



**NÜKLEOFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON
REAKSİYONLARIYLA YENİ PERİLEN MONOİMİD
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Adem ALTAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

2016

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NÜKLEOFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARIYLA YENİ
PERİLEN MONOİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Adem ALTAŞ

**KİMYA ANABİLİM DALI
Anorganik Kimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

**NÜKLEOFİLİK AROMATİK SÜBSİTÜSYON REAKSİYONLARIYLA YENİ PERİLEN
MONOİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR danışmanlığında, Adem ALTAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 16/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından *Kıymı* Anabilim Dalı *Anorganik Kimya* Bilim Dalı'nda *Yüksek Lisans* tezi olarak **oybirliği / oy** ~~çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Fazlı SÖZMEN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ÇAKICI

İmza :

Üye : Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun *26.05/2016* tarih ve *22/19* nolu kararı ile onaylanmıştır.

[Signature]
Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1002 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:115Z637

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NÜKLEOFİLİK AROMATİK SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARIYLA YENİ PERİLEN MONOİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Adem ALTAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR

Tez çalışmasının ilk aşamasında *N*-(2,6-Diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimidin nitro türevlerinin sentezlenmesi amacıyla değişen oranlarda sülfürik asit ve seryum amonyum nitrat ile nitrolama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ve değişik pozisyonlardan nitrolanmış mono- ve dinitroperilen monoimid türevleri spektroskopik yöntemlerle karakterize edildikten sonra, nitro gruplarının nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarında hem aktivatör hem de kolay ayrılabilen gruplar olmalarından yararlanılarak 4-metoksifenol, propargil alkol, alilik alkol ve piperidinle reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin yapısal ve fotofiziksel özellikleri çeşitli spektroskopik tekniklerle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, fenoksi-, propargiloksi- ve diğer türevlerin ileride sentezlenecek olan fonksiyonel floresans moleküller için faydalı olabilecek fotofiziksel özelliklere sahip olduklarını ortaya koymuştur.

2016, 99 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aromatik bileşiklerin nitrolanması, Nükleofilik aromatik sübstitüsyon, Perilen monoimid, floresan boyarmadeler.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS of NOVEL PERYLENE MONOIMIDE DERIVATIVES BY USING NUCLEOPHILIC AROMATIC SUBSTITUTIONS and CHARACTERIZATIONS of THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Adem ALTAŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Özgür Altan BOZDEMİR

In the first part of this study, nitration reactions, by using a mixture of varying amounts of cerium ammonium nitrate and sulfuric acid, were carried out to obtain nitrated derivatives of *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarboximide. After the spectroscopic characterizations of the obtained mono- and dinitroperylene monoimide derivatives, they were subjected to nucleophilic aromatic substitution reactions with various nucleophilic reagents including 4-methoxyphenol, propargyl alcohol, allyl alcohol and piperidine, exploiting the ability of nitro group to act both as an activator and as a good leaving group in this type of reactions. Chemical structures and photophysical properties of all newly synthesized compounds were determined by using various spectroscopic techniques. Our results show that phenoxy- propargyloxy- and other derivatives have useful photophysical properties that can be used for the construction of functional fluorescent molecules in the future.

2016, 99 pages

Keywords: Nitration of aromatic compounds, Nucleophilic aromatic substitution, Perilen monoimide, fluorescent dyes.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Sayın Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR yöneticiliğinde hazırlanmıştır.

Öncelikle çalışmalarım esnasında yardımını esirgemeyen, maddi manevi desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Özgür Altan BOZDEMİR'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım fotofiziksel ölçüm ve karakterizasyon yardımlarından dolayı da Sayın Uzm. Dr. Murat ACAR'a, NMR spektrumlarının alınmasında gösterdikleri titiz çalışmalarından dolayı Sayın Prof. Dr. Cavit KAZAZ'a ve Sayın Uzm. Barış ANIL'a, aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum tüm grup arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü öğretim üye ve elemanlarına ve eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme derin minnet ve şükranlarımı sunarım. Bu tez çalışmasını destekleyen Tübitak'a (1002 projesi 115Z637) teşekkür ederim.

Adem ALTAŞ

Mayıs, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.2. Amaç	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	18
3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	18
3.3. Kuantum Verimlerinin Hesaplanması	19
3.4. Sentezler	20
3.4.1. 1-Nitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (28) ve 9-nitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (29) sentezi	20
3.4.2. 1,6-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (30) sentezi ...	21
3.4.3. 1,9-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (31) ve 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32) sentezi	22
3.4.4. 1-Fenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (33) sentezi	24
3.4.5. 9-Fenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (34) sentezi	25
3.4.6. 1,6-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35) sentezi	26
3.4.7. 1,9-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (36) sentezi	27
3.4.8. 9,10-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37) sentezi	28
3.4.9. 1-Propargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38) sentezi	29

3.4.10. 9-Propargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (39)	
sentezi	30
3.4.12. 1,9-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (41)	
sentezi	32
3.4.13. 9,10-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (42)	
sentezi	33
3.4.14. 9-Alliloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (43) sentezi ..	34
3.4.15. 9-Piperidin- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (44) sentezi .	35
3.4.16. 10-Nitro-1,6,9-tribromo- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (45) sentezi	36
3.4.17. 1,6,9,10-Tetrafenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (46) sentezi	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1. 1-Nitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (28)'in sentezi	39
4.2. 9-Nitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (29)'un sentezi	39
4.3. 1,6-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (30)'un sentezi .	40
4.4. 1,9-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (31)'in sentezi ..	41
4.5. 9,10-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32)'nin sentezi	41
4.6. 1-Fenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (33)'ün sentezi...	42
4.7. 9-Fenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (34)'ün sentezi...	43
4.8. 1,6-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35)'in sentezi	44
4.9. 1,9-difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (36)'nin sentezi	45
4.10. 9,10-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37)'nin sentezi	46
4.11. 1-Propargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38)'in sentezi	47
4.12. 9-Propargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (39)'un sentezi	47

4.13. 1,6-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (40)'in sentezi	48
4.14. 1,9-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (41)'in sentezi	49
4.15. 9,10-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (42)'nin sentezi	50
4.16. 9-Aliloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (43)'ün sentezi	51
4.17. 9-Piperidin- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (44)'ün sentezi	51
4.18. 10-Nitro-1,6,9-tribromo- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (45)'in sentezi	52
4.19. 1,6,9,10-Tetrafenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (46)'nin sentezi	53
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	54
5.1. Spektral Özellikler.....	54
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	71
EK 1. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	71
EK 2. Absorbans ve Emisyon Spektrumları.....	90
EK 3. Kütle Spektrumları.....	97
ÖZGEÇMİŞ	101

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CAN	: Seryum amonyum nitrat
d	: Dublet
E	: Enerji transferi verimi
I	: Floresans şiddetinin integral alanı
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
m	: Multiplet
NMP	: <i>N</i> -Metil-2-pirolidinon
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
n	: Çözücünün kırılma indisi
OD	: Optik yoğunluk
ppm	: Milyonda bir kısım (Parts Per Million)
R	: Donör-Akseptör Arasındaki Uzaklık
<i>Ro</i>	: Förster mesafesi
s	: Singlet
t	: Triplet
q	: Kuvartet
Φ_F	: Kuatum verimi
λ_{abs}	: Maksimum absorpsiyon dalgaboyu
λ_{ems}	: Maksimum emisyon dalgaboyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Perilen anhidrit ve imid türevlerinin genel yapıları. R: Aril, alkil.....	4
Şekil 2.2. N-Aril perilen monoimid ve perilen diimidlerin sentezi için genel yöntem.	5
Şekil 2.3. N,N-(Bis-2,6-diizopropilfenil)perilendiimidin bromlanması ve takip eden yerdeğiştirme reaksiyonları.	6
Şekil 2.4. Perilen monoimidin bromlanmasıyla elde edilen 9-bromo perilen monoimid (11) (Cheriy et al. 2012) ve 1,6,9-tribromo perilen monoimid (12)	7
Şekil 2.5. Bromoperilen monoimidlerden çıkılarak farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen perilen monoimid türevlerinin sentezi.....	8
Şekil 2.6. Feiler et al. tarafından gerçekleştirilen nitrolama reaksiyonu ve elde edilen reaksiyon ürünlerinin yapıları.....	8
Şekil 2.7. Perilen diimidin nitrolanması ve sonrasında süstitüsyon reaksiyonları.....	9
Şekil 2.8. Moffitt et al. (1999) tarafından sentezlenen 9-(3-aminophenyl)-N-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (13) sentezi.	10
Şekil 2.9. Solvatokromik özellik gösteren perilen türevi.....	11
Şekil 2.10. Müller ve Müllen tarafından 9-bromodan çıkılarak sentezlenen boyar maddeler.....	12
Şekil 2.11. Perilen boyar maddesinin çinko sensörü olarak kullanılması.....	12
Şekil 2.12. Zhang et al. tarafından güneş pillerinde kullanılmak üzere sentezlenen perilen monoimid türevleri.....	13
Şekil 2.13. Siyanoperilen bileşiklerinin sentezi.	14
Şekil 2.13. Metal içeren perilen monoimid kompleksi.	15
Şekil 2.14. Işık hasat eden sistemlerinde kullanılan porfirin merkezli perilen monoimid yapısı.	16
Şekil 3.1. 1-Nitro-N-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (28) ve 9-nitro-N-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (29)'un sentezi	20
Şekil 3.2. 1,6-Dinitro-N-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (30)'un sentezi	21

Şekil 3.3. 1,9-Dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (31) ve 9,10-dinitro- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32)'nin sentezi	22
Şekil 3.4. 1-Fenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (33)'ün sentezi	24
Şekil 3.5. 9-Fenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (34)'ün sentezi	25
Şekil 3.6. 1,6-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35)'in sentezi	26
Şekil 3.7. 1,9-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (36)'nin sentezi	27
Şekil 3.8. 1,9-Difenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37)'nin sentezi	28
Şekil 3.9. 1-Propargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38)'in sentezi	29
Şekil 3.10. 9-Propargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (39)'un sentezi.....	30
Şekil 3.11. 1,6-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (40)'in sentezi.....	31
Şekil 3.12. 1,9-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (41)'in sentezi.....	32
Şekil 3.13. 9,10-Dipropargiloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (42)'nin sentezi.....	33
Şekil 3.14. 9-Alliloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (43)'ün sentezi.....	34
Şekil 3.15. 9-Piperidin- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (44)'ün sentezi.....	35
Şekil 3.16. 10-Nitro-1,6,9-tribromo- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (45)'in sentezi.....	36
Şekil 3.17. 1,6,9,10-Tetrafenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (46)'nin sentezi.....	38

Şekil 5.1. Perilen monoimid ile 1-nitro- (28), 1-propargiloksi- (38) ve 1-fenoksi- (33) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.....	56
Şekil 5.2. Perilen monoimid ile 1-nitro- (28), 1-propargiloksi- (38) ve 1-fenoksi- (33) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.....	57
Şekil 5.3. Perilen monoimid ile 9-nitro- (29), 9-propargiloksi- (39) ve 9-fenoksi- (34) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.....	57
Şekil 5.4. Perilen monoimid ile 9-nitro- (29), 9-propargiloksi- (39) ve 9-fenoksi- (34) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.....	58
Şekil 5.5. 9-allyloksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (43)'ün absorpsiyon ve floresans spektrumu.....	59
Şekil 5.6. 9-piperidin- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (44)'ün absorpsiyon ve emisyon spektrumu.....	59
Şekil 5.7. Perilen monoimid ile 1,6 dinitro- (30), 1,6-dipropargiloksi- (40) ve 1,6-difenoksi- (35) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.....	60
Şekil 5.8. Perilen monoimid ile 1,6 dinitro- (30), 1,6-dipropargiloksi- (40) ve 1,6-difenoksi- (35) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.	61
Şekil 5.9. Perilen monoimid ile 1,9-nitro- (31), 1,9-dipropargiloksi- (41) ve 1,9-difenoksi- (36) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 5.10. Perilen monoimid ile 1,9-dinitro- (31), 1,9-dipropargiloksi (41), 1,9-difenoksi- (36) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.	62
Şekil 5.11. Perilen monoimid ile 9,10-dinitro- (32), 9,10-dipropargiloksi- (42), 9,10-difenoksi- (37) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları. ..	63
Şekil 5.12. Perilen monoimid ile 9,10-dinitro- (32) 9,10-dipropargiloksi- (42), 9,10-difenoksi- (37) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.	63
Şekil 5.13. 10-nitro-1,6,9-tribromo- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (45)'in absorpsiyon ve emisyon spektrumu.	64
Şekil 5.14. 1,6,9,10-tetrafenoksi- <i>N</i> -(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (46)'nın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Bileşiklerin CH ₂ Cl ₂ içerisindeki fotofiziksel özellikleri.....	66
Çizelge 5.2. Sübstitüentlerin perilen monoimid (10)’a bağlanma pozisyonlarına göre emisyon maksimumlarının karşılaştırılması.	67



1. GİRİŞ

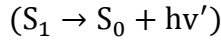
Boyar maddeler arasında yer alan perilen türevleri, geniş bir spektral aralıkta ve özellikle de görünür bölgede şiddetli absorpsiyon ve emisyon yapabilen, termal ve fotokimyasal olarak son derece dayanıklı türevlerdir. Bu türevlerden, perilen monoimid ve perilen diesterler son dönemlerde güneş ışığı konsantratörleri, güneş pilleri, tek ve çok boyutlu supramoleküler agregatlar, likit kristaller, organik alan etki transistörleri ve ışık saçan diyodlar gibi çok çeşitli bilimsel ve ileri teknoloji uygulamalarındaki potansiyelleri bakımından oldukça önem kazanmışlardır. Perilen türevlerinin yüksek kuantum verimlerine ve uyarılmış hal ömürlerine sahip olmaları bu uygulamaların temelini teşkil eder. Perilen monoimidler organik boyarmadde esaslı güneş pillerindeki yüksek enerji transferi verimlilikleriyle ve ışık hasat eden dendrimerlerde enerji donörü olarak kullanılmalarıyla ön plana çıkmaktadırlar. Perilen tetraesterlerden ise sahip oldukları yüksek agregasyon özelliğinden faydalanılarak likid kristal malzemelerin sentezinde ve supramoleküler polimerlerin oluşturulmasında yararlanılmaktadır. Bu bileşiklerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerini arttırmak ve dolayısıyla da fotonik nanomalzeme üretiminde uygulanabilirliklerini geliştirmek, UV-vis bölgenin çeşitli aralıklarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen farklı türevlerini elde edebilmek için çıkış maddeleri olarak genellikle bromoperilen ve nitroperilen türevleri kullanılır. Bromlu türevlerin sentezi için kullanılan reaksiyonlar sadece belirli pozisyonlardan brom atomlarının bağlanmasıyla sonuçlandıklarından, takip eden nükleofilik aromatik süstitüsyonlar sonucu elde edilen türevler de ancak belirli pozisyonlardan bağlanmaktadır. Perilen monoimid türevlerinde özellikle elektron verici grupların bulundukları pozisyonların tüm molekülün fotofiziksel özellikleri üzerinde önemli etkisi olduğundan, bromlama ve takip eden nükleofilik süstitüsyonla elde edilemeyecek türevlerin sentezlenebilir olması, bu tür bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin ve uygulama alanlarının geliştirilmesi bakımından son derecede önemlidir. Bu tez çalışmasında kullanılacak olan nitrolama koşulları, bromlama ile elde edilemeyen pozisyonlardan nitrolanmış ürünler verebileceği için sentetik bakımdan oldukça ilgi çekicidir. Nitro gruplarının nükleofilik aromatik süstitüsyonlarda hem aktivatör hem de çok iyi bir ayrılan grup olarak davranabildikleri de göz önüne alındığında, değişik

pozisyonlardan nitrolanmış perilen monoimid türevlerinin sentezlenmesi ve fenoller, alkoller ve aminler gibi aromatik halkanın elektronik özelliklerini değiştirebilecek gruplarla sübstitüsyon reaksiyonlarının incelenmesi yeni floresans boyar maddelerin geliştirilmesi bakımından önem arz etmektedir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

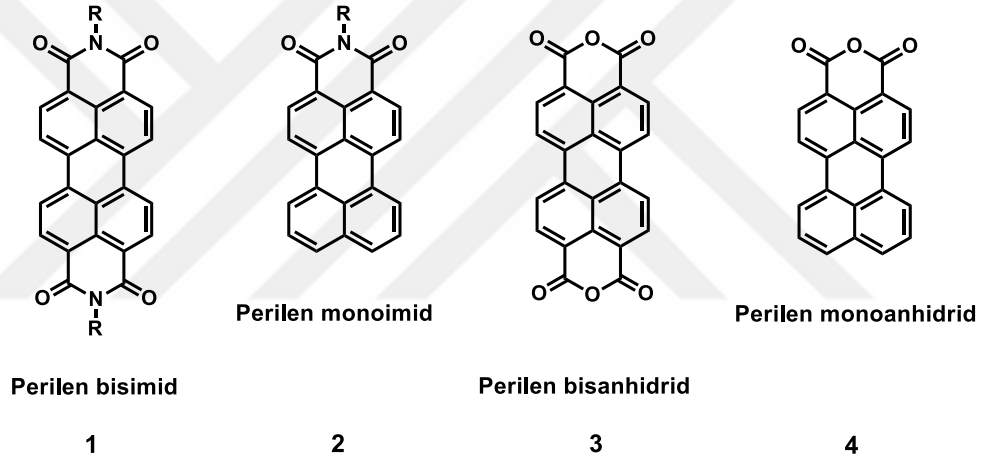
Floresans, singlet uyarılmış elektronik halin, genellikle en düşük titreşim seviyesinden, singlet temel halin herhangi bir titreşim seviyesine ışımalı olarak geçişidir. Bu olay 10^{-8} saniyede gerçekleşir.



Floresans özellikte olan boyarmaddeler günümüzde ışık hasat edebilen sentetik sistemler, güneş ışığı konsantratörleri, güneş pilleri, biyogörüntüleme ajanları, biyoetiketler, kimyasal algılayıcılar, moleküler mantık kapıları, tek ve çok boyutlu supramoleküler agregatlar, likit kristaller, organik alan etki transistörleri ve ışık saçan diyodlar gibi çok çeşitli bilimsel ve ileri teknolojik fonksiyonel moleküllerin ve nanomalzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (Ulrich *et al.* 2008; Zollinger 2001). Yaygın kullanıma bağlı olarak bu alanlarda kullanılabilecek yeni ve daha üstün fotofiziksel özellikler sahip olabilecek boyarmaddelere duyulan ihtiyaç da giderek artmaktadır. Yeni fonksiyonel boyarmaddelerde aranan özellikleri HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın istenilen seviyeye getirilebilmesi, self-organizasyon kabiliyeti, termal ve fotokararlılık ve daha ileri sentetik dönüşümler için gerekli olan fonksiyonel grupların varlığı şeklinde sıralanabilir. Perilen sınıfı bileşikler, görünür bölgede şiddetli absorpsiyon ve emisyon bant aralığına ve yüksek kuantum verimlerine sahip olmaları ve yüksek kimyasal, fotokimyasal ve termal kararlılıkları nedeniyle daha önce belirtilen ileri teknolojik uygulamalara oldukça uygun olan ve üzerinde en çok çalışılan boyarmaddeler arasındadırlar (Wurthner 2004; Chen *et al.* 2009; Chen *et al.* 2014). Perilen türevleri (özellikle perilen diimidler ve perilen monoimidler) dokuma iplik boyalarında, oto boyalarında, güneş pillerinde ve optoelektronik cihazlarda, enerji transferi sistemlerinde, ışık saçandiyodlarda, yakın-IR absorplayabilen sistemlerde ve termografik uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Grimsdale and Mullen 2005; Langhals 2005; Schols *et al.* 2008; Zang *et al.* 2008). Bu tez çalışmasında yukarıda anlatılan özelliklere ve uygulama alanlarına sahip olabilecek boyarmaddeler olarak literatürde

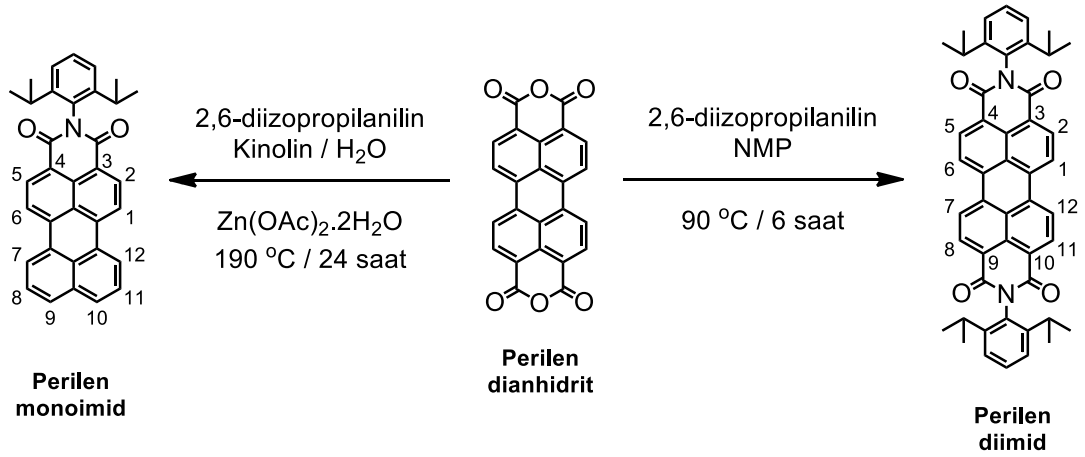
henüz bilinmeyen yeni perilen monoimid türevlerinin sentez ve fotofiziksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Perilen sınıfı boyar maddeler, 1913'den beri ışığa karşı oldukça dayanıklı pigmentler olarak bilinirler (Langhals 1994). Yüksek floresans kuantum verimlerine sahip, organik çözügenlerde iyi çözünebilen termal ve fotokimyasal bakımdan oldukça kararlı türevlerin sentezlenmesi, bu sınıf boyar maddelere karşı ilgiyi zamanla artırmıştır. Şekil 2.1'de yeni türevlerin sentezinde çıkış maddesi olarak da kullanılan perilen anhidrit ve diimid türevlerinin genel yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. Perilen anhidrit ve imid türevlerinin genel yapıları. R: Aril, alkil

Diimidler genellikle, primer aminlerle dianhidrit (**3**)'ün kondenzasyonu ile hazırlanırlar. Monoanhidritler ise dianhidrit (**3**)'ün dekarboksilasyonu ile elde edilir (Langhals *et al.* 1994).

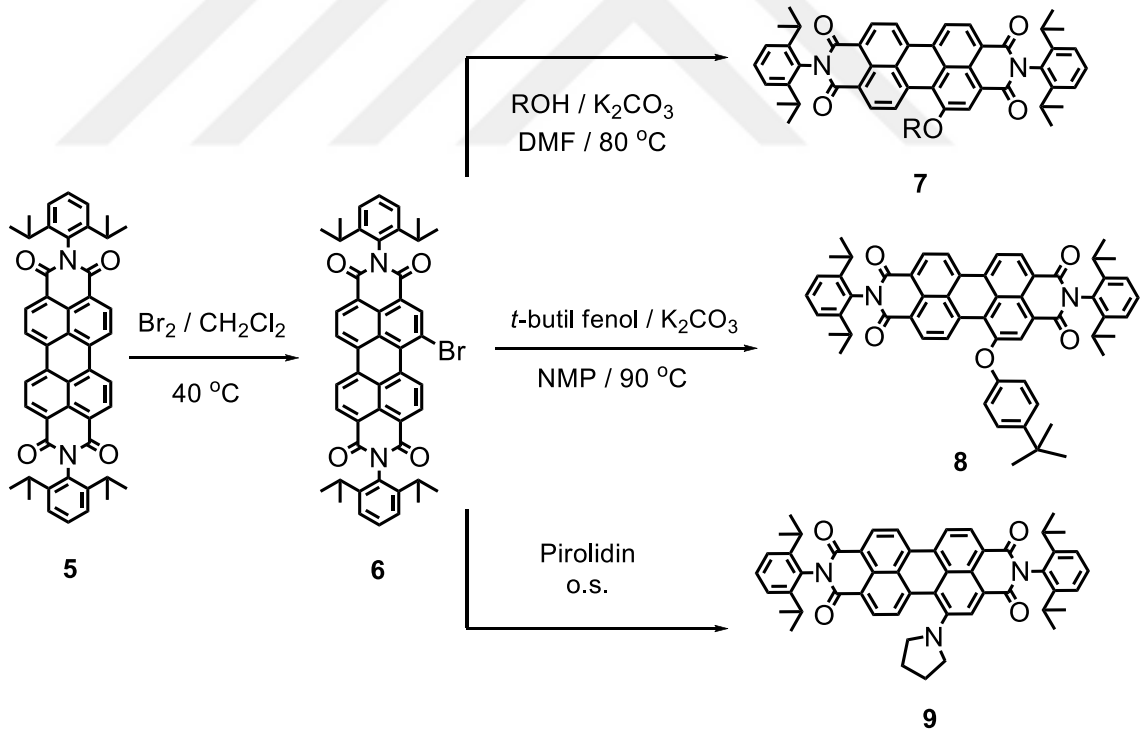


Şekil 2.2. N-Aril perilen monoimid ve perilen diimidlerin sentezi için genel yöntem.

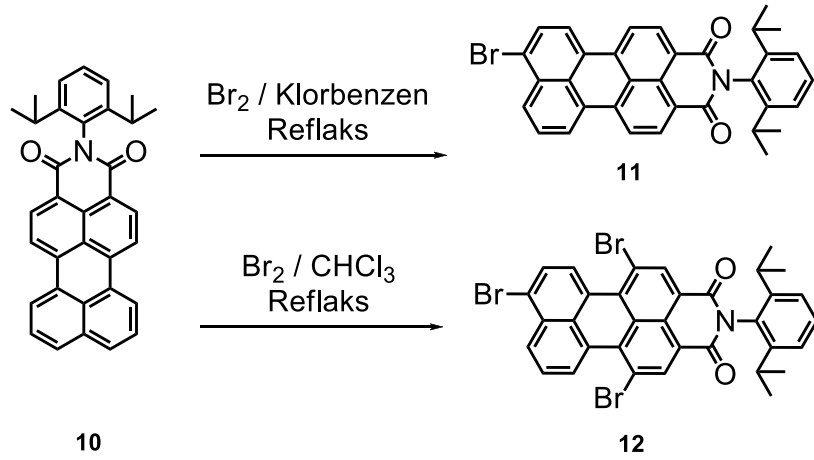
Perilen monoimid türevlerinin sentezi için başlangıç maddesi olarak genellikle perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilikasit dianhidrit (perilen dianhidrit) kullanılarak (Şekil 2.2) alkil veya aril aminlerle kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilir (Nagao 1997). Perilen dianhidrit ve bu bileşiğin elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları sonucu elde edilen halojenli türevleri, aromatik etkileşimlerden kaynaklanan yüksek agregasyon eğilimleri nedeniyle organik çözücülerde oldukça az çözünürler ve bu durum da sentez sonrası saflaştırma işlemlerinin uygulanmasını zorlaştırır. Fakat perilen monoimid türevlerinin imid pozisyonlarındaki hacimli alkil veya aril grupları, moleküller arası aromatik etkileşimlerin azalmasına neden olduklarından, organik çözücülerde daha iyi çözünürlüğe ve fotofiziksel özelliklere yol açarlar.

Literatürde perilen diimid için merkez bölgesi olarak adlandırılan 1-,6-,7- ve 12- pozisyonlarından (Şekil 2.2) halojenlendirme ve sonrasında fenol, alkol ve amin gruplarıyla yerdeğiştirme reaksiyonları uygulanarak, çözünürlüğü yüksek ve başka uygulamalarda kullanılabilecek yeni boyarmadde türevleri elde edilmesine ait pek çok örnek mevcuttur. Bu sayede gelişmiş ve zengin bir sentetik kimya birikimi oluşturulmuştur (Wurthner 2004; Wurthner 2006; Weil *et al.* 2010). Perilen boyarmaddelerinin merkez bölgelerine fonksiyonel grupların takılması, süstitüe olmamış türevlerine göre daha az vibronik ince yapılara, çözünürlüğün artmasıyla daha uzun dalga boylarına kaymalara, farklı floresans yaşam ömürlerine ve temel halden

uyarılmış hale daha şiddetli bir absorbsiyona neden olmaktadır. HOMO-LUMO enerji seviyesinin kontrollü bir şekilde değiştirilmesi ve çözünürlüğün artırılması amacıyla merkez bölgesine fenoksi gruplarının bağlanması yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Şekil 2.3). Merkez bölgesinde yer alan fenoksi grupları ayrıca floresansa olumsuz yönde etki eden oksijen veya radikallerden koruyarak floresans yaşam ömrünü ve kuantum verimlerini artırmaktadır (Hofkens *et al.* 2001; Kohl *et al.* 2004). Olumlu yönde olan bu etkilerin nedeni, fenoksi gruplarının elektron verme özelliğinin olmasıdır (Fron *et al.* 2008). Merkez bölgesine takılan hacimli grupların başka bir etkisi de sterik engel oluşturmaları nedeniyle perilen diimidin düzlemsel yapısının burulmuş bir yapıya doğru değişmesine yol açmalarıdır. Bu durum organik çözgenlerdeki çözünürlüğü oldukça artırmakta ve ayrıca multieksponansiyel floresans sönümlenme değerlerinin ortaya çıkmasına da yol açmaktadır.

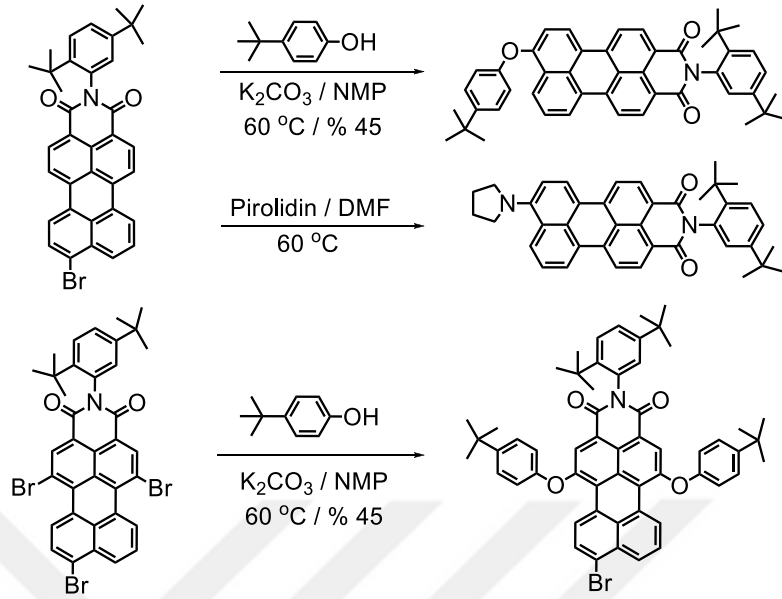


Şekil 2.3. *N,N*-(Bis-2,6-diizopropilfenil)perilendiimidin bromlanması ve takip eden yerdeğiştirme reaksiyonları.



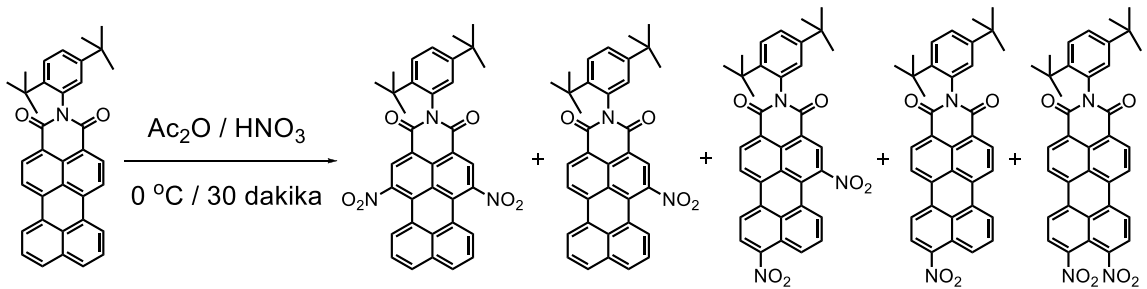
Şekil 2.4. Perilen monoimidin bromlanmasıyla elde edilen 9-bromo perilen monoimid (**11**) (Cheriy *et al.* 2012) ve 1,6,9-tribromo perilen monoimid (**12**) (Tomizaki *et al.* 2003).

Perilen monoimid türevlerinin sentetik bakımdan bilimsel çalışmalarda en çok kullanılan türevleri ana perilen monoimid bileşiğinin klorobenzen içerisinde bromlanması sonucu elde edilen 9-bromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**11**) (Cheriy *et al.* 2012) ve kloroform içerisinde bromlanması sonucu elde edilen 1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**12**) (Tomizaki *et al.* 2003) (Şekil 2.4) bileşikleridir. Bromlanmış bu iki türev nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarıyla fenoksi ve amino gruplarına dönüştürülebilmektedir (Li *et al.* 2009) (Şekil 2.5). Sonuçta elde edilen türevler imid hidrolizi üzerinden güneş pillerinde veya ışık hasat edebilen sentetik moleküler sistemlerin sentezinde kullanılabilmektedirler (Gosztola *et al.* 1998). Bu boyar maddelerin özellikleri, yapılarına bağlı olarak çok çeşitli dalgaboylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilmeleri ve değişik elektrokimyasal özellikleridir. 1-, 6- ve 9-konumlarına bağlanan grupların türlerinin değiştirilmesi ve farklı konumlara takılmasıyla perilen yapılarının absorpsiyon maksimumları tüm görünür bölgede istenildiği şekilde kaydırılabilmektedir. Ayrıca perilen çekirdeğinin zıt *peri* pozisyonlarına donör ve akseptör gruplarının takılması sonucunda molekül içi yük transferinin meydana gelebileceği teorik hesaplamalar ve optik ölçümler ile ispatlanmıştır. Bu durum perilen monoimidleri güneş pili uygulamaları için daha da önemli hale getirmektedir.



Şekil 2.5. Bromoperilen monoimidlerden çıkılarak farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen perilen monoimid türevlerinin sentezi.

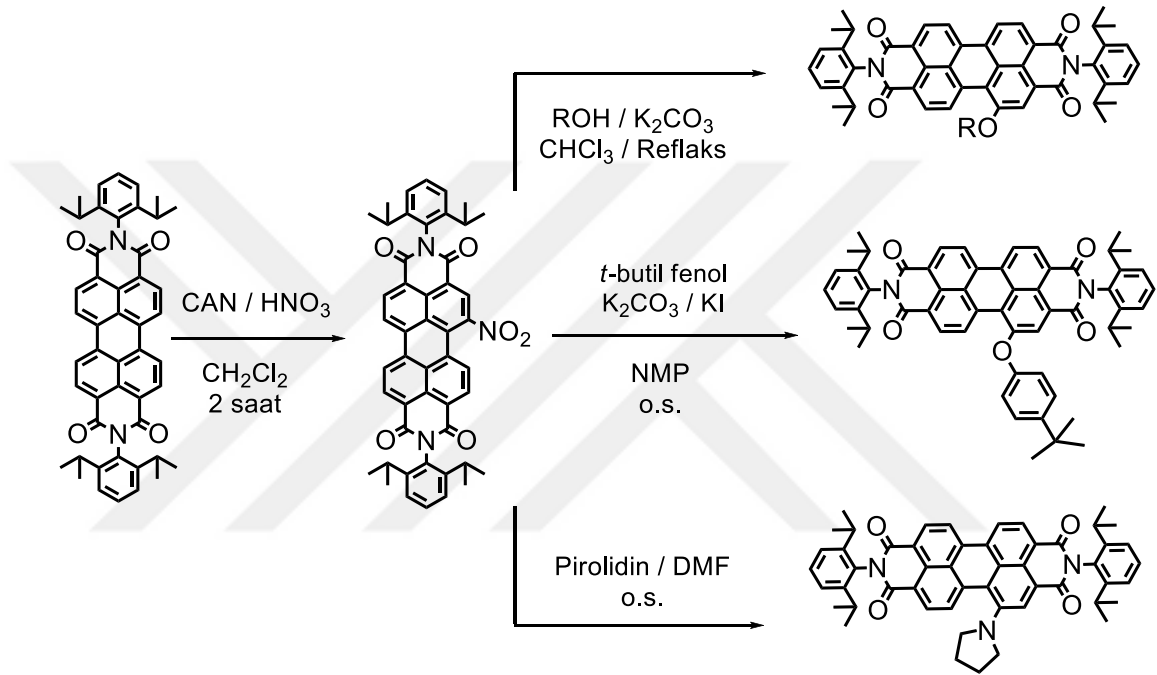
Nitrolanmış perilen türevlerinin sentezi için gerçekleştirilen ilk çalışmada Feiler *et al.* (1995) tarafından yapılmış ve perilen-3,4-monoimidin nitrik asit veya N_2O_4 ile nitrolanması ile değişik nitro türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Feiler *et al.* 1995) (Şekil 2.6). Fakat izole edilen bu nitrolu türevler sonrasında fenoksi-, alkoksi- veya amino- gruplarıyla nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları çalışılmamıştır.



Şekil 2.6. Feiler *et al.* tarafından gerçekleştirilen nitrolama reaksiyonu ve elde edilen reaksiyon ürünlerinin yapıları.

Perilen diimid için yapılan bir başka çalışmada ise nitrik asit varlığında seryum amonyum nitratla (CAN) mononitro ve dinitro türevleri sentezlenmiştir. Nitro grupları yerdeğiştirme reaksiyonlarında hem aktivatör hem de kolay ayrılabilen bir grup

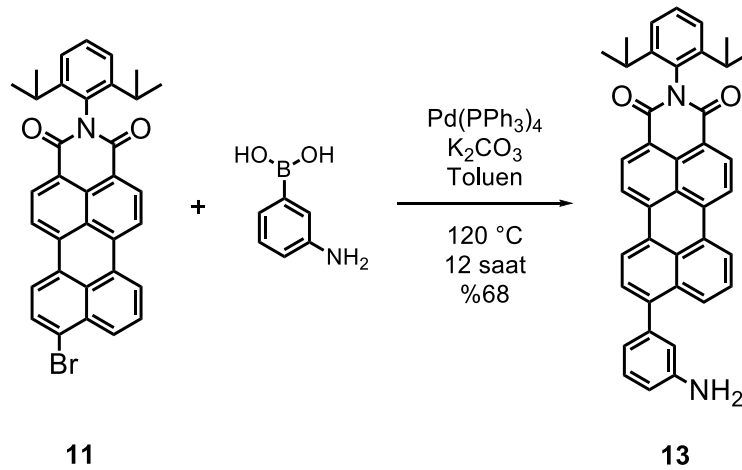
olmasından dolayı fenollerle, tiyofenollerle, alkollerle ve aminlerle kolaylıkla yerdeğiştirerek çıkış maddesi olarak kullanılan bromoperilen diimidlere bir alternatif oluşturmuşlardır (Kong *et al.* 2012). Öte yandan, nitro türevleri kolaylıkla aminlere indirgenebildiklerinden, amino perilen diimid türevlerinin sentezi de mümkün olabilmektedir (Tsai and Chen 2013) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Perilen diimidin nitrolanması ve sonrasında süstitüsyon reaksiyonları.

N-(2,6-Diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**) bromlanma ve nitrolanma reaksiyonları bakımından karşılaştırıldığında Şekil 2.4 ve Şekil 2.6’da görüldüğü gibi, nitrolamada elde edilen türevlerin sayısının ve süstitüsyon pozisyonlarının daha fazla olduğu görülmektedir. Nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında nitro gruplarının bromo- türevlerine göre daha kolay ve daha ılıman koşullarda reaksiyona girebilmesi son derece önemlidir. Şekil 2.7’de perilen ve nitroperilen diimid üzerinde gerçekleştirilen yerdeğiştirme reaksiyonları incelenecek olursa, nitroperilen monoimid türevlerinin de benzer koşullarda fenoksi-, alkoksi- ve amino- türevlerine kolaylıkla dönüştürülebilecekleri açıktır. Bu tez çalışmasında *N*-(2,6-Diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**) bileşiği üzerine yapılan bu nitrolama ve takip eden süstitüsyon reaksiyonları bu temel bilgiler ışığında tasarlanmıştır.

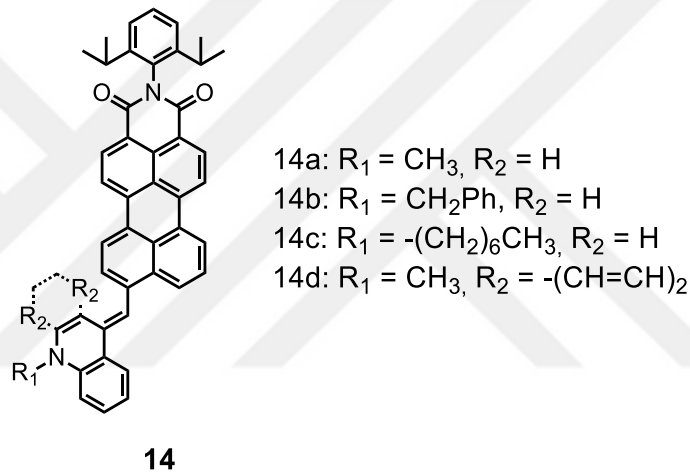
Moffitt *et al.* (1999) 9-bromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid ile 3-aminofenilboronik asidi Suzuki-Miyaura koşullarında reaksiyona sokarak **13** bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Sentezlenen bu boyar madde polisitren-*b*-poli(etilen-co-butilen)-*b*-polisitren (SEBS) polimerinin omurgasına düşük konsantrasyonlarda doğrudan katılabilmektedir. Konsantrasyonun düşük tutulmasının nedeni incelenen polimerin fiziksel özelliklerinin etkilenmemesi içindir. Polimerizasyon reaksiyonun amacı polimer zinciri başına bir boyar madde eklenmesidir. Sonuç olarak anhidrit gruplarının, rasgele sıralanmış etilen-butilen bloğunun etrafında çevrilmiş ve olefin bloklarıyla maleatlanmış poliestere (SEBS)'nin perilen türevi **13**'ün etilen-butilen bloğunun ortasına katılmasıyla perilen etkili SEBS kopolimeri oluşturmuşlardır. Bu şekilde perilen etkili üç bloklu kopolimer polimeri elde etmişlerdir. Bu kopolimer organik çözücülerde çözünür ve kristal değildir. Perilen gruplarının polimerizasyon reaksiyonundan bağımsız olup konsantrasyonu kontrol edilebilmektedir. Bu özellik kullanılarak polimerin, perilen boyasının yapısına ve optik özelliklerine bağlı olması nedeniyle, polimere katılan perilenin konsantrasyonuna bağlı olarak polimerin de yapısı ve özellikleri istenildiği gibi değiştirilebilme avantajı sağlamıştır (Moffitt *et al.* 1999).



Şekil 2.8. Moffitt *et al.* (1999) tarafından sentezlenen 9-(3-aminophenyl)-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**13**) sentezi.

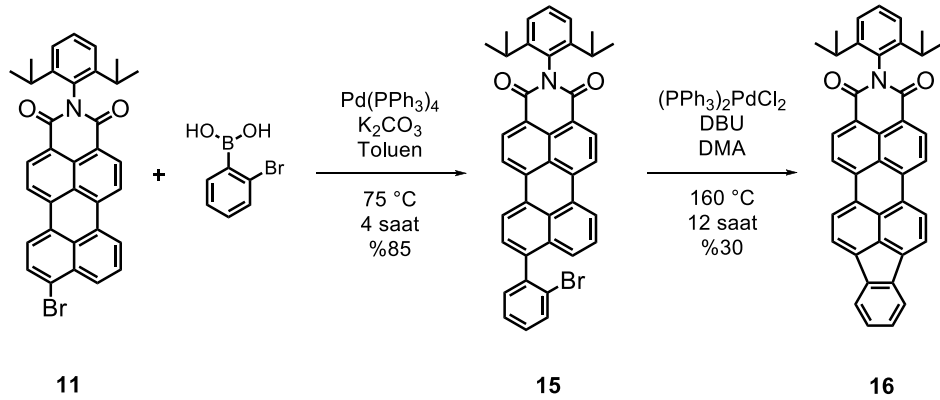
Zoon ve Brower perilen monoimidlerin 9-pozisyonlarına amino gruplarının takılmasıyla solvatokromik bir özelliğin ortaya çıktığı bulunmuştur (Zoon and Brouwer 2005). Vasilev *et al.* (2012) tarafından sentezlenen **14** bileşiği şiddetli molekül içi yük transferi

sayesinde solvatokromik özellik gösteren bir perilen türevidir. Bu bileşik *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**1**) ile karşılaştırıldığında çözücülerin neden olduğu renk değişimiyle elektronik absorpsiyonlarının belirgin bir şekilde daha uzun dalgaboylarına kaydığı görülmüştür. Sentezlenen **14a**, **14b**, **14c**, **14d** bileşiklerinin polaritesi farklı çözücülerde absorpsiyon spektrumlarını incelemiş ve **14a** bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon dalgaboyları sırasıyla toluende 660 nm, diklorometanda 689 nm, metanolde 697 nm, DMF’de 715 nm, DMSO’da 731 nm olarak tespit edilmiştir. (Vasilev *et al.* 2012) (Şekil 2.9).



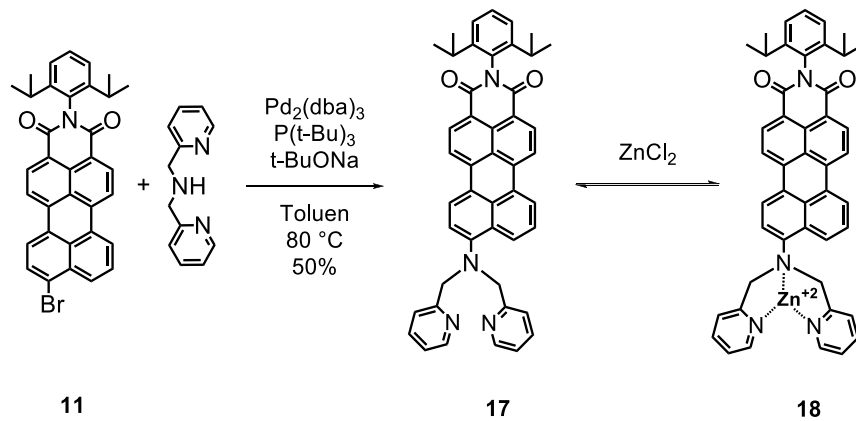
Şekil 2.9. Solvatokromik özellik gösteren perilen türevi.

Müller ve Müllen (2005) 9-bromo perilen monoimidten yola çıkarak Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile **15** bileşiğini ve sonraki basamakta ise indenoperilen dikarboksimonoimid (**16**) bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). **16** bileşiğinin emisyon maksimumunun 565 nm de olduğu bulunmuştur (Muller and Mullen 2005).



Şekil 2.10. Müller ve Müllen tarafından 9-bromodan çıkılarak sentezlenen boyar maddeler.

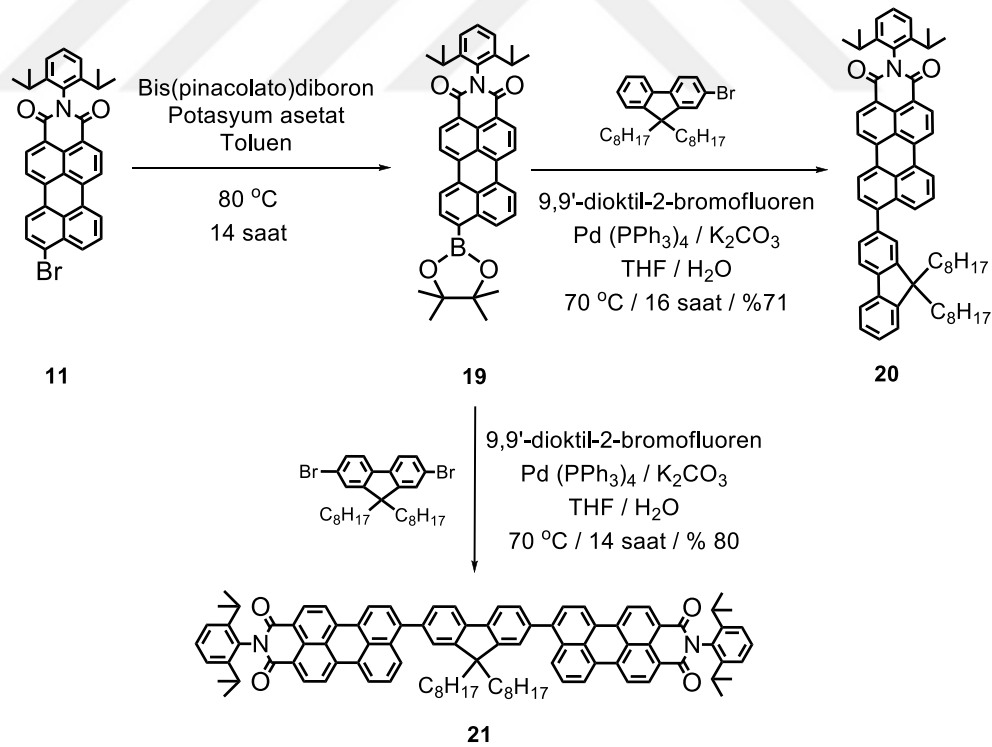
Bir perilen monoimid türevinin Zn^{+2} iyonu için bir sensör olarak kullanılması Liu *et al.* (2014) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla çinko iyonuna karşı seçici olarak davranabilen di-2-pikolil ligandını içeren yeni bir perilen monoimid türevi (**18**) sentezlenmiştir. Şekil 2.11’de görülen **17**’nin sentezi 9-bromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**11**) ve bis(2-pikolil)aminin Buchwald reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Liu *et al.* 2014).



Şekil 2.11. Perilen boyar maddesinin çinko sensörü olarak kullanılması.

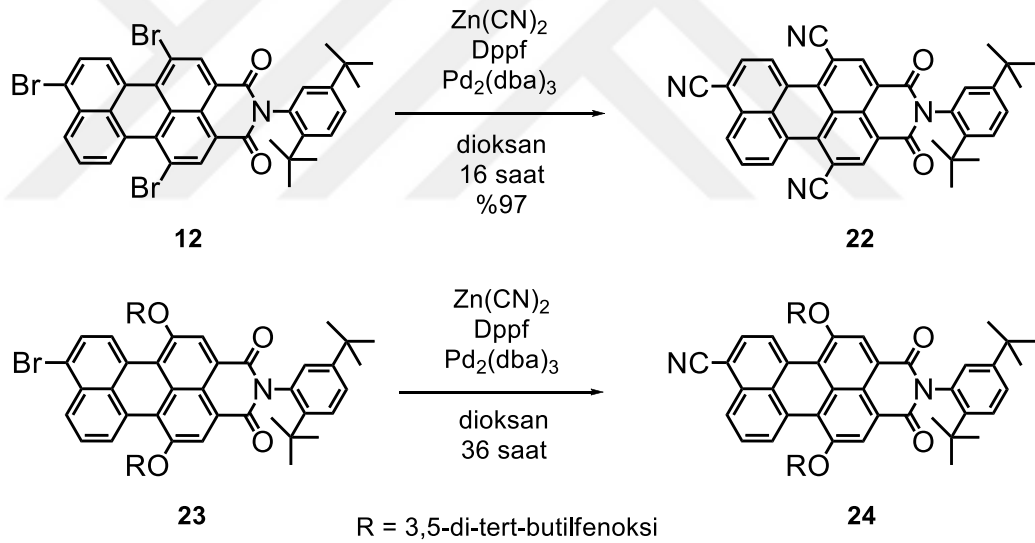
Zhang *et al.* (2015) perilen monoimid türevlerinden güneş pilleri için akseptör olarak kullanılabilen bir yapı geliştirmiştir. Güneş pillerinde akseptör olarak genellikle perilen diimidler kullanılmaktadır. Ancak bu çalışmada fluoren bileşiğinin perilen monoimid

türevlerinin 9-pozisyonundan yan grup olarak bağlanmasıyla yüksek konjugasyona sahip **21** bileşiği elde edilmiştir ve akseptör olarak bu bileşik kullanılmıştır. Sentezde Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu kullanılmıştır. Donör olarak P3HT kullanılmasıyla elde edilen **21**:P3HT güneş pilinin güç dönüştürme verimliliği (PCE) %2.3 kadardır. Şekil 2.12’de sentezlenen **20**, **21** ve *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**)’un yüzey kaplamasında ve DCM çözeltisinde (10^{-5} M) absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. **10** 486 nm ve 508 nm olmak üzere iki absorpsiyon maksimumuna sahiptir. **20** ve **21** ise sırasıyla 520 nm ve 533 nm’de absorpsiyon maksimumları mevcuttur. **20** ve **21**’in **10**’a göre daha uzun dalgaboyunda absorpsiyon yapabilmelerinin nedeni daha uzun konjugasyona sahip olmalarıdır. Yüzey kaplamasında ise **10**, **20** ve **21**’in absorpsiyon pikleri sırasıyla 493, 505 ve 512 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca, çözeltide π - π istiflenme etkileşiminden dolayı absorpsiyon spektrumları daha geniştir (Zhang *et al.* 2015).



Şekil 2.12. Zhang *et al.* tarafından güneş pillerinde kullanılmak üzere sentezlenen perilen monoimid türevleri.

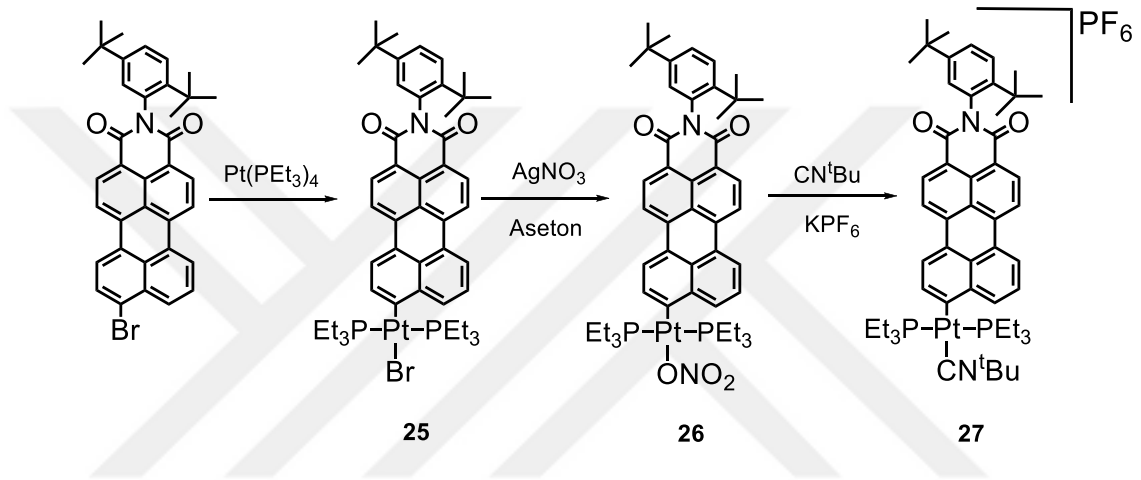
Siyanoperilen türevlerinin radikal anyonlarının özelliklerinin incelenmesi Ahrens *et al.* tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada siyanoperilen türevleri yeni elektronik materyaller ve fotonik malzemeler için fotokimyasal olarak kararlı bileşikler tasarlamışlardır. Bromoarenlerden siyanoaren elde etmek için Pd(0) katalizörlüğünde varlığında Zn(CN)_2 ya da CuCN kullanılması oldukça iyi sonuç verir. Bu nedenle bromoperilenden siyanoperilen sentezlemek için bu çalışmada Zn(CN)_2 kullanılmıştır. Sonrasında nötral moleküllerinin toluen içerisinde absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. **22**'nin absorpsiyon ve emisyon dalgaboyları sırasıyla 522 nm ve 554 nm **24**'ün absorpsiyon ve emisyon dalgaboyları ise sırasıyla 515 nm ve 541 nm dir. Perilen monoimid anyonunun absorpsiyon dalgaboyunun 588 nm olmasına karşın **22** ve **24** anyonlarının sırasıyla 595 nm ve 644 nm olarak belirlenmiştir. (Ahrens *et al.* 2003).



Şekil 2.13. Siyanoperilen bileşiklerinin sentezi.

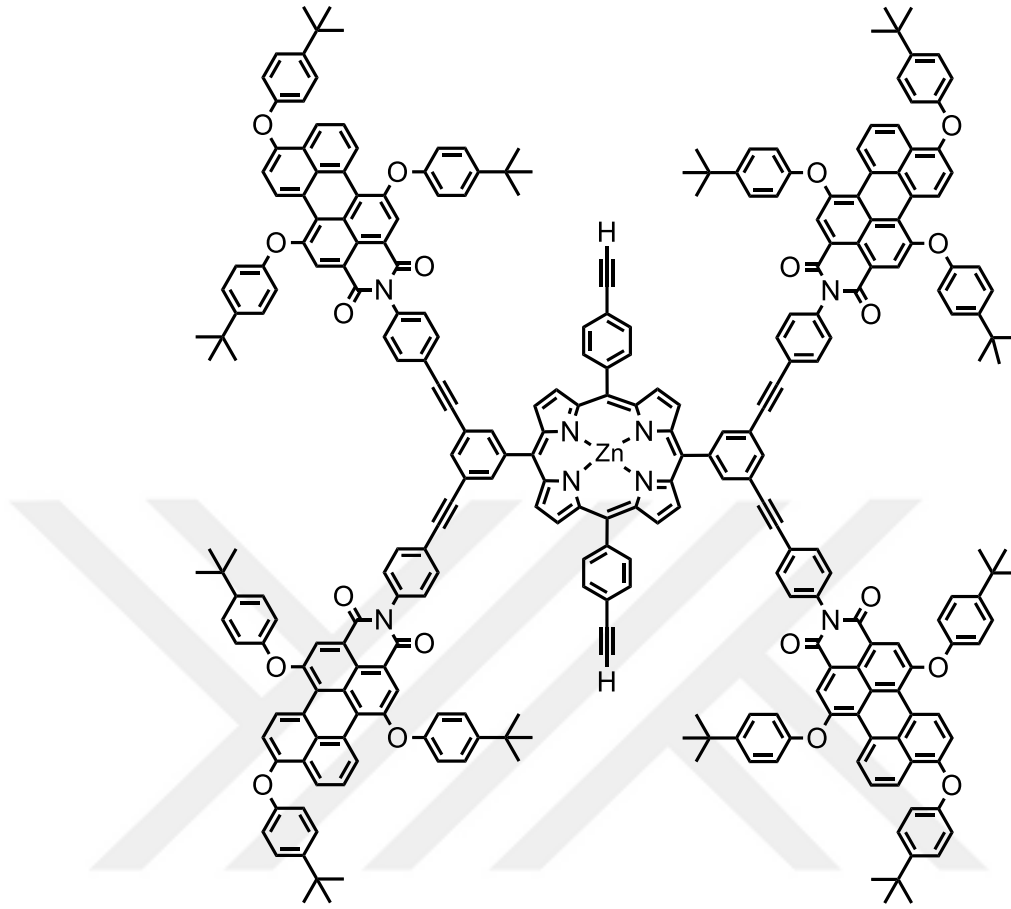
Perilen iskeletine metal atomlarının bağlanması için bir çalışma Lentijo *et al.* tarafından yapılmıştır. Metal, perilen iskeletiyle ya π bağlarıyla doğrudan bağlı ya da perilen iskeletini içeren bir ligand ile koordine halindedir. Aromatik perilen çekirdeğine σ bağlarıyla bağlı geçiş metalli bileşikler ile ilgili sayılı sayıda çalışma mevcuttur. Organik kromoforlara doğrudan metal bağlanması genellikle floresansı olumsuz yönde etkilemektedir. Lentijo *et al.* Çalışmalarında perilen monoimidin yan pozisyonlarına metal merkezli uygun bir ligandın bağlanması ile çözünürlüğü arttırmak istemişlerdir.

Bu amaçla 9-bromoperilenin $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ 'e oksidatif katılmasıyla, perilen ve $\text{Pt}(\text{II})$ 'nin sigma bağlarıyla bağlı komplekslerin sentezi çalışılmıştır. **25** kompleksi iyi bir verimle elde edildikten sonra AgNO_3 ile aseton içerisinde tepkimeye sokularak nitrat grubunun yer değiştirilmesiyle yüksek bir verimde **26** kompleksi sentezlenmiştir. Sonrasında *tert*-bütıl izosiyanür muamelesi ile ve kolay kristallenmeye yardım için KPF_6 ilavesiyle **27** kompleksi elde edilmiştir (Lentijo *et al.* 2010) (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Metal içeren perilen monoimid kompleksi.

