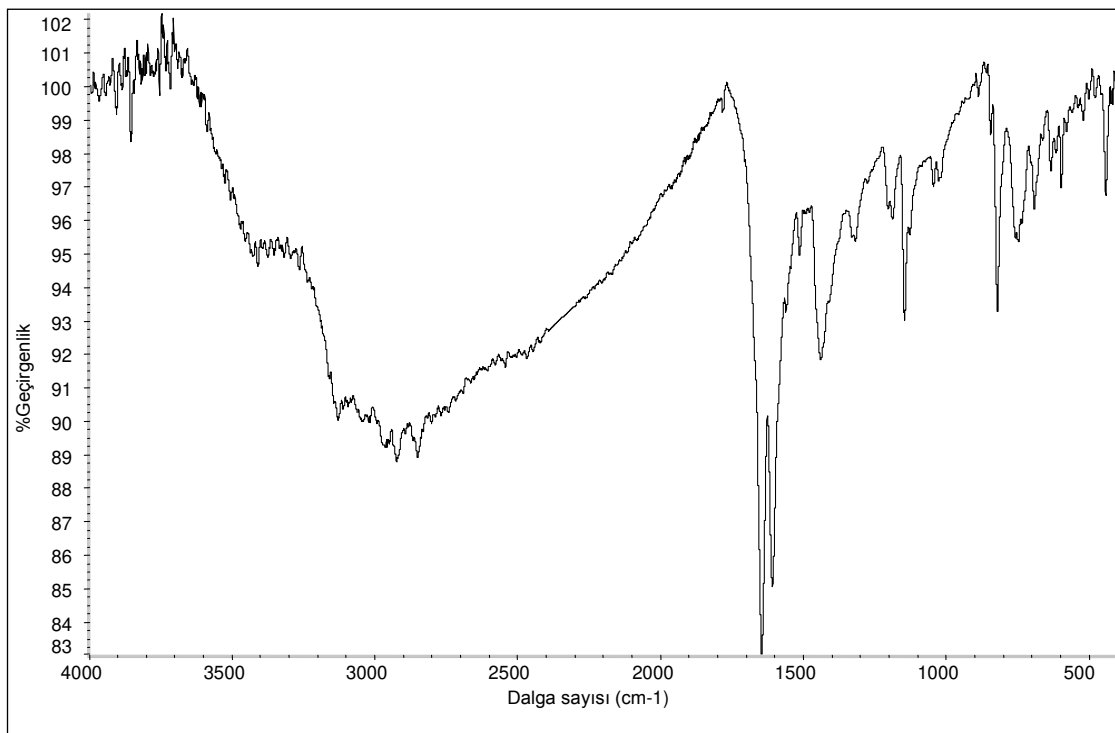
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.11. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-5)

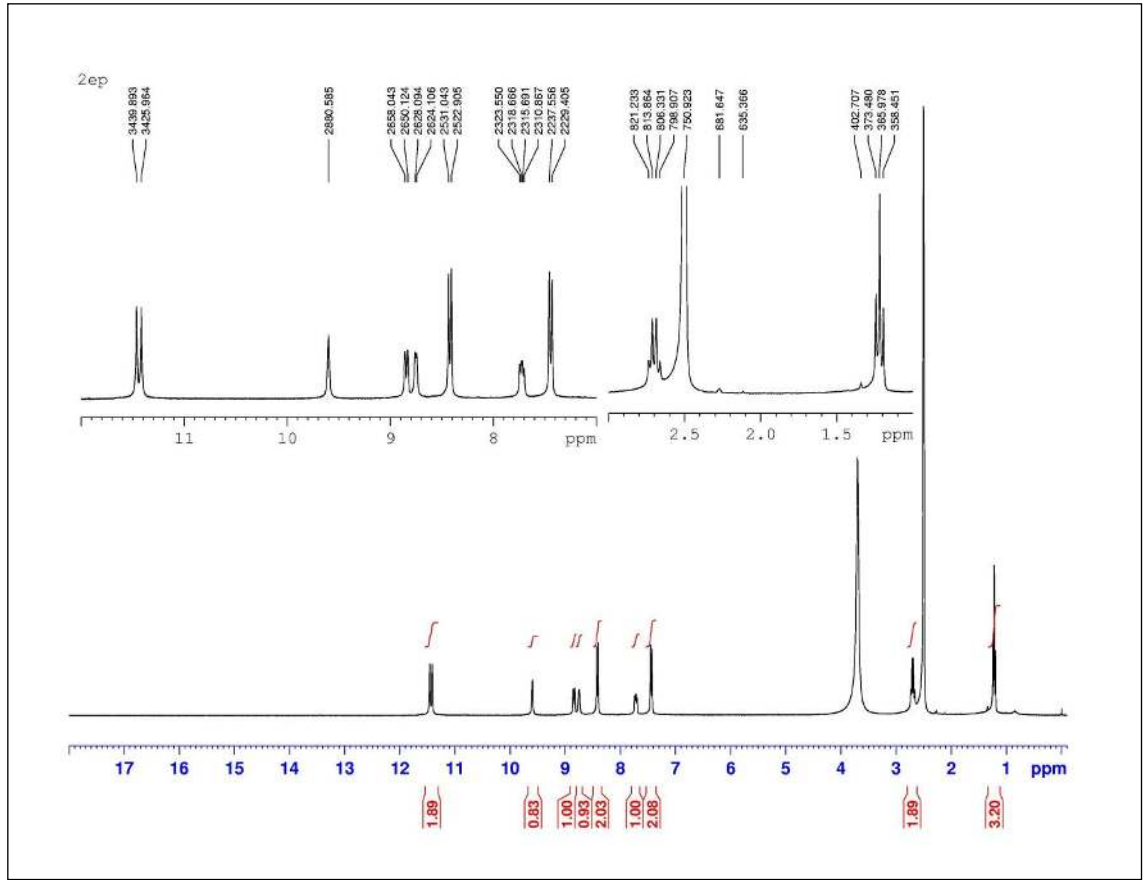
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.46’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3410 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3129 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2924 ve 2851 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H

gerilme titreşimlerine aittir. 1646 cm^{-1} ve 1609 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



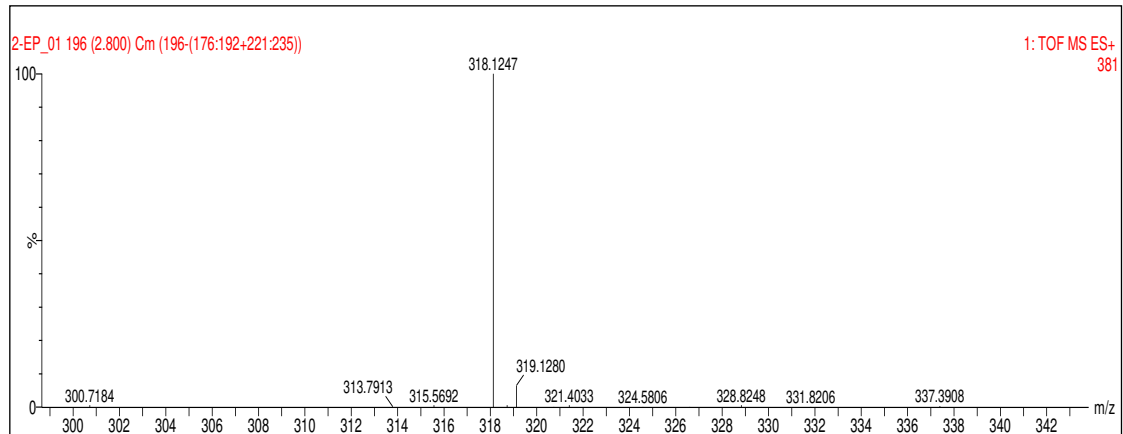
Şekil 5.46. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dionbileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.47’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1,2 ppm de etil grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 2,7 ppm de etil grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dördümlü pik, 7,45 ppm de etil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,151\text{ Hz}$), 7,7 ppm de piridin halkasındaki 1 protonluk çoklu pik, 8,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,138\text{ Hz}$), 8,75 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,85 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 9,60 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,40 ppm de ve 11,45 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



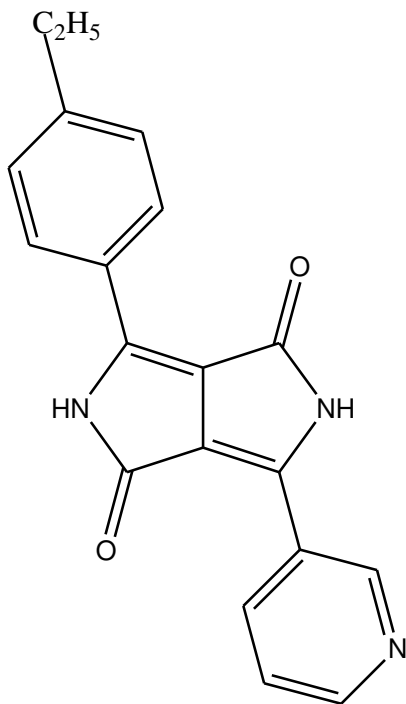
Şekil 5.47. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 48’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 318,1247 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 318,1243; bulunan M⁺ 318,1247 olup bileşiğin C₁₉H₁₆N₃O₂ kapalı formülünü doğrulamıştır.



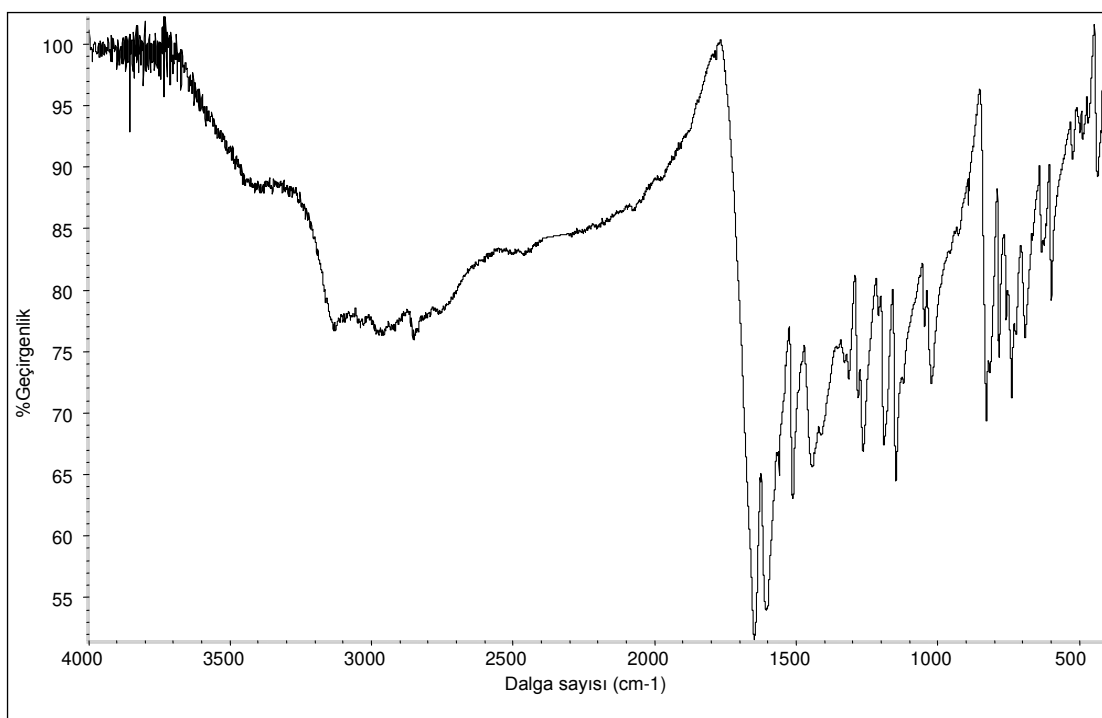
Şekil 5.48. 3-(piridin-3-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.12. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (II-6)

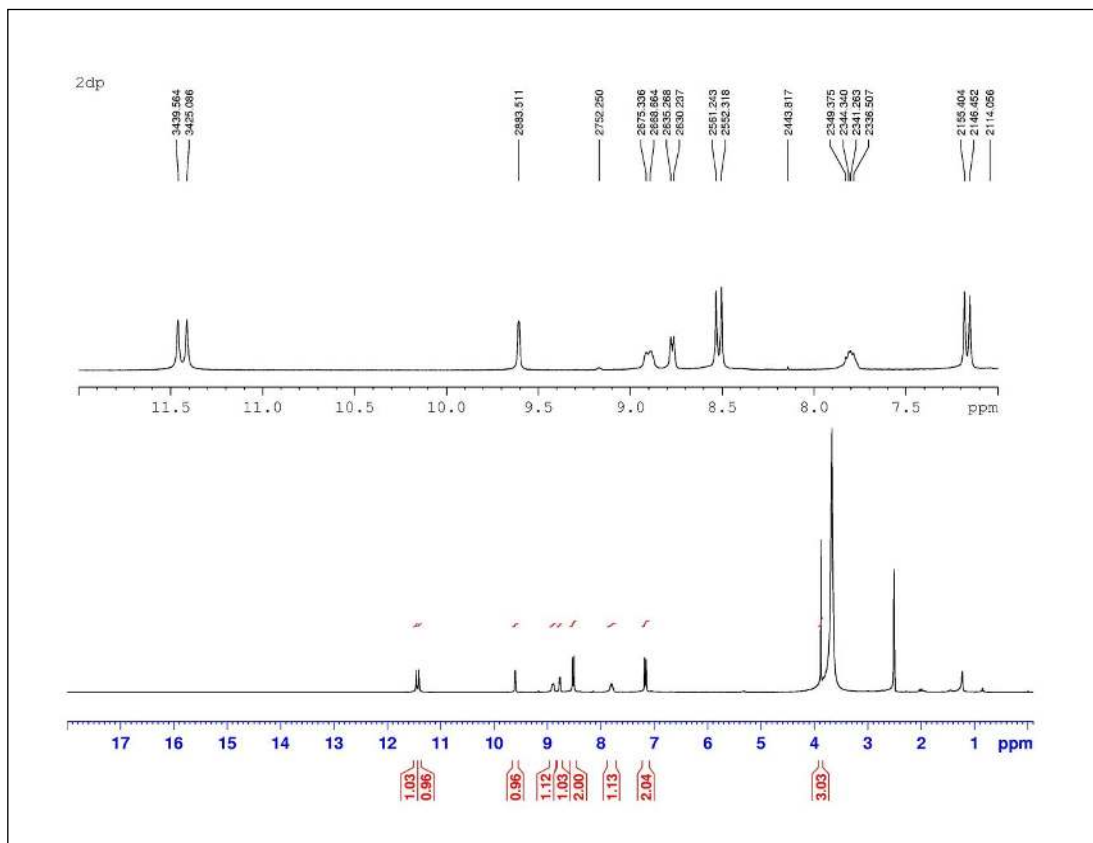
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.49’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3494 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3131 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2953 ve 2850 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1648 cm^{-1} ve 1604 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1248 cm^{-1} deki pik C-O gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 5.49. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

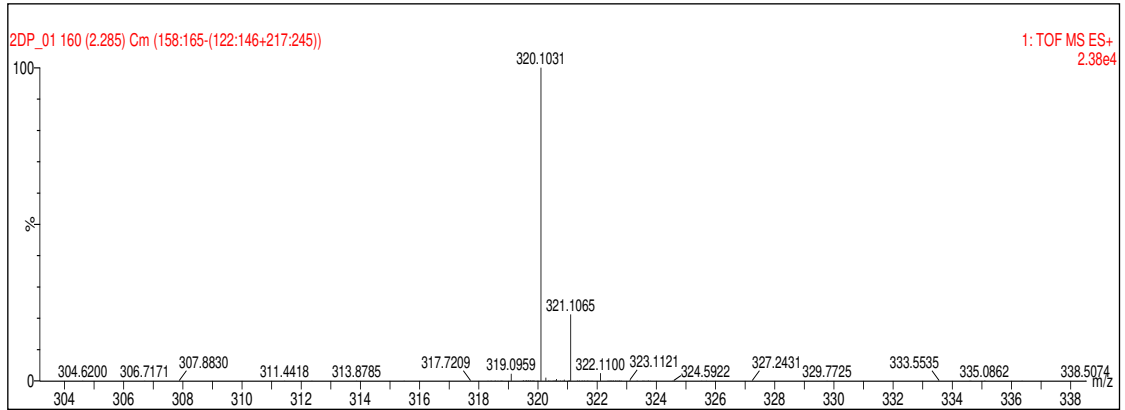
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.50’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,9 ppm de metoksi grubundaki protonlara ait 3 protonluk birli pik, 7,15 ppm de metoksi grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,979\text{ Hz}$), 7,80 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protona ait ikili pik ($J=8,925\text{ Hz}$), 8,75 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,90 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 9,60 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk

birli pik, 11,40 ppm de ve 11,45 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



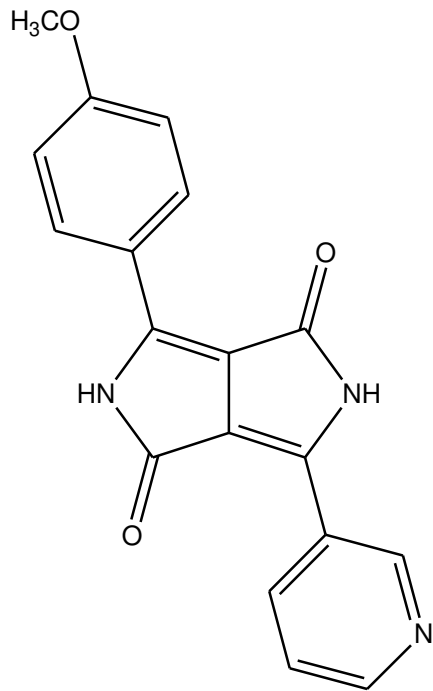
Şekil 5.50. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.51’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 320,1031 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 320,1035; bulunan M^+ 320,1031 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{SCl}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.51. 3-(piridin-3-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

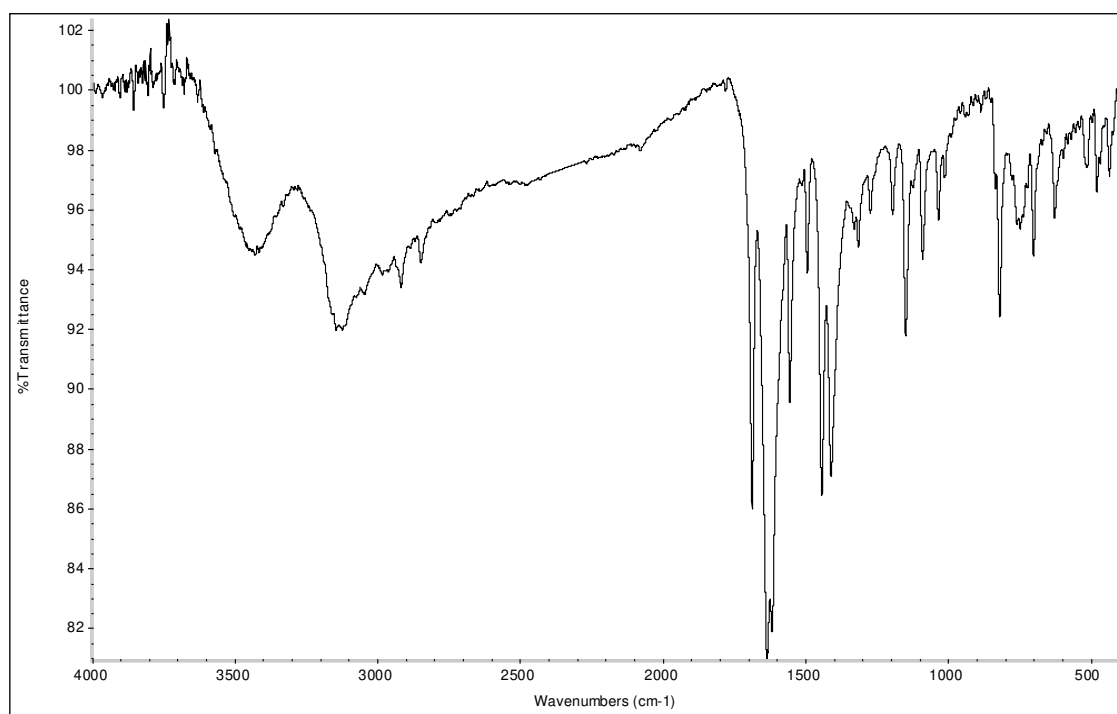
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.13. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-1)

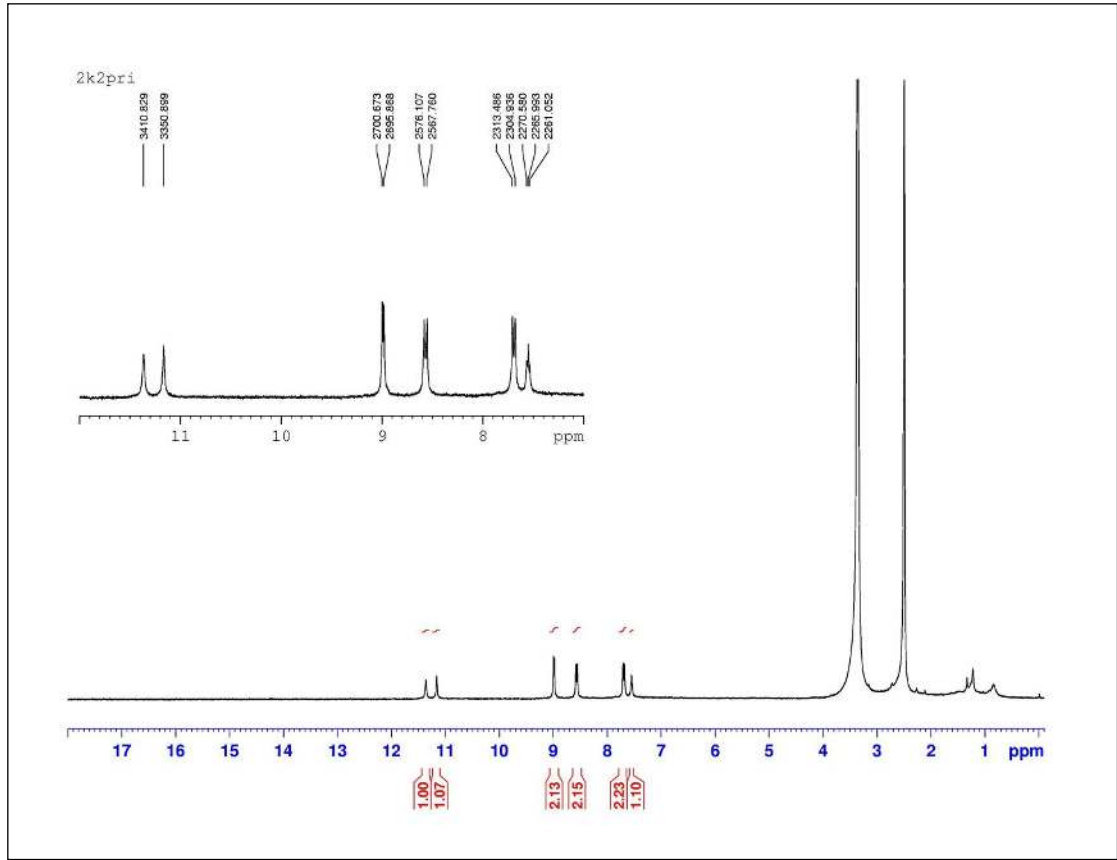
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.52’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3431 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3146 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1688 cm^{-1} ve 1636 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 701 cm^{-1} deki band C-Cl gerilme titreşimlerine aittir.



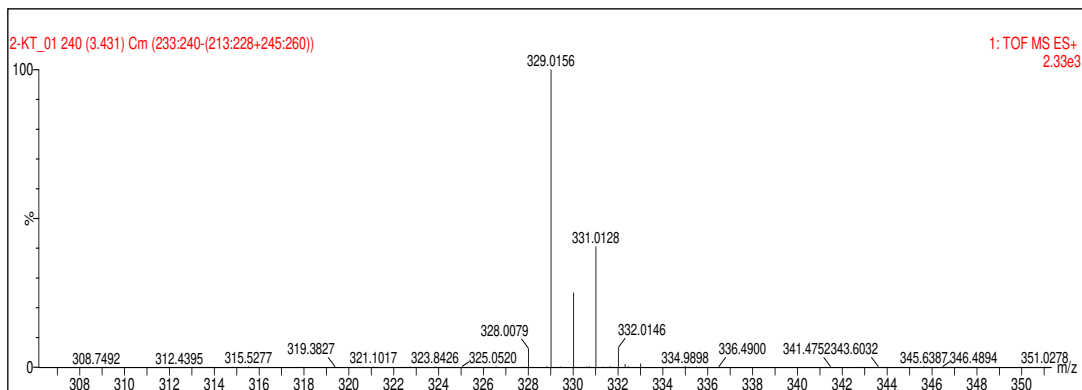
Şekil 5.52. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.53'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,55 ppm de pirimidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik, 7,70 ppm de klor grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,55\text{ Hz}$), 8,60 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,347\text{ Hz}$), 9,0 ppm de pirimidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,15 ppm de ve 11,35 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



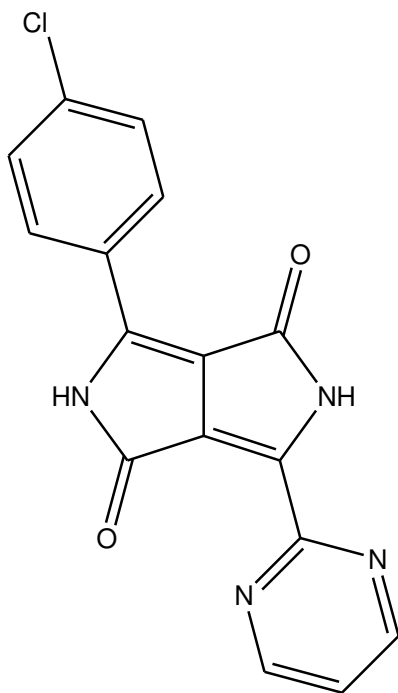
Şekil 5.53. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.54'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 325,0498 de görülmektedir. Hesaplanan M^+ 325,0492; bulunan M^+ 325,0498 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.54. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

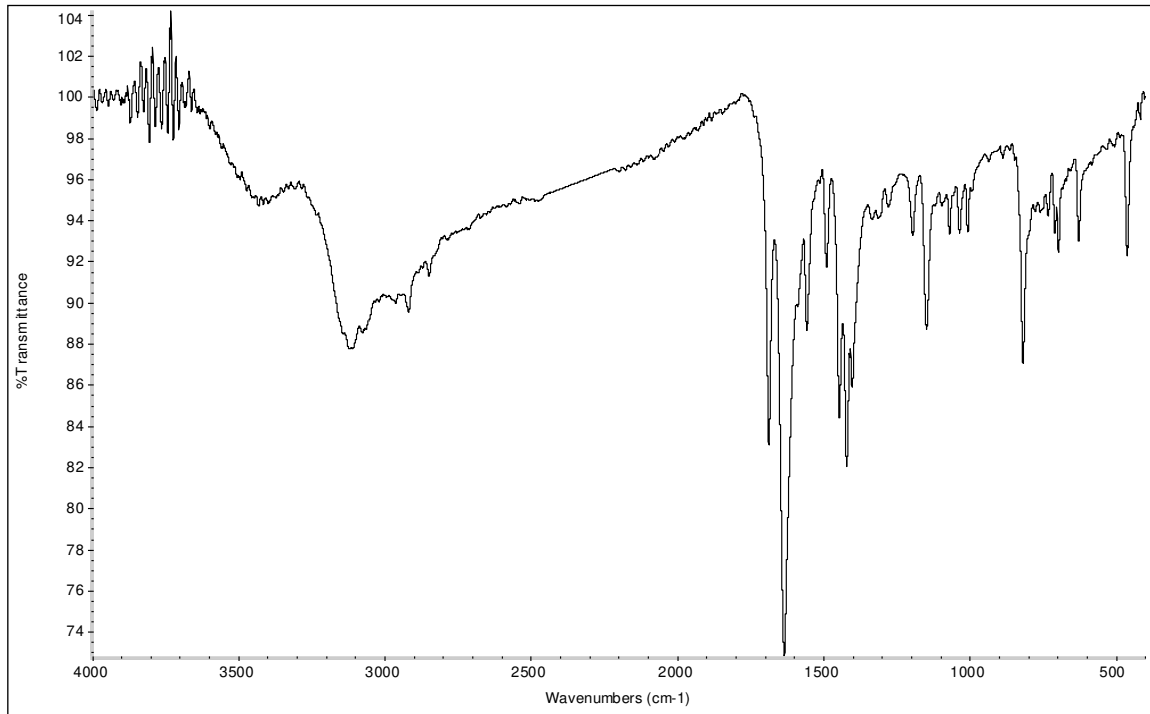
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.14. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-2)

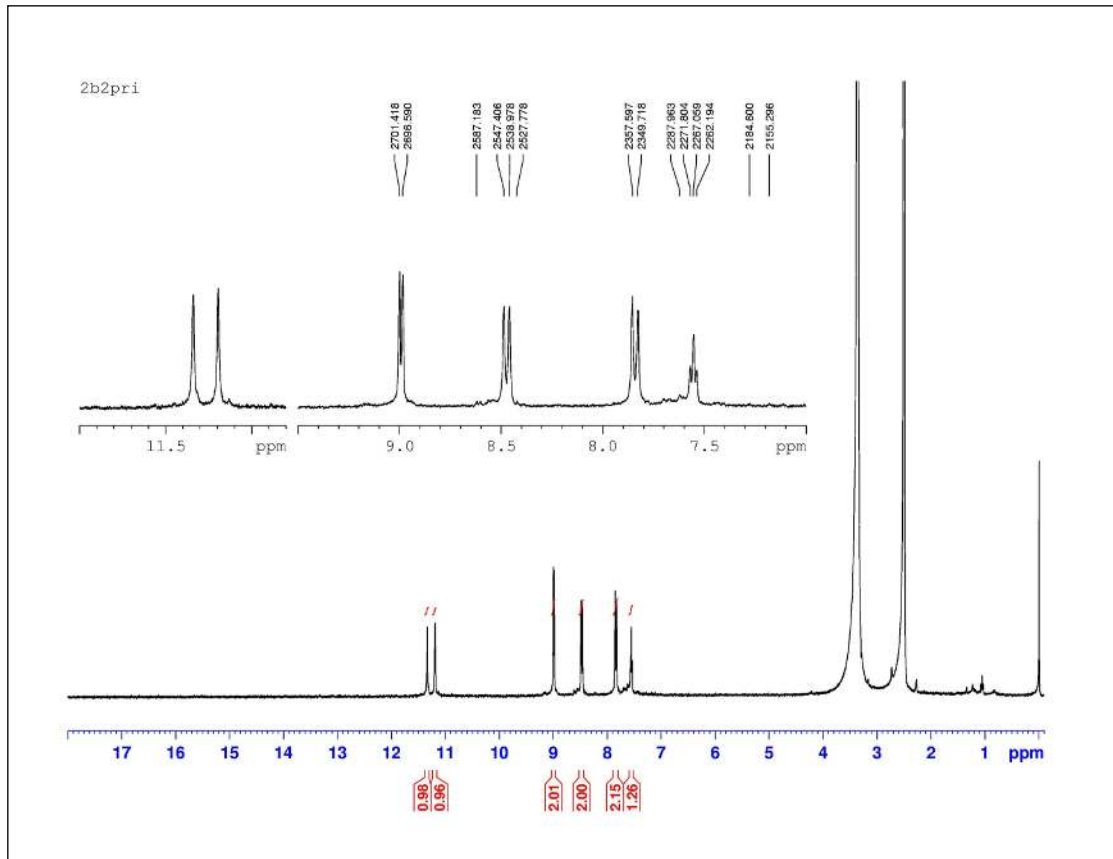
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.55'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3432 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3112 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1688 cm^{-1} ve 1636 cm^{-1} deki şiddetli

bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 697 cm^{-1} deki band C-Br gerilme titreşimlerine aittir.



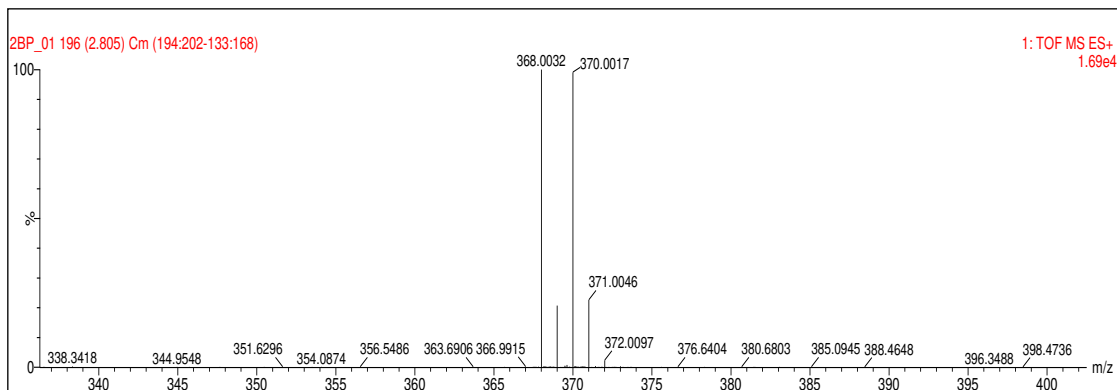
Şekil 5.55. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.56’da görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,55 ppm de primidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik, 7,85 ppm de brom grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=7,879\text{ Hz}$), 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,428\text{ Hz}$), 9,0 ppm de primidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,20 ppm de ve 11,35 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



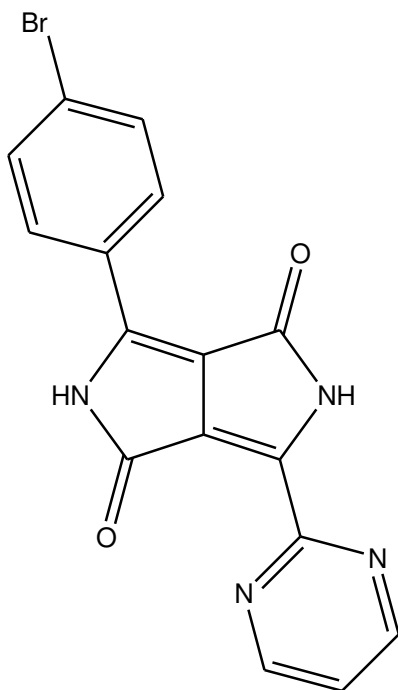
Şekil 5.56. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.57'de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 368,9989 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 368,9987; bulunan M^+ 368,9989 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



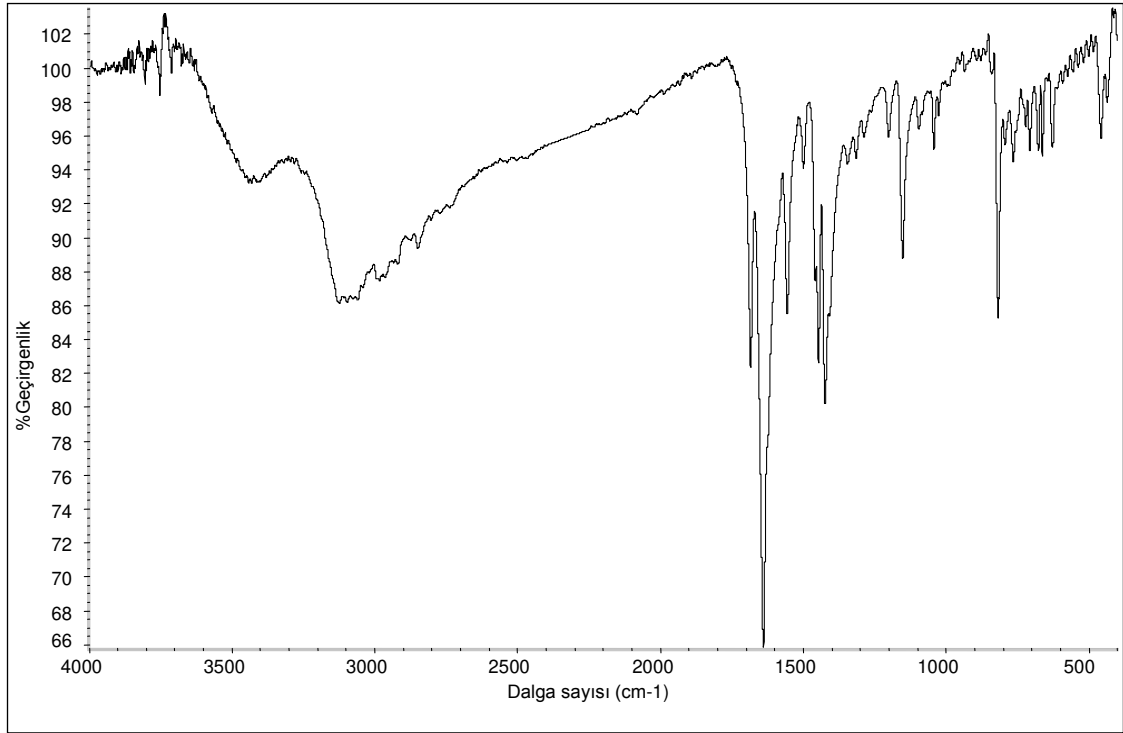
Şekil 5.57. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



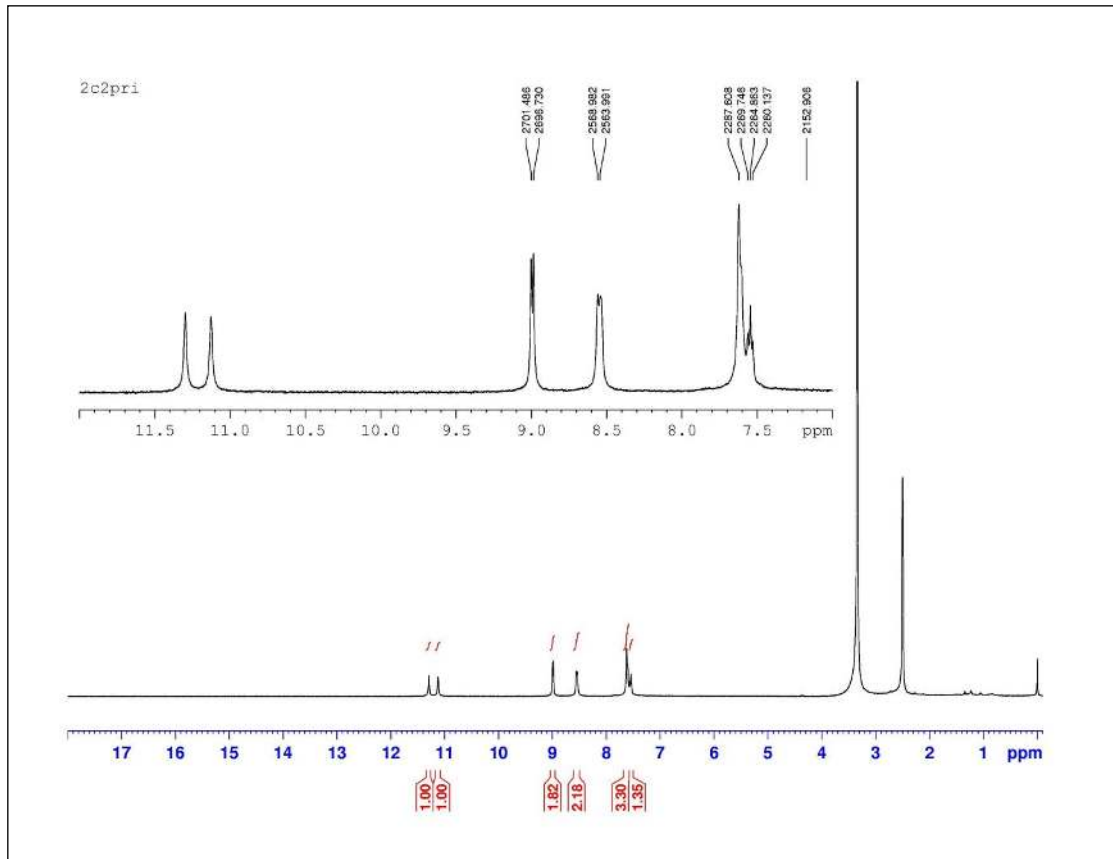
5.2.15. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-3)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.58’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3432 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3125 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine titreşimlerine aittir. 1685 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



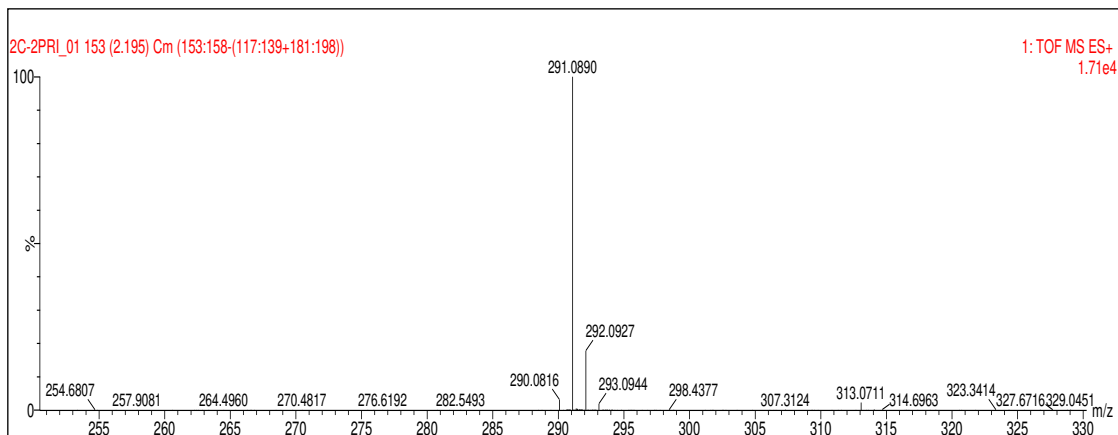
Şekil 5.58. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.59'da görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,55 ppm de primidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik, 7,60 ppm de benzen halkasındaki 3 protonluk çoklu pik, 8,55 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk çoklu pik, 9,0 ppm de primidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,10 ppm de ve 11,30 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



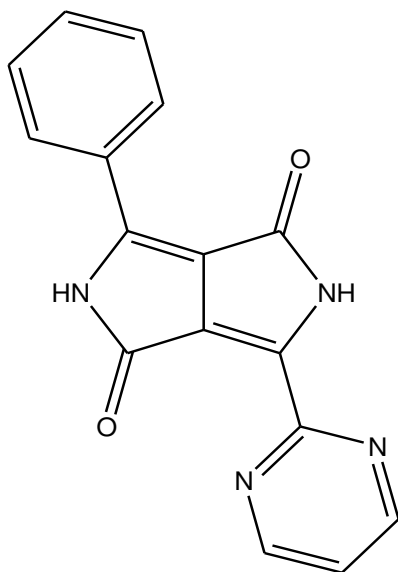
Şekil 5.59. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.60'ta görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 291,0890 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 291,0882; bulunan M⁺ 291,0890 olup bileşiğin C₁₆H₁₁N₄O₂ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.60. 3-(pirimidin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

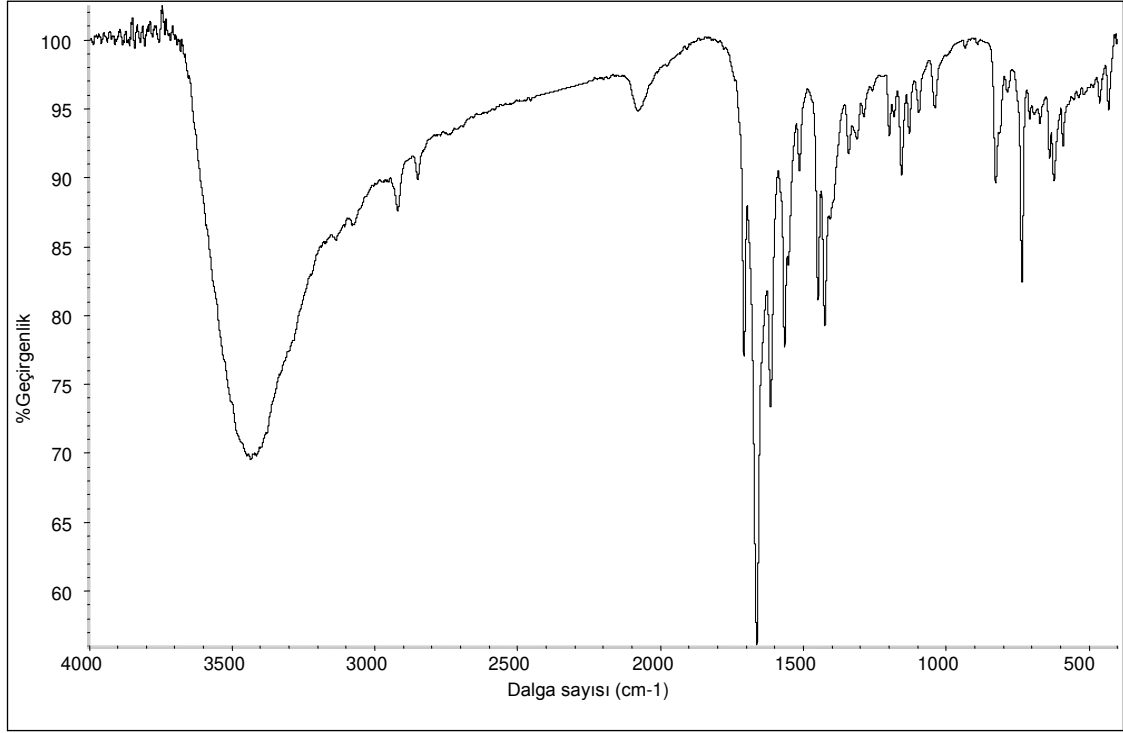
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.16. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-4)

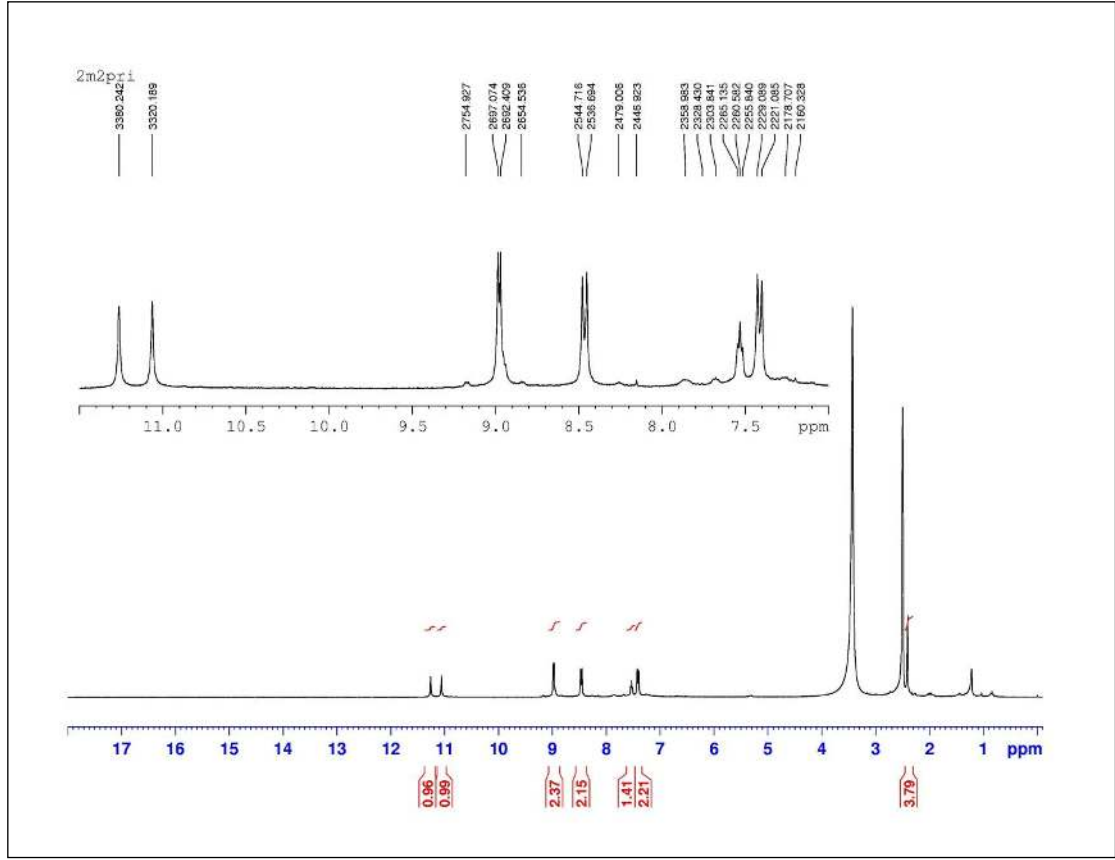
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.61’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3435 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3079 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2920 ve 2850 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H

gerilme titreşimlerine aittir. 1707 cm^{-1} ve 1663 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



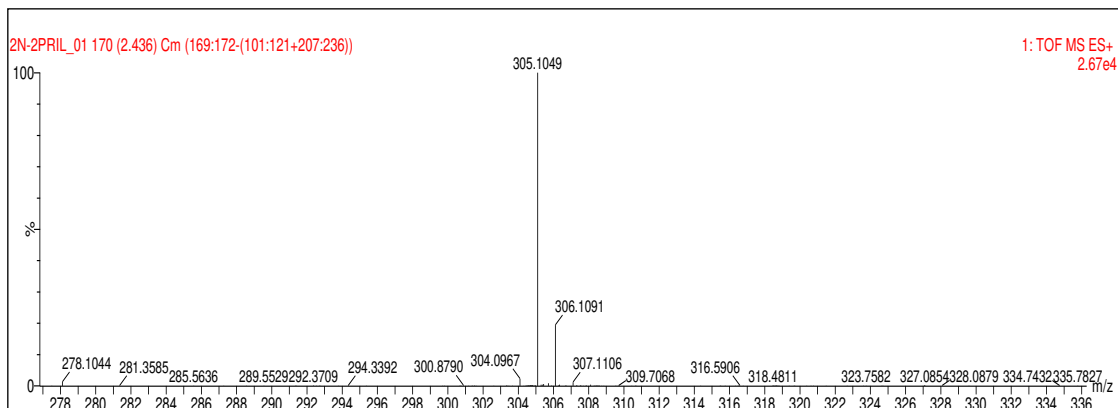
Şekil 5.61. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.62’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,4 ppm de metil grubu protonlarına ait 3 protonluk birli pik, 7,40 ppm de metil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,004\text{ Hz}$), 7,55 ppm de pirimidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk birli pik, 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,022\text{ Hz}$), 9,0 ppm de pirimidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,05 ppm de ve 11,25 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



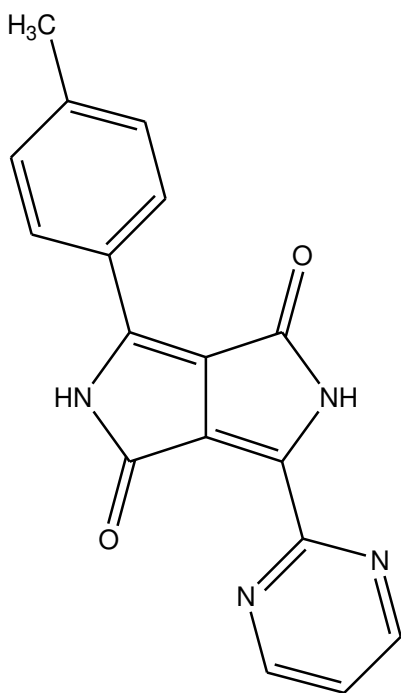
Şekil 5.62. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.63'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 305,1049 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 305,1039; bulunan M^+ 305,1049 olup bileşiğin $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.63. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

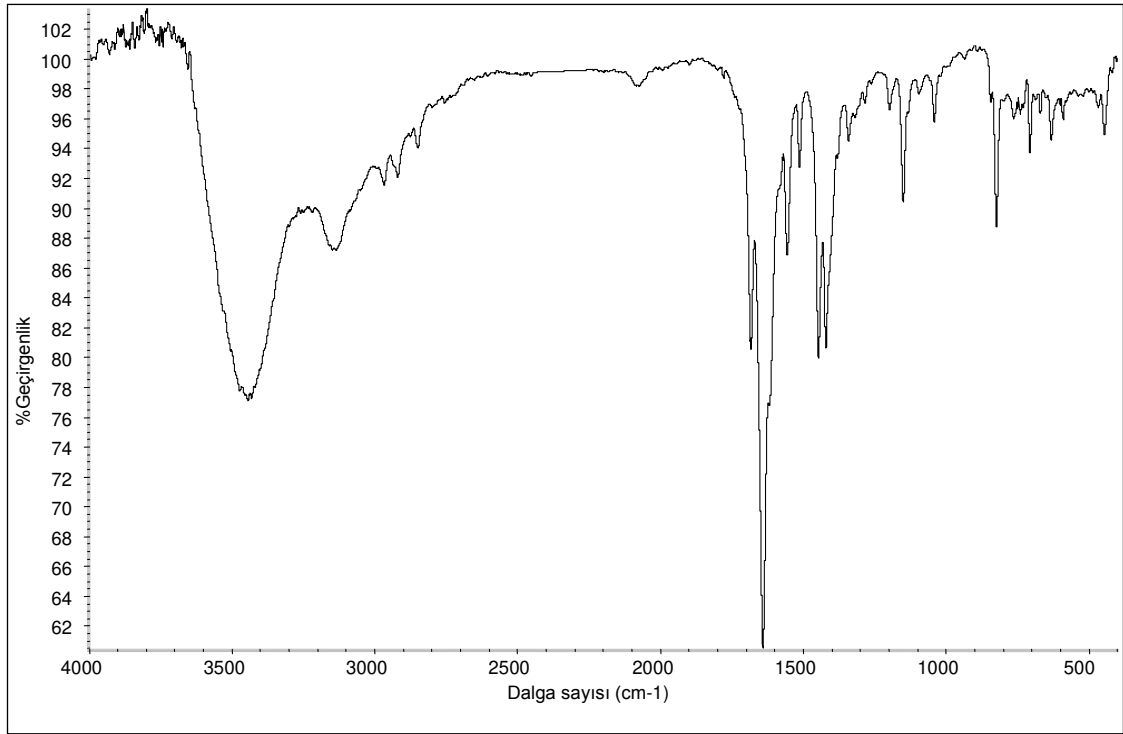
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.17. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-5)

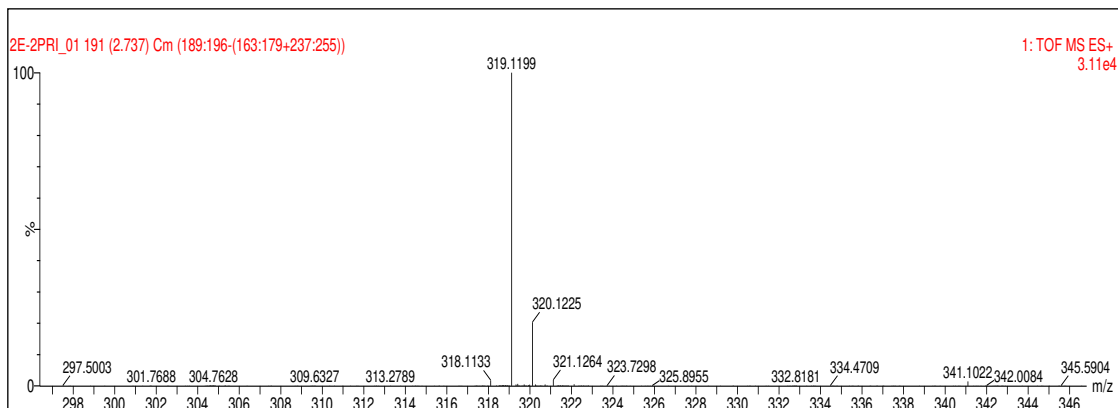
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.64'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3445 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3134 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2967 ve 2850 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1684 cm^{-1} ve 1641 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



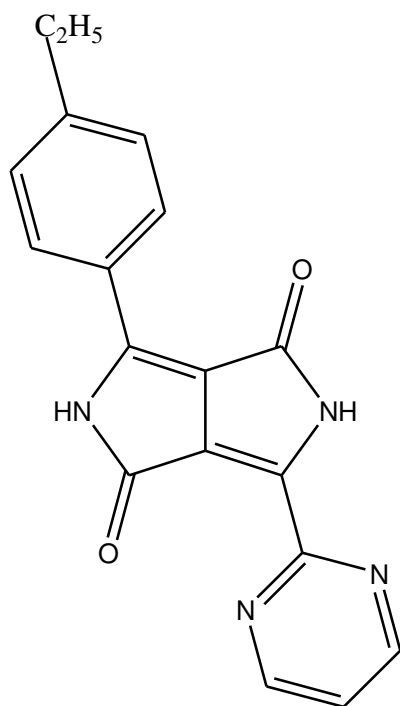
Şekil 5.64. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.65'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,2 ppm de etil grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 2,7 ppm de etil grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dördümlü pik, 7,45 ppm de etil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 7,55 ppm de pirimidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik, 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 9,0 ppm de pirimidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,05 ppm de ve 11,25 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.66. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

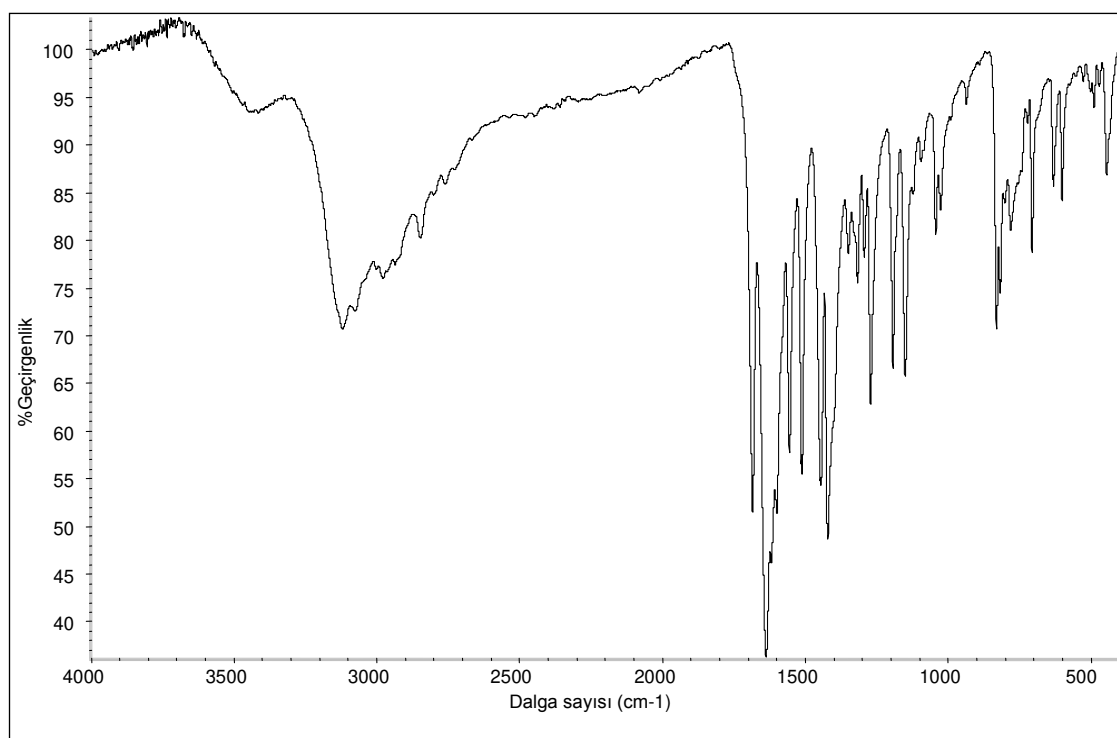
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.18. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (III-6)

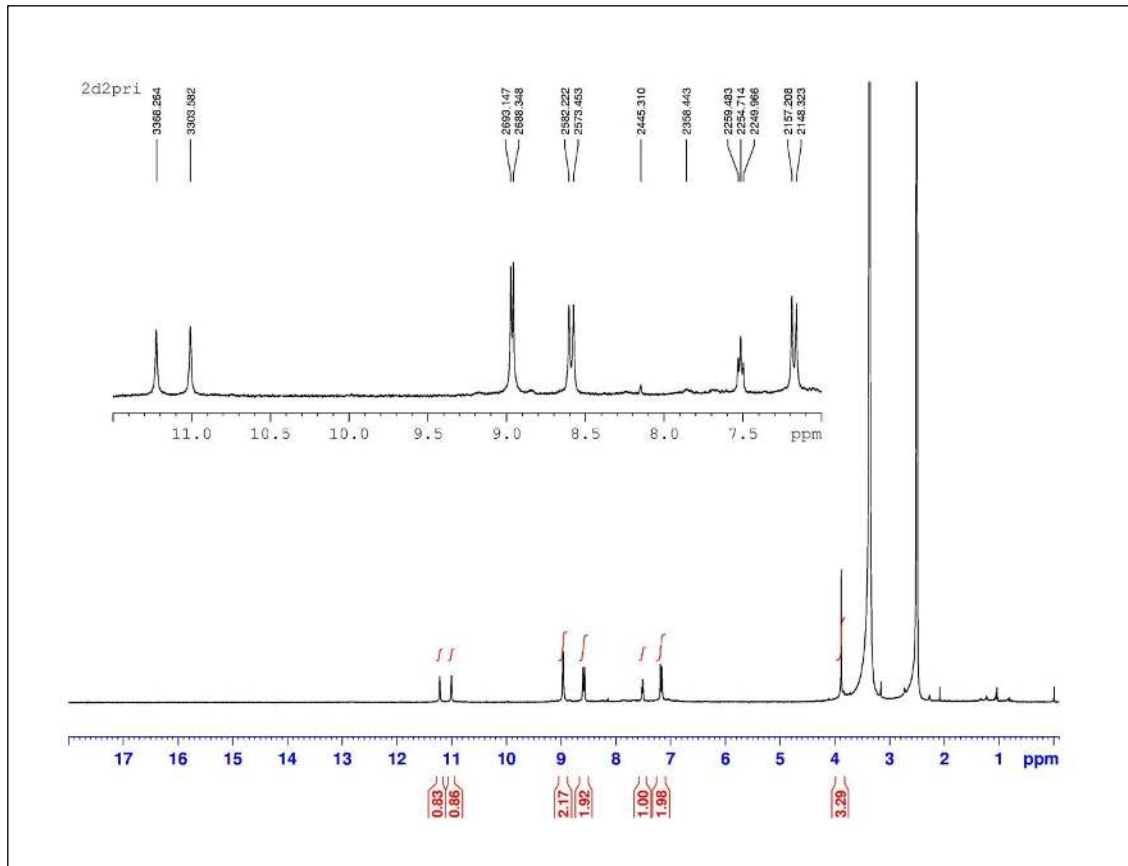
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.67’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3417 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3121 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2978 ve 2848 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1685 cm^{-1} ve 1637 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1150 cm^{-1} deki pik C-O gerilme titreşimlerine aittir.



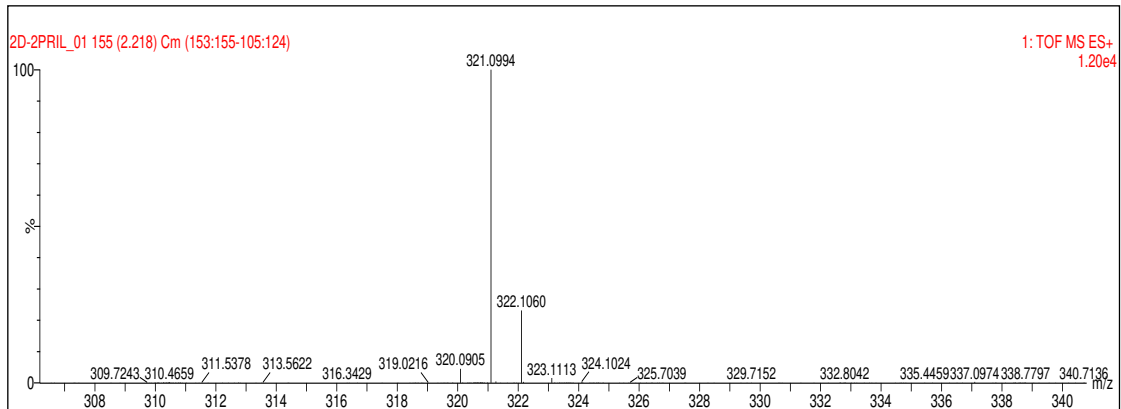
Şekil 5.67. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.68’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 3,9 ppm de metoksi grubundaki protonlara ait 3 protonluk birli pik, 7,20 ppm de metoksi grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,885$ Hz), 7,50 ppm de pirimidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik, 8,60 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,769$ Hz), 9,0 ppm de pirimidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,0 ppm de ve 11,20 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



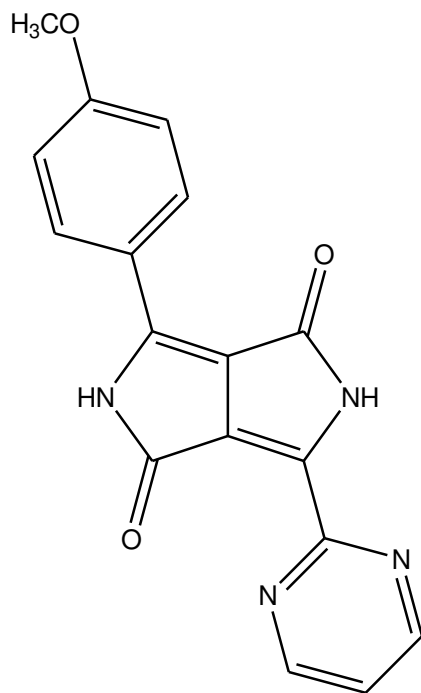
Şekil 5.68. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.69’da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 321,0994 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 321,0988; bulunan M⁺ 321,0994 olup bileşiğin C₁₇H₁₃N₄O₃ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.69. 3-(pirimidin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

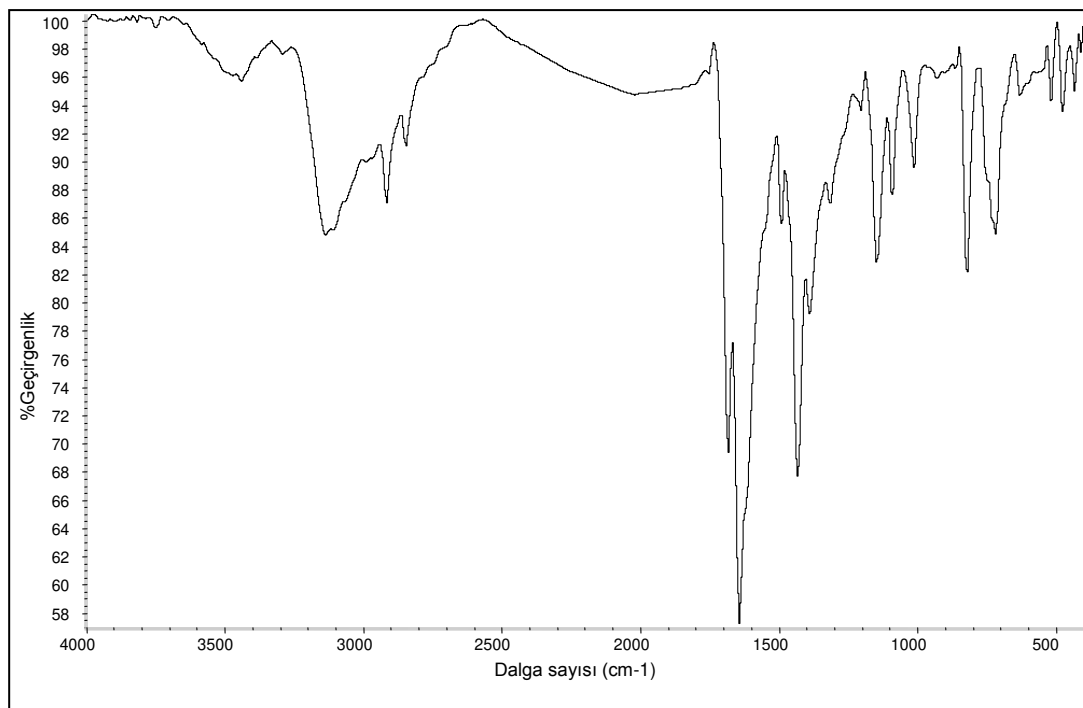
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.19. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-1)

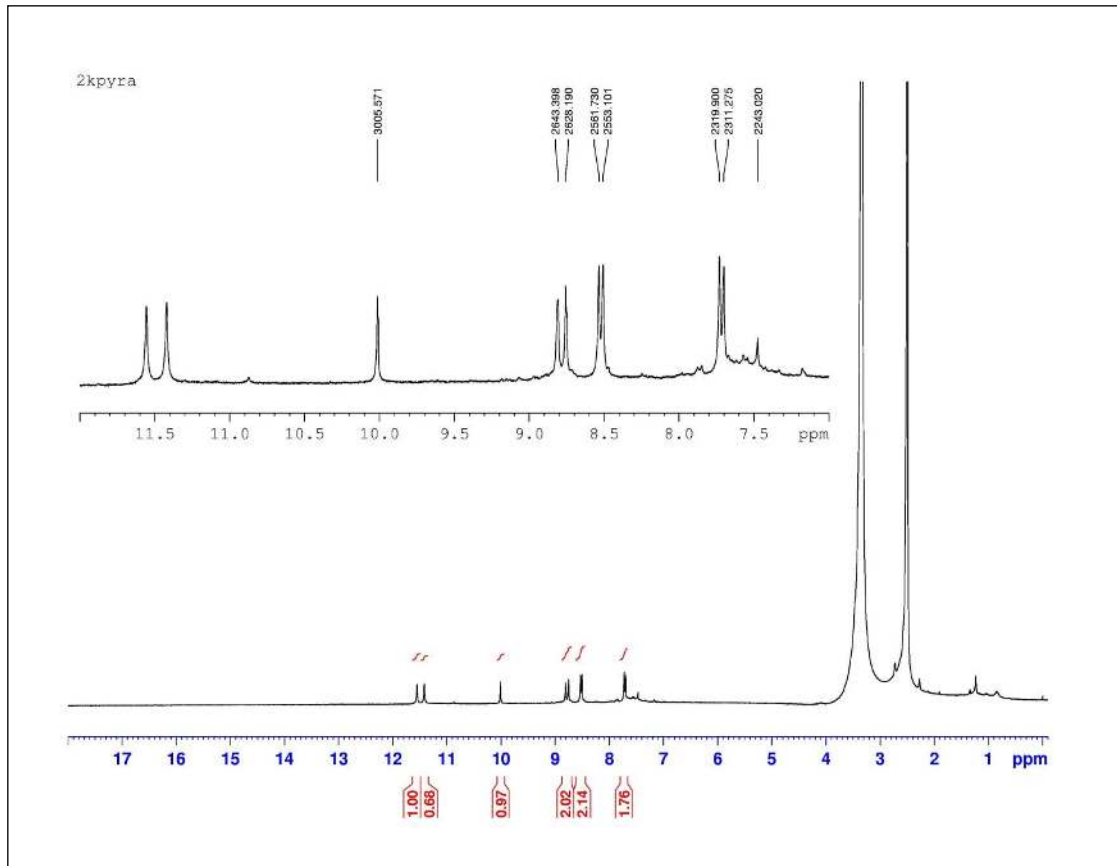
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.70'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3442 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3138 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1684 cm^{-1} ve 1643 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 714 cm^{-1} deki band C-Cl gerilme titreşimlerine aittir.



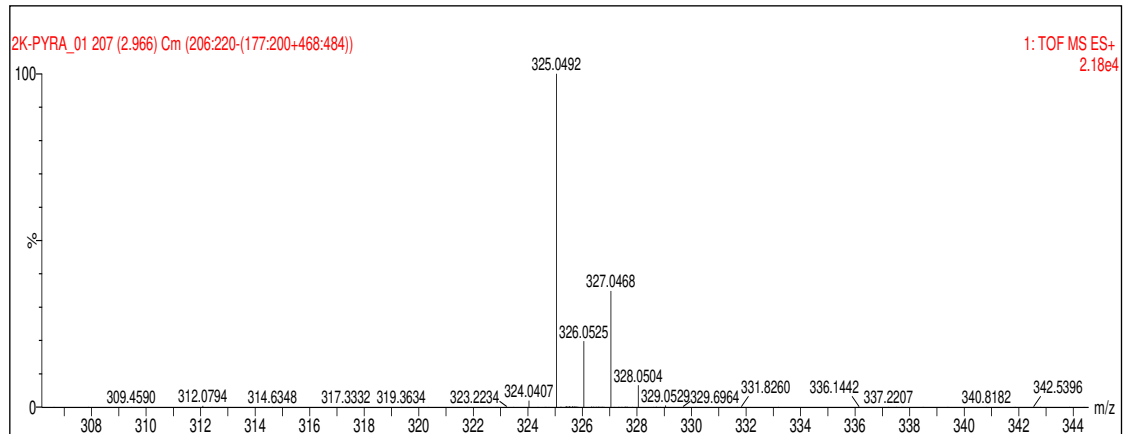
Şekil 5.70. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.71’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,70 ppm de klor grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,625\text{ Hz}$), 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,629\text{ Hz}$), 8,75 ppm ve 8,80 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pikler, 10,0 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,40 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



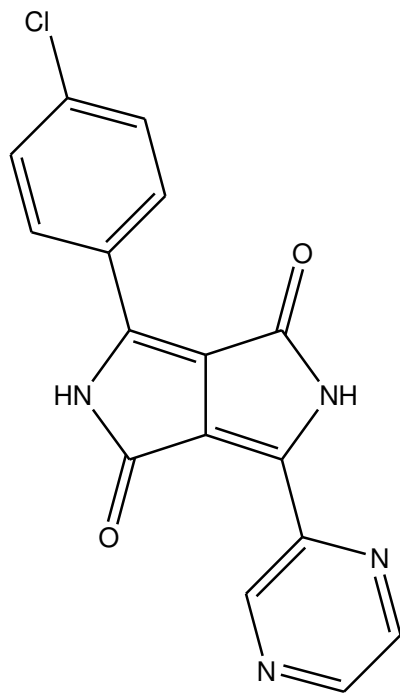
Şekil 5.71. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.72’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 325,0492 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 325,0492; bulunan M^+ 325,0492 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.72. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-klorfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

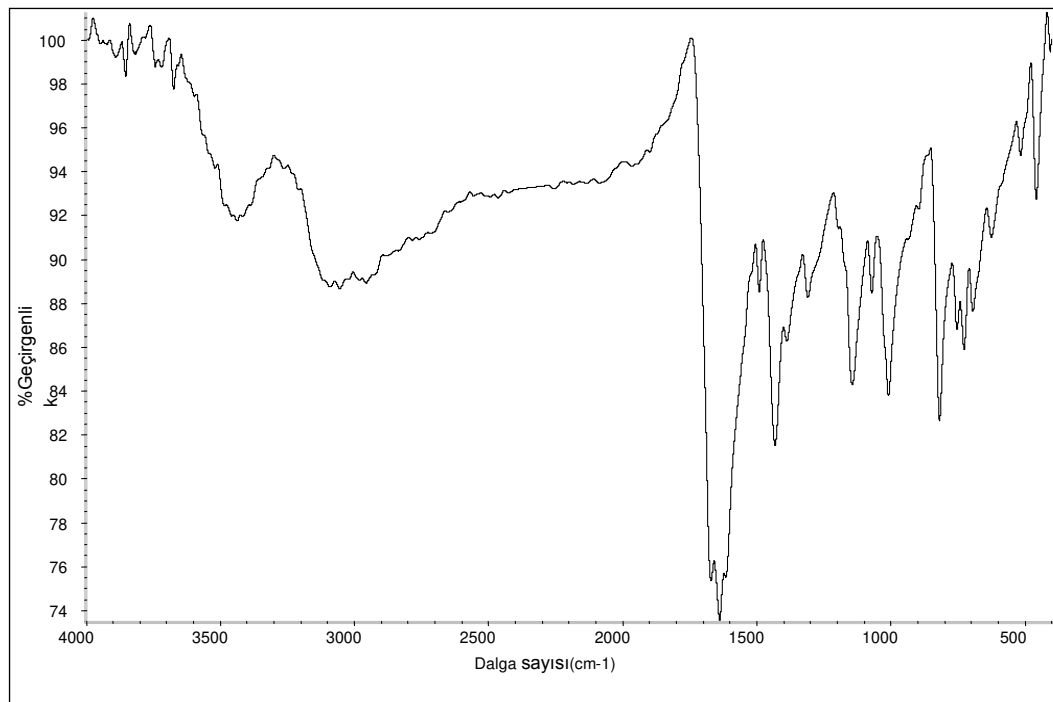
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.20. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-2)

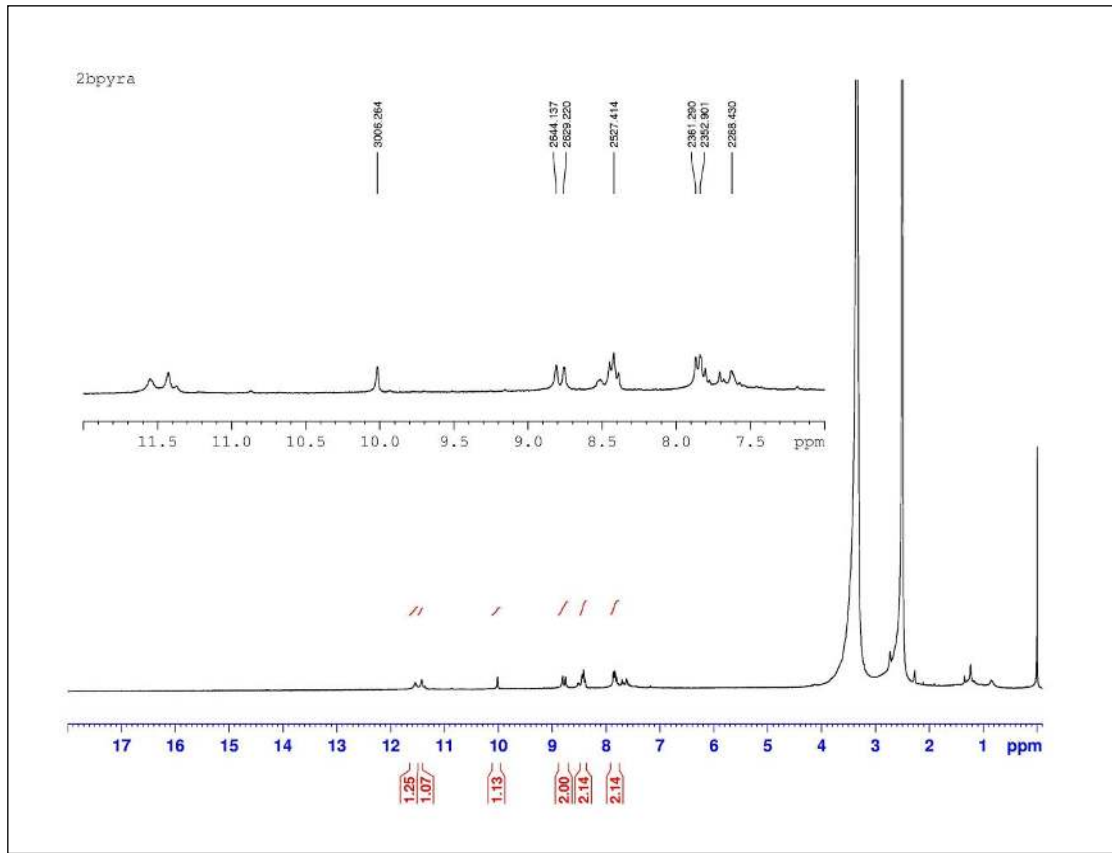
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.73'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3438 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3055 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1672 ve 1639 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 727 cm^{-1} deki band C-Br gerilme titreşimlerine aittir.



