

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



MİKRODALGA YÖNTEMİYLE KARBAZOL TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI

FATİH ÇAKIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Baki ÇİÇEK** (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU
Prof. Dr. İbrahim EROL

BALIKESİR, OCAK-2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Fatih ÇAKIR tarafından hazırlanan “**MİKRODALGA YÖNTEMİYLE KARBAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 27 Ocak 2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Baki ÇİÇEK
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Akın AZIZOĞLU
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “MİKRODALGA YÖNTEMİYLE KARBAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Fatih ÇAKIR

ÖZET

**MİKRODALGA YÖNTEMİYLE KARBAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATİH ÇAKIR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, OCAK - 2020

Karbazolün keşfi, pratik ve teorik çalışmaları 1960'lı yıllardan günümüze kadar devam etmektedir. Halkalı Azotlu bileşiklerden oluşan karbazoller; antimikrobiyel ve antibakteriyel biyolojik etki gösterdiği gibi, iletkenlik ve ısısal dayanım gibi fiziksel özellikleri sayesinde bir çok biyoteknolojik ve mühendislik alanlarında araştırma ve çalışma konusu olmuştur. Günümüzde mühendislik alanında önemli çalışma konularından biri olan OLED teknolojisinin gelişmesinde karbazollerin sahip olduğu iletkenlik ve fotokimyasal özellikleri önemli rol oynamaktadır.

Bu tez çalışması çeşitli aşamalardan oluşmaktadır. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile saf karbazol n-heptil ile alkilasyonu şeklindedir. (**9-heptil-9H-karbazol**). Sentezlenen bu karbazol türevi; 3-, 6- konumları nitrolandı (**9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol**). Fonksiyonel grupların bağlanabileceği aktif merkezleri oluşturabilmek için indirgeme işlemi ile Amin gruplarının bulunduğu karbazol türevi sentezlendi. (**9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin**) İkinci aşama ise bu merkezler üzerinden aromatik aldehytlerin kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanması sonucu Schiff baz türevlerinin sentezlenmesidir. Sentezlenen Schiff baz türevleri; **F-1**, (N3,N6-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin), **F-2**, 9-heptil-N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin), **F-3**, (9-heptil-N3,N6-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin), **F-4**, (9-heptil-N3-((1,3-dihidropiren-7-il)metilen)-N6-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin)'dir. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonları ise FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise sentezlenen bileşiklerin bağ açıları, bağ uzunlukları, molekül enerjileri, HOMO-LUMO enerjileri ve HOMO-LUMO enerji seviyelerinin orbital dağılımı, UV absorpsiyon geçişleri; Moleküler Mekanik, Semi-Empririk (PM3) temel setleri kullanılarak HyperChem 8.0.7 programı ile hesaplanmıştır. Elde edilen geometrik parametreler ve UV absorpsiyon değerleri deneysel ve literatürde yer alan değerler ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Karbazol, süstitüsyon, hesapsal kimya, HyperChem, OLED, mikrodalga, Schiff bazı.

Bilim Kod / Kodları: 20114, 20117, 20119

Sayfa Sayısı: 140

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CALCULATION OF CARBAZOL DERIVATIVES USING MICROWAVE METHOD

MSC THESIS

FATİH ÇAKIR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, JANUARY - 2020

The discovery, practical and theoretical studies of carbazole have been proceeding since 1960s. Carbazoles of cyclic nitrogenous compounds; besides its antimicrobial and antibacterial biological effects, it has been the subject of researches and scientific studies in many biotechnological and engineering fields due to its physical properties such as conductivity and thermal resistance. The conductivity and photochemical properties of carbazoles play an important role in the development of OLED technology, which is one of the most important research topics in the field of engineering.

Our thesis study consists of several stages. The first step of the stages is alkylation with heptyl bromide to pure carbazole structure. (**9-heptyl-9H-carbazole**). Nitro groups are attached to the 3-, 6- positions by nitrolation from this synthesized compound. (**9-Heptyl-3,6-dinitro-9H-carbazole**) The carbazole derivative containing the amine groups is synthesized by reduction to form active centers which the functional groups can be attached. (**9-Heptyl-9H-carbazole-3,6-diamine**). In the second stage, Schiff base structures were formed by connecting various aromatic aldehyde groups with condensation reactions via these centers. **F-1** (N3, N6-bis ((anthracen-9-yl) methylene) -9-heptyl-9H-carbazole-3, 6-diamine), **F-2** (9-Heptyl-N3 - ((naphthalen-2-yl) methylene)) -N6 - ((naphthalen-3-yl) methylene) -9H-carbazol-3,6-diamine) **F-3** (9-heptyl-N3, N6-bis ((phenanthren-10-yl) methylene) -9H-carbazole-3,6-diamine), **F-4** (9-heptyl-N3 - ((1,3-dihydropyrene-7 -yl) methylene) -N6 - ((pyren-2-yl) methylene) -9H-carbazol-3,6-diamine) compounds were synthesized. The characterizations of synthesized compounds have been proven by using FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS methods.

In the last stage of the thesis study, bonding angles of synthesized compounds, bond lengths, molecular energies, HOMO-LUMO energies and orbital distribution of HOMO-LUMO energy levels, UV absorption transitions was calculated by HyperChem 8.0.7 program using primary sets by Semi-Empirical (PM3) and Molecular Mechanics methods. The obtained geometric parameters and UV absorption values have been compared with the values in the literature.

KEYWORDS: Carbazole, substitution, computational chemistry, Hyperchem, OLED, microwave, Schiff bases.

Science Code / Codes : 20114, 20117, 20119

Page Number : 140

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	12
1.1 Karbazol	12
1.1.1 Karbazol Türevleri ve Sentezi.....	13
1.1.2 Borsche-Drechsel Siklizasyonu	13
1.1.3 Graebe-Ullmann Reaksiyonu	14
1.1.4 Bucherer Sentezi	14
1.1.5 Fischer İndol Reaksiyonu.....	14
1.2 Karbazol'ün Nitro ve Amino Bileşiklerinin Sentezi.....	15
1.3 Karbazol' ün Kullanım Alanları	17
1.4 Schiff Bazlar	18
1.4.1 Schiff Bazların Sentezinde Etkili Olan Fiziksel ve Kimyasal Etmenler.....	18
1.4.2 Schiff Bazların Reaksiyonları	20
1.4.3 Schiff Bazlarının Uygulama Alanları	21
1.5 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar) Teknolojisi	23
1.6 Hesapsal Kimya	26
1.6.1 Moleküler Mekanik.....	27
1.6.1.1 Moleküler Dinamik	27
1.6.2 Kuantum Mekaniği	28
1.6.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	28
1.6.4 Hartree- Fock Metodu	29
1.6.5 Basis Set (Temel Kümeler) Yaklaşımı.....	31
1.6.6 Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler	32
1.6.7 Ab-İnitio Yöntemi.....	32
1.6.8 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT- Densty Functional Theory).....	32
2. MATERYAL VE YÖNTEM	34
2.1 Materyal	34
2.1.1 Kullanılan Kimyasallar	34
2.1.2 Kullanılan Cihazlar	35
2.1.3 Kullanılan Cam Malzemeler	35
2.1.4 Kullanılan Bilgisayar Programları	36
2.2 Yöntem.....	36
2.2.1 Reaksiyon Akış Şeması.....	36
2.2.2 Reaksiyon Yöntem ve Sonuç Genel Tablosu.....	38
2.2.3 3,6-dinitro-9H-Karbazol Sentezi.....	39

2.2.4	9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi	40
2.2.5	N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi	41
2.2.6	9-heptil-9H-Karbazol Sentezi	43
2.2.7	9-heptil-3,6-dinitro-9H-Karbazol Sentezi	44
2.2.8	9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi	45
2.2.9	F-1 Sentezi (N3, N6-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi).....	47
2.2.10	F-2 Sentezi (9-heptil-N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi).....	48
2.2.11	F-3 Sentezi (9-heptil-N3,N6-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi)	50
2.2.12	F-4 Sentezi (9-heptil-N3-((1,3-dihidropiren-7-il)methilen)-N6-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi).....	52
2.3	Hesapsal Çalışmalar.....	54
2.3.1	Karbazol'ün Hesapsal Çalışmaları.....	54
2.3.2	9H-Heptil Karbazol' ün Hesapsal Çalışmaları.....	56
2.3.3	9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol Hesapsal Çalışmaları.....	58
2.3.4	9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin Hesapsal Çalışmaları	60
2.3.5	F-1 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları	62
2.3.6	F-2 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları	65
2.3.7	F-3 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları.....	68
2.3.8	F-4 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları.....	71
3.	BULGULAR.....	74
3.1	FT-IR Spektrumları.....	74
3.2	NMR Spektrumları.....	97
3.3	MS Spektrumları	112
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	114
5.	KAYNAKLAR	125
EKLER	132	
EK A:	Karbazol UV hesapsal log. bilgileri	132
EK B:	9H-9-heptil karbazol UV hesapsal log. bilgileri.....	133
EK C:	9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol UV hesapsal log. bilgileri	134
EK D:	9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin UV hesapsal log. bilgileri	135
EK E:	F-1 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri.....	136
EK F:	F-2 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri	137
EK G:	F-3 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri	138
EK H:	F-4 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri	139
ÖZGEÇMİŞ	140	

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbazol' ün yapısı.....	12
Şekil 1.2: Karbazol eldesinde Borsche-Drechsel siklizasyonu [5].	13
Şekil 1.3: Karbazol eldesinde Graebe-Ullmann reaksiyonu [70].....	14
Şekil 1.4: Karbazol sentezinde Bucherer yöntemi.	14
Şekil 1.5: Fischer İndol reaksiyonu ile karbazol sentezi [8].	15
Şekil 1.6: Nitrik asit ile karbazollerin nitrolanması.	15
Şekil 1.7: Nitrat tuzları ile karbazollerin nitrolanması.	16
Şekil 1.8: Karbazollere nitrolu bileşiklerin katılması.	16
Şekil 1.9: Hidrazin hidrat ile nitro karbazollerin indirgenmesi.....	16
Şekil 1.10: SnCl ₂ katalizörlüğünde nitro karbazollerin indirgenmesi.....	17
Şekil 1.11: Schiff bazlarının genel gösterimi [70].	18
Şekil 1.12: Schiff bazı (İmin) oluşum mekanizması [25].	18
Şekil 1.13: Schiff baz oluşumunda asit etkisi [28].....	19
Şekil 1.14: Schiff baz oluşumunda tautomerleşme [30].	20
Şekil 1.15: Sekonder amin eldesinde schiff bazların kullanımı-1.....	20
Şekil 1.16: Sekonder amin eldesinde schiff bazların kullanımı-2 [32].....	21
Şekil 1.17: Ketonların eldesinde schiff bazlarının kullanımı.....	21
Şekil 1.18: Kishner indirgemesinde schiff bazı oluşumu [34].....	21
Şekil 1.19: Tang ve VanSlyke' ın tasarlamış olduğu elektrolüminesans diyotu.....	23
Şekil 1.20: Alüminyum (III)tris(8-quinolinolate) (Alq ₃) yapısı.	23
Şekil 1.21: Şekil 1.22: Tang ve VanSlyke' nin cihazında kullanmış olduğu diamin.....	24
Şekil 1.23: Koyuncu ve çalışma grubunun sentezlemiş olduğu 9,9'-(-9,9'-dihexylfluorene- 2,7-diyl)bis[3,6-bis(2,5-bis(2-thienyl)pyrrol-1-yl)carbazole] Bileşiği [49].	25
Şekil 1.24: Hesapsal kimya yöntemleri.....	26
Şekil 1.25: RHF ve UHF yöntemlerinin farkları.....	31
Şekil 2.1: Reaksiyon akış şeması.	37
Şekil 2.2: Karbazol HOMO görüntüsü.....	55
Şekil 2.3: Karbazol LUMO görüntüsü.	55
Şekil 2.4: Karbazol'e ait elektronik spektrum.....	56
Şekil 2.5: 9H-heptil karbazol HOMO görüntüsü.	57
Şekil 2.6: 9H-heptil karbazol LUMO görüntüsü.....	57
Şekil 2.7: 9H-heptil karbazol'a ait elektronik spektrum.	58
Şekil 2.8: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol HOMO görüntüleri.	59
Şekil 2.9: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol LUMO görüntüleri.	59
Şekil 2.10: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol'e ait elektronik spektrum.	60
Şekil 2.11: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin HOMO görüntüsü.....	61
Şekil 2.12: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin LUMO görüntüsü.	61
Şekil 2.13: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin' e ait elektronik spektrum.....	62
Şekil 2.14: F-1 molekülünün HOMO görüntüsü.....	63
Şekil 2.15: F-1 molekülünün LUMO görüntüsü	63
Şekil 2.16: F-1 molekülüne ait elektronik spektrum.	63
Şekil 2.17: F-1 molekülüne ait 268 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafığı.....	63
Şekil 2.18: F-1 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafığı.	63
Şekil 2.19: F-2 molekülü HOMO görüntüsü.....	65

Şekil 2.20: F-2 molekül LUMO görüntüsü.	65
Şekil 2.21: F-2 molekülüne ait elektronik spektrum.	66
Şekil 2.22: F-2 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.	66
Şekil 2.23: F-2 molekülüne ait 282 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.	66
Şekil 2.24: F-3 molekülüne ait elektronik spektrum.	68
Şekil 2.25: F-3 molekül HOMO görüntüsü.	69
Şekil 2.26: F-3 molekül LUMO görüntüsü.	69
Şekil 2.27: F-3 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.	69
Şekil 2.28: F-3 molekülüne ait 270 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.	69
Şekil 2.29: F-4 molekül HOMO görüntüsü.	71
Şekil 2.30: F-4 molekül LUMO görüntüsü.	71
Şekil 2.31: F-4 molekülüne ait elektronik spektrum.	72
Şekil 2.32: F-4 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.	72
Şekil 2.33: F-4 molekülüne ait 270 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.	72
Şekil 3.1: Karbazol FT-IR spektrumu.	75
Şekil 3.2: 1-Bromoheptan FT-IR spektrumu.	76
Şekil 3.3: 9-Heptil-9H-karbazol molekülüne ait FT-IR spektrumu.	77
Şekil 3.4: 1-Bromoheptan, karbazol, 9-heptil-9H-karbazol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	78
Şekil 3.5: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-Karbazol FT-IR spektrumu.	79
Şekil 3.6: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin FT-IR spektrumu.	80
Şekil 3.7: 3,6-dinitro-9H-Karbazol FT-IR spektrumu.	81
Şekil 3.8: 9H-karbazol-3,6-diamin FT-IR spektrumu.	82
Şekil 3.9: 2-naftaldehit FT-IR spektrumu.	83
Şekil 3.10: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-amin FT-IR spektrumu	84
Şekil 3.11: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin, 9H-karbazol-3,6 diamin ve 2-naftaldehit karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	85
Şekil 3.12: 9-antrasenkarboksaldehit FT-IR spektrumu.	86
Şekil 3.13: F-1 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	87
Şekil 3.14: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 9-antrasenkarboksaldehit ve F-1 molekül karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	88
Şekil 3.15: F-2 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	89
Şekil 3.16: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 2-naftaldehit ve F-2 moleküllerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.	90
Şekil 3.17: 9-fenatrenkarboksaldehit FT-IR spektrumu.	91
Şekil 3.18: F-3 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	92
Şekil 3.19: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 9-fenatrenkarboksaldehit ve F-3 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	93
Şekil 3.20: 1-pirenkarboksaldehit FT-IR spektrumu.	94
Şekil 3.21: F-4 molekülüne ait FT-IR spektrumu.	95
Şekil 3.22: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 1-pirenkarboksaldehit ve F-4 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.	96
Şekil 3.23: 3,6-dinitro-9H-Karbazol H-NMR spektrumu.	98
Şekil 3.24: 3,6-dinitro-9H-Karbazol C-NMR spektrumu.	99
Şekil 3.25: 9H-karbazol-3,6-diamin H-NMR spektrumu.	100
Şekil 3.26: 9H-karbazol-3,6-diamin C-NMR spektrumu.	101

Şekil 3.27: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin H-NMR spektrumu.	102
Şekil 3.28: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin C-NMR spektrumu.	103
Şekil 3.29: F-1 molekülüne ait H-NMR spektrumu.	104
Şekil 3.30: F-1 molekülüne ait C-NMR spektrumu.	105
Şekil 3.31: F-2 molekülüne ait H-NMR spektrumu.	106
Şekil 3.32: F-2 molekülüne ait C-NMR spektrumu.	107
Şekil 3.33: F-3 molekülüne ait H-NMR spektrumu.	108
Şekil 3.34: F-3 molekülüne ait C-NMR spektrumu.	109
Şekil 3.35: F-4 molekülüne ait H-NMR spektrumu.	110
Şekil 3.36: F-4 molekülüne ait C-NMR spektrumu.	111
Şekil 3.37: F-2 molekülüne ait MS/MS spektrumu.	112
Şekil 3.38: F-1 molekülüne ait MS/MS spektrumu.	112
Şekil 3.39: F-3 molekülüne ait MS/MS spektrumu.	113
Şekil 3.40: F-4 molekülüne ait MS/MS spektrumu.	113

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasallar.	34
Tablo 2.2: Kullanılan cihazlar.	35
Tablo 2.3: Kullanılan bilgisayar programları.	36
Tablo 2.4: Reaksiyon sonuç tablosu.	38
Tablo 2.5: Karbazol geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	54
Tablo 2.6: Karbazol UV spektrum geçiş değerleri.	55
Tablo 2.7: 9H-Heptil karbazol geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	56
Tablo 2.8: 9H-heptil karbazol UV spektrum geçiş değerleri.....	57
Tablo 2.9: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	58
Tablo 2.10: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol UV spektrum geçiş değerleri.....	59
Tablo 2.11: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin geometrik optimizasyonu hesapsal çalışmaları.....	60
Tablo 2.12: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin UV spektrum geçiş değerleri.	61
Tablo 2.13: F-1 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	62
Tablo 2.14: F-1 UV spektrum geçiş değerleri.....	64
Tablo 2.15: F-2 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	65
Tablo 2.16: F-2 UV spektrum geçiş değerleri.	67
Tablo 2.17: F-3 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	68
Tablo 2.18: F-3 UV spektrum geçiş değerleri.	70
Tablo 2.19: F-4 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.	71
Tablo 2.20: F-4 UV spektrum geçiş değerleri.	73

SEMBOL VE KISALTMALAR LİSTESİ

Δ	: Isı
α	: Alfa
β	: Beta
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat
%	: Yüzde
Å	: Angstrom
Aliquat 336	: Trikaprililmetilamonyum klorür
Alq3	: Tris-(8-quinolinolato)aluminium
cm^{-1}	: 1/santimetre
^{13}C-NMR	: C-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DCM	: Diklorometan
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density functionel theory)
DMSO	: Dimetilsülfoksit
F-1	: N3,N6-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin
F-2	: 9-heptil-N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin
F-3	: 9-heptil-N3,N6-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin
F-4	: (9-heptil-N3-((1,3-dihidropiren-7-il)methilen)-N6-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin
eq.	: Eşdeğer (Equivalent)
FT-IR	: Fourier dönüşümlü - kızılötesi spektrumu (Fourier transform infrared spectroscopy)
g	: gram
h	: saat (hour)
^1H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital (Highest occupied molecular orbital)
LED	: Işık yayan diyot (Light emitting diode)
LUMO	: En düşük enerjili boş orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)
MHz	: Megahertz (saniye başına bir milyon devir)
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
OLED	: Organik ışık yayan diyot (Organic light emitting diode)
ppm	: Milyonda bir (Parts per million)
δ	: Kimyasal kayma
TBAI	: Tetrabütilamonyum iyodür
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Ultraviyole spektroskopisi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunmuş olduğum bu çalışma, Prof. Dr. Baki ÇİÇEK liderliğinde Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi D-105 Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında hazırlanmıştır.

Yüksek lisans eğitimimin gerek ders aşaması, gerekse tez aşamasında engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olduğunu gösteren, liderliği ve tecrübeleri sayesinde mesleki olarak gelişmemi sağlayan, saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Baki ÇİÇEK' e saygı, şükran ve minnetlerimi sunarım...

Tezin hazırlanmasında, özellikle hesapsal kimya çalışmalarında her türlü maddi ve manevi destekleriyle yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU' na teşekkür ederim.

Lisans dönemimden bugüne kadar bir arkadaş samimiyetiyle bilgi ve yardımlarını gece gündüz demeden benimle paylaşan, değerli dostum ve hocam Öğretim Görevlisi Ümit ÇALIŞIR'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde ve yetişmemde asıl emeği geçen, her zaman yanımda olduklarını maddi ve manevi destekleriyle hissettiren değerli ailem; babam Fehmi ÇAKIR, annem Seher ÇAKIR ve kardeşim Mehmet Can ÇAKIR'a, minnet ve şükranlarımı iletirim.

Sağlamış oldukları güzel çalışma ortamı ve samimiyetlerinden dolayı başta Hüsamettin ALBAYRAK'a ve diğer tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

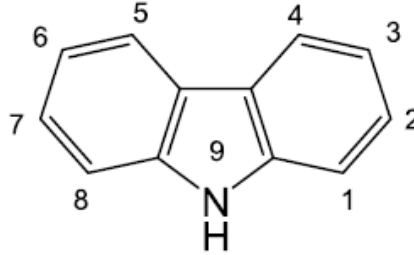
Balıkesir, 2020

Fatih ÇAKIR

1. GİRİŞ

1.1 Karbazol

Karbazol; bir pirol halkası ve yanında iki adet benzen halkasından oluşan heterosiklik organik bir bileşiktir. Karbazol' ün yapısı Şekil 1.1 de verildiği gibidir.



Şekil 1.1: Karbazol' ün yapısı.

Karbazol, ilk olarak Grabe ve Glazer tarafından 1872 yılından kömürden elde edilmiştir [1]. Karbazolün eldesinde; Karbazol içeren alkaloidlere sahip bitkiler ve deniz canlıları kullanılabilirdiği gibi petrolden ve çeşitli kimyasalların halka kapanmaları reaksiyonlarından elde edilebilir.

Karbazol; beyaz, mat renkte olup suda çözünmeyen, petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte kısmen çözünen bir maddedir [2]. Erime noktası 245 °C olup Toluen ve benzende kristallenebilir. UV ışığa maruz bırakıldığında şiddetli floresans özellik gösterir. UV ışığa duyarlı fotografik levhaların yapımında kullanılır [3].

Karbazoller eşsiz optik özelliklere sahip olması ve optik cihazlarda boşluk transferleri konusunda etkili olmaları sebebiyle çeşitli optik çalışmalarda sıkça kullanılmıştır. Karbazollerin optik özellikleri ile alakalı ilk çalışmalar 1960'lara dayanmaktadır ve günümüze kadar birçok çalışmada kullanılarak hala daha önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır. 1987 yılında Ching W. Tang tarafından yapılan ilk diyot cihazında kullanılarak rapor edilmiştir [4]. Ching W. Tang tarafından yapılan bu çalışma ışık yayan cihazların yapılması ve geliştirilmesine önemli ışık tutmuştur.

Günümüzde görüntü sistemlerinin kullanıldığı birçok cihazda (televizyon, bilgisayar, cep telefonu vs.) OLED (organik ışık yayan diyotlar) teknolojisi kullanılmaya başlanmış ve geliştirmeye devam etmektedir.

Karbazoller optik özellikleri sayesinde ve boşluk transferlerinde etkili olmaları nedeniyle OLED’lerde yarı iletken olarak kullanılmakta ve bu konudaki çalışmalar da devam etmektedir. Şu an bu teknoloji yaygın olarak kullanılsada, hala geliştirilme aşamasındadır.

1.1.1 Karbazol Türevleri ve Sentezi

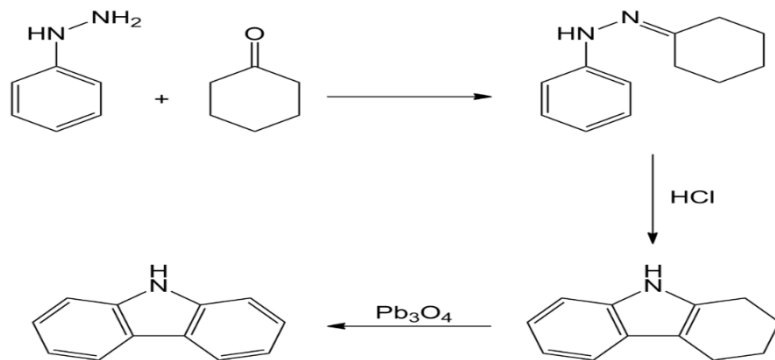
Karbazoller sahip oldukları birçok biyolojik aktiviteleri nedeniyle tıp alanında oldukça kullanılmaktadır. Biyolojik aktivitelerinin yanı sıra; yük taşıma kapasiteleri, radikal katyon oluşturma özellikleri nedeniyle birçok mühendislik alanında da önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle karbazoller ve türevleri akademik açıdan önemli araştırma konusu haline gelmiş, ticari olarak da önem kazanmıştır.

Karbazol’ ün endüstriyel ve akademik olarak bu kadar önemli olması, sentezi için farklı metotların ortaya konulmasını sağlamıştır. Karbazol’ ün laboratuvarında sentezi için şu metotlar kullanılmaktadır:

- Borsche–Drechsel Siklizasyonu
- Graebe-Ullmann Reaksiyonu
- Bucherer Sentezi
- Fischer İndol Sentezi

1.1.2 Borsche-Drechsel Siklizasyonu

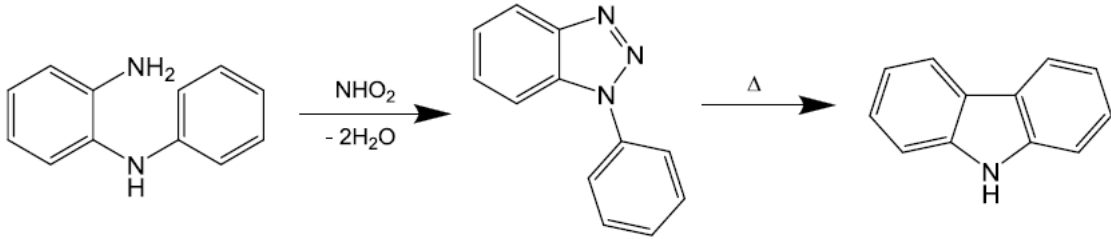
Karbazol sentezi için klasik bir yöntem olan Borsche- Dreschel Siklizasyonunda; giriş maddesi olarak Fenilhidrazin ve Sikloheksanon kullanılmakta olup ikisinin kondenzasyonu ile başlayarak daha sonrasında asit katalizörlüğünde Tetrahidrokarbazol elde edilir. Son olarak ise Kurşun ve Paladyum gibi metal tuzlarını içeren bir katalizör varlığında oksidasyon reaksiyonu gerçekleşerek karbazol elde edilmiş olur (Şekil 1.2) [5].



Şekil 1.2: Karbazol eldesinde Borsche-Drechsel siklizasyonu [5].

1.1.3 Graebe-Ullmann Reaksiyonu

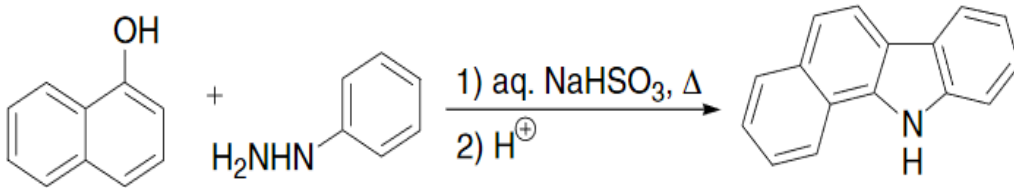
Karbazol sentezinde sıkça kullanılan yöntemlerden biriside Graebe-Ullman reaksiyonudur. Bu sentez yönteminde 2-aminodifenilamin' in Nitröz asit ile reaksiyona sokulması sonucu kararsız diazonyum tuzu olan fenil-1,2,3-triazol oluşur. Oluşan diazonyum tuzu kararsız olması nedeniyle yüksek sıcaklıkta termal bozunmaya uğrayarak nitrojen kaybeder ve yüksek bir verim ile karbazol elde edilmiş olur (Şekil 1.3) [6].



Şekil 1.3: Karbazol eldesinde Graebe-Ullmann reaksiyonu [70].

1.1.4 Bucherer Sentezi

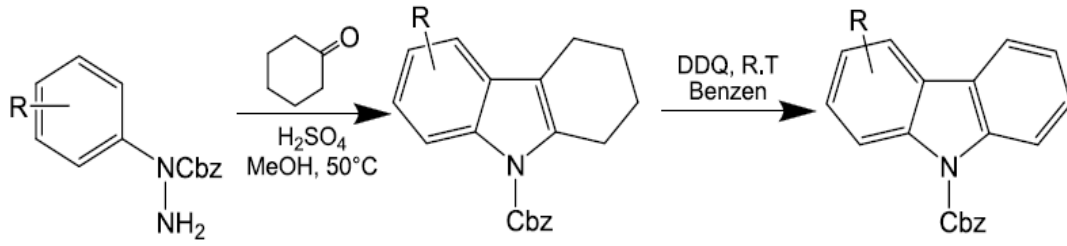
Karbazol sentezi için bir diğer yöntem Brucherer Sentezi metodudur. Bu yöntemde 1-hidroksinaftalin veya 2-hidroksinaftalinin, bir aril hidrazin ile sodyum bisülfat katalizörlüğünde tepkimeye sokulmasıyla sentezlenmiştir (Şekil 1.4) [7].



Şekil 1.4: Karbazol sentezinde Bucherer yöntemi.

1.1.5 Fischer İndol Reaksiyonu

Sikloheksanonun karbazol ile korumaya alınmış aril hidrazin molekülüyle tepkimeye sokularak tetrahidrokarbazol oluşturulur. Oluşan tetrahidrokarbazol molekülünün oksidatif aromatikleşme reaksiyonu sonucu karbazol türevleri elde edilmektedir (Şekil 1.5) [8].

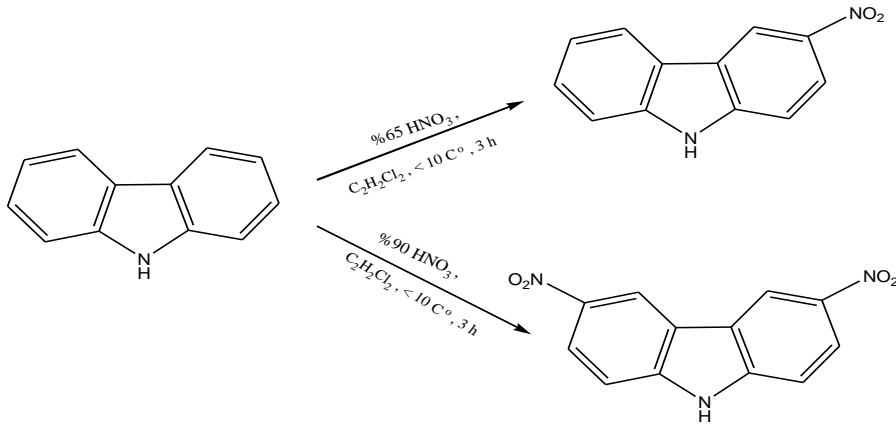


Şekil 1.5: Fischer İndol reaksiyonu ile karbazol sentezi [8].

1.2 Karbazol'ün Nitro ve Amino Bileşiklerinin Sentezi

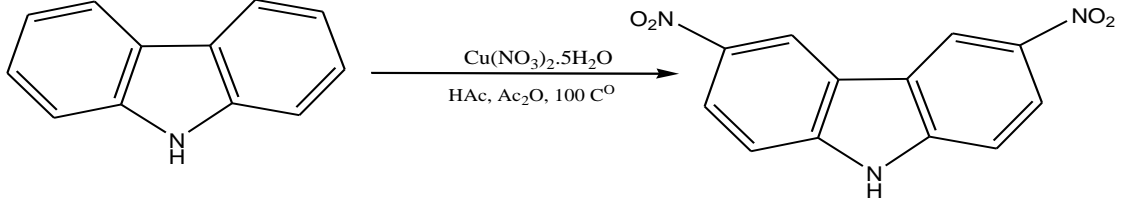
Karbazol temelli Schiff bazların sentezinde kullanılan önemli metotlardan biri karbazolün nitrolanması ve indirgenmesi sonucu elde edilen amino karbazol türevlerinden yola çıkarak sentezlenmesidir. Nitrolama ve indirgeme reaksiyonları için genellikle iki yöntem kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerden ilki karbazolün düşük sıcaklıkta Derişik Nitrik asitle muamele edilmesi sonucu nitro karbazol bileşiğinin sentezlenmesidir [9]. Bu yöntemde nitrik asit' in derişimine bağılı olarak mono ve dinitro bileşikleri sentezlenebilmektedir. (Şekil 1.6)



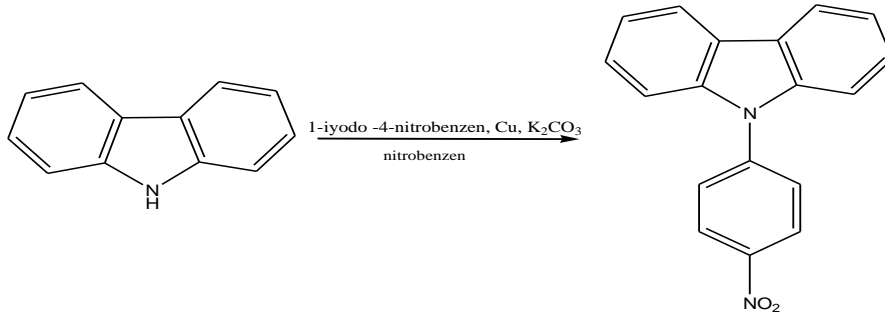
Şekil 1.6: Nitrik asit ile karbazollerin nitrolanması.

Karbazol' ün nitrolanması için kullanılan bir diğer yöntem ise nitrat tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar da Bakır (II) Nitrat gibi bir metal nitrat tuzu ve asetik asit varlığında karbazol' ün dinitro türevleri elde edilir (Şekil 1.7) [10].



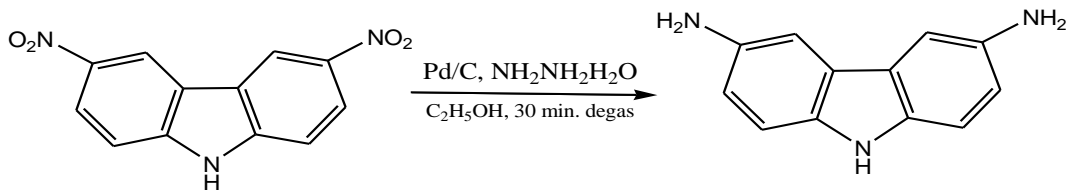
Şekil 1.7: Nitrat tuzları ile karbazollerin nitrolanması.

Karbazol' ün nitrolanma reaksiyonlarına; nitro grubu içeren halojenürlü bir bileşiğin Cu katalizörlüğünde katılması da gösterilmektedir (Şekil 1.8) [10].

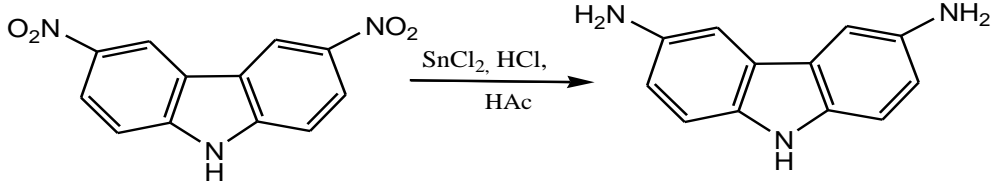


Şekil 1.8: Karbazollere nitrolu bileşiklerin katılması.

Nitro karbazollerin amino karbazollere indirgenme reaksiyonları ise nitrolanmada olduğu gibi genellikle iki yöntem kullanılmaktadır. Bunların birincisi hidrazinhidrat varlığında asit katalizörlüğünde indirgenmesidir (Şekil 1.9) [9]. Diğer yöntem ise SnCl₂ gibi metal katalizörlüğü varlığında asidik ortamda indirgenmesidir (Şekil 1.10) [10].



Şekil 1.9: Hidrazin hidrat ile nitro karbazollerin indirgenmesi.



Şekil 1.10: SnCl₂ katalizörlüğünde nitro karbazollerin indirgenmesi.

1.3 Karbazol' ün Kullanım Alanları

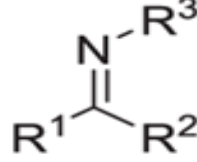
Karbazol ve türevleri sahip oldukları elektron verici yapısı, özellikle fotokimyasal özelliklerini ortaya çıkaran elektron boşlukları olması nedeniyle birçok çalışmada yer almıştır [11]. Karbazol ve türevlerinde elektronların farklı konumlarda elde edilebilmesi ve elektronlar ile transfer de etkili olan boşlukların çok iyi bir dengede olması mavi ışığa bölgede yer alan fotokimyasal ve elektrofosforesans özellikteki organik moleküller arasında karbazol ve türevlerini ön plana çıkarmaktadır [12]. Bu özelliklerinin yanında karbazol ve türevleri sahip olduğu yüksek termal kararlılıkları ve şiddetli fosforesans yapabilme özelliği ile OLED (organik ışık yayan diyotlar) teknolojisinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır [12, 13]. Karbazollerin farklı türevlerinin sentezi sonucunda sadece mavi ışığa bölgede değil kırmızı, sarı ve yeşil ışınım yaptıkları tespit edilmiştir [14, 15]. Termal kararlılıkları ve farklı ışığa bölgelerinde yapmış oldukları şiddetli fosforesans ışınmaları nedeniyle elektrofosforesans cihazlarda kullanılmış; bu cihazlarda meydana gelen sönme problemi ortadan kalkmıştır [16, 17].

Karbazol ve türevleri nitrojen içeren halkalı yapıdaki bileşiklerdir. Sahip oldukları fonksiyonel grupları ve elektronik özellikleri nedeniyle iyi bir antimikrobiyel, antitümör, antihistaminik ve psikoterapik ajan olarak kullanılmakta olan ilaçların üretiminde karbazol ve türevlerini içeren maddeler kullanılmaya başlanmıştır [18, 19, 20].

Karbazol ve türevlerinin önemli kullanım alanlarından bir diğeri de polimerik yapıların sentezidir. Polikarbazol türevlerinin sahip olduğu yüksek termal kararlılıklar, yüksek camı geçiş sıcaklıkları ve geniş enerji boşlukları sayesinde güneş pillerinin temelini oluşturan filmlerin üretiminde kullanılmaktadır [21].

1.4 Schiff Bazlar

Primer amin grubunun, Aldehit ve Keton gibi bir karbonil grubu içeren maddeler ile, nükleofilik katılma reaksiyonu sonucu oluşan; karbon azot çift bağı içeren bileşiklere Schiff bazı denir (Şekil 1.11). İlk olarak Alman bilim adamı Hugo Schiff tarafından 1864 yılında sentezlenmiş; günümüze kadar da birçok çalışmada yer almıştır [22].

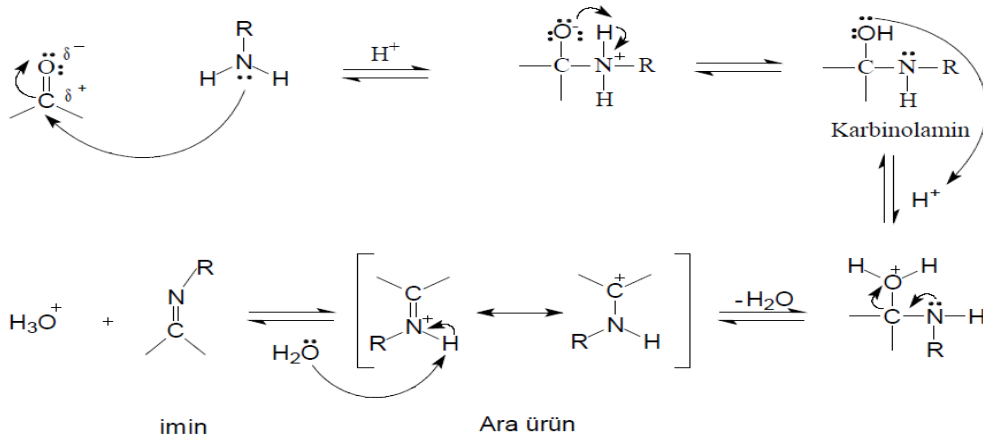


Şekil 1.11: Schiff bazlarının genel gösterimi [70].

Schiff bazları kolay sentezlenebilir ve kararlı yapıya sahip olmalarından dolayı birçok araştırma konusunda tercih edilen bileşikler olmuşlardır. Sadece kimyasal sentez alanlarında değil, eczacılık, tıp, biyoloji ve polimer endüstrisi ile alakalı birçok teknolojik alanda kullanılmış, günümüzde de halen çalışma konusu olarak devam etmektedir [23, 24]. Schiff bazları karbon-azot ikili bağına sahip kararlı bazik özellikteki imin bileşikleri olarak da adlandırılmaktadır. İmin oluşumu belli bir pH seviyesinde, karbolamin ara ürünü üzerinden kondenzasyon reaksiyon mekanizması ile gerçekleşir [25].

1.4.1 Schiff Bazların Sentezinde Etkili Olan Fiziksel ve Kimyasal Etmenler

Schiff Bazları yani iminler bir kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmasından dolayı sulu ortam etkisi Schiff bazların sentezi ve reaksiyonların da önemli rol oynamaktadır. Suyun bulunduğu ortamlarda reaksiyon geriye dönmeye yatkın olur (Şekil 1.12).



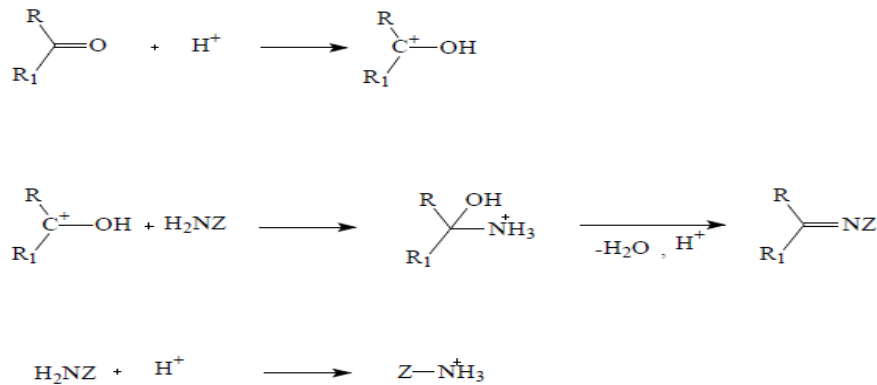
Şekil 1.12: Schiff bazı (İmin) oluşum mekanizması [25].

Bu nedenle Schiff baz oluşumu çok yavaş olmakta ya da reaksiyon gerçekleşmemektedir. Suyun destilasyon ile ortamdaki uzaklaştırılabildiği reaksiyonlarda Schiff baz sentezi daha kolay ve yüksek verimle elde edilmektedir [26].

Schiff bazların sentezinde önemli olan bir diğer etmen ise aromatiklik etkisidir. Aromatik aminlerde halkada süstitüent olarak elektron çekici nitro grubu bulundurması durumunda aldehitlerle olan reaksiyon hızını düşürerek Schiff bazı oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Tam aksi olarak aromatik halkada -OH gibi elektron verici bir grup bulundurması durumunda ise aldehitlerle olan reaksiyon hızını artırarak Schiff baz oluşumunda olumlu bir etki göstermektedir [27].

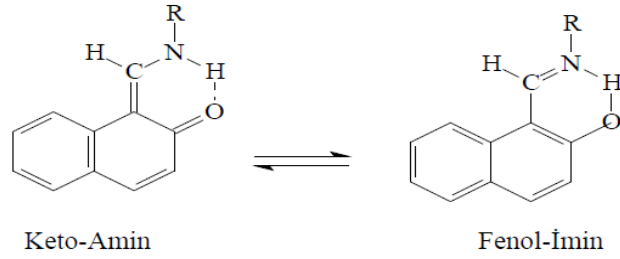
Ortam pH seviyesi Schiff baz oluşumuna etki eden önemli faktörlerden biridir. Schiff baz oluşum mekanizması bir kondenzasyon reaksiyonu sonrası yapıdan su molekülünün ayrılıp bir organik molekülün bağlanmasıyla karbon-azot çift bağının oluşumu şeklinde olduğu için ortamın pH'ı çok önemli rol oynamaktadır. Ortamda asidin fazla olması veya kuvvetli bir asit kullanılması durumunda nükleofil olan aminli grup üzerinde amonyum iyonu oluşur.

Bu iyonun oluşması azot üzerinde bulunan ortaklaşmamış elektron çiftini kaybetmesine ve karbonil grubuna saldırmasına engel olarak Schiff baz oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Zayıf asit kullanılması durumunda ise ortamda amonyum yerine karbokasyon oluşarak reaksiyonu hızlandırmış olur (Şekil 1.13) [28].



Şekil 1.13: Schiff baz oluşumunda asit etkisi [28].

Schiff bazlarda çözücünün türü de reaksiyona etki etmektedir. Reaksiyon esnasında kullanılan çözücü tautomerleşmeye sebep olmaktadır. İlk olarak Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında kullanılan çözücünün Keto ve Enol şeklinde iki taotomerinin olduğunu ortaya koymuşlardır [29]. Reaksiyon esnasında polar çözücü kullanıldığında enol imin, apolar formu kullanıldığında ise keto amin formunun oluştuğu gözlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerle bu formları ispat edilmiştir (Şekil 1.14) [29] [30].

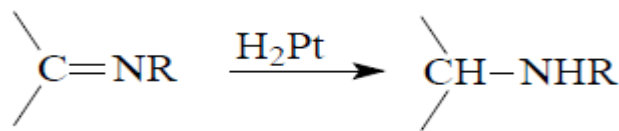


Şekil 1.14: Schiff baz oluşumunda tautomerleşme [30].

Schiff baz reaksiyonları sırasında kullanılan aldehitin; orta konumunda -OH grubu içermesi oluşan Schiff bazının Hidrojen bağı oluşturmasına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalarda yapıda meydana gelen O.....H-N hidrojen bağı nedeniyle molekül içi altılı halkalar oluşmakta buda yapıya sağlamlık katmaktadır [31].

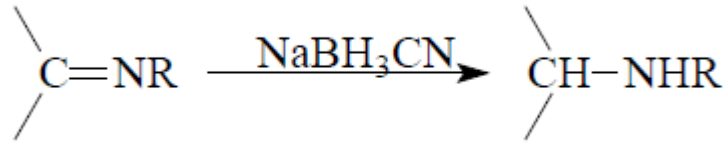
1.4.2 Schiff Bazların Reaksiyonları

Sekonder aminlerin sentezi reaksiyonlarında Schiff bazlar kullanılmaktadır. Schiff bazların bir nikel veya platin katalizörlüğünde hidrojenlenmesi sonucu sekonder aminler elde edilmektedir (Şekil 1.15).



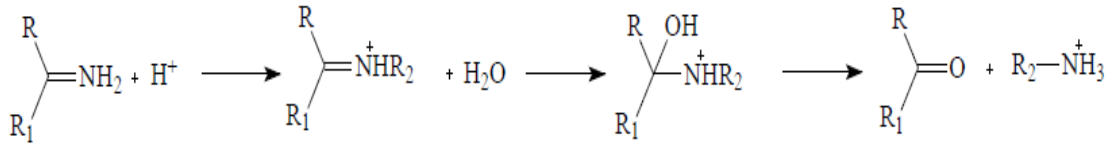
Şekil 1.15: Sekonder amin eldesinde schiff bazların kullanımı-1

Sekonder aminlerin eldesinde Schiff bazların kullanıldığı yöntemlerden biride metal katalizörü yerine sodyum siyanoborhidrür metal hidrürün kullanılmasıdır (Şekil 1.16) [32].



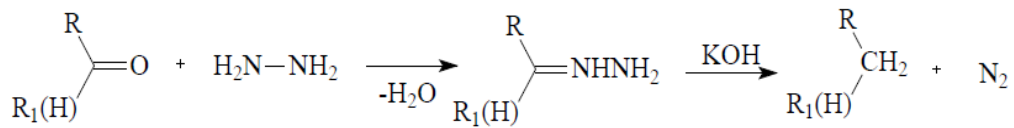
Şekil 1.16: Sekonder amin eldesinde schiff bazların kullanımı-2 [32].