Perilen monoimid ve perilen diimid türevleri porfirinler ile birleştirilip ışık hasat eden sistemlerin sentezinde kullanılmaktadır. Fakat perilen monoimid perilen diimide göre indirgenmelere karşı daha dayanıklı olduğundan ışık hasat eden uygulamalarda kullanılması daha ilgi çekici olmuştur. Tomizaki *et al.* ışık hasat çalışmalarında kullanılmak üzere porfirin-perilen monoimid sistemi sentezlenmiştir. Şekil 2.14'de bir porfirin birimine dört perilen monoimid bağlanmasıyla oluşturulan bir yapı görülmektedir. Bu çalışmada perilen monoimidin 1-,6- ve 9- pozisyonlarındaki aril gruplarının değiştirilmesiyle, porfirin-perilen bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerinin değiştirilebileceği de bulunmuştur (Tomizaki *et al.* 2003).



Şekil 2.14. Işık hasat eden sistemlerinde kullanılan porfirin merkezli perilen monoimid yapısı.

2.2. Amaç

- Bu tez çalışmasında, bromo perilen monoimid türevlerine alternatif olarak nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere, *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**)'un nitro türevlerinin sentezi için seryum amonyum nitrat ve sülfürik asit karışımlarından oluşan yeni bir nitrolama reaksiyonunun kullanımıyla nitrolu türevler sentezlenecektir.
- Elde edilecek olan nitrolu perilen türevlerinin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonları sonucu nitro gruplarının yerine 4-metoksifenil, propargiloksi ve piperidin grupları takılarak farklı absorpsiyon ve emisyon dalgaboylarına ve fotofiziksel özelliklere sahip yeni perilen sınıfı bileşiklerin sentezi gerçekleştirilecektir.

- Ayrıca 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid bileşiği için piperidin ve alilik alkol ile nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu da incelenmiştir.
- Elde edilen tüm yeni bileşiklerin fotofiziksel özellikleri belirlenerek ışık hasat edebilen sentetik sistemlerde, güneş pillerinde, biyoetiketlemede, kimyasal algılayıcılarda, organik alan etki transistörlerinde ve ışık saçan diyodlar gibi ileri teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyelleri ortaya konulacaktır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Ticari olarak eldesi mümkün olan bütün kimyasal maddeler Sigma-Aldrich'den satın alınmış ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Çalışmada sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında Silika jel kolon kromatografisi (Silika jel 60 (70-230 mesh ASTM) (Merck)) ve İnce tabaka kromatografisi (Silika jel 60 HF₂₄₅₋₃₆₆(preperatif) (Merck)) tekniklerinden yararlanılmıştır.

3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapı analizlerinde değişik spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır.

¹H-NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarında Varian 400 MHz Spektrometresi ve Bruker 400 MHz Spektrometresi ile alınmıştır.

¹³C-NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü NMR Laboratuvarında Varian 100 MHz Spektrometresi ve Bruker 100 MHz Spektrometresi ile alınmıştır. Yüksek çözünürlüklü kütle değerleri Bilkent Üniversitesi'nde Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS kullanılarak belirlenmiştir.

Absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer Lambda 3S UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir.

Durağan hal floresans ölçümleri Shimadzu RF-5301PC spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yaşam ömrü ölçümleri Photon Technology International (PTI), Laser Strobe Model TM-3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Kuantum Verimlerinin Hesaplanması

Floresans kuantum verimini belirlemek için referans boyarmadde olarak 315 nm'deki uyarımlar için 0,5 M H₂SO₄'de çözünmüş kinin sülfatın ($\phi_F=0,55$) absorbans değeri 0.1'i geçmeyecek şekilde derişimi ayarlamış ve absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. Aynı şekilde 450 nm ve 496 nm deki uyarımlar için 0,1 M NaOH çözeltisinde çözünmüş Fluoresein ($\phi_F=0,95$) boyarmaddesi kullanılmıştır. Alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının verileri aşağıdaki denklemde yerine konularak sentezlenen maddelerin floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır (Lakowicz 2006).

$$\Phi = \Phi_R \cdot \left(\frac{I}{I_R} \right) \cdot \left(\frac{n^2}{n_R^2} \right) \cdot \left(\frac{1 - 10^{OD_R}}{1 - 10^{OD}} \right)$$

Burada;

Φ : Floresans kuantum verimi

I: Floresans şiddetinin integral alanı

n: Çözgenin kırılma indisi

OD: Optik yoğunluk

R: Donör-Akseptör Arasındaki Uzaklık

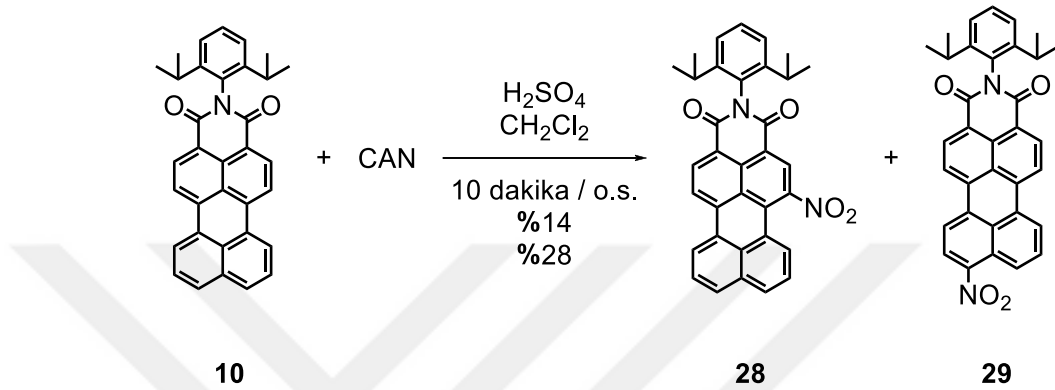
R_0 : Förster mesafesi

E: Enerji transferi verimi

$kT(r)$: Enerji transferi hız sabiti

3.4. Sentezler

3.4.1. 1-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**) ve 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) sentezi



Şekil 3.1. 1-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**) ve 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**)’un sentezi

250 mL’lik bir balona CH₂Cl₂ (200 mL), seryum amonyum nitrat (1.14 g, 2.08 mmol) ve H₂SO₄ (0.22 mL, 4.15 mmol) ilave edilerek 5 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 dakika sonra reaksiyon ortamına *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**) (2.08 mmol, 1,00 g) ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında 10 dakika süreyle gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sodyum bikarbonat (3x200 mL) çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutulup çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi ile (Hekzan/CH₂Cl₂: 60/40 – 40/60) saflaştırılarak sırasıyla 1-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**) (0.15 g, %14 verim) ve 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) (0.3 g, %28 verim) elde edildi.

(28) nolu bileşik için ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.59 – 8.54 (m, 2H), 8.13 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.06 – 8.01 (m, 2H), 7.74 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.62 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.50 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 2.77 – 2.67 (m, 2H), 1.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H).

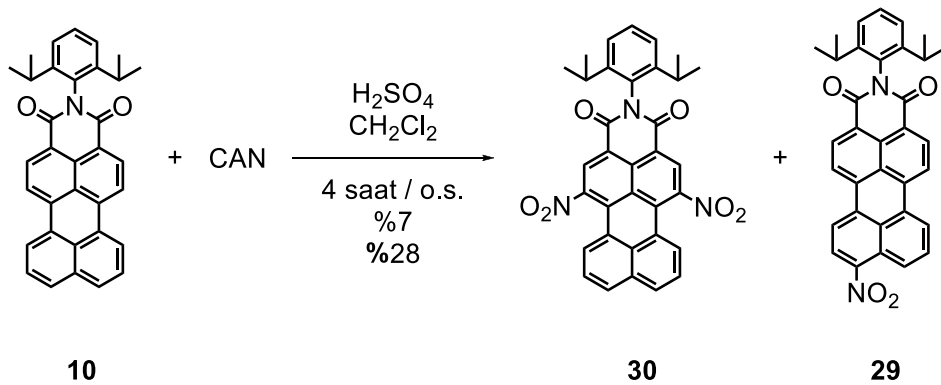
(28) nolu bileşik için ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 163.6, 162.7, 145.8, 138.6, 134.2, 133.6, 133.3, 132.3, 130.6, 130.2, 130.0, 129.4, 128.4, 128.3, 127.6, 127.5, 127.2, 126.4, 125.3, 124.6, 124.4, 122.1, 121.6, 121.0, 29.9, 29.5, 24.2.

(29) nolu bileşik için ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.72 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.62 – 8.51 (m, 4H), 8.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.85 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.81 – 2.70 (m, 2H), 1.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H).

(29) nolu bileşik için ^{13}C NMR (100M Hz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 171.6, 163.8, 147.6, 145.9, 136.5, 135.3, 134.9, 132.4, 132.1, 130.1, 129.8, 126.8, 126.7, 125.7, 124.8, 124.3, 123.2, 122.8, 122.2, 122.0, 29.4, 24.2.

(29) nolu bileşik için HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 527.1965, bulunan: 527.1943

3.4.2. 1,6-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (30) sentezi



Şekil 3.2. 1,6-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (30)'un sentezi

250 mL'lik bir balona CH_2Cl_2 (200 mL), seryum amonyum nitrat (1.14 g, 2.08 mmol) ve H_2SO_4 (0.22 mL, 4.15 mmol) ilave edilerek 5 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 dakika sonra reaksiyon ortamına *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-

250 mL'lik bir balona CH₂Cl₂ (200 mL), seryum amonyum nitrat (2.28 g, 4.16 mmol) ve H₂SO₄ (1.2 mL, 20.8 mmol) ilave edilerek 5 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 dakika sonra reaksiyon ortamına *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**) (2.08 mmol, 1,00 g) ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat

süreyle gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sodyum bikarbonat (3x200 mL) çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutulup çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi ile (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 1/1 – 20/80) saflaştırılarak sırasıyla 1,9-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid **(31)** (0.2 g, %18 verim) ve 9,10-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid **(32)** (0.25 g, %21 verim) elde edildi.

(31) nolu bileşik için ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.85 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.79 (s, 1H), 8.72 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.59 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.40 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.83 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.50 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 2.75 – 2.63 (m, 2H), 1.17 (d, J = 6.8 Hz, 12H).

(31) nolu bileşik için ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 163.1, 162.3, 145.8, 136.2, 133.6, 133.4, 130.2, 130.1, 129.1, 129.0, 128.0, 127.8, 127.4, 126.4, 125.3, 124.8, 124.5, 123.2, 122.9, 122.7, 29.9, 29.5, 24.2.

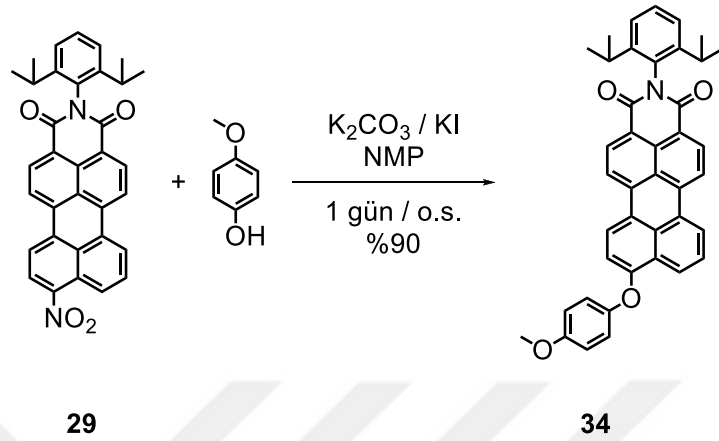
(31) nolu bileşik için HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M]$: 571.1743, bulunan: 571.1612

(32) nolu bileşik için ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.80 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.70 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.67 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.51 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.77 – 2.65 (m, 2H), 1.18 (d, J = 6.7 Hz, 12H).

(32) nolu bileşik için ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 163.4, 145.8, 134.8, 134.0, 132.4, 130.0, 129.9, 127.3, 127.2, 124.4, 124.2, 124.1, 123.3, 29.9, 24.2.

(32) nolu bileşik için HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M]$: 571.1743, bulunan: 571.1498

3.4.5. 9-Fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**34**) sentezi



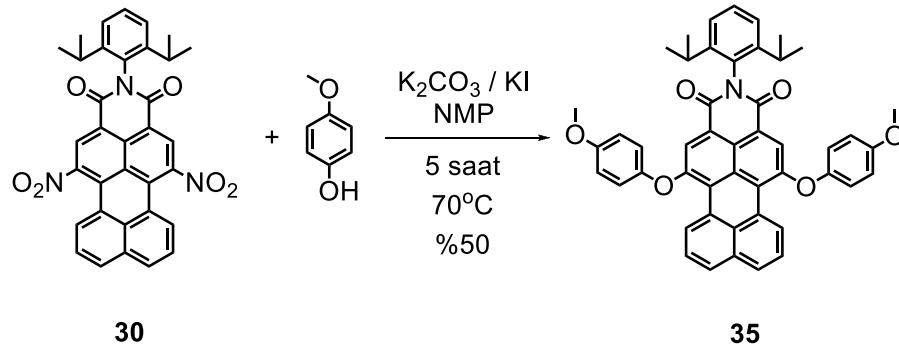
Şekil 3.5. 9-Fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**34**)'ün sentezi

50 mL'lik bir balona 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) (50 mg, 0.095 mmol), 4-metoksifenol (50 mg, 0.4 mmol), K_2CO_3 (97 mg, 0.7 mmol) ve katalitik miktarda KI ilave edilerek 5 mL NMP'de çözüldü ve 1 gün süreyle oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılarak 9-fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**34**) elde edildi. (51 mg, %90 verim).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ 8.66 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.62 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.57 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 8.53 – 8.44 (m, 2H), 8.38 – 8.28 (m, 2H), 7.71 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.16 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.00 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.84 – 2.70 (m, 2H), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) 158.0, 157.9, 157.1, 145.9, 137.9, 132.4, 132.2, 129.6, 129.4, 127.1, 125.3, 125.1, 125.0, 124.3, 124.2, 122.0, 121.9, 120.3, 120.2, 119.4, 115.5, 111.3, 56.0, 29.9, 29.3, 24.2.

3.4.6. 1,6-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35) sentezi



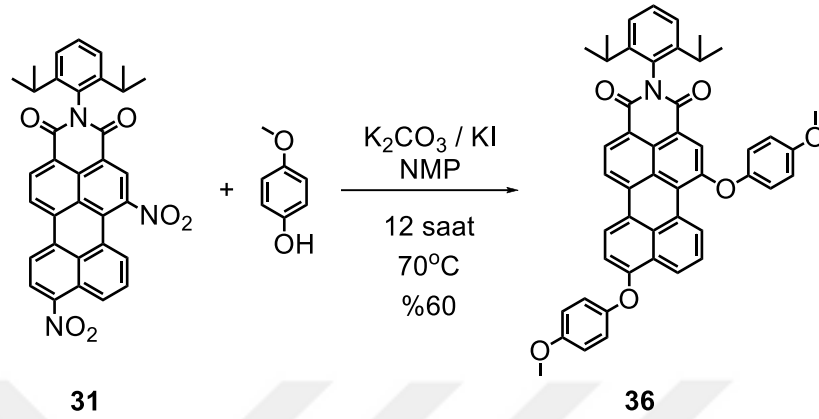
Şekil 3.6. 1,6-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35)'in sentezi

50 mL'lik bir balona 1,6-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (30) (30 mg, 0.052 mmol), 4-metoksifenol (60 mg, 0.48 mmol), K_2CO_3 (100 mg, 0.7 mmol) ve katalitik miktarda KI ilave edilerek 5 mL NMP'de çözüldü ve 5 saat süreyle 70°C 'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 40/60) ve ince tabaka kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 :40/60) kullanılarak 1,6-difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35) elde edildi. (21 mg, %55 verim).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.38 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.26 (s, 2H), 7.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.09 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.93 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 3.82 (s, 6H), 2.73 – 2.65 (m, 2H), 1.12 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 163.4, 156.6, 154.4, 149.4, 145.9, 133.8, 132.1, 130.9, 130.7, 129.6, 129.1, 128.0, 127.1, 127.0, 124.1, 124.0, 123.2, 121.7, 120.5, 115.6, 56.0, 29.9, 29.3, 24.2.

3.4.7. 1,9-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (36) sentezi



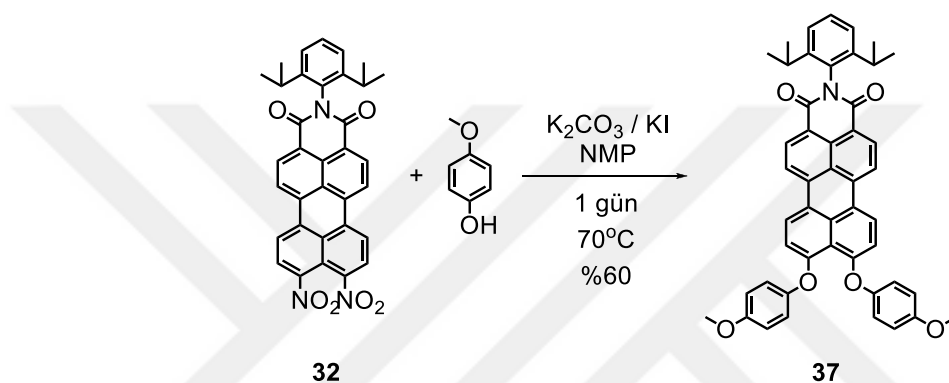
Şekil 3.7. 1,9-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (36)'nın sentezi

50 mL'lik bir balona 1,9-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (31) (40 mg, 0.07 mmol), 4-metoksifenol (80 mg, 0.64 mmol), K_2CO_3 (100 mg, 0.7 mmol) ve katalitik miktarda KI ilave edilerek 5 mL NMP'de çözüldü ve 12 saat süreyle 70°C 'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 40/60) ve ince tabaka kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 :40/60) kullanılarak 1,9-difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (36) elde edildi. (30 mg, %60 verim).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.45 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.56 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.42 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.32 – 8.25 (m, 2H), 7.58 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.15 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.99 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.10 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.94 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 2.79 – 2.69 (m, 2H), 1.15 (d, $J = 7.4$ Hz, 12H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 164.3, 163.5, 157.5, 157.0, 156.7, 154.1, 149.3, 149.2, 145.9, 137.8, 131.2, 130.8, 130.6, 129.9, 129.6, 129.1, 128.3, 127.3, 126.2, 125.6, 124.6, 124.2, 124.2, 123.6, 122.0, 121.9, 120.9, 120.5, 119.9, 115.6, 115.5, 115.4, 111.2, 56.0, 55.9, 29.3, 24.3.

3.4.8. 9,10-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37) sentezi



Şekil 3.8. 9,10-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37)'nin sentezi

50 mL'lik bir balona 9,10-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32) (40 mg, 0.07 mmol), 4-metoksifenol (80 mg, 0.64 mmol), K₂CO₃ (100 mg, 0.7 mmol) ve katalitik miktarda KI ilave edilerek 5 mL NMP'de çözüldü ve 1 gün süreyle 70°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 ml saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/CH₂Cl₂: 25/75) ve ince tabaka kromatografisi (Hekzan/CH₂Cl₂: 35/65) kullanılarak 9,10-difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37) elde edildi. (30 mg, %60 verim).

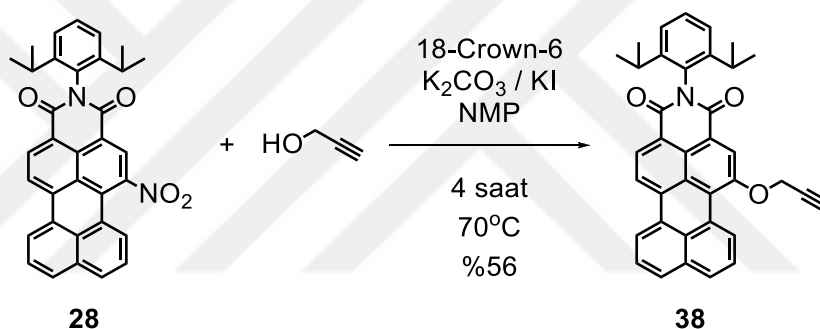
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.47 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.06 (d,

$J = 8.5$ Hz, 2H), 6.87 (m, 8H), 3.80 (s, 6H), 2.83 – 2.70 (m, 2H), 1.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 150.5, 145.7, 132.3, 132.1, 129.3, 126.4, 125.9, 124.0, 120.0, 119.9, 119.2, 115.9, 115.8, 115.0, 114.9, 55.7, 29.7, 29.1, 24.0.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan [M] : 725.2777, bulunan: 725.2490

3.4.9. 1-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38) sentezi



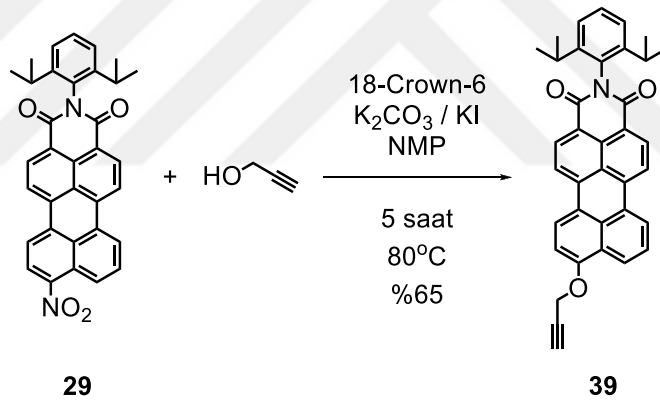
Şekil 3.9. 1-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38)'in sentezi

25 mL'lik bir balona 1-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (28) (50 mg, 0.1 mmol), propargil alkol (0.2 mL 3.4 mmol) K_2CO_3 (50 mg, 0.36 mmol) ve katalitik miktarda KI ile 18-crown-6 ilave edilerek 2 mL NMP'de çözüldü ve 4 saat süreyle 70°C 'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 30/70) ve ince tabaka kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 1/1) kullanılarak 1-propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38) elde edildi. (30 mg, %56 verim).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.49 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.61 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.49 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.67 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.41 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 5.15 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 2.86 – 2.70 (m, 2H), 2.63 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 1.19 (d, J = 6.9 Hz, 12H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 155.1, 153.5, 145.9, 137.5, 134.2, 131.2, 131.1, 130.5, 130.4, 130.3, 129.7, 129.6, 129.5, 128.7, 127.5, 126.8, 126.4, 124.3, 124.2, 124.1, 123.9, 123.3, 121.7, 120.9, 120.2, 57.8, 29.9, 29.4, 24.2.

3.4.10. 9-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (39) sentezi



Şekil 3.10. 9-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (39)'un sentezi

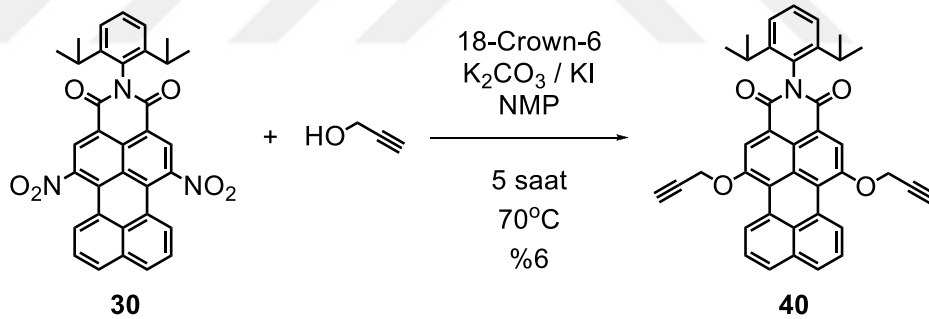
25 mL'lik bir balona 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (29) (50 mg, 0.1 mmol), propargil alkol (0.2 mL 3.4 mmol) K₂CO₃ (50 mg, 0.36 mmol) ve katalitik miktarda KI ile 18-crown-6 ilave edilerek 2 mL NMP'de çözüldü ve 5 saat süreyle 80°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon

kromatografisi (Hekzan/CH₂Cl₂: 30/70) kullanılarak 9-propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**39**) izole edildi. (35 mg, %65 verim).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.66 – 8.60 (m, 2H), 8.50 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.44 – 8.39 (m, 2H), 8.37 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.32 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.65 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.02 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 2.81 – 2.70 (m, 2H), 2.64 (t, J = 2.3 Hz, 1H), 1.18 (d, J = 6.8 Hz, 12H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 173.9, 164.3, 145.9, 138.1, 137.9, 132.4, 132.2, 129.6, 129.2, 129.2, 126.9, 126.8, 125.3, 125.1, 124.8, 124.3, 124.2, 123.6, 123.0, 121.1, 120.1, 119.3, 119.2, 117.1, 107.4, 56.6, 29.9, 29.3, 24.2.

3.4.11. 1,6-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**40**) sentezi



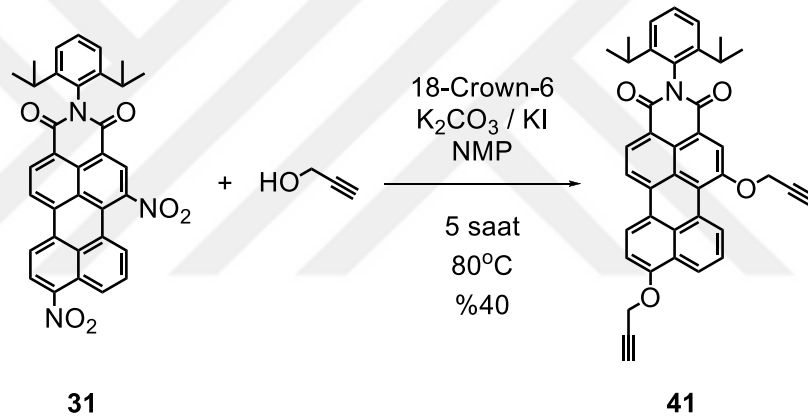
Şekil 3.11. 1,6-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**40**)'ın sentezi

25 mL'lik bir balona 1,6-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**30**) (50 mg, 0.087 mmol), propargil alkol (0.15 mL 2.62 mmol) K₂CO₃ (50 mg, 0.36 mmol) ve katalitik miktarda KI ile 18-crown-6 ilave edilerek 1 mL NMP'de çözüldü ve 5 saat süreyle 70°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/CH₂Cl₂: 40/60) ve ince tabaka kromatografisi

(Hekzan/CH₂Cl₂: 1/1) kullanılarak 1,6-dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**40**) izole edildi. (3 mg, %6 verim).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.30 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.43 (s, 2H), 7.85 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.59 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.41 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 5.02 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 2.74 – 2.64 (m, 2H), 2.53 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 1.11 (d, J = 6.7 Hz, 12H).

3.4.12. 1,9-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**41**) sentezi



Şekil 3.12. 1,9-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**41**)'in sentezi

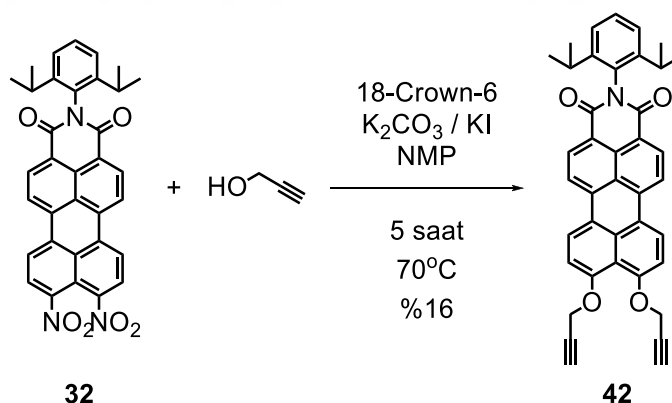
25 mL'lik bir balona 1,9-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**31**) (100 mg, 0.17 mmol), propargil alkol (0.3 mL 5.2 mmol) K₂CO₃ (100 mg, 0.72 mmol) ve katalitik miktarda KI ile 18-crown-6 ilave edilerek 2 mL NMP'de çözüldü ve 5 saat süreyle 80°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/CH₂Cl₂: 30/70) ve ince tabaka kromatografisi (Hekzan/CH₂Cl₂: 1/1) kullanılarak 1,9-dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**41**) elde edildi. (41 mg, %40 verim).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.53 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.43 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.39 – 8.35 (m, 2H), 7.66 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.13 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 5.02 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 2.83 – 2.70 (m, 2H), 2.63 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 1.18 (d, J = 6.8 Hz, 12H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 164.3, 163.8, 155.7, 154.1, 145.9, 137.8, 131.6, 131.1, 130.6, 129.9, 129.7, 129.6, 129.1, 128.5, 127.0, 126.6, 125.8, 125.7, 124.4, 124.3, 124.2, 123.2, 121.6, 120.5, 120.3, 119.7, 107.2, 57.9, 56.6, 29.9, 29.3, 24.2.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[M+H]^+$: 590.2326, bulunan: 590.2286

3.4.13. 9,10-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (42) sentezi



Şekil 3.13. 9,10-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (42)'nin sentezi

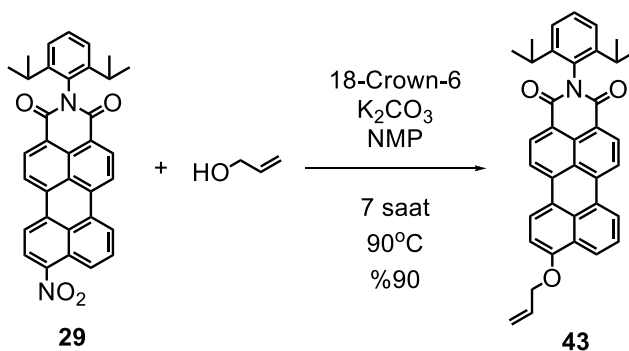
25 mL'lik bir balona 9,10-dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32) (50 mg, 0.087 mmol), propargil alkol (0.15 mL 2.62 mmol) K₂CO₃ (50 mg, 0.36 mmol) ve katalitik miktarda KI ile 18-crown-6 ilave edilerek 1 mL NMP'de çözüldü ve 5 saat süreyle 70°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4

cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 20/80) ve ince tabaka kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 30/70) kullanılarak 1,6-dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**42**) elde edildi. (8 mg, %16 verim).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.59 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 4.96 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 2.83 – 2.72 (m, 2H), 2.63 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 1.18 (d, J = 6.8 Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 164.3, 145.9, 138.4, 138.3, 132.3, 129.5, 129.3, 126.2, 125.9, 124.2, 124.1, 123.2, 119.0, 118.9, 110.9, 110.8, 57.7, 29.9, 24.2.

3.4.14. 9-Alliloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**43**) sentezi



Şekil 3.14. 9-Alliloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**43**)'ün sentezi

25 mL'lik bir balona 9-nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) (40 mg, 0.076 mmol), allilik alkol (1 mL 14.7 mmol) K_2CO_3 (50 mg, 0.36 mmol) ve katalitik miktarda 18-crown-6 ilave edilerek 2 mL NMP'de çözüldü ve 7 saat süreyle 90°C 'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH_2Cl_2 ile çözülüp

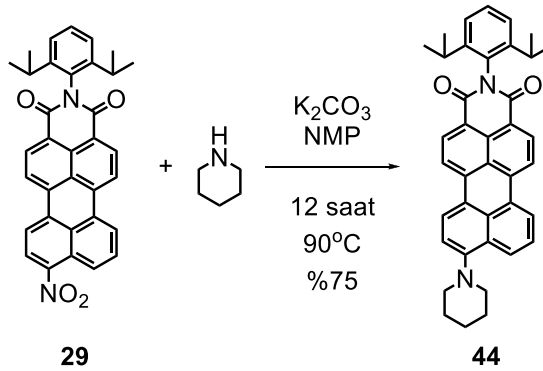
Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. 9-allyloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**43**) elde edildi. (36 mg, %90 verim).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.52 – 8.45 (m, 2H), 8.31 – 8.24 (m, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.40 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.20 – 6.06 (m, 1H), 5.55 – 5.31 (m, 2H), 4.72 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 2.78 – 2.65 (m, 2H), 1.13 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 173.9, 164.3, 145.9, 138.1, 137.9, 132.4, 132.2, 129.6, 129.2, 126.9, 126.8, 125.3, 125.1, 124.8, 124.3, 124.2, 123.6, 123.0, 121.1, 120.1, 119.3, 119.2, 117.1, 107.4, 56.6, 29.9, 29.3, 24.2.

HR-ESI-MS: *m/z* hesaplanan [M+H⁺] : 538.2377, bulunan: 538.2364

3.4.15. 9-Piperidin-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**44**) sentezi



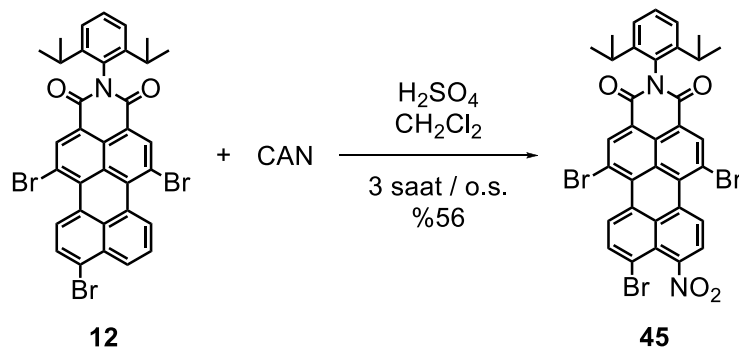
soğutulup %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH_2Cl_2 ile çözülüp Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 30/70) kullanılarak 9-alilikalkol-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**44**) elde edildi. (40 mg, %75 verim).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.63 – 8.57 (m, 2H), 8.45 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.39 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 8.37 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.33 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 3.20 (s, 4H), 1.97 – 1.84 (m, 6H), 1.90 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.18 (d, J = 6.8 Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 164.1, 154.3, 145.7, 138.2, 138.0, 132.1, 131.9, 131.2, 130.7, 129.5, 129.3, 129.1, 127.2, 126.6, 126.0, 125.1, 124.1, 123.9, 123.3, 120.6, 119.6, 119.5, 118.8, 115.7, 54.6, 29.1, 26.4, 24.4, 24.0.

HR-ESI-MS: m/z hesaplanan $[\text{M}+\text{H}^+]$: 565.2850, bulunan: 565.2841

3.4.16. 10-Nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**45**) sentezi



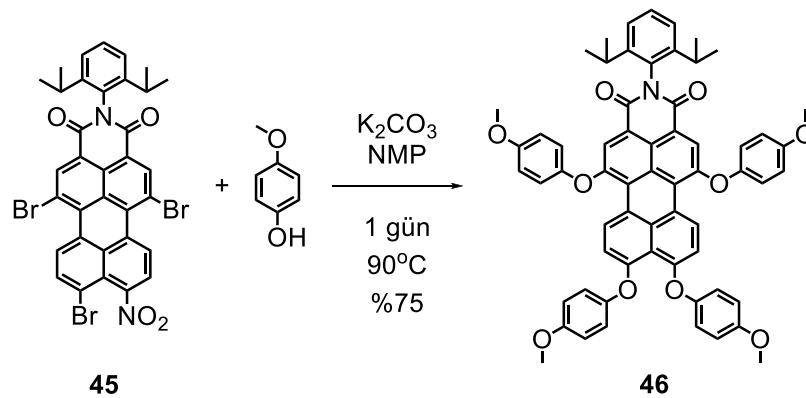
Şekil 3.16. 10-Nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**45**)'in sentezi

50 mL'lik bir balona CH_2Cl_2 (20 mL), seryum amonyum nitrat (38 mg, 0.07 mmol) ve H_2SO_4 (0.2 mL, 0.38 mmol) ilave edilerek 5 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 5 dakika sonra reaksiyon ortamına 1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**12**) (50 mg, 0.07 mmol) ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında 3 saat süreyle gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı, sodyum bikarbonat (3x200 mL) çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutulup çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi ile (Hekzan/ CH_2Cl_2 : 30/70) 10-nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**45**) elde edildi. (30 mg, %56 verim)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.26 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 9.11 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.95 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.12 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.51 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 2.74 – 2.64 (m, 2H), 1.17 (d, J = 6.8 Hz, 12H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) 162.4, 145.8, 138.7, 138.6, 134.7, 133.7, 133.1, 130.2, 130.1, 129.6, 127.9, 127.7, 124.4, 123.0, 122.5, 121.9, 121.1, 120.6, 120.1, 29.5, 24.2.

3.4.17. 1,6,9,10-Tetrafenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**46**) sentezi



Şekil 3.17. 1,6,9,10-Tetrafenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**46**)'nın sentezi

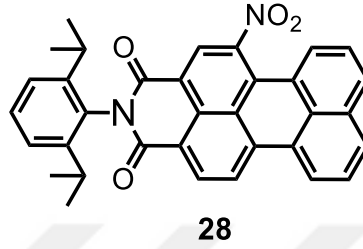
25 mL'lik bir balona 10-nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**45**) (30 mg, 0.04 mmol), 4-metoksifenol (29 mg, 0.24 mmol), K₂CO₃ (66 mg, 0.48 mmol) 4 mL NMP'de çözüldü ve 1 gün süreyle 90°C'de reaksiyon gerçekleştirildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilip %10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürüldü. Katılar G4 cam filtre ile süzülerek toplam 200 mL saf suyla yıkandı. Daha sonra katılar CH₂Cl₂ ile çözülüp Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Silika jel kolon kromatografisi ile (CH₂Cl₂) 1,6,9,10-tetrafenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**46**) elde edildi. (25 mg, %75 verim).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.28 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.42 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.04 (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 6.90 (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.83 (s, 8H), 3.80 (s, 6H), 3.78 (s, 6H), 2.73 – 2.64 (m, 2H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) 163.4, 156.5, 156.2, 156.0, 153.3, 150.9, 149.6, 145.9, 133.9, 131.4, 131.1, 130.8, 129.5, 127.5, 124.1, 123.3, 123.1, 120.8, 120.3, 120.2, 115.6, 115.1, 55.9, 29.3, 24.2.

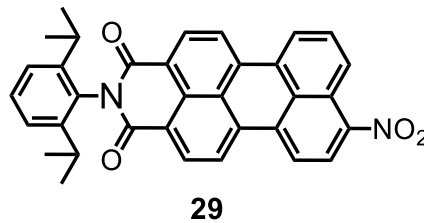
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. 1-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**)'in sentezi



%14 verimle hedef molekül **28** elde edilmiştir. 1-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**)'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 8.77 ppm'de (1H) dublet, 8.73 ppm'de (1H) singlet, 8.59 – 8.54 ppm'de (2H) multiplet, 8.13 ppm'de (1H) dublet, 8.06 – 8.01 ppm'de (2H) multiplet, 7.74 ppm'de (1H) triplet, 7.62 ppm'de (1H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilin aromatik protonları 7.50 ppm'de (1H) triplet, 7.35 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.77 – 2.6 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi yedi farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir.

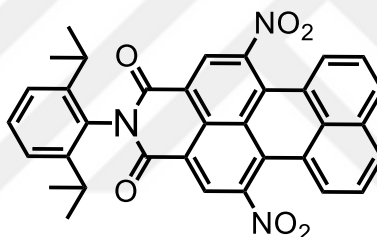
4.2. 9-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**)'un sentezi



%28 verimle hedef molekül **29** elde edilmiştir. 9-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**)'un ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki

aromatik protonların 8.72 ppm'de (1H) dublet, 8.70 ppm'de (1H) dublet, 8.62 – 8.51 ppm'de (4H) multiplet 8.46 ppm'de (1H) dublet, 8.29 ppm'de (1H) dublet, 7.85 ppm'de (1H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonların 7.50 ppm'de (1H) triplet, 7.35 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonlarının 2.81 – 2.70 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Molekölün ¹³C-NMR spektrumundaki yirmi iki farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri [M+H⁺] için hesaplanan değerle uyumludur.

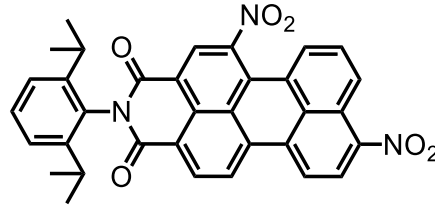
4.3. 1,6-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**30**)'un sentezi



30

%7 verimle hedef molekül **30** elde edilmiştir. 1,6-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**30**)'un ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 8.85 ppm'de (2H) singlet, 8.23 ppm'de (2H) dublet, 8.17 ppm'de (2H) dublet, 7.72 ppm'de (2H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.52 ppm'de (1H) triplet, 7.36 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.71 – 2.64 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Molekölün ¹³C-NMR spektrumundaki on beş farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir.

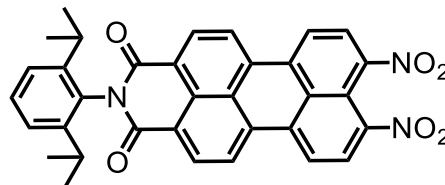
4.4. 1,9-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**31**)'in sentezi



31

%18 verimle hedef molekül **31** elde edilmiştir. 1,9-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**31**)'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 8.85 ppm'de (1H) dublet, 8.79 ppm'de (1H) singlet, 8.72 ppm'de (1H) dublet, 8.67 ppm'de (1H) dublet, 8.59 ppm'de (1H) dublet, 8.40 ppm'de (1H) dublet, 8.21 ppm'de (1H) dublet, 7.83 ppm'de (1H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.50 ppm'de (1H) triplet, 7.36 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının $-\text{CH}-$ protonları 2.75 – 2.63 ppm'de (2H) multipler, simetrik $-\text{CH}_3$ protonları ise 1.17 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi üç farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri [M] için hesaplanan değerle uyumludur.

4.5. 9,10-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**32**)'nin sentezi

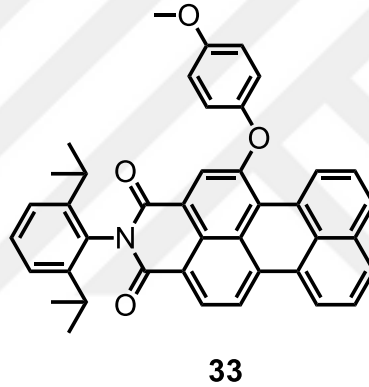


32

%21 verimle hedef molekül **32** elde edilmiştir. 9,10-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**32**)'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 8.80 ppm'de (2H) dublet,

8.70 ppm'de (2H) dublet, 8.67 ppm'de (2H) dublet, 8.44 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.51 ppm'de (1H) triplet, 7.36 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.77 – 2.65 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Molekülün ¹³C-NMR spektrumundaki on dört farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri [M] için hesaplanan değerle uyumludur.

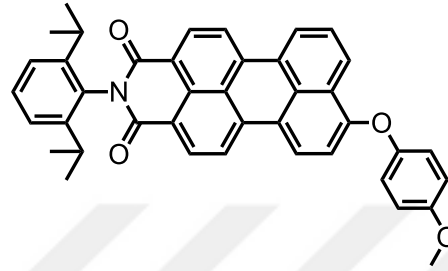
4.6. 1-Fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (33)'ün sentezi



1-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**) ve 4-metoksifenolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %70 verimle hedef molekül **33** elde edilmiştir. 1-Fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**33**)'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 9.43 ppm'de (1H) dublet, 8.63 ppm'de (1H) dublet,), 8.56 – 8.48 ppm'de (2H) multiplet, 8.29 ppm'de (1H) singlet, 7.95 ppm'de (1H) dublet, 7.90 ppm'de (1H) dublet, 7.68 ppm'de (1H) triplet, 7.60 ppm'de (1H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.45 ppm'de (1H) triplet, 7.31 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.77 – 2.68 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.14 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı fenoksi grubunun aromatik protonların 7.10 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H) dublet, 6.94 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H) dublet ve –OCH₃ protonların ise 3.82 ppm'de singlet olarak rezonans

olduğu görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki otuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde dir.

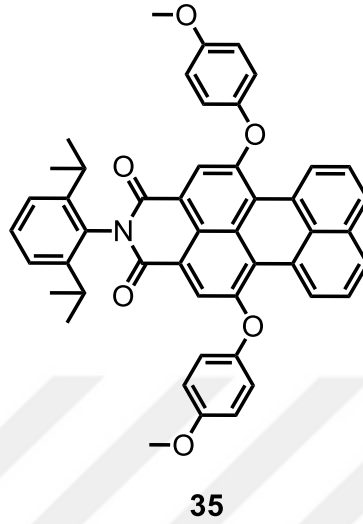
4.7. 9-Fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**34**)'ün sentezi



34

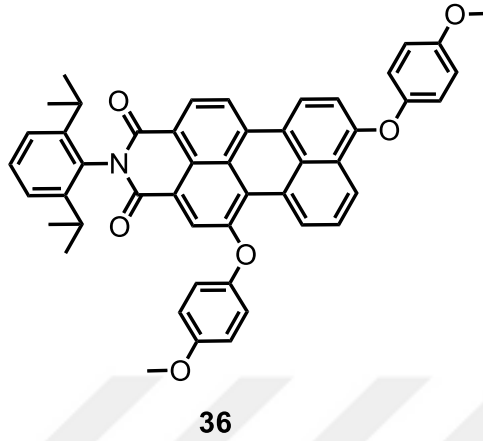
9-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) ve 4-metoksifenolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %90 verimle hedef molekül **34** elde edilmiştir. 9-Fenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**34**)'ün ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 8.66 ppm'de (1H) dublet, 8.62 ppm'de (1H) dublet, 8.57 ppm'de (1H) dublet, 8.53 – 8.44 ppm'de (2H) multiplet, 8.38 – 8.28 ppm'de (2H) multiplet, 7.71 ppm'de (1H) triplet, 6.87 ppm'de (1H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilin aromatik protonları 7.46 ppm'de (1H) triplet, 7.33 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.84 – 2.70 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.17 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı fenoksi grubunun aromatik protonların 7.16 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H) dublet, 7.00 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H) dublet ve –OCH₃ protonların ise 3.87 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi altı farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde dir.

4.8. 1,6-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (35)'in sentezi



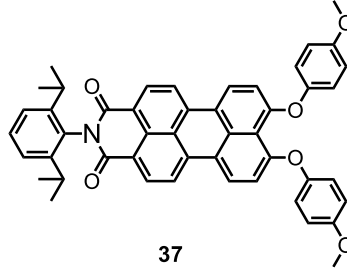
1,6-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**30**) ve 4-metoksifenolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %50 verimle hedef molekül **35** elde edilmiştir. 1,6-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**35**)'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 9.38 ppm'de (2H) dublet, 8.26 ppm'de (2H) singlet, 7.92 ppm'de (2H) dublet, 7.61 ppm'de (2H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilin'in aromatik protonları 7.43 ppm'de (1H) triplet, 7.28 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının $-\text{CH}-$ protonları 2.73 – 2.65 ppm'de (2H) multipler, simetrik $-\text{CH}_3$ protonları ise 1.12 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı iki simetrik fenoksi grubunun aromatik protonların 7.09 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) dublet, 6.93 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) dublet ve $-\text{OCH}_3$ protonların ise 3.87 ppm'de (6H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi dört farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

4.9. 1,9-difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**36**)'nın sentezi



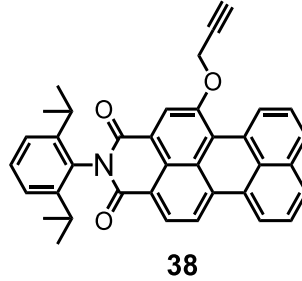
1,9-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**31**) ve 4-metoksifenolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %60 verimle hedef molekül **36** elde edilmiştir. 1,9-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**36**)'nın ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 9.43 ppm'de (1H) dublet, 8.52 ppm'de (1H) dublet, 8.40 ppm'de (1H) dublet, 8.30 ppm'de (1H) dublet, 8.28 ppm'de (1H) dublet, 8.22 ppm'de (1H) signlet, 7.57 ppm'de (1H) triplet, 6.84 ppm'de (1H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.37 ppm'de (1H) triplet, 7.23 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının $-\text{CH}-$ protonları 2.80 – 2.69 ppm'de (2H) multiplet, simetrik $-\text{CH}_3$ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına dokuz konumundan bağlı fenoksi grubunun aromatik protonların 7.15 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H) dublet, 6.99 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H) dublet, bir konumundan bağlı fenoksi grubunun aromatik protonların 7.10 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 2H) dublet, 6.94 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 2H) dublet ve iki farklı $-\text{OCH}_3$ protonların ise 3.79 ppm'de (3H) singlet ve 3.75 ppm'de (3H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün ^{13}C -NMR spektrumundaki otuz altı farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir.

4.10. 9,10-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37)'nin sentezi



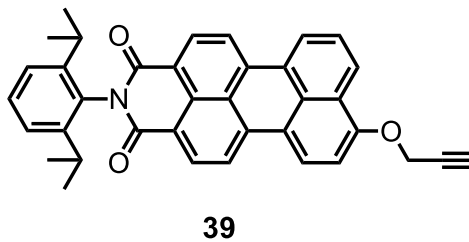
9,10-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32) ve 4-metoksifenolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %60 verimle hedef molekül 37 elde edilmiştir. 9,10-Difenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (37)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 8.63 ppm'de (2H) dublet, 8.43 ppm'de (2H) singlet, 8.33 ppm'de (2H) dublet, 7.06 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.47 ppm'de (1H) triplet, 7.33 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının $-\text{CH}-$ protonları 2.83 – 2.70 ppm'de (2H) multiplet, simetrik $-\text{CH}_3$ protonları ise 1.17 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı iki simetrik fenoksi grubunun aromatik protonların 6.87 ppm'de (8H) singlet olarak rezonans olurken $-\text{OCH}_3$ protonların ise 3.80 ppm'de (6H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Molekülün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki on dokuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri [M] için hesaplanan değerle uyumludur.

4.11. 1-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (38)'in sentezi



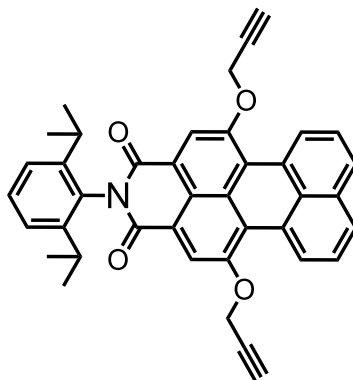
1-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**28**) ve propargil alkolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %56 verimle hedef molekül **38** elde edilmiştir. 1-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**38**)'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 9.49 ppm'de (1H) dublet, 8.61 ppm'de (1H) dublet, 8.57 ppm'de (1H) singlet, 8.49 ppm'de (2H) triplet, 7.95 ppm'de (1H) dublet, 7.91 ppm'de (1H) dublet, 7.67 ppm'de (1H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.48 ppm'de (1H) triplet, 7.20 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının $-\text{CH}-$ protonları 2.86 – 2.70 ppm'de (2H) multipler, simetrik $-\text{CH}_3$ protonları ise 1.19 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı propargiloksi grubunun $-\text{CH}_2-$ protonlarının 5.15 ppm'de dublet olarak rezonans olurken asetilenik protonların 2.63 ppm'de triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi dokuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içersindedir.

4.12. 9-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (39)'un sentezi



9-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) ve propargil alkolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %65 verimle hedef molekül **39** elde edilmiştir. 9-Propargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**39**)'un ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 8.66 – 8.60 ppm'de (2H) multiplet, 8.50 ppm'de (1H) dublet, 8.44 – 8.39 ppm'de (2) multiplet, 8.37 ppm'de (1H) dublet, 8.32 ppm'de (1H) dublet, 7.65 ppm'de (1H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.47 ppm'de (1H) triplet, 7.15 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.81 – 2.70 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı propargiloksi grubunun –CH₂– protonlarının 5.02 ppm'de dublet olarak rezonans olurken asetilenik protonların 2.64 ppm'de triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi yedi farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir.

4.13. 1,6-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**40**)'ın sentezi

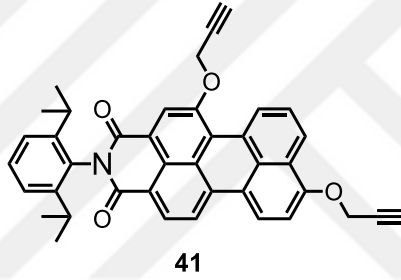


40

1,6-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**30**) ve propargil alkolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %6 verimle hedef molekül **40** elde edilmiştir. 1,6-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**40**)'ın ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 9.30 ppm'de (2H) dublet, 8.43 ppm'de (2H) singlet, 7.85 ppm'de

(2H) dublet, 7.59 ppm'de (2H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.41 ppm'de (1H) triplet, 7.27 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.74 – 2.64 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.11 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı simetrik iki propargiloksi grubunun –CH₂– protonlarının 5.02 ppm'de (4H) dublet olarak rezonans olurken asetilenik protonların 2.53 ppm'de triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir.

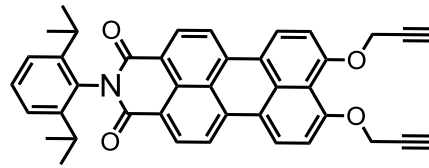
4.14. 1,9-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**41**)'in sentezi



1,9-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**31**) ve propargil alkolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %40 verimle hedef molekül **41** elde edilmiştir. 1,9-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**41**)'in ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 9.53 ppm'de (1H) dublet, 8.57 ppm'de (1H) dublet, 8.54 ppm'de (1H) singlet, 8.43 ppm'de (1H) dublet, 8.39 – 8.35 ppm'de (2H) multiplet, 7.66 ppm'de (1H) triplet, 7.19 ppm'de (1H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.47 ppm'de (1H) triplet, 7.8 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.83 – 2.70 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı iki propargiloksi grubunun –CH₂– protonlarının 5.13 ppm'de (2H) dublet ve 5.02 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans olurken asetilenik protonların 2.63 ppm'de (2H) triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. ¹³C-NMR spektrumundaki

otuz iki farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[M+H]^+$ için hesaplanan değere uyumludur.

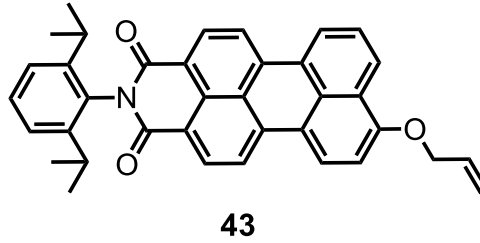
4.15. 9,10-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (42)'nin sentezi



42

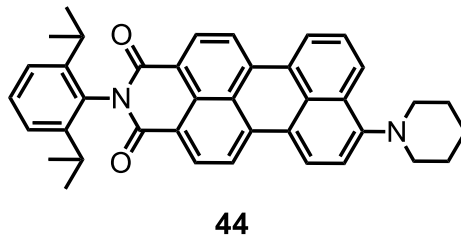
9,10-Dinitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (32) ve propargil alkolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %16 verimle hedef molekül **42** elde edilmiştir. 9,10-Dipropargiloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**42**)'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 8.59 ppm'de (2H) dublet, 8.44 ppm'de (2H) dublet, 8.27 (2H) dublet, 7.22 (2H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.46 ppm'de (1H) triplet, 7.33 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının $-\text{CH}-$ protonları 2.83 – 2.72 ppm'de (2H) multiplet, simetrik $-\text{CH}_3$ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı simetrik iki propargiloksi grubunun $-\text{CH}_2-$ protonlarının 4.96 ppm'de (4H) dublet olarak rezonans olurken asetilenik protonların 2.63 ppm'de triplet olarak rezonans olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumundaki on dokuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

4.16. 9-Alliloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**43**)'ün sentezi



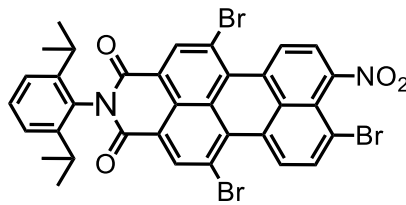
9-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) ve allilik alkolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %90 verimle hedef molekül **43** elde edilmiştir. 9-Alliloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**43**)'ün ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 8.52 – 8.45 ppm'de (2H) multiplet, 8.31 – 8.24 ppm'de (2H) multiplet, 8.21 ppm'de (1H) dublet, 8.16 ppm'de (1H) dublet, 8.08 ppm'de (1H) dublet, 7.48 ppm'de (1H) triplet, 6.82 ppm'de (1H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.40 ppm'de (1H) triplet, 7.27 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.78 – 2.65 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.13 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı alliloksi grubunun –CH= protonların 6.20 – 6.06 ppm'de multiplet, olefinik protonların 5.55 – 5.31 ppm'de (2H) multiplet olarak rezonans olurken –CH₂– protonların 4.72 ppm'de dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi sekiz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ için hesaplanan değerle uyumludur.

4.17. 9-Piperidin-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**44**)'ün sentezi



9-Nitro-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**29**) ve piperidinin nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %90 verimle hedef molekül **44** elde edilmiştir. 9-Piperidin-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**44**)'ün ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 8.63 – 8.57 ppm'de (2H) dublet, 8.45 ppm'de (1H) dublet, 8.39 ppm'de (1H) dublet, 8.37 ppm'de (1H) dublet, 8.29 ppm'de (1H) dublet, 8.24 ppm'de (1H) dublet, 7.63 ppm'de (1H) triplet, 7.18 ppm'de (1H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.47 ppm'de (1H) triplet, 7.33 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.84 – 2.72 ppm'de (2H) multipler, simetrik –CH₃ protonları ise 1.18 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bağlı piperidin protonlarının 3.20 ppm'de (4H) singlet, 1.97 – 1.84 ppm'de (6H) multipler olarak rezonans görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi dokuz farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir. Yapıya ait kütle spektrometri değeri $[\text{M}+\text{H}^+]$ için hesaplanan değerle uyumludur.

4.18. 10-Nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**45**)'in sentezi

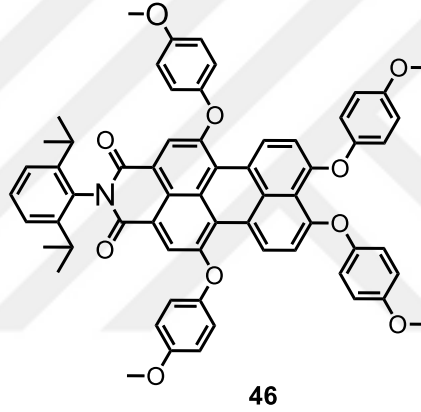


45

Diklorometan içerisinde çözölmüş seryum amonyum nitrat ve sülfürik asit üzerine 1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**12**) ilave edilerek %56 verimle hedef molekül **45** elde edilmiştir. 10-Nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**45**)'in ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik protonların 9.26 ppm'de (1H) dublet, 9.11 ppm'de (1H)

dublet, 8.95 ppm'de (1H) singlet, 8.94 ppm'de (1H) singlet, 8.12 ppm'de (1H) dublet, 7.92 ppm'de (1H) dublet olarak rezonans olduğu görülmektedir. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.51 ppm'de (1H) triplet, 7.35 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.74 – 2.64 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.17 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. ¹³C-NMR spektrumundaki yirmi bir farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisinde.

4.19. 1,6,9,10-Tetrafenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (46)'nın sentezi



10-Nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (45) ve 4-metoksifenolün nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda %75 verimle hedef molekül **46** elde edilmiştir. 1,6,9,10-Tetrafenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (46)'nin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde perilen merkezindeki aromatik halkadaki simetrik protonların 9.28 ppm'de (2H) dublet, 8.20 ppm'de (2H) singlet, 7.00 ppm'de (2H) dublet olarak rezonans görülmüştür. Diizopropilanilinin aromatik protonları 7.42 ppm'de (1H) triplet, 7.27 ppm'de (2H) dublet şeklinde ve izopropil gruplarının –CH– protonları 2.73 – 2.64 ppm'de (2H) multiplet, simetrik –CH₃ protonları ise 1.12 ppm'de (12H) dublet olarak rezonans olmaktadır. Perilen halkasına bir ve altı konumundan bağlı iki simetrik fenoksi grubun protonların 7.04 ppm'de (AA'BB' sisteminin AA' kısmı, 4H) dublet, 6.90 ppm'de (AA'BB' sisteminin BB' kısmı, 4H) dublet olarak rezonans olurken perilen halkasına dokuz ve on konumundan bağlı olan iki simetrik fenoksi grubun protonların 6.83 ppm'de (8H)

singlet ve simetrik $-OCH_3$ protonların ise 3.8 ppm'de (6H) singlet, 3.78 ppm'de (6H) singlet olarak rezonans olduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumundaki yirmi beş farklı karbon rezonans sinyali yapıyla uyum içerisindedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

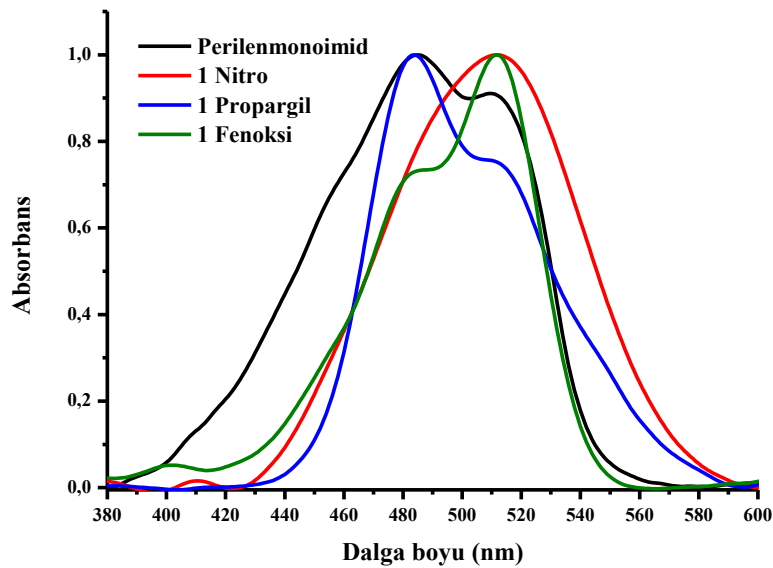
5.1. Spektral Özellikler

Bu çalışmada *N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**10**)'un merkez bölgesine nitro, fenoksi, propargiloksi, aliloksi ve piperidin grupları takılarak fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Takılan bu süstitüentlerin elektron çekme ve verme yeteneklerine bağlı olarak beklenildiği şekilde absorpsiyon ve emisyon dalgaboylarının değiştiği gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin Stokes kaymaları, kuantum verimleri ve floresans yaşam ömürleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.1'de bileşiklere ait fotofiziksel veriler görülmektedir.

Süstitüe gruplara sahip floresans bileşiklerde konjugasyonun artmasıyla absorpsiyon maksimumlarının daha uzun dalgaboylarına kaydığı bilinmektedir. Bunun yanısıra absorpsiyon spektrumlarında gözlenen genişleme, moleküllerin π - π etkileşmesi sonucu düzenli bir şekilde istiflenme ve agregat oluşturmalarından kaynaklanmaktadır (Zhang *et al.* 2015).

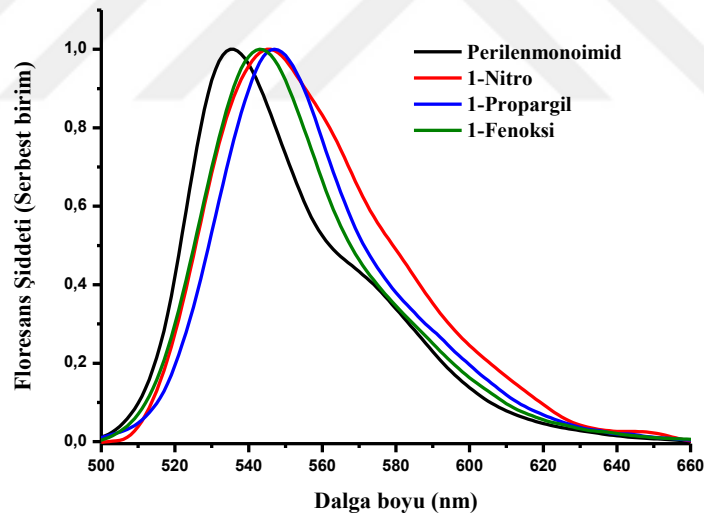
Verilen tüm spektrumlarda ortak olarak bulunan ve sentezlenen bütün bileşiklerin çıkış maddesi olan perilen monoimid (**10**)'un absorpsiyon spektrumu incelendiğinde absorpsiyon maksimumları 485 nm ve 509 nm'de yer alan iki absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir (Şekil 5.1). Bu bileşiğin emisyon spektrumu incelendiğinde dalgaboyu maksimumu 535 nm'de olan tek bir floresans bandı gözlenmiştir (Şekil 5.2).

Perilen monoimid (**10**)'un 1- konumuna fenoksi- ve propargiloksi- gruplarının takılması sonucu elde edilen (**33**) ve (**38**)'in absorpsiyon maksimumlarının perilen monoimid (**10**)'a benzer olduğu görülmektedir. Fakat fenoksi grubu takıldığında 509 nm'de olan bandın daha baskın olduğu propargil grubunun takılmasıyla 485 nm'deki bandın daha baskın olduğu görülmektedir. Perilen monoimid (**10**)'un 1- pozisyonunda nitro-grubunun yer aldığı **28** bileşiğinin ise oldukça farklı olduğu görülmektedir. Diğer bileşiklerde gözlenen iki absorpsiyon bandı varlığı burada kaybolmakta ve 512 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip oldukça geniş bir bant elde edilmektedir. 1-nitro- (**28**), 1-propargiloksi- (**38**) ve 1-fenoksi- (**33**)'ün absorpsiyon maksimumları sırasıyla 512 nm, 484 nm ve 512 nm olup, perilen monoimid (**10**)'a göre **28** ve **33** bileşikleri 27 nm kırmızı bölgeye kayma göstermişlerdir.

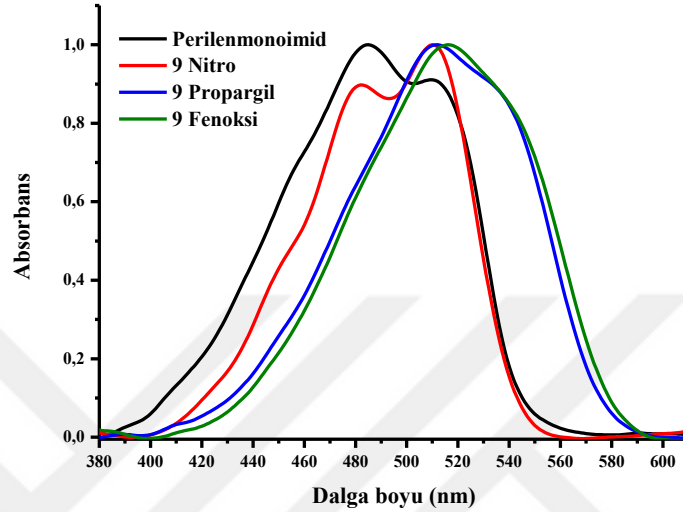


Şekil 5.1. Perilen monoimid ile 1-nitro- (**28**), 1-propargiloksi- (**38**) ve 1-fenoksi- (**33**) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.

Absorpsiyon spektrumları Şekil 5.1’de verilen moleküllerin emisyon spektrumları Şekil 5.2’de verilmiştir. Perilen monoimid (**10**) ile kıyaslandığında bu bileşiklerde de tek bir emisyon bandı gözlenmektedir. 1-nitro- (**28**), 1-fenoksi- (**33**) ve 1-propargiloksi- (**38**) emisyon maksimumları sırasıyla 543 nm, 546 nm ve 547 nm’de yer almaktadır. Çizelge 5.1’de kuantum verimleri ise sırasıyla 0.003, 0.43 ve 0.52 dir. Nitro- grubunu içeren **28** no’lu bileşiğin floresans özellik göstermemesinin sebebi muhtemelen molekül içi yük transferi (intramolecular charge transfer; ICT) nedeniyle.

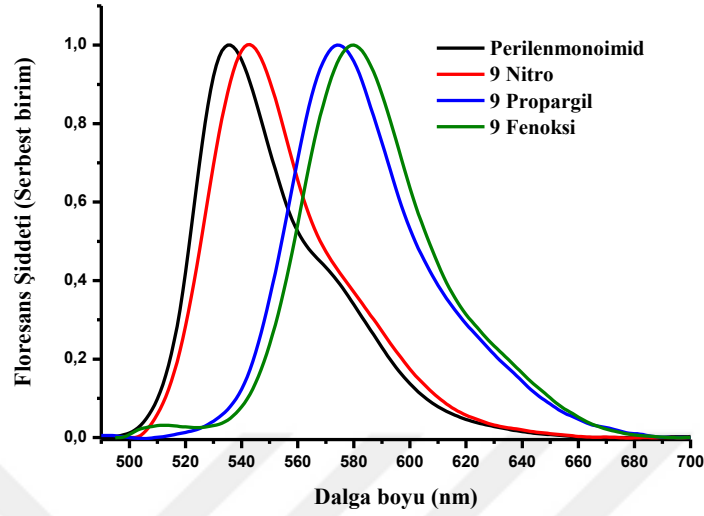


Şekil 5.2. Perilen monoimid ile 1-nitro- (**28**), 1-propargiloksi- (**38**) ve 1-fenoksi- (**33**) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları..



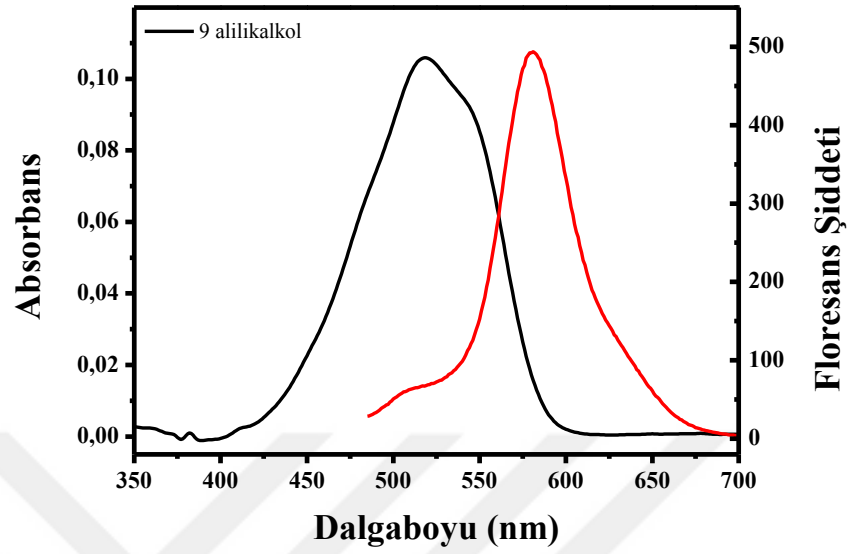
Şekil 5.3. Perilen monoimid ile 9-nitro- (**29**), 9-propargiloksi- (**39**) ve 9-fenoksi- (**34**) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.

9- pozisyonunda süstitüe olmuş türevler incelendiğinde bunların Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi yaklaşık aynı absorpsiyon maksimumlarına sahip oldukları görülmektedir. Buna göre, nitro grubu oksijenli donörler ve piperidin (azot donör atomu) 9- pozisyonundayken molekül içi yük transferi (ICT) bakımından benzer bir etki göstermektedirler. Her durumda bu türevler perilen monoimid (**10**)’a göre kırmızıya kayma göstermişlerdir.

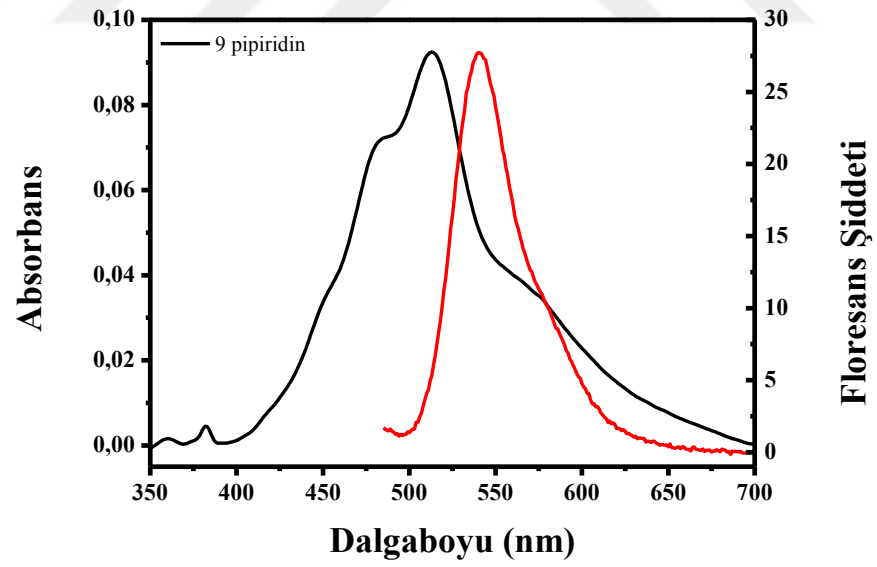


Şekil 5.4. Perilen monoimid ile 9-nitro- (**29**), 9-propargiloksi- (**39**) ve 9-fenoksi- (**34**) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.

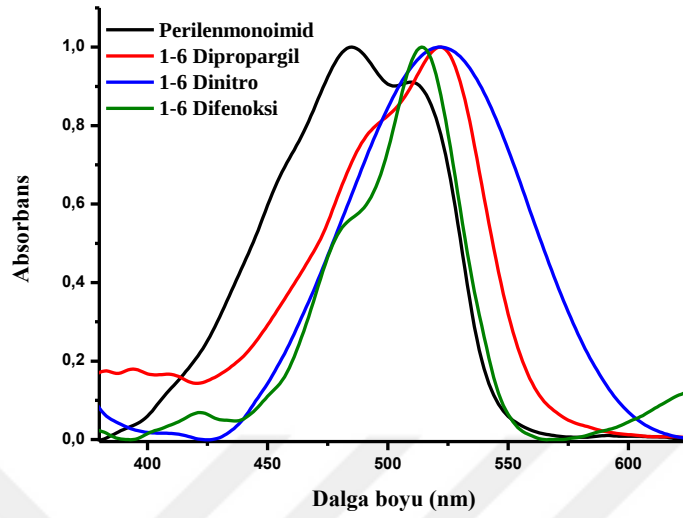
Bu bileşiklere ait floresan spektrumları ise toplu olarak Şekil 5.4'te görülmektedir. Floresans maksimumları 9-nitro- (**29**) ve 9-piperidinil- (**44**) 540 nm ve 543 nm'de, 9-propargiloksi- (**39**), 9-fenoksi (**34**) ve 9-alliloksi- (**43**) türevleri ise sırasıyla 574 nm, 580 nm ve 581 nm değerlerine sahiptirler. 9-Nitro- (**29**) ve 9-piperidinil- (**44**) türevlerinde Stokes kaymaları yaklaşık 30 nm civarındayken diğer türevlerde yaklaşık 70 nm'lik kaymalar gözlenmiştir. Çizelge 5.1'de görülen kuantum verimleri incelendiğinde 9-nitro- (**29**) ve 9-piperidinil- (**44**) türevlerinin diğerlerinden daha yüksek floresans kuantum verimlerine sahip oldukları görülmektedir. 9-Nitro- (**29**) 0.32'lik Φ_F değeri ile 1-nitro- (**28**)'e göre (Φ_F 0.003) oldukça şiddetli floresansa sahiptir ve bu durum, bağlı grupların perilen monoimid halkasının farklı pozisyonlarına bağlandıklarında oldukça farklı fotofiziksel etkilere neden olabildiklerini göstermektedir.



Şekil 5.5. 9-alliloksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (43)'ün absorpsiyon ve floresans spektrumu.



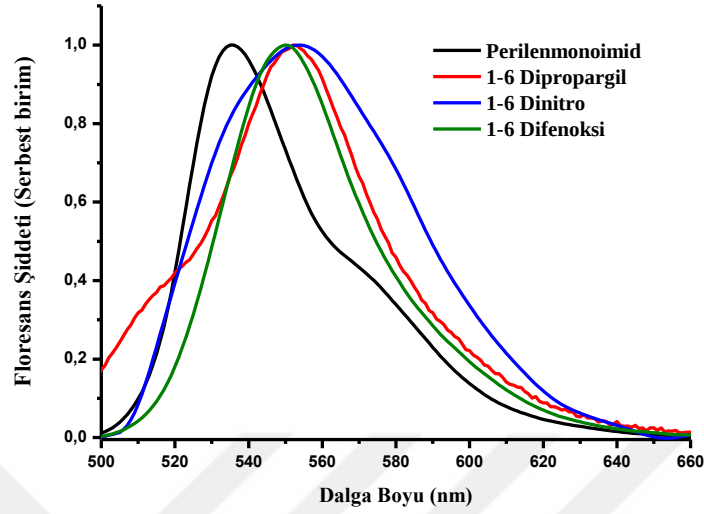
Şekil 5.6. 9-piperidin-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (44)'ün absorpsiyon ve emisyon spektrumu.



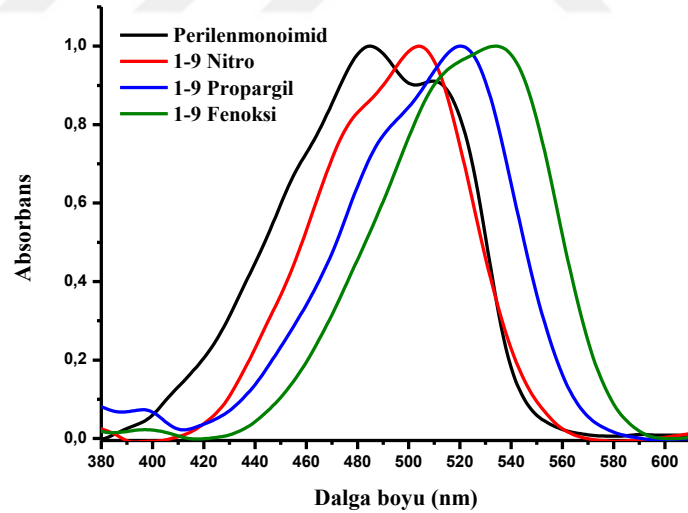
Şekil 5.7. Perilen monoimid ile 1,6 dinitro- **(30)**, 1,6-dipropargiloksi- **(40)** ve 1,6-difenoksi- **(35)** perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.

1,6 dinitro- **(30)**, 1,6-dipropargiloksi- **(40)** ve 1,6-difenoksi- **(35)** türevlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 5.7’de görülmekte olup perilen monoimide göre önemli ölçüde kırmızıya kayma göstermektedirler.

Floresans spektrumları incelendiğinde 1,6-difenoksi- **(35)**, 1,6-dipropargiloksi- **(40)**, 1,6-dinitro- **(30)** bileşiklerinin emisyon maksimumlarının sırasıyla 550 nm, 552 nm ve 554 nm olarak yaklaşık aynı değerlere sahip oldukları görülmektedir. Kuantum verimleri ise sırasıyla 0.27, 0.44, 0.012 olup en şiddetli floresansı 1,6-dipropargiloksi- **(40)**’ın yaptığı anlaşılmaktadır. En az floresans şiddetine ise 1,6-dinitro **(30)** bileşiği sahiptir. Bu durum 1-nitro- **(28)**’de gözlenen son derece düşük kuantum verimiyle uyumlu olup, 9- pozisyonunun aksine, 1- pozisyonunda elektron çekici bir grubun varlığında bileşiğin floresans özelliğini kaybettiğini göstermektedir.



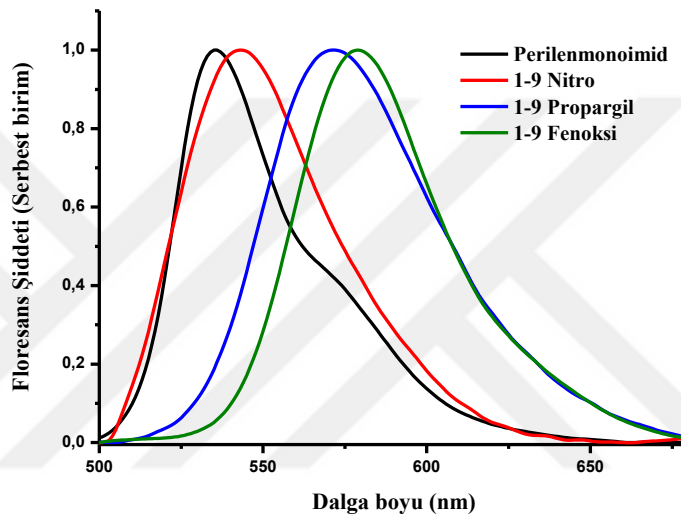
Şekil 5.8. Perilen monoimid ile 1,6 dinitro- **(30)**, 1,6-dipropargiloksi- **(40)** ve 1,6-difenoksi- **(35)** perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.



Şekil 5.9. Perilen monoimid ile 1,9-nitro- **(31)**, 1,9-dipropargiloksi- **(41)** ve 1,9-difenoksi- **(36)** perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.

1,9-Disüstitüe perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumlarının görüldüğü Şekil 5.9 incelendiğinde, bu bileşiklerin maksimum absorbans gösterdiği dalga boylarında belirgin kaymaların olduğu göze çarpmaktadır. Buna göre 1,9-dinitro- **(31)**,

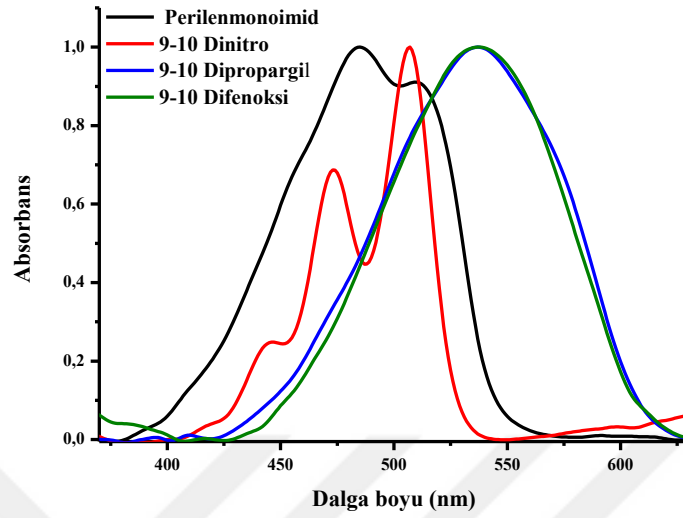
1,9-dipropargiloksi- **(41)** ve 1,9-difenoksi- **(36)** bileşiklerinin absorpsiyon maksimumları sırasıyla 504 nm, 520 nm ve 534 nm değerlerinde olup perilen monoimid **(10)**'a göre sırasıyla 19 nm, 35 nm ve 49 nm kırmızı bölgeye kaymışlardır. Buna göre göre oksijen donör atomlu gruplar bu pozisyonlara bağlandıklarında önemli ölçüde kırmızıya kaymaya neden olmaktadır.



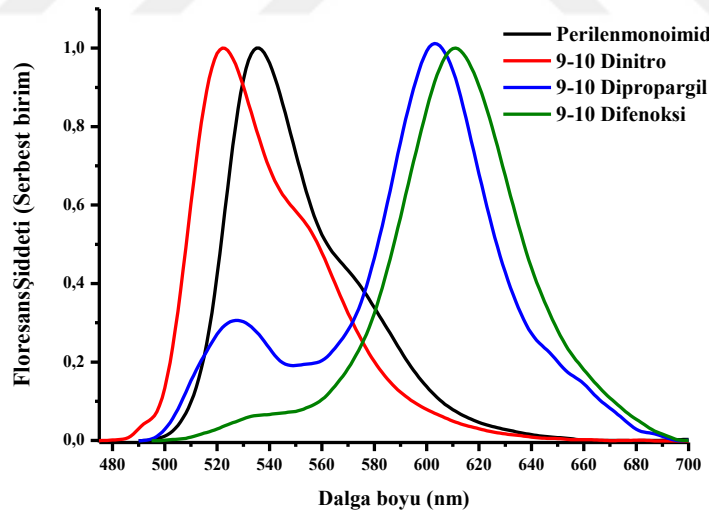
Şekil 5.10. Perilen monoimid ile 1,9-dinitro- **(31)**, 1,9-dipropargiloksi- **(41)**, 1,9-difenoksi- **(36)** perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.

1,9-Dinitro- **(31)**, 1,9-difenoksi- **(36)** ve 1,9-dipropargiloksi **(41)** bileşiklerine ait floresans spektrumları Şekil 5.10'da görülmektedir. Absorpsiyon spektrumlarında gözlenen eğilime paralel biçimde, emisyon spektrumlarında da oksijen donör gruplarının önemli kırmızıya kaymaya neden oldukları anlaşılmaktadır. 1,9-Dinitro- **(31)** bileşiğinde de 1- pozisyonunda nitro grubunun bulunması nedeniyle emisyon kuantum verimi oldukça düşüktür.

9,10-Disüstitüe türevlere ait absorpsiyon spektrumları Şekil 5.11'de görülmektedir. Buna göre 9,10-dinitro- **(32)** türevinin absorpsiyon spektrumunda tüm geçişler net bir biçimde gözlenmekte iken 9,10-dipropargiloksi- **(42)** ve 9,10-difenoksi- **(37)** türevleri geniş ve oldukça kırmızıya kaymış spektrumlara sahiptirler.



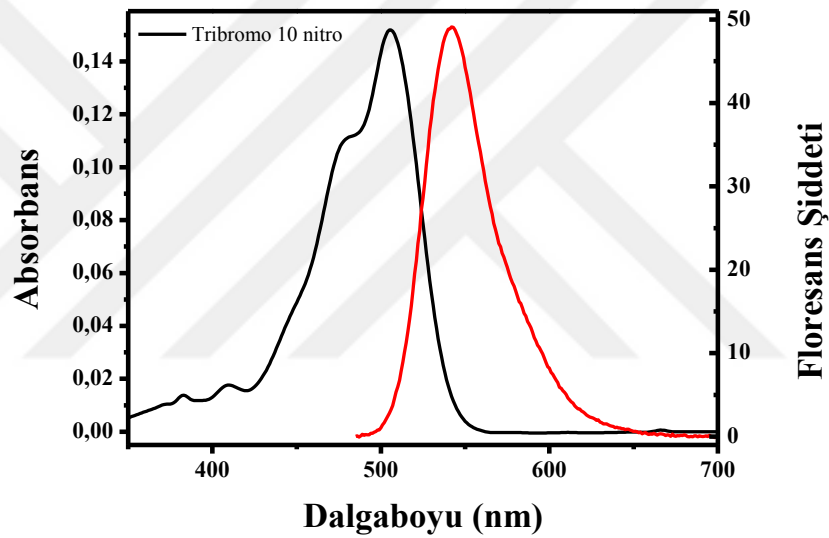
Şekil 5.11. Perilen monoimid ile 9,10-dinitro- (32), 9,10-dipropargiloksi- (42), 9,10-difenoksi- (37) perilen monoimid türevlerinin absorpsiyon spektrumları.



Şekil 5.12. Perilen monoimid ile 9,10-dinitro- (32) 9,10-dipropargiloksi- (42), 9,10-difenoksi- (37) perilen monoimid türevlerinin floresans spektrumları.

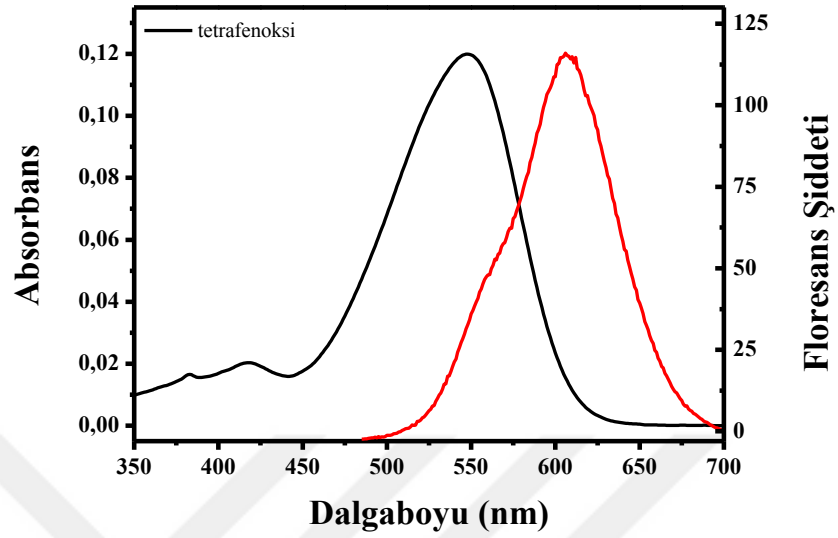
Bu bileşiklerden 9,10-dinitro (32) tek bir floresans banda sahip olup band maksimumu 522 nm de oluşmuştur. 9,10-Dipropargiloksi (42) ve 9,10-difenoksi (37) bileşiklerinin 520 nm civarında bir floresans bandının oluşumu gözlenmiş olmasına rağmen baskın

olan floresans piklerinin bekleneceği gibi sırasıyla 603 nm ve 611 nm’de ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 5.12). 9,10-dinitro **(32)** 9,10-dipropargiloksi **(42)**, 9,10-difenoksi **(37)** bileşiklerinin Çizelge 5.1’de kuantum verimlerine bakıldığında sırasıyla 0.39, 0.11, 0.05 olup en şiddetli floresansa 9,10-dinitro **(32)**’nin sahip olduğu anlaşılmaktadır. En az floresans şiddetine ise 9,10-difenoksi **(37)** bileşiği sahiptir. Buan göre, 9- ve 10-pozisyonlarında elektron çekici gruplar yüksek floresans şiddetine, elektron verici gruplar ise düşük floresans şiddetine olmaktadır.



Şekil 5.13. 10-nitro-1,6,9-tribromo-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid **(45)**’in absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

Tribromo-10-Nitro **(45)**’in absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 5.13’de gösterilmiştir. Tribromo-10-nitro **(45)**’in absorpsiyon maksimumu 505 nm olup perilen monoimid **(10)**’a göre 20 nm kırmızı bölgeye kaymıştır. Tribromo-10-nitro **(45)**’in absorpsiyon spektrumunda yaklaşık 470 nm’de bir absorpsiyon omuzunun olduğu da görülmektedir. Emisyon maksimumu ise 542 nm’de görülmektedir. Bileşiğin kuantum verimi 0.51 olup oldukça yüksek floresansa sahip olması, 10- pozisyonunda nitro grubunun yer almasıyla uyumludur.



Şekil 5.14. 1,6,9,10-tetrafenoksi-*N*-(2,6-diizopropilfenil)perilen-3,4-dikarboksimid (**46**)'nın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

Tetrafenoksi (**46**)'nin absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 5.14'de görülmektedir. Tetrafenoksi (**46**)'nin absorpsiyon maksimumu 547 nm olup Tribromo-10-Nitro (**45**)'e göre 42 nm kırmızı bölgeye kaymıştır. Emisyon maksimumu ise 605 nm'de gözlenmektedir.

9- ve 10- pozisyonlarında fenoksi gruplarının yer almasıyla uyumlu olarak bu bileşiğin de kuantum verimi oldukça düşüktür.

Çizelge 5.1. Bileşiklerin CH₂Cl₂ içerisindeki fotofiziksel özellikleri.

Bileşik	λ_{abs} (nm)	λ_{ems} (nm)	Stokes kayması (cm ⁻¹)	Kuantum verimi	Yaşam ömrü (ns)
Perilenmonoimid	485	535	1927	0,52	4,56
1-Nitro-	512	546	1216	0,003	4,00
1-Propargil-	484	547	2379	0,52	5,28
1-Fenoksi-	512	543	1115	0,43	3,01
9-Nitro-	510	543	1192	0,32	4,84
9-Propargil-	512	574	2110	0,21	4,87
9-Fenoksi-	516	580	2138	0,18	4,4
9-Aliloksi-	518	581	2093	0,17	4,57
9-Piperidinil-	513	540	975	0,40	4,73
1,6-Dinitro-	522	554	1107	0,003	5,04
1,6-Dipropargil-	521	552	1077	0,44	5,03
1,6-Difenoksi-	514	550	1273	0,27	4,26
1,9-Dinitro-	504	543	1425	0,012	4,38
1,9-Dipropargil-	520	571	1718	0,26	5,60
1,9-Difenoksi-	534	579	1455	0,20	5,00
9,10-Dinitro-	507	522	566	0,39	3,93
9,10-Dipropargil-	537	603	2038	0,11	4,25
9,10-Difenoksi-	538	611	2221	0,05	4,11
1,6,9-Tribromo-10-nitro-	505	542	1352	0,51	5,49
1,6,9,10-Tetrafenoksi-	547	605	1753	0,07	4,62

Çizelge 5.2. Sübstitüentlerin perilen monoimid (**10**)’a bağlanma pozisyonlarına göre emisyon maksimumlarının karşılaştırılması.

	Fenoksi	Propargiloksi	Nitro
λ_{ems} (nm)	1-6 Difenoksi 550 nm	1-6 Dipropargiloksi 552 nm	1-6 Dinitro 554 nm
	1 Fenoksi 543 nm	1 Propargiloksi 547 nm	1 Nitro 546 nm
	1-9 Fenoksi 579 nm	1-9 Dipropargiloksi 571 nm	1-9 Dinitro 9 Nitro
	9 Fenoksi 580 nm	9 Propargiloski 574 nm	543 nm
	9-10 Difenoksi 611 nm	9-10 Dipropargiloksi 603 nm	9-10 Dinitro 522 nm

KAYNAKLAR

- Ahrens, M.J., Fuller, M.J. and Wasielewski, M.R., 2003. Cyanated perylene-3,4-dicarboximides and perylene-3,4 : 9,10-bis(dicarboximide): Facile chromophoric oxidants for organic photonics and electronics. *Chemistry of Materials*, 15 (14), 2684-2686.
- Chen, L., Li, C. and Mullen, K., 2014. Beyond perylene diimides: synthesis, assembly and function of higher rylene chromophores. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (11), 1938-1956.
- Chen, Z.J., Lohr, A., Saha-Moller, C.R. and Wurthner, F., 2009. Self-assembled pi-stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. *Chemical Society Reviews*, 38 (2), 564-584.
- Cheriyana, R.T., Joy, J., Alex, A.P., Shaji, A. and Hariharan, M., 2012. Energy Transfer in Near-Orthogonally Arranged Chromophores Separated through a Single Bond. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (23), 12489-12498.
- Feiler, L., Langhals, H. and Polborn, K., 1995. Synthesis of Perylene-3,4-Dicarboximides - Novel Highly Photostable Fluorescent Dyes. *Liebigs Annalen* (7), 1229-1244.
- Fron, E., Schweitzer, G., Osswald, P., Wurthner, F., Marsal, P., Beljonne, D., Mullen, K., De Schryver, F.C. and Van der Auweraer, M., 2008. Photophysical study of bay substituted perylenediimides. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7 (12), 1509-1521.
- Gosztola, D., Niemczyk, M.P. and Wasielewski, M.R., 1998. Picosecond molecular switch based on bidirectional inhibition of photoinduced electron transfer using photogenerated electric fields. *Journal of the American Chemical Society*, 120 (20), 5118-5119.
- Grimsdale, A.C. and Mullen, K., 2005. The chemistry of organic nanomaterials. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (35), 5592-5629.
- Hofkens, J., Vosch, T., Maus, M., Kohn, F., Cotlet, M., Weil, T., Herrmann, A., Mullen, K. and De Schryver, F.C., 2001. Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule. *Chemical Physics Letters*, 333 (3-4), 255-263.
- Kohl, C., Weil, T., Qu, J.Q. and Mullen, K., 2004. Towards highly fluorescent and water-soluble perylene dyes. *Chemistry-a European Journal*, 10 (21), 5297-5310.
- Kong, X.X., Gao, J., Ma, T.T., Wang, M., Zhang, A.D., Shi, Z.Q. and Wei, Y.H., 2012. Facile synthesis and replacement reactions of mono-substituted perylene bisimide dyes. *Dyes and Pigments*, 95 (3), 450-454.
- Lakowicz, J. R., 2006. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. University of Maryland School of Medicine Baltimore, 953p, MD 21201, USA, 445-449.
- Langhals, H., 1994. Novel Perylene Derivatives as Highly Photostable Fluorescent Dyes. *Chimia*, 48 (11), 503-505.
- Langhals, H., 2005. Control of the interactions in multichromophores: Novel concepts. Perylene bis-imides as components for larger functional units. *Helvetica Chimica Acta*, 88 (6), 1309-1343.

- Lentijo, S., Miguel, J.A. and Espinet, P., 2010. Highly Fluorescent Platinum(II) Organometallic Complexes of Perylene and Perylene Monoimide, with Pt sigma-Bonded Directly to the Perylene Core. *Inorganic Chemistry*, 49 (20), 9169-9177.
- Li, C., Schoneboom, J., Liu, Z.H., Pschirer, N.G., Erk, P., Herrmann, A. and Mullen, K., 2009. Rainbow Perylene Monoimides: Easy Control of Optical Properties. *Chemistry-a European Journal*, 15 (4), 878-884.
- Liu, Z.H., Tonnele, C., Battagliarin, G., Li, C., Gropeanu, R.A., Weil, T., Surin, M., Beljonne, D., Lazzaroni, R., Debliquy, M., Renoirt, J.M. and Mullen, K., 2014. Functional Layers for Zn-II Ion Detection: From Molecular Design to Optical Fiber Sensors. *Journal of Physical Chemistry B*, 118 (1), 309-314.
- Moffitt, M., Farinha, J.P.S., Winnik, M.A., Rohr, U. and Mullen, K., 1999. Steady-state and dynamic fluorescence measurements of a perylene-labeled triblock copolymer: Evidence for ground-state dye aggregate formation. *Macromolecules*, 32 (15), 4895-4904.
- Muller, S. and Mullen, K.M., 2005. Facile synthetic approach to novel core-extended perylene carboximide dyes. *Chemical Communications* (32), 4045-4046.
- Nagao, Y., 1997. Synthesis and properties of perylene pigments. *Progress in Organic Coatings*, 31 (1-2), 43-49.
- Schols, S., Verlaak, S., Rolin, C., Cheyns, D., Genoe, J. and Heremans, P., 2008. An organic light-emitting diode with field-effect electron transport. *Advanced Functional Materials*, 18 (1), 136-144.
- Tomizaki, K.Y., Thamyonkit, P., Loewe, R.S. and Lindsey, J.S., 2003. Practical synthesis of perylene-monoimide building blocks that possess features appropriate for use in porphyrin-based light-harvesting arrays. *Tetrahedron*, 59 (8), 1191-1207.
- Tsai, H.Y. and Chen, K.Y., 2013. 1,7-Diaminoperylene bisimides: Synthesis, optical and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*, 96 (2), 319-327.
- Ulrich, G., Ziessel, R. and Harriman, A., 2008. The chemistry of fluorescent bodipy dyes: Versatility unsurpassed. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 (7), 1184-1201.
- Vasilev, A.A., De Mey, K., Asselberghs, I., Clays, K., Champagne, B., Angelova, S.E., Spassova, M.I., Li, C. and Mullen, K., 2012. Enhanced Intramolecular Charge Transfer in New Type Donor-Acceptor Substituted Perylenes. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (43), 22711-22719.
- Weil, T., Vosch, T., Hofkens, J., Peneva, K. and Mullen, K., 2010. The Rylene Colorant Family-Tailored Nanoemitters for Photonics Research and Applications. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (48), 9068-9093.
- Wurthner, F., 2004. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chemical Communications* (14), 1564-1579.
- Wurthner, F., 2006. Bay-substituted perylene bisimides: Twisted fluorophores for supramolecular chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 78 (12), 2341-2349.
- Zang, L., Che, Y.K. and Moore, J.S., 2008. One-Dimensional Self-Assembly of Planar pi-Conjugated Molecules: Adaptable Building Blocks for Organic Nanodevices. *Accounts of Chemical Research*, 41 (12), 1596-1608.

- Zhang, Y.D., Xiao, Y., Xie, Y.P., Zhu, L.L., Shi, D.Q. and Cheng, C.H., 2015. Fluorene-centered perylene monoimides as potential non-fullerene acceptor in organic solar cells. *Organic Electronics*, 21, 184-191.
- Zollinger, H., 2001. *Color Chemistry*, 3. Wiley-VCH.
- Zoon, P.D. and Brouwer, A.M., 2005. Paradoxical solvent effects on the absorption and emission spectra of amino-substituted perylene monoimides. *Chemphyschem*, 6 (8), 1574-1580.



ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalında öğrenimine devam etmektedir.