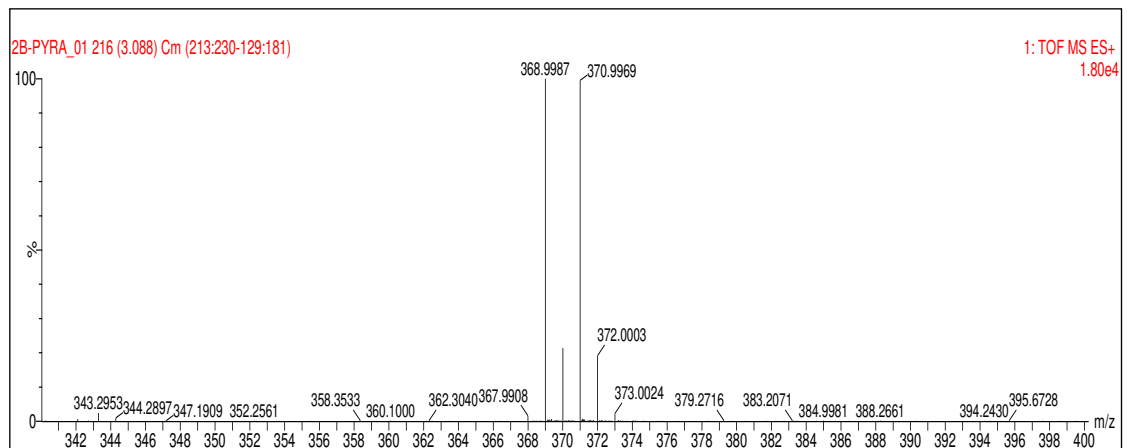
Şekil 5.73. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.74'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,85 ppm de brom grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,75 ppm ve 8,80 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pikler, 10,0 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,40 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



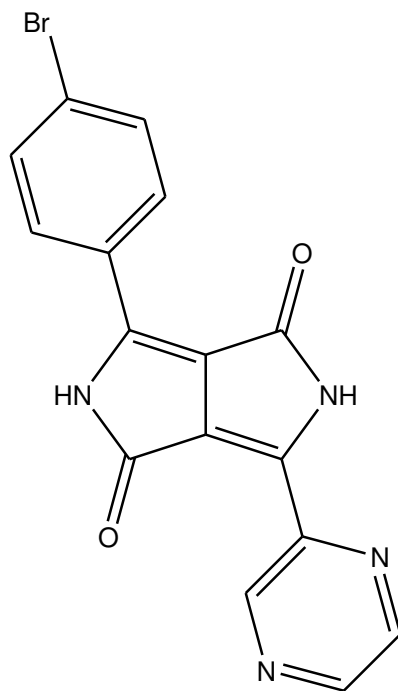
Şekil 5.74. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.75'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 368,9987 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 368,9987; bulunan M^+ 368,9987 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.75. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-bromfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

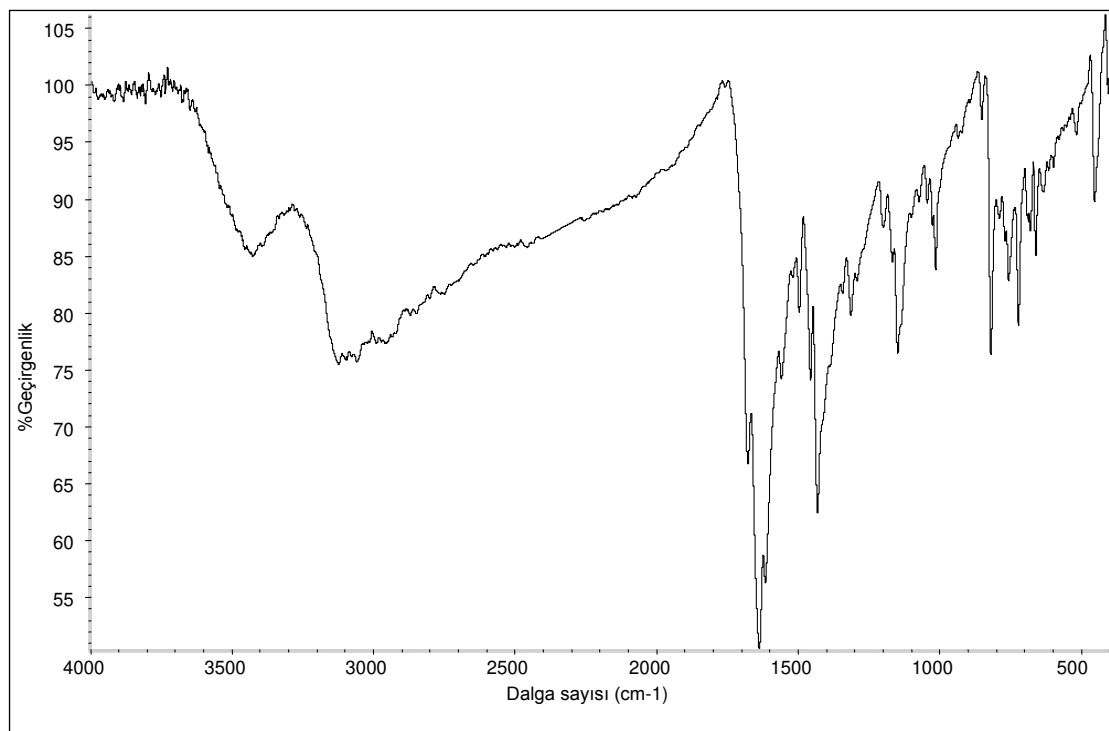
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.21. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-3)

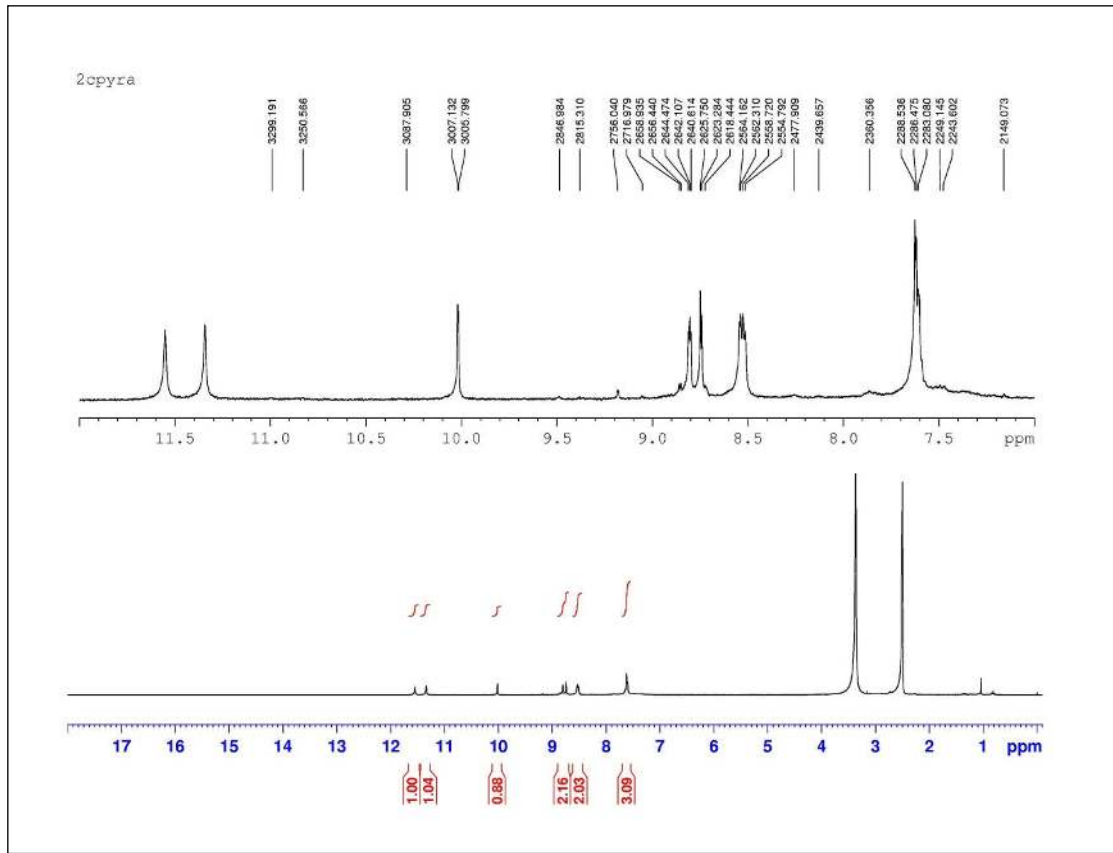
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.76'da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3427 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3124 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1678 cm^{-1} ve 1637 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



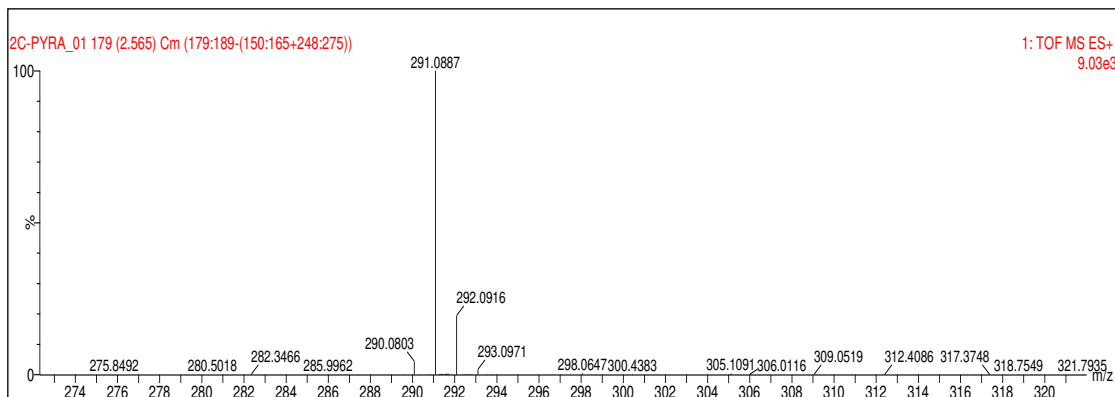
Şekil 5.76. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.77’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,60 ppm de benzen halkasındaki 3 protonluk çoklu pik, 8,55 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk çoklu pik, 8,75 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,80 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 10,0 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,35 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



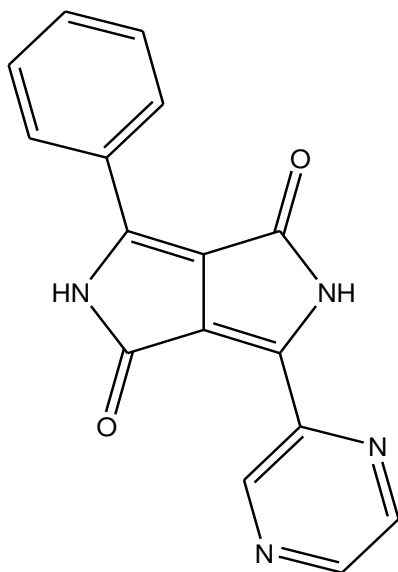
Şekil 5.77. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.78’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 291,0887 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 291,0882; bulunan M^+ 291,0887 olup bileşiğin $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



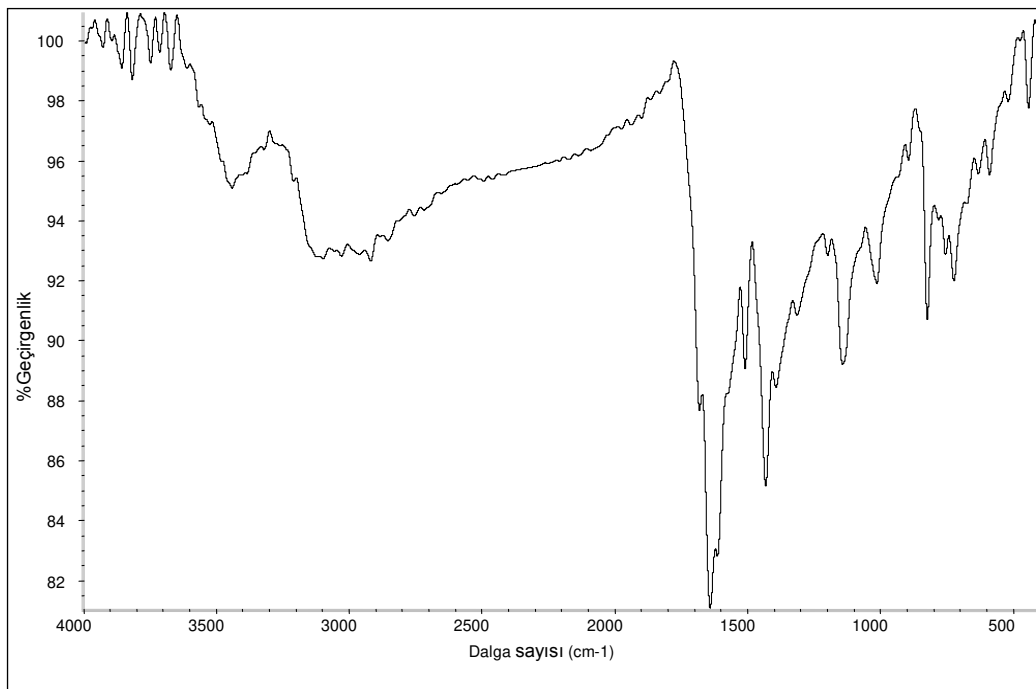
Şekil 5.78. 3-(pirazin-2-il)-6-fenil-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



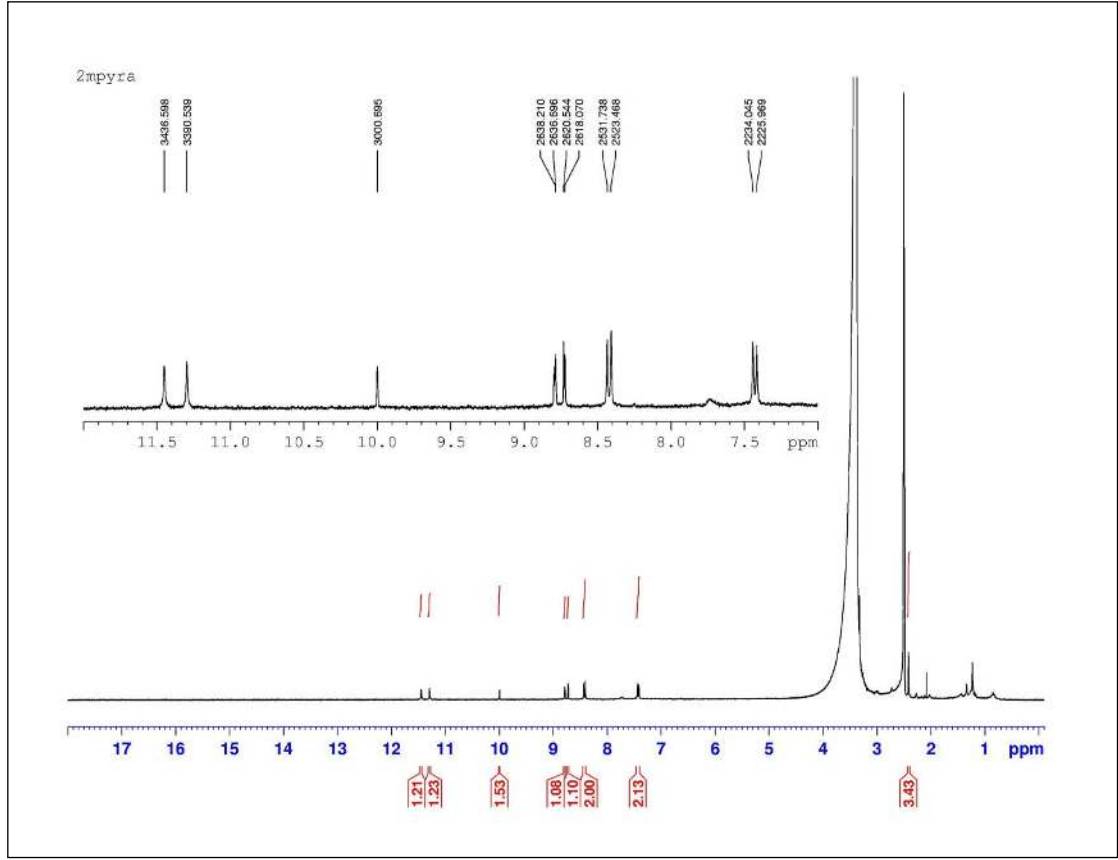
5.2.22. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-4)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.79’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3440 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3098 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2919 , 2860 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1641 cm^{-1} ve 1641 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



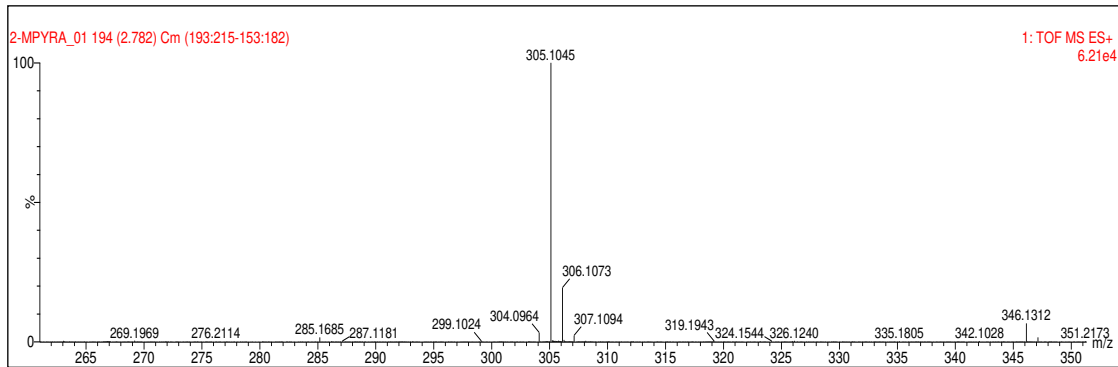
Şekil 5.79. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.80’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 2,40 ppm de benzen halkasına bağlı CH_3 grubuna ait 3 protonluk tekli pik, 7,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, 8,70 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,80 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 10,0 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,30 ppm de ve 11,45 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



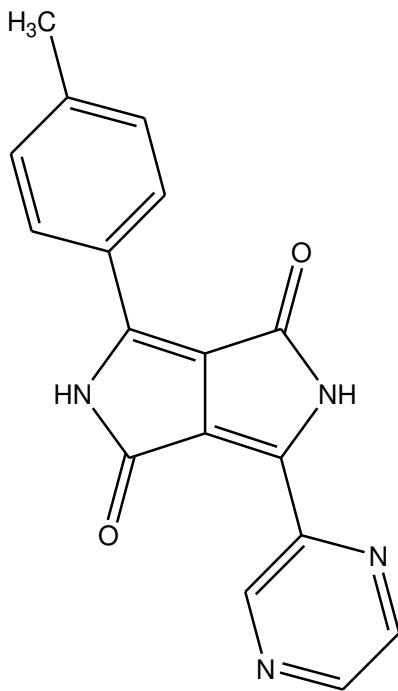
Şekil 5.80. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.81’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 305,1045 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 305,1039; bulunan M⁺ 305,1045 olup bileşiğin C₁₇H₁₃N₄O₂ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.81. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

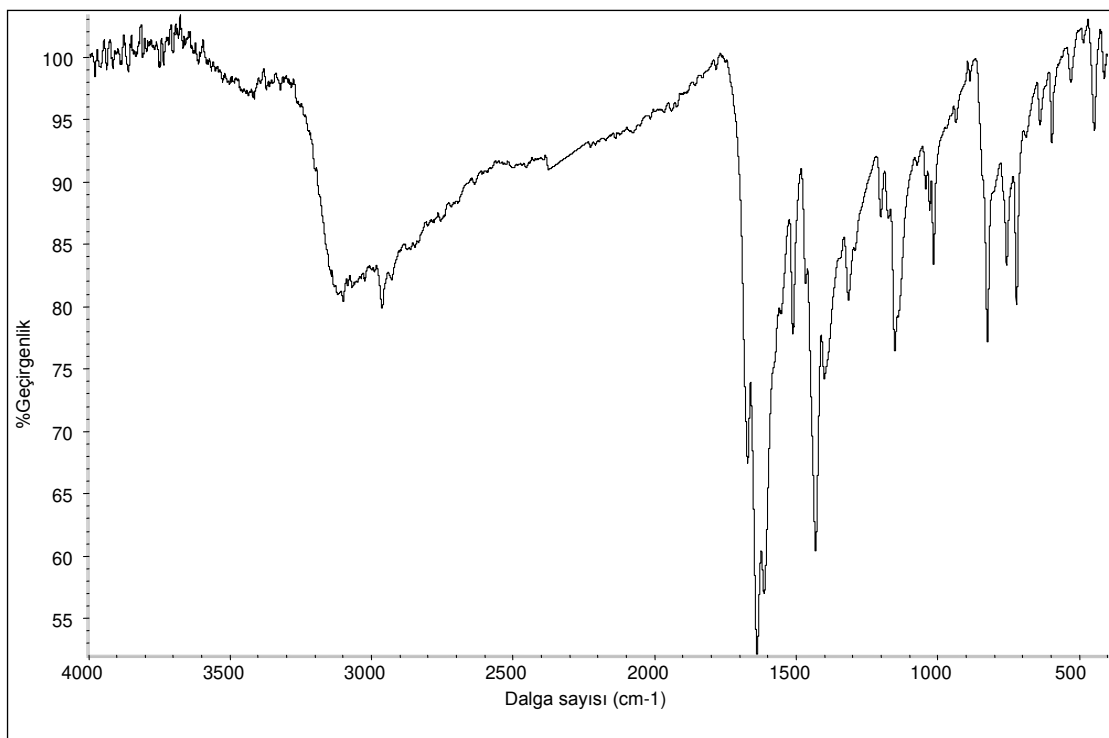
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.23. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-5)

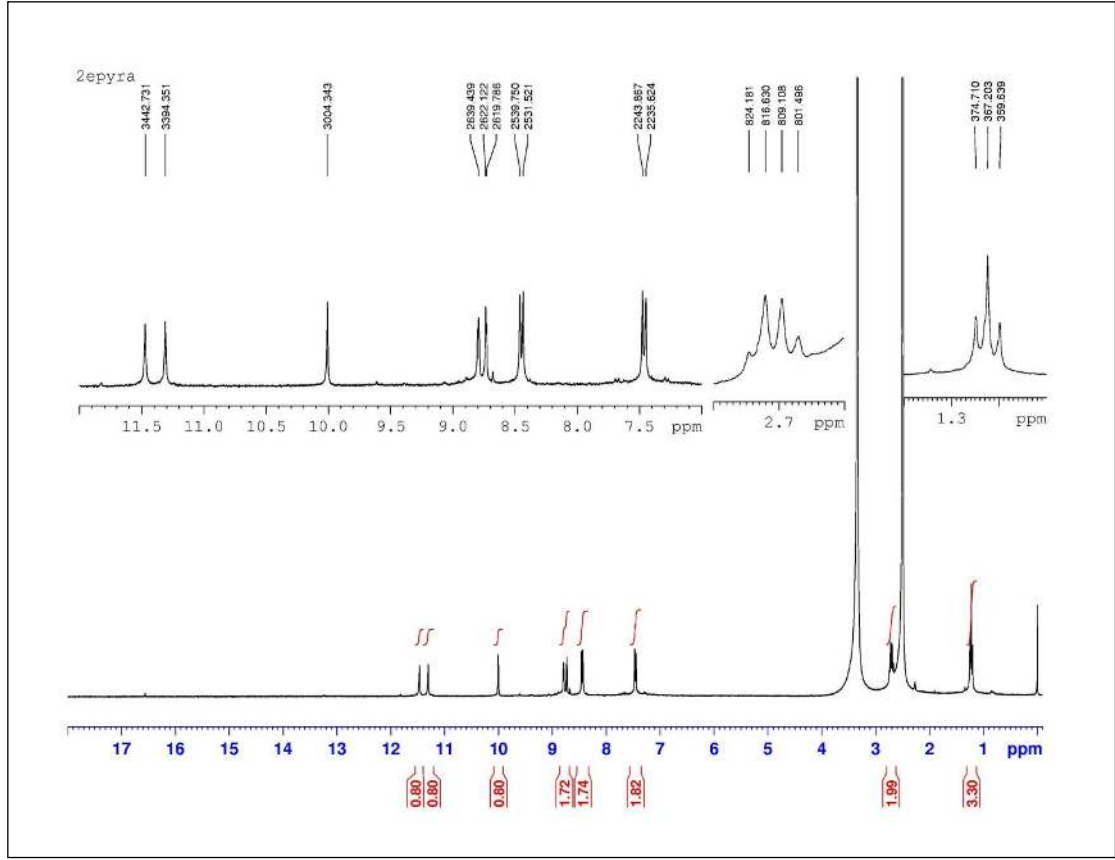
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.82’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3415 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3100 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2963 ve 2929 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H

gerilme titreşimlerine aittir. 1672 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



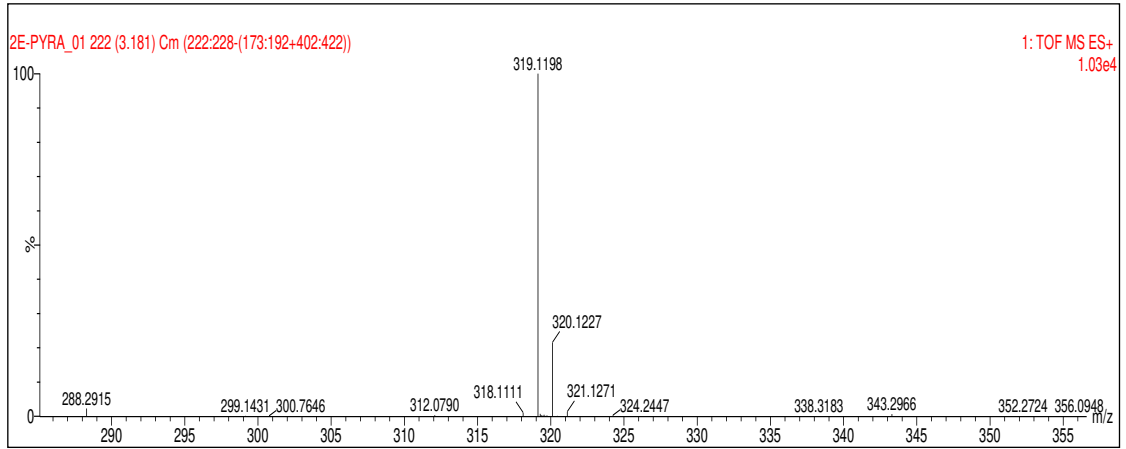
Şekil 5.82. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.83'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO- d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,2 ppm de etil grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 2,7 ppm de etil grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dördümlü pik, 7,45 ppm de etil grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,243\text{ Hz}$), 8,45 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,229\text{ Hz}$), 8,70 ppm ve 8,80 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pikler, 10,0 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,30 ppm de ve 11,50 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



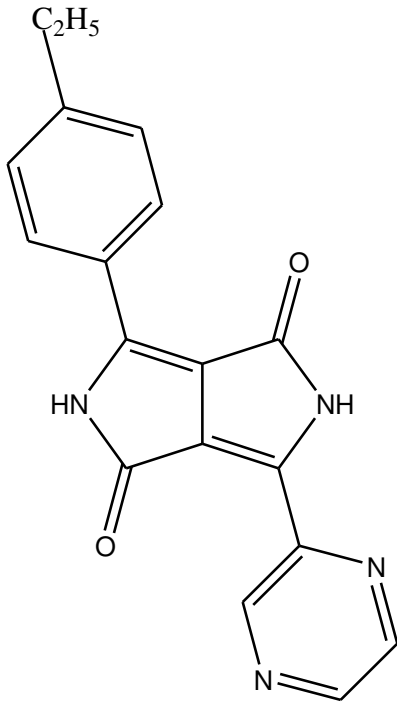
Şekil 5.83. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.84'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 319,1198 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 319,1195; bulunan M⁺ 319,1198 olup bileşiğin C₁₈H₁₅N₄O₂ kapalı formülünü doğrulamıştır.



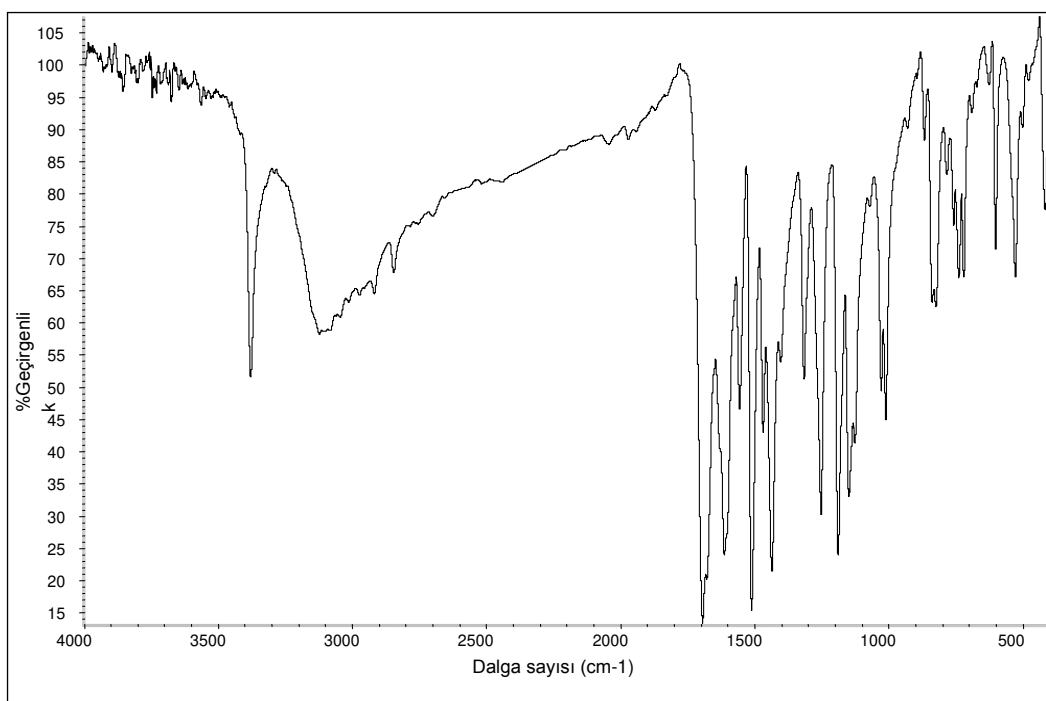
Şekil 5.84. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



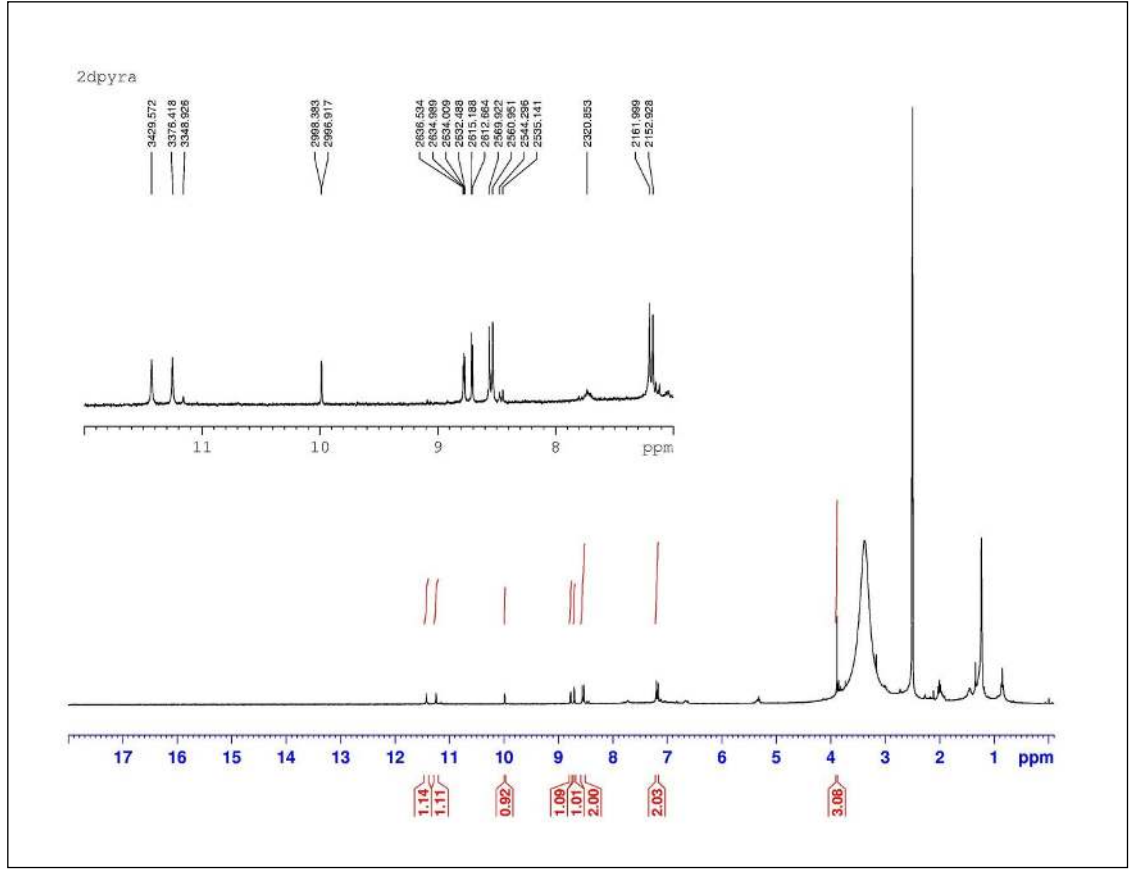
5.2.24. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (IV-6)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.85'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3380 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3124 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, $2923, 2847\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1695 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



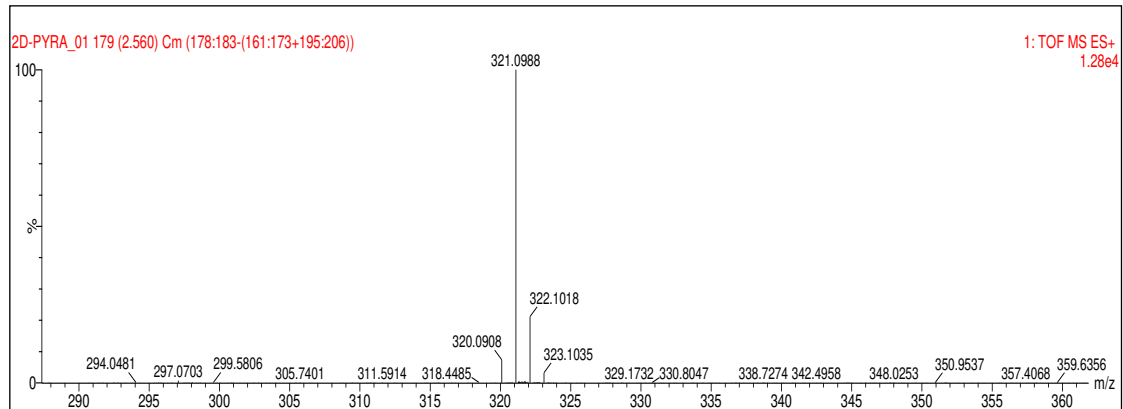
Şekil 5.85. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.86'da görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $3,90\text{ ppm}$ de benzen halkasına bağlı OCH_3 grubuna ait 3 protonluk tekli pik, $7,20\text{ ppm}$ de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, $8,55\text{ ppm}$ de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik, $8,70\text{ ppm}$ de pirazin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, $8,80\text{ ppm}$ de pirazin halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, $10,0\text{ ppm}$ de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, $11,25\text{ ppm}$ de ve $11,45\text{ ppm}$ de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



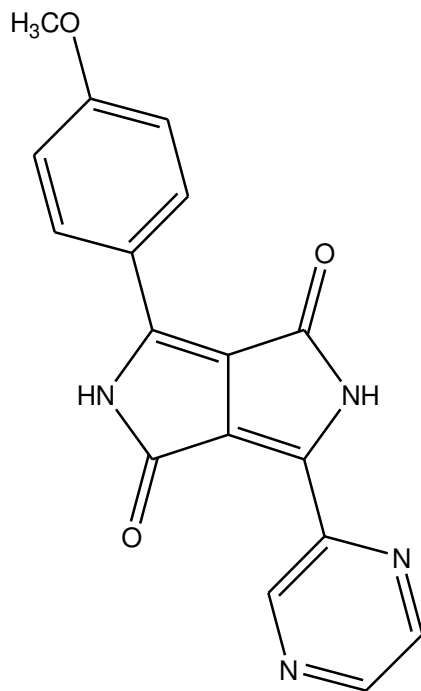
Şekil 5.86. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.87’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 321,0988 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 321,0988; bulunan M⁺ 321,0988 olup bileşiğin C₁₇H₁₃N₄O₃ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.87. 3-(pirazin-2-il)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

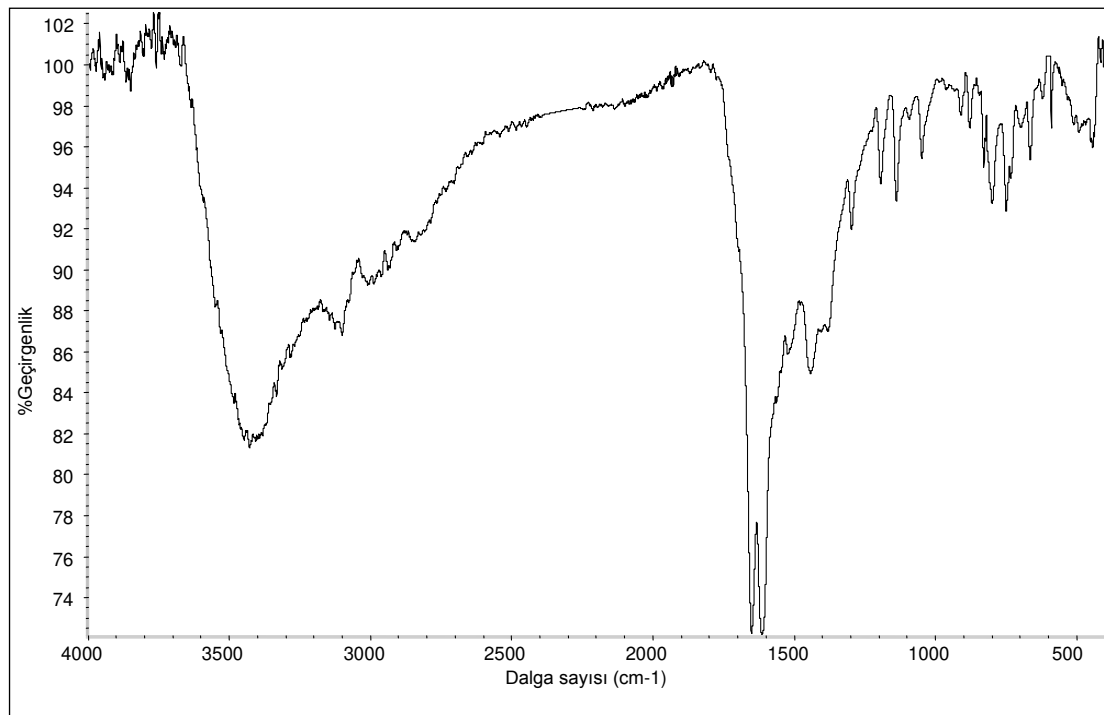
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.25. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-1)

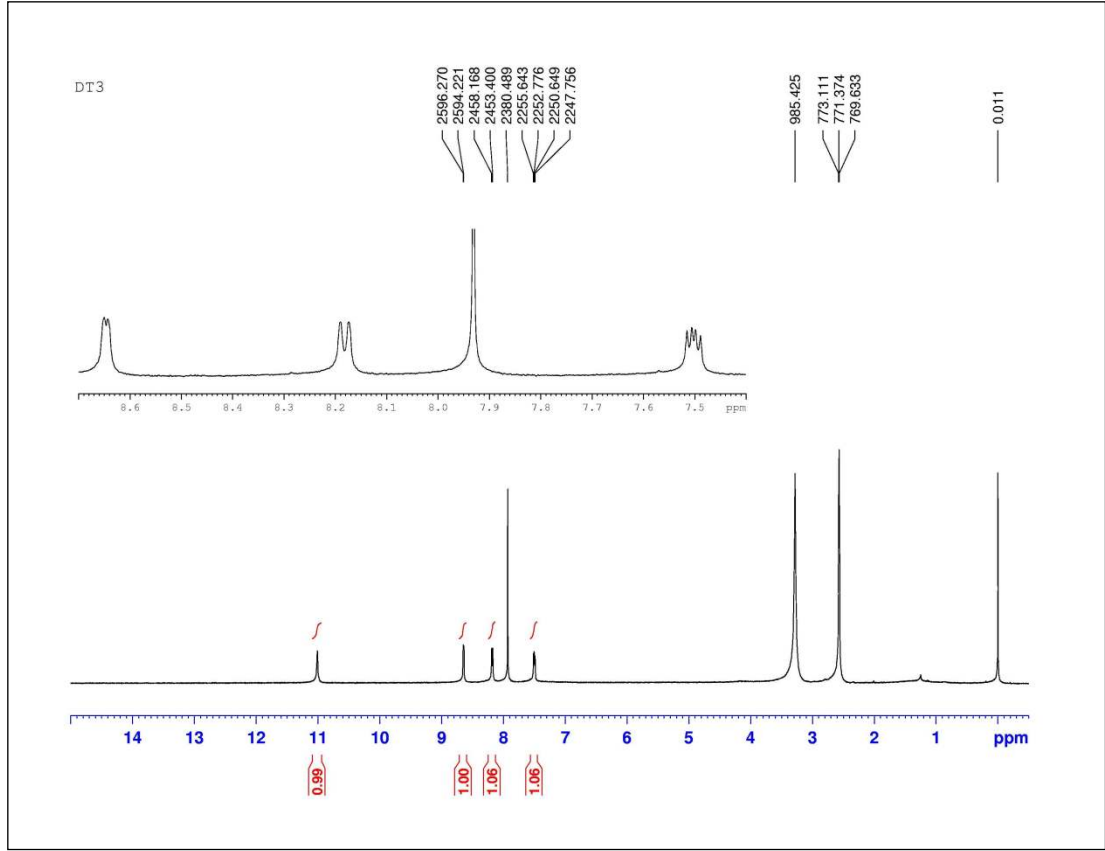
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.88’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3386 cm^{-1} deki şiddetliband N-H gerilme titreşimi, 3099 cm^{-1} deki band aromatik

halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1652 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubuna ait gerilme titreşimlerine aittir.



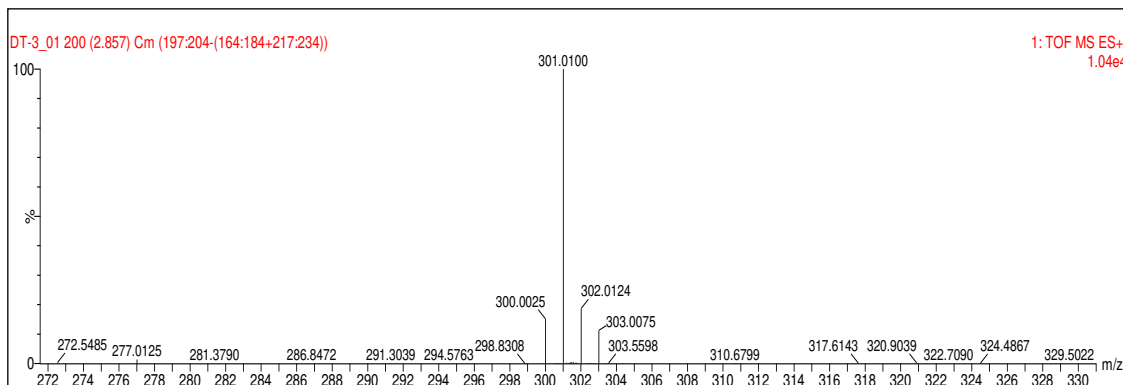
Şekil 5.88. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.89’da görülmektedir. Bileşiğin DMSO- d_6 ve CDCl_3 karışımı içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,50 ppm deki 1 protonluk çoklu pik, 8,18 ppm deki 1 protonluk ikili pik ve 8,65 ppm deki 1 protonluk ikili pik tiyofen halkasına aittir. 11,0 ppm deki 1 protonluk birli pik ise N-H protonuna aittir.



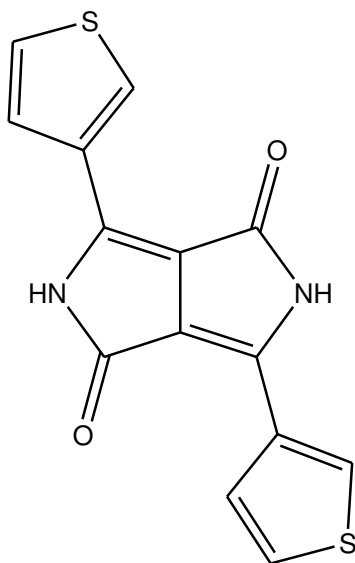
Şekil 5.89. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.90'da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 301,0100 de görülmektedir. Hesaplanan M^+ 301,0105; bulunan M^+ 301,0100 olup bileşiğin $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



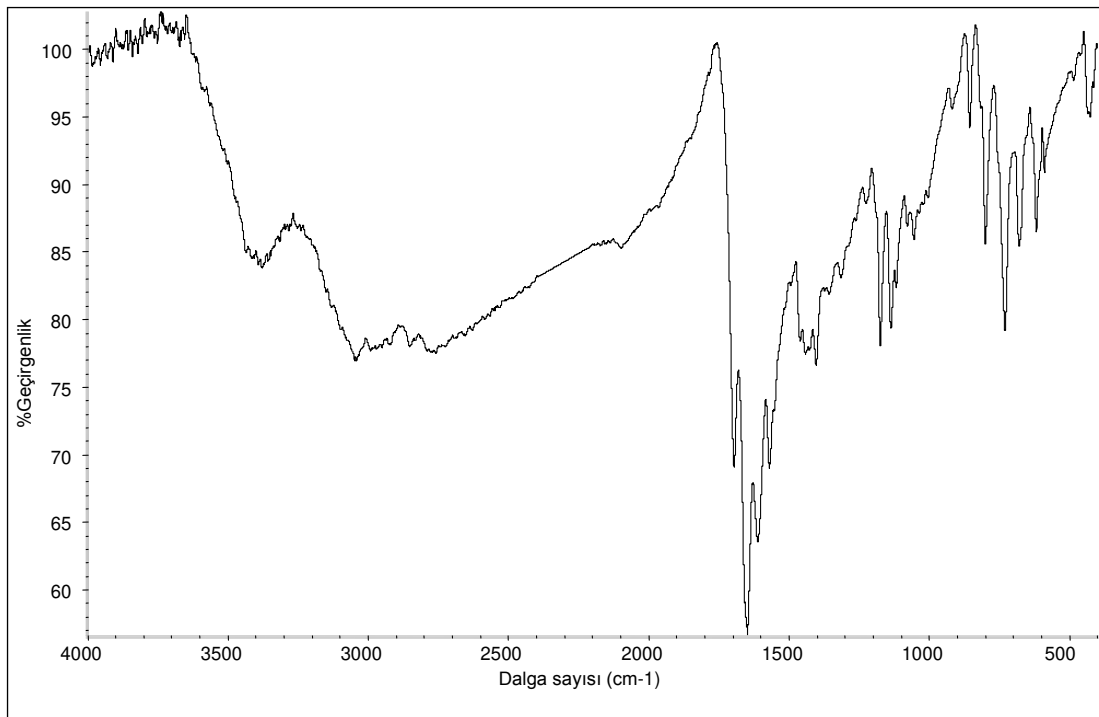
Şekil 5.90. 3,6-ditiyofen-3-il-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



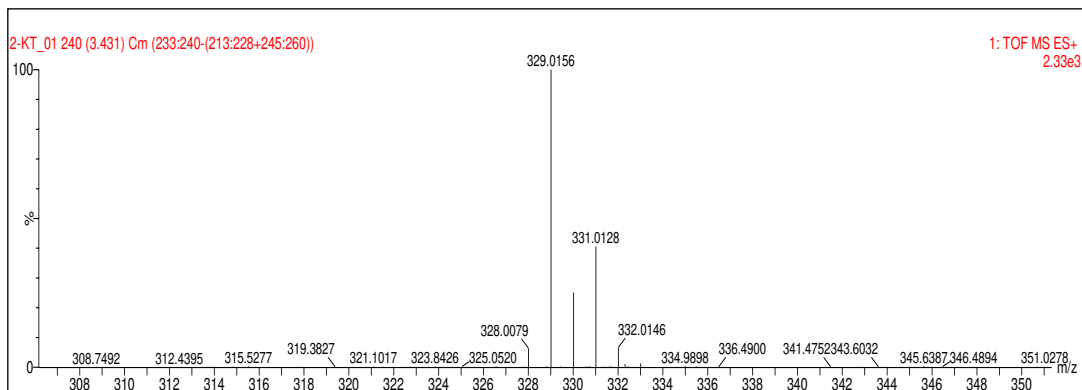
5.2.26. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-2)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.91’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3380 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3045 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1696 cm^{-1} ve 1648 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



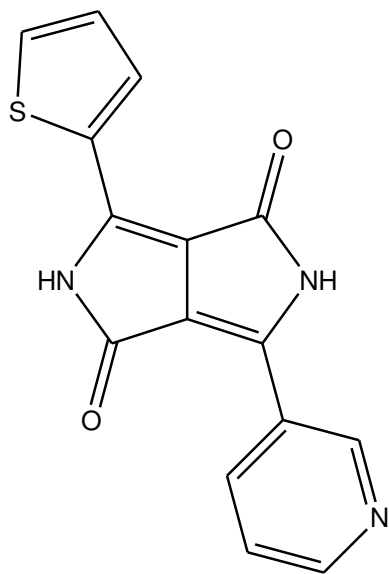
Şekil 5.91. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.92’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,35 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk üçlü pik, 7,85 ppm de piridin halkasındaki 1 protonluk çoklu pik, 8,10 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,35 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,80 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 8,95 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk ikili pik, 9,60 ppm de piridin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,50 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



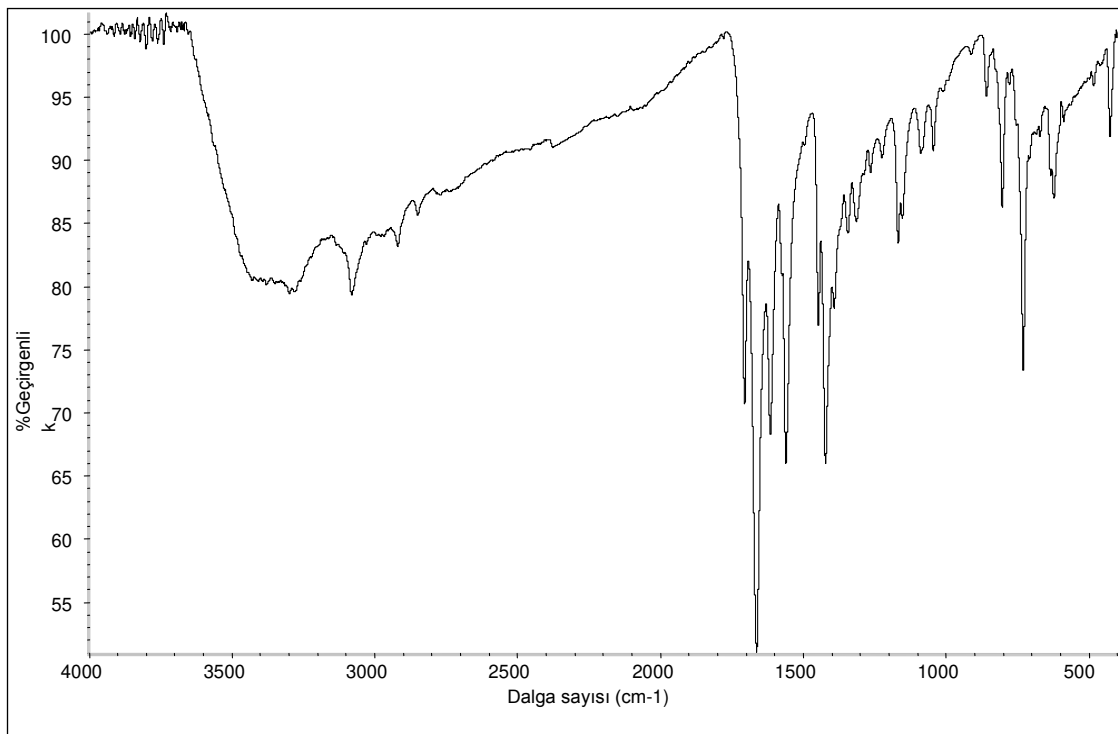
Şekil 5.93. 3-(piridin-3-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



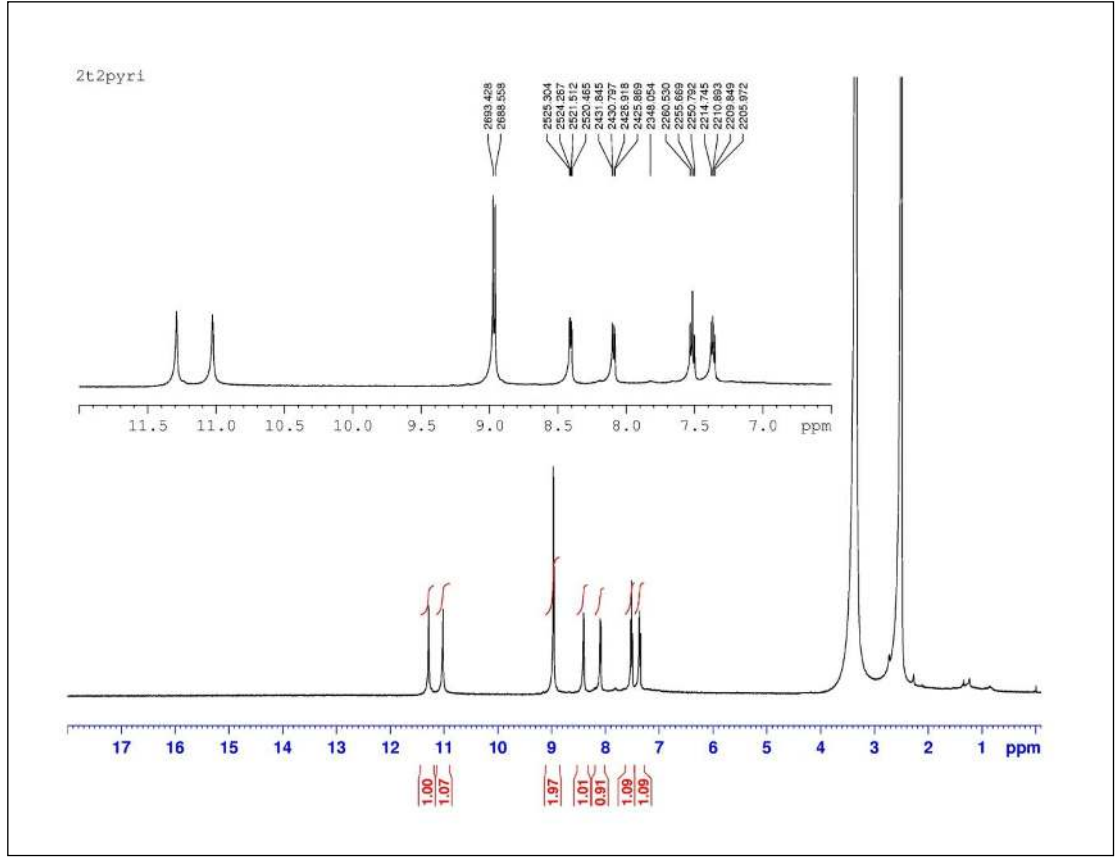
5.2.27. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-3)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.94'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3300 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3082 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1706 cm^{-1} ve 1664 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



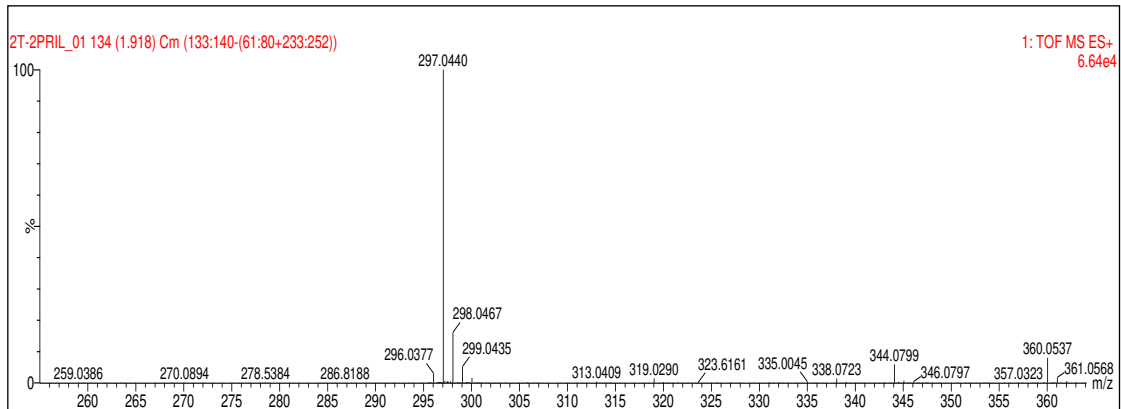
Şekil 5.94. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.95'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,40 ppm de tiyofen halkasına ait bir protonluk çoklu, 7,50 ppm de pirimidin halkasının 5 konumundaki protona ait 1 protonluk çoklu pik, 8,10 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,40 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 9,0 ppm de pirimidin halkasındaki 4 ve 6 konumundaki protonlara ait 2 protonluk ikili pik, 11,05 ppm de ve 11,30 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



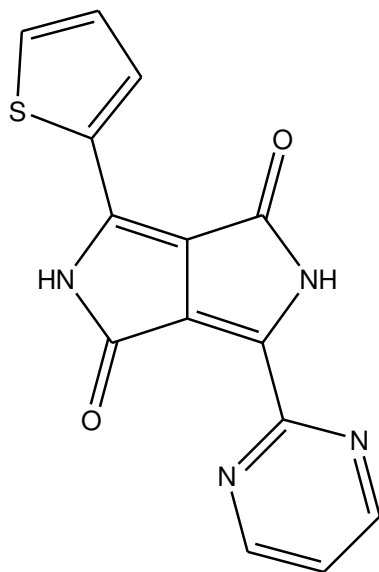
Şekil 5.95. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.96’da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 297,0440 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 297,0446; bulunan M^+ 297,0440 olup bileşiğin $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



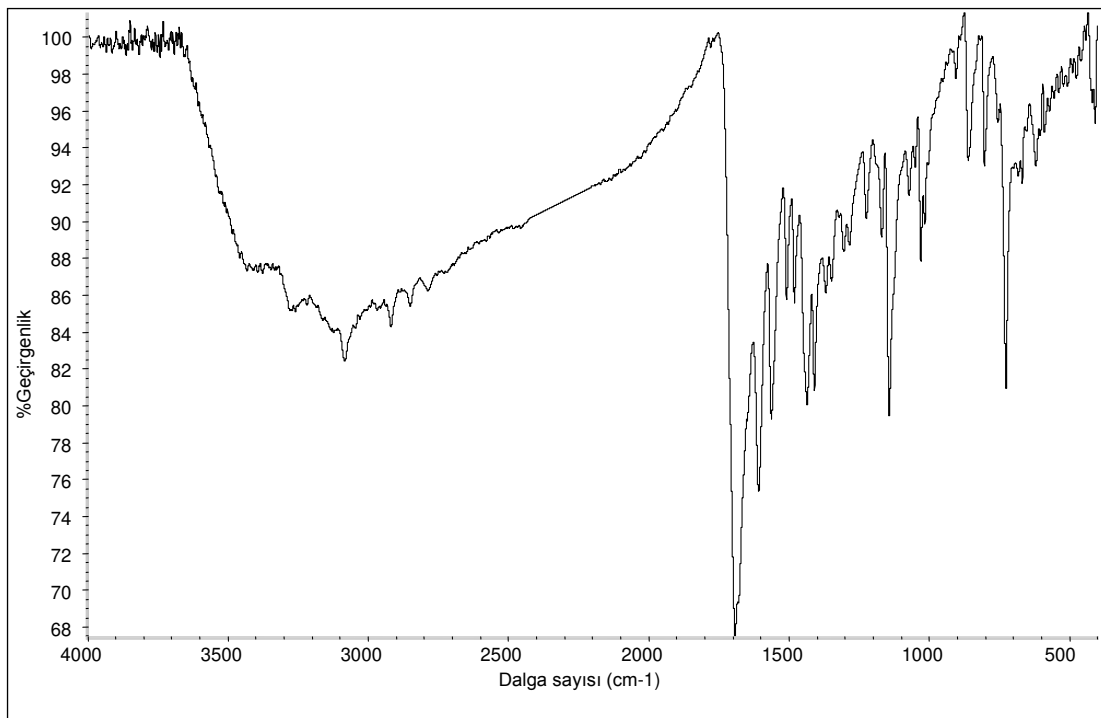
Şekil 5.96. 3-(pirimidin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



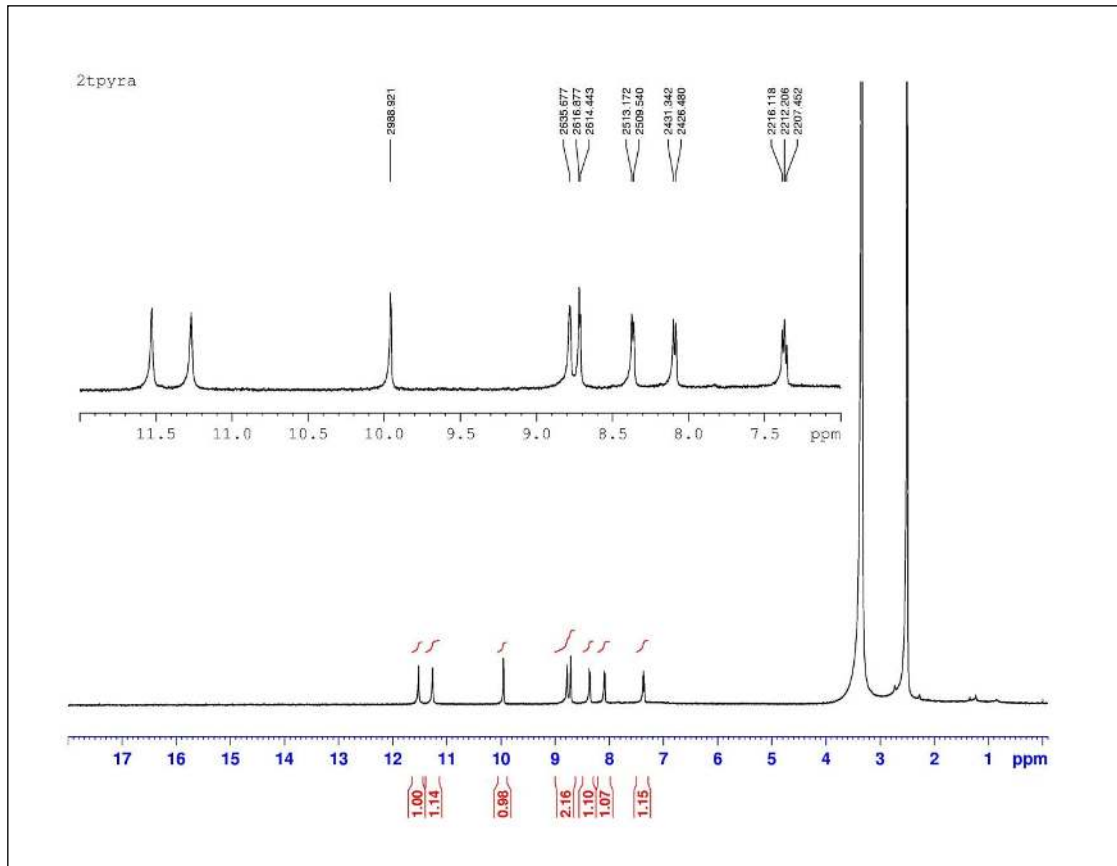
5.2.28. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion (V-4)

Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.97’de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3377 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3085 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1693 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



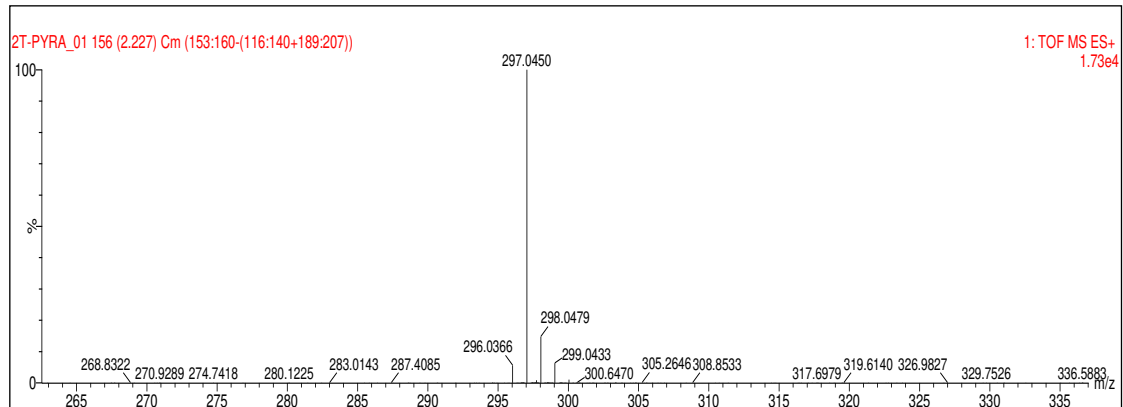
Şekil 5.97. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.98’de görülmektedir. Bileşiğin $\text{DMSO}-d_6$ içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7,40 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,10 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,35 ppm de tiyofen halkasına ait 1 protonluk çoklu pik, 8,70 ppm ve 8,80 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk çoklu pikler, 10,0 ppm de pirazin halkasına ait 1 protonluk birli pik, 11,30 ppm de ve 11,55 ppm de NH gruplarına ait 1 protonluk birli pikler gözlenmektedir.



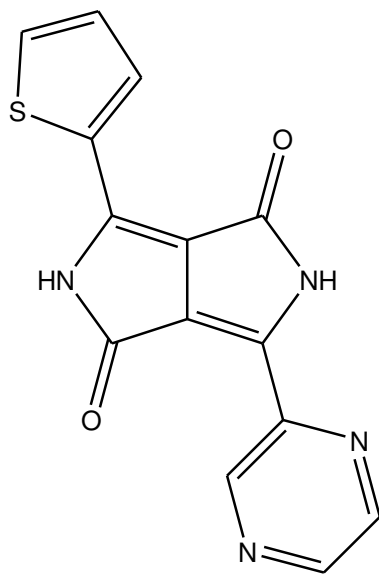
Şekil 5.98. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-il)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.99’da görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 297,0450 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 297,0446; bulunan M^+ 297,0450 olup bileşiğin $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



Şekil 5.99. 3-(pirazin-2-il)-6-(tiyofen-2-yl)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

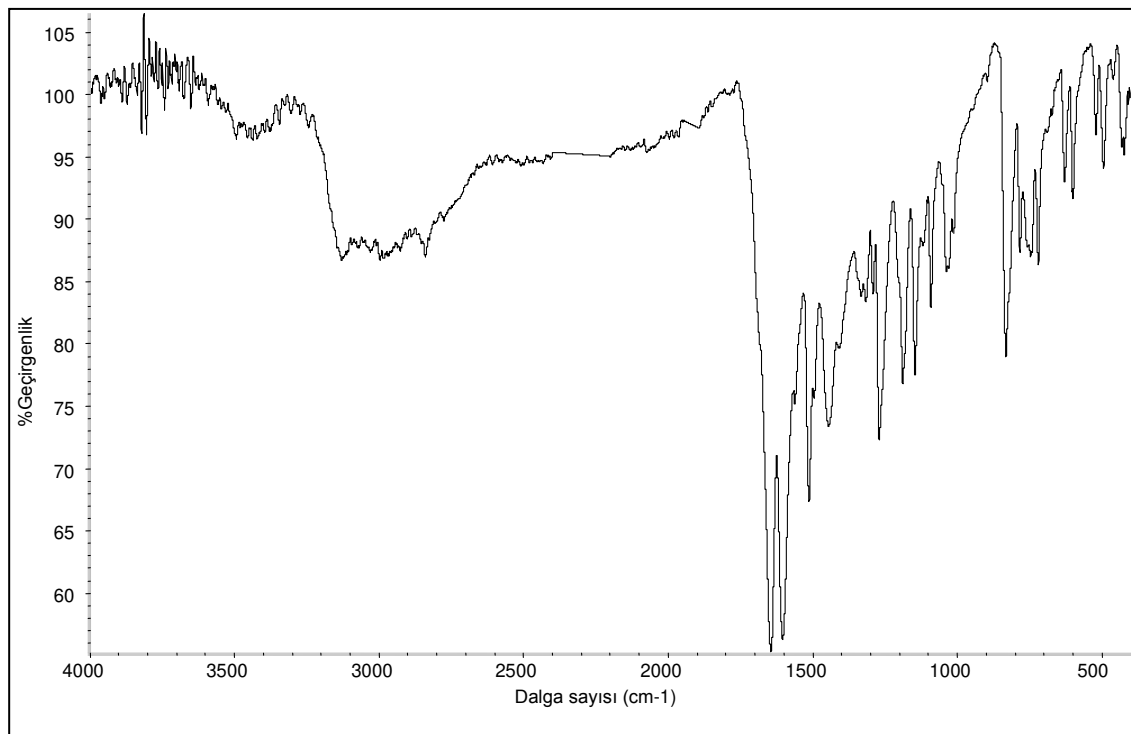
Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.29. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (VI-1)

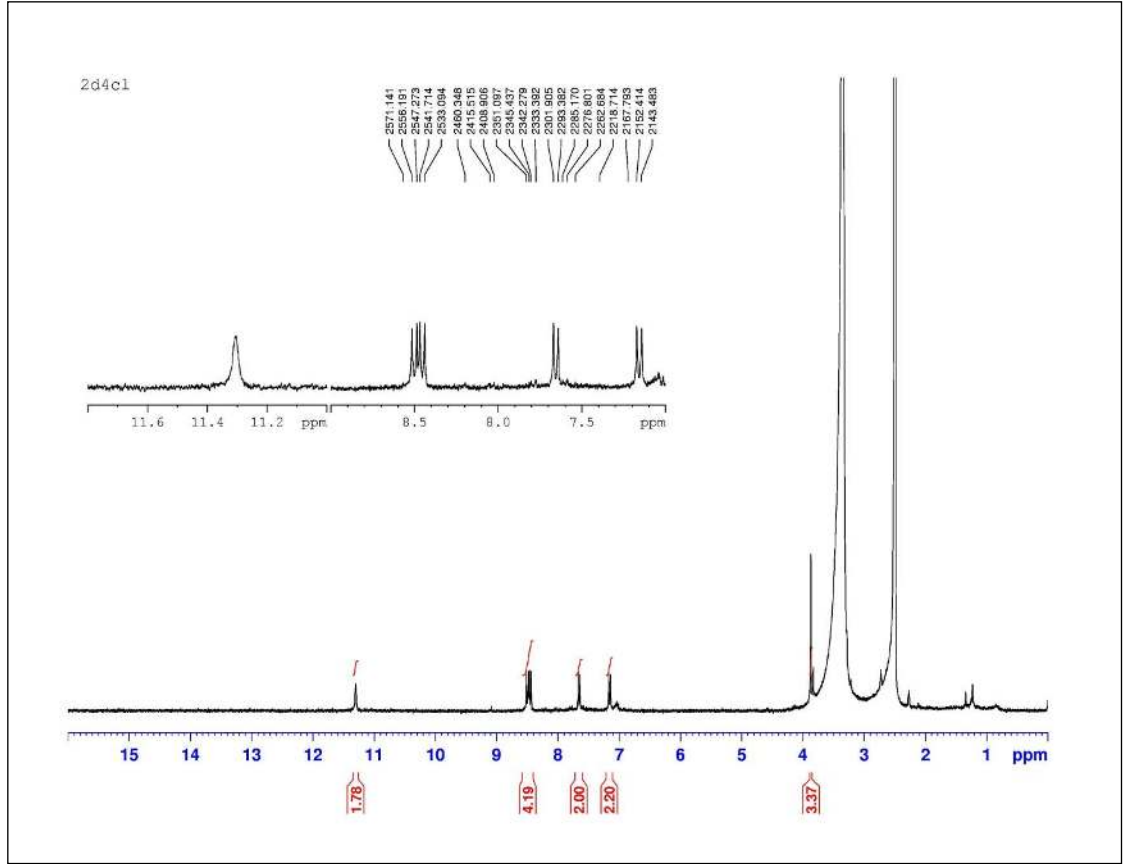
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.100'de görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3435 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3130 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2981 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1644 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme

titreşimlerine aittir. 1269 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir. 718 cm^{-1} deki band C-Cl gerilme titreşimlerine aittir.



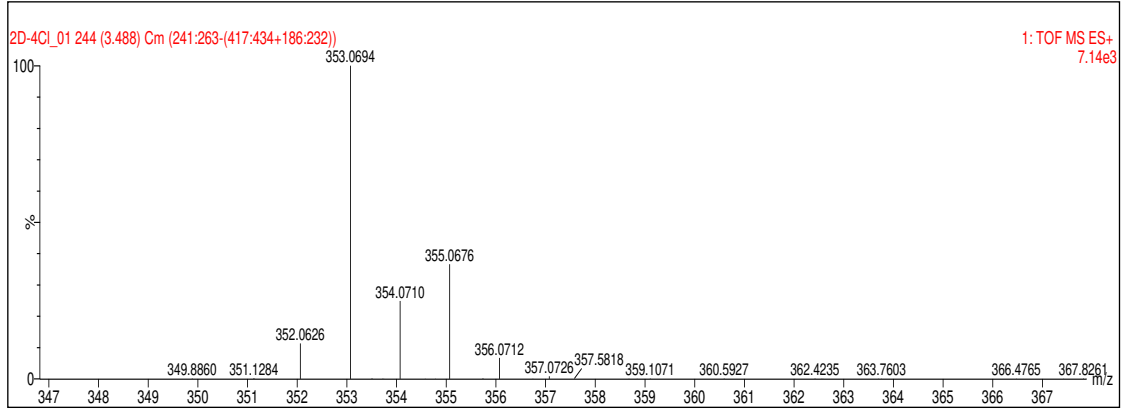
Şekil 5.100. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirololo[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.101’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,9 ppm de metoksi grubundaki protonlara ait 3 protonluk birli pik, 7,15 ppm de metoksi grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,931\text{Hz}$), 7,65 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,523\text{ Hz}$), 8,50 ppm de benzen halkasına ait 2 protonluk iki adet ikili pik, 11,30 ppm de NH gruplarına ait 2 protonluk birli pik gözlenmektedir.



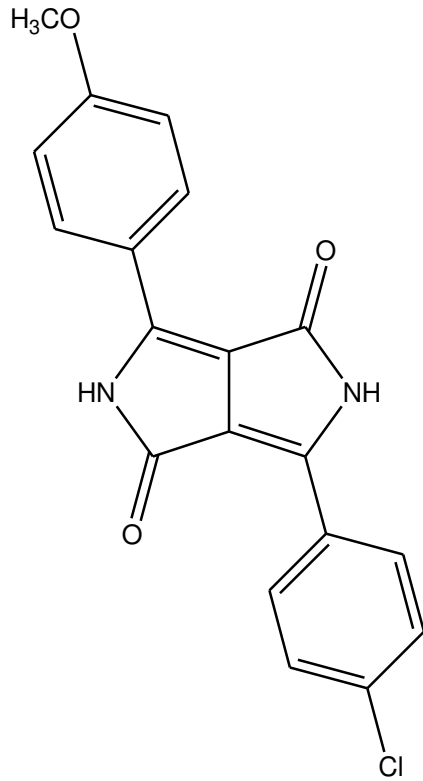
Şekil 5.101. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.102’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M⁺ moleküler iyon piki 358,0694 da görülmektedir. Hesaplanan M⁺ 353,0693; bulunan M⁺ 358,0694 olup bileşiğin C₁₉H₁₄N₂O₃Cl kapalı formülünü doğrulamıştır.



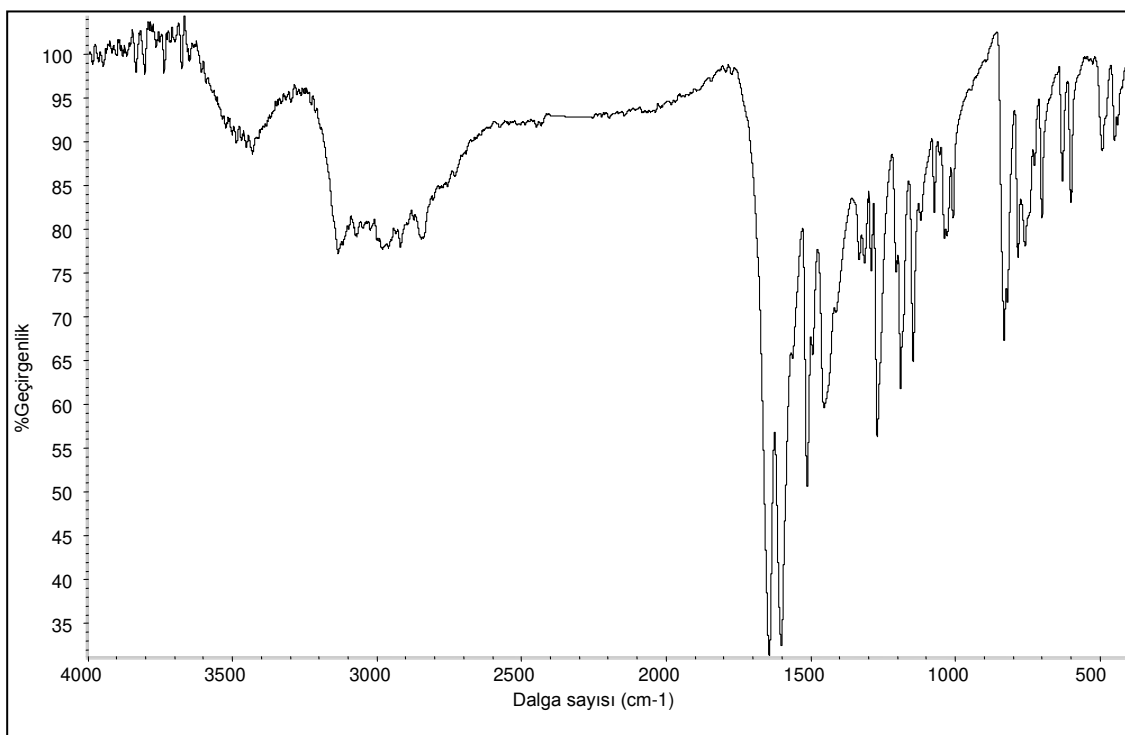
Şekil 5.102. 3-(4-klorfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



5.2.30. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion (VI-2)

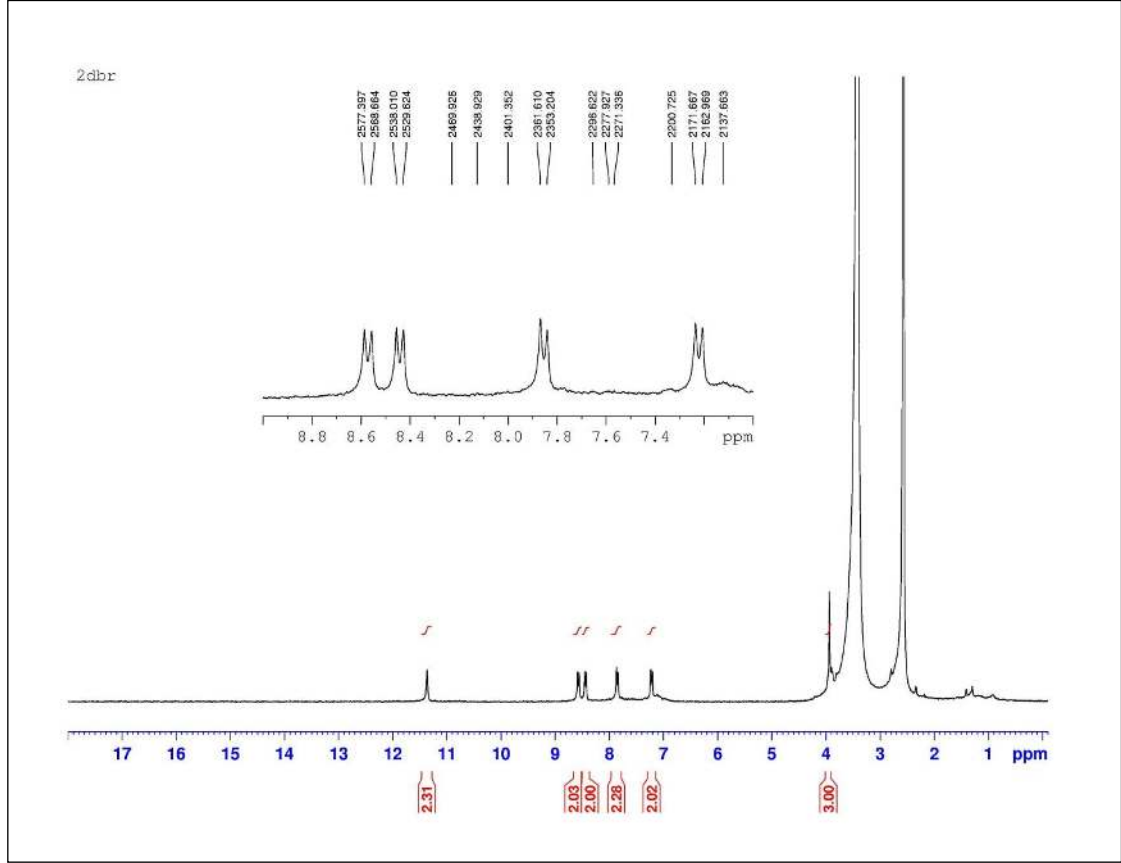
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.103'te görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3430 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine, 3134 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2979 cm^{-1} deki band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1643 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1268 cm^{-1} deki band C-O gerilme titreşimlerine aittir. 699 cm^{-1} deki band C-Br gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 5.103. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

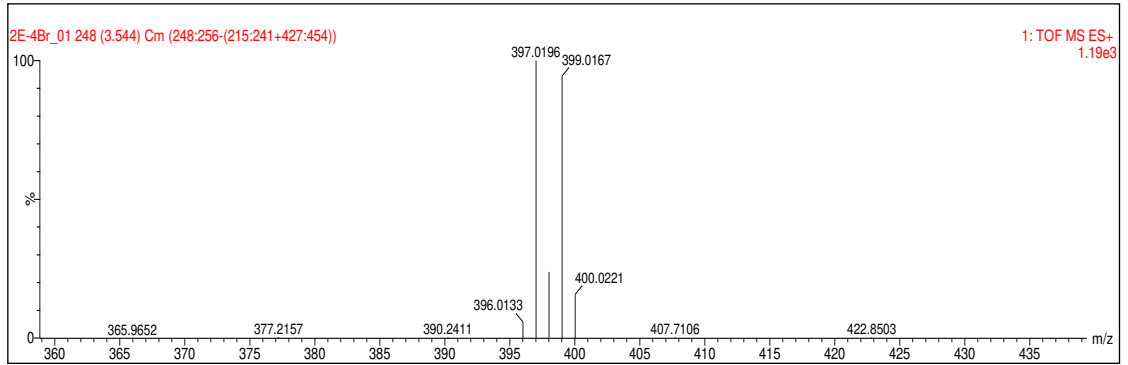
Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.104'te görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3,9 ppm de metoksi grubundaki protonlara ait 3 protonluk birli pik, 7,20 ppm de metoksi grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,698\text{ Hz}$), 7,85 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J=8,406\text{ Hz}$), 8,45 ppm de benzen halkasına ait 2 protonluk ikili

pik ($J=8,386$ Hz), 8,60 ppm de benzen halkasına ait 2 protonluk ikili pik ($J=8,733$ Hz), 11,40 ppm de NH gruplarına ait 2 protonluk birli pik gözlenmektedir.



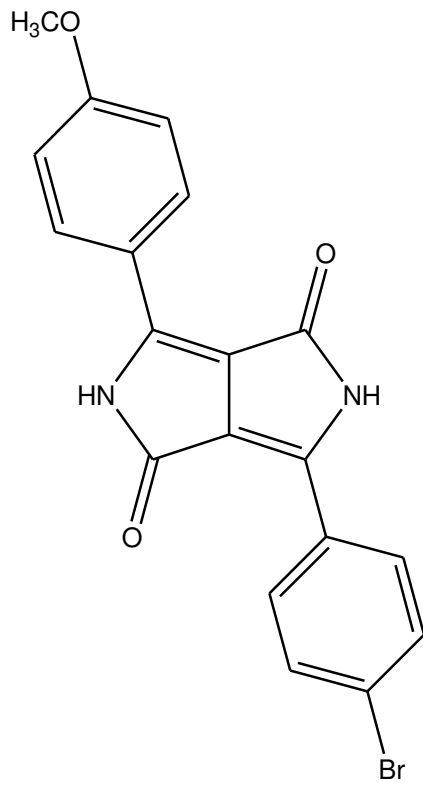
Şekil 5.104. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.105'te görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 397,0196 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 397,0188; bulunan M^+ 397,0196 olup bileşiğin $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$ kapalı formülünü doğrulamıştır.



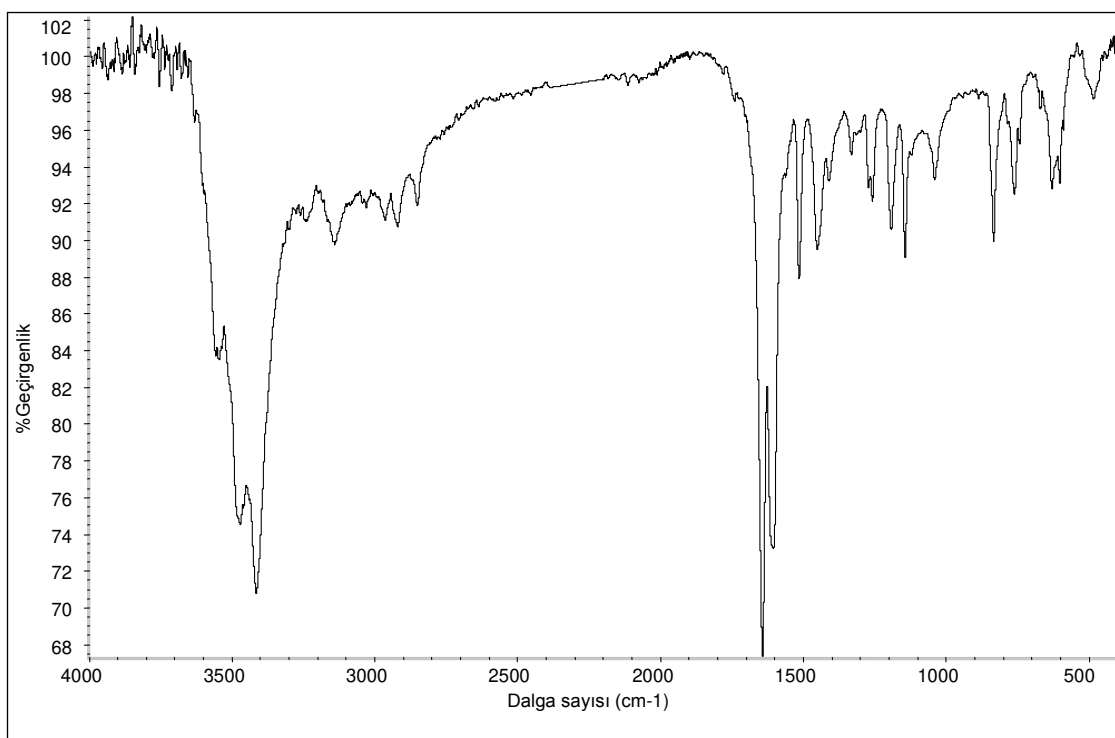
Şekil 5.105. 3-(4-bromfenil)-6-(4-metoksifenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.



**5.2.31. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion
(VI-3)**

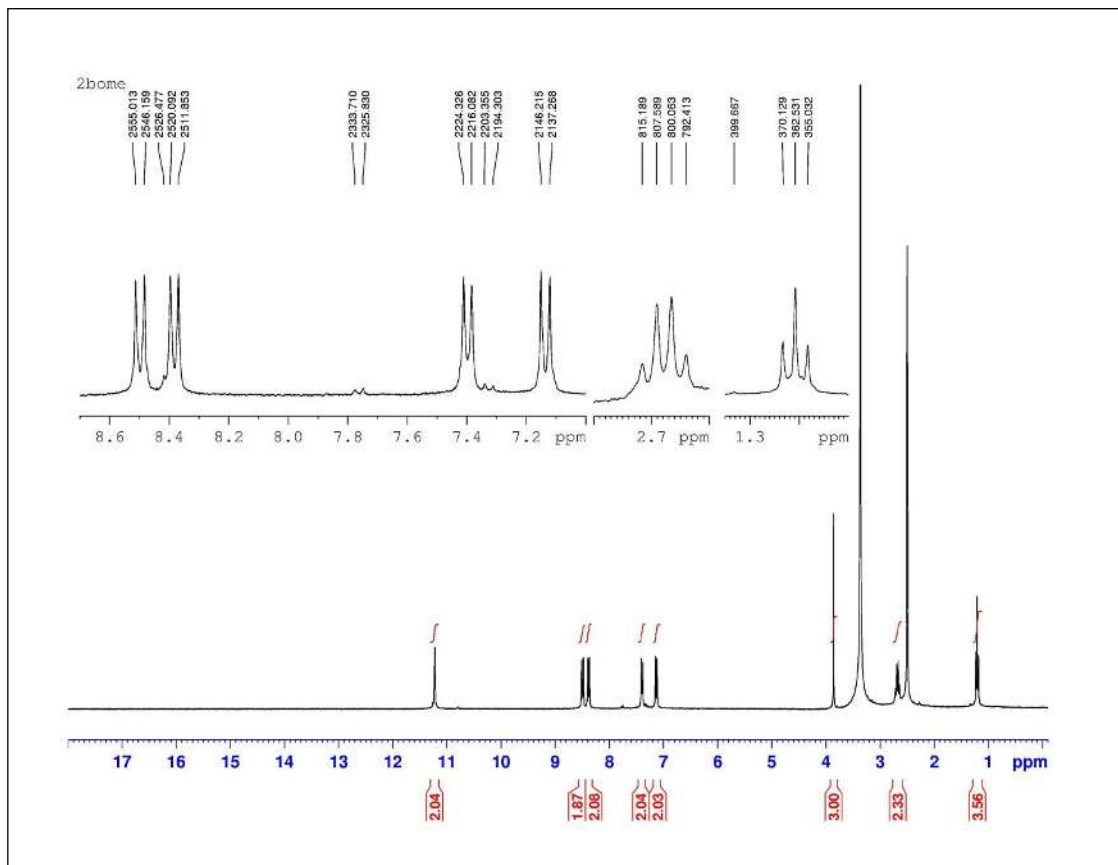
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 5.106’da görülmektedir. Bileşiğin IR spektrumunda 3472 ve 3416 cm^{-1} deki bandlar N-H gerilme titreşimlerine, 3140 cm^{-1} deki band aromatik halkaya ait C-H gerilme titreşimlerine, 2964 ve 2852 cm^{-1} deki bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1642 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} deki şiddetli bandlar C=O grubu gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 5.106. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin KBr içinde alınan IR spektrumu

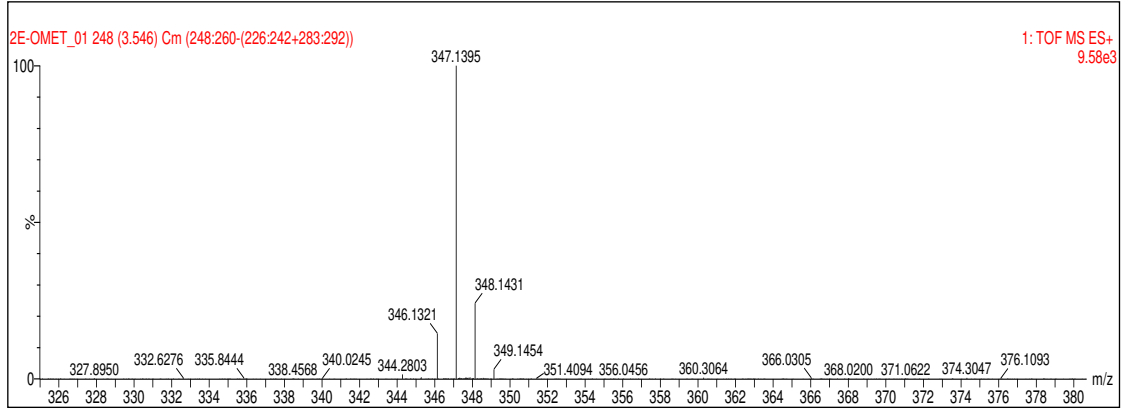
Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.107’de görülmektedir. Bileşiğin DMSO-d_6 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 1,2 ppm de etil grubundaki CH_3 grubuna ait 3 protonluk üçlü pik, 2,7 ppm de etil grubundaki CH_2 grubuna ait 2 protonluk dördümlük pik, 3,9 ppm de metoksi grubundaki protonlara ait 3 protonluk birli pik, 7,10 ppm de metoksi grubunun bağlı olduğu benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J= 8,947$ Hz), 7,40 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J= 8,244$ Hz), 8,40 ppm

de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J = 8,239$ Hz), 8,50 ppm de benzen halkasındaki 2 protonluk ikili pik ($J = 8,854$ Hz), 11,2 ppm de NH gruplarına ait 2 protonluk birli pik gözlenmektedir.



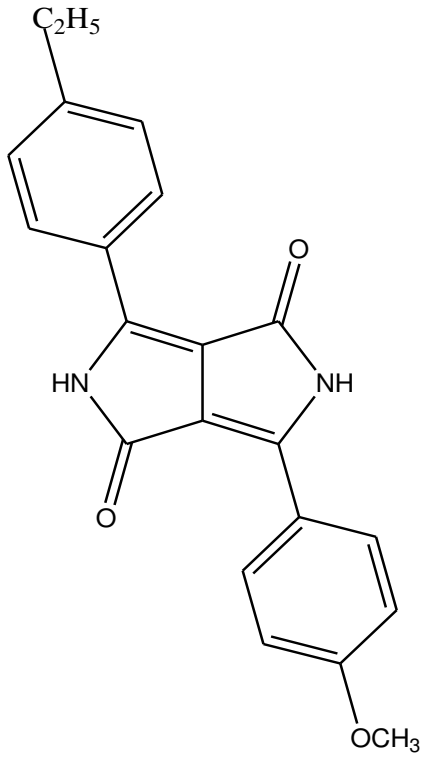
Şekil 5.107. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğe ait TOF MS spektrumu Şekil 5.108’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda M^+ moleküler iyon piki 347,1395 da görülmektedir. Hesaplanan M^+ 347,1396; bulunan M^+ 347,1395 olup bileşiğin $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3$ kapalı formülünü doğrulamıştır.

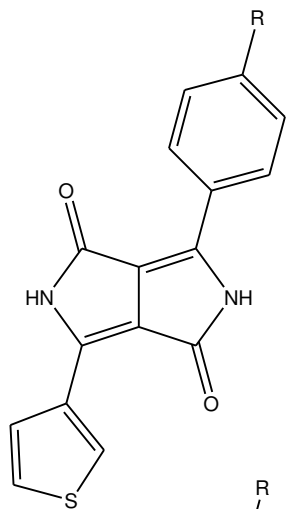


Şekil 108. 3-(4-metoksifenil)-6-(4-etilfenil)-2,5-dihidropirol[3,4-c]pirol-1,4-dion bileşiğinin kütle spektrumu

Bu verilerle bileşik için aşağıdaki yapı önerilmektedir.

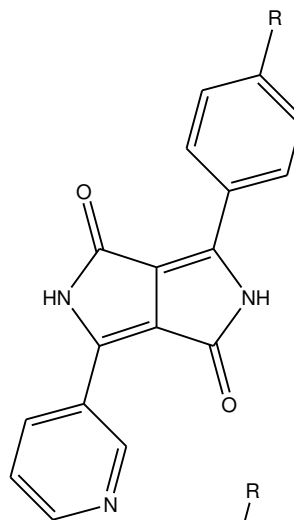


Sentezlenen bileşiklerin molekül formülleri aşağıda seriler halinde gösterilmektedir.



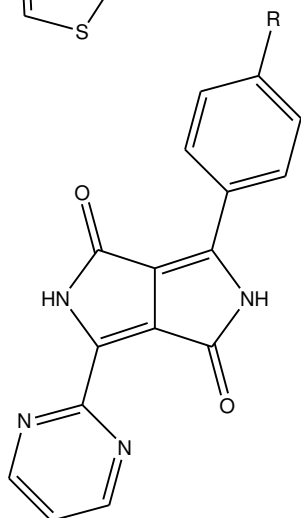
I. Seri

- I-1 R: Cl
I-2 R: Br
I-3 R: H
I-4 R: CH₃
I-5 R: C₂H₅
I-6 R: OCH₃



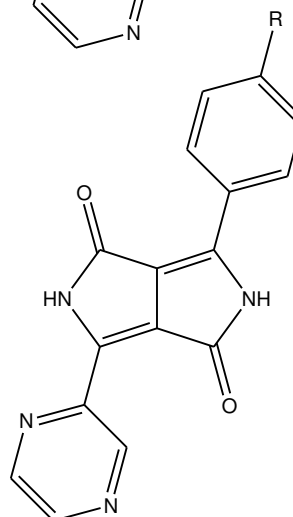
II. Seri

- II-1 R: Cl
II-2 R: Br
II-3 R: H
II-4 R: CH₃
II-5 R: C₂H₅
II-6 R: OCH₃



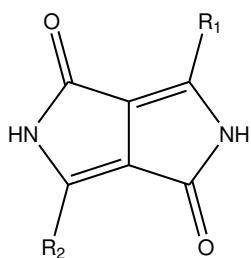
III. Seri

- III-1 R: Cl
III-2 R: Br
III-3 R: H
III-4 R: CH₃
III-5 R: C₂H₅
III-6 R: OCH₃



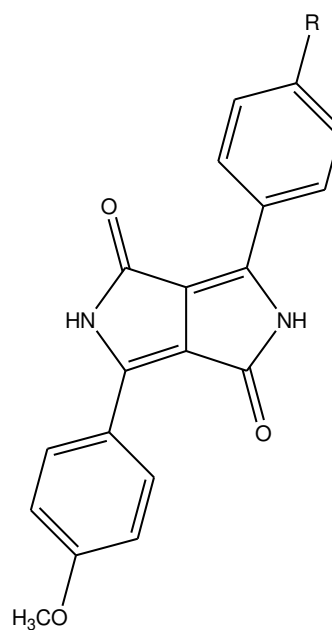
IV. Seri

- IV-1 R: Cl
IV-2 R: Br
IV-3 R: H
IV-4 R: CH₃
IV-5 R: C₂H₅
IV-6 R: OCH₃



V. Seri

- V-1 R₁: Tiyofen-3-il R₂: Tiyofen-3-il
V-2 R₁: Tiyofen-2-il R₂: Piridin-3-il
V-3 R₁: Tiyofen-2-il R₂: Pirimidin-2-il
V-4 R₁: Tiyofen-2-il R₂: Pirazin-2-il



VI. Seri

- VI-1 R: Cl
VI-2 R: Br
VI-3 R: C₂H₅

5.3. Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü, Heterohalka Ve Sübstitüent Etkisi

Sentezlenen 6 seri simetrik olmayan DPP türevlerinin üç farklı çözücü içinde alınan absorpsiyon spektrumlarına ilişkin maksimum dalgaboyu değerleri Çizelge 5.1-Çizelge 5.6’da verilmektedir.

I. seri bileşiklerinde temel DPP kromoforunun 3- ve 6- konumlarında aromatik halka olarak 4-sübstitüefenil ve 3-tiyenil halkaları; II. Seride 4-sübstitüefenil ve 3-piridinil, III. Seride 4-sübstitüefenil ve 2-pirimidinil, IV. Seride 4-sübstitüefenil ve pirazil grupları bulunmaktadır. Sentezlenen bileşikler pigment özelliği taşıdıklarından çözünürlükleri çok sınırlıdır. Bu nedenle, çözücü etkisini incelemek için hem farklı polarlıkta olmaları hem de bileşiklerin ölçüm yapılabilecek miktarda çözünmeleri göz önüne alınarak çözücü olarak THF, NMP ve DMSO seçildi.

Çizelge 5.1. I serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
I-1	443o, 470, 504	445o, 474, 509	475, 509, 583o
I-2	443o, 471, 505	445o, 475, 510	445o, 475, 510
I-3	437o, 466, 498	442o, 469, 503	444o, 470, 504
I-4	437o, 467, 499	443o, 470, 504	443o, 471, 505
I-5	438o, 467, 500	442o, 470, 504	443o, 471, 505
I-6	442o, 469, 502	443o, 473, 507	445o, 474, 508

Çizelge 5.2. II serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
II-1	443o, 473, 508	446o, 479, 513	479, 513
II-2	446o, 474, 509	450o, 479, 514	480, 514
II-3	442o, 469, 503, 585o	445o, 474, 509	447o, 475, 510
II-4	442o, 471, 505	444o, 476, 511	446o, 477, 511
II-5	443o, 471, 506	445o, 477, 511	477, 512
II-6	445o, 476, 510	452o, 481, 515	482, 516

Çizelge 5.3. III serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
III-1	488, 519	492, 521	492, 521
III-2	488, 520	492, 522	492, 522
III-3	484, 515	488, 517	488, 516
III-4	488, 518	492, 521	492, 519
III-5	489, 519	493, 521	493, 520
III-6	496, 524	498, 526	499, 527

Çizelge 5.4. IV serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
IV-1	485, 521	490, 525, 591, 635	490, 525
IV-2	486, 522	491, 525, 591, 636	492, 526
IV-3	483, 517	487, 521, 632	488, 521
IV-4	486, 520	491, 524	491, 524
IV-5	486, 521	491, 524	492, 524
IV-6	493, 526	498, 530	498, 530

Çizelge 5.5. V serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
V-1	430o, 461, 494	435o, 466, 497	437o, 467, 498
V-2	484, 517	488, 523	488, 523
V-3	503, 528	507, 532, 635	507, 529
V-4	499, 531	443, 504, 536, 589, 637	504, 536

Çizelge 5.6. VI serisi bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{max} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
VI-1	447o, 478, 513, 563	453o, 482, 518	454o, 483, 519
VI-2	451o, 479, 514, 550o	456o, 484, 520	455o, 484, 520
VI-3	445o, 473, 508	450o, 478, 514	450o, 479, 514

Sentezlenen 6 seri bileşiğin absorpsiyon spektrumları çözücü ile çok fazla değişmediği için bazı bileşikler örnek olarak verilmektedir.

Bileşik I-1'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.109'da, II-4'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.110'da, III-3'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.111'de, IV-1'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.112'de verilmektedir. Bileşik V-4'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.113'te ve bileşik VI-1'e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 5.114'te verilmektedir.

I. seri bileşiklerin bu üç çözücü içindeki absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.1'de, II. seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.2'de, III. seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.3'te, IV. seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.4'te, V. seri bileşiklerin absorpsiyon maksimumları Çizelge 5.5'te ve VI. seri bileşiklerin absorpsiyon spektrumları Çizelge 5.6'da verilmektedir.

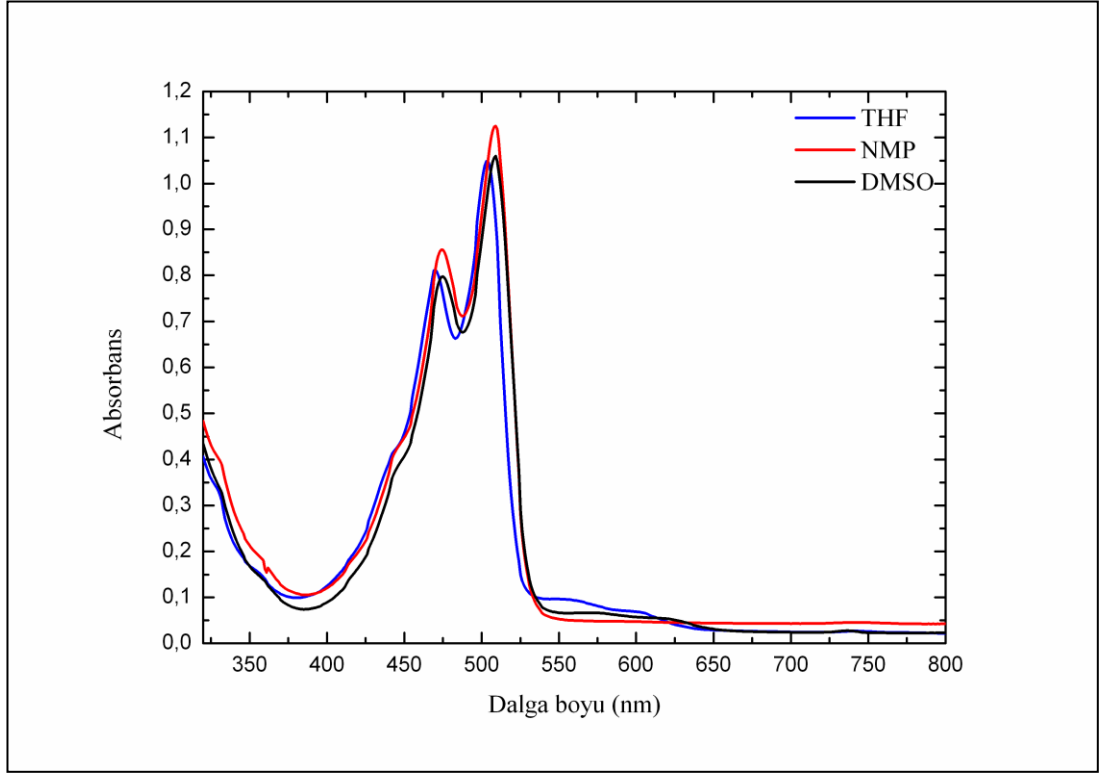
Şekil 5.109-Şekil 5.114 ile Çizelge 5.1-Çizelge 5.6 incelendiğinde bileşiklerin incelenen üç çözücü içindeki absorpsiyon spektrumlarında görünür bölgede 461-507 nm arasında ve 494-536 nm arasında olmak üzere iki maksimum ve kısa dalga boyuna doğru omuzlanmalar gözlenmektedir.

Çizelge 5.1 incelendiğinde bileşiklerin absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile çok fazla değişmediği gözlemlendi. DMSO içindeki absorpsiyon maksimumlarının THF içindekilere göre en çok 6 nm batokromik kaydı olduğu görülmektedir. II, III, IV, V ve VI seri bileşiklerde de aynı durum gözlenmektedir (Çizelge 5.1-Çizelge 5.6).

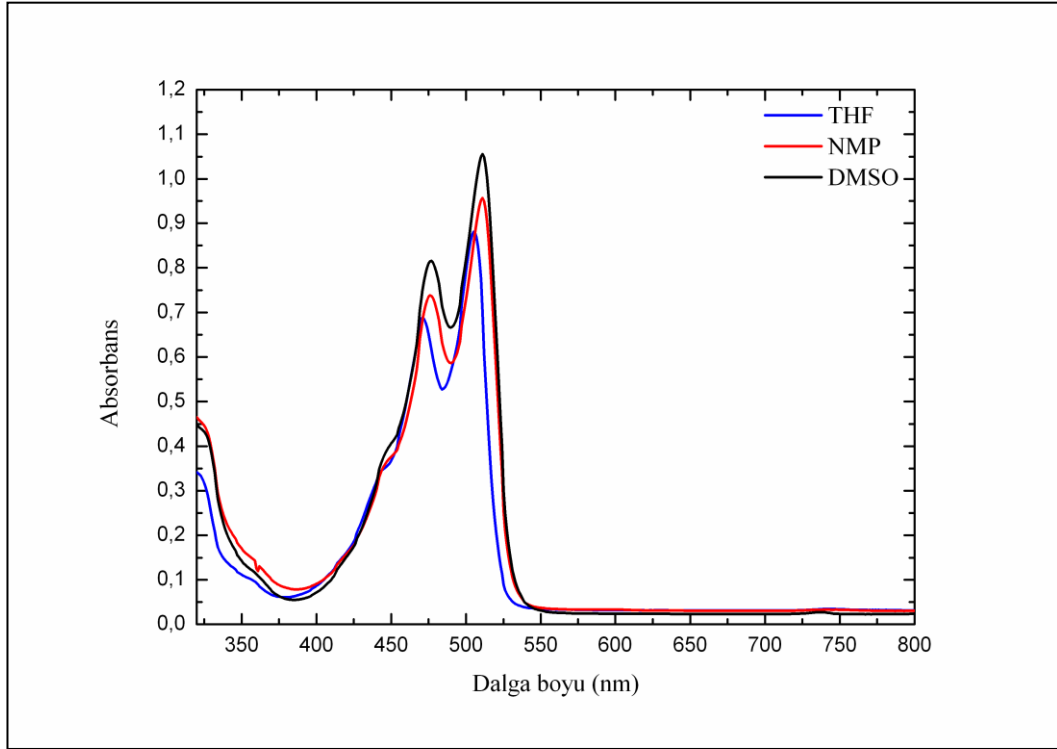
Aynı şekilde, simetrik tiyenilsüstitüe DPP bileşiğinin (V-1) absorpsiyon maksimumunun çözücü ile fazla değişmediği gözlemlendi. DMSO içinde 498 ve 467 nm de gözlenen maksimumlar NMP içinde 497 ve 466 nm; THF içinde ise 494 ve 461 nm olarak gözlemlendi (Çizelge 5.5).

Aynı durum tiyofen ile farklı heterohalka içeren simetrik olmayan DPP türevlerinde (V. seri) de gözlenmiştir. Bu bileşiklerde çözücü ile $\lambda_{\max}$ değerlerinin değişimi en çok 6 nm olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.5). NMP içinde, V. Serideki V-3 bileşiğinde 635 nm de çok düşük, V-4 bileşiğinde ise 637 nm de daha yüksek şiddette olmak üzere üçüncü bir maksimum gözlenmektedir. Diğer çözücülerde uzun dalgaboyunda bu maksimumların gözlenmemiş olması NMP ile pigment arasındaki H bağlı bir çözücü-çözünen kompleksin oluştuğunu ve bu uzun dalga boyunda gözlenen maksimumların bu komplekslerin yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

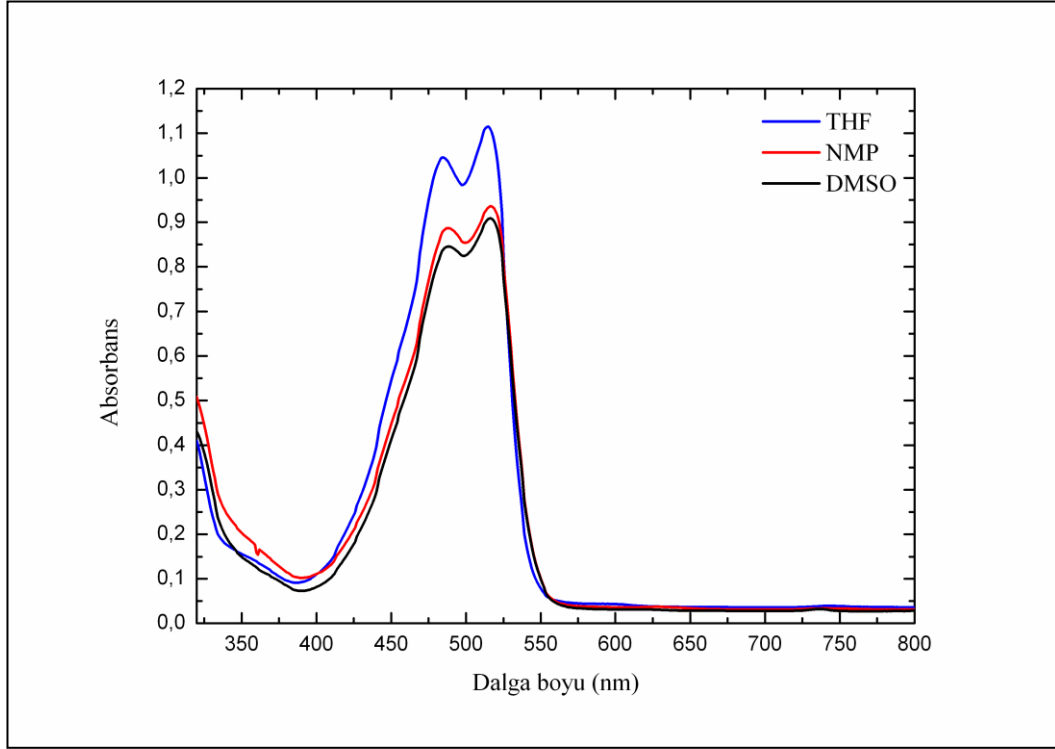
Süstitüebenzen halkaları içeren DPP türevlerinde de diğer serilerde olduğu gibi absorpsiyon maksimumlarının çözücünden çok fazla etkilenmediği gözlenmiştir (Çizelge 5.6). Ancak, VI-1 ve VI-2 bileşiklerinin THF içindeki spektrumlarında NMP içinde V-3 ve V-4 bileşiklerindeki benzer şekilde uzun dalga boyunda ilave absorpsiyon maksimumları gözlenmiştir. Bu maksimumların da çözücü (THF) ile pigment arasındaki yük transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



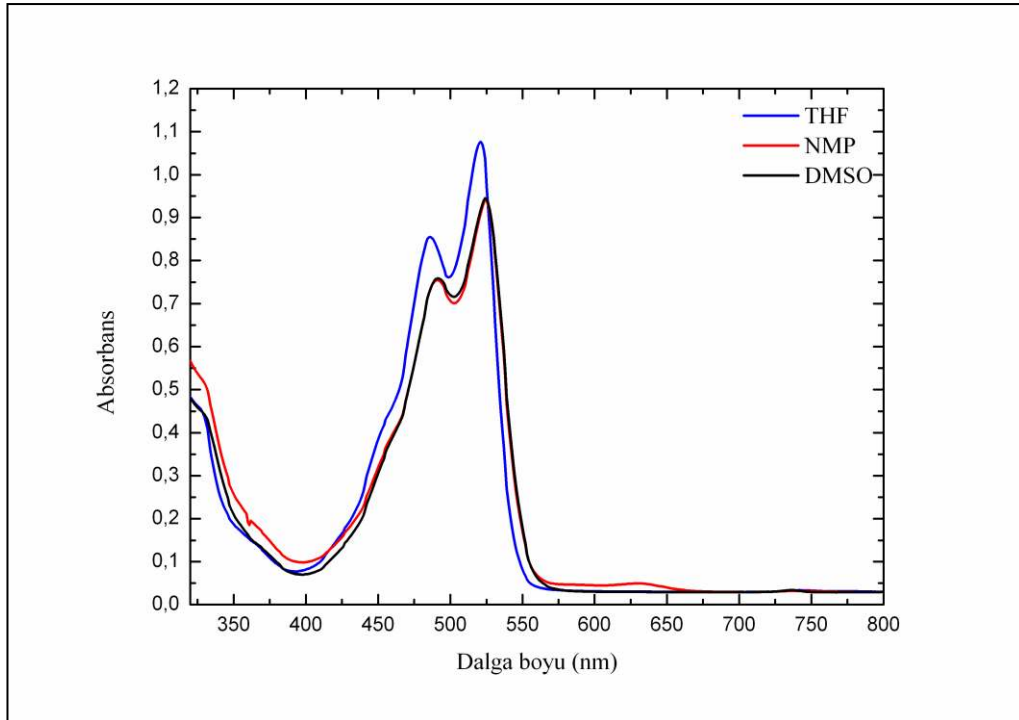
Şekil 5.109. Bileşik I-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



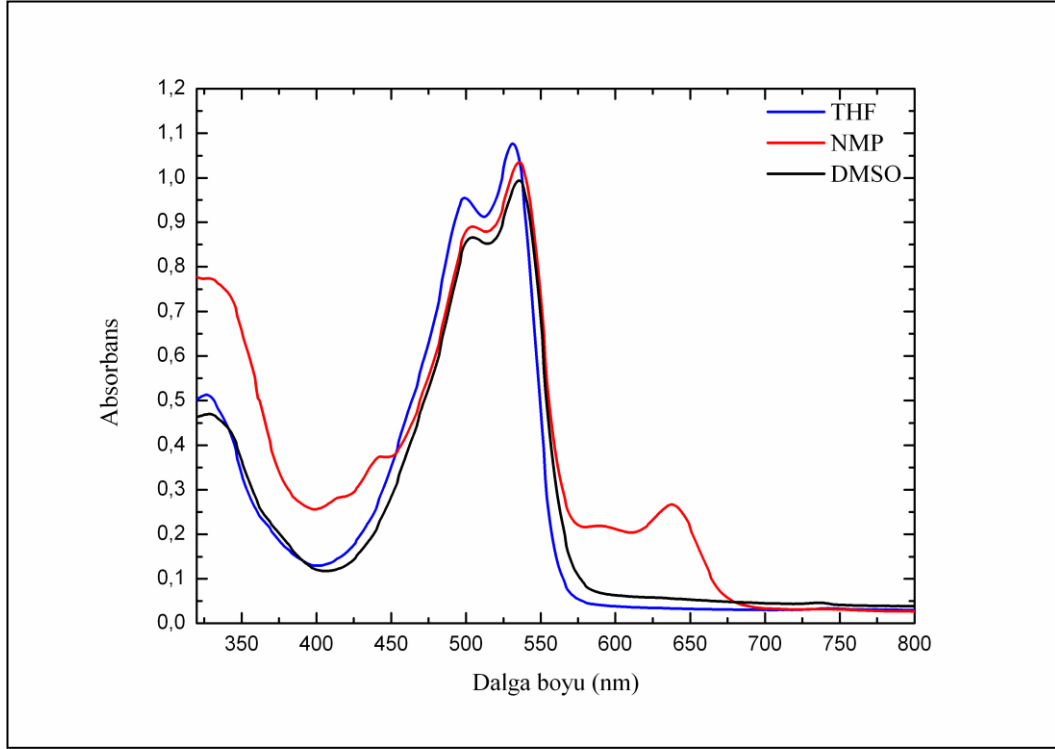
Şekil 5.110. Bileşik II-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



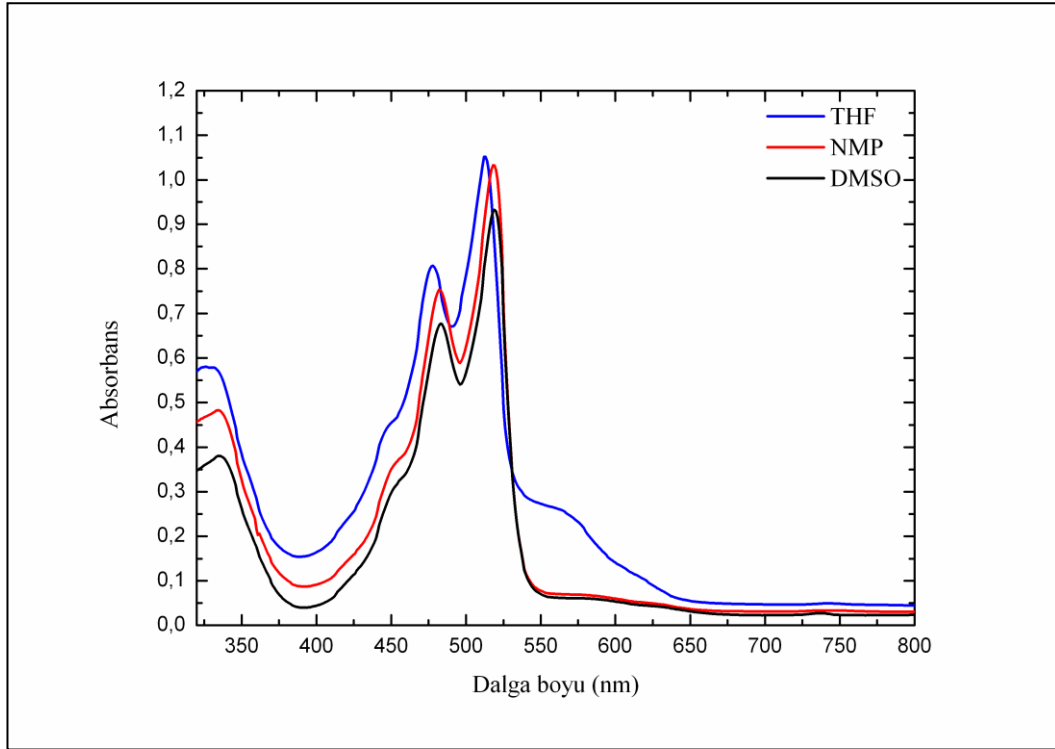
Şekil 5.111. Bileşik III-3'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.112. Bileşik IV-5'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 5.113. Bileşik V-4'ün farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları



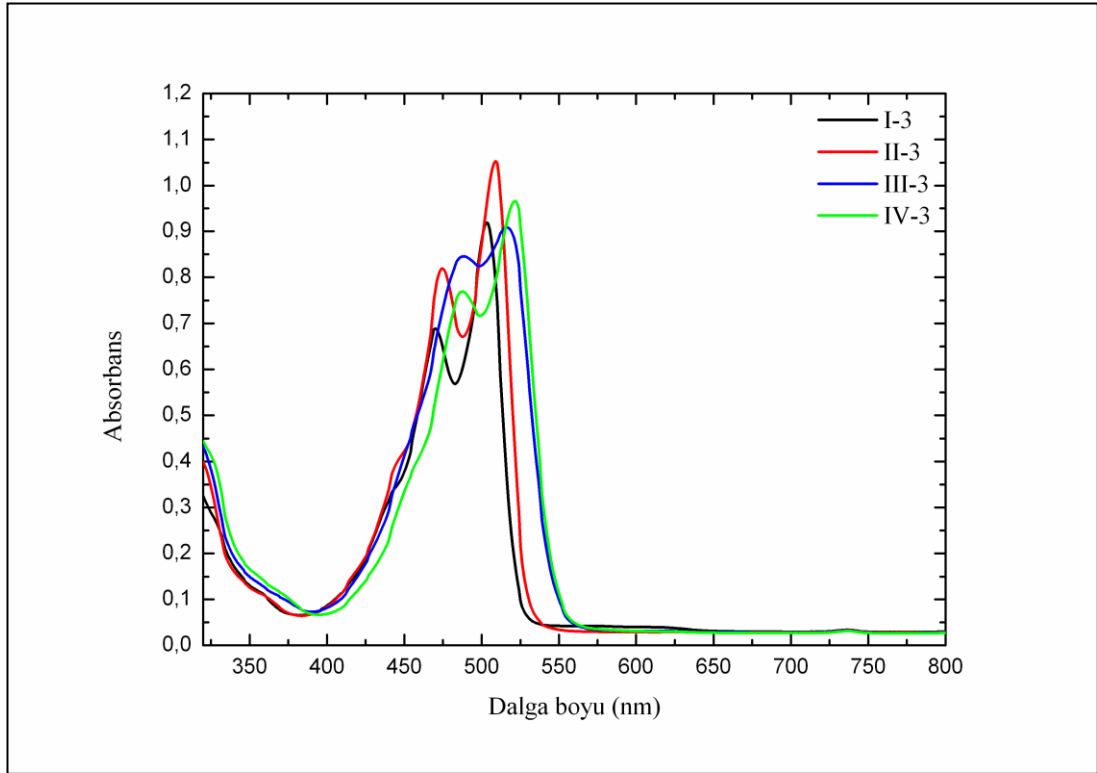
Şekil 5.114. Bileşik VI-1'in farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumları

Bu sonuçlar bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının çözücüye duyarlı olmadığını göstermektedir (Bkz. EK-1).

5.4. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Heterohalka Etkisi

DPP kromoforunun elektronik spektrumları üzerine aromatik halkaların etkisini incelemek amacıyla tiyofen halkası içeren simetrik DPP türevi (V-1) ile tiyofen ve farklı heterohalka içeren simetrik olmayan DPP türevleri (V serisi 2-4) ve ayrıca aromatik halka olarak sadece sübstitübenzenleri içeren simetrik olmayan üç DPP türevi (VI serisi) de sentezlendi ve absorpsiyon spektrumları incelendi.

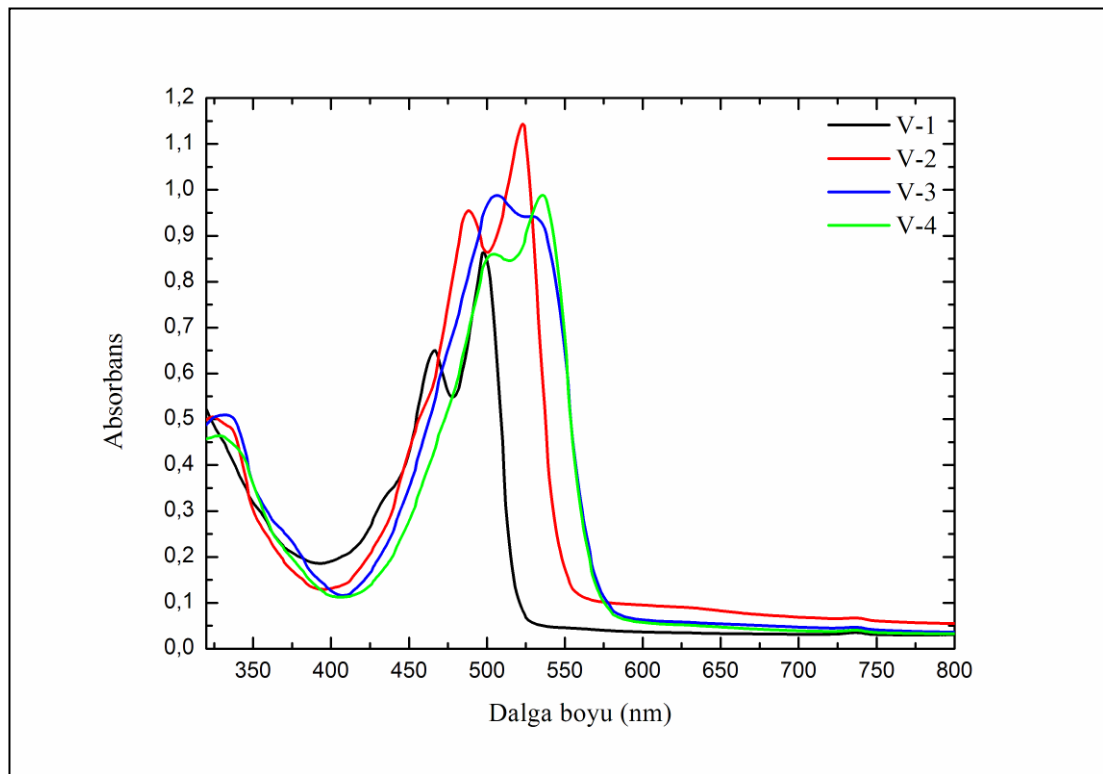
I-3 ile II-3 bileşiğinin absorpsiyon maksimumları karşılaştırıldığında THF içinde I-3 bileşiği 466 ve 498 nm de, II-3 bileşiği ise 469 ve 503 nm de gözlenmektedir. Piridin halkası içeren II-3 bileşiği daha uzun dalga boyunda ($\Delta\lambda$: +3 ve +5 nm) absorpsiyon yapmaktadır. III-3 bileşiğinin absorpsiyon maksimumları THF içinde 484 ve 515 nm, IV-3 bileşiğinin ise 483 ve 517 nm de gözlenmektedir. Bu sonuçlar simetrik sübstitüe DPP pigmentlerinde bir fenil halkasının yerine heterosiklik halkaların yer almasının batokromik etkiye neden olduğunu göstermektedir (Şekil 5.115). Örneğin difenil DPP bileşiğinin DMSO içindeki λ_{maks} değeri 507 nm [12] iken IV-3 bileşiğinin DMSO içindeki λ_{maks} değeri 521 nm dir (Çizelge 5.4).



Şekil 5.115. Simetrik olmayan fenil süstitüe bileşiklerde heterohalkaların değişiminin absorpsiyon spektrumuna etkisi (DMSO içinde)

V serisi ise iki heterosiklik halka içermektedir. Pirimidin ve pirazin halkaları içeren V-3 ve V-4 bileşiklerinin daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı gözlenmiştir (Şekil 5.116).

Bu sonuçlar, DPP pigmentlerinde heterohalkaların varlığının pigmentin daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmasına neden olduğunu ancak batokromik kaymaların çok fazla olmadığını göstermektedir.

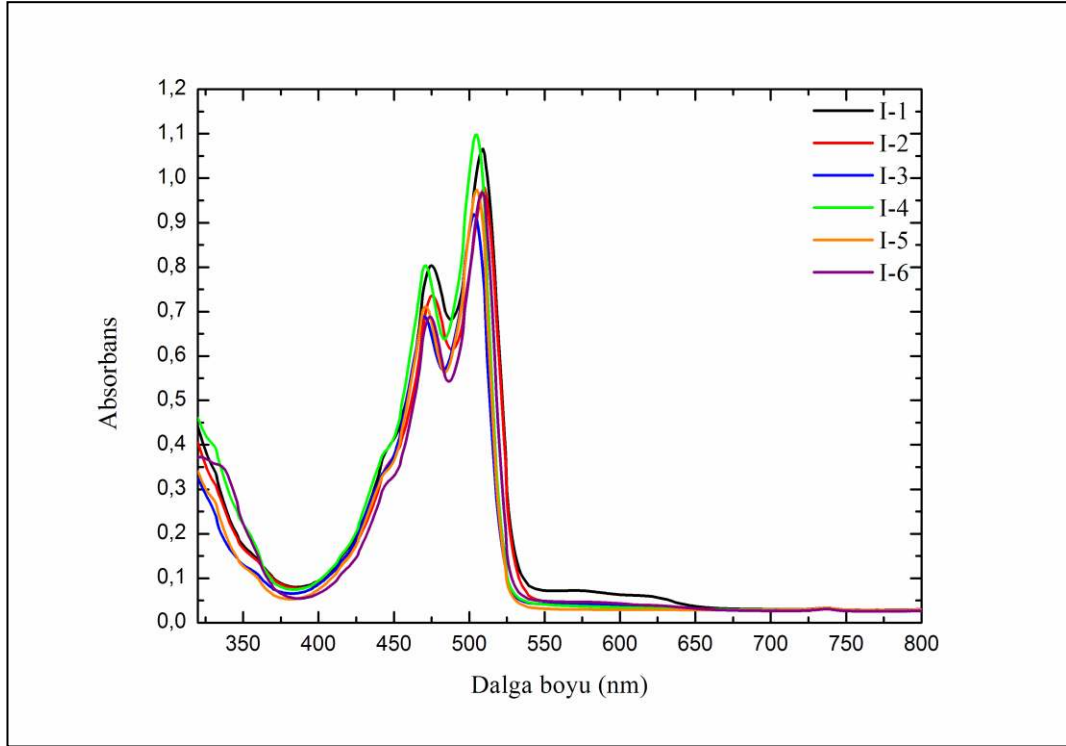


Şekil 5.116. V. seri bileşiklerde heterohalkanın absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi

5.5. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Sübstitüent Etkisi

I. seri bileşiklerde fenil halkasının 4- konumunda zayıf elektron çeken Cl (I-1) ve Br (I-2) sübstitüentlerin bağlanması absorpsiyon maksimumlarının batokromik kaymasına neden olurken zayıf elektron veren alkil gruplarının bağlanması (I-4 ve I-5) değişikliğe neden olmamaktadır. THF içinde I-3 bileşiğinin absorpsiyon maksimumları 466 ve 498 nm iken I-1 ve I-2 de bu değerler sırasıyla 470 ile 504 ve 471 ve 505 nm dir. Elektron veren $-OCH_3$ grubunun bağlı olduğu I-6 bileşiğinde ise absorpsiyon maksimumları 469 ve 502 nm olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.1). Bu sonuçlar, fenil halkasındaki sübstitüentlerin bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerinde çok fazla etkili olmadığını göstermektedir. Elektron çeken sübstitüentlerin daha uzun dalga boyunda absorpsiyona neden olması uyarılma sırasında yük transferinin tiyofen halkasından fenil halkasına doğru olduğunu düşündürmektedir. I-6 bileşiğinde de aynı durumun gözlenmesi yük transferinin fenil halkası üzerindeki

süstituentlerin karakterinden çok etkilenmediğini esas olarak yük transferinin temel kromojenden kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 5.117).



Şekil 5.117. I. Seri bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon maksimumları

II. seri bileşiklerde fenil halkasında 4- konumunda zayıf elektron çeken Cl ve Br' un bağlanmasının az miktarda batokromik kaymaya neden olduğu, alkil gruplarının absorpsiyon maksimumlarını değiştirmedeği $-OCH_3$ grubunun ise daha fazla batokromik etki gösterdiği gözlenmiştir (Çizelge 5.2).

III. seri bileşiklerde ise zayıf elektron çeken Cl (III-1) ve Br (III-2) grupları az miktarda batokromik etki gösterirken alkil ve OCH_3 grupları daha çok batokromik etki göstermektedir (Çizelge 5.3).

I, II ve III. Seri bileşikler karşılaştırıldığında en çok batokromik etki III. seri bileşiklerde gözlenmektedir. Pirimidin halkası pigmentlerin absorpsiyon maksimumlarını daha fazla batokromik kaydırmaktadır. Bu sonuç, farklı hetero

halkaların bağı olduğu V. Seri bileşiklerde de gözlenmektedir. Bu seride de en batokromik kayma pirimidin halkası içeren V-3 bileşiği için gözlenmiştir.

IV. seri bileşiklerde de aynı durum gözlenmekte olup elektron veren ve elektron çeken süstitüentler batokromik kaymaya neden olmaktadır.

VI. seride zayıf elektron çeken Br fenil halkasının 4-konumuna bağlandığında batokromik etkiye neden olurken elektron veren etil grubu hipsokromik kaymaya neden olmaktadır. Bileşikte her iki halkada da elektron veren grup bulunduğundan beklenen bir durumdur. Çünkü kromoforun donör-akseptör özelliği azalmaktadır.

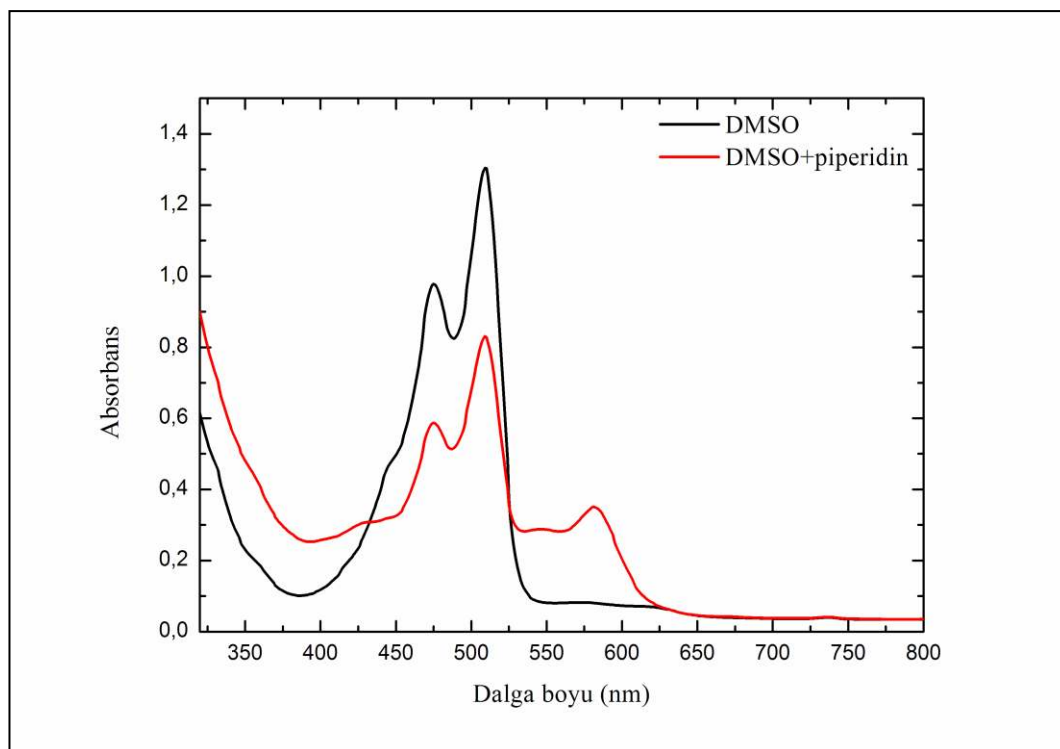
5.6. Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Baz Etkisi

Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine baz etkisi de incelendi. Bu amaçla bileşiklerin DMSO içindeki çözeltilerine spektrumlarda değişiklik olmayıncaya dek piperidin eklendi.

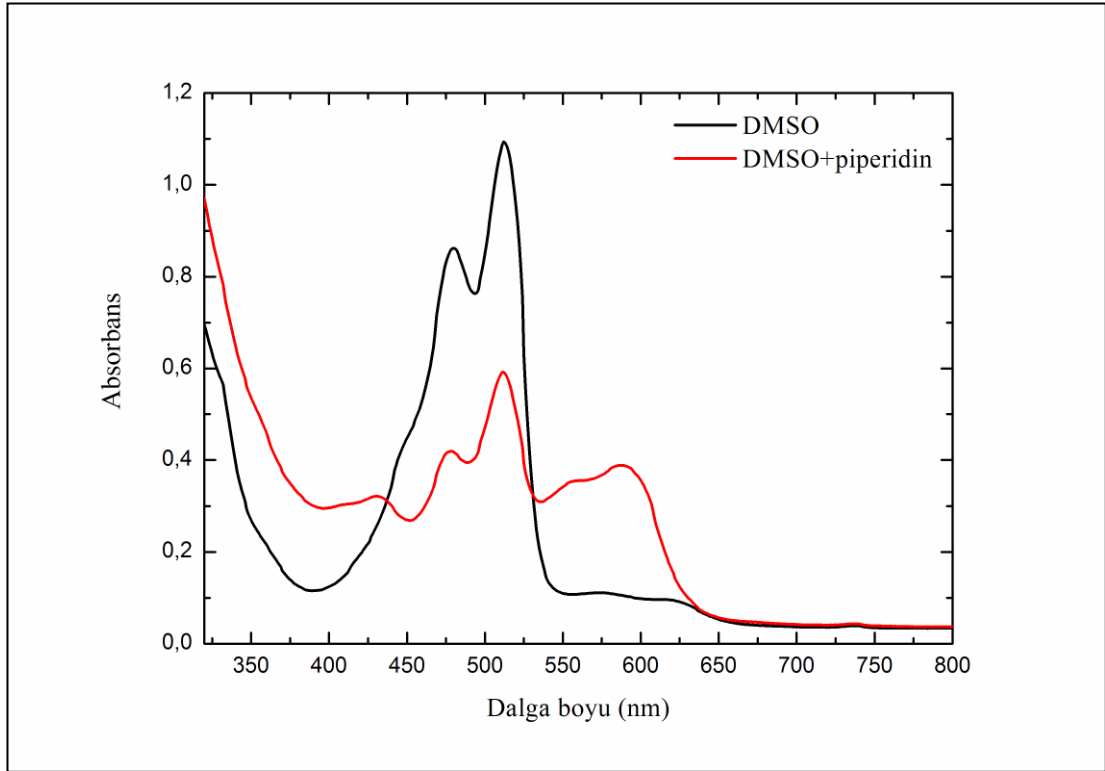
I.seri bileşikler DMSO içinde iki maksimum vermektedir (Çizelge 5.7). Piperidin eklendiğinde tüm bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında daha uzun dalga boyunda 567-588 nm arasında düşük şiddette üçüncü bir maksimum ortaya çıkmaktadır. Bazı bileşiklerde ise uzun dalga boyunda orta şiddette iki maksimum gözlenmektedir. Uzun dalga boyundaki bu maksimumlar dengede az miktarda bulunan anyondan kaynaklanmaktadır. Oluşan anyon rezonans kararlılığı olan bir anyondur, ve bu nedenle nötral bileşiğe göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. Bu seride klor ve brom süstitüe fenil halkası içeren I-1 ve I-2 bileşiklerinde iyonlaşmanın diğer diğer bileşiklere göre daha çok olduğu gözlenmektedir (Şekil 5.118 ve Şekil 5.119). Bu sonuç DPP kromofunun 3-konumundaki fenil halkasının p-konumunda elektron veren grupların iyonlaşmayı zorlaştırdığını göstermektedir.

Çizelge 5.7. I. Seri bileşikler üzerine baz etkisi

Bileşik No	λ_{maks} (nm)	
	DMSO	DMSO + piperidin
I-1	475, 509, 583o	427, 475, 510, 582
I-2	445o, 475, 510	432, 476, 513, 554, 588
I-3	444o, 470, 504	439o, 470, 504, 574
I-4	443o, 471, 505	441o, 471, 505, 571
I-5	443o, 471, 505	443o, 470, 505, 571
I-6	445o, 474, 508	442o, 475, 509, 567



Şekil 5.118. Bileşik I-1 üzerine baz etkisi

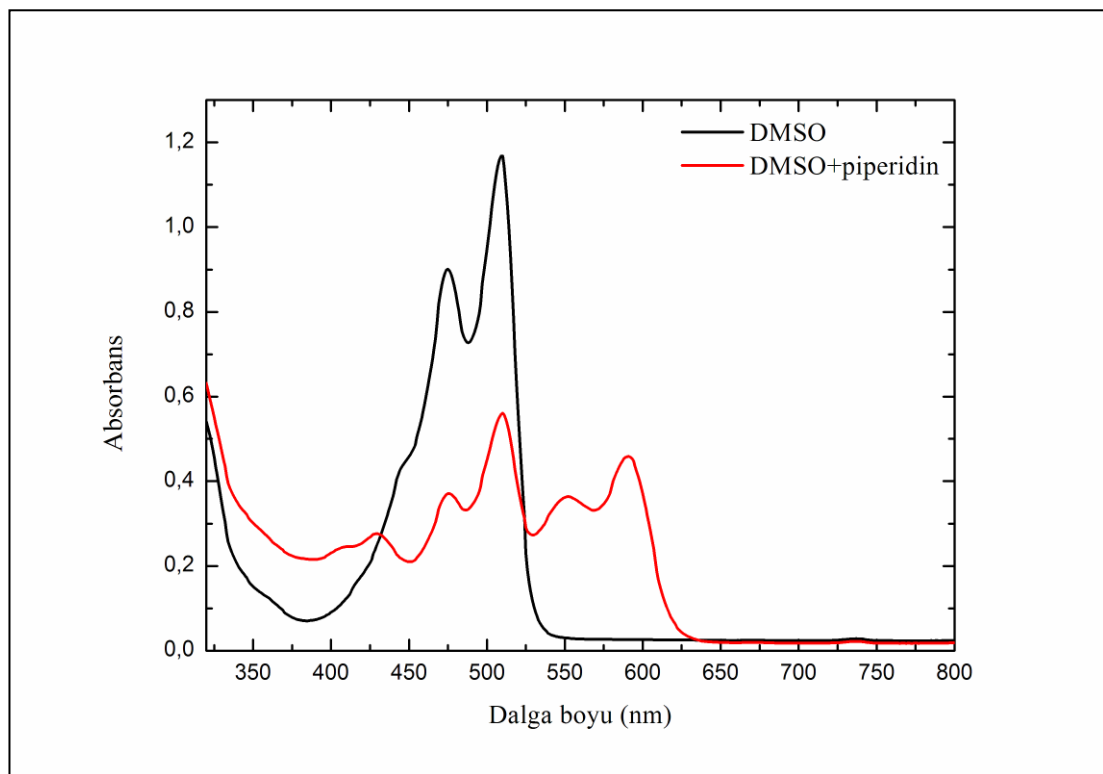


Şekil 5.119. Bileşik I-2 üzerine baz etkisi

II. seri bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumlarına piperidin eklendiğinde de benzer sonuçlar gözlenmektedir (Çizelge 5.8). II. seri bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen iki maksimumun şiddeti piperidin eklendiğinde azalmakta buna karşılık uzun dalga boyunda yeni iki maksimum ortaya çıkmaktadır. Uzun dalga boyundaki absorpsiyonların bazik ortamda bir miktar oluşan monoanyondan ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca kısa dalga boyunda düşük şiddette bir ya da iki maksimum daha gözlenmektedir. Bu maksimumların bazik ortamda az miktarda oluşan dianyondan ileri geldiği düşünülmektedir. Çünkü dianyonda rezonans kararlılığı azalmaktadır (Şekil 5.120).

Çizelge 5.8. II. Seri bileşikler üzerine baz etkisi

Bileşik No	λ_{maks} (nm)	
	DMSO	DMSO + piperidin
II-1	479, 513	407, 430, 480, 515, 555, 597
II-2	480, 514	409, 430, 482, 515, 555, 598
II-3	447o, 475, 510	408, 428, 475, 510, 549, 590
II-4	446o, 477, 511	405, 428, 477, 512, 549, 587
II-5	477, 512	407, 428, 477, 513, 549, 588
II-6	482, 516	407, 426, 480, 515, 583

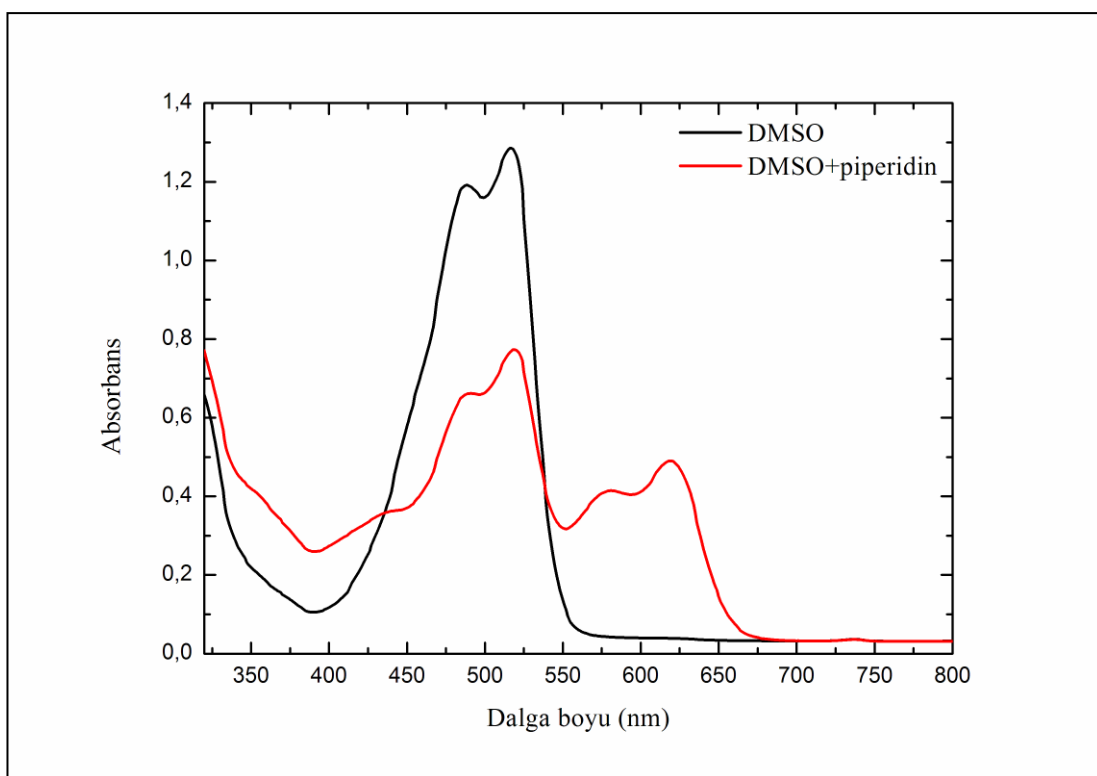


Şekil 5.120. Bileşik II-3 üzerine baz etkisi

III. seri bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine bazın etkisi II. Seri bileşiklerine çok benzer olarak gözlenmektedir (Çizelge 5.9, Şekil 5.121).

Çizelge 5.9. III. seri bileşikler üzerine baz etkisi

Bileşik No	λ_{maks} (nm)	
	DMSO	DMSO + piperidin
III-1	492, 521	423, 488, 526, 581, 623
III-2	492, 522	424, 488, 526, 584, 624
III-3	488, 516	431, 488, 517, 580, 620
III-4	492, 519	434, 494, 523, 579, 616
III-5	493, 520	433, 493, 524, 581, 617
III-6	499, 527	433, 498, 528, 610



Şekil 5.121. Bileşik III-3 üzerine baz etkisi

IV. seri bileşiklerin DMSO içindeki çözeltilerine piperidin eklendiğinde, DMSO içinde gözlenen maksimumların şiddetleri azalmış, buna karşılık uzun dalga boyuna doğru yeni iki maksimum, kısa dalga boyunda da iki maksimum gözlenmektedir (Çizelge 5.10). Kısa dalga boyundaki absorpsiyonlar diğer üç seriye göre daha

belirgin olup şiddetleri daha çoktur. Bu durum IV. seri bileşiklerinin baza daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Pirazin halkasının varlığı iyonlaşmayı kolaylaştırmaktadır.

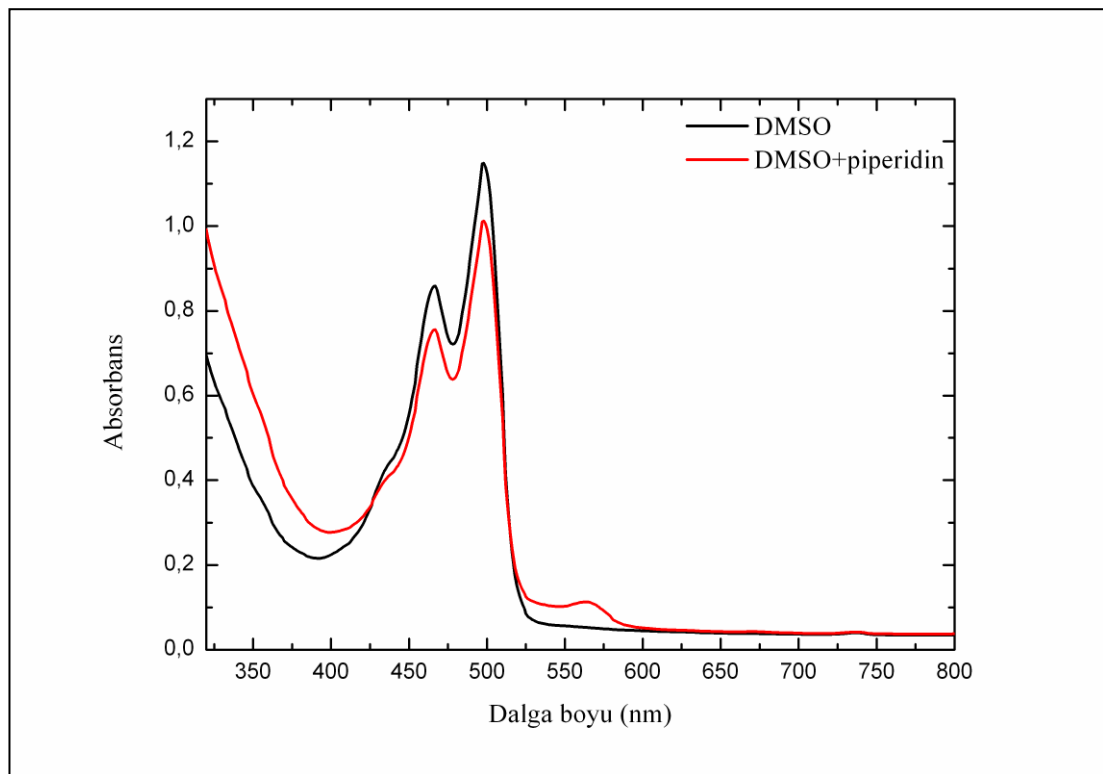
Çizelge 5.10. IV. Seri bileşikler üzerine baz etkisi

Bileşik No	λ_{maks} (nm)	
	DMSO	DMSO + piperidin
IV-1	490, 525	417, 436, 528o, 583, 624
IV-2	492, 526	417, 437, 527, 585, 625
IV-3	488, 521	417, 435, 487, 524, 584, 620
IV-4	491, 524	415, 437, 490, 528, 581, 620
IV-5	492, 524	415, 437, 490, 527, 581, 619
IV-6	498, 530	415, 437, 498, 533, 579, 612

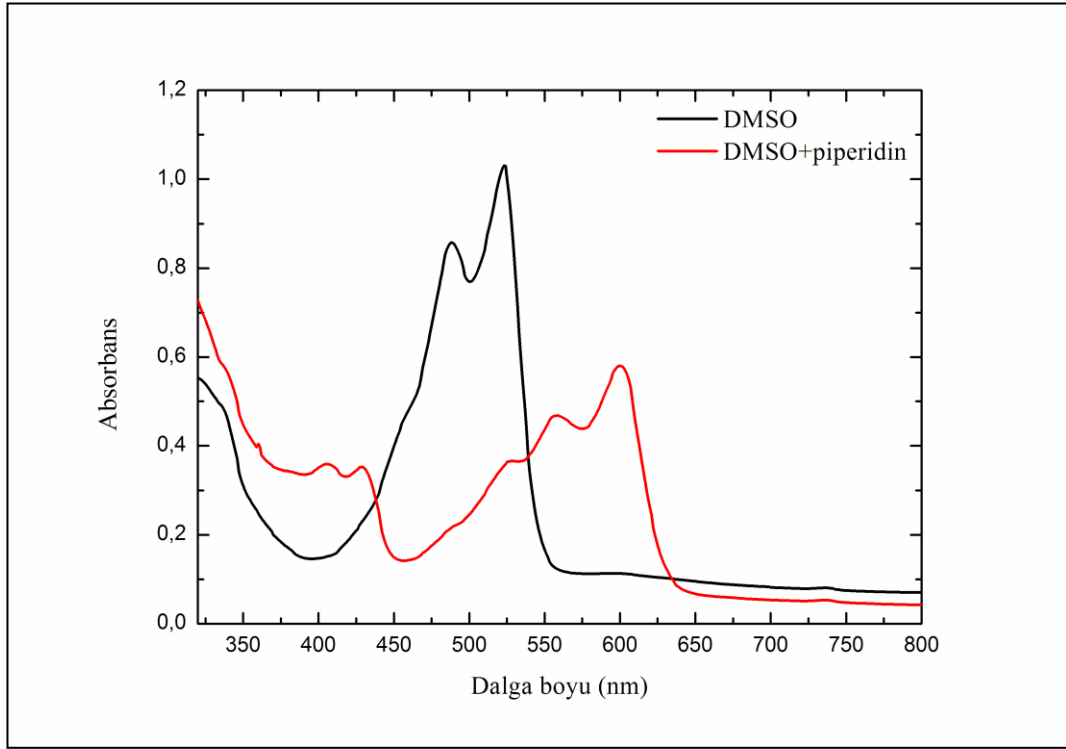
V. seride V-1 bileşiği simetrik 3-tiyenil süstitüe bileşiktir ve baz eklendiğinde spektrumu çok değişmemekte uzun dalga boyunda çok düşük şiddette bir maksimum gözlenmektedir. Bu sonuç simetrik 3-tiyenil bileşiğinin baza çok duyarlı olmadığını göstermektedir. Oysa kromoforun tiyofen halkalarından biri piridin, pirimidin ve pirazin halkalarıyla yer değiştirdiğinde (V-2, V-3 ve V-4) baza duyarlı hale gelmekte ve iyonlaşma kolaylaşmaktadır (Şekil 5.122-Şekil 5.125). Bu durum, piridin, pirimidin, ve pirazin halkalarının oluşan anyondaki negatif yükü daha iyi delokalize ederek anyonu kararlılaştırmasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda bu bileşiklerde anyona ilişkin absorpsiyon maksimumlarının V-1 bileşiğine göre daha uzun dalga boyunda gözlenmesi de bu durumu desteklemektedir (Çizelge 5.11).

Çizelge 5.11. V. Seri bileşikler üzerine baz etkisi

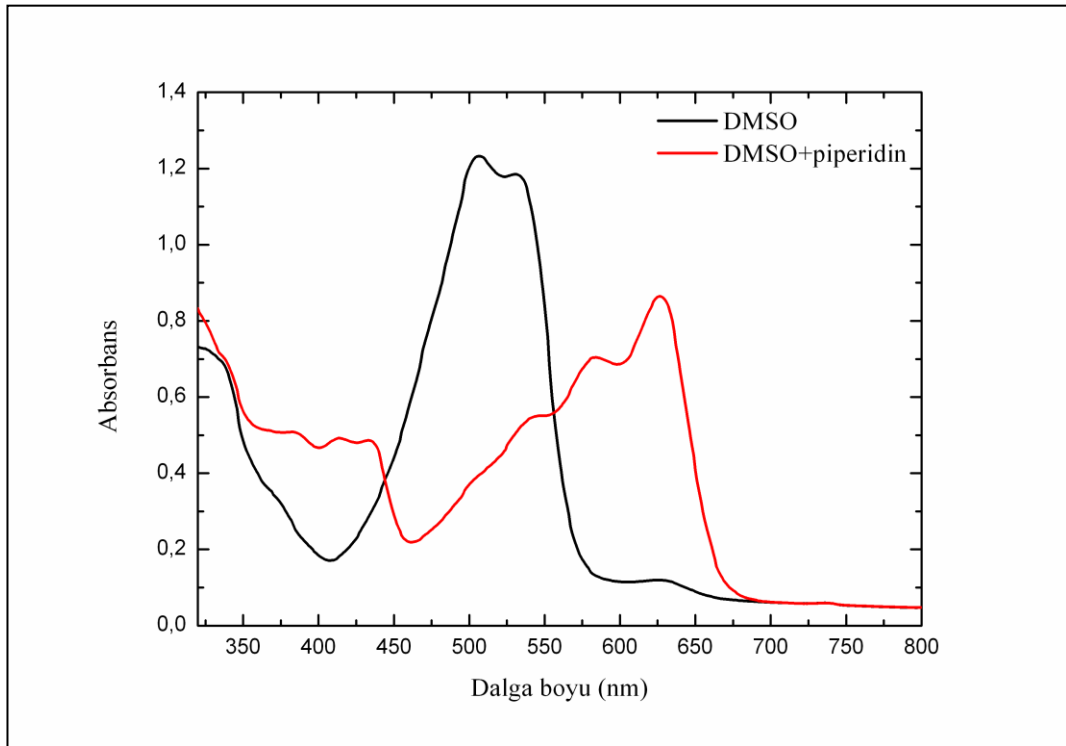
Bileşik No	λ_{maks} (nm)	
	DMSO	DMSO + piperidin
V-1	437o, 467, 498	433, 464, 497, 564
V-2	488, 523	405, 430, 525, 556, 600
V-3	507, 529	383, 414, 434, 537o, 583, 626
V-4	504, 536	417, 438, 538o, 585, 627



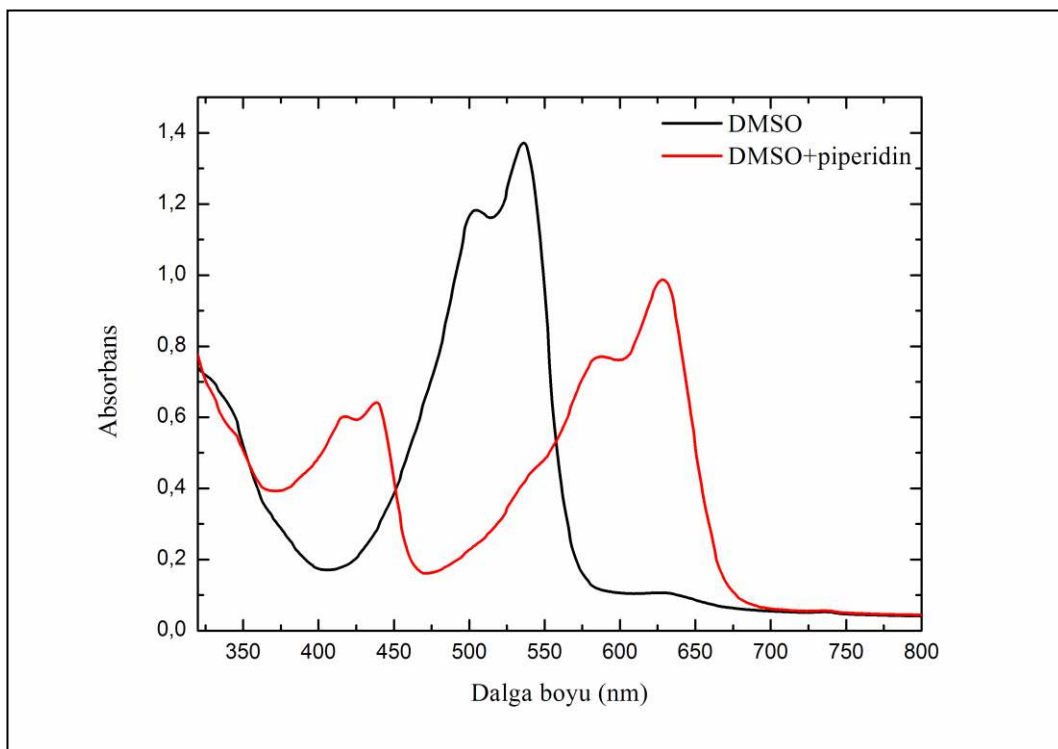
Şekil 5.122. Bileşik V-1 üzerine baz etkisi



Şekil 5.123. Bileşik V-2 üzerine baz etkisi



Şekil 5.124. Bileşik V-3 üzerine baz etkisi



Şekil 5.125. Bileşik V-4 üzerine baz etkisi

VI. seri bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon spektrumlarına piperidin eklendiğinde ise spektrumlarda aynı şekilde uzun dalga boyunda bir maksimum ortaya çıkmaktadır (Çizelge 5.12). Ancak, şiddeti çok düşüktür. Bu seri bileşikler karbosiklik halka içeren bileşiklerdir.

Çizelge 5.12. VI. Seri bileşikler üzerine baz etkisi

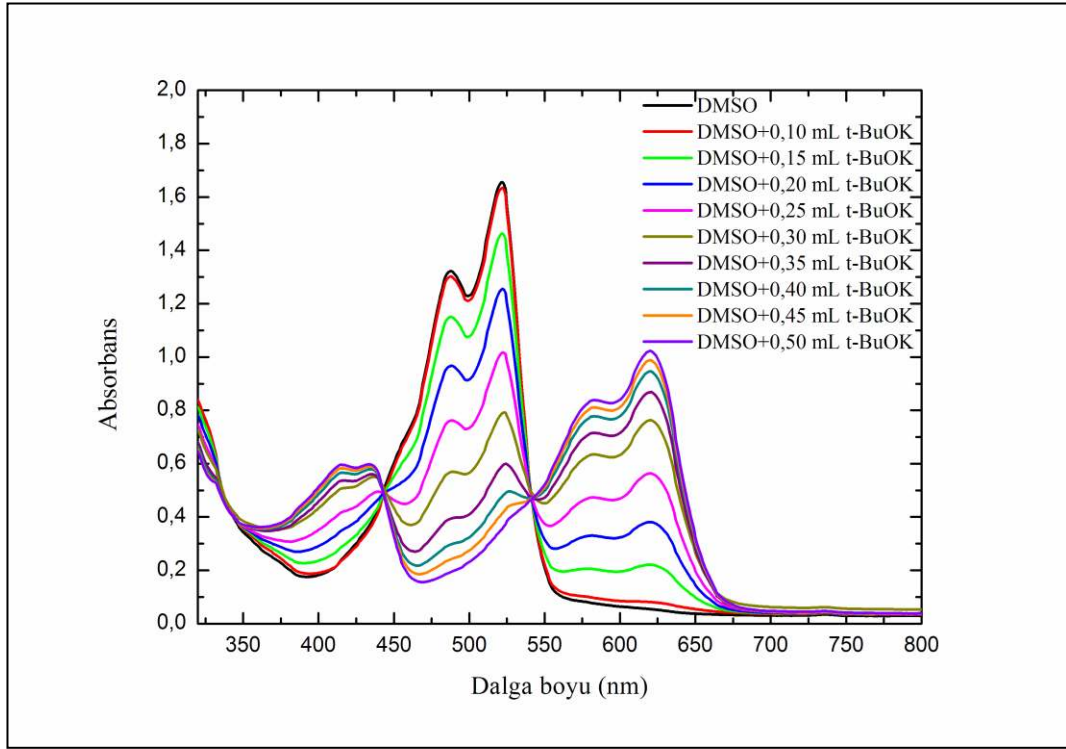
Bileşik No	λ_{maks} (nm)	
	DMSO	DMSO + piperidin
V-1	454o, 483, 519	427, 452o, 484, 520, 585
V-2	455o, 484, 520	427, 451o, 483, 519, 584
V-3	450o, 479, 514	446o, 478, 514, 574

Bu sonuçlar, karbosiklik halka içeren DPP türevlerinin baza çok daha az duyarlı olduğunu ve anyonun kolay oluşmadığını göstermektedir. Buna karşılık kromofor bir karbosiklik halka ve bir heterohalka içermesi durumunda özellikle 6'lı halkaları

içermesi durumunda baza duyarlılık artmakta ve anyon oluşumu kolaylaşmaktadır. Bu durum 6'lı azot içeren halkaların elektron çekme yeteneği ile ilişkili olabilir. Bu halkalar π eksikliği olan halkalar olduğu için elektron çeken olarak davranmakta ve kromoforun N atomuna bağlı H atomunun iyonlaşmasını kolaylaştırmaktadır.

Diğer taraftan pirazin halkası içeren bileşiklerde iyonlaşmanın daha kolay olduğu da spektrumlardan görülebilir (Bkz. EK-2).

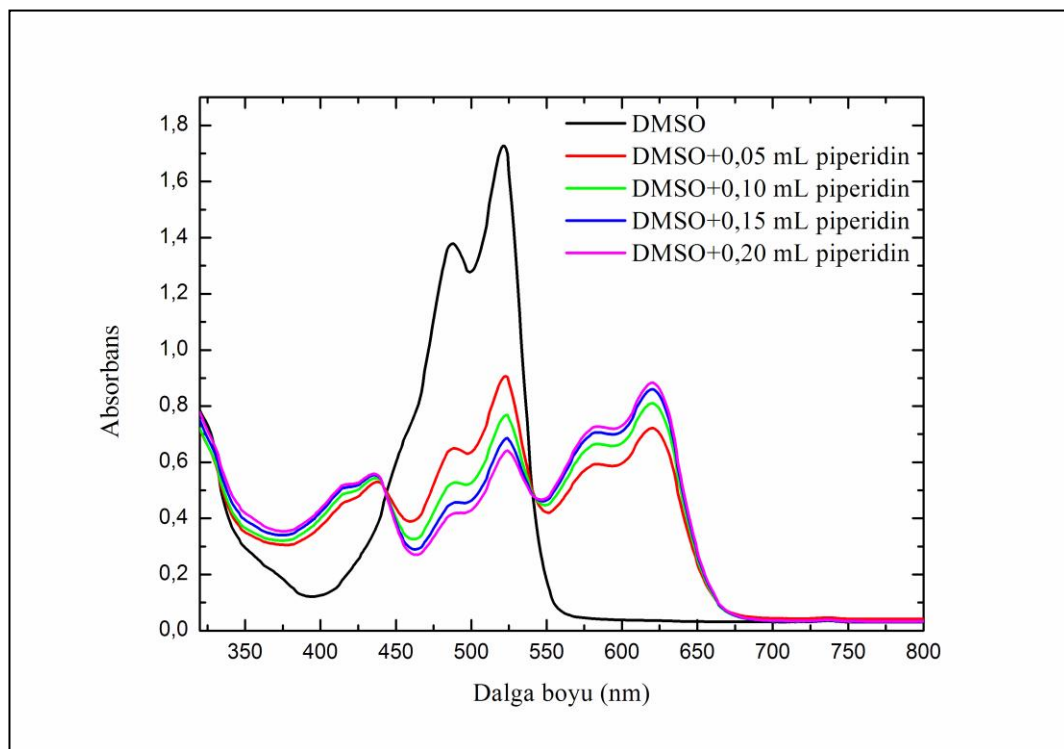
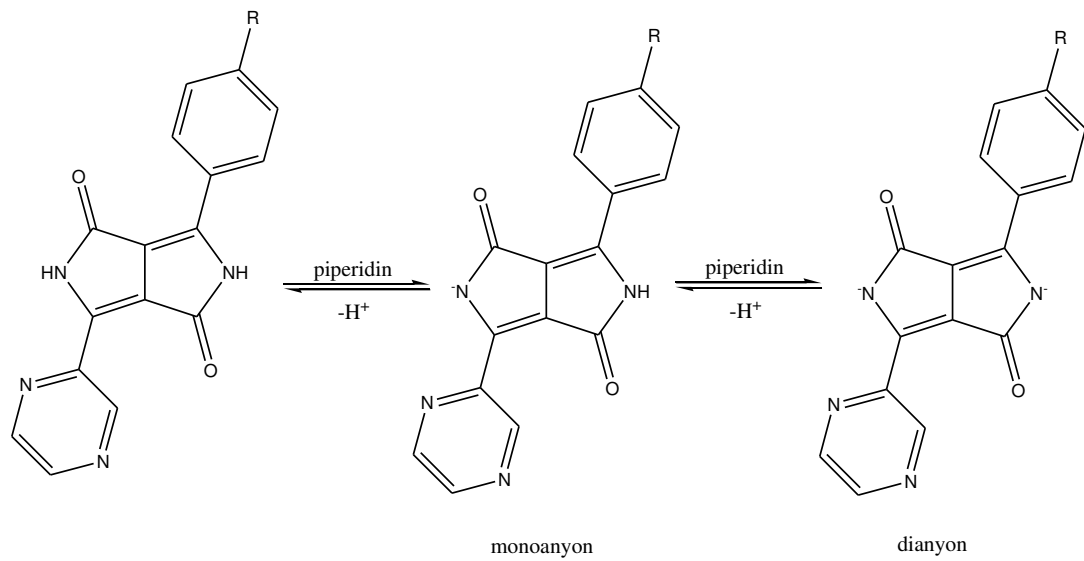
Bileşiklerin DMSO içindeki çözeltilerine piperidin eklendiğinde uzun dalga boyunda gözlenen maksimumların karşılık gelen anyonlara ait olup olmadığına kesin karar verebilmek için IV-3 bileşiğinin DMSO içindeki çözeltisine azar azar potasyum tersiyer bütoksit ekleyerek absorpsiyon spektrumları kaydedildi. Şekil 5.126'da görüldüğü gibi bileşiğin DMSO içinde gözlenen iki maksimumun şiddeti potasyum t-bütoksit eklendikçe azalmakta ve uzun dalga boyunda iki maksimum ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda kısa dalga boyunda da iki maksimum ortaya çıkmaktadır. Baz eklenmesiyle spektrumda iki izosbestik nokta gözlenmekte olup kuvvetli bazik ortamda iki türün oluştuğunu göstermektedir. Bu türlerin monoanyon ve dianyon olduğu sonucuna varılmıştır. Monoanyonda konjugasyon çok olduğu için uzun dalga boyunda, dianyonda ise konjugasyon azaldığı için kısa dalga boyunda absorpsiyon yapması beklenen bir durumdur.



Şekil 5.126. Bileşik IV-3 üzerine potasyum tersiyer bütoksit eklenmesiyle absorpsiyon spektrumundaki değişim

Aynı bileşiğin DMSO içindeki çözeltisine azar azar piperidin eklendiğinde spektrumdaki değişiklikler Şekil 5.127’de görülmektedir. 0,20 mL den daha çok piperidin eklenmesine karşın spektrumda değişme gözlenmemesi iyonlaşmanın denge konumunu göstermektedir.

Baz ilavesi ile oluştuğu düşünülen mono anyon ve dianyon yapıları aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 5.127. Bileşik IV-3 üzerine piperidin eklenmesiyle absorpsiyon spektrumundaki değişim

Bileşiklerin DMSO içindeki çözeltilerine piperidin eklendiğinde elde edilen spektrumlarda her ne kadar absorpsiyon şiddetlerinde azalmayla birlikte uzun dalga boyunda ve bazı bileşiklerde kısa dalga boyunda da absorpsiyonlar gözlenmekle

birlikte bileşiklerin tamamı anyona dönüşmemektedir. Bu sonuç, piperidinin bazlığının potasyum t-bütoksit ile kıyaslandığında çok daha az olmasına ve piperidin ile bir denge oluşmasına bağlanabilir.

Ayrıca, p-klor ve p-brom süstitüe bileşiklerde her 5 seride de iyonlaşmanın daha kolay olduğu spektrumlardan gözlenmektedir. Bu sonuç da pirolinon esterlerindeki fenil halkasında elektron çeken grupların varlığının iyonlaşmayı kolaylaştırdığını göstermektedir. Bileşiklerin iyonlaşması üzerine fenil halkasındaki elektron çeken gruplar 6'lı N içeren halkalar gibi etki etmektedir.

Sentezlenen bileşikler çözelti fazında floresans yapmaktadır. Bileşiklerin floresans özellikleri üzerine çözücü, süstitüent ve heterohalkaların etkisi de incelendi. Bu amaçla bileşiklerin floresans spektrumları da üç çözücü içinde incelendi.

5.7.Floresans Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

Bileşiklerin THF, NMP ve DMSO içindeki çözeltilerin floresanslarına ilişkin görüntüler EK-6'da verilmektedir.

Bileşiklerin floresans spektrumları genel olarak absorpsiyon spektrumlarının ayna görüntüsü şeklindedir.

I. seri bileşiklerde incelenen her üç çözücünde de iki maksimum ve uzun dalga boyuna doğru bir omuzlanma gözlenmektedir (Çizelge 5.13). Bu seri bileşiğin floresans maksimumları I-5 bileşiği dışında çözücüyle çok fazla değişmemektedir. Genel olarak DMSO içinde maksimumlar daha uzun dalga boyunda gözlenmiştir. Bu sonuç DMSO'in uyarılmış halde bileşikleri daha iyi solvatize ettiğini, yani daha kararlı kıldığını göstermektedir. Bu, beklenen bir durumdur.

Çizelge 5.13. I serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
I-1	525, 552, 595o	526, 555, 603o	533, 556
I-2	520, 552, 595o	530, 556, 605o	533, 557, 604o
I-3	516, 544, 589o	518, 551, 594o	518, 552, 597o
I-4	519, 544, 589o	520, 551, 595o	519, 552, 596o
I-5	546, 590o, 622	525, 552, 597o	528, 553, 596o
I-6	516, 547, 594o	524, 554, 603	522, 554, 603o

I-5 bileşiğinin floresans maksimumları çözücü polarlığının artmasıyla hipsokromik kaymaktadır. I-5 bileşiğinin floresans spektrumu absorpsiyon spektrumunun tam ayna görüntüsü olmayıp simetrisinde bozulma gözlenmiştir. Bu sonuç, I-5 bileşiğinin uyarılmış halde titreşim enerji seviyelerinin konformasyon değişimlerine bağlı olarak ayrı ayrı gözlenememesinden kaynaklandığını düşündürmektedir.

II. seri bileşiklerin floresans spektrumlarının çözücü polarlığı ile değişimi incelendiğinde, tüm bileşiklerde çözücü polarlığı arttıkça floresans maksimumlarının uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.14. II serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
II-1	522, 555, 601o	528, 563, 607o	535, 563
II-2	522, 555, 601o	533, 563, 608o	536, 564
II-3	516, 550, 594o	525, 556, 604o	528, 557, 604o
II-4	519, 553, 597o	527, 561, 604o	535, 561, 607o
II-5	523, 553, 596o	532, 562, 606o	534, 562, 607o
II-6	525, 560, 604o	539, 565, 613o	542, 565

III, IV ve V. Seri bileşiklerde de aynı durum gözlenmektedir(Çizelge 5.15- Çizelge 5.17). Bileşik V-4'ün absorpsiyon spektrumunda NMP içinde 637 nm de gözlenen çözücü-çözünen kompleksine ilişkin absorpsiyonun emisyonu da 661 nm de gözlenmektedir.

Çizelge 5.15. III serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
III-1	546, 574	561, 585o	563, 585o
III-2	546, 573	555, 585o	557, 585
III-3	554o, 573	553, 573o, 585o	554, 587o
III-4	552, 574	562, 583	563, 585o
III-5	553, 574	556, 585o	563, 585o
III-6	552, 595	563, 594	563, 595

Çizelge 5.16. IV serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
IV-1	543, 574	546, 585o	562, 584o
IV-2	546, 575	554, 585o	562, 585o
IV-3	542, 564	553, 572o	554, 573o
IV-4	545, 573	555, 585o	563, 583o
IV-5	550, 574	555, 585	562, 585o
IV-6	553, 585	564, 593	573, 595o

Çizelge 5.17. V serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
V-1	504, 540, 585o	521, 546, 592o	517, 545, 590o
V-2	542, 571,	548, 574	553, 574
V-3	572, 604	574, 607	575, 606
V-4	564, 594	567, 601, 661	574, 604

VI. seri bileşiklerin floresans maksimumlarının çözücü ile değişimi incelendiğinde bu seri bileşiklerin floresans maksimumlarının NMP ve DMSO içinde hemen hemen aynı olduğu THF içindekilere göre ise batokromik kaydığı gözlenmektedir (Çizelge 5.18).

