

**Disiyanovinil Grubu İçeren 2-(Karbazol-3'-il)piridin Tabanlı
Ligandın Tasarımı ve Sentezi
Burcu BÜYÜKKORU**



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Disiyanovinil Grubu İçeren 2-(Karbazol-3'-il)piridin Tabanlı
Ligandın Tasarımı ve Sentezi

Burcu BÜYÜKKORU

Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2013

TEZ ONAYI

Burcu BÜYÜKKORU tarafından hazırlanan “Disiyanovinil Grubu İçeren 2-(Karbazol-3'-il)piridin Tabanlı Ligandın Tasarımı ve Sentezi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Başkan: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

imza

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Necdet COŞKUN

imza

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye: Doç. Dr. Arif BARAN

imza

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Kadri ARSLAN

Enstitü müdürü

.././.....

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİSİYANOVİNİL GRUBU İÇEREN 2-(KARBAZOL-3'-İL)PİRİDİN TABANLI LİGANDIN TASARIMI VE SENTEZİ

Burcu BÜYÜKKORU

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Tez kapsamında disiyanovinil grubu içeren ligand **1** karbazolden (**1**) yola çıkılarak bromlama, alkilleme, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal ve Stille reaksiyonları takip edilerek 5 adımda sentezlendi ve H NMR, C NMR ve FT-IR ile karakterize edildi.

Ayrıca tez kapsamında;

Karbazol (**1**) ilk defa dimetilformamit ve N-bromsüksinamit kullanılarak mono-bromlandı. Geliştirilen bu yeni yöntemle tek porsiyonda ve kısa sürede (90 dk.) yaklaşık 10 g 3-bromokarbazol (**2**) iyi bir verimle (%67) elde edildi.

Karbazol halkasına aldehit grubunun Vilsmeier-Haack reaksiyonu ile takılmasında, kullanılan POCl₃ eşdeğerinin miktarının (7.8 eşdeğer) önemli olduğu bulundu.

Knoevenagal reaksiyonunun kullanılan baza (pirolidin) karşı duyarlı olduğu ve bazın katalitik miktarda (%10) kullanılması gerektiği görüldü.

Standart Stille kenetlenme reaksiyonunun küçük porsiyonlarda etkin olduğu ancak büyük porsiyonlarda ise ürün vermediği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: 2-(Karbazol-3'-il)piridin, bromlama, alkilleme, hidroborasyon, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal, Suzuki ve Stille reaksiyonları.

2013, vii, +60 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DESIGN AND SYNTHESIS OF DICYANOVINYL CONTAINING 2-(CARBAZOL-3'-YL)PYRIDINE LIGAND

Burcu BÜYÜKKORU

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

By this thesis, ligand **1** which contains “dicyanovinyl” side group was synthesized in 5-steps starting from carbazole (**1**) by the following reactions: bromination, alkylation, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal and Stille reactions. Ligand **1** was also characterized by H NMR, C NMR ve FT-IR spectroscopies.

In addition;

Carbazole (**1**) was for the first time mono-brominated by using dimethylformamide and N-bromosuccinimide. New method allows to prepare 10 g of 3-bromocarbazole (**2**) in one portion in a short period of time (90 min.) and in good yield (67%).

For the successful introduction of aldehyde group by Vilsmeier-Haack reaction an equivalence (7.8 eq.) of POCl₃ used was an important factor.

Knoevenagel reaction was sensitive to the base (pyrrolidine) used and the amount of which had to be catalytic (10%).

Standard Stille reaction was only worked in small portions, however, big portions had given no products at all.

Keywords: 2-(Carbazol-3'-yl)pyridine, bromination, alkylation, hydroborylation, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal, Suzuki and Stille reactions.

2013, vii, +60 pages.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez sürecimde danışmanlığımı üstlenen değerli hocam sayın Prof. Dr. Mustafa TAVASLI'ya tez çerçevesinde bir TÜBİTAK projesi tasarlayarak yürütücülüğünü üstlendiği ve bu projenin çalışmalarında bana yön vererek göstermiş olduğu sabır ve fedakarlıktan ötürü, ve belki de en önemlisi sadece yüksek lisans ve akademik çalışmalar ile ilgili değil hayatımızın her alanında faydalarını göreceğimiz özellikleri biz öğrencilerine katarak bizleri yetiştirmeyi amaçladığı için teşekkür ederim.

110T688 nolu TÜBİTAK 1001 projesi çerçevesinde maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ve prosedürlerle ilgili yardımlarından dolayı TBAG personellerine teşekkür ederim.

Tez çalışmaları Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün altyapısı kullanılarak organik kimya laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımızı yürütebilmemiz için bölümün imkanlarını seferber eden bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Necati Beşirli'ye ve moleküllerin sentez aşamasındaki takibi ve karakterizasyonu sırasında NMR ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı sayın Prof. Dr. Necdet Coşkun ile araştırma görevlilerimiz Dr. Meliha Çetin ve Dr. Yeliz Ulaş'a teşekkür ederim.

IR spektrumlarının alınmasında emeği geçen araştırma görevlilerimiz Dr. Hasene Mutlu Gençkal, Dr. Tülay Çam ve Dr. Bilgen OSMAN'a teşekkür ederim.

Organik kimya laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma, Gülçin HAYKIR'a ve moral desteğim sevgili arkadaşım Duygu İNCİ'ye çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın başından beri ve hayatımın her anında kıymetli desteklerini hep arkamda hissederek güç bulduğum, beni hep en iyi şekilde yönlendirme gayretleri ile beraber yüksek lisans yapmam için beni teşvik eden ve bu sürecin güzel yanları kadar zorlu süreçlerinde de yanımda olan en büyük destekçilerim; annem Bahise BÜYÜKKORU, babam Salih BÜYÜKKORU ve kardeşim Hakan BÜYÜKKORU'ya çok teşekkür ederim.

Burcu BÜYÜKKORU

...../...../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Karbazol.....	3
2.2. Ana Ligand Sentezi.....	3
2.3. Ana Ligand Üzerinde Yapılan Değişiklikler.....	5
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	8
3.1. MATERYAL.....	8
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	8
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	10
3.2. YÖNTEM.....	12
3.2.1. 3-Bromokarbazol (2) Sentezi.....	12
3.2.2. 3-Bromo-N-hekzil-karbazol (3) Sentezi.....	14
3.2.3. N-Hekzil-karbazol-3-ilboronik Asitin Pinokolat Esteri (4b) Sentezi.....	15
3.2.4. 2-(Karbazol-3'-il)piridin (5) Sentezi.....	16
3.2.5. 3-(Piridin-2'-il)-karbazol-6-karbaldehit (6) Sentezi.....	18
3.2.6. 6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-karbaldehit (7) Sentezi.....	19
3.2.7. 2-(6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-ilmetilen)-malononitril (8) Sentezi.....	20
3.2.8. Ligand 1 Sentezi.....	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	22
4.1. Giriş.....	22
4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi.....	23
5. SONUÇ.....	33
KAYNAKLAR.....	34
EKLER.....	38
EK-1: Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları.....	38
EK-2: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	60

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu

Kısaltmalar	Açıklama
OLED	Organik Işık Yayan Cihazlar
g	Gram
mg	Miligram
mmol	Milimol
eşd	Eşdeğer
s	Saat
dk	Dakika
L	Litre
M	Molarite
THF	Tetrahidrofur
DMF	N,N-dimetilformamid
NBS	N-bromsüksinimid
POCl ₃	Fosfor oksiklorür
t-BuOK	Potasyum terbutoksit
DCM	Diklorometan
EA	Etil asetat
DMSO	Dimetilsülfoksit
CDCl ₃	Dötero Kloroform
o.s.	Oda Sıcaklığı
e.n.	Erime Noktası
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
s	Singlet
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
m	Multiplet
t	Triplet

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1: 2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin (Ana ligand)	1
Şekil 2: Tez kapsamında sentezi tasarlanan ligand 1	2
Şekil 3: Karbazol (1) yapısı.....	3
Şekil 4: Ana ligand sentezi.....	4
Şekil 5: Ana ligandın HOMO ve LUMO enerji seviyeleri.....	4
Şekil 6: Kompleks-A sentezi	5
Şekil 7. Kompleks-B sentezi	6
Şekil 8. Kompleks- C1-C8 sentezi	6
Şekil 9. Kompleks D1-D3 sentezi.....	7
Şekil 10. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler	11
Şekil 11. Tezde önerilen ligand 1 'in karbazolden çıkılarak altı adımda sentezi.....	22
Şekil 12. 3-Bromokarbazol 2 sentezi	24
Şekil 13. 3-Bromo-N-hekzilkarbazol 3'ün iki farklı sentezi (Metot A ve Metot B).....	24
Şekil 14. Öngörülen N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit 4a (Metot A) ve alternatif N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester 4b sentezi (Metot B)	25
Şekil 15. Öngörülen 2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin 5 sentezi (Metot A)	26
Şekil 16. Alternatif 2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin 5 sentezi (Metot B)	27
Şekil 17. Öngörülen N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit 6 sentezi	27
Şekil 18. Alternatif 6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-karbaldehit 7 sentezi.....	28
Şekil 19. N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit 6 sentezi	28
Şekil 20. Ligand 1 'in iyileştirmeler sonucu öngörülen yeni sentez yöntemi.....	29
Şekil 21. Model bileşikler (9a ve 9b) ile Knoevanagal reaksiyonları	30
Şekil 22. 2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)-malononitril 8 sentezi	31
Şekil 23. Ligand 1 sentezi	32
Şekil 24. Ligand 1 'in sentez yöntemi.....	33

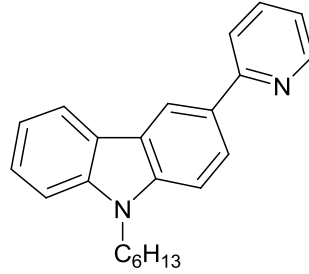
ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1. Model bileşikler (9a ve 9b) ile farklı bazlar ve farklı çözücü sistemleri içerisinde malononitril ile gerçekleştirilen Knoevenagel reaksiyonları.....	35
--	----

1.GİRİŞ

2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin'in (ana ligand) (**Şekil 1**) $\text{Ir}(\text{acac})_3$ [acac: asetilasetonat] ile homoleptik olarak siklometallenmesinin başarılmasıyla (Tavaslı ve ark. 2005) ana ligand modülleri içeren moleküllerin sentezleri ile ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu moleküller karbazolün artı yük taşıma özelliğinden dolayı OLED uygulamalarında genellikle ya host molekül olarak ya da artı yük (boşluk) taşıyıcı katman olarak görev almaktadır. Ayrıca bu moleküller siklometallendiğinde ışık yayıcı (fosforesans) katman olarak da kullanılmaktadır.



2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin
(Ana Ligand)

Şekil 1. 2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin (Ana ligand)

Ana ligand iridyum ile siklometallendiğinde, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) negatif yük taşıyan karbazol birimi üzerinde; en düşük boş moleküler orbitaller (LUMO) ise nötral piridin birimleri üzerinde bulunmaktadır (Ho ve ark. 2009).

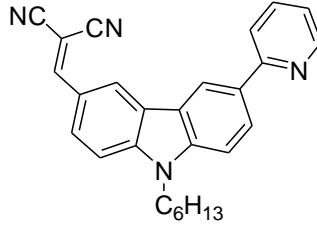
Bu komplekslerin genel özellikleri;

- i) ışık yayımı ligant-merkezli (^3LC) ve metal-ligant yük transfer ($^3\text{MLCT}$) triplet hallerinin karışımı ile olmaktadır.
- ii) emisyon rengi ana ligand ya da benzeri ligandlara bağlanan elektron çekici veya elektron verici gruplar tarafından ayarlanabilir (Orselli ve ark. 2007, You ve ark. 2005, You ve ark. 2008).

Ana ligand sistemi içeren farklı ligandlar kullanılarak 506 nm ile 558 nm dalga boyu aralığında yeşil renkte ışık yayan homoleptik ya da heteroleptik kompleksler literatürde rapor edilmiştir (Wong ve ark. 2006, Yang ve ark. 2007, Ho ve ark. 2008, 2009, Tavashlı ve ark. 2010).

Ancak OLED'lerde, iridyum ile siklometallendiğinde mavi ışık yayan organik malzemeler sınırlı olup bu malzemelere hala büyük ihtiyaç duyulmaktadır (Dedeian ve ark. 2005). Bu konu bilimsel topluluk tarafından cazip bir araştırma konusu olmaktadır.

Biz de tez kapsamında ana ligandın 6-pozisyonuna disiyanovinil grubu bağlayarak siklometallendiğinde mavi ışık yayma ihtimali bulunan ligand **1**'i sentezlemeyi hedefledik (**Şekil 2**).



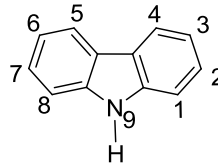
2-((6-Piridin-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)malononitril
(Ligand **1**)

Şekil 2. Tez kapsamında sentezi tasarlanan ligand **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Karbazol

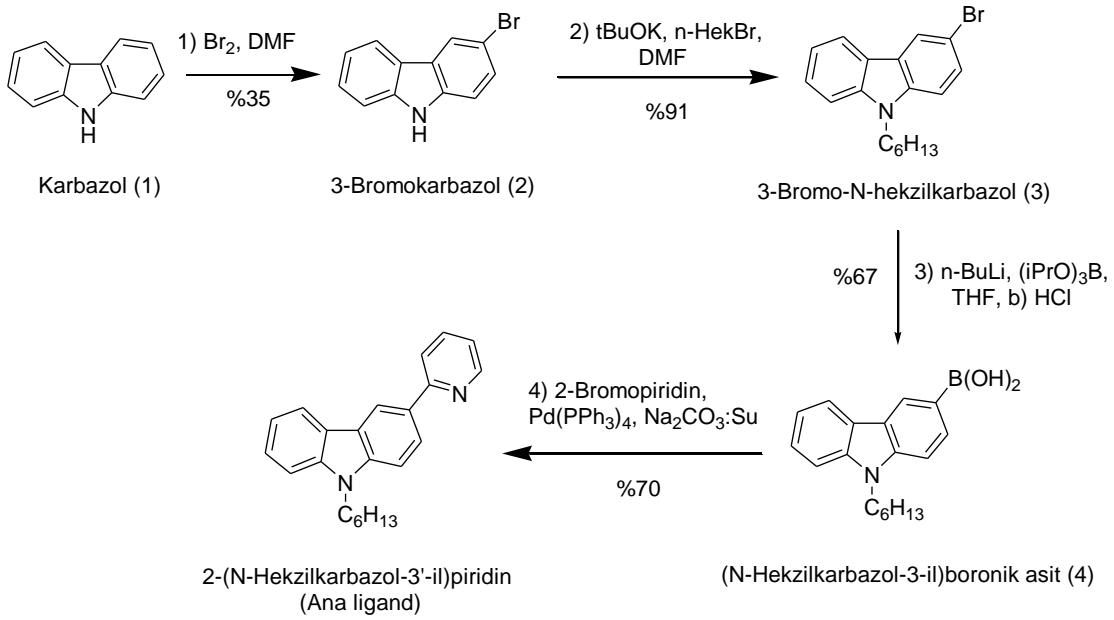
Karbazol (**1**) aromatik bir bileşik olup (**Şekil 3**) yapısında bulundurduğu azot atomundan dolayı orto (1 ve 8) ve para (3 ve 6) pozisyonları elektronca kısmen zengindir. Karbazol bu pozisyonlarda kolaylıkla elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonlarına tabi tutulabilir. Ayrıca, karbazol pirol halkası içerdiğinden azot hidrojeni asidiktir ve buradan da asit-baz reaksiyonları verir (Yang ve ark. 2007). Karbazol sekonder amin yapısı da taşıdığı için aril halojenürler ile paladyum katalizörlüğünde kenetlenme reaksiyonları verir. Bu reaksiyonlar Buchwald-Hartwig reaksiyonları olarak bilinmektedir (Boucle ve ark. 2011) .



Şekil 3. Karbazol (**1**) yapısı

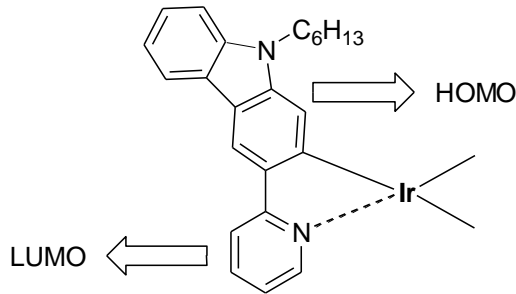
2.2. Ana Ligand Sentezi

Ana ligand [2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin] Tavaslı ve ark. (2005) tarafından karbazolden (**1**) yola çıkılarak aşağıdaki reaksiyonların takip edilmesi ile 4-adımda sentezlenmiştir (**Şekil 4**). İlk adımda karbazol (**1**) elementel brom ile elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonuna sokularak 3-bromokarbazol (**2**) elde edilmiştir. İkinci adımda **2** bazik ortamda n-hekzil bromür ile alkillenerek 3-bromo-N-hekzilkarbazol (**3**) sentezlenmiştir. Üçüncü adımda **3** önce n-BuLi ile etkileştirilmiş sonra da triizopropilborat ilavesi ve asidik hidroliz sonucu N-hekzilkarbazol-3-ilboronik asit (**4**) elde edilmiştir. Dördüncü ve son adımda **4** paladyum(0) katalizörü varlığında 2-bromopiridin ile Suzuki kenetlenme reaksiyonuna tabii tutularak ana ligand sentezlenmiştir.



Şekil 4. Ana ligand sentezi

Ana ligand $\text{Ir}(\text{acac})_3$ [acac: asetilasetonat] ile homoleptik olarak siklometallendiğinde, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) negatif yük taşıyan karbazol halkası üzerinde; en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ise nötral piridin halkası üzerinde bulunmaktadır (Şekil 5).

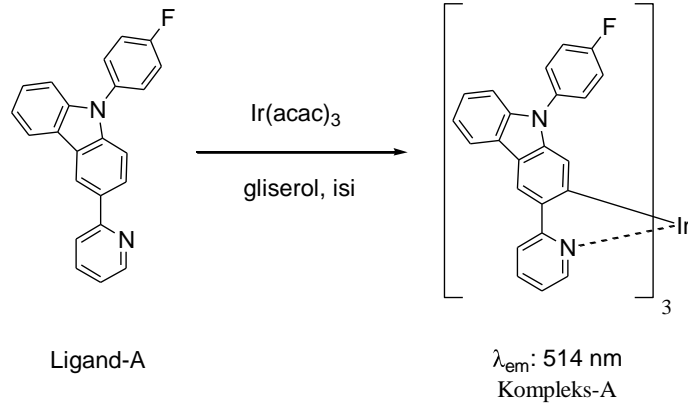


Şekil 5. Ana ligandın HOMO ve LUMO enerji seviyeleri

2.3. Ana Ligand Üzerinde Yapılan Değişiklikler

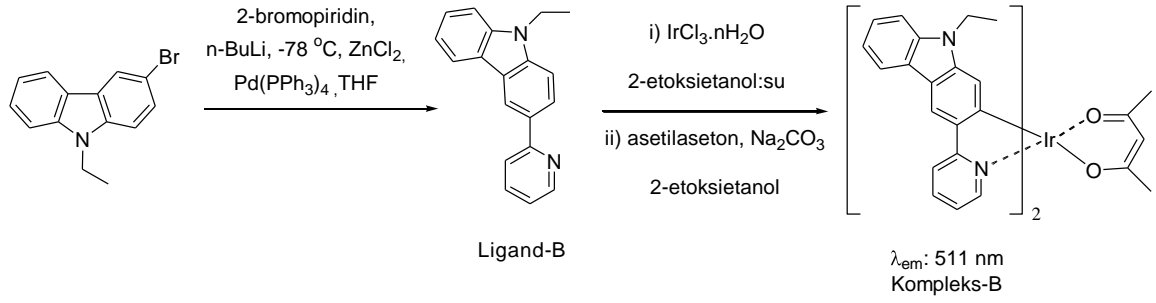
Literatürde ana ligand üzerinde değişiklikler yapılarak sınırlı sayıda siklometalleme ligandları sentezlenmiş ve iridyum komplekslerine dönüştürülerek genellikle yeşil renklerde ışık yayan malzemeler elde edilmiştir.

Ana ligand üzerinde ilk değişiklik Wong ve ark. (2006) tarafından ana ligandın karbazol azotuna hekzil yerine p-florfenil bağlanarak yapılmıştır. Elde edilen ligand-A, $\text{Ir}(\text{acac})_3$ ile homoleptik olarak siklometallendiğinde yeşil renkte ışık yayan kompleks-A elde edilmiştir (Şekil 6).



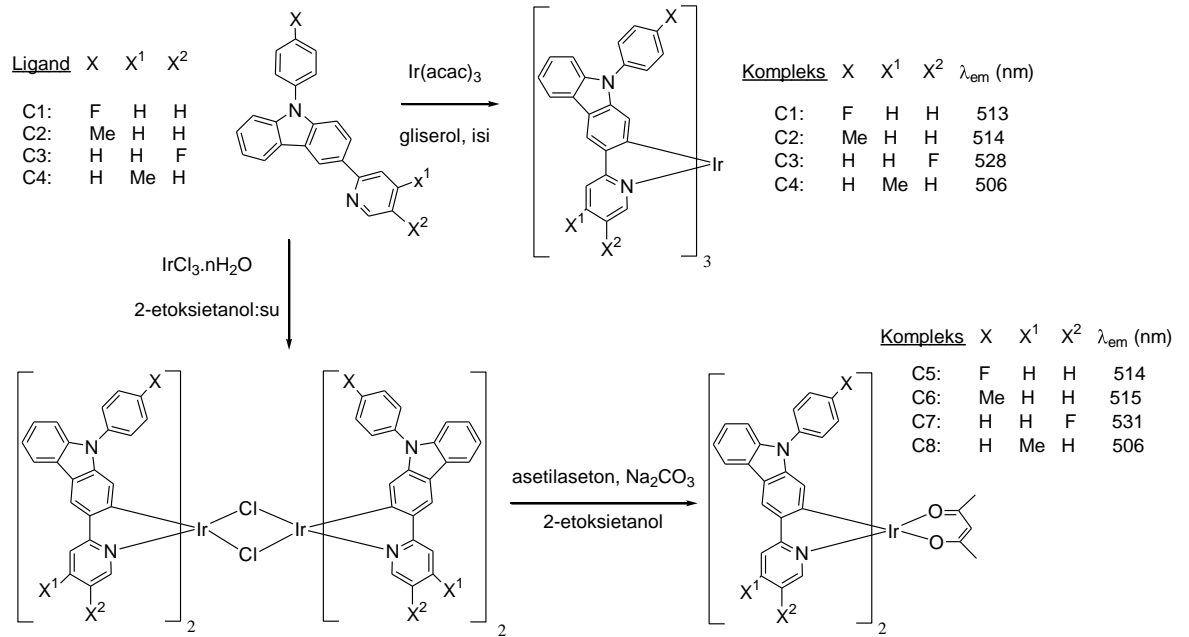
Şekil 6. Kompleks-A sentezi

Ana ligand üzerinde ikinci değişiklik Yang ve ark. (2007) tarafından ana ligandın karbazol azotuna hekzil grubu yerine etil grubu takılarak yapılmıştır. Ligand-B ana ligandın aksine Suzuki kenetlenmesi ile değil 2-(N-etilkarbazol-3'-il)piridin'in 2-bromopiridin ile Negishi kenetlenme reaksiyonuna sokulması ile sentezlenmiştir. Elde edilen ligand, öncelikle IrCl_3 ile sonra da Na_2CO_3 varlığında asetilasetonat ile reaksiyona tabii tutularak siklometallendiğinde yeşil renkte ışık yayan kompleks-B elde edilmiştir (Şekil 7).



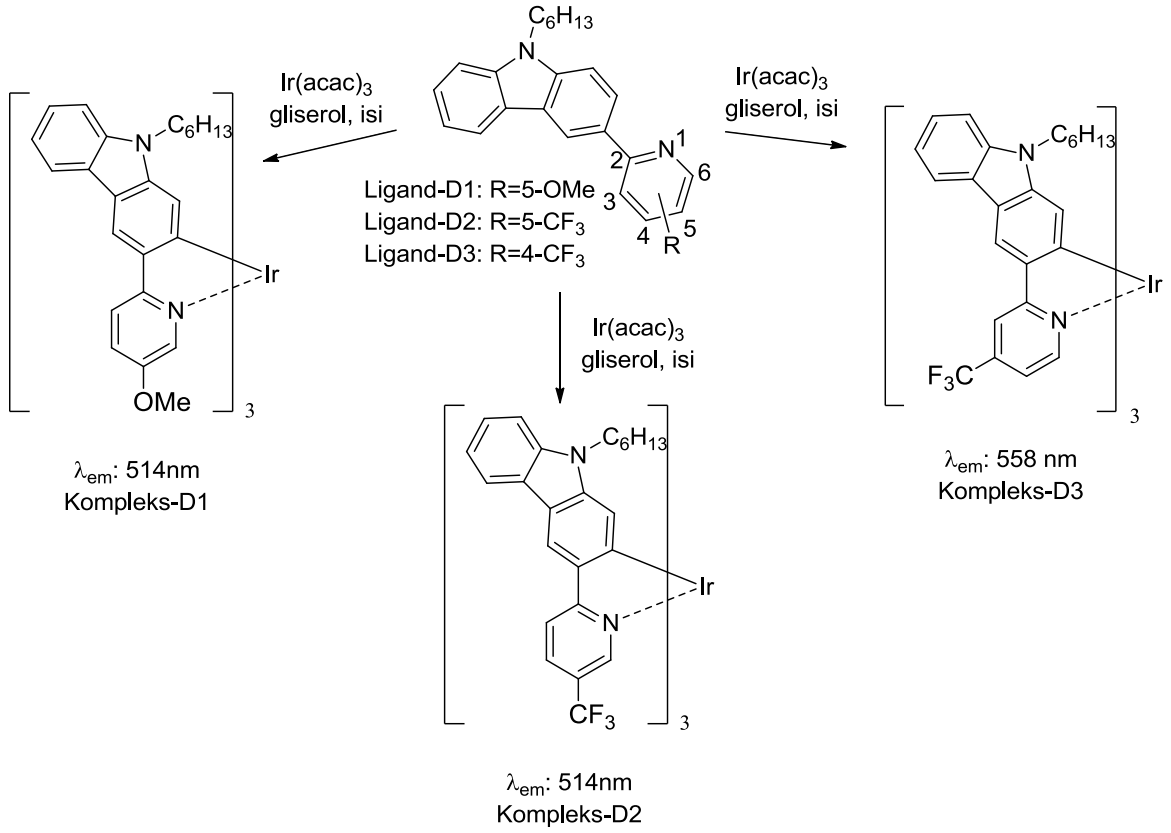
Şekil 7. Kompleks-B sentezi

Ana ligand üzerinde daha karmaşık olan üçüncü değişiklik Ho ve ark. (2009) tarafından rapor edilmiştir. Bu değişiklik, ana ligandın hem karbazol azotuna fenil, p-florfenil ve p-metil fenil grupları hem de piridin halkasının farklı pozisyonlarına flor veya metil grubu takılarak yapılmıştır. Elde edilen ligandlar (C1-C4), hem Ir(acac)₃ ile gliserol varlığında homoleptik olarak siklometallenmiş hem de IrCl₃ ile 2-etoksietanol içerisinde önce klor köprülü iridyum dimerlerine dönüştürülmüş sonra da asetilaseton ile heteroleptik olarak siklometallenmiştir. Böylece farklı renklerde ışık yayan homoleptik (C1-C4) ya da heteroleptik (C5-C8) kompleksler elde edilmiştir (**Şekil 8**).



Şekil 8. Kompleks C1-C8 sentezi

Ana ligand üzerinde dördüncü ve son değişiklik Tavaslı ve ark. (2011) tarafından ana ligandın piridin halkasının farklı pozisyonlarına metoksi veya triflorometil grupları takılarak yapılmıştır. Elde edilen ligandlar (D1-D3) homoleptik olarak siklometallendiğinde yeşil renkte ışık yayan kompleksler (D1-D3) elde edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Kompleks D1-D3 sentezi

Yapılan literatür taraması sonucu ana ligand üzerinde yapılan değişikliklerin oldukça sınırlı olduğu ve bu değişikliklerin karbazol azot atomu ve/veya piridin halkası üzerinden yürütüldüğü görülmüştür. Ana ligandın karbazol halkası üzerinden değişikliği ise hiç rapor edilmemiştir. Bu eksikliği gidermek üzere, tez kapsamında ana ligandın karbazol halkasının 6-pozisyonuna “disiyanovinil” grubunun takılması ile ligand 1’in sentezi tasarlandı (Şekil 2). Böylece tez kapsamında HOMO-LUMO enerji aralığını genişleterek siklometallendiğinde mavi ışık yayma ihtimali olan ligand 1’i sentezlemeyi hedefliyoruz.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez kapsamında sentezlerde kullanılan kimyasalların markası Alfa Aesar, çözücülerin markası ise Merck'tir.

- Karbazol
- Brom
- N-bromosüksinimit
- Hekzilbromür
- Tetrabutilamonyum iyodür
- n-bütillityum çözeltisi
- 2-isopropoksi-4,4,5,5 tetrametildioksaborolen
- Magnezyum sülfat
- 2-bromopiridin
- transdiklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II)
- 2-(Tri-n-butilstannil)piridin
- Malanonitril
- Prolidin
- Hidroklorik asit
- Sodyum sülfat
- Sodyum tiyosülfat
- Sodyum karbonat
- Potasyum terbutoksit
- Sodyum hidroksit
- Fosfor oksiklorür
- Silika-jel 60 (kolon kromatografi için)

- N,N-dimetilformamit
- Susuz N,N-dimetilformamit
- Aseton
- Kloroform
- Etanol
- Metanol
- Tetrahidrofuran
- Toluen
- Diklorometan
- Etil asetat
- Petrol eteri
- Hekzan
- Susuz toluen
- Dimetil sülfoksit
- Kloroform D6

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- **Erime Noktası Cihazı**

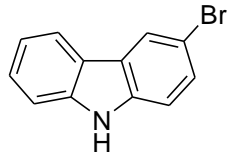
Sentezlenen katı bileşiklerin erime noktaları Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Electrothermal Digital Erime Noktası Cihazı ile bakılmıştır.

- **FT-IR Spektrometresi**

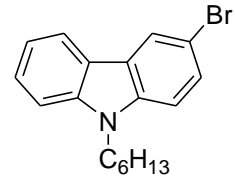
Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR cihazında alınmıştır.

- **NMR Spektrometresi**

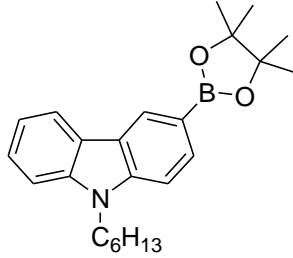
Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları için Varian Mercury Plus 400 MHz NMR Spektrometresi kullanılmıştır.



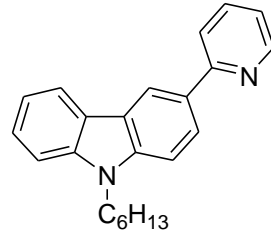
3-Bromokarbazol (2)



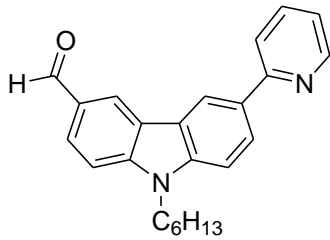
3-Bromo-N-hekzilkarbazol (3)



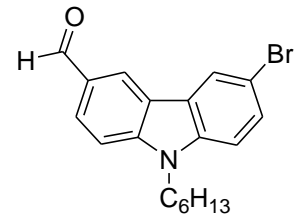
N-Hekzilkarbazol-3-ilboranikasitin
pinokolat esteri (4b)



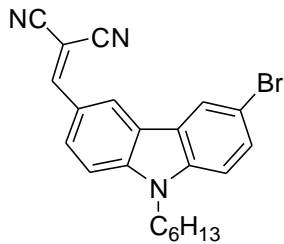
2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin (5)



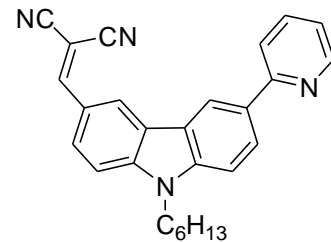
N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-
3-ilkarbaldehit (6)



6-Bromo-N-hekzilkarbazol-
3-karbaldehit (7)



2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-
3-il)-metilen)malononitril (8)

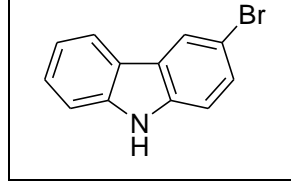


2-((6-Piridin-N-hekzilkarbazol-
3-il)metilen)malononitril (Ligand 1)

Şekil 10. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler

3.2. YÖNTEM

3.2.1. 3-Bromokarbazol (2) sentezi:



Metot A: Karbazol (1) (1.00 g, 5.98 mmol) dimetilformamit (15 ml) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutuldu ve DMF içerisindeki brom (2.8 ml, 24.15 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 22 saat karıştırıldıktan sonra damla damla %15'lik sodyumtiyosülfat ile saf su ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı ve süt-beyazı renge çökelek elde edildi. Ham ürün vakum altında (20 mm-Hg) süzülde, sırasıyla saf su ve hekzan ile yıkandı. Çökelek etil asetat içerisinde çözülecek sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzülde. Organik faz vakum evaporatorü altında (450 mm-Hg, 60 °C) uçurularak ham ürün kahverengi katı olarak elde edildi. Ham ürün kloroform içerisinde kristallendirilerek 2 nolu bileşik (230 mg, %15.6) beyaz renkli katı olarak elde edildi. Elde edilen bileşik ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi, verilerin Tavashlı ve ark. (2005) ile uyumlu olduğu görüldü.

Metot B: Karbazol (**1**) (2.04 g, 12.2 mmol) dimetilformamit (15 ml) içerisinde çözüldü ve N-bromosüksinimit (2.15 g, 12.1 mmol) katı olarak porsiyonlar halinde ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldıktan sonra saf su ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı ve süt-beyazı renğinde çökelek elde edildi. Ham ürün vakum altında (20 mm-Hg) süzüldü, sırasıyla saf su (3x60 ml) ve DMF:su karışımı (1:14 v/v, 2x30ml) ile yıkandı. Çökelek etil asetat içerisinde çözülerek sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Organik faz vakum evaporatorü altında (450 mm-Hg, 60 °C) uçurularak ham ürün kahverengi katı olarak elde edildi. Ham ürün, önce karbontetraklorür daha sonra kloroform içerisinde kristallendirilerek **2** nolu bileşik (1.73 g, %58) beyaz kristaller olarak elde edildi.

2 $C_{12}H_8BrN$, molekül ağırlığı: 246.10

Verim 1.73 g (7.03 mmol, %58)

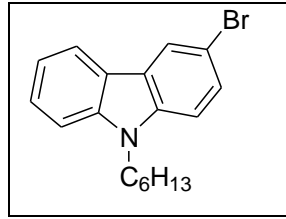
e.n. 195.7 °C

R_f (etil asetat:hekzan, 1:6 v/v) = 0.43

FT-IR (KBr): (ν , cm^{-1}): 3402 cm^{-1} (N-H), 3048 cm^{-1} (Aromatik C-H), 810 cm^{-1} (C-Br)

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ ppm : 8.19 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 8.10 (s, 1 H), 8.03 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.50 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 1 H), 7.44 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.35 (d, $J = 14.4$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $J = 14.0$ Hz, 1 H), 7.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H).

3.2.2. 3-Bromo-N-hekzilkarbazol (3) sentezi :



3-Bromokarbazol (**2**) (1.50 g., 6.0 mmol), hekzilbromür (4.02 g., 24.3 mmol), tetrabütülamonyum iyodür (225 mg., 0.6 mmol) ve sulu NaOH (26 ml, %50) karışımı geri soğutucu altında 77 °C'de 8 saat ısıtıldı. Organik maddeler diklorometan (3x20 ml) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu. Organik fazın, katı süzülükten sonra, vakum evaporatorü altında (450 mm-Hg, 50 °C) uçurulması sonucu ham ürün (4.24 g) açık sarı sıvı olarak elde edildi. Ham ürün, silikajel dolgulu vakum kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (hekzan ve hekzan:diklorometan karışımı, 8:2 v/v) **3** nolu bileşik (1.84 g, %91) berrak sıvı olarak elde edildi. Ürün bekletildiğinde katılaştı.

3 C₁₈H₂₀BrN, molekül ağırlığı: 330.26

Verim 1.84 g, (5.57 mmol, %91)

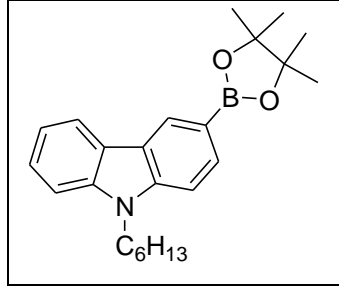
e.n. 45.4 °C

R_f (diklorometan: hekzan, 8:2 v/v) = 0.29.

FT-IR (KBr): (ν, cm⁻¹): 3402 cm⁻¹, 1443 cm⁻¹, 787 cm⁻¹

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.2 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 8.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.53 (dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, 1 H), 7.48 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.23 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 4.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.84 (p, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 1.38–1.24 (m, 6 H), 0.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H).

3.2.3. N-Hekzil-karbazol-3-ilboronik Asitin Pinokolat Esteri (4b) sentezi :



3-Bromo-N-hekzilkarbazol (**3**) (2.00 g., 6.06 mmol) susuz THF (57 ml) içerisinde çözüldü ve karışım -78 °C'ye soğutuldu. Karışıma n-bütillityum (2.91 ml, 7.28 mmol) ilave edildi ve 30 dak. karıştırıldı. Ardından 2-isopropoksi-4,4,5,5 tetrametildioksaborolen (6.49 ml, 31.8 mmol) ilave edildi. Reaksiyon -78 °C'den oda sıcaklığına kendi halinde bırakılarak 22 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile reaksiyon sonlandırıldı. Organik maddeler diklorometan (3x150 ml) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz magnezyum sülfat ile kurutuldu. Organik faz, katı süzüldükten sonra, vakum evaporatorü altında uçuruldu. Ham ürün silika-jel dolgulu vakum kolon kromatografisi ile (petrol eteri:etil asetat, 15:1 v/v) saflaştırılarak **4b** nolu bileşik (1.34 mg, %59) koyu kahverengi yağimsı olarak elde edildi.

4 C₂₄H₃₂BNO₂, molekül ağırlığı: 377.33

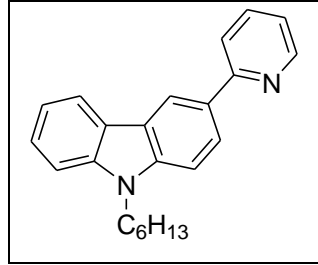
Verim 1.34 g (3.55 mmol, %59)

R_f (petrol eteri:etil asetat, 15:1 v/v) = 0.41.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.60 (s, 1 H), 8.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.92 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.45 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 7.24 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 4.29 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.84 (p, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.42–1.23 (m, 6 H), 0.85 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ ppm 142, 140, 132, 128, 126, 124, 123, 121, 120, 109, 108, 84, 77, 43, 32, 29, 27, 25, 23, 14.

3.2.4. 2-(Karbazol-3'-il)piridin (5) sentezi :



Metot A: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asitin pinokolat esteri (**4**) (0.1 g., 0.26 mmol), toluen (5 ml) içerisinde çözüldükten sonra karışıma 2-bromopiridin (0.08 ml) ve 2M Na₂CO₃ (2ml) eklendi. Reaksiyon yarım saat boyunca argon ile degaz edildi. Ardından transdiklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (15.1 mg, 0.02 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 90 °C'de geri soğutucu altında 40 saat ısıtıldı. Organik maddeler diklorometan ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu, katı süzüldükten sonra çözücü vakum altında uçurularak ham ürün (260 mg) açık turuncu-sarı sıvı olarak elde edildi. Ham ürün silika-jel dolgulu vakum kolon kromatografisi (petrol eteri:etil asetat, 7:1 v/v), ardından vakum destilasyonu ile saflaştırılarak 2-(N-hekzilkarbazol-3-il)piridin (**5**) (90mg, %60) sarı-kahverengi yağimsı olarak elde edildi.

5 C₂₃H₂₄N₂, molekül ağırlığı: 328.45

Verim 90 mg, %60

R_f (hekzan:diklorometan, 1:2 v/v) : 0.45

FT-IR (sıvı): (ν, cm⁻¹): 2971, 1589, 1372.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.76 (s, 1 H), 8.73 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 8.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 8.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.77 (t, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 7.51–7.42 (m, 3 H), 7.28-7.19 (m, 2 H), 4.34 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.90 (p, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.41–1.25 (m, 6 H), 0.92-0.85 (m, 3 H).

Metot B: 3-Bromo-N-hekzilkarbazol (**3**) (0.1 g., 0.6 mmol), susuz toluen (15 ml) içerisinde çözüldü. Tri-n-butylstannilpiridin (167.2 mg, 0.9 mmol) eklendi. Reaksiyon, yarım saat boyunca argon ile degaz edildi. Degaz işleminin ardından trans-diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) katalizörü (21.25 mg, 0.06 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında geri soğutucu altında 110 °C'de 2 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutulmuş organik maddeler diklorometan (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz magnezyum sülfat ile kurutuldu. Organik fazın katı süzülükten sonra vakum evaporatorü altında uçurulması sonucu ham ürün (290 mg) elde edildi. Ham ürün silika-jel dolgulu kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (hekzan:diklorometan, 1:2 v/v) **5** nolu bileşik (70mg, %70) sarı renkte yağimsı halde elde edildi.

5 $C_{23}H_{24}N_2$, molekül ağırlığı: 328.45

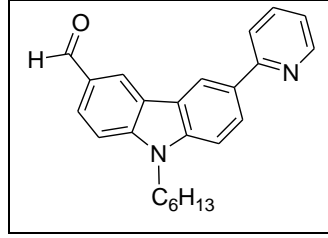
Verim 70 mg, %70

R_f (hekzan:diklorometan, 1:2 v/v) : 0.45

FT-IR (sıvı): (ν , cm^{-1}): 2927, 1585, 1458, 1257.

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 8.76 (s, 1 H), 8.73 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 8.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 8.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 1.6 Hz, 1 H), 7.86 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.81-7.71 (m, 1 H), 7.51-7.42 (m, 3 H), 7.28-7.19 (m, 2 H), 4.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.90 (p, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 1.43-1.26 (m, 6 H), 0.92-0.85 (m, 3 H).

3.2.5. 3-(Piridin-2'-il)-karbazol-6-karbaldehit (6) sentezi:



6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-karbaldehit (**7**) (0.9 g., 2.52 mmol), susuz toluen (15 ml) içerisinde çözüldü. Tri-n-butylstannilpiridin (1.221 ml, 3.78 mmol) eklendi. Reaksiyon, yarım saat boyunca argon ile degaz edildi. Degaz işleminin ardından trans-diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) katalizörü (177 mg, 0.24 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 110 °C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon t.l.c. (hekzan:diklorometan, 1:2 v/v) ile takip edildi. Reaksiyon 2 gün sonunda sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı soğutularak organik maddeler diklorometan (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz magnezyum sülfat ile kurutuldu, katı süzüldükten sonra, çözücü vakum altında uçurularak ham ürün (650 mg) elde edildi. Silika-jel dolgulu kolon kromatografisi (%100 diklorometan, etil asetat:diklorometan 1:99 v/v) ile saflaştırıldıktan sonra **6** nolu bileşik kiremit renginde yağimsı halde (520 mg, %58) elde edildi.

6 $C_{24}H_{24}N_2O$, molekül ağırlığı: 356.46

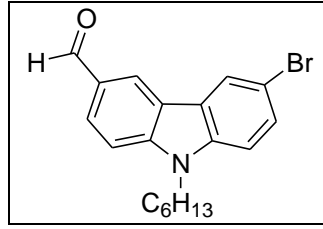
Verim 520 mg (%58)

R_f (etil asetat:diklorometan, 2:98 v/v) : 0.58

FT-IR (sıvı): (ν , cm^{-1}): 2955, 2925, 2858, 1684, 1626, 1592.

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 10.11 (s, 1H), 8.81 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.74 (dd, $J = 4.8$ Hz, 1H), 8.69 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.21 (dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, 1H), 8.04 (dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.80 (td, $J = 6.8, 2.0$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.30-7.20 (m, 1H), 4.29 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.81-1.90 (m, 2H), 1.23-1.38 (m, 2H), 1.23-1.38 (m, 4H), 0.85 (t, $J = 9.6$ Hz, 3H).

3.2.6. 6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-karbaldehit (7) sentezi:



3-Bromo-N-hekzilkarbazol (**3**) (5.0 g., 15.13 mol), susuz DMF (5 ml) içerisinde, argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutuldu ve POCl₃ (11 ml, 118 mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının rengi POCl₃ ilavesi ile önce sarı-açık kahverengi ardından kırmızı-koyu kahverengi oldu. Reaksiyon 80 °C'de 19 saat karıştırıldı. Karışım buzlu ortamda 2M sulu Na₂CO₃ (170) ml ilave edilerek 1 saat boyunca karıştırılarak nötürleştirildi. Organik maddeler diklorometan (3x 30 ml) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz tuzlu su (3x50 ml) ile yıkandı. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu, katı süzülükten sonra vakum altında organik çözücü uçurularak ham ürün siyah sıvı olarak elde edildi. Ham ürün önce silika-jel dolgulu vakum kolonu ile (önce 1:20, Etil asetat:hekzan, sonrasında 1:7, Etil asetat:hekzan) daha sonra da 1:7, Etil asetat:hekzan içerisinde kristallendirilerek saflaştırıldı. Bunun üzerine **7** nolu bileşik (2.8 g, %52 verim) beyaz katı olarak elde edildi.

7 C₁₉H₂₀BrNO, molekül ağırlığı: 358.27

Verim 2.8 g (%52)

e.n. 99.3 °C

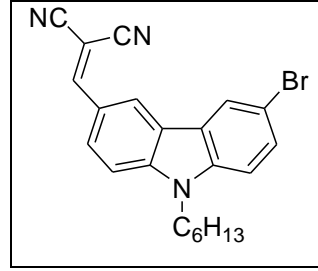
R_f (etil asetat:hekzan, 1:7 v/v) = 0.48

FT-IR (katı): (ν, cm⁻¹): 2918, 2855, 2739, 1687, 1618, 1585.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 10.08 (s, 1H), 8.53 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 8.24 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.03 (dd, *J* = 8.8, 1.2 Hz, 1H), 7.60 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.29 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.81-1.90 (m, 2H), 1.23-1.38 (m, 2H), 1.23-1.38 (m, 4H), 0.85 (t, *J* = 9.6 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ ppm 192, 144, 140, 130, 129, 128, 125, 124, 122, 113, 110, 109, 77, 43, 32, 29, 27, 23, 14.

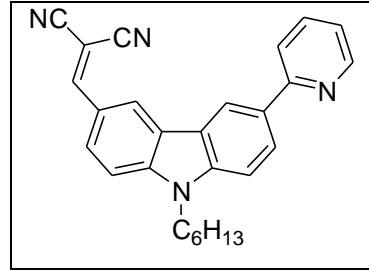
3.2.7. 2-(6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-ilmetilen)-malononitril (8) sentezi:



6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-karbaldehit (**7**) (597 mg., 1.67 mmol), diklorometan (4 ml) içerisinde çözüldü. Ardından malanonitril (132.12 mg, 2 mmol) 1 ml diklorometan içerisine alınarak reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyon karışımının rengi malanonitril ilavesinden sonra sarıdan turuncuya dönüşürken karışıma piroolidin (1 damla) ilave edildikten 10 dakika sonra sarı renkte çökelek oluştu. Reaksiyon t.l.c. ile takip edilerek 40 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımına CH₂Cl₂ ilave edilerek, organik faz 1 M HCl (3x25 ml) ile yıkandı, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Düşük basınç altında çözücü uzaklaştırılarak ham ürün sarı katı olarak elde edildi. Ham ürün, soğuk etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve **8** nolu bileşik sarı renkte katı olarak (560 mg, %83 verim) elde edildi.

8 C₂₂H₂₀BrN₃, molekül ağırlığı: 406.32
Verim (560 mg, %83 verim)
e.n. 158.9 °C
R_f (1:7, Etil asetat:hekzan) : 0.4
FT-IR (KBr): (ν, cm⁻¹): 2958, 2925, 2847, 2218, 1621.
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.51 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.57 (dd, *J* = 8.8, 1.6 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.24 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.80 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.27-1.19 (m, 6H), 0.79 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H).

3.2.8. Ligand 1 sentezi:



2-(6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-ilmetlen)-malononitril (**8**) (588.5 mg., 1.448 mmol), susuz toluen (7 ml) içerisinde çözüldükten sonra tri-n-butylstannilpiridin (799 mg, 2.174 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı yarım saat boyunca argon ile degaz edildi, ardından trans-diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) katalizörü (101.63 mg, 0.145 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 110 °C'de geri soğutucu altında 2 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı soğutularak organik maddeler diklorometan (3x50 ml) ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz magnezyum sülfat ile kurutuldu. Organik fazın katı süzülükten sonra vakum evaporatorü altında uçurulması sonucu ham ürün elde edildikten sonra ham ürün silika-jel dolgulu kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (hekzan:etil asetat karışımları) **Ligand 1** sarı-turuncu renkte yağimsı halde 250 mg, %43 elde edildi.

Ligand 1 C₂₇H₂₄N₄, molekül ağırlığı: 404.51

Verim 250 mg (%43)

R_f (1:7, Etil asetat:hekzan) : 0.15

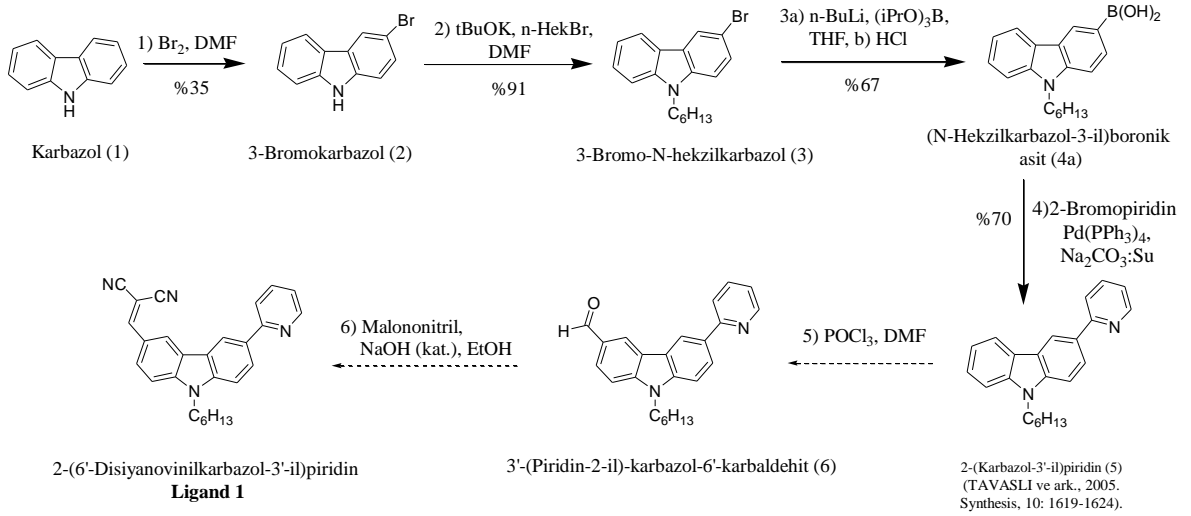
FT-IR (yağimsı): (ν, cm⁻¹): 2954, 2924, 2854, 2218, 1610, 1465.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8.69 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 8.67 (m, 1H), 8.61 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.17 (dd, *J* = 8.14, 1.6 Hz, 1H), 8.08 (dd, *J* = 9.0, 1.8 Hz, 1H), 7.80 (t, 1H), 7.8 (s, 1H), 7.74 (td, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.20 (m, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.31 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.85 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.26-1.18 (m, 6H), 0.80 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Tez kapsamında ligand **1**'in sentezi ve karakterizasyonu öncelikli hedef olarak belirlendi. Literatür araştırmaları sonucunda ligand **1**'in karbazolden çıkılarak **Şekil 11**'deki gibi altı adımda (bromlama, alkilleme, hidroborasyon, Suzuki kenetlenmesi, Vilsmeier-Haack ve Knoevenagel) sentezlenmesi düşünüldü.



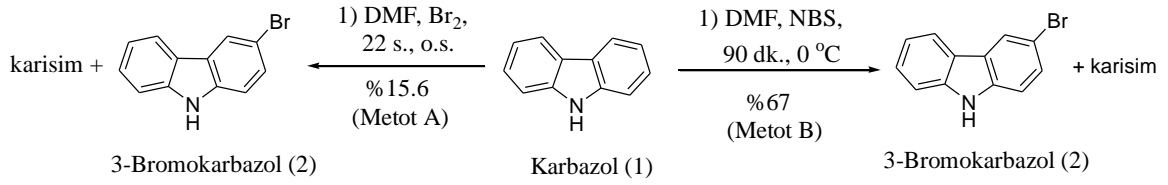
Şekil 11. Tezde önerilen Ligand **1**'in karbazolden çıkılarak altı adımda sentezi

Bu çerçevede sentezler; öncelikle *karbazolün (I)* DMF (dimetilformamit) içerisinde brom ile elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu ile başlayacaktır (1.Basamak-bromlama). Karbazol azot atomu, rezonans etkisinden dolayı halkanın *orto*- ve *para*-pozisyonlarının etkinliğini arttırdığından hedeflenen *3-bromokarbazol* ürününe ilave olarak, 3,6-dibromokarbazol vb. yan ürünler de elde edilmektedir. Ancak 3-bromokarbazol, kloroform içerisinde kristallendirilerek yaklaşık %90 saflıkta elde edilebilmektedir. Ardından 3-bromokarbazol içeren karışım, kuvvetli baz içerisinde standart alkilasyona tabi tutularak ana ürün olarak *3-bromo-N-hekzilkarbazol* elde edilecektir (2.Basamak-alkilasyon). Ürün karışımı n-bütillityum ile etkileştirilerek, triizopropilborat ilavesi, ardından da asidik hidroliz ile *(N-hekzil-karbazol-3'-il)boronik asit* sentezlenecektir (3.Basamak-hidroboralasyon). Sentezlenen *(N-hekzil-karbazol-3-il)boronik asit* ve 2-bromopiridin,

standart Suzuki-Miyaura kenetlenmesine sokularak, 2-(karbazol-3'-il)piridin ana ligandı hazırlanmış olacaktır (4.Basamak-Suzuki kenetlenmesi). Buraya kadar olan basamaklar Tavaslı ve ark. (2005) tarafından rapor edilmiştir. Hazırlanan ana ligand kullanılarak ve daha önce rapor edilen benzer reaksiyonlar takip edilerek (Shi ve ark. 2005, Yoon ve ark. 2007) karbazol halkasının 6-pozisyonuna önce Vilsmeier-Haack reaksiyonu (POCl_3 , DMF) ile karboksialdehit yan grubu takılacak (5.Basamak-Vilsmeier-Haack) sonra da bu grubun Knoevenagel kondenzasyonu ile (malononitril, katalitik NaOH, EtOH) disiyanovinil'e dönüştürülmesi (6.Basamak-Knoevenagel) ile ligand **1**'in sentezi tamamlanacaktır (**Şekil 11**).

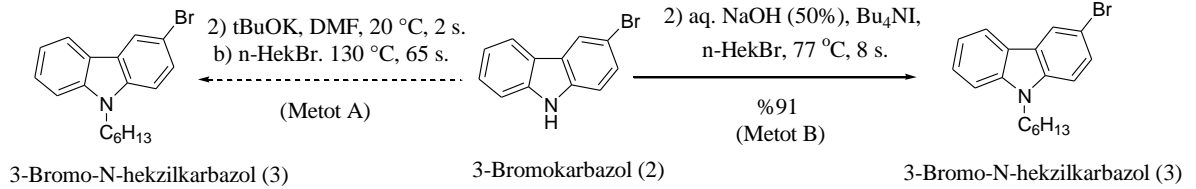
4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi

Hedef molekülün sentezindeki ilk adım bromlama reaksiyonu olup Tavaslı ve ark. (2005) tarafından rapor edilen yöntem (Metot A) takip edilerek karbazolün (**1**) DMF içerisindeki elementel brom ile reaksiyona sokulması ile reaksiyona başlandı (**Şekil 12**). Bromlama yönteminin uzun sürmesi, elementel bromun korozif oluşu, reaksiyonun ekzotermik oluşu, verimin düşük olması ve karışım vermesi gibi nedenlerden dolayı yeni mono-bromlama metodu arayışına girildi. Yapılan literatür taraması sonucunda Raheem ve ark. (2010) tarafından geliştirilen metodun (Metot B) karbazolün mono-bromlanmasında uygulanmasına karar verildi. Metot B takip edilerek karbazol **1** dimetilformamit içerisinde N-bromosüksinimit (NBS) ile etkileştirildi ve 90 dk. sonunda 3-bromokarbazol **2** karışım halinde elde edildi (**Şekil 12**). **2** kloroform ve karbontetraklorür içerisinde kristallendirilerek saflaştırıldı. ^1H NMR spektroskopisinde aromatik bölgede 7 adet H gözlemlenmesi ayrıca FT-IR spektrumunda 810 cm^{-1} 'deki C-Br titreşiminin gözlemlenmesi bileşiğin başarı ile sentezlendiğini ortaya koydu. ^1H NMR spektrumunda 11.2 ppm ve 8.08 ppm'de ekstra piklerin gözlemlenmesi, **2**'nin az da olsa 3,6-dibromokarbazol ile karışım halinde bulunduğunu göstermektedir.



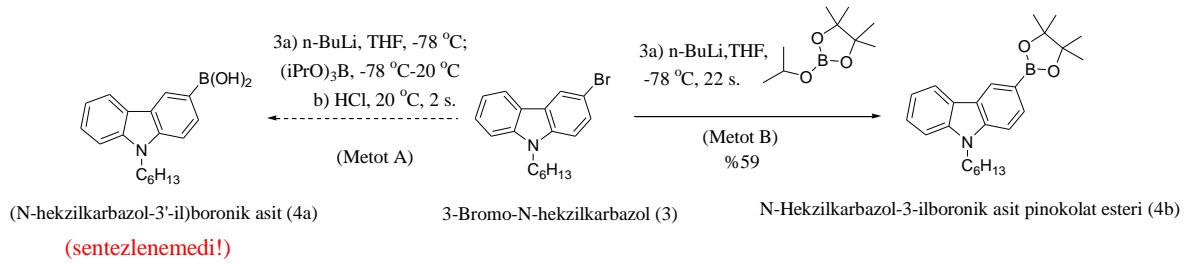
Şekil 12. 3-Bromokarbazol 2 sentezi

Susuz ortamda (kuru DMF, tBuOK) önerdiğimiz alkilasyon metodu (Metot A) yerine Saikia ve ark. (2010) tarafından literatürde belirtilen metot (Metot B) takip edilerek, 3-bromokarbazol 2 faz transfer katalizörü (Bu₄Ni) içerisinde %50 sulu NaOH ve n-hekzilbromür kullanılarak alkilendi (**Şekil 13**). Böylece 3-bromo-N-hekzilkarbazol 3 daha ucuz ve yüksek verimle (%91.8 g) elde edildi. 3 destilasyon ve kromatografi ile saflaştırıldı. ¹H NMR spektrumunda 4.4 ppm'de azota bağlı metilen gruplarının varlığı ayrıca FT-IR spektrumunda 3402 cm⁻¹'de gözlenen N-H titreşiminin kaybolması 3'ün başarı ile sentezlendiğini gösterdi.



Şekil 13. 3-Bromo-N-hekzilkarbazol 3'ün iki farklı sentezi (Metot A ve Metot B)

Ardından, öncelikle 4a nolu bileşiğin, Tavaslı ve ark. (2005)'nin rapor ettiği prosedür (Metot A) kullanılarak sentezlenmesi için n-bütillityum ile susuz THF içerisindeki 3-bromo-N-hekzilkarbazol 3'ün -78 °C'de reaksiyona sokulması, daha sonra da (i-PrO)₃B ilave edilerek oda sıcaklığında 22 saat karıştırılması gerekmektedir (**Şekil 14**).



Şekil 14. Öngörülen N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit **4a** (Metot A) ve alternatif N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b** sentezi (Metot B)

Boronik asit **4** sentezi için;

1-) Deney düzeneğinin -78 °C'ye kadar soğutulması gereklidir. İhtiyaç duyulan kuru karbondioksitin düzenli ve güvenli bir şekilde temin edilmesi ise zaman aldı.

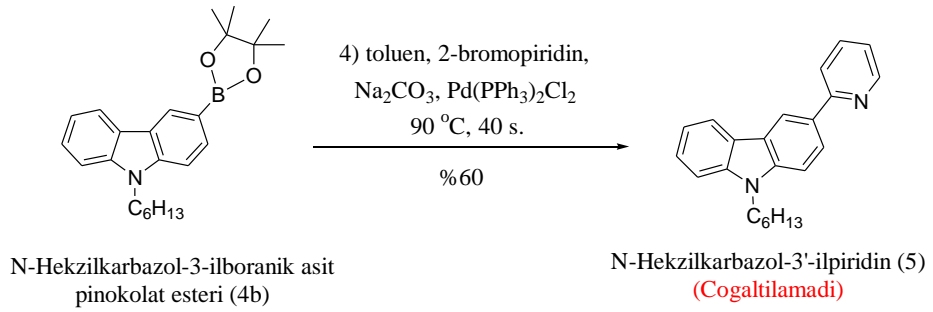
2-) Kuru THF gereklidir. Laboratuarda kuru THF elde etmek için metalik sodyumun tel haline getirilebilmesi zorunludur. Sodyum baskı aletinin satışının olmaması sebebiyle deney düzeneğini istenilen hassasiyette kuramadık. Mevcut imkanlarla (falçata yardımıyla) küçük parçalara ayrılan sodyumun yüzey alanı yeteri kadar genişletilemedi. Bu yüzden THF'in %100 kurutulamadığı gerçeği göz önünde bulundurularak reaksiyonları yapmak zorunda kaldık. (Not: ticari olarak satılan kuru THF'nin maliyeti yüksek ve teslimat süresi uzun!)

Yukarıdaki prosedür takip edilerek yapılan beş farklı denemenin herbirinde (**4a**) ürününün elde edilemediği i.t.k. ve ¹H NMR analizleri ile anlaşıldı. Ve her defasında başlangıç maddesinden brom ayrılarak başlangıç maddesi N-hekzilkarbazol'e dönüştü.

Bunun üzerine ilk yöntem değişikliğine gidildi ve Mathews ve ark. (2004) tarafından literatürde belirtilen metot (Metot B) takip edilerek **4a** bileşiğine alternatif olarak pinokolat esterinin (**4b**) sentezlenmesine karar verildi (**Şekil 14**). **4b** sentezi de benzer şekilde öncelikle n-bütillityumun, susuz THF içerisindeki 3-bromo-N-hekzilkarbazol **3** ile -78 °C'de reaksiyona sokulması ile başlatıldı. Ardından bir saat sonra 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametildioksaborolen ilave edilerek oda sıcaklığında 40 saat karıştırıldı. Ham ürün karışımı izole edildi ve silika-jel dolgulu kolon kromatografisi (hekzan:etil asetat, 40:1 v/v)

ile saflaştırıldı. **4b** kahverengi yağimsı sıvı olarak %59 verimle elde edildi. **4b** numaralı bileşik ^1H NMR spektroskopisi ile karakterize edildi, 4 tane metil grubu için 1.40 ppm'de görülen singlet piki bileşiğin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

Sentezlenen **4b** daha sonra toluen içerisinde 2-bromopiridin ile *trans*-diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) ve 2M Na_2CO_3 varlığında standart Suzuki-Miyaura kenetlenmesine sokulmuştur (**Şekil 15**). Ham ürün önce kolon kromatografisi ardından vakum destilasyonu ile saflaştırılarak **5** nolu ürün iyi verimle (%60) elde edildi. **5** numaralı bileşik ^1H NMR spektroskopisi ile karakterize edildi ve literatürdeki veriler (Tavaslı ve ark. 2005) ile uyumlu olduğu görüldü. Bu madde çoğaltılırken ham ürünün vakum destilasyonu ile saflaştırılması sırasında, mevcut vakum pompasının eski olması sebebiyle vakum seviyesindeki ani düşüş ile ham ürün bozulmaya uğradı ve **5** çoğaltılamadı.

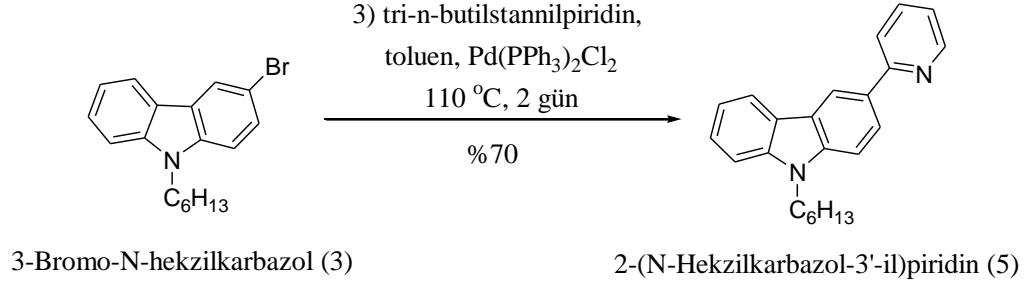


Şekil 15. Öngörülen 2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin **5** sentezi (Metot A)

Yaşanan bu zorluklar (**4a** ve **4b** sentezinde yaşanan zorluklar - kuru THF düzeneğinin kurulması, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutma ve 5'in çoğaltılmasında yaşanan zorluklar – elimizdeki imkanlarla yüksek vakum destilasyon düzeneğinin kurulamaması) üzerine **5** numaralı bileşiğin sentezlenmesinde alternatif bir yol izlenmesine karar verildi.

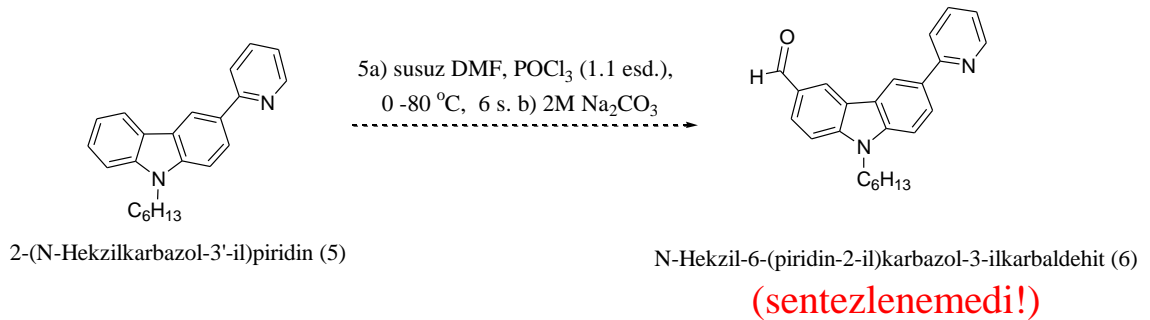
Bu çerçevede, öncelikle 3-bromo-N-hekzilkarbazol **3** tri-*n*-butilstannilpiridin ile susuz toluen ve transdiklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) varlığında Stille kenetlenme reaksiyonuna sokuldu (**Şekil 16**). Ham ürün sadece silika-jel dolgulu kolon kromatografisi ile saflaştırılarak **5** nolu ürün yüksek verimle (%70) elde edildi. **5** numaralı bileşik ^1H NMR

spektroskopisi ile karakterize edildi ve önceki veriler ile (Tavaslı ve ark. 2005) uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 16. Alternatif 2-(N-Hekzilkarbazol-3'-il)piridin **5** sentezi (Metot B)

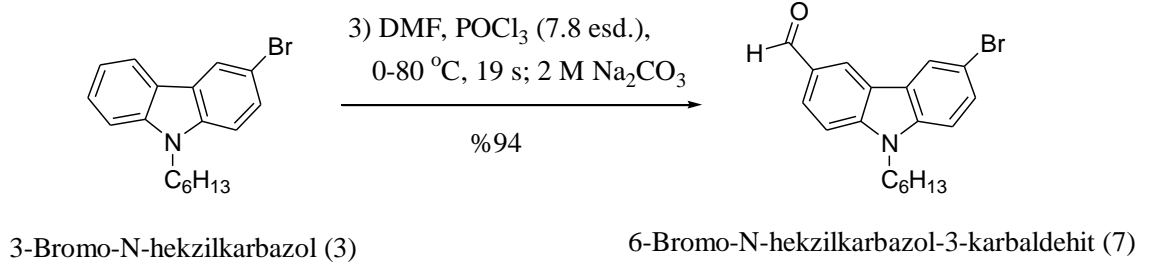
Böylelikle **5** numaralı bileşik iki yöntemle de sentezlenebilmiştir. Her iki yöntemle sentezlenen 1.84 g **5** numaralı bileşiğin 68 mg'lık kısmı Tang ve ark. (2011)'nin yöntemi kullanılarak susuz DMF içerisinde 1.1 eşdeğer POCl₃ ile Vilsmeier–Haack reaksiyonuna sokuldu (**Şekil 17**). Ancak ¹H NMR spektrumunda 10 ppm civarında beklenen karakteristik aldehit piki gözlemlenmedi.



Şekil 17. Öngörülen N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit **6** sentezi

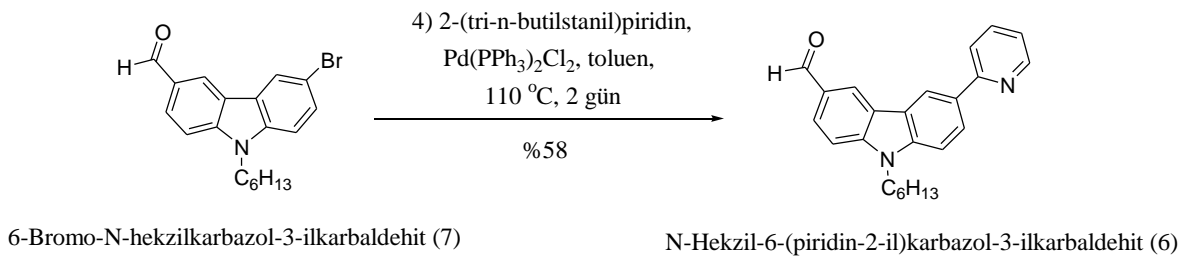
Bunun üzerine dikkatler 3-bromo-N-hekzilkarbazol **3** üzerine yoğunlaştırıldı ve Vilsmeier–Haack reaksiyonunun ön denemelerinin **3** üzerinde yapılmasına karar verildi. Farklı literatür yöntemlerinde (Tang ve ark. 2011, Yoon ve ark. 2007) yapılan değişiklikler sonucu **3** POCl₃ ile dört farklı (1.3, 2.6, 3.9, 5.2) eşdeğerde Vilsmeier–Haack reaksiyonuna sokuldu (**Şekil 18**). Ve hiçbirinde **7** elde edilemedi. Ancak POCl₃ miktarı 1.3 eşdeğerden 7.8 eşdeğere çıkarılarak **3** Vilsmeier–Haack reaksiyonuna sokulduğunda **7** yüksek verimde sentezlendi (%94). **7** kromatografi ile saflaştırıldı. ¹H NMR spektrumunda aromatik

halkaya ait 6 adet proton ve 10.1 ppm'de aldehit pikinin gözlemlenmesi, ayrıca FT-IR spektrumunda 2855, 2740 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait C-H titreşimi ve 1688 cm^{-1} 'de C=O titreşimlerinin gözlemlenmesi 7'nin başarı ile sentezlendiğini gösterdi. Optimizasyon çalışmaları sonucu 7 her seferde yaklaşık 5 gram sentezlenerek toplamda 35 g olarak elde edildi.



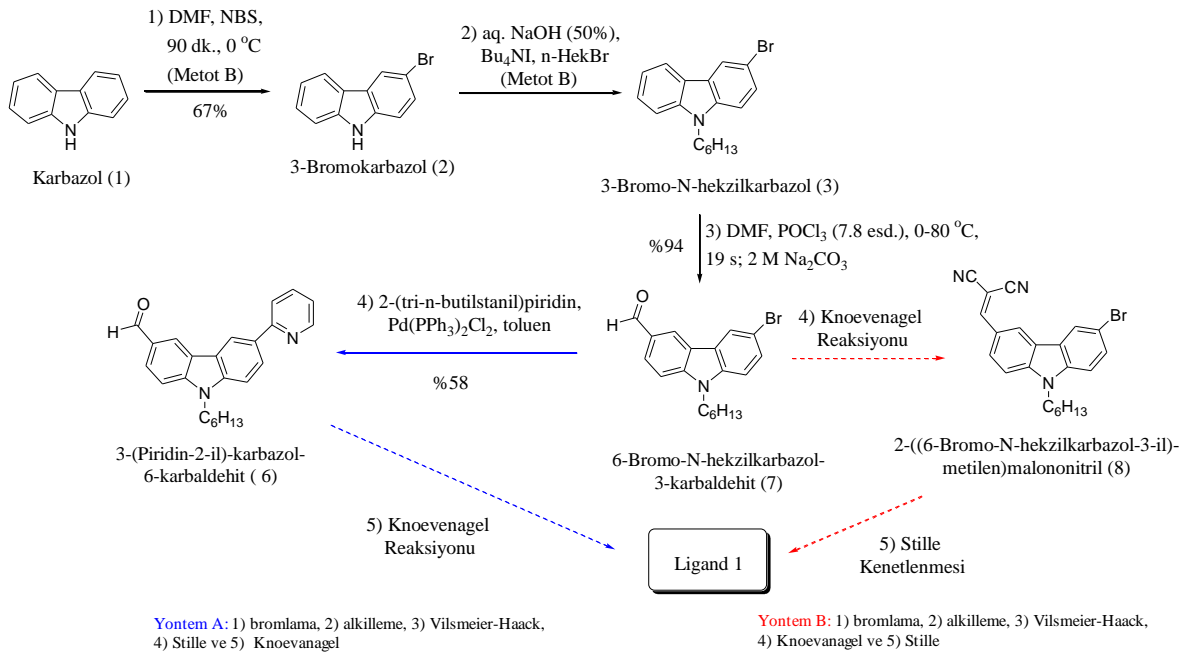
Şekil 18. Alternatif 6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-karbaldehit 7 sentezi

Ardından sentezlenen 7 nolu bileşik tri-n-butilstanilpiridin ile toluen içerisinde ve trans-diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) katalizörü varlığında Ho ve ark. (2012)'nin yöntemi ile standart Stille kenetlenme reaksiyonuna sokuldu (**Şekil 19**). Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılarak 6 nolu ürün kiremit renginde yağmsı sıvı olarak düşük verimle (%34) elde edildi. 6 numaralı bileşik ^1H NMR spektroskopisi ile analiz edildi ve 10.1 ppm de karakteristik aldehit piki gözlemlendi. Böylece ligand 1'in sentezinde önemli bir ara ürün olan 6 nolu bileşik sentezlenmiş oldu.



Şekil 19. N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit 6 sentezi

Kazanılan tecrübeler, tezde önerilen ve **Şekil 11**'de verilen yöntemler üzerinde üç farklı değişiklik yapılmasını zorunlu kıldı. Bu değişiklikler sonucunda ligand 1'in aşağıdaki yöntemler takip edilerek 5 adımda sentezlenebileceği düşünüldü (**Şekil 20**).



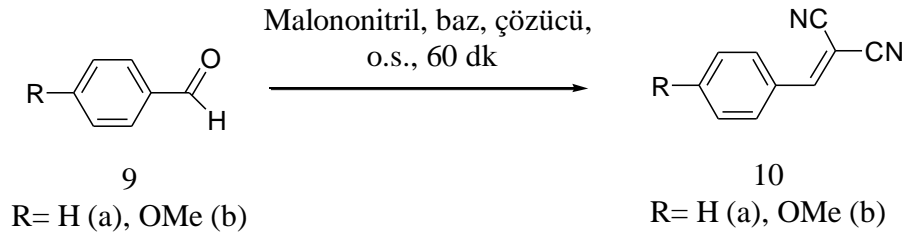
Şekil 20. Ligand 1'in iyileştirmeler sonucu öngörülen yeni sentez yöntemi

Bunun üzerine öncelikli olarak karbazolden (1) yola çıkılarak bromlama, alkilleme ve Vilsmeier-Haack sonucu 7 nolu bileşik 2.2 grama kadar çoğaltıldı. Ön denemesi başarılı olan Stille kenetlenme reaksiyonunun (Şekil 19) optimizasyonu üzerinde yoğunlaştık. Çoğaltılan 7 tri-n-butilstanilpiridin ile toluen içerisinde ve trans-diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) katalizörü varlığında üç farklı standart Stille kenetlenme reaksiyonuna sokularak optimize edildi (Şekil 20, 4.adım). Ve verim %34'ten %58'e çıkarılarak 6 nolu bileşik, kolon ile saflaştırıldıktan sonra, toplamda 0.78 g olarak elde edildi. Böylece bu aşamaya kadar yöntem hem madde çoğaltılmasına hem de tekrarlanabilirliğe elverişli hale getirildi. Daha sonra 6 nolu bileşik malononitril ile farklı bazlar (piperidin ve piroolidin) ve çözücüler kullanılarak (metanol: su, 4:1 v/v, susuz etanol) Knoevenagel reaksiyonuna sokuldu. Ancak ¹H NMR ve FT-IR analiz sonuçlarına göre ligand 1'in sırasıyla bromlama, alkilleme, Vilsmeier-Haack, Stille ve Knoevenagel reaksiyonları takip edilerek elde edilemediği anlaşıldı (Şekil 20, Yöntem A).

Bu başarısızlık üzerine ligand 1'in sırasıyla bromlama, alkilleme, Vilsmeier-Haack, Knoevenagel ve Stille reaksiyonları takip edilerek (Şekil 20, Yöntem B) sentezlenmesine

karar verildi. Yöntem B'ye göre **7** önce Knoevenagel reaksiyonuna ardından da Stille kenetlenme reaksiyonuna sokulursa ligand **1** sentezlenmiş olacaktır.

Öncelikle madde ve zaman israfını önlemek için Knoevenagel reaksiyonu farklı iki model bileşik (benzaldehit **9a** ve 4-metoksibenzaldehit **9b**) üzerinde farklı bazlar ve farklı çözücü sistemleri kullanılarak denendi (**Şekil 21**). Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir.



Şekil 21. Model bileşikler (**9a** ve **9b**) ile Knoevenagel reaksiyonları

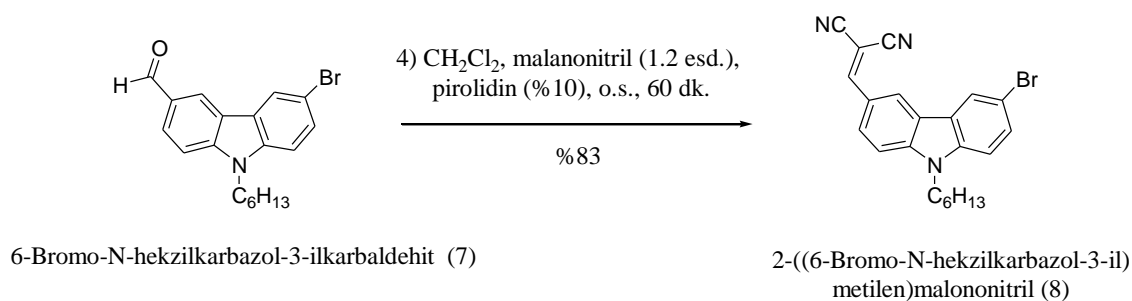
Model bileşikler kullanılarak elde edilen başarı üzerine, **7** nolu bileşik farklı literatür yöntemleri takip edilerek (Shi ve ark. 2005, Indumathi ve ark. 2011, Gupta ve ark. 2011, Coşkun ve Erden, 2011) malanonitril ile susuz etanol içerisinde üç farklı bazla (piperidin, pirolidin, sodyumhidroksit) reaksiyona sokuldu. Knoevenagel ürünü **8** bazı reaksiyonlarda sarı çökelek halde elde edilirken bazılarında ise başlangıç maddesi ile beraber karışım halinde turuncu yağimsı olarak elde edildi.

Çizelge 1. Model bileşikler (**9a** ve **9b**) ile farklı bazlar ve farklı çözücü sistemleri içerisinde malanonitril ile gerçekleştirilen Knoevenagel reaksiyonları.

No	MODEL BİLEŞİKLER	BAZ	ÇÖZÜCÜ	Ürün
1	9a (1.9 mmol)	Piperidin (0.38 mmol)	Susuz etanol	-
2	9a (1.9 mmol)	Amonyum asetat (0.019 mmol)	Susuz etanol	-

3	9a (1.9 mmol)	Piperidin (0.38 mmol)	Etanol	-
4	9b (5 mmol)	Pirolidin (3 damla)	Metanol:su (4:1 v/v)	10b Sarı katı
5	9b (5 mmol)	Pirolidin (3 damla)	Etanol	10b Sarı katı
6	9b (5 mmol)	Pirolidin (3 damla)	Diklorometan	10b Sarı katı
7	9b (5 mmol)	Pirolidin (3 damla)	Kloroform	10b Sarı katı

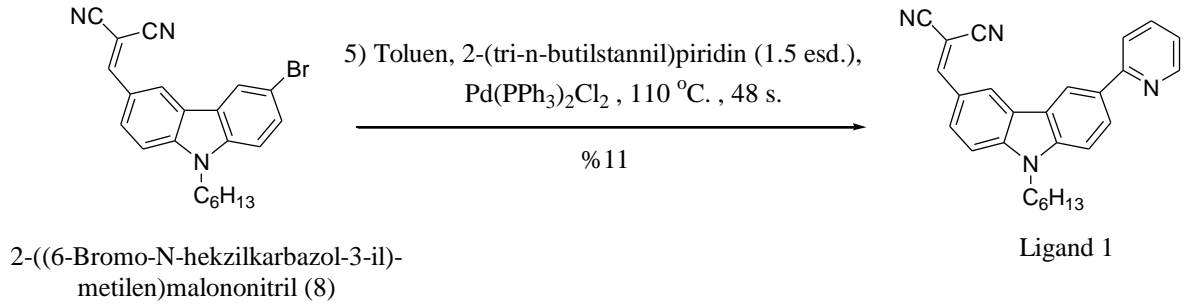
Knoevenagel reaksiyonu ile ilgili optimizasyon çalışmaları kapsamında **7** nolu bileşik, ÇOŞKUN ve ERDEN (2011)'in metodu takip edilerek diklorometan içerisinde malononitril ve katalitik miktarda (%10) pirolidin ile tekrar Knoevenagel reaksiyonuna sokuldu (**Şekil 22**). Knoevenagel ürünü **8** başarılı bir şekilde yüksek verimle (%83) elde edildi. **8** etanol içerisinde kristallendirilerek saflaştırıldı. ¹H NMR spektrumunda aromatik bölgede 7 adet hidrojen gözlemlenmesi (7.77 ppm'deki singlet piki disiyanovinil hidrojenine ait) ayrıca FT-IR spektrumunda 2218 cm⁻¹'de disiyanovinil grubuna ait C≡N titreşim frekansının gözlemlenmesi **8**'in başarılı bir şekilde sentezlendiğini ortaya koydu.



Şekil 22. 2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)malononitril **8** sentezi

Elde edilen bu başarı üzerine Knoevenagel ürünü **8**'in çoğaltılmasına ihtiyaç duyuldu. Bu çerçevede 30 g karbazolden (**1**) yola çıkıldı ve Şekil 20, Yöntem B takip edilerek Knoevenagel ürünü **8** toplamda 4 gram sarı katı olarak elde edildi.

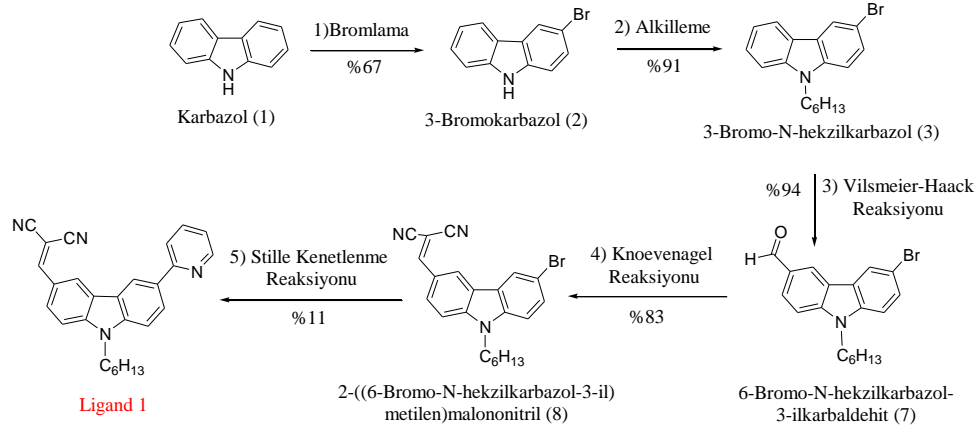
Başarılı bir şekilde çoğalttığımız **8** nolu bileşik küçük porsiyonlarda (98 mg) kuru toluen içerisinde 2-(tri-n-butilstannil)piridin ile standart Stille kenetlenme reaksiyonuna sokulduğunda ligand **1** düşük verimle (%11) de olsa başarıyla elde edildi (**Şekil 23**). Ligand **1** FT-IR ve ¹H NMR ile karakterize edildi. FT-IR spektrumunda 2218 cm⁻¹'de C≡N grubuna ait karakteristik titreşim frekansının gözlemlenmesi ayrıca ¹H NMR spektrumunda aromatik bölgede 11 adet hidrojen (disiyanovinil grubuna ait metilen 7.80 ppm'de singlet verdi) pikinin varlığı ligand **1**'in başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 23. Ligand **1** sentezi

5. SONUÇ

Ligand **1**, tezde önerilen sentez yönteminde yapılan dördüncü değişiklikle beraber bromlama, alkilleme, Vilsmeier-Haack, Knoevenagel ve Stille reaksiyonları takip edilerek 5 adımda başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (**Şekil 24**).



Şekil 24. Ligand **1**'in sentez yöntemi

Ligand **1**'in sentez yöntemindeki (**Şekil 24**) bromlama, alkilleme, Vilsmeier-Haack ve Knoevenagel reaksiyonları optimize edilmiş ve 30 g karbazolden yola çıkılarak 4.2 g Knoevenagel ürünü **8** ve 90 mg **Ligand 1** elde edilmiştir.

Tez kapsamında;

- Güvenli, reaksiyon süresi kısa (90 dk.) ve verimi yüksek (%67) yeni mono-bromlama yöntemi (dimetilformamit/N-bromsüksinamit) geliştirildi. Yeni yöntemle tek porsiyonda yaklaşık 10 g (%67 verimle) 3-bromokarbazol elde edildi.
- Klasik Vilsmeier-Haack reaksiyonundaki POCl₃ eşdeğerinin 1.3'ten 7.8'e artırılmasının aldehit grubunun takılmasında önemli olduğu bulundu.
- Knoevenagel reaksiyonunda, çözücünün önemli olmadığı, baz olarak sadece pirolidin'in etkin olduğu ve katalitik miktarda (%10) kullanılması gerektiği bulundu.
- Standart Stille kenetlenme reaksiyonunun küçük porsiyonlarda etkin olduğu gözlemlendi.

6. KAYNAKLAR

Bettington, S., Tavasli, M., Bryce, M. R., Beeby, A., Al-Attar, H., Monkman, A. P. 2007. Tris-Cyclometalated Iridium (III) Complexes of Carbazole(flourenyl)pyridine Ligands: Synthesis, Redox and Photophysical Properties, and Electrophosphorescent Light-Emitting Diodes, *Chem. Eur. J.*, 13: 1423-1431.

Boucle, S., Guillard, J. 2011. Synthesis of a New Pyrido[3,2-*b*]carbazole as an Ellipticine-Makaluvamine Hybrid, *Synthesis*, 10: 1616–1620.

Chen, Y., Lee, S., Chi, Y., Hwang, K., Kumar, S.B. 2005. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Os(II) Diimine Complexes [Os(N^N)(CO)₂I₂] (N^N) Bipyridine, Phenanthroline, and Pyridyl Benzoxazole), *Inorganic Chemistry*, 44(12): 2005.

Cho, M. J., Jin, J-I., Choi, D. H., Kim, Y. M., Park, Y. W., Ju, B-K. 2009. Phosphorescent, green-emitting Ir(III) complexes with carbazolyl-substituted 2-phenylpyridine ligands: Effect of binding mode of the carbazole group on photoluminescence and electrophosphorescence, *Dyes and Pigments*, 83: 218–224.

Coşkun, N., Erden, İ. 2011. An efficient catalytic method for fulvene synthesis, *Tetrahedron*, 67: 8607-8614.

Dedeian, K., Djurovich, I., Garces, F. O., Carlson, C., Watts, R. J. 1991. A New Synthetic Route to the Preparation of a Series of Strong Photoreducing Agents: fac Tris-Ortho-Metalated Complexes of Iridium(III) with Substituted 2-Phenylpyridines, *Inorg. Chem.*, 30: 1685-1687.

Dedeian, K., Shi, J., Shepherd, N., Forsythe, E., Morton, D. C. 2005. Photophysical and Electrochemical Properties of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes, *Inorg. Chem.*, 44 (13): 4445-4447.

Ge, G., He, J., Guo, H., Wang, F., Zou, D. 2009. Highly efficient phosphorescent iridium (III) diazine complexes for OLEDs: Different photophysical property between iridium (III) pyrazine complex and iridium(III) pyrimidine complex, *J. Organomet. Chem.*, 694: 3050–3057.

Gupta, V.D., Padalkar, V.S., Phatangare, K.R., Patil, V.S., Umape, P.G., Sekar, N. 2011. L-Proline anchored multicomponent synthesis of novel pyrido[2,3-*a*]carbazoles; investigation of in vitro antimicrobial, antioxidant, cytotoxicity and structure activity relationship studies, *Dyes And Pigments*, 88(3):378-384.

Han, W-S., Son, H-J., Wee, K-R., Min, K-T., Kwon, S., Suh, I-H., Choi, S-H., Jung, D. H., Kang, S. O. 2009. Silicon-Based Blue Phosphorescence Host Materials: Structure and Photophysical Property Relationship on Methyl/Phenylsilanes Adorned with 4- (N-Carbazolyl)phenyl Groups and Optimization of Their Electroluminescence by Peripheral 4- (N-Carbazolyl)phenyl Numbers, *J. Phys. Chem.*, 113: 19686–19693.

Ho, C-L., Wang, Q., Lam, C-S., Wong, W-Y., Ma, D., Wang, L., Gao, Z-Q., Chen, C-H., Cheah, K-W., Lin, Z. 2009. Phosphorescence Color Tuning by Ligand, and Substituent Effects of Multifunctional Iridium(III) Cyclometalates with 9-Arylcarbazole Moieties, *Chem. Asian J.*, 4: 89-103.

Ho, C-L., Chen, C-H., Hung, W-Y., Chen, W-J., Lin, Y.C., Wu, H., Mondal, E., Zhou, G-J., Wong, K-T., Wong, W-Y. 2012. Carbazole-based coplanar molecule (CmInF) as a universal host for multi-color electrophosphorescent devices, *J. Mater. Chem.*, 22: 215–224.

Ide, N., Matsusue, N., Kobayashi, T., Naito, H. 2006. Photoluminescence properties of facial- and meridional-Ir(ppy)₃ thin films, *Thin Solid Films*, 509: 164–167.

Indumathi, T., Ahamed, V.S.J., Moon, S.S., Fronczek, F.R., Prasad, K.J.R. 2011. L-Proline anchored multicomponent synthesis of novel pyrido[2,3-a]carbazoles; investigation of in vitro antimicrobial, antioxidant, cytotoxicity and structure activity relationship studies, *European Journal Of Medicinal*, 46(11): 5580-5590.

Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Kwong, R., Tsyba, I., Bortz, M., Mui, B., Bau, R. Thompson, M. E. 2001. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes, *Inorg. Chem.*, 40: 1704-1711.

Liu, C.B., Li, J., Li, B., Hong, Z.R., Zhao, F.F., Liu, S.Y., Li, W.L. 2007. A multicomponent rhenium-based triplet emitter for organic electroluminescence, *Chemical Physics Letters*, 435: 54–58.

Lu, W., Mi, B., C. Michael, Chan, W., Hui, Z., Che, C., Zhu, N., Lee, S. 2004. Light-Emitting Tridentate Cyclometalated Platinum(II) Complexes Containing *o*-Alkynyl Auxiliaries: Tuning of Photo- and Electrophosphorescence, *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 4958-4971.

Lix, N., Wu, Z. J., Si, Z. J., Zhang, H. J., Zhou, L., Liu, X. J. 2009. Injection, Transport, Absorption and Phosphorescence Properties of a Series of Blue-Emitting Ir (III) Emitters in OLEDs: a DFT and Time-Dependent DFT Study, *Inorg. Chem.*, 48: 7740–7749.

Mathews, C. J., Smith, P. J., Welton, T. 2004. N-donor complexes of palladium as catalysts for Suzuki cross-coupling reactions in ionic liquids, *Science Direct, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214(1): 27–32.

Miyaura, N., Suzuki, A. 1995. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, 95: 2457-2483.

Orselli, E., Kottas, G. S., Konradsson, A. E., Coppo, P., Frohlich, R., Cola, L. D., Dijken, A. V., Buchel, M., Borner, H. 2007. Blue-Emitting Iridium Complexes with Substituted 1,2,4-Triazole Ligands: Synthesis, Photophysics, and Devices, *Inorganic Chemistry*, 46 (26).

Raheem, M., Nagireddy, J., Durham, R., Tam, W. 2010. Efficient Procedure For The Preparation Of 2-Bromofuran And Its Application In The Synthesis Of 2-Arylfurans, *Synthetic Communications I*, 40: 2138–2146.

Saikia, G., Iyer, P. K. 2010. Facile C-H Alkylation in Water: Enabling Defect-Free Materials for Optoelectronic Devices, *J. Org. Chem.* 2010, 75: 2714–2717.

Shi, J., Huang, M., Xin, Y., Chen, Z., Gong, Q., Xu, S., Cao, S. 2005. Synthesis and characterization of a series of carbazole-based monolithic photorefractive molecules, *Materials Letters*, 59: 2199–2203.

Si, Z., Li, J., Li, B., Zhao, F., Liu, S., Li, W. 2007. Synthesis, Structural Characterization, and Electrophosphorescent Properties of Rhenium(I) Complexes Containing Carrier-Transporting Groups, *Inorganic Chemistry*, 46(15): 2007.

Sprouse, S., King, K.A., Spellane, P. J. Watts, R. J. 1984. Photophysical Effects of Metal-Carbon σ Bonds in Ortho-Metalated Complexes of Ir(III) and Rh(III), *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 6647-6653.

Tang, H., Li, Y., Wei, C., Chen, B., Yang, W., Wu, H., Cao, Y. 2011. Novel yellow phosphorescent iridium complexes containing a carbazoleeoxadiazole unit used in polymeric light-emitting diodes, *Dyes and Pigments*, 91: 413-421.

Tavashi, M., Bettington, S., Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Monkman, A. P. 2005. Practical Syntheses of *N*-Hexylcarbazol-2-yl- and -3-yl-boronic Acids, Their Cross-Coupled Products and a Derived Tris-cyclometalated (Pyridin-2-yl)carbazole Iridium(III) Complex, *Synthesis*, 10: 1619–1624.

Tavashi, M., Bettington, S., Bryce, M. R., Monkman, A. P., Moore, T., Fox, M. A., Monkman, A. P. 2010. Effects of Trifluoromethyl and Methoxy Substituents on the Photophysical Properties of Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes of 2-(Carbazol-3'/2'-yl)-pyridine Ligands.

Wong, W-Y., Ho, C-L., Gao, Z-Q., Mi, B-X., Chen, C-H., Cheah, K-W., Lin, Z. 2006. Multifunctional Iridium Complexes Based on Carbazole Modules as Highly Efficient Electrophosphors *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 7800-7803.

Yang, C., Zhang, X., You, H., