

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



**BAZI KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TCNE VE TNM İLE
YÜK-TRANSFER KOMPLEKSLEŞMELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELİN ÖZGÜN

BALIKESİR, OCAK - 2016

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



**BAZI KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TCNE VE TNM İLE
YÜK-TRANSFER KOMPLEKSLEŞMELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELİN ÖZGÜN

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Orhan ZEYBEK (Tez Danışmanı)

Yard. Doç. Dr. Erol ASKER (Eş Danışman)

Yard. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

Yard. Doç. Dr. Remziye TÜLEK

Yard. Doç. Dr. Yonca YAHŞI

BALIKESİR, OCAK - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

SELİN ÖZGÜN tarafından hazırlanan "BAZI KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TCNE VE TNM İLE YÜK-TRANSFER KOMPLEKSLEŞMELERİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.01.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Orhan ZEYBEK

Eş Danışman
Yard. Doç. Dr. Erol ASKER

Üye
Yard. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

Üye
Yard. Doç. Dr. Remziye TÜLEK

Üye
Yard. Doç. Dr. Yonca YAHŞİ


.....

.....

.....

.....

.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2014/50 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

BAZI KARBAZOL BİLEŞİKLERİNİN TCNE VE TNM İLE YÜK-TRANSFER KOMPLEKSLEŞMELERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SELİN ÖZGÜN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. ORHAN ZEYBEK)
(EŞ DANIŞMAN:YRD. DOÇ. DR. EROL ASKER)
BALIKESİR, OCAK - 2016

Bu çalışmada organik elektron donör karbazol türevleri, 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol, 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol, 1,n-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanların (n=1-5) elektron akseptörler tetraşiyanoetilen (TCNE) ve tetranitrometan (TNM) ile diklorometan (CH_2Cl_2) içerisinde moleküler elektron-donör-akseptör (EDA) kompleksleri oluşturulmuştur. Oluşturulan komplekslerin denge sabitleri Benesi-Hildebrand tekniği ile, termodinamik sabitleri, entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) van't Hoff denklemiyle bulunmuştur. Karbazol-TCNE kompleksleşmesinin denge sabitleri $1.83-3.40 \text{ M}^{-1}$ arasında, karbazol-TNM kompleksleşmesinin denge sabitleri ise $0.28-0.45 \text{ M}^{-1}$ arasında bulunmuştur. Karbazol-TCNE kompleksleşmesinin ΔH değerleri -2.09 ile -3.10 kcal/mol arasında ve ΔS değerleri de -2.14 ile -6.89 cal/mol K arasında belirlenmiştir. Karbazol-TNM kompleksleşmesinin ΔH değerleri -0.91 ile -3.31 kcal/mol arasında ve ΔS değerleri -0.31 ile -6.89 cal/mol K arasında belirlenmiştir. Bu sonuçlar hazırlanan karbazol bileşiklerinin TCNE π -akseptörü ile bir σ -akseptör olan TNM'den daha kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Yük-transfer kompleksleri, karbazol, tetraşiyanoetilen, tetranitrometan.

ABSTRACT

CHARGE-TRANSFER COMPLEXATIONS OF SELECTED CARBAZOLE COMPOUNDS WITH TCNE AND TNM

MSC THESIS
SELİN ÖZGÜN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)
(CO-SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. EROL ASKER)
BALIKESİR, JANUARY 2016

In this study, electron-donor-acceptor (EDA) complexes of organic electron donor derivatives of carbazole, 3,6-di(carbazole-9-yl)-9-ethylcarbazole, 3,6-di(carbazole-9-yl)-9-hexylcarbazole, and 1,n-di[3,6-di(carbazole-9-yl)carbazole-9-yl]alkanes (n=1-5) are formed with electron acceptor tetracyanoethylene (TCNE) and tetranitromethane (TNM) in dichloromethane (CH₂Cl₂). The formation constants of the complexes were determined by the Benesi-Hildebrand technique, the thermodynamic constants entalpy changes (ΔH) and entropy changes (ΔS) were calculated by van't Hoff equation. Carbazole-TCNE complexation constants were found to be between 1.83-3.40 M⁻¹, carbazole-TNM complexation constants were between 0.28-0.45 M⁻¹. ΔH values of carbazole-TCNE complexations were between -2.09 and -3.10 kcal/mol and ΔS values between -2.14 and -6.89 cal/mol K. ΔH values of carbazole-TNM complexations were between -0.91 and -3.31 kcal/mol and ΔS values between -0.31 and -6.89 cal/mol K. These results show that prepared carbazole compounds form more stable complexes with π -acceptor TCNE compared to σ -acceptor TNM.

KEYWORDS: Charge-transfer complexes, carbazole, tetracyanoethylene, tetranitromethane

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbazol	2
1.1.1 Karbazol İçeren Polimerler	3
1.1.2 Halokarbazol	4
1.1.3 N-süstitüe karbazol	4
1.2 Kompleksleşme	5
1.2.1 Donör - Akseptör Teorisi	7
1.2.2 Yük-Transfer Kompleksleşmesinin Teorisi	10
1.3 Kompleksin Yapı Tayini İçin Kullanılan Yöntemler	10
1.3.1 Kompleksin Stokiyometrisi	11
1.3.2 Kompleksin Denge Sabitinin Belirlenmesi	11
1.3.2.1 Denge Sabitini Etkileyen Faktörler	15
1.3.3 Termodinamik Hesaplamalar	16
1.4 Araştırmanın Amacı	18
2. ARAÇLAR VE YÖNTEMLER	19
2.1 Araçlar	19
2.2 Kimyasallar	19
2.3 Kimyasalların Hazırlanması	20
2.3.1 3,6-Diiyodokarbazolun Hazırlanması	20
2.3.2 3,6-Di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazolun Hazırlanması (1a)	21
2.3.3 3,6-Di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazolun Hazırlanması (1b).....	22
2.3.3.1 3,6-Diiyodo-9-heksilkarbazol	22
2.3.3.2 3,6-Di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol	22
2.3.4 1,n-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanlar (2a-e).....	23
2.3.4.1 1,n-Di(3,6-diiyodokarbazol-9-il)alkanlar (n=1-5)	23
2.3.4.2 1,n-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanlar (n=1-5)	23
2.4 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ve TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Molar Absorbtivite ve Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi	27
2.4.1 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Benesi-Hildebrand Grafikleri	27
2.4.2 Karbazol Donör Moleküllerinin TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Benesi-Hildebrand Grafikleri	28
2.5 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ve TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi	29
2.5.1 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi	29

2.5.2	Karbazol Donör Moleküllerinin TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi	30
3.	BULGULAR	32
3.1	Yük-Transfer Komplekslerinin Absorbsiyon Spektrumları	32
3.2	Yük-Transfer Komplekslerinin Denge Sabiti Tayini	34
3.3	Yük-Transfer Komplekslerinin Entalpi ve Entropi Değişimlerinin Ölçülmesi.....	43
3.4	Termal Analiz.....	52
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	54
5.	KAYNAKLAR.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Karbazolün yapı formülü	2
Şekil 1.2: Donör - akseptör yaklaşımı	8
Şekil 1.3: Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması	9
Şekil 2.1: 3,6-diiodokarbazolün sentezine ilişkin tepkime şeması	20
Şekil 2.2: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazolün sentezine ilişkin tepkime şeması	21
Şekil 2.3: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazolün sentezine ilişkin tepkime şeması	23
Şekil 2.4: 1,n-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanların sentezine ilişkin tepkime şeması	26
Şekil 3.1: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	32
Şekil 3.2: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	33
Şekil 3.3: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	34
Şekil 3.4: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	35
Şekil 3.5: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	35
Şekil 3.6: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	36
Şekil 3.7: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	36
Şekil 3.8: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	37
Şekil 3.9: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	37
Şekil 3.10: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	38

Şekil 3.11: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	38
Şekil 3.12: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	39
Şekil 3.13: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	39
Şekil 3.14: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği	40
Şekil 3.15: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	40
Şekil 3.16: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	41
Şekil 3.17: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	41
Şekil 3.18: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	42
Şekil 3.19: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	44
Şekil 3.20: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	44
Şekil 3.21: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği	45
Şekil 3.22: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	45
Şekil 3.23: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	46
Şekil 3.24: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	46
Şekil 3.25: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	47
Şekil 3.26: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	47
Şekil 3.27: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	48

Şekil 3.28: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği	48
Şekil 3.29: 1a, 1b, 2a-e ve TCNE moleküllerinin bireysel absorbanş spektrumları	49
Şekil 3.30: Karbazol ve TCNE moleküllerinin hesaplanan (AM1) moleküler orbitallerinden bazıları	49
Şekil 3.31: Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin Benesi-Hildebrand Grafiği	50
Şekil 3.32: Karbazol bileşiklerinin TNM ile oluşturduğu komplekslerin Benesi-Hildebrand Grafiği	50
Şekil 3.33: Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin van't Hoff grafiği	51
Şekil 3.34: Karbazol bileşiklerinin TNM ile oluşturduğu komplekslerin van't Hoff grafiği	51
Şekil 3.35: Donör bileşiklerinin DSC eğrileri	53

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Karbazol-TCNE komplekslerinin kompleksleşme sabitleri	42
Tablo 3.2: Karbazol-TNM komplekslerinin kompleksleşme sabitleri	42
Tablo 3.3: Karbazol-TCNE komplekslerinin denge ve termodinamik sabitleri	52
Tablo 3.4: Karbazol-TNM komplekslerinin denge ve termodinamik sabitleri	52
Tablo 3.5: Bileşiklerin termal özellikleri	53

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Birimi</u>
ΔH	Entalpi değişimi	kcal/mol
ΔS	Entropi değişimi	kcal/mol.K
K	Denge sabiti	M^{-1}
T	Mutlak sıcaklık	K
λ_{YT}	Yük-transfer kompleksinin maksimum absorpsiyon dalgaboyu	nm
ϵ	Molar absorbtivite	$M^{-1}.cm^{-1}$
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi	kcal/mol
R	İdeal gaz sabiti	cal/K.mol
A	Absorbans	-

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım için mali destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, NMR spektrumları için Balıkesir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, TGA ve DSC analizleri için Anadolu Üniversitesi'nden Prof. Dr. Lütü GENÇ'e çok teşekkür ederim.

Hem lisans hem de lisansüstü eğitimim süresince, engin fikirleri, donanımları ile gelişmemi ve yetişmemi sağlayan, desteklerini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan, Balıkesir'de bana ailemin yokluğunu hissettirmeyen, kıymetli hocalarım Yard. Doç. Dr. Erol ASKER ve Doç. Dr. Orhan ZEYBEK'e sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca attığım her adımda beni destekleyen, yanımda olan, güçlendiren, varlıklarına şükrettiğim ve gurur duyduğum canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

Camlar; atomların rastgele düzensiz dizilmeleri sonucu oluşan amorf içyapıya sahip, ısı değışikliklerine dayanıklı, ışığı düzgün kırma özelliğine sahip ve genellikle sıvı haldeki düzensiz yapısını koruyarak direkt katılaşılan saydam yapılı malzemelerdir.

Amorf moleküler camlar kendilerine özgü makroskopik yapıları ve özellikleri dolayısıyla ilgi çekmektedir. İdealdir amorf katı moleküllerinin mükemmel bir şekilde rastgele dizildiği geometrik yapı olarak tanımlanır. Her molekülün yapısı; moleküllerin katı haldeki dizilişlerini, buna bağılı olarak da amorf yapının özelliklerini de etkilemektedir. Amorf yapıların oluşumunda ve yapısında moleküller arasındaki yapısal esneklik çok güçlüdür.

Amorf katılar düzenli kristal yapılarda olduğu gibi bir termodinamik denge durumunda olmadığından, makroskopik gevşemeye uğrayarak dengeye ulaşabilirler. Bu sayede moleküller arası etkileşimlerle genellikle amorf için gözlemlenen camsı geçiş davranışı sergileyebilirler. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), polarizasyon mikroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Raman spektroskopisi gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri moleküler camlarda faz geçişini incelemek için yaygın olarak kullanılır.

Organik aygıtlarda da amorf denilen organik yarıiletkenler kullanılır. Organik yarıiletkenler yapılarında karbon (C) ve hidrojen (H) atomları barındıran ve paylaşılmamış azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) atomlarını içeren sistemlerdir. Aktif yarıiletken malzeme olarak kullanılan polimerler, yapılarında karbon (C) barındırdıkları için genellikle 'organik' olarak nitelendirilirler.

Organik yarıiletkenler;

- maliyetlerinin düşük olması,
- her çeşit yüzeyde kullanılabilmesi,
- üretiminin kolay olması ve
- kullanılacak alana göre farklı sentezlenmesi

sayesinde, inorganik yarıiletkenlerin dolduramadığı alanlara girebilecek niteliklere sahiptirler [1].

Endüstriyel amaçlı en temel kullanıldığı alanlar ise;

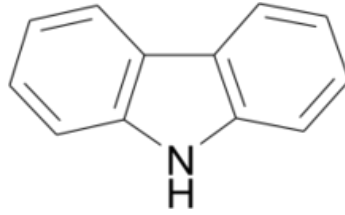
- ✓ Organik ışık yayan diyotlar (OLED),
- ✓ Organik ince film transistörler (OTFT),
- ✓ Organik güneş pilleri,
- ✓ Organik fotovoltajik hücreler (OPV),
- ✓ Alan etkili transistörler (FET)

olarak sıralanabilir [2,3].

Endüstriyel amaçlı kullanılan yarıiletkenlerden biri de karbazol türevi polimerlerdir [4]. Karbazol ve bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri bir sonraki bölümde incelenmiştir.

1.1 Karbazol

Karbazol etanol, asetik asit, benzen, toluen ve asetondan beyaz pul şeklinde kristallenen bir maddedir ve yarıiletken özelliği gösterir [5]. Yapısı; 12 C, 9 H ve 1 N atomundan oluşur, yapı formülü Şekil 1.1'deki gibidir.



Şekil 1.1: Karbazolün yapı formülü.

Karbazol birçok organik çözücüde ve sıcak alkolde çözünür [6]. Suda çözünmez. Turunçgillerin kabuklarından alkaloid olarak ve kömür katranından antrasen eldesinde yan ürün olarak elde edilir [7]. UV ışığına maruz kaldığında kuvvetli floresans etkisi gösterir. UV ışığında duyarlı fotoğrafik levhaların yapımında ve boya üretiminde kullanılır. Endüstriyel amaçlar için önemli ölçüde kömür katranından elde edilir.

Saf karbazol hazırlamak için antrasen gibi mevcut safsızlıkları ortadan kaldırmak kolay değildir ve en saf hali sentetik şekilde laboratuvar ortamında hazırlanır. Sentetik olarak ilk eldesi 1858 yılında gerçekleşmiş [8] ve daha sonra değişik yöntemlerle karbazol ve türevleri sentezlenmiştir [9,10].

Sentetik yöntemlerin en önemlileri şunlardır:

- 1) Graebe-Ullmann yöntemi; N-fenil-1,2-diaminobenzenden diazonyum tuzu elde edilir; kararsız olan bu ürün ısıtılarak N₂ kaybıyla karbazola dönüşür.
- 2) Borsche yöntemi; sikloheksanonfenilhidrazonun seyreltik sülfürik asit ile ısıtılıp tetrahidrokarbazole dönüşür. Bir sonraki basamakta tetrahidrokarbazol uygun bir yükseltgen ile (kırmızı kurşun gibi) karbazola yükseltgenir.

Saf karbazolun erime noktası 245-247 °C olarak rapor edilmiştir [11,12].

1.1.1 Karbazol İçeren Polimerler

Karbazol içeren polimerlerin kullanılması, fotoiletkenlik özelliklerinden ve pozitif yük (deşik) taşıma kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Karbazol tabanlı bileşiklerin fotoiletken ve yük-transfer kompleksleri açısından iletken polimerlerin arasında daha az incelenmiş olmasına rağmen araştırmacılar tarafından ilgi çekmelerinin sebepleri aşağıdaki gibidir:

- Karbazol ucuzdur ve kömür katranından çok kolay elde edilebilir.
- Aromatik bir yapıya sahip olması nedeniyle çevresel ve kimyasal açıdan kararlıdır.
- Bazı karbazol türevleri oldukça yüksek yük taşıma kapasitesine sahiptir.

- Yapısındaki azot atomu sayesinde optik, elektriksel özellikler ve çözünürlüğü artırmak amacıyla kolayca modifiye edilebilir.
- Bifenil grubundan oluştuğu için poli(p-fenilen) polimerlerinden daha düşük bant aralığına sahip polimerler verebilir.
- Karbazol grupları, nispeten kararlı radikal katyonları oluştururlar.
- Karbazol içeren bileşikler yüksek termal ve foto kararlılığa sahiptirler.
- Farklı sübstitüentler karbazol halkalarına kolayca eklenebilirler [13-17].

1.1.2 Halokarbazol

Karbazolun halojenlenmesinde bekleneceği üzere, 3-halokarbazollar ilk oluşturulandır. Daha fazla halojen ile tepkime verdiğiinde 3,6-dihalokarbazolları verir.

Tucker, potasyum iyodür ve potasyum iyodatın karbazol ile etkileşmesi sonucu glasiyel asetik asit içerisinde saf 3-iyodokarbazol ve 3,6-diiyodokarbazol hazırlayan ilk araştırmacıdır [18]. Ayrıca, Gilman ve Kirby N-etilkarbazolun iyotlanması üzerinden 3,6-diiyodo-N-etilkarbazol elde etmişlerdir [19].

1.1.3 N-sübstitüe karbazol

N-alkil, -aril ya da -açil türevleri uygun bir reaktifin karbazol, potasyum karbazol, ya da karbazol magnezyum iyodür ile tepkimesiyle elde edilebilir. Örneğin, Boeseken, N-asetilkarbazolu asetik anhidrit ile katalitik miktarda sülfürik asit varlığında karbazol ile tepkimeye sokarak yüksek verimle elde etmiştir [20].

N-sübstitüe karbazolların hazırlanmasında ilk önemli gelişmeler Tucker ve Stevens tarafından sağlanmıştır. Karbazol N-türevlerinin yüksek verimlerde uygun bir alkilleme ya da açilleme reaktifi ile sodyum ya da potasyum hidroksit varlığında, aseton ya da alkol çözeltisi içinde elde etmişlerdir. N-benzoilkarbazolu susuz potasyum karbonat ve benzoil klorür ile bakır tozu varlığında ısıtarak % 60 verimle elde etmişlerdir [21].

Halokarbazol ve N-sübstitüe karbazoller elde edildikten sonra tetraşianoetilen (TCNE) ve tetranitrometan (TNM) ile kompleksleşmeleri üzerinde yapılan çalışmalar sonraki bölümlerde incelenmiştir.

1.2 Kompleksleşme

Kompleks bileşikleri, bir merkez atomun çevresinde geometrik bir düzene uygun olarak başka atom veya atom gruplarının dizilmesiyle oluşan bileşiklerdir [22]. Oluşan kompleksteki ürünlerden biri donör, diğeri akseptör adını alır ve bu iki tepken karıştırıldıklarında yoğun bir renk değişimiyle kompleks oluşumu sağlanır.

Oluşan komplekslerin kendilerini oluşturan tepkenlerinden farklı fiziksel özellikler gösterdikleri, yapılan araştırmalar sonucunda kanıtlanmıştır [23-35]. Farklılık gösteren fiziksel özellikler:

- İletkenlik
- Kırılma indisi
- UV-Vis ışınımının absorbanşı
- Dielektrik sabiti
- Yüzey gerilimi
- Akışkanlık
- Erime noktası
- Buhar basıncı

olarak sıralanabilir.

Bu özelliklerdeki değişimlerin incelenmesi üzerinde yapılan çalışmalarla kompleksler hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir. Bu incelemelerde kullanılan tekniklerin başlıcaları aşağıda listelenmiştir:

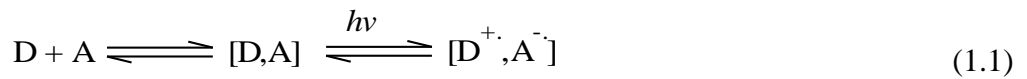
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi
- Kristallerin optik dikroizmi
- Flaş fotolizi
- X-ışını kırınımı
- FT-IR Spektroskopisi

- Manyetik ve dipol moment ölçümleri
- Raman frekans kaymaları.

Kompleks oluşumlarının en çoğu ilk kez Mulliken tarafından hidrojen bağlı moleküllerin koordinasyonuna, iyonik ve kovalent bağ yapısına uymayan bazı moleküllerin davranışlarını aydınlatmak için yapılan yeni bir tür ürünün yapısının belirlenmesiyle yani yük-transfer kompleksleri ile ortaya çıkarılmıştır [36]. Mulliken kompleks oluşumuyla beraber elektronik geçişler nedeniyle görünür ve UV bölgede geniş ve yüksek absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bu durumda, “benzer iki farklı moleküler ya da iyonik yapının etkileşimiyle kompleks oluşumunda bir elektronun bir fotonla uyarılmasıyla yükün kompleks içinde yeniden düzenlenmesi gerçekleşebilir”, sonucuna varmıştır [37]. Böylece Mulliken klasik modellere uymayan yapılara yeni bir çeşit olarak yük-transfer kompleksleri (YT) tanımını getirmiştir [38].

Optik ve yarıiletken özellik gösteren yük-transfer kompleksleri, oluşumları ve yapı incelemeleri açısından organik bileşiklerde önemli rol oynar [39].

Yük-transfer kompleksleri, elektronca zengin (donör) olan bir maddeden bir elektronun elektronca fakir (akseptör) olan diğer bir maddeye transferiyle oluşur. Elektron alan akseptör (A) ve elektron veren donör (D) olarak isimlendirilir. Yük transfer olgusunda donörden akseptöre elektron geçişi kolaylıkla gerçekleşir [40].



Oluşan bu denklem, bir denge tepkimesine aittir.

Yük transfer kompleksleri “izinli” geçişlere sahip olduğundan ışığın soğurulması çok şiddetlidir ve dolayısıyla kompleks oluşumu sırasında renkler gözlenir. Elektronca zengin organik, organometalik veya çeşitli elektrofillerin arasında gerçekleşen birçok reaksiyon esnasında da kısa süreli renkler gözlenir ve bunlara elektron-donör-akseptör kompleksleri denir. Çözeltideki renkler kompleks oluşumunun ve bileşenler arasındaki değişimin sonucudur. Mulliken teorisine göre elektron-donör-akseptör komplekslerine adını veren yük transfer uyarlaması donörün

enerjisi en yüksek dolu orbitalinden (HOMO), akseptörün enerjisi en düşük boş orbitaline (LUMO) bir elektron transferi ile sonuçlandığını gösterir [41].

Bir kompleks ışığı absorblayınca, donöre ait bir elektron, akseptöre ait bir boş orbitale geçer. Dolayısıyla uyarılmış hal, bir nevi iç redoks ürünü gibi düşünülebilir. Bu davranış organik kromoforların davranışlarından farklıdır, çünkü kromoforlarda uyarılmış elektron iki veya daha fazla atom tarafından paylaşılan bir molekül orbitaline geçmiş durumdadır [42].

Donör ve akseptör arasındaki etkileşim güçlü olduğundan absorpsiyonları geçiş moleküllerinin absorpsiyonlarından daha uzun dalga boyunda bir bant ortaya çıkarır. Buna yük-transfer bandı denir. Her bir kompleks görünür bölgede farklı bir dalga boyunu absorblamakta ve bu komplekslerin renkleri de farklı olmaktadır [43].

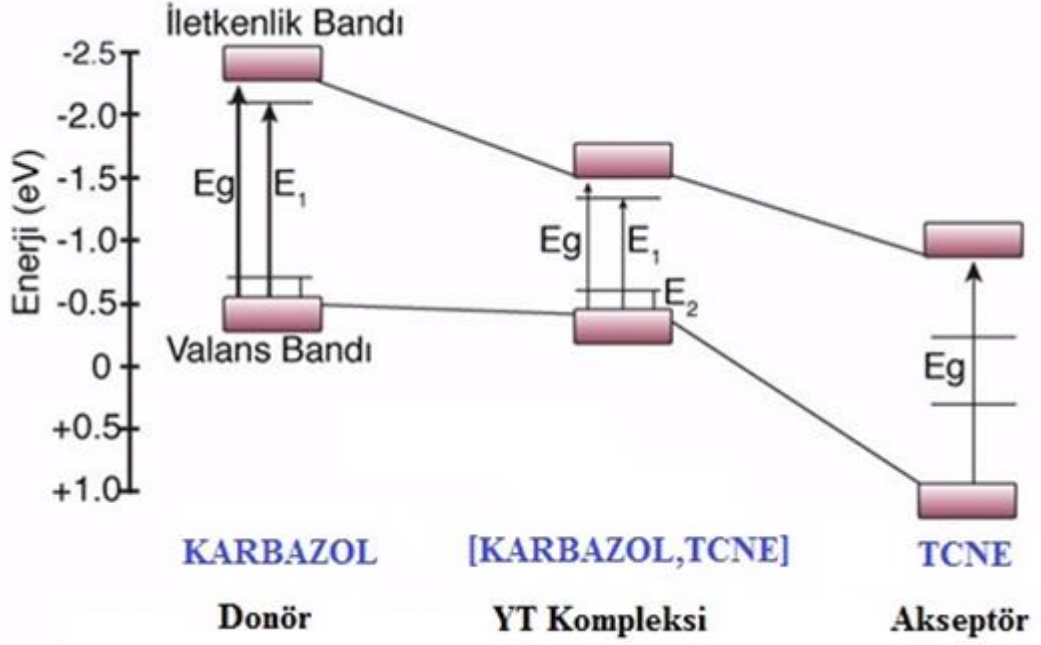
Yük-transfer kompleksleri anorganik kimya için de çok önemlidir. d orbitallerinin elektron geçişleri sebebiyle geçiş metalleri de renklidir. Elektron geçişlerinde dalga boyları görünür bölgeye denk geldiğinde (400-720 nm) bileşikler renkli görülür. İki farklı elektron geçiş çeşidi bulunmaktadır. Biri; bir metaldeki elektronun d orbitallerinden birinden diğer bir d orbitaline geçmesidir. İkincisi ise; yük transfer geçişleridir. Bunlar da iki çeşittir. Biri akseptörün orbitalinden donörün orbitaline ($A \rightarrow D$), diğeri ise; donörün orbitalinden akseptörün orbitaline ($D \rightarrow A$) elektron geçişinin sağlanmasıdır. Bu geçişlere yük-transfer geçişi denmesinin sebebi bir atomdan diğer atoma elektron geçişi olmasıdır [44].

1.2.1 Donör - Akseptör Teorisi

Düşük bant aralığına sahip polimerlerin sentezi için farklı metotlar vardır. Donör-akseptör teorisi bu amaç için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

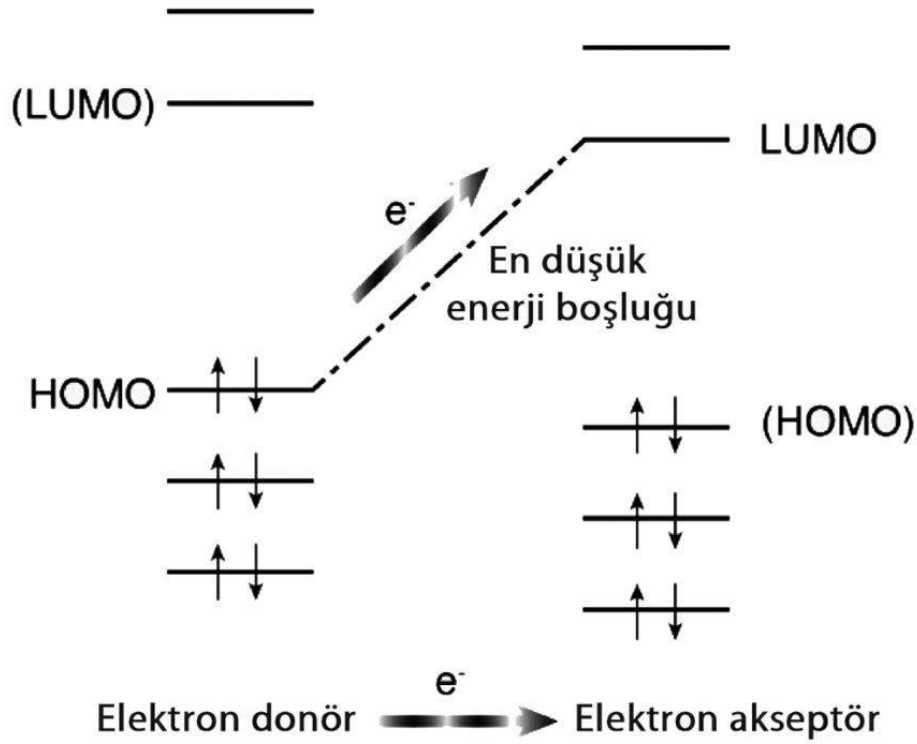
Donör-akseptör teorisi donör ve akseptör gruplarının aynı konjüge polimer yapısında bulunmasına dayanmaktadır. Donör grubun HOMO enerji seviyesinin yüksek olması istenirken, akseptör grubun LUMO enerji seviyesinin düşük olması istenmektedir. Bu işlem sonucunda valans ve iletim bantlarında kayma sağlanmakta ve sentezlenen polimerler düşük bant aralığına sahip olmaktadır (Şekil 1.2) [45,46]. Yani güçlü donörle, güçlü akseptör kompleksleştğinde, kondenzasyon sonucu bant

aralığı daha az benzer polimerler oluşabilir [45]. Bu polimerler, bir gerilim kaynağı olarak veya ışık yayan diyot olarak kullanılırlar [47].



Şekil 1.2: Donör - akseptör yaklaşımı [22].

Donör - akseptör yaklaşımının en büyük avantajlarından biri monomer yapısının değiştirilebilmesidir. Yapının değiştirilmesi yöntemi kullanılarak güçlü elektron verme ve elektron alma özelliğine sahip olan donör ve akseptör birimleri seçerek bant aralığı kontrol edilebilmektedir.



Şekil 1.3: Donör-akseptör bant boşluğu kıyaslaması.

Donör-akseptör tipi moleküller polimer zincirindeki pozisyonlarına göre iki şekilde isimlendirilmektedirler:

1. Donör grup, akseptör grup ile polimerin ana zinciri üzerinde düzenli ya da düzensiz olarak tekrarlanır. Buna “*dyad*” ya da “*triad*” denir [48-50].
2. Akseptör molekül, donör polimer zincirinin yan grubunda yer alır. Buna “*double cable*” denir [51].

1.2.2 Yük-Transfer Kompleksleşmesinin Teorisi

Yük-transfer kompleksleri moleküllerin kimyasal etkileşmesi veya büyük bir molekülün farklı kısımları arasındaki çekim sonucu elektron transferi yoluyla gerçekleşen moleküler yapılardır. Moleküllerin elektronları birbirlerine olabildiğince yakın durmaktadır. İyi kompleksleşen maddeler kullanıldığında iki molekül arasındaki mesafe oldukça küçük olur ve kompleksin sağlamlığı artar. Yük-transfer kompleksleri kimyasal tepkime olmadığından moleküller arasında kimyasal bağ yoktur. Bu yüzden başlangıçtaki maddeler bozunmaya uğramadan fiziksel yollarla tekrar elde edilebilir [38].

Yük-transfer komplekslerinin temel etkileşimleri; anlık dipol, dipol yönelimleri, London ve van der Waals etkileşimleridir. Yük transferinin boyutu ve temel bileşenler arasındaki bağ kuvveti, donörün iyonlaşma potansiyeli I_D ve akseptörün elektron ilgisi E_A ile belirlenir. Kompleksin uyarılmış hali, elektronun D'den A'ya tam transferini içeren durumdur. Bu iki durum arasında optik transfer gerçekleşebilir ve absorpsiyon durumunu verir [52].

1.3 Kompleksin Yapı Tayini İçin Kullanılan Yöntemler

Komplekslerin yapılarını belirlemek ve yeni oluşturulacak komplekslerde araştırmacılara yol göstermek amacıyla oluşturulan komplekslerin özelliklerini bilmek ve anlamak gerekir. Komplekslerin yapı tayini ve kompleks sabitlerini hesaplamak için kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir:

1. Komplekslerin stokiyometrisini belirlemek için: Job yöntemi,
Mol oranı yöntemi,
Eğim yöntemi.
2. Komplekslerin denge sabitini belirlemek için:
Benesi-Hildebrand yöntemi.
3. Komplekslerin denge sabitinin, sıcaklıkla değişimini belirlemek için:
Rose-Drago yöntemi,
van't Hoff yöntemi.

kullanılır.

1.3.1 Kompleksin Stokiyometrisi

Kompleks stokiyometrisini bulmak için 3 yöntem vardır;

1. Mol oranı yöntemi,
2. Eğim yöntemi,
3. Job yöntemi.

Mol oranı yönteminde; kompleksin donörünün farklı konsantrasyonlarda birer çözeltisi hazırlanıp spektrumu alınır. Bu yöntemle bir donörden birden fazla kompleksin meydana gelip gelmediğine bakılır.

Eğim oranı yöntemi; oluşan kompleks bir tane ve zayıf olduğu zaman uygulanmaktadır.

Donör ve akseptörden oluşan bileşik için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse, böyle bir maddenin kaçar donör ve akseptörden meydana geldikleri bulunabilir. Bunun için donör ve akseptörden oluşan maddenin bir spektrumu alınır, bu spektrumun en şiddetli absorpsiyonunun dalga boyu belirlenir ve cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. Donör ve akseptörün aynı konsantrasyonda birer çözeltisi hazırlanır ve farklı oranlarda karıştırılarak absorpsiyonları ölçülür. Ölçülen absorpsiyon değerleri alınan oranlara karşı grafik çizilir. Bu grafikte maksimum absorpsiyon karşılığı gelen % donör oranı bulunarak kompleks stokiyometrisi belirlenir. Bu yöntem Job tarafından bulunduğu için Job Metodu olarak bilinir. Diğer bir adı ise sürekli değiştirme yöntemidir [53,43].

1.3.2 Kompleksin Denge Sabitinin Belirlenmesi

Bazı yük-transfer kompleksleri çok zayıf olduğundan ancak düşük sıcaklıklarda ve çözelti içinde mevcut olabilir. Sıvı fazda yük-transfer komplekslerinin ve bileşenlerin arasındaki dengeyi inceleyen birçok araştırma vardır. Denge sabitinin belirlenmesi çeşitli koşullar altında organik yük-transfer komplekslerinin büyük bir çoğunluğunda uygulanmaktadır [54]. Ayrıca denge sabitinin belirlenmesinde çoğunlukla seyreltik çözelti kullanılır. Sonuçlar, komplekslerin serbest enerji değerlerinin ölçümlerinden ve komplekslerin belirli

sıcaklıklarda uygun entalpi ve entropi değişimlerinden elde edilebilir. Akseptör ve donör gibi birbirine etki eden türleri taşıyan çözeltilerde sadece akseptör ve donörün absorpsiyonları görünmez. Bir bütün olarak kompleksin moleküller arası yük-transfer komplekslerine ait yeni bantlar görülebilir. Bu bantların şiddeti belirli bir çözeltilerdeki kompleksin konsantrasyonunun IR ölçüsü olarak kullanılabilir. Ölçümler genellikle kompleksi oluşturan bileşenlerin zayıf absorplama yaptığı bölgede yapılır. Bir 1:1 elektron donör akseptör (EDA) kompleksinin oluştuğu ideal bir sistemde kompleksin denge sabiti Benesi-Hildebrand denkleminde hesaplanır [43,55].