Çizelge 5.18. VI serisi bileşiklerin maksimum emisyon dalga boyları

Bileşik No	λ_{maks} (nm)		
	THF	NMP	DMSO
VI-1	524, 560, 606o	540, 566, 616o	538, 566, 616o
VI-2	526, 561, 606o	542, 569, 617o	536, 569, 616o
VI-3	527, 553, 603o	527, 561, 607o	527, 561, 607o

Bu bileşiğin absorpsiyon maksimumlarının çözücü ile değişimi de aynı şekilde gözlenmiştir (Çizelge 5.6).

Bileşiklerin hem absorpsiyon ve hem de floresans spektrumlarının çözücü polarlığının artmasıyla uzun dalga boyuna doğru kayması bileşiklerin uyarılmış hallerinin polar çözücüler ile kararlı hale getirildiğini göstermektedir.

5.8. Floresans Spektrumları Üzerine Süstitüent Etkisi

I. seri bileşiklerin THF içindeki floresans maksimumlarının fenil halkasındaki süstitüentlerle değişimi incelendiğinde fenil halkasının 4- konumuna hem elektron çeken ve hem de elektron veren grupların bağlanması floresans maksimumlarını batokromik kaydırmaktadır. En fazla batokromik kayma 4-konumunda etil grubu içeren I-5 bileşiğinde gözlenmektedir. Diğer bileşiklerde en çok 9 nm batokromik kayma gözlenirken I-5 bileşiğinde 30 nm lik batokromik kayma gözlenmektedir. I-5 bileşiğinin NMP ve DMSO içindeki kayma değerleri ise sırasıyla 7 nm ve 10 nm dir. THF içindeki bu büyük kayma çözücünden kaynaklanmaktadır. Aynı bileşiğin absorpsiyon spektrumunda ise bu durum gözlenmemektedir. Bu sonuç, etil grubu içeren I-5 bileşiğinin uyarılmış halde apolar THF ile daha iyi solvatize edildiğini düşündürmektedir. Diğer çözücüler içinde de elektron çeken ve elektron veren süstitüentler batokromik kaymaya neden olmaktadır. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında da benzer durum gözlenmektedir.

II, III ve IV. seri bileşiklerin floresans maksimumları da I. seri bileşiklerine çok benzer olarak hem elektron çeken hem de elektron veren süstitüentlerle batokromik kaymaktadır. Bu kaymalar en çok DMSO içindedir ve II-6 ve IV-6 bileşikleri dışında en çok 10 nm civarındadır. II-6 bileşiğinde NMP ve DMSO içindeki batokromik kayma 14 nm iken IV-6 bileşiğinde ise THF ve NMP de 11 nm, DMSO içinde 19 nm dir.

Bu sonuçlar I, II, III ve IV. seri bileşiklerin hem absorpsiyon hem de floresans spektrumları üzerine çözücü polarlığının etkisinin fenil halkasındaki süstitüentlerin etkisinden daha baskın olduğunu göstermektedir.

5.9. Floresans Spektrumları Üzerine HeterohalkaEtkisi

I-3 bileşiğinin fenil halkası sabit kalmak üzere diğer süstitüent olarak tiyofen halkasının yerine piridin (II-3; $\Delta\lambda$: +10 ve + 5 nm DMSO içinde I-3'e göre), pirimidin (III-3; $\Delta\lambda$: +36 ve + 35 nm DMSO içinde I-3'e göre) ve pirazin

halkalarının (IV-3; $\Delta\lambda$: +36 ve + 21 nm DMSO içinde I-3'e göre) geçmesiyle elde edilen pigmentlerin emisyon maksimumlarında da pirimidin, pirazin gibi heterohalkaların yapıya girmesi ile absorpsiyon maksimumlarında olduğu gibi batokromik kayma gözlenmektedir. Örneğin, Difenil DPP bileşiği (λ_{maks} : 519 nm [12]) ile karşılaştırıldığında pirimidin halkası içeren III-3 bileşiği (λ_{maks} : 554 nm) ve pirazin halkası içeren IV-3 bileşiğinde (λ_{maks} : 554 nm) emisyon maksimumlarında 35 nm batokromik kayma gözlenmiştir.

V. seri bileşikler farklı heterohalkalar içermektedir. Temel DPP kromoforunda bir tiyenil halkasının yanı sıra piridin, pirimidin ve pirazin halkaları bağlandığında bu azot içeren heterohalkaların kromoforun hem absorpsiyon hem de floresans maksimumlarını batokromik kaydıracağı görülmektedir (Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.17). Azot içeren 6'lı bu halkalar içinde en çok batokromik kayma etkisi gösteren pirimidin halkasıdır. V-1 bileşiği simetrik yapıya sahip bir bileşiktir. V-2, V-3 ve V-4 ise bir tiyenil halkası yerine farklı heteroaromatik halkalar içermektedir. Bu sonuç, simetrik olmayan DPP türevlerinin simetrik heterohalkalı DPP türevlerine göre daha uzun dalga boyunda absorpsiyon ve emisyon yaptığını göstermektedir.

I. seri bileşikler ile V-1 bileşiğinin absorpsiyon ve floresans spektrumları karşılaştırıldığında aynı etki gözlenmektedir. V-1 bileşiğinde 3-tiyenil halkası yerine 4-süstitüe fenil halkası bağlandığında özellikle 4-klor süstitüe bileşikte batokromik etki görülmektedir. I-1 ve V-1 bileşiklerinin THF içindeki absorpsiyon maksimumları arasındaki farklar 9 ve 10 nm iken V-1 ve V-3 bileşiklerinin absorpsiyon maksimumları arasındaki farklar 42 ve 34 nm dir. Aynı bileşiklerin floresans spektrumları karşılaştırıldığında I-1 ve V-1 bileşiklerinin floresans maksimumları arasında 21 ve 12 nm fark gözlenirken V-1 ve V-3 bileşiklerinde farklar 68 ve 64 nm dir. Floresans maksimumlarındaki batokromik kaymalar daha çoktur.

Bu sonuçlar, DPP pigmentlerinde temel kromofor olan laktam halkalarında simetrik olmayan aromatik halkaların varlığının pigmentin daha batokromik olmasını sağladığını göstermektedir. Diğer taraftan simetrik olmayan DPP pigmentlerinde

fenil halkasındaki süstitüentlerin renk üzerine çok fazla etkili olmadığı da anlaşılmaktadır. Bunun yerine heteroaromatik halkalar içeren DPP pigmentlerinin çok daha batokromik etki gösterdiği görülmektedir.

VI. seri bileşiklerin floresans spektrumları temel difenil DPP kromoforu ile karşılaştırıldığında fenil halkalarının birinde elektron çeken diğerinde elektron veren süstitüent varlığında batokromik kayma gözlenmektedir. Bu beklenildiği gibi pigmentin donör-akseptör özelliğini arttırmaktadır. Ancak, farklı heterosiklik halka içeren türevlerle karşılaştırıldığında en batokromik türev V-3 bileşiği olarak gözlenmektedir. VI. seri bileşikler I-6 bileşiği ile karşılaştırıldığında ise farklı süstitüe difenil DPP lerin daha batokromik olduğu görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin Stokes kaymaları karşılaştırıldığında simetrik süstitüe DPP türevlerine göre simetrik olmayan DPP türevlerinin Stokes kaymaları daha fazla gözlenmiştir (Çizelge 5.19-Çizelge 5.24). Bileşiklerin her üç çözücü içinde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları EK-3 – EK-5’te verilmektedir.

Çizelge 5.19. I serisibileşiklerin Stokes kaymaları

Bileşik No	Stokes Kayması (nm)		
	THF	NMP	DMSO
I-1	21	17	24
I-2	15	20	23
I-3	18	15	14
I-4	20	16	14
I-5	46	21	23
I-6	14	17	14

Çizelge 5.20. II serisi bileşiklerin Stokes kaymaları

Bileşik No	Stokes Kayması (nm)		
	THF	NMP	DMSO
II-1	14	15	22
II-2	13	19	22
II-3	13	16	18
II-4	14	16	24
II-5	17	20	22
II-6	15	24	26

Çizelge 5.21. III serisi bileşiklerin Stokes kaymaları

Bileşik No	Stokes Kayması (nm)		
	THF	NMP	DMSO
III-1	27	40	42
III-2	26	33	35
III-3	39	36	38
III-4	34	41	44
III-5	34	35	43
III-6	28	37	36

Çizelge 5.22. IV serisi bileşiklerin Stokes kaymaları

Bileşik No	Stokes Kayması (nm)		
	THF	NMP	DMSO
IV-1	22	21	37
IV-2	24	29	36
IV-3	25	32	33
IV-4	25	31	39
IV-5	29	31	38
IV-6	27	34	43

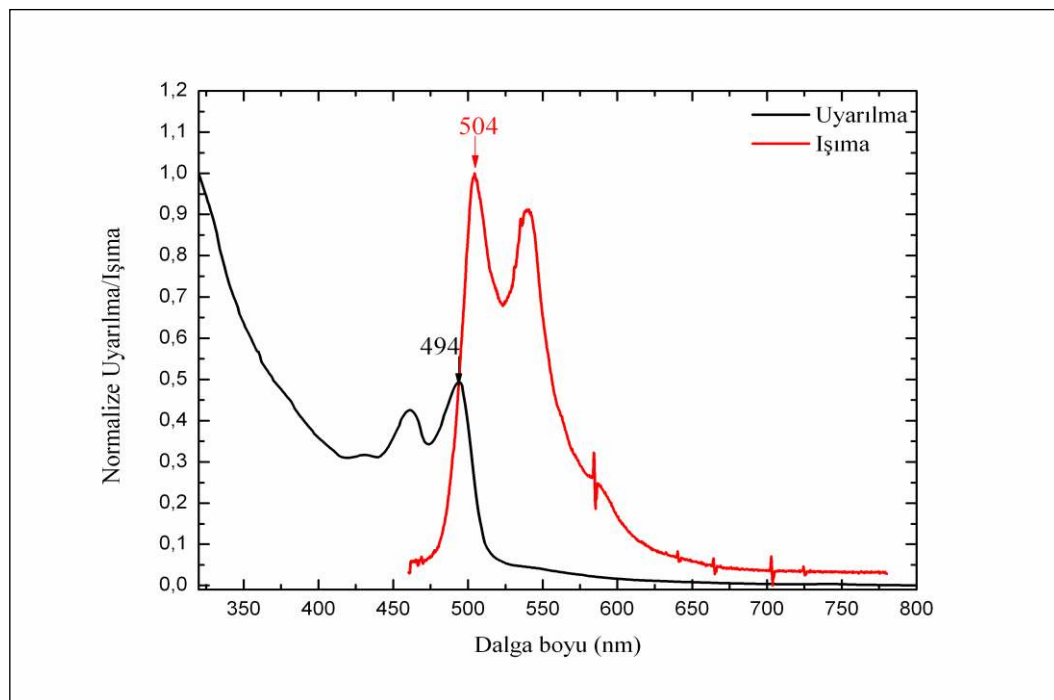
Çizelge 5.23. V serisi bileşiklerin Stokes kaymaları

Bileşik No	Stokes Kayması (nm)		
	THF	NMP	DMSO
V-1	10	24	19
V-2	25	25	30
V-3	44	42	46
V-4	33	31	38

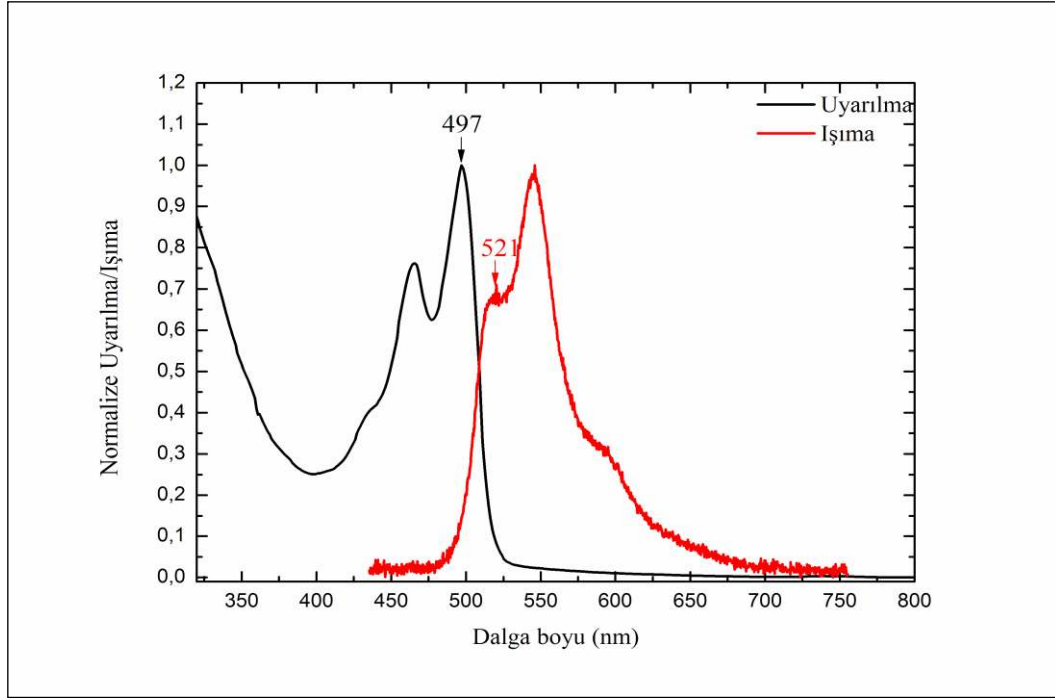
Çizelge 5.24. VI serisibileşiklerin Stokes kaymaları

Bileşik No	Stokes Kayması (nm)		
	THF	NMP	DMSO
V-1	11	22	19
V-2	12	22	16
V-3	19	13	13

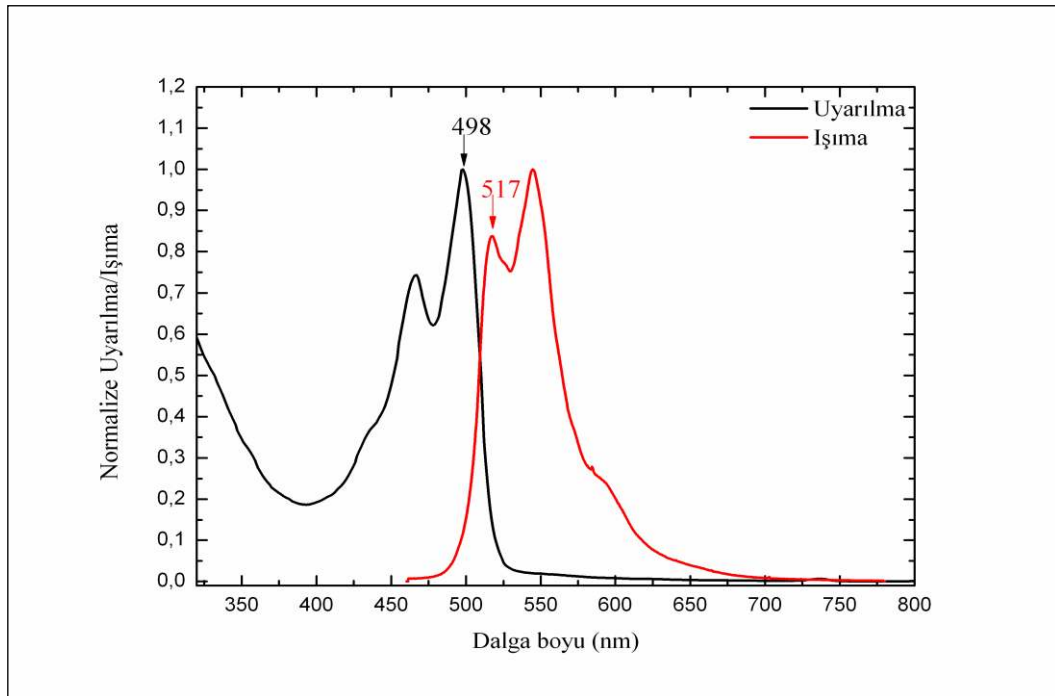
Simetrik ditiyenil bileşiğinin (V-1) THF içindeki Stokes kayması 10 nm iken NMP içinde 24 nm, DMSO içinde ise 19 nm olarak görülmektedir (Çizelge 5.23, Şekil 5.128-Şekil 5.130).



Şekil 5.128. Bileşik V-1 in THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

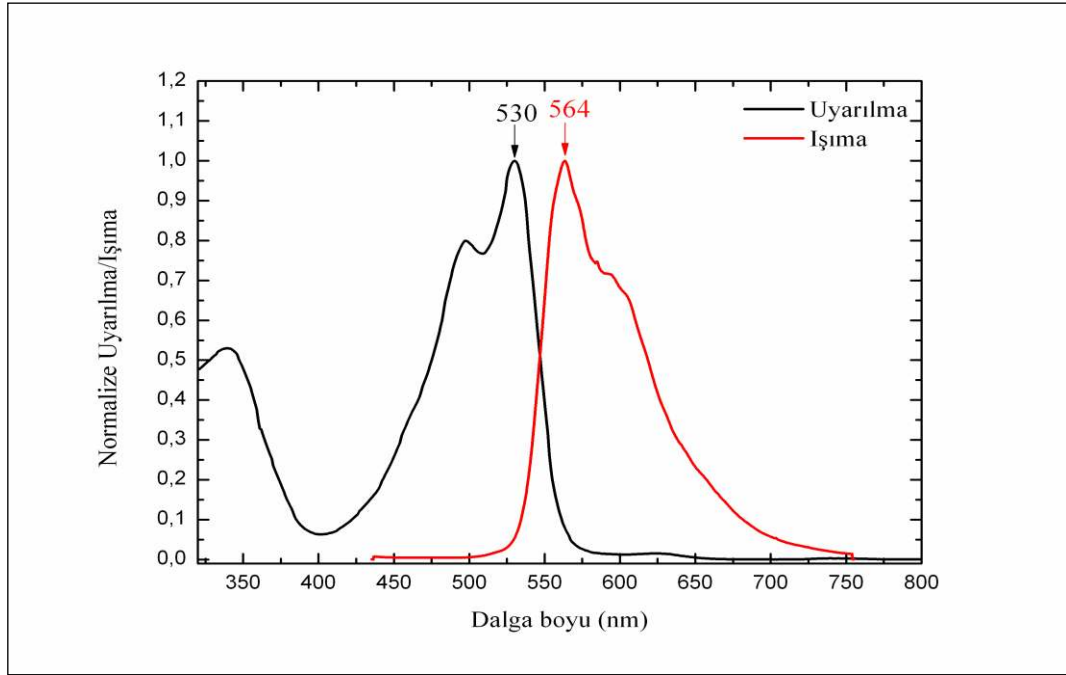


Şekil 5.129. Bileşik V-1 in NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



Şekil 5.130. Bileşik V-1 in DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Buna karşılık, simetrik sübstitüe olmayan tiyenil DPP türevlerinde THF içinde 14-46 nm, NMP içinde 15-42 nm, DMSO içinde ise 14-46 nm arasında gözlenmektedir. Bunlar arasında en yüksek Stokes kaymaları her üç çözücü içinde de piridin, pirimidin ve pirazin halkaları içeren DPP türevlerinde görülmektedir (Şekil 5.131).



Şekil 5.131. Bileşik IV-6'nın NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

Bu sonuç, farklı heterohalkalar içeren DPP pigmentlerinin lazer boyaları olarak kullanılma potansiyeli bulunduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

1. Rochat A.C., Cassar L., Iqbal A., "Preparation of Pyrrolo[3,4-c]pyrroles", US 4,579,949 (01.04.1986).
2. Potrawa T., Langhals H., "Fluoreszenzfarbstoffe mit grossen Stokes-Shifts-lösliche Dihydropyrrolopyrrole", *Chemische Berichte*, 120(7): 1075-1078 (1987).
3. Mizuguchi J., Iqbal A., Ciller G., "Substituierte Diketopyrrolopyrrole und electrochrome Stoffzusammensetzungen", DE 4435211 A1 (04.10.1993).
4. Fukuda M., Kodama K., Yamamoto H., Mito K., "Solid-state laser with newly synthesized pigment", *Dyes and Pigments*, 53: 67-72 (2002).
5. Fukuda M., Kodama K., Yamamoto H., Mito K., "Evaluation of new organic pigments as laser-active media for a solid-state dye laser", *Dyes and Pigments*, 63: 115-125 (2004).
6. Ripaud E., Demeter D., Rousseau T., Boucard-Cétol E., Allain M., Po R., Leriche P., Roncali J., "Structure-properties relationships in conjugated molecules based on diketopyrrolopyrrole for organic photovoltaics", *Dyes and Pigments*, 95: 126-133 (2012).
7. Rochat A.C., Cassar L., Iqbal A., "Herstellung von pyrrolo-(3,4-c)-pyrrolen", EP 094911 A2 (23.11.1983).
8. Naik M.A., Venkatramaiah N., Kanimozhi C., Patil S., "Influence of side-chain on structural order and photophysical properties in thiophene based diketopyrrolopyrroles: A systematic study", *Journal of Physical Chemistry C*, 116: 26128-26137 (2012).
9. Suraru S-L., Zschieschang U., Klauk H., Würthner F., "Diketopyrrolopyrrole as a p-channel organic semiconductor for high performance OTFTs", *Chemical Communication*, 47: 1767-1769 (2011).
10. Luňák Jr. S., Havel L., Vyňuchal J., Horakova P., Kučerík J., Weiter M., Hrdina R., "The geometry and absorption of diketo-pyrrolo-pyrroles substituted with various aryls", *Dyes and Pigments*, 85: 27-36 (2010).
11. Deng L., Wu W., Guo H., Zhao J., Ji S., Zhang X., Yuan X., Zhang C., "Colorimetric and ratiometric fluorescent chemosensor based on diketopyrrolopyrrole for selective detection of thiols: An experimental and theoretical study", *Journal of Organic Chemistry*, 76: 9294-9304 (2011).

12. Vala M., Vyňuchal J., Toman P., Weiter M., Luňák Jr. S., "Novel, soluble diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles: Experimental and theoretical study", *Dyes and Pigments*, 84: 176-182 (2010).
13. Quante H., Geerts Y., Müllen K., "Synthesis of soluble perylenebisamidine derivatives. Novel long-wavelength absorbing and fluorescent dyes", *Chemistry of Materials*, 9: 495-500 (1997).
14. Luňák Jr. S., Vyňuchal J., Vala M., Havel L., Hrdina R., "The synthesis, absorption and fluorescence of polar diketo-pyrrolo-pyrroles", *Dyes and Pigments*, 82: 102-108 (2009).
15. Hao Z., Iqbal A., "Some aspects of organic pigments", *Chemical Society Reviews*, 26: 203-213 (1997).
16. Zollinger H., "Diketo-pyrrolo-pyrrole Pigments", Color Chemistry Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments 3rd edition, *Wiley-VCH*, Weinheim, 330-344 (2003).
17. Wallquist O., Lenz, R., "20 years of DPP Pigments- Future Perspectives", *Macromol. Symp.*, 187: 617-629 (2002).
18. Wallquist O., "Diketopyrrolopyrrole (DPP) Pigments", High Performance Pigments, Smith H. M., Weinheim, *Wiley-VCH*, 159-184 (2002).
19. Adachi M., Nakamura S., "Absorption spectrum shift in the solid state. A MO study of pyrrolopyrrole pigment", *Journal of Physical Chemistry*, 98(7): 1796-1801 (1994).
20. Langhals H., Potrawa T., "Löschbare optische Fluoreszenz-Datenspeicher", *Chimia*, 44: 62-67 (1990).
21. Langhals H., Potrawa T., "Optische Datenspeicher" EP 0426717 B1 (24.07.1989).
22. Langhals H., Potrawa T., Nöth H., Linti G., "Der Einfluss von Packungseffekten auf die Feststoff-Fluoreszenz von Diketopyrrolopyrrolen", *Angewandte Chemie*, 101(4): 497-499 (1989).
23. Miziguchi J., Grubenmann A., Wooden G., Rihs G., "Structures of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione and 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione", *Acta Crystallographica Section B*, B48: 696-700 (1992).

24. Miziguchi J., Grubenmann A., Rihs G., "Structures of 3,6-bis(3-chlorophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione and 3,6-bis(4-chlorophenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione", *Acta Crystallographica Section B*, B49: 1056-1060 (1993).
25. Miziguchi J., "3,6-bis(4-tert-butylphenyl)-1,2,4,5-tetra-hydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione", *Acta Crystallographica Section C*, C54: 1482-1484 (1998).
26. Miziguchi J., "Correlation between crystal and electronic structures in diketopyrrolopyrrole pigments as viewed exciton coupling effects", *Journal of Physical Chemistry A*, 104(9): 1817-1821 (2000).
27. Colonna, G., Pilati, T., Rusconi, F., Zecchi, G., "Synthesis and properties of some new N,N'-disubstituted 2,5-dihydro-1,4-dioxo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrroles", *Dyes and Pigments*, 75 (1): 125-129 (2007).
28. Langhals H., Limmert M., Lorenz I-P., Mayer P., Piotrowski H., Polborn K., "Chromophores encapsulated in gold complexes: DPP dyes with novel properties", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 11: 2345-2349 (2000).
29. Lorenz I-P., Limmert M., Piotrowski H., Langhals H., Poppe M., Polborn K., "DPP dyes as ligands in transition-metal complexes", *Chemistry a European Journal*, 8(17): 4047-4055 (2002).
30. Rochat A.C., Wallquist O., Iqbal A., Miziguchi J., "Verfahren zur Herstellung aminierter Diketodi(het)aryl-pyrrolopyrrole und Verwendung derselben als photoleitfähige Substanzen", EP 0353184 B1 (11.07.1989).
31. Moretti R., Hao Z., Yamamoto H., "Fluorescent diketopyrrolopyrroles", US 6,603,020 B1 (05.08.2003).
32. Guo F., Qu S., Wu W., Li J., Ying W., Hua J., "Synthesis and photovoltaic performance of new diketopyrrolopyrrole (DPP) dyes for dye-sensitized solar cells", *Synthetic Metals*, 160: 1767-1773 (2010).
33. Zhang L., Zeng S., Yin L., Ji C., Li K., Li Y., Wang Y., "The synthesis and photovoltaic properties of A-D-A type small molecules containing diketopyrrolopyrrole terminal units", *New Journal of Chemistry*, 37: 632-639 (2013).
34. Palai A.K., Lee J., Das S., Lee J., Cho H., Park S-U., "A diketopyrrolopyrrole containing molecular semiconductor: Synthesis, characterisation and solution-processed 1D-microwire based electronic devices", *Organic Electronics*, 13: 2553-2560 (2012).

35. Zhang F., Jiang K-J., Huang J-H., Yu C-C., Li S-G., Chen M-G., Yang L-M., Song Y-L., "A novel compact DPP dye with enhanced light harvesting and charge transfer properties for highly efficient DSCs", *Journal of Material Chemistry A*, 1: 4858-4863 (2013).
36. Beninatto R., Borsato G., Lucchi O.D., Fabris F., Lucchini V., Zendri E., "New 3,6-bis(diphenyl)diketopyrrolopyrrole dyes and pigments via Suzuki-Miyaura coupling", *Dyes and Pigments*, 96: 679-685 (2013).
37. Stas S., Sergeyev S., Geerts Y., "Synthesis of Diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives comprising bithiophene moieties", *Tetrahedron*, 66: 1837-1845 (2010).
38. Bürckstümmer H., Weissenstein A., Bialas D., Würthner F., "Synthesis and characterization of optical and redox properties of bithiophene-functionalized diketopyrrolopyrrole chromophores", *Journal of Organic Chemistry*, 76: 2426-2432 (2011).
39. Zhang K., Tieke B., "Highly luminescent polymers containing the 2,3,5,6-tetraarylated pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (N-Aryl DPP) chromophore in the main chain", *Macromolecules*, 41(20): 7287-7295 (2008).
40. Zhu Y., Rabindranath A.R., Beyerlein T., Tieke B., "Highly luminescent 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole- (DPP-) based conjugated polymers prepared upon Suzuki coupling", *Macromolecules*, 40: 6981-6989 (2007).
41. Cao D., Liu Q., Zeng W., Han S., Peng J., Liu S., "Diketopyrrolopyrrole-containing polyfluorenes: Facile method to tune emission color and improve electron affinity", *Macromolecules*, 39(24): 8347-8355 (2006).
42. Rabindranath R., Zhu Y., Heim I., Tieke B., "Red emitting N-functionalized poly(1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole) (poly-DPP): A deeply colored polymer with unusually large Stokes shift", *Macromolecules*, 39(24): 8250-8256 (2006).
43. Zou Y., Gendron D., Neagu-Plesu R., Leclerc M., "Synthesis and characterization of new low-bandgap diketopyrrolopyrrole-based copolymers", *Macromolecules*, 42(17): 6361-6365 (2009).
44. Cao D., Liu Q., Zeng W., Han S., Peng J., Liu S., "Synthesis and characterization of novel red-emitting alternating copolymers based on fluorene and diketopyrrolopyrrole derivatives", *Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry*, 44: 2395-2405 (2006).

45. Son S.K., Kim B.S., Lee C-Y., Lee J.S., Cho J.H., Ko M.J., Lee D-K., Kim H., Choi D.H., Kim K., "Synthesis and photovoltaic properties of low band gap quarterthiophenes-alt-diketopyrrolopyrroles polymers having high hole mobility", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 104: 185-192 (2012).
46. Park J.K., Kim C., Walker B., Nguyen T-Q., Seo J.H., "Morphology control of solution processable small molecule bulk heterojunction solar cells via solvent additives", *RSC Advances*, 2: 2232-2234 (2012).
47. Tang A., Li L., Lu Z., Huang J., Jia H., Zhan C., Tan Z., Li Y., Yao J., "Significant improvement of photovoltaic performance by embedding thiophene in solution-processed star-shaped TPA-DPP backbone", *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 5747-5757 (2013).
48. Tang A., Li L., Lu Z., Huang J., Jia H., Zhan C., Tan Z., Li Y., Yao J., "Significant improvement of photovoltaic performance by embedding thiophene in solution-processed star-shaped TPA-DPP backbone", *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 5747-5757 (2013).
49. Kim C., Liu J., Lin J., Tamayo A.B., Walker B., Wu G., Nguyen T-Q., "Influence of structural variation on the solid-state properties of diketopyrrolopyrrole-based oligothiophenylthiophenes: Single-crystal structures, thermal properties, optical bandgaps, energy levels, film morphology, and hole mobility", *Chemistry of Materials*, 24: 1699-1709 (2012).
50. Patil A.V., Lee W-H., Kim K., Park H., Kang I.N., Lee S-H., "Synthesis and photovoltaic properties of narrow band gap copolymers of dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene and diketopyrrolopyrrole", *Polymer Chemistry*, 2: 2907-2916 (2011).
51. Burkhart B., Khlyabich P.P., Thompson B.C., "Influence of the acceptor composition on physical properties and solar cell performance in semi-random two-acceptor copolymers", *ACS Macro Letters*, 1: 660-666 (2012).
52. Lee J.S., Son S.K., Song S., Kim H., Lee D.R., Kim K., Ko M.J., Choi D.H., Kim B., Cho J.H., "Importance of solubilizing group and backbone planarity in low band gap polymers for high performance ambipolar field-effect transistors", *Chemistry of Materials*, 24: 1316-1323 (2012).
53. Shahid M., McCarthy-Ward T., Labram J., Rossbauer S., Domingo E.B., Watkins S.E., Stingelin N., Anthopoulos T.D., Heeney M., "Low band gap selenophene-diketopyrrolopyrrole polymers exhibiting high and balanced ambipolar performance in bottom-gate transistors", *Chemical Science*, 3: 181-185 (2012).

54. Nelson T.L., Young T.M., Liu J., Mishra S.P., Belot J.A., Balliet C.L., Javier A. E., Kowalewski T., McCullough R.D., "Transistor paint: High mobilities in small bandgap polymer semiconductor based on the strong acceptor, diketopyrrolopyrrole and strong donor, dithienopyrrole", *Advanced Materials*, 22: 4617-4621 (2010).
55. Qian G., Qi J., Davey J.A., Wright J.S., Wang Z.Y., "Family of diazapentalene chromophores and narrow-band-gap polymers: Synthesis, halochromism, and visible-near infrared photodetectivity", *Chemistry of Materials*, 24(12): 2364-2372 (2012).
56. Deng Y., Chen Y., Zhang X., Tian H., Bao C., Yan D., Geng Y., Wang F., "Donor-acceptor conjugated polymers with dithienocarbazoles as donor units: Effect of structure on semiconducting properties", *Macromolecules*, 45(21): 8621-8627 (2012).
57. Bijleveld J.C., Zoombelt A.P., Mathijssen S.G.J., Wienk M. M., Turbiez M., Leeuw D.M., Janssen R.A.J., "Poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene) for ambipolar logic and photovoltaics", *Journal American Chemical Society*, 131: 16616-16617 (2009).
58. Zhou E., Yamakawa S., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., "Synthesis and photovoltaic properties of diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor copolymers", *Chemistry of Materials*, 21: 4055-4061 (2009).
59. Zhou E., Wei Q., Yamakawa S., Zhang Y., Tajima K., Yang C., Hashimoto K., "Diketopyrrolopyrrole-based semiconducting polymer for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths up to 1.1 μm ", *Macromolecules*, 43: 821-826 (2010).
60. Huo L., Huo J., Chen H-Y., Zhang S., Jiang Y., Chen T.L., Yang Y., "Bandgap and molecular level control of the low-bandgap polymers based on 3,6-dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione toward highly efficient polymer solar cells", *Macromolecules*, 42: 6564-6571 (2009).
61. Zou Y., Gendron D., Badrou-Aïch R., Najari A., Tao Y., Leclerc M., "A high-mobility low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for photovoltaic applications", *Macromolecules*, 42: 2891-2894 (2009).
62. Zoombelt A.P., Mathijssen S.G.J., Turbiez M.G.R., Wienk M.M., Janssen R.A.J., "Small band gap polymers based on diketopyrrolopyrrole", *Journal of Materials Chemistry*, 20: 2240-2246 (2010).
63. Chan W-K., Chen Y., Peng Z., Yu L., "Rational desings of multifunctional polymers", *Journal of American Chemical Society*, 115: 11735-11743 (1993).

64. Sonar P., Singh S.P., Li Y., Soh M.S., Dodabalapur A., "A low-bandgap diketopyrrolopyrrole-benzothiadiazole-based copolymer for high-mobility ambipolar organic thin-film transistors", *Advanced Materials*, 22: 5409-5413 (2010).
65. Bayerlein T., Tieke B., "New photoluminescent conjugated polymers with 1,4-dioxo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole (DPP) and 1,4-phenylene units in the main chain", *Macromolecular Rapid Communications*, 21: 182-189 (2000).
66. Zhang K., Tieke B., "Highly luminescent polymers containing the 2,3,5,6-tetraarylated pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (N-Aryl DPP) chromophore in the main chain", *Macromolecules*, 41(20): 7287-7295 (2008).
67. Son S.K., Kim B.S., Lee C-Y., Lee J.S., Cho J.H., Ko M.J., Lee D-K., Kim H., Choi D.H., Kim K., "Synthesis and photovoltaic properties of low band gap quaterthiophenes-alt-diketopyrrolopyrroles polymers having high hole mobility", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 104: 185-192 (2012).
68. Lee J., Han A-R., Hong J., Seo J. H., Oh J.H., Yang C., "Inversion of dominant polarity in ambipolar polydiketopyrrolopyrrole with thermally removable groups", *Advanced Functional Materials*, 22: 4128-4138 (2012).
69. Lee W-H., Son S.K., Kim K., Lee S.K., Shin W.S., Moon S-J., Kang I-N., "Synthesis and characterization of new selenophene-based donor-acceptor low-bandgap polymers for organic photovoltaic cells", *Macromolecules*, 45: 1303-1312 (2012).
70. Chen H., Guo Y., Yu G., Zhao Y., Zhang J., Gao D., Liu H., Liu Y., "Highly π -extended copolymers with diketopyrrolopyrrole moieties for high-performance field-effect transistors", *Advanced Materials*, 24(34): 4618-4622 (2012).
71. Suna Y., Nishida J-I., Fujisaki Y., Yamashita Y., "Ambipolar behaviour of hydrogen-bonded diketopyrrolopyrrole-thiophene co-oligomers from their soluble precursors", *Organic Letters*, 14(13): 3356-3359 (2012).
72. He F., Liu L., Li L., "Water-soluble conjugated polymers for amplified fluorescence detection of template-independent DNA elongation catalyzed by polymerase", *Advanced Functional Materials*, 21: 3143-3149 (2011).
73. Luňák Jr. S., Vala M., Vyňuchal J., Ouzzane I., Horakova P., Moziskova P., Elias Z., Weiter M., "Absorption and fluorescence of soluble polar diketopyrrolo-pyrroles", *Dyes and Pigments*, 91: 269-278 (2011).
74. Qu Y., Hua J., Tian H., "Colorimetric and ratiometric red fluorescent chemosensor for fluoride ion based on diketopyrrolopyrrole", *Organic Letters*, 12(15): 3320-3323 (2010).

75. Choi S-H., Kil G-H., Kim N-R., Yoon C., Kim J-P., Choi J-H., "Preparation of thermal stable red dyes derived from Diketo-pyrrolo-pyrrole pigment for LCD color filter", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 550(1): 76-82 (2011).
76. Celik S., Ergun Y., Alp S., "Synthesis and Spectroscopic Studies of 3,6-Diphenyl-2,5-Dihydropyrrolo[3,4-C]Pyrrole-1,4-Dione's N,N'-Dialkyl Derivatives", *Journal of Fluorescence*, 19(5): 829-835 (2009).
77. Eldin S.H., Iqbal A., "Polymerisierbare Diketopyrrolopyrrole und damit hergestellte polymere", EP 0787731 A2 (06.08.1997).
78. Jost M., Iqbal A., Rochat A.C., "N-substituted 1,4-diketopyrrolopyrroles", US 4,585,878 (29.04.1986).
79. Zambounis J.S., Hao Z., Iqbal A., "Pyrrolo[3,4-c]pyrroles", US 5,484,943 (16.01.1996).
80. Vala M., Weiter M., Vyňuchal J., Toman P., Luňák Jr. S., "Comparative studies of diphenyl-diketo-pyrrolopyrrole derivatives for electroluminescence applications", *Journal of Fluorescence*, 18: 1181-1186 (2008).
81. David J., Weiter M., Vala M., Vyňuchal J., Kučerík J., "Stability and structural aspects of diketopyrrolopyrrole pigment and its N-alkyl derivatives", *Dyes and Pigments*, 89: 137-143 (2011).
82. Vala M., Vyňuchal J., Toman P., Weiter M., Luňák Jr. S., "Novel, soluble diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles: Experimental and theoretical study", *Dyes and Pigments*, 84: 176-182 (2010).
83. Frebort S., Elias Z., Lycka A., Lunak Jr. S., Vyňuchal J., Kubac L., Hrdina R., Burgert L., "O- and N-alkylated diketopyrrolopyrrole derivatives", *Tetrahedron Letters*, 52: 5769-5773 (2011).
84. Zhao B., Sun K., Xue F., Ouyang J., "Isomers of dialkyl diketo-pyrrolo-pyrrole: Electron-deficient units for organic semiconductors", *Organic Electronics*, 13: 2516-2524 (2012).
85. Rochat A.C., Iqbal A., Jeanneret R., Mizuguchi J., "Dithioketo-pyrrolo-pyrrole, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung", EP 187620 B1 (16.07.1986).
86. Mizuguchi J., Rochat A.C., "A new near-infrared photoreceptor based on 1,4-dithioketo-pyrrolo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole", *Journal of Imaging Science*, 32(3): 135-140 (1988).
87. Closs F., Gompper R., "2,5-Diazapentalene", *Angewandte Chemie*, 99(6): 564-567 (1987).

88. Rochat A.C., Wallquist O., Iqbal A., Mizuguchi J., "Verfahren zur Herstellung aminiierter Diketodi(het)aryl-pyrrolopyrrole und Verwendung derselben als photoleitfähige Substanzen", EP 353814 A1 (31.01.1990).
89. Fischer G.M., Jüngst C., Isomäki-Krondhal M., Gauss D., Möller H.M., Daltrozzo E., Zumbusch A., "Asymmetric PPCys: Strongly fluorescing NIR labels", *Chemical Communication*, 46: 5289-5291 (2010).
90. Fischer G.M., Isomaki-Krondhal M., Göttker-Schnetmann I., Daltrozzo E., Zumbusch A., "Pyrrolopyrrole Cyanine Dyes: A new class of Near-Infrared dyes and fluorophores", *Chemistry A European Journal*, 15(19): 4857-4864 (2009).
91. Fischer G.M., Ehlers A.P., Zumbusch A., Daltrozzo E., "Near-Infrared dyes and fluorophores based on diketopyrrolopyrroles", *Angewandte Chemie International Edition*, 46: 3750-3753 (2007).
92. Fischer G.M., Klein M.K., Daltrozzo E., Zumbusch A., "Pyrrolopyrrole Cyanines: Effect of Substituents on optical properties", *European Journal of Organic Chemistry*, 19: 3421-3429 (2011).
93. Fischer G.M., Daltrozzo E., Zumbusch A., "Selective NIR chromophores: Bis (pyrrolopyrrole) cyanines", *Angewandte Chemie International Edition*, 50: 1406-1409 (2011).
94. Herbst W., Hunger K., "Diketopyrrolo-pyrrole (DPP) pigments", Industrial Organic Pigments 3rd edition, Weinheim, *Wiley-VCH*, 487-484 (2004).
95. Farnum D.G., Metha G., Moore G.G.I., Siegal F.P., "Attempted reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole. A lactam analogue of pentalene.", *Tetrahedron Letters*, 29: 2549-2552 (1974).
96. Shaabani A., Dabiri M., Bazgir A., Gharanjig K., "Microwave-assisted rapid synthesis of 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-c]-pyrroles derivatives under solvent-free conditions", *Dyes and Pigments*, 71: 68-72 (2006).
97. Langhals H., Grundei T., Potrawa T., Pulborn K., "Highly photostable organic fluorescent pigments- A simple synthesis of N-Arylpyrrolopyrrolediones (DPP)", *Liebigs Annalen*, 5: 679-682 (1996).
98. Pfenninger J., Iqbal A., Rochat A.C., "Neue Pyrrolinone und deren Zwischenprodukte", EP 184981 B1 (18.06.1986).
99. Pfenninger J., Iqbal A., Rochat A.C., Wallquist O., "Verfahren zur Herstellung von Pyrrolo-3,4-cr-pyrrolen und neue Pyrrolo-3,4-cr-pyrrole", EP 184982 B1 (18.06.1986).

100. Riggs R.L., Morton C.J.H., Slavin A.M.Z., Smith D.M., Westwood N.J., Austen W.S.D., Stuart K.E., "Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 3: Syntheses of tri-and tetra-aryl DPPs. Unsaturated nitriles in Standard DPP syntheses: a novel cyclopenta[c]pyrrolone chromofore", *Tetrahedron*, 61: 11230-11243 (2005).
101. Morton C.J.H., Riggs R.L., Smith D.M., Westwood N.J., Lightfoot P., Slawin A.M.Z., "Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 2: The use of esters in place of nitriles in standard DPP syntheses: Claisen-type acylations and furopyrrole intermediates.", *Tetrahedron*, 61: 727-738 (2005).
102. Morton C., Smith D.M., Ruffieux V., "Process for the preparation of Diketopyrrolopyrroles", WO 2003022848 A2 (20.03.2003).
103. Chamberlain T.R., Thornley C., "Syntheses for preparing 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles" US 6388093 (14.05.2002.)
104. Morton C.J., Gilmour R., Smith D.M., Lightfoot P., Slawin A.M.Z., MacLean E.J., "Synthetic studies related to diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments. Part 1: The search for alkenyl-DPPs. Unsaturated nitriles in Standard DPP syntheses: a novel cyclopenta[c]pyrrolone chromofore", *Tetrahedron*, 58: 5547-5565 (2002).
105. Luňák Jr. S., Vyňuchal J., Horackova P., Frumarova B., Zak Z., Kučerík J., Salyk O., "Structure and Raman spectra of pyridyl substituted diketo-pyrrolo-pyrrole isomers and polymorphs", *Journal of Molecular Structure*, 983: 39-47 (2010).
106. Grzybowski M., Glodkowska-Mrowka E., Stoklosa T., Gryko D. T., "Bright, color-tunable fluorescent dyes based on π -expanded diketopyrrolopyrrole", *Organic Letters*, 14(11): 2670-2673 (2012).
107. Xu Y., Jin Y., Lin W., Peng J., Jiang H., Cao D., "Syntheses and electroluminescence properties of red emitting copolymers with different lengths of diketopyrrolopyrrole units", *Synthetic Metals*, 160: 2135-2142 (2010).
108. Jin Y., Xu Y., Liu Y., Wang L., Jiang H., Li X., Cao D., "Synthesis of novel diketopyrrolopyrrole-based luminophores showing crystallization-induced emission enhancement properties", *Dyes and Pigments*, 90: 311-318 (2011).
109. Mishra A., Bäuerle P., "Small molecule organic semiconductors on the Move: Promises for future solar energy technology", *Angewandte Chemie International Edition*, 51: 2020-2067 (2012).
110. Tamayo A.B., Walker B., Nguyen T-Q., "A low band gap, solution processable oligothiophene with a diketopyrrolopyrrole core for use in organic solar cells", *Journal of Physical Chemistry C*, 112: 11545-11551 (2008).

111. Tamayo A., Kent T., Tantitiwat M., Dante M.A., Rogers J., Nguyen T-Q., "Influence of alkyl substituents and annealing on the film morphology and performance of solution processed, diketopyrrolopyrrole-based bulk heterojunction solar cells", *Energy & Environmental Science*, 2: 1180-1186 (2009).
112. Tamayo A.B., Dang X-D., Walker B., Seo J., Kent T., Nguyen T-Q., "A low band gap, solution processable oligothiophene with a dialkylated diketopyrrolopyrrole chromophore for use in bulk heterojunction solar cells", *Applied Physics Letters*, 94: 103301 (2009).
113. Walker B., Tamayo A.B., Dang X-D., Zalar P., Seo J.H., Garcia A., Tantiwiwat M., Nguyen T-Q., "Nanoscale phase separation and high photovoltaic efficiency in solution-processed, small molecule bulk heterojunction solar cells", *Advanced Functional Materials*, 19: 3063-3069 (2009).
114. Lee J., Yun M.H., Kim J., Kim J.Y., Yang C., "Toward the realization of a practical diketopyrrolopyrrole-based small molecule for improved efficiency in ternary BHJ solar cells", *Macromolecular Rapid Communications*, 33(2): 140-145 (2012).
115. Karsten B.P., Smith P.P., Tamayo A.B., Janssen R.A.J., "Excitation energy shuttling in oligothiophene-diketopyrrolopyrrole-fullerene triads", *Journal of Physical Chemistry A*, 116(4): 1146-1150 (2012).
116. Casterlain M., Salavagione H., Segura J.L., "Click"-functionalization of [60]fullerene and graphene with an unsymmetrically functionalized diketopyrrolopyrrole", *Organic Letters*, 14(11): 2798-2801 (2012).
117. Sharma G.D., Mikroyannidis J.A., Sharma S.S., Roy M.S., Thomas K.R.J., "Efficient bulk heterojunction photovoltaic devices based on diketopyrrolopyrrole containing small molecule as donor modified PCBM derivatives as electron acceptors", *Organic Electronics*, 13(4): 652-666 (2012).
118. Sanyin Q., Wang B., Guo F., Li J., Wu W., Kong C., Long Y., Hua J., "New diketo-pyrrolo-pyrrole (DPP) sensitizer containing a furan moiety for efficient and stable dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, 92(3): 1384-1393 (2012).
119. Seo J.H., "Electronic properties of small molecule-diketopyrrolopyrrole derivatives and a correlation with the open circuit voltage in organic solar cells", *Synthetic Metals*, 162(9-10): 748-752 (2012).
120. Kirkus M., Wang L., Mothy S., Beljonne D., Cornil J., Janssen R.A.J., Meskers S.C.J., "Optical properties of oligothiophene substituted diketopyrrolopyrrole derivatives in the solid phase: Joint J- and H-type aggregation", *Journal of Physical Chemistry A*, 116(30): 7927-7936 (2012).

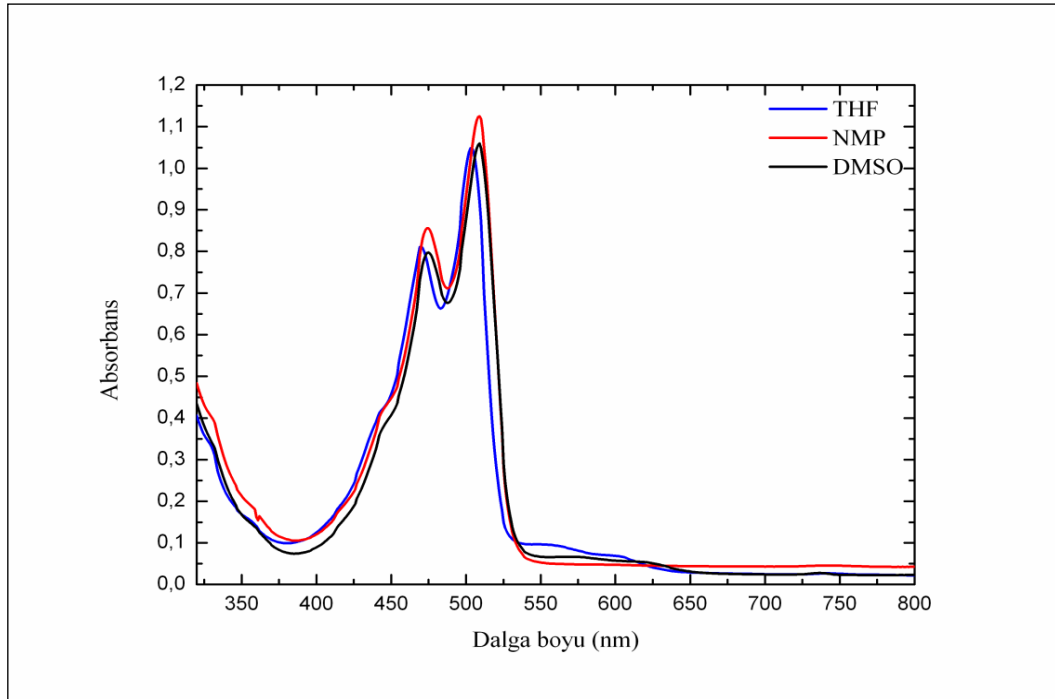
121. Tieke B., Rabindranath A.R., Zhang K., Zhu Y., "Conjugated polymers containing diketopyrrolopyrrole units in the main chain", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6: 830-845 (2010).
122. Eldin S.H., Iqbal A., Hao Z., Lamatsch B., "Polimerisierbare Diketopyrrolopyrrole und damit hergestellte Polymere", EP 0787730B1 (06.08.1997).
123. Lange G., Tieke B., "New deeply coloured and fluorescent polymers with 1,4-dioxo-3,6-diphenylpyrrolopyrrole[3,4-c]pyrrole units in the main chain", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(1): 106-112 (1999).
124. Ha T-J., Sonar P., Cobb B., Dodabalapur A., "Charge transport and density of trap states in balanced high mobility ambipolar organic thin-film transistors", *Organic Electronics*, 13: 136-141 (2012).
125. Walker B., Han X., Kim C., Sellinger A., Nguyen T-Q., "Solution-processed organic solar cells from dye molecules: An investigation of diketopyrrolopyrrole: Vinazene Heterojunctions", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4: 244-250 (2012).
126. Lee J.B., Kim K.H., Hong C.S., Choi D.H., "High-performance amorphous donor-acceptor conjugated polymers containing x-shaped anthracene-based monomer and 2,5-bis(2-octyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione for organic thin-film transistors", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50: 2809-2818 (2012).
127. Ha T-J., Sonar P., Dolabalapur A., "Charge carrier velocity distributions in high mobility polymer field-effect transistors", *Applied Physics Letters*, 100: 153302 (1-4) (2012).
128. Qu S., Tian H., "Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics", *Chemical Communications*, 48: 3039-3051 (2012).
129. Chandran D., Lee K-S., "Diketopyrrolopyrrole: A versatile building block for organic photovoltaic materials", *Macromolecular Research*, 21(3): 272-283 (2013).
130. Qu Y., Qu S., Yang L., Hua J., Qu D., "A red-emission diketopyrrolopyrrole-based fluoride ion chemosensor with high contrast ratio working in a dual mode: Solvent-dependent ratiometric and "turn on" pathways", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173: 225-233 (2012).
131. Zhang G., Wang L., Cai X., Zhang L., Yu J., Wang A., "A new diketopyrrolopyrrole (DPP) derivative bearing boronate group as fluorescent probe for fluoride ion", *Dyes and Pigments*, 98: 232-237 (2013).

132. Lin S., Liu S., Zou H., Zeng W., Wang L., Beuerman R., Cao D., "Synthesis of diketopyrrolopyrrole-containing conjugated polyelectrolytes for naked-eye detection of DNA", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49: 3882-3889 (2011).
133. Metten B., Kostermans M., Bealen G.V., Smet M., Dehaen W., "Synthesis of 5-aryl-2-oxopyrrole derivatives as synthons for highly substituted pyrroles", *Tetrahedron*, 62: 6018-6028 (2006).
134. Vyňuchal J., Luňák Jr. S., Hatlapatková A., Hrdina R., Lyčka A., Havel L., Vyňuchalová K., Jirásko R., "The synthesis, absorption, fluorescence and photoisomerisation of 2-aryl-4-arylmethylidene-pyrroline-5-ones", *Dyes and Pigments*, 77: 266-276 (2008).
135. Pfenninger J., Iqbal A., Rochat A.C. "Phenyl substituted pyrrolinones", US,749,795 1986 (07.01.1988).
136. Evans M.A., Smith D.C., Holub J.M., Argenti A., Hoff M., Dalglish G.A., Wilson D.L., Taylor B.M., Berkowitz J.D., Burnham B.S., Krumpe K., Gupton J.T., Scarlett T.C., Durham Jr. R.W., Hall I.H., "Synthesis and cytotoxicity of substituted ethyl 2-phenacyl-3-phenylpyrrolo-4-carboxylates", *Archive der Pharmazie Pharmaceutical&Medicinal Chemistry*, 336: 181-190 (2003).
137. Adam J.-M., Bacher J.-P., Dalvi P.V., Ekkundi V.S., Rane D.M., Sreenivasan R., "Novel heterocyclic compounds, a process for their preparation and their use as dyes and pigments" WO 2004089941 A1 (21.09.2004).
138. Hendi S.B., "Direct preparation of pigmentary pyrrolo-(3,4-c)pyrroles", EP 962499 A2 (08.12.1999).
139. Wallquist O., "Cosmetic formulations comprising diketo diphenyl pyrrolo-pyrrole pigments" WO 2005039513 (06.05.2005).
140. Grzybowski M., Gryko D.T., "Novel heterocyclic fluorescent dyes and method of production thereof", WO 2013092474 (27.06.2013).
141. Hall-Goule V., Hao Z., Iqbal A., Schaedeli U., Tinguely E., Wolleb H., "Highly transparent, colour-pigmented high molecular weight material", WO 1998045756 A1 (15.10.1998).

