

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HETEROARİL SUBSTİTUE OLMUŞ YENİ**  
**KARBAZOL**  
**TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

**Nihan ŞEN**

**Ekim, 2012**  
**İZMİR**

**HETEROARİL SUBSTİTUE OLMUŞ YENİ  
KARBAZOL  
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Nihan ŞEN**

**Ekim, 2012  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

NIHAN ŞEN, tarafından Prof. Dr. M. YAVUZ ERGÜN yönetiminde hazırlanan “HETEROARİL SÜBSTİTÜE OLMUŞ YENİ KARBAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



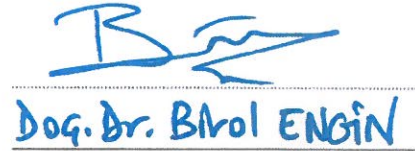
Prof. Dr. M. Yavuz ERGÜN

Yönetici



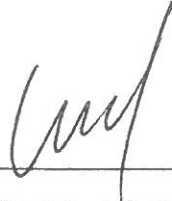
Prof. Dr. Kadir YURDAKOC

Jüri Üyesi



Doç. Dr. Bülent ENGİN

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## **TEŞEKKÜR**

Çalışmam süresince benden desteğini esirgemeyen sevgili tez danışmanım sayın Prof. Dr. M. Yavuz ERGÜN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım boyunca bana yardım eden ve onlardan birçok şey öğrendiğim Araş. Gör. Cevher GÜNDOĞDU HIZLIATEŞ, Mustafa GÖÇMENTÜRK ve DEÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma tüm içtenliğimle çok teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca maddi ve manevi bana destek olan, ilgi ve alakalarını benden hiç eksik etmeyen çok sevgili aileme ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Nihan ŞEN**

# **SYNTHESIS OF NOVEL HETEROARYL SUBSTITUTED CARBAZOLE DERIVATIVES**

## **ABSTRACT**

Carbazole compounds are becoming increasingly interest due to their unique optical properties and hole-transporting ability and carbazole compounds are used in a wide range of electronic and photonic applications. Especially they are utilized as charge transfer agents in LED technology. Moreover, these carbazole compounds have been reported to display various biological activities.

1,3,4-oxadiazoles are important class of heterocyclic compounds because of they have a wide range of pharmacological and biological activities. For this reason, 1,3,4-oxadiazoles and carbazole containing heterocyclic compounds can be used as optical materials and biological activity chemicals. In addition, carbazole including thiophene unit exhibit some advantages involved in thiophene and carbazole.

In this study, we intended to design and synthesis of novel carbazole derivatives which were substituted heteroaryl. Therefore, using 9H-carbazole thiophene-carbazole and 1,3,4-oxadiazole-carbazole derivatives were synthesized according to synthesis schemes.

These synthesized substances were purified by chromatographic methods and their structures elucidated using FT-IR and H-NMR.

**Keywords:** Carbazole, 1,3,4-oxadiazole, thiophene, LED, biological activity.

# HETEROARİL SUBSTİTÜE OLMUŞ YENİ KARBAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ

## ÖZ

Karbazol bileşiklerine olan ilgi sahip oldukları benzersiz optik özellikleri ve boşluk transfer etme yetenekleri nedeniyle giderek artmaktadır. Karbazol bileşikleri elektronik ve fotonik uygulamalar için geniş çapta kullanılmaktadır. Özellikle LED teknolojisinde yük transfer ajanları olarak kullanılırlar. Dahası, karbazol ve türevlerinin çeşitli biyolojik aktiviteler gösterdiği belirlenmiştir.

1,3,4-Oksadiazol bileşikleri geniş çapta farmakolojik ve biyolojik aktiviteye sahip olduğu için heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem 1,3,4-Oksadiazol hem de karbazol içeren heterosiklik bileşikler optik materyaller ve biyolojik aktivite kimyasalları olarak kullanılabilirler. Ayrıca karbazole tiyofen biriminin katılmasıyla hem karbazolün hem de tiyofenin avantajlarına sahip türevler elde edilebilir.

Bu çalışmada; heteroaril süstitüe olmuş yeni karbazol türevlerinin sentezlemesi hedeflenmiştir. Bu sebeple 9H-karbazol'den yola çıkarak sentez planlarına göre tiyofen-karbazol ve 1,3,4-oksadiazol-karbazol türevleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen maddeler kromatografik yöntemlerle saflaştırılmış ve yapıları FT-IR ve H-NMR yardımıyla aydınlatılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Karbazol, 1,3,4-Oksadiazol, tiyofen, LED, biyolojik aktivite.

## İÇİNDEKİLER

|                                            | Sayfa |
|--------------------------------------------|-------|
| YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ..... | ii    |
| TEŞEKKÜR.....                              | iii   |
| ABSTRACT.....                              | iv    |
| ÖZ .....                                   | vi    |

## BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Karbazol .....                                                         | 2  |
| 1.1.1 Karbazol'ün Tanımı ve Sentezi .....                                  | 2  |
| 1.1.1.1 Borsche-Drechsel Siklizasyonu .....                                | 2  |
| 1.1.1.2 Graebe-Ullmann Reaksiyonu .....                                    | 4  |
| 1.1.2 Karbazol'ün Özellikleri .....                                        | 4  |
| 1.1.3 Karbazol'ün Kullanım Alanları .....                                  | 6  |
| 1.1.4 Karbazol'ün Biyolojik Açıdan Önemi .....                             | 10 |
| 1.1.4.1 Antimikrobiyel Aktivlik .....                                      | 11 |
| 1.1.4.2 Antitümör Aktivlik .....                                           | 13 |
| 1.1.4.3 Antiviral Aktivlik .....                                           | 14 |
| 1.1.4.4 Antiinflamatuvar Aktivlik .....                                    | 16 |
| 1.1.4.5 Antidiyare Aktivlik.....                                           | 17 |
| 1.1.5 Tiyofen Monomer Ile Türevlendirilmiş Karbazollerin Önemi .....       | 17 |
| 1.2 Oksadiazoller.....                                                     | 20 |
| 1.2.1 Oksadiazollerin Tanımı .....                                         | 20 |
| 1.2.2 Oksadiazollerin Önemi .....                                          | 20 |
| 1.3 Işık Yayan Diyotlar (LED'ler) .....                                    | 24 |
| 1.3.1 Işık Yayan Diyotların Tanımı .....                                   | 24 |
| 1.3.2 Işık Yayan Diyotların Özellikleri .....                              | 26 |
| 1.3.3 Işık Yayan Diyotların Kullanım Alanları .....                        | 27 |
| 1.3.4 Işık Yayan Diyotlarda Karbazol ve 1,3,4-Oksadiazoller'in Önemi ..... | 29 |

## **BÖLÜM İKİ – DENEYSEL KISIM..... 33**

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Çalışmanın Genel Şeması ve Sentez Planı .....                              | 33 |
| 2.1.1 Sentez Planı-1 .....                                                     | 35 |
| 2.1.2 Sentez Planı-2 .....                                                     | 35 |
| 2.1.3 Sentez Planı-3 .....                                                     | 36 |
| 2.1.4 Sentez Planı-4 .....                                                     | 36 |
| 2.2 Deneysel Kısım .....                                                       | 37 |
| 2.2.1 9-Metil-9H-karbazol-3-amin .....                                         | 37 |
| 2.2.2 9-Hegzil-9H-karbazol-3-amin .....                                        | 37 |
| 2.2.3 3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-metil-9H-karbazol .....         | 38 |
| 2.2.4 3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-hegzil-9H-karbazol .....        | 38 |
| 2.2.5 9-Metil-9H-karbazol-3,6-diamin .....                                     | 39 |
| 2.2.6 9-Bütil-9H-karbazol-3,6-diamin .....                                     | 39 |
| 2.2.7 N'-[(9-Metil-9H-karbazol-il)metilen]-4-nitrobenzohidrazit .....          | 40 |
| 2.2.8 2-(9-Metil-9H-karbazol-3-il)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol .....     | 41 |
| 2.2.9 N'-{(E)-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]metiliden}piridin-4-karbohidrazit ... | 41 |
| 2.2.10 2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol .....   | 42 |
| 2.2.11 (E)-N'-[4-(9H-karbazol-9-il)benziliden]-4-nitrobenzohidrazit .....      | 42 |
| 2.2.12 2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol .....   | 43 |

## **BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL BULGULAR..... 44**

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 3.1 Kullanılan Cihazlar..... | 44 |
| 3.2 Deneysel Bulgular .....  | 44 |

## **BÖLÜM DÖRT - TARTIŞMA VE SONUÇ..... 57**

## **KAYNAKLAR..... 59**

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Karbazol bileşikleri floresanlı işaretleyiciler, yük transfer ajanları, solar enerji toplayıcılar, nonlinear optik materyaller ve ikili-foton absorplayıcı materyaller gibi elektronik ve fotonik uygulamalar için geniş çapta araştırılmaktadır. Bunun yanında karbazol bileşiklerinin antimikrobiyel, antitümör, antiviral, antiinflamatuvar antimalaryal ve antidiyareik gibi çeşitli biyolojik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. (Gupta, Padalkar, Phatangare, Patil, Umape ve Sekar, 2010) Bu sebeplerle karbazol ve türevlerinin laboratuvar ortamında sentezi büyük önem kazanmıştır.

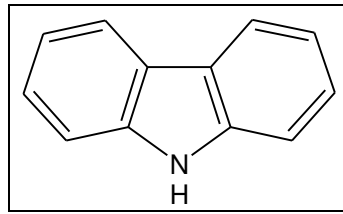
1,3,4-Oksadiazol bileşikleri de önemli heterosiklik bileşikler sınıfındadır. Çünkü 1,3,4-oksadiazoller iyi optik özelliklere ve çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptirler. 1,3,4-oksadiazol parçası içeren heterosiklik bileşikler  $\pi$ -elektronca zengin aromatik halka içeren donör-akseptör moleküllerini hazırlamak için kullanılmaktadır. (Li, Xing, Ma, Xiao ve Lu, 2006) 1,3,4-oksadiazol türevleri güçlü floresans özellik göstermektedir ve bu özellikleri nedeniyle son zamanlarda ışık yayan diyotlarda (LED) kullanılmaktadır (Lv, Zhao, Li, Xia, Lian, Liu ve Gong, 2009).

LED'ler en son icat edilen yapay ışık kaynağıdır ve diğer ışık kaynaklarına göre birçok avantajı bulunmaktadır. İlk olarak 1920 yılında icat edilen LED'ler de polimer temelli maddelerin kullanımıyla gün geçtikçe gelişmiştir. Cambridge grup tarafından polimer ışık yayan diyotlar bulunduğu beri birçok araştırmacı yüksek ışık yayacak ve stabilite gösterecek ışık yayan diyotlar geliştirmeye çalışmışlardır. Bu nedenle ışık yayan diyotlara 1,3,4-oksadiazol-karbazol monomerleri eklenerek yük taşıyıcıların dengesi sağlanarak makul ışık yayan diyotlar elde edilebilmektedir (Feng ve Chen, 2005). Ayrıca karbazol ve tiyofen içeren polimerlerin ışık yayan diyotlara eklenmesiyle LED'lerin yapısı değiştirilerek arzu edilen özellikler elde edilebilir (Promarak ve Ruchirawat, 2006).

## 1.1 Karbazol

### 1.1.1 Karbazol'ün Tanımı ve Sentezi

Karbazol ilk olarak Graebe ve Glazer tarafından 1872 yılında kömür katranından izole edilmiş heterosiklik aromatik organik bir bileşiktir. Dibenzoprolin veya 9-azafluoren olarak da adlandırılmaktadır. Azot içeren 5-elemanlı bir halkanın her iki tarafına da altı üyeli iki benzen halkasının kaynaşması ile oluşmuş bir trisiklik yapıya sahiptir. Karbazolün yapı formülü şekil 1.1'de aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.1 Karbazol

Diğer bir deyişle indol yapısında olan karbazol bileşiği, ikinci bir benzen halkasının indolün beş elemanlı halkasının 2-3 pozisyonlarından halkaya bağlanması ile oluşmaktadır.

Karbazolün saf olarak elde edilmesi oldukça zordur. Bu sebepten ötürü karbazolün laboratuvar ortamında sentezi önem kazanmıştır. Sentetik karbazol sentezi için iki genel yöntem vardır. Bu yöntemler:

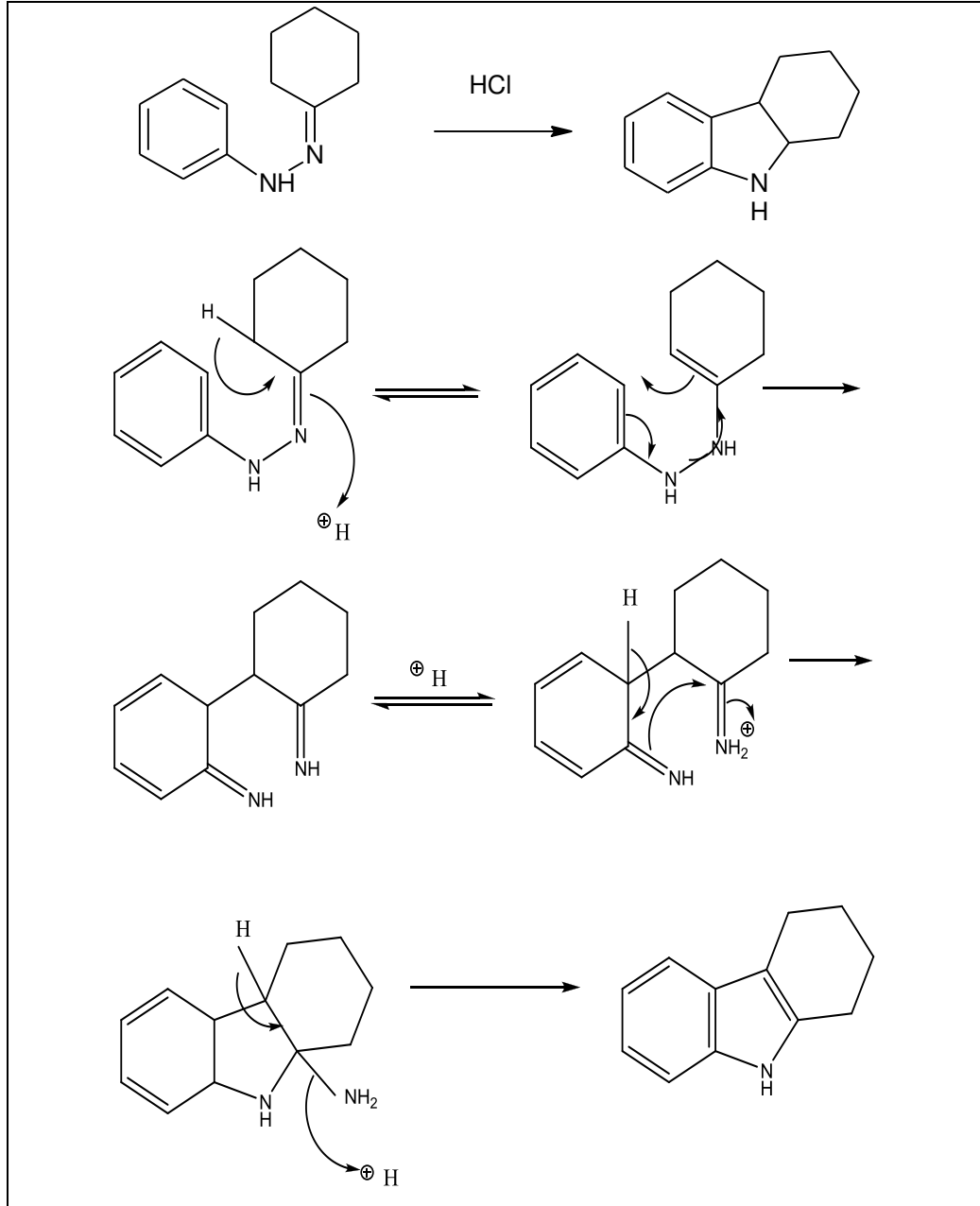
- a) Borsche–Drechsel Siklizasyonu
- b) Graebe-Ullmann Reaksiyonu.

#### 1.1.1.1 Borsche–Drechsel Siklizasyonu

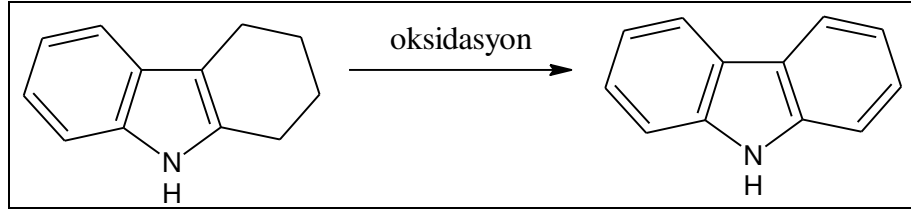
Borsche–Drechsel siklizasyonu karbazol için klasik bir organik sentez metodudur ve bu sentez üç basamakta gerçekleşmektedir.

- İlk Basamakta: Fenilhidrazin ile sikloheksanon arasında kondenzasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir.

- İkinci Basamakta: Hidroklorik asit katalizörlüğünde yer değiştirme ve halka kapama reaksiyonlarıyla tetrahidrokarbazol elde edilir. Her iki basamakta da reaksiyonlar asetik asit varlığında gerçekleşmiştir.
- Üçüncü Basamakta: Tetrahidrokarbazol'un kurşun tetroksid ile oksidasyonu sonucu karbazol elde edilir. (Şekil 1.2)



Şekil 1.2 Borsche–Drechsel Siklizasyonu

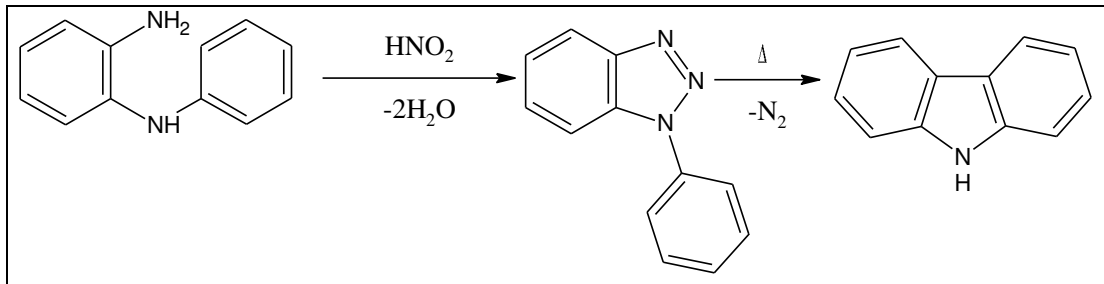


Şekil 1.2'nin devamı

#### 1.1.1.2 Graebe-Ullmann Reaksiyonu

Graebe-Ullmann reaksiyonu karbazol sentezi için ikinci bir sentez metodudur ve bu sentez iki basamakta gerçekleşir.

- İlk basamakta: N-fenil-1,2-diaminobenzen nitroz asit ile tepkimeye girerek 1-fenil-1,2,3-benzotriazol oluşturur.
- İkinci basamakta: Oluşan diazonyum tuzu olan triazol stabil değildir. Bu yüzden yüksek sıcaklık varlığında nitrojen kaybeder ve yüksek verimde karbazol elde edilir. (Şekil 1.3)



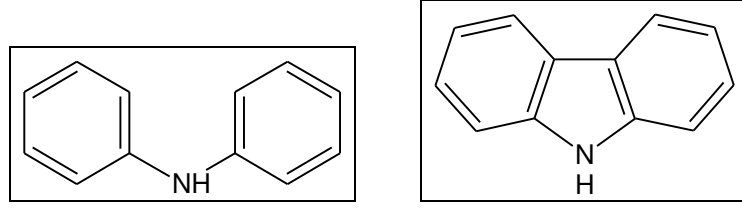
Şekil 1.3 Graebe-Ullmann Reaksiyonu

#### 1.1.2 Karbazol'ün Özellikleri

Karbazol alkol, benzen, toluen, ve glasiyal asetik asit gibi organik çözücülerle küçük tanecikler şeklinde kristallenebilen renksiz bir maddedir. Karbazolün saf bir halde elde edilmesi kolay değildir. Bunun sonucunda literatürler de çeşitli erime-noktası değerlerine rastlanmaktadır. Olası değerler: 245,2°C; 246,3°C; 247,6°C; 245,6°C; 244,8°C'dir. Fakat genel de 235°C değeri ile karşılaşılmaktadır. Çünkü yukarda verilen değerlerin aksine çoğu karbazol örneği var olan safsızlıklarından

ötürü daha düşük sıcaklıklarda erir. Karbazol molekülü çeşitli özellikler göstermektedir ve bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir;

- **İletkenlik:** Karbazol endüstriyel amaçlı kullanılan ilk yarıiletken maddedir. İletkenlik özelliği heteroaromatik yapıda olmasından ve yapısında bulundurduğu azot atomunda bir paylaşılmayan elektron çifti ile birlikte 14  $\pi$  elektronuna sahip olmasından gelmektedir. Ayrıca karbazol içeren boyalar mükemmel foton-iletkenlik özellik gösterirler ve bu özelliklerin dolayı diğer boyalara nazaran daha parlaktırlar (Li, Zhang, Hu ve diğer 2004; Uzkara, 2010, s. 3).
- **Fonksiyonelleşme:** Karbazol grubu doğal elektron verici bir yapıya sahiptir. Bu sebeple karbazol çekirdeği 3-, 6-, 9-pozisyonlarından kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilir ve diğer molekül gruplarıyla kovalent olarak bağlanır (Wada, Zhang, Yamakado ve Sasabe, 1993; Wada, Zhang, Choi ve Sasabe, 1993; Morishima, 1992). Bu yanında nispeten kararlı radikal katyonları kolayca oluştururlar (Uzkara, 2010, s. 3).
- **Optik:** Karbazol ve türevleri doğal elektron verici yapıları , mükemmel foton-iletkenliklerinin yanında eşsiz nonlinear optik özelliklere sahiptir (Thomas, Velusamy, Lin, Tao ve Chuen, 2004).
- **Isıl Karalılık:** Karbazol grubunun organik bir bileşiğin çekirdek yapısına eklenmesiyle bileşiğin termal stabilitesi ve camsı geçiş sıcaklığı büyük oranda artması arttırabilmektedir (Thomas, Lin, Tao ve Ko, 2001).
- **Polimerleşme:** Elektron verici karbazol grubunun UV bölgede ışığı absorplama kapasitesinin yüksek olması (mavi emisyon olarak bilinir),boşluk transfer özelliği, elektropolimerizasyon sırasında elektroaktif monomer özellik göstermesi ve oluşan polimerin fotoaktif özelliğinin iyi olması nedeniyle karbazol önemli monomerlerden biri haline gelmiştir. Ayrıca saf karbazol düşük düzeyde floresans özellik gösterir. Bu sebeplerden dolayı son zamanlarda, karbazol bazlı polimerlere ilgi giderek artmaktadır (Uzkara, 2010, s. 3-4).
- **İzoelektronik:** Karbazol difenilamine göre izoelektroniktir, ama difenilamine göre düzlemsel bir yapıya sahiptir ve bağlı difenilamin olarak da düşünülebilir (Gupta ve diğer., 2010). (Şekil 1.4)



Şekil 1.4 Difenilamin ve Karbazol

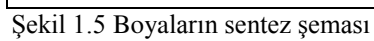
### 1.1.3 Karbazol'ün Kullanım Alanları

Karbazol ve türevleri doğal elektron verici yapıları, nonlinear optik özellikleri ve mükemmel fotoiletkenlik özellikleri nedeniyle çeşitli elektronik ve fotonik uygulamalarda kullanılmaktadır;

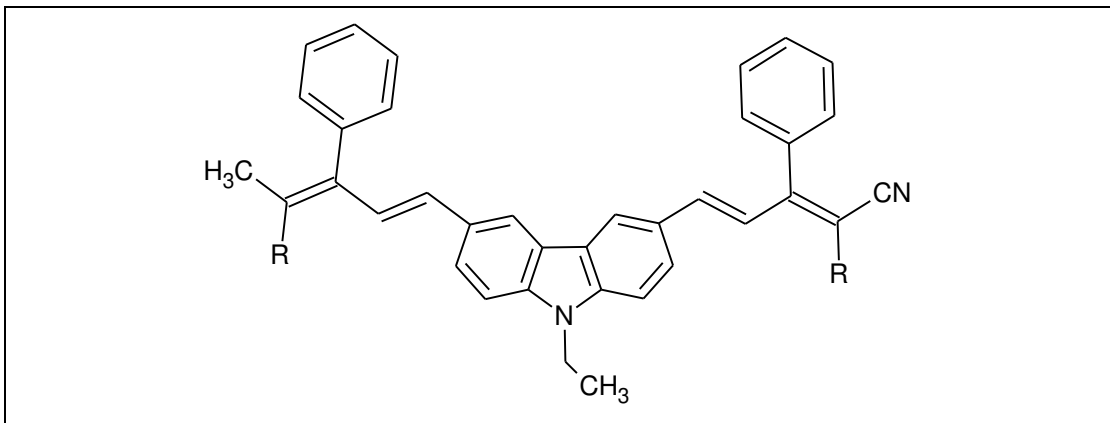
- ışık yayan materyaller,
- yük transfer ajanları,
- solar enerji toplayıcılar,
- non-linear optik materyaller,
- ikili-foton absorplayıcı materyaller gibi (Chang ve diğer., 2004; Qian ve diğer., 2006; Fitis ve diğer., 2007).

Karbazol ve türevlerinin elektronik ve fotonik uygulamalarının yanında endüstriyel alanda da uygulamalarına rastlanmaktadır. Örneğin; inşaat sektöründe esnek yapı blokları olarak kullanıldıkları gibi boya sektöründe de düşük maliyetli olması ve kullanım kolaylığı açısından boyaların sentezinde ham madde olarak kullanılmaktadır (Mishra, Jacob ve Müllen, 2006; Shin, Wong, Lin, Chen, ve Yeh, 2005). Bu nedenle karbazole ilgili olarak boya sektörü üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalardan bazıları aşağıdaki gibidir;

Gupta ve çalışma grubu N-alkil karbazol bileşikler kusursuz termal özelliklerinin yanında iyi elektro-optik özelliklerde gösterdikleri için N-etil karbazol parçası içeren genişletilmiş yeni stil floresans özellikteki boyaların sentezi üzerine çalışmıştır (Gupta ve diğer., 2010). Boyaların sentez şeması şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5 Boyaların sentez şeması



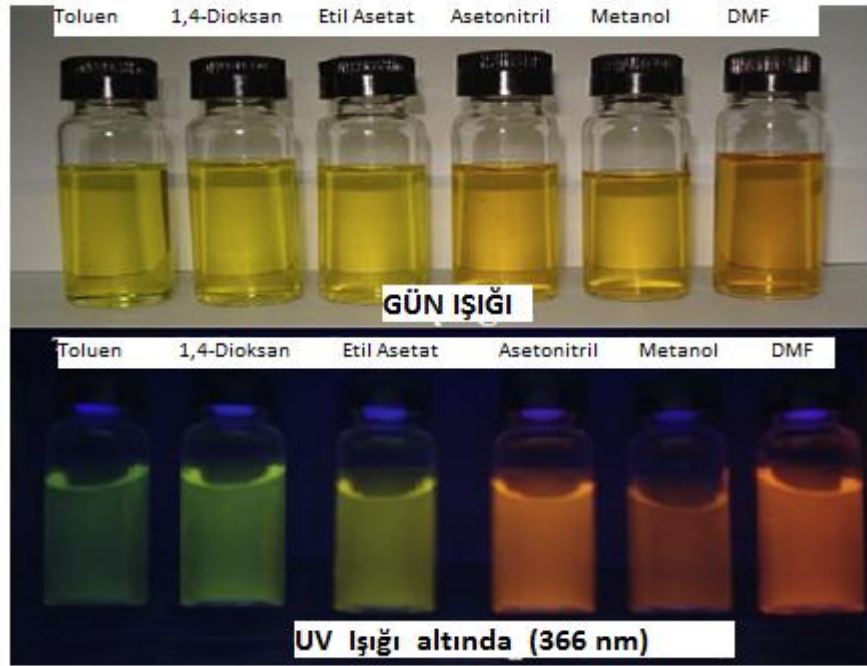
Şekil 1.5'nin devamı

Boyaların sentezi 9-etil-9H-karbazol-3-karboksialdehit, propandinitril ve etil-2-siyano-3-fenil-2-bütenoat arasındaki kondenzasyon reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu çalışmada boyaların yapıları elementel analizlerle desteklenmiştir. Ayrıca termal stabilite, UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon karakterleri üzerine çalışılmıştır.

Termal gravimetrik tekniklerle (DSC-TGA) elde edilen 4 boyanın (5a, 5b, 6a, 6b) termal stabilitesi ölçülmüştür. Diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal gravimetrik analiz sonuçları, boyaların iyi birer termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Termal stabilite 6a>6b>5a>5b sırasıyla artmaktadır. Bunun sonucu olarak bu boyalar nonlinear optiklerde, elektronik ve fotonik cihazlarda, organik ışık yayan diyotlarda kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada sentezlenen boyalar A- $\pi$ -D (5a ve 6a) ve A- $\pi$ -D- $\pi$ -A (5b ve 6b) yapısındadır ve bu yapıdaki N-etil karbazol grupları elektron verici özellik göstermektedir. Sentezlenen 4 boyar maddenin floresans emisyon özelliklerinden, elektron bağlayıcı moleküller (D ve A) arasında yük transferi için yeteri kadar izin verildiği sonucu çıkmaktadır. Molekül içi yük transferinin emisyon maksimumu büyük bir dalga boyuna doğru kaymaktadır ve stokes kaymasının artması sonucunda çözücü polaritesinin arttığı gözlenmektedir. Böylelikle floresans emisyon spektrumuna çözücü polaritesinin büyük bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Dipolar materyaller kırmızıdan turuncuya doğru bir renk skalasında yer alırlar ve çoğu organik çözücünde çözünürler. Toluen gibi düşük polaritedeki çözücülerde, bütün bu

dipolar bileşikler orta şiddette yeşil ışık yayarlar. Ama dimetilformamid (DMF) gibi polaritesi yüksek çözücülerde bu bileşikler turuncu ışık yayarlar. Bu nedenle elde edilen 4 boyar maddenin floresans karakterine çözücü etkisi araştırılmıştır. Çözücü polaritesi arttıkça kırmızıya kaymanın arttığı gözlenmiştir. Aşağıda şekil 1.6'de boyar madde 6a'nın değişik çözücülerdeki floresans emisyonu verilmiştir.



Şekil 1.6 boyar madde 6a'nın değişik çözücülerdeki UV-VIS absorpsiyonu ve floresans emisyonu

Elde edilen boyar ürünlerin absorpsiyon maksimumlarının da çözücü polaritesinin artmasıyla kırmızıya doğru kaydığı gözlenmiştir. Tablo 1.1'de boyar maddelerin absorpsiyon maksimumlarındaki kayma açıkça görülmektedir. ( $\lambda_{max}$  ve  $\lambda_{em}$  değerleri nm cinsinden ölçülmüştür. (DCM= Diklorometan DMF= N,N-Dimetilformamid) (Gupta ve diğer., 2010)

Tablo 1.1 Çeşitli çözücülerde 5a, 5b, 6a ve 6b'nin maksimum absorpsiyon ve floresans emisyonları.

| Çözücüler   | 5a               |                       |                 | 5b               |                       |                 | 6a               |                       |                 | 6b               |                       |                 |
|-------------|------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------|
|             | $\lambda_{\max}$ | $\lambda_{\text{em}}$ | $\Delta\lambda$ | $\lambda_{\max}$ | $\lambda_{\text{em}}$ | $\Delta\lambda$ | $\lambda_{\max}$ | $\lambda_{\text{em}}$ | $\Delta\lambda$ | $\lambda_{\max}$ | $\lambda_{\text{em}}$ | $\Delta\lambda$ |
| Toluen      | 453              | 530                   | 77              | 429              | 522                   | 93              | 474              | 526                   | 52              | 450              | 524                   | 74              |
| 1,4Diyoksan | 444              | 534                   | 90              | 426              | 528                   | 102             | 465              | 536                   | 71              | 447              | 530                   | 83              |
| Etilasetat  | 447              | 548                   | 101             | 426              | 534                   | 108             | 468              | 550                   | 82              | 448              | 546                   | 98              |
| Metanol     | 453              | 572                   | 119             | 429              | 560                   | 131             | 474              | 578                   | 104             | 457              | 570                   | 113             |
| Aseton      | 450              | 558                   | 108             | 429              | 548                   | 119             | 474              | 568                   | 94              | 451              | 552                   | 101             |
| Asetonitril | 450              | 570                   | 120             | 429              | 560                   | 131             | 471              | 578                   | 107             | 450              | 572                   | 122             |
| DCM         | 456              | 552                   | 96              | 429              | 547                   | 118             | 477              | 554                   | 76              | 457              | 554                   | 97              |
| DMF         | 457              | 574                   | 117             | 430              | 560                   | 130             | 484              | 584                   | 100             | 459              | 574                   | 115             |

#### 1.1.4 Karbazol'ün Biyolojik Açidan Önemi

Çok sayıda doğal veya sentetik karbazol türevinin çeşitli biyolojik aktiflikler gösterdiği görülmüştür. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir;

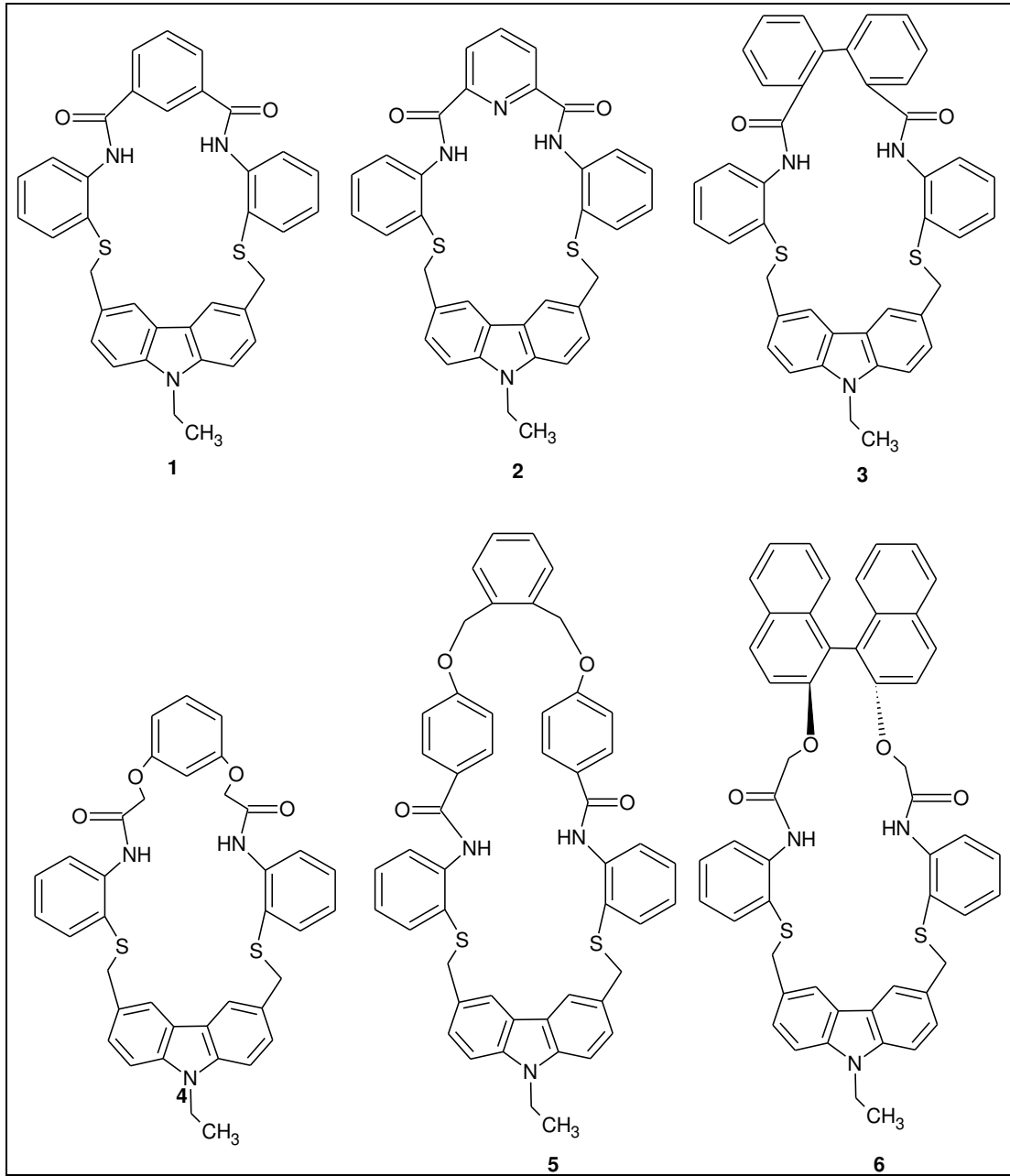
- Antimikrobiyel
- Antitümör
- Antiviral
- Antiinflamatuvar
- Antimalaryal
- Antidiyare

Bunun yanında bu karbazol türevleri immünosüpresyon (immün sistemin baskı altına alınması) (McAlpine, Karwowski, Jackson, Mullally, Hochlowski, Premachandran ve Burres, 1994), nörolojik koruma (Miura, Takano, Kiato, Hibino, Choshi, Murakami, Suzuki, Yamada, Ogawa ve Hori, 2008) ve pankreatik lipaz inhibisyonu (Birari, Roy, Singh ve Bhutani, 2009) gibi biyolojik özelliklere de sahiptir (Gu ve Wang, 2010).

#### 1.1.4.1 Antimikrobiyel Aktivlik

Bulaşıcı hastalıkların tedavisi, gelişmekte olan yeni bulaşıcı hastalıklar ve çoklu ilaç dirençli mikroorganizmaların sayısının artması gibi faktörlerin birleşimi sonucunda halen önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle, son zamanlarda araştırmalar yeni antibakteriyel ajanların keşfine doğru yönelmiştir. Birçok araştırmada; elektron ve yük transfer özellikleri,  $\pi$ -konjugasyon sistemi ve kolaylıkla fonksiyonelleşebilme özellikleri nedeniyle nitrojen atomu içeren önemli heterosiklik aromatik bir bileşik olan karbazol ve türevleri antibakteriyel ajanlar olarak kullanılmıştır (Kaplancıklı, 2011).

Rajakumar ve çalışma grubu etil karbazolden yola çıkarak benzen, pridin, bifenil ve binaftalin birimlerinin olası kombinasyonlarını içeren 6 yeni karbazol bazlı makrosiklik diamid sentezlemiş ve sentezlenen bu karbazol bazlı fosfamidlerin insanlarda ve bitkilerde hastalık yapan bakteri ve mantarlara karşı inhibitör aktivitesine bakmışlardır. Test edilen mikroorganizma türleri: *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*, ve tifo mikrobu gibi insanda hastalık yapan bakteriler ve *Rhizoctonia solani*, *Macrophomina phaseolina*, *Curvularia lunata* ve *Alternaria alternata* gibi bitkide hastalık yapan mantarlardır. Sentezlenen maddeler şekil 1.7’de aşağıda verilmiştir (Rajakumar, Sekar, Shanmugaiah ve Mathivanan, 2009).



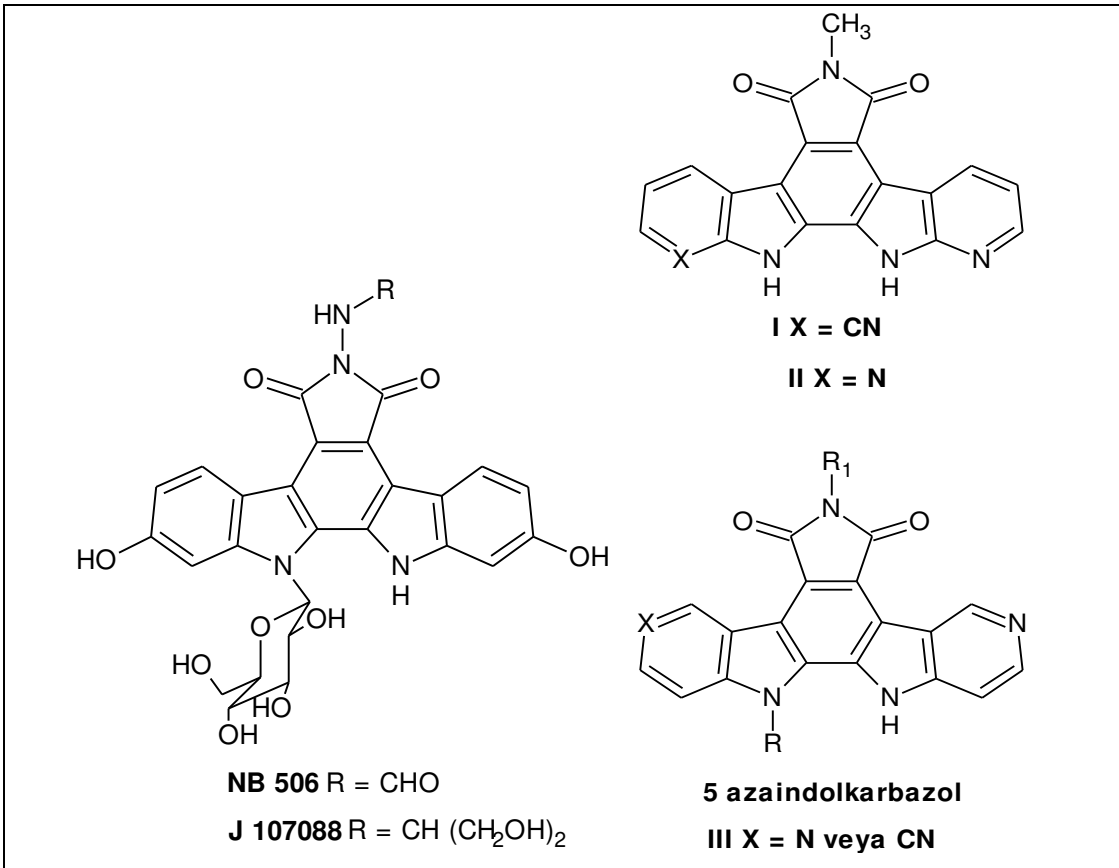
Şekil 1.7 Karbazol bazlı fosfamidler

Elde edilen karbazol türevlerinden 2 ve 6 bileşikleri insanda ve bitkide hastalık yapıcı test edilen bakteri ve mantarların tümüne karşı iyi antibakteriyel ve antimantar aktivite göstermiştir. Kiral 6 nolu bileşiğin test edilen bütün patojenlere karşı tetrasiklin ve karbendazim içeren diğer bileşiklerden daha üstün aktivite gösterdiği görülmüştür. Bu yüzden antimikrobiyel ilaç olarak geliştirilebilir.