Kompleksleşmenin denge sabiti olan K sayesinde kullanılan donörlerden hangisinin daha iyi kompleks oluşturduğunun bulunabilmesi için denge anında ortamda bulunan türlerin derişimlerini ölçmek gerekir. Bu derişimleri ölçmek için Beer-Lambert yasasından ve UV-Vis spektrometresinden yararlanılır [37]. Denklem (1.2)'de gösterildiği gibi [D,A] kompleksini oluşturmak için etkileşen donör (D) ve akseptör (A) türlerini düşünelim:



K denge sabiti (1.3)'de verilmiştir.

$$K = \frac{[D,A]}{[D][A]} \quad (1.3)$$

K : Derişimler cinsinden denge sabiti

[D,A] : Kompleksin dengedeki derişimi

[D] : Donörün dengedeki derişimi, (1.4)'de verilmiştir.

[A] : Akseptörün dengedeki derişimi, (1.5)'de verilmiştir.

$$[D] = [D]_0 - [D,A] \quad (1.4)$$

$$[A] = [A]_0 - [D,A] \quad (1.5)$$

Bu eşitlikler K denge sabitinde yerine yazılırsa denklem (1.6) elde edilir.

$$K = \frac{[D,A]}{([D]_0 - [D,A]) \cdot ([A]_0 - [D,A])} \quad (1.6)$$

Burada $[A]_0 - [D,A]$ işlemindeki $[D,A]$ derişimi ihmal edilir. Çünkü Benesi-Hildebrand'da donör veya akseptörden birinin derişimi oldukça yüksekken diğersinin derişimi de oldukça düşük alınmaktadır.

$$K = \frac{[D,A]}{([D]_0 - [D,A]) \cdot [A]_0} \quad (1.7)$$

Böylece denklem (1.7) elde edilir. Bu denklemdeki $[D,A]$ derişimi Beer-Lambert yasası ile elde edilir.

I_0 şiddetli bir ışık demeti küvete konulan çözülden geçerken, çözüldeki moleküller tarafından bir bölümü absorbe edilir. Gönderilen I_0 ışık şiddeti I kadar kalır. Çözeltinin moleküllerinin ışığı absorbe etmesi sonucu meydana gelen azalma Beer-Lambert yasasıyla (1.8) bulunur.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (1.8)$$

A : Absorbans

ϵ : Sönme veya molar absorpsiyon katsayısı

c : Kompleksin denge anındaki derişimi [D,A]

l : Küvet genişliği (1 cm)

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

Denklem (1.7)'de [D,A] yerine yazılırsa;

$$K = \frac{\left[\frac{A}{\epsilon}\right]}{\left([D]_0 - \left[\frac{A}{\epsilon}\right]\right) \cdot [A]_0} \quad (1.9)$$

(1.9) elde edilir.

(1.9) denkleminde gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\begin{aligned} K \cdot \left([D]_0 - \frac{A}{\epsilon}\right) &= \frac{\left[\frac{A}{\epsilon}\right]}{[A]_0} \\ [D]_0 - \frac{A}{\epsilon} &= \frac{A}{K \cdot \epsilon \cdot [A]_0} \\ [D]_0 &= \frac{A}{K \cdot \epsilon \cdot [A]_0} + \frac{A}{\epsilon} \\ [D]_0 &= A \left(\frac{1}{K \cdot \epsilon \cdot [A]_0} + \frac{1}{\epsilon} \right) \\ \frac{[D]_0}{A} &= \frac{1}{K \cdot \epsilon \cdot [A]_0} + \frac{1}{\epsilon} \end{aligned} \quad (1.10)$$

(1.10) denklemi elde edilir.

Bu denklem $y=mx+n$ gibi lineer bir doğru denklemdir. [D,A] kompleksinde $[D]_0$ ve $[A]_0$ titrasyon absorbanası ölçülerek K'nın değeri bulunabilir. $\frac{[D]_0}{A}$ 'nın $\frac{1}{[A]_0}$ 'a göre grafiği çizilerek $\frac{1}{K \cdot \epsilon}$ değeri grafiğin eğimini, $\frac{1}{\epsilon}$ de y eksenini ile kesişim noktasını vermektedir.

1.3.2.1 Denge Sabitini Etkileyen Faktörler

1.3.2.1.1 Donör ve Akseptör Etkisi

Yük-transfer komplekslerinin bileşenini elektron donör ve akseptörler oluşturduğu için kompleksin denge sabiti akseptörlere de bağlıdır. Yaygın bir donör çeşidi ile akseptör grupları arasındaki komplekslerin kararlılığına göre akseptör molekülünün büyüklüğünün artması donör molekülünün sterik etkiden dolayı yaklaşmasına engel olur [43]. Kompleksleşmenin enerjisi (kararlılığı) akseptör molekülün elektron ilgisi (A_e) ile doğrudan ilgilidir.

Bazı örneklerde n-donörler ve π -donörler, π akseptörleri ile n-akseptörleri denge derecesindeki büyük farklarla karşılaştırılırlar. n-donörleri ile π -donörleri arasındaki bölünme her zaman kesin değildir. Bu yüzden bazı bileşikler diğer akseptörlere doğru π -donörleri gibi ve bazı akseptörlere doğru n-donörleri gibi davranabilir [49]. Donörün elektron ilgisi arttıkça kompleksin kararlılığı artar.

1.3.2.1.2 Çözücü Etkisi

Denge durumu çözücüye de bağlıdır. Çözücünün UV bölgesindeki ışınlar için geçirgen olması gereklidir ve numuneyi belirgin pikler verebilecek şekilde çözmesi gerekir. Çözücünün kompleks spektrumu verdiği bölgede soğurum yapmaması gerekir. Ayrıca polar olmalı ve çözdüğü maddeyle reaksiyona girmemelidir [43]. Donör ile akseptörün kompleksleşmesine engel olmayacak boyutta CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ gibi küçük moleküllü çözücüler tercih edilmelidir.

1.3.3 Termodinamik Hesaplamalar

Yük-transfer komplekslerinin termodinamik sabitleri olan entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve serbest enerji değişimi (ΔG), komplekslerin oluşumlarının farklı sıcaklıklarda incelenmesiyle bulunabilir. Bunun için van't Hoff eşitliğinden (1.11) ve Beer-Lambert yasasından yararlanılır.

Denge sabiti ideal halde yalnızca sıcaklığa bağlıdır [43]. Negatif ΔH ve sıfıra yakın ΔS değerlerinin olduğu durumlarda sıcaklığın artması kompleksleşme sabitinin değerini düşürür [38]. Bu etki kompleksi oluşturan bileşenlerin termal hareketliliği sayesinde kompleksteki düzeninin değişmesinden kaynaklanır.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.11)$$

Bu eşitlik,

$$\frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (1.11-a)$$

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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.11-b)$$

(1.11-b) şeklinde de yazılabilir.

K_1 : T_1 sıcaklığında denge sabiti,

K_2 : T_2 sıcaklığında denge sabiti,

ΔH : Standart entalpi değişimi,

R : Gaz sabiti (1.986 cal/K mol).

Gibbs serbest enerji değişimi (1.12) ve (1.13)'de verildiği gibi yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1.12)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln K \quad (1.13)$$

Kompleks oluşurken denge tepkimesi olacağı için $\Delta G=0$ olur ve (1.14) denklemi elde edilir:

$$\Delta G^{\circ} = - RT\ln K \quad (1.14)$$

(1.13) ve (1.14) denklemi birbirine eşitlenirse (1.12) denklemi elde edilir.

$$\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = - RT\ln K \quad (1.15)$$

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

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

$$\ln K = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (1.16)$$

(1.16) denklemi elde edilir. Bu eşitlik van't Hoff denkleminin lineer gösterimidir. $\ln K$ 'daki K yerine Benesi-Hildebrand'daki (1.6) denklemi yazılarak (1.17) elde edilir.

$$\ln K = \ln \frac{\left[\frac{A}{\varepsilon}\right]}{\left([D]_0 - \left[\frac{A}{\varepsilon}\right]\right) \cdot \left([A]_0 - \left[\frac{A}{\varepsilon}\right]\right)} \quad (1.17)$$

Böylece denge sabitinin logaritması ile sıcaklığın tersine karşı grafiği çizilirse Benesi-Hildebrand'da olduğu gibi $y=mx+n$ gibi lineer bir doğru denklemi elde edilir. Doğrunun eğimi standart entalpi değişiminin -1 ile çarpımının gaz sabitine bölümü $\frac{\Delta H}{R}$, doğrunun standart entropi değişiminin gaz sabitine bölümünü $\frac{\Delta S}{R}$ verir.

1.4 Araştırmanın Amacı

Karbazol bileşiklerinde; özellikle bazı yük-transfer komplekslerin fotoiletkenlik özelliklerinde karbazol grubunun yapısına bağlı olarak değişiklikler meydana gelir. Bu değişikliklerin diğer karbazol bileşiklerinin kompleksleşmeleri üzerinde araştırmalar yapmak önemlidir. Bu amaçla içerisinde karbazol taşıyan ürünler sentezlenmiş ve bunların oluşturduğu yük-transfer komplekslerinin özellikleri incelenmiştir [56-58].

Arslan' nın yaptığı bir çalışmada polyvinilkarbazola modelik etmesi için beş adet 1,n-di(N-karbazolil)alkan bileşikleri sentezlenerek p-kloranil ile oluşturduğu yük transfer komplekslerinin özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma ile donörlerin $2.75-3.71 \text{ M}^{-1}$ 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.

Asker ve Masnovi (2009) 1,n-di(N-karbazol-3-il)alkanların tetraşiyanoetilen (TCNE) ve tetranitrometan (TNM) ile kompleksleşmeleri üzerine yaptıkları bir çalışmada, TCNE ile daha iyi kompleksleşme oluşturduklarını, TNM ile oluşan kompleksleşmenin ışık ile etkileşime girdiğini, dolayısıyla fotokimyasal nitrolama tepkimeleri verdiklerini gözlemlemişlerdir [4]. Çalışmanın sonucunda karbazol-TCNE komplekslerinin $3.34-8.98 \text{ M}^{-1}$ arasında K değerlerine, -2.85 ile -3.75 kcal/mol arasında oluşum entalpilerine ($\Delta H_{\text{oluşum}}$) ve -6.31 ile -6.92 kcal/mol K arasında oluşum entropilerine ($\Delta S_{\text{oluşum}}$) sahip oldukları deneysel olarak belirlenmiştir. Aynı çalışma ile karbazol-TNM komplekslerinin 0.251 ile 0.186 M^{-1} arasında K değerlerine, -0.04 ile -0.02 kcal/mol arasında oluşum entalpilerine ($\Delta H_{\text{oluşum}}$) ve -2.67 ile -1.35 kcal/mol K arasında oluşum entropilerine ($\Delta S_{\text{oluşum}}$) sahip oldukları deneysel olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol (1a) ve 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol (1b) ile 1,n-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanların (2a-e) TCNE ve TNM ile kompleksleşme özellikleri incelenecektir.

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 Two FT-IR spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları Agilent Technologies 400/54 Premium Shielded model NMR spektrometrede TMS iç referansı kullanılarak kaydedilmiştir. TGA ve DSC termal analizleri Setaram SETSYS Evolution TGA – DTA / DSC aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2 Kimyasallar

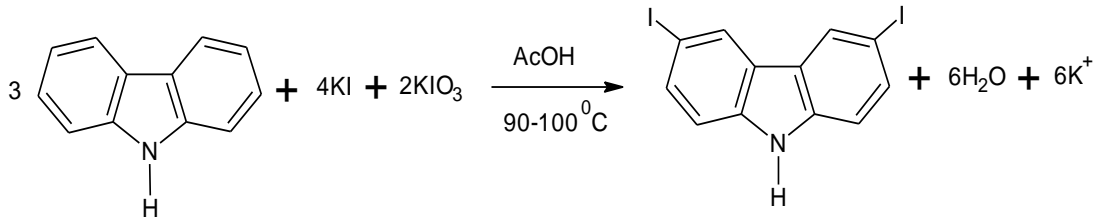
Karbazol (Acros), 9-etilkarbazol (Aldrich) alındığı haliyle % 95-98 saflıkta olup, kullanım öncesi uygun çözücülerden yeniden kristallendirme yoluyla saflaştırılmışlardır. 1-bromoheksan, dibromometan, 1,3-dibromopropan, 1,4-dibromobütan ve 1,5-dibromopentan Fluka'dan ve etilen glikol bis-p-toluensülfonat Aldrich'ten temin edilmiş olup alındığı gibi kullanılmıştır. Spektroskopik ölçümlerde kullanılan karbazol türevi bileşikler kolon kromatografisi ile tetraşiyoetenilen (TCNE; Aldrich) alındığı haliyle % 98 saflıkta olup kullanım öncesi süblimleştirme tekniğiyle saflaştırılmıştır. Tetranitrometan (TNM) literatürde belirtilen yöntemle laboratuvarında araştırmacı tarafından sentezlenmiş ve kullanım öncesi dondurma-eritme tekniğiyle saflaştırılmıştır [56]. Spektroskopik ölçümlerde kullanılan çözücü diklorometan (CH₂Cl₂) temin edildiği haliyle analitik saflıkta olup daha ileri derecede saflaştırmaya gerek görülmeden kullanılmıştır.

Sentezlerde kullanılan diğer tüm kimyasallar ve çözücüler yerel tedarikçilerden sağlanmış ve alındığı haliyle kullanılmıştır.

2.3 Kimyasalların Hazırlanması

2.3.1 3,6-Diiyodokarbazolun Hazırlanması

500 mL'lik yuvarlak altlı, üç boyunlu bir tepkime balonu içerisinde 12,3 g (74mmol) karbazol ve 16,6 g (100mmol) KI 200 mL asetik asitte 90-100 °C'de çözüldü. Karışıma 21,4 g KIO₃ (100mmol) yavaşça karıştırılarak eklendi. Bordo renkli olan karışım 1 saat süreyle aynı sıcaklıkta karıştırılmaya devam edildi ve karışımın rengi zamanla toz pembeye dönüştü. Bu süre sonunda tepkime karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına düşürüldü ve ham ürün filtrasyonla ayrıldı, sırasıyla 25 gK₂CO₃ ve 35 g Na₂S₂O₃ içeren doymuş çözeltilerle ardından saf su ile yıkandı. Kurutulduktan sonra asetondan kristallendirildi. Ürün (22.0 g; 53 mmol; % 71,6 verim) renksiz kristaller şeklinde elde edildi. Erime noktasının 204-205 °C aralığında olduğu bulundu, literatürde 204,5-204,7 °C aralığında verilmiştir [57]. Şekil 2.1'de 3,6-Diiyodokarbazol bileşiğinin sentezlenmesine ilişkin tepkime denklemi verilmiştir.



Şekil 2.1: 3,6-diiyodokarbazolun sentezine ilişkin tepkime şeması.

2.3.2 3,6-Di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazolun Hazırlanması (1a)

3,6-diiyodo-9-etilkarbazol, 3,6-diiyodo-9-etilkarbazol için uygulanan prosedür ile 9-etilkarbazoldan elde edildi (etanolden ince renksiz kristaller). Erime noktası 155 °C olarak bulundu [lit. 152-153 °C] [57].

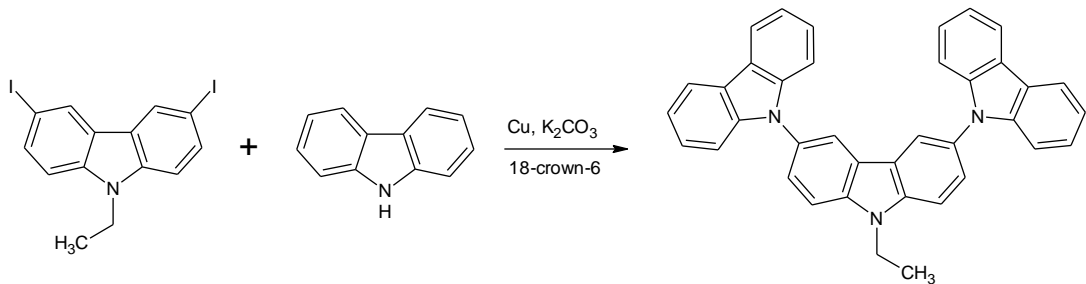
Üç boyunlu 100 mL'lik bir tepkime balonu içerisine 1,25 g (7,5 mmol) karbazol, 1,27 g (20 mmol) bakır talaşı, 5,0 g K₂CO₃ (36,2 mmol) ve 0,26 g (1 mmol) 18-taç-6 (18-crown-6) konuldu. Buna 20 mL 1,2-diklorobenzen ilave edilerek bir manyetik karıştırıcıyla karıştırmak suretiyle yağ banyosunda reflüks oluncaya kadar ısıtıldı. Karışıma 1 saat süresince 2,24 g (5 mmol) 3,6-diiyodo-9-etilkarbazol porsiyonlar şeklinde ilave edildi ve karışım 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Bu süre sonunda inorganik içerik karışım sıcakken süzüldü ve organik kısım metanolde çöktürüldü, süzüldü ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Organik ham ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (silikajel, heksan: diklorometan; 1:1 v/v) beyaz toz olarak elde edildi, verim: 1,65 g (% 63).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (d, J=1.77 Hz, 2H, ArH); 8.16 (d, J=7.7 Hz, 4H, ArH); 7.7-7.6 (m, 4H, ArH); 7.40-7.24 (m, 12H, ArH); 4.58 (q, J=7,2 Hz, 2H); 1.64 (t, J=7.2, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.9; 139.7, 129.4, 126.0, 125.8, 123.5, 123.1, 120.2, 119.9, 119.6, 109.9, 109.7, 38.2, 14.1.

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3050, 2975, 1626, 1594, 1573, 1496, 1478, 1451, 1335, 1318, 1294, 1275, 1232, 816, 806, 749, 723, 684, 653, 641, 620, 560.

UV-Vis, [CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (ε)]: 264 (6,78x10⁴), 294 (5,7x10⁴), 342 (1,56x10⁴)



Şekil 2.2: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazolun sentezine ilişkin tepkime şeması.

2.3.3 3,6-Di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazolun Hazırlanması (1b)

2.3.3.1 3,6-Diiyodo-9-heksilkarbazol

100 mL'lik yuvarlak altlı tepkime balonu içerisinde 4,19 g (10 mmol) 3,6-diiyodokarbazol ve 0,70 g (12,5 mmol) KOH 40 mL DMSO içerisinde oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmak suretiyle çözüldü. Buna oda sıcaklığında 1,98 g (1,68 mL; 12 mmol) 1-bromoheksan ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 s. süreyle karıştırılmaya devam edildi. Bu süre zarfında tepkime kabında beyaz renkli katı oluşumu gözlemlendi. Tepkime karışımı soğuk su-buz karışımı üzerine boşaltıldı, saf su ile süzüldü ve kurutuldu. Ürün etanoldan tekrar kristallendirme yöntemiyle ince renksiz kristaller şeklinde saflaştırıldı, e.n 133 °C; verim 3,62 g (%72).

2.3.3.2 3,6-Di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol

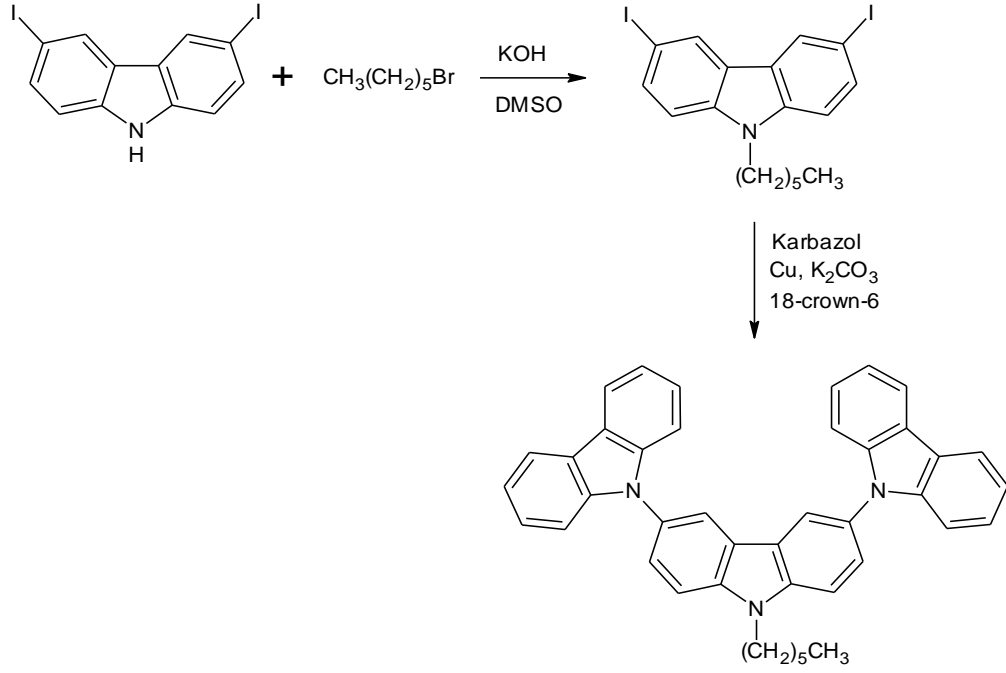
3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazolun hazırlanmasında kullanılan yöntemle 1,01 g (2 mmol) 3,6-diiyodo-9-heksilkarbazol, 1.0 g (6 mmol) karbazol, 0,64 g (10 mmol) bakır talaşı ve 2,37 g (17 mmol) K₂CO₃ kullanılarak elde edilmiştir. Ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (silikajel, heksan: diklorometan; 2:1 v/v) ve beyaz toz olarak elde edildi, verim: 0,68 g (% 59).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.22 (d, J=1.59 Hz, 2H, ArH); 8.16 (d, J=7.7 Hz, 4H, ArH); 7.68-7.66 (m, 4H, ArH); 7.40-7.24 (m, 12H, ArH); 4.49 (t, J=7,4 Hz, 2H); 2.06 (quinted, J=7.3 Hz, 2H); 1,60-1.34 (m, 6H); 0.94 (t, J=7.2, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.9; 140.2, 129.3, 125.9, 125.8, 123.4, 123.1, 120.2, 119.8, 119.6, 110.1, 109.7, 43.7, 31.6, 29.1, 27.1, 22.6, 14.0.

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3049, 2953, 2929, 2864, 1626, 1595, 1574, 1495, 1477, 1450, 1336, 1315, 1288, 1231, 807, 748, 724, 653, 641, 560.

UV-Vis, [CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (ϵ): 264 (5,76x10⁴), 294 (5,1x10⁴), 344 (1,32x10⁴)



Şekil 2.3: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazolun sentezine ilişkin tepkime şeması.

2.3.4 1,n-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanlar (2a-e)

2.3.4.1 1,n-Di(3,6-diiyodokarbazol-9-il)alkanlar (n=1-5)

4,19 g 1,3-diiyodokarbazol (10 mmol) 100 mL'lik yuvarlak altlı bir tepkime balonunda 50 mL DMSO içerisinde çözüldü. Buna 1,12 g KOH ilave edilerek 30 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 5 mmol 1,n-dibromoalkan (n=2 için etilen glikol bis-p-toluenesülfonat) ilave edildi, karışımın sıcaklığı 85-90 °C'ye çıkartılarak 12 s süreyle karıştırıldı. Bu sırada karşımda beyaz çökelti oluşumu gözlemlendi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, süzülde ve saf su ile yıkandıktan sonra açık havada kurutuldu. Ürün beyaz toz şeklinde elde edildi.

2.3.4.2 1,n-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanlar (n=1-5)

3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazolun hazırlanmasında kullanılan yöntemle 1,0 mmol 1,n-di(3,6-diiyodokarbazol-9-il)alkan, 1,0 g (6 mmol) karbazol, 0,64 g (10 mmol) bakır talaşı ve 2,37 g (17 mmol) K₂CO₃ kullanılarak elde edilmiştir.

Ürünler kolon kromatografisiyle saflaştırıldıktan sonra (silikajel, heksan: diklorometan; 2:1 v/v) beyaz toz olarak elde edilmiştir.

Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan (2a)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.32 (d, J=1.9 Hz, 4H, ArH); 8.16 (d, J=7.8 Hz, 8H, ArH); 7.92 (d, J=8.6 Hz, 4H, ArH); 7.76 (dd, J=8.6, 2.4 Hz, 4H, ArH); 7.41-7.38 (m, 16H, ArH); 7.31-7.26 (m, 8H, ArH); 7.08 (s, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.6; 139.8, 131.1, 126.8, 126.0, 124.7, 123.2, 120.4, 120.3, 119.9, 110.7, 109.6, 57.8.

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3049, 2952, 2929, 1625, 1595, 1574, 1495, 1477, 1466, 1450, 1333, 1283, 1228, 1150, 1063, 1016, 917, 872, 801, 746, 722, 652, 640, 615, 558.

UV-Vis, [CH₂Cl₂, λ_{\max} (nm), (ϵ): 268 (9,36x10⁴), 292 (7,92x10⁴), 342 (2,28x10⁴)

1,2-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan (2b)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.16-8.09 (m, 12H, ArH); 7.92 (dd, J=8.6, 1.9 Hz, 4H, ArH); 7.39-7.10 (m, 28H, ArH); 5.11 (s, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.5; 139.6, 130.0, 125.9, 125.8, 123.8, 123.1, 120.2, 119.7, 119.5, 109.4, 109.3, 41.6.

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3049, 2952, 2925, 2866, 1625, 1595, 1573, 1495, 1477, 1450, 1334, 1313, 1287, 1229, 1157, 1117, 1019, 917, 876, 805, 745, 722, 684, 641, 615, 558.

UV-Vis, [CH₂Cl₂, λ_{\max} (nm), (ϵ): 272 (9x10⁴), 294 (7,2x10⁴), 342 (2,16x10⁴)

1,3-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan (2c)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.27 (d, J=1.9 Hz, 4H, ArH); 8.15 (d, J=7.6 Hz, 8H, ArH); 7.69 (d,d J=8.6, 1.9 Hz, 4H, ArH); 7.60 (d, J=8.6 Hz, 4H, ArH); 7.38-7.23 (m, 22H, ArH); 4.72 (t, J=7.4 Hz, 4H, CH₂); 2.92-2.83 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.7; 139.9, 130.0, 126.3, 125.9, 123.7, 123.2, 120.3, 120.1, 119.8, 109.8, 109.6, 41.2, 28.3.

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3049, 3020, 1626, 1595, 1573, 1495, 1477, 1450, 1334, 1313, 1283, 1229, 805, 747, 722, 641, 616, 559.

UV-Vis, [CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (ε)]: 264 (11,04x10⁴), 294 (9,24x10⁴), 342 (2,64x10⁴)

1,4-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan (2d)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.27 (s, 4H, ArH); 8.15 (d, J=7.8 Hz, 8H, ArH); 7.70 (d, 1.2 Hz, 8H, ArH); 7.39-7.34 (m, 16H, ArH); 7.30-7.24 (m, 8H, ArH); 4.61 (t, J=7.4 Hz, 4H, CH₂); 2.37-2.32 (m, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.8; 130.1, 129.8, 126.2, 125.9, 123.6, 123.1, 120.3, 120.0, 119.7, 110.0, 109.6.

FTIR (ATR) ν (cm⁻¹): 3047, 2924, 2853, 1625, 1594, 1573, 1494, 1476, 1449, 1334, 1312, 1287, 1230, 808, 745, 720, 642, 622, 563.

UV-Vis, [CH₂Cl₂, λ_{max} (nm), (ε)]: 270 (8,64x10⁴), 294 (6,84x10⁴), 344 (1,92x10⁴)

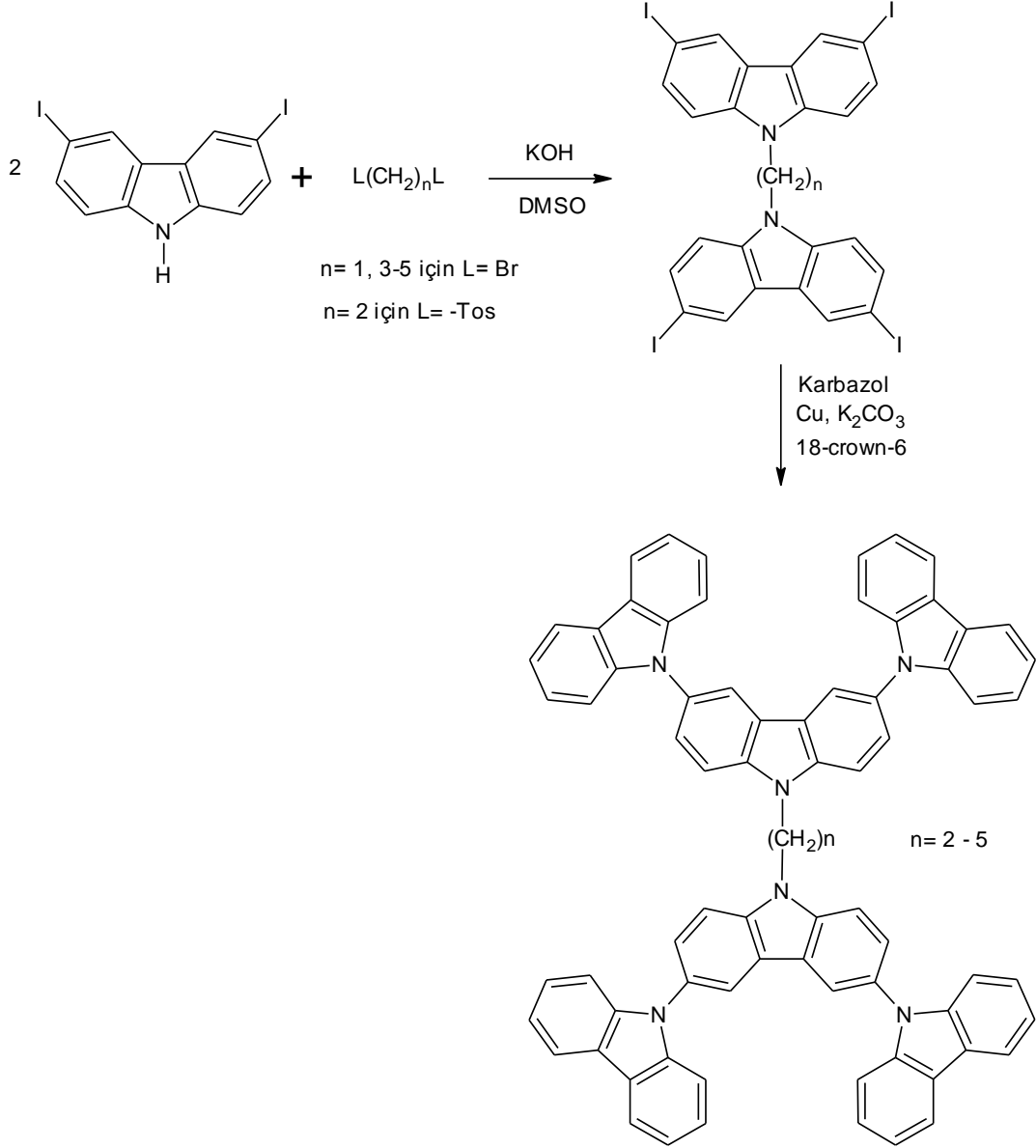
1,5-Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan (2e)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.26-8.24 (m, 4H, ArH); 8.15 (d, J=7.6 Hz, 8H, ArH); 7.69-7.67 (m, 8H, ArH); 7.38-7.34 (m, 16H, ArH); 7.30-7.24 (m, 8H, ArH); 4.56 (t, J=7.2 Hz, 4H, CH₂); 2.28-2.18 (m, 4H, CH₂); 1.88-1.77 (m, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.8; 140.1, 129.6, 126.1, 125.8, 123.5, 123.1, 120.3, 120.0, 119.7, 110.0, 109.6, 43.5, 29.2, 25.5.

FTIR (ATR) ν (cm^{-1}): 3047, 2925, 2865, 1625, 1595, 1573, 1494, 1476, 1334, 1313, 1287, 1229, 806, 746, 722, 641, 617, 558.

UV-Vis, [CH_2Cl_2 , λ_{max} (nm), (ϵ): 264 ($11,64 \times 10^4$), 294 ($10,56 \times 10^4$), 342 ($2,76 \times 10^4$)



Şekil 2.4: 1,n-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanların sentezine ilişkin tepkime şeması.

2.4 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ve TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Molar Absorbtivite ve Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi

2.4.1 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Benesi-Hildebrand Grafikleri

1a, 1b ile 2a-2e donör moleküllerin TCNE ile kompleksleşme denge sabitleri Benesi-Hildebrand yöntemi ile belirlendi. Komplekslerin hazırlanmasında $2,5 \times 10^{-4}$ M'lık 1a, 1b; $1,25 \times 10^{-4}$ 2a-2e ve 6×10^{-2} M'lık TCNE kullanıldı. Hassas terazide katı donör bileşikler tartılarak 10 mL'lik balon jöjeler içerisinde $7,5 \times 10^{-4}$ M'lık (karbazol ünitesi için) çözeltileri hazırlandı. Başka bir 10 mL'lik balon jöjede 6×10^{-2} M TCNE ve $7,5 \times 10^{-4}$ M donörün (karbazol ünitesi) karıştırılmasıyla kompleks oluşturuldu.

Kompleksleşmenin göstergesi olan renk değişimi (renksizden maviye) gözlemlendi. Daha sonra oluşan kompleksten teflon tıpalı kuartz küvete (1,0 cm ışık yolu) 2,0 mL alınarak, ölçme işlemine hazır hale getirildi. Küvete, içerisinde daha önceden hazırlanan $7,5 \times 10^{-4}$ M'lık donör çözeltisinden 250 µl kapasiteli cam şırınga kullanılarak 10 kere 0,2 mL alındı ve seyreltme işlemi yapıldı. Her bir seyreltme işlemi sonunda kompleksin UV-Vis absorban spektrumu alındı ve $\lambda_{YT(maks)}$ 'de absorbanlar 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 molekülün içerdiği karbazol ünitesinin başlangıç molar derişimi, $[A]_0$ TCNE molekülün başlangıç molar derişimi, A komplekse ait $\lambda_{maks(YT)}$ 'de absorban, ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) kompleksin molar absorbtivitesi, 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 $\frac{1}{K \cdot \epsilon}$ 'ı ve y-ekseninin kesim noktası da $\frac{1}{\epsilon}$ 'i verir. Donör ve akseptör moleküllerinin bireysel absorptans spektrumları Ek D' de, komplekslerin değişen TCNE derişimindeki değişime göre $\lambda_{YT(maks)}$ 'daki absorptans değişimleri ve Benesi-Hildebrand grafikleri Şekil 3.5-3.11' de verilmiştir.