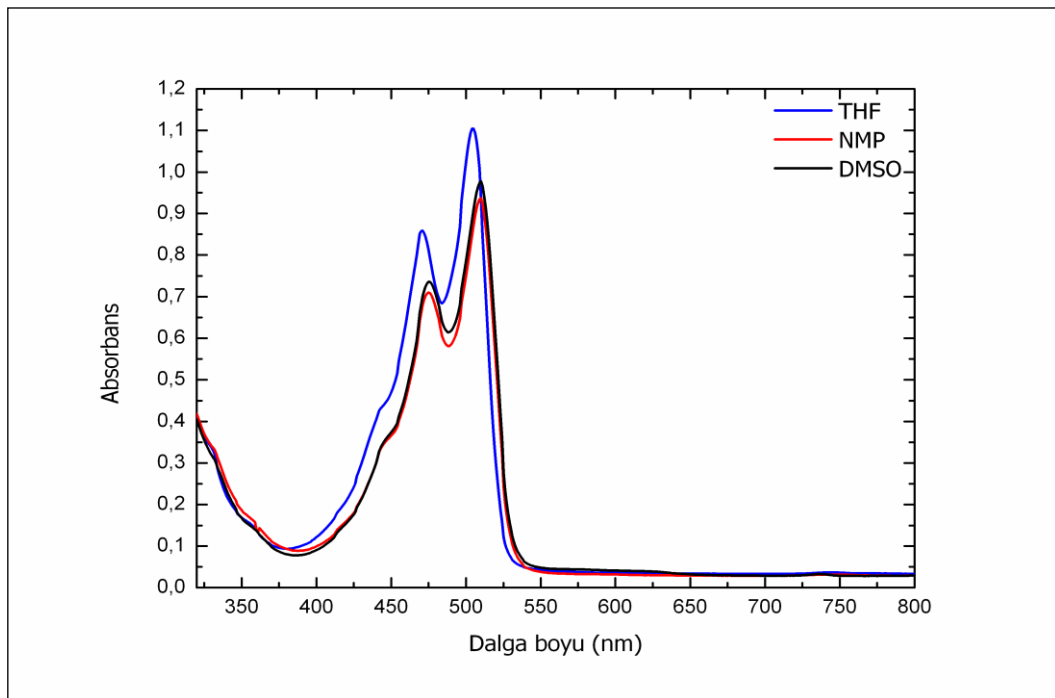
EKLER

EK-1. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

I. Seri Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

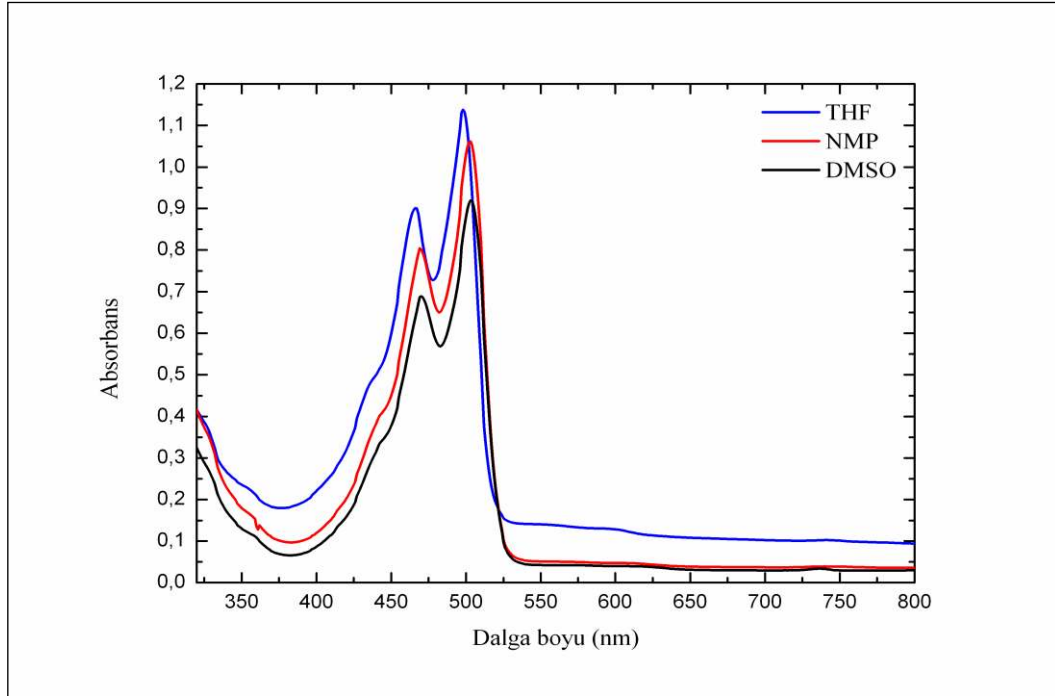


Bileşik I-1

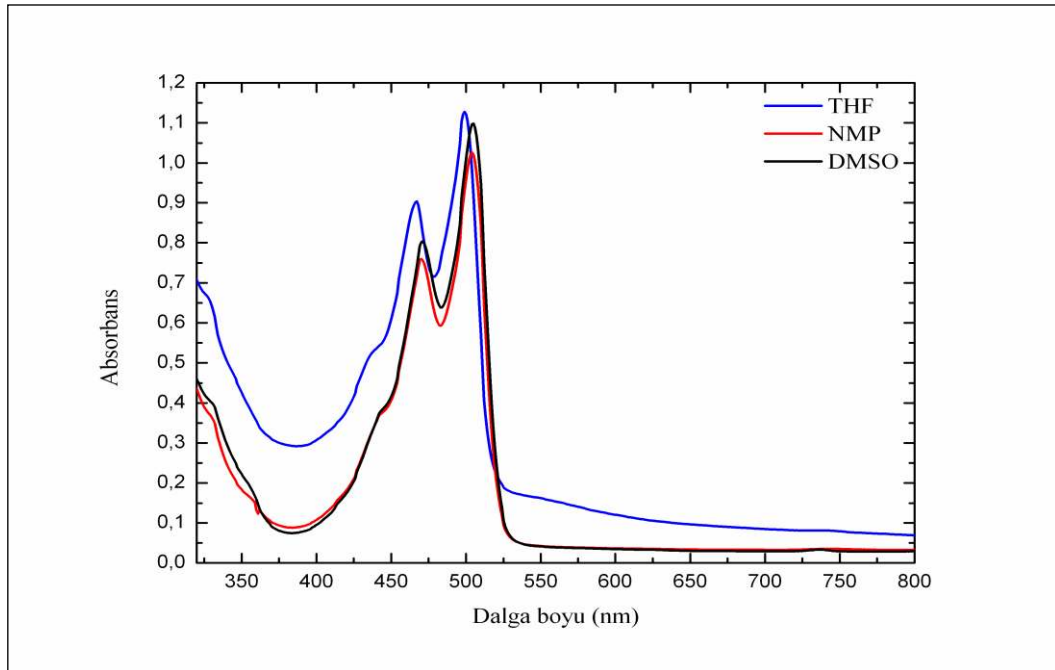


Bileşik I-2

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

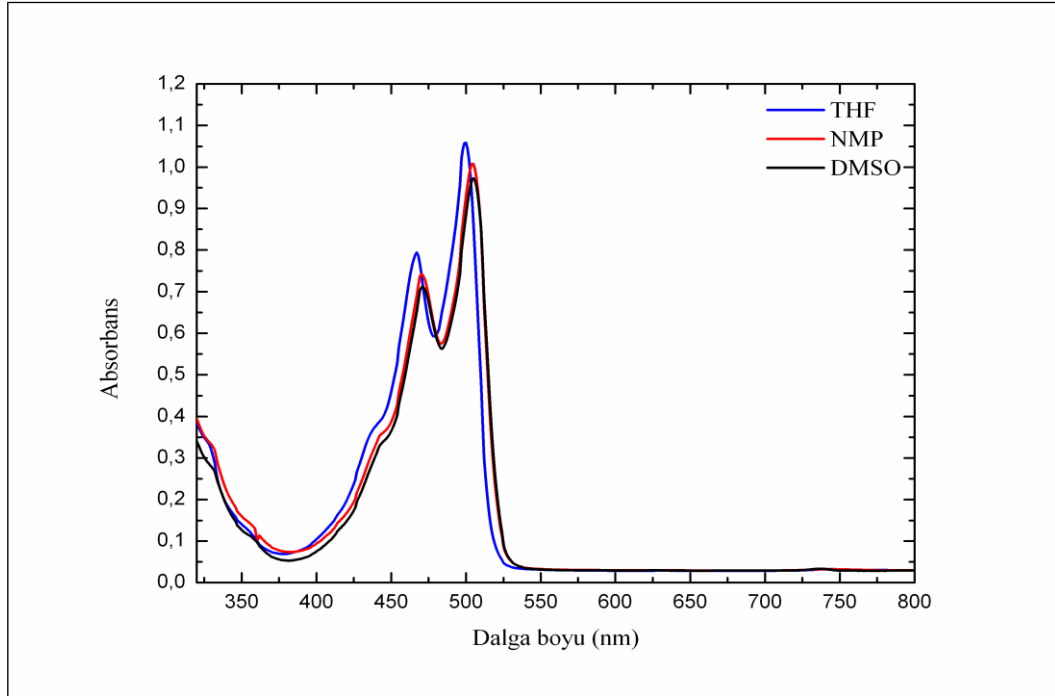


Bileşik I-3

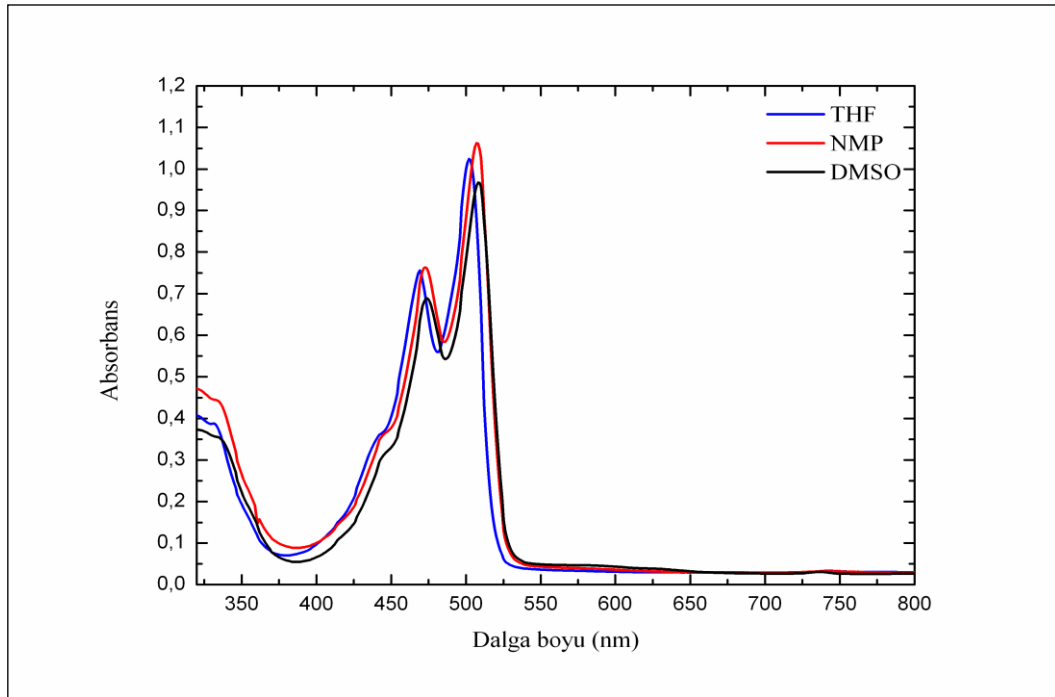


Bileşik I-4

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi



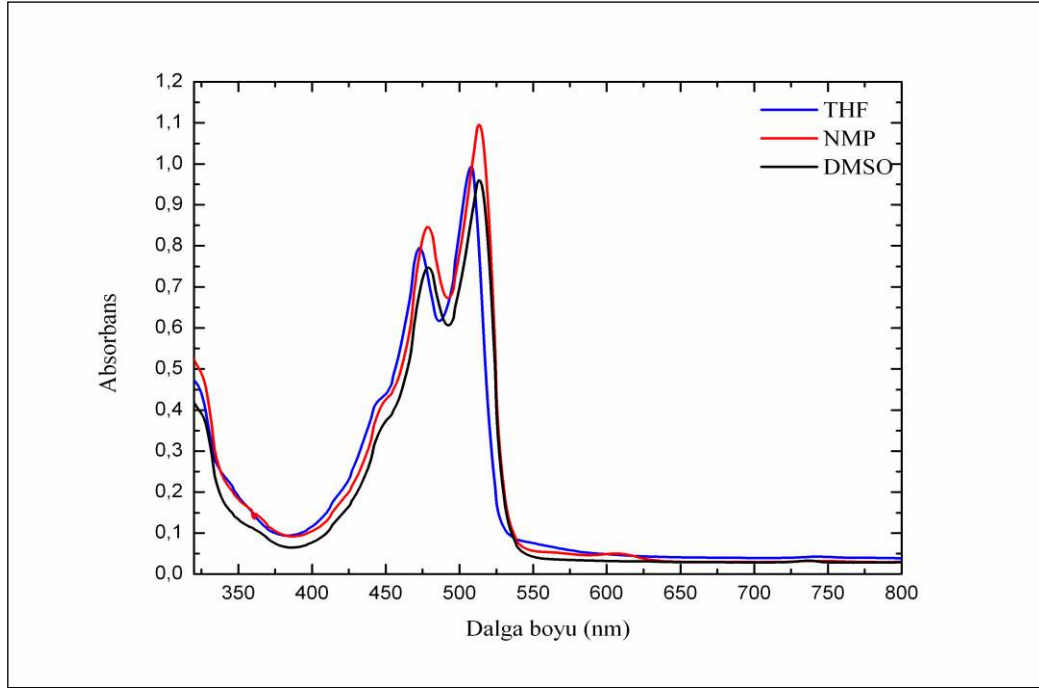
Bileşik I-5



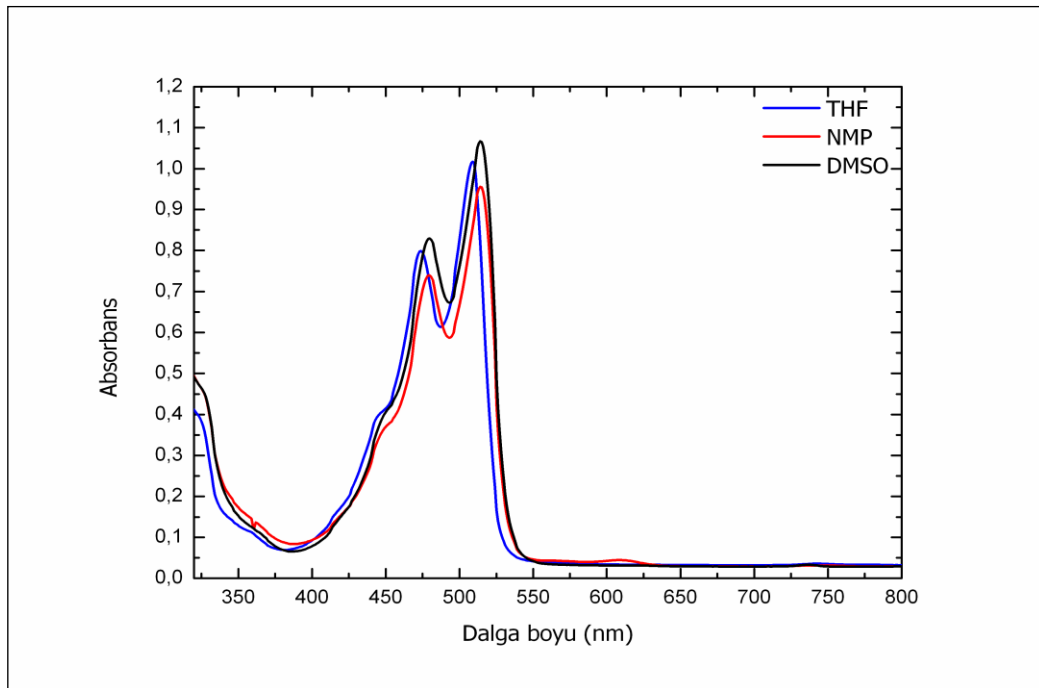
Bileşik I-6

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

II. Seri Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

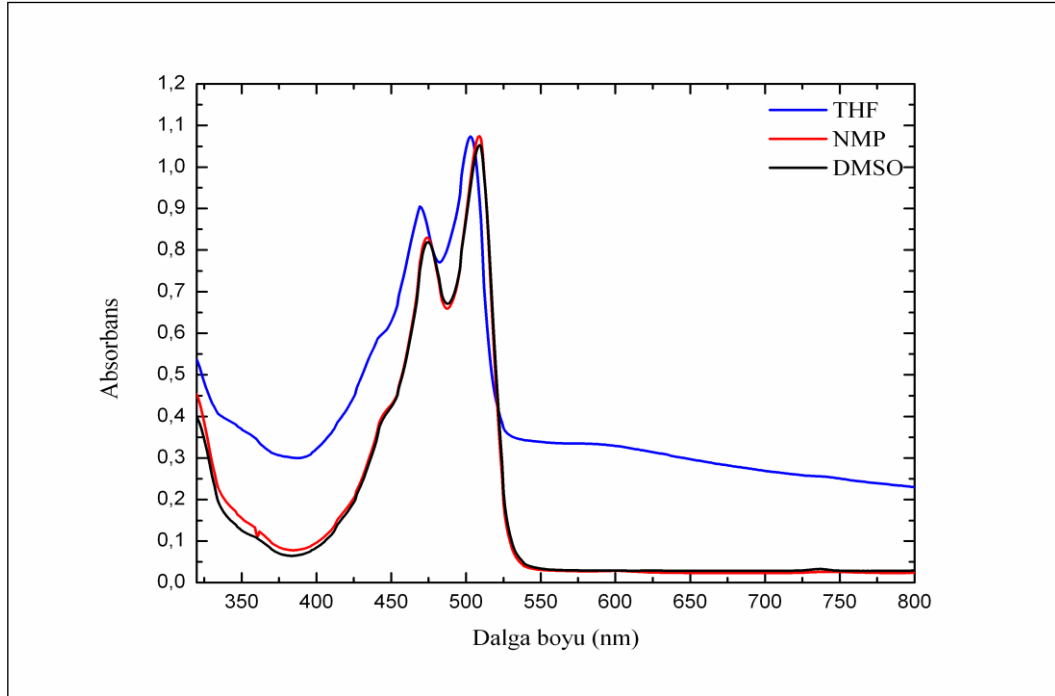


Bileşik II-1

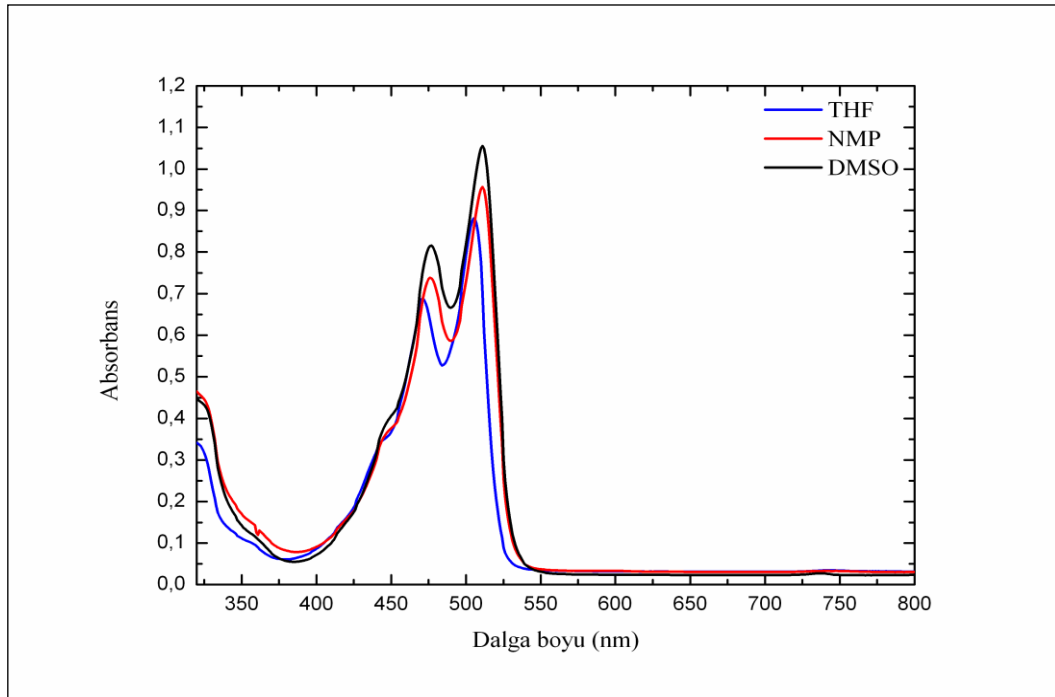


Bileşik II-2

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

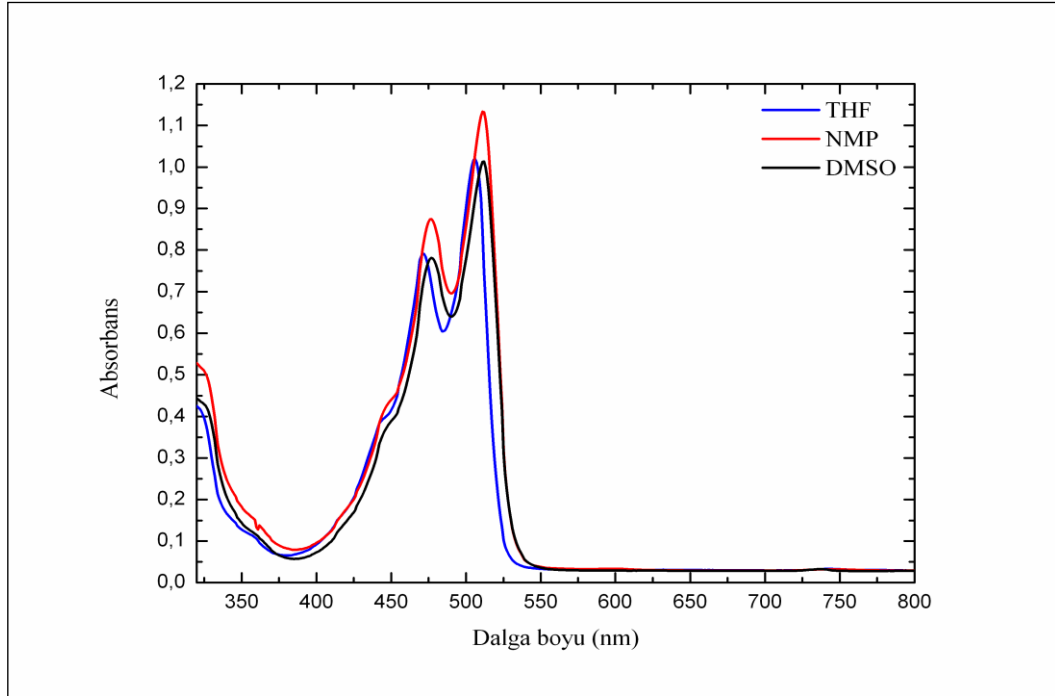


Bileşik II-3

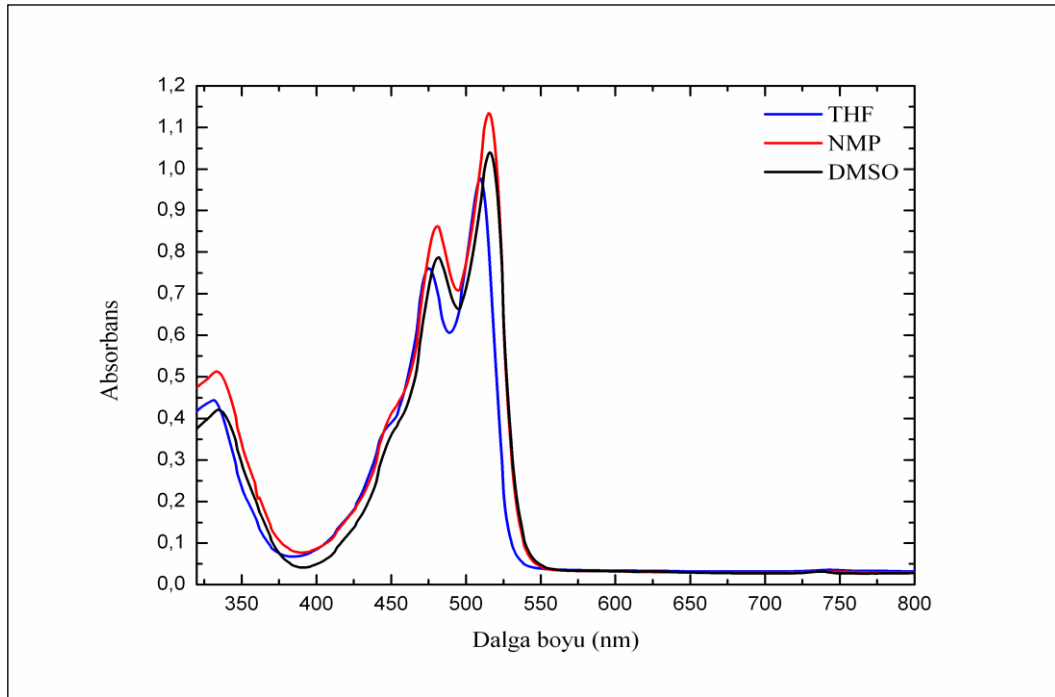


Bileşik II-4

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi



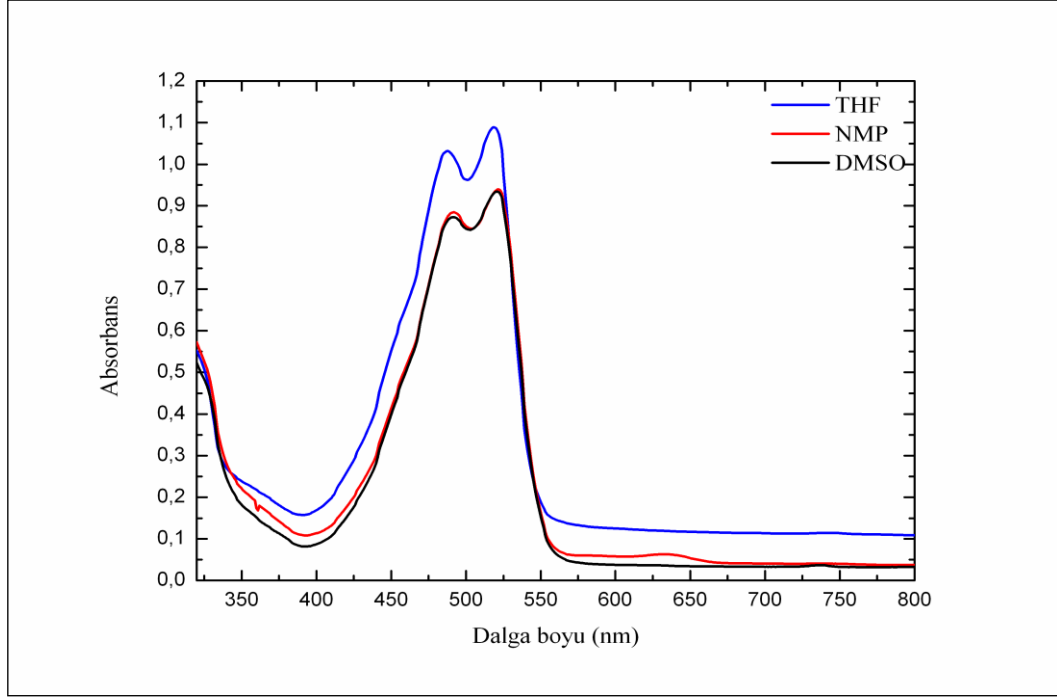
Bileşik II-5



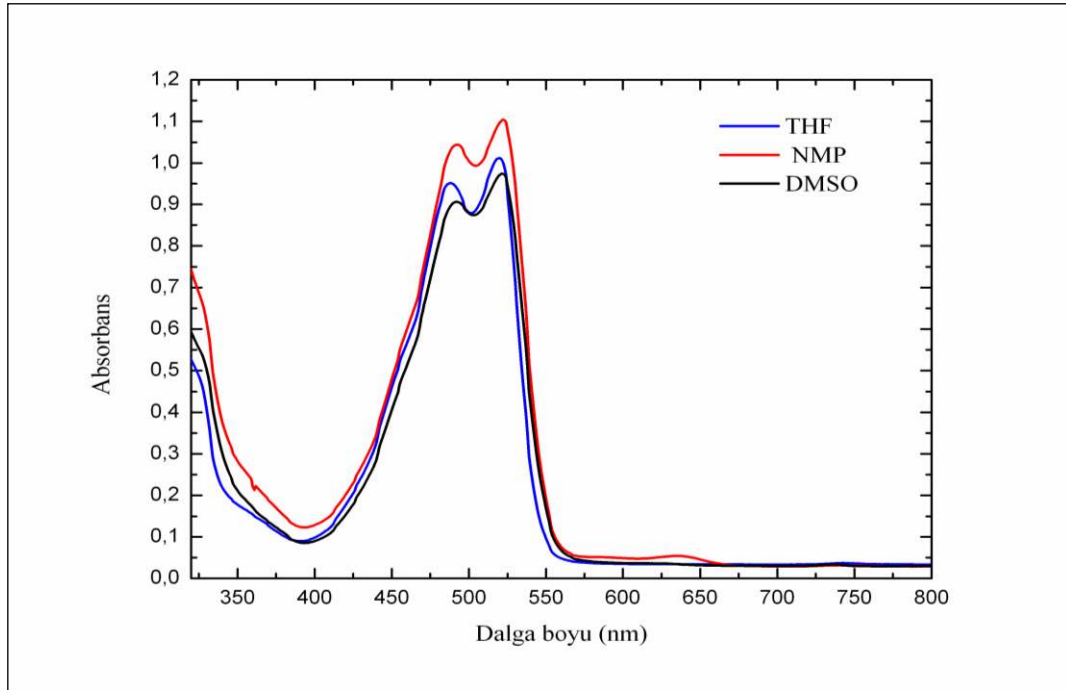
Bileşik II-6

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

III. Seri Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

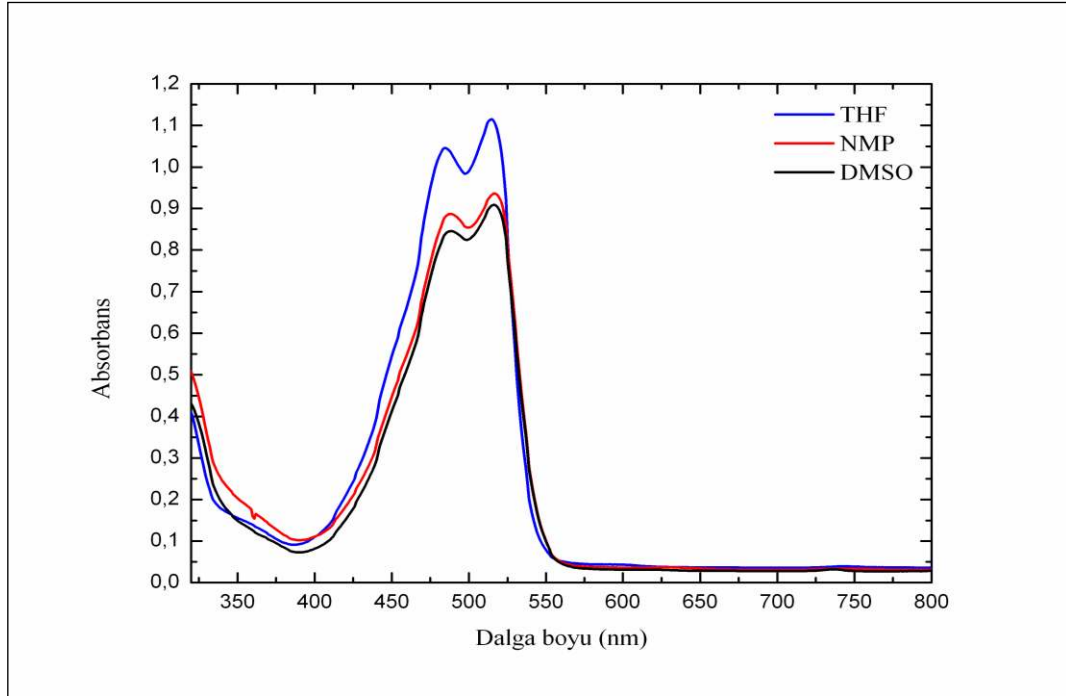


Bileşik III-1

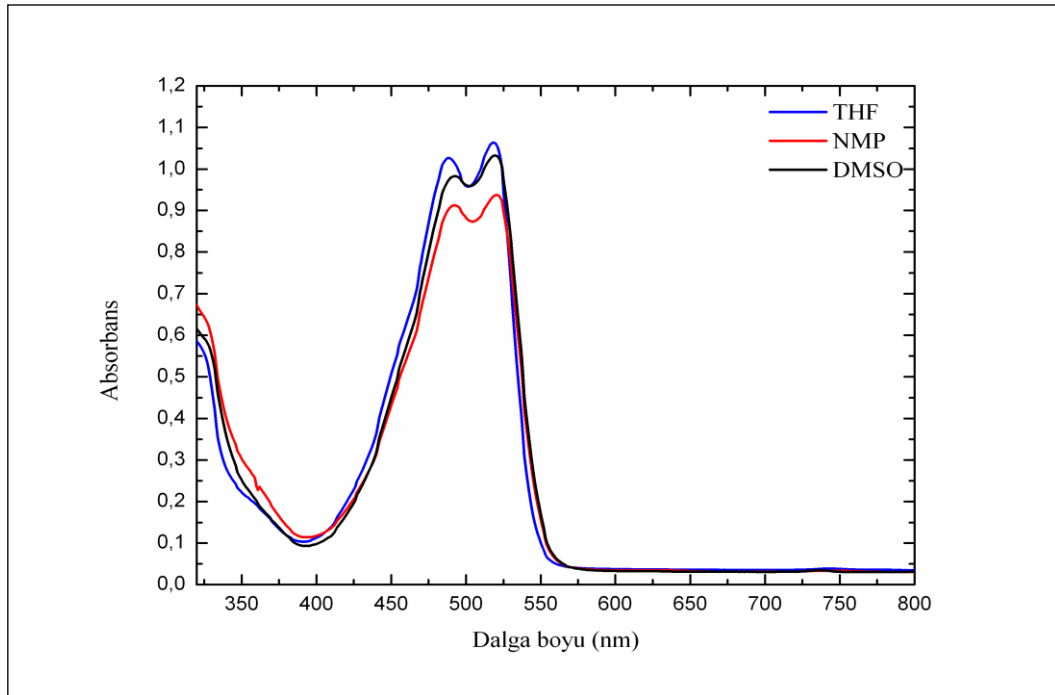


Bileşik III-2

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

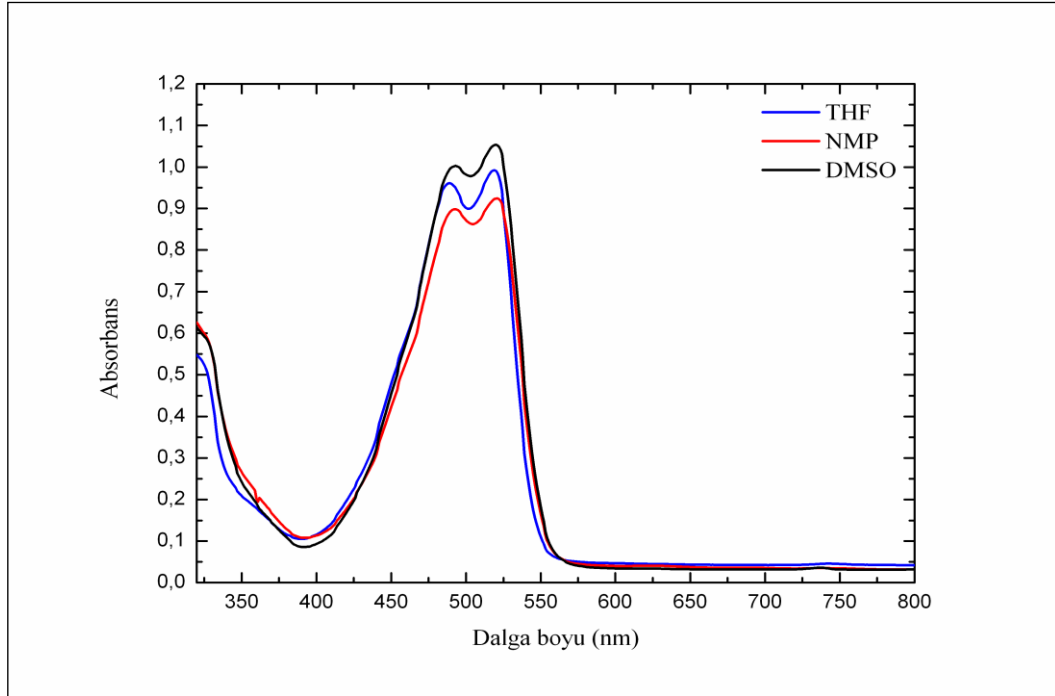


Bileşik III-3

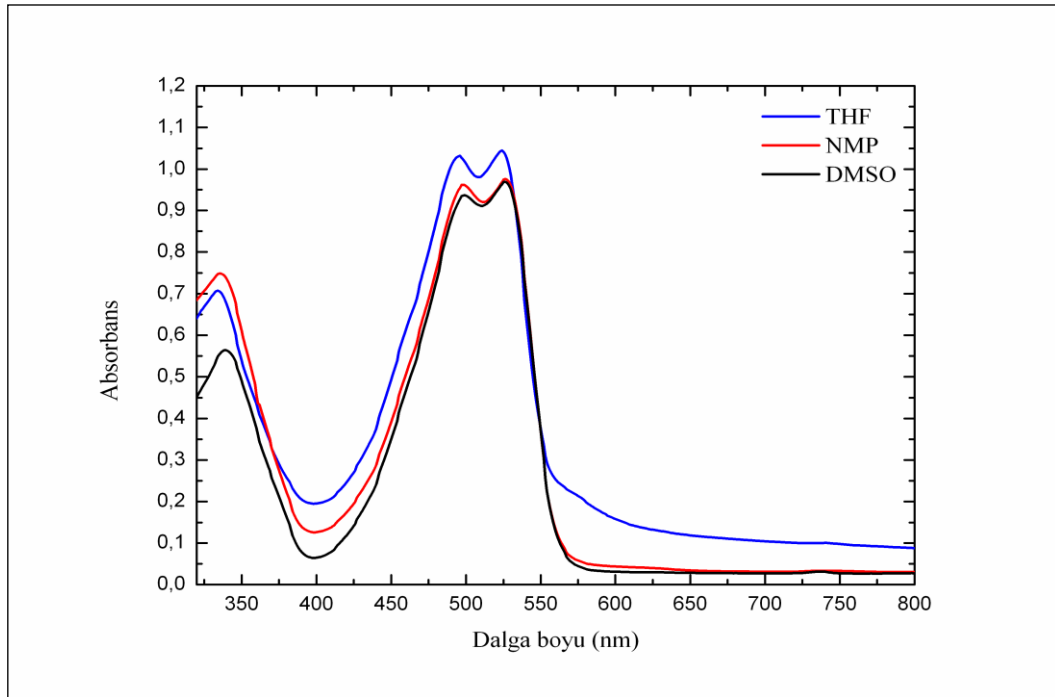


Bileşik III-4

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi



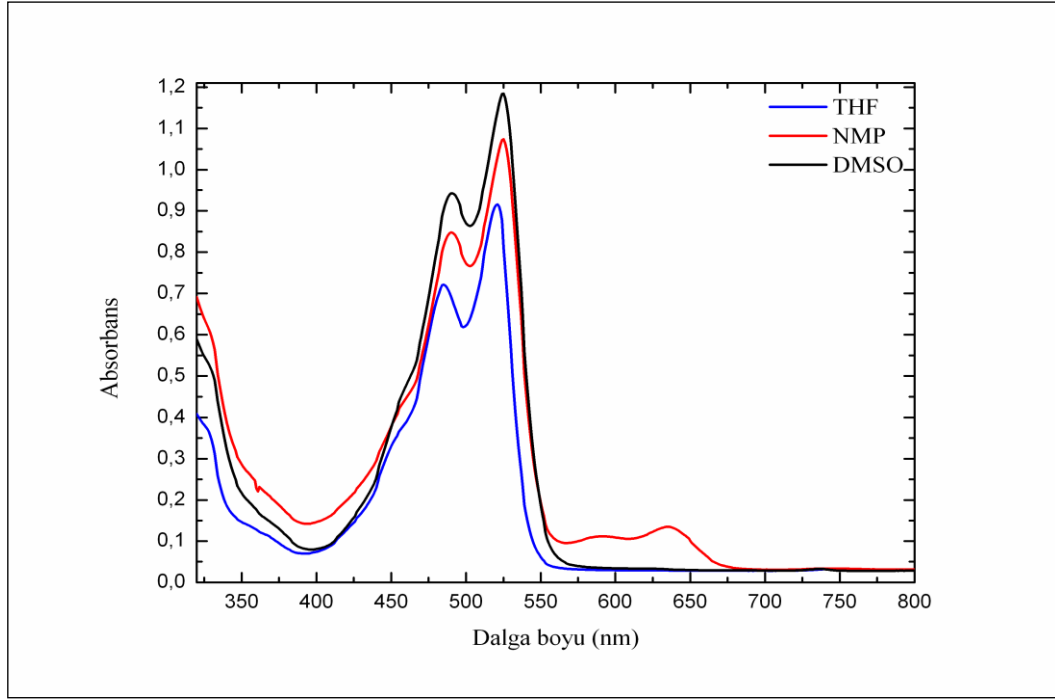
Bileşik III-5



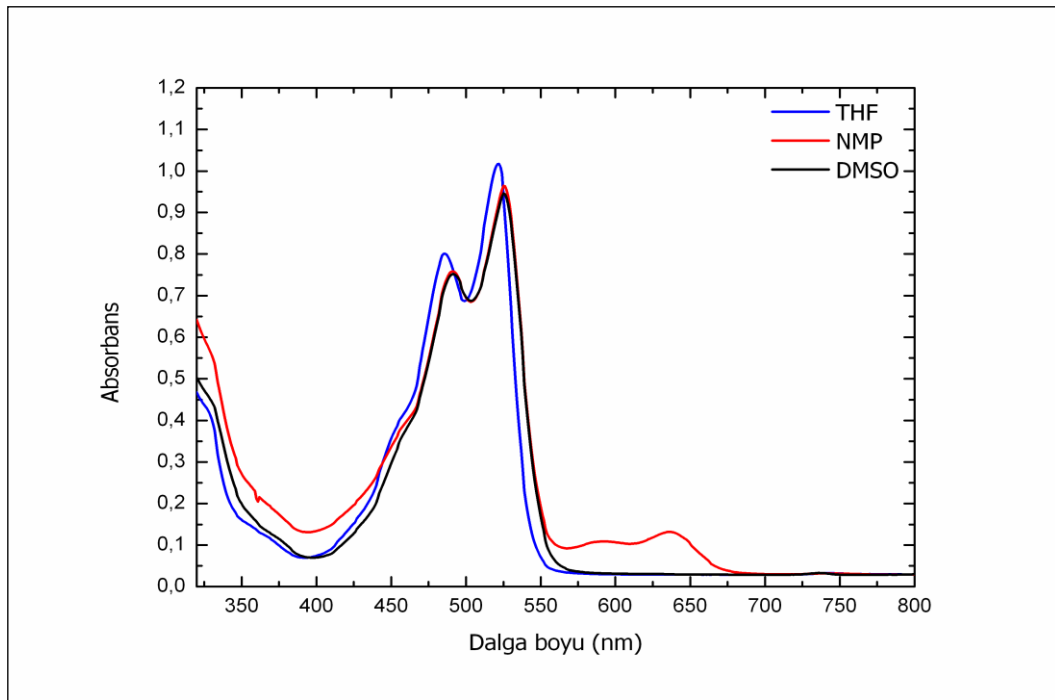
Bileşik III-6

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

IV. Seri Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

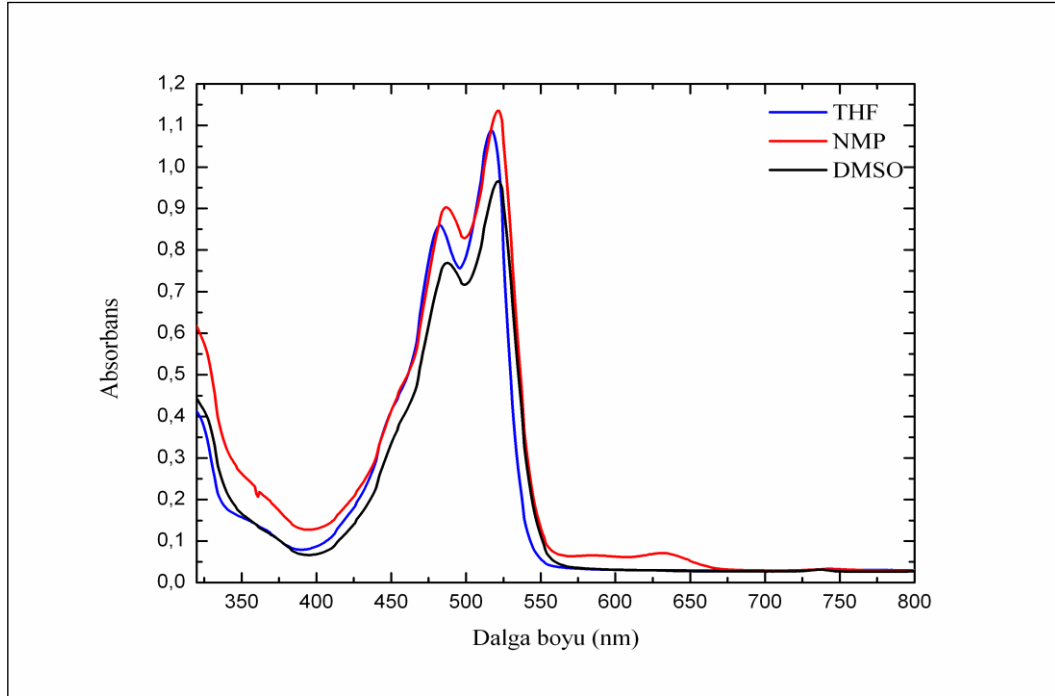


Bileşik IV-1

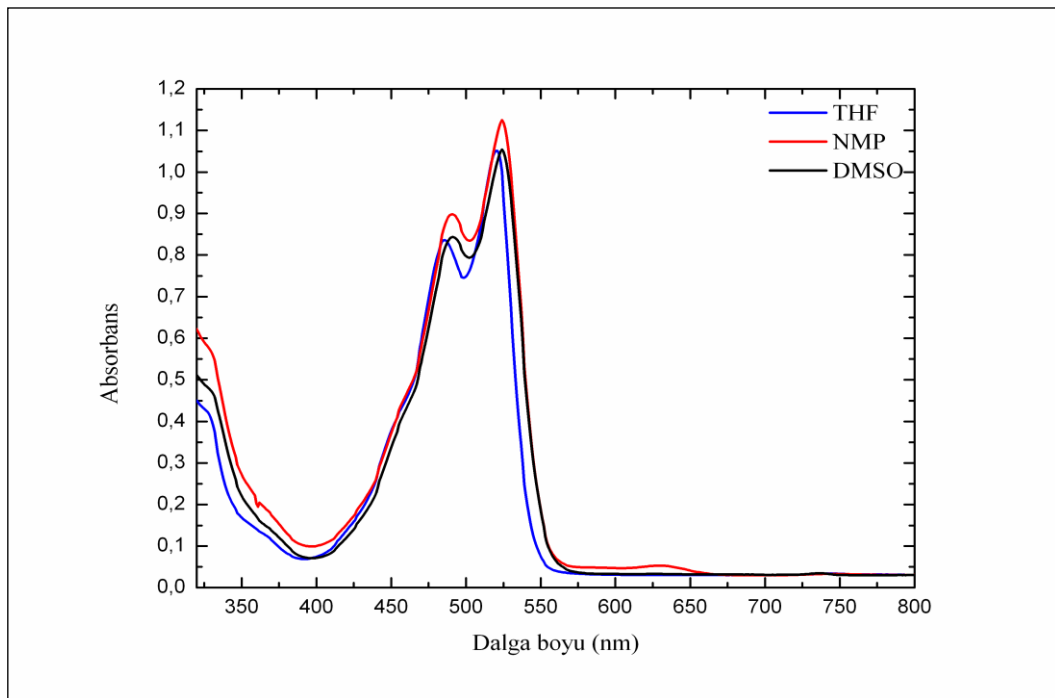


Bileşik IV-2

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

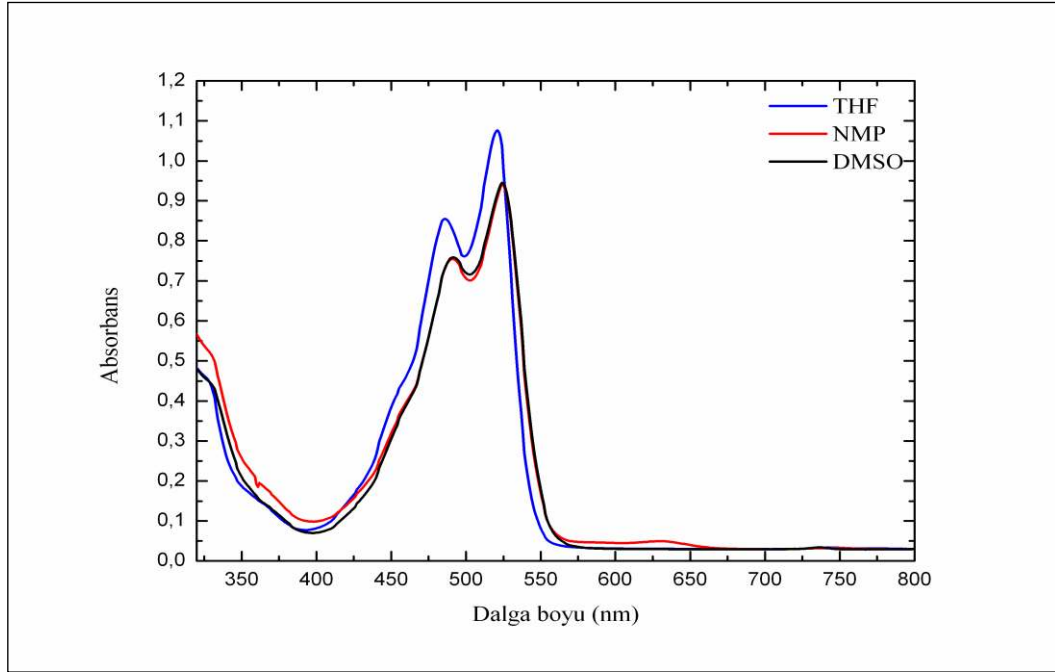


Bileşik IV-3

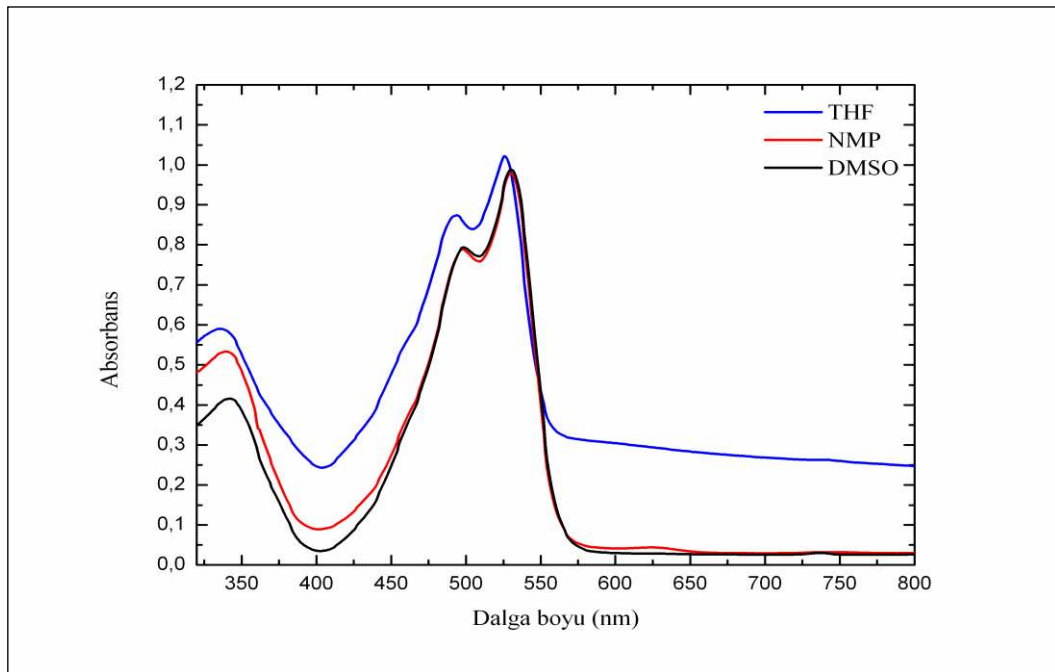


Bileşik IV-4

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi



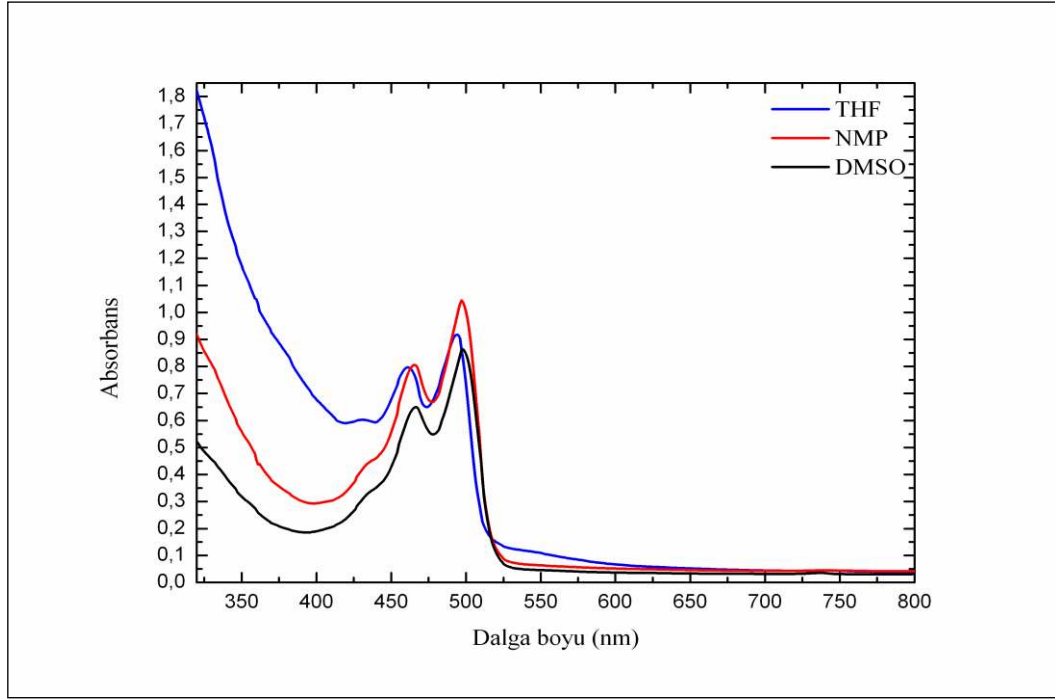
Bileşik IV-5



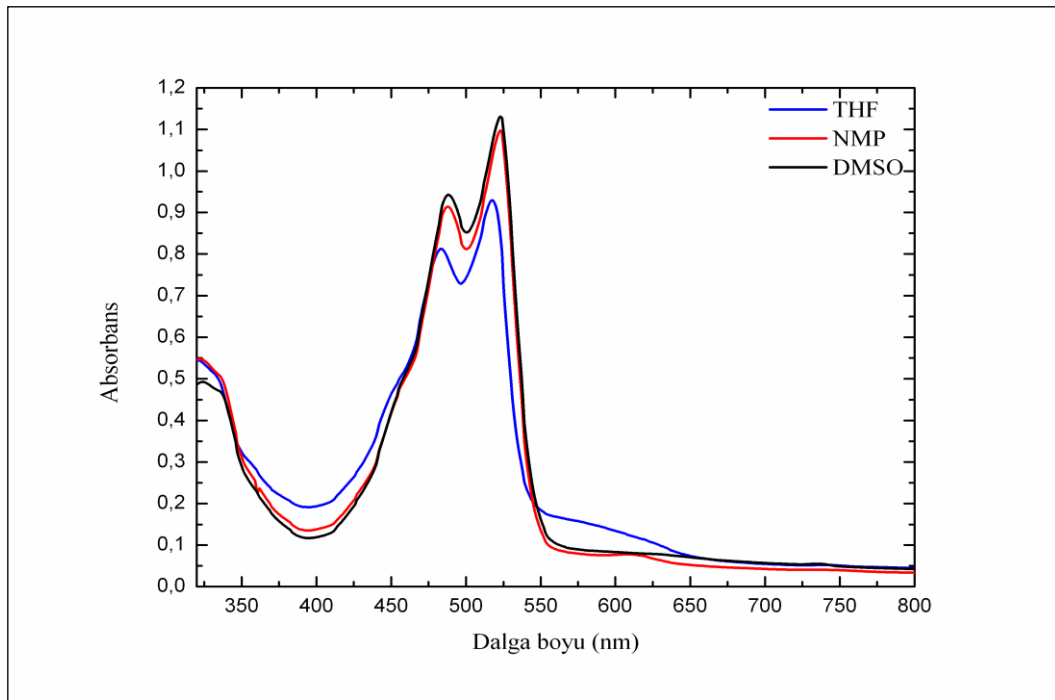
Bileşik IV-6

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

V. Seri Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

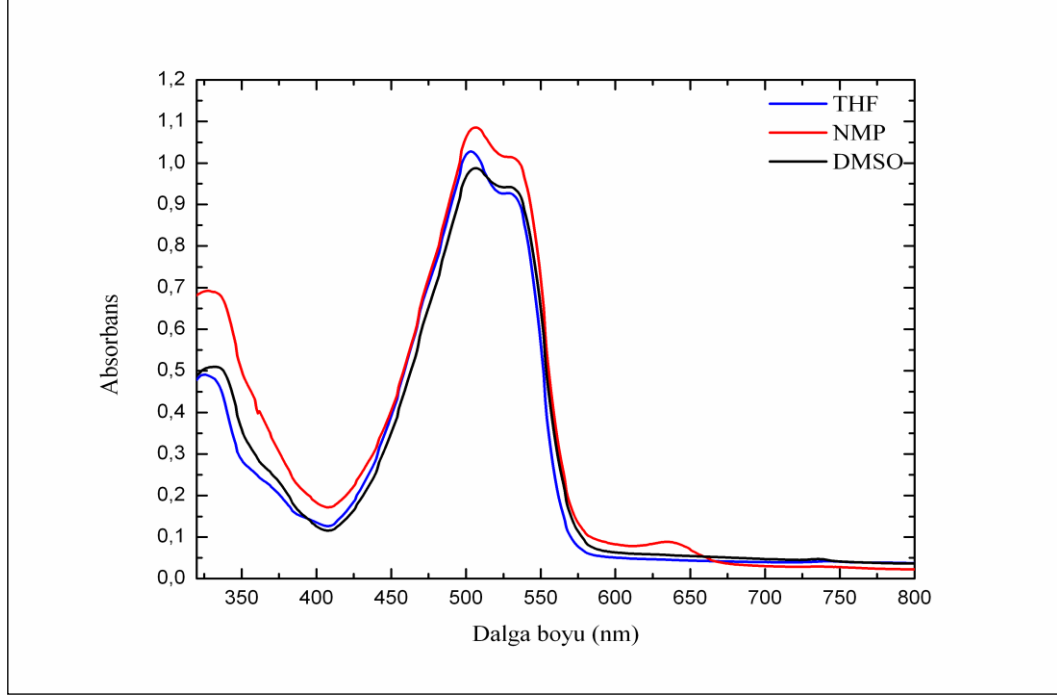


Bileşik V-1

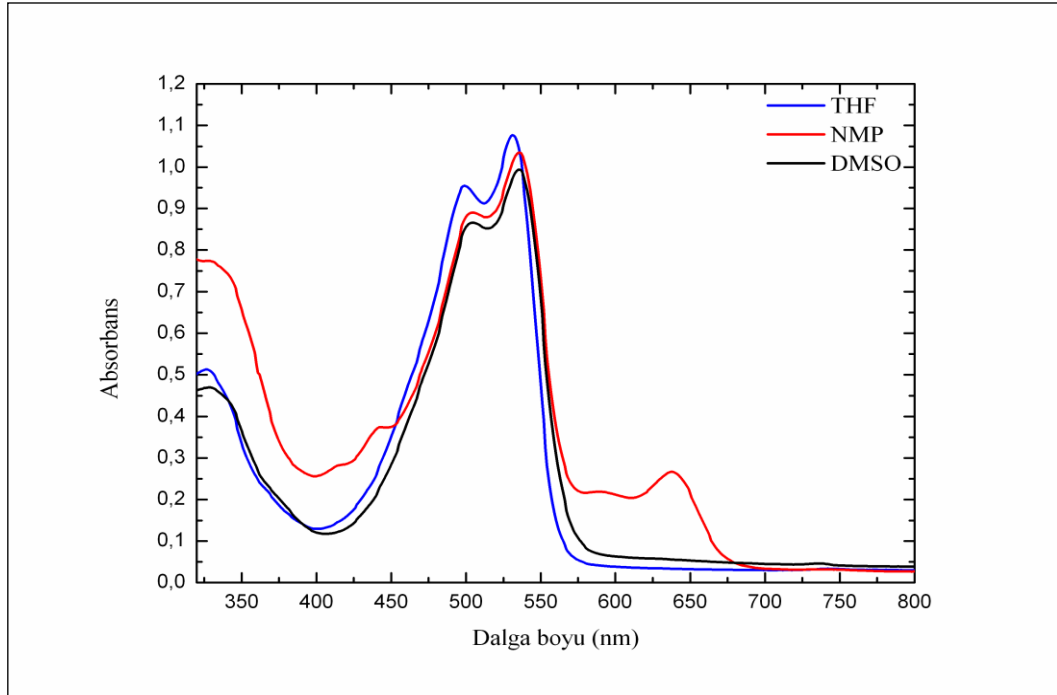


Bileşik V-2

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi



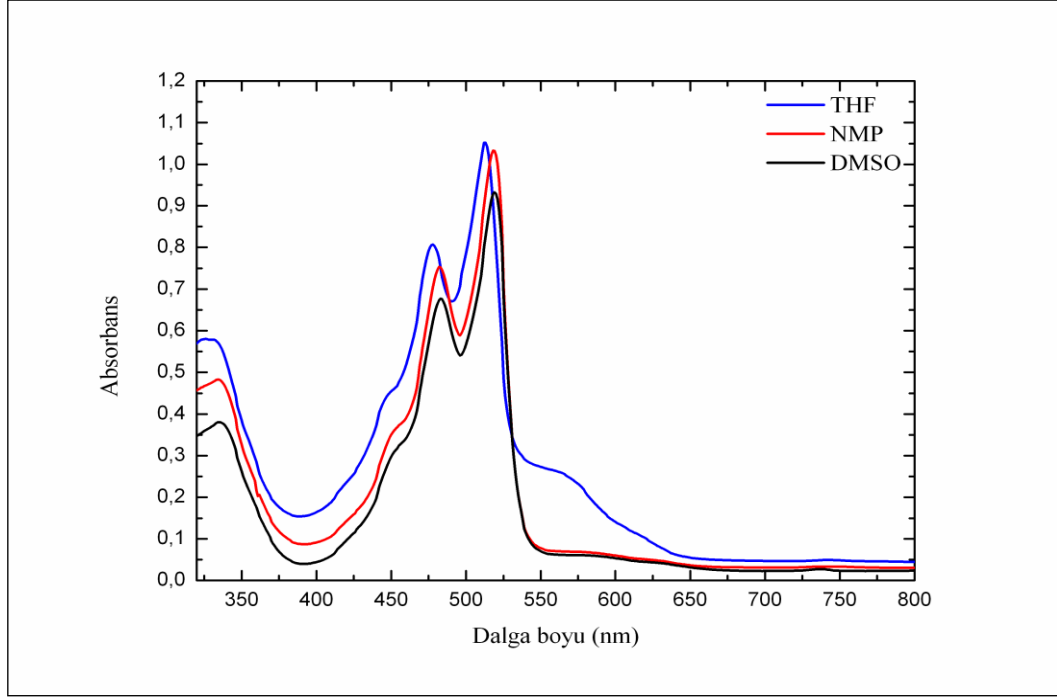
Bileşik V-3



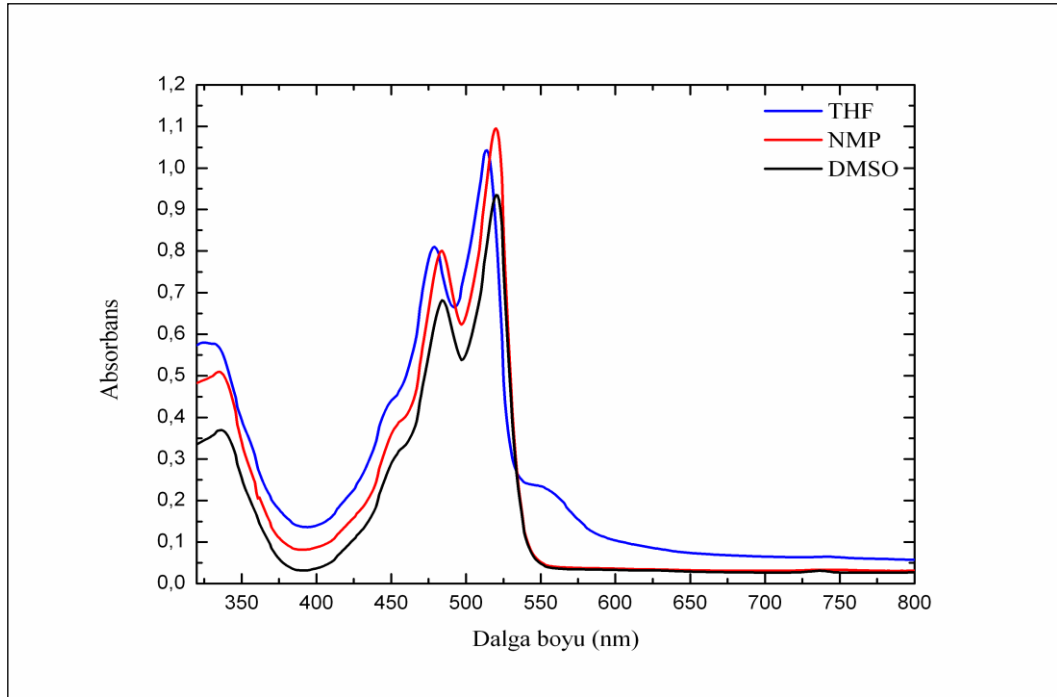
Bileşik V-4

EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi

VI. Seri Bileşiklerin Absorpsiyon Spektrumları Üzerine Çözücü Etkisi

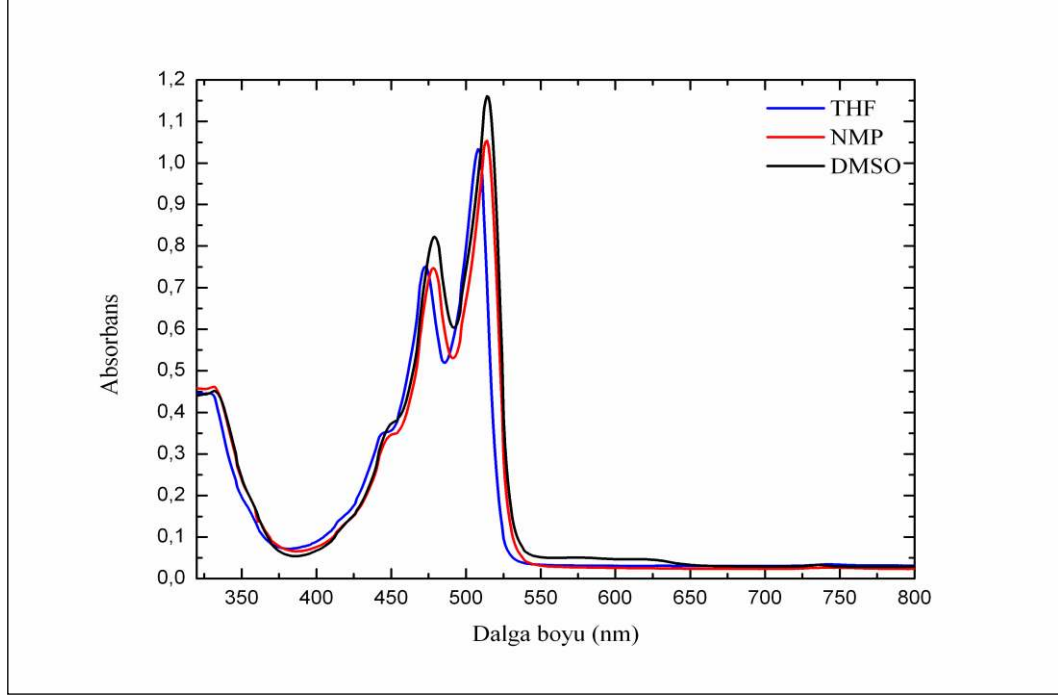


Bileşik VI-1



Bileşik VI-2

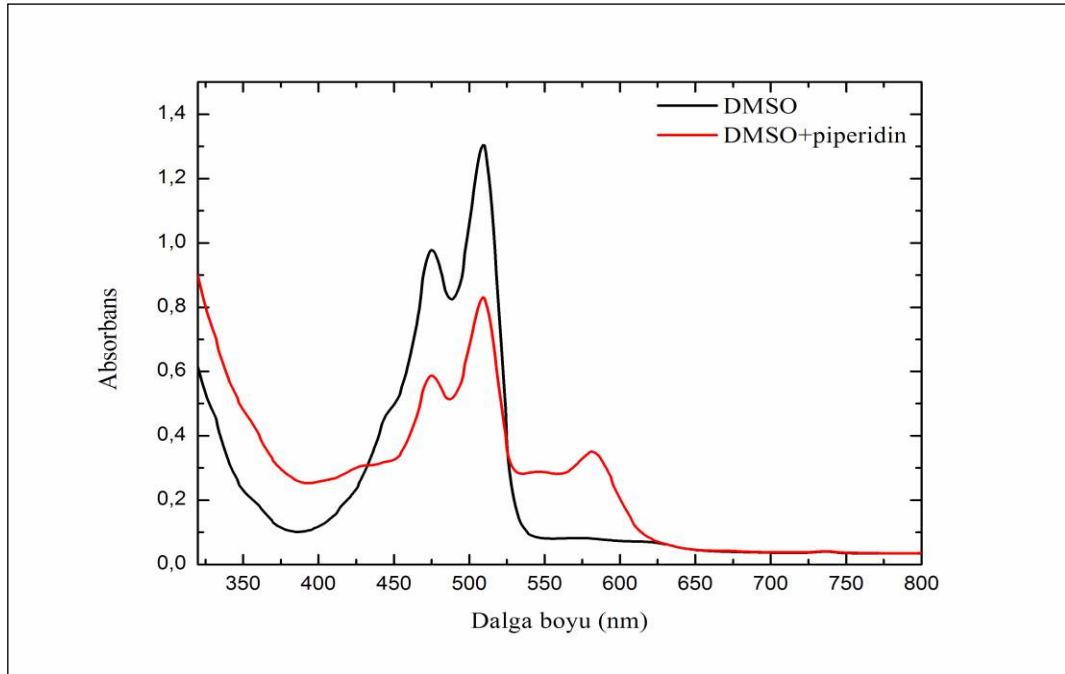
EK-1. (Devam) Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları üzerine çözücü etkisi



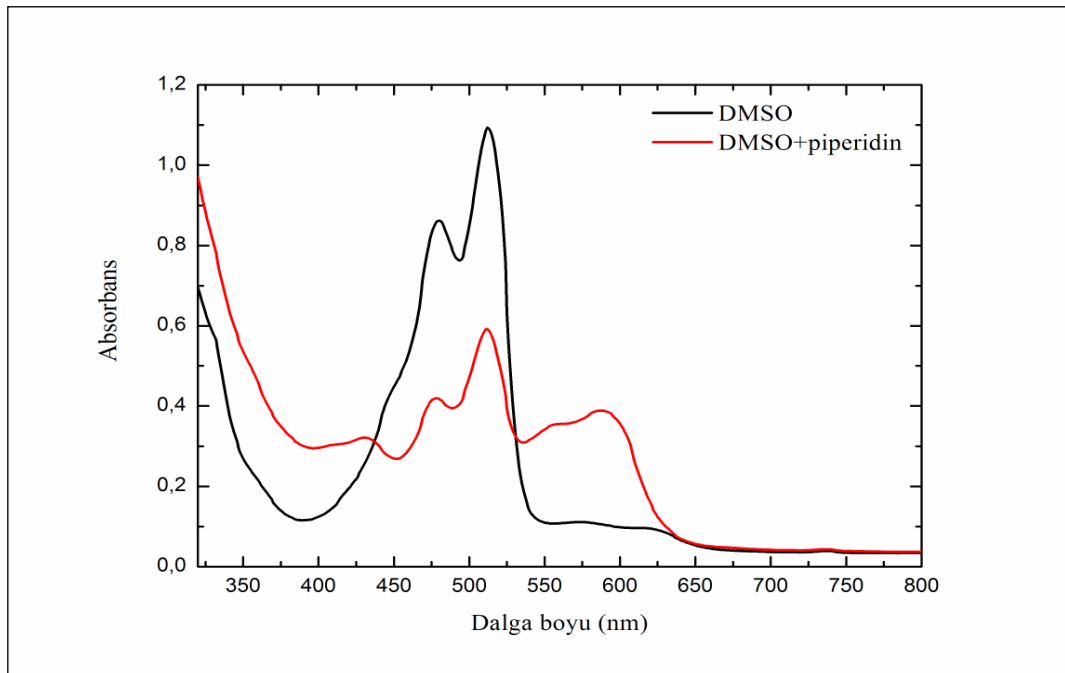
Bileşik VI-3

EK-2. Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

I. Seri Bileşiklerin DMSO İçindeki Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Baz Etkisi

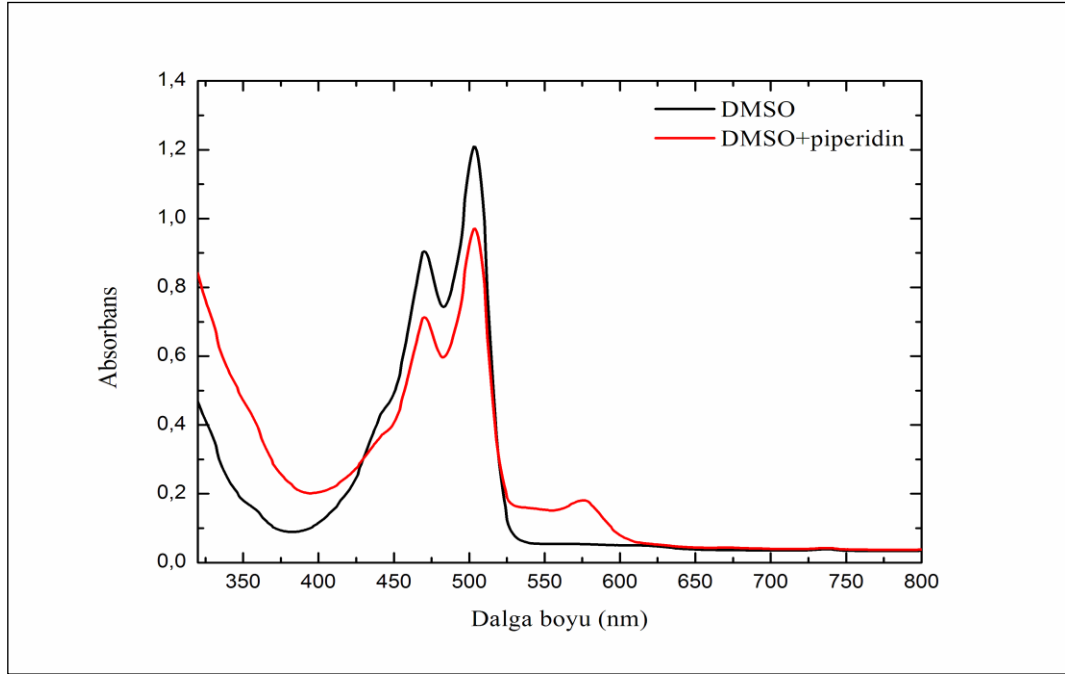


Bileşik I-1

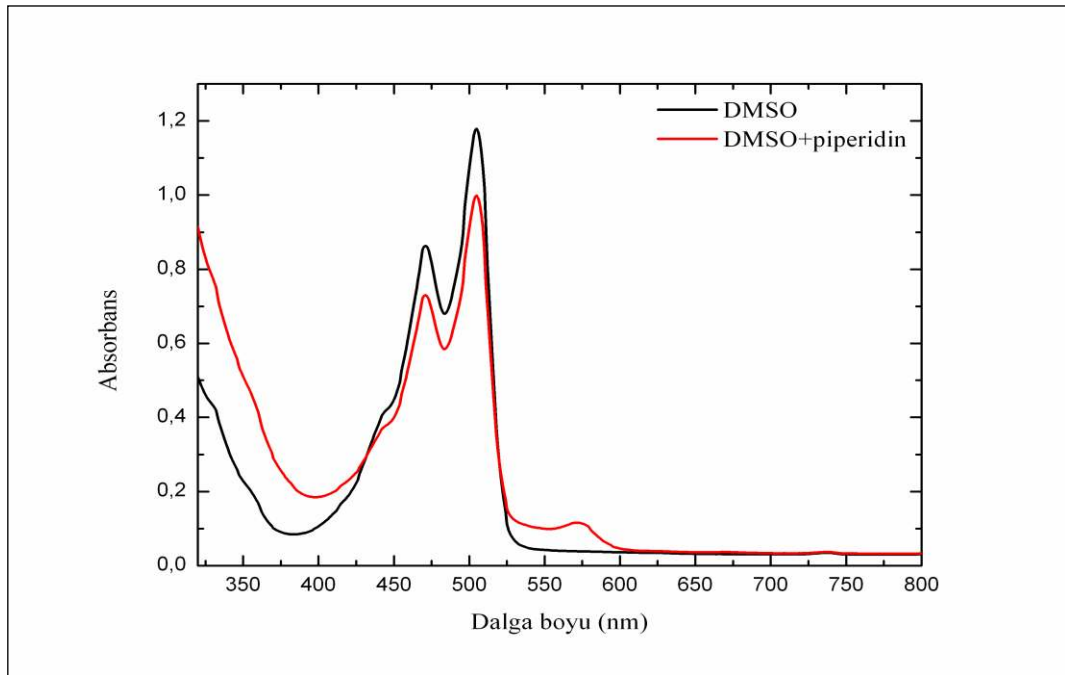


Bileşik I-2

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

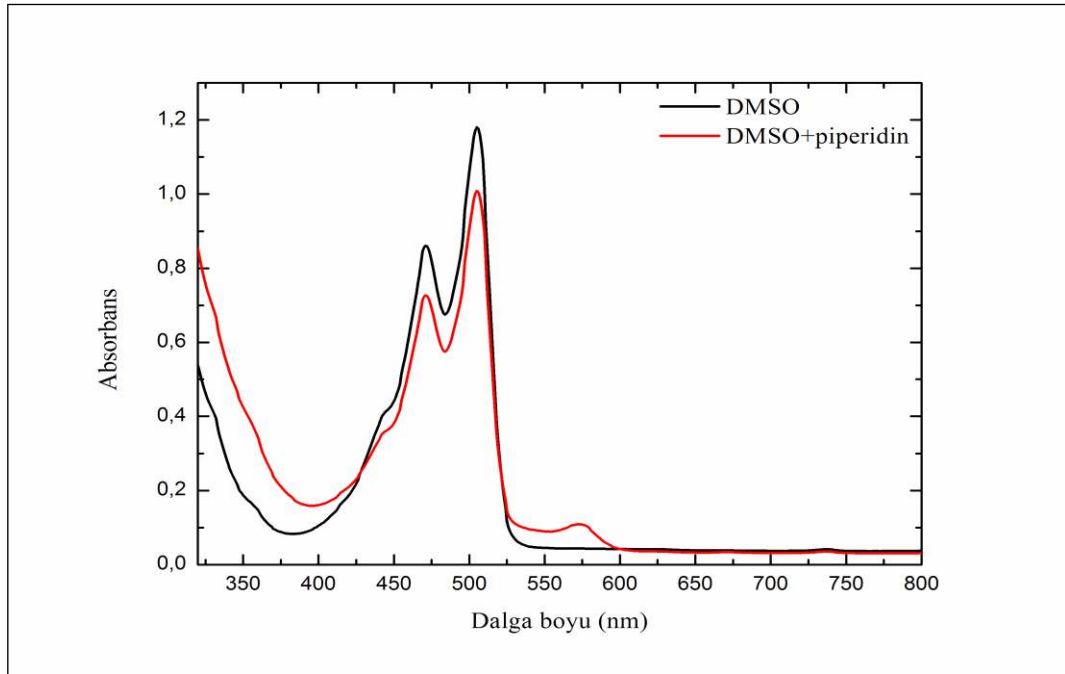


Bileşik I-3

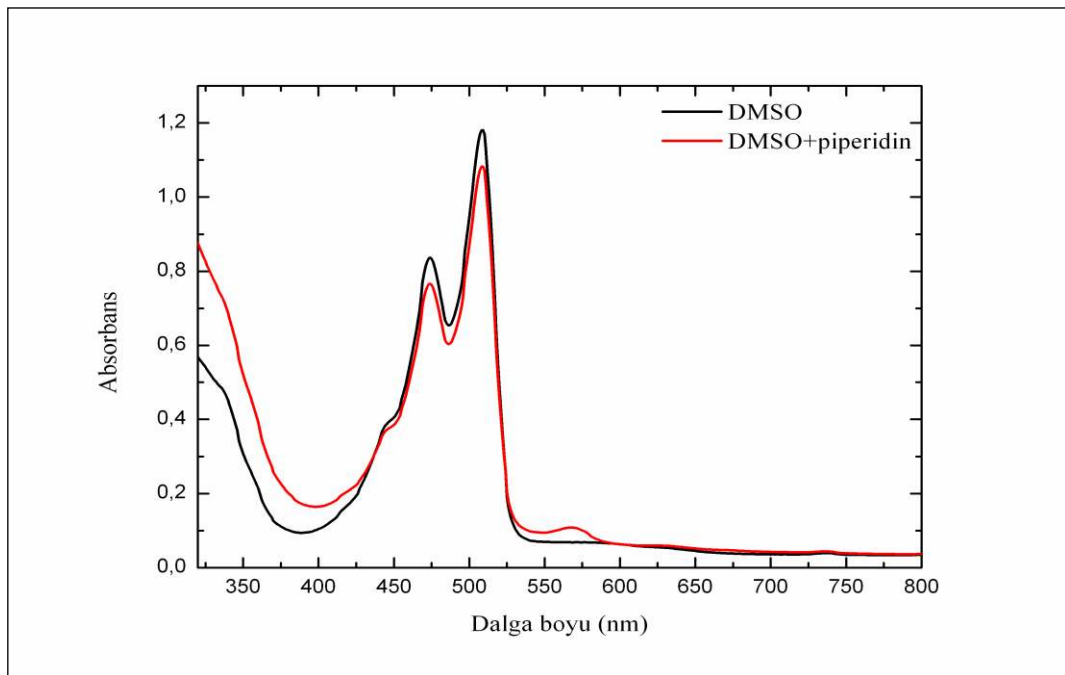


Bileşik I-4

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi



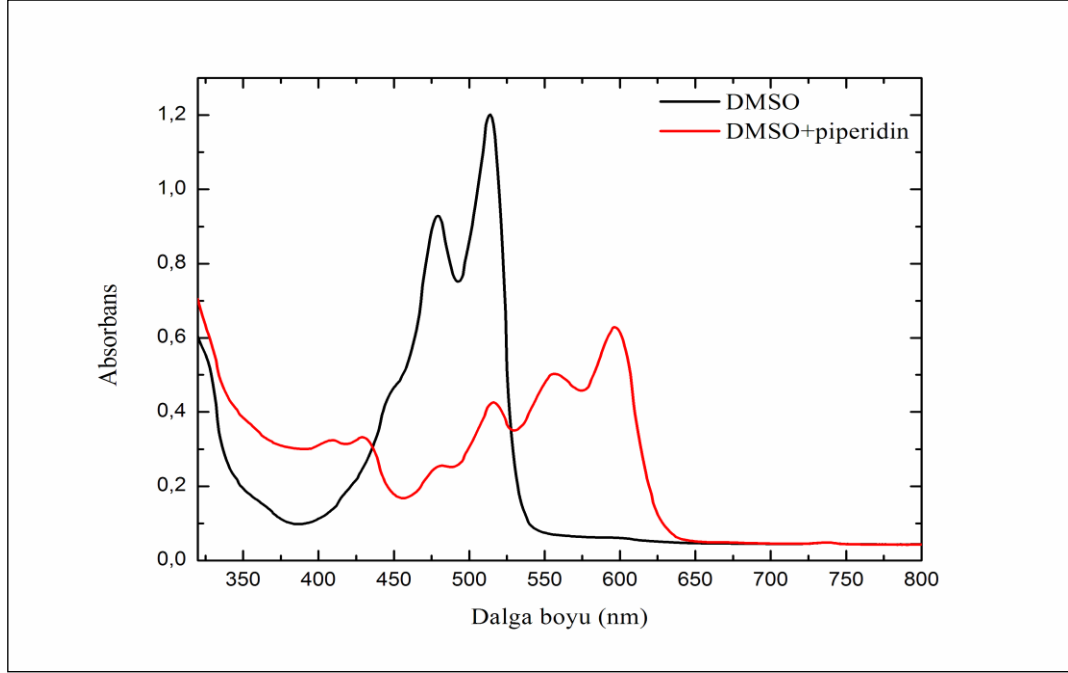
Bileşik I-5



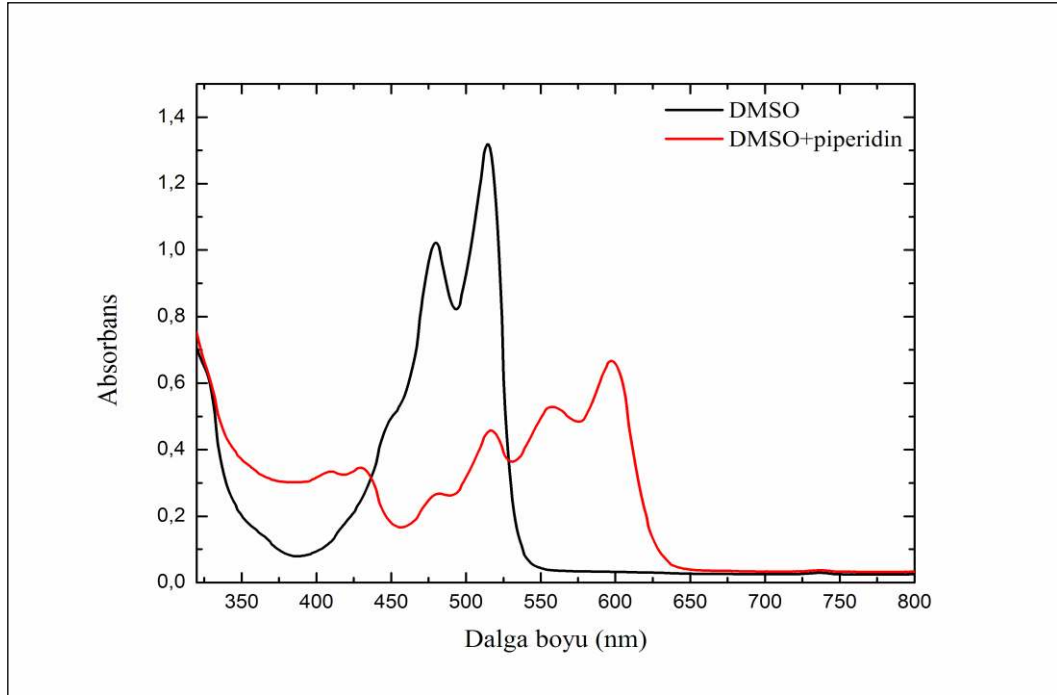
Bileşik I-6

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

II. Seri Bileşiklerin DMSO İçindeki Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Baz Etkisi

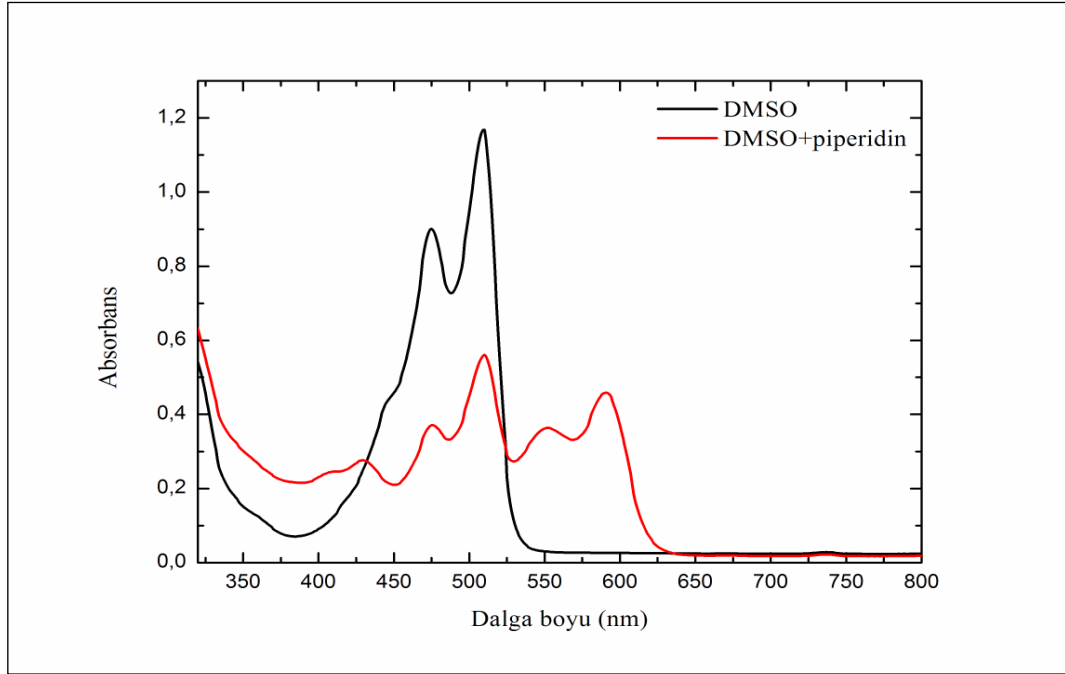


Bileşik II-1

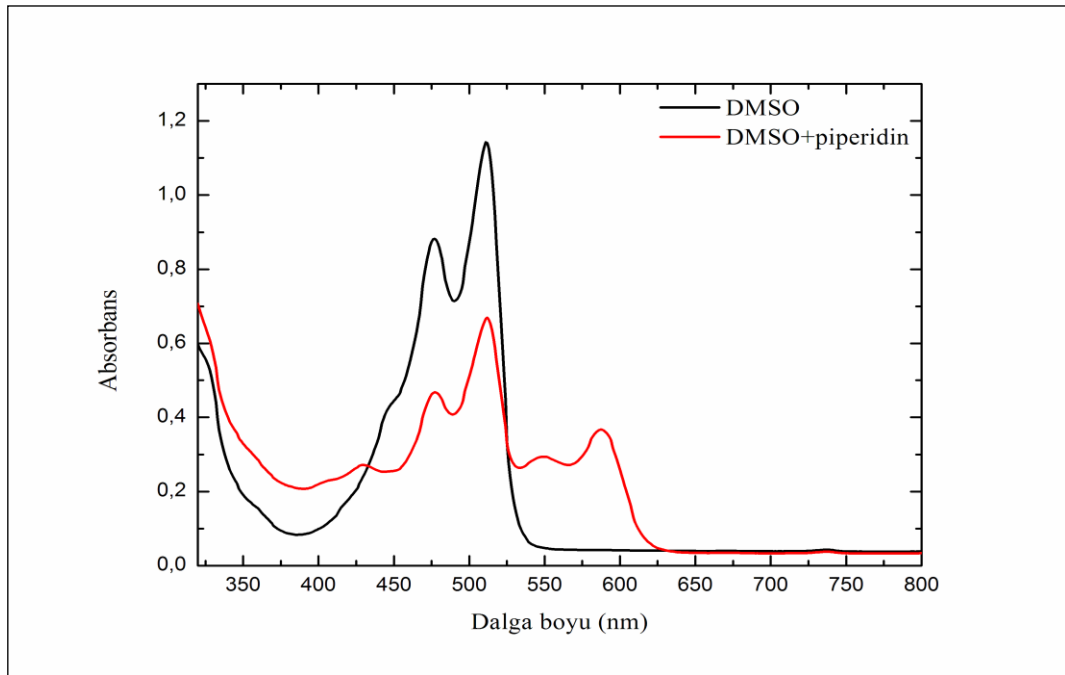


Bileşik II-2

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

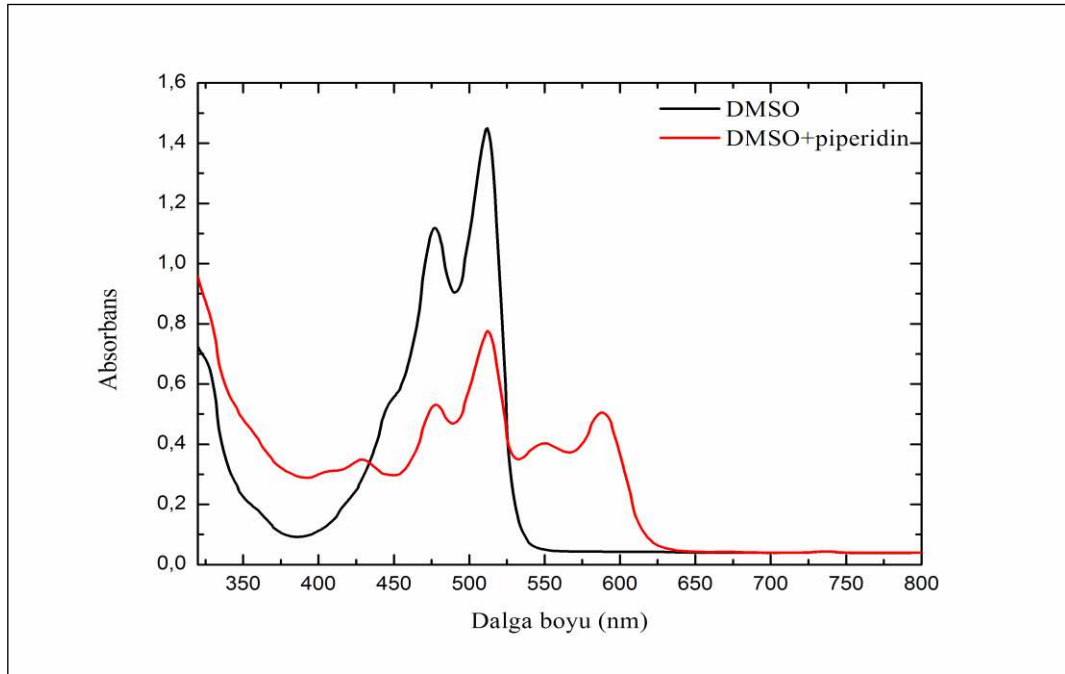


Bileşik II-3

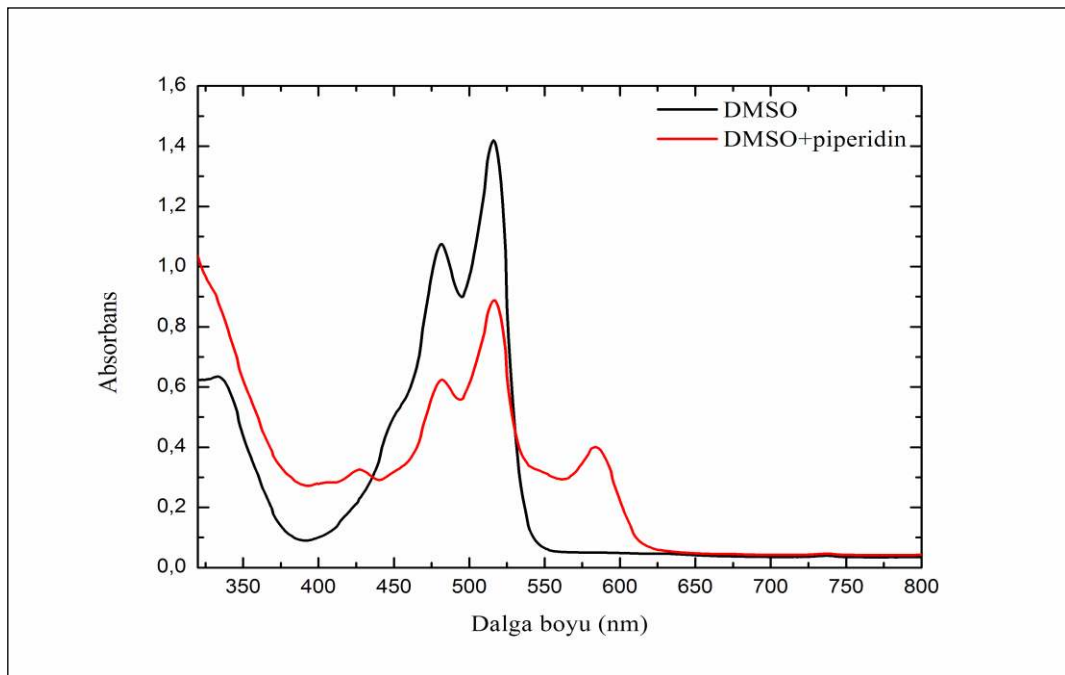


Bileşik II-4

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi



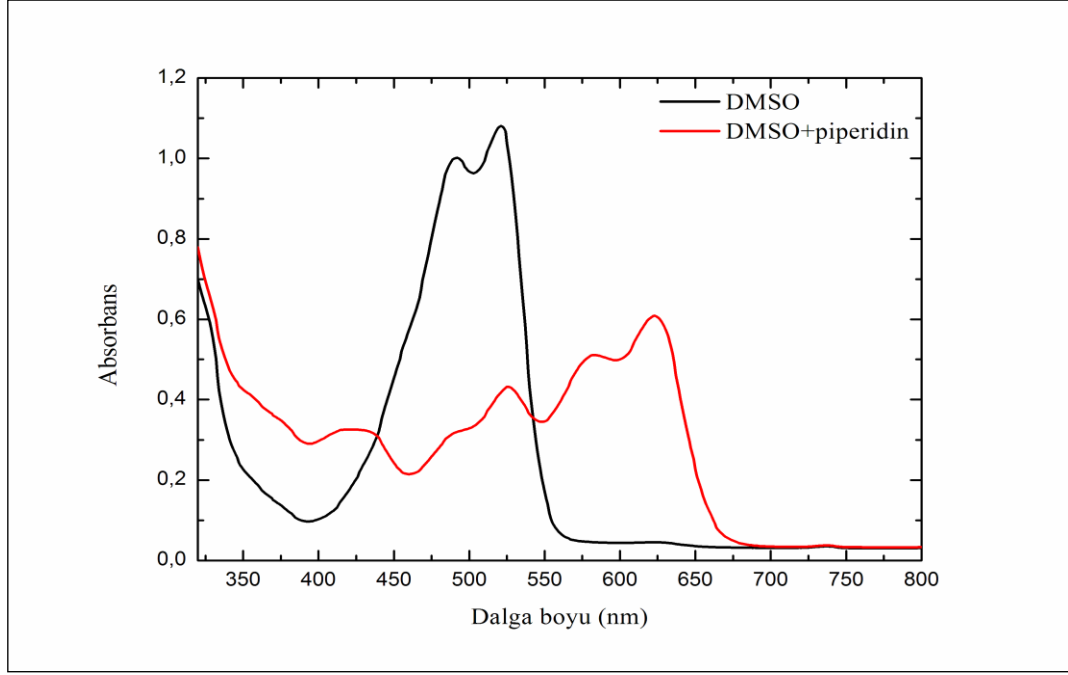
Bileşik II-5



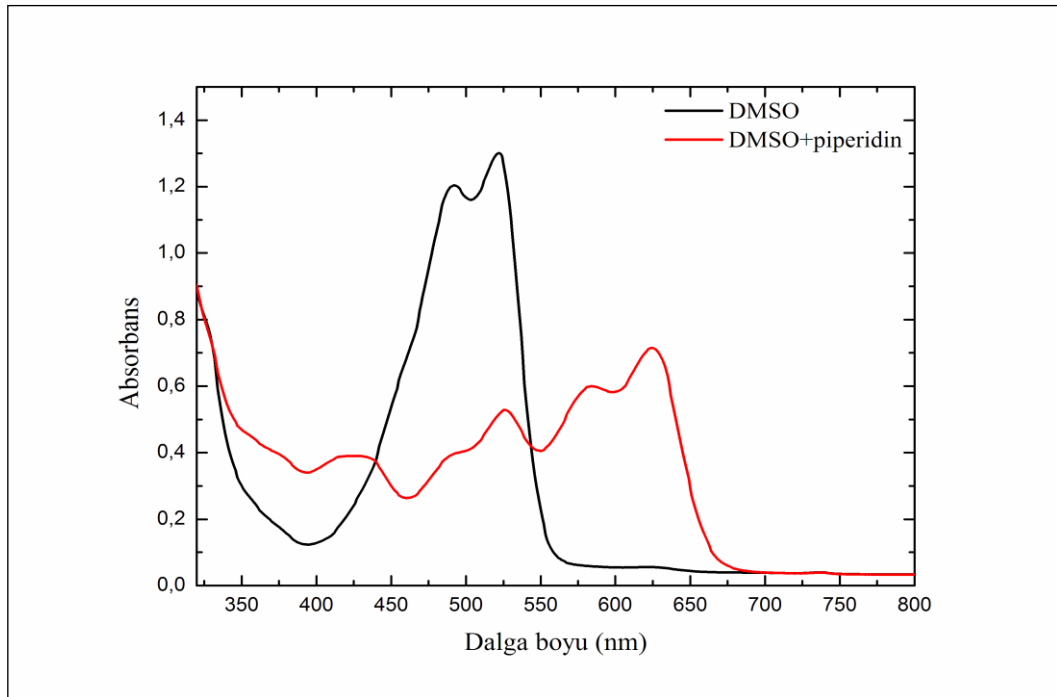
Bileşik II-6

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

III. Seri Bileşiklerin DMSO İçindeki Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Baz Etkisi

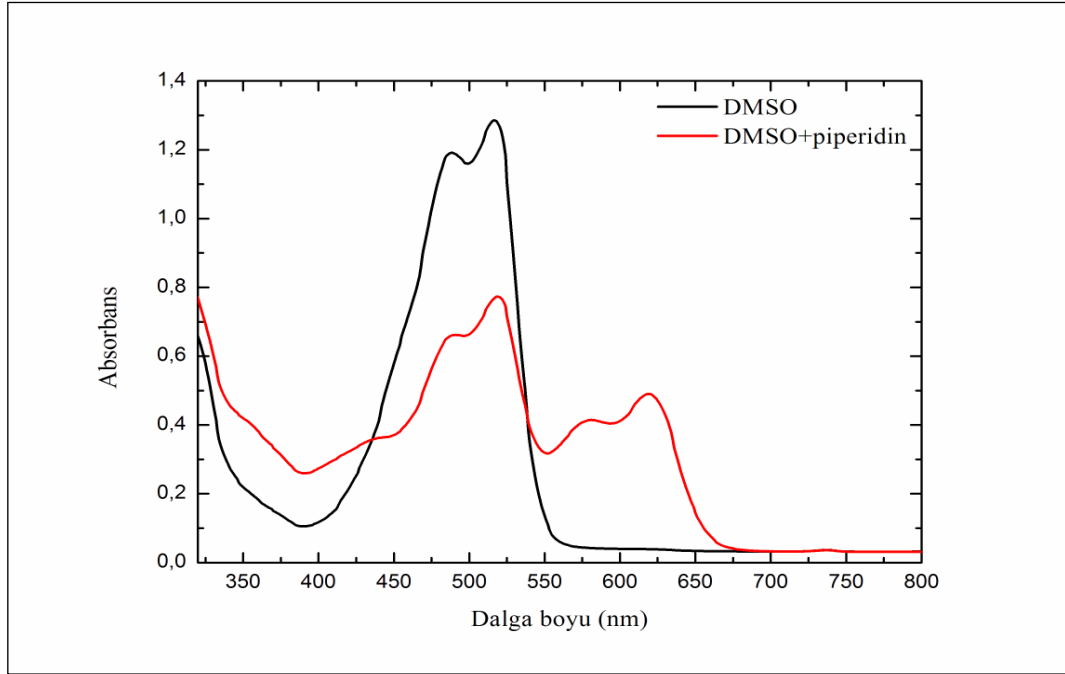


Bileşik III-1

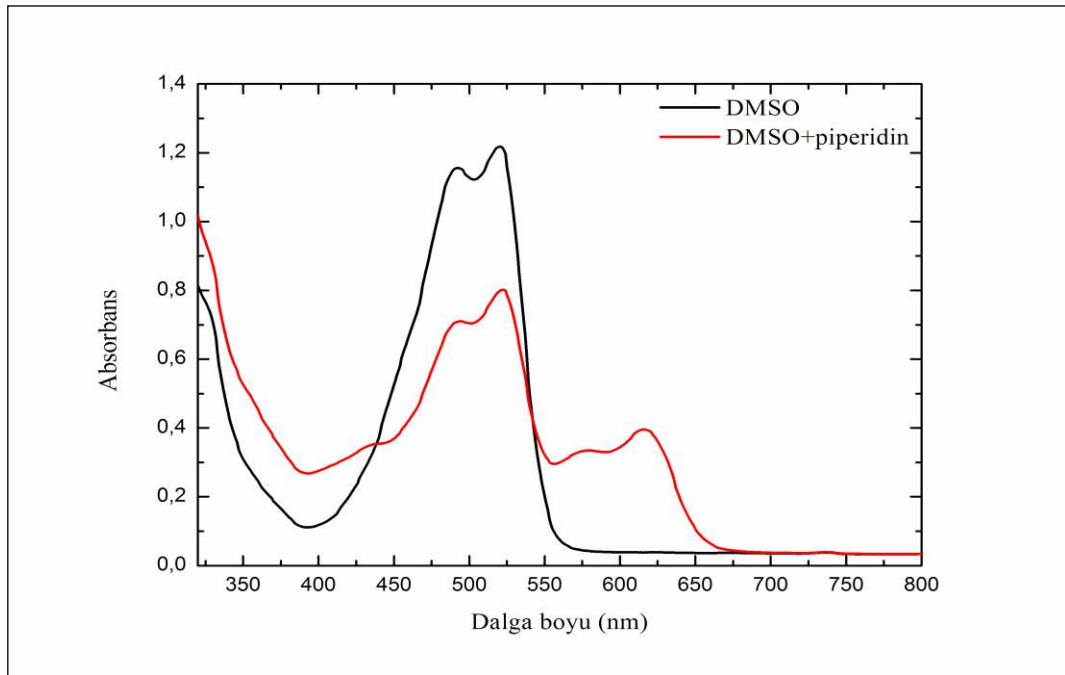


Bileşik III-2

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

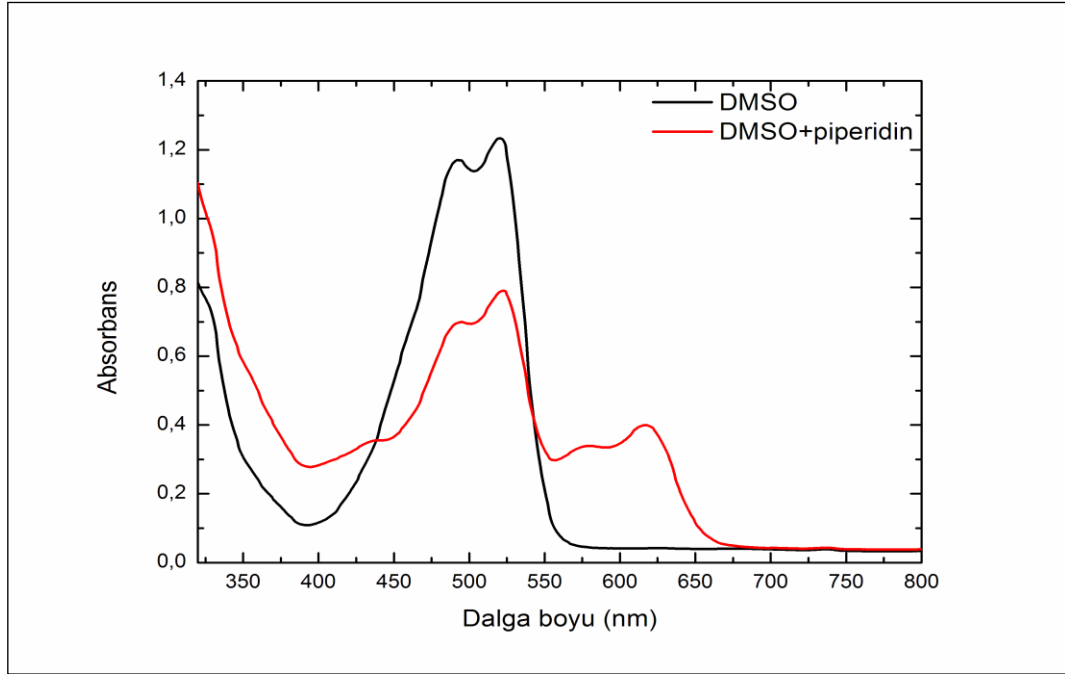


Bileşik III-3

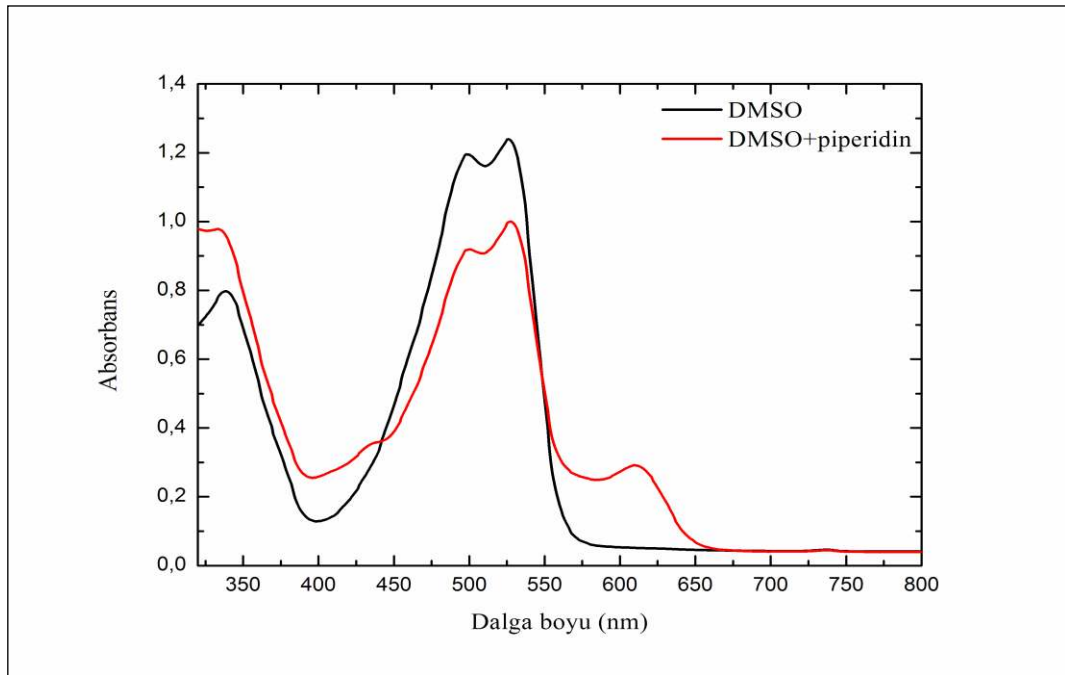


Bileşik III-4

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi



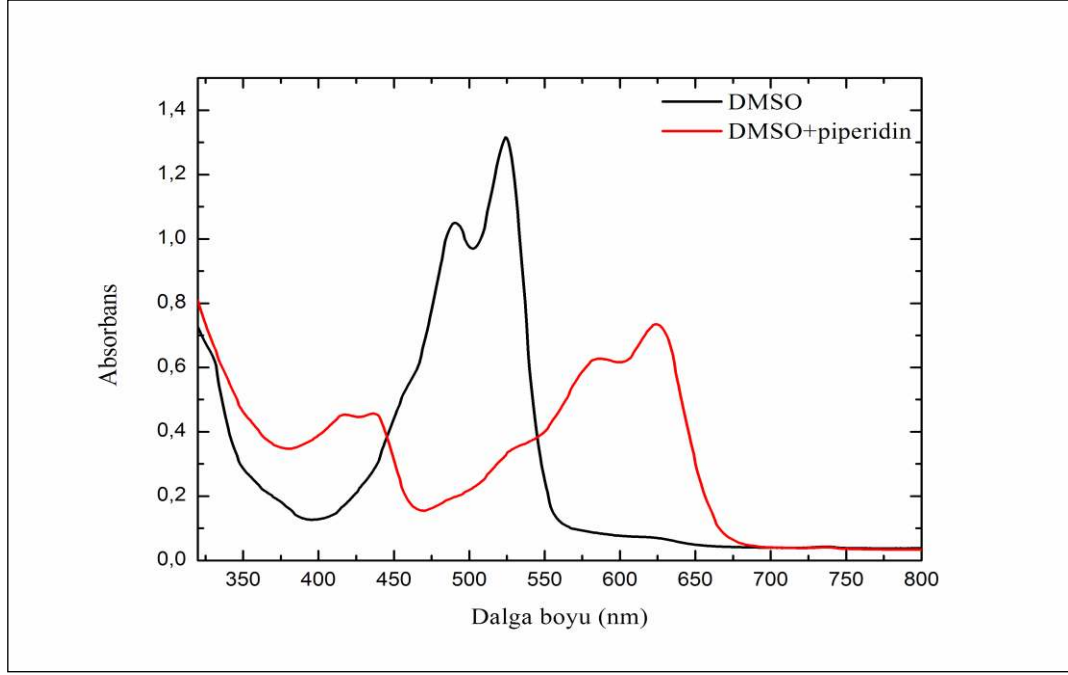
Bileşik III-5



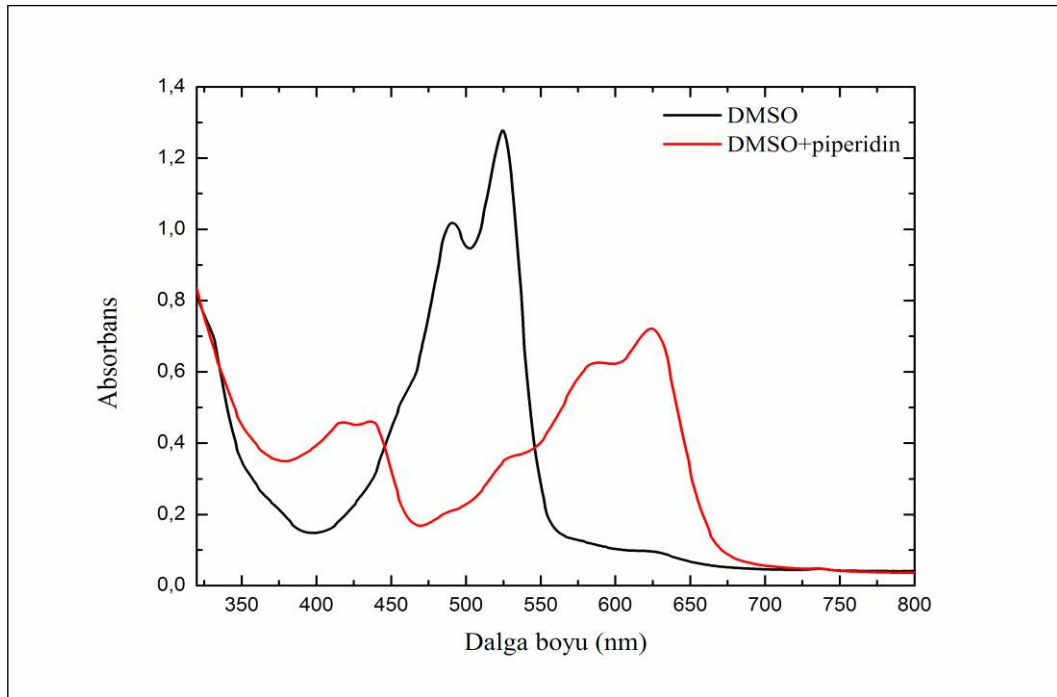
Bileşik III-6

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

IV. Seri Bileşiklerin DMSO İçindeki Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Baz Etkisi

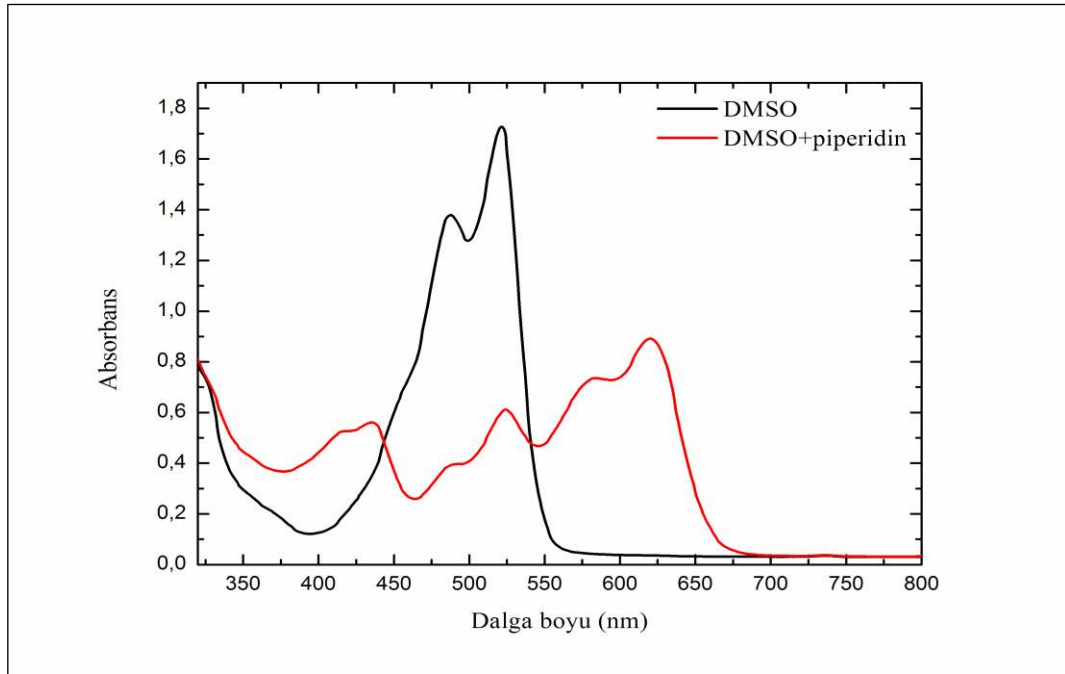


Bileşik IV-1

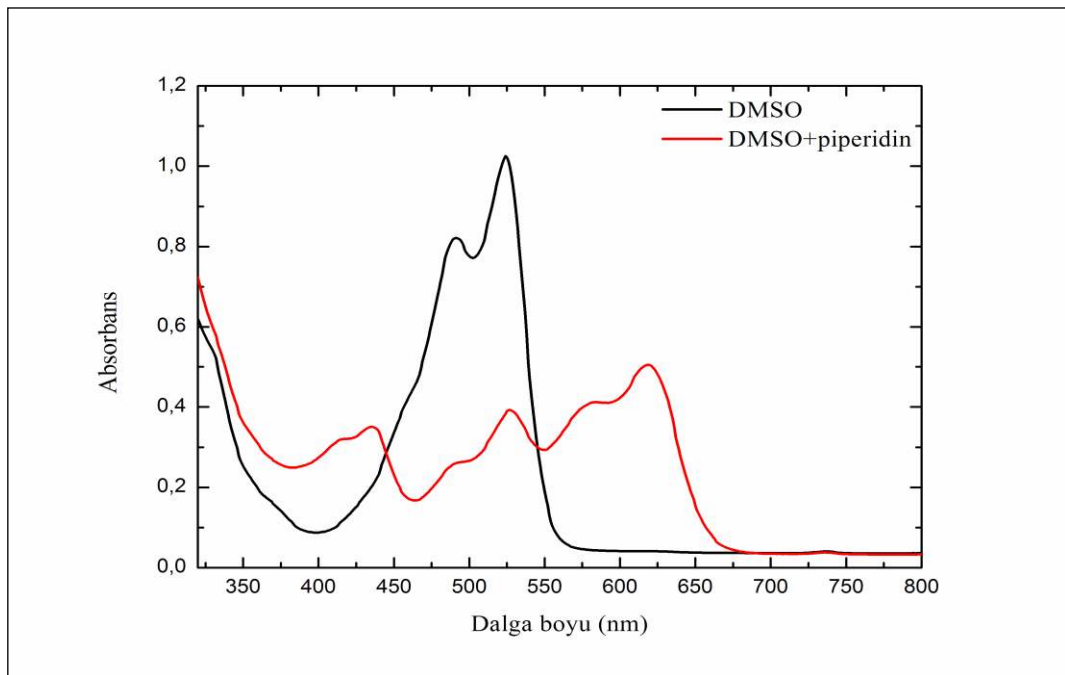


Bileşik IV-2

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

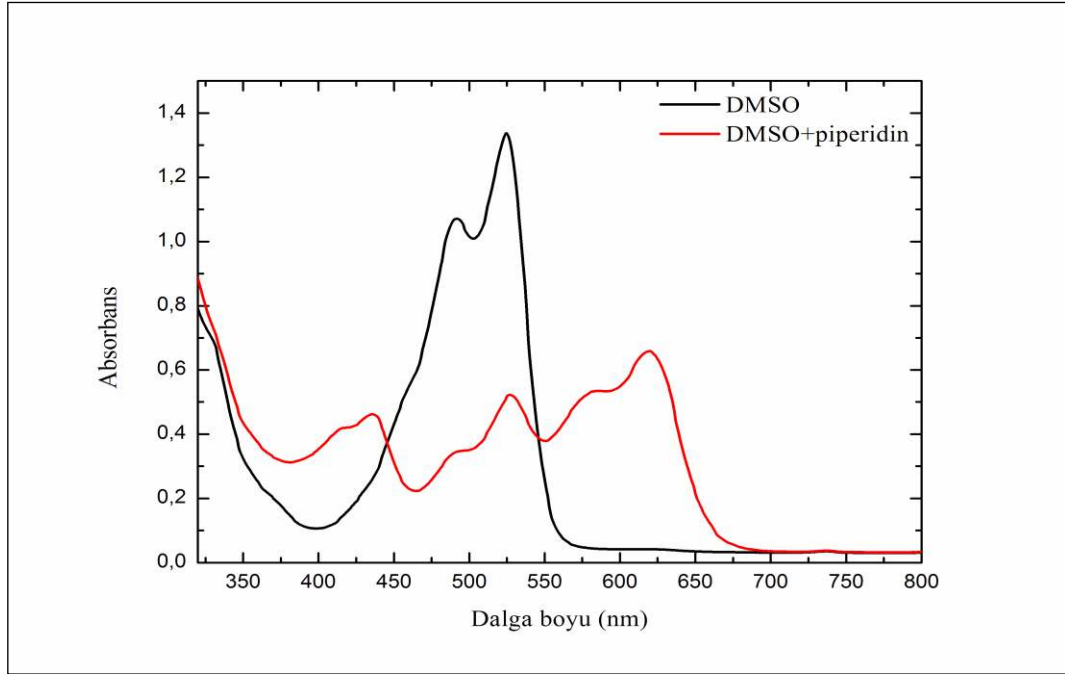


Bileşik IV-3

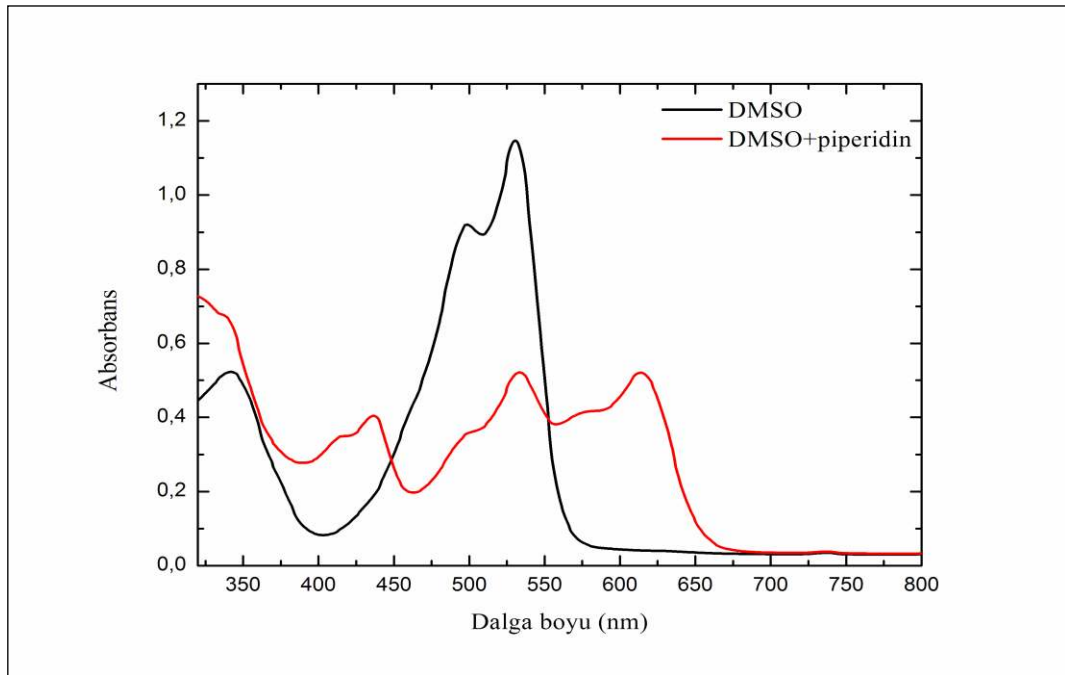


Bileşik IV-4

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi



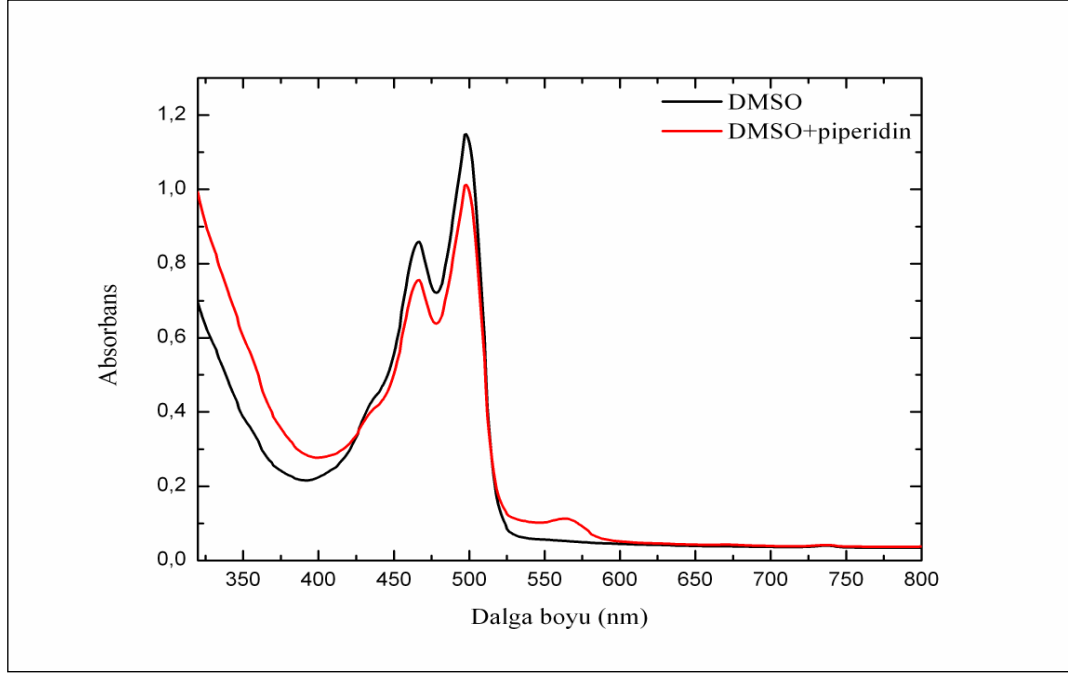
Bileşik IV-5



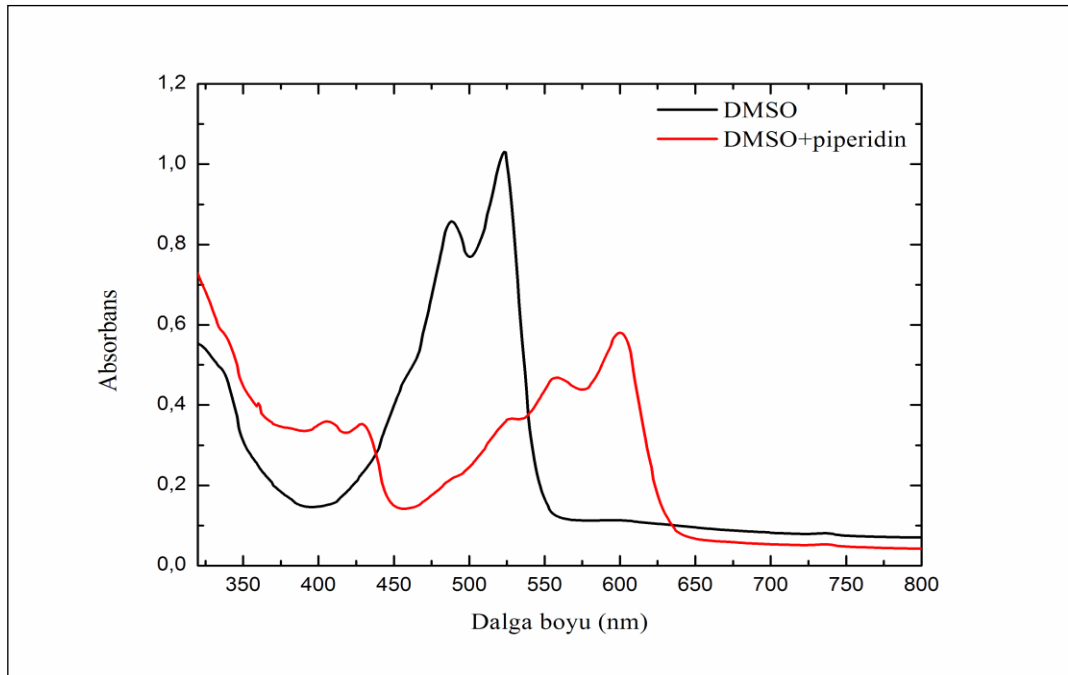
Bileşik IV-6

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

V. Seri Bileşiklerin DMSO İçindeki Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Baz Etkisi

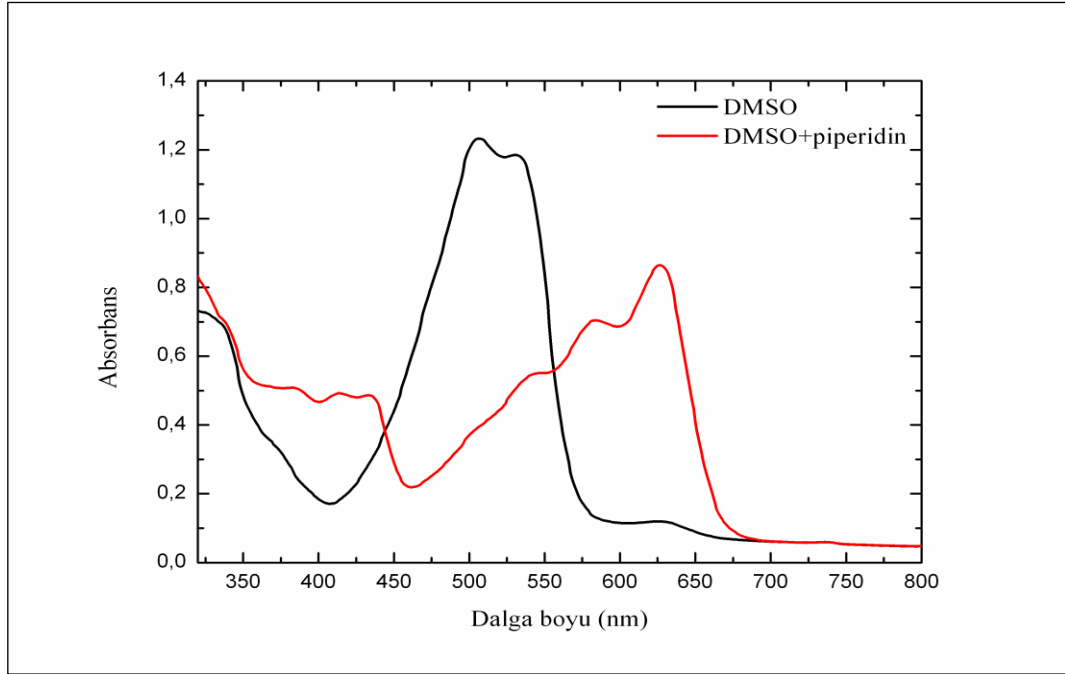


Bileşik V-1

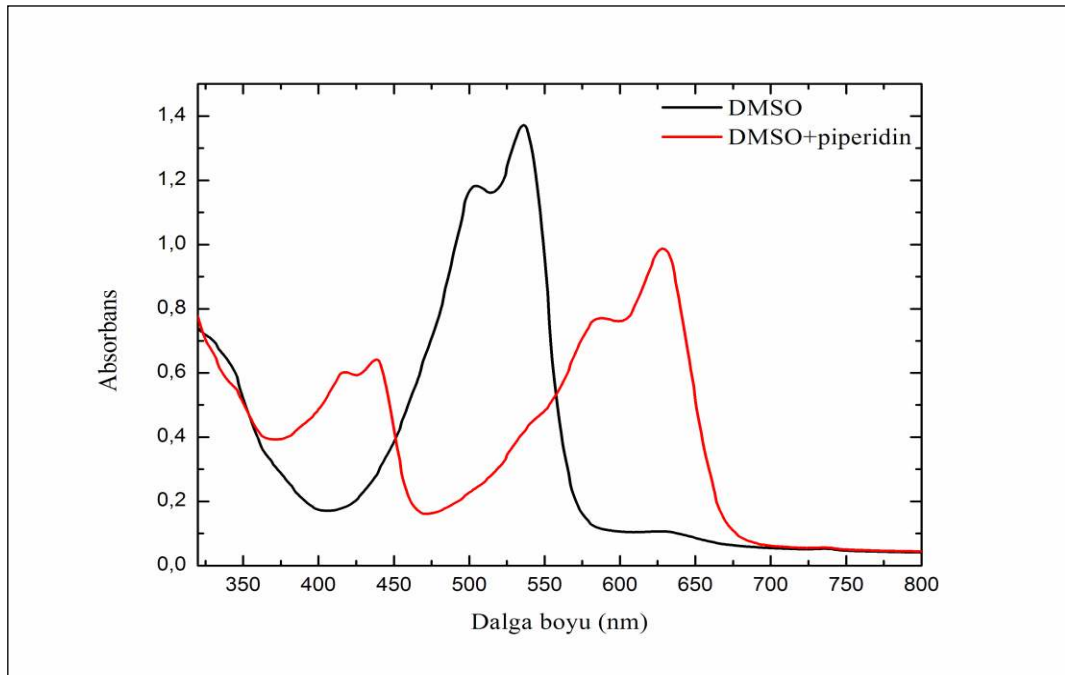


Bileşik V-2

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi



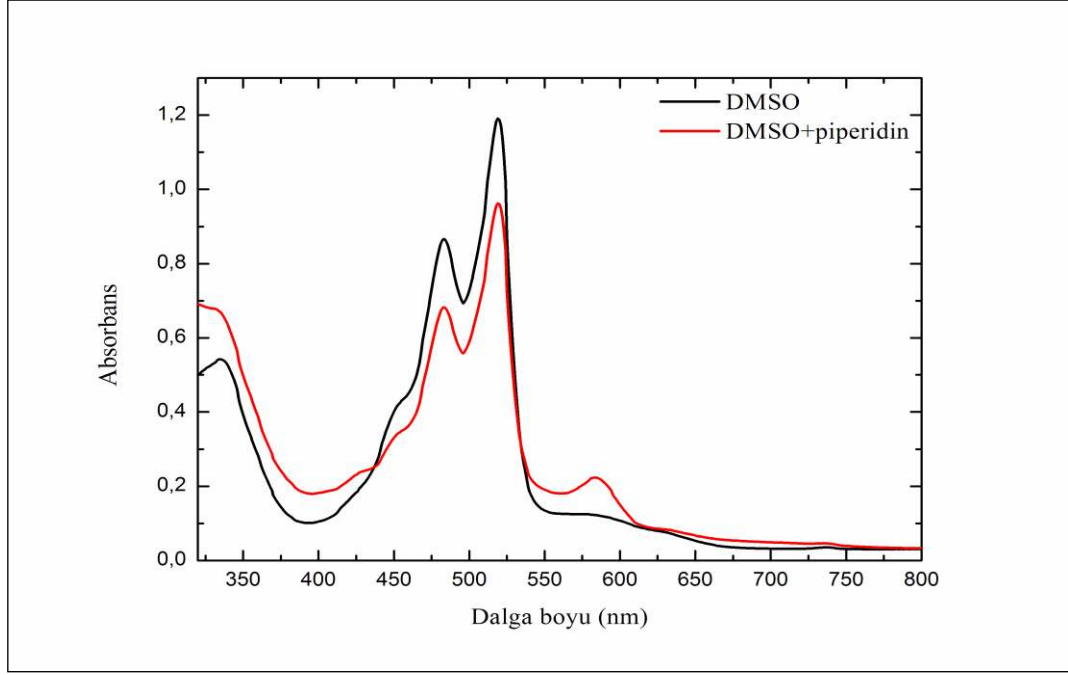
Bileşik V-3



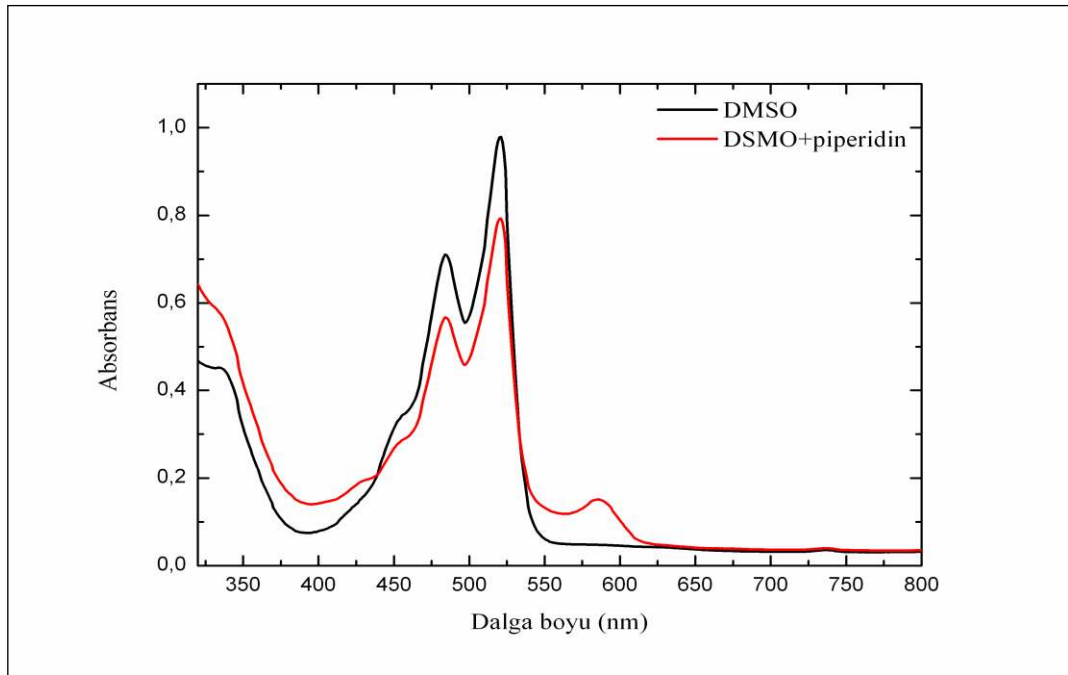
Bileşik V-4

EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi

VI. Seri Bileşiklerin DMSO İçindeki Absorpsiyon Maksimumları Üzerine Baz Etkisi

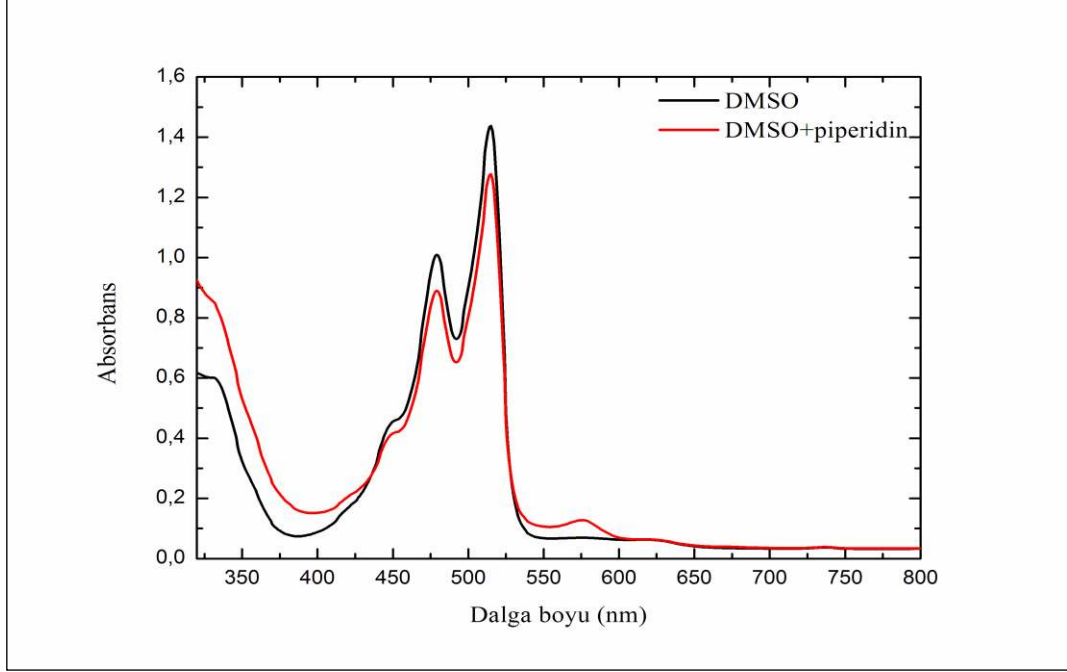


Bileşik VI-1



Bileşik VI-2

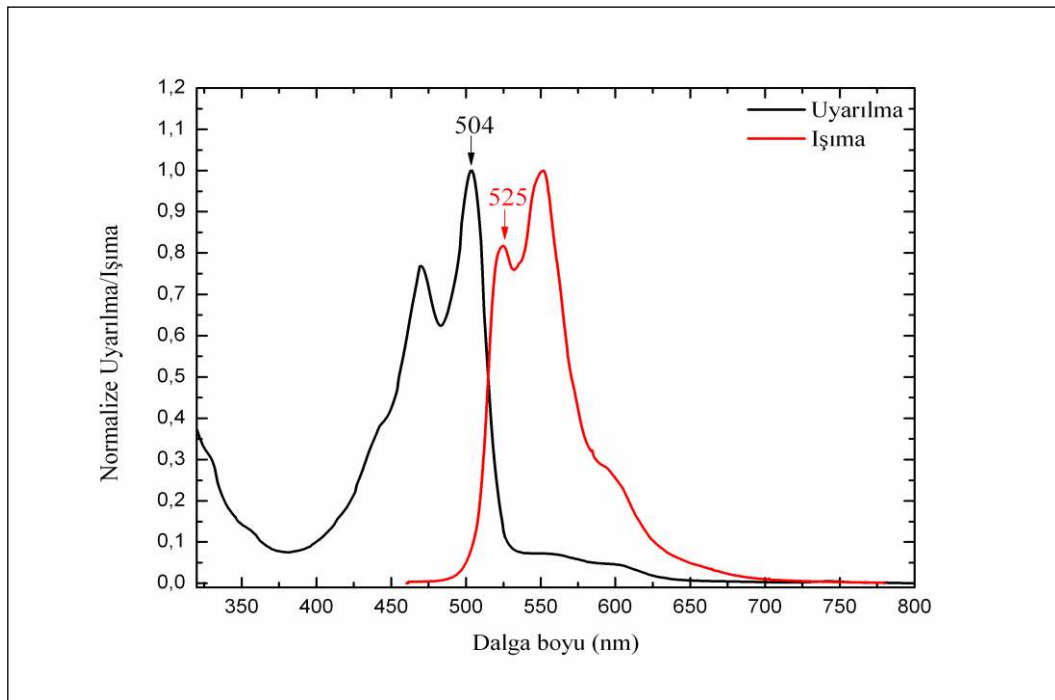
EK-2.(Devam)Bileşiklerin absorpsiyon maksimumları üzerine baz etkisi



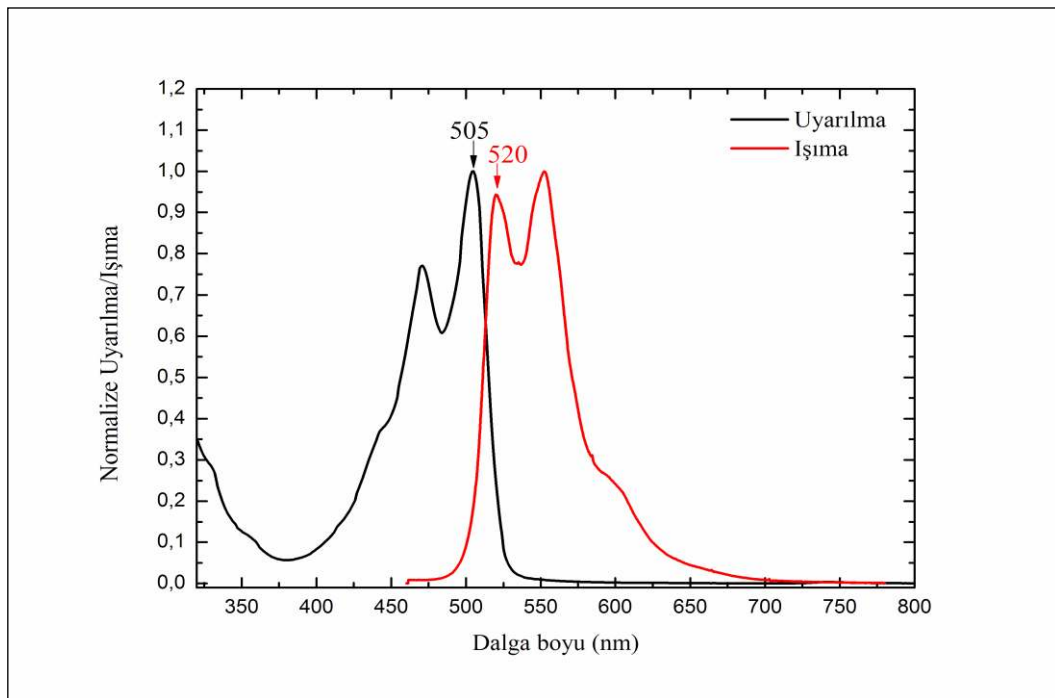
Bileşik VI-3

EK-3. Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

I. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

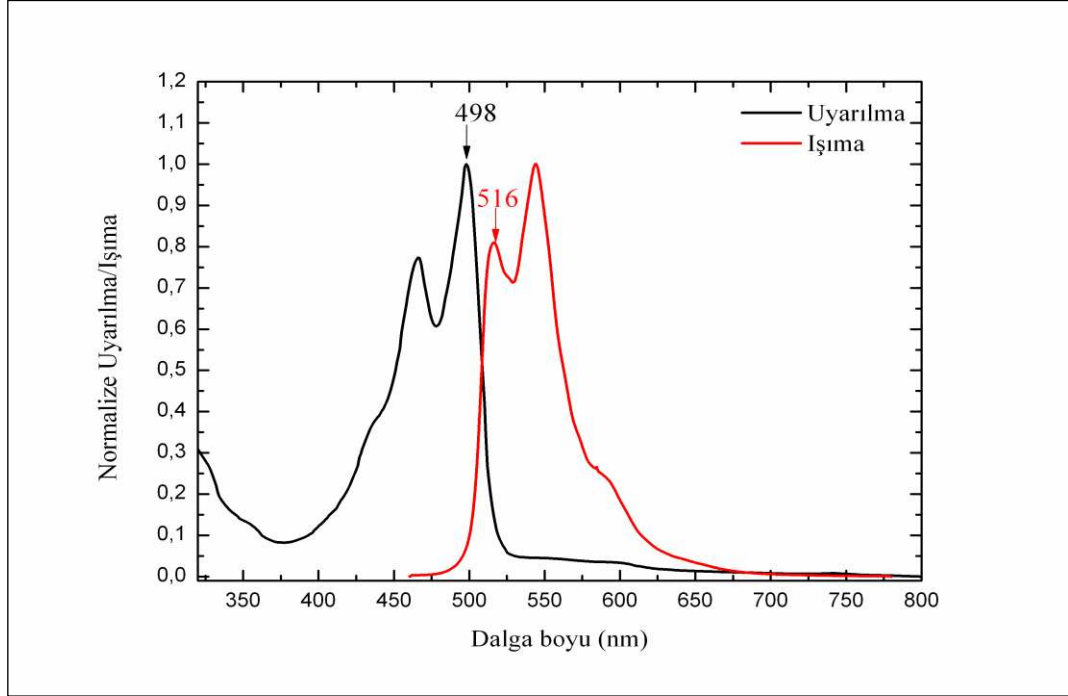


Bileşik I-1

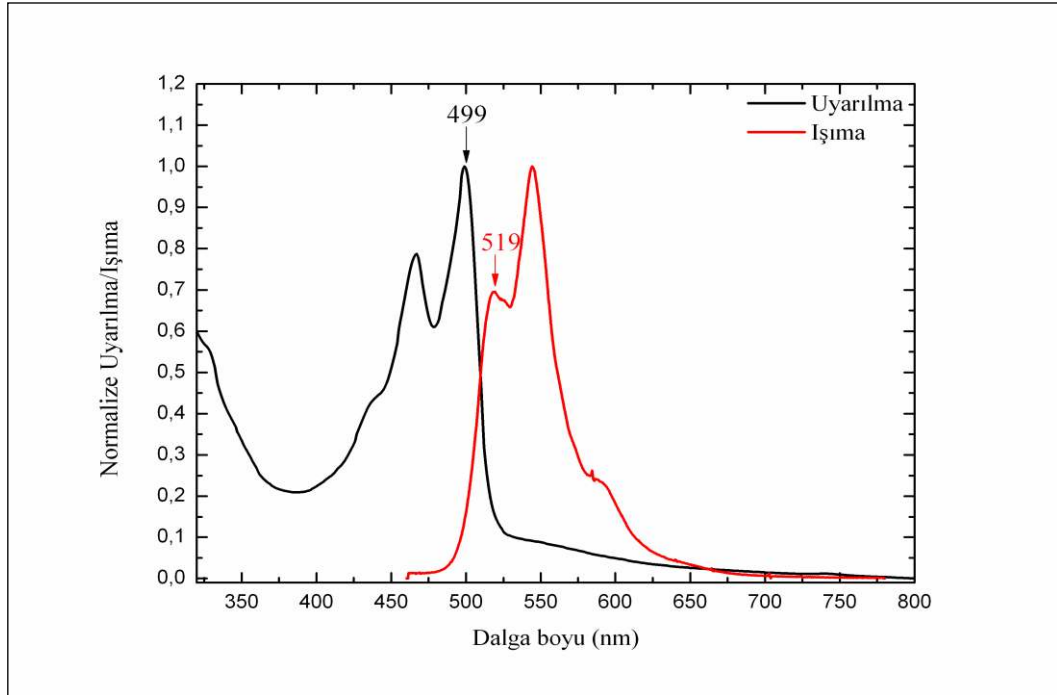


Bileşik I-2

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

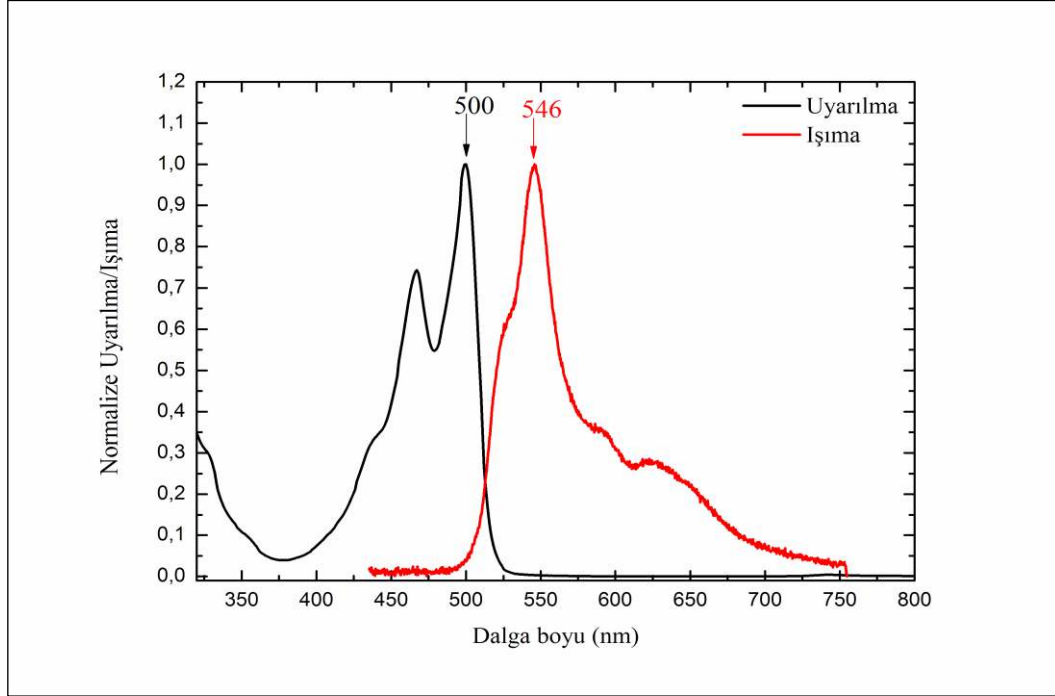


Bileşik I-3

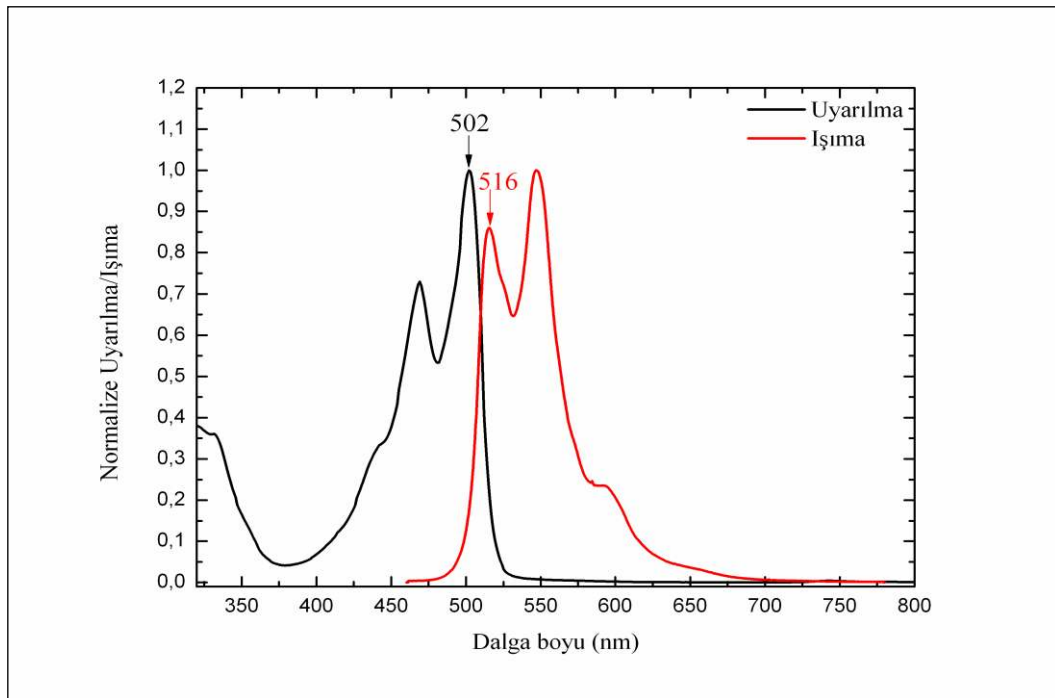


Bileşik I-4

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



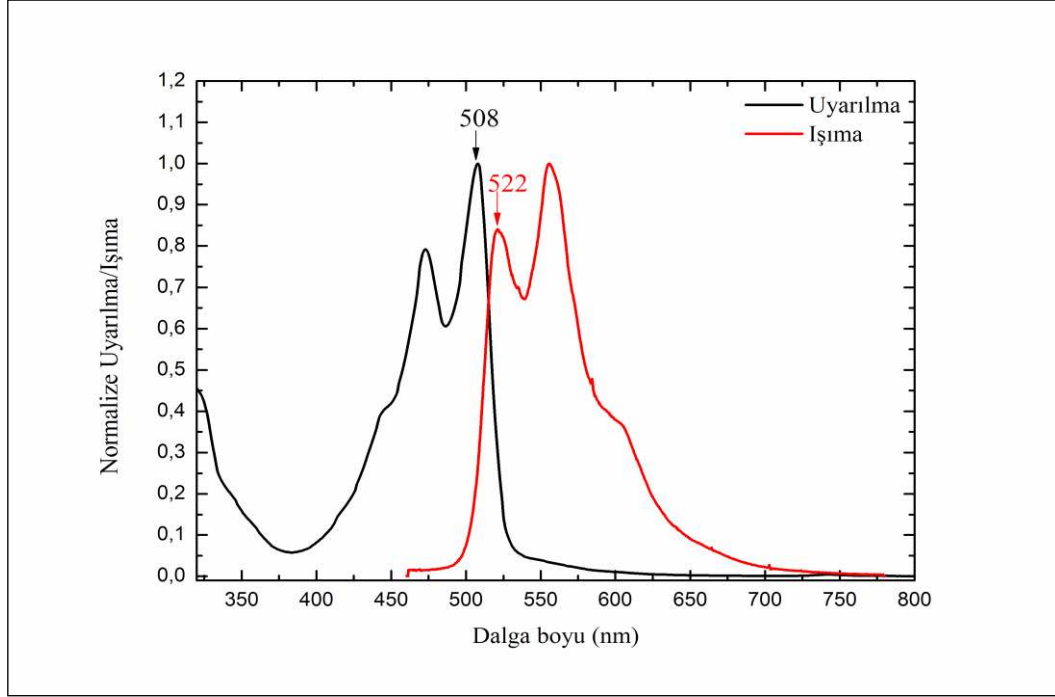
Bileşik I-5



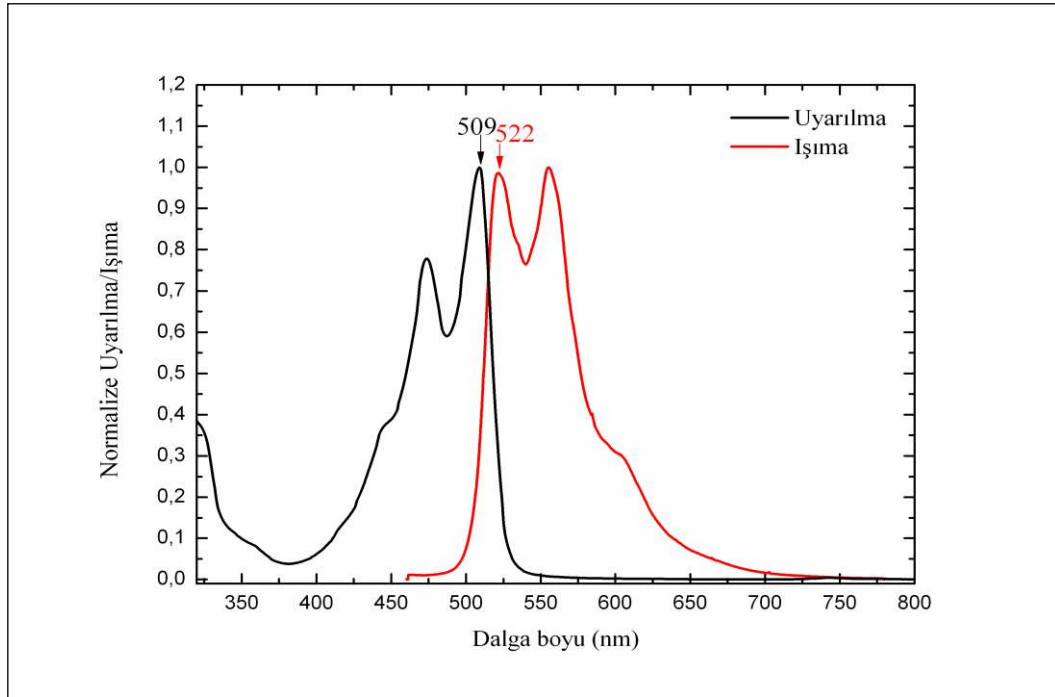
Bileşik I-6

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

II. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

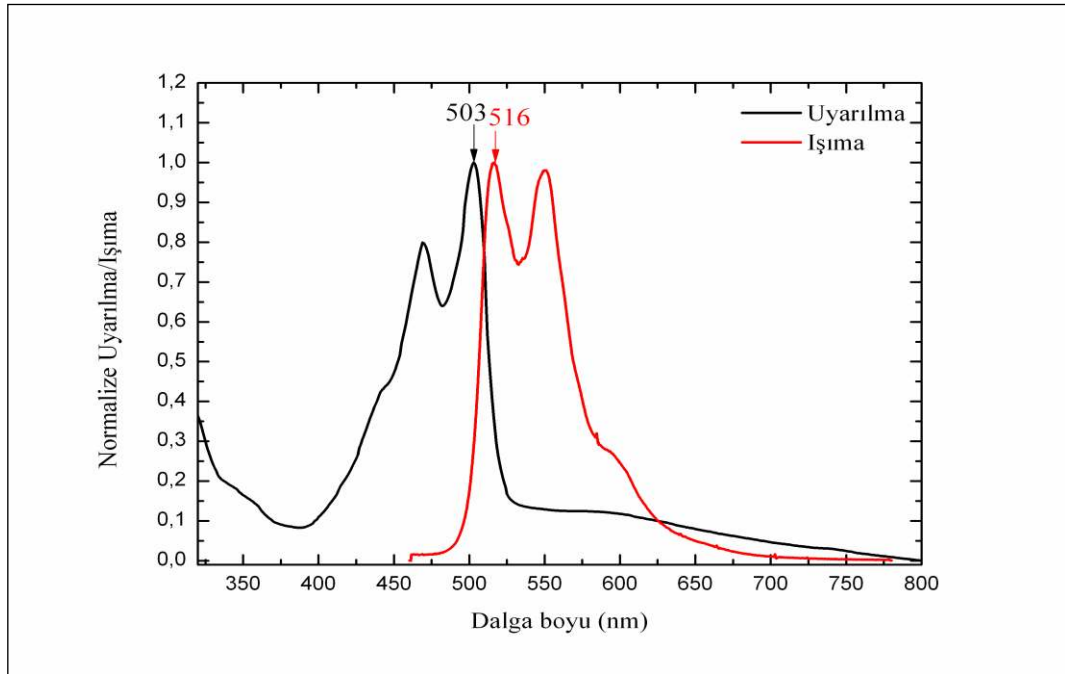


Bileşik II-1

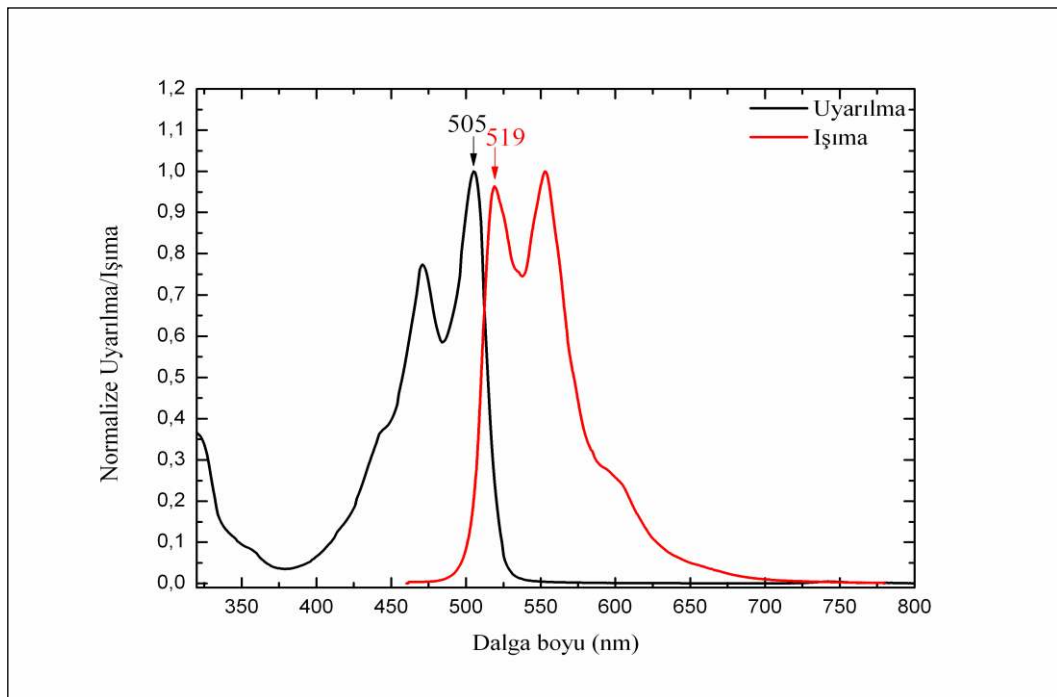


Bileşik II-2

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

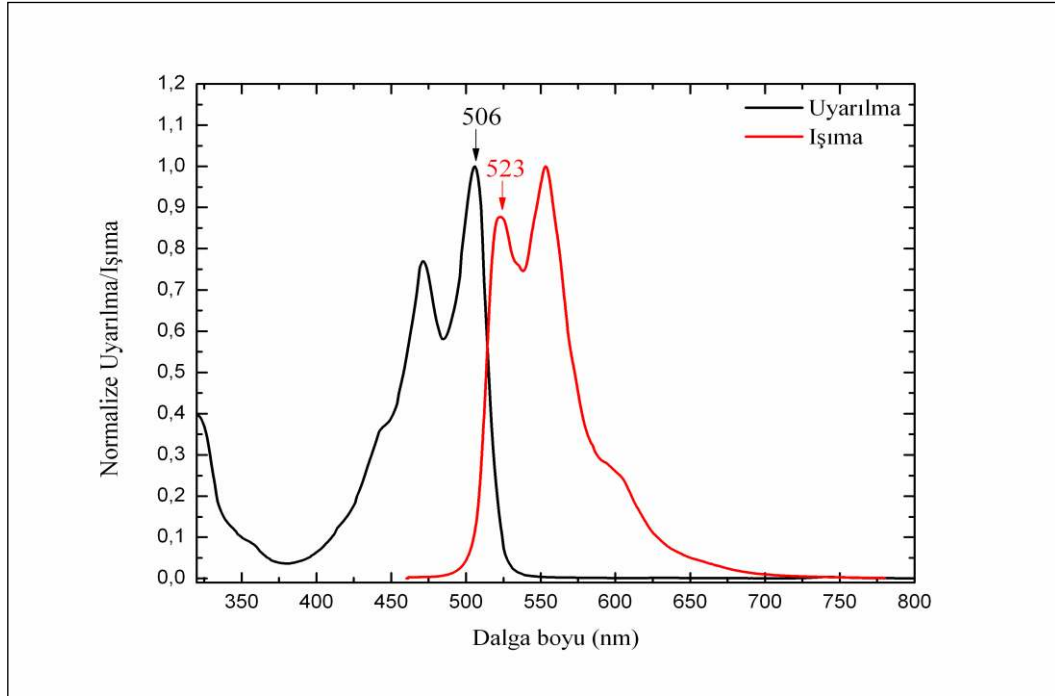


Bileşik II-3

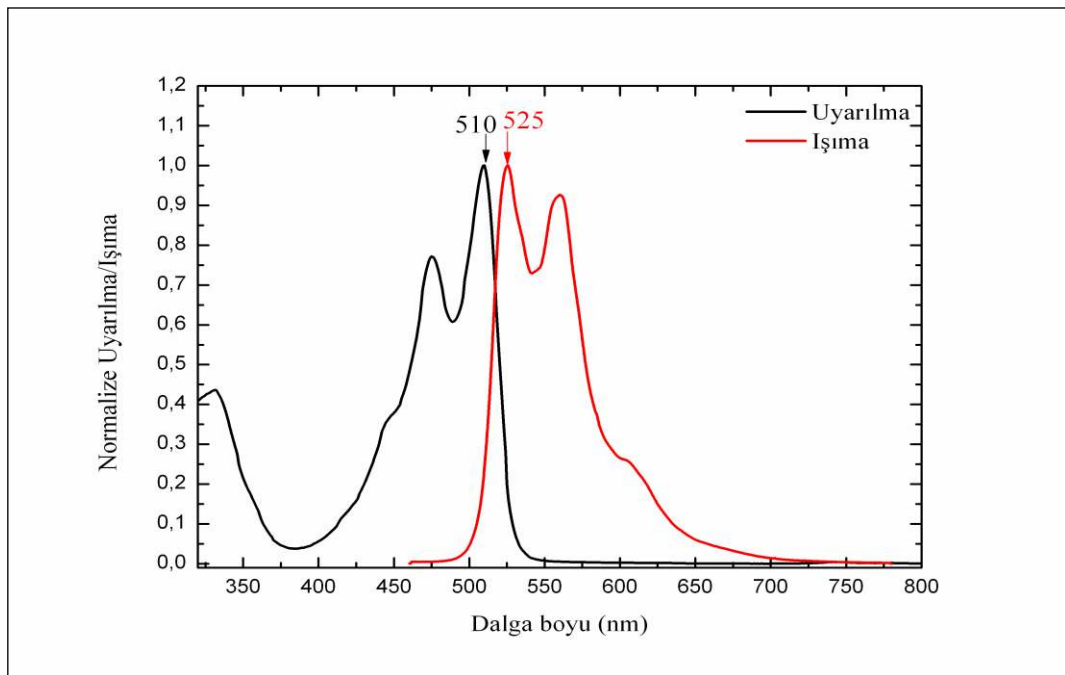


Bileşik II-4

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



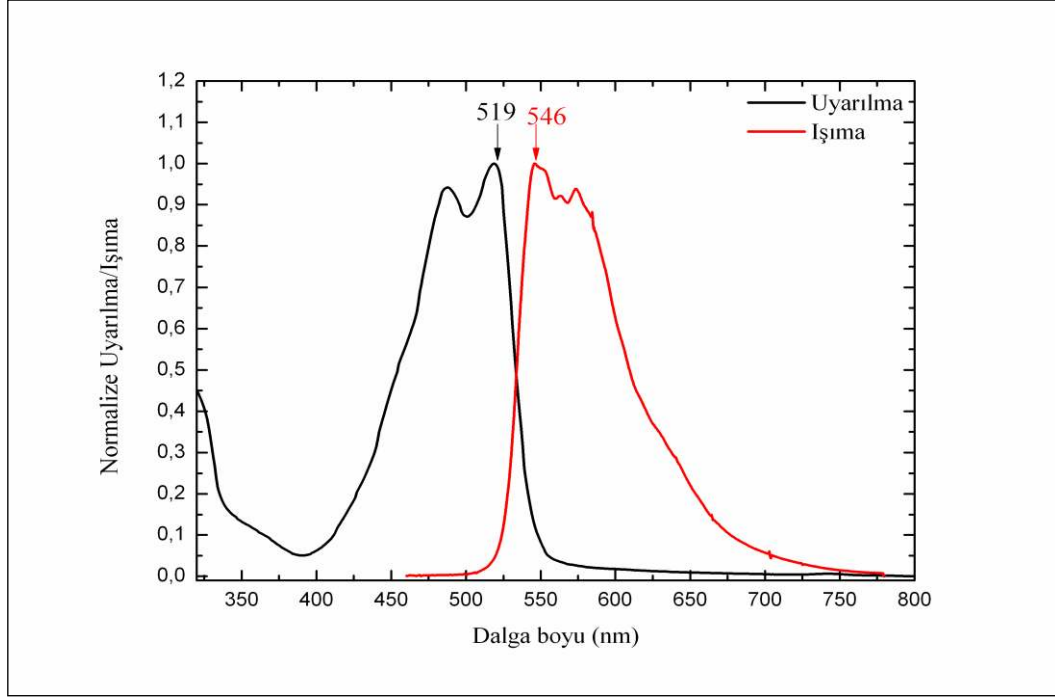
Bileşik II-5



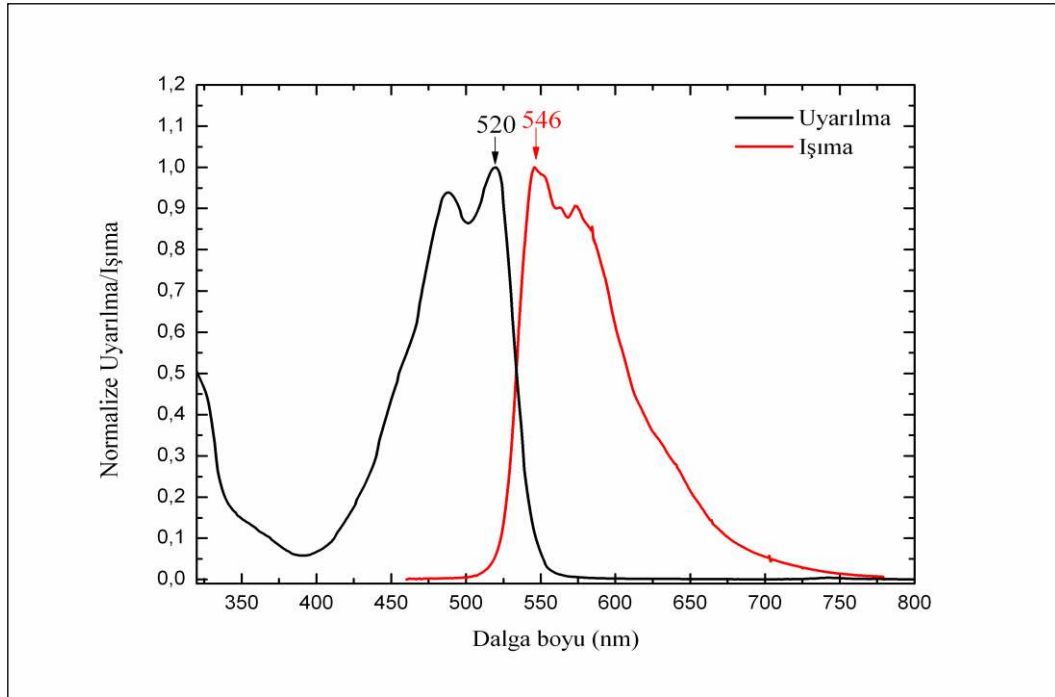
Bileşik II-6

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

III. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

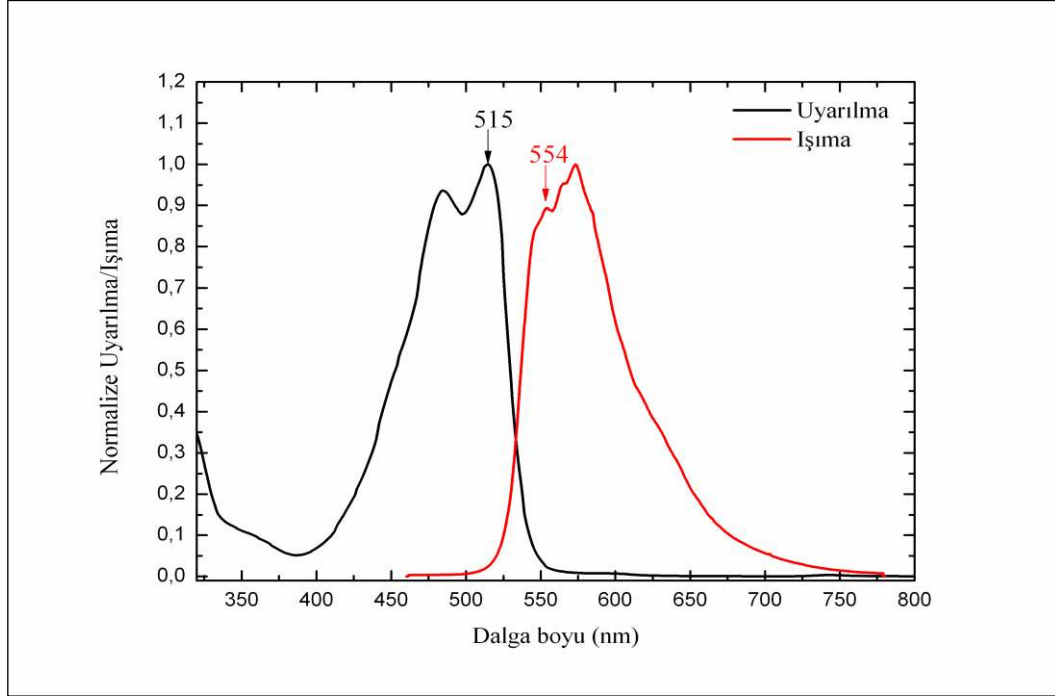


Bileşik III-1

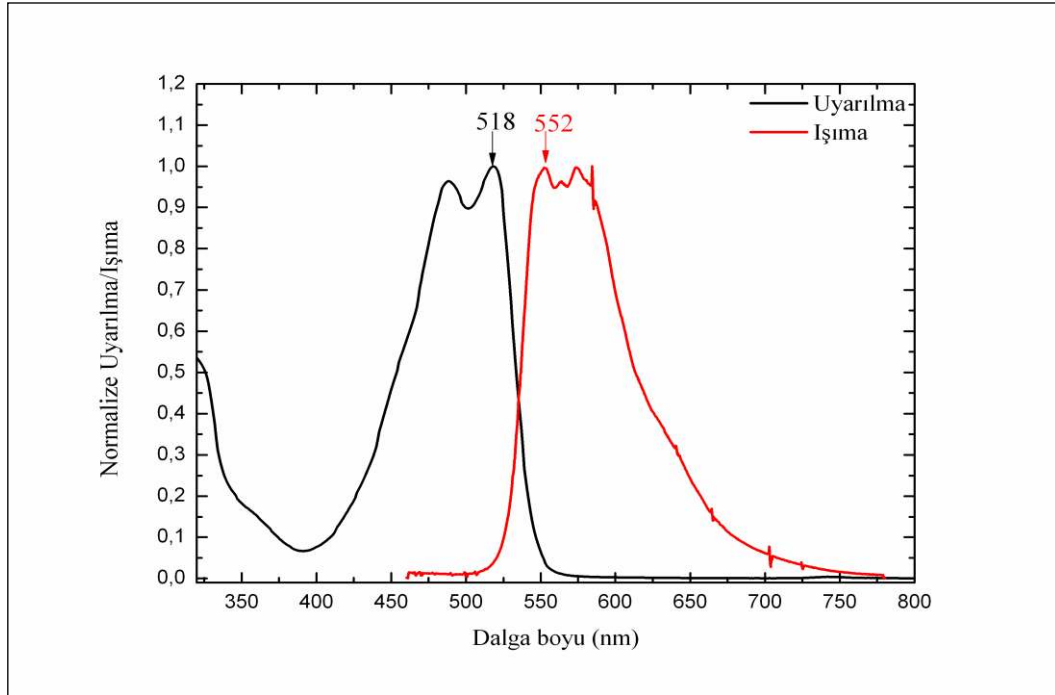


Bileşik III-2

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

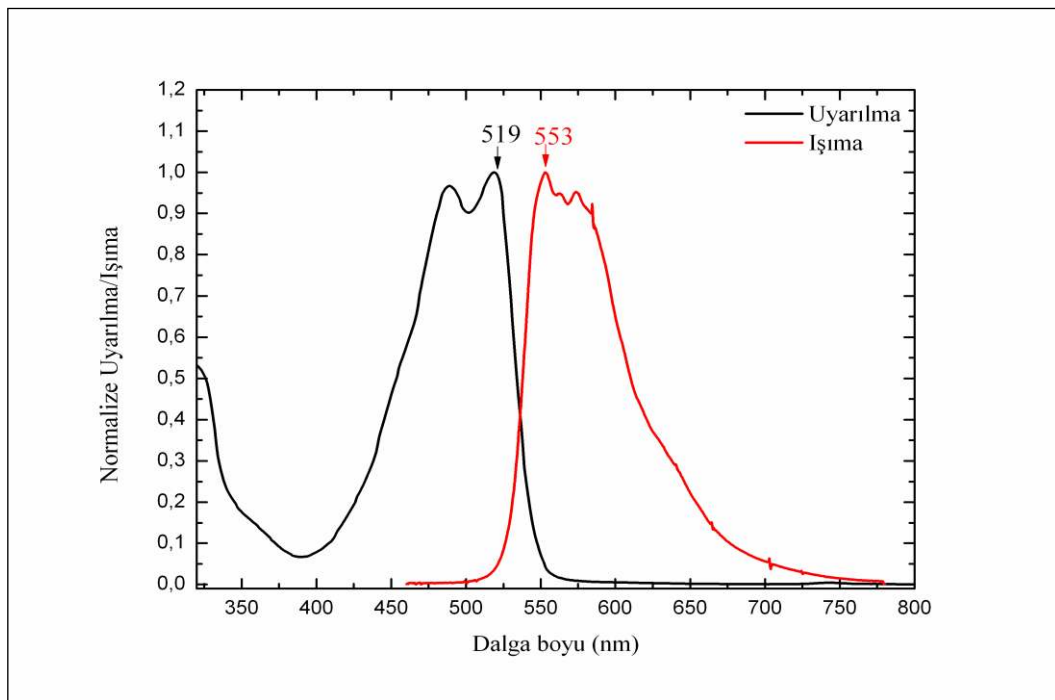


Bileşik III-3

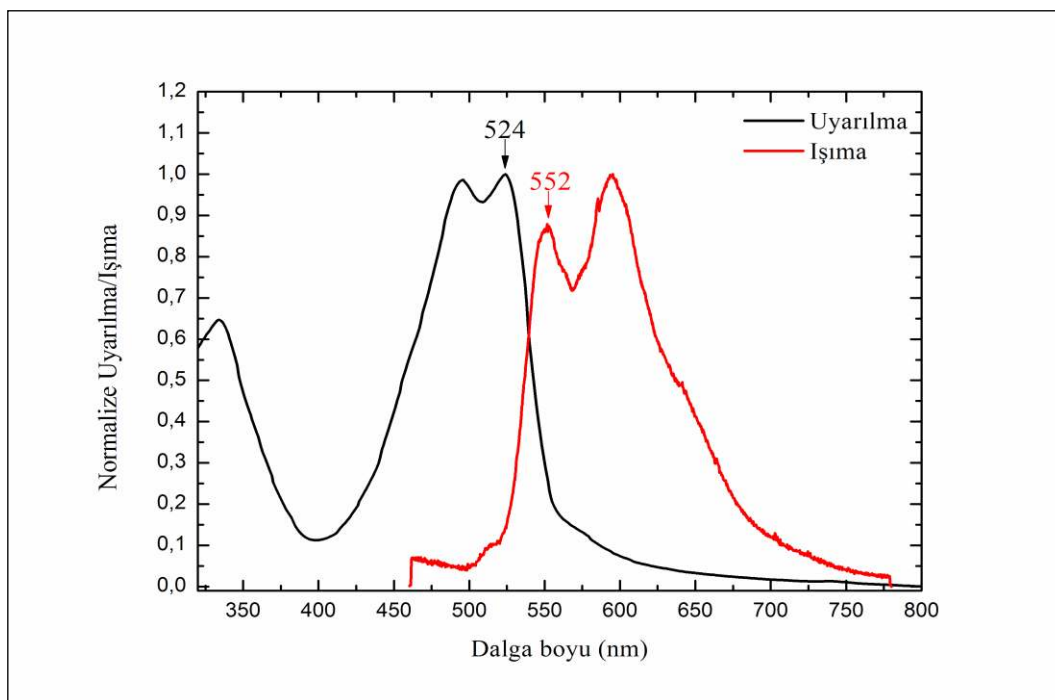


Bileşik III-4

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



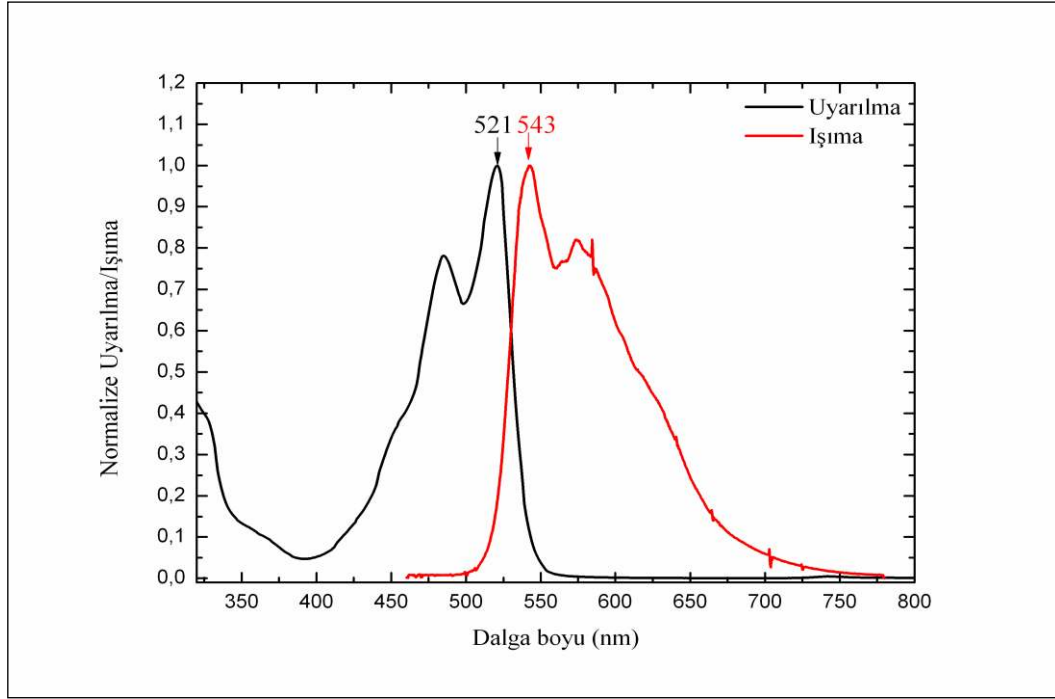
Bileşik III-5



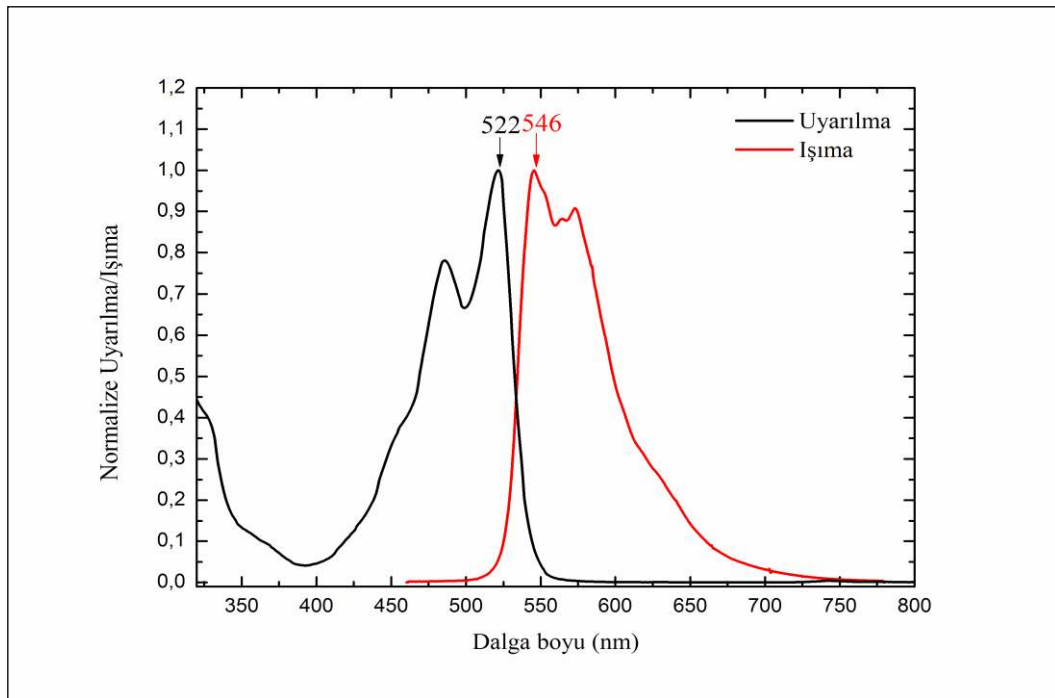
Bileşik III-6

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

IV. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

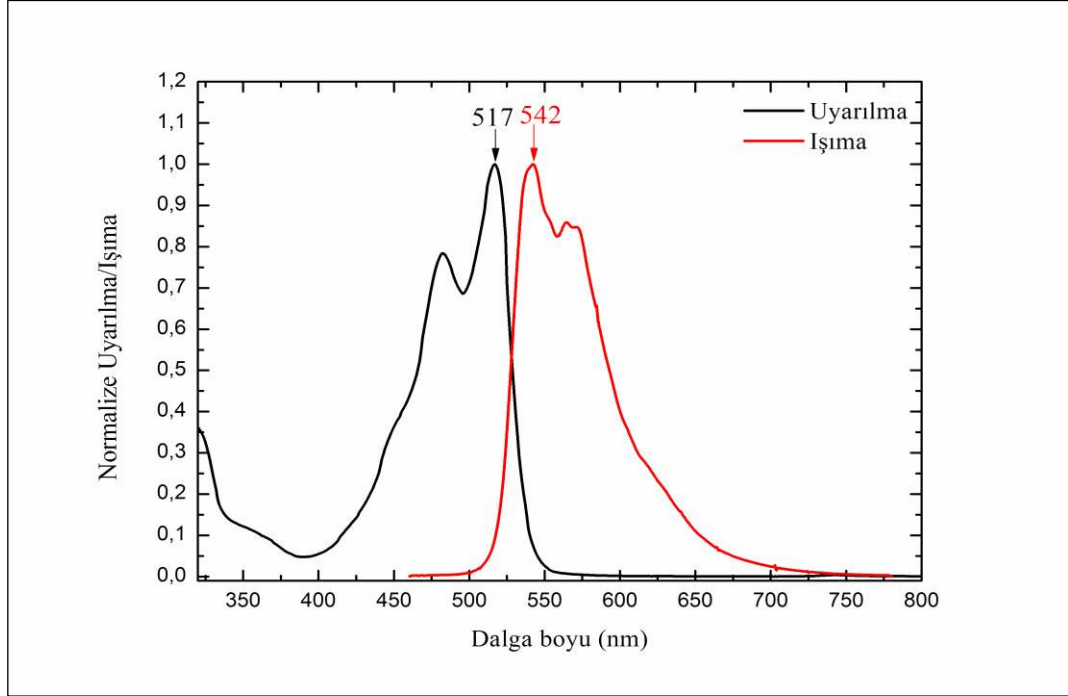


Bileşik IV-1

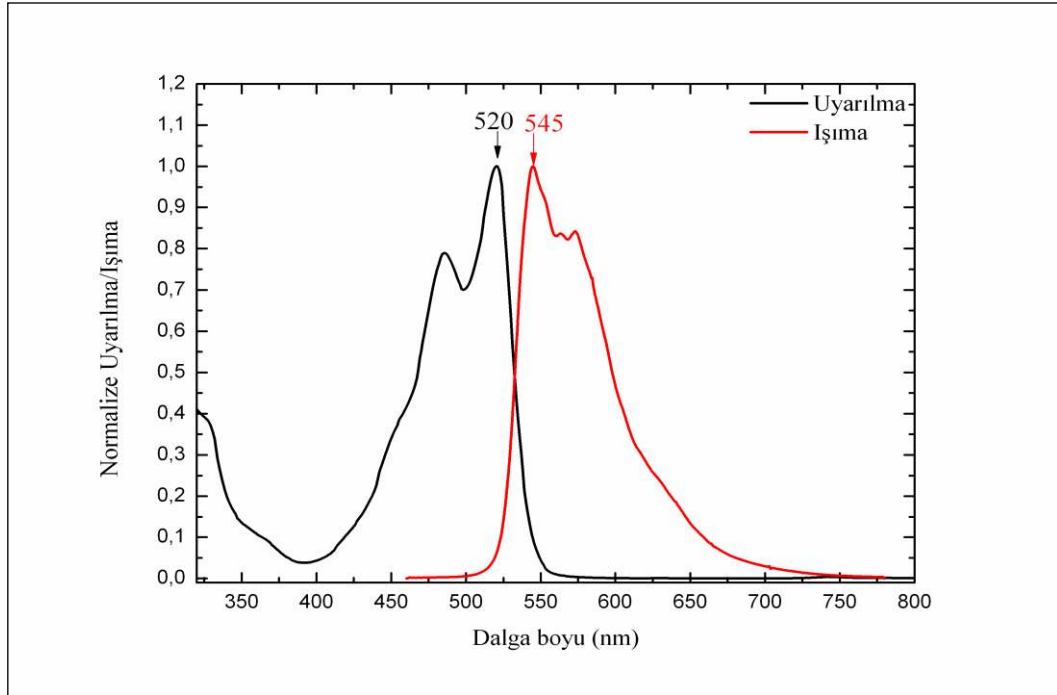


Bileşik IV-2

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

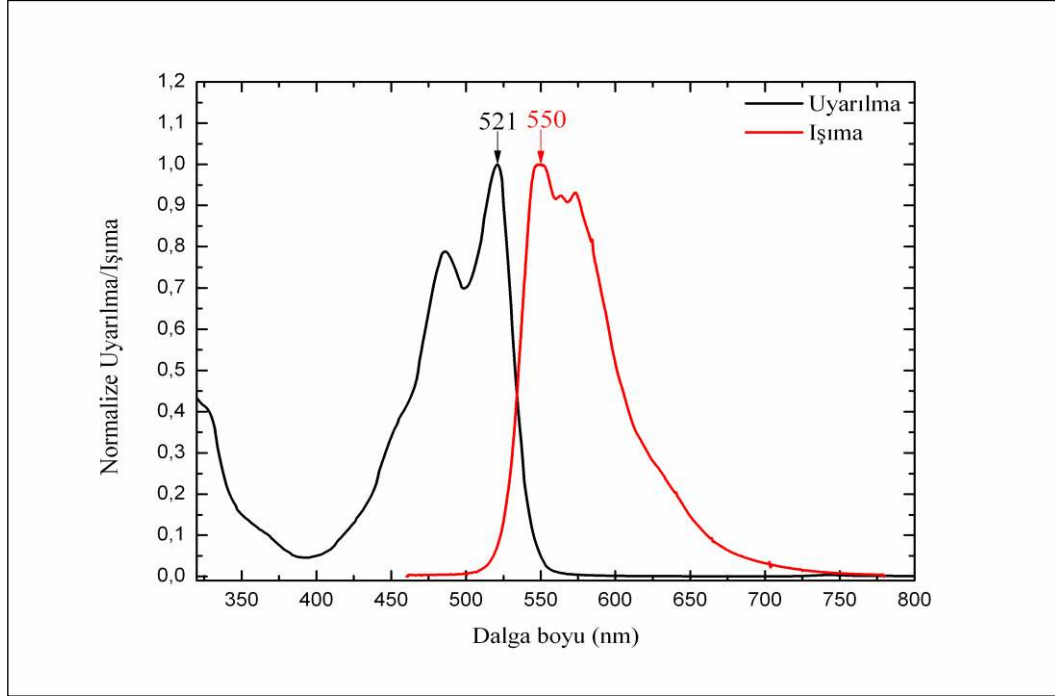


Bileşik IV-3

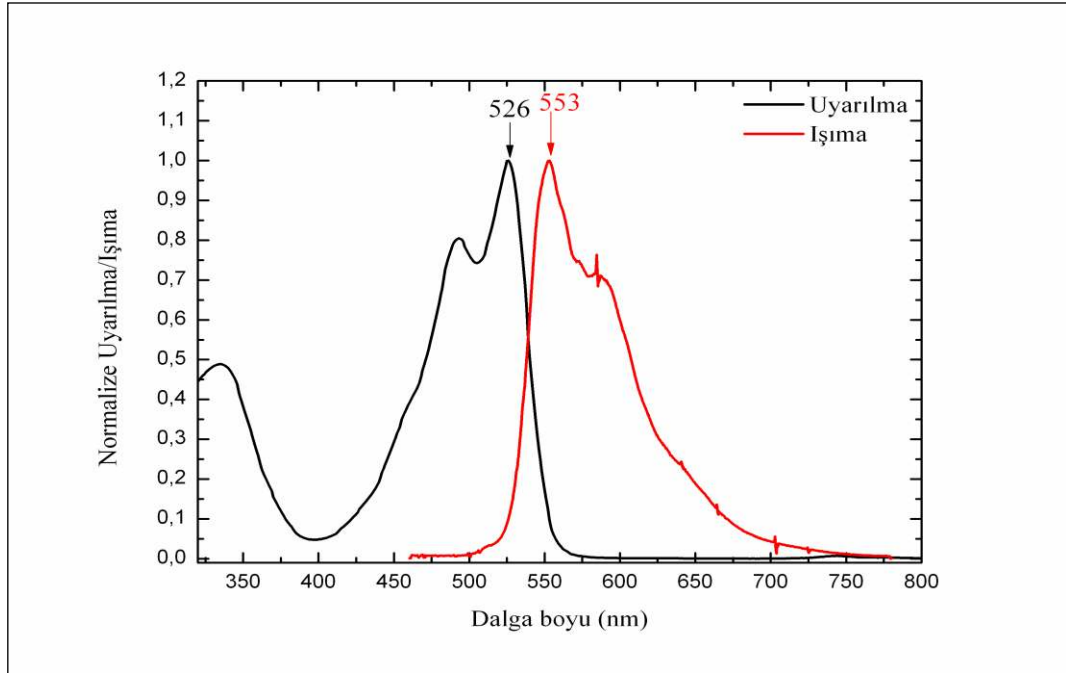


Bileşik IV-4

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



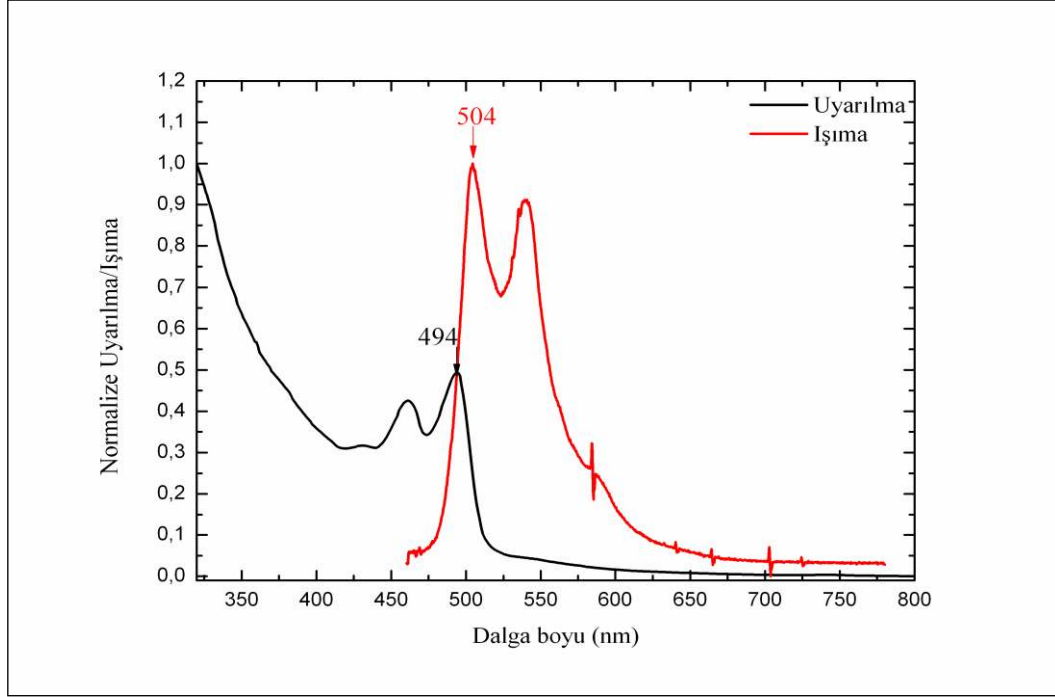
Bileşik IV-5



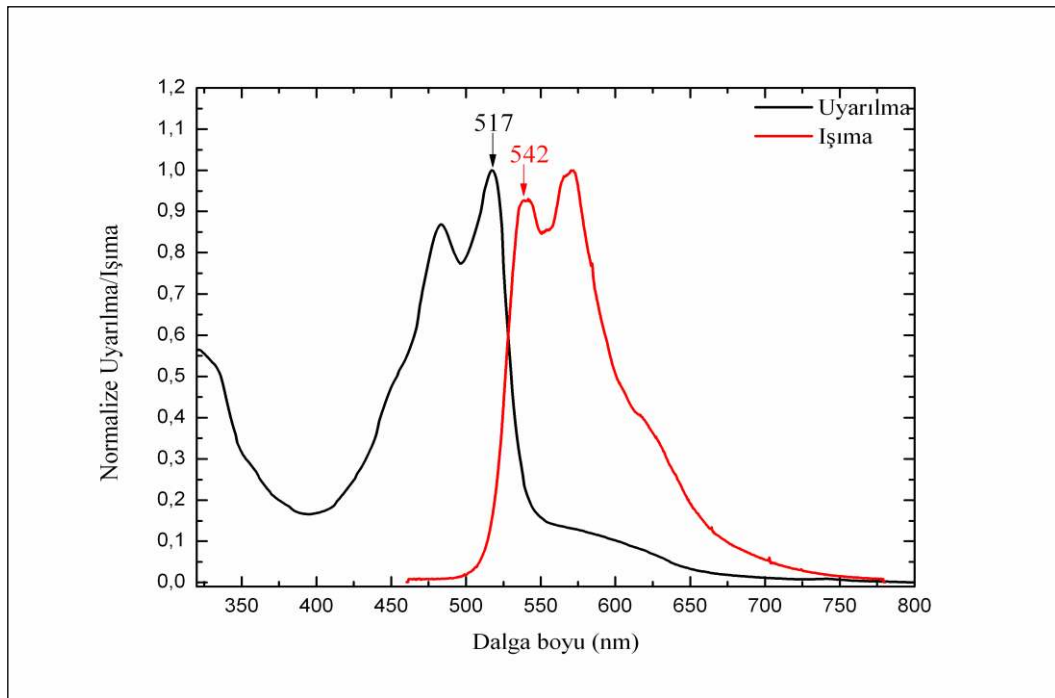
Bileşik IV-6

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

V. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

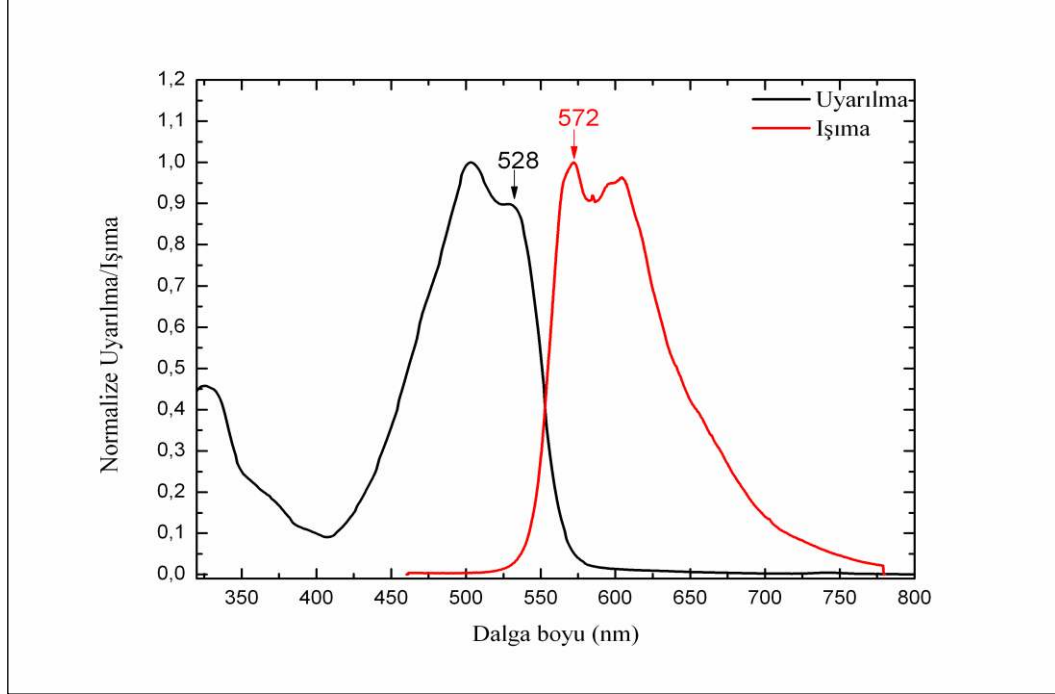


Bileşik V-1

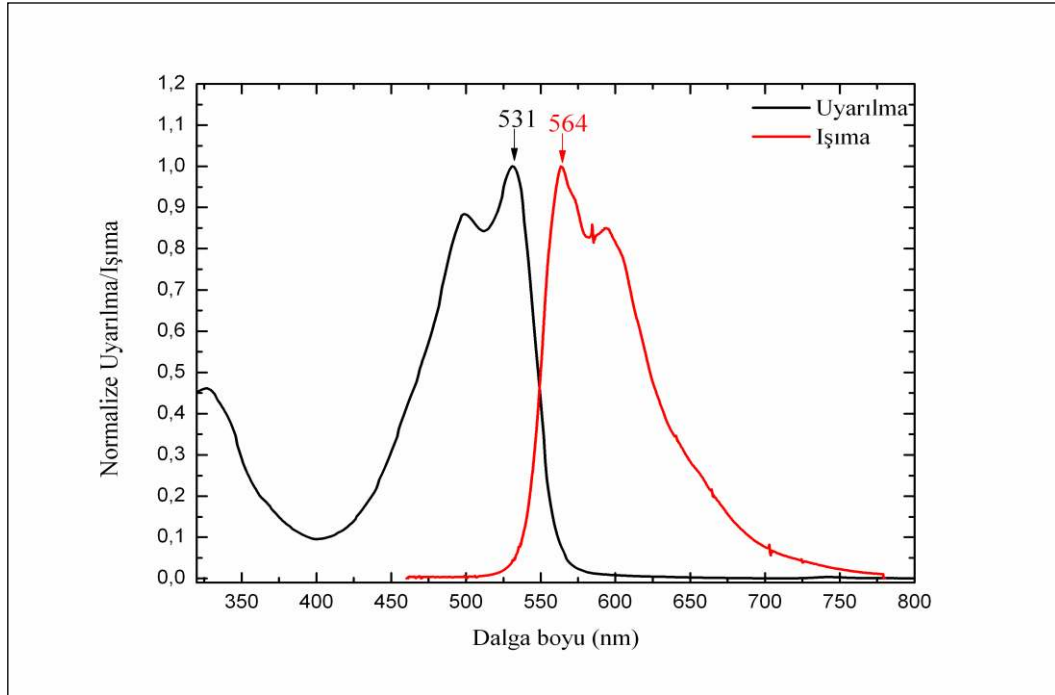


Bileşik V-2

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



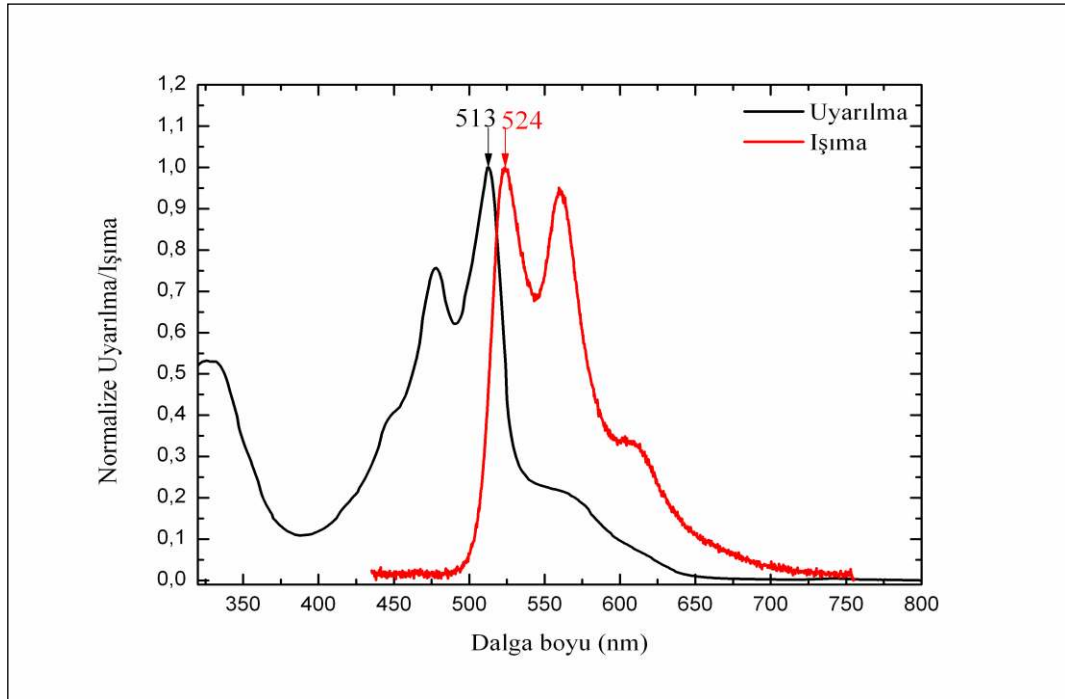
Bileşik V-3



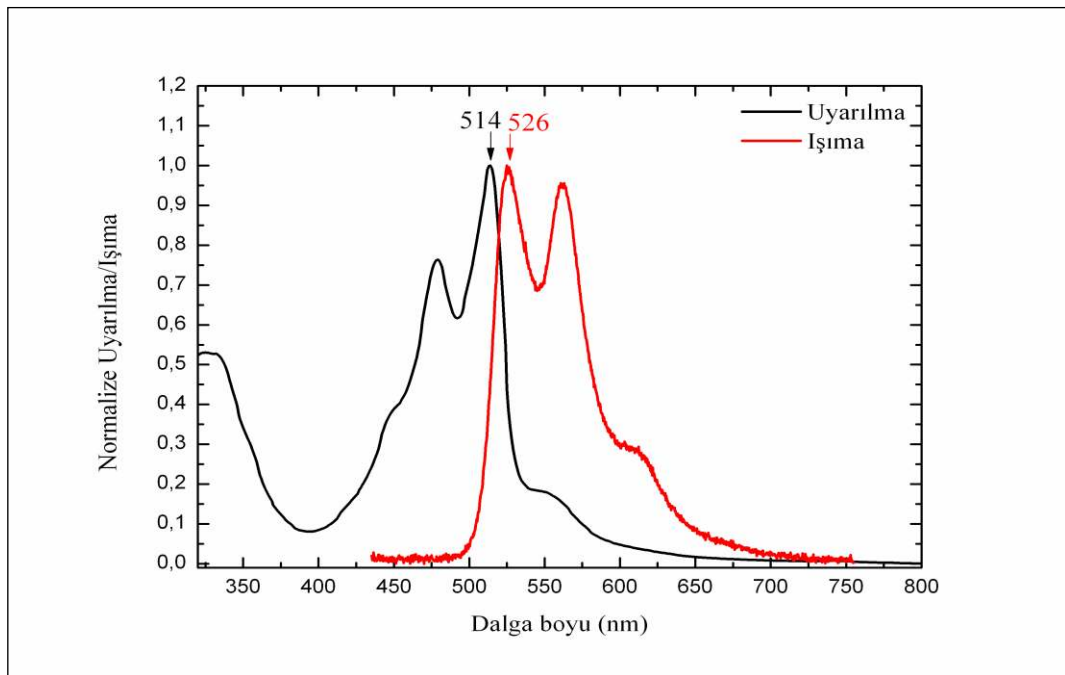
Bileşik V-4

EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

VI. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

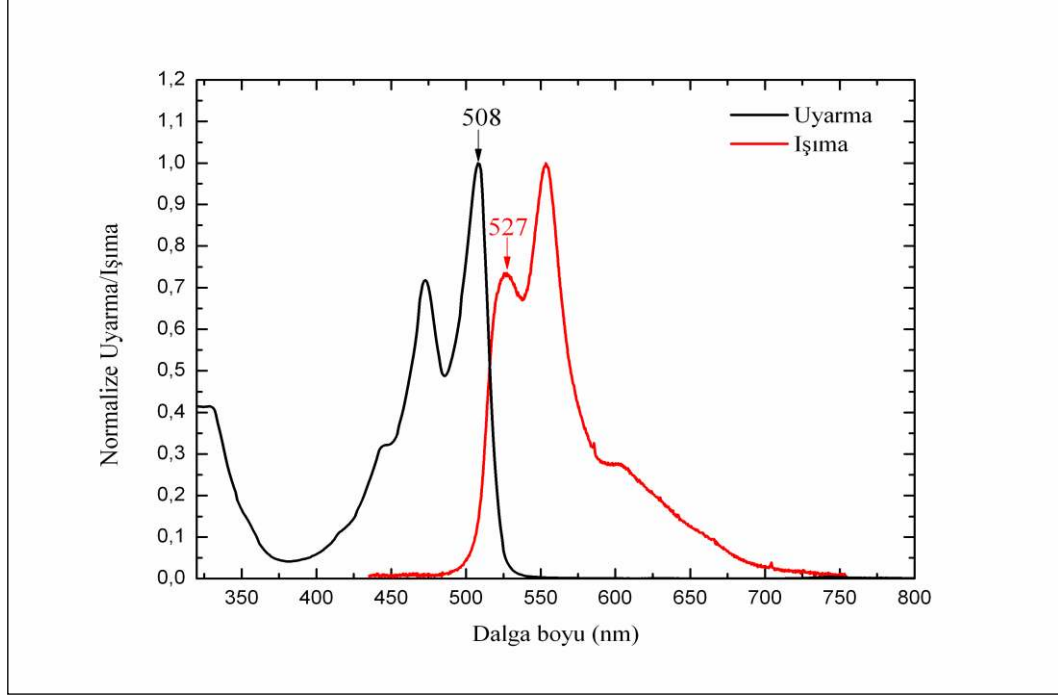


Bileşik VI-1



Bileşik VI-2

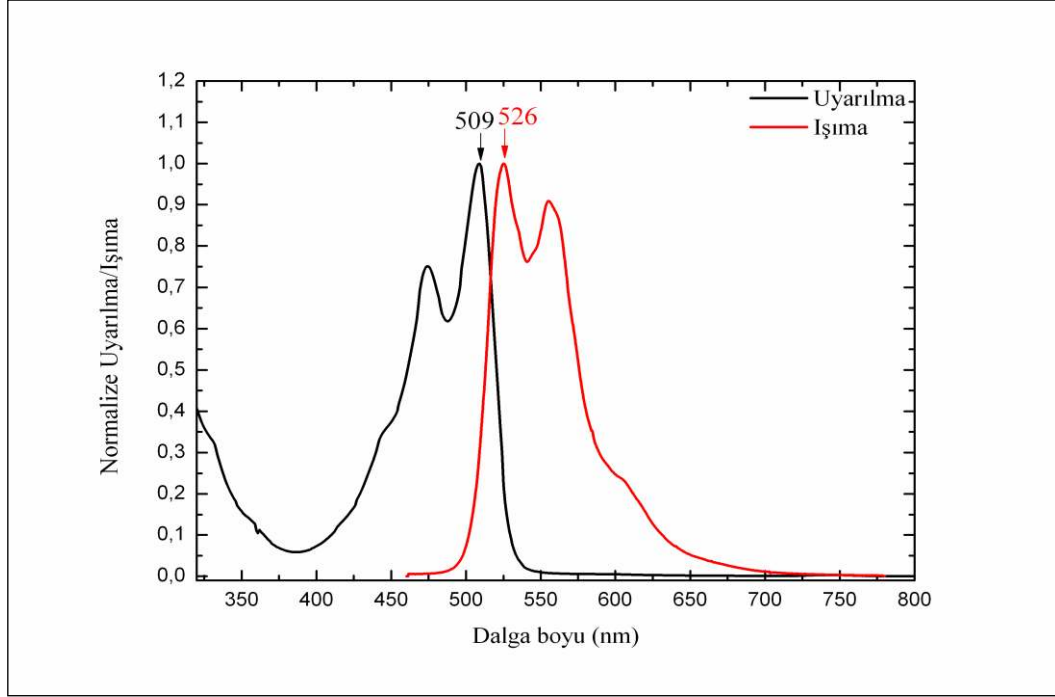
EK-3. (Devam) Bileşiklerin THF içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



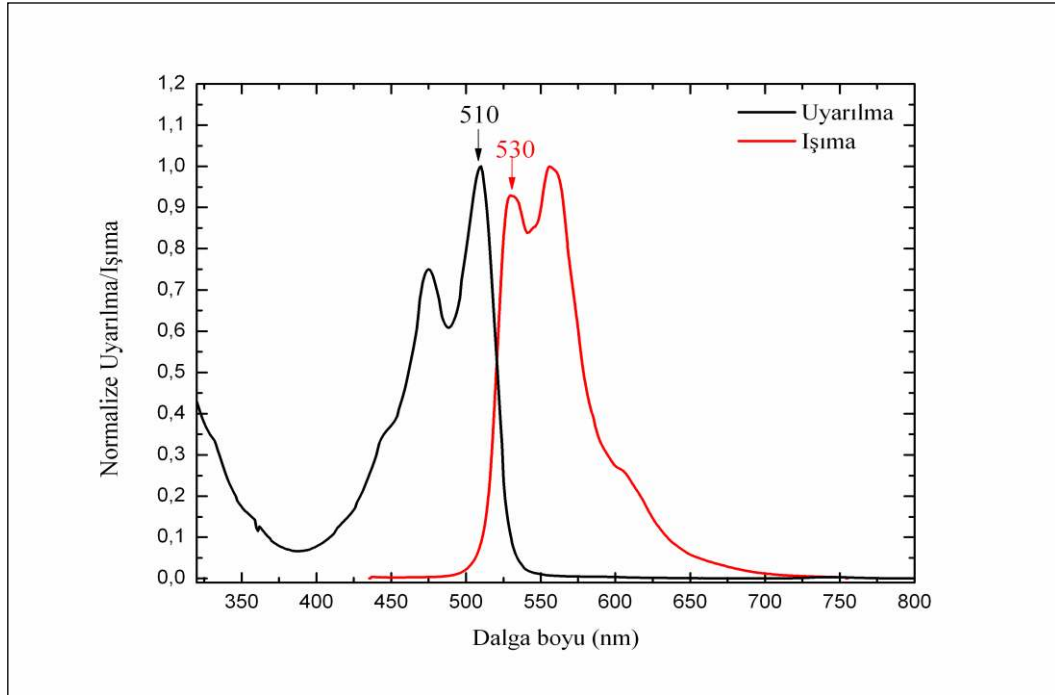
Bileşik VI-3

EK-4. Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

I. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

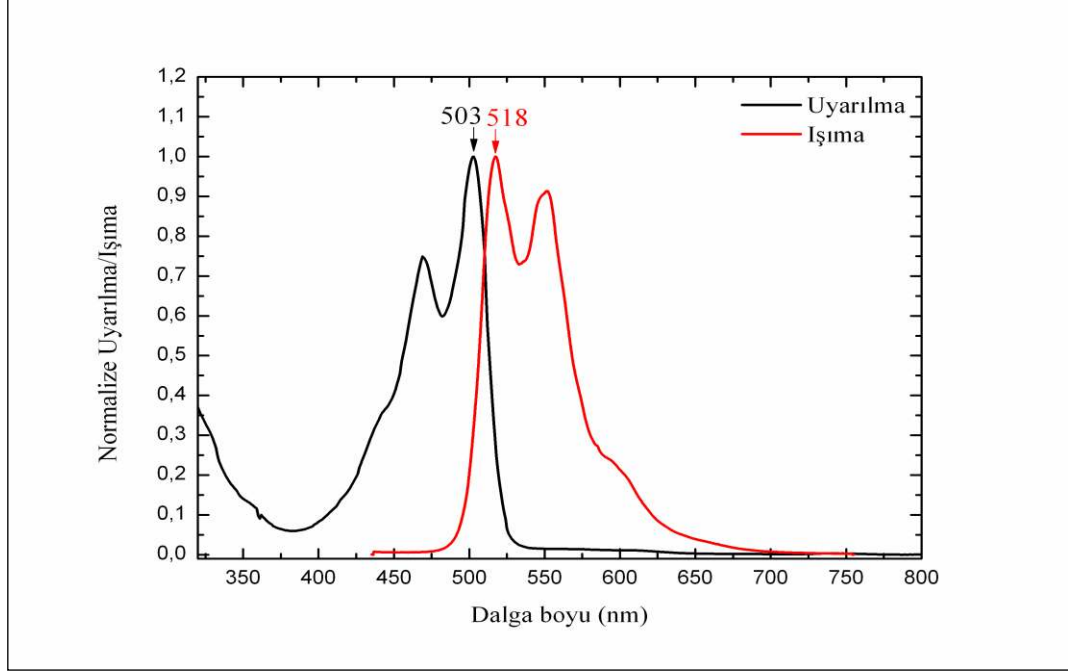


Bileşik I-1

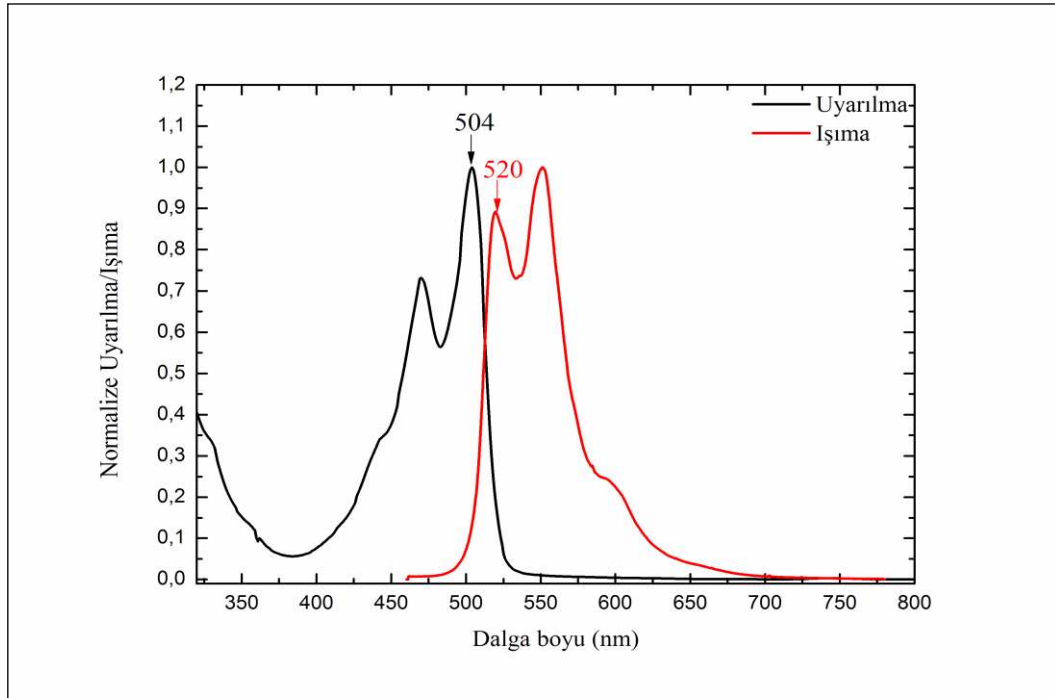


Bileşik I-2

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

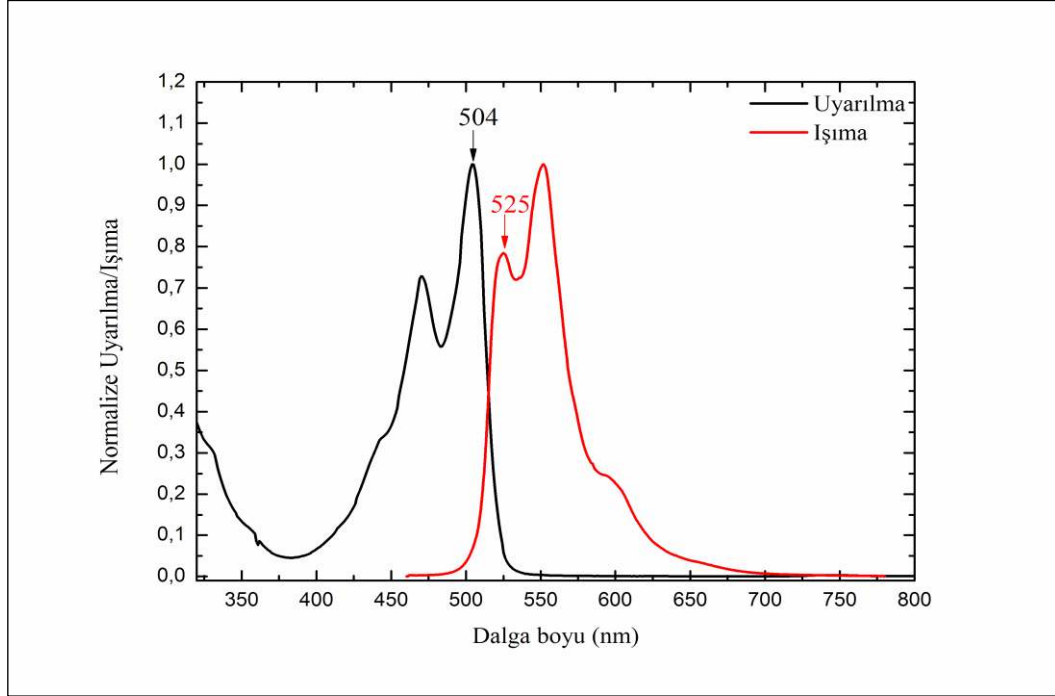


Bileşik I-3

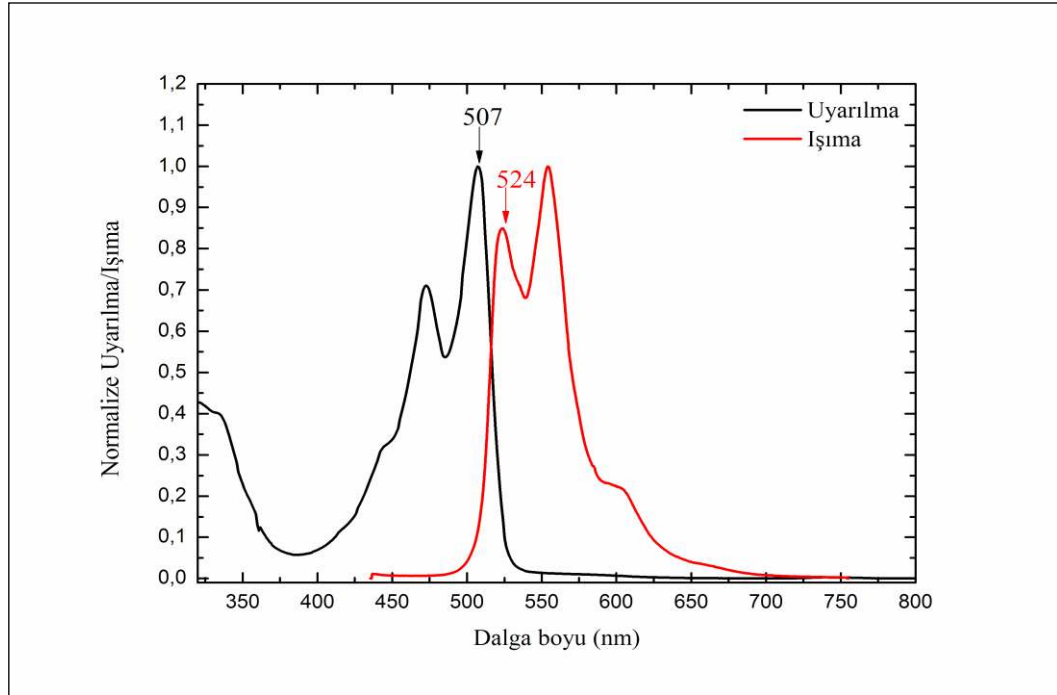


Bileşik I-4

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



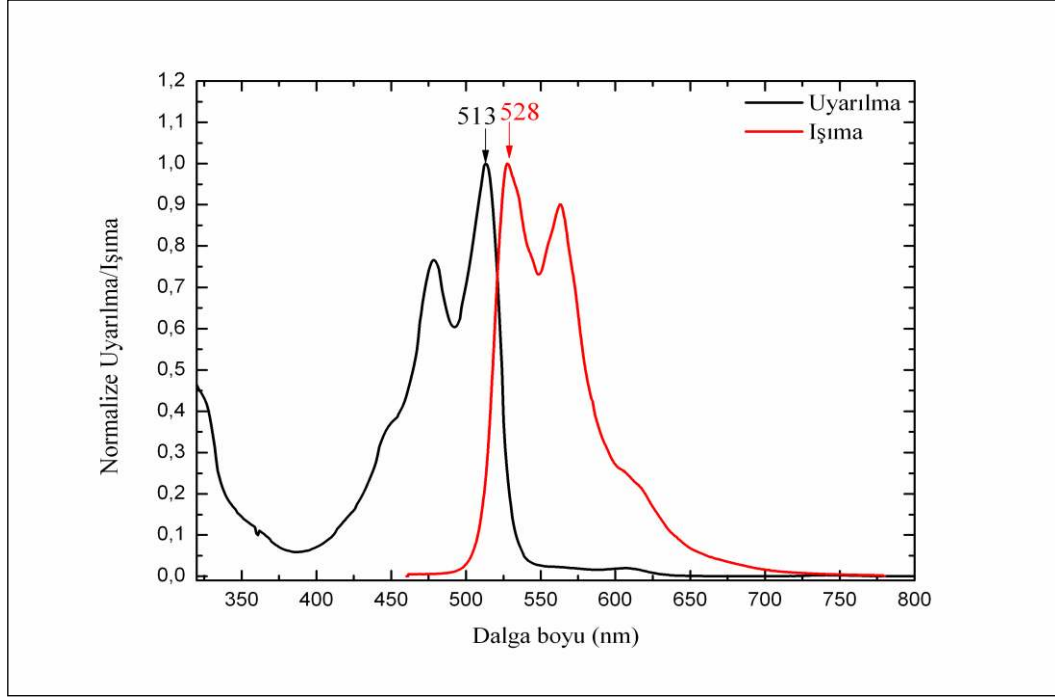
Bileşik I-5



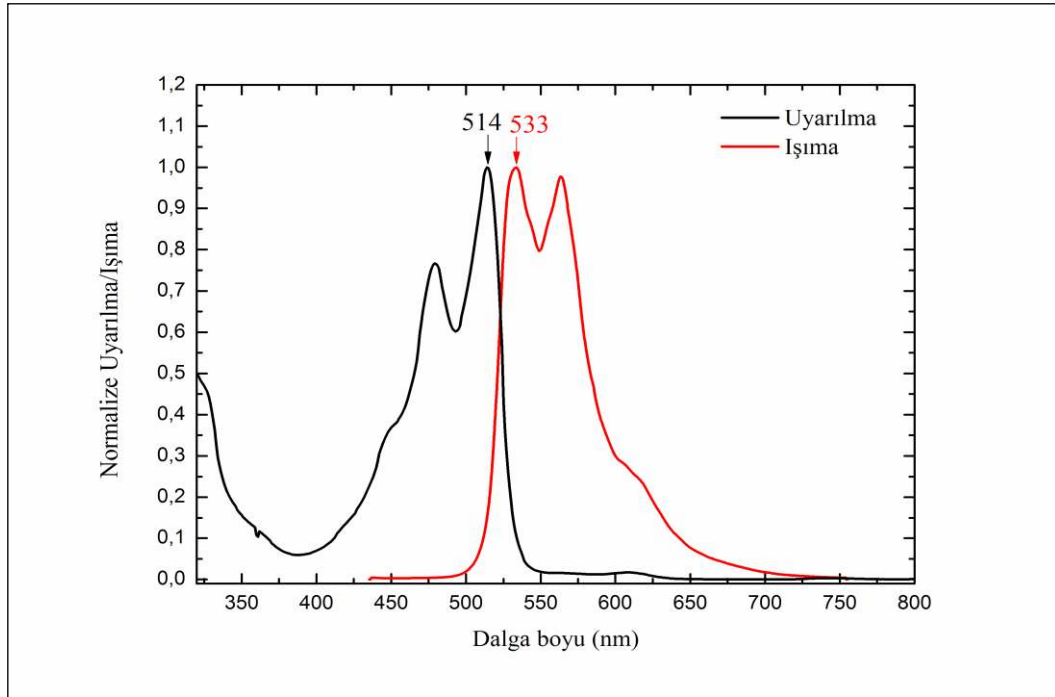
Bileşik I-6

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

II. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

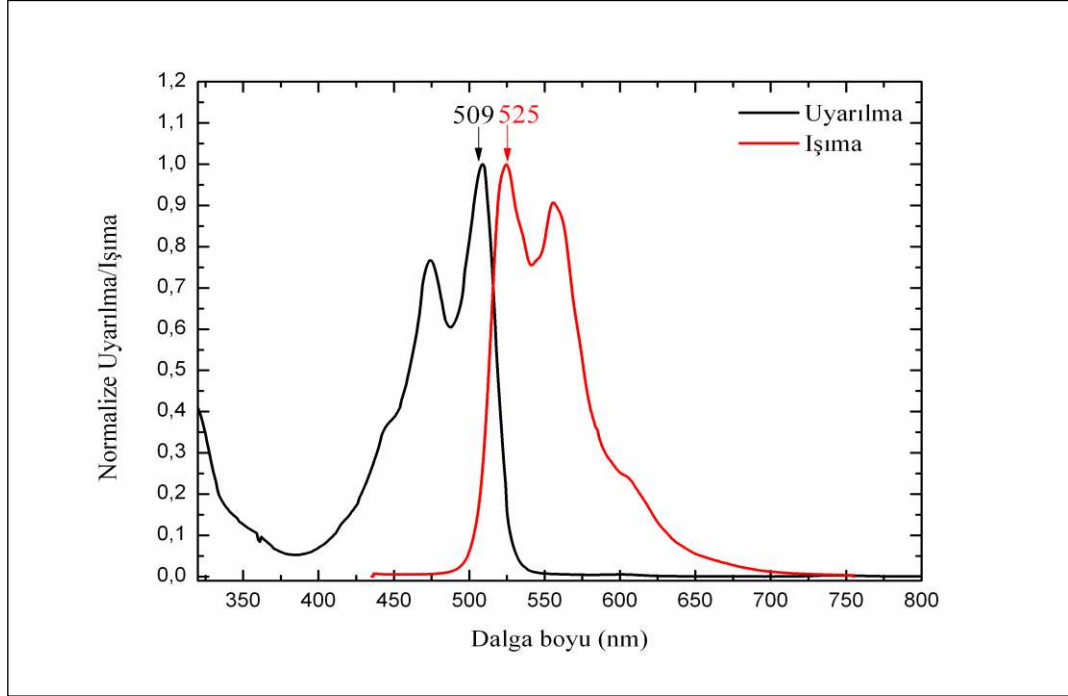


Bileşik II-1

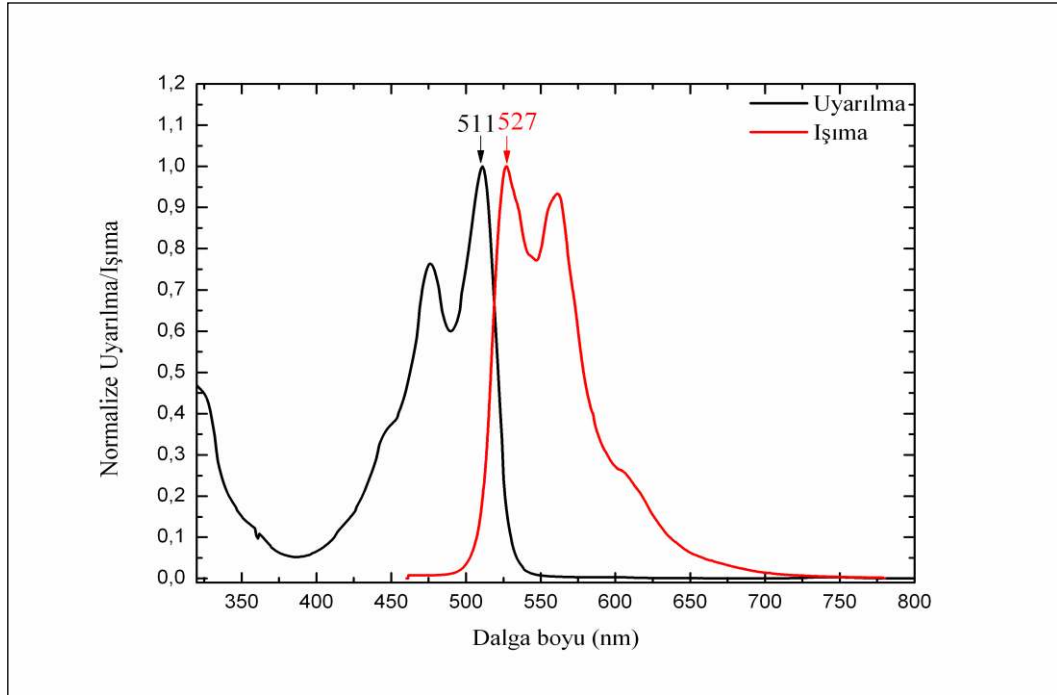


Bileşik II-2

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

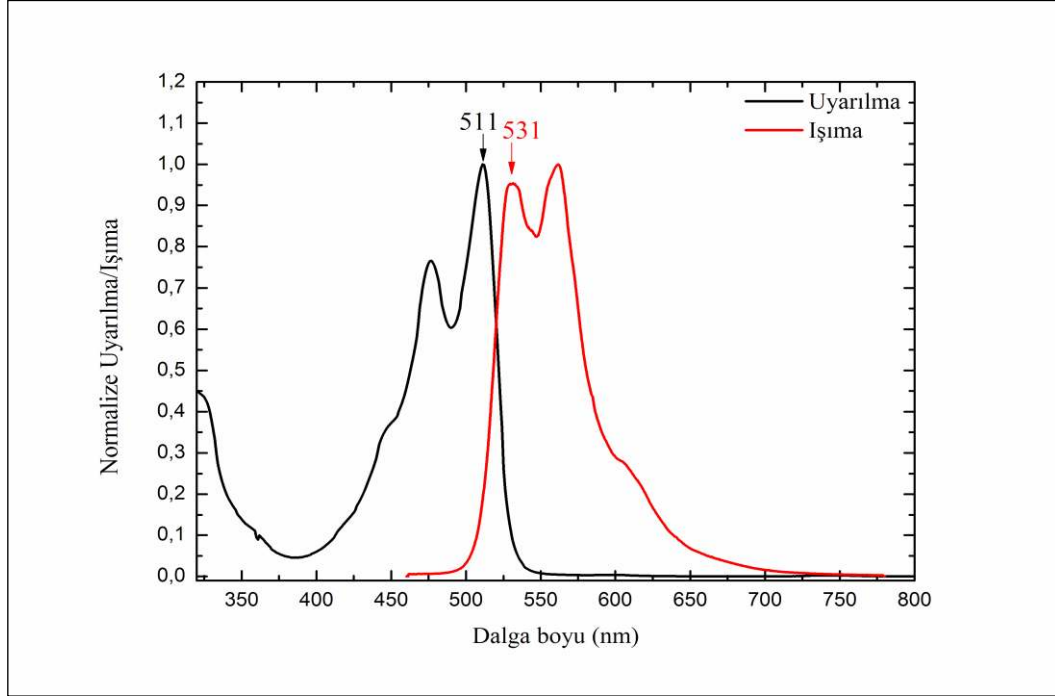


Bileşik II-3

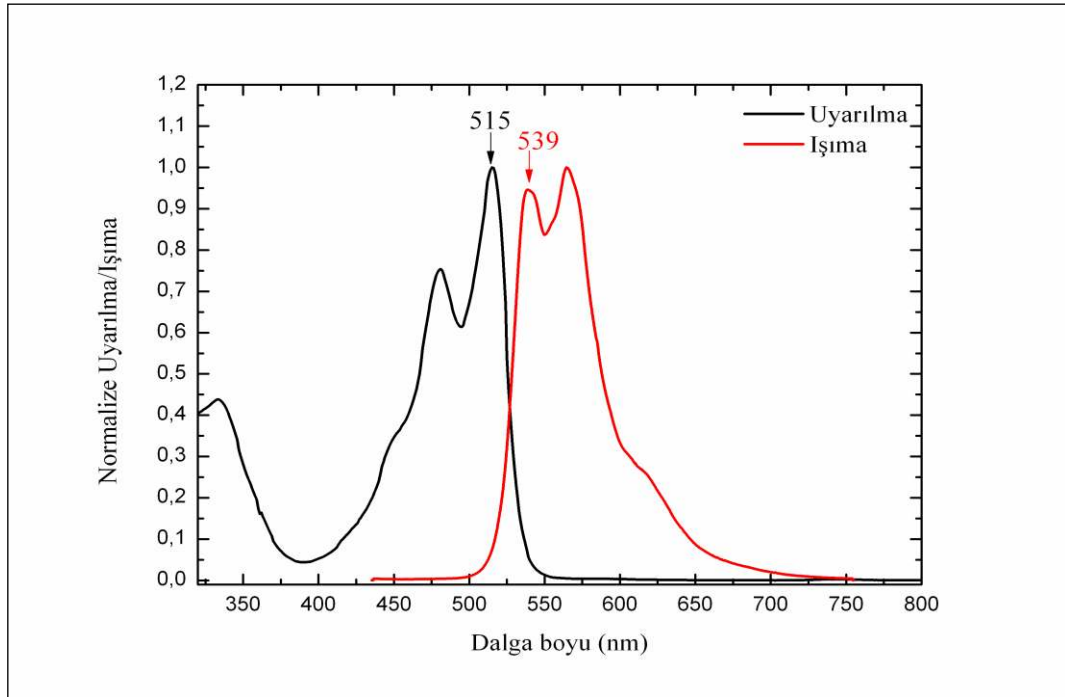


Bileşik II-4

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



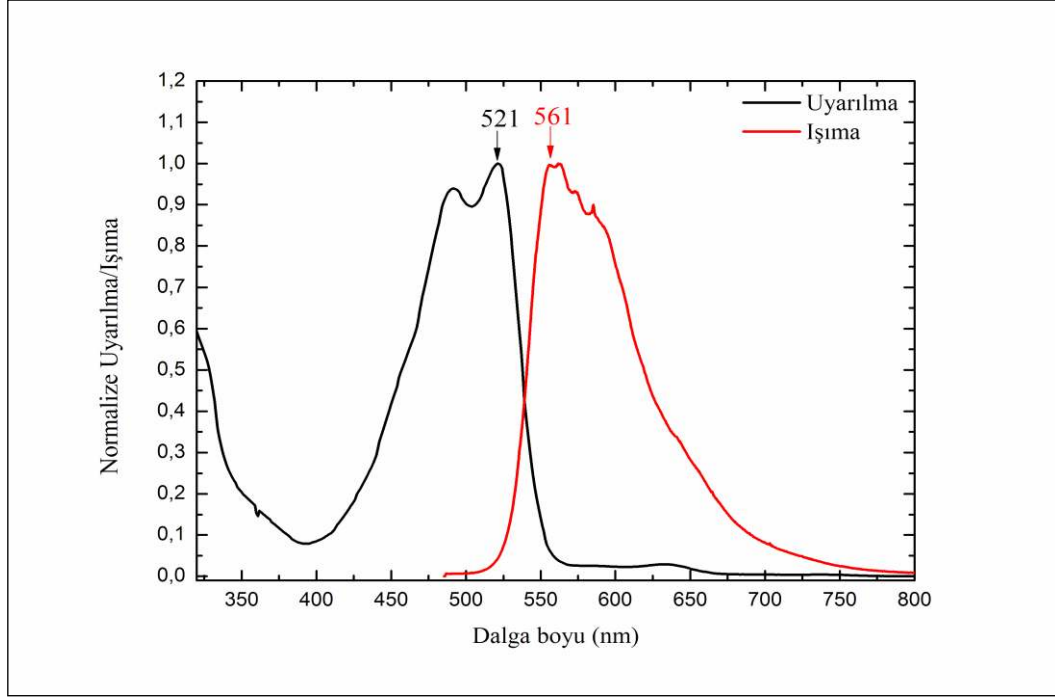
Bileşik II-5



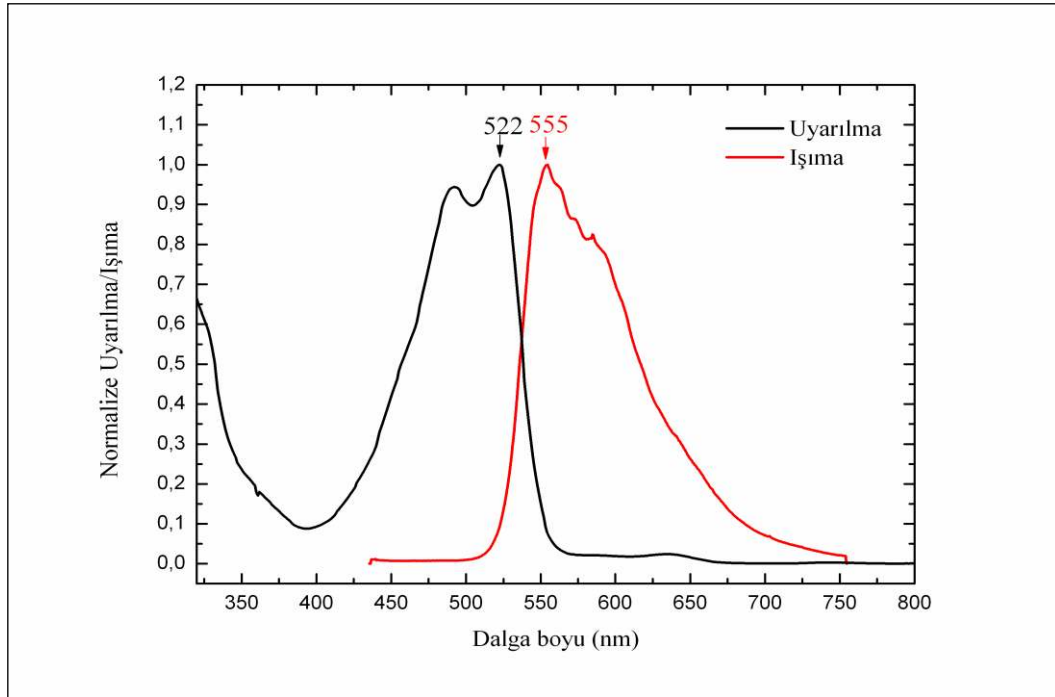
Bileşik II-6

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

III. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

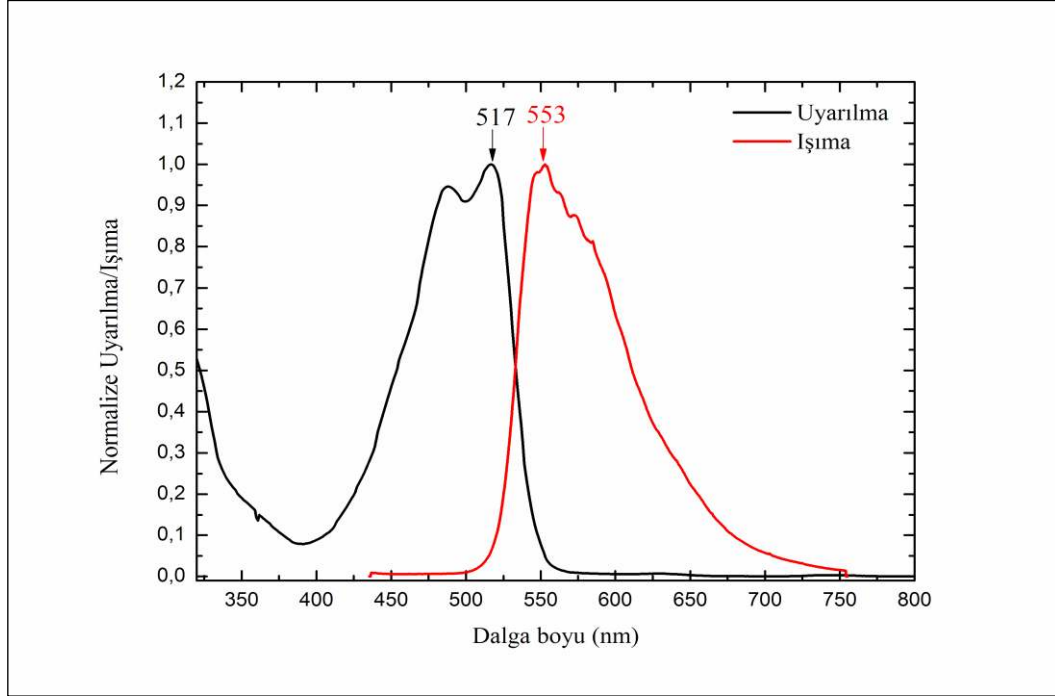


Bileşik III-1

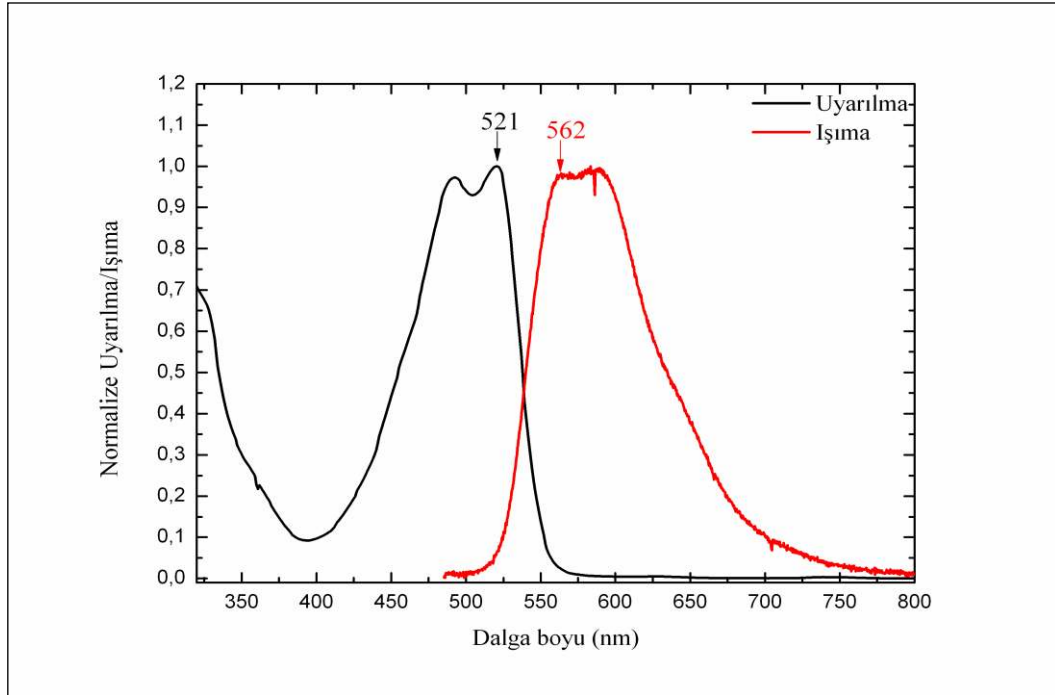


Bileşik III-2

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

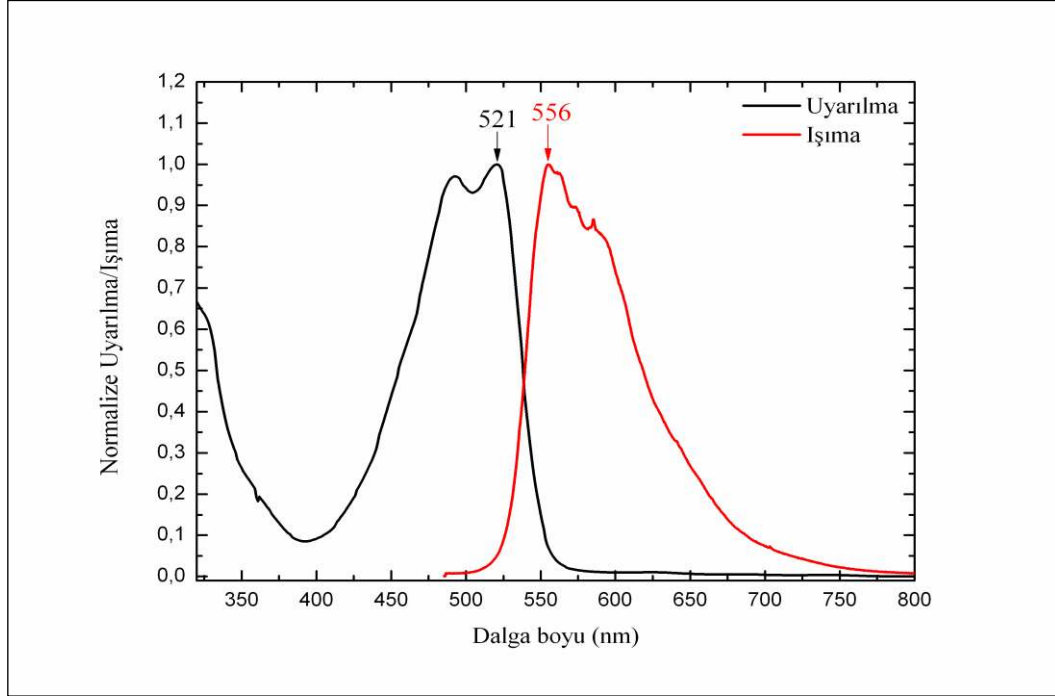


Bileşik III-3

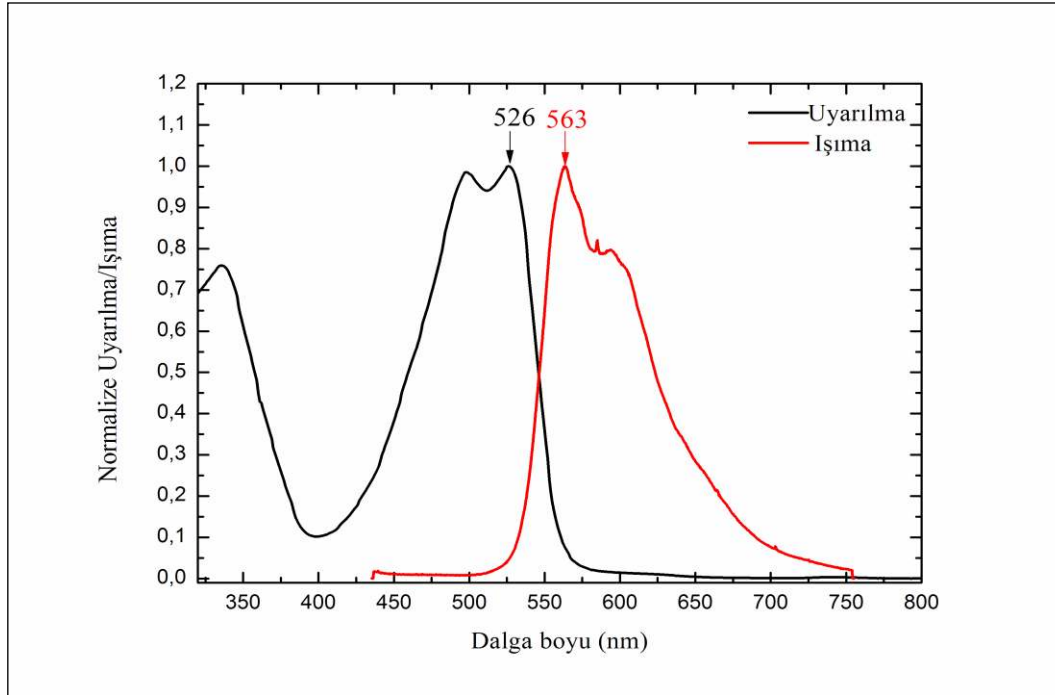


Bileşik III-4

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



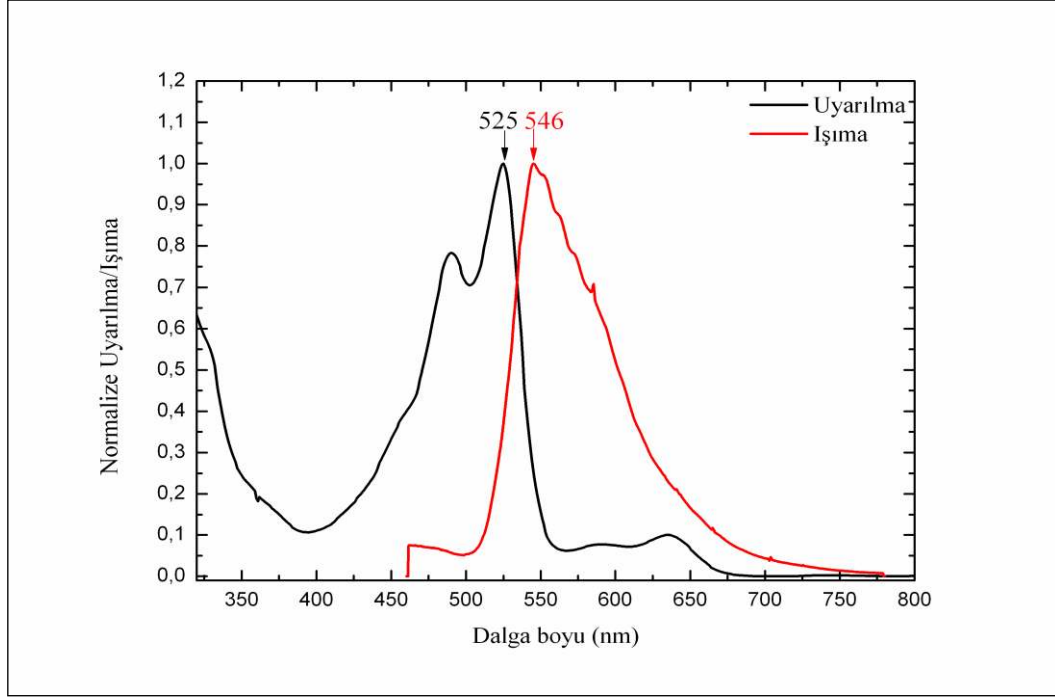
Bileşik III-5



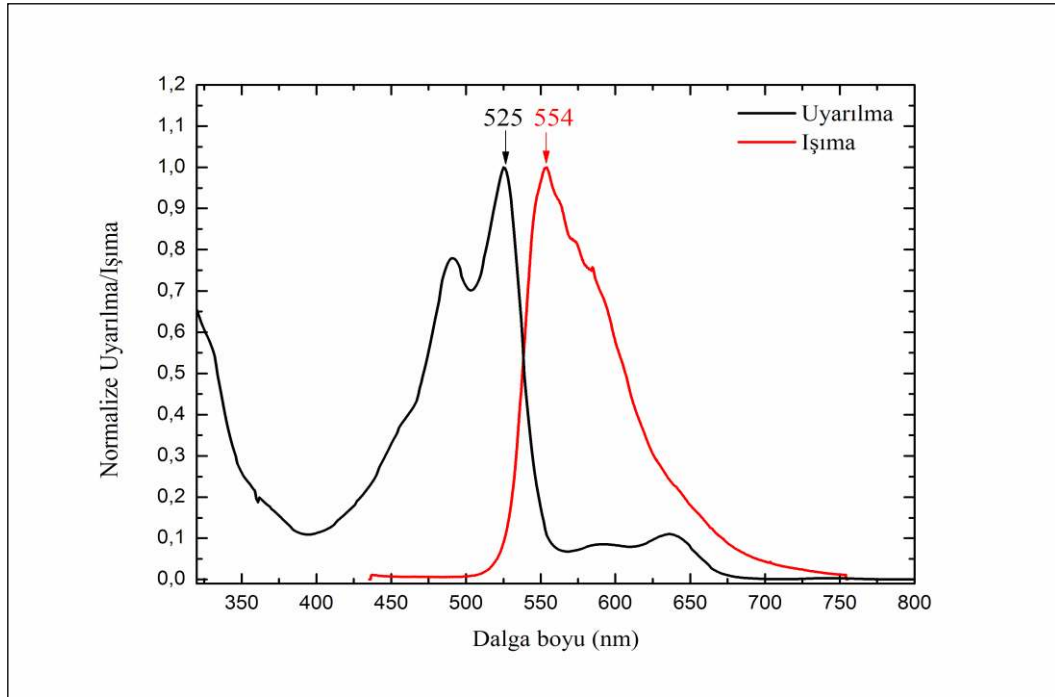
Bileşik III-6

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

IV. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

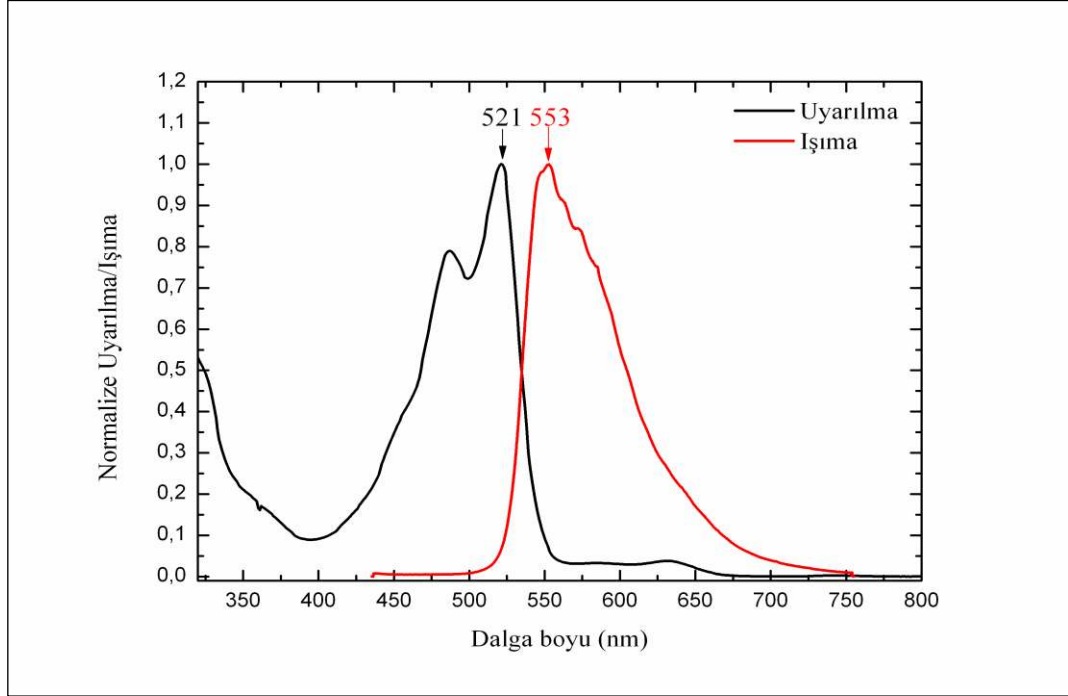


Bileşik IV-1

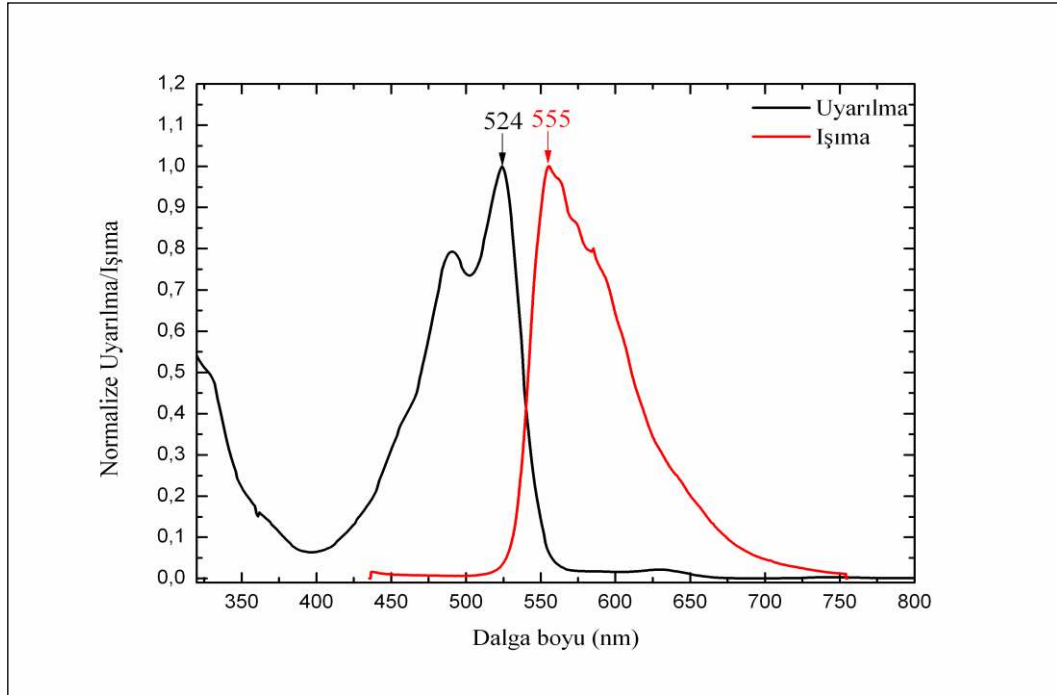


Bileşik IV-2

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

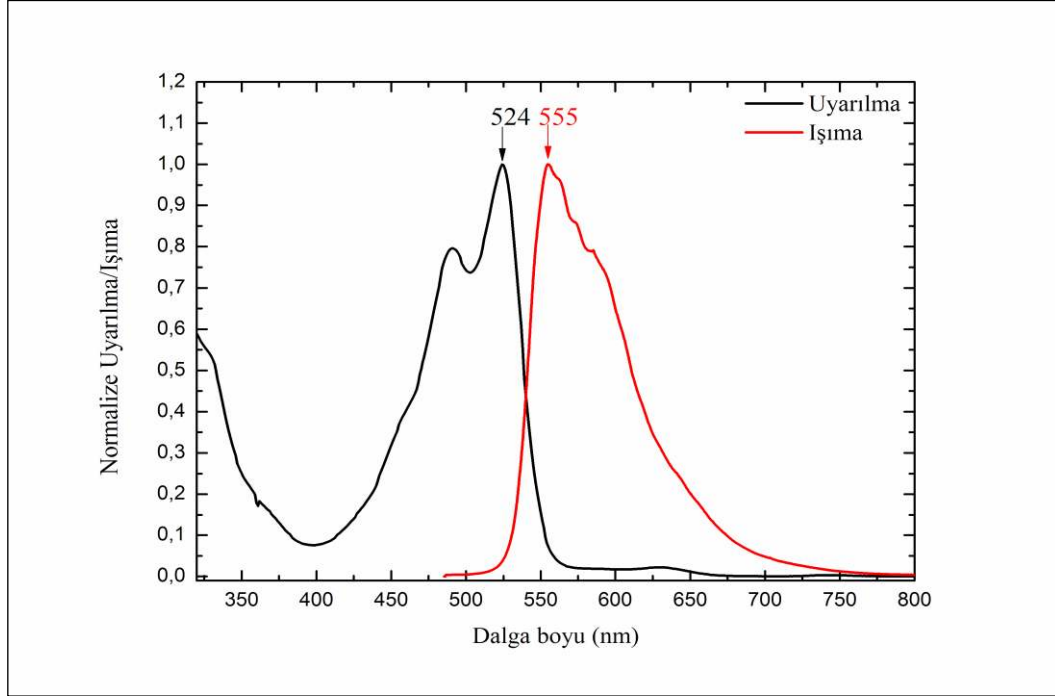


Bileşik IV-3

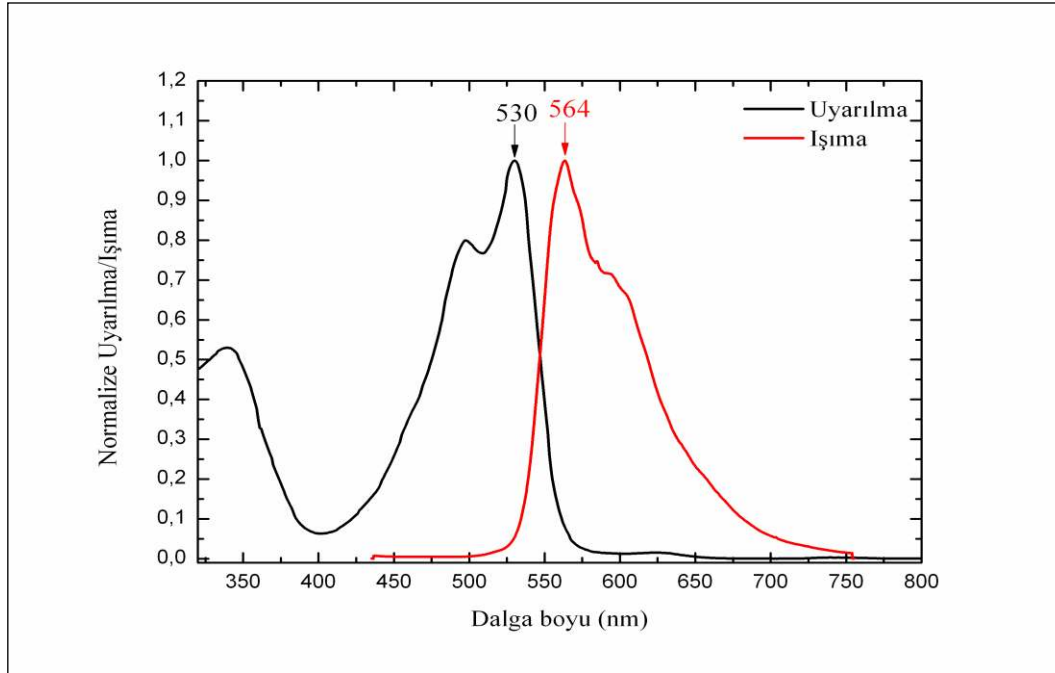


Bileşik IV-4

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



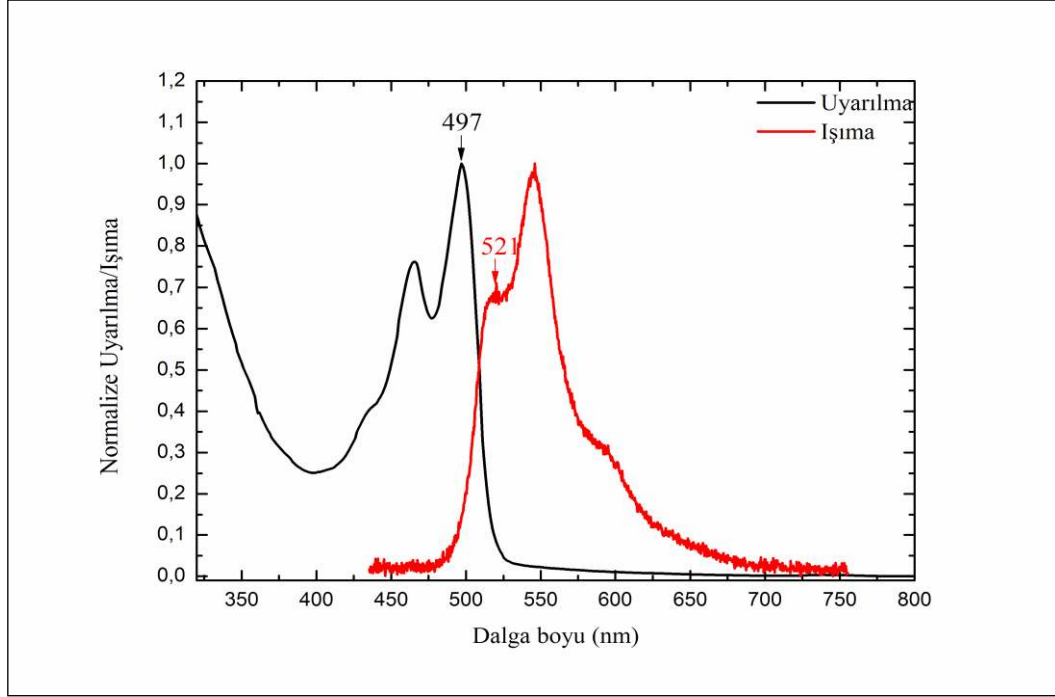
Bileşik IV-5



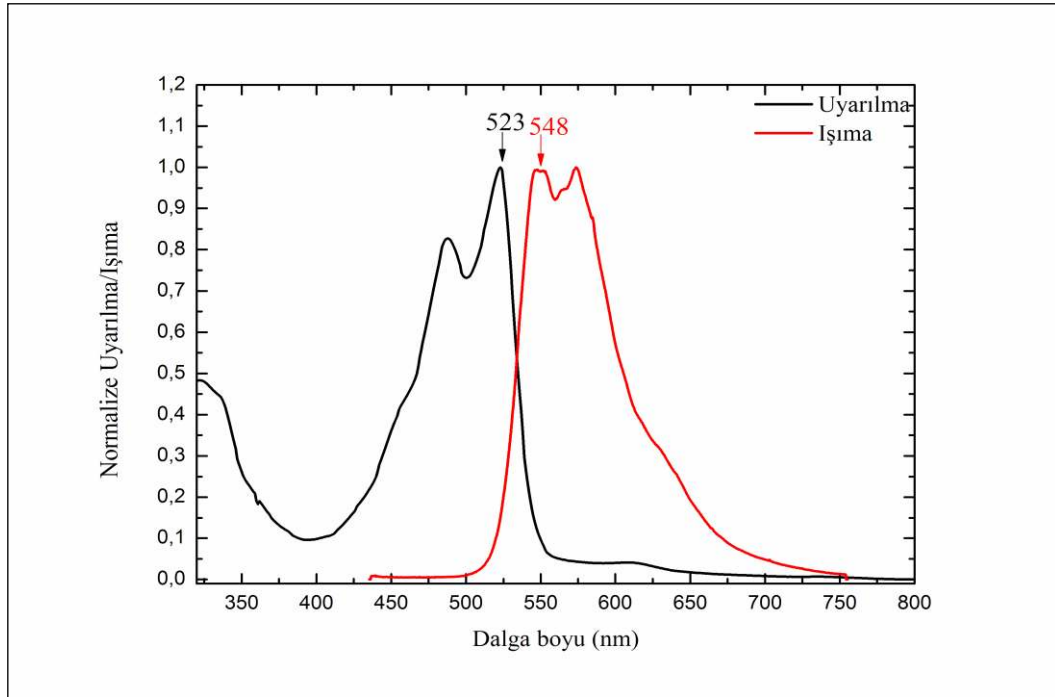
Bileşik IV-6

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

V. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

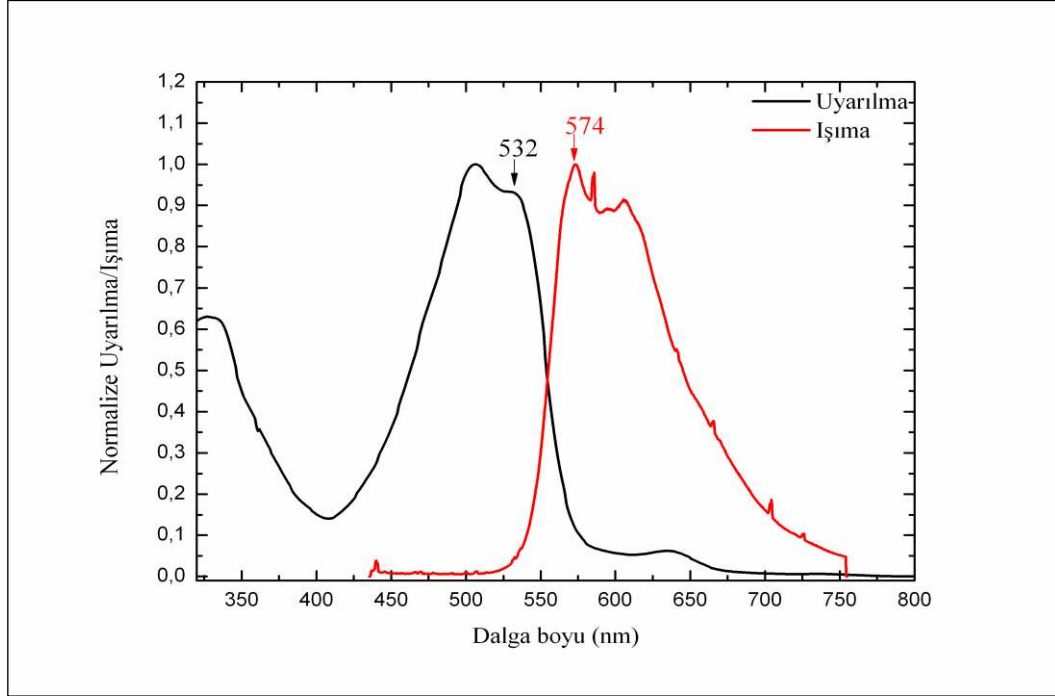


Bileşik V-1

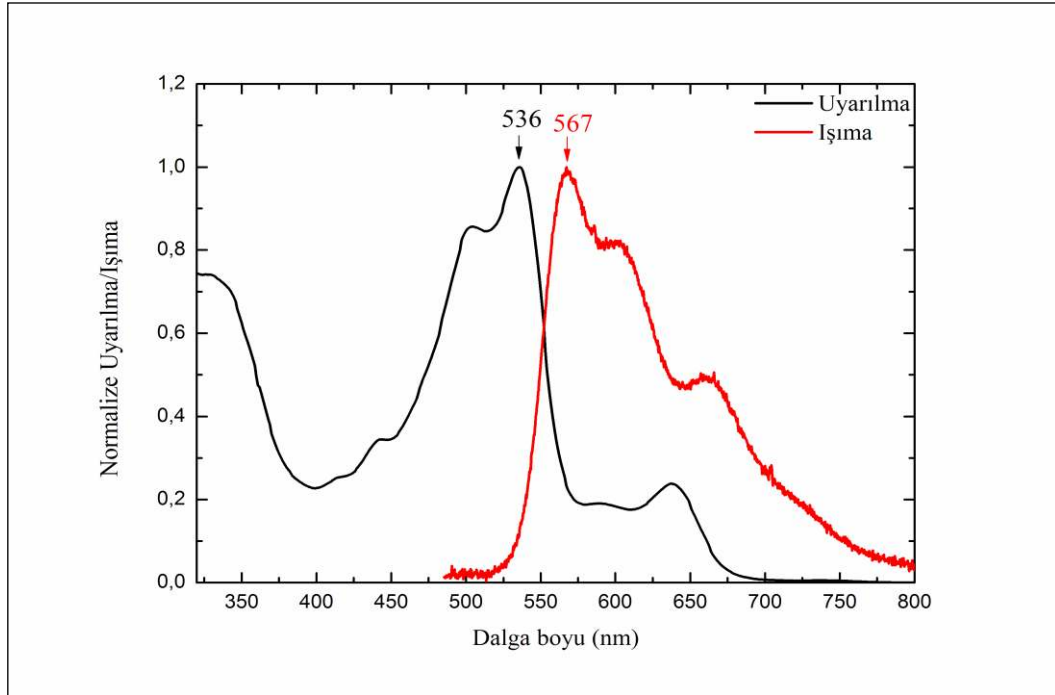


Bileşik V-2

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



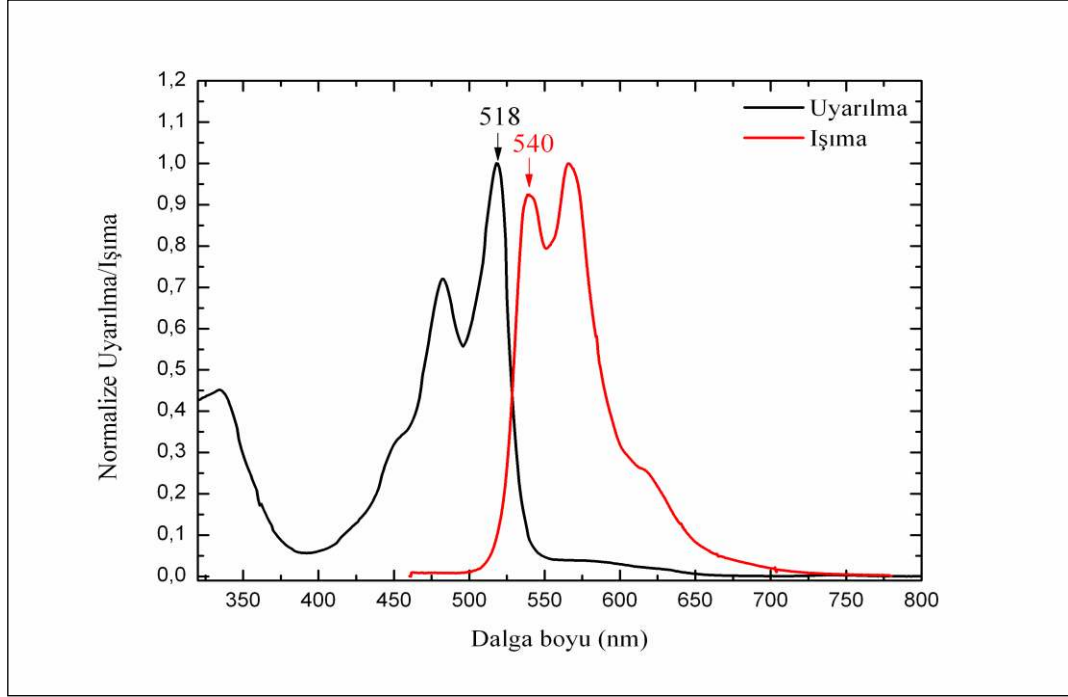
Bileşik V-3



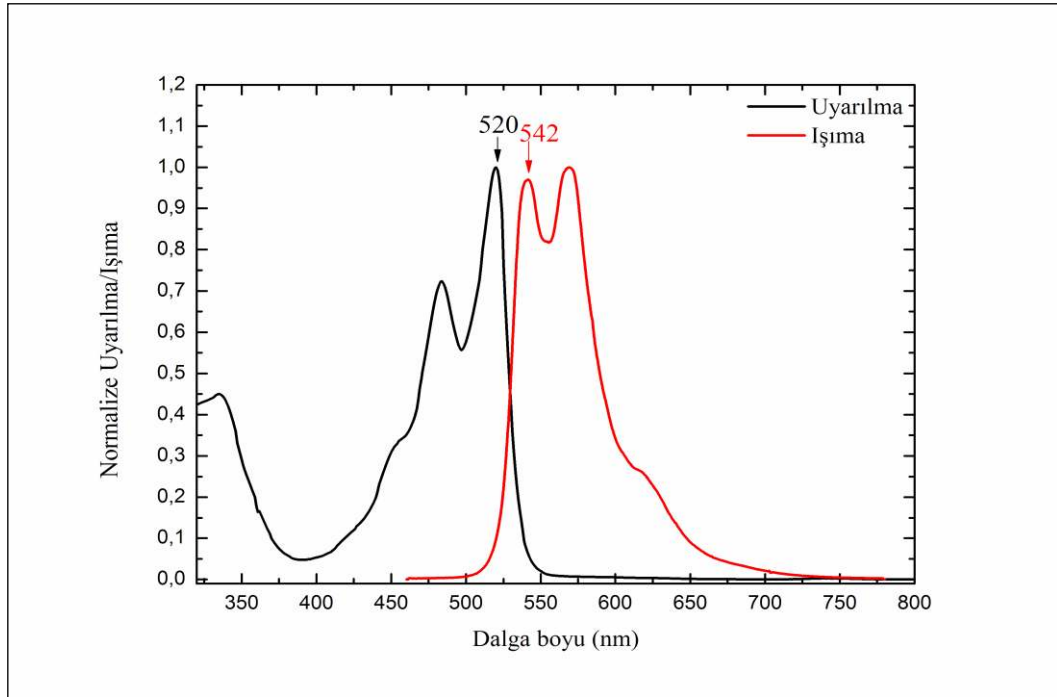
Bileşik V-4

EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

VI. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

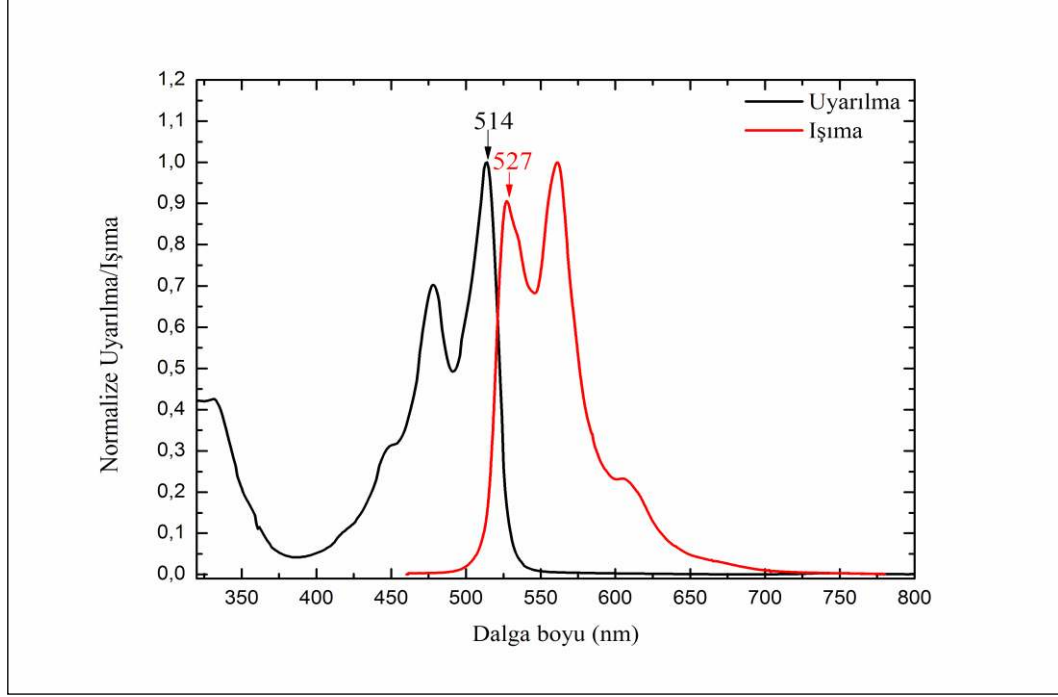


Bileşik VI-1



Bileşik VI-2

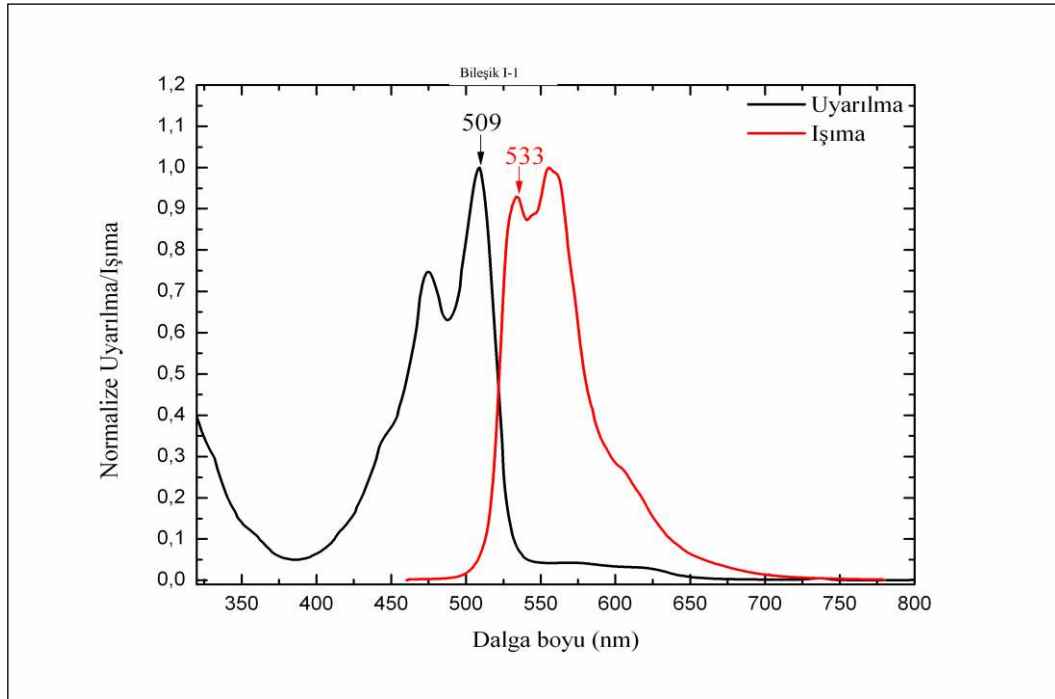
EK-4. (Devam) Bileşiklerin NMP içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



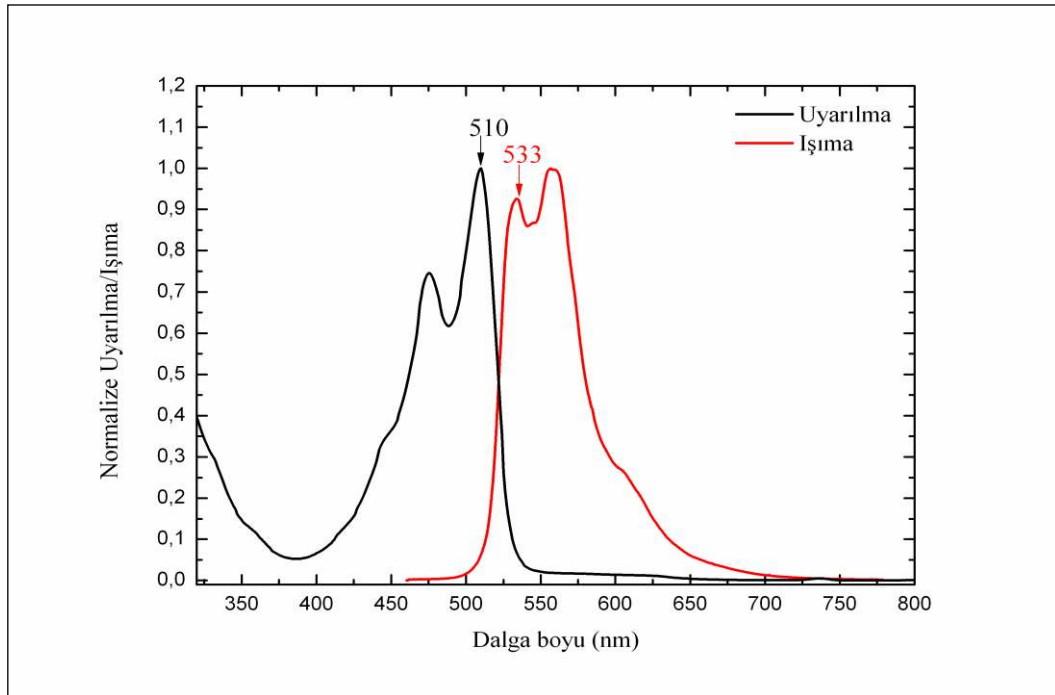
Bileşik VI-3

EK-5.Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

I. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

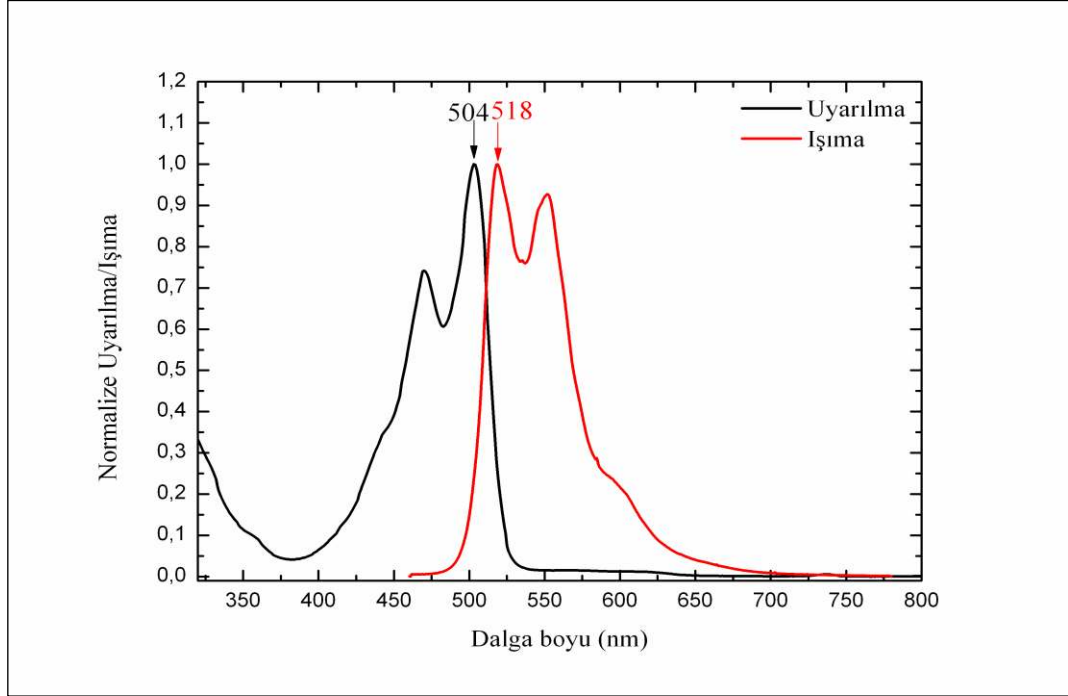


Bileşik I-1

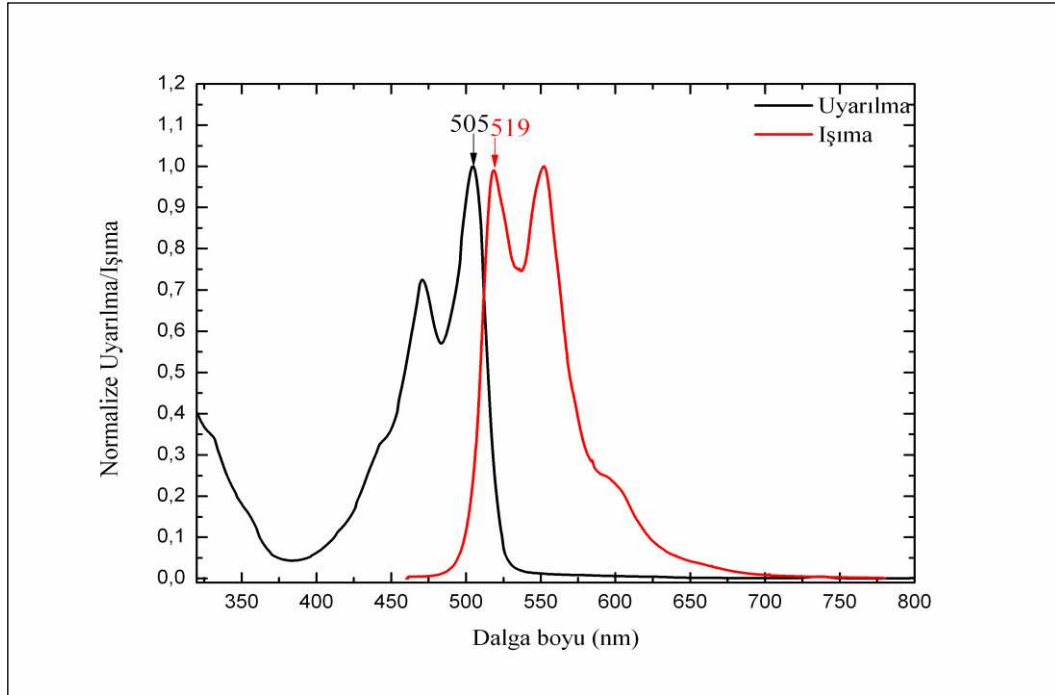


Bileşik I-2

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

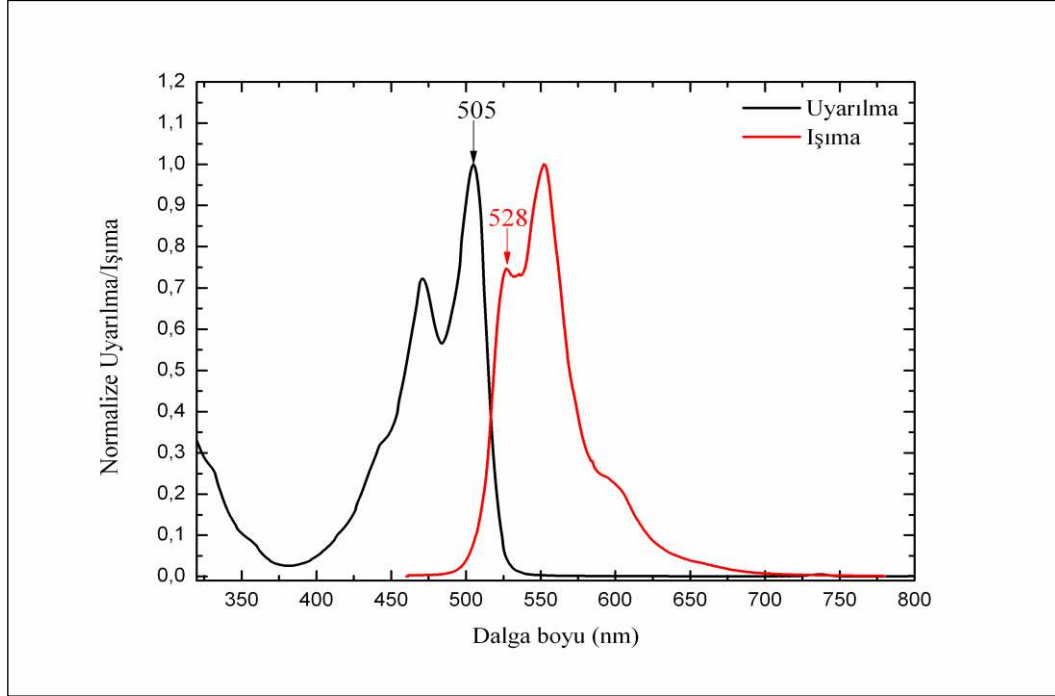


Bileşik I-3

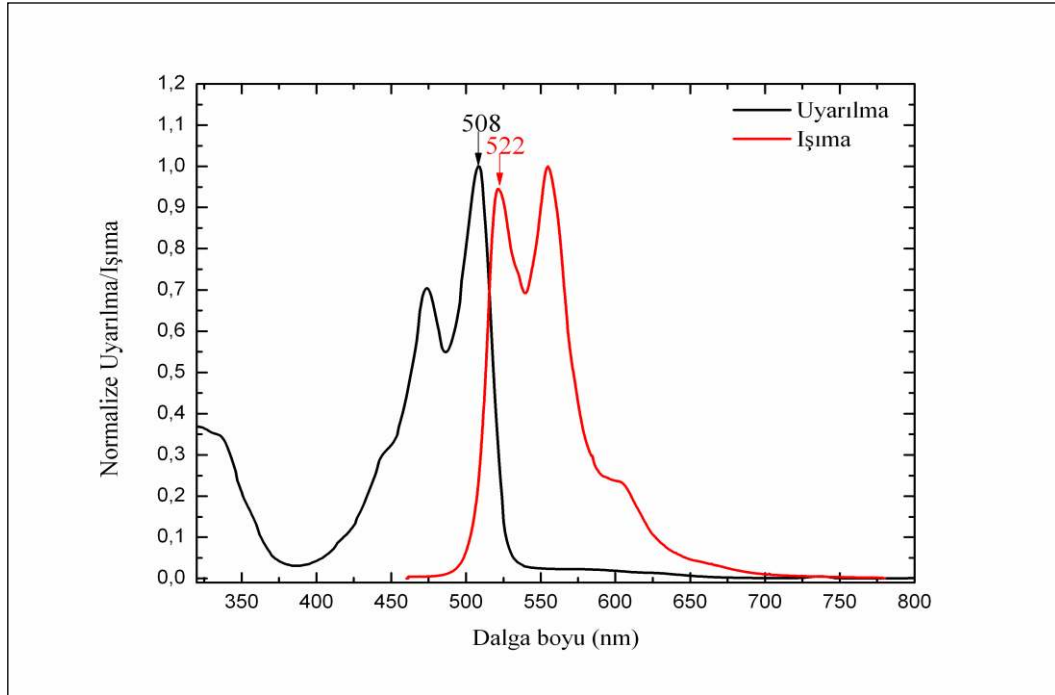


Bileşik I-4

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



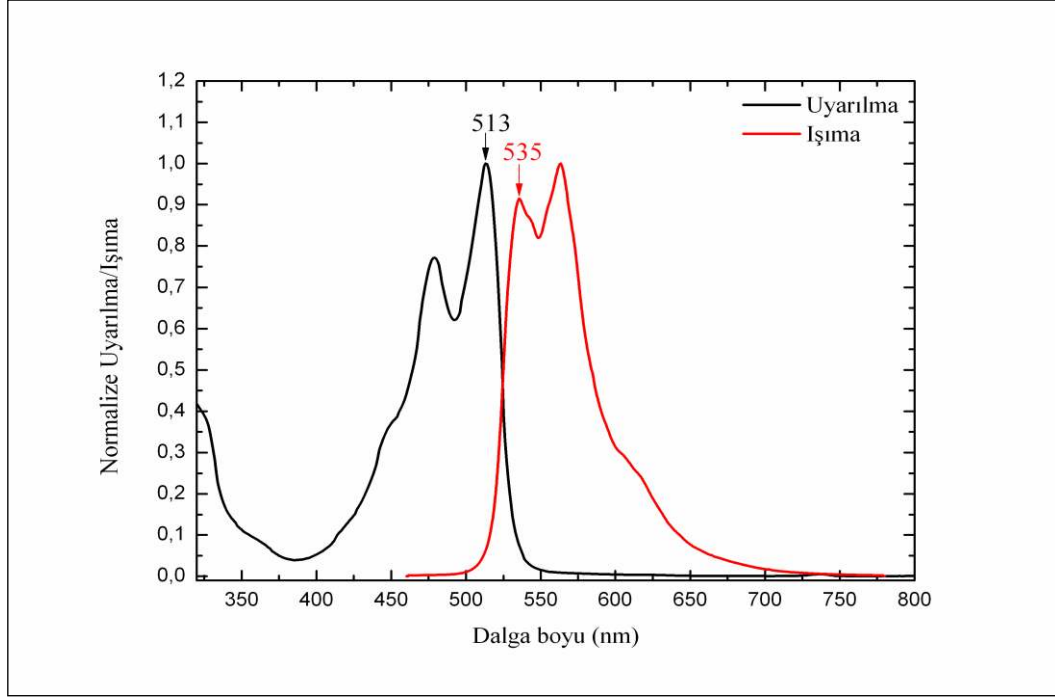
Bileşik I-5



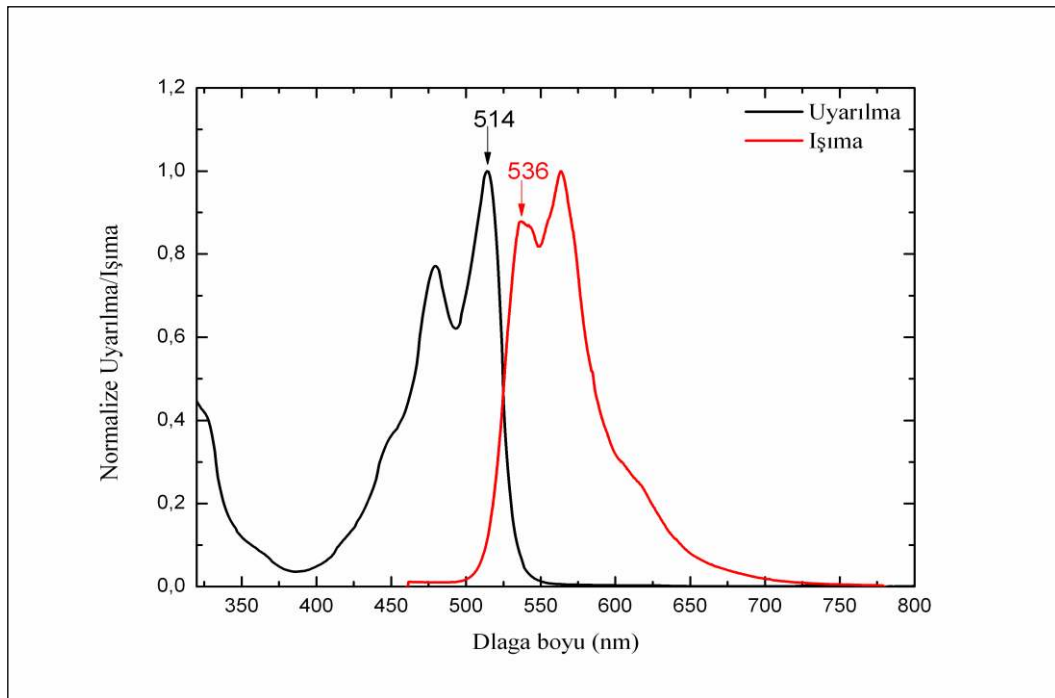
Bileşik I-6

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

II. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

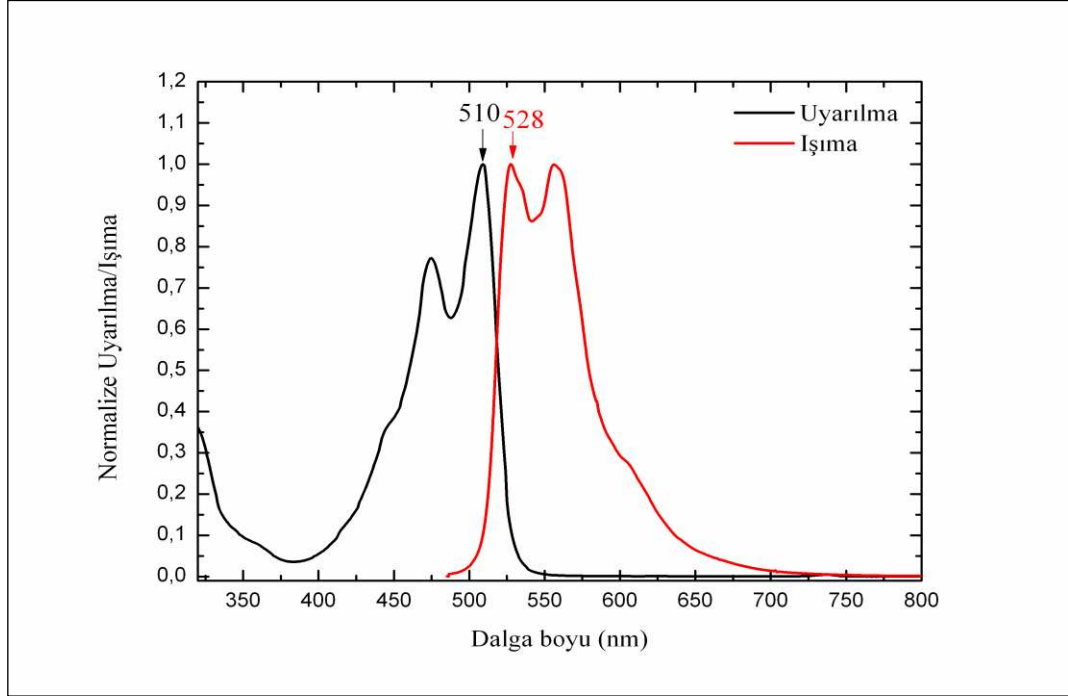


Bileşik II-1

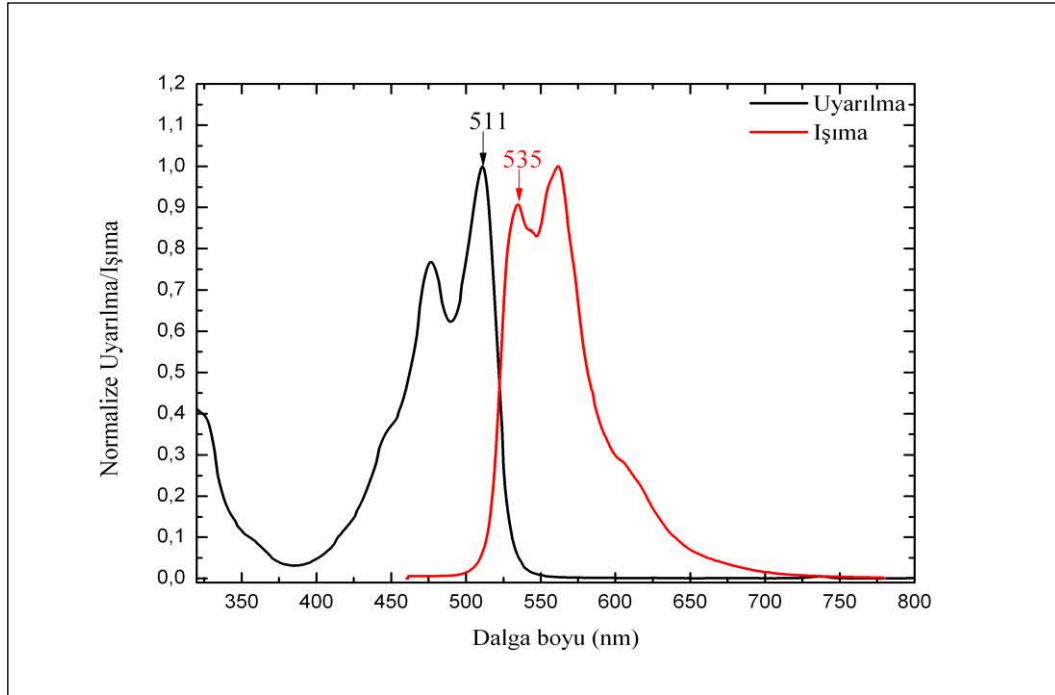


Bileşik II-2

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

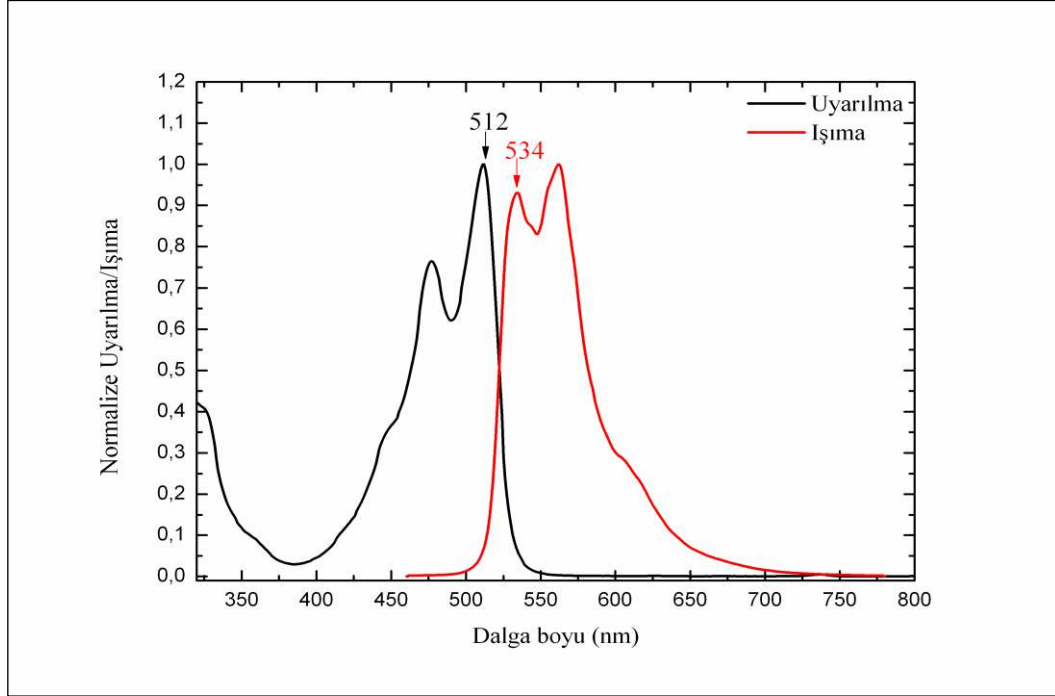


Bileşik II-3

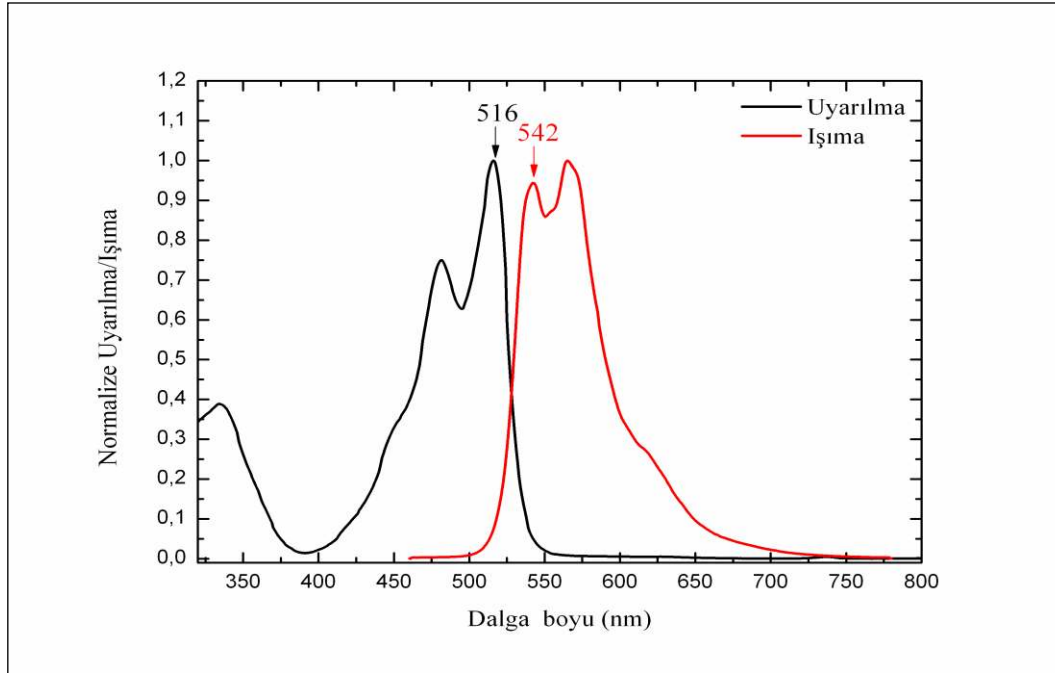


Bileşik II-4

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



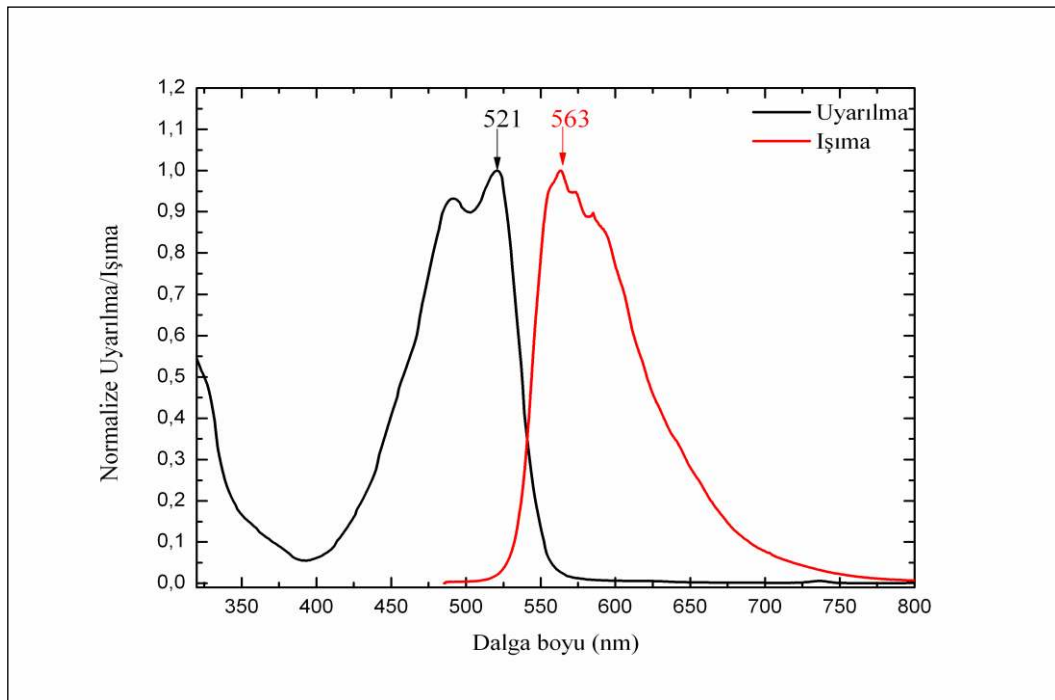
Bileşik II-5



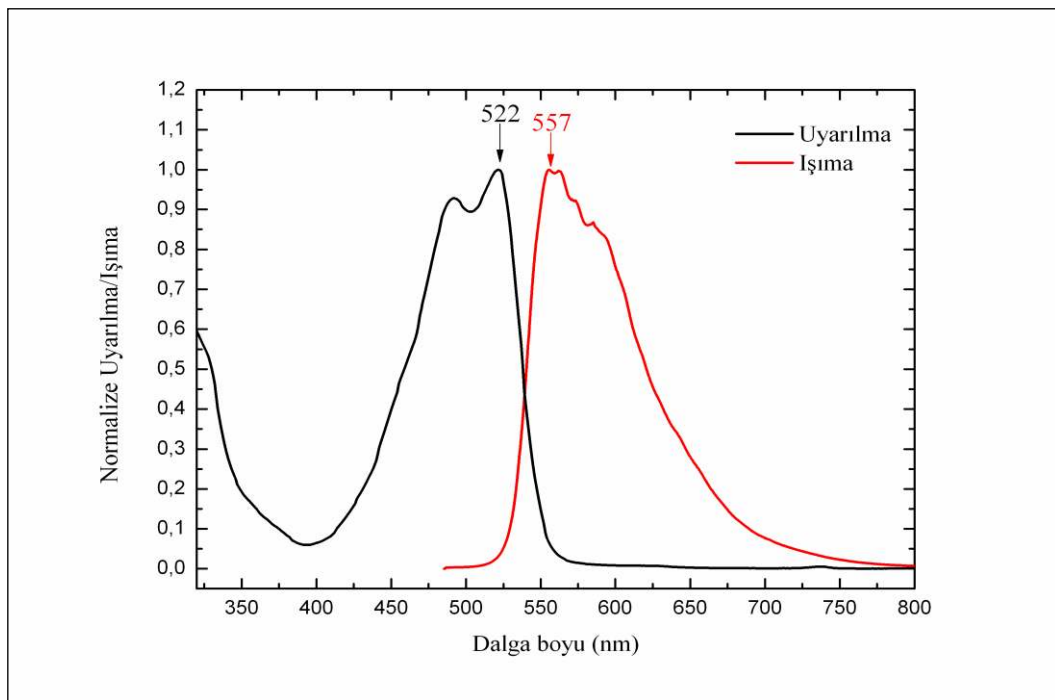
Bileşik II-6

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

III. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

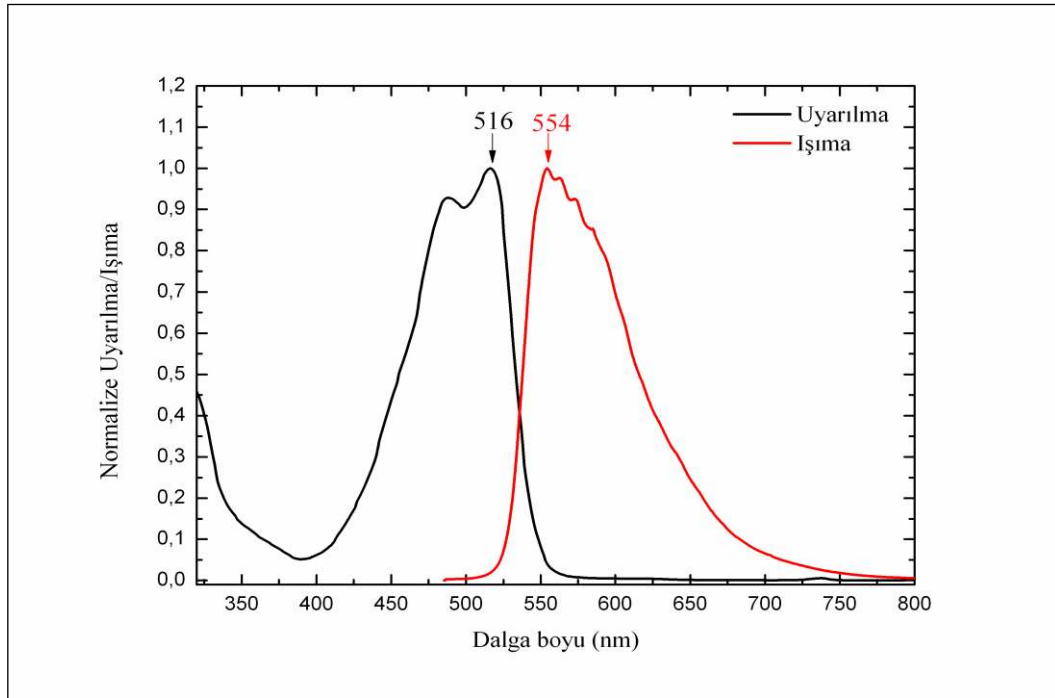


Bileşik III-1

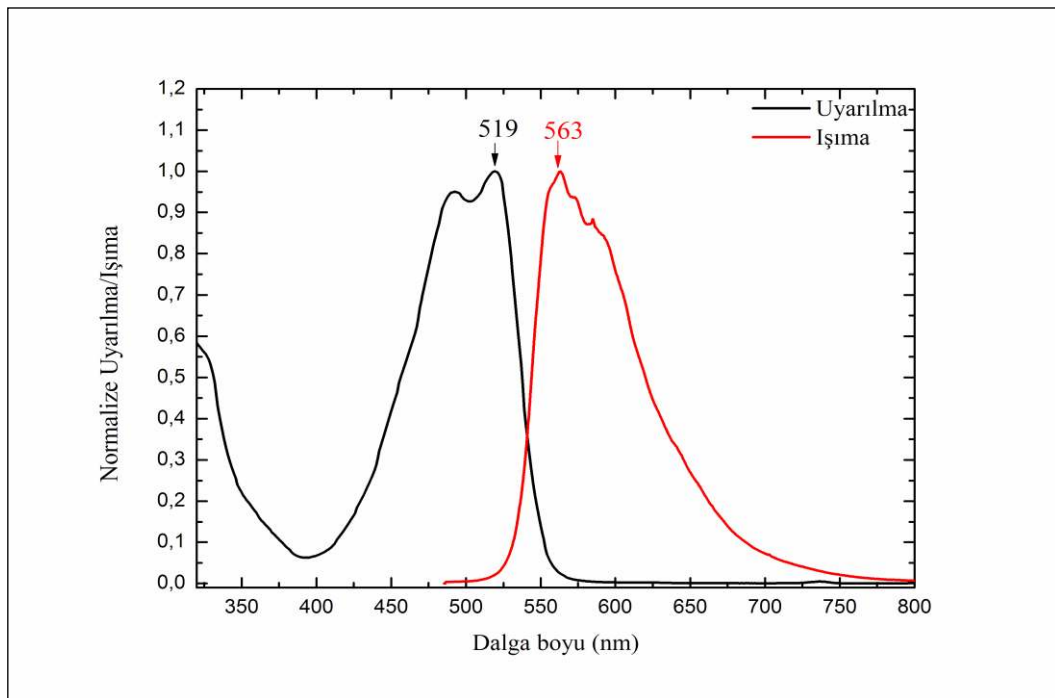


Bileşik III-2

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

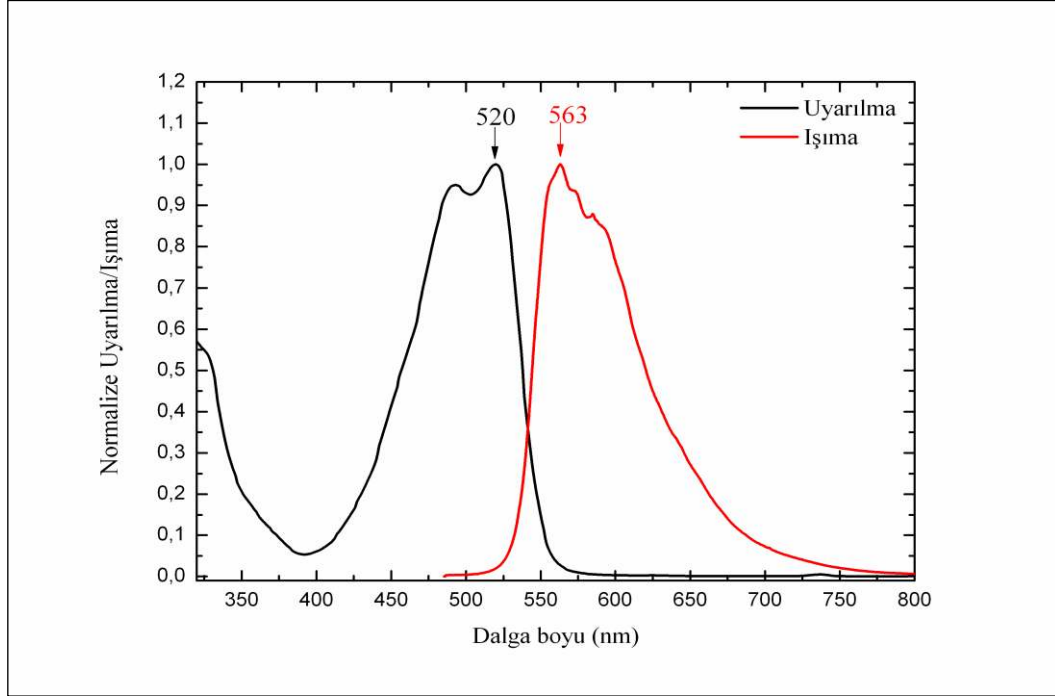


Bileşik III-3

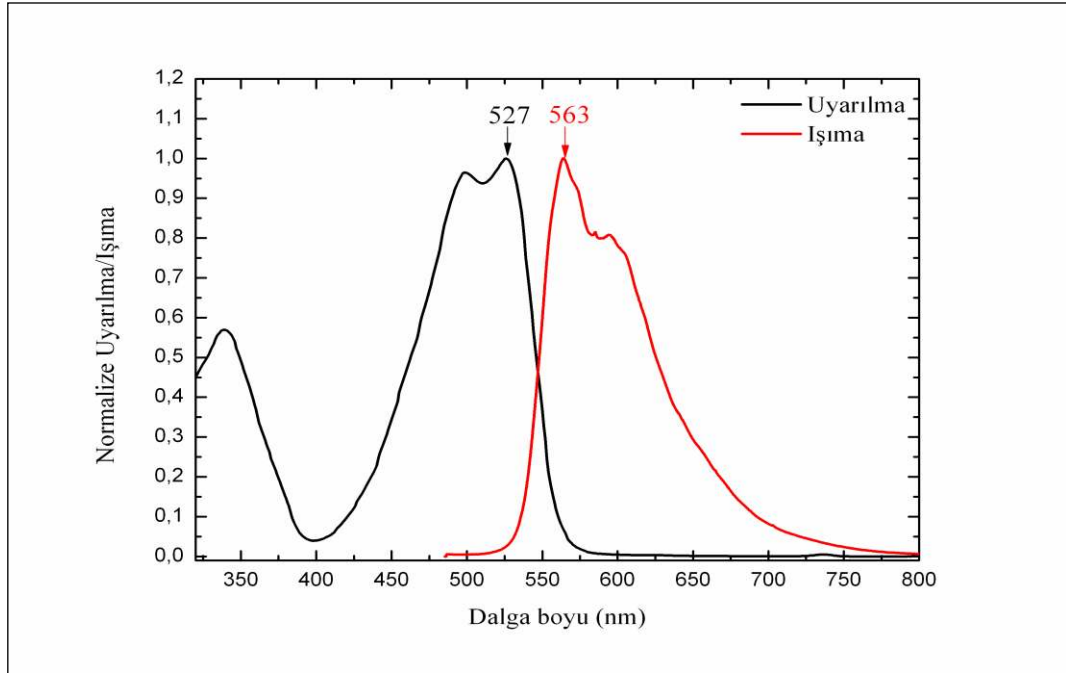


Bileşik III-4

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



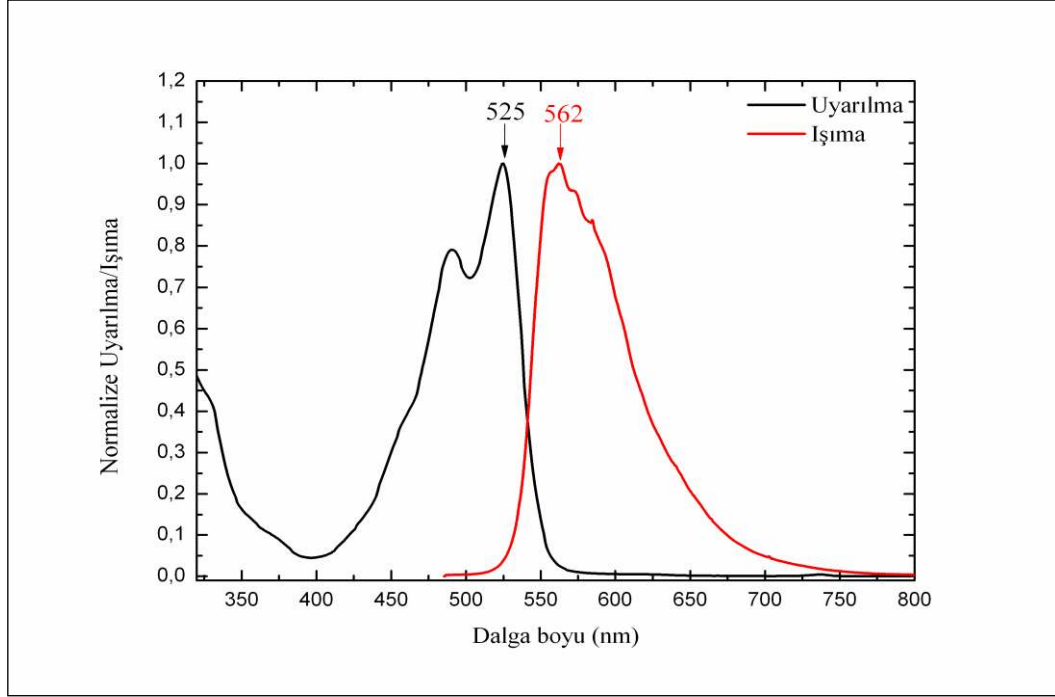
Bileşik III-5



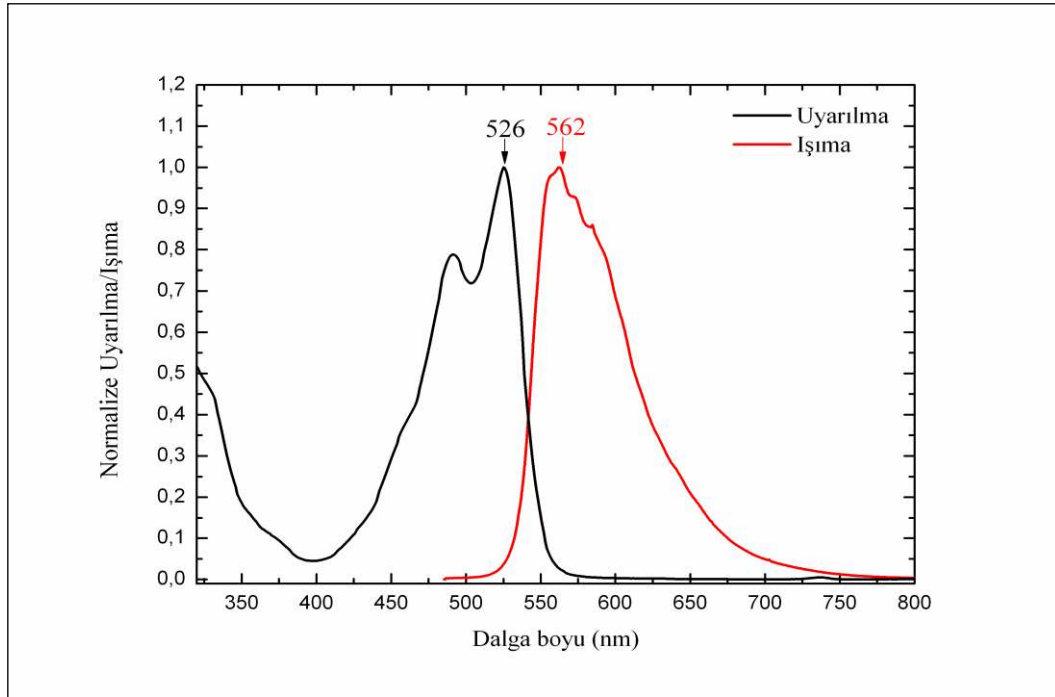
Bileşik III-6

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

IV. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

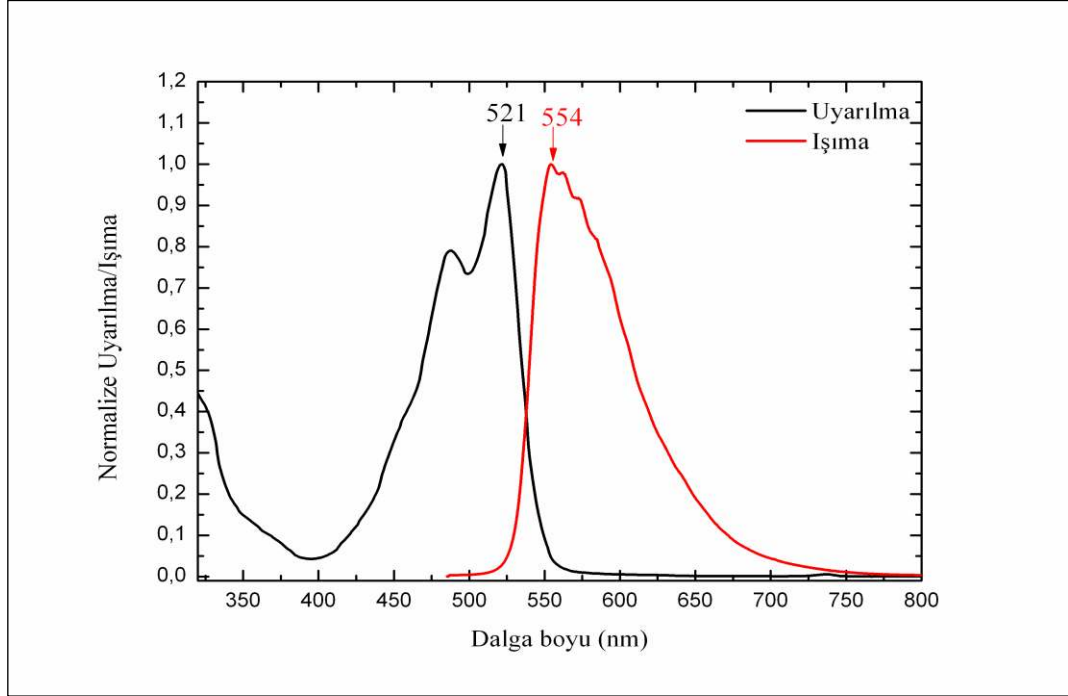


Bileşik IV-1

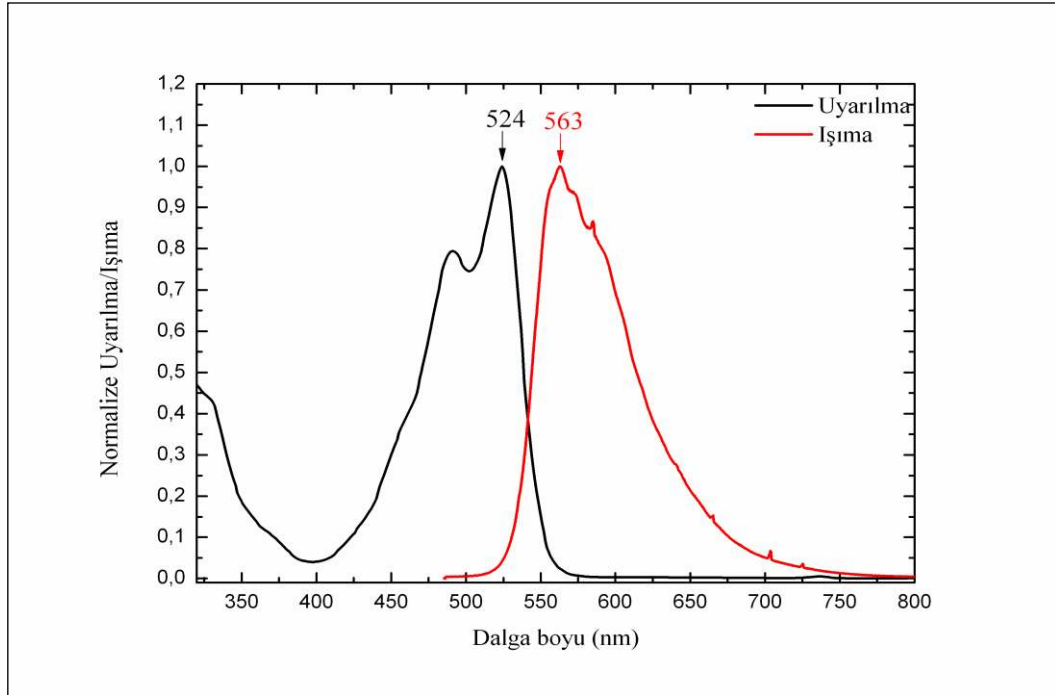


Bileşik IV-2

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

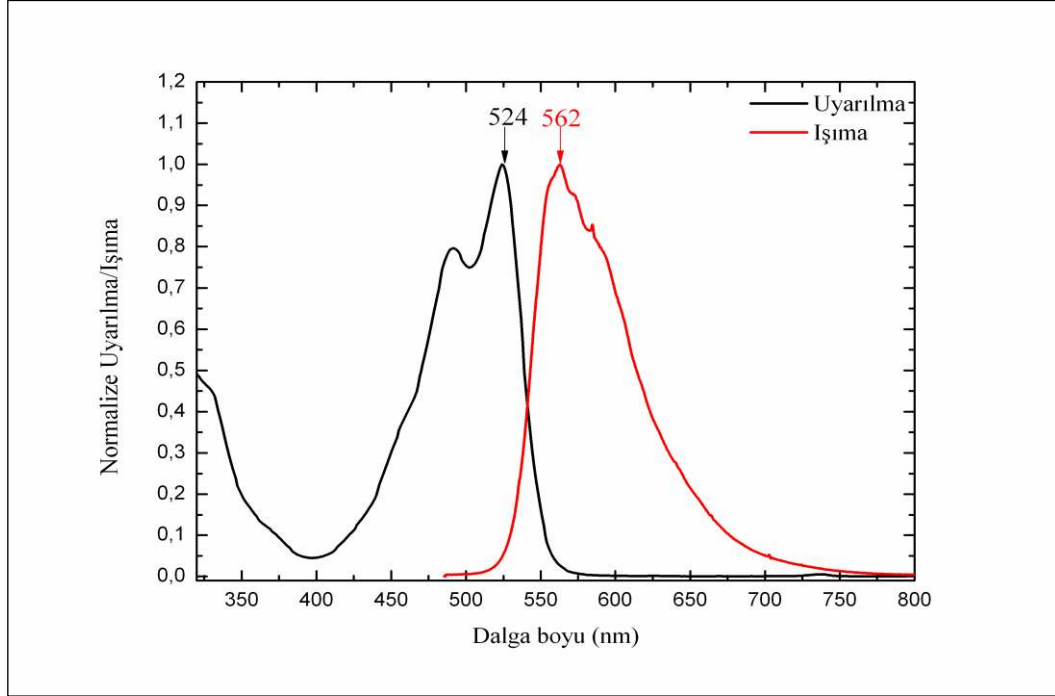


Bileşik IV-3

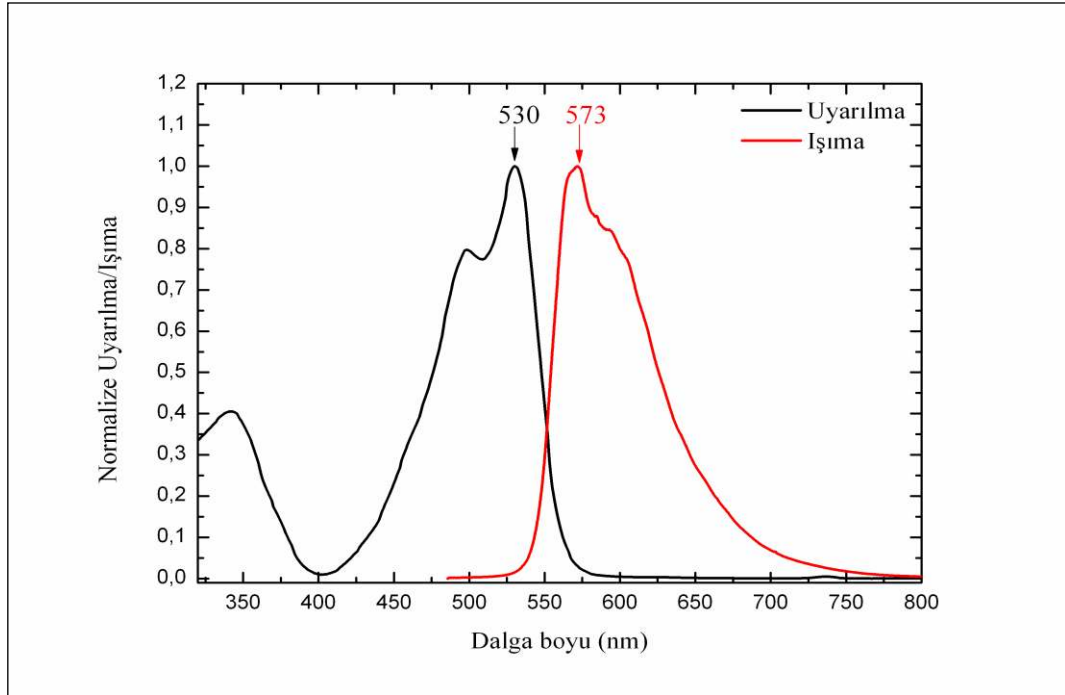


Bileşik IV-4

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



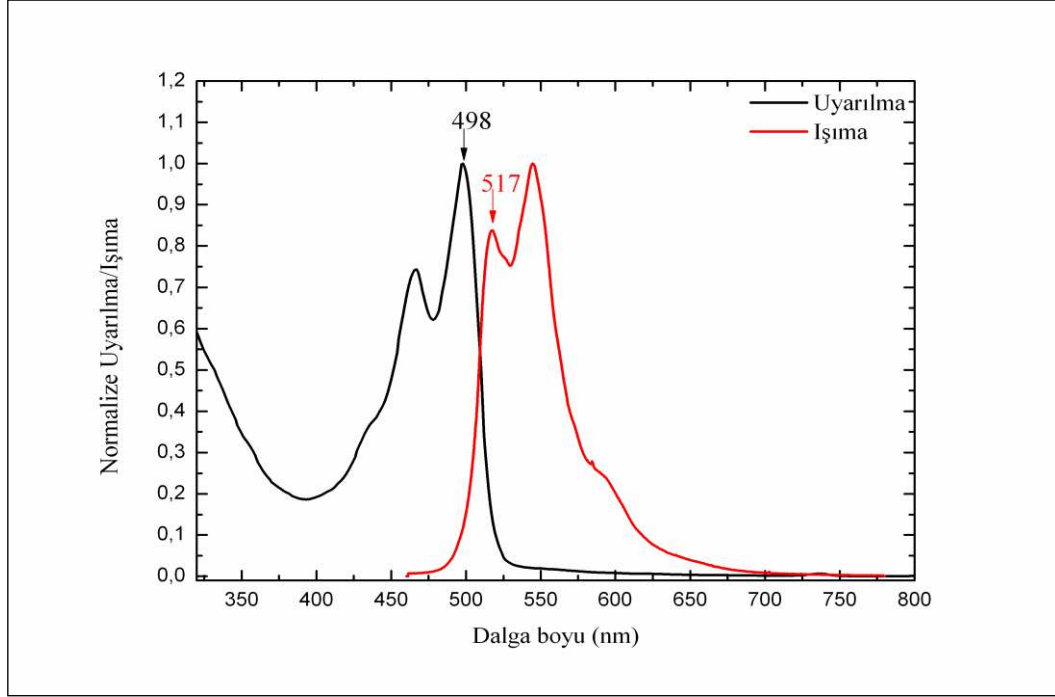
Bileşik IV-5



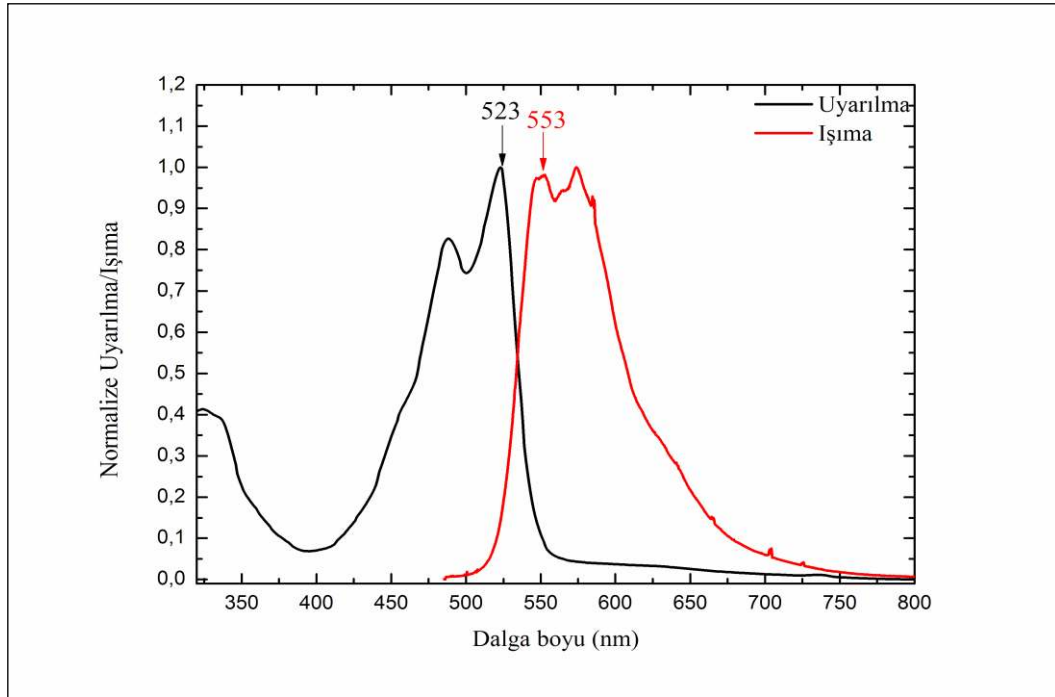
Bileşik IV-6

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

V. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

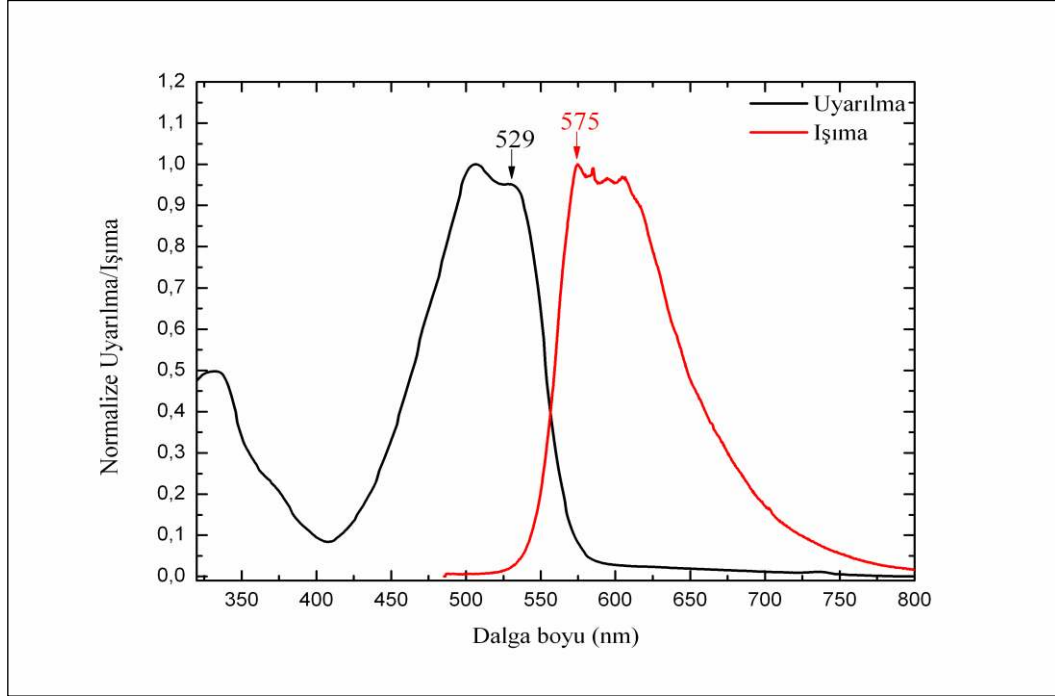


Bileşik V-1

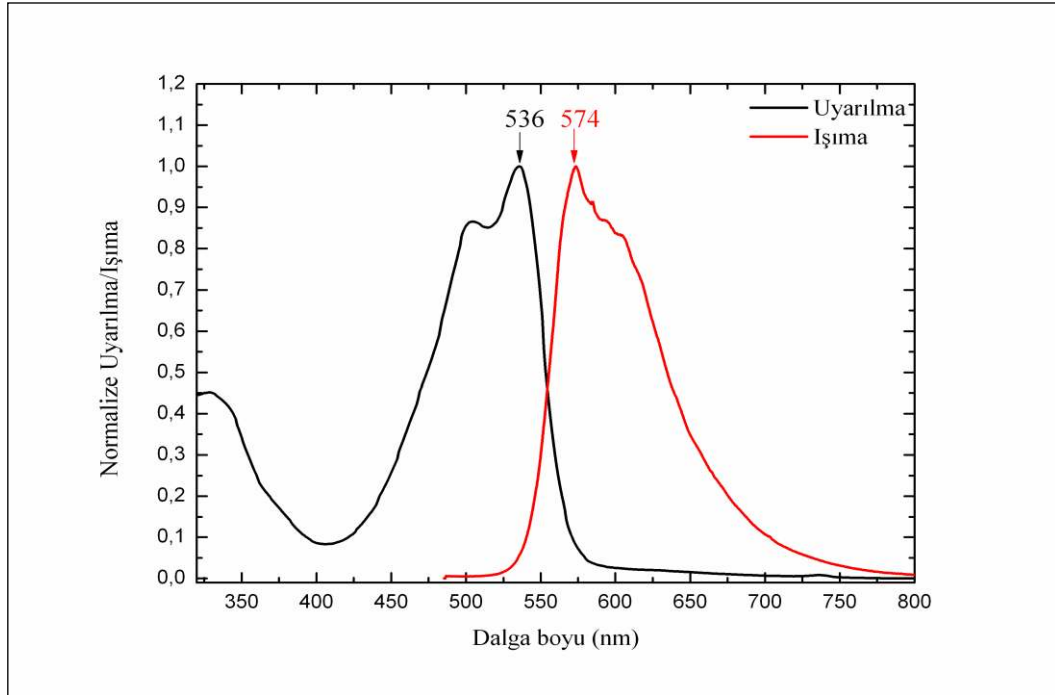


Bileşik V-2

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



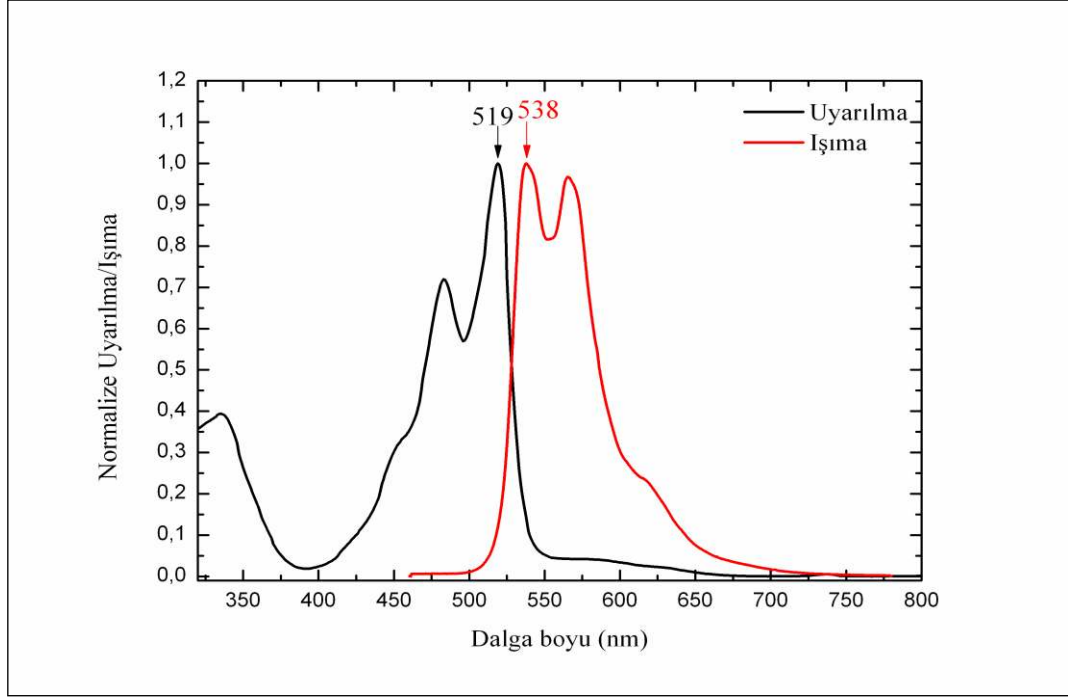
Bileşik V-3



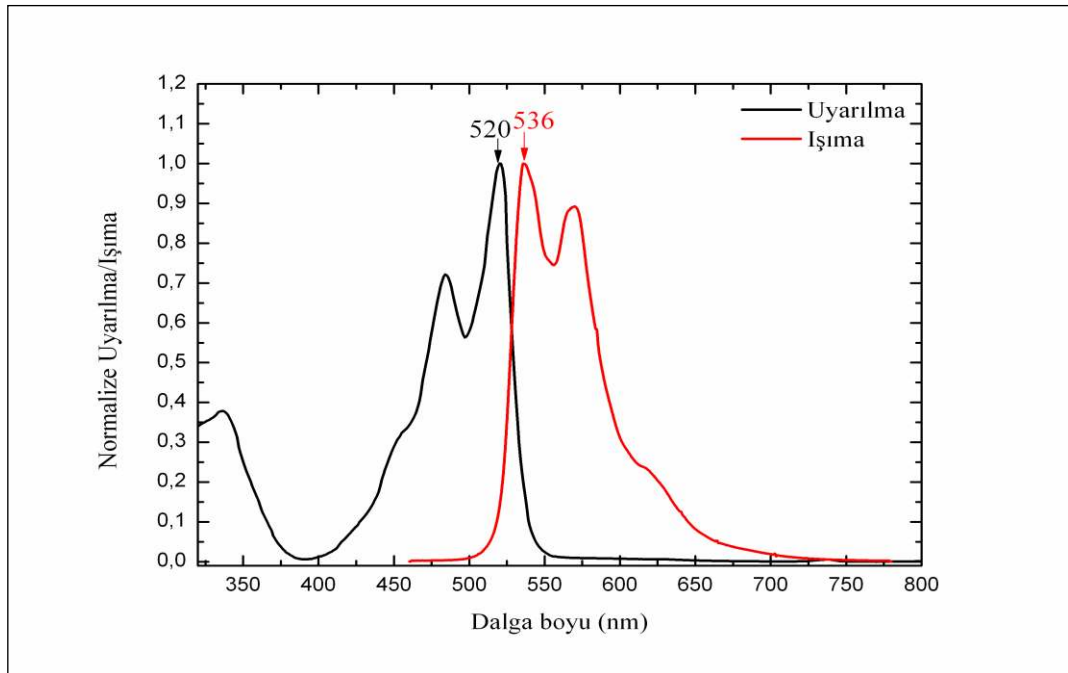
Bileşik V-4

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları

VI. Seri bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

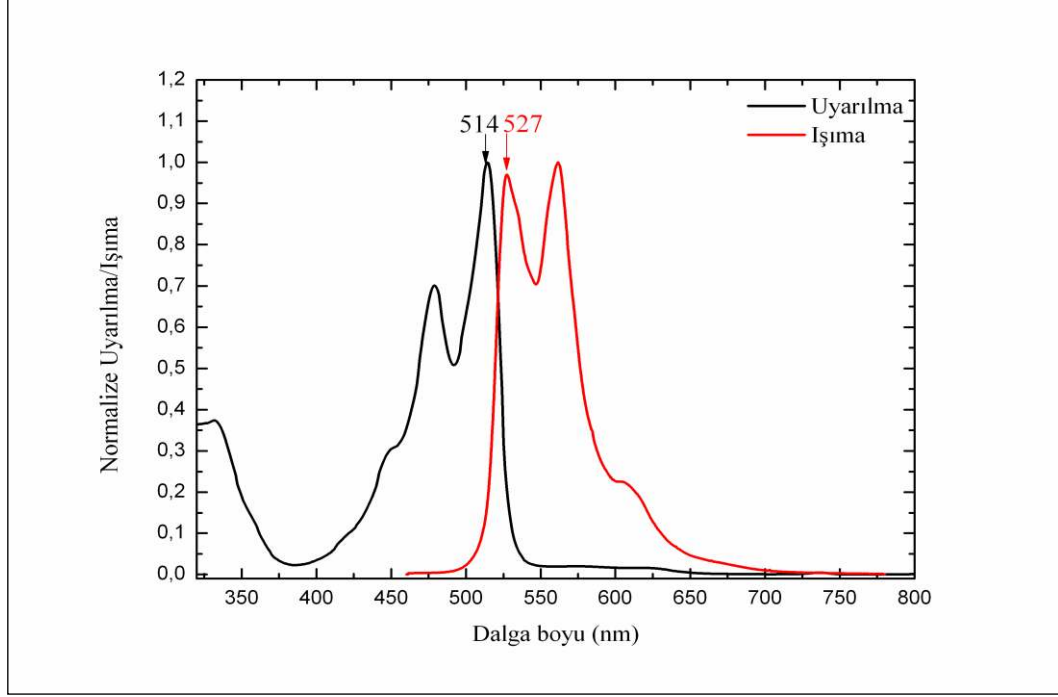


Bileşik VI-1



Bileşik VI-2

EK-5.(Devam) Bileşiklerin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrumları



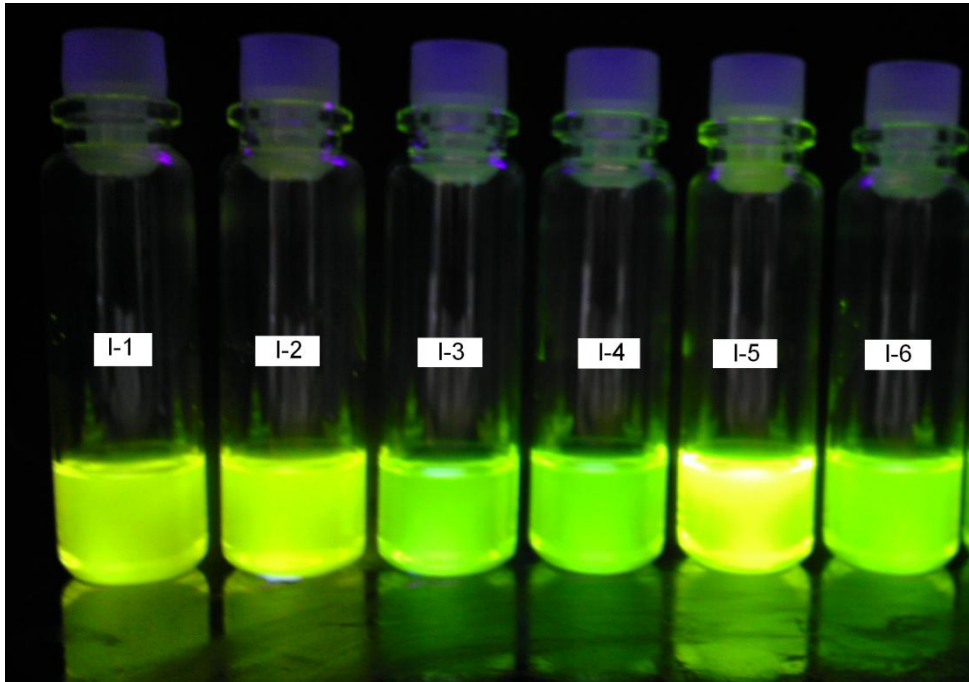
Bileşik VI-3

EK-6. Bileşiklerin UV ve görünür ışıktaki görüntüleri

I serisi bileşiklerinin DMSO içinde (a) görünür ışık ve(b) 256 nm dalga boylu UV ışıkta floresans ışıması



(a)



(b)

EK-6. (Devam) Bileşiklerin UV ve görünür ışıktaki görüntüleri

I-3, II-3, III-3, IV-3 bileşiklerinin DMSO içinde (a) görünür ışık ve(b) 256 nm dalga boylu UV ışıktaki floresans ışıması



(a)



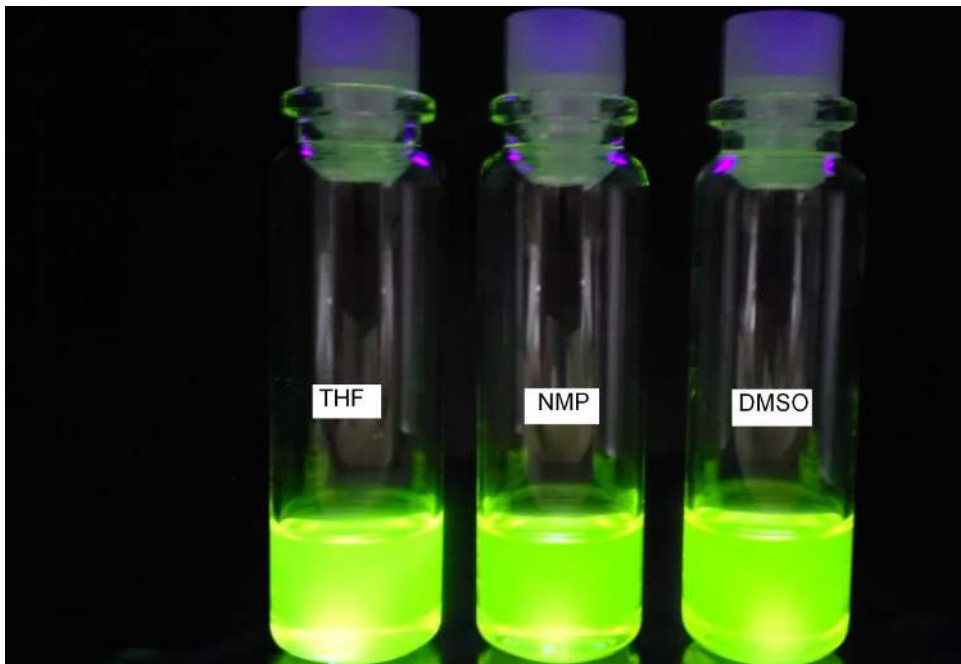
(b)

EK-6. (Devam) Bileşiklerin UV ve görünür ışıktaki görüntüleri

Bileşik I-3 ün THF-NMP-DMSO içinde (a) görünür ışık ve (b) 256 nm dalga boylu UV ışıkta floresans ışıması



(a)



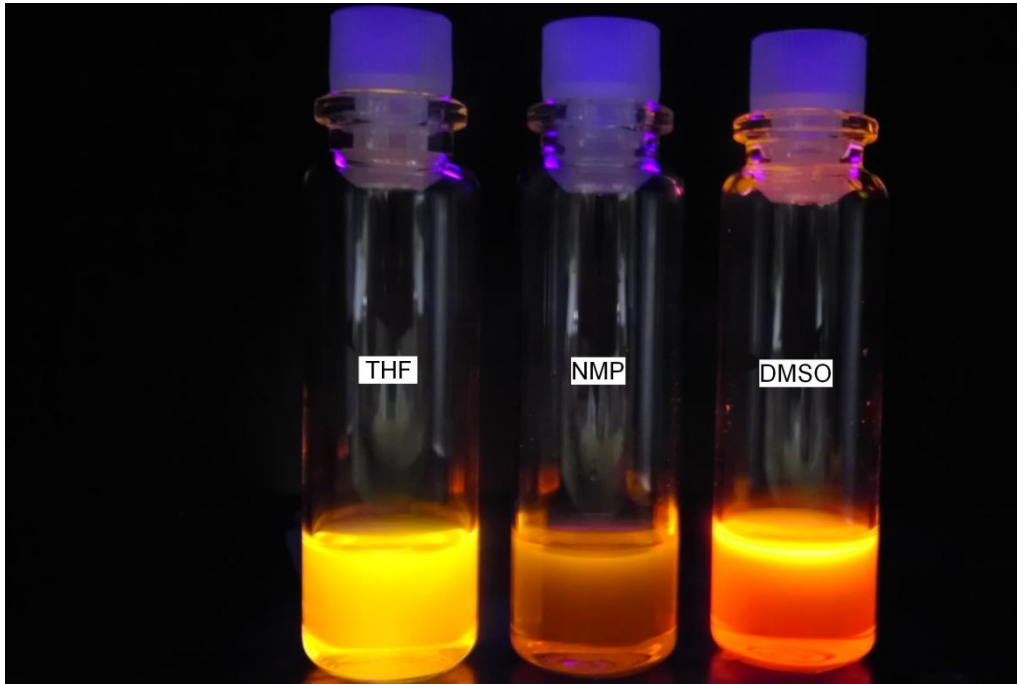
(b)

EK-6. (Devam) Bileşiklerin UV ve görünür ışıktaki görüntüleri

V-4 bileşiğinin THF, NMP, DMSO içinde (a) görünür ışık ve (b) 256 nm dalga boylu UV ışıktaki floresans ışıması



(a)



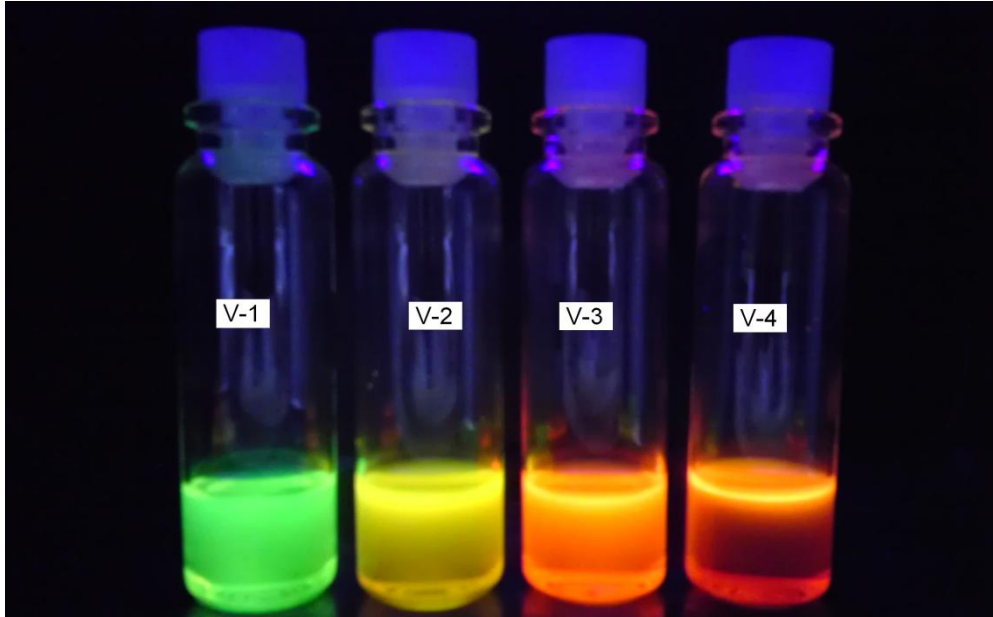
(b)

EK-6. (Devam) Bileşiklerin UV ve görünür ışıktaki görüntüleri

V serisi bileşiklerin DMSO içinde (a) görünür ışık ve (b) 256 nm dalga boylu UV ışıkta floresans ışıması



(a)



(b)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SAYLAM, Aytül

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yer : 30.08.1980 Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (312) 202 14 56

Faks : -

e-mail : asaylam@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2006
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Öğretmenliği	2002
Lise	Keçiören Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

Almanca, İngilizce

Yayınlar

1. Aytül Saylam, Zeynel Seferoğlu, Nermin Ertan (2008). Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines some heterocyclic amines. *Dyes and Pigments*, 76(470-476).
2. Aytül SAYLAM, Zeynel SEFEROĞLU, Nermin ERTAN (2008). Synthesis of novel hetarylazo indole dyes some 2-aminothiazole derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 44(587-594).

3. Zeynel SEFEROĞLU, Tuncer HÖKELEK, Ertan ŞAHİN, Aytül SAYLAM, Nermin ERTAN (2006). 5-(4-Ethoxyphenyldiazenyl)-8-hydroxyquinoline. *Acta Crystallographica Section E*, E62(o4130-o413).
4. Zeynel SEFEROĞLU, Tuncer HÖKELEK, Ertan ŞAHİN, Aytül SAYLAM, Nermin ERTAN (2006). Ethyl 2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)diazenyl]-thiazol-4-yl]acetate. *Acta Crystallographica Section E*, E62(o5488-o548).

Uluslararası Sempozyumlar

A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU, N. ERTAN “Synthesis and spectral properties of some 8-hydroxyquinoline azo dyes”, 5th Aegean Analytical Chemistry Days, 5-8 October 2006, Thessaloniki, Greece.

A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU, N. ERTAN “Synthesis, spectral properties and substituent effect on azo dye from oxindole”, 5th Aegean Analytical Chemistry Days, 5-8 October 2006, Thessaloniki, Greece.

Ulusal Sempozyumlar

A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU, N. ERTAN “8-hidroksikinolinin heterosiklik aminlerle kenetlenmesiyle dispers azo boyarmaddelerinin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi”, XX. Ulusal Kimya Kongresi, 4-8 Eylül-2006, Kayseri/TÜRKİYE.

A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU, N. ERTAN “8-hidroksikinolinin 2-aminotiyazol ve 2-aminobenzotiyazol türevleriyle kenetlenmesiyle bir seri yeni dispers azo boyarmaddelerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi”, III. Tekstil Boya ve Kimyasalları Kongresi, 7-8 Aralık-2006, Çorlu/TÜRKİYE.

A. SAYLAM, Z. SEFEROĞLU, N. ERTAN “2-aminotiyazol türevleri ile çeşitli indol türevlerinin kenetlenmesi ile sentezlenen yeni dispers azo boyarmaddelerin absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi”, III. Tekstil Boya ve Kimyasalları Kongresi, 7-8 Aralık-2006, Çorlu/TÜRKİYE.

A. SAYLAM, N. ERTAN “5-(4-metoksifenil)-2-oksopirrol bileşiğinin çeşitli karbosiklik aminlerle kenetlenmesiyle azo boyarmaddelerin sentezlenmesi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, XXV. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-2 Temmuz-2011, Erzurum/TÜRKİYE.

Hobiler

Kitap okumak, kültür gezisi yapmak