

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



**SÜBSTİTÜE KARBAZOLLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE ÇAĞLI**

**BALIKESİR, ARALIK - 2014**

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



**SÜBSTİTÜE KARBAZOLLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE ÇAĞLI**

**BALIKESİR, ARALIK - 2014**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Merve ÇAĞLI tarafından hazırlanan “SÜBSTİTÜE KARBAZOLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HESAPSAL ÇALIŞMALARI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29.12.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman  
Doç. Dr. Baki ÇİÇEK

Üye  
Prof. Dr. Turgut KILIÇ

Üye  
Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU

İmza

  
.....  
  
.....  
  
.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi tarafından 2013/36 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**SÜBSTİTÜE KARBAZOLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
HESAPSAL ÇALIŞMALARI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MERVE ÇAĞLI  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. BAKİ ÇİÇEK)**

**BALIKESİR, ARALIK - 2014**

Karbazollerle ilgili çalışmalar 1960'lara dayanmaktadır ve günümüze kadar birçok çalışmada yer almış, hala da almaya devam etmektedir. Azotlu heterohalkalı bileşiklerden olan karbazoller; antitümör, antimikrobiyal, antibakteriyal gibi biyolojik aktivite göstermesinin yanı sıra; foto-iletkenlik, yarı-iletkenlik, yüksek ısısal ve yük taşıma gibi özellikleri sayesinde OLED'ler ve nonlineer optik malzemeler gibi fotonik ve elektronik alandaki çalışmalara da konu olmuştur.

İki aşamadan oluşan bu yüksek lisans tez çalışmasında ilk olarak, 3- ve 6-konumlarından fenil,  $\alpha$ -naftil ve  $\beta$ -naftil ile sübstitüe edilmiş orijinal biskarbazol türevleri sentezlenmiştir (1,2-bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan (**MC-1**), Bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)eter (**MC-2**), Bis[2-(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (**MC-3**), Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (**MC-4**) ve Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (**MC-5**)). Sentez aşaması; saf karbazolün 3- ve 6- konumlarından brominasyonu, ardından iki karbazol molekülünün azot atomları üzerinden dikloroeter türevleri ile  $S_N2$  reaksiyonu üzerinden bağlanması ve son olarak karbazol üzerinde konumlanmış brom atomlarının Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu ile benzen,  $\alpha$ -naftil ve  $\beta$ -naftil ile yer değiştirmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısal karakterizasyonları FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve LC-MS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen bileşiklerde kullanılmış karbazol ve 3,6-dibromo-9*H*-karbazol'ün HF ve DFT (B3LYP ve B3PW91) yöntemleri ile 6-31G (d) ve 6-31+G (d) temel setleri kullanılarak geometrik parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), molekül enerjileri, HOMO-LUMO enerjileri ve HOMO-LUMO enerji seviyelerinin orbital dağılımı GAUSSIAN03W programında hesaplanmıştır. Karbazol için elde edilen geometrik parametreler, literatürde bulunan X-Ray spektroskopisi ile belirlenmiş değerlerle karşılaştırılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Karbazol, Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu, sübstitüsyon, hesapsal kimya, biskarbazol, OLED

## ABSTRACT

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND COMPUTATIONAL STUDIES OF SUBSTITUTED CARBAZOLES

MSC THESIS

MERVE ÇAĞLI

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. BAKİ ÇİÇEK)

BALIKESİR, DECEMBER 2014

By the 1960s, many studies about carbazole have taken place to date, and they still continue to be. Carbazoles, which are heterocyclic compounds containing nitrogen, show biological activity due to antitumor, antimicrobiological and antibacterial properties. Additionally they came up for many studies in field of photonic and electronics by their photoconductivity, semiconductivity, high level of thermal and charge transporting properties.

In this Master of Science thesis, which contains two parts, firstly; original biscarbazole derivatives (1,2-bis(2-(3,6-diphenyl-9*H*-carbazole-9-yl)ethoxy)ethan (**MC-1**), Bis(2-(3,6-diphenyl-9*H*-carbazole-9-yl)ethoxy)ether (**MC-2**), Bis[2-(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (**MC-3**), Bis[2-(2-(3,6-di(naphthalene-1-yl)-9*H*-karbazol-9-yl)ethoxy)etyl]eter (**MC-4**) and Bis[2-(2-(3,6-di(naphthalene-2-yl)-9*H*-karbazol-9-yl)ethoxi)ethyl]eter (**MC-5**)) have synthesized by substitution with phenyl,  $\alpha$ -naphthyl and  $\beta$ -naphthyl on positions of 3- and 6- on the carbazole molecule. Within the synthesis process; respectively, bromination of 3- and 6- positions of the carbazole,  $S_N2$  reaction of two equivalent carbazole molecule with dichloroether derivatives which resultes with bonding of nitrogen atoms on carbazoles and finally Suzuki-Miyaura Cross Coupling reaction that replaces bromine with phenyl,  $\alpha$ -naphthyl and  $\beta$ -naphthyl has taken place. Synthesized compounds' structional characterizations were identified via FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and LC-MS methods.

In the second part of this study; by using HF and DFT (B3LYP and B3PW91) methods with 6-31G (d) and 6-31+G (d) basis sets, geometrical parameters (such as bond lengths and angles), molecular energy, HOMO-LUMO energy levels and HOMO-LUMO orbital distributions of energy leves of carbazole and 3,6-dibromo-9*H*-carbazole has carried out with GAUSSIAN03W software. Obtained geometric data for carbazole has compared to the data (determined via X-Ray spectroscopy) from taken which belongs to a reported study.

**KEYWORDS:** Carbazole, Suzuki-Miyaura cross coupling, substitution, computational chemistry, biscarbazole, OLED

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	viii
SEMBOL LİSTESİ .....	ix
KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Karbazol .....	1
1.1.1 Karbazol Türevleri ve Sentezi .....	2
1.1.2 Borsche-Drechsel Siklizasyonu .....	2
1.1.3 Graebe-Ullmann Reaksiyonu.....	3
1.1.4 Pschorr Reaksiyonu .....	3
1.1.5 Bucherer Sentezi .....	4
1.1.6 Fischer İndol Reaksiyonu .....	4
1.1.7 Cadogan Halkalaşması.....	5
1.1.8 Literatürdeki Diğer Karbazol Sentezi Örnekleri.....	5
1.1.9 Karbazol Süstitüsüyonu .....	9
1.2 Karbazolün Kullanım Alanları .....	19
1.2.1 Karbazolün OLED’lerde Kullanımı.....	21
1.2.2 Bis, Tris ve Polikarbazollerin Kullanım Alanları .....	23
1.2.3 Bis, Tris ve Polikarbazollerin OLED’lerde Kullanımı .....	25
<b>2. HESAPSAL KİMYA.....</b>	<b>28</b>
2.1 Moleküler Mekanik .....	28
2.2 Moleküler Dinamik .....	29
2.3 Kuantum Kimyasal Yöntemler.....	29
2.3.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	29
2.3.2 Hartree-Fock Yöntemi .....	30
2.3.3 Basis Set (Temel Kümeler).....	30
2.3.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) .....	31
2.4 Hibrit Fonksiyoneller .....	32
2.5 Ab-initio Yöntemler .....	32
2.6 Semiempirik (Yarıdeneysel) Metotlar .....	32
2.7 Kimyasal Sertlik .....	33
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>34</b>
3.1 Materyal.....	34
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	34
3.1.2 Kullanılan Deney Düzenekleri ve Cam Malzemeler .....	35
3.1.3 Kullanılan Cihazlar .....	35
3.2 Yöntem .....	37
3.2.1 Genel Sentez Akış Diyagramı.....	37
3.2.2 3,6-dibromokarbazol’ün Sentezi.....	38

3.2.3	1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan ( <i>MC-a1</i> )'in Sentezi .....	39
3.2.4	1,2-bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan ( <i>MC-1</i> )'in Sentezi .....	40
3.2.5	Bis(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter ( <i>MC-a2</i> )'in Sentezi .....	42
3.2.6	Bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter ( <i>MC-2</i> )'in Sentezi.....	43
3.2.7	Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter ( <i>MC-a3</i> )'in Sentezi .....	44
3.2.8	Bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter ( <i>MC-3</i> )'in Sentezi .....	46
3.2.9	Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter ( <i>MC-4</i> )'in Sentezi .....	48
3.2.10	Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter ( <i>MC-5</i> )'in Sentezi .....	50
<b>4.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>52</b>
4.1	Kullanılan ve Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Analiz Sonuçları .....	52
4.1.1	3,6-dibromokarbazol.....	52
4.1.2	1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan ( <i>MC-a1</i> ) .....	53
4.1.3	1,2-bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan ( <i>MC-1</i> ).....	54
4.1.4	Bis(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter ( <i>MC-a2</i> ).....	59
4.1.5	Bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter ( <i>MC-2</i> ).....	59
4.1.6	Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter ( <i>MC-a3</i> ).....	65
4.1.7	Bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter ( <i>MC-3</i> ).....	65
4.1.8	Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter .....	71
4.1.9	Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter .....	77
4.2	Hesapsal Bulgular.....	83
4.2.1	Karbazol İçin Elde Edilen Hesapsal Veriler .....	84
4.2.2	3,6-difenilkarbazol İçin Elde Edilen Veriler.....	94
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE YORUM.....</b>	<b>97</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>106</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Karbazolün yapısı.....	1
Şekil 1.2: Borsche-Drechsel Siklizasyonu ile karbazol elde edilmesi.....	2
Şekil 1.3: Graebe-Ullmann Reaksiyonu ile karbazol sentezi. ....	3
Şekil 1.4: a) Pschorr Reaksiyonu mekanizması b) Wassmundt ve Kiesman'ın Pschorr Reaksiyonu'na alternatif olarak sunduğu metod.....	3
Şekil 1.5: Bucherer karbazol sentezi mekanizması [7].....	4
Şekil 1.6: Fischer İndol Reaksiyonu ile N-Cbz-carbazole sentezi. ....	5
Şekil 1.7: Cadogan karbazol sentezi.....	5
Şekil 1.8: 2-nitrosobifenil türevinin indirgen halkalaşması ile karbazol sentezi.....	6
Şekil 1.9: Liu ve Larock (2007) tarafından intramoleküler arilasyon ile elde edilmiş karbazol türevinin sentez yöntemi.....	6
Şekil 1.10: Mukonine sentezi. ....	7
Şekil 1.11: Karbazollerin Stokes ve diğ. tarafından biaril azidler kullanılarak sentezlenmesi a) 2-bromanilin'in Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu b) Son basamaktaki karbazolün sentez aşaması.....	7
Şekil 1.12: Hussain ve diğ. tarafından rapor edilen karbazol sentezi.....	8
Şekil 1.13: Grignard reaktiflerinden çıkarak karbazol sentezleme yöntemi. ....	8
Şekil 1.14: Ullmann reaksiyonu, brominasyon ve C-N kenetlenmesiyle elde edilen BCC-36 ve BTCC 36'nın sentezi.....	9
Şekil 1.15: Karbazolün 3- ve 6- konumlarından brominasyonu, azot atomu üzerinden alkilasyonu ve 3, 6 konumlarından Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile BTC'nin elde edilmesi [23]. ....	10
Şekil 1.16: 3,6-dibromo-9-etil-9H-karbazol. ....	10
Şekil 1.17: Aydın ve Kaya tarafından sentezlenen biskarbazol türevlerinin sentez yöntemi.....	11
Şekil 1.18: 3-3'-dikarbazil merkezli polimer sentez yöntemi. ....	12
Şekil 1.19: Hidrazin içeren biskarbazol türevlerinin sentez yöntemi [30]. ....	13
Şekil 1.20: 3,6-disübstitüe karbazol türevlerinin sentezi.....	14
Şekil 1.21: 3,6-disübstitüe edilmiş karbazol türevlerinin (CzSi, CzC ve CzCSi) sentezi.....	15
Şekil 1.22: Nitrobifenillerin indirgen halkalaşmasıyla karbazol sentezi [32]. ....	15
Şekil 1.23: 2-nitrobiaril ve trietil fosfit'in reaksiyonu sonucu karbazol eldesi. ....	16
Şekil 1.24: Fenilbis(9-fenil-9H-karbazol-2-il)fosfin oksit (2DCPO)'in sentezi. ....	16
Şekil 1.25: Fenilbis(9-fenil-9H-karbazol-2-il)fosfin oksit (4DCPO)'in sentezi. ....	17
Şekil 1.26: BCC-27 ve BTCC-27'nin sentez yöntemi. ....	18
Şekil 1.27: N-alkyl-2,7-diklorokarbazol'ün sentezi. ....	18
Şekil 1.28: 2,7-diiodokarbazol'ün sentezi. ....	19
Şekil 1.29: Yamashita ve diğ. tarafından sentezlenen bazı karbazol türevleri.....	19
Şekil 1.30: Ying'in sentezlediği moleküllerden (4-nitrofenil)-diazen-N-etil- karbazol. ....	21
Şekil 1.31: Tang ve VanSlyke'nin elektrolüminesans(EL) cihazı.....	21

<b>Şekil 1.32:</b> Tang ve VanSlyke'nin EL cihazında ışık yayıcı katmanda kullanılmış Alüminyum (III)tris(8-quinolinolate) ( $Alq_3$ ) yapısı. ....	22
<b>Şekil 1.33:</b> Tang ve VanSlyke'nin EL cihazında boşluk taşıyıcı katmanda kullanılmış diamin türevi. ....	22
<b>Şekil 1.34:</b> Chen ve diğ. tarafından sentezlenen karbazol bazlı gözenekli organik polimer (CPOP). ....	23
<b>Şekil 1.35:</b> Koyuncu ve diğ.'nin sentezlediği 4,4'-Di(N-karbazolil)bifenil (CBP)...	24
<b>Şekil 1.36:</b> PBTC-F'in molekül yapısı. ....	24
<b>Şekil 1.37:</b> Chen ve diğ. tarafından sentezlenen 4,4',4''-tri(N-dibenzo[a,g]karbazolil)trifenilamin'in yapısı. ....	26
<b>Şekil 1.38:</b> Zhang ve diğ.'nin sentezlediği 1,4-bis(karbazolil)benzen yapısı. ....	26
<b>Şekil 1.39:</b> Koyuncu ve diğ. tarafından sentezlenen FCSNS. ....	27
<b>Şekil 1.40:</b> 1,3,5-tris(2-(9-ethylkarbazyl-3)-ethylene)benzene (TECEB). ....	27
<b>Şekil 4.1:</b> 3,6-dibromokarbazol'ün FT-IR spektrumu. ....	52
<b>Şekil 4.2:</b> Karbazol ve 3,6-dibromokarbazol'ün FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol. ....	53
<b>Şekil 4.3:</b> 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın FT-IR spektrumu. ....	53
<b>Şekil 4.4:</b> 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın FT-IR spektrumu. ....	54
<b>Şekil 4.5:</b> 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan d) 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-a1) e) 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-1). ....	54
<b>Şekil 4.6:</b> 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın $CDCl_3$ içinde alınan $^1H$ NMR spektrumu. ....	55
<b>Şekil 4.7:</b> 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın $CDCl_3$ içinde alınan $^{13}C$ NMR spektrumu. ....	56
<b>Şekil 4.8:</b> 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu. ....	57
<b>Şekil 4.9:</b> Bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in FT-IR spektrumu. ....	59
<b>Şekil 4.10:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in FT-IR spektrumu. ....	59
<b>Şekil 4.11:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis(2-kloroetil)eter d) bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter e) bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter. ....	60
<b>Şekil 4.12:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in $CDCl_3$ içinde alınan $^1H$ NMR spektrumu. ....	61
<b>Şekil 4.13:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in $CDCl_3$ içinde alınan $^{13}C$ NMR spektrumu. ....	62
<b>Şekil 4.14:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu. ....	63
<b>Şekil 4.15:</b> Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu. ....	65
<b>Şekil 4.16:</b> Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu. ....	65
<b>Şekil 4.17:</b> Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının	

karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter d) bis[2-(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3) e) bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-3).....	66
<b>Şekil 4.18:</b> Bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	67
<b>Şekil 4.19:</b> Bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	68
<b>Şekil 4.20:</b> Bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu.....	69
<b>Şekil 4.21:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu.....	71
<b>Şekil 4.22:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter d) bis[2-(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3) e) bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-4).....	72
<b>Şekil 4.23:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	73
<b>Şekil 4.24:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	74
<b>Şekil 4.25:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in DCM içinde alınan LC-MS spektrumu.....	75
<b>Şekil 4.26:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu.....	77
<b>Şekil 4.27:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter d) bis[2-(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3) e) bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-5).....	78
<b>Şekil 4.28:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	79
<b>Şekil 4.29:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl <sub>3</sub> içinde alınan <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	80
<b>Şekil 4.30:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu.....	81
<b>Şekil 4.31:</b> MC-1, MC-2, MC-3, MC-4 ve MC-5'in absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....	83
<b>Şekil 4.32:</b> Karbazol için elde edilen verilerin ifade edilmesinde kullanılan karbon ve hidrojen numaralandırmaları.....	84
<b>Şekil 4.33:</b> Karbazol için hesapsal olarak elde edilen bağ uzunluklarının literatürde bulunan X-Ray spektroskopisi ile elde edilmiş verilerle [123] karşılaştırılması.....	89
<b>Şekil 4.34:</b> Karbazol için hesapsal olarak elde edilen bağ açılarının literatürde bulunan X-Ray spektroskopisi ile elde edilmiş verilerle [123] karşılaştırılması.....	90
<b>Şekil 4.35:</b> Karbazol bileşiğine ait DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile hesaplanan HOMO atomik orbital dağılımının görüntüleri.....	92

<b>Şekil 4.36:</b> Karbazol bileşiğine ait DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile hesaplanan LUMO enerji görüntüleri. ....	93
<b>Şekil 4.37:</b> 3,6-difenilkarbazol için elde edilen verilerin ifade edilmesinde kullanılan karbon ve hidrojen numaralandırmaları. ....	94

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 4.1:</b> 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan'ın LC-MS spektrumunda görülen parçalanmış moleküller ve pikleri. ....	58
<b>Tablo 4.2:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter'in parçalanmış molekülleri ve gözlemlenen pikleri. ....	64
<b>Tablo 4.3:</b> Bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter'in parçalanmış molekülleri ve gözlenen pikleri. ....	70
<b>Tablo 4.4:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in parçalanmış molekülleri ve gözlenen pikleri. ....	76
<b>Tablo 4.5:</b> Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in parçalanmış molekülleri ve gözlenen pikleri. ....	82
<b>Tablo 4.6:</b> Karbazol bileşiğinin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve literatürde bulunan deneysel bulgular. ....	85
<b>Tablo 4.7:</b> Karbazol bileşiğinin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan bağ açıları (°) ve literatürde bulunan deneysel bulgular. ....	86
<b>Tablo 4.8:</b> Karbazol için HF ve DFT ile hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açılarının deneysel veriler [123] ile karşılaştırılmasıyla elde edilen regresyon değerleri ve korelasyon grafiği denklemleri. ....	88
<b>Tablo 4.9:</b> Karbazol bileşiğinin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan molekül enerjileri (au). ....	91
<b>Tablo 4.10:</b> Karbazol için DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile hesaplanan HOMO-LUMO enerji değerleri ve HOMO-LUMO enerji farkı. ....	93
<b>Tablo 4.11:</b> Karbazol için DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile belirlenen HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak hesaplanan kimyasal sertlik ve elektronegatiflik değerleri. ....	94
<b>Tablo 4.12:</b> 3,6-difenilkarbazol bileşiğinin DFT(B3LYP/6-31G (d)) yöntemi ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å). ....	95
<b>Tablo 4.13:</b> 3,6-difenilkarbazol bileşiğinin DFT(B3LYP/6-31G (d)) yöntemi ile hesaplanan bağ açıları (°). ....	95

## SEMBOL LİSTESİ

$\Delta$	: Isı
$V_{oc}$	: Açık devre gerilimi
$\alpha$	: Alfa
$\beta$	: Beta
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
%	: Yüzde
$\text{\AA}$	: Angstrom
$T_g$	: Camı geçiş sıcaklığı

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>Aliquat 336</b>	: Trikaprilmetilamonyum klorür, Trioktilmetilamonyum klorür
<b>Alq<sub>3</sub></b>	: Tris-(8-quinolinolato)aluminium
<b>Ar</b>	: Aril
<b>aq.</b>	: Sulu ( <i>Aqueous</i> )
<b>Cbz</b>	: Karbazol ( <i>Carbazole</i> )
<b>d</b>	: Gün ( <i>Day</i> )
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>DDQ</b>	: 2,3-Dikloro-5,6-disiyano-p-benzokinon
<b>DFT</b>	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ( <i>Density functional theory</i> )
<b>DME</b>	: Dimetileter
<b>DMF</b>	: Dimetilformamit
<b>DSSC</b>	: Boya duyarlı güneş pilleri ( <i>Dye-sensitized solar cell</i> )
<b>eq.</b>	: Eşdeğer ( <i>Equivalent</i> )
<b>FT-IR</b>	: Fourier dönüşümlü - kızılötesi spektrumu ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
<b>g</b>	: Gram
<b>h</b>	: Saat ( <i>Hour</i> )
<b>HF</b>	: Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	: En yüksek enerjili dolu orbital ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
<b>LC-MS</b>	: Sıvı kromatografisi - kütle spektroskopisi ( <i>Liquid chromatography–mass spectrometry</i> )
<b>LED</b>	: Işık yayan diyot ( <i>Light emitting diode</i> )
<b>LUMO</b>	: En düşük enerjili boş orbital ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<b>MC-a1</b>	: 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan
<b>MC-a2</b>	: Bis(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter
<b>MC-a3</b>	: Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter
<b>MC-1</b>	: 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etan
<b>MC-2</b>	: Bis(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)eter

<b>MC-3</b>	: Bis[2-(2-(3,6-difenil-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter
<b>MC-4</b>	: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter
<b>MC-5</b>	: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9 <i>H</i> -karbazol-9-il)etoksi)etil]eter
<b>min.</b>	: Dakika ( <i>Minute</i> )
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>NMR</b>	: Nükleer manyetik rezonans
<b>NBS</b>	: N-bromosüksinimid
<b><i>o</i>-DCB</b>	: orto-diklorobenzen
<b>OFET</b>	: Organik alan etkili transistörler ( <i>Organic field-effect transistor</i> )
<b>OLED</b>	: Organik ışık yayan diyot ( <i>Organic light emitting diode</i> )
<b>OSC</b>	: Organik güneş pilleri ( <i>Organic solar cell</i> )
<b>PCy<sub>3</sub></b>	: Trisikloheksilfosfin
<b>PEDOT</b>	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
<b>PLED</b>	: Polimetik ışık yayan diyot ( <i>Polymer light emitting diode</i> )
<b>PhOLED</b>	: Fosforesans ışık yayan diyot ( <i>Phosphorescent organic light emitting diode</i> )
<b>ppm</b>	: Milyonda bir ( <i>Parts per million</i> )
<b>PSS</b>	: Polistiren sülfonat
<b>R.T.</b>	: Oda sıcaklığı ( <i>Room temperature</i> )
<b>TBAI</b>	: Tetrabütülamonyum iyodür
<b>TBAS</b>	: Terbiyum arsenik
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi

## ÖNSÖZ

Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirdiğim bu yüksek lisans tez çalışmasında, yardım ve desteklerini esirgemeyen ve sonsuz emeği geçen Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Baki ÇİÇEK'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tezin hesapsal çalışmalarında bana her aşamada yardımcı olan ve hesapsal kimya konusundaki engin bilgileriyle bana yol gösteren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarında bilgilerini, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen başta Erdinç PELİT olmak üzere beraber çalıştığım bütün laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

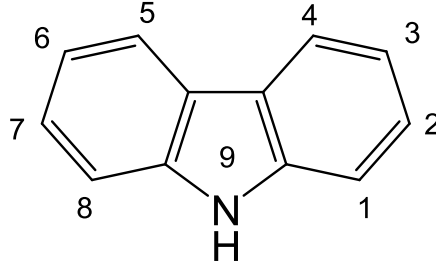
Hayatımın her döneminde yanımda olan ve her konuda beni destekleyen annem Emine ÇAĞLI ve babam Ali Fuat ÇAĞLI'ya sonsuz teşekkür ederim.



# 1. GİRİŞ

## 1.1 Karbazol

Karbazol, Şekil 1.1'de görüldüğü gibi, aromatik heterosiklik bir organik bileşiktir. Pirel halkasının iki yanında iki adet benzen bulunduran trisiklik bir yapıdır.



Şekil 1.1: Karbazolün yapısı.

Karbazol, 1872 yılında ilk olarak Graebe ve Glazer tarafından [1] kömür katranından elde edilmiştir. 2-bifenilamin, 2-nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilebilir. Karbazol içeren alkaloidler ise bitkiler ve deniz canlılarından elde edilebilir. Murraya bitkisi başta olmak üzere, Clausena ve Glycosmis bitki türleri karbazol kaynaklarıdır.

Karbazolün bazı özellikleri şunlardır:

- Beyaz, mat bir maddedir
- Erime noktası 245 °C'dir
- Benzen, toluen, alkolde kristallenebilir
- UV ışığa maruz kaldığında kuvvetli floresans ve uzun floresans gösterir
- Suda çözünmez
- THF, kinolin, piridin, aseton, benzen ve asetonitrilde çözünür.

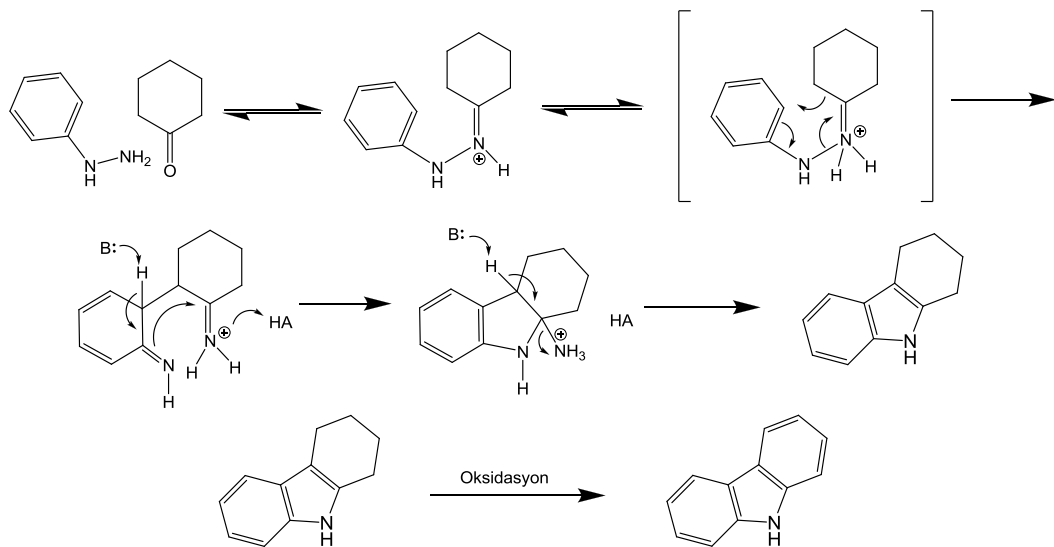
### 1.1.1 Karbazol Türevleri ve Sentezi

Karbazoller başlıca; iyi yük taşıma, radikal katyon oluşturma, termal kararlılık ve gösterdikleri ilgi çekici biyolojik aktiviteleri gibi birçok özelliği nedeniyle akademik ve ticari alanlarda oldukça sık çalışılan bir moleküldür ve laboratuvar ortamında sentezi için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

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

### 1.1.2 Borsche-Drechsel Siklizasyonu

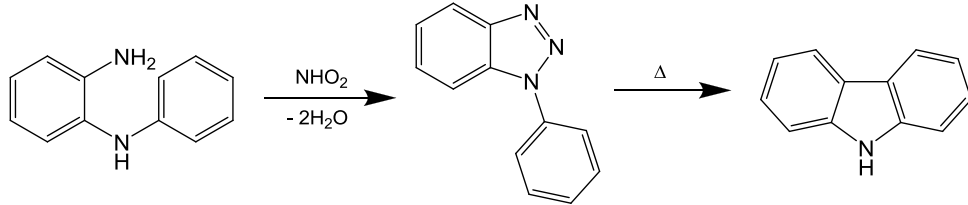
Borsche–Drechsel Siklizasyonu ile bir dizi basamaktan sonra elde edilen tetrahidrokarbazol'ün yüksek sıcaklıkta ve paladyum gibi bir metal tuzu yardımıyla oksidasyonu sonrasında karbazol sentezlenmiştir (Şekil 1.2) [2].



Şekil 1.2: Borsche-Drechsel Siklizasyonu ile karbazol elde edilmesi.

### 1.1.3 Graebe-Ullmann Reaksiyonu

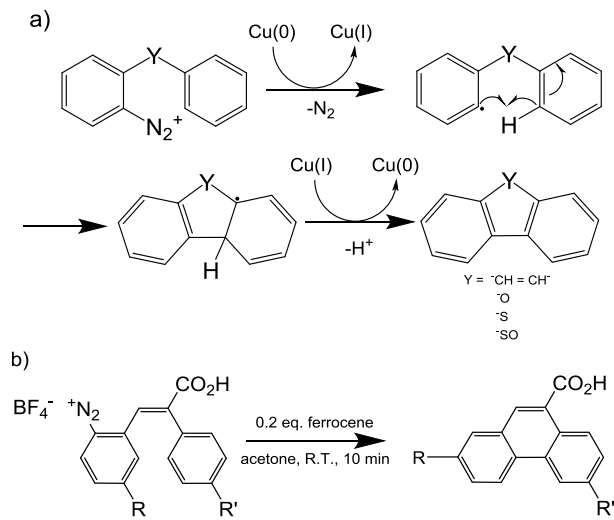
Graebe-Ullmann Reaksiyonu, nitroz asidin 2-aminodifenilamin ile reaksiyonunu, benzotriazolün termal parçalanmasının izlediği karbazol elde etme yöntemidir (Şekil 1.3) [3].



Şekil 1.3: Graebe-Ullmann Reaksiyonu ile karbazol sentezi.

### 1.1.4 Pschorr Reaksiyonu

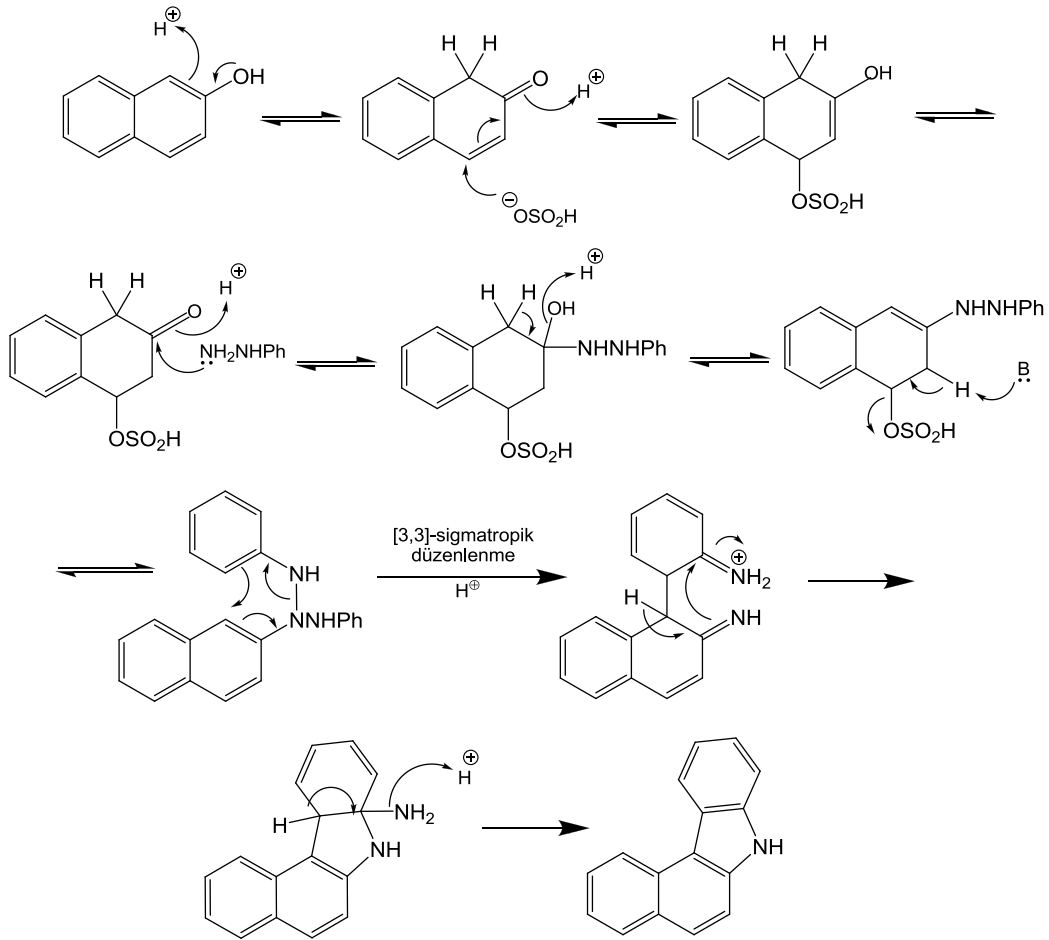
Pschorr Reaksiyonu, intramoleküler süstitüsyon ile biaril trisikliklerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Şekil 1.4a) [4]. Reaksiyon sırasında bir aril radikali meydana gelmekte ve bu radikal, bakır katalizörlüğünde aril diazonyum tuzunun olduğu yerde oluşmaktadır. Wassmundt ve Kiesman, tek elektron donörlü ve daha iyi çözünen bileşikleri rapor etmişler ve hem verimi yükselterek hem de reaksiyon süresini kısaltarak daha etkili bir metod geliştirmişlerdir (Şekil 1.4b) [5].



Şekil 1.4: a) Pschorr Reaksiyonu mekanizması b) Wassmundt ve Kiesman'ın Pschorr Reaksiyonu'na alternatif olarak sunduğu metod.

### 1.1.5 Bucherer Sentezi

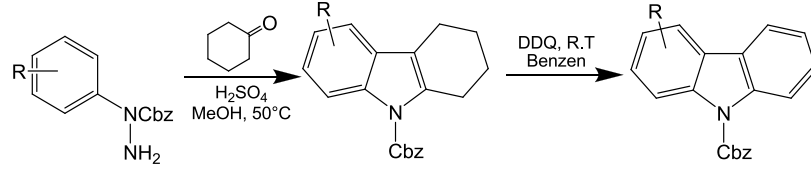
Sodyum bisülfat katalizörlüğünde naftol ve aril hidrazinlerden karbazol oluşumudur. Fischer indol sentezinin bir başka çeşiti olduğu söylenebilir. Mekanizması Şekil 1.5 'te verilmiştir [6,7].



Şekil 1.5: Bucherer karbazol sentezi mekanizması [7].

### 1.1.6 Fischer İndol Reaksiyonu

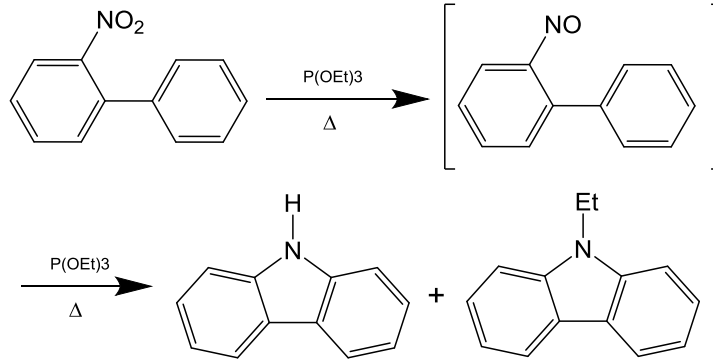
Karbazolün azot içeren halkasını oluşturmak için klasik bir yöntemdir. Şekil 1.6'da karbazol ile korunmuş aril hidrazidin sikloheksanon ile Fischer indol reaksiyonu sonrası tetrahidrokarbazölü oluşturmakta ve oksidatif aromatikleşmeden sonra karbazol türevi elde edilmektedir [8].



Şekil 1.6: Fischer İndol Reaksiyonu ile N-Cbz-carbazole sentezi.

### 1.1.7 Cadogan Halkalaşması

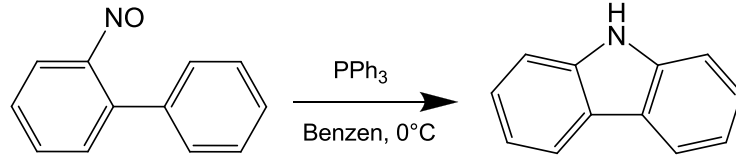
2-nitrobifenil türevlerinin indirgeyici halkalaşmasının dahil olduğu en yaygın karbazol sentez yöntemlerinden biri de Cadogan halkalaşmasıdır (Şekil 1.7) [9-12].



Şekil 1.7: Cadogan karbazol sentezi.

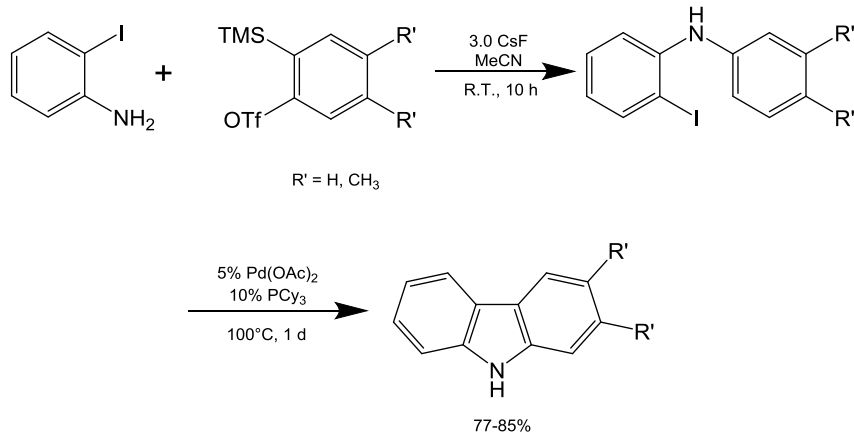
### 1.1.8 Literatürdeki Diğer Karbazol Sentezi Örnekleri

Bunyan ve Cadogan (1963), 2-nitrosobifenil bileşiklerinin düşük sıcaklıklarda, benzen içinde  $PPh_3$  kullanılarak indirgen halkalaşma ile karbazol sentezini rapor etmişlerdir (Şekil 1.8) [13].



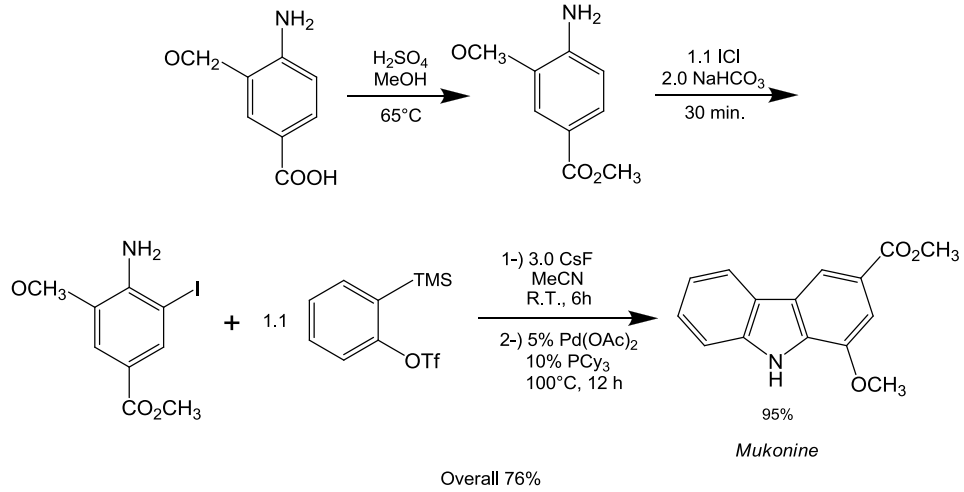
**Şekil 1.8:** 2-Nitrosobifenil türevinin indirgen halkalaşması ile karbazol sentezi.

Liu ve Larock 2007’de paladyum katalizli intramoleküler arilasyon ile bazı karbazol türevlerini iyi verimlerle elde etmişlerdir (Şekil 1.9). Katalizör olarak  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  ve  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  kullanmış ve en iyi verimi  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  katalizörünün sergilediğini belirtmişlerdir. Özellikle solventin bu çapraz kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonunda büyük etkisi olduğuna dikkat çekmişlerdir. Solvent olarak DMF ve toluenin oldukça düşük reaksiyon verimi sağladıkları, asetonitrilin ise bu proseste en iyi çözücü olduğu kanıtlanmıştır [14].



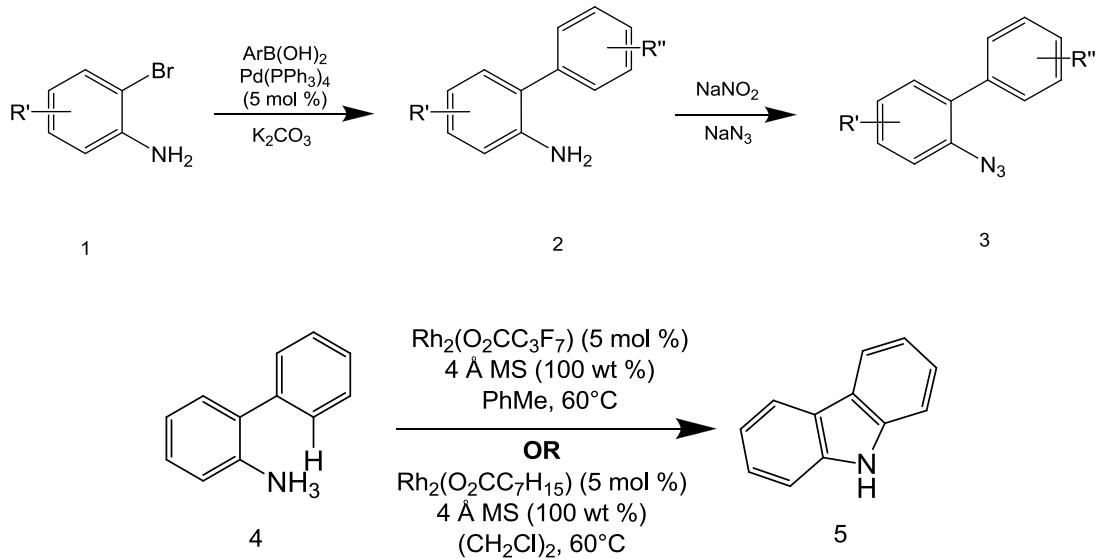
**Şekil 1.9:** Liu ve Larock (2007) tarafından intramoleküler arilasyon ile elde edilmiş karbazol türevinin sentez yöntemi.

Liu ve Larock tarafından sentezlenmiş bir başka karbazol türevi ise köri ağacından (*Murraya koenigii*) elde edilen Mukonine [1-Methoxy-3-(methoxycarbonyl) carbazole] bileşiğidir (Şekil 1.10).



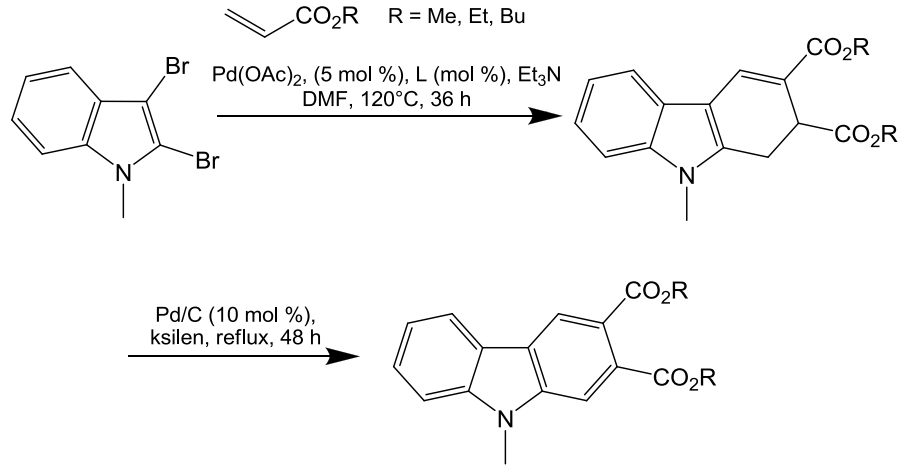
**Şekil 1.10:** Mukonine sentezi.

Stokes ve arkadaşları, 60°C'de çok az miktarda  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{F}_7)_4$  veya  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_4$  kullanılarak biaril azidleri süstitüe ederek karbazol sentezlemiştir. Biaril azidler (3), 2-bromanilin (1) Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu ile elde edilmiş (Şekil 1.11, a), ardından diazotizasyon ve azidasyon aşamaları takip etmiştir (Şekil 1.11, b) [15].



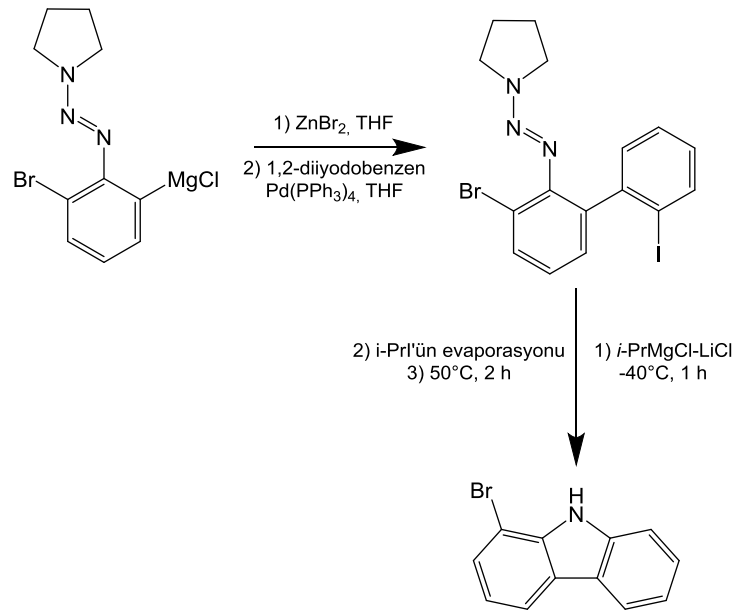
**Şekil 1.11:** Karbazollerin Stokes ve diğ. tarafından biaril azidler kullanılarak sentezlenmesi a) 2-bromanilin Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonu b) Son basamaktaki karbazolün sentez aşaması.

2,3-dibromo- ve 2,3,6-tribromo-N-metilindollerin, bir biarilmonofosfin ligandı ile paladyum(0) katalizli Heck çapraz-kenetleme reaksiyonuyla elde edilen 1,2-dihidrokarbazol, daha sonra içinde Pd-C (10 mol %) bulunan ksilende reflux edilmesiyle karbazol türevi oluşmaktadır (Şekil 1.12) [16].



Şekil 1.12: Hussain ve diğ. tarafından rapor edilen karbazol sentezi.

Liu ve Knochel, Grignard reaktiflerinden başlayarak Negishi çapraz kenetlenmesiyle bifenil türevleri elde etmiş ve ardından *i*-PrMgCl-LiCl ile reaksiyonu ile süstitüe olmuş karbazol sentezlemişlerdir (Şekil 1.13) [17].



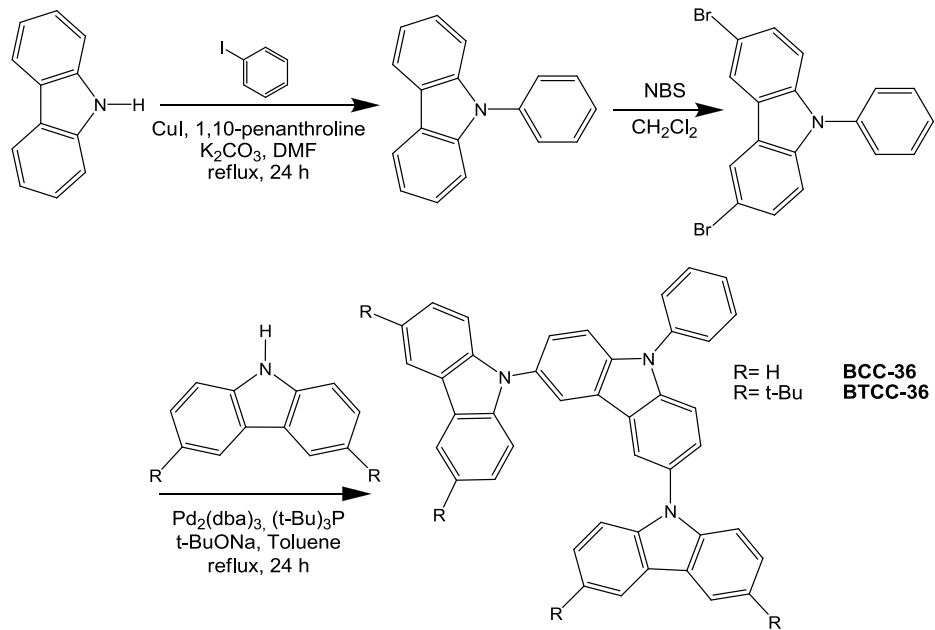
Şekil 1.13: Grignard reaktiflerinden çıkarak karbazol sentezleme yöntemi.



### 1.1.9 Karbazol Süstitüsünu

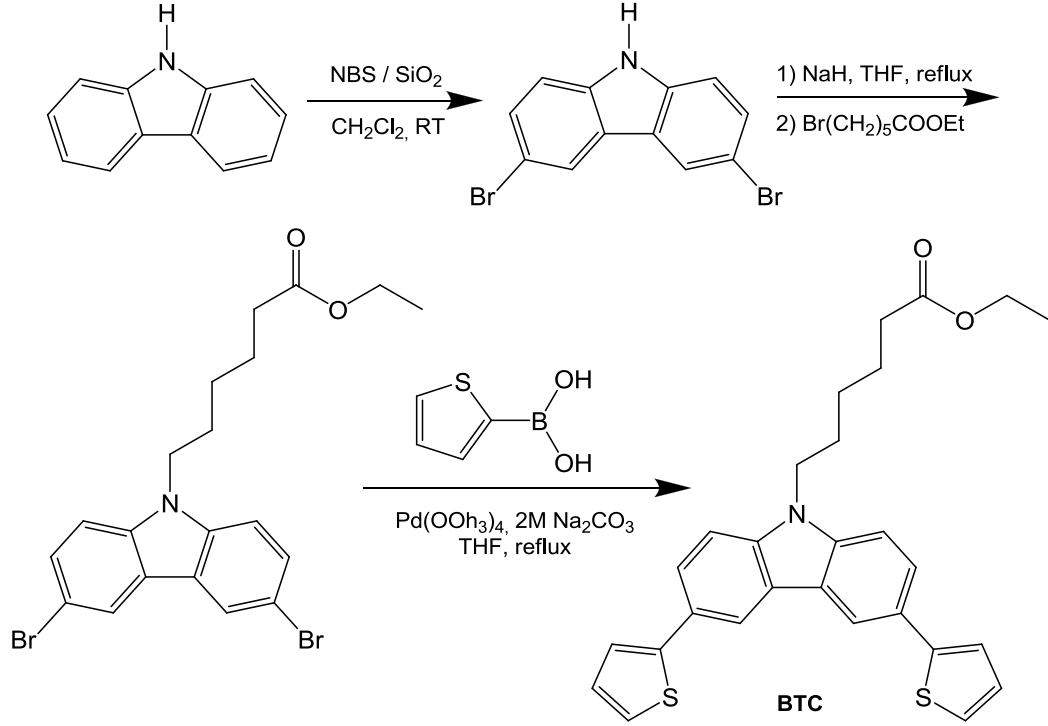
Karbazoller, çeşitli aromatik gruplarla hem benzen halkaları hem de azot üzerinden olmak üzere dokuz konumundan da modifiye edilebilir [18]. En yaygın karbazol süstitüsyonları genellikle 3- ve 6- konumlarından [19-22] ve azot üzerinden yapılanlardır [22,23]. Son yıllarda 2 ve 7 konumlarından yapılan süstitüsyonlara özellikle OLED'lerdeki gelecek vaad eden boşluk taşıyıcı ve ışık yayıcı materyal özellikleri nedeniyle ilgi artmıştır [24].

Jiang vd., (2011) karbazol ve iyodobenzenin Ullmann reaksiyonu ile azot üzerinden fenil bağlayarak N-fenilkarbazölü elde etmiştir. Daha sonra NBS ile N-fenilkarbazölü bromlamış ve ardından paladyum katalizörlüğünde aromatik C-N kenetlenmesiyle BCC-36 ve BTCC-36 elde edilmiştir (Şekil 1.14) [22].



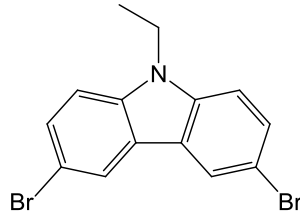
**Şekil 1.14:** Ullmann reaksiyonu, brominasyon ve C-N kenetlenmesiyle elde edilen BCC-36 ve BTCC-36'nın sentezi.

Karbazölün en yaygın süstitüsyonlarından biri, 3- ve 6- konumlarından bromlanarak 3-bromkarbazöl (3-brom-9H-karbazöl) veya 3,6-dibromkarbazöl ile sonuçlanan reaksiyonudur (Şekil 1.15) [23,25,26]. Bu oluşan iki ürün çok çeşitli alanlardaki çalışmalarda kullanılan molekülleri sentezlemek için sıkça kullanılmıştır.



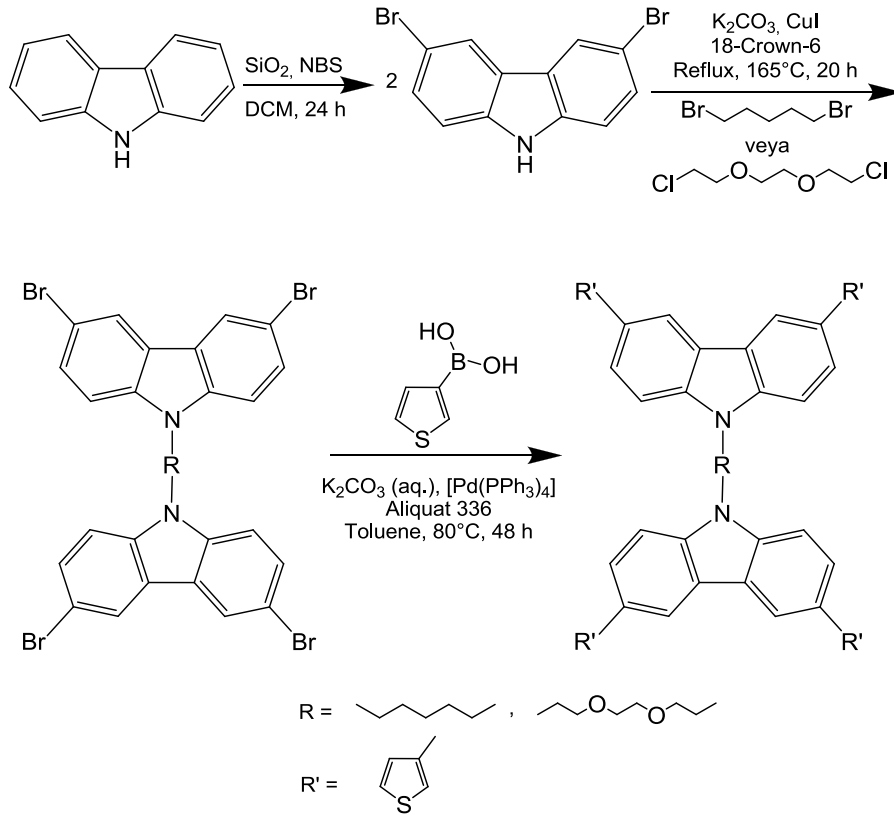
**Şekil 1.15:** : Karbazolün 3- ve 6- konumlarından brominasyonu, azot atomu üzerinden alkilasyonu ve 3, 6 konumlarından Suzuki kenetlenme reaksiyonu ile BTC'nin elde edilmesi [23].

Huang ve arkadaşları 2005'te, bromoetanin 3,6-dibromo-9*H*-karbazol ile N-alkilasyonu sonucunda 3,6-dibromo-9-etil-9*H*-karbazolü (Şekil 1.16) sentezlemiştir [27].



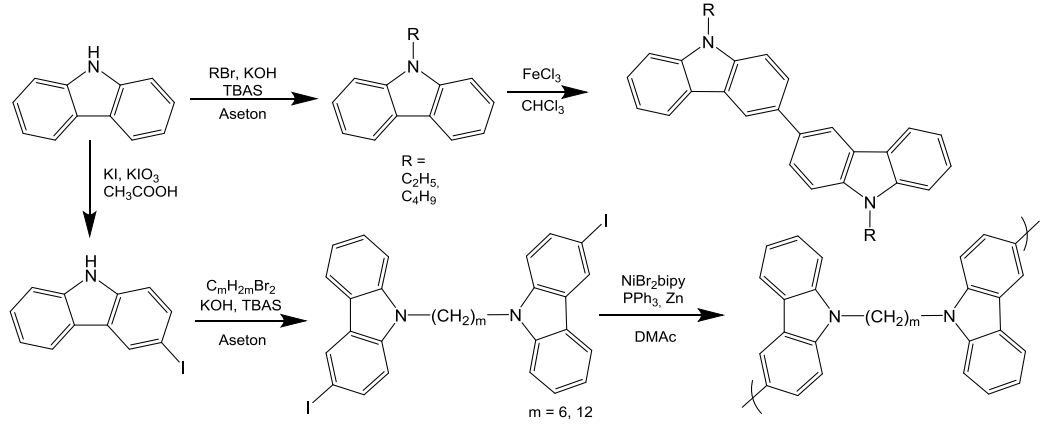
**Şekil 1.16:** 3,6-dibromo-9-etil-9*H*-karbazol.

2012'de Aydın ve Kaya, Ullman ve Suzuki kenetlenme reaksiyonlarını kullanarak karbazölü önce 3- ve 6- konumlarından bromlamış, daha sonra azot üzerinden alkil ve eter köprüleri ile iki karbazölü birbirine bağlayarak biskarbazol türevleri elde etmiştir (Şekil 1.17) [28].



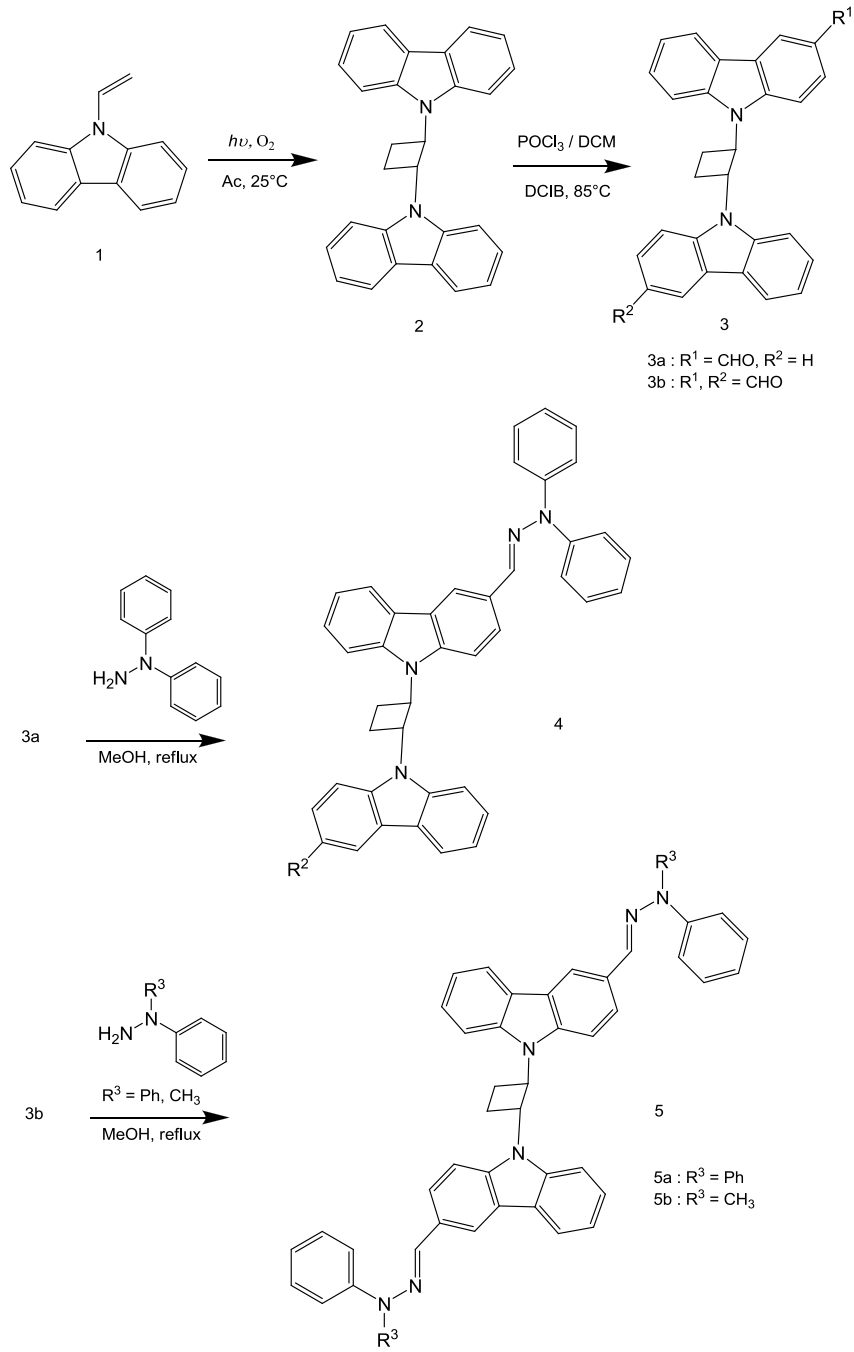
**Şekil 1.17:** Aydın ve Kaya tarafından sentezlenen biskarbazol türevlerinin sentez yöntemi.

Grigalevicius ve çalışma arkadaşları, iki karbazölü 3- konumlarından birbirine bağlamışlardır. Ayrıca aynı çalışmada karbazölü 3- konumundan iyot ile süstitüe ederek iki karbazölü azot atomu üzerinden birbirine bağlamış ve bu molekülü merkezde kullanarak polimer oluşturmuşlardır (Şekil 1.18) [29].



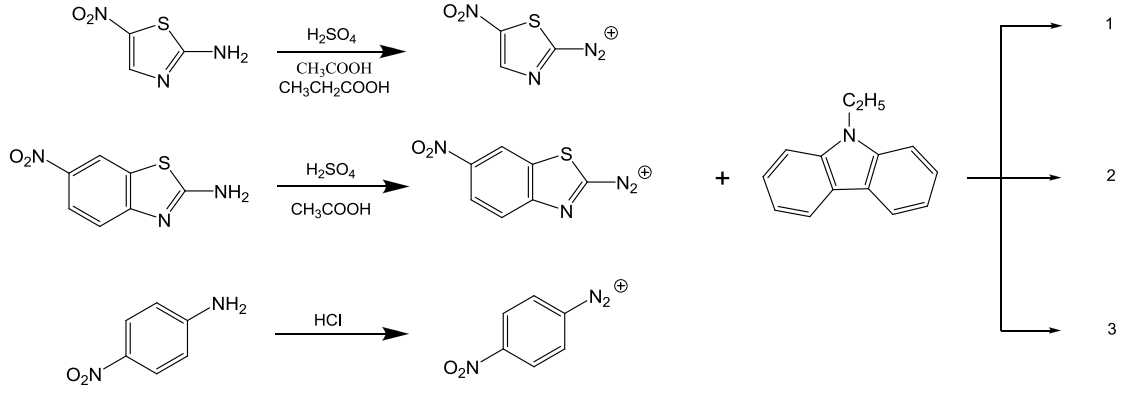
Şekil 1.18: 3-3'-dikarbazil merkezli polimer sentez yöntemi.

Ostrauskaite, Voska ve Grazulevicius, çeşitli biskarbazol türevleri sentezlemişlerdir [30]. 9H-vinilkarbazolün fotokimyasal siklodimerizasyonunun [31] ardından Vilsmeier reaksiyonu ile mono ve dialdehit süstitüe karbazol türevleri elde edilmiştir (3a,b). Son basamakta 3a ve 3b'nin hidrazin türevleri ile konsenzasyonu gerçekleşmiştir (Şekil 1.19).

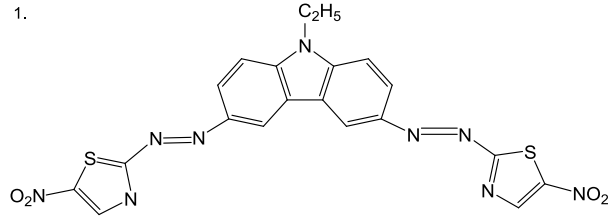


**Şekil 1.19:** Hidrazin içeren biskarbazol türevlerinin sentez yöntemi [30].

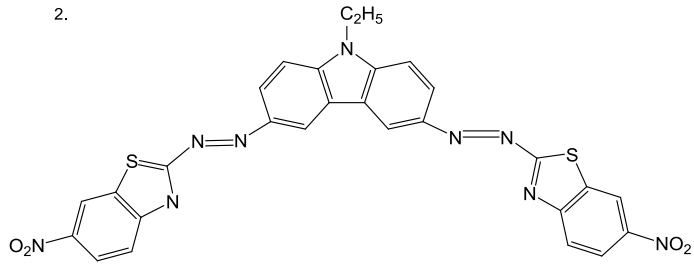
Ying, 2008’de rapor ettiği çalışmasında, azo-kenetlenme reaksiyonu ile tiyazol ve benzotiyazol grupları içeren 3,6-disüstitüe karbazol türevleri sentezlemiştir (Şekil 1.20) [21].



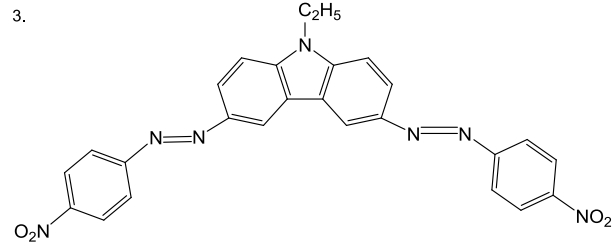
1.



2.

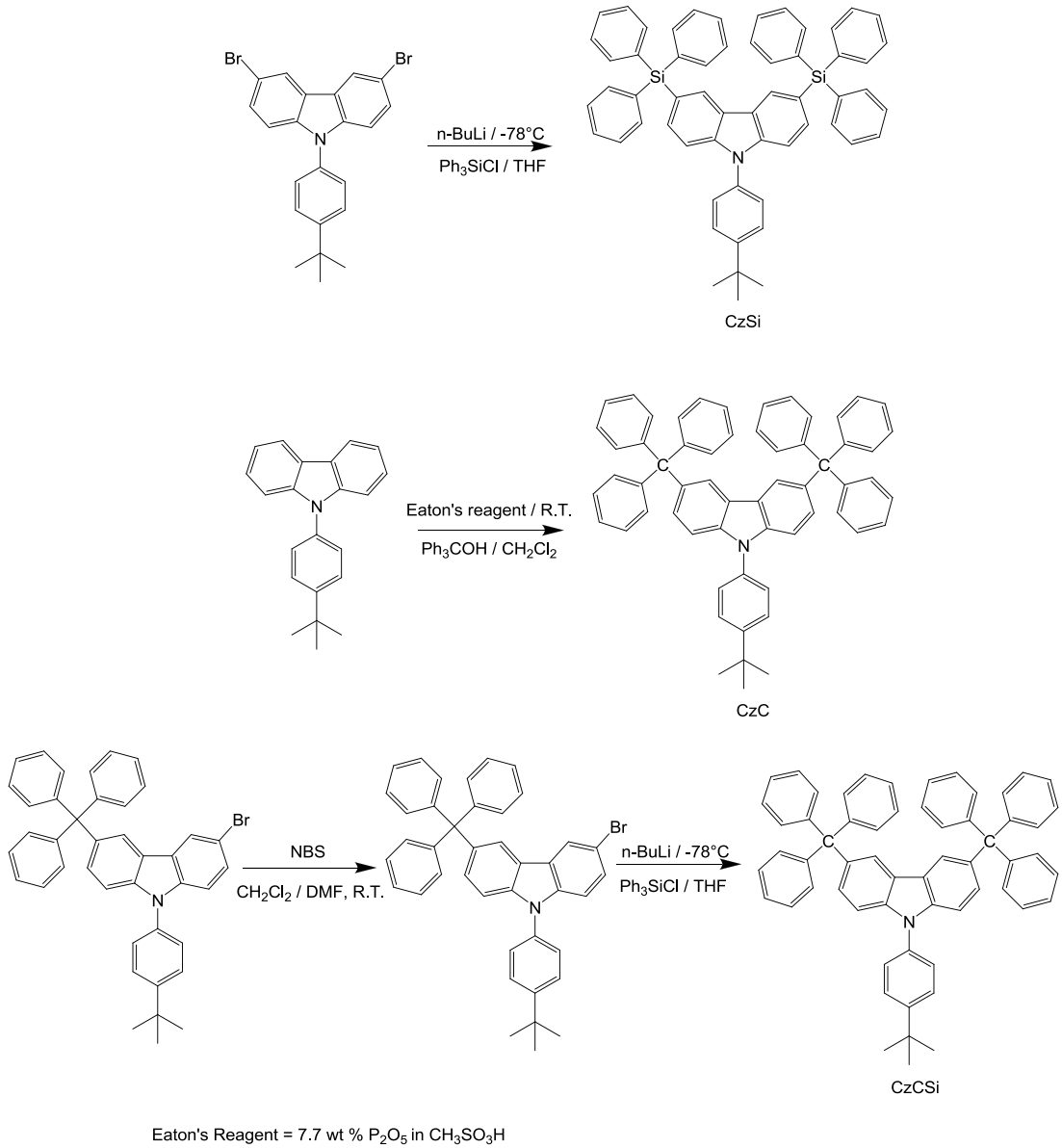


3.



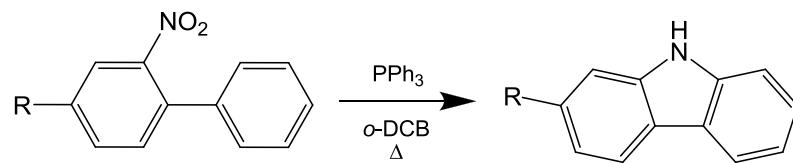
**Şekil 1.20:** 3,6-disübstitüe karbazol türevlerinin sentezi.

Tsai ve arkadaşları, karbazölü 3- ve 6- konumlarından sübstitüe ederek mavi elektrofosforesans materyallerini (sırasıyla CzSi, CzC ve CzCSi) Şekil 1.21’de gösterildiği gibi sentezlemişlerdir [20].



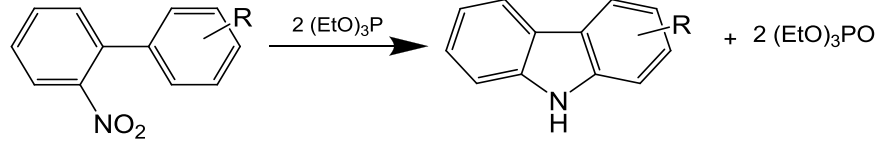
**Şekil 1.21:** 3,6-disübtitüe edilmiş karbazol türevlerinin (CzSi, CzC ve CzCSi) sentezi.

2,7-dibromokarbazol, karbazolün direkt olarak bromlanması ile hazırlanamamakta, bromlanmış aromatik ara ürünün halka kapanma (ring closing) reaksiyonu ile sentezlenmektedir (Şekil 1.22) [32,33].



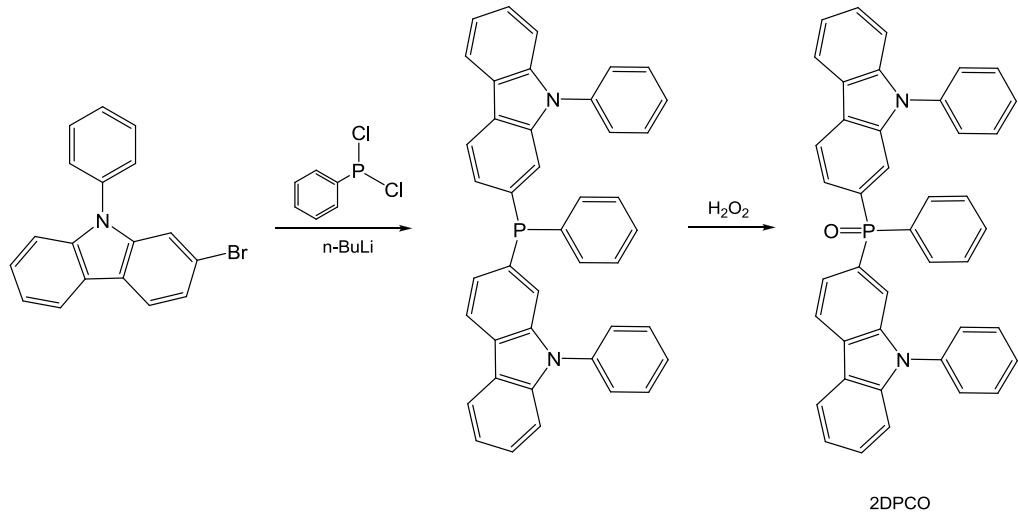
**Şekil 1.22:** Nitrobifenillerin indirgen halkalaşmasıyla karbazol sentezi [32].

Cadogan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada 2-nitrobienillerin trietil fosfit ile kaynama noktasında reaksiyona girerek 2- konumundan süstitüe olmuş karbazol türevleri verdiğini rapor etmişlerdir (Şekil 1.23) [12].



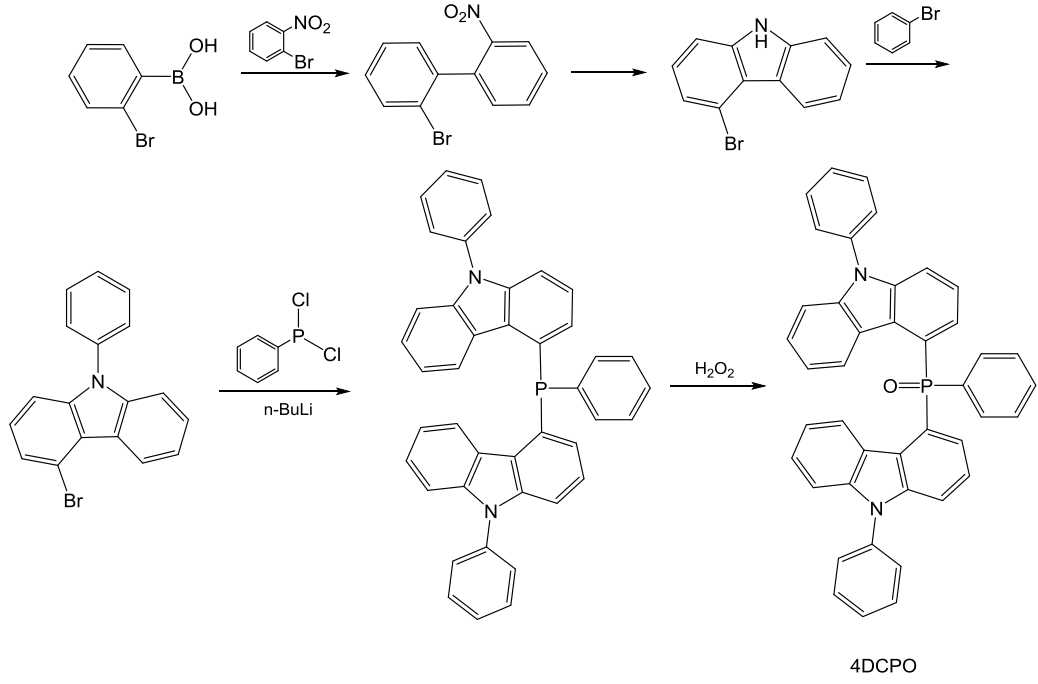
Şekil 1.23: 2-nitrobienil ve trietil fosfit'in reaksiyonu sonucu karbazol eldesi.

Kim ve Lee 2013'te yaptıkları çalışmada karbazölü 2 ve 4 konumundan süstitüe etmişlerdir (Şekil 1.24 ve Şekil 1.25). 2 konumuna elektron çekici grup bağladıklarında, 4 konumuna bağlanan türevine göre enerji seviyelerinin stabilizasyonu ve boşluk taşıyıcı materyal özelliği açısından daha iyi olduğunu saptamışlardır. Fakat yüksek camısı geçiş sıcaklığını ve yüksek kuantum verimini 4 konumundan süstitüe edilmiş karbazol bazlı materyalden elde etmişlerdir [34].



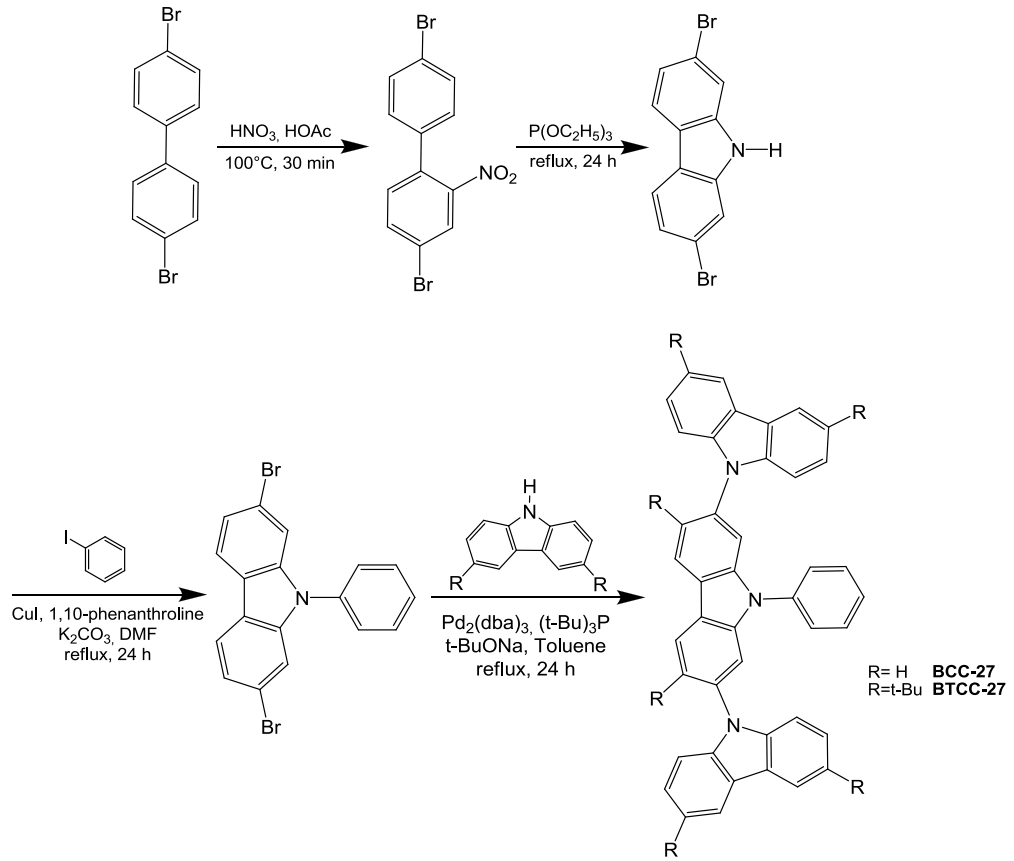
Şekil 1.24: Fenilbis(9-fenil-9H-karbazol-2-il)fosfin oksit (2DCPO)'in sentezi.





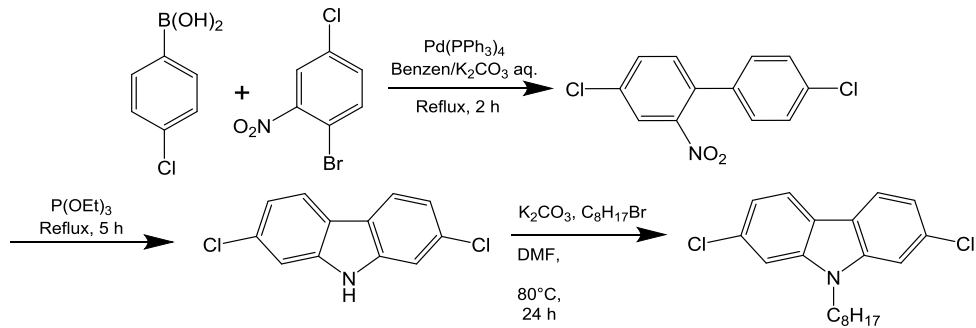
**Şekil 1.25:** Fenilbis(9-fenil-9*H*-karbazol-2-il)fosfin oksit (4DCPO)'in sentezi.

Jiang ve çalışma arkadaşları, Cadogan halka kapamasıyla 2,7-dibromokarbazol elde etmiş ve BCC-36 ile BTCC-36'nın sentez yöntemi (bkz. Şekil 1.14) ile BCC-27 ve BTCC-27'yi sentezlemiştir (önce azot atomuna fenil bağlanmış, sonra bromlama ile 2,7-dibromo türevi elde edilmiş ve son olarak C-N kenetlenmesi ile istenilen ürünler sentezlenmiştir) (Şekil 1.26) [22].



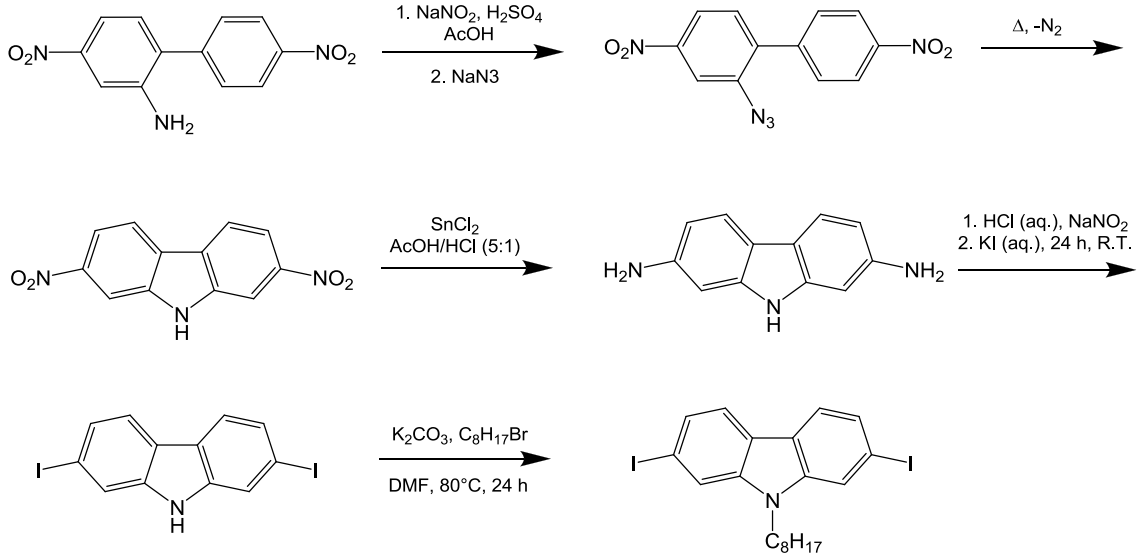
Şekil 1.26: BCC-27 ve BTCC-27'nin sentez yöntemi.

2001'de Morin ve Leclerc, N-alkil-2,7-disübstitüe karbazol türevleri sentezlemiştir. Şekil 1.27'de N-alkil-2,7-diklorokarbazol; Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> katalizörü eşliğinde 4-klorofenilboronik asit ve 1-brom-4-kloronitrobenzen arasında gerçekleşen Suzuki çapraz kenetlenme (Suzuki cross-coupling) reaksiyonu ile sentezlenmiştir [35].



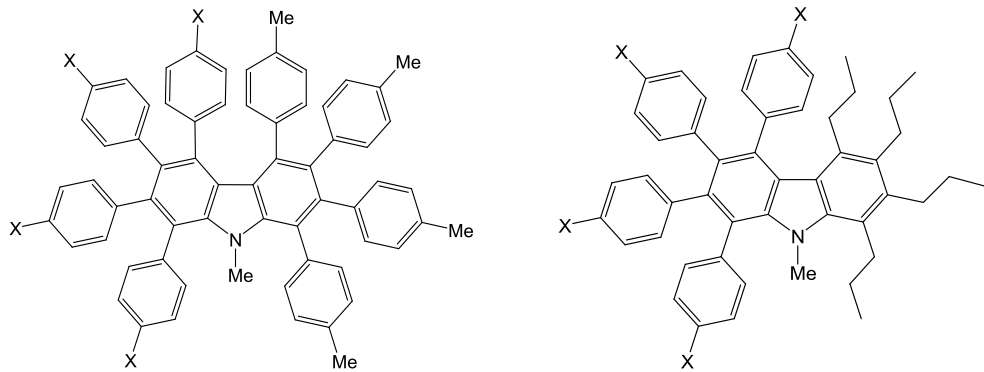
Şekil 1.27: N-alkil-2,7-diklorokarbazol'ün sentezi.

Suzuki veya Stille kenetlenmeleri ile daha reaktif olan 2,7-diiyodokarbazol (veya 2,7-dibromokarbazol) türevlerini sentezlemek de mümkündür (Şekil 1.28) [35].



Şekil 1.28: 2,7-diiyodokarbazol'ün sentezi.

Yamashita ve arkadaşları, karbazölü her iki benzen halkası üzerinden de dört konumdan süstitüe ederek, Şekil 1.29'da verilen bileşikleri elde etmişlerdir [18].



Şekil 1.29: Yamashita ve diğ. tarafından sentezlenen bazı karbazöl türevleri.

## 1.2 Karbazölün Kullanım Alanları

Tıp, ziraat ve teknoloji alanlarındaki kullanımıyla heterosiklikler organik bileşiklerin çok önemli bir sınıfıdır [36]. Azotlu heterosikliklerden olan karbazoller;

antitümör [37], antimikrobiyal, antibakteriyal [38] ve antiinflamatuvar [39] gibi geniş çeşitliliğe sahip biyolojik aktivite gösteren doğal ürünlerin gelişen bir sınıfıdır [40,41]. Ayrıca karbazol türevleri; foto-iletkenlik, yarı-iletkenlik, yüksek ısısal ve yük taşıma gibi özellikleri sayesinde OLED'ler, solar enerji toplayıcıları, yük transfer ajanları, nonlinear optik malzemeler [42-45] gibi fotonik ve elektronik alanlarda da sıkça kullanılmaktadır.

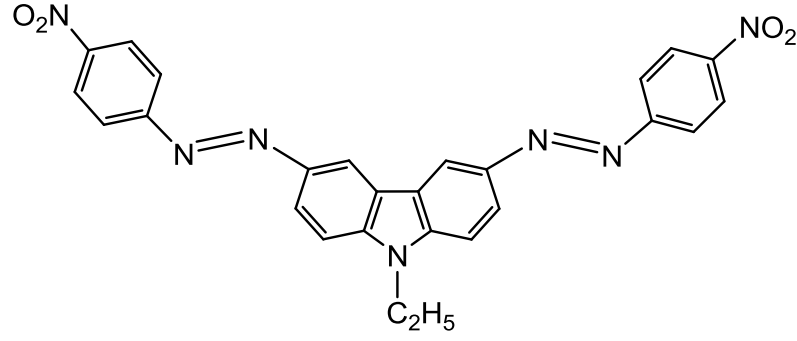
Karbazollerin gen mutasyonuna sebebiyet vermemeleri, kan zehirlenmesi oluşturmamaları gibi özelliklerinin yanı sıra sınırlı zararlı etkileri olmasından dolayı, anti-HIV aktifliği özelliği ile bazı kanser tedavilerinde kullanılabilir [46].

Konjuge ve yarı iletken özellik göstermesi karbazollerin elektrik akımını iletilmesini sağlarlar. Önemli yük transfer malzemeleri olmaları nedeniyle, kimyasal sensör yapımında kullanılan floresan taşıyıcı olarak kullanılırlar [47-50].

Karbazol içeren polimerler OLED (organik ışık yayan diyotlar) [51-55], PLED (polimerik ışık yayan diyotlar) [56,57] PhOLED (fosforesans organik ışık yayan diyot) [58-62], OFET (organik alan etkili transistörler) [63], organik güneş pilleri (OSC) [64], boya duyarlı organik güneş pilleri (DSSC) [65] gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Karbazol ve tiyofen grubu içeren polimerlerin göstermiş oldukları elektrokromik, optik ve elektrokimyasal davranışları birçok çalışmaya konu olmuştur [66,67].

Karbazol, çok işlevli kromofor olarak Sohn ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada fotorefraktif malzeme üretiminde kullanılmış ve geniş dalgaboyu aralığında çok iyi şeffaflık göstermiştir [68]. Karbazolün kromofor olarak kullanıldığı diğer çalışmalardan bazıları ise; Mansoor [69] ve Era ile çalışma arkadaşları [70] tarafından rapor edilmiştir. Ying, 2008'de yaptığı çalışmada, karbazolü 3- ve 6- konumlarından iki elektron çekici etkiye sahip nitro içeren gruplarla süstitüe etmiş (Şekil 1.30) ve yeni nonlinear optik materyal olarak bu kromofor yapıyı kullanmıştır [21].

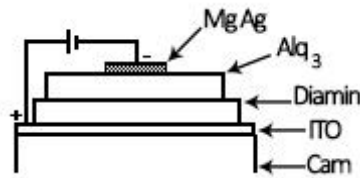


Şekil 1.30: Ying'in sentezlediği moleküllerden (4-nitrofenil)-diazene-N-etil-karbazol.

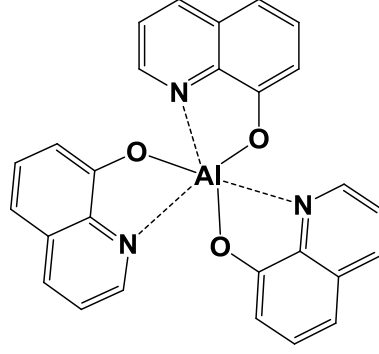
### 1.2.1 Karbazolün OLED'lerde Kullanımı

OLED'ler renkli düz ekranlardaki kullanıma potansiyeliyle son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Ucuz materyal, düşük enerji tüketimleri, çeşitli yüzeylere uygulanabilir olması, geniş izleme açısı, kolay üretim, ince ve hafif yapısı, iyi renk parlaklığı gibi özellikleri ile görüntü teknolojileri alanında oldukça popülerdir ve bilimin birçok dalında araştırılmaktadır.

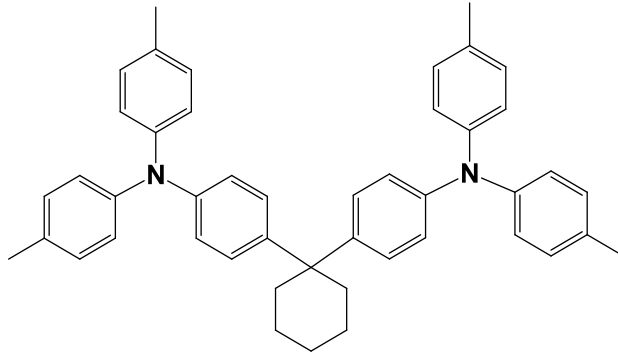
OLED'ler genellikle; iki elektrot arasında boşluk taşıyıcı (hole-transporting), ışık yayıcı (emissive) ve elektron taşıyıcı (electron-transporting) olmak üzere işlevsel olarak bölünmüş çoklu organik katmanlardan oluşmaktadır. Yük taşıyıcılar (elektronlar ve boşluklar) anot ve katot tarafından enjekte edilip taşınırlar ve ışık yayıcı katmanda birleşerek ışık yayarlar. Bu şekilde tasarlanmış ilk cihaz Tang ve VanSlyke tarafından 1987'de rapor edilmiştir (Şekil 1.31). Cihazı oluşturan katmanlardan ışık yayıcı katmanda  $Alq_3$  (Şekil 1.32) ve boşluk taşıyıcı katmanda diamin türevi (Şekil 1.33) kullanılmıştır [71].



Şekil 1.31: Tang ve VanSlyke'nin elektrolüminesans(EL) cihazı.



**Şekil 1.32:** Tang ve VanSlyke'nin EL cihazında ışık yayıcı katmanda kullanılmış Alüminyum (III)tris(8-quinolinolate) ( $AlQ_3$ ) yapısı.

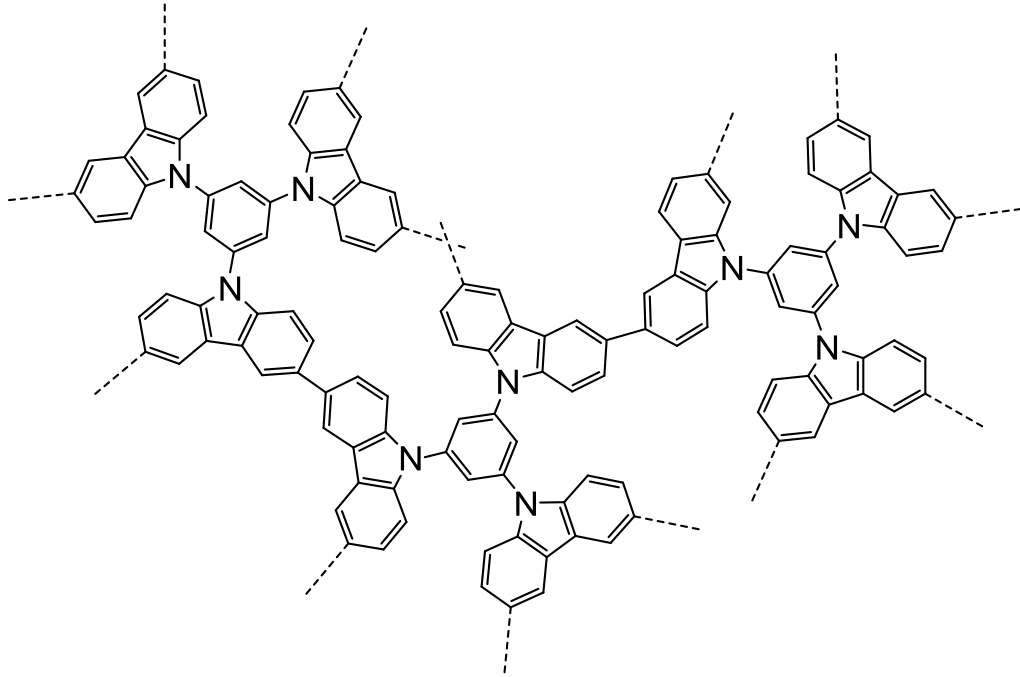


**Şekil 1.33:** Tang ve VanSlyke'nin EL cihazında boşluk taşıyıcı katmanda kullanılmış diamin türevi.

Boşluk taşıyıcı katmanın ana rolü, anottan boşlukların ışık yayıcı katmana enjekte edilmesine yardımcı olmak ve böylece yük taşıyıcılarının birleşme potansiyelini arttırmaktır [72]. Boşluk taşıyıcı olarak kullanılan materyallerin; iyi boşluk iletici ve iyi mekanik, termal ve elektrokimyasal özelliklere sahip olması gerekir. Etkili boşluk taşıyıcı malzeme üretmek ve yapısal özelliklerinin anlaşılabilmesi için birçok çalışma yapılmıştır [73-76]. Karbazol içeren gruplar, karbazol halkası üzerindeki azot atomunun elektron verici özelliği, yapısal kararlılığı ve termal dayanıklılığı nedeniyle sıkça boşluk taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar [77-85].

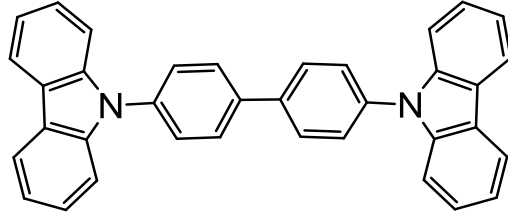
## 1.2.2 Bis, Tris ve Polikarbazollerin Kullanım Alanları

Mikrogözenekli polikarbazoller (Şekil 1.34) yüksek miktarlarda hidrojen ve karbondioksit tutma özelliği nedeniyle temiz enerji ve çevresel uygulamalar için uygundur. Bu polikarbazollerin, karbazol bazlı oksidatif çapraz kenetleme ile polimerleşmesi maddi açıdan cazip olup; azot ve metan gazı ile karşılaştırıldığında karbondioksit'e karşı yüksek miktarda seçicilik göstermesi gaz ayırma uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermektedir [86].



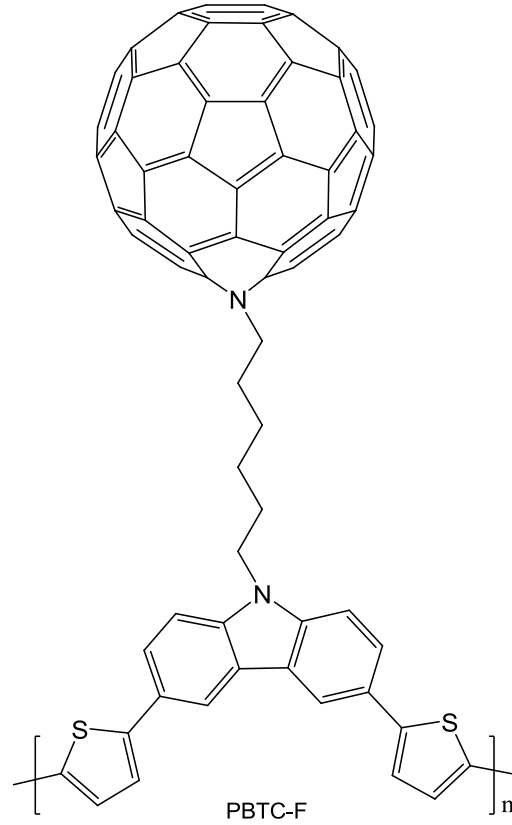
Şekil 1.34: Chen ve diğ. tarafından sentezlenen karbazol bazlı gözenekli organik polimer (CPOP).

Bazı dikarbazol bazlı oluşturulmuş oligomer filmler tersinir elektrokimyasal oksidasyon, güçlü renk değişimleri, kayda değer kontrast oranları ve yüksek renklilik verimiyle elektropolimerizasyon ve elektrokromik alanda çalışılmıştır (Şekil 1.35) [124].



**Şekil 1.35:** Koyuncu ve diğ.'nin sentezlediği 4,4'-Di(N-karbazolil)bifenil (CBP).

2009'da Berton ve arkadaşları tarafından  $C_{60}$  fullerene yan grubunu içeren 3,6-disübstitüe karbazol türevi kullanılarak yeni bir donör-akseptör (donor-acceptor) çifti sentezlenmiştir. Bu bileşiğin elektropolimerizasyonu ile PBTC-F (Şekil 1.36) elde edilmiştir. PBTC-F'in yüksek donör HOMO – akseptör LUMO enerji aralığı gösterdiğini ve organik güneş pillerinde (OCS) kullanıldığı takdirde açık devre gerilimini ( $V_{oc}$ ) arttırmaya yardımcı olabileceğini belirtmişlerdir [23].



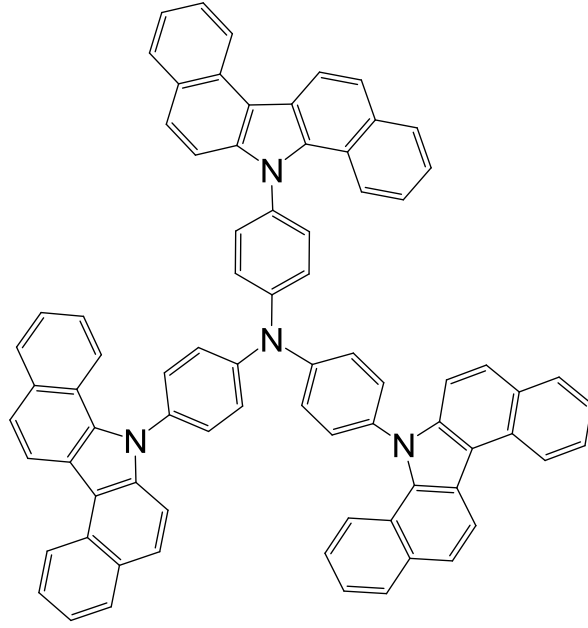
**Şekil 1.36:** PBTC-F'in molekül yapısı.



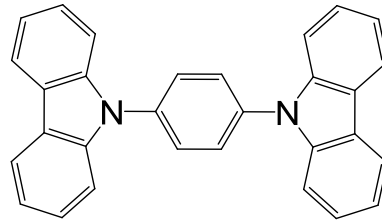
### 1.2.3 Bis, Tris ve Polikarbazollerin OLED’lerde Kullanımı

Geniş, renkli ve düz panel ekranların fabrikasyonu için OLED’lerin geliştirilmesi akademik ve endüstriyel alanlardaki çalışmalara sıkça konu olmuştur [88,89]. Işık yayıcı materyal olarak Alq<sub>3</sub> ve boşluk taşıyıcı materyal olarak trifenilaminin Tang ve VanSlyke tarafından çift katmanlı OLED’lerin rapor etmesinden bu yana [71], yeni boşluk taşıyıcı moleküller yoğun olarak araştırılmış ve büyük gelişmeler katedilmiştir [73,75,77,90-94]. Bunların arasında, *N,N*-di-m-tolyl-*N,N*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine ve 4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino] biphenyl gibi trifenilamin benzeri bileşiklerin çok iyi boşluk taşıyıcı materyal oldukları görülmüştür. Bu sınıf materyaller yüksek yük taşıma kapasitesi gibi ilgi çekici özelliklere sahip olmalarına karşın; göreceli olarak düşük camsı geçiş sıcaklığı, kolay kristallenebilmeleri ve tatmin edici olmayan morfolojik kararlılığı nedeniyle LED cihazlarında uzun süreli kullanımları dezavantaj oluşturmaktadır [95-97]. Bu problemi çözmek için bir çok çalışma yapıлып, termal ve morfolojik stabilite gösteren yeni boşluk taşıyıcı materyaller araştırılmıştır. Shirota, [98], Salbeck ve Weissörtel [99], Tanaka ve diğ. [90] ve Tokito ve diğ. [73] tarafından yapılan çalışmalarda çalışılan materyallerde termal ve morfolojik kararlılık gibi özelliklerde gelişmeler gösterilmiştir. Daha sonraki yıllarda bir dizi karbazol bileşiklerini sentezlenerek, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g = 120-194^\circ\text{C}$ ) gösterdikleri ve bu bileşikler kullanılarak oluşturulan OLED’lerin uzun süreli kullanımda gelecek vadettiği bulunmuştur [100-103].

Karbazol türevleri genelde iyi termal stabilite ve boşluk taşıyıcı özellik göstermektedir. Chen ve arkadaşları [78] 4,4',4''-tri(*N*-dibenzo[*a,g*]karbazolil)trifenilamin’i (TDCTA) (Şekil 1.36), Zhang ve çalışma grubu [79] 1,4-bis(karbazolil)benzen (Şekil 1.37)’i OLED’lerde boşluk taşıyıcı materyal olarak kullanmış ve bu bileşiklerin iyi camsı geçiş sıcaklığı ile termal kararlılık gösterdiğini rapor etmiştir.

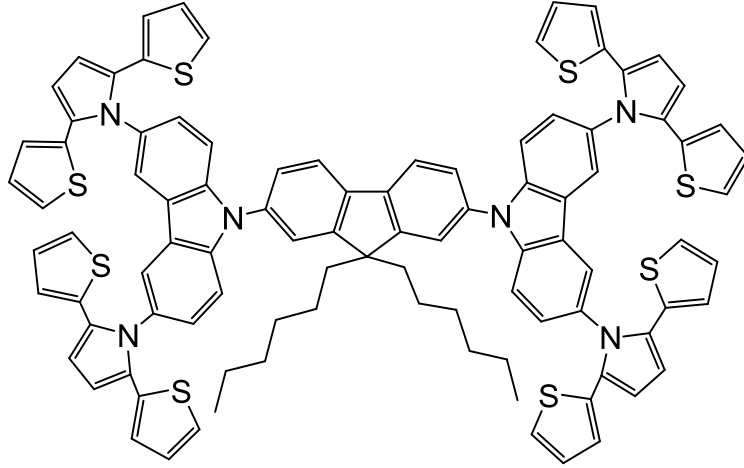


**Şekil 1.37:** Chen ve diğ. tarafından sentezlenen 4,4',4''-tri(*N*-dibenzo[*a,g*]karpazolil)trifenilamin'in yapısı.



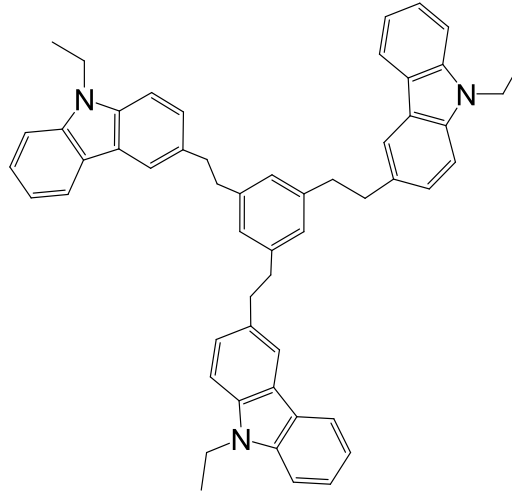
**Şekil 1.38:** Zhang ve diğ.'nin sentezlediği 1,4-bis(karpazolil)benzen yapısı.

Koyuncu ve arkadaşları [87] tarafından yapılan çalışmada 9,9'-(9,9'-dihexylfluorene-2,7-diyl)bis[3,6-bis(2,5-bis(2-thienyl)pyrrol-1-yl)karbazole] (FCSNS) (Şekil 1.38) sentezlenmiş ve poly-FCSNS, bir ITO(indiyum kalay oksit)-cam yüzeyine kaplanarak çok kararlı bir elektrokromik film elde edilmiştir. Doğal halinde sarımsı-yeşil renge sahip olan film, oksidasyona uğradığında siyaha dönüşmektedir. Bu molekülün ITO/poly-FCSNS//jel elektrolit//PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene))/ITO şeklindeki sandviç yapısında elektrokromik cihazı oluşturulmuş ve -0.6 ile +1.0 Volt arasında potansiyel uygulandığında sarımsı-yeşil ve lacivert arasında rengin değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışmada ITO/PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate))/FCSNS/Alq<sub>3</sub>/LiF : Al şeklinde oluşturulmuş çoklu katmana sahip OLED cihazı, parlak yeşil ışık yaymıştır.



**Şekil 1.39:** Koyuncu ve diğ. tarafından sentezlenen FCSNS.

Li ve arkadaşları [104] tarafından 1,3,5-tris(2-(9-ethylcarbazyl-3-ethylene)benzene (TECEB) (Şekil 1.40) OLED'lerde boşluk taşıyıcı materyal olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş ve karbazolden ötürü molekül termal stabilite kazanmıştır.



**Şekil 1.40:** 1,3,5-tris(2-(9-ethylcarbazyl-3-ethylene)benzene (TECEB).

## 2. HESAPSAL KİMYA

Teorik kimya, temel fizik kanunlarına dayanarak matematiksel yöntemlerle kimyasal olayları tanımla yöntemidir. Deneysel kimyanın dezavantajlarına alternatif olan ve oldukça hızlı bir şekilde ilerleyen hesaplamalı kimya; açıklanamayan, deneysel ortamda gerçekleştirilemeyen veya çok zor şartlarda gerçekleştirilmesi mümkün olan alanlardaki başarısıyla teorik kimyanın çok önemli bir alt dalıdır. Kısa ömürlü, kararsız ara ürünler üzerinde çalışma imkanı sunar. Bunun yanı sıra deney düzenekleri için gerekli teçhizat, pahalı ve/veya zehirli kimyasal maddeler, insan sağlığı, çevre kirliliği vb. birçok etken herhangi bir deneysel çalışma yapmadan tamamen bilgisayar ortamında gerçekleştirilen hesaplamalı kimyanın öne çıkmasını sağlamıştır. Hesaplamalı kimya, teorik kimya bulguları ile geliştirilmiş yöntemleri kullanarak teorik ve deneysel kimyayı birbirine bağlar. Bütün bu avantajlarına rağmen hesapsal kimyanın dezavantajları da bulunmaktadır. Hangi yöntem ve metodun, hangi çalışma için uygun olduğunu belirlemek çok önemlidir, aksi halde doğru sonuca ulaşmak mümkün olmayabilir.

### 2.1 Moleküler Mekanik

Kuvvet alan (force field) olarak adlandırılan bu yöntemin temel düşüncesi; atomların yerlerini kimyasal bağlar, Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, bağ açıları, gerilme açıları ve düzlemler gibi atomların arasındaki kuvvetler yardımıyla belirlemesidir. Mümkün olan bütün kimyasal etkileşimleri kullanarak molekülün toplam enerjisini hesaplamaya çalışır. Moleküler mekanik, ufak moleküllerin yanı sıra geniş biyolojik sistemlerde de kullanılabilir. Abalone, AMBER ve CHARMM moleküler mekanik programlarından bazılarıdır [105].

## 2.2 Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik yöntemi, dinamik bir sistem içerisindeki atom ve moleküllerin hareketlerini modeller, deneysel çalışmalar ile belirli sistemler için kurulmuş modelleri karşılaştırır. Klasik hareket denklemlerini sayısal olarak çözer ve böylece sistem için mikrokanonik topluluk yaklaşımı olarak alınan atomik düzenlerin zaman serisini oluşturur. Ayrıca moleküler dinamik, denge dışı ve kinetik olayların incelenmesinde de kullanılabilir [106].

## 2.3 Kuantum Kimyasal Yöntemler

Bu yöntemlerde moleküler enerji ve yapı belirlemede kuantum mekaniği kuralları kullanılır. Elektronların özelliklerini tanımlamak için ise, Schrödinger denklemi kullanılır.

### 2.3.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemlerden daha büyük olan sistemler için Schrödinger eşitliğinin çözülmesinde kullanılan yaklaşımlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda elektronik ve nükleer hareketler birbirinden ayrı olarak ele alınır. Çekirdeğin hareketini, elektronların hareketlerinin yanında çok az olması nedeniyle ihmal eder. Bu doğrultuda, Hamiltonyen denkleminde, çekirdeklere ait kinetik enerji sıfır olur ve çekirdekler arası itici potansiyel, çekirdekler arası mesafe ( $r_{\alpha\beta}$ ) değişmez kabul edildiği için sabit bir değer olacaktır. Bu da, toplam enerjinin ( $E_{Top}$ ) elektronik enerji ( $E_e$ ) ile sabit olan çekirdekler arası itme kuvvetinin ( $E_c$ ) toplamına eşit olur [107].

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.2)$$

$$E_{\zeta} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

$$E_{Top} = E_e + E_{\zeta} \quad (2.4)$$

### 2.3.2 Hartree-Fock Yöntemi

Hartree-Fock yönteminde elektronların hareketleri ayrıştırılır. Schrödinger denkleminde yer alan elektron-elektron etkileşimleri, bu denklemin çözümünü zorlaştırmakta ve analitik bir çözüm elde etmeyi zor kılmaktadır. Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamı olarak bir determinat şeklinde ifade edilir (Slater Determinantı) [108].

$$\psi(X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(X_1) & X_2(X_1) & \dots & X_N(X_1) \\ X_1(X_2) & X_2(X_2) & \dots & X_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_1(X_N) & X_2(X_N) & \dots & X_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Bu yaklaşımda toplam enerjinin minimize edilmesi ve yaklaşımın varyasyonel olması gibi olumlu özelliklerin yanı sıra elektronlar arası ilişkiyi göz almaması ve DFT yöntemlerine kıyasla hesaplamaların uzun süreli ve zor olması gibi dezavantajları da vardır [109].

### 2.3.3 Basis Set (Temel Kümeler)

Roothan 1951 [110] yılında, HF orbitallerinin, bazı bilinen fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları olarak yazılabileceğini öne sürmüştür. Slater (STO) ve Gaussian (GTO) olmak üzere iki çeşit fonksiyon bulunmaktadır. GTO ile daha hızlı bir şekilde integraller hesaplanabildiği için bu fonksiyonlar daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili olarak, dört seviye temel küme geliştirilmiştir [111-113] :

- a) Difüzyon Fonksiyonları, geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir (6-31+G\*, 6-31+G\*\* gibi).

- b) Polarizasyon Basis Set, polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir (6-31G\*, 6-31G\*\* gibi).
- c) Minimal Basis Set, STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir ((STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi).
- d) Split-Valence Basis Set, GTO fonksiyonları ile elde edilmiştir (4-21G, 6-31G gibi).

### 2.3.4 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Hartree-Fock metodunda fazla önem taşımayan elektron korelasyon etkileri, diğer moleküler özellik hesaplamalarında büyük bir öneme sahiptirler. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), HF metodundaki gibi elektron hareketleri ile değil, herhangi bir noktada sabitlenmiş elektron yoğunluğu ile ilgilenir. HF metodundaki sisteme ait dalga fonksiyonları, DFT’de elektron yoğunluğu fonksiyonelleri olarak yer alır.

Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konulmuş olan iki teoremden; gözlenebilen temel hal yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir ve temel hal yoğunluğunun, varyasyonel bir metod kullanılarak tam olarak hesaplanabilir olduğu ifade edilir. DFT metodları ile elektronik enerjinin ifadesi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır [107]:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.6)$$

$E^T$  : Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji

$E^V$  : Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji

$E^J$  : Elektron-elektron itmesi

$E^{XC}$  : Diğer elektron-elektron etkileşimleri (değişim-korelasyon)

## 2.4 Hibrit Fonksiyoneller

Hibrit fonksiyoneller, HF ve DFT'deki değişim terimlerinin karışımına yapılan yaklaşımlardır. Değişim enerji fonksiyoneli, yoğunluk yerine Kohn-Sham orbitalleri olarak ifade edilir. Bu fonksiyonellerden en yaygın olarak kullanılanlardan biri, Becke, 3-parametre, Lee-Yang-Parr ifadesine karşılık gelen B3LYP'dir [114].

B3LYP değişim korelasyon fonksiyoneli řu řekildedir [115,116]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + \alpha_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.7)$$

Becke tarzı hibrit fonksiyonellerinin DFT yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha hassas sonuç verdiği ve bu fonksiyonellerin daha üstün nitelikli olduğu görülmüştür. Becke'nin B3LYP'yi tanımlayan üç parametresi, benzer B3PW91 fonksiyonelinin orijinal uyarlamasından herhangi bir değiştirilme yapılmadan alınmıştır [117].

## 2.5 Ab-initio Yöntemler

Herhangi bir deneysel veya yarı deneysel parametre içermeyen eşitlikler kullanılan yöntemlerdir. Temeli kuantum mekaniksel yöntemlere dayanır ve elektronik yapı ile ilgili özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresinin oldukça yüksek olması nedeniyle bu sürenin azaltılması için bazı basitleştirmeler yapılabilir olsa da elde edilen sonuçlarda sapmalara neden olabilir [118].

## 2.6 Semiempirik (Yarıdeneysel) Metotlar

Hesaplama süresi ab-initio yöntemlere göre oldukça kısadır ve hem küçük hem de büyük sistemlere uygulanabilir. Hesaplamalarda kuantum mekanik yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlar, ucuz ve iyi parametre setlerine sahip sistemlerde, kalitatif ve kantitatif olarak doğru tahminler sunar [118].



## 2.7 Kimyasal Sertlik

Pearson'ın kimyasal sertlik teorisine göre, bir kimyasal sistemin bütün bağ yapan moleküler orbitalleri dolu ve bütün anti-bağ orbitalleri boş olduğunda, kuantum mekanik moleküler enerji hesaplamaları, HOMO-LUMO arasındaki geniş enerji boşluğuna sahip olan yapının her zaman en kararlı olduğu ve moleküllerin mümkün olan en sert hale gelecek şekilde düzenlendiklerini öne sürülmüştür. Bu doğrultuda Pearson, kimyasal sertliği( $\eta$ ) moleküler orbital teorisini kullanarak aşağıdaki şekilde ifade etmiştir [119]:

$$\eta = (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}) = \frac{(I-A)}{2} \quad (2.8)$$

$I$  : İyonizasyon potansiyeli

$A$  : Elektron affinitesi

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma
$K_2CO_3$	Alfa Aesar
N-Bromosuccinimide	Alfa Aesar
Fenilboronik asit	Fluka
Bis(2-kloroetil)eter	Fluka
1,2-bis(2-kloroetoksi)etan	Fluka
Bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter	Fluka
Sodyum Sülfat	Horasan Kimya
Toluen	Merck
Diklorometan	Merck
Silisyum oksit	Merck
TBAI	Merck
Karbazol	Sigma Aldrich
Aliquat <sup>®</sup> 336	Sigma Aldrich
$Pd_2(dba)_3$	Sigma Aldrich
Naftalin-1-Boronik Asit	Sigma Aldrich
2-Naftilboronik Asit	Sigma Aldrich
Kloroform	Sigma Aldrich
n-Hekzan	Sigma Aldrich

### 3.1.2 Kullanılan Deney Düzenekleri ve Cam Malzemeler

Tüm deneylerde kullanılan düzenekler ve cam malzemeler Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ve Balıkesir Üniversitesi Organik Kimya Laboratuvarları'ndan temin edilmiştir.

### 3.1.3 Kullanılan Cihazlar

Maddelerin sentez, saflaştırılma, karakterizasyon ve hesapsal çalışmalarında aşağıda isimleri verilen alet, cihaz ve yazılımlardan yararlanılmıştır.

<b>Elektronik Terazı</b>	: Shimadzu Libror AEG-220, tartım kapasitesi 220g
<b>Manyetik Karıştırıcı</b>	: IKAMAG RH 20. 2000 devir/dakika hızlı
<b>FT Infrared Spektrofotometresi</b>	: Perkin Elmer BX 2 FTIR
<b>Evaporatör</b>	: Büchi Rata vapor R-114
<b>Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı</b>	: Nüve, Ika, Heidolph
<b>NMR</b> (Ankara Üni.)	: Alligent Technologies 400 MHz
<b>UV-Vis.</b>	: Perkin Elmer Lamda 25
<b>Uv Lamba</b>	: Uvgl-58 Handheld
<b>LC-MS</b>	: 2001 AB SCIEX Mass Spectrometry
<b>Bilgisayar</b>	: Intel C2DUO E6400 3.06 GHz 1066 MHz 2 MB 64 BIT 775 pin işlemci, 4 GB DDR2 800MHz bellek, 160GB Samsung 7200 RPM SATA2 16 Cache sabit disk

**Hesapsal Kimya Yazılımları** : 1) Gauss View 3.0

2) GAUSSIAN03W [125]

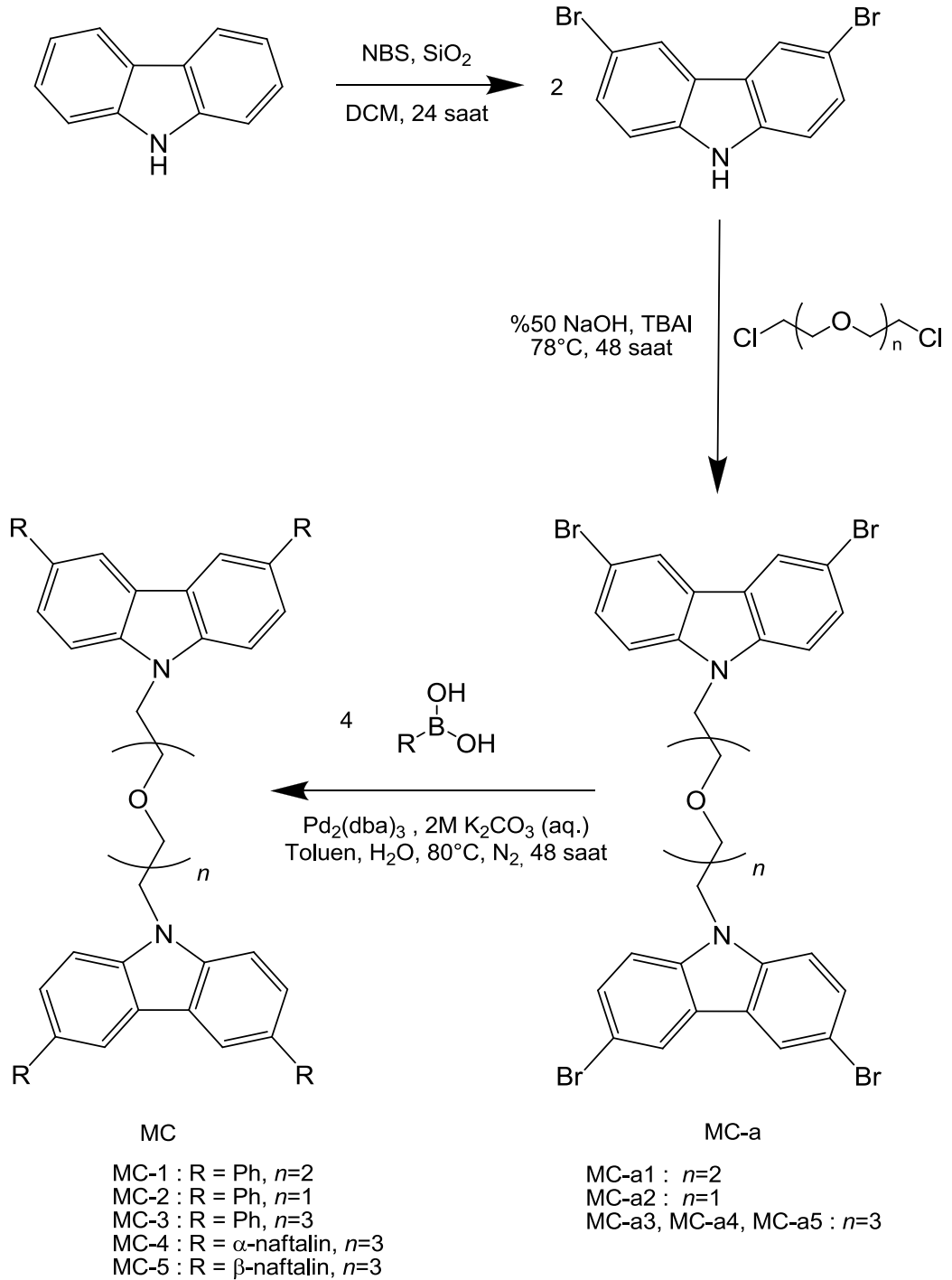
**Kimya Çizim Yazılımları** : 1) ChemBioDraw Ultra 14 Trial (2

haftalık deneme sürümü) Serial Number: 2319566

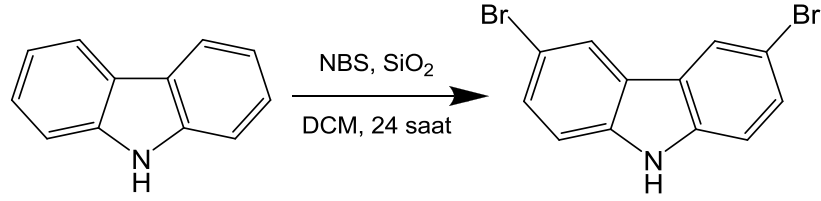
2) ACD/ChemSketch (Freeware)

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Genel Sentez Akış Diyagramı



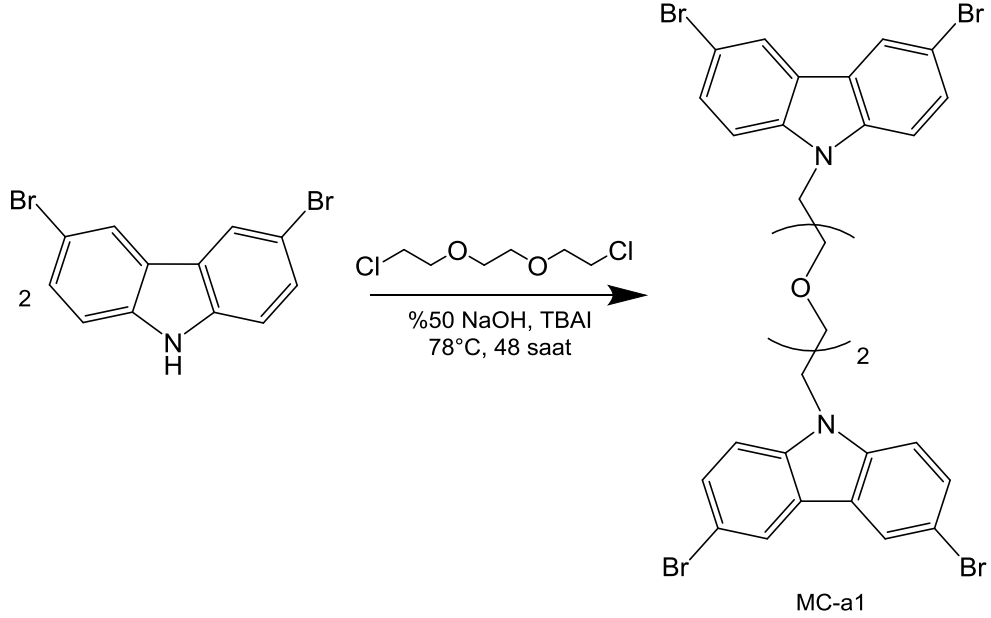
### 3.2.2 3,6-dibromokarbazol'ün Sentezi



5 mmol karbazol (0,835 g) 100 mL diklorometan içerisinde 500 mL'lik reaksiyon balonunda çözüldü ve 20 g SiO<sub>2</sub> ilave edildi. Reaktifler iyice karıştırıldıktan sonra 150 mL diklorometan içinde hazırlanmış 10 mmol (1,78 g) NBS reaksiyon balonuna damla damla ilave edildikten sonra 24 saat boyunca ısı verilmeksizin karanlık bir ortamda karıştırıldı [28]. Reaksiyon sonlandıkta sonra karışım süzüldü ve diklorometan içinde üç defa ekstrakte edildi. Elde edilen karışımın tamamı 200 mL su ile yıkandıktan sonra bir ayırma hunisine alınarak fazlar ayrıldıktan sonra organik faz toplandı ve çözücü vakumlu evaporatör kullanılarak uzaklaştırılarak açık hâki yeşili renkte katı ürün elde edildi (1,176 g, Verim: %72).

**FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ):** 3403(o) N-H gerilmesi, 3071(o) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmesi, 1598(o) karbazol üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1459(ş) karbazol halkasının gerilmesi, 1127(o) C-N gerilmesi, 802(ş) C-Br gerilmesi, 739(o) ve 686 (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

### 3.2.3 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-a1)'ın Sentezi

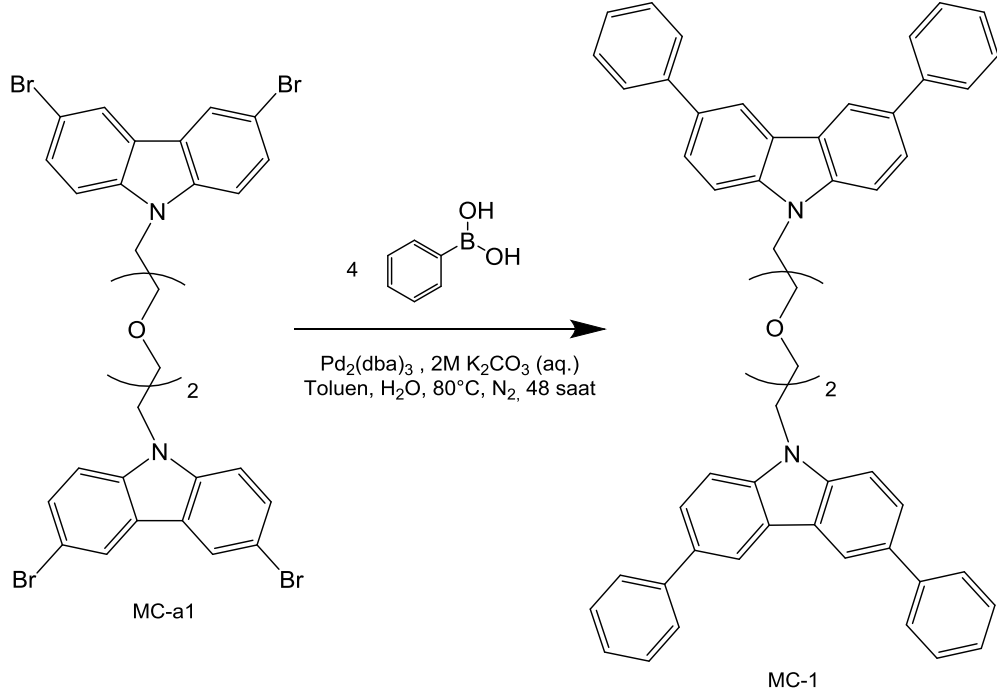


100 mL'lik reaksiyon balonuna 3 mmol (0,970 g) 3,6-dibromokarbazol, 1,5 mmol (0,24 mL) 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan (2:1 oranında), az miktarda (yaklaşık 0,36 g kadar) TBAI (tetrabütülamonyum iyodür) ve 10 mL %50 NaOH çözeltisi koyularak geri soğutucu altında 78 °C'de 48 saat boyunca karıştırıldı [120]. Reaksiyon sonlandırıldığında karışım önce diklorometan (30 mL) ile 3 defa, sonra su (~200 mL) ile yıkanarak bir ayırma hunisine alınıp fazların ayrılması gözlemlendikten sonra organik faz alındı, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve evapore edilerek yağimsı katı ürün elde edildi. Elde edilen ürün karışımı kloroform ve n-hekzan (1:1) karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. 0,585 g açık kahverengimsi renkte olan ürün % 46,7 verimle elde edildi.

**FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ):** 3071(z) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmesi, 2956 ve 2871(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetric gerilmeleri, 1624-1546(z) karbazole ait C(sp<sup>2</sup>)-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonları, 1471(ş) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetric gerilmesi, 1435(o) karbazol halkasının gerilmesi, 1290(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1108(ş) C-O-C asimetric gerilmesi, 1058(o) N-C gerilmesi, 1031(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 1017(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 797(o) C-Br

gerilmesi, 750(ş) ve 648 (o) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

### 3.2.4 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-1)'in Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonuna 0,2 mmol (0,15 g) 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan, 0,8 (0,098) mmol PhB(OH)<sub>2</sub> ve 0,06 mmol (0,055 g) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> eklendi. Hızlı bir şekilde balona, 3 mL önceden hazırlanan 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sulu çözeltisi, 6 mL toluen ve 2 damla Aliquat 336 eklenip, N<sub>2</sub> ile degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 80 °C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı [28,121,122]. Reaksiyon sonlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulup diklorometan (30mL) ile üç defa ekstrakte edildi, sonra ekstrakt su (100 mL) ile yıkandı, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve evapore edilip etanol ile kristallendirildi. Ürün, sarı renkli hafif yağimsı katı olarak elde edildi (0,020 g, Verim: %13,5).

**FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>):** 3058(z) ve 3024(z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmeleri, 2926(o) ve 2871(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1599(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1470(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1449(ş) benzen halkasının



gerilmesi, 1340(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1135(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1111(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1067(o) C-N gerilmesi, 1018(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 748(o) ve 702(ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

**<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 3,475 ppm (2H, s, J=1,34 MHz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 3,832 ppm (2H, t, J=0,52 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 4,429 ppm (2H, t, J=0,39 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-), δ 7,526 ppm (1H, d, Krbz<sup>4</sup>), δ 8,107 ppm (1H, m, J=1,59 MHz, Krbz<sup>5</sup>), δ 7,612 ppm (1H, m, J=0,55 MHz, Krbz<sup>5</sup> no'lu H), δ 7,612 ppm (1H, d, J=1,00 MHz, Krbz<sup>6</sup>), δ 7,406 ppm (1H, s, J=4,95 MHz, Ph<sup>7</sup>), δ 7,412 ppm (1H, d, J=4,95 MHz, Ph<sup>8</sup>), δ 7,390 ppm (1H, m, Ph<sup>9</sup>).

