

**ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOVALENT BAĞLI PERİLEN DİİMİT ESASLI DONÖR-AKSEPTÖR KONJUGE
SİSTEMLER**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

SEBİLE IŞIK BÜYÜKEKŞİ

HAZİRAN 2018

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOVALENT BAĞLI PERİLEN DİİMİT ESASLI DONÖR-AKSEPTÖR KONJUGE
SİSTEMLER

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

SEBİLE İŞİK BÜYÜKEKŞİ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

ZONGULDAK
Haziran 2018

KABUL:

Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ tarafından hazırlanan “Kovalent Bağlı Perilen Diimit Esaslı Donör-Akseptör Konjuge Sistemler” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 20/06/2018

Danışman: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Prof. Dr. Halit KANTEKİN

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü



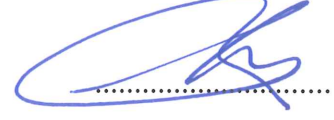
Üye: Prof. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü




Üye: Doç. Dr. Burak ÇOBAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Doç. Dr. İshak Özel TEKİN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

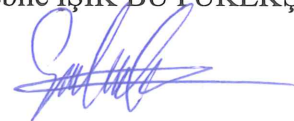
..../..../2018



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Sebile İŞİK BÜYÜKEKŞİ



ÖZET

Doktora Tezi

KOVALENT BAĞLI PERİLEN DİİMİT ESASLI DONÖR-AKSEPTÖR KONJUGE SİSTEMLER

Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

Haziran 2018, 249 sayfa

Güneş enerjisinin etkin bir şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarına dönüştürülebilmesi yeni organik fotovoltaiik (PV) aygıt tasarımı ile ilgili çalışmaların önemini artırmıştır. Yüksek verimli PV aygıtlar hedeflenerek yeni perilen diimit (PDI) bazlı donör-akseptör (D-A) konjuge sistemler ve hibrit malzemeler geliştirilmiştir.

Tez kapsamında, PDI gövde kısmına (bay-pozisyonuna) substitüentler eklenerek düzlemsel yapısı bozulmuş ve çözücü içinde agregasyonu azalmış ve çözünürlüğü artmış türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. PDI türevlerinin imit pozisyonlarına tek-dişli 4-aminopiridin ve 1-(3-aminopropil)imidazol, iki-dişli 5-amino-1,10-fenantrolin ligandları takılarak simetrik ve simetrik olmayan köprü ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandların özellikle, kare-düzlem geometri tercihli Pt(II) ve Pd(II) d^8 iyonları ile koordinasyon bileşikleri yapılarak optik, fotofiziksel ve redoks özellikleri çok ilginç olan hibrit malzemeler geliştirilmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Bileşiklerin yapıları FT-IR (ATR), MALDI-TOF-MS veya ESI-MS, 1D-NMR (^1H NMR ve ^{13}C DEPT NMR), 2D NMR (^1H - ^1H COSY NMR, ^1H - ^{13}C HSQC NMR, ^1H - ^{13}C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Perilen, platin(II), palladyum(II), kompleks, spektroskopi

Bilim Kodu: 405.01.01.



ABSTRACT

Ph. D. Thesis

DONOR-ACCEPTOR CONJUGATE SYSTEM CONSISTING OF COVALENTLY LINKED PERYLENE DIIMIDE

Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL

June 2018, 249 pages

Research on the design of new organic photovoltaic devices (PV) has gain enormous interest in order to convert solar energy efficiently into renewable energy sources. Targeting high efficiency of photovoltaic devices, new perylene based electron donor-acceptor (D-A) conjugate system consisting of multi-components or hybrid materials have been developed.

Within the scope of the thesis, the substitution of the PDI in the bay-positions resulted in the disruption of planar structure to afford less aggregated and more soluble derivatives in the solvents. As bridging ligands symmetric and unsymmetric PDI derivatives have been synthesized by imidization with using as a monodentate ligand 4-aminopyridine and 1-(3-aminopropyl)imidazole and as a bidentate ligand 5-amino-1,10-phenanthroline ligands, respectively. Hybrid materials with very interesting optic, photophysical and electrochemical properties have been developed by supramolecular assembly of the bridging ligands with Pt(II) and Pd(II) d^8 ions that having preference for a square-planar geometry.

ABSTRACT (continued)

All compounds have been characterized by FT-IR (ATR), MALDI-TOF-MS or ESI-MS, 1D-NMR (^1H NMR and ^{13}C DEPT NMR), 2D NMR (^1H - ^1H COSY NMR, ^1H - ^{13}C HSQC NMR, ^1H - ^{13}C HMBC NMR), UV-Vis and fluorescence spectroscopy.

Keywords: Perylene, platinum(II), palladium(II), complex, spectroscopy

Science Code: 405.01.01.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarına bilgi ve deneyimini esirgemeyen, gerekli tüm olanakları sağlayan, değerli tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarım Doç. Dr. Burak ÇOBAN'a ve Doç. Dr. Zuhâl GERÇEK'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmama kütle analizleri ile verdiği destekten dolayı Hacettepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmama yaptıkları titiz çalışmalar ile katkıda bulunan Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki Sayın Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümündeki Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL ve Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki Sayın Doç. Dr. Nursel AÇAR SELÇUKİ'ye çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını ve dostluklarını esirgemeyen anorganik kimya araştırma laboratuvarı çalışanları ve Dr. Ufuk YILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Cem BÜYÜKEKŞİ'ye ve aileme en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışma sırasında 2015-72118496-05 kodlu proje kapsamında verdiği destek için Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (BAP) çok teşekkür ederim.

Bu çalışma sırasında 214Z090 kodlu proje kapsamında verdiği burs desteği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) çok teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 PERİLEN.....	3
2.2 PERİLEN-3,4,9,10-TETRAKARBOKSİLİK ASİT DİANHİDRİT (PTCDA).....	4
2.3 PERİLEN DİİMİT (PDI) TÜREVLERİ.....	5
2.3.1 İmit Pozisyonundan Türevlendirme.....	6
2.3.2 Bay Pozisyonundan Türevlendirme	10
2.4 PDI'LERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	13
2.4.1 PDI'lerin Optik Özellikleri.....	13
2.4.2 PDI'lerin Redoks Özellikleri	15
2.4.3 PDI'lerin Donör-Akseptör Özellikleri.....	16
2.4.4 PDI'lerin Supramoleküler Organizasyon Özellikleri.....	17
2.5 PDI'LERİN KULLANIM ALANLARI	17
2.6 1,10-FENANTROLİN VE METAL KOMPLEKSLERİ	18
2.7 2,2':6',2"-TERPİRİDİN VE METAL KOMPLEKSLERİ	19
2.8 PLATİN(II) VE PALLADYUM(II) KOMPLEKSLERİ	20

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.9 LİTERATÜR TARAMASI	21
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	25
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR	26
3.2.1 Infrared Spektrofotometresi	26
3.2.2 NMR Spektrofotometresi	26
3.2.3 MALDI-TOF-MS	26
3.2.4 ESI-MS	26
3.2.5 Erime Noktası	26
3.2.6 UV/Vis Spektrofotometresi	27
3.2.7 Floresans Spektrometresi	27
3.3 KULLANILAN YÖNTEMLER.....	27
3.3.1 ¹ H- ¹ H COSY NMR	27
3.3.2 ¹³ C DEPT NMR	27
3.3.3 ¹ H- ¹³ C HSQC NMR	27
3.3.4 ¹ H- ¹³ C HMBC NMR.....	27
BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM	29
4.1 METAL KOMPLEKS SİSTEMLERİN SENTEZİ.....	33
4.1.1 Pt(DMSO) ₂ Cl ₂ Sentezi.....	33
4.1.2 Pd(DMSO) ₂ Cl ₂ Sentezi	33
4.1.3 [Pt(tpy)Cl]Cl·H ₂ O Sentezi	34
4.1.4 [Pd(tpy)Cl]Cl·H ₂ O Sentezi	34
4.2 MONO VE Dİ ANHİDRİT PERİLEN SİSTEMLERİNİN SENTEZİ	35
4.2.1 <i>N,N'</i> -Di(2-etilhekzil)-1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P1) Sentezi	35
4.2.2 <i>N,N'</i> -Di(2-etilhekzil)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P2) Sentezi.....	37

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

4.2.3 1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi) perilen-3,4-9,10- <i>tetrakarbonsilik</i> asit dianhidrit (P3) Sentezi	39
4.2.4 <i>N</i> -(2-etilhekzil)-1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi)perilen-9,10-dikarboksilik asit monoimit-3,4-dikarboksilik asit monoanhidrit (P4) Sentezi	41
4.3 İMİDAZOL İÇEREN PDI SİSTEMLERİN SENTEZİ	43
4.3.1 <i>N,N'</i> -Di(1-propilimidazol)-1,6,7,12- <i>tetrakloroperilen tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P5) Sentezi	43
4.3.2 <i>N,N'</i> -Di(1-propilimidazol)-1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10- <i>tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P6) Sentezi	45
4.3.3 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ Sentezi	47
4.3.4 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ Sentezi.....	49
4.3.5 <i>N</i> -(1-propilimidazol)- <i>N</i> -(2-etilhekzil)-1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi) perilen- 3,4,9,10- <i>tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P7) Sentezi	51
4.4 PİRİDİN İÇEREN PDI SİSTEMLERİN SENTEZİ	53
4.4.1 <i>N,N'</i> -Di(4-Piridin)-1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10- <i>tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P8) Sentezi	53
4.4.2 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ Sentezi	55
4.4.3 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ Sentezi.....	57
4.5 FENANTROLİN İÇEREN PDI SİSTEMLERİN SENTEZİ	59
4.5.1 <i>N,N'</i> -Di(1,10-fenantrolin)-1,6,7,12- <i>tetrakloroperilen tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P9) Sentezi	59
4.5.2 <i>N,N'</i> -Di(1,10-fenantrolin)-1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10- <i>tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P10) Sentezi	61
4.5.3 P10-Pt ₂ Cl ₄ Sentezi	63
4.5.4 P10-Pd ₂ Cl ₄ Sentezi.....	65
4.5.5 <i>N</i> -(1,10-fenantrolin)- <i>N</i> -(2-etilhekzil)-1,6,7,12- <i>tetra</i> (4-metoksifenoksi)perilen- 3,4,9,10- <i>tetrakarbonsilik</i> asit diimit (P11) Sentezi	67
4.5.6 P11-PtCl ₂ Sentezi.....	69
4.5.7 P11-PdCl ₂ Sentezi.....	71

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 5 SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	73
5.1 METAL KOMPLEKS SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU	74
5.1.1 Pt(DMSO) ₂ Cl ₂ Karakterizasyonu	74
5.1.2 Pd(DMSO) ₂ Cl ₂ Karakterizasyonu	74
5.1.3 [Pt(tpy)Cl]Cl·H ₂ O Karakterizasyonu	74
5.1.4 [Pd(tpy)Cl]Cl·H ₂ O Karakterizasyonu	74
5.2 MONO VE Dİ ANHİDRİT PERİLEN SİSTEMLERİNİN KARAKTERİZASYONU 75	
5.2.1 P1 Karakterizasyonu	75
5.2.2 P2 Karakterizasyonu	80
5.2.3 P3 Karakterizasyonu	85
5.2.4 P4 Karakterizasyonu	90
5.3 İMİDAZOL İÇEREN PERİLEN DİİMİT SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU 95	
5.3.1 P5 Karakterizasyonu	95
5.3.2 P6 Karakterizasyonu	100
5.3.3 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ Karakterizasyonu	109
5.3.4 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ Karakterizasyonu	118
5.3.5 P7 Karakterizasyonu	130
5.4 PİRİDİN İÇEREN PERİLEN DİİMİT SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU... 138	
5.4.1 P8 Karakterizasyonu	138
5.4.2 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ Karakterizasyonu	145
5.4.3 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ Karakterizasyonu	151
5.5 FENANTROLİN İÇEREN PERİLEN DİİMİT SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU	158
5.5.1 P9 Karakterizasyonu	158
5.5.2 P10 Karakterizasyonu	163
5.5.3 P10-Pt ₂ Cl ₄ Karakterizasyonu	172
5.5.4 P10-Pd ₂ Cl ₄ Karakterizasyonu	181
5.5.5 P11 Karakterizasyonu	190
5.5.6 P11-PtCl ₂ Karakterizasyonu	200
5.5.7 P11-PdCl ₂ Karakterizasyonu	210

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
KAYNAKLAR.....	225
EK AÇIKLAMALAR.....	237
ÖZGEÇMİŞ	249





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Perilen molekülünün kimyasal yapısı ve numaralandırılması.	3
Şekil 2.2 PTCDA'nın kimyasal yapısı ve türevlendirme pozisyonları.	4
Şekil 2.3 PTCDA'nın sentez şeması.	5
Şekil 2.4 PDI'in kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.5 Simetrik ve simetrik olmayan PDI.	8
Şekil 2.6 Simetrik PDI'in sentez şeması.	8
Şekil 2.7 Simetrik olmayan PDI'in sentez şeması.	10
Şekil 2.8 Bay pozisyonundan modifiye PDI'in sentez şeması.	12
Şekil 2.9 Bay pozisyonundan modifiye simetrik ve simetrik olmayan PDI'in sentez şeması..	13
Şekil 2.10 PDI'in toluen içerisindeki UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları	14
Şekil 2.11 1,10-fenantrolin yapısı ve numaralandırılması.	18
Şekil 2.12 2,2':6',2"-terpiridin yapısı ve numaralandırılması.	19
Şekil 2.13 Metal-koordinasyon ve hidrojen bağı ile oluşan supramoleküler yapılar.	21
Şekil 2.14 İmidazol modifiye PDI.	22
Şekil 2.15 Supramoleküler Pt(II)/Pd(II)-PDI.	22
Şekil 2.16 [PDI-Ir]PF ₆ sentezi.	23
Şekil 2.17 [Ru(II) (phen) ₂ (pPDIp)] ²⁺ kompleksi.	23
Şekil 2.18 Pt(II)-terpiridil-(PDI)-alkin yük-transfer kompleksleri.	24
Şekil 4.1 Pt(DMSO) ₂ Cl ₂ sentezi.	33
Şekil 4.2 Pd(DMSO) ₂ Cl ₂ sentezi.	33
Şekil 4.3 [Pt(tpy)Cl]Cl·H ₂ O sentezi.	34
Şekil 4.4 [Pd(tpy)Cl]Cl·H ₂ O sentezi.	34
Şekil 4.5 P1 sentezi.	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.6 P2 sentezi.	38
Şekil 4.7 P3 sentezi.	40
Şekil 4.8 P4 sentezi.	42
Şekil 4.9 P5 sentezi.	44
Şekil 4.10 P6 sentezi.	46
Şekil 4.11 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ sentezi.	48
Şekil 4.12 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ sentezi.	50
Şekil 4.13 P7 sentezi.	52
Şekil 4.14 P8 sentezi.	54
Şekil 4.15 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ sentezi.	56
Şekil 4.16 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ sentezi.	58
Şekil 4.17 P9 sentezi.	60
Şekil 4.18 P10 sentezi.	62
Şekil 4.19 P10-Pt ₂ Cl ₄ sentezi.	64
Şekil 4.20 P10-Pd ₂ Cl ₄ sentezi.	66
Şekil 4.21 P11 sentezi.	68
Şekil 4.22 P11-PtCl ₂ sentezi.	70
Şekil 4.23 P11-PdCl ₂ sentezi.	72
Şekil 5.1 P1 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	76
Şekil 5.2 P1 Kütle spektrumu.	77
Şekil 5.3 P1 ¹ H NMR spektrumu.	78
Şekil 5.4 P1 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	79
Şekil 5.5 P2 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	81
Şekil 5.6 P2 Kütle spektrumu.	82
Şekil 5.7 P2 ¹ H NMR spektrumu.	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.8 P2 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	84
Şekil 5.9 P3 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	86
Şekil 5.10 P3 Kütle spektrumu.	87
Şekil 5.11 P3 ¹ H NMR spektrumu.	88
Şekil 5.12 P3 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	89
Şekil 5.13 P4 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	91
Şekil 5.14 P4 Kütle spektrumu.	92
Şekil 5.15 P4 ¹ H NMR spektrumu.	93
Şekil 5.16 P4 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	94
Şekil 5.17 P5 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	96
Şekil 5.18 P5 Kütle spektrumu.	97
Şekil 5.19 P5 ¹ H NMR spektrumu.	98
Şekil 5.20 P5 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	99
Şekil 5.21 P6 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	101
Şekil 5.22 P6 Kütle spektrumu.	102
Şekil 5.23 P6 ¹ H NMR spektrumu.	103
Şekil 5.24 P6 ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.	104
Şekil 5.25 P6 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	105
Şekil 5.26 P6 ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.	106
Şekil 5.27 P6 ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.	107
Şekil 5.28 P6 UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).	108
Şekil 5.29 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	110
Şekil 5.30 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ Kütle spektrumu.	111
Şekil 5.31 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹ H NMR spektrumu.	112
Şekil 5.32 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.	113

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.33 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	114
Şekil 5.34 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.	115
Şekil 5.35 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.	116
Şekil 5.36 P6-Pt ₂ (tpy) ₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).	117
Şekil 5.37 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	119
Şekil 5.38 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ Kütle spektrumu.	120
Şekil 5.39 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹ H NMR spektrumu.	121
Şekil 5.40 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.	122
Şekil 5.41 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	123
Şekil 5.42 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.	124
Şekil 5.43 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.	125
Şekil 5.44 P6-Pd ₂ (tpy) ₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).	126
Şekil 5.45 P6, P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ve P6-Pd ₂ (tpy) ₂ karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumu.	128
Şekil 5.46 P7 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	131
Şekil 5.47 P7 Kütle spektrumu.	132
Şekil 5.48 P7 ¹ H NMR spektrumu.	133
Şekil 5.49 P7 ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.	134
Şekil 5.50 P7 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	135
Şekil 5.51 P7 ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.	136
Şekil 5.52 P7 ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.	137
Şekil 5.53 P8 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	139
Şekil 5.54 P8 Kütle spektrumu.	140
Şekil 5.55 P8 ¹ H NMR spektrumu.	141
Şekil 5.56 P8 ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.	142
Şekil 5.57 P8 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	143

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.58 P8 UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).....	144
Şekil 5.59 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	146
Şekil 5.60 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ Kütle spektrumu.....	147
Şekil 5.61 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹ H NMR spektrumu.	148
Şekil 5.62 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	149
Şekil 5.63 P8-Pt ₂ (tpy) ₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).	150
Şekil 5.64 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	152
Şekil 5.65 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ Kütle spektrumu.....	153
Şekil 5.66 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹ H NMR spektrumu.	154
Şekil 5.67 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	155
Şekil 5.68 P8-Pd ₂ (tpy) ₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).....	156
Şekil 5.69 P8, P8-Pt ₂ (tpy) ₂ ve P8-Pd ₂ (tpy) ₂ karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumu.....	157
Şekil 5.70 P9 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	159
Şekil 5.71 P9 Kütle spektrumu.....	160
Şekil 5.72 P9 ¹ H NMR spektrumu.	161
Şekil 5.73 P9 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	162
Şekil 5.74 P10 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	164
Şekil 5.75 P10 Kütle spektrumu.....	165
Şekil 5.76 P10 ¹ H NMR spektrumu.	166
Şekil 5.77 P10 ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.	167
Şekil 5.78 P10 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	168
Şekil 5.79 P10 ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.....	169
Şekil 5.80 P10 ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.....	170
Şekil 5.81 P10 UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).....	171
Şekil 5.82 P10-Pt ₂ Cl ₄ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	173

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.83 P10-Pt ₂ Cl ₄ Kütle spektrumu.....	174
Şekil 5.84 P10-Pt ₂ Cl ₄ ¹ H NMR spektrumu.....	175
Şekil 5.85 P10-Pt ₂ Cl ₄ ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.....	176
Şekil 5.86 P10-Pt ₂ Cl ₄ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.....	177
Şekil 5.87 P10-Pt ₂ Cl ₄ ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.....	178
Şekil 5.88 P10-Pt ₂ Cl ₄ ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.....	179
Şekil 5.89 P10-Pt ₂ Cl ₄ UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).....	180
Şekil 5.90 P10-Pd ₂ Cl ₄ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	182
Şekil 5.91 P10-Pd ₂ Cl ₄ Kütle spektrumu.....	183
Şekil 5.92 P10-Pd ₂ Cl ₄ ¹ H NMR spektrumu.....	184
Şekil 5.93 P10-Pd ₂ Cl ₄ ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.....	185
Şekil 5.94 P10-Pd ₂ Cl ₄ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.....	186
Şekil 5.95 P10-Pd ₂ Cl ₄ ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.....	187
Şekil 5.96 P10-Pd ₂ Cl ₄ ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.....	188
Şekil 5.97 7 P10-Pd ₂ Cl ₄ UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).....	189
Şekil 5.98 P11 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	192
Şekil 5.99 P11 Kütle spektrumu.....	193
Şekil 5.100 P11 ¹ H NMR spektrumu.....	194
Şekil 5.101 P11 ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.....	195
Şekil 5.102 P11 ¹³ C DEPT NMR spektrumu.....	196
Şekil 5.103 P11 ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.....	197
Şekil 5.104 P11 ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.....	198
Şekil 5.105 P11 UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).....	199
Şekil 5.106 P11-PtCl ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].....	202
Şekil 5.107 P11-PtCl ₂ Kütle spektrumu.....	203

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.108 P11-PtCl ₂ ¹ H NMR spektrumu.	204
Şekil 5.109 P11-PtCl ₂ ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.....	205
Şekil 5.110 P11-PtCl ₂ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	206
Şekil 5.111 P11-PtCl ₂ ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.	207
Şekil 5.112 P11-PtCl ₂ ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.	208
Şekil 5.113 P11-PtCl ₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).....	209
Şekil 5.114 P11-PdCl ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	212
Şekil 5.115 P11-PdCl ₂ Kütle spektrumu.	213
Şekil 5.116 P11-PdCl ₂ ¹ H NMR spektrumu.....	214
Şekil 5.117 P11-PdCl ₂ ¹ H- ¹ H COSY NMR spektrumu.....	215
Şekil 5.118 P11-PdCl ₂ ¹³ C DEPT NMR spektrumu.	216
Şekil 5.119 P11-PdCl ₂ ¹ H- ¹³ C HSQC NMR spektrumu.....	217
Şekil 5.120 P11-PdCl ₂ ¹ H- ¹³ C HMBC NMR spektrumu.	218
Şekil 5.121 P11-PdCl ₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) (0,2-1,2 × 10 ⁻⁵ M).	219
Şekil 5.122 P10, P10-PtCl ₂ ve P10-PdCl ₂ karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumu.....	220
Şekil 5.123 P11, P11-PtCl ₂ ve P11-PdCl ₂ karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumu.....	221
Şekil A.1 Pt(COD)Cl ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	238
Şekil A.2 Pt(DMSO) ₂ Cl ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹]......	239
Şekil A.3 Pd(DMSO) ₂ Cl ₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹]......	240
Şekil A.4 Pt(tpy)Cl FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹]......	241
Şekil A.5 Tpy FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	242
Şekil A.6 Pd(tpy)Cl FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹]......	243
Şekil A.7 PTCDA FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	244
Şekil A.8 PTCDA ¹ H NMR spektrumu.	245
Şekil A.9 1-(3-aminopropil) imidazol FT-IR spektrumu [(ATR) /cm ⁻¹].	246

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

Şekil A.10 4-aminopiridin FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹]. 247

Şekil A.11 5-amino-1,10-fenantrolin FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹]. 248



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 Sentez için kullanılan kimyasal maddeler.....	25
Çizelge 4.1 Metal kompleks sistemler.	29
Çizelge 4.2 Mono ve di anhidrit perilen sistemler.	30
Çizelge 4.3 1-propilimidazol içeren PDI sistemler.	30
Çizelge 4.4 Piridin içeren PDI sistemler.	31
Çizelge 4.5 1,10-fenantrolin içeren PDI sistemler.	32
Çizelge 5.1 P6, P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ve P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).....	127
Çizelge 5.2 P6, P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ve P6-Pd ₂ (tpy) ₂ ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm)....	129
Çizelge 5.3 P6, P6-Pt ₂ (tpy) ₂ ve P6-Pd ₂ (tpy) ₂ türevlerinin UV/Vis maksimum absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri (1.2 × 10 ⁻⁵ M) (DMSO, 25 °C).....	129
Çizelge 5.4 P8, P8-Pt ₂ (tpy) ₂ ve P8-Pd ₂ (tpy) ₂ UV/Vis maksimum absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri (1.2 × 10 ⁻⁵ M) (DMSO, 25 °C).	157
Çizelge 5.5 P10, P10-PtCl ₂ , P10-PdCl ₂ , P11, P11-PtCl ₂ ve P11-PdCl ₂ ¹ H NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).	222
Çizelge 5.6 P10, P10-PtCl ₂ , P10-PdCl ₂ , P11, P11-PtCl ₂ ve P11-PdCl ₂ ¹³ C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).	223
Çizelge 5.7 P10, P10-PtCl ₂ , P10-PdCl ₂ , P11, P11-PtCl ₂ ve P11-PdCl ₂ UV/Vis maksimum absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri (1.2 × 10 ⁻⁵ M) (DMSO, 25 °C).....	224



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

Sayfa

EK A Başlangıç moleküllerinin karakterizasyon spektrumları 237





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

π	: Pi bağı
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
δ	: Kimyasal kayma
J	: Etkileşme sabiti
d	: Dublet
dd	: Dubletin dubleti
t	: Triplet
m	: Multiplet
λ	: Dalga boyu
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı

KISALTMALAR

AcOH	: Asetik asit
Al	: Alifatik
Ar	: Aromatik
ATR	: Attenuated total reflection (Zayıflamış toplam yansıma)
CDCl_3	: Dötero kloroform
COSY	: COrrrelation SpectroscopY (Korelasyon Spektroskopisi)
D-A	: Donör-Akseptör
DCM	: Diklorometan
DEPT	: Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer (Bozulmasız Polarizasyon Transferi Geliştirme)
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSSC	: Boyaya duyarlı güneş pilleri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

EL	: Elektrolüminesans
E.n.	: Erime noktası
ET	: Elektron transferi
EtAs	: Etil Asetat
EtOH	: Etanol
ESI-MS	: Elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometresi
eq	: Eşdeğer
FT-IR	: Fourier transformlu infrared spektrofotometresi
FQY	: Floresan Kuantum Verimi
g	: Gram
HMBC	: Heteronuclear Multiple Bond Correlation (Heteronükleer Çoklu Bağ Korelasyonu)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)
HSQC	: Heteronuclear Single Quantum Correlation (Heteronükleer Tek Kuantum Korelasyonu)
Hz	: Hertz (cycles per second)
ICT	: İç yük transferi
IPCE	: Monokromatik foton akım dönüşüm verimi
LEC	: Işık yayan elektrokimyasal hücre
LED	: Işık yayan diyotlar
LC-MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En düşük boş moleküler orbital)
MALDI-TOF MS	: Matriks ile desteklenmiş lazer iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi
MeOH	: Metanol
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
mmol	: Millimol
NMP	: N-metil pirolidon
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OLED	: Organik ışık verici aletler
OFET	: Organik alan etkili transistör

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

OPV	: Organik fotovoltaiik hücre
PDI	: Perilen diimit
phen	: 1,10-fenantrolin
ⁱ PrOH	: İzopropanol
PTCDA	: 1,6,7,12- <i>tetrakloroperilen-3,4-9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit</i>
PTCDI	: Perilen 3,4,9,10- <i>tetrakarboksilik diimit</i>
tpy	: 2,2':6',2"-terpiridin
ppm	: Parts per million (Milyon başına parça)
THF	: Tetrahidrofuran
UV\Vis	: Ultraviyole\Görünür



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son zamanlarda, güneş enerjisinin etkin bir şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarına dönüştürülmesi amacıyla, organik fotovoltaik aygıt tasarımıyla ilgili çalışmalar artmakta ve büyük ilgi görmektedir. Değişik bileşenler içeren donör-akseptör (D-A) konjuge sistemlerin ve hibrit malzemelerin geliştirilmesi ve kullanılması sonucunda, söz konusu aygıtların verimlerinde küçümsenemeyecek ilerlemeler sağlanmıştır. İkili (dyad), üçlü (triad) ve daha büyük dizilişe sahip birçok foto-aktif D-A moleküler bileşik sentezlenmiş ve bu bileşiklerin kullanımı ile güneş enerjisini çok daha etkin bir şekilde dönüştüren doğal fotosentez modeline benzer sistemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Perilen diimit (PDI), D-A hibrit malzemeler arasında mükemmel elektron alıcı birim olarak dikkat çekmektedir. Bu yapılar yüksek absorpsiyon katsayısı, zengin redoks kimyası ve yüksek yük taşıma hareketliliği ve kolaylıkla modifiye olabilmeleri gibi birçok ilginç fiziksel özelliklere sahiptirler. Bu verilerin ışığında PDI bazlı D-A konjuge sistemlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Tez kapsamında; PDI, "bay" pozisyonlarındaki (1,6,7,12) klor atomları, hacimsel gruplar olan 4-hidroksifenoksi grupları ile substitüe edilerek düzlemsel yapısı bozulmuş ve bu moleküler tasarım sonucunda agregasyona uğramayan, çözünürlüğü yüksek türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Gövde kısmında 4-hidroksifenoksi grupları içeren *N,N'*-di(2-etilhekzil)-1,6,7,12-*tetra*(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-*tetrakarbonsilik* asit diimit (**P2**) yapısının hidrolizi ile 1,6,7,12-*tetra*(4-metoksifenoksi)perilen-3,4-9,10-*tetrakarbonsilik* asit dianhidrit (**P3**) ve *N*-(2-etilhekzil)-1,6,7,12-*tetra*(4-metoksifenoksi)perilen-9,10-dikarboksilik asit monoimit-3,4-dikarboksilik asit monoanhidrit (**P4**) elde edilmiştir. Dianhidrit yapısının imit pozisyonlarına tek-dişli 4-aminopiridin ve 1-(3-aminopropil)imidazol, iki-dişli 5-amino-1,10-fenantrolin ligandları takılarak simetrik köprü ligandları, ve monoanhidrit yapısının imit pozisyonlarına ise tek-dişli 1-(3-aminopropil)imidazol ve iki-dişli 5-amino-1,10-fenantrolin ligandları takılarak simetrik olmayan köprü ligandları sentezlenmiştir.

Bu ligandların kare-düzlem geometri tercihli platin(II) ve palladyum(II) ile kompleksleri sentezlenmiştir. Tek-dişli 1-propilimidazol ve 4-piridin türevlerinin terpiridinplatin(II) ve terpiridinpalladyum(II) ile kompleksleri, iki-dişli 1,10-fenantrolin türevlerinin ise dikloroplatin(II) ve dikloropalladyum(II) ile kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR (ATR), MALDI-TOF-MS veya ESI-MS, 1D-NMR (^1H NMR ve ^{13}C DEPT NMR), 2D NMR (^1H - ^1H COSY NMR, ^1H - ^{13}C HSQC NMR, ^1H - ^{13}C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Bu bileşiklerin spektroskopik (UV-Vis ve flüoresans) davranışları ile birlikte elektrokimyasal ve eş-zamanlı spektroeletrokimyasal özellikleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve fotovoltaiik özellikleri çalışılmıştır. Ayrıca, sentezlenen D-A konjuge sistemlerin ince filmlerinin verici olarak kullanıldığı fotovoltaiik aygıtlar oluşturulmuş ve akım-gerilim (I-V) karakteristikleri belirlenmiştir. Akım-gerilim karakteristiklerine bağlı olarak; maksimum güç verimi, dolgu faktörü, kısa devre akımı ve açık devre gerilimi ve monokromatik foton akım dönüşüm verimi (IPCE) gibi temel güneş pili parametreleri hesaplanmıştır.

Tez çıktıları aşağıda verilmiştir.

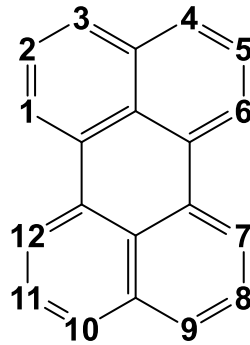
- PDI'in propilimidazol türevinin $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ ve $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ kompleks iyonları ile verdiği hibrit yapıların elektrokimyasal ve fotovoltaiik çalışmaları yayınlanmıştır [1].
- Simetrik PDI'in 1,10-fenantrolin türevlerinin $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Pd}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ komplekslerinin elektrokimyasal ve fotovoltaiik çalışmaları yayınlanmıştır [2].
- Simetrik olmayan PDI'in 1,10-fenantrolin türevlerinin $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Pd}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ komplekslerinin DFT (Density Functional Theory) ve elektron/enerji transfer mekanizmaları yayınlanmıştır [3].
- Simetrik PDI'in piridin türevlerinin $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ ve $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ komplekslerinin elektrokimyasal ve fotovoltaiik çalışmaları yayına hazırlanmaktadır.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1 PERİLEN

Perilen, beş halkadan oluşan ve kömür katranında doğal olarak bulunabilen polisiklik aromatik bir bileşiktir [4]. İlk kez 1910 yılında Roland Scholl tarafından keşfedilmiş ve sentezlenmiştir [5]. Perilenin kimyasal yapısı ve numaralandırılması Şekil 2.1'de verilmiştir. Perilenin kimyasal formül $C_{20}H_{12}$ 'dir. 1 ve 8 karbon köprülü iki naftalin alt birimi olarak kabul edilebilir. Dört köşede dört eşlenik benzen halkası ve ortada altı elemanlı, aromatik olmayan halka bulunmaktadır. Perilen içindeki tüm karbonlar sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır ve beş fenil halkası da aynı düzlemedir. Her bir karbon atomunun p-orbitalleri molekül düzlemine diktir ve π bağı ile büyük bir delokalize elektron sistemi oluşturmaktadır. Molekül düzleminin iki tarafında delokalize olmuş π -elektronları perilen ve türevleri için önemli bir rol oynayan π - π etkileşimlerini oluşturmaktadır. Perilen molekülü güçlü π - π etkileşimine sahip olduğundan dolayı oda koşullarında katıdır ve çözünürlüğü de oldukça düşüktür.



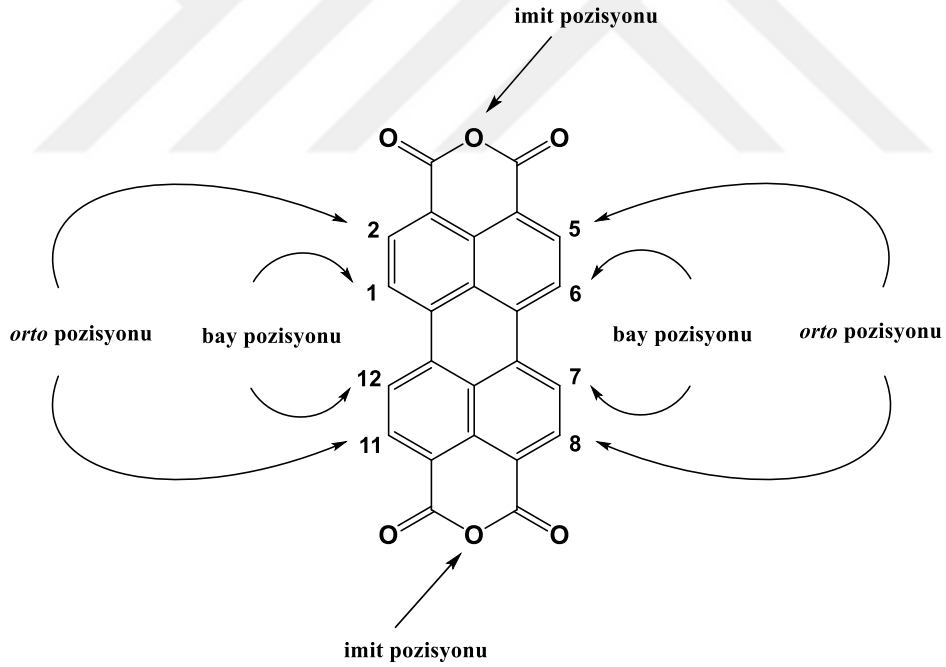
Şekil 2.1 Perilen molekülünün kimyasal yapısı ve numaralandırılması.

Perilen türevleri, 1950'lerin sonuna kadar düşük çözünürlükleri nedeniyle sadece varil boyaları olarak kullanılmıştır. Çözünür perilen bileşiklerinin elde edilmesiyle floresan özellikleri keşfedilmiş ve ticari kullanımları gelişmiştir [4].

2.2 PERİLEN-3,4,9,10-TETRAKARBOKSİLİK ASİT DİANHİDRİT (PTCDA)

1912'de perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit dianhidritin (PTCDA) keşfedilmesi ile birlikte perilen türevlerinin sentezi hız kazanmıştır [6, 7]. PTCDA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir. PTCDA, perilen çekirdeğinin 3, 4, 9, 10 pozisyonlarında asit anhidrit grubu ihtiva etmektedir. PTCDA'nın anhidrit grubundaki oksijen atomunun güçlü elektron ilgisi nedeniyle, elektron yoğunluğu molekülün zıt uçlarına doğru çekilmekte ve molekülün gövde kısmında nispeten elektron eksikliği meydana gelmektedir. PTCDA'daki elektron yoğunluğu dağılımı, anhidrit ve gövde kısmında yüksek reaktiviteye neden olmaktadır. PTCDA, anhidrit gruplarından ve 1,6,7,12 karbonları üzerinden kolayca türevlendirilebildiklerinden dolayı perilen esaslı türevler için başlangıç molekülüdür.

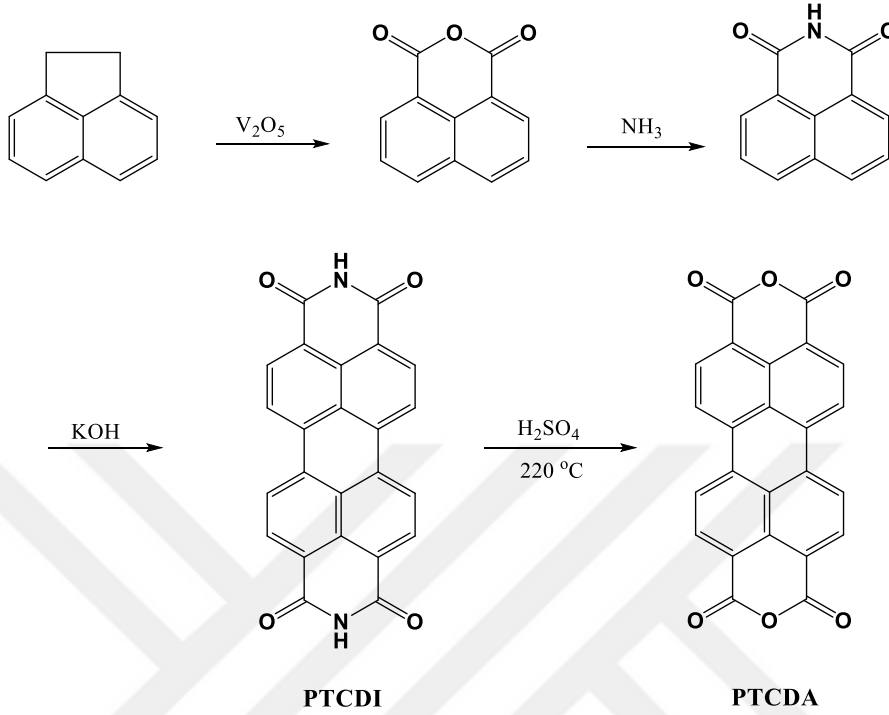
Şekil 2.2'de gösterildiği gibi PTCDA, genel olarak 2 imit (anhidrit grupları), 4 *orto* (2, 5, 8, 11 karbonları) ve 4 *bay* (1, 6, 7, 12 karbonları) üzerinden türevlendirilebilmektedir.



Şekil 2.2 PTCDA'nın kimyasal yapısı ve türevlendirme pozisyonları.

PTCDA'nın sentez yöntemi Şekil 2.3'de verilmiştir. Asenaften'in hava ile oksidasyonu sonucunda elde edilen naftalik anhidritin amonyakla işleminden geçirilmesi sonucunda 1,8-naftalen dikarboksilik asit imit elde edilmektedir. Perilen 3,4,9,10-tetrakarboksilik diimit (PTCDI), 1,8-naftalen dikarboksilik asit imitin kostik alkali (potasyum hidroksit, KOH) ile

erimiş tepkime karışımının hava oksidasyonu ile elde edilir. Daha sonra PTCDA, PTCDI katısının ~ 220 °C'de derişik sülfürik asit ile hidrolizi sonucunda elde edilir.



Şekil 2.3 PTCDA'nın sentez şeması.

2.3 PERİLEN DİİMİT (PDI) TÜREVLERİ

Perilen-3,4,9,10-*tetrakarboksilik* asit diimit (perilen diimit, PDI) türevleri, olağanüstü derecede çok yönlü, kararlı ve geniş bir yelpazede teknolojik uygulamalar için kullanılan organik bileşiklerdir. İlk olarak PDI'ler (*N,N'*-dimetil-PDI, Pigment Red 179) 1913'te Kardos tarafından keşfedilmiş ve mükemmel kimyasal, termal, foto ve hava dayanımları nedeniyle endüstriyel renklendiriciler (boyalar ve pigmentler) olarak kullanılmışlardır [6-8]. Başlangıçta, PDI'lerin kullanımı organik çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü nedeniyle endüstriyel pigmentlerle sınırlanmış ve yüksek floresan kuantum verimi ve foto-kararlılık gibi diğer mükemmel özellikleri 1959'a kadar keşfedilememiştir. PDI kimyasındaki sentetik ilerlemeler, yeterince iyi çözünürlüğe ve çeşitli ilginç özelliklere sahip bileşiklerle sonuçlanmıştır. Son yıllarda, PDI'ler organik elektronik ve fotovoltaik gibi gelişmekte olan birçok önemli uygulamada alanında yer bulmuşlardır.

Farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip PDI türevleri elde etmek için genel olarak imit-, bay- ve *orto*-pozisyonlarından türevlendirme veya bu türevlendirmelerin farklı kombinasyonları kullanılmaktadır.

PDI türevleri elde edilirken:

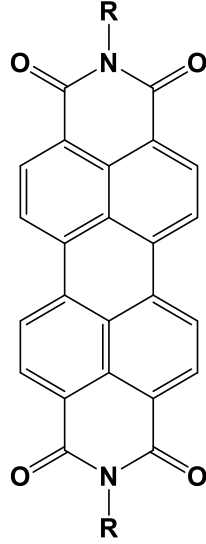
- İmit pozisyonlarından türevlendirilmesi büyük ölçüde çözünürlüğü ve katı-hal rengini değiştirmekte fakat optik veya elektronik özelliklerinin modifikasyonu açısından sınırlı kalmaktadır [6, 9].
- Bay pozisyonlarından (1, 6, 7 ve 12) türevlendirilmesi çözünürlüğü artırmanın yanı sıra optik ve elektronik özellikleri de değiştirmektedir [6, 10].
- *Orto* pozisyonlarından (2, 5, 8 ve 11) türevlendirilmesi PDI çekirdeğinin kimyasal modifikasyonu için düzlemselliğinin korunmasını sağlamaktadır [6, 11, 12].

Tez çalışması *orto* pozisyonlarında türevlendirmesini içermediğinden, sadece PDI'lerin imit ve bay pozisyonlarından türevlendirilmesi ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.3.1 İmit Pozisyonundan Türevlendirme

Perilen diimitler (PDI), PTCDA'nın imit pozisyonlarından alifatik veya aromatik birincil amin türevleri ile kondenzasyonu sonucunda elde edilen perilen türevleridir (Şekil 2.4). PDI'ler yüksek verim ile elde edilen ve kolay saflaştırılabilen yapılardır. PDI'in HOMO ve LUMO orbitalleri imit azot atomlarında düğüm noktalarına sahip olduğundan dolayı optik ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde etkilememekte fakat çözünürlüğünü büyük ölçüde imit pozisyonundaki gruplar belirlemektedir.

İmit pozisyonlarından küçük ve düz alkil zincirli gruplar ile türevlendirilmiş PDI'ler organik çözücülerde çözünmemektedir. Çözünmeyen, simetrik organik PDI yapılarına boya ve pigment endüstrisinde kullanılan Pigment Red 179, Pigment Red 149 örnek verilebilir [6].

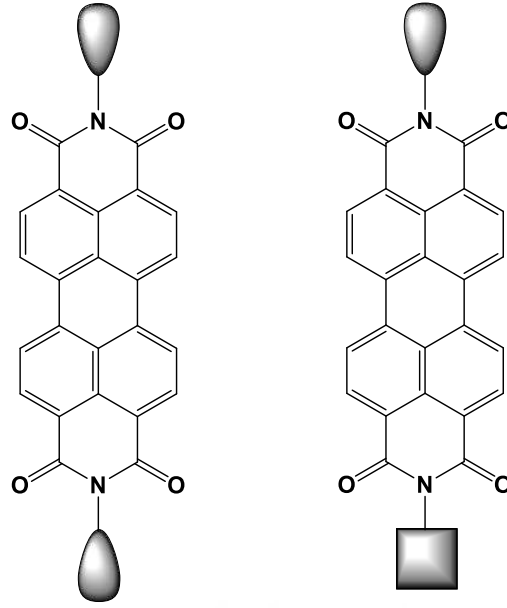


Şekil 2.4 PDI'in kimyasal yapısı.

Günümüzde düşük çözünürlüğe ve yüksek erime noktasına sahip PDI bazlı boyalar hazırlama ihtiyacı dışında, pigment endüstrisi için organik elektronik, fotovoltaiçler ve supramoleküler organizasyonlar gibi güncel uygulamalar için organik çözücülerde makul çözünürlüğe sahip PDI'lere gereksinim duyulmaktadır. Yüksek çözünürlüklü simetrik PDI'lerin hazırlanmasında en yaygın yöntem ilk olarak 1990'larda Langhals ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır [13]. PDI'in imit pozisyonları dallanmış alkil grupları ile türevlendirilerek PDI boyalarının çözünürlüğü geliştirilmiştir.

PDI'ler imit pozisyonlarındaki süstitüe gruplara göre ikiye ayrılmaktadır (Şekil 2.5) [6, 14]:

- Simetrik PDI: imit pozisyonlarında aynı grup süstitüe edilmektedir.
- Simetrik olmayan PDI: imit pozisyonlarında farklı iki grup süstitüe edilmektedir.

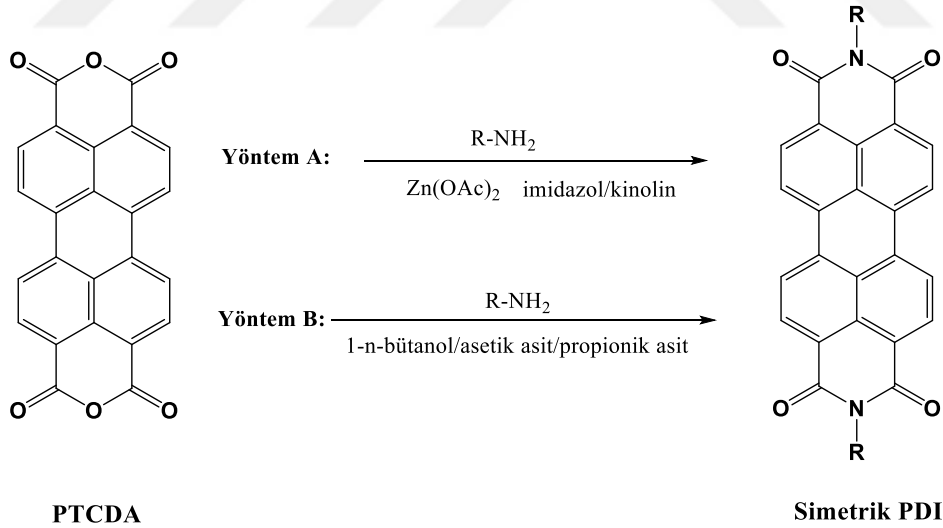


Simetrik PDI

Simetrik olmayan PDI

Şekil 2.5 Simetrik ve simetrik olmayan PDI.

PTCDA'yı imit pozisyonlarından simetrik olarak türevlendirerek çözünür PDI boyalar elde etmek için bilinen birçok yöntem geliştirilmiştir. Şekil 2.6'da en yaygın iki yöntem verilmiştir.



Şekil 2.6 Simetrik PDI'in sentez şeması.

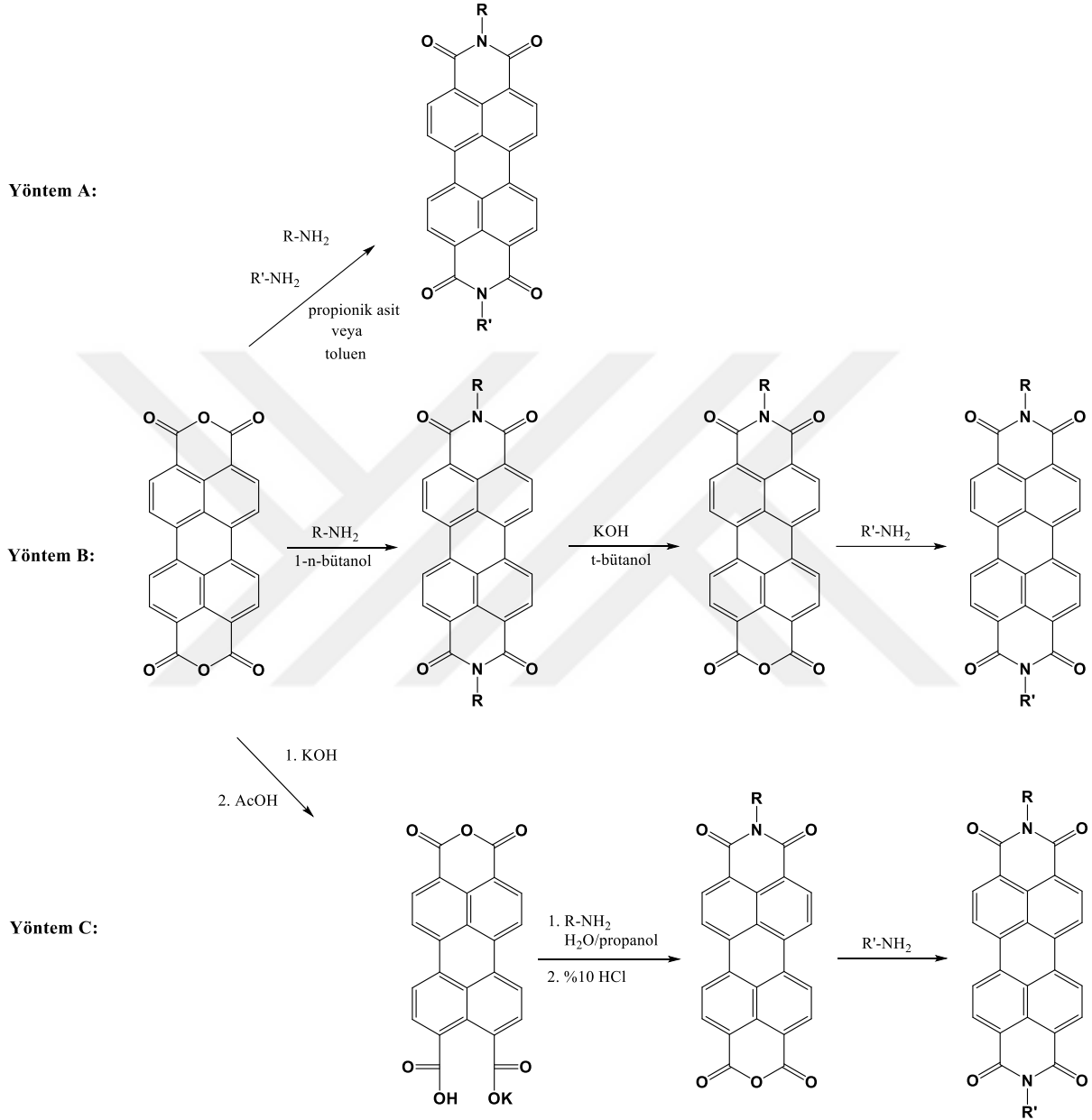
Simetrik PDI türevlerinin sentezi için en yaygın yöntem (Şekil 2.6, Yöntem A), PTCDA'nın aromatik anilin ve alifatik primer aminle, imidazol veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler içerisinde (k.n. > 160 °C) susuz Zn(OAc)_2 (% 10-30 molar oranlı) katalizörlüğünde yoğunlaşma reaksiyonudur. Bu reaksiyonların verimleri basit saflaştırma

işlemleri ile % 95'e yaklaşmaktadır [6, 13, 15, 16]. Simetrik PDI sentezi için bir diğer yaygın yöntem (Şekil 2.6, Yöntem B), PTCDA'nın (ya da PTCDA'nın bay pozisyon türevlerinin) primer aminler ile sıcak alkol (n-butanol gibi) ve ya karboksilik asit (asetik asit ve propionik asit gibi) içerisinde gerçekleşen yoğunlaşma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların verimleri % 90 üzerindedir [6, 13]. Yöntem B Yöntem A'ya kıyasla daha az yan ürün oluşturan bir reaksiyon olduğu için bay pozisyonundan türevlendirilmiş PTCDA'lardan PDI'ler hazırlamak için daha uygundur. Aynı yöntemler (Şekil 2.6, Yöntem A ve Yöntem B) ile perilen benzimidazol türevleri de elde edilebilmektedir [6, 13].

Simetrik olmayan PDI'ler (Şekil 2.5) imit pozisyonunda farklı iki süstitüent bulundurduğundan yapıya farklı özellikler kazandırmaya olanak sağlamaktadır. Simetrik olmayan PDI'leri özellikle düşük konsantrasyonlardaki çözeltilerde ilgili simetrik PDI'ler ile benzer absorpsiyon ve emisyon özellikleri gösterirler. Bunun nedeni, PDI'lerin imit pozisyonlarında yer alan HOMO - LUMO düğümlerinin PDI aromatik çekirdekler ile imit süstitüentleri arasındaki elektronik bağlantıyı en aza indirmesidir. Optik ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmeden PDI'lerin çözünürlüğü imit pozisyonlarına farklı gruplar dahil edilerek değiştirilebilir [15, 16].

Simetrik olmayan PDI türevlerini sentezlemek için yaygın üç yöntem Şekil 2.7'de verilmiştir. Yöntem A tek aşamalı sentez yöntemi iken, Yöntem B ve Yöntem C ise çok aşamalı sentez yöntemleridir. Şekil 2.7 Yöntem A'da tek aşamalı simetrik olmayan PDI sentezi verilmiştir. PTCDA'ya iki farklı primer amin yapısının eşzamanlı veya ardışık olarak eklenmesi ile reaksiyon gerçekleşmektedir. Amin grupları arasındaki aktiflik farklılıkları nedeniyle simetrik olmayan PDI ve ilgili amin türevlerinin simetrik PDI türevleri ile üç farklı ürün elde edildiğinden verim düşüktür ve saflaştırma işlemleri daha karmaşıktır. Genel olarak, simetrik PDI'ler, reaksiyon karışımına sadece bir eşdeğer veya daha az primer amin eklendiğinde bile her zaman baskın ürünlerdir [6, 16]. Şekil 2.7 Yöntem B'de simetrik olmayan PDI'lerin sentezi ilgili simetrik PDI boyalarının hazırlanması ile başlamaktadır. Simetrik PDI'lerin hidrolizi, % 50 verimle ilgili perilen monoimit monoanhidrit bileşiklerini vermektedir. Perilen monoimit monoanhidrit türevinin ikinci bir amin veya anilin ile imidizasyon reaksiyonu ile istenen simetrik olmayan PDI'ler elde edilmektedir [6, 16]. Şekil 2.7 Yöntem C'de simetrik olmayan PDI'lerin sentezi PTCDA'nın hidrolizinden elde edilen perilen monoanhidrit tuzu ile başlamaktadır. Ardışık olarak, perilen monoanhidrit tuzuna bir amin veya anilin ekledikten sonra elde edilen perilen monoanhidrit monoimit bileşiğine ikinci bir amin veya anilin

eklenerek istenen simetrik olmayan PDI yapıları elde edilir [6, 16]. Bir perilen monoimit monoanhidrit bileşiğinin, PTCDA'dan ilgili primer amin ile direkt olarak sentezlenmesi kontrol edilebilen bir tepkime olmadığından ve farklı izomerler verdiği için kolay değildir.



Şekil 2.7 Simetrik olmayan PDI'in sentez şeması.

2.3.2 Bay Pozisyonundan Türevlendirme

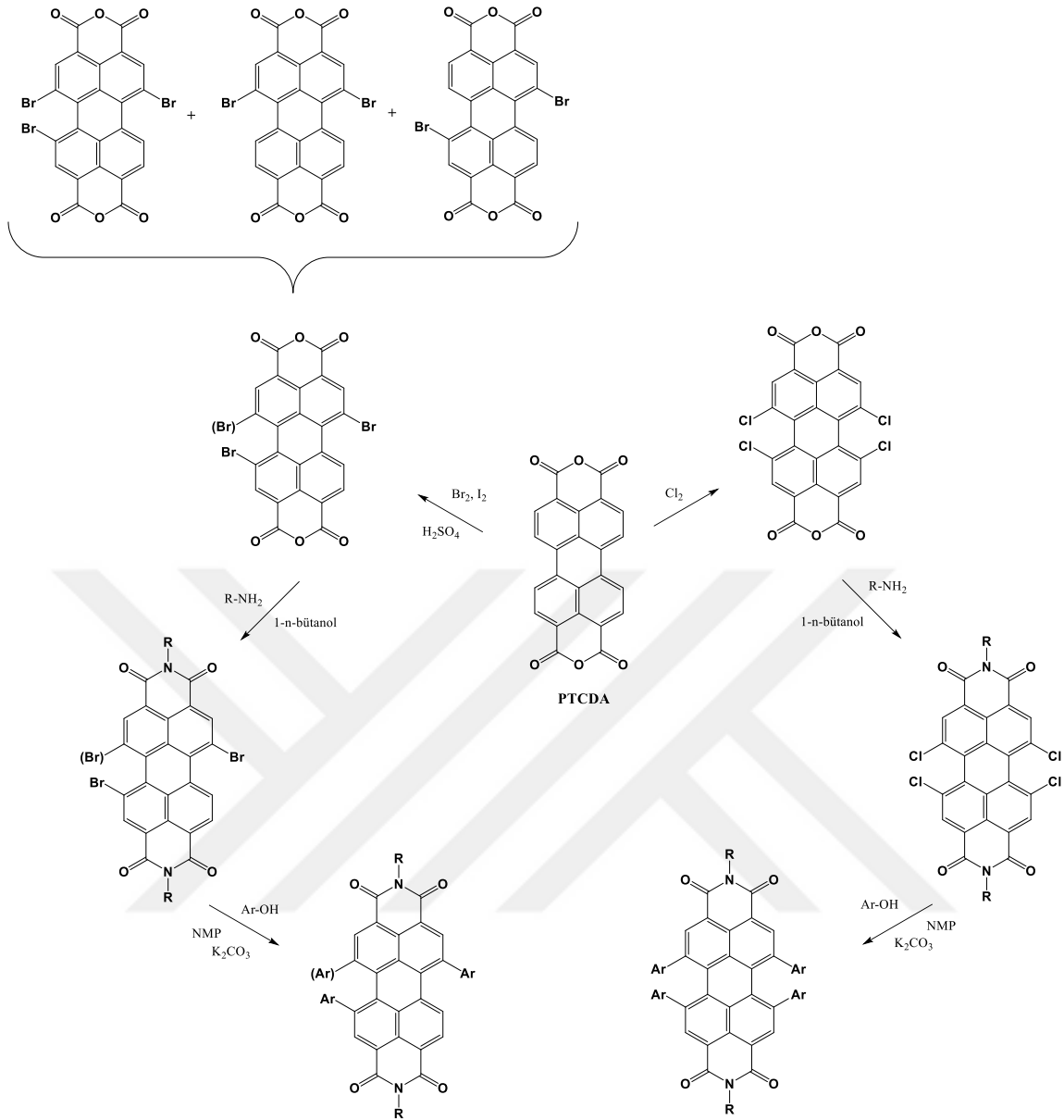
PDI aromatik çekirdekleri “bay” pozisyonundan (1, 6, 7, 12 pozisyonları) (Şekil 2.2) türevlendirilerek imit pozisyonlarına ek olarak diğer fonksiyonel gruplar eklenerek yeni ve karmaşık sistemler oluşturabilme ek özellikler kazandırma olanağı sağlamaktadır. PDI'in bay

pozisyonlarından türevlendirmenin perilen çekirdeğine elektron verici veya elektron alıcı gruplar takılması sonucunda elektrokimyasal, optik ve elektronik özelliklerinin değiştirmenin yanı sıra güçlü π - π etkileşimlerini kırarak genel organik çözücülerdeki çözünlüğü artırmaktadır.

PDI'lerin bay pozisyonundan türevlendirilmesi ilk olarak 1980'lerin sonlarında Seyfold ve BASF çalışanları tarafından geliştirilmiştir. Yapılan çalışmada, nükleofilik süstitüsyon yoluyla *tetrakloro*-bay-süstitüe edilmiş PDI bay pozisyonlarındaki klor atomlarının yerine dört fenoksi grubu dahil edilmiştir.

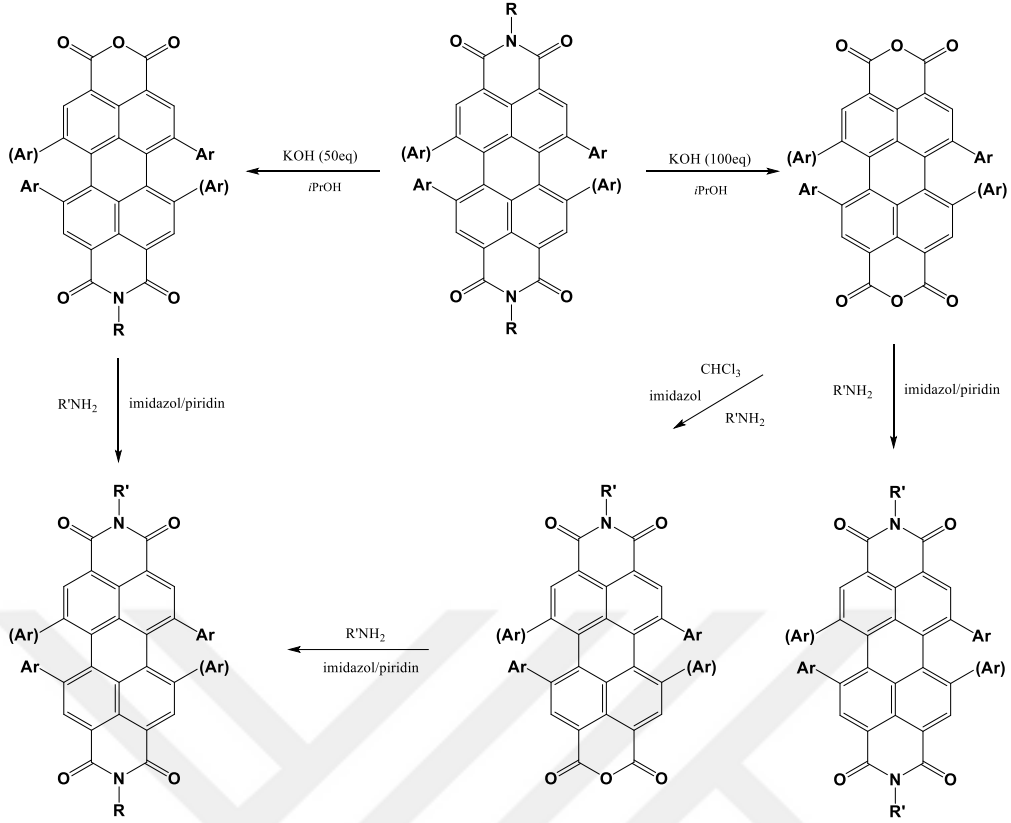
PTCDA'nın dört kat klorlanması prosedürü bilinirken, PTCDA'nın bromlanması ile dibromo-bay süstitüe PTCDA'yı ve daha sonrasında dibromo süstitüe edilmiş PDI'lere dönüştürülebileceği keşfedilmiştir. İlk olarak 1997'de BASF, perilen dianhidrit'in brominasyonu ve ardından bromlu ürünün imidizasyonunun yanı sıra bisimitlerde fenoksi ve alkin grupları tarafından brom atomlarının süstitüsyonu için bir prosedür açıklamıştır [10, 17]. PTCDA'nın brominasyonu PTCDA'nın klorinasyonundan daha karmaşıktır, çünkü bir veya üç kat brominasyon ürünleri ve önemli miktarlarda (~%10-20) ikinci bir dibromo-yer değiştirmiş regioizomer (1, 6-dibromo-PDI) oluşmaktadır (şekil 2.8). Ayrıca, son dibromo-PTCDA'lardan her dibromo-bay süstitüe PDI regioizomeri, ürün karışımından kolaylıkla saflaştırılmaz ve sadece proton NMR spektroskopisi kullanılarak tespit edilebilir. Bu nedenle elde edilen reaksiyon karışımı imit pozisyonlarına alkil grupları takıldıktan sonra kolaylıkla ve yüksek verimle saflaştırılır [10].

Bay pozisyonlarındaki halojenler NMP içerisinde K_2CO_3 varlığında fenoksi grupları ile değiştirilmektedir (şekil 2.8) [18].



Şekil 2.8 Bay pozisyonundan modifiye PDI'in sentez şeması.

Bay süstitüe simetrik ve simetrik olmayan PDI'lerin sentezi için tez çalışmasında tercih edilen yöntemler Şekil 2.9'da verilmiştir. PDI'ten dianhidrit için 100 eq, monoanhidrit için 50 eq KOH'in izopropanol içerisinde kaynatılması ile bay-süstitüe dianhidrit ve monoanhidrit yapıları elde edilir [10]. Bay-süstitüe dianhidrit yapısını imidazol/piridin içerisinde ilgili amin varlığında 120 °C'de kaynatılarak simetrik bay-süstitüe PDI elde edilir [19, 20]. Genellikle imit pozisyonunu aromatik gruplar ile türevlendirmek için kullanılmaktadır. Bay-süstitüe dianhidrit yapısını imidazol ve kloroform içerisinde ilgili amin varlığında kaynatılarak monoanhidrit PDI elde edilir [21]. Monoanhidrit PDI yapısını imidazol/piridin içerisinde ilgili amin varlığında 120 °C'de kaynatılarak simetrik olmayan bay-süstitüe PDI elde edilir [19, 20].



Şekil 2.9 Bay pozisyonundan modifiye simetrik ve simetrik olmayan PDI'in sentez şeması.

2.4 PDI'LERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

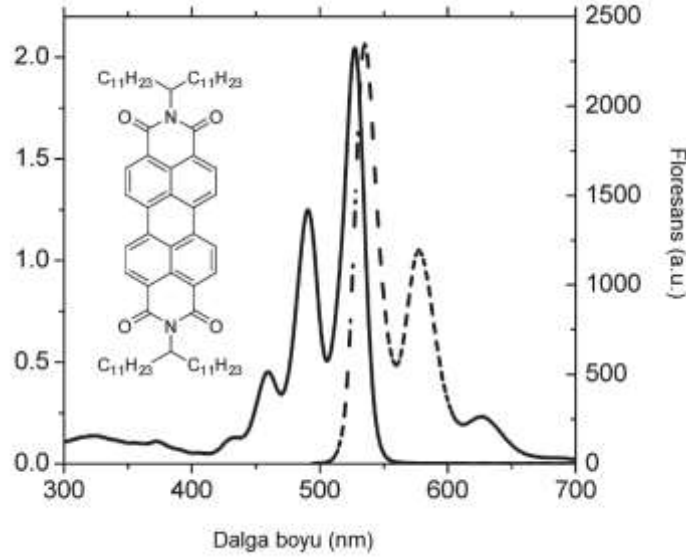
PDI türevleri ilginç absorpsiyon, emisyon, redoks ve diğer fiziksel özelliklerin kombinasyonunu sergilediklerinden, OPV'ler ve OFET'ler de dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanları için ilgi çekici materyallerdir [6, 15].

2.4.1 PDI'lerin Optik Özellikleri

PDI'ler, yüksek erime noktalarına ve mükemmel foto- ve termal kararlılığa sahip çoğu kırmızı olmakla birlikte, turuncu, kestane rengi, mavimsi siyah ve hatta siyah renkli katılardır [6, 7, 15].

PDI çekirdeğindeki genişletilmiş konjugasyon, UV-Vis spektrumunun görünür kısmında güçlü bir soğurmaya (400 - 600 nm) ve ortak organik çözücüler içinde absorpsiyonun bir ayna görüntüsü olacak şekilde güçlü bir sarı-yeşil floresan sergilerler (Şekil 2.10). Yüksek absorpsiyonlu molar katsayıları ve floresan kuantum verimleri, uzun singlet-uyarılmış durum ömür süreleri ve küçük bir Stokes kayması (yaklaşık 10 nm) ile mükemmel organik boyalar

grubu olarak kabul edilir [6, 15, 16]. Sübstitüe edilmemiş PDI'lerin elektronik geçişleri ağırlıklı olarak HOMO - LUMO geçişleridir [15].



Şekil 2.10 PDI'in toluen içerisindeki UV-Vis absorpsiyon ve emisyon spektrumları [6].

İmit pozisyonlarındaki gruplarının değiştirilmesiyle absorpsiyon ve emisyonunda en fazla 5 nm'lik bir değişim gözlemlenmektedir. Bunun yanında, bay pozisyonlarındaki sübstitüentler, PDI'lerin π -orbital ve bay pozisyonu üzerindeki grup arasındaki güçlü elektronik bağlanma nedeniyle PDI'lerin absorpsiyon ve emisyon spektrumları üzerinde daha belirgin bir etki gösterirler. Sonuç olarak, imit substitüsyonu çoğunlukla agregasyonu önlemek daha sonra çözünürlüğü arttırmak için avantajlıdır. Bay substitüsyonu ile PDI'lerin yüksek floresan kuantum verimi, küçük solvatokromizm ve yüksek foto-kararlılık gibi olumlu özellikleri muhafaza ederken çok daha iyi bir çözünürlük sergiledikleri de görülmektedir [15, 22].

PDI'in bay pozisyonlarına elektron verici grupların sübstitüsyonu sonucunda 150 nm üzerinde kırmızıya (batokromik) kayma nedeniyle daha belirgin spektral değişiklikler gösteren katı halde ve çözelti içerisinde koyu yeşil renk veren PDI türevleri oluşur. Yakın kızılötesi (NIR) bölgede sadece zayıf emisyon gözlemlenebilir. Böyle büyük bir spektral kayma, amino grubundan PDI'e iç yük transfer (ICT) karakteriyle ilişkilidir. Bu PDI türevlerinde solvatokromizm gözlenir ve floresan kuantum verimleri büyük ölçüde azalır [15, 23, 24]. Aksine, elektron çeken gruplar bay pozisyonunu takılırsa sınırlı spektral değişiklikler ve solvatokromizm etkisi gözlemlenir; çünkü bu tür σ -alıcıların genel olarak LUMO ve HOMO seviyelerinin ikisini de düşürür ve bu sistemlerde belirli bir ICT mevcut değildir [10, 15, 25, 26]. Genellikle, σ -alıcılar LUMO'yu

HOMO'dan daha fazla kararlı yaptığundan, bu bileşikler için absorpsiyon ve emisyon spektrumları üzerinde birkaç nanometre kırmızıya kayma gözlemlenir. Ayrıca, bay pozisyonlarında elektron çeken sübstitüentler içeren PDI'ler için FQY'de sınırlı bir değişim gözlemlenmektedir.

2.4.2 PDI'lerin Redoks Özellikleri

Bay pozisyonundan modifiye edilmemiş PDI'ler iyi elektron alıcılarıdır, çözelti içinde kolayca indirgenir ve oldukça zor oksitlenirler [6, 15].

Genel olarak, PDI'ler C60 ve türevleriyle karşılaştırılabilir bir birinci indirgeme potansiyeli sergiler, bu da onları daha düşük ışık hasadı ve kolay kimyasal modifikasyon yanında nispeten daha düşük maliyetle fulleren türevlerinin yerine fotovoltatik uygulamalar için ilgi çekici alıcılar haline getirmektedir [6, 15].

İmit pozisyonlarındaki sübstitüentler optik davranışlarında olduğu gibi, PDI'lerin çözelti içindeki redoks özelliklerini de çok fazla etkilememektedir [6, 15, 27]. Ancak, bay pozisyonundaki sübstitüentlerin redoks potansiyelleri üzerinde belirgin etkileri vardır [6, 15, 28-30].

Bay pozisyonlarındaki elektron çeken gruplara sahip olan PDI'ler, daha kolay indirgenir ve modifiye edilmemiş PDI bazlı bileşiklerden çok daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahiptir. Redoks özelliklerinde meydana gelen bu değişiklik esas olarak elektron çeken gruplarının indüktif etkisinden kaynaklanmakta olup, bu da hem HOMO'ların hem de LUMO'ların enerjisini benzer bir seviyeye indirerek PDI'leri kararlı hale getirmektedir. Bununla birlikte, bay pozisyonlarında elektron verici grupları ile tersine çevrilebilir bir oksidasyon dalgası gözlemlenebilir ve malzemenin indirgenme potansiyeli, amino grubunun elektron verici etkilerine bağlı olarak daha negatif olur [6, 15, 27]. Bay pozisyonlarındaki konjuge sübstitüentlere sahip PDI türevleri, genellikle, π -donör veya π -akseptör gruplarının bağlanıp bağlanmadığına bakılmaksızın, sübstitüe edilmemiş PDI'lere kıyasla daha kolay bir şekilde indirgenir. Bu, konjuge sübstitüentlerin çekirdek bölmelerinde yer alması nedeniyle, konjugasyonun uzamasından kaynaklanmaktadır [31].

PDI'lerin çeşitli optik ve elektriksel özellikler için hazırlanmasına yönelik çalışmalar, PDI'lerin bay pozisyonlarında fonksiyonel gruplar süstitüsüyonu ile gerçekleştirilmiştir. İmit pozisyonundaki süstitüentlerin PDI'lerin optik ve redoks özellikleri üzerinde sadece sınırlı bir etki gösterdiğinden, imit pozisyonlarına çözünlüğü ayarlamak için çeşitli fonksiyonel gruplar eklenmiştir. Şu anda, her iki yaklaşımın da PDI tabanlı OFET'lerin ve OPV'lerin cihaz performansını iyileştirmede etkili olduğu gözlemlenmiştir [6, 32-35].

2.4.3 PDI'lerin Donör-Akseptör Özellikleri

Görünür ışığı absorbe eden ve enerji-elektron transferine maruz kalan çeşitli donör-akseptör bazlı boyalar içeren karmaşık sistemler fotovoltaik ve optoelektronik cihazlarda ki potansiyel uygulamalarından dolayı hazırlanmıştır [36-38].

Yapı taşları ftalosiyeninler, porfirinler, metal kompleksleri ve fullerenler olan birçok fotoaktif molekül çeşitli donör-akseptör temelli sistemler oluşturmak için araştırılmıştır. Bu molekülerin çoğu, D-A sistemlerinde sadece belirli bir rolü etkili bir şekilde oynamalarını sağlayan belirli özelliklere sahiptirler. Örneğin ftalosiyeninler ve porfirinler, sadece etkin elektron donör olarak en uygun adayken fullerenler etkili elektron akseptör olarak kullanılırlar [36-39].

Kromoforların moleküler özelliklerini önemli ölçüde ayarlamak çoğunlukla çok zordur. Bu anlamda, PDI'lerin optik ve elektrokimyasal özelliklerinin uygun şekilde ayarlanabilmesi sayesinde çok yönlü olduğu kanıtlanmıştır. Sonuç olarak, bu çok yönlü kromoforlar, sadece elektron-akseptör olarak değil, aynı zamanda bir elektron-donör olarak da D-A bazlı sistemlerde kullanılmıştır.

PDI'lerin güçlü absorpsiyon ve yüksek elektron-akseptör özelliklerinden yararlanarak, donör-akseptör temelli sistemlerde foto-indüklenmiş elektron transferini incelemek için yaygın şekilde uygulanmıştır [23, 40-44]. Son yıllarda, PDI'lere elektron-dönor konjuge sistemlerin bay pozisyonları yoluyla takılması ile kuvvetli elektron-dönor sistemler oluşturulmuştur [10, 24, 45, 46].

2.4.4 PDI'lerin Supramoleküler Organizasyon Özellikleri

PDI türevleri supramoleküler organizasyonlarda fonksiyonel moleküler yapıların oluşturulması için π - π istiflenmesi, hidrojen bağlama ve / veya metal-ligand-koordinasyonu gibi etkileşimler kullanılmaktadır. PDI boyalarının moleküler öz-oluşum (self-assembly) teknikleri kullanılarak ilginç optik ve elektriksel özelliklere sahip yeni malzemeler elde edilebilmektedir [6, 15].

Öz-oluşum, bileşenlerin, ayrı ya da bağlantılı, kendiliğinden sıralanmış termodinamik kümeler oluşturduğu bir süreçtir. Dahası, belirli özelliklere sahip birçok yararlı yapı, molekül ölçeğinden daha büyük olan ve sadece moleküller arası labil kimyasal bağlar oluşturarak düzenlenmiş maddelerdir. Bununla birlikte, kendiliğinden bir araya getirilerek, tek molekülden çok daha karmaşık özelliklere sahip olan moleküler öz-oluşum yapılarını oluşturabilirler. Çeşitli fonksiyonel grupların tanıtılması, molekülün, hidrojen bağlanması, elektrostatik (iyon-iyon, iyon-dipol, ve dipol-dipol) etkileşimleri, van der Waals etkileşimleri, hidrofobik-hidrofilik faz ayrımları, π - π etkileşimleri gibi moleküller arası fiziksel etkileşimler yoluyla sıralı bir düzenlemede pozisyonlarını ayarlamalarına neden olabilir [47].

Geçiş metal iyonlarıyla organik ligandların öz-oluşumu, supramoleküler yapılar için güçlü bir yöntemdir [48]. Öz-oluşum teknikleri kullanılarak işlevselleştirilmiş PDI'ler ile farklı türde nanoyapılar veya daha büyük nesnelere erişilebilir hale gelmiştir. PDI bazlı supramoleküler yapıların oluşturulmasında metal-koordinasyonu ve hidrojen bağı ile öz-oluşum örnekleri ilgi çekmektedir [6, 15, 49, 50]. Farklı büyüklükteki mimarileri inşa etmek için böyle bir yaklaşımın basitliği, zaman alıcı, çok aşamalı organik senteze daha az ihtiyaç duyulmasıyla çekicidir.

2.5 PDI'LERİN KULLANIM ALANLARI

PDI'ler temelde koyu kırmızı ve menekşe pigment olarak yüksek performanslı pigmentler olarak kullanılmışlardır. Pigment Red 179, Pigment Red 178 ve Pigment Red 149 (Şekil 10) 1950'den bu yana endüstriyel olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır [6].

PDI'lerin önemli endüstriyel pigmentler olarak kullanılmalarına ilaveten yüksek flüoresans kuantum verimi, yüksek fotokimyasal stabilite ve güçlü elektron-akseptör gibi başka özellikler sergilemeleri birçok başka uygulama alanında kullanılmalarına olanak sağlamaktadır.

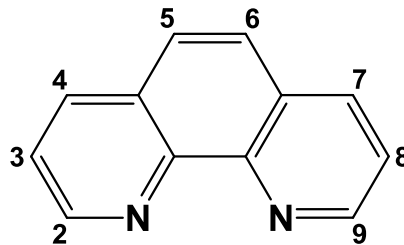
PDI'ların çeşitli uygulama alanları aşağıda verilmiştir.

- Organik alan etkili transistörler (OFET'ler) [23, 25, 27, 29, 34, 51-53]
- Organik fotovoltaiik hücreler (OPV'ler) [33, 34, 53-55]
- Floresan güneş kollektörleri [56]
- Elektrofotografik cihazlar [57]
- Boya lazerleri [58, 59]
- Organik ışık verici aletler (OLEDs) [60-62]
- Optik güç sınırlayıcıları [6, 63]
- Boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC) [21, 64]
- Biyo etiketleme [65-68]
- DNA metalinterkalasyonu [69]

2.6 1,10-FENANTROLİN VE METAL KOMPLEKSLERİ

Fenantrolinler, diazafenantren analogları olarak sterollerde (seks hormonları, kardiyak glikozitler, safra asitleri ve morfin alkaloidleri) bulunan polisiklik aromatik hidrokarbonlardır. Azot-donör heterosiklikler arasında, phen halka sistemi yapısal bir model olarak hem sentetik hem de tıbbi kimyacılar tarafından büyük ilgi gören, doğal ve biyolojik olarak önemli birçok üründe (özellikle alkaloidlerde) bulunan organik moleküllerdir [70].

1,10-fenantrolin (phen) (Şekil 2.11), sertlik, düzlemsellik, aromatiklik, baziklik ve şelat yapıcı yeteneği gibi çeşitli yapısal ve kimyasal özellikleri nedeniyle malzeme bilimi ve birçok kimya alanında özel ilgi görmektedir [71]. Phen ve türevleri önemli bir şelat yapıcı ligandlar sınıfını içerir ve N-donör yetenekleri nedeniyle önemli Lewis bazlarıdır [72].



Şekil 2.11 1,10-fenantrolin yapısı ve numaralandırılması.

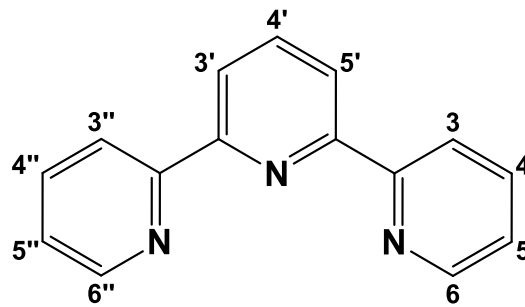
Phen ve türevleri *o*-fenilendiaminlerden sentezlenmektedir [73]. Phen türevlerinin geleneksel sentezi, bir oksidasyon maddesi (Skrap Reaksiyonu) varlığında gliserol ve sülfürik asit kullanılarak *o*-fenilendiaminlerin çift siklizasyonu ile gerçekleşir [70, 73]. Genel olarak, phen türevleri, basit ve uygun yöntemler kullanılarak, düşük maliyetli, kolayca temin edilebilen ticari reaktiflerden yüksek verimlerle sentezlenmiştir.

Phen ve türevleri pek çok metal iyonunu koordine etme kabiliyetinden dolayı, metal kompleksleri içeren birçok işlemde sıklıkla kullanılmaktadır. Phen türevleri çeşitli teknolojik ve tıbbi uygulamalarda önemli rol oynayan çok sayıda metal kompleksleri için önemli heterosiklik ligandlar olarak kullanılmışlardır. Phen'lerin çeşitli uygulama alanları aşağıda verilmiştir.

- Elektrolüminesans malzemeler [74, 75]
- Organik ışık yayan cihazlar (OLED) [76]
- Organik yarı iletkenler [77]
- DNA etkileşimi [71, 78]

2.7 2,2':6,2''-TERPİRİDİN VE METAL KOMPLEKSLERİ

2,2':6,2''-Terpiridinler (tpy) (Şekil 2.12) metal iyonlarına karşı çok yüksek bağlanma afinitesine sahip N-heterosiklikler arasındadır [79]. Terpiridinler, ilk olarak 1931'de Morgan ve Burstall tarafından izole edilmiştir [80]. Piridin ve kuru FeCl₃'ün 340 °C'de 36 saat boyunca 50 atm'de ısıtılarak elde edilmiş ve Fe (II) iyonu eklenmesi ile bir metal kompleksi oluşumunun ilk belirtisini gösteren mor bir renk gözlenmiştir.



Şekil 2.12 2,2':6,2''-terpiridin yapısı ve numaralandırılması.

Tpy çeşitli geçiş metalleri ile oktahedral, kare-düzlem veya bipiramidal metal kompleksleri oluşturan supramoleküler yapılarıdır. Tpy'nin benzersiz fotofiziksel, elektrokimyasal, manyetik, optik özellikleri ve biyolojik aktivitelerini geliştirmek için çok çeşitli geçiş metalleri ve lantanidler ile metal kompleksleri üzerine önemli araştırmalar yapılmıştır.

Bu önemli özelliklerden dolayı, tpy-metal komplekslerinin potansiyel uygulama alanları aşağıda verilmiştir.

- Boya duyarlı güneş hücresi (DSSC) [81, 82]
- Fotosensitizer [83]
- Fotokatalizör [84]
- Lüminesans kemosensör [85, 86]
- Işık yayan diyotlar (LED) [87]
- DNA etkileşimi [88]
- Anti-tümör [89]
- Anti-mikrobiyel [90]

2.8 PLATİN(II) VE PALLADYUM(II) KOMPLEKSLERİ

Platin(II) ve palladyum(II) kare-düzlemsel d^8 komplekslerinin, sergiledikleri spektroskopik ve fotofiziksel özellikler nedeniyle son zamanlarda yoğun ilgi uyandırmaktadır [91]. Pt(II) ve Pd(II) komplekslerinin kimyası çok benzerdir, fakat Pd(II) kompleksleri daha yüksek reaktivite gösterir [92]. Platin ve palladyum tpy kompleksleri ilk olarak Morgen ve Burstall tarafından sentezlenmiştir [93].

Metal-ligand etkileşimleri diğer kovalent olmayan bağlardan daha güçlüdür. En belirgin örneklerden biri olan Pt(II) ve Pd(II) kompleksleri, mükemmel bir *cis*-geometrisine sahip metal merkezi etrafında 90° 'lik bağ açlarına sahip dört köşeli kare-düzlem yapılar oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [48].

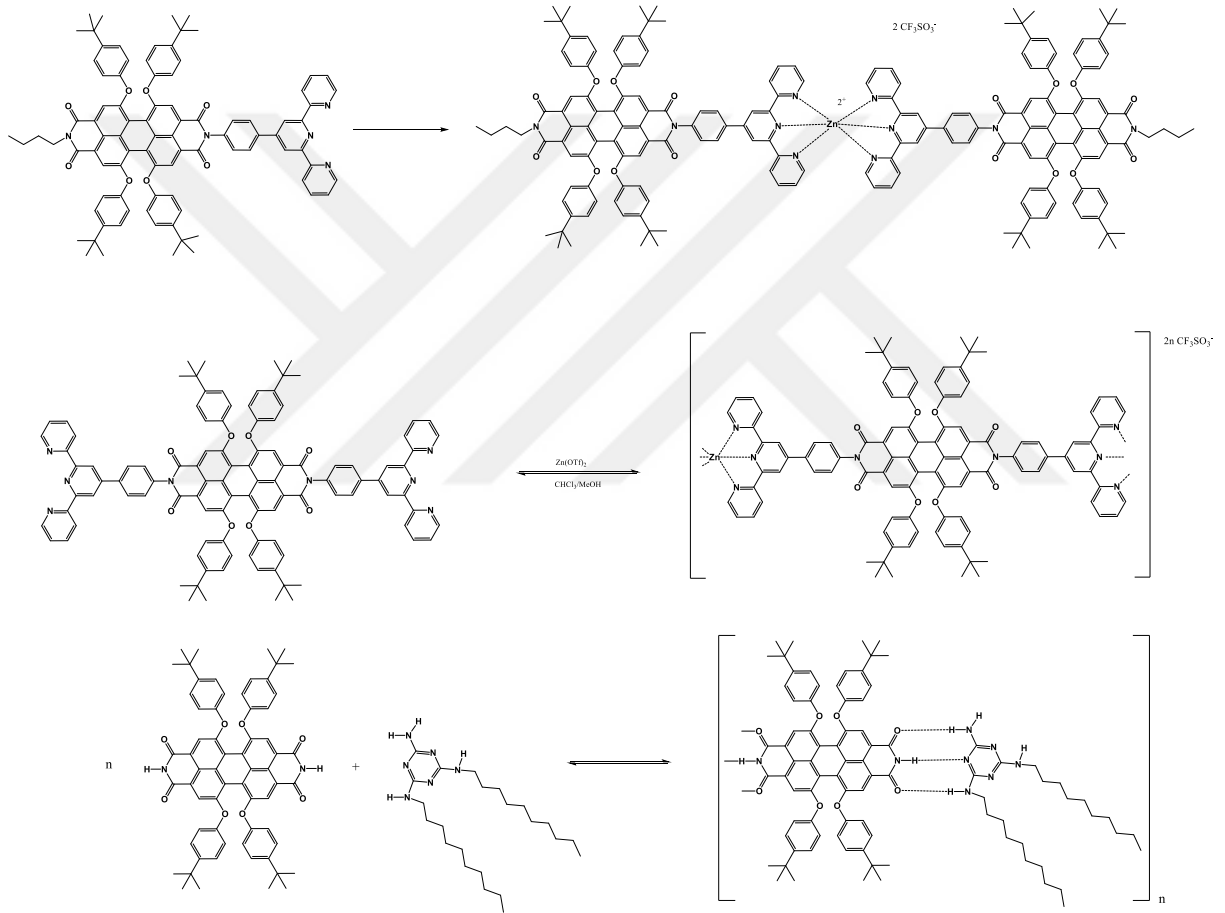
Platin (II) koordinasyon bileşiklerinin uygulama alanları aşağıda verilmiştir [94].

- Organik ışık yayan cihazlar (OLED) [95, 96]
- Lineer olmayan optikler [97, 98]

- Güneş enerjisi dönüşümü [99, 100]
- Lüminesans algılama materyallerinde [101]

2.9 LİTERATÜR TARAMASI

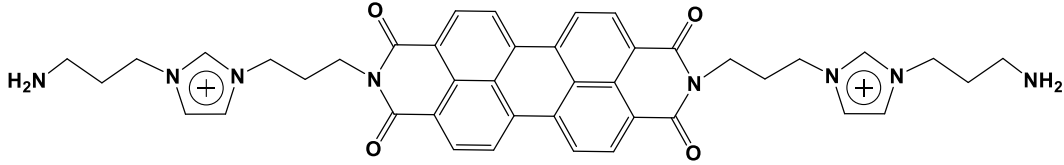
PDI moleküllerin supramoleküler organizasyonu π - π etkileşimleri, hidrojen bağı ve metal koordinasyonu gibi çok fazla ilgi çeken konulardır. Supramoleküler etkileşimler sayesinde çok değişik mimarilerde bileşikler hazırlanmaktadır.



Şekil 2.13 Metal-koordinasyon ve hidrojen bağı ile oluşan supramoleküler yapılar.

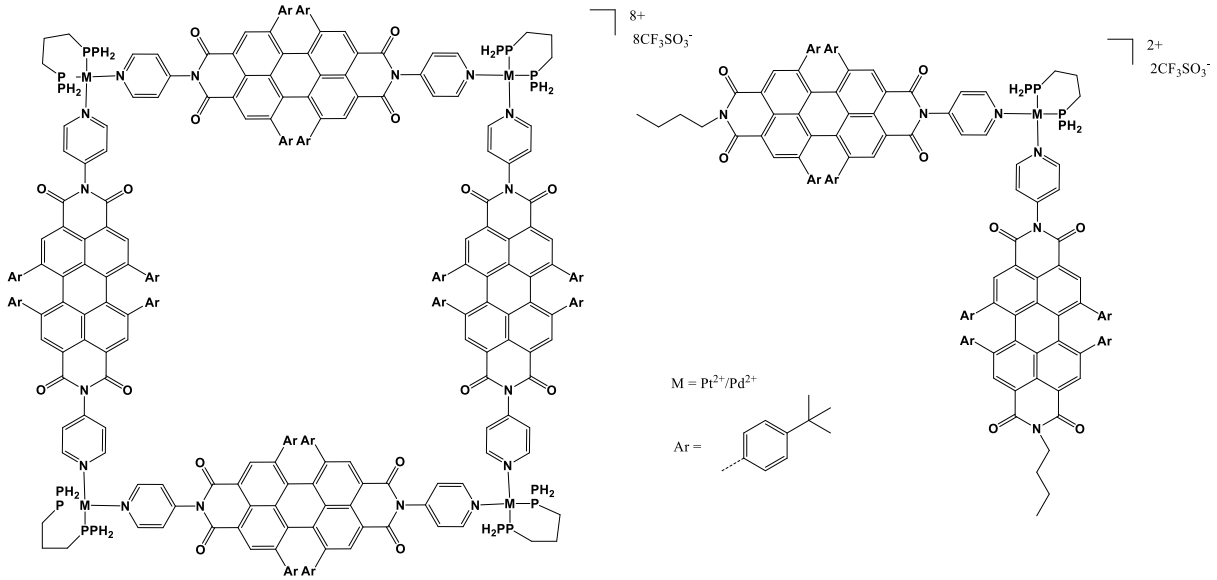
Dobrawa ve arkadaşları tarafından simetrik ve simetrik olmayan şekilde 2,2':6',2''-terpiridin ile modifiye edilmiş PDI ve çinko kompleksleri sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir [49]. Şekil 2.13'de verilen moleküller foto-indüklenmiş elektron transferi (ET) alanındaki fizikokimyasal temeller üzerine yapılan araştırmalara ışık tutmaktadır. Ayrıca, ET kullanılarak PDI-esaslı OPVs ve yük-transfer optik sınırlayıcılar geliştirilmektedir.

PDI türevleri aktif tabakalar olarak n-kanal alan-etkili transistör (OFET) için kullanılan en çekici moleküllerdir. Floralkil-substitüe-PDI vakum-depozitli OFET uygulanmasında bu cihazın elektron hareketliliğinin $0,72 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ (vakumda) ve $0,51 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$ (havada) olduğu ölçülmüştür. Bunlar n-kanal OFET'ler için çok iyi materyallerdir. BHJ solar hücrelerde en yaygın kullanılan akseptör moleküllerdir. Çünkü elektron ilgileri yaklaşık $3,9 \text{ eV}$ seviyesindedir [6, 102].



Şekil 2.14 İmidazol modifiye PDI.

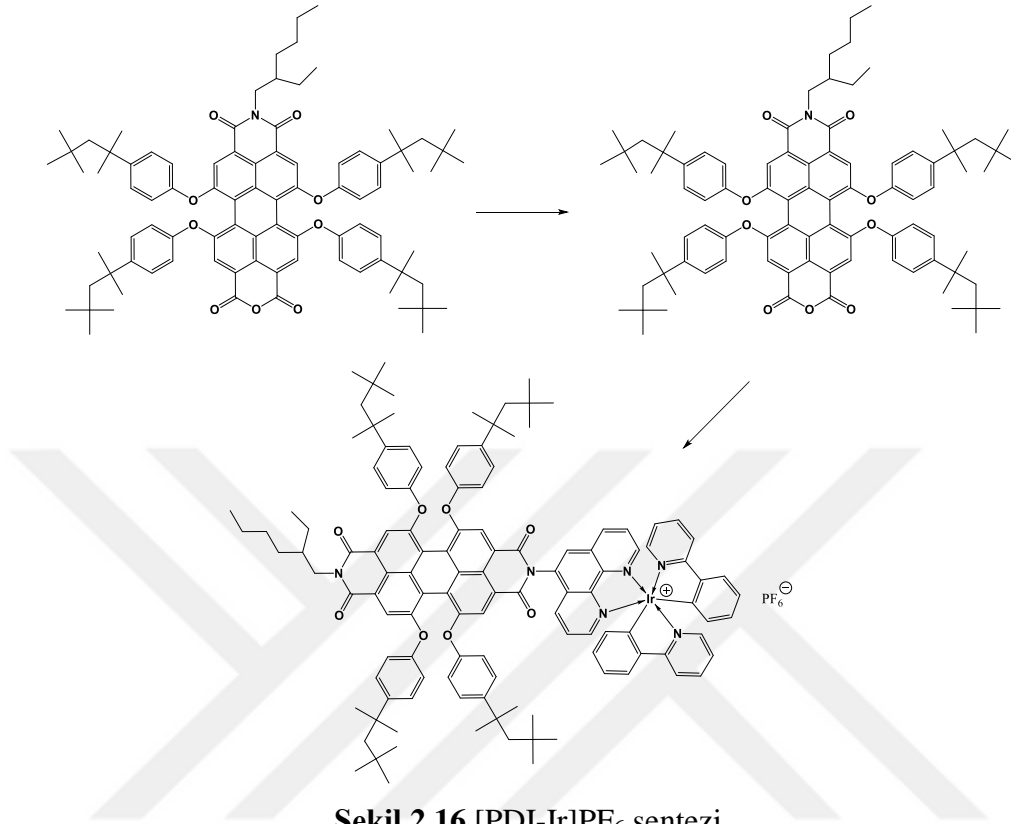
Niu ve arkadaşları imit pozisyonlarından 1-propilimidazol süstitüe edilmiş suda çözünen PDI sentezlemişlerdir. Şekil 2.14'te verilen PDI imidazol türevi pH sensörü olarak biyolojik uygulamalarda çalışılmıştır. Çalışmada yapının biyolojik uygulamalarda pH ve glukoz seçici olarak umut verici olduğu gözlenmiştir [103]. Ayrıca molekülün DNA biosensör uygulamalarında da umut verici sonuçlar elde edilmiştir [104].



Şekil 2.15 Supramoleküler Pt(II)/Pd(II)-PDI.

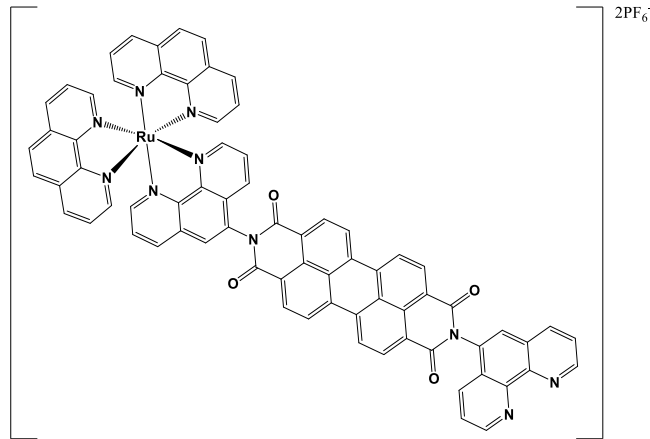
Würthner ve arkadaşları supramoleküler koordinasyon bağlanma yolu ile Pt(II) ve Pd(II)-fosfin birimleri ile moleküler yapılar elde etmişlerdir. Bu yapıların optik, elektrokimyasal ve

spektroelektrokimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmada; yapının redoks ve fotokatalitik uygulamalar için ideal olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.15) [48, 102].



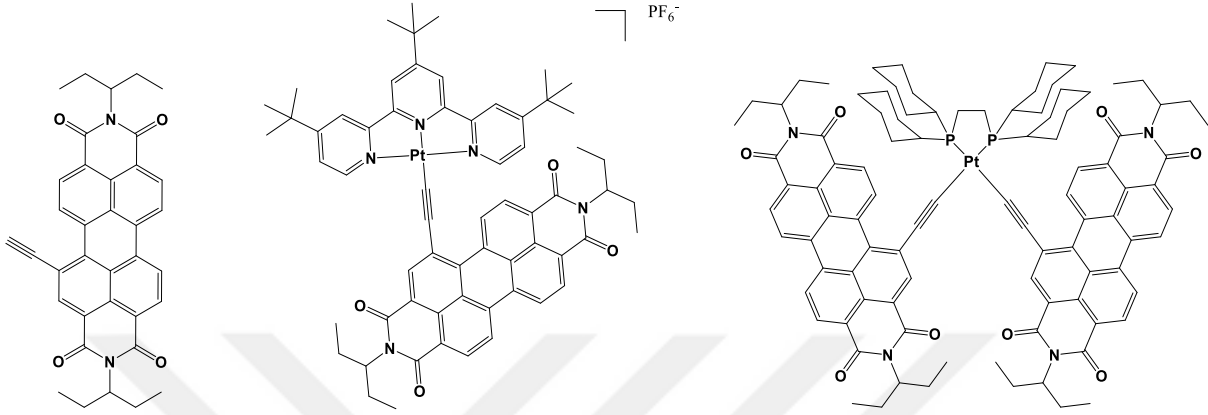
Şekil 2.16 [PDI-Ir]PF₆ sentezi.

Costa ve arkadaşları simetrik olmayan şekilde phen ile modifiye edilmiş PDI'in iridyum kompleksi sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. LEC (Işık yayan elektrokimyasal hücre) uygulamaları koyu kırmızı bölgede yüksek harici EL (electroluminescence) verimliliği gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.16) [60].



Şekil 2.17 [Ru(II)(phen)₂(pPDIp)]²⁺ kompleksi.

Santos ve arkadaşları simetrik olarak phen ile modifiye edilmiş PDI'in Ru(II) kompleksi sentezlenmiş ve karakterize etmişlerdir. Şekil 2.17'de verilen yapı NEt_3 'den elektron transferi ile kompleks radikal anyon oluşturmakta ve bu kompleksin organik sentezde bir katalizör olarak kullanma fırsatı yaratmaktadır [105].



Şekil 2.18 Pt(II)-terpiridil-(PDI)-alkin yük-transfer kompleksleri.

Prusakova ve arkadaşları PDI bay pozisyonundan 2,2':6',2''-terpiridin ile modifiye edilerek Pt(II) kompleksleri sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Pt(II)-terpiridil-(PDI)-asetilit yük transfer kompleksinin sentezi, elektrokimyası ve fotofiziksel davranışı bildirilmiştir (Şekil 2.18) [106].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çizelge 3.1 Sentez için kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Üretici Firma
K_2PtCl_4	Acros
$PdCl_2$	Aldrich
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Merck
Metanol	Merck
2,2':6',2"-terpiridin (tpy)	Aldrich
1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4-9,10-tetrakarboksi dianhidrit (PTCDA)	Merck
2-etilhekzilamin	Merck
4-metoksifenol	ABCR
1-(3-aminopropil)imidazol	Merck
4-aminopiridin	Alfa Aesar
1,10-fenantrolin (phen)	Aldrich
Propionik asit	Merck
N-metil pirolidon (NMP)	Merck
İzopropanol	Merck
Potasyum hidroksit (KOH)	Carlo Erba
İmidazol	Aldrich
Piridin	Merck
Gümüş nitrat ($AgNO_3$)	Fluca
Dimetil formamit (DMF)	Merck
Potasyum karbonat (K_2CO_3)	Aldrich
Dikloro metan (DCM)	Merck
Asetik asit (AcOH)	Merck
Hidroklorikasit (HCl)	Carlo Erba
Silika Jel 60 (0,063-0,200 mm)	Merck

Sentez için kullanılan kimyasallar ve çözücüler analitik derecede ve saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

Kolon kromatografisinde kullanılan çözücüler teknik çözücülerden distillenerek kullanılmıştır.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1 Infrared Spektrofotometresi

Perkin Elmer FT/IR, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

3.2.2 NMR Spektrofotometresi

Agilent, 600MHz, 14,1 Tesla Premium Compact NMR Spektrometresi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) Laboratuvarı, ÇANKIRI.

3.2.3 MALDI-TOF-MS

Applied Biosystems Voyager-DE Pro MALDI-TOF-MS, Hacettepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA.

3.2.4 ESI-MS

AB SCIEX 4000 Q TRAP Bülent Ecevit Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı, ZONGULDAK.

3.2.5 Erime Noktası

BÜCHI Melting point B-540, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

3.2.6 UV/Vis Spektrofotometresi

Carry VinUV 100 Bio, Varian, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

3.2.7 Floresans Spektrometresi

Perkin Elmer LS 55, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ZONGULDAK.

3.3 KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1 ^1H - ^1H COSY NMR

COSY spektrumu homonükleer protonlar arasındaki spin-spin etkileşimlerini göstermektedir. Her iki ekseninde frekans eksenini olup, molekülün ^1H NMR spektrumunu içermektedir. COSY spektrumunda iki farklı sinyal grubu bulunmaktadır:

1. Diagonal sinyal: aynı kimyasal kayma
2. Diagonal olmayan sinyal: protonlar arası etkileşimler

3.3.2 ^{13}C DEPT NMR

DEPT ile bir karbon spektrumunda bulunan sinyallerin hangi tür karbon atomuna ait olduğu belirlenerek ayrı ayrı kaydedilmektedir.

3.3.3 ^1H - ^{13}C HSQC NMR

HSQC spektrumu tek bağ üzerinden proton karbon etkileşimini kaydedilmektedir.

3.3.4 ^1H - ^{13}C HMBC NMR

HSQC spektrumu iki ya da daha çok bağ üzerinden proton karbon etkileşimini kaydedilmektedir.



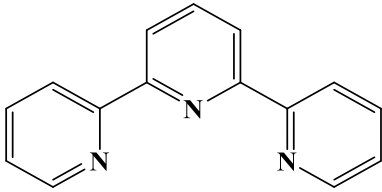
BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

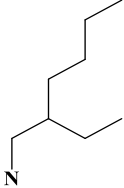
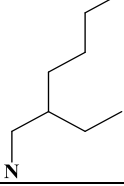
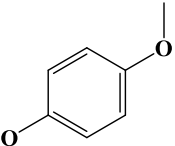
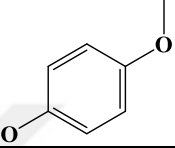
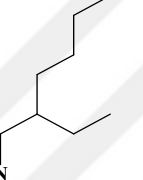
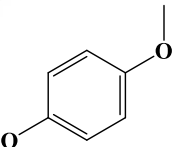
Bölüm 4 tez kapsamında sentezlenen moleküllerin sentez yöntemlerini içermektedir. Sentezlenen moleküller 5 ana başlık altında incelenmiştir ve molekül yapıları Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te formüle edilerek verilmiştir.

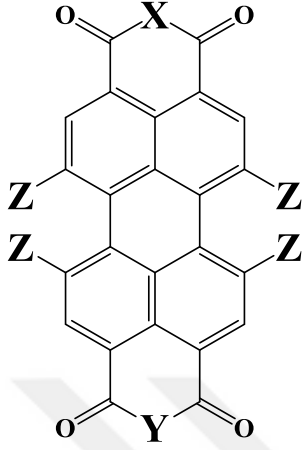
- Bölüm 4.1'de $Pt(DMSO)_2Cl_2$, $Pd(DMSO)_2Cl_2$, $[Pt(tpy)Cl_2]^+$ ve $[Pd(tpy)Cl_2]^+$ sentezleri verilmiş ve molekül yapıları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.
- Bölüm 4.2'de mono ve di anhidrit perilen sistemlerin sentezi verilmiş ve molekül yapıları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.
- Bölüm 4.3'te 1-propilimidazol içeren perilen diimit sistemlerin sentezleri verilmiş ve molekül yapıları Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.
- Bölüm 4.4'te piridin içeren perilen diimit sistemlerin sentezleri verilmiş ve molekül yapıları Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.
- Bölüm 4.5'te 1,10-fenantrolin içeren perilen diimit sistemlerin sentezleri verilmiş ve molekül yapıları Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 Metal kompleks sistemler.

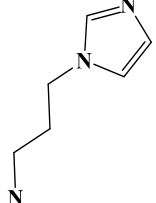
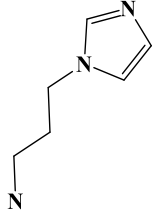
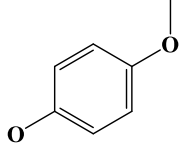
KOD	X	Y	Z	Yük
MX_yCl_z	DMSO	2	2	-
$M:Pt(II)/Pd(II)$		1	1	+1

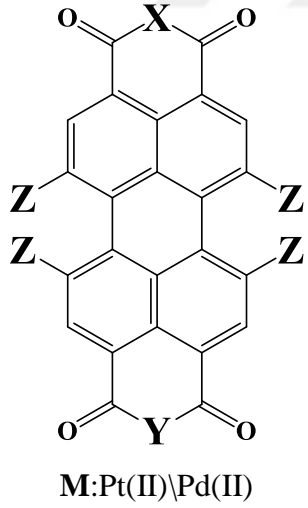
Çizelge 4.2 Mono ve di anhidrit perilen sistemler.

KOD	X	Y	Z
P1			Cl
P2			
P3		O	
P4		O	



Çizelge 4.3 1-propilimidazol içeren PDI sistemler.

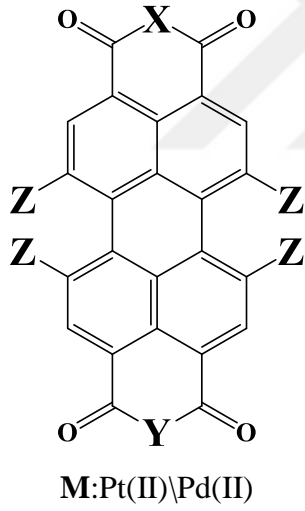
KOD	X	Y	Z	Yük
P5			Cl	-
P6				-



Çizelge 4.3 (devam ediyor)

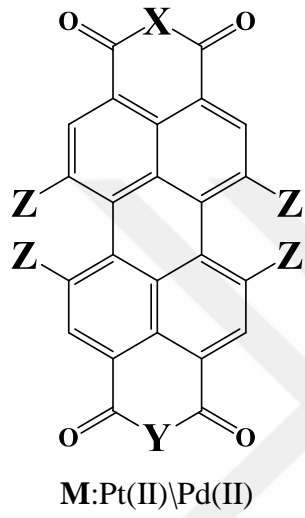
P6-M₂(tpy)₂			+4	
P7				-

Çizelge 4.4 Piridin içeren PDI sistemler.



KOD	X	Y	Z	Yük
P8				-
P8-M₂(tpy)₂				+4

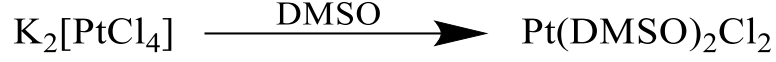
Çizelge 4.5 1,10-fenantrolin içeren PDI sistemler.



KOD	X	Y	Z
P9			Cl
P10			
P10-M ₂ Cl ₄			
P11			
P11-MCl ₂			

4.1 METAL KOMPLEKS SİSTEMLERİN SENTEZİ

4.1.1 Pt(DMSO)₂Cl₂ Sentezi

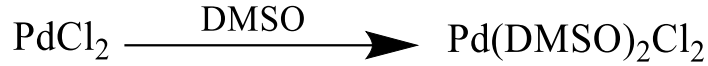


Şekil 4.1 Pt(DMSO)₂Cl₂ sentezi.

K₂PtCl₄ (1,25 g, 3 mmol) 10 mL suda çözüldü ve üzerine DMSO (0,64 mL, 9 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında sarı kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzüldü, dietil eter, su, EtOH ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 4.1). Kapalı formülü C₄H₁₂Cl₂O₂PtS₂ olan bileşiğin e.n. 225 °C, erişilebilen verimi %67'dir.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3037, 3010, 2990-2906 (Al-CH), 1412, 1399, 1314, 1299, 1153 (S=O), 1130 (S=O), 1016, 981,941, 919,736, 689.

4.1.2 Pd(DMSO)₂Cl₂ Sentezi

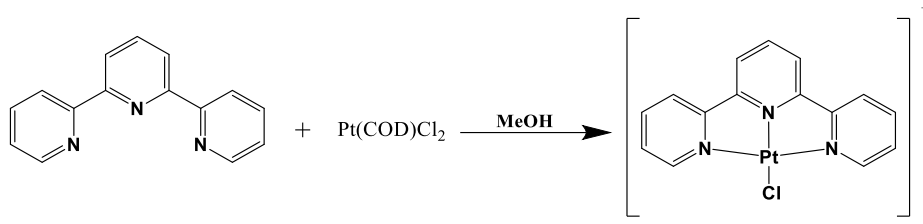


Şekil 4.2 Pd(DMSO)₂Cl₂ sentezi.

PdCl₂ (0,53 g, 3 mmol) 10 mL suda çözüldü ve üzerine DMSO (0,64 mL, 9 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında turuncu kristaller oluştu. Oluşan kristaller süzüldü, dietil eter, su, EtOH ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 4.2). Kapalı formülü C₄H₁₂Cl₂O₂PdS₂ olan bileşiğin e.n. 230 °C, erişilebilen verimi %84'dir.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3030, 3014, 3001-2916 (Al-CH), 1421, 1407, 1311, 1296, 1109 (S=O), 1019 (S=O), 983, 945, 922, 731, 685.

4.1.3 [Pt(tpy)Cl]Cl·H₂O Sentezi

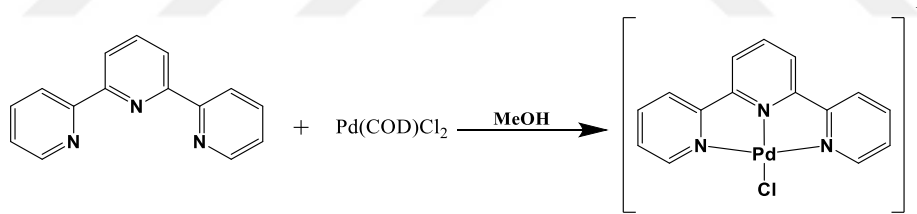


Şekil 4.3 [Pt(tpy)Cl]Cl·H₂O sentezi.

40 mL MeOH içerisindeki cis-[Pt(COD)Cl₂] (0,22 g, 0,58 mmol) ve 20 mL MeOH içerisindeki 2,2':6',2''-terpiridin (0,13 g, 0,14 mmol) karışımı geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan sarı kristaller süzüldü, dietil eter ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 4.3). Kapalı formülü C₁₅H₁₁ClN₃Pt olan bileşiğin erişilebilen verimi %75'dir.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3310 (-OH), 3059-3000 (Al-CH), 1605, 1573, 1505, 1475, 1451, 1438, 1400, 1316, 1288, 1247, 1091, 1053, 1031, 918, 827, 776, 740, 721, 687.

4.1.4 [Pd(tpy)Cl]Cl·H₂O Sentezi



Şekil 4.4 [Pd(tpy)Cl]Cl·H₂O sentezi.

30 mL MeOH içerisindeki cis-[Pd(DMSO)₂Cl₂] (0,13 g, 0,4 mmol) ve 15 mL MeOH içerisindeki 2,2':6',2''-terpiridin (0,10 g, 0,4 mmol) karışımı geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan sarı kristaller süzüldü, dietil eter ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 4.4). Kapalı formülü C₁₅H₁₁ClN₃Pd olan bileşiğin erişilebilen verimi %67'dir.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3311 (-OH), 30699-2999 (Al-CH), 1601, 1574, 1505, 1476, 1449, 1401, 1320, 1247, 1169, 1142, 1106, 1090, 1027, 919, 826, 776, 737, 720, 684.

4.2 MONO VE Dİ ANHİDRİT PERİLEN SİSTEMLERİNİN SENTEZİ

4.2.1 *N,N'*-Di(2-etilheksil)-1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P1) Sentezi

1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4-9,10-tetrakarboksi dianhidrit (**PTCDA**) (0,5 g, 0,94 mmol) 17 mL propionik asit içerisinde 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda karışım içerisine 2-etilheksilamin (0,242 g, 1,88 mmol, 0,31mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 140 °C'de argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı su-buz karışımına döküldü. Elde edilen katılar süzüldü, su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM sistemi ile saflaştırılarak turuncu renkli katı (%78, 0,552 g) elde edildi (Şekil 4.5). E.n.: 248 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, ¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR spektrumları ile desteklendi.

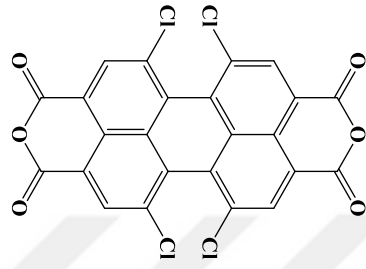
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3098-3056 (Ar-CH), 2956-2857 (Al-CH), 1703 (C=O imit), 1659 (C=O imit), 1586 (C=C), 1493, 1457, 1433, 1391, 1366, 1340, 1283, 1234, 1181, 1157, 1109, 1045, 1018, 935, 916, 872, 823, 805, 776, 747, 714, 683.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₄₀H₃₈Cl₄N₂O₄): 752,55; Bulunan: 752,60 [M]⁺.

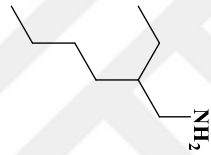
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 8,68 (s, 4H, H_{P1}), 4,15 (m, 4H, H_{H1}), 1,94 (t, 2H, H_{H2}), 1,33 (m, 16H, H_{H3}, H₅, H₆, H₇), 0,93 (m, 12H, H_{H4}, H₈).

¹³C NMR (DEPT, 600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: (C) 162,607, 135,357, 131,434, 128,568, 123,311, 133,219 (CH) 133,005, 37,999 (CH₂) 44,605, 30,681, 28,643, 23,991, 23,049 (CH₃) 14,106, 10,589.

PTCDA

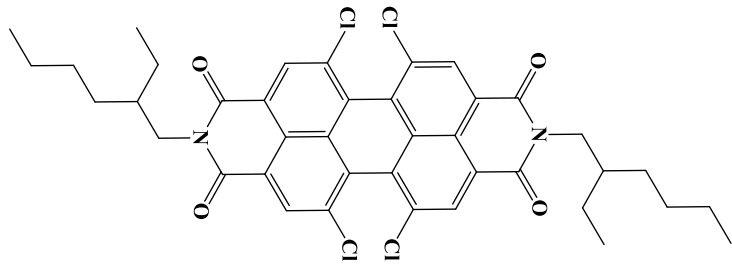


+



Propionik asit

↓



P1

Şekil 4.5 P1 sentezi.

4.2.2 *N,N'*-Di(2-etilhekzil)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P2) Sentezi

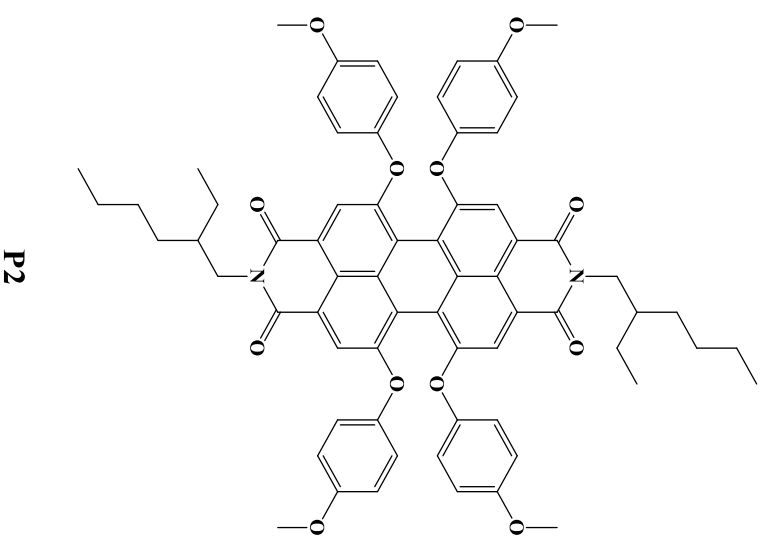
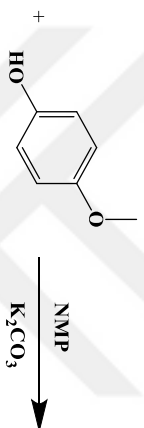
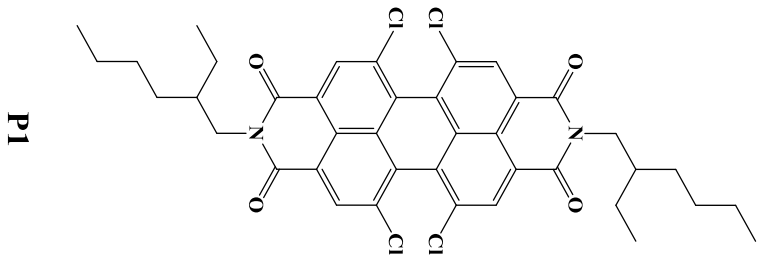
P1 (0,34 g, 0,38 mmol), 4-metoksifenol (0,188 g, 1,51 mmol) ve K₂CO₃ (0,24 g, 1,71 mmol) NMP (*N*-metil pirolidon) (9 mL) içerisinde 140 °C'de argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımı metanol içerisinde dökülerek çöktürüldü. Elde edilen katılar süzüldü, metanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM sistemi ile saflaştırılarak kırmızı renkli katı (%80, 0,335 g) elde edildi (Şekil 4.6). E.n. 319 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, ¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3069-2998 (Ar-CH), 2955-2835 (Al-CH), 1695 (C=O imit), 1658 (C=O imit), 1586 (C=C), 1497, 1463, 1436, 1411, 1342, 1285, 1245, 1198 (C-O-C), 1177 (C-O-C), 1101, 1032, 936, 891, 875, 829, 801, 753, 734, 679, 660.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₆₈H₆₆N₂O₁₂): 1103,26; Bulunan: 1103,57 [M]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 8,11 (s, 4H, H_{P1}), 6,92 (d, 8H, H_{P2}), 6,82 (d, 8H, H_{P3}), 4,03 (m, 4H, H_{H1}), 3,80 (s, 12H, H_{P4}), 1,85 (t, 2H, H_{H2}), 1,31 (m, 16H, H_{H3}, H_{H5}, H_{H6}, H_{H7}), 0,85 (m, 12H, H_{H4}, H_{H8}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: (C) 163,779, 156,668, 156,652, 148,514, 132,828, 122,437, 119,809, 119,165 (CH) 121,487, 118,943, 115,196, 38,061 (CH₂) 44,344, 30,819, 28,765, 24,068, 23,033 (CH₃) 55,670, 14,052, 10,596.



Şekil 4.6 P2 sentezi.

4.2.3 1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi) perilen-3,4-9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit (P3) Sentezi

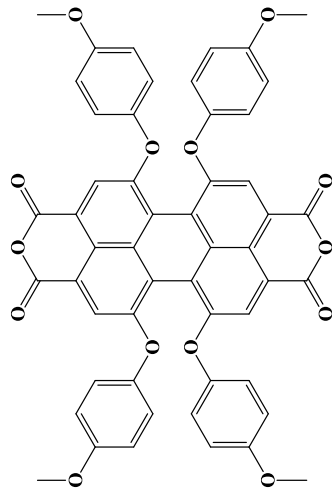
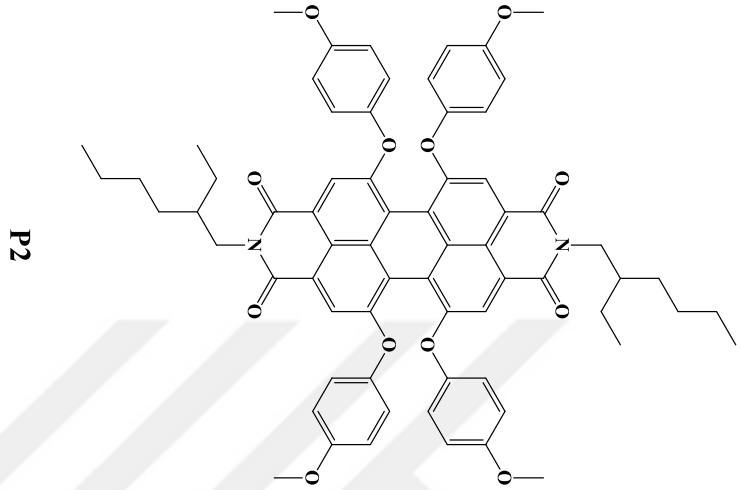
P2 (2,0 g, 1,8 mmol) ve KOH (7,3 g) izopropanol (100 mL) içerisinde 100 °C'de argon atmosferinde 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı asetik asit (200 mL) içerisine ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Süre sonunda karışıma su ilave edildi oluşan katılar süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtOH (100/1) sistemi ile saflaştırılarak mor renkli katı (%89, 1,176 g) elde edildi (Şekil 4.7). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle IR, Kütle, ¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3114-3002 (Ar-CH), 2948-2834 (Al-CH), 1760 (C=O anhidrit), 1730 (C=O anhidrit), 1582 (C=C), 1440, 1414, 1339, 1289, 1242, 1220, 1197 (C-O-C), 1178 (C-O-C), 1095, 1034, 991, 927, 871, 882, 831, 795, 749, 761.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₅₂H₃₂O₁₄): 880,8; Bulunan: 881,6 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 8,09 (s, 4H, H_{P1}), 6,92 (d, 8H, H_{P2}), 6,85 (d, 8H, H_{P3}), 3,82 (s, 12H, H_{P4}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: (C) 159,764, 157,089, 157,059, 147,886, 133,372, 121,150, 120,698, 118,629 (CH) 121,479, 120,391, 115,395 (CH₂) (CH₃) 55,701.



Şekil 4.7 P3 sentezi.

4.2.4 *N*-(2-etilhekzil)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-9,10-dikarboksilik asit monoimit-3,4-dikarboksilik asit monoanhidrit (P4) Sentezi

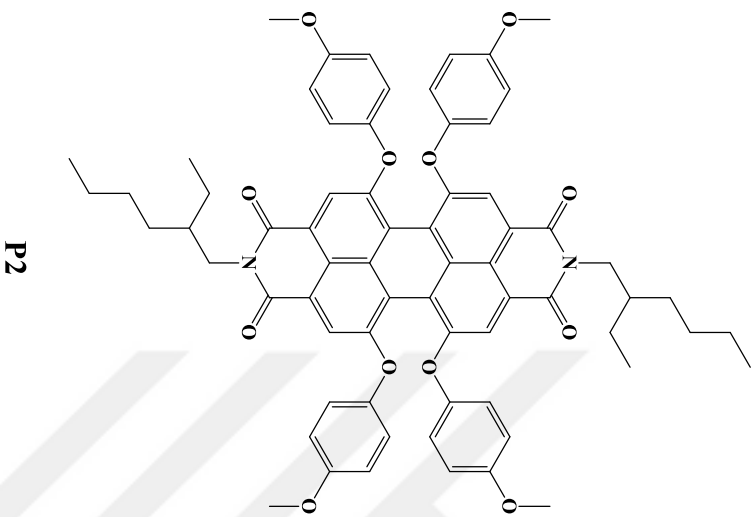
P2 (4,6 g, 1,49 mmol), KOH (4,9 g, 74,4 mmol), izopropanol (48 mL) ve su (6 mL) içerisinde 120 °C'de argon atmosferinde 70 dakika geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutulmuş HCl (10 mL) yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra oluşan katılar süzülür. DCM içerisinde çözünen katılar metanol içerisinde çöktürüldü. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtAs (100/1) sistemi ile saflaştırılarak koyu mor katı (%20, 0,29 g) elde edildi (Şekil 4.8). Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, ¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3075 (Ar-CH), 2956-2850 (Al-CH), 1765 (C=O anhidrit), 1735 (C=O anhidrit), 1662 (C=O imit), 1589 (C=C), 1499, 1463, 1442, 1407, 1394, 1376, 1339, 1285, 1246, 1224, 1197 (C-O-C), 1179 (C-O-C), 1138, 1118, 1102, 1072, 1132, 1007, 946, 905, 873, 828, 796, 758, 742, 730, 705, 669, 650.

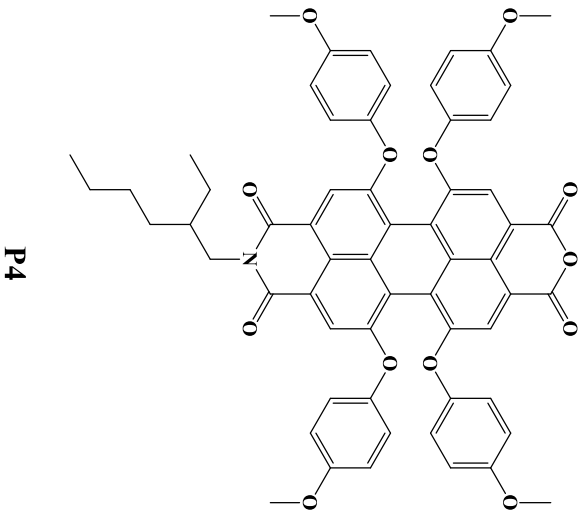
LC-MS (*m/z*): Hesaplanan: 992,03 (C₆₀H₄₉NO₁₃); Bulunan: 992,4 [M]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 8,11 (s, 2H, H_{P1}), 8,08 (s, 2H, H_{P1'}), 6,92 (d, 8H, H_{P2}), 6,83 (d, 8H, H_{P3}), 4,03 (m, 2H, H_{H1}), 3,81 (s, 12H, H_{P4}), 1,54 (t, 1H, H_{H2}), 1,25 (m, 8H, H_{H3}, H_{H5}, H_{H6}, H_{H7}), 0,87 (m, 6H, H_{H4}, H_{H8}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: (C) 163,633, 157,273, 156,905, 156,844, 148,170, 123,066, 121,403, 119,043, 117,939 (CH) 121,533, 121,449, 120,529, 118,782, 115,311, 115,265, 38,061 (CH₂) 44,413, 30,796, 29,685, 24,053, 23,033 (CH₃) 55,693, 55,678, 16,888, 10,581.



KOH iPrOH
AcOH



Şekil 4.8 P4 sentezi.

4.3 İMİDAZOL İÇEREN PDI SİSTEMLERİN SENTEZİ

4.3.1 *N,N'*-Di(1-propilimidazol)-1,6,7,12-tetrakloroperilen tetrakarboksilik asit dimit (P5)

Sentezi

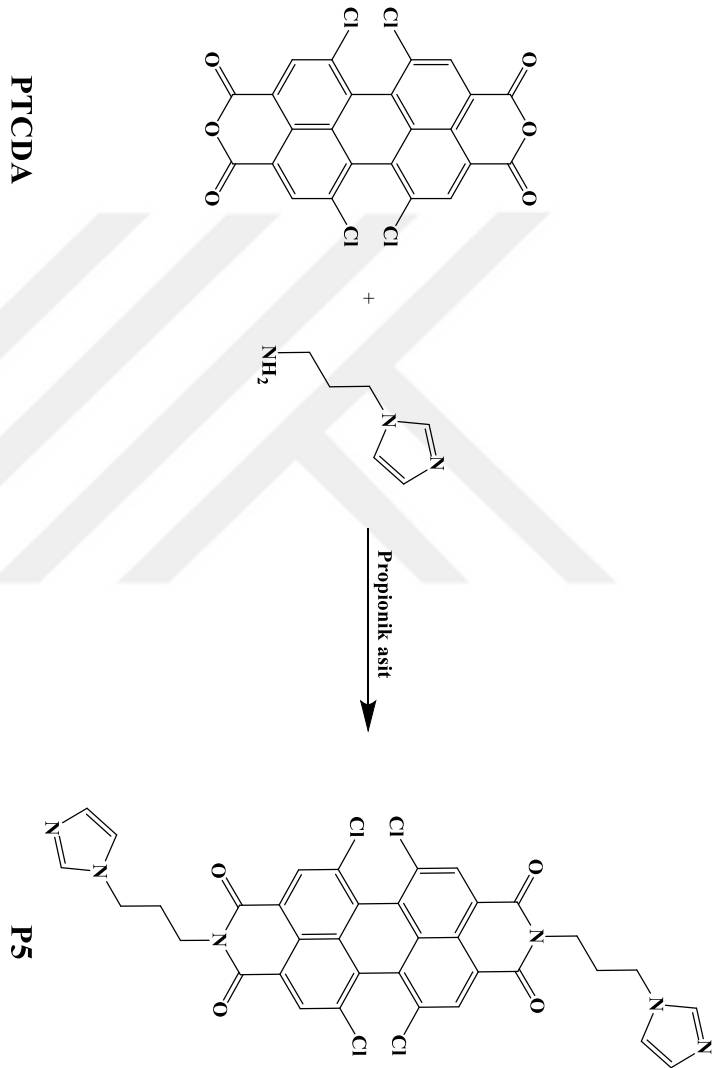
1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4-9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit (**PTCDA**) (0,5 g, 0,94 mmol) 17 mL propionik asit içerisinde 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda karışım içerisine 1-(3-aminopropil)imidazol (0,236 g, 1,88 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 140 °C'de argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı su-buz karışımına döküldü. Elde edilen katılar süzüldü, su ve NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu ve koyu mor katı (%85) elde edildi (Şekil 4.9). Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, ¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3105-3055 (Ar-CH), 2958-2972 (Al-CH), 1700 (C=O imit), 1656 (C=O imit), 1585 (C=C), 1564, 1506, 1435, 1415, 1390, 1354, 1315, 1286, 1234, 1166, 1108, 1078, 1029, 1001, 975, 906, 861, 821, 803, 775, 746, 684, 662.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₆H₂₂Cl₄N₆O₄): 744,41; Bulunan: 745,53 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 8,53 (s, 4H, P₁), 7,65 (s, 2H, H₁), 7,20 (s, 2H, H₂), 6,87 (s, 2H, H₃), 4,08 (t, 8H, H₄, H₆), 2,11 (m, 4H, H₅).

¹³C NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,081, 158,208, 156,277, 148,276, 143,640, 137,679, 119,885 (CH) 137,663, 130,169, 128,713, 119,701 (CH₂) 44,444, 38,206, 29,593 (CH₃).



Şekil 4.9 P5 sentezi.

4.3.2 *N,N'*-Di(1-propilimidazol)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P6) Sentezi

P3 (0,50 g, 0,57 mmol), 1-(3-aminopropil)imidazol (0,142 g, 0,136 mL, 0,94 mmol) ve 7 g imidazol 7 mL piridin içerisinde çözünerek 24 saat 120 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına %15'lik HCl (55 mL) eklenerek 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımına su ilave edildi, elde edilen katılar süzülde, su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtOH (5/1) sistemi ile saflaştırılarak koyu mor katı (%75, 0,47 g) elde edildi (Şekil 4.10). E.n. 366 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

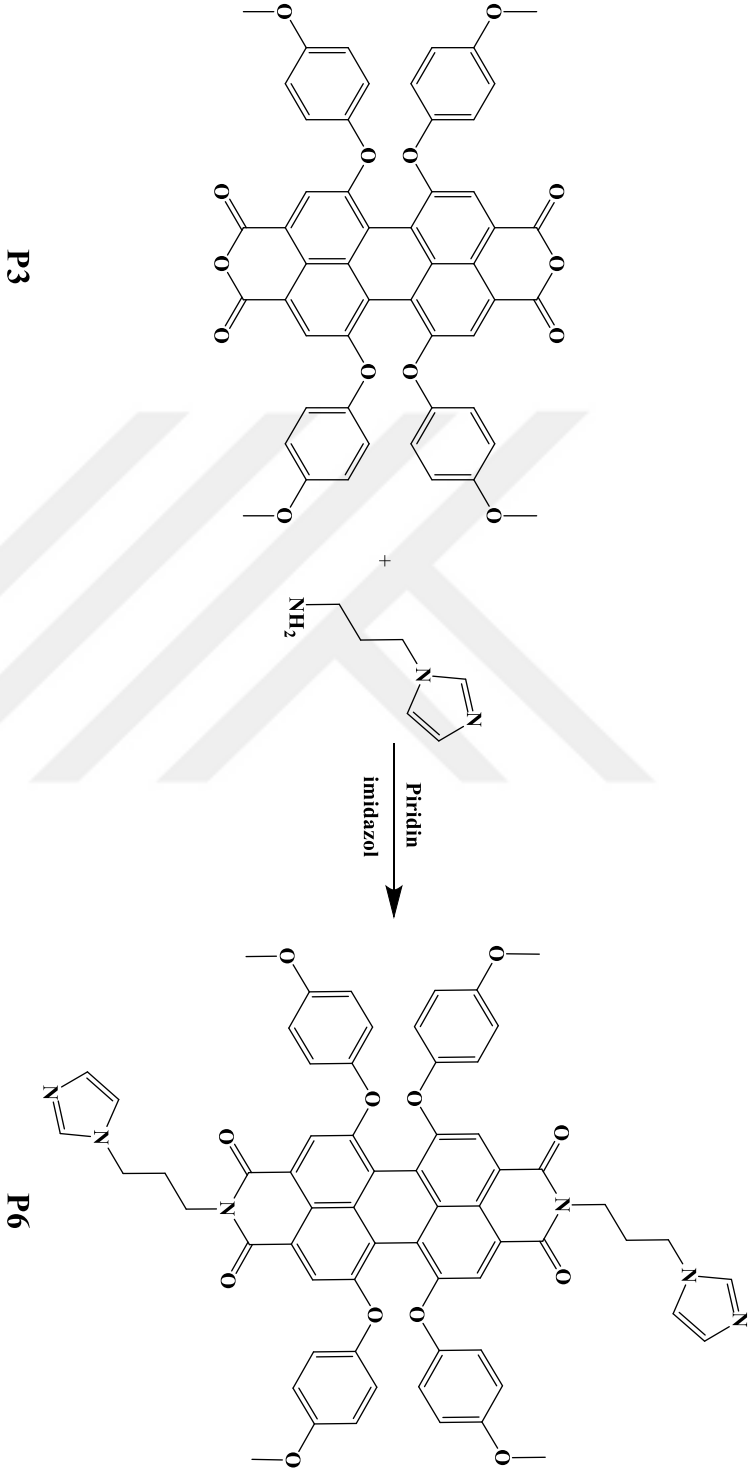
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3115-3000 (Ar-CH), 2947-2834 (Al-CH), 1693 (C=O imit), 1652 (C=O imit), 1586 (C=C), 1497, 1463, 1439, 1413, 1341, 1314, 1285, 1246, 1197 (C-O-C), 1180 (C-O-C), 1162, 1107, 1061, 1027, 926, 906, 880, 831, 801, 749, 679, 661.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₆₄H₅₀N₆O₁₂): 1095,13; Bulunan: 1096,4 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 7,78 (s, 4H, H_{P1}), 7,57 (s, 2H, H₁), 7,13 (s, 2H, H₂), 6,92 (m, 16H, H_{P2}, H_{P3}), 6,82 (s, 2H, H₃), 3,97 (t, *J* = 7.18, 4H, H₄), 3,93 (t, *J* = 6.56, 4H, H₆), 3,74 (m, 12H, H_{P4}), 2,00 (m, 4H, H₅).

¹³C NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,066, 156,790, 156,384, 148,345, 137,602, 132,621, 122,874, 119,088, 118,943 (CH) 137,602, 128,751, 121,763, 119,602, 117,970, 115,709 (CH₂) 44,375, 37,961, 29,639 (CH₃) 55,946.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 586(4,79), 545(4,56), 452(4,30), 284(5,02).



Şekil 4.10 P6 sentezi.

4.3.3 P6-Pt₂(tpy)₂ Sentezi

[Pt(tpy)Cl]Cl (0,10 g, 0,20 mmol) 10 mL DMF içerisindeki süspansiyon çözeltisine 5 mL DMF içerisinde AgNO₃ (0,065 g, 0,38 mmol) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80 °C'de 24 saat geri soğutucu altında ışıktan korunarak karıştırıldı. Sarı-turuncu çözelti AgCl'den süzülerek ayrıldı. Elde edilen çözeltiye **P6** (0,22 g, 0,20 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 40 °C'de 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan kırmızı çökelek süzüldü, aseton ve dietileter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve koyu mor katı (%90, 0,35 g) elde edildi (Şekil 4.11). E.n. 299 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

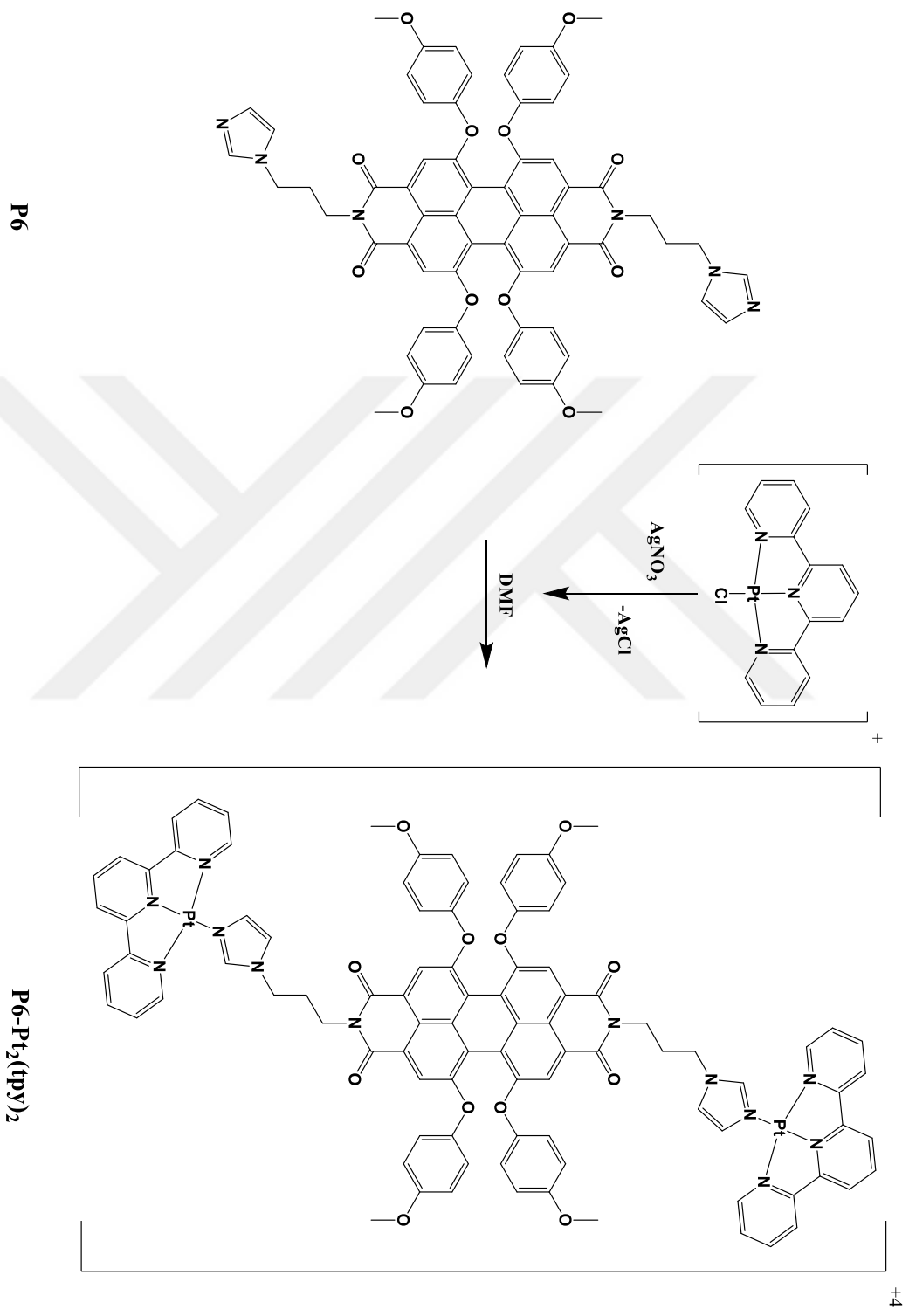
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3111-2955 (Ar-CH), 2837 (Al-CH), 1692 (C=O imit), 1652 (C=O imit), 1587 (C=C), 1498, 1441, 1410, 1336, 1311, 1286, 1197 (C-O-C), 1180 (C-O-C), 1106, 1026, 1061, 1026, 879, 827, 775, 724.

LC-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pt₂): 1951,81; Bulunan: 1951,2 [M]⁺, 1522,2 [M-(Pt(tpy))]⁺, 1094,9 [M-2(Pt(tpy))]⁺.

¹H NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 8,83 (s, 2H, H₁), 8,72 (m, 10H, H_{T4}, H_{T5}, H_{T6}), 8,49 (t, *J* = 7.91, 4H, H_{T1}), 7,99 (d, *J* = 5.49, 4H, H_{T3}), 7,89 (s, 2H, H₂), 7,83 (s, 4H, H_{P1}), 7,76 (t, *J* = 6.68, 4H, H_{T2}), 7,63 (s, 2H, H₃), 6,96 (dd, *J* = 9,16, 16H, H_{P2}, H_{P3}), 4,31 (t, *J* = 6.34, 4H, H₄), 4,05 (m, 4H, H₆), 3,73 (s, 12H, H_{P4}), 2,25 (m, 4H, H₅).

¹³C NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,257, 158,392, 156,805, 156,506, 155,242, 148,384, 132,728, 122,996, 119,188 (CH) 151,947, 144,016, 143,556, 129,686, 128,713, 126,613, 125,058, 121,832, 118,077, 115,801 (CH₂) 46,459, 37,432, 28,858 (CH₃) 56,000.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 588(4,91), 546(4,68), 452(4,79), 348(4,73), 263(5,25).



Şekil 4.11 P6-Pt₂(tpy)₂ sentezi.

4.3.4 P6-Pd₂(tpy)₂ Sentezi

[Pd(tpy)Cl]Cl (0,075 g, 0,20 mmol) 5 mL DMF içerisindeki süspansiyon çözeltisine 1 mL DMF içerisinde AgNO₃ (0,065 g, 0,38 mmol) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80 °C'de 24 saat geri soğutucu altında ışıktan korunarak karıştırıldı. Sarı-turuncu çözelti AgCl'den süzülerek ayrıldı. Elde edilen çözeltiye **P6** (0,22 g, 0,20 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 40 °C'de 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan kırmızı çökelek süzüldü, aseton ve dietileter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve koyu mor katı (%85, 0,33 g) elde edildi (Şekil 4.12). E.n. 366 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

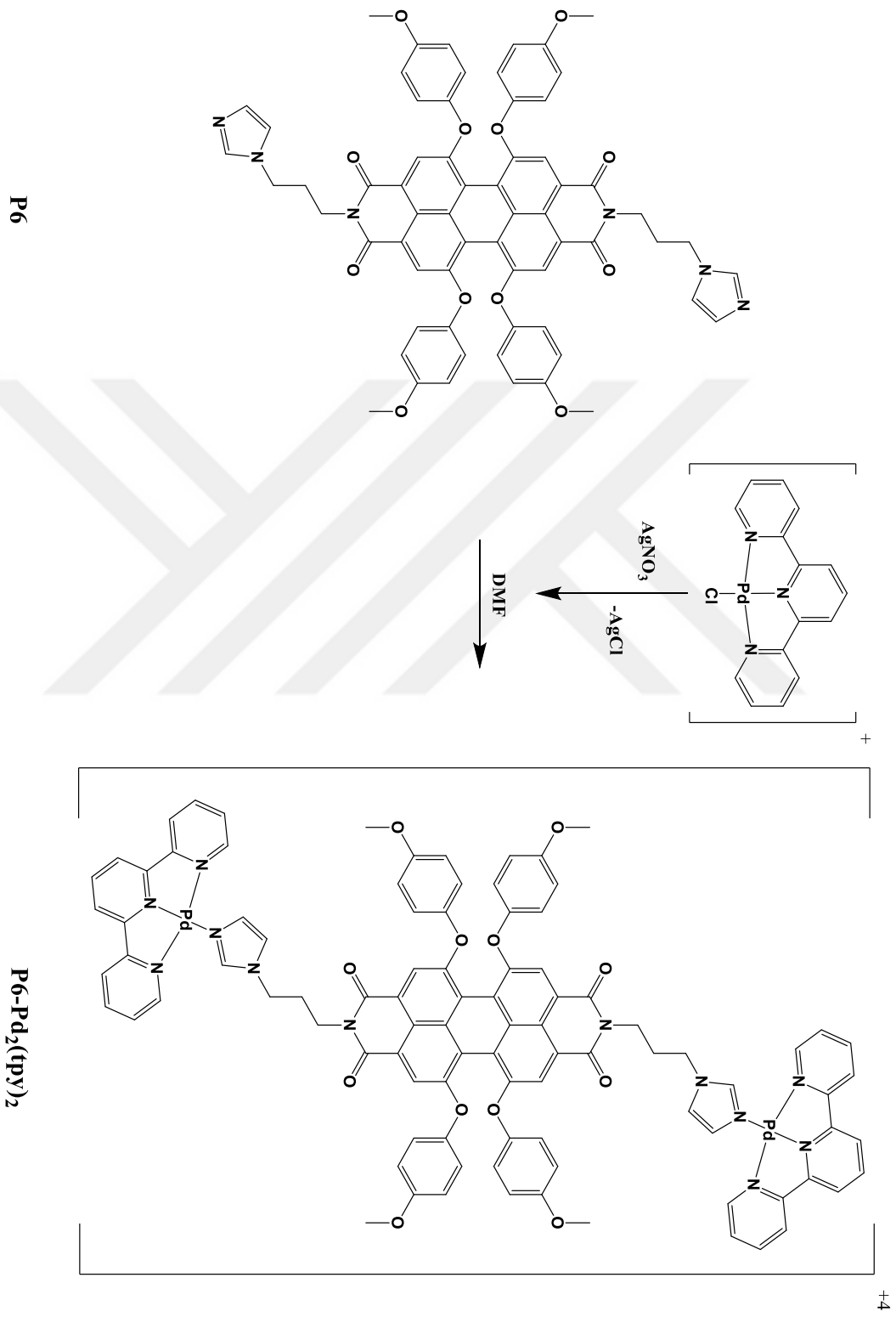
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3112-2969 (Ar-CH), 2836 (Al-CH), 1692 (C=O imit), 1652 (C=O imit), 1587 (C=C), 1498, 1441, 1410, 1336, 1283, 1244, 1196 (C-O-C), 1179 (C-O-C), 1103, 1027, 878, 827, 774, 658.

LC-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pt₂): 1774,49; Bulunan: 1434,3 [M-Pd(tpy)]⁺, 1095,0 [M-2Pd(tpy)]⁺.

¹H NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 8,72 (s, 2H, H₁), 8,71 (m, 10H, H_{T4}, H_{T5}, H_{T6}), 8,44 (t, *J* = 7,80, 4H, H_{T1}), 7,83 (s, 4H, H_{P1}), 7,82 (s, 2H, H₂), 7,78 (d, *J* = 5,34, 4H, H_{T3}), 7,69 (t, *J* = 6,55, 4H, H_{T2}), 7,60 (s, 2H, H₃), 6,97 (dd, *J* = 8,56, 16H, H_{P2}, H_{P3}), 4,29 (m, 4H, H₄), 4,02 (m, 4H, H₆), 3,73 (s, 12H, H_{P4}), 2,21 (m, 4H, H₅).

¹³C NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,250, 157,932, 156,828, 156,529, 155,127, 148,376, 123,019, 119,17, 119,050 (CH) 152,001, 144,238, 143,349, 129,433, 128,115, 126,062, 125,211, 121,862, 118,023, 115,809 (CH₂) 46,298, 37,432, 28,980 (CH₃) 56,000.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 588 (4,82), 547(4,63), 452(4,35), 367(4,35), 284(5,19).



Şekil 4.12 P6-Pd₂(tpy)₂ sentezi.

4.3.5 *N*-(1-propilimidazol)- *N*-(2-etilhekzil)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P7) Sentezi

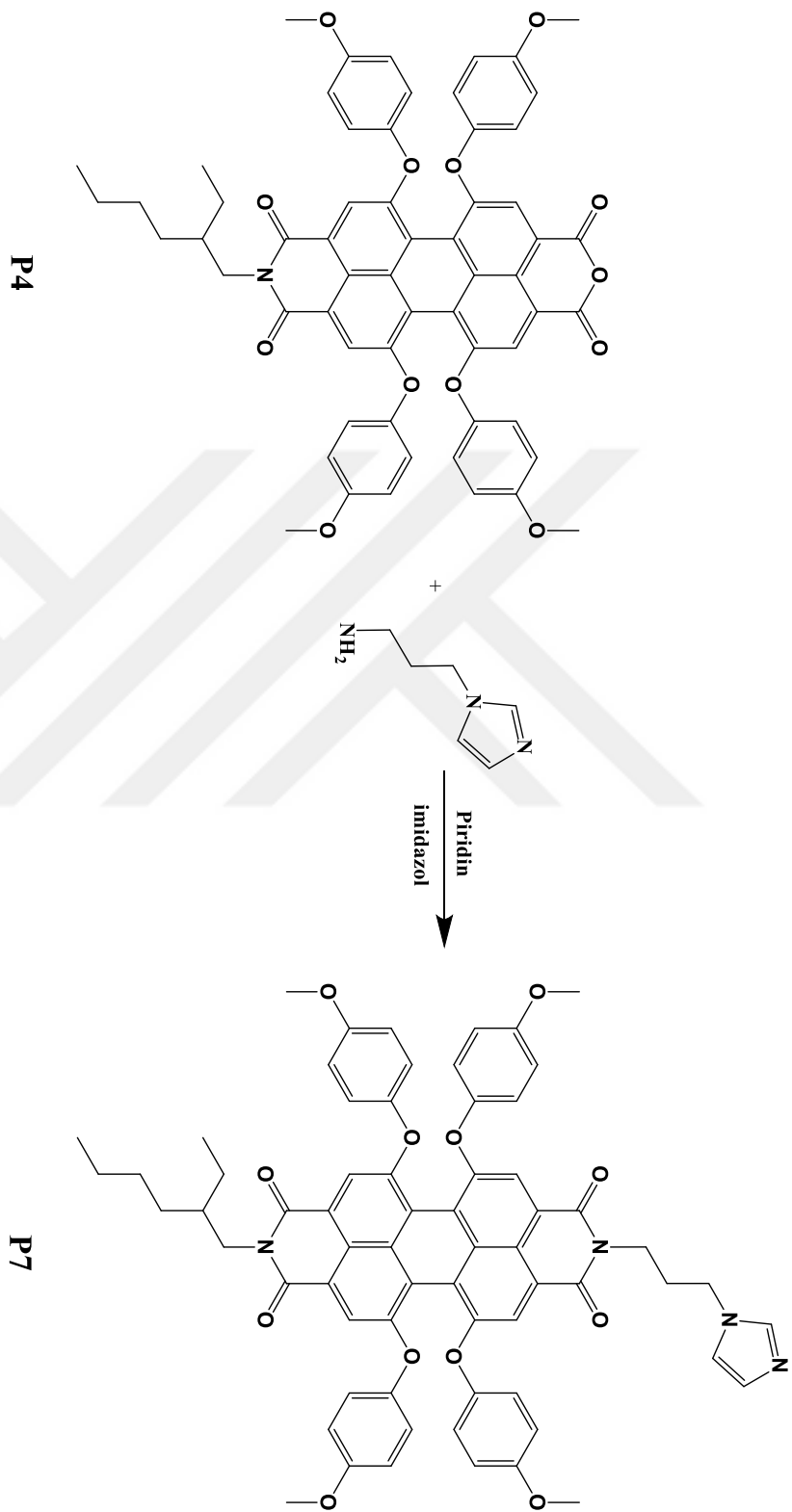
P4 (0,10 g, 0,10 mmol) ve 1-(3-aminopropil)imidazol (0,014 g, 0,014 mL, 0,10 mmol) 2 g imidazol 2 mL piridin içerisinde çözünerek 48 saat geri soğutucu altında 120 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına %15'lik HCl (55 mL) eklenerek 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımına su ilave edildi, elde edilen katılar süzülde, su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtOH (5/1) sistemi ile saflaştırılarak koyu mor katı (%63, 0.07 g) elde edildi (Şekil 4.13). E.n. 295 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR) spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3111-3061 (Ar-CH), 2999-2835 (Al-CH), 1694 (C=O imit), 1655 (C=O imit), 1585 (C=C), 1497, 1463, 1436, 1411, 1342, 1285, 1245, 1197 (C-O-C), 1178 (C-O-C), 1102, 1078, 1030, 1009, 936, 882, 828, 801, 752, 734, 680, 661.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₆₆H₅₈N₄O₁₂): 1099,21; Bulunan: 1099,6 [M+H]⁺, 1121'6 [M+Na]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 7,80 (s, 2H, H_{P1}), 7,79 (s, 2H, H_{P1'}), 7,56 (s, 1H, H₁), 7,13 (s, 1H, H₂), 6,95 (m, 16H, H_{P2}, H_{P2'}, H_{P3}, H_{P3'}), 6,81 (s, 1H, H₃), 3,96 (m, 2H, H_{H1}), 3,86 (m, 4H, H₄, H₆), 3,74 (s, 12H, H_{P4}, H_{P4'}), 2,00 (m, 2H, H₅), 1,73 (t, 2H, H_{H2}), 1,21 (m, 8H, H_{H3}, H₅, H₆, H₇), 0,79 (m, 6H, H_{H4}, H₈).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,143, 162,982, 156,737, 156,354,156,285, 114,346, 148,315, 132,568, 122,682, 122,514, 119,142, 119,088, 118,874, 118,774 (CH) 137,549, 132,016, 129,096, 128,613, 121,724, 121,686, 119,617, 117,969, 115,632 (CH₂) 44,389, 43,845, 37,891, 30,542, 29,599, 28,496, 23,868, 22,810 (CH₃) 55,922, 55,907, 14,319, 10,779.



Şekil 4.13 P7 sentezi.

4.4 PİRİDİN İÇEREN PDI SİSTEMLERİN SENTEZİ

4.4.1 *N,N'*-Di(4-Piridin)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P8) Sentezi

P3 (0,5 g, 0,57 mmol), 4-amino piridin (0,2 g, 2,12 mmol) ve 7 g imidazol 7 mL piridin içerisinde çözünerek 24 saat 120 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına %15'lik HCl (15 mL) eklenerek 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımına su ilave edildi, elde edilen katılar süzüldü, su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtOH (20/1) sistemi ile saflaştırılarak koyu kahve katı (%75, 0.47 g) elde edildi (Şekil 4.14). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3059-3007 (Ar-CH), 2957-2837 (Al-CH), 1702 (C=O imit), 1667 (C=O imit), 1582 (C=C), 1497, 1463, 1411, 1343, 1321, 1292, 1281, 1249, 1194 (C-O-C), 1102 (C-O-C), 1025, 965, 887, 827, 799, 785, 750, 704, 683.

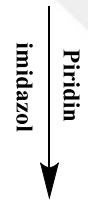
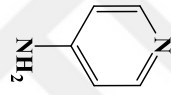
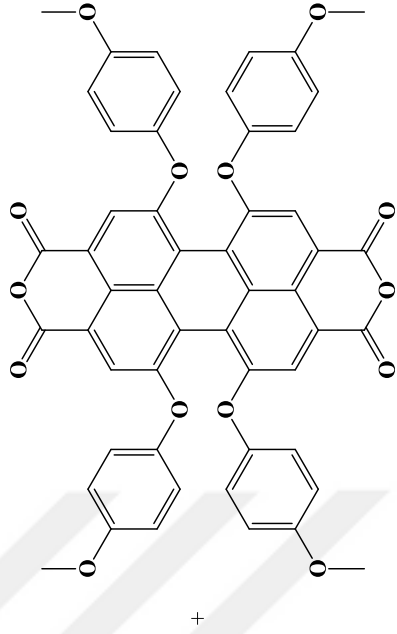
MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₆₂H₄₀N₄O₁₂): 1033,02; Bulunan: 1034,4 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 8,72 (d, 4H, H₁), 7,84 (s, 4H, H_{P1}), 7,42 (d, 4H, H₂), 6,99 (d, 8H, H_{P2}), 6,95 (d, 8H, H_{P3}), 3,73 (s, 12H, H_{P4}).

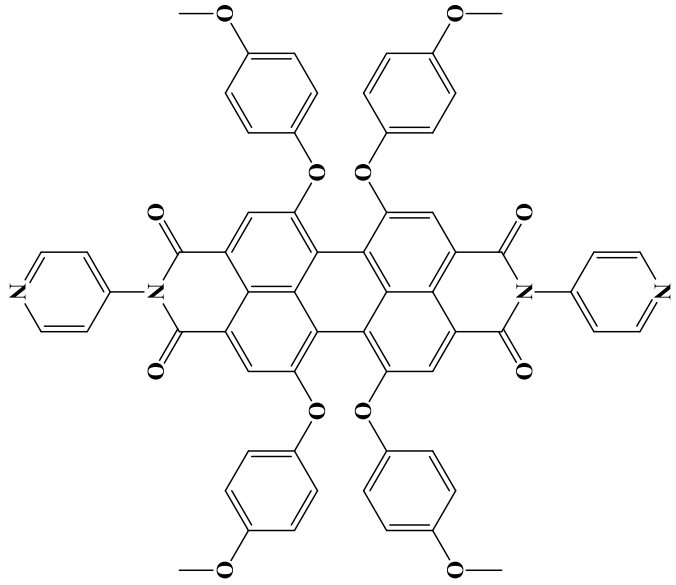
¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: (C) 160,660, 152,568, 151,380, 148,414, 134,368, 132,261, 132,184, 127,257, 123,249, 122,468 (CH) 132,031, 129,112, 124,828, 121,755, 115,786 (CH₂) (CH₃) 55,961.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 589 (4,575), 548 (4,418), 457 (4,166), 287 (4,697), 259 (4,681).

P3



P8



Şekil 4.14 P8 sentezi.

4.4.2 P8-Pt₂(tpy)₂ Sentezi

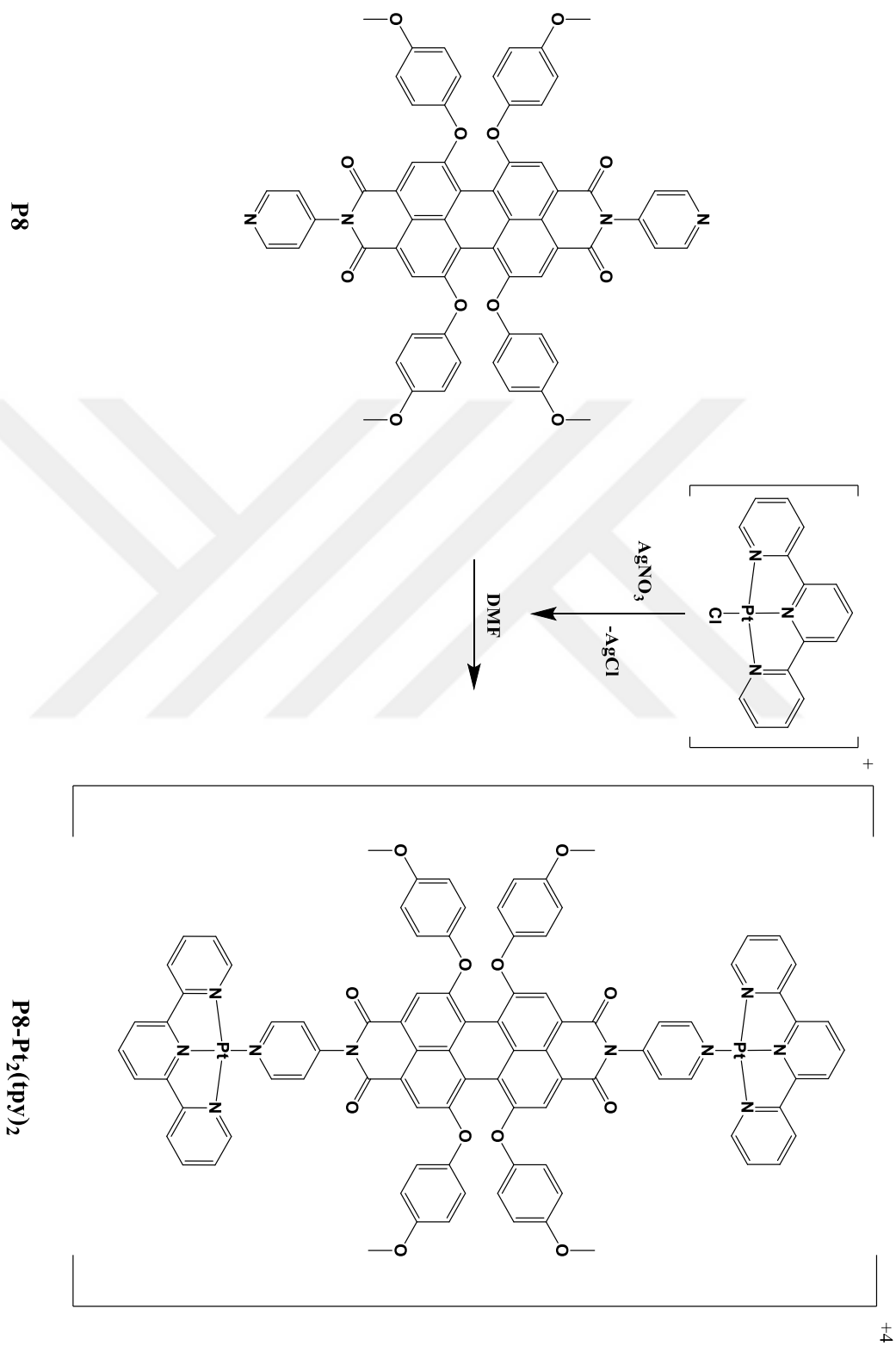
[Pt(tpy)Cl]Cl (0,2 g, 0,4 mmol) 10 mL DMF içerisindeki süspansiyon çözeltisine 2 mL DMF içerisinde AgNO₃ (0,13 g, 0,76 mmol) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80 °C'de 24 saat geri soğutucu altında ışıktan korunarak karıştırıldı. Sarı-turuncu çözelti AgCl'den süzülerek ayrıldı. Elde edilen çözeltiye **P8** (0,41 g, 0,4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 40 °C'de 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan kırmızı çökelek süzüldü, aseton ve dietileter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve koyu mor katı (%85, 0,35 g) elde edildi (Şekil 4.15). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3076-3051 (Ar-CH), 2836 (Al-CH), 1705 (C=O imit), 1667 (C=O imit), 1587 (C=C), 1498, 1454, 1406, 1337, 1318, 1287, 1192 (C-O-C), 1102 (C-O-C), 1027, 964, 879, 827, 776, 724.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pt₂):1888,7; Bulunan: 1887,2 [M]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,45 (d, 4H, H₁), 8,74 (d, 10H, H_{T4}, H_{T5}, H_{T6}), 8,57 (m, 4H, H_{T1}), 8,11 (d, 4H, H₂), 7,92 (s, 4H, H_{P1}), 7,91 (m, 4H, H_{T3}), 7,79 (d, 4H, H_{T2}), 7,05 (d, 8H, H_{P2}), 7,01 (d, 8H, H_{P3}), 3,77 (s, 12H, H_{P4}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 162,453, 158,062, 156,997, 156,890, 156,729, 155,204, 148,437, 133,035, 123,142, 119,694, 119,464 (CH) 154,200, 143,841, 143,181, 130,069, 129,518, 125,165, 121,832, 118,353, 115,885, 115,824, (CH₂) (CH₃) 56,046. UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 588 (4,659), 545 (4,450), 454 (4,167), 352 (4,398), 348 (4,403), 334 (4,464), 262 (4,949), 260 (5,005).



Şekil 4.15 P8-Pt₂(tpy)₂ sentezi.

4.4.3 P8-Pd₂(tpy)₂ Sentezi

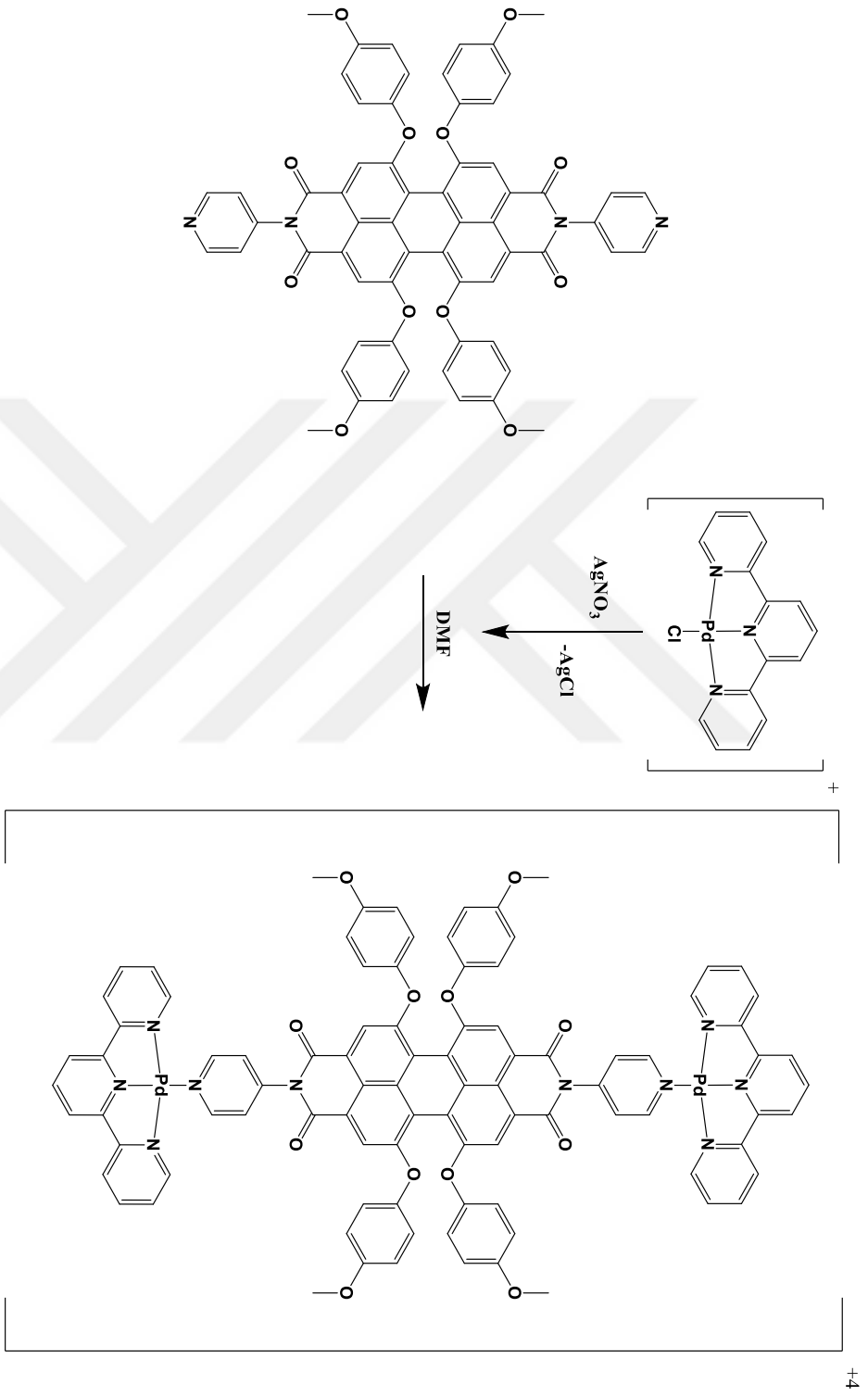
[Pd(tpy)Cl]Cl (0,15 g, 0,4 mmol) 10 mL DMF içerisindeki süspansiyon çözeltisine 2 mL DMF içerisinde AgNO₃ (0,13 g, 0,76 mmol) çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80 °C'de 24 saat geri soğutucu altında ışıktan korunarak karıştırıldı. Sarı-turuncu çözelti AgCl'den süzülerek ayrıldı. Elde edilen çözeltiye **P8** (0,41 g, 0,4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 40 °C'de 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan kırmızı çökelek süzüldü, aseton ve dietileter ile yıkandı, vakum altında kurutuldu ve koyu mor katı (%82, 0,33 g) elde edildi (Şekil 4.16). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3069-2949 (Ar-CH), 2839 (Al-CH), 1706 (C=O imit), 1673 (C=O imit), 1585 (C=C), 1498, 1405, 1340, 1292, 1250, 1199 (C-O-C), 1102 (C-O-C), 1026, 963, 881, 834, 797, 751.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pd₂): 1712,4; Bulunan: 1036 [M-Pd₂(tpy)₂]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 8,71 (d, 4H, H₁), 8,67 (m, 10H, H_{T4}, H_{T5}, H_{T6}), 8,52 (t, 4H, H_{T1}), 7,91 (t, 8H, H₂, H_{T3}), 7,87 (s, 8H, H_{P1}, H_{T2}), 7,01 (d, 8H, H_{P2}), 6,97(d, 8H, H_{P3}), 3,74 (s, 12H, H_{P4}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,449, 155,073, 149,763, 139,433, 137,012, 131,908, 129,885, 128,575, 127,020, 117,609, 115,487 (CH) 143,602, 136,207, 133,433, 129,594, 126,039, 125,211, 121,793, 118,215, 116,146, 115,824 (CH₂) (CH₃) 55,984. UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 589 (4,630), 545 (4,409), 454 (4,136), 369 (3,694), 348 (3,688), 285 (4,700).



P8

P8-Pd₂(tpy)₂

Şekil 4.16 P8-Pd₂(tpy)₂ sentezi.

4.5 FENANTROLİN İÇEREN PDI SİSTEMLERİN SENTEZİ

4.5.1 *N,N'*-Di(1,10-fenantrolin)-1,6,7,12-tetrakloroperilen tetrakarboksilik asit diimit (P9)

Sentezi

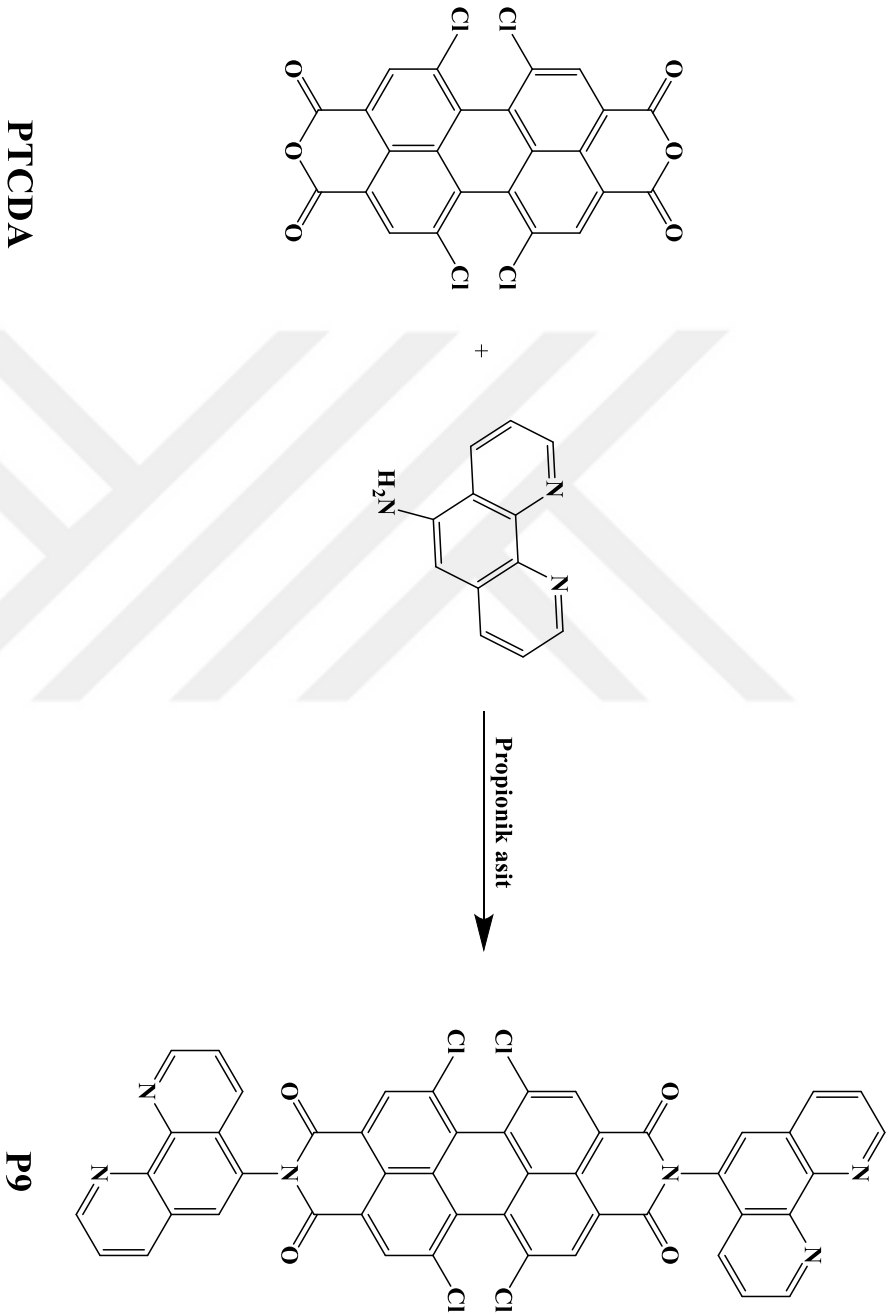
1,6,7,12-tetrakloroperilen-3,4-9,10-tetrakarboksilik asit dianhidrit (PTCDA) (0,5 g, 0,94 mmol) 17 mL propionik asit içerisinde 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda karışım içerisine 5-amino-1,10-fenantrolin (0,368 g, 1,88 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 140 °C'de argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı su-buz karışımına döküldü. Elde edilen katılar süzüldü, su ve NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu ve koyu mor katı (%85) elde edildi (Şekil 4.17). Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle ve NMR (¹H NMR ve ¹³C DEPT NMR) spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3367, 3092-3054 (Ar-CH), 1710 (C=O imit), 1670 (C=O imit), 1585 (C=C), 1506, 1490, 1420, 1380, 1343, 1313, 1277, 1236, 1210, 1189, 1153, 1107, 1086, 1058, 1014, 975, 933, 908, 883, 825, 803, 774, 739, 715, 687, 659.

LC-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₄₈H₁₈Cl₄N₆O₄): 884,51; Bulunan: 884,93 [M]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,22 (d, 2H, H₂), 9,19 (d, 2H, H₉), 8,71 (t, 2H, H₇), 8,68 (s, 4H, P₁), 8,59 (d, 2H, H₄), 8,24 (s, 2H, H₆), 7,86 (t, 2H, H₃), 7,74 (m, 2H, H₈).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,234, 160,024, 157,181, 151,457, 150,867, 143,625, 142,115, 138,422, 136,154, 133,135, 129,257 (CH) 151,510, 150,874, 137,142, 132,621, 132,315, 124,292, 124,077 (CH₂) (CH₃).



Şekil 4.17 P9 sentezi.

4.5.2 *N,N'*-Di(1,10-fenantrolin)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P10) Sentezi

P3 (0,50 g, 0,57 mmol), 5-amino-1,10-fenantrolin (0,25 g, 1,28 mmol) ve 7 g imidazol 7 mL piridin içerisinde çözünerek 24 saat 120 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına %15'lik HCl (55 mL) eklenerek 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımına su ilave edildi, elde edilen katılar süzülde, su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtOH (20/1) sistemi ile saflaştırılarak koyu mor katı (%75, 0,528 g) elde edildi (Şekil 4.18). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3059-3002 (Ar-CH), 2949-2835 (Al-CH), 1703 (C=O imit), 1668 (C=O imit), 1585 (C=C), 1499, 1464, 1408, 1341, 1284, 1248, 1195 (C-O-C), 1105, 1083, 1029, 988, 937, 878, 829, 802, 760, 742, 706, 672.

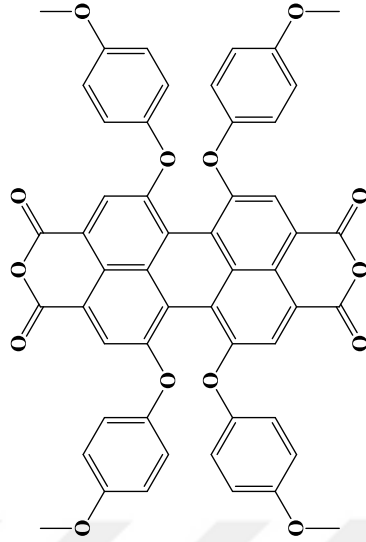
MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆N₆O₁₂): 1235,21; Bulunan: 1236,3 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,22 (d, *J*=3,85, 2H, H₂), 9,17 (d, *J*=3,71, 2H, H₉), 8,57 (m, 4H, H₇), 8,54 (m, 4H, H₄), 8,17 (s, 2H, H₆), 7,95 (s, 4H, H_{P1}), 7,86 (t, *J*=4,18, 2H, H₃), 7,72 (t, *J*=4,34, 2H, H₈), 7,08 (d, *J*=8,20, 8H, H_{P2}), 6,99 (d, *J*=8,08, 8H, H_{P3}), 3,75 (s, 12H, H_{P4}).

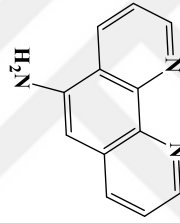
¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,602, 156,874, 156,637, 148,384, 146,330, 145,947, 133,089, 131,418, 128,039, 126,690, 123,633, 120,000, 119,464 (CH) 151,357, 150,721, 136,943, 132,468, 127,962, 124,223, 124,023, 121,824, 118,146, 115,824 (CH₃) 55,931.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 590 (4,72), 548 (4,49), 453 (4,19), 266 (5,21).

P3

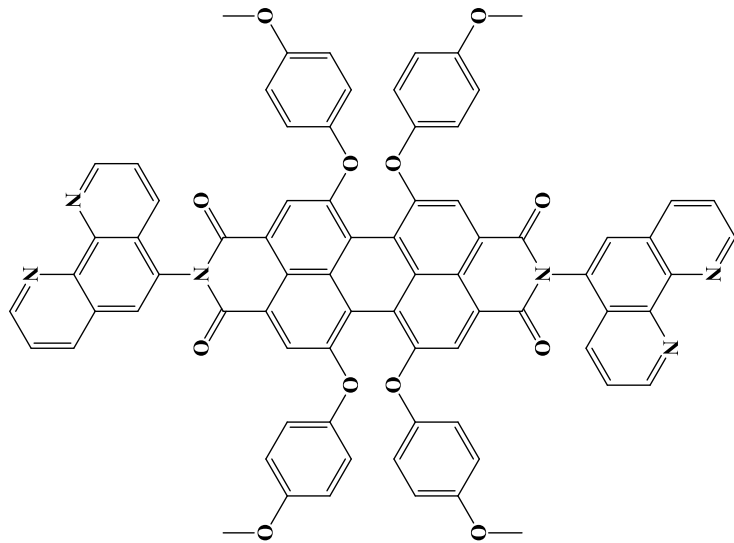


+



Piridin
imidazol

P10



Şekil 4.18 P10 sentezi.

4.5.3 P10-Pt₂Cl₄ Sentezi

P10 (0,10 g, 0,081 mmol) 10 mL DCM içerisinde çözünmüş Pt(DMSO)₂Cl₂ (0,07 g, 0,166 mmol) karışımına eklenerek 6 saat 55 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına etanol ilave edildi, oluşan katılar süzüldü ve su ile yıkandıktan sonra mor mavi renkli katı (%90, 0,129 g) elde edildi (Şekil 4.19). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

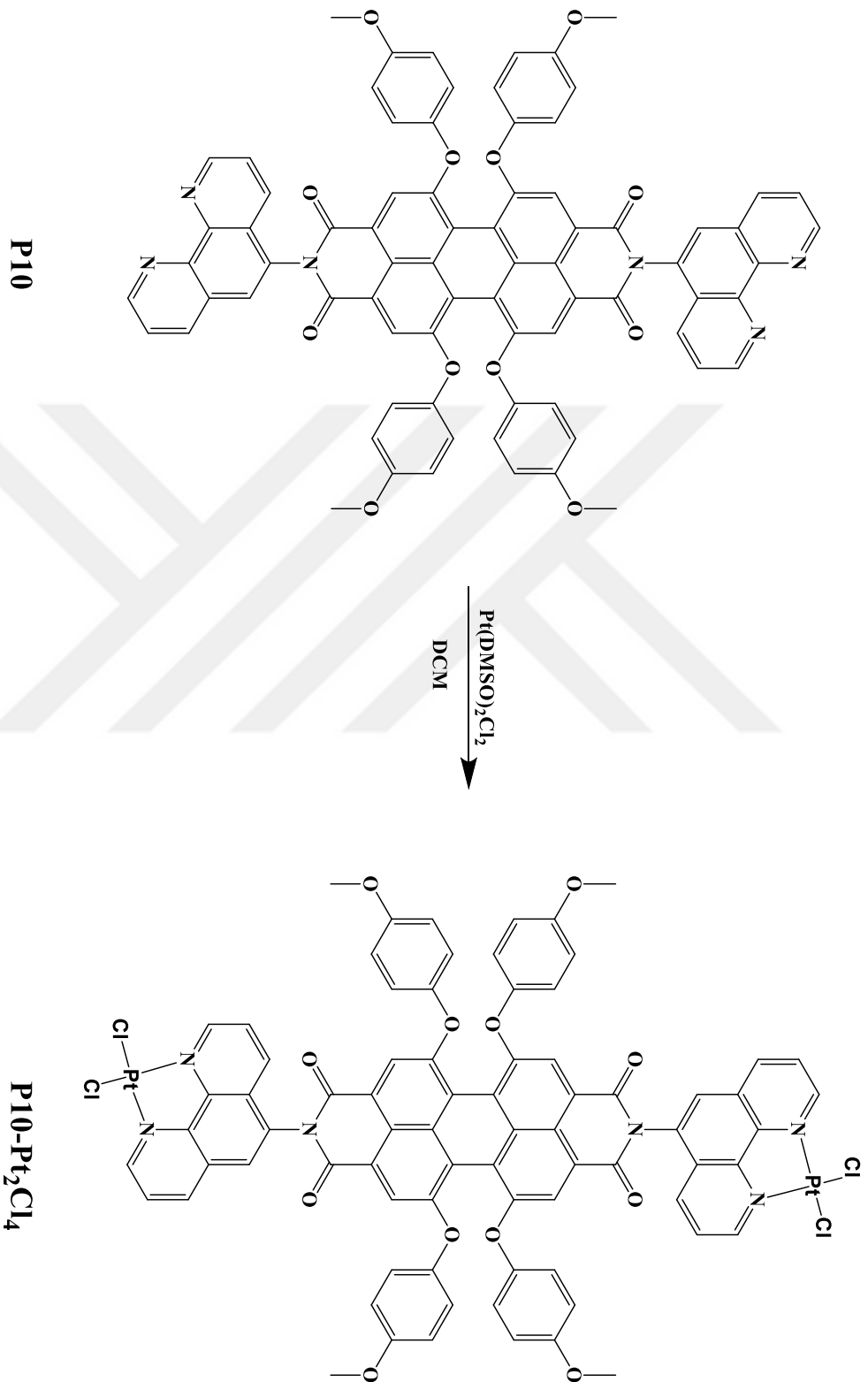
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3060-3002 (Ar-CH), 2945-2833 (Al-CH), 1705 (C=O imit), 1673 (C=O imit), 1585 (C=C), 1497, 1464, 1405, 1337, 1283, 1245, 1178 (C-O-C), 1102, 1027, 951, 874, 824, 811, 800, 758, 717, 680, 656.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pt₂): 1767,20; Bulunan: 1789,1 [M+Na]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,76 (d, *J*=3,96, 2H, H₂), 9,73 (d, *J*=5,37, 2H, H₉), 9,12 (t, *J*=8,18, 2H, H₇), 9,06 (t, *J*=6,19, 2H, H₄), 8,51 (s, 2H, H₆), 8,19 (t, *J*=6,74, 2H, H₃), 8,07 (t, *J*=4,80, 2H, H₈), 7,90 (s, 4H, H_{P1}), 7,01 (d, *J*=8,61, 8H, H_{P2}), 6,94 (d, *J*=8,66, 8H, H_{P3}), 3,70 (s, 12H, H_{P4}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,602, 156,897, 156,621, 148,322, 148,253, 147,932, 133,058, 132,943, 129,694, 129,165, 123,648, 120,062, 119,541 (CH) 150,407, 150,146, 140,192, 136,322, 129,165, 127,104, 121,755, 118,154, 115,855 (CH₃) 55,954.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 593 (4,79), 552 (4,56), 456 (4,25), 280 (5,24).



Şekil 4.19 P10-Pt₂Cl₄ sentezi.

4.5.4 P10-Pd₂Cl₄ Sentezi

P10 (0,10 g, 0,081 mmol) 9 mL DCM içerisinde çözünmüş Pd(DMSO)₂Cl₂ (0,06 g, 0,18 mmol) karışımına eklenerek 6 saat 55 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına etanol ilave edildi, oluşan katılar süzüldü ve su ile yıkandıktan sonra mor mavi renkli katı (%87, 0,112 g) elde edildi (Şekil 4.20). E.n. 285 °C (bozunma). Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklenmiştir.

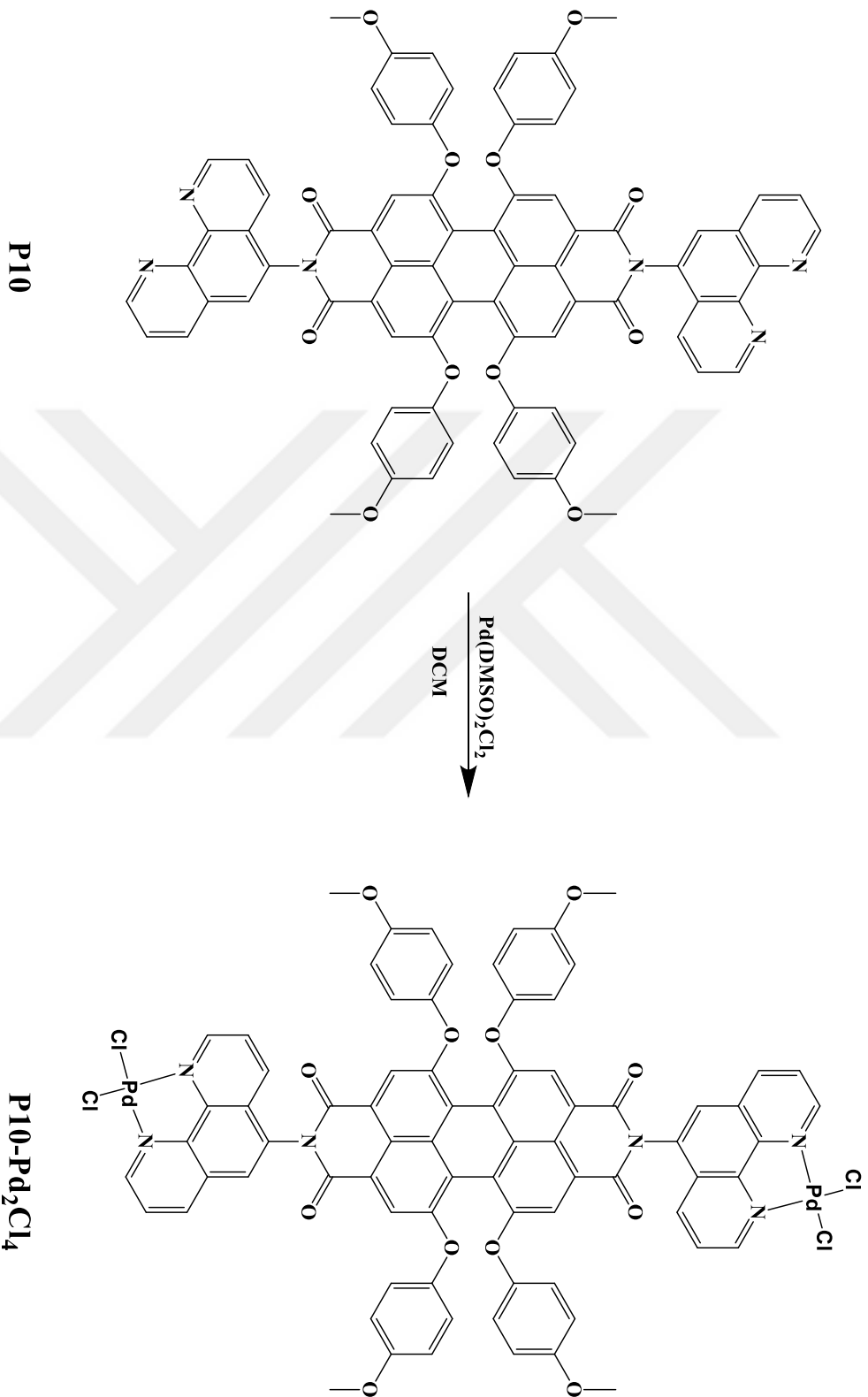
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3060-3000 (Ar-CH), 2929-2834 (Al-CH), 1705 (C=O imit), 1673 (C=O imit), 1585 (C=C), 1496, 1464, 1405, 1337, 1283, 1245, 1177 (C-O-C), 1102, 1026, 948, 873, 824, 811, 800, 757, 719, 680, 855.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pd₂): 1589,87; Bulunan: 1635,03 [M +2Na]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,41 (d, *J*=5,29, 2H, H₂), 9,38 (d, *J*=4,70, 2H, H₉), 9,06 (t, *J*=8,91, 2H, H₇), 8,99 (t, *J*=6,08, 2H, H₄), 8,48 (s, 2H, H₆), 8,16 (t, *J*=6,71, 2H, H₃), 8,04 (t, *J*=4,39, 2H, H₈), 7,90 (s, 4H, H_{P1}), 7,01 (d, *J*=8,33, 8H, H_{P2}), 6,94 (d, *J*=8,63, 8H, H_{P3}), 3,71 (s, 12H, H_{P4}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,595, 156,897, 156,621, 148,322, 147,472, 147,127, 133,066, 132,652, 129,464, 128,843, 123,656, 120,054, 119,533 (CH) 151,617, 151,288, 140,728, 136,828, 129,089, 126,790, 121,755, 118,138, 115,855 (CH₃) 55,954.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 593 (4,70), 549 (4,46), 455 (4,15), 277 (5,16).



Şekil 4.20 P10-Pd₂Cl₄ sentezi.

4.5.5N-(1,10-fenantrolin)-N-(2-etilhekzil)-1,6,7,12-tetra(4-metoksifenoksi)perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik asit diimit (P11) Sentezi

P4 (0,10 g, 0,10 mmol) ve 4-amino-1,10-fenantrolin (0,05 g, 0,26 mmol) 2 g imidazol 2 mL piridin içerisinde çözünerek 48 saat 120 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına %15'lik HCl (55 mL) eklenerek 1 saat daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımına su ilave edildi, elde edilen katılar süzülür, su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Silika jel kolon kromatografisi DCM/EtOH (5/1) sistemi ile saflaştırılarak koyu mor katı (%60, 0,07 g) elde edildi (Şekil 4.21). E.n. 381 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

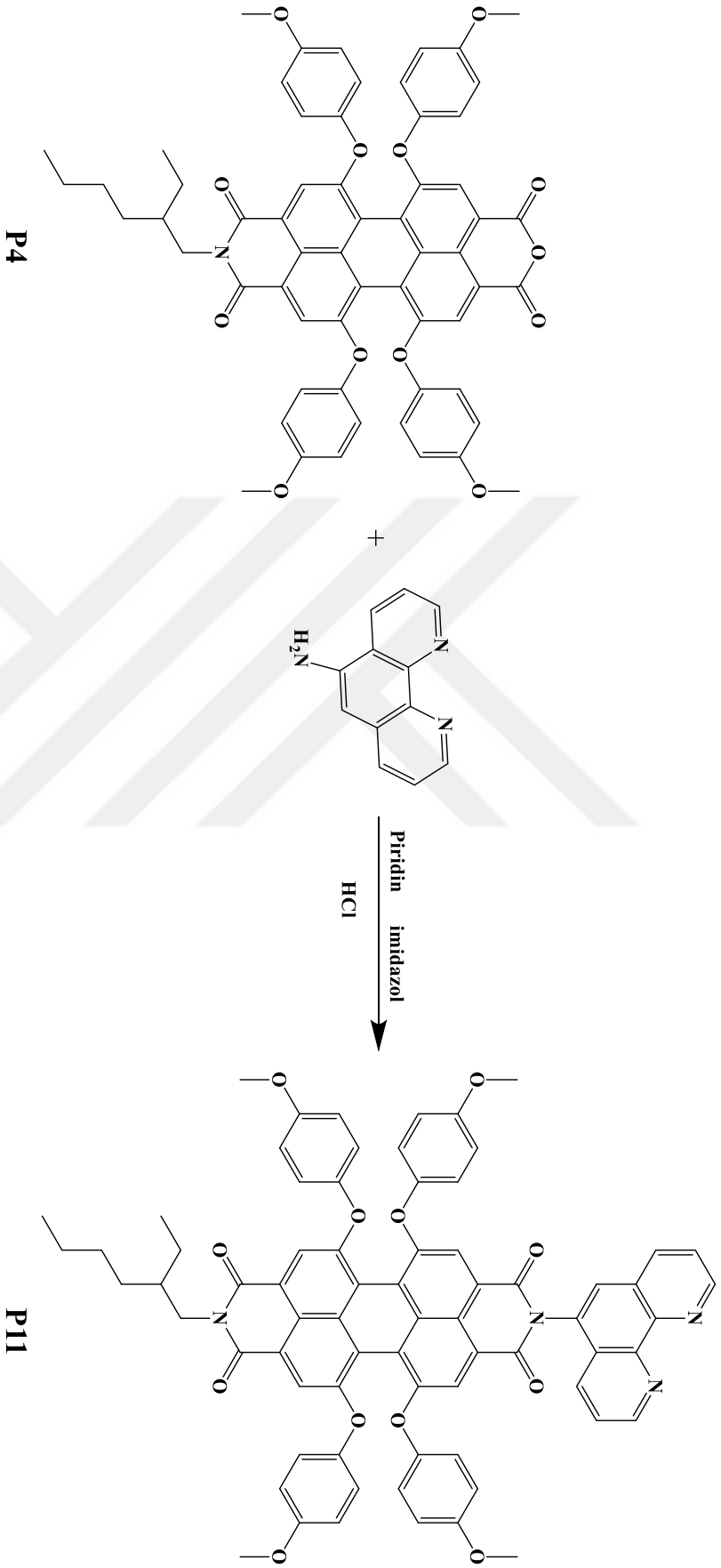
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3057-2998 (Ar-CH), 2954-2835 (Al-CH), 1698 (C=O imit), 1659 (C=O imit), 1586 (C=C), 1497, 1463, 1439, 1408, 1339, 1311, 1283, 1246, 1192 (C-O-C), 1178 (C-O-C), 1101, 1083, 1030, 1008, 939, 875, 826, 801, 755, 740, 705, 675, 659.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₆₄H₃₉N₃O₁₃): 1169,26; Bulunan: 1169,2 [M+H]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,16 (d, *J*=3,89, 1H, H₂), 9,10 (d, *J*=4,07, 1H, H₉), 8,49 (m, 1H, H₇), 8,47 (m, 1H, H₄), 8,09 (s, 1H, H₆), 7,85 (s, 2H, H_{P1}), 7,84 (s, 2H, H_{P1'}), 7,80 (dd, *J*=4,08, 1H, H₃), 7,64 (dd, *J*=4,11, 1H, H₈), 7,00 (m, 8H, H_{P2}, H_{P2'}), 6,95 (d, 8H, H_{P3}, H_{P3'}), 3,87 (m, 2H, H_{H1}), 3,76 (s, 6H, H_{P4}), 3,69 (s, 6H, H_{P4'}), 1,75 (m, 1H, H_{H2}), 1,21 (m, 8H, H_{H3}, H_{H5}, H_{H6}, H_{H7}), 0,80 (m, 6H, H_{H4}, H_{H8}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,564, 163,342, 156,875, 156,798, 156,714, 156,415, 148,369, 148,323, 146,300, 145,924, 132,813, 131,410, 126,667, 123,410, 122,966, 119,571, 119,012 (CH) 151,334, 150,698, 136,912, 132,437, 127,916, 124,192, 124,000, 121,908, 121,770, 118,153, 117,992, 115,793, 115,755, 37,653 (CH₂) 43,998, 30,588, 28,573, 23,937, 22,825 (CH₃) 55,945, 55,907, 14,358, 10,871.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 588 (4,71), 546 (4,48), 453 (4,19), 267 (5,11).



Şekil 4.21 P11 sentezi.

4.5.6 P11-PtCl₂ Sentezi

P11 (0,02 g, 0,016 mmol) 4 mL DCM içerisinde çözülmüş Pt(DMSO)₂Cl₂ (0,01 g, 0,02 mmol) karışımına eklenerek 6 saat 55 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına etanol ilave edildi, oluşan katılar süzüldü ve su ile yıkandıktan sonra mor renkli katı (%95, 0,02 g) elde edildi (Şekil 4.22). E.n. >400 °C. Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

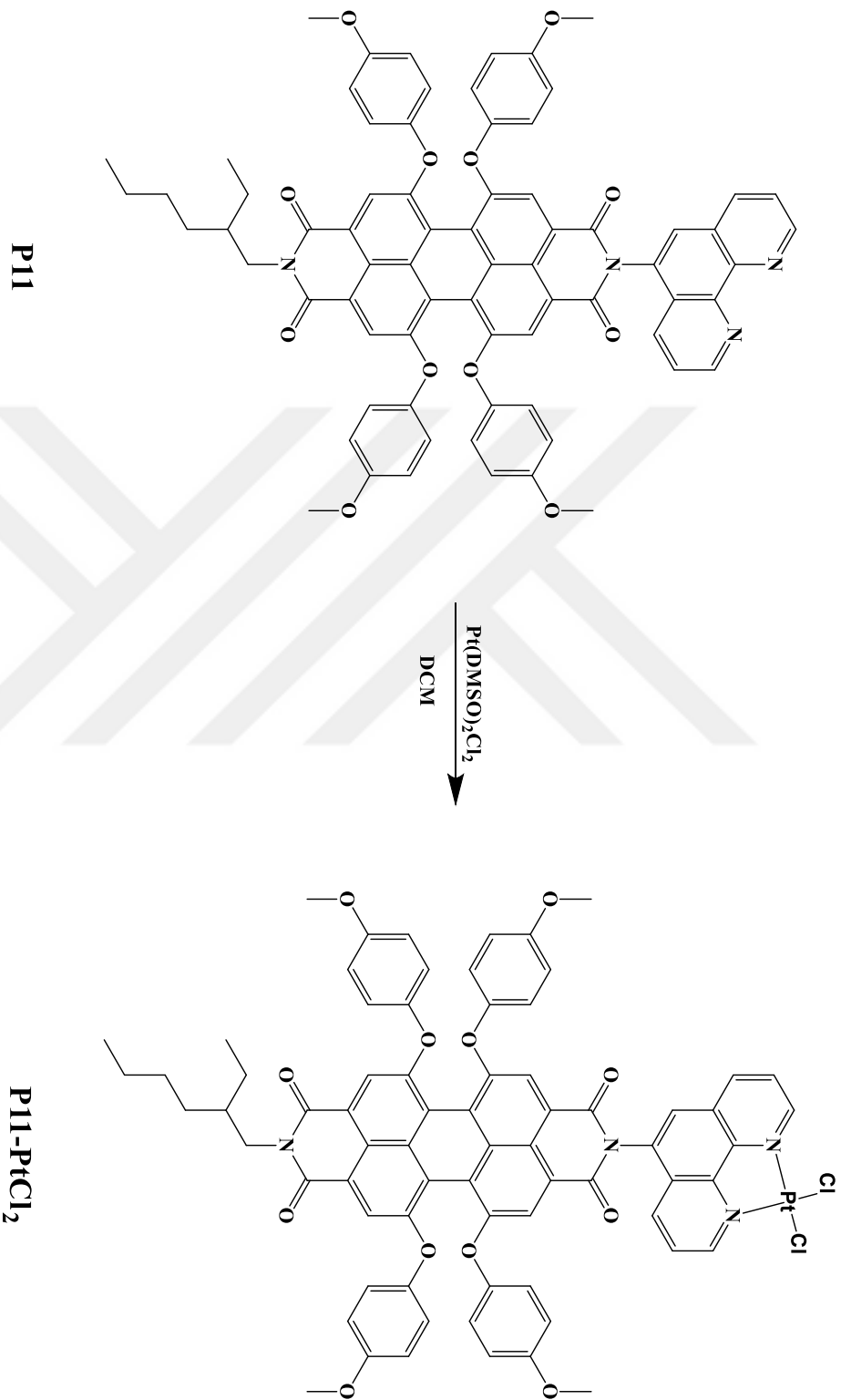
FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3074-3001 (Ar-CH), 2954-2850 (Al-CH), 1698 (C=O imit), 1659 (C=O imit), 1584 (C=C), 1497, 1462, 1431, 1409, 1388, 1339, 1314, 1286, 1246, 1193 (C-O-C), 1178 (C-O-C), 1101, 1029, 1008, 936, 877, 828, 801, 800, 754, 718, 679, 666.

MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pt₂): 1463,30; Bulunan: 1463,4 [M]⁺.

¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,75 (d, *J*=5.53, 1H, H₂), 9,73 (d, *J*=5.52, 1H, H₉), 9,13 (d, *J*=8.53, 1H, H₇), 9,05 (d, *J*=8.17, 1H, H₄), 8,48 (s, 1H, H₆), 8,19 (dd, *J*=5.59, 1H, H₃), 8,07 (dd, *J*=5.55, 1H, H₈), 7,86 (s, 2H, H_{P1}), 7,84 (s, 2H, H_{P1'}), 7,01 (m, 8H, H_{P2}, H_{P2'}), 6,95 (d, 8H, H_{P3}, H_{P3'}), 3,89 (m, 2H, H_{H1}), 3,76 (s, 6H, H_{P4}), 3,70 (s, 6H, H_{P4'}), 1,75 (m, 1H, H_{H2}), 1,21 (m, 8H, H_{H3}, H_{H5}, H_{H6}, H_{H7}), 0,80 (m, 6H, H_{H4}, H_{H8}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,580, 163,304, 156,882, 156,798, 156,308, 148,346, 148,277, 148,238, 147,917, 132,966, 132,782, 129,671, 129,158, 123,303, 123,019, 120,031, 119,786, 118,897 (CH) 150,369, 150,124, 140,169, 136,330, 129,096, 127,073, 121,901, 121,694, 118,176, 117,969, 115,770, 37,638 (CH₂) 43,983, 30,580, 28,565, 23,929, 22,818 (CH₃) 55,953, 55,922, 14,350, 10,863.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 590 (4,64), 547 (4,41), 454 (4,12), 280 (5,09).



Şekil 4.22 P11-PtCl₂ sentezi.

4.5.7 P11-PdCl₂ Sentezi

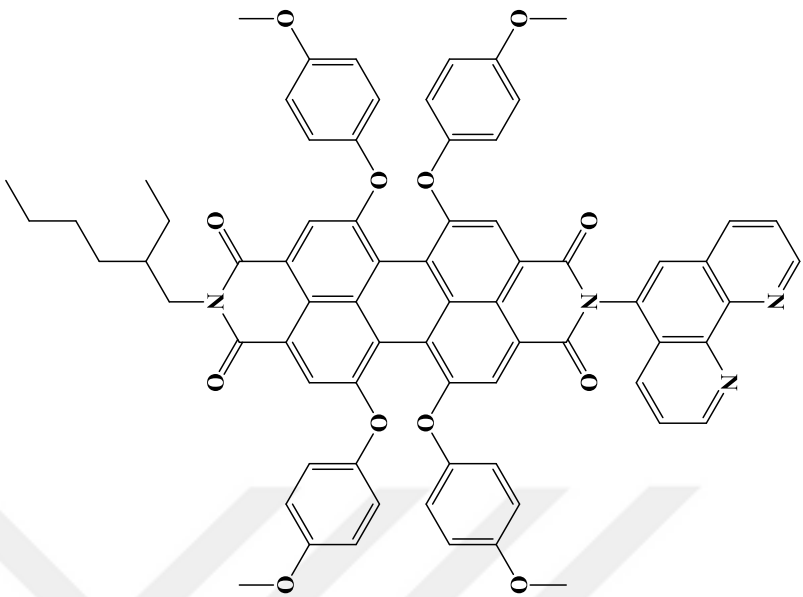
P11 (0,02 g, 0,016 mmol) 4 mL DCM içerisinde çözülmüş Pd(DMSO)₂Cl₂ (0,01 g, 0,03 mmol) karışımına eklenerek 6 saat 55 °C'de argon atmosferinde geri soğutucu altında karıştırıldı. Soğutulan reaksiyon karışımına etanol ilave edildi, oluşan katılar süzüldü ve su ile yıkandıktan sonra mor renkli katı (%97, 0,02 g) elde edildi (Şekil 4.23). E.n. 285 °C (bozunma). Elde edilen ürünün yapısı IR, Kütle, NMR (¹H NMR, ¹H-¹H COSY NMR, ¹³C DEPT NMR, ¹H-¹³C HSQC NMR, ¹H-¹³C HMBC NMR), UV-Vis ve floresans spektrumları ile desteklendi.

FT-IR [(ATR) /cm⁻¹]: 3069-2999 (Ar-CH), 2953-2851 (Al-CH), 1698 (C=O imit), 1659 (C=O imit), 1585 (C=C), 1497, 1463, 1438, 1408, 1388, 1339, 1285, 1245, 1191 (C-O-C), 1177 (C-O-C), 1101, 1030, 1007, 940, 929, 876, 827, 801, 754, 721, 678, 662.

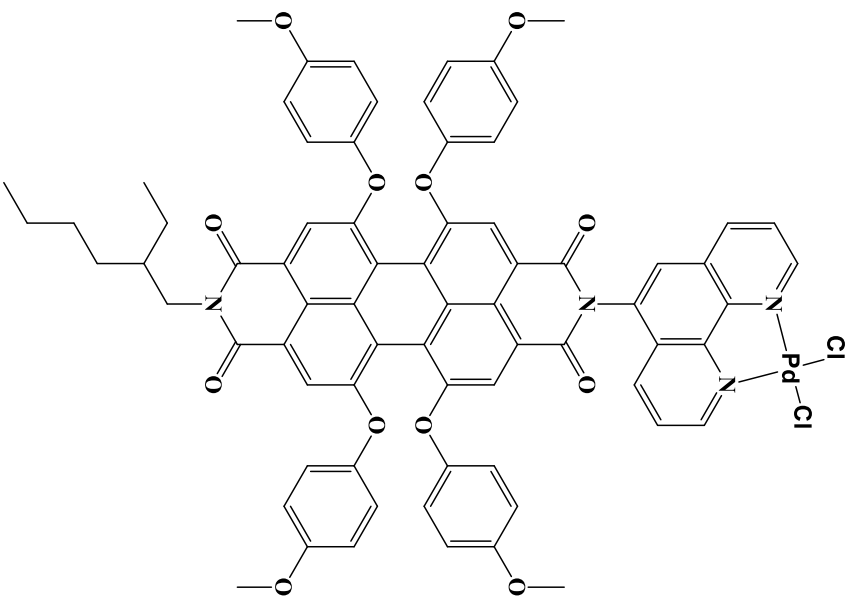
MALDI-TOF-MS (*m/z*): Hesaplanan (C₇₆H₄₆Cl₄N₆O₁₂Pd₂): 1374,63; Bulunan: 1375,3 [M+H]⁺. ¹H-NMR (600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: 9,39 (d, *J*=5,27, 1H, H₂), 9,36 (d, *J*=5,13, 1H, H₉), 9,05 (d, *J*=8,47, 1H, H₇), 8,96 (d, *J*=8,15, 1H, H₄), 8,44 (s, 1H, H₆), 8,14 (dd, *J*=5,52, 1H, H₃), 8,02 (dd, *J*=5,39, 1H, H₈), 7,85 (s, 2H, H_{P1}), 7,82 (s, 2H, H_{P1'}), 6,98 (m, 8H, H_{P2}, H_{P2'}), 6,93 (d, 8H, H_{P3}, H_{P3'}), 3,84 (m, 2H, H_{H1}), 3,75 (s, 6H, H_{P4}), 3,69 (s, 6H, H_{P4'}), 1,74 (m, 1H, H_{H2}), 1,20 (m, 8H, H_{H3}, H_{H5}, H_{H6}, H_{H7}), 0,79 (m, 6H, H_{H4}, H_{H8}).

¹³C-NMR (DEPT, 600 MHz, *d*₆-DMSO) δ_{ppm}: (C) 163,564, 163,304, 156,882, 156,798, 156,300, 148,346, 148,277, 147,457, 147,104, 132,974, 132,782, 129,433, 128,843, 123,311, 123,027, 120,031, 119,770, 118,889 (CH) 151,587, 151,265, 140,698, 136,821, 129,020, 126,759, 121,901, 121,694, 118,169, 117,969, 115,770, 37,638 (CH₂) 43,983, 30,580, 28,565, 23,929, 22,818 (CH₃) 55,953, 55,914, 14,350, 10,863.

UV/Vis (DMSO) λ_{max} nm (log ε): 590 (4,70), 547 (4,47), 454 (4,18), 280 (4,98).



P11



P11-PdCl₂

Şekil 4.23 P11-PdCl₂ sentezi.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Bölüm 5 tez kapsamında sentezlenen PDI'lerin ve Platin(II)/ Palladyum(II) komplekslerinin yapı analizlerini içermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR (ATR), MALDI-TOF-MS veya ESI-MS, 1D-NMR (^1H NMR ve ^{13}C DEPT NMR), 2D-NMR (^1H - ^1H COSY NMR, ^1H - ^{13}C HSQC NMR, ^1H - ^{13}C HMBC NMR) ve UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

1D ve 2D-NMR teknikleri kullanılarak bileşiklerin NMR çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR ve ^1H - ^1H COSY NMR teknikleri kullanılarak proton, ^{13}C DEPT NMR, ^1H - ^{13}C HSQC NMR ve ^1H - ^{13}C HMBC NMR teknikleri kullanılarak karbon kimyasal kaymaları belirlenmiştir. Platin(II) ve Palladyum(II) komplekslerinin proton ve karbon kimyasal kaymalarına etkisi gözlenmiştir.

- Bölüm 5.1'de $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}_2]^+$ ve $[\text{Pd}(\text{tpy})\text{Cl}_2]^+$ metal kompleks sistemlerin karakterizasyonları verilmiştir.
- Bölüm 5.2'de mono ve di anhidrit perilen sistemlerin karakterizasyonları verilmiştir.
- Bölüm 5.3'te 1-propilimidazol içeren perilen diimit sistemlerin karakterizasyonları verilmiştir.
- Bölüm 5.4'te piridin içeren perilen diimit sistemlerin karakterizasyonları verilmiştir.
- Bölüm 5.5'te 1,10-fenantrolin içeren perilen diimit sistemlerin karakterizasyonları verilmiştir.

5.1 METAL KOMPLEKS SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU

5.1.1 Pt(DMSO)₂Cl₂ Karakterizasyonu

Literatüre göre sentezlenmiştir [107].

Pt(COD)Cl₂ (Şekil A.1) FT-IR spektrumunda gözlenmeyen S=O titreşim piklerinin Pt(DMSO)₂Cl₂ FT-IR spektrumunda (Şekil A.2) 1153-1130 cm⁻¹'de gözlenmesi yapıyı desteklemektedir. Elde edilen spektroskopik veriler literatür ile uyum içindedir.

5.1.2 Pd(DMSO)₂Cl₂ Karakterizasyonu

Literatüre göre sentezlenmiştir [107].

FT-IR spektrumunda (Şekil A.3) 3001-2916 cm⁻¹'de alifatik CH'ların ve 1109-1019 cm⁻¹'de S=O titreşim piklerinin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir. Elde edilen spektroskopik veriler literatür ile uyum içindedir.

5.1.3 [Pt(tpy)Cl]Cl·H₂O Karakterizasyonu

Literatüre göre sentezlenmiştir [108].

FT-IR spektrumunda (Şekil A.4) 3059-3000 cm⁻¹'de alifatik CH'ların ve 3310 cm⁻¹'de –OH titreşim pikinin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir. 2,2':6',2''-terpiridin (tpy) FT-IR spektrumu Şekil A.5'da verilmiştir. Elde edilen spektroskopik veriler literatür ile uyum içindedir.

5.1.4 [Pd(tpy)Cl]Cl·H₂O Karakterizasyonu

Literatüre göre sentezlenmiştir [92].

FT-IR spektrumunda (Şekil A.6) 3069-2999 cm⁻¹'de alifatik CH'ların ve 3311 cm⁻¹'de –OH titreşim pikinin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir. 2,2':6',2''-terpiridin (tpy) FT-IR spektrumu Şekil A.5'da verilmiştir. Elde edilen spektroskopik veriler literatür ile uyum içindedir.

5.2 MONO VE Dİ ANHİDRİT PERİLEN SİSTEMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

5.2.1 P1 Karakterizasyonu

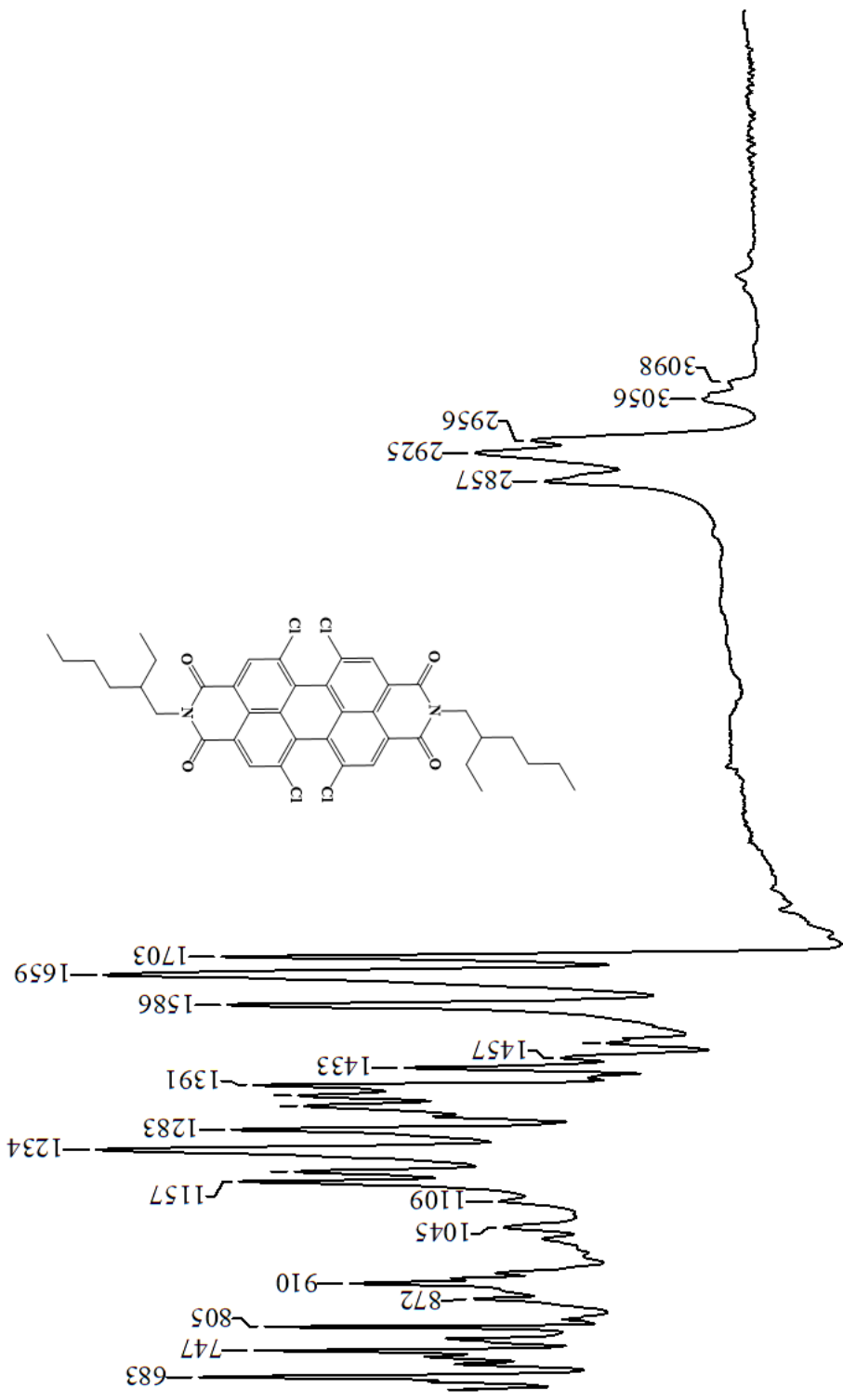
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [109].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.1) 2956-2857 cm^{-1} 'de alifatik CH'ların gözlenmesi ve **PTCDA** (Şekil A.7) spektrumunda 1786-1731 cm^{-1} 'de gözlenen anhidrit titreşim piklerinin yerine 1703-1659 cm^{-1} 'de imit piklerinin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.

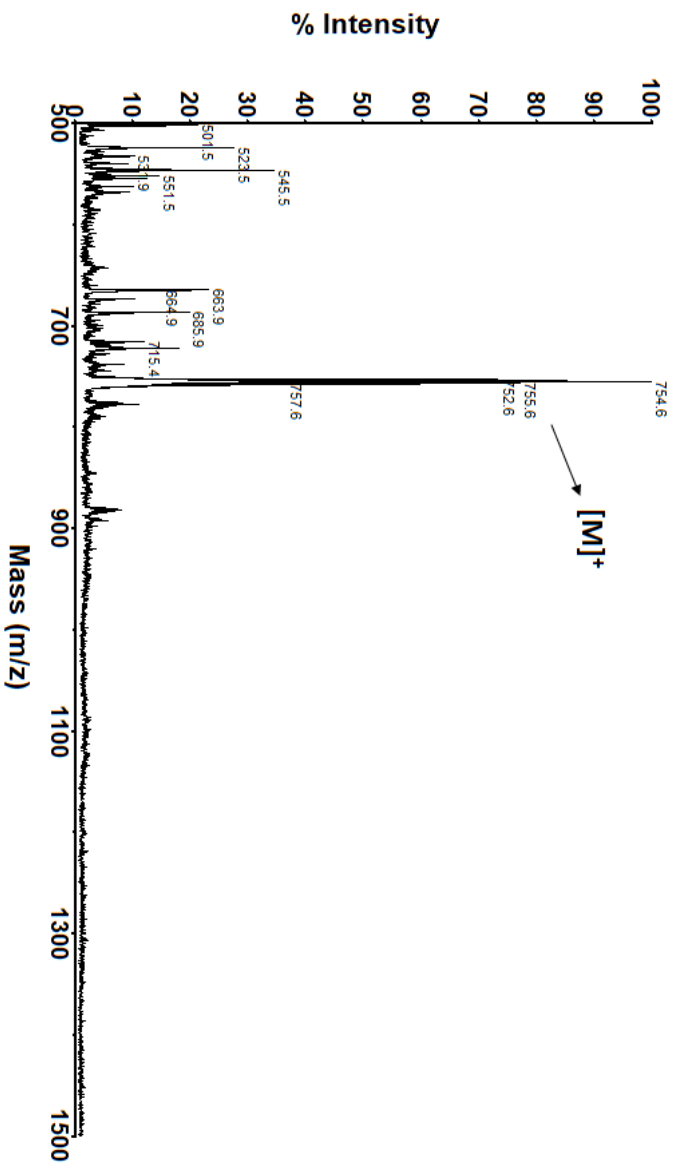
Kütle spektrumunda (Şekil 5.2) 752,60'da $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.3) perilene ait protonlar 8,68 ppm'de singlet olarak gözlenirken, 2-etilhekzil grubunun imit pozisyonundan **PTCDA**'nın (Şekil A.8) yapısına katıldığını gösteren H_{H1} protonu 4,15 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait H_{H2} protonu 1,94 ppm'de triplet, $\text{H}_{\text{H3,H5,H6,H7}}$ protonları 1,33 ppm'de ve $\text{H}_{\text{H4,H8}}$ protonları 0,93 ppm'de multipler olarak gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.

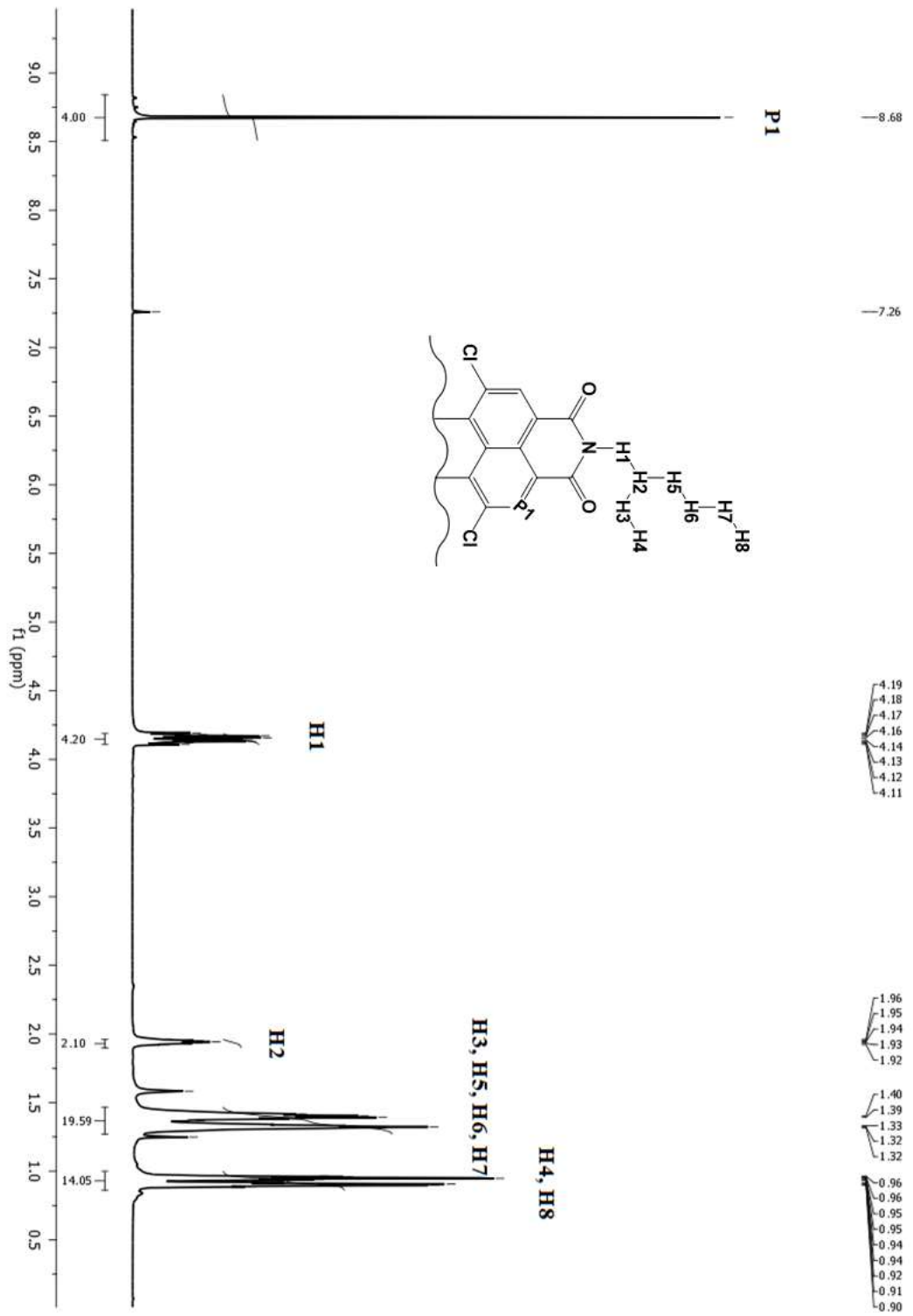
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.4) 2-etilhekzil grubuna ait karbon kimyasal kaymalarının gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. 2-etilhekzil atonlarına ait karbon kimyasal kayma değerleri $\text{C}_{\text{P1}} = 133,005$, $\text{C}_{\text{H1}} = 44,605$, $\text{C}_{\text{H2}} = 37,999$, $\text{C}_{\text{H3, H5, H6, H7}} = 23,049, 23,991, 28,643, 30,681$, $\text{C}_{\text{H4, H8}} = 10,589, 14,106$ ppm'de gözlenmektedir.



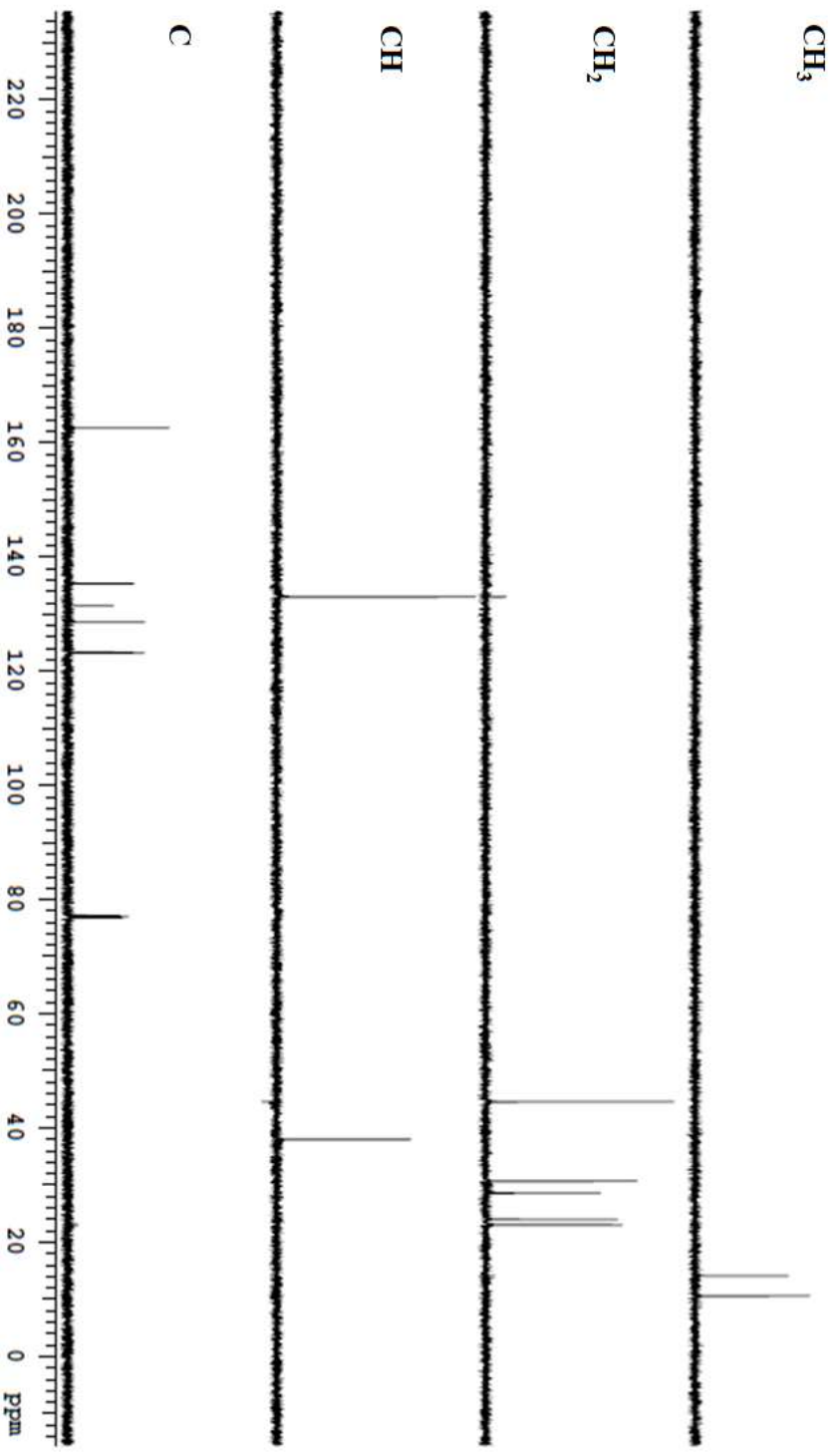
Şekil 5.1 P1 FT-IR spektrumu [(ATR)/cm⁻¹].



Şekil 5.2 P1 Kütle spektrumu.



Şekil 5.3 P1 ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.4 P1 ¹³C DEPT NMR spektrumu.

5.2.2 P2 Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [109].

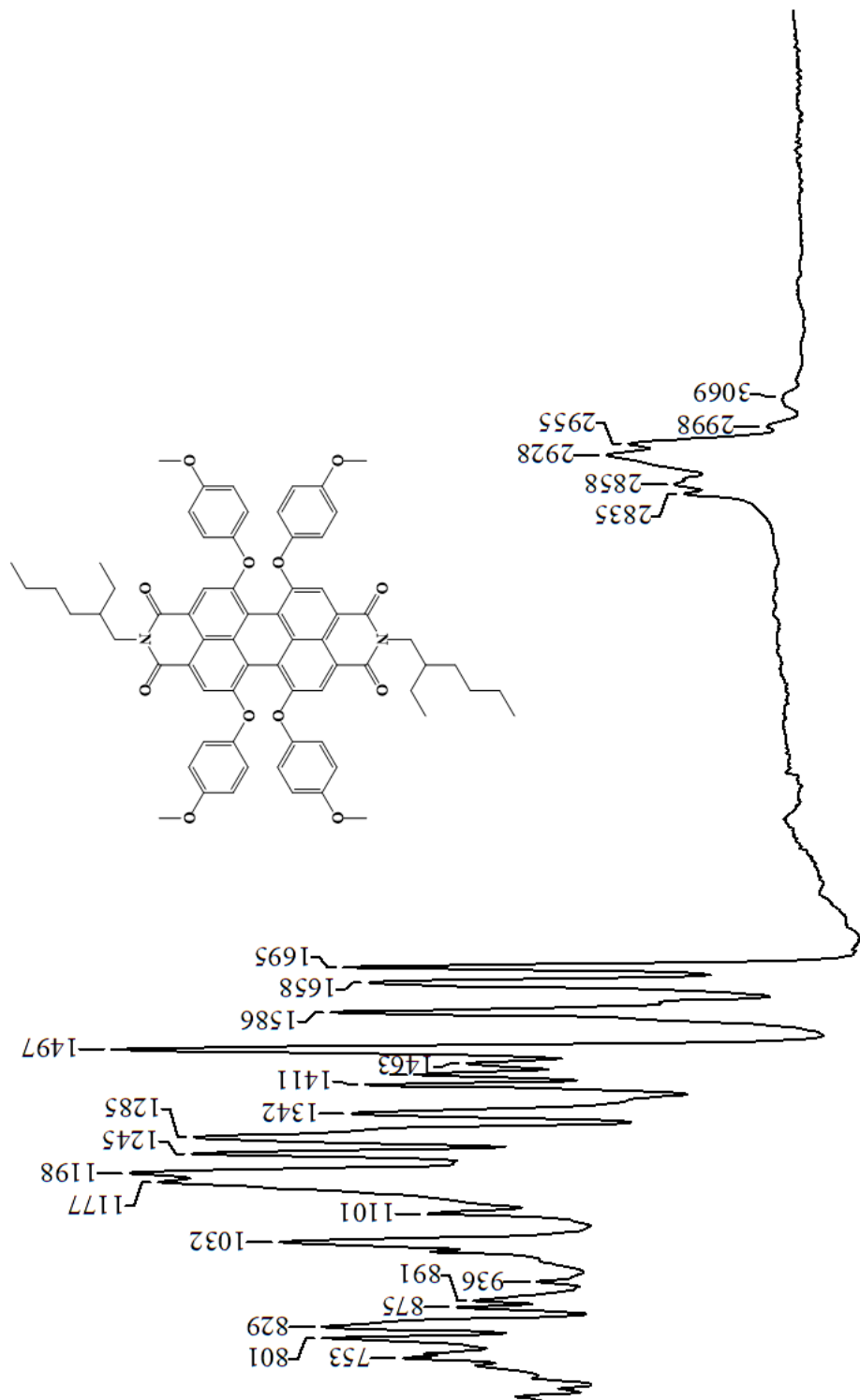
FT-IR spektrumunda (Şekil 5.5) 1177-1198 cm^{-1} 'de C-O-C titreşim piklerinin gözlenmesi metoksi grubunun yapıya katıldığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

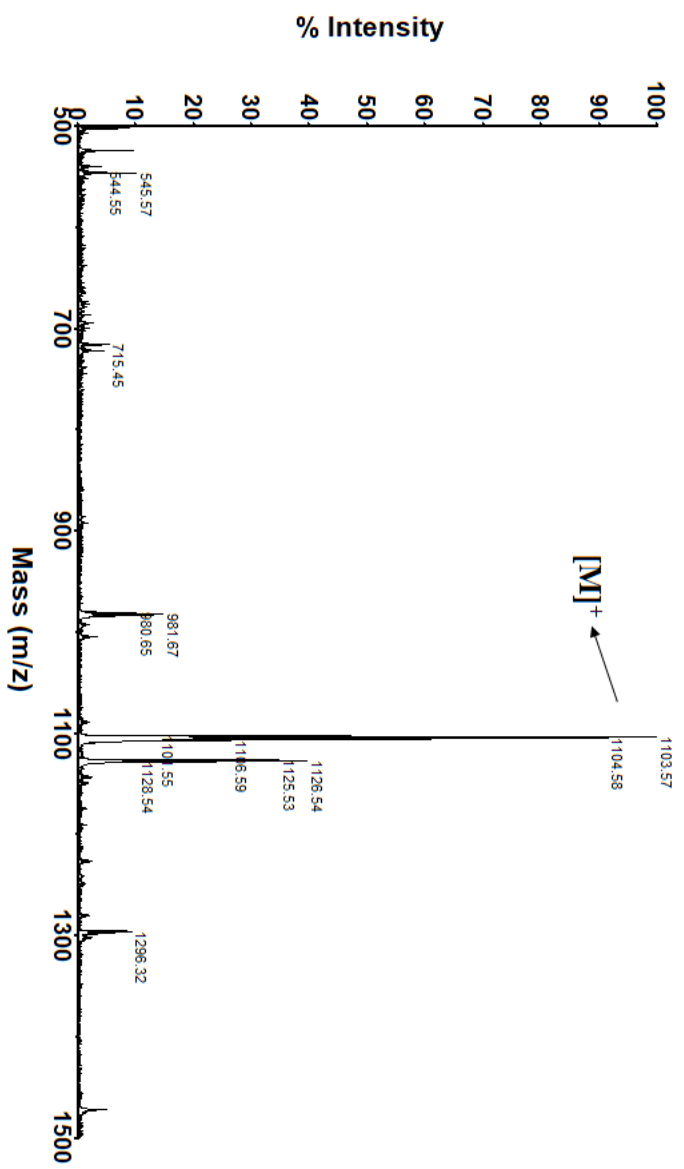
Kütle spektrumunda (Şekil 5.6) 1103,57'de $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.7) perilene ait protonlar 8,11 ppm'de singlet olarak gözlenirken, 2-etilhekzil grubununa ait H_{H1} protonu 4,03 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait H_{H2} protonu 1,85 ppm'de triplet, $\text{H}_{\text{H3,H5,H6,H7}}$ protonları 1,31 ppm'de ve $\text{H}_{\text{H4,H8}}$ protonları 0,85 ppm'de gözlenmiştir. Metoksi grubunun bay pozisyonundan yapıya katıldığı 6,92 ve 6,82 ppm'de H_{P2} ve H_{P3} 'ye ve 3,80 ppm'de H_{P4} 'e ait protonların gözlenmesi ile belirlenmiştir. Perilen protonlarının singlet olması yapıda 4 adet metoksi grubunun olduğunu göstermektedir.

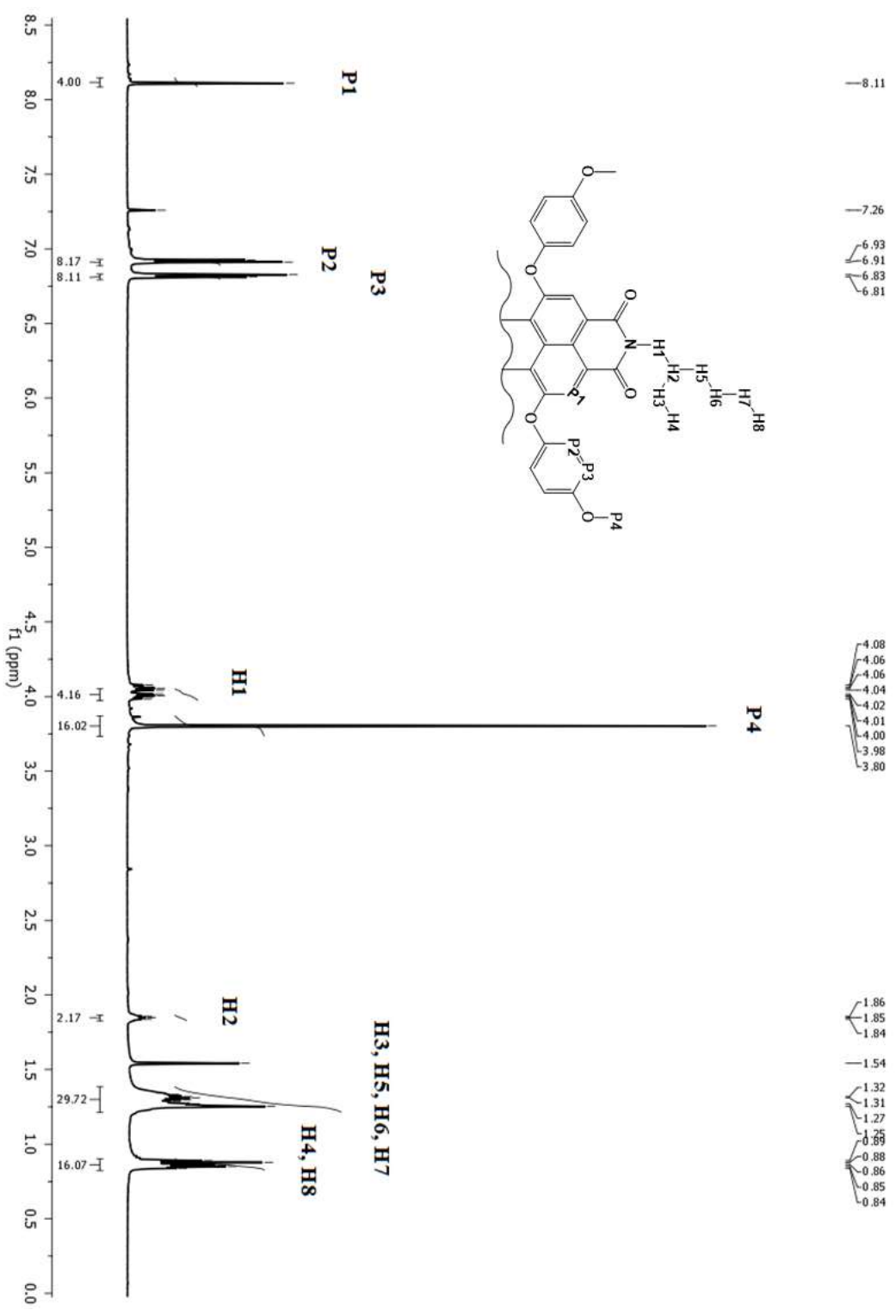
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.8) metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaların 118,943, 115,196 ppm'de C_{P2} ve C_{P3} 'ün, 55,670 ppm'de C_{P4} 'ün gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri $\text{C}_{\text{P1}} = 121,487$, $\text{C}_{\text{H1}} = 44,344$, $\text{C}_{\text{H2}} = 38,061$, $\text{C}_{\text{H3, H5, H6, H7}} = 23,033, 24,068, 28,765, 30,819$, $\text{C}_{\text{H4, H8}} = 10,596, 14,052$ ppm'de gözlenmiştir.

Sekel 5.5 P2 FT-IR spektrummu [(ATR) /cm⁻¹].

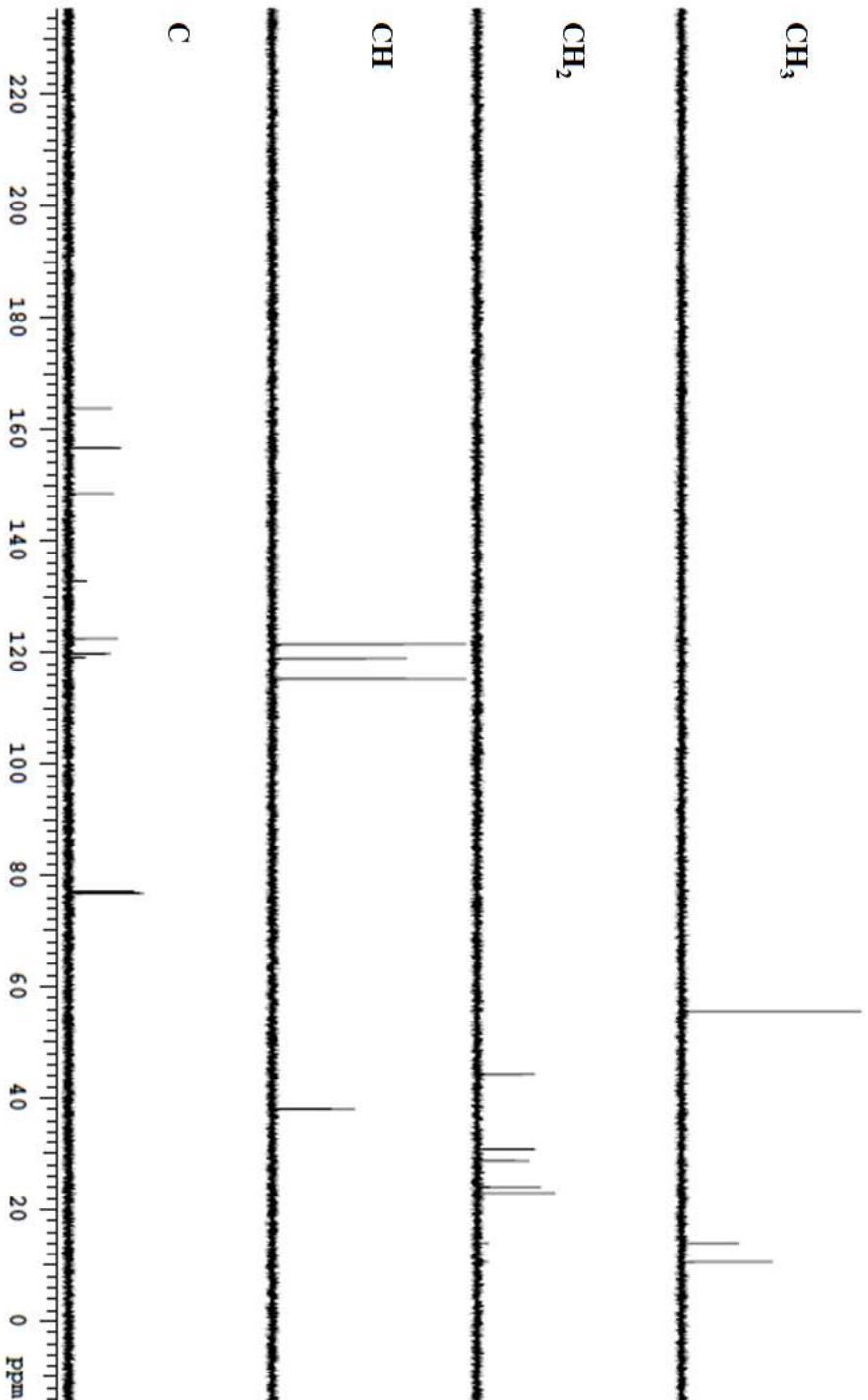




Şekil 5.6 P2 Kütle spektrumu.



Şekil 5.7 P2 ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.8 P2 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.

5.2.3 P3 Karakterizasyonu

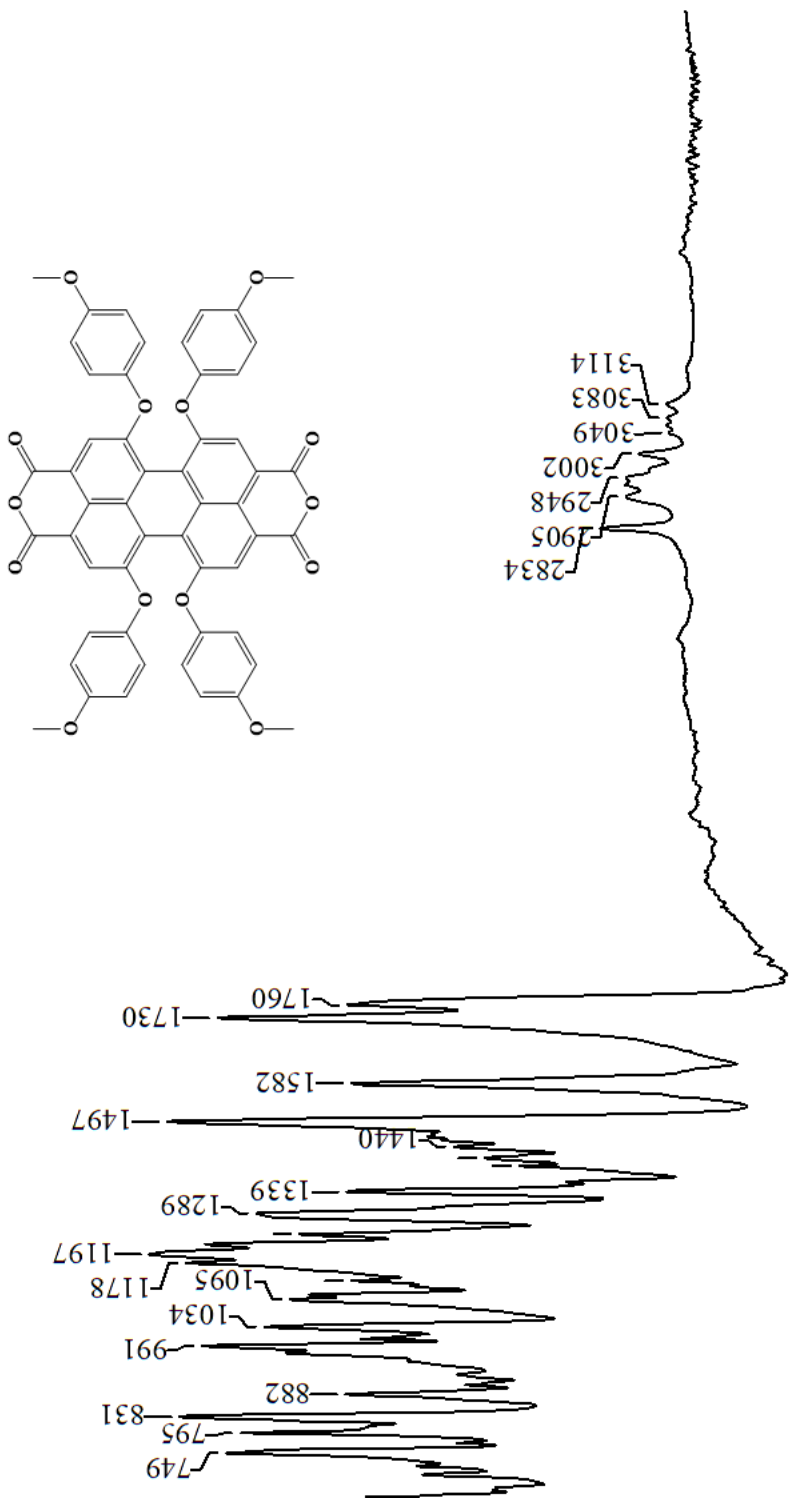
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [10].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.9) 1760-1730 cm^{-1} 'de anhidrit titreşim piklerinin gözlenmesi 2-etilhekzil grubunun yapıdan çıktığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

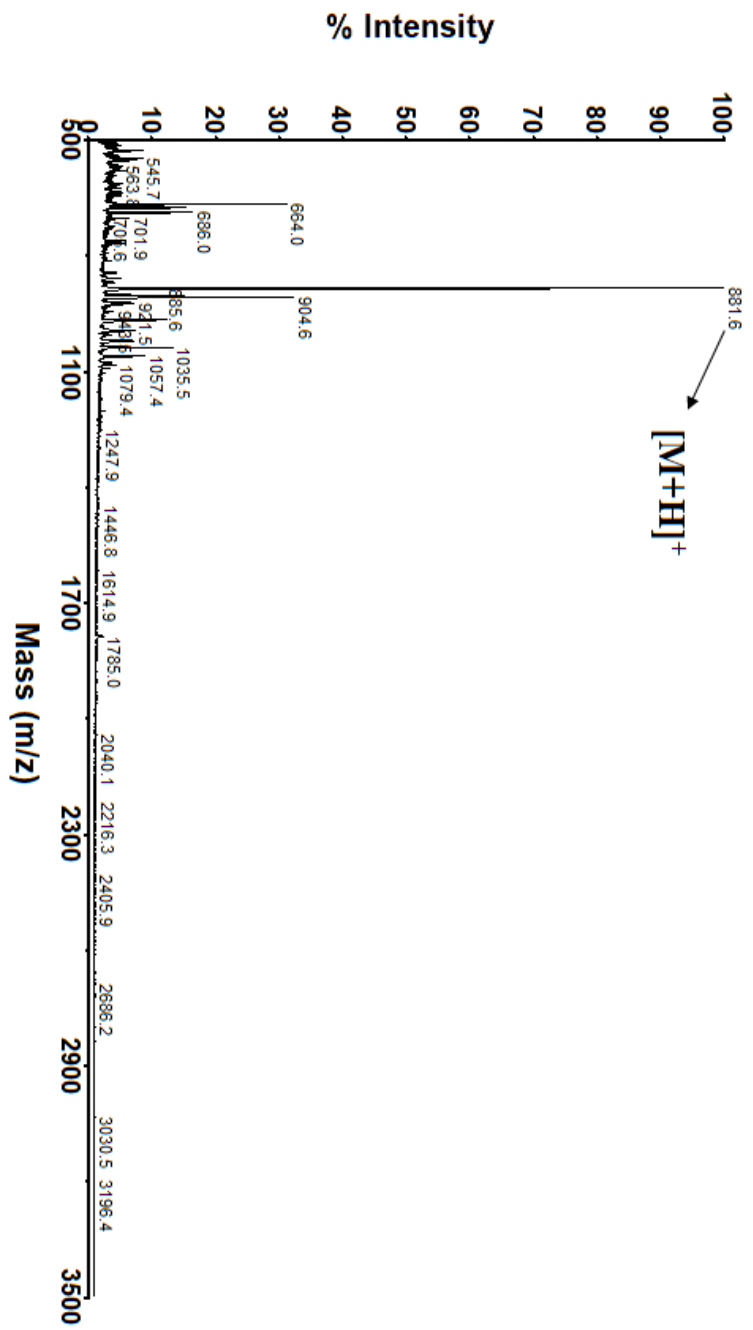
Kütle spektrumunda (Şekil 5.10) 881,6'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.11) perilene ait protonlar 8,09 ppm'de singlet olarak gözlenirken, metoksi grubuna ait 6,92 ve 6,85 ppm'de $\text{H}_{\text{P}2}$ ve $\text{H}_{\text{P}3}$ 'e ve 3,82 ppm'de $\text{H}_{\text{P}4}$ 'e ait protonlar gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait protonların gözlenmemesi yapıdan ayrıldıklarını göstermektedir.

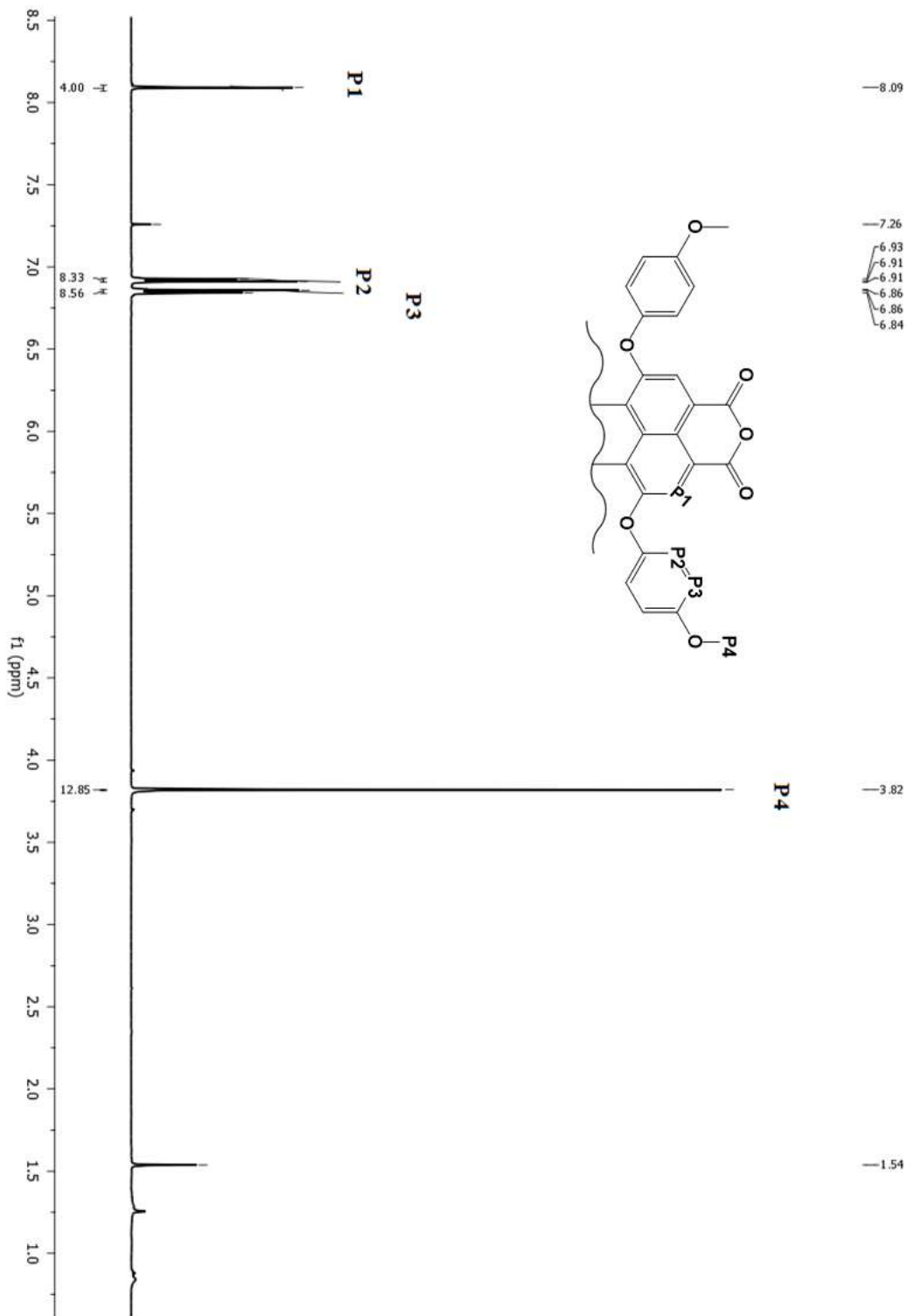
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.12) perilen ve metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaların 121,479 ppm'de $\text{C}_{\text{P}1}$ 'in, 118,943, 115,196 ppm'de $\text{C}_{\text{P}2}$ ve $\text{C}_{\text{P}3}$ 'ün, 55,670 ppm'de $\text{C}_{\text{P}4}$ 'ün gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. 2-etilhekzil grubuna ait karbon kimyasal kayma değerlerinin gözlenmemesi yapıdan ayrıldıklarını göstermektedir.



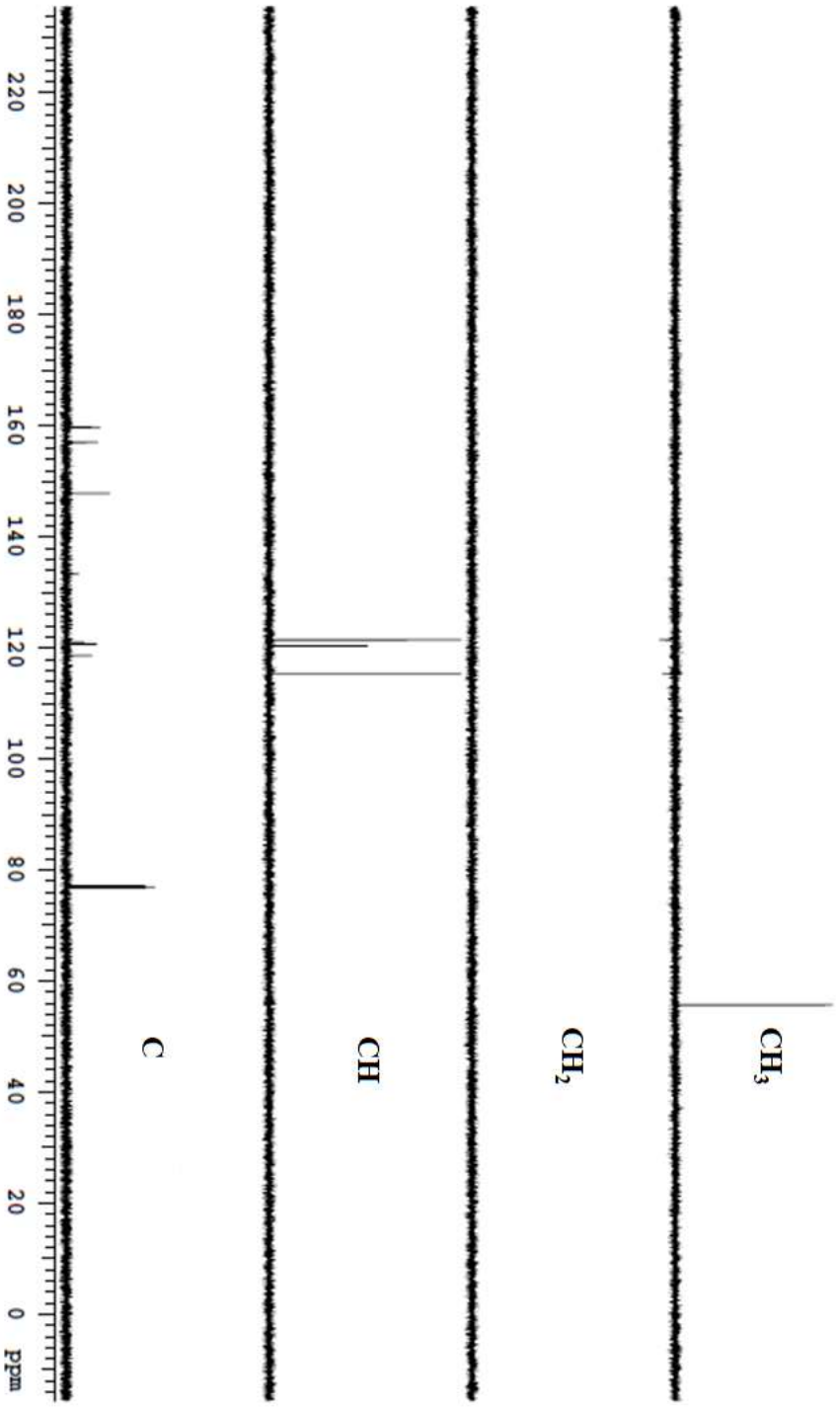
Şekil 5.9 P3 FT-IR spektrumu [(ATR)/cm⁻¹].



Şekil 5.10 P3 Kütle spektrumu.



Şekil 5.11 P3 ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.12 P3 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.

5.2.4 P4 Karakterizasyonu

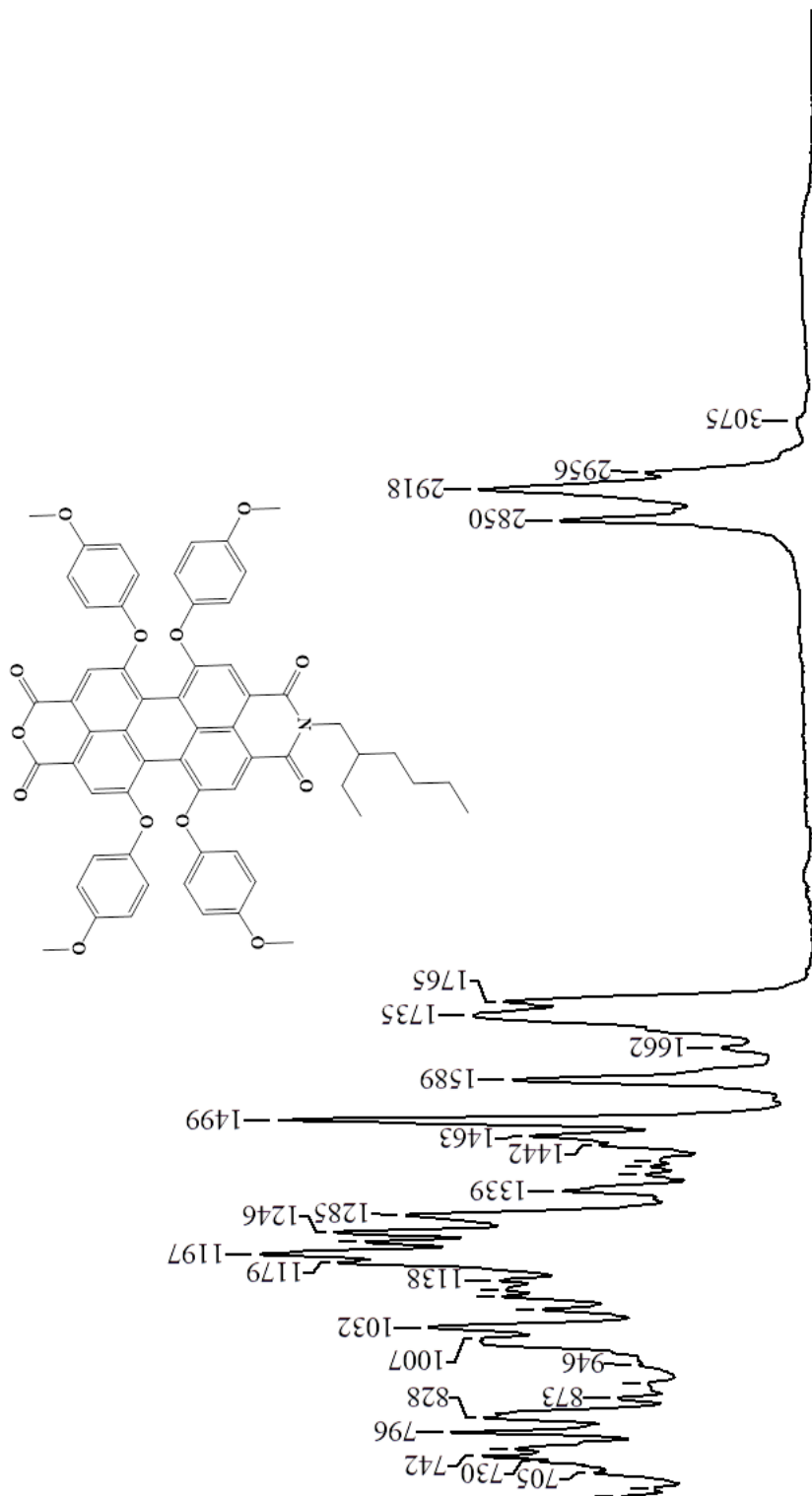
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [10].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.13) 1765-1735 cm^{-1} 'de anhidrit titreşim piklerinin gözlenmesi 2-etilhekzil grubunun yapıdan çıktığını ve 1662 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi ise 2-etilhekzil grubunun yapıda bulunduğunu göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

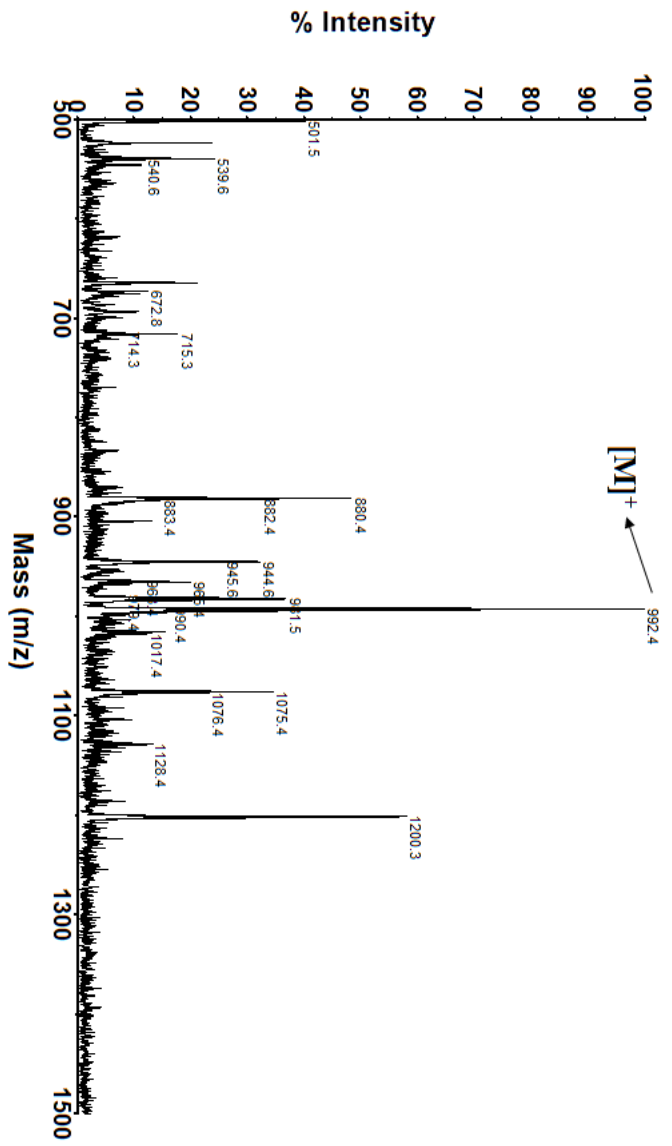
Kütle spektrumunda (Şekil 5.14) 992,4'te $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.15) perilene ait protonlar 8,11 ve 8,08 ppm'de iki singlet olarak gözlenmesi yapıdaki simetrinin bozulduğunu ve imit pozisyonlarındaki farklanmayı göstermektedir. Metoksi grubuna ait 6,92 ve 6,83 ppm'de $\text{H}_{\text{P}2}$ ve $\text{H}_{\text{P}3}$ 'e ve 3,81 ppm'de $\text{H}_{\text{P}4}$ 'e protonlar gözlenmiştir. 2-etilhekzil grubununa ait $\text{H}_{\text{H}1}$ protonu 4,03 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait $\text{H}_{\text{H}2}$ protonu 1,54 ppm'de triplet, $\text{H}_{\text{H}3}$, H_5 , H_6 , H_7 protonları 1,25 ppm'de ve $\text{H}_{\text{H}4}$, H_8 protonları 0,87 ppm'de multipler olarak gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.

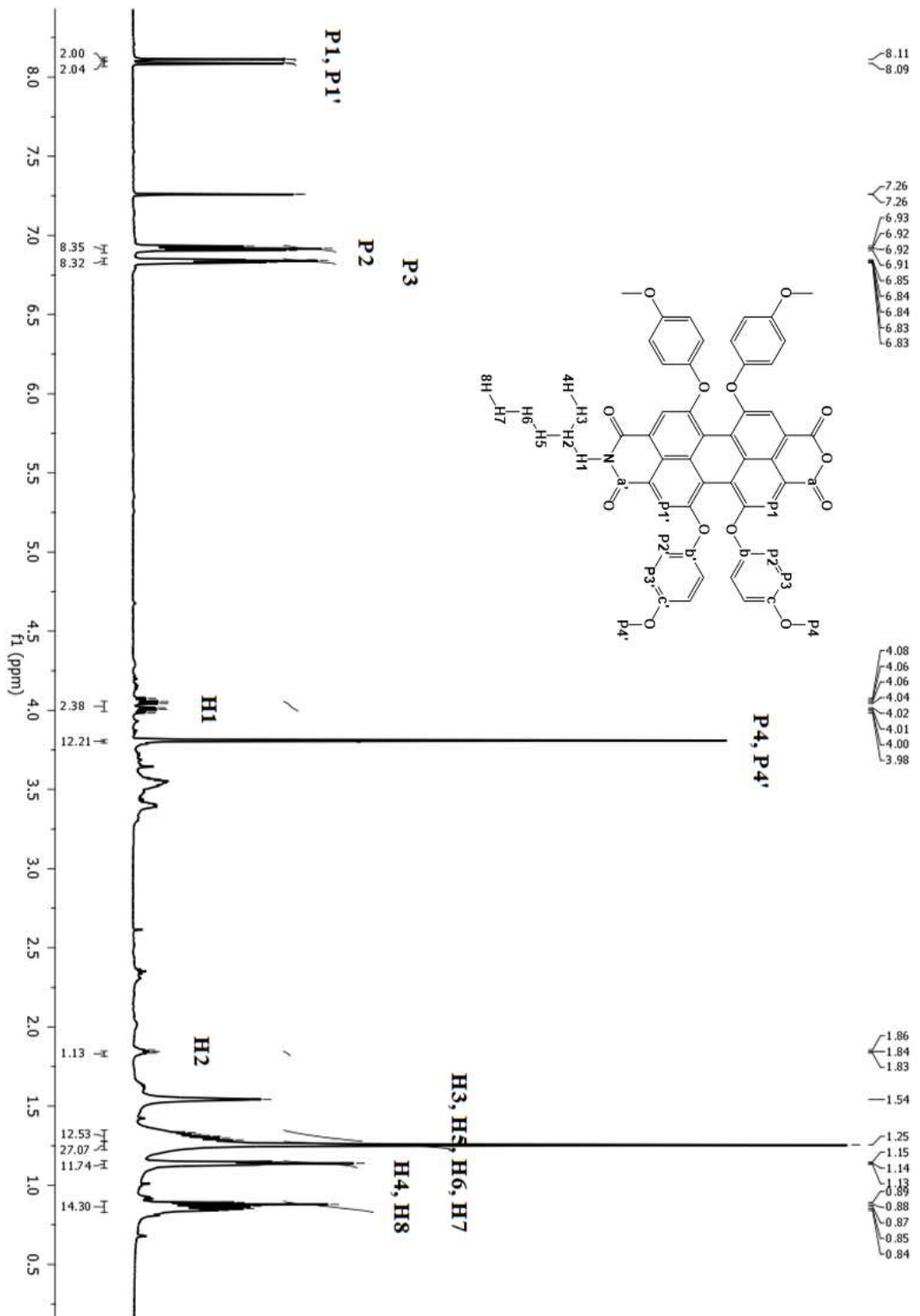
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.16) metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaların 120,529, 118,782 ppm'de $\text{C}_{\text{P}2}$, $\text{C}_{\text{P}2'}$ ve 115,311, 115,265 ppm'de $\text{C}_{\text{P}3}$, $\text{C}_{\text{P}3'}$, 55,693, 55,678 ppm'de $\text{C}_{\text{P}4}$, $\text{C}_{\text{P}4'}$ 'ün farklanmış olarak gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. 2-etilhekzil grubununa ait karbon kimyasal kayma değerleri $\text{C}_{\text{P}1}$ = 121,533, $\text{C}_{\text{P}1'}$ = 121,449, $\text{C}_{\text{H}2}$ = 38,061, $\text{C}_{\text{H}1}$ = 44,413, $\text{C}_{\text{H}3}$, H_5 , H_6 , H_7 = 23,033, 24,053, 29,685, 30,796, $\text{C}_{\text{H}4}$, H_8 = 10,581, 16,888 ppm'de gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.



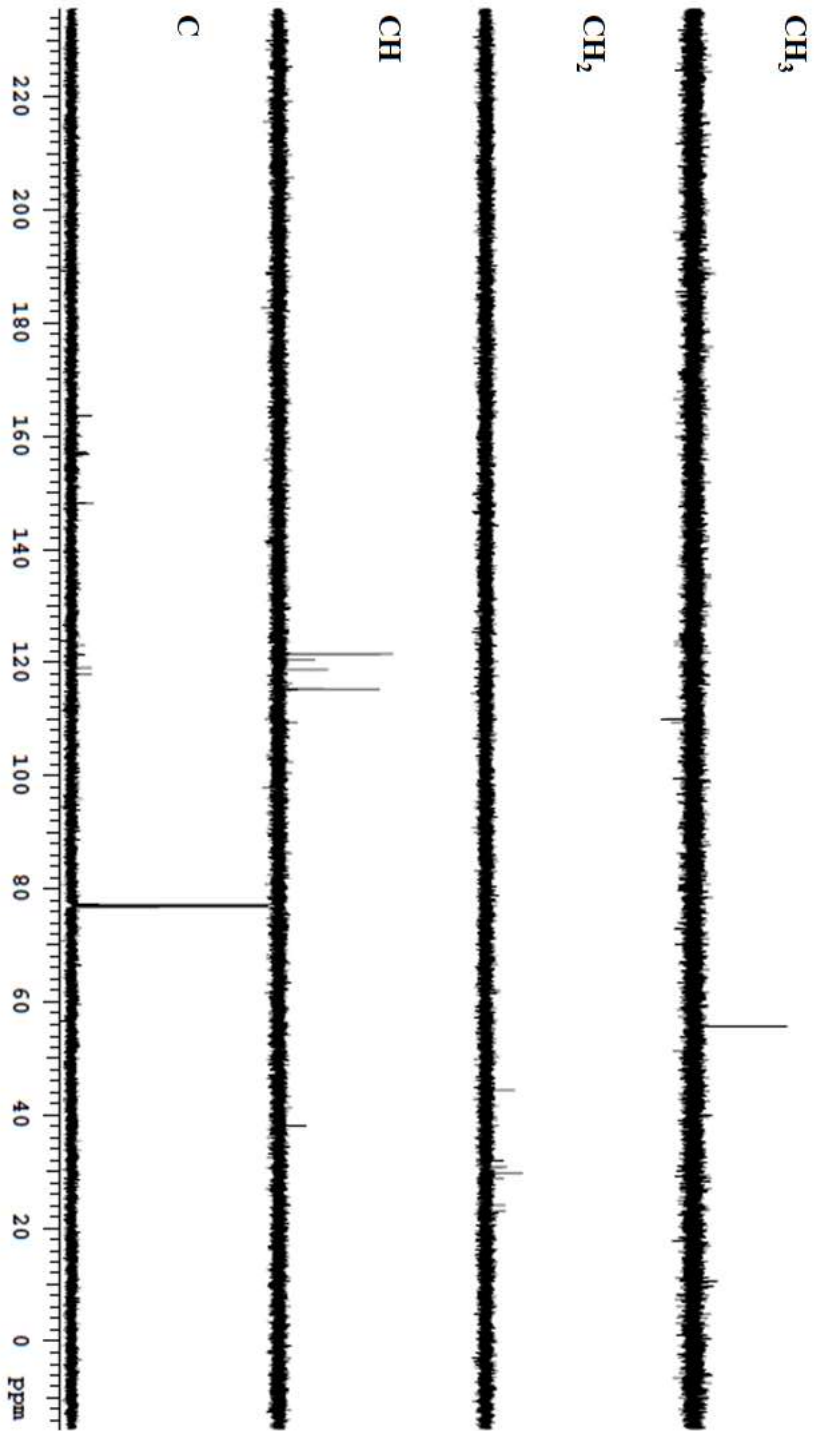
Şekil 5.13 P4 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



Şekil 5.14 P4 Kütle spektrumu.



Şekil 5.15 P4 ^1H NMR spektrumu.



Sekil 5.16 P4 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.

5.3 İMİDAZOL İÇEREN PERİLEN DİİMİT SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU

5.3.1 P5 Karakterizasyonu

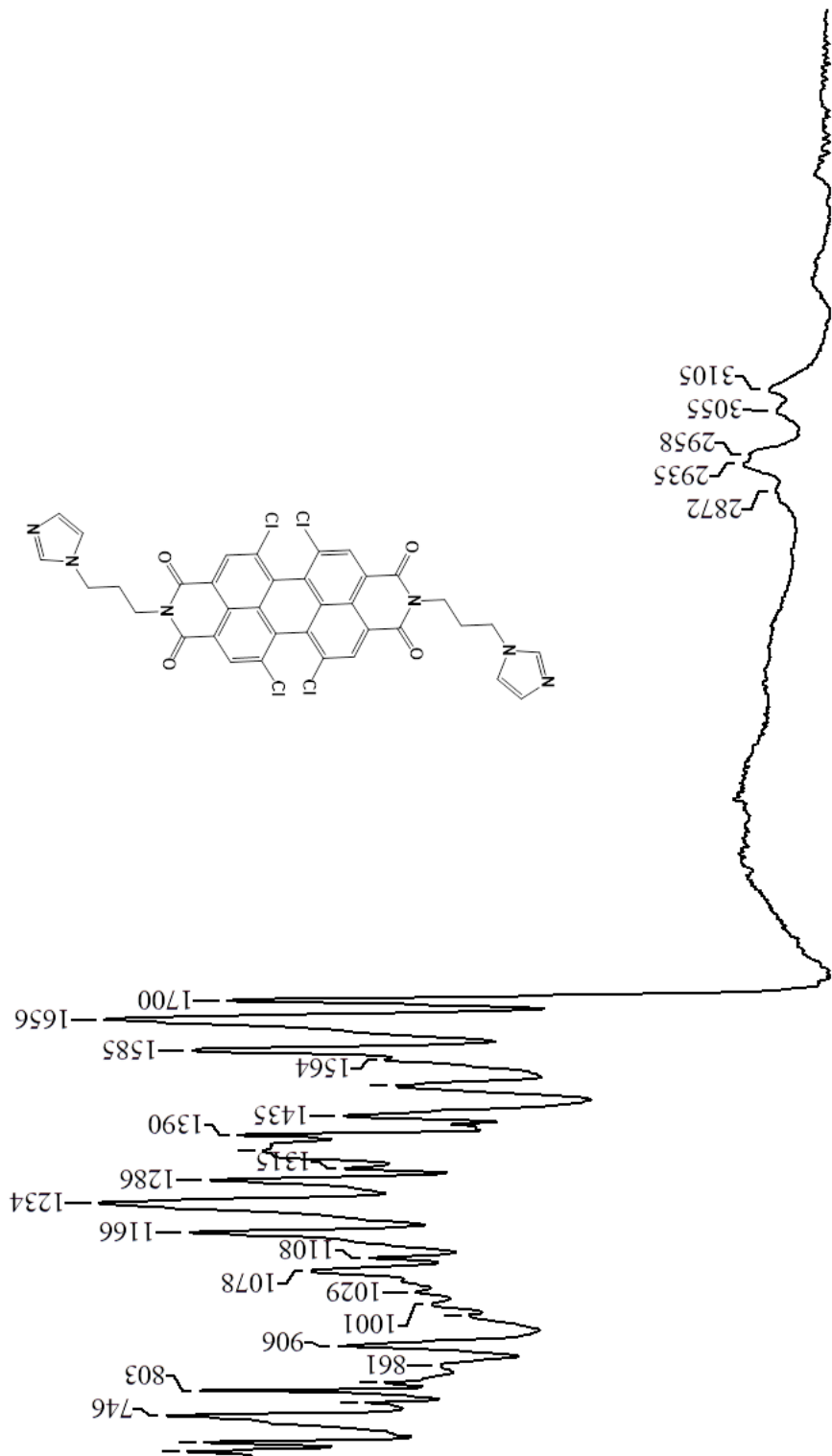
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [109].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.17) 2958-2972 cm^{-1} 'de 1-propilimidazol grubuna (Şekil A.9) ait alifatik CH titreşim piklerinin gözlenmesi ve **PTCDA** (Şekil A.7) spektrumunda 1786-1731 cm^{-1} 'de gözlenen anhidrit titreşim piklerinin yerine 1700-1656 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.

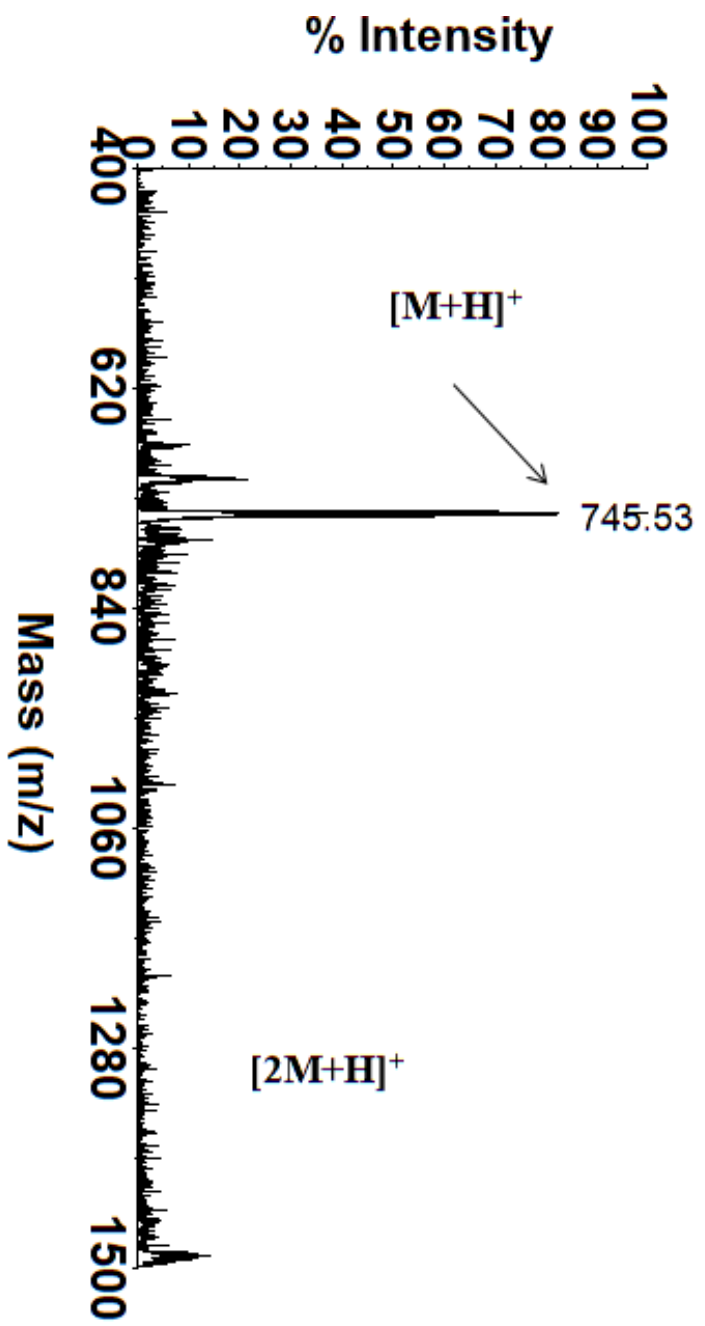
Kütle spektrumunda (Şekil 5.18) 745,53'te $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı desteklemektedir.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.19) perilene ait protonlar 8,53 ppm'de singlet olarak gözlenirken, 1-propilimidazol grubuna ait H_1 protonu 7,65 ppm'de, H_2 protonu 7,20, H_3 protonu 6,87 ppm'de singlet, H_4 ve H_6 protonları 4,08 ppm'de triplet H_5 protonu 2,11 ppm'de multipl olarak gözlenmektedir.

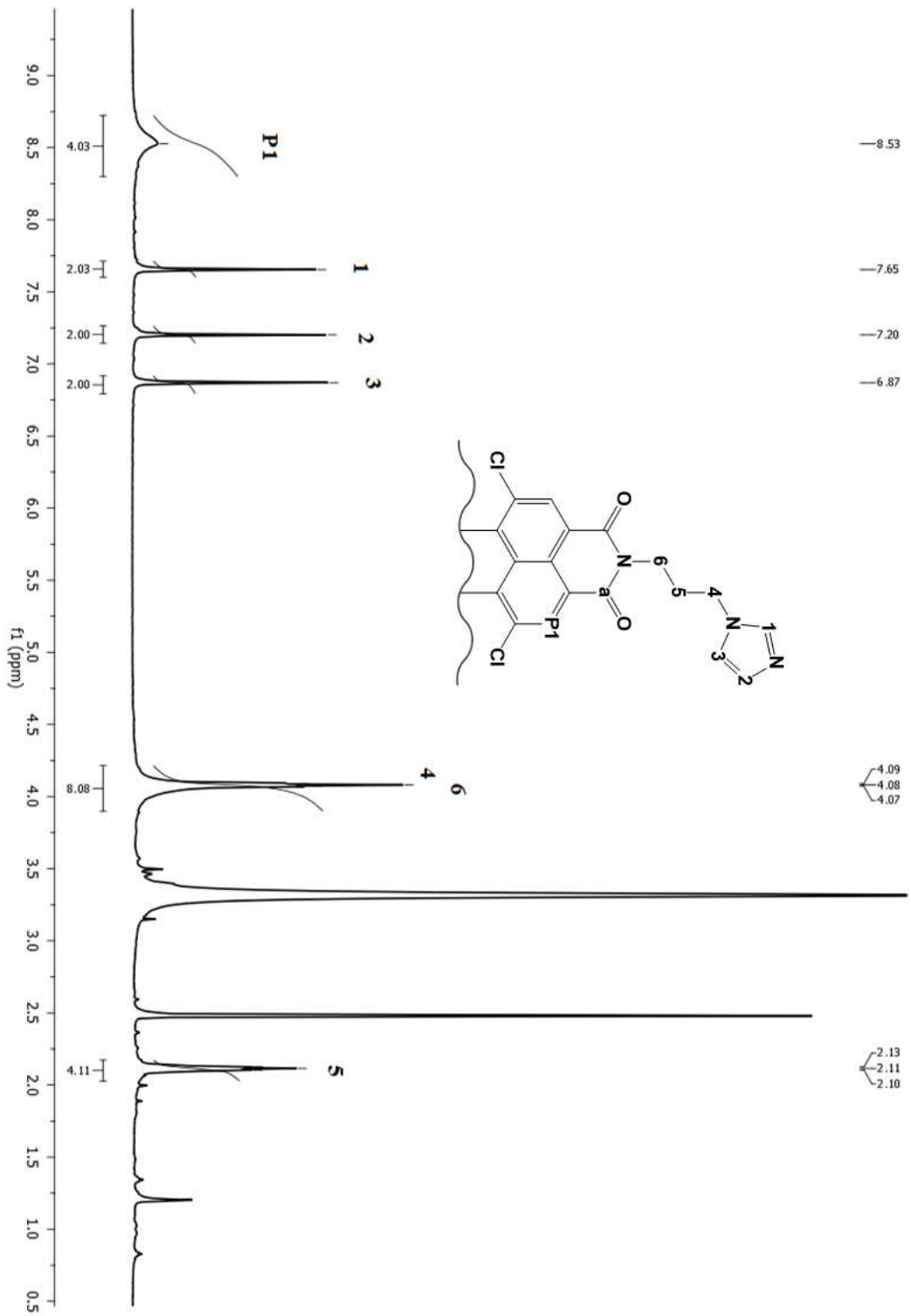
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.20) imidazol grubuna ait karbon kimyasal kaymalarının gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. 1-propilimidazol grubuna ait C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 kimyasal kayma değerleri sırası ile 137,663, 119,701, 128,713, 44,444, 29,593, 38,206 ppm'dir.



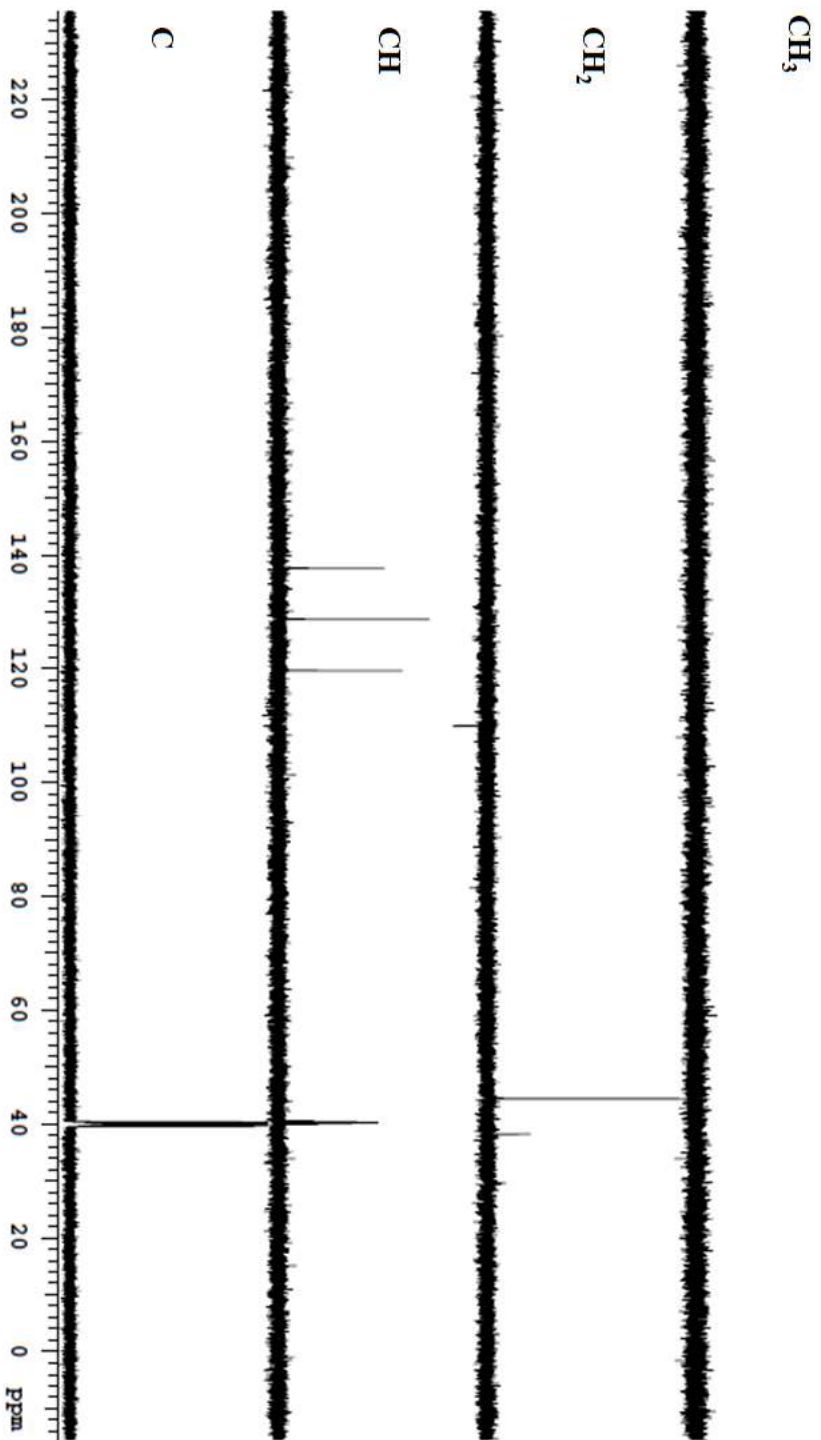
Şekil 5.17 P5 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



Şekil 5.18 P5 Kütile spektrumu.



Şekil 5.19 P5 ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.20 P5 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.

5.3.2 P6 Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [20].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.21) 1693-1652 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi 1-propilimidazol (Şekil A.9) grubunun imit pozisyonundan yapıya katıldığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

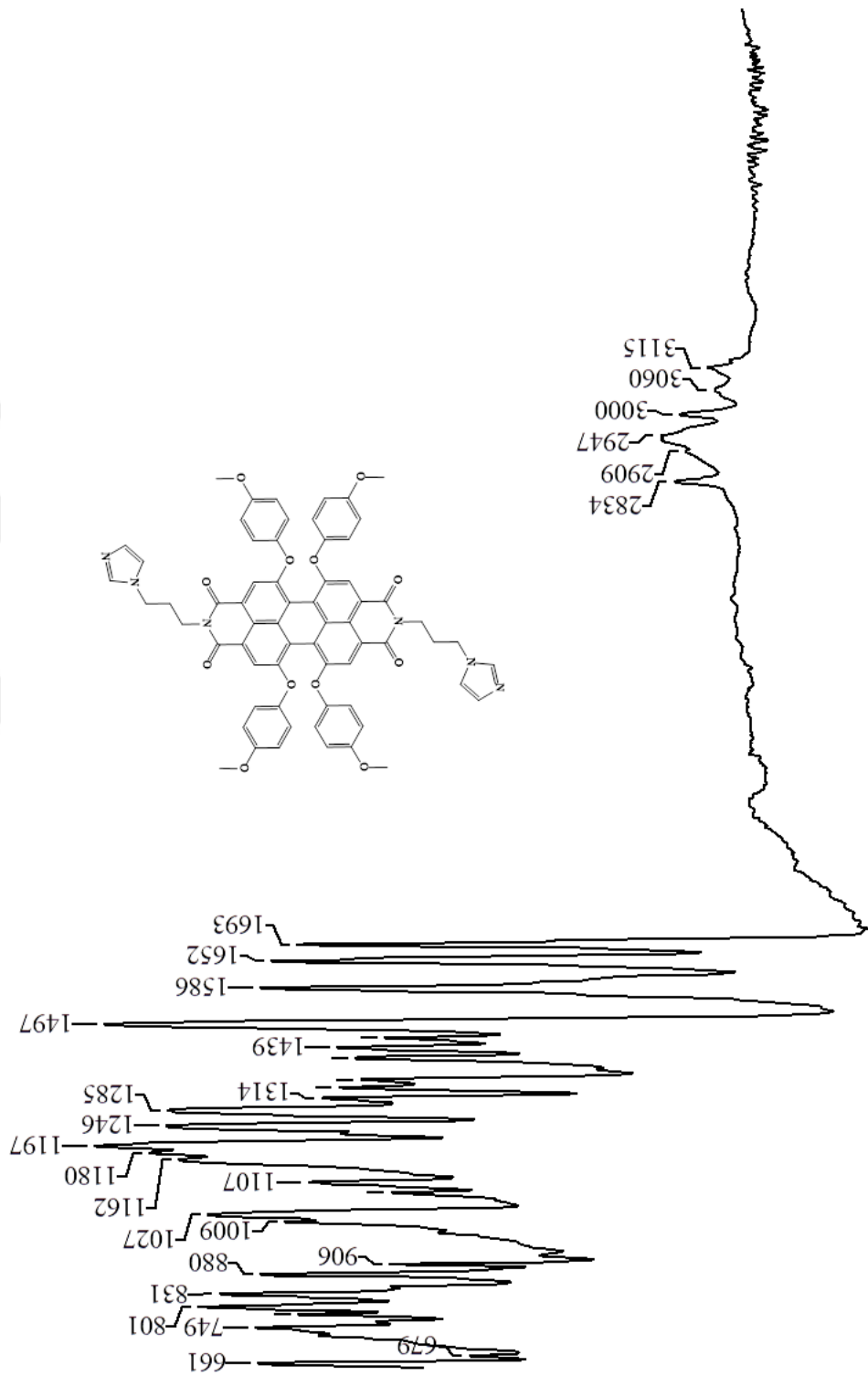
Kütle spektrumunda (Şekil 5.22) 1096,4'te $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

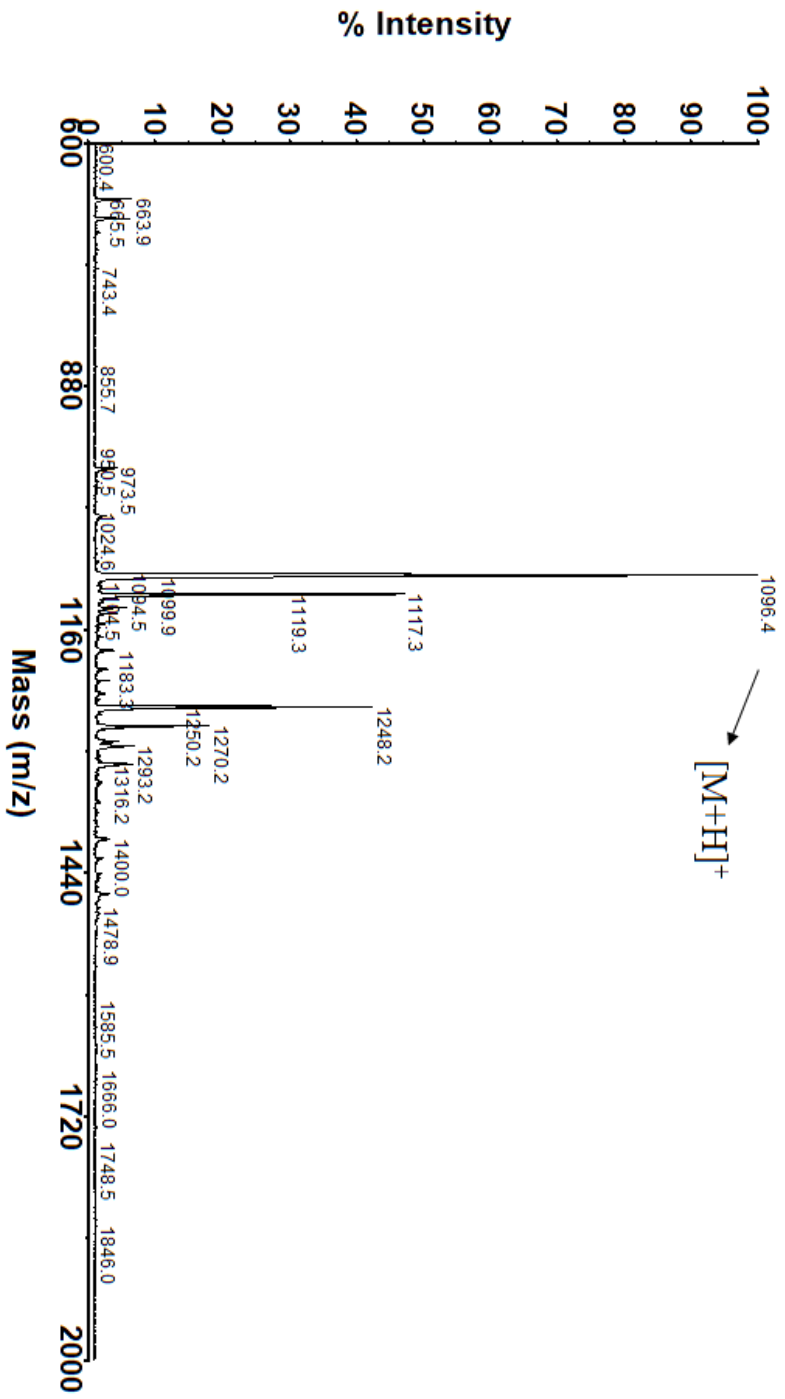
^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.23) perilene ait protonlar 7,78 ppm'de singlet olarak, metoksi grubun 6,92 ppm'de $\text{H}_{\text{P}2}$ ve $\text{H}_{\text{P}3}$ multipler ve 3,74 ppm'de $\text{H}_{\text{P}4}$ ise singlet olarak gözlenmiştir. 1-propilimidazol grubuna ait H_1 protonu 7,57 ppm'de, H_2 protonu 7,13, H_3 protonu 6,82 ppm'de singlet, H_4 protonu 3,97 ppm'de, H_6 protonu 3,93 ppm'de triplet H_5 protonu 2,00 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. ^1H - ^1H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.24) $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_2$, $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_5$, $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{H}_5$ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.1'de proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.25) perilene ait $\text{C}_{\text{P}1}$ karbon kimyasal kaymaları 117,970 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları 121,763, 115,709 ppm'de $\text{C}_{\text{P}2}$ ve $\text{C}_{\text{P}3}$, 55,946 ppm'de $\text{C}_{\text{P}4}$ gözlenmektedir. 1-propilimidazol grubuna ait C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 kimyasal kayma değerleri sırası ile 137,602, 119,602, 128,751, 44,375, 29,639, 37,961 ppm'dir. ^1H - ^{13}C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.26) $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{C}_1$, $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2$, $\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}_3$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_4$, $\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_5$, $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6$, $\text{H}_{\text{P}1} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}1}$, $\text{H}_{\text{P}2} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}2}$, $\text{H}_{\text{P}3} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}3}$, $\text{H}_{\text{P}4} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}4}$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.27) $\text{H}_a \leftrightarrow \text{C}_a$, $\text{H}_b \leftrightarrow \text{C}_b$, $\text{H}_c \leftrightarrow \text{C}_c$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.2'de karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

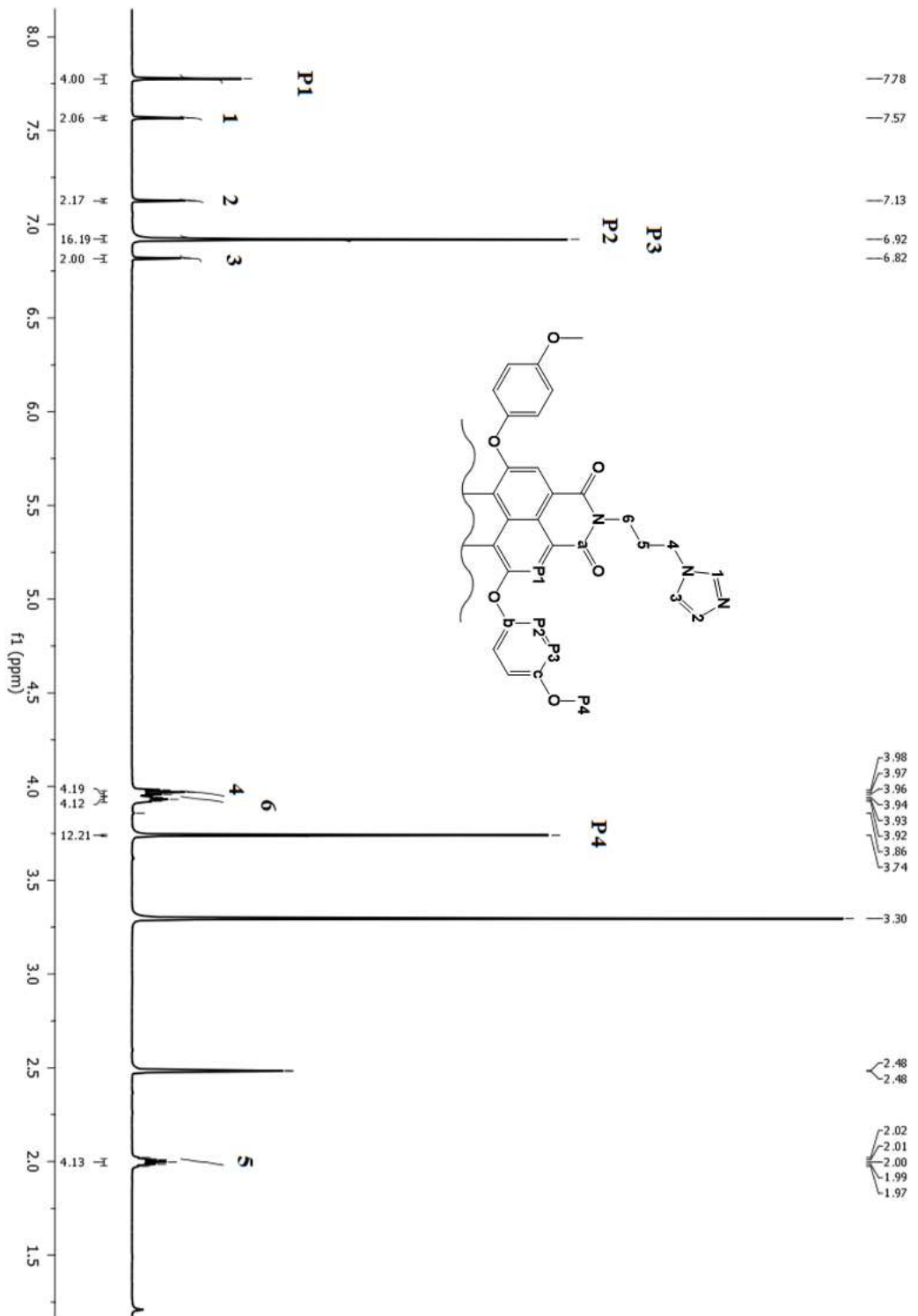
UV\Vis spektrumları (Şekil 5.28) DMSO içerisinde $0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Şekil 5.21 P6 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].

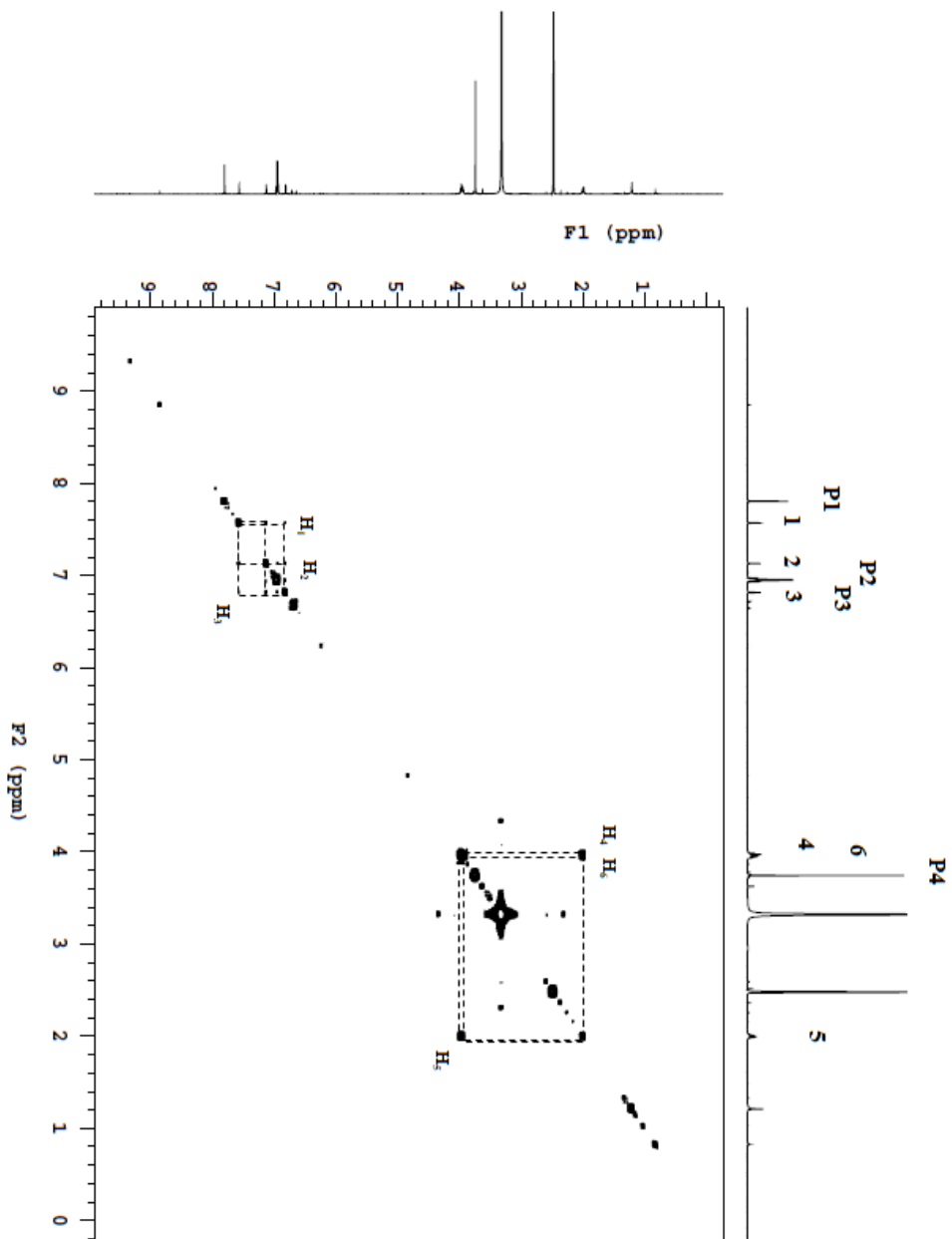




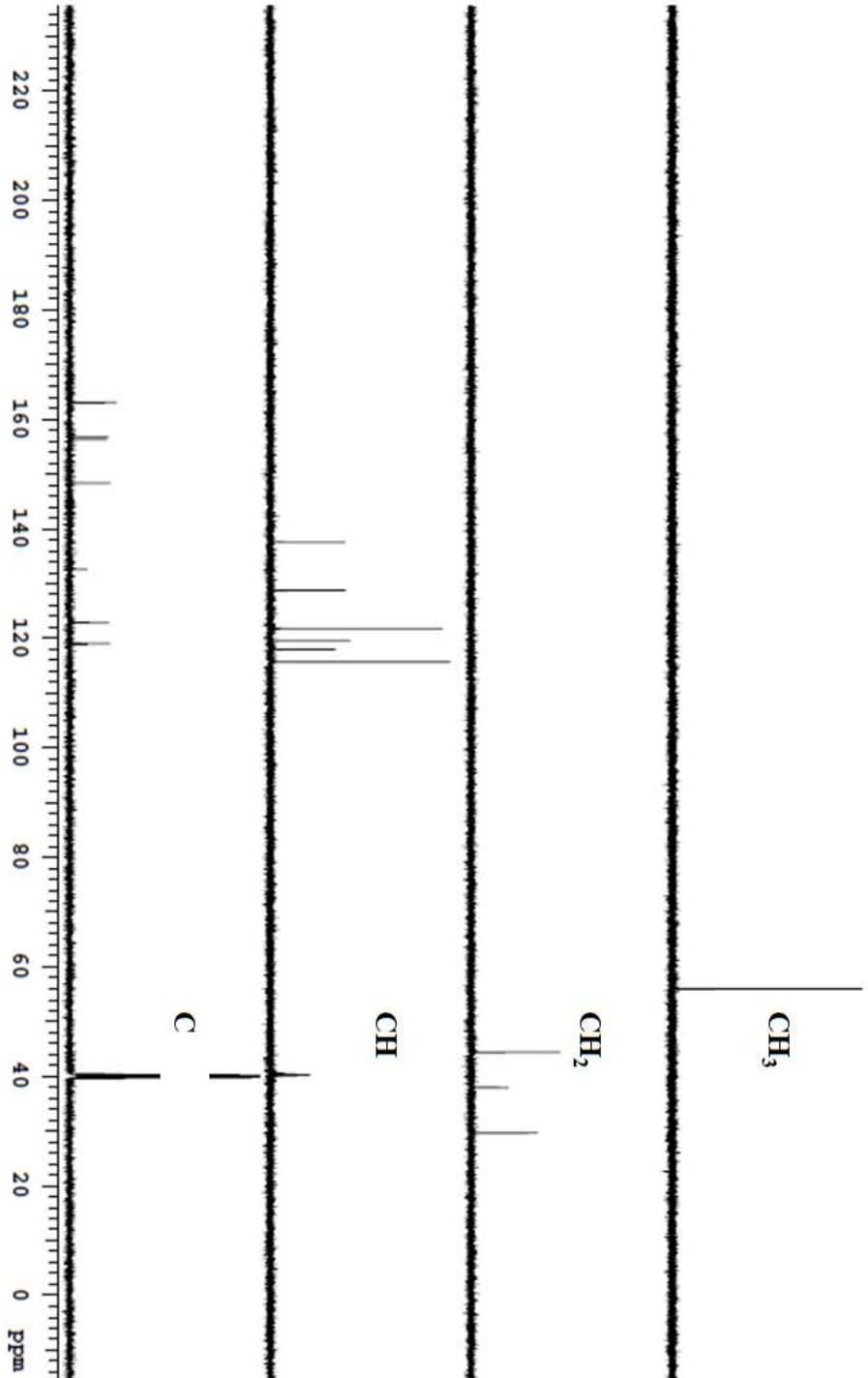
Şekil 5.22 P6 Kütle spektrumu.



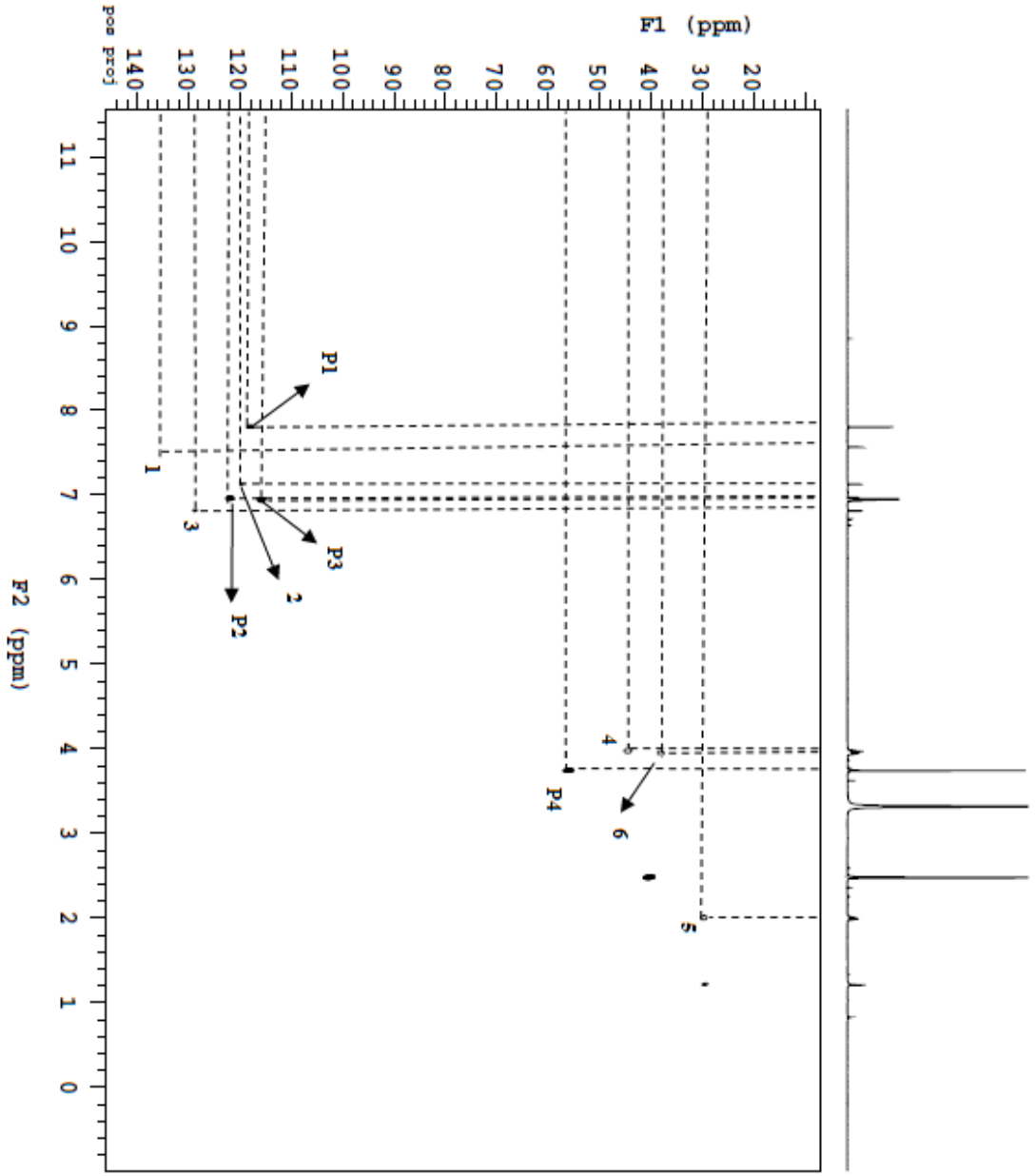
Şekil 5.23 P6 ^1H NMR spektrumu.



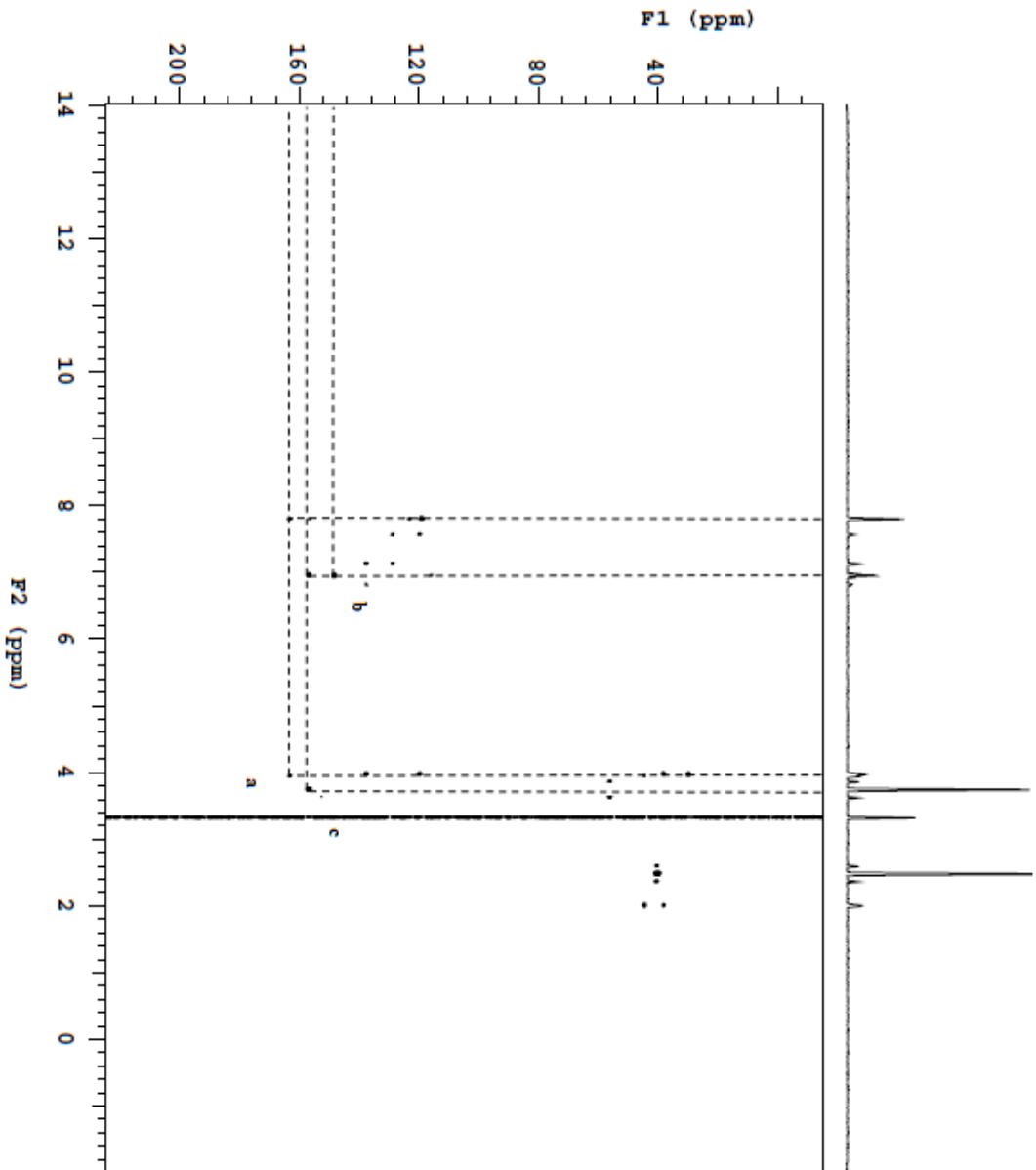
Şekil 5.24 P6 ¹H-¹H COSY NMR spektrumu.



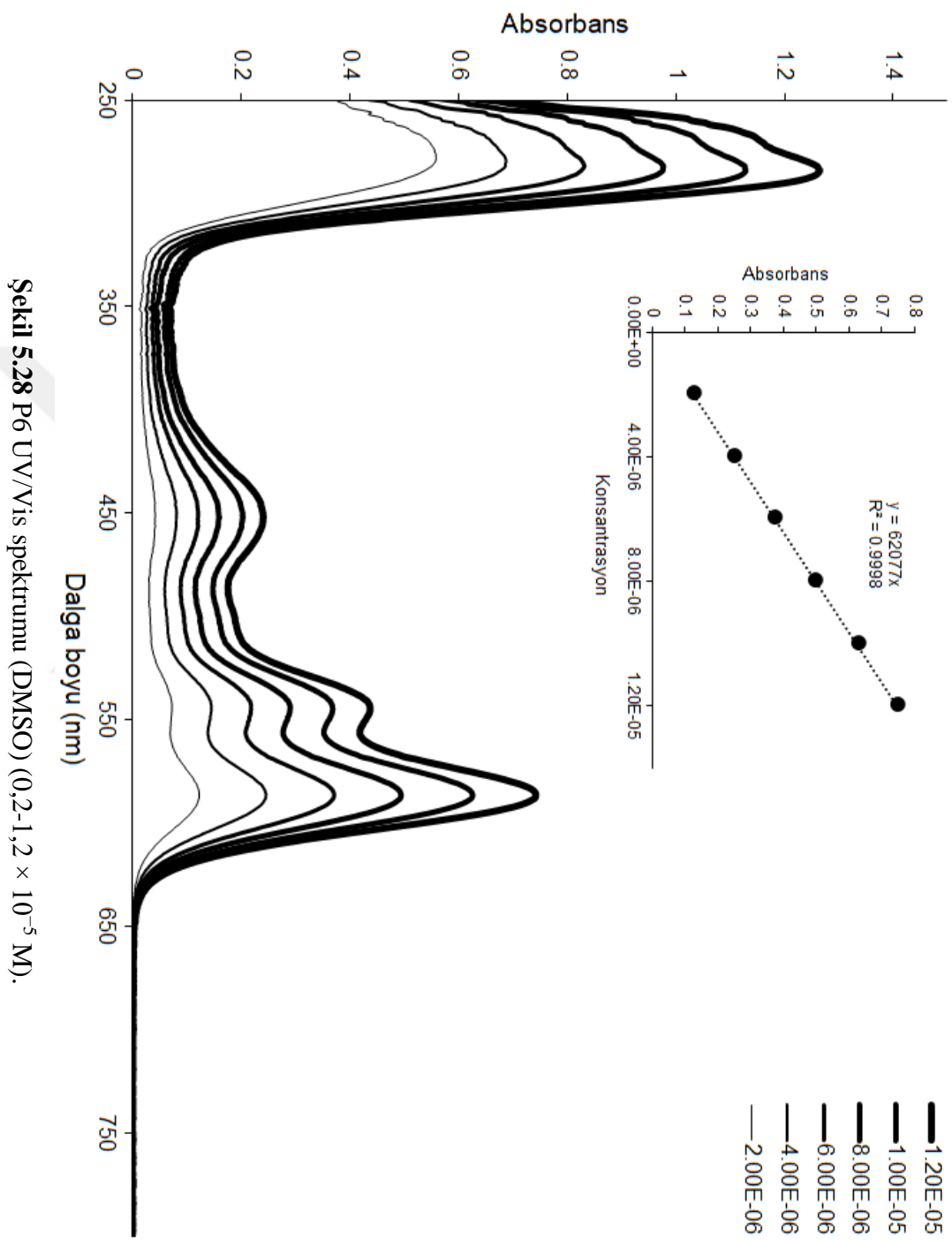
Şekil 5.25 P6 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.26 P6 ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.27 P6 ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumu.



Şekil 5.28 P6 UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.3.3 P6-Pt₂(tpy)₂ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [110].

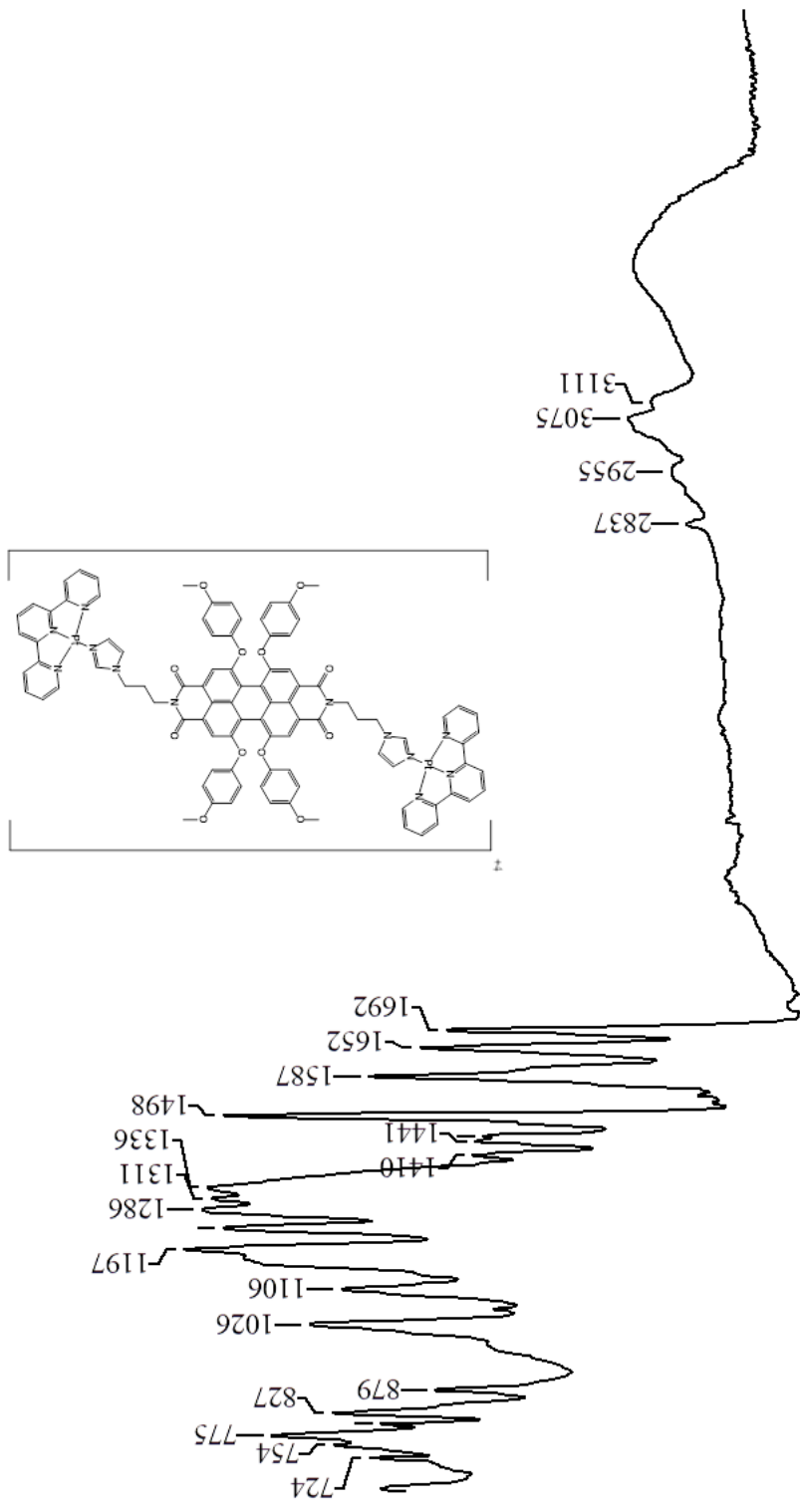
FT-IR spektrumu (Şekil 5.29) yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.430) 1951,2'de [M]⁺ ve 1522,2'de [M+(Pt(tpy))]⁺ moleküler iyon pikleri yapıyı doğrulamaktadır.

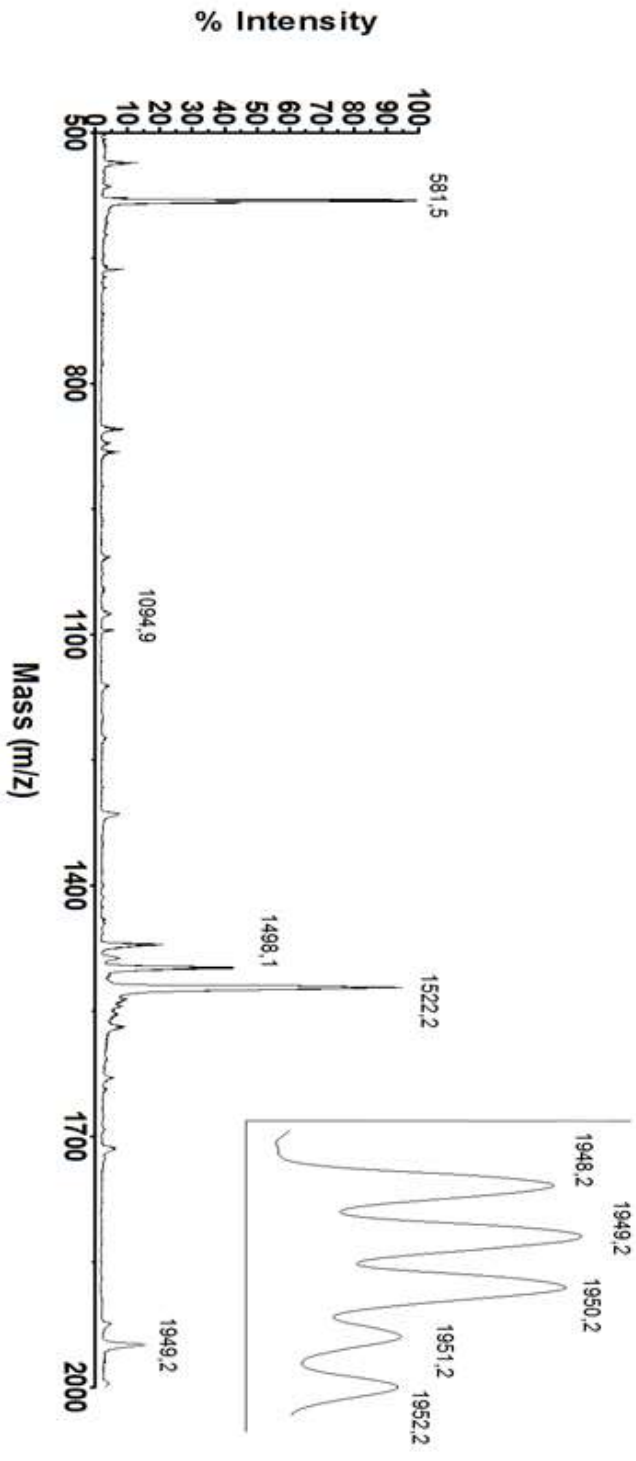
¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.31) perilene ait protonlar 7,83 ppm'de singlet olarak, metoksi grubun 6,96 ppm'de H_{P2} ve H_{P3} dubletin dubleti ve 3,73 ppm'de H_{P4} ise singlet olarak gözlenmiştir. 1-propilimidazol grubuna ait H₁ protonu 8,83 ppm'de, H₂ protonu 7,89, H₃ protonu 7,63 ppm'de singlet, H₄ protonu 4,31 ppm'de, H₆ protonu 4,05 ppm'de triplet H₅ protonu 2,25 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Tpy protonlarına ait H_{T4}, H_{T5}, H_{T6} protonları 8,72 ppm'de, H_{T1} protonları 8,49 ppm'de, H_{T3} protonları 7,99 ppm'de, H_{T2} protonları 7,76 ppm'de gözlenmiştir. ¹H-¹H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.32) H₁↔H₂, H₂↔H₃, H_{T4,T5,T6}↔H_{T1}, H_{T1}↔H_{T2}, H_{T2}↔H_{T3}, H₄↔H₅, H₆↔H₅ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.1'de proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.33) perilene ait C_{P1} karbon kimyasal kaymaları 118,077 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları 121,832, 115,801 ppm'de C_{P2} ve C_{P3}, 56,000 ppm'de C_{P4} gözlenmektedir. 1-propilimidazol grubuna ait C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ kimyasal kayma değerleri sırası ile 144,016, 123,678, 128,713, 46,459, 28,858, 37,432 ppm'dir. Tpy grubuna ait karbon kimyasal kayma değerleri C_{T1}=143,556, C_{T2}=129,686, C_{T3}=151,947, C_{T4,T5,T6}=126,613, 125,058 dir. ¹H-¹³C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.34) H₁↔C₁, H₂↔C₂, H₃↔C₃, H₄↔C₄, H₅↔C₅, H₆↔C₆, H_{P1}↔C_{P1}, H_{P2}↔C_{P2}, H_{P3}↔C_{P3}, H_{P4}↔C_{P4}, H_{T1}↔C_{T1}, H_{T2}↔C_{T2}, H_{T3}↔C_{T3}, H_{T4,T5,T6}↔C_{T4,T5,T6} etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.35) H_a↔C_a, H_b↔C_b, H_c↔C_c etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.2'de karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

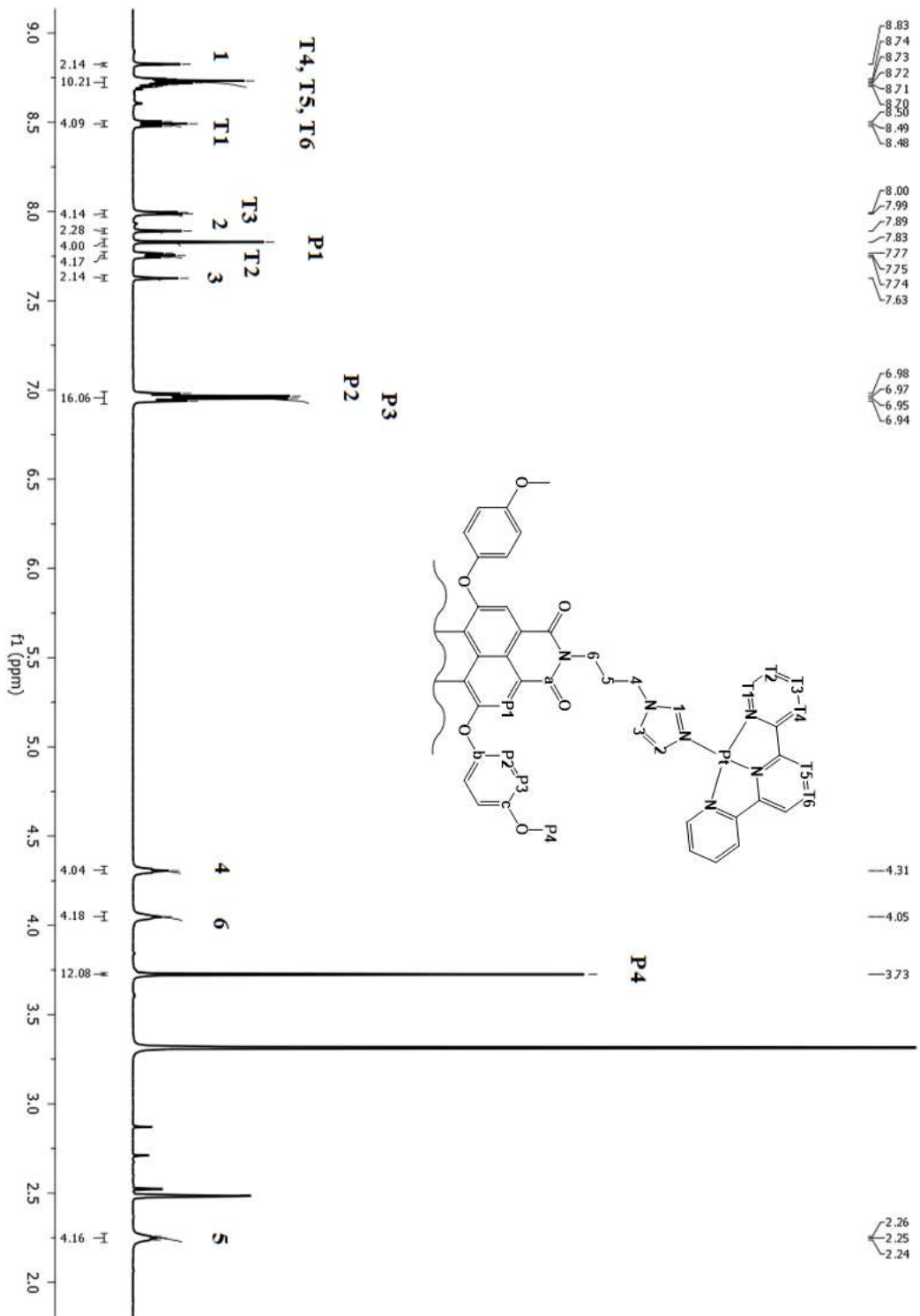
UV/Vis spektrumu (Şekil 5.36) DMSO içerisinde 0,2-1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde 1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.



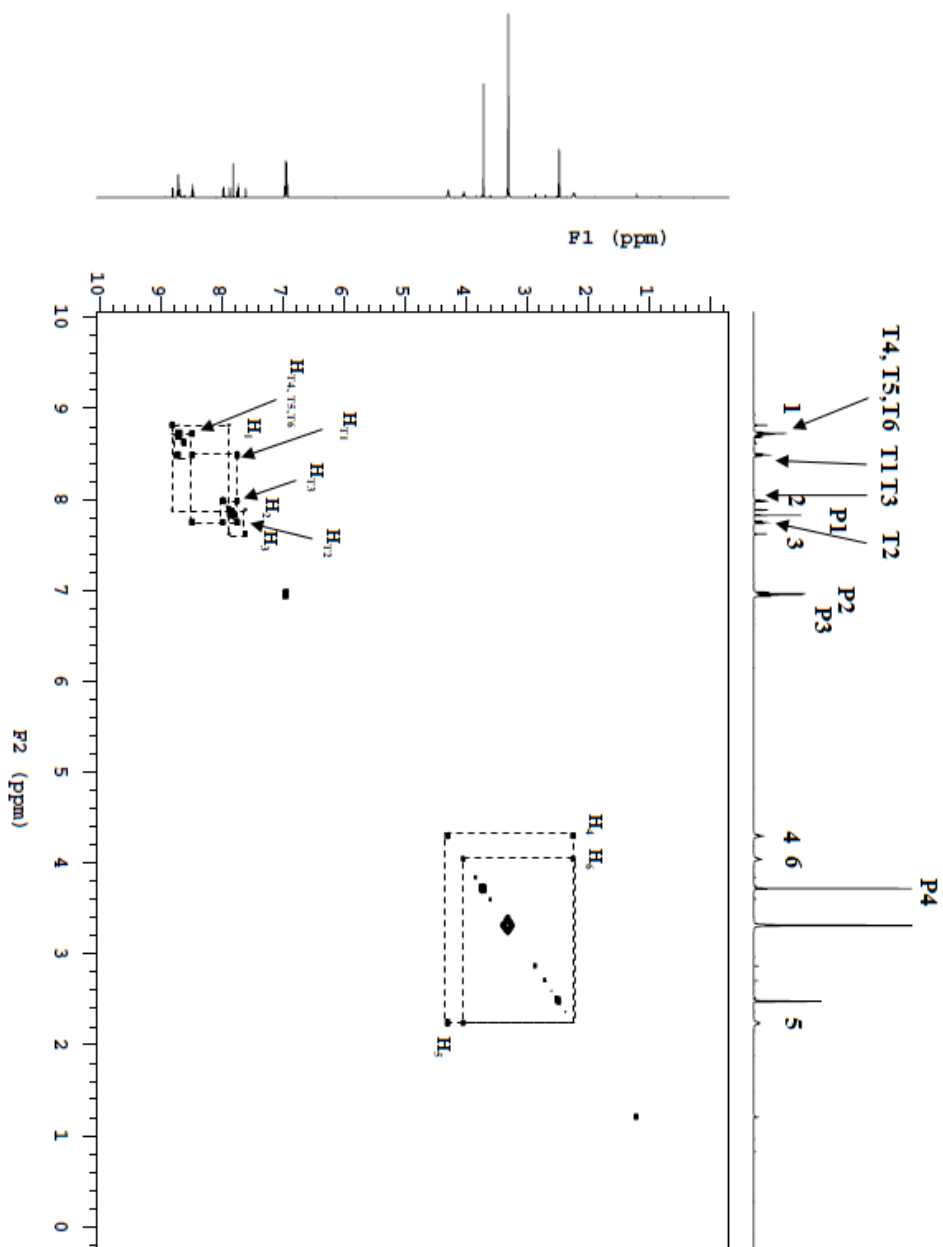
Şekil 5.29 P6-Pt₂(cpy)₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



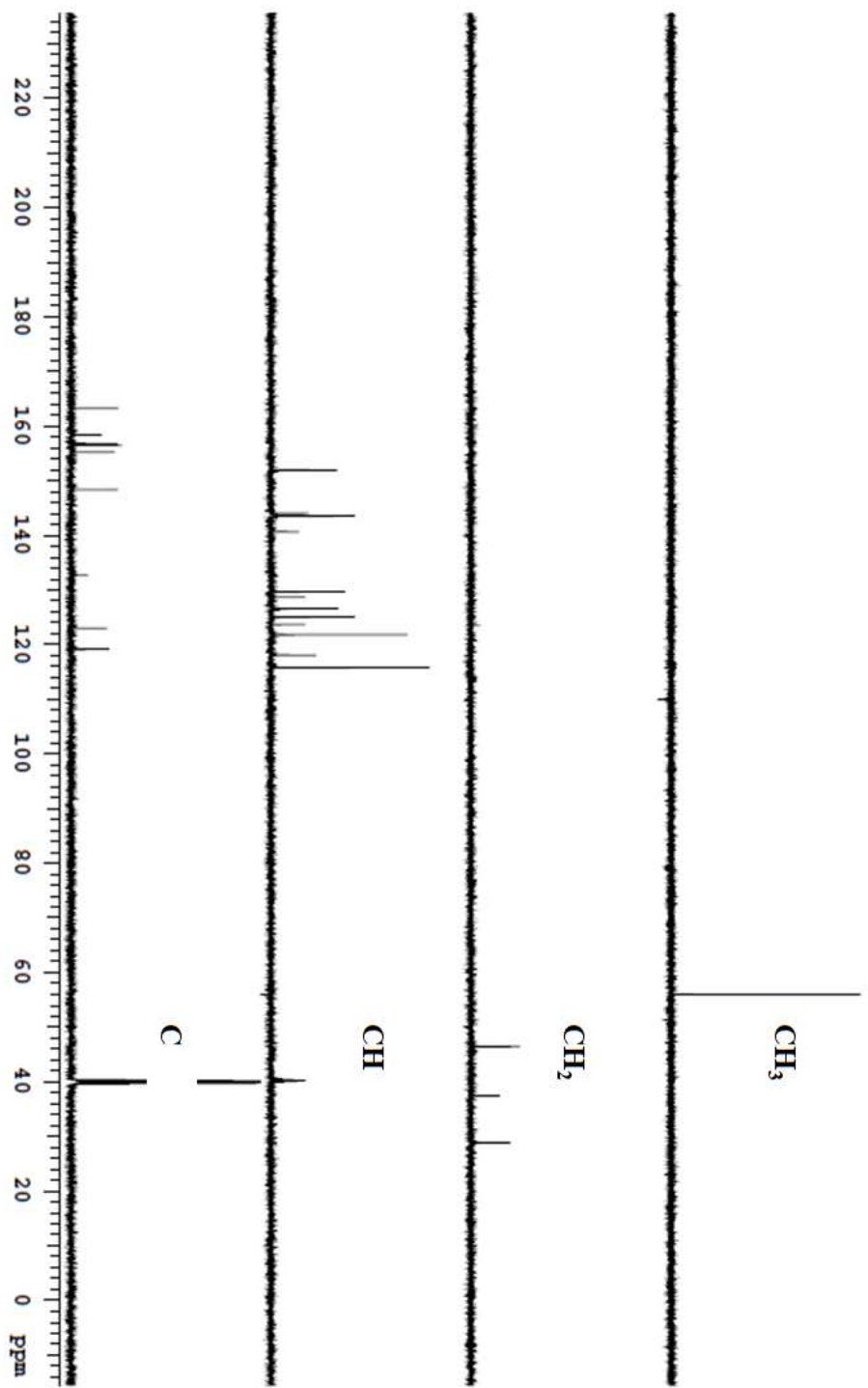
Şekil 5.30 P6-Pt₂(tpy)₂ Kütle spektrumu.



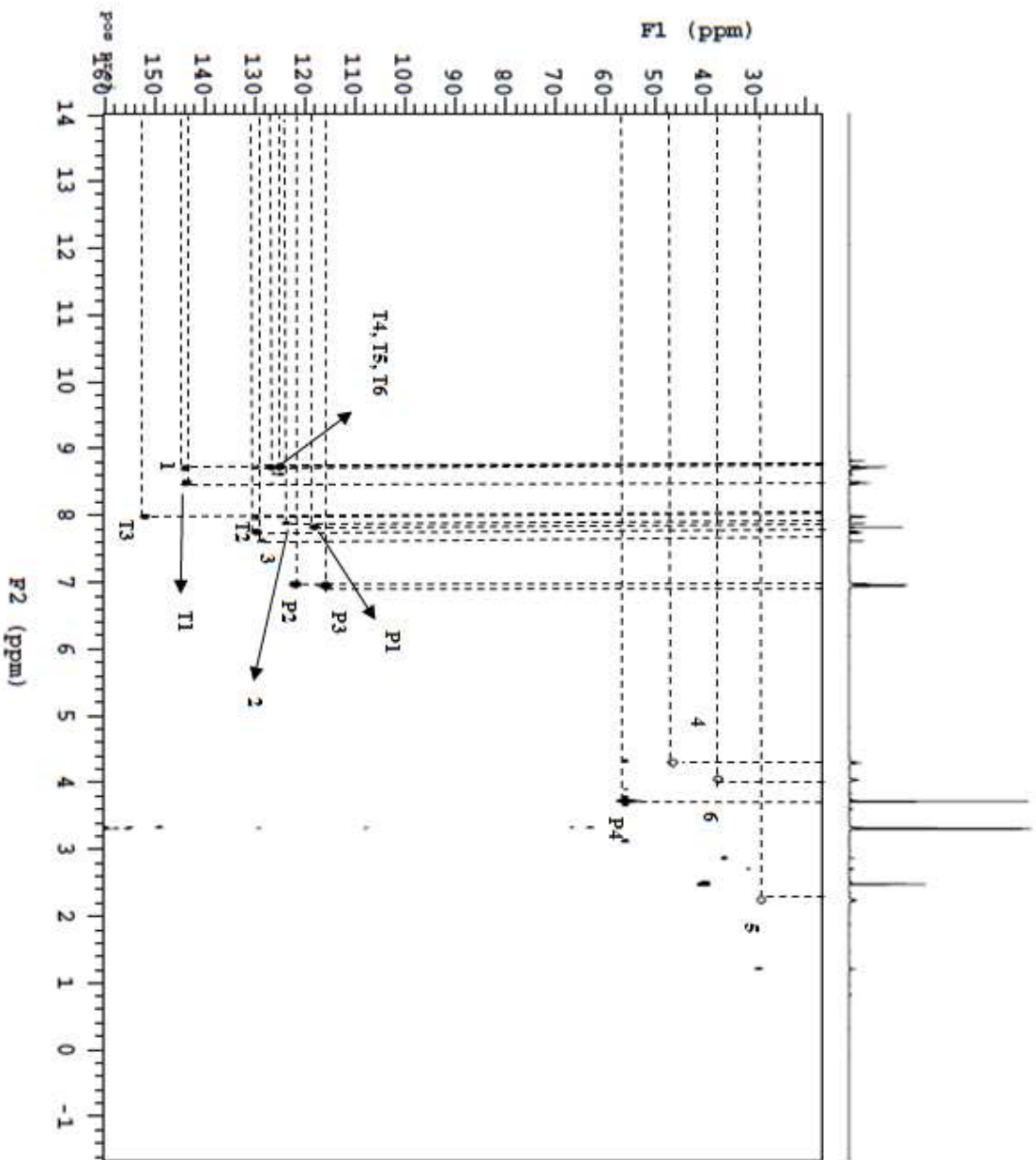
Şekil 5.31 P6-Pt₂(ppy)₂ ^1H NMR spektrumu.



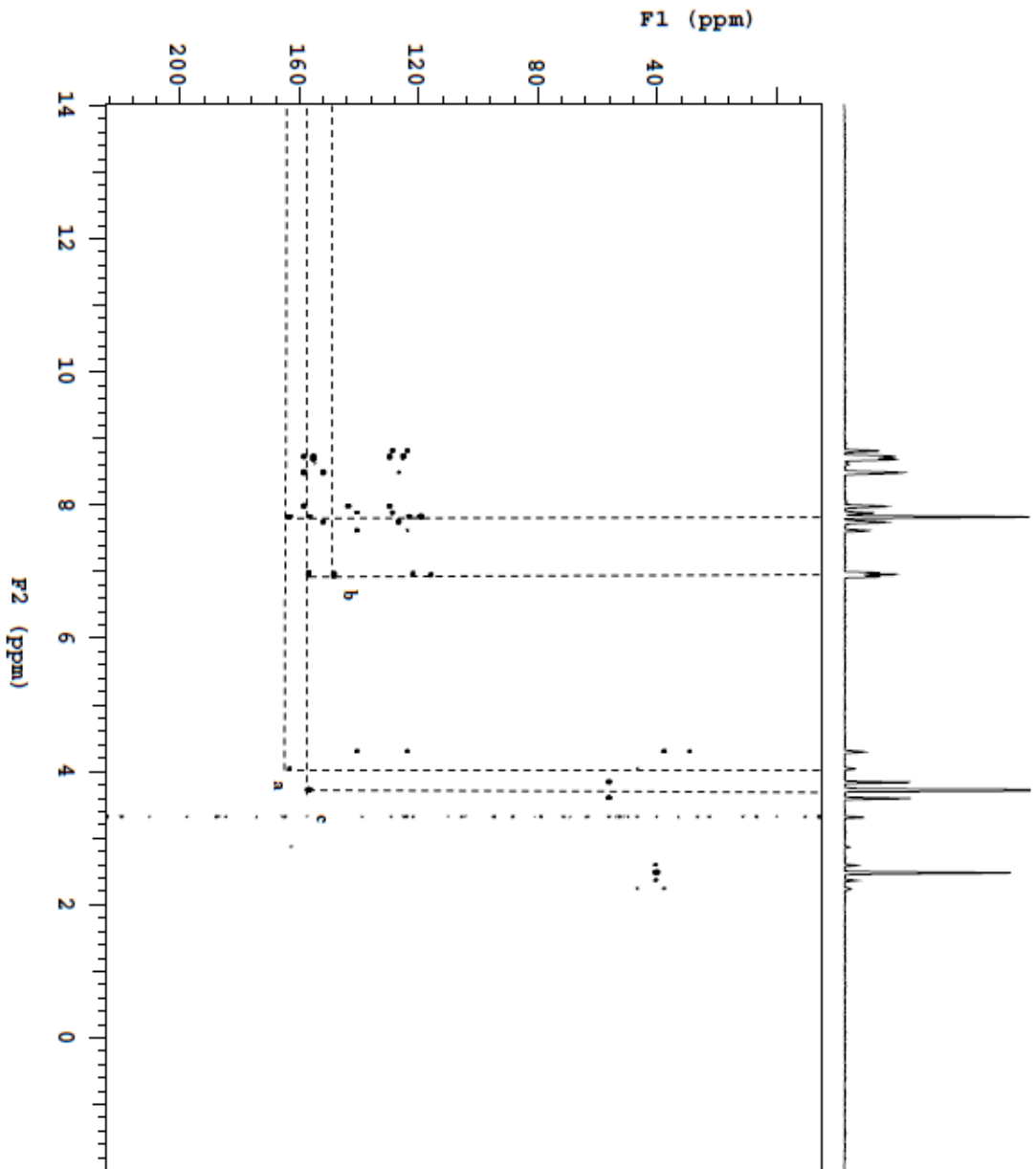
Şekil 5.32 P6-Pt₂(ipy)₂ ¹H-¹H COSY NMR spektrumu.



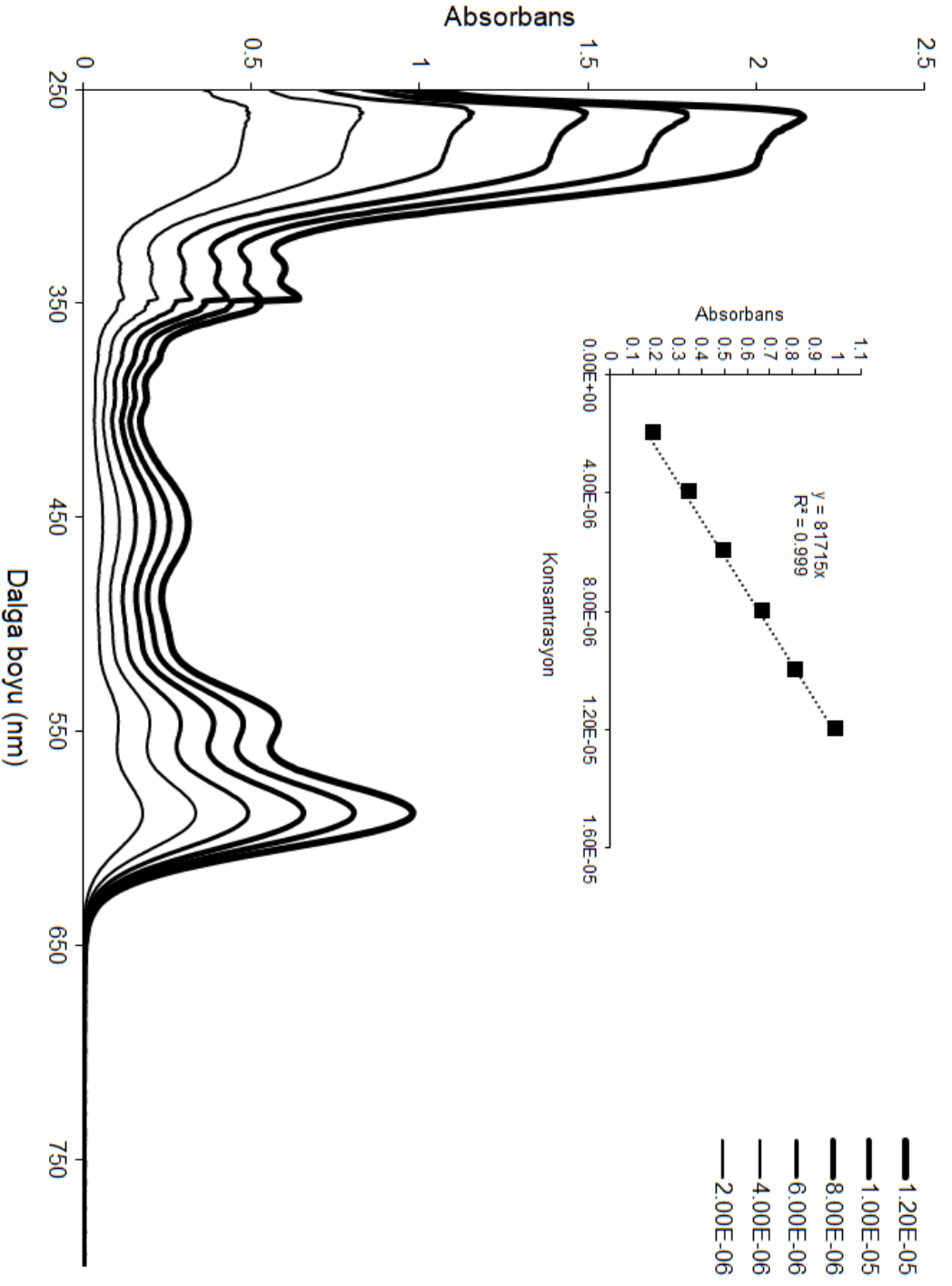
Şekil 5.33 P6-Pt₂(ipy)₂ ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.34 P6-Pt₂(tpy)₂ ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.35 P6- $\text{Pt}_2(\text{tpy})_2$ ^1H - ^{13}C HMBBC NMR spektrumu.



Şekil 5.36 P6-Pt₂(tpy)₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.3.4 P6-Pd₂(tpy)₂ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [110].

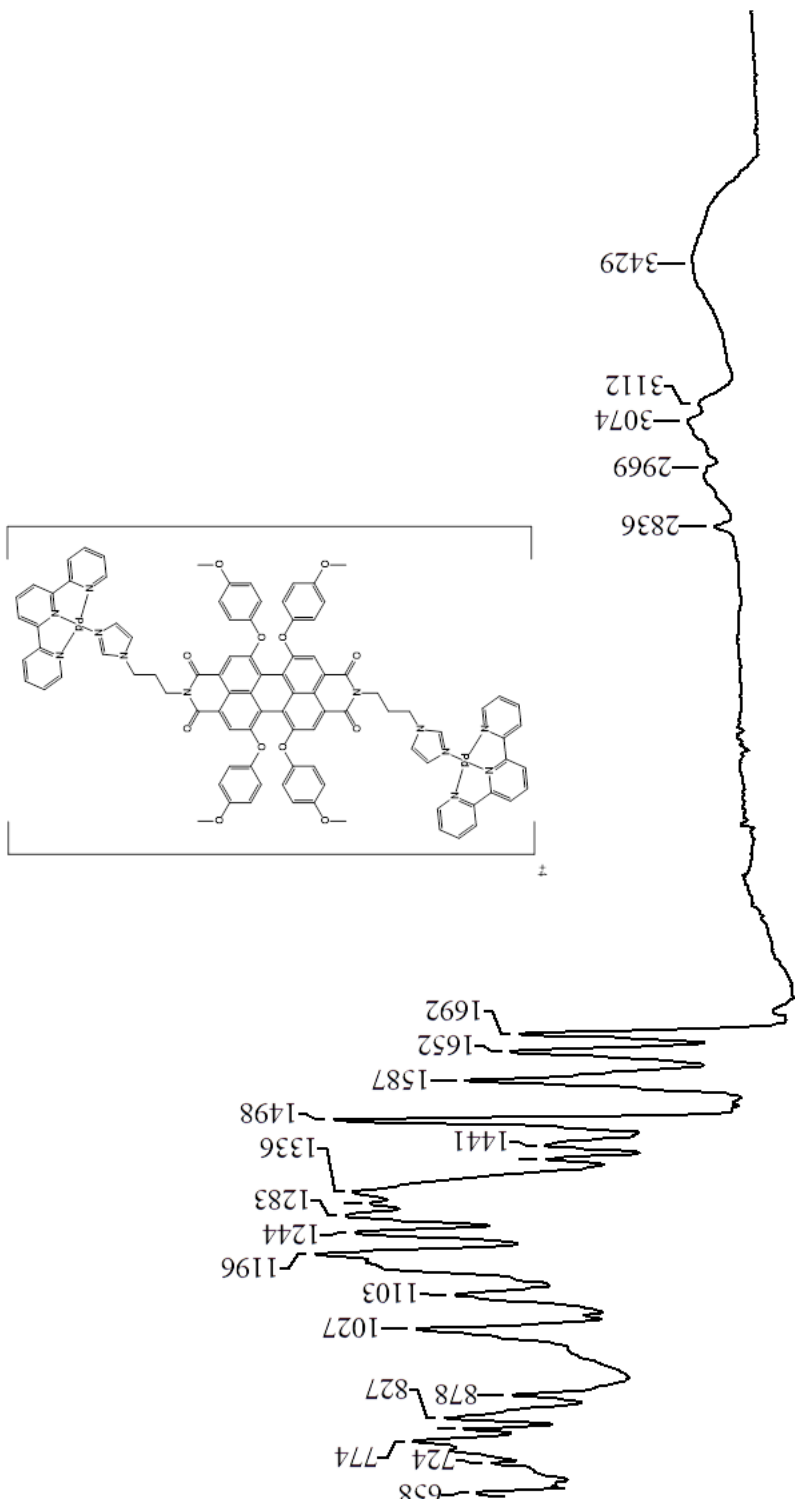
FT-IR spektrumu (Şekil 5.37) yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.38) 1434,3'te [M+(Pd(tpy))]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

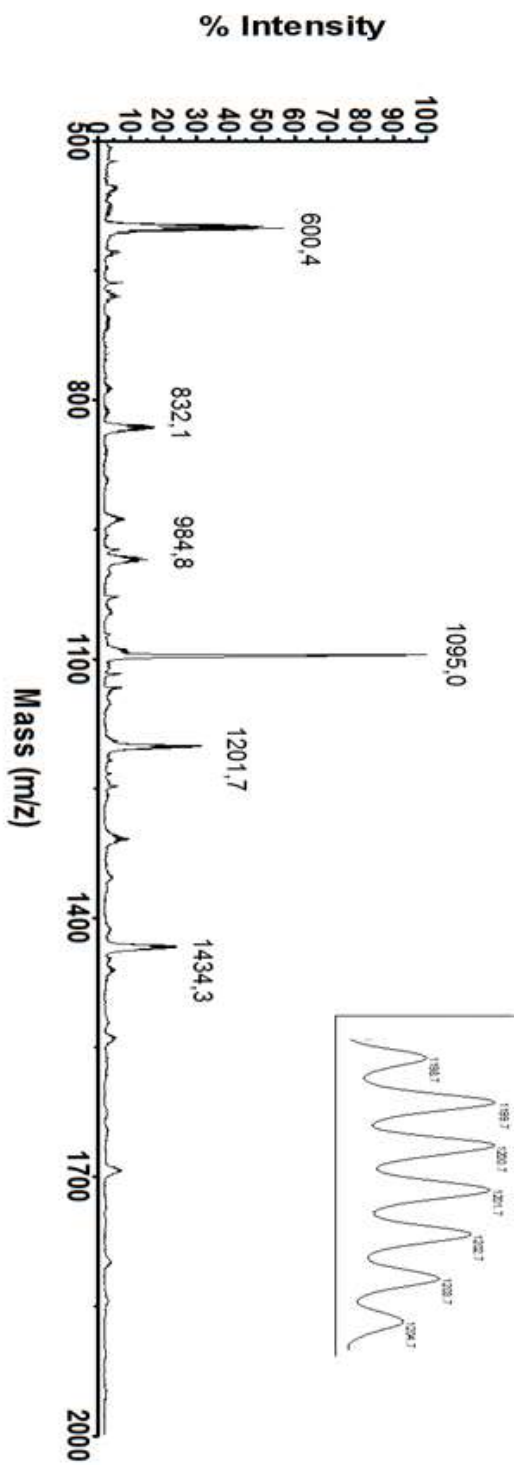
¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.39) perilene ait protonlar 7,83 ppm'de singlet olarak, metoksi grubun 6,97 ppm'de H_{P2} ve H_{P3} dubletin dubleti ve 3,73 ppm'de H_{P4} ise singlet olarak gözlenmiştir. 1-propilimidazol grubuna ait H₁ protonu 8,72 ppm'de, H₂ protonu 7,82, H₃ protonu 7,60 ppm'de singlet, H₄ protonu 4,29 ppm'de, H₆ protonu 4,02 ppm'de, H₅ protonu 2,21 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Tpy protonlarına ait H_{T4, T5, T6} protonları 8,71 ppm'de, H_{T1} protonları 8,44 ppm'de, H_{T3} protonları 7,78 ppm'de, H_{T2} protonları 7,69 ppm'de gözlenmiştir. ¹H-¹H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.40) H₁↔H₂, H₂↔H₃, H_{T4,T5,T6}↔H_{T1}, H_{T1}↔H_{T2}, H_{T2}↔H_{T3}, H₄↔H₅, H₆↔H₅ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.1'de proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.541) perilene ait C_{P1} karbon kimyasal kaymaları 118,023 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları 121,862, 115,809 ppm'de C_{P2} ve C_{P3}, 56,000 ppm'de C_{P4} gözlenmektedir. 1-propilimidazol grubuna ait C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ kimyasal kayma değerleri sırası ile 144,238, 123,548, 128,115, 46,298, 28,980, 37,432 ppm'dir. Tpy grubuna ait karbon kimyasal kayma değerleri C_{T1}=143,349, C_{T2}=129,433, C_{T3}=152,001, C_{T4,T5,T6}=126,062, 125,211'dir. ¹H-¹³C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.42) H₁↔C₁, H₂↔C₂, H₃↔C₃, H₄↔C₄, H₅↔C₅, H₆↔C₆, H_{P1}↔C_{P1}, H_{P2}↔C_{P2}, H_{P3}↔C_{P3}, H_{P4}↔C_{P4}, H_{T1}↔C_{T1}, H_{T2}↔C_{T2}, H_{T3}↔C_{T3}, H_{T4,T5,T6}↔C_{T4,T5,T6} etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.43) H_a↔C_a, H_b↔C_b, H_c↔C_c etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.2'de karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

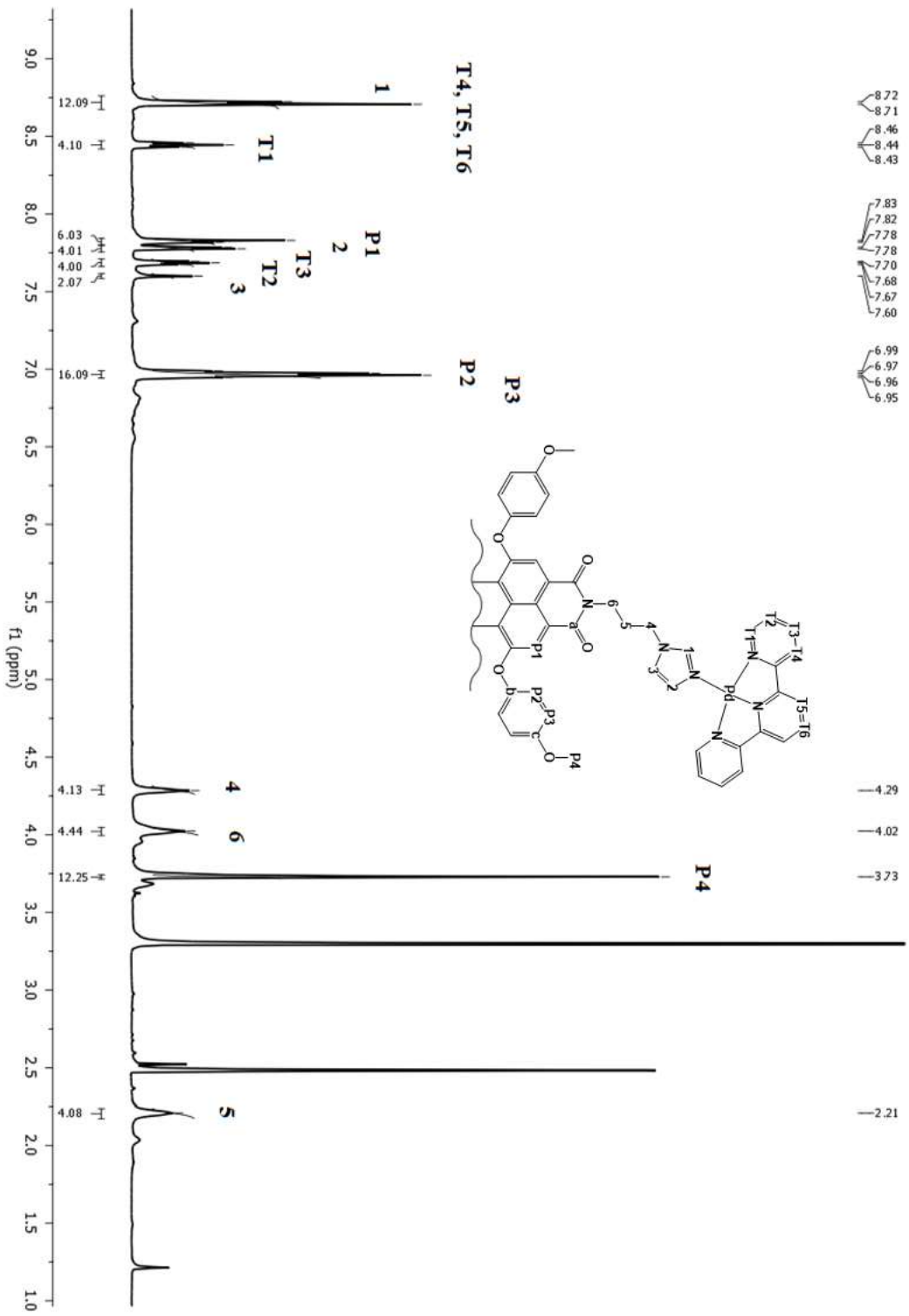
UV\Vis spektrumları (Şekil 5.44) DMSO içerisinde 0,2-1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde 1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.



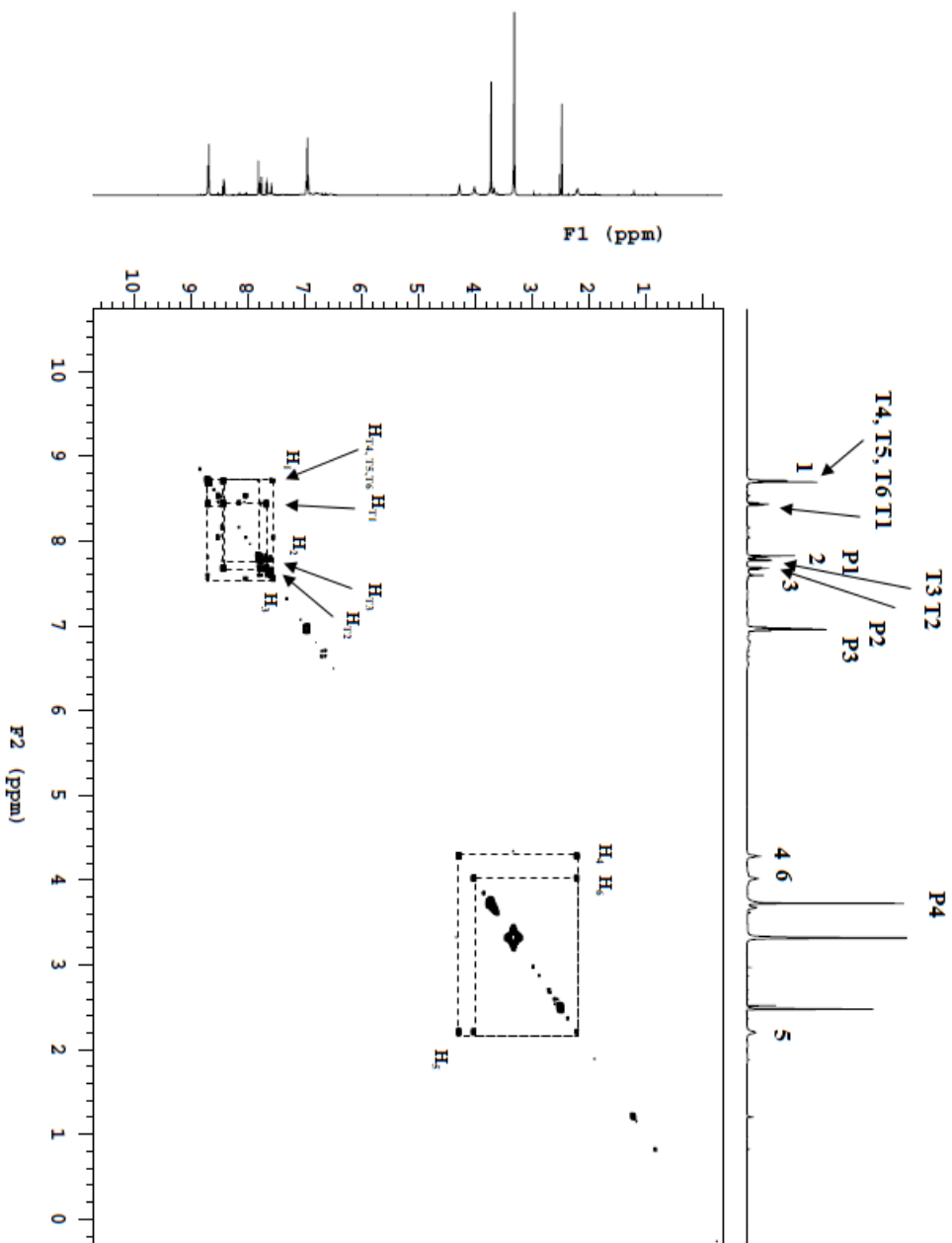
Şekil 5.37 P6-Pd₂(tpy)₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



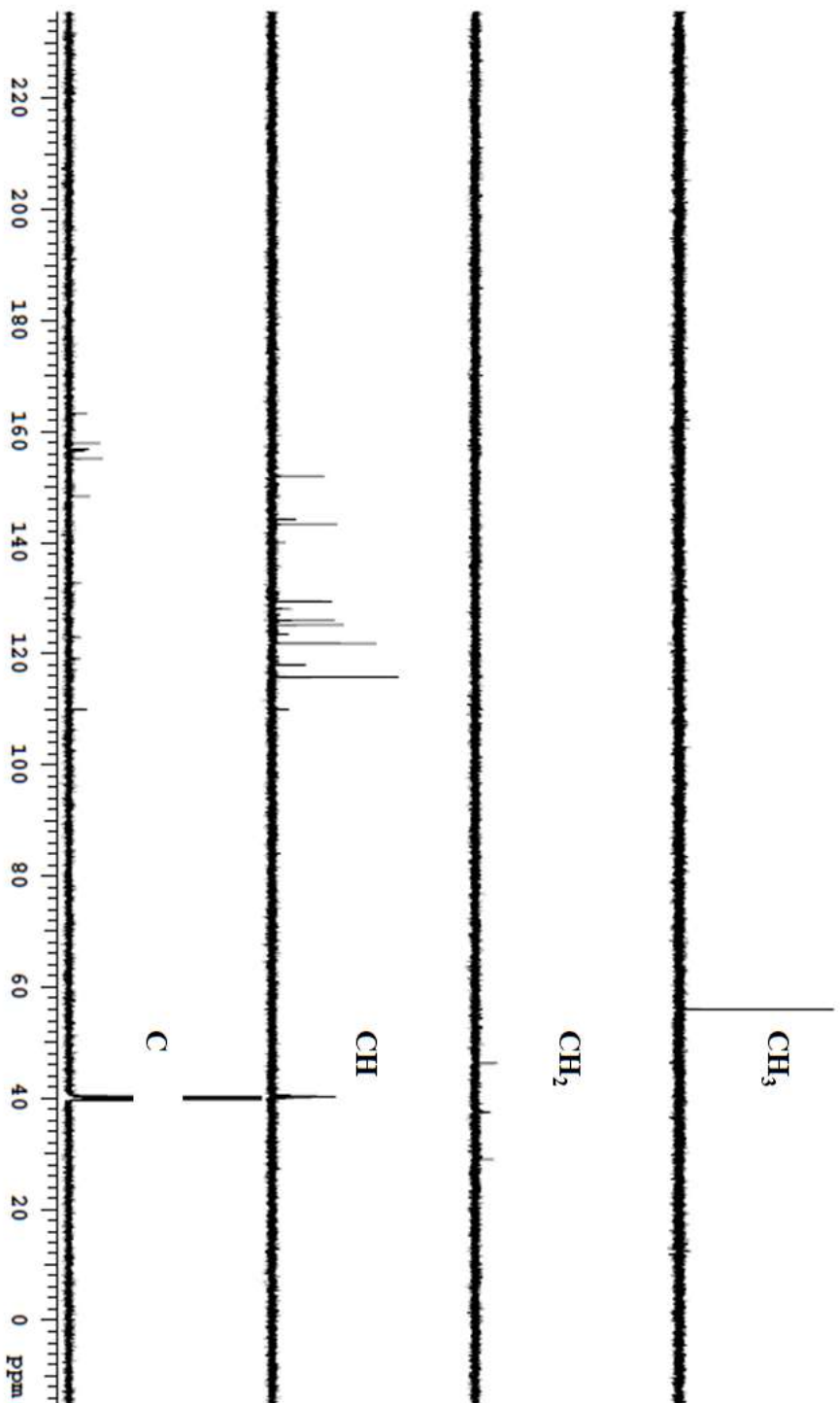
Şekil 5.38 P6-Pd₂(tpy)₂ Kütle spektrumu.



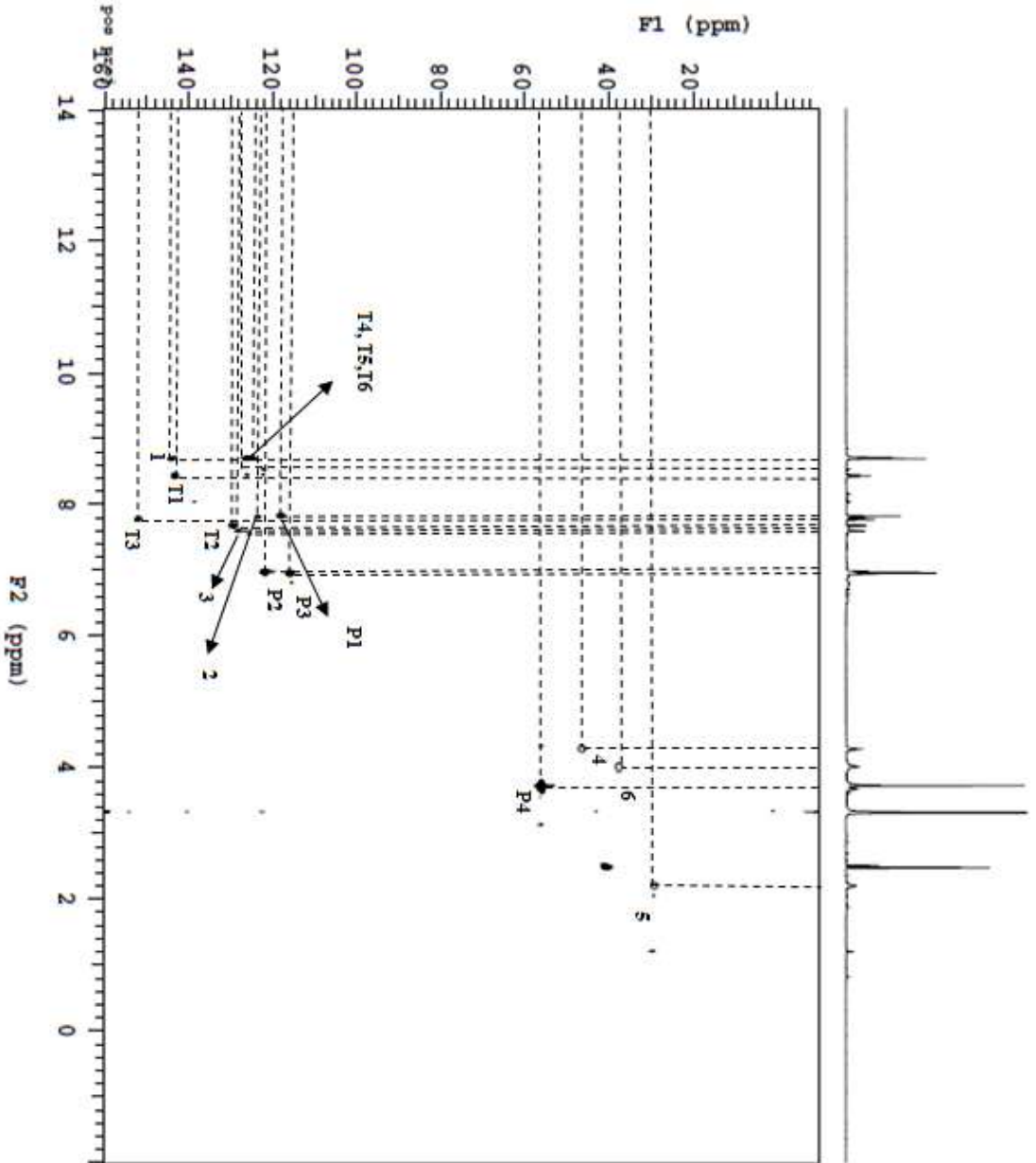
Şekil 5.39 P6-Pd₂(cpy)₂ ¹H NMR spektrumu.



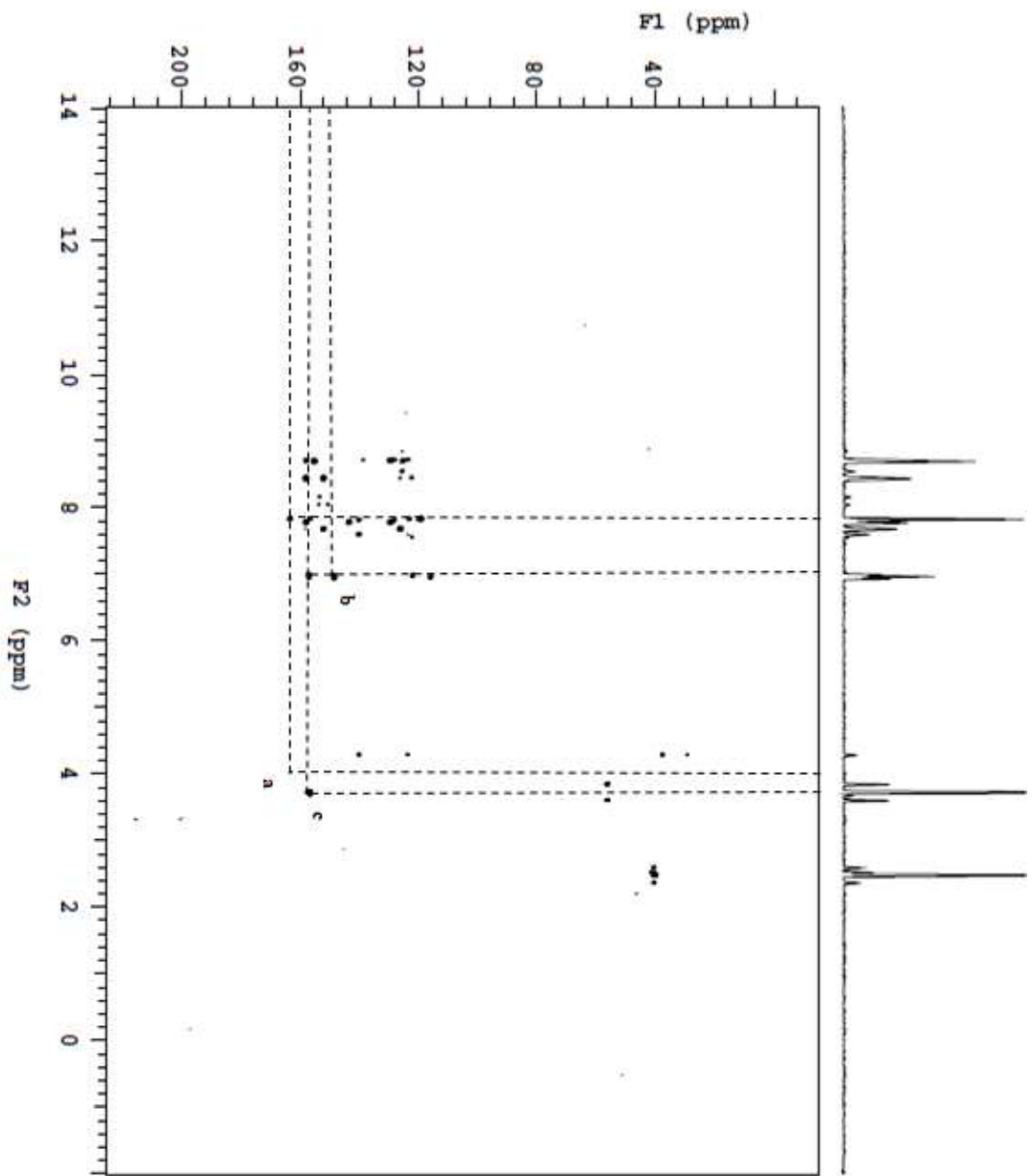
Şekil 5.40 P6-Pd₂(tpy)₂ ¹H-¹H COSY NMR spektrumu.



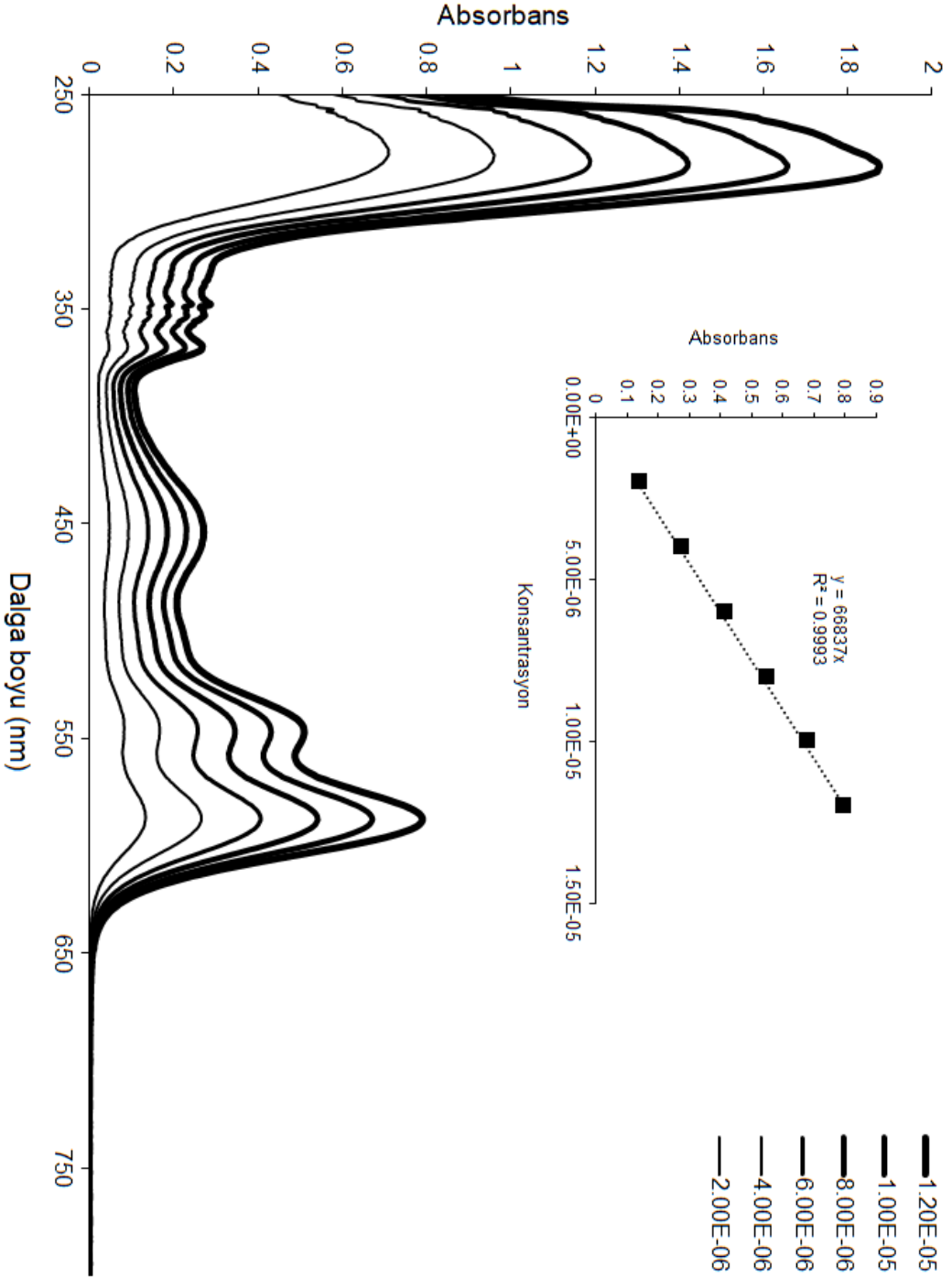
Şekil 5.41 P6-Pd₂(tpy)₂ ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.42 P6-Pd₂(tpy)₂ ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



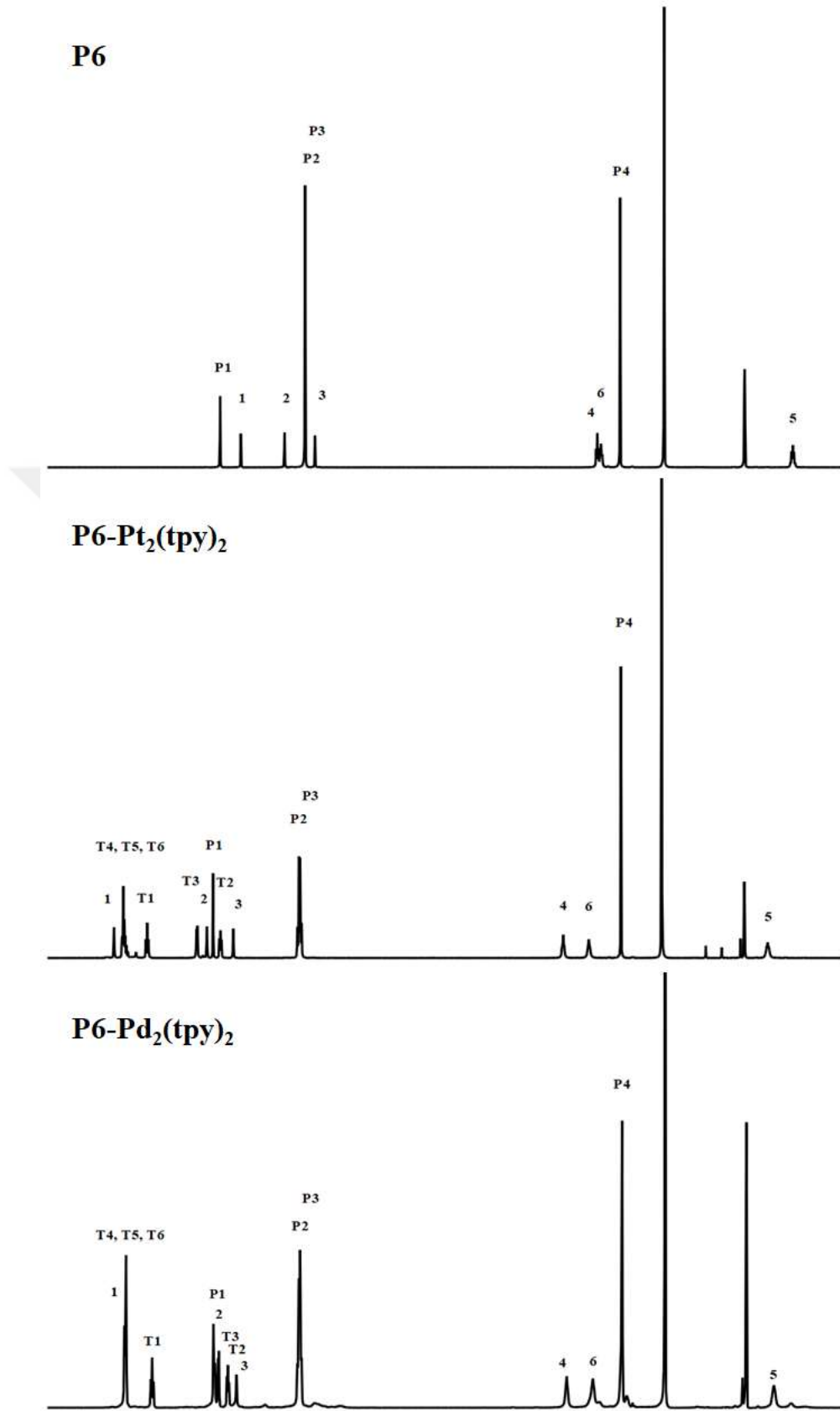
Şekil 5.43 P6-Pd₂(tpy)₂ ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumu.



Şekil 5.44 P6-Pd₂(ppy)₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

Çizelge 5.1 P6, P6-Pt₂(tpy)₂ ve P6-Pd₂(tpy)₂ ¹H NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

Proton	P6	P6-Pt ₂ (tpy) ₂	P6-Pd ₂ (tpy) ₂
	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz
H _{P1}	7,78 (s, 4H)	7,83 (s, 4H)	7,83 (s, 2H)
H _{P2, H_{P3}}	6,92 (m, 16H)	6,96 (dd, $J = 9,16, 16H$)	6,97 (dd, $J = 8,56, 16H$)
H _{P4}	3,74 (s, 12H)	3,73 (s, 12H)	3,73 (s, 12H)
H ₁	7,57 (s, 2H)	8,83 (s, 2H)	8,72 (s, 2H)
H ₂	7,13 (s, 2H)	7,89 (s, 2H)	7,82 (s, 2H)
H ₃	6,82 (s, 2H)	7,63 (s, 2H)	7,60 (s, 2H)
H ₄	3,97 (t, $J = 7,18, 4H$)	4,31 (t, $J = 6,34, 4H$)	4,29 (m, 4H)
H ₅	2,00 (m, 4H)	2,25 (m, 4H)	2,21 (m, 4H)
H ₆	3,93 (t, $J = 6,56, 4H$)	4,05 (m, 4H)	4,02 (m, 4H)
H _{T1}	-	8,49 (t, $J = 7,91, 4H$)	8,44 (t, $J = 7,80, 4H$)
H _{T4, H_{T5, H_{T6}}}	-	8,72 (m, 10H)	8,71 (m, 10H)
H _{T3}	-	7,99 (d, $J = 5,49, 4H$)	7,78 (d, $J = 5,34, 4H$)
H _{T2}	-	7,76 (t, $J = 6,68, 4H$)	7,69 (t, $J = 6,55, 4H$)



Şekil 5.45 P6, P6-Pt₂(tpy)₂ ve P6-Pd₂(tpy)₂ karşılaştırmalı ¹H NMR spektrumu.

Çizelge 5.2 P6, P6-Pt₂(tpy)₂ ve P6-Pd₂(tpy)₂ ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

Karbon	P6	P6-Pt ₂ (tpy) ₂	P6-Pd ₂ (tpy) ₂
	δ_c	δ_c	δ_c
C _{P1}	117,970	118,077	118,023
C _{P2}	121,763	121,832	121,862
C _{P3}	115,709	115,801	115,809
C _{P4}	55,946	56,000	56,000
C ₁	137,602	144,016	144,238
C ₂	119,602	123,678	123,548
C ₃	128,751	128,713	128,115
C ₄	44,375	46,459	46,298
C ₅	29,639	28,858	28,980
C ₆	37,961	37,432	37,432
C _a	163,066	163,257	163,250
C _b	148,345	148,384	148,376
C _c	156,790	156,805	156,828
C _{T1}	-	143,556	143,349
C _{T2}	-	129,686	129,433
C _{T3}	-	151,947	152,001
C _{T4} , C _{T5} , C _{T6}	-	126,613, 125,058	126,062, 125,211

Çizelge 5.3 P6, P6-Pt₂(tpy)₂ ve P6-Pd₂(tpy)₂ türevlerinin UV/Vis maksimum absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri (1.2×10^{-5} M) (DMSO, 25 °C).

Molekül formülü	λ_{max} , nm (log ϵ)	λ_{em} , nm ($\lambda_{ex} = 550$ nm)
P6	586 (4.79)	617
P6-Pt₂(tpy)₂	588 (4.91)	621
P6-Pd₂(tpy)₂	588 (4.82)	618

5.3.5 P7 Karakterizasyonu

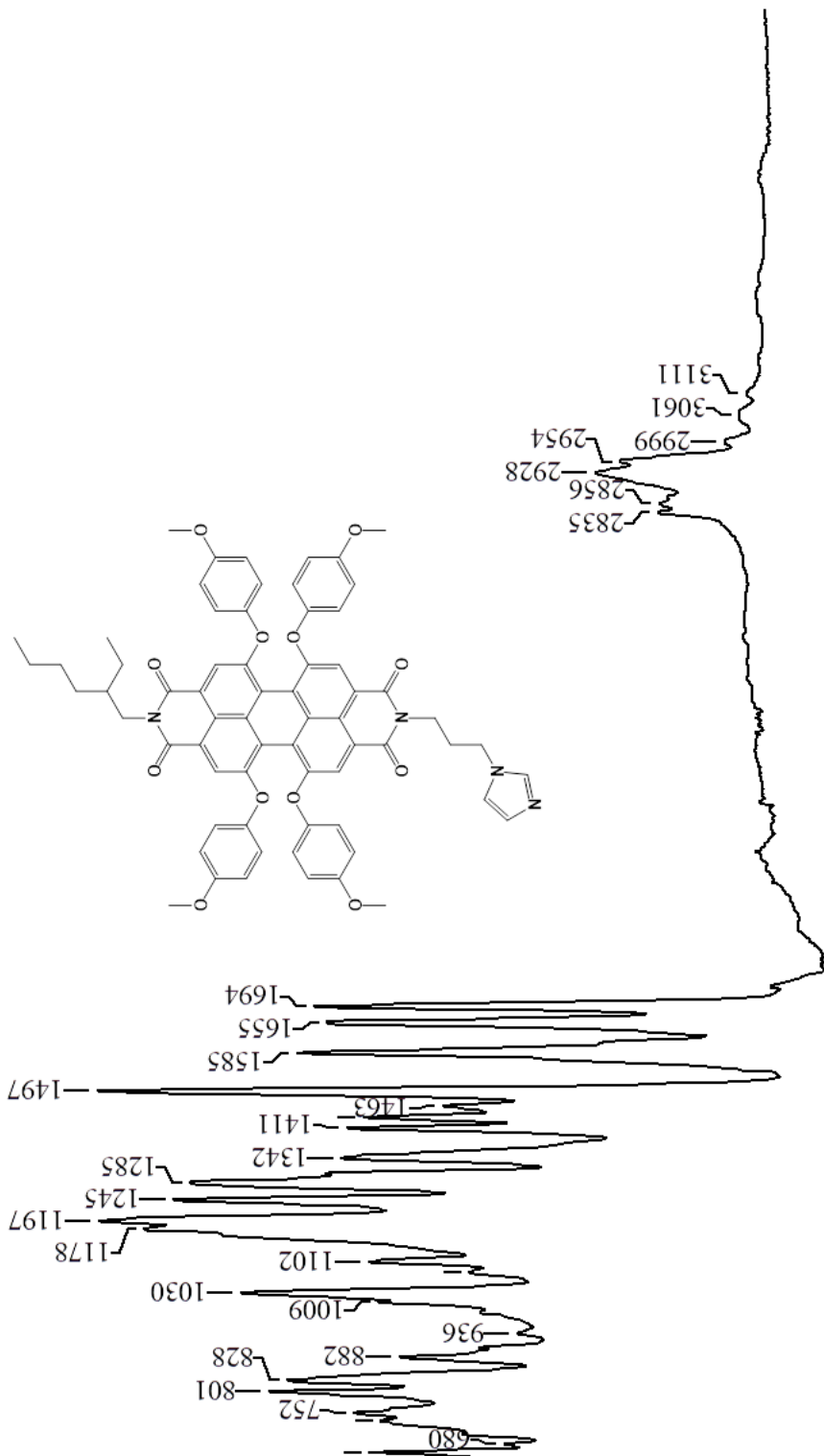
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [20].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.46) anhidrit titreşim piklerinin kaybolup 1694-1655 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi grubunun imit pozisyonundan yapıya katıldığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

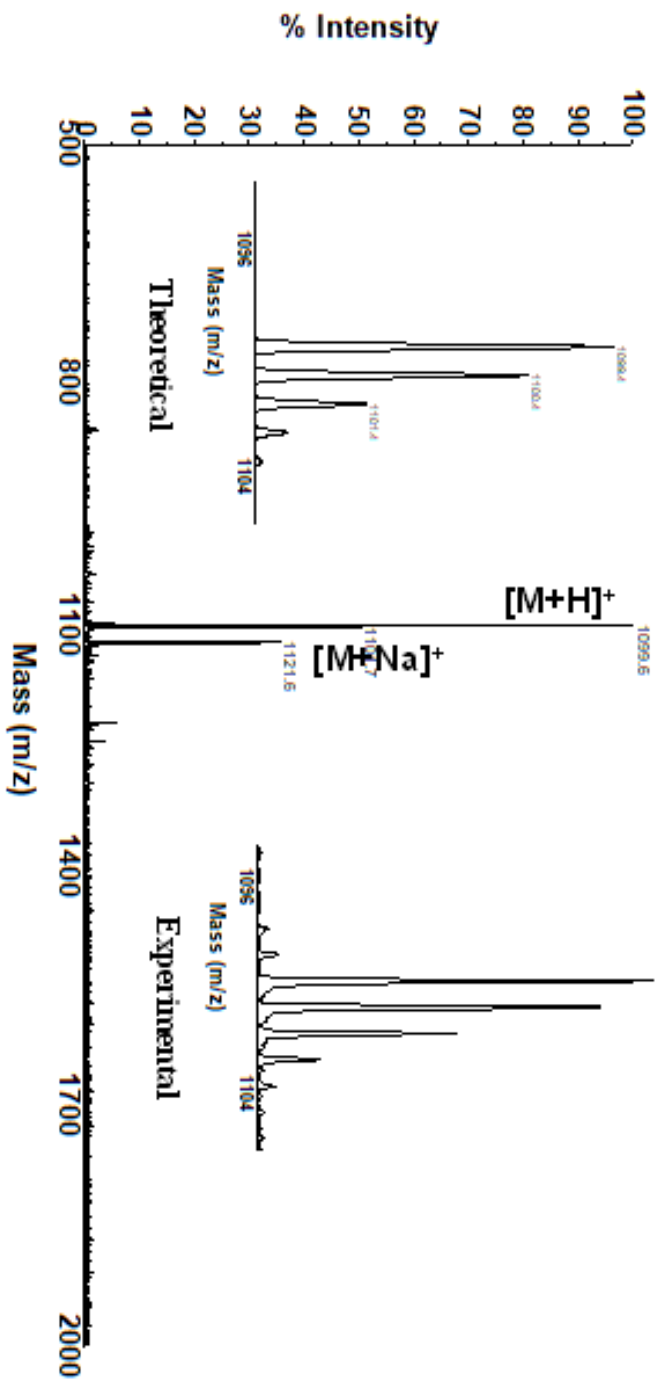
Kütle spektrumunda (Şekil 5.47) 1099,6'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.48) perilene ait protonlar 7,80 ve 7,81 ppm'de singlet, metoksi grubun $\text{H}_{\text{P}2, \text{P}2'}$ ve $\text{H}_{\text{P}3, \text{P}3'}$ 6,95 ppm'de singlet ve CH_3 'e ait $\text{H}_{\text{P}4, \text{P}4'}$ 3,74 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. 1-propilimidazol grubuna ait H_1 protonu 7,56 ppm'de, H_2 protonu 7,13, H_3 protonu 6,81 ppm'de singlet, H_4 ve H_6 protonu 3,86 ppm'de multipler, H_5 protonu 2,00 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait $\text{H}_{\text{H}1}$ protonu 3,96 ppm'de, $\text{H}_{\text{H}2}$ protonu 1,73 ppm'de, $\text{H}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7}$ protonları 1,21 ppm'de $\text{H}_{\text{H}4, \text{H}8}$ protonları 0,79 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. ^1H - ^1H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.49) imidazol grubuna ait $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_2$, $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_5$, $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{H}_5$ etkileşimleri yanısıra 2-etilhekzil yapısına ait $\text{H}_{\text{H}1} \leftrightarrow \text{H}_{\text{H}2}$ ve $\text{H}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7} \leftrightarrow \text{H}_{\text{H}4, \text{H}8}$ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır.

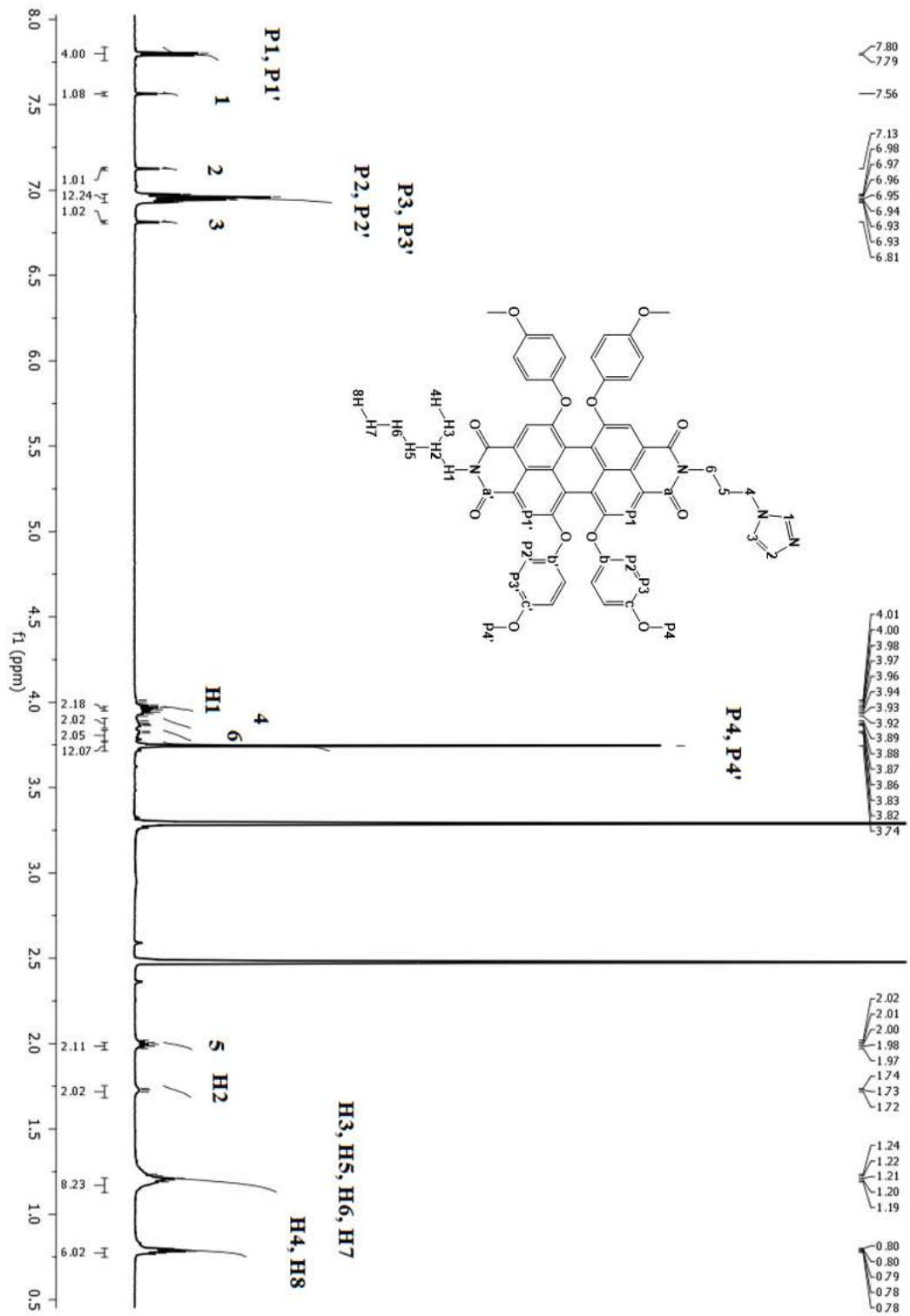
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.50) perilene ait $\text{C}_{\text{P}1, \text{C}_{\text{P}1'}$ karbon kimyasal kaymaları 117,969 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları $\text{C}_{\text{P}2, \text{C}_{\text{P}2'}$ 121,724, 121,7686 ppm'de, $\text{C}_{\text{P}3, \text{C}_{\text{P}3'}$ 115,632 ppm'de ve $\text{C}_{\text{P}4, \text{C}_{\text{P}4'}$ 55,922, 55,907 ppm'de gözlenmektedir. 1-propilimidazol grubuna ait $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_6$ kimyasal kayma değerleri sırası ile 137,549, 119,617, 128,613, 44,389, 29,599, 37,891 ppm'dir. 2-etilhekzil grubuna ait kimyasal kayma değerleri $\text{C}_{\text{H}1} = 43,845$, $\text{C}_{\text{H}2} = 37,891$, $\text{C}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7} = 22,810, 23,868, 28,496, 30,542$, $\text{C}_{\text{H}4, \text{H}8} = 10,779, 14,319$ ppm'dir. ^1H - ^{13}C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.51) 1,10-fenantroline ait $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{C}_1$, $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2$, $\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}_3$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_4$, $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6$, $\text{H}_{\text{P}1} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}1}$, $\text{H}_{\text{P}2} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}2}$, $\text{H}_{\text{P}3} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}3}$, $\text{H}_{\text{P}4} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}4}$ ve 2-etilhekzil yapısına ait $\text{H}_{\text{H}1} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}1}$, $\text{H}_{\text{H}2} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}2}$, $\text{H}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7}$, $\text{H}_{\text{H}4, \text{H}8} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}4, \text{H}8}$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.52) $\text{H}_a \leftrightarrow \text{C}_a$, $\text{H}_a' \leftrightarrow \text{C}_a'$, $\text{H}_b \leftrightarrow \text{C}_b$, $\text{H}_b' \leftrightarrow \text{C}_b'$, $\text{H}_c \leftrightarrow \text{C}_c$, $\text{H}_c' \leftrightarrow \text{C}_c'$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir.



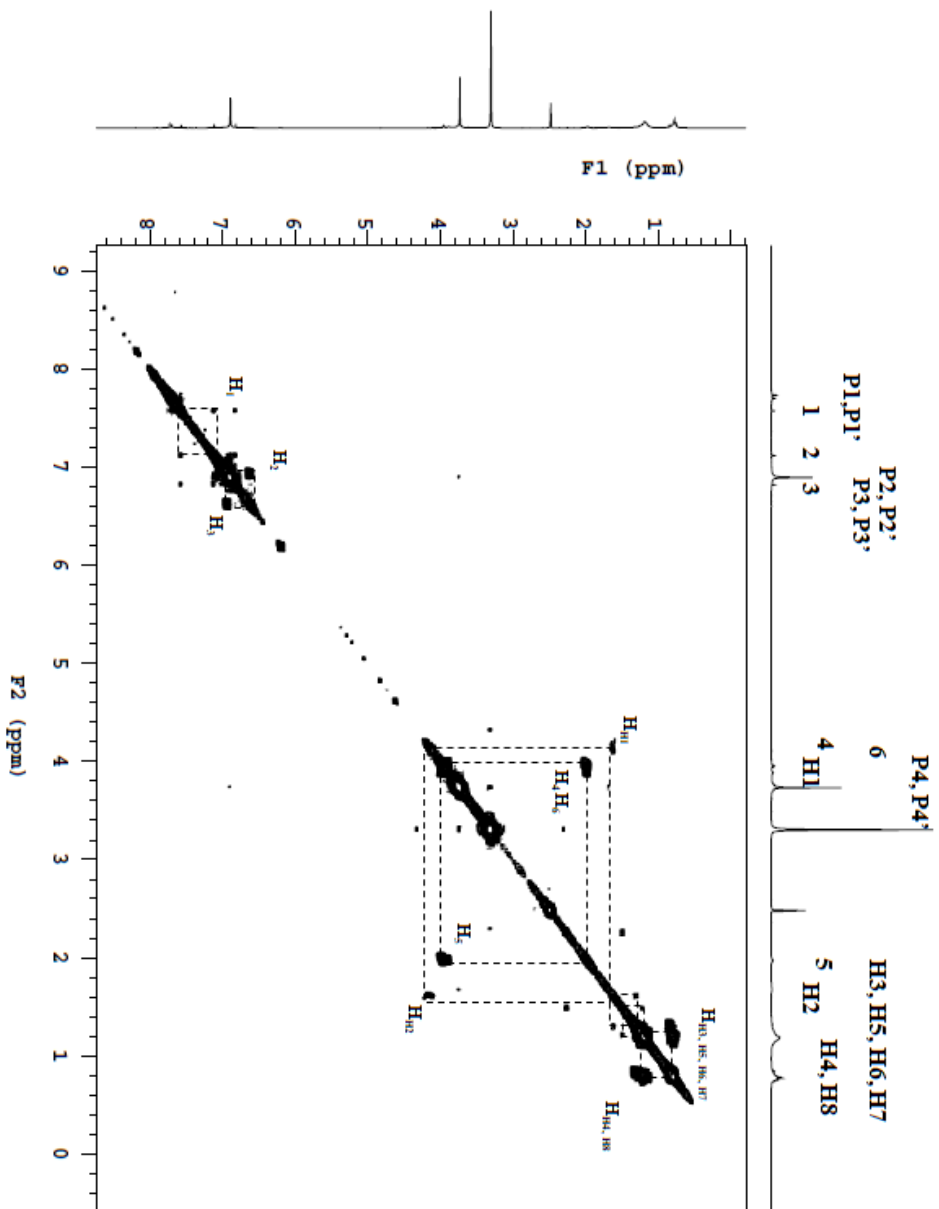
Şekil 5.46 P7 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



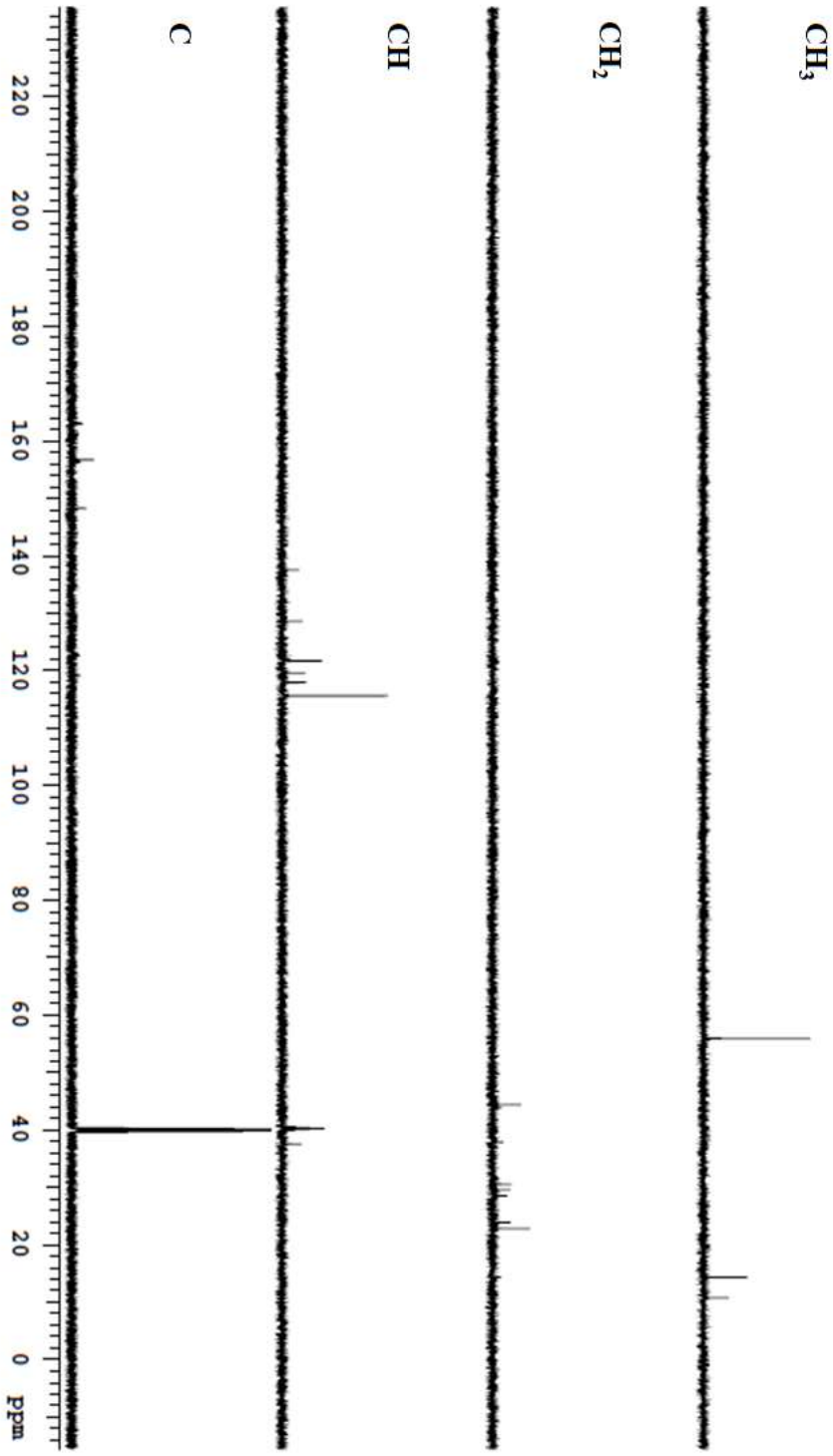
Şekil 5.47 P7 Kütle spektrumu.



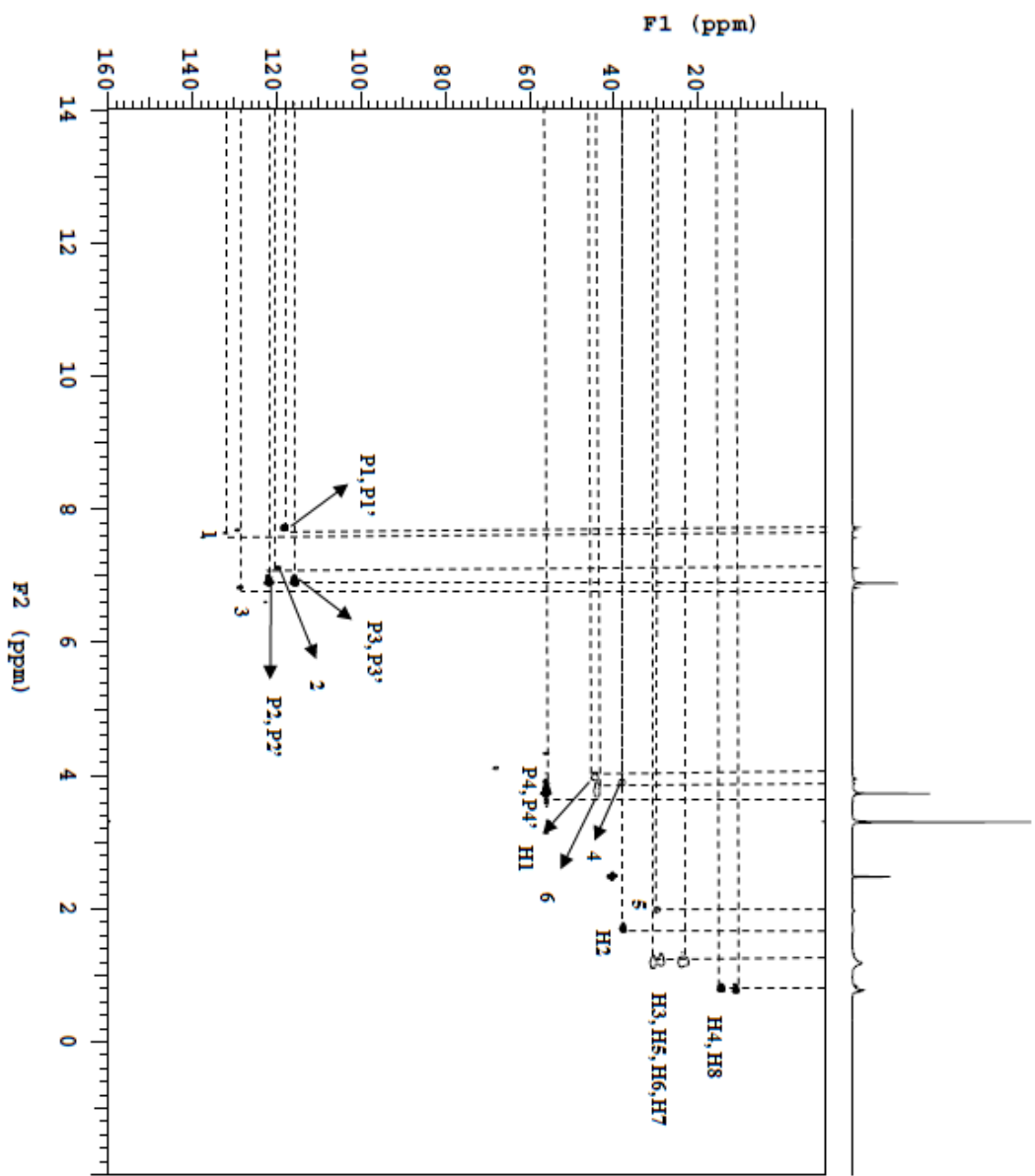
Şekil 5.48 P7 ¹H NMR spektrumu.



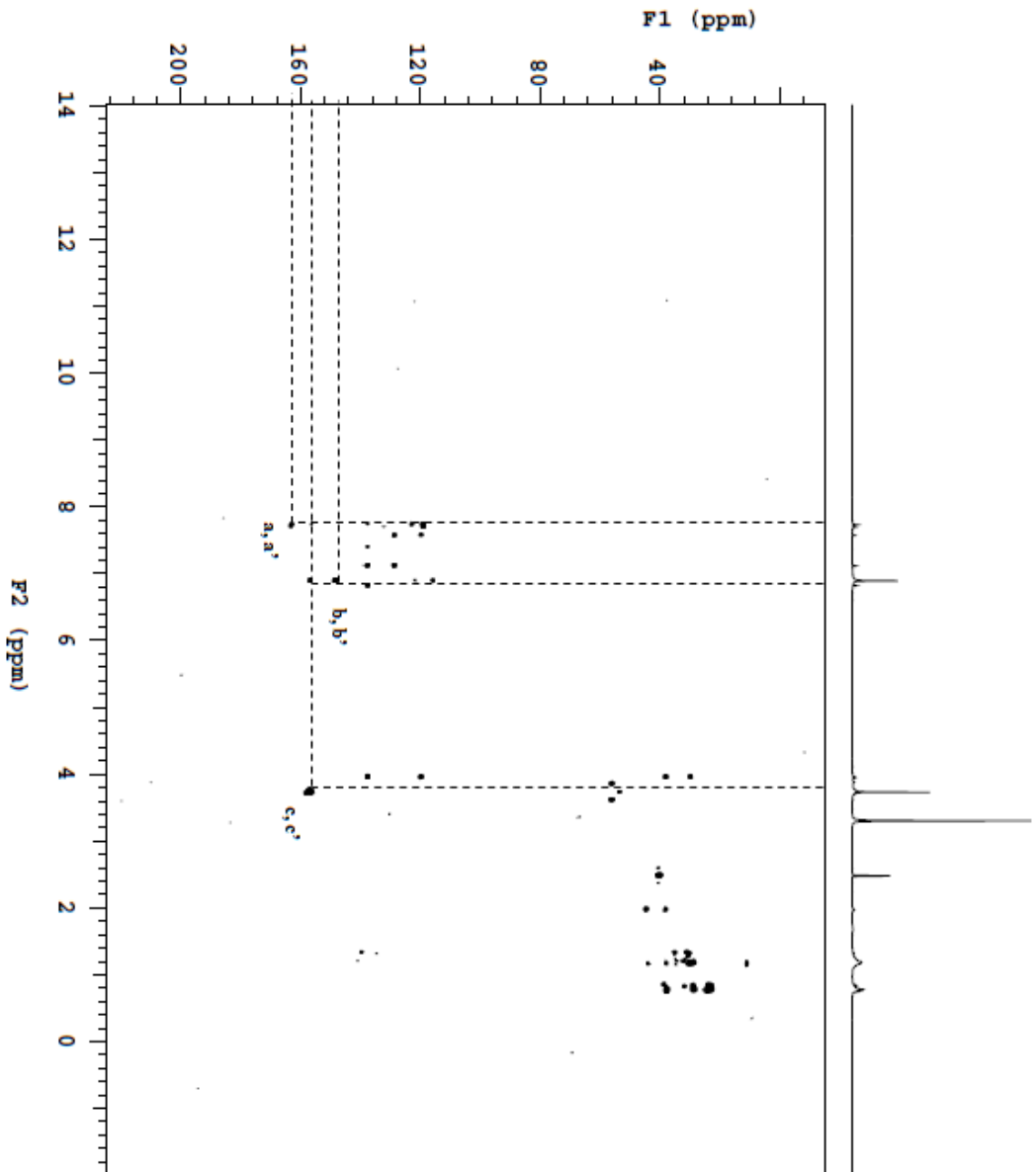
Şekil 5.49 P7 ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu.



Şekil 5.50 P7 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.51 P7 ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.52 P7 ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumu.

5.4 PİRİDİN İÇEREN PERİLEN DİİMİT SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU

5.4.1 P8 Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [20].

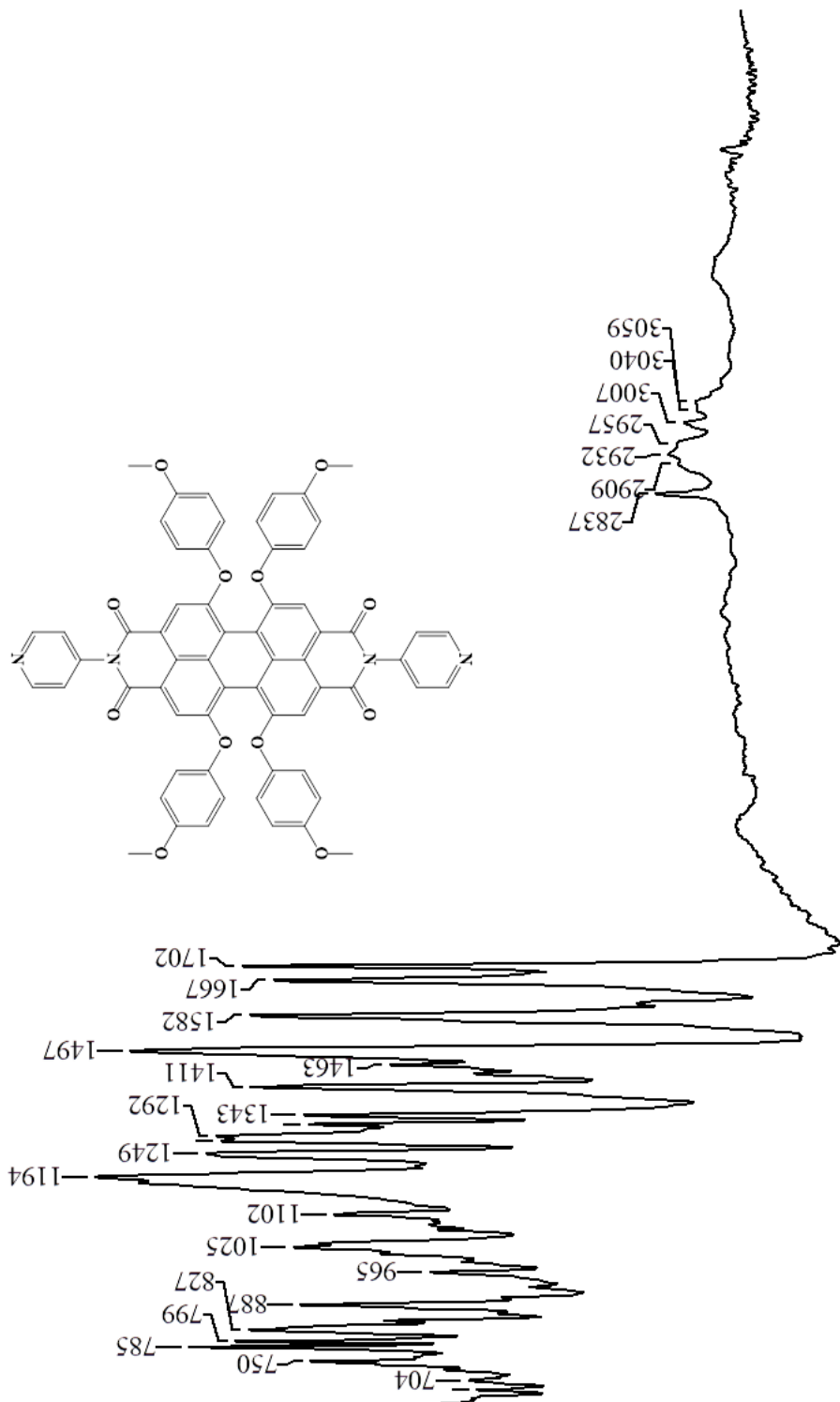
FT-IR spektrumunda (Şekil 5.53) 1702-1667 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi piridin (Şekil A.10) grubunun imit pozisyonundan yapıya katıldığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.54) 1034,4'te $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

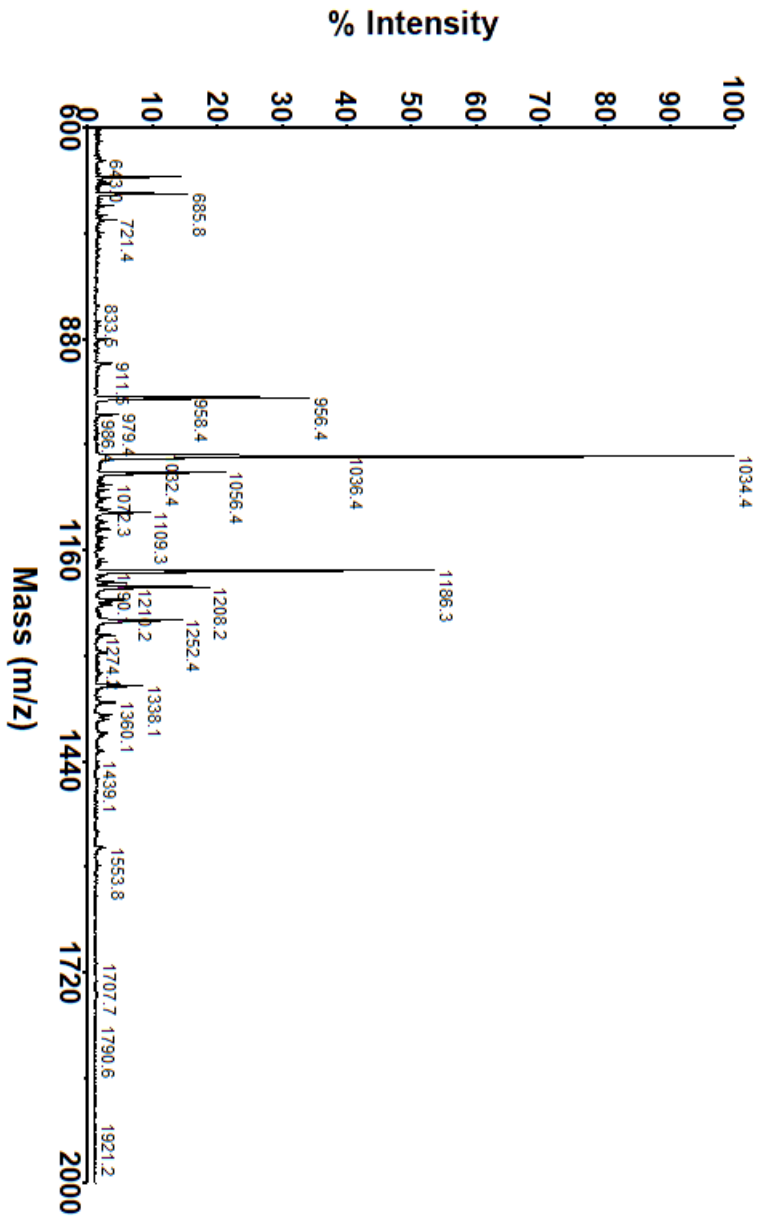
^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.55) perilene ait protonlar 7,84 ppm'de singlet olarak, metoksi grubun 6,99 ppm'de $\text{H}_{\text{P}2}$, 6,95 ppm'de $\text{H}_{\text{P}3}$ dublet ve 3,73 ppm'de $\text{H}_{\text{P}4}$ ise singlet olarak gözlenmiştir. Piridin grubunun ait H_1 protonu 8,72, H_2 protonu 7,42 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. ^1H - ^1H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.56) piridine ait $\text{H}_1 \leftrightarrow \text{H}_2$ etkileşiminin gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır.

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.57) perilen ve metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymalarının gözlenmesinin yanısıra piridine ait karbon kimyasal kaymaları C_1 ve C_2 'nin 132,031 ve 129,112 ppm'de gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır.

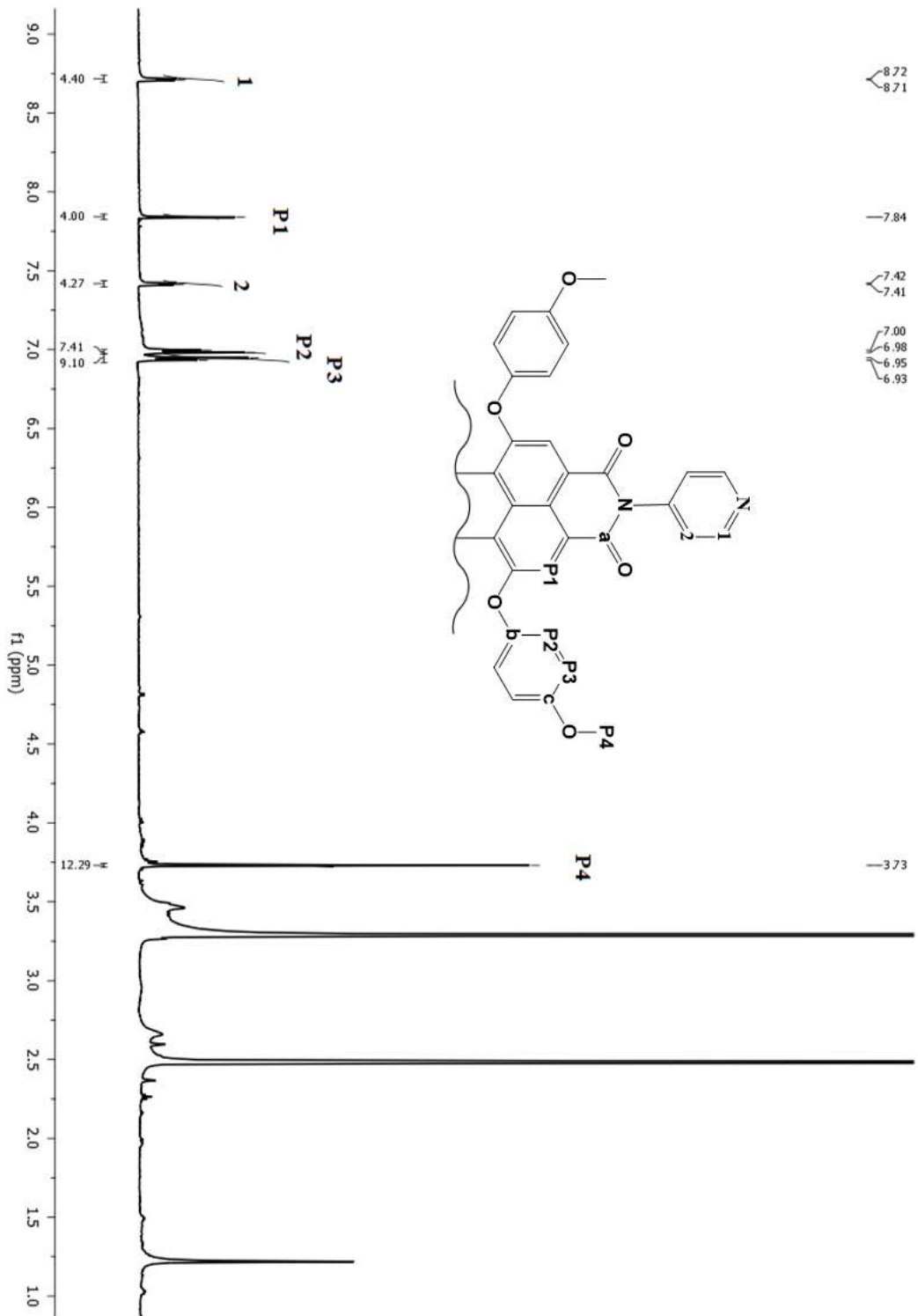
UV/Vis spektrumu (Şekil 5.58) DMSO içerisinde $0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.



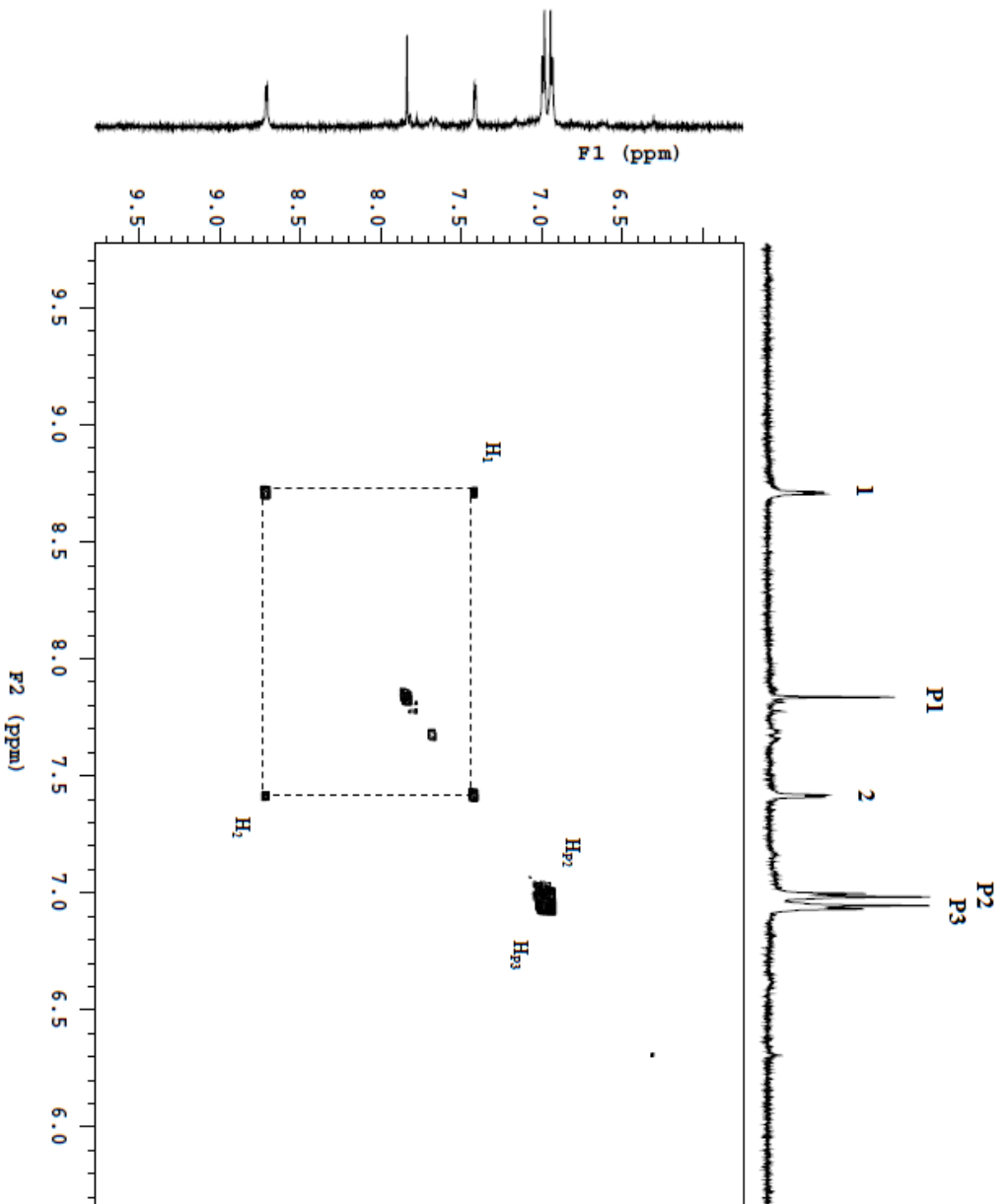
Şekil 5.53 P8 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



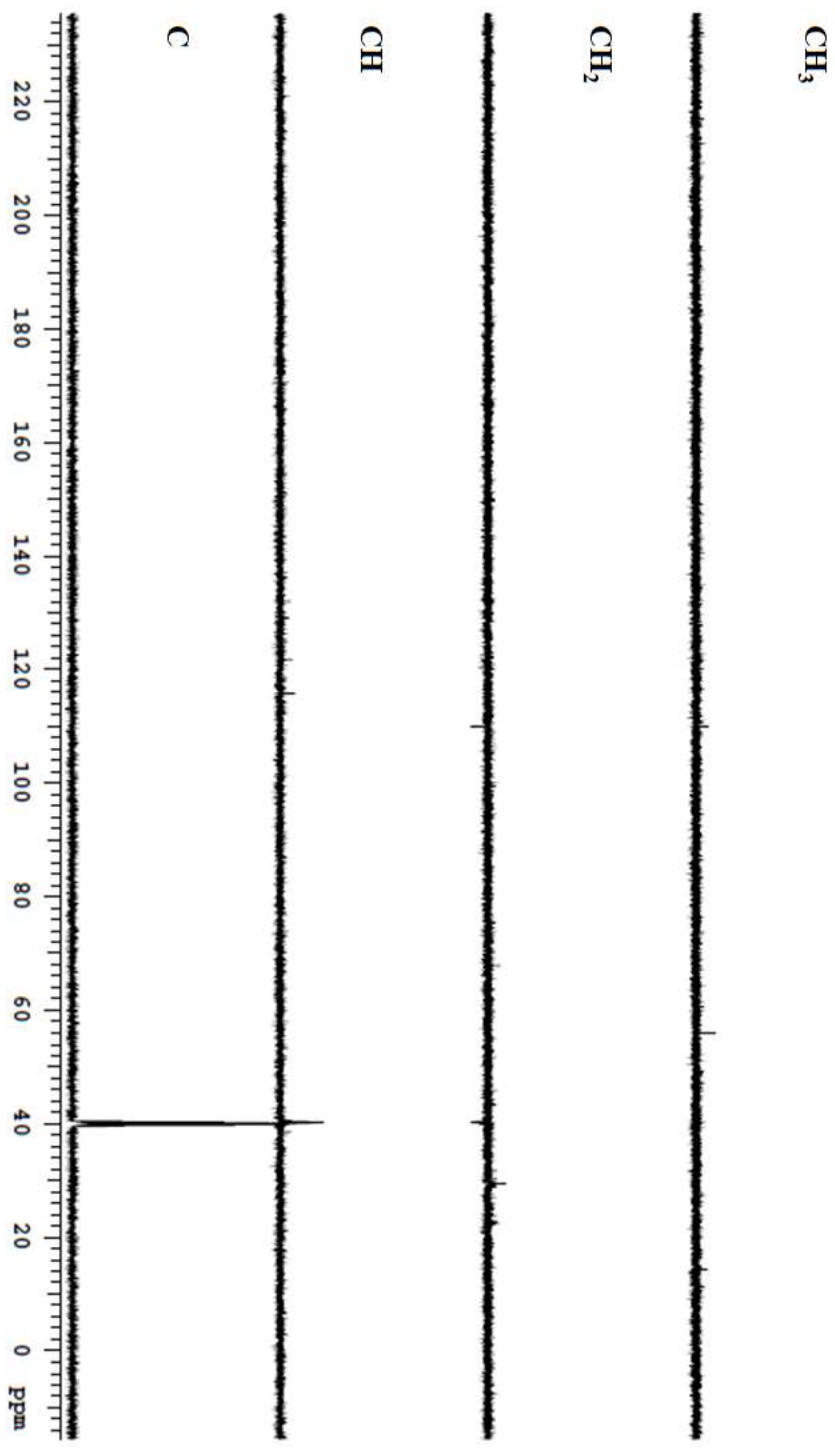
Şekil 5.54 P8 Kütle spektrumu.



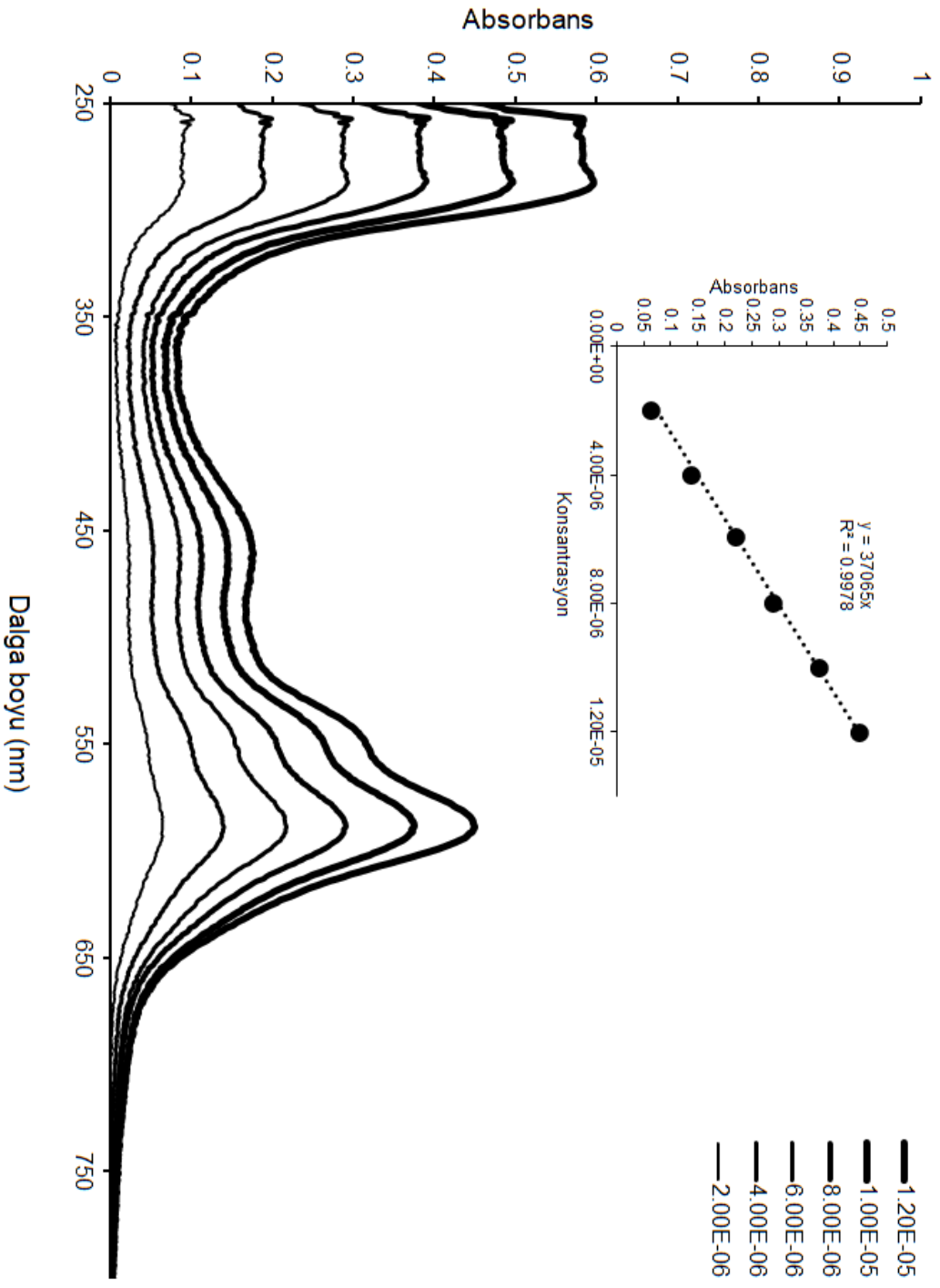
Şekil 5.55 P8 ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.56 P8 ¹H-¹H COSY NMR spektrumu.



Şekil 5.57 P8 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.58 P8 UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.4.2 P8-Pt₂(tpy)₂ Karakterizasyonu

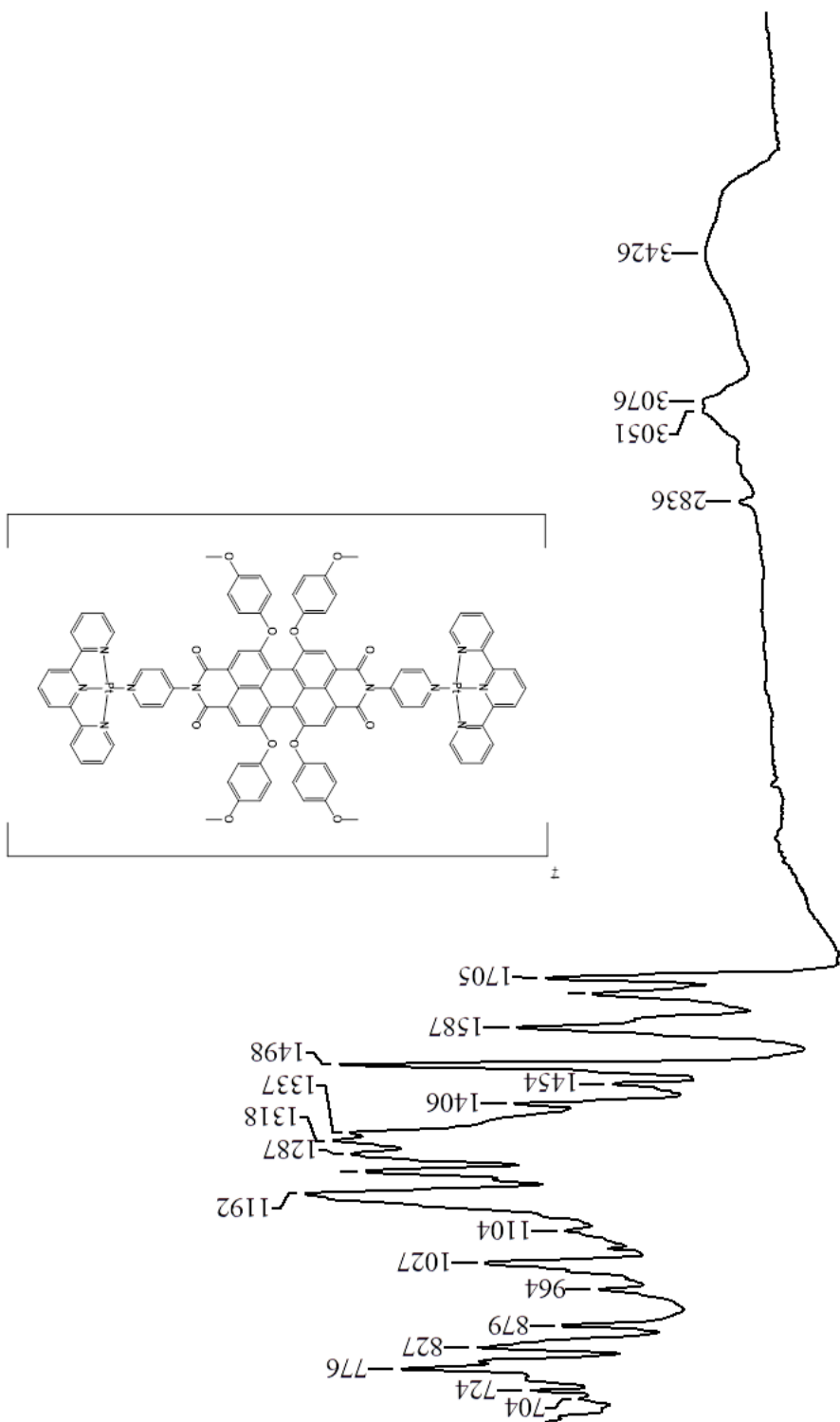
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [110].

FT-IR spektrumu (Şekil 5.59) yapıyı desteklemektedir.

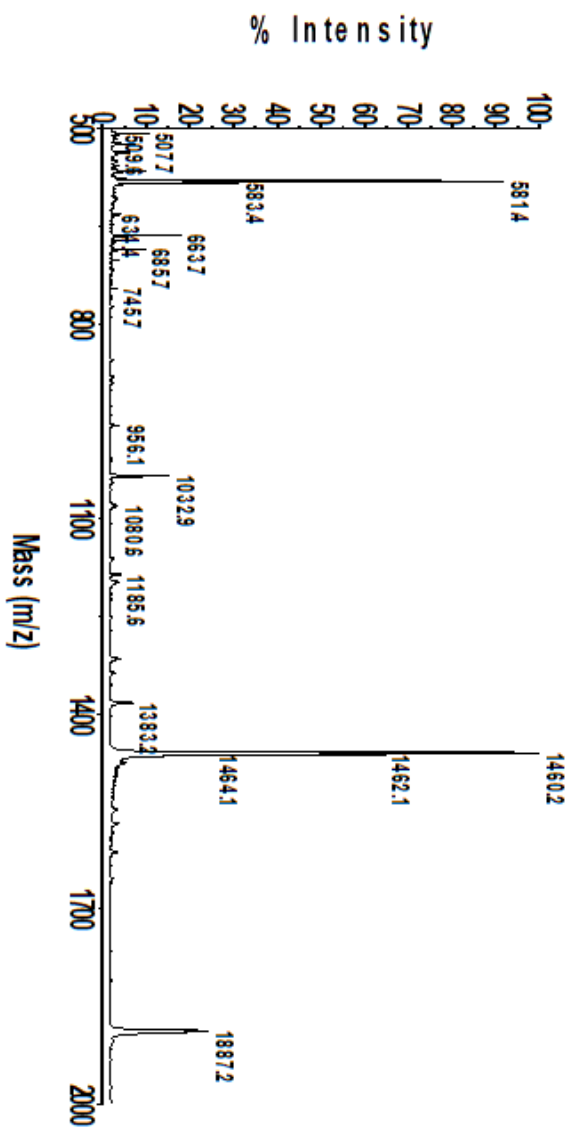
Kütle spektrumunda (Şekil 5.60) 1887,2'de [M]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır. ¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.61) perilene ait protonlar 7,92 ppm'de singlet olarak, metoksi grubun 7,06 ppm'de H_{P2}, 6,99 ppm'de H_{P3} dublet ve 3,77 ppm'de H_{P4} ise singlet olarak gözlenmiştir. Piridin grubunun ait H₁ protonu 9,45, H₂ protonu 7,42 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. H₁ protonu 0,73 ppm düşük alana kayarken H₂ pronunda herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Tpy protonlarına ait H_{T4}, T₅, T₆ protonları 8,74 ppm'de, H_{T1} protonları 8,57 ppm'de, H_{T3} protonları 7,91 ppm'de, H_{T2} protonları 7,79 ppm'de gözlenmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.62) perilen ve metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaların 121,832 ppm'de C_{P1}, 118,943, 115,196 ppm'de C_{P2} ve C_{P3}, 56,046 ppm'de C_{P4}'ün gözlenmesi ve spektrumda CH₂ protonunun gözlenmemesi yapıyı doğrulamaktadır.

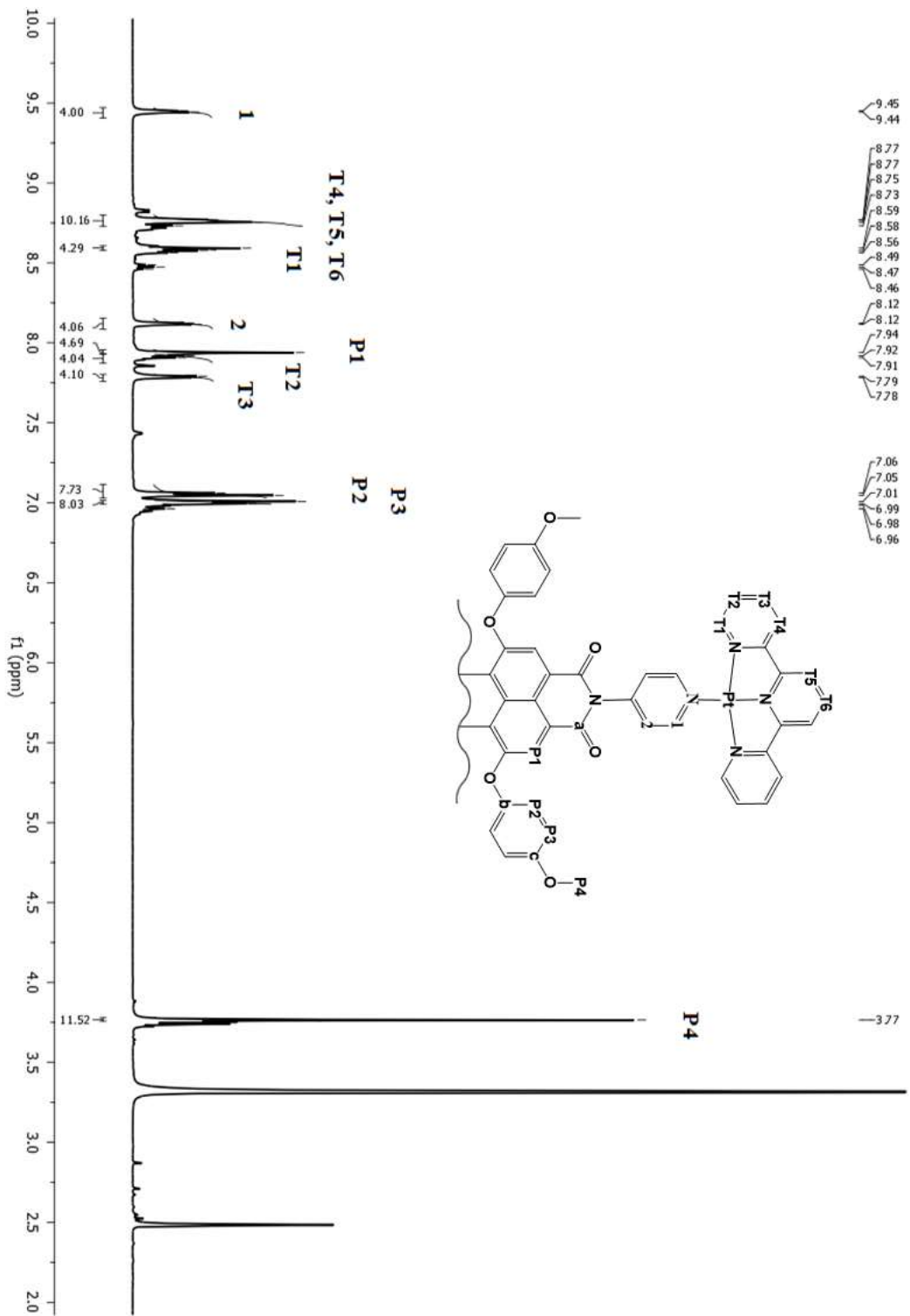
UV\Vis spektrumları (Şekil 5.63) DMSO içerisinde 0,2-1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde 1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.



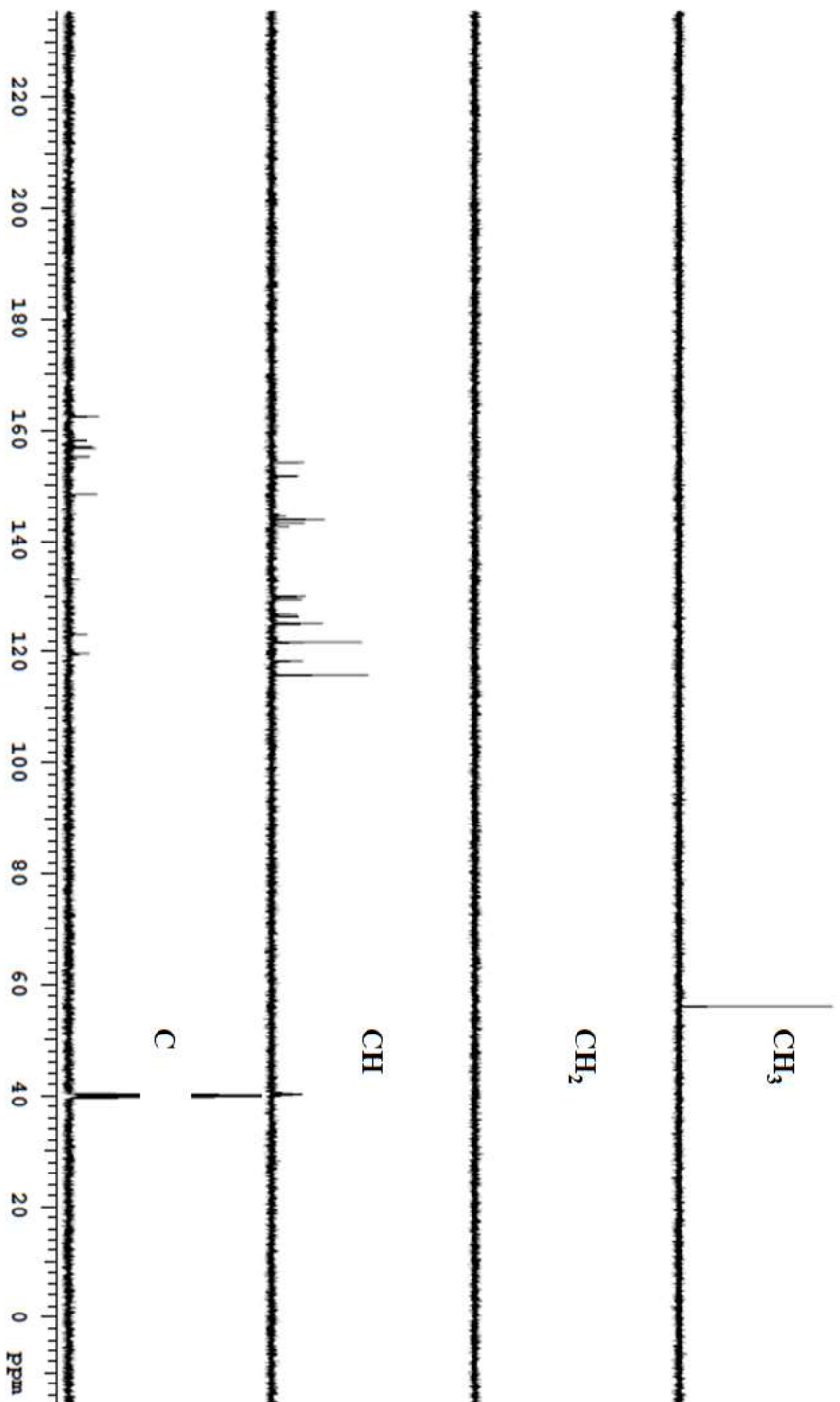
Şekil 5.59 P8- $Pt_2(tpy)_2$ FT-IR spektrumu [(ATR) / cm^{-1}].



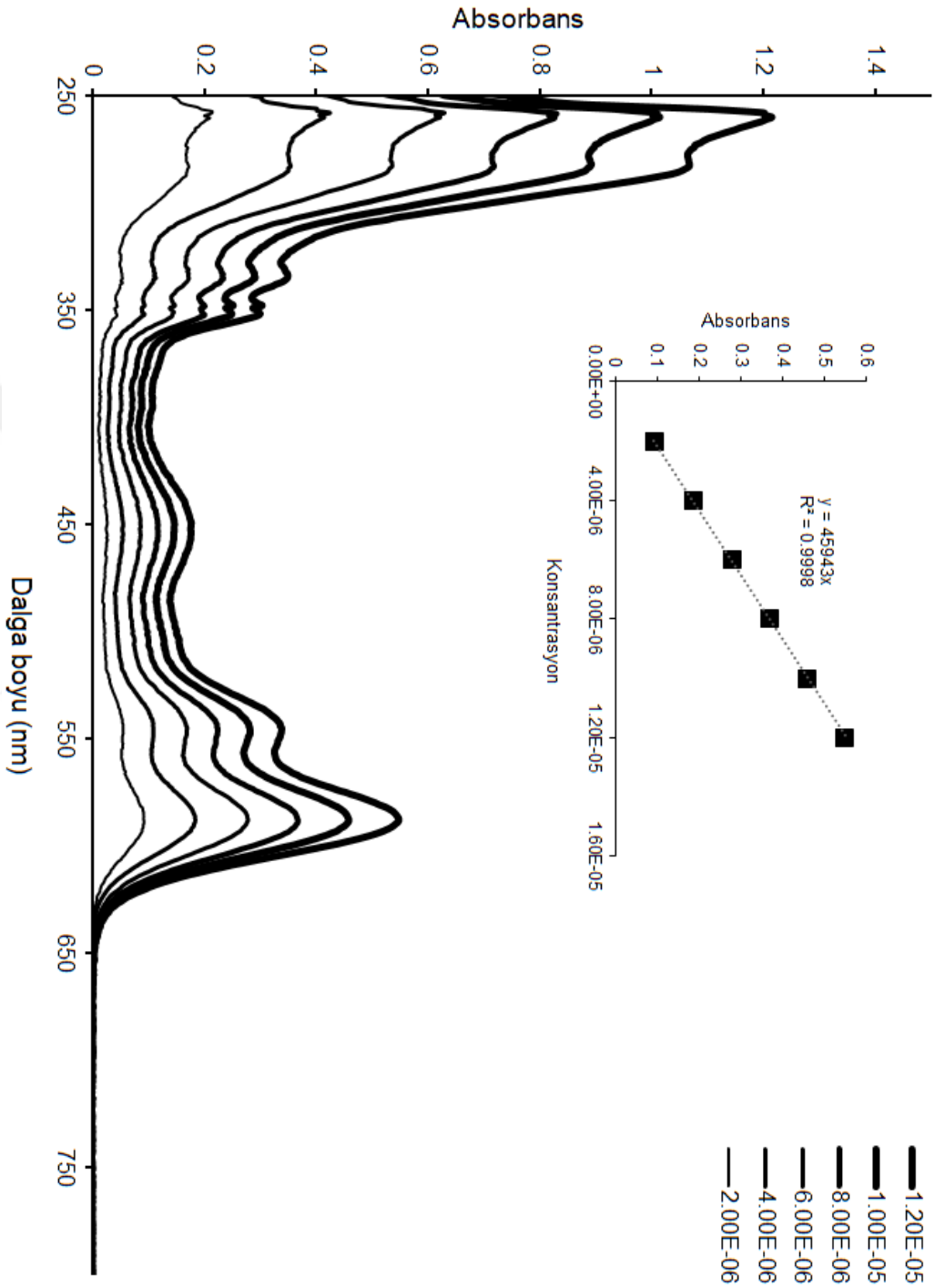
Sekil 5.60 P8-Pt₂(tpy)₂ Kütle spektrumu.



Şekil 5.61 P8-Pt₂(ipy)₂ ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.62 P8- $\text{Pt}_2(\text{tpy})_2$ ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.63 P8-Pt₂(tpy)₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.4.3 P8-Pd₂(tpy)₂ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [110].

FT-IR spektrumu (Şekil 5.64) yapıyı desteklemektedir.

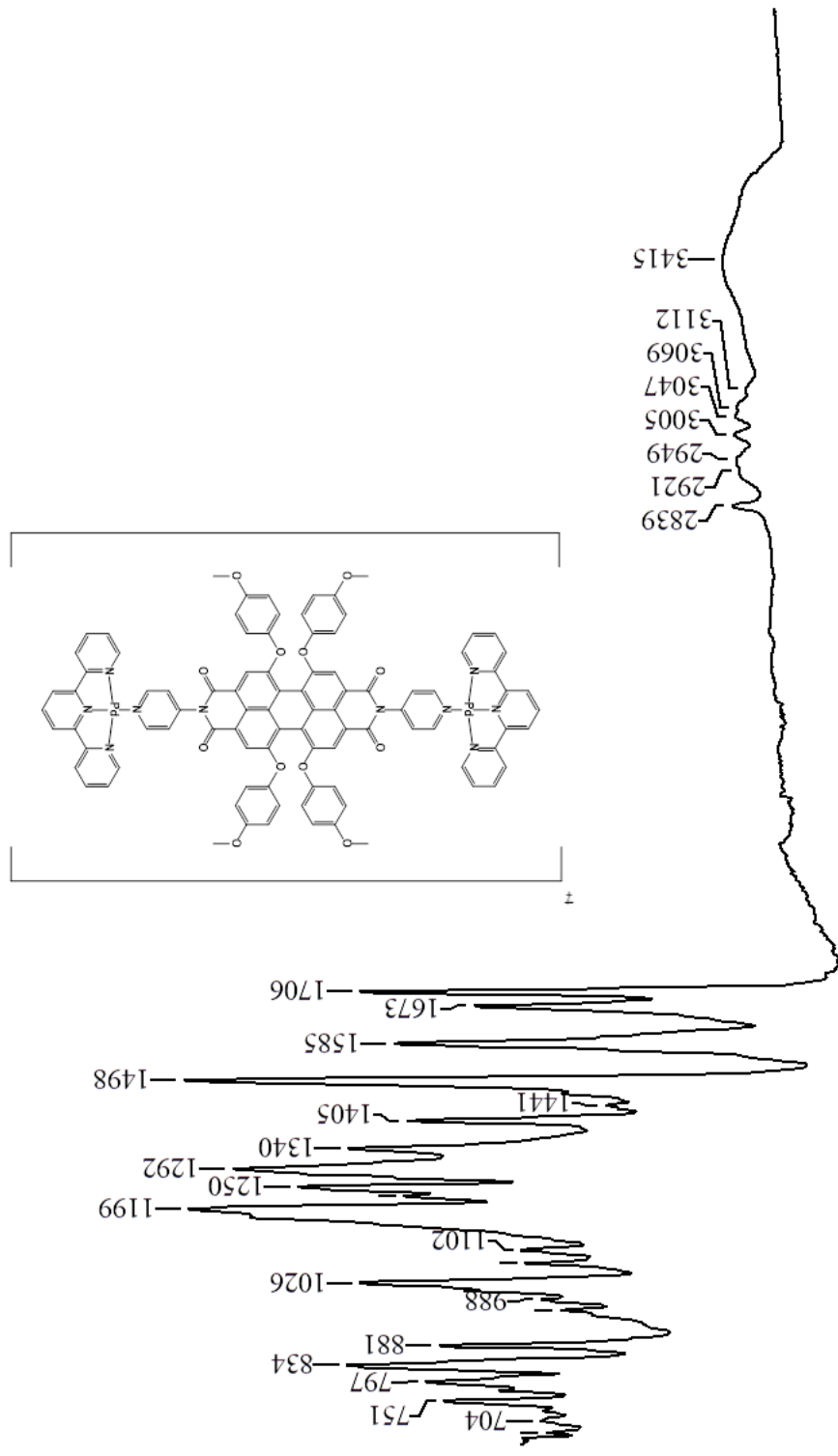
Kütle spektrumunda (Şekil 5.65) 1036,2'de [M-Pd₂(tpy)₂]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.66) perilene ait protonlar 7,87 ppm'de singlet olarak, metoksi grubun 7,01 ppm'de P2, 6,97 ppm'de P3 dublet ve 3,74 ppm'de P4 ise singlet olarak gözlenmiştir.

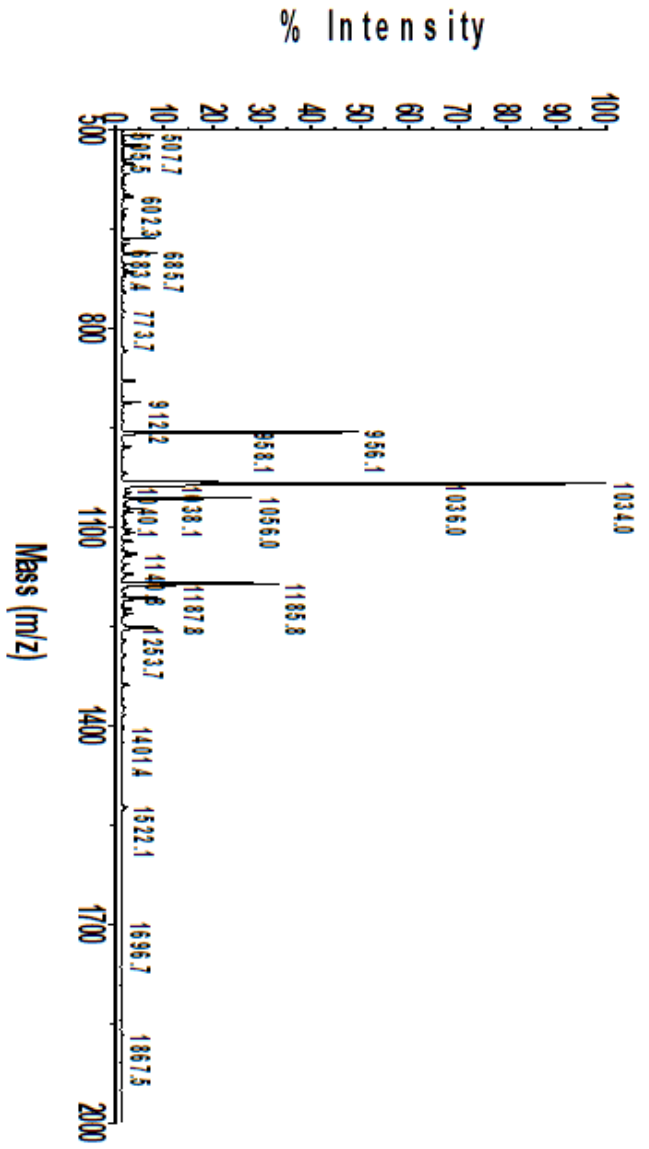
Piridin grubunun ait H1 protonu 8,71, H2 protonu 7,91 ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. H₁ ve H₂ pronunda herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Pd(tpy) grubunun kimyasal kaymaya etkisi Pt(tpy) grubundan daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Tpy protonlarına ait H_{T4}, H_{T5}, H_{T6} protonları 7,67 ppm'de, H_{T1} protonları 8,52 ppm'de, H_{T3} protonları 7,91 ppm'de, H_{T2} protonları 7,87 ppm'de gözlenmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.62) perilen ve metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaların 121,793 ppm'de C_{P1}, 118,215, 116,146 ppm'de C_{P2} ve C_{P3}, 55,984 ppm'de C_{P4}'ün gözlenmesi ve spektrumda CH₂ protonunun gözlenmemesi yapıyı doğrulamaktadır.

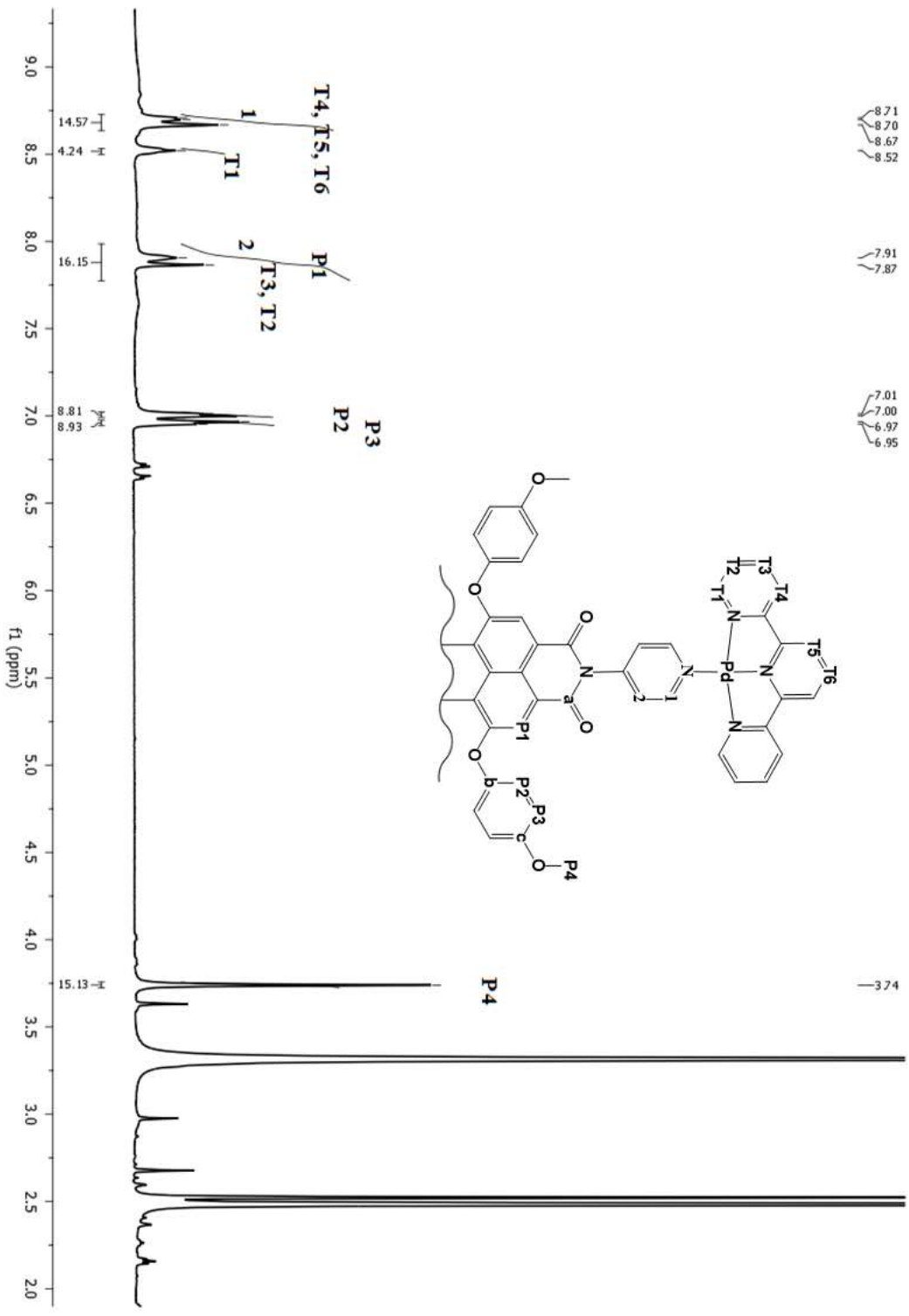
UV\Vis spektrumları (Şekil 5.68) DMSO içerisinde 0,2-1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde 1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.



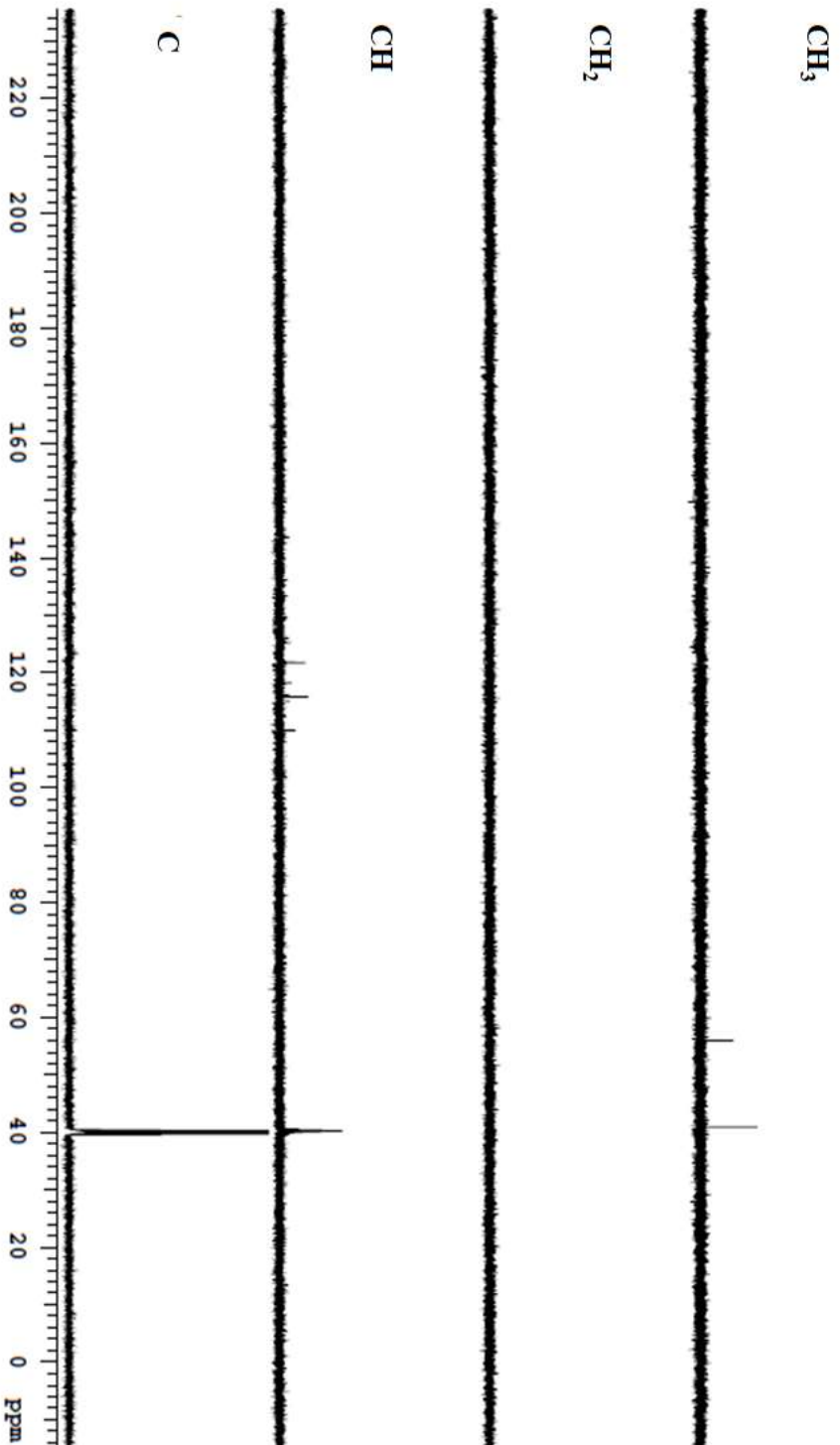
Şekil 5.64 P8-Pd₂(tpy)₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



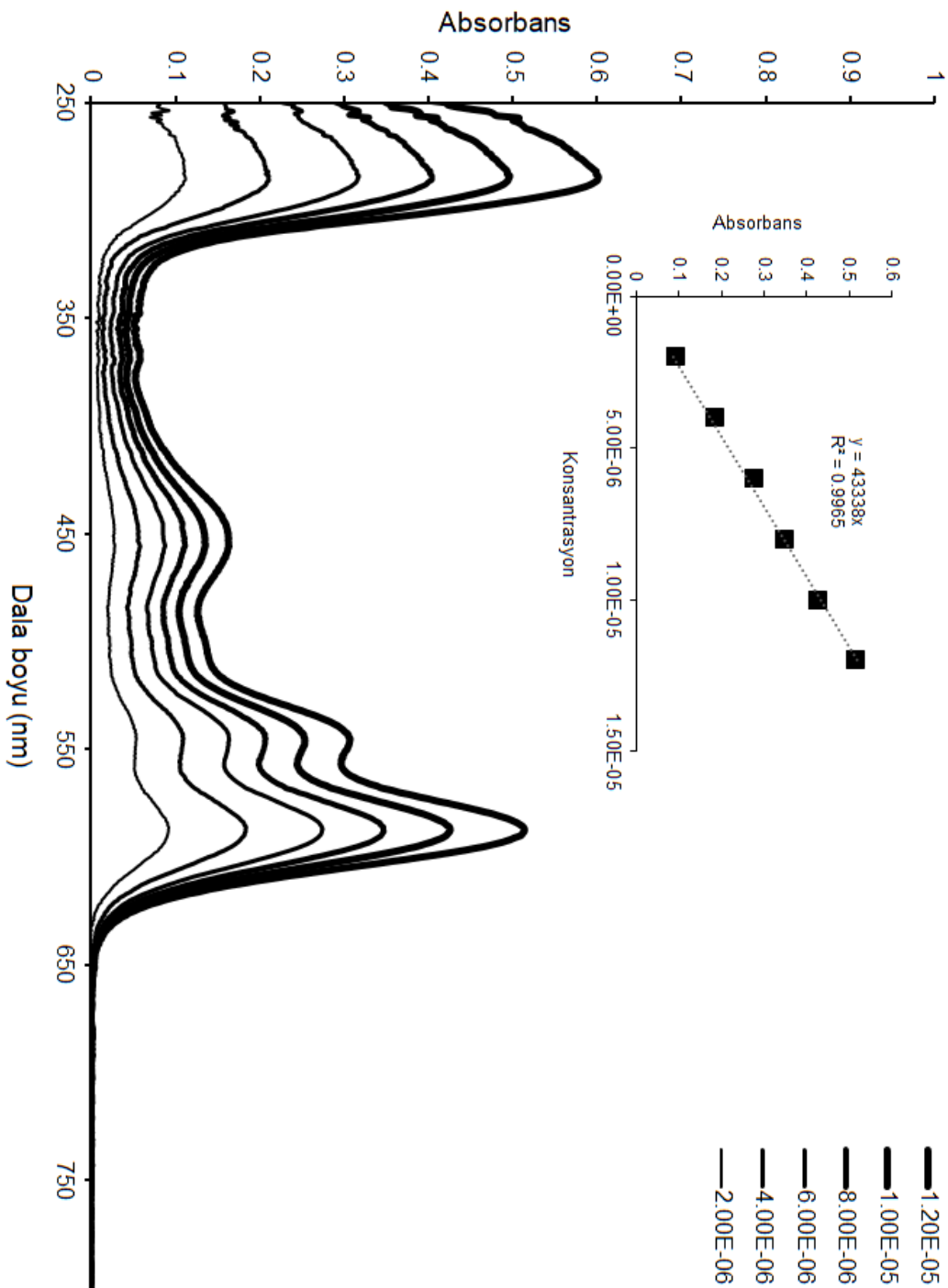
Şekil 5.65 P8-Pd₂(tpy)₂ Kütle spektrumu.



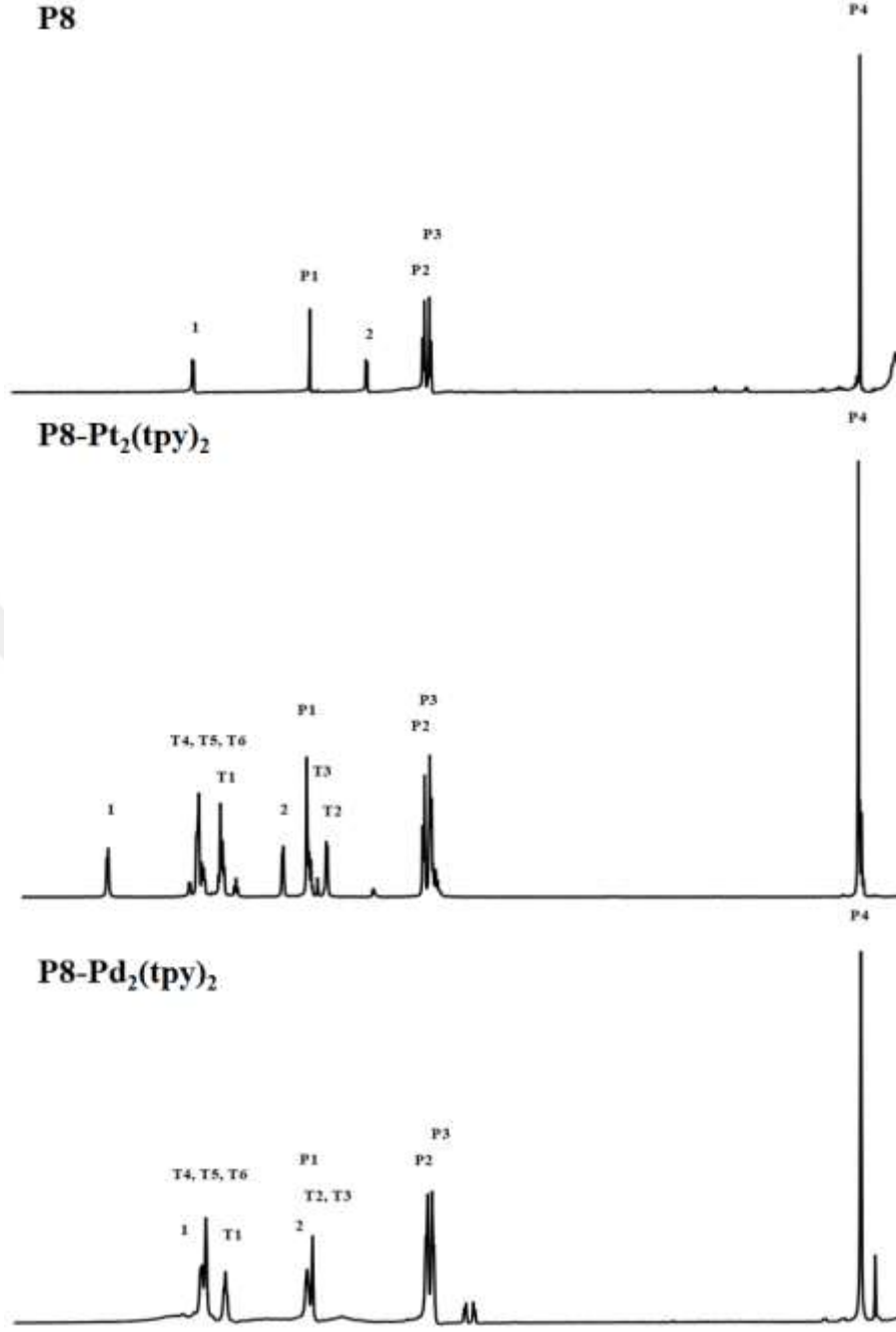
Şekil 5.66 P8- $Pd_2(cpy)_2$ 1H NMR spektrumu.



Şekil 5.67 P8- $\text{Pd}_2(\text{tpy})_2$ ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.68 P8-Pd₂(ppy)₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5} M$).



Şekil 5.69 P8, P8-Pt₂(tpy)₂ ve P8-Pd₂(tpy)₂ karşılaştırmalı ¹H NMR spektrumu.

Çizelge 5.4 P8, P8-Pt₂(tpy)₂ ve P8-Pd₂(tpy)₂ UV/Vis maksimum absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri (1.2 × 10⁻⁵ M) (DMSO, 25 °C).

Molekül formülü	λ_{max} , nm (log ϵ)	λ_{ex} , nm	λ_{em} , nm
P8	589 (4,575)	338	677
P8-Pt₂(tpy)₂	588 (4,659)	388	778
P8-Pd₂(tpy)₂	589 (4,630)	341	683

5.5 FENANTROLİN İÇEREN PERİLEN DİİMİT SİSTEMLERİN KARAKTERİZASYONU

5.5.1 P9 Karakterizasyonu

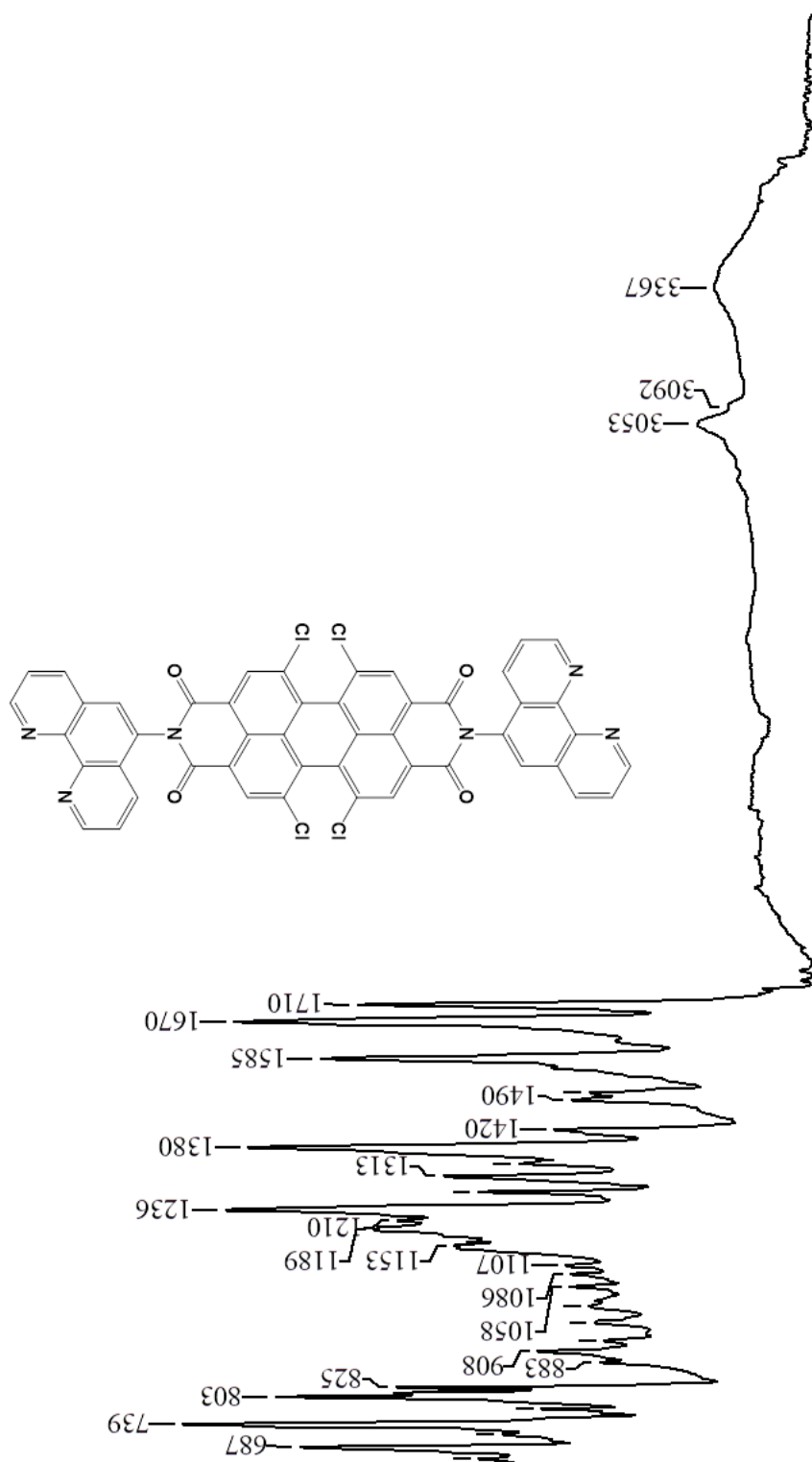
Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [109].

FT-IR spektrumunda (Şekil 5.70), **PTCDA** (Şekil A.7) spektrumunda gözlenen anhidrit titreşim piklerinin yerine 1770-1710 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi 1,10-fenantrolinin (Şekil A.11) grubunun imit pozisyonundan yapıya katıldığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

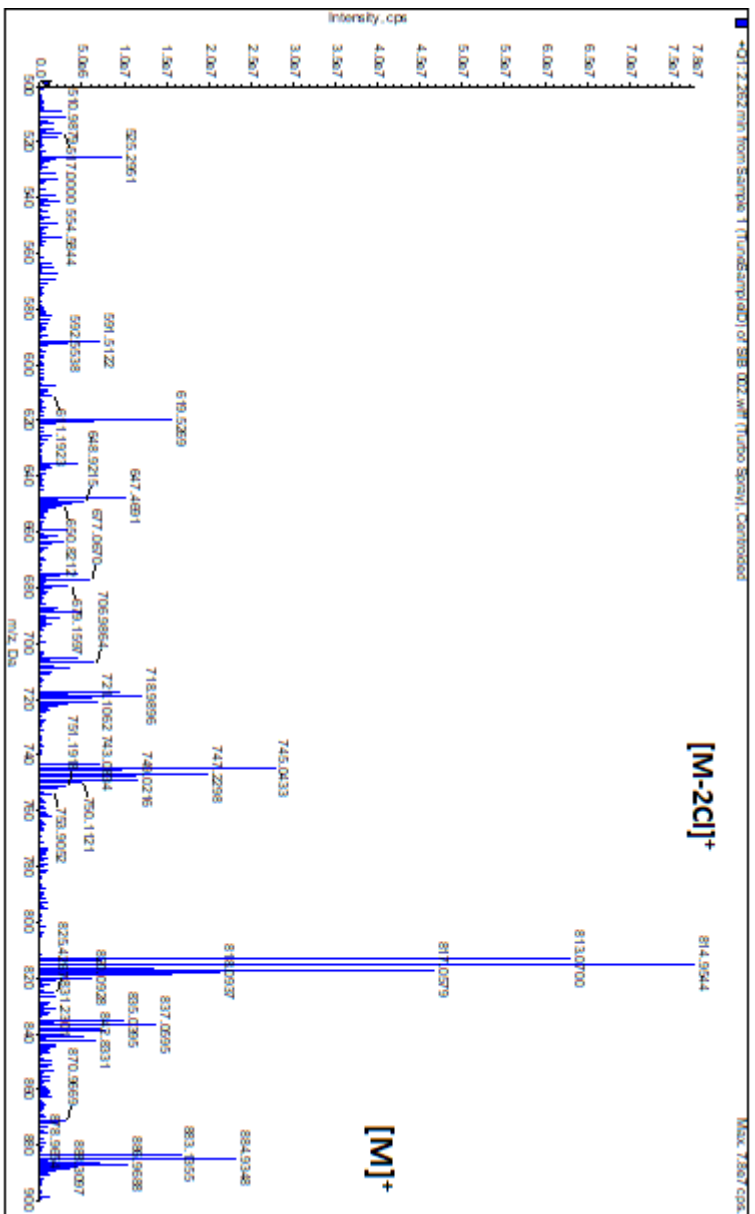
Kütle spektrumunda (Şekil 5.71) 884,93'de $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.72) perilene ait protonlar 8,68 ppm'de singlet olarak gözlenirken, 1,10-fenantrolin grubuna ait H_2 protonu 9,22 ppm'de, H_9 protonu 9,19 dublet, H_7 protonu 8,71 ppm'de ve H_4 protonu 8,59 ppm'de multipler, H_6 protonu 8,24 ppm'de singlet, H_3 protonu 7,86 ppm'de ve H_8 protonu 7,74 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir.

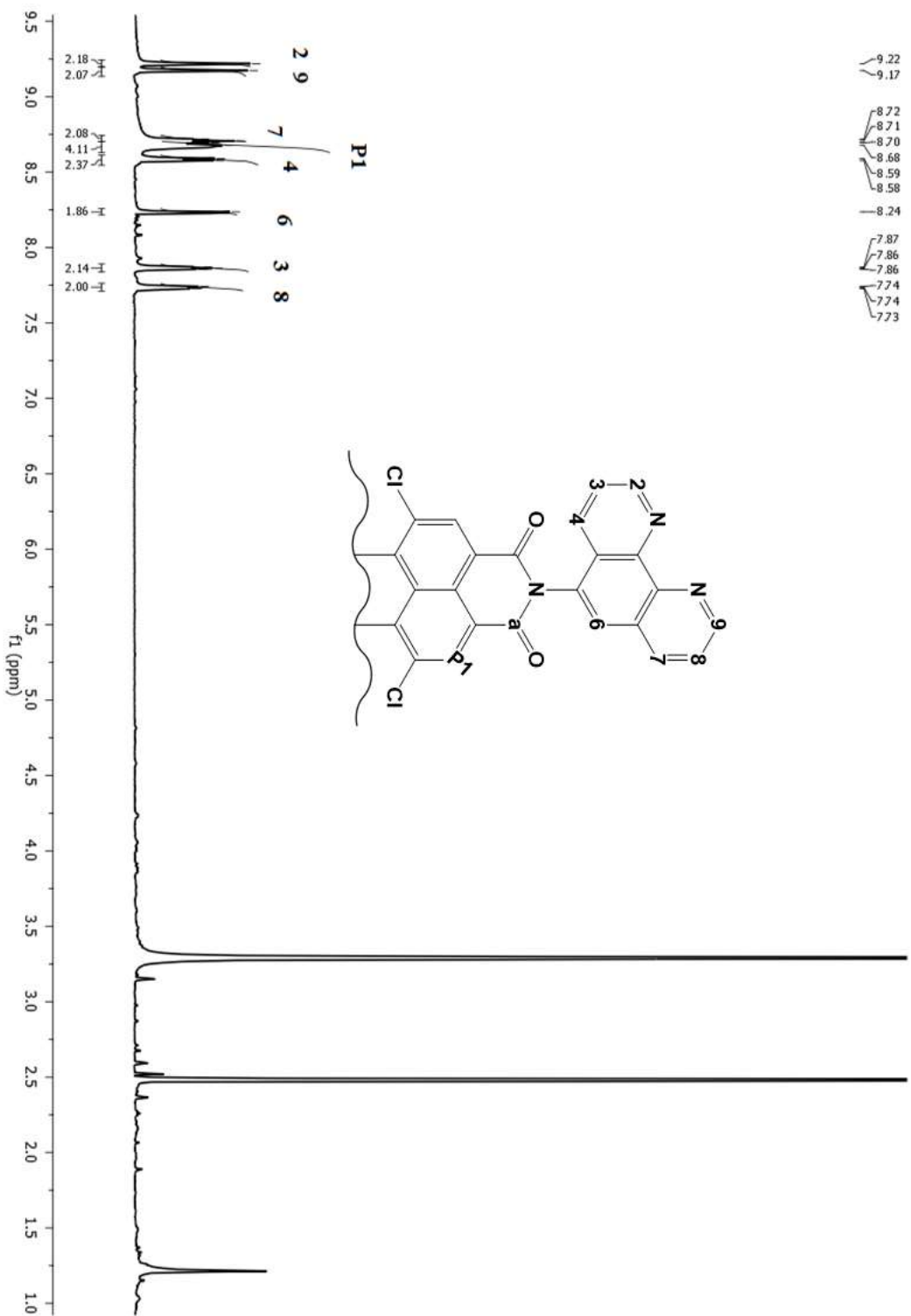
^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.73) 1,10-fenantrolin grubuna ait karbon kimyasal kaymalarının gözlenmesi yapıyı doğrulamaktadır. 1,10-fenantrolin grubuna ait C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 kimyasal kayma değerleri sırası ile 151,510, 124,077, 137,142, 132,315, 132,621, 124,292, 150.874 ppm'dir.



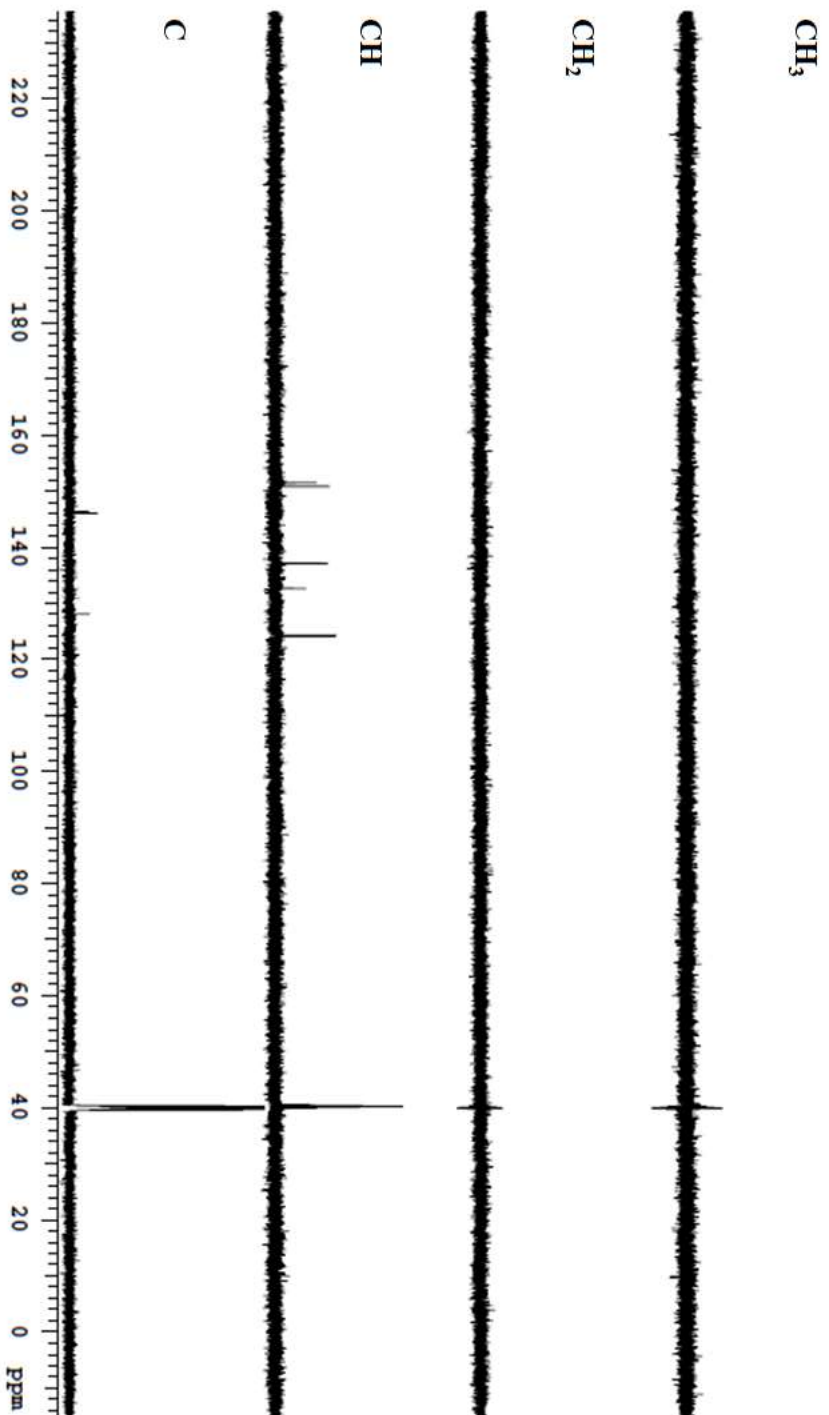
Şekil 5.70 P9 FT-IR spektrumu [(ATR) / cm^{-1}].



Şekil 5.71 P9 Kütle spektrumu.



Şekil 5.72 P9 ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.73 P9 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.

5.5.2 P10 Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [20].

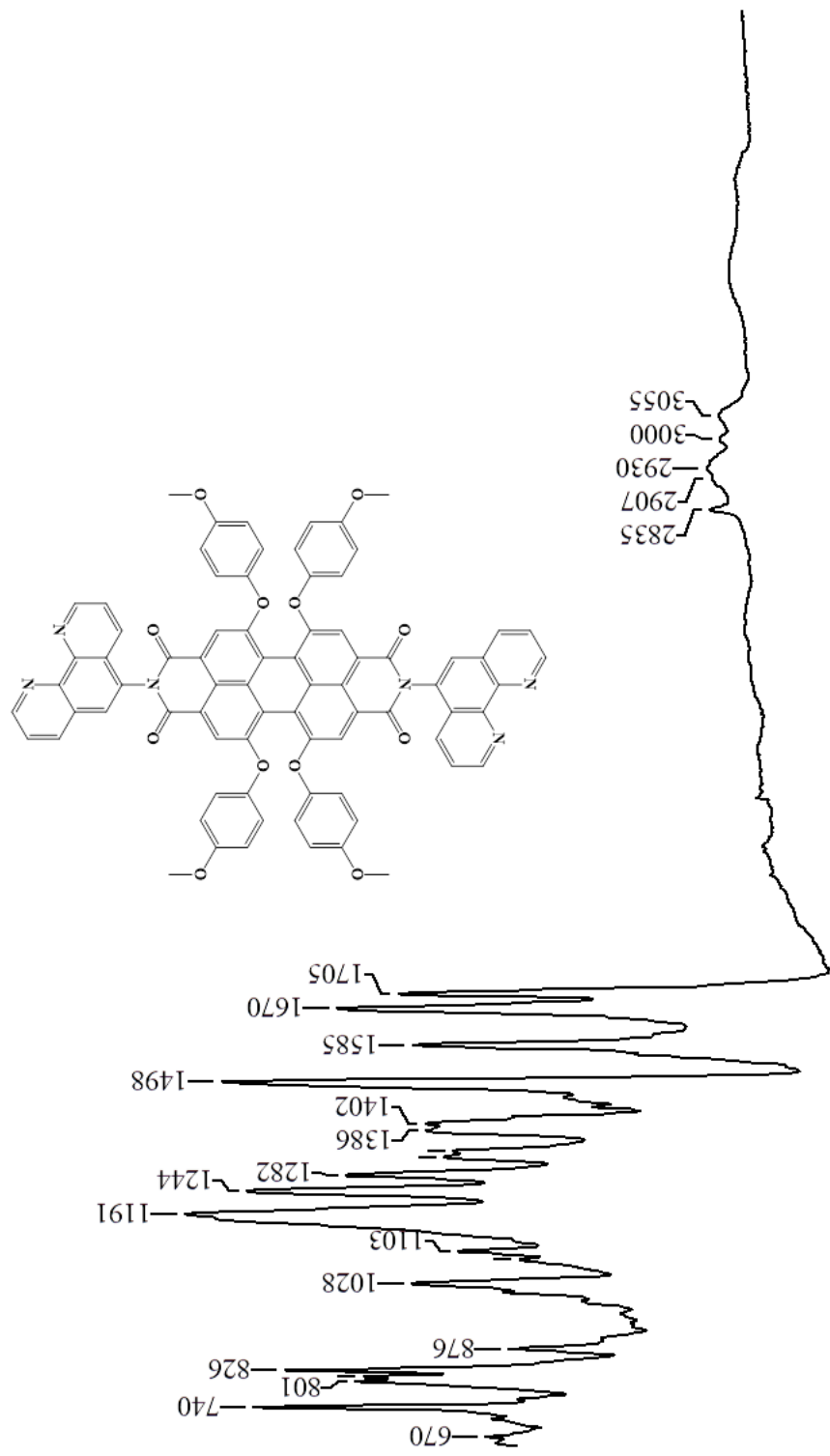
FT-IR spektrumunda (Şekil 5.74) 1705-1670 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi 1,10-fenantrolin (Şekil A.11) grubunun imit pozisyonundan yapıya katıldığını göstermektedir ve yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.75) 1236,3'te $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

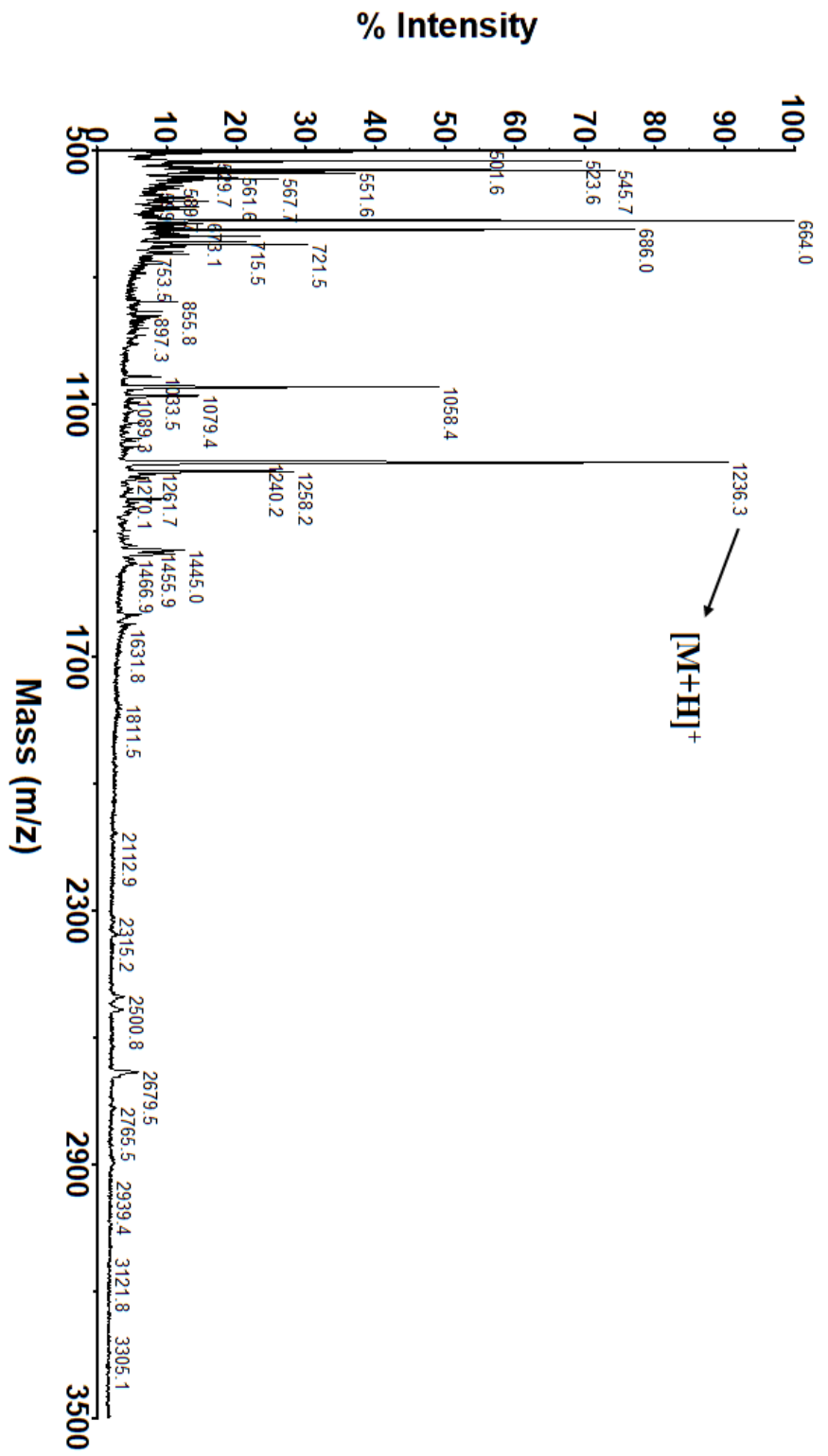
^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.76) perilene ait protonlar 7,95 ppm'de singlet, metoksi grubun $\text{H}_{\text{P}2}$ 7,08 ppm'de ve $\text{H}_{\text{P}3}$ 6,99 ppm'de ve CH_3 'e ait $\text{H}_{\text{P}4}$ 'de 3,75 ppm'de gözlenmiştir. 1,10-fenantrolin grubuna ait H_2 protonu 9,22 ppm'de, H_9 protonu 9,17 dublet, H_7 protonu 8,57 ppm'de ve H_4 protonu 8,54 ppm'de multipler, H_6 protonu 8,17 ppm'de singlet, H_3 protonu 7,86 ppm'de ve H_8 protonu 7,72 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. ^1H - ^1H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.77) $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_9 \leftrightarrow \text{H}_8$, $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{H}_8$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_{\text{P}2} \leftrightarrow \text{H}_{\text{P}3}$ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.5'te proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.78) perilene ait $\text{C}_{\text{P}1}$ karbon kimyasal kaymaları 118,146 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları 121,824, 115,824 ppm'de $\text{C}_{\text{P}2}$ ve $\text{C}_{\text{P}3}$, 55,931 ppm'de $\text{C}_{\text{P}4}$ gözlenmektedir. 1,10-fenantrolin grubuna ait C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 kimyasal kayma değerleri sırası ile 151,357, 124,023, 136,943, 127,962, 132,468, 124,223, 150.721 ppm'dir. ^1H - ^{13}C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.79) $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2$, $\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}_3$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_4$, $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6$, $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_7$, $\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_8$, $\text{H}_9 \leftrightarrow \text{C}_9$, $\text{H}_{\text{P}1} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}1}$, $\text{H}_{\text{P}2} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}2}$, $\text{H}_{\text{P}3} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}3}$, $\text{H}_{\text{P}4} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}4}$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.810) $\text{H}_a \leftrightarrow \text{C}_a$, $\text{H}_b \leftrightarrow \text{C}_b$, $\text{H}_c \leftrightarrow \text{C}_c$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

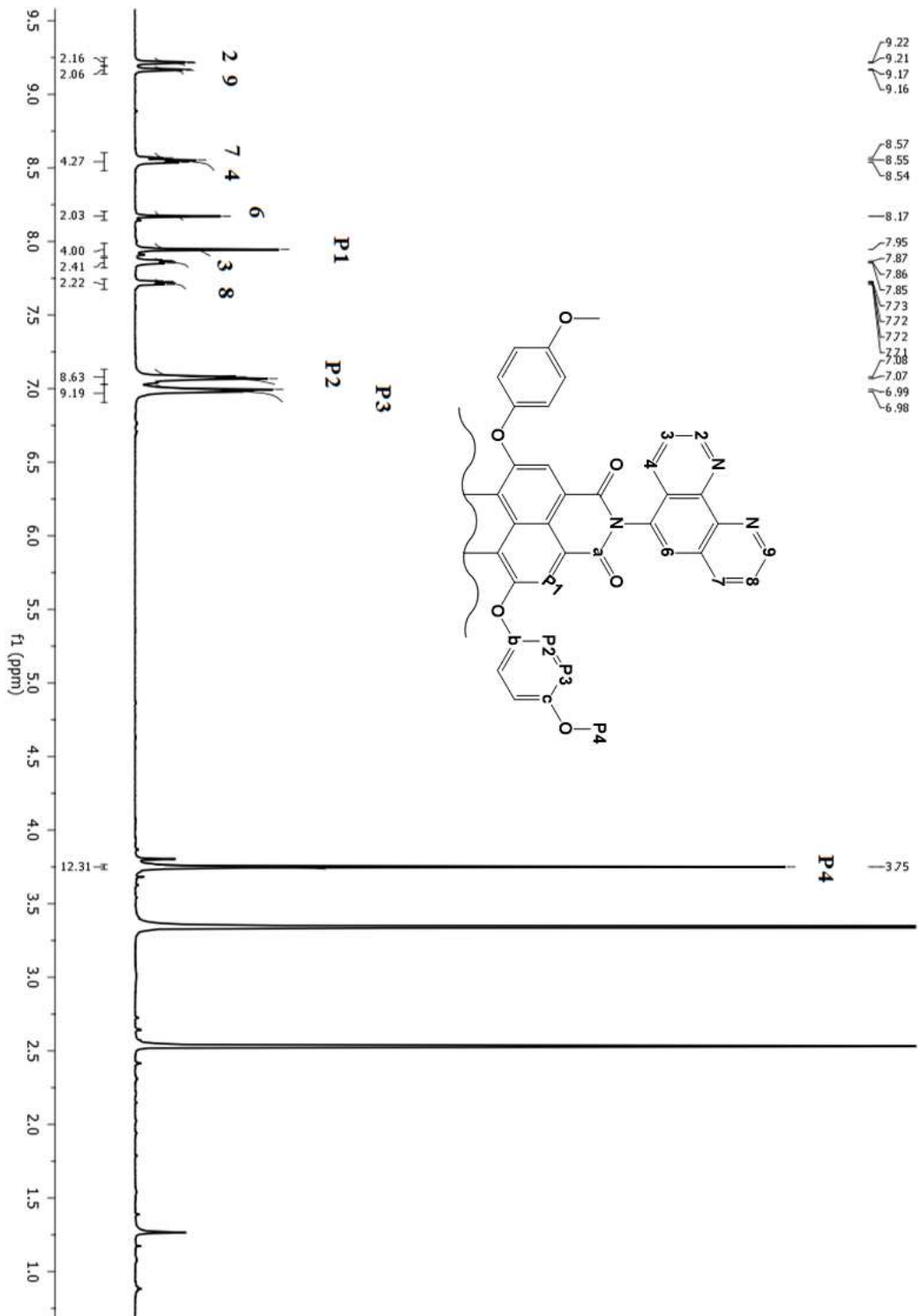
UV/Vis spektrumu (Şekil 5.81) DMSO içerisinde $0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.



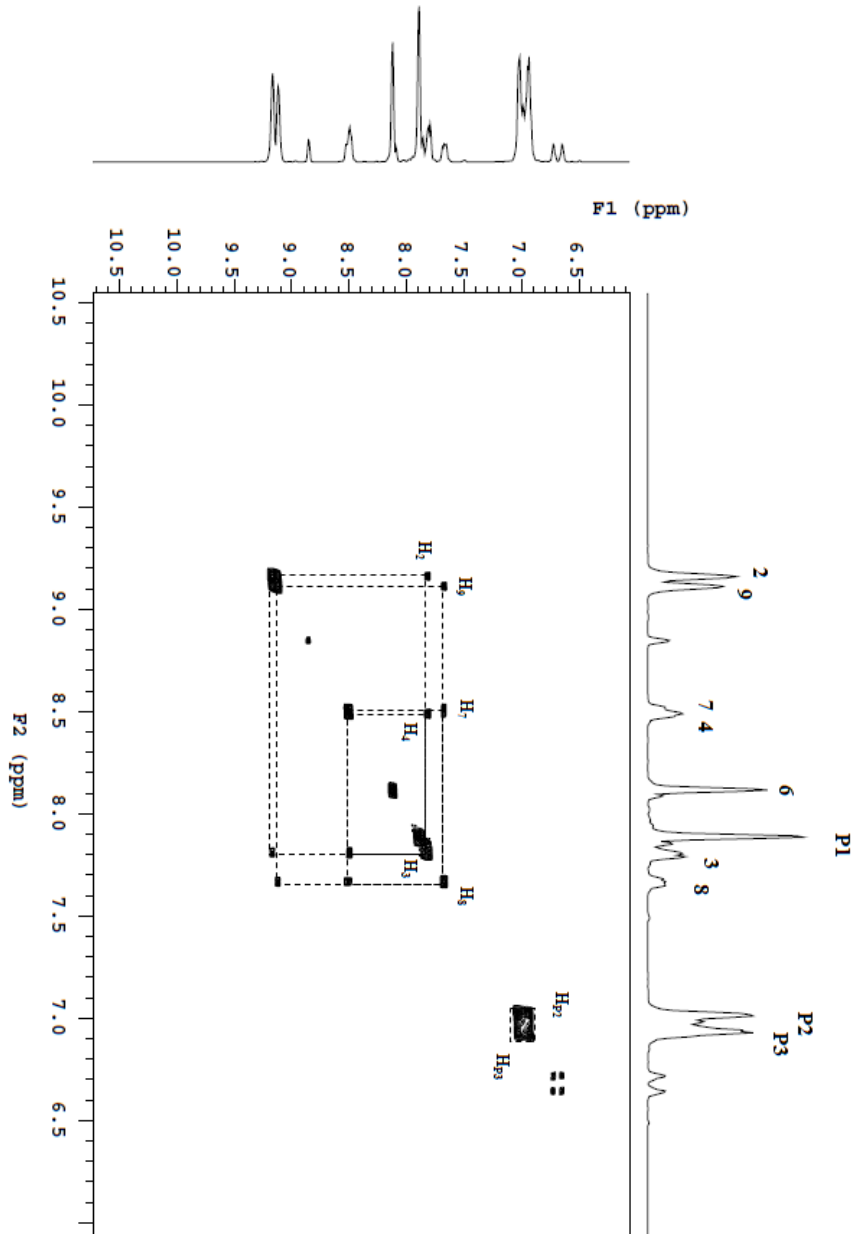
Şekil 5.74 P10 FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



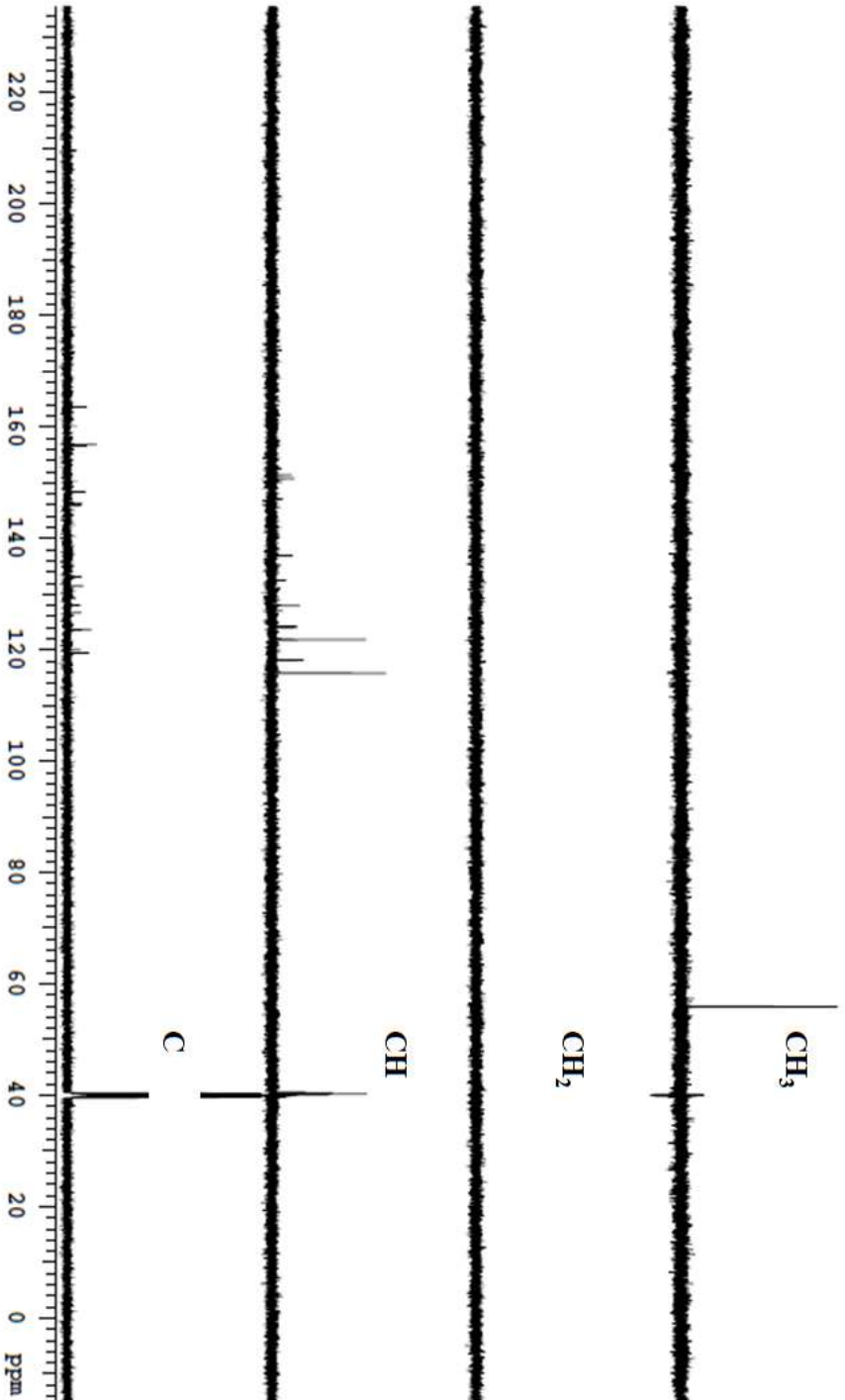
Şekil 5.75 P10 Kütle spektrumu.



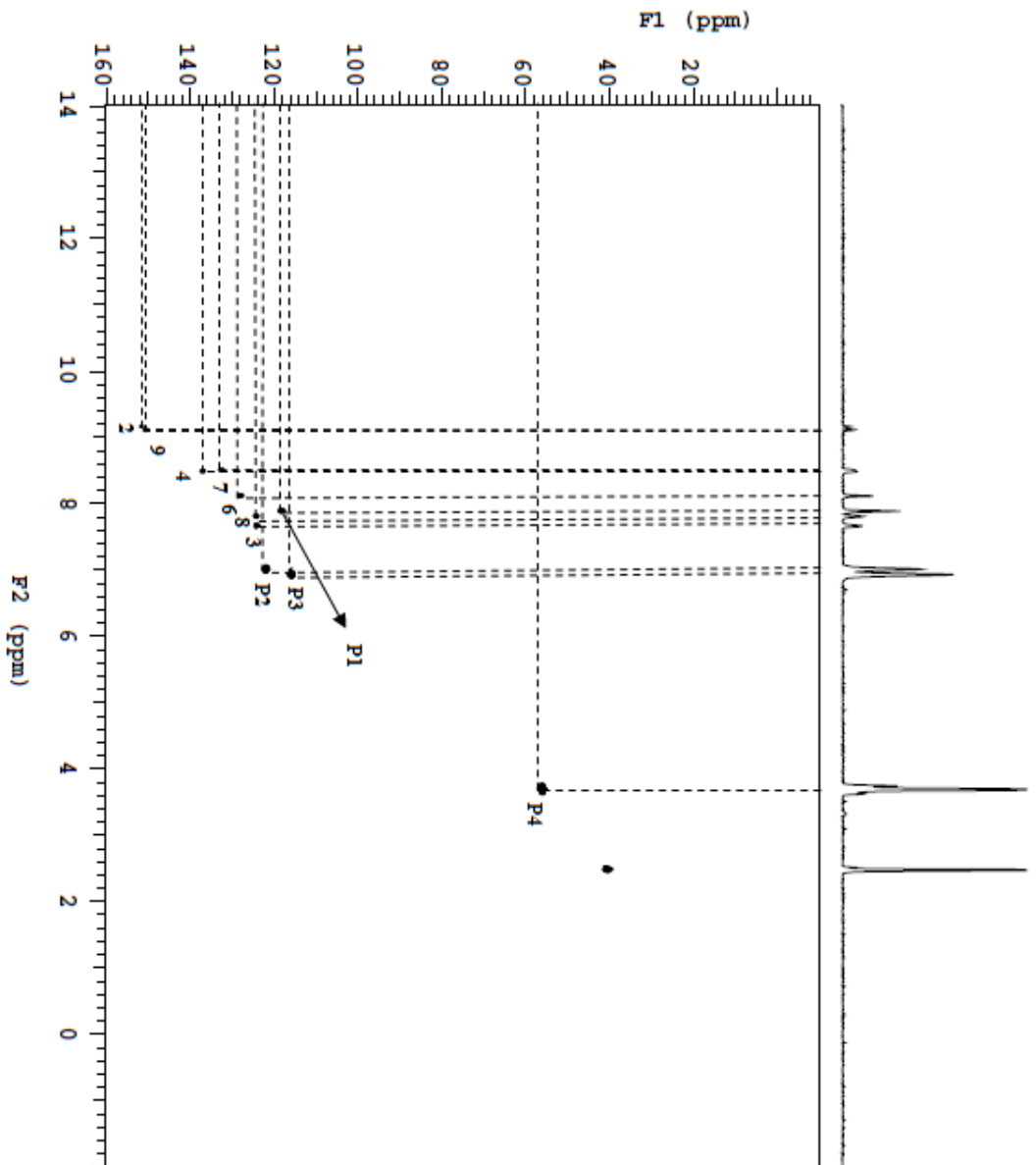
Şekil 5.76 P10 ^1H NMR spektrumu.



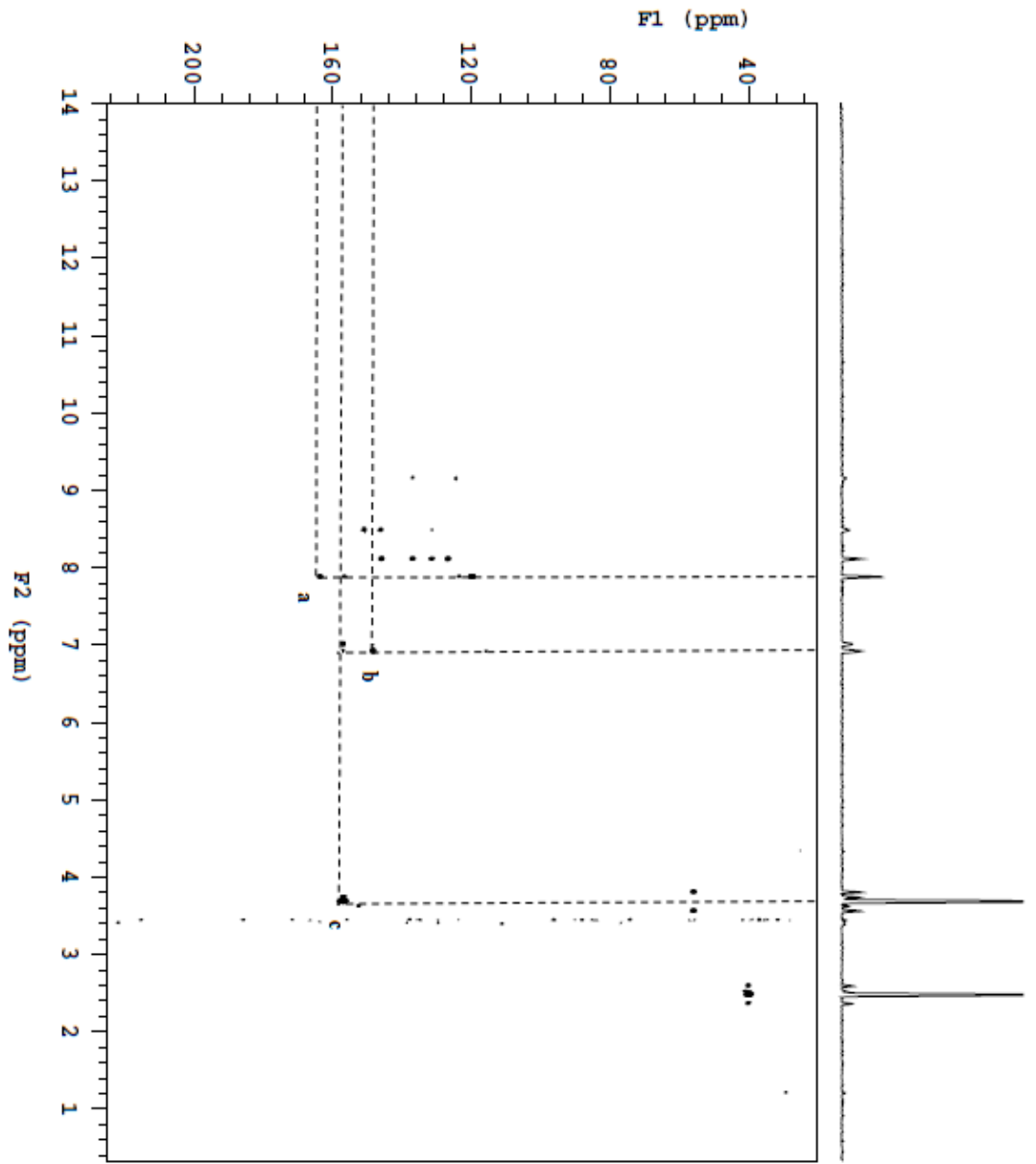
Şekil 5.77 P10 ¹H-¹H COSY NMR spektrumu.



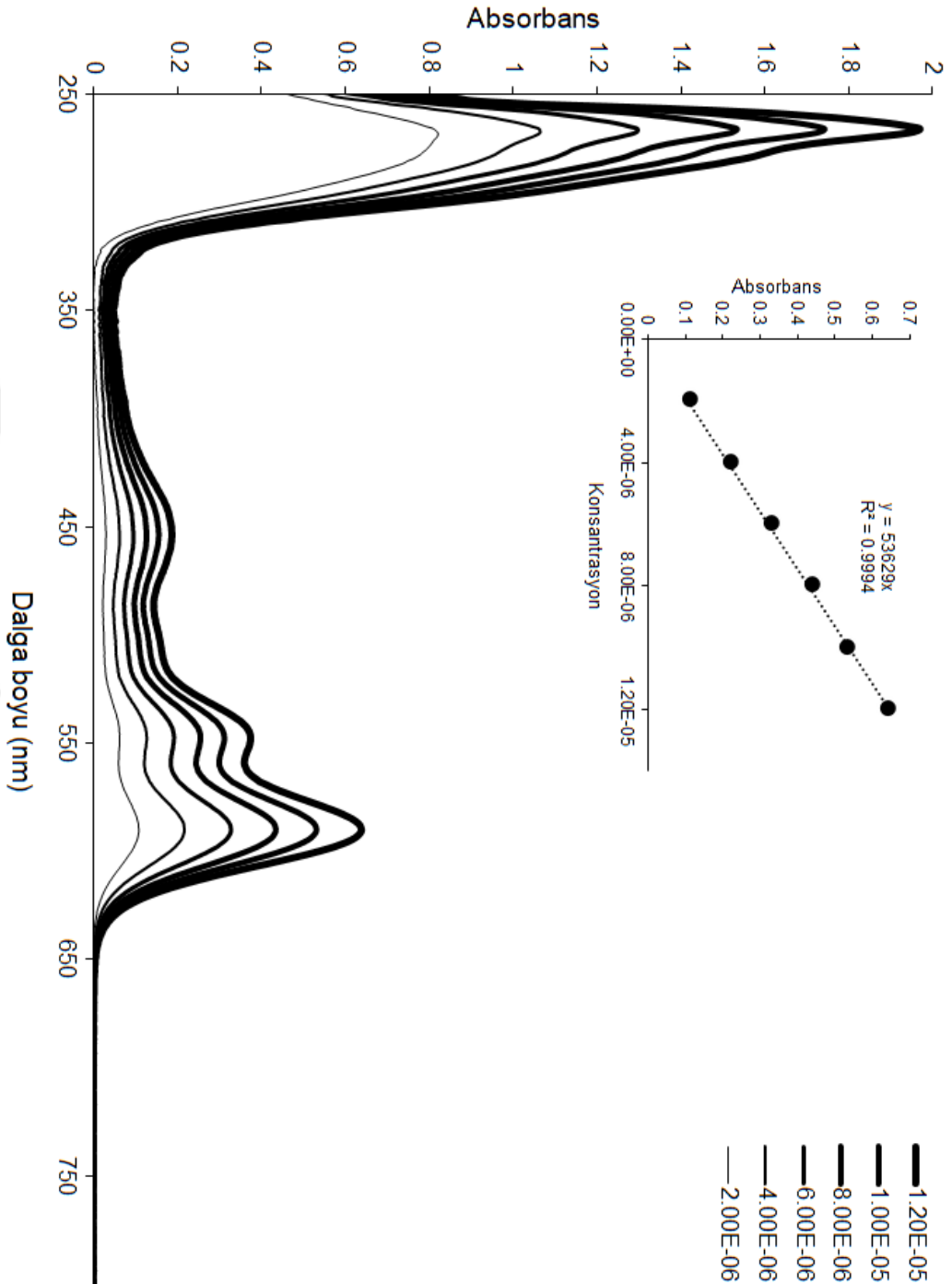
Şekil 5.78 P10 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.79 P10 ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.80 P10 ¹H-¹³C HMBBC NMR spektrumu.



Şekil 5.81 P10 UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.5.3 P10-Pt₂Cl₄ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [111].

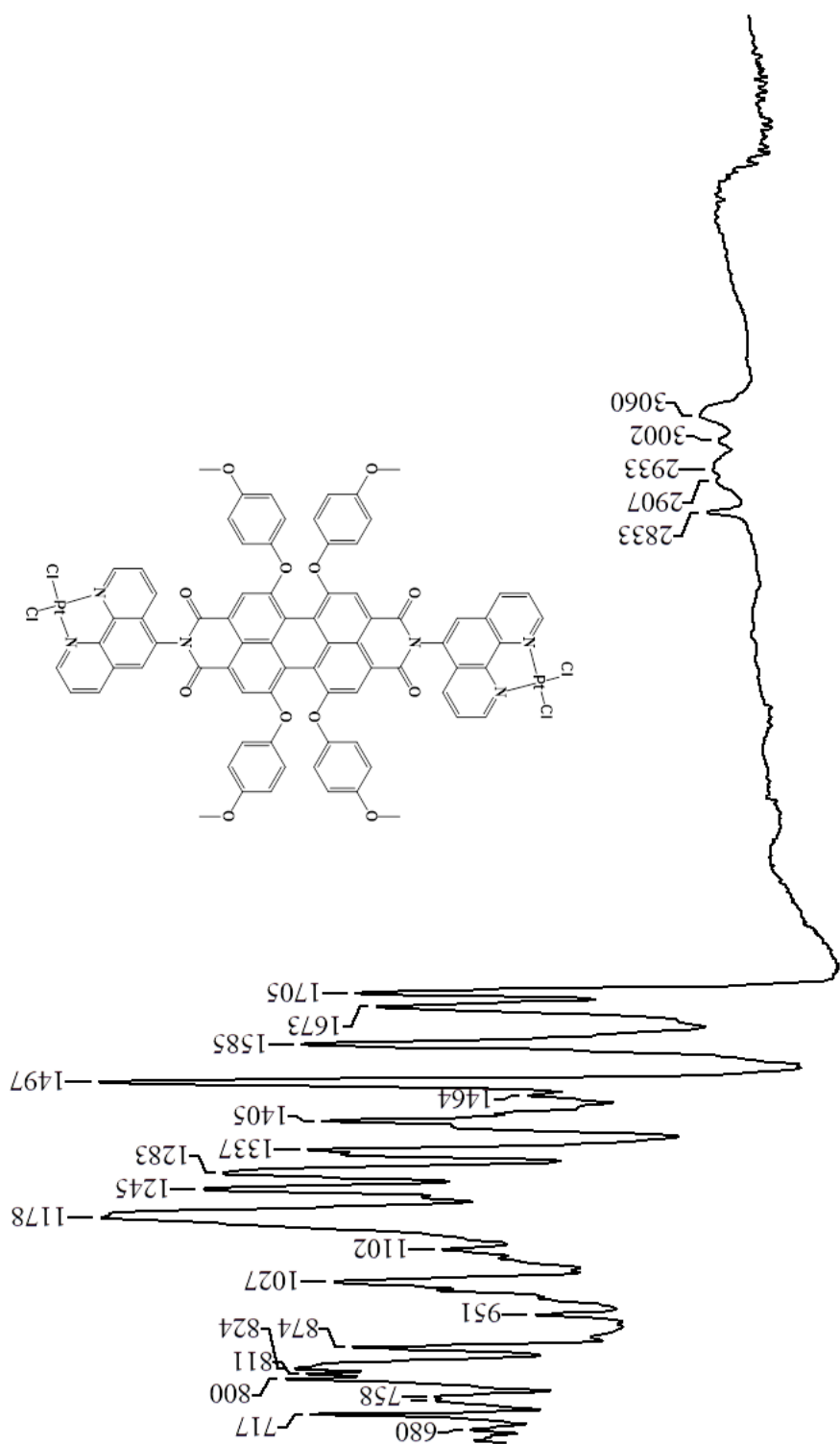
FT-IR spektrumu (Şekil 5.82) yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.83) 1789,1'de [M+Na]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

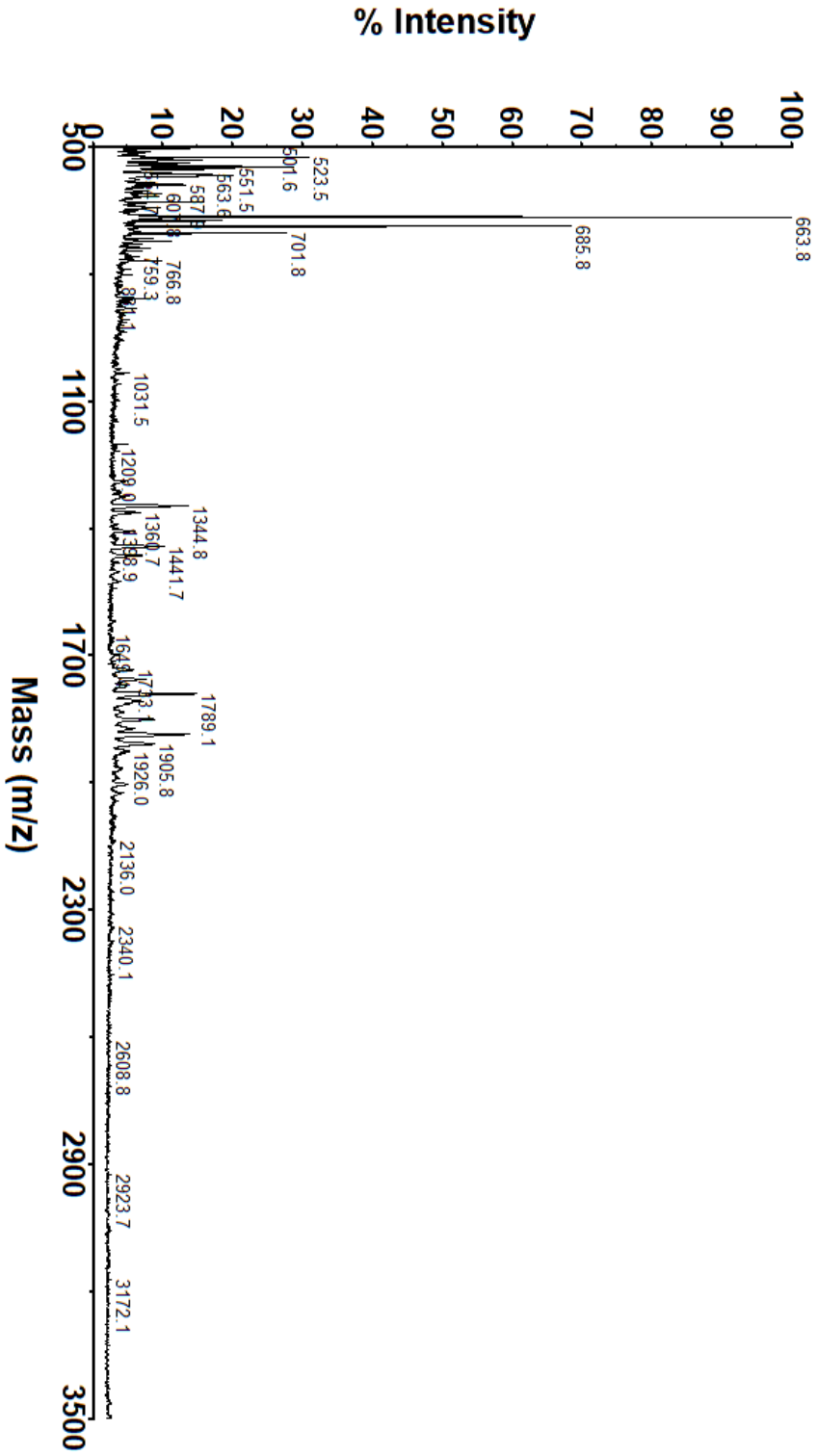
¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.84) perilene ait protonlar 7,90 ppm'de singlet, metoksi grubun H_{P2} 7,1 ppm'de ve H_{P3} 6,94 ppm'de ve CH₃'e ait H_{P4}'de 3,70 ppm'de gözlenmiştir. 1,10-fenantrolin grubuna ait H₂ protonu 9,76 ppm'de, H₉ protonu 9,73 dublet, H₇ protonu 9,12 ppm'de ve H₄ protonu 9,06 ppm'de multipler, H₆ protonu 8,51 ppm'de singlet, H₃ protonu 8,19 ppm'de ve H₈ protonu 8,07 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. ¹H-¹H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.85) H₂↔H₃, H₉↔H₈, H₇↔H₈, H₄↔H₃, H_{P2}↔H_{P3} etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.5'te proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.86) perilene ait C_{P1} karbon kimyasal kaymaları 118,154 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları 121,755, 115,855 ppm'de C_{P2} ve C_{P3}, 55,954 ppm'de C_{P4} gözlenmektedir. 1,10-fenantrolin grubuna ait C₂, C₃, C₄, C₆, C₇, C₈, C₉ kimyasal kayma değerleri sırası ile 150,407, 127,104, 140,192, 129,165, 136,322, 127,2104, 150.146 ppm'dir. ¹H-¹³C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.87) H₂↔C₂, H₃↔C₃, H₄↔C₄, H₆↔C₆, H₇↔C₇, H₈↔C₈, H₉↔C₉, H_{P1}↔C_{P1}, H_{P2}↔C_{P2}, H_{P3}↔C_{P3}, H_{P4}↔C_{P4} etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.88) H_a↔C_a, H_b↔C_b, H_c↔C_c etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

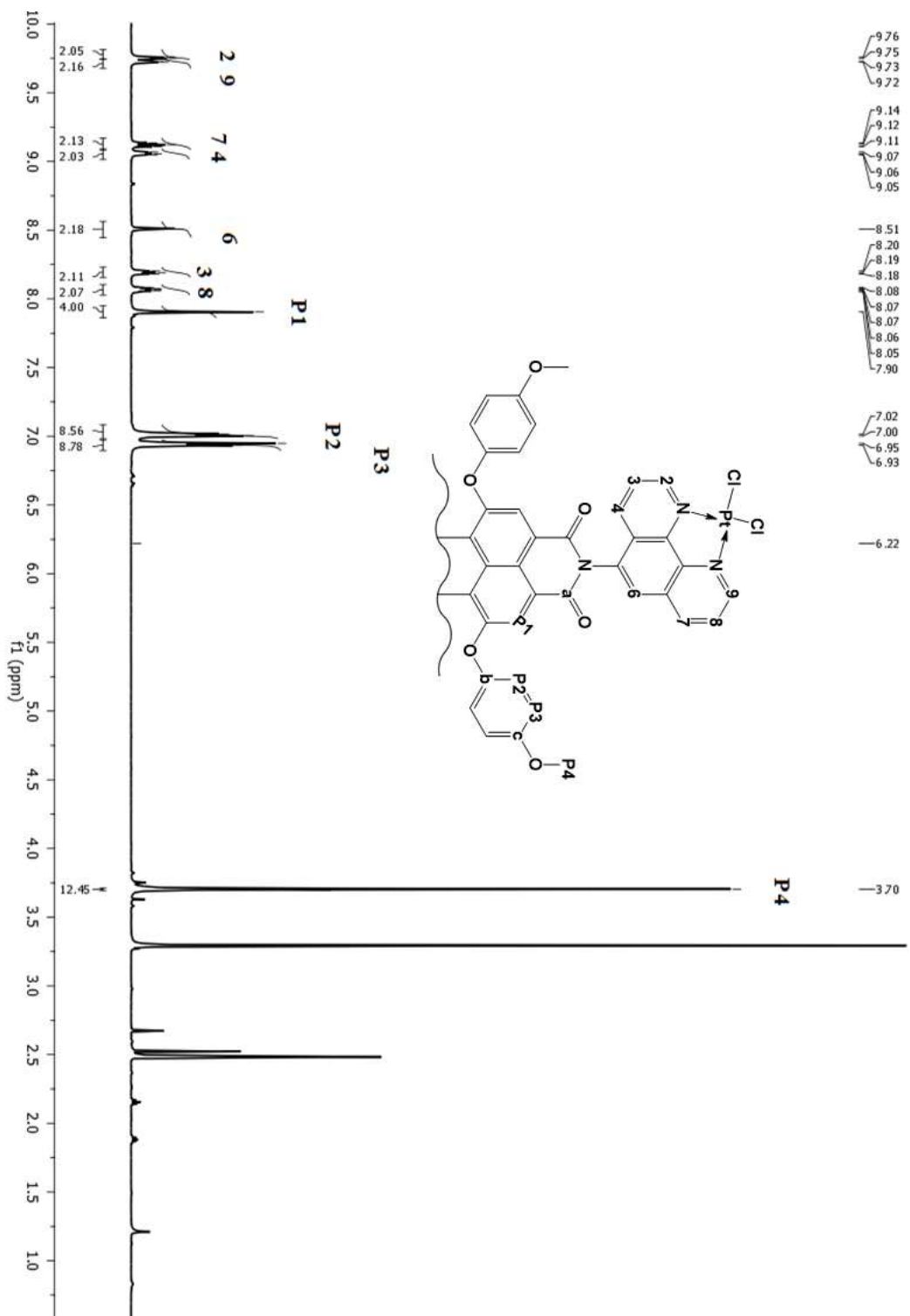
UV/Vis spektrumu (Şekil 5.89) DMSO içerisinde 0,2-1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde 1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.



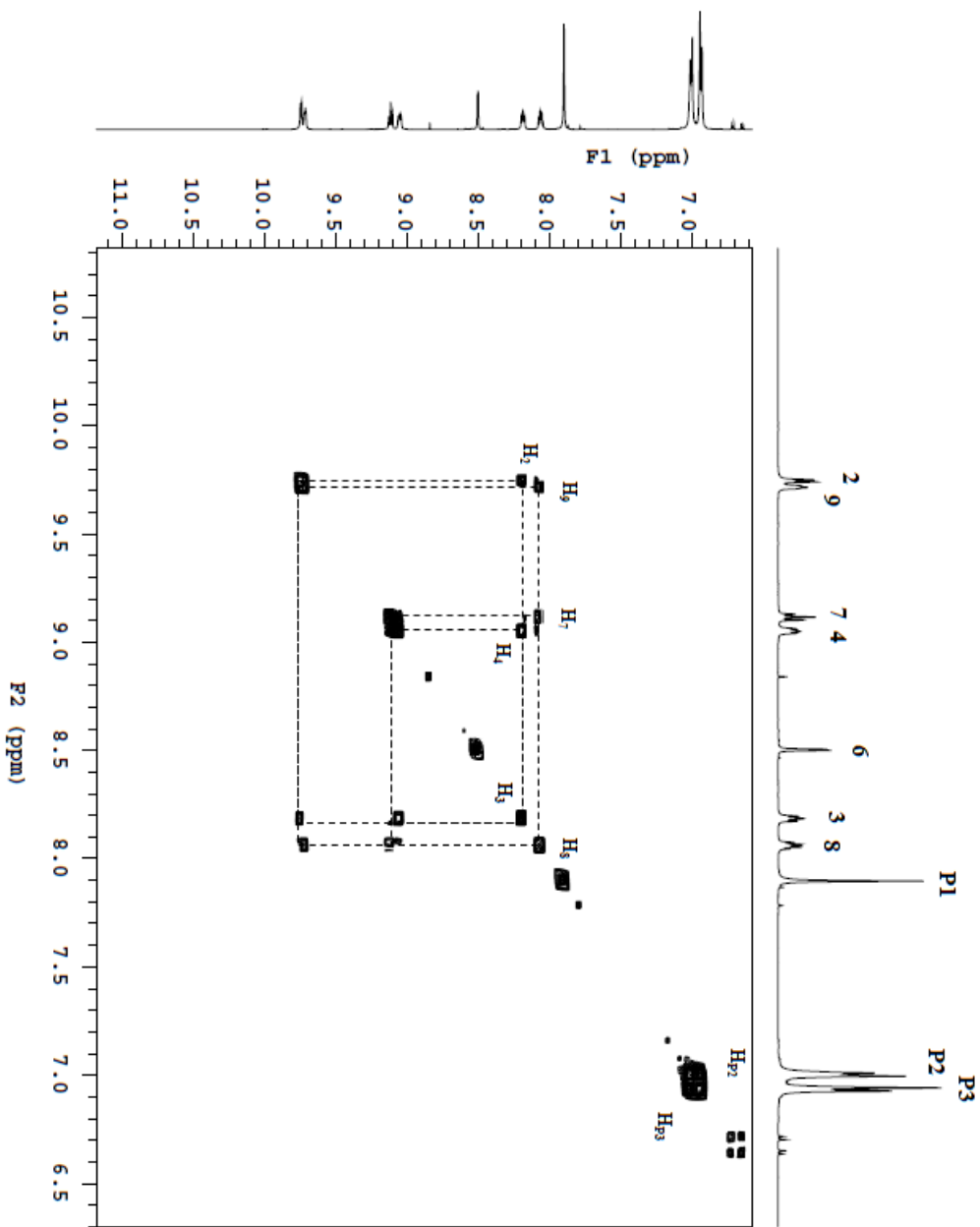
Şekil 5.82 P10-Pt₂Cl₄ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



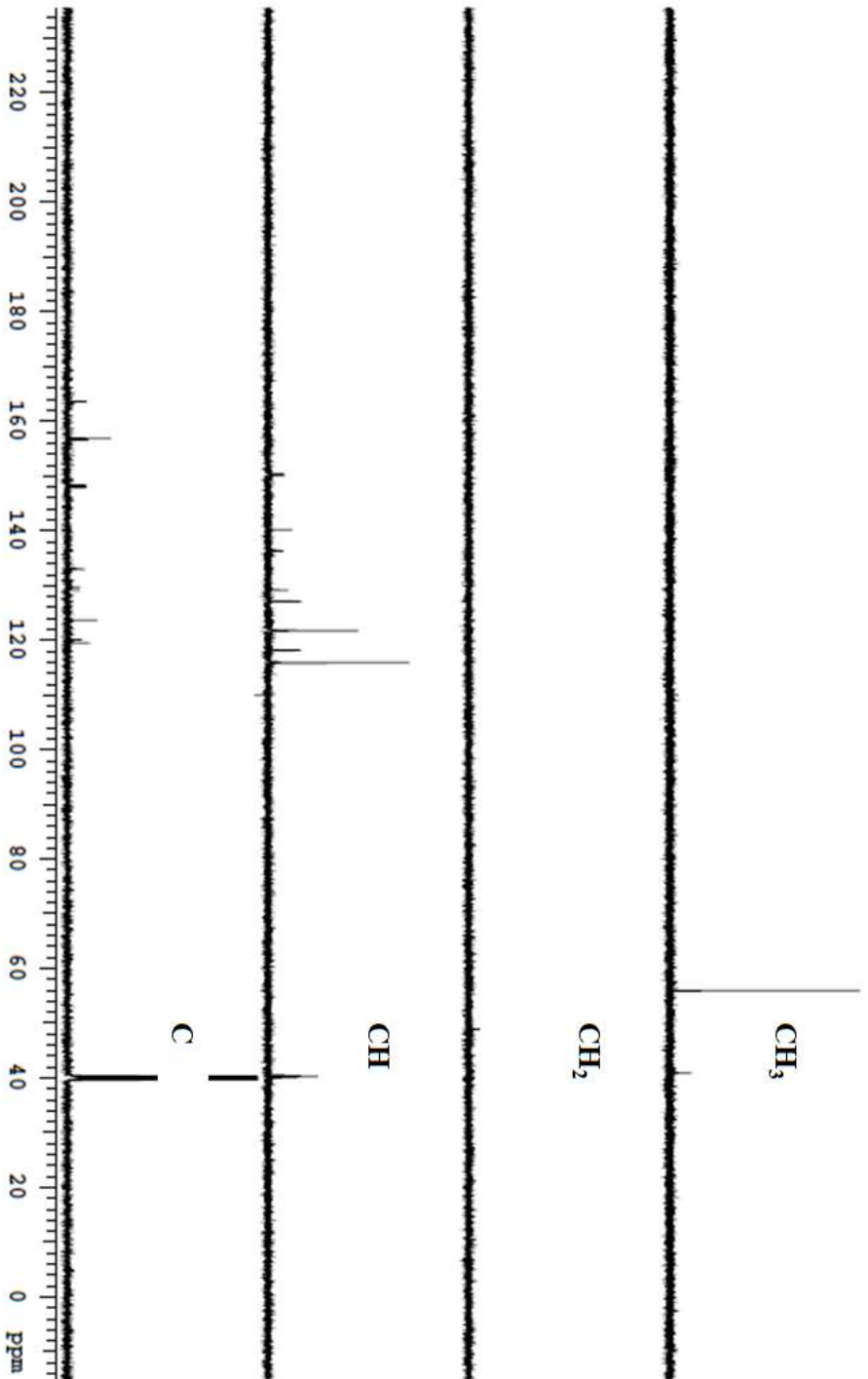
Şekil 5.83 P10-PtCl₄ Kütle spektrumu.



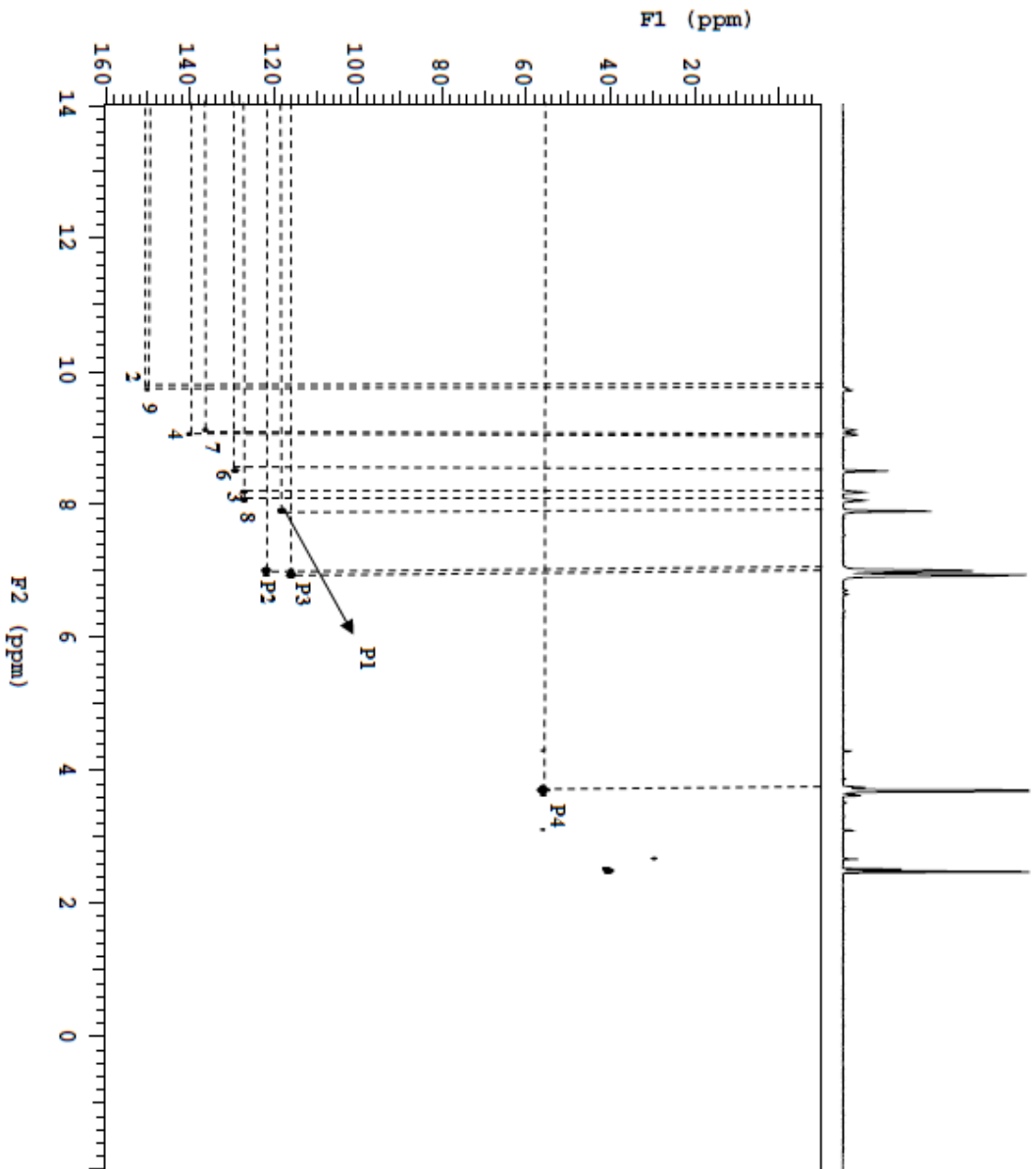
Şekil 5.84 P10-Pt₂Cl₄ ¹H NMR spektrumu.



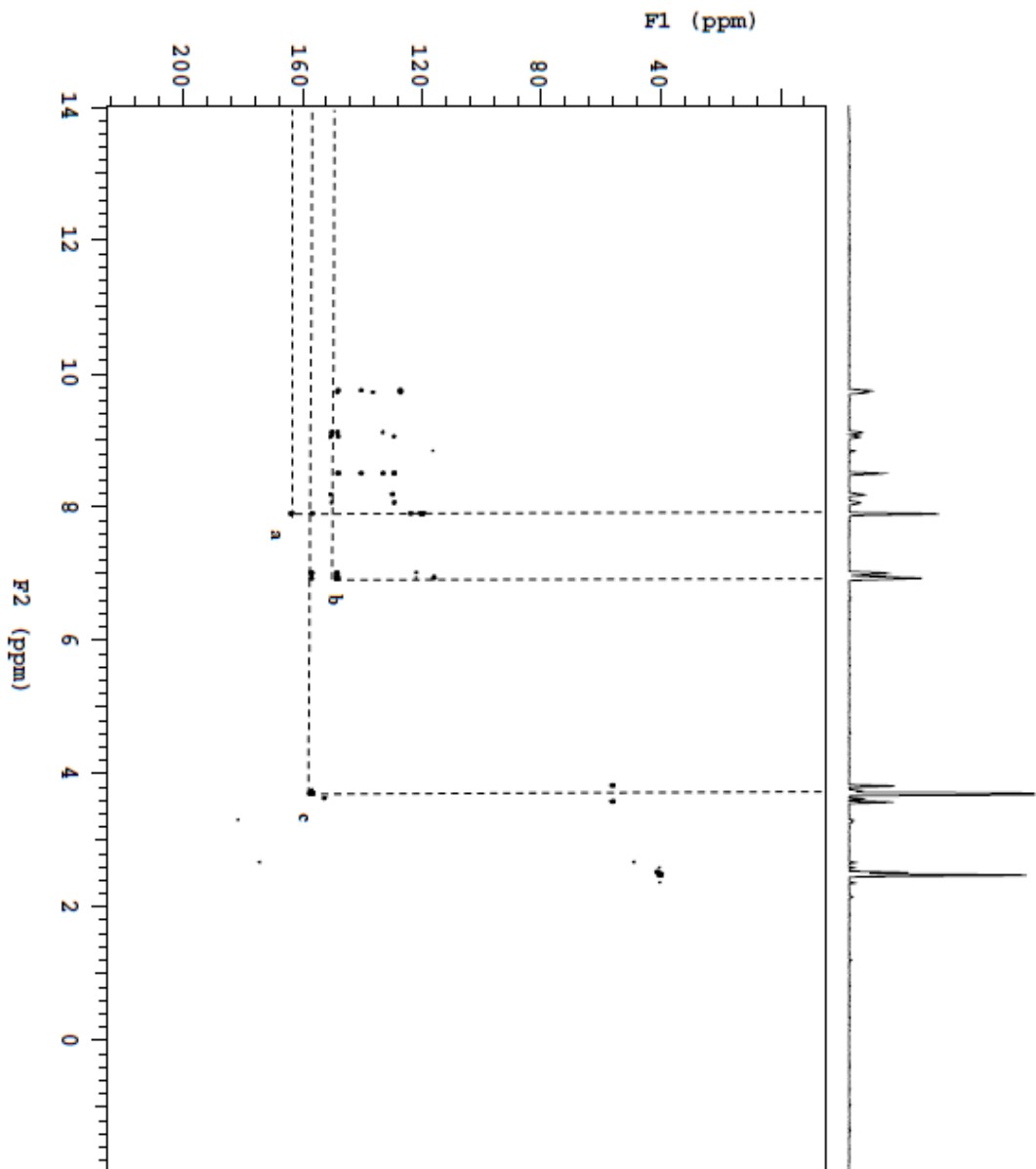
Şekil 5.85 P10-Pt₂Cl₄ ¹H-¹H COSY NMR spektrumu.



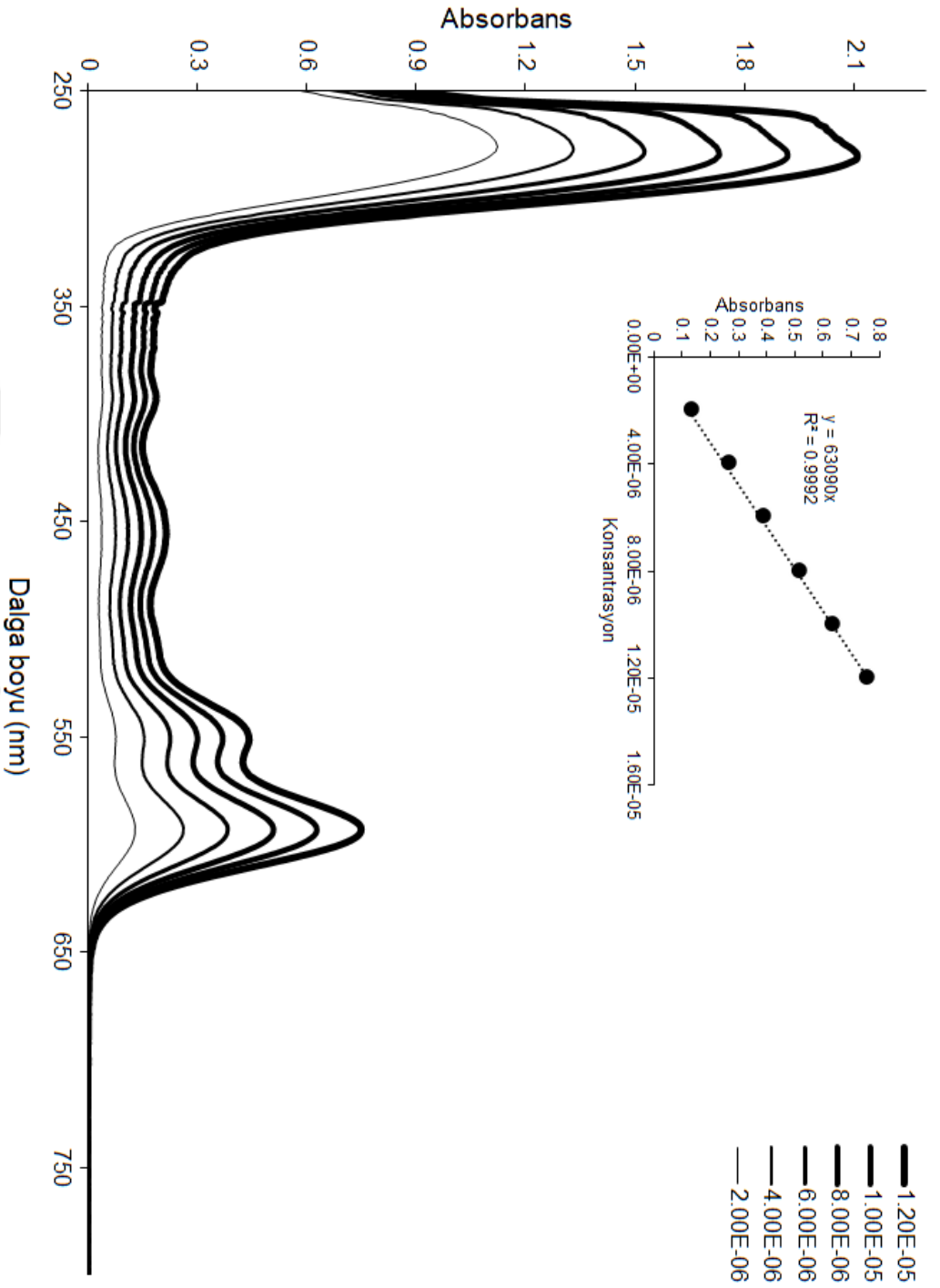
Şekil 5.86 P10- Pt_2Cl_4 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.87 P10- Pt_2Cl_4 ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.88 P10-P₂Cl₄ ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumu.



Şekil 5.89 P10-Pt₂Cl₄ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.5.4 P10-Pd₂Cl₄ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [111].

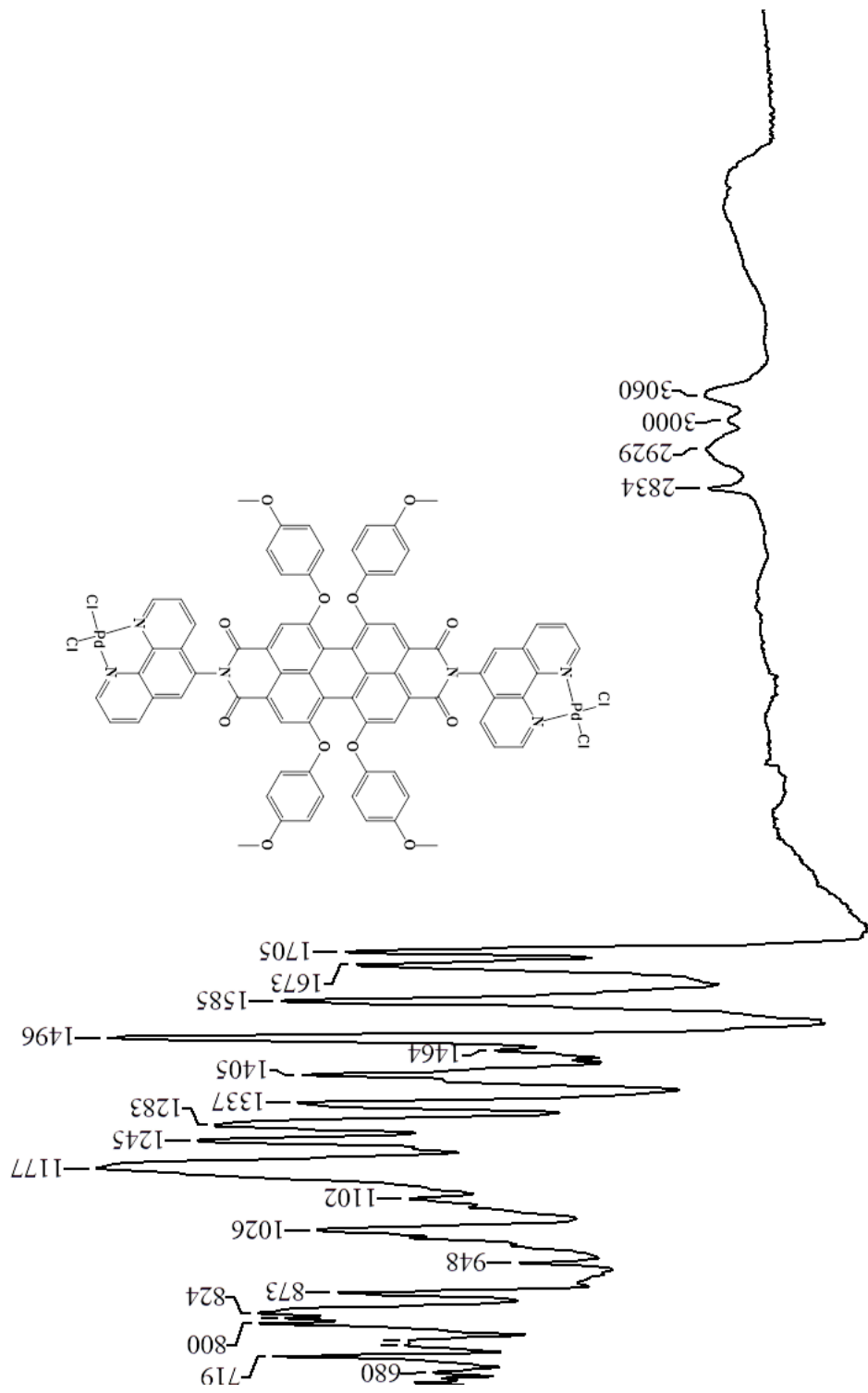
FT-IR spektrumu (Şekil 5.90) yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.91) 1635,03'te [M+2Na]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

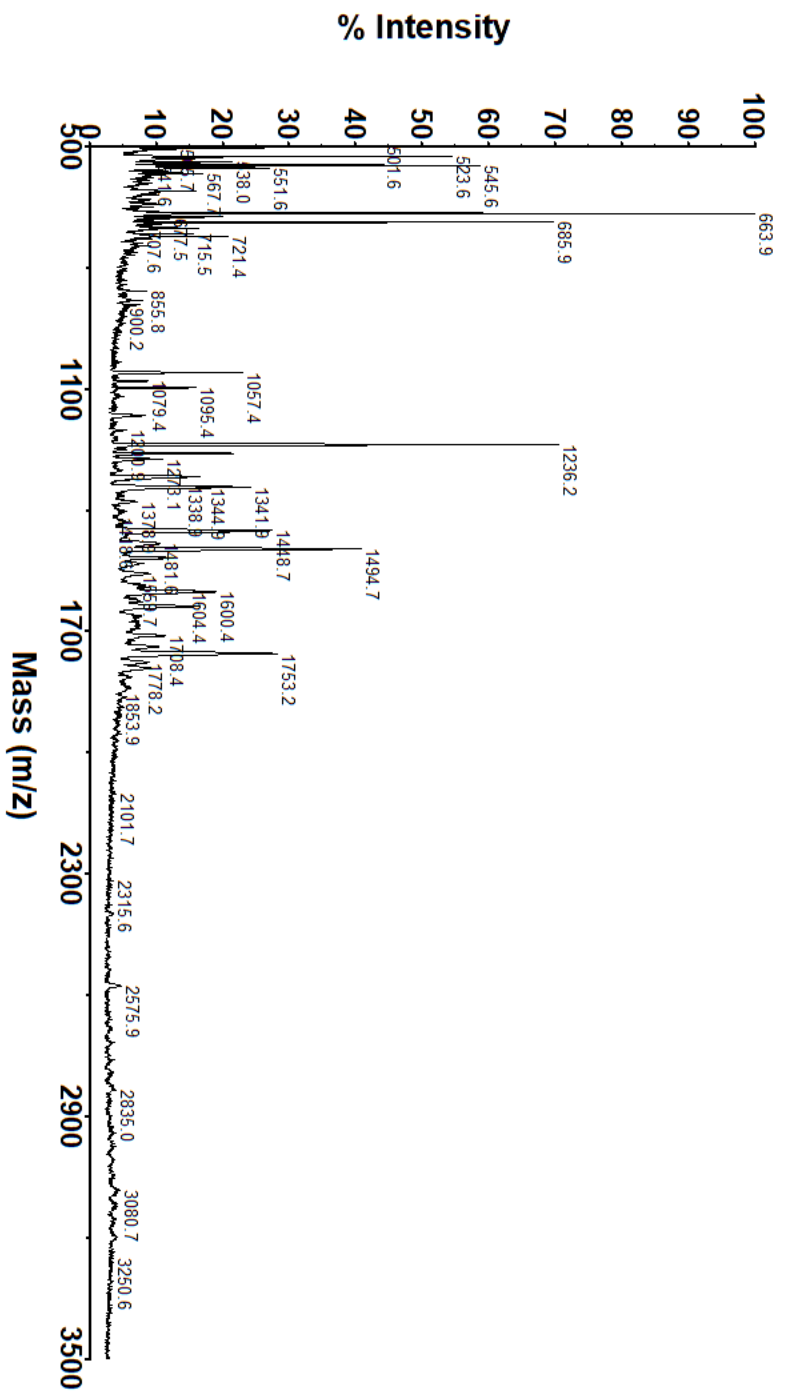
¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.92) perilene ait protonlar 7,90 ppm'de singlet, metoksi grubun H_{P2} 7,01 ppm'de ve H_{P3} 6,94 ppm'de ve CH₃'e ait H_{P4}'de 3,71 ppm'de gözlenmiştir. 1,10-fenantrolin grubuna ait H₂ protonu 9,41 ppm'de, H₉ protonu 9,38 dublet, H₇ protonu 9,06 ppm'de ve H₄ protonu 8,99 ppm'de triplet, H₆ protonu 8,48 ppm'de singlet, H₃ protonu 8,16 ppm'de ve H₈ protonu 8,04 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. ¹H-¹H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.93) H₂↔H₃, H₉↔H₈, H₇↔H₈, H₄↔H₃, H_{P2}↔H_{P3} etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.5'te proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.94) perilene ait C_{P1} karbon kimyasal kaymaları 118,1438 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları 121,755, 115,855 ppm'de C_{P2} ve C_{P3}, 55,954 ppm'de C_{P4} gözlenmektedir. 1,10-fenantrolin grubuna ait C₂, C₃, C₄, C₆, C₇, C₈, C₉ kimyasal kayma değerleri sırası ile 151,617, 126,790, 140,728, 129,089, 136,828, 126,790, 151.288 ppm'dir. ¹H-¹³C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.95) H₂↔C₂, H₃↔C₃, H₄↔C₄, H₆↔C₆, H₇↔C₇, H₈↔C₈, H₉↔C₉, H_{P1}↔C_{P1}, H_{P2}↔C_{P2}, H_{P3}↔C_{P3}, H_{P4}↔C_{P4} etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.96) H_a↔C_a, H_b↔C_b, H_c↔C_c etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

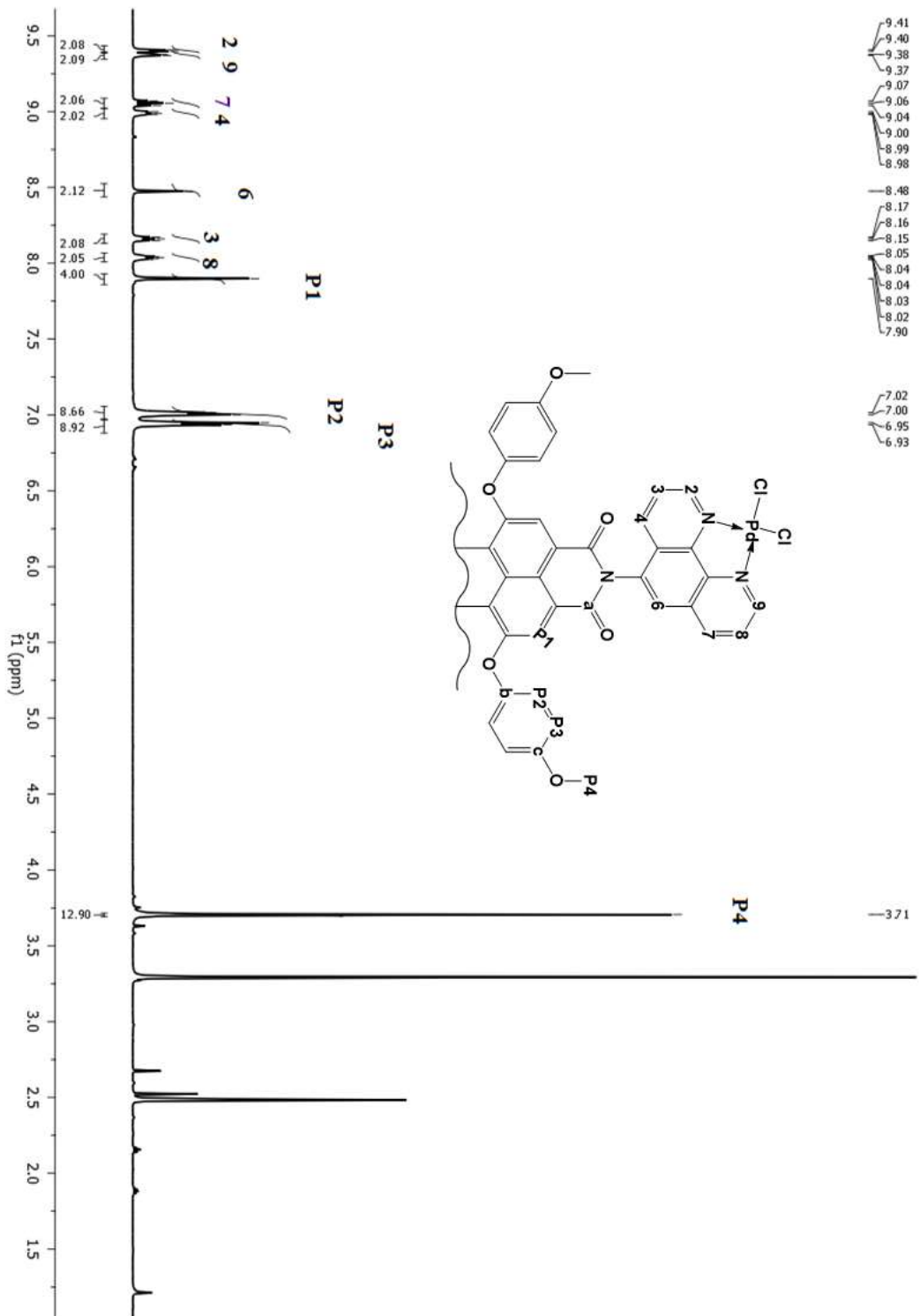
UV/Vis spektrumu (Şekil 5.97) DMSO içerisinde 0,2-1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde 1,2 × 10⁻⁵ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.



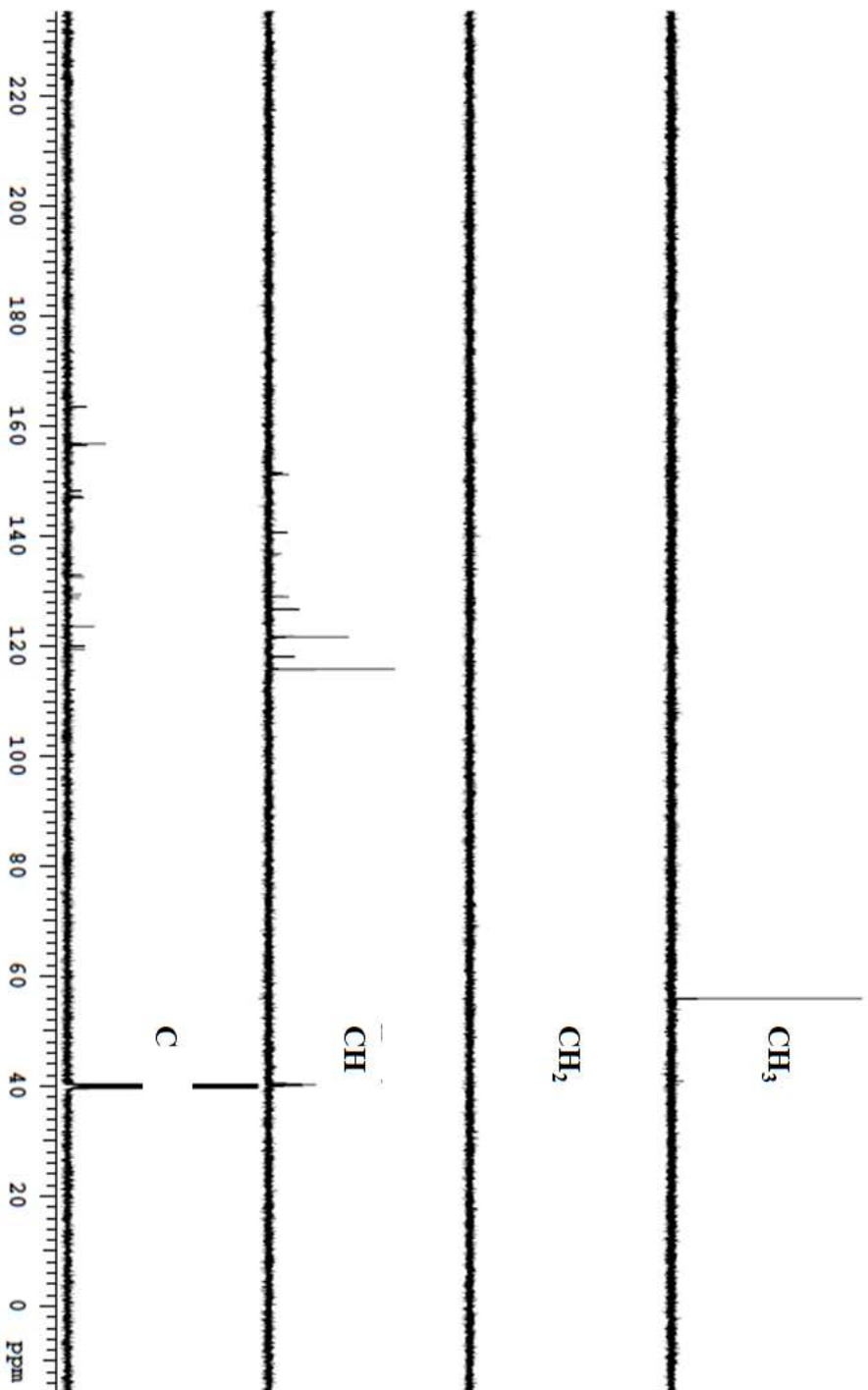
Şekil 5.90 P10-Pd₂Cl₄ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



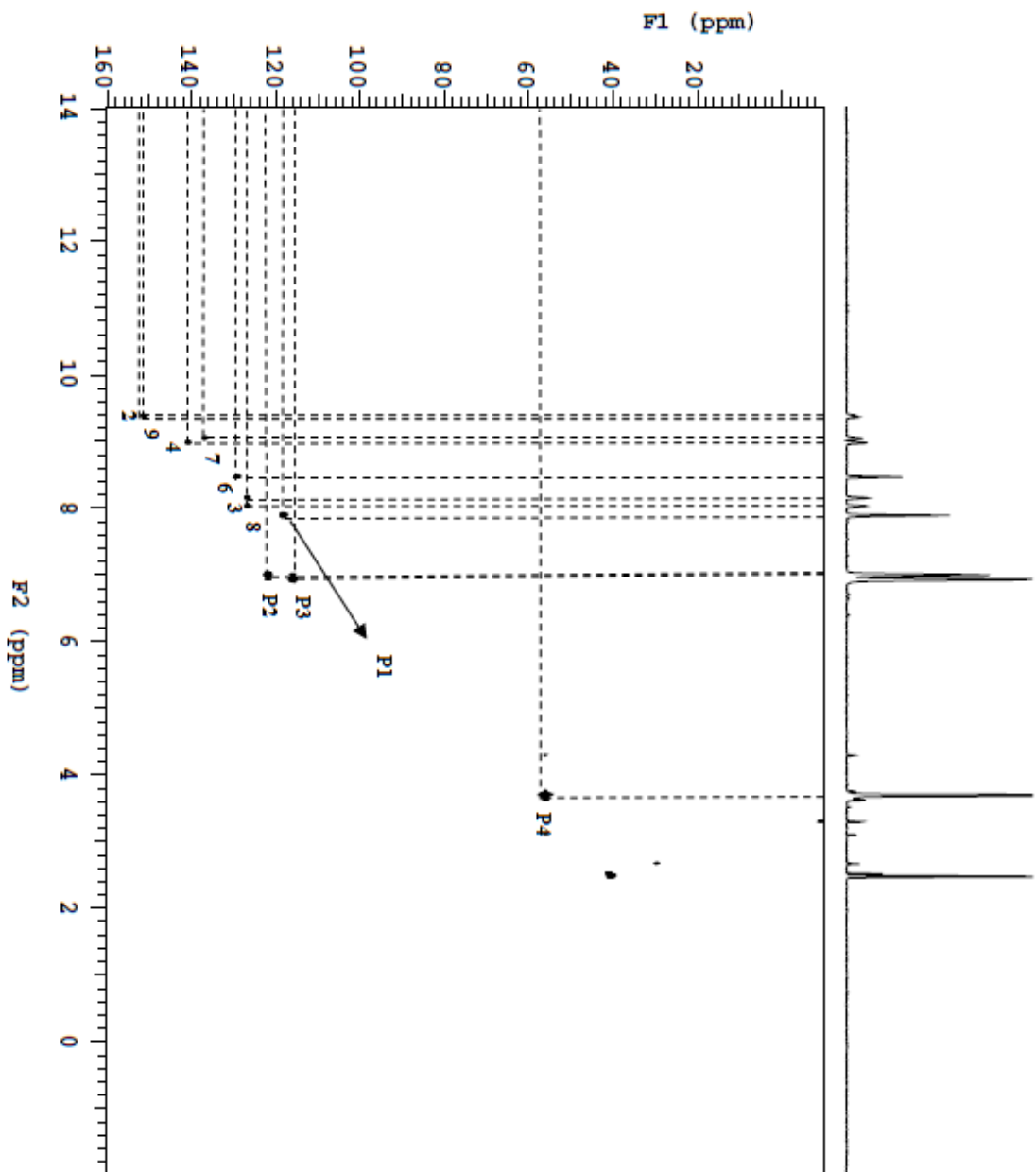
Şekil 5.91 P10-Pd₂Cl₄ Kütle spektrumu.



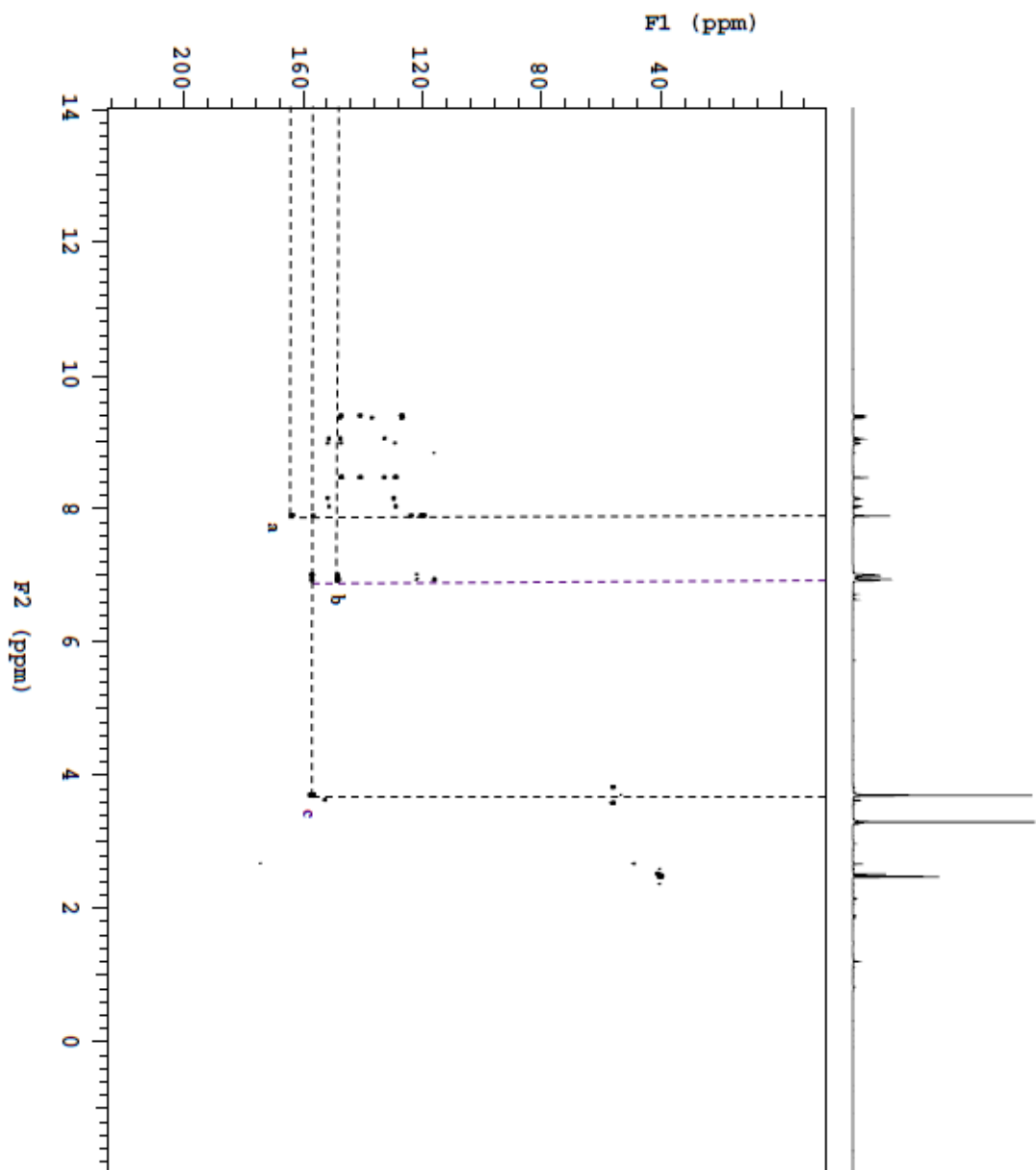
Şekil 5.92 P10-Pd $_2$ Cl $_4$ ^1H NMR spektrumu.



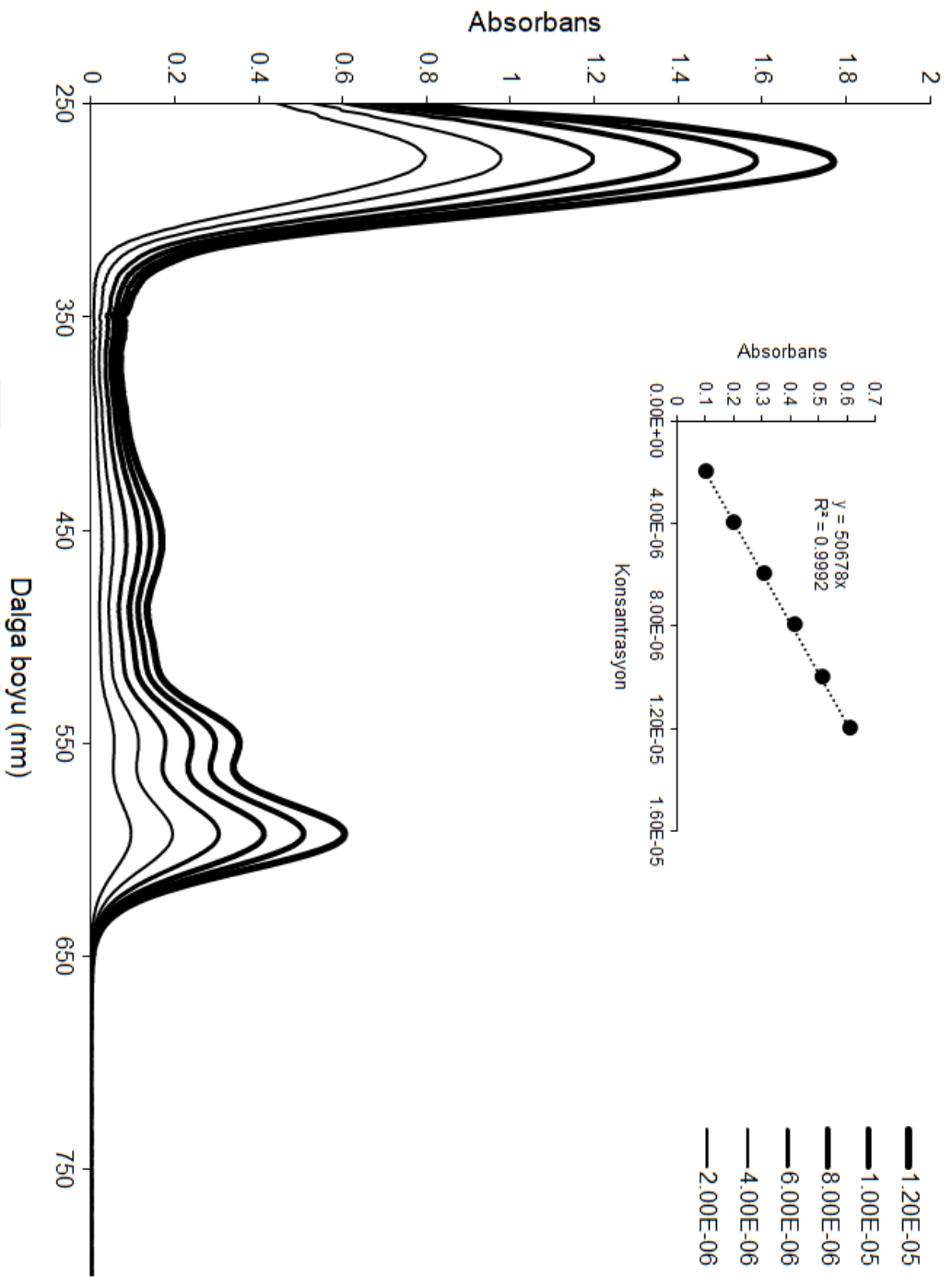
Şekil 5.94 P10-Pd₂Cl₄ ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.95 P10-Pd₂Cl₄ ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.96 P10-Pd₂Cl₄ ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumu.



Şekil 5.97 7 P10-Pd₂Cl₄ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.5.5 P11 Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [20].

FT-IR spektrumu (Şekil 5.98) 1765-1735 cm^{-1} 'de gözlenen anhidrit titreşim piklerinin yerine 1698-1659 cm^{-1} 'de imit titreşim piklerinin gözlenmesi yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.99) 1169,2'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

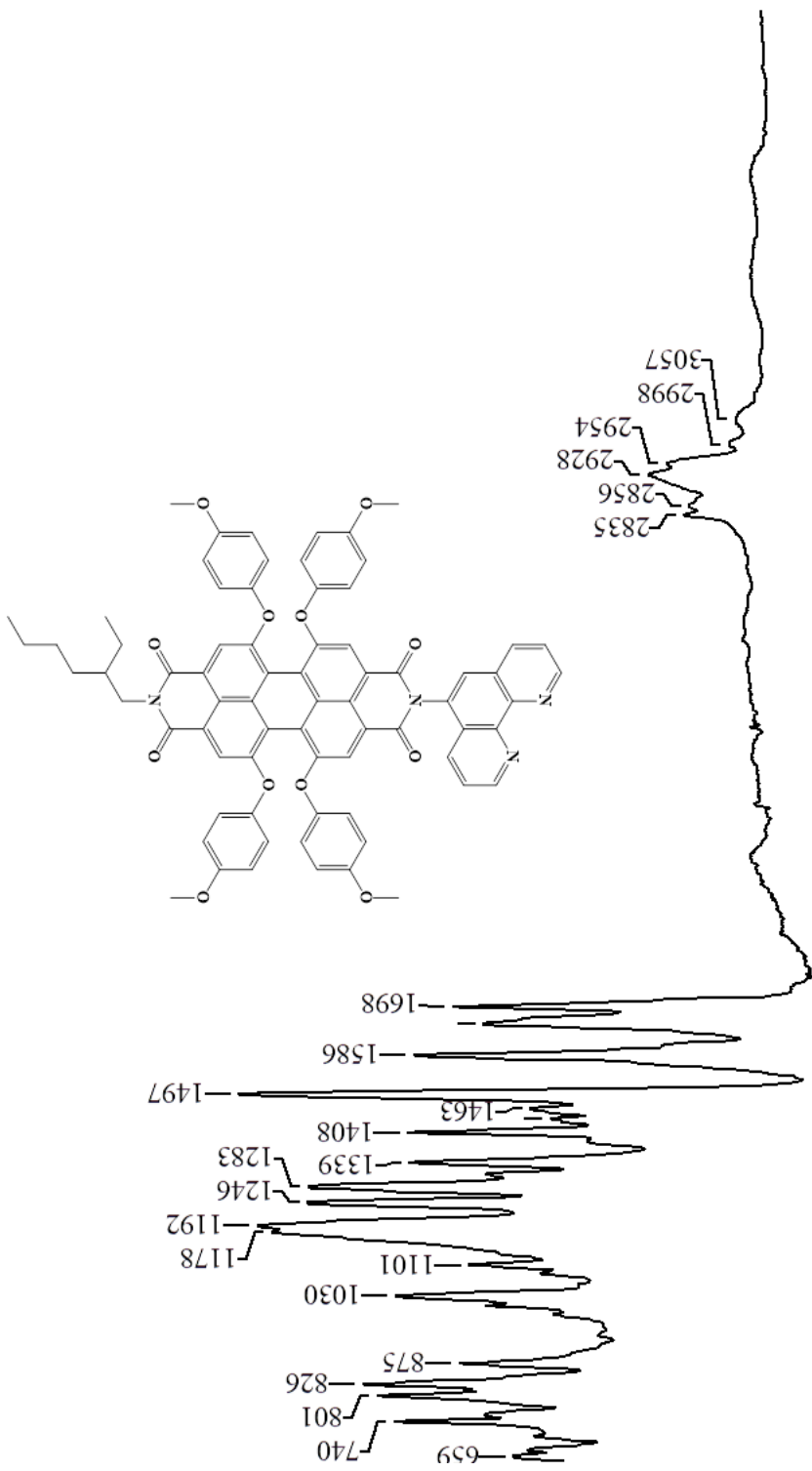
^1H NMR spektrumunda (Şekil 5.100) perilene ait protonlar 7,85 ve 7,84 ppm'de singlet, metoksi grubun $\text{H}_{\text{P}2, \text{P}2'}$ 7,00 ppm'de ve $\text{H}_{\text{P}3, \text{P}3'}$ 6,95 ppm'de multiplet ve CH_3 'e ait $\text{H}_{\text{P}4, \text{P}4'}$ 3,76 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. 1,10-fenantrolin grubuna ait H_2 protonu 9,16 ppm'de ve H_9 protonu 9,10 dublet, H_7 protonu 8,49 ppm'de ve H_4 protonu 8,47 ppm'de multiplet, H_6 protonu 8,09 ppm'de singlet, H_3 protonu 7,80 ppm'de ve H_8 protonu 7,64 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait $\text{H}_{\text{H}1}$ protonu 3,87 ppm'de, $\text{H}_{\text{H}2}$ protonu 1,75 ppm'de, $\text{H}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7}$ protonları 1,21 ppm'de $\text{H}_{\text{H}4, \text{H}8}$ protonları 0,80 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir. ^1H - ^1H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.101) 1,10-fenantroline ait $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_9 \leftrightarrow \text{H}_8$, $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{H}_8$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_3$, $\text{H}_{\text{P}2} \leftrightarrow \text{H}_{\text{P}3}$ etkileşimleri yanısıra 2-etilhekzil yapısına ait $\text{H}_{\text{H}1} \leftrightarrow \text{H}_{\text{H}2}$ ve $\text{H}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7} \leftrightarrow \text{H}_{\text{H}4, \text{H}8}$ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.5'te proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 5.102) perilene ait $\text{C}_{\text{P}1, \text{C}_{\text{P}1'}$ karbon kimyasal kaymaları 118,153, 117,992 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları $\text{C}_{\text{P}2, \text{C}_{\text{P}2'}$ 121,908, 121,770 ppm'de, $\text{C}_{\text{P}3, \text{C}_{\text{P}3'}$ 115,793, 115,755 ppm'de ve $\text{C}_{\text{P}4, \text{C}_{\text{P}4'}$ 55,931, 55,907 ppm'de gözlenmektedir. 1,10-fenantrolin grubuna ait $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_9$ kimyasal kayma değerleri sırası ile 151,334, 124,182, 136,912, 127,916, 132,437, 124,000, 150.698 ppm'dir. 2-etilhekzil grubuna ait kimyasal kayma değerleri $\text{C}_{\text{H}1} = 43,998$, $\text{C}_{\text{H}2} = 37,653$, $\text{C}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7} = 22,825, 23,937, 28,573, 30,588$, $\text{C}_{\text{H}4, \text{H}8} = 10,871, 14,358$ ppm'dir. ^1H - ^{13}C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.103) 1,10-fenantroline ait $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2$, $\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}_3$, $\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_4$, $\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6$, $\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_7$, $\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_8$, $\text{H}_9 \leftrightarrow \text{C}_9$, $\text{H}_{\text{P}1} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}1}$, $\text{H}_{\text{P}2} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}2}$, $\text{H}_{\text{P}3} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}3}$, $\text{H}_{\text{P}4} \leftrightarrow \text{C}_{\text{P}4}$ ve 2-etilhekzil yapısına ait $\text{H}_{\text{H}1} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}1}$, $\text{H}_{\text{H}2} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}2}$, $\text{H}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}3, \text{H}5, \text{H}6, \text{H}7}$, $\text{H}_{\text{H}4, \text{H}8} \leftrightarrow \text{C}_{\text{H}4, \text{H}8}$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.104)

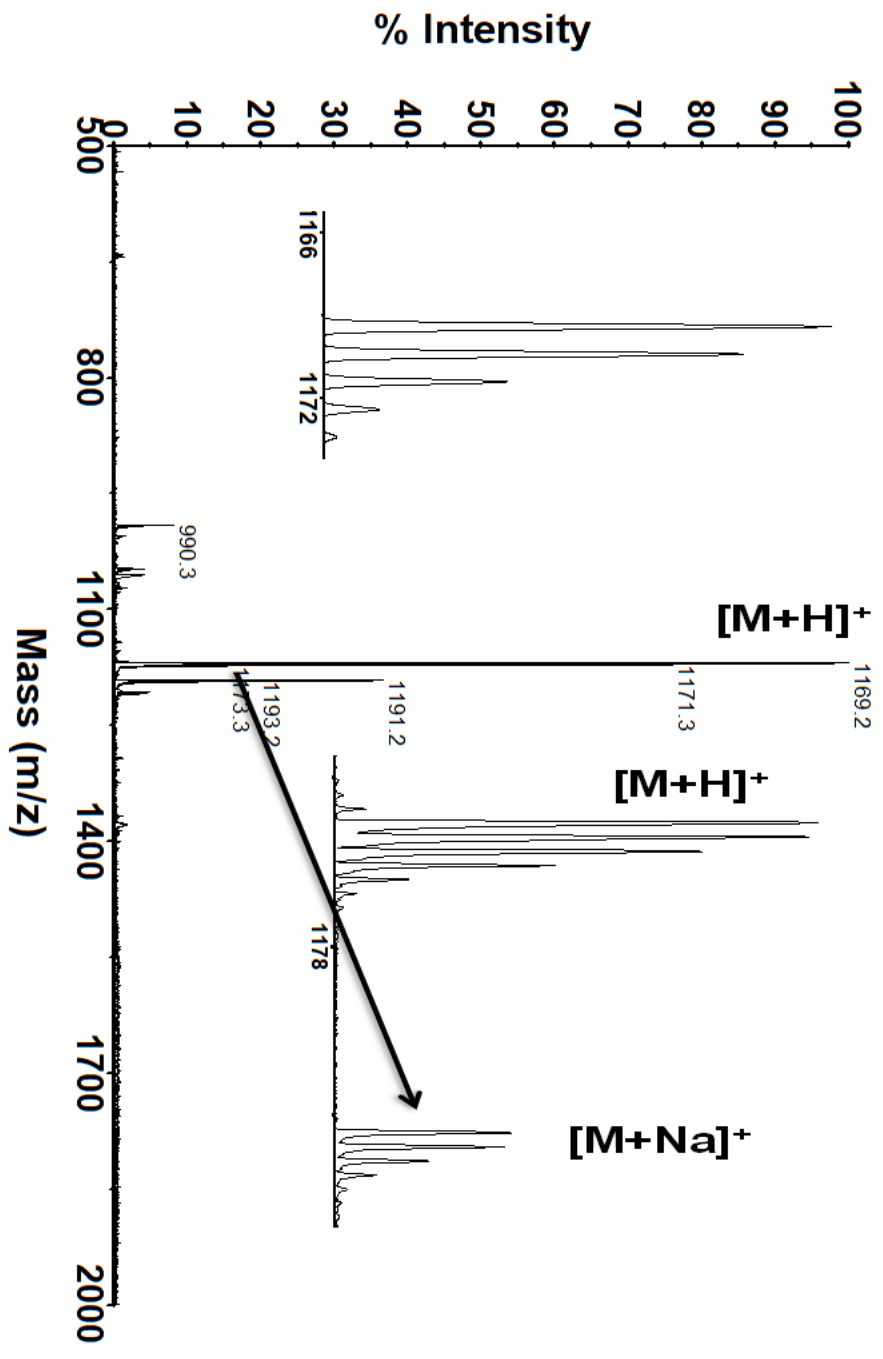
$H_a \leftrightarrow C_a$, $H_{a'} \leftrightarrow C_{a'}$, $H_b \leftrightarrow C_b$, $H_{b'} \leftrightarrow C_{b'}$, $H_c \leftrightarrow C_c$, $H_{c'} \leftrightarrow C_{c'}$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

UV/Vis spektrumu (Şekil 5.105) DMSO içerisinde $0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

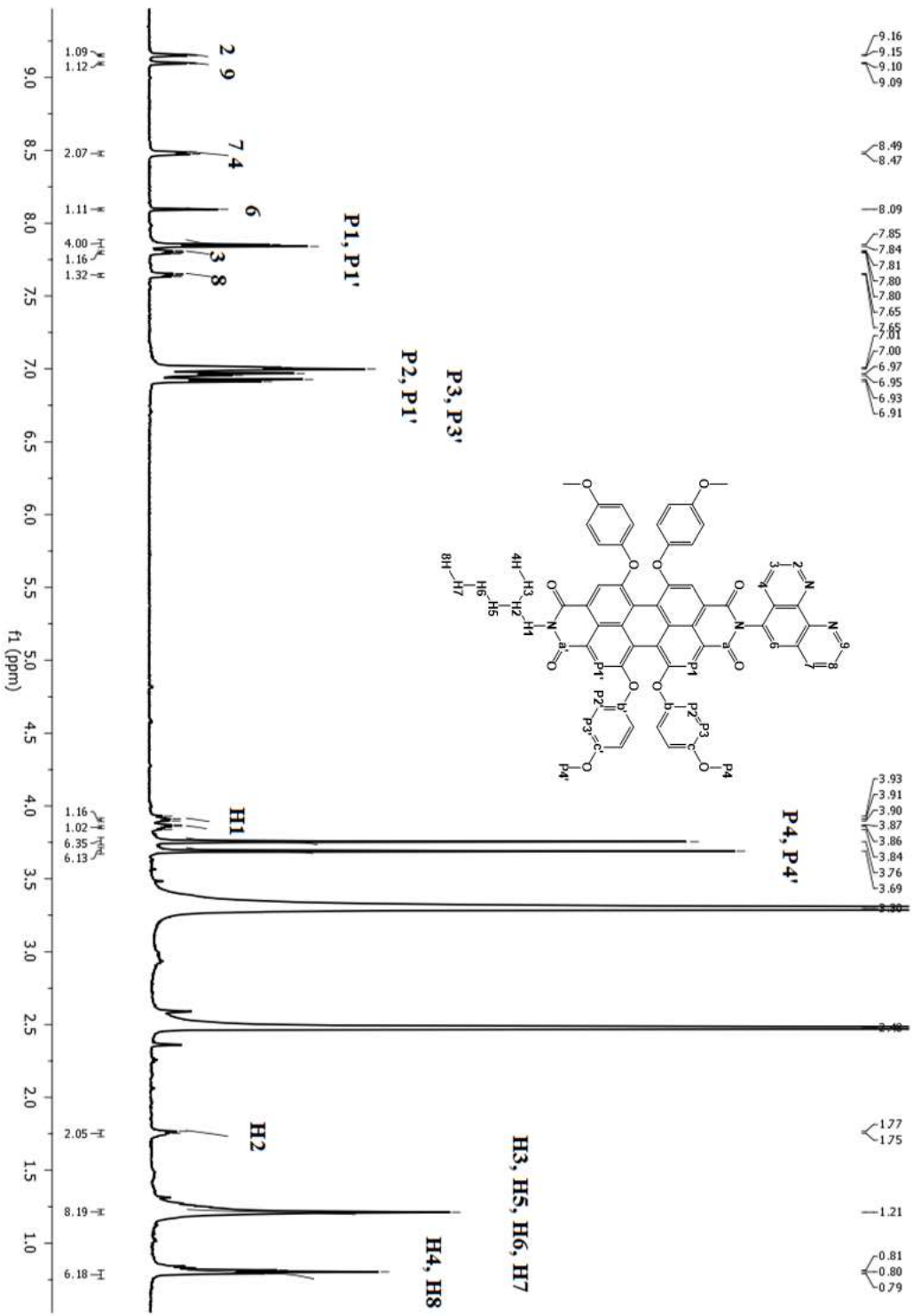




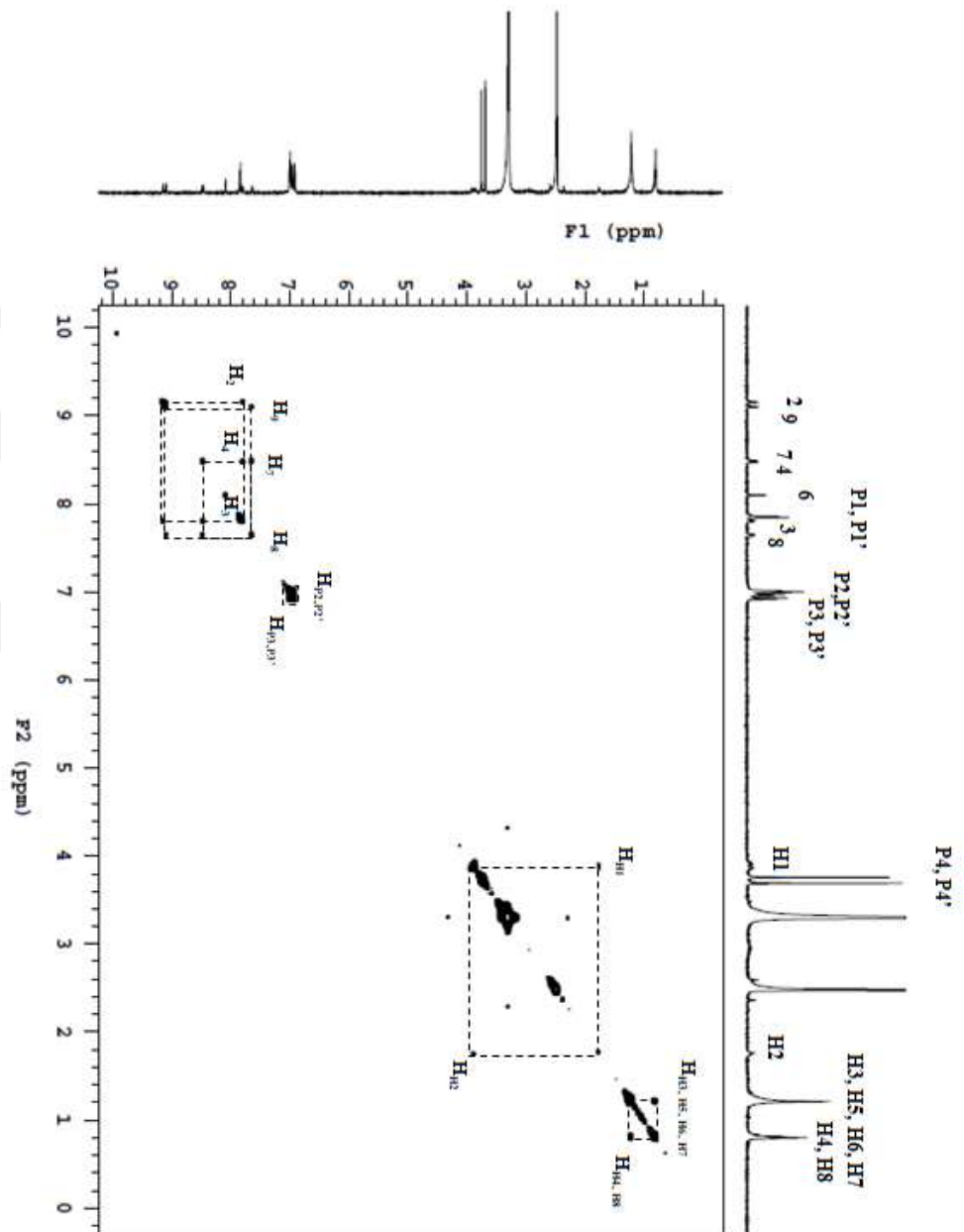
Şekil 5.98 P11 FT-IR spektrumu [(ATR)/cm⁻¹].



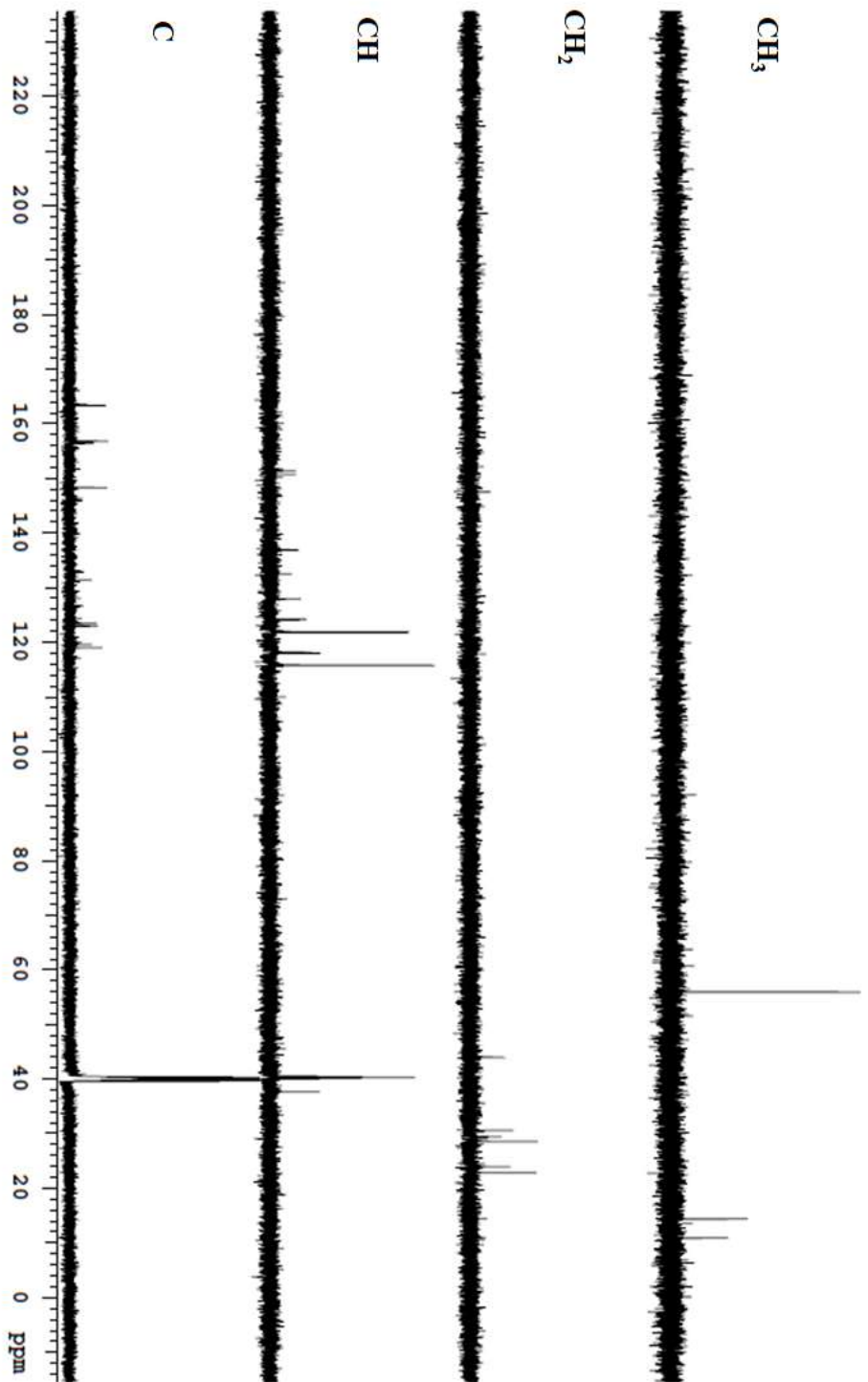
Şekil 5.99 P1 I Kütle spektrumu.



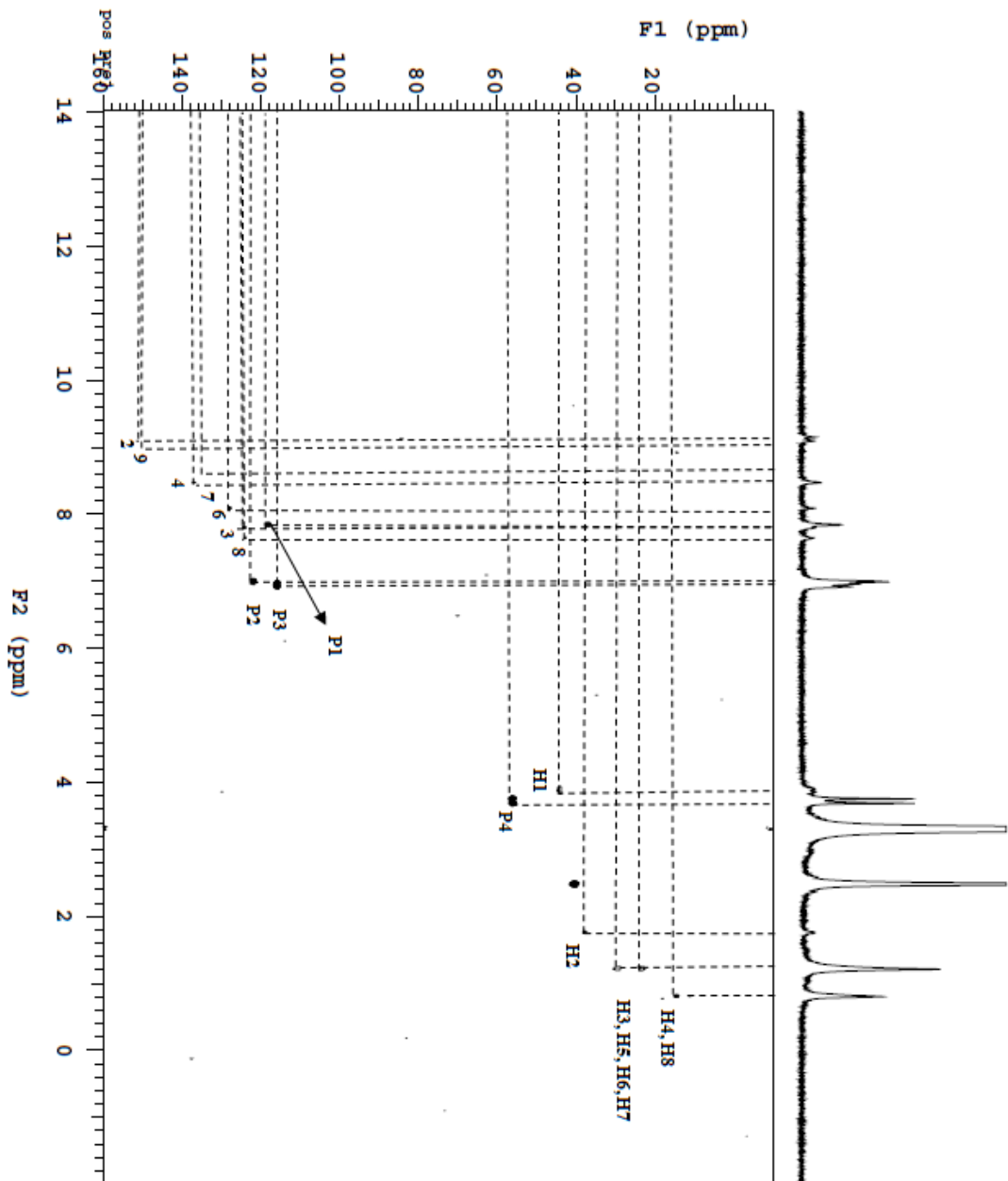
Şekil 5.100 P11 ¹H NMR spektrumu.



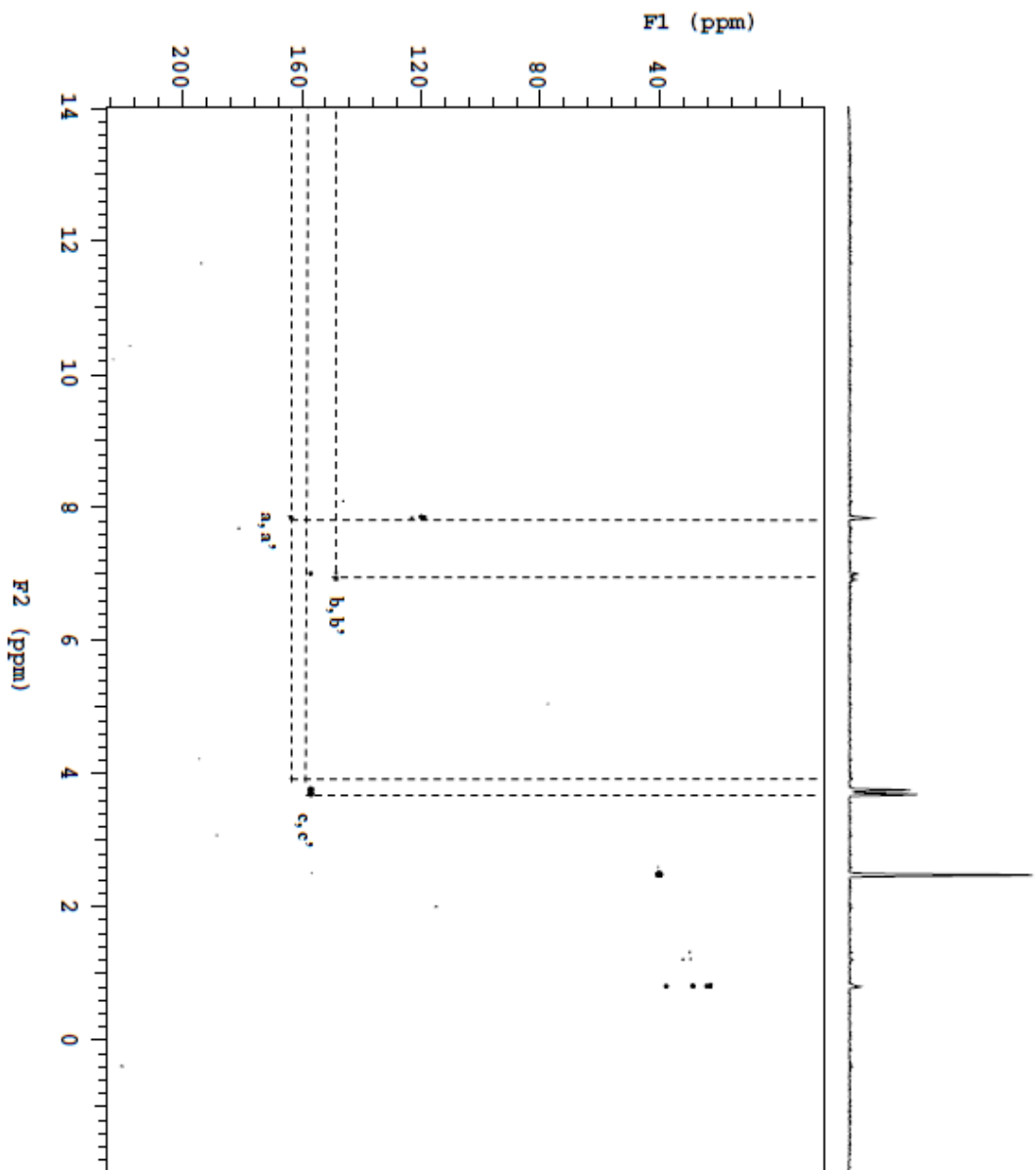
Şekil 5.101 P11 ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu.



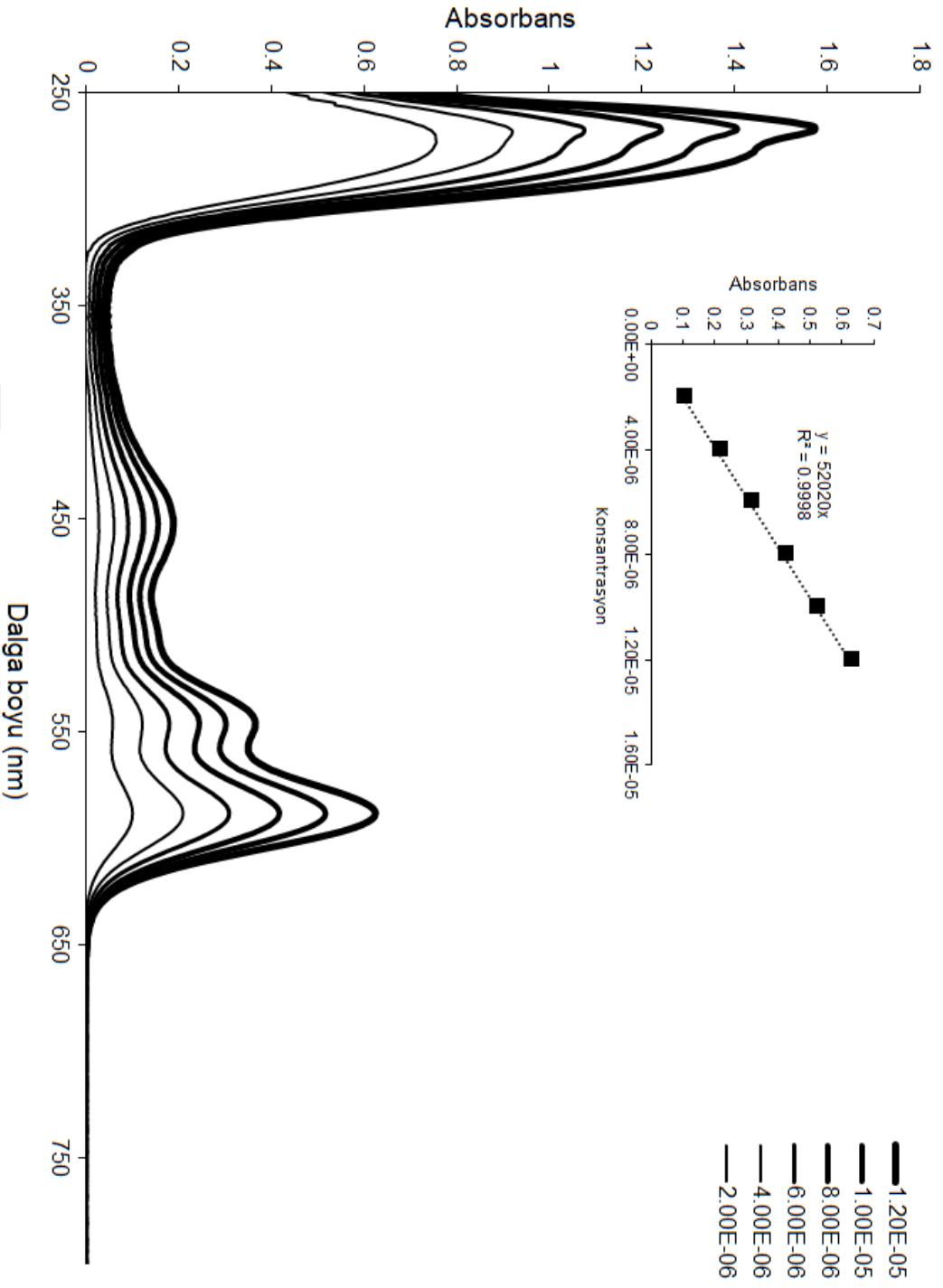
Şekil 5.102 P11 ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.103 P11 ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.104 P11 ¹H-¹³C HMBBC NMR spektrumu.



Şekil 5.105 P11 UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.5.6 P11-PtCl₂ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [111].

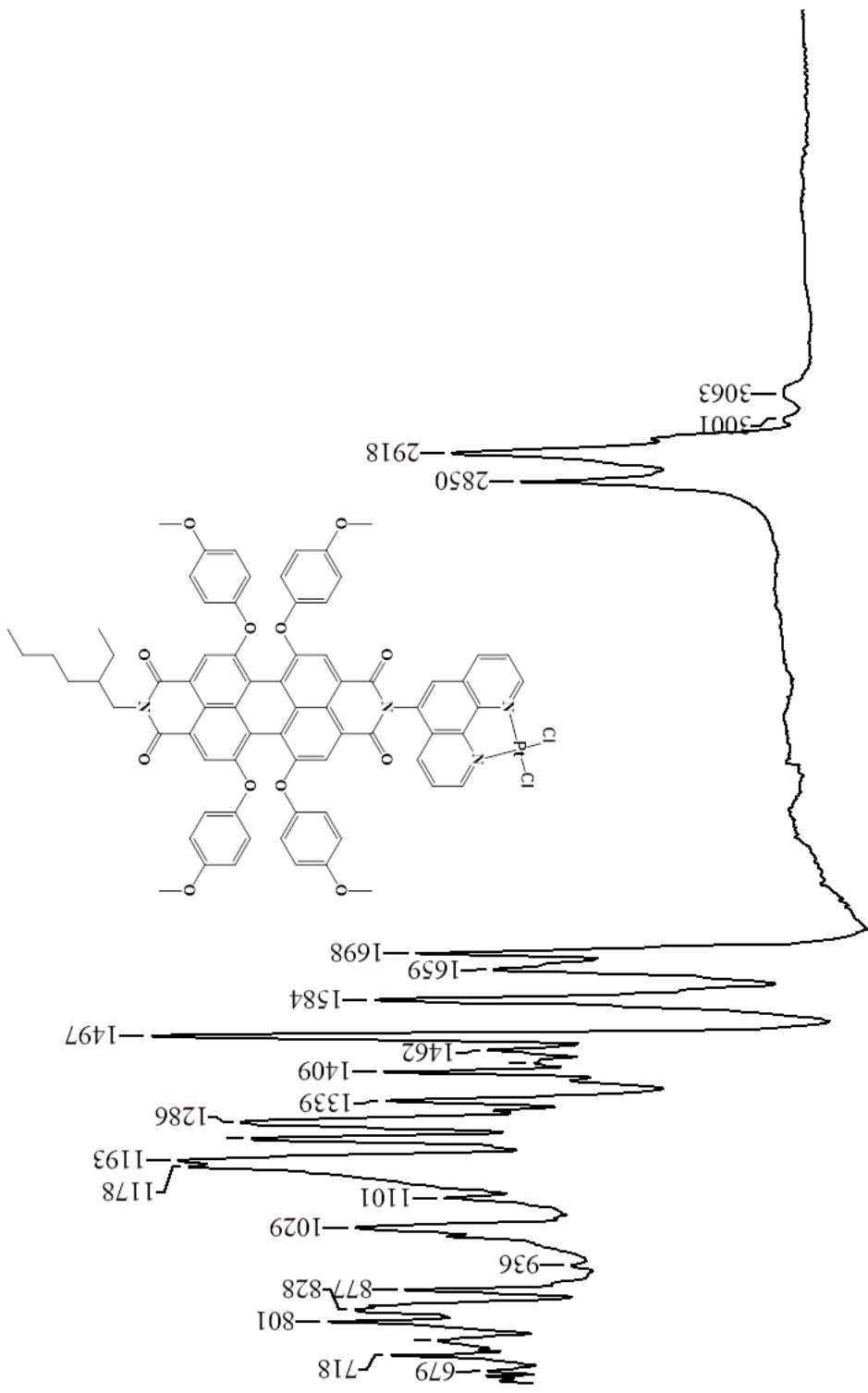
FT-IR spektrumu (Şekil 5.106) yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.107) 1463,4'te [M]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır. ¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.108) perilene ait protonlar 7,86 ve 7,84 ppm'de singlet, metoksi grubun H_{P2}, P_{2'} 7,01 ppm'de ve H_{P3}, P_{3'} 6,95 ppm'de multiplet ve CH₃'e ait H_{P4}, P_{4'} 3,76 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. 1,10-fenantrolin grubununa ait H₂ protonu 9,75 ppm'de ve H₉ protonu 9,73 dublet, H₇ protonu 9,13 ppm'de ve H₄ protonu 9,05 ppm'de dublet, H₆ protonu 8,48 ppm'de singlet, H₃ protonu 8,19 ppm'de ve H₈ protonu 8,07 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait H_{H1} protonu 3,89 ppm'de, H_{H2} protonu 1,75 ppm'de, H_{H3}, H₅, H₆, H₇ protonları 1,21 ppm'de H_{H4}, H₈ protonları 0,80 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir. ¹H-¹H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.109) 1,10-fenantroline ait H₂↔H₃, H₉↔H₈, H₇↔H₈, H₄↔H₃, H_{P2}↔H_{P3} etkileşimleri yanısıra 2-etilhekzil yapısına ait H_{H1}↔H_{H2} ve H_{H3},H₅,H₆,H₇↔H_{H4},H₈ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.5'te proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

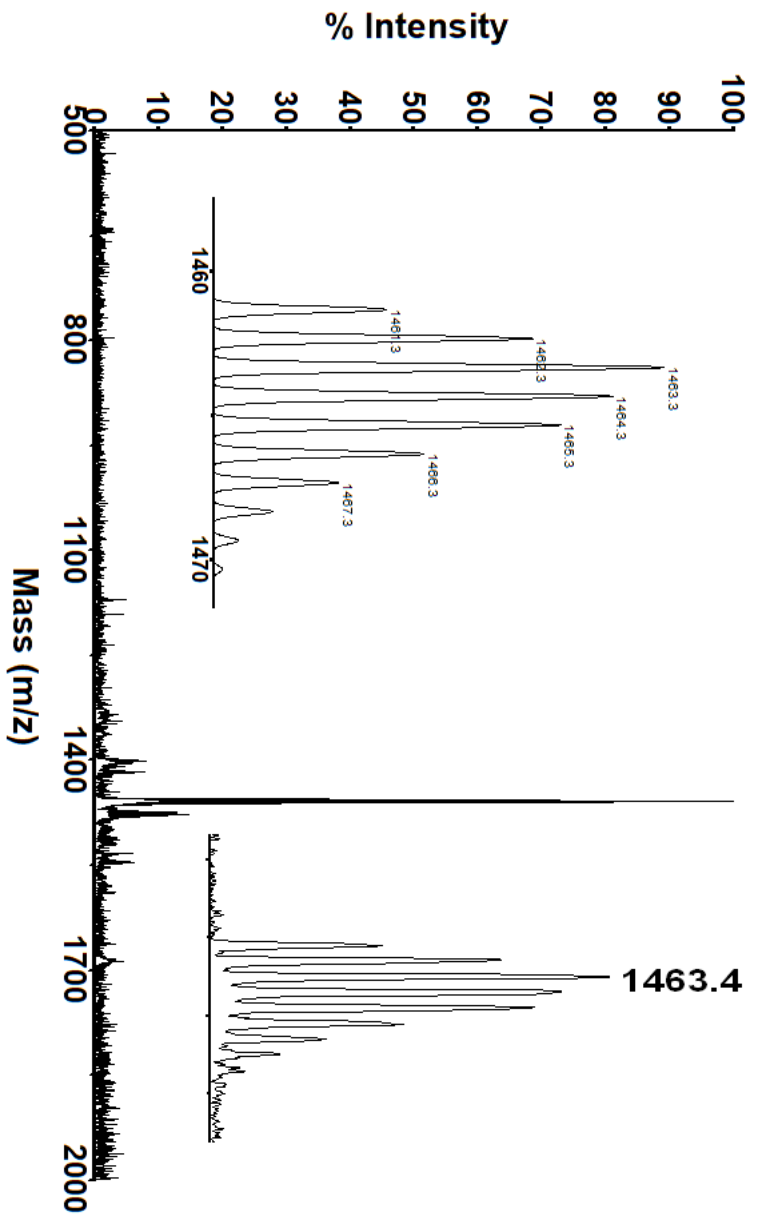
¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.110) perilene ait C_{P1}, C_{P1'} karbon kimyasal kaymaları 118,176, 117,969 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları C_{P2}, C_{P2'} 121,901, 121,694 ppm'de, C_{P3}, C_{P3'} 115,770, 115,770 ppm'de ve C_{P4}, C_{P4'} 55,953, 55,922 ppm'de gözlenmektedir. 1,10-fenantrolin grubuna ait C₂, C₃, C₄, C₆, C₇, C₈, C₉ kimyasal kayma değerleri sırası ile 150,369, 127,073, 140,169, 129,096, 136,330, 127,073, 150,124 ppm'dir. 2-etilhekzil grubuna ait kimyasal kayma değerleri C_{H1} = 43,983, C_{H2} = 37,638, C_{H3}, H₅, H₆, H₇ = 22,818, 23,929, 28,565, 30,580, C_{H4},H₈ = 10,863, 14,350 ppm'dir. ¹H-¹³C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.111) 1,10-fenantroline ait H₂↔C₂, H₃↔C₃, H₄↔C₄, H₆↔C₆, H₇↔C₇, H₈↔C₈, H₉↔C₉, H_{P1}↔C_{P1}, H_{P2}↔C_{P2}, H_{P3}↔C_{P3}, H_{P4}↔C_{P4} ve 2-etilhekzil yapısına ait H_{H1}↔C_{H1}, H_{H2}↔C_{H2}, H_{H3}, H₅, H₆, H₇↔C_{H3}, H₅, H₆, H₇, H_{H4}, H₈ ↔C_{H4}, H₈ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.112) H_a↔C_a, H_{a'}↔C_{a'}, H_b↔C_b, H_{b'}↔C_{b'}, H_c↔C_c, H_{c'}↔C_{c'} etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

UV/Vis spektrumu (Şekil 5.113) DMSO içerisinde $0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

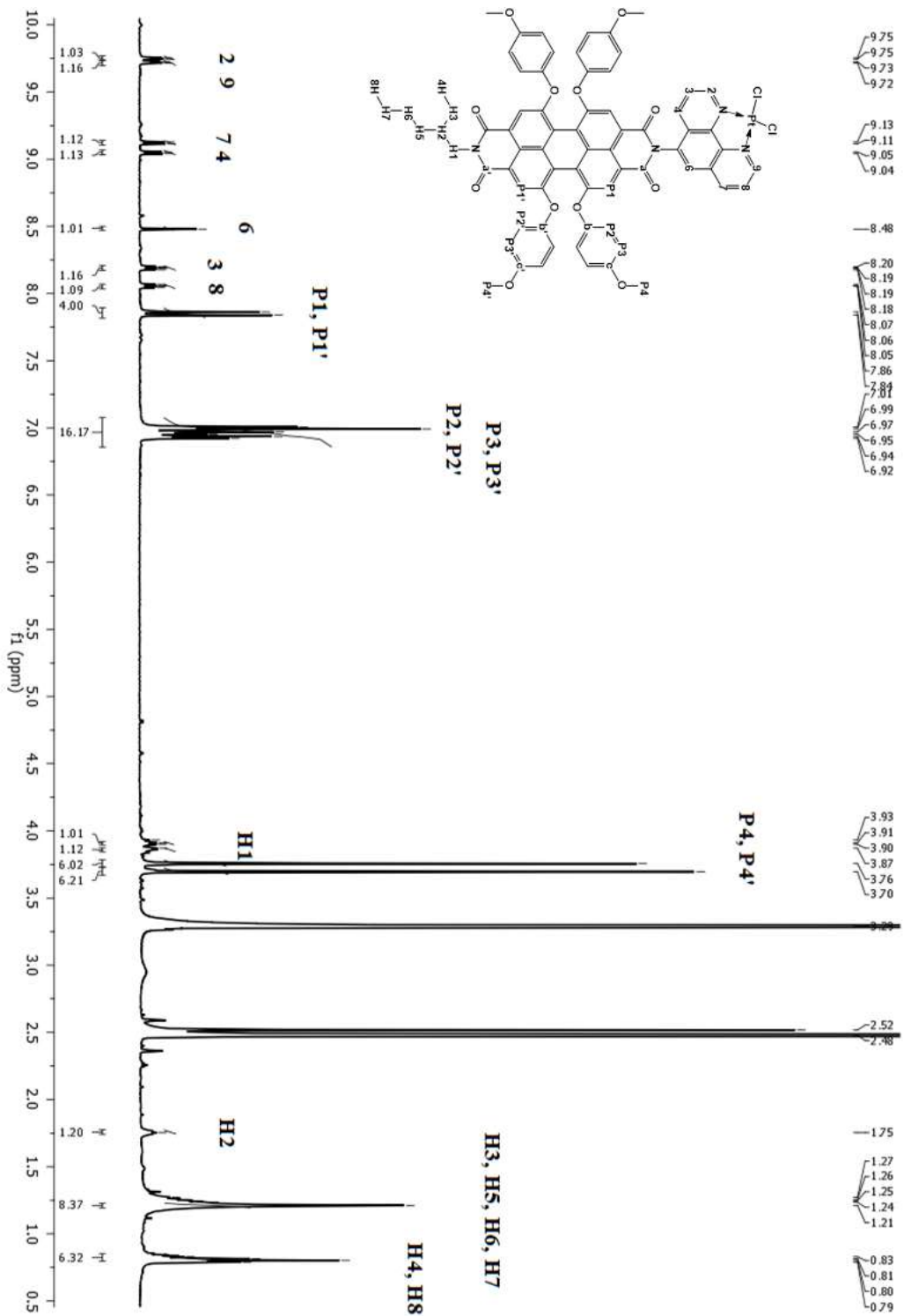




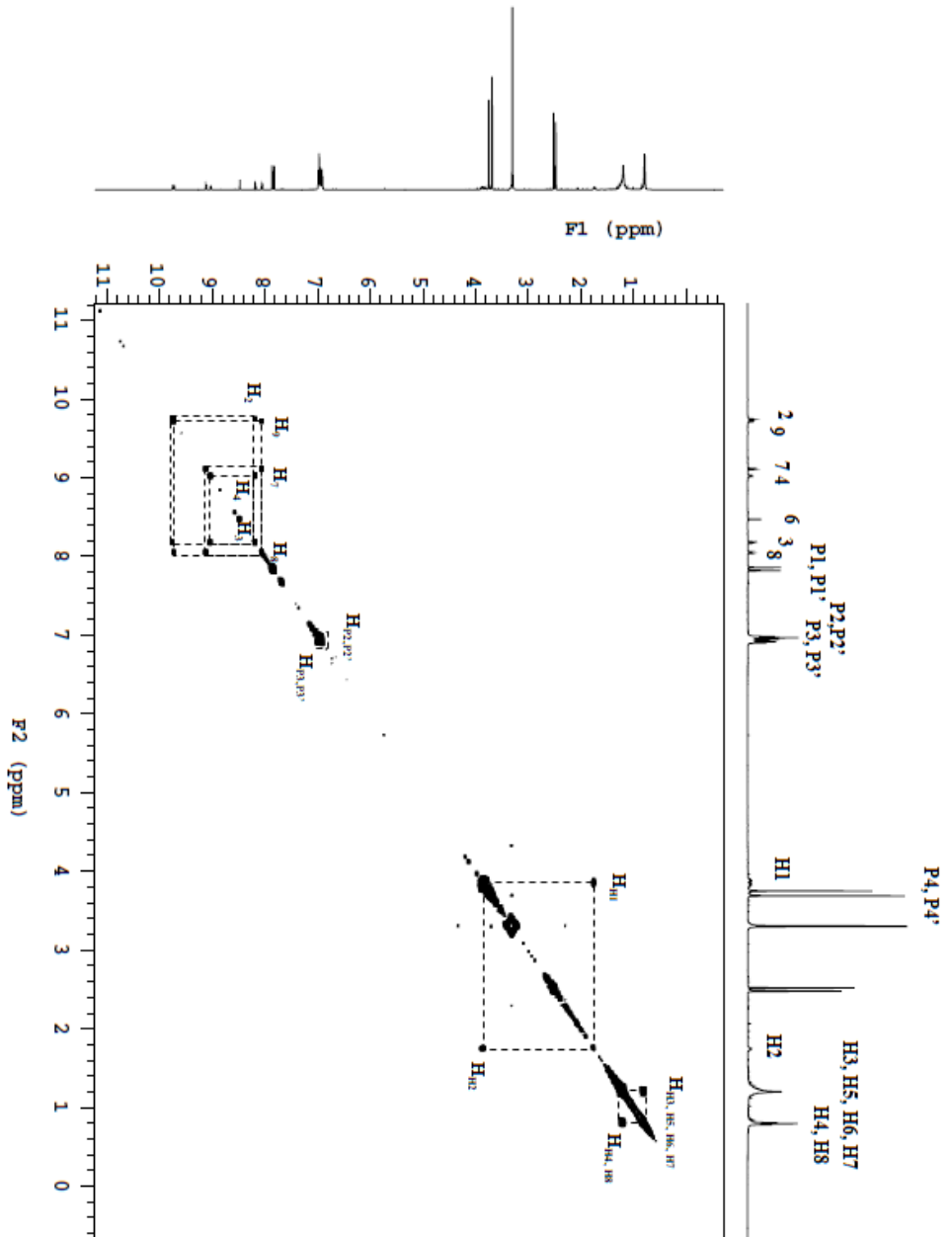
Şekil 5.106 P11-PtCl₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



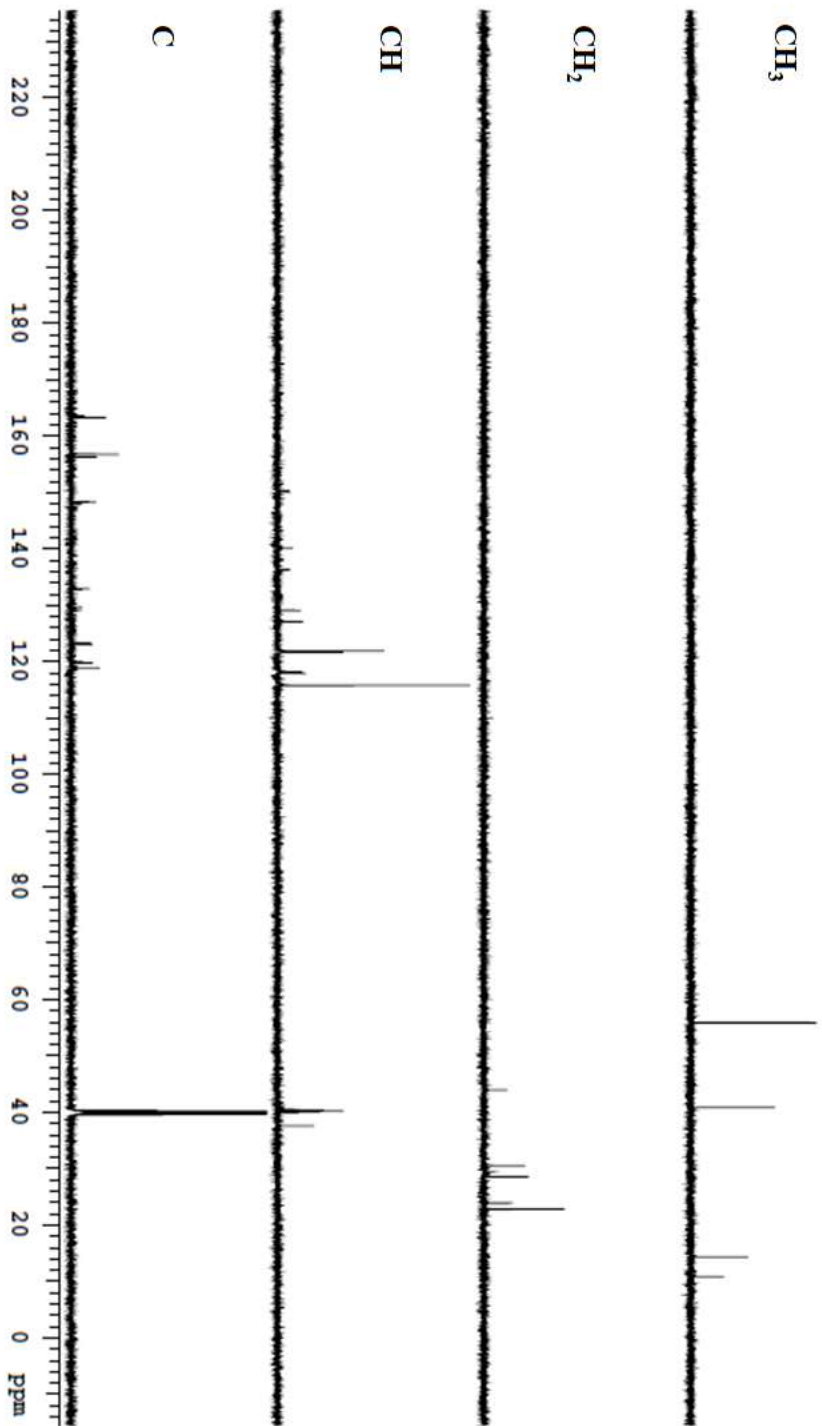
Şekil 5.107 P11-PCl₂ Kütle spektrumu.



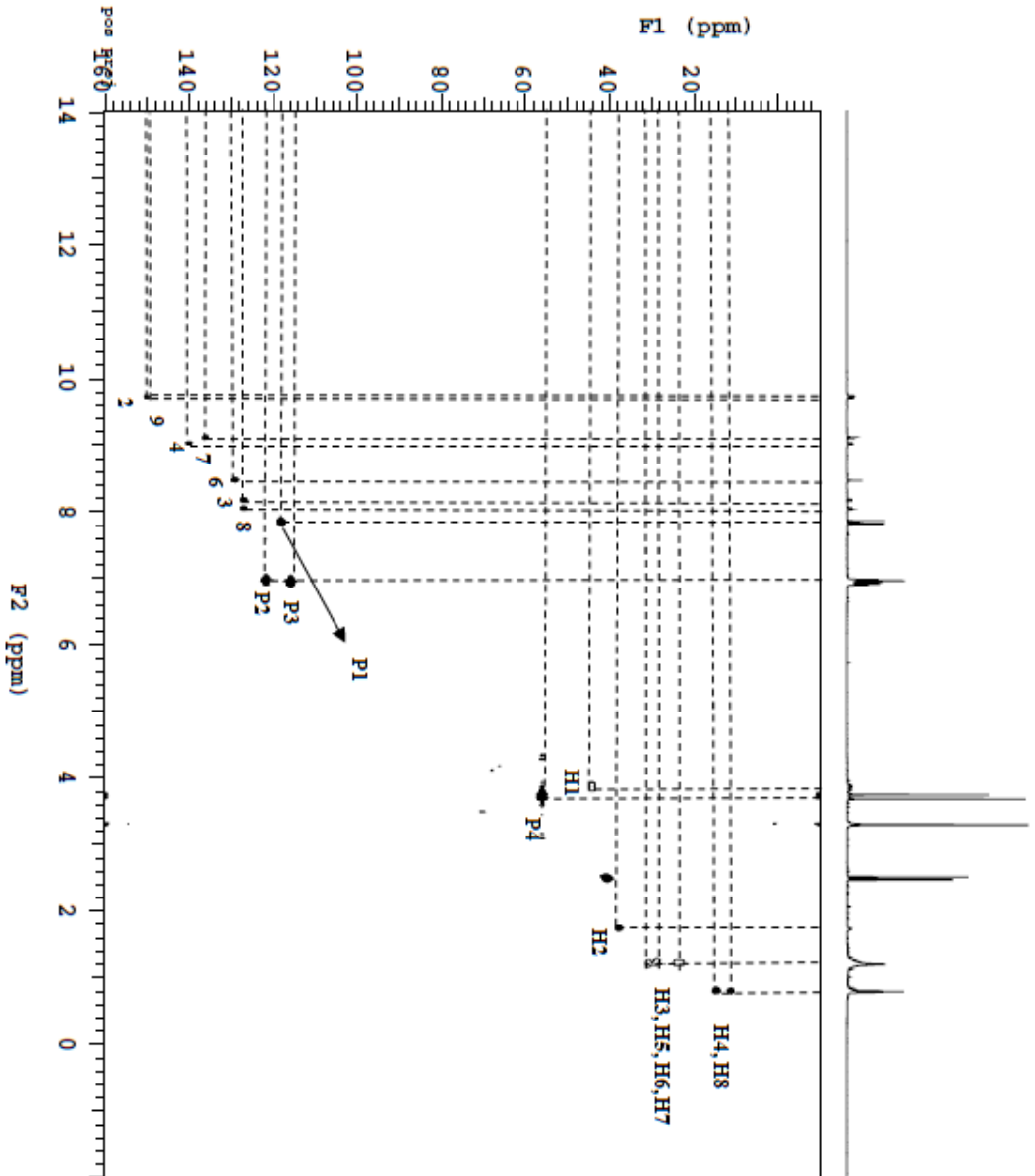
Sekil 5.108 P11-PtCl₂ ^1H NMR spektrumu.



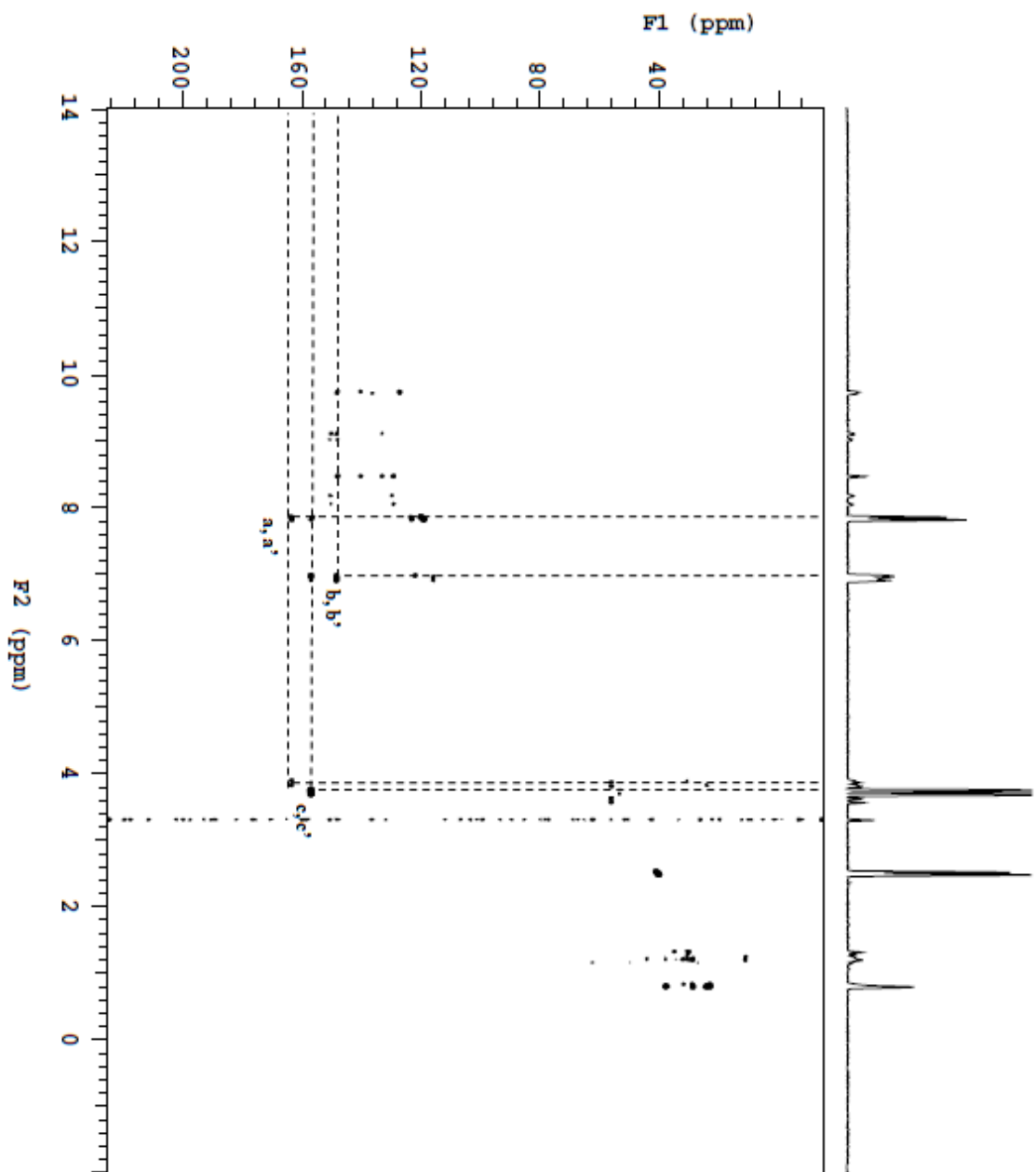
Şekil 5.109 P11-PCl₂ ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu.



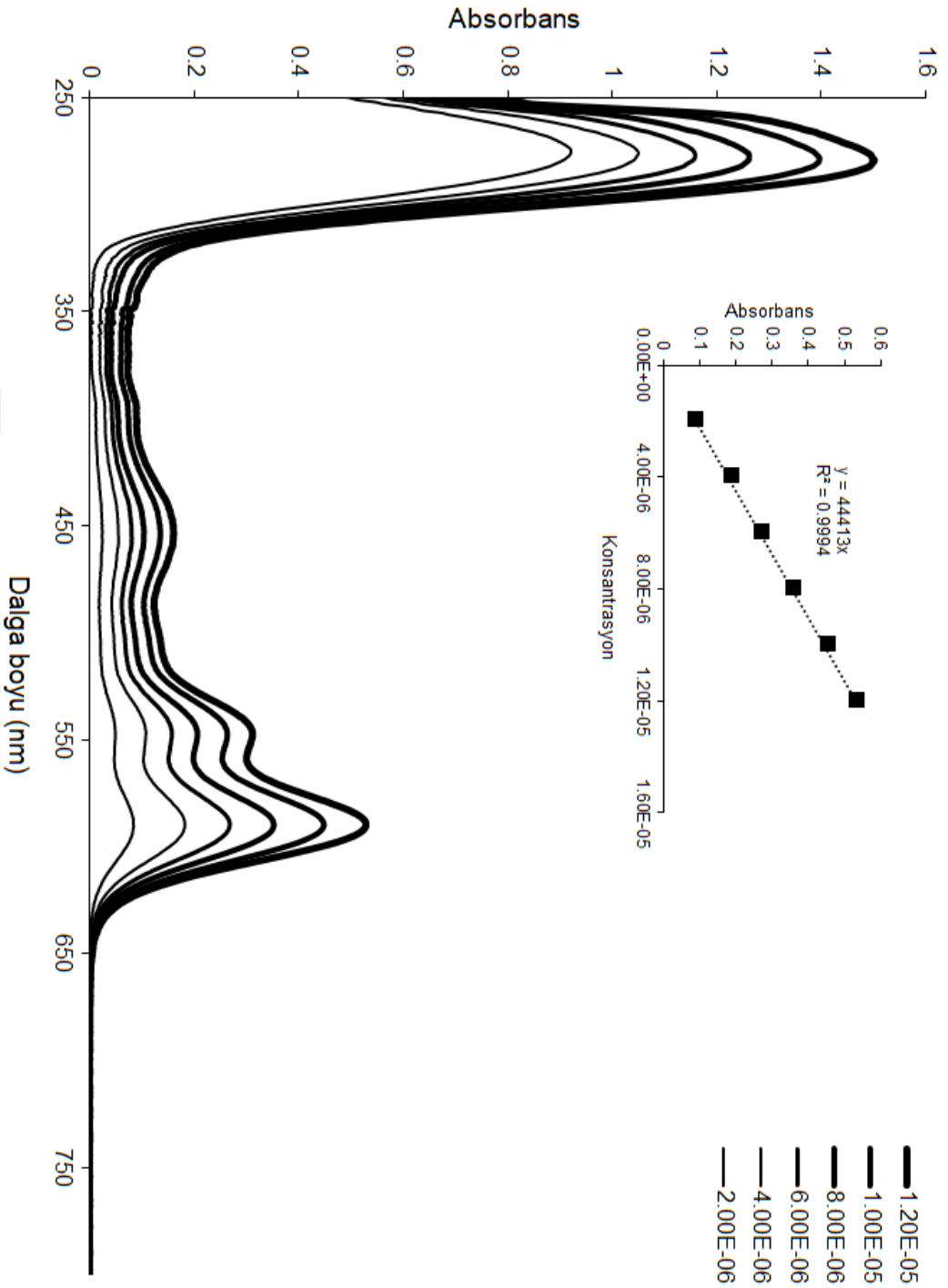
Şekil 5.110 P11-PtCl₂ ¹³C DEPT NMR spektrumu.



Şekil 5.1111 P11-PCl₂ ¹H-¹³C HSQC NMR spektrumu.



Şekil 5.112 P11- PtCl_2 ^1H - ^{13}C HMBC NMR spektrumu.



Şekil 5.113 P11-PtCl₂ UV/Vis spektreni (DMISO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).

5.5.7 P11-PdCl₂ Karakterizasyonu

Literatürden uyarlanarak sentezlenmiştir [111].

FT-IR spektrumu (Şekil 5.114) yapıyı desteklemektedir.

Kütle spektrumunda (Şekil 5.115) 1375,3'te [M+H]⁺ moleküler iyon piki yapıyı doğrulamaktadır.

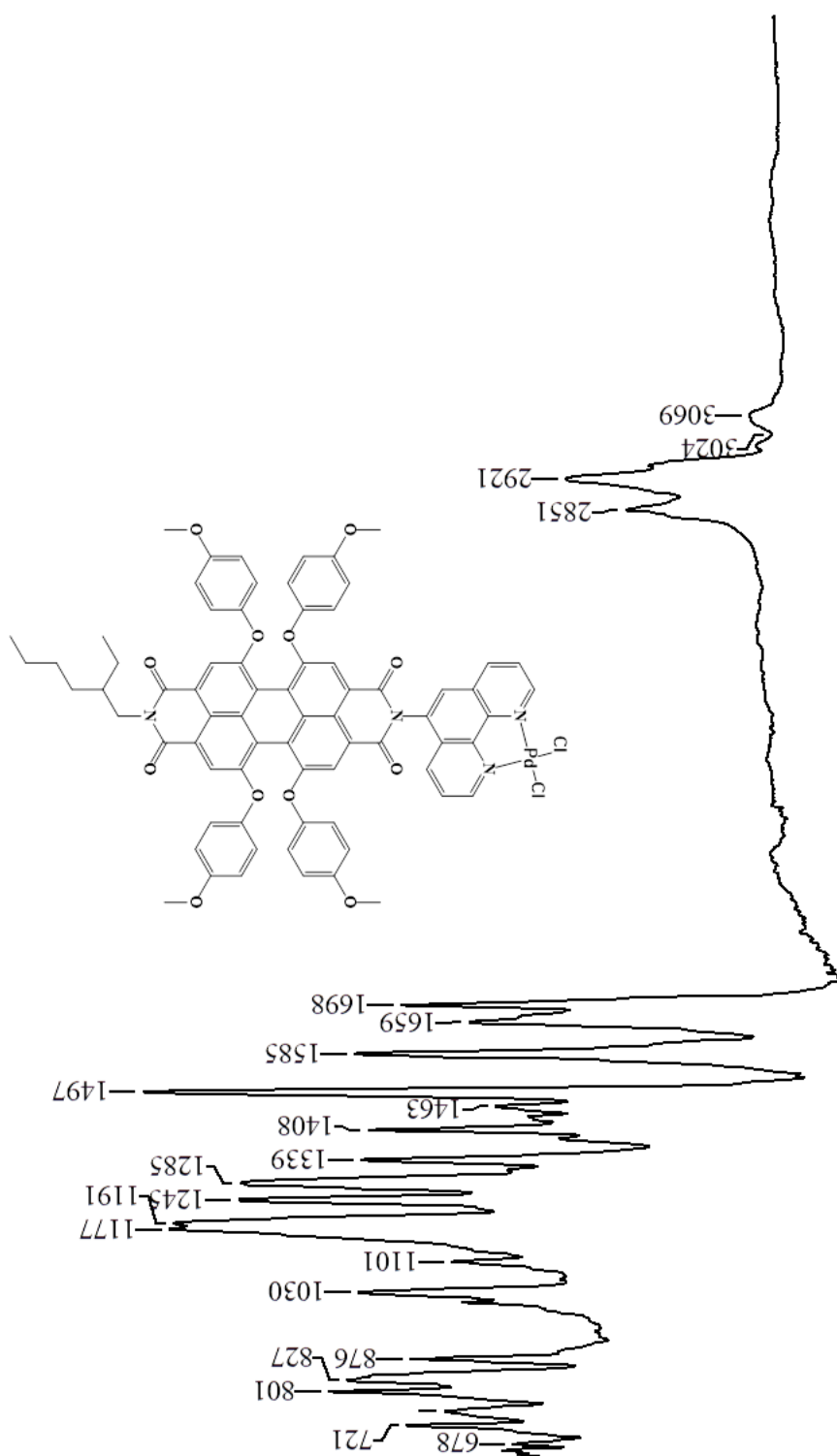
¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.116) perilene ait protonlar 7,85 ve 7,82 ppm'de singlet, metoksi grubun H_{P2}, P_{2'} 6,98 ppm'de ve H_{P3}, P_{3'} 6,93 ppm'de multipler ve CH₃'e ait H_{P4}, P_{4'} 3,75, 3,69 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. 1,10-fenantrolin grubuna ait H₂ protonu 9,39 ppm'de ve H₉ protonu 9,36 dublet, H₇ protonu 9,05 ppm'de ve H₄ protonu 8,96 ppm'de dublet, H₆ protonu 8,44 ppm'de singlet, H₃ protonu 8,14 ppm'de ve H₈ protonu 8,02 ppm'de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir. 2-etilhekzil grubuna ait H_{H1} protonu 3,84 ppm'de, H_{H2} protonu 1,74 ppm'de, H_{H3}, H₅, H₆, H₇ protonları 1,20 ppm'de H_{H4}, H₈ protonları 0,79 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. ¹H-¹H COSY NMR spektrumunda (Şekil 5.117) 1,10-fenantroline ait H₂↔H₃, H₉↔H₈, H₇↔H₈, H₄↔H₃, H_{P2}↔H_{P3} etkileşimleri yanısıra 2-etilhekzil yapısına ait H_{H1}↔H_{H2} ve H_{H3}, H₅, H₆, H₇↔H_{H4}, H₈ etkileşimleri yapıyı doğrulamaktadır. Çizelge 5.5'te proton kimyasal kayma ve J değerleri verilmiştir.

¹³C NMR spektrumunda (Şekil 5.118) perilene ait C_{P1}, C_{P1'} karbon kimyasal kaymaları 118,169, 117,969 ppm'de gözlenirken, metoksi grubuna ait karbon kimyasal kaymaları C_{P2}, C_{P2'} 121,901, 121,694 ppm'de, C_{P3}, C_{P3'} 115,770, 115,770 ppm'de ve C_{P4}, C_{P4'} 55,953, 55,914 ppm'de gözlenmektedir. 1,10-fenantrolin grubuna ait C₂, C₃, C₄, C₆, C₇, C₈, C₉ kimyasal kayma değerleri sırası ile 151,587, 126,759, 140,168, 129,020, 136,821, 126,759, 151,1265 ppm'dir. 2-etilhekzil grubuna ait kimyasal kayma değerleri C_{H1} = 43,983, C_{H2} = 37,638, C_{H3}, H₅, H₆, H₇ = 22,818, 23,929, 28,565, 30,580, C_{H4}, H₈=10,863, 14,350 ppm'dir. ¹H-¹³C HCQS NMR spektrumunda (Şekil 5.119) 1,10-fenantroline ait H₂↔C₂, H₃↔C₃, H₄↔C₄, H₆↔C₆, H₇↔C₇, H₈↔C₈, H₉↔C₉, H_{P1}↔C_{P1}, H_{P2}↔C_{P2}, H_{P3}↔C_{P3}, H_{P4}↔C_{P4} ve 2-etilhekzil yapısına ait H_{H1}↔C_{H1}, H_{H2}↔C_{H2}, H_{H3}, H₅, H₆, H₇↔C_{H3}, H₅, H₆, H₇, H_{H4}, H₈↔C_{H4}, H₈ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumunda (Şekil 5.120)

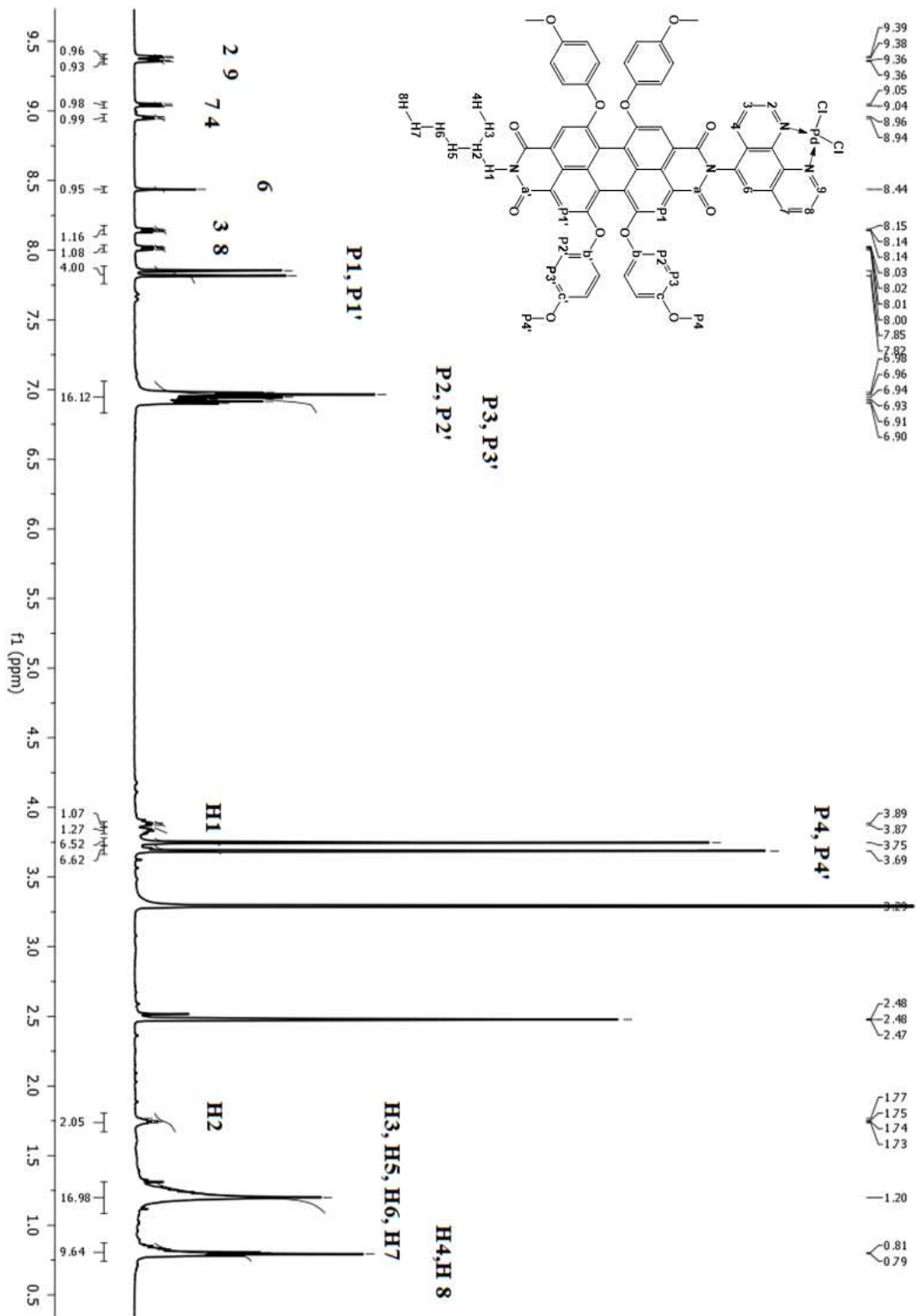
$H_a \leftrightarrow C_a$, $H_{a'} \leftrightarrow C_{a'}$, $H_b \leftrightarrow C_b$, $H_{b'} \leftrightarrow C_{b'}$, $H_c \leftrightarrow C_c$, $H_{c'} \leftrightarrow C_{c'}$ etkileşimleri ile karbon kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da karbon kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

UV/Vis spektrumu (Şekil 5.121) DMSO içerisinde $0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında incelendiğinde konsantrasyon arttıkça absorpsiyonda arttığı gözlenmiştir. DMSO içerisinde $1,2 \times 10^{-5}$ M konsantrasyondaki absorpsiyon ve emisyon değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

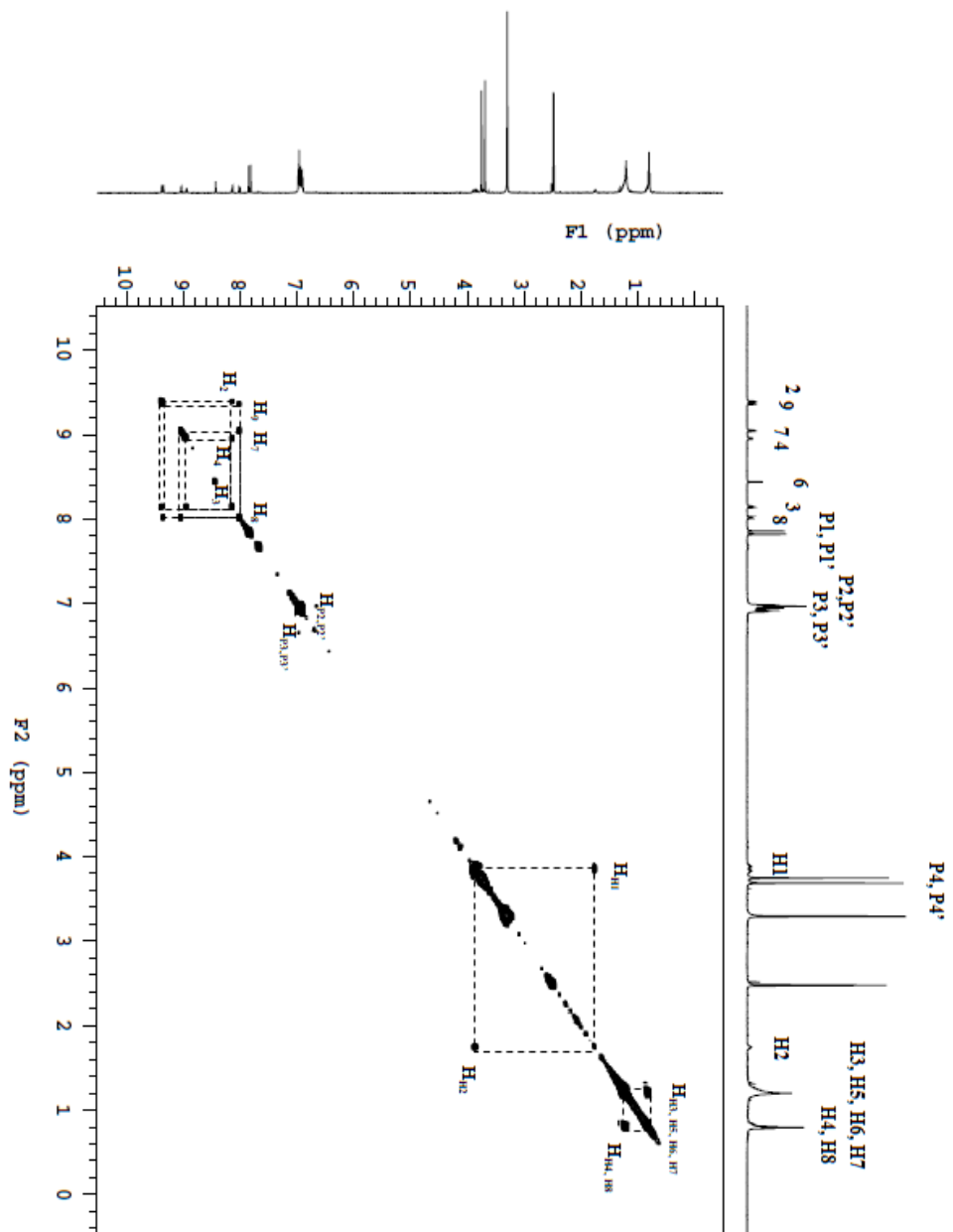




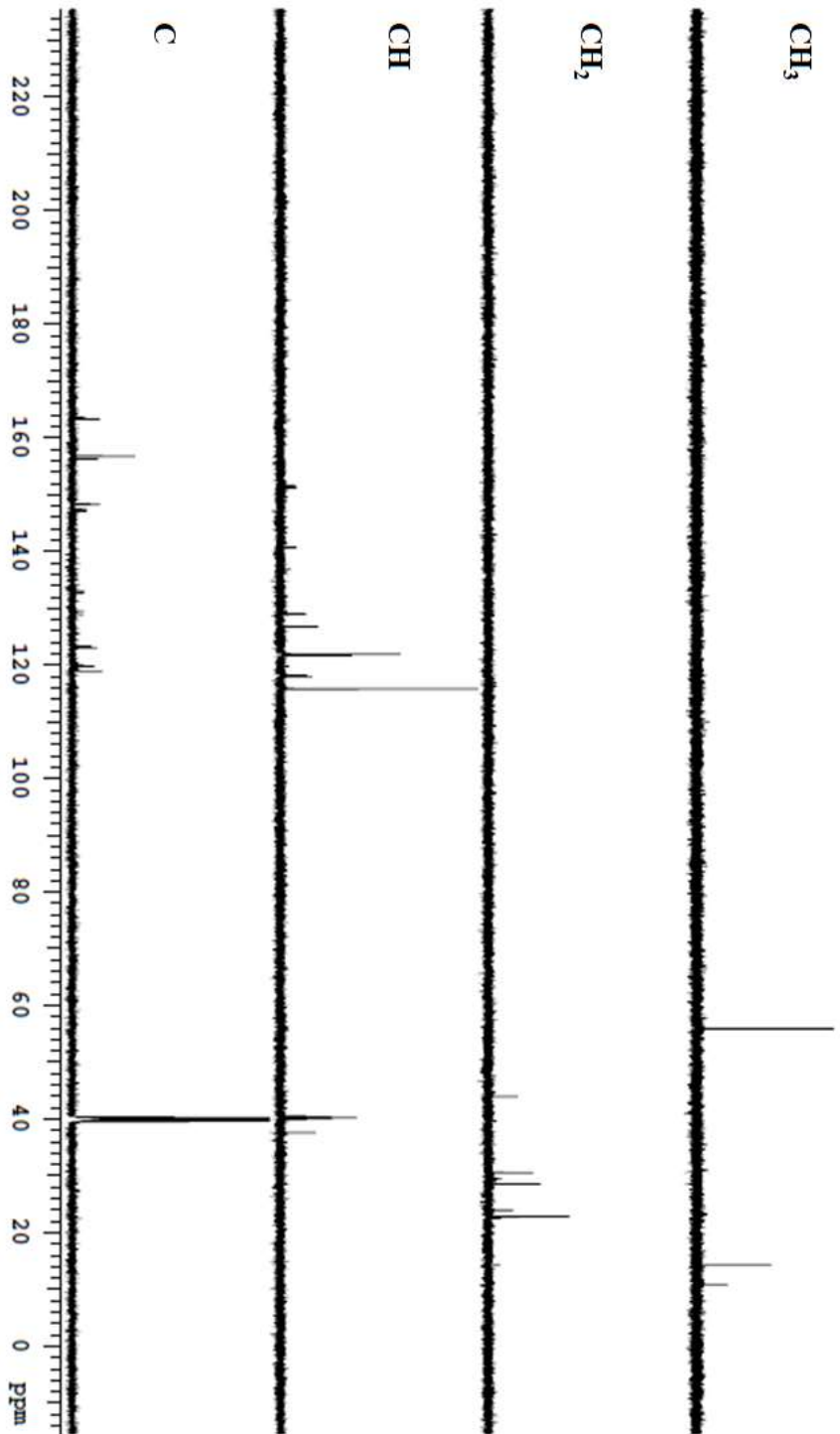
Şekil 5.114 P11-PdCl₂ FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



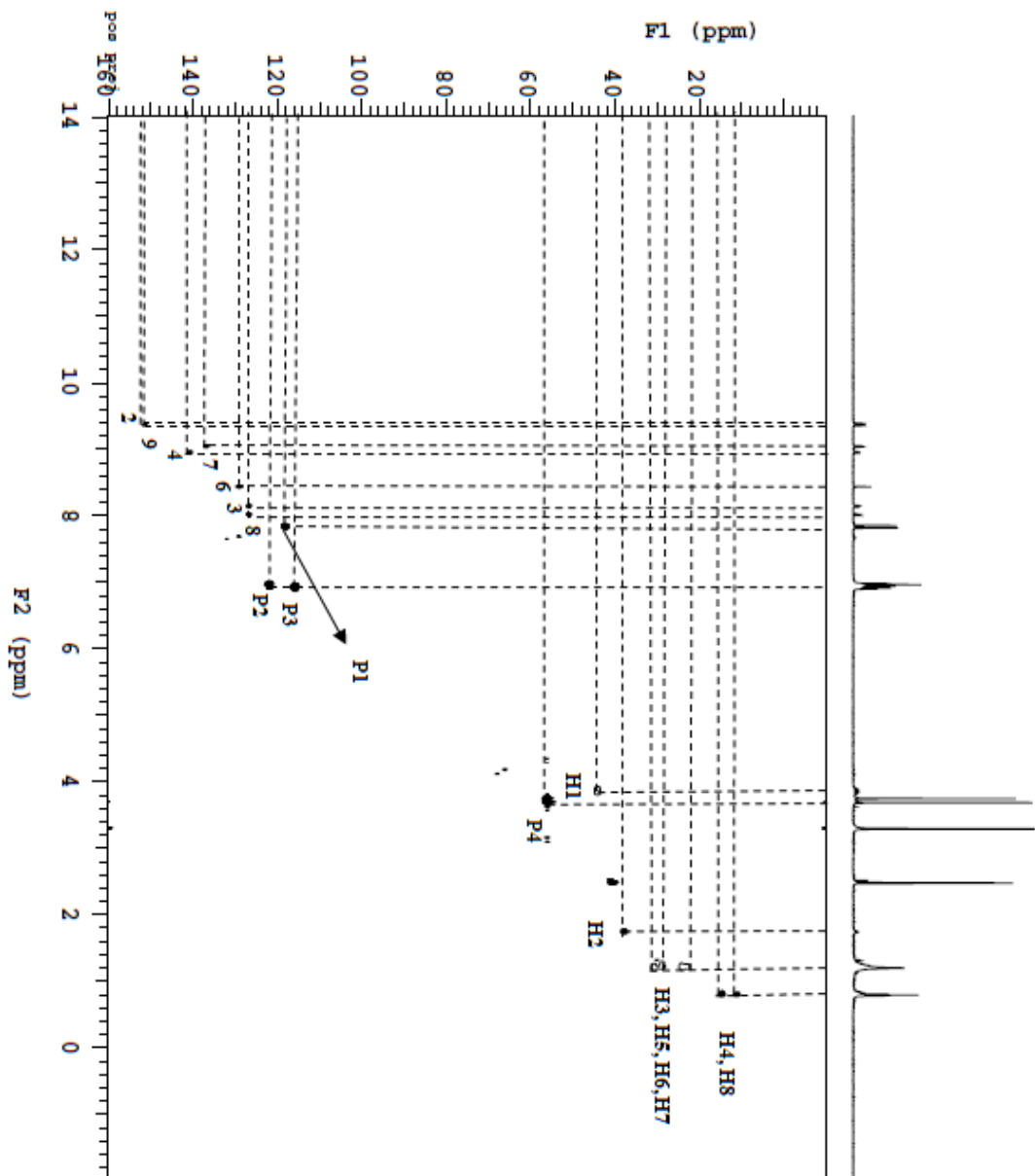
Şekil 5.116 P11-PdCl₂ ^1H NMR spektrumu.



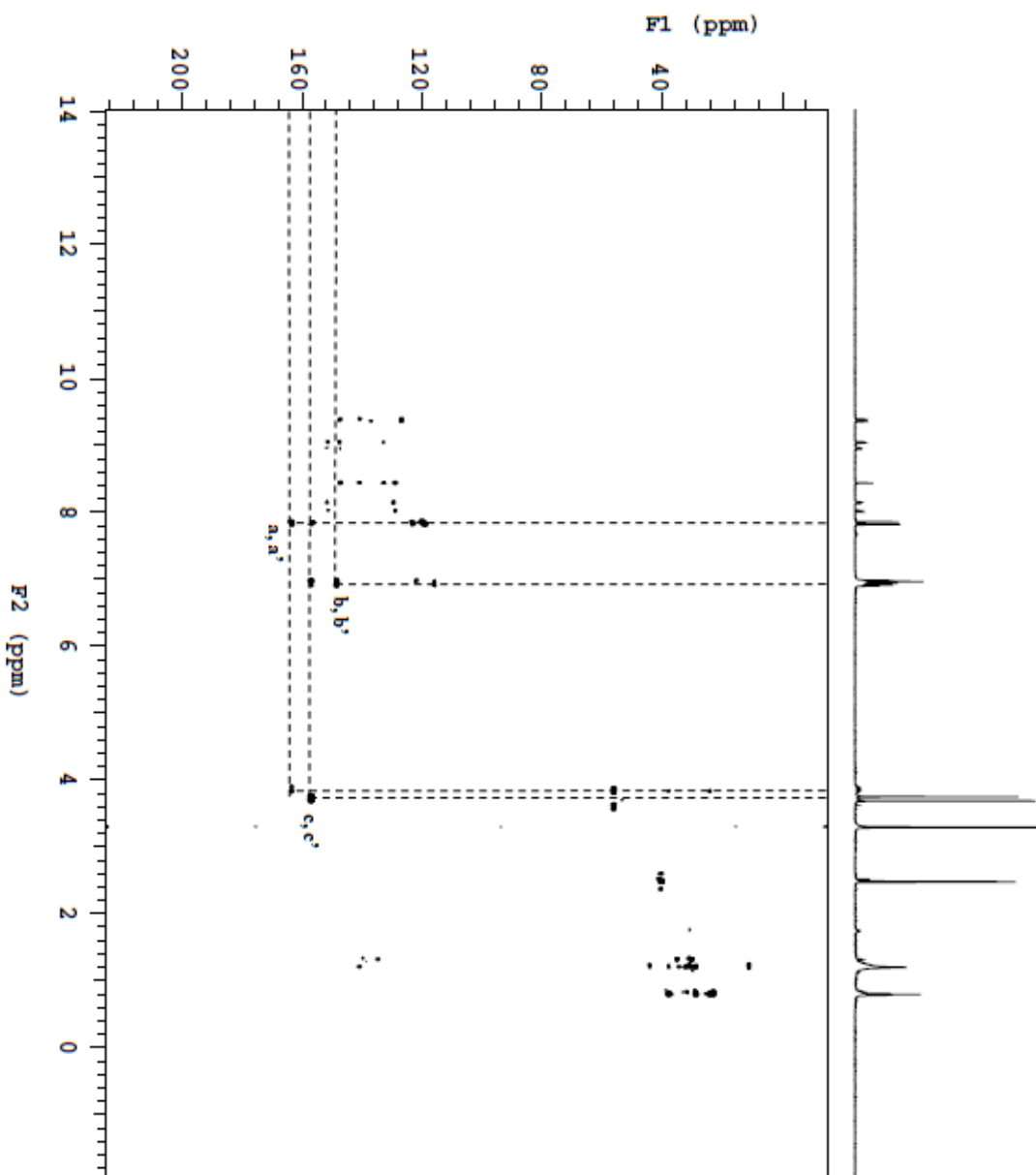
Şekil 5.117 P11-PdCl₂ ^1H - ^1H COSY NMR spektrumu.



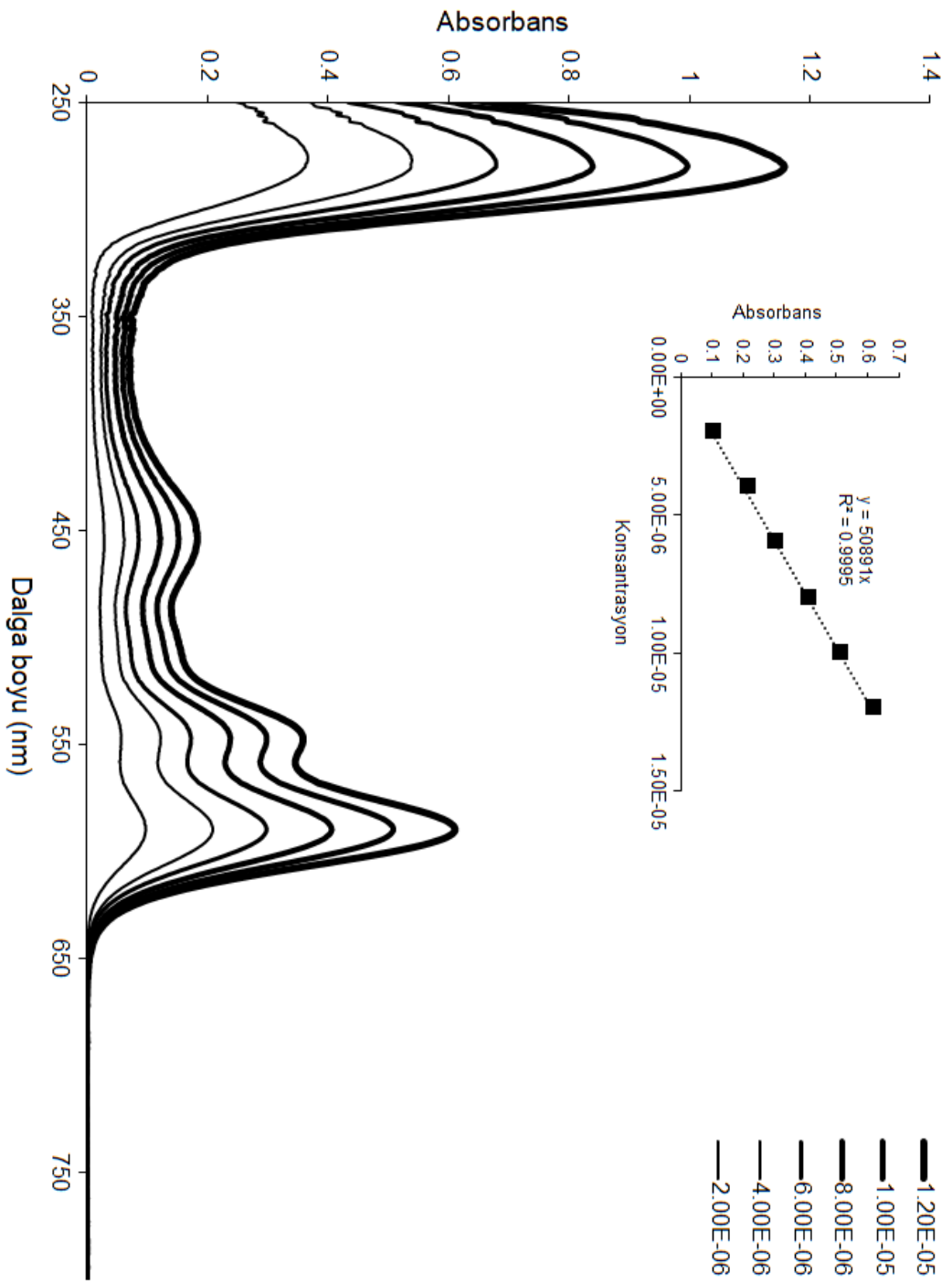
Şekil 5.118 P11-PdCl₂ ^{13}C DEPT NMR spektrumu.



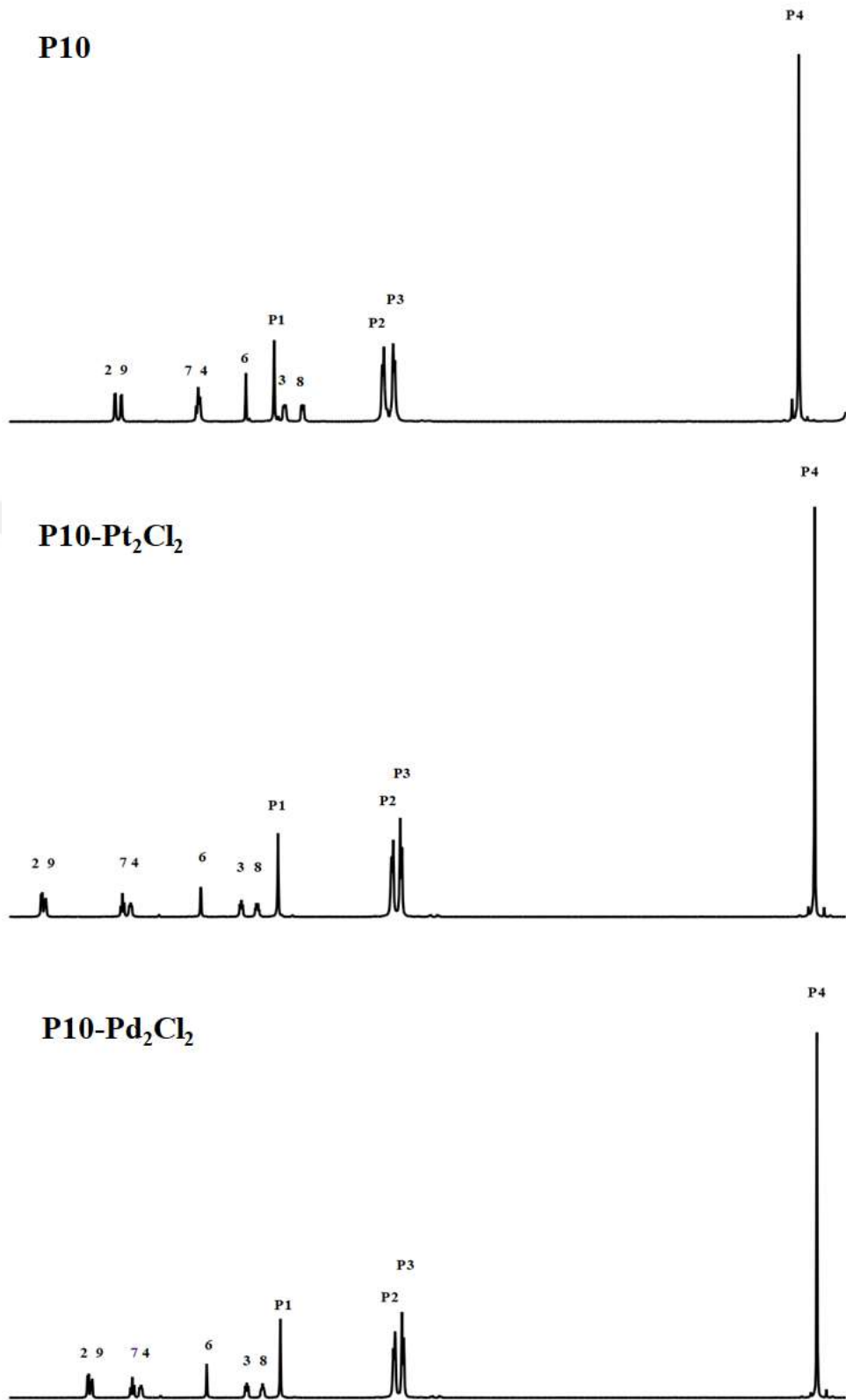
Sekil 5.119 P11-PdCl₂ ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu.



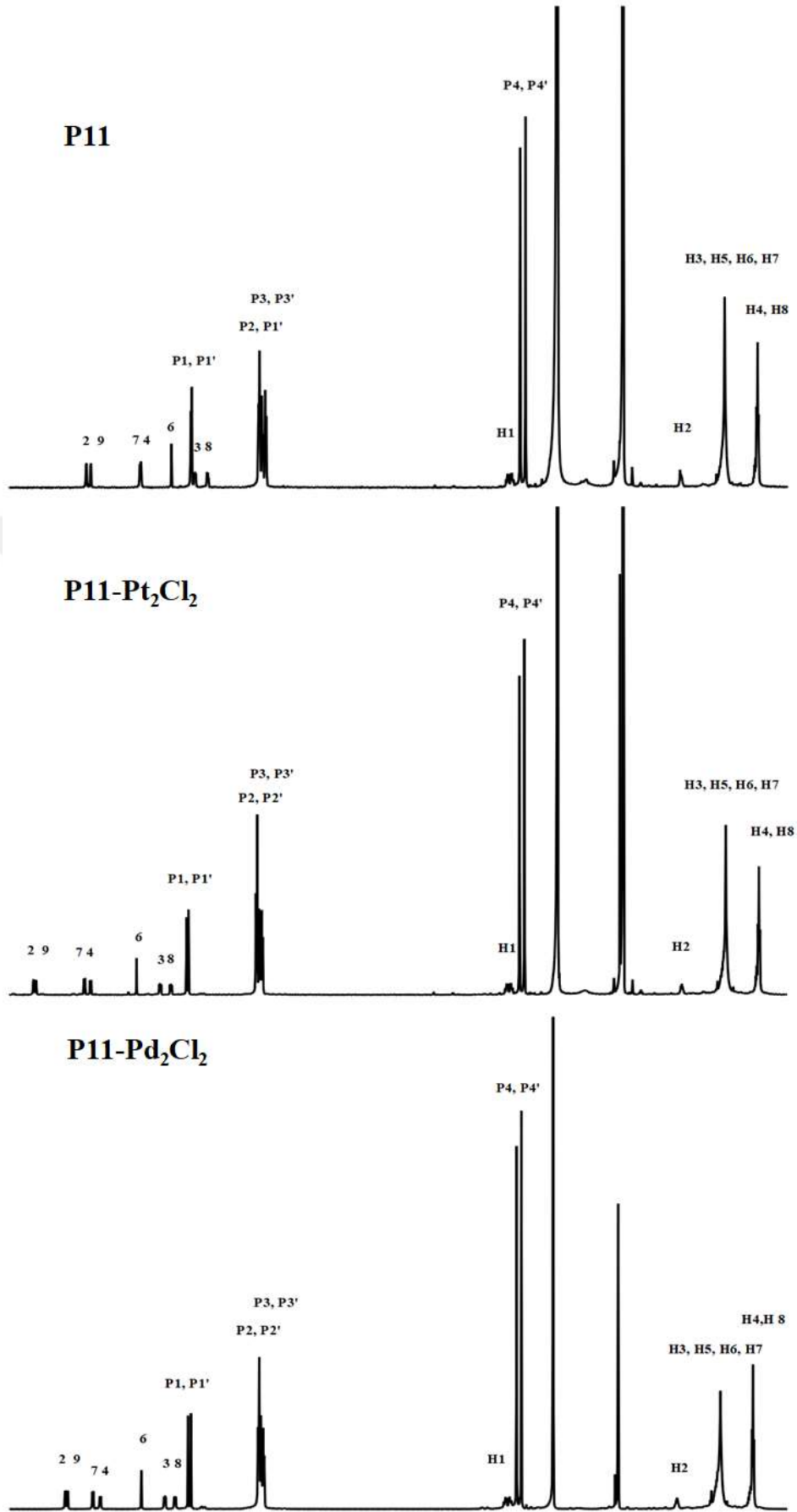
Şekil 5.120 P11-PdCl₂ ¹H-¹³C HMBC NMR spektrumu.



Şekil 5.121 P11-PdCl₂ UV/Vis spektrumu (DMSO) ($0,2-1,2 \times 10^{-5}$ M).



Şekil 5.122 P10, P10-PtCl₂ ve P10-PdCl₂ karşılaştırmalı ¹H NMR spektrumu.



Şekil 5.123 P11, P11-PtCl₂ ve P11-PdCl₂ karşılaştırmalı ^1H NMR spektrumu.

Çizelge 5.5 P10, P10-PtCl₂, P10-PdCl₂, P11, P11-PtCl₂ ve P11-PdCl₂ ¹H NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

Proton	P10	P10-PtCl ₂	P10-PdCl ₂	P11	P11-PtCl ₂	P11-PdCl ₂
	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz	δ_H, J in Hz
H _{p1}	7,95 (s, 4H)	7,90 (s, 4H)	7,90 (s, 4H)	7,85 (s, 2H)	7,86 (s, 2H)	7,85 (s, 2H)
H _{p1'}	-	-	-	7,84 (s, 2H)	7,84 (s, 2H)	7,82 (s, 2H)
H _{p2}	7,08 (d, $J=8,20, 8H$)	7,01 (d, $J=8,61, 8H$)	7,01 (d, $J=8,33, 8H$)	7,00 (m, 8H)	7,01 (m, 8H)	6,98 (m, 8H)
H _{p2'}	-	-	-			
H _{p3}	6,99 (d, $J=8,08, 8H$)	6,94 (d, $J=8,66, 8H$)	6,94 (d, $J=8,63, 8H$)	6,95 (m, 8H)	6,95 (m, 8H)	6,93 (m, 8H)
H _{p3'}	-	-	-			
H _{p4}	3,75 (s, 12H)	3,70 (s, 12H)	3,71 (s, 12H)	3,76 (s, 6H)	3,76 (s, 6H)	3,75 (s, 6H)
H _{p4'}	-	-	-	3,69 (s, 6H)	3,70 (s, 6H)	3,69 (s, 6H)
H ₂	9,22 (d, $J=3,85, 2H$)	9,76 (d, $J=3,96, 2H$)	9,41 (d, $J=5,29, 2H$)	9,16 (d, $J=3,89, 1H$)	9,75 (d, $J=5,53, 1H$)	9,39 (d, $J=5,27, 1H$)
H ₃	7,86 (t, $J=4,18, 2H$)	8,19 (t, $J=6,74, 2H$)	8,16 (t, $J=6,71, 2H$)	7,80 (dd, $J=4,08, 1H$)	8,19 (dd, $J=5,59, 1H$)	8,14 (dd, $J=5,52, 1H$)
H ₄	8,54 (m, 2H)	9,06 (t, $J=6,19, 2H$)	8,99 (t, $J=6,08, 2H$)	8,47 (m, 1H)	9,05 (d, $J=8,17, 1H$)	8,96 (d, $J=8,15, 1H$)
H ₆	8,17 (s, 2H)	8,51 (s, 2H)	8,48 (s, 2H)	8,09 (s, 1H)	8,48 (s, 1H)	8,44 (s, 1H)
H ₇	8,57 (m, 2H)	9,12 (t, $J=8,18, 2H$)	9,06 (t, $J=8,91, 2H$)	8,49 (m, 8H)	9,13 (d, $J=8,53, 1H$)	9,05 (d, $J=8,47, 1H$)
H ₈	7,72 (t, $J=4,34, 2H$)	8,07 (t, $J=4,80, 2H$)	8,04 (t, $J=4,39, 2H$)	7,64 (dd, $J=4,11, 1H$)	8,07 (dd, $J=5,55, 1H$)	8,02 (dd, $J=5,39, 1H$)
H ₉	9,17 (d, $J=3,71, 2H$)	9,73 (d, $J=5,37, 2H$)	9,38 (d, $J=4,70, 2H$)	9,10 (d, $J=4,07, 1H$)	9,73 (d, $J=5,52, 1H$)	9,36 (d, $J=5,13, 1H$)
H _{m1}	-	-	-	3,87 (m, 2H)	3,89 (m, 2H)	3,84 (m, 2H)
H _{m2}	-	-	-	1,75 (m, 1H)	1,75 (m, 1H)	1,74 (m, 1H)
H _{m3,m5,m6,m7}	-	-	-	1,21 (m, 8H)	1,21 (m, 8H)	1,20 (m, 8H)
H _{m4,m8}	-	-	-	0,80 (m, 6H)	0,80 (m, 6H)	0,79 (m, 6H)

Çizelge 5.6 P10, P10-PtCl₂, P10-PdCl₂, P11, P11-PtCl₂ ve P11-PdCl₂ ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

Karbon	P10			P11		
	δc	δc	δc	δc	δc	δc
C _{P1}	118,146	118,154	118,138	118,153	118,176	118,169
C _{P1'}	-	-	-	117,992	117,969	117,969
C _{P2}	121,824	121,755	121,755	121,908	121,901	121,901
C _{P2'}	-	-	-	121,770	121,694	121,694
C _{P3}	115,824	115,855	115,855	115,793	115,770	115,770
C _{P3'}	-	-	-	115,755	115,770	115,770
C _{P4}	55,931	55,954	55,954	55,945	55,953	55,953
C _{P4'}	-	-	-	55,907	55,922	55,914
C _A	163,602	163,602	163,595	163,564	163,580	163,564
C _{A'}	-	-	-	163,342	163,304	163,304
C _B	148,384	148,322	148,322	148,369	148,346	148,346
C _{B'}	-	-	-	148,323	148,277	148,277
C _C	156,874	156,897	156,897	156,875	156,882	156,882
C _{C'}	-	-	-	156,798	156,798	156,798
C ₂	151,357	150,407	151,617	151,334	150,369	151,587
C ₃	124,023	127,104	126,790	124,182	127,073	126,759
C ₄	136,943	140,192	140,728	136,912	140,169	140,698
C ₆	127,962	129,165	129,089	127,916	129,096	129,020
C ₇	132,468	136,322	136,828	132,437	136,330	136,821
C ₈	124,223	127,104	126,790	124,000	127,073	126,759
C ₉	150,721	150,146	151,288	150,698	150,124	151,265
C _{H1}	-	-	-	43,998	43,983	43,983
C _{H2}	-	-	-	37,653	37,638	37,638
C _{H3} , C _{H5} , C _{H6} , C _{H7}	-	-	-	22,825, 23,937, 28,573, 30,588,	22,818, 23,929, 28,565, 30,580	22,818, 23,929, 28,565, 30,580
C _{H4} , C _{H8}	-	-	-	10,871, 14,358	10,863, 14,350	10,863, 14,350

Çizelge 5.7 P10, P10-PtCl₂, P10-PdCl₂, P11, P11-PtCl₂ ve P11-PdCl₂ UV/Vis maksimum absorpsiyon ve floresans emisyon değerleri (1.2 × 10⁻⁵ M) (DMSO, 25 °C).

Molekül formülü	λ_{max} , nm (log ϵ)	λ_{em} , nm ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ nm)
P10	590 (4.72)	620
P10-PtCl₂	593 (4.79)	624
P10-PdCl₂	593 (4.70)	623.5
P11	588 (4.71)	617.5
P11-PtCl₂	590 (4.64)	617.5
P11-PdCl₂	590 (4.70)	617.5

KAYNAKLAR

- [1] **Büyükeksi S I, Orman E B, Şengül A, Altındal A, Özkaya A R** (2017) Electrochemical and photovoltaic studies on water soluble triads: Metallosupramolecular self-assembly of ditopic bis (imidazole) perylene diimide with platinum (II)-, and palladium (II)-2, 2': 6', 2''-terpyridyl complex ions. *Dyes and Pigments*, 144: 190-202.
- [2] **Büyükeksi S I, Şengül A, Erdonmez S, Altındal A, Orman E B, Ozkaya A R** (2018) Spectroscopic, electrochemical and photovoltaic properties of Pt(ii) and Pd(ii) complexes of a chelating 1,10-phenanthroline appended perylene diimide. *Dalton Transactions*, 47 (8): 2549-2560.
- [3] **Büyükeksi S I, Karatay A, Acar N, Kucukoz B, Elmali A, Şengül A** (2018) Syntheses and studies of electron/energy transfer of new dyads based on an unsymmetrical perylene diimide incorporating chelating 1,10-phenanthroline and its corresponding square-planar complexes with dichloroplatinum(II) and dichloropalladium(II). *Dalton Transactions*, 47 (22): 7422-7430.
- [4] **Schmidt C D, Hirsch A** (2010) Water-Soluble Perylene Dyes. *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*: 283-304.
- [5] **Scholl R, Seer C, Weitzenböck R** (1910) Perylen, ein hoch kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoff C₂₀H₁₂. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 43 (2): 2202-2209.
- [6] **Huang C, Barlow S, Marder S R** (2011) Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics. *The Journal of Organic Chemistry*, 76 (8): 2386-2407.
- [7] **Herbst W, Hunger K** (1997) *Industrial organic pigments*. Second revised edition ed: Weinheim.
- [8] **Kardos M** (1913) German Patent, DE 276956, *German Patent, DE*, 276357.
- [9] **Kazmaier P M, Hoffmann R** (1994) A theoretical study of crystallochromy. Quantum interference effects in the spectra of perylene pigments. *Journal of the American Chemical Society*, 116 (21): 9684-9691.
- [10] **Würthner F, Stepanenko V, Chen Z, Saha-Möller C R, Kocher N, Stalke D** (2004) Preparation and characterization of regioisomerically pure 1, 7-disubstituted perylene bisimide dyes. *The Journal of Organic Chemistry*, 69 (23): 7933-7939.
- [11] **Nakazono S, Imazaki Y, Yoo H, Yang J, Sasamori T, Tokitoh N, Cedric T, Kageyama H, Kim D, Shinokubo H** (2009) Regioselective Ru-catalyzed direct 2, 5, 8, 11-alkylation of perylene bisimides. *Chemistry-A European Journal*, 15 (31): 7530-7533.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [12] Nakazono S, Easwaramoorthi S, Kim D, Shinokubo H, Osuka A (2009) Synthesis of Arylated Perylene Bisimides through C–H Bond Cleavage under Ruthenium Catalysis. *Organic Letters*, 11 (23): 5426-5429.
- [13] Langhals H (1995) Cyclic carboxylic imide structures as structure elements of high stability. Novel developments in perylene dye chemistry. *Heterocycles*, 1 (40): 477-500.
- [14] Robb M J, Newton B, Fors B P, Hawker C J (2014) One-Step Synthesis of Unsymmetrical N-Alkyl-N'-aryl Perylene Diimides. *The Journal of Organic Chemistry*, 79 (13): 6360-6365.
- [15] Würthner F (2004) Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chemical Communications*, (14): 1564-1579.
- [16] Nagao Y (1997) Synthesis and properties of perylene pigments. *Progress in Organic Coatings*, 31 (1-2): 43-49.
- [17] Böhm A, Arms H, Henning G, Blaschka P, AG B (1997) German Pat. DE 19547209 A1, 1997. *Chem Abstr*, 127: 96569g.
- [18] Qu J, Kohl C, Pottke M, Müllen K (2004) Ionic Perylenetetra-carboxydiimides: Highly Fluorescent and Water-Soluble Dyes for Biolabeling. *Angewandte Chemie*, 116 (12): 1554-1557.
- [19] Panda D K, Goodson F S, Ray S, Lowell R, Saha S (2012) Multichromophoric dye-sensitized solar cells based on supramolecular zinc-porphyrin... perylene-imide dyads. *Chemical Communications*, 48 (70): 8775-8777.
- [20] Tuccitto N, Delfanti I, Torrisi V, Scandola F, Chiorboli C, Stepanenko V, Würthner F, Licciardello A (2009) Supramolecular self-assembled multilayers of terpyridine-functionalized perylene bisimide metal complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (20): 4033-4038.
- [21] Planells M, Céspedes-Guirao F J, Forneli A, Sastre-Santos Á, Fernández-Lázaro F, Palomares E (2008) Interfacial photo-induced charge transfer reactions in perylene imide dye sensitised solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 18 (47): 5802-5808.
- [22] Würthner F, Thalacker C, Diele S, Tschierske C (2001) Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes. *Chemistry–A European Journal*, 7 (10): 2245-2253.
- [23] Jiménez Á J, Spänig F, Rodríguez-Morgade M S, Ohkubo K, Fukuzumi S, Guldi D M, Torres T (2007) A Tightly Coupled Bis (zinc (II) phthalocyanine)–Perylenediimide Ensemble To Yield Long-Lived Radical Ion Pair States. *Organic Letters*, 9 (13): 2481-2484.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [24] **Zhao Y, Wasielewski M R** (1999) 3, 4: 9, 10-Perylenebis (dicarboximide) chromophores that function as both electron donors and acceptors. *Tetrahedron Letters*, 40 (39): 7047-7050.
- [25] **Ahrens M J, Fuller M J, 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.
- [26] **Schmidt R, Ling M M, Oh J H, Winkler M, Könemann M, Bao Z, Würthner F** (2007) Core-Fluorinated Perylene Bisimide Dyes: Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors with Exceptionally High On-to-Off Current Ratios. *Advanced Materials*, 19 (21): 3692-3695.
- [27] **Chen H, Ling M, Mo X, Shi M, Wang M, Bao Z** (2007) Air stable n-channel organic semiconductors for thin film transistors based on fluorinated derivatives of perylene diimides. *Chemistry of Materials*, 19 (4): 816-824.
- [28] **Jones B A, Facchetti A, Wasielewski M R, Marks T J** (2007) Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of n-type charge transport. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (49): 15259-15278.
- [29] **Jones B A, Ahrens M J, Yoon M H, Facchetti A, Marks T J, Wasielewski M R** (2004) High-Mobility Air-Stable n-Type Semiconductors with Processing Versatility: Dicyanoperylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximides). *Angewandte Chemie*, 116 (46): 6523-6526.
- [30] **Sivamurugan V, Kazlauskas K, Jursenas S, Gruodis A, Simokaitiene J, Grazulevicius J, Valiyaveetil S** (2010) Synthesis and photophysical properties of glass-forming bay-substituted perylenediimide derivatives. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114 (5): 1782-1789.
- [31] **An Z, Odom S A, Kelley R F, Huang C, Zhang X, Barlow S, Padilha L A, Fu J, Webster S, Hagan D J** (2009) Synthesis and Photophysical Properties of Donor-and Acceptor-Substituted 1, 7-Bis (arylalkynyl) perylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximide) s. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113 (19): 5585-5593.
- [32] **Rajaram S, Armstrong P B, Kim B J, Fréchet J M** (2009) Effect of addition of a diblock copolymer on blend morphology and performance of poly (3-hexylthiophene): perylene diimide solar cells. *Chemistry of Materials*, 21 (9): 1775-1777.
- [33] **Tan Z a, Zhou E, Zhan X, Wang X, Li Y, Barlow S, Marder S R** (2008) Efficient all-polymer solar cells based on blend of tris (thienylenevinylene)-substituted polythiophene and poly [perylene diimide-alt-bis (dithienothiophene)]. *Applied Physics Letters*, 93 (7): 307.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [34] **Zhan X, Tan Z a, Domercq B, An Z, Zhang X, Barlow S, Li Y, Zhu D, Kippelen B, Marder S R** (2007) A high-mobility electron-transport polymer with broad absorption and its use in field-effect transistors and all-polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (23): 7246-7247.
- [35] **Zhan X, Tan Z a, Zhou E, Li Y, Misra R, Grant A, Domercq B, Zhang X-H, An Z, Zhang X** (2009) Copolymers of perylene diimide with dithienothiophene and dithienopyrrole as electron-transport materials for all-polymer solar cells and field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (32): 5794-5803.
- [36] **Lemmetyinen H, Tkachenko N V, Efimov A, Niemi M** (2011) Photoinduced intra- and intermolecular electron transfer in solutions and in solid organized molecular assemblies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2): 397-412.
- [37] **Bottari G, de la Torre G, Guldi D M, Torres T** (2010) Covalent and noncovalent phthalocyanine– carbon nanostructure systems: synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics. *Chemical Reviews*, 110 (11): 6768-6816.
- [38] **Hains A W, Liang Z, Woodhouse M A, Gregg B A** (2010) Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. *Chemical Reviews*, 110 (11): 6689-6735.
- [39] **El-Khouly M E, Ito O, Smith P M, D'Souza F** (2004) Intermolecular and supramolecular photoinduced electron transfer processes of fullerene–porphyrin/phthalocyanine systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5 (1): 79-104.
- [40] **Kaletaş B K, Dobrawa R, Sautter A, Würthner F, Zimine M, De Cola L, Williams R M** (2004) Photoinduced electron and energy transfer processes in a bichromophoric pyrene– perylene bisimide system. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108 (11): 1900-1909.
- [41] **Kelley R F, Shin W S, Rybtchinski B, Sinks L E, Wasielewski M R** (2007) Photoinitiated Charge Transport in Supramolecular Assemblies of a 1, 7, N, N '-Tetrakis (zinc porphyrin)-perylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximide). *Journal of the American Chemical Society*, 129 (11): 3173-3181.
- [42] **Langhals H, Obermeier A, Floredo Y, Zanelli A, Flamigni L** (2009) Light-Driven Charge Separation in Isoxazolidine–Perylene Bisimide Dyads. *Chemistry-A European Journal*, 15 (46): 12733-12744.
- [43] **Rodriguez-Morgade M S, Torres T, Atienza-Castellanos C, Guldi D M** (2006) Supramolecular Bis (rutheniumphthalocyanine)– Perylenediimide Ensembles: Simple Complexation as a Powerful Tool toward Long-Lived Radical Ion Pair States. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (47): 15145-15154.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [44] **Shoae S, Clarke T M, Huang C, Barlow S, Marder S R, Heeney M, McCulloch I, Durrant J R** (2010) Acceptor energy level control of charge photogeneration in organic donor/acceptor blends. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (37): 12919-12926.
- [45] **Shibano Y, Umeyama T, Matano Y, Tkachenko N V, Lemmetyinen H, Araki Y, Ito O, Imahori H** (2007) Large reorganization energy of pyrrolidine-substituted perylenediimide in electron transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (16): 6133-6142.
- [46] **Shibano Y, Umeyama T, Matano Y, Tkachenko N V, Lemmetyinen H, Imahori H** (2006) Synthesis and photophysical properties of electron-rich perylenediimide-fullerene dyad. *Organic Letters*, 8 (20): 4425-4428.
- [47] **Whitesides G M, Boncheva M** (2002) Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99 (8): 4769-4774.
- [48] **Sautter A, Kaletas B K, Schmid D G, Dobrawa R, Zimine M, Jung G, van Stokkum I H, De Cola L, Williams R M, Würthner F** (2005) Ultrafast energy-electron transfer cascade in a multichromophoric light-harvesting molecular square. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (18): 6719-6729.
- [49] **Dobrawa R, Würthner F** (2002) Photoluminescent supramolecular polymers: metal-ion directed polymerization of terpyridine-functionalized perylene bisimide dyes. *Chemical Communications*, (17): 1878-1879.
- [50] **Würthner F, Thalacker C, Sautter A** (1999) Hierarchical organization of functional perylene chromophores to mesoscopic superstructures by hydrogen bonding and π - π interactions. *Advanced Materials*, 11 (9): 754-758.
- [51] **Jung B J, Tremblay N J, Yeh M-L, Katz H E** (2010) Molecular design and synthetic approaches to electron-transporting organic transistor semiconductors. *Chemistry of Materials*, 23 (3): 568-582.
- [52] **Lindner S M, Kaufmann N, Thelakkat M** (2007) Nanostructured semiconductor block copolymers: π - π Stacking, optical and electrochemical properties. *Organic Electronics*, 8 (1): 69-75.
- [53] **Zhan X, Facchetti A, Barlow S, Marks T J, Ratner M A, Wasielewski M R, Marder S R** (2011) Rylene and related diimides for organic electronics. *Advanced Materials*, 23 (2): 268-284.
- [54] **Anthony J E** (2010) Small-molecule, nonfullerene acceptors for polymer bulk heterojunction organic photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 23 (3): 583-590.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [55] **Schmidt-Mende L, Fechtenkötter A, Müllen K, Moons E, Friend R H, MacKenzie J** (2001) Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 293 (5532): 1119-1122.
- [56] **Gvishi R, Reifeld R, Burshtein Z** (1993) Spectroscopy and laser action of the “red perylimide dye” in various solvents. *Chemical Physics Letters*, 213 (3-4): 338-344.
- [57] **Law K Y** (1993) Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*, 93 (1): 449-486.
- [58] **Sadrai M, Bird G R** (1984) A new laser dye with potential for high stability and a broad band of lasing action: perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid-bis-N, N'(2', 6' xylidyl) diimide. *Optics Communications*, 51 (1): 62-64.
- [59] **Ford W E, Kamat P V** (1987) Photochemistry of 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride dyes. 3. Singlet and triplet excited-state properties of the bis (2, 5-di-tert-butylphenyl) imide derivative. *Journal of Physical Chemistry*, 91 (25): 6373-6380.
- [60] **Costa R D, Cespedes-Guirao F J, Ortí E, Bolink H J, Gierschner J, Fernandez-Lazaro F, Sastre-Santos A** (2009) Efficient deep-red light-emitting electrochemical cells based on a perylenediimide-iridium-complex dyad. *Chemical Communications*, (26): 3886-3888.
- [61] **Ranke P, Bleyl I, Simmerer J, Haarer D, Bacher A, Schmidt H** (1997) Electroluminescence and electron transport in a perylene dye. *Applied Physics Letters*, 71 (10): 1332-1334.
- [62] **Angadi M A, Gosztola D, Wasielewski M R** (1999) Organic light emitting diodes using poly (phenylenevinylene) doped with perylenediimide electron acceptors. *Materials Science and Engineering: B*, 63 (3): 191-194.
- [63] **Belfield K D, Bondar M V, Hernandez F E, Przhonska O V** (2008) Photophysical characterization, two-photon absorption and optical power limiting of two fluorenylperylene diimides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (14): 5618-5622.
- [64] **Kwok E C H, Chan M Y, Wong K M C, Lam W H, Yam V W W** (2010) Functionalized Alkynylplatinum (II) Polypyridyl Complexes for Use as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry-A European Journal*, 16 (40): 12244-12254.
- [65] **Chung C Y-S, Yam V W-W** (2011) Induced Self-Assembly and Förster Resonance Energy Transfer Studies of Alkynylplatinum (II) Terpyridine Complex Through Interaction With Water-Soluble Poly (phenylene ethynylene sulfonate) and the Proof-of-Principle Demonstration of this Two-Component Ensemble for Selective Label-Free Detection of Human Serum Albumin. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (46): 18775-18784.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [66] **Chung C Y-S, Chan K H-Y, Yam V W-W** (2011) "Proof-of-principle" concept for label-free detection of glucose and α -glucosidase activity through the electrostatic assembly of alkynylplatinum (II) terpyridyl complexes. *Chemical Communications*, 47 (7): 2000-2002.
- [67] **Eryazici I, Moorefield C N, Newkome G R** (2008) Square-planar Pd (II), Pt (II), and Au (III) terpyridine complexes: their syntheses, physical properties, supramolecular constructs, and biomedical activities. *Chem Rev*, 108 (6): 1834-1895.
- [68] **Wong K M-C, Tang W-S, Chu B W-K, Zhu N, Yam V W-W** (2004) Synthesis, photophysical properties, and biomolecular labeling studies of luminescent platinum (II)-terpyridyl alkynyl complexes. *Organometallics*, 23 (14): 3459-3465.
- [69] **Ma D-L, Shum T Y-T, Zhang F, Che C-M, Yang M** (2005) Water soluble luminescent platinum terpyridine complexes with glycosylated acetylde and arylacetylde ligands: photoluminescent properties and cytotoxicities. *Chemical Communications*, (37): 4675-4677.
- [70] **Bonacorso H G, Andrighetto R, Frizzo C P, Zanatta N, Martins M A** (2015) Recent Advances in the Chemistry of 1, 10-Phenanthrolines and Their Metal Complex Derivatives: Synthesis and Promising Applications in Medicine, Technology, and Catalysis. *Targets in Heterocyclic Systems*, 19: 1-27.
- [71] **Villar-Garcia I J, Abebe A, Chebude Y** (2012) 1, 10-Phenanthroline ionic liquids exhibiting excellent solubility for metal complexes: Potential solvents for biphasic and supported ionic liquid phase (SILP) catalysis. *Inorganic Chemistry Communications*, 19: 1-3.
- [72] **Assefa Z, Gore S B** (2016) Structural and spectroscopic studies of 2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline cation (DPH) with chloride, triflate and gold dicyanide anions. The role of H-bonding in Molecular recognition and enhancement of π - π stacking. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 30 (2): 231-239.
- [73] **Graf G I, Hastreiter D, da Silva L E, Rebelo R A, Montalban A G, McKillop A** (2002) The synthesis of aromatic diazatriacycles from phenylenediamine-bis (methylene Meldrum's acid) derivatives. *Tetrahedron*, 58 (44): 9095-9100.
- [74] **Ahmed Z, Iftikhar K** (2012) Synthesis, luminescence and NMR studies of lanthanide (III) complexes with hexafluoroacetylacetone and phenanthroline. Part II. *Inorganica Chimica Acta*, 392: 165-176.
- [75] **Yang C, Luo J, Ma J, Zhu D, Miao L, Zhang Y, Liang L, Lu M** (2012) Luminescent properties and CH_3COO^- recognition of europium complexes with different phenanthroline derivatives as second ligands. *Synthetic Metals*, 162 (13-14): 1097-1106.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [76] **Zhang H-G, Tao X-T, Chen K-S, Yuan C-X, Jiang M-H** (2011) Synthesis and photophysical properties of a new two-photon absorbing chromophore containing imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline. *Synthetic Metals*, 161 (3-4): 354-359.
- [77] **Zhao J-F, Chen L, Sun P-J, Hou X-Y, Zhao X-H, Li W-J, Xie L-H, Qian Y, Shi N-E, Lai W-Y** (2011) One-pot synthesis of 2-bromo-4, 5-diazafluoren-9-one via a tandem oxidation–bromination–rearrangement of phenanthroline and its hammer-shaped donor–acceptor organic semiconductors. *Tetrahedron*, 67 (10): 1977-1982.
- [78] **Kellett A, Howe O, O'connor M, McCann M, Creaven B S, McClean S, Kia A F-A, Casey A, Devereux M** (2012) Radical-induced DNA damage by cytotoxic square-planar copper (II) complexes incorporating o-phthalate and 1, 10-phenanthroline or 2, 2'-dipyridyl. *Free Radical Biology and Medicine*, 53 (3): 564-576.
- [79] **Andres P R, Schubert U S** (2004) New functional polymers and materials based on 2, 2': 6', 2''-terpyridine metal complexes. *Advanced Materials*, 16 (13): 1043-1068.
- [80] **Morgan G T, Burstall F H** (1932) 3. Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 20-30.
- [81] **Grätzel M** (2005) Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic Chemistry*, 44 (20): 6841-6851.
- [82] **Adachi M, Murata Y, Takao J, Jiu J, Sakamoto M, Wang F** (2004) Highly efficient dye-sensitized solar cells with a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO₂ nanowires made by the “oriented attachment” mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (45): 14943-14949.
- [83] **Baranoff E, Collin J-P, Flamigni L, Sauvage J-P** (2004) From ruthenium (II) to iridium (III): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes. *Chemical Society Reviews*, 33 (3): 147-155.
- [84] **Baffert C, Romain S, Richardot A, Leprêtre J-C, Lefebvre B, Deronzier A, Collomb M-N** (2005) Electrochemical and chemical formation of [Mn^{IV}O₅(terpy)₄(H₂O)₂]⁶⁺, in relation with the photosystem II oxygen-evolving center model [Mn^{III}₂(IVO₂(terpy)₂(H₂O)₂)₃]⁺. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (39): 13694-13704.
- [85] **Song B, Wang G, Tan M, Yuan J** (2006) A europium (III) complex as an efficient singlet oxygen luminescence probe. *Journal of the American Chemical Society*, 128 (41): 13442-13450.
- [86] **Lo H-S, Yip S-K, Wong K M-C, Zhu N, Yam V W-W** (2006) Selective luminescence chemosensing of potassium ions based on a novel platinum (II) alkynylcalix [4] crown-5 complex. *Organometallics*, 25 (15): 3537-3540.
- [87] **Shunmugam R, Tew G N** (2005) Unique emission from polymer based lanthanide alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (39): 13567-13572.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [88] **Levine L A, Morgan C M, Ohr K, Williams M E** (2005) Tetraplatinated artificial oligopeptides afford high affinity intercalation into dsDNA. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (48): 16764-16765.
- [89] **Karidi K, Garoufis A, Tshipis A, Hadjiliadis N, den Dulk H, Reedijk J** (2005) Synthesis, characterization, in vitro antitumor activity, DNA-binding properties and electronic structure (DFT) of the new complex cis-(Cl, Cl)[Ru II Cl 2 (NO⁺)(terpy)] Cl. *Dalton Transactions*, (7): 1176-1187.
- [90] **Patel R, Singh N, Shukla K, Gundla V, Chauhan U** (2006) Synthesis, characterization and biological activity of ternary copper (II) complexes containing polypyridyl ligands. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63 (1): 21-26.
- [91] **Şengul A** (2004) Crystal and Molecular Structure of the Yellow Form of Chloro (2, 2': 6', 2''-terpyridine) platinum (II) chloride dihydrate, [Pt (terpy) Cl] Cl · 2H₂O. *Turkish Journal of Chemistry*, 28 (5): 667-672.
- [92] **Karkali R, Bugari D** (2000) Synthesis and reactivity of [PdCl (terpy)] Cl. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 131 (8): 819-824.
- [93] **Morgan G T, Burstall F H** (1934) 323. Researches on residual affinity and co-ordination. Part XXXV. 2: 2': 2 ''-Tripyridylplatinum salts. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1498-1500.
- [94] **Maroń A, Szlapa A, Czerwińska K, Malecki J, Krompiec S, Machura B** (2016) Solid-state and solution photoluminescence of platinum (ii) complexes with 4'-substituted terpyridine ligands—structural, spectroscopic and electrochemical studies. *CrystEngComm*, 18 (29): 5528-5536.
- [95] **Vezzu D A, Deaton J C, Jones J S, Bartolotti L, Harris C F, Marchetti A P, Kondakova M, Pike R D, Huo S** (2010) Highly luminescent tetradentate bis-cyclometalated platinum complexes: design, synthesis, structure, photophysics, and electroluminescence application. *Inorganic Chemistry*, 49 (11): 5107-5119.
- [96] **Turner E, Bakken N, Li J** (2013) Cyclometalated platinum complexes with luminescent quantum yields approaching 100%. *Inorganic Chemistry*, 52 (13): 7344-7351.
- [97] **Liu R, Azenkeng A, Zhou D, Li Y, Glusac K D, Sun W** (2013) Tuning photophysical properties and improving nonlinear absorption of Pt (II) diimine complexes with extended π -conjugation in the acetylide ligands. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117 (9): 1907-1917.
- [98] **Zhang B, Li Y, Liu R, Pritchett T M, Azenkeng A, Ugrinov A, Haley J E, Li Z, Hoffmann M R, Sun W** (2012) Synthesis, Structural Characterization, Photophysics, and Broadband Nonlinear Absorption of a Platinum (II) Complex with the 6-(7-Benzothiazol-2'-yl)-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bipyridinyl Ligand. *Chemistry-A European Journal*, 18 (15): 4593-4606.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [99] **Suzuki S, Sugimura R, Kozaki M, Keyaki K, Nozaki K, Ikeda N, Akiyama K, Okada K** (2009) Highly Efficient Photoproduction of Charge-Separated States in Donor–Acceptor-Linked Bis (acetylide) Platinum Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (30): 10374-10375.
- [100] **McGarrah J E, Kim Y-J, Hissler M, Eisenberg R** (2001) Toward a molecular photochemical device: a triad for photoinduced charge separation based on a platinum diimine bis (acetylide) chromophore. *Inorganic Chemistry*, 40 (18): 4510-4511.
- [101] **Wong K M-C, Yam V W-W** (2007) Luminescence platinum (II) terpyridyl complexes— from fundamental studies to sensory functions. *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (17-20): 2477-2488.
- [102] **Würthner F, Sautter A, Schmid D, Weber P J** (2001) Fluorescent and electroactive cyclic assemblies from perylene tetracarboxylic acid bisimide ligands and metal phosphane triflates. *Chemistry—A European Journal*, 7 (4): 894-902.
- [103] **Zhang W, Gan S-Y, Li F-H, Han D-X, Zhang Q-X, Niu L** (2015) pH responding reversible supramolecular self-assembly of water-soluble amino-imidazole-armed perylene diimide dye for biological applications. *RSC Advances*, 5 (3): 2207-2212.
- [104] **Hu Y, Wang K, Zhang Q, Li F, Wu T, Niu L** (2012) Decorated graphene sheets for label-free DNA impedance biosensing. *Biomaterials*, 33 (4): 1097-1106.
- [105] **Santos E R d, Pina J, Venâncio T, Serpa C, Martinho J M, Carlos R M** (2016) Photoinduced Energy and Electron-Transfer Reactions by Polypyridine Ruthenium (II) Complexes Containing a Derivatized Perylene Diimide. *Journal of Physical Chemistry*, 120 (40): 22831-22843.
- [106] **Prusakova V, McCusker C E, Castellano F N** (2012) Ligand-localized triplet-state photophysics in a platinum (II) terpyridyl perylenediimideacetylide. *Inorganic Chemistry*, 51 (15): 8589-8598.
- [107] **Price J H, Williamson A N, Schramm R F, Wayland B B** (1972) Palladium (II) and platinum (II) alkyl sulfoxide complexes. Examples of sulfur-bonded, mixed sulfur-and oxygen-bonded, and totally oxygen-bonded complexes. *Inorganic Chemistry*, 11 (6): 1280-1284.
- [108] **Gillard R D, Sengül A, Oldroyd A** (2001) Dimorphism in a 2, 2', 2''-terpyridyl compound. *Transition Metal Chemistry*, 26 (3): 339-344.
- [109] **Kaiser T E, Stepanenko V, Würthner F** (2009) Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure– Property Relationship, Nucleation– Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (19): 6719-6732.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [110] **Kaskafetou R, Manos M J, Garoufis A** (2013) Synthesis and characterization of platinum (II) oligopyridine-peptide conjugates. *Inorganic Chemistry Communications*, 35: 176-180.
- [111] **Shavaleev N M, Adams H, Weinstein J A** (2007) Platinum (II) imidazo [4, 5-f]-1, 10-phenanthroline chloride and thiolate complexes: Synthesis and crystal structures. *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2): 700-704.

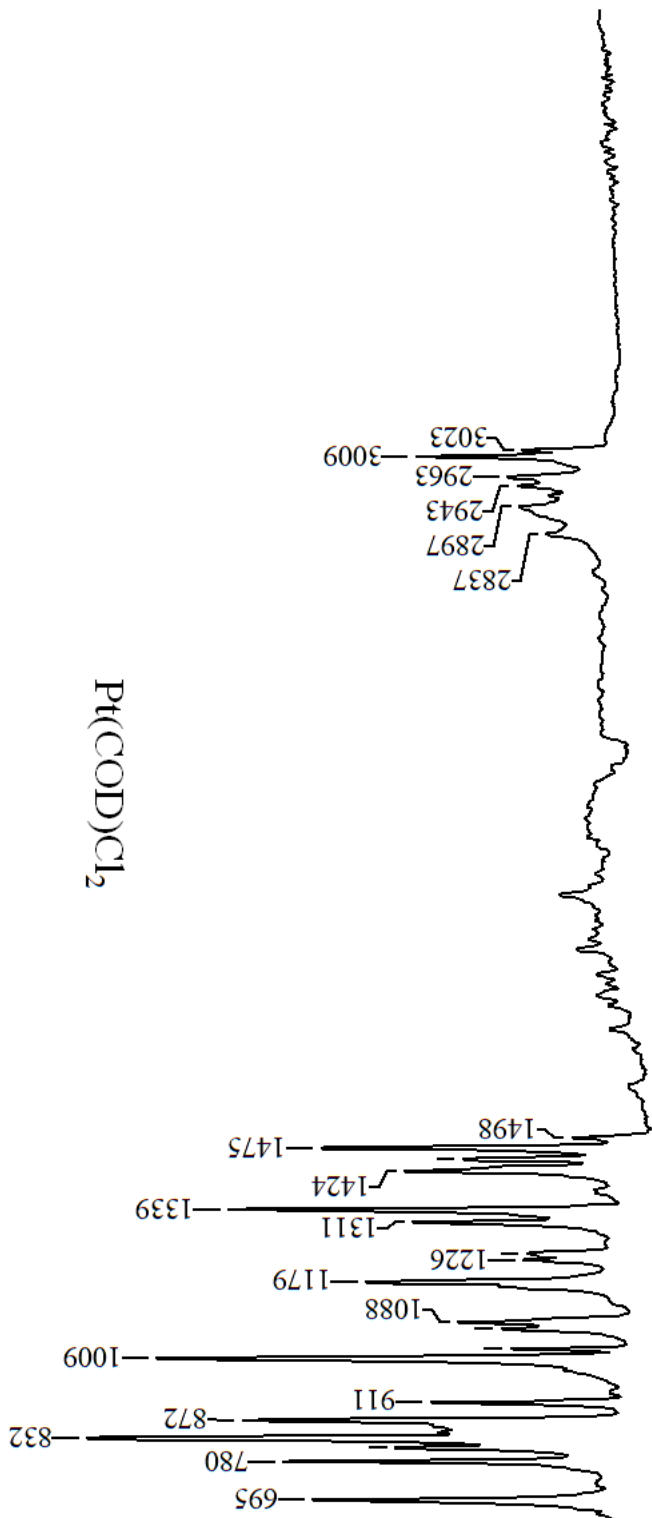




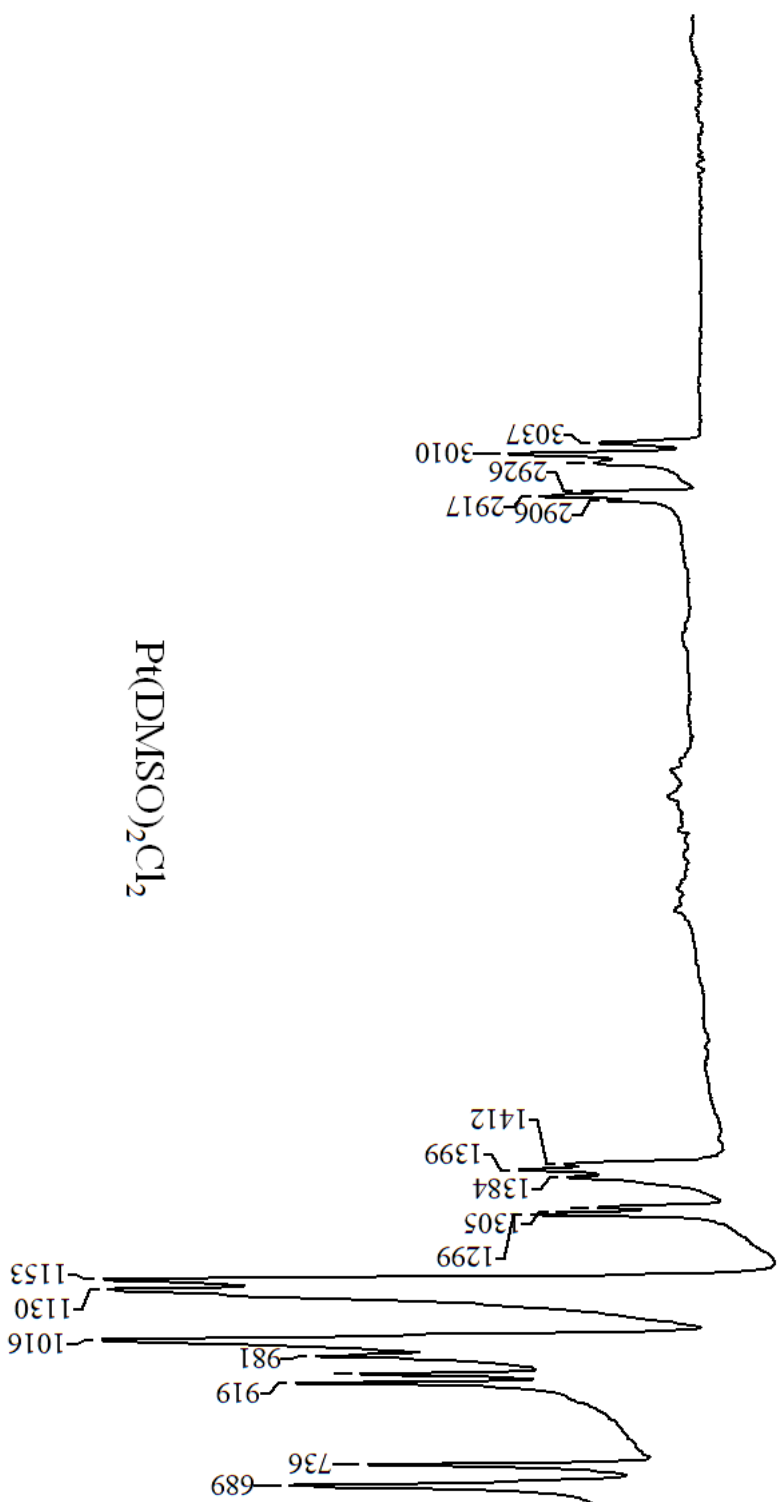
EK AÇIKLAMALAR

EK A: Başlangıç moleküllerinin karakterizasyon spektrumları

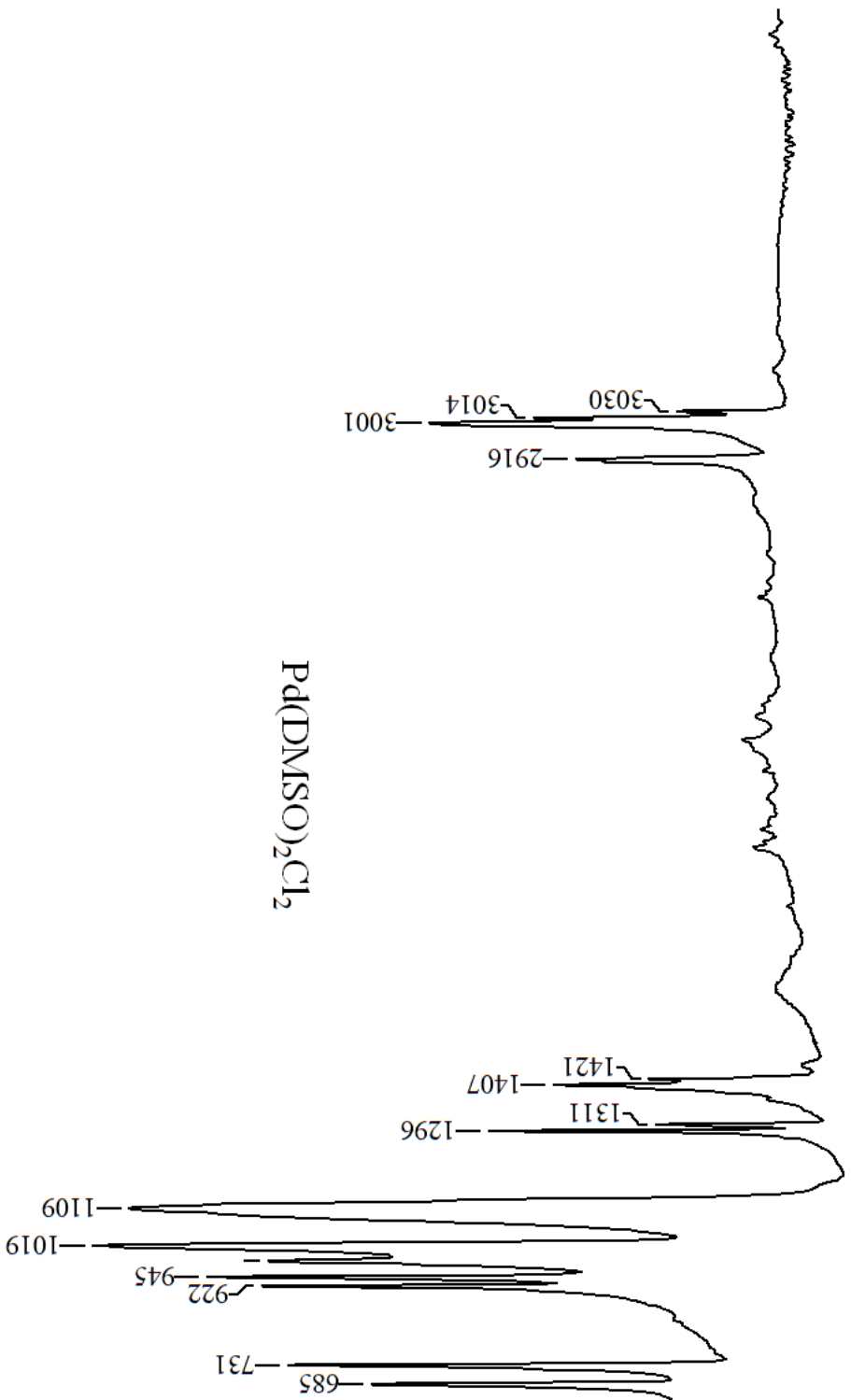




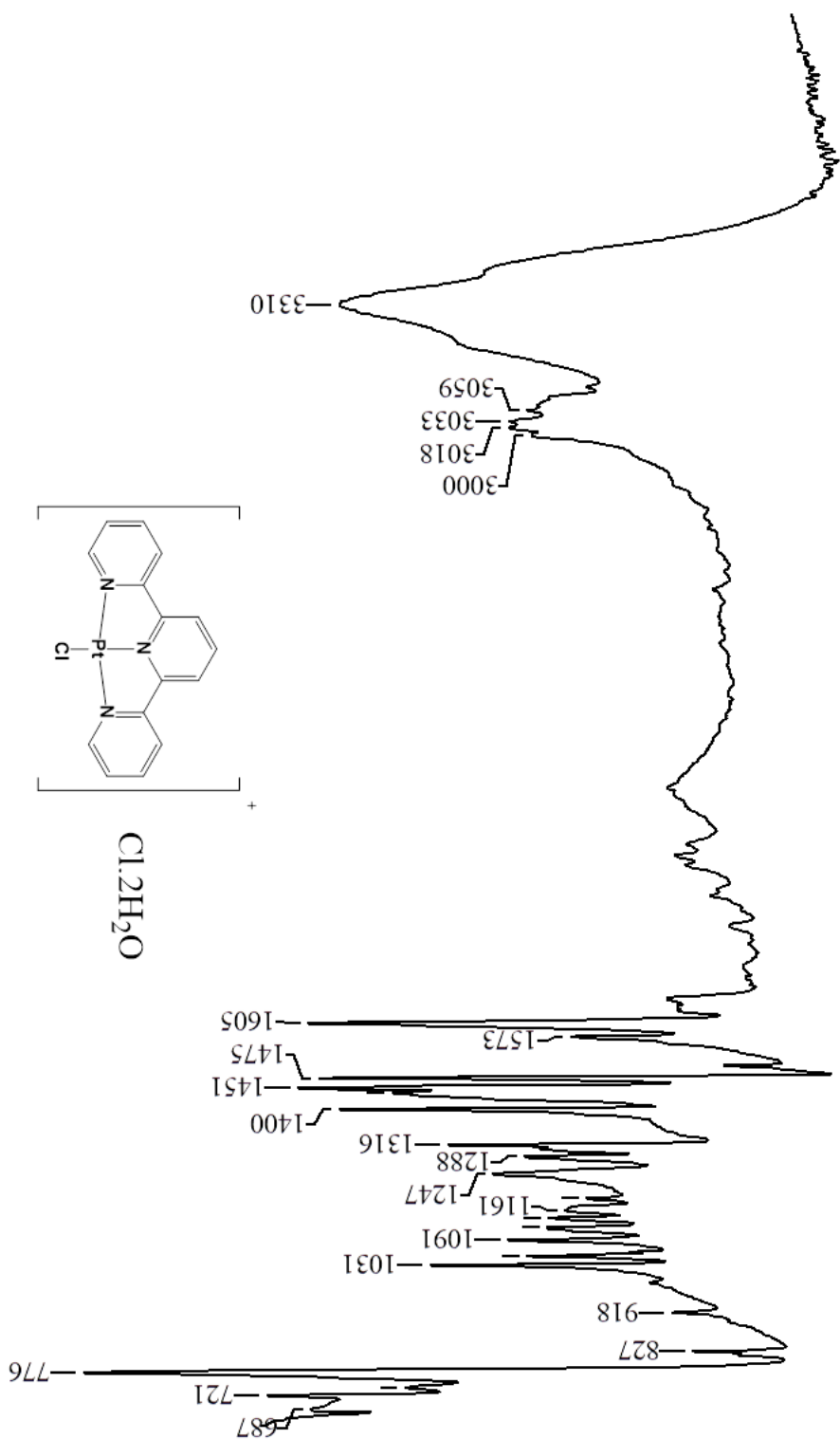
Şekil A.1 $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ FT-IR spektrumu [ATR] / cm^{-1}].



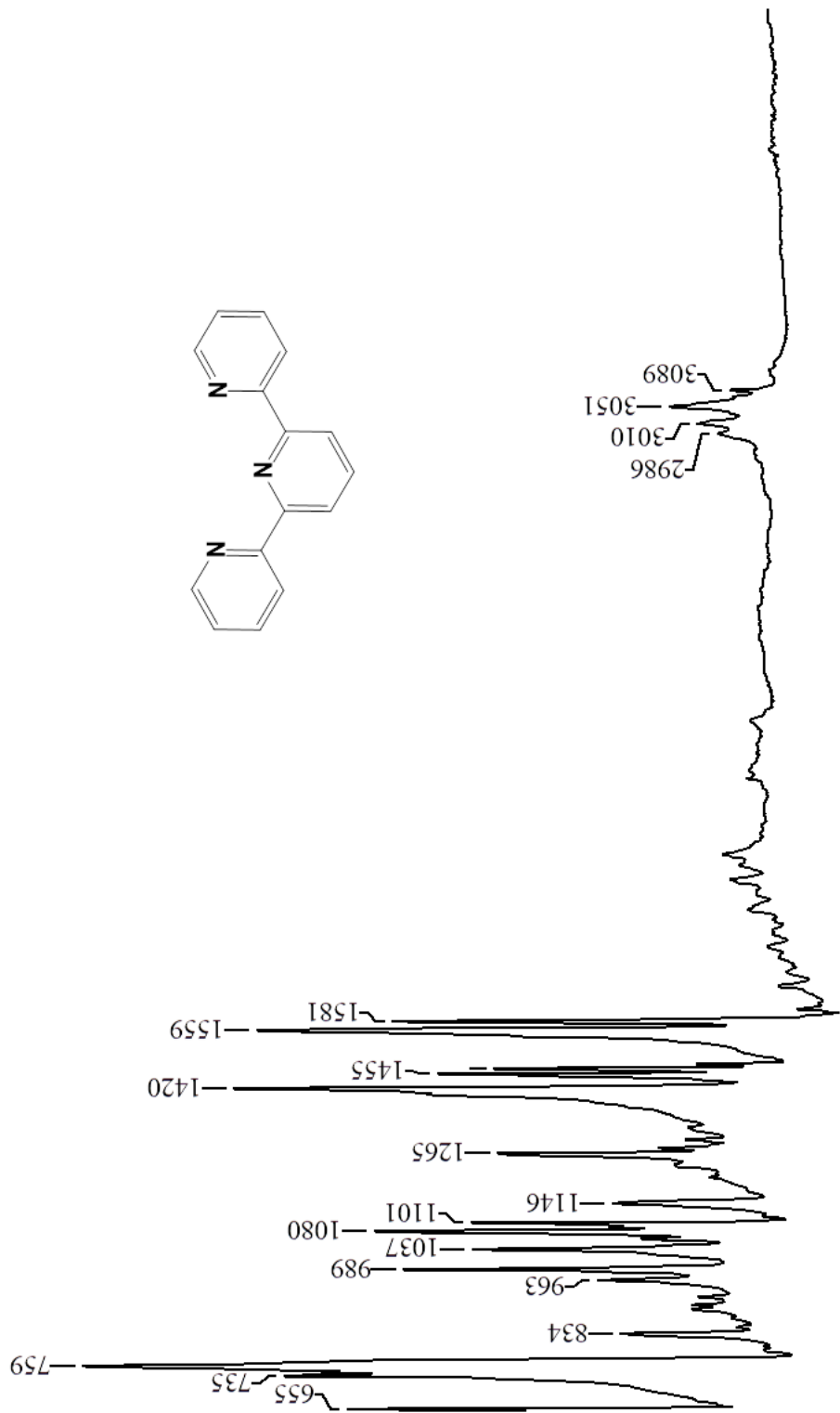
Şekil A.2 Pt(DMSO)₂Cl₂ FT-IR spektrumunu [(ATR) /cm⁻¹].



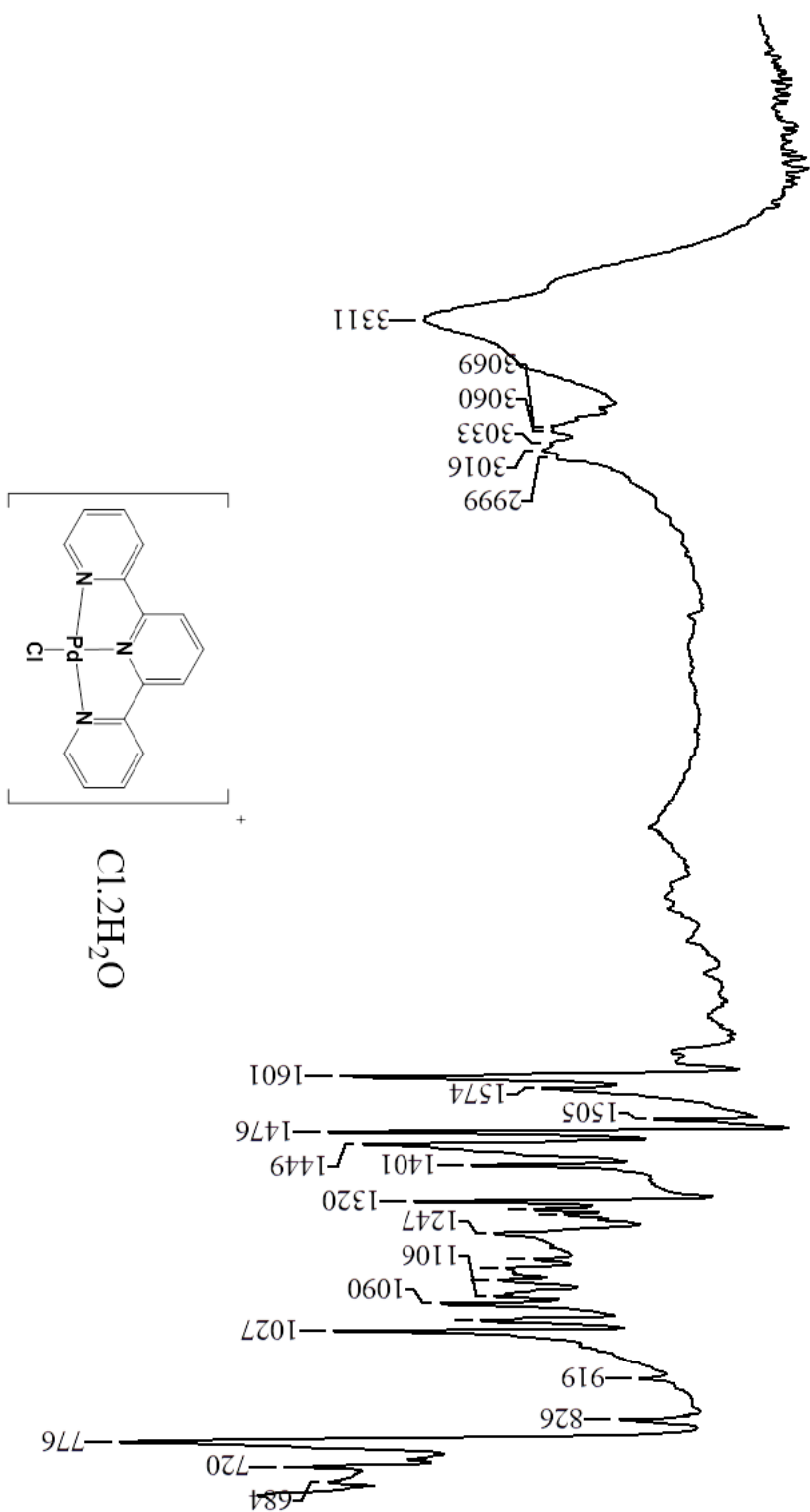
Şekil A.3 $\text{Pd}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ FT-IR spektrumu [(ATR) cm^{-1}].



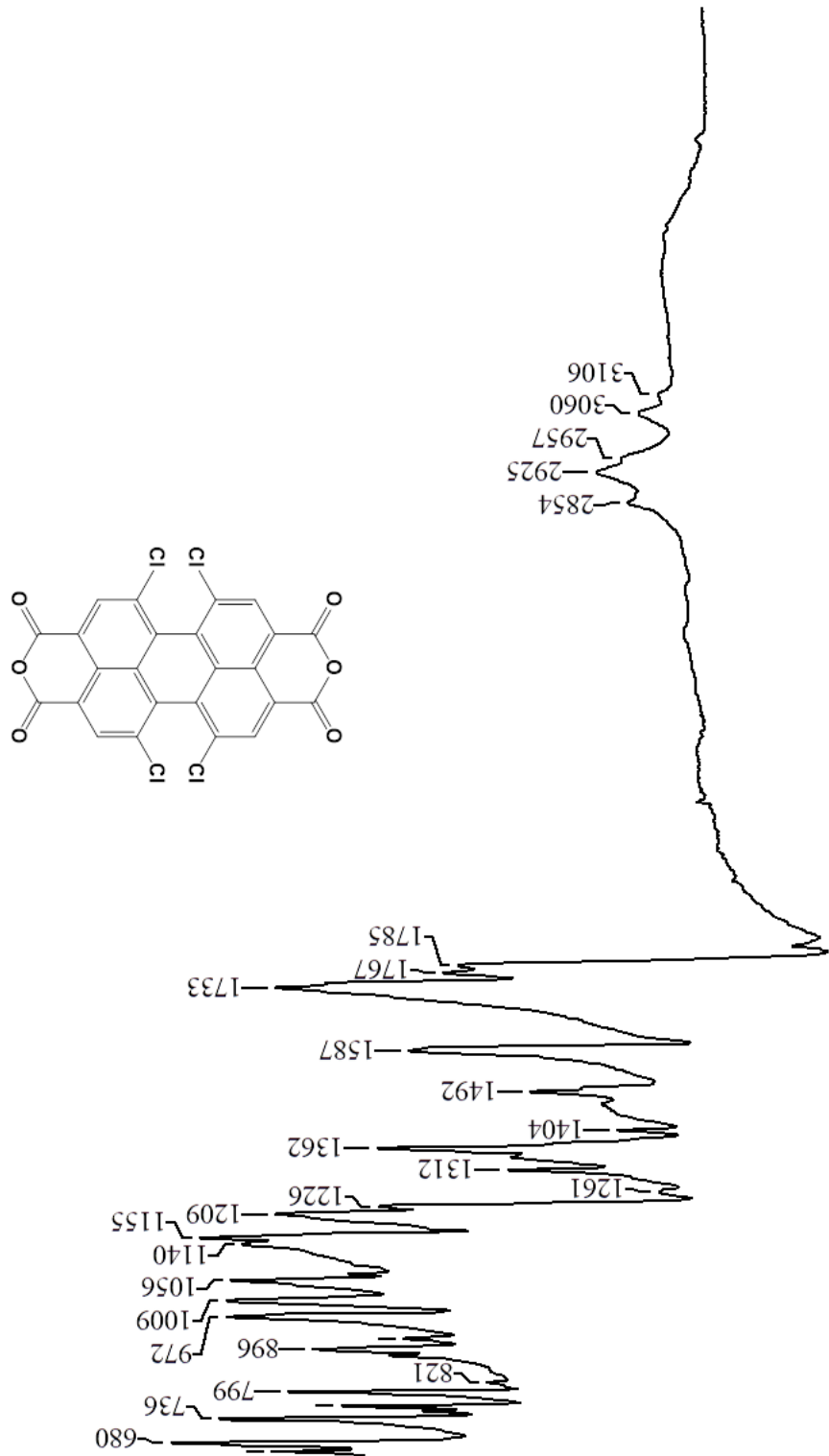
Şekil A.4 Pt(tpy)Cl FT-IR spektrumunu [(ATR) /cm⁻¹].



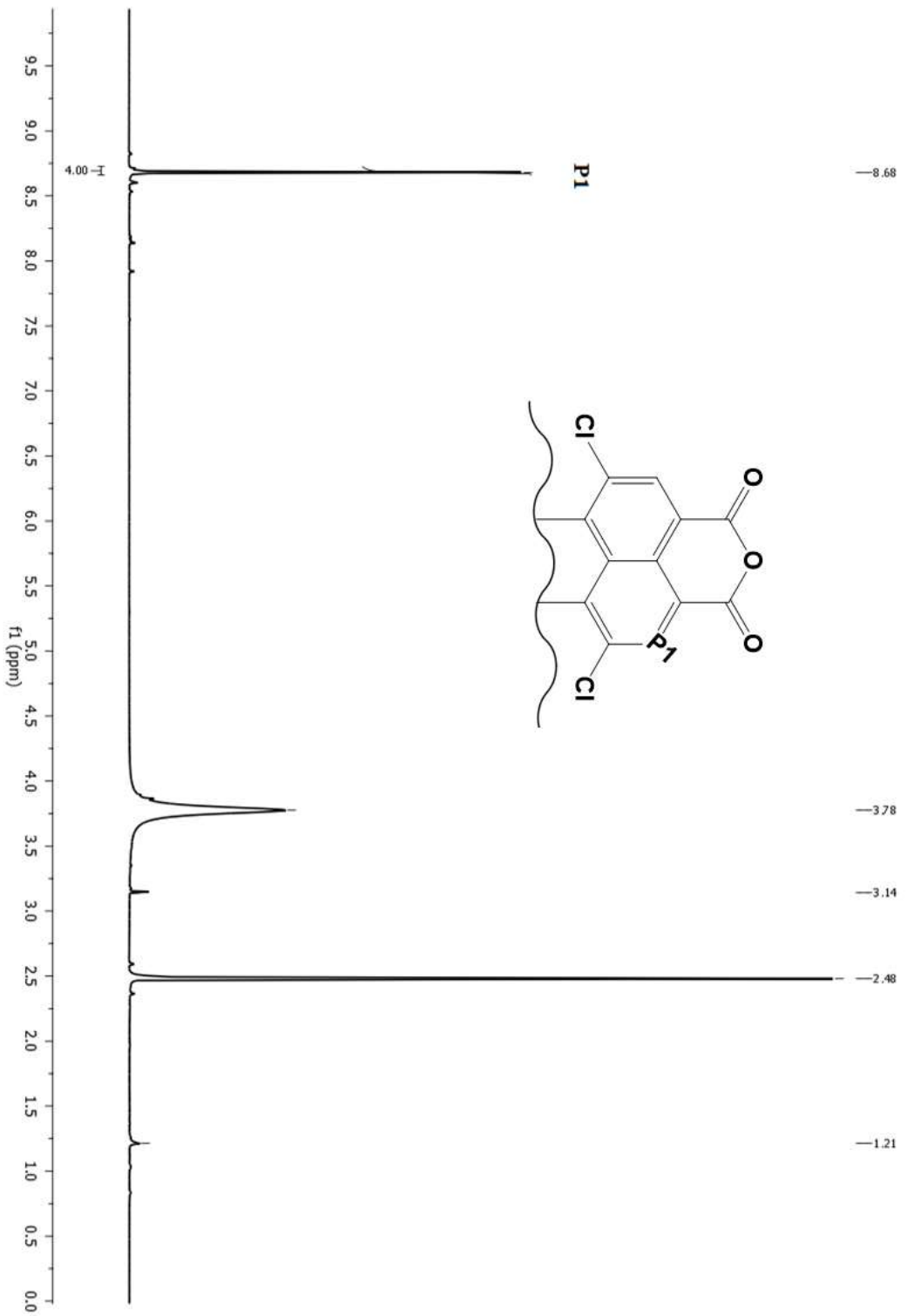
Şekil A.5 Tpy FT-IR spektrumu [(ATR) / cm^{-1}].



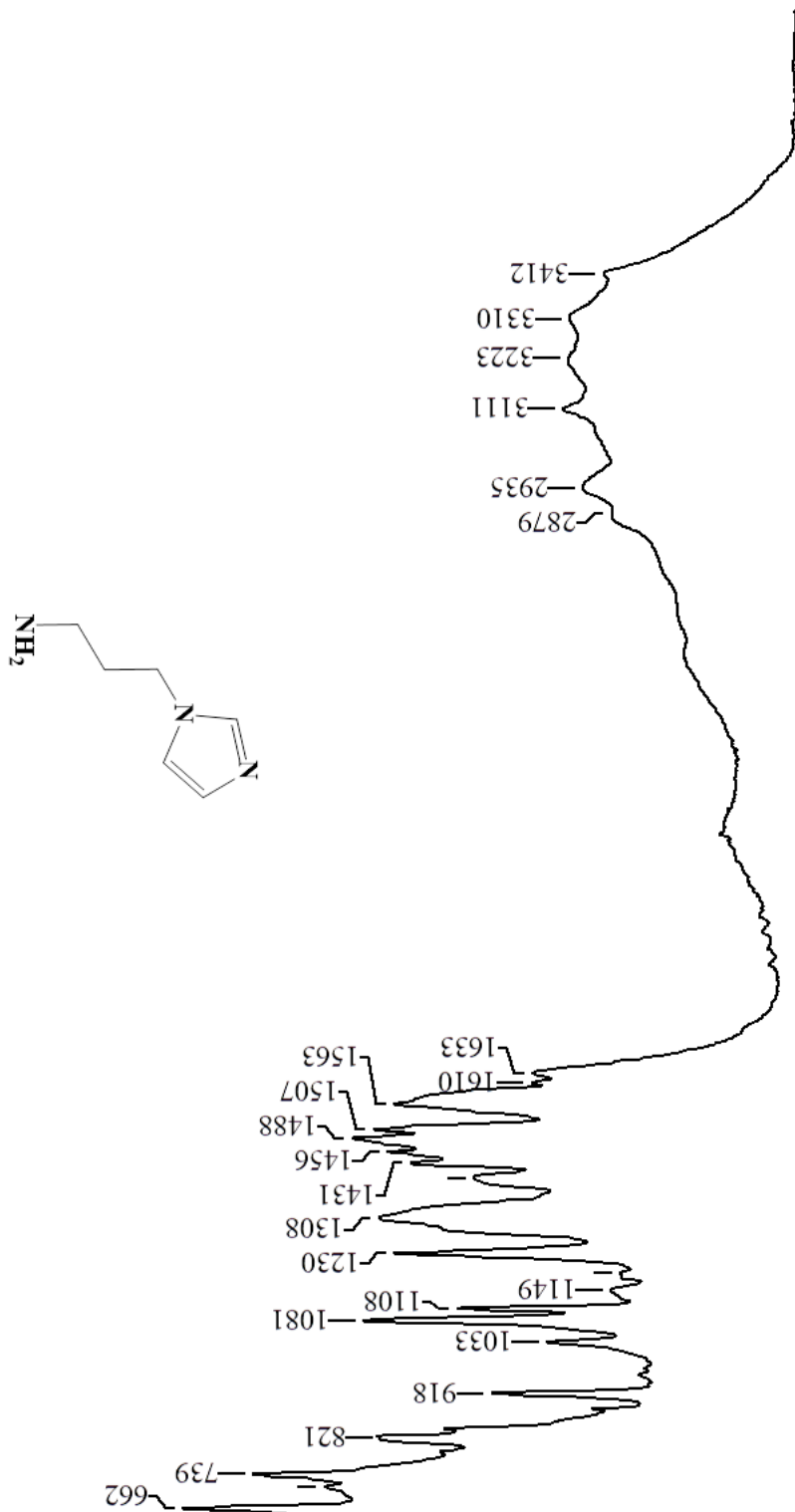
Sekil A.6 Pd(ipy)Cl FT-IR spektrummu [(ATR) /cm⁻¹].



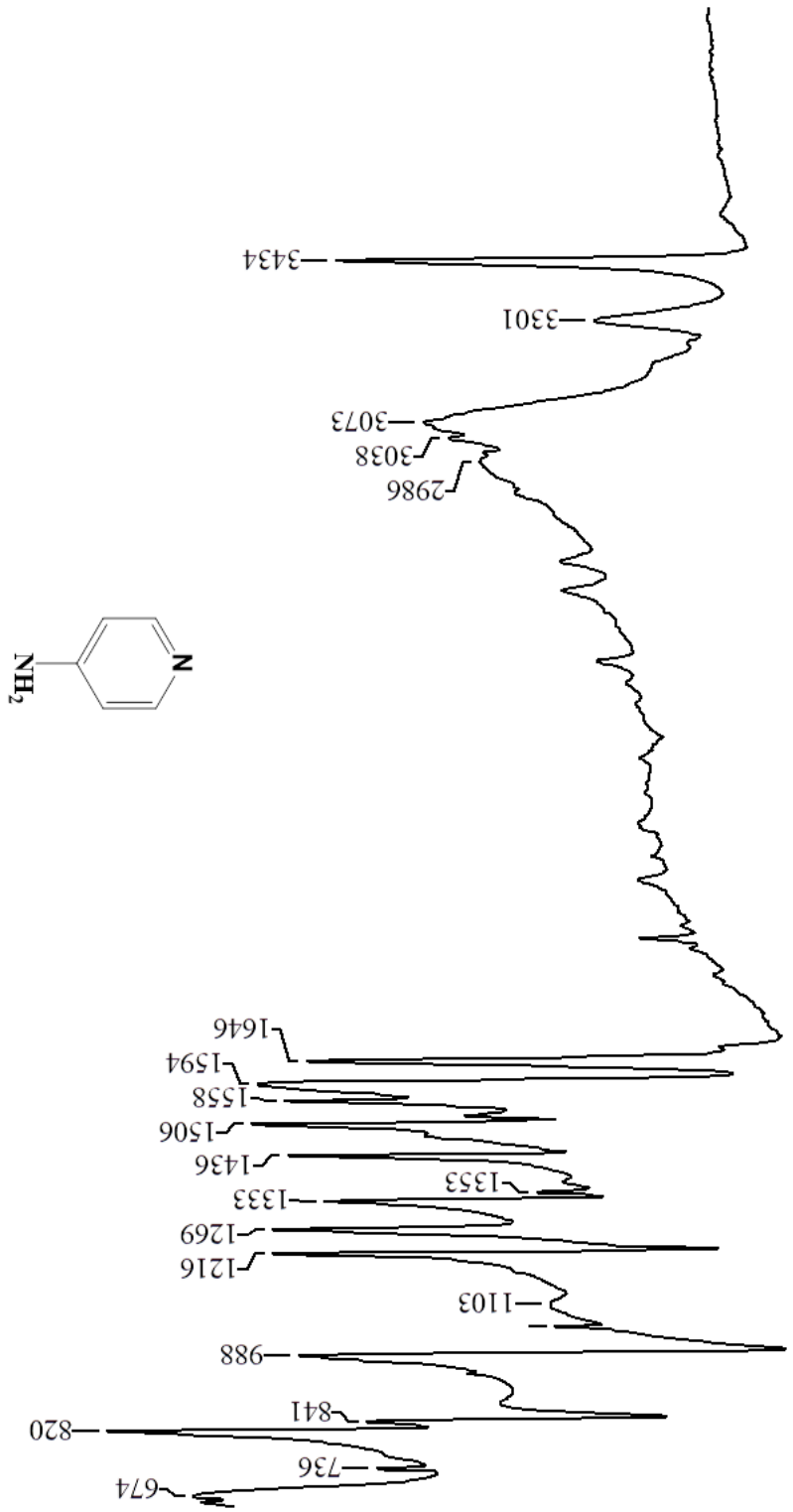
Şekil A.7 PTCDA FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



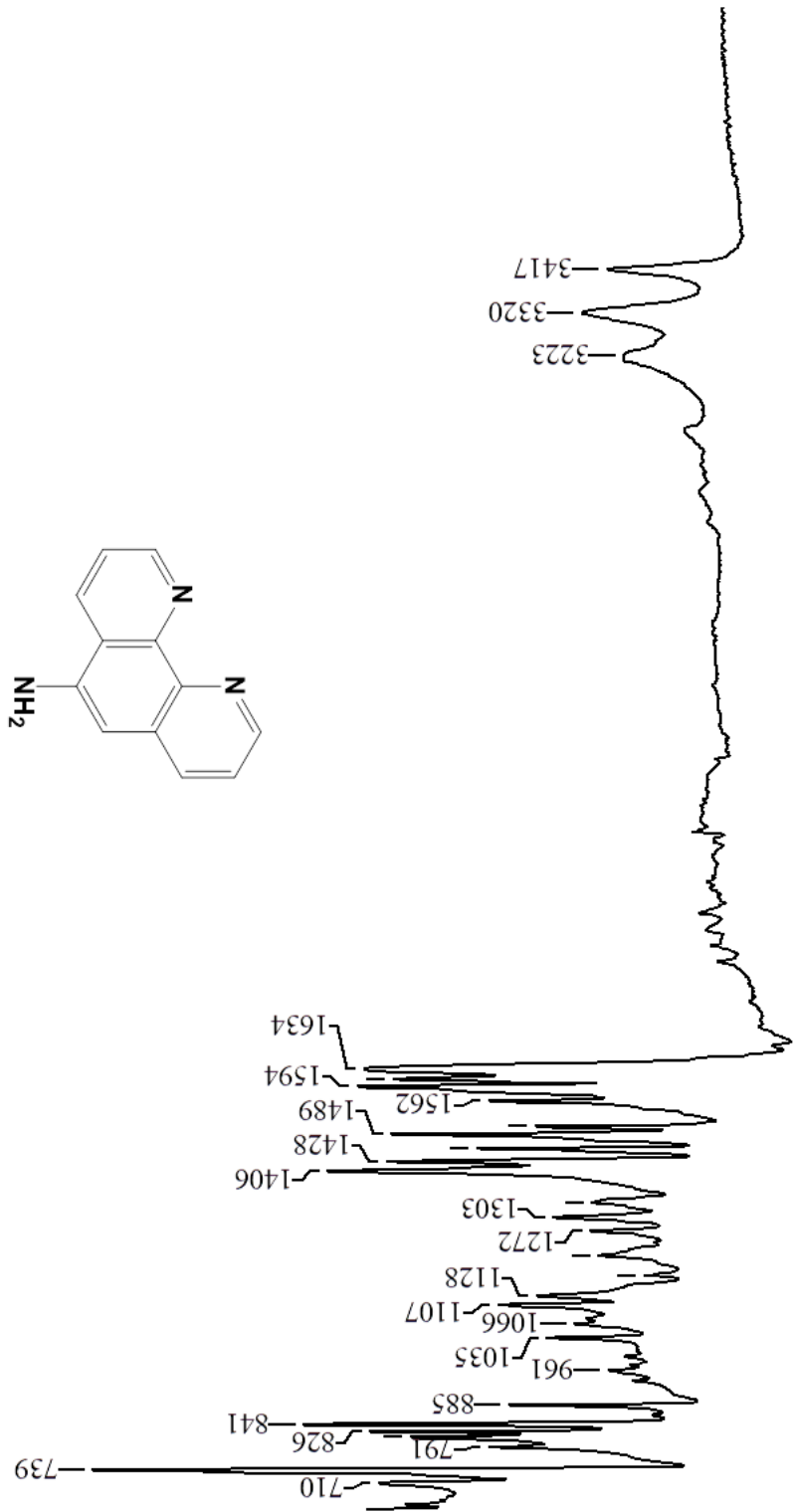
Şekil A.8 PTCD A.8 ^1H NMR spektrumu.



Şekil A.9 1-(3-aminopropil) imidazol FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



Şekil A.10 4-aminopiridin FT-IR spektrumu [(ATR) /cm⁻¹].



Şekil A.11 5-amino-1,10-fenantrolin FT-IR spektrumu [(ATR) cm^{-1}].

ÖZGEÇMİŞ

Sebile IŞIK BÜYÜKEKŞİ, 1982 yılında Kırcaali'de doğdu. İlk ve orta eğitimini Gebze'de tamamladı. 2000 yılında Lafarge Aslan Çimento Endüstri Meslek Lisesinin Kimya bölümünden, 2009 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. 2014 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp, 2014 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres : Kepez Mahallesi, Şehit Jandarma Noyan Aydın Sokak No:95 A Blok Daire:3
Kdz Ereğli/ZONGULDAK

Tel: (+90) 532 203 3326

E-posta: sebile.isik@gmail.com