

Poli Fonksiyonel Tetra-aril-1,4-dihidropirol[3,2-b]piroller: Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 27.08.2024

Kabul/Accepted: 03.02.2025

Yaymlandı/Published: 04.08.2025

Polyfunctional Tetra-aryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles: Synthesis, Characterization and Determination of Photophysical Properties)

Güler YAĞIZ ERDEMİR* 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkiye



© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Azol sınıfına ait pirollerin dimerleşmesiyle elde edilen 1,4-dihidropirol[3,2-b]pirol (DHPP) iskeleti diheteropentalenler adı verilen 10- π -elektronlu heterohalkalı bileşikler arasındadır. Son yıllarda DHPP iskeleti, fotofiziksel özellikleri, termal kararlılığı ve kuantum verimleri nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir. DHPP'lerin türevlendirilmesiyle tetra-aril-1,4-dihidropirol[3,2-b]piroller (TAPP) elde edilebilmektedir. TAPP yapılarının içerdikleri çok fonksiyonlu yapıların sentezi oldukça önemli olduğu ve bu işlevsel gruplar sayesinde istenilen uygulama alanına göre hibrit yapıların sentezine olanak sağladığı görülmektedir. TAPP'ların literatürde biyo görüntüleme, OLED, OFET, MOFs yapılarında sıklıkla kullanılan boyar sınıfı moleküller olduğu bildirilmektedir. Literatürler ışığında bu çalışmada, metal-organik çerçeveler (MOFs) için aday olabilecek 1,4-dihidropirol[3,2-b]pirol (DHPP) ana iskelet yapısı etrafında farklı işlevsel gruplar içeren yeni poli fonksiyonel TAPP yapıları (TAPP1, TAPP2 ve TAPP3) yüksek verimle ve tek kap yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen yapıların karakterizasyonları tamamlandı ve fotofiziksel özellikleri incelendi. Bulgulara göre, TAPP1, TAPP2 ve TAPP3 bileşiklerinin florimetrik ölçümlerinin, çözücü çalışmalarında çözücülerin artan polaritesine bağlı olarak yapıların emisyonunda 30 nm'ye kadar batokromik bir etki oluşturduğu ve TAPP1 yapısının TAPP2 ve TAPP3 yapısına kıyasla kırmızıya kayma meydana getirdiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Tetra-aril-1,4-dihidropirol[3,2-b]pirol; poli fonksiyonel; fotofiziksel özellikler; floresans boyalar

Abstract

The 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DHPP) skeleton obtained by 729derivatization of pyrroles belonging to the azole class is among the 10- π -electron heterocyclic compounds called diheteropentalenes. In recent years, the DHPP skeleton has attracted the attention of researchers due to its photophysical properties, thermal stability and quantum yields. Tetra-aryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles (TAPP) can be obtained by 729derivatization of DHPPs. It is seen that the synthesis of multifunctional structures contained in TAPP structures is very important and these functional groups allow the synthesis of hybrid structures that can be easily modified according to the desired application area. It is reported in the literature that TAPPs are frequently used dye class molecules in bioimaging, OLED, OFET, MOFs structures. In the light of the literatures, in this study, new poly functional TAPP structures (TAPP1, TAPP2, and TAPP3) containing different functional groups around the main skeletal structure of 1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole (DHPP), which may be candidates for metal-organic frameworks (MOFs), were synthesized in high yields and by one-pot method. The synthesized structures were characterized and their photophysical properties were investigated. According to the findings, it was observed that fluorimetric measurements of TAPP1, TAPP2, and TAPP3 compounds produced a bathochromic effect up to 30 nm in the emission of the structures depending on the increasing polarity of the solvents in solvent studies, and TAPP1 structure produced a red shift compared to TAPP2 and TAPP3 structure.

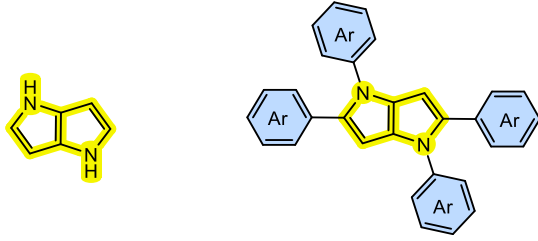
Keywords: Tetra-aryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrrole; poly functional; photophysical properties; fluorescent dyes

1. Giriş

Heterohalkalı moleküller bünyelerinde N, O, S gibi atomları bulunduran en az üç üyeli halkalı sistemden oluşan organik moleküllerdir. Heterohalkalı yapıları içeren doğal ve sentetik moleküllerle her alanda karşılaşmak mümkündür. Özellikle hetero atomu azot olan yapılar ilaç sanayisinden malzeme bilime kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir (Sammes 1979, Erdemir and Altundas 2023, Erdemir and Topkaya 2024). Azot hetero atomu

içeren beş üyeli heterohalkalı yapılar azoller olarak bilinmektedir. Azol sınıfına ait pirollerin dimerleşmesiyle elde edilen 1,4-dihidropirol[3,2-b]pirol (DHPP) iskeleti 1972'de Hemetsberger ve Knittel tarafından keşfedilmiştir (Hemetsberger and Knittel 1972) (Şekil 1). 1,4-Dihidropirol[3,2-b]piroller, diheteropentalenler adı verilen 10- π -elektronlu heterohalkalı bileşikler arasındadır. Son yıllarda DHPP iskeleti fotofiziksel özelliği, termal kararlılığı ve kuantum verimleri nedeniyle

araştırmacıların dikkatini çeken iskeletler arasında yer almaktadır. Sübstitüe olmamış DHPP halkası küçük bir kromofor sisteminde oldukça zayıf bir emisyonla sahiptir. DHPP yapısının 2,5 konumları ile *N* atomları üzerinden farklı sübstitüentlerin bağlanmasıyla tetra-aril-1,4-dihidropirol[3,2-b]pirollerin (TAPP) sentezlenebilir. Elektron çekici veya salıcı gruplar içermeyen TAPP'lar görünür mavi emisyonla yalnızca görünür spektral aralığa (λ_{abs} 352nm) ulaşan absorpsiyon gösterirler. 2 ve 5 Konumlarında aromatik halkalar yer aldıkça kromoforun geometrisi daha düzlemsel hale gelir ve bu durum molekülün absorpsiyon ve emisyon dalga boyunda kırmızıya kayma eğilimi göstermesine ve düşük Stokes kayma değerine ulaşmasını sağlar (Domínguez, Montcada et al. 2017, Gutkowski, Azarias et al. 2018, Martins, Vieira et al. 2018, Wu, Wang et al. 2018, Tasior, Koszarna et al. 2019, Zhou, Zhang et al. 2019, Dai, Zhou et al. 2020, Tasior, Vakuliuk et al. 2020, Wang, Qiao et al. 2023; Erdemir, et al. 2024) (Şekil 1).