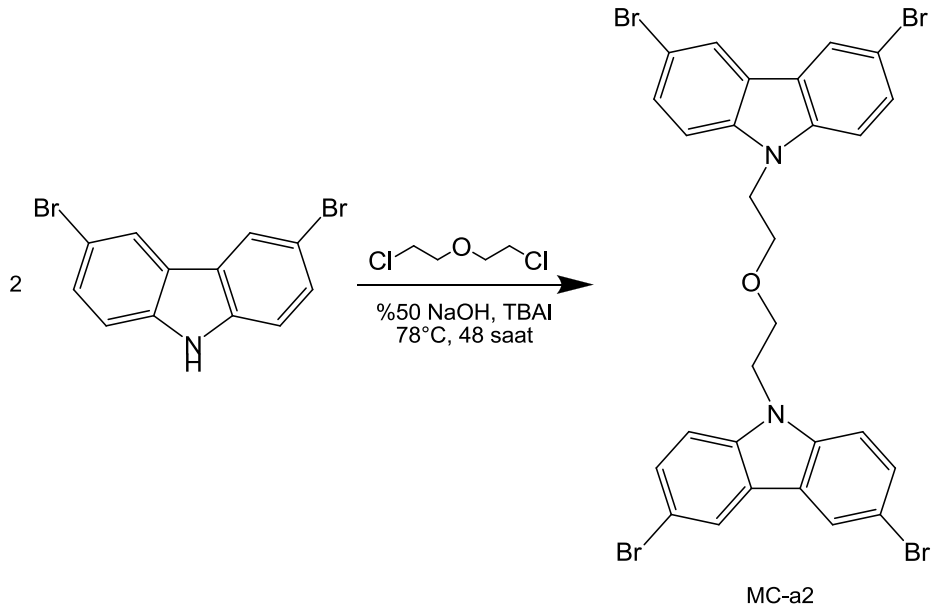
**<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 69,323 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 70,527 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 58,602 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 130,514 ppm (-N-C-CH- (Krbz<sup>4</sup>)), δ 123,191-110,632 ppm (Krbz<sup>5,6,8,9</sup>), δ 143,323 ppm (Krbz<sup>7</sup>), δ 139,551 ppm (i-Ph C(sp<sup>2</sup>) (Ph<sup>10</sup>)), δ 128,380 ppm (o-Ph C(sp<sup>2</sup>) (Ph<sup>11</sup>)), δ 128,959 ppm (m-Ph C(sp<sup>2</sup>) (Ph<sup>12</sup>)), δ 129,081 ppm (p-Ph C(sp<sup>2</sup>) (Ph<sup>13</sup>)).

**LC-MS (m/z):** 752,9 (M<sup>+</sup>)

### 3.2.5 Bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter

(MC-a2)'in

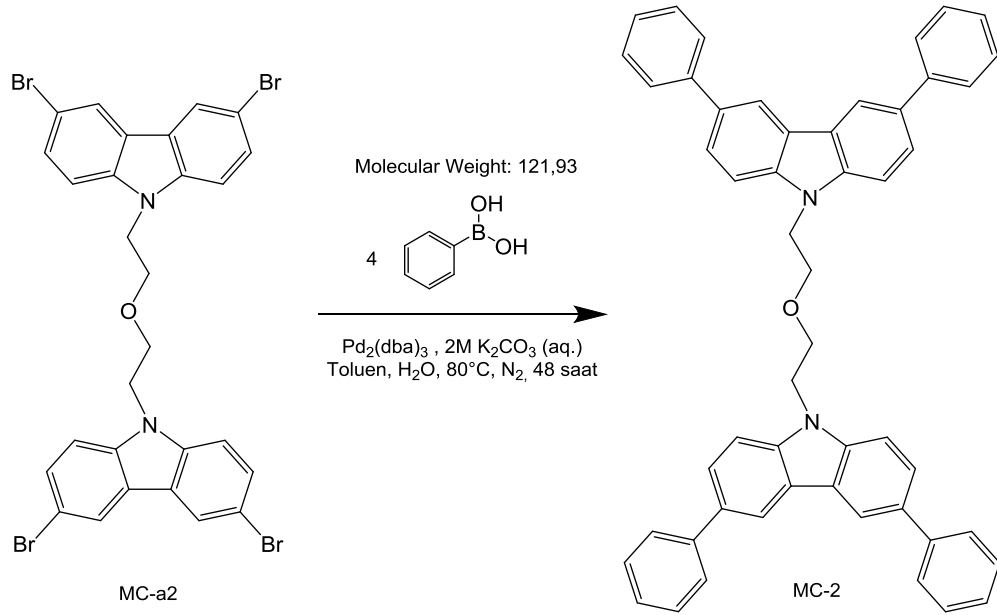
#### Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonuna 2,8 mmol (0,91 g) 3,6-dibromokarbazol, 1,38 mmol (0,16 mL) bis(2-kloroetil)eter, az miktarda (yaklaşık 0,50 g kadar) TBAI ve 10 mL %50 NaOH çözeltisi koyularak geri soğutucu altında 78 °C'de 48 saat boyunca karıştırıldı [120]. Reaksiyon sonlandırıldığında karışım önce diklorometan (30 mL) ile 3 defa ekstrakte edildi, sonra su (~200 mL) ile yıkanarak bir ayırma hunisine alınıp ve fazların ayrılması gözlemlendikten sonra organik faz alındı ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü evapore edilerek elde edilen ürün karışımı kloroform ve n-hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi. Açık sarımsı renkte hafif yağimsı katı ürün elde edildi (0,197 g, Verim: %19,5).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3074(z) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmesi, 2956(o) ve 2872(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetric gerilmeleri, 1471(ş) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetric gerilmesi, 1435(o) karbazol halkasının gerilmesi, 1290(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1108(ş) C-O-C asimetric gerilmesi, 1057(o) N-C gerilmesi, 1031(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 1017(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 795(o) C-Br gerilmesi, 737(o) ve 648 (ş) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

### 3.2.6 Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter (MC-2)'in Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonuna 0,2 mmol (0,144 g) bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter, 0,8 mmol (0,098 g)  $\text{PhB}(\text{OH})_2$  ve 0,06 mmol (0,055)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  koyuldu. Hızlı bir şekilde balona, 3 mL önceden hazırlanmış 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sulu çözeltisi, 6 mL toluen ve 2 damla Aliquat 336 eklenip,  $\text{N}_2$  ile degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu düzeneğinde,  $\text{N}_2$  atmosferinde ve 80 °C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı [28,121,122]. Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulup önce diklorometan (30 mL) ile üç defa ekstrakte edildi, sonra su (100 mL) ile yıkandı,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  üzerinden kurutuldu ve evapore edilip etanol ile kristallendirildi. Ürün, sarı renkli hafif yağimsı katı olarak elde edildi (0,039 g, Verim: % 27,8).

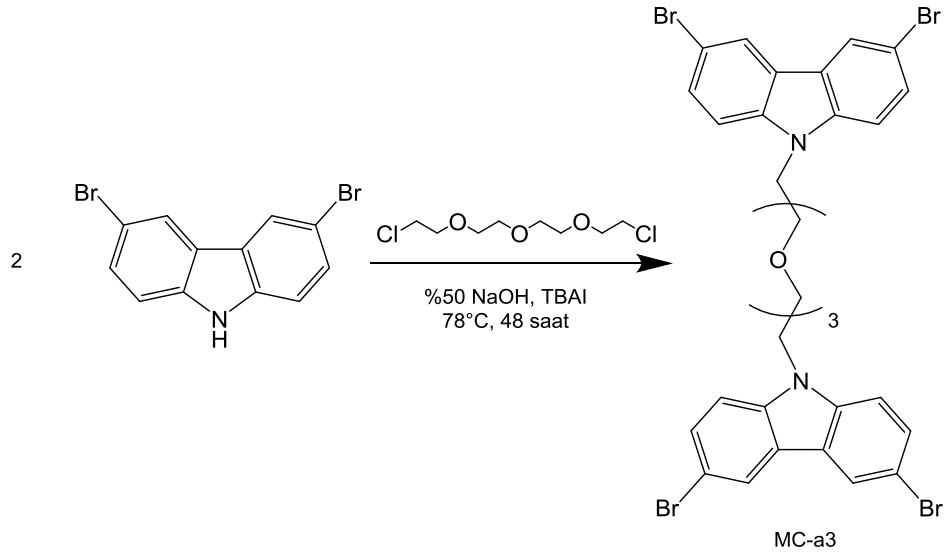
**FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ):** 3059(z) ve 3024(z) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  gerilmeleri, 2924(o) ve 2855(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1589(o) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi, 1471(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1448(o) benzen halkasının gerilmesi, 1338(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1095(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1137(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1074(o) C-N gerilmesi, 1017(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 737(o) ve 697(ş) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 4,016 ppm (2H, t, J= 3,15 MHz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 4,480 ppm (2H, t, J= 3,15 MHz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 7,603 ppm (1H, d, J= 20,50 MHz, Krbz<sup>3</sup>), δ 8,025 ppm (1H, d, J= 2,07 MHz, Krbz<sup>3</sup>), δ 8,066 ppm (1H, dd, J= 2,07 MHz, Krbz<sup>4</sup>), δ 8,159 ppm (1H, dd, J= 2,07 MHz, Krbz<sup>4</sup>), δ 7,597 ppm (1H, s, J= 20,50 MHz, Ph<sup>5</sup>), δ 7,404 ppm (1H, s, J= 20,50 MHz, Ph<sup>6</sup>), δ 7,412 ppm (1H, d, J= 20,50 MHz, Ph<sup>7</sup>), δ 7,306 ppm (1H, m, J= 3,28 MHz, Ph<sup>8</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 68,150 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 61,520 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 134,773 ppm (-N-C-CH- (Krbz<sup>3</sup>)), δ 110,579 ppm (-N-C-CH-CH- (Krbz<sup>4</sup>)), δ 115,608 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>5</sup>)), δ 141,189 ppm (Ph-C(CH)-CH- (Krbz<sup>6</sup>)), δ 123,137 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>7</sup>)), δ 112,347 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>8</sup>)), δ 139,452 ppm (i-Ph C (Ph<sup>9</sup>)), δ 128,388 ppm (o-Ph C (Ph<sup>10</sup>)), δ 128,967 ppm (m-Ph C (Ph<sup>11</sup>)), δ 128,738 ppm (p-Ph C (Ph<sup>12</sup>)).

**LC-MS(m/z):** 708,5 (M<sup>+</sup>)

### 3.2.7 Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3)'in Sentezi

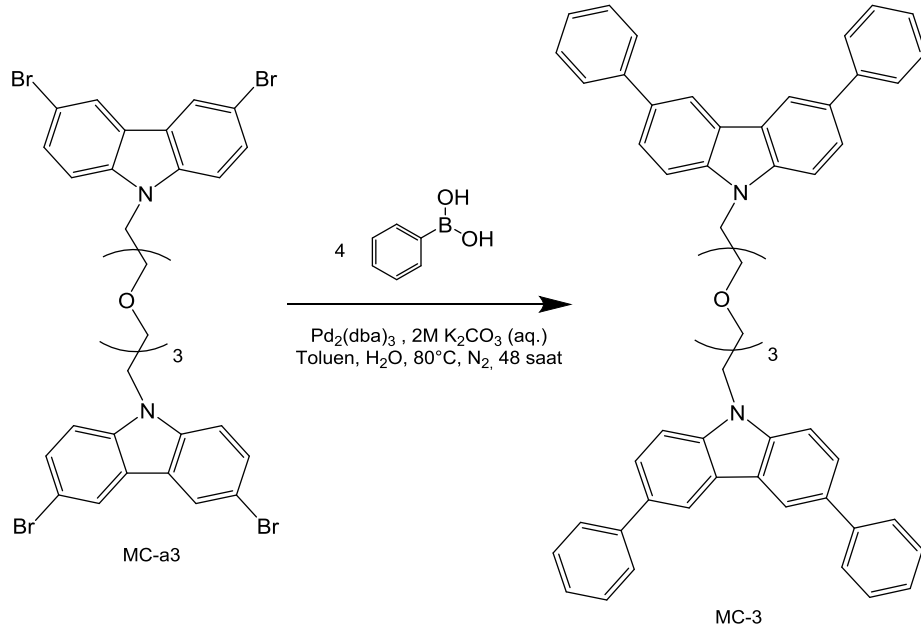


100 mL'lik reaksiyon balonuna 2,8 mmol (0,91 g) 3,6-dibromokarbazol, 1,38 mmol (0,27 mL) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter, az miktarda (yaklaşık 0,50 g kadar) TBAI ve 10 mL %50 NaOH çözeltisi koyularak geri soğutucu altında 78 °C'de 48

saat boyunca karıştırıldı [120]. Reaksiyon sonlandırıldığında karışım önce diklorometan (30 mL) ile 3 defa ekstrakte edildi, sonra su (~200 mL) ile yıkanarak bir ayırma hunisine alınmış ve fazların ayrılması gözlemlendikten sonra organik faz alındı ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü evapore edilerek elde edilen karışım kloroform ve n-hekzan (1:1) karışımında kristallendirildi. Ürün, sarı renkli hafif yağimsı katı olarak elde edildi (0,424g, Verim: % 37,5).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3062(z) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmesi, 2956(o) ve 2871(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetric gerilmeleri, 1471(ş) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetric gerilmesi, 1435(o) karbazol halkasının gerilmesi, 1290(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1108(ş) C-O-C asimetric gerilmesi, 1057(o) N-C gerilmesi, 1033(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 1017(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 798(o) C-Br gerilmesi, 737(o) ve 648 (ş) karbazol üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

### 3.2.8 Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-3)'in Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonuna 0,02 mmol (0,16 g) bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter, 0,08 mmol (0,098 g) PhB(OH)<sub>2</sub> ve 0,006 mmol (0,005 g) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> koyuldu. Hızlı bir şekilde balona, 3 mL daha önceden hazırlanan 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sulu çözeltisi, 6 mL toluen ve 2 damla Aliquat 336 eklenip, N<sub>2</sub> altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 80°C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı [28,121,122]. Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulup diklorometan (30 mL) ile üç defa ekstrakte edilip, su (100 mL) ile yıkanıp, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve evapore edilip etanol ile kristallendirildi. Ürün, açık sarı-yeşilimsi hafif yağimsı katı olarak elde edilmiştir (0,127 g, Verim: % 80,3).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3055(z) ve 3024(z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmesi, 2924(o) ve 2855(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1596(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1470(ş) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1448(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1343(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1139(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1112(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi,

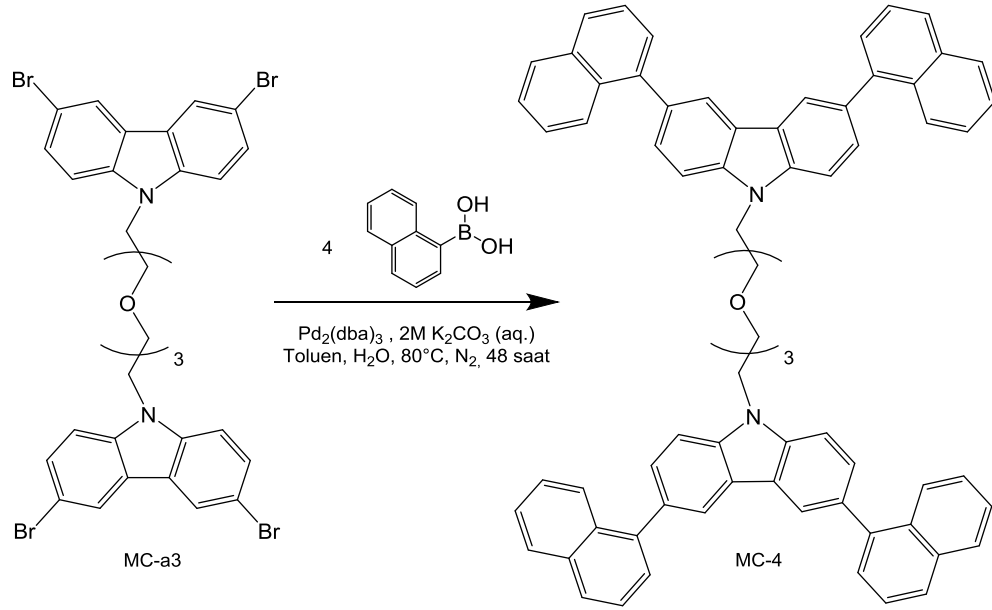
1055(o) C-N gerilmesi, 1018(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 740(o) ve 701 (ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 3,472 ppm (4H, s, J= 1,74 MHz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 3,810 ppm (2H, t, J= 0,38 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 4,291 ppm (2H, t, J= 0,37 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 7,619 ppm (1H, d, J= 3,11 MHz, -N-C-CH-CH-Ph (Krbz<sup>4</sup>)), δ 8,074 ppm (1H, d, J= 2,60 MHz, -N-C-CH-CH-Ph (Krbz<sup>4</sup>)), δ 8-089-8,106 ppm (1H, dd, J= 2,60 MHz, -N-C-CH-CH-C-Ph (Krbz<sup>5</sup>)), δ 8,040 ppm (1H, d, J= 2,60 MHz, -N-C-CH-CH-C-Ph (Krbz<sup>5</sup>)), δ 7,601 ppm (1H, s, J= 3,11 MHz, -C-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>6</sup>)), δ 7,401 ppm (1H, s, J= 4,57 MHz, o-Ph H (Ph<sup>7</sup>)), δ 7,417 ppm (1H, d, J= 4,57 MHz, m-Ph H (Ph<sup>8</sup>)), δ 7,333 ppm (1H, m, J= 3,91 MHz, p-Ph H (Ph<sup>9</sup>)).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 70,535 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 69,301 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 70,901 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 60,644 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 131,885 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>5</sup>)), δ 110,831 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>6</sup>)), δ 123,434 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>7</sup>)), δ 143,323 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>8</sup>)), δ 123,945 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>9</sup>)), δ 123,023 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (Krbz<sup>10</sup>)), δ 139,521 ppm (i-Ph C (Ph<sup>11</sup>)), δ 128,395 ppm (o-Ph C (Ph<sup>12</sup>)), δ 128,974 ppm (m-Ph C (Ph<sup>13</sup>)), δ 127,237 ppm (p-Ph C (Ph<sup>14</sup>)).

**LC-MS (m/z):** 796,4 (M<sup>+</sup>)

### 3.2.9 Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-4)'in Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonuna 0,04 mmol (0,032 g) bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter, 0,16 mmol (0,028 g) naftalin-1-boronik asit ve 0,0012 mmol (0,001 g) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> koyuldu. Hızlı bir şekilde balona, 6 mL daha önceden hazırlanan 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sulu çözeltisi, 12 mL toluen ve 3 damla Aliquat 336 eklenip, N<sub>2</sub> altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 80°C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı [28,121,122]. Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda soğutulup diklorometan (30 mL) ile üç defa ekstrakte edilip, su (100 mL) ile yıkanıp, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve evapore edilip etanol ile kristallendirildi. Ürün, açık kahverengi yağimsı katı olarak elde edildi (0,024 g, Verim: % 61,3).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3062(z) ve 3026(z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmeleri, 2923(o) ve 2854(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1656(o), 1579(o) ve 1494(o) naftalin üzerinde aromatik C=C gerilmeleri, 1600(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1467(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1454(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1291(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1120(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1075(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1057(o) C-N gerilmesi, 1030(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 801(o) ve 780(o)  $\alpha$ -süstitüe naftalin üzerinde



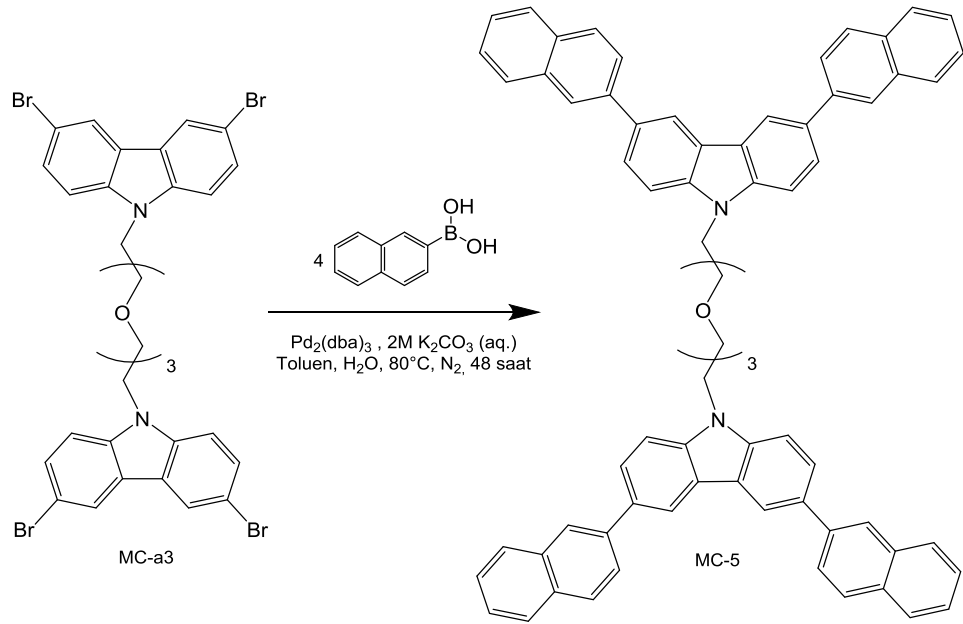
aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H düzlem dışı eğilmesi, 757(o) ve 698 (ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 3,388 ppm (4H, s, J=3,87 MHz, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-), δ 3,498 ppm (2H, t, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 3,635 ppm (2H, t, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 7,262 ppm (1H, m, J=1,83 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>4</sup>)), δ 7,590 ppm (1H, d, J=0,77 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>4</sup>)), δ 7,608 ppm (1H, dd, J=0,77 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>5</sup>)), δ 7,539 ppm (1H, dd, J=0,77 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>5</sup>)), δ 7,281 ppm (1H, s, J=1,83 MHz, -C-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>6</sup>)), δ 8,060 ppm (1H, m, J= 0,58 MHz, -C-(CH)<sub>3</sub>-CH-C-C(CH)-Krbz (α-Naftil<sup>7</sup>)), δ 7,222-7,135 ppm (2H, m, MHz, -C-CH-(CH)<sub>2</sub>-CH-C-C(CH)-Krbz (α-Naftil<sup>8</sup>)), δ 7,467 ppm (1H, m, J=0,98 MHz, -C-CH-(CH)<sub>3</sub>-C-C(CH)-Krbz (α-Naftil<sup>9</sup>)), δ 7,498 ppm (1H, m, J=0,98 MHz, Krbz-C-(CH)<sub>2</sub>-CH-C- (α-Naftil<sup>10</sup>)), δ 7,377 ppm (1H, d, J=0,90 MHz, Krbz-C-CH-CH-CH-C- (α-Naftil<sup>11</sup>)), δ 7,940 ppm (1H, dd, J=0,66 MHz, Krbz-C-CH-(CH)<sub>2</sub>-C- (α-Naftil<sup>12</sup>)).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ 74,010-72,125 ppm (1,2,3 no'lu karbonlar), δ 61,406 ppm (-N-CH-CH-O-), δ 133,150 ppm (-N-C-(CH)<sub>2</sub>-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>5</sup>)), δ 125,332 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>6</sup>)), δ 125,759 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>7</sup>)), δ 141,253 ppm (-C-α-Naftil (Krbz<sup>8</sup>)), δ 126,505 ppm (-C-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>9</sup>)), δ 125,926 ppm (-C-CH-C(CH)-α-Naftil (Krbz<sup>10</sup>)), δ 138,408 ppm (i-α-Naftil (α-Naftil<sup>11</sup>)), δ 132,807 ppm (α-Naftil<sup>12</sup>), δ 128,106 ppm (α-Naftil<sup>13</sup>), δ 127,854 ppm (α-Naftil<sup>14</sup>), δ 133,485 ppm (α-Naftil<sup>15</sup>), δ 128,185 ppm (α-Naftil<sup>16</sup>), δ 127,786 ppm (α-Naftil<sup>17,18</sup>).

**LC-MS (m/z):** 997 (M<sup>+</sup>)

### 3.2.10 Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-5)'in Sentezi



100 mL'lik reaksiyon balonuna 0,06 mmol (0,048 g) bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter, 0,24 mmol (0,041 g) 2-naftilboronik asit ve 0,0018 mmol (0,0016 g) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> koyuldu. Hızlı bir şekilde balona, 9 mL daha önceden hazırlanmış 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sulu çözeltisi, 18 mL toluen ve 4 damla Aliquat 336 eklenip, N<sub>2</sub> altında degaz edildi. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında, N<sub>2</sub> atmosferinde ve 80°C sıcaklıkta 48 saat karıştırıldı [28,121,122]. Reaksiyon sonlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulup diklorometan (30 mL) ile üç defa ekstrakte edilip, sonra su (100 mL) ile yıkandı ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Çözücü evapore edilip etanol ile kristallendirildi. Ürün, açık kahverengi yağimsı katı olarak elde edildi (0,048g, Verim: % 81,6).

**FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>):** 3054(z) ve 3022(z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmeleri, 2923(o) ve 2854(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1624(o), 1569(o) ve 1494(o) naftalin üzerinde aromatik C=C gerilmeleri, 1594(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1467(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1454(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1290(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1131(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1076(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1031(o) C-O-C simetrik

gerilmesi, 811(o) ve 737(o)  $\beta$ -süstitüe naftalin üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H düzlem dışı eğilmesi, 748(o) ve 699 (ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmeleri.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  3,287 ppm (4H, s, J=2,00 MHz, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  3,725 ppm (2H, t, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  4,379 ppm (2H, t, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  7,218 ppm (1H, s, J-1,64 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>4</sup>)),  $\delta$  7,927 ppm (1H, s, J=1,06 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>4</sup>')),  $\delta$  7,900 ppm (1H, dd, J=1,06 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>5</sup>)),  $\delta$  8,122-8,059 ppm (1H, dd, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>5</sup>')),  $\delta$  7,258 ppm (1H, s, J=1,64 MHz, -C-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>6,7</sup>)),  $\delta$  7,514 ppm (2H, m, J=0,91 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>8</sup>),  $\delta$  7,279 ppm (2H, s, J=1,39 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>9</sup>),  $\delta$  7,952 ppm (1H, dd, J=1,06 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>10</sup>),  $\delta$  7,361 ppm (1H, dd, J=1,39 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>11</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  70,548 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  70,546 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  70,650 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  61,434 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  133,757 ppm (-N-C-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>5</sup>)),  $\delta$  125,718 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>6</sup>)),  $\delta$  126,099 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>7</sup>)),  $\delta$  143,210 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>8</sup>)),  $\delta$  126,381 ppm (-C-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>9</sup>)),  $\delta$  126,030 ppm (-C-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil (Krbz<sup>10</sup>)),  $\delta$  138,398 ppm (i- $\beta$ -Naftil ( $\beta$ -Naftil<sup>11</sup>)),  $\delta$  127,684 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>12,15</sup>),  $\delta$  133,510 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>13</sup>),  $\delta$  128,537 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>14,18</sup>),  $\delta$  132,675 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>16</sup>),  $\delta$  128,233 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>17</sup>).

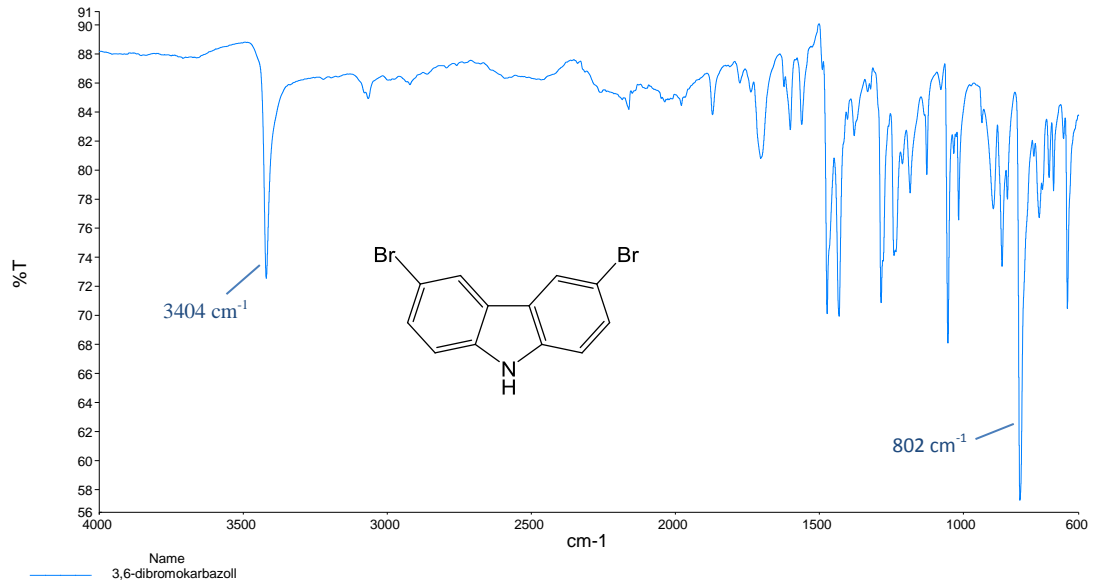
**LC-MS (m/z):** 996,9 (M<sup>+</sup>)

## 4. BULGULAR

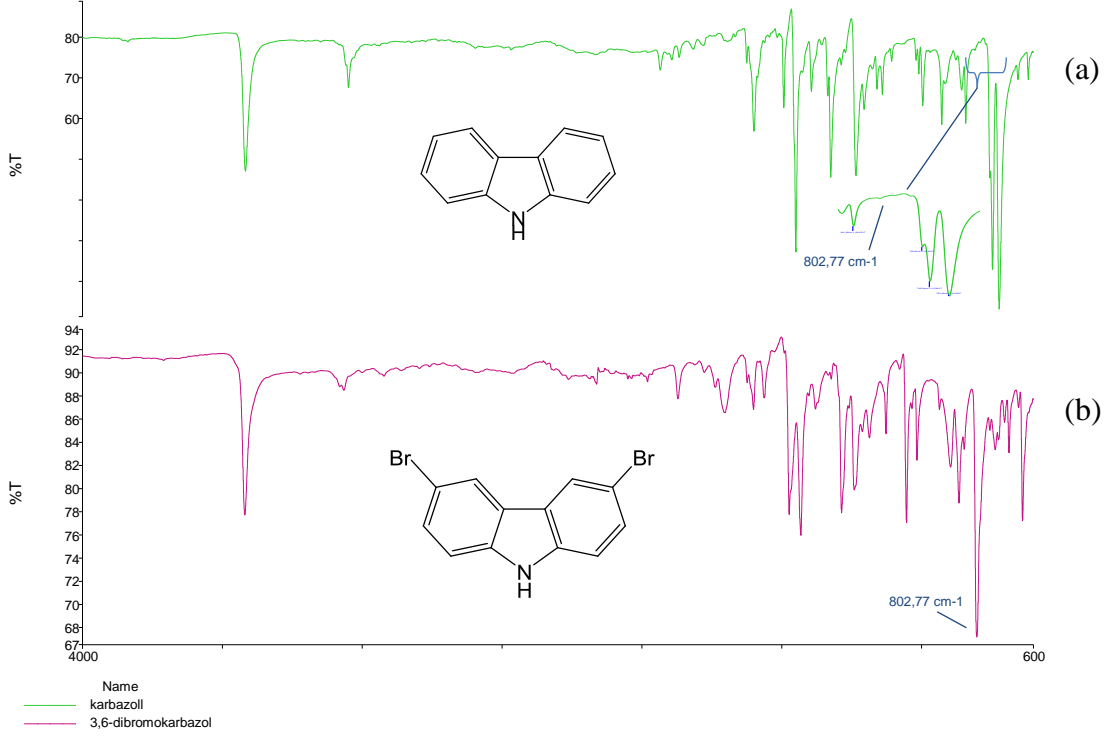
### 4.1 Kullanılan ve Sentezlenen Bileşiklerin Yapısal Analiz Sonuçları

Sentezlenen 3,6-disüstitüe biskarbazol türevlerinin yapılarını aydınlatmak ve için alınmış olan FT-IR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR ve LS-MS sonuçları bu bölümde verilmektedir.

#### 4.1.1 3,6-dibromokarbazol

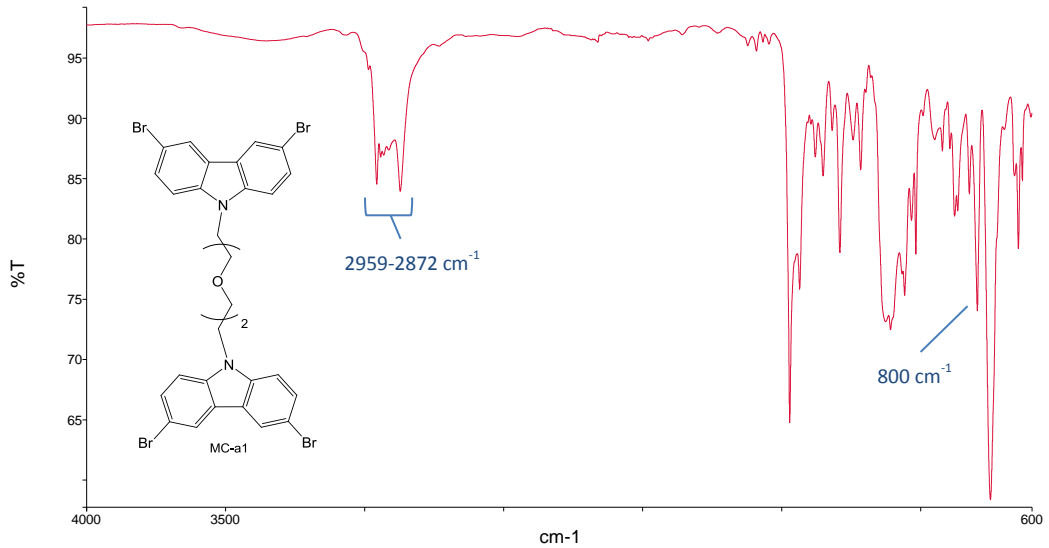


Şekil 4.1: 3,6-dibromokarbazol'ün FT-IR spektrumu.



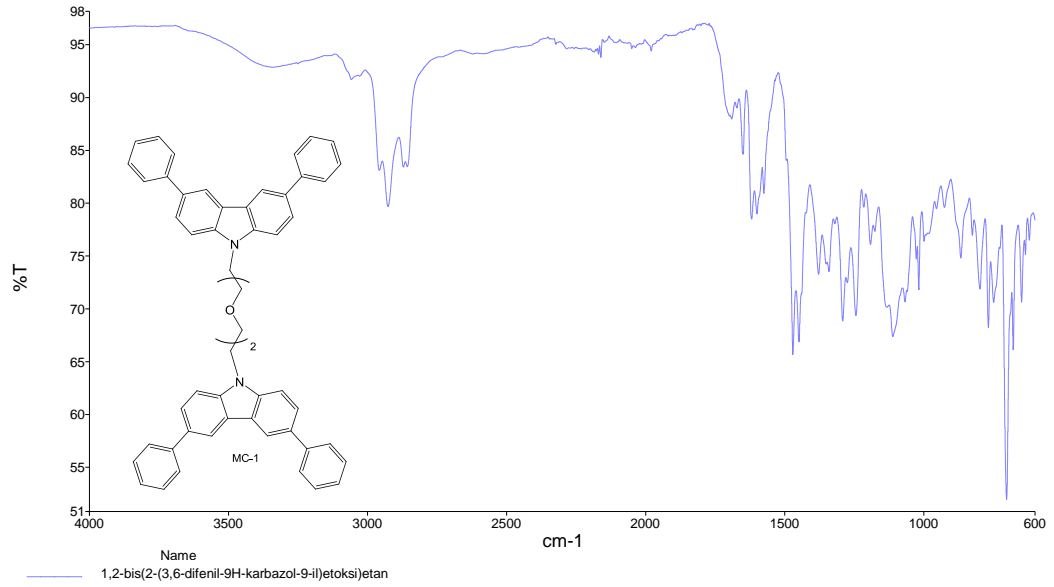
**Şekil 4.2:** Karbazol ve 3,6-dibromokarbazol'ün FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol.

#### 4.1.2 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (*MC-a1*)

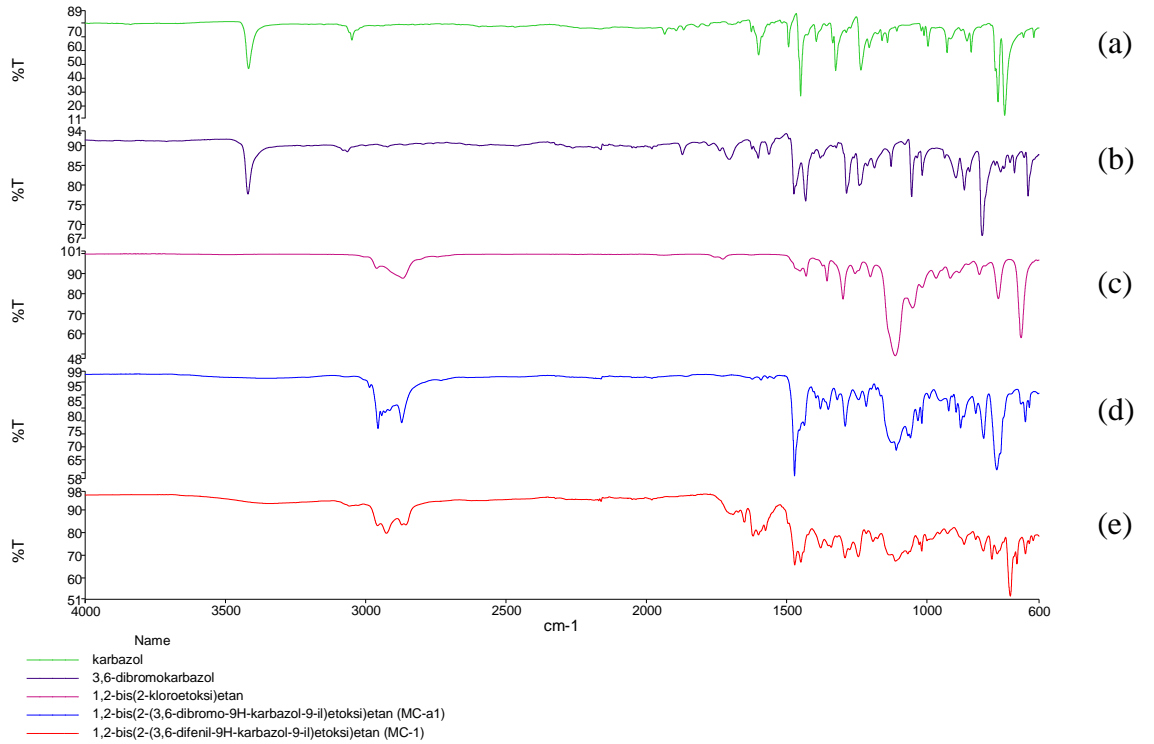


**Şekil 4.3:** 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın FT-IR spektrumu.

#### 4.1.3 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-1)



Şekil 4.4: 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın FT-IR spektrumu.



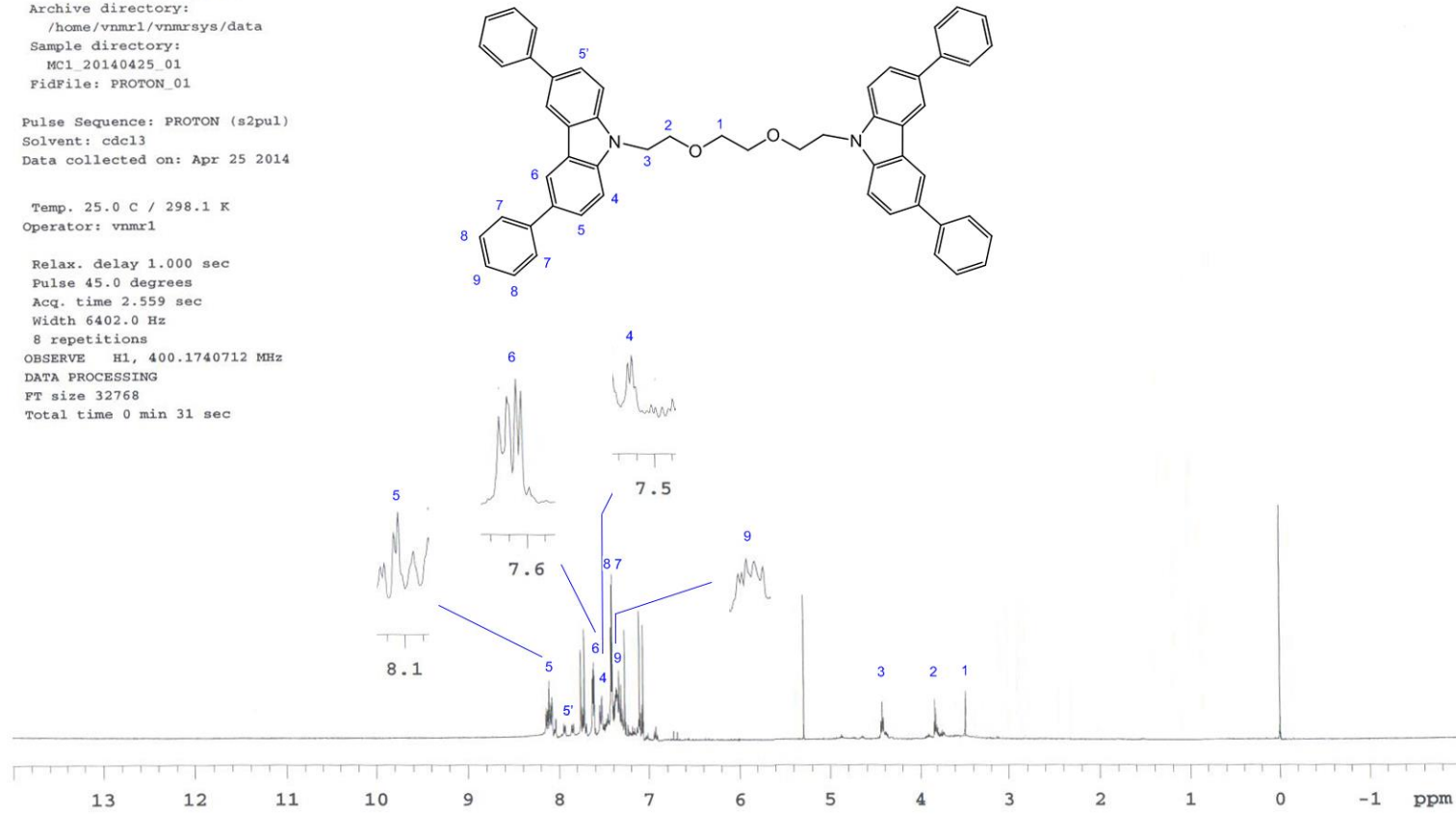
Şekil 4.5: 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan d) 1,2-bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-a1) e) 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-1).

MCI

Sample Name:  
MCI  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MCI\_20140425\_01  
FidFile: PROTON\_01  
  
Pulse Sequence: PROTON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 25 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.559 sec  
Width 6402.0 Hz  
8 repetitions  
OBSERVE H1, 400.1740712 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 0 min 31 sec



Şekil 4.6: 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

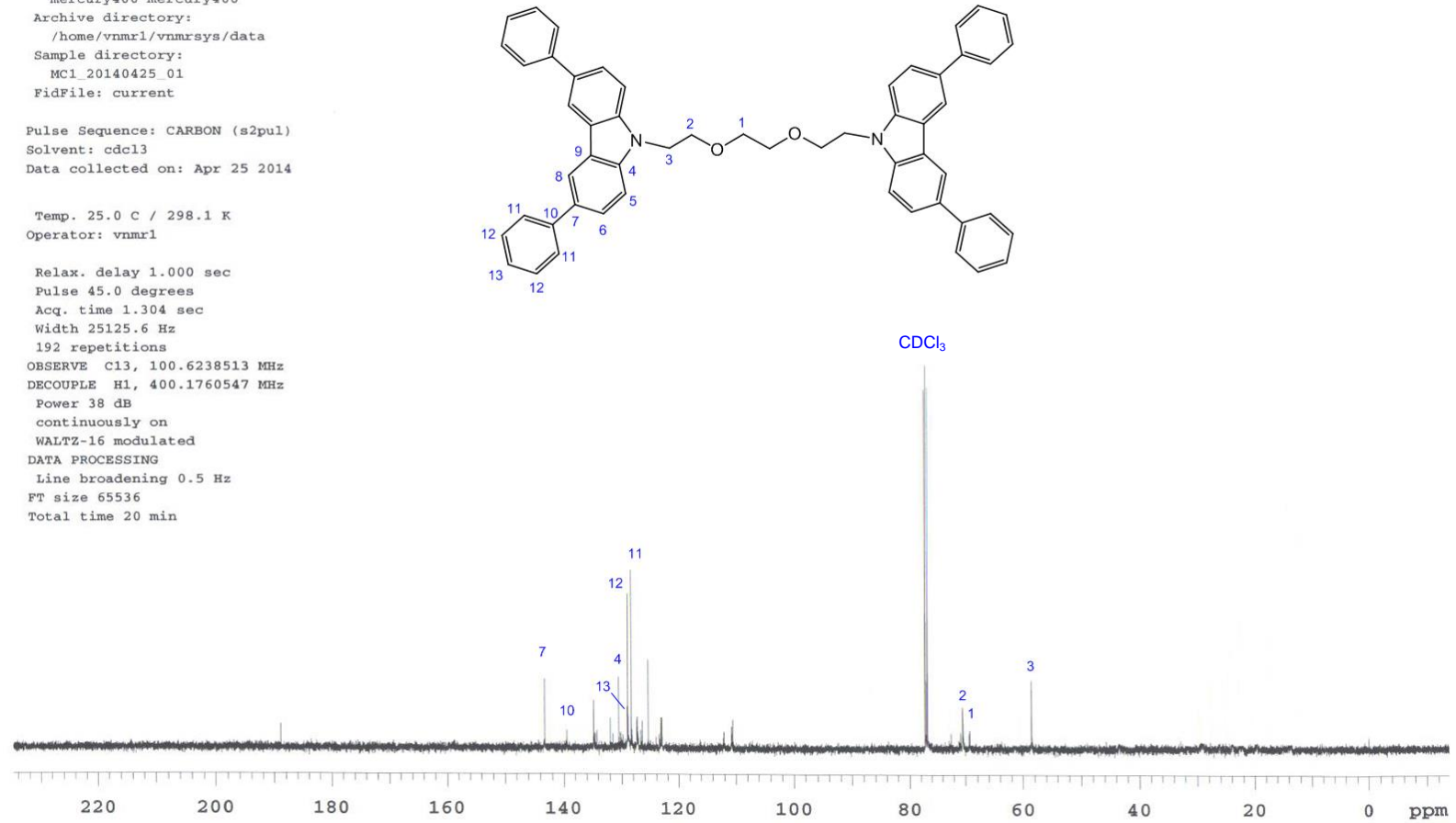
MC1

Sample Name:  
MC1  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC1\_20140425\_01  
FidFile: current

Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 25 2014

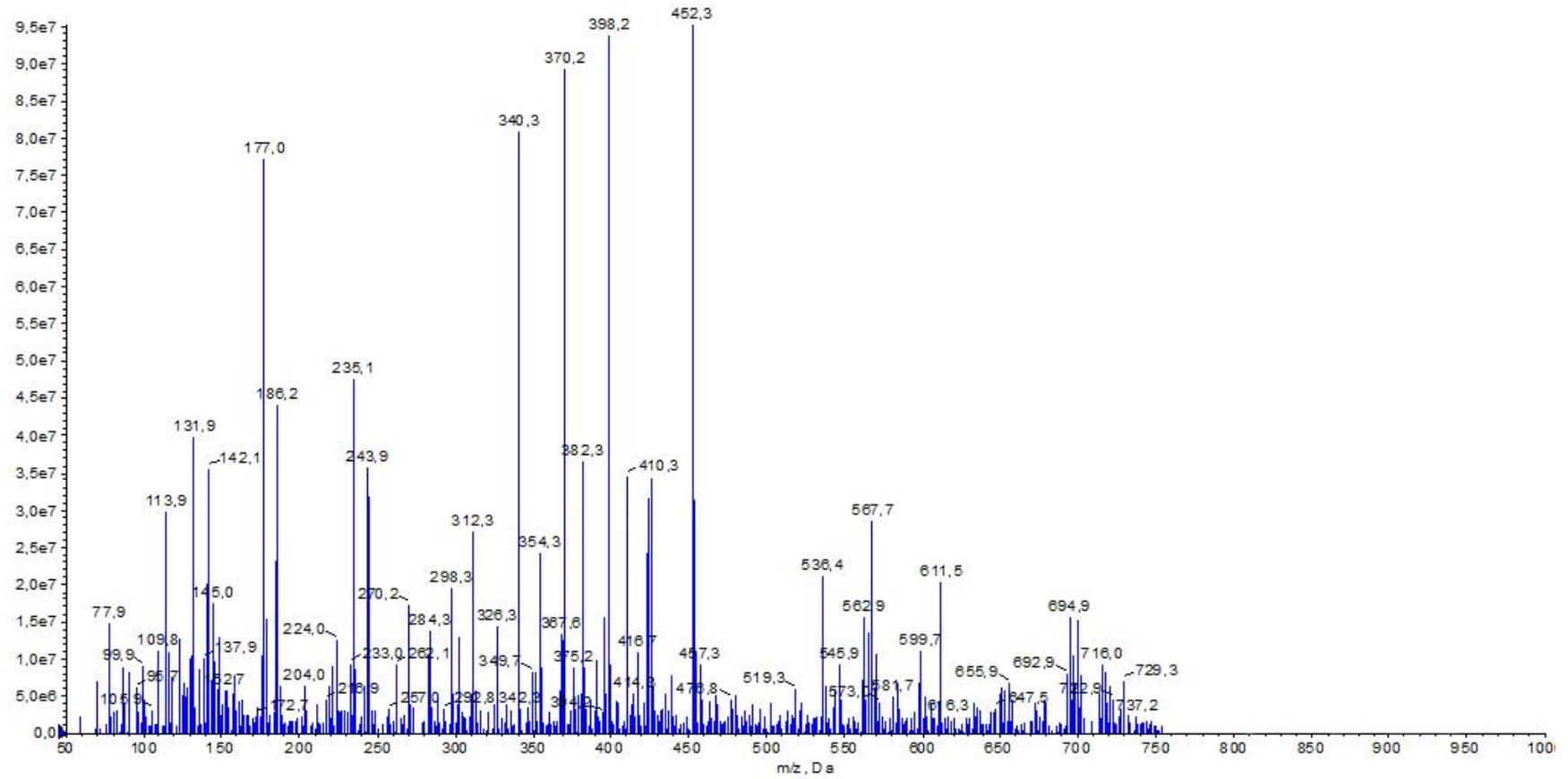
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
192 repetitions  
OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 20 min



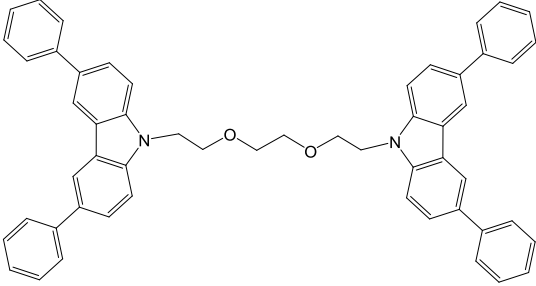
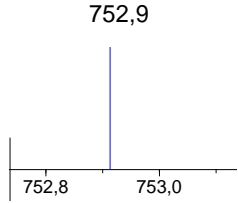
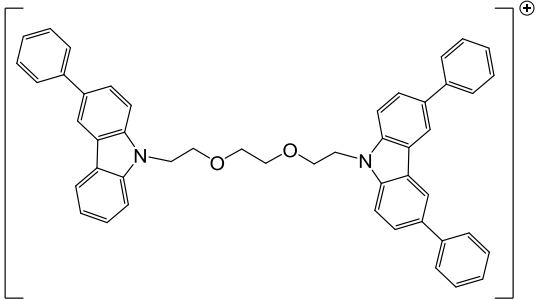
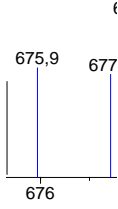
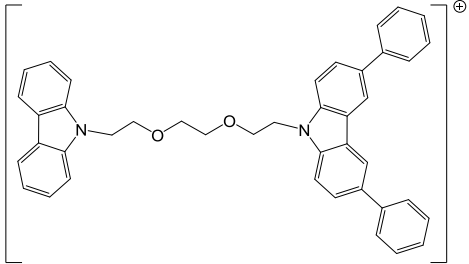
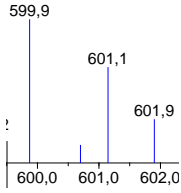

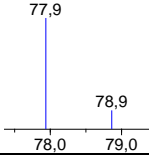
Şekil 4.7: 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



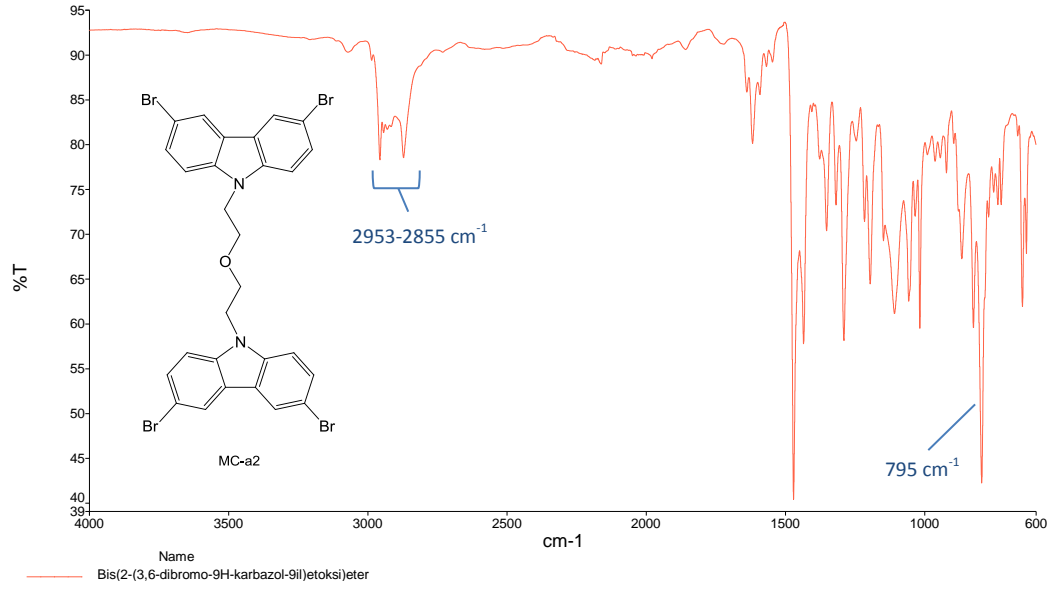


Şekil 4.8: 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.1:** 1,2-bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan'ın LC-MS spektrumunda görülen parçalanmış moleküller ve pikleri.

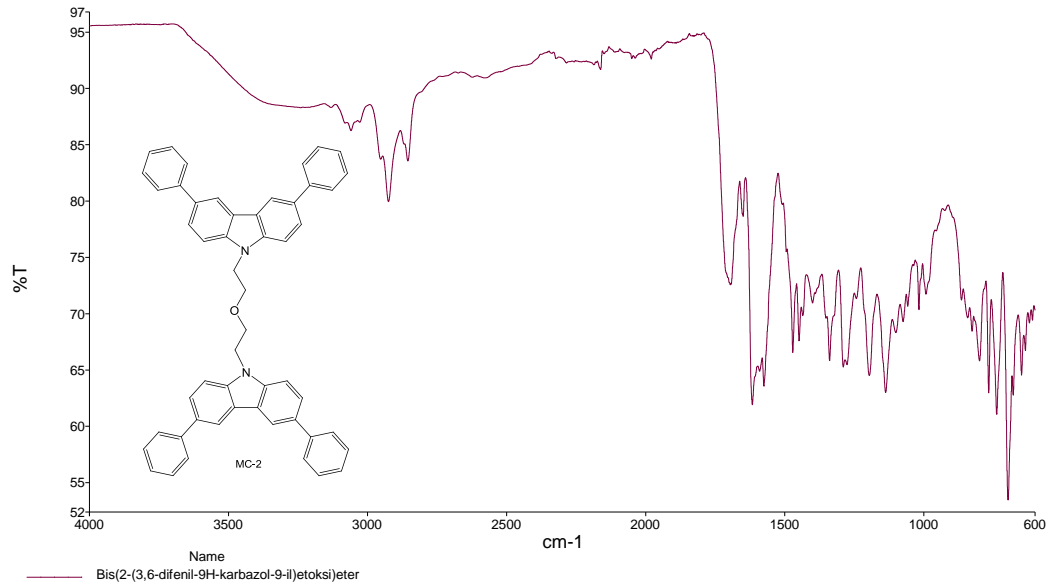
Molekülün Yapısı	Molekülün Ağırlığı (g/mol)	Gözlenen Pik
	752,94	
	675,85	
	599,75	
	77,11	

#### 4.1.4 Bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter (MC-a2)

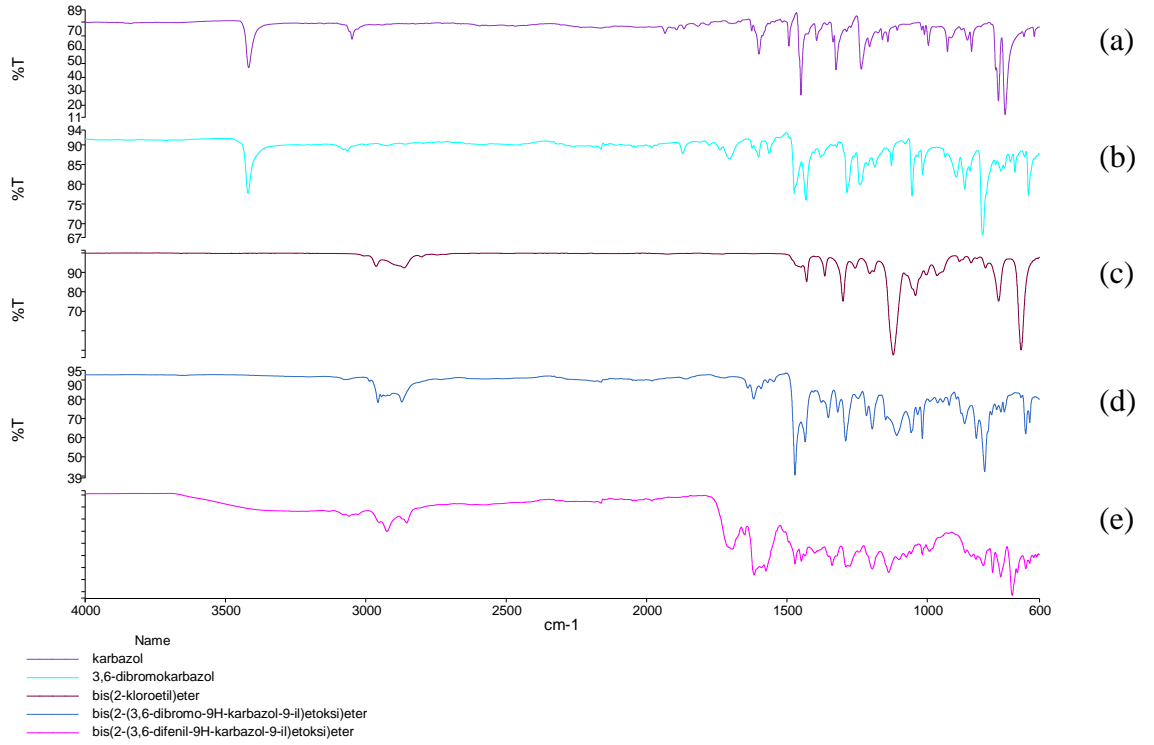


Şekil 4.9: Bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in FT-IR spektrumu.

#### 4.1.5 Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter (MC-2)



Şekil 4.10: Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.11:** Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis(2-kloroetil)eter d) bis(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter e) bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter.

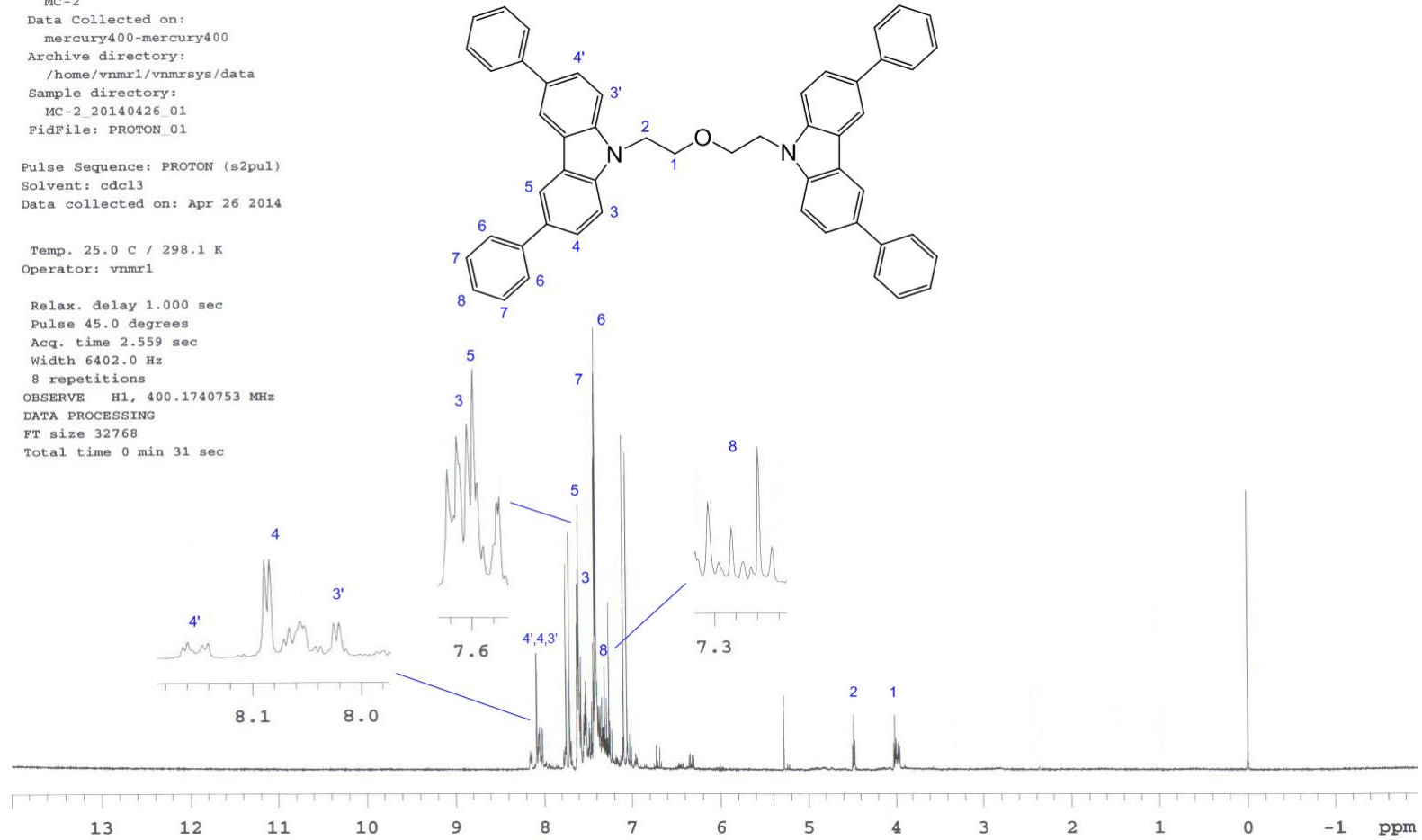
MC-2

Sample Name:  
MC-2  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC-2\_20140426\_01  
FidFile: PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 26 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.559 sec  
Width 6402.0 Hz  
8 repetitions  
OBSERVE H1, 400.1740753 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 0 min 31 sec



Şekil 4.12: Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

MC-2

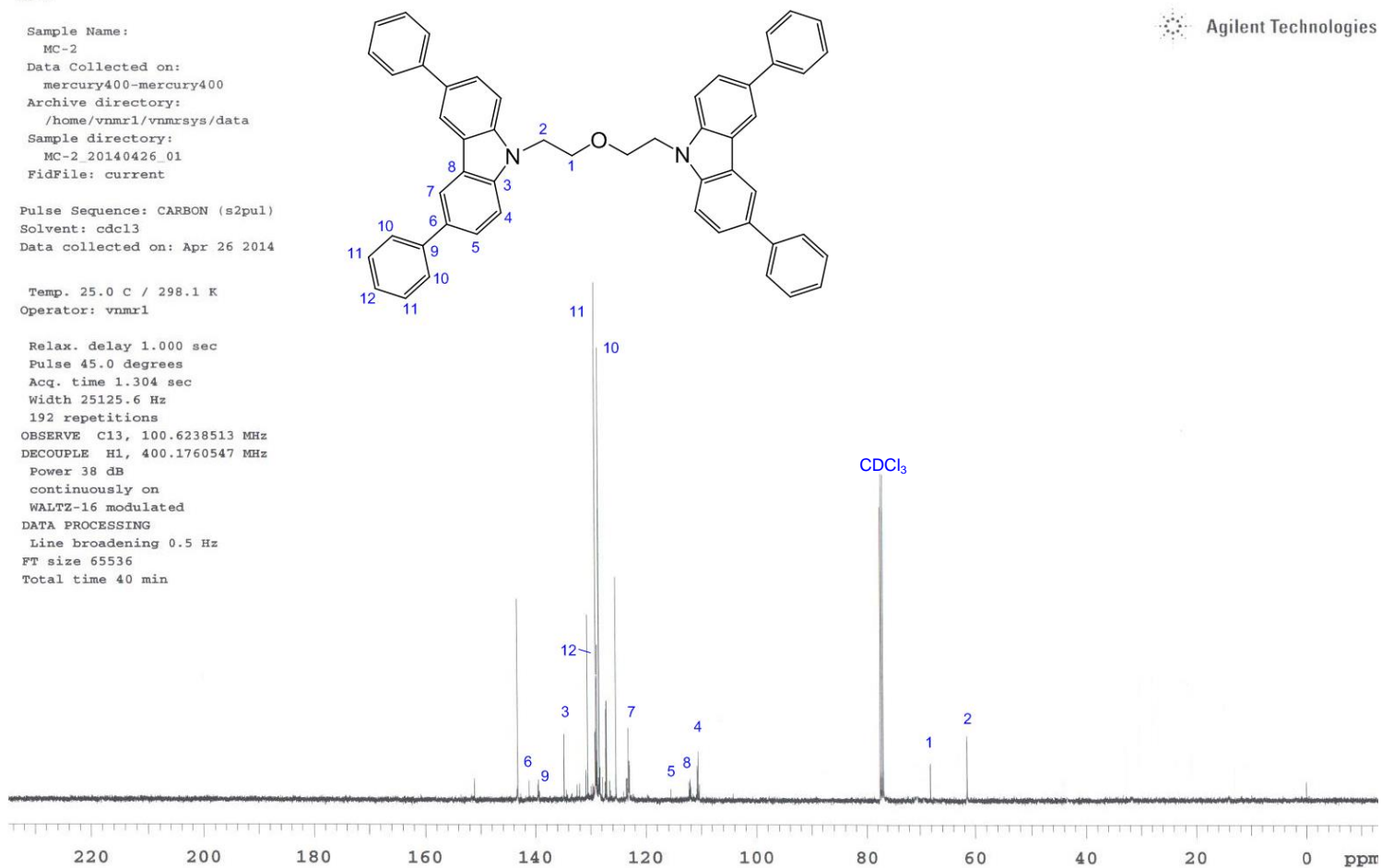
Sample Name:  
MC-2  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC-2\_20140426\_01  
FidFile: current

Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 26 2014

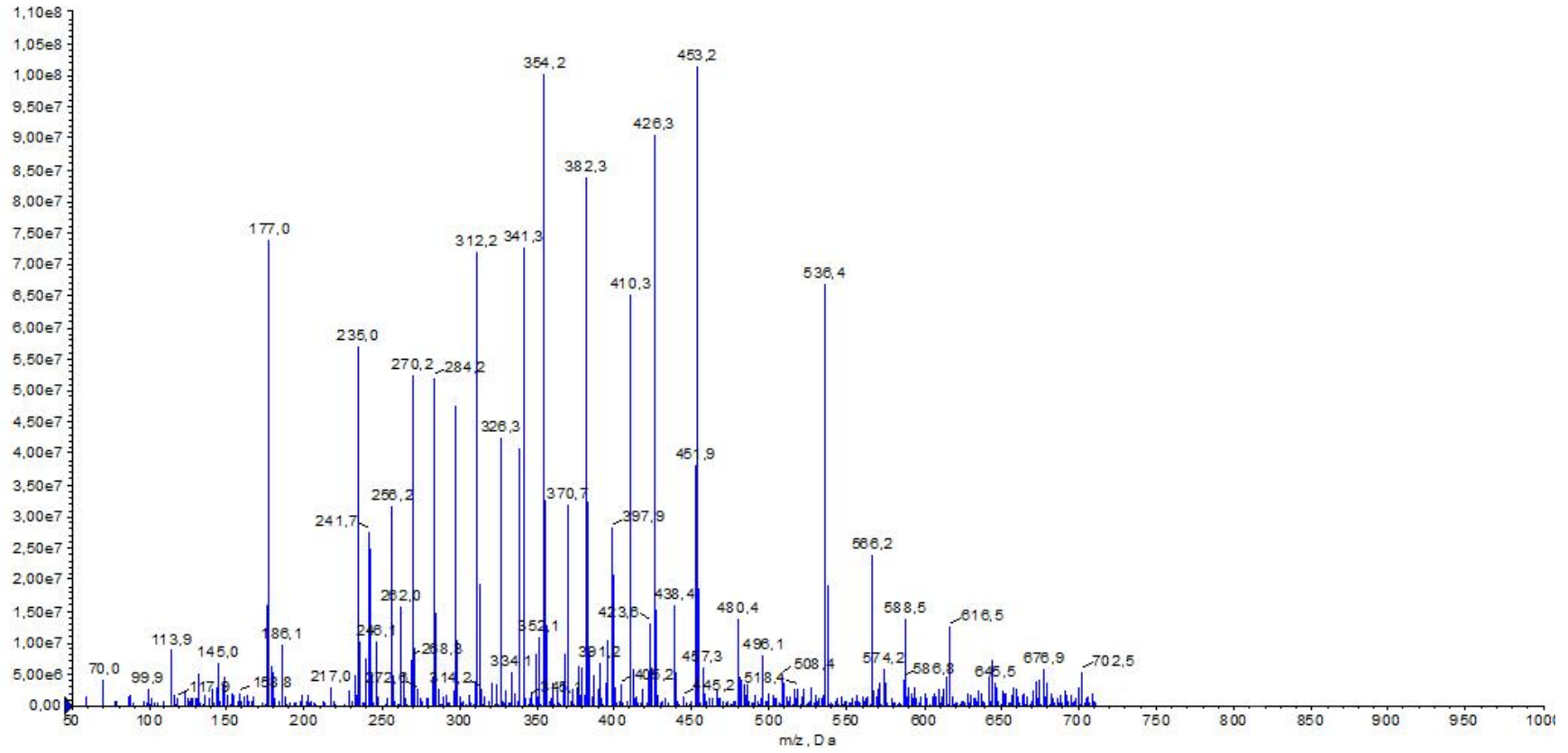
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
192 repetitions  
OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 40 min

Agilent Technologies

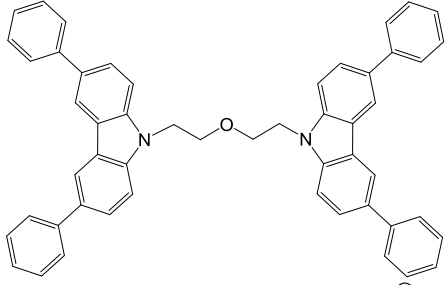
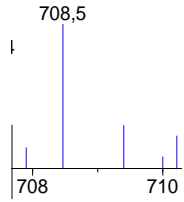
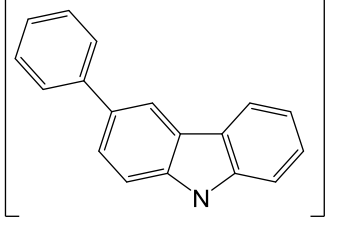
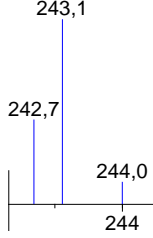
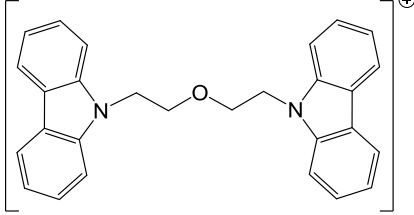
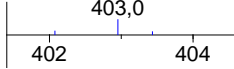
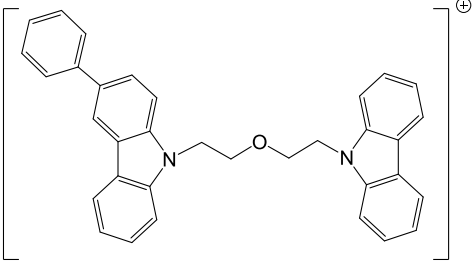
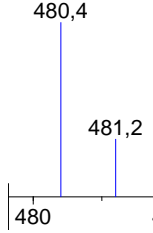
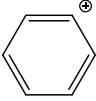
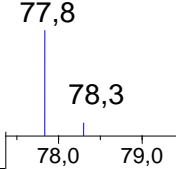


Şekil 4.13: Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>13</sup>C NMR spektrumu.



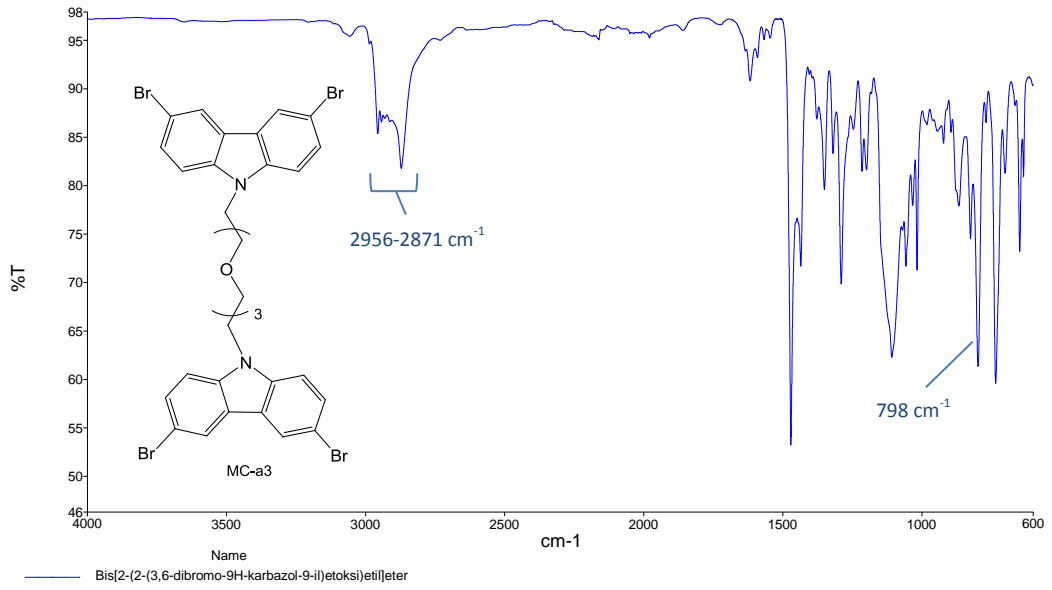
Şekil 4.14: Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.2:** Bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)eter'in parçalanan molekülleri ve gözlemlenen pikleri.

Molekülün Yapısı	Molekülün Ağırlığı (g/mol)	Gözlenen Pik
	708,89	
	242,30	
	403,50	
	479,60	
	77,11	

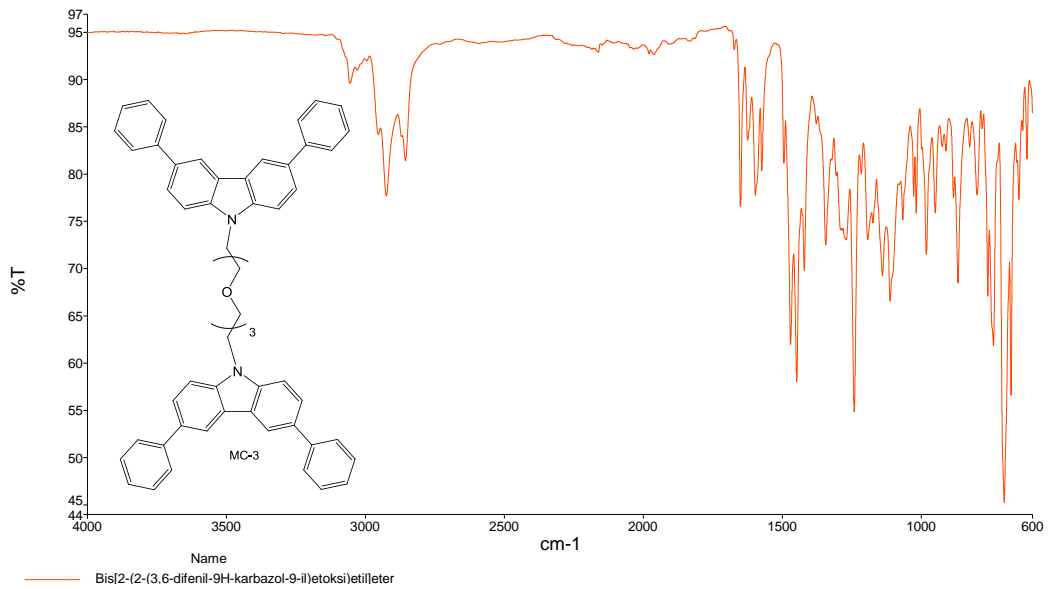


#### 4.1.6 Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3)

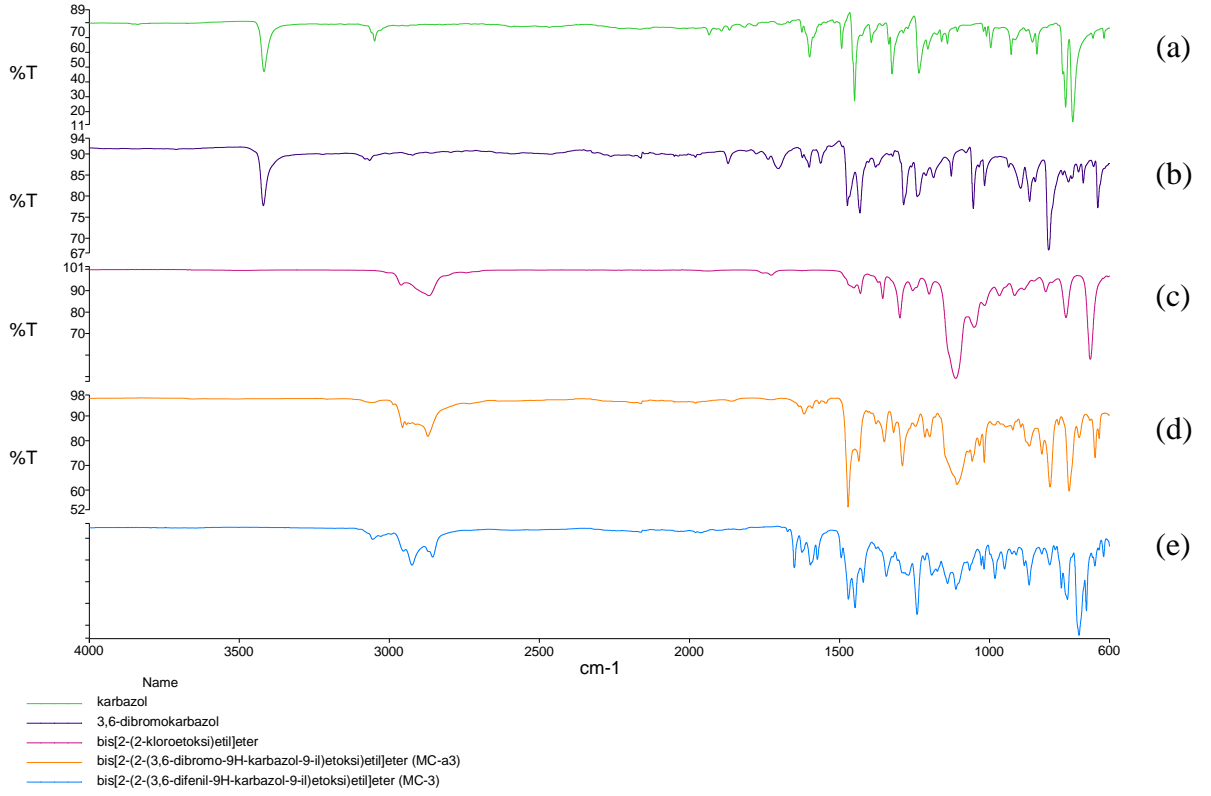


Şekil 4.15: Bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu.

#### 4.1.7 Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-3)



Şekil 4.16: Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu.



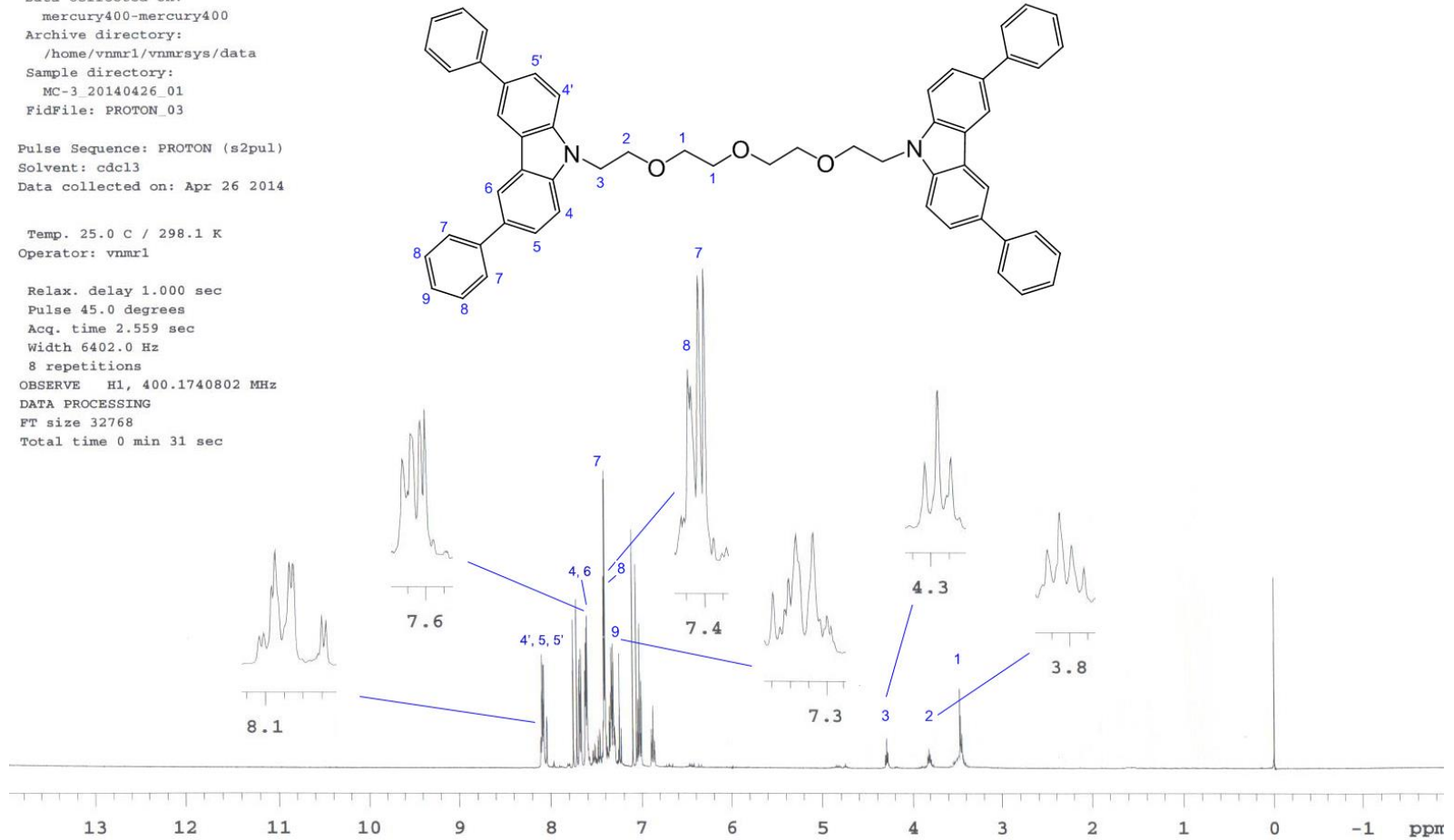
**Şekil 4.17:** Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter d) bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3) e) bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-3).

MC-3

Sample Name:  
MC-3  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC-3\_20140426\_01  
FidFile: PROTON\_03  
Pulse Sequence: PROTON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 26 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.559 sec  
Width 6402.0 Hz  
8 repetitions  
OBSERVE H1, 400.1740802 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 0 min 31 sec



Şekil 4.18: Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

MC-3

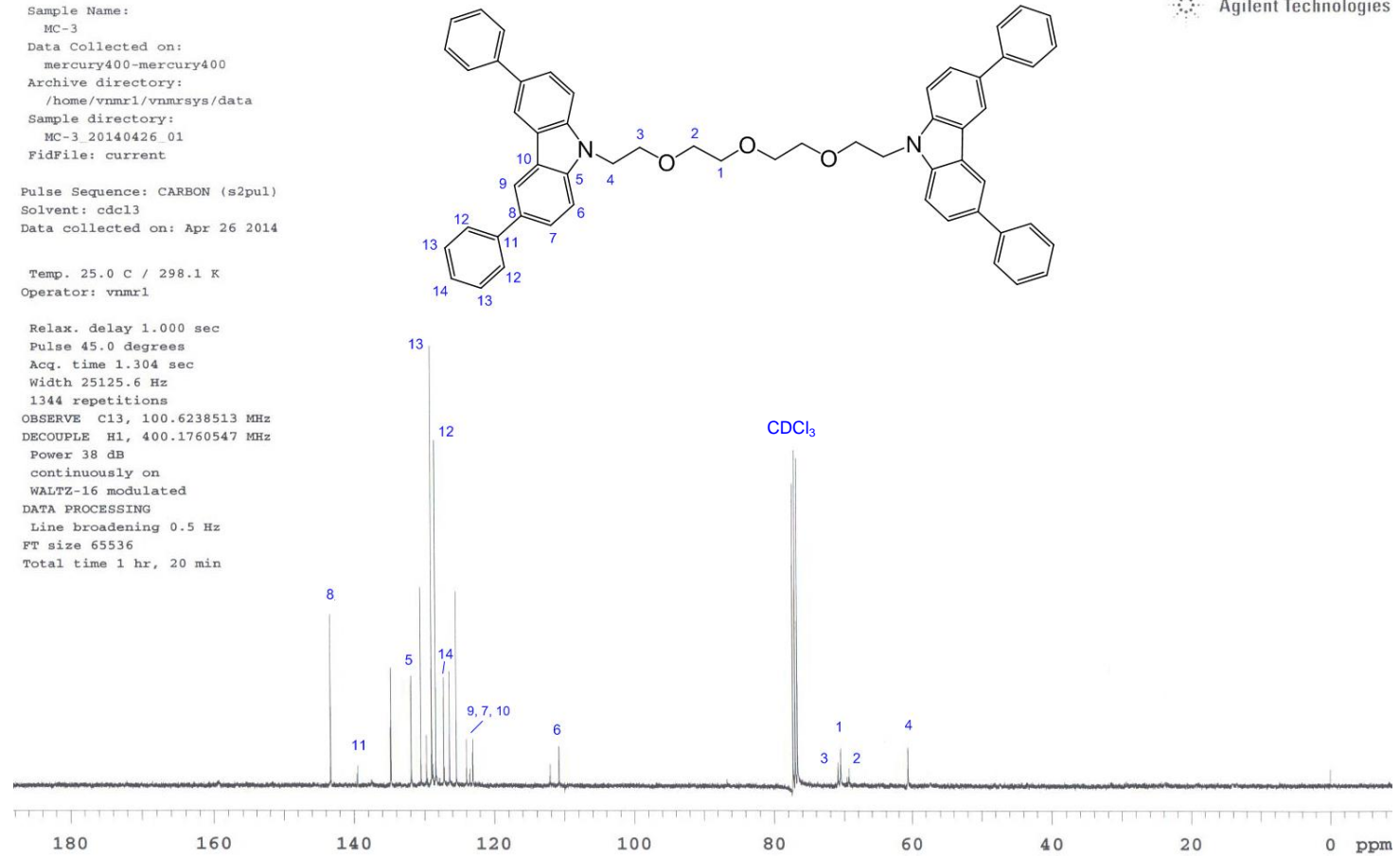
Sample Name:  
MC-3  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC-3\_20140426\_01  
FidFile: current

Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 26 2014

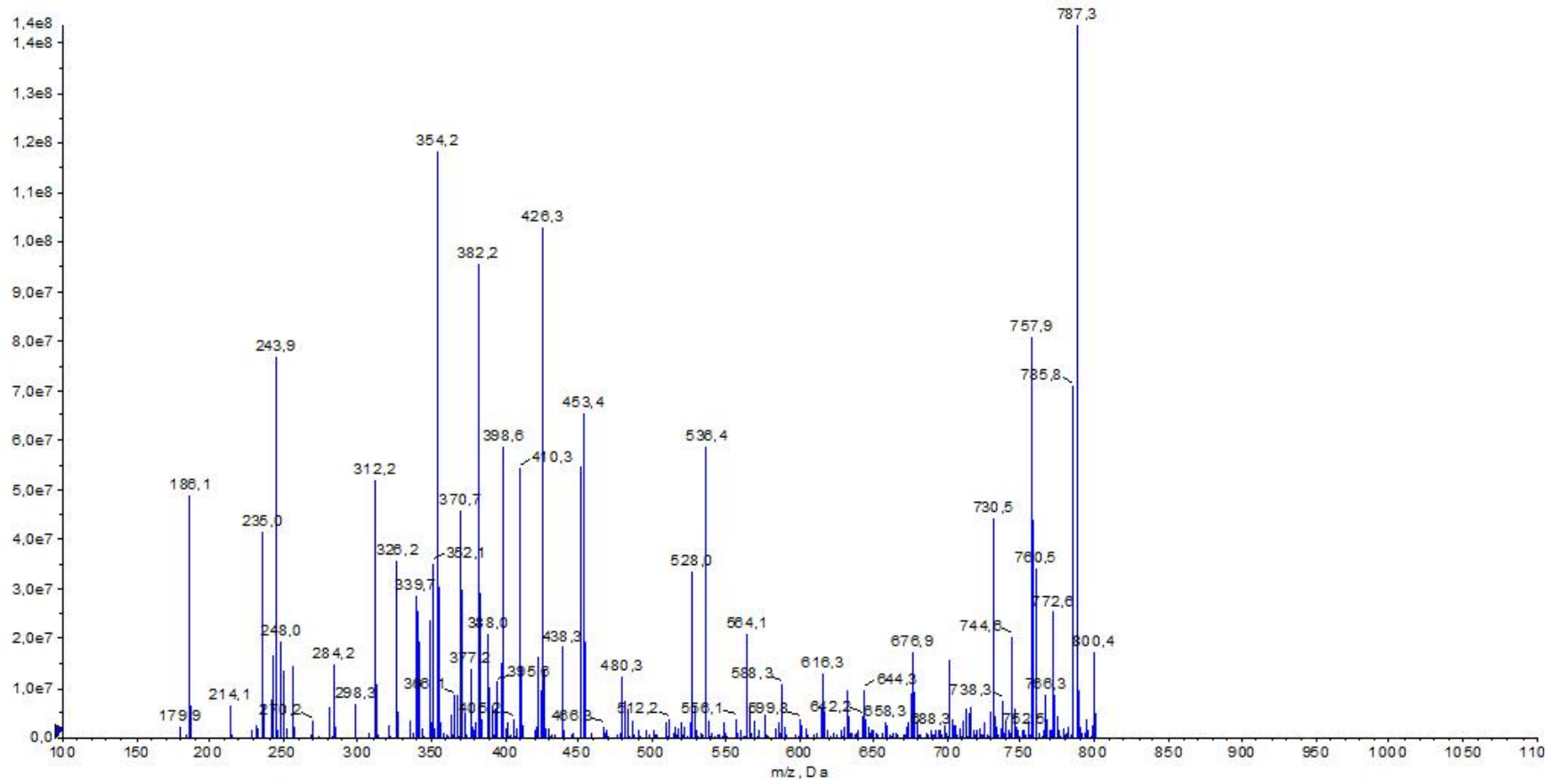
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
1344 repetitions  
OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 1 hr, 20 min

Agilent Technologies



Şekil 4.19: Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

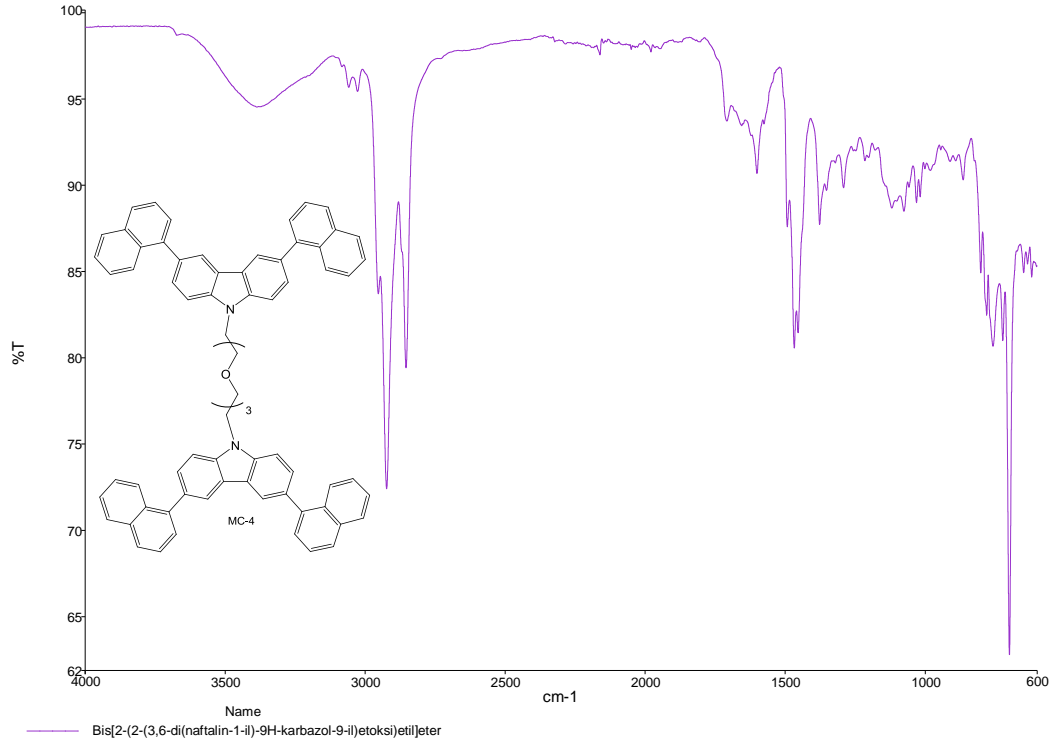


Şekil 4.20: Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu.

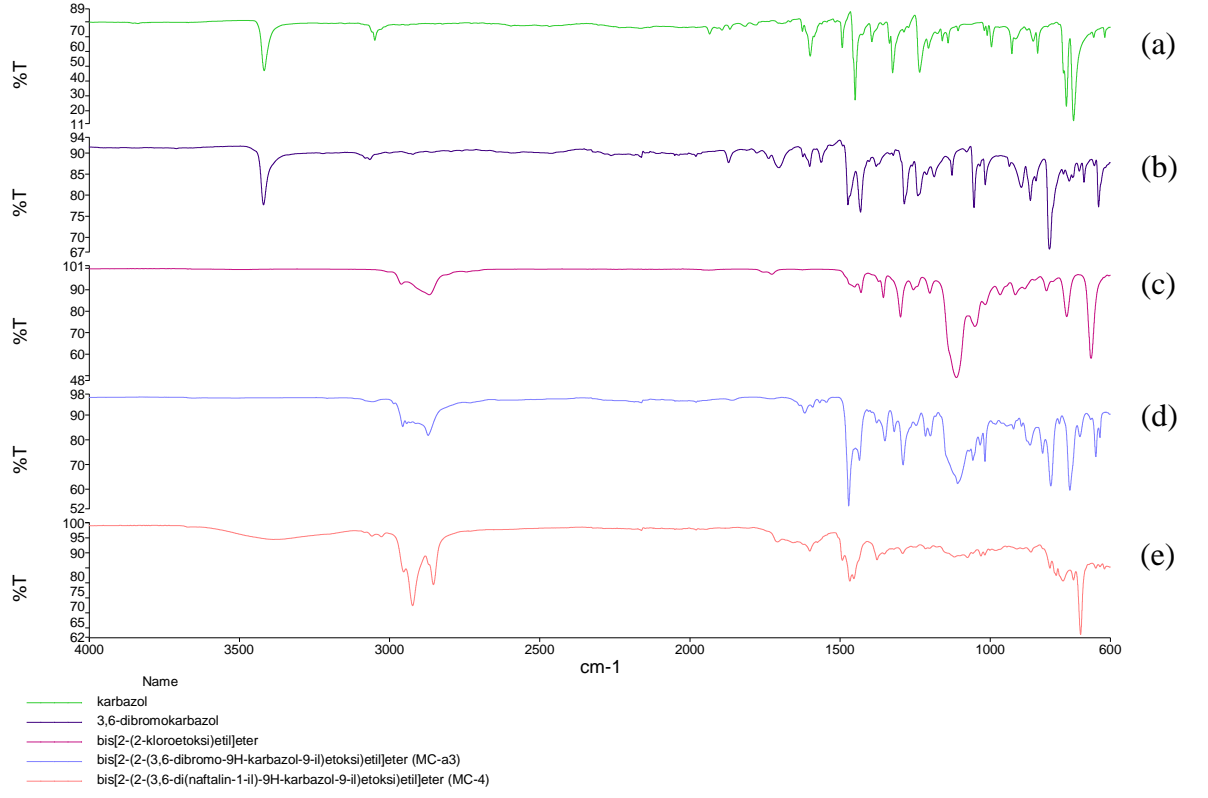
**Tablo 4.3:** Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter'in parçalanan molekülleri ve gözlenen pikleri.

Molekülün Yapısı	Molekülün Ağırlığı (g/mol)	Gözlenen Pik
	796,99	
	643,80	
	326,41	
	242,30	

#### 4.1.8 Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter



Şekil 4.21: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.22:** Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter d) bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3) e) bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-4).



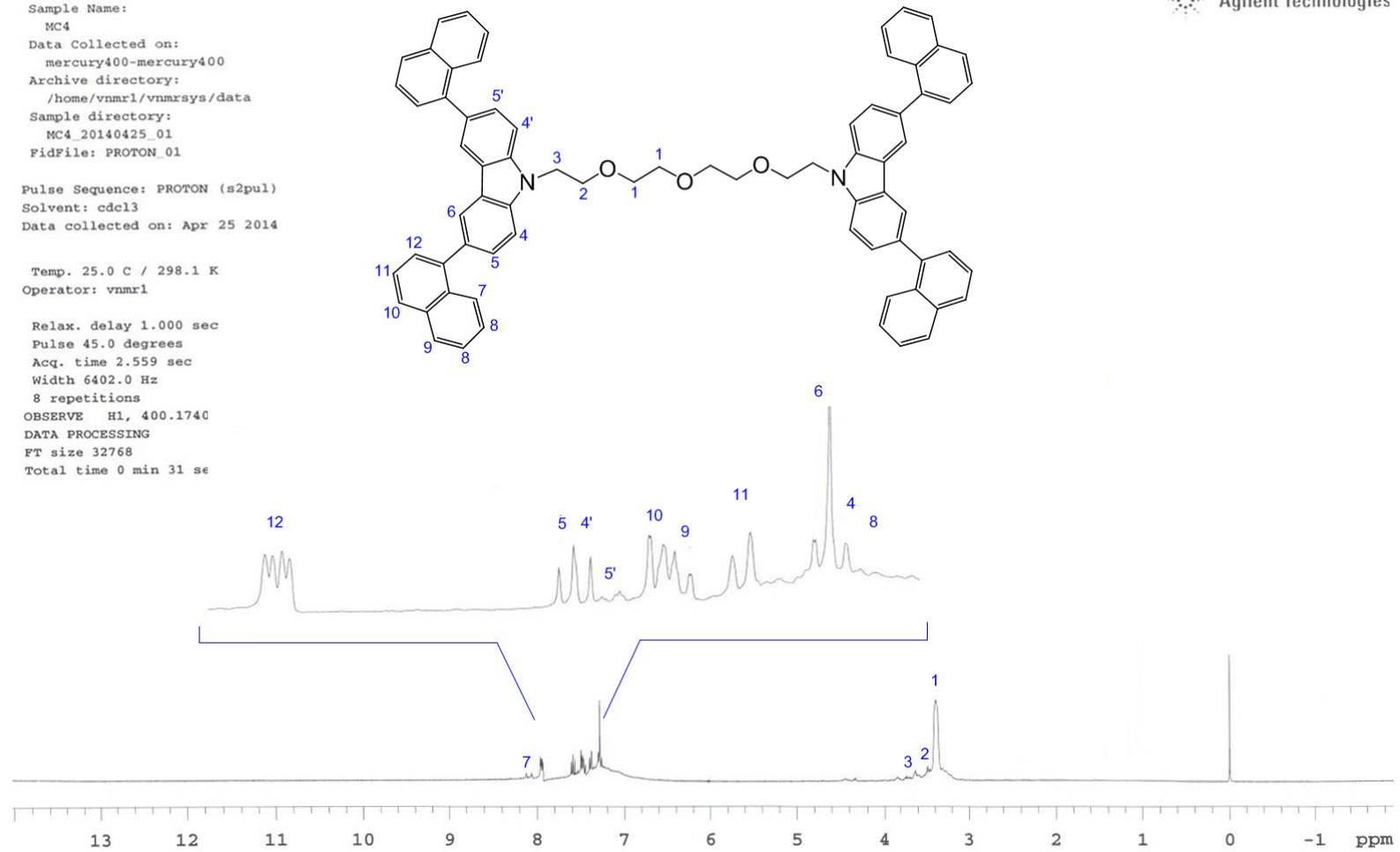
MC4

Sample Name:  
MC4  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC4\_20140425\_01  
FidFile: PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 25 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.559 sec  
Width 6402.0 Hz  
8 repetitions  
OBSERVE H1, 400.1740  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 0 min 31 se



Şekil 4.23: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

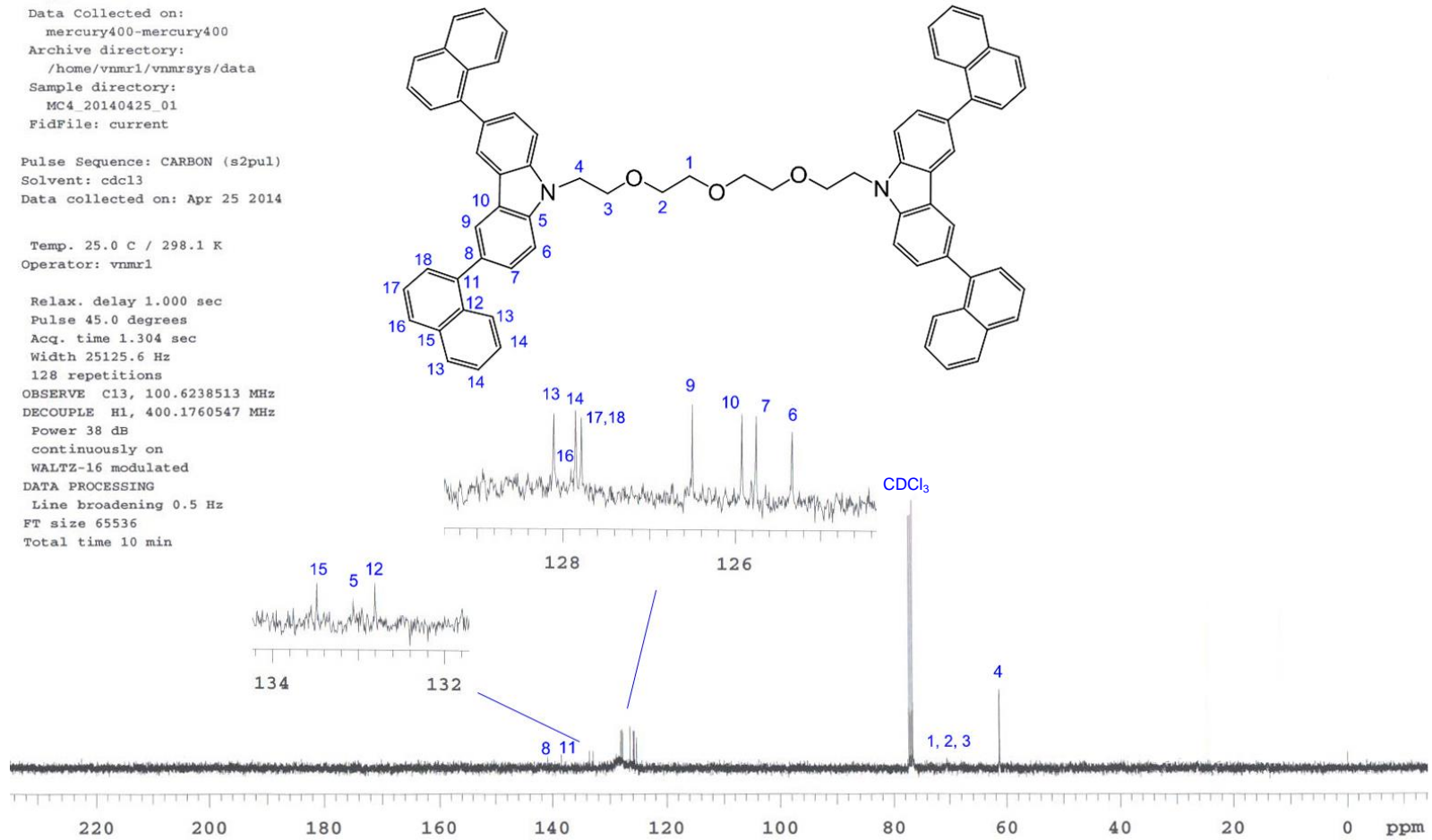
MC4

Sample Name:  
MC4  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC4\_20140425\_01  
FidFile: current

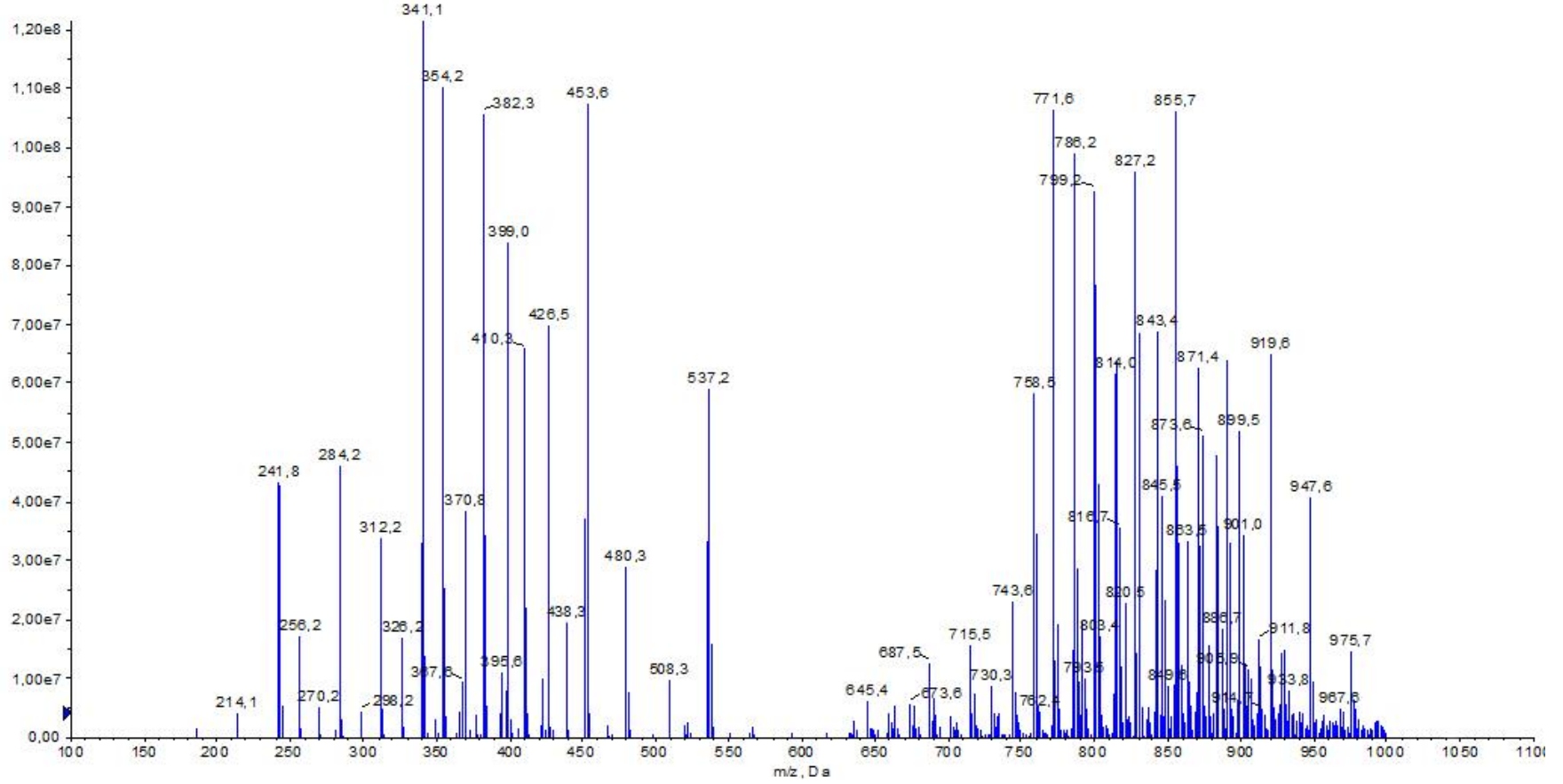
Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdc13  
Data collected on: Apr 25 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
128 repetitions  
OBSERVE C13, 100.6238513 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 10 min

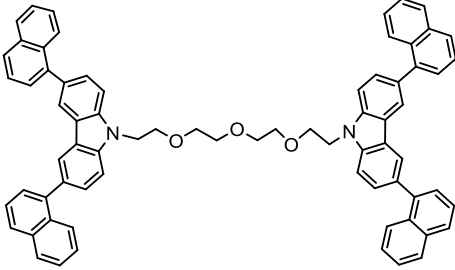
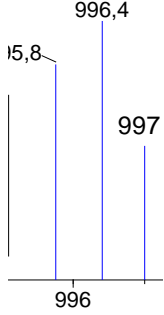
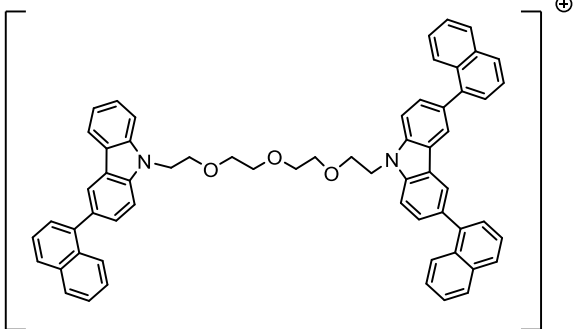
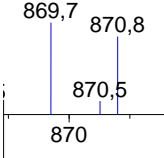
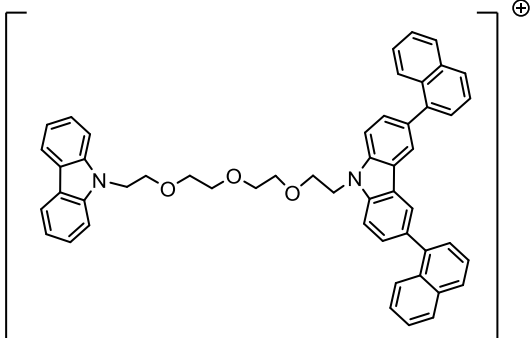
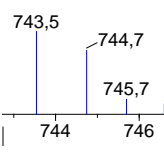
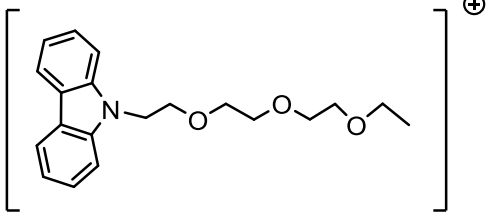
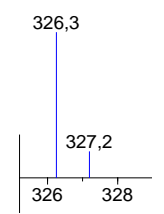


Şekil 4.24: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in  $\text{CDCl}_3$  içinde alınan  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.

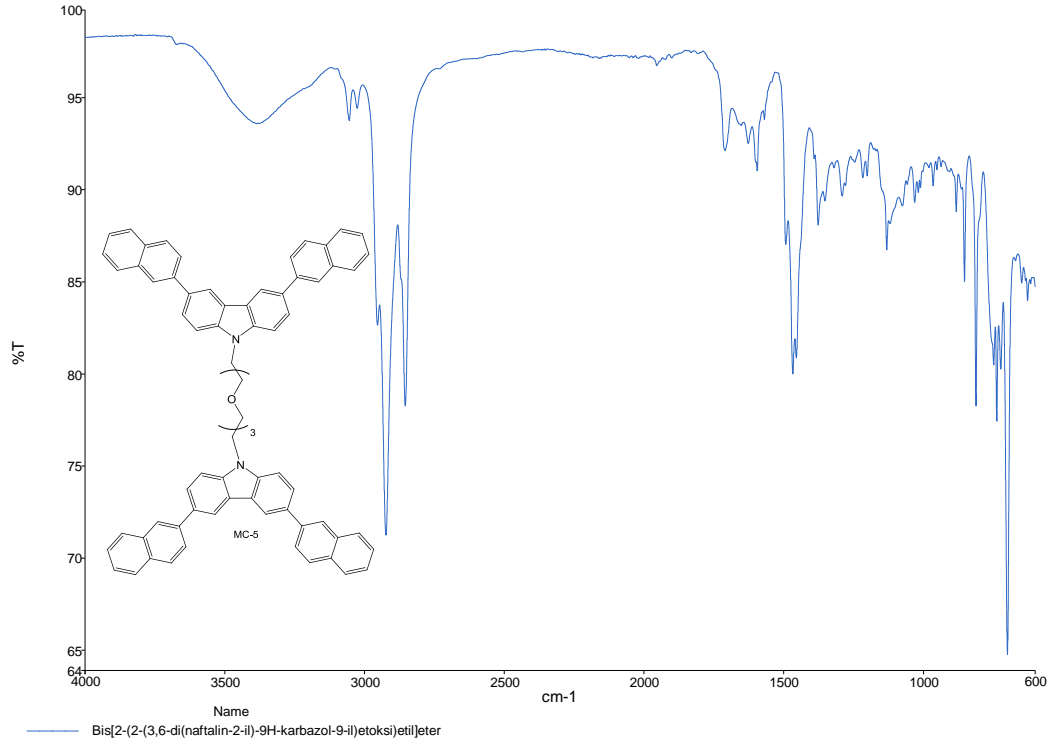


Şekil 4.25: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter’ in DCM içinde alınan LC-MS spektrumu.

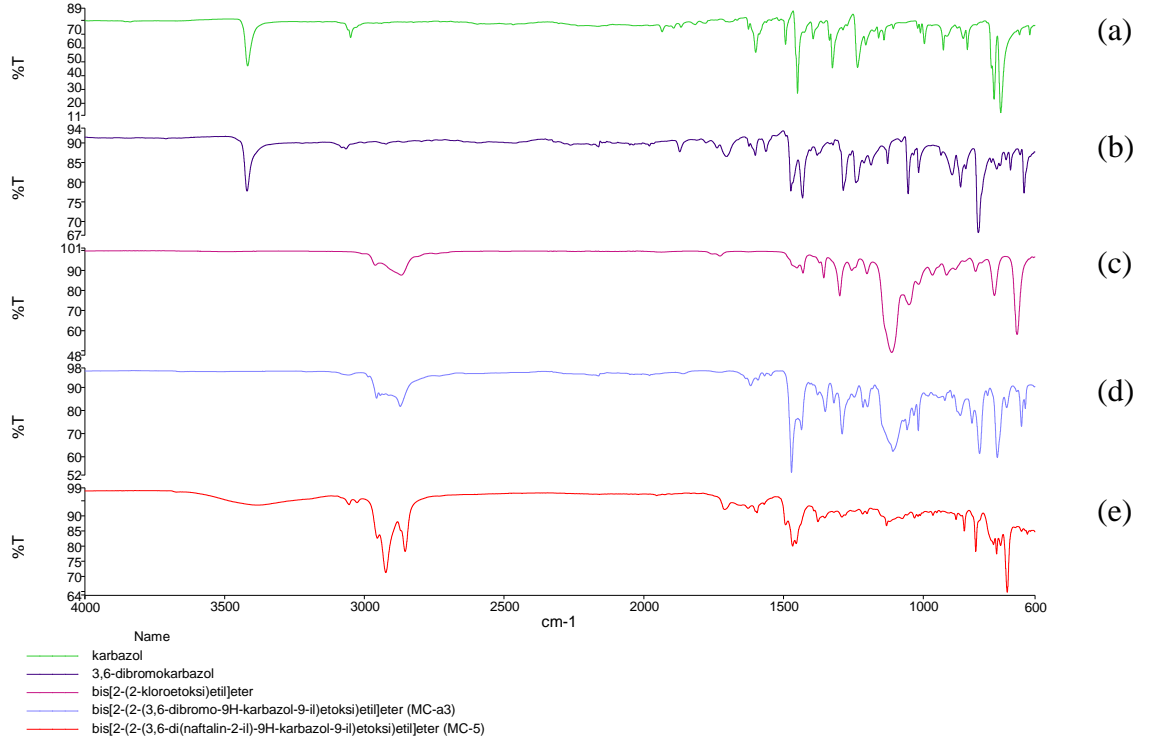
**Tablo 4.4:** Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in parçalanan molekülleri ve gözlenen pikleri.

Molekülün Yapısı	Molekülün Ağırlığı (g/mol)	Gözlenen Pik
	997,23	
	870,08	
	743,93	
	326,41	

#### 4.1.9 Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter



Şekil 4.26: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in FT-IR spektrumu.



**Şekil 4.27:** Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in sentez basamaklarında kullanılan bileşiklerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması a) karbazol b) 3,6-dibromokarbazol c) bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter d) bis[2-(2-(3,6-dibromo-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-a3) e) bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-5).

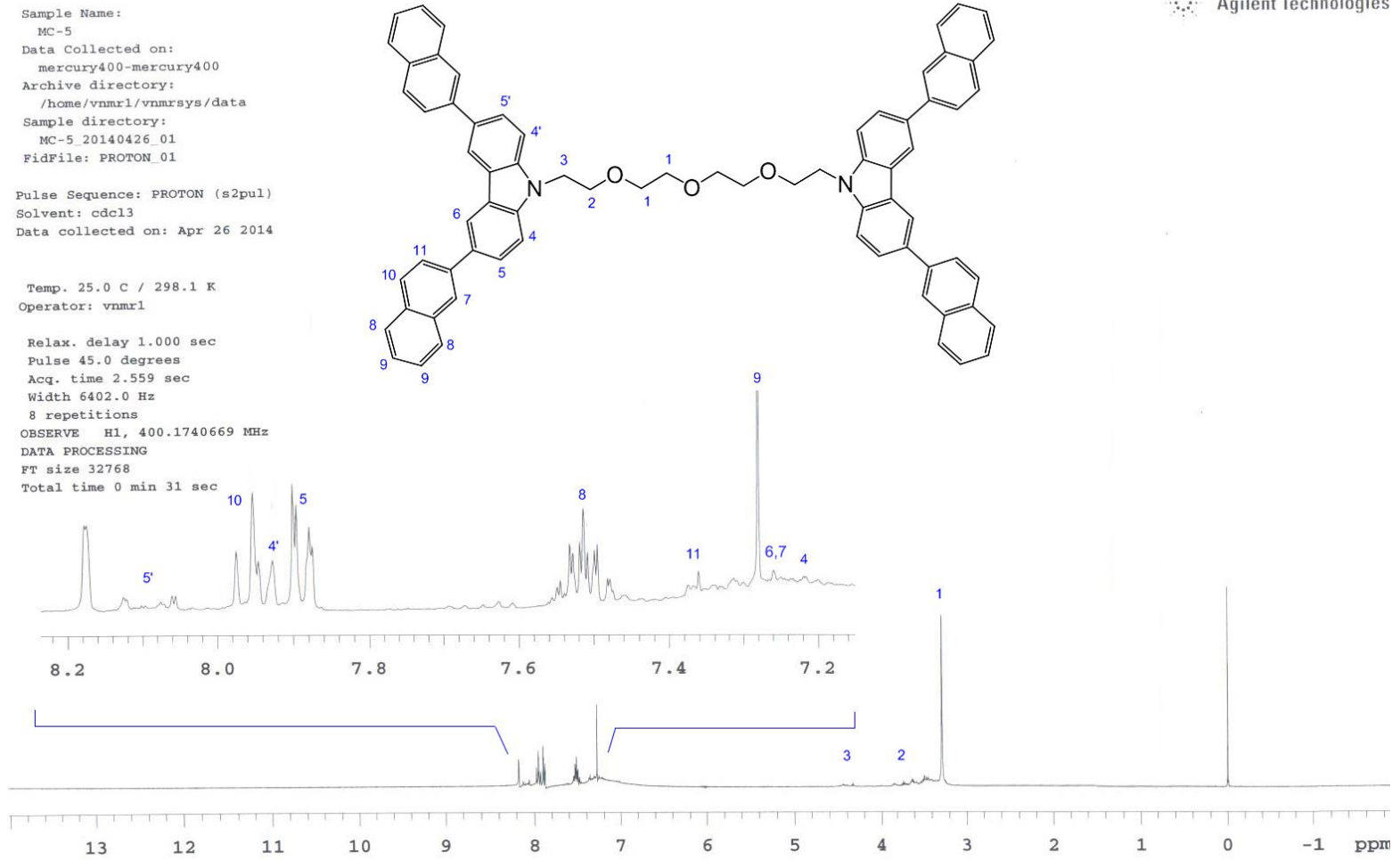
MC-5

Sample Name:  
MC-5  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC-5\_20140426\_01  
FidFile: PROTON\_01

Pulse Sequence: PROTON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 26 2014

Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 2.559 sec  
Width 6402.0 Hz  
8 repetitions  
OBSERVE H1, 400.1740669 MHz  
DATA PROCESSING  
FT size 32768  
Total time 0 min 31 sec



Agilent Technologies

Şekil 4.28: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in CDCl<sub>3</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

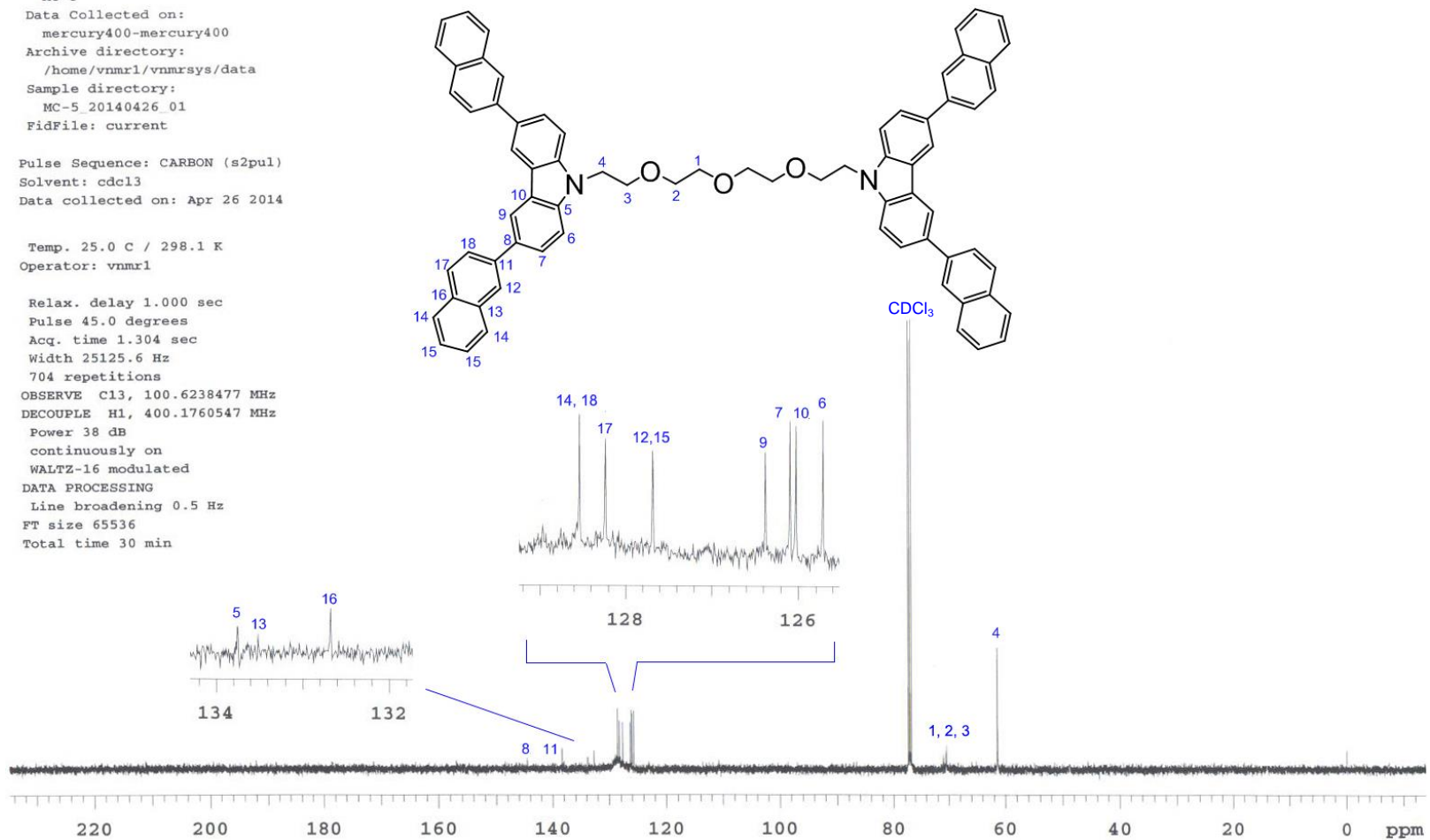
MC-5

Sample Name:  
MC-5  
Data Collected on:  
mercury400-mercury400  
Archive directory:  
/home/vnmr1/vnmrsys/data  
Sample directory:  
MC-5\_20140426\_01  
FidFile: current

Pulse Sequence: CARBON (s2pul)  
Solvent: cdcl3  
Data collected on: Apr 26 2014

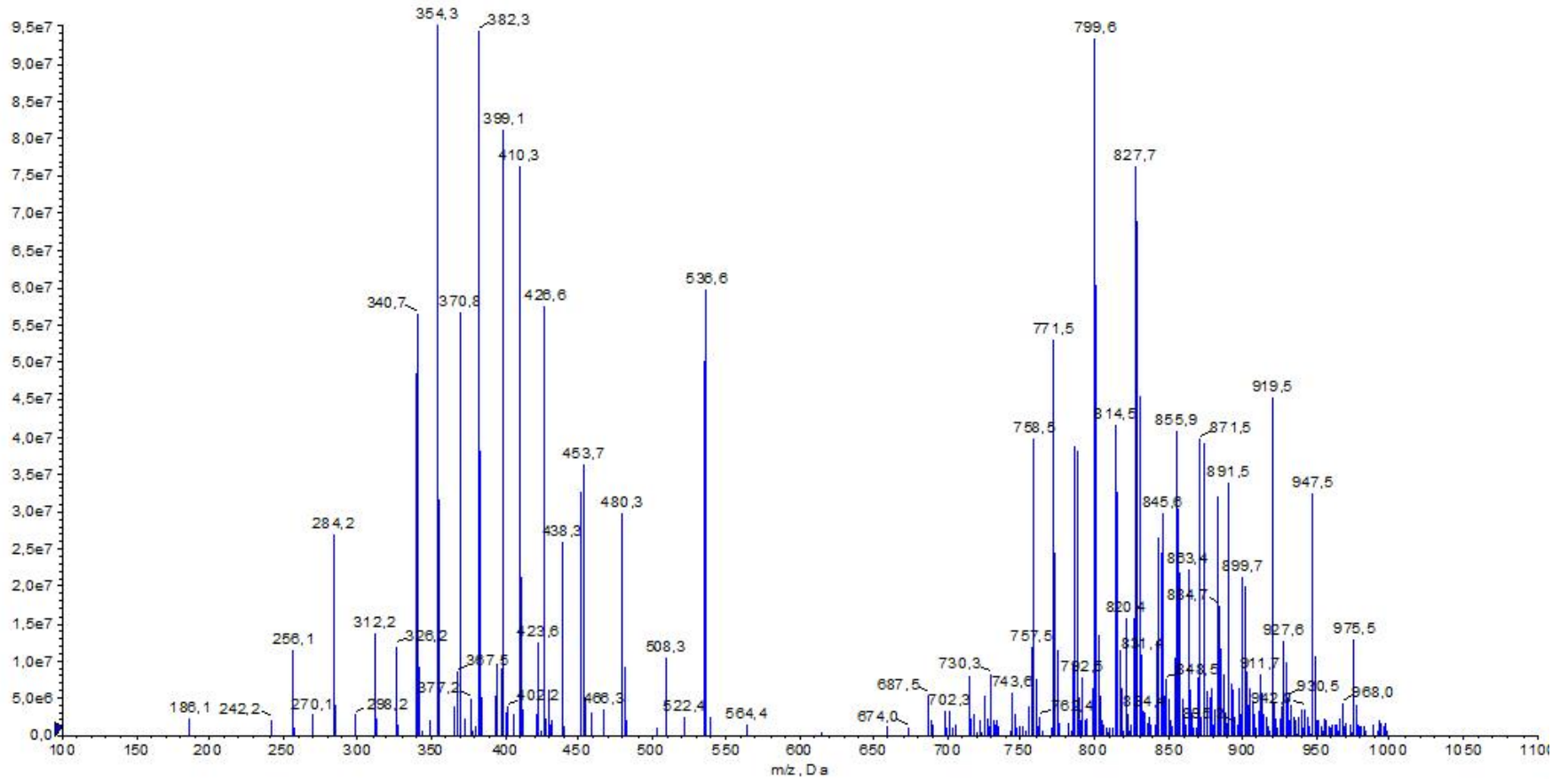
Temp. 25.0 C / 298.1 K  
Operator: vnmr1

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.304 sec  
Width 25125.6 Hz  
704 repetitions  
OBSERVE C13, 100.6238477 MHz  
DECOUPLE H1, 400.1760547 MHz  
Power 38 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 65536  
Total time 30 min



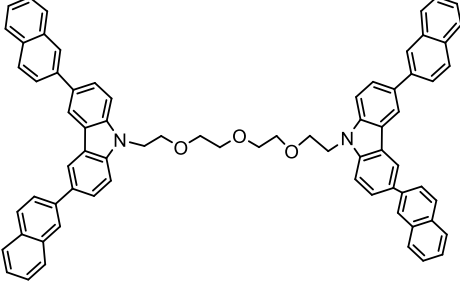
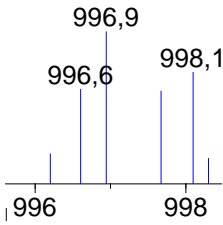
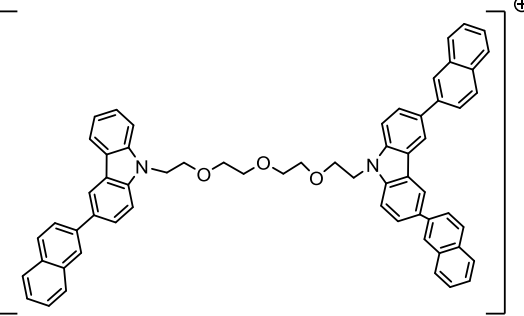
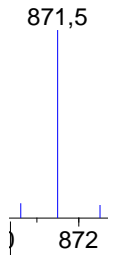
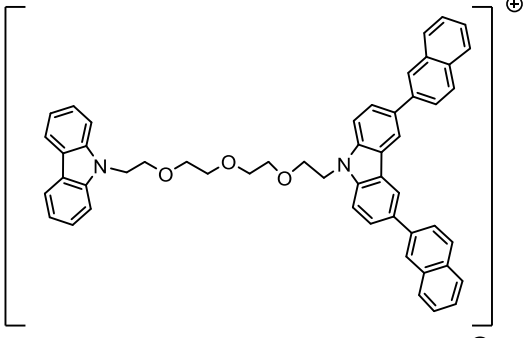
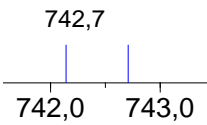
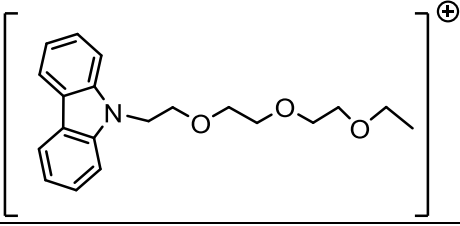
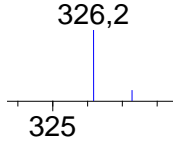
Şekil 4.29: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in  $CDCl_3$  içinde alınan  $^{13}C$  NMR spektrumu.

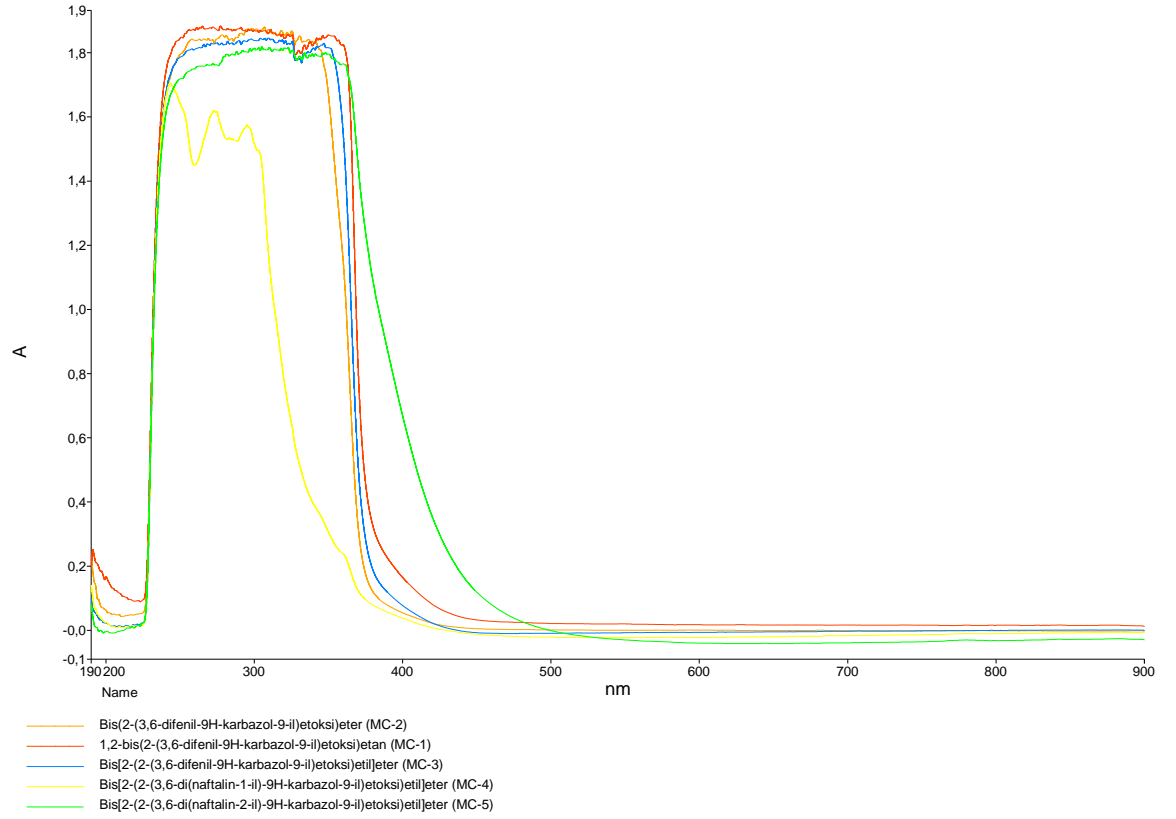




Şekil 4.30: Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in diklorometan içinde alınan LC-MS spektrumu.

**Tablo 4.5:** Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter'in parçalanmış molekülleri ve gözlenen pikleri.

Molekülün Yapısı	Molekülün Ağırlığı (g/mol)	Gözlenen Pik
	997,23	
	870,08	
	742,92	
	326,41	

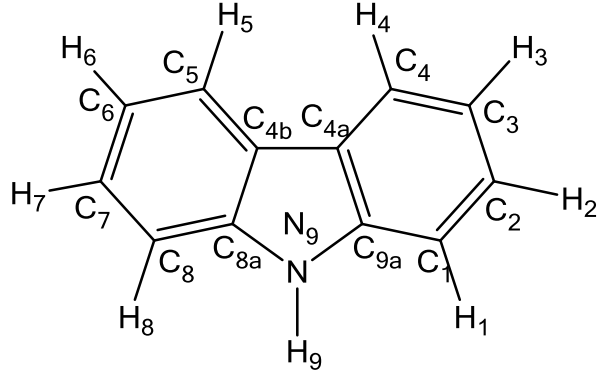


**Şekil 4.31:** MC-1, MC-2, MC-3, MC-4 ve MC-5'in absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.

## 4.2 Hesapsal Bulgular

Bu çalışmada, HF ve DFT yöntemleri ve 6-31G (d) ve 6-31+G (d) temel kümeleri kullanılarak karbazol ve 3,6-difenil-9H-karbazol bileşiklerinin geometrik parametreleri (bağ açıları ve bağ uzunlukları), molekül enerjileri (au) ve HOMO-LUMO seviyelerinin görüntüleri GAUSSIAN03W programında hesaplandı. Gauss View 3.0 programı kullanılarak elde edilen veriler literatürdeki [123] deneysel veriler ile karşılaştırılıp analiz edilerek sonuçlar tablo halinde verildi.

#### 4.2.1 Karbazol İçin Elde Edilen Hesapsal Veriler



Şekil 4.32: Karbazol için elde edilen verilerin ifade edilmesinde kullanılan karbon ve hidrojen numaralandırmaları.

**Tablo 4.6:** Karbazol bileşiminin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve literatürde bulunan deneysel bulgular.

Bağ Uzunlukları(Å)	Deneysel Veriler	HF		DFT			
		HF/6-31G (d)	HF/6-31+G (d)	B3LYP/6-31G (d)	B3LYP/6-31+G (d)	B3PW91/6-31G(d)	B3PW91/6-31+G(d)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,373	1,380	1,381	1,393	1,394	1,390	1,392
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,394	1,397	1,399	1,406	1,408	1,404	1,405
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,379	1,380	1,381	1,392	1,394	1,390	1,391
C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub>	1,388	1,390	1,392	1,400	1,401	1,398	1,399
C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub>	1,401	1,400	1,401	1,420	1,421	1,418	1,418
C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub>	1,393	1,389	1,396	1,396	1,398	1,395	1,396
C <sub>4a</sub> -C <sub>4b</sub>	1,415	1,455	1,455	1,450	1,451	1,446	1,447
C <sub>4b</sub> -C <sub>5</sub>	1,388	1,390	1,392	1,400	1,401	1,398	1,399
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,379	1,380	1,381	1,392	1,394	1,390	1,391
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1,394	1,397	1,399	1,406	1,408	1,404	1,405
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1,373	1,380	1,381	1,393	1,394	1,390	1,392
C <sub>8</sub> -C <sub>8a</sub>	1,393	1,389	1,390	1,396	1,398	1,395	1,396
C <sub>4b</sub> -C <sub>8a</sub>	1,401	1,400	1,401	1,420	1,421	1,418	1,418
C <sub>8a</sub> -N <sub>9</sub>	1,387	1,377	1,378	1,386	1,387	1,381	1,382
C <sub>9a</sub> -N <sub>9</sub>	1,387	1,377	1,378	1,386	1,387	1,381	1,382
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1,00	1,075	1,075	1,086	1,087	1,087	1,087
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	0,96	1,075	1,075	1,086	1,086	1,087	1,087
C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	1,02	1,074	1,075	1,086	1,086	1,086	1,086
C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	1,01	1,075	1,075	1,087	1,087	1,087	1,087
C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub>	1,01	1,075	1,075	1,087	1,087	1,087	1,087
C <sub>6</sub> -H <sub>6</sub>	1,02	1,074	1,075	1,086	1,086	1,086	1,086
C <sub>7</sub> -H <sub>7</sub>	0,96	1,075	1,075	1,086	1,086	1,087	1,087
C <sub>8</sub> -H <sub>8</sub>	1,00	1,075	1,075	1,086	1,087	1,087	1,087
N <sub>9</sub> -H <sub>9</sub>	0,98	0,992	0,993	1,007	1,008	1,007	1,007

**Tablo 4.7:** Karbazol bileşiminin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan bağ açıları (°) ve literatürde bulunan deneysel bulgular.

Bağ Açıları(°)	Deneysel Veriler	HF		DFT			
		HF/6-31G (d)	HF/6-31+G (d)	B3LYP/6-31G (d)	B3LYP/6-31+G (d)	B3PW91/6-31G(d)	B3PW91/6-31+G(d)
C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	116,7	117,6	117,6	117,6	117,6	117,6	117,6
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	122,0	121,4	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121,0	120,4	120,4	120,7	120,6	120,7	120,6
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub>	118,4	119,1	119,1	119,2	119,2	119,1	119,1
C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub>	119,7	119,4	119,5	119,1	119,2	119,2	119,2
C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub>	122,3	121,7	121,7	121,8	121,8	121,8	121,8
C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub> -C <sub>4b</sub>	133,7	134,0	133,9	134,0	134,0	134,1	134,0
C <sub>4a</sub> -C <sub>4b</sub> -C <sub>5</sub>	133,7	134,0	133,9	134,0	134,0	134,1	134,0
C <sub>4b</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	118,4	119,1	119,1	119,2	119,2	119,1	119,1
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	121,0	120,4	120,4	120,7	120,6	120,7	120,6
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	122,0	121,4	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>8a</sub>	116,7	117,6	117,6	117,6	117,6	117,6	117,6
C <sub>8</sub> -C <sub>8a</sub> -C <sub>4b</sub>	122,3	121,7	121,7	121,8	121,8	121,8	121,8
C <sub>8a</sub> -C <sub>4b</sub> -C <sub>4a</sub>	106,6	106,4	106,4	106,7	106,7	106,6	106,6
C <sub>4b</sub> -C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub>	106,6	106,4	106,4	106,7	106,7	106,6	106,6

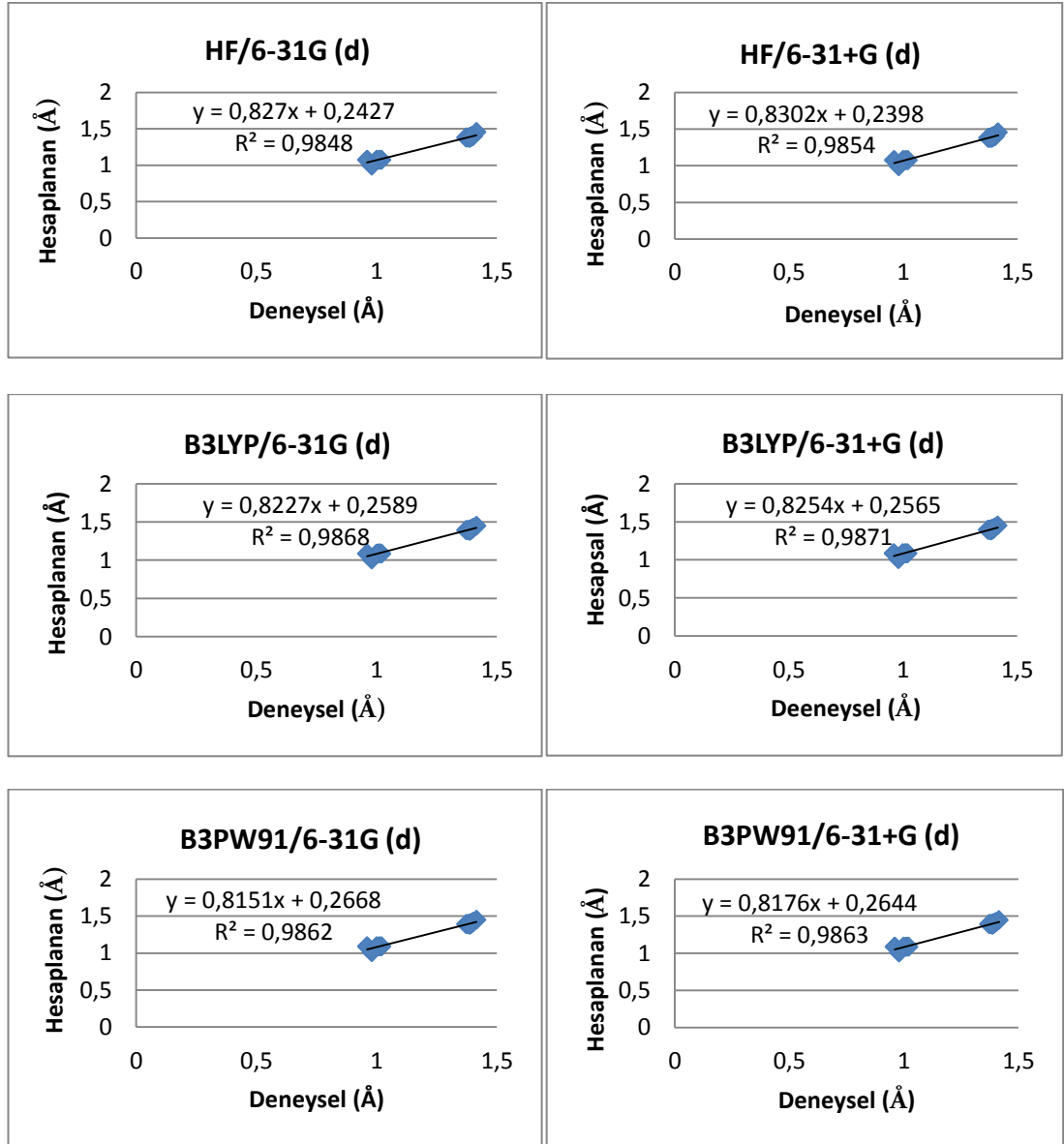
**Tablo 4.7 (devam) :** Karbazol bileşiğinin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan bağ açıları (°) ve literatürde bulunan deneysel bulgular.

C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub> -N <sub>9</sub>	109,0	108,8	108,8	108,4	108,4	108,4	108,4
C <sub>9a</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>8a</sub>	109,0	109,4	109,4	109,6	109,6	109,7	109,7
N <sub>9</sub> -C <sub>8a</sub> -C <sub>4b</sub>	109,0	108,8	108,8	108,4	108,4	108,4	108,4
C <sub>8a</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub>	108,7	109,4	109,4	109,6	109,6	109,7	109,7
N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub>	128,7	129,4	129,4	129,6	129,6	129,6	129,6
N <sub>9</sub> -C <sub>8a</sub> -C <sub>8</sub>	128,7	129,4	129,4	129,6	129,6	129,6	129,6
C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	121	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3	121,4
H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	122	121,0	120,9	121,0	120,9	121,0	120,9
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	119	119,2	119,2	119,1	119,2	119,1	119,1
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119	119,3	119,3	119,4	119,4	119,4	119,4
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	118	119,5	119,5	119,5	119,5	119,4	119,4
H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	121	119,9	119,9	119,7	119,8	119,7	119,8
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	124	120,2	120,2	120,3	120,3	120,4	120,3
H <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub>	118	120,5	120,5	120,3	120,4	120,4	120,4
C <sub>4b</sub> -C <sub>5</sub> -H <sub>5</sub>	118	120,5	120,5	120,3	120,4	120,4	120,4
H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	124	120,2	120,2	120,3	120,3	120,4	120,3
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -H <sub>6</sub>	121	119,9	119,9	119,7	119,8	119,7	119,8
H <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	118	119,5	119,5	119,5	119,5	119,4	119,4
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -H <sub>7</sub>	119	119,3	119,3	119,4	119,4	119,4	119,4
H <sub>7</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	119	119,2	119,2	119,1	119,2	119,1	119,1
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -H <sub>8</sub>	122	119,2	120,9	121,0	120,9	121,0	120,9
H <sub>8</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>8a</sub>	121	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3	121,4
C <sub>8</sub> -C <sub>8a</sub> -N <sub>9</sub>	128,7	129,4	129,4	129,6	129,6	129,6	129,6
C <sub>8a</sub> -N <sub>9</sub> -H <sub>9</sub>	-	125,2	125,2	125,1	125,1	125,1	125,1
H <sub>9</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub>	-	125,2	125,2	125,1	125,1	125,1	125,1

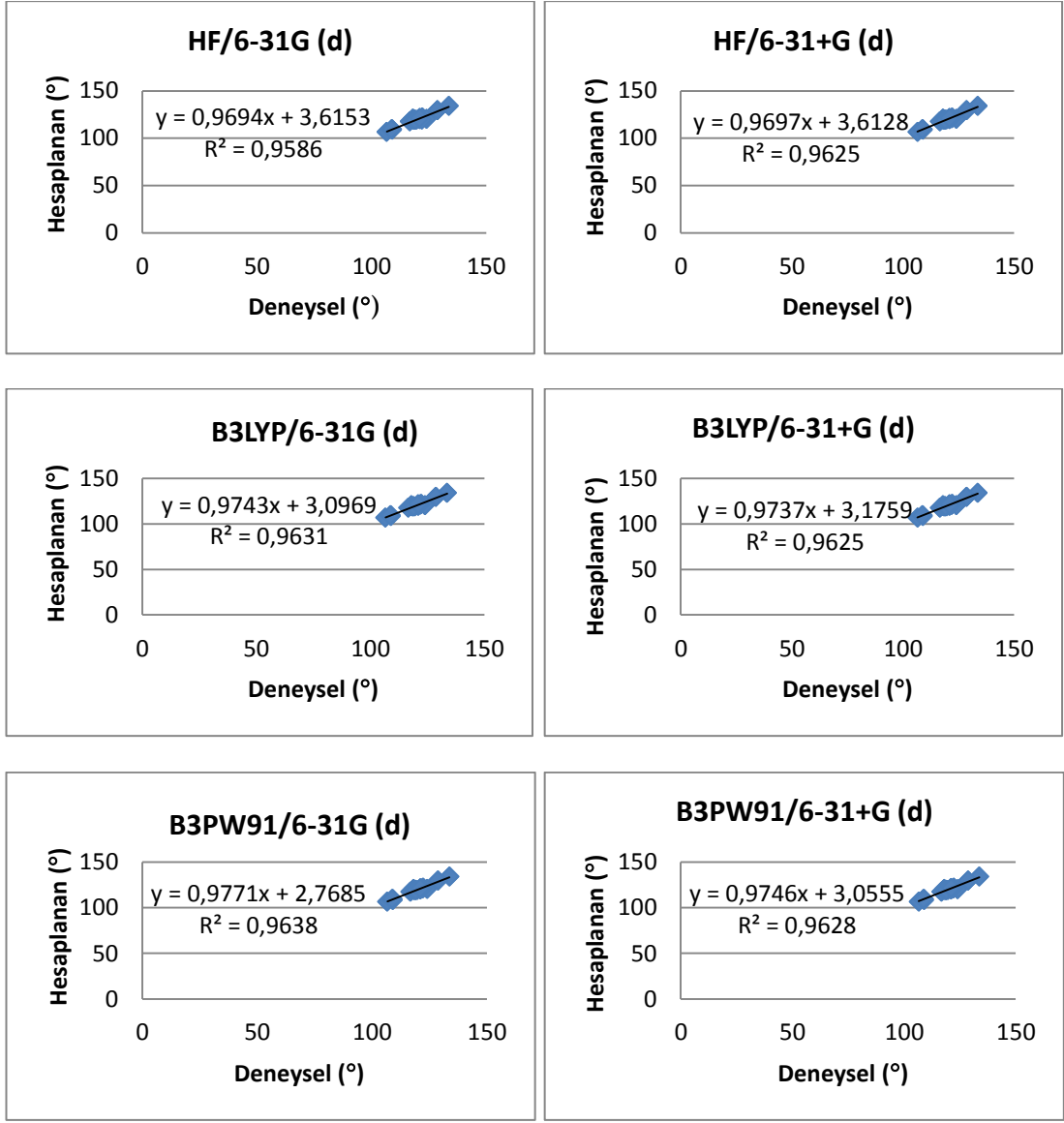
**Tablo 4.8:** Karbazol için HF ve DFT ile hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açılarının deneysel veriler [123] ile karşılaştırılmasıyla elde edilen regresyon değerleri ve korelasyon grafiği denklemleri.

Yöntem	Temel Set	Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
		R <sup>2</sup>	Korelasyon Grafiği Denklemi	R <sup>2</sup>	Korelasyon Grafiği Denklemi
HF	HF/6-31G (d)	0,9848	$y = 0,827x + 0,2427$	0,9586	$y = 0,9694x + 3,6153$
	HF/6-31+G (d)	0,9854	$y = 0,8302x + 0,2398$	0,9625	$y = 0,9697x + 3,6128$
DFT	B3LYP/6-31G (d)	0,9868	$y = 0,8227x + 0,2589$	0,9631	$y = 0,9743x + 3,0969$
	B3LYP/6-31+G (d)	0,9871	$y = 0,8254x + 0,2565$	0,9625	$y = 0,9737x + 3,1759$
	B3PW91/6-31G(d)	0,9862	$y = 0,8151x + 0,2668$	0,9638	$y = 0,9771x + 2,7685$
	B3PW91/6-31+G(d)	0,9863	$y = 0,8176x + 0,2644$	0,9628	$y = 0,9746x + 3,0555$





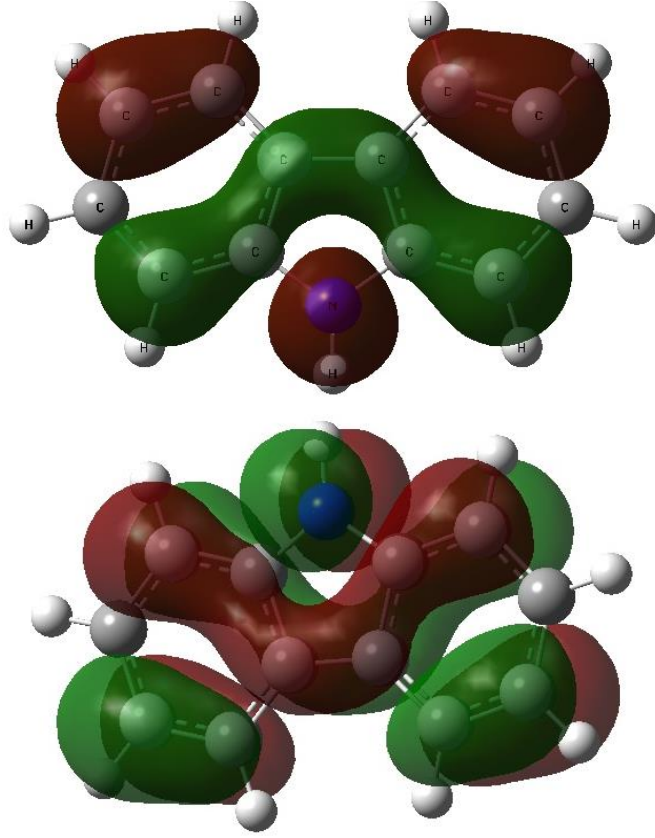
Şekil 4.33: Karbazol için hesapsal olarak elde edilen bağ uzunluklarının literatürde bulunan X-Ray spektroskopisi ile elde edilmiş verilerle [123] karşılaştırılması.



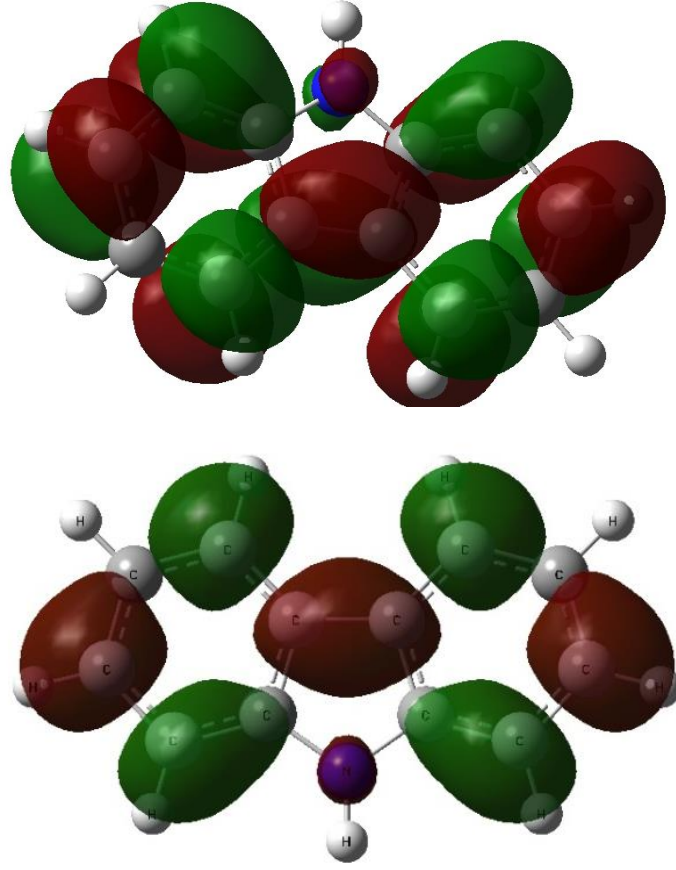
Şekil 4.34: Karbazol için hesapsal olarak elde edilen bağ açılarının literatürde bulunan X-Rayspektroskopisi ile elde edilmiş verilerle [123] karşılaştırılması.

**Tablo 4.9:** Karbazol bileşğinin HF ve DFT yöntemleri ile hesaplanan moleköl enerjileri (au).

		<b>Molekül Enerjisi</b>
<b>HF</b>	<b>HF/6-31G (d)</b>	-513,942280
	<b>HF/6-31+G (d)</b>	-513,956369
<b>DFT</b>	<b>B3LYP/6-31G (d)</b>	-517,293682
	<b>B3LYP/6-31+G (d)</b>	-517,312477
	<b>B3PW91/6-31G(d)</b>	-517,099695
	<b>B3PW91/6-31+G(d)</b>	-517,113671



**Şekil 4.35:** Karbazol bileşiğine ait DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile hesaplanan HOMO görüntüleri.



**Şekil 4.36:** Karbazol bileşiğine ait DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile hesaplanan LUMO görüntüleri.

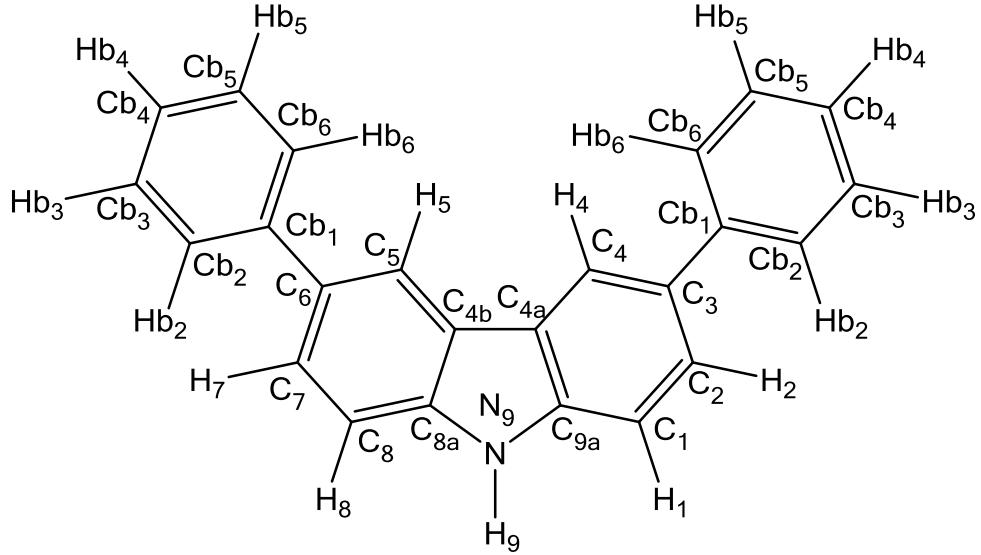
**Tablo 4.10:** Karbazol için DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile hesaplanan HOMO-LUMO enerji değerleri ve HOMO-LUMO enerji farkı.

		HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$
<b>HF</b>	<b>HF/6-31G (d)</b>	-0,27947	0,10891	-0,38838
	<b>HF/6-31+G (d)</b>	-0,28532	0,06139	-0,34671
<b>DFT</b>	<b>B3LYP/6-31G (d)</b>	-0,20002	-0,02367	-0,17635
	<b>B3LYP/6-31+G (d)</b>	-0,21115	-0,03941	-0,17174
	<b>B3PW91/6-31G(d)</b>	-0,20421	-0,02722	-0,17699
	<b>B3PW91/6-31+G(d)</b>	-0,21289	-0,03962	-0,17327

**Tablo 4.11:** Karbazol için DFT (B3LYP/6-31G (d)) ile belirlenen HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak hesaplanan kimyasal sertlik ve elektronegatiflik değerleri.

		Kimyasal Sertlik ( $\eta$ )	Elektronegatiflik ( $\chi$ )
<b>HF</b>	<b>HF/6-31G (d)</b>	0,19419	0,08528
	<b>HF/6-31+G (d)</b>	0,17335	0,11196
<b>DFT</b>	<b>B3LYP/6-31G (d)</b>	0,08817	0,11184
	<b>B3LYP/6-31+G (d)</b>	0,08587	0,12528
	<b>B3PW91/6-31G(d)</b>	0,08849	0,11571
	<b>B3PW91/6-31+G(d)</b>	0,08663	0,12625

#### 4.2.2 3,6-difenilkarbazol İçin Elde Edilen Veriler



**Şekil 4.37:** 3,6-difenilkarbazol için elde edilen verilerin ifade edilmesinde kullanılan karbon ve hidrojen numaralandırmaları.

**Tablo 4.12:** 3,6-difenilkarbazol bileşiğinin DFT(B3LYP/6-31G (d)) yöntemi ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å).

	<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>
C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub>	1.395
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.390
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.415
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.401
C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub>	1.397
C <sub>4a</sub> -C <sub>4b</sub>	1.451
C <sub>9a</sub> -N <sub>9</sub>	1.386
C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub>	1.419
C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	1.086
C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	1.086
C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	1.086
N <sub>9</sub> -H <sub>9</sub>	1.008
C <sub>3</sub> -Cb <sub>1</sub>	1.485
Cb <sub>1</sub> -Cb <sub>2</sub>	1.405
Cb <sub>2</sub> -Cb <sub>3</sub>	1.394
Cb <sub>3</sub> -Cb <sub>4</sub>	1.396
Cb <sub>2</sub> -Hb <sub>2</sub>	1.086
Cb <sub>3</sub> -Hb <sub>3</sub>	1.087
Cb <sub>4</sub> -Hb <sub>4</sub>	1.086

**Tablo 4.13:** 3,6-difenilkarbazol bileşiğinin DFT(B3LYP/6-31G (d)) yöntemi ile hesaplanan bağ açıları (°).

	<b>Bağ Açıları (°)</b>
H <sub>9</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub>	125.2
N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub>	130.0
C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	121.4
H <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	120.7
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	118.8
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	118.8
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -Cb <sub>1</sub>	120.4
Cb <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	120.7
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	119.7
H <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub>	120.0
C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub> -C <sub>4b</sub>	133.8
C <sub>3</sub> -Cb <sub>1</sub> -Cb <sub>2</sub>	121.0
Cb <sub>1</sub> -Cb <sub>2</sub> -Hb <sub>2</sub>	119.3
Hb <sub>2</sub> -Cb <sub>2</sub> -Cb <sub>3</sub>	119.5

**Tablo 4.14 (devam):** 3,6-difenilkarbazol bileşiminin DFT(B3LYP/6-31G (d)) yöntemi ile hesaplanan bağ açıları (°).

Cb <sub>2</sub> -Cb <sub>3</sub> -Hb <sub>3</sub>	119.6
Hb <sub>3</sub> -Cb <sub>3</sub> -Cb <sub>4</sub>	120.0
Cb <sub>3</sub> -Cb <sub>4</sub> -Hb <sub>4</sub>	120.3
Hb <sub>4</sub> -Cb <sub>4</sub> -Cb <sub>5</sub>	120.3
Cb <sub>4</sub> -Cb <sub>5</sub> -Hb <sub>5</sub>	120.0
Hb <sub>5</sub> -Cb <sub>5</sub> -Cb <sub>6</sub>	119.6
Cb <sub>5</sub> -Cb <sub>6</sub> -Hb <sub>6</sub>	119.6
Hb <sub>6</sub> -Cb <sub>6</sub> -Cb <sub>1</sub>	119.3
Cb <sub>6</sub> -Cb <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	120.9
Cb <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	120.7
C <sub>8a</sub> -N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub>	109.5
N <sub>9</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>4a</sub>	108.5
C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub>	121.3
C <sub>9a</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	117.8
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	122.3
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	118.8
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub>	120.1
C <sub>4</sub> -C <sub>4a</sub> -C <sub>9a</sub>	119.4
Cb <sub>1</sub> -Cb <sub>2</sub> -Cb <sub>3</sub>	121.0
Cb <sub>2</sub> -Cb <sub>3</sub> -Cb <sub>4</sub>	120.2
Cb <sub>3</sub> -Cb <sub>4</sub> -Cb <sub>5</sub>	119.3
Cb <sub>4</sub> -Cb <sub>5</sub> -Cb <sub>6</sub>	120.2
Cb <sub>5</sub> -Cb <sub>6</sub> -Cb <sub>1</sub>	121.0
Cb <sub>6</sub> -Cb <sub>1</sub> -Cb <sub>2</sub>	117.9



## 5. SONUÇ VE YORUM

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm organik sentez ve karakterizasyonlarını, ikinci bölüm ise hesapsal çalışmaları içermektedir.

Organik sentez çalışmaları kapsamında; 3 ve 6 konumlarından benzil,  $\alpha$ -naftil ve  $\beta$ -naftil grupları ile süstitüe edilmiş dipod karbazol türevleri sentezlendi ve yapısal karakterizasyonları FT-IR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR ve LS-MS spektroskopik yöntemleri ile yapıldı.

Çalışmanın ilk bölümünde, saf karbazol bileşiğinden yola çıkarak ilk önce bromlama reaksiyonu ile 3,6-dibromokarbazol elde edilmiştir. Daha sonra 3,6-dibromokarbazol 2:1 oranında 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan, bis(2-kloroetil)eter ve bis[2-(2-kloroetoksi)etil]eter ile  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaksiyonuna göre etkileştirilerek sırasıyla **MC-a1**, **MC-a2** ve **MC-a3** elde edilmiştir. En son aşamada, karbazol türevlerinin benzil,  $\alpha$ -naftalin ve  $\beta$ -naftalinboronik asitlerle verdiği Suzuki-Miyaura reaksiyonu sonucunda; **MC-a1**, **MC-a2** ve **MC-a3**'ün benzilboronik asit ile etkileştirilmesiyle **MC-1** (1,2-bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan), **MC-2** (Bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)eter), **MC-3** (Bis[2-(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter) sentezlenmiş ve **MC-a3**'ün  $\alpha$ -naftalinboronik asit ile etkileştirilmesi ile **MC-4** (Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter),  $\beta$ -naftalinboronik asit ile etkileştirilmesiyle ise **MC-5** (Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter) elde edilmiştir.

**1,2-bis(2-(3,6-difenil-9*H*-karbazol-9-il)etoksi)etan (MC-1)** bileşiği için; FT-IR ( $\gamma \text{ cm}^{-1}$ ) spektrumunda, 3058(z) ve 3024(z) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  gerilmesi, 2926(o) ve 2871(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1599(o) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi, 1470(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1449(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1340(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1135(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1111(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi,

1067(o) C-N gerilmesi, 1018(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 748(o) ve 702(ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmelerine ait pikler gözlenmiştir.

Sadece karbazol ve 3,6-dibromokarbazol'de görülen 3417 cm<sup>-1</sup>'deki sekonder amine ait N-H gerilmesi, 3,6-dibromokarbazol'ün 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan ile azot üzerinden bağlanmasıyla ortadan kalkmıştır ve bu doğrultuda sentezlenen **MC-a1** ve **MC-1**'in spektrumlarında N-H piki gözlenmediği açıkça görülmektedir. Ayrıca 3,6-dibromokarbazol'de (802 cm<sup>-1</sup>) (bknz. Şekil 4.1) ve **MC-a1**'de (798 cm<sup>-1</sup>) (bknz. Şekil 4.3) görülen aromatik C-Br gerilmesinin sadece bu iki bileşiğe ait spektrum grafiğinde görülmesi, **MC-1**'deki karbazol üzerindeki süstitüsyonlarda brom görülmediği ve Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme reaksiyonuyla bromların başarıyla benzen birimleri ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Karbazol ve 3,6-dibromokarbazol'de bulunmayıp **MC-a1** ve **MC-1**'de bulunan alifatik -CH<sub>2</sub> gruplarına ait simetrik ve asimetrik C-H ve C-O-C gerilmeleri (~2959-2871 ve 1135-1018 cm<sup>-1</sup>) ise yapıda 1,2-bis(2-kloroetoksi)etan'dan gelen molekül içi oksijen(eter) ve -CH<sub>2</sub> grupları olduğunu göstermektedir (bknz. Şekil 4.5).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumuna bakıldığında; δ 3,475 ppm (2H, s, J=1,34 MHz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 3,832 ppm (2H, t, J=0,52 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 4,429 ppm (2H, t, J=0,39 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-), δ 7,526 ppm (1H, d, Krbz<sup>4</sup>), δ 8,107 ppm (1H, m, J=1,59 MHz, Krbz<sup>5</sup>), δ 7,612 ppm (1H, m, J=0,55 MHz, Krbz<sup>5</sup>), δ 7,612 ppm (1H, d, J=1,00 MHz, Krbz<sup>6</sup>), δ 7,406 ppm (1H, s, J=4,95 MHz, Ph<sup>7</sup>), δ 7,412 ppm (1H, d, J=4,95 MHz, Ph<sup>8</sup>), δ 7,390 ppm (1H, m, Ph<sup>9</sup>) pikleri gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumundaki pikler; δ 69,323 ppm (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 70,527 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 58,602 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 130,514 ppm (-N-C-CH-, (krbz<sup>4</sup>), δ 123,191-110,632 ppm (krbz<sup>5,6,8,9</sup>), δ 143,323 ppm (krbz<sup>7</sup>), δ 139,551 ppm (i-Ph), δ 128,380 ppm (o-Ph), δ 128,959 ppm (m-Ph), δ 129,081 ppm (p-Ph) olarak gözlenmiştir.

LC-MS(m/z)'de, diklorometan içinde alınan spektrumunda, 752,9 (M<sup>+</sup>)'da **MC-1** (MA=752,94 g.mol<sup>-1</sup>)'e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. Gözlenen diğer iyon pikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Bis(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)eter (MC-2)** bileşiği için; FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumunda; 3059(z) ve 3034(z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H

gerilmeleri, 2924(o) ve 2855(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetric gerilmeleri, 1589(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1471(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetric gerilmesi, 1448(o) benzen halkasının gerilmesi, 1338(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1095(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1137(o) C-O-C asimetric gerilmesi, 1074(o) C-N gerilmesi, 1017(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 737(o) ve 697(ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmelerine ait pikler gözlenmiştir.

3,6-dibromokarbazol'de (802 cm<sup>-1</sup>) (bkz. Şekil 4.1) ve **MC-a2**'de (795 cm<sup>-1</sup>) (bkz. Şekil 4.9) görülen aromatik C-Br gerilmesinin sadece bu iki bileşiğe ait spektrum grafiğinde görülmesi, **MC-2**'deki karbazol üzerindeki süstitüsyonlarda brom görülmediği ve Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme reaksiyonuyla bromların başarıyla benzen birimleri ile yer değiştirdiğini göstermektedir (bkz. 4.11).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; δ 4,016 ppm (2H, t, J= 3,15 MHz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 4,480 ppm (2H, t, J= 3,15 MHz, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 7,603 ppm (1H, d, J= 20,50 MHz, (krbz<sup>3</sup>)), δ 8,025 ppm (1H, d, J= 2,07 MHz, (krbz<sup>3'</sup>)), δ 8,066 ppm (1H, dd, J= 2,07 MHz, (krbz<sup>4</sup>)), δ 8,159 ppm (1H, dd, J= 2,07 MHz, (krbz<sup>4'</sup>)), δ 7,597 ppm (1H, s, J= 20,50 MHz, (krbz<sup>5</sup>)), δ 7,404 ppm (1H, s, J= 20,50 MHz, o-Ph), δ 7,412 ppm (1H, d, J= 20,50 MHz, m-Ph), δ 7,306 ppm (1H, m, J= 3,28 MHz, p-Ph) pikleri gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumundaki pikler; δ 68,150 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 61,520 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 134,773 ppm (-N-C-CH- (krbz<sup>3</sup>)), δ 110,579 ppm (-N-C-CH-CH-, (krbz<sup>4</sup>)), δ 115,608 ppm (-N-C-CH-CH-Ph, (krbz<sup>5</sup>)), δ 141,189 ppm (Ph-C(CH)-CH-, (krbz<sup>6</sup>)), δ 123,137 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph, (krbz<sup>7</sup>)), δ 112,347 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (krbz<sup>8</sup>)), δ 139,452 ppm (i-Ph), δ 128,388 ppm (o-Ph), δ 128,967 ppm (m-Ph), δ 128,738 ppm (p-Ph) olarak gözlenmiştir.

LC-MS(m/z)'de, diklorometan içinde alınan spektrumunda, 708,5 (M<sup>+</sup>)'de **MC-2** (MA=708,89 g.mol<sup>-1</sup>)'ye ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. Gözlenen diğer iyon pikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Bis[2-(2-(3,6-difenil-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-3)** bileşiği için; FT-IR (γ cm<sup>-1</sup>) spektrumunda; 3055 (z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmesi, 2924(o) ve 2855(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetric

gerilmeleri, 1596(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1470(ş) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetric gerilmesi, 1448(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1343(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetric gerilmesi, 1139(o) C-O-C asimetric gerilmesi, 1112(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1055(o) C-N gerilmesi, 1018(o) C-O-C simetric gerilmesi, 740(o) ve 701 (ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetric düzlem dışı eğilmelerine ait pikler gözlenmiştir.

3,6-dibromokarbazol'de (802 cm<sup>-1</sup>) (bkz. Şekil 4.1) ve **MC-a3**'te (798 cm<sup>-1</sup>) (bkz. Şekil 4.15) görülen C-Br gerilmesinin sadece bu iki bileşiğe ait spektrum grafiğinde görülmesi, **MC-3**'teki karbazol üzerindeki süstitüsyonlarda brom görülmediği ve Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme reaksiyonuyla bromların başarıyla benzen birimleri ile yer değıştirdiğini göstermektedir (bkz. Şekil 4.17).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; δ 3,472 ppm (4H, s, J= 1,74 MHz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 3,810 ppm (2H, t, J= 0,38 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 4,291 ppm (2H, t, J= 0,37 MHz, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 7,619 ppm (1H, d, J= 3,11 MHz, -N-C-CH-CH-Ph (krbz<sup>4</sup>)), δ 8,074 ppm (1H, d, J= 2,60 MHz, -N-C-CH-CH-Ph (krbz<sup>4</sup>)), δ 8,089-8,106 ppm (1H, dd, J= 2,60 MHz, -N-C-CH-CH-C-Ph (krbz<sup>5</sup>)), δ 8,040 ppm (1H, d, J= 2,60 MHz, -N-C-CH-CH-C-Ph (krbz<sup>5</sup>)), δ 7,601 ppm (1H, s, J= 3,11 MHz, -C-CH-C(CH)-Ph (krbz<sup>6</sup>)), δ 7,401 ppm (1H, s, J= 4,57 MHz, o-Ph), δ 7,417 ppm (1H, d, J= 4,57 MHz, m-Ph), δ 7,333 ppm (1H, m, J= 3,91 MHz, p-Ph) pikleri gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumundaki pikler, δ 70,535 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 69,301 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 70,901 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 60,644 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), δ 131,885 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph, (krbz<sup>5</sup>)), δ 110,831 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph, (krbz<sup>6</sup>)), δ 123,434 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph, (krbz<sup>7</sup>)), δ 143,323 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)-Ph (krbz<sup>8</sup>)), δ 123,945 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (krbz<sup>9</sup>)), δ 123,023 ppm (-C-CH-C(CH)-Ph (krbz<sup>10</sup>)), δ 139,521 ppm (i-Ph), δ 128,395 ppm (o-Ph), δ 128,974 ppm (m-Ph), δ 127,237 ppm (p-Ph) olarak gözlenmiştir.

LC-MS(m/z)'de, diklorometan içinde alınan spektrumunda, 796,4 (M<sup>+</sup>)'te **MC-3** (MA=796,99 g.mol<sup>-1</sup>)'ye ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. Gözlenen diğeri iyon pikleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

**Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-1-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-4)**

bileşiği için; FT-IR ( $\gamma$   $\text{cm}^{-1}$ ) spektrumunda, 3062(z) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  gerilmeleri, 2923(o) ve 2854(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H simetrik ve asimetric gerilmeleri, 1656(o), 1579(o) ve 1494(o) naftalin üzerinde aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilmeleri, 1600(o) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi, 1467(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem içi asimetric gerilmesi, 1454(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1291(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1120(o) C-O-C asimetric gerilmesi, 1075(o)  $\text{-CH}_2$  gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1057(o) C-N gerilmesi, 1030(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 801(o) ve 780(o)  $\alpha$ -süstitüe naftalin üzerinde aromatik  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  düzlem dışı eğilmesi, 757(o) ve 698 (ş) benzen üzerinde aromatik  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  simetrik düzlem dışı eğilmelerine ait pikler gözlenmiştir.

3,6-dibromokarbazol'de ( $802 \text{ cm}^{-1}$ ) (bknz. Şekil 4.1) ve **MC-a3'**te ( $798 \text{ cm}^{-1}$ ) (bknz. Şekil 4.15) görülen C-Br gerilmesinin sadece bu iki bileşiğe ait spektrum grafiğinde görülmesi, **MC-4**'teki karbazol üzerindeki süstitüsyonlarda brom görülmediği ve Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme reaksiyonuyla bromların başarıyla benzen birimleri ile yer değiştirdiğini göstermektedir (bknz. Şekil 4.22).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta$  3,388 ppm (4H, s,  $J=3,87 \text{ MHz}$ ,  $\text{-N-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-}$ ),  $\delta$  3,498 ppm (2H, t,  $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ),  $\delta$  3,635 ppm (2H, t,  $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ),  $\delta$  7,262 ppm (1H, m,  $J=1,83 \text{ MHz}$ ,  $\text{-N-C-CH-CH-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil (krbz}^4)$ ),  $\delta$  7,590 ppm (1H, d,  $J=0,77 \text{ MHz}$ ,  $\text{-N-C-CH-CH-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil (krbz}^4)$ ),  $\delta$  7,608 ppm (1H, dd,  $J=0,77 \text{ MHz}$ ,  $\text{-N-C-CH-CH-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil (krbz}^5)$ ),  $\delta$  7,539 ppm (1H, dd,  $J=0,77 \text{ MHz}$ ,  $\text{-N-C-CH-CH-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil (krbz}^5)$ ),  $\delta$  7,281 ppm (1H, s,  $J=1,83 \text{ MHz}$ ,  $\text{-C-CH-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil (krbz}^6)$ ),  $\delta$  8,060 ppm (1H, m,  $J=0,58 \text{ MHz}$ ,  $\text{-C-(CH)}_3\text{-CH-C-C(CH)-Krbz (}\alpha\text{-Naftil}^7)$ ),  $\delta$  7,222-7,135 ppm (2H, m,  $\text{MHz}$ ,  $\text{-C-CH-(CH)}_2\text{-CH-C-C(CH)-Krbz (}\alpha\text{-Naftil}^8)$ ),  $\delta$  7,467 ppm (1H, m,  $J=0,98 \text{ MHz}$ ,  $\text{-C-CH-(CH)}_3\text{-C-C(CH)-Krbz (}\alpha\text{-Naftil}^9)$ ),  $\delta$  7,498 ppm (1H, m,  $J=0,98 \text{ MHz}$ ,  $\text{Krbz-C-(CH)}_2\text{-CH-C- (}\alpha\text{-Naftil}^{10}$ ),  $\delta$  7,377 ppm (1H, d,  $J=0,90 \text{ MHz}$ ,  $\text{Krbz-C-CH-CH-CH-C- (}\alpha\text{-Naftil}^{11}$ ),  $\delta$  7,940 ppm (1H, dd,  $J=0,66 \text{ MHz}$ ,  $\text{Krbz-C-CH-(CH)}_2\text{-C- (}\alpha\text{-Naftil}^{12}$ )) pikleri gözlenmiştir.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumundaki pikler,  $\delta$  74,010-72,125 ppm (1,2,3 no'lu karbonlar),  $\delta$  61,406 ppm ( $\text{-N-CH-CH-O-}$ ),  $\delta$  133,150 ppm ( $\text{-N-C-(CH)}_2\text{-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil, (krbz}^5)$ ),  $\delta$  125,332 ppm ( $\text{-N-C-CH-CH-C(CH)-}\alpha\text{-Naftil, (krbz}^6)$ ),  $\delta$  125,759

ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\alpha$ -Naftil, (krbz<sup>7</sup>)),  $\delta$  141,253 ppm (-C- $\alpha$ -Naftil, (krbz<sup>8</sup>)),  $\delta$  126,505 ppm (-C-CH-C(CH)- $\alpha$ -Naftil, (krbz<sup>9</sup>)),  $\delta$  125,926 ppm (-C-CH-C(CH)- $\alpha$ -Naftil, (krbz<sup>10</sup>)),  $\delta$  138,408 ppm (i- $\alpha$ -Naftil),  $\delta$  132,807 ppm ( $\alpha$ -Naftil<sup>12</sup>),  $\delta$  128,106 ppm ( $\alpha$ -Naftil<sup>13</sup>),  $\delta$  127,854 ppm ( $\alpha$ -Naftil<sup>14</sup>),  $\delta$  133,485 ppm ( $\alpha$ -Naftil<sup>15</sup>),  $\delta$  128,185 ppm ( $\alpha$ -Naftil<sup>16</sup>),  $\delta$  127,786 ppm ( $\alpha$ -Naftil<sup>17,18</sup>) olarak gözlenmiştir.

LC-MS(m/z)'de, diklorometan içinde alınan spektrumunda, 997 (M<sup>+</sup>)'de **MC-4** (MA=997,24 g.mol<sup>-1</sup>)'e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. Gözlenen diğer iyon pikleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

**Bis[2-(2-(3,6-di(naftalin-2-il)-9H-karbazol-9-il)etoksi)etil]eter (MC-5)** bileşiği için; FT-IR ( $\gamma$  cm<sup>-1</sup>) spektrumunda, 3054 (z) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H gerilmeleri, 2923(o) ve 2854(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilmeleri, 1624(o), 1569(o) ve 1494(o) naftalin üzerinde aromatik C=C gerilmeleri, 1594(o) benzen üzerinde aromatik C=C gerilmesi, 1467(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi asimetrik gerilmesi, 1454(ş) benzen halkasının gerilmesi, 1290(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi simetrik gerilmesi, 1131(o) C-O-C asimetrik gerilmesi, 1076(o) -CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem dışı eğilmesi, 1031(o) C-O-C simetrik gerilmesi, 811(o) ve 737(o)  $\beta$ -süstitüe naftalin üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H düzlem dışı eğilmesi, 748(o) ve 699(ş) benzen üzerinde aromatik C(sp<sup>2</sup>)-H simetrik düzlem dışı eğilmelerine ait pikler gözlenmiştir.

3,6-dibromokarbazol'de (802 cm<sup>-1</sup>) (bknz. Şekil 4.1) ve **MC-a3**'te (798 cm<sup>-1</sup>) (bknz. Şekil 4.15) görülen C-Br gerilmesinin sadece bu iki bileşiğe ait spektrum grafiğinde görülmesi, **MC-5**'teki karbazol üzerindeki süstitüsyonlarda brom görülmediği ve Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme reaksiyonuyla bromların başarıyla benzen birimleri ile yer değiştirdiğini göstermektedir (bknz. Şekil 4.27).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta$  3,287 ppm (4H, s, J=2,00 MHz, -N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  3,725 ppm (2H, t, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  4,379 ppm (2H, t, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  7,218 ppm (1H, s, J-1,64 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil ( $\beta$ -Naftil<sup>4</sup>)),  $\delta$  7,927 ppm (1H, s, J=1,06 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil ( $\beta$ -Naftil<sup>4</sup>)),  $\delta$  7,900 ppm (1H, dd, J=1,06 MHz, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil ( $\beta$ -Naftil<sup>5</sup>)),  $\delta$  8,122-8,059 ppm (1H, dd, -N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil ( $\beta$ -Naftil<sup>5</sup>)),  $\delta$  7,258 ppm (1H, s, J=1,64 MHz, -C-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil ( $\beta$ -Naftil<sup>6,7</sup>)),  $\delta$  7,514 ppm (2H, m, J=0,91 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>8</sup>),  $\delta$  7,279 ppm (2H, s, J=1,39 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>9</sup>),  $\delta$  7,952

ppm (1H, dd, J=1,06 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>10</sup>),  $\delta$  7,361 ppm (1H, dd, J=1,39 MHz,  $\beta$ -Naftil<sup>11</sup>) pikleri gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumundaki pikler;  $\delta$  70,548 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  70,546 ppm (-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  70,650 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  61,434 ppm (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-),  $\delta$  133,757 ppm (-N-C-(CH)<sub>2</sub>-C(CH)- $\beta$ -Naftil, (krbz<sup>5</sup>)),  $\delta$  125,718 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil, (krbz<sup>6</sup>)),  $\delta$  126,099 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil, (krbz<sup>7</sup>)),  $\delta$  143,210 ppm (-N-C-CH-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil, (krbz<sup>8</sup>)),  $\delta$  126,381 ppm (-C-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil, (krbz<sup>9</sup>)),  $\delta$  126,030 ppm (-C-CH-C(CH)- $\beta$ -Naftil, (krbz<sup>10</sup>)),  $\delta$  138,398 ppm (i- $\beta$ -Naftil),  $\delta$  127,684 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>12,15</sup>),  $\delta$  133,510 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>13</sup>),  $\delta$  128,537 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>14,18</sup>),  $\delta$  132,675 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>16</sup>),  $\delta$  128,233 ppm ( $\beta$ -Naftil<sup>17</sup>) olarak gözlenmiştir.

LC-MS(m/z)'de, diklorometan içinde alınan spektrumunda, 996,9 (M<sup>+</sup>)'da **MC-5** (MA=997,23 g.mol<sup>-1</sup>)'e ait moleküler iyon piki gözlenmiştir. Gözlenen diğer iyon pikleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tezin ikinci kısmını oluşturan hesapsal çalışmalar doğrultusunda HF ve DFT yöntemleri ve 6-31G (d) ve 6-31+G (d) temel setleri kullanılarak karbazol ve 3,6-difenil-9H-karbazol bileşiklerinin geometrik parametreleri (bağ açıları ve bağ uzunlukları), molekül enerjileri (au), HOMO-LUMO enerjileri (eV) ve HOMO-LUMO atomik orbital dağılımlarının görüntüleri GAUSSIAN03W programında hesaplanmıştır.

HF ve DFT yöntemlerinde elde edilen veriler, literatürde bulunan X-Ray spektroskopisi ile belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açılarıyla [123] karşılaştırıldı (bkz. Tablo 4.6 ve 4.7), bağ uzunluğu için B3LYP/6-31+G (d) (R<sup>2</sup> = 0,9871, m = 0,8254) ve bağ açısı için B3PW91/6-31+G (d) (R<sup>2</sup> = 0,9638, m = 0,9771) yöntemlerinin en uygun olduğu görüldü (bkz Tablo 4.8, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34).

HF yöntemiyle elde edilen veriler, literatürdeki değerlerle [123] karşılaştırıldığında, hem bağ uzunluğu hem de bağ açısı için HF/6-31+G (d) temel setinin (bağ uzunluğu için R<sup>2</sup> = 0,9854, m = 0,8302; bağ açısı için R<sup>2</sup> = 0,9625, m = 0,9697), HF/6-31G (d) temel setine göre (bağ uzunluğu için R<sup>2</sup> = 0,9848, m = 0,827;

bağ açısı için  $R^2 = 0,9589$ ,  $m = 0,9694$ ) daha iyi sonuçlar verdiği tespit edildi (bkz Tablo 4.8, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34).

DFT yönteminde elde edilen veriler, literatürdeki değerler [123] ile karşılaştırıldığında, bağ uzunlukları için B3LYP/6-31+G (d) ( $R^2 = 0,9871$ ,  $m = 0,08254$ ) ve bağ açıları için B3PW91/6-31G (d) ( $R^2 = 0,9638$ ,  $m = 0,9771$ ) temel setlerin en uyumlu sonuçları verdiği görüldü. B3LYP temel setleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, 6-31+G (d) temel setinin 6-31G (d) temel setine oranla daha iyi sonuçlar verdiği belirlendi. B3PW91 temel setleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise, 6-31G (d) temel setinin, 6-31+G (d) temel setine göre daha iyi sonuçlar verdiği görüldü (bkz Tablo 4.8, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34).

HF ve DFT yöntemleriyle elde edilen geometrik parametreler karşılaştırıldığında; DFT'nin daha iyi regresyon değerlerine sahip olması, bu yöntemin ölçümü yapılan karbazol bileşiği için daha iyi olduğu söylenebilir.

Ayrıca karbazol ile ilgili yapılan ölçümlerde iyi regresyon değerlerine sahip (B3LYP/6-31G (d) yöntemi ile 3,6-difenilkarbazol için bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplandı (bkz. Tablo 4.12 ve 4.13).

Moleküllerin HOMO-LUMO enerjileri arasındaki fark, polarlanabilme değerleri ile ilişkilidir. Bir moleküle ait HOMO-LUMO enerji farkı küçükse, elektron dağılımı kolay bir şekilde yönlendirilebilir ve polarlanabilirliği yüksektir, eğer bu fark büyükse elektron dağılımı daha az olur ve polarlanabilirliği düşük bir değerdedir. Karbazol için HF ve DFT yöntemleri ve 6-31G (d) ve 6-31+G (d) temel setleri kullanılarak hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak, kimyasal sertlik ve elektronegatiflik değerleri hesaplandı (bkz. Tablo 4.10). Bu verilere göre, karbazole ait en yüksek HOMO-LUMO enerji farkı değeri, B3LYP/6-31+G (d) ile (-0,17174) ve en düşük HOMO-LUMO enerji farkı değeri ise HF/6-31G (d) ile hesaplandı(-0,38838) (bkz. Tablo 4.10). Hesaplanan kimyasal sertliklere göre en yüksek değeri,  $\eta = 0,19419$  ile HF/6-31G (d) ve en düşük değeri  $\eta = 0,08587$  ile B3LYP/6-31+G (d) temel seti sağladı. Elektronegatiflikleri karşılaştırıldığında ise; B3PW91/6-31+G (d)  $\chi = 0,12625$  olarak en yüksek değeri ve  $\chi = 0,08528$  olarak en düşük değeri HF/6-31G (d) temel seti verdi (bkz. Tablo 4.11).



Sonuç olarak FT-IR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR ve LS-MS spektrumlarının yorumu hedef moleküller olan **MC-1**, **MC-2**, **MC-3**, **MC-4** ve **MC-5** maddelerinin sentezlendiğini ispatlamaktadır. Bu çalışmanın en orijinal yönlerinden bir tanesi Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonuyla şuna kadar literatürde bulunmayan, azot atomları üzerinden bağlanmış biskarbazol türevinin 3- ve 6-konumlarına  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftil grupları takılmış olmasıdır. Uv-vis spektrumlarına bakıldığında (bkz. Şekil 4.31) **MC-1** 227-412 nm, **MC-2** 225-396 nm, **MC-3** 224-410 nm, **MC-4** 224-381 nm ve **MC-5** 224-456 nm aralıklarında absorpsiyon vermişlerdir. Bu nedenle, sentezlenen moleküllerin kromofor özellikte ve floresans özellik gösterebilme potansiyelinde olduğu düşünülmektedir. Bütün bu özelliklerinden dolayı, bu maddelerin OLED ve benzeri alanlarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Graebe, C. and Glazer, C., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 5, 12, (1872).
- [2] Borsche, W., “Ueber Tetra- und Hexahydrocarbazolverbindungen und eine neue Carbazolsynthese” (Mitbearbeitet von. A. Witte und W. Bothe.), *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 359 (1–2), 49–80, (1908).
- [3]. Graebe, C. and Ullmann, F., “Ueber eine neue Carbazolsynthese”, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 291, 16-17, (1896).
- [4]. Pschorr, R., “Neue Synthese des Phenanthrens und seiner Derivate”, *Chem. Ber.* 29, 496, (1896).
- [5]. Wassmundt, F. W. and Kiesmad, W. F., “Soluble Catalysts for Improved Pschorr Cyclizations”, *J. Org. Chem.*, 60 (1), 196-201, (1995).
- [6] Li, J. L., *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications.*, 4th ed., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 72, (2010).
- [7] Bucherer, H. T. and Seyde, F., *J. Prakt. Chem.*, 77(2), 403, (1908).
- [8] Park, I.-K., Suh, S.-E., Lim, B.-Y. And Cho, C.-G., “Aryl Hydrazide beyond as Surrogate of Aryl Hydrazine in the Fischer Indolization: The Synthesis of N-Cbz-indoles, N-Cbz-carbazoles, and N,N'-Bis-Cbz-pyrrolo[2,3-f]indoles”, *Org. Lett.*, 11 (23), 5454-5456, (2009).
- [9] Cadogan, J. I. G., “Phosphite-Reduction of Aromatic Nitro-Compounds as a Route to Heterocycles”, *Synthesis*, 11., (1969).
- [10] Cadogan, J. I. G., *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*. London: Academic Press, Chapter 6, (1979).
- [11] Cadogan, J. I. G. and Davies, I. W., “Oxidation Of Tervalent Organic Compounds Of Phosphorus”, *Quart. Rev.*, 16, 208-239, (1962).

- [12] Cadogan, J. I. G., Wood-Cameron, M., Mackie, R. K. and Searle, R. J. G., "The reactivity of organophosphorus compounds. Part XIX. Reduction of nitro-compounds by triethyl phosphite: a convenient new route to carbazoles, indoles, indazoles, triazoles, and related compounds", *J. Chem. Soc.*, 1965, 4831-4837, (1965).
- [13] Bunyan, P. J. and Cadogan, J. I. G., "The reactivity of organophosphorus compounds. Part XIV. Deoxygenation of aromatic C-nitroso-compounds by triethyl phosphite and triphenylphosphine: a new cyclisation reaction", *J. Chem. Soc.*, 1963, 42-49, (1963).
- [14] Liu, Z. and Larock, R. C., "Synthesis of Carbazoles and Dibenzofurans via Cross-Coupling of o-Iodoanilines and o-Iodophenols with Silylaryl Triflates and Subsequent Pd-Catalyzed Cyclization", *Tetrahedron*, 63(2), 347-355, (2007).
- [15] Stokes, B. J., Jovanovic, B., Dong, H., Richert, K. J., Riell, R. D. and Driver, T. G., "Rh<sub>2</sub>(II)-Catalyzed Synthesis of Carbazoles from Biaryl Azides", *J. Org. Chem.*, 74, 3225-3228, (2009).
- [16] Hussain, M., Tùng, Đ. T. and Langer, P., "Synthesis of Carbazoles and 1,2-Dihydrocarbazoles by Domino 'Twofold Heck-6 $\pi$ -Electrocyclization' Reactions of Di- and Tribromo-*N*-methyl-indoles", *P. Synlett*, 2009, 1822, (2009).
- [17] Liu, C.-Y. and Knochel, P., "Preparation of Polyfunctional Arylmagnesium Reagents Bearing a Triazene Moiety A New Carbazole Synthesis", *Org. Lett.*, 7 (13), 2543-2546, (2005).
- [18] Yamashita, M., Horiguchi, H., Hirano, K., Satoh, T. and Miura, M., "Fused Ring Construction around Pyrrole, Indole, and Related Compounds via Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling with Alkynes", *J. Org. Chem.*, 74 (19), 7481-7488, (2009).

- [19] Tsai, M.-H., Lin, H.-W., Su, H.-C., Ke, T.-H., Wu, C.-C., Fang, F.-C., et al., “Highly Efficient Organic Blue Electrophosphorescent Devices Based on 3,6-Bis(triphenylsilyl)carbazole as the Host Material”, *Adv. Mater.*, 18 (9), 1216–1220, (2006).
- [20] Tsai, M.-H., Ke, T.-H., Lin, H.-W., Wu, C.-C., Chiu, S.-F., Fang, F.-C., et al., “Triphenylsilyl- and Trityl-Substituted Carbazole-Based Host Materials for Blue Electrophosphorescence”, *Appl. Mater. Interface*, 1 (3), 567-574, (2009).
- [21] Ying, Q., “3,6-Disubstituted carbazole chromophores containing thiazole and benzothiazole units: Synthesis, characterization and first-order hyperpolarizabilities,” *Dyes and Pigments*, 76, 1-5, (2008).
- [22] Jiang, W., Duan, L., Qiao, J., Dong, G., Zhang, D., Wang, L., et al., “High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices”, *J. Mater. Chem.*, 21, 4918-4926, (2011).
- [23] Berton, N., Fabre-Francke, I., Bourrat, D., Chandezon, F. And Sadki, S., “Poly(bisthiophene-carbazole-fullerene) Double-Cable Polymer As New Donor-acceptor Material: Preparation and Electrochemical and Spectroscopic Characterization”, *J. Phys. Chem. B*, 113 (43), 14087–14093, (2009).
- [24] Shen, J.-Y., Yang, X.-L., Huang, T.-H., Lin, J. T., Ke, T.-H., Chen, L.-Y., et al., “Ambipolar Conductive 2,7-Carbazole Derivatives for Electroluminescent Devices”, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (6), 983–995, (2007).
- [25] Smith, K., James, D. M., Mistry, A. G., Bye, M. R. And Faulkner, D. J., “A new method for bromination of carbazoles,  $\beta$ -carboline and iminodibenzyls by use of N-bromosuccinimide and silica gel”, *Tetrahedron*, 48 (36), 7479-7488, (1992).
- [26] Fabre-Francke, I., Zagorska, M., Louarn, G., Hapiot, P., Pron, A. and Sadki, S., “Synthesis, electrochemical and spectroscopic investigations of New N-BEDOT derivatives containing anil substituted carbazole subunits”, *Electrochim. Acta*, 53 (22), 6469–6476, (2008).

- [27] Huang, P.-M., Li, J.-S., Duan, X.-M., Zeng T. and Yan X.-L. “3,6-Dibromo-9-ethyl-9H-carbazole”, *Acta Cryst. E*, 61 (8), 2366-2367, (2005).
- [28] Aydın, A. and Kaya, İ., “Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties”, *Electrochimica Acta*, 65, 104– 114, (2012).
- [29] Grigalevicius, S., Lideikis, E., Grazulevicius, J. V., Gaidelis, V., Antulis, J., Jankauskas, V., et al., “Synthesis and properties of the polymers containing 3,3'-dicarbazyl units in the main chain and their model compounds”, *Polymer*, 43, 5693–5697, (2002).
- [30] Ostrauskaite, J., Voska, V. and Grazulevicius, J. V., “Synthesis and Properties of Glass-Forming Hydrazones II [1]. Hydrazones Containing Bicarbazolyl Units”, *Monatshefte für Chemie*, 133, 599-607, (2002).
- [31] Bell, F. A., Crellin, R. A., Fujii, H. and Ledwith, A., “Cation-radicals: Metal-catalysed Cyclodimerisation of Aromatic Enamines”, *J. Chem. Soc. D*, 251-252, (1969).
- [32] Freeman, A. W., Urvoy, M. and Criswell, M. E., “Triphenylphosphine-Mediated Reductive Cyclization of 2-Nitrobiphenyls: A Practical and Convenient Synthesis of Carbazoles”, *J. Org. Chem.*, 70, 5014-5019, (2005).
- [33] Dierschke, F., Grimsdale, A. C. and Müllen, K., “Efficient Synthesis of 2,7-Dibromocarbazoles as Components for Electroactive Materials”, *Synthesis*, 16, 2470-2472, (2003).
- [34] Kim, M. and Lee, J. Y., “Synthesis of 2- and 4-substituted carbazole derivatives and correlation of substitution position with photophysical properties and device performances of host materials”, *Organic Electronics*, 14, 67–73, (2013).
- [35] Morin, J.-F. and Leclerc, M., “Syntheses of Conjugated Polymers Derived from N-Alkyl-2,7-carbazoles”, *Macromolecules*, 34 (14), 4680-4682, (2001).

- [36] Pozharskii, A. F., Soldatenkov, A. T. and Katritzky, A. R., *Heterocycles in Life and Society-An Introduction to Heterocyclic Chemistry and Biochemistry and the Role of Heterocycles in Science, Technology, Medicine and Agriculture*. Chichester: John Wiley and Sons, (1997).
- [37] Liger, F., Popowycz, F., Besson, T., Picot, L., Galmarini, C. M. and Joseph, B., "Synthesis and antiproliferative activity of clausine E, mukonine, and koenoline bioisosteres", *Bioorg. Med. Chem.*, 15 (16), 5615-5619, (2007).
- [38] Choi, T. A., Czerwonka, R., Fröhner, W., Krahl, M. P., Reddy, K. R., Franzblau, S. G., et al., "Synthesis and Activity of Carbazole Derivatives Against Mycobacterium Tuberculosis", *ChemMedChem.*, 1 (8), 812-815, (2006).
- [39] Arbiser, J. L., Govindarajan, B., Barrle, T. E., Lynch, R., Frank, D. A., Ushio-Fukai, M., et al., "Carbazole Is a Naturally Occurring Inhibitor of Angiogenesis and Inflammation Isolated from Antipsoriatic Coal Tar", *J. Invest. Dermatol.*, 126, 1396-1402, (2006).
- [40] Sakano, K.-I., Ishimaru, K. and Nakamura, S., "New antibiotics, carbazomycins A and B. I: fermentation, extraction, purification and physico-chemical and biological properties", *J. Antibiotics*, 33, 683-689, (1980).
- [41] Bergman, J. and Pelcman, B., "Synthesis of carbazole alkaloids", *Pure & Appl. Chem.*, 62 (10), 1967-1976, (1990).
- [42] Suh, S. C. and Shim, S. C., "Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity", *Synthetic Metals*, 114, 91-95, (2000).
- [43] Ma, H. and Jen, A. K.-Y., "Polymer-based optical waveguides: materials, processing and devices", *Advanced Materials*, 14, (19), 1339-65, (2002).
- [44] Kanis, D. R., Ratner, M. A. and Marks, T. J., "Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities", *Chemical Reviews*, 94, (1), 195-242, (1994).

- [45] Jeon, B., Cha, S. W., Jeong, M., Lim, T. K. and Jin, J., “Synthesis and second order nonlinear optical properties of soluble polyimides bearing nitroazobenzene type chromophore pendants attached in side-on mode”, *J. Mater. Chem.*, 12, 546-52, (2002).
- [46] Archer, S. and Ross, B. S, “Synthesis and biological properties of some 6Hpyrido[4,3-b]carbazoles”, *Journal of Medicinal Chemistry*, 30, 1204-1210, (1987).
- [47] Preininger, C. and Mohr, G. J., “Florosensors for ammonia using rhodamins immobilized in plasticized poly (vinyl chloride) and in sol-gel; a comparative study”, *Analitica Chimica Acta*, 342, 207, (1997).
- [48] Liebsch, G., Klimant, I., Krause, C. and Wolfbeis, O.S., “Fluorescent imaging of pH with optical sensors using time domain dual lifetime referencing”, *Institute of Analytical Chemistry*, 73, 4354-4363, (2001).
- [49] Amao, Y., Miyahita, T. and Okura, I., “Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrins immobilized in poly(isobutylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate) film”, *Analytical Chimica Acta*, 421, 167-174, (2000).
- [50] Yang, R. H. and Wang, K. M., “A selective optode membrane for histidine based on fluorescence enhancement of meso–meso-linked porphyrin dimer.”, *Analytical Chemistry*, 74, 1088-1096, (2002).
- [51] Choukri, H., Fischer, A., Forget, S., Chenais, S., Castex, M.-C., Geffroy, B., et al., “Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix”, *Synthetic Metals*, 157, 198–204, (2007).
- [52] Zhuang, J., Su, W., Li, W., Zhou, Y., Shen, Q. and Zhou, M., “Configuration effect of novel bipolar triazole/carbazole-based host materials on the performance of phosphorescent OLED devices”, *Organic Electronics*, 13, 2210–2219, (2012).

- [53] Lee, C. W., Gong, M.-S. and Lee, J. Y., “Diphenylmethyl linked high-triplet-energy material as a host for deep-blue phosphorescent organic light-emitting diodes”, *Thin Solid Films*, 531, 541–544, (2013).
- [54] Zhan, Y., Cao, K., Xue, P. and Lu, R., “Synthesis of monodisperse oligocarbazoles-functionalized anthracenes with intense blue-emitting”, *Tetrahedron Letters*, 54, 594–599, (2013).
- [55] Zhang, D., Duan, L., Zhang, D., Qiao, J., Dong, G., Wang, L., et al., “Extremely low driving voltage electrophosphorescent green organic light-emitting diodes based on a host material with small singlet–triplet exchange energy without p- or n-doping layer”, *Organic Electronics*, 14, 260–266, (2013).
- [56] Liu, L., Zhang, B., Xie, Z., Ding, J. and Wang L., “Morphology-dependent electroluminescence in poly(N-vinylcarbazole)-based multi-component single emissive layer polymer light-emitting diodes”, *Organic Electronics* 14, 55–61, (2013).
- [57] Lei, Y., Niu, Q., Mi, H., Wang, Y., Nurulla, I. and Shi, W., “Carbazole-based conjugated polymer with tethered acetylene groups: Synthesis and characterization”, *Dyes and Pigments*, 96, 138-147, (2013).
- [58] Li, W., Qiao, J., Duan, L., Wang, L. and Qiu, Y., “Novel fluorene/carbazole hybrids with steric bulk as host materials for blue organic electrophosphorescent devices” *Tetrahedron*, 63, 10161–10168, (2007).
- [59] Jang, S. E., Jeon, S. O, Cho, Y. J., Yook, K. S. and Lee, J. Y., “Stable efficiency roll-off in red phosphorescent organic light-emitting diodes using a spirofluorene–benzofluorene based carbazole type host material”, *Journal of Luminescence*, 130, 2184–2187, (2010).
- [60] Jeon, Y.-M., Lee, I.-H., Lee, H.-S. and Gong, M.-S., “Orange phosphorescent organic light-emitting diodes based on spirobenzofluorene type carbazole derivatives as a host material”, *Dyes and Pigments*, 89, 29-36, (2011).



- [61] Lin, X., Yagai, S., Kitamura, A., Hwang, D. R., Park, S. Y., Park, Y. S, et al., “Small molecular host based on carbazole and m-terphenyl derivatives for efficient solution processed organic light-emitting diodes”, *Synthetic Metals*, 162, 303– 308, (2012).
- [62] Qian, Y., Cao, F. and Guo, W., “High thermal stability 3, 6-fluorene-carbazole-dendrimers as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices”, *Tetrahedron*, 69, 4169-4175, (2013).
- [63] Morana, M., Koers, P., Aldauf, C., Koppe, M., Muehlbacher and D., Denk, et al. “Organic Field-Effect Devices as Tool to Characterize the Bipolar Transport in Polymer-Fullerene Blends: The Case of P3HT-PCBM”, *Advanced Functional Materials*, 17, 3274–3283, (2007).
- [64] Aïch, R., Ratier, B., Tran-van, F., Goubard, F. and Chevrot, C., “Smallmolecule organic solar cells based on phthalocyanine/perylene–carbazole donor–acceptor couple”, *Thin Solid Films*, 516, 7171–7175, (2008).
- [65] Keerthi, A., Sriramulu, D., Liu, Y., Timothy, C. T. Y., Wang, Q. and Valiyaveetil, S., “Architectural influence of carbazole pushpull dyes on dye sensitized solar cells”, *Dyes and Pigments*, 99, 787-797, (2013).
- [66] Sapp, S. A., Sotzing, G. A., Reddinger, J. L. ve Reynolds, J. R., “Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films”, *Advanced Materials*, 8, 808–811, (1996).
- [67] Sapp, S. A., Sotzing, G. A. ve Reynolds, J. R., “High Contrast Ratio and Fast Switching Dual Polymer Electrochromic Devices”, *Chemical Materials*, 10, 2101– 2108, (1998).
- [68] Sohn, J., Park, S. Y., Moon, H., Mun, J. and Yoon, C. S., “Synthesis and properties of oligomeric poly(glycidyl ether)s with a carbazole-based multifunctional photorefractive chromophore”, *Reactive & Functional Polymers*, 45, 109–117, (2000).

- [69] Mansoor, K.-R., “Synthesis and Characterization of PMMA with 4 – Carbazole Chromophore Substitution”, *Iran. J. Chem & Chem. Eng.*, 24 (2), 11-15, (2005).
- [70] Era, M., Kobayashi, T., Sakaguchi, K., Tsukamoto, E. and Oishi, Y., “Electric Conduction of PbBr-based Layered Perovskite Organic-Inorganic Superlattice Having Carbazole Chromophore-Linked Ammonium Molecule as an Organic Layer”, *Organic Electronics*, 14, 1313-1317, (2013).
- [71] Tang, C. W. and VanSlyke, S. A., “Organic electroluminescent diodes”, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913, (1987).
- [72] Katsuma, K. And Shirota, Y., “A Novel Class of p-Electron Dendrimers for Thermally and Morphologically Stable Amorphous Molecular Materials”, *Adv. Mater.*, 10(3), 223–226, (1997).
- [73] Tokito, S., Tanaka, H., Okada, A. and Taga, Y., “High-temperature operation of an electroluminescent device fabricated using a novel triphenylamine derivative”, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 878, (1996).
- [74] Van Slyke, S. A., Chen, C. H. and Tang, C. W., “Organic electroluminescent devices with improved stability”, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2160, (1996).
- [75] Koene, B. E., Loy, D. E. and Thompson, M. E., “Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers for Organic Light-Emitting Devices”, *Chem. Mater.*, 10, 2235-2250, (1998).
- [76] Low, P. J., Paterson, M. A. J., Yufit, D. S., Howard, J. A. K., Cherryman, J. C., Tackley, D. R., et al., “Towards an understanding of structure–property relationships in hole-transport materials: The influence of molecular conformation on oxidation potential in poly(aryl)amines”, *J. Mater. Chem.*, 15, 2304–2315, (2005).
- [77] Grigalevicius, S., Buika, G., Grazulevicius, J. V., Gaidelis, V., Jankauskas V. and Montrimas, E., “3,6-Di(diphenylamino)-9-alkylcarbazoles: novel hole-transporting molecular glasses”, *Synthetic Metals*, 122, 311-314, (2001).

- [78] Chen, J. P., Tanabe, H., Li, X.-C., Thoms, T., Okamura, Y. and Ueno, K., “Novel organic hole transport material with very high T<sub>g</sub> for light-emitting diodes,” *Synthetic Metals*, 132, 173–176, (2003).
- [79] Zhang, Q., Chen, J., Cheng, Y., Wang, L., Ma, D. and Jing, X., et al., “Novel hole-transporting materials based on 1,4-bis(carbazolyl)benzene for organic light-emitting devices”, *J. Mater. Chem.*, 14, 895-900, (2004).
- [80] Velasco, D., Jankauska, V., Stumbraite, J., Grazulevicius, J. V. and Getautis, V., “Indolo[3,2-b]carbazole derivatives as hole transporting materials for electrophotography”, *Synthetic Metals*, 159, 654–658, (2009).
- [81] Kirkus, M., Simokaitiene, J., Grazulevicius, J. V. and Jankauskas, V., “Phenyl-, carbazolyl- and fluorenyl-substituted derivatives of indolo[3,2-b]carbazole as hole-transporting glass forming materials”, *Synthetic Metals*, 160, 750–755, (2010).
- [82] Lengvinaite S., Grazulevicius J. V., Grigalevicius S., Gu, R., Dehaen W., Jankauskas V., et al., “Indolo[3,2-b]carbazole-based functional derivatives as materials for light emitting diodes”, *Dyes and Pigments*, 85, 183-188, (2010).
- [83] Simokaitiene, J., Grigalevicius, S., Grazulevicius, J. V., Jankauskas, V. and Sidaravicius, J., “Hole-Transporting Carbazole-Based Imines”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 536, 192/[424]–199/[431], (2011).
- [84] Yu, T., Wang, Z., Zhao, Y., Wen, X., Zhang, H. and Fan, D., “Synthesis, crystal structure and photoluminescence of phosphorescent copper (I) complexes containing hole-transporting carbazolyl group”, *Inorganica Chimica Acta*, 383, 78–82, (2012).
- [85] Zhao, H.-P., Tao, X.-T., Wang, P., Ren, Y., Yang, J.-X., Yan, Y.-X., et al., “Effect of substituents on the properties of indolo[3,2-b]carbazole-based hole-transporting materials”, *Organic Electronics*, 8, 673–682, (2007).

- [86] Chen, Q., Luo, M., Hammershøj, P., Zhou, D., Han, Y., Wegge, B., et al., “Microporous Polycarbazole with High Specific Surface Area for Gas Storage and Separation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 6084–6087, (2012).
- [87] Koyuncu, S., Usluer, O., Can, M., Demic, S., Icli, S. and Sariciftci, N. S., “Electrochromic and electroluminescent devices based on a novel branched quasi-dendric fluorene-carbazole-2,5-bis(2-thienyl)-1H-pyrrole system”, *J. Mater. Chem.*, 21, 2684–2693, (2011).
- [88] Kraft, A., Grimsdale, A. C. and Holmes, A. B., “Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 402-428, (1998).
- [89] Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, et al., “Electroluminescence in conjugated polymers”, *Nature*, 397, 121-128, (1999).
- [91] Bach, U., Cloedt, K. D., Spreitzer, H. and Grätze, M., “Characterization of Hole Transport in a New Class of Spiro-Linked Oligotriphenylamine Compounds”, *Adv. Mater.*, 12 (14), 1060-1063, (2000).
- [92] Wu, I.-Y., Lin, J. T., Tao, Y.-T. and Balasubramaniam, E., “Starburst Molecules Based on Hexathienylbenzene Units: Potential Hole-Transport Materials”, *Adv. Mater.*, 12 (9), 668-669, (2000).
- [93] Strohriegel, P., “Charge-Transporting Molecular Glasses”, *Adv. Mater.*, 14, 1439, (2002).
- [94] Zhang, L.-Z., Chen, C.-W., Lee, C.-F., Wu C.-C. and Luh, T.-Y., “Non-amine-based furan-containing oligoaryls as efficient hole transporting materials”, *Chem. Commun.*, 2336–2337, (2002).
- [95] Han, E.-M., Do, L.-M., Niidome Y. and Fujihira, M., *Chem. Lett.*, 969, (1994).
- [96] Fenter, P., Schreiber, F., Bulovic, V. and Forrest, S. R., “Thermally induced failure mechanisms of organic light emitting device structures probed by X-ray specular reflectivity”, *Chemical Physics Letters*, 277, 521-526, (1997).

- [97] Smith, P. F., Gerroir, P., Xie, S., Hor, A. M. and Popovic, Z., “Degradation of Organic Electroluminescent Devices. Evidence for the Occurrence of Spherulitic Crystallization in the Hole Transport Layer”, *Langmuir*, 14, 5946-5950, (1998).
- [98] Shirota, Y., “Organic materials for electronic and optoelectronic devices”, *J. Mater. Chem.*, 10, 1-25, (2000).
- [99] Salbeck, J. and Weissörtel, F., “Spiro Linked Compounds For Use As Active Materials In Organic Light Emitting Diodes”, *Macromol. Symp.*, 125, 121-132, (1997).
- [100] Thomas, K. R. J., Lin, J. T., Tao, Y.-T. and Ko, C.-W., “Novel Green Light-Emitting Carbazole Derivatives: Potential Electroluminescent Materials”, *Adv. Mater.*, 12 (24), 1949-1951, (2000).
- [101] Thomas, K. R. J., Lin, J. T., Tao, Y.-T. and Ko, C.-W., “Light-Emitting Carbazole Derivatives: Potential Electroluminescent Materials”, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (38), 9404-9411, (2001).
- [102] Thomas, K. R. J., Lin, J. T., Tao, Y.-T. and Chuen, C.-H., “Green and Yellow Electroluminescent Dipolar Carbazole Derivatives: Features and Benefits of Electron-Withdrawing Segments”, *Chem. Mater.*, 14 (9), 3852-3859, (2002).
- [103] Thomas, K. R. J., Lin, J. T., Tao, Y.-T. and Ko, C.-W., “New Star-Shaped Luminescent Triarylamines: Synthesis, Thermal, Photophysical, and Electroluminescent Characteristics”, *Chem. Mater.*, 14 (3), 1354-1361, (2002).
- [104] Li, J., Liu, D., Li, Y., Lee, C.-S., Kwong, H.-L. and Lee, S., A High Tg “Carbazole-Based Hole-Transporting Material for Organic Light-Emitting Devices”, *Chem. Mater.*, 17 (5), 1208-1212, (2005).
- [105] “Molecular mechanics”, (16 Aralık 2014), [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_mechanics](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_mechanics), (2014).

- [106] Akpınar, S., “Lityum Mikroklasterlarının Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilimdalı, Elazığ, (1996).
- [107] Can, H. “İlaç Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları – II”, (16 Aralık 2014), <http://www.magum.hacettepe.edu.tr/MMKurs/Kuantum%20KimyaII.pdf>
- [108] ”Slater determinant”, (16 Aralık 2014), [http://en.wikipedia.org/wiki/Slater\\_determinant](http://en.wikipedia.org/wiki/Slater_determinant), (2014).
- [109] Pople, J. A. and Nesbet, R. K., “Self-Consistent Orbitals for Radicals”, *J. Chem. Phys.*, 22, 571, (1954).
- [110] Roothaan, C. C. J., “New Developments in Molecular Orbital Theory”, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, (1951).
- [111] Schaefer III, H. F., *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*. Massachusetts: Addison-Wesley Publ, (1972).
- [112] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R. and Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, New York: Wiley Interscience, (1986).
- [113] Davidson, E. R. and Feller, D., “Basis set selection for molecular calculations”, *Chem. Rev.*, 86 (4), 681, (1986).
- [114] “Hybrid functional”, (17 Aralık 2014), [http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid\\_functional](http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_functional), (2014).
- [115] Kim, K. and Jordan, K. D., “Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer”, *J. Phys. Chem.*, 98 (40), 10089-10094, (1994).
- [116] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C.F. and Frisch, M. J., “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using

- Density Functional Force Fields”, *J. Phys. Chem.*, 98(45), 11623-11627, (1994).
- [117] Becke, A. D., “Density-Functional Thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *J. Chem. Phys.*, 98 (7), 5648-5652, (1993).
- [118] Akar, İ., “Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksik[18]inolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilimdalı, Kilis, (2011).
- [119] Pearson, R. G., “Chemical Hardness and Density Functional Theory”, *J. Chem. Sci.*, 117 (5), 369-377 (2005).
- [120] Çiçek, B., “Tetra-Aza Coronandların Sentezleri ve Kompleksleşme Yeteneklerinin Potansiyometrik, Kondüktometrik ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemleri ile Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Balıkesir, (2002).
- [121] Agarwal, N., Nayak, P. K., Ali, F., Patankar, M. P., Narasimhan, K. L. and Periasamy, N., “Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: New molecules for blue OLED”, *Synthetic Metals*, 161, 466–473, (2011).
- [122] Meijere, A. De and Diederich, F. (Eds.). *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Weinheim: Wiley-VCH, (2004).
- [123] Gerkin, R. E. and Reppart, W. J., “The Structure of Carbazole at 168K”, *Acta Cryst.*, C42, 480-482, (1985).
- [124] Koyuncu, S., Gultekin, B., Zafer, C., Bilgili, H., Can, M., Demic, S., et al., “Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism”, *J. Electacta.*, 54, 5694–5702, (2009).
- [125] Gaussian 03, Revision C02, M.J Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, Jr. J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B.

Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople (2003) Gaussian Inc., Pittsburgh PA.