#### 1.1.4.2 Antitümör Aktivlik

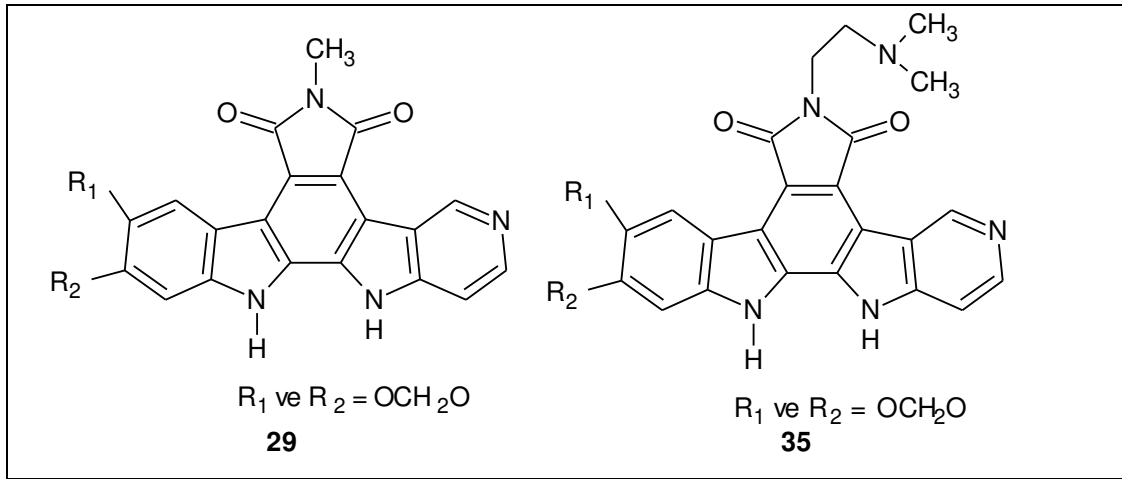
Kanser ve kanser ile ilgili hastalıklar insanlık için en önemli ölüm nedenlerinden biri haline gelmiştir. Özellikle yirminci yüzyıldan itibaren kanser giderek yaygınlaşmıştır. Kanserın yayılmasını önlemek ve tedavi şartlarını arttırabilmek için tüm dünyada birçok araştırma yapılmaktadır. Bu şartlar altında yapılan araştırmalar yeni antitümör yani kanser karşıtı maddelerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

İndolkarbazoller güçlü sitotoksiteleri ve topoizomerez inhibisyonları nedeniyle antitümör özelliklerine sahip alkaloid sınıfı bileşiklerdir. Protein kinazları inhibe etme yetenekleri nedeniyle bu bileşikler hayli dikkat çekmişlerdir. Topoizomerez 1 inhibitörü olarak indolkarbazollerin yapı-aktivite ilişkileri geniş çapta araştırılmıştır. Örneğin NB-506 ve J-10708 bileşikleri kanser tedavisi için klinik araştırmalarda kullanılmıştır. Yakın zamanda, CDKs ailesinin üyelerinin indolkarbazoller tarafından inhibe edildiği rapor edilmiştir. Bu maddeler şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8 NB 506, J 107088 ve 5-azaindolkarbazol türevleri

Lefoix ve arkadaşları bu bilgiler ışığında yaptıkları çalışmada sitotoksitite ve Chk1 inhibisyon özellikleri nedeniyle yeni 5-azaindolkarbazol türevleri (şekil 1.9) sentezlemişlerdir. Simetrik ve asimetrik yapıların sentezi üzerine tartışmışlar ve OBn, OH, metilendioksi grupları gibi birçok substitüenti 5-azaindolkarbazol bileşiğine indol parçası üzerinden başarıyla takmışlardır. Sonrasında sentezledikleri bileşiklerin hücre içinde hem L1210 (farelerde lösemi hücre hattı) ve HT29 (insanda kolon kanseri hücre hattı) kanser hücre hatları üzerindeki sitotoksitelerini hemde Chk1 kinazlar üzerindeki inhibisyon aktivitelerini araştırmışlardır. Ayrıca maleimid parçasına veya indol halkasına nitrojen atomları üzerinden çeşitli substitüentler ekleyerek elde ettikleri bileşiklerin yapı-aktivite ilişkilerini de incelemişlerdir.



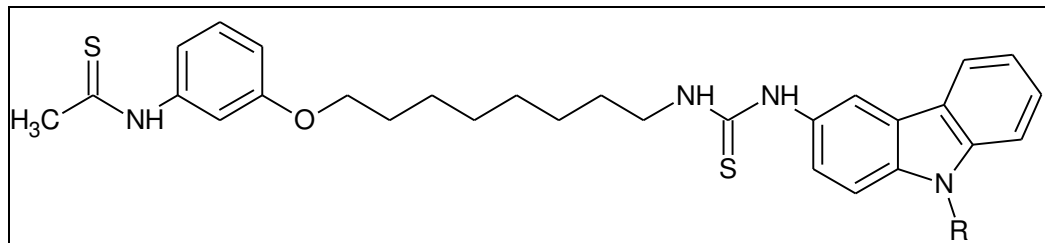
Şekil 1.9 Lefoix ve arkadaşlarının sentezlediği 29 ve 35 nolu 5-azaindolkarbazol türevleri

Sonuçlar doğrultusunda 35 ve 29 nolu bileşikler L1210 hücrelerinde  $\text{IC}_{50}$  (sırasıyla 0,195 ve 0,495  $\mu\text{M}$ ) değerlerine göre en aktif bileşiklerdir. İstisnalar hariç, bütün bileşikler HT29 hücreleri üzerinde L1210 hücrelerinden daha az sitotoksitite özellik gösterdiği belirlenmiştir (Lefoix, Coudert ve diğer., 2008).

#### 1.1.4.3 Antiviral Aktivite

Hepatit C virüsü (HCV) enfeksiyonu önemli bir sağlık sorunudur. Dünya üzerinde yaklaşık 170 milyon enfekte insan bulunmaktadır. Hepatit C'yi önlemesi için halen var olan aşı ve mevcut tedaviler optimum düzeyde değildir. Daha etkili ve az sayıda yan etkiye sahip yeni tedavilere ihtiyaç vardır.

Kang ve arkadaşları hepatit C virüsüne karşı inhibitör etki gösteren yeni maddeler sentezlemişlerdir (Kang ve diğer., 2009).



Şekil 1.10 55-65 nolu bileşiklerin yapısı

Tablo 1.2 55-65 nolu bileşiklerin anti-HCV aktivitesi ve sitotoksitesi a: İyi değerlerin ortalaması. (Her deney en az iki defa yapılmıştır.) b: Çeşitli HCV genotipleri vardır. Bu deneyde subgenomik replikon genotipi 1b üzerine çalışılmıştır.

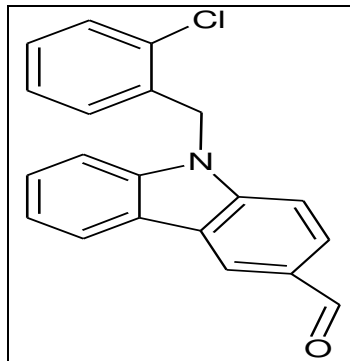
| Bileşikler | R                                  | 1b<br>( $\mu\text{M}$ ) | EC <sub>50</sub> <sup>a</sup> | CC <sub>50</sub> <sup>a</sup> ( $\mu\text{M}$ ) | SI <sup>b</sup> |
|------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|
| 1          | -                                  | 0,048                   |                               | 22                                              | 458             |
| 53         | H                                  | 0,089                   |                               | >50                                             | 562             |
| 55         | Me                                 | 0,080                   |                               | >50                                             | 625             |
| 56         | Et                                 | 0,054                   |                               | >50                                             | 926             |
| 57         | n-Pr                               | 0,048                   |                               | >50                                             | 1042            |
| 58         | n-Bu                               | 0,045                   |                               | >50                                             | 1111            |
| 59         | n-Pent                             | 0,042                   |                               | >50                                             | 1190            |
| 60         | n-Hex                              | 0,036                   |                               | >50                                             | 1389            |
| 61         | CH <sub>2</sub> Ph                 | 0,036                   |                               | >50                                             | 1389            |
| 62         | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph | 0,033                   |                               | >50                                             | 1515            |
| 63         | Ph                                 | 0,096                   |                               | >50                                             | 521             |
| 64         | 4-MePh                             | 0,031                   |                               | >50                                             | 1612            |
| 65         | 3,5- MePh                          | 0,049                   |                               | >50                                             | 1136            |

Sentezlenen 53 nolu bileşik trisiklik yapıda nitrojen bulundurmasına rağmen aktivite düzeyi iyidir. ( Bisiklik halkanın içinde nitrojen atomunun bulunması hepatit C virüsüne karşı aktiviteyi iki katı oranında düşürür.) Karbazol analog 53 nolu bileşik yüksek aktivitesi, düşük sitotoksitesi ve kolay fonksiyonelleşebilen yapısı

nedeniyle seçilmiştir ve değişik türevleri sentezlenmiştir. Bu sebeple 54 nolu bileşikte karbazolün nitrojen atomu yerine karbonil grubun gelmesiyle hepatit C virüsüne karşı aktivite daha da gelişmiştir. Karbazol parçasına N-9 pozisyonundan takılmış substitüentlerin hepatit C virüsüne karşı etkisi araştırılmıştır. N-9 pozisyonundan karbazol halkasına metilen grubunun takılmasıyla 53 nolu bileşiğe benzer aktivite gözlenmiştir. Metilenden hekzile doğru karbazol halkasına takılan alkil substitüent uzunluğu arttıkça HCV'ne karşı aktivitede kademeli olarak arttığı gözlenmiştir. Karbazol halkasındaki alkil grubuna fenil (61 nolu bileşik) veya feniletil (62 nolu bileşik) takılmasıyla oluşan bileşikler HCV karşıtı özellikler göstermişlerdir. 61 nolu bileşikteki benzil parçasından fenilen grubunun uzaklaştırılmasıyla 63 nolu bileşik elde edilmiştir. Ama bu bileşiğin HCV'ye karşı aktivitesi düşüktür. İlginç olarak, bu bileşiğin N-fenil halkasına bir metil grubunun eklenmesiyle 64 nolu bileşik elde edilir ve bu bileşik çalışılan bütün bileşikler arasında en umut vaad edici anti-HCV ajanı olarak bulunmuştur. Bu veriler göstermiştir ki karbazol türevleri yüksek anti-HCV aktiviteye sahiptir ve seçicilik özellikleri de mükemmeldir.

#### 1.1.4.4 Antiinflamatuvar Aktivite

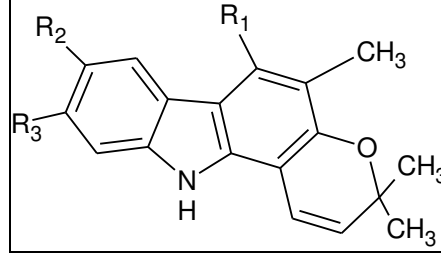
[9-(2-klorobenzil)]-9H-karbazol-3-karbaldehit bileşiğinin antiinflamatuvar etki gösterdiği kanıtlanmıştır (Ho, Kang, Lee, Chao, Chen, Huang ve Lin, 2007).



Şekil 1.11 [9-(2-klorobenzil)]  
-9H-karbazol-3-karbaldehit

#### 1.1.4.5 Antidiyare Aktivlik

Karbazol alkaloidleri kurryam ve koenimbine kastor yağ indükleyen isale karşı önemli inhibitör aktivite göstermiştir (Mandal ve diğer., 2010).



Şekil 1.12 (I), (II) ve (III) bileşiklerin Yapısı

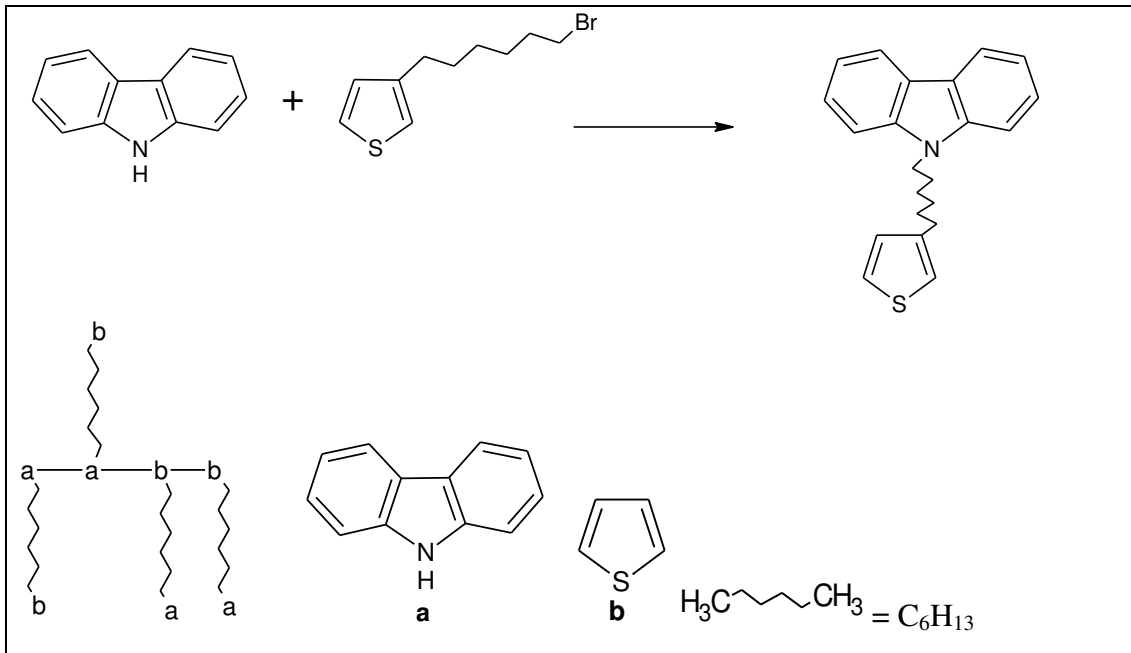
- (I)  $R_1 = OH, R_2 = R_3 = OMe$  (Kurryam)
- (II)  $R_1 = R_3 = H, R_2 = OMe$  (Koenimbine)
- (III)  $R_1 = R_3 = H, R_2 = OH$  (Koenine)

#### 1.1.5 Tiyofen Monomeri İle Türevlendirilmiş Karbazollerin Önemi

$\pi$ -bağlı küçük moleküller organik kimya ve teknik materyaller alanında büyük ilgi çekmektedir. Çok ilginç elektronik ve optik özelliklere sahiptirler ve gelişmiş elektronik materyaller olarak araştırılmaktadırlar. Bunlardan  $\pi$ -bağlı tiyofen bazlı oligomerler daha önceden polimerler için model bileşikler olarak kullanılmışlardır ve son zamanlarda da non-linear optik cihazlarda, ışık yayan diyotlarda, organik transistörlerde, gaz sensörlerinde ve elektrokromik cihazlarda yegane aktif bileşen olarak kullanılmaktadırlar. Bu  $\pi$ -bağlı tiyofen bazlı oligomerlerin avantajı; fiziksel özelliklerinin oligomerlerin yapısını değiştirerek arzu edilen özelliklere kolaylıkla çevrilebilmesidir. Örneğin; çözünmeyi kolaylaştıracak gruplar gibi belirli grupların oligomerin yapısına eklenebileceği gibi farklı uzunlukta çeşitli oligomerler de yapılabilir. Bu sebeplerle çoğu araştırma oligotiyofen bazlı bileşiklerin fiziksel karakterlerini geliştirmeye odaklanmıştır.

Diğer yandan daha önceden de bahsettiğimiz gibi karbazol bileşiği eşsiz foto, elektriksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu nedenle fonksiyonel yapı blokları veya organik foto-iletken yapılarda substitüent, non-linear optik materyal, boşluk transfer edici ve OLED’lerde ışık yayan materyal olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Ayrıca fosferesans uygulamaları için boşluk materyali olarak da kullanılmaktadır. Dahası organik moleküllerin termal stabilitesinin ve camsı hal dayanıklılığının karbazol parçasının molekülün yapısına eklenmesiyle önemli ölçüde artacağı bilinmektedir. Bu sebeplerle son zamanlarda polikarbazol (PCz)’lere olan ilgi giderek artmış ve üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Promarak ve Ruchirawat, 2006). Bu araştırmaların bazılarının da polikarbazollere yukarıda bahsettiğimiz özellikleri sebebiyle tiyofen monomerleri içeren birimlerin eklenmesiyle hem polikarbazolün hemde politiyofenin özelliklerine sahip polimerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Wei ve arkadaşları bortriflorür dietil etarat çözeltisi içerisinde (9-(6-(tiyofen-3-il)hegzil)-9H-karbazol) (Pth-H-Cz) monomerlerinin elektrokimyasal oksidasyonu sonucunda yeni bir iletken polimer olan serbest poli(9-(6-(tiyofen-3-il)hegzil)-9H-karbazol) (Pth-H-Cz) filmler sentezlemişlerdir. Sentez rotası aşağıda şekil 1.12’de verildiği gibidir;



Şekil 1.13 Th-H-Cz’nin sentez rotası

Bu ön çalışmada, BFEE çözeltisi içinde tiyofen monomeri içeren karbazol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu üzerine çalışılmıştır. Tiyofen biriminin karbazol monomerinin içine eklenmesiyle PCz film kalitesi büyük oranda arttırılmıştır. Pth-H-Cz filmin iletkenliği 7,8 S/cm olarak ölçülmüştür ve PCz ( $7,5 \times 10^{-3}$ )'ün iletkenliğinden daha büyüktür. Sentezlenen Pth-H-Cz film elektrod yüzeyine homojen ve pürüzsüz olarak kaplanmıştır. Ek olarak, polimer film esnektir ve iyi bir mekanik mukavemete sahiptir. Serbest film elektrod yüzeyinden soyulabilmektedir ve bir bıçak yardımıyla istenilen boyutlarda kesilebilir.



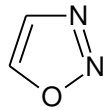
Şekil 1.14 Serbest PTh-H-Cz filmi İTO cam ile soyulabilir ve bir bıçakla çeşitli şekillerde kesilebilir.

Bu özelliklerinin yanında güçlü floresans özelliği fotolüminesans cihazlardaki uygulamalarını kolaylaştırmaktadır. Floresans çalışmaları sonucunda katı halde bu yüksek kalite serbest PTh-H-C filmin 410 nm de güçlü emisyon gösterdiği belirlenmiştir ve bu nedenle ışık yayan diyotlarda mavi ışık yayıcı materyaller olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır (Wei ve diğer., 2007).

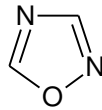
## 1.2 Oksadiazoller

### 1.2.1 Oksadiazollerin Tanımı

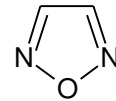
Bir oksijen ve iki azot atomu içeren beş üyeli heterosiklik bileşiklere oksadiazoller denir. Oksadiazollerin dört izomeri bulunmaktadır. Bu izomerler 1,2,3-1,2,4- 1,2,5- 1,3,4-oksadiazoller'dir.



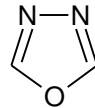
1,2,3-oksadiazol



1,2,4-oksadiazol



1,2,5-oksadiazol



1,3,4-oksadiazol

1,2,3-Oksadiazollerin önemli türevleri yüksek dipol momente sahip “sidnon” adı verilen bileşiklerdir. Sidnonlar dipolar iyon karakterindeki bileşiklerdir ve “oksadiazolyum betainleri” olarak bilinir. 1,2,5-Oksadiazoller furuzanlar olarakta bilinirler. 1,3,4-Oksadiazol halkası ısıya karşı dayanıklı olmasına rağmen kimyasal reaktiflere karşı oldukça hassastır (Köksal, N. A, 2006. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ).

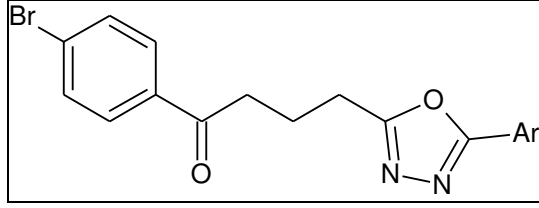
### 1.2.2 Oksadiazollerin Önemi

Oksadiazol izomerleri içinde en çok uygulama alanına sahip olanı 1,3,4-oksadiazollerdir (Rajak, Kharya ve Mishra, bt). 1,3,4-oksadiazoller ve türevleri yüksek kuantum verimleriyle güçlü floresans özellik gösterdikleri ve elektron alıcı özelliğe sahip oldukları için organik elektrolüminesans (EL) cihazlarda kullanılabilmektedir. Ayrıca 1,3,4-oksadiazol halkası içeren bileşikler elektron transfer edici materyaller ve organik elektrolüminesans cihazlarda yayıcı materyaller olarak da kullanılırlar (Lv ve diğer., 2010). 1,3,4-oksadiazol parça içeren heterosiklik

bileşikler  $\pi$ -elektronca zengin aromatik halka taşıyan bir dizi donör-akseptör moleküller hazırlamak için bir  $\pi$ -konjugasyon iletkeni olarak kullanılabilirler (Mashraqui ve diğer., 2004). Bu nedenle son zamanlarda 1,3,4-oksadiazol türevleri organik ışık yayan diyotlar için hayli önemli bir heterosiklik bileşik haline gelmiştir. Dahası 1,3,4-oksadiazoller ve türevlerinin antikanser etkisini de içeren geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olduğu bilinmektedir (Lv ve diğer., 2010). Bu biyolojik aktiviteler aşağıdaki gibidir;

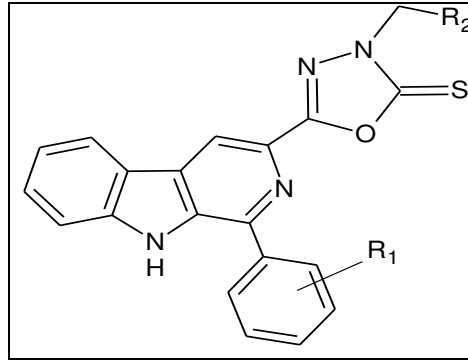
- Antibakteriyel
- Antiinflamatuvar
- Antitümör
- Antikonvulsan
- Antimitotik
- İnsektisidal
- Antihipoglisemik
- Antiviral.

Birçok araştırmacı 1,3,4-oksadiazol bileşiklerinin yukarıda bahsettiğimiz biyolojik aktiflikleri üzerine çalışmışlardır. Örneğin; NSAID'lar eklem romatizması, solunum yolu iltihabı ve ateş içeren iltihaplı ve ağrılı durumların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu ajanlar aslında COX-1 ve ayrıca COX-2'yi inhibe eder ve etmesiyle birlikte gastrointestinal sistemde yaralara, TXA<sub>2</sub>'nin baskılanmasına, tabaka oluşumuna ve birikimine neden olur. Bu etkileşimlerin birleşimi sonucunda gastrointestinal sistemde tahriş ve bozukluklar meydana gelir. Bu nedenle ikili mekanizmaları vasıtasıyla inflamatuvar etkiye sahip oksadiazol parçası içeren bazı bileşikler akla getirmiştir. Oksadiazol parçası içeren bu bileşikler gastrik asit miktarını indirerek COX/LO'u inhibe eder. Böylece, oksadiazol parçası içeren gastrointestinal sistemi üzerinde minimum yan etkili yada yan etkisiz yeni ajanlar geliştirilmiştir. Örneğin; 1-(4-bromofenil)-3-(5-(3,4-dimetoksi-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-propan-1-on bileşiği sentezlenmiştir ve oldukça iyi antiinflamatuvar aktivite göstermiştir.



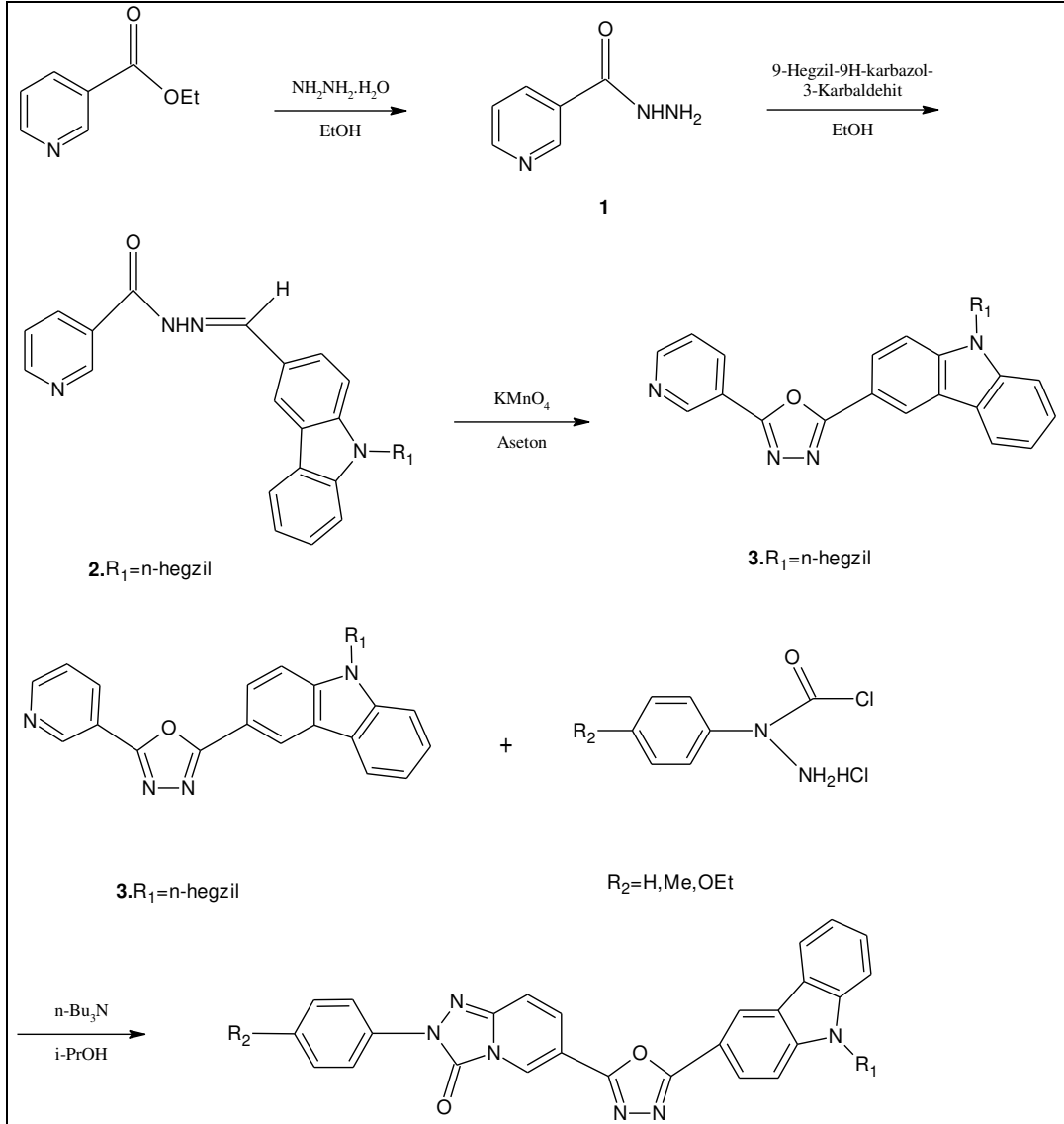
Şekil 1.15 1-(4-brom-fenil)-3-(5-(3,4-dimetoksi-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-il)-propan-1-on

Diğer bir örnekte ise antitümör ilaçları üzerine yapılan araştırmalar antitümör aktiviteye sahip çeşitli 1,3,4-oksadiazol türevinin keşfine yol açmıştır. Bu türevler içinde fenil-3-[3-akilamino(metil)-2-tiokso-1,3,4-oksadiazol-5-il] β-karbolin türevi güçlü antitümör ajanı olarak en umut verici oksadiazol türevidir (Bala, Kamboj ve Kumar, 2010).



Şekil 1.16 fenil-3-[3-akilamino(metil)-2-tiokso-1,3,4-oksadiazol-5-il] β-karbolin

Shin ve arkadaşları ise 1,3,4-oksadiazol-triazolopridinon-karbazol türevlerini sentezlemiş ve tek tabakalı cihazlar için tanımlamışlardır. 1,3,4-oksadiazol-triazolopridinon-karbazol hibritleri tek tabakalı cihazlar için yeni mavi ve mavi-yeşil elektrolüminesans materyaller olarak kullanıldığı belirlenmiştir. Karbazol, triazolopridinon ve 1,3,4-oksadiazol grupları boşluk ve elektron transfer özelliklerini geliştirmek amaçlı kullanılmıştır.



Şekil 1.17 1,3,4-oksadiazol-triazolopiridinon-karbazol türevinin sentez şeması

1,3,4-oksadiazol-triazolopiridinon-karbazol ( 4a.  $\text{R}_1 = \text{hegzil}$   $\text{R}_2: \text{H}$  )

( 4b.  $\text{R}_1 = \text{hegzil}$   $\text{R}_2: \text{Me}$  )

( 4c.  $\text{R}_1 = \text{hegzil}$   $\text{R}_2: \text{OEt}$  )

4a ve 4c bileşikleri kuvvetli mavi-yeşil floresans özellik göstermiştir (Shin, Wong, Lin, Chen, ve Yeh, 2005).

### 1.3 Işıık Yayan Diyotlar (LED'ler)

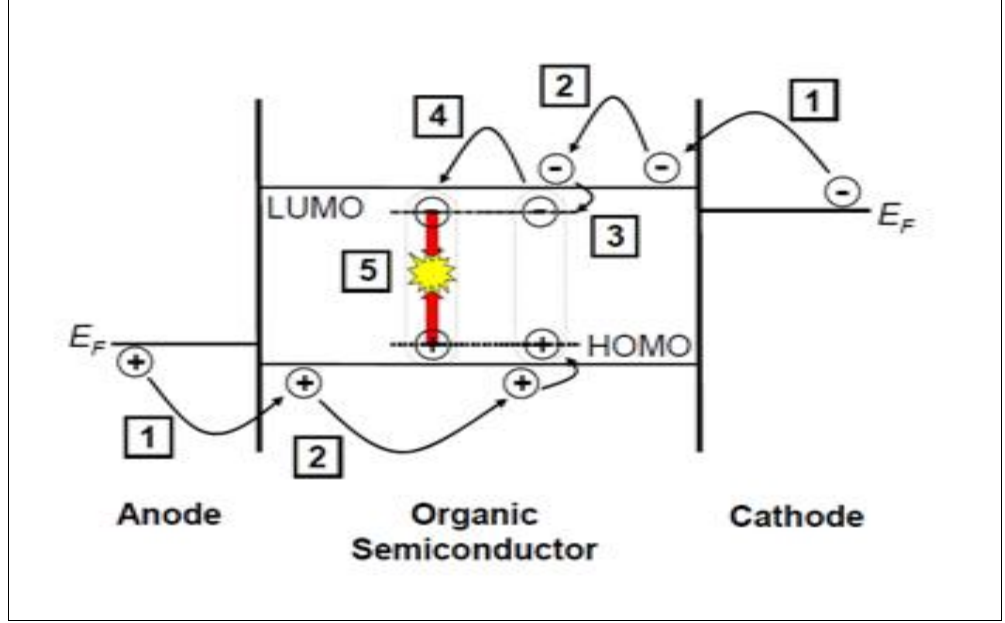
#### 1.3.1 Işıık Yayan Diyotların Tanımı

LED kelimesinin açılımı Light Emitting Diode'dur. Dilimize ışık yayan diyot olarak çevrilmiştir. En son olarak icat edilen yapay ışık kaynağı olan LED'ler ampül ve floresanlardan farklı olarak başka bir yöntemle ışık üretmektedir. Diğer yapay ışık kaynaklarına göre birçok avantajı bulunduğu için son yılların en popüler konularından biri olmuştur (Uslanmam, 2012).

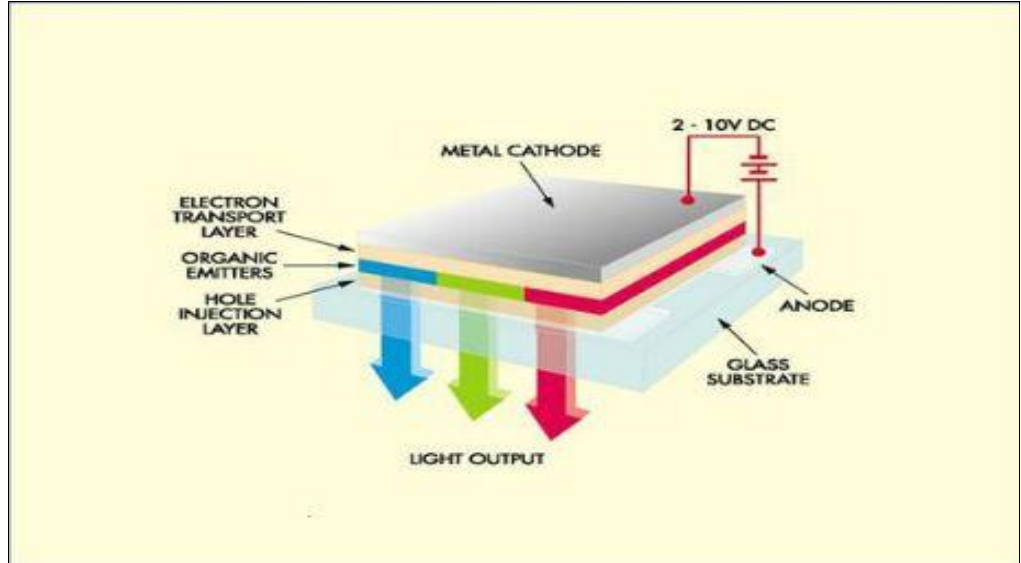
İlk olarak LED'ler 1920'lerde Rusya da icat edilmiştir. 1927 yılında bir Rus gazetesinde Oleg Vledimiravich Lasev adlı bir radyo teknisyenin diyotların ışık yaydığını keşfetmesine yer verilmiştir. Daha sonra LED'ler 1962 yılında Amerika da pratik olarak uygulanabilen elektronik bir bileşen haline getirilmiştir (Wikipedia, 2012). İlk kırmızı renkli LED Nick Holonyak Jr. tarafından bulunmuştur. Nick Holonyak ışık yayan diyodun babası olarak kabul edilmektedir (Zetamar, 2012).

LED'ler diyot temelli içinde yarı iletken madde bulunduran ışık yayan elektronik devre elemanlarıdır. LED'lerin ışık yayması içindeki yarı iletken maddeye bağlıdır ve bu yarı iletken madde organik veya polimer bazlı olabilir. Organik bazlı LED'lere: OLED (Organic Light Emitting Diode), polimer bazlı LED'lere: PLED (Polymer Light Emitting Diode) denir.

"P (anot) ve N (katot) tipi yarı iletken katmanlar, yansıtıcı yüzeyler ve iletken alanlar bir LED'in yapısını oluşturur. Diğer yapay ışık kaynaklarında olduğu gibi LED'lerde de ışık, elektrik enerjisi kullanılarak oluşturulur. Anot ve katot tarafından elektrodla voltaj uygulandığı zaman diyotun içerisindeki elektron ve elektron yitirip " + " yük kazanan bölge(deşik) birleşerek bir ışıma meydana getirmektedir. Bu ışımanın enerjisi deşik ve elektronlar arasındaki enerji farkı kadardır. LED çipi türü deşiklikçe aradaki enerji farkı da deşikmekte, bu ışığın dalga boyunun dolayısıyla renginin farklı olmasını sağlamaktadır. Bu şekilde birçok renk elde etmek mümkündür.



Şekil 1.18 yük transferi ile organik ışık yayan diyotların çalışma prensibi (1), yük transferi (2), elektronların ve boşlukların karşılaşması (3), yüklerin göçü (4), uyarılmış halden temel hale dönen yükler ışık yayar (5).  $E_F$  Fermi enerji seviyesini gösteriyor.



Şekil 1.19 organik ışık yayan diyotların yapısı

LED'in hangi renkte ışık yayması isteniyorsa galyum, arsenit, alüminyum, fosfat, indiyum, nitrit gibi kimyasallardan belirli ölçülerde yarı iletken malzemeye ilave edilir (GaAlAs, GaAs, GaAsP, GaP, InGaAlP, SiC, GaN). Böylece LED çipinin istenen dalga boyunda ışınım yapması sağlanır. Örneğin kırmızı renk (660nm) için GaAlAs, sarı renk (595nm) için InGaAlP, yeşil renk (565nm) için GaP, mavi renk

(430nm) için GaN kullanılır. LED'ler diğer ışık kaynaklarından farklı olarak sadece bir renk üretmektedirler. Bilindiği gibi gün ışığı tüm renklerin karışımıdır. Bu karışım ise beyaz ışığı oluşturmaktadır.

Diğer ışık kaynaklarında örneğin kırmızı ışık elde edilmek isteniyorsa, beyaz ışığın önüne yerleştirilen kırmızı bir katman dışarıya sadece kırmızı ışığın geçmesini sağlıyor, diğer ışınlar içeride kalıyordu. İşte diyotların aydınlatmada en önemli katkısı sadece bir renk üretmesi, fazladan renkler ortaya çıkarmamasıdır. Bir LED kırmızı, yeşil, mavi gibi tek renk ışık yaymaktadır. Bu avantaj, konu beyaz ışık olduğunda dezavantaja dönüşmektedir. Tüm ışık türleri beyaz ışığı oluşturduğu için tek dalga boyundan beyaz ışık üretmek mümkün değildir. Bu sorunu çözmek için iki yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler;

- Kırmızı, mavi ve yeşil renkli üç led çipini aynı kılıf içinde çalıştırarak renklerin birleşiminden beyaz ışık üretmek.
- Mavi LED yongasından (çipinden) çıkan ışığın bir fosfor tabakasını uyarak beyaz ışık yayılması.” (Uslanmam, 2012).

### ***1.3.2 Işık Yayan Diyotların Özellikleri***

- **“Etkinlik:** LED’ler akkor ampüllere göre watt başına daha fazla ışık verirler. Güçleri floresanların tersine şekil ve ölçü göre değişmez.
- **Renk:** LED’ler geleneksel aydınlatma uygulamalarının aksine renk için bir filtreye gereksinim duymazlar, istenilen renkte yanarlar. Bu ilk yatırım maliyetini düşürmektedir.
- **Ölçü:** LED’ler çok küçük boyutta olabilirler ( $2\text{mm}^2$ ’den küçük) ve kolaylıkla baskılı devre kartlarına uygulanabilirler.
- **Açma/Kapama:** LED’ler çok hızlı yanarlar. Tipik bir LED tam ışık gücüne 1 mikro saniyenin altında ulaşırlar.
- **Tekrar:** LED’ler sürekli açılıp kapatılabilir ve her açıldıklarında aynı hızda yanmaya başlarlar, bu ömürlerini kısaltmaz.
- **Kısma:** LED’ler hem darbe-genişletme değişimi (PWM) veya akım azaltma yöntemiyle kolayca kısılabilirler.

- **Isı:** Çoğu ışık kaynağına göre LED'ler kızılötesi (IR) çok az ısı yayarlar bu da hassas nesne ve kumaş gibi malzemeler için tercih edilir.
- **Ömür sonu:** LED'ler ömürlerini tamamlarken ışığı zayıflamaya başlar, birden çalışmayı durdurmazlar.
- **Toplam ömür:** LED'ler 50,000-70,000 saat tam kullanım ömrüne sahiptirler. En kaliteli floresanlar 7,000-8,000 saat, akkor lambalar ise 1,000–2,000 saat ömre sahiptirler.
- **Darbe dayanımı:** LED'ler katı hal ürünleridir bu nedenle diğer aydınlatma kaynaklarına göre bir dış şokla hasar almaları daha zordur
- **Odaklama:** LED'lerin yaydığı ışığı istenilen açıda odaklamak mümkündür, diğer ışık kaynaklarında olduğu gibi bir reflektör kullanmak gerekmez.
- **Zehirlilik:** LED'ler cıva içermezler.” (Zetamar, 2012).

### 1.3.3 Işık Yayan Diyotların Kullanım Alanları

Son on yıldır yapılan araştırmalar sonucunda ışık yayan diyotların kullanım alanları artmıştır. Özellikle piyasada satılan portatif küçük elektronik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Örneğin;

- Mobil telefonlarda
- MP<sub>3</sub> playerlarda
- Dijital kameralarda
- Otomobillerde gösterge panellerinde ve fren lambalarında



Şekil 1.20 LED kullanılan gösterge panelleri

- Kumandalarda (görünür ışık yaymaz)
- Bazı elektronik saatlerde

- Trafik sinyalizasyon lambalarında olduğu gibi

Özellikle son yıllarda televizyon teknolojisinde LED'ler çokça kullanılmaktadır. LCD'lerle karşılaştırıldığında daha düşük güç tüketimi nedeniyle bu tür uygulamalar için OLED ekranlar daha uygundur. OLED'lerin rengi ayarlanabildiği için OLED ekranların üretiminde filtreler gerek yoktur. Dahası çok ince ekranlar yapılabilmektedir ki bu özellik portatif cihazlar için bir diğerk önemli faktördür. Ayrıca günümüzde küçük OLED ekranlar düşük fiyatlarda da üretilmektedir.



Şekil 1.21 LED TV

Portatif cihazların yanında LED teknolojisi birçok başka alanda da kullanılmaktadır. Dekoratif olarak kullanılmasının yanında reklam tabelalarında (kayan yazılar vs) ve yeni yeni sokak aydınlatmalarında kullanılmaktadır. 2008 yılında Boğaziçi Köprüsü'nün aydınlatılmasında LED teknolojisi kullanılmaya başlanmıştır (Uslanmam, 2012).



Şekil 1.22 Boğaz köprüsünün LED ışıklarla aydınlatılmış görünümü



Şekil 1.23 LED ışıklarının kullanım alanları

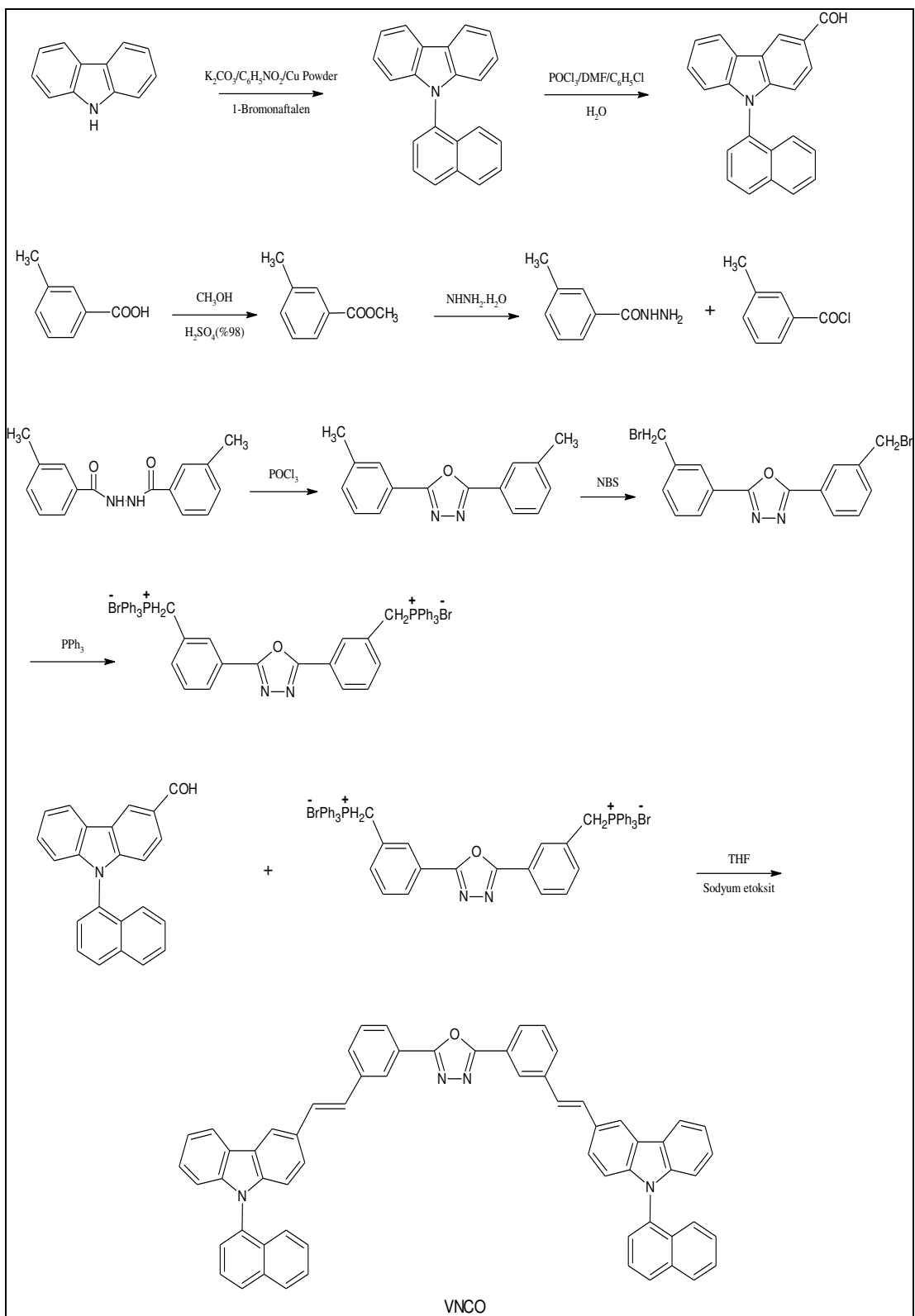
#### ***1.3.4 Işık Yayan Diyotlarda Karbazol ve 1,3,4-Oksadiazoller'in Önemi***

Küçük moleküllü organik ve polimerik ışık yayan diyotlar Tang ve Van Slyke tarafından ilk olarak yayınladığından beri büyük ilgi görmüştür (Ku, Kuo, Leung ve Hsieh, 2009). O zamandan beri birçok araştırmacı hem yüksek ışık yayma (LE) verimi hem de yüksek stabilite gösterecek ışık yayan moleküller geliştirmeye çalışmışlardır. Yapılan araştırmalar sonucu bu özelliklerin direk olarak LED'in performansı ve güvenliği ile alakalı olduğu anlaşılmıştır. LED'lerde düşük LE verimi

başlıca LE tabakadaki elektronların ve boşlukların transport oranlarının dengesizliğine dayanmaktadır (Feng ve Chen, 2005). Bu sebepten ötürü optimum verim ve cihaz ömrüne sahip LED'ler elde etmek için boşlukların ve elektronların verici ve transfer özelliklerinin dengeli olması gerekmektedir. Öyle ki bu iki taşıyıcının aynı sıklıkta olmasıyla başarılabılır. İki şekilde verici ve transfer edici taşıyıcıların dengesi sağlanabilir. Her iki koşulda da hem boşluk hem de elektron transfer edici materyaller LED'in içine yerleştirilir. İlk şekilde farklı boşluk veya elektron transfer edici tabakalarıyla çok tabakalı bir cihaz üretilebilir. İkinci yaklaşım da ise boşluk ve elektron transfer edici materyallerin bir karışımı veya bu transfer edicilerden bir kopolimerizasyon oluşturarak boşluk, elektron transfer eden ve ışık yayan basit tek tabaklı bir cihaz hazırlanabilir (Shin ve diğer., 2005).