Şekil 1. DHPP ve TAPP yapılarının genel gösterimi

2 ve 5 Konumlarındaki sübstitüelerin yer alması DHPP motifi ile uç kısımları arasındaki yük dağılımını ayarlar. Uç kısımların elektron çekme özelliklerinin artması hem absorpsiyon hem de emisyonun kırmızıya kaydığı yük transfer durumlarının oluşmasına yol açar. Ayrıca, TAPP'ların 3,6 konumlarının yüksek elektron yoğunluğa sahip olması bu halkaları donör-akseptör çalışmalarında da hedef yapılar haline getirir. Son yıllarda özellikle 2,5 konumlarında güçlü elektron çeken grupların bağlı olduğu TAPP'ların maksimum emisyonunun 600 nm'ye ulaştığı ve TAPP'ların genellikle floresans boyalarda, organik ışık yayan diotlarda (OLED), organik alan etkili transistör (OFET) uygulamalarında, foto dinamik terapi çalışmalarında, biyo görüntüleme ve metal-organik çerçeve (MOF) çalışmalarında tercih edilmesine neden olmaktadır (1989, Schiedel, Briehn et al. 2001, John, Amalanathan et al. 2011, Liu, Cole et al. 2012, Liu, Cole et al. 2013, Niko, Sasaki et al. 2014, Sasaki, Drummen et al. 2016, Jung, Park et al. 2020, Wössner and Esser 2020). Donör-akseptör sistemlerin geliştirilerek optoelektronik malzemelerin geliştirilmesi ve bu yöndeki literatür isteği her geçen gün daha da artmaktadır. 2024 Yılında Gryko ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği TAPP yapılarına ilişkin bir çalışmada, bir seri TAPP yapısını sentezlediklerini ve

sentezlenen TAPP'ların 3,6 konumlarının donör özelliği ile tetraasiyanoetilenin (TCNE) akseptör özelliği aynı iskelet yapısı üzerinde birleştirilmesi sonucunda yeni D-A tipi TAPP moleküllerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Sentezlenen bu D-A tipi TAPP yapılarının normal TAPP yapılarına kıyasla 100 nm kadar kırmızıya kayma meydana getirdiği ve yeni optoelektronik malzemeler için aday moleküller olabileceği gösterilmiştir (Erdemir, et al. 2024).

Karboksilik asit uçlu organik moleküllerin türevlendirilerek geniş kullanım alanlarının yanı sıra son yıllarda özellikle metal-organik çerçevelerde (MOF) sıklıkla kullanılan moleküller olduğu saptanmıştır (Gan, Hu et al. 2018). MOF'ların küçük gaz moleküllerini yakalama, ayırma ve depolama konusundaki olağanüstü etkinliğiyle birlikte çözelti fazında da daha büyük konuk molekülleri yakalama ve değiştirme özellikleri sayesinde oldukça dikkat çekici yapılar olduğu görülmektedir (Hawes, CS et al. 2018; Zhao, B et al. 2024). 2018 Yılında MOF adayı olarak yeni TAPP yapılarını düşük-orta verimle sentezledikleri bildirmişlerdir (Hawes, CS et al. 2018). 2024 Yılında yapılan diğer bir çalışmada da yine TAPP yapılarının kullanıldığı daha esnek MOF yapılarını sentezlediklerini ve bu yapıların üstün MOF'ların küçük çözücülere karşı seçici olduğu saptandığı görülmüştür (Zhao, B et al. 2024). TAPP yapılarını içeren MOF yapılarının gaz, çözücü moleküllerini yakalamada güçlü iskeletler olarak yer alsa da bu TAPP yapılarının sentezinin düşük verimle oluşması çalışmalara gölge düşürmektedir. Literatürden alınan bilgiler ışığında bu çalışmada da hem farklı fonksiyonel gruplar üzerinden kolay türevlendirilebilecek poli fonksiyonel hem de metal-organik çerçeveler için farklı absorplama kapasitesi sergileyebilecek 1,4-dihidropirol[3,2-b]pirol (DHPP) ana iskelet yapısı etrafında farklı işlevsel gruplar içeren yeni poli fonksiyonel TAPP yapıları (**TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3**) yüksek verimle ve tek kap yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu tamamlandı ve fotofiziksel özellikleri incelendi. Sentezlenen tüm moleküller Şema 1'de gösterilmektedir. Sentez planında ilk olarak, 2,5 konumlarında metil esterleri içeren fenil halkalarının yer aldığı ve *N* atomlarında *p*-tolil gruplarının bağlandığı **TAPP1** yapısı oluşturuldu. Sentezlenen **TAPP1** iskelet yapısının 3,6 konumlarının yüksek elektron yoğunluğu özelliği kullanılarak, bromlama tepkimesi sayesinde bu konumlar bromlandı. Ardından elde edilen **TAPP2** yapısındaki metil ester gruplarının bazik ortamda hidrolizi ile 2,5-konumlarındaki fenil halkalarının para konumunda güçlü elektron çekici gruplar olan karboksilik asit içeren **TAPP3** sentezlendi. Sentezlenen tüm türevlerin yapıları IR ve NMR spektroskopisi ile aydınlatılmış olup, fotofiziksel özellikleri toluen, tetrahidrofuran (THF) ve

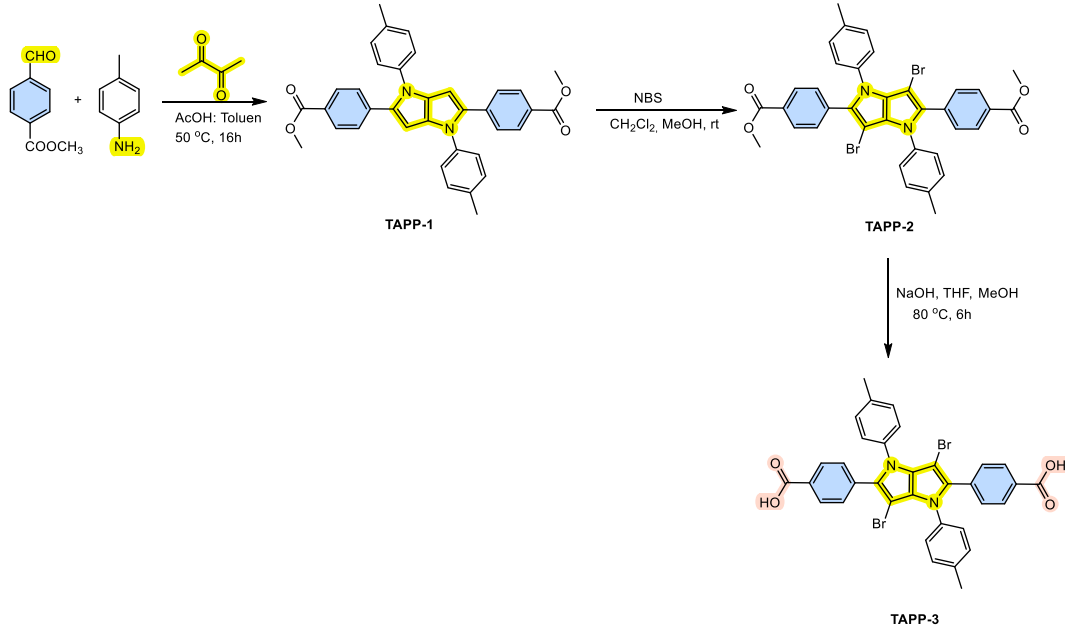
dimetil sülfoksit (DMSO) çözücülerinde incelendi. **TAPP3** yapısının içerdiği karboksilik uçların protonlarının uzaklaştırılmasıyla karboksilat uçların halkaya olan elektronik etkisi UV-GB spektrofotometresi ile takip edildi. **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** bileşiklerinin florimetrik ölçümleri ile yapılan çözücü çalışmalarında çözücülerin artan polaritesine bağlı olarak yapıların emisyonlarında batokromik etki oluşturduğu, moleküllerin kendi içindeki karşılaştırmasında ise (**TAPP1** yapısından **TAPP3** yapısına doğru) absorpsiyon ve emisyon ölçümlerinde hipsokromik kaymaların meydana geldiği gözlemlendi.

2. Materyal ve Metot

2.1 Genel Bilgiler

Sentezlerde kullanılan kimyasal ve çözücüler Sigma, Merck, Fluka gibi firmalardan %99 saflıkta temin edilip, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Sentezlenen moleküllerin saflaştırma adımıyla kullanılan

teknik çözücülerde ise gerekli saflaştırma adımları uygulanarak kullanıldı. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki Thermo Nicolet ID5 ATR cihazından geçirilene karşı dalga sayısı şeklinde kaydedildi. ^1H ve ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları, Gazi Üniversitesi bünyesindeki 500 MHz Bruker Avance Ultrashield NMR sistemi kullanılarak kaydedildi. NMR çözücülerini olarak döteryumlu kloroform ve dimetil sülfoksit kullanılmış olup, spektrumlar milyonda bir (ppm) birimi üzerinden verildi. NMR spektrumlarındaki protonların birbirleriyle etkileşmesi sonucu oluşan yarılmalar s, d, t ve m ifadeleri sırasıyla singlet, dublet, triplet ve multipler olarak kısaltıldı, eşleşme sabiti olarak J ve birimi olarak Hertz (Hz) verildi. Mor ve ötesi-görünür bölge (UV-GB) spektrumları T80+ spektrofotometresi ile oda sıcaklığında 1 cm'lik kuvvetler kullanılarak kaydedildi. Floresans spektrumları Hitachi F-2500 spektrofotometresi ile ölçüldü.



Şema 1. TAPP1-3 yapısı için sentez şeması

2.2 Yöntem

TAPP1 Yapısının Sentezi

Metil 4-formilbenzoat (4 mmol) bileşiği asetik asit-toluen (1-1) karışımındaki çözücü sisteminde çözüldü. Elde edilen karışıma sırasıyla *p*-toluidin (4 mmol), katalitik miktarda demir (III) perklorat ve diasetil (2 mmol) ilave edildi ve karışım 50°C'da 16 saat boyunca ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışıma 5 mL asetonitril eklendi ve elde edilen katılar süzüldü ve asetonitrilden kristallendirildi (Tasior, Vakuliuk et al. 2020) (Şema 1). Verim %54. FTIR-ATR (cm⁻¹): 3106, 2947, 1713. ^1H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.80 (i, J = 8.3 Hz, 4H), 7.19 (i, J

= 8.2 Hz, 4H), 7.11 (i, J = 8.4 Hz, 4H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 4H) 6.39 (s, 2H); 3.81 (s, 6H), 2.31 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 167.0, 137.9, 137.2, 136.1, 135.6, 132.9, 129.9, 129.5, 127.5, 127.2, 125.2, 95.5, 52.0, 21.1.

TAPP2 Yapısının Sentezi

Elde edilen **TAPP1** (1 mmol) bileşiğinin diklorometan (DCM)-metanol (MeOH) (5:1, 20 mL) çözeltisine 5 mL DCM içerisinde çözünmüş *N*-bromosüksinimit (NBS) (1.6 mmol) ilave edildi ve karışım azot atmosferi altında 1 saat boyunca karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı ve elde edilen katılar etil asetattan kristallendirildi (Gutkowski, Azarias et al. 2018) (Şema 1).

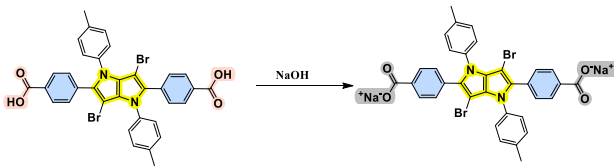
Verim %87. FTIR-ATR (cm^{-1}): 2950, 1709. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.15 (d, $J = 8.2$ Hz; 4H), 7.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 3.88 (s, 6H), 2.36 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 166.9, 137.6, 135.5, 134.3, 134.1, 130.7, 129.2, 129.1, 128.5, 128.3, 127.9, 80.9, 52.2, 21.2.

TAPP3 Yapısının Sentezi

TAPP2 (1 mmol) 10 mL'lik tetrahidrofuran (THF)-metanol (1-1) çözeltisinde çözüldükten sonra 2 mL içerisinde çözünmüş NaOH (2 mmol) karışıma yavaşça ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra, karışım soğutuldu ve 2M'lık hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile asitlendirildi ve elde edilen katılar süzüldü, su ile yıkandı ve metanolden kristallendirildi (Wang, Qiao et al. 2023) (Şema 1). Verim %76. FTIR-ATR (cm^{-1}): 3500-2500, 1682. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) 12.97 (s, 2H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.34 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 2.30 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6\text{-CDCl}_3$) δ 172.7, 142.2, 139.8, 139.0, 138.9, 135.3, 134.2, 133.9, 133.8, 133.0, 132.5, 85.5, 25.9.

Fotofiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

TAPP1-3'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları toluen, THF ve dimetil sülfoksit (DMSO) çözücülerinde yaklaşık 10^{-6} mol. dm^{-3} konsantrasyon çözeltilerinde alındı. **TAPP3'**ün baz ile titrasyonu için, sabit derişimde (10^{-6} mol dm^{-3}) THF içindeki çözeltisine, sabit derişimde sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin belli hacimleri eklenerek gerçekleştirildi (Şema 2).



Şema 2. TAPP3'ün NaOH ile tepkimesi

3. Bulgular

3.1 Sentez ve Tasarım

TAPP'lar Şema 1'de gösterilen sentez planı ile hazırlandı. Ticari olarak satın alınan metil 4-formilbenzoat, *p*-toluidin, diasetil bileşikleri TAPP'ların sentezi için başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. İlk olarak, metil 4-formilbenzoat, *p*-toluidin, diasetil reaktifleri demir tuzu varlığında tek kap yöntemi ile etkileştirilerek 2,5 konumunda ester gruplarını içeren dimetil 4,4'-(1,4-di-*p*-tolil-1,4-dihidropirol[3,2-*b*]pirol-2,5-diil)dibenzoat (**TAPP1**) %54 verimle elde edildi. **TAPP1** yapısı literatürdeki sentez planından farklı olarak tek kap yöntemi ile ve yüksek verimle sentezlenerek literatüre

kazandırıldı (Antonyová, Tatar et al. 2022). Ardından bu **TAPP1** yapısı sahip olduğu 3,6 konumlarının yüksek elektron yoğunluğu sayesinde *N*-bromosüksinimit (NBS) ile etkileştirilerek, poli fonksiyonel dimetil 4,4'-(3,6-dibromo-1,4-di-*p*-tolil-1,4-dihidropirol[3,2-*b*]pirol-2,5-diil)dibenzoat (**TAPP2**) molekülü %87 verimle sentezlendi. **TAPP2** yapısının sentezinde TAPP halkasının poli fonksiyonel bir yapıya sahip olması hedeflendi. Hedeflenen **TAPP2** yapısının içermiş olduğu ester grupları üzerinden farklı hibrit yapıların oluşturabilmesinin yanı sıra 3,6 konumlarına bağlanan Br atomları üzerinden de boronik asitlerle paladyum katalizörleri varlığında Suzuki Coupling yapılabilecek fonksiyonel gruplar halkaya bağlandı (Armenise, Malferrari et al. 2016, Ramos, Almodôvar et al. 2022). Bu sayede bu halka üzerinde farklı sentez planlarında kullanılabilecek modifiye gruplar oluşturuldu. Çalışmanın son sentez adımı, **TAPP2** yapısının barındırdığı ester gruplarının hidrolizi ile karboksilik asit grubu içeren 4,4'-(3,6-dibromo-1,4-di-*p*-tolil-1,4-dihidropirol[3,2-*b*]pirol-2,5-diil)dibenzoik asit (**TAPP3**) yapısı %76 verimle oluşturuldu. **TAPP3** yapısındaki asit protonlarının bazik ortamdaki davranışlarının halka üzerindeki elektronik etkisine absorpsiyon ölçümleri ile takip edildi.

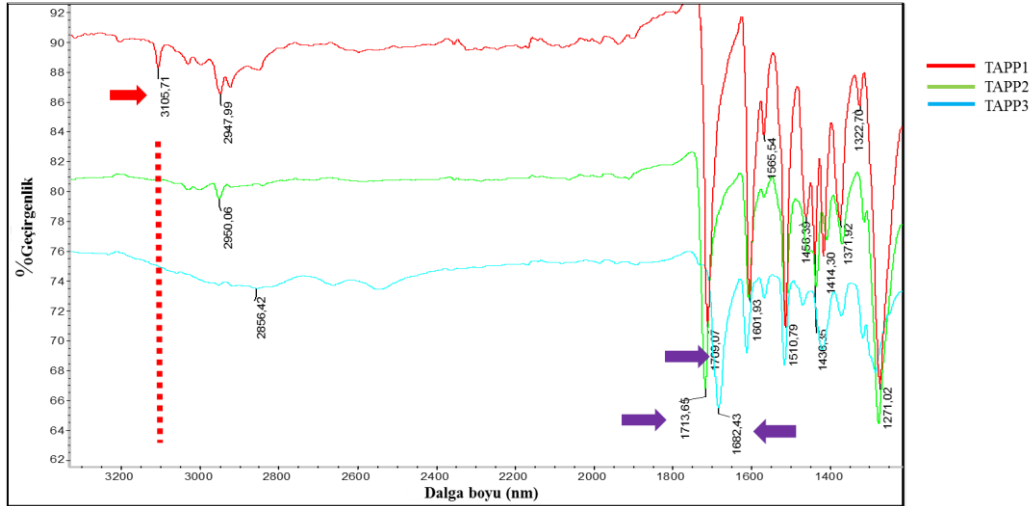
3.2 Yapı Karakterizasyonu

Sentezlenen **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** yapılarının yapı karakterizasyonları FTIR, NMR ve UV-GB spektroskopik teknikleri ile gerçekleştirildi. Türevlerin yapı aydınlatmalarında öncelikle FTIR spektrofotometresinden yararlanıldı. **TAPP1**'in ana iskelet yapısının 3,6 konumlarında yer alan spesifik =C-H gerilme bandı 3100 cm^{-1} civarında belirlemesi ve yine halkanın 2,5-konumuna bağlı fenil gruplarının ester işlevsel gruplarının konjugasyona bağlı dalga sayısında azalma meydana getirdiği -C=O gerilme bandının 1710 cm^{-1} civarında gözlemlenmesi yapının sentezlendiğini gösterdi. **TAPP1** yapısının 3,6-konumlarındaki spesifik olefinik protonlarının brom atomları ile yer değiştirerek elde edilen **TAPP2** yapısında 3100 cm^{-1} civarındaki olefinik protonlarına ait gerilme bandının yok olması, **TAPP2** yapısının sentezlendiğini doğruladı. Son adımda, **TAPP2** yapısının ester gruplarının hidrolizi ile elde edilen karboksilik asit uçlarının oluşumu $3500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında beliren geniş ve yayvan -OH gerilme bandı ve -C=O grubunun gerilme bandının 1690 civarına kayması ile doğrulandı (Şekil 2).

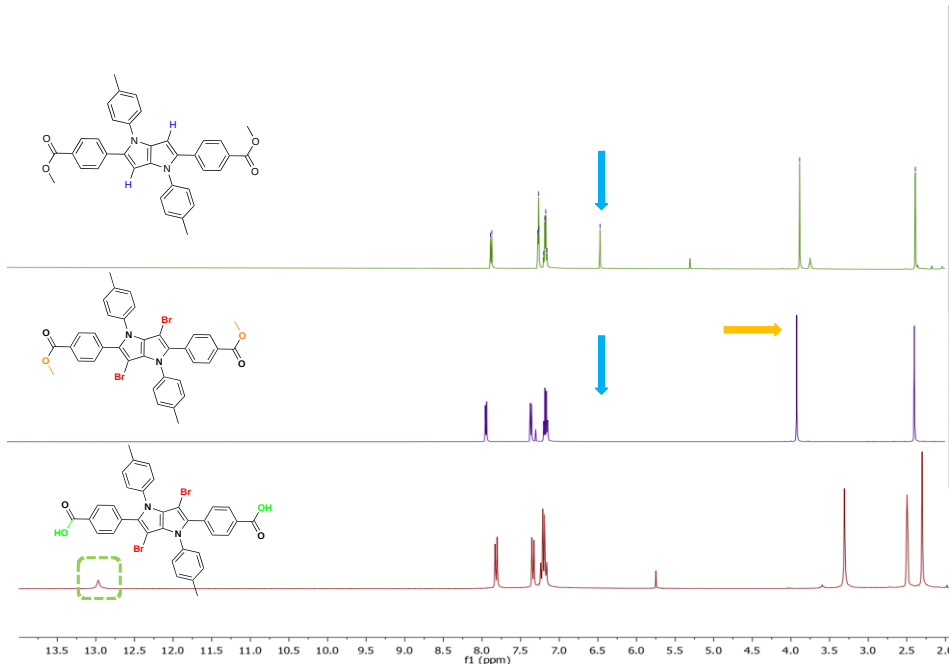
Şekil 3'de gösterildiği gibi, **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** yapılarının FTIR'dan alınan bilgilere ek olarak hem ^1H hem de ^{13}C NMR ile yapıları tamamen aydınlatıldı. **TAPP1** yapısı için ^1H -NMR'dan alınan bilgiler, yapının simetrik olması

sonucunda fenil halkalarına ait protonların simetrik bir şekilde 8-7 ppm aralığında farklı yarılmalar ve ana iskelet yapısı olan pirolopirol halkasına bağlı =C-H protonlarının 6 ppm civarında simetrik olarak rezonansa gelmesi ile netlik kazandı. **TAPP1** yapısının 3,6 konumlarının bromlanması ile elde edilen TAPP2 yapısında, pirolopirol halkasına ait 6 ppm civarındaki spesifik olefinik protonların kaybolması ile yapı aydınlatılırken, son sentez ürünü olan, **TAPP3**'ün yapısı ise **TAPP1/TAPP2** yapılarındaki ester grubuna ait alifatik -OCH₃ protonlarının 4 ppm civarında kaybolup, 12 ppm civarında -COOH grubuna ait asit protonun belirmesi

ile yapı doğrulandı. FTIR, ¹H NMR ile yapıları aydınlatılan **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** yapıları ayrıca ¹³C NMR ile de desteklendi. **TAPP2** yapısının, **TAPP3** yapısına dönüşümü sırasında içerdikleri -C=O işlevsel grupların C atomlarının farklı bölgede rezonansa gelmesi ile yapı karakterize edildi. Şekil 3'de gösterildiği gibi **TAPP2** yapısına ait ester -C=O grubuna ait karbonun yaklaşık 166 ppm'de rezonansa gelirken, **TAPP3** yapısında bu grubun karboksilik aside dönüşmesiyle -C=O'e ait karbon pikinin 200 ppm civarında rezonans sinyali vermesi sonucunda yapı tamamen aydınlatıldı (Şekil S11-9).



Şekil 2. TAPP1, TAPP2, TAPP3 yapılarının FTIR spektrumları



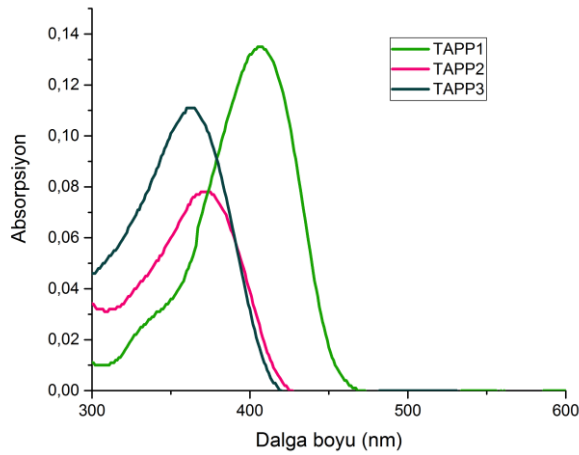
Şekil 3. TAPP1, TAPP2, TAPP3 yapılarının ¹H NMR spektrumları

3.3 Fotofiziksel Özellikler

TAPP1, **TAPP2** ve **TAPP3**'nün UV-GB absorpsiyon spektrumları toluen, THF, DMSO çözücülerinde 10⁻⁶ mol.dm⁻³ derişimde ölçüldü. Absorpsiyon maksimum değeri (λ_{abs}) ve molar absorpsiyon katsayısı (ε) **TAPP1**

(toluen için: λ_{abs} = 402 nm, ε = 45510 M⁻¹ cm⁻¹; THF için: λ_{abs} = 400 nm, ε = 15641 M⁻¹ cm⁻¹; DMSO için: λ_{abs} = 405 nm, ε = 4752 M⁻¹ cm⁻¹); **TAPP2** (toluen için: λ_{abs} = 373 nm, ε = 46435 M⁻¹ cm⁻¹; THF için: λ_{abs} = 370 nm, ε = 34117 M⁻¹ cm⁻¹; DMSO için: λ_{abs} = 372 nm, ε = 2678 M⁻¹ cm⁻¹) ve

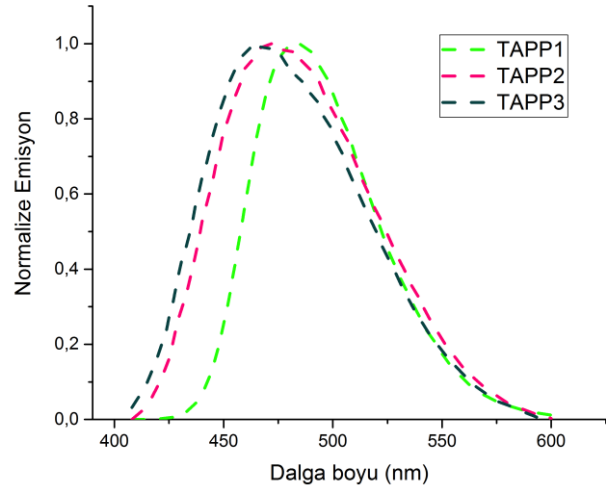
TAPP3 (THF için: $\lambda_{\text{abs}}=365$ nm, $\epsilon=32490$ M⁻¹ cm⁻¹; DMSO için: $\lambda_{\text{abs}}=365$ nm, $\epsilon=26266$ M⁻¹ cm⁻¹) olarak kaydedildi. İlk olarak UV-GB absorpsiyon spektrofotometresi ile farklı dielektrik sabitlere sahip çözücülerin **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** yapıları üzerindeki etkisi incelendi. **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3**'ün toluen, THF, DMSO çözücülerindeki absorpsiyon spektrumları sırasıyla **Şekil SI10-12**'de (ESI⁺) gösterilmiş ve Çizelge 1'de listelendi. **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3**'ün absorpsiyon değerlerinin çözücünün doğasından neredeyse hiç etkilemediği görüldü. Sentezlenen moleküllerin kendi içindeki karşılaştırmasında ise **TAPP1** yapısından **TAPP3** yapısına doğru absorpsiyonlarında maviye kayma meydana geldiği kaydedildi. **TAPP2** yapısında, brom atomları pi alıcı ve pirol[3,2-b]pirol kısmının pi verici motiflerdir. Donör-akseptör sistem oluşturulan **TAPP2** yapısında maviye kayma meydana geldiği bunda brom atomlarının yüksek elektron çekiciliği ile doğru orantılı olduğu anlaşıldı (**Şekil 4**).



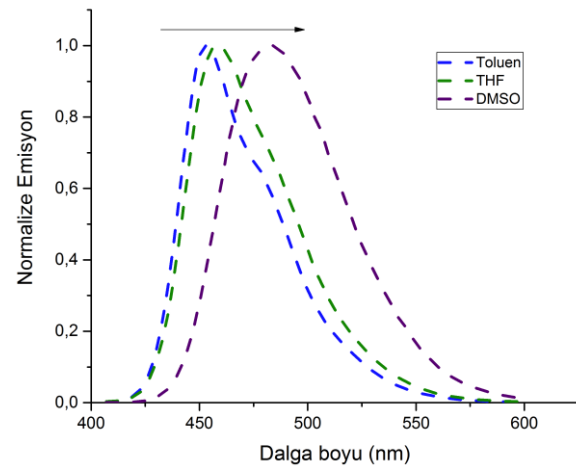
Şekil 4. **TAPP1**, **TAPP2**, **TAPP3** yapılarının UV-GB spektrumları

Pirol[3,2-b]piroller, **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3**'ün toluen, THF, DMSO içinde florimetrik ölçümleri de alındı (**Şekil 5-8** ve **Şekil SI10-12**). Emisyon spektrumlarına göre, **TAPP1** (toluen: 453 nm; THF: 460 nm; DMSO: 485 nm), **TAPP2** (toluen: 440 nm; THF: 445 nm; DMSO: 475 nm), ve **TAPP3**

(THF: 447 nm; DMSO: 467 nm) olarak kaydedildi. **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** yapısına kıyasla maksimum floresans dalga boyunda kırmızıya kayma gözlemlendi (**Şekil 5**, Çizelge 1). **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3**'ün emisyon maksimum değerleri incelendiğinde ise artan polariteye (artan dielektrik değerine) bağlı olarak toluenden DMSO'ya doğru bir batokromik kayma olduğu gözlemlendi (**Şekil 6-8** ve **Şekil SI10-12**).



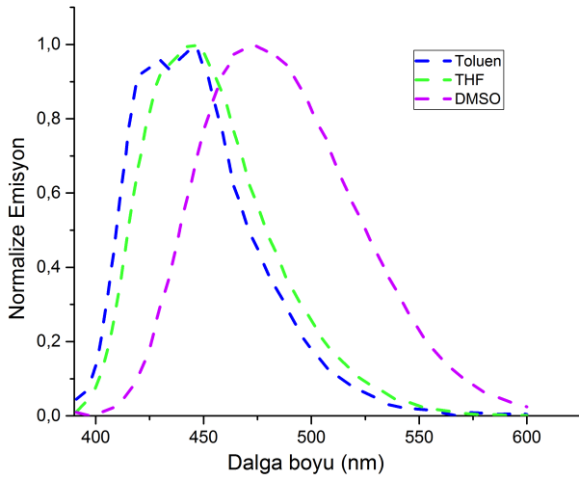
Şekil 5. **TAPP1**, **TAPP2**, **TAPP3** yapılarının florimetrik spektrumları



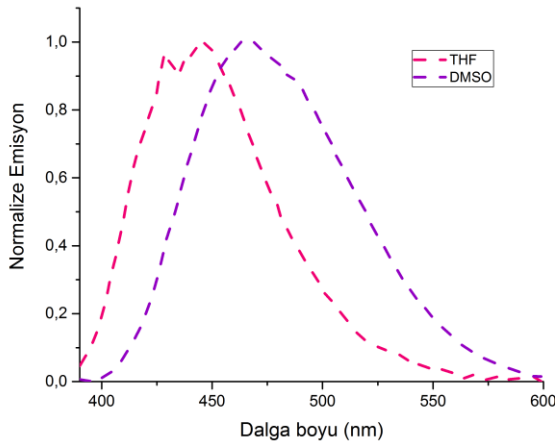
Şekil 6. **TAPP1** yapısının toluen, THF, DMSO çözücülerinde florimetrik spektrumları

Tablo 1. **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** bileşiklerinin fotofiziksel verileri

Bil.	Çözücü	$\lambda_{\text{max}}(\text{Ab})$ (nm)	$\epsilon @ \lambda_{\text{max}}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})$ (nm)	Stokes Shift (cm ⁻¹)
TAPP1	Tol	402	45510	453	2801
	THF	400	15641	460	3261
	DMSO	405	4752	485	4073
TAPP2	Tol	373	46435	440	4832
	THF	370	34117	445	4299
	DMSO	372	2678	475	5829
TAPP3	Tol	-*	-	-	-
	THF	365	32490	447	5025
	DMSO	365	26266	467	5984



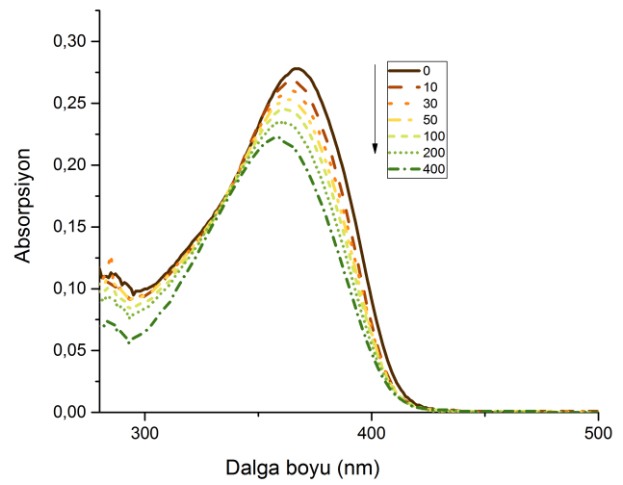
Şekil 7. TAPP2 yapısının toluen, THF, DMSO çözücülerinde florimetrik spektrumları



Şekil 8. TAPP3 yapısının THF ve DMSO çözücülerinde florimetrik spektrumları

Halojenler, yüksek elektronegatiflikleri sayesinde yapıya bağlanma, kolay ayrılma gibi özellikler sergilemektedir. Daha ağır halojenlerin (Br, I) ağır atom etkisi nedeniyle tekli uyarılmış durumlardan üçlü uyarılmış durumlara geçiş (ISC) sürecini hızlandırabildiği ve bununda floresans özellikleri sönmölemeye neden olduğu bilinmektedir. Ancak son zamanlarda, birkaç çalışma, organik kromoforlara brom atomlarını dahil ederek katı halde alışılmadık bir floresans artışı sergilediğini sentez tasarımlarla karşılaşılmaktadır (Gan, Hu et al. 2018). Ayrıca hem karboksilik asit gruplarını hem de brom atomlarını içeren pirolopirol yapılarının metal-organik çerçevelerde kullanıldığı görülmektedir. Literatürdeki geniş uygulamaları için bu çalışmada 3,6-konumlarında Br atomu içeren **TAPP2** molekülü sentezlendi. **TAPP3** yapısında oluşturulan karboksilik asit uçlar ise organik sentezlerde ya çıkış molekülleri olarak tercih edilen gruplar olarak ya da hedeflenen gruplar olarak literatürde çalışılan fonksiyonel gruplardır. Bu çalışma da hedeflenen **TAPP3**'ün karboksilik asit uçlarını deprotone yapabilmek için 2.5×10^{-3} M'lık MeOH içinde hazırlanmış NaOH çözeltisi

kullanılarak bazik titrasyon yapıldı ve UV-GB spektrofotometresi ile değişimler takip edildi. **TAPP3** yapısının THF içerisindeki çözeltisine bazik çözeltiden eklendikçe, oluşan karboksilat uçlarının halkadan daha kuvvetli elektron çekebilmesi sağlanarak absorpsiyonunda meydana gelebilecek kaymaları incelendi. TAPP yapılarının 2,5 konumlarında kuvvetli elektron çeken grupların olması TAPP'ları kırmızıya kayma oluşturduğu bilinmektedir. Ancak bu çalışmada elde edilen bulgulara göre, yapıya eklenen bazik çözeltinin miktarı arttıkça deprotasyonla karboksilat uçlar oluşturulmasına bağlı bazik çözelti miktarı arttıkça absorpsiyonunda azalma ve absorpsiyon bandında hipsokromiğe kayma olduğu görüldü (Şekil 9).



Şekil 9. TAPP3 yapısının NaOH bazı ile etkileştirilmesine ait UV-GB spektrumu

4. Sonuçlar ve Tartışma

TAPP yapılarının içerdikleri çok fonksiyonlu yapıların sentezi oldukça önemli olduğu ve bu işlevsel gruplar sayesinde istenilen uygulama alanına göre kolaylıkla modifiye yapılar hibrit yaapıların sentezine olanak sağladığı görülmektedir. TAPP'ların literatürde biyo görüntüleme, OLED, OFET, MOFs yapılarında sıklıkla kullanılan boyar sınıfı moleküller olduğu bildirilmektedir. Literatürler ışığında bu çalışmada, metal-organik çerçeveler (MOFs) için aday olabilecek literatürdeki çalışmalara kıyasla yüksek verimle 1,4-dihidropirol[3,2-b]pirol (DHPP) ana iskelet yapısı etrafında farklı işlevsel gruplar içeren yeni poli fonksiyonel TAPP yapıları (**TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3**) tek kap yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen yapıların karakterizasyonları tamamlandı ve fotofiziksel özellikleri incelendi. Bulgulara göre, **TAPP1**, **TAPP2** ve **TAPP3** bileşiklerinin florimetrik ölçümlerinin, çözücü çalışmalarında çözücülerin artan polaritesine bağlı olarak yapıların emisyonunda 30 nm'ye kadar batokromik bir etki oluşturduğu ve **TAPP1** yapısının **TAPP2** ve **TAPP3** yapısına kıyasla kırmızıya kayma meydana getirdiği

gözlemlendi. Özet olarak bu çalışma ile literatüre poli fonksiyonel grup içeren TAPP yapıları kazandırılması ana hedefti. Bu poli fonksiyonel gruplardan karboksilik asit uçlar üzerinden kolaylıkla farklı organik moleküllere dönüşümü sağlanabileceği gibi 3,6-konumlarındaki brom atomları sayesinde de Suzuki, Sonogashira coupling reaksiyonları ile kolay türevlendirilebilecek farklı ve pi konjuge sistemi genişletilebilecek TAPP türevleri literatüre kazandırılabilir ve böylelikle bu yapıların MOF, OLED, OFET gibi uygulamalarda kullanılabilinecek öncü moleküller olabileceği öngörülmektedir.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduklarını beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Güler Yağız Erdemir: Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Fikir Sahibi, Deney tasarımı, Proje Yöneticisi.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Antonyová, V., et al., 2022. Targeting of the Mitochondrial TET1 Protein by Pyrrolo[3,2-]pyrrole Chelators. *International Journal of Molecular Sciences* **23**,18. <https://doi.org/10.3390/ijms231810850>
- Armenise, N., et al. 2016. Multicomponent Cascade Synthesis of Biaryl-Based Chalcones in Pure Water and in an Aqueous Micellar Environment. *European Journal of Organic Chemistry*, **19**, 3177-3185. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600095>.
- Dai, S. X., et al. 2020. Turn-on and color-switchable red luminescent liquid crystals based on pyrrolopyrrole derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 32, 11177-11184. <https://doi.org/10.1039/D0TC01902J>
- Domínguez, R., et al. 2017. Pyrrolo[3,2-] pyrrole as the Central Core of the Electron Donor for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Chempluschem*, **82**, 7, 1096-1104. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700158>.
- Erdemir, G. Y. and A. Altundas 2023. Highly regioselective one-step synthesis of 1-benzyl-5-formyl-1,2,3-triazole-4-carboxylates. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **59**, 4-5, 267-276. <https://doi.org/10.1007/s10593-023-03192-0>.
- Erdemir, G. Y. and D. Topkaya 2024. Synthesis, Characterization and Evaluating Photochemical Properties of Porphyrin-substituted Azobenzene Structure. *Journal of Fluorescence*, **34**, 1, 275-281. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03256-6>.
- Erdemir, G.Y., et al. 2024. Tetracyanoethylene as a Building Block in the π -Expansion of 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles. *Journal of Organic Chemistry*, **89**, 21, 15513-15522 <https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c01555>.
- Gan, S. F., et al. 2018. Heavy Atom Effect of Bromine Significantly Enhances Exciton Utilization of Delayed Fluorescence Luminogens. *Acs Applied Materials & Interfaces*, **10**, 20, 17327-17334 <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05389>.
- Gutkowski, K., et al. 2018. Synthesis and Photophysical Properties of Arylated Diketopyrrolopyrroles. *European Journal of Organic Chemistry*, **47**, 6643-6648. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201701593>
- Hawes, C.S., et al. 2018. Tetraarylpyrrolo[3,2-b]pyrroles as versatile and responsive fluorescent linkers in metal-organic frameworks. *Dalton Trans.*, **47**, 10080. <https://doi.org/10.1039/C8DT01784K>
- Hemetsberger, H. and Knittel D. 1972. Synthese und Thermolyse von α -Azidoacrylestern. *Monatshefte für Chemie* **103**, 194-20. <https://doi.org/10.1007/BF00912944>.
- John, C. J., et al. 2011. Intramolecular charge delocalization and nonlinear optical properties of push-pull chromophore 1-(4-N,N-dimethylaminopyridinium) acetic acid bromide monohydrate from vibrational spectra. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **78**, 1, 264-272 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.10.005>.
- Jung, Y., et al. 2020. Latent turn-on fluorescent probe for the detection of toxic malononitrile in water and its practical applications. *Analytica Chimica Acta*, **1095**, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.10.015>
- Liu, X. G., et al. 2013. Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarins 343, 314T, 445, and 522B. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 27, 14130-14141. <https://doi.org/10.1021/jp400614e>
- Liu, X. G., et al. 2012. Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarin Dyes: Toward Designer Solar Cell and Laser Applications. *Journal of Physical Chemistry A*, **116**, 1, 727-737 <https://doi.org/10.1021/jp209925y>
- Martins, L. M., et al. 2018. Improved synthesis of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-]pyrroles a promising dye for organic electronic devices: An experimental and theoretical approach. *Dyes and Pigments*, **148**, 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.056>

- Niko, Y., et al. 2014. Design of Weak-Donor Alkyl-Functionalized Push-Pull Pyrene Dyes Exhibiting Enhanced Fluorescence Quantum Yields and Unique On/Off Switching Properties. *Chemistry-an Asian Journal* **9**, 7, 1797-1807.
<https://doi.org/10.1002/asia.201402088>
- Ramos, C. I. V., et al. 2022. Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole derivative as a promising ligand for the stabilization of G-quadruplex DNA structures. *Bioorganic Chemistry*, **122**.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2022.105703>
- Sammes, P. G. 1979. Comprehensive organic chemistry. London: Pergamon Press, 398-975.
- Sasaki, S., et al. 2016. Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 14, 2731-2743.
<https://doi.org/10.1039/C5TC03933A>
- Schiedel, M. S., et al. 2001. Single-compound libraries of organic materials:: Parallel synthesis and screening of fluorescent dyes. *Angewandte Chemie-International Edition*, **40**, 24, 4677.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011217\)40:24<4677::AID-ANIE4677>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011217)40:24<4677::AID-ANIE4677>3.0.CO;2-U)
- Tasior, M., et al. 2019. Fe(iii)-Catalyzed synthesis of pyrrolo[3,2-]pyrroles: formation of new dyes and photophysical studies. *Organic Chemistry Frontiers* **6**, 16, 2939-2948.
<https://doi.org/10.1039/C9QO00675C>
- Tasior, M., et al. 2020. Method for the Large-Scale Synthesis of Multifunctional 1,4-Dihydro-pyrrolo[3,2-]pyrroles. *Journal of Organic Chemistry*, **85**, 21, 13529-13543.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01665>
- Wang, L. L., et al. 2023. Synergistic Effects of Lewis Acid-Base Pair Sites-Hf-MOFs with Functional Groups as Distinguished Catalysts for the Cycloaddition of Epoxides with CO₂. *Inorganic Chemistry*. **62**, 9, 3817–3826.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04078>
- Wössner, J. S. and B. Esser 2020. Spiroconjugated Donor-σ-Acceptor Charge-Transfer Dyes: Effect of the π-Subsystems on the Optoelectronic Properties. *Journal of Organic Chemistry*, **85**, 7, 5048-5057.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00567>
- Wu, H. Z., et al. 2018. Pyrrolo[3,2-]pyrrole-Based Quinoidal Compounds For High Performance n-Channel Organic Field-Effect Transistor. *Chemistry of Materials*, **30**, 20, 6992-6997.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01791>
- Zhao, B., et al. 2024. Solvent-Driven Switchable Structural Deformations in a Flexible Metal–Organic Framework with Pyrrolo-Pyrrole–Based Linker. *Crystal Growth & Design*, **24**, 13, 5447-5455.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00068>
- Zhou, Y., et al. 2019. Efficient solution-processed red organic light-emitting diode based on an electron-donating building block of pyrrolo [3,2-] pyrrole. *Organic Electronics*, **65**, 110-115.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.11.007>
- Zollinger, H. 1979. Color Chemistry - Synthesis, Properties and Applications of Organic-Dyes and Pigments. **22**: 456-456.