2.4.2 Karbazol Donör Moleküllerinin TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Benesi-Hildebrand Grafikleri

1a, 1b ile 2a-2e donör moleküllerin TNM ile kompleksleşme denge sabitleri Benesi-Hildebrand yöntemi ile belirlendi. Komplekslerin hazırlanmasında $1,67 \times 10^{-3}$ M'lık 1a, 1b; $8,33 \times 10^{-4}$ M'lık 2a-2e ve 6×10^{-1} M'lık TNM kullanıldı. Hassas terazide katı donör bileşikler tartılarak 10 mL'lik balon jodeler içerisinde 5×10^{-3} M'lık (karbazol ünitesi için) çözeltileri hazırlandı. Başka bir 10 mL'lik balon jodede 6×10^{-1} M TNM ve 5×10^{-3} M donörün (karbazol ünitesi) karanlık odada karıştırılmasıyla kompleks oluşturuldu.

Kompleksleşmenin göstergesi olan renk değişimi (renksizden açık kahverengiye) gözlemlendi. Daha sonra oluşan kompleksten teflon tıpalı kuvert (1,0 cm ışık yollu) 2,0 mL alınarak, ölçme işlemine hazır hale getirildi. Kuvert, içerisinde daha önceden hazırlanan 5×10^{-3} M'lık karbazol ünitesi içeren donör çözeltilisinden 250 µl kapasiteli cam şırınga kullanılarak 10 kere 0,2 mL alındı ve seyreltme işlemi yapıldı. Her bir seyreltme işlemi sonunda kompleksin UV-Vis absorptans spektrumu alındı, $\lambda_{YT(maks)}$ 'de absorptanslar kaydedildi, kompleksleşmenin denge sabiti denklem (2.1)' e göre hesaplandı.

Denklem (2.1)'de $[D]_0$ donör molekölün içerdiği karbazol ünitesinin başlangıç molar derişimi, $[A]_0$ TNM molekölünün başlangıç molar derişimi, A komplekse ait $\lambda_{maks(YT)}$ 'de absorptans, 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 $\frac{1}{K \cdot \epsilon}$ 'ı ve y-ekseninin kesim noktası da $\frac{1}{\epsilon}$ 'i verir. Donör ve akseptör moleküllerinin bireysel absorptans spektrumları Ek E' de, komplekslerin değişen TNM derişimindeki değişime göre $\lambda_{YT(maks)}$ 'daki absorptans değişimleri ve Benesi-Hildebrand grafikleri Şekil 3.12-3.18' de verilmiştir.

2.5 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ve TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi

2.5.1 Karbazol Donör Moleküllerinin TCNE ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi

1a, 1b ile 2a-2e donör moleküllerin TCNE ile kompleksleşmelerinin termodinamik sabitleri (entalpi ve entropi değişimleri, ΔH , ΔS) van't Hoff eşitliği kullanılarak Beer-Lambert yasası yardımıyla belirlendi. Kompleksler 10×10^{-3} M 1a, 1b, 2a, 2b, 2c, 2d ve 2e çözeltileri ile 10×10^{-3} M'lık TCNE çözeltilisini 5 mL'lik balon jöjelerde CH_2Cl_2 içerisinde karıştırılarak hazırlandı. Tüm kompleksler $20^\circ C$ 'de hazırlandı ve diğer sıcaklıklardaki çözücü genişmesi ve büzüşmesine bağlı hacim değişimlerinin derişim üzerine etkisi dikkate alınarak absorptans düzeltmeleri yapıldı. Oluşturulan koyu mavi renkli kompleksler teflon tıpalı kuartz küvetlere alınarak bu komplekslerin UV-Vis absorptans spektrometresine iliştirilmiş olan peltier termoelektrik sıcaklık ünitesi yardımıyla 7 farklı sıcaklıkta ($7, 10, 13, 16, 19, 22$ ve $25^\circ C$) absorptans ölçümleri alındı. Bu sıcaklıklarda kaydedilen absorptans değerlerinden faydalanılarak denklem (2.2)' de verilen van't Hoff denkleminde 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 ideal 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 ($M^{-1}cm^{-1}$) kompleksin molar absorbtivitesi, 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-eksenini, kesim noktası da $\frac{\Delta S}{R}$ 'yi verir. Komplekslerin van't Hoff grafikleri Şekil 3.21-3.27' de verilmiştir.

2.5.2 Karbazol Donör Moleküllerinin TNM ile Yük-Transfer Kompleksleşmelerinin Termodinamik Sabitlerinin Belirlenmesi

1a, 1b ile 2a-2e donör moleküllerin TNM ile kompleksleşmelerinin termodinamik sabitleri (entalpi ve entropi değişimleri, ΔH , ΔS) van't Hoff eşitliği kullanılarak Beer-Lambert yasası yardımıyla belirlendi. Kompleksler 2×10^{-2} M 1a, 1b, 2a, 2b, 2c, 2d ve 2e çözeltileri ile 2×10^{-1} M'lık TNM çözeltisini 5 mL'lik balon jolerde CH_2Cl_2 içerisinde karıştırılarak hazırlandı. Tüm kompleksler 20 °C'de hazırlandı ve diğer sıcaklıklardaki çözücü genişmesi ve büzüşmesine bağlı hacim değişimlerinin derişim üzerine etkisi dikkate alınarak absorbands düzeltmeleri yapıldı. Oluşturulan açık kahverengi renkli kompleksler teflon tıpalı kuartz küvetlere alınarak bu komplekslerin UV-Vis absorbands spektrometresine ilştirilmiş olan peltier termoelektrik sıcaklık ünitesi yardımıyla 7 farklı sıcaklıkta (7, 10, 13, 16, 19, 22 ve 25 °C) absorbands ölçümleri alındı. Bu sıcaklıklarda kaydedilen absorbands değerlerinden faydalanılarak denklem (2.2)' de verilen van't Hoff denkleminde ΔH ve ΔS değerleri hesaplandı.

Denklem (2.2)' de ΔH (kcal/mol) kompleksleşmenin entalpi değişimi, ΔS kompleksleşmenin entropi değişimi, R ideal gaz sabiti (1.986 cal/K mol), T (K) kompleksin denge sıcaklığı, $[D]_0$ donör molekülünün içerdiği karbazol ünitesinin başlangıç molar derişimi, $[A]_0$ TNM molekülünün başlangıç molar derişimi, A

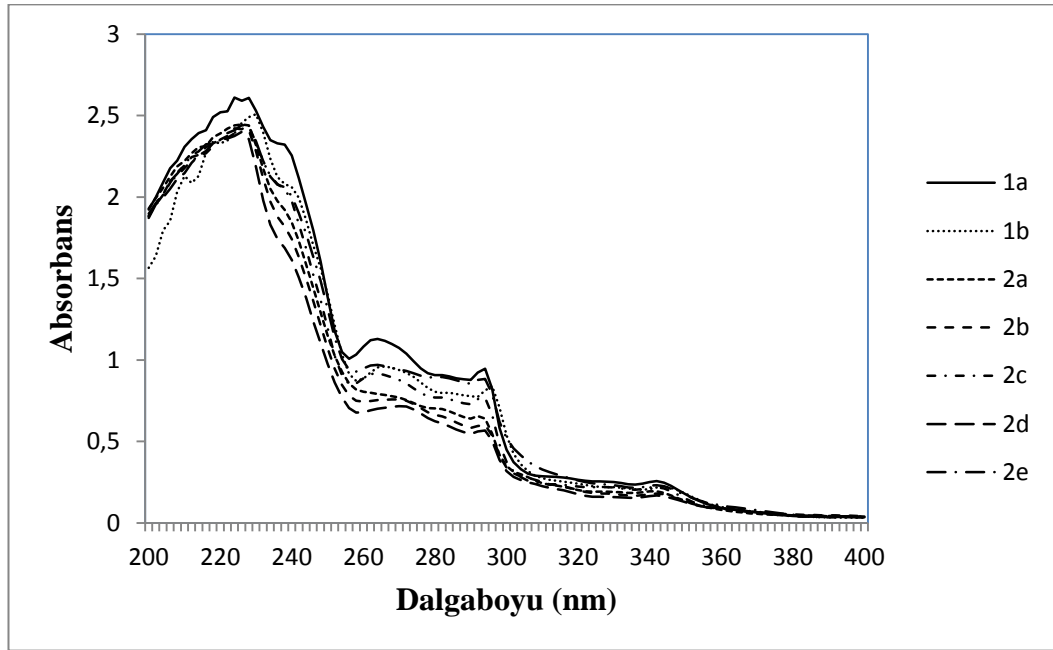
komplekse ait $\lambda_{\text{maks(YT)}}$ 'de absorbans, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$) kompleksin molar absorptivitesi, K (M^{-1}) ise kompleks oluşum tepkimesinin denge sabitidir.

Denklem (2.2)' ye göre $\ln K$ 'ya karşı $\frac{1}{T}$ 'nin grafiği çizildiğinde eğim $-\frac{\Delta H}{R}$ 'yi y-eksenini, kesim noktası da $\frac{\Delta S}{R}$ 'yi verir. Komplekslerin van't Hoff grafikleri Şekil 3.28-3.34' de verilmiştir.

3. BULGULAR

3.1 Yük-Transfer Komplekslerinin Absorbsiyon Spektrumları

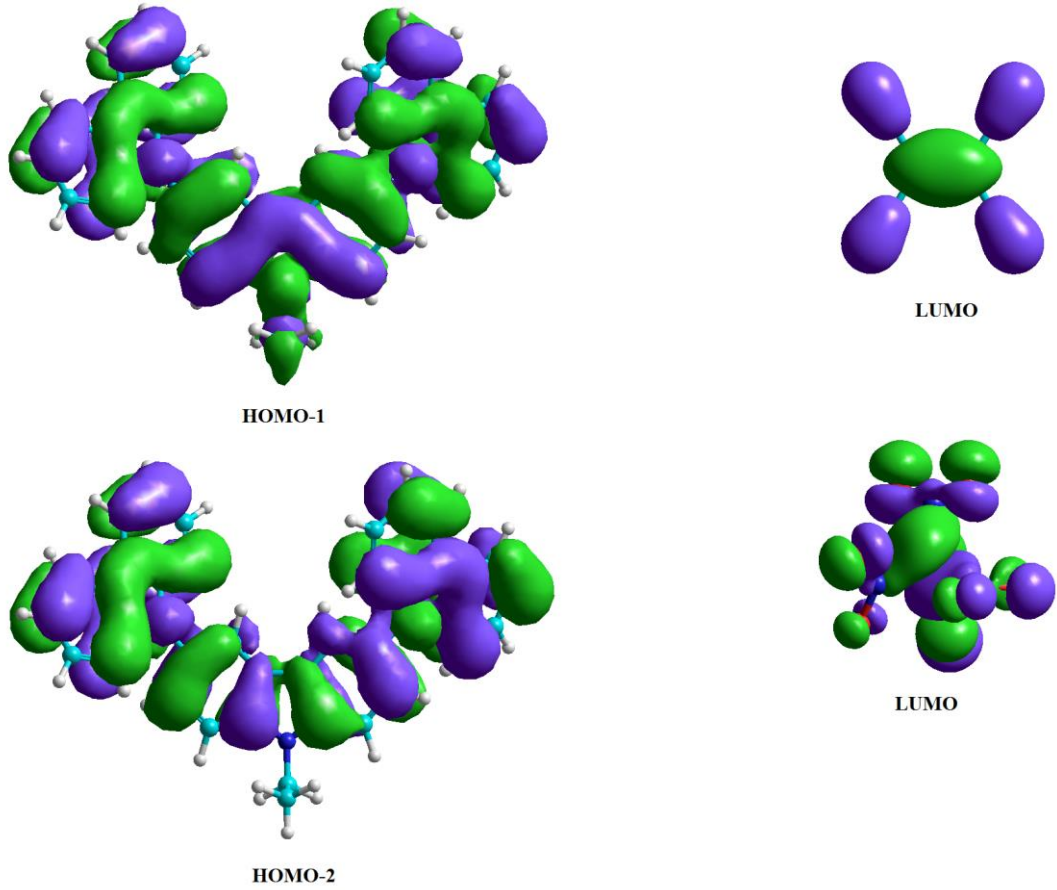
Renksiz 1a, 1b ve 2a-2e, TCNE ve TNM ile diklorometan (CH_2Cl_2) eklenerek karıştırıldıklarında kompleksleşmenin oluştuğunu gösteren mavi renk gözlemlenmiştir. Kompleksleşmenin oluştuğu UV-Vis spektrumlarında da açıkça gözlemlenmektedir. Donör ve akseptör moleküllerin bireysel UV-Vis absorpsiyon spektrumları (Şekil 3.1) kompleks oluştuktan sonraki spektrumlar ile karşılaştırıldıklarında λ_{maks} absorpsiyon pikleri arasında belirgin farklar ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.1: 1a, 1b, 2a-e ve TCNE moleküllerinin bireysel absorpsiyon spektrumları.

Oluşan kompleks yüksek dalga boyunda absorpsiyon göstermektedir. Bunun nedeni; donör ve akseptör moleküllerinin arasında oluşan orbital karışması sebebiyle donör moleküllerinin HOMO-LUMO orbitalleri arasında $\pi-\pi^*$ geçişi yerine donörün HOMO'sundan akseptörün LUMO'suna elektron uyarılmasıdır. Donörden akseptöre

negatif yük transfer edilmiş olur. Austin Model 1 (AM1) metodu ile hesaplanan 1a molekülünün iki en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO-1 ve HOMO-2) ile TCNE ve TNM moleküllerinin en düşük enerjili boş moleküler orbitalleri (LUMO) Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2: 1a, TCNE ve TNM moleküllerinin hesaplanan (AM1) moleküler orbitallerinden bazıları.

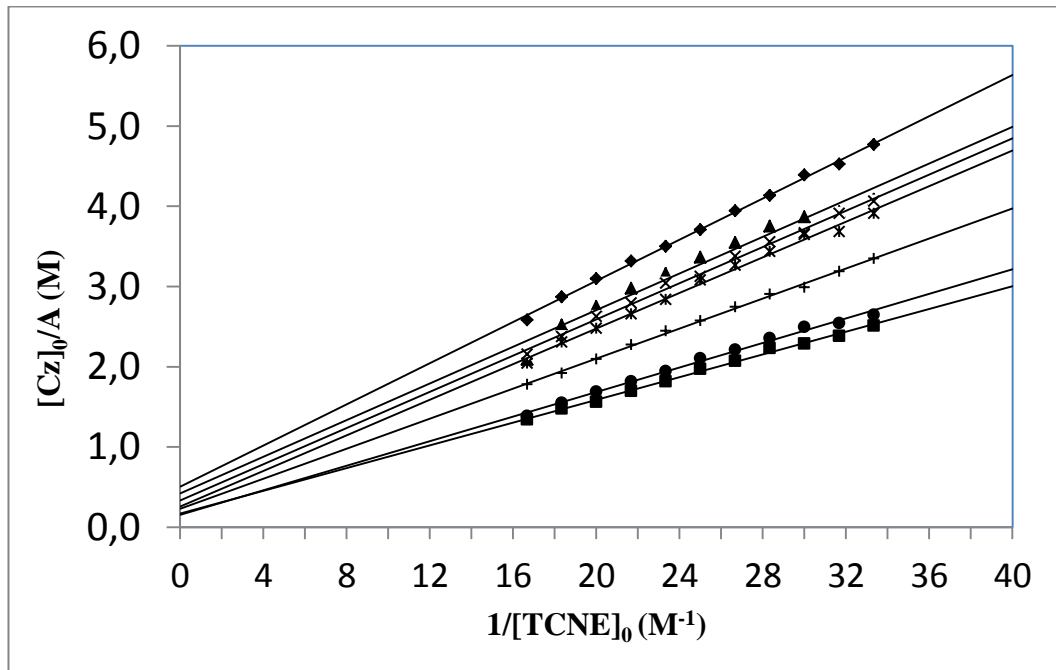
3.2 Yük-Transfer Komplekslerinin Denge Sabiti Tayini

Oluşturulan bileşiklerin molar sönüm katsayısı (ϵ) ve denge sabitleri (K_d) TCNE ve TNM eklenerek Benesi-Hildebrand denklemleriyle belirlenmiştir.

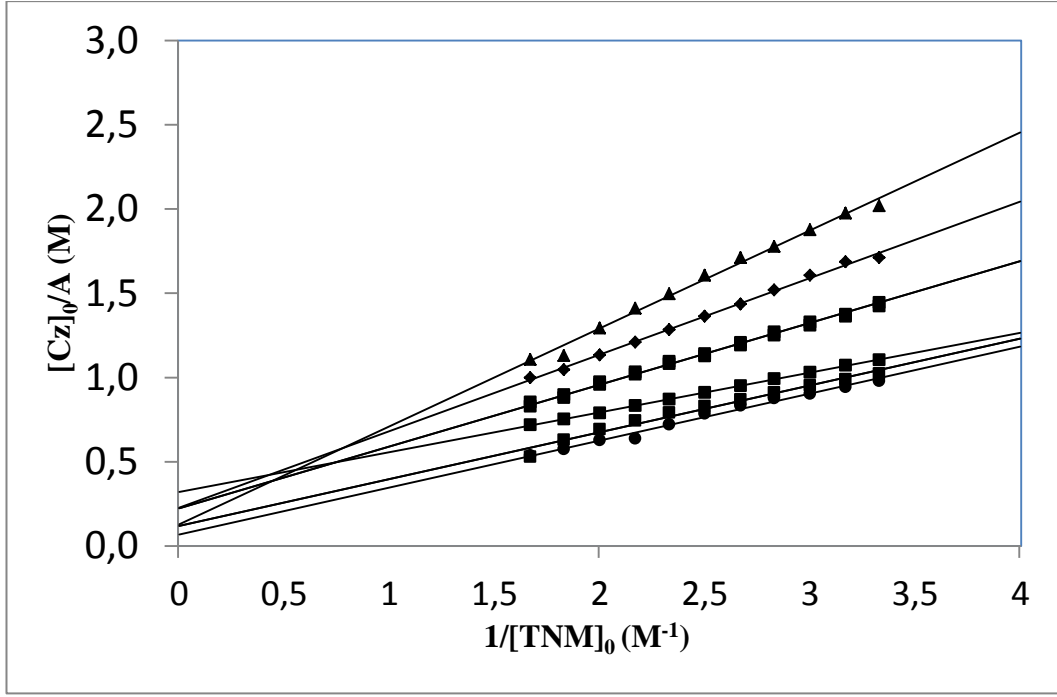
Daha önceki çalışmalar her karbazol grubunun tek alıcı molekül ile ortak olduğunu göstermektedir.

Karbazol donörlerin TCNE ve TNM ile doğrusal Benesi-Hildebrand grafikleri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te, bireysel grafikleri ise Şekil 3.5-3.18'de verilmiştir. Hesaplanan K_d ve ϵ değerleri de Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.

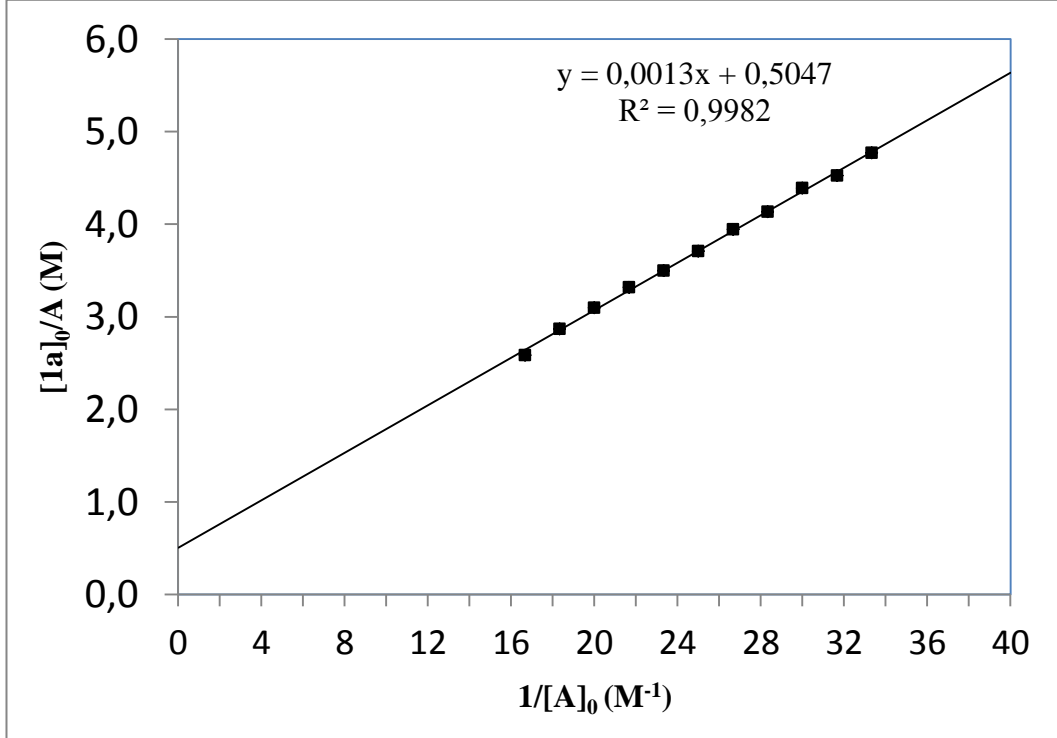
Benesi-Hildebrand deneyleriyle belirlenen ϵ değerleri karbazol-TCNE için $498-1080 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ortalama= $765 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve karbazol-TNM için $74-256 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (ortalama= $165 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasındadır. Aromatik karbazol gruplarının tüm donör bileşikleri yük-transfer kompleks oluşumlarına bağlı olduğu için molar soğurma katsayıları aynı değere sahip olmalıdır. Düşük oluşum sabitleri karbazol-TCNE arasındaki zayıf ($K_d=1,83-3,82 \text{ M}^{-1}$) ve karbazol-TNM arasındaki çok daha zayıf verici-alıcı ilişkisini ($K_d= 0,28-0,45 \text{ M}^{-1}$) göstermektedir.



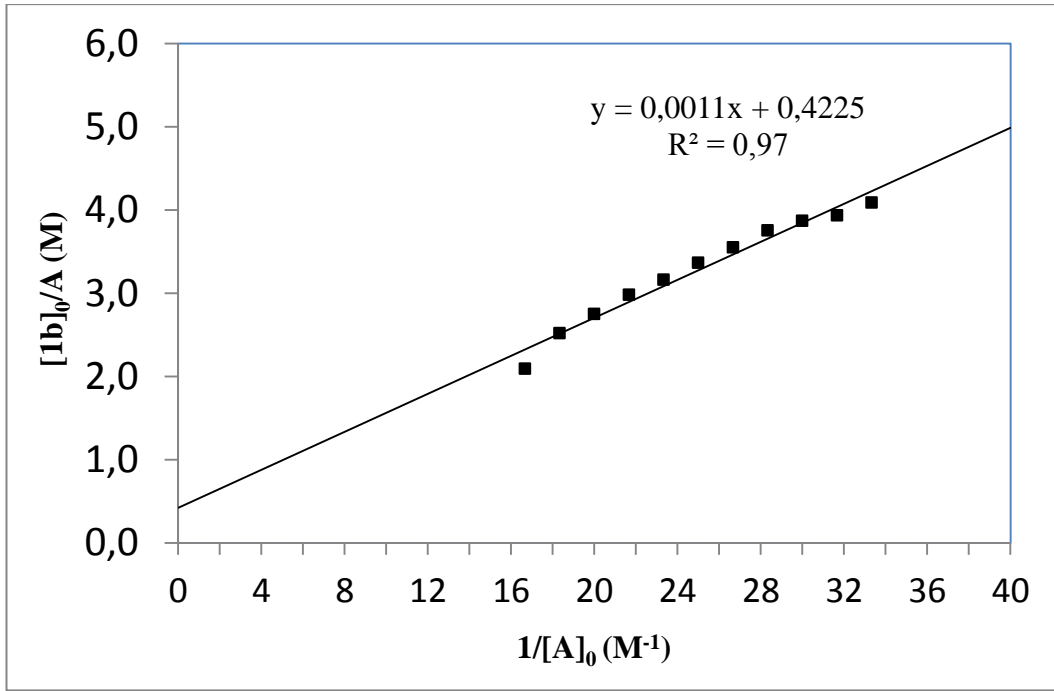
Şekil 3.3: Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin Benesi-Hildebrand grafiği.



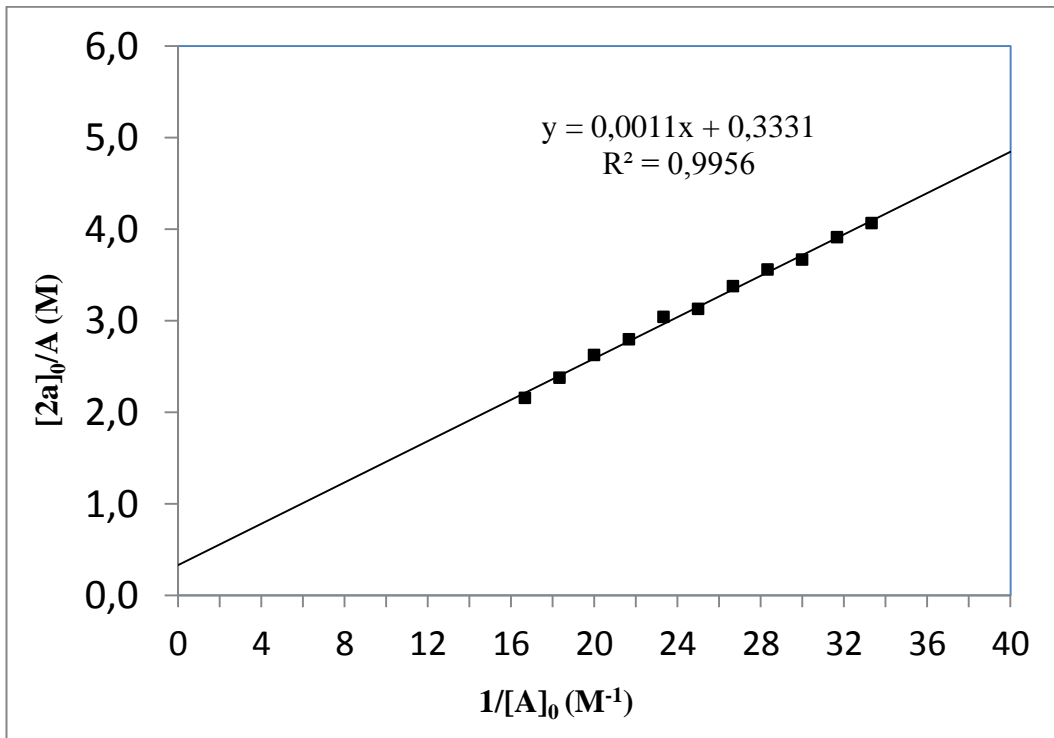
Şekil 3.4: Karbazol bileşiklerinin TNM ile oluşturduğu komplekslerin Benesi-Hildebrand grafiği.



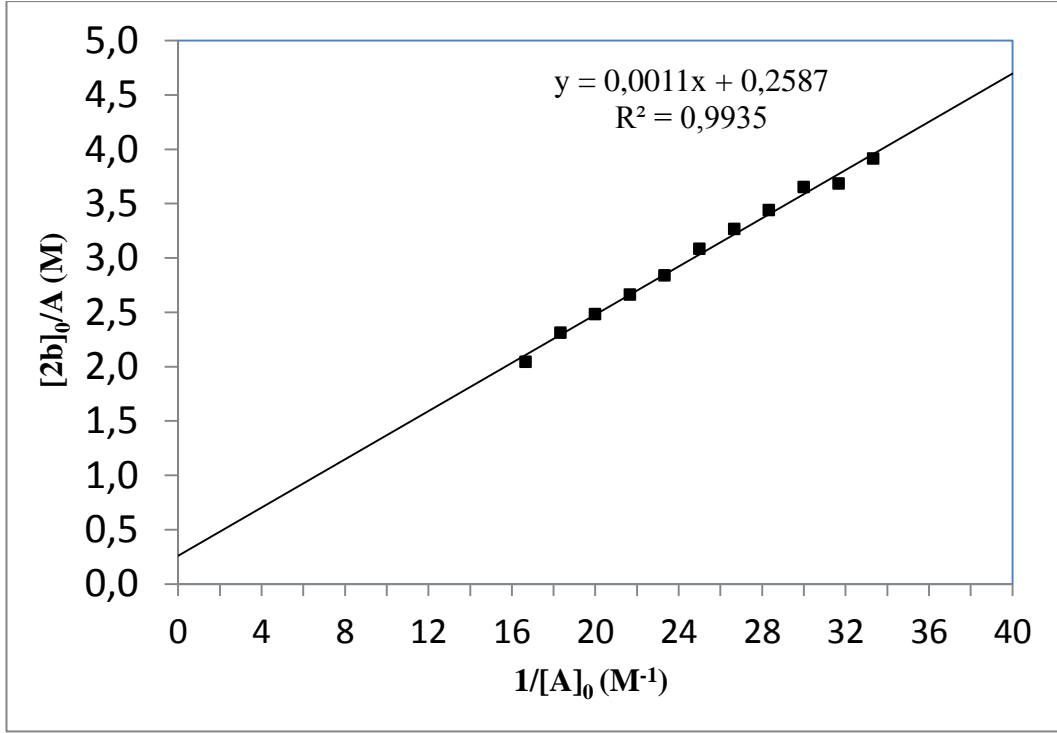
Şekil 3.5: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



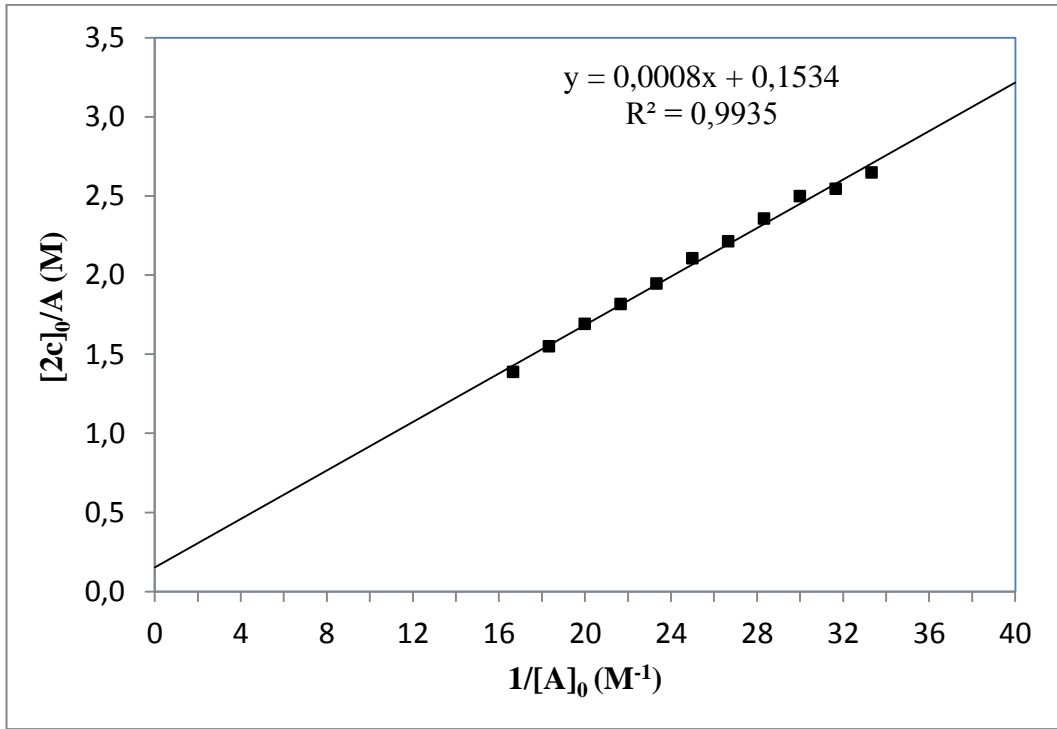
Şekil 3.6: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



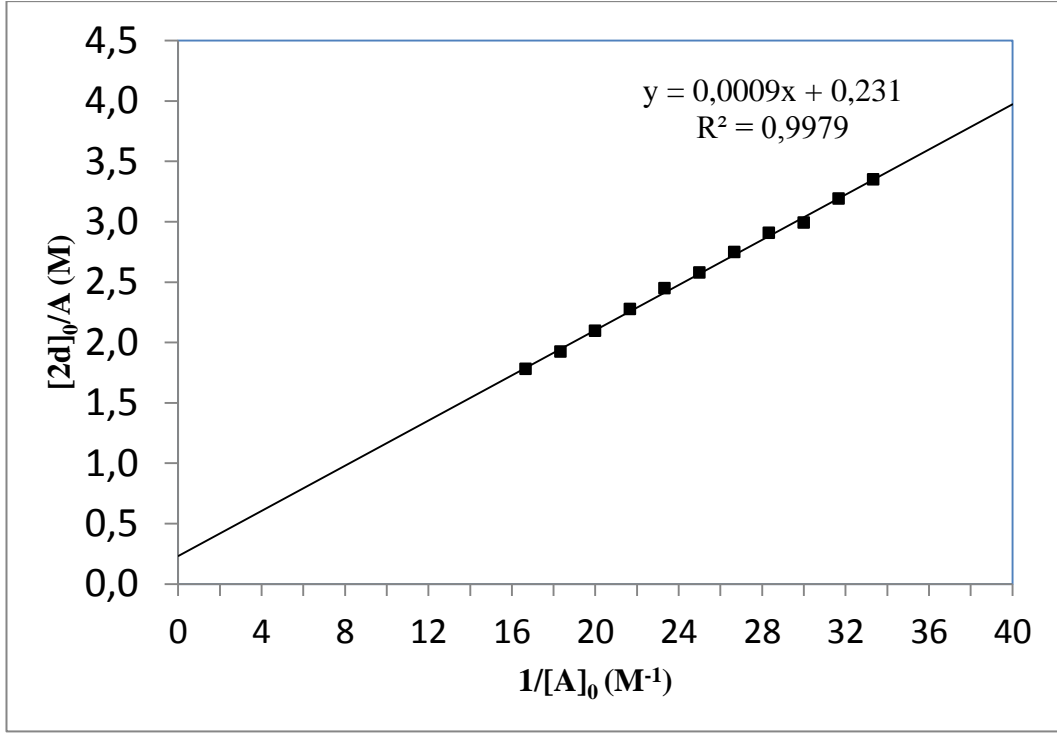
Şekil 3.7: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



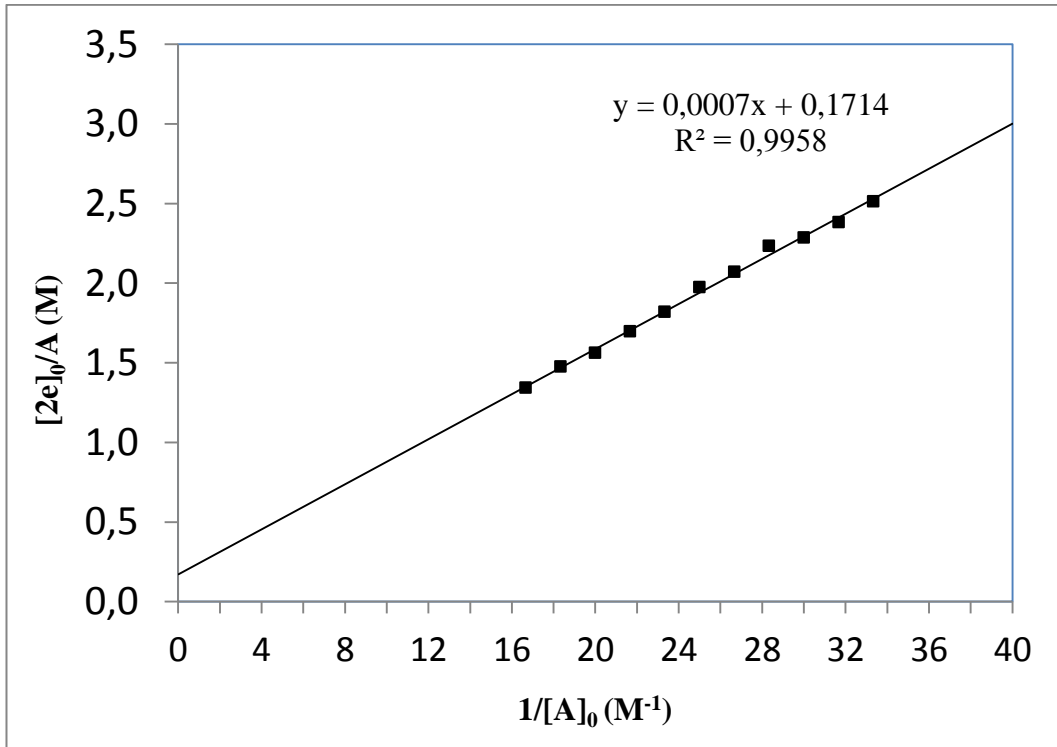
Şekil 3.8: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



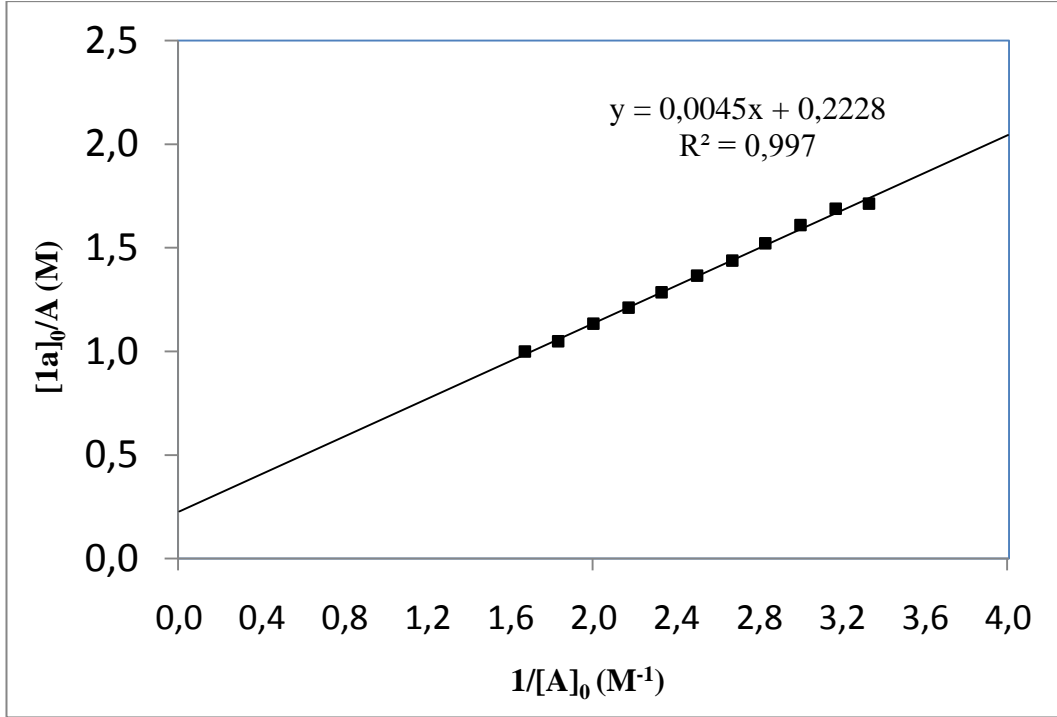
Şekil 3.9: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



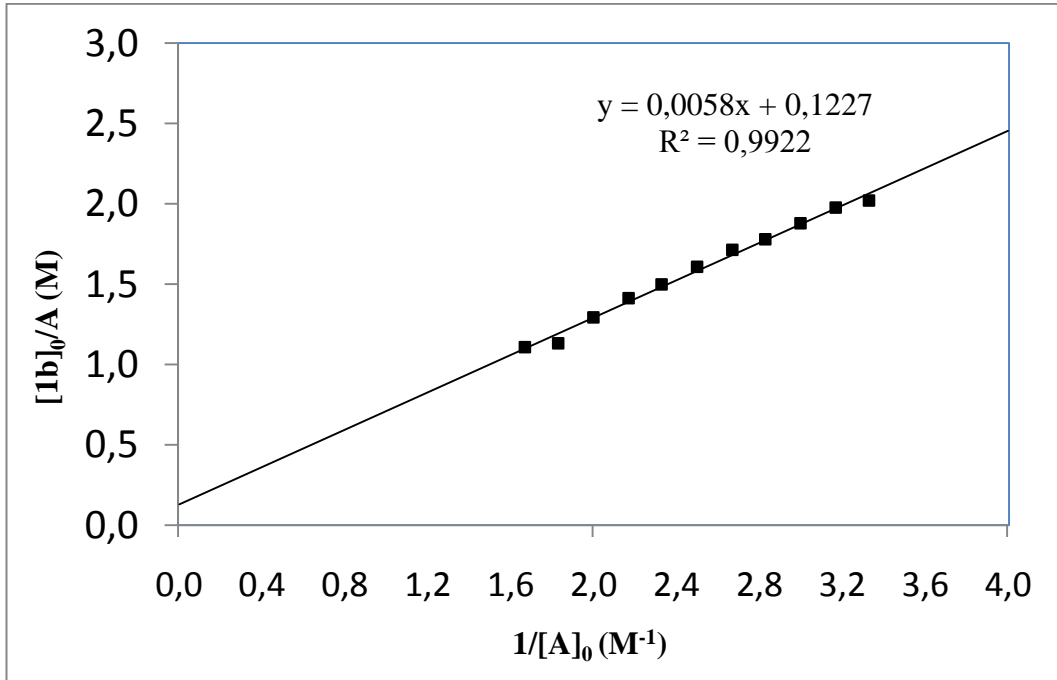
Şekil 3.10: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



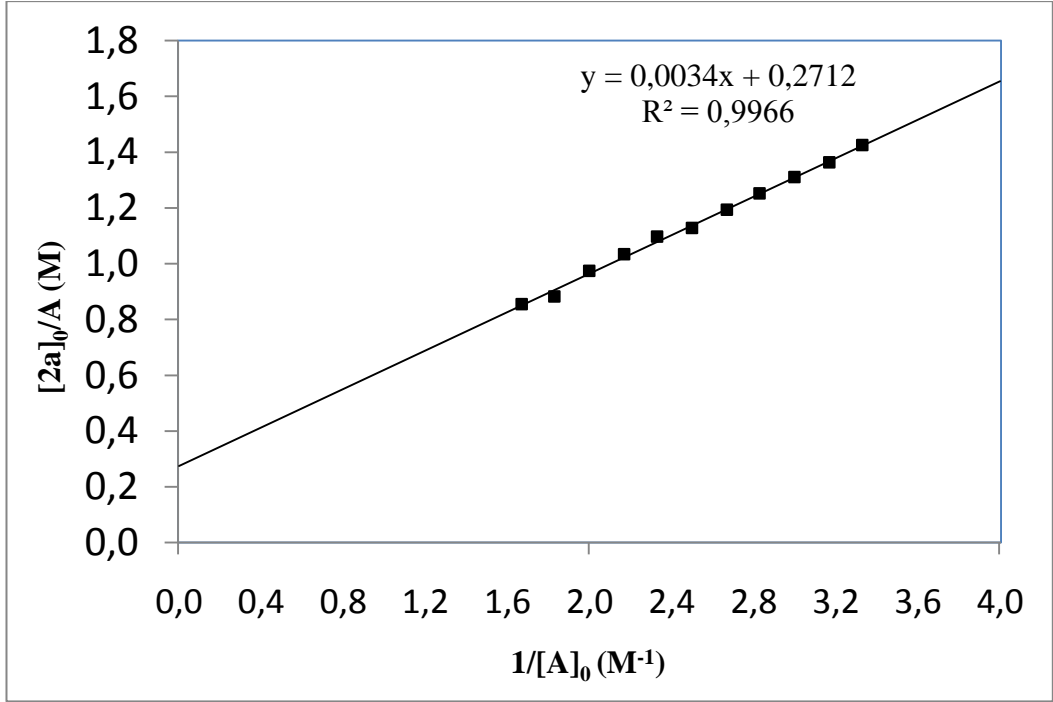
Şekil 3.11: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TCNE kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



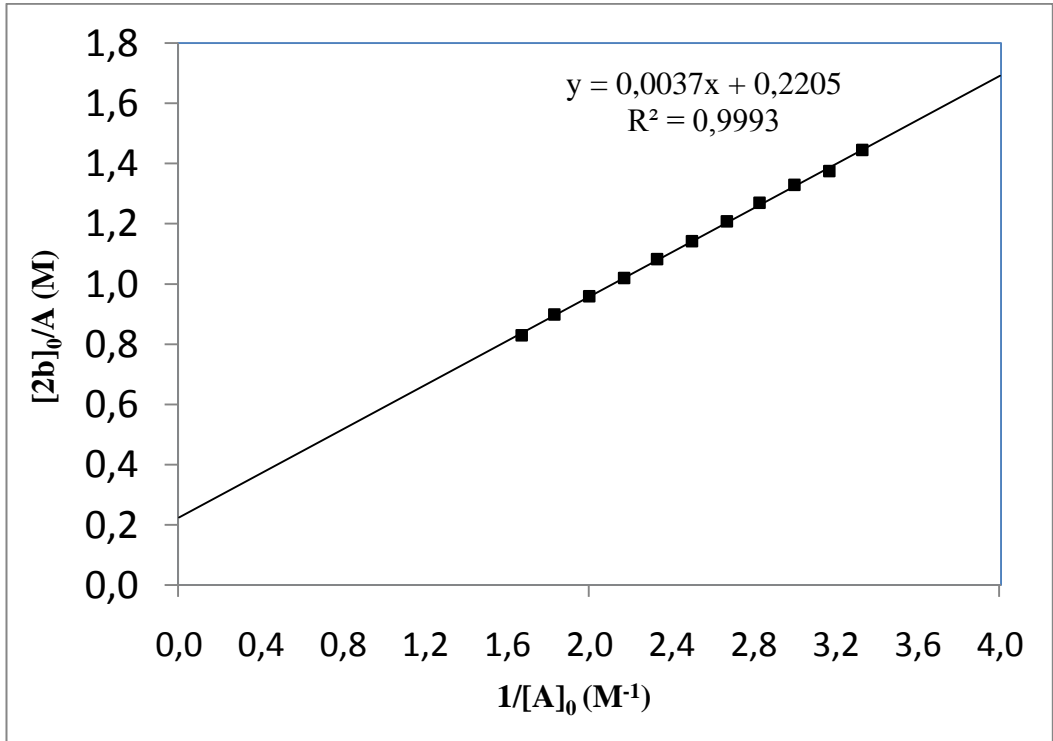
Şekil 3.12: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



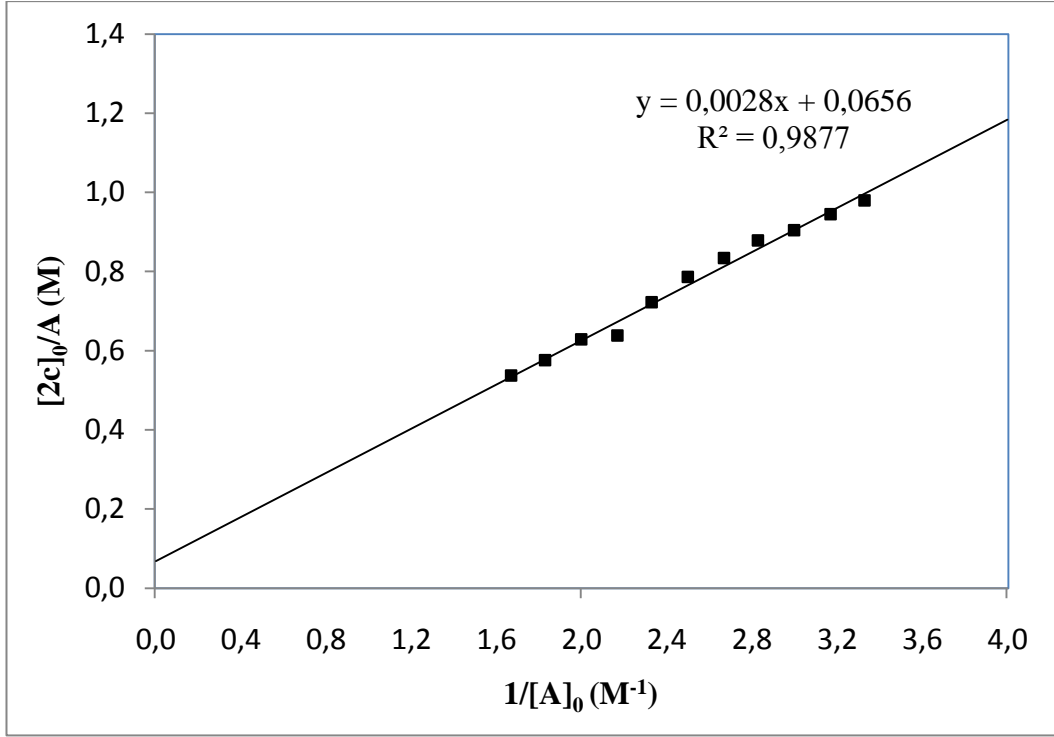
Şekil 3.13: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



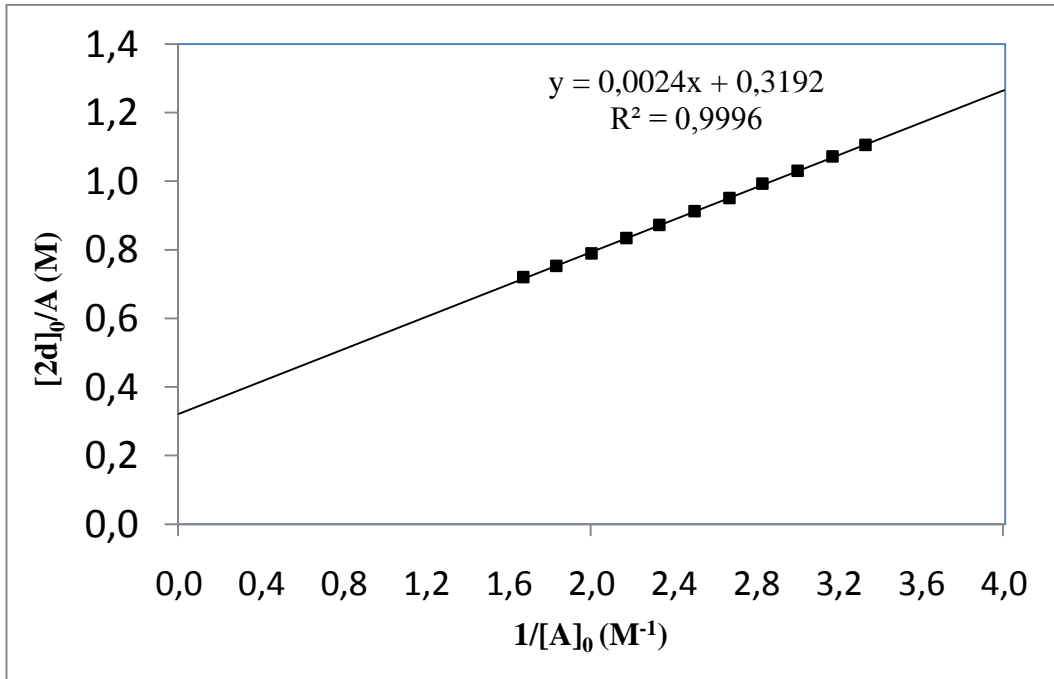
Şekil 3.14: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



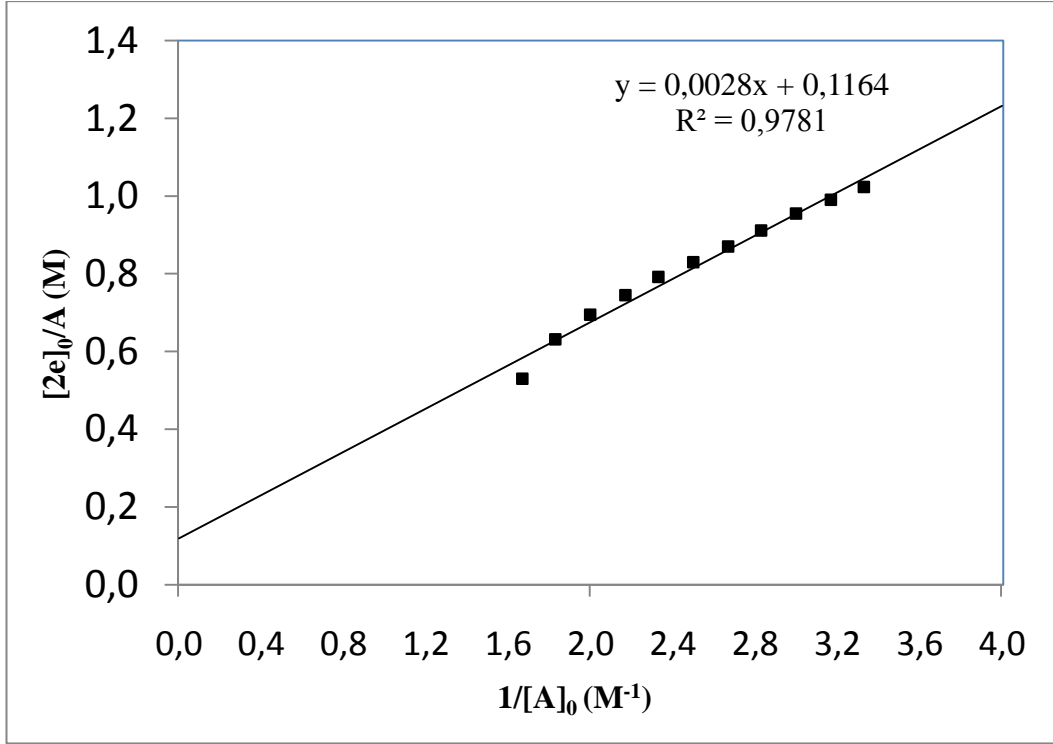
Şekil 3.15: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



Şekil 3.16: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



Şekil 3.17: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.



Şekil 3.18: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TNM kompleksinin Benesi-Hildebrand grafiği.

Tablo 3.1: Karbazol-TCNE komplekslerinin denge sabitleri.

Donör	Çözücü	T (K)	[A] ₀ (M)	[D] ₀ (M)	λ ^a (nm)	λ _{CT} ^b (nm)	Kε _{CT} (M ⁻² cm ⁻¹)	K _{CT} (1 mol ⁻¹)
1a	CH ₂ Cl ₂	295	0.06	2.50x10 ⁻⁴	342	582	2600±36	3.40
1b				2.50x10 ⁻⁴	343	582	2920±93	3.82
2a				1.25x10 ⁻⁴	342	580	1480±32	1.83
2b				1.25x10 ⁻⁴	343	581	1500±39	1.96
2c				1.25x10 ⁻⁴	342	581	2180±57	2.85
2d				1.25x10 ⁻⁴	343	581	1780±27	2.33
2e				1.25x10 ⁻⁴	342	581	2355±50	3.08

Tablo 3.2: Karbazol-TNM komplekslerinin denge sabitleri.

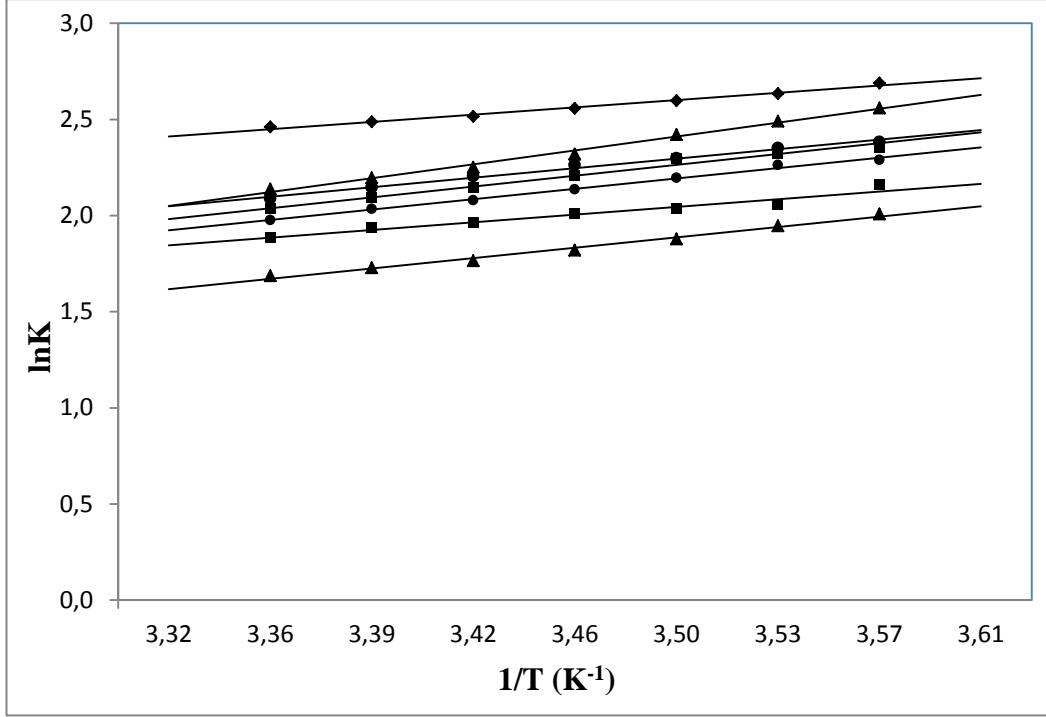
Donör	Çözücü	T (K)	[A] ₀ (M)	[D] ₀ (M)	λ ^a (nm)	λ _{CT} ^b (nm)	Kε _{CT} (M ⁻² cm ⁻¹)	K _{CT} (1 mol ⁻¹)
1a	CH ₂ Cl ₂	295	0.6	1.67x10 ⁻³	342	532	73.4±1.4	0.45
1b				1.67x10 ⁻⁴	343	532	57.4±1.7	0.35
2a				8.33x10 ⁻⁴	342	530	48.4±1.0	0.29
2b				8.33x10 ⁻⁴	342	531	45.5±0.4	0.28
2c				8.33x10 ⁻⁴	342	531	59.8±2.2	0.36
2d				8.33x10 ⁻⁴	343	531	70.7±0.5	0.43
2e				8.33x10 ⁻⁴	342	531	60.0±3.0	0.36

3.3 Yük-Transfer Komplekslerinin Entalpi ve Entropi Değişimlerinin Ölçülmesi

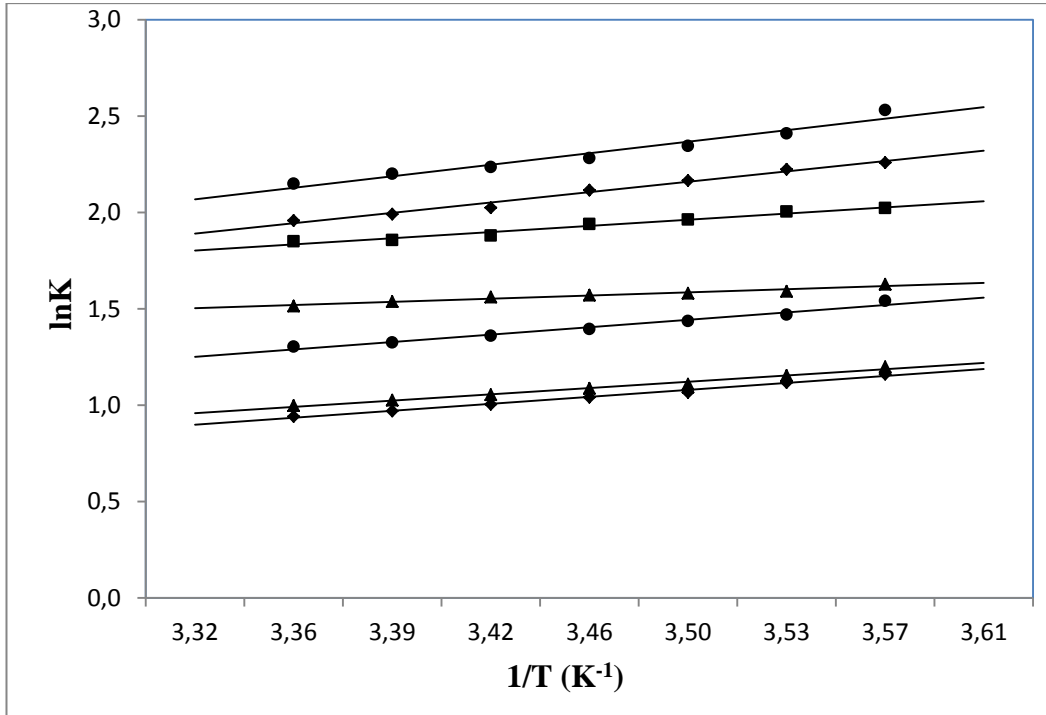
EDA komplekslerinin kompleksleşme sabitlerinde sıcaklığa bağlı değişimlerden yararlanılarak entalpi ve entropi değişimleri van't Hoff denklemi ile hesaplanmıştır.

Komplekslerin entalpisi karbazol-TCNE kompleksleri için $-2,09 \pm 0,08$ ve $-3,10 \pm 0,21$ kcal.mol⁻¹ ve karbazol-TNM kompleksleri için $-0,91 \pm 0,08$ ve $-3,31 \pm 0,28$ kcal.mol⁻¹ arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, kompleksleşmenin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'deki pozitif eğimden, Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te ΔH değerlerinin negatif işaretli olmasından dolayı kompleksleşmenin ekzotermik olduğu sonucuna varılmıştır. Negatif ΔH değerleri; kompleksleşmenin entalpi yönünden desteklendiğini gösterirken " $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ " eşitliğine göre negatif ΔS değerleri kompleksleşmenin düşük sıcaklıklarda desteklendiğini gösterir. ΔH° değerleri ile kompleksleşmede TCNE'nin ($x = -2,71$ kcal.mol⁻¹) TNM'den ($x = -2,13$ kcal.mol⁻¹) biraz daha fazla ekzotermik olduğu bulunmuştur. Negatif bulunan entropiler kompleksleşmenin hafif düzensiz olduğunu gösterir. Negatif entropiye rağmen ΔG° değerleri karbazolların TCNE ve TNM ile kendiliğinden kompleks oluşturduğuna işaret etmektedir.

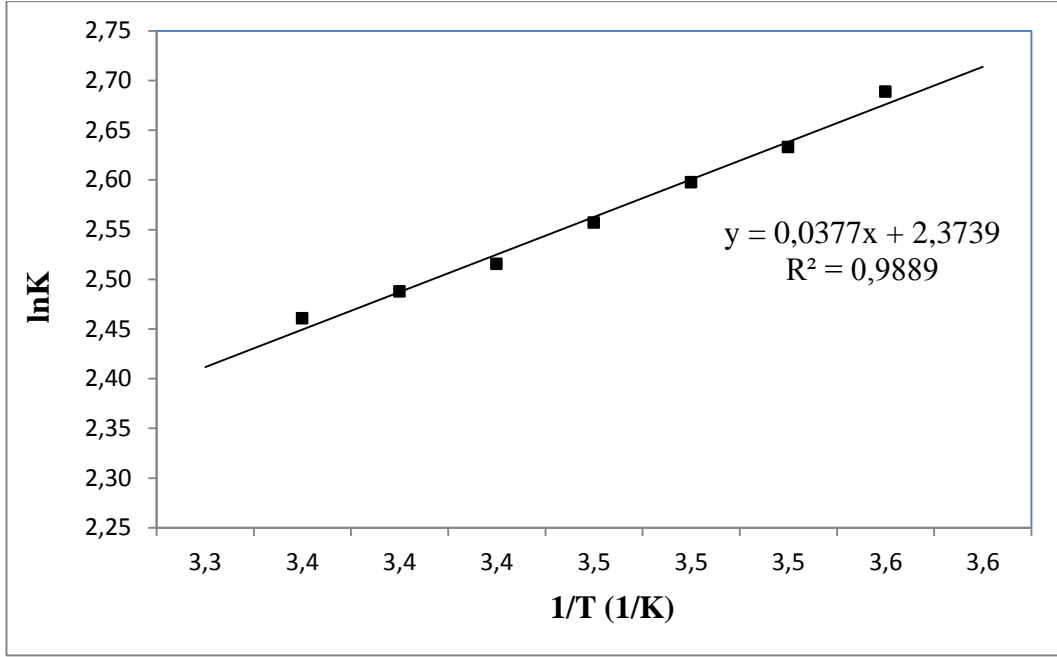
Karbazol donörlerin TCNE ve TNM ile van't Hoff grafikleri Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'de, bireysel grafikleri ise Şekil 3.21-3.34'de verilmiştir. Hesaplanan K_d ve ϵ değerleri de Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te verilmiştir.



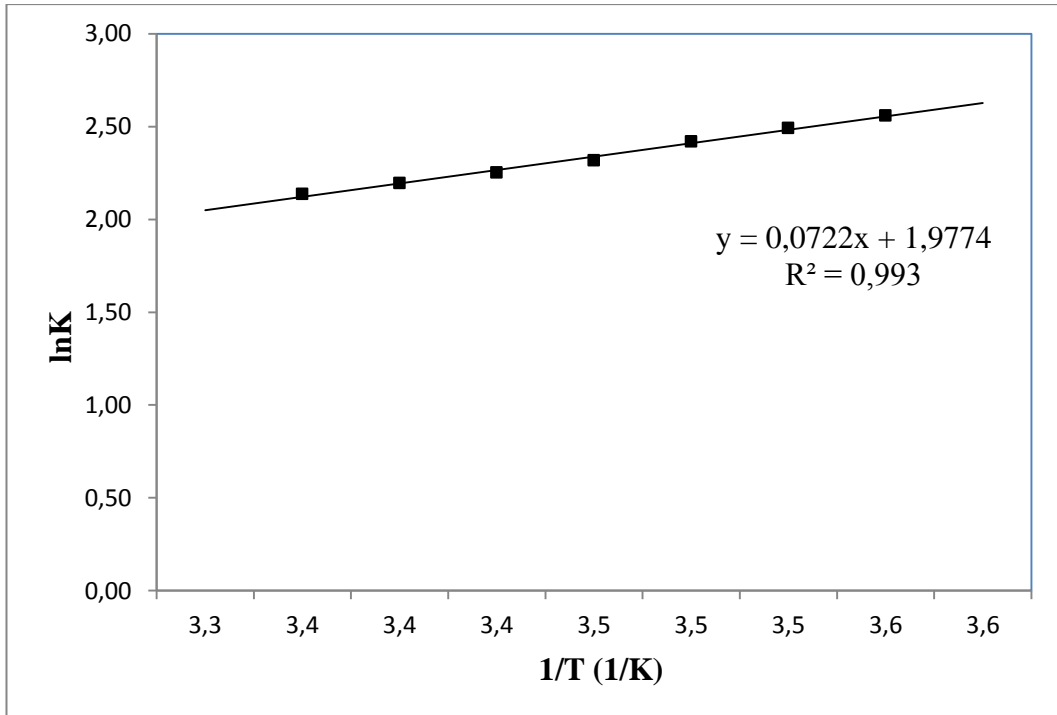
Şekil 3.19: Karbazol bileşiklerinin TCNE ile oluşturduğu komplekslerin van't Hoff grafiği.



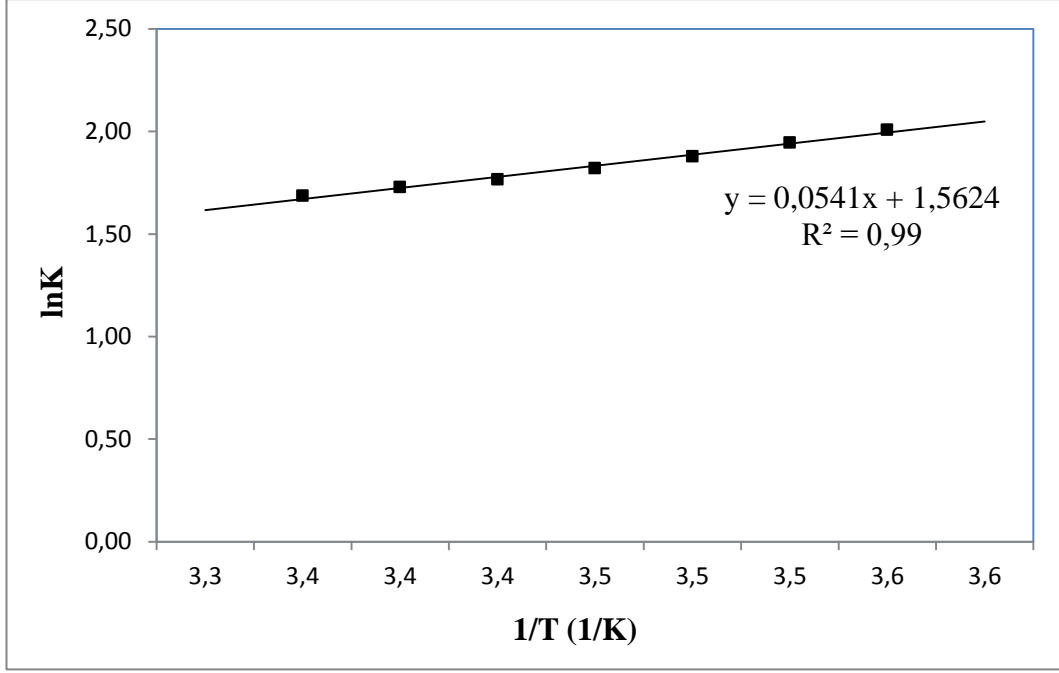
Şekil 3.20: Karbazol bileşiklerinin TNM ile oluşturduğu komplekslerin van't Hoff grafiği.



