

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**ÇEŞİTLİ KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TETRASIYANOETİLEN İLE
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece UZKARA

Balıkesir, Temmuz-2010

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

ÇEŞİTLİ KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TETRASIYANOETİLEN İLE
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ece UZKARA

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Orhan ZEYBEK

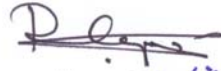
Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER

Sınav Tarihi: 02. 07. 2010

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Rifat ÇAPAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Orhan ZEYBEK (Danışman-BAÜ)



Balıkesir, Temmuz-2010

ÖZET

ÇEŞİTLİ KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TETRASIYANOETİLEN İLE KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ece UZKARA

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Orhan Zeybek
Eş Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER)

Balıkesir, 2010

Bu çalışmada organik elektron donör karbazol türevleri 9-etilkarbazol, 9-etil-3-metilkarbazol, 1,3-dikarbazolilpropan ve 1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propanın elektron akseptör tetrasiyanoetilen (TCNE) ile kloroform (CHCl_3) içerisinde moleküler elektron donör-akseptör (EDA) kompleksleri oluşturulmuştur. Oluşturulan komplekslerin denge sabitleri Benesi-Hildebrand tekniğiyle, termodinamik sabitleri entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) van' t Hoff denklemiyle ve stokiometreleri de Job' un sürekli varyasyon metoduyla bulunmuştur. Kompleksleşmeye bağlı olarak donör ve akseptörün titreşim frekanslarında meydana gelen değişimler FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Kompleksleşmenin denge sabitleri $7.31-14.58 \text{ M}^{-1}$ arasında, ΔH değerleri 1.33 ile -4.36 kcal/mol arasında ve ΔS değerleri de -0.38 ile -8.28 kcal/mol K arasında belirlenmiştir. Karbazol halkası üzerindeki elektron salıcı metil sübstitüentinin kompleks oluşumunu desteklediği sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: EDA kompleksleri / yük-transfer kompleksleri / karbazol / tetrasiyanoetilen

ABSTRACT

PREPARATION OF THE COMPLEXES OF VARIOUS CARBAZOLE COMPOUNDS WITH TETRACYANOETHYLENE AND INVESTIGATION OF THEIR THERMODYNAMIC PROPERTIES

Ece UZKARA

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics

(M.Sc. Thesis / Advisor: Asst. Prof. Dr. Orhan ZEYBEK and Co-advisor: Asst.
Prof. Dr. Erol ASKER)

Balıkesir, 2010

In this study, electron donor-acceptor (EDA) complexes of organic electron donor derivatives of carbazole, 9-ethylcarbazole, 9-ethyl-3-methylcarbazole, 1,3-dicarbazolypropane and 1,3-di(3-methylcarbazole-9-yl)propane are formed with electron acceptor tetracyanoethylene (TCNE) in chloroform (CHCl_3). The formation constants of the complexes were determined by the Benesi–Hildebrand technique, the thermodynamic constants ΔH and ΔS were calculated by van't Hoff equation, and the stoichiometries were determined via the Job's method of continuous variation. Changes in the vibrational frequencies of the donor and acceptor molecules due to the complexation were investigated with FT-IR spectroscopy.

Equilibrium constants of EDA complexes were determined to be between 7.31 - 14.58 M^{-1} , ΔH values between -1.33 and -4.36 kcal/mol , and ΔS values between -0.38 and -8.28 kcal/mol K . It is concluded that the existence of the electron releasing methyl group on the carbazole rings favors complex formation.

KEY WORDS: EDA complexes / charge-transfer complexes / carbazole / tetracyanoethylene

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜK	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbazol	2
1.1.1 Karbazol İçeren Polimerler	3
1.2. Kompleksleşme	4
1.3 Yük-Transfer Kompleksleri	5
1.3.1 Yük-Transfer Kompleksinin Başlıca Elemanları: Donör ve Akseptör	5
1.3.2 Yük-Transfer Bandı	7
1.3.3 Yük-Transfer Kompleksleşmesinin Teorisi	7
1.3.4 Yük-Transfer Kompleksindeki Bağ Yapısı	8
1.3.5 Yük-Transfer Komplekslerinin Çeşitleri	8
1.3.6 Yük-Transfer Komplekslerinin Genel Spektral Özellikler	9
1.4 Kompleksin Yapı Tayini İçin Kullanılan Yöntemler	10
1.4.1 Kompleksleşmenin Stokiyometresi	11
1.4.2 Benesi-Hildebrand Yöntemi	12
1.4.3 Termodinamik Hesaplamalar (Van't Hoff Eşitliği)	15
1.5 Araştırmanın Amacı	18

2.	ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	20
2.1	Araçlar	20
2.2	Kimyasallar	20
2.3	Kimyasalların Hazırlanması	21
2.3.1	1 9-Etil-3-metilkarbazolun Hazırlanması (M2)	21
2.3.2	1,3-Dikarbazolilpropanın Hazırlanması (D1)	22
2.3.3	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın Hazırlanması (D2)	23
2.4	Karbazol-TCNE Kompleksleşme Stokiyometrelerinin Belirlenmesi	26
2.5	Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi	27
2.6	Yük-Transfer Kompleksleşmelerin Termodinamik Özelliklerinin Belirlenmesi	33
2.7	Karbazol-TCNE Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	39
3.	BULGULAR	40
3.1	Yük-Transfer Komplekslerinin Absorbsiyon Spektrumları	40
3.2	Karbazol-TCNE Yük-Transfer Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	42
3.3	Kompleksleşmenin Stokiyometrisi	43
3.4	Kompleksleşme Sabitleri	44
3.5	Termodinamik Sabitler	46
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
	EKLER:	49
	EK A ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları	50
	EK B M1, M2, D1 ve D2'nin Bireysel ve Elektron Akseptör Olan TCNE ile Kompleksleşmelerinin FT-IR Spektrumları	53
	EK C M1, M2, D1, D2 ve TCNE'nin Bireysel UV-Vis Absorbans Spektrumları	58
	KAYNAKÇA	64

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Tanımı / Değeri</u>	<u>Birimi</u>
ΔH	Entalpi değişimi		kcal/mol
ΔS	Entropi değişimi		kcal/mol K
K	Denge sabiti	$K = \frac{[D, A]}{[D][A]}$	M ⁻¹
T	Sıcaklık		K
λ_{YT}	Yük-transfer kompleksinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu		nm
ϵ	Molar absorbtivite		M ⁻¹ cm ⁻¹
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi	$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$	kcal/mol
R	Gaz sabiti		cal/K mol
A	Absorbans	$A = \epsilon.c.l$	-

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Karbazolun yapı formülü	2
Şekil 1.2	HOMO' dan LUMO' ya elektron geçişi	6
Şekil 2.1	9-Etil-3-metilkarbazolun sentezine ilişkin tepkime şeması	21
Şekil 2.2	1,3-Dikarbazolilpropanın sentezine ilişkin tepkime şeması	22
Şekil 2.3	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın sentezine ilişkin tepkime şeması	24
Şekil 2.4	Kullanılan bileşiklerin yapı formülleri	25
Şekil 2.5	Donör ve akseptörün değişen mol kesirlerinde karbazol-TCNE komplekslerinin renk yoğunluklarının temsili gösterimi	26
Şekil 2.6	9-Etilkarbazol-TCNE kompleksinin sabit 9-etilkarbazol (0,2 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18,2 mM, b) 16,7 mM, c) 15,1 mM, d) 13,6 mM, e) 12,3 mM	29
Şekil 2.7	9-Etilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	29

Şekil 2.8	9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin sabit 9-Etil-3-metilkarbazol (0,2 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18,2 mM, b) 16,7 mM, c) 15,1 mM, d) 13,6 mM, e) 12,3 mM	30
Şekil 2.9	9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	30
Şekil 2.10	1,3-Dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin sabit 1,3-dikarbazolilpropanın (0,1 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE]= a) 18,2 mM, b) 16,7 mM, c) 15,1 mM, d) 13,6 mM, e) 12,3 mM	31
Şekil 2.11	1,3-Dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	31
Şekil 2.12	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın-TCNE kompleksinin sabit 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın (0,1 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18,2 mM, b) 16,7 mM, c) 15,1 mM, d) 13,6 mM, e) 12,3 mM	32
Şekil 2.13	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	32
Şekil 2.14	9,Etilkarbazol-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorbans spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C	35
Şekil 2.15	9,Etilkarbazol-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği	35

Şekil 2.16	9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorbands spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C	36
Şekil 2.17	9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği	36
Şekil 2.18	1,3-dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorbands spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C	37
Şekil 2.19	1,3-dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği	37
Şekil 2.20	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propan-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorbands spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C	38
Şekil 2.21	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propan-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği	38
Şekil 3.1	M1, M2, D1, D2 ve TCNE moleküllerinin bireysel absorbands spektrumları (10 ⁻⁴ M CHCl ₃ içinde)	40
Şekil 3.2	Karbazol ve TCNE moleküllerini hesaplanan (AM1) moleküler orbitallerinden bazıları	41
Şekil 3.3	Karbazol-TCNE komplekslerinin Job toplu grafiği	43
Şekil 3.4	Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin B-H grafiği	45

Şekil 3.5	Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin van' t Hoff grafiği	46
Şekil A.1	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil A.2	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil B.1	M1 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbands grafiği	54
Şekil B.2	M2 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbands grafiği	55
Şekil B.3	D1 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbands grafiği	56
Şekil B.4	D2 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbands grafiği	57
Şekil C.1	9-Etilkarbazolün bireysel UV-Vis absorbands spektrumu	59
Şekil C.2	9-Etil-3-metilkarbazolün bireysel UV-Vis absorbands spektrumu	60
Şekil C.3	1,3-Dikarbazolilpropanın bireysel UV-Vis absorbands spektrumu	61
Şekil C.4	1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın bireysel UV-Vis absorbands spektrumu	62
Şekil C.5	TCNE' nin bireysel UV-Vis absorbands spektrumu	63

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1	Karbazol-TCNE kompleksleri ile donör ve akseptör moleküllerinin karakteristik titreşim frekans değerleri	42
Çizelge 3.2	Karbazol-TCNE komplekslerinin denge ve termodinamik sabitleri	44

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın başından sonuna kadar yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER ve Yrd. Doç. Dr. Orhan ZEYBEK' e sonsuz teşekkürler ediyorum.

Yüksek lisans dönemim boyunca derslerini aldığım Prof. Dr. Rıfat ÇAPAN, Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER ve Yrd. Doç. Dr. Orhan ZEYBEK hocalarıma, tez boyunca aldığım FT-IR spektrometre ölçümleri için Prof. Dr. Mahir ALKAN' a, NMR spektrumları için Sakarya Üniversitesi' nden Doç. Dr. Mustafa ARSLAN' a, FT-IR spektrumlarını almamda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA ve UV spektrumlarını almamda yardımcı olan aynı zamanda deney çalışmalarına çok büyük katkısı olan Yrd. Doç. Dr. Erol ASKER hocalarıma çok teşekkürler ediyorum.

Bu tezi, hayatıma kattıkları her şey için minnettar olduğum aileme ithaf ediyorum.

Balıkesir, 2010

Ece UZKARA

Bu alışma 2009/09 no' lu proje olarak Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Desteklerinden dolayı Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

1. GİRİŞ

Organik yarıiletkenler, hem organik, hem de yarıiletken malzemelerdir. Organik yapılar bünyelerinde karbon (C) ve hidrojen (H) atomlarının çeşitli bağlanma biçimlerini barındırdıklarından oldukça fazla çeşitlilik göstermektedirler. Organik yarıiletkenler, üzerinde paylaşılmayan elektron çifti bulunan azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) gibi atomlar içeren heteroaromatik sistemlerdir. Bu tür sistemlerin yarıiletken özelliği; temel halde yalıtkan iken, çeşitli dış etkenlerle (ısı, ışık, elektrik enerjisi, manyetik etki) yüksek enerji düzeylerindeki elektronlarını serbest hale geçirerek iletken olabilmeleridir. Organik yarıiletkenler bu özelliklerinden dolayı aynı zamanda organik fotoiletkenler ve günümüz teknolojinde birçok alanda kullanılmaktadırlar. En çok kullanıldığı alanların başında, yük enjeksiyon ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) gelmektedir. Diğer kullanım alanları organik ince film transistörler (OTFT), organik güneş pilleri, organik fotovoltajik hücreler (OPV) ve alan etkili transistörler (FET) olarak sıralanabilir [1, 2].

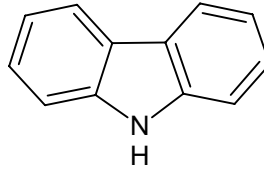
Organik yarıiletkenlerin endüstriyel anlamda uygulanabilir olmasındaki fiziksel özellikleri şunlardır:

- Üretim maliyetleri düşüktür.
- Hızlı ve kolay bir şekilde üretilir.
- Sadece sert ve küçük yüzeylere değil, esnek ve geniş yüzeylere de uygulanabilir.

Endüstriyel amaçlı kullanılan yarıiletkenlerden biri de karbazol türevi polimerlerdir [3]. Karbazol ve bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri bir sonraki bölümde verilmiştir.

1.1 Karbazol

Karbazol yarıiletken özelliği gösteren bir moleküldür. Bu iletkenlik heteroaromatik yapıda olması ve yapısında bulundurduğu azot atomunda bir paylaşılmayan elektron çifti ile birlikte 14 π elektronundan ileri gelmektedir. Yapı 12 karbon, 9 hidrojen ve bir azot atomundan oluşmaktadır. Karbazolun yapı formülü Şekil 1.1' de verilmiştir.



Şekil 1.1 Karbazolun yapı formülü

Karbazol endüstriyel amaçlı kullanılan ilk yarıiletken olma özelliğini gösteren moleküldür [3]. Saf karbazol düşük düzeyde floresans ışığı yaymaktadır [4]. Karbazolun ana kaynağı kömür katranı ve petroldür. Karbazol etil alkolden, soğuk asetik asitten, asetondan, toluen ve benzenden kar tanesi şeklinde kristallenebilen beyaz renkli bir maddedir. Antrasin gibi safsızlıkları ham karbazoldan uzaklaştırmak mümkündür ancak bu pek de kolay bir işlem değildir. O yüzden saf karbazol elde etmenin en iyi yolu onu sentetik olarak hazırlamaktır.

Sentetik karbazol iki genel yöntemle hazırlanır:

- a) Graebe-Ullmann yöntemi [5].
- b) Borsche yöntemi [6].

Karbazolu saflaştırmak oldukça güçtür; bu yüzden literatürde rapor edilen farklı erime noktalarına rastlamak mümkündür. Rapor edilen erime noktalarından en güvenilir olanları 245-247 °C aralığındadır [7-9]. Bu değerlerin aksine, çoğu karbazol örneği içerdiği safsızlıklardan dolayı daha düşük sıcaklıklarda erir. En çok karşılaşılan değer, 235 °C' dir.

1.1.1 Karbazol İçeren Polimerler

Karbazol içeren polimerler, araştırmacıların iki sebepten dolayı ilgisini çekmektedir:

Bunlardan ilki, 1950' lere kadar ilginin çoğunun poli(N-vinilkarbazol)un (PVK) fotoiletken özelliğinin keşfi üzerinedir [10, 11]. 1957' de H. Hoegl, PVK' nın belirli elektron akseptörlerle uyarıldığında, fotoiletkenliğın yeterince yüksek seviyelere çıktığını ortaya koymuştur. Böylece pratik uygulamalarda PVK' nın (elektrofotografi gibi) kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu araştırmaların sonucunda, IBM ilk kez 1970' te bir organik fotoiletken olarak PVK' nin 2,4,7-trinitroflorenon (TNF) ile oluşturduğu bir yük transfer kompleksinin kullanıldığı Copier I fotokopi makinesini piyasaya sürmüştür [12]. Bu makinede kullanılan fotoiletken, 13 mm kalınlığında tek katmanlı PVK ve TNF içeren tetrahidrofuran çözeltisidir. Bu özelti alüminyum alttaş (substrat) üzerine uygulanarak makine hazır hale getirilmiştir [13]. O zamanlardan beri çok sayıda karbazol içeren polimerlere bilimsel literatürde ve özellikle patent olarak yer verilmektedir.

Karbazol içeren polimerlere sürmekte olan ilginin diğer bir sebebi de, çoğunlukla polimer LED' lerin ve organik fotorefraktif materyallerin keşfi üzerinedir [14, 15]. Son araştırmalarda organik elektrolüminesans aletlerde ve fotorefraktif materyallerde karbazol içeren polimerlerin rolü önemlidir. Elektrofotografik fotoreseptörler, LED' ler ve fotorefraktif materyaller dışında fotovoltaj aletler için de karbazol içeren polimerlerle çalışılmaktadır [16, 17]. Tüm bu alanlarda karbazol içeren polimerlerin kullanılması onların fotoiletkenlik özelliklerine veya pozitif yük taşıma kabiliyetlerine dayandırılmaktadır. Karbazol tabanlı bileşikler aşağıdaki nedenlerden dolayı fotoiletken veya yük transfer materyalleri olarak ilgi çekmektedirler:

- Karbazol grupları, nispeten kararlı radikal katyonları kolayca oluştururlar.
- Bazı karbazol içeren bileşikler yüksek yük taşıma mobilitesi gösterirler.
- Farklı süstitüentler karbazol halkalarına kolayca eklenebilirler.
- Karbazol içeren polimerler yüksek ısı ve foto kimyasal kararlılık gösterirler.

- Karbazol, kömür ziftinin damıtılmasıyla kolayca elde edilen ucuz bir hammaddedir.

Karbazol monomerinin elektropolimerizasyon sırasında elektroaktif bir monomer olması, ondan türeyen polimerlerin fotoaktif özelliklerinin iyi olması (serbest elektronlarının çok olması yüzünden) ve UV bölgede ışığı absorblama kapasitesinin yüksek olması onu önemli monomerlerden biri yapmaktadır [18].

1.2 Kompleksleşme

Belli başlı bazı aromatik hidrokarbonlar, aminler, fenoller ve benzeri yapılar ile büyük bir sınıf olan aromatik nitro bileşikleri, kinonlar, karboksilik asitler, halojenler ve benzeri yapıların karışmasıyla oluşan yeni, yoğun renkli bileşiklere kompleks denir. Örneğin kinhidron, kinon ve hidrokinonun alkollü ortamda karıştırılmasıyla koyu yeşil kristaller, alkil benzenin pikratlarından ve birleşik aromatik halkalı hidrokarbonlardan da parlak, renkli kristal kompleksler meydana getirmektedir.

İki farklı tepkenin (donör ve akseptör) çözeltileri karıştırıldıklarında, kompleks oluşumuyla meydana gelen renk değişimi açıkça gözlenir. Bu tip kompleks oluşumundaki temel özellikler, UV-Vis bölge spektrumunda yeni ve şiddetli absorpsiyon bandının görünmesiyle açıklanabilmektedir [19].

Bu komplekslerin, belirli fiziksel özelliklerinde kendilerini oluşturan moleküllerin davranışlarından farklı, ani karakteristik değişimler gösterdikleri araştırmalarla kanıtlanmıştır [20-32]. Bu özellikler erime noktası, buhar basıncı, akışkanlık, yüzey gerilimi, di-elektrik sabiti, kırılma indisi, iletkenlik ve UV-Vis ışınımının absorbansıdır [20]. Bu özelliklerdeki değişimler ile son zamanlarda nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisinden [21], kristallerin optik dikroizminden [22, 23] ve flaş fotolizin [24] yanında x-ışını kırınımı [25, 26], manyetik [27] ve dipol moment ölçümlerinden [28, 29], kompleks oluşumuna eşlik

eden IR [30, 31] ve raman [32] frekans kaymaları gibi yapısal çalışmalardan, kompleksler hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir.

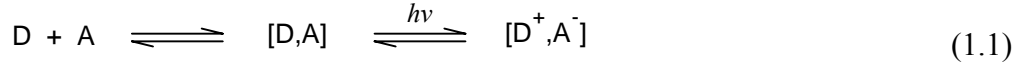
1.3. Yük-Transfer Kompleksleri

Kompleks oluşumunun çeşitli boyutları en iyi şekilde Mulliken' in [33-40] yük-transfer teorisiyle açıklanmıştır. Mulliken ana spektral özelliğin yanında kompleks oluşumuyla birlikte elektronik geçişlerden dolayı görünür veya UV bölgede geniş ve şiddetli bir absorpsiyon bandı gözlemlemiştir. Nasıl bir molekül içerisindeki bir elektron, bir ışınının kuantumu ile uyarılarak yükün molekül içi yeniden düzenlenmesinde yer alabilirse, benzer şekilde iki farklı moleküler ya da iyonik yapının etkileşimiyle kompleks oluşumunda da bir elektronun bir fotonla uyarılmasıyla yükün kompleks içinde yeniden düzenlenmesi gerçekleşebilir.

Böylece Mulliken [41] belirli moleküllerin davranışlarındaki ayırt edici özellikleri açıklamada veya molekül sınıflarının iyonik, kovalent ve koordinasyon bağı veya hidrojen bağı etkileşimi gibi klasik modellere uymayan yapılara yeni bir çeşit olarak “yük-transfer kompleksi” tanımını getirmiştir. Bu yeniden düzenleme, Mulliken' nin teorisine göre bir elektronun veya onun bir kısmının kompleksi oluşturan bileşenlerden birinden diğerine transferini içermektedir. Bu etkileşim inorganik sistemlerde fotokimyasal yükseltgenme-indirgenme tepkimesinin bir benzeridir.

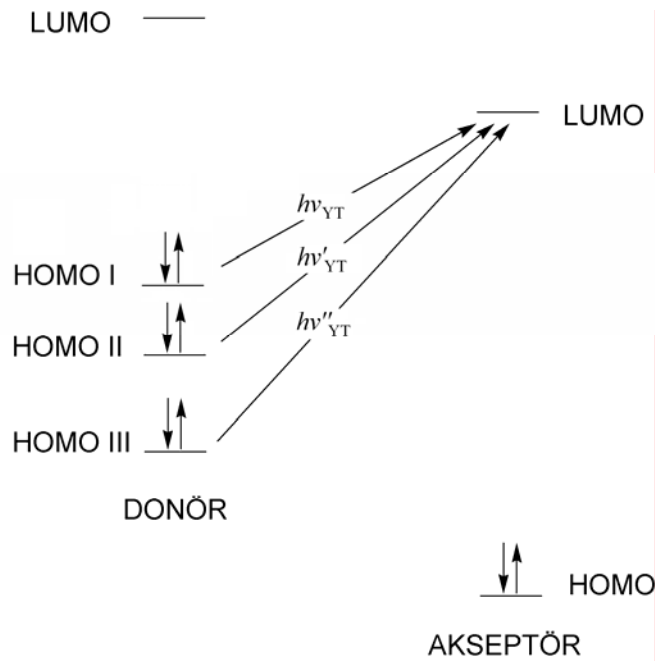
1.3.1..Yük-Transfer Kompleksinin Başlıca Elemanları: Donör ve Akseptör

Yük-transfer kompleksini oluşturan moleküllerden yük aktaran elektron donör (verici), yükü kabul eden elektron akseptör (alıcı) olarak adlandırılır. Donör D, akseptör ise A harfleri ile gösterilir. Denklem (1.1)' de donör ve akseptör molekülleri arasında donör-akseptör (D,A) kompleksleşmesi ve peşinden $h\nu_{YT}$ absorpsiyonu sayesinde yük-transfer (D^+,A^-) kompleksleşmesi gösterilmektedir.