Birçok araştırmacı karbazol ve türevlerinin iyi boşluk transfer edici materyaller olduğunu ve LED'lerin yapısında kullanıldığını göstermişlerdir. Birkaç 1,3,4-oksadiazol türevlerinin de foto/elektron kuantum verimini arttırmak için ve yük taşıyıcıların dengesini sağlamak amacıyla elektron verici materyaller olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Böylelikle hem karbazol hem 1,3,4-oksadiazolün LED'in içine eklenmesiyle her iki bileşiğinde avantajlarından yararlanılabılacak maddeler elde edilir (Feng ve diğer., 2005).

Feng ve çalışma grubu çalışmalarında boşluk-transfer edici karbazol parçası, elektron verici 1,3,4-oksadiazol parçası ve kromofor naftalen içeren  $\pi$ -bağlı küçük molekül VNCO'yu tasarlamış ve sentezlemişlerdir. Sentez 2,5-bis(3-toliyen-trifenilfosfonyum bromür)-1,3,4-oksadiazol ve 3-formil-9-( $\alpha$ -naftil)karbazol arasında Wittig reaksiyonu ile gerçekleşir. Çözelti içindeki VNCO'nun absorpsiyon, floresans uyarımı ve emisyon spektrumu belirlenmiştir. Çeşitli çözücülerde VNCO'nun fotoluminesansını test etmişlerdir. Elektron verici N,N-dimetilanilin (DMA) ve elektron alıcı dimetilftalat (DMTP) ile VNCO'nun sönümleme prosesi çalışılmıştır.



Şekil 1.24 VNCO'nun sentez şeması

Yapılan optik deneyler VNCO'nun 3,30 eV bant aralığında 375 nm'de mavi ve mavi-yeşil ışık yaydığı, kloroform içinde lüminesans kuantum veriminin 0,746 olduğu ve çözücü polaritesinin artmasıyla emisyon spektrumunun (364 nm'den 394 nm'ye) kırmızıya doğru kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca ışık yaymanın yukarıda bahsedilen elektron verici ve elektron alıcılar tarafından sönmölenebileceğı anlaşılmıştır (Feng ve diğör., 2005).

## BÖLÜM İKİ

### DENEYSEL KISIM

#### 2.1 Çalışmanın Genel Şeması ve Sentez Planı

Bu çalışmada; karbazol temelli yeni heterosiklik bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle karbazol bileşliğinin 3 ve 3,6 pozisyonlarında tiyofen-pirol-tiyofen (SNS) grupları bulunan karbazol türevleri sentezlenmeye çalışılmıştır (Sentez Planı-1 ve Sentez Planı-2).

Öncelikle tiyofen (1) süksinoil klorür ile alüminyum klorür varlığında etkileştirildiğinde tiyofen diketon (2) bileşiği literatüre göre elde edilmiştir (Just, Ching ve Lacaze, 2002). Diğer taraftan 9H-karbazol bileşiğinin azot atomu potasyum hidroksit varlığında metil iyodür, hegzil iyodür ve butil iyodür ile etkileştirilerek karbazolün azot atomu alkillenerek sırasıyla **4a**, **4b** ve **4c** bileşikleri elde edilmiştir (Song ve diğer., 2008). Daha sonra 4a ve 4b bileşikleri asetik asit ve asetik anhidrit varlığında 1 eşdeğer miktarda bakır (II) nitrat ile etkileştirilmesiyle mono nitro karbazol **5a** ve **5b** bileşikleri elde edilmiştir (Grigaras ve Antonoaia., 2005). 5a ve 5b bileşiklerinin Pd/C ve hidrazin hidrat ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen mono amino karbazol **6a** ve **6b** bileşikleri tiyofen diketon (2) bileşiği ile para tolüen sülfonik asit varlığında tolüen çözücüsü içerisinde etkileştirilerek **PALL-KNORR** yöntemi ile **7a** ve **7b** bileşikleri elde edilmiştir. (Sentez planı-1)

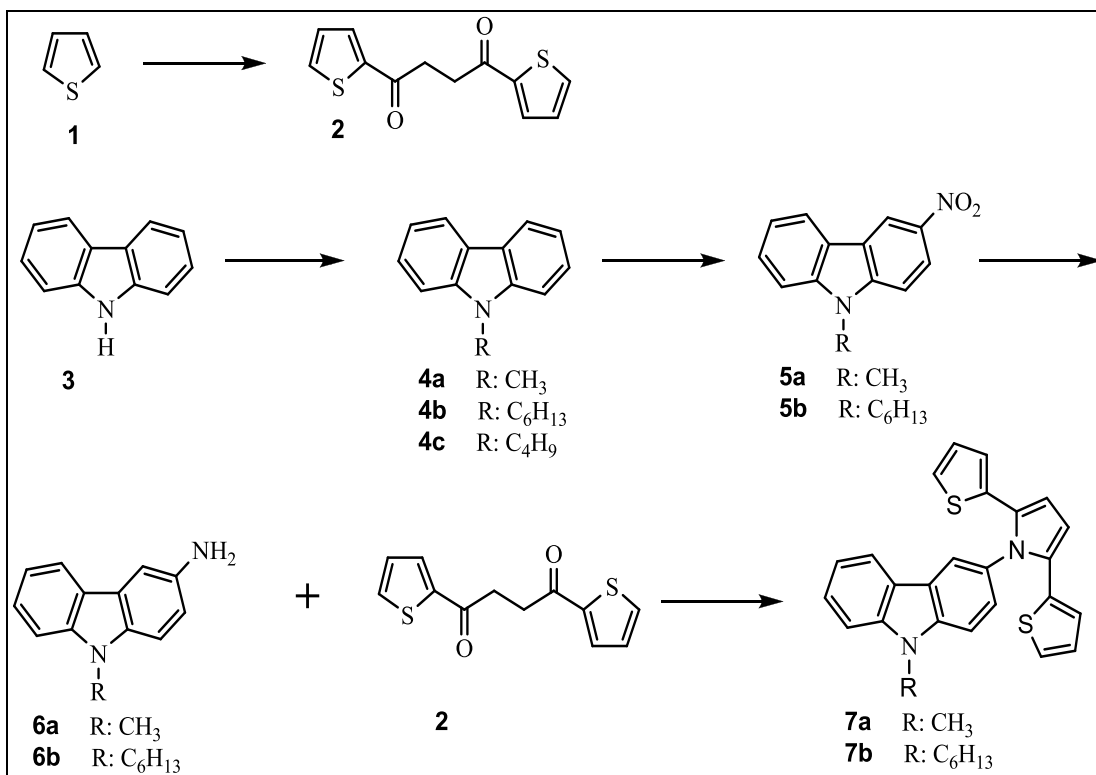
Aynı düşünce ile 4a ve 4c bileşikleri asetik asit ve asetik anhidrit varlığında iki eşdeğer bakır (II) nitrat ile etkileştirilerek 3,6-dinitro karbazol **8a** ve **8b** bileşikleri elde edilmiştir (Grigaras ve diğer., 2005). Daha sonra 8a ve 8b bileşikleri Pd/C varlığında hidrazin hidrat ile etkileştirilerek nitro grublarının amine indirgenmesi ile diamino karbazol **9a** ve **9b** bileşikleri elde edilmiştir (Grigaras ve diğer., 2005). Sonrasında 9a ve 9b bileşikleri **PALL-KNORR** yöntemi ile 3 ve 6 pozisyonlarına SNS gruplarının takıldığı karbazol türevleri **10a** ve **10b** elde edilmeye çalışılmış ancak elde edilememiştir. (Sentez planı-2)

Diğer bir çalışmada 9H-karbazol (3) bileşiği N-metilkarbazol (**4a**) bileşiğine dönüştürüldükten sonra **VILSMEIER-HAACK** reaksiyonu ile 3 pozisyonuna aldehit grubu takılarak **11** bileşiği literatüre göre elde edilmiştir (Song ve diğer., 2008). Daha sonra 11 bileşiğinin p-nitro hidrazit varlığında etanol içindeki reaksiyonu sonucunda karbazol hidrazit **12** bileşiği elde edilmiştir. 12 bileşiğinin  $\text{KMnO}_4$  ile aseton içinde etkileştirilmesi ile donör-akseptör (D-A) tipi karbazol-  $\pi$ -oksadiazol bileşiği **13** elde edilmiştir. (Sentez planı-3)

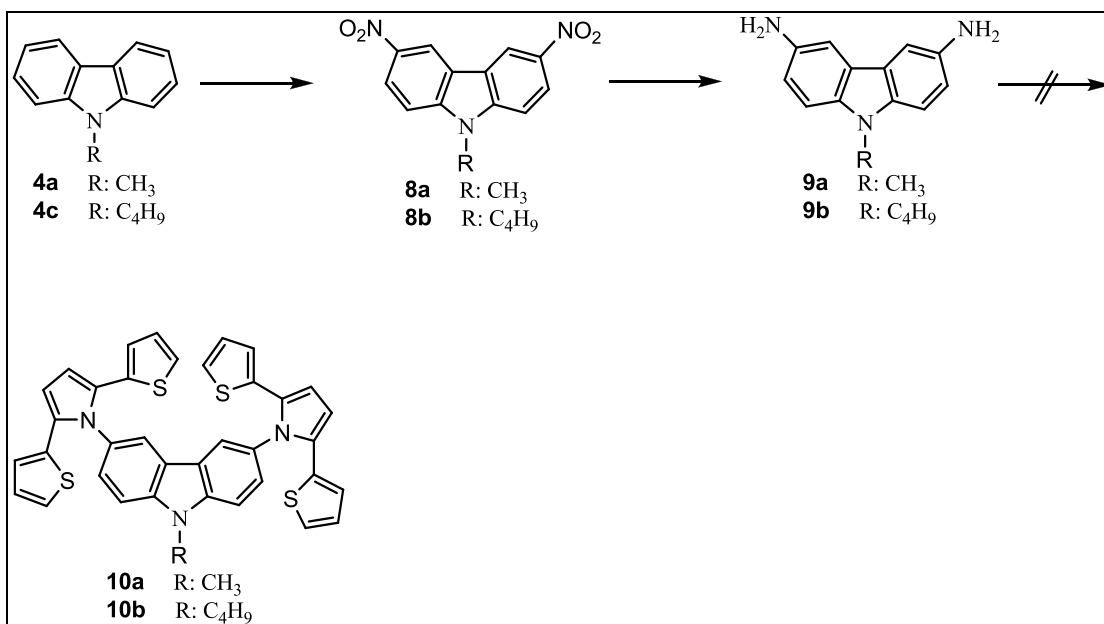
Son çalışmada ise 9H-karbazol (3) bileşiği literatüre göre potasyum tert-bütoksit varlığında florobenzaldehit ile etkileştirilerek karbazol benzaldehit **14** bileşiği elde edilmiştir (Shao, Chen, Wang ve Lu, 2007). Daha sonra 14 bileşiği piridin hidrazit ve p-nitro hidrazit bileşikleriyle etanol içerisinde etkileştirilerek karbazol hidrazit **15** ve **17** bileşiklerini elde edilmiştir. Karbazol 15 ve 17 bileşiklerinin aseton içerisinde  $\text{KMnO}_4$  ile etkileştirilmesiyle donör- $\pi$ -akseptör (D- $\pi$  -A) tipi karbazol-oksadiazol **16** ve **18** bileşiklerini elde edilmiştir. (Sentez planı-4)

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

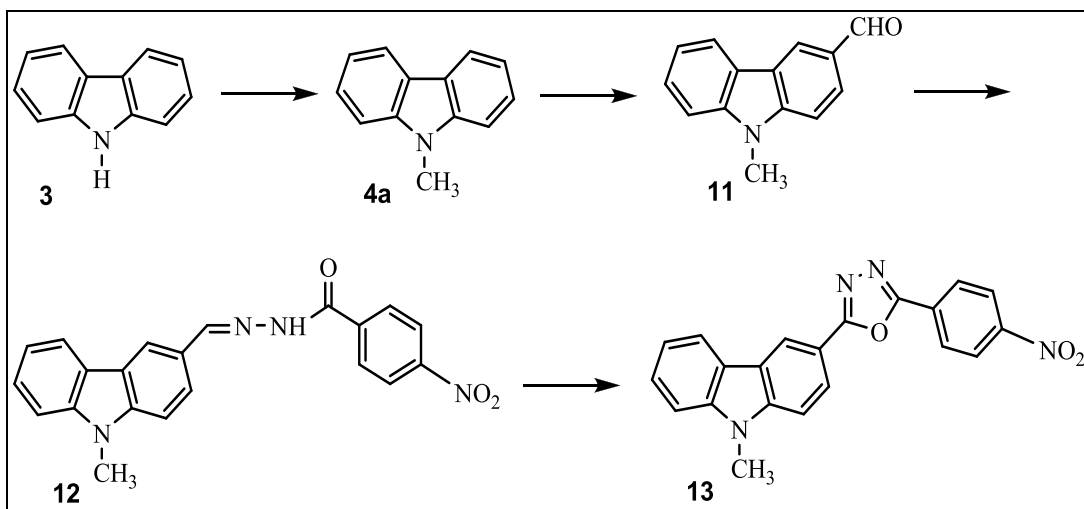
### 2.1.1 Sentez Planı-1



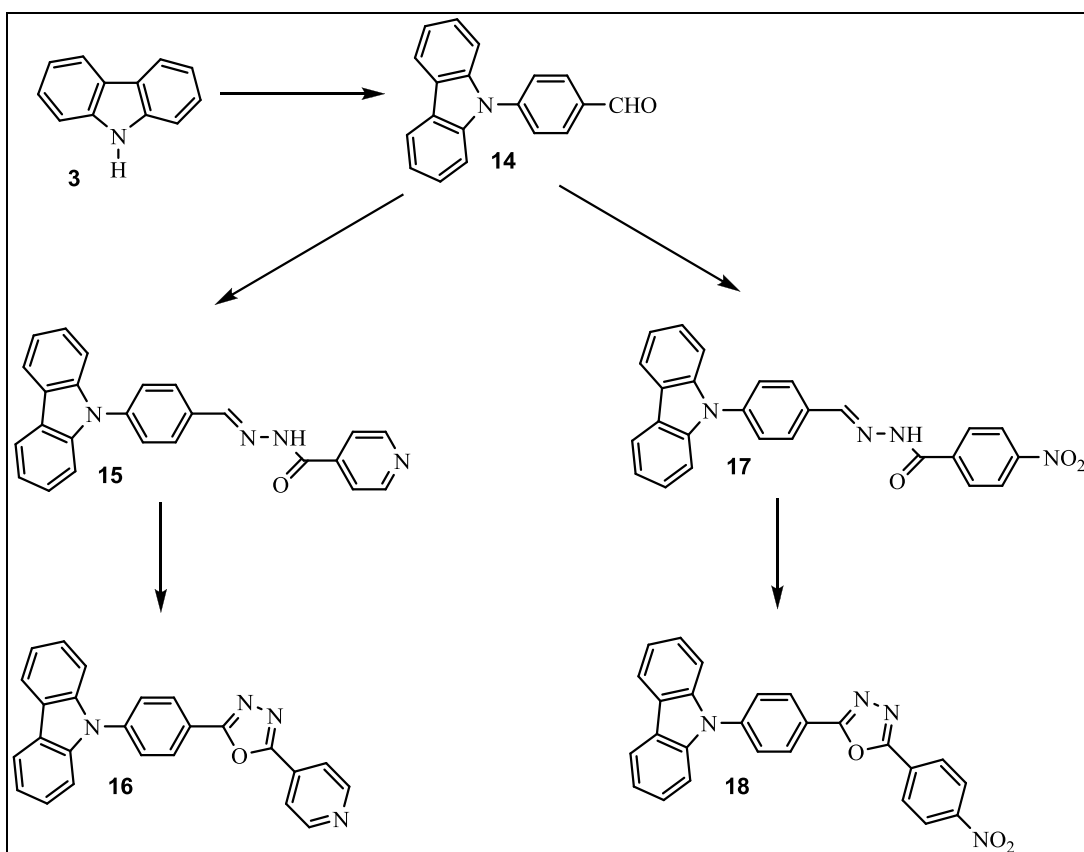
### 2.1.2 Sentez Planı-2



### 2.1.3 Sentez Planı-3



### 2.1.4 Sentez Planı-4



## 2.2 Deneysel Kısım

### 2.2.1 9-Metil-9H-karbazol-3-amin (6a)

9-metil-9H-karbazol-3-nitro (2,02 g; 9,60 mmol), hidrazin hidrat (2,3 ml) ve 60 ml etanol 100 ml'lik bir balona konulur. Manyetik karıştırıcı yardımıyla yağ banyosunda (80-90 °C) ısıtılır. Isınan karışıma paladyum ( 267 mg; 2,51mmol) parça parça eklenir ve geri soğutucu altında 2 saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Soğuyan karışım daha sonra süzülerek paladyum uzaklaştırılır. Geriye kalan süzöntü deriştirilir. Elde edilen ürüne su verilerek katılaştırılır ve süzülür.

Verim: 1,21 g (60%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):3,40 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6,90 (dd, 1H, J= 8,4 ve 2 Hz, ArH), 7,12 (t, 1H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,18 (d, 1H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,31 (d, 1H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,40 (d, 2H, J= 7,2 Hz, ArH), 7,97 (d, 1H, J= 8,0 Hz, ArH)

### 2.2.2 9-Hegzil-9H-karbazol-3-amin (6b)

9-hegzil-9H-karbazol-3-nitro (2,7 g; 9,64 mmol), hidrazin hidrat (3,1 ml) ve 60 ml etanol 100ml'lik bir balona konulur. Manyetik karıştırıcı yardımıyla yağ banyosunda (80-90 °C) ısıtılır. Isınan karışıma paladyum (356 mg) parça parça eklenir ve geri soğutucu altında 2 saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Soğuyan karışım daha sonra süzülerek paladyum uzaklaştırılır. Geriye kalan süzöntü deriştirilir. Elde edilen ürüne su verilerek katılaştırılır ve süzülür.

Verim: 1,73 g (64%)

IR ( KBr ),  $\nu_{\max}$ : 3393 ve 3201 cm<sup>-1</sup> (N-H), 3047 ve 2912 cm<sup>-1</sup> (Alifatik C-H), 1604 cm<sup>-1</sup> (Aromatik C=C)

### 2.2.3 3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-metil-9H-karbazol (7a)

9-Metil-9H-karbazol-3-amin (0,36 g; 1,88 mmol), 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion (0,5 g) ve p-toluen sülfonik asit (0,4 g) 20 ml tolueen çözücüsü ile 100 ml'lik bir balon içine konur. Daha sonra çözelti azot gazı atmosferi altında 24 saat boyunca yağ banyosu içinde reflaks edilir. Reflaks işlemi bittikten sonra elde edilen madde ilk önce asitle daha sonra da bazla ekstrakte edilir. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra vakum yardımıyla süzülür. Süzme işleminden sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Sonrasında elde edilen katı ürün eter ile yıkanır ve süzülür.

Verim: 0,24 g (66%)

e.n: 186°C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 3,96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6,64 (s, 2H, ArH), 6,71 (d, 2H, J= 3,6 Hz, ArH), 6,79 (t, 2H, J= 4,0 Hz, ArH), 7,15 (d, 2H, J= 5,2 Hz, ArH), 7,21 (t, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,42 (d, 1H, J= 8,8 Hz, ArH), 7,52 (t, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,65 (d, 1H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,72 (d, 1H, J= 8,4 Hz, ArH), 8,19 (d, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 8,25 (s, 1H, ArH).

### 2.2.4 3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-hegzil-9H-karbazol (7b)

9-Hegzil-9H-karbazol-3-amin (0,58 g; 2,16 mmol), 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion (0,6 g) ve p-toluen sülfonik asit (0,5 g) 20 ml tolueen çözücüsü ile 100 ml'lik bir balon içine konur. Daha sonra çözelti azot gazı atmosferi altında 24 saat boyunca yağ banyosu içinde reflaks edilir. Reflaks işlemi bittikten sonra elde edilen madde ilk önce asitle daha sonra da bazla ekstrakte edilir. Organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra vakum yardımıyla süzülür. Süzme işleminden sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Sonrasında elde edilen katı ürün eter ile yıkanır ve süzülür.

Verim: 0,39 g (68%)

e.n: 172°C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 0,80 (t, J= 6,8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,09-1,30 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1,78-1,87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,47 (t, 2H, J= 6,8 Hz, NCH<sub>2</sub>), 6,64 (s, 2H, ArH), 6,71 (d, 2H, J= 3,6 Hz, ArH), 6,79 (t, 2H, J= 4,0 Hz, Ar-H), 7,13 (d, 2H, J= 5,2 Hz, ArH), 7,20 (t, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,40 (dd, 1H, J= 8,4 and 2,0 Hz, ArH), 7,50 (t, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,65 (d, 1H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,74 (d, 1H, J= 8,8 Hz, ArH), 8,19 (d, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 8,24 (d, 1H, J= 2,0 Hz, ArH).

### 2.2.5 9-Metil-9H-karbazol-3,6-diamin (9a)

100 ml'lik bir balona 3,6-dinitrokarbazol (0,38g; 1,61mmol), hidrazin hidrat (0,8 ml) ve 40 ml etanol koyularak magnetik karıştırıcı yardımıyla yağ banyosunda karıştırılarak ısıtılır. Sıcak çözeltiye paladyum parçalar halinde eklenir ve karışım geri soğutucu altında 2 saat boyunca kaynatılır. İki saatin sonunda karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra soğuyan karışım süzülür ve süzöntünün evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen derişik ürün su ile yıkanarak katı bir ürün elde edilir.

Verim: 0,27 g (72%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 3,57 (bs, 4H, 2xNH<sub>2</sub>), 3,66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6,88 (dd, 2H, J= 8,4 ve 2,4 Hz, ArH), 7,14 (d, 2H, J= 8,8 Hz, ArH), 7,31 (d, 2H, J= 2,4 Hz, ArH).

### 2.2.6 9-Bütil-9H-karbazol-3,6-diamin (9b)

100 ml'lik bir balona 3,6-dinitrokarbazol (0,5 g; 1,77 mmol), hidrazin hidrat (1 ml) ve 40 ml etanol koyularak magnetik karıştırıcı yardımıyla yağ banyosunda karıştırılarak ısıtılır. Sıcak çözeltiye paladyum parçalar halinde eklenir ve karışım geri soğutucu altında 2 saat boyunca kaynatılır. İki saatin sonunda karışım oda

sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra soğuyan karışım süzülür ve süzüntünün evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen derişik ürün su ile yıkanarak katı bir ürün elde edilir.

Verim: 0,35 g (70%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 0,94 (t, 3H, J= 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>), 1,21-1,42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,77-1,84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,50 (bs, 4H, 2xNH<sub>2</sub>), 4,19 (t, 2H, J= 7,2 Hz, NCH<sub>2</sub>), 6,89 (dd, 2H, J= 8,4 ve 2,0 Hz, ArH), 7,17 (d, 2H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,34 (d, 2H, J= 2,0 Hz, ArH).

#### 2.2.7 *N'*-[(9-Metil-9H-karbazol-il)metilen]-4-nitrobenzohidrazit (12)

100 ml'lik bir balona 9-metil-9H-karbazol-3-karbaldehit (2 g; 9,57 mmol), 4-nitrobenzohidrazit (1,73 g; 9,57 mmol), etanol (50 ml) ve glasiyel asetik asit (2 ml) konulur. Daha sonra geri soğutucu altında bir gece boyunca yağ banyosunda kaynatılır. Kaynama işlemi bitince elde edilen ürünün evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra metanolle kristallendirilir ve sarı katı ürün elde edilir.

Verim: 1,64 g (82%)

e.n: 202°C

IR ( KBr ),  $\nu_{\max}$ : 3250 cm<sup>-1</sup> ( N-H), 3071 ve 2927 cm<sup>-1</sup> ( Aromatik C-H), 1627 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1547 ve 1343 cm<sup>-1</sup> (N-O)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  3,85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7,22 (t, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,46 (t, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,56 (d, 1H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,61 (d, 1H, J= 8,8 Hz, ArH), 7,90 (d, 1H, J= 8,0 Hz, ArH), 8,14 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 8,18 (d, 1H, J= 7,6 Hz, ArH), 8,31 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 8,46 (s, 1H, ArH), 8,63 (s, 1H, N=CH), 12,01 (s, 1H, NH).

### 2.2.8 2-(9-Metil-9H-karbazol-3-il)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol (13)

50 ml'lik bir balonda *N'*-[(9-Metil-9H-karbazol-il)metilen]-4-nitrobenzohidrazit (1 g; 2,69 mmol) ve KMnO<sub>4</sub> (1 g; 6,33 mmol) 20 ml aseton içinde 4 saat boyunca yağ banyosunda 50 °C de magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Dört saatin sonunda aseton evaporatörde uzaklaştırılır. Kalıntıya doygun Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (30 ml) çözeltisi eklenir ve ilk önce diklorometan daha sonrada etil asetat ile iki kere ekstrakte edilir. Elde edilen organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulur ve vakum altında süzülür. Bu işlemler sonucunda sarı renkli toz halinde bir ürün elde edilir.

Verim: 0,65 g (65%)

e.n: 177°C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz): δ 3,93 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7,30 (m, 1H, ArH), 7,54 (m, 1H, ArH), 7,65 (m, 1H, ArH), 7,80 (m, 1H, ArH), 8,22 (m, 1H, ArH), 8,33 (m, 1H, ArH), 8,41 (m, 4H, ArH), 8,97 (s, 1H, ArH)

### 2.2.9 *N'*-{(E)-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]metiliden}piridin-4-karbohidrazit (15)

50 ml'lik bir balona 4-(9H-karbazol-9-il)benzaldehit (1g; 3,69 mmol), piridin-4-karbohidrazit (0,51 g; 3,69mmol), etanol (25ml) ve glasiyel asetik asit (1ml) konulur. Daha sonra geri soğutucu altında bir gece boyunca yağ banyosunda kaynatılır. Kaynama işlemi bittince elde edilen ürünün evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra metanolle kristallendirilir ve katı bir ürün elde edilir.

Verim: 0,87 g (87%)

e.n: 182°C

IR ( KBr ),  $\nu_{\max}$ : 3195 cm<sup>-1</sup> ( N-H), 3035 ve 2835 cm<sup>-1</sup> ( Aromatik C-H), 1654 cm<sup>-1</sup> (C=O)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7,30 (t, 2H, J= 6,4 Hz, ArH), 7,43 (d, 4H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,74 (d, 2H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,85 (d, 2H, J= 4,8 Hz, Piridin-H), 8,04 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 8,24 (d, 2H, J= 8,4 Hz, ArH), 8,60 (s, 1H, N=CH), 8,79 (d, 2H, J= 5,2 Hz, Piridin-H), 12,16 (s, 1H, NH).

#### 2.2.10 2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol (16)

50 ml'lik bir balonda N'-{(E)-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]metiliden}piridin-4-karbohidrazit (1 g; 2,56 mmol) ve KMnO<sub>4</sub> ( 1 g; 6,33 mmol) 20 ml aseton içinde 4 saat boyunca yağ banyosunda 50 °C de magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Dört saatin sonunda aseton evaporatörde uzaklaştırılır. Kalıntıya doygun Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ( 30 ml ) çözeltisi eklenir ve ilk önce diklorometan daha sonrada etil asetat ile iki kere ekstrakte edilir. Elde edilen organik faz susuz MgSO<sub>4</sub> ile kurutulur ve vakum altında süzülür. Bu işlemler sonucunda sarı renkli toz halinde bir ürün elde edilir.

Verim: 0,7 g (70%)

e.n: 183°C

IR ( KBr ),  $\nu_{\max}$ : 3044 cm<sup>-1</sup> ( Aromatik C-H), 1608 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7,32 (t, 2H, J= 7,6 Hz, ArH), 7,45 (t, 2H, J= 8,8 Hz, ArH), 7,52 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,94 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 8,09 (d, 2H, J= 4,8 Hz, Piridin-H), 8,26 (d, 2H, J= 7,6 Hz, ArH), 8,43 (d, 2H, J= 8,8 Hz, ArH), 8,87 (d, 2H, J= 4,8 Hz, Piridin-H).

#### 2.2.11 (E)-N'-[4-(9H-karbazol-9-il)benziliden]-4-nitrobenzohidrazit (17)

50 ml'lik bir balona 4-(9H-karbazol-9-il)benzaldehit (1g; 3,69 mmol), 4-nitrobenzohidrazit (0,67 g; 3,69mmol), etanol (25ml) ve glasiyel asetik asit (1ml) konulur. Daha sonra geri soğutucu altında bir gece boyunca yağ banyosunda

kaynatılır. Kaynama işlemi bitince elde edilen ürünün evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra metanolle kristallendirilir ve sarı katı ürün elde edilir.

Verim: 0,9 g (90%)

e.n: 204°C

IR ( KBr ),  $\nu_{\max}$ : 3267  $\text{cm}^{-1}$  ( N-H), 3057  $\text{cm}^{-1}$  ( Aromatik C-H), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1520 ve 1350  $\text{cm}^{-1}$  (N-O)

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  7,28 (t, 2H, J= 7,2 Hz, ArH), 7,43 (d, 4H, J= 8,4 Hz, ArH), 7,72 (d, 2H, J= 7,6 Hz, ArH), 8,03 (d, 2H, J= 7,2 Hz, ArH), 8,18 (d, 2H, J= 8,4 Hz, ArH), 8,23 (d, 2H, J= 7,2 Hz, ArH), 8,36 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 8,60 (s, 1H, N=CH), 12,20 (s, 1H, NH).

#### 2.2.12 2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol (18)

50 ml'lik bir balonda (E)-N'-[4-(9H-karbazol-9-il)benziliden]-4-nitrobenzohidrazit (1 g; 2,30 mmol) ve  $\text{KMnO}_4$  ( 1 g; 6,33 mmol) 20 ml aseton içinde 4 saat boyunca yağ banyosunda 50  $^{\circ}\text{C}$  de magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Dört saatin sonunda aseton evaporatörde uzaklaştırılır. Kalıntıya doymuş  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( 30 ml ) çözeltisi eklenir ve ilk önce diklorometan daha sonrada etil asetat ile iki kere ekstrakte edilir. Elde edilen organik faz susuz  $\text{MgSO}_4$  ile kurutulur ve vakum altında süzülür. Bu işlemler sonucunda sarı renkli toz halinde bir ürün elde edilir.

Verim: 0,74 g (74%)

e.n: 176 $^{\circ}\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  7,30 (t, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,47 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,51 (d, 2H, J= 8,0 Hz, ArH), 7,92 (d, 2H, J= 8,8 Hz, ArH), 8,20-8,32 (m, 4H, ArH), 8,40 (d, 2H, J= 8,8 Hz, ArH), 8,45 (d, 2H, J= 8,8 Hz, ArH).

## BÖLÜM ÜÇ

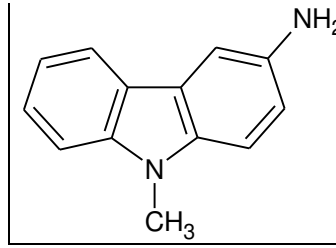
### DENEYSEL BULGULAR

#### 3.1 Kullanılan Cihazlar

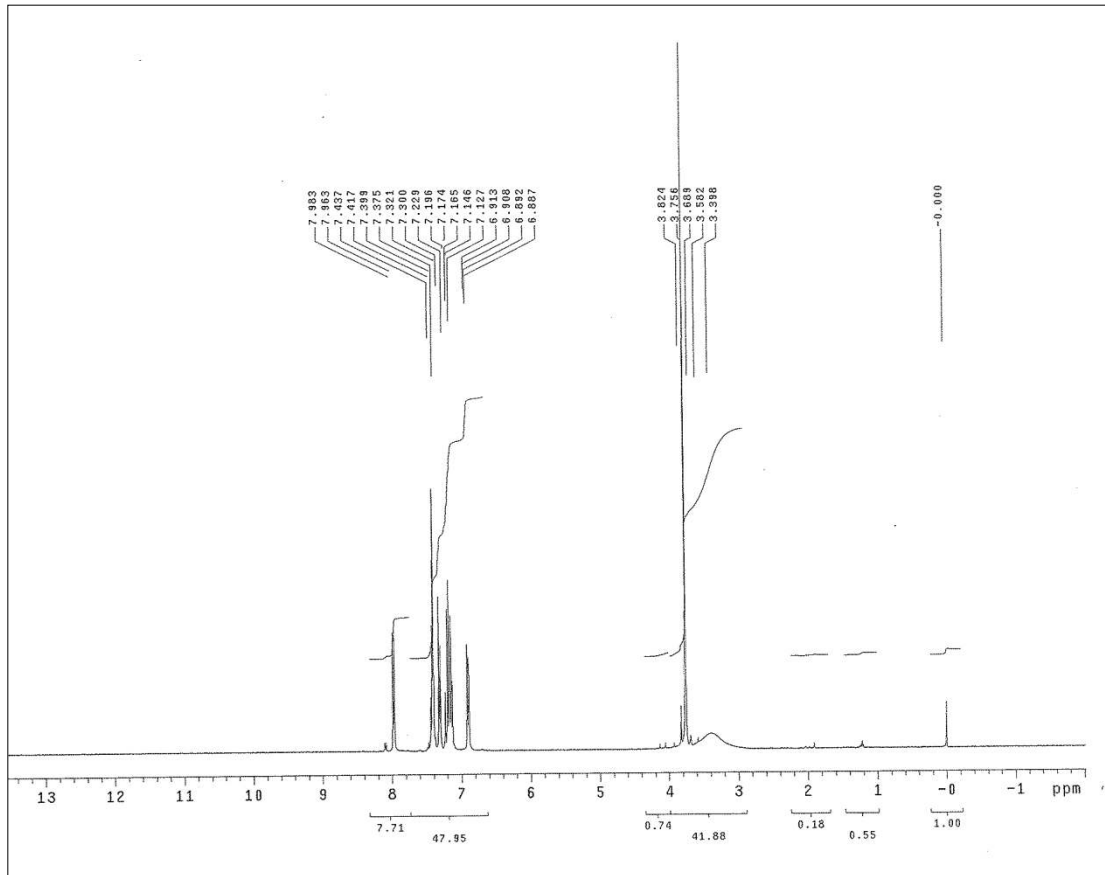
Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları ile birlikte erime noktaları tayin edilmiştir. IR spektrumları, Perkin Elmer FT-IR spektrometresinde çekilmiştir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Fourier transform Bruker WH-400 NMR spektrometresinde tetrametilsilan standart kabul edilerek elde edilmiştir.

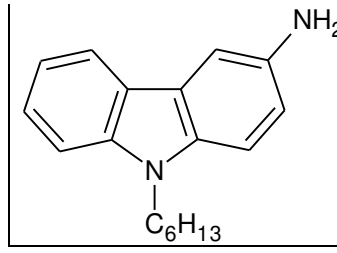
#### 3.2 Deneysel Bulgular

Deneysel çalışmalar sonucunda sentezlenen bileşiklerin IR ve  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları çekilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen spektrumlar deneysel kısımda yorumlanmıştır.

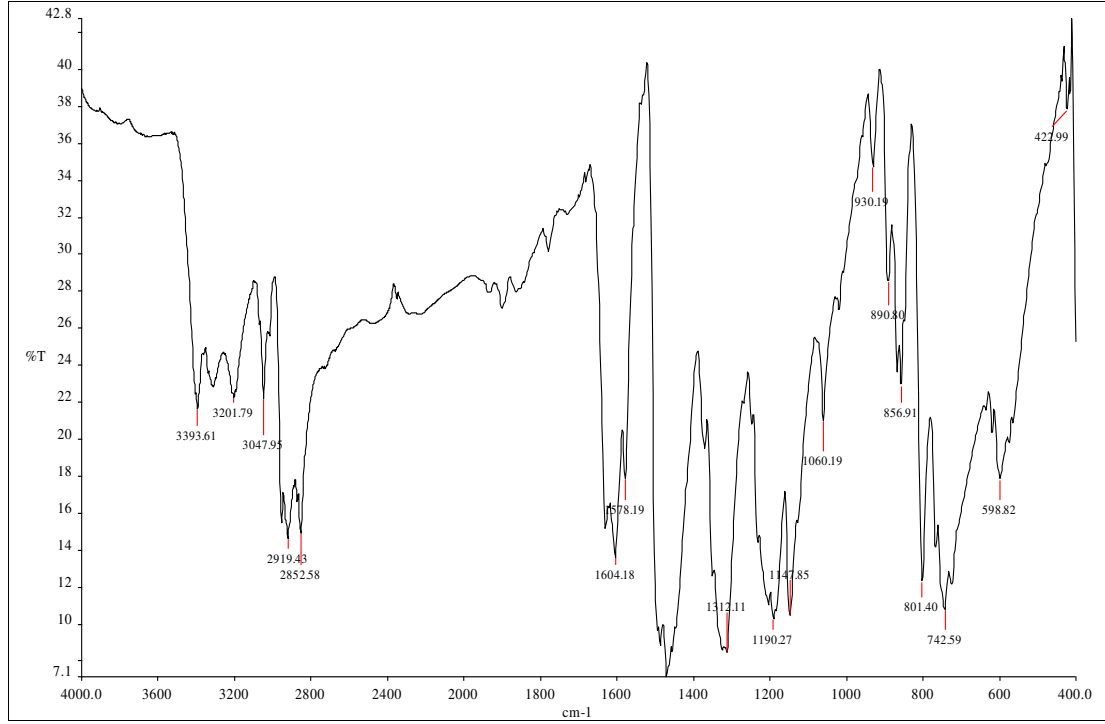


9-Metil-9H-karbazol-3-amin

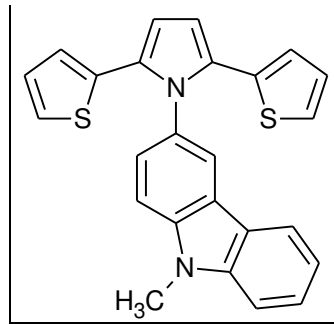
Şekil 3.1 6a bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



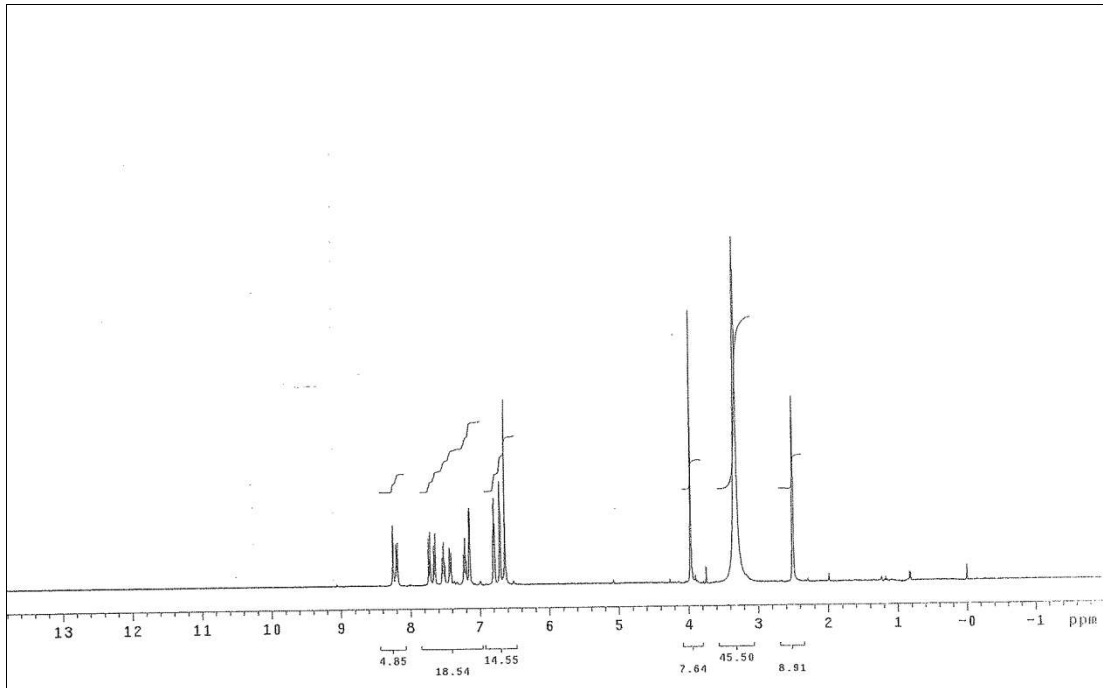
9-Hekzil-9H-karbazol-3-amin



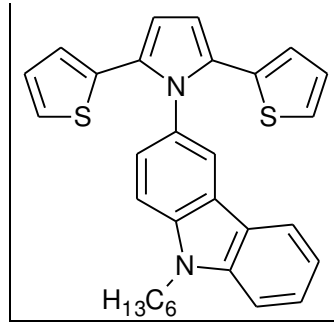
Şekil 3.2 6b bileşiğinin IR spektrumu



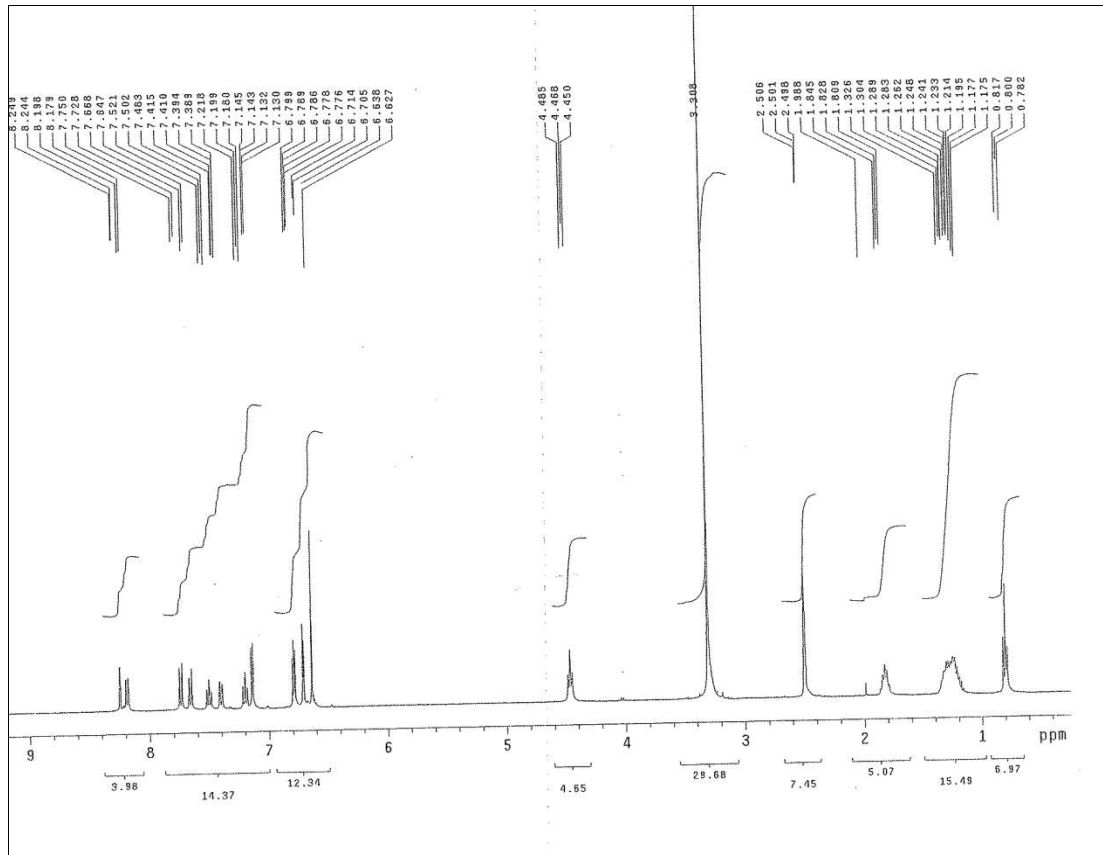
3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-metil-9H-karbazol



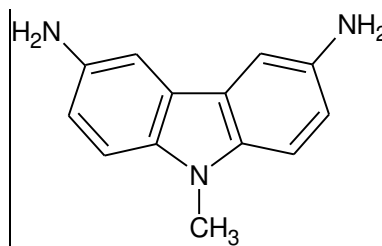
Şekil 3.3 7a bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



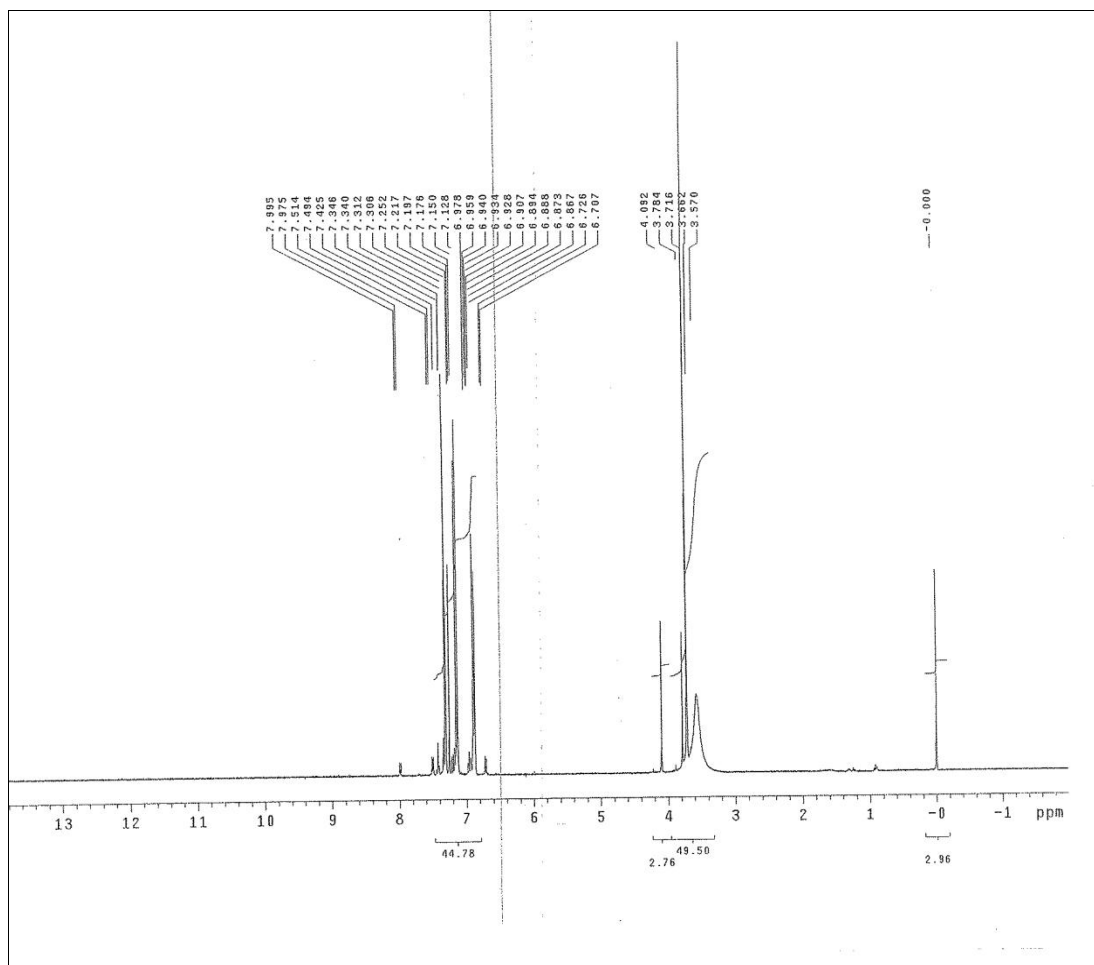
3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-hekzil-9H-karbazol



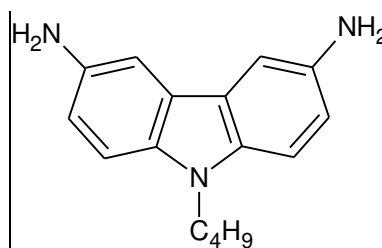
Şekil 3.4 7b bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumu



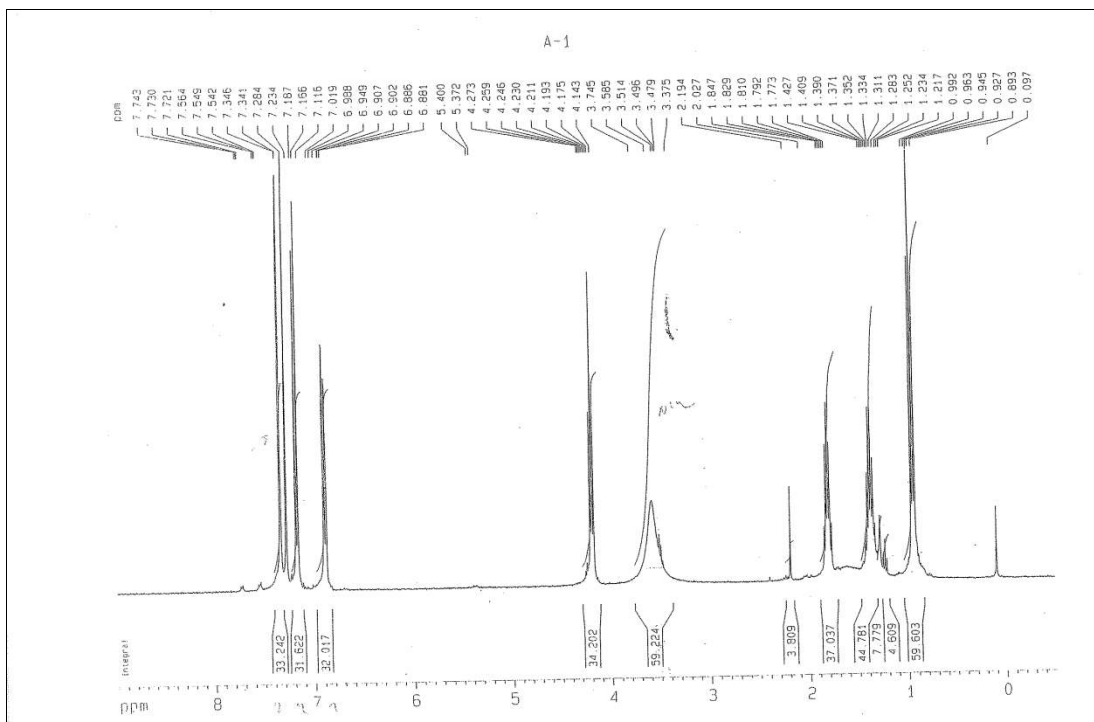
9-Metil-9H-karbazol-3,6-diamin

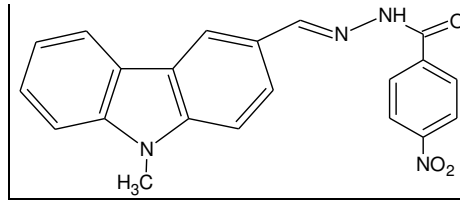


Şekil 3.5 9a bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

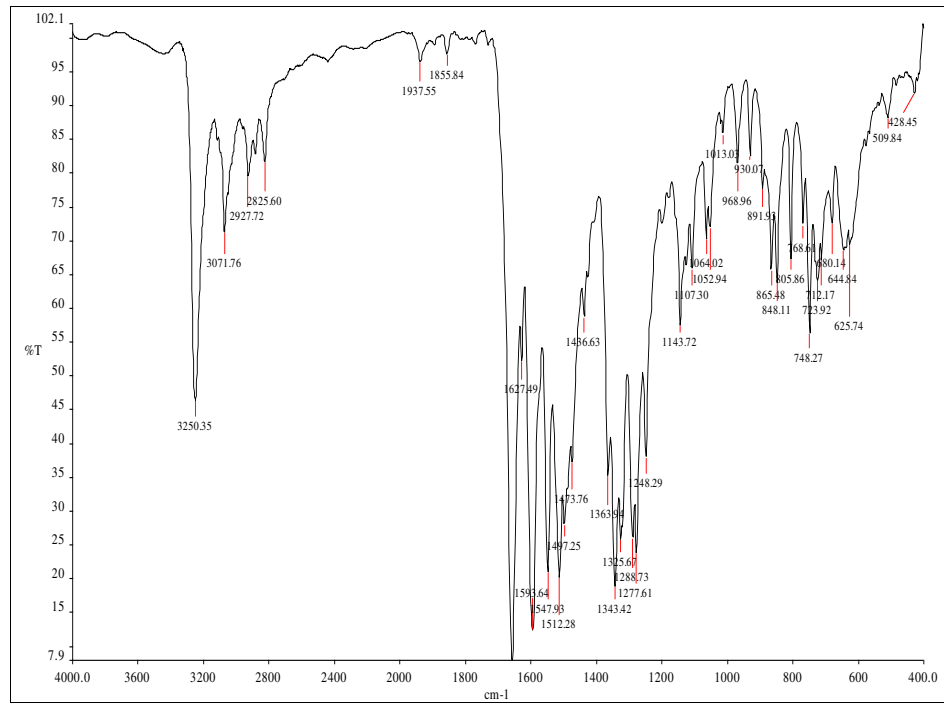


9-Bütül-9H-karbazol-3,6-diamin

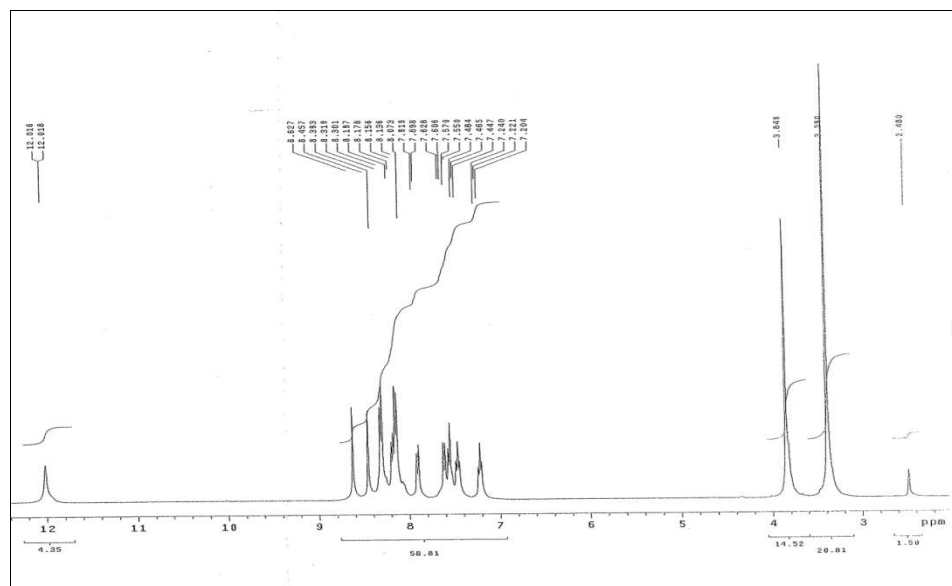
Şekil 3.6 9b bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

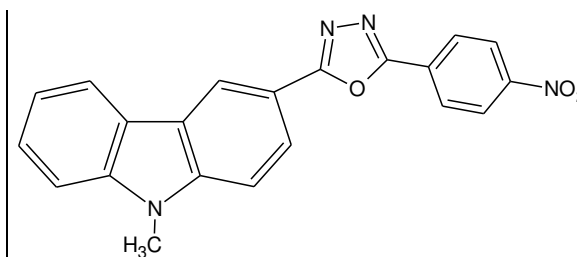


N'-[(9-Metil-9H-karbazol-il)metilen]-4-nitrobenzohidrazit

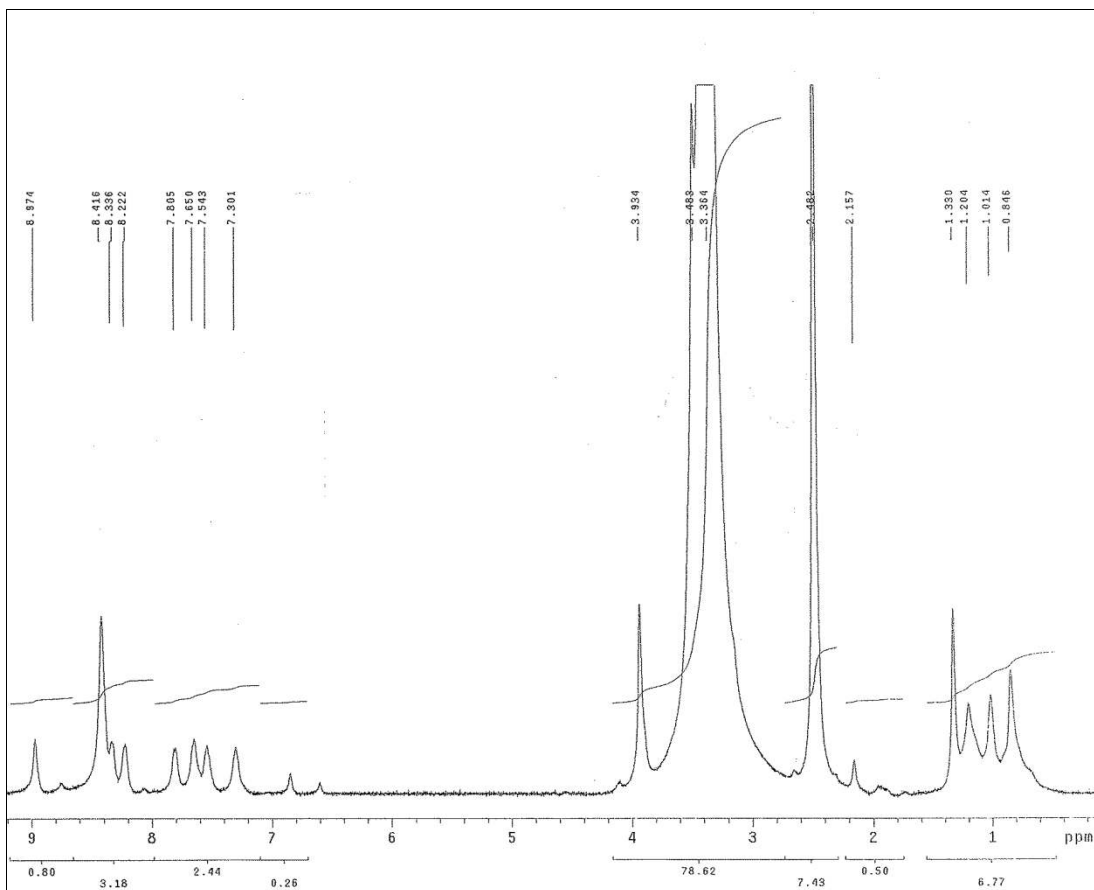


Şekil 3.7 12 bileşiğinin IR spektrumu





2-(9-Metil-9H-karbazol-3-il)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol

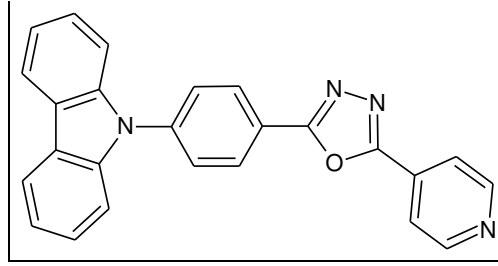


Şekil 3.9 13 bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

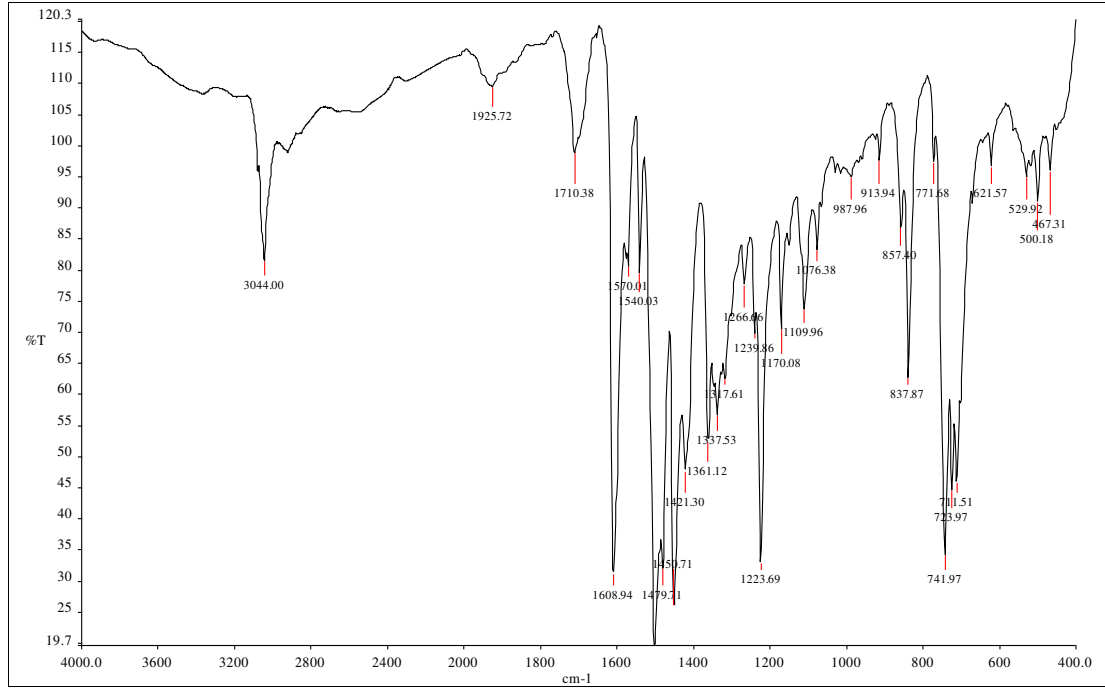
IR spectrum showing transmittance (%T) versus wavenumber (cm⁻¹). The x-axis ranges from 4000.0 to 400.0 cm⁻¹, and the y-axis ranges from 15.4 to 98.1 %T. The spectrum displays characteristic absorption bands, including a broad peak around 3400 cm⁻¹, sharp peaks in the 1600-1400 cm⁻¹ region, and a strong, sharp peak at approximately 1715 cm⁻¹. Numerous other peaks are labeled with their corresponding wavenumbers.

| Wavenumber (cm⁻¹) |
|-------------------|
| 3195.86           |
| 3035.19           |
| 2835.86           |
| 1914.57           |
| 1685.01           |
| 1662.40           |
| 1634.53           |
| 1575.86           |
| 1552.5            |
| 1513.64           |
| 1478.08           |
| 1449.80           |
| 1403.68           |
| 1362.65           |
| 1335.95           |
| 1315.97           |
| 1228.05           |
| 1181.24           |
| 1166.69           |
| 1148.53           |
| 1122.00           |
| 1067.22           |
| 1049.98           |
| 876.62            |
| 837.63            |
| 776.40            |
| 750.03            |
| 725.82            |
| 684.12            |
| 564.44            |
| 534.61            |

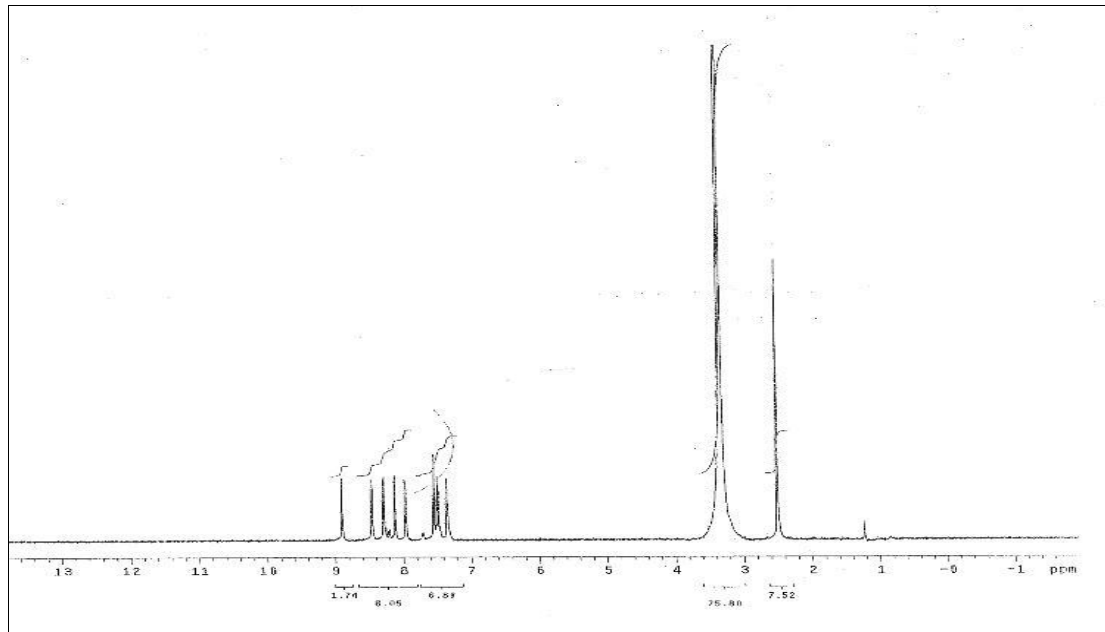
Şekil 3.11 15 bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



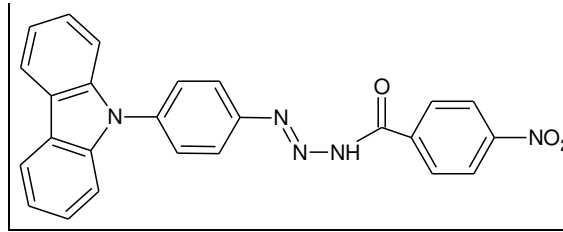
2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol



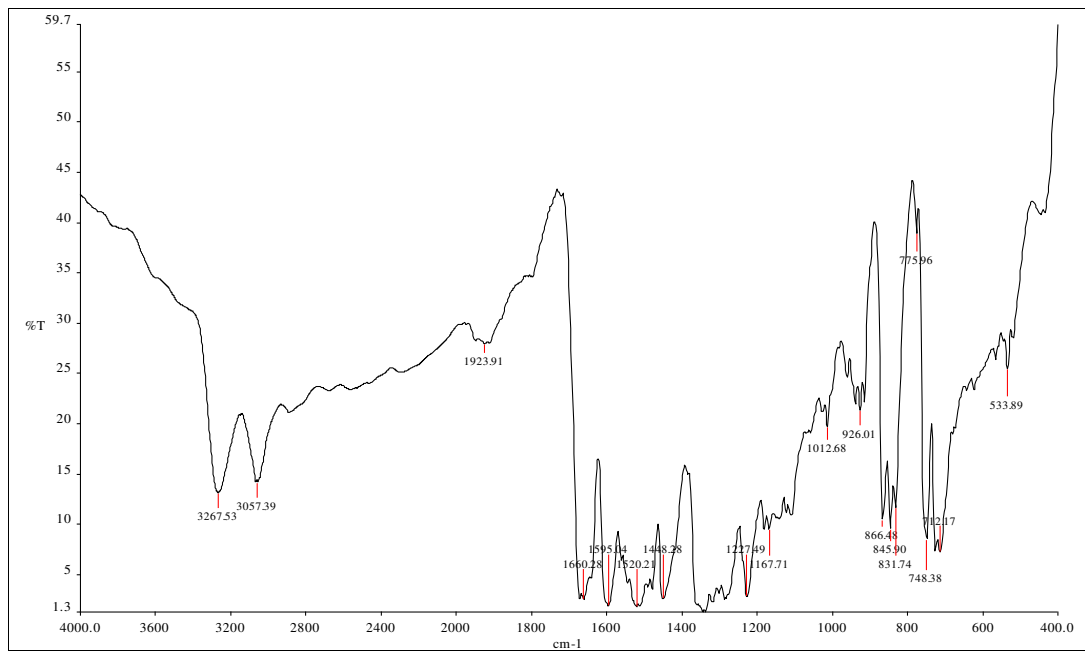
Şekil 3.12 16 bileşiğinin IR spektrumu



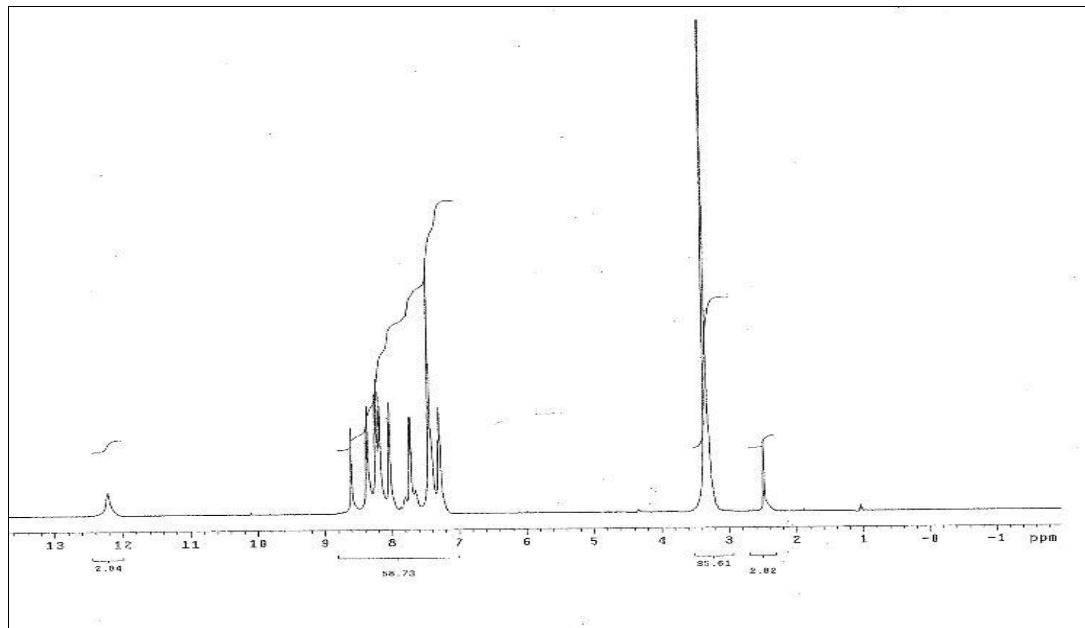
Şekil 3.13 16 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



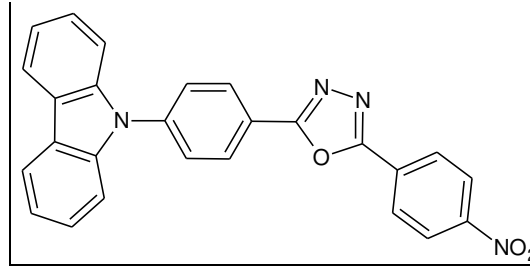
(E)-N'-[4-(9H-karbazol-9-il)benziliden]-4-nitrobenzohidrazit



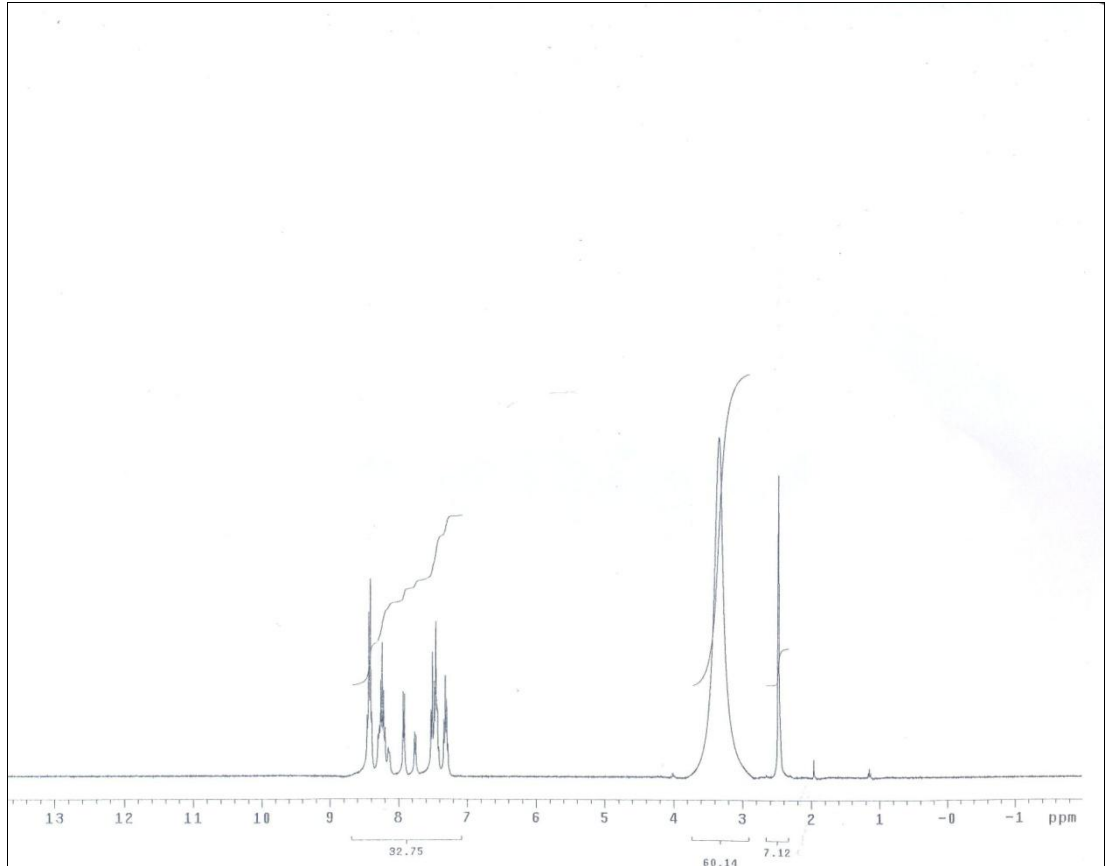
Şekil 3.14 17 bileşiğinin IR spektrumu



|       |      |    |             |                    |           |
|-------|------|----|-------------|--------------------|-----------|
| Şekil | 3.15 | 17 | bileşiğinin | <sup>1</sup> H-NMR | spektrumu |
|-------|------|----|-------------|--------------------|-----------|



2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol



Şekil 3.16 18 bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

## BÖLÜM DÖRT

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada heteroaril süstitüe olmuş yeni karbazol türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında (sentez planı 1) 9H-karbazol'den yola çıkarak ardışık reaksiyonlar sonucunda 3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-metil-9H-karbazol ve 3-[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-hekzil-9H-karbazol bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edilmiş ve elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının sonuçları ile desteklenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında (sentez planı 2) 9-metil-9H-karbazol ve 9-bütil-9H-karbazol bileşiklerinden yola çıkarak 3,6-di[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-metil-9H-karbazol ve 3,6-di[2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il]-9-bütil-9H-karbazol bileşikleri sentezlenmeye çalışılmıştır. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edilmiştir. Ancak en son basamakta reaksiyon süresi ayarlanamadığı için istenilen madde elde edilememiştir.

Diğer çalışmalarda ise (sentez planı 3 ve 4) yine 9H-karbazol'den yola çıkarak N'-[(9-Metil-9H-karbazol-il)metilen]-4-nitrobenzohidrazit, N'-{(E)-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]metiliden}piridin-4-karbohidrazit ve (E)-N'-[4-(9H-karbazol-9-il)benziliden]-4-nitrobenzohidrazit bileşikleriyle 2-(9-Metil-9H-karbazol-3-il)-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol, 2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(piridin-4-il)-1,3,4-oksadiazol ve 2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol bileşikleriyle başarı ile sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısı IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ile desteklenmiştir. Böylelikle başka karbazol türevlerinin sentezlenmesini sağlayacak karbazol-hidrazit gibi ara ürünler ve eşsiz optik özelliklere sahip karbazollere oksadiazoller eklenerek karbazol-oksadiazol türevleri elde edilmiştir. Bu türevler oksadiazol ve karbazolün özelliklerini içermektedirler.

Bu sebeplerle elektronik materyaller olarak kullanılabilirler. Özellikle son yıllarda diğer aydınlatma sistemlerine göre avantajlarından dolayı öne çıkan organik ve polimerik ışık yayan diyotların (OLED VE PLED) yapısında kullanılabilirler. Bu türevlerin LED'lerin yapısına eklenmesiyle yük taşıyıcıların dengesi sağlanarak LED'lerin ışık kalitesi arttırılabilir.

Sonuç olarak tez boyunca sentezlenen maddelerin spektroskopik çalışmaları ile değişik araştırma gruplarıyla analitik çalışmaları yapılacaktır. Elde edilen karbazol bazlı oksadiazol türevlerine benzer türevlerin daha önce yapılan çalışmalarda optik özelliklerinin iyi olduğu ve optik materyaller olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu yüzden çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz bileşiklerin optik materyaller olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu ürünlerle yapılacak hücresel çalışmalarla biyolojik aktifliklerine bakılarak ilaç etken maddeleri olabileceği de düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Birari, R., Roy, S.K., Singh, A., Bhutani, K.K. (2009). Pancreatic lipase inhibitory alkaloids of *murraya koenigii* leaves. *Natural Product Communications*, 8, 1089–1092.
- Campbell, N. ve Barclay, B. M. (1947). Recent advances in the chemistry of carbazole. *Advanced Materials*, 40, 359–380.
- Chang, C-C., Kuo, I-C., Lin, J-J., Lu, Y-C., Chen, C-T., Back, H-T., Lou, P-J. ve Chang, T-C. (2004). A novel carbazole derivative, BMVC: a potential antitumor agent and fluorescence marker of cancer cells. *Chemistry ve Biodiversity*, 1, 1377–1384.
- Feng, L. ve Chen, Z. (2005). Light-emitting conjugated molecule containing 1,3,4-oxadiazole, carbazole and naphthalene units. *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 15–20.
- Ftilis, I., Fakis, M., Polyzos, I., Giannetas, V., Persephonis, P., Vellis, P. ve Mikroyannidis, J. (2007). A ikili-foton absorption study of fluorene and carbazole derivatives. The role of the central core and the solvent polarity. *Chemical Physics Letters*, 447, 300–304.
- Grigoras, M., Antonoaia, N. ve Antonoaia, C. (2005). Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers. *European Polymer Journal*, 41, 1079–1089.
- Gupta, V. D., Padalkar, V. S., Phatangare, K. R., Patil, V. S., Umape, P. G. ve Sekar, N. (2010). The synthesis and photo-physical properties of extended styryl fluorescent derivatives of *N*-ethyl carbazole. *Dyes and Pigments*, 88, 378–384.

Gu, W. ve Wang, S. (2010). Synthesis and antimicrobial activities of novel 1H-dibenzo[a,c]carbazoles from dehydroabiatic acid. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45, 4692–4966.

Ho, F-M., Kang, H-C., Lee, S-T., Chao, Y., Chen, Y-C., Huang, L-J. ve Lin W-W. (2007). The anti-inflammatory actions of LCY-2-CHO, a carbazole analogue, in vascular smooth muscle cells. *Biochemical pharmacology*, 74, 298–308.

*Işık yayan diyot LED*, (bt.)18 Eylül 2012,  
[http://www.zetamar.com/index\\_dosyalar/led\\_tr.htm](http://www.zetamar.com/index_dosyalar/led_tr.htm).

Just, P. E., Chane-Ching, K. I. ve Lacaze, P. C. (2002). Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. *Tetrahedron*, 58, 3467–3472.

Kang, I-J., Wang, L-W., Hsu, S-J., Lee, C-C., Lee, Y-C., Wu, Y-S., Yueh, A., Wang, J-C., Hsu, T-A., Chao, Y-S. ve Chern Jyh-Haur. (2009). Design and efficient synthesis of novel arylthiourea derivatives as potent hepatitis C virus inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19, 6063–6068.

Kaplançıklı, Z. A. (2011). Synthesis of some novel Carbazole derivatives and evaluation of their antimicrobial activity. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 15, 105-109.

Knolker, H. J. ve Reddy, K. R. (2002). Isolation and synthesis of biologically active carbazole alkaloids. *Chemical Reviews*, 102, 4303–4427.

Köksal, N. A. (2006)., Bazı triazoltiyon ve oksadiazoltiyon türevlerinin protonasyon ve kompleks kararlılık sabitlerinin potansiyometrik ve spektrofotometrik yöntemlerle tayini. Fırat Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.

Ku, C-H., Kuo, C-H., Leung, M. ve Hsieh, K-H. (2009). Carbazole–oxadiazole containing polyurethanes as phosphorescent host for organic light emitting diodes. *European Polymer Journal*, 45, 1545–1553.

*LED nedir?* , (bt.)18 Eylül 2012, <http://www.uslanmam.com/bilgi-deposu/205623-led-nedir.html>.

Lefoix, M., Coudert, G., Routier, S., Pfeiffer, B., Caignard, D-H., Hickman, J., Pierré, P., Golsteyn, R. M. Stéphane, L., Bossard, C. ve Mé, J-Y. (2008). Novel 5-azaindolocarbazoles as cytotoxic agents and Chk1 inhibitors. *Bioorganic ve Medicinal Chemistry*, 16, 5303–5321.

Li, Z., Xing, Y., Ma, X., Xiao, S. ve Lu, Z. (2006). Microwave-assisted expeditious synthesis of novel carbazole-based 1,3,4-oxadiazoles. *Synthetic Communications*, 36, 3287–3295.

Li, H., Zhang, Y., Hu, Y., Ma, D., Wang, L., Jing, X. ve Wang, F. (2004). Novel soluble *N*-phenylcarbazole-containing PPVs for light-emitting devices: synthesis electrochemical, optical, and electroluminescent properties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 247–255.

Lv, H-S, Zhao, B-X., Li, J-K., Xia, Y., Lian, S., Liu, W-Y. ve Gong, Z-L. (2010). The synthesis, characterization and optical properties of novel, substituted, pyrazoly 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Dyes and Pigments*, 86, 25-31.

Mandal, S., Nayak, A., Kar, M., Banerjee, S. K., Das, A., Upadhyay, S. N., Singh, R. K. Banerji, A. ve Banerji, J. (2010). Antidiarrhoeal activity of carbazole alkaloids from *Murraya koenigii* Spreng (Rutaceae) seeds. *Fitoterapia*, 81, 72–74.

Mcalpine, J. B., Karwowsk, J. P., Jackson, M., Mullally, M. M., Hochlowsk1, J. E., Premachandran, U. ve Burres, N. S. (1994). Mlr-52, (4'-Demethylamino4'5'-

- Dihydroxystaurosporine), A new inhibitor of protein kinase C with immunosuppressive activity. *The Journal of Antibiotics*, 47, 281-288.
- Mishra, A. K., Jacob, J. ve Müllen, K. (2006). Synthesis of aminocarbazoleanthraquinone fused dyes and polymers. *Dyes and Pigments*, 20, 1–10.
- Miura, H., Takano, K., Kitao, Y., Hibino, S., Choshi, T., Murakami, R., Suzuki, H., Yamada, M., Ogawa, S. ve Hori O. (2008). A Carbazole Derivative Protects Cells Against Endoplasmic Reticulum (ER) Stress and Glutathione Depletion. *Journal of Pharmacological Sciences*, 108, 164-171.
- Morishima, Y. (1992). Photoinduced electron transfer in amphiphilic polyelectrolyte systems. *Advances in Polymer Science*, 104, 51–96.
- Promarak, V. ve Ruchirawat, S. (2006). Synthesis and properties of *N*-carbazole end-capped conjugated molecules. *Tetrahedron*, 63, 1602–1609.
- Rajak, H., Dhar, M., Kharya ve Mishra, P. (2009). Biologically Active 2,5-Disubstituted-1,3,4-Oxadiazoles. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology*, 2, 390–406.
- Rajakumar, P., Sekar, K., Shanmugaiah, V. ve Mathivanan, N. (2009) Synthesis of novel carbazole based macrocyclic amides as potential antimicrobial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 3040–3045.
- Shao, H., Chen, X., Wang, Z. ve Lu P. (2007). Synthesis and fluorescence properties of carbazole and fluorene-based compounds. *Journal of Luminescence*, 127, 349–354.
- Shin, M-H., Wong, F. F., Lin, C-M., Chen, W-Y. ve Yeh, M-Y. (2005). Based on 1,3,4-Oxadiazole–Triazolopyridinone–Carbazole derivatives for single-layer

devices. *New Synthesis of Highly Potential Efficient Bluish-Green Electroluminescent Materials*, 17, 160–165.

Song, Y., Di, C., Wei, Z., Zhao, T., Xu, W., Liu, Y., Zhang, D. ve Zhu, D. (2008). Synthesis, characterization, and field-effect transistor properties of carbazolenevinylene oligomers: from linear to cyclic architectures. *Chemical European Journal*, 14, 4731–4740.

Sumpter, W.C. ve Miller, F.M. (1954). *Heterocyclic compounds with indole and carbazole system*. 25 Eylül 2010. [http://books.google.com.tr/books?id=2NH-cagtLSoc&pg=PA70&hl=tr&source=gbs\\_toc\\_r&cad=4#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.tr/books?id=2NH-cagtLSoc&pg=PA70&hl=tr&source=gbs_toc_r&cad=4#v=onepage&q&f=false).

Qian Y., Xiao G., Wang G., Sun Y., Cui Y. ve Yuan C. (2006). Synthesis and third-order optical nonlinearity in two-dimensional A-D-A carbazole-cored chromophores. *Dyes and Pigments*, 71, 109–117.

Tao, X-T., Zhang, Y-D., Wada, T., Sasabe, H., Suzuki, H., Watanabe, T. ve S. Miyata. (1998). Hyperbranched polymers for electroluminescence applications. *Advanced Materials*, 10, 226–230.

Thomas, J. K. R. Lin, J. T., Tao, Y-T. ve Ko, C-W. (2001). Novel green light-emitting carbazole derivatives: potential electroluminescent materials. *Advanced Materials*, 12, 1949–1951.

Thomas, J. K. R., Velusamy, M., Lin, J. T., Tao, Y-T. ve Chuen, C-H. (2004). Cyanocarbazole derivatives for high performance electroluminescent devices *Advanced Functional Materials*. Mater, 14, 387–392.

Uzkara, E., (2010)., Çeşitli karbazol bileşiklerinin tetraşiyanoetilen ile komplekslerinin hazırlanması ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Balıkesir Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

- Wada, T., Zhang, Y-D., Choi, Y-S. ve Sasabe H. (1993). Photoconductive crystals for nonlinear optics: molecular design and crystal structure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26, 221–224.
- Wada T., Zhang Y., Yamakado M. ve Sasabe H. (1993). Linear and nonlinear optical properties of carbazole-containing polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 227, 85–92.
- Wang, H., Ryu J-T., Han, Y. S., Kim, D-H., Choi, B. D. ve Kwon, Y. (2006). Synthesis and optical properties of copolymers containing carbazole and 1,3,4-oxadiazole groups as blue host matrix and charge transport materials for polymer light emitting devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 463, 285–295.
- Wei, Z., Xu, J., Zeng, L., Le, Z., Shen, L. ve Pu, S. (2008). A free-standing poly(9-(6-(thiophene-3-yl)hexyl)-9H-carbazole) films: electrosyntheses from a novel carbazole monomer bearing thiophene moiety. *Journal of Materials Science*, 43, 1008–1012.
- Varis, S., Ak, M., Tanyeli, C., Akhmedov, I. M. ve Toppare, L. (2006). Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device. *Solid State Sciences*, 8, 1477–1483.