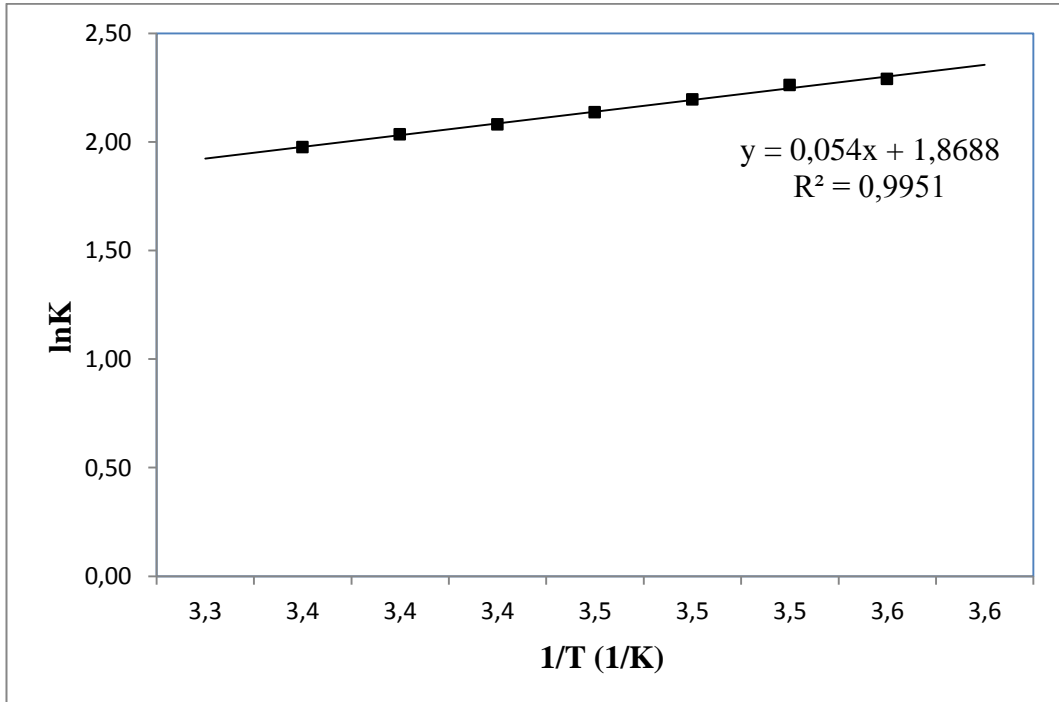
Şekil 3.21: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



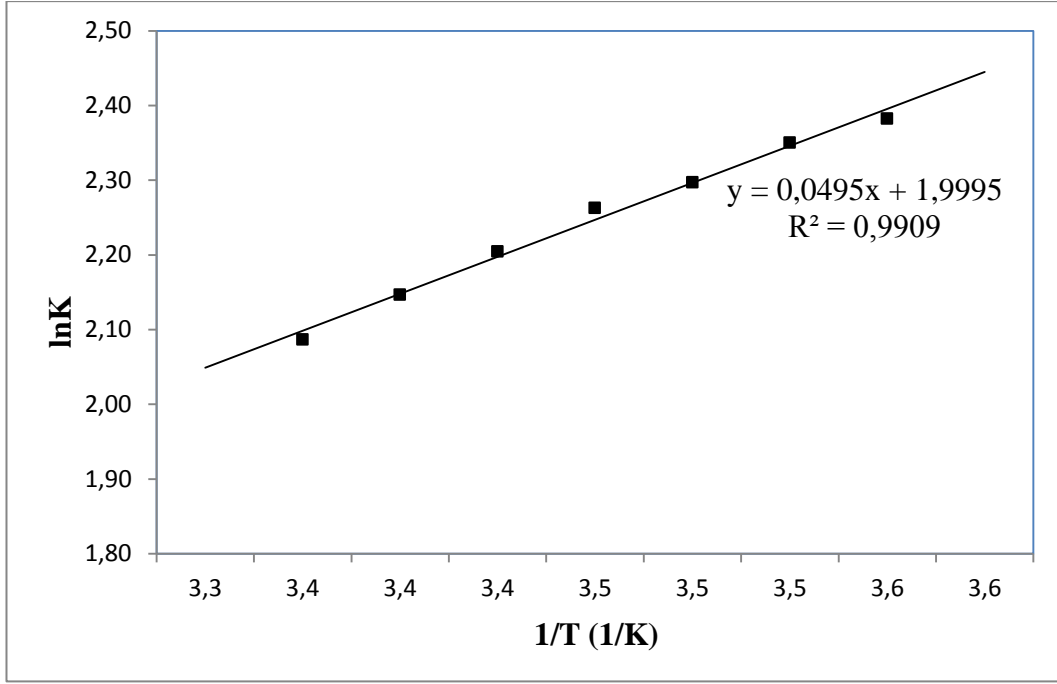
Şekil 3.22: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



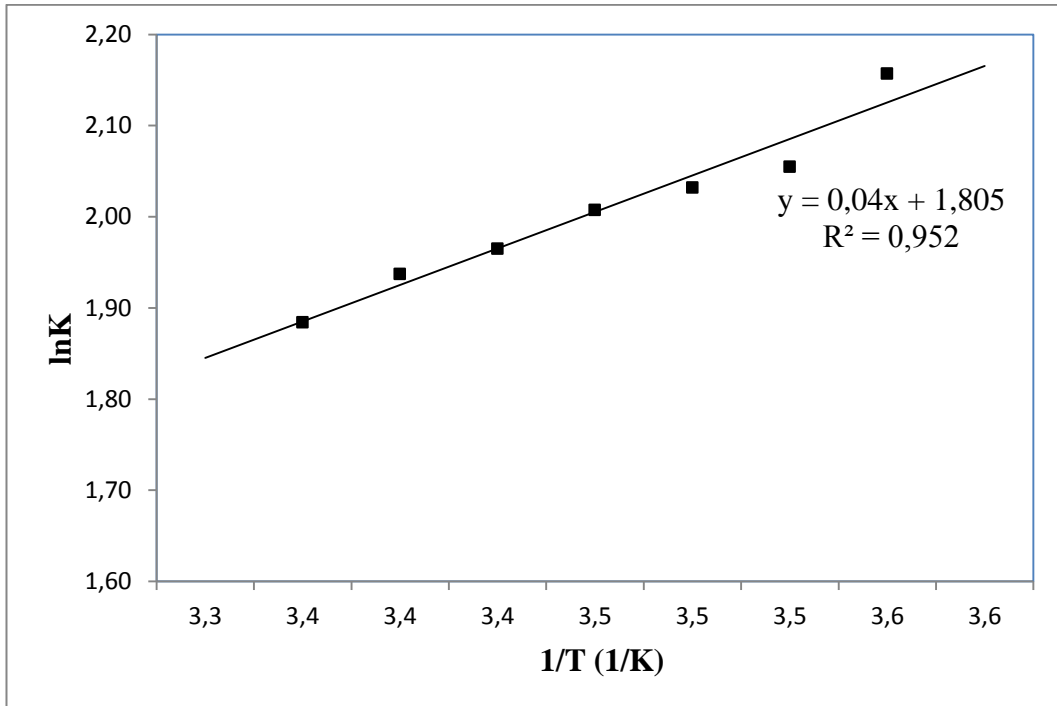
Şekil 3.23: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



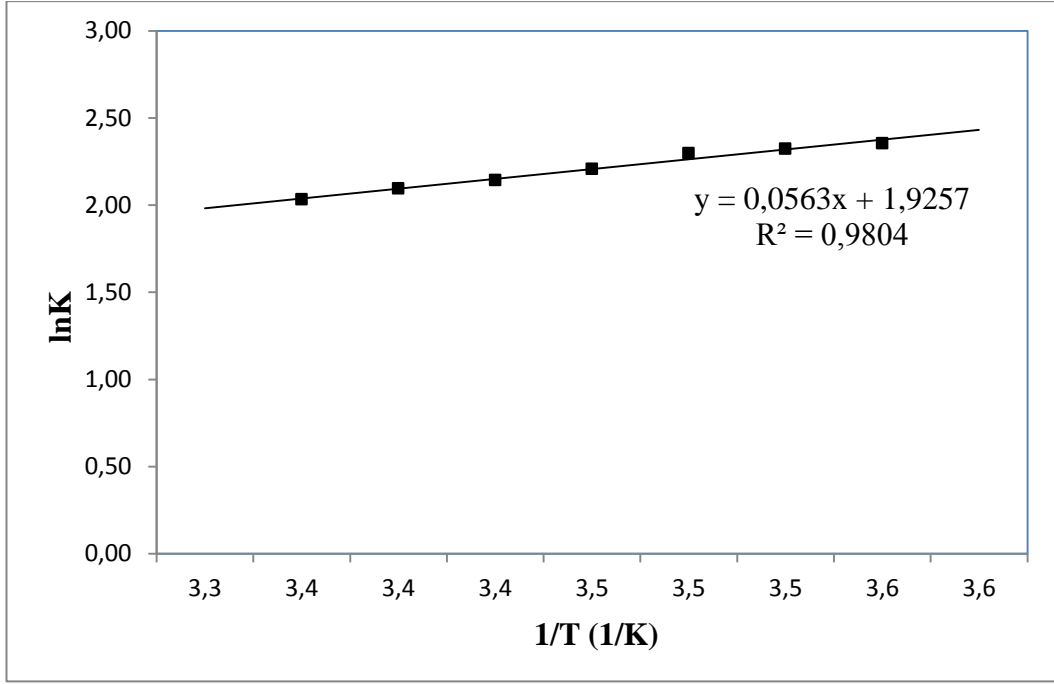
Şekil 3.24: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



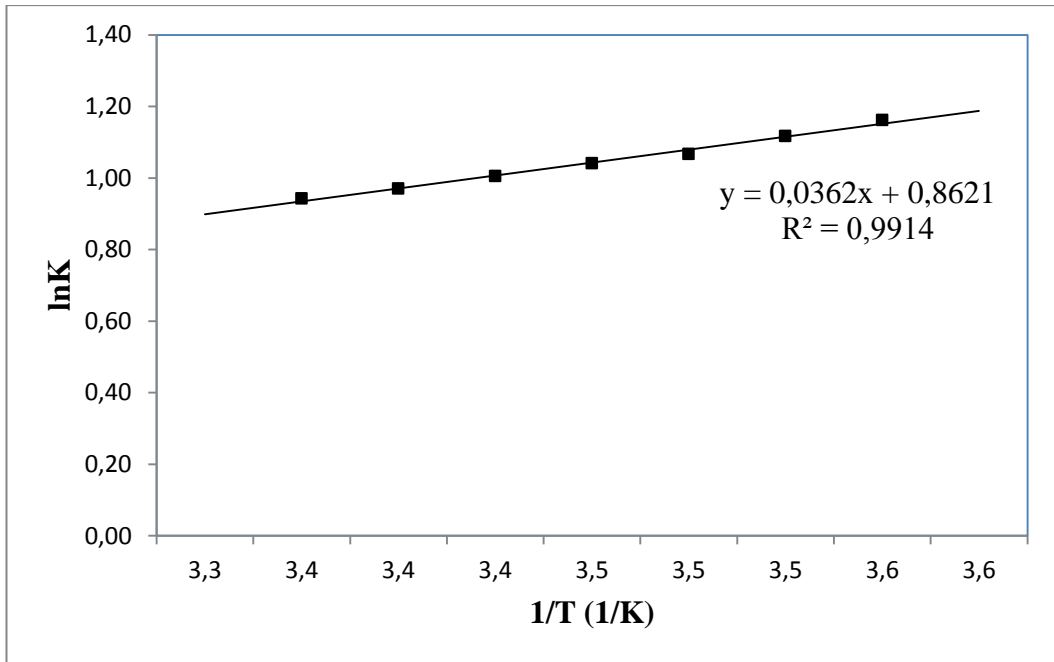
Şekil 3.25: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



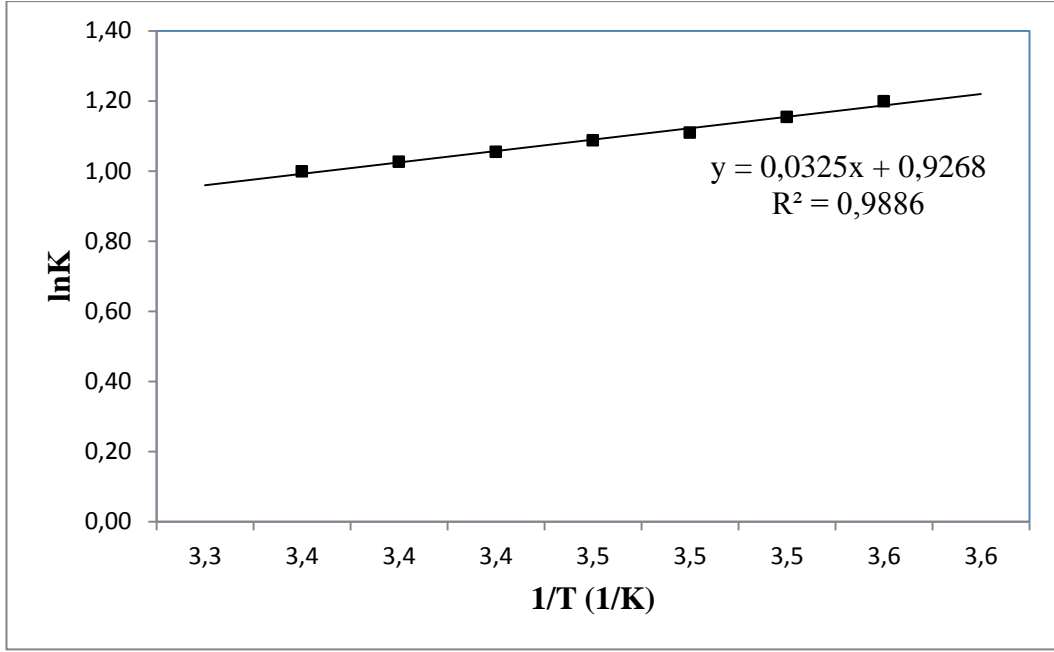
Şekil 3.26: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



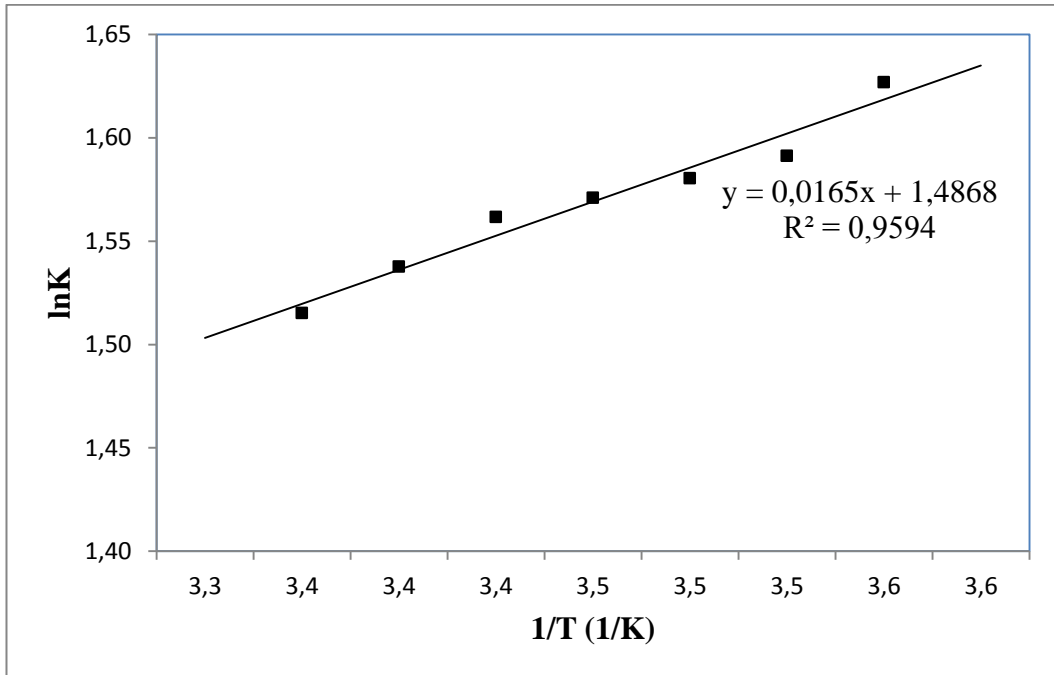
Şekil 3.27: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TCNE kompleksinin van't Hoff grafiği.



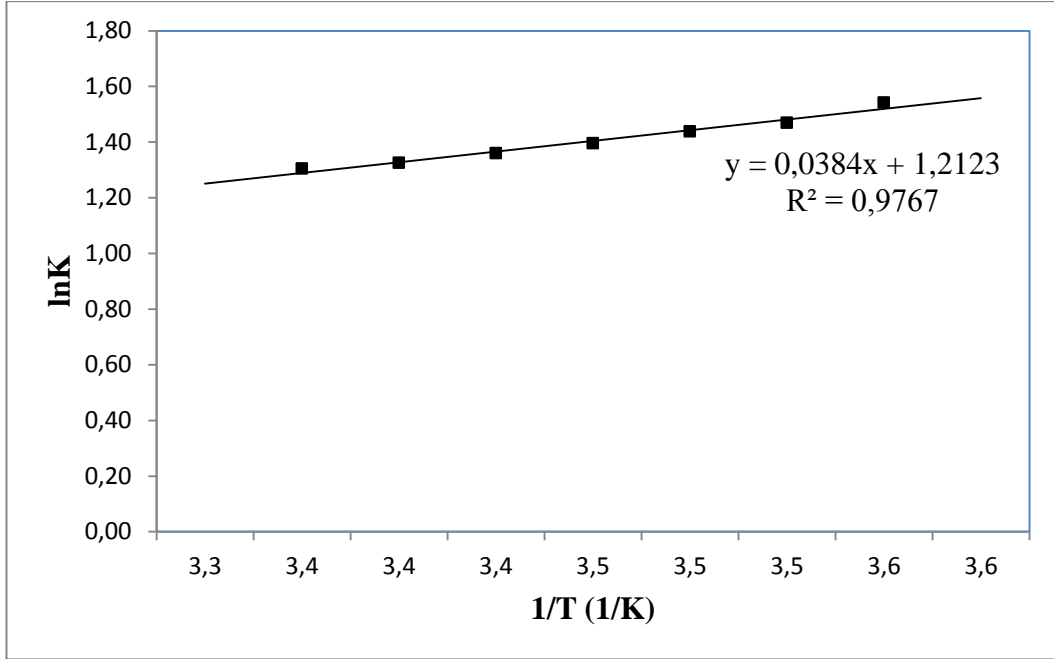
Şekil 3.28: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.



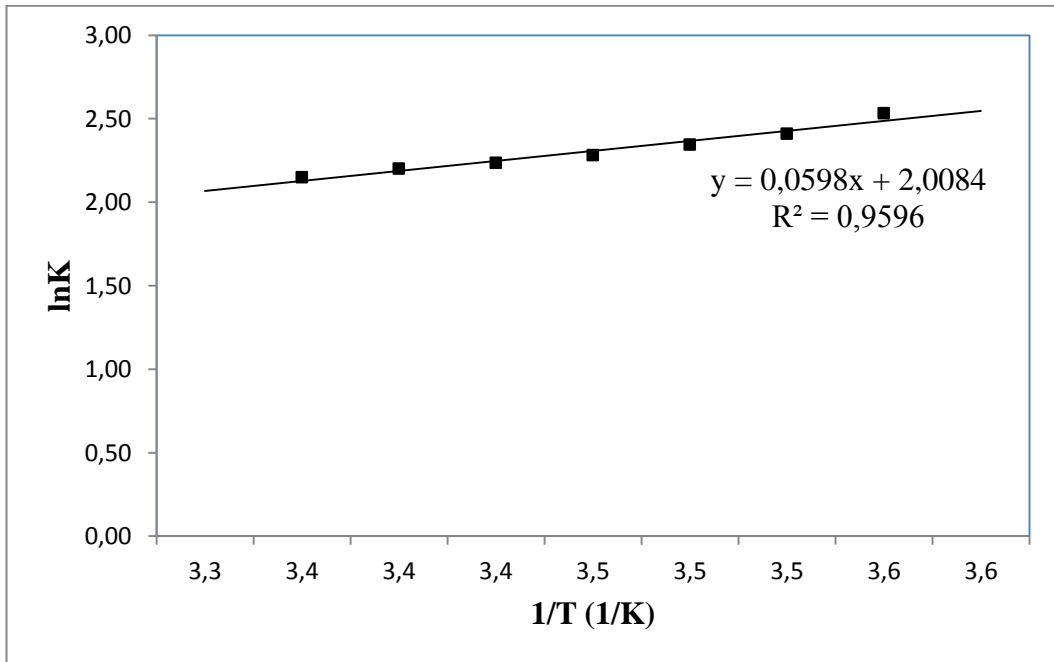
Şekil 3.29: 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.



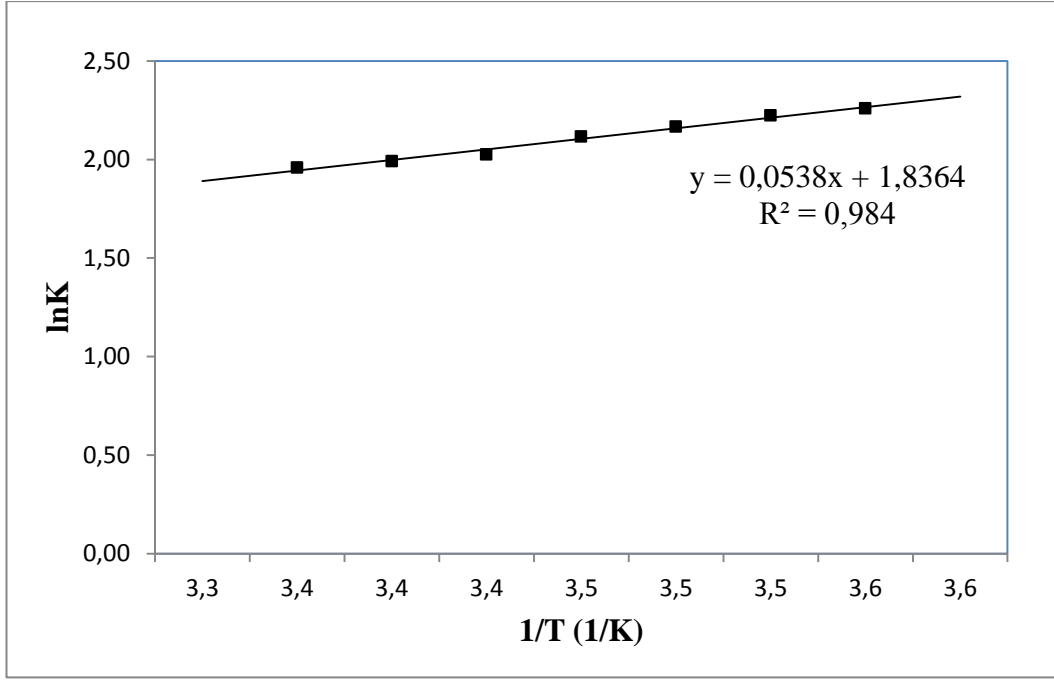
Şekil 3.30: Di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]metan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.



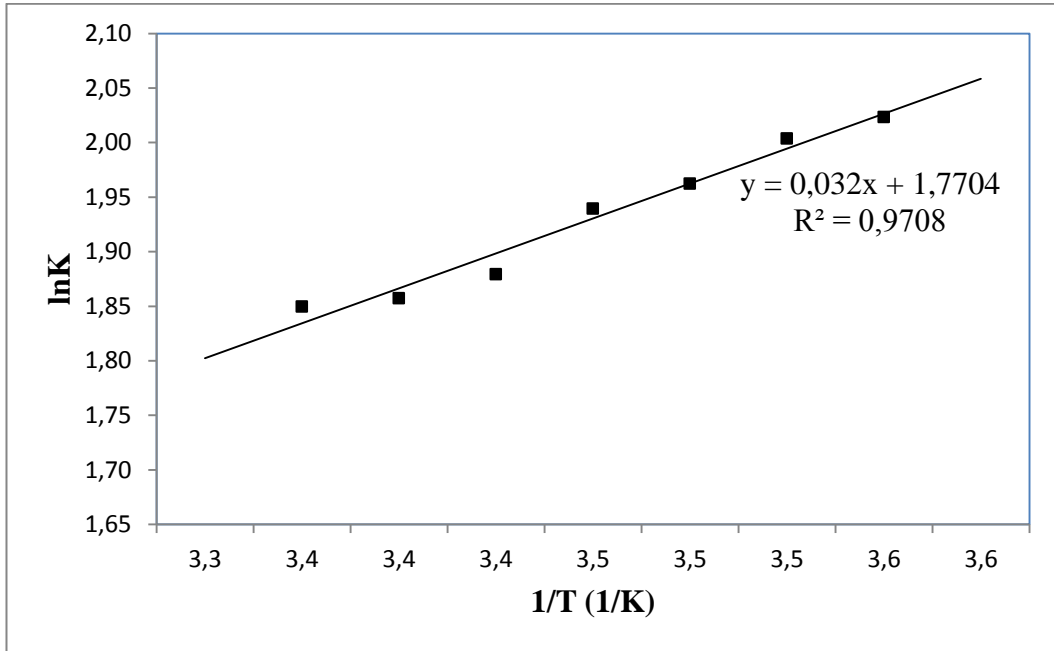
Şekil 3.31: 1,2-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]etan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.



Şekil 3.32: 1,3-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]propan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.



Şekil 3.33: 1,4-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]bütan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.



Şekil 3.34: 1,5-di[3,6-di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]pentan-TNM kompleksinin van't Hoff grafiği.

Tablo 3.3: Karbazol-TCNE komplekslerinin denge ve termodinamik sabitleri.

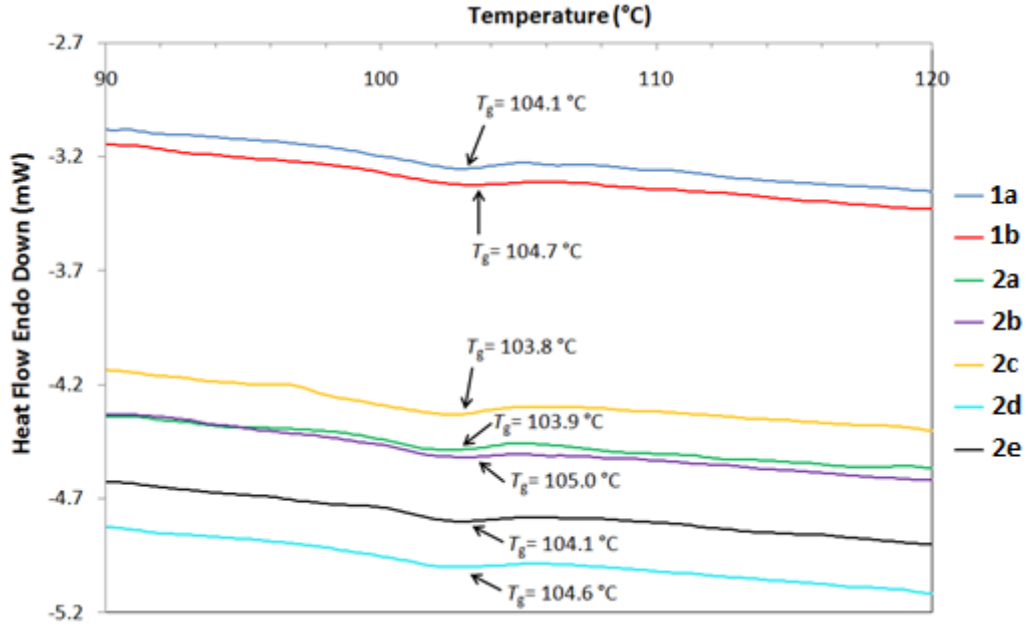
Akseptör	Donör	Çözelti	$\Delta H(\text{kcal mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0(\text{kcal mol}^{-1})$ (298 K)
TCNE	1a	CH ₂ Cl ₂	-2.09±0.08	-2.14±0.29	-1.45
	1b		-2.84±0.28	-6.89±0.95	-0.79
	2a		-2.99±0.11	-6.72±0.39	-0.99
	2b		-2.98±0.10	-6.08±0.35	-1.17
	2c		-2.73±0.14	-4.99±0.48	-1.24
	2d		-2.22±0.21	-3.69±0.74	-1.12
	2e		-3.10±0.21	-6.36±0.73	-1.20

Tablo 3.4: Karbazol-TNM komplekslerinin denge ve termodinamik sabitleri.

Akseptör	Donör	Çözelti	$\Delta H(\text{kcal mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0(\text{kcal mol}^{-1})$ (298 K)
TNM	1a	CH ₂ Cl ₂	-2.00±0.07	-4.86±0.24	-0.55
	1b		-1.80±0.07	-4.07±0.26	-0.59
	2a		-0.91±0.08	0.31±0.29	-0.82
	2b		-2.13±0.13	-4.58±0.46	-0.77
	2c		-3.31±0.28	-6.89±0.97	-1.26
	2d		-2.97±0.17	-6.10±0.58	-1.15
	2e		-1.77±0.13	-2.29±0.46	-1.09

3.4 Termal Analiz

Bileşiklerin termal özellikleri, bir azot atmosferi altında, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve termogravimetrik analizi (TGA) ile incelenmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları (T_m), T_g de ağırlıkça % kaybı 250°C'de ve ısı kapasitesindeki değişiklik (ΔC_p) Tablo 3.5'de verilmiştir. Termogravimetrik analizleri 0,59-4,66% arasında değişen ağırlık kayıpları $T_d > 250^\circ\text{C}$ olan tüm verici bileşiklerin termal stabil olduğunu göstermiştir. Bileşiklerin tamamının amorf olduğu DSC eğrileri (Şekil 3.7) ile kanıtlandığı gibi herhangi bir kristal oluşumu görülmemiştir. İlk ısıtma çalışmalarında elde edilen T_g değerleri (103,8-105,0°C) hem monomer ve hem de dimerlerin cama benzer özellikte olduğunu gösterdi. ΔC_p değerleri (0,018-0,493 J.mol⁻¹.°C⁻¹), başlangıçta geçici olarak hesaplanmaktadır. T_g donör bileşiklerinin camsı geçiş sırasında C_p değerlerindeki küçük değişiklikleri gösterir. Termal analiz sonuçları bu verici optoelektronik uygulamaları için, bir film oluşturucu maddeler olarak potansiyel uygulama bileşiklerini göstermektedir.



Şekil 3.35: Donör bileşiklerinin DSC eğrileri. Isıtma hızı: 10 °C dk⁻¹.

Tablo 3.5: Bileşiklerin termal özellikleri.

Bileşik	T _e (C°)	ΔC_p (J mol ⁻¹ °C ⁻¹)	T _m (C°)	Ağırlıkça % Kaybı (250 °C'de)
1a	104.1	0.081	282.6	3.22
1b	104.8	0.036	256.8	0.88
2a	103.9	0.127	256.4	4.66
2b	105.0	0.493	261.7	0.80
2c	103.8	0.054	283.9	1.40
2d	104.6	0.018	289.4	1.25
2e	104.1	0.053	281.2	0.59

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

3,6-di(karbazol-9-il)-9-etilkarbazol ile 3,6-di(karbazol-9-il)-9-heksilkarbazol ve 1,n-di[3,6,di(karbazol-9-il)karbazol-9-il]alkanlar serisi Grabe-Ullmann birleştirme reaksiyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Donör ve akseptör komplekslerinin mavi ve mor karışımı renk oluşturdukları gözlemlenmiştir. Oluşan komplekslerin UV-Vis spektrumları donör ve akseptör moleküllerinin bireysel absorpsiyon spektrumları ile karşılaştırılmış ve kompleksleşmenin denge sabitlerinin hesaplanmasında pik maksimum değerleri kullanılmıştır.

Bileşiklerin entalpi değerlerinin negatif değerde çıkmasının sebebi kompleksleşme oluşurken sistemin dışarı ısı vermiş olmasıdır ki bu da kompleksleşmenin ekzotermik tepkime olduğunu gösterir. Donörlerin elektron yoğunluğu akseptörler tarafından dengelenerek daha kararlı bir yapı oluşmuştur.

DSC analizleri bileşiklerin T_g değerlerinin 103,8-105,0 °C arasında amorf yapı sergilediklerini göstermiştir. Elektron akseptörleri diklorometan içinde TCNE ve TNM ile yük-transfer kompleksleri oluşturdu. Kompleksleşmedeki düşük denge sabitlerinin belirlenmesi, doğrusal Benesi-Hildebrand metodu ile donör ve akseptörler arasındaki zayıf yük-transfer etkileşimine işaret etmektedir. Donör molekülleri arasında 2a ve 2b bileşikleri her iki durumda da daha küçük K_d değerlerine sahiptir. Entalpi değişimi ve entropi değişimi hesaplanan kompleksler van't Hoff metodu kullanılarak termodinamik özellikleri incelendi. Negatif değerler kompleksleşmenin ekzotermik olduğunu gösterdi. İncelenen bileşiklerin bu özellikleri göz önünde bulundurulduğunda optoelektronik uygulamalarda pratik kullanıma sahip olabileceği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Sevim, A. O. and Mutlu, S., "Post-fabrication electric field and thermal treatment of polymer light emitting diodes and their photovoltaic properties", *Organic Electronics*, 10 (1), 18-26, (2009).
- [2] Potember, R. S., Hoffman, R. C., Hu, H. S., Cocchiaro, J. E., Viands, C. A., Murphy, R. A. and Poehler, T. O., "Conducting organics and polymers for electronic and optical devices", *Polymer*, 28 (4), 574-580, (1987).
- [3] Liu, S., Shi, J., Forsythe, E. W., Blomquist, S. M. and Chiu, D., "Polymer charge-transfer complexes for opto-electronic applications", *Synthetic Metals*, 159 (14), 1438-1442, (2009).
- [4] Asker, E. and Masnovi, J., "Charge-transfer complexations of 1, n-di (9-ethylcarbazol-3-yl) alkanes with tetracyanoethylene and tetranitromethane", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (5), 1973-1978, (2009).
- [5] Campbell, N. and Barclay, B. M., "Recent advances in the chemistry of carbazole", *Chemical reviews*, 40 (3), 359-380, (1947).
- [6] Hammond, C. R., "Section 4; The Elements", *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009)*, David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, (2009).
- [7] Behrens, Theodor H., "Microchemical distinction of the hydrocarbons of coal tar", *Recueildes Travaux Chimiquesdes Pays-Bas*, 19, 386-397, (1900).
- [8] Drechsel, E., "Borsche-Drechsel cyclization", *J. Prakt. Chem*, 38 (2), 69, (1858).
- [9] Graebe, C., "Ueber die Constitution der Derivate des Acenaphtens und der Naphtalsäure", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 327 (1), 77-103, (1903).
- [10] Bucherer H.T. and Seyde F., "Bucherer carbazole synthesis", *J. Prakt. Chem.*, 77 (2), 403, (1908).

- [11] Tucker, S. H., "Iodination in the carbazole series", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 129, 546-553, (1926).
- [12] Pang, H. M. and Lubman, D. M., "Supersonic jet spectroscopy of nonvolatiles from pulsed high pressure ammonia expansions", *Analytical Chemistry*, 61 (7), 777-779, (1989).
- [13] Mengoli, G., Musiani, M. M., Schreck, B. and Zecchin, S., "Electrochemical synthesis and properties of polycarbazole films in protic acid media", *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 246 (1), 73-86, (1988).
- [14] Morin, J. F. and Leclerc, M., "Syntheses of conjugated polymers derived from N-alkyl-2, 7-carbazoles", *Macromolecules*, 34 (14), 4680-4682, (2001).
- [15] Cattarin, S., Mengoli, G., Musiani, M. M. and Schreck, B., "Synthesis and properties of film electrodes from N-substituted carbazoles in acid medium", *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 246 (1), 87-100, (1988).
- [16] Papež, V., Inganäs, O., Cimrová, V. and Nešpůrek, S., "Electrochemical preparation and study of thin poly (N-vinylcarbazole) layers", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 282 (1), 123-139, (1991).
- [17] Sarac, A. S., Sezer, E. and Ustamehmetoglu, B., "Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles", *Polymers for Advanced Technologies*, 8 (9), 556-562, (1997).
- [18] Classen, A., "Zur Trennung des Kupfers von Wismut", *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 5(1), 299, (1894).
- [19] Gilman, H. and Kirby, R. H., "Carbazole I. selective metalation", *The Journal of Organic Chemistry*, 1 (2), 146-153, (1936).
- [20] Bonesi, S. M. and Erra-Balsells, R., "Product study of the photolysis of N-acetyl carbazole in ethanol and dichloromethane solution. Part I", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 56 (1), 55-72, (1991).

- [21] Dunlop, H. G. and Tucker, S. H., “Attempts to prepare optically active trivalent nitrogen compounds. part i. synthesis of 1: 9-phenylenecarbazole and derivatives”, *Journal of Chemical Society*, 399, 1945-1956, (1939).
- [22] Güngör, M., “Bir aminoasidin ve esterinin proton ve bakır metal iyonu ile oluşturduğu kompleksleşme dengelerinin sıcaklıkla değişiminin incelenerek termodinamik niceliklerinin bulunması”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi, Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı*, İstanbul, (2014).
- [23] Andrews, L. J., “Aromatic Molecular Complexes of the Electron Donor-Acceptor Type”, *Chemical Reviews*, 54 (5), 713-776, (1954).
- [24] Reeves, L. W. and Schneider, W. G., “Nuclear magnetic resonance measurements of complexes of chloroform with aromatic molecules and olefins”, *Canadian Journal of Chemistry*, 35 (3), 251-261, (1957).
- [25] Nakamoto, K., “Peculiarity of Dichroism of Aromatic Molecular Compounds. I. The Dichroisms of Quinhydrone, s-Trinitrobenzene—p-Bromoaniline and Related Compounds”, *Journal of the American Chemical Society*, 74 (7), 1739-1742, (1952).
- [26] Kross, R. D., Nakamoto, K. and Fassel, V. A., “Infra-red dichroism studies of some molecular complexes”, *Spectrochimica Acta*, 8 (3), 142-151, (1956).
- [27] Rand, S. J. and Strong, R. L., “Complex Formation in the Flash Photolysis and Combination of Iodine in Benzene¹”, *Journal of the American Chemical Society*, 82 (1), 5-9, (1960).
- [28] Mizuno, M., Garito, A. F. and Cava, M. P., ““Organic metals”: alkylthio substitution effects in tetrathiafulvalene–tetracyanoquinodimethane charge-transfer complexes”, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1), 18-19, (1978).
- [29] Hassel, O., “Structures of electron-transfer and related molecular complexes in the solid state”, *Molecular Physics*, 1 (3), 241-246, (1958).
- [30] Kondo, M., Kishita, M., Kimura, M. and Kubo, M., “The magnetic susceptibility of iodine in various solvents”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29 (3), 305-307, (1956).

- [31] Fairbrother, F., “208. Electrolytic dissociation processes. Part V. The solvolytic ionisation of molecular iodine”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1051-1056, (1948).
- [32] Fairbrother, F., “40. Electrolytic dissociation processes. Part VI. The dielectric polarisation of iodine cyanide and the ionisation of the cyanogen halides”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 180-185, (1950).
- [33] Ferguson, E. E., “Geometrical Structure of Benzene-Halogen Charge Transfer Complexes”, *The Journal of Chemical Physics*, 25 (3), 577-578, (1956).
- [34] Ferguson, E. E. and Matsen, F. A., “Enhancement of infrared absorption bands of charge transfer complexes”, *The Journal of Chemical Physics*, 29 (1), 105-107, (1958).
- [35] Taufen, H. J., Murray, M. J. and Cleveland, F. F., “Effect of Silver Ion Coördination upon the Raman Spectra of Some Unsaturated Compounds¹”, *Journal of the American Chemical Society*, 63 (12), 3500-3503, (1941).
- [36] Arslan, M., Atak, F. B. and Yakuphanoglu, F., “Synthesis and refractive index dispersion properties of the N, N', N"-trinaphthylmethyl melamine-DDQ complex thin film”, *Optical Materials*, 29 (5), 516-520, (2007).
- [37] Uzkar, E., “Çeşitli karbazol bileşiklerinin tetrasiyanoetilen ile komplekslerinin hazırlanması ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2010).
- [38] Dekker, M., “Organic conductors: fundamentals and applications”, *Jean-Pierre Farges, Newyork*, 692, (1994).
- [39] Latha, J., Palaniappan, S. and Sathyanarayana, D. N., “Charge-transfer interaction of picolines with iodine and pi-accepters-A spectroscopic study”, *Indian journal of chemistry-section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 33 (2), 104-110, (1994).
- [40] Yakuphanoglu, F., Arslan, M., Küçükislamoğlu, M. and Zengin, M., “Temperature dependence of the optical band gap and refractive index of poly

(ethylene terephthalate) oligomer–DDQ complex thin film”, *Solar energy*, 79 (1), 96-100, (2005).

[41] Yakuphanoglu, F. and Arslan, M., “Determination of thermo-optic coefficient, refractive index, optical dispersion and group velocity parameters of an organic thin film”, *Physica B: Condensed Matter*, 393 (1), 304-309, (2007).

[42] Yakuphanoglu, F., Arslan, M. and Yıldız, S. Z., “Determination and analysis of the dispersive optical constants of the 2, 9, 16, 23-tetraneopentoxypthalocyaninatozinc (II) charge transfer complex with 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-p-benzoquinone thin film”, *Optical Materials*, 27 (6), 1153-1158, (2005).

[43] Seyidoğlu, A., “Bazı antipsikotik ilaçların yük transfer kompleks çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Sakarya, (2009).

[44] Gölcü, A. Y., Dolaz, M. and Serin, S., “Kükürt atomu içeren bazı bileşiklerin yük- transfer komplekslerinin spektrofotometrik olarak incelenmesi”, *Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 3, Sayı 2, Kahramanmaraş, (2000).

[45] Van Mullekom, H. A. M., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E. and Meijer, E. W., “Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 32 (1), 1-40, (2001).

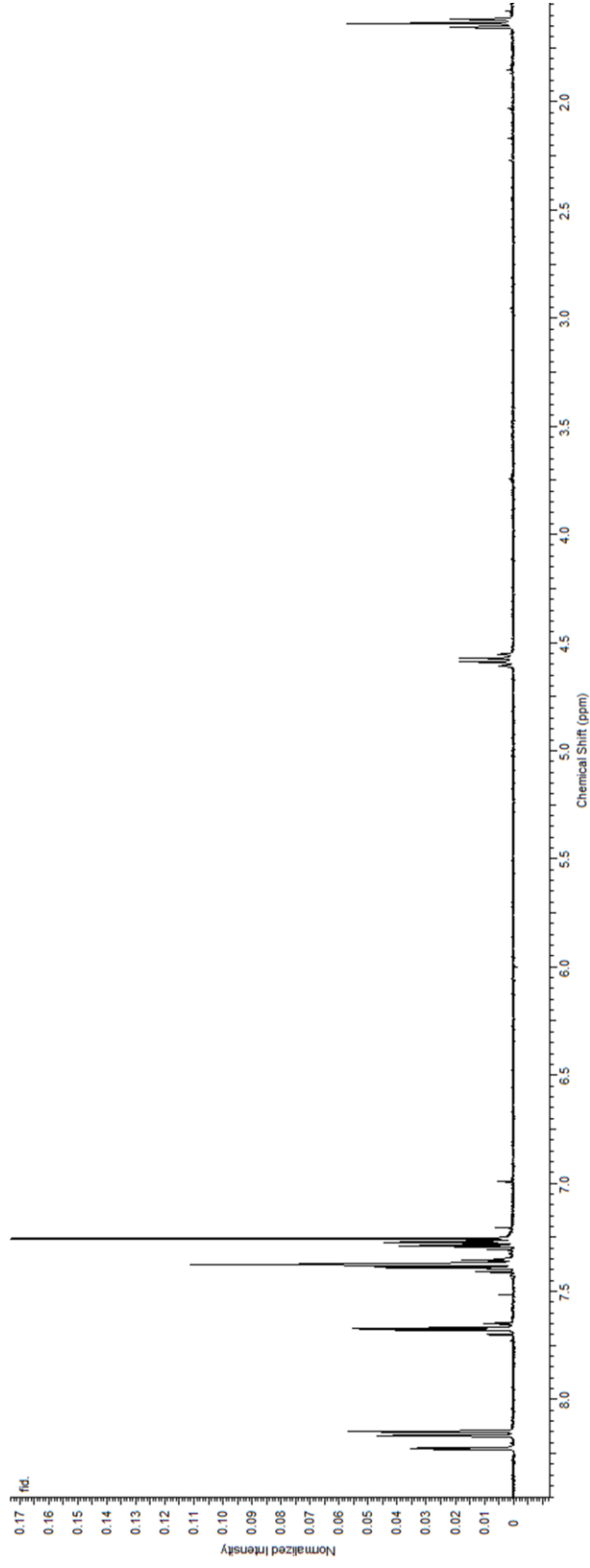
[46] Günbaş, E. G., “Novel donor-acceptor type polymers towards excellent neutral state green polymeric materials for realization of rgb based electrochromic device applications”, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 21-25, (2007).

[47] Çiftçi, D., “İki farklı tür donör grup içeren iletken polimerlerin optik ve elektrokimyasal özelliklerine farklı uzunluktaki alkil yan zincirlerinin etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Çanakkale, (2012).

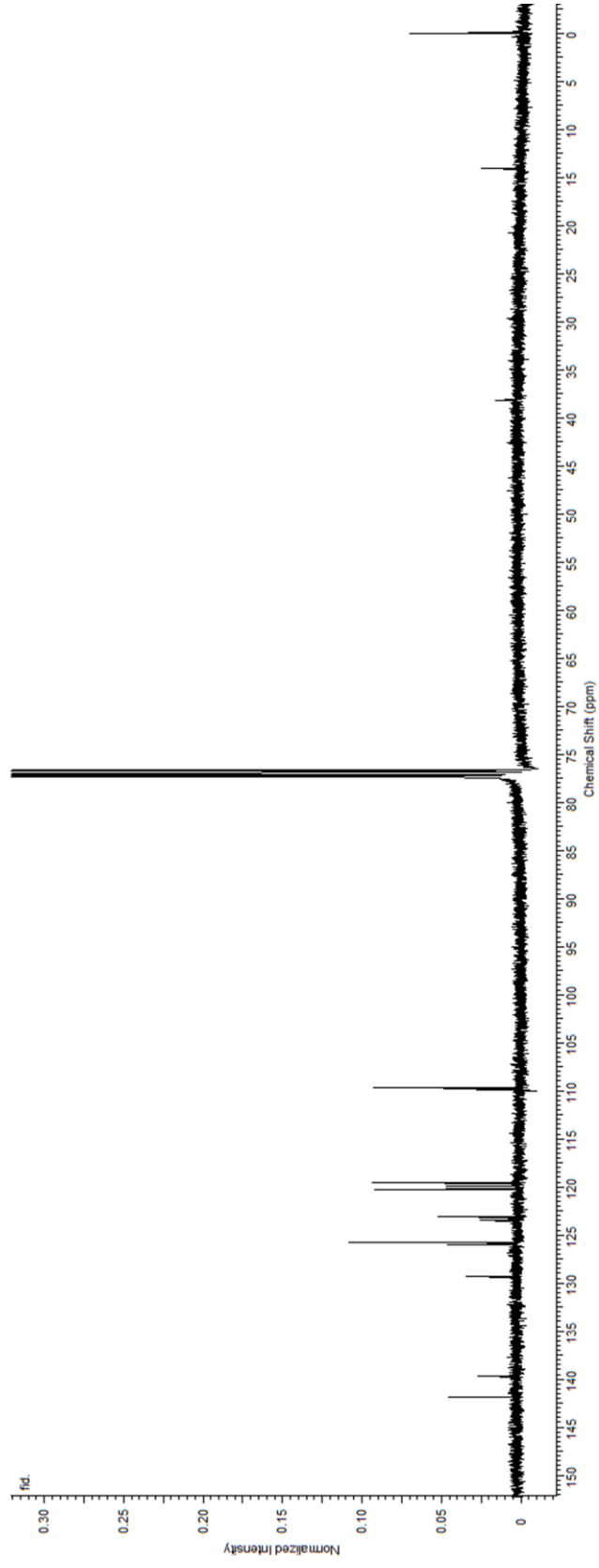
- [48] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. and El-Sayed, M. A., "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", *Chemical reviews*, 105 (4), 1025-1102, (2005).
- [49] Zhang, Y., Furyk, S., Bergbreiter, D. E. and Cremer, P. S., "Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the hofmeister series", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (41), 14505-14510, (2005).
- [50] Grimsdale, A. C. and Müllen, K., "The chemistry of organic nanomaterials", *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (35), 5592-5629, (2005).
- [51] Cravino, A., Moggio, I., Dell'Erba, C., Comoretto, D., Cuniberti, C., Dellepiane, G. and Sottini, S., "Films of a novel polydiacetylene for photonics studies", *Synthetic metals*, 115 (1), 275-277, (2000).
- [52] Mallya, R. M., "Ultra-violet and visible spectroscopy", London, 114, (1961).
- [53] Gündüz, T., "İnstrümental analiz", *Bilge Yayıncılık*, Ankara, 59-88, (1997).
- [54] Foster, R., "Organik charge transfer complexes", *Academic Press*, New York, 1-100, (1969).
- [55] Teleb, S. M. and Refat, M. S., "Spectroscopic studies on charge-transfer complexes formed in the reaction of ferric (III) acetylacetonate with σ - and π -acceptors", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (7), 1579-1586, (2004).
- [56] Liang, P., "Tetranitromethane", *Organic Syntheses*, 105, (1941).
- [57] M, Wang, H. Z. Chen, J. Wang and S. L. Yang., *Journal of photochemistry science*, 41, 129-130, (1993).

EKLER

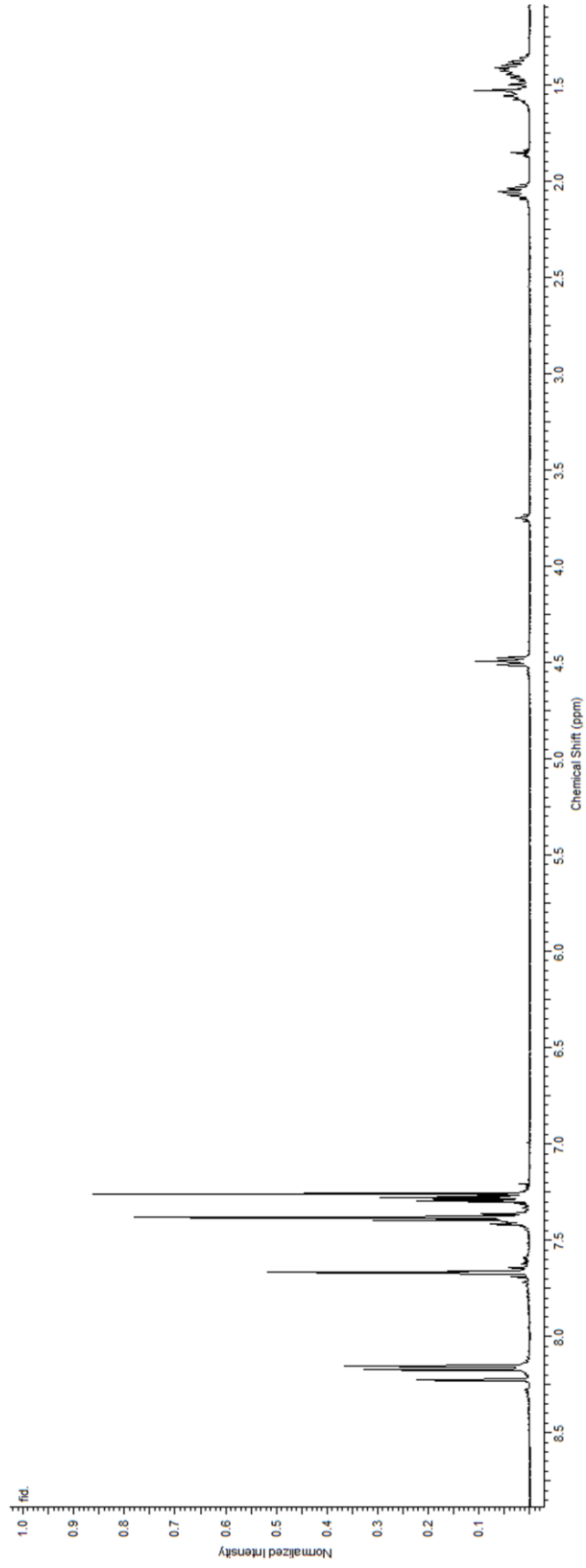
EK A: ^1H ve ^{13}C – NMR Spektrumları



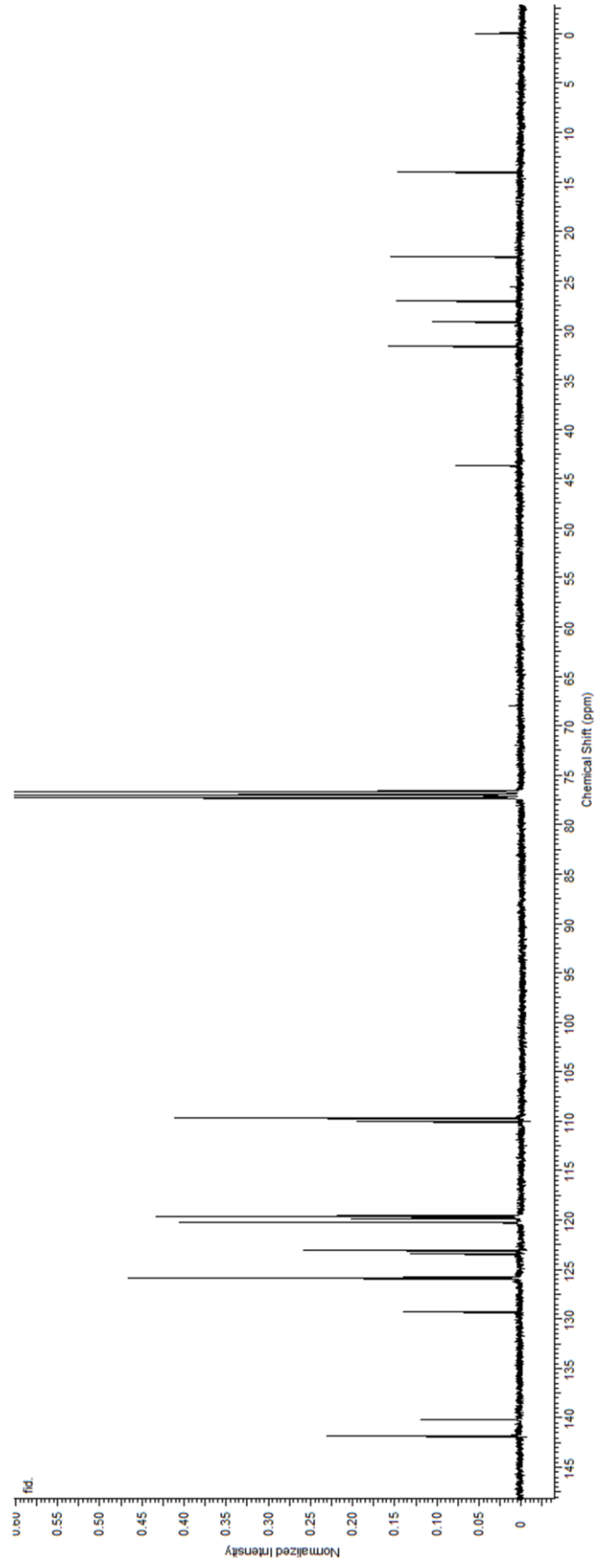
Şekil A.1: 1a'nın ^1H -NMR Spektrumu.



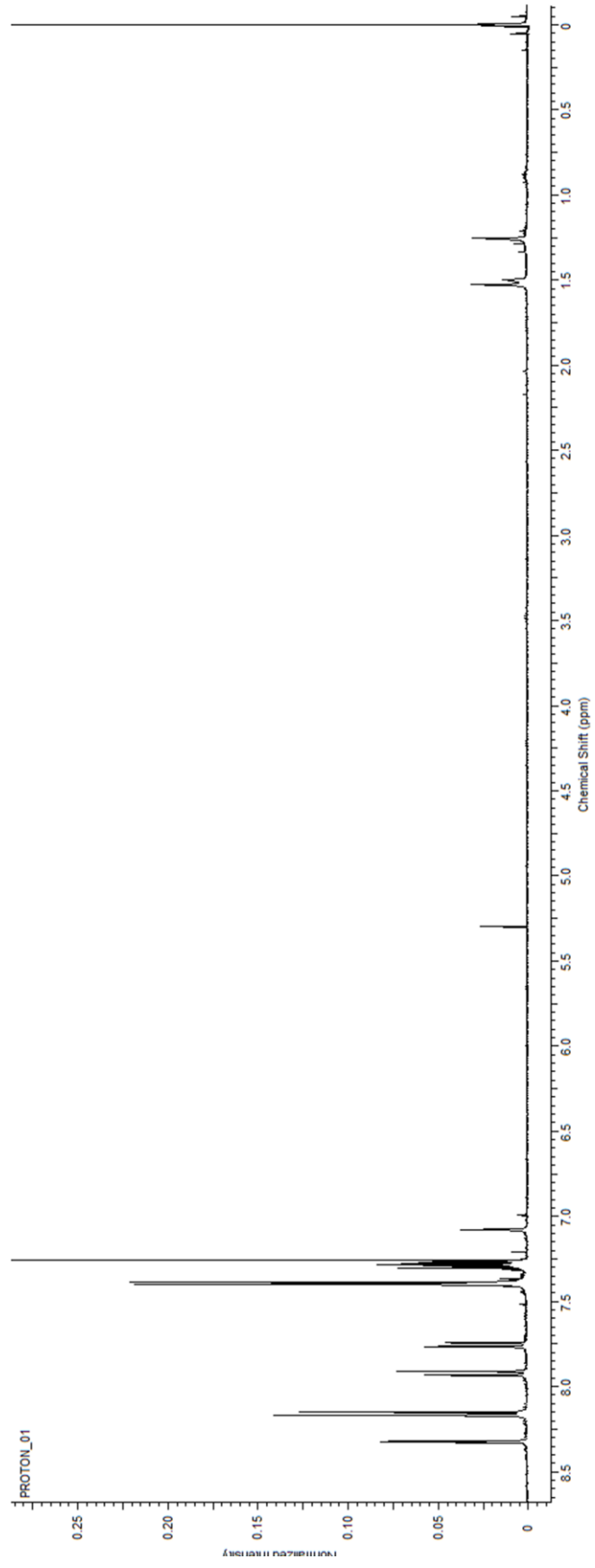
Şekil A.2: 1a'nın ^{13}C -NMR Spektrumu.



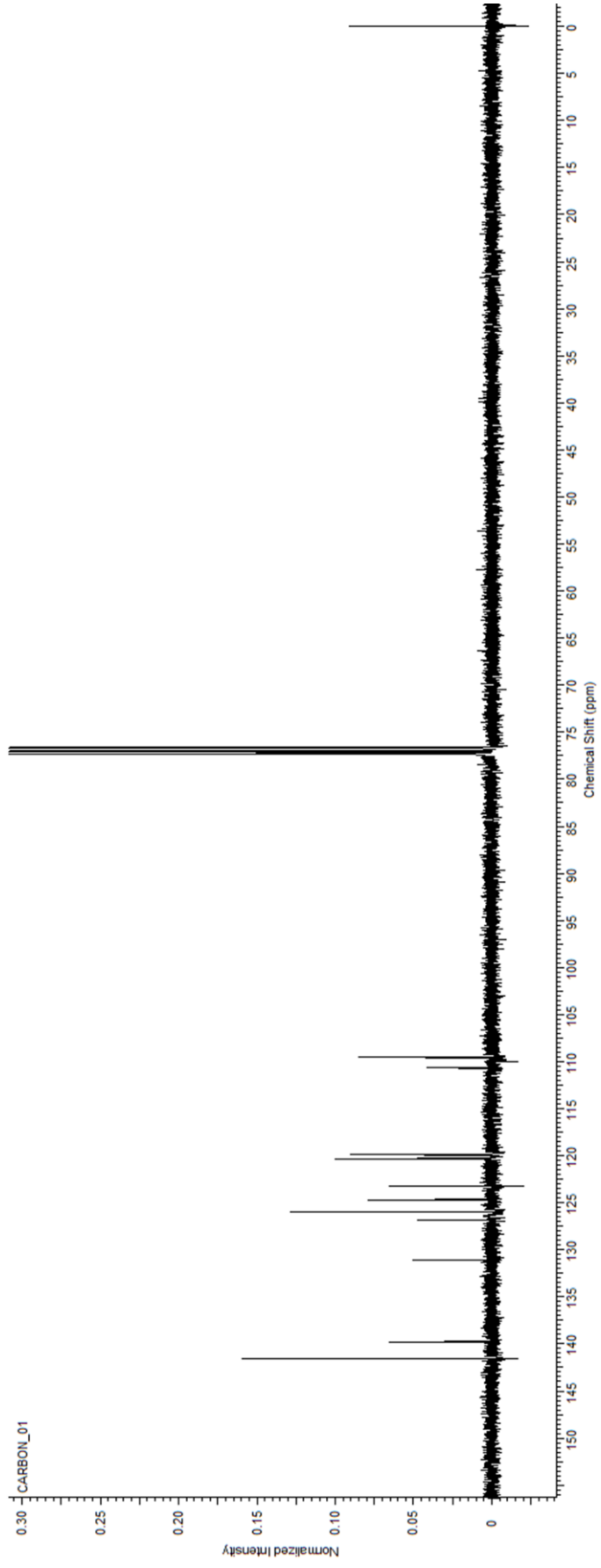
Şekil A.3: 1b' nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.



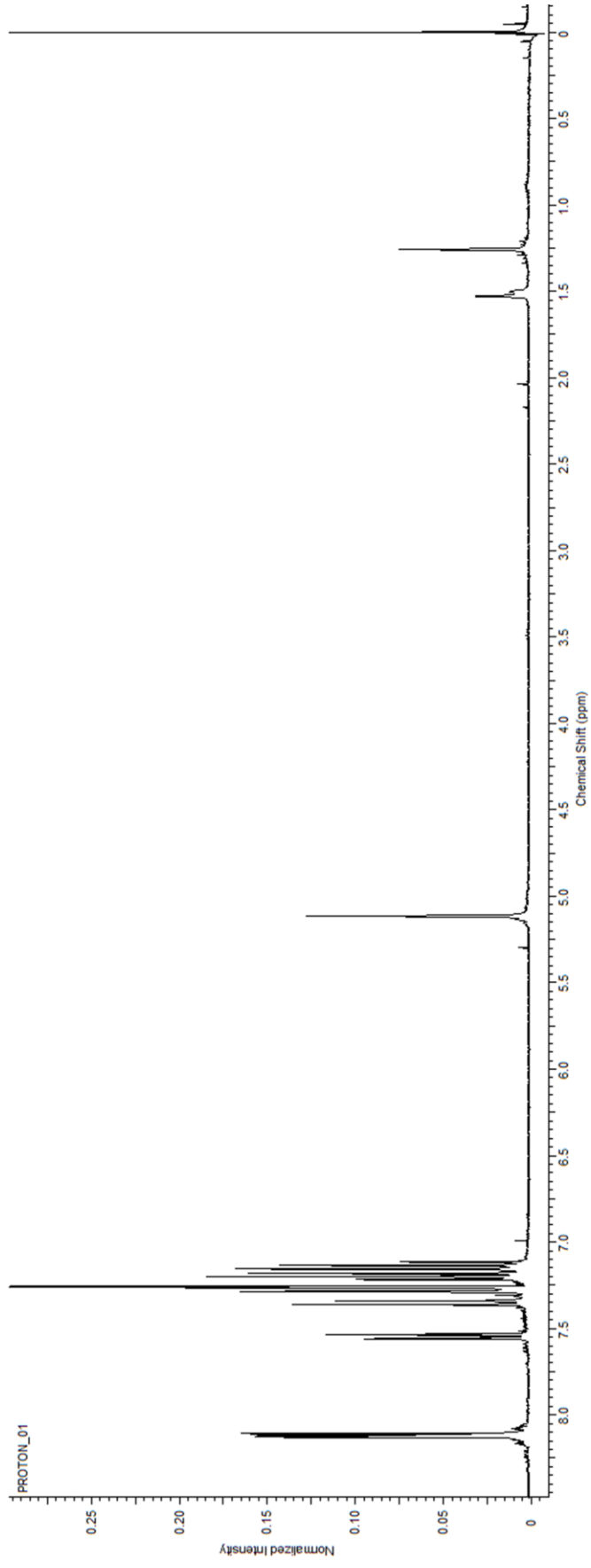
Şekil A.4: 1b' nin ^{13}C -NMR Spektrogramu.



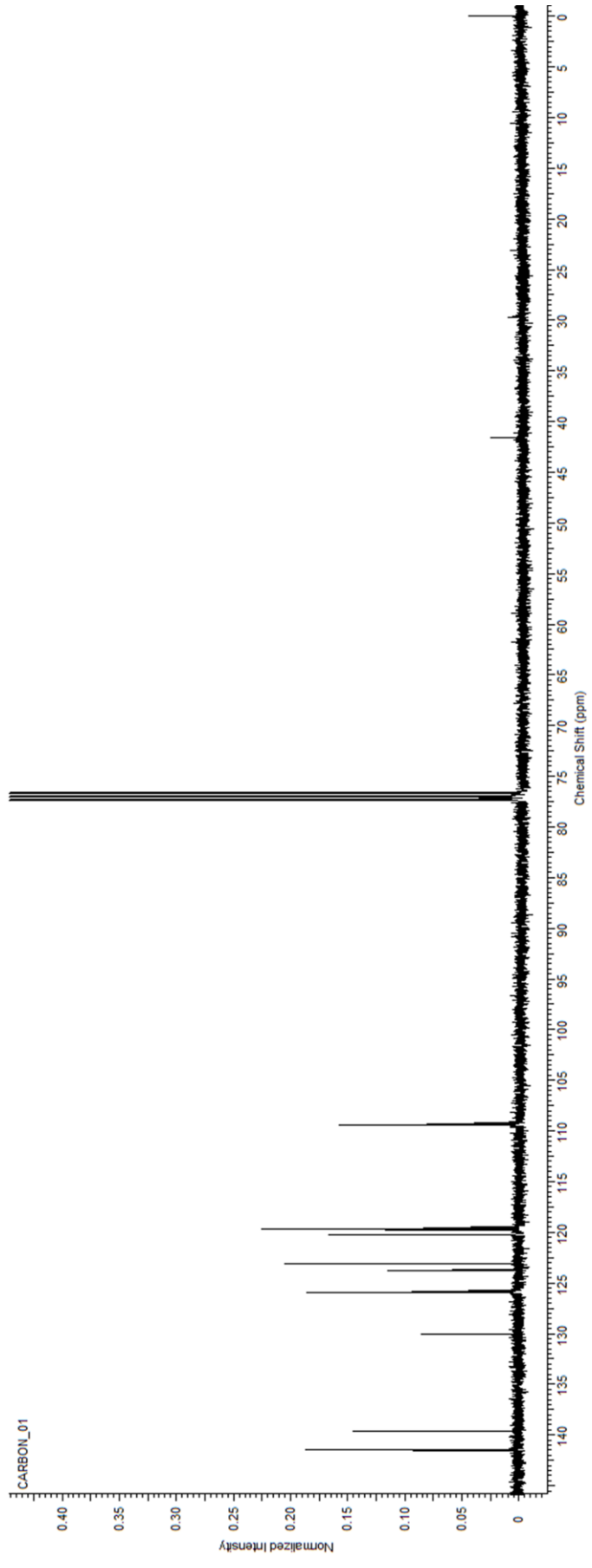
Şekil A.5: 2a' nin ¹H-NMR Spektrumu.



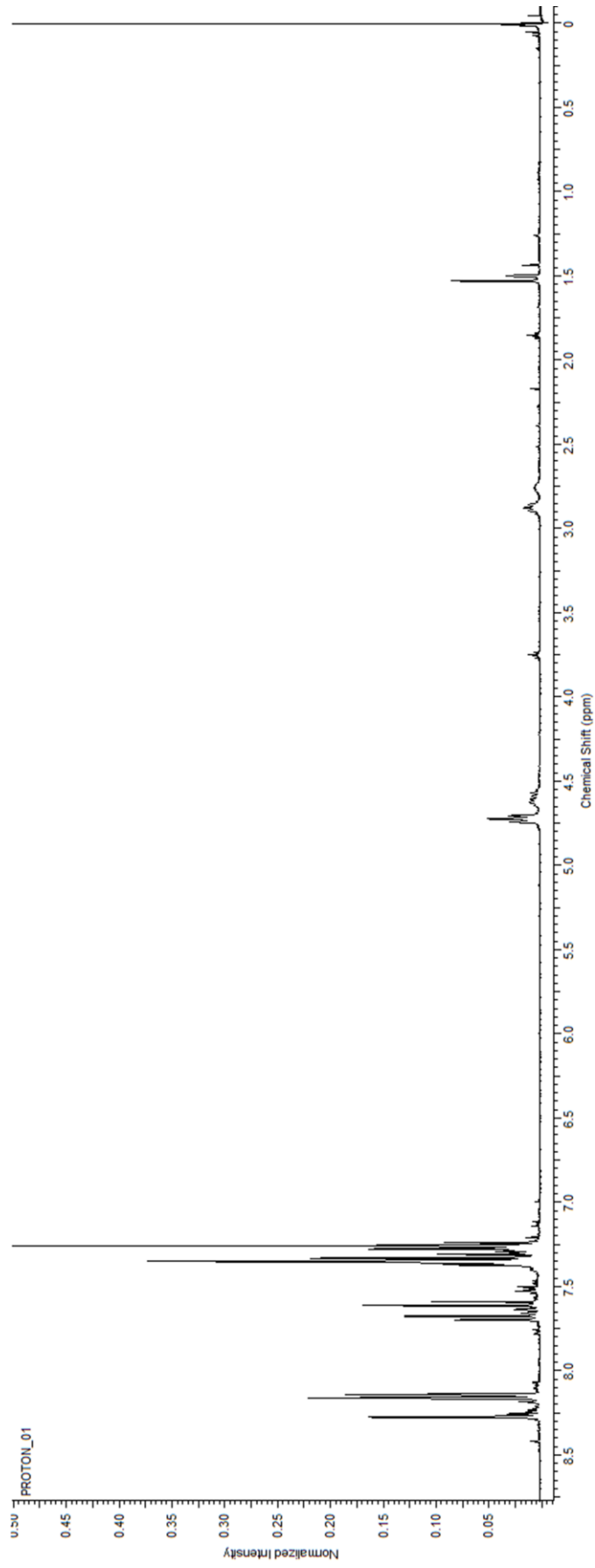
Şekil A.6: 2a'nın ^{13}C -NMR Spektrumu.



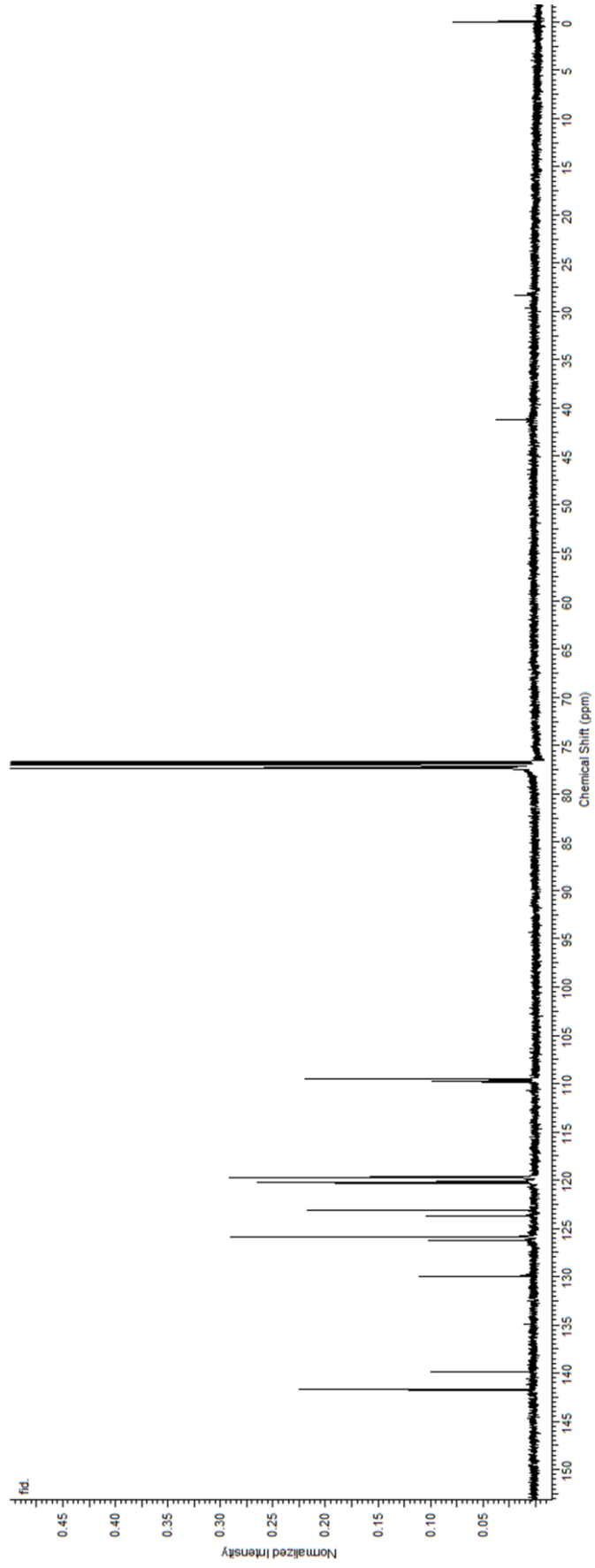
Şekil A.7: 2b'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.



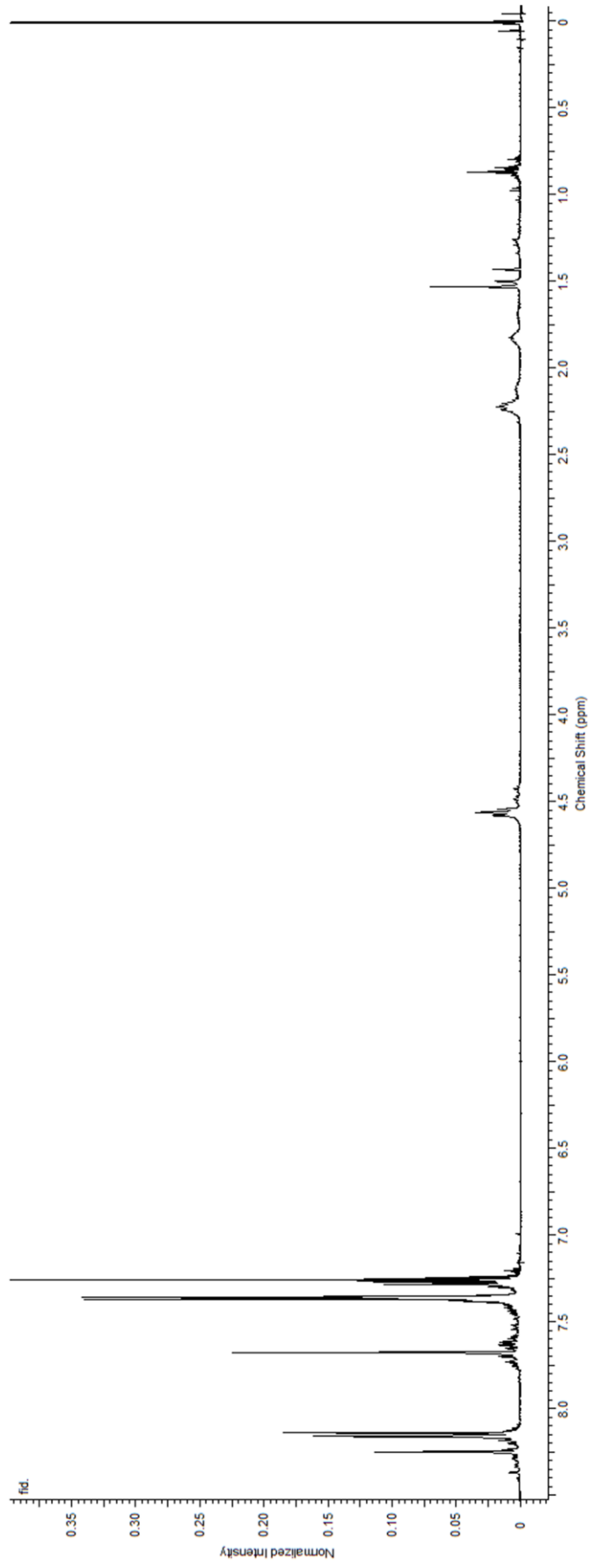
Şekil A.8: 2b'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.



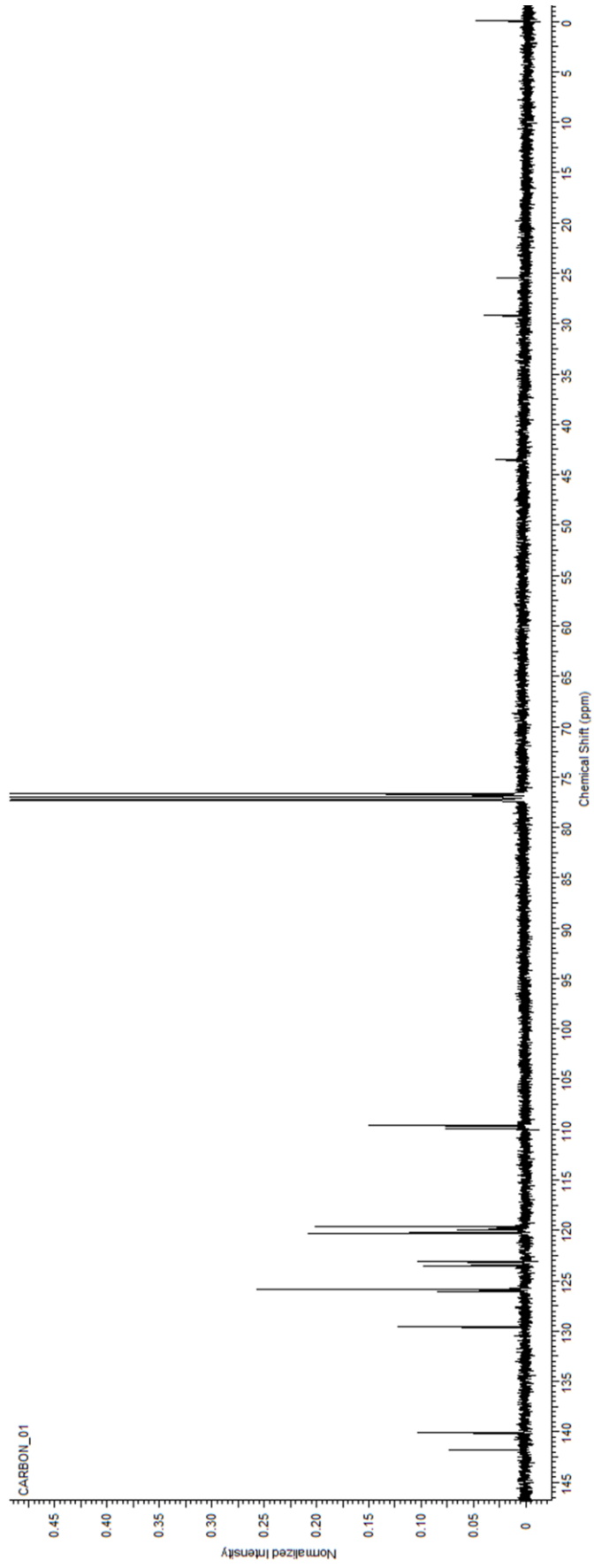
Şekil A.9: 2c'nin ¹H-NMR Spektrumu.



Şekil A.10: 2c'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

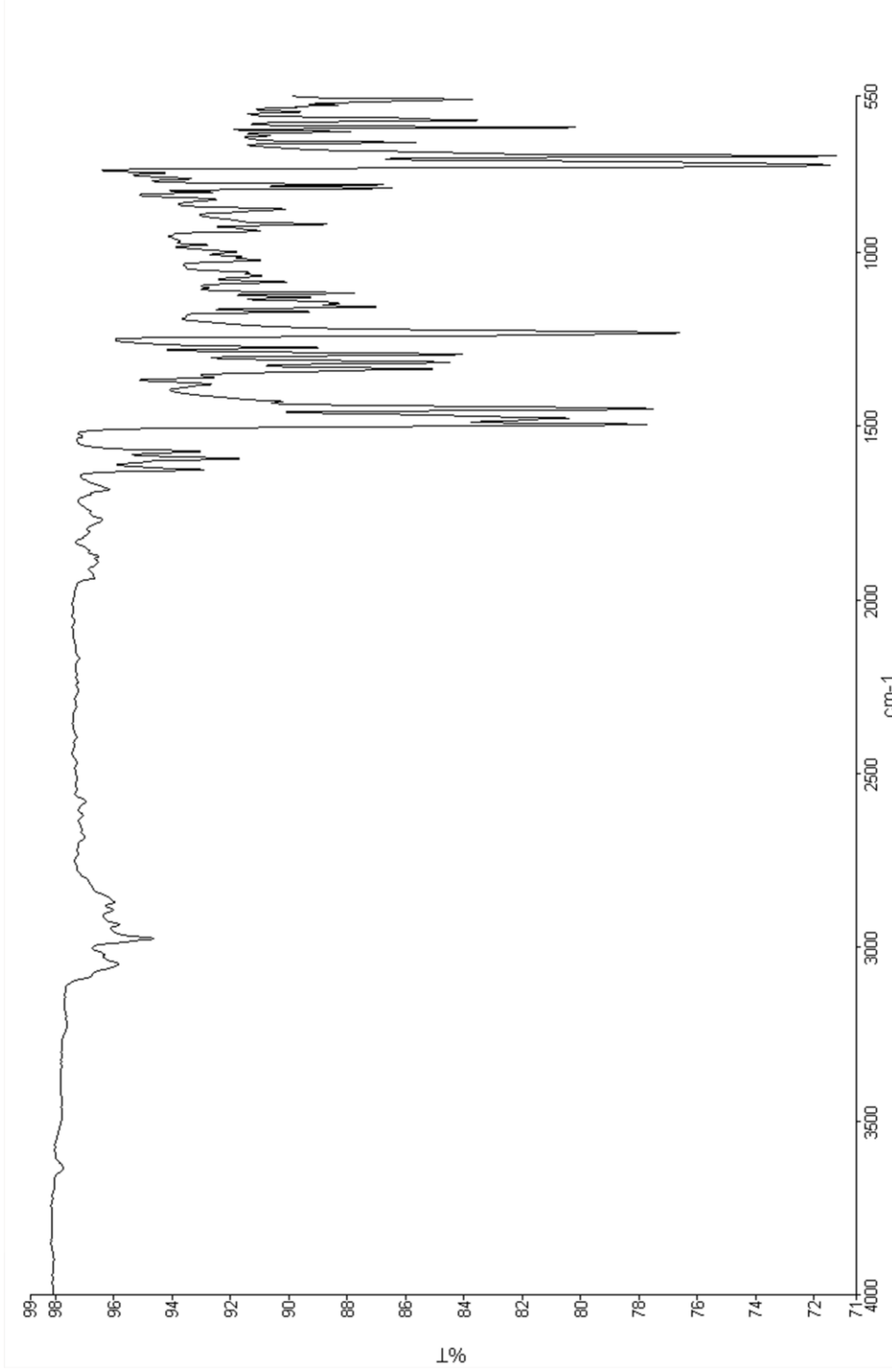


Şekil A.12: 2e'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

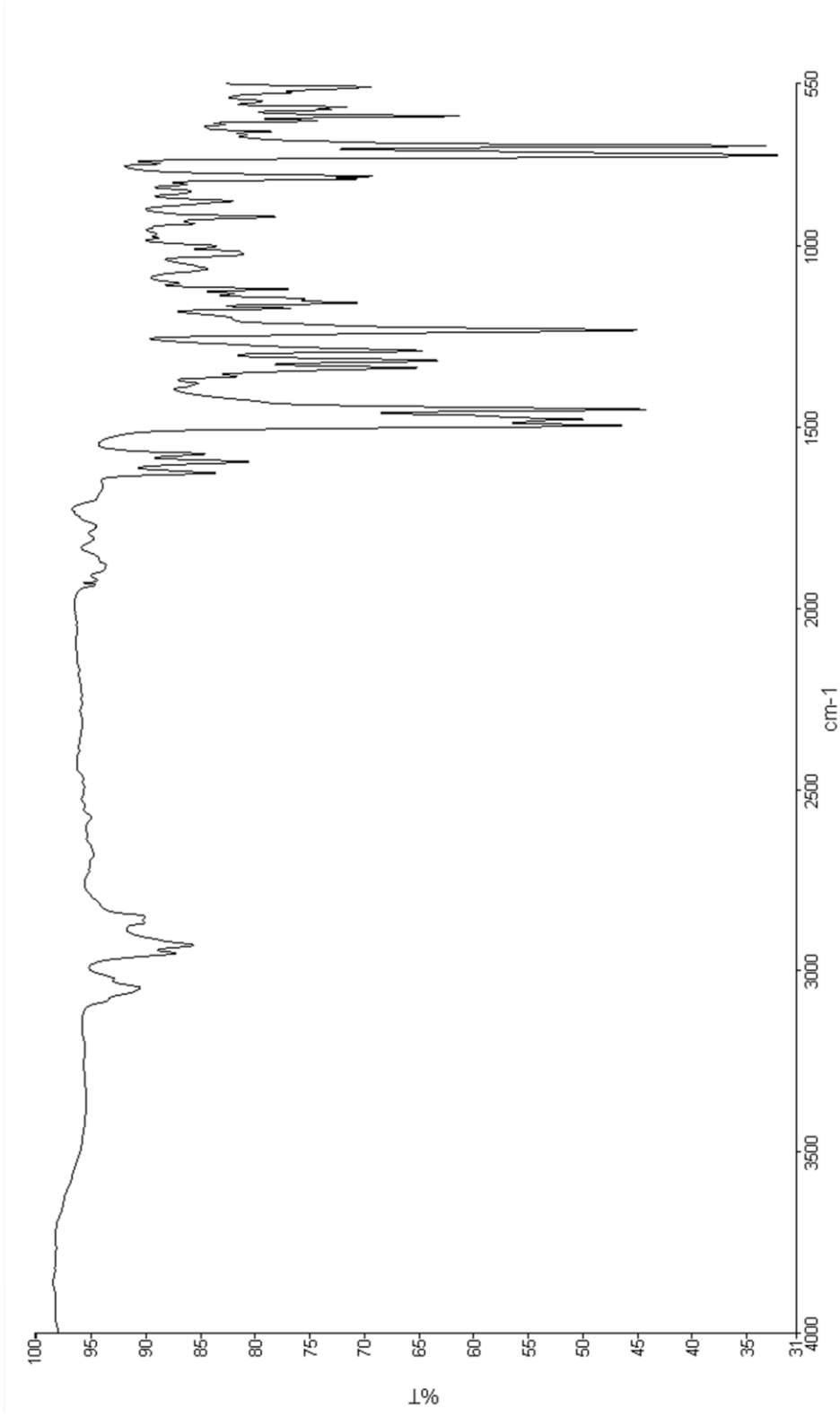


Şekil A.13: 2e'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

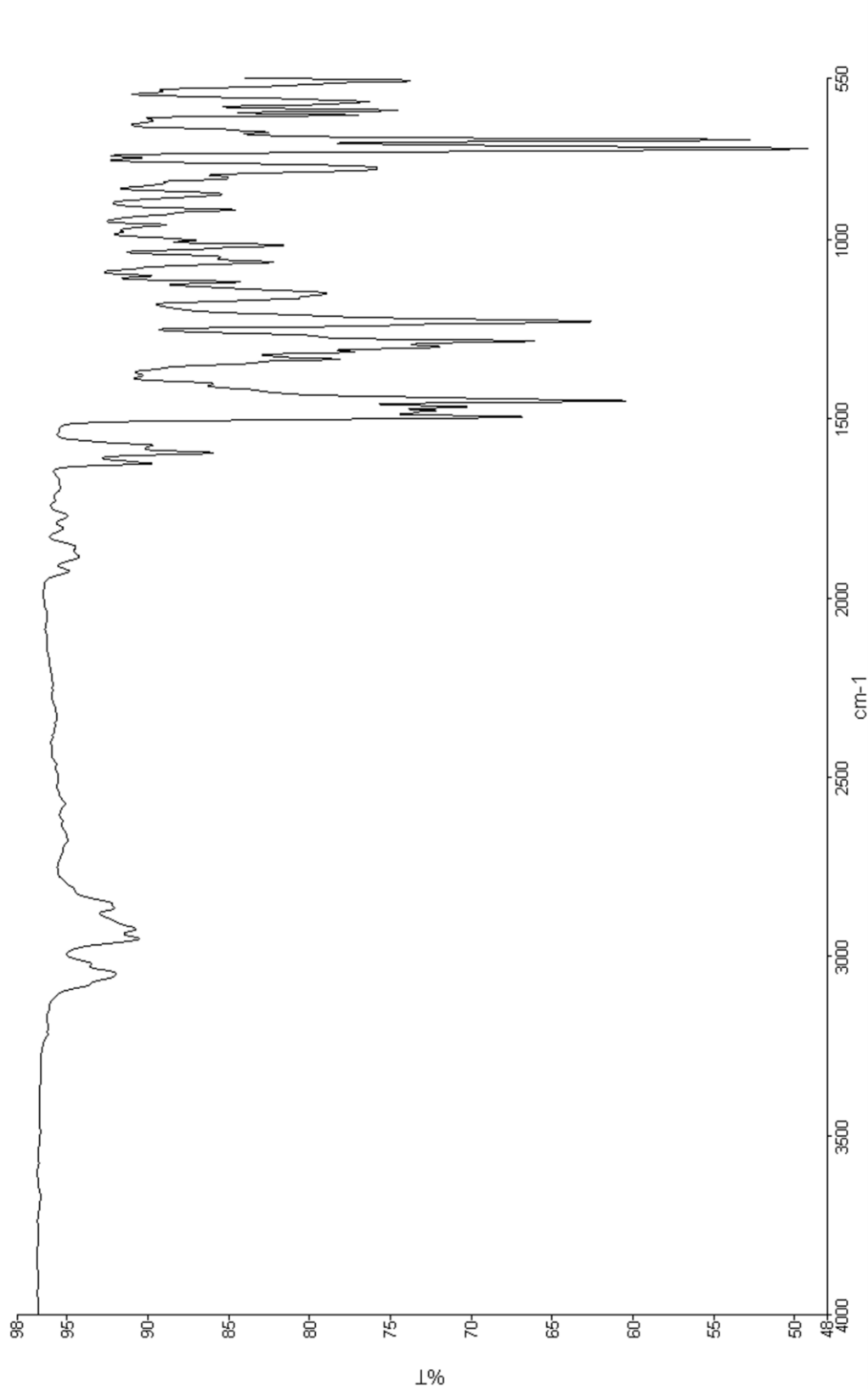
EK B: 1a, 1b, 2a-e'nin Bireysel Elektron Akseptör Olan TCNE ile Kompleksleşmelerinin FT-IR Spektrumları



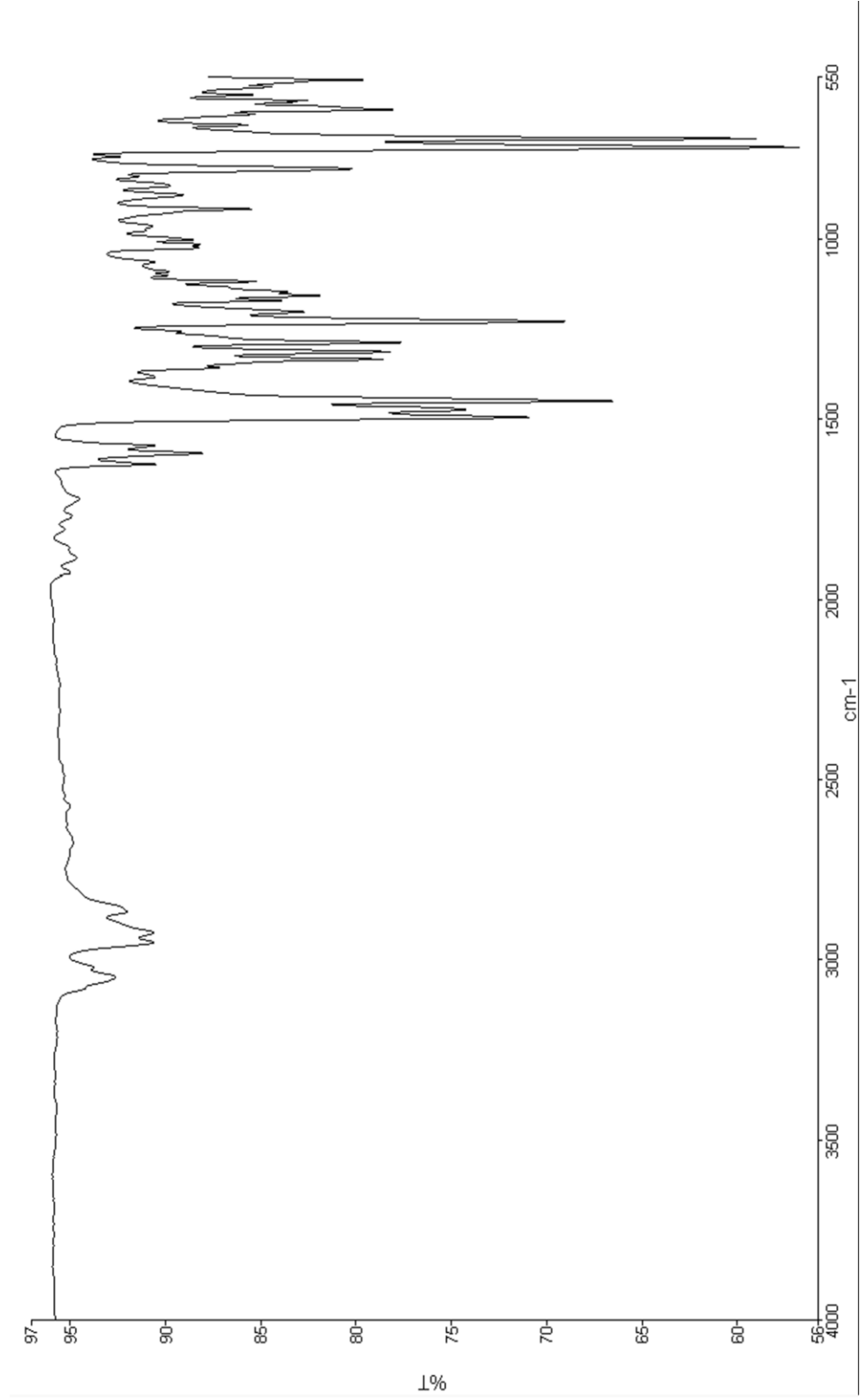
Şekil B.1: 1a ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorpsiyon grafiği.



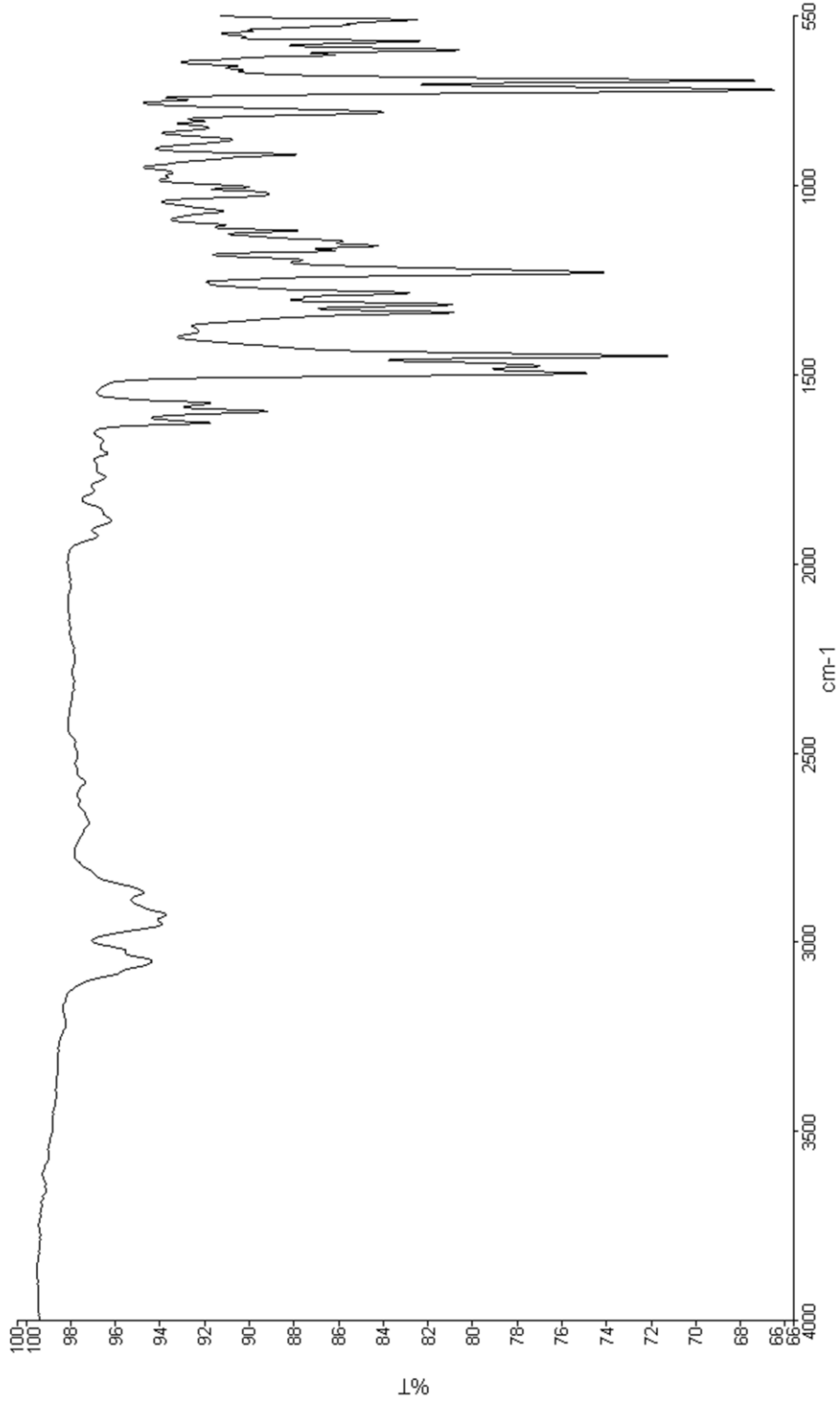
Şekil B.2: 1b ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbanans grafiği.



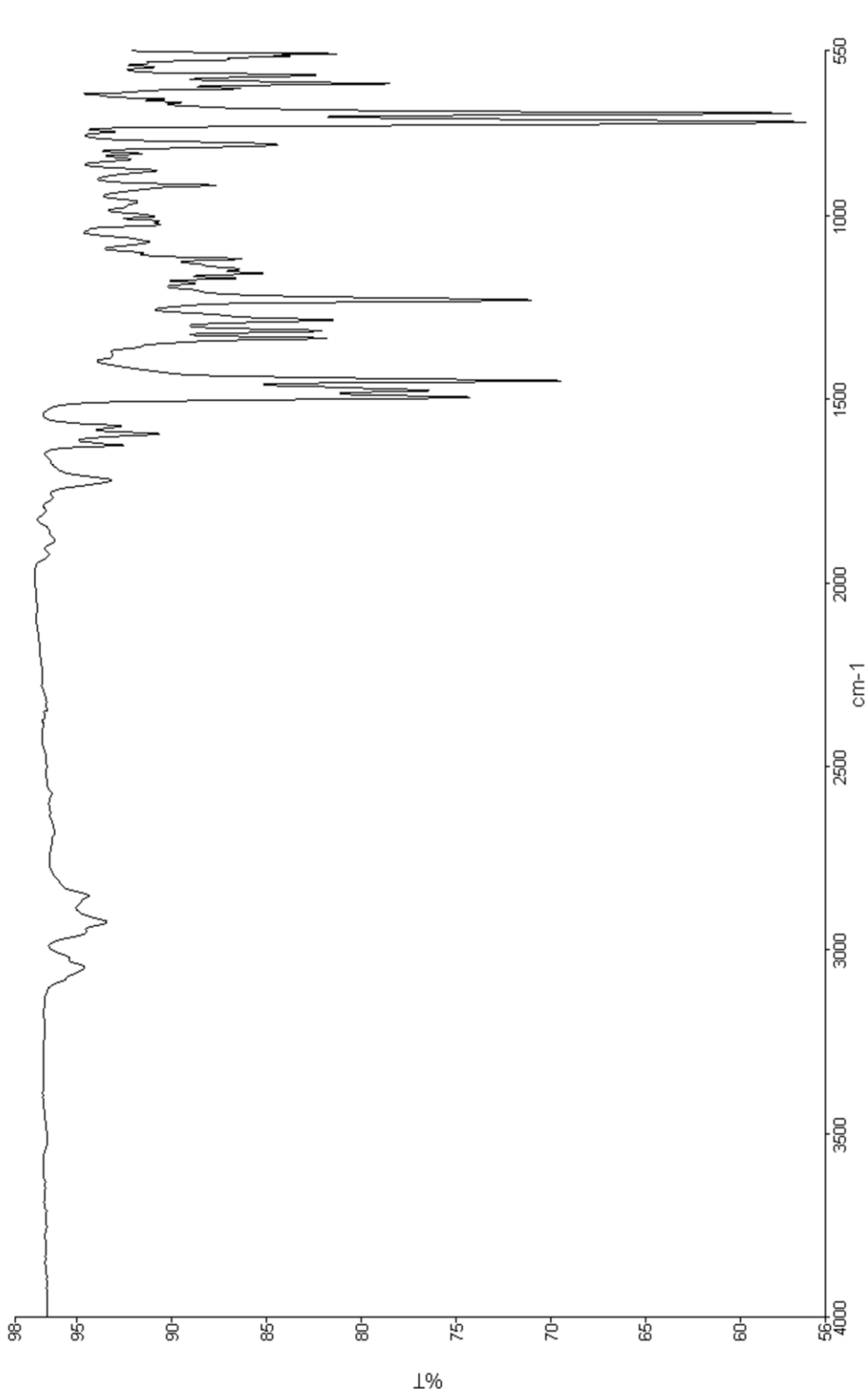
Şekil B.3: 2a ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorpsiyon grafiği.



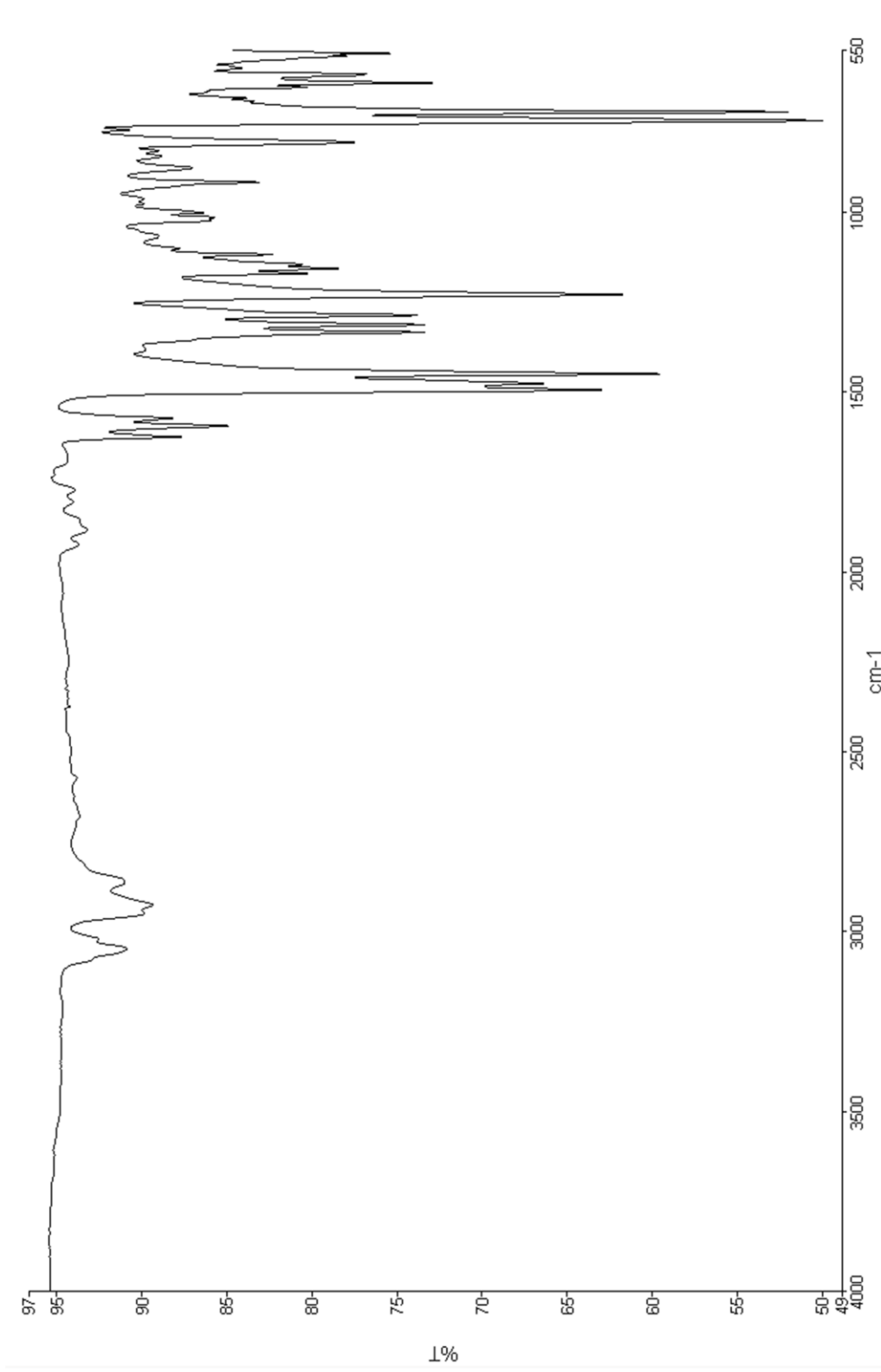
Şekil B.4: 2b ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorpsiyon grafiği.



Şekil B.5: 2c ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorpsiyon grafiği.

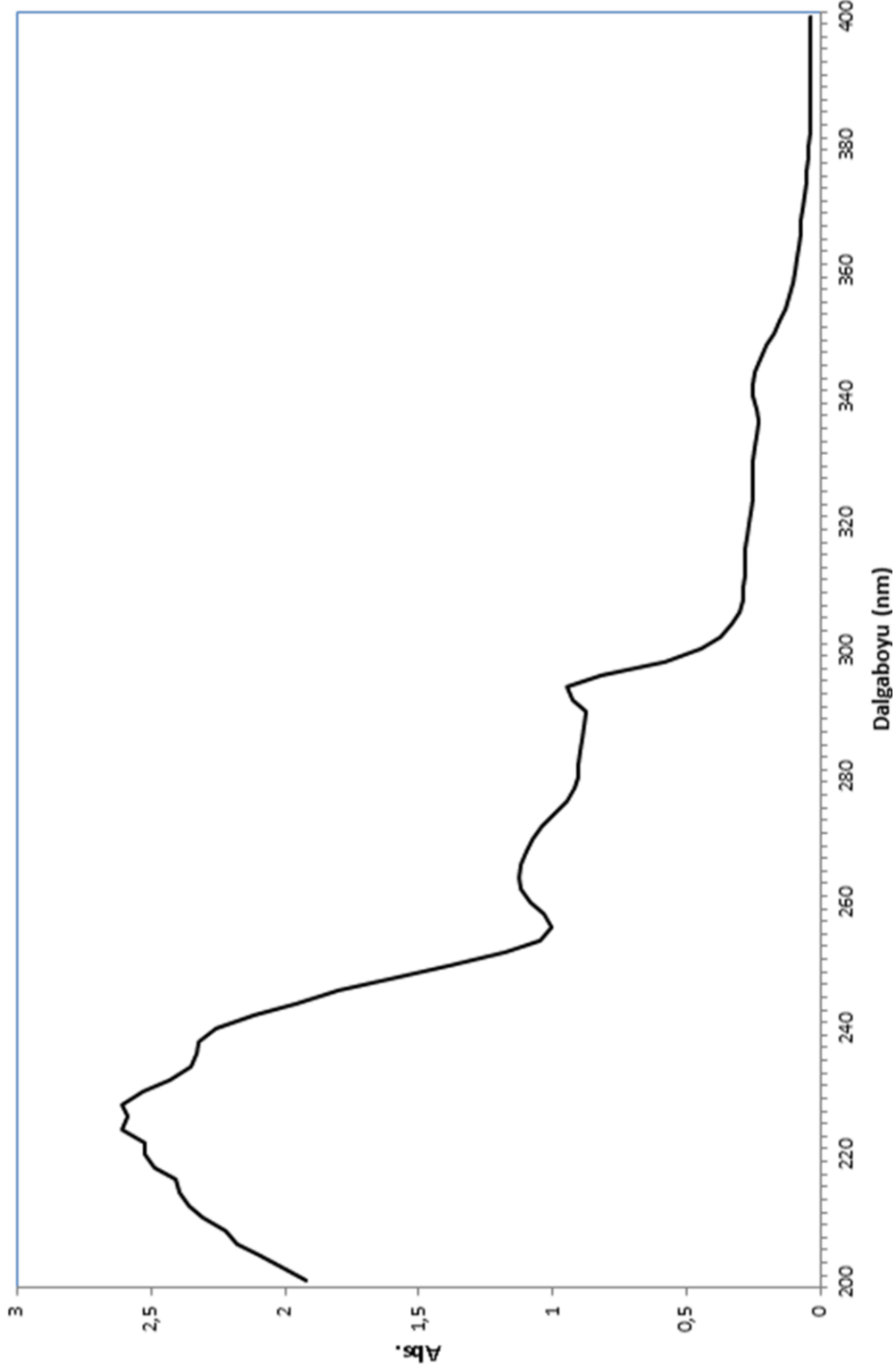


Şekil B.6: 2d ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorpsiyon grafiği.

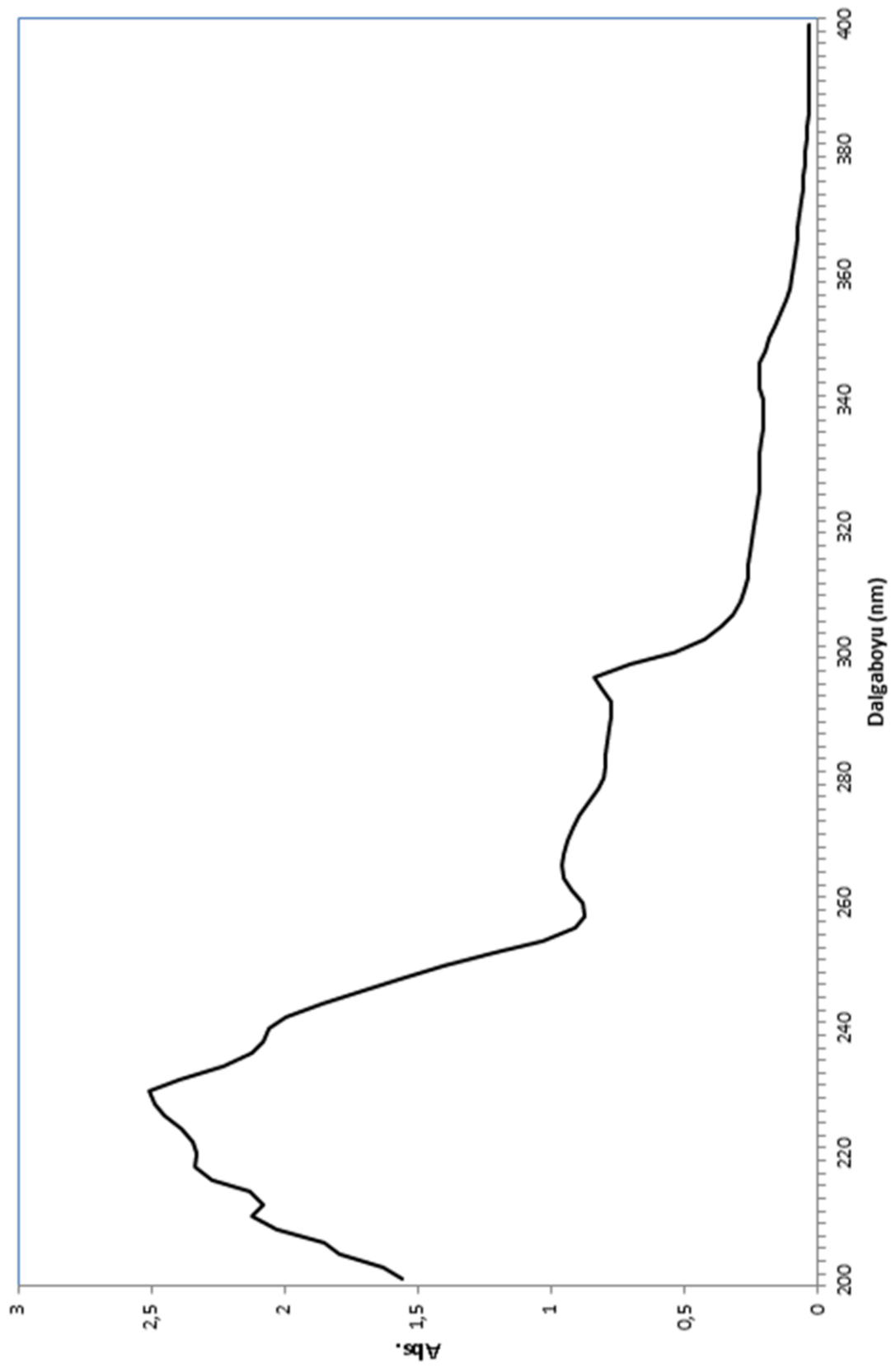


Şekil B.7: 2e ile TCNE'nin oluşturduğu kompleksin FT-IR absorbanans grafiği.

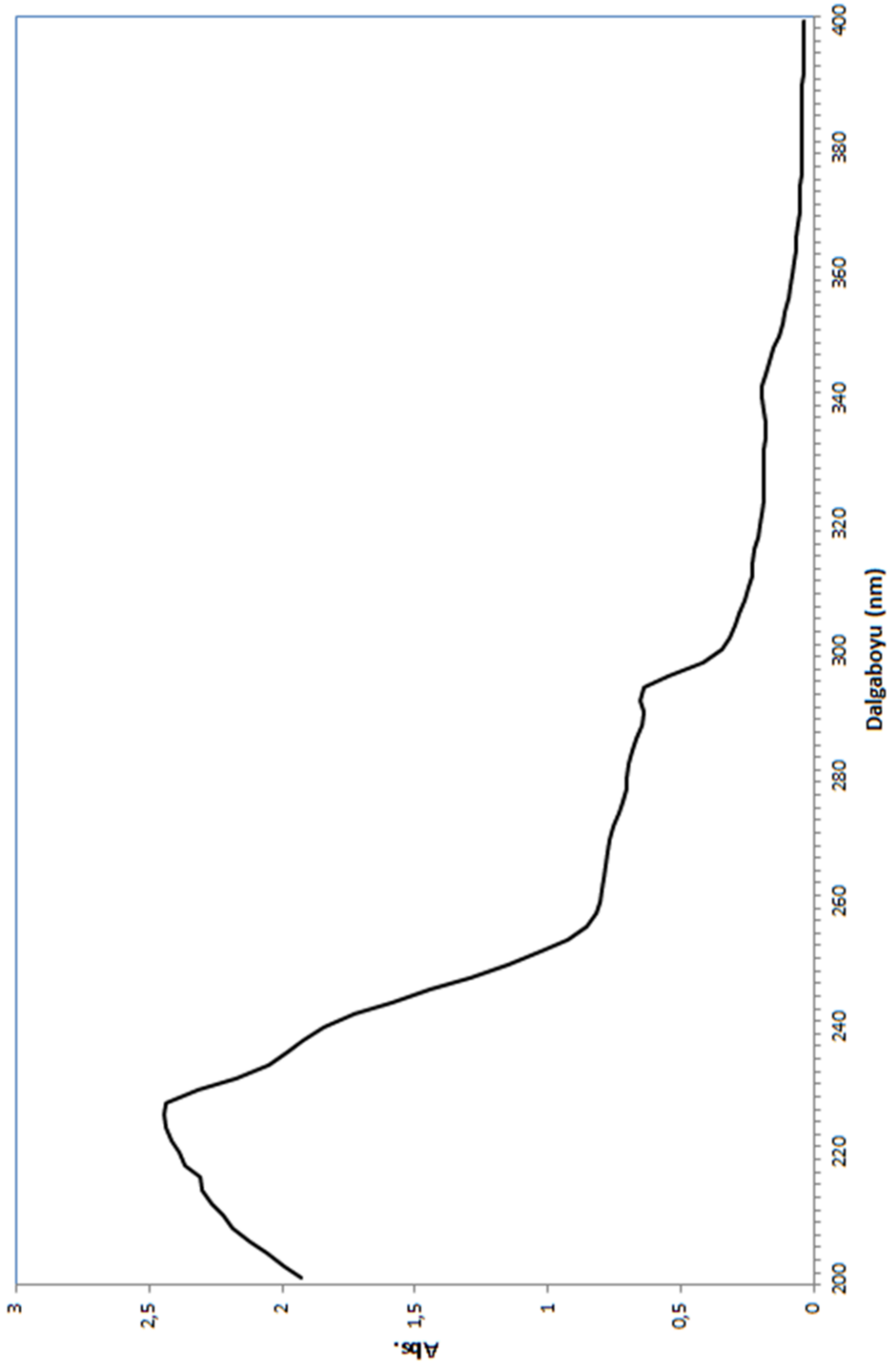
EK C: 1a, 1b, 2a-e, TCNE ve TNM'nin Bireysel UV-Vis Absorbans Spektrumları



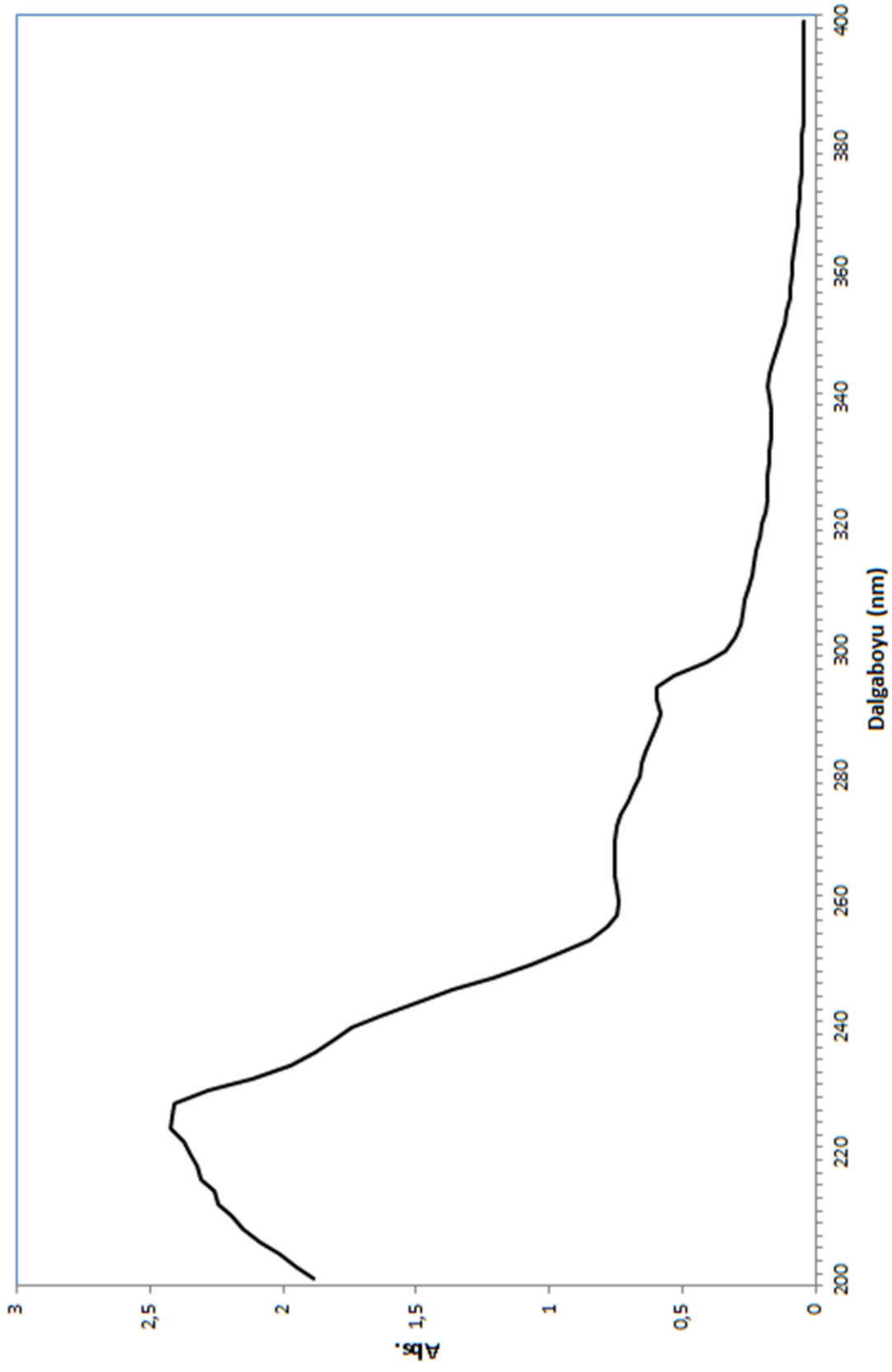
Şekil C.1: 1a'nın bireysel UV-Vis absorbans grafiği.



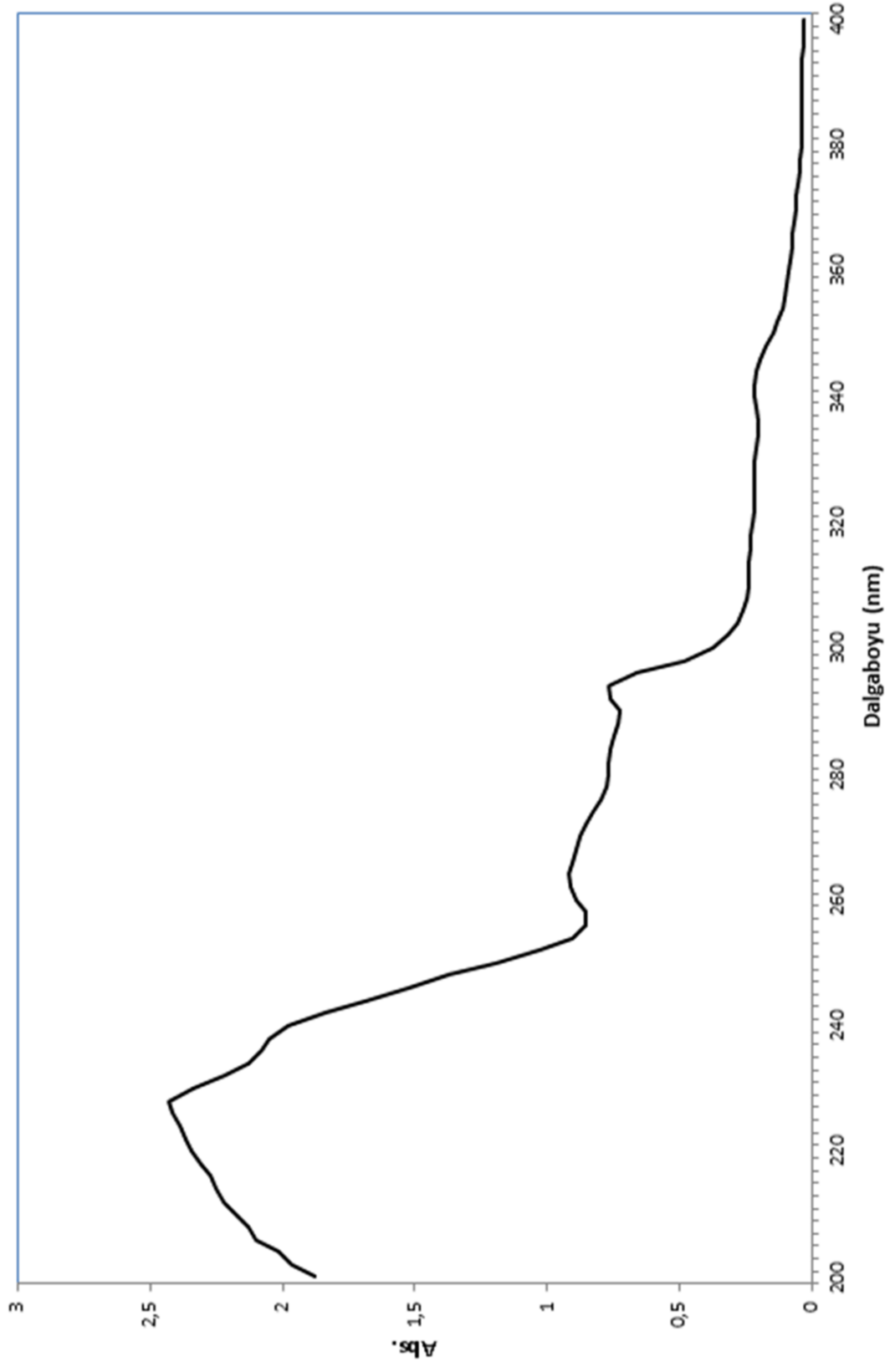
Şekil C.2: 1b'nin bireysel UV-Vis absorpsiyon grafiği.



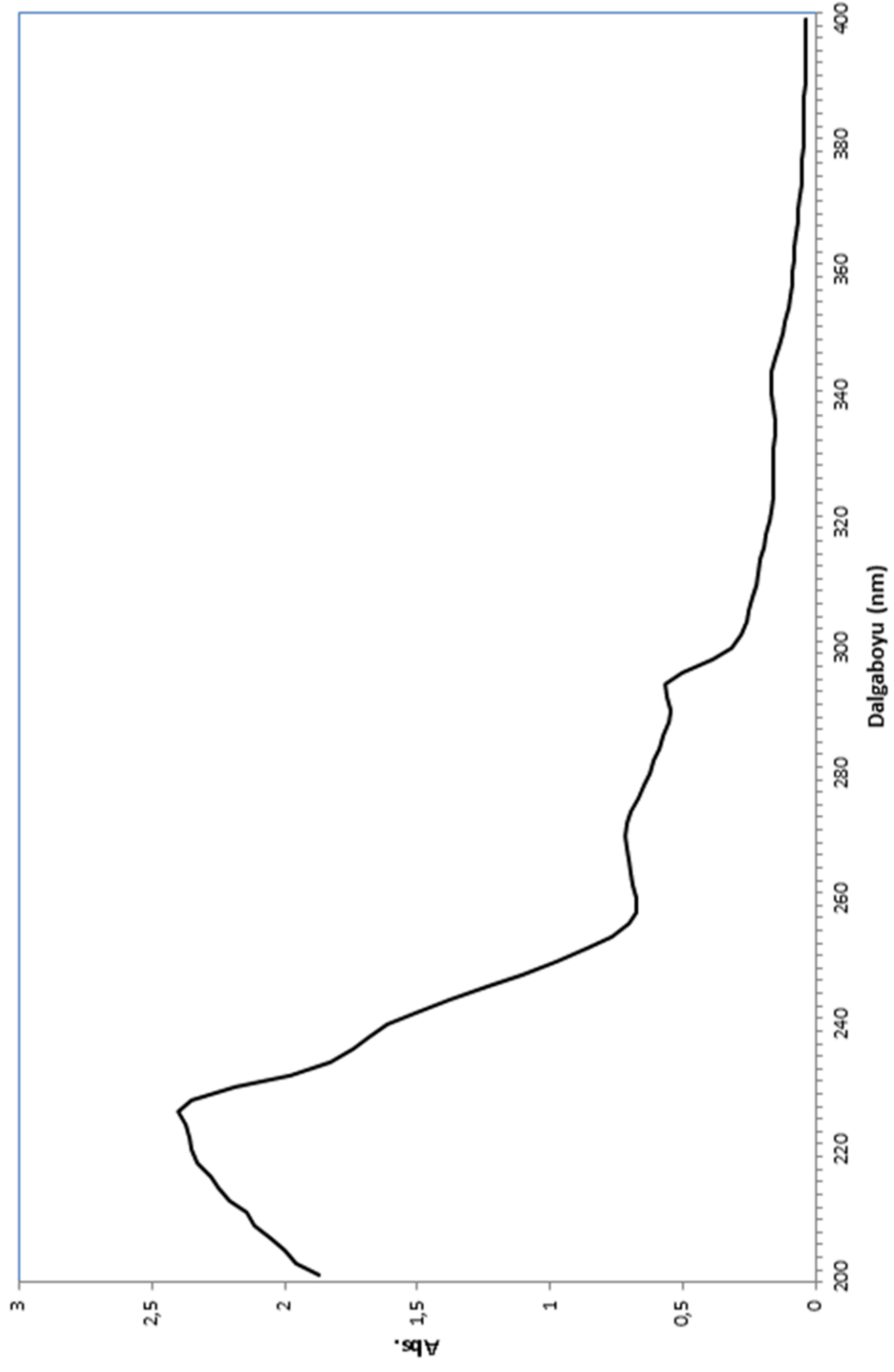
Şekil C.3: 2a'nın bireysel UV-Vis absorbanans grafiği.



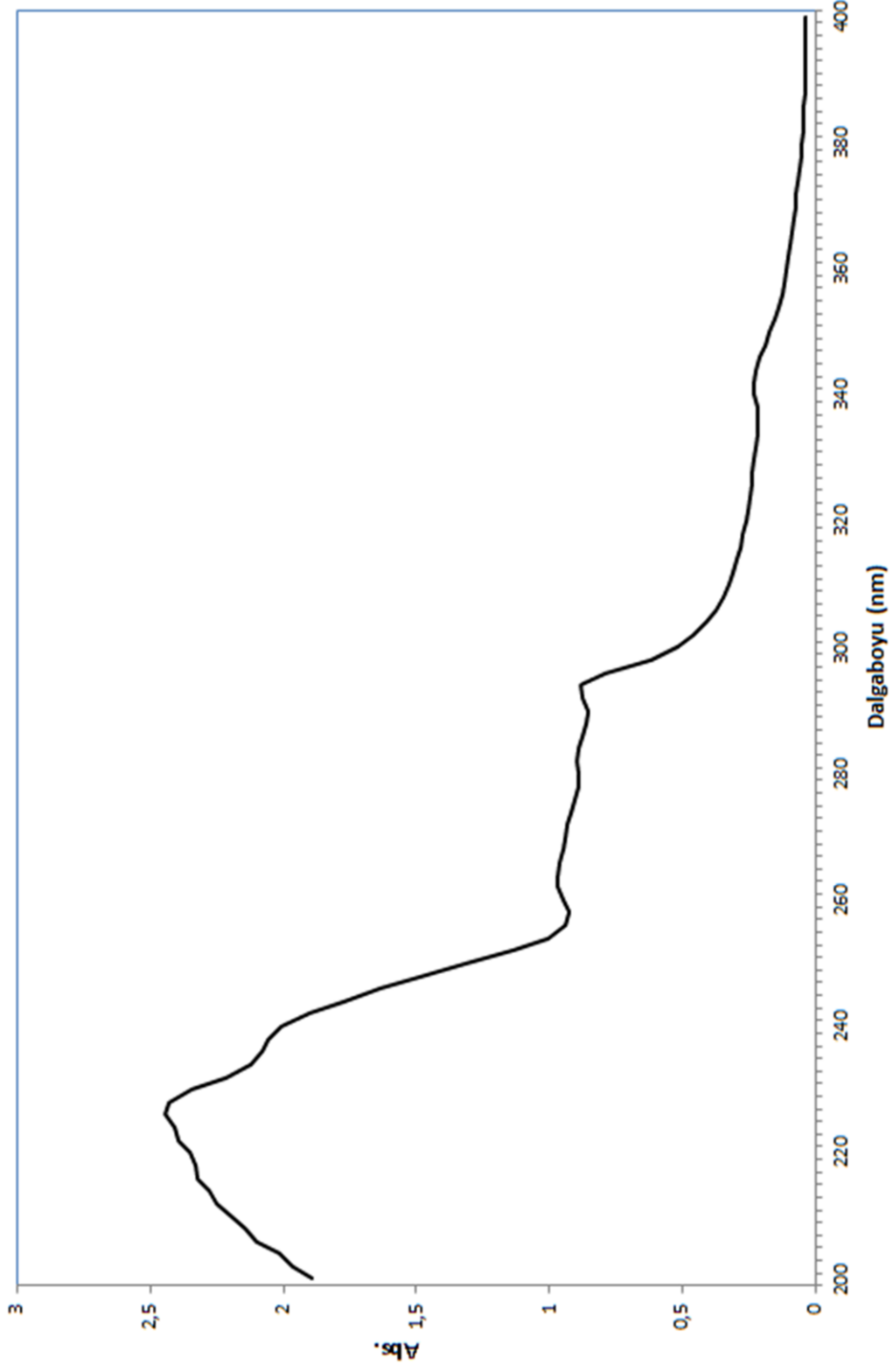
Şekil C.4: 2b'nin bireysel UV-Vis absorbans grafiği.



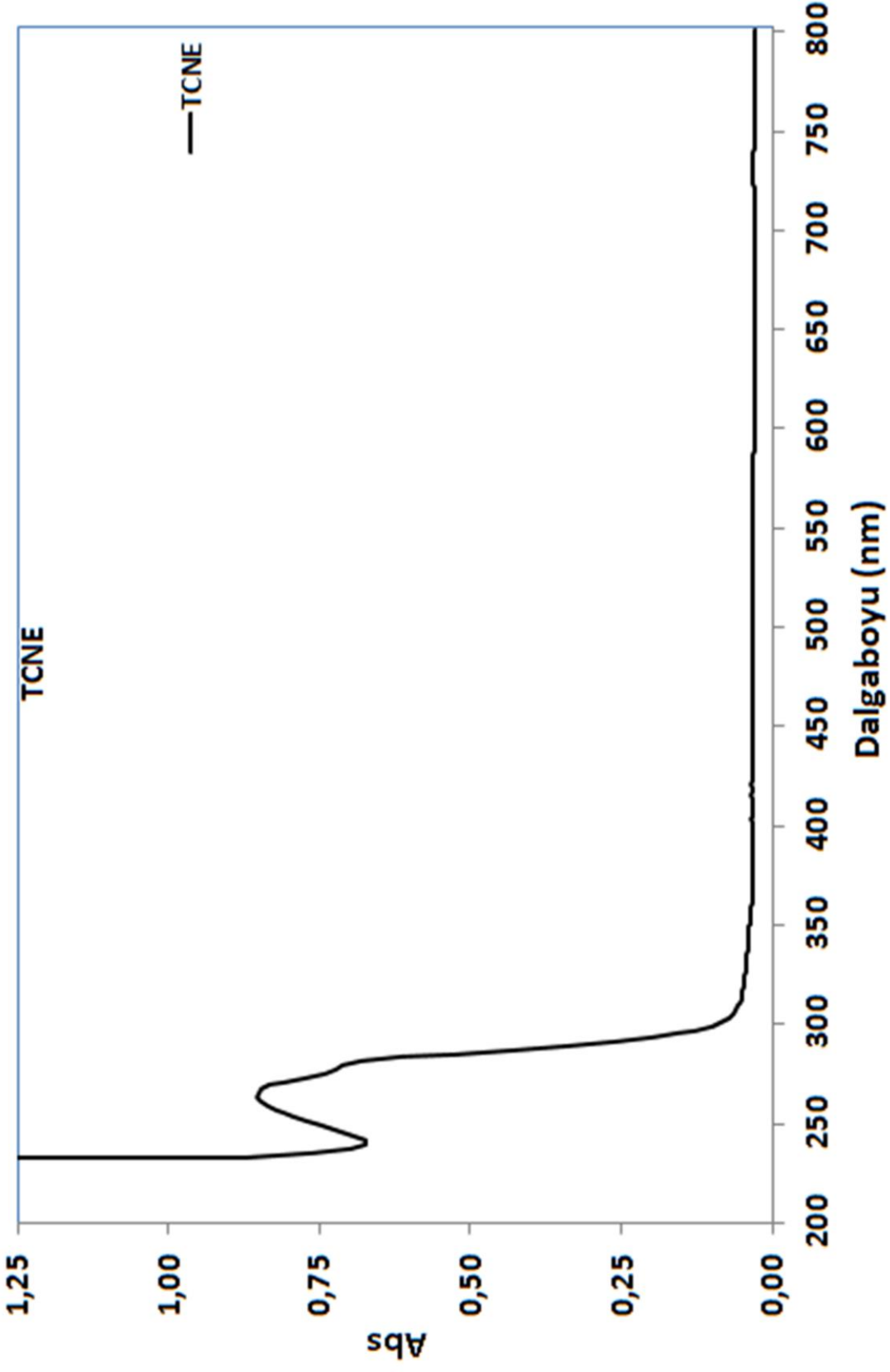
Şekil C.5: 2c'nin bireysel UV-Vis absorpsiyon grafiği.



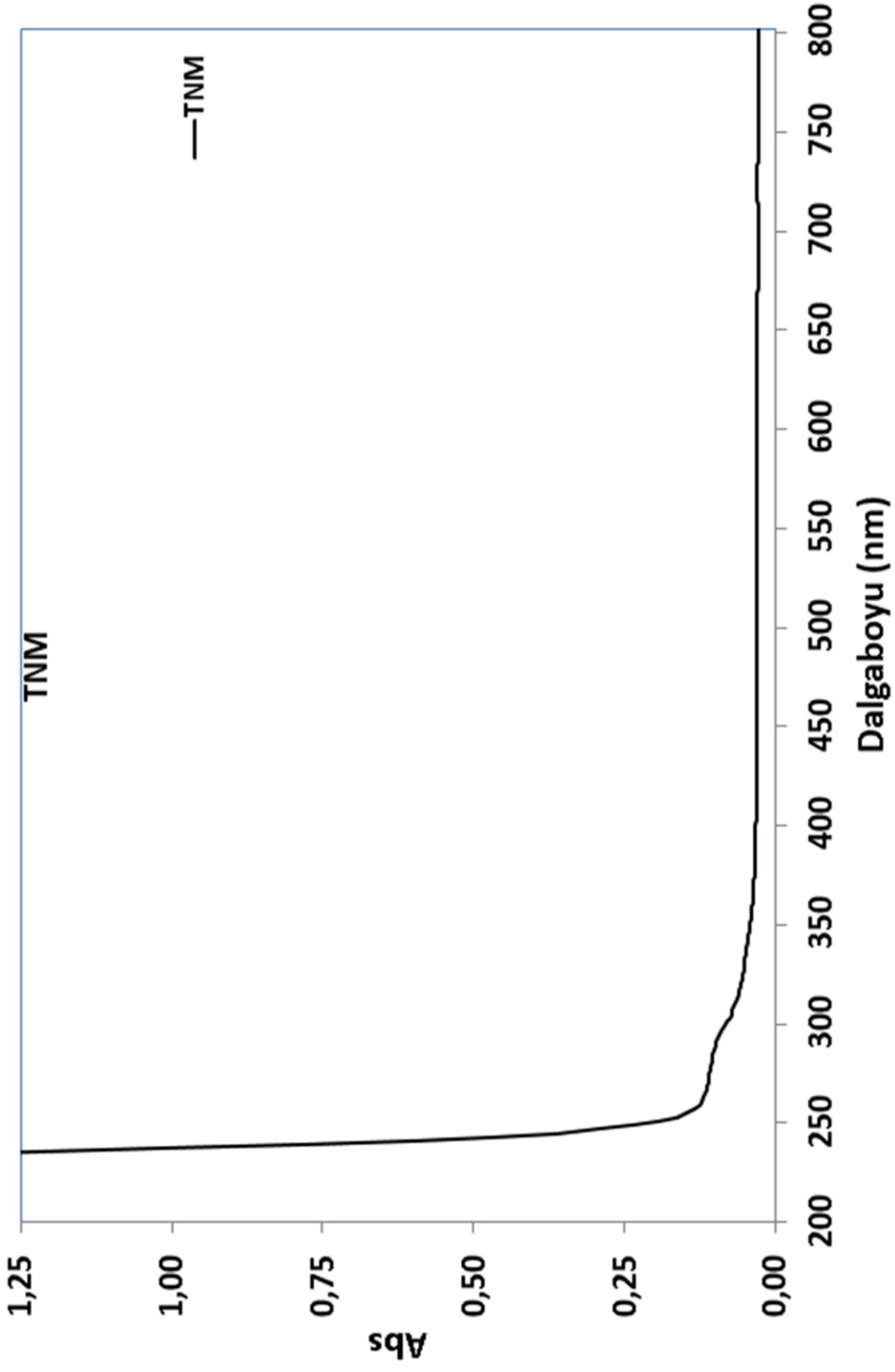
Şekil C.6: 2d'nin bireysel UV-Vis absorpsans grafiği.



Şekil C.7: 2e'nin bireysel UV-Vis absorbands grafiği.



Şekil C.8: TCNE'nin bireysel UV-Vis absorpsans grafiği.



Şekil C.9: TNM'nin bireysel UV-Vis absorbans grafiği.