Oluşan bu denklem bir “denge tepkimesidir”.

Yük-transfer kompleksi akseptörün en düşük enerjili boş moleküler orbitali (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) ile donörün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalinden (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) meydana gelmektedir [19]. Bu iki orbital uygun yönelimlerde buldukları zaman donörden akseptöre yük transferi gerçekleşir. Bu kararlılığı artırıcı bir etkileşimdir. Bu bağlamda, bir donör-akseptör etkileşimi, donörün bir çift paylaşılmayan elektronunun (π elektronları olabilir) daha yüksek enerjili bir orbitale (genellikle bir anti-bağ orbitaline) transferi olarak tanımlanabilir. Donör-akseptör bağlanma etkileşimi molekülleri bir arada tutmak ya da onları ayırmak için gerekli zayıf kuvvetlerden biridir [42]. Şekil 1.2’ de görüleceği gibi uyarılan bir elektron, donörün LUMO’ suna gitmek yerine daha düşük enerji seviyesinde olan akseptörün LUMO’ suna yerleşmiştir.



Şekil 1.2 HOMO’ dan LUMO’ ya elektron geçişi

Burada göz önünde bulundurulması gereken iki önemli durum vardır. Birincisi donör ve akseptör aynı molekülün kısımları değildir. İkincisi, etkileşen orbitallerin enerji düzeyleri arasındaki fark çok küçük olduğundan, moleküller arası etkileşimin kuvveti yüksek olmaktadır. Bu etkileşimi sağlayabilmek için genellikle donör molekülleri elektron salıcı gruplarla (alkil, alkoksi) ve akseptör molekülleri de elektron çekici gruplarla (nitro, siyano) oldukça yüksek derecede süstitüye olmuşlardır [42].

1.3.2 Yük-Transfer Bandı

UV-Görünür spektrumundaki LUMO' dan HOMO' ya olan elektron transferinin göstergesi olan absorbansa "yük-transfer bandı" denilir. Yük transfer bandı, yük-transfer etkileşimlerini aromatik hidrokarbonlar arasındaki π - π etkileşimlerinden açık bir şekilde ayırt eder. Elektron transferinde önemli bir ayrıntı da, kompleksin optik özelliğine katkıda bulunan elektron transferinin kompleksin enerji kararlılığına hiçbir katkısının olmamasıdır. Bunun sebebi, temel haldeki orbital karışımındandır [42].

1.3.3 Yük-Transfer Kompleksleşmesinin Teorisi

Yük-transfer kompleksleri iki veya daha fazla molekülün kimyasal etkileşmesi veya büyük bir molekülün farklı kısımları arasındaki çekim ile elektronların transferi yoluyla gerçekleşen moleküler yapılardır. Yük-transfer kompleksi kimyasal tepkime olmadığından buradaki maddeler arasında kimyasal bir bağ yoktur. Yük-transfer komplekslerinde, moleküllerdeki elektronlar birbirlerine en yakın durabilecek mesafelerde durmaktadırlar. Bu mesafeler, kompleksleşmeye uğrayacak maddelerin yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Birbirine karşı iyi kompleksleşen maddeler kullanıldığında iki molekül arasındaki mesafe oldukça küçülür ve bu da kompleksin sağlamlığını artırır. Genel olarak yapılan ölçümlerde, yük-transfer kompleksi oluşturan bileşenlerin molekül düzlemleri arasındaki mesafenin 3.25 Å olduğu gözlemlenmiştir [41].

Birbirine yaklaşan moleküllerde sadece π elektronları geçişleri gözlenir. Yük-transfer kompleksleri kimyasal bir tepkime olmadığı ve yeni bir bağ oluşturmadığı için başlangıçtaki bileşenler bozunmaya uğramadan fiziksel yollarla tekrar elde edilebilmektedir. Fiziksel yöntemlerden biri farklı çözücüler kullanarak donör ve akseptörü ayrı ayrı kristallendirme yöntemidir. Kompleksin, tekrardan donör ve akseptör olarak elde edilmesi yük-transfer kompleksinin önemli özelliklerinden biridir.

1.3.4 Yük-Transfer Kompleksindeki Bağ Yapısı

Kompleksin temel halindeki temel etkileşimleri; bağlayıcı kuvvet, dipol yönelimleri, anlık dipol, London (dispersiyon) ve diğer etkileri de içine alan van der Waals etkileşimleridir. Burada “bağ yok” konfigürasyonu (D,A) kabul edilen hidrojen etkileşimi de görülebilir. Buna ek olarak, kompleksin kararlılığına temel halde donörden akseptöre yük transferiyle gerçekleşen küçük olmakla birlikte belirli bir katkı söz konusudur. Bu konfigürasyon elektrostatik, kutuplaşma ve muhtemelen kovalent etkileşimlerden dolayı “bağ” oluşumunu (D^+, A^-) göstermektedir. Yük transferinin boyutu ve dolayısıyla temel haldeki bileşenler arasındaki bağın kuvveti donörün iyonlaşma potansiyeli, I_D ve akseptörün elektron ilgisi E_A ile belirlenir. Kompleksin uyarılmış hali, baskın bir yapı olan elektronun D’ den A’ ya tam transferini içeren durumdur. Bu iki durum arasında optik transfer gerçekleşebilir ve bu durum absorpsiyon spektrumu verir [43].

1.3.5 Yük-Transfer Komplekslerinin Çeşitleri

Yük-transfer kompleksleri, inorganik ve organik gibi birçok molekül çeşidinde katı, sıvı ve gaz gibi maddenin tüm hallerinde bulunabilmektedir. İnorganik kimyadaki yük-transfer kompleksi çoğunlukla metaller ve ligandlar arasındaki elektron geçişini kapsamaktadır.

Organik yapılarda ise aromatikler, hidrokarbonlar, aminler ve bunun gibi elektron yoğunluğu fazla olan bir molekülden (elektron donör) elektron yoğunluğu az olan moleküle (elektron akseptör) elektron geçişini kapsamaktadır. Her hangi bir yapıda kompleksleşmenin olup olmadığı, yapılan çalışmalardan sonra renk değişiminin meydana gelip gelmemesinden anlaşılabilir. Örneğin; tetrasiyanoetilen (TCNE) ve heksametilbenzen koyu mor renkli bir kompleks oluşturur. Ayrıca, tetrasiyanoetilen ve tetratiyafülvalen hemen hemen siyah katı halde kompleksleşebilirler. Oluşan bu renkler bir elektronun donör maddeden akseptör maddeye giderken ışığı absorbe etmesinden ortaya çıkmaktadır [42].

1.3.6 Yük-Transfer Komplekslerinin Genel Spektral Özellikleri

Yük transfer kompleksleri ile ilgili herhangi bir teorinin absorpsiyon spektrumu ve bu şekilde oluşan bir kompleksle ilgili enerji değişimine ilişkin özellikler aşağıdaki maddelere uygun olmalıdır:

1. Görünür veya UV ışınımının kompleks tarafından karakteristik absorpsiyonu bu kompleksteki bir elektronun uyarılmasına dayandırılır. Sadece bir elektron dahil uyarılırsa, o kompleksin karakteristik özelliği değişebilir.
2. Genellikle kompleksin absorbe ettiği ışığın maksimum dalgaboyu, bileşenlerin tek başlarına absorbladıklarından birkaç yüz nm kadar daha fazladır. Bu, komplekste en zayıf şekilde bağlanmış elektronun enerjisinde 20 kcal/mol' lük bir azalmanın olduğunu gösterir. İki pikin çok yakın çıktığı bazı örnekleri açıklarken Bayliss, gözlenen bu durumun "kompleks oluşumu yüzünden olmayıp optik geçişlerin düzensizliğinden kaynaklandığını" belirtmiştir [44, 45].
3. Kompleks oluşumunda elektron uyarılma enerjisinin düşmesine rağmen, kompleks oluşma ısısı çok daha düşük düzeyde azalmaktadır [46] ($\approx 1-5$ kcal/mol). Bu durum temel haldeki kompleksleşmenin zayıf bağlı doğasını göstermektedir.

4. Absorpsiyon bandı yüksek şiddetlidir ve sönme katsayısı genellikle 10^4 L/mol cm düzeyindedir.

5. Absorpsiyon bandı sürekli olarak iki dalga boyu aralığında genişler. Bandın genişliği kompleksin temel haldeki bağlanmasının gevşek olduğunu belirtir. Buna göre, kompleksin temel haldeki her bir farklı konfigürasyonu hafifçe farklı absorpsiyon frekansına sebep olur; buralarda keskin piklerin olmayışı temel haldeki konfigürasyonların birbirine yakın aralıkta gerçekleştiğinin göstergesidir.

6. Kompleks oluşumu, sistematik bir çalışmada daima düşük iyonlaşma potansiyeline sahip bir madde ile yüksek elektron ilgisine sahip diğer bir madde arasında gerçekleşmektedir. Buna göre Weiss [47, 48] kompleksin kararlılığının yük transferiyle oluşan iyon çifti arasındaki Coulomb çekimin kuvvetine bağlı olduğunu önermiştir. Farklı donörlerin aynı aksöptörle oluşturdukları komplekslerde maksimum frekansın değerinin donörün iyonlaşma enerjisiyle doğrudan ilişkili olduğu bulmuştur [36, 20]. Örneğin verilen bir alkali metalin halojenürlerle yaptıkları komplekslerdeki durumla; kükürt dioksidin aromatik bileşiklerle [49] ve aromatik bileşiklerin [50, 51] iyotla yaptığı bileşiklerde aynı olay söz konusudur. Keefer ve Andrews I_2 ve ICl' nin benzen ve türevleri ile kompleksleşmeler üzerine yaptıkları çalışmada benzen halkasına metil gruplarının eklenmesiyle donörün iyonlaşma potansiyelinin düşmesine bağlı olarak maksimum dalgaboyu değerinin arttığını, ayrıca heksaetil benzende olduğu gibi kompleks oluşumuna engel sterik etkinin olmaması durumunda kompleks oluşumu denge sabitinin de arttığını göstermiştir [52, 53].

1.4. Kompleksin Yapı Tayini İçin Kullanılan Yöntemler

Oluşturulan komplekslerin doğasını anlamak ve yeni komplekslerin oluşturulmasında araştırmacılara ışık tutmak için kompleksleşmenin bazı özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Komplekslerin anlaşılması ve kompleks sabitlerini hesaplamak için 3 farklı yöntem kullanılmaktadır.

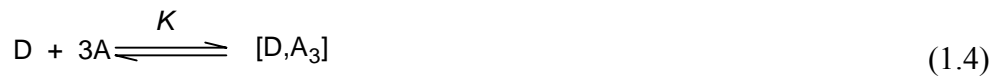
Bunlar:

1. Job Metodu: Kompleksin stokiyometresini belirler.
2. Benesi-Hildebrand Yöntemi: Kompleksin denge sabitini belirlemede kullanılır.
3. Van' t Hoff Yöntemi: Kompleksin denge sabitinin, sıcaklıkla nasıl bir değişim gösterdiğini belirler.

1.4.1 Kompleksleşmenin Stokiyometresi

Kompleksleşmenin stokiyometresi, kompleks oluşturan maddelerin hangi moleküler oranda kompleks oluşturduğunu belirtmektedir. Bu amaçla kullanılan yöntemlerden biri sürekli varyasyon (Job) yöntemidir [54].

Örneğin D ve A türlerini içeren (1.2), (1.3), (1.4) gibi birkaç kompleks olsun:



Bu kompleksleşmelerden $[D,A_2]$ baskın olursa, sürekli varyasyon metodu sayesinde baskın kompleksteki elementlerin birbirleri ile ne oranlarda birleştikleri belirlenebilir.

Job metodunun klasik prosedürdeki uygulaması, D ve A' nın sabit bir toplam hacimde karıştırılarak, toplam derişim sabit olacak şekilde kompleksin seyreltilmesine dayanmaktadır. Bu karışımın mol kesrini hesaplamak için (1.5) denklemini kullanılır.

$$X = \frac{n}{n_T} \quad (1.5)$$

X: Mol kesri

n: Donör veya akseptörün mol sayısı

n_T : Donör ve akseptörün toplam mol sayısı

Sürekli varyasyon yöntemi için dikkate alınması gereken birkaç nokta vardır:

- Kompleksin Beer-Lambert kuralına uyup uymadığından emin olunmalıdır.
- Mümkünse, sabit iyonik güç ve pH kullanılmalıdır.
- Birden fazla dalga boyunda ölçüm alınmalı; birkaç dalga boyu için aynı mol fraksiyonunda maksimum elde edilmelidir.
- D+A' nın farklı toplam derişimlerinde deneyleri yapılmalıdır.

1.4.1 Benesi-Hildebrand Yöntemi

Kompleksleşmenin denge sabiti olan K' nın hesaplanmasında kullanılan yöntemlerden en fazla kullanılan Benesi-Hildebrand yöntemidir [55]. K denge sabiti sayesinde kullanılan donörlerden hangisinin daha iyi kompleks oluşturduğu bulunabilir. Bunun için denge anında ortamda bulunan türlerin derişimlerini ölçmek gerekir. Bu derişimleri ölçmek için Beer-Lambert yasasından, dolayısıyla UV-Vis spektrometresinden yararlanılır. Denklem (1.6)' de gösterildiği gibi [D,A] kompleksini oluşturmak üzere etkileşen D (donör) ve A (akseptör) türlerini düşünelim:



K denge sabiti (1.7)' te verilmiştir.

$$K = \frac{[D,A]}{[D][A]} \quad (1.7)$$

K ; Denge sabiti

$[D,A]$; Kompleksin derişimi

$[D]$; Donörün denge derişimi, (1.8)' te verilmiştir.

$[A]$; Akseptörün denge derişimi, (1.9)' te verilmiştir.

$$[D]=[D]_0 - [D,A] \quad (1.8)$$

$$[A]=[A]_0 - [D,A] \quad (1.9)$$

Bu eşitlikler K denge sabitinde yerine yazılırsa denklem (1.10) elde edilir;

$$K = \frac{[D,A]}{([D]_0 - [D,A]) \cdot ([A]_0 - [D,A])} \quad (1.10)$$

Burada $[A]_0 - [D,A]$ işlemindeki $[D,A]$ derişimi ihmal edilir. Çünkü Benesi-Hildebrand' ta donör veya akseptörlerden birinin derişimi oldukça yüksek diğzerinin ki ise oldukça düşük alınmaktadır. Bu çalışmada $[A]_0$ derişimi oldukça yüksek alınmıştır.

$$K = \frac{[D,A]}{([D]_0 - [D,A]) \cdot [A]_0} \quad (1.10-a)$$

Böylece denklem (1.10-a) elde edilir. Buradaki [D,A] derişimi Beer-Lambert yasası ile elde edilir.

I_0 şiddetindeki bir ışık demeti küvetteki herhangi bir çözültiden geçerken, çözültideki moleküller tarafından bir kısmı absorbe edilir. Böylece gönderilen I_0 şiddetinden sadece I kalır. Çözültideki moleküllerin sadece o dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu meydana gelen azalma “Beer-Lambert” yasasıyla (1.11) verilir.

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1.11)$$

A ; Absorbans

ϵ ; Sönme katsayısı veya molar absorpsiyon katsayısı

c ; Kompleksin derişimi, [D, A]

l ; Küvet genişliği (1cm)

Beer-Lambert yasasında gerekli işlem yapılırsa ; $\frac{A}{\epsilon} = [D, A]$ elde edilir.

Denklem (1.6-a)' da [D, A] görülen yere $\frac{A}{\epsilon}$ yazılırsa;

$$K = \frac{\left[\frac{A}{\epsilon}\right]}{([D]_0 - \left[\frac{A}{\epsilon}\right]) \cdot [A]_0} \quad (1.10-b)$$

(1.10-b) elde edilir.

Gerekli işlemler yapılırsa;

$$K \cdot ([D]_0 - \frac{A}{\epsilon}) = \frac{\left[\frac{A}{\epsilon}\right]}{[A]_0}$$

$$[D]_0 - \frac{A}{\varepsilon} = \frac{A}{K \cdot \varepsilon \cdot [A]_0}$$

$$[D]_0 = \frac{A}{K \cdot \varepsilon \cdot [A]_0} + \frac{A}{\varepsilon}$$

$$[D]_0 = A \left(\frac{1}{K \cdot \varepsilon \cdot [A]_0} + \frac{1}{\varepsilon} \right)$$

$$\frac{[D]_0}{A} = \frac{1}{K \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{\varepsilon} \quad (1.12)$$

(1.12) denklemi elde edilir;

Bu denklem $y = mx + n$ gibi lineer bir doğru denklemdir. Böylece $[D, A]$ kompleksinde ki $[D]_0$ ve $[A]_0$ titrasyon absorpsiyonu ölçülerek K' nın değeri bulunabilir. Burada $\frac{[D]_0}{A}$, nın $\frac{1}{[A]_0}$, a göre grafiği çizilerek $\frac{1}{K\varepsilon}$ değeri grafiğin eğimini vermektedir.

1.4.3 Termodinamik Hesaplamalar (Van't Hoff Eşitliği)

Kompleksleşmenin denge sabitinin sıcaklığa göre değişiminden yararlanılarak termodinamik sabitler entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) hesaplanabilir. Bunun için van' t Hoff (1.13) eşitliğinden ve Beer-Lambert yasasından yararlanılır. Negatif ΔH ve sıfıra yakın ΔS değerlerinin olduğu durumlarda sıcaklık arttıkça kompleksleşme sabitinin değerinin düşeceği öngörülmektedir [41]. Bu etki kompleksi oluşturan bileşenlerin termal hareketliliği sayesinde kompleksteki düzeninin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.13)$$

Bu eşitlik,

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (1.13-a)$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.13-b)$$

(1.13-b) şeklinde yazılabilir. Bu denklem, tepkimenin entalpi değişimini sıcaklık değişimine göre sabit kabul edildiğinde, diferansiyel eşitliğin T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki belirli integrali verdiğini göstermektedir.

K_1 : T_1 mutlak sıcaklığında denge sabiti

K_2 : T_2 mutlak sıcaklığındaki denge sabiti

ΔH : Standart entalpi değişimi

R : Gaz sabiti (1.986 cal/K mol)

Gibbs serbest enerji değişimi (1.14)' da verildiği gibidir;

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.14)$$

Standart Gibbs serbest enerji değişimi denklem (1.15)' deki gibi de verilebilir:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (1.15)$$

Kompleks oluşurken tepkime bir “denge tepkimesi” olduğu için $\Delta G=0$ ’ dır ve buradan (1.15-a) denklemi elde edilir;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1.15-a)$$

Burada (1.14) denklemi ve (1.15-a) denklemi birbirine eşitlenirse;

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (1.16)$$

(1.16) denklemi elde edilir.

$\ln K$ yalnız bırakılırsa;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{T\Delta S^\circ}{-RT}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.17)$$

(1.17) denklemi sağlanır. Bu eşitlikle beraber van’ t Hoff denkleminin lineer gösterimi elde edilir. $\ln K$ ’ daki K değeri yerine Benesi-Hildebrand’ taki (1.10) denklemi yazılarak (1.18) elde edilir;

$$\ln K = \ln \frac{[\frac{A}{\varepsilon}]}{([D]_0 - [\frac{A}{\varepsilon}])([A]_0 - [\frac{A}{\varepsilon}])} \quad (1.18)$$

Böylede denge sabitinin doğal logaritmasının sıcaklığın tersine karşı grafiği çizildiğinde Benesi–Hildebrand’ ta olduğu gibi, bu denklem de yine $y = mx + n$ gibi bir lineer doğru denklemdir. Doğrunun eğimi standart entalpi değişiminin -1 ile çarpımının gaz sabitine bölümü, $\frac{\Delta H}{R}$, ve doğrunun (ekstra polasyonu ya da kesim noktası) da standart entropi değişiminin gaz sabitine bölümünü, $\frac{\Delta S}{R}$, verir. Bu eşitliğin diferansiyeli van’ t Hoff eşitliğini vermektedir.

1.5 Araştırmanın Amacı

Karbazol bileşikleri (özellikle 2,4,7-trinitro-9-florenon (TNF) ile yük transfer kompleksleri) fotoiletkenlik özelliklerinden dolayı kserografi veya fotorefraktif açıkla etki gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar [56]. Karbazol grubu taşıyan polisilanlar ya da poli(N-epoksikarbazol) gibi diğer karbozollu ürünler de bu amaçla incelenmiştir [57, 58]. Bu tür komplekslerin fotoiletkenlik özelliklerinde karbazol grubunun yapısına bağlı olarak değişiklikler meydana geldiğinden, diğer karbazol bileşiklerinin kompleksleşmeleri üzerinde araştırmalar yapmak önemlidir. Bu amaçla Arslan’ nın yaptığı bir çalışmada polyvinilkarbazola modellik etmesi için beş adet 1,*n*-di(*N*-karbazolil)alkan dimer model bileşikleri sentezlenmiş ve bunların *p*-kloranil ile oluşturduğu yük transfer komplekslerinin özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda dimer donörlerin 2.75-3.71 M⁻¹ arasında *K* değerlerine, -2.77 ile -2.92 kcal/mol arasında oluşum entalpilerine ($\Delta H_{\text{oluşum}}$) ve -6.83 ile -7.91 kcal/mol *K* arasında oluşum entropilerine ($\Delta S_{\text{oluşum}}$) sahip oldukları deneysel olarak belirlenmiştir [59].