Ketonların elde edilmesinde de Schiff bazlar kullanılmaktadır. Ortamda bir asit varlığında Schiff bazların hidroliz edilmesi sonucunda bir keton ve amonyum iyonu içeren bir yapı oluşur (Şekil 1.17) [33].



Şekil 1.17: Ketonların eldesinde schiff bazlarının kullanımı.

Kishner İndirgemesi Schiff bazların reaksiyonlarından biri sayılmaktadır. Aldehit ve ketonların hidrazin ile tepkimesi sonucu önce bir Schiff bazı türevi oluşur. Daha sonrasında bir baz ile reaksiyona devam edilmesi sonucunda bir alkan ve azot gazı elde edilmiş olur (Şekil 1.18) [34].



Şekil 1.18: Kishner indirgemesinde schiff bazı oluşumu [34].

1.4.3 Schiff Bazlarının Uygulama Alanları

Schiff bazları sahip oldukları azot üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftlerinden dolayı oldukça aktif moleküllerdir. Kolay sentezlenebilir ve kararlı bir yapıya sahip olmalarından dolayı endüstride birçok alanda tercih edilmektedir. Özellikle bazı türevlerinin sahip olduğu

antikanser özellik; tıp dünyasında tedavi edici ajan olarak kullanılmasına, günümüzde de araştırma konusu olarak devam etmesini sağlamıştır [35].

Schiff bazları sadece antikanser özellikleri değil sahip oldukları antifungal, antiviral ve antibakteriyel ajan özellikleri nedeniyle birçok biyolojik araştırma da yer almışlardır. Kan üretiminde sorumlu olan Hematopoitik sistem üzerinde koruyucu bir etkiye de sahip oldukları gözlenmiştir [36] [37].

Schiff bazlarının sahip oldukları yapısal özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyası açısından da önemli yer tutmaktadır. Metaller ile oluşturmuş oldukları ligandlar sayesinde boya endüstrisinde özellikle tekstil de önemli yer etmiştir [38].

Schiff bazlar bazı metal iyonlarına karşı spesifik olarak seçici olması ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları nedeniyle analitik kimya alanında iyon seçici elektrot yapımında kullanılmaktadır [39].

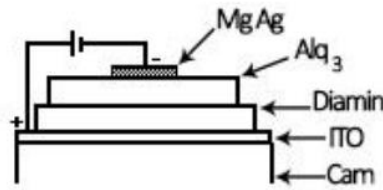
Schiff bazlar genellikle renksiz olmalarına karşın farklı renklerdeki türevlerine sahip olmaları ve erime noktalarının yüksek olmalarından dolayı korozyon önleyici malzeme olarak da kullanılmaktadır [40].

Tarım da Schiff bazı türevlerinin böcek öldürücü pestisit olarak kullanıldığı da çalışmalar da yer almıştır [41].

Schiff bazlarının farklı metaller ile olan kompleksleri kimyanın birçok alanında farklı sentezlerde katalizör olarak kullanımını sağlamıştır. Yapılan araştırmalarda Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizinin katalizlenmesinde, Ru kompleksinin aynı zamanda alkollerin oksidasyonunun katalizlenmesinde, Fe komplekslerinin ise katodik oksijen indirgemesinde iyi bir katalizör olduklarını ortaya koymuştur [42, 43, 44].

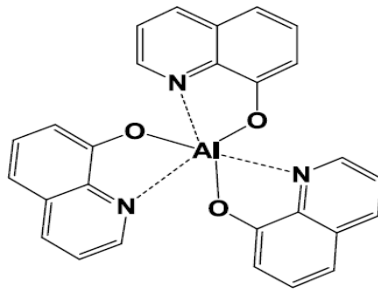
1.5 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar) Teknolojisi

OLED' ler genel olarak iki elektrottan oluşan bu iki elektrot arasında boşluk taşıyıcı, ışık yayıcı ve elektron taşıyıcı özelliklerine sahip katmanlardan oluşan bölünmüş çoklu organik malzemelerdir. Günümüzde iyi renk parlaklığı, kolay üretimi, yüzeylere kolay uygulanabilmesi, düşük enerji tüketimleri ve ince hafif yapılarından dolayı OLED' ler görüntüleme sistemleri içerisinde tercih edilen malzemelerden olmuş ve birçok araştırmanında konusu olmaya devam etmektedir.



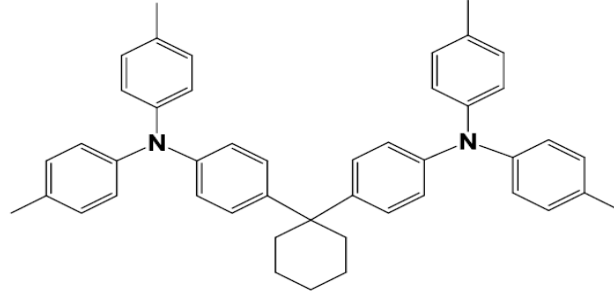
Şekil 1.19: Tang ve VanSlyke' in tasarlamış olduğu elektrolüminesans diyotu.

OLED mantığında çalışan ilk elektrolüminesans cihazını Tang ve VanSlyke 1987 yılında ortaya koymuşlardır. Tang ve VanSlyke' nin tasarlamış olduğu bu cihaz; elektronlar ve boşluklar yani yük taşıyıcılar anot ve katot tarafından sisteme verilerek taşınırlar. Bu iki taşıyıcı sistem ışık yayıcı katmanda birleşerek spesifik olarak ışık yayarlar (Şekil 1.19). Tang ve VanSlyke' nin tasarlamış olduğu bu cihazda; cihazı oluşturan katmanlardan ışık yayıcı katmanda Alq3 ve boşluk taşıyıcı katmanda diamin türevidir kullanılmıştır (Şekil 1.20). Taşıyıcı ve ışık yayıcı katmanlar organik bileşikler içerdiğinden ve çalışma prensibi aynı olmasından dolayı bu cihaz OLED' teknolojisinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir [45].



Şekil 1.20: Alüminyum (III)tris(8-quinolinolate) (Alq3) yapısı.

Tang ve VanSlyke cihazlarında kullanmış oldukları organik yapılar; ışık yayıcı katman olarak Aluminyum (III)tris(8-quinolinolate) (Alq3) yapısı kullanılmıştır. Boşluk taşıyıcı katman olarak aromatik halkalara sahip diamin türevi kullanılmıştır.



Şekil 1.21: Şekil 1.22: Tang ve VanSlyke' nin cihazında kullanmış olduğu diamin.

OLED' lerin veya bir diyotun iyi bir verimle çalışmasını sağlamak boşluk taşıyıcı katmanın kimyasal özellikleri ile doğrudan orantılıdır. Çünkü boşluk taşıyıcı katman; anottan çıkan boşlukların ışık yayıcı katmana ulaşmasına katkı sağlayarak, yük taşıyıcıların birleşme potansiyellerini arttırmaktadır.

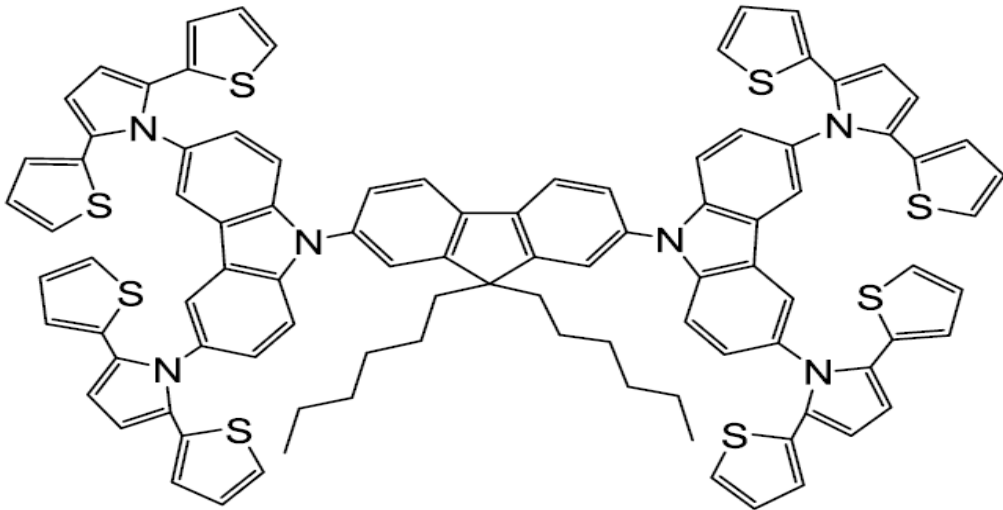
Bu yüzden boşluk taşıyıcı materyalin boşlukları yüksek verimle iletebilen, termal olarak kararlı, elektrokimyasal ve mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikleri göz önüne alındığında da karbazol ve türevleri; Karbazol atomunun yapısında bulunan azot üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftlerinden dolayı iyi bir elektron verici materyal olması, termal kararlılığı ve yapısal dayanıklılığı nedeniyle boşluk taşıyıcı katman olarak birçok çalışma da kullanılmıştır [46, 47].

Karbazollerin OLED teknolojisi üzerindeki etkisi görülmeye başlandıkça birçok farklı türevlerinin sentezlenmesine ilham kaynağı olmuştur. Sentezlenen türevleri farklı problemlere çözüm olmuştur. İlk başlarda sadece mavi ışık yaydığı düşünülen diyotlar daha sonrasında farklı ışıklarında yayılmasına olanak sağlayan karbazol türevleri sentezlenmiştir [47].

Yine karbazol türevleri boşluk taşıyıcı katman olarak kullanılmakta iken 2007 yılında yapılan çalışma elektrofosforesans özellikleri non-dopant cihazlarda ışık yayıcı olarak

kullanılabilirliği de ispatlanmıştır. Çalışmalar sonucu tasarlanan bu kompleksin iyi bir boşluk taşıyıcısı olmasının yanı sıra, iyi bir elektron taşıyıcısı olduğu da tespit edilmiştir. Tang ve VanSkye' nin yapmış olduğu çalışmalarda sentezledikleri diamin türevleri birçok ilgi çekici özelliğe sahip olmalarının yanında morfolojik yapılarındaki kararsızlıklar, kolay kristallenebilmeleri LED teknolojilerinde uzun süreli kullanımlarda problemler oluşturmuştur. Bu problemleri ortadan kaldırmak için yapılan çalışmalarda, karbazollerin bis, tris ve polikarbazol türevlerinin daha termal ve morfolojik kararlı yapıda olduğu ortaya konulmuştur.

Bis karbazol türevlerinin sentezi ile alakalı Zhang ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu 1,4-bis(karbazolil)benzen bileşiği; yüksek termal kararlılık ve morfolojileri sayesinde OLED' lerde kullanılabilir iyi bir boşluk taşıyıcı materyal olduğunu ortaya koymuşlardır.



Şekil 1.23: Koyuncu ve çalışma grubunun sentezlemiş olduğu 9,9'-(9,9''-diheksilfluoren-2,7-dil)bis[3,6-bis(2,5-bis(2-tienil)pirol-1-il)karbazol] Bileşiği [48].

Poli karbazol türevleri ile alakalı olarak Koyuncu ve çalışma grubunun sentezlemiş 9,9'-(9,9''-diheksilfluoren-2,7-dil)bis[3,6-bis(2,5-bis(2-tienil)pirol-1-yl)karbazol] bileşiği; poli karbazollerin de OLED' lerde kullanımında, yüksek iletkenlik ve morfolojik özelliklerinin vermiş olduğu dayanıklılık ve parlak ışımaya yapabilme yeteneklerinden dolayı ön plana çıkarmıştır (Şekil 1.23) [48].

1.6 Hesapsal Kimya

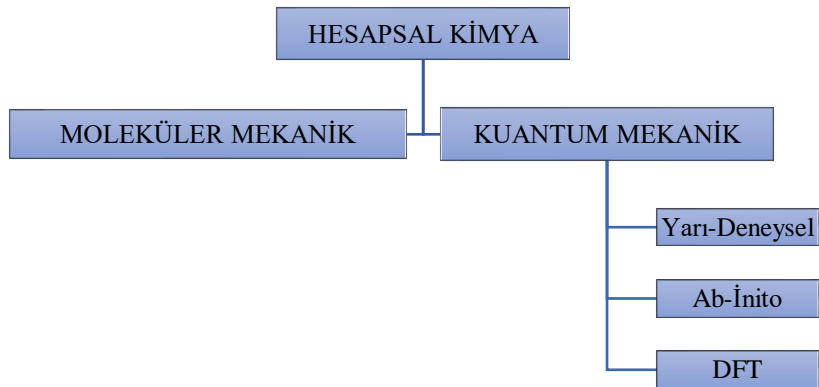
Kimyanın temel anabilim dallarından biri olan teorik kimya anabilim dalı; son yıllarda oldukça gelişme gösteren ve ortaya koymuş olduğu sonuçları ile kimyasal sentez yöntemlerine oldukça katkı sağlamıştır. Teorik kimya anabilim dalının alt birimlerinden olan hesapsal kimya alanı; temel fizik kanunlarını, çeşitli molekül modellemelerini ve kimyasal verileri ele alarak çeşitli sonuçlar ortaya koyar [50].

Deneysel ortamda gerçekleşemeyen veya çok zor şartlarda gerçekleşen reaksiyonların gösterilmesini, modellenmesini sağlamak, insan ve çevre sağlığı için tehlike oluşturabilecek çözücü veya kimyasal kullanmadan hem yeşil kimya prensiplerine uygun olarak hem de kimyasal ve teçhizat için gerekli olan maliyet oluşturmadan çalışmasından dolayı, hesapsal kimya yöntemleri deneysel kimya sentezleri için öncü bir çalışma olarak rol almaktadır.

Hesapsal kimya yöntemleri bu kadar avantajlarına sahip olmasının yanında; bazı moleküllerde yapıya bağlı olarak hesaplamaların net doğru sonuçlar yerine yakın değerler vermesi ya da hesaplama yapamaması, yapılan hesaplamaların zaman zaman çok uzun süre devam etmesi, sahip olduğu birden fazla yöntem olmasından dolayı hangi molekül üzerinde hangi yöntemin daha doğru sonuç vereceğinin tespit edilmesi bu yöntemin dezavantajlarındandır.

Hesapsal yöntemlerin doğru bir şekilde sonuçlarını elde edebilmek için, hesapsal kimyada kullanılan kod ve bilgilere sahip olunması, iyi bir bilgisayar ve program bilgi ve becerisinin olması, son olarak ise elde edilen bilgilerin doğru bir şekilde anlaşılıp yorumlanabilmesi için konuyla alakalı olarak iyi bir kimya bilgisine sahip olunmalıdır.

Hesapsal kimya yöntemleri yapıya ve incelenen özelliğe göre farklılık göstermektedir. Bu yöntemler genel hatlarıyla aşağıdaki şemada gösterilmiştir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24: Hesapsal kimya yöntemleri.

1.6.1 Moleküler Mekanik

Moleküller de meydana gelen Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, bağ açıları, gerilme açıları ve düzlemler gibi atomların arasındaki kuvvetlerle bağ açısı, bağ uzunluğu gibi atomlara ait özelliklerin mümkün olduğunca en fazlasını kullanarak hesaplama yapan bir yöntemdir. Bu hesaplamalar sayesinde atomun ya da molekülün geometrisi enerjisi düzlemdeki konumları elde edilmiş olur [51].

Moleküler mekanik yukarıda açıklamış olduğumuz hesapları Kuvvet Alan (force field) yöntemi ile gerçekleştirir. Her bir moleküler mekanik yöntemin kuvvet alanı; molekülün sahip olduğu potansiyel enerjilerin, atomların pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem ve bir elemente ait olan tüm özellikleri sıralayan bir atom serisine göre karakterize edilir.

Moleküler mekanik yöntemleri, moleküler sistemdeki elektronlarla ilgilenmeyerek sistemdeki çekirdekler arası etkileşimlere göre hesap yapmaktadır. Elektronik etkiler ise, kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanının içerisine dahil edilir. Bu şekilde sadece çekirdekler arası etkileşimleri esas alarak hesaplama yapması, ucuz olmasını ve çok fazla atom içeren yapılarda dahi kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Günümüzde birçok moleküler mekanik yöntem kullanılmaktadır. Bunların içerisinde MM1, MM2 ve MM3 genellikle organik moleküller için doğru geometrik yapı ve konformasyonel enerjilerini vermektedir.

Moleküler mekanik yönteminin dezavantajı ise elektronlar hesaba katılmadan hesaplama yapmasından dolayı elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal reaksiyonlarda doğru sonuçlar vermez. Elektronik yapıdan kaynaklanan özelliklerin ve bağ oluşumu bağ kırılması gibi olayların açıklanmasına olanak sağlamaz [52].

1.6.1.1 Moleküler Dinamik

Bir sistem içerisinde bulunan molekül ve atomların hareketlerinin modellenmesini yaparak, deneysel çalışma ve sistemlerle elde edilmiş sistemleri karşılaştıran bir yöntemdir. Atomik hareketlerle ilgili olarak ortaya konmuş klasik hareket denklemlerini sayısal olarak çözerek, sistem içerisindeki atomların zaman serilerini ortaya çıkarır. Bu sayede atomik ve moleküler yapıların denge dışı ve kinetik olaylarının incelenmesine olanak sağlar.

1.6.2 Kuantum Mekanik

Moleküllerin yapılarının ve enerjilerinin bulunmasında klasik yöntemler yerine kuantum mekaniksel yöntemlerin ele alınarak yapıldığı bir hesaplama yöntemidir. Kuantum mekaniksel yöntemlerde Schrödinger denkleminin çözümünü yaparak sonuçları elde eder (Eşitlik 1.1). Bu yöntemlerde moleküler sistemlerin koordinatlara ve zamana bağlı olan dalga fonksiyonu şeklinde konumunu gösterir [52].

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi; ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir. Hamilton operatörü sistemin toplam enerji operatörü olup, E ise Hamilton operatörünün özdeğer operatörü olup sabit bir değerdir. Ψ dalga fonksiyonu ise sistemin öz operatörüdür. Elektronik yapı hesaplamaları yapılması için Schrödinger denklemi H atomu gibi tek tanecikli atomlarda rahatlıkla kullanılabilirken, birden fazla tanecikli atomların kullanılmasında yaklaşım yapılarak elde edilen farklı varyasyonları kullanılmalıdır (Eşitlik 1.2).

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Burada m parçacığın kütlesi, V potansiyel enerjisi E taneciğin izin verilen enerjisidir ve y dalga fonksiyonudur. Burada, m ve V bilinmekte olup, E ve y denklemin çözümünden elde edilir.

Kuantum mekanik hesaplamalar ile alakalı olarak günümüzde 3 farklı yöntem kullanılmaktadır:

- 1- Yarı ampirik yöntemler (Semi- Empirical)
- 2- Ab initio yöntemler
- 3- Fonksiyonel yoğunluk yöntemi (DFT- Densty Functional Theory)

1.6.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin tek atomlu tanecikler de doğru sonuçlar vermesine rağmen çok atomlu ya da elektronlu sistemlerde doğru sonuçlar verememektedir. Bu nedenle yapılan yaklaşımlardan en önemlisi Born- Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda çekirdeğin

kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğu bunun sonucu olarak ise devinimlerinin farklı olduğu kabul edilir. Bu sayede çekirdeğin hareketlerinin elektronun hareketleri yanında çok az olduğunu kabul ederek ihmal eder [53].

Bu yaklaşım göz önüne alındığında Hamiltonyen ifadesi olarak çekirdeğin etki alanı içerisinde hareket etmekte olan elektronların enerjisi gibi bir sistemdeki enerji ifadelerini ortaya koyar.

$$H = (\text{kinetik enerji})_N + (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE} \quad (1.3)$$

Bu ifadede N, çekirdeğin enerjisi olarak, E elektronların kinetik enerji, NN çekirdek-çekirdek itmesi, NE ise çekirdek-elektron itmesini göstermektedir.

Çekirdeğin kinetik enerjisinin ve çekirdek-çekirdek itme kuvvetlerinin ihmal edildiği düşünüldüğün ifade son hali olan şu şekli almaktadır:

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{çekme})_{NE} \quad (1.4)$$

1.6.4 Hartree- Fock Metodu

Schrödinger denkleminin çözümünde ve moleküler enerjilerinin bulunmasında kullanılan bir diğer kuantum mekaniksel yöntem Hartree-Fock metodudur. Schrödinger denkleminin çözümünün yapılması oldukça güçtür. Ancak bazı parametreleri bazı yaklaşımlar sayesinde çözümlenebilmektedir.

Genel olarak $H\Psi = E\Psi$ ile ifade edilen Schrödinger denkleminin özdeğer eşitliğinde Hamiltonyen şu şekilde ifade edilir:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \eta = \frac{h}{2\pi} \quad (1.5)$$

(Laplace operatörü)

Bu denklemde çekirdekler a,b olarak, atom numaraları Z_a, Z_b elektronlar ise i,j ile ifade edilmiştir. Çekirdeklerin kinetik enerjisi 1. Terim ile, Elektronların kinetik enerjisi ikinci terim ile, Çekirdekler arası itme enerjisi 3. Terim ile, Elektron ve çekirdeklerin çekim

potansiyel enerjisi 4. Terim ile, Elektronlar arası itme potansiyel enerjisi ise 5. Terim ile ifade edilmiştir.

$$H = \underbrace{\frac{-\eta^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2}_{1. \text{ terim}} - \underbrace{\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{2. \text{ terim}} + \underbrace{\sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}}_{3. \text{ terim}} - \underbrace{\sum_a \sum_i \frac{Z_a C^2}{r_{ia}}}_{4. \text{ terim}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{5. \text{ terim}} \quad (1.6)$$

Çekirdeğin kütesinden kaynaklı olarak hareketlerinin elektrona göre düşük olmasından dolayı Born- Oppenheimer yaklaşımında da anlatıldığı üzere 1 ve 3. Terimler iptal edilir. Denklem daha basit hali olan elektronik Hamiltonyen operatörü olan aşağıdaki halini almış olur.

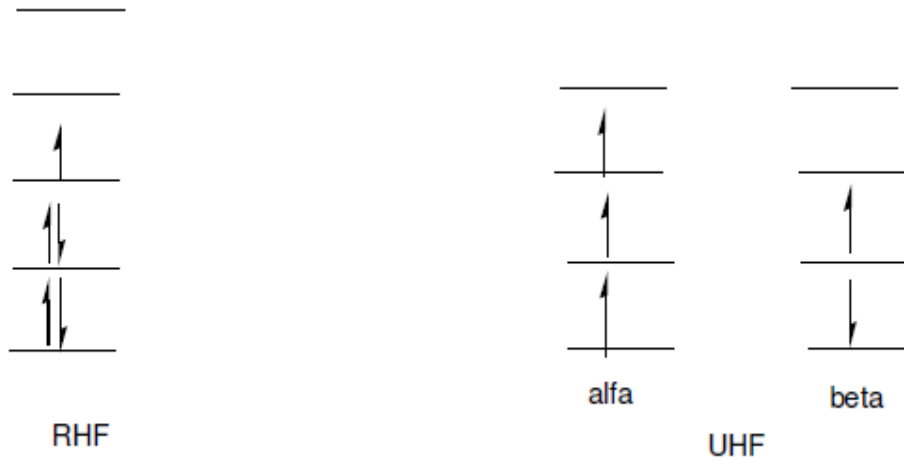
$$H = \frac{-\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a C^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \quad (1.7)$$

Schrödinger denkleminin çözümünün zor olmasının nedeni Hamiltonyen ifadesinde yer alan elektron-elektron etkileşimlerinden dolayıdır. Elektron-elektron itmesi bir elektrondakinin diğer bütün elektronlarda oluşturacağı etkisi aynı olarak düşünülen bir yaklaşım sayesinde çözümlenir. Kuantum kimyasal hesaplamaların çözümünde yer alan dalga fonksiyonları Hartree-Fock metodunun iki farklı varyasyonu kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu iki yöntem sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) veya sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF)' dur.

RHF de molekül orbitallerdeki bütün elektronların çiftleşmiş olduğunu varsayan yöntemdir. Bu yöntem de molekül orbitalleri ya tam dolu yada tamamen boştur. Elektronların tamamı çiftleşmiş olduğundan elektron spinlerini hesaba katmadan işlem yapar. Bu sayede birçok molekülde etkili olmakta ve temel hallerinin ifade edilmesinde işe yaramaktadır.

UHF yönteminde ise her bir molekül orbital alfa ve beta olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilir. Bunlardan biri elektronun bir spin yönünü ifade ederken diğeri tam ters spin yönünü ifade etmektedir. UHF yönteminde elektronlarda spin zorunluluğu olmadığı için RHF yöntemine göre daha esnek olmakta ve elektron polarizasyonuna izin vermektedir [54].

Bu yöntem çifleşmemiş elektronlar birbirini etkileyebileceği hesabını da barındırdığı için UHF yöntemi daha doğru sonuç vermektedir.



Şekil 1.25: RHF ve UHF yöntemlerinin farkları.

1.6.5 Basis Set (Temel Kümeler) Yaklaşımı

Hartree-Fock moleküler orbitallerinin belirli bazı fonksiyonlarının lineer şeklinde yazılması elde edilmiş Slater Tipi Orbital (STO) ve Gaussian Tipi Orbital (GTO) olmak üzere iki adet temel küme ortaya konmuştur.

Gaussian Tipi Orbital kümesi yaklaşımına göre yapılan hesaplamaların hızlı olması ve daha geniş orbitalleri hesaplayabilmesinden dolayı günümüzde daha sık olarak kullanılmaktadır. GTO türevleri günümüzde 4 farklı yöntemle hesaplama yapmaktadır.

Bunlar;

- STO ve GTO fonksiyonlarının karışımıyla elde edilmiş Minimal Basis Set (STO-nG)
- GTO fonksiyonları kullanılarak elde edilmiş Split- Valance Basis Set (4-21G, 6-31G)
- Polarizasyon temel kümelerini kullanarak hesaplama yapan Polarization Basis Set (6-31G*, 6-31G**)

- Geniş s ve p orbitallerinin fonksiyonlarının tanımlanmasıyla elde edilen Difüzyon Fonksiyonlarıdır. (6-31+G*, 6-31+G**)

1.6.6 Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, moleküler mekanik gibi deneysel verilerle kuantum mekaniksel hesaplamaları ortak kullanan bir metottur. Yarı deneysel yöntemler HF teoreminde yer alan bazı parametrelerin deneysel yöntemlerle bulunan verileri kullanarak yaklaşımlar yapar. Bu yaklaşımlar sayesinde Hamiltonyen ve dalga fonksiyonunun basitleştirilmesi, bazı integrallerin deneysel verilerle değerlendirilmesini sağlar.

Yaptığı bu yaklaşımlar sayesinde Ab-İnitio ve DFT yöntemlerine göre daha hızlı hesaplamalar yapar. Küçük moleküllerde etkili olduğu gibi orta büyüklüklerdeki atomlarda da doğru sonuçlar vermektedir.

Yarı deneysel yöntemlerde kullanılan birden çok farklı fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan INDO ve CNDO; UHF yapısına sahip moleküllerin hesaplamaları için [55], MINDO3; heteroatomların oluşum ısıları ve geometrilerinin hesaplanması için [56], MNDO; dipol moment hesaplamaları, elektron afinitesi gibi işlemler için [57], AM1 ve PM3 fonksiyonları H bağı gibi moleküller arası etkileşimleri hesaplayabilmek için geliştirilmiş yöntemlerdir [58].

1.6.7 Ab-İnitio Yöntemi

Elektronik yapıyla alakalı olan hesaplamaların yapılabildiği, tamamen kuantum mekaniksel yöntemleri kullanarak hesaplama yapan bir yöntemdir. Ab-İnitio yöntemler Born-Oppenheimer yaklaşımını ışık hızı, çekirdek ve elektronların kütleleri ve Planck sabiti parametrelerini göz önüne alarak yapar. Bu sayede daha doğrusal sonuç vermesine rağmen yarı deneysel ve moleküler mekanik yöntemlerine göre çok uzun zaman almaktadır [59].

1.6.8 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT- Densty Functional Theory)

HF metodunda yer alan sisteme ait dalga fonksiyonları DFT de elektron yoğunluk fonksiyoneli olarak verilmektedir. Hohenber ve Kohn bu elektron yoğunluğunun sistemin elektronik enerjisini oluşturduğunu ortaya koymuşlardır [60].

DFT elektron ve enerji yoğunluğu fonksiyonlarını birleştirerek atom ve molekül sistemlerinin kuantum mekaniksel özelliklerini bu elektron yoğunluğu üzerinden inceleyen bir yöntemdir. DFT yönteminde HF yönteminde bulunan itme enerjilerine ait olan parametreler sistemden çıkarılarak denklem daha genel bir haline getirilir. Bu sayede daha doğrusal sonuçlar vermesi sağlanmış olur.

DFT, elektronegatiflik ve moleküler orbital teorilerinin açıklanabilmesini sağlamıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Sentez, saflaştırma ve karakterizasyon esnasında kullanılan kimyasallar aşağıda tabloda belirtilmiştir.

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Temin Edilen Firma
Karbazol	SIGMA ALDRİCH
1,2- dikloroetan	MERCK
Tetrabütülamonyum iyodür(TBAI)	SIGMA ALDRİCH
Heptil bromür	SIGMA ALDRİCH
Sodyum Hidroksit	MERCK
Diklorometan	MERCK
Hekzan	MERCK
Silika Jel / TLC Silika Jel	MERCK
Nitrik Asit	MERCK
Etanol	MERCK
Paladyum Karbür (Pd/C)	MERCK
Hidrazin hidrat	CARLO ERBA
Sodyum Karbonat	FLUKA
Sodyum Bikarbonat	FLUKA
Kloroform	SIGMA ALDRİCH
Tetrahidrofuran	SIGMA ALDRİCH
Asetik Asit	MERCK
2-Naftaldehit	SIGMA ALDRİCH
9-Antrasen karboksaldehit	SIGMA ALDRİCH
9-Fenantren karboksaldehit	SIGMA ALDRİCH
1-Piren karboksaldehit	SIGMA ALDRİCH

2.1.2 Kullanılan Cihazlar

Aşağıda isimleri ve firmaları verilen cihazlar çalışma esnasında sentez , saflaştırma ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılmıştır.

Tablo 2.2: Kullanılan cihazlar.

Cihaz	Firma
Elektronik Terazı	RADWAG AS-220/C/2, tartım kapasitesi 220 g
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph RH 20. 2000 devir/dakika hızlı
Mikrodalga Sentez Cihazı	Milestone StartSYNTH
FT Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer BX 2 FTIR
Evaporatör	Heidolph Rotavapor R-114
Nükleer Manyetik Rezonans	Agilent Technologies 400 MHz
UV Spektrofotometresi	Hach Lange D6000
UV Lamba	Uvgl-58 Handheld
LC- MS	MS/MS Thermo Scientific TSQ Quantum Acces Max
Bilgisayar	İntel ® Core™ i5-2400 CPU 3.10 GHz 4.00 RAM 64 bit İşletim Sistemi
Etüv	Memmert
Ultrasonik	Çalışkan Digital Pro

2.1.3 Kullanılan Cam Malzemeler

Deneyler esnasın da kullanılan tüm düzenek ve cam malzemeler Balıkesir Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı D-105 Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir.

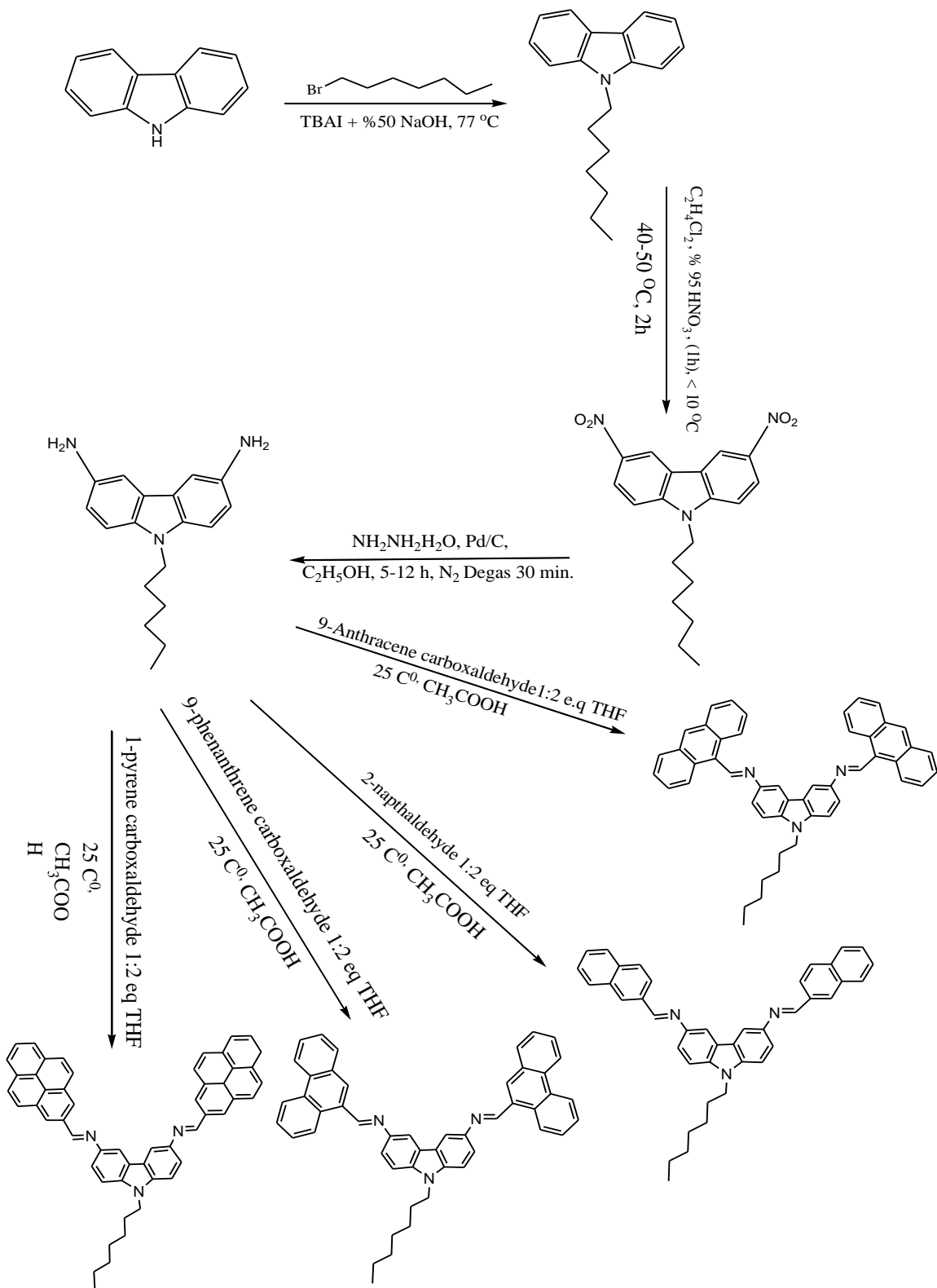
2.1.4 Kullanılan Bilgisayar Programları

Tablo 2.3: Kullanılan bilgisayar programları.

Hesapsal Kimya Yazılım Programı	HyperChem 8.0.7
Kimya Çizim Programları	- ChemBioDraw Ultra 14 Trial - ACD/ChemSketch (Freeware)
Karakterizasyon ve Analiz Programları	-PerkinElmer Spectrum Version: 10.02.00.0041 -MestReNova Version: 6.0.2-5475

2.2 Yöntem

2.2.1 Reaksiyon Akış Şeması



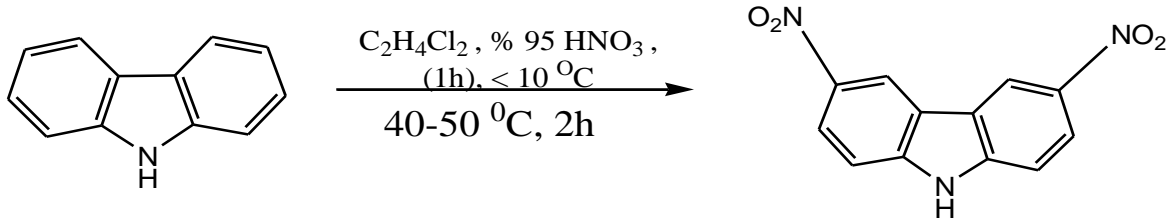
Şekil 2.1: Reaksiyon akış şeması.

2.2.2 Reaksiyon Yöntem ve Sonuç Genel Tablosu

Tablo 2.4: Reaksiyon sonuç tablosu.

Sentezlenen Bileşik	Kullanılan Yöntem	Süre	Çözücü/Katalizör	Sıcaklık	Sonuç
9H-3,6-dinitro karbazol sentezi	Klasik	3 saat	C ₂ H ₄ Cl ₂	<10 °C 40-50 °C	%32,6 Verim
9H-karbazol-3,6-diamin sentezi	Mikrodalga	1 saat	C ₂ H ₅ OH	77 °C	%27.3 Verim
N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi	Mikrodalga	2 saat	THF/CHCl ₃	77 °C	%8.74 Verim
9-heptil-9H-karbazol sentezi	Klasik	8 saat	%50 NaOH/TBAI	77 °C	%91 Verim
9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol sentezi	Klasik	3 saat	C ₂ H ₄ Cl ₂	<10 °C 40-50 °C	%92,4 Verim
9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin	Klasik	12 saat	C ₂ H ₅ OH	70 °C	%90,4 Verim
9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin	Mikrodalga	2 saat	C ₂ H ₅ OH	77 °C	Eser Miktar
9-heptil-N₃-((naftalen-2-il)metilen)-N₆-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin	Klasik	24 saat	THF/CHCl ₃	25 °C	%71,6 Verim
N₃,N₆-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin	Klasik	24 saat	THF/CHCl ₃	25 °C	%70,8 Verim
9-heptil-N₃,N₆-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin	Klasik	24 saat	THF/CHCl ₃	25 °C	%71,1 Verim
9-heptil-N₃-((1,3-dihidropiren-7-il)methilen)-N₆-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin	Klasik	24 saat	THF/CHCl ₃	25 °C	%67.5 Verim

2.2.3 3,6-dinitro-9H-Karbazol Sentezi



9H-karbazol (0,50 g, 0,0019 mol), 1,2-dikloroetan (30 ml) içinde ultrasonik içerisinde 20-30 dk sürede çözülür ve çözelti 10 °C'nin altına (buz-su banyosu) soğutulur. Konsantre nitrik asit (%90, 0,40 ml, 0,0038 mol) bir saat boyunca kuvvetlice çalkalanarak çözeltiye damlatılır. Karıştırma 10 °C'nin altında 1 saat devam ederken karbazolün tamamı reaksiyon verir. Sıcaklık 40-50 °C'a çıkarılır ve 2 saat karıştırılır. 1,2-dikloroetan evapore edilerek uzaklaştırılır. Karışım soğutulur, süzülür ve ürün birkaç defa su ile yıkanır [61].

Kolon yapılması: Kromatografi için kullanılan 80 cm' lik cam kolon silika jel (0,0063-0,200mm) ile doldurulur. Sentezlenen madde çok az bir miktar (yaklaşık olarak 1,5 ml kadar) çözücü içerisinde çözüldükten sonra kolonun üst kısmında çukur bölge oluşturmayacak şekilde kolona enjekte edilir. Vakum altında, hekzan 3 kez (yaklaşık olarak 10' ar ml) kolondan geçirilir. 3. erlenden sonra hekzan:diklorometan (2:1) çözeltisi (40 ml) ilave edilerek 50 ml'lik erlenlere toplanır. Maddenin bulunduğu erlenlerdeki çözeltiler TLC ile kontrol edildikten sonra birleştirilerek çözücü vakum evaporatorü altında (350mm Hg, 50°C) uçurularak ham madde 0,1563 g elde edilir. TLC de de gözlendiği üzere 3 farklı fraksiyon ayrılır. 3,6-dinitro karbazolün son olarak kolondan geldiği belirlenir. (Verim %32,6)

FT-IR (γ cm⁻¹): 3412 cm⁻¹ (o) N-H gerilmesi, 3054 cm⁻¹ (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 1632 cm⁻¹ (o) karbazol üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1450 cm⁻¹ (s) NO₂ gerilme piki, 1044 cm⁻¹ (o) C-N gerilmesi, 749 cm⁻¹(o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

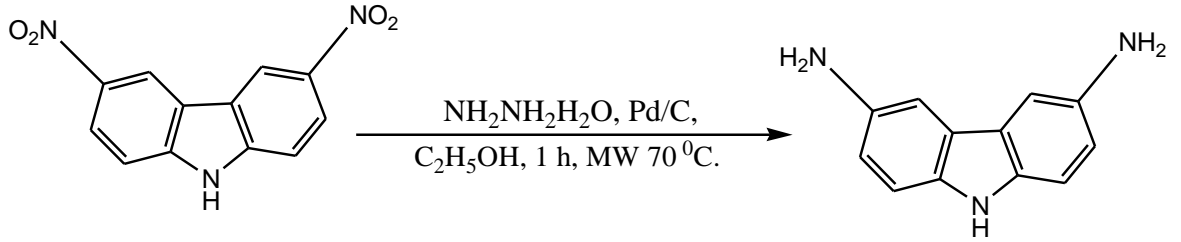
¹H-NMR Hesaplanan: δ 10.1 ppm (s (Kbz⁹) H), δ 8.48 ppm (s (Kbz⁴) 2H), δ 8.01 ppm (d (Kbz⁷) 2H), δ 7.66 ppm (d (Kbz⁸) 2H)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ 12.68 ppm (s, (Kbz⁹), H), 9.46 ppm (s, (Kbz⁴), 2H), 8.37 ppm (d, (Kbz⁷), $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.73 ppm (d, (Kbz⁸), $J = 9.0$ Hz, 2H).

¹³C NMR Hesaplanan: δ 141.6 ppm (NO₂-C), δ 132.8 ppm (NH-C-CH), δ 115.6 ppm (NO₂-C-CH), δ 114.7 ppm (NH-C-CH=CH), δ 119.1 ppm (NH-C=C), δ 112.0 ppm (NH-C-CH)

¹³C NMR (CDCl₃): δ 145.01 ppm (NO₂-C), δ 141.55 ppm (NH-C-CH), δ 123.10 ppm (NO₂-C-CH), δ 122.85 ppm (NH-C-CH=CH), δ 119.25 ppm (NH-C=C), δ 112.75 ppm (NH-C-CH)

2.2.4 9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi



3,6-dinitro-9H-karbazol (0,50 g, 0,00195 mol), Pd/C (0,0014g, 0,1131 mmol, 2,9eq), Etanol (100 ml) içerisinde çözülür ve 30 dk boyunca Azot gazı direk çözelti içine verilerek degaz işlemi yapılır. 30 dk sonra boyun kısmından Hidrazinhidrat (0,5 ml) eklenir. Mikrodalga sentez cihazı içerisinde; ilk olarak 5 dk.' da 25 °C den 70 °C' ye, daha sonrasında 1 saat boyunca 70 °C' de, son olarak da 10 dk.' da 25 °C' ye soğutma şeklinde programlanarak reaksiyon tamamlanır. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Kolon kromatografisi ile silika jelden saf ürün 0,1050 g elde edilir. (%27,3 Verim)

Kolon yapılması: Kromatografi için kullanılan 80 cm' lik cam kolon silika jel (0,0063-0,200mm) ile doldurulur. Sentezlenen madde çok az bir miktar (yaklaşık olarak 1,5 ml kadar) çözücü içerisinde çözüldükten sonra kolonun üst kısmında çukur bölge oluşturmayacak şekilde kolona ekilir. Vakum altında, hekzan 3 kez (yaklaşık olarak 10' ar ml) kolondan geçirilir. 3. erlenden sonra hekzan:diklorometan (2:1) çözeltisi (40 ml) ilave edilerek 50 ml'lik erlenlere toplanır. Maddenin bulunduğu erlenlerdeki çözeltiler TLC ile kontrol edildikten sonra birleştirilerek çözücü vakum evaporatorü altında (350mm Hg, 50°C) uçurularak ham madde elde edilir.

FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3399 (o) N-H gerilmesi, 3054(o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 3343 ve 3297 diamin yapısına ait NH₂ asimetrik ve simetrik gerilme pikleri, 1632 (o) karbazol üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1081 (o) C-N gerilmesi, 749ve 722 (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

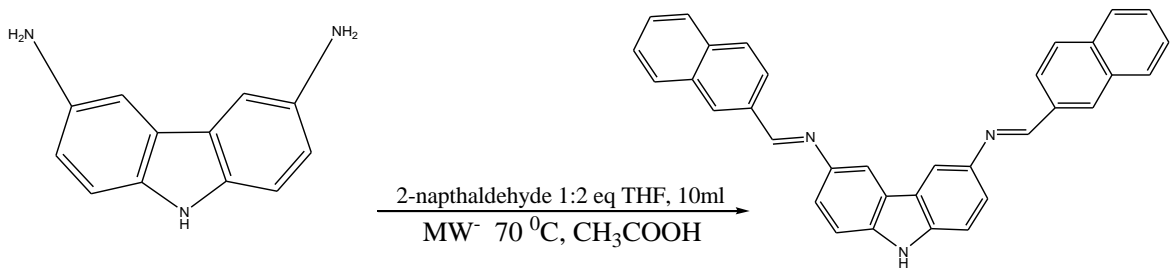
¹H-NMR Hesaplanan: δ 10.1 ppm (s (Kbz⁹) H), δ 6.75 ppm (d (Kbz⁴) 2H), δ 6.28 ppm (t (Kbz⁷) 2H), δ 4.00 ppm (s (-C-NH₂) 4H), δ 7.15 ppm (d (Kbz⁸) 2H)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.75 ppm (s, (Kbz⁹), H), 8.29 ppm (dd, (Kbz⁷), $J = 22.6$, 8.7 Hz, 2H), 7.60 ppm (dd, (Kbz⁴), $J = 15.6$, 9.0 Hz, 2H), 7.49 ppm (s, (Kbz⁸), 2H), 7.26 ppm (s, 2H), 5.94 ppm (s, (-C-NH₂), 4H).

¹³C NMR Hesaplanan: δ 143.9 ppm (NH₂-C), δ 124.8 ppm (NH-C-CH), δ 119.0 ppm (NH₂-C=CH-C), δ 107.3 ppm (-C-CH=CH), δ 104.7 ppm (NH₂-C=CH), δ 111.9 ppm (NH-C-CH)

¹³C NMR (DMSO): δ 143.80 ppm (NH₂-C), δ 127.68 ppm (NH-C-CH), δ 122.87 ppm (NH₂-C=CH-C), δ 112.37 ppm (-C-CH=CH), δ 111.53 ppm (NH₂-C=CH), δ 117.74 ppm (NH-C-CH)

2.2.5 N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi



9H-karbazol-3,6-diamin (0,0491g, 0,1663 mmol), 2-naftaldehid (0,0546g 0,3493 mmol) Tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözülerek 50 ml' lik tek boyunlu balonda çözülür ve Mikrodalga sentez cihazı içerisinde; ilk olarak 5 dk.' da 25 °C den 70 °C' ye, daha sonrasında 1 saat boyunca 70 °C' de, son olarak da 10 dk.' da 25 °C' ye soğutma şeklinde

programlanarak reaksiyon tamamlanır. Azot gazı altında reaksiyona sokulur. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Reaksiyon bitiminde Asetik Asit (0,05 ml) eklenerek 30 dk daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon bitiminde %5'lik NaHCO₃ ile yıkandıktan sonra süzülür. Süzüntü üzerinden 3 kez 10 ml Kloroform geçirilir. Organik faz Na₂CO₃ ile kurutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakum evaporatorü altında (450 mm Hg, 60 °C) uçurularak ürün 0,00687 g olarak elde edilir. (%8,74 Verim)

FT-IR (γ cm⁻¹): 3418 (o) N-H gerilmesi, 3056 aldehit yapısında aromatik C=C gerilmeleri, 2964 (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 1632 (o) karbazol üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1605 (o) C=N gerilmesi, 958 (o) aldehit yapısı üzerinde aromatik C(sp²)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri, 749ve 722 (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

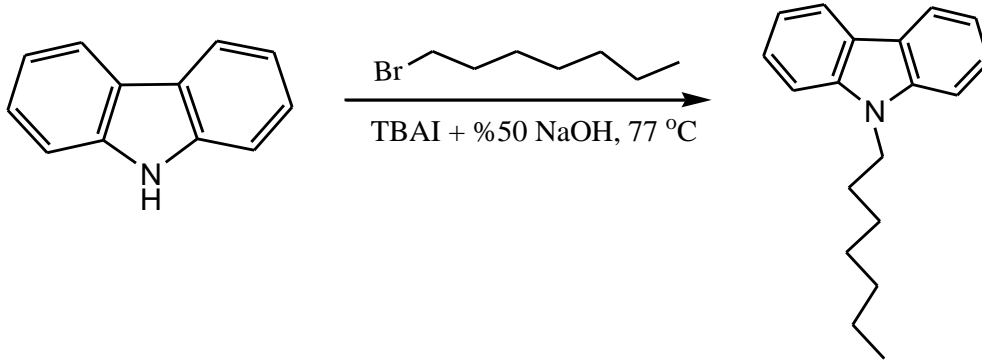
¹H-NMR Hesaplanan: δ 10.1 ppm (s (a) H), δ 8,39 ppm (d (b) 2H), δ 8.31 ppm (d (c) 2H), δ 7.96 ppm (d (d) 2H), δ 7.91 ppm (t (e) 2H), δ 7.67 ppm (d (f) 4H), δ 7.60 ppm (s (g) 2H), δ 7.40 ppm (s (h) 2H), δ 7.32 ppm (t (i) 4H), δ 7.10 ppm (d (j) 2H).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.17 ppm (s, (a) H), 8.33 ppm (dd, J = 8.9, 2.3 Hz, (b) 2H), 8.01 – 7.84 ppm (m, (c-d-e) 4H), 7.65 – 7.50 ppm (m, (f-g) 2H), 7.46 ppm (s, (h) 2H), 7.39 – 7.28 ppm (m, (i) 4H), 7.21 ppm (s, (j) 7H).

¹³C NMR Hesaplanan: δ 112.4 ppm (a), δ 112.5 ppm (b), δ 119.3 ppm (c), δ 125.3 ppm (d), δ 126.2 ppm (e), δ 126.9 ppm (f), δ 127.3 ppm (g), δ 128.1 ppm (h), δ 128.2 ppm (i), δ 128.6 ppm (j), δ 129.0 ppm (k), δ 133.9 ppm (l), δ 136.1 ppm (m), δ 146.4 ppm (n), δ 160.1 ppm (o).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 110.02 ppm (a), δ 110.27 ppm (b), δ 111.40 ppm (c), δ 117.28 ppm (d), δ 120.86 ppm (e), δ 121.72 ppm (f), δ 123.08 ppm (g), δ 123.89 ppm (h), δ 127.13 ppm (i), δ 128.03 ppm (j), δ 129.25 ppm (k), δ 132.90 ppm (l), δ 134.59 ppm (m), δ 142.72 ppm (n), δ 163.38 ppm (o).

2.2.6 9-heptil-9H-Karbazol Sentezi



Karbazol (5,00 g, 0,030 mol, 1 eq), heptil bromür (18,853 ml, 0,12 mol, 4,0 eq), tetrabütülamonyum iyodür (225 mg, 0,003 mmol, 0,1 eq) ve NaOH (26 ml, % 50) 77 °C de 8 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı ayırma hunisine alınır. Diklorometan (3x30 ml) ile ekstrakte edilerek alttaki organik faz erlene toplanır. Üstteki sulu faz diklorometan, sonra su (~40 ml) ile ayrılır. Sulu faz ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra organik faz sodyum karbonat ile kurutulur. Organik faz kurutulduktan sonra vakum evaporatorü altında (450 mm Hg, 50 °C) uçurularak ürün karışımı elde edilir [62].

Kolon yapılması: Nuçe hunisi silika jel ile doldurulur. Vakum altında hekzan geçirilir. Çözeltiye hekzan (40 ml) eklenerek nuçe hunisine konur. Başlangıçta heptil bromürün yavaş gelmesi için sadece hekzan eklenerek kolon yapılır. 6. erlenden sonra hekzan:diklorometan (8:2) çözeltisi (40 ml) ilave edilerek 50 ml'lik erlenlere toplanır. Maddenin bulunduğu erlenlerdeki çözeltiler birleştirilerek çözücü vakum evaporatorü altında (450mm Hg, 50°C) uçurularak saf madde 7,16 g olarak elde edilir. (%91 Verim)

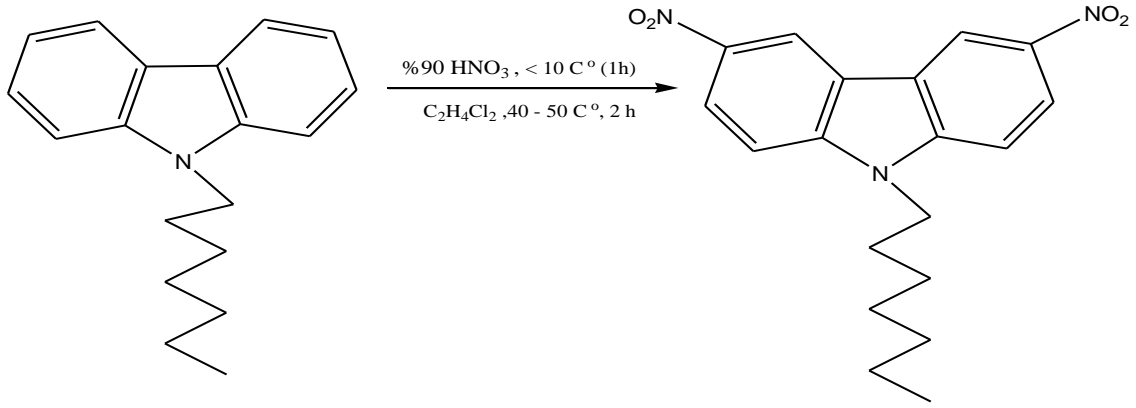
FT-IR (γ cm^{-1}): 3054 cm^{-1} aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 2927-2855 cm^{-1} -CH₃ ve -CH₂- asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1596-1620 cm^{-1} benzen halkasının asimetrik ve simetrik gerilmesi, 1463 cm^{-1} asimetrik -CH₃ eğilmesi, 1452 -CH₂- makaslama eğilmesi, 748 cm^{-1} halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 721 cm^{-1} -(CH₂)₅ salınım eğilmesi

¹H-NMR : δ 7.36 ppm (t, (C-CH=CH-), 4H), δ 7.28 ppm (t, (=CH-C-N), 4H), δ 7.12 ppm (t, (=CH-CH=, 4H), δ 7.08 ppm (t, (=CH-CH=, 4H), δ 3.85 ppm (s, (-N-CH₂-CH₂-), 2H). δ 1,77 ppm (m, (-N-CH₂-CH₂-), 2H) δ 1.29 ppm (m, (CH₂-(CH₂)₃-CH₂- 6H), δ 1,33 ppm (t, (CH₂)₃-CH₂ 2H), δ 0,96 ppm (d, -CH₂-CH₃ 3H)

¹³C NMR: δ 130.9 ppm (=CH-C-N-C-), δ 120.1 ppm (N-C-CH=CH-CH=), δ 122.2 ppm (N-C-CH=CH-CH=), δ 111.1 ppm (N-C-CH=CH-CH=). δ 118.9 ppm (N-C-CH=CH-CH=C), δ 60.9 ppm (-N-CH₂-CH₂-), δ 30.4 ppm (-N-CH₂-CH₂-), δ 27.4 ppm (-N-CH₂-CH₂-CH₂-), δ 29.1 ppm (-N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), δ 31.9 ppm (-N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), δ 22.8 ppm (-N-(CH₂)₄-CH₂-CH₃-), δ 14.1 ppm (-N-(CH₂)₄-CH₂-CH₃-)

MS/MS (m/z): 265,18 (100,0%)

2.2.7 9-heptil-3,6-dinitro-9H-Karbazol Sentezi



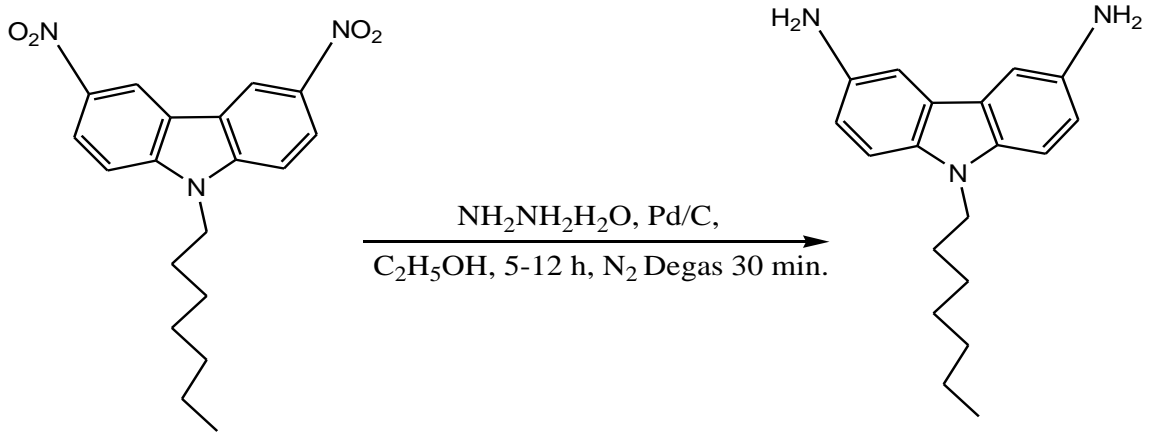
9-heptil-9H-karbazol (0,50 g, 0,0019 mol), 1,2-dikloroetan (30 ml) içinde çözülür ve çözelti 10 °C'nin altına (buz-su banyosu) soğutulur. Konsantre nitrik asit (%90, 0,40 ml, 0,0038 mol) bir saat boyunca kuvvetlice çalkalanarak çözeltiliye damlatılır. Karıştırma 10 °C'nin altında 1 saat devam ederken karbazolün tamamı reaksiyon verir. Sıcaklık 40-50 °C'a çıkarılır ve 2 saat karıştırılır. 1,2-dikloroetan evapore edilerek uzaklaştırılır. Karışım soğutulur, süzülür ve ürün birkaç defa su ile yıkanır [61]. Kurutularak saf ürün 0,624 g olarak elde edilir. (% verim 92,4)

FT-IR(γ cm⁻¹): 3095 cm⁻¹ aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 2923-2856 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1590-1580 cm⁻¹ benzen halkasının asimetrik ve simetrik gerilmesi, 1513 ve 1331 cm⁻¹ aromatik N=O, 1472 cm⁻¹ asimetrik -CH₃ eğilmesi, 1455 -CH₂- makaslama eğilmesi, 753 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 719 cm⁻¹ - (CH₂)₄ salınım eğilmesi

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.54 ppm (t, (=CH-C-N), 4H), δ 8.05 ppm (t, (=CH-CH=, 4H), δ 8.29 ppm (t, (=CH-C=CH, 3H), δ 3.85 ppm (s, (-N-CH₂-CH₂-), 2H). δ 1.77 ppm (m, (-N-CH₂-CH₂-), 2H) δ 1.29 ppm (m, (CH₂-(CH₂)₃-CH₂- 6H), δ 1.33 ppm (t, (CH₂)₃-CH₂ 2H), δ 0.96 ppm (d, -CH₂-CH₃ 3H)

¹³C NMR (CDCl₃): δ 133.9 ppm (=CH-C-N-C-), δ 114.7 ppm (N-C-CH=CH-C=), δ 141.6 ppm (N-C-CH=CH-C=CH), δ 115.6 ppm (N-C-CH=CH-C=CH), δ 119.4 ppm (N-C-CH=CH-C=CH-C), δ 112.0 ppm (-N-C-CH=), δ 60.9 ppm (-N-CH₂-CH₂-), δ 30.4 ppm (-N-CH₂-CH₂-), δ 27.4 ppm (-N-CH₂-CH₂-CH₂-), δ 29.1 ppm (-N-CH₂-CH₂-CH₂- CH₂-), δ 31.9 ppm (-N-CH₂-CH₂-CH₂- CH₂- CH₂-), δ 22.8 ppm (-N-(CH₂)₄-CH₂-CH₃-), δ 14.1 ppm (-N-(CH₂)₄-CH₂-CH₃-)

2.2.8 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi



9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol (0,50 g, 0,0014 mol), Pd/C (0,0014g, 0,1131 mmol, 2,9eq), Etanol (100 ml) içerisinde çözülür ve 30 dk boyunca Azot gazı direk çözelti içine verilerek degaz işlemi yapılır. 30 dk sonra sıcaklık 70 C⁰ a getirilerek balonun boyun kısmından Hidrazinhidrat (0,5 ml) eklenir. 5-12 saat geri soğutucu altında kaynatılır. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Kolon kromatografisi ile silika jelden saf ürün 0,374 g elde edilir [63]. (90,4 Verim)

Kolon yapılması: Kromotografi için kullanılan 80 cm' lik cam kolon silika jel (0,0063-0,200mm) ile doldurulur. Sentezlenen madde çok az bir miktar(yaklaşık olarak 1,5 ml kadar)

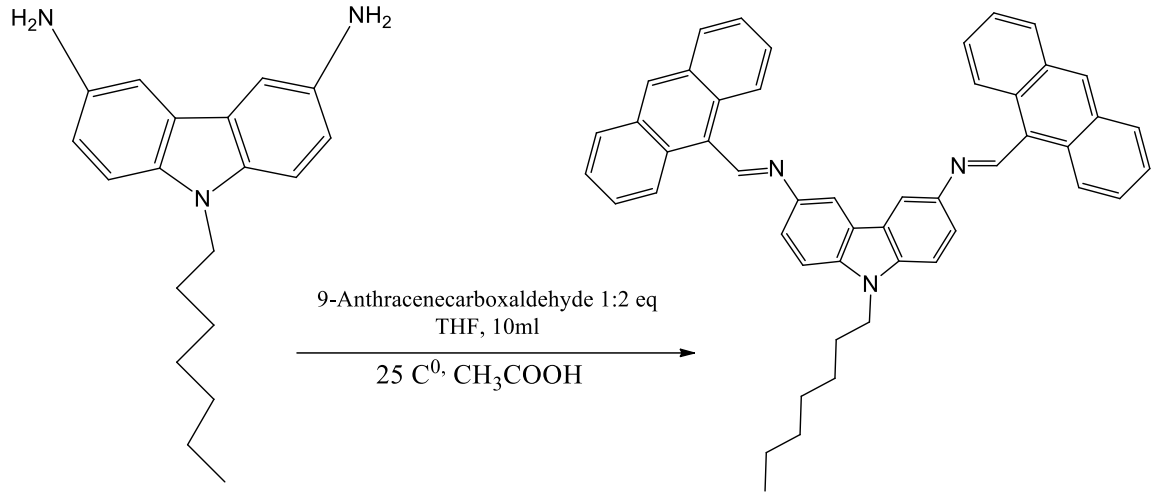
çözücü içerisinde çözüldükten sonra kolonun üst kısmında çukur bölge oluşturmayacak şekilde kolona enjekte edilir. Vakum altında, hekzan 3 kez (yaklaşık olarak 10' ar ml) kolondan geçirilir. 3. erlenden sonra hekzan:diklorometan (2:1) çözeltilisi (40 ml) ilave edilerek 50 ml'lik erlenlere toplanır. Maddenin bulunduğu erlenlerdeki çözeltiler TLC ile kontrol edildikten sonra birleştirilerek çözücü vakum evaporatorü altında (350mm Hg, 50°C) uçurularak ham madde elde edilir.

FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3097 cm^{-1} aromatik $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ gerilmesi, 2927-2856 cm^{-1} -CH_3 ve $\text{-CH}_2\text{-}$ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 3068 karbazol üzerinde aromatik $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ gerilmesi, 3362 ve 3213 diamin yapısına ait NH_2 asimetrik ve simetrik gerilme pikleri, 1670 ve 1632 (o) karbazol üzerinde aromatik $\text{C}=\text{C}$ asimetrik ve simetrik gerilmesi, 1088 (o) -C-NH_2 gerilmesi, 748 ve 718 (o) karbazol üzerinde aromatik $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 7.03 ppm (d, $\text{-CH}=\text{CH-C-N-}$, 2H), δ 6.56 ppm (s, $\text{-NH}_2\text{-C}=\text{CH-C-}$, H), δ 6.32 ppm (d, $\text{-C-CH}=\text{CH-C}$, 2H), δ 4.00 ppm (s, -C-NH_2 , 4H), δ 3.85 ppm (t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 2H). δ 1.77 ppm (m, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 2H) δ 1.29 ppm (m, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$, 6H), δ 0.96 ppm (t, $\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$, 3H),

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO): δ 143.9 ppm (-C-NH_2), δ 125.9 ppm (=CH-C-N-C-), δ 119.3 ppm (=CH-C-C-CH=), δ 111.9 ppm (=CH-C-N-C-CH=), δ 107.3 ppm ($\text{-C-CH}=\text{CH-C-}$). δ 104.7 ppm ($\text{NH}_2\text{-C}=\text{CH-}$), δ 60.9 ppm ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), δ 30.4 ppm ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), δ 27.4 ppm ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), δ 29.1 ppm ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), δ 31.9 ppm ($\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), δ 22.8 ppm ($\text{-N-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{-}$), δ 14.1 ppm ($\text{-N-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{-}$).

2.2.9 F-1 Sentezi {N3, N6-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi}



9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin (0,0491g, 0,1663 mmol), 9-Antrasen karboksaldehit (0,07204g, 0,3493 mmol) Tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözülerek 100 ml' lik tek boyunlu balonda çözülür ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında (25 °C) de Azot gazı altında reaksiyona sokulur. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Reaksiyon bitiminde Asetik Asit (0,05 ml) eklenerek 30 dk daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon bitiminde % 5' lik NaHCO₃ ile yıkandıktan sonra süzülür. Süzüntü üzerinden 3 kez 10 ml Kloroform geçirilir. Organik faz Na₂CO₃ ile kurutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakum evaporatorü altında (450 mm Hg, 60 °C) uçurularak saf ürün 0,0790 g elde edilir. (%70.8 Verim)

FT-IR (γ cm⁻¹): 3072-3008-2962 cm⁻¹ aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 2929-2853 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetric ve simetric gerilmeleri, 1672 cm⁻¹ benzen halkasının asimetric ve simetric halka gerilmesi, 1625 (konjuge) -CH=N- gerilmesi, 1472 cm⁻¹ asimetric -CH₃ eğilmesi, 1455 -CH₂- makaslama eğilmesi, 748 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 662 cm⁻¹ -(CH₂)₄- salınım eğilmesi

¹H-NMR Hesaplanan: δ 8.39 ppm (s (i) 2H), δ 7.91 ppm (d (f) 2H), δ 7.67 ppm (m (j) 8H), δ 7.40 ppm (t (h) 2H), δ 7.32 ppm (t (k) 8H), δ 7.30 ppm (m (f) 2H), δ 7.1 ppm (d, (g) 2H), δ 3.85 ppm (m, (e) 2H), δ 1,77 ppm (t (d) 2H), δ 1.29 ppm (s (c) 6H), δ 1.33 ppm (m (b) 2H), δ 0.96 ppm (t (a) 3H).

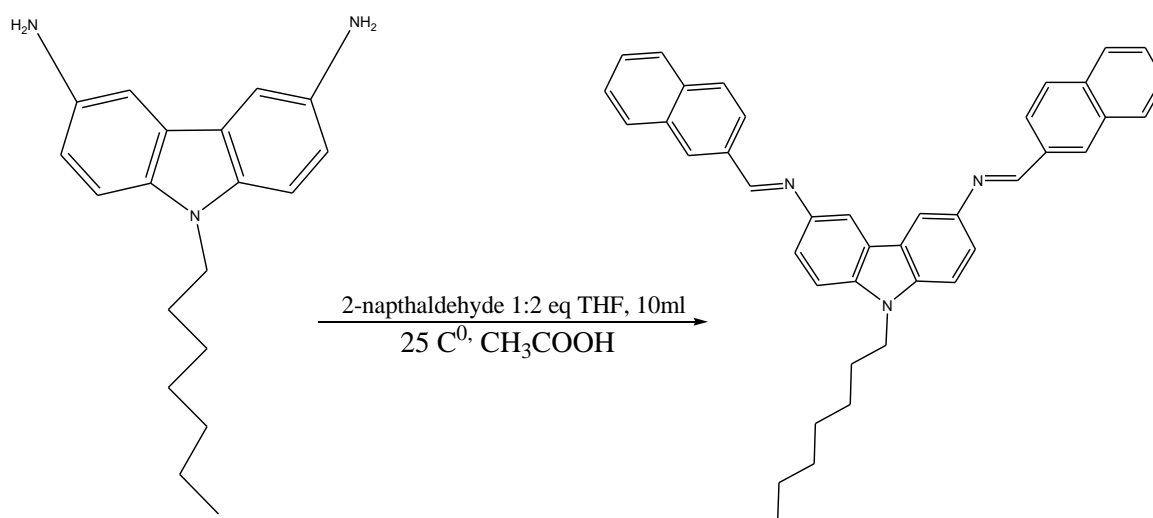
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.66 ppm (s, (i), 2H), 8.04 ppm (d, (f), *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.71 – 7.63 ppm (m, (j), 8H), 7.58 – 7.50 ppm (m, (h), 2H), 7.47 – 7.38 ppm (m, (k), 8H), 7.34 ppm (s, (f), 2H), 7.26 ppm (s, (g), 2H), 4.30 ppm (dt, (e), *J* = 14.0, 7.1 Hz, 2H), 1.86 ppm (s, (d), 2H), 1.53 ppm (dd, (b), *J* = 48.8, 6.2 Hz, 2H), 1.35 ppm (d, *J* = 72.0 Hz, 6H), 0.86 ppm (t, (a), *J* = 6.7 Hz, 3H).

¹³C NMR Hesaplanan: δ 14.1 ppm (a), δ 22.8 ppm (b), δ 31.9 ppm (c), δ 29.1 ppm (d), δ 27.4 ppm (e), δ 30.4 ppm (f), δ 60.9 ppm (g), δ 130.1 ppm (h), δ 119.6 ppm (j), δ 146.4 ppm (k), δ 127.6 ppm (i), δ 125.3 ppm (l), δ 160.1 ppm (m), δ 130.3 ppm (n), δ 128.3 ppm (o), δ 126.3 ppm (p), δ 127.3 ppm (r), δ 112.5 ppm (t), δ 112.4 ppm (s).

¹³C NMR (DMSO): δ 192.94 (m), δ 141.79 ppm (v), δ 135.23-135.19 ppm (u), δ 132.09 ppm (n), δ 131.03 ppm (h), 126.03 ppm (p), 125.67 ppm (r), δ 117.69 ppm (t), δ 117.65 ppm (s), δ 129.11 ppm (o), δ 123.50 ppm (j), δ 117.61 ppm (i), δ 144.50 ppm (k), δ 125.63 ppm (l), δ 77.02 ppm (g) δ 31.71 ppm (c), δ 42.01 ppm (f), δ 31.59 ppm (e) δ 31.64 ppm (d), δ 22.54 ppm (b), δ 14.02 ppm (a).

MS/MS Hesaplanan: 671,33 (100,0%). Bulunan: 671,99 (%100.0)

2.2.10 F-2 Sentezi {9-heptil-N₃-((naftalen-2-il)metilen)-N₆-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi}



9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin (0,0491g, 0,1663 mmol), 2-naftaldehid (0,0546g 0,3493 mmol) Tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözülerek 100 ml' lik tek boyunlu balonda çözülür ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında (25 °C) de Azot gazı altında reaksiyona sokulur. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Reaksiyon bitiminde Asetik Asit (0,05 ml) eklenerek 30 dk daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon bitiminde %5' lik NaHCO₃ ile yıkandıktan sonra süzülür. Süzüntü üzerinden 3 kez 10 ml Kloroform geçirilir.

Organik faz Na₂CO₃ ile kurutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakum evaporatorü altında (450 mm Hg, 60 °C) uçurularak ürün 0,0680 g elde edilir. (% 71.6 Verim)

FT-IR (γ cm⁻¹): 3097-3058 cm⁻¹ aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 2925-2853 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetric ve simetric gerilmeleri, 1672 cm⁻¹ benzen halkasının asimetric ve simetric halka gerilmesi, 1691 cm⁻¹ aldehit yapısındaki aromatik benzen halkalarının simetric ve asimetric gerilmesi, 1627 (konjuge) -CH=N- gerilmesi, 1475 cm⁻¹ asimetric -CH₃ eğilmesi, 1463 -CH₂- makaslama eğilmesi, 750 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 666 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi

¹H-NMR Hesaplanan: δ 8.39 ppm (s (i) 2H), δ 8.31 ppm (d (j) 2H), δ 7.96 ppm (d (k) 2H), δ 7.91 ppm (s (l) 2H), δ 7.67 ppm (m (m) 4H), δ 7.40 ppm (d (h) 2H), δ 7.32 ppm (d (n) 4H), δ 7.30 ppm (d (f) 2H), δ 7.10 ppm (s (g) 2H), δ 3.85 ppm (t (e) 2H), δ 1.77 ppm (s (d) 2H), δ 1.33 ppm (s (b) 2H), δ 1.29 ppm (m (c) 6H), δ 0.96 ppm (d (a) 3H).

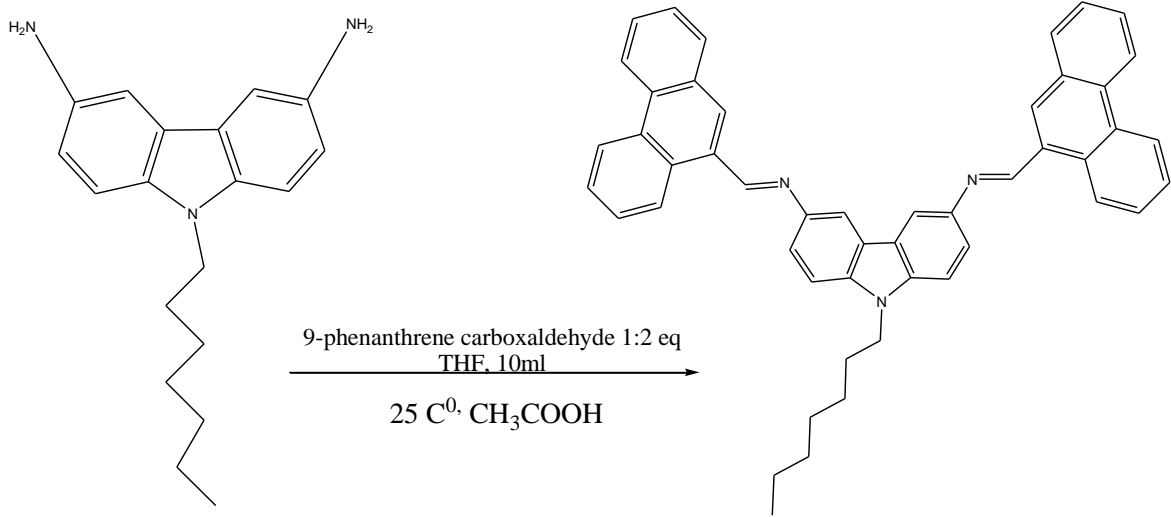
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.08 – 8.82 ppm (m, (i-j), 4H), 8.48 ppm (d, (k), J = 2.2 Hz, 2H), 8.34 ppm (s, (l), 36H), 8.04 – 7.86 ppm (m, (m) 4H), 7.62 ppm (dt, (h-n-f), J = 13.7, 7.5 Hz, 6H), 7.26 ppm (s, (g) 2H), 4.40 ppm (s, 2H), 4.31 ppm (d, (e), J = 18.9 Hz, 2H), 2.27 ppm (s, (d), 2H), 1.44 – 1.09 ppm (m, (b-c) 8H), 0.88 ppm (s, (a), 3H).

¹³C NMR Hesaplanan: δ 14.1 ppm (a), δ 22.8 ppm (b), δ 27.4 ppm (c), δ 29.1 ppm (d), δ 30.4 ppm (e), δ 31.9 ppm (f), δ 60.9 ppm (g), δ 112.4 ppm (h), δ 112.5 ppm (i), δ 119.6 ppm (j), δ 125.3 ppm (k), δ 126.2 ppm (l), δ 126.9 ppm (m), δ 127.3 ppm (n), δ 128.1 ppm (o), δ 128.2 ppm (p), δ 128.6 ppm (r), δ 130.1 ppm (s), δ 133.9 ppm (t), δ 136.1 ppm (u), δ 146.4 ppm (v), δ 160.1 ppm (y),

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 192.24 ppm (y), δ 146.9 ppm (v), δ 141.87 ppm (u), δ 136.43 ppm (t), δ 134.55 ppm (s), δ 134.09 ppm (r), δ 132.62 ppm (p), δ 129.51 ppm (o), δ 129.11 ppm (n), δ 127.10 ppm (m), δ 125.51 ppm (l), δ 122.74 ppm (k), δ 122.50 ppm (j), δ 117.79 ppm (i), δ 109.49 ppm (h), δ 77.33-77.01-76.70 ppm (g), δ 44.19-43.60 ppm (f), δ 31.64 ppm (e), δ 30.29 ppm (d), δ 28.91 ppm (c), δ 22.50 ppm (b), δ 14.00 ppm (a).

MS/MS Hesaplanan: 571,30 (100,0%). Bulunan:571,67 (100,0 %)

2.2.11 F-3 Sentezi {9-heptil-N3,N6-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi}



9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin (0,0491g, 0,1663 mmol), 9-fenatren karboksaldehit (0,07204g 0,3493 mmol) Tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözülerek 100 ml' lik tek boyunlu balonda çözülür ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında (25 °C) de Azot gazı altında reaksiyona sokulur. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Reaksiyon bitiminde Asetik Asit (0,05 ml) eklenerek 30 dk daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon bitiminde % 5' lik NaHCO_3 ile yıkandıktan sonra süzülür. Süzüntü üzerinden 3 kez 10 ml Kloroform geçirilir. Organik faz Na_2CO_3 ile kurutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakum evaporatorü altında (450 mm Hg, 60 °C) uçurularak ürün 0,0764 g olarak elde edilir. (%71.1 Verim)

FT-IR ($\gamma \text{ cm}^{-1}$): 3064-3011-2972 cm^{-1} aromatik $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ gerilmesi, 2929-2853 cm^{-1} -CH_3 ve $\text{-CH}_2\text{-}$ asimetric ve simetric gerilmeleri, 1688 cm^{-1} aldehit yapısındaki aromatik benzen halkalarının simetric ve asimetric gerilmesi, 1622 (konjuge) -CH=N- gerilmesi, 1472 cm^{-1}

asimetrik -CH₃ eğilmesi, 1477 -CH₂- makaslama eğilmesi, 747 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 666 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi

¹H-NMR Hesaplanan: δ 0.96 ppm (t (a) 3H), δ 1.29 ppm (s (b) 2H), δ 1.33 ppm (s (c) 2H), δ 1.77 ppm (m (d) 2H), δ 3.85 ppm (t (e) 2H), δ 7.10 ppm (s (f) 2H), δ 7.30 ppm (s (g) 2H), δ 7.40 ppm (s (h) 2H), δ 7.82 ppm (t (i) 4H), δ 7.88 ppm (t (j) 4H), δ 8.12 ppm (d (k) 4H), δ 8.35 ppm (s (l) 4H), δ 8.39 ppm (d (m) 2H), δ 8.93 ppm (t (n) 2H).

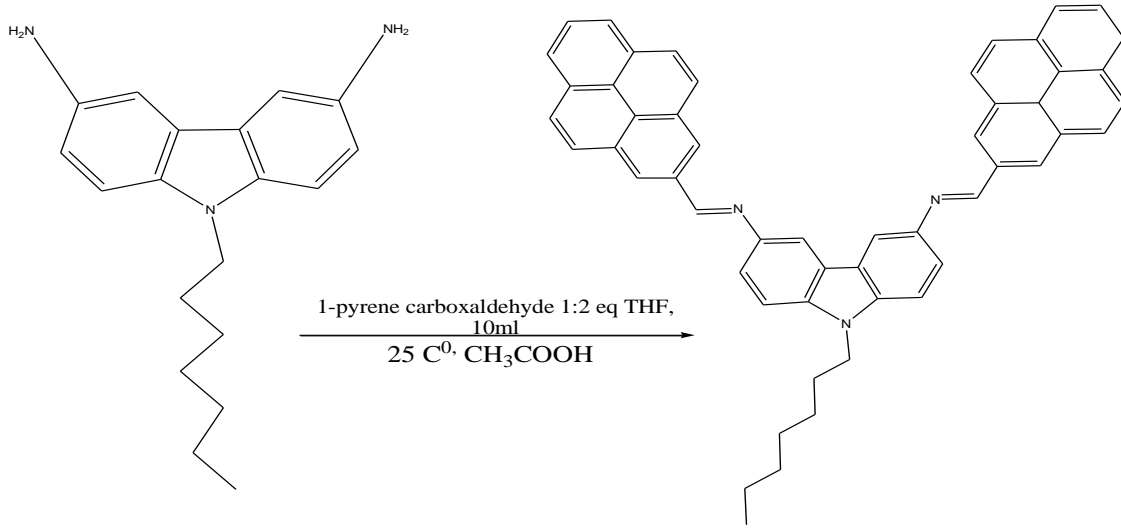
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.41 – 9.33 ppm (m, (n), 2H), 8.70 ppm (dd, (m), J = 12.5, 6.3 Hz, 2H), 8.25 ppm (s, (l), 4H), 8.03 ppm (d, (k), J = 8.5 Hz, 4H), 7.86 – 7.63 ppm (m, (j-i), 8H), 7.68 ppm (s, (h) 2H), 7.26 ppm (s, (g), 2H), 7.10 ppm (s, (f) 2H), 4.39 – 4.31 ppm (m, (e), 2H), 2.49 – 1.13 ppm (m, (d-c-b), 6H), 0.86 ppm (t, (a), J = 6.5 Hz, 3H).

¹³C-NMR Hesaplanan: δ 14.1 ppm (a), δ 22.8 ppm (b), δ 27.4 ppm (c), δ 29.1 ppm (d), δ 30.4 ppm (e), δ 31.9 ppm (f), δ 60.9 ppm (g), δ 112.4 ppm (h), δ 112.5 ppm (i), δ 119.6 ppm (j), δ 122.4 ppm (k), δ 125.7 ppm (l), δ 126.6 ppm (m), δ 128.3 ppm (n), δ 129.2 ppm (o), δ 129.3 ppm (p), δ 130.1 ppm (r), δ 131.6 ppm (s), δ 133.5 ppm (t), δ 133.8 ppm (u), δ 146.4 ppm (v), δ 160.1 ppm (y).

¹³C NMR (DMSO): δ 193.59 ppm (y), δ 141.26 ppm (v), δ 130.62 ppm (u), δ 130.48 ppm (t), δ 130.36 ppm (s), δ 130.25 ppm (r), δ 130.21 ppm (p), δ 130.12 ppm (o), δ 128.24 ppm (n), δ 128.20 ppm (m), δ 127.61 ppm (l), δ 127.29 ppm (x), δ 125.94 ppm (k), δ 125.51 ppm (j), δ 122.90 ppm (i) δ 122.71 ppm (h), δ 77.33-77.01-76.70 ppm (g), δ 44.19 ppm (f), δ 31.64 ppm (e), δ 30.32 ppm (d), δ 28.90 ppm (c), δ 27.13 ppm (b), δ 14.01 ppm (a).

MS/MS Hesaplanan: 671,33 (100,0%), **MS/MS Bulunan:** 672.01 (100,0 %)

2.2.12 F-4 Sentezi {9-heptil-N3-((1,3-dihidropiren-7-il)methilen)-N6-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi}



9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin (0,0491g, 0,1663 mmol), 1-piren karboksaldehit (0,08043g 0,3493 mmol) Tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözülerek 100 ml' lik tek boyunlu balonda çözülür ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında (25 °C) de Azot gazı altında reaksiyona sokulur. TLC ile reaksiyon takibi yapılır. Reaksiyon bitiminde Asetik Asit (0,05 ml) eklenerek 30 dk daha karıştırmaya devam edilir. Reaksiyon bitiminde % 5' lik NaHCO₃ ile yıkandıktan sonra süzülür. Süzüntü üzerinden 3 kez 10 ml Kloroform geçirilir. Organik faz Na₂CO₃ ile kurutulduktan sonra süzülür. Süzüntü vakum evaporatorü altında (450 mm Hg, 60 °C) uçurularak ürün 0,0779 g elde edilir. (%67.5 Verim)

FT-IR (γ cm⁻¹): 3083-3042-3011 cm⁻¹ aromatik C(sp²)-H gerilmesi, 2929-2853 cm⁻¹ CH₃- ve CH₂ asimetric ve simetric gerilmeleri, 2715 cm⁻¹ aldehit yapısından gelen C-H gerilme pikleri, 1674 cm⁻¹ aldehit yapısındaki aromatik benzen halkalarının simetric ve asimetric gerilmesi, 1624 (konjuge) -CH=N- gerilmesi, 1480 cm⁻¹ asimetric -CH₃ eğilmesi, 1505 -CH₂- makaslama eğilmesi, 843 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 710 ve 742 cm⁻¹ piren halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 666 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi

¹H-NMR Hesaplanan: δ 0.96 ppm (t (a) 3H), δ 1.29 ppm (s (b) 2H), δ 1.33 ppm (s (c) 2H), δ 1.77 ppm (m (d) 2H), δ 3.85 ppm (t (e) 2H), δ 7.10 ppm (s (f) 2H), δ 7.30 ppm (s (g) 2H), δ 7.40 ppm (s (h) 2H), δ 7.71 ppm (d (i) 8H), δ 7.82 ppm (t (j) 2H), δ 8.00 ppm (d (k) 4H), δ 8.39 ppm (s (l) 2H), δ 8.64 ppm (s (m) 4H).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.32 ppm (d, (m- l), J = 9.3 Hz, 6H), 8.35 ppm (d, (k), J = 7.9 Hz, 4H), 8.28 – 8.11 ppm (m, (j-i) 10H), 8.03 ppm (dd, (h), J = 18.8, 8.2 Hz, 2H), 7.26 (s, (f), 2H), 4.28 – 4.19 ppm (m, (e), 3H), 1.89 – 1.77 ppm (m, (d), 4H), 1.46 ppm (d, (c), J = 20.2 Hz, 2H), 1.43 – 1.41 ppm (m, (b), 6H), 0.86 ppm (t, (a), J = 6.9 Hz, 3H).

¹³C NMR Hesaplanan: δ 14.1 ppm (a), δ 22.8 ppm (b), δ 27.4 ppm (c), δ 29.1 ppm (d), δ 30.4 ppm (e), δ 31.9 ppm (f), δ 60.9 ppm (g), δ 112.4 ppm (h), δ 112.5 ppm (i), δ 119.6 ppm (j), δ 124.9 ppm (k), δ 125.3 ppm (l), δ 126.4 ppm (m), δ 126.6 ppm (n), δ 127.2 ppm (o), δ 127.3 ppm (p), δ 129.0 ppm (r), δ 129.5 ppm (s), δ 133.5 ppm (t), δ 130.1 ppm (u), δ 146.4 ppm (v), δ 160.1 ppm (y).

¹³C NMR (DMSO): δ 193.01 ppm (y), δ 135.28 ppm (v), δ 131.26 ppm (u), δ 130.91 ppm (t), δ 130.82 ppm (s), δ 130.68 ppm (r), δ 130.28 ppm (p), δ 130.27 ppm (o), δ 127.24 ppm (n), δ 127.09 ppm (m), δ 126.98 ppm (l), δ 126.75 ppm (k), δ 126.48 ppm (j), δ 124.43 ppm (i), δ 122.88 ppm (h), δ 77.04 ppm (g), δ 31.64 ppm (f), δ 30.33 ppm (e), δ 29.71 ppm (d), δ 28.89 ppm (c), δ 22.50 ppm (b), δ 14.01 ppm (a).

MS/MS Hesaplanan: 721.35 (100,0%). **Bulunan:** 721.99 (100,0 %)

2.3 Hesapsal Çalışmalar

Yapılan tüm hesapsal çalışmalar HyperChem 8.0.7 programıyla hesaplanmıştır. Yapılan hesapsal çalışmalarda tüm moleküllerin geometrik optimizasyonları Moleküler Mekanik (MM+) setiyle yapılmıştır. Bu çalışma setinde; Polak Ribiere algoritması kullanılarak RMS gradienti 0,01 kcal/(Å mol) olacak şekilde, maksimum 600 döngü üzerinden en kararlı hali bulunana kadar tekrar edilerek geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Single Point enerjileri de kararlı yapıları bulunduktan sonra aynı set üzerinden elde edilmiştir. HOMO-LUMO orbital görüntüleri, UV absorpsiyon geçiş değerleri, elektronik spektrumları ve Single Point CI enerjileri Kuantum Mekaniksel yöntemlerden olan Yarı-Deneysel (Semi-Emprical) seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışma setinde; PM3 kuantum mekanik algoritması kullanılarak elektronların RHF konumunda olduğu, 0,0001 hassasiyetle ve maksimum 600 döngü olacak şekilde yapılan yaklaşımlarla hesaplama yapılmıştır. Deneysel algoritma olarak ise, yine aynı şekilde Polak-Ribiere algoritması RMS gradienti 0,1 kcal/(Å.mol) olacak şekilde hesaplanmıştır.

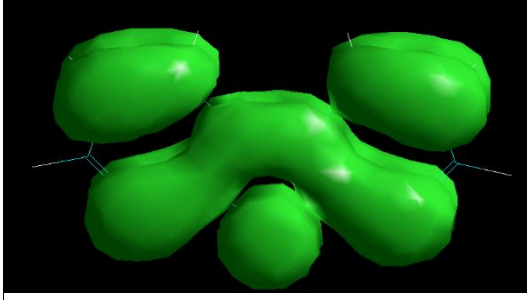
2.3.1 Karbazol'ün Hesapsal Çalışmaları

Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji: **-2578.986114 kcal/mol** Gradient=**0.008558** Simetri=CS

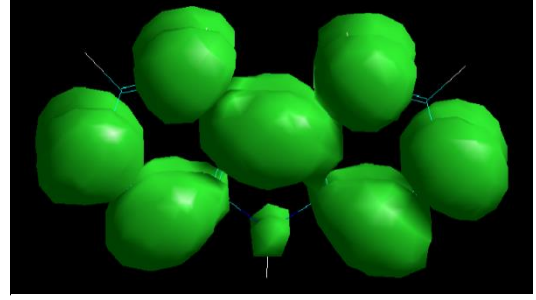
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (61 Orbital)

Tablo 2.5: Karbazol geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

Toplam Enerji	-39707.9110050 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-63.278576247 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-2578.9861140 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-37128.9248910 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-229192.9375379 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	189485.0265328 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	53.6118860 (kcal/mol)
Gradient	0.0085578 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



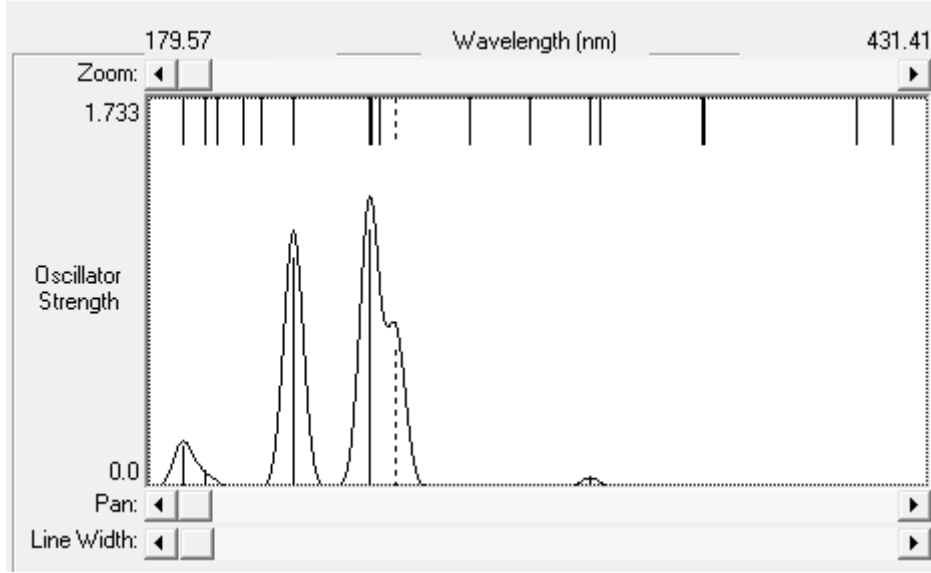
Şekil 2.2: Karbazol HOMO görüntüsü.



Şekil 2.3: Karbazol LUMO görüntüsü.

Tablo 2.6: Karbazol UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	420.0 nm/23811.9 cm ⁻¹	31 --> 33
1 -> 3 Spin S	0.0000	408.7 nm/24468.9 cm ⁻¹	31 --> 34 29 --> 33
1 -> 4 Spin S	0.0000	359.4 nm/27820.5 cm ⁻¹	30 --> 32
1 -> 5 Spin S	0.0000	358.4 nm/27900.2 cm ⁻¹	31 --> 32
1 -> 6 Spin S	0.0038	325.5 nm/30718.0 cm ⁻¹	31 --> 33 30 --> 32
1 -> 7 Spin S	0.0482	322.6 nm/31001.0 cm ⁻¹	31 --> 32 30 --> 33
1 -> 8 Spin S	0.0000	303.0 nm/33002.5 cm ⁻¹	30 --> 33
1 -> 9 Spin S	0.0000	283.6 nm/35260.2 cm ⁻¹	30 --> 34 29 --> 32 30 --> 32
1 -> 10 Spin S	0.6385	259.7 nm/38502.1 cm ⁻¹	30 --> 34 29 --> 32
1 -> 11 Spin S	0.0000	254.4 nm/39308.5 cm ⁻¹	30 --> 34 29 --> 32
1 -> 12 Spin S	0.0057	251.9 nm/39702.8 cm ⁻¹	31 --> 34 31 --> 33
1 -> 13 Spin S	1.1552	250.9 nm/39858.9 cm ⁻¹	30 --> 32 30 --> 34
1 -> 14 Spin S	1.0333	226.3 nm/44193.8 cm ⁻¹	31 --> 32 30 --> 33
1 -> 15 Spin S	0.0081	216.5 nm/46197.4 cm ⁻¹	30 --> 34 29 --> 32
1 -> 16 Spin S	0.0000	210.6 nm/47485.6 cm ⁻¹	31 --> 34 29 --> 33
1 -> 17 Spin S	0.0000	202.2 nm/49463.6 cm ⁻¹	31 --> 33 29 --> 34



Şekil 2.4: Karbazol'e ait elektronik spektrum.

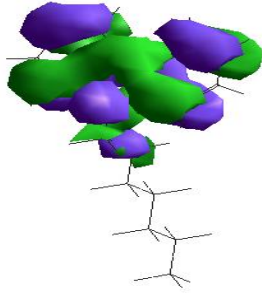
2.3.2 9H-Heptil Karbazol' ün Hesapsal Çalışmaları

Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji:-**4539.109425 kcal/mol** Gradient=**0.005729** Simetri= **C1**

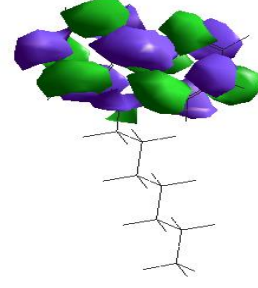
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (103 Orbital)

Tablo 2.7: 9H-Heptil karbazol geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

Toplam Enerji	-63844.2298676 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-101.742243934 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-4539.1094246 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-59305.1204430 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-482118.5703089 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	418274.3404413 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	19.1465754 (kcal/mol)
Referans Konfigürasyonun Gradienti	0.0057293 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



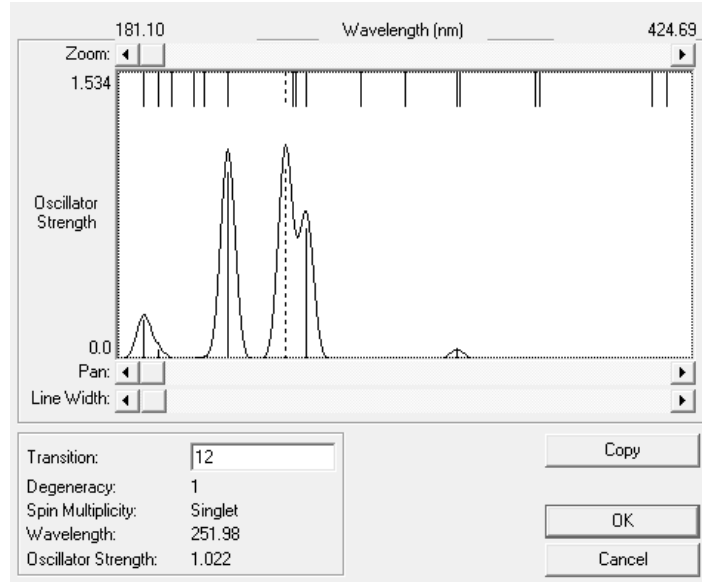
Şekil 2.5: 9H-heptil karbazol HOMO görüntüsü.



Şekil 2.6: 9H-heptil karbazol LUMO görüntüsü.

Tablo 2.8: 9H-heptil karbazol UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	413.6 nm/24177.1 cm ⁻¹	52 --> 54 51 --> 53
1 -> 3 Spin S	0.0000	407.7 nm/24527.2 cm ⁻¹	52 --> 53 52 --> 55
1 -> 4 Spin S	0.0000	360.0 nm/27777.8 cm ⁻¹	51 --> 53
1 -> 5 Spin S	0.0000	358.3 nm/27908.9 cm ⁻¹	52 --> 53
1 -> 6 Spin S	0.0032	326.2 nm/30651.7 cm ⁻¹	52 --> 54 51 --> 53
1 -> 7 Spin S	0.0596	325.0 nm/30770.8 cm ⁻¹	52 --> 53 51 --> 54
1 -> 8 Spin S	0.0000	302.6 nm/33044.2 cm ⁻¹	51 --> 54
1 -> 9 Spin S	0.0000	284.0 nm/35215.7 cm ⁻¹	51 --> 55 50 --> 53
1 -> 10 Spin S	0.7092	260.7 nm/38357.5 cm ⁻¹	51 --> 53 51 --> 55 50 --> 53
1 -> 11 Spin S	0.0127	256.9 nm/38932.8 cm ⁻¹	52 --> 55
1 -> 12 Spin S	0.0000	255.1 nm/39207.6 cm ⁻¹	51 --> 55 50 --> 53 52 --> 54
1 -> 13 Spin S	1.0225	252.0 nm/39686.1 cm ⁻¹	51 --> 53 51 --> 55
1 -> 14 Spin S	1.0049	227.9 nm/43869.7 cm ⁻¹	52 --> 53 51 --> 54
1 -> 15 Spin S	0.0168	217.6 nm/45965.5 cm ⁻¹	51 --> 55 50 --> 53
1 -> 16 Spin S	0.0000	213.1 nm/46926.2 cm ⁻¹	52 --> 55 50 --> 54
1 -> 17 Spin S	0.0000	204.1 nm/48998.6 cm ⁻¹	52 --> 54 50 --> 55
1 -> 18 Spin S	0.0632	198.6 nm/50363.0 cm ⁻¹	50 --> 54



Şekil 2.7: 9H-heptil karbazol'a ait elektronik spektrum.

2.3.3 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol Hesapsal Çalışmaları

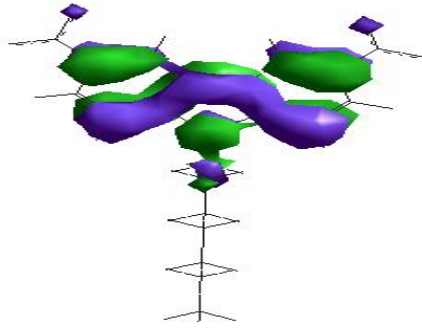
Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji-**4917.950338 kcal/mol**

Gradient=**0.008390** Simetri=**C1**

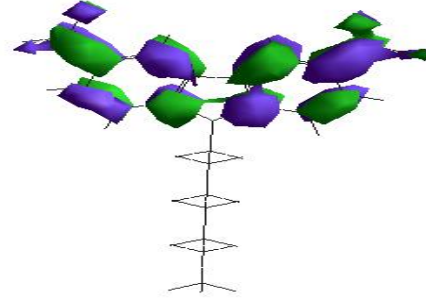
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (125 Orbital)

Tablo 2.9: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

Toplam Enerji	-97579.6542310 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-155.503058058 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-4917.9503380 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-92661.703893 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-738191.0565002 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	640611.4022692 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	0.3376620 (kcal/mol)
Referans Konfigürasyonun Gradienti	0.0083896 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



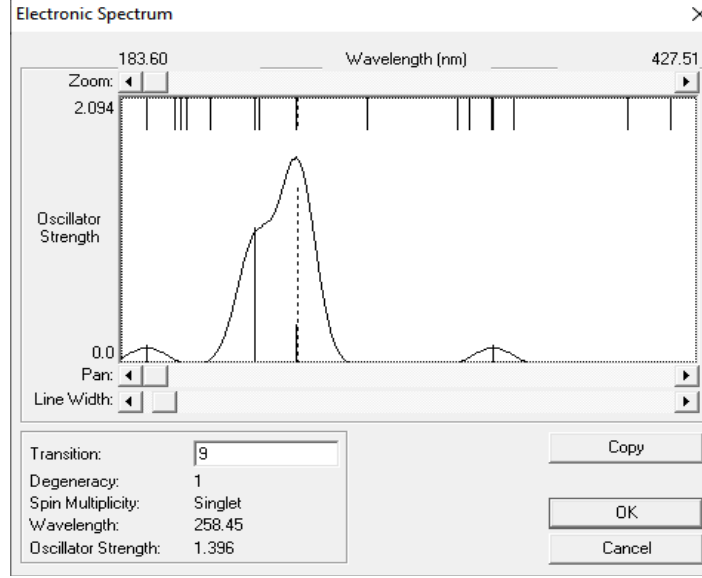
Şekil 2.8: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol HOMO görüntüleri.



Şekil 2.9: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol LUMO görüntüleri.

Tablo 2.10: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitaleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	416.4 nm/24014.2 cm ⁻¹	68 --> 69
1 -> 3 Spin S	0.0000	398.7 nm/25084.1 cm ⁻¹	68 --> 70 68 --> 71 66 --> 69
1 -> 4 Spin S	0.0000	350.0 nm/28573.8 cm ⁻¹	67 --> 70
1 -> 5 Spin S	0.1549	341.4 nm/29294.0 cm ⁻¹	68 --> 69 67 --> 70
1 -> 6 Spin S	0.0000	340.6 nm/29359.5 cm ⁻¹	67 --> 69
1 -> 7 Spin S	0.0000	331.5 nm/30161.4 cm ⁻¹	68 --> 70 68 --> 71
1 -> 8 Spin S	0.0075	326.4 nm/30640.5 cm ⁻¹	68 --> 70 67 --> 69
1 -> 9 Spin S	0.0000	287.9 nm/34733.1 cm ⁻¹	67 --> 71
1 -> 10 Spin S	1.3958	258.5 nm/38692.1 cm ⁻¹	67 --> 70
1 -> 11 Spin S	0.3143	258.1 nm/38748.6 cm ⁻¹	67 --> 71
1 -> 12 Spin S	0.0726	257.9 nm/38772.0 cm ⁻¹	68 --> 71
1 -> 13 Spin S	0.0000	242.2 nm/41293.3 cm ⁻¹	66 --> 70
1 -> 14 Spin S	1.0828	240.1 nm/41642.2 cm ⁻¹	68 --> 70 67 --> 69
1 -> 15 Spin S	0.0000	221.5 nm/45142.4 cm ⁻¹	68 --> 71 66 --> 69
1 -> 16 Spin S	0.0016	211.5 nm/47277.7 cm ⁻¹	66 --> 70
1 -> 17 Spin S	0.0017	208.9 nm/47874.7 cm ⁻¹	66 --> 69
1 -> 18 Spin S	0.0000	206.3 nm/48463.6 cm ⁻¹	66 --> 71
1 -> 19 Spin S	0.1537	194.7 nm/51364.3 cm ⁻¹	66 --> 71



Şekil 2.10: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol'e ait elektronik spektrum.

2.3.4 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin Hesapsal Çalışmaları

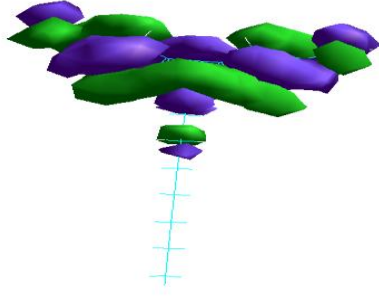
Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji:-4872.822195kcal/mol

Gradient= 0.005621 Simetri= C1

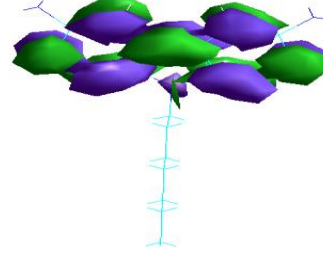
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (113 Orbital)

Tablo 2.11: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin geometrik optimizasyonu hesapsal çalışmaları.

Toplam Enerji	-72050.3684518 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-114.819556564 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-4872.8221948 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-67177.5462570 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-569259.6290001 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	497209.2605483 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	15.6378052 (kcal/mol)
Referans Konfigurasyonun Gradienti	0.0056209 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



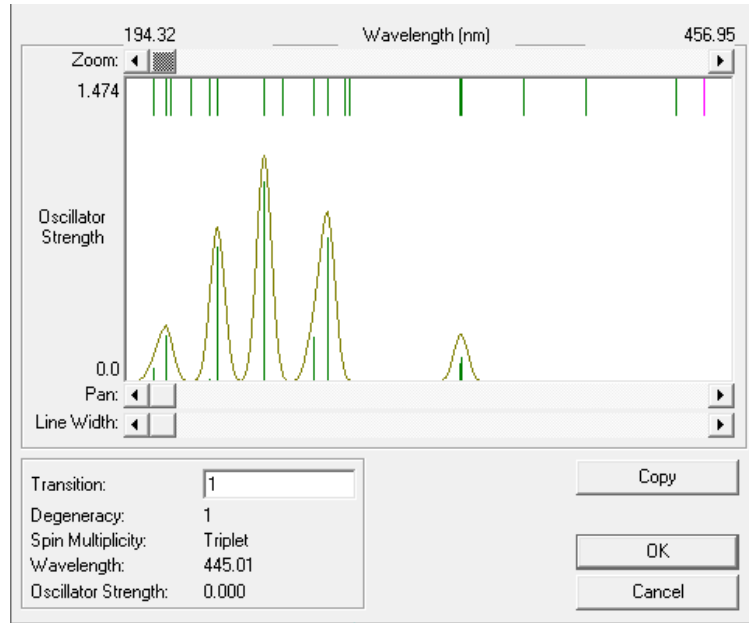
Şekil 2.11: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin HOMO görüntüsü.



Şekil 2.12: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin LUMO görüntüsü.

Tablo 2.12: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	445.0 nm/22471.4 cm ⁻¹	58 --> 60
1 -> 3 Spin S	0.0000	432.8 nm/23104.2 cm ⁻¹	58 --> 61 57 --> 60
1 -> 4 Spin S	0.0000	394.1 nm/25374.9 cm ⁻¹	58 --> 59
1 -> 5 Spin S	0.0000	366.8 nm/27264.2 cm ⁻¹	57 --> 59 56 --> 59
1 -> 6 Spin S	0.1276	339.6 nm/29446.8 cm ⁻¹	58 --> 60
1 -> 7 Spin S	0.0984	339.5 nm/29457.5 cm ⁻¹	58 --> 59
1 -> 8 Spin S	0.0000	291.4 nm/34314.4 cm ⁻¹	57 --> 59 56 --> 59
1 -> 9 Spin S	0.0000	289.3 nm/34568.2 cm ⁻¹	57 --> 60 56 --> 60
1 -> 10 Spin S	0.7127	258.5 nm/35475.6 cm ⁻¹	57 --> 59
1 -> 11 Spin S	0.2237	275.4 nm /36304.9 cm ⁻¹	58 --> 61
1 -> 12 Spin S	0.0000	262.5 nm /38096.8 cm ⁻¹	57 --> 61 56 --> 61
1 -> 13 Spin S	0.9827	254.4 nm /39310.1 cm ⁻¹	56 --> 59
1 -> 14 Spin S	0.6645	234.1 nm /42724.5 cm ⁻¹	57 --> 60
1 -> 15 Spin S	0.0162	230.4 nm /43407.7 cm ⁻¹	57 --> 61 56 --> 59
1 -> 16 Spin S	0.0000	222.3 nm /44977.6 cm ⁻¹	58 --> 61 57 --> 60 56 --> 60
1 -> 17 Spin S	0.0000	213.8 nm/46771.5 cm ⁻¹	58 --> 60 57 --> 61 56 --> 61
1 -> 18 Spin S	0.2303	211.4 nm/47313.8 cm ⁻¹	56 --> 60



Şekil 2.13: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin' e ait elektronik spektrum.

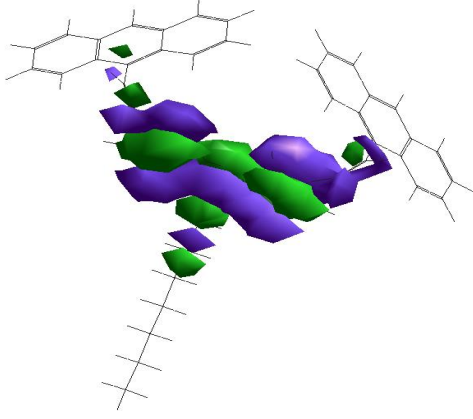
2.3.5 F-1 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları

Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji:-**10656.492231 kcal/mol** Gradient=**0.009883** Simetri=**C1**

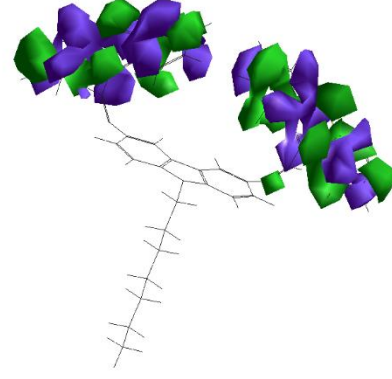
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (249 Orbital)

Tablo 2.13: F-1 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

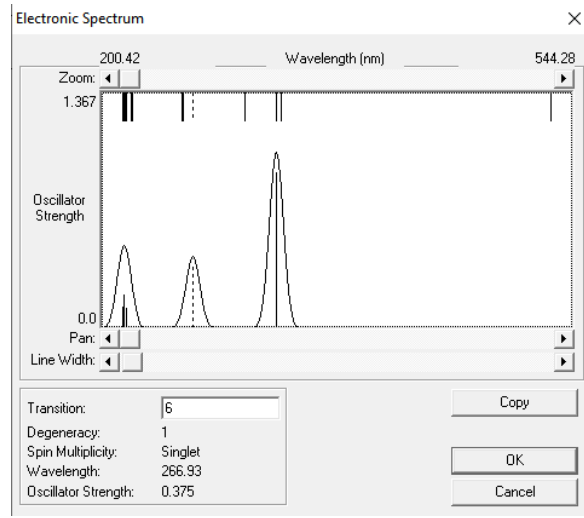
Toplam Enerji	-159609.9126364 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-254.354554820 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-10656.4922314 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-148953.4204050 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-1929930.3071098 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	1770320.3944734 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	192.2997686 (kcal/mol)
Referans Konfigürasyonun Gradienti	0.0098833 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



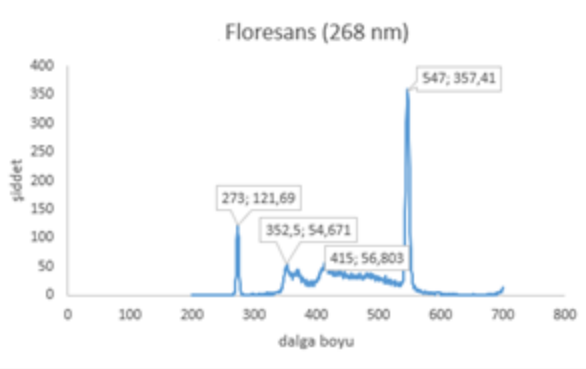
Şekil 2.14: F-1 molekülünün HOMO görüntüsü



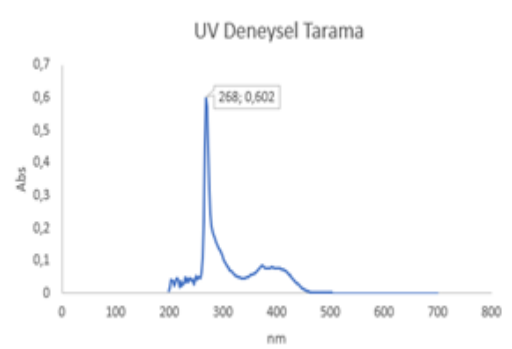
Şekil 2.15: F-1 molekülünün LUMO görüntüsü



Şekil 2.16: F-1 molekülüne ait elektronik spektrum.



Şekil 2.17: F-1 molekülüne ait 268 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.



Şekil 2.18: F-1 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.

Tablo 2.14: F-1 UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	528.6 nm/18916.3 cm ⁻¹	125 --> 127 124 --> 128
1 -> 3 Spin S	0.0000	528.6 nm/18916.3 cm ⁻¹	125 --> 128 124 --> 127
1 -> 4 Spin S	0.0134	331.3 nm/30185.6 cm ⁻¹	125 --> 127 124 --> 128
1 -> 5 Spin S	0.9116	328.2 nm/30471.2 cm ⁻¹	125 --> 128 124 --> 127
1 -> 6 Spin S	0.0000	304.8 nm/32804.4 cm ⁻¹	126 --> 129
1 -> 7 Spin S	0.3753	266.9 nm/37462.8 cm ⁻¹	126 --> 129
1 -> 8 Spin S	0.0000	259.9 nm/38473.4 cm ⁻¹	126 --> 127
1 -> 9 Spin S	0.0000	259.7 nm/38503.9 cm ⁻¹	126 --> 128
1 -> 10 Spin S	0.0008	259.5 nm/38528.6 cm ⁻¹	126 --> 128
1 -> 11 Spin S	0.0140	259.4 nm/38543.2 cm ⁻¹	126 --> 127
1 -> 12 Spin S	0.0000	222.6 nm/44917.4 cm ⁻¹	125 --> 129 124 --> 129
1 -> 13 Spin S	0.0000	222.1 nm/45033.3 cm ⁻¹	125 --> 129 124 --> 129
1 -> 14 Spin S	0.1259	218.3 nm /45816.4 cm ⁻¹	125 --> 127 125 --> 129 124 --> 128
1 -> 15 Spin S	0.0117	218.0 nm/45871.1 cm ⁻¹	125 --> 128 124 --> 127
1 -> 16 Spin S	0.0000	217.8 nm/45921.5 cm ⁻¹	125 --> 127 124 --> 128
1 -> 17 Spin S	0.0000	217.8 nm/45922.1 cm ⁻¹	125 --> 128 124 --> 127
1 -> 18 Spin S	0.1993	217.1 nm/46053.5 cm ⁻¹	125 --> 129
1 -> 19 Spin S	0.1275	216.0 nm/ 46286.5 cm ⁻¹	124 --> 129

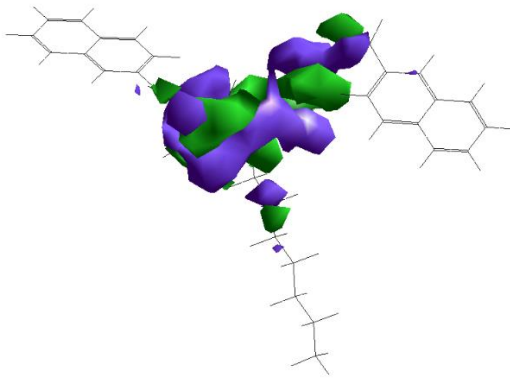
2.3.6 F-2 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları

Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji: **-9127.380286 kcal/mol** Gradient= **0.006880** Simetri= **C1**

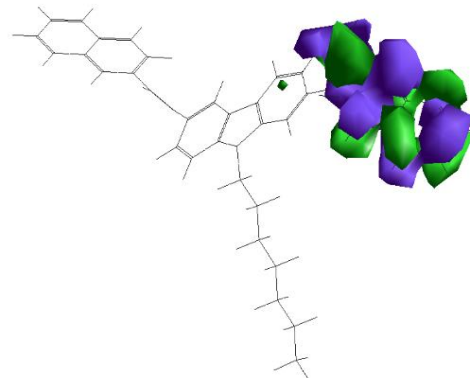
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (213 Orbital)

Tablo 2.15: F-2 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

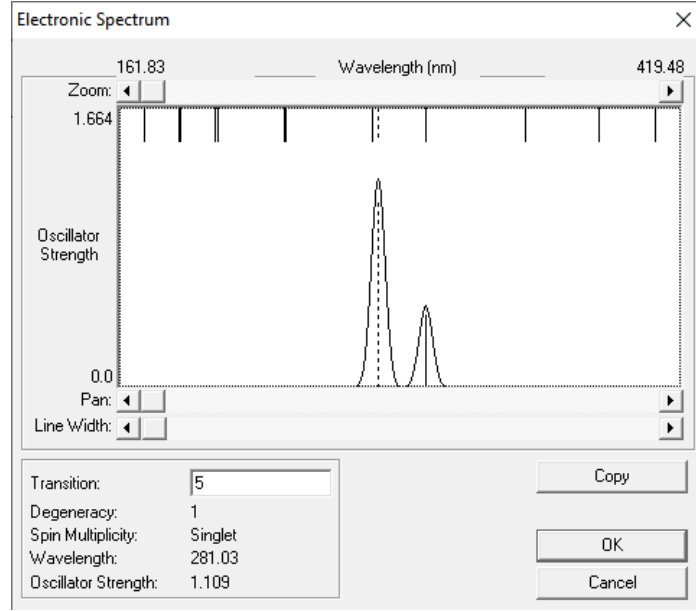
Toplam Enerji	-136354.2946391 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-217.294373124 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-9127.3802861 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-127226.9143530 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-1439414.2763228 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	1303059.9816838 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	145.8837139 (kcal/mol)
Referans Konfigürasyonun Gradienti	0.0068801 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



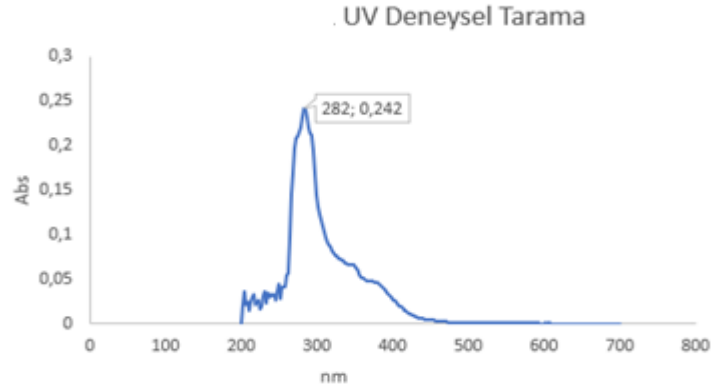
Şekil 2.19: F-2 molekülü HOMO görüntüsü.



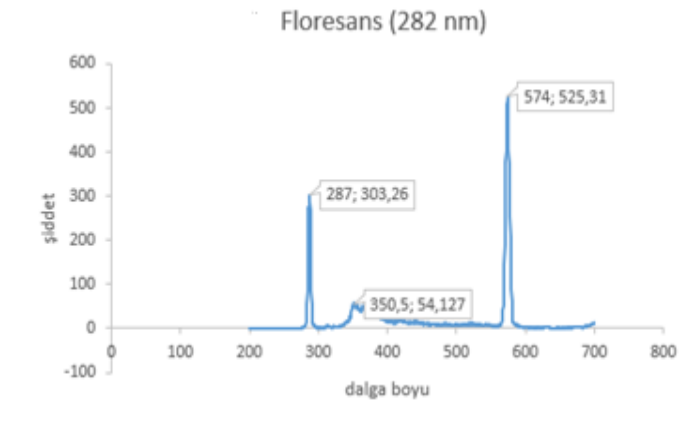
Şekil 2.20: F-2 molekülü LUMO görüntüsü.



Şekil 2.21: F-2 molekülüne ait elektronik spektrum.



Şekil 2.22: F-2 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.



Şekil 2.23: F-2 molekülüne ait 282 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.

Tablo 2.16: F-2 UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	407.8 nm/24523.9 cm ⁻¹	106 --> 110
1 -> 3 Spin S	0.0000	382.1 nm/26170.5 cm ⁻¹	108 --> 111
1 -> 4 Spin S	0.0000	348.2 nm/28719.4 cm ⁻¹	107 --> 111
1 -> 5 Spin S	0.4445	302.9 nm/33015.7 cm ⁻¹	108 --> 111
1 -> 6 Spin S	1.1092	281.0 nm/35583.3 cm ⁻¹	107 --> 111 106 --> 110
1 -> 7 Spin S	0.0139	278.2 nm/35939.1 cm ⁻¹	107 --> 111 106 --> 110
1 -> 8 Spin S	0.0000	238.5 nm/41934.1 cm ⁻¹	108 --> 109
1 -> 9 Spin S	0.0000	237.9 nm/42028.8 cm ⁻¹	108 --> 110
1 -> 10 Spin S	0.0015	237.9 nm/42037.3 cm ⁻¹	108 --> 109
1 -> 11 Spin S	0.0030	237.4 nm/42128.1 cm ⁻¹	108 --> 110
1 -> 12 Spin S	0.0000	207.2 nm/48266.6 cm ⁻¹	107 --> 109
1 -> 13 Spin S	0.0008	207.1 nm/48288.2 cm ⁻¹	107 --> 109
1 -> 14 Spin S	0.0000	206.2 nm/48500.2 cm ⁻¹	107 --> 110
1 -> 15 Spin S	0.0016	206.1 nm/48527.1 cm ⁻¹	107 --> 110
1 -> 16 Spin S	0.0000	189.7 nm/52727.2 cm ⁻¹	106 --> 111
1 -> 17 Spin S	0.0012	189.6 nm/52741.0 cm ⁻¹	106 --> 111
1 -> 18 Spin S	0.0000	173.6 nm/57616.1 cm ⁻¹	106 --> 109
1 -> 19 Spin S	0.0005	173.5 nm/57622.7 cm ⁻¹	106 --> 109

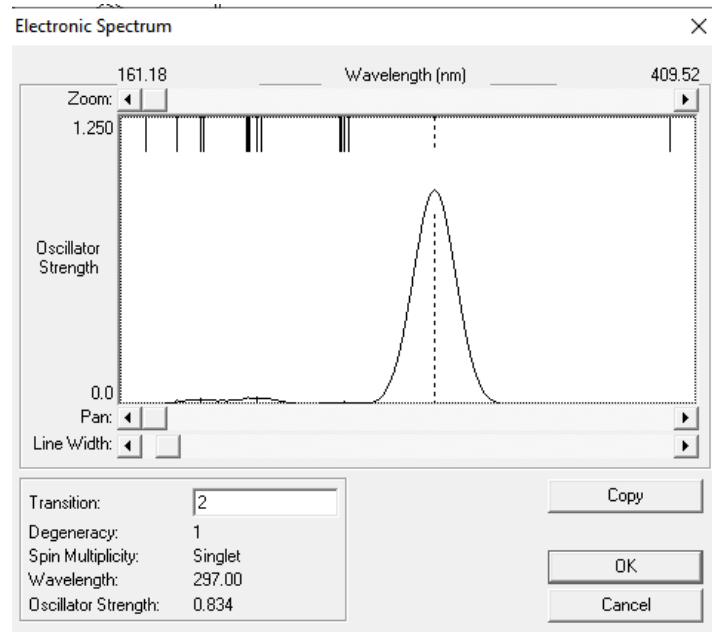
2.3.7 F-3 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları

Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji:-**10672.127941 kcal/mol** Gradient=**0.009744** Simetri= **C1**

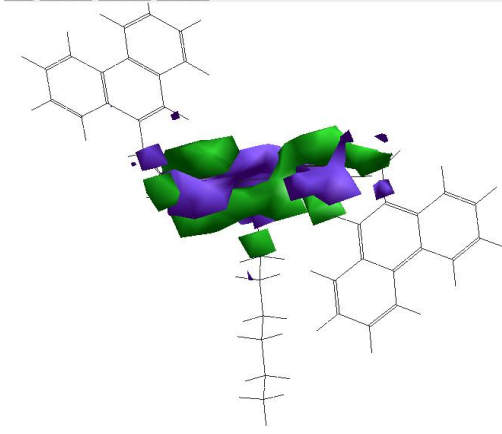
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (249 Orbital)

Tablo 2.17: F-3 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

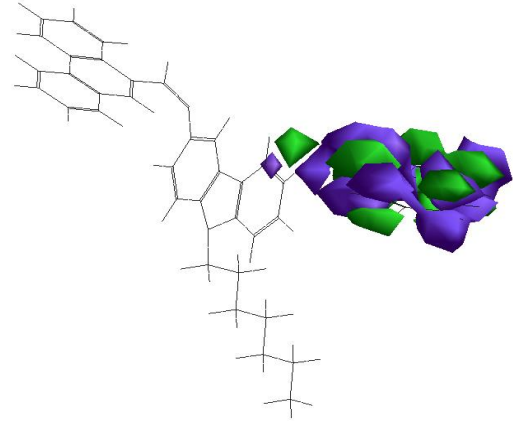
Toplam Enerji	-159625.5483464 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-254.379471906 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-10672.1279414 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-148953.4204050 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-1860281.6988082 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	1700656.1504618 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	176.6640586 (kcal/mol)
Referans Konfigürasyonun Gradienti	0.0097436 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



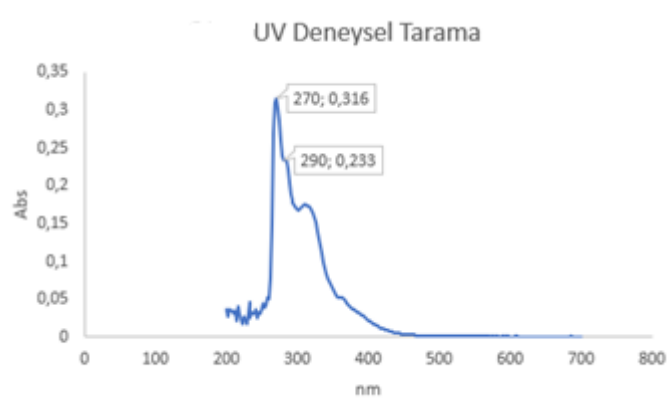
Şekil 2.24: F-3 molekülüne ait elektronik spektrum.



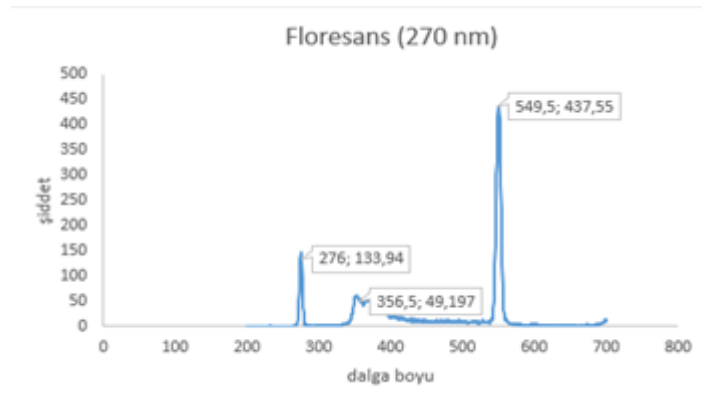
Şekil 2.25: F-3 molekülü HOMO görüntüsü.



Şekil 2.26: F-3 molekülü LUMO görüntüsü.



Şekil 2.27: F-3 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.



Şekil 2.28: F-3 molekülüne ait 270 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.

Tablo 2.18: F-3 UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	398.2 nm/25111.2 cm ⁻¹	124 --> 128
1 -> 3 Spin S	0.8336	297.0 nm/33670.0 cm ⁻¹	124 --> 128
1 -> 4 Spin S	0.0000	259.9 nm/38480.8 cm ⁻¹	126 --> 127 125 --> 127
1 -> 5 Spin S	0.0143	258.2 nm/38731.8 cm ⁻¹	126 --> 127 125 --> 127
1 -> 6 Spin S	0.0000	256.6 nm/38977.4 cm ⁻¹	126 --> 128
1 -> 7 Spin S	0.0020	255.7 nm/39109.7 cm ⁻¹	126 --> 128
1 -> 8 Spin S	0.0000	221.9 nm/45055.7 cm ⁻¹	126 --> 127 125 --> 127
1 -> 9 Spin S	0.0363	220.5 nm/ 45343.8 cm ⁻¹	126 --> 127 125 --> 127
1 -> 10 Spin S	0.0000	217.0 nm/46091.2 cm ⁻¹	126 --> 129
1 -> 11 Spin S	0.0074	216.7 nm/46154.1 cm ⁻¹	126 --> 129
1 -> 12 Spin S	0.0000	215.7 nm/46352.7 cm ⁻¹	125 --> 128
1 -> 13 Spin S	0.0005	215.6 nm/46375.8 cm ⁻¹	125 --> 128
1 -> 14 Spin S	0.0000	197.0 nm/50770.4 cm ⁻¹	125 --> 129
1 -> 15 Spin S	0.0290	196.1 nm/50998.0 cm ⁻¹	125 --> 129
1 -> 16 Spin S	0.0000	186.1 nm/53746.6 cm ⁻¹	124 --> 127
1 -> 17 Spin S	0.0102	185.8 nm/53808.5 cm ⁻¹	124 --> 127
1 -> 18 Spin S	0.0000	172.6 nm/57938.5 cm ⁻¹	124 --> 129
1 -> 19 Spin S	0.0055	172.5 nm/57982.6 cm ⁻¹	124 --> 129

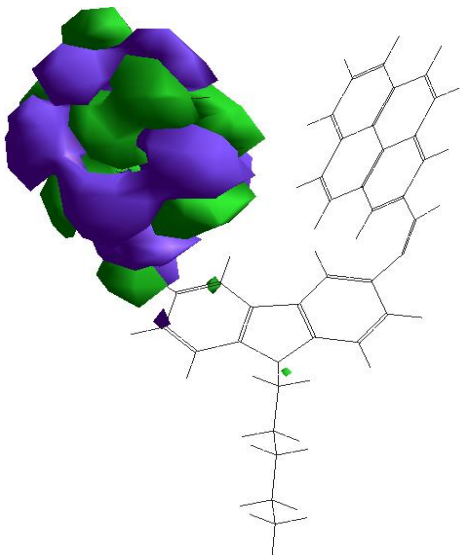
2.3.8 F-4 Molekülünün Hesapsal Çalışmaları

Moleküler Mekanik Geometrik Optimizasyon Hesabı Toplam Enerji: **-11411.436211 kcal/mol** Gradient= **0.008912** Simetri= **C1**

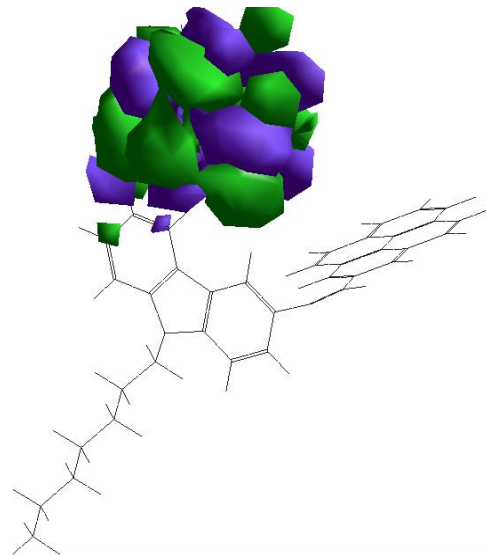
Yarı-Deneysel/PM3 Geometrik Optimizasyon Hesabı (267 Orbital)

Tablo 2.19: F-4 molekülü geometrik optimizasyon hesapsal çalışmaları.

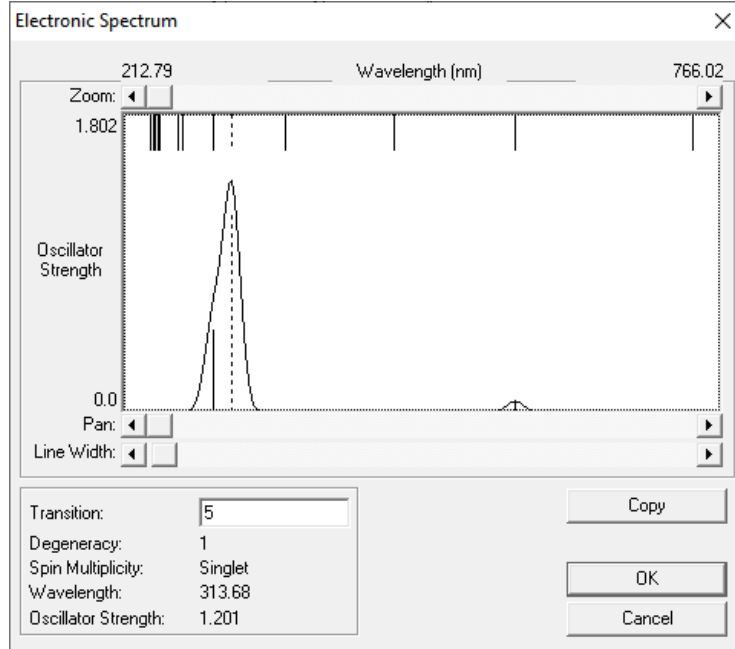
Toplam Enerji	-171228.1096421 (kcal/mol)
Toplam Enerji	-272.869327984 (a.u.)
Bağlanma Enerjisi	-11411.4362111 (kcal/mol)
İzole Atomik Enerji	-159816.6734310 (kcal/mol)
Elektronik Enerji	-2143435.9864480 (kcal/mol)
Çekirdek-Çekirdek Etkileşimi	1972207.8768060 (kcal/mol)
Oluşum Isısı	225.1197889 (kcal/mol)
Referans Konfigürasyonun Gradienti	0.0089116 (kcal/mol/Ang)
CI Enerji	0.0000000 (kcal/mol)



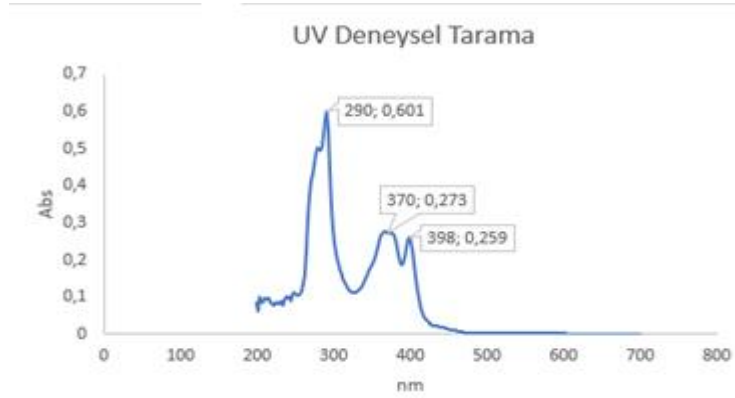
Şekil 2.29: F-4 molekülü HOMO görüntüsü.



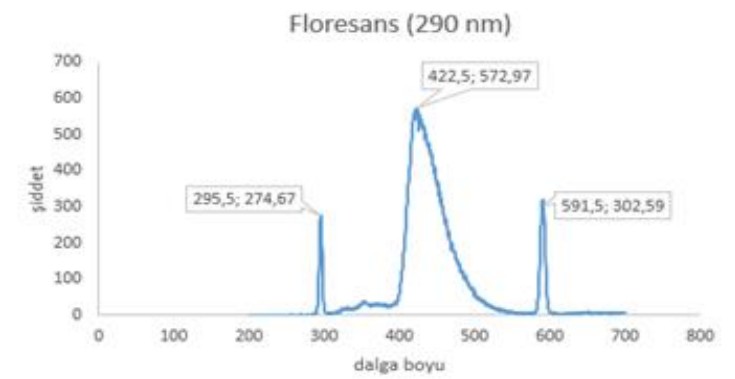
Şekil 2.30: F-4 molekülü LUMO görüntüsü.



Şekil 2.31: F-4 molekülüne ait elektronik spektrum.



Şekil 2.32: F-4 molekülüne ait deneysel olarak elde edilen UV absorpsiyon grafiği.



Şekil 2.33: F-4 molekülüne ait 290 nm de deneysel olarak saptanan floresans ölçüm grafiği.

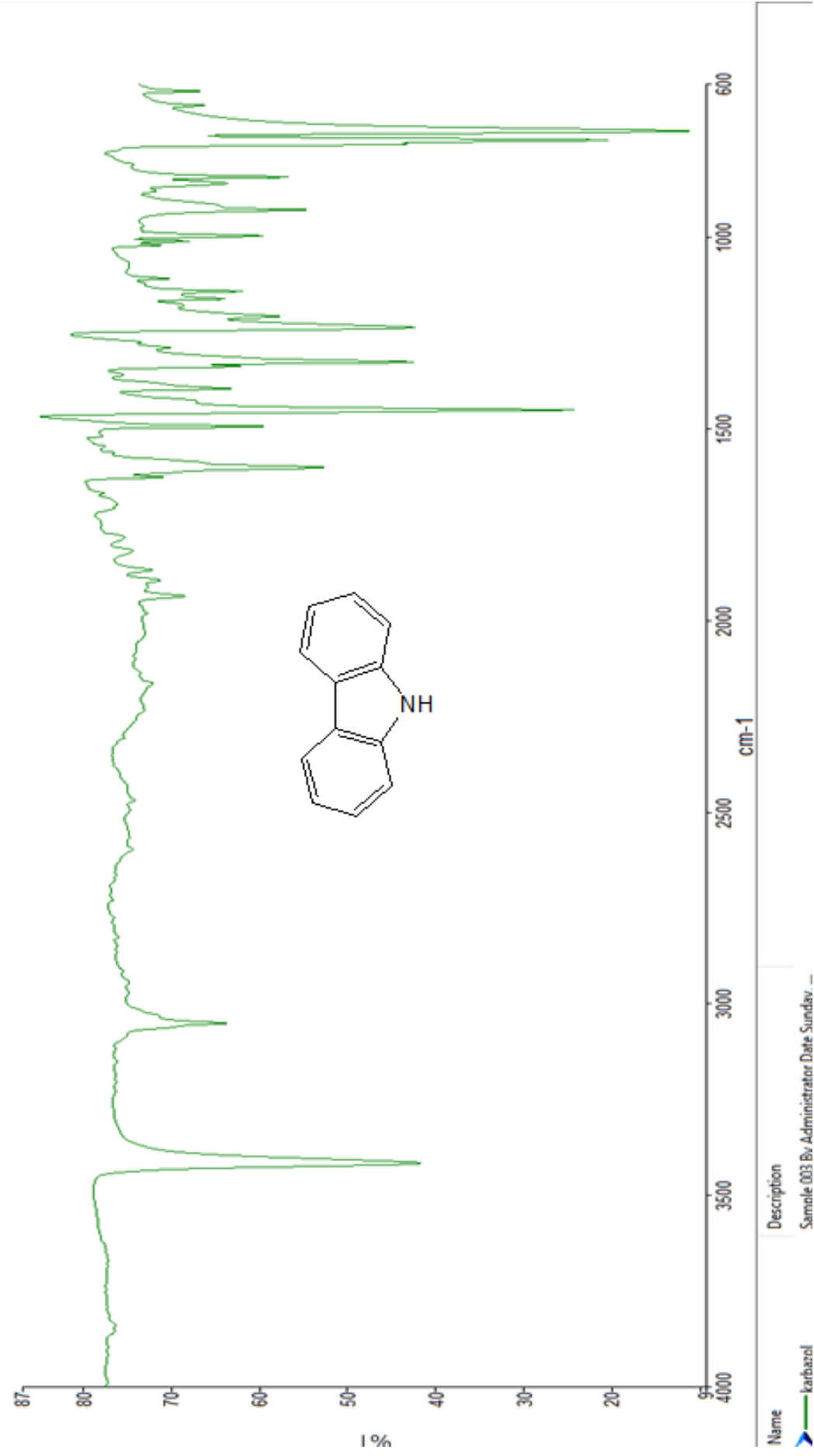
Tablo 2.20: F-4 UV spektrum geçiş değerleri.

Geçiş Türü	Osilatör Gücü	Geçiş Enerjisi	Görülen HOMO ve LUMO Orbitalleri
1 -> 2 Spin S	0.0000	740.9 nm/13497.6 cm ⁻¹	135 --> 136
1 -> 3 Spin S	0.0717	576.4 nm/17350.0 cm ⁻¹	135 --> 136
1 -> 4 Spin S	0.0000	464.5 nm/21528.8 cm ⁻¹	133 --> 137
1 -> 5 Spin S	0.0000	362.3 nm/27599.1 cm ⁻¹	133 --> 138
1 -> 6 Spin S	1.2012	313.7 nm/31879.6 cm ⁻¹	133 --> 137
1 -> 7 Spin S	0.5022	296.4 nm/33736.7 cm ⁻¹	133 --> 138
1 -> 8 Spin S	0.0000	267.0 nm/ 37457.3 cm ⁻¹	135 --> 137
1 -> 9 Spin S	0.0000	267.0 nm/ 37458.0 cm ⁻¹	135 --> 137
1 -> 10 Spin S	0.0000	263.1 nm/38006.4 cm ⁻¹	134 --> 136
1 -> 11 Spin S	0.0012	262.8 nm/38046.1 cm ⁻¹	134 --> 136
1 -> 12 Spin S	0.0000	245.6 nm/40721.6 cm ⁻¹	134 --> 137 134 --> 138
1 -> 13 Spin S	0.0004	245.4 nm/40756.8 cm ⁻¹	134 --> 137 134 --> 138
1 -> 14 Spin S	0.0000	242.3 nm/41264.0 cm ⁻¹	135 --> 138
1 -> 15 Spin S	0.0002	242.3 nm/41266.1 cm ⁻¹	135 --> 138
1 -> 16 Spin S	0.0000	241.1 nm/41477.1 cm ⁻¹	134 --> 137 134 --> 138
1 -> 17 Spin S	0.0071	240.7 nm/41554.0 cm ⁻¹	134 --> 137 134 --> 138
1 -> 18 Spin S	0.0000	237.9 nm/42026.8 cm ⁻¹	133 --> 136
1 -> 19 Spin S	0.0000	237.9 nm/42027.2 cm ⁻¹	133 --> 136

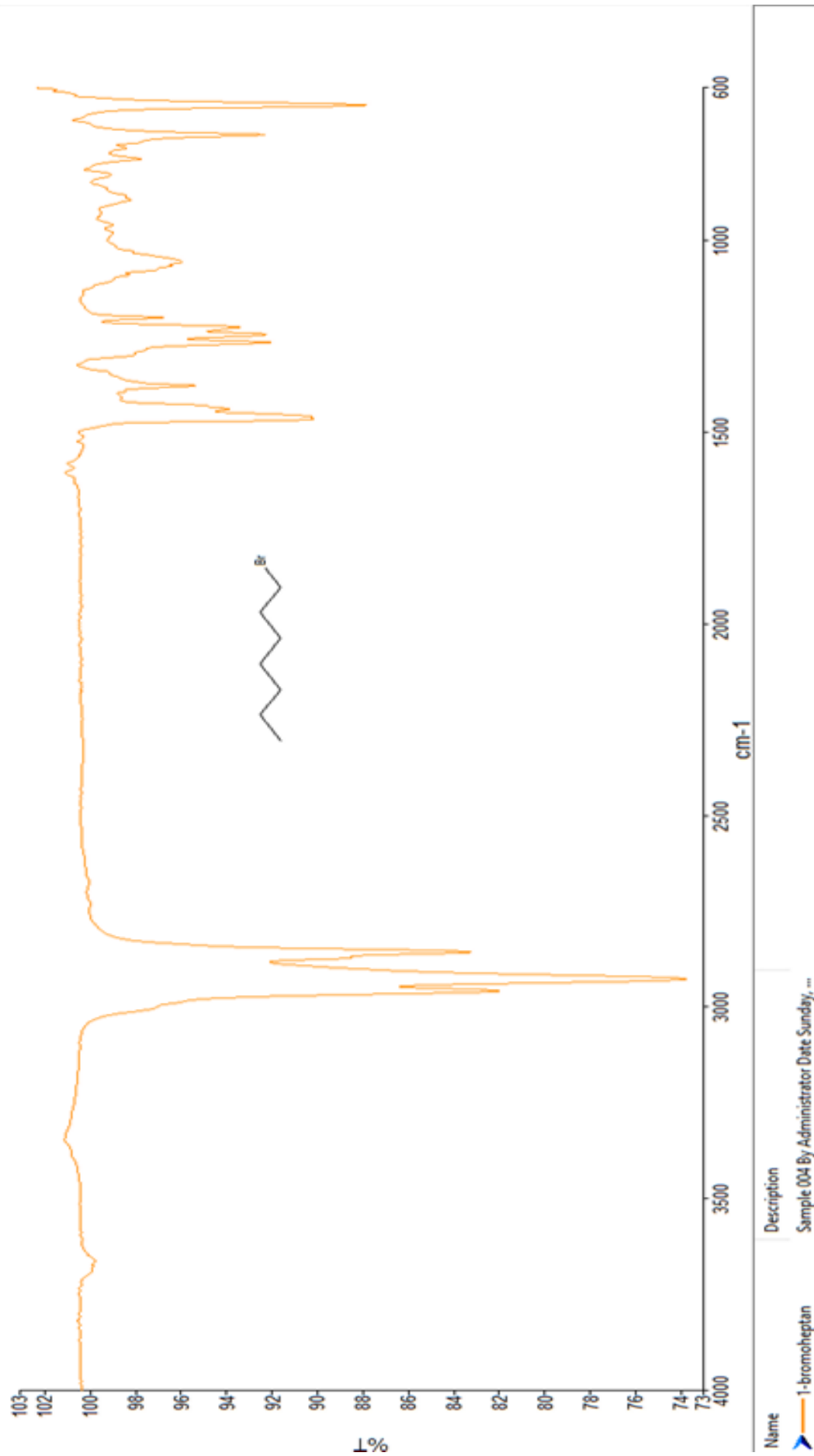
3. BULGULAR

3.1 FT-IR Spektrumları

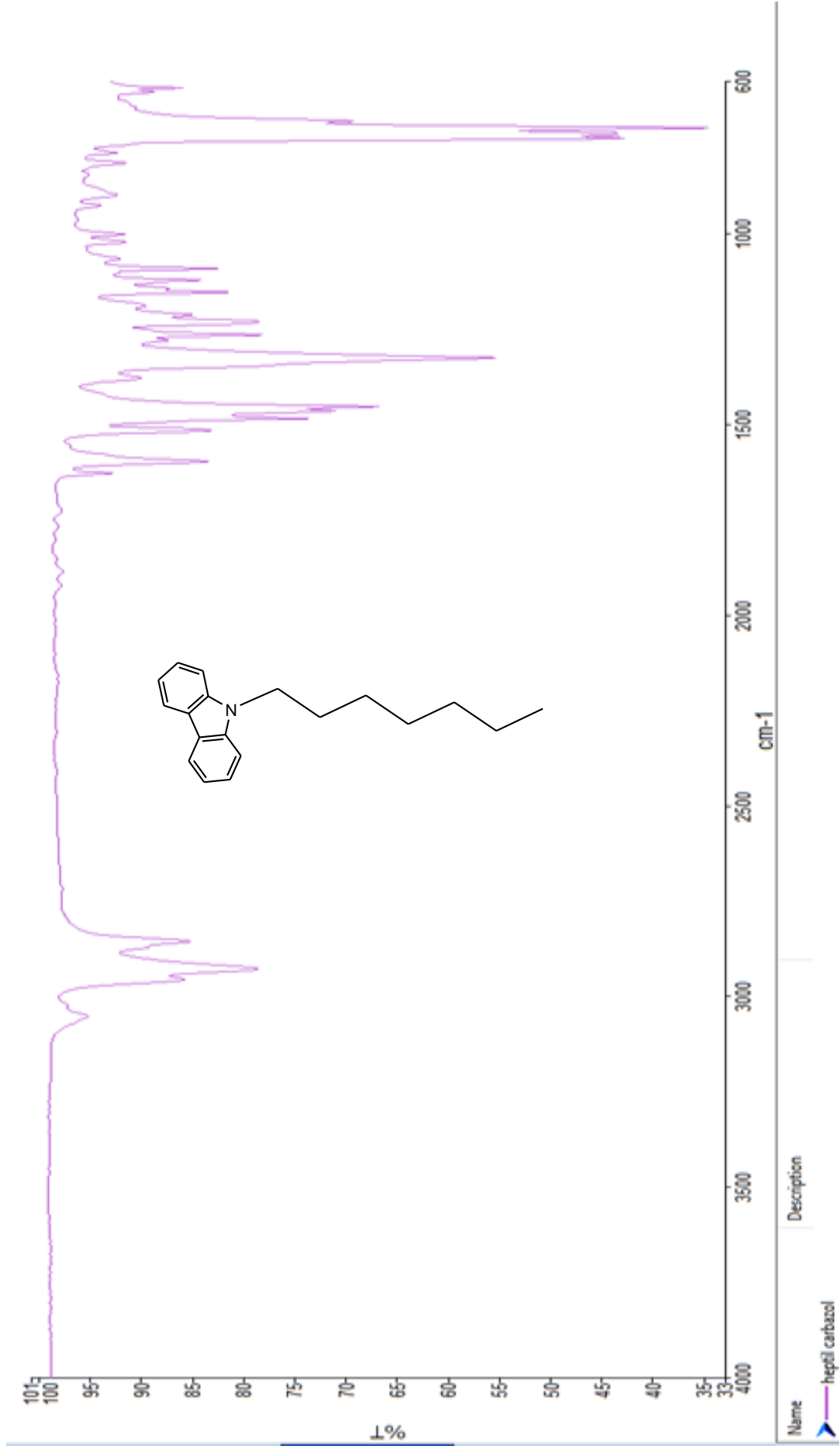
Giriş maddeleri ve sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları esnasında elde edilmiş grafik ve şekiller bu bölümde belirtilmiştir.



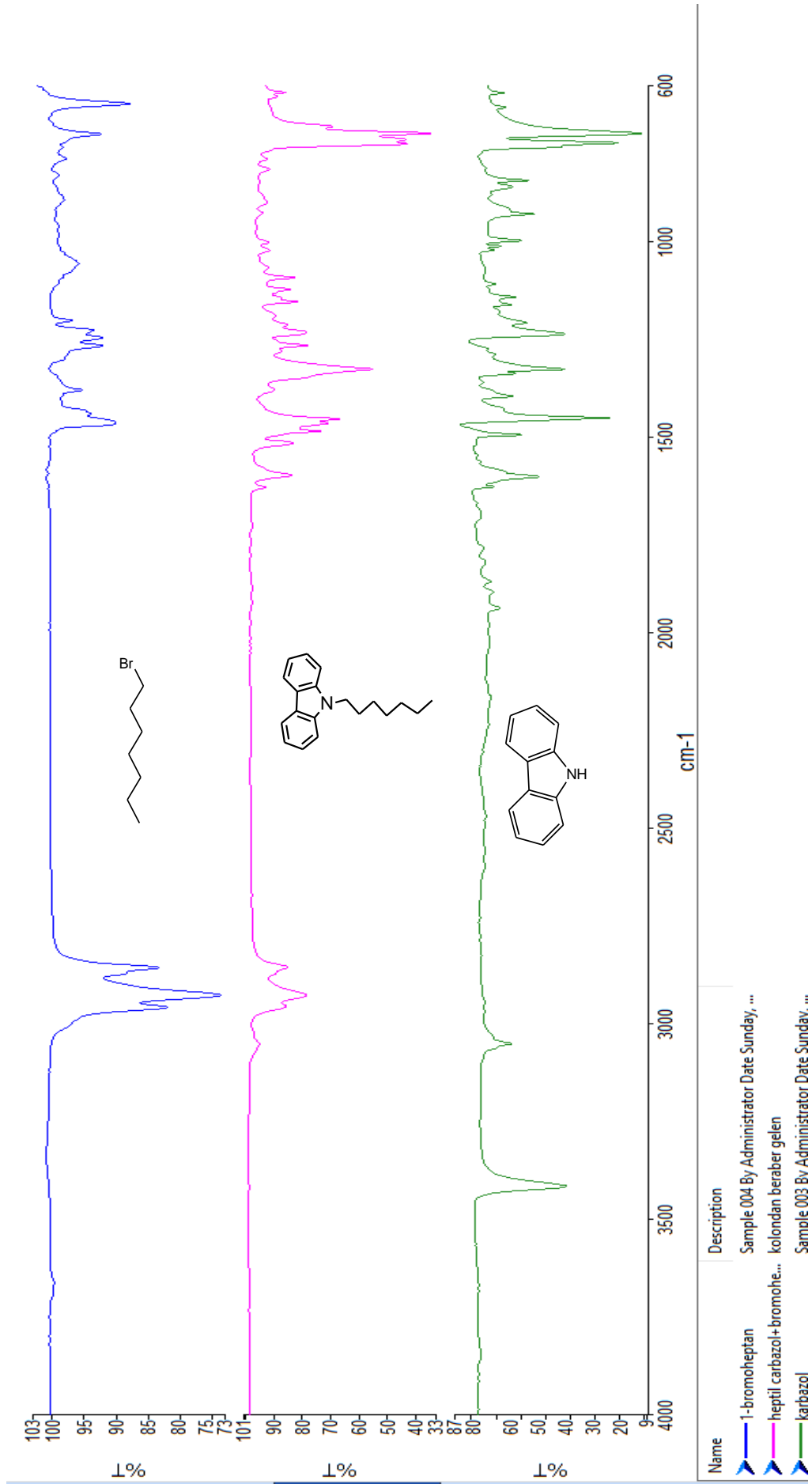
Şekil 3.1: Karbazol FT-IR spektrumu.



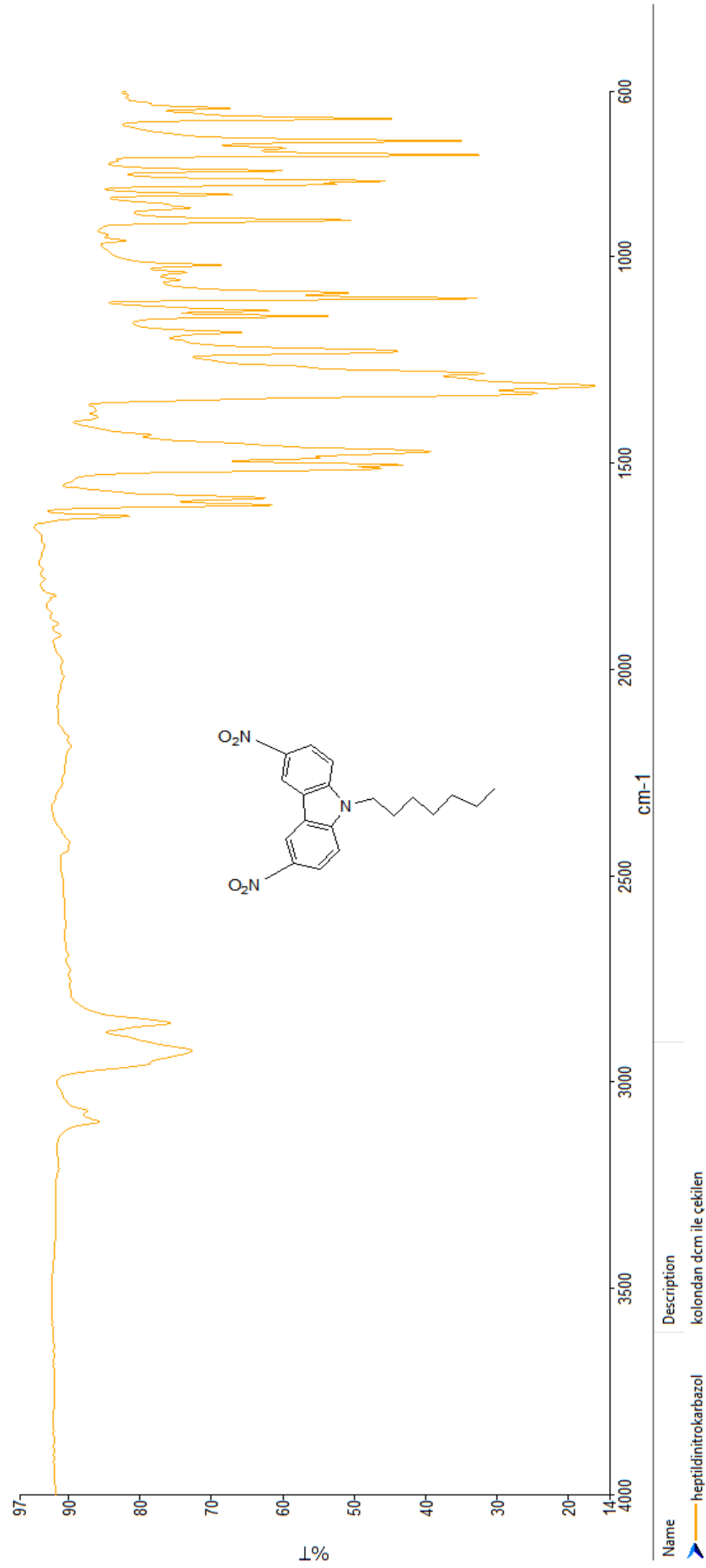
Şekil 3.2: 1-Bromoheptan FT-IR spektrumu.



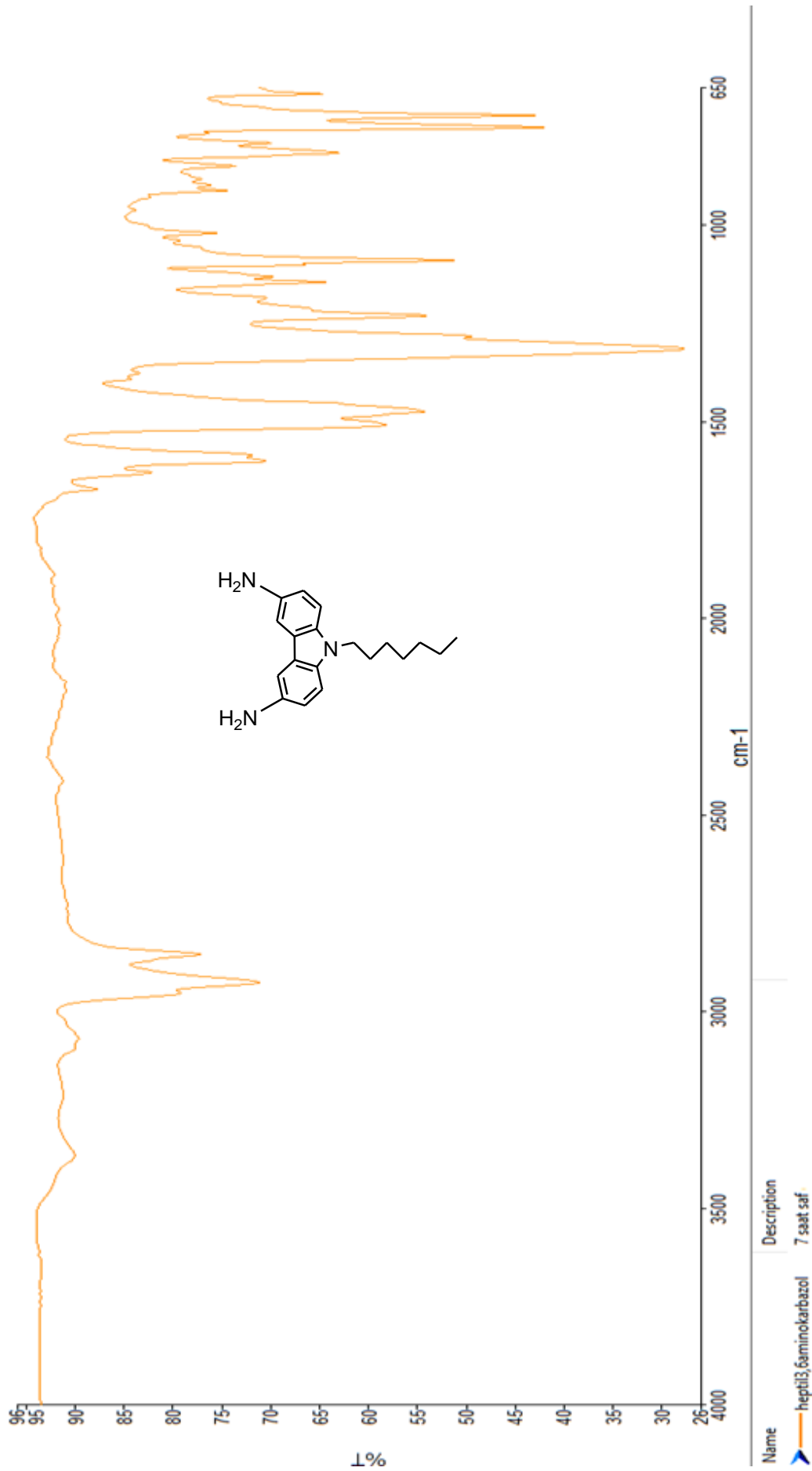
Şekil 3.3: 9-Heptil-9H-karbazol molekülüne ait FT-IR spektrumu.



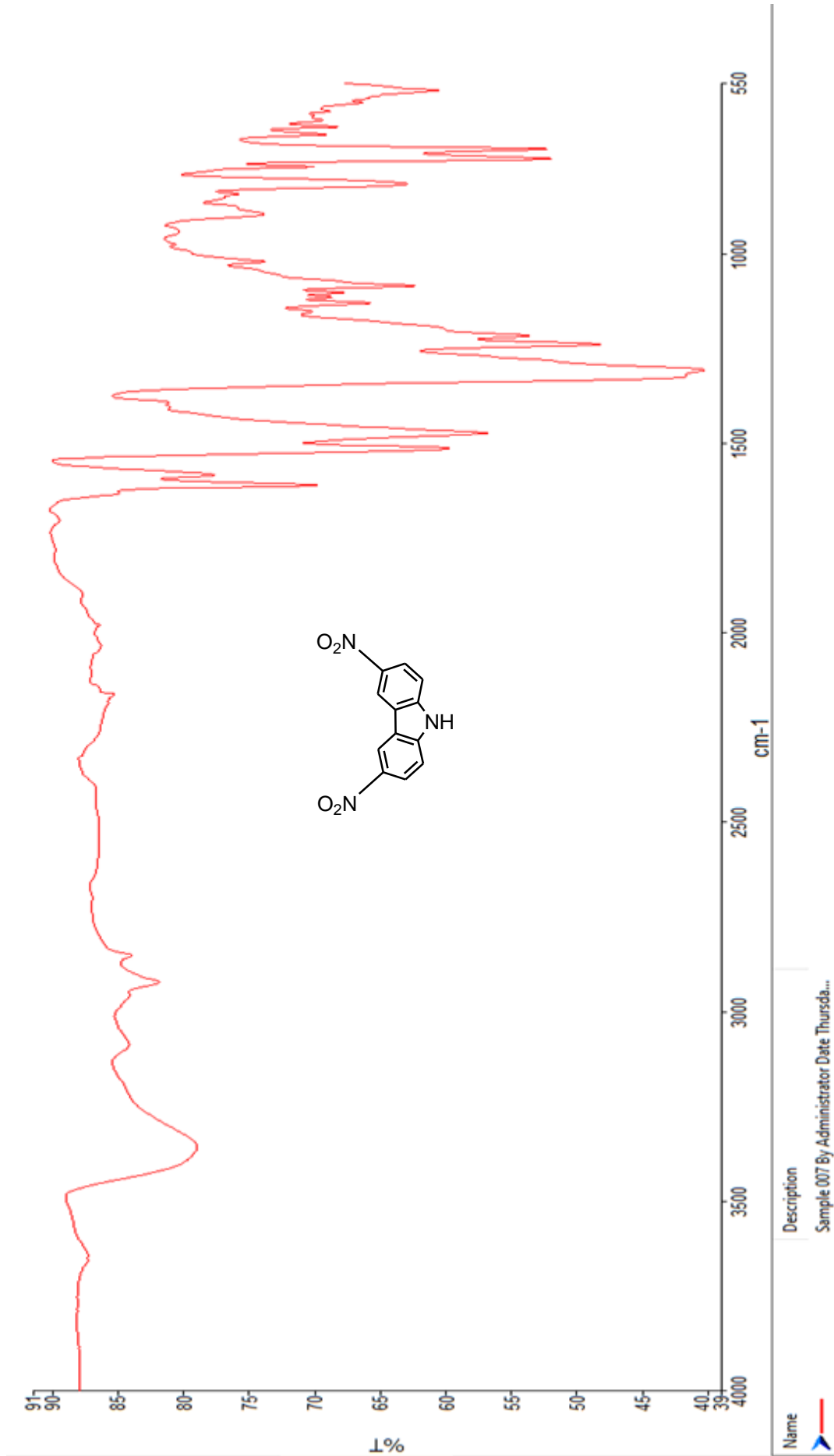
Şekil 3.4: 1-Bromoheptan, karbazol, 9-heptil-9H-karbazol karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.



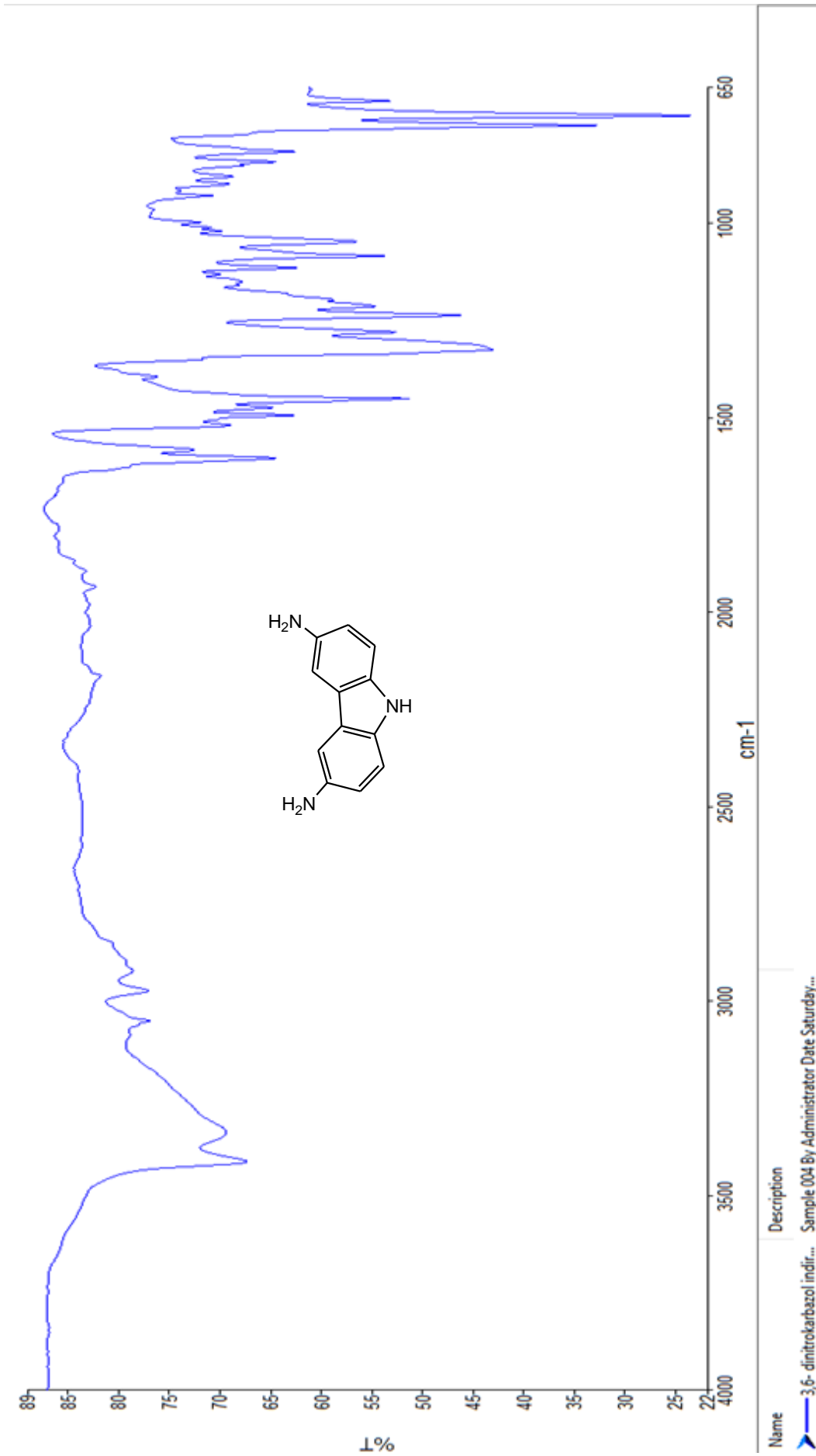
Şekil 3.5: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-Karbazol FT-IR spektrumu.



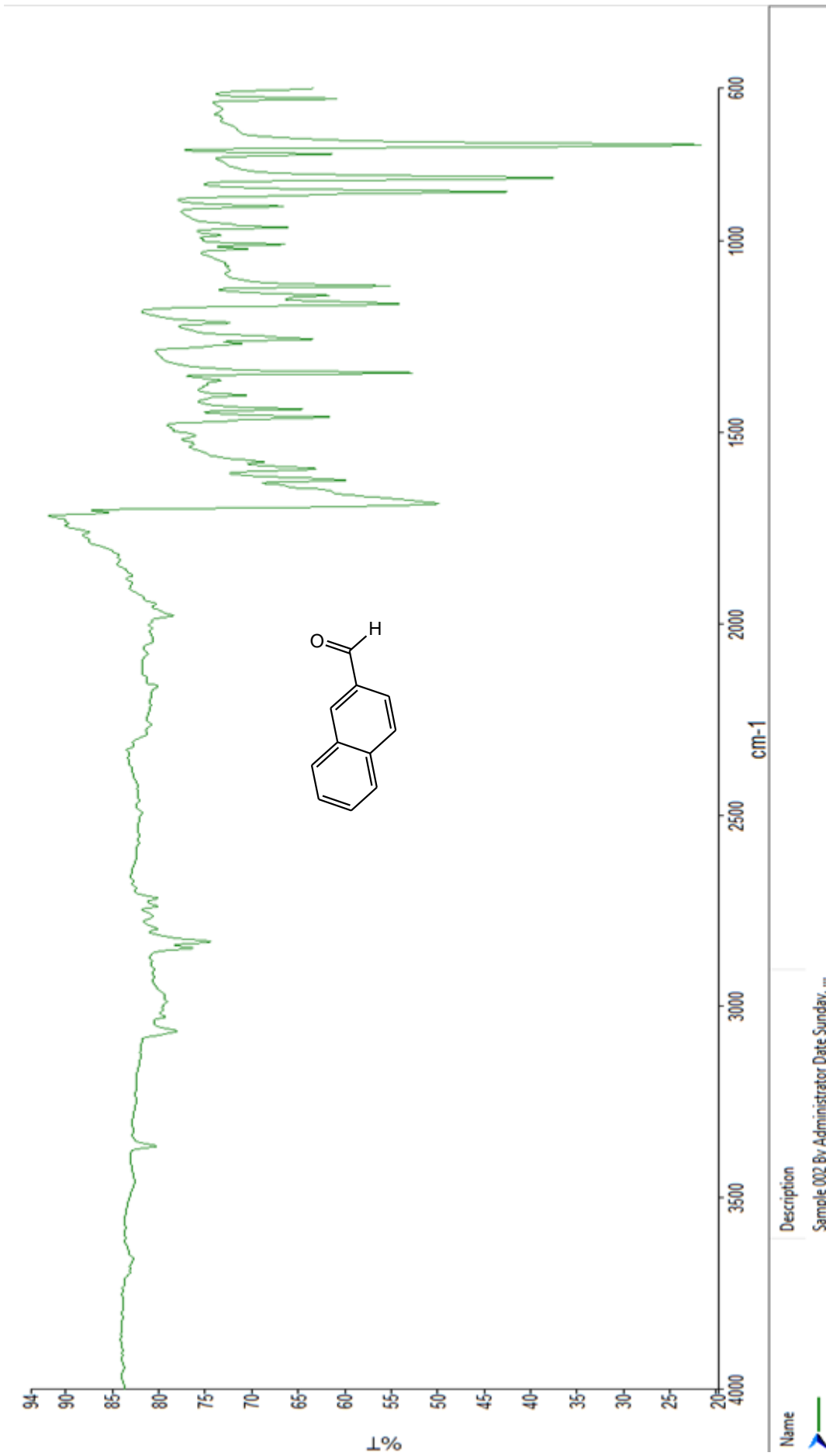
Şekil 3.6: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin FT-IR spektrumu.



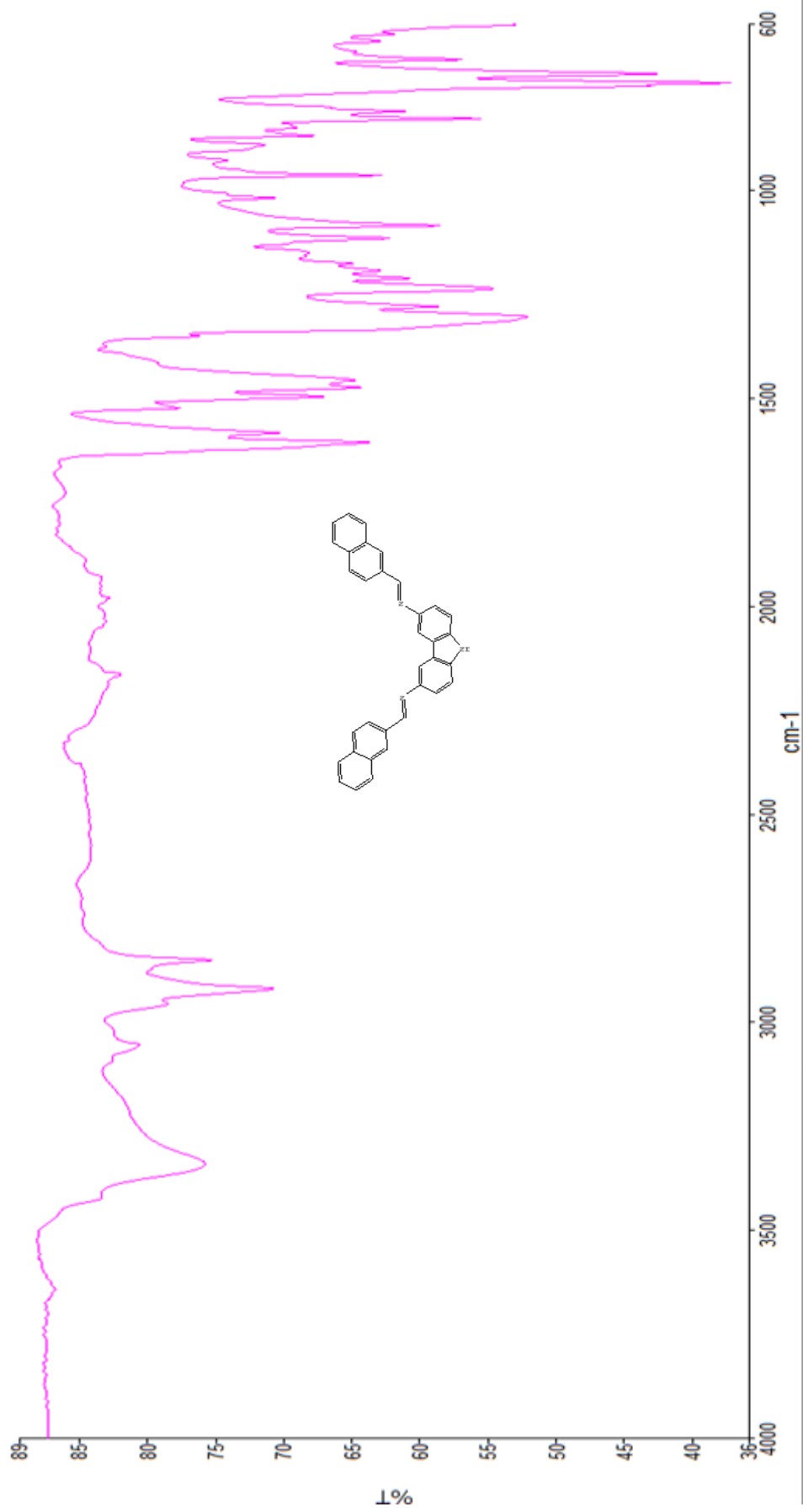
Şekil 3.7: 3,6-dinitro-9H-Karbazol FT-IR spektrumu.



Şekil 3.8: 9H-karbazol-3,6-diamin FT-IR spektrumu.

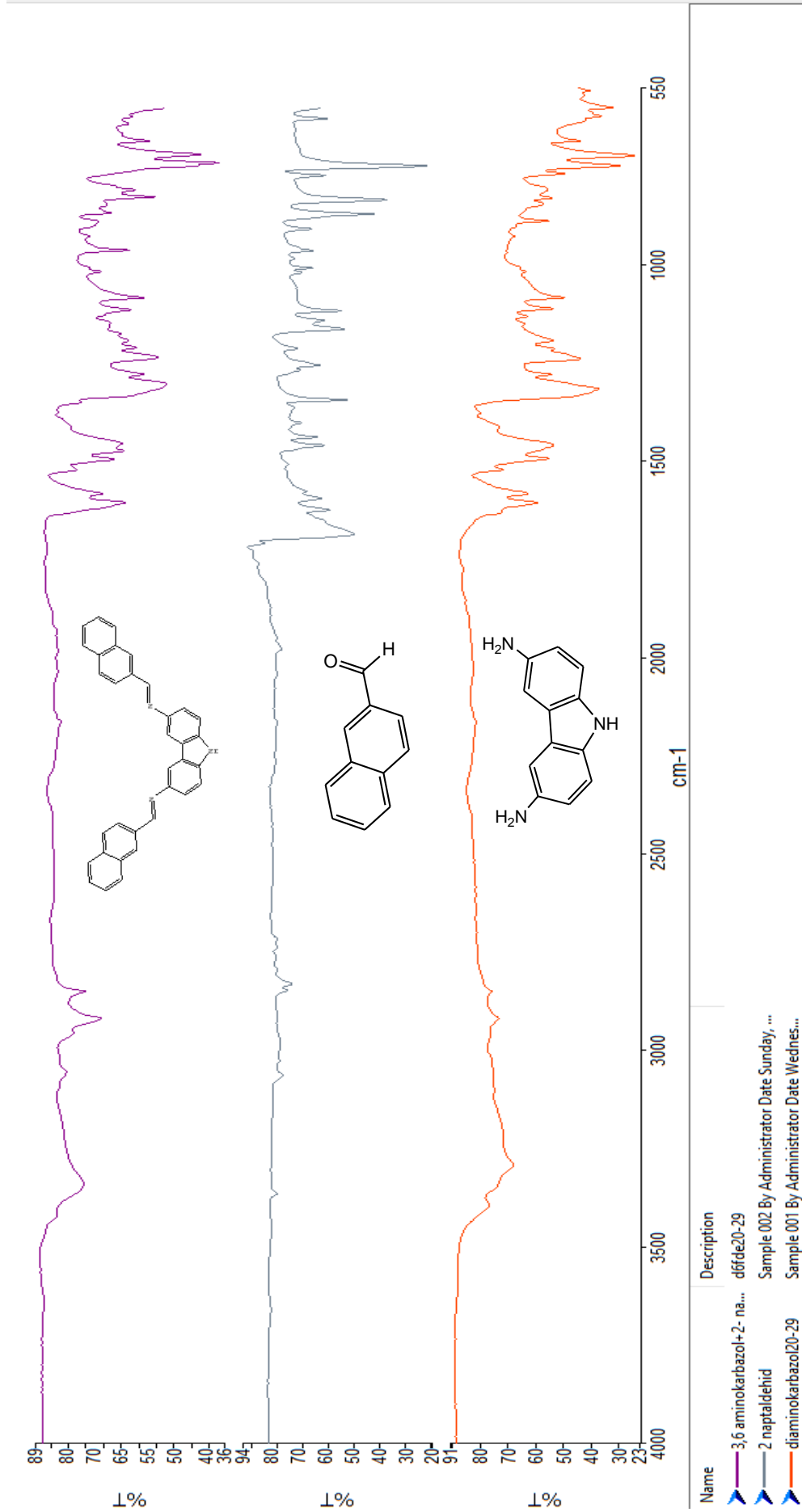


Şekil 3.9: 2-naftaldehit FT-IR spektrumu.

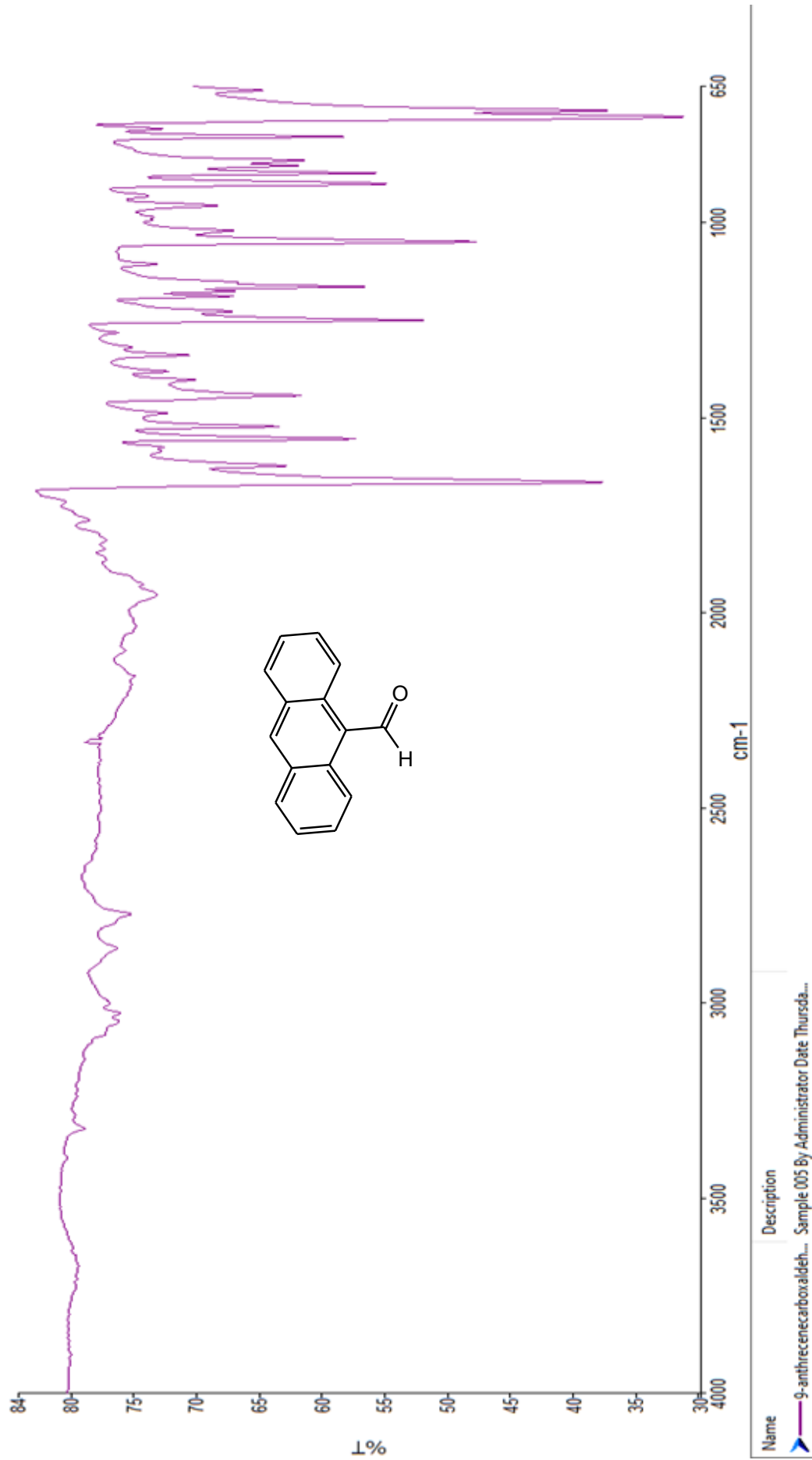


Name	Description
3,6 aminokarbazol-2- naphthaldehyd	dfffdz20-29

Şekil 3.10: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-.amin FT-IR spektrumu .

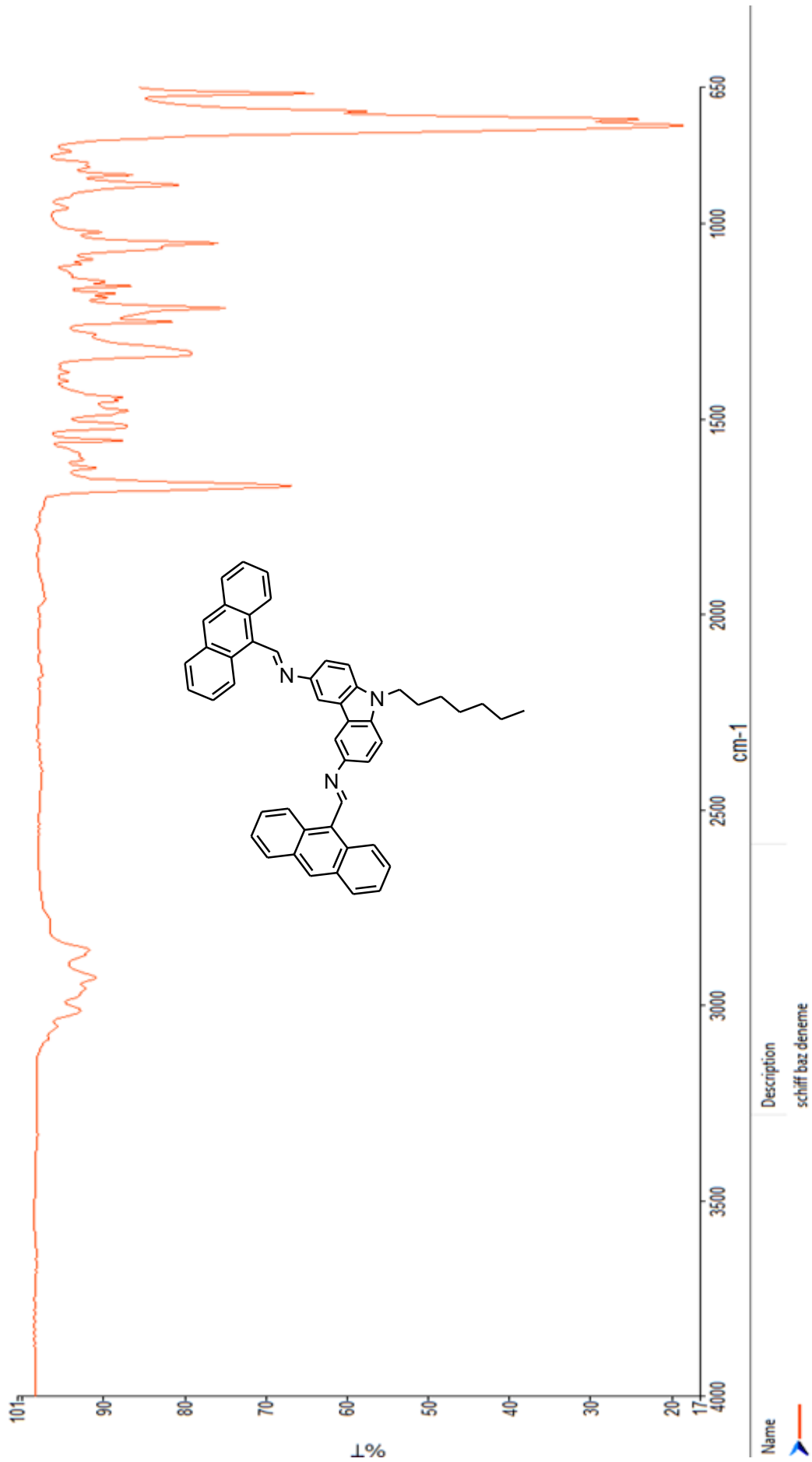


Şekil 3.11: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin, 9H-karbazol-3,6-diamin ve 2-naftaldehit karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

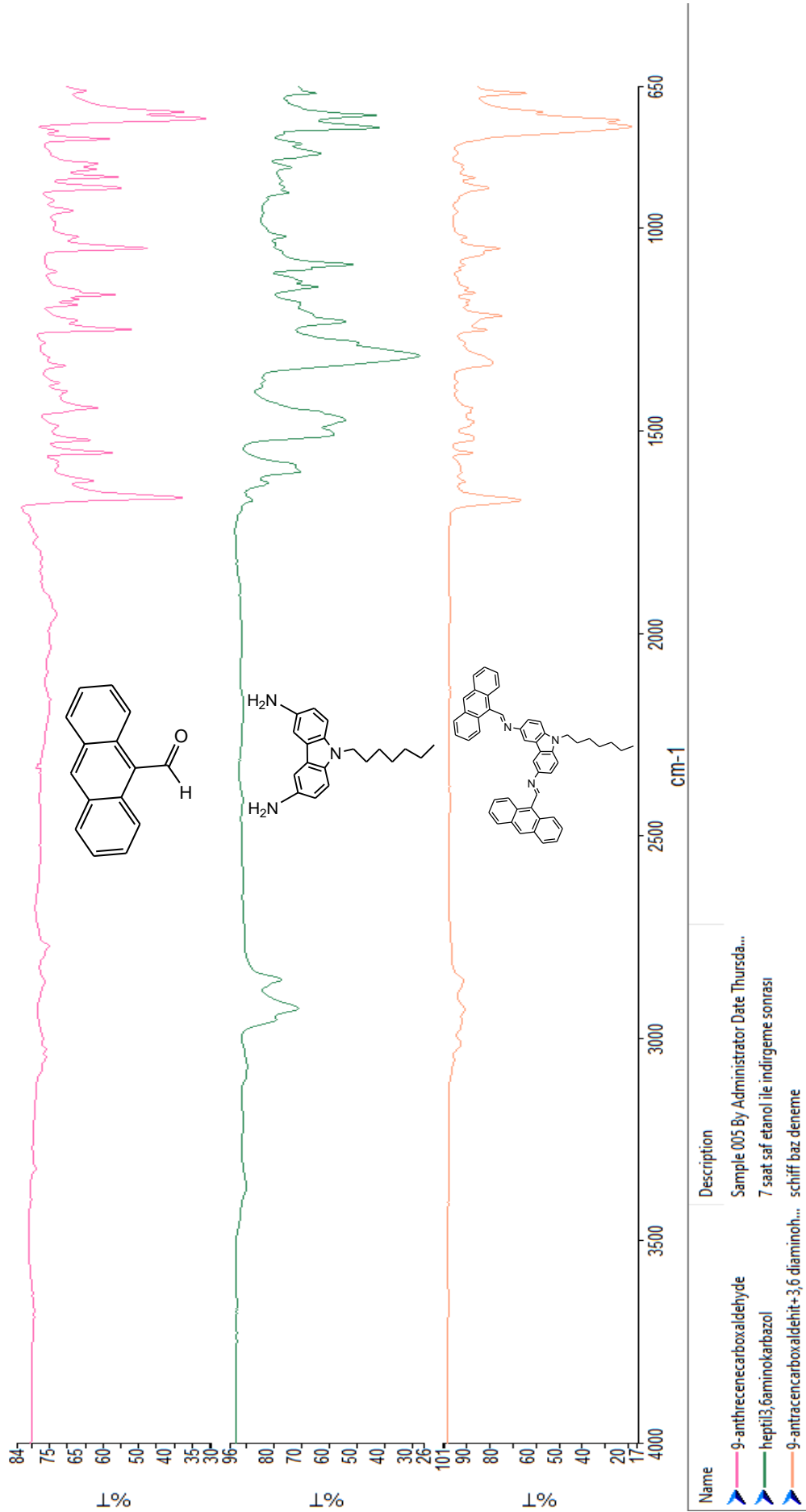


Name	Description
9-anthracene-carboxaldehy...	Sample 005 By Administrator Date Thursda...

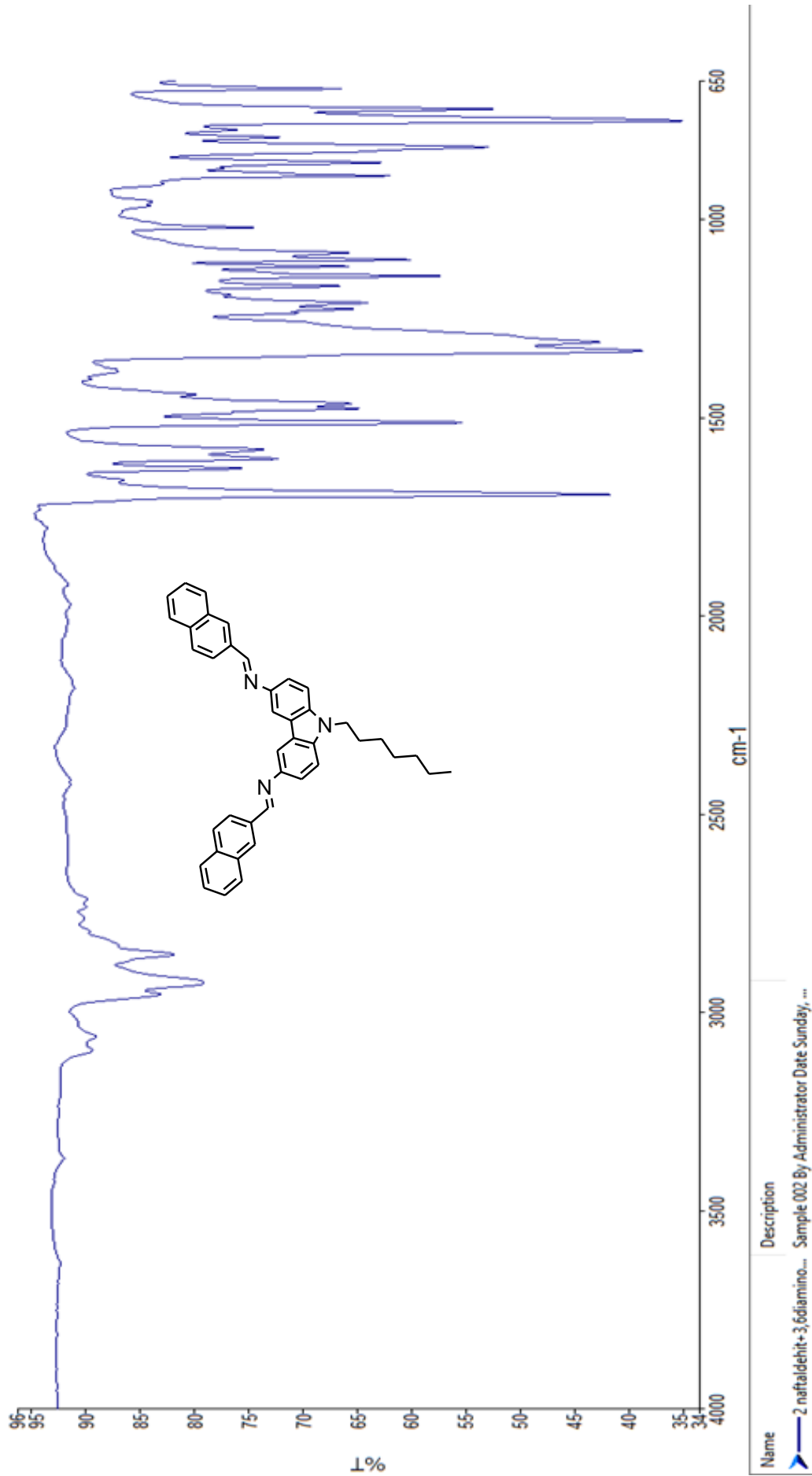
Şekil 3.12: 9-antrsenkarboksaldehit FT-IR spektrumu.



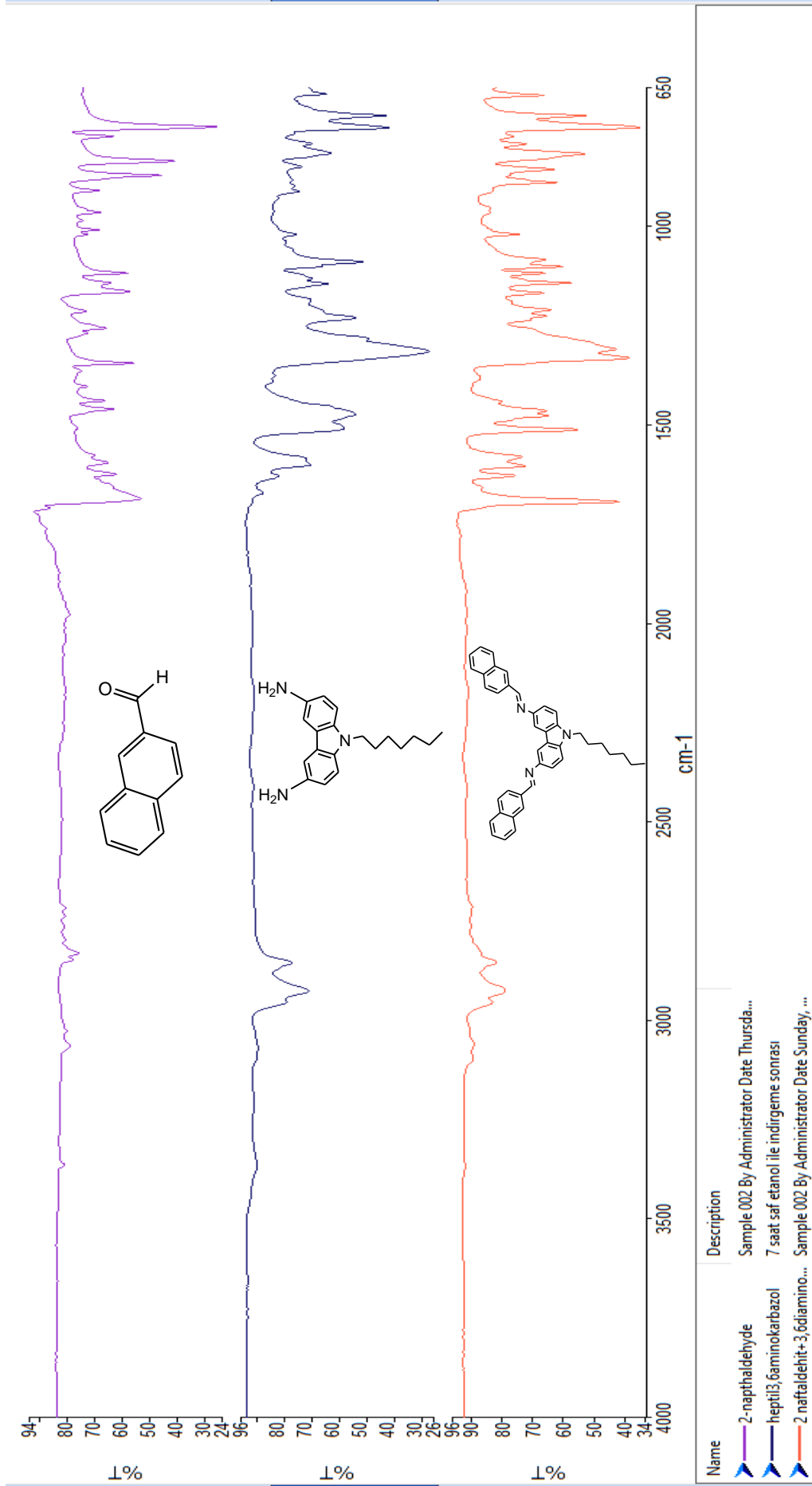
Şekil 3.13: F-1 molekülerine ait FT-IR spektrumu.



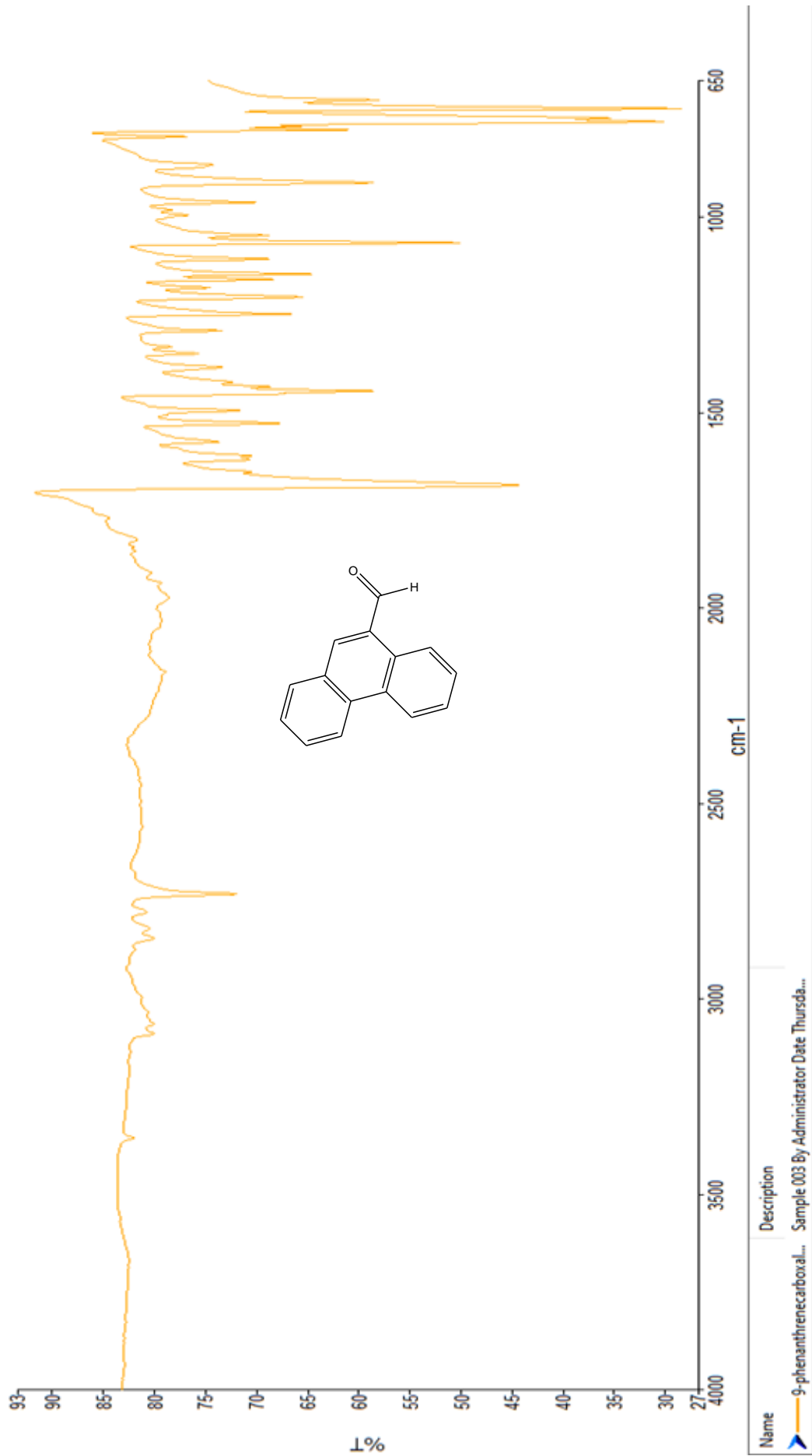
Şekil 3.14: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 9-antracenkarboksaldehit ve F-1 molekülü karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.



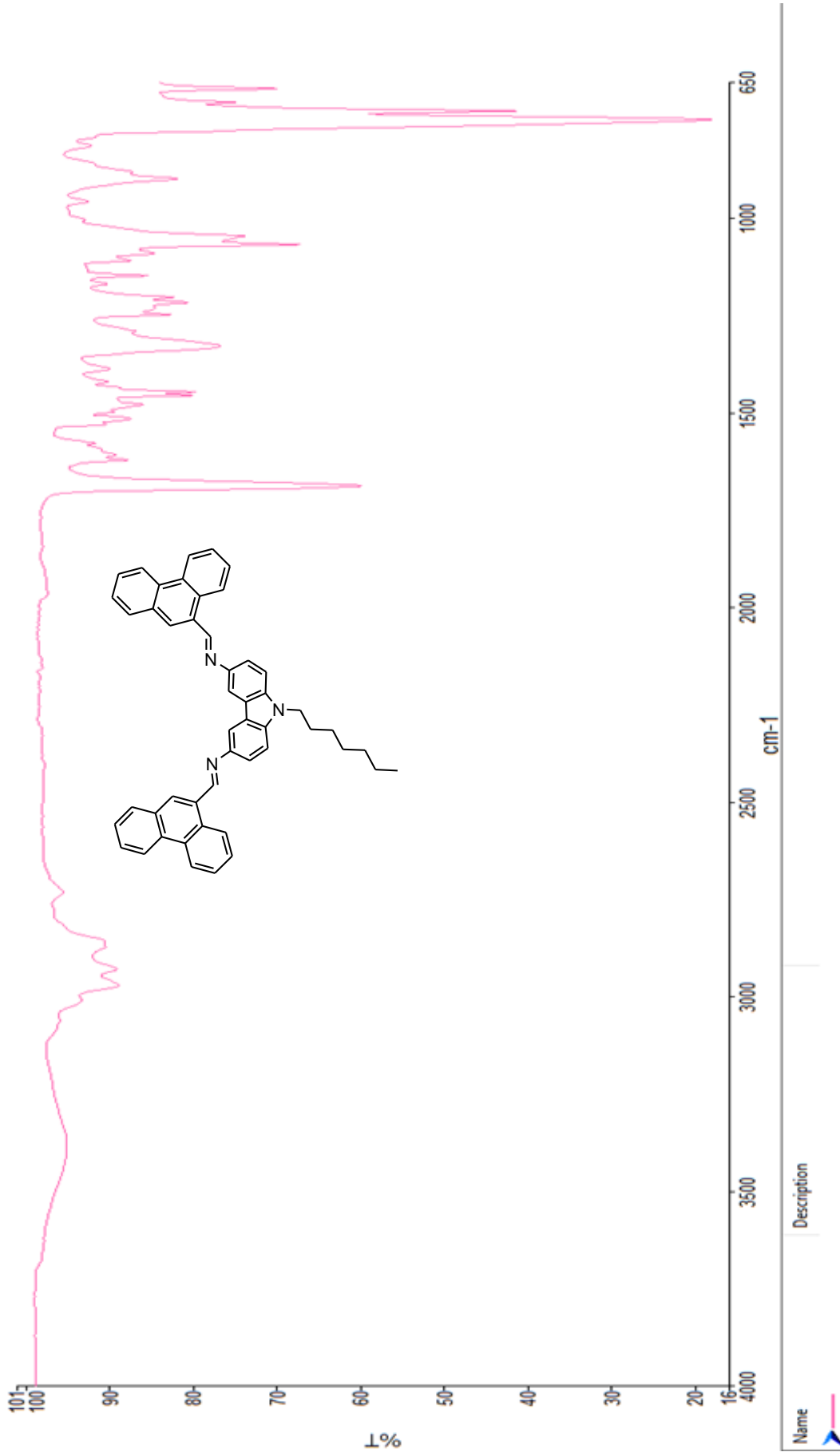
Şekil 3.15: F-2 molekölüne ait FT-IR spektrumu.



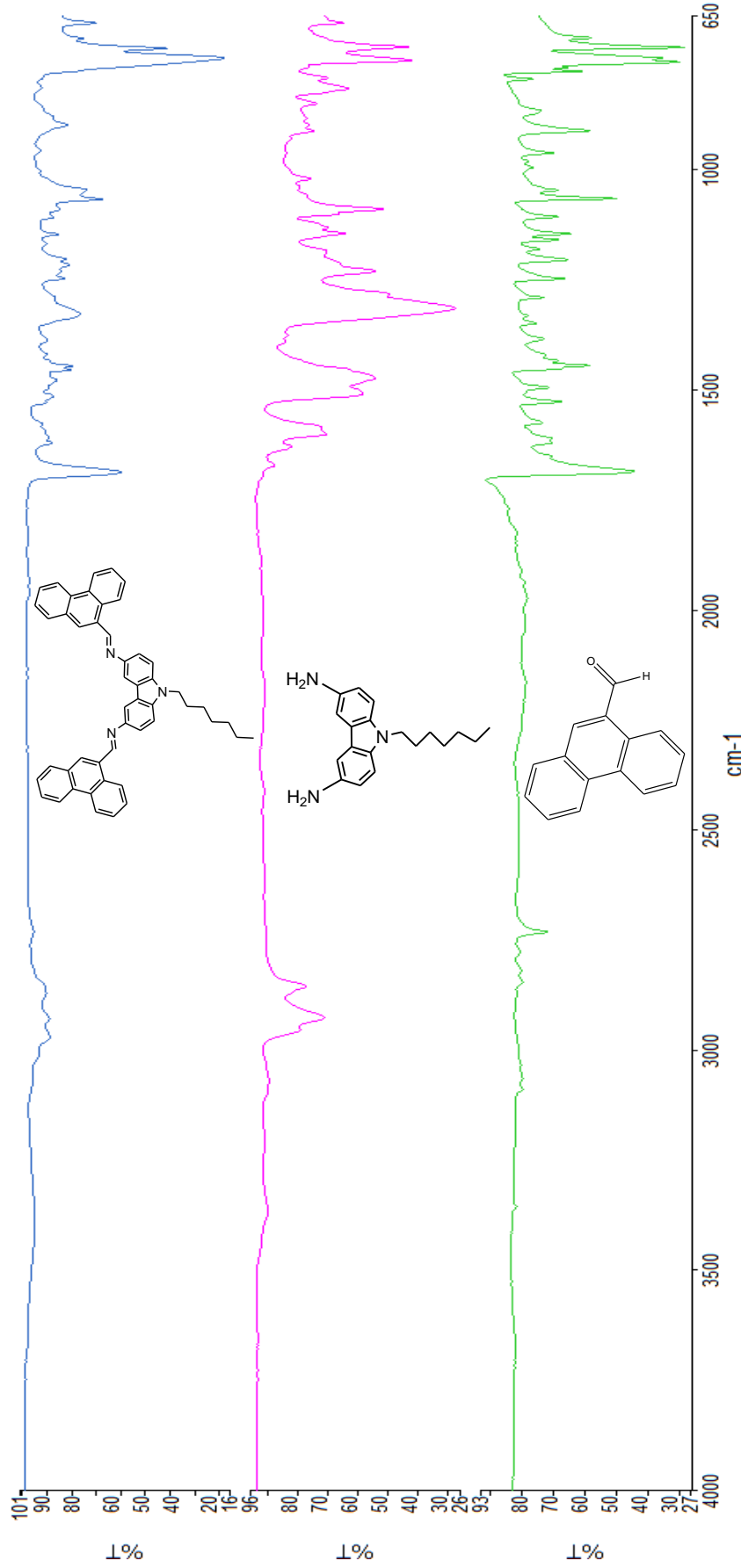
Şekil 3.16: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 2-naftaldehit ve F-2 moleküllerinin karşılatırmalı FT-IR spektrumları.



Şekil 3.17: 9-fenatrenkarboksaldehit FT-IR spektrumu.

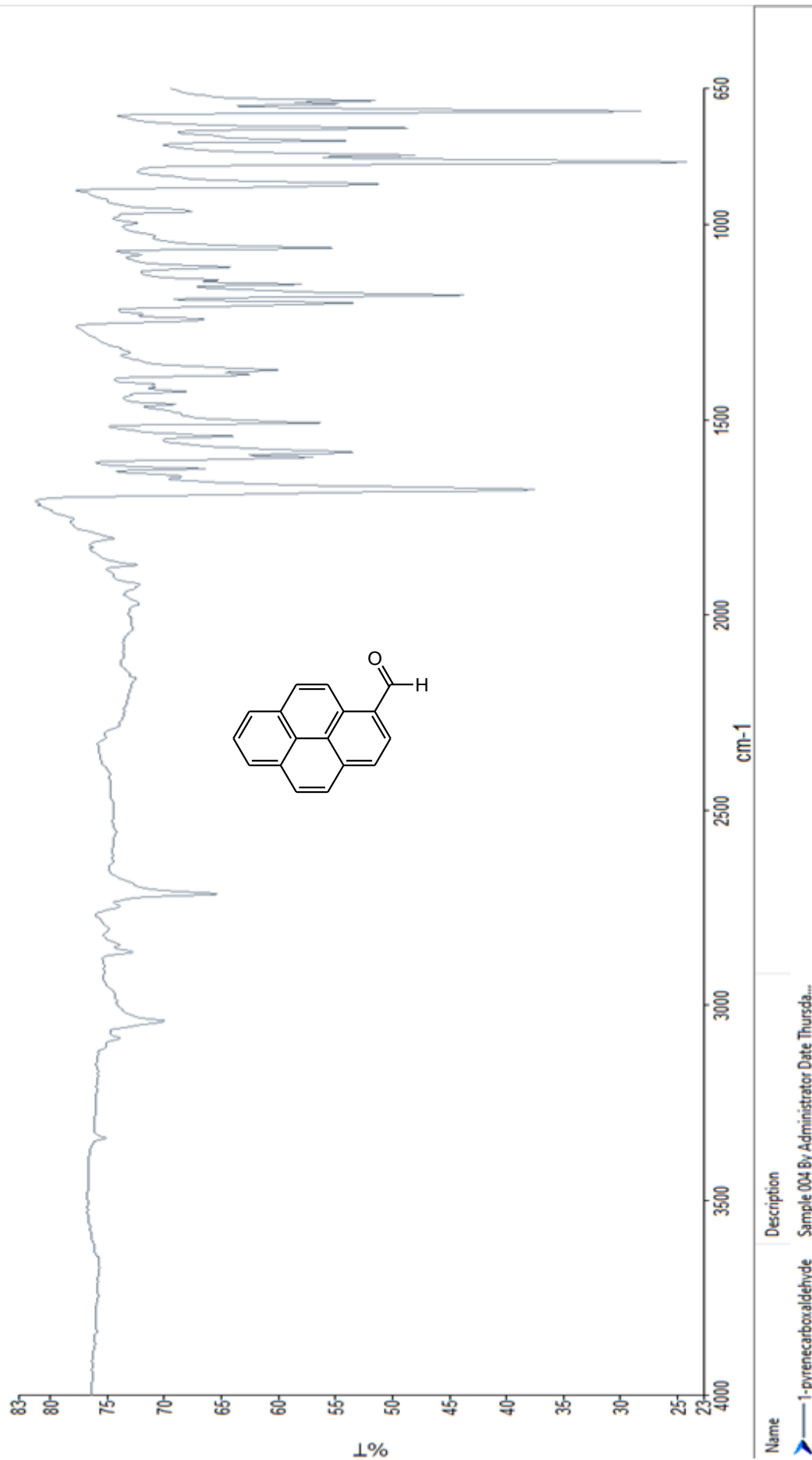


Şekil 3.18: F-3 molekülüne ait FT-IR spektrumu.

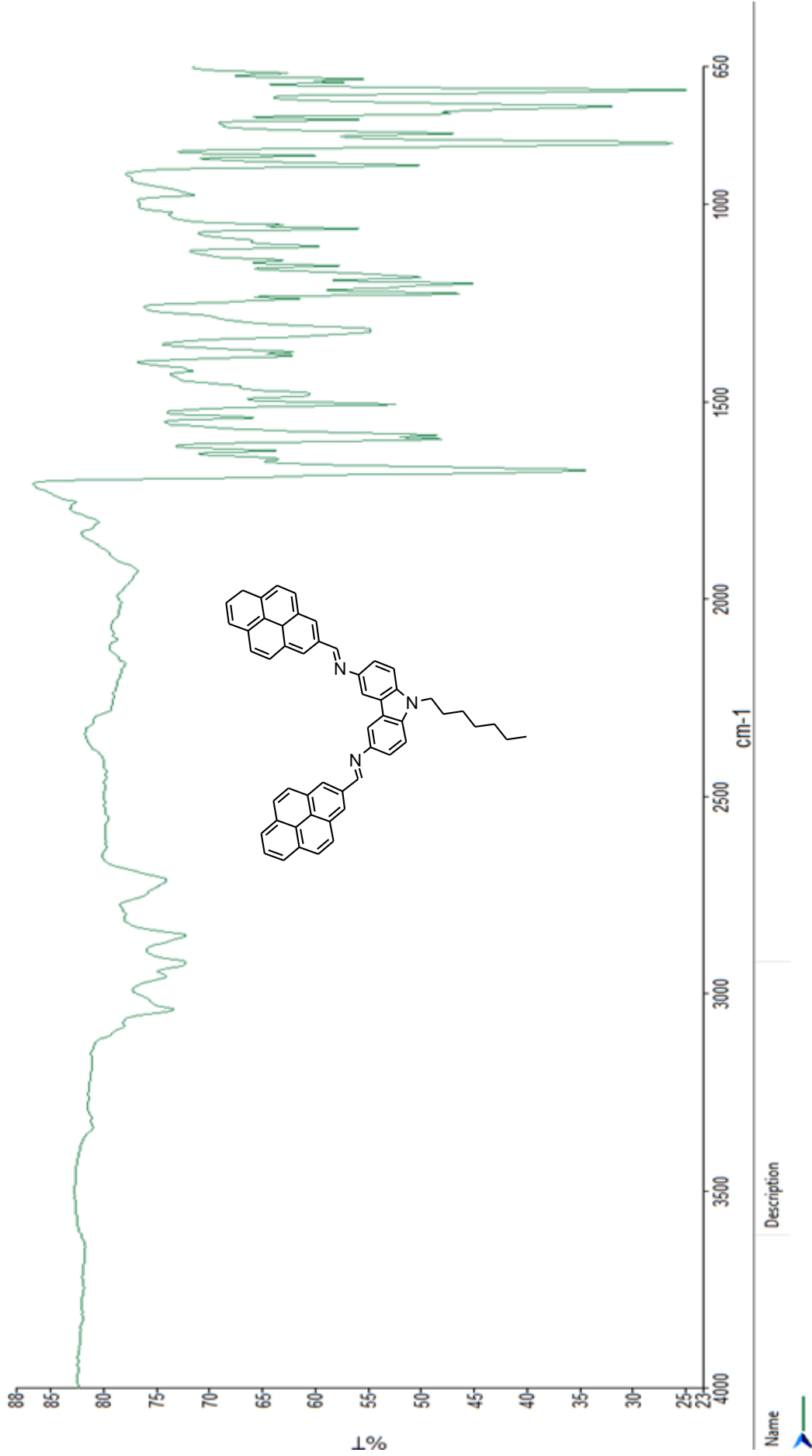


Name	Description
9-fenatrenkarboksaldhit-3,6-diaminoheptilkar...	Sample 003 By Administrator Date Sunday, ...
heptil3,6aminokarbazol	7 saat saf etanol ile indirgeme sonrası
9-phenanthrenecarboxaldehyde	Sample 003 By Administrator Date Thursda...

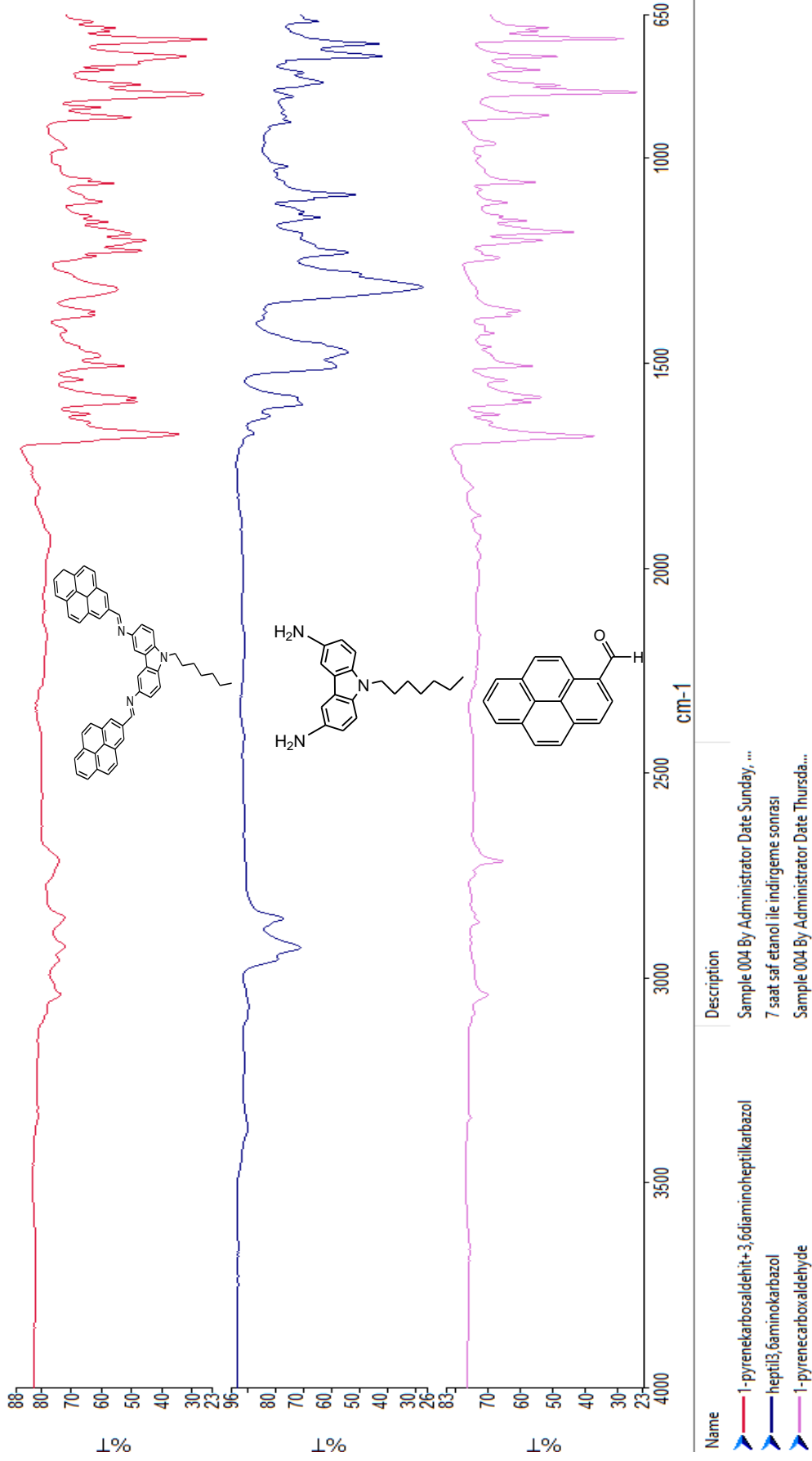
Şekil 3.19: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 9-fenatrenkarboksaldhit ve F-3 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.



Şekil 3.20: 1-pirenkarboksaldehit FT-IR spektrumu.



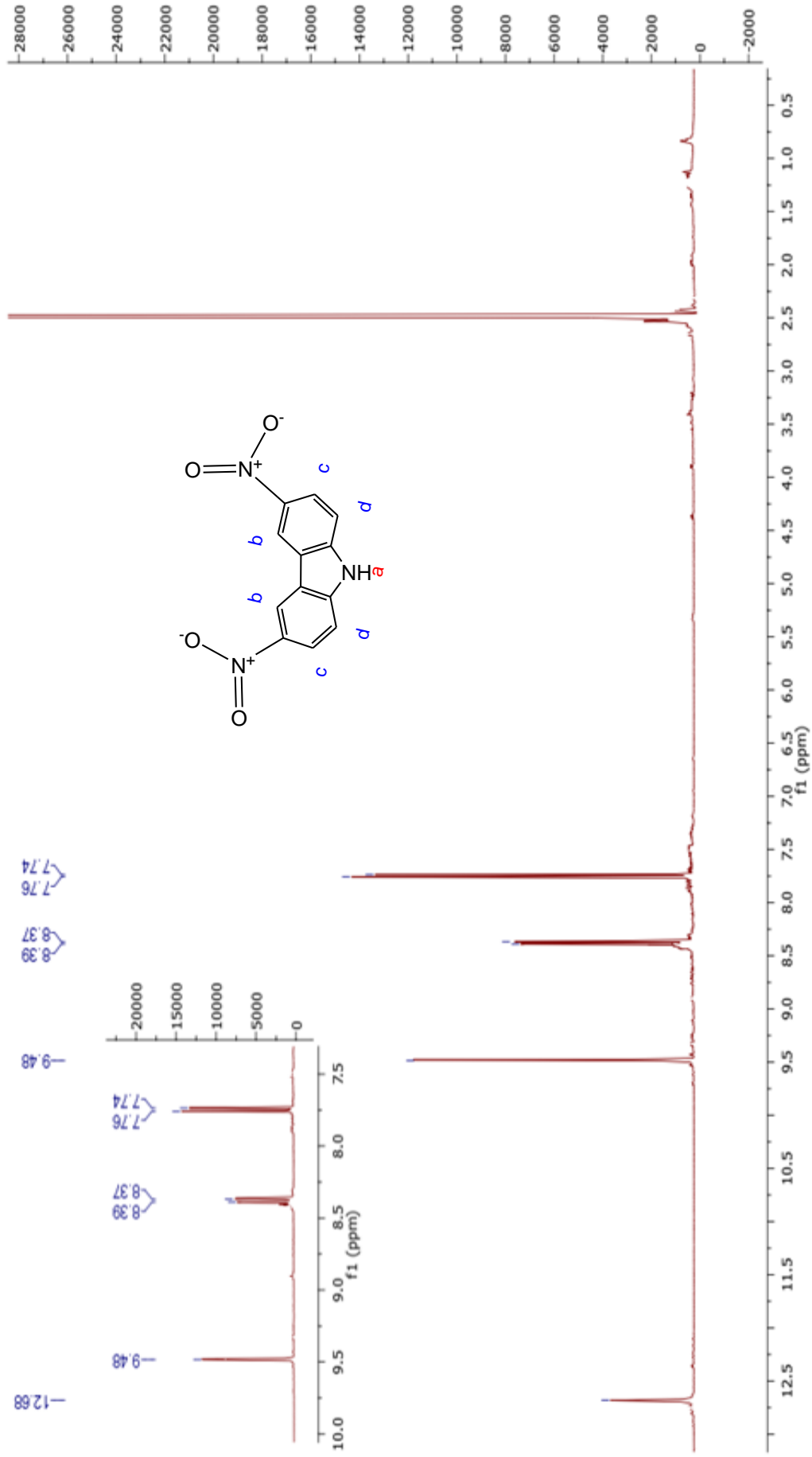
Şekil 3.21: F-4 molekülüne ait FT-IR spektrumu.



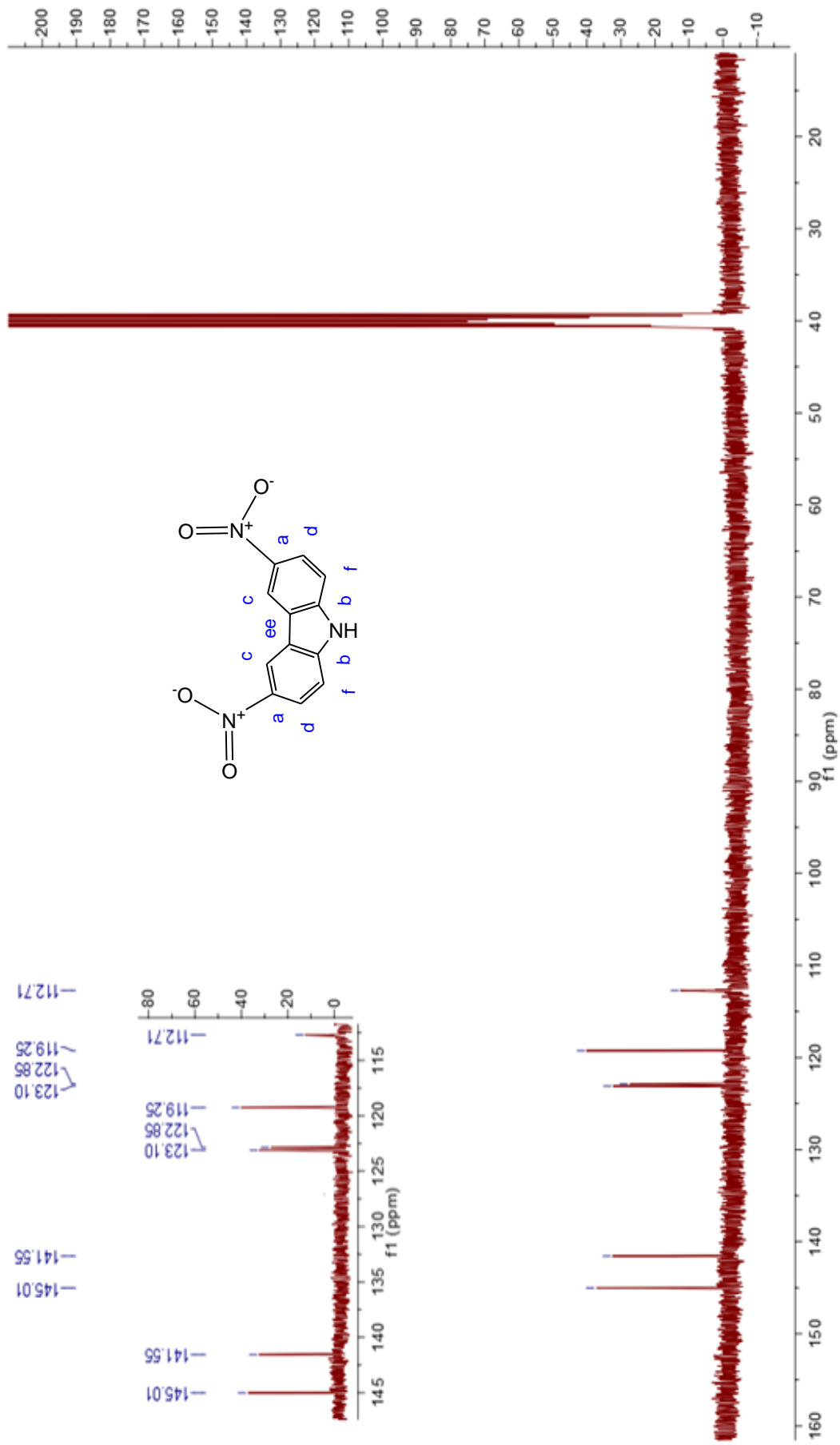
Şekil 3.22: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin, 1-pyrenkarboxaldehit ve F-4 molekülünün karşılaştırmalı FT-IR spektrumu.

3.2 NMR Spektrumları

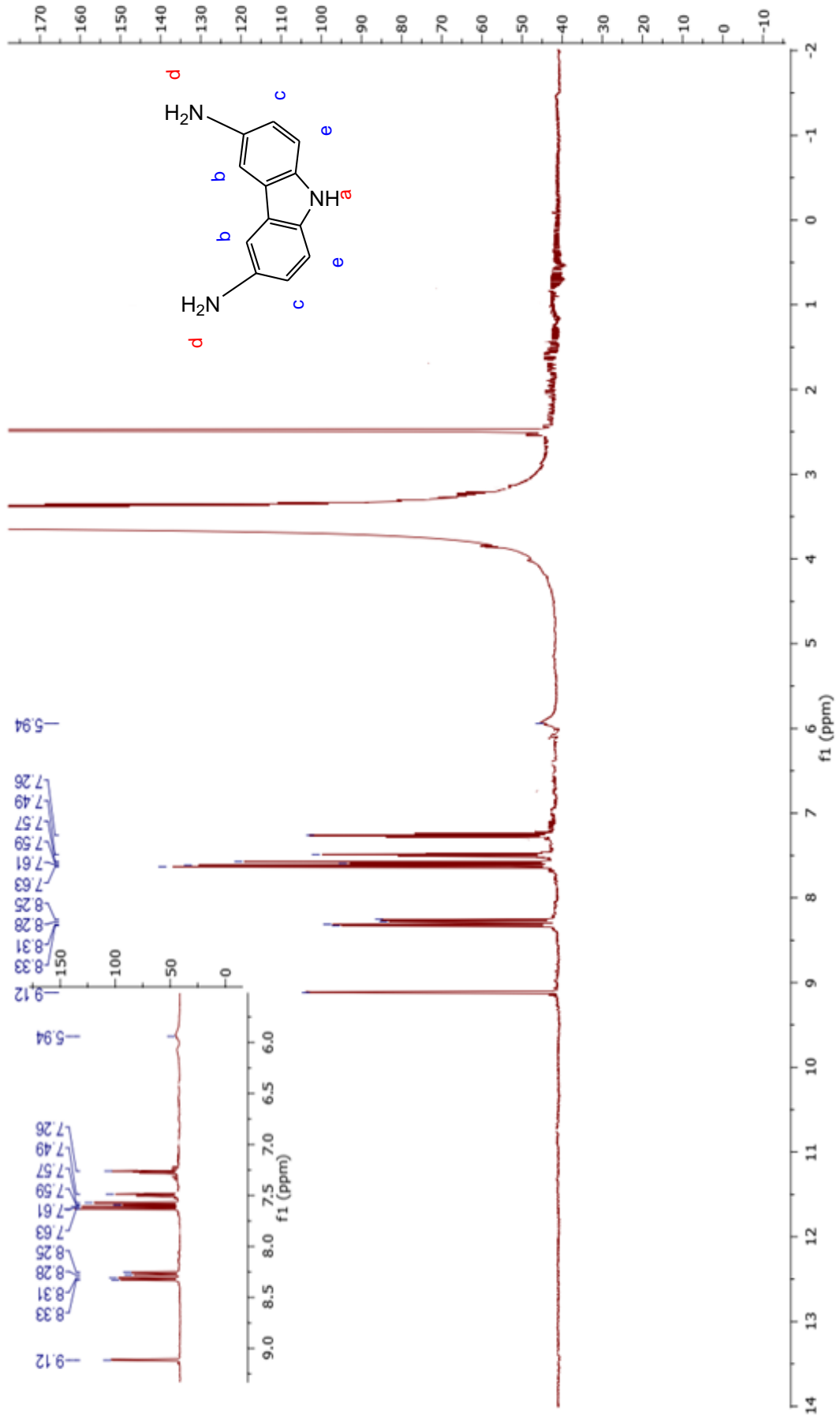
Sentezlenen dinitro ve diamin bileşikleri ile Schiff bazı türevlerinin karakterizasyonlarında ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları kullanılmıştır.



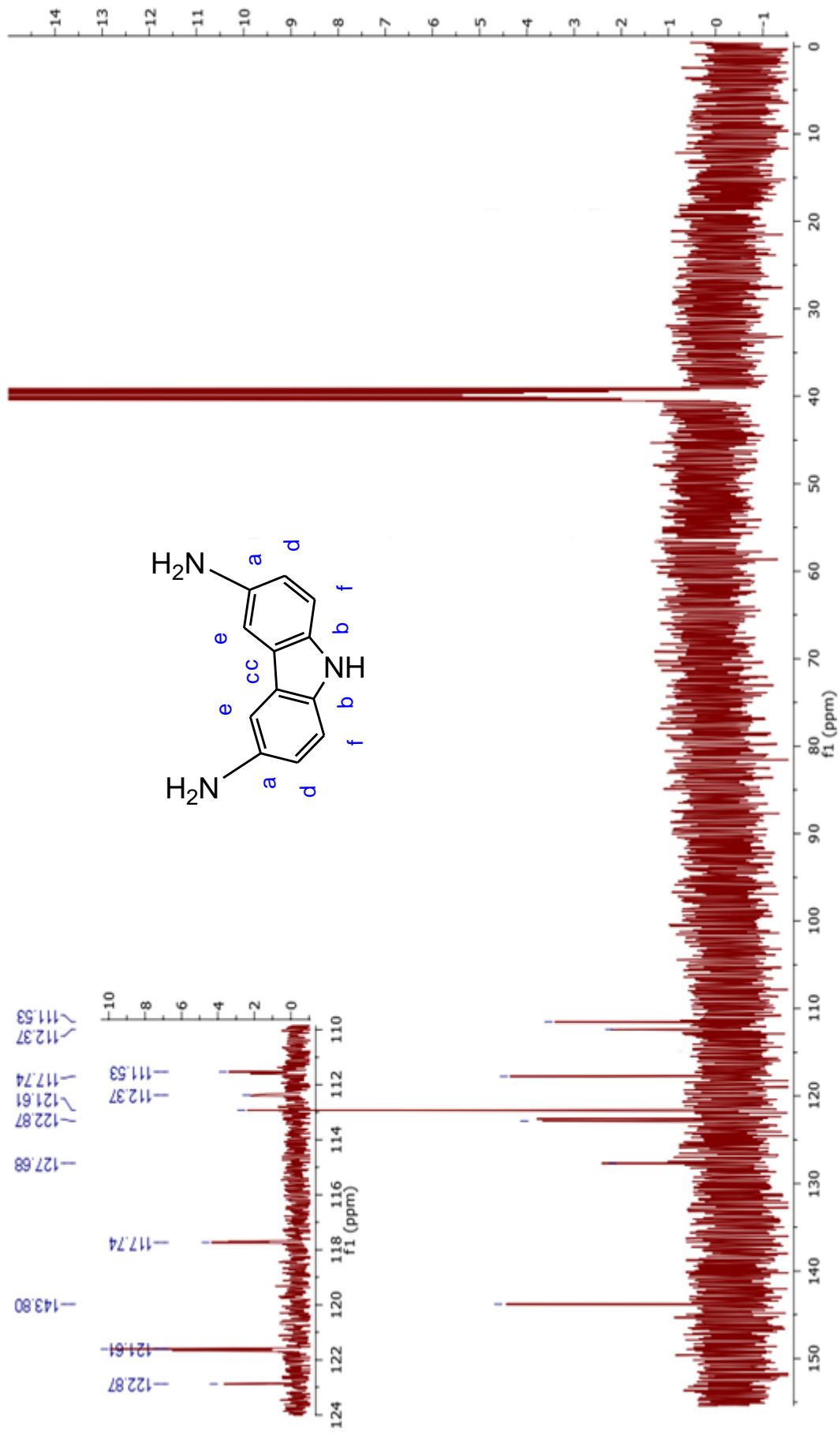
Şekil 3.23: 3,6-dinitro-9H-Karbazol H-NMR spektrumu.



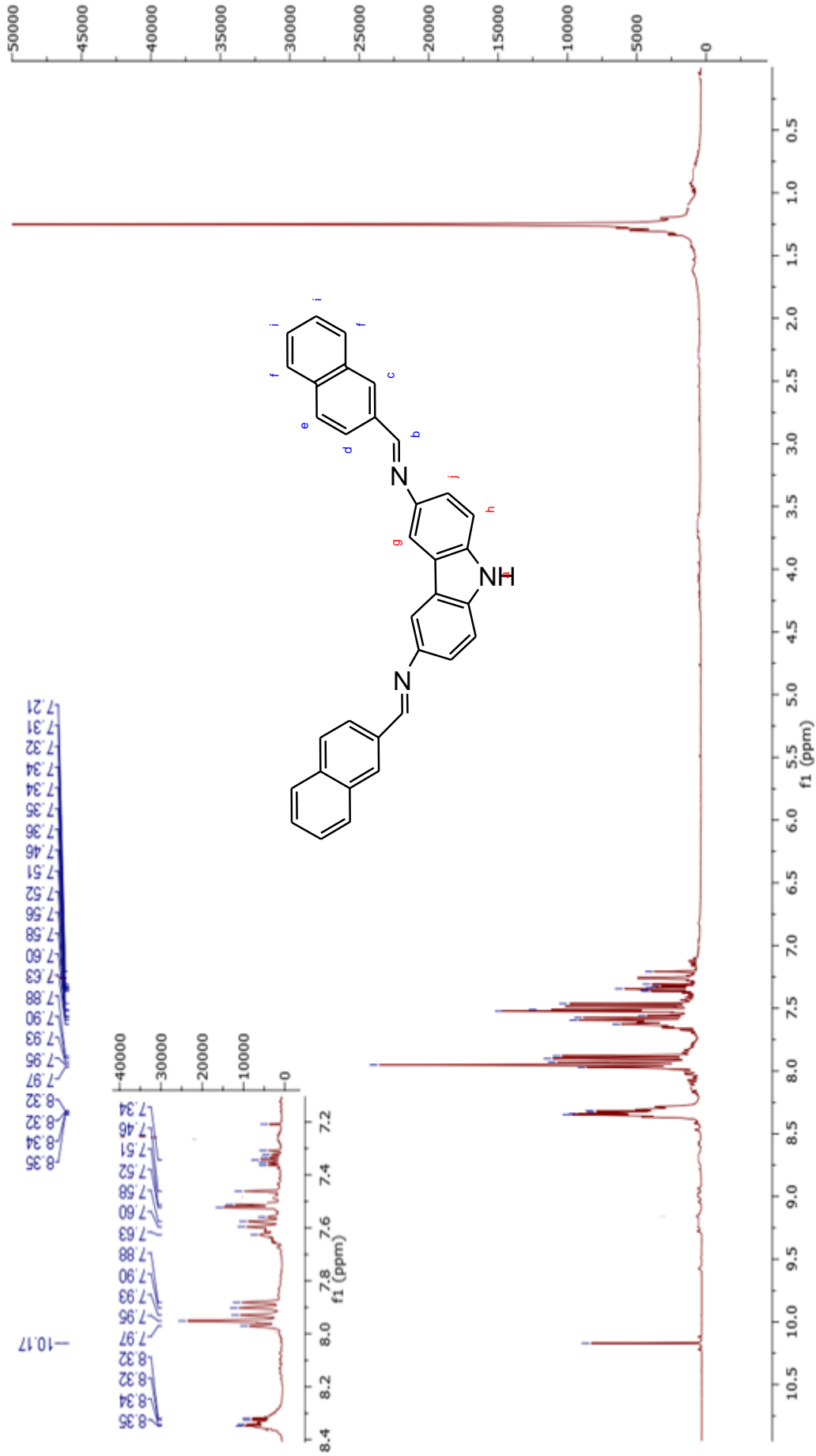
Şekil 3.24: 3,6-dinitro-9H-Karbazol C-NMR spektrumu.



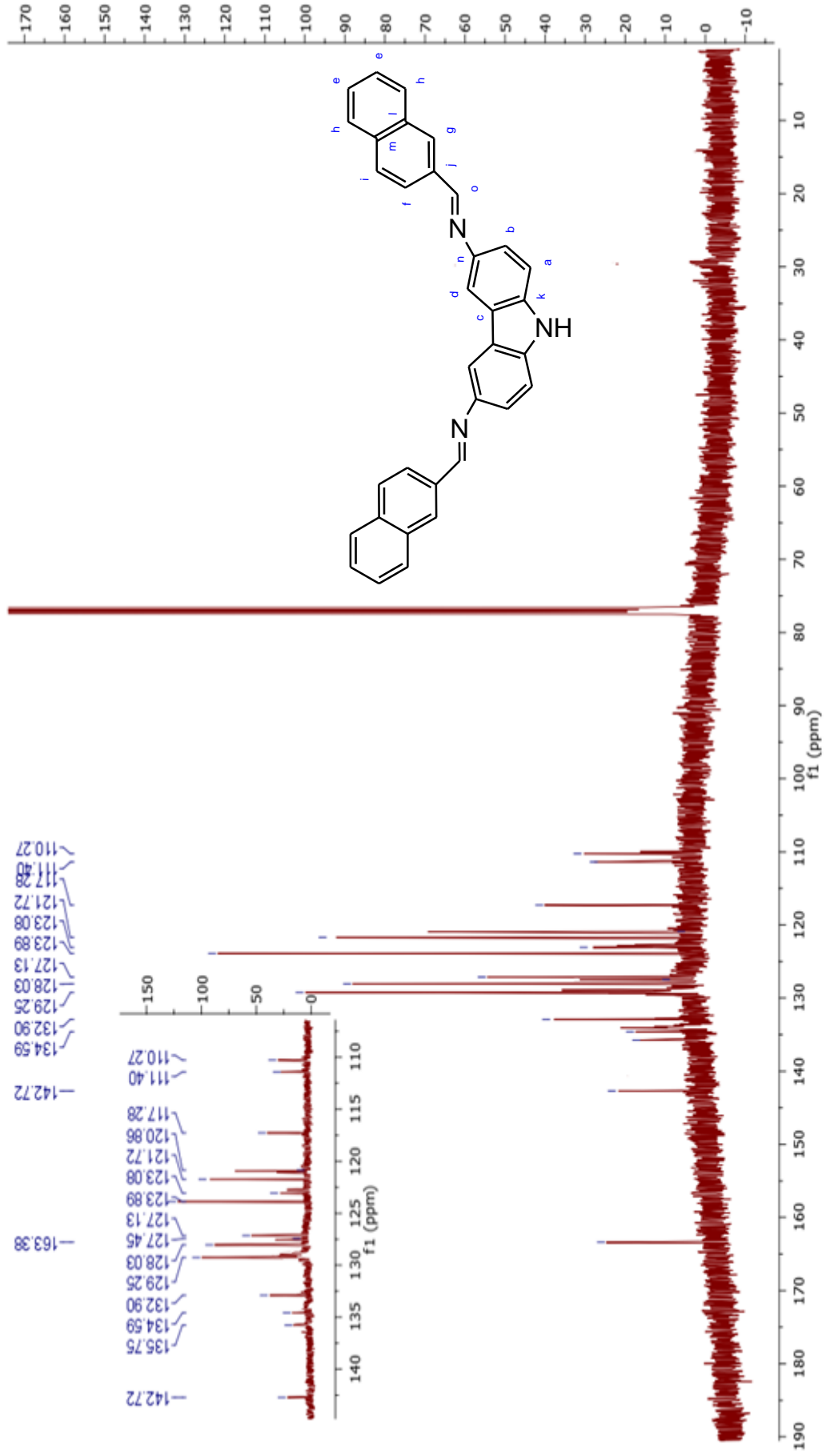
Şekil 3.25: 9H-karbazol-3,6-diamin H-NMR spektrumu.



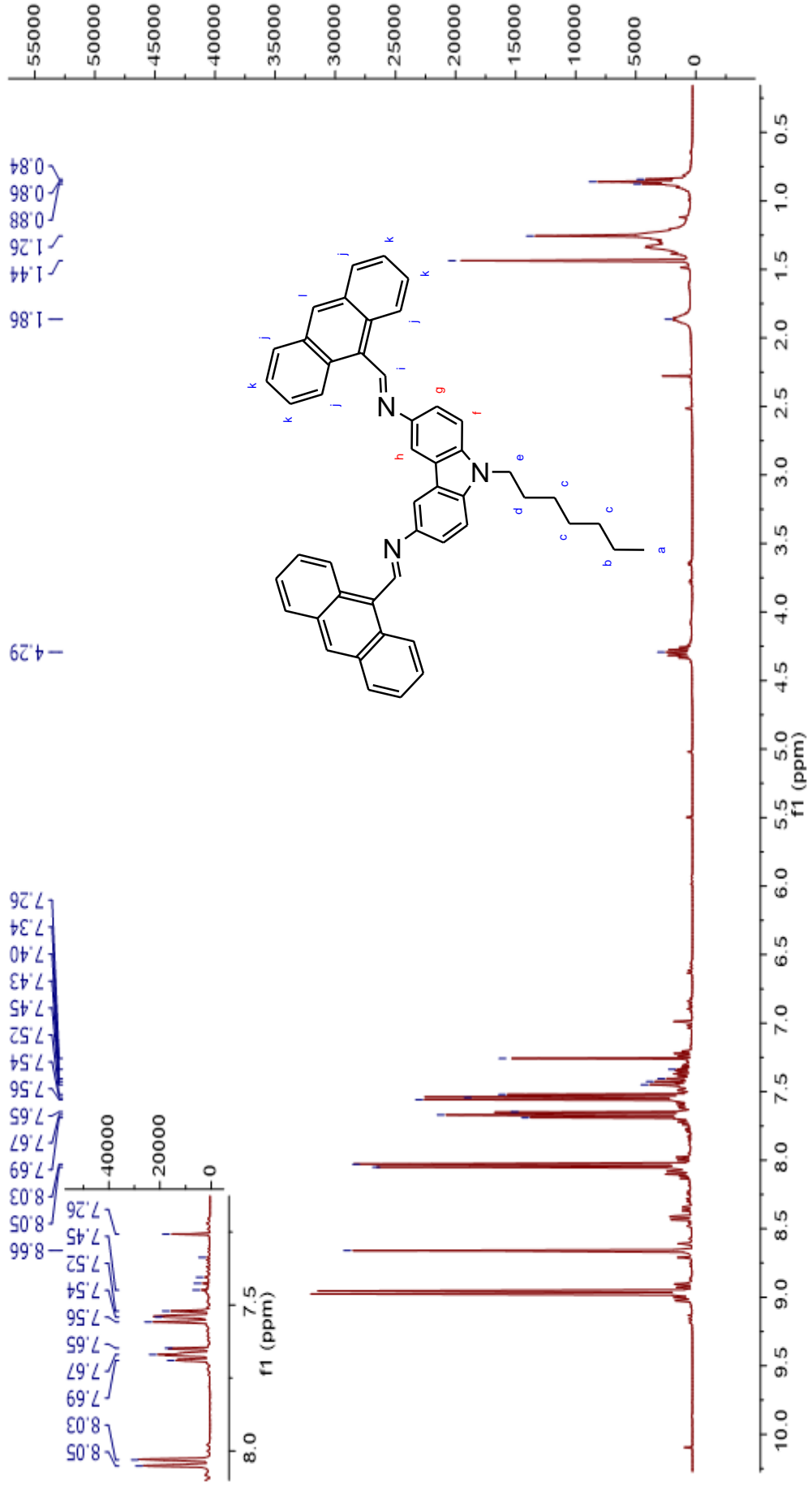
Şekil 3.26: 9H-karbazol-3,6-diamin C-NMR spektrumu.



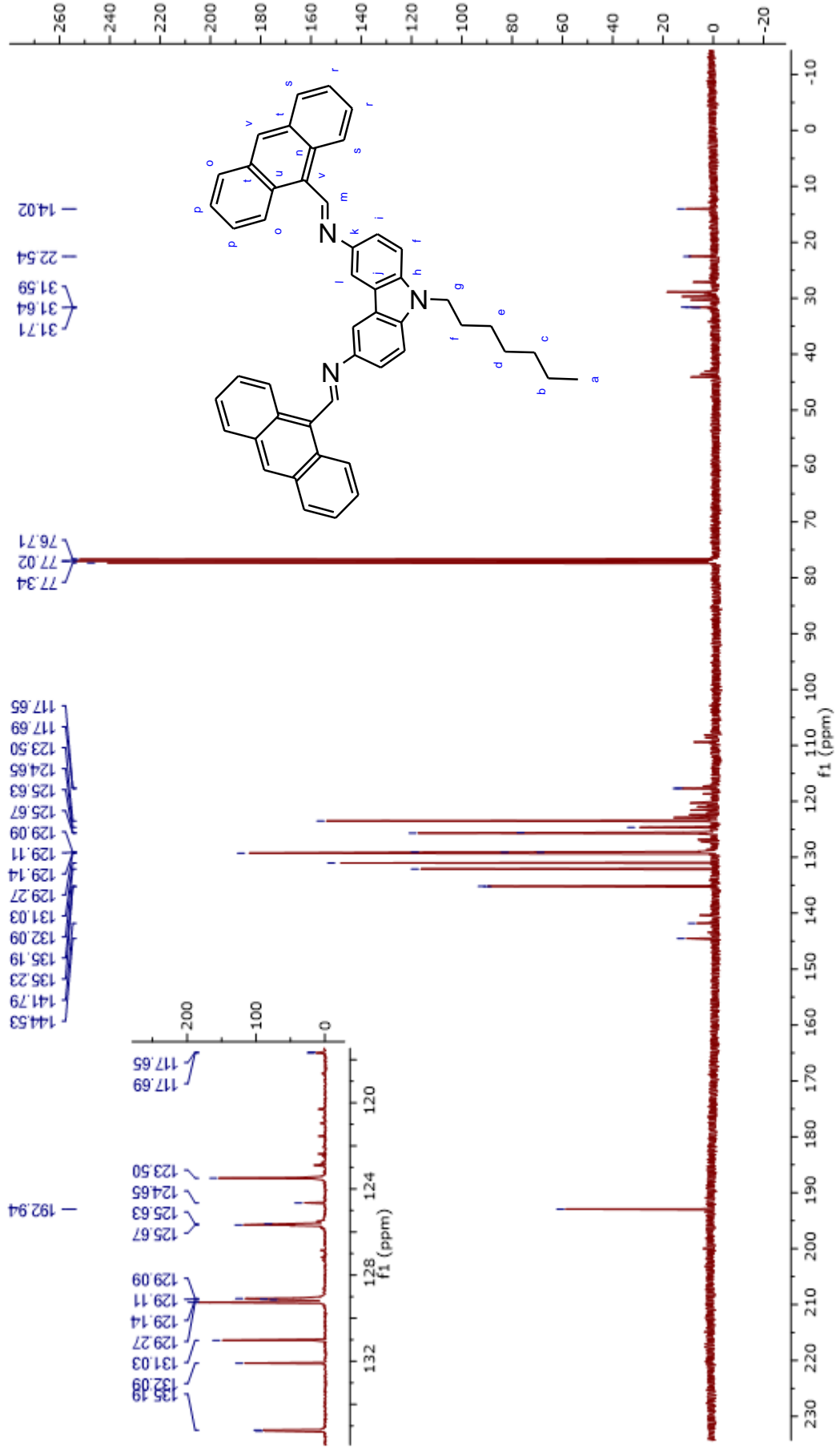
Şekil 3.27: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin H-NMR spektrumu.



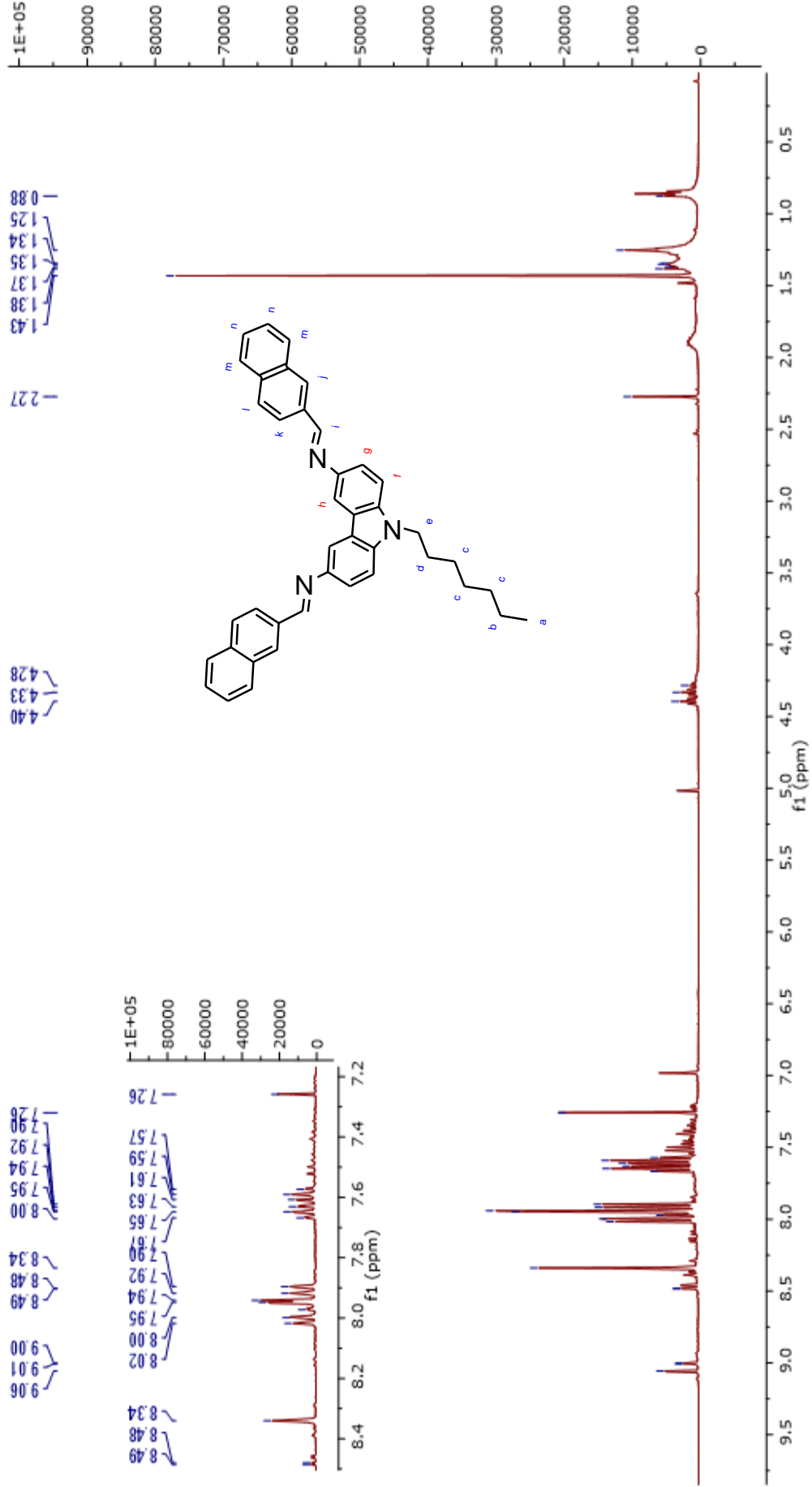
Şekil 3.28: N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin C-NMR spektrumu.



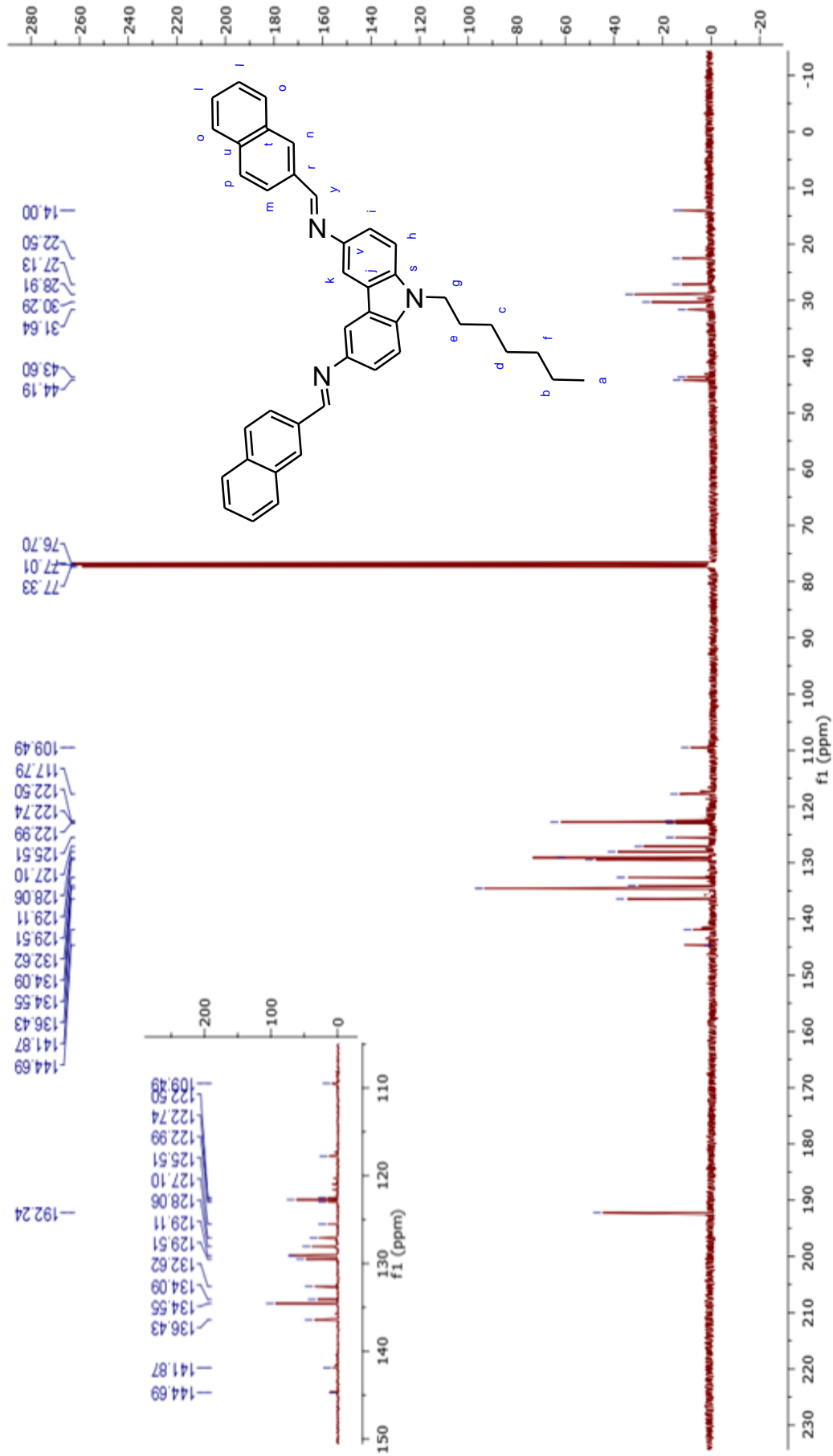
Şekil 3.29: F-1 molekülüne ait H-NMR spektrumu.



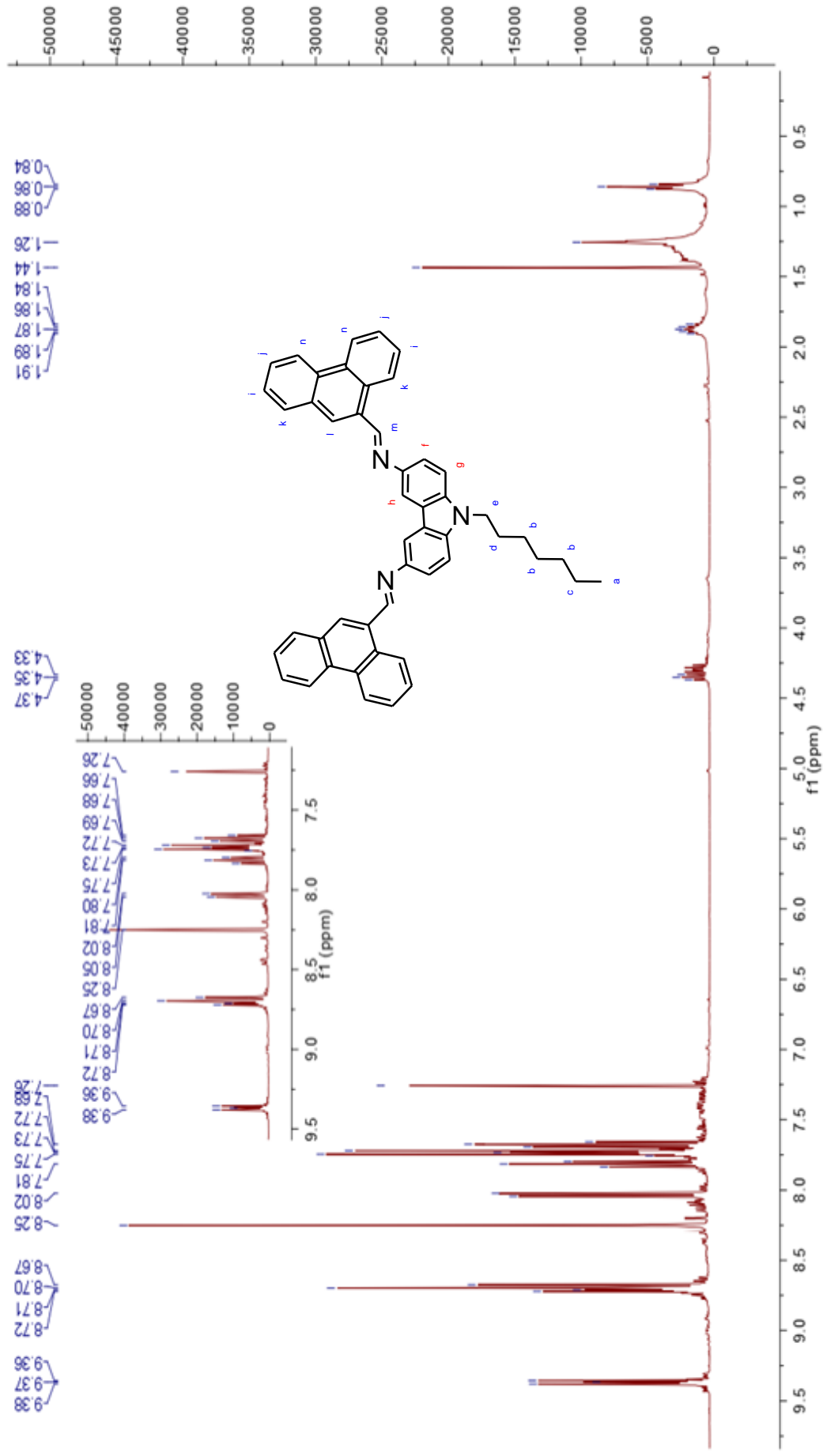
Şekil 3.30: F-1 molekülüne ait C-NMR spektrumu.



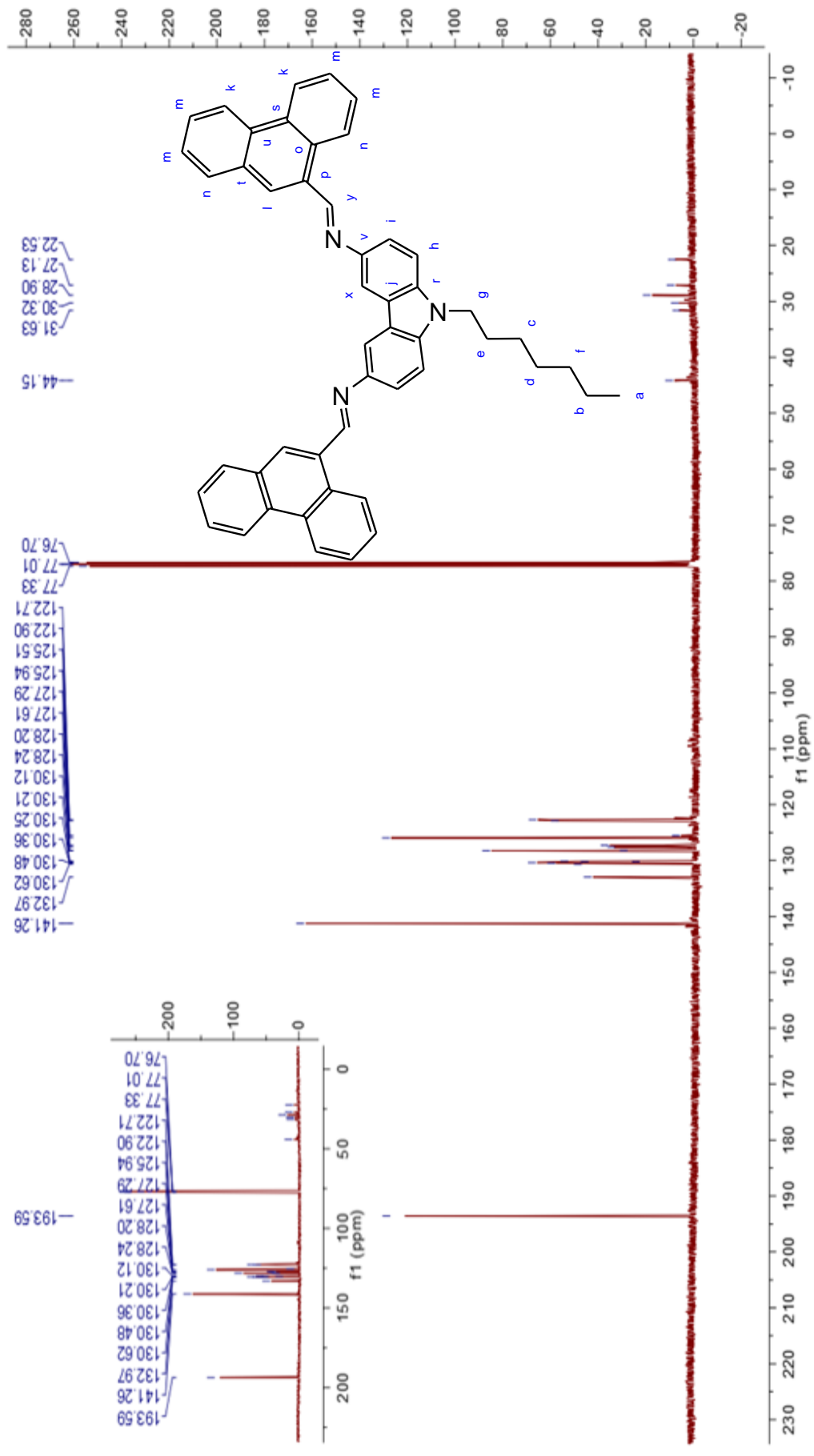
Şekil 3.31: F-2 molekülüne ait H-NMR spektrumu.



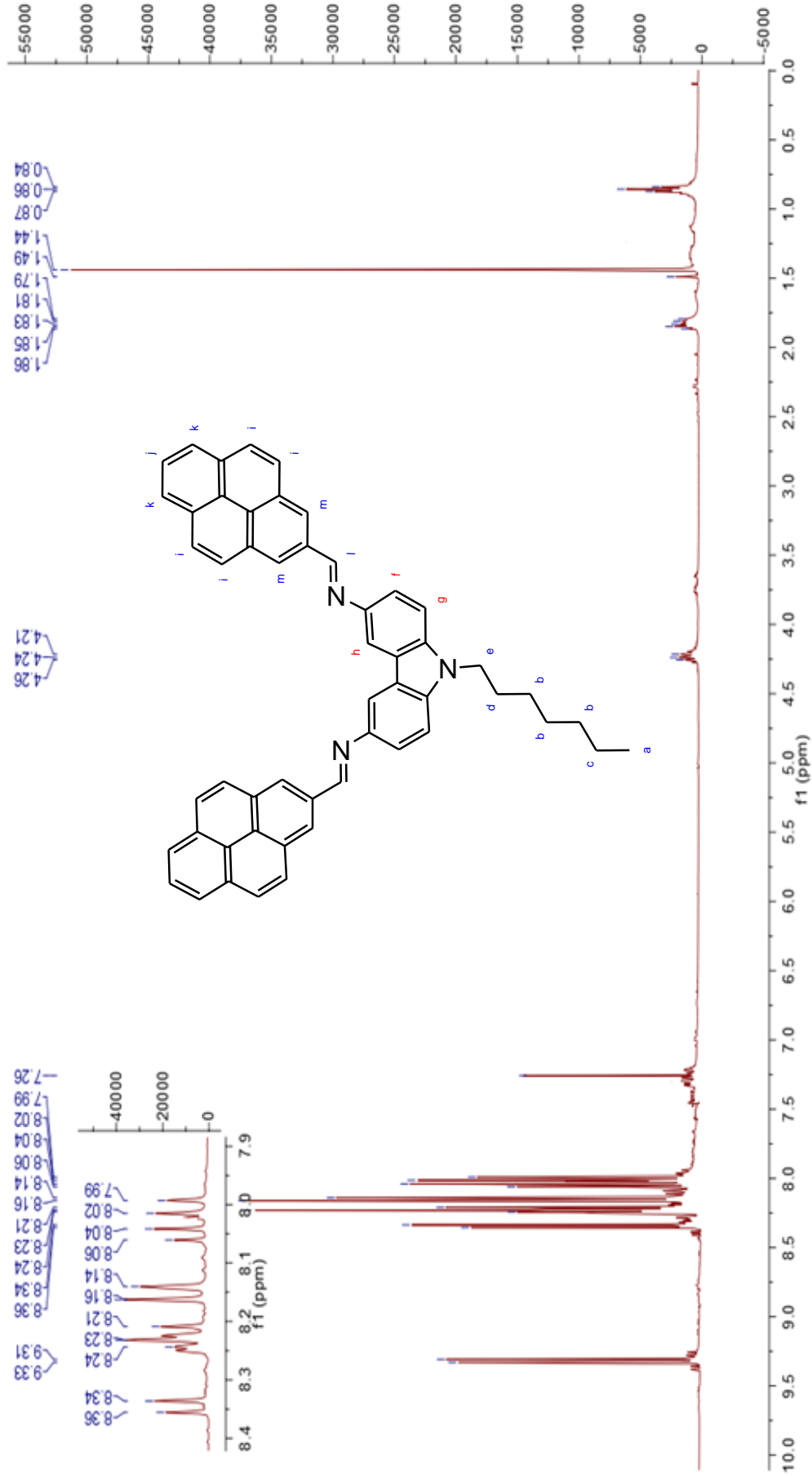
Şekil 3.32: F-2 molekülüne ait C-NMR spektrumu.



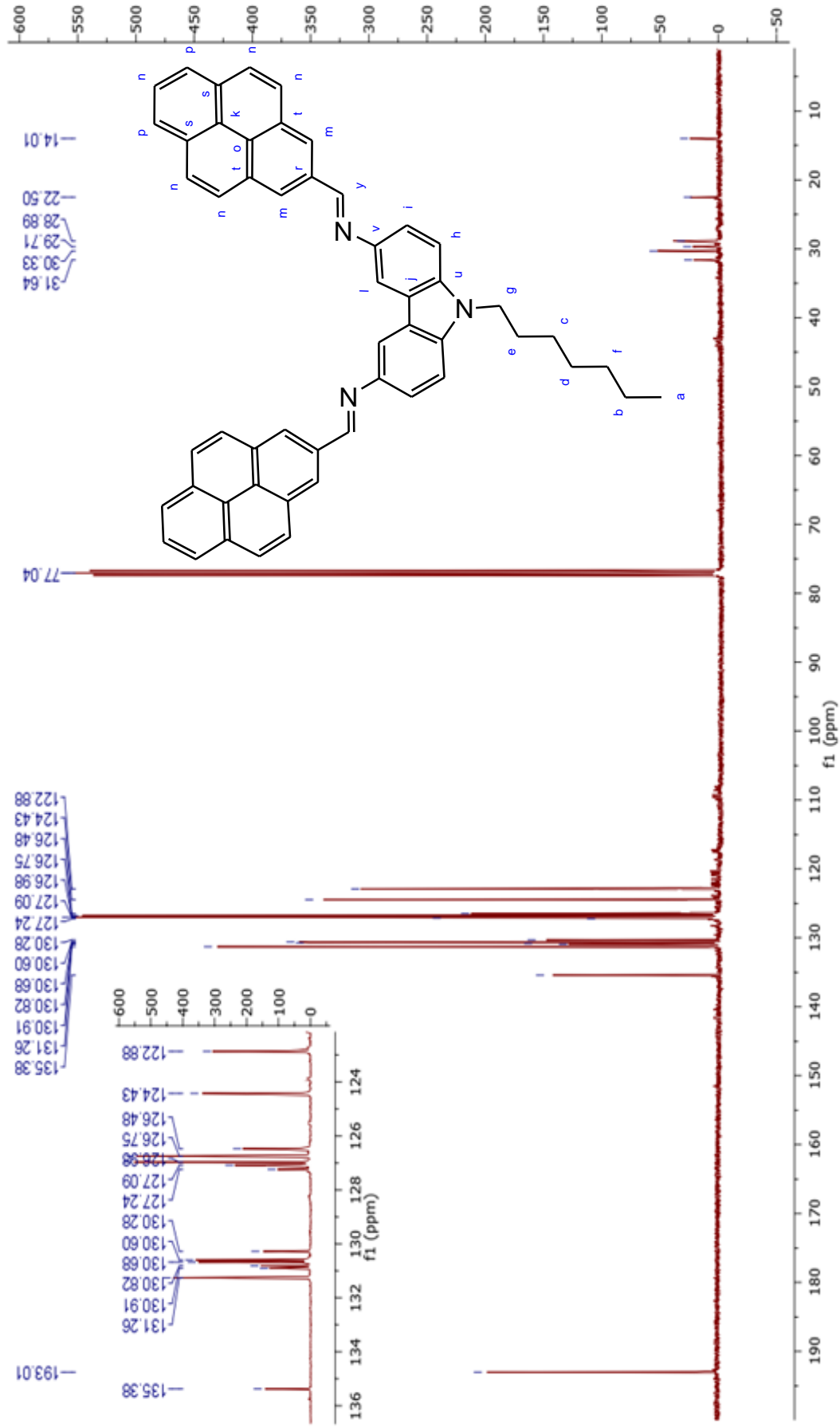
Şekil 3.33: F-3 molekülüne ait H-NMR spektrumu.



Şekil 3.34: F-3 molekülüne ait C-NMR spektrumu.



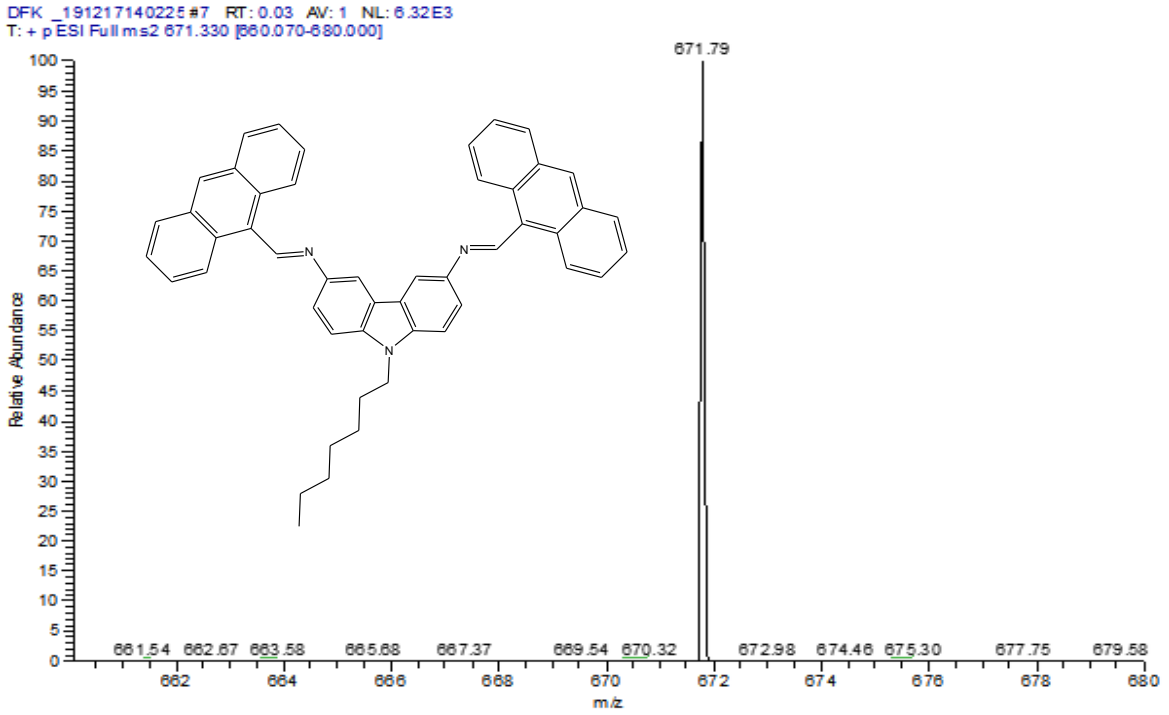
Şekil 3.35: F-4 molekülüne ait H-NMR spektrumu.



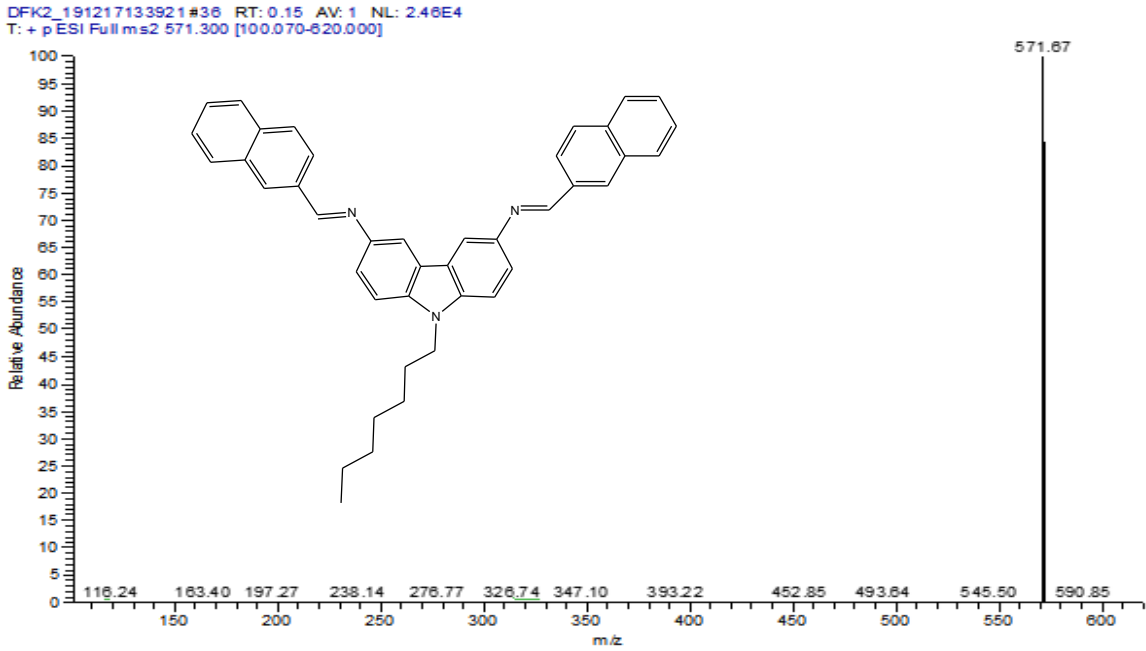
Şekil 3.36: F-4 molekülüne ait C-NMR spektrumu.

3.3 MS Spektrumları

F-1, F-2, F-3 ve F-4 moleküllerinin MS/MS spektrumu kütle analizi ile karakterizasyonları yapılmıştır.

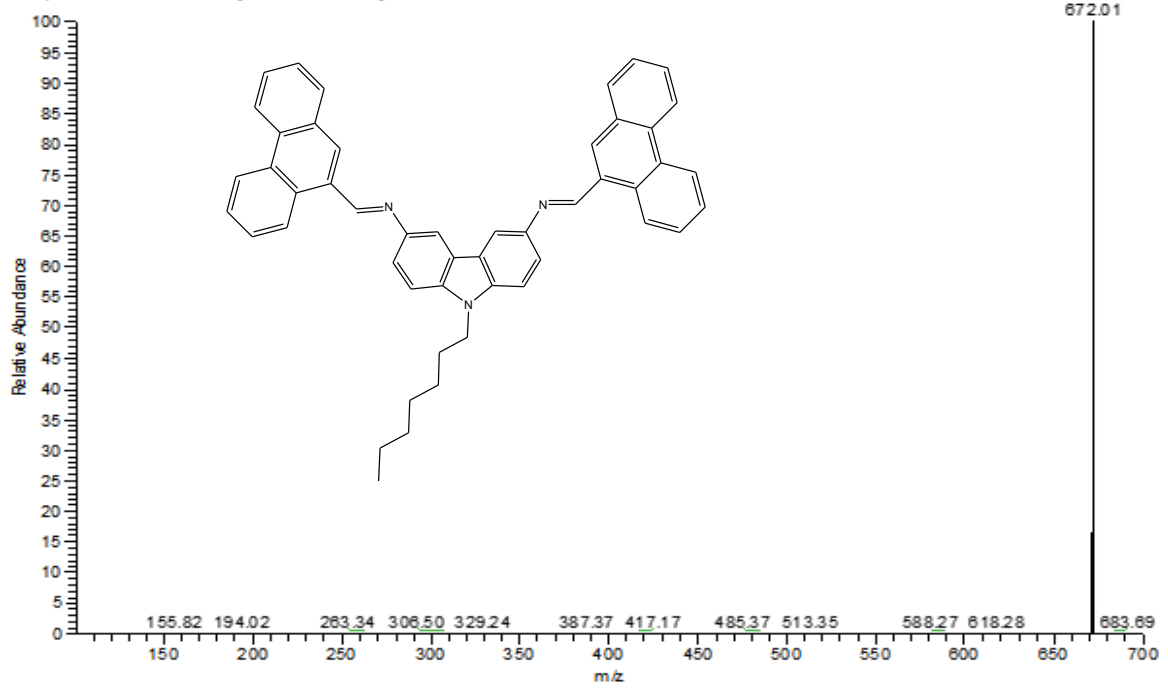


Şekil 3.38: F-1 molekülüne ait MS/MS spektrumu.



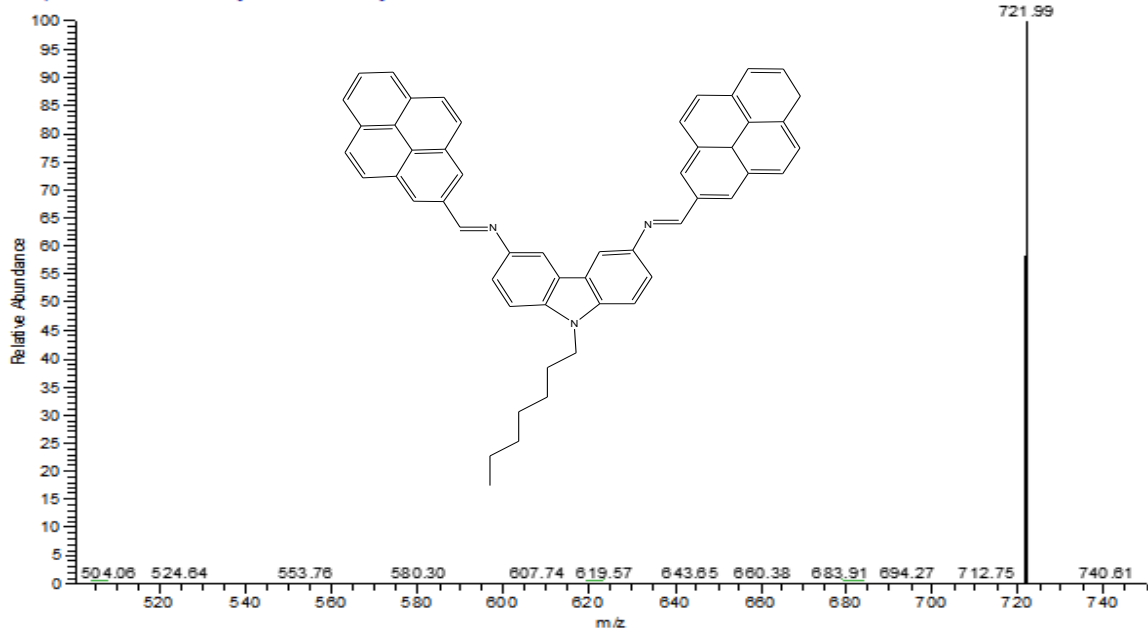
Şekil 3.37: F-2 molekülüne ait MS/MS spektrumu.

DFK #69 RT: 0.29 AV: 1 NL: 1.81E4
T: + p ESI Full ms2 671.330 [100.070-700.000]



Şekil 3.39: F-3 molekülüne ait MS/MS spektrumu.

DFK1_191217143048#155 RT: 0.63 AV: 1 NL: 1.68E5
T: + p ESI Full ms2 721.350 [500.070-750.000]



Şekil 3.40: F-4 molekülüne ait MS/MS spektrumu.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Lisansüstü tez çalışması iki ana bölümden meydana gelmektedir. Deneysel kısmının ilk kademesi karbazol Schiff bazların sentezi, karakterizasyonu ve optik özelliklerinin araştırılmasını içermektedir. Çalışmanın ikinci kısmı Schiff baz türevlerinin poliaromatik türevlerinin hesapsal çalışmaları yapılarak; UV-Visible ve Floresans spektroskopisi ile hesapsal sonuçların desteklenmesidir. Sentezlenen tüm moleküllerin reaksiyon kademeleri öncelikle FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR ile kontrol edilerek MS spektroskopik yöntemi ile nihai karakterizasyonları tamamlanmıştır.

Yapılan sentez çalışmaları, ilk olarak yeşil kimyanın günümüzdeki önemli sentez metotlarından biri olan Mikrodalga yöntemiyle yapılmıştır. Mikrodalga sentez yöntemiyle yapılan denemelerde karbazol molekülü için alkilizasyon işlemi yapılmadan karbazole 3,6 konumlarından nitrolama işlemi yapılarak **3,6-dinitro-9H-karbazol** molekülü sentezlenmiştir. Elde edilen nitrokarbazol' ün, mono ve tri süstitüe türevleri kuru ve ıslak kolon kromatografisi yöntemleri kullanılarak saflaştırılmıştır. Vakum altında kuru kolon kromatografisi yönteminde daha az çözücü kullanılması ve ayırmanın daha hızlı olması gibi avantajlarından dolayı bu yöntem tercih edilmiştir. Sentezlenen nitrokarbazol türevlerinin alkil grubu içermemesi, karbazol yapısında bulunan serbest NH grubunun yapıya daha asidik bir özellik katmasından dolayı kolona yapıştığı ve verimi düşürdüğü gözlenmiştir. Bu problemin çözülmesi için farklı çözücü sistemleri denenmesine rağmen en uygun ayırım yapan çözücü sisteminin 2:1 hekzan:diklorometan çözücü sistemi olduğu görülmüştür. Saflaştırılmış olan **3,6-dinitro-9H-karbazol** molekülü Mikrodalga sentez yöntemiyle Pd/C katalizörlüğünde indirgenerek **9H-karbazol-3,6-diamin** molekülü sentezlenmiştir. Elde edilen diamin bileşiğine 2-naftaldehit molekülünün kondenzasyonu sonucu **N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin** Schiff bazı Mikrodalga metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Düşük verimle ürün elde edilmiştir. Elde edilen **N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin** molekülünün ve diğer giriş maddelerinin karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

3,6-dinitro-9H-karbazol molekülünün FT-IR spektrumu alındığında: 3412 cm⁻¹ (o) N-H gerilme piki, 3054 cm⁻¹ (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H gerilmesi, ve 1450 cm⁻¹ (ş) NO₂ gerilme piki, 1044 cm⁻¹ (o) C-N gerilme pikleri NO₂ grubunun yapıya bağlandığını desteklemektedir (Şekil 3.7). ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile FT-IR da gözlenen fonksiyonel gruplar desteklenmektedir. Yapının ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında simetrik yapıya sahip molekülde, 5 farklı proton gözlenmesi beklenirken 4 tane protona ait şiddetli pik verdiği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak karbazol yapısından iki protonun yerine NO₂ grubunun yapıya katılmasıdır. NO₂ gruplarına yakın konumlardaki H' lere ait pikler N ve O gibi gruplardan dolayı kimyasal kaymaya uğrayarak δ 9.48 ppm (s (Kbz⁴) 2H), δ 8.39-8.37 ppm (d (Kbz⁷) 2H) de gözlenmektedir. Diğer H' lere ait pikler ise δ 7.76-7.74 (d (Kbz⁸) 2H) ve karbazolun yapısında bulunan sekonder amine ait olan N-H piki δ 12.68 (Kbz⁹) ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.23). ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında δ 145.01 ppm (NO₂-C-) pikinde azota bağlı karbon atomunun daha yüksek kimyasal kaymaya uğradığını göstererek NO₂ grubunun bağlandığını desteklemektedir. δ 141.55 ppm (-NH-C-CH-), δ 123.10 ppm (NO₂-C-CH-), δ 122.85 ppm (NH-C-CH=CH), δ 119.25 ppm (-NH-C=C-), δ 112.75 ppm (-NH-C-CH-) diğer pikleri olup yapının karakterizasyonunu sağlamıştır (Şekil 3.24).

9H-karbazol-3,6-diamin molekülünün karakterizasyonuna bakıldığında FT-IR spektrumunda: 3399 cm⁻¹ (o) N-H gerilme pikleri gözlenmiştir. 3054 cm⁻¹ (o) karbazol üzerinde aromatik -C(sp²)-H gerilmesi, 3343 ve 3297 cm⁻¹ dinitro yapısından farklı olarak diamin yapısına ait NH₂ asimetrik ve simetrik gerilme piklerinin gözlenmesi yapının indirgenerek amin yapısının oluştuğunu göstermektedir. 1632 cm⁻¹ (o) karbazol üzerinde aromatik -C=C- gerilmesi, 1081 cm⁻¹ (o) C-N gerilmesi, 749ve 722 cm⁻¹ (o) karbazol üzerinde aromatik -C(sp²)-H simetrik düzlem dışı eğilme pikleride gözlenmiştir (Şekil 3.8). ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde δ 10.76 ppm (s (Kbz⁹) H), δ 7.63-7.61-7.59-7.57 ppm (m (Kbz⁴) 2H), δ 8.33-8.31-8.28-8.25 ppm (d/d (Kbz⁷) 2H), δ 7.49-7.26 ppm (d (Kbz⁸) 2H) pikleri gözlenmiştir. δ 5.94 ppm (s (-C-NH₂) 4H) de gözlenen pik ise spesifik olarak amin fonksiyonel grubunun oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.25). ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında; δ 143.80 ppm (NH₂-C-), δ 127.68 ppm (-NH-C-CH-), δ 122.87 ppm (NH₂-C=CH-C-), δ 112.37 ppm (-C-CH=CH-), δ 111.53 ppm (NH₂-C=CH-), δ 117.74 ppm (-NH-C-CH-) pikleri gözlenmiştir (Şekil 3.26).

N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin

bileşiminin karakterizasyonu için FT-IR spektrumu incelendiğinde FT-IR (γ): 3418 cm^{-1} (o) N-H gerilmesi, 3056 cm^{-1} aldehit yapısında aromatik -C=C- gerilmeleri, 2964 cm^{-1} (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp²)-H gerilmesi ve 1632 cm^{-1} (o) karbazol üzerinde aromatik -C=C- gerilme pikleri gözlenmiştir. 1605 cm^{-1} (o) -C=N- gerilmesi, 958 cm^{-1} (o) aldehit yapısı üzerinde aromatik C(sp²)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri yapıya aldehit grubunun katılmış olduğunu ve Schiff baz yapısının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 3300 civarındaki NH₂ piklerinin kaybolması da aldehit molekülünün yapıya katıldığını göstermektedir (Şekil 3.10).

¹H-NMR: δ 10.17 ppm (s (a) H) yapıdaki sekonder amine ait N-H piki, δ 8.35-8.34 ppm (d (b) 2H) pikler -C=N- yapısına ait olup yapıya aldehit grubunun katıldığını göstermektedir. δ 8.32-8.31 ppm (d (c) 2H), δ 7.97-7.95-7.93 ppm (t (d) 2H), δ 7.90-7.88 ppm (d (e) 2H), δ 7.63-7.60-7.58 ppm (t (f) 4H), δ 7.56-7.52-7.51 ppm (t (g) 2H), δ 7.46 ppm (s (h) 2H), δ 7.36-7.34-7.32 ppm (t (i) 4H), δ 7.21 ppm (d (j) 2H) pikleriyle yapı karakterize edilmiştir (Şekil 3.27). ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde diamin bileşiğine göre daha fazla gözlenen C pikleri yapıya aldehit grubunun katıldığını göstermektedir. Bu pikler; δ 110.02 ppm (a), δ 110.27 ppm (b), δ 111.40 ppm (c), δ 117.28 ppm (d), δ 120.86 ppm (e), δ 121.72 ppm (f), δ 123.08 ppm (g), δ 123.89 ppm (h), δ 127.13 ppm (i), δ 128.03 ppm (j), δ 129.25 ppm (k), δ 132.90 ppm (l), δ 134.59 ppm (m), δ 142.72 ppm (n), değerlerinde gözlenmiştir. Ayrıca δ 163.38 ppm (o) de gözlenen pik -C=N- piki olup diamin yapısından Schiff bazı yapısının sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 3.28).

Mikrodalga yöntemiyle yapılan sentez işleminde verimlerin düşük olması ve saflaştırma da kullanılan kolon kromatografisinde, yaşanan problemlerden dolayı klasik yöntemle diğer Schiff bazı bileşiklerinin sentezi yapılmıştır. Bu sentezler esnasında yapılan ilk işlem; karbazolün 1-bromoheptan ile alkilizasyonudur. Alkilizasyon işlemi sonucunda kolon kromatografisiyle alkil bromürün fazlası ve **9-heptil-9H-karbazol** molekülü saflaştırılmıştır. Saflaştırılmanın ardından nitrolama işlemi ile 3,6 konumlarından süstitüe dinitro bileşiği sentezlenmiş (**9-heptil-3,6-dinitro-9H-Karbazol**) Pd/C katalizörlüğünde yüksek verimle indirgeme işlemi ile diamin bileşiği (**9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin**) elde edilmiştir.

Elde edilen diamin bileşiği 4 farklı aldehit ile (9-antrasenkarboksaldehit, 2naftaldehit, 9-fenatrenkarboksaldehit ve 1-pirenkarboksaldehit) tepkimeye sokularak **F-1** {N3, N6-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin}, **F-2** {9-heptil-N3-((naftalen-2-il)metilen)-N6-((naftalen-3-il)metilen)-9Hkarbazol-3,6-diamin}, **F-3** {9-heptil-N3,N6-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin} ve **F-4** {9-heptil-N3-((1,3-dihidropiren-7-il)methilen)-N6-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin} Schiff bazları sentezlenmiştir.

Bu yapılan Schiff bazlarının sentez çalışması özgün moleküllerden yüksek verimle ve saf olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm Schiff bazların karakterizasyonu FT-IR,¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

9-heptil-9H-karbazol molekülü için FT-IR spektrumu incelendiğinde: 3054 cm⁻¹ aromatik -C(sp²)-H gerilmesi, 2927-2855 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri yapıya alkil grubunun katıldığını göstermektedir. 1596-1620 cm⁻¹ benzen halkasının asimetrik ve simetrik gerilmesi, 1463 cm⁻¹ asimetrik CH₃- eğilmesi, 1452 -CH₂- makaslama eğilmesi, 748cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 721 cm⁻¹ -(CH₂)₅- salınım eğilmesi diğer karakterize pikleridir. Ayrıca 3413 cm⁻¹ de yer alan karbazol yapısındaki sekonder amine ait N-H gerilme pikinin kaybolması yapıya alkil grubunun katıldığını göstermektedir (Şekil 3.3).

9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol molekülünün sentezi 9-heptil-9H-karbazolün nitrolanmasıyla elde edilir. Elde edilen dinitrolu bileşiğin FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3095 cm⁻¹ aromatik -C(sp²)-H gerilmesi, 2923-2856 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 1590-1580 cm⁻¹ benzen halkasının asimetrik ve simetrik gerilme pikleri gözlenmiştir. 1513 ve 1331 cm⁻¹ piklerinin gözlenmesi yapıya -NO₂ fonksiyonel grubunun bağlandığını göstermektedir. 1472 cm⁻¹ asimetrik -CH₃ eğilmesi, 1455 -CH₂- makaslama eğilmesi, 753 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 719 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi pikleri ile yapı karakterize edilmiştir (Şekil 3.5).

9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3097 cm⁻¹ aromatik -C(sp²)-H gerilmesi, 2927-2856 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetrik ve simetrik gerilmeleri, 3068 karbazol üzerinde aromatik -C(sp²)-H gerilmesi, 3362 ve 3213 diamin yapısına ait -NH₂ asimetrik ve simetrik gerilme pikleri yapının indirgenerek diamin yapısı

elde edildiğini göstermektedir. 1670 ve 1632 (o) karbazol üzerinde aromatik -C=C- asimetric ve simetric gerilme pikleri gözlenmiştir. 1088 (o) -C-NH₂ gerilmesi spesifik olarak -NH₂ fonksiyonel grubunun oluştuğunu göstermektedir. 748 ve 718 (o) karbazol üzerinde aromatik -C(sp²)-H simetric düzlem dışı eğilmelerini göstermektedir (Şekil 3.6).

9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin bileşiminin aldehitler ile tepkimesi sonucu oluşan Schiff bazlarından ilki **F-1** {**N3,N6-bis((antrasen-9-il)metilen)-9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin**} molekülüdür. Bu molekülün karakterizasyonu için kullanılan FT-IR spektrumlarına bakıldığında; 3072-3008-2962 cm⁻¹ aromatik C-(sp²)-H gerilmesi, 2929-2853 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetric ve simetric gerilmeleri, 1672 cm⁻¹ benzen halkasının asimetric ve simetric halka gerilmesi, 1625 cm⁻¹ (konjuge) -CH=N- gerilmesi gözlenmektedir. 1625 cm⁻¹ de gözlenen bu pik, 9- antrasen karboksaldehitin yapıya bağlandığını göstermektedir. 1472 cm⁻¹ asimetric -CH₃ eğilmesi, 1455 -CH₂- makaslama eğilmesi, 748 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 662 cm⁻¹ -(CH₂)-₄ salınım eğilmesine ait pikler de gözlenmiştir (Şekil 3.10).

¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında δ 8.66 ppm (s, (i) 2H) de -C=N- yapısına ait pik olduğu literatür ve kimyasal kayma değerlerinden tespit edilmiştir. Bu pik değerinin gözlenmesi aldehit yapısının amin üzerindeki N atomu üzerinden kondenzasyonla katıldığını göstermektedir. δ 8.03 ppm (d, (f), 2H), δ 7.69-7.67-7.65 ppm (t, (j), 8H), δ 7.56-7.54-7.52 ppm (t, (h), 2H), δ 7.45-7.43-7.40 ppm (t, (k), 8H), δ 7.34 ppm (m, (f) 2H), δ 7.26 ppm (d, (g) 2H), pik değerleri aldehit ve karbazol üzerindeki H atomlarının kimyasal çevresine göre vermiş olduğu pik değerleri olup; δ 4.29 ppm (m, (e), 2H), δ 1.86 ppm (t, (d) 2H), δ 1.44 ppm (m, (b) 2H), δ 1.26 ppm (s, (c) 6H), δ 0.88-0.86-0.84 ppm (t, (a) 3H) değerleri ise alkil grubuna ait gözlenen pik değerleridir (Şekil 3.29).

¹³C NMR spektrumları incelendiğinde δ 192.94 ppm (m) ait pikin -C=N- piki olduğu gözlenmiştir. δ 144.5 ppm (k), δ 141.79 ppm (v), δ 135.23-135.19 ppm 2C (u), δ 132.09 ppm, 4C (n), δ 131.03 ppm (h), δ 129.27-129.09 ppm (t), δ 125.67 ppm (s), δ 125.63 ppm (r), δ 124.66 ppm (o), δ 123.50 ppm (j), δ 117.61 ppm (i), δ 117.65 ppm (f) pikler aldehit ve karbazole ait aromatik halka C'larının pikleri olduğu tespit edilmiş; C sayıları ile yapıya giren aldehit grubunun karakterizasyonu desteklenmiştir. δ 77.34-77.02-76.71 ppm (g) δ 31.71 ppm (c), δ 31.64 ppm (f), δ 31.59 ppm (d), δ 22.54 ppm (b), δ 14.02 ppm (a) piklerinin alkil grubuna ait olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.30).

Asetonitril içerisinde alınan MS spektrumlarına bakıldığında 671,79 (M⁺)’ da F-1 (MA=671,33 g/mol)’e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.38). FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR ve MS analiz sonuçları ile teorik olarak hesaplanan sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiş olup F-1 molekülünün karakterizasyonunu sağlamaktadır.

İkinci Schiff bazı olarak **F-2 {9-heptil-N₃-((naftal en-2-il)metilen)-N₆-((naftalen-3-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin}** sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen F-2 Schiff bazının karakterizasyonunda ilk olarak FT-IR spektrumunda 3097-3058 cm⁻¹ aromatik -C(sp²)-H gerilmesi gözlenmiştir. 2925-2853 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetric ve simetric gerilmeleri alkil grubuna ait gerilmelerdir. 1672 cm⁻¹ benzen halkasının asimetric ve simetric halka gerilmesi, 1691 cm⁻¹ aldehit yapısındaki aromatik benzen halkalarının simetric ve asimetric gerilmesi ve 1627 cm⁻¹ de (konjuge) -CH=N- gerilmesi (imin gerilmesi) aldehit yapısının katıldığını göstermektedir. Ayrıca 3263 ve 3212 de yer alan diamin yapısına ait piklerin gözlenmemesi de yapıya bu bölgeler üzerinden bağlandığını desteklemektedir. 1475 cm⁻¹ asimetric -CH₃ eğilmesi, 1463 -CH₂- makaslama eğilmesi, 750 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 666 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 3.15).

¹H-NMR spektrumları incelendiğinde δ 9.06 ppm (s, (i) 2H) değeri imin yapısındaki protona ait pik olduğu belirlenmiştir. δ 9.00-9.01 ppm (d, (j), 2H), δ 8.49-8.48 ppm (d, (k), 2H), δ 8.34 ppm (s, (l), 2H), δ 8.02-8.00-7.97-7.95-7.92 ppm (m, (m), 4H), δ 7.67-7.65 ppm (d, (h) 2H) kimyasal kayma değerleri, aldehit yapısından bulunan aromatik halkaların protonlarına ait değerlerdir. δ 7.63-7.61 ppm (d, (n) 2H), δ 7.59-7.57 ppm (d, (f), 2H), δ 7.26 ppm (s, (g) 2H), kimyasal kayma değerleri karbazol’e ait olup, δ 4.40-4.33-4.28 ppm (t, (e) 2H), δ 2.27 ppm (s, (d) 2H), δ 1.43 ppm (s, (b) 2H), δ 1.38-1.37-1.34-1.25 ppm (m, (c) 6H), δ 0.88 ppm (d, (a) 3H) kimyasal kayma değerleri ise alkil grubundaki protonlara ait değerlerdir (Şekil 3.31).

¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında ise, δ 192.24 ppm (y) kimyasal kayma değerinin imin yapısında yer alan C’ a ait olduğu tespit edilmiştir. δ 146.9 ppm (v), δ 141.87 ppm (u), δ 136.43 ppm (t), δ 134.55 ppm (s), δ 134.09 ppm (r), δ 132.62 ppm (p), δ 129.51 ppm (o), δ 129.11 ppm (n), δ 127.10 ppm (m), δ 125.51 ppm (l), δ 122.74 ppm (k), δ 122.50 ppm (j), δ 117.79 ppm (i) δ 109.49 ppm (h) karbazol ve aldehit yapısında yer alan aromatik halkalara ait kimyasal kayma değerleri olup, δ 77.33-77.01-76.70 ppm (g), δ 44.19-43.60 ppm (f), δ

31.64 ppm (e), δ 30.29 ppm (d), δ 28.91 ppm (c), δ 22.50 ppm (b), δ 14.00 ppm (a) değerlerinin alkil grubuna ait kimyasal kayma değerleri olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.32).

Asetonitril içerisinde alınan MS spektrumlarına bakıldığında 571,67 (M⁺)' da F-2 (MA=571,75 g/mol)'e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR ve MS analiz sonuçları ile teorik olarak hesaplanan sonuçların uyum olduğu gözlenmiş olup F-2 molekülünün yapısını doğrulamaktadır (Şekil 3.39).

Bir diğer Schiff bazı olan **F-3 {9-heptil-N3,N6-bis((fenantren-10-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin}** molekülünün karakterizasyonunda FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3064-3011-2972 cm⁻¹ aromatik -C(sp²)-H gerilmesi gözlenmiştir. 2929-2853 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂ asimetrik ve simetrik gerilmeleri alkil grubuna ait yapıyı desteklemektedir. 1688 cm⁻¹ aldehit yapısındaki aromatik benzen halkalarının simetrik ve asimetrik gerilmesi, 1622 (konjuge) -CH=N- gerilme bantları aldehit yapısının bağlandığını göstermektedir. Aynı zaman da 3263 ve 3212 değerlerinde gerilme bandının gözlenmemesi yapıdan -NH₂ gruplarının ayrılıp aldehit yapısının bağlandığını desteklemektedir. 1472 cm⁻¹ asimetrik -CH₃ eğilmesi, 1477 -CH₂- makaslama eğilmesi, 747 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 666 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi bantları da gözlenmiştir (Şekil 3.18).

¹H-NMR spektrumu incelendiğinde δ 9.38-9.37-9.36 ppm (t, (n) 2H) -C=N- yapısına ait kimyasal kayma değeri olduğu tespit edilmiştir. Bu pik değerinin gözlenmesi aldehitin amin yapısındaki N atomu üzerinden kondezinyasyonla katıldığını göstermektedir. δ 8.72-8.71 ppm (d, (m), 2H), δ 8.25 ppm (s, (l), 4H), δ 8.05-8.02 ppm (d, (k), 4H), δ 7.84-7.81-7.80 ppm (t, (j), 4H), δ 7.76-7.75-7.73-7.72-7.69 ppm (m, (i) 4H), δ 7.68 ppm (s, (h) 2H), δ 7.66 ppm (s, (g), 2H), δ 7.10 ppm (s, (f) 2H), δ 4.37-4.33-4.35 ppm (t, (e) 2H), δ 1.91-1.89-1.87-1.86-1.84 ppm (m, (d) 2H), δ 1.44 ppm (s, (c) 2H), δ 1.26 ppm (s, (b) 2H), δ 0.88-0.86-0.84 ppm (t, (a) 3H) kimyasal kayma değerleri alkil grubuna ait değerler olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.33).

¹³C NMR spektrumlarına bakıldığında δ 193.59 ppm (y) kimyasal kayma değerinin imin yapısında yer alan C' a ait olduğu tespit edilmiştir. δ 141.26 ppm (v), δ 130.62 ppm (u), δ 130.48 ppm (t), δ 130.36 ppm (s), δ 130.25 ppm (r), δ 130.21 ppm (p), δ 130.12 ppm (o), δ 128.24 ppm (n), δ 128.20 ppm (m), δ 127.61 ppm (l), δ 127.29 ppm (x), δ 125.94 ppm (k), δ 125.51 ppm (j), δ 122.90 ppm (i) δ 122.71 ppm (h), δ 77.33-77.01-76.70 ppm (g) karbazol

ve aldehit yapısında yer alan aromatik halkalara ait kimyasal kayma değerleri olup, δ 44.19 ppm (f), δ 31.64 ppm (e), δ 30.32 ppm (d), δ 28.90 ppm (c), δ 27.13 ppm (b), δ 14.01 ppm (a) değerlerinin alkil grubuna ait kimyasal kayma değerleri olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.34).

Asetonitril içerisinde alınan MS spektrumlarına bakıldığında 672,01 (M⁺)’ da F-3 (MA=671,33 g/mol)’e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR ve MS analiz sonuçları ile teorik olarak hesaplanan sonuçların uyum olduğu gözlenmiş olup F-3 molekülünü karakterize etmektedir (Şekil 3.40).

Son olarak sentezlenen **F-4 {9-heptil-N3-((1,3-dihidropiren-7-il)methilen)-N6-((piren-2-il)metilen)-9H-karbazol-3,6-diamin Sentezi}** Schiff bazının karakterizasyonu için FT-IR spektrumlarına bakıldığında 3083-3042-3011 cm⁻¹ aromatik -C(sp²)-H gerilmesi gözlenmiştir, 2929-2853 cm⁻¹ -CH₃ ve -CH₂- asimetric ve simetric gerilmeleri yapıdaki alkil grubunun varlığını göstermektedir. 2715 cm⁻¹ aldehit yapısından gelen C-H gerilme pikleri, 1674 cm⁻¹ aldehit yapısındaki aromatik benzen halkalarının simetric ve asimetric gerilmesi, 1624 (konjuge) -CH=N- gerilmesi aldehit yapısının katıldığını göstermektedir. 3263 ve 3212 değerlerinde amin grubuna ait gerilme bantlarının gözlenmemesi desteklemektedir. 1480 cm⁻¹ asimetric CH₃- eğilmesi, 1505 CH₂- makaslama eğilmesi, 843 cm⁻¹ halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 710 ve 742 cm⁻¹ piren halka hidrojenlerinin düzlem dışı eğilmesi, 666 cm⁻¹ -(CH₂)₄ salınım eğilmesi gözlenmiştir (Şekil 3.21).

¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında δ 9.33 ppm (s, (m) 4H), -C=N- yapısına ait kimyasal kayma değeri olduğu tespit edilmiştir. Bu pik değerinin gözlenmesi aldehitin yapıya katıldığını göstermektedir. δ 9.31 ppm (s, (l), 2H), δ 8.36-8.34 ppm (d, (k), 4H), δ 8.24- 8.23-8.21 ppm (t, (j), 2H), δ 8.16-8.14 ppm (d, (i) 8H), δ 8.06 ppm (s, (h) 2H), δ 7.02-7.99 ppm (d, (g), 2H), δ 7.26 ppm (s, (f) 2H) kimyasal kayma değerleri karbazol ve aldehit yapısında bulunan aromatik halka üzerindeki protonlara ait değerlerdir. δ 4.26-4.24-4.21 ppm (t, (e) 2H), δ 1.86-1.85-1.83-1.81-1.79 ppm (m, (d) 2H), δ 1.49 ppm (s, (c) 2H), δ 1.44 ppm (s, (b) 6H), δ 0.87-0.86-0.84 ppm (t, (a) 3H) kimyasal kayma değerleri alkil grubuna ait değerlerdir (Şekil 3.35).

¹³C NMR spektrumuna bakıldığında; δ 193.01 ppm (y) kimyasal kayma değerinin imin yapısında yer alan C’ a ait olduğu tespit edilmiştir, δ 135.28 ppm (v), δ 131.26 ppm (u), δ 130.91 ppm (t), δ 130.82 ppm (s), δ 130.68 ppm (r), δ 130.28 ppm (p), δ 130.27 ppm (o), δ

127.24 ppm (n), δ 127.09 ppm (m), δ 126.98 ppm (l), δ 126.75 ppm (k), δ 126.48 ppm (j), δ 124.43 ppm (i) δ 122.88 ppm (h), δ 77.04 ppm (g) karbazol ve aldehit yapısında yer alan aromatik halkalara ait kimyasal kayma değerleri olup, δ 31.64 ppm (f), δ 30.33 ppm (e), δ 29.71 ppm (d), δ 28.89 ppm (c), δ 22.50 ppm (b), δ 14.01 ppm (a) değerleri alkil grubuna ait olan kimyasal kayma değerleridir (Şekil 3.36).

MS spektrumlarına bakıldığında 721,99 (M⁺)' da F-4 (MA=721,35 g/mol)'e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR ve MS analiz sonuçları ile teorik olarak hesaplanan sonuçların uyum olduğu gözlenmiş olup F-4 molekülünün yapısal karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 3.41).

Sentezlenen F-1, F-2, F-3 ve F-4 Schiff bazlarının moleküler mekaniksel ve kuantum mekaniksel olarak geometrik optimizasyonları, en kararlı hallerinin enerji değerleri, bağlanma ve oluşum enerjileri ile UV spektrum geçişleri HyperChem programı ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda elde edilen HOMO ve LUMO geçişleri belli bir seçim kuralına göre elde edilmiştir. Moleküllerin ışın soğurması ya da yayması sırasındaki enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde seçim kuralları vardır. Moleküller için seçim kuralları: $\Delta\lambda = 0, \pm 1$ veya $\Delta S = 0$. Bu kurallara uymayan geçişlerin gerçekleşme olasılığı azdır. [64] İki den fazla atomlu moleküllerde σ , n ve π orbitallerinde bulunan elektronlar uygun enerjili fotonları soğurarak σ^* ve π^* orbitallerine geçerler. Çift bağ içeren hem alifatik hem de aromatik bileşiklerde en düşük enerjili geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişidir ve sistemde konjugasyon arttıkça bu geçiş daha uzun dalga boylarına kayar. Heteroatom içeren bileşiklerde ise en uzun dalga boylarında gözlenen geçişler n $\rightarrow \pi^*$ türü geçişlerdir ve bu geçişlerin şiddeti $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre daha düşüktür.

Karbazol molekülünün UV ve HOMO- LUMO değerleri hesaplandığında 250,9 nm osilatör kuvvetinin en yüksek olduğu ve bu dalga boyunda absorpsiyon yapacağı hesaplanmıştır (Tablo 2.8). Osilatör kuvvetinin sıfır olduğu durumlar madde kararlı halde herhangi bir geçiş gözlenmemektedir. Alkil grubu bağlanması konjugasyonu çok fazla etkilemediğinden dolayı UV absorpsiyon hesapsal değeri çok fazla etkilenmemiş ve 252,1 nm olarak hesaplanmıştır (Tablo 2.10).

9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol molekülü sentezlendiğinde NO₂ gruplarının konjugasyonu arttırmasına bağlı olarak UV absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kaymaya

başlamış ve 258,5 nm olarak hesaplanmıştır (Tablo 2.12). 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin bileşiğinde ise NH₂ molekülünün NO₂ molekülüne göre konjugasyonun az olmasından dolayı dalga boyu daha kısa dalga boylarına kayarak 254,4 nm olarak hesaplanmıştır (Tablo 2.14).

F-1 molekülünde ise aldehit yapılarından kaynaklı olarak aromatik halka sayısının artması konjugasyonun artmasına ve dalga boyunun 328,2 nm olarak hesaplanmasına sebep olmuştur (Tablo 2.16). Ancak deneysel veriler incelendiğinde 328,2 nm de değil daha kısa dalga boyu olan 268,0 nm de absorpsiyon piki vermiştir (Şekil 2.17).

Hesapsal olarak 266,9 nm de elde edilen UV absorpsiyon geçişi deneysel olarak elde edilen geçişe en yakın değer bu değerdir. Deneysel olarak maksimum absorbansın değil de bu pikin gözlenmesinin nedeni $n \rightarrow \pi^*$ türü geçişler yerine heteroatom, çift bağ ve hem alifatik hem de aromatik yapı içermesinden dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine kayması bu geçişin de daha kısa dalga boylarında absorpsiyon yapmasından dolayıdır.

F-2 molekülüne bakıldığında aldehitten gelen aromatik halka sayısı azaldığı için konjugasyon azalmakta ve en yüksek absorpsiyon değeri hesapsal olarak 281,03 nm olarak bulunmuştur (Tablo 2.18). Deneysel veriler ile karşılaştırıldığında 282,0 nm' de UV absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 2.23). Deneysel ve hesapsal bilgilerin uyumlu olması Schiff bazı sentezinde kullanılan aldehitlerden en az aromatik halkaya sahip olan naftaldehit yapısından kaynaklı olduğunu göstermektedir. Deneysel ve hesapsal bilgilerin uyumlu olması absorpsiyona sebep olan geçişin $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu düşünülmektedir.

F-3 molekülünün hesapsal sonuçlarına bakıldığında F-1 moleküyle benzer yapıda konjuge grup, çift bağ ve heteroatom içermesinden dolayı en yüksek absorpsiyon değerinde değil, daha kısa dalga boylarında verdiği gözlenmiştir. Hesapsal olarak en yüksek geçişin 297,0 nm de olması beklenirken deneysel olarak 270,0 nm' de en yüksek değeri gözlenmiştir (Tablo 2.20) (Şekil 2.27). Bunun nedeni **F-1** molekülünde olduğu üzere $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yerine daha kısa olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine kaymasıdır.

Sonuç olarak FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektrumları ile hedeflenen **F-1**, **F-2**, **F-3**, **F-4**, Schiff bazlarının sentezlendiği gösterilerek karakterize edilmiştir. Elde edilen Schiff bazların UV absorpsiyon değerleri hem hesapsal hemde deneysel olarak ortaya konularak iyi bir fotokimyasal madde oldukları ve farklı dalga boylarında absorpsiyon yapabileceği gösterilmiştir. Deneysel olarak elde edilen maksimum absorpsiyon dalga boyunda floresans özelliklerine bakıldığında spesifik ve şiddetli pikler verdikleri gözlenmiştir. Floresans piklerine bakıldığında **F-1** molekülünün floresans grafiğine bakıldığında 547, 415 ve 273 nm' lerde şiddetli pik verdiği gözlenmiştir. Dalga boylarının daha uzun değerlere kayması moleküllerin kırmızıya kaydığını (batokromik kayma) göstermiştir. Elektronik spektruma bakıldığında literatürde de belirtildiği üzere sarı-yeşil ışık yayması beklenmektedir. **F-2**, **F-3** ve **F-4** moleküllerine bakıldığında da ilk molekülde olduğu üzere batokromik kayma gözlenmiş ve sarı yeşil ışımaya bölgelerinde sırasıyla 574, 549, 591 nm lerde pik verdiği gözlenmiştir. Bu piklerin yanında mavi ışımaya bölgesinde pikler göstermiş olup şiddetleri sarı yeşil bölgedekilerden daha azdır. Floresans spektroskopisinde gözlemlenen pikler ve kromofor özellikleri sayesinde OLED teknolojisinde iyi bir materyal olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] C. Glazer ve C. Graebe, "Ueber Synthesen des Carbazols" *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, cilt 5, no. 12, pp. 376-378, 1872.
- [2] P. Yazıcı, Karbazol/metil Etil Keton Formaldehit Reçinesi Kommonomerlerinin Sentezi ve Polimerizasyonu, Y. L. Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2007.
- [3] S. Özgün, Bazı Karbazol Bileşiklerinin TCNE ve TNM İle Yük-Transfer Kompleksleşmeleri, Y. L. Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2016.
- [4] W. Wu, M. Inbasekaran, M. Hudack, D. Welsh, W. Yu, Y. Cheng, C. Wang, S. Kram, M. Tacey, M. Bernius, R. Fletcher, K. Kiszka, S. Munger ve J. O'Brien , "Recent development of polyfluorene-based RGB materials for light emitting diodes" *Microelectronics Journal*, cilt 35, pp. 343–348, 2004.
- [5] W. Borsche, "Ueber Tetra- und Hexahydrocarbazolverbindungen und eine neue Carbazolsynthese" (Mitbearbeitet von. A. Witte und W. Bothe.) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, cilt 359 (1–2), pp. 49-80, 1908.
- [6] W. Kunz ve H. Krauch, Reaktionen der Organischen Chemie, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 1997.
- [7] H. Bucherer ve F. Seyde, "Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino-und Hydroxylverbindungen" *J. Prakt. Chem.*, cilt 77(2), p. 403, 1908.
- [8] M. Çağlı, Sübstitüe Karbazollerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hesapsal Çalışmaları, Y. L. Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2014.
- [9] B. Çiçek, Ü. Çalışır, M. Tavaslı , R. Tülek ve A. Teke, "Synthesis and optical characterization of novel carbazole Schiff bases" *Journal of Molecular Structure*, no. 1153, pp. 42-47, 2018.
- [10] J. V. Gražulevičius,, P. D. Strohriegl,, J. Pielichowski, ve K. Pielichowski, "Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications" *Prog. Polym. Sci.*, pp. 1297-1353, 2003.
- [11] M. Lapkowski, A. Brzeczek, P. Ledwon, P. Data ve S. Zassowski, "1,3,5-Triazine and carbazole derivatives for OLED applications" *Dye Pigm.*, cilt 113, pp. 640-648, 2015.

- [12] J. Li, S. Dong, A. Opitz, L. Liao ve N. Koch, "Design principles of carbazole/dibenzothiophene derivatives as host material in modern efficient organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem.*" *J. Mater. Chem.*, cilt 5, pp. 6989-6996, 2017.
- [13] M. Yang ve T. Tsutsui, "Use of Poly(9-vinylcarbazole) as Host Material for Iridium Complexes in High-Efficiency Organic Light-Emitting Devices" *J. Appl. Phys.*, cilt 39, no. L828, 2000.
- [14] S. Kim, J. Leroy, C. Zuniga, Y. Zhang, L. Zhu, J. Sears, S. Barlow, J. Brédas, S. Marder ve B. Kippelen, "High-efficiency blue-green electrophosphorescent light-emitting devices using a bis-sulfone as host in the emitting layer" *Organic Electronics*, no. 12, 2011.
- [15] M. Guan, C. Zhuqi, B. Zuqiang, L. Zhiwei, G. Zeliang, B. Woonphil, L. Hyunjoo ve C. Huang, "The host materials containing carbazole and oxadiazole fragment for red triplet emitter in organic light-emitting diodes," *Organic Electronics*, no. Volume 7, Issue 5, pp. 330-336, 2006.
- [16] W. Li, J. Qiao, L. Duan, L. Wang ve Y. Qiu, "Novel fluorene/carbazole hybrids with steric bulk as host materials for blue organic electrophosphorescent devices," *Tetrahedron*, no. 63, pp. 10161-10168, 2007.
- [17] Z. Liu, Z. Bian, L. Ming, F. Ding, H. Shen ve D. Nie, "Green and blue-green phosphorescent heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized b-diketonate for non-doped organic light-emitting diodes," *Organic Electronics*, no. 9, p. 171, 2008.
- [18] C. Chaichantipyuth, S. Pummangura, K. Naowsaran ve D. Thanyavuthi, "Two New Bioactive Carbazole Alkaloids from the Root Bark of *Clausena harmandiana*," *J. Nat. Prod.*, no. 51, pp. 1285-1288, 1988.
- [19] J. Wang, Y. Zheng, T. Efferth, R. Wang, Y. Shen ve X. Hao, "Indole and carbazole alkaloids from *Glycosmis montana* with weak anti-HIV and cytotoxic activities," *Phytochemistry*, cilt 66, pp. 697-701, 2005.
- [20] K. M. Meragelman, T. C. McKee ve M. R. Boyd, "Siamenol, a new carbazole alkaloid from *Murraya siamensis*," *J. Nat. Prod.*, cilt 63, pp. 427-428, 2000.
- [21] L. Guo, J. Deng, L. Zhang, Q. Xiu, G. Wen ve C. Zhong, "Synthesis and applications of 3,6-carbazole-based conjugated side-chain copolymers containing complexes of

- 1,10-phenanthroline with Zn(II), Cd(II) and Ni(II) for dye-sensitized solar cells, 92," *Dyes and Pigments*, no. 1062-1068 23, 2012.
- [22] H. Schiff , "Untersuchungen Uber Salicin Derivate," *Eur. J. Org. Chem.*, no. 150, pp. 193-200, 1869.
- [23] D. W. Roberts, T. W. Schultz ve A. Api, "Skin Sensitization QMM for HRIPT NOEL Data: Aldehyde Schiff-Base Domain," *Chem. Res. Toxicol.*, no. 30(6), pp. 1309-1316, 2017.
- [24] C. Redshaw , "Use of Metal Catalysts Bearing Schiff Base Macrocycles for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters," *Catalysts*, cilt 75, pp. 165-176, 2017.
- [25] L. Wade, *Organic Chemistry*, New York: Wiley, 1999.
- [26] N. Greenwood ve A. Earnshaw, *Chemistry of The Elements*, Elmford: Pergamon Press, 1984, p. 1077.
- [27] C. Feri, *Reaktionen der ofganischen Synthese*, Stuttgart: Georg Thime Verlag, 1978, p. 900.
- [28] T. Baran, "Heterosiklik Ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu," *Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilimdalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize Üniversitesi*, Rize, Türkiye, 2009.
- [29] G. Dudek ve R. Holm, " Spectroscopic studies of keto–enol equilibria. Part XIII. 15N-substituted imines," *J. of Chem. Soc. B* , pp. 1356-1360, 1971.
- [30] G. Dudek ve E. Dudek, "Spectroscopic Studies of Keto-Enol Equilibria. IX. N15-Substituted Anilides 1,2," *J. of Am. Chem. Soc*, no. 88, pp. 2407-2411, 1966.
- [31] A. Garnovskii, A. Nivorozhkin ve V. Minkin, "Ligand environment and the structure of schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates," *Coordination Chemistry Reviews*, cilt 126, no. 1-2, pp. 1-69, 1993.
- [32] D. Kilinc, O. Sahin ve C. Saka, "Investigation on salisylaldimine-Ni complex catalyst as an alternative to increasing the performance of catalytic hydrolysis of sodium borohydride," *International Journal of Hydrogen Energy*, cilt 42, pp. 20625-20637, 2017.
- [33] D. Gingsburg, "Further Reactions Of Carbonyl Compounds With Amines," *Concerning Amines*, Oxford, England, Pergamon, 1967, pp. 176-190.

- [34] R. O. Hutchins ve M. K. Hutchins, "Reduction of CX to CH₂ by Wolff–Kishner and Other Hydrazone Methods," *Comprehensive Organic Synthesis*, no. 8, pp. 327-362, 1991.
- [35] J. Scovill, D. Klayman ve F. Franchino, "2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones. 4. Complexes with Transition Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents," *Journal of Medicinal Chemistry*, no. 25-(10), pp. 1261-1264, 1982.
- [36] M. Özaslan, I. Karagöz, I. H. Kılıç ve M. Güldür, "Ehrlich ascites carcinoma," *Afr. J. Biotechnol*, no. 10, pp. 2375-2378, 2011.
- [37] A. Golcu, M. Tümer, H. Demirelli ve R. Wheatley, "Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity," *Inorg. Chim. Acta*, cilt 358, pp. 1785-1797, 2005.
- [38] S. Serin ve Y. Gök, "Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi," *T. Kimya D.C.*, cilt 12, pp. 325-331, 1988.
- [39] E. A. Aydın, Bazı Schiff Bazılarının Antimikrobiyal Etkileri, Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.
- [40] K. Emregül , E. Düzgün ve O. Atakol, "The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media," *Corr. Sci.*, no. 48, pp. 3243-3260, 2006.
- [41] H. Duman, 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi , İstanbul, Türkiye, 2007.
- [42] S. Salman , R. Forront ve J. Lindon, "Studies of Tautomerism in 2-Hydroxynaphthaldehyde Schiff Bases by Multinuclear Magnetic Resonance," *Spektrosc. Lett.*, no. 24(9), pp. 1071-1078, 1991.
- [43] A. Hendawy ve A. Alkubaisi, "Ruthenium(II) Complexes of O,N-donor Schiff base ligands and their use as catalytic organic oxidants," *Polyhedron*, cilt 12, pp. 2343-2350, 1993.
- [44] P. Blower, "Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting," *Transition Metal Chemistry*, cilt 23, pp. 109-112, 1998.

- [45] C. Tang ve S. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, no. 51, p. 913, 1987.
- [46] J. Chen, H. Tanabe, X.-C. Li, T. Thoms, Y. Okamura, Ueno ve K. Ueno, "Novel organic hole transport material with very high Tg for light-emitting diodes," *Synthetic Metals*, cilt 132, pp. 173-176, 2003.
- [47] Q. Zhang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma ve X. Jing, "Novel hole-transporting materials based on 1,4-bis(carbazolyl)benzene for organic light-emitting devices," *J. Mater. Chem.*, no. 14, pp. 895-900, 2004.
- [48] S. Koyuncu, M. Can, S. Demir, S. Icli, N. Sariciftci ve O. Usluer, "Electrochromic and electroluminescent devices based on a novel branched quasi-dendric fluorene-carbazole-2,5-bis(2-thienyl)-1H-pyrrole system," *J. Mater. Chem.*, cilt 21, pp. 2684-2693, 2011.
- [49] H. F. Schaefer, "Computers and Molecular Quantum Mechanics, A Personal Perspective," *J. Mol. Struct. (Theochem)*, cilt 573, pp. 129-137, 2001.
- [50] J. B. Foresman ve Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* 2nd. Edition, Pittsburg: Gaussian, Inc., 1996.
- [51] J. Foresman ve E. Frish, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, USA: Gaussian Inc., 1996.
- [52] H. F. Schaefer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Reading, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publ., 1972.
- [53] J. Pople ve D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, New York, USA: McGraw-Hill, 1979.
- [54] W. P. Anderson, T. Cundari ve M. Zerner, "An intermediate neglect of differential overlap model for second-row transition metal species," *Int. J. Quantum. Chem.*, cilt 39, pp. 31-45, 1991.
- [55] R. Bingham, M. J. S. Dewar ve D. H. Lo, "Ground states of molecules. XXVIII. MINDO/3 calculations for compounds containing carbon, hydrogen, fluorine, and chlorine," *J. Am. Chem. Soc.*, cilt 97, no. 6, pp. 1307-1311, 1975.
- [56] M. J. S. Dewar ve W. Thiel, "Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters," *J. Am. Chem. Soc.*, cilt 99, no. 15, pp. 4899-4907, 1977.

- [57] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy ve J. J. P. Stewart, "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model.," *J. Am. Chem. Soc.*, cilt 115, no. 12, pp. 5348-5348, 1995.
- [58] J. Stewart, *Reviews in Computational Chemistry*, USA: VCH Publishersa Inc., 1990.
- [59] P. Atkins ve R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Ed., New York: Oxford Univertsity Pres Inc., 1997.
- [60] M. Mudadu, , A. Singh ve R. Thummel, "Preparation and study of 1,8-di(pyrid-20-Yl)Carbazoles," *J. Org. Chem.*, no. 73(4), pp. 6513-6520, 2008.
- [61] M. Grigoras ve N.-C. Antonoaia, "Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers," *Eur. Polym. J.*, no. 41, pp. 1079-1089, 2005.
- [62] T. Liu, , J. Hu., J. Yin, Y. Zhang, C. Li ve S. Liu, "Enhancing detection sensitivity of responsive microgel-based Cu (II) chemosensors via thermo-induced volume phase transitions," *Chem. Mater.*, no. 21, pp. 3439-3446, 2009.
- [63] T. Engel, *Quantum Chemistry & Spectroscopy*, New Jersey. USA: Prentice Hall, 2010.
- [64] C. Graebe ve F. Ullmann, "Ueber eine neue Carbazolsynthese" *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, no. 291, pp. 16-17, 1896.
- [65] J. L. Li, *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, 4th ed., Berlin, Germany: Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [66] Â. Fátima, C. R. S. D. G. Olímpio, C. d. P. Pereira, B. G. d. F. Oliveira, L. L. Franco ve P. H. C. Silva, "Schiff bases and their metal complexes as urease inhibitors" *Journal of Advanced Research*, pp. 03-07 , 2018.
- [67] N. Şen , Heteroaril Süstitüe Olmuş Yeni Karbazol Türevlerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2012.
- [68] W. Li , Y. Qiu, L. Wang, L. Duan ve J. Qiao , "Novel fluorene/carbazole hybrids with steric bulk as host materials for blue organic electrophosphorescent devices" *Tetrahedron*, no. 63, pp. 10161-10168, 2007.
- [69] Q. Zhang, J. Chen, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing ve et al., "Novel hole-transporting materials based on 1,4-bis(carbazoly)benzene for organic light-emitting devices" *J. Mater. Chem.*, no. 14, pp. 895-900, 2004.

EKLER

EKLER

EK A: Karbazol UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Tue Dec 17 23:32:43 2019.

Single Point, SemiEmpirical, molecule = carbazole.hin. PM3

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 62

Number of Double Occupied Levels = 31

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 61

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 61 orbitals

Energy=-2578.986114 kcal/mol Gradient=0.008558 Symmetry=CS

EK B: 9H-9-heptil karbazol UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Wed Dec 18 09:49:05 2019.

Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = heptilcarbazole.hin. PM3

PolakRibiere optimizer Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

Optimization algorithm = Polak-Ribiere

Criterion of RMS gradient = 0.0100 kcal/(Å mol) Maximum cycles = 645

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 104

Number of Double Occupied Levels = 52

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 103

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 103 orbitals

EK C: 9-heptil-3,6-dinitro-9H-karbazol UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Wed Dec 18 13:32:25 2019.

Single Point, SemiEmpirical, molecule = 3,6 diaminoheptilkarbazol.hin. PM3

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 136

Number of Double Occupied Levels = 68

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 125

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 125 orbitals

Energy=-4917.950338 kcal/mol Gradient=0.008390 Symmetry=C1

EK D: 9-heptil-9H-karbazol-3,6-diamin UV hesapsal log. bilgileri

Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = 3,6 diaminoheptilkarbazol.hin. PM3

PolakRibiere optimizer

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

Optimization algorithm = Polak-Ribiere

Criterion of RMS gradient = 0.0100 kcal/(A mol) Maximum cycles = 550

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 116

Number of Double Occupied Levels = 58

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 113

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 113 orbitals

Energy=-4872.822195 kcal/mol Gradient=0.005621 Symmetry=C1

EK E: F-1 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Tue Dec 17 10:28:24 2019.

Single Point, SemiEmpirical, molecule = antrasenschiff.hin. PM3

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 252

Number of Double Occupied Levels = 126

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 249

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 249 orbitals

EK F: F-2 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Wed Dec 18 18:27:07 2019.

Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = naftaldehit diaminokarbazol.hin. PM3

PolakRibiere optimizer

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

Optimization algorithm = Polak-Ribiere

Criterion of RMS gradient = 0.0100 kcal/(Å mol) Maximum cycles = 1215

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 216

Number of Double Occupied Levels = 108

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 213

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 213 orbitals

Energy=-9127.380286 kcal/mol Gradient=0.006880 Symmetry=C1

EK G: F-3 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Tue Dec 17 14:42:03 2019.

Single Point, SemiEmpirical, molecule = fenantrenaldehit.hin. PM3

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 252

Number of Double Occupied Levels = 126

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 249

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 249 orbitals

Energy=-10672.127941 kcal/mol Gradient=0.009744 Symmetry=C1

EK H: F-4 molekülüne ait UV hesapsal log. bilgileri

HyperChem log start -- Tue Dec 17 19:20:05 2019.

Single Point, SemiEmpirical, molecule = pirenaldehit.hin. PM3

Convergence limit = 0.0001000 Iteration limit = 50

Accelerate convergence = YES

RHF Calculation: Singlet state calculation

Configuration interaction will be used

Number of electrons = 270

Number of Double Occupied Levels = 135

Charge on the System = 0

Total Orbitals = 267

Number of Occupied Orbitals Used in CI = 3

Number of Unoccupied Orbitals Used in CI = 3

Starting PM3 calculation with 267 orbitals

Energy=-11411.436211 kcal/mol Gradient=0.008912 Symmetry=C1

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Fatih ÇAKIR

Doğum tarihi ve yeri : 03.09.1992/KASTAMONU

e-posta : kim.fatihcakir@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2019
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/Kimya Bölümü	2016
Lise	Susurluk Anadolu Lisesi	2010