Asker ve Masnovi (2009) 1,*n*-di(*N*-karbazol-3-il)alkanların TCNE ve tetranitrometan (TNM) ile kompleksleşmeleri üzerine yaptıkları çalışmada, bu

bileşiklerin TCNE ile daha iyi kompleksleştikleri, TNM ile ise kompleksleşme sonucunda ışık ile etkileşimle fotokimyasal nitrolama tepkimeleri verdikleri sonucuna varmışlardır. Çalışmada karbazol-TCNE kompleksleri için K değerlerinin $3.34-8.98 \text{ M}^{-1}$ arasında, $\Delta H_{\text{oluşum}}$ entalpi değerlerinin -2.85 ile -3.75 kcal/mol arasında ve $\Delta S_{\text{oluşum}}$ entropi değerlerinin de -6.31 ile -6.92 kcal/mol K arasında olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Aynı çalışmada karbazol-TNM kompleksleri için K değerlerinin 0.251 ile 0.186 M^{-1} arasında, $\Delta H_{\text{oluşum}}$ entalpi değerlerinin -0.04 ile -0.02 kcal/mol arasında ve $\Delta S_{\text{oluşum}}$ entropi değerlerinin de -2.67 ile -1.35 kcal/mol K arasında olduğu deneysel olarak belirlenmiştir [60].

Bu çalışmalar karbazol gruplarının üç ve daha fazla metilen grubu ile ayrıldıkları dimerlerde kompleks oluştururken karbazol gruplarının birbirlerinden etkilenmedikleri, monomer gibi davrandıklarını göstermektedir. Ayrıca, karbazolun kendi aralarındaki benzen halkalarında elektron salıcı alkil gruplarının bulunmasının, kompleks oluşumuna olumlu etki ettiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada poli-N-vinilkarbazolun dimer model bileşiği olan 1,3-di(N-karbazolil)propan ve onun 3,3-dimetil süstitüe analogunun TCNE ile kompleksleşme özellikleri incelenecektir. Karşılaştırmak amacıyla çalışmaya N-etilkarbazol ve N-etil-3-metil monomerleri de dahil edilmiştir.

2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER

2.1 Araçlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Stuart SMP10 model erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. UV-Vis spektrumları PG Instruments T80+ model spektrometre kullanılarak alınmıştır. Ölçümlerde 1.0 cm ışık yoluna sahip teflon tıpalı kuartz küvetler kullanılmıştır. Termodinamik çalışmalarda sıcaklık değişimlerini ölçmek için PG Instrument' in PTC-2 model peltier sıcaklık kontrol ünitesi kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Varian Mercury model NMR spektrometrede TMS iç referansı kullanılarak kaydedilmiştir.

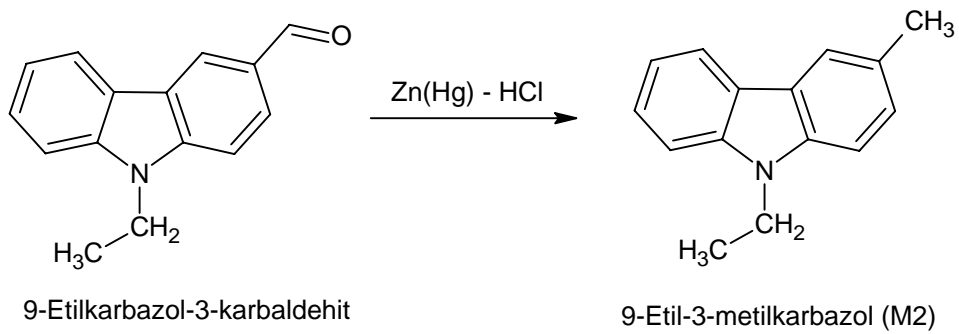
2.2 Kimyasallar

Karbazol (Acros), 9-etilkarbazol-3-karbaldehit (Aldrich) alındığı haliyle % 95-98 saflıkta olup, kullanım öncesi uygun çözücülerden yeniden kristallendirme yoluyla saflaştırılmışlardır. 1,3-dibromopropan (Fluka) alındığı gibi kullanılmıştır. 9-Etil-3-metilkarbazol, 1,3-dikarbazolilpropan ve 1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propan araştırmacı tarafından sentezlenmiştir. Spektroskopik ölçümlerde kullanılan karbazol türevi bileşikler kolon kromatografisi ile tetrasiyanoetilen (TCNE; Aldrich) alındığı haliyle % 98 saflıkta olup kullanım öncesi süblimleştirme tekniğiyle ve spektroskopik ölçümlerde kullanılan çözücü kloroform (CHCl₃) kullanım öncesi damıtma yoluyla saflaştırılmıştır.

2.3 Kimyasalların Hazırlanması

2.3.1 9-Etil-3-metilkarbazolun Hazırlanması (M2)

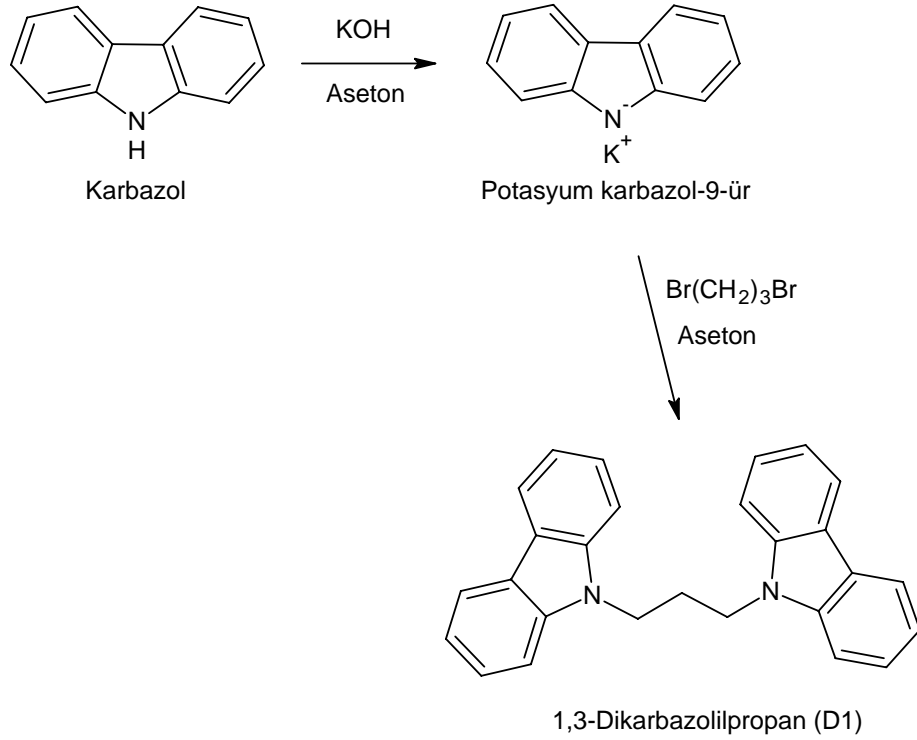
9-etil-3-metilkarbazol bileşiği, 9-etilkarbazol-3-karbaldehitin Clemmensen indirgemesi tepkimesiyle elde edildi. 100 mL' lik yuvarlak tabanlı bir balonda 3.0 g çinko tozu ve 0.30 g civa(II)klorür (HgCl_2) 20 mL su ile karıştırıldı ve buna 2.0 mL hidroklorik asit (HCl) ilave edilerek 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda karışımdaki sıvı kısım uzaklaştırıldı ve arta kalan çinko amalgam iki kez 25 mL saf suyla yıkandı. Çinko amalgam 250 mL' lik tepkime balonuna alınarak üzerine 3.0 g 9-etilkarbazol-3-karbaldehit, 30 mL etanol, 30 mL su ve 15 mL HCl ilave edildi. Heterojen karışım manyetik karıştırıcıyla karıştırılmak suretiyle reflüks geri soğutucu altında 2 saat arayla 2 mL HCl ilave edilerek 12 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve karışım su-buz karışımına dökülerek organik madde çöktürüldü. Süzülerek ayrıştırıldı. Bej renkli katı madde kurutulduktan sonra kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Buradan 1.5 g saf 9-etil-3-metilkarbazol elde edildi (verim % 47; erime noktası 45 °C). Şekil 2.1' de 9-etil-3-metilkarbazol bileşiğinin sentezlenmesine ilişkin tepkime denklemi verilmiştir.



Şekil 2.1 9-Etil-3-metilkarbazolun sentezine ilişkin tepkime şeması

2.3.2 1,3-Dikarbazolilpropanın Hazırlanması (D1)

1,3-dikarbazolilpropan literatür prosedürüne göre karbazolun 1,3-dibromopropan ile yer değiştirme tepkimesinden elde edildi [61]. Etüvde kurutulmuş 250 mL' lik bir balon içerisine azot atmosferi altında 16.7 g (0.1 mol) karbazol ve 50 mL aseton koyuldu. Buna 30 g (% 85' lik) potasyum hidroksit (KOH) ilave edildi ve oda sıcaklığında 60 dakika karıştırılarak tuz oluşumu sağlandı. Bu süre sonunda 10.1 g (0.05 mol) 1,3-dibromopropan damla damla ilave edildi ve karışımın sıcaklığı yağ banyosunda 85–90 °C' ye çıkartılarak bu sıcaklıkta geri soğutucu altında 16 saat karıştırıldı. Bu sırada karışımın rengi bejden koyu kahverengiye döndü. Daha sonra karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına getirilerek buzlu suya (150 mL) döküldü ve karıştırmak suretiyle organik faz çöktürüldü. Ham ürün açık havada kurutulduktan sonra diklorometan-etanol karışımından tekrar-kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı ve 8.5 g (% 45.5 verim) renksiz kristaller elde edildi. Erime noktasının 176–178 °C aralığında olduğu bulundu. Şekil 2.2' de 1,3-dikarbazolilpropan bileşiğinin sentezlenmesine ilişkin tepkime denklemi verilmiştir.



Şekil 2.2 1,3-Dikarbazolilpropanın sentezine ilişkin tepkime şeması

2.3.3 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın Hazırlanması (D2)

1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propanın hazırlanmasında 1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propanın Vilsmeier-Haack tepkimesi ile formillenmesi ve oluşan aldehitin Clemmensen yöntemiyle indirgenme tepkimeleri kullanıldı. Etüvde kurutulmuş 100 mL 'lik bir balon içerisine, manyetik karıştırıcı ile birlikte azot atmosferi altında buz banyosunda 15 mL dimetilformamit (DMF; aşırı) üzerine 2.01 mL (0.022 mol) POCl₃ şiddetli karıştırmak suretiyle damla damla ilave edildi. 10 dakika sonunda sarı renkli DMF:POCl₃ kompleks oluşumu gözlemlendi. Bu süre sonunda karışımın sıcaklığı 30 °C' ye getirilerek 3.74 g 1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propan ilave edildi. Yarım saat kadar bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra karışımın sıcaklığı 80 °C' ye çıkarıldı. Zaman içerisinde karışımın rengi sarıdan koyu kahverengiye döndü. Tepkime balonunun içeriği gece boyunca karıştırıldıktan sonra sıcaklık oda sıcaklığına getirildi ve buz-su karışımına dökülerek sarı renkli çökelti elde edildi. Çökelti süzülerek ayrıldı, açık havada kurutuldu. Ham ürün daha fazla işleme tabi tutulmadan bir sonraki adımda kullanıldı.

1,3-di(karbazol-3-karbaldehit-9-il)propanın 1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propana indirgenmesinde Clemmensen indirgenme tepkimesi kullanıldı. Önce 5.0 g Zn tozu ve 0.5 g HgCl₂' den seyreltik HCl ile çinko amalgam hazırlandı. Çinko amalgam sıvı kısımdan ayrılıp saf su ile yıkandı ve kurutuldu. 250 mL' lik bir tepkime balonunda aldehit, Zn(Hg), saf su (25 mL), toluen (20 mL), der. HCl (15 mL) reflüks geri soğutucu altında yağ banyosunda 12 saat süreyle kaynatıldı. Bu süre içerisinde karışıma her saat başı 2 mL HCl ilave edildi. 12 saat sonunda karışımın sıcaklığı oda sıcaklığında düşürüldü, buna 25 mL daha toluen ilave edildi ve ayırma hunisi ile organik faz ayrıldı, önce saf su sonra iki kez 100 mL % 5' lik sodyum hidrojenkarbonat (NaHCO₃) ve tekrar saf su ile yıkandı. Çözücü vakumlu evaporatör altında uzaklaştırıldıktan sonra arta kalan katı madde minimum miktarda CHCl₂ 'de çözülerek kolon kromatografisine (70–250 mesh silika jel) taşındı. Hareketli faz olarak CHCl₂ ve heksan karışımı kullanımıyla ve daha sonra çözünün uzaklaştırılmasıyla ürün renksiz ince kristaller şeklinde elde edildi. 1.2 g (% 29.9 verim) renksiz kristaller elde edildi, erime noktası 153–154 °C. Şekil 2.3' te 1,3-

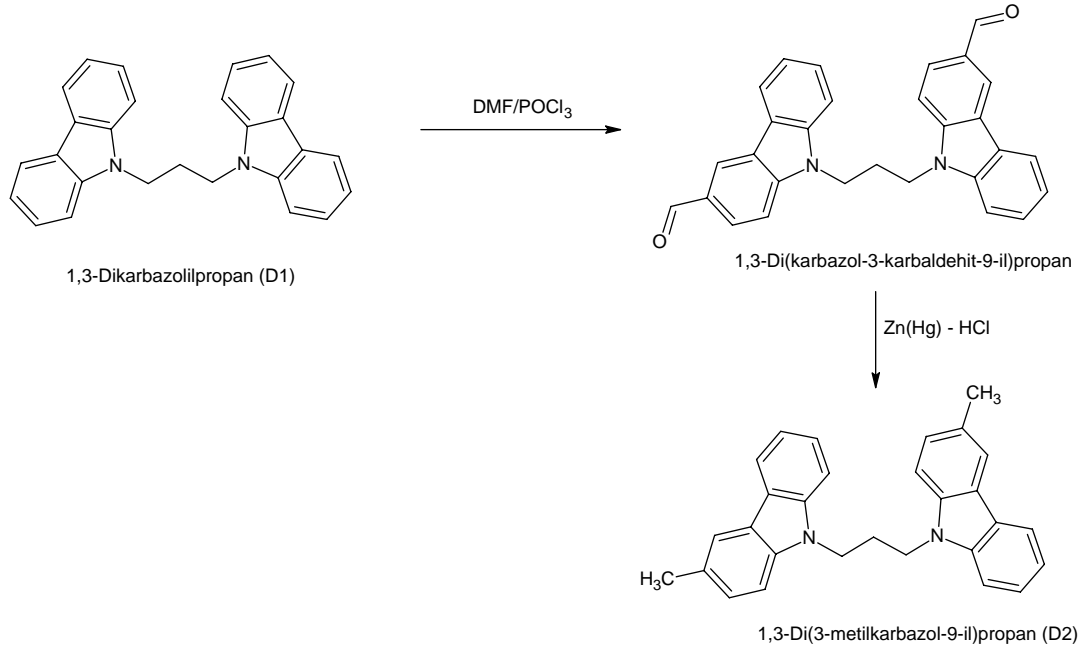
di(3-metilkarbazol-9-il)propan bileşiğinin sentezlenmesine ilişkin tepkime denklemi verilmiştir.

FT-IR: [ν_{\max} (cm^{-1}): 3048 (Ar-H), (alifatik C-H), 1601, (Ar N), 1490, 1466, 1456 (Ar C=C).

^1H NMR: (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 2.40 (kuintet, $J=7.62$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.52 (s, 6H), 4.28 (t, $J=7.32$ Hz, 4H, N- CH_2-), 7.05-7.38 (m, 10H, ArH), 7.88 (s, 2H, ArH), 8.07 (d, 2H, $J=0.57$ Hz, ArH).

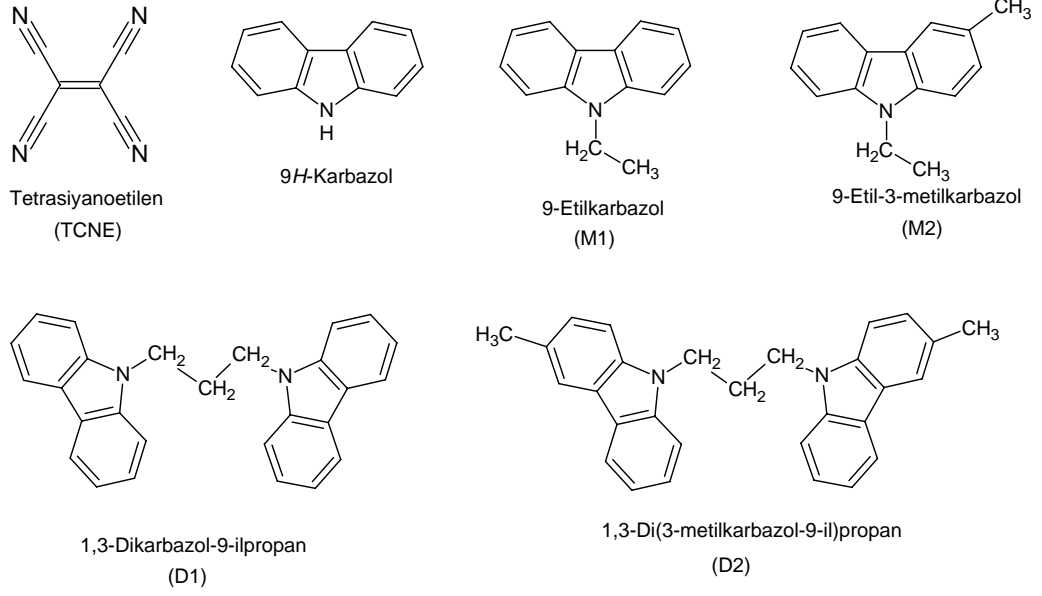
^{13}C NMR: (75 MHz, CDCl_3 , ppm): 21.6 ($-\text{CH}_2-$); 28.2 ($-\text{CH}_3$); 40.8 (N- CH_2-); 108.4; 108.6; 119.1; 120.6; 120.7; 123.1; 123.3; 125.8; 127.3; 128.6; 138.7; 140.6 (Ar-C 'ler)

UV-Vis, [CHCl_3 , λ_{\max} (nm), (ϵ): 296 (26200), 337 (21000), 350 (21210).



Şekil 2.3 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın sentezine ilişkin tepkime şeması

Araştırmada kullanılan moleküllerin yapı formülleri, isimleri ve tezde kullanılan kısaltmaları Şekil 2.4’ de verilmiştir.



Şekil 2.4 Kullanılan bileşiklerin yapı formülleri

2.4 Karbazol-TCNE Kompleksleşme Stokiyometrelerinin Belirlenmesi

M1, M2, D1 ve D2 donör moleküllerin TCNE ile kompleksleşmelerinin stokiyometresini belirlemede Job (sürekli varyasyon) yöntemi kullanıldı. Ayrı ayrı balon jöjelerde CHCl_3 içinde 5×10^{-3} M M1, 5×10^{-3} M M2, 2.5×10^{-3} M D1, 2.5×10^{-3} M D2 ve 5×10^{-3} M TCNE çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan donör ve akseptör çözeltilerinden toplam hacim 2.0 ml olacak şekilde farklı hacimlerde karıştırılarak kompleksleşmeler sağlandı. Karışımlar hazırlanırken kompleksi oluşturan bileşenlerden biri, örneğin TCNE' den 1.8 mL alırken M1' den 2 mL alındı. Her tekrarlanan işlemde TCNE 0.2 mL azaltılırken M1 0.2 mL artırıldı (Şekil 2.5). Hazırlanan bu çözeltilerin absorpsanları belirlenen $\lambda_{\text{maks(YT)}}$ ' lere UV-Vis spektrumlarından kaydedilmiştir.



Şekil 2.5 Donör ve akseptörün değişen mol kesirlerinde karbazol-TCNE komplekslerinin renk yoğunluklarının temsili gösterimi

2.5 Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi

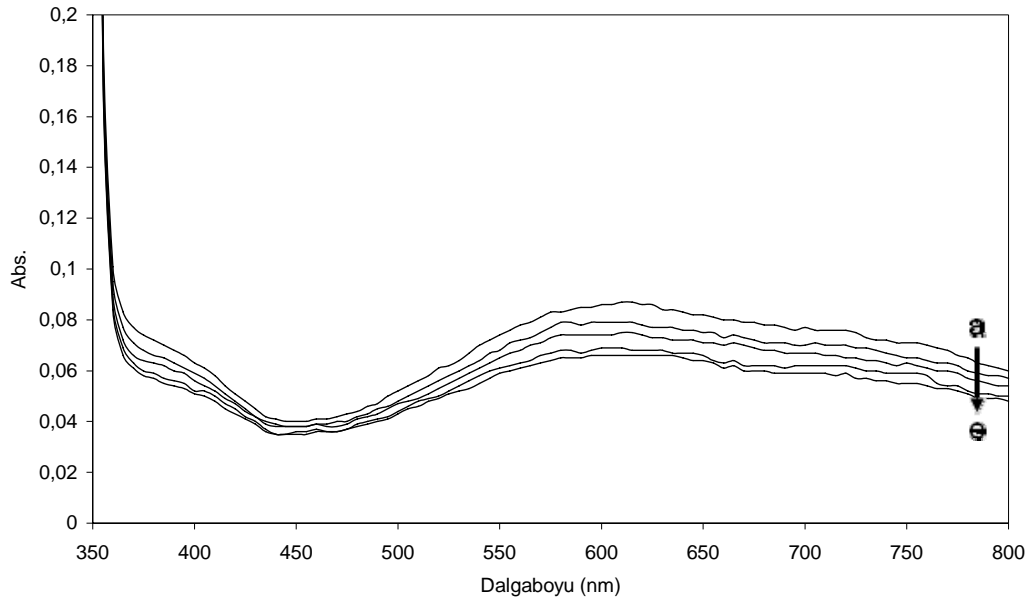
M1, M2, D1 ve D2 donör moleküllerin TCNE ile kompleksleşmelerinin denge sabitleri Benesi-Hildebrand yöntemi ile belirlendi. Komplekslerin hazırlanmasında 2×10^{-3} M'lık M1, M2, D1 ve D2 ve 2×10^{-2} M'lık TCNE kullanıldı. Hassas terazide katı donör bileşikler tartılarak 10 mL'lik balon jöjeler içerisinde 2×10^{-3} M'lık (karbazol ünitesi için) çözeltileri hazırlandı. 2×10^{-3} M'lık çözeltilerden 1,0 mL alınarak seyreltme yoluyla derişim 2×10^{-4} M'a düşürüldü. Başka bir 10 mL'lik balon jöjede 2×10^{-2} M TCNE ve 2×10^{-4} M donörün karıştırılmasıyla kompleks oluşturuldu.

Kompleksleşmenin göstergesi olan renk değişimi (renksizden maviye) gözlemlendi. Oluşan komplekste çözünlüğü düşük olan akseptörün (TCNE) çözünlmesini hızlandırmak için sıcak su banyosu kullanıldı ve ölçümler alınmadan önce tekrar oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra oluşan kompleksten teflon tıpalı kuantz küvete (1,0 cm ışık yolu) 2,0 mL alınarak, kompleks ölçme işlemine hazır hale getirildi. Küvete, içerisinde daha önceden hazırlanan 2×10^{-4} M'lık donör çözeltilisinden 100 µl kapasiteli cam şırınga kullanılarak 5 kere 0,1 mL ve 5 kere de 0.15 mL alındı ve seyreltme işlemi yapıldı. Her bir seyreltme işlemi sonunda kompleksin UV-Vis absorbands spektrumu alındı ve $\lambda_{YT(maks)}$ 'de absorbandslar kaydedildi ve kompleksleşmenin denge sabiti denklem (2.1)'e göre hesaplandı.

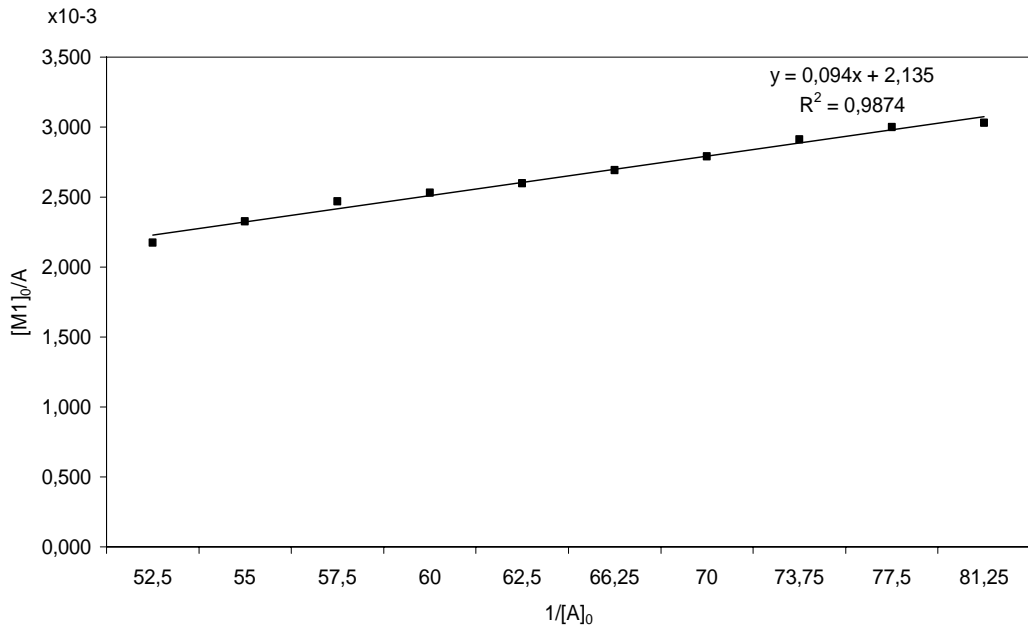
$$\frac{[D]_0}{A} = \frac{1}{K \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{\epsilon} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de $[D]_0$ donör molekölün içerdiği karbazol ünitesinin başlangıç molar derişimi, $[A]_0$ TCNE molekölün başlangıç molar derişimi, A komplekse ait $\lambda_{maks(YT)}$ 'de absorbands, ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) kompleksin molar absorptivitesi, K (M^{-1}) ise kompleks oluşum tepkimesinin denge sabitidir.

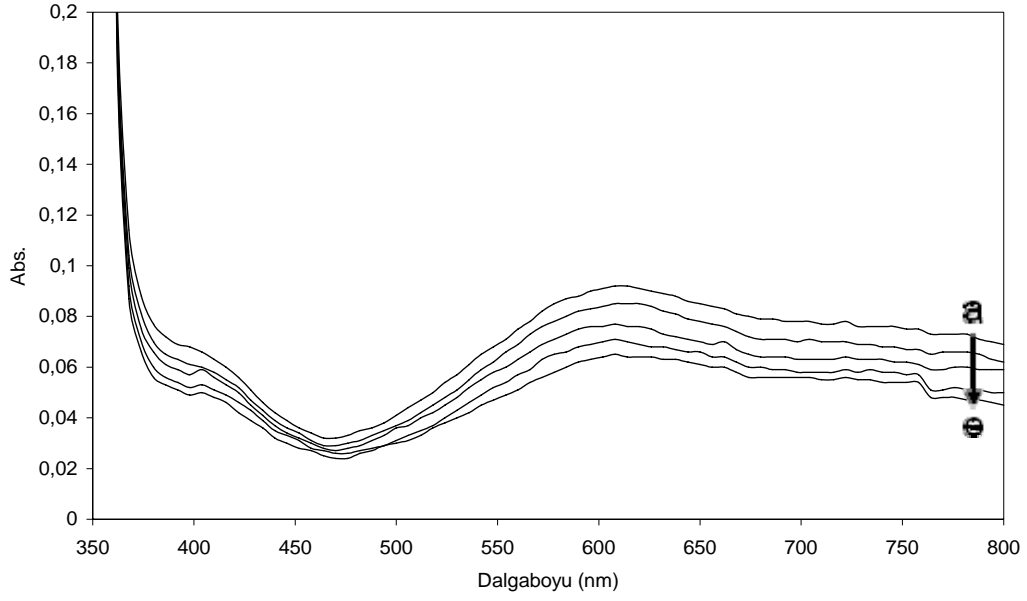
Denklem (2.1)' e göre $\frac{[D]_0}{A}$, ya karşı $\frac{1}{[A]_0}$, nın grafiği çizildiğinde eğim $\frac{1}{K\varepsilon}$, ı ve y-kseninin kesim noktası da $\frac{1}{\varepsilon}$, i verir. Donör ve akseptör moleküllerinin bireysel absorbands spektrumları Ek C' de, komplekslerin değişen TCNE derişindeki değişime göre $\lambda_{YT(maks)}$, 'daki absorbands değişimleri ve Benesi-Hildebrand grafikleri Şekil 2.6-2.13' de verilmiştir.



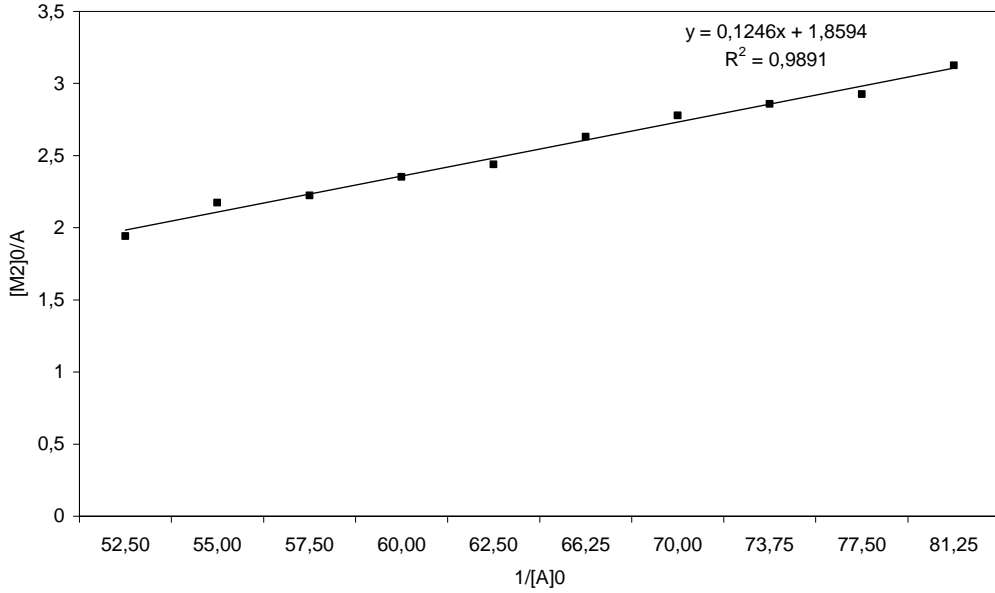
Şekil 2.6 9-Etilkarbazol-TCNE kompleksinin sabit 9-etilkarbazol (0,2 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18.2 mM, b) 16.7 mM, c) 15.1 mM, d) 13.6 mM, e) 12.3 mM



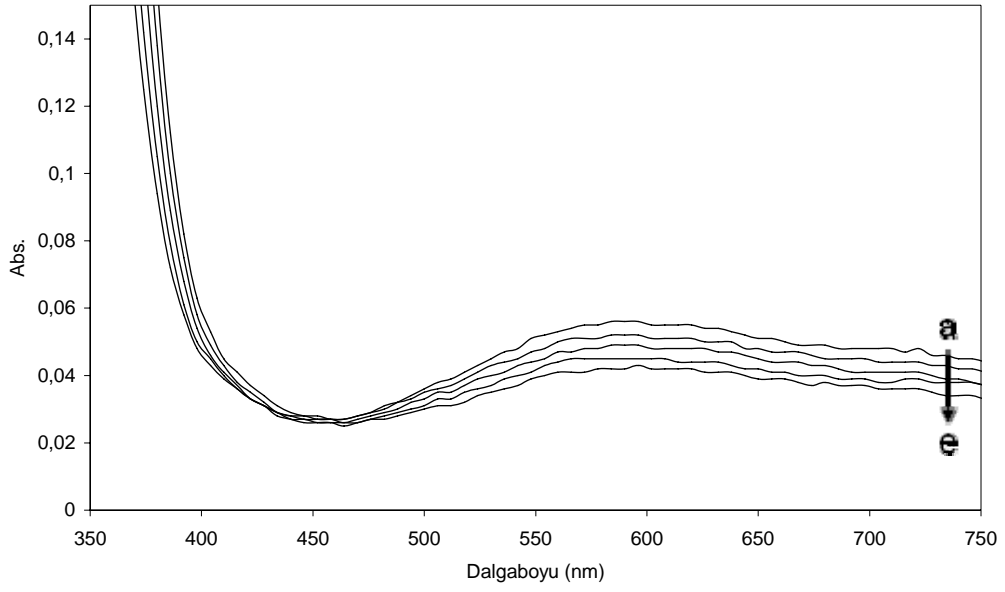
Şekil 2.7 9-Etilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği



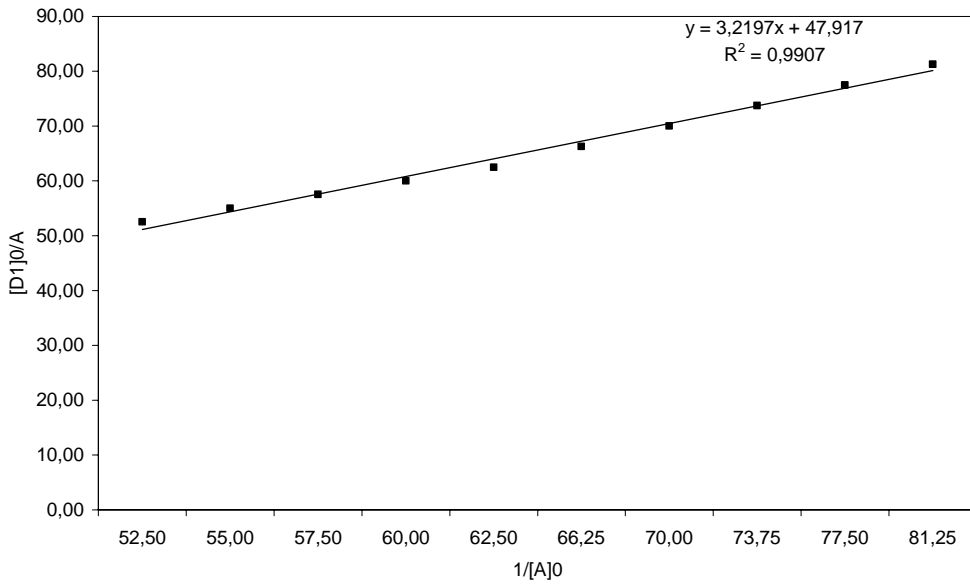
Şekil 2.8 9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin sabit 9-etil-3-metilkarbazol (0,2 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18.2 mM, b) 16.7 mM, c) 15.1 mM, d) 13.6 mM, e) 12.3 mM



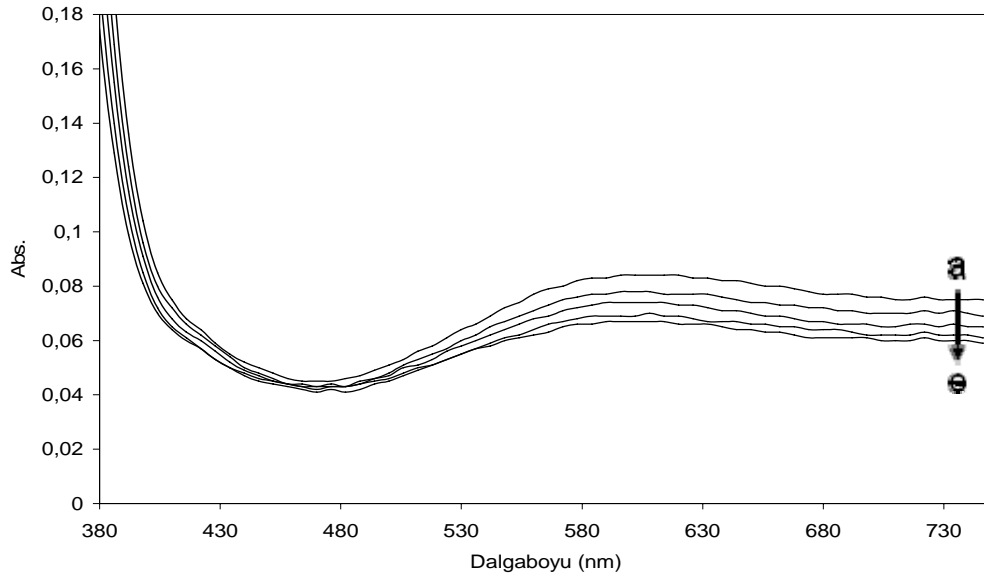
Şekil 2.9 9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği



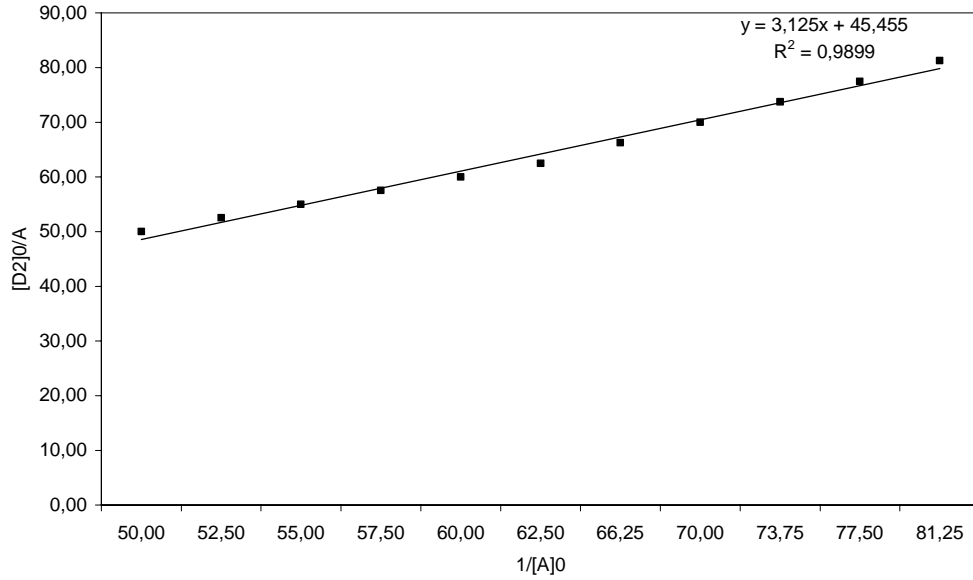
Şekil 2.10 1,3-Dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin sabit 1,3-dikarbazolilpropanın (0,1 mM), farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18.2 mM, b) 16.7 mM, c) 15.1 mM, d) 13.6 mM, e) 12.3 mM



Şekil 2.11 1,3-Dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği



Şekil 2.12 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın-TCNE kompleksinin sabit 1,3-di(3-metilkarbazol-9-il)propanın (0,1 mM) farklı TCNE derişimlerinde absorbans spektrumları; [TCNE] = a) 18.2 mM, b) 16.7 mM, c) 15.1 mM, d) 13.6 mM, e) 12.3 mM



Şekil 2.13 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği

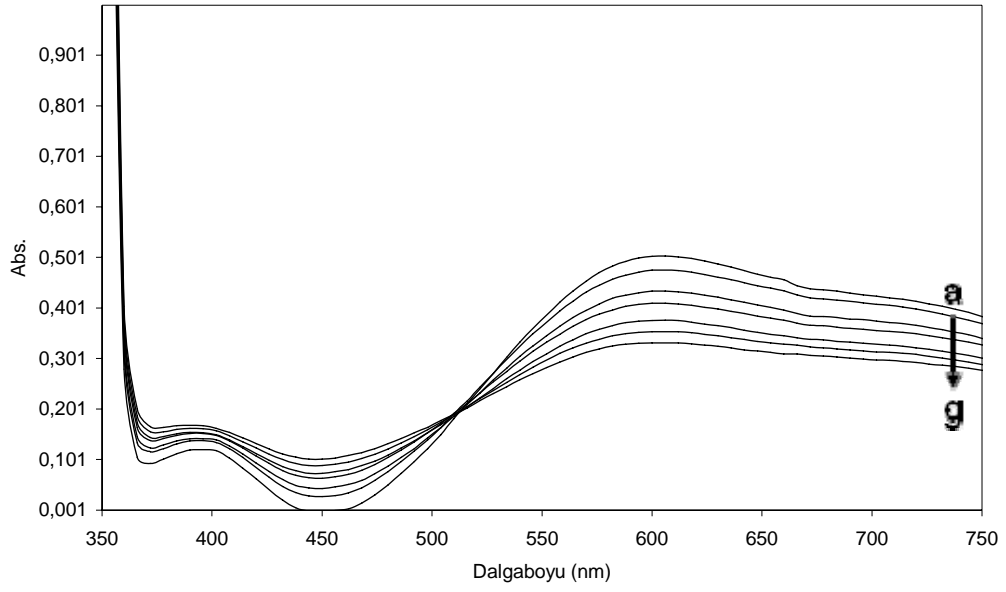
2.6 Yük-Transfer Kompleksleşmelerin Termodinamik Özelliklerinin Belirlenmesi

M1, M2, D1 ve D2 donör moleküllerin TCNE ile kompleksleşmelerinin termodinamik sabitleri (entalpi ve entropi değişimleri, ΔH , ΔS) van' t Hoff eşitliği kullanılarak Beer-Lambert yasası yardımıyla belirlendi. Kompleksler 5×10^{-3} M M1 ve M2 ile $2,5 \times 10^{-3}$ M D1 ve D2 çözeltileri ile 5×10^{-3} M'lık TCNE çözeltisini 10 mL'lik balon jöjelerde CHCl_3 içerisinde karıştırılarak hazırlandı. Tüm kompleksler 20 °C' de hazırlandı ve diğer sıcaklıklardaki çözücü genleşmesi ve büzüşmesine bağlı hacim değişimlerinin derişim üzerine etkisi dikkate alınarak absorbands düzeltmeleri yapıldı. Oluşturulan koyu mavi renkli kompleksler teflon tıpalı kuartz küvetlere alınarak bu komplekslerin UV-Vis absorbands spektrometresine iliştirilmiş olan peltier termoelektrik sıcaklık ünitesi yardımıyla 7 farklı sıcaklıkta (10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 °C) absorbands ölçümleri alındı. Bu sıcaklıklarda kaydedilen absorbands değerlerinden faydalanılarak denklem (2.2)' de verilen van' t Hoff denkleminden ΔH ve ΔS değerleri hesaplandı.

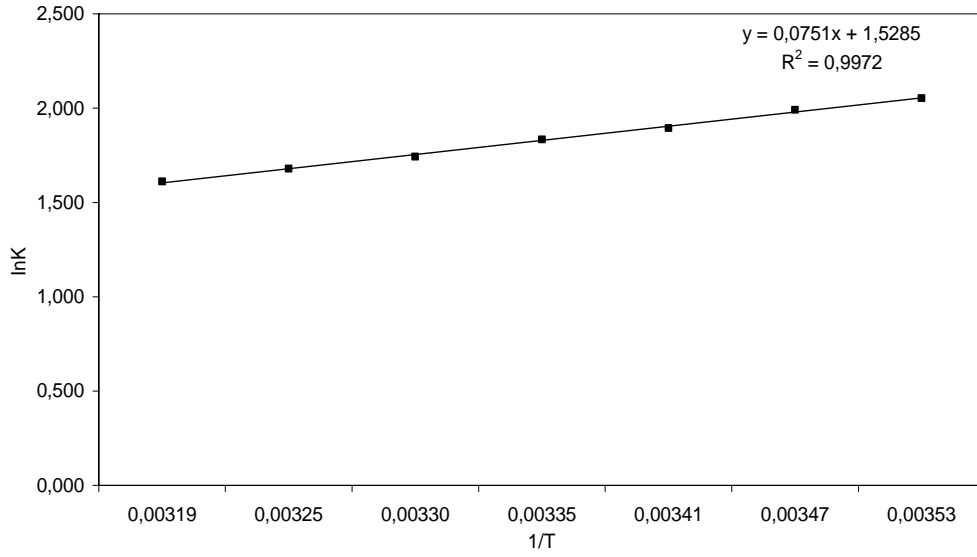
$$-\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} = \ln \frac{\frac{A}{\epsilon}}{([D]_0 - \frac{A}{\epsilon})([A]_0 - \frac{A}{\epsilon})} \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)' de ΔH (kcal/mol) kompleksleşmenin entalpi değişimi, ΔS kompleksleşmenin entropi değişimi, R gaz sabiti (1.986 cal/K mol), T (K) kompleksin denge sıcaklığı, $[D]_0$ donör molekülünün içerdiği karbazol ünitesinin başlangıç molar derişimi, $[A]_0$ TCNE molekülünün başlangıç molar derişimi, A komplekse ait $\lambda_{\text{maks(YT)}}$ ' de absorbands, ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) kompleksin molar absorptivitesidir. K (M^{-1}) ise kompleks oluşum tepkimesinin denge sabitidir.

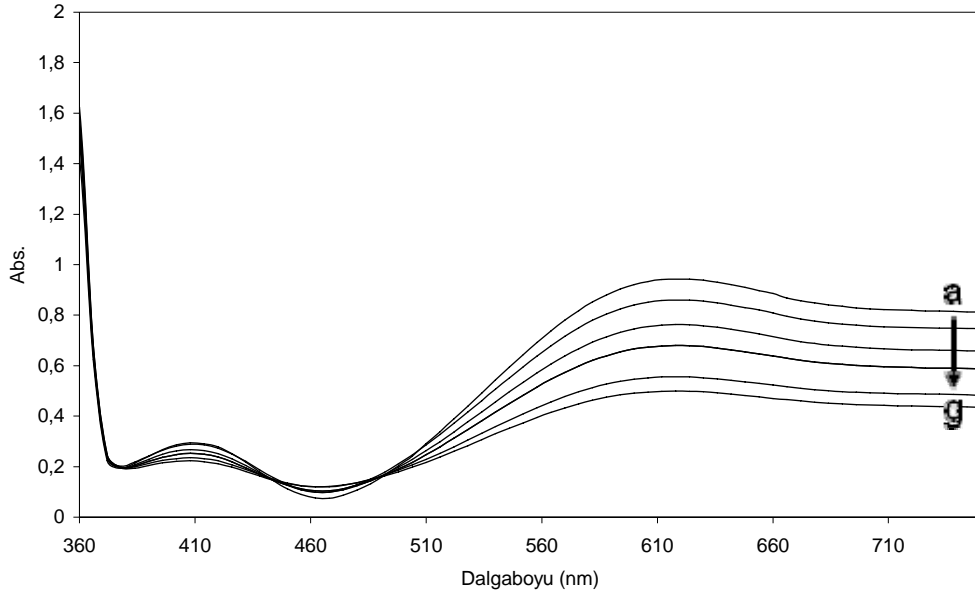
Denklem (2.2)' ye göre $\ln K'$ ya karşı $\frac{1}{T}$, nin grafiği çizildiğinde eğim $-\frac{\Delta H}{R}$,
yi y-ksenini, kesim noktası da $\frac{\Delta S}{R}$, yi verir. Komplekslerin farklı sıcaklıklardaki
absorbans spektrumları ve van' t Hoff grafikleri Şekil 2.14-2.21' de verilmiştir.



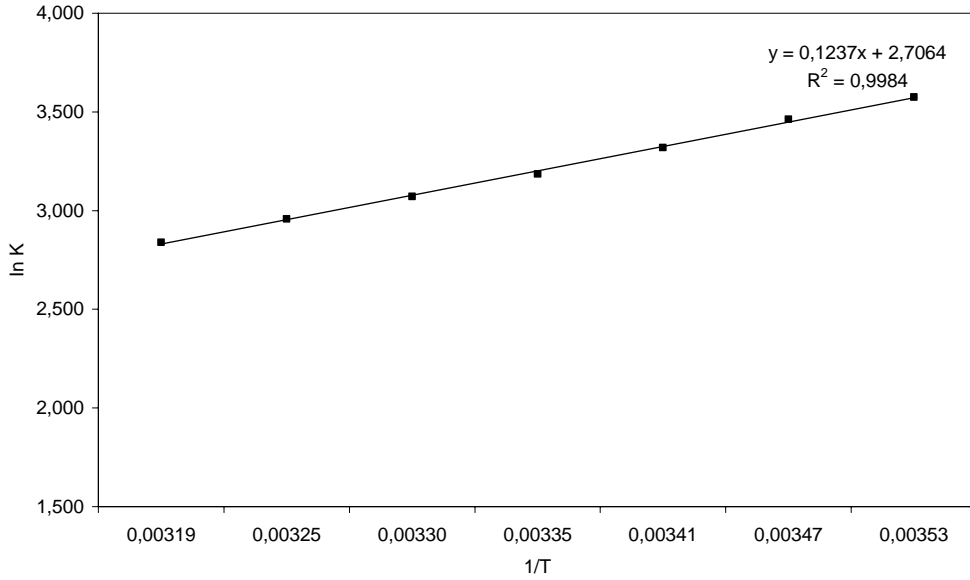
Şekil 2.14 9-Etilkarbazol-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorban s spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C



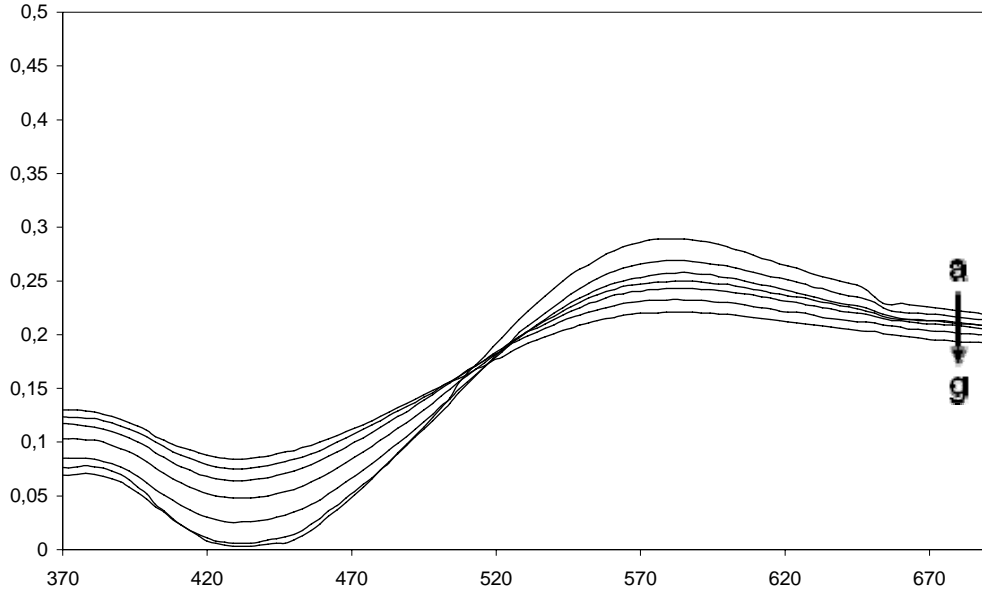
Şekil 2.15 9-Etilkarbazol-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği



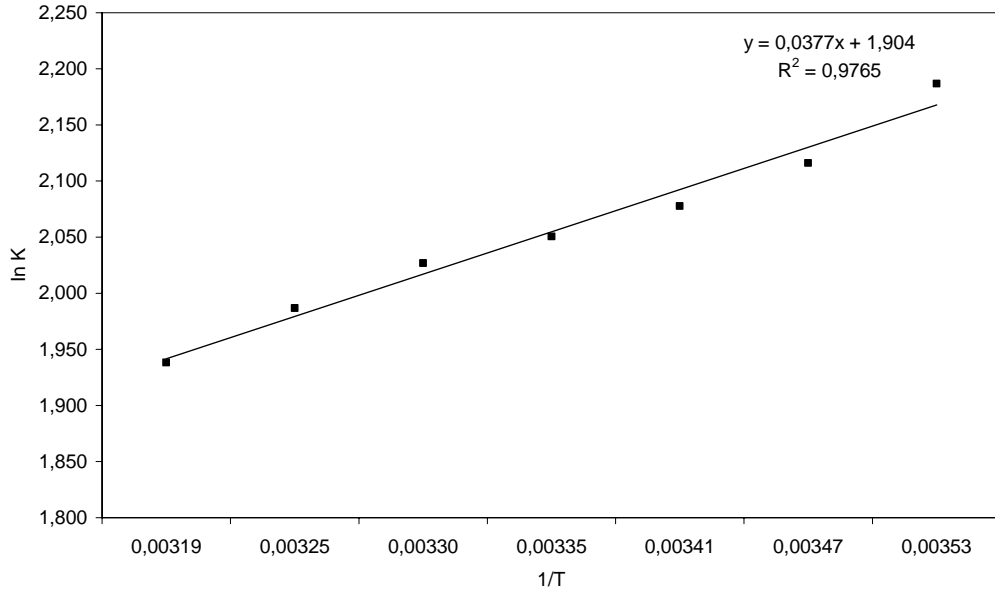
Şekil 2.16 9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorptans spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C



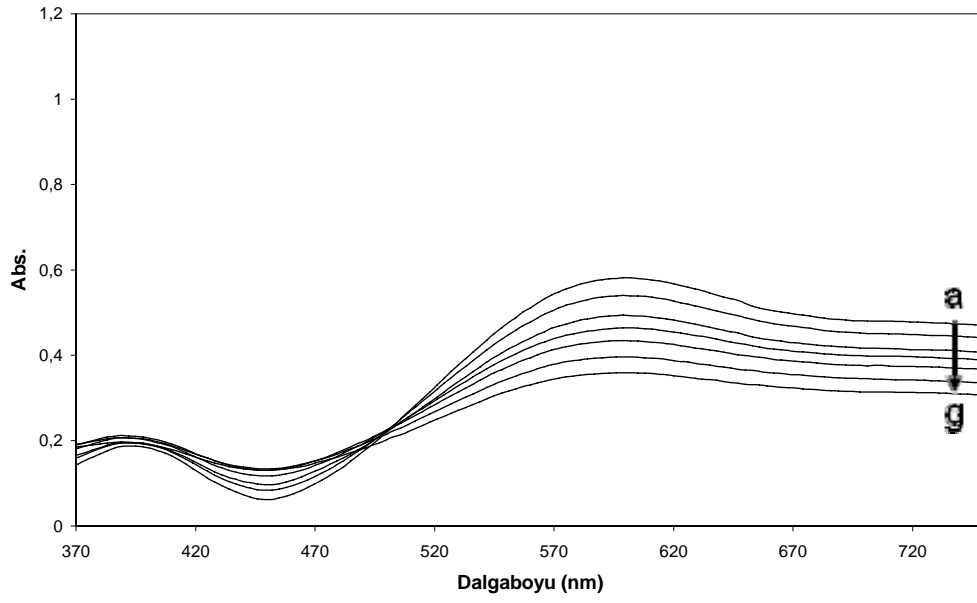
Şekil 2.17 9-Etil-3-metilkarbazol-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği



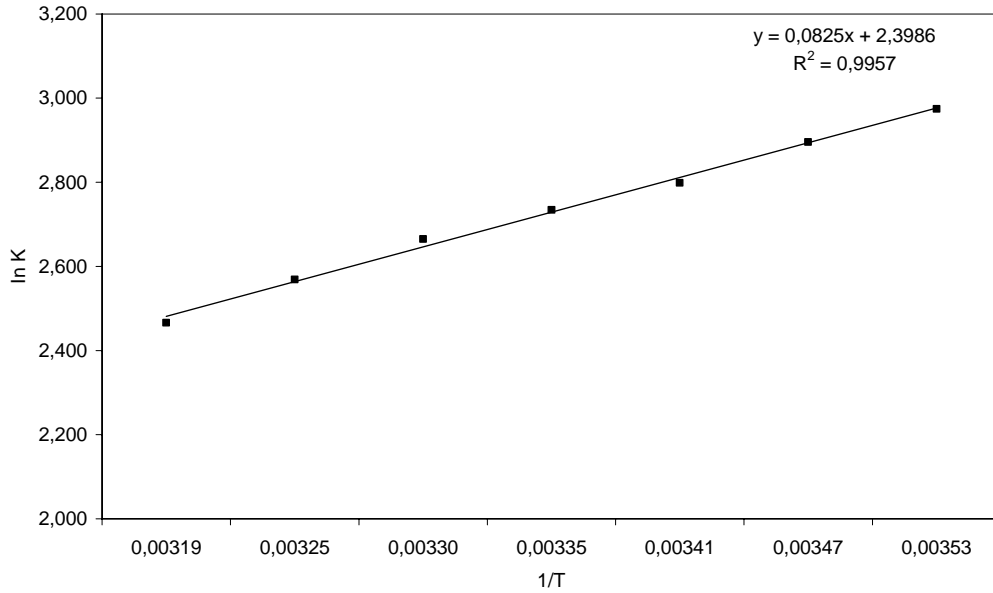
Şekil 2.18 1,3-Dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorbanans spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C



Şekil 2.19 1,3-Dikarbazolilpropanın-TCNE kompleksinin van' t Hoff grafiği



Şekil 2.20 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propan-TCNE kompleksinin farklı sıcaklıklarda absorbans spektrumları; a) 10 °C, b) 15 °C, c) 20 °C, d) 25 °C, e) 30 °C, f) 35 °C, g) 40 °C



Şekil 2.21 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propan van' t Hoff grafiği

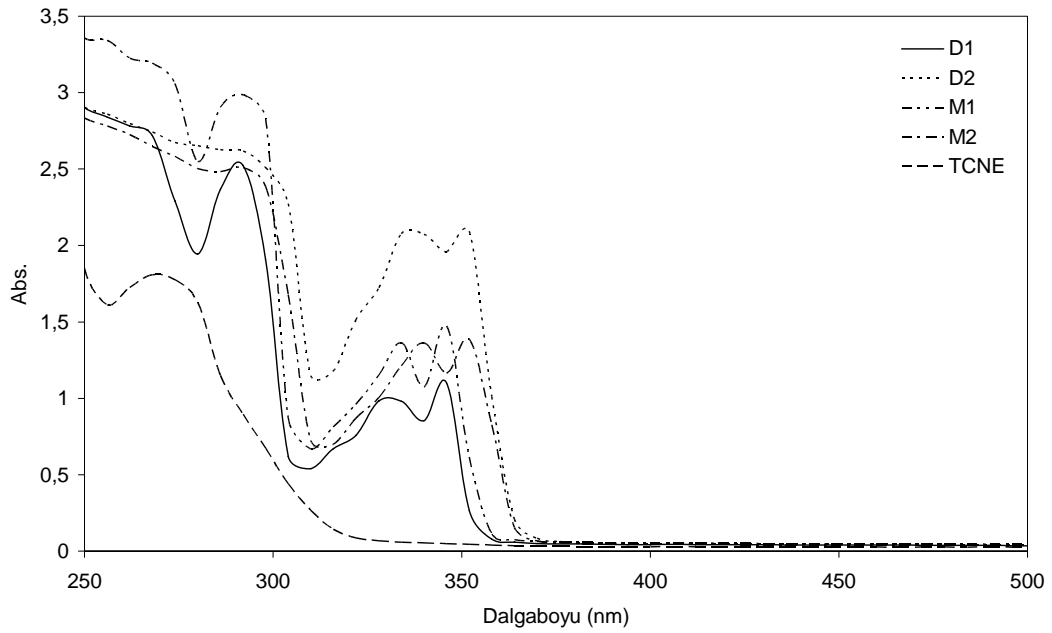
2.7 Karbazol-TCNE Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Çalışılan karbazol bileşikleri ile TCNE arasında oluşan moleküler kompleksler diklorometandan (CH_2Cl_2) yavaş buharlaştırma tekniğiyle çözücü uzaklaştırarak koyu mavi kristaller şeklinde elde edilmiştir. Kompleksleşmenin bir göstergesi olan bu kristallerden doğrudan FT-IR spektrumları alınmıştır. Komplekslerin FT-IR spektrumları ile onları oluşturan donör ve akseptör bileşiklerinin FT-IR spektrumları üst üste çakıştırılarak karşılaştırılmış, frekans ve şiddetlerindeki değişimler belirlenmiştir. Komplekslerin ve bileşenlerinin FT-IR spektrumları Ek B' de verilmiştir.

3. BULGULAR

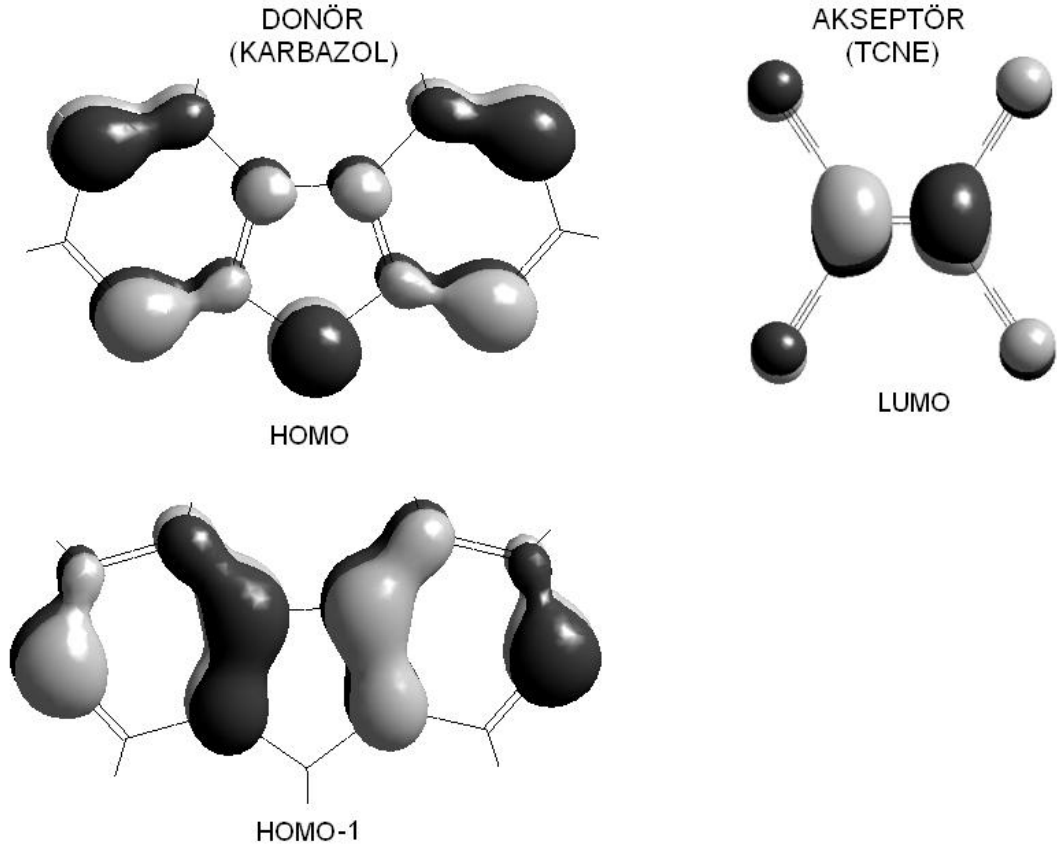
3.1 Yük-Transfer Komplekslerinin Absorbsiyon Spektrumları

Renksiz M1, M2 ve D1, D2 ile TCNE molekülleri CHCl_3 içerisinde karıştırıldıklarında kompleksleşmenin belirtisi olarak gözle ayırt edilebilir mavi renk oluşumu gözlemlenmiştir. Kompleksleşme UV-Vis spektrumlarından da açıkça ayırt edilebilmektedir. Zira donör ve akseptör moleküllerin bireysel UV-Vis absorpsiyon spektrumları (Şekil 3.1) ile karıştırıldıktan sonraki (kompleks oluştuğundan sonra) spektrumların arasında gösterdikleri λ_{maks} absorpsiyon pikleri arasında belirgin farklar ortaya çıkmıştır. Karbazol donör bileşiklerinin TCNE ile kompleksleşmesinin kanıtı olarak 600 nm civarında yeni absorpsiyon piki görülmektedir (Şekil 2.6-2.13).



Şekil 3.1 M1, M2, D1, D2 ve TCNE moleküllerinin bireysel absorpsiyon spektrumları (10^{-4} M CHCl_3 içinde)

Kompleksin daha yüksek dalga boyunda absorbands göstermesi, donör molekülünün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki $\pi-\pi^*$ geçişi yerine donör ile akseptör moleküller arasındaki “orbital karışması” olgusundan dolayı donörün HOMO’ sundan akseptörün LUMO’ suna bir elektron uyarılmasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde donörden akseptöre bir elektron (negatif yük) transfer edilmiş olur. AM1 (Austin Model 1) metodu ile hesaplanan karbazol molekülünün iki en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO ve HOMO-1) ve TCNE molekülünün en düşük enerjili boş moleküler orbitali Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2 Karbazol ve TCNE moleküllerini hesaplanan (AM1) moleküler orbitallerinden bazıları

3.2 Karbazol-TCNE Yük-Transfer Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

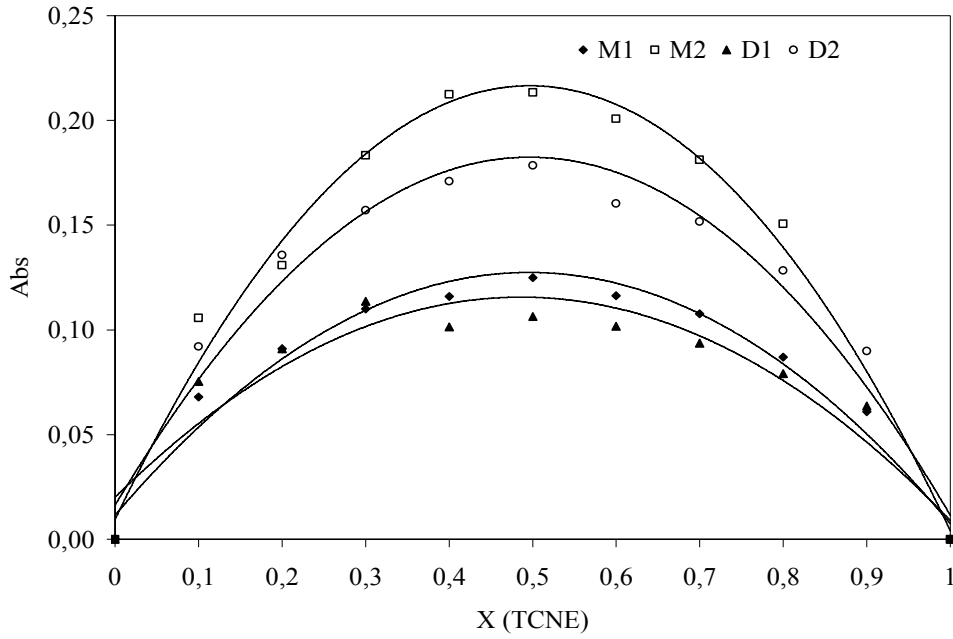
Donör ve akseptör moleküllerinin FT-IR spektrumları ile bunların oluşturdukları kompleksin FT-IR spektrumları üst-üste getirildiklerinde donör ve akseptör moleküllerine ait bazı titreşim frekanslarında kayma ve bazı frekansların şiddetinde de değişimler meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum komplekste meydana gelen yük transferine bağlanmıştır [62]. Bu değişimler Çizelge 3.1’ de FT-IR spektrumları da Ek B’ de verilmiştir. Çizelge 3.1 incelendiğinde donör ve akseptörlere ait karakteristik titreşim frekanslarında düşük dereceli bir değişimin olduğu görülmektedir. Bu fazla kuvvetli olmayan π - π etkileşimleri için kabul edilen bir durumdur. Başka türdeki kompleksleşmeler için (örneğin H-donör akseptör kompleksleşmeleri) 20 cm^{-1} e varan kaymaların gözlemlendiği bilinmektedir [63].

Çizelge 3.1 Karbazol-TCNE kompleksleri ile donör ve akseptör moleküllerinin karakteristik titreşim frekans değerleri

Bileşik	-C \equiv N (gerilme, cm^{-1})	C=C (aromatik, gerilme, cm^{-1})	C-H (aromatik, gerilme, cm^{-1})	C-N (aromatik, gerilme, cm^{-1})
TCNE	2262			
M1		1595	3049	1325
M1-TCNE	2250	1593	3052	1329
M2		1600	3049	1333
M2-TCNE	2262	1600	3052	1333
D1		1595	3056	1326
D1-TCNE	2255	1594	3052	1327
D2		1601	3048	1334
D2-TCNE	2249	1599	3050	1336

3.3 Kompleksleşmenin Stokiyometrisi

Çalışılan karbazol bileşiklerinin TCNE ile yaptıkları komplekslerin moleküler oranları Job (sürekli varyasyon) yöntemiyle hesaplanmıştır. Job grafiğinin (Şekil 3.3) simetrikliğinden tüm bileşiklerde karbazol-TCNE molekül oranlarının 1:1 olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre dimerlerde iki karbazol grubunu ayıran üç karbonlu propilen zincirinin karbazol grupları arasında molekül içi etkileşimi engelleyecek kadar yeterli uzunlukta olduğunu ve her bir karbazol grubunun birer monomer gibi davrandığı görülmektedir. Kompleksleşmenin 1:1 stokiyometrisi Benesi-Hildebrand grafiklerinin doğrusallığı ile de desteklenmektedir.



Şekil 3.3 Karbazol-TCNE komplekslerinin Job toplu grafiği

3.4 Kompleksleşme Sabitleri

EDA komplekslerinin kompleksleşme sabitleri (K) Benesi-Hildebrand tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Karbazol gibi aromatik π -sistemlerinde π - π^* geçişlerine dayalı absorbands çalışılan tüm donör bileşiklerinde aynı olduğundan bunların ilgili yük-transfer absorbandsına ilişkin molar absorptiviteilerinin (ϵ) aynı olması gerektiği düşünülmüş ve ortalama değer $2770 \pm 796 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kabul edilmiştir. Komplekslerin K değerleri Çizelge 3.2’ de komplekslerin B-H grafikleri de Şekil 3.4’ te verilmiştir. Komplekslerin denge sabitlerinden D2 molekülünün TCNE ile D1’ e göre daha iyi kompleksleştiği sonucuna varılmıştır. Bu durumun karbazol halkasına bağlı $-\text{CH}_3$ süstitüentinin sistemin π -elektron yoğunluğunu artırıcı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak M1 ve M2’ nin denge sabitlerinin birbirine yakın olması M2’ deki metil süstitüentinin bu etkiyi göstermediği sonucunu doğurur ve burada kompleksleşmeyi engelleyici molekül geometrisine bağlı başka nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 3.2 Karbazol-TCNE komplekslerinin denge ve termodinamik sabitleri

Donör	λ^a	λ_{YT}^b	$K_{\epsilon_{\text{YT}}}^c$ ($\text{M}^{-2} \text{ cm}^{-1}$)	K^d (M^{-1})	ΔH (kcal/mol)	ΔS (kcal/mol K)
M1	347	604	29016 ± 3028	10.48	-2.65 ± 0.06	-5.25 ± 0.20
M2	353	618	28925 ± 1530	10.44	-4.36 ± 0.06	-8.28 ± 0.20
D1	345	584	20259 ± 2061	7.31	-1.33 ± 0.09	-0.38 ± 0.29
D2	351	600	40388 ± 3396	14.58	-2.90 ± 0.11	-4.33 ± 0.36

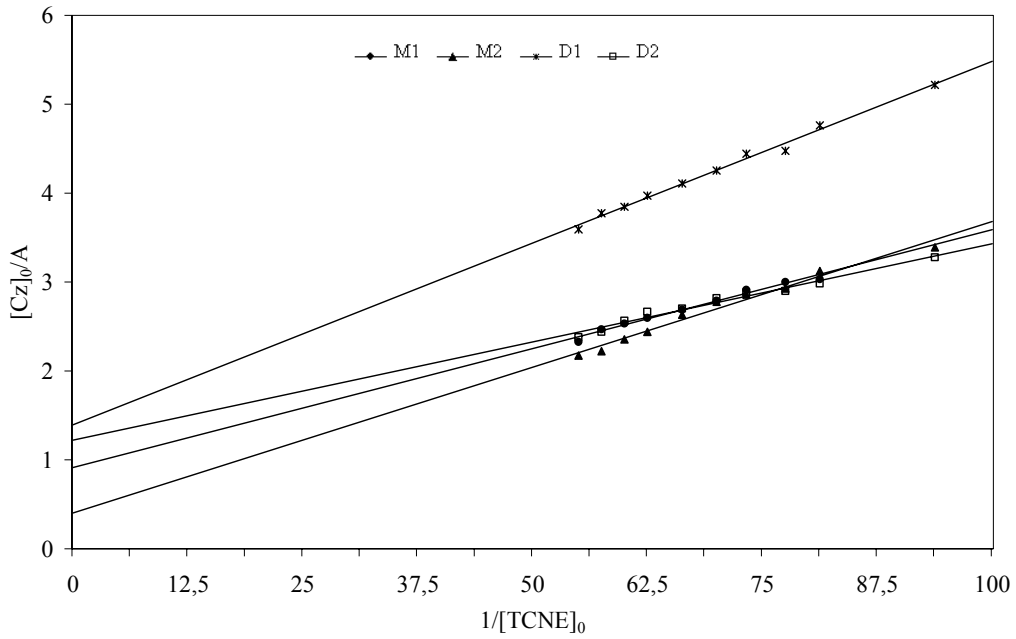
a) Donörün en düşük enerjili absorbands λ_{maks} .

b) Kompleksin en düşük enerjili absorbands λ_{maks} .

c) TCNE’ nin aşırısı kullanılmıştır.

d) $\epsilon_{\text{ort}} = 2770 \pm 796 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

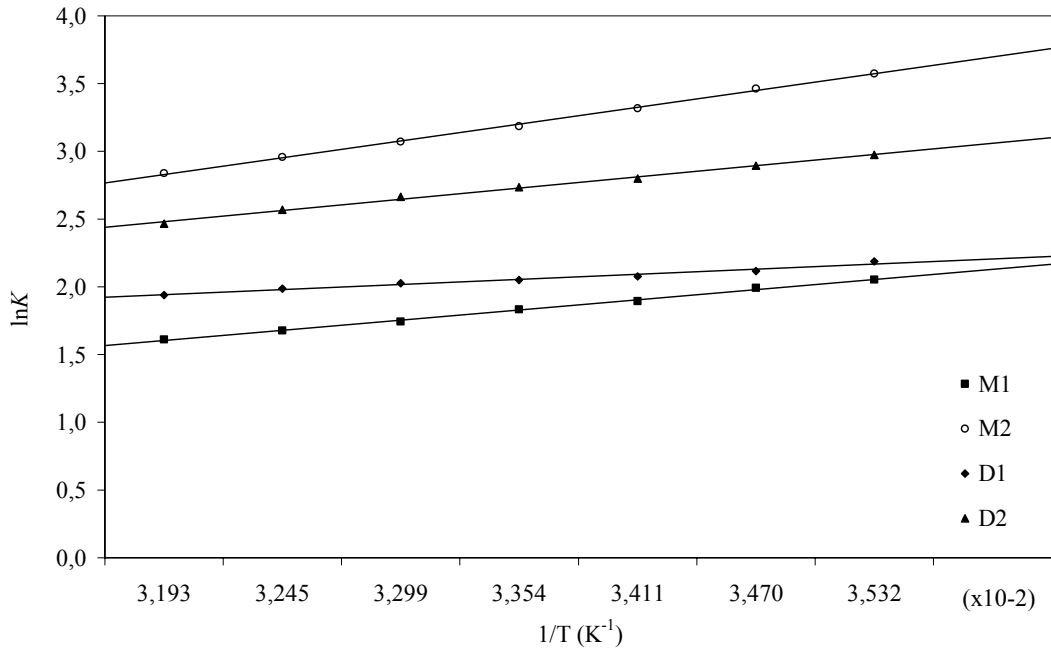
Yapılan bu çalışmalar literatürdeki [64] değerlerle karşılaştırıldığında K denge sabiti değerleri; M1 için $4.80 (M^{-1})$, D1 için $6.40 (M^{-1})$ olarak belirlenmiştir. ΔH değerleri M1 için $-3.01 (kcal/mol)$, D1 için $-2.95 (kcal/mol)$ ve ΔS değerleri de M1 için $-6.85 (kcal/mol K)$, D1 için $-6.10 (kcal/mol K)$ olarak belirlenmiştir. Diğer bir çalışmada K denge sabiti M1 için $5.74 (M^{-1})$, M2 için $9.91 (M^{-1})$ olarak belirlenmiştir [59]. ΔH değerlerine bakıldığında M1 için $-3.12 (kcal/mol)$, M2 için $-3.27 (kcal/mol)$ ve ΔS değerleri de M1 için $-7.08 (kcal/mol K)$, M2 için $-6.76 (kcal/mol K)$ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen değerler bu değerlerden küçük farklılık göstermektedir. Bu farklılıkların diğer çalışmalarda elde edilen değerlerin farklı çözücüler kullanılarak elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.4 Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin B-H grafiği

3.5 Termodinamik Sabitler

Kompleksleşme sabitlerinde sıcaklığa bağlı değişimlerden yararlanılarak kompleksleşme entalpi ve entropi değişimleri van' t Hoff grafiklerinden hesaplanmıştır. Şekil 3.5' teki pozitif eğimden ve Tablo 3.2' den ΔH değerlerinin negatif (-133 ile -436 arasında) işaretli olduğu, dolayısıyla kompleksleşmenin düşük derecede ekzotermik olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Monomerlerden M2' nin M1' e göre ve dimerlerden D2' nin de D1' e göre entalpi değişiminin daha negatif olması elektron donör $-\text{CH}_3$ gruplarının varlığına dayandırılmıştır. Negatif ΔH değerleri kompleksleşmeyi desteklerken " $\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ " eşitliğine göre negatif ΔS değerleri sıcaklık artışıyla kompleksleşme dengesini tepkimeye girenler lehine değiştirir. Tablo 3.2' deki ΔS değerlerinden karbazol halkasına katılan $-\text{CH}_3$ süstitüentlerinin sıcaklık artışıyla birlikte titreşim hareketlerindeki artışa bağlı olarak sistemin düzensizliğini artırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.5 KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TCNE İLE OLUŞTURDUĞU KOMPLEKSLERİN VAN' T HOFF GRAFİĞİ

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Donör ve akseptörler birbiriyle karıştırılarak gözle ayırt edilebilir mavi-mor renkli kompleksler oluşturdukları gözlemlenmiştir. Oluşan bu komplekslerin, UV-Vis spektrumları donör ve akseptör moleküllerinin bireysel absorbans spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Komplekse ait 600 nm civarında düşük enerjili bir absorbans piki belirlenmiştir. Kompleksleşmenin denge sabitlerinin hesaplanmasında molar absorptivitesi yeterince yüksek olan bu pikler kullanılmıştır. Kompleksleşme aynı zamanda FT-IR spektrumuyla da kanıtlandı. Moleküllerin bireysel ve kompleks oluşturduktan sonra alınan FT-IR spektrumları çeşitli dalga boylarında kaymalar olduğunu göstermiştir. Bu kaymaların sebebi olarak kompleksleşmeye bağlı moleküllerin elektronik yapılarındaki değişmelerin olduğu sonucuna varılmıştır.

Oluşan komplekslerin hangi moleküler oranlarda oluştuğunu anlamak için kullanılan Job metodu sayesinde, çalışılan tüm kompleksleşmelerin çalışılan derişimlerde 1:1 donör:akseptör ünitesi şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen diğer bir sonuç oluşan komplekslerin K denge sabitindeki farklılıklardır. M1 ve M2 moleküllerinin K denge sabitleri neredeyse birbirine yakınken, D1 ve D2 moleküllerinin K denge sabitleri bir o kadar birbirinden uzak değerler almıştır. M1 ve M2' nin denge sabitinin bu denli yakın olmasının M2' ye bağlı metil grubunun burada K denge sabitini artıran bir etki göstermediği sonucuna varılmıştır. D1 ve D2' de ise bu durum tam tersi olup D2' deki metil grubu burada denge sabitinin değerini yükseltmiştir. Bu artışın sebebi D2' deki metil grubunun üzerindeki elektron yoğunluğunun indüktif olarak π -sistemine katkıda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylece D2 molekülünün iyonlaşma potansiyelinin azaldığı ve donör özelliğinin olumlu yönde değiştiği sonucuna varılmıştır.

Kompleks oluşumunun entalpi ve entropi değerlerine bakıldığında; entalpi değerleri oluşan bütün kompleksler için negatif değerdedir. Buradan ortaya çıkan sonuç; kompleksleşme oluşurken sistem dışarı ısı vermiştir ve dolayısıyla ekzotermik bir tepkime gerçekleşmiştir. Bu oluşan tepkime kompleksler için beklenen bir sonuçtur, çünkü donör üzerindeki elektron yoğunluğu akseptör tarafından dengelenerek daha kararlı bir yapı oluşmuştur. M2 molekülünün M1 molekülünden ve D2 molekülünün D1 molekülünden daha negatif olmasının sebebi M2 ve D2' deki metil grubundan kaynaklanmasıdır. M2 ve D2 molekülleri TCNE ile daha kuvvetli bir etkileşim göstermektedir. Entropi değerlerine bakıldığında M2 ve D2' nin M1 ve M2' den daha negatif olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yine metil sübstitüentine dayandırılmaktadır. Fakat ΔG° değeri üzerine entalpi değişimi olumlu etki ederken metil grubu ise olumsuz etkilemiştir. Çünkü metil grubunun düzgündörtüzlü geometrisi ve rotasyonel hareketi sistemin entropisini artırmıştır. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ denkleminde de görüleceği gibi T değeri arttırıldığında sistemin enerjisi pozitif yöne olacaktır. Başka bir deyişle düşük sıcaklıklar kompleksleşmeyi desteklerken sıcaklık artışı kompleks oluşumunu engeller bir etkidir. Moleküllerin bireysel olarak düzensizliği karşılaştırılacak olursa M2 ve D2 molekülleri M1 ve D1' e göre kompleks oluşturduklarında daha düzensiz yapılar oluşturmaktadırlar.

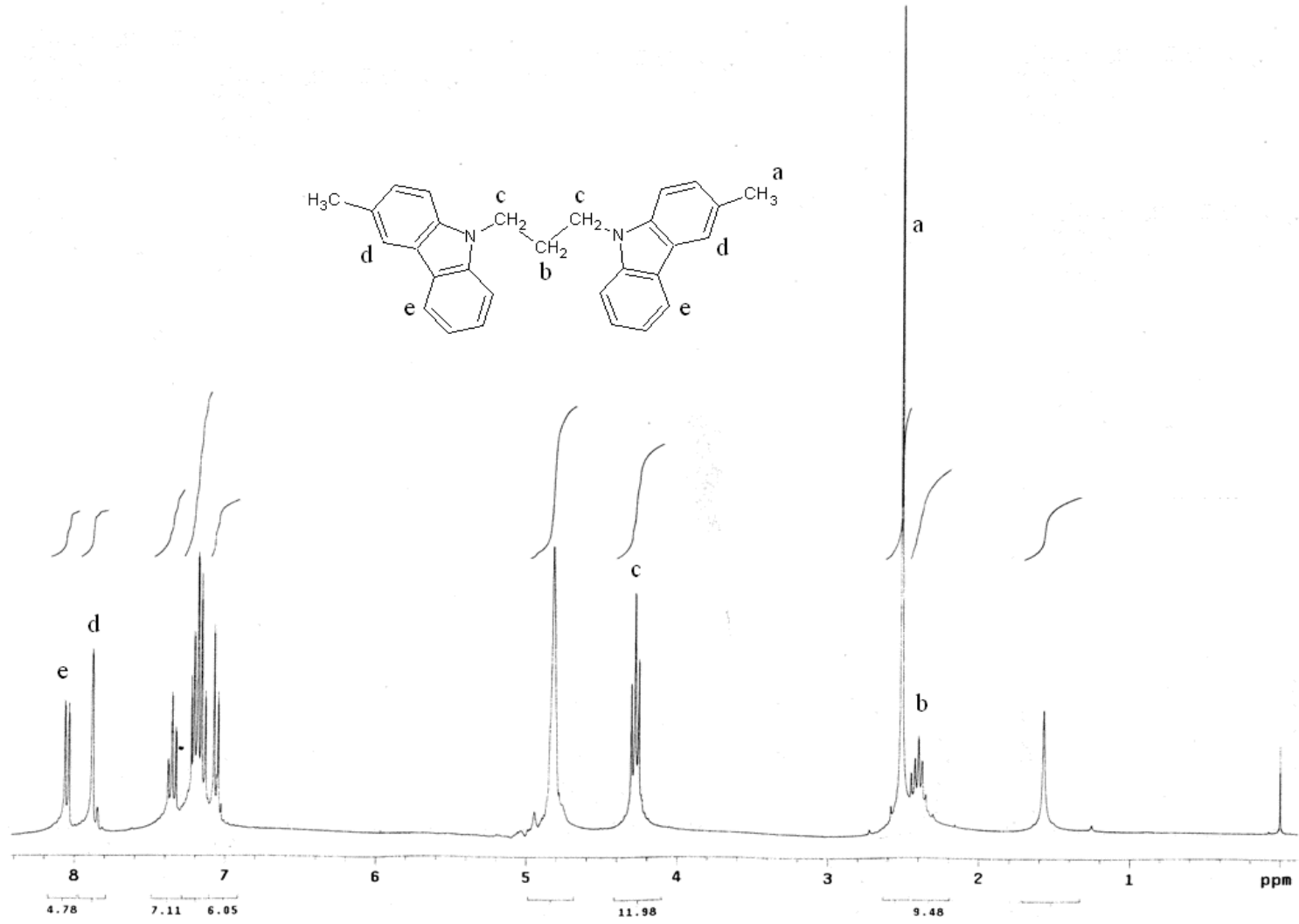
Sonuç olarak karbazol ile akseptörler arasında yük-transfer komplekslerinin oluşturulmasında, karbazol halkalarının alkil sübstitüentler ile donatılmasının kompleksleşmenin ısısı üzerine kompleksleşmeyi destekler nitelikte etki ederken entropi üzerine de tam tersi etki etmektedir. Bu olumsuz etkinin metil yerine daha iri alkil gruplarının bağlanmasıyla daha da artacağı düşünülmektedir. Ayrıca alkil sübstitüentlerin kompleksleşmenin sıcaklığa bağlılığını da arttırdığı sonucuna varılmıştır. Düşük sıcaklıklarda kompleks oluşumu desteklenirken yüksek sıcaklıklarda denge tepkenler lehine değişmektedir.

Çalışmanın karbazol halkasına farklı alkil sübstitüentler bağlanarak ve farklı elektron akseptörler ile farklı çözücüler kullanılarak genişletilmesi bu düşüncelerin test edilmesi açısından gereklidir.

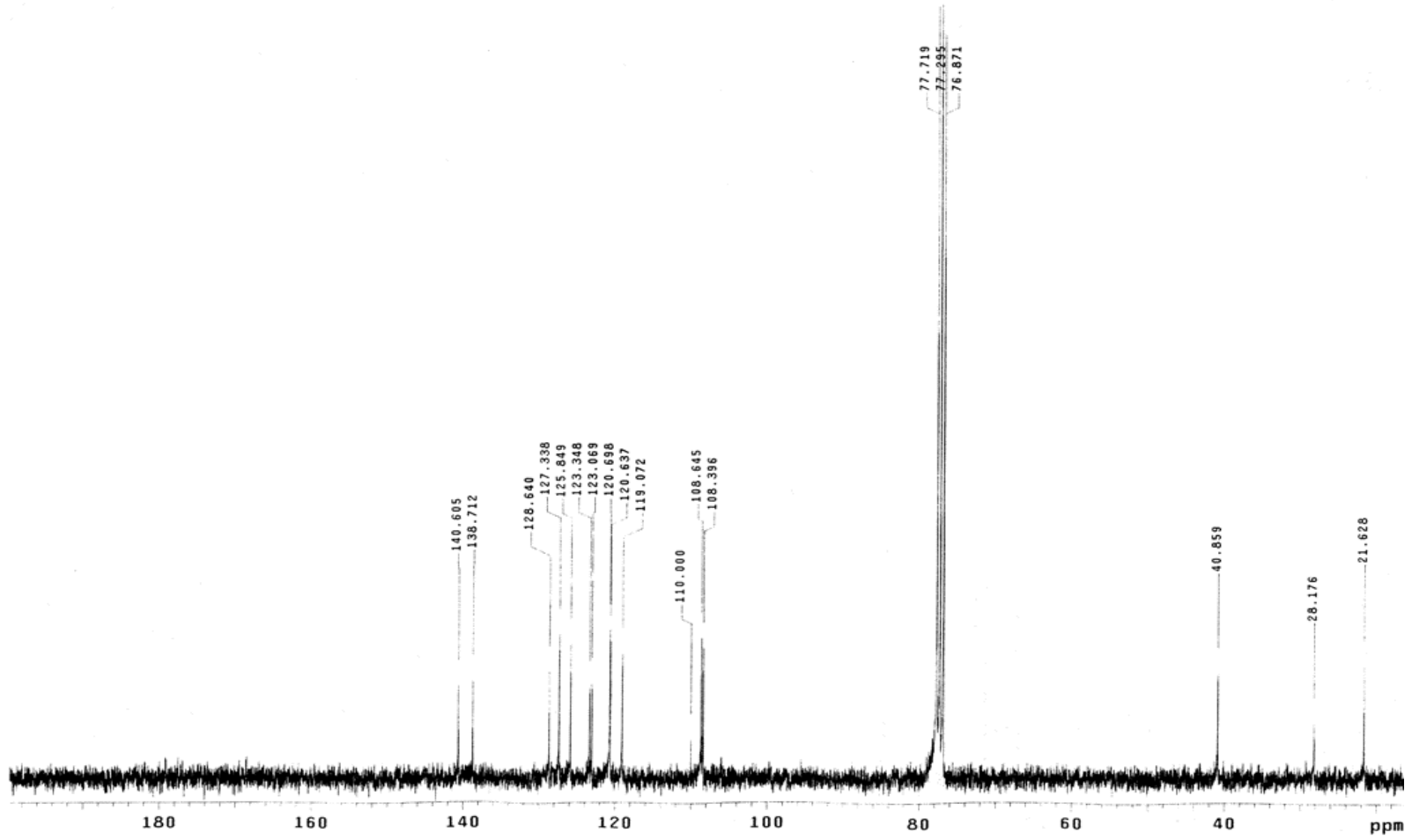
EKLER

EK A

^1H ve ^{13}C -NMR SPEKTRUMLARI



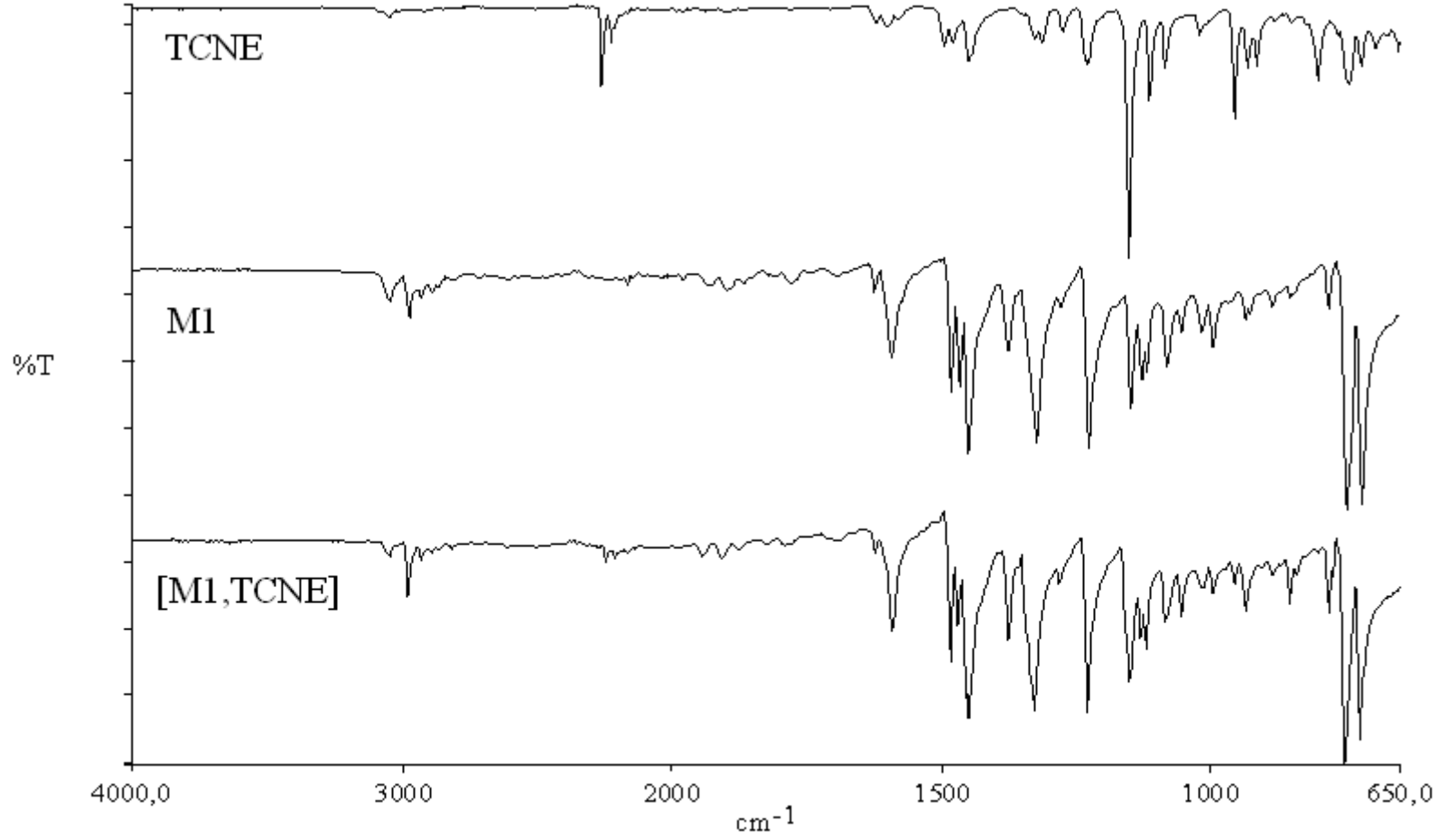
Şekil A.1 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın ¹H-NMR spektrumu



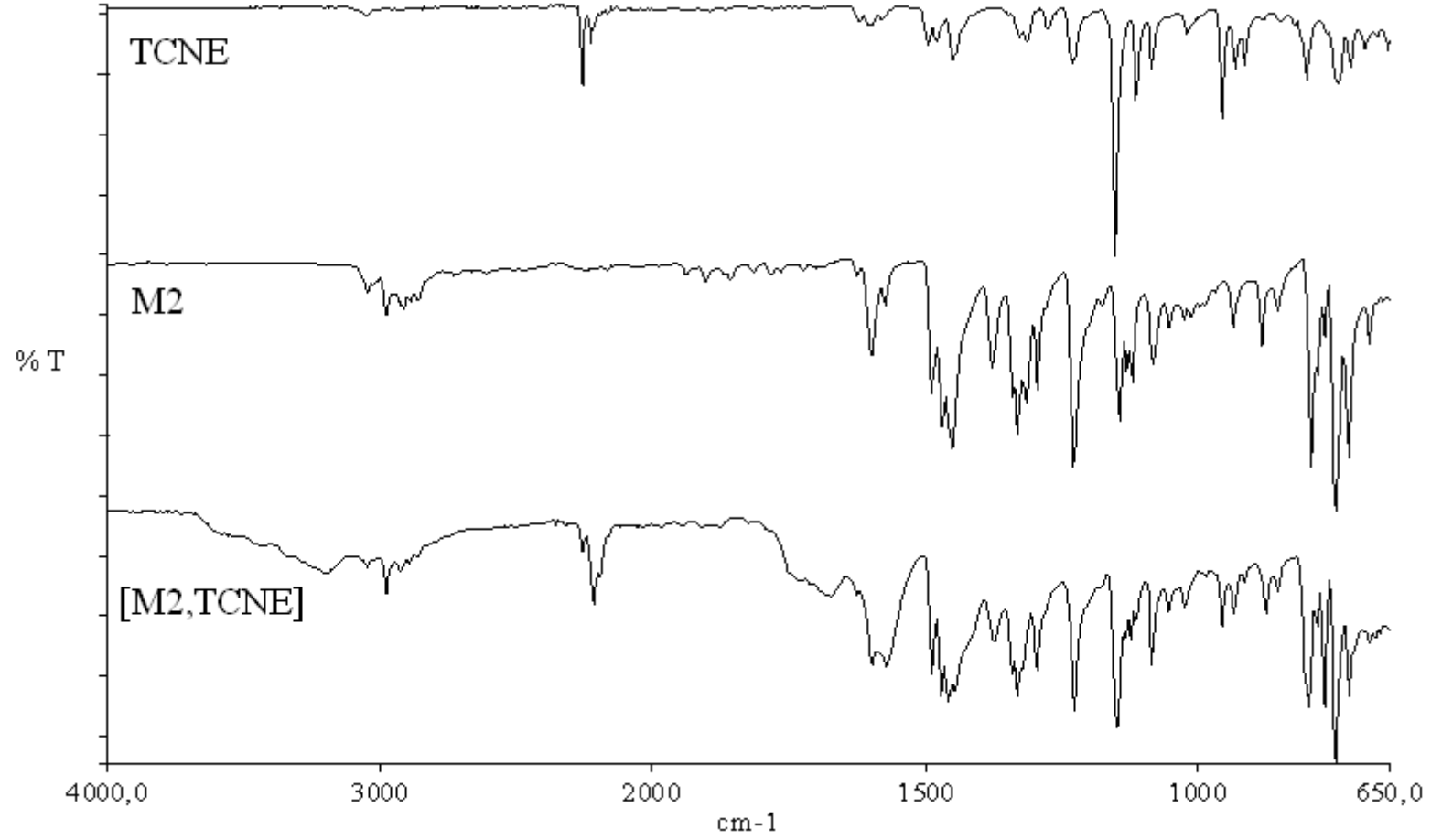
Şekil A.2 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanin ^{13}C -NMR spektrumu

EK B

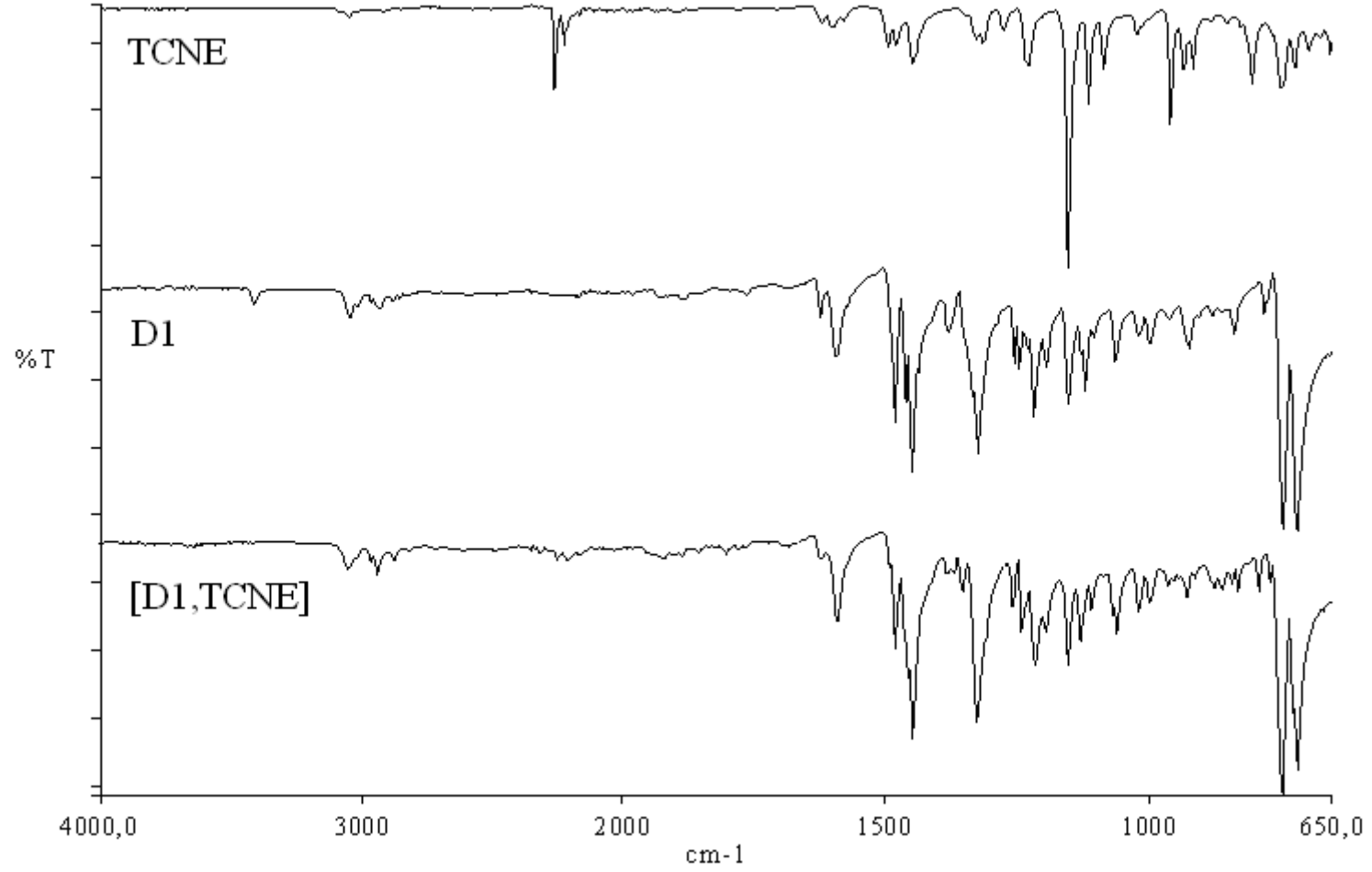
M1, M2, D1 ve D2' NİN BİREYSEL VE ELEKTRON AKSEPTÖR OLAN TCNE İLE
KOMPLEKSLEŞMELERİNİN FT-IR SPEKTRUMLARI



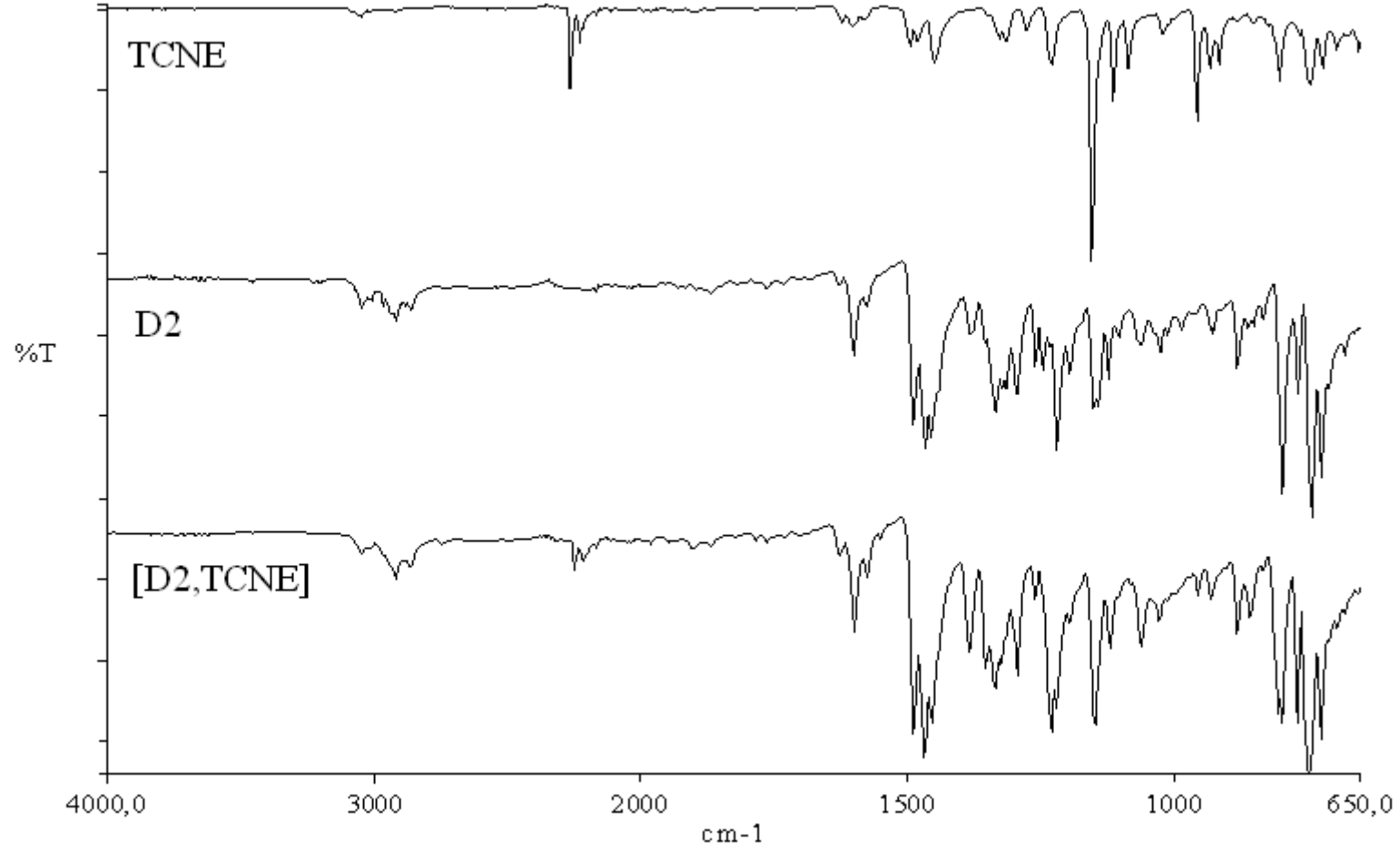
Şekil B.1 M1 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbands grafiği



Şekil B.2 M2 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbans grafiği



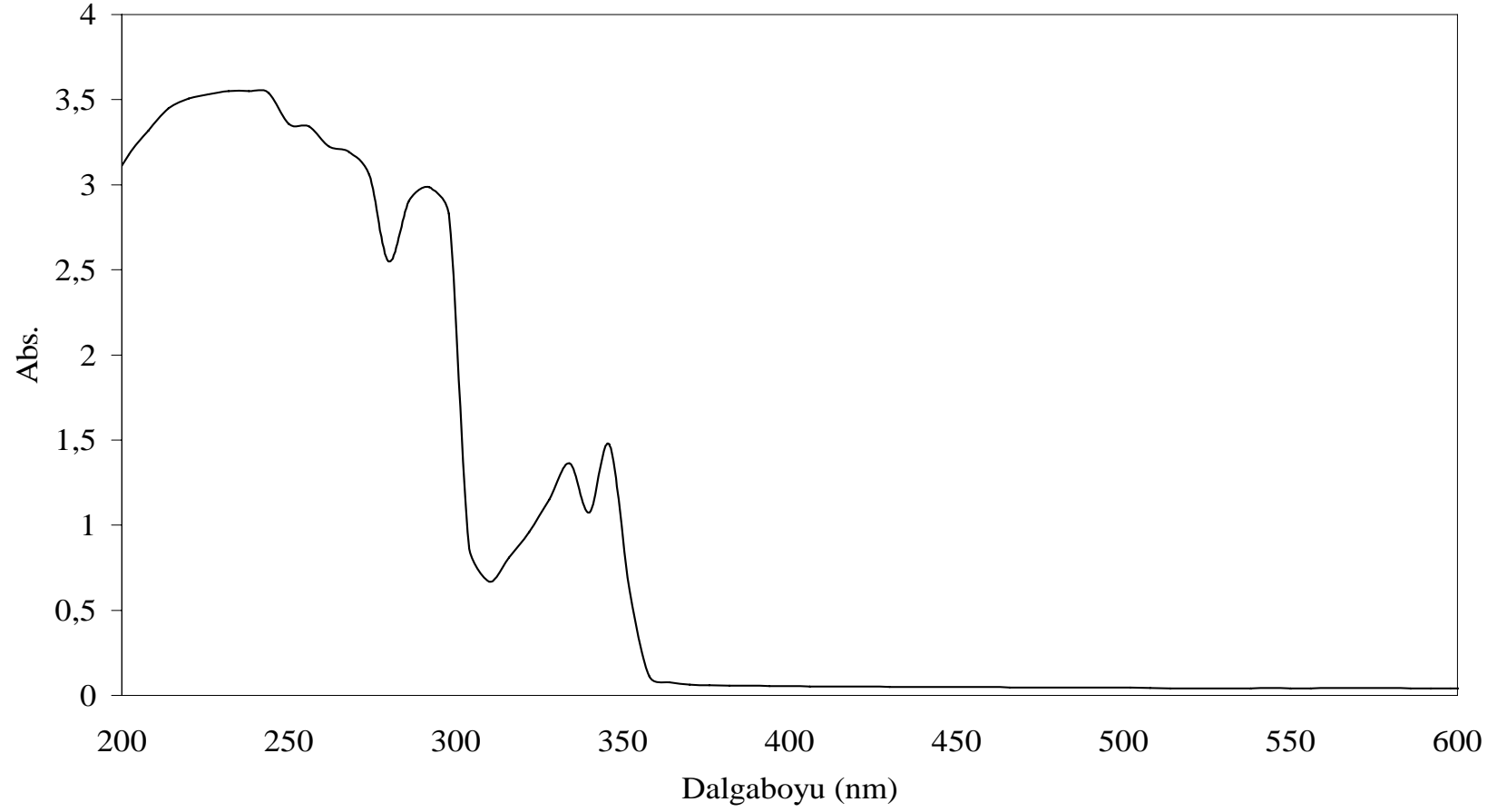
Şekil B.3 D1 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbans grafiği



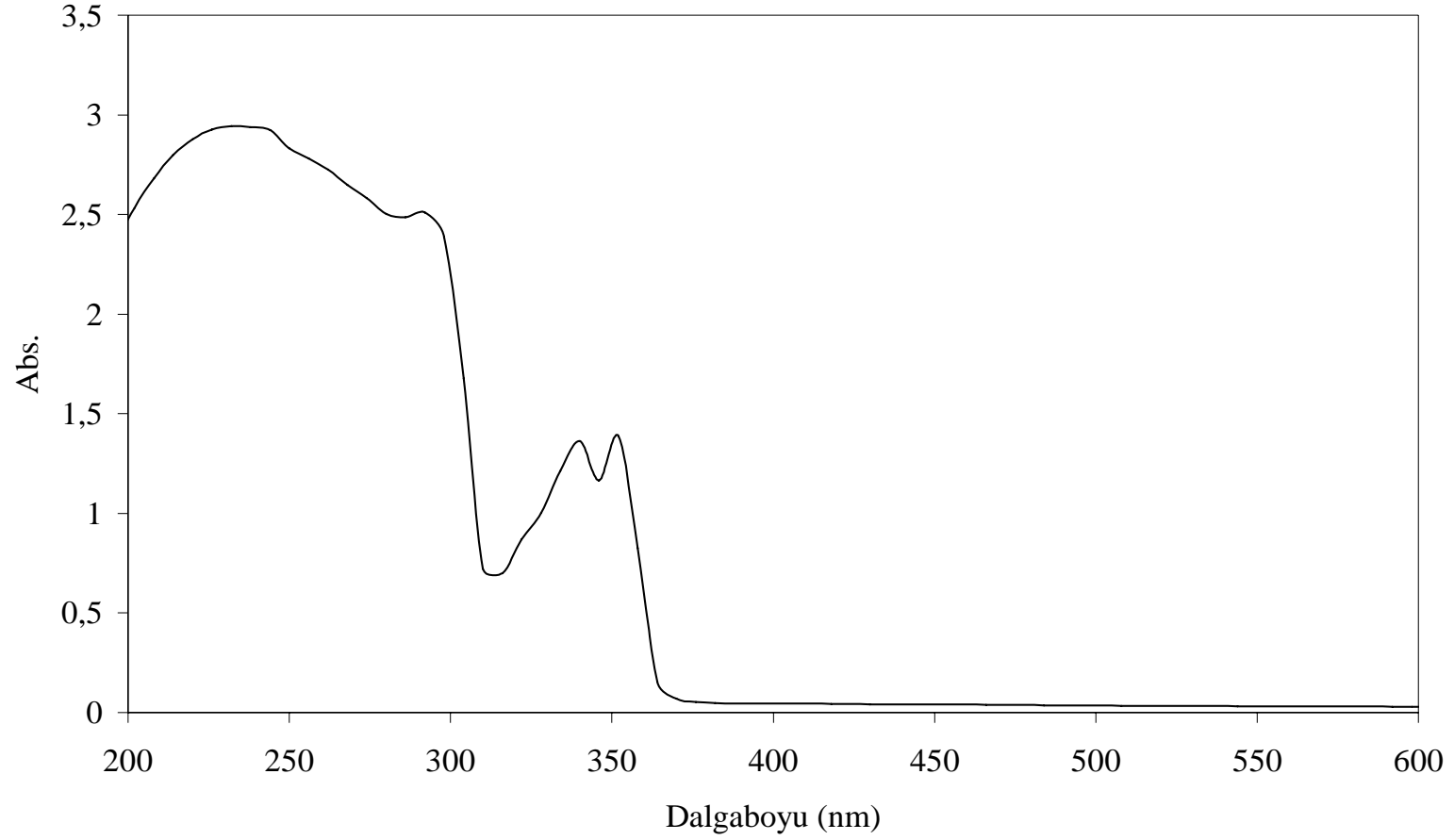
Şekil B.4 D2 ile TCNE' nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbands grafiği

EK C

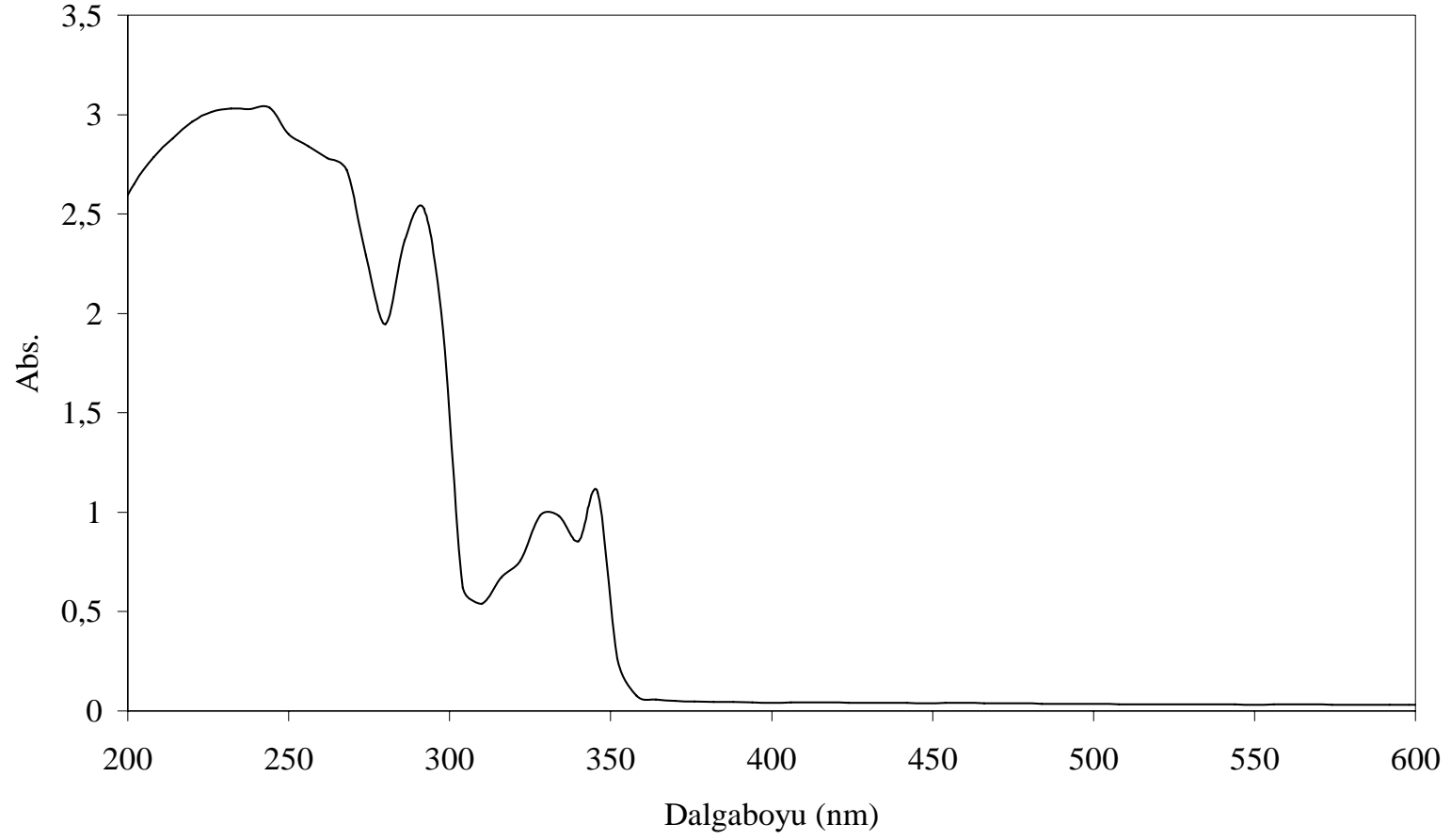
M1, M2, D1, D2 VE TCNE' NİN BİREYSEL UV-VİS ABSORBANS
SPEKTRUMLARI



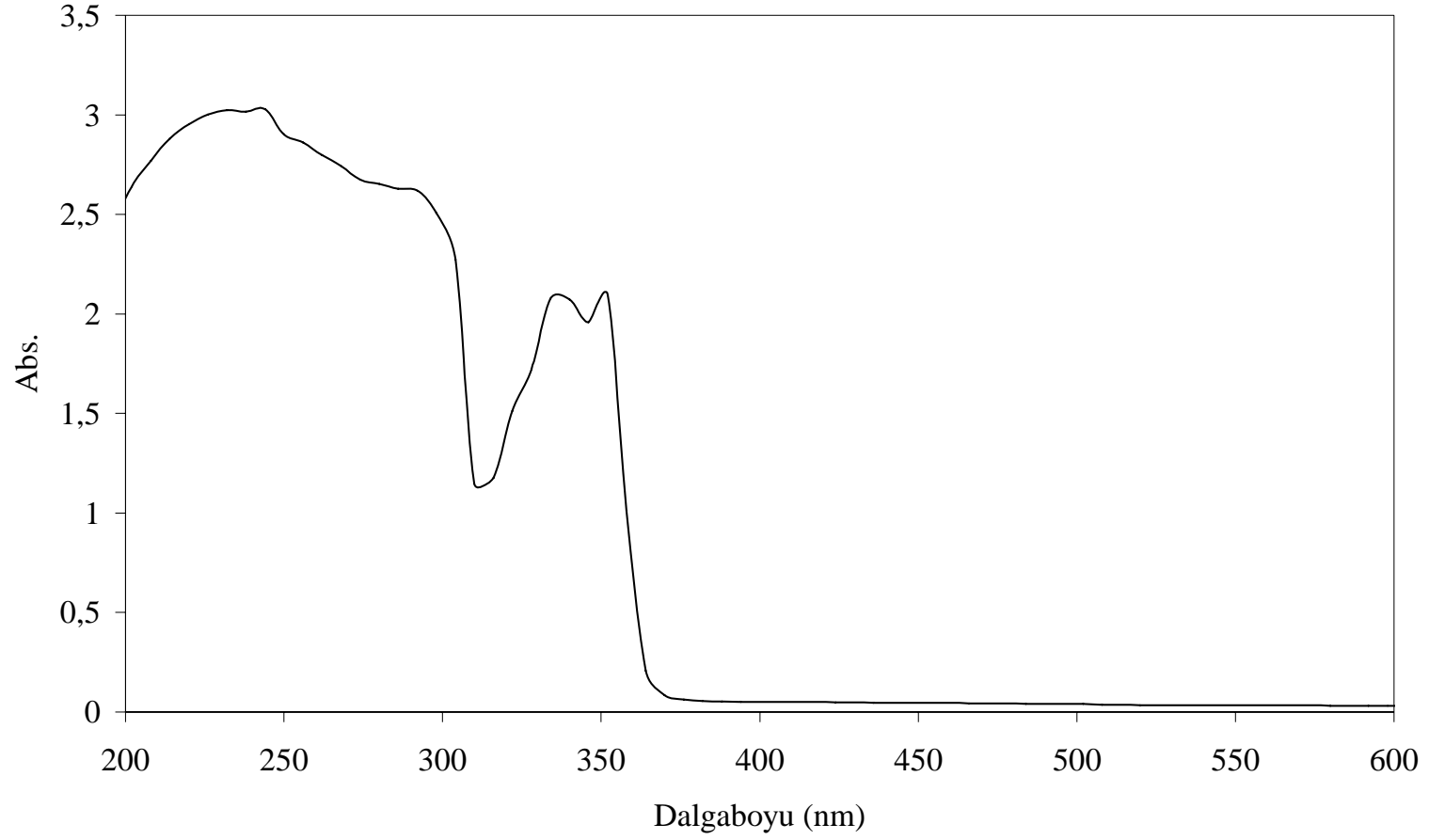
Şekil C.1 9-Etilkarbazolun UV-Vis absorbans spektrumu



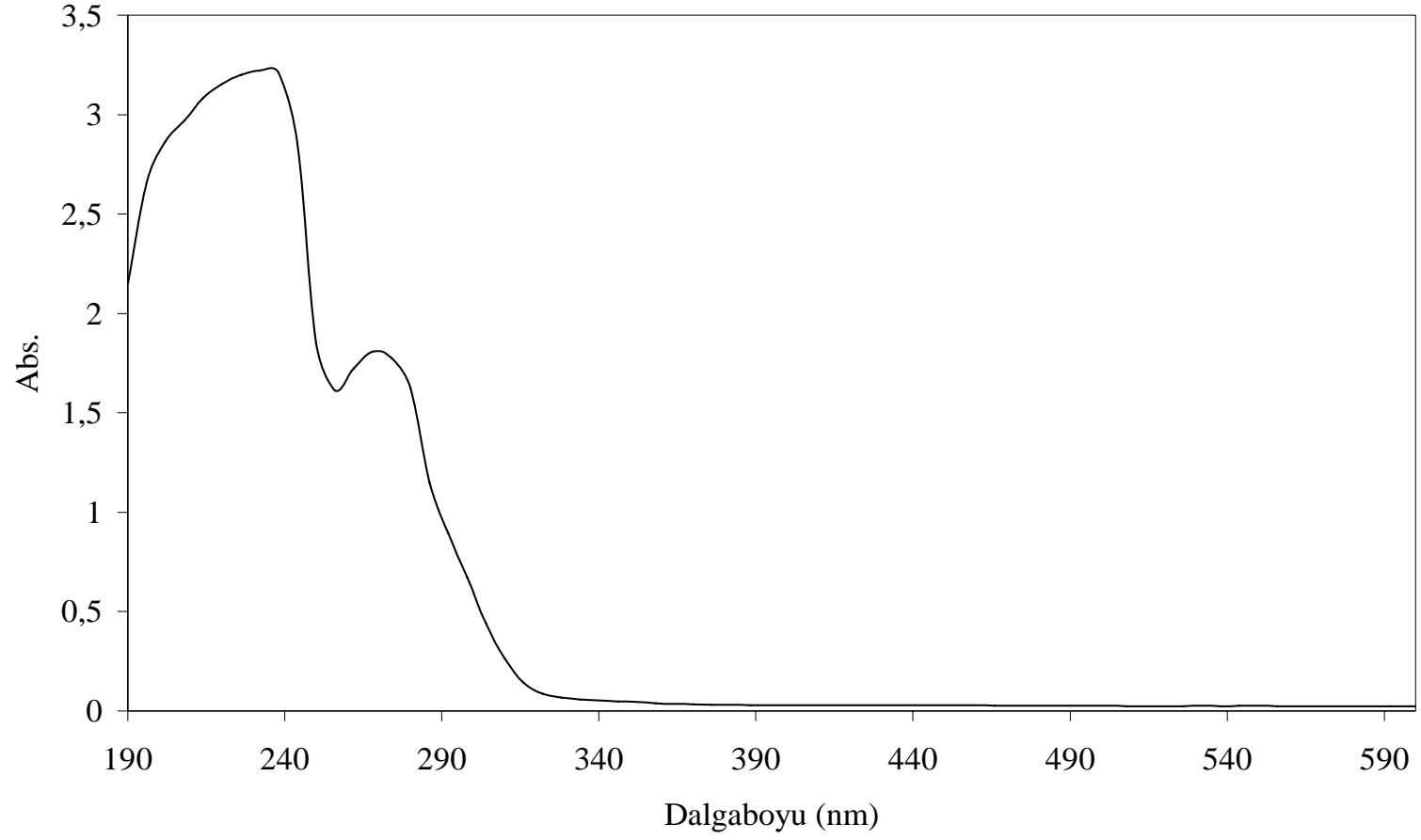
Şekil C.2 9-Etil-3-metilkarbazolun UV-Vis absorbans spektrumu



Şekil C.3 1,3-Dikarbazolilpropanın UV-Vis absorbans spektrumu



Şekil C.4 1,3-Di(3-metilkarbazol-9-il)propanın UV-Vis absorbans spektrumu



Şekil C.5 TCNE' nin UV-Vis absorbans spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] Potember, R. S., Hoffman, R. C., Hu, H. S., Cocchiaro, J. E., Viands, C. A., Murphy, R. A., Poehler, T. O., *Polymer*, **28**, (1987), 574.
- [2] Forrest, S. R., Pfeiffer, M., US Patent, 20030230980, (2003).
- [3] Schattuck, M. D., Vahtra, U., US Patent, 3484327, (1969).
- [4] Campbell, N., Barclay, B. M., "Recent advances in the chemistry of carbazole", *Chem. Rev.*, **40**, 3, (1947), 359.
- [5] Grabe, C., Ullmann, F., *Ann.*, "Ueber eine neue carbazolsynthese", **291**, 1-2, (1896), 16.
- [6] Borsche, W., Witte, A., Bothew, W., "Ueber tetra- und hexahydrocarbazolverbindungen und eine neue Carbazolsynthese", *Ann.*, **359**, 1-2, (1908), 49.
- [7] Tucker, S. H., "Iodination in the carbazole series", *J. Chem. Soc.*, (1926), 546.
- [8] Aristov, T. V., *Chem. Abstracts*, **23**, (1929), 138.
- [9] Pang, H. M., Lubman, D. M., "Supersonic jet spectroscopy of nonvolatiles from pulsed high pressure ammonia expansions", *Anal. Chem.*, **61**, 7, (1989), 777.
- [10] Hoegl, H., Süs, O., Neugebauer, W., *Ger. Pat.*, 1068115, (1961), *Chem. Abstr.*, (1961), **55**, 20742A.
- [11] Hoegl, H., "On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants", *J. Phys. Chem.*, **69**, (1965), 755.
- [12] Schattuck, M. D., Vahtra U., US Patent, 3484327.
- [13] Schaffert, R. M., "A new high-sensitivity organic photoconductor for electrophotography", *IBM. J. Res. Dev.*, **15**, (1971), 75.
- [14] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown A. R., Marks, R., N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B., "5.Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, **347**, (1990), 539.
- [15] Meerholz, K., Volodin, L. B., Sandalphon, K. B., Peyghambarian, N., "23.A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%", *Nature*, **71**, (1994), 497.

- [16] Wang, Y., Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th edition, Ed., Kroschwitz, J., **18**, New York, Wiley, (1996), p. 837.
- [17] Wang, G., Qian, S., Xu, J., Wang, W., Liu, X., Lu, X., Li, F., “Enhanced photovoltaic response of PVK/C₆₀ composite films”, *Physica, Part B*, **279**, (2000), 116.
- [18] Morishima, Y., “Photoinduced electron transfer in amphiphilic polyelectrolyte systems”, *Advances in Polymer Science*, **104**, (1992), 51.
- [19] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Introduction to spectroscopy: A guide to students of organic chemistry, 3th edition, Ed. Thomson Learning, London, (2001), p. 355.
- [20] Andrews, L., “A new determination of the emissivity of tungsten ribbon”, *J. Chem. Revs.*, **54**, (1954), 713.
- [21] Reeves, L. W., Schneider, W. G., “Nuclear magnetic resonance measurements of complexes of chloroform with aromatic molecules and olefins”, *Can. J. Chem.*, **35**, (1957), 251.
- [22] Nakamoto, K., “Peculiarity of dichroism of aromatic molecular compounds. I. The dichroisms of quinhydrone, s-trinitrobenzene-p-bromoaniline and related compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 1739.
- [23] Nakamoto, K., “Infra-red dichroism studies of some molecular complexes”, *Spectrochim. Acta*, **8**, (1956), 142.
- [24] Rand, S. J., Strong, R. L., “Complex formation in the flash photolysis and combination of iodine in benzene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, (1960), 5.
- [25] Hassel, O., *Proc. Chem. Soc.*, (1957), 250.
- [26] Hassel, O., *Mol. Phys.*, “Structures of electron-transfer and related molecular complexes in the solid state”, **1**, (1958), 241.
- [27] Kondo, M., Kishita, M., Kimura, M., Kubo, M., “The magnetic susceptibility of iodine in various solvents”, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **29**, (1956), 305.
- [28] Fairbrother, F., “Electrolytic dissociation processes. Part V. The solvolytic ionisation of molecular iodine”, *J. Chem. Soc.*, (1948), 1051.
- [29] Fairbrother, F., “Electrolytic dissociation processes. Part VI. The dielectric polarisation of iodine cyanide and the ionisation of the cyanogen halides”, *J. Chem. Soc.*, (1950), 180.

- [30] Ferguson, E. E., "Infrared absorption spectrum of 2,4,6,8,9,10-hexathiaadamantane", *J. Chem. Phys.*, **25**, (1956), 577.
- [31] Ferguson, E. E., Matsen, F. A., "Enhancement of infrared absorption bands of charge transfer complexes", *J. Chem. Phys.*, **29**, (1958), 105.
- [32] Taufen, H. J., Murray, M. J., Cleveland, F. F., "Effect of silver ion coordination upon the raman spectra of some unsaturated compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, (1941), 3500.
- [33] Mulliken, R. S., "Structures of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents", *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 600.
- [34] Mulliken, R. S., "Lewis acids and bases and molecular complexes", *J. Chem. Phys.*, **19**, (1951), 514.
- [35] Mulliken, R. S., "Molecular compounds and their spectra. II", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 811.
- [36] Mulliken, R. S., "Molecular compounds and their spectra. III. The interaction of electron donors and acceptors", *J. Phys. Chem.*, **56**, (1952), 801.
- [37] Mulliken, R. S., *Symposium on Molecular Physics*, "The interaction of electron donor and acceptor molecules", Nikko, Japan, (1953), p.45.
- [38] Mulliken, R. S., "Forces intermoleculaires de transfert de charge", *J. Chim. Phys.*, **51**, (1954), 341.
- [39] Mulliken, R. S., "Molecular compounds and their spectra. V. Orientation in molecular complexes", *J. Chem. Phys.*, **23**, (1955), 397.
- [40] Mulliken, R. S., "Molecular complexes and their spectra VI. Some problems and new developments.", *Rec. Trav. Chim.*, **75**, (1956), 845.
- [41] Dekker, M., *Organic conductors: fundamentals and applications*, Jean-Pierre Farges, Newyork, (1994), p.692.
- [42] Anslyn, E. V., Dougherty, D. A., *Modern physical organic chemistry*, California, (2006) p.186.
- [43] Mallya, R. M., *Ultra-violet and visible spectroscopy*, Ed. Rao, C. N. R., Butterworth, London, (1961), p.114.
- [44] Bayliss, N. S., Mcrae, E. G., "Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the franck-condon principle", *J. Phys Chem.*, **58**, (1954), 1002.

- [45] Bayliss, N. S., Brackenridge, C. J., "The perturbation of the ultraviolet spectrum of nitromethane in mixed solvents, with a note on complex formation", *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, (1955), 3959.
- [46] Ainscough, J. B., Caldin, E. F., "The kinetics and mechanisms of some colour reactions of aromatic nitro-compounds at low temperatures. Part II. 2:4:6-Trinitroanisole", *J. Chem. Soc.*, (1956), 2528.
- [47] Weiss, J., "The formation and structure of some organic molecular compounds", *J. Chem. Soc.*, (1942), 245.
- [48] Weiss, J., "Formation and structure of some organic molecular compounds. Part II. Molecular compounds of s-trinitrobenzene with some unsaturated", *J. Chem. Soc.*, (1943), 462.
- [49] Booth, D., Dainson, F. S., Ivin, K. J., "Thermodynamics of formation and absorption spectra of 1:1 complexes between sulphur dioxide and olefines", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **55**, (1959), 1293.
- [50] Bhattacharya, R., Basu, S., "Charge-transfer interaction between iodine and polynuclear aromatic hydrocarbons", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **54**, (1958), 1286.
- [51] McConell, H., Ham, J. S., Platt, J. R., "Regularities in the spectra of molecular complexes", *J. Chem. Phys.*, **21**, (1953), 66.
- [52] Keefer, R. M., Andrews, L. J., "The interaction of bromine with benzene and certain of its derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, (1950), 4677.
- [53] Andrews, L. J., Keefer, R. M., "Polymethylbenzene complexes of iodine and iodine monochloride", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 4500.
- [54] Job, P., "Formation and stability of inorganic complexes in solution", *Ann. Chim.*, **9**, (1928), 113.
- [55] Benesi, H. A., Hildebrand, J. M., "A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, (1949), 2703.
- [56] Andre, B., Lever, R., Moisan, J. Y., "Photogeneration processes in some charge-transfer complexes", *Chem. Phys.*, **137**, (1989), 281.
- [57] Wustrack, R., Oehme, H., "The reaction of tris(trimethylsilyl) silyllithium with aliphatic ketones", *J. Organomet. Chem.*, **352**, (1988), 95.

- [58] Grigalevicius, S., Grazulevicius, J. V., Gaidelis, V., Jankauskas, V., “Synthesis and properties of poly(3,9-carbazole) and low-molar-mass glass-forming carbazole compounds”, *Polym.* **43**, 9, (2002), 2603.
- [59] Arslan, M., Masnovi J., Krafcik R., “Charge-transfer complex formation between *p*-chloranil and 1,*n*-dicarbazolylalkanes”, *Spectrochimica Acta Part A*, **66**, (2007), 1063.
- [60] Asker, E., Masnovij, J., “Charge-transfer complexations of 1,*n*-di(9-ethylcarbazol-3-yl) alkanes with tetracyanoethylene and tetranitromethane”, *Spectrochimica Acta Part A*, **71**, (2009), 1973.
- [61] Cohnson, G. E., “Intramolecular excimer formation in carbazole double molecules”, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3002, (1974).
- [62] Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of organic compounds*, 3rd edition, Ed. John Wiley, New York, (1974).
- [63] Hassan, A. F., Radhy, H. A., Essa, A. H., “Synthesis and study of charge-transfer complexes for 5,6-dimethyl-2,1,3-benzoselenadiazole”, *J. Sci. Res.* **1**, (2009), 569.
- [64] Haderski, G. J., Chen, Z., Krafcik, R. B., Masnovi, J., Baker, R. J., Towns, R. L. R., “Donor-acceptor complexes of alkylcarbazole and dicarbazolylalkane donors with the acceptors tetracyanoethylene and tetranitromethane”, *J. Phys. Chem.*, **B 104**, (2000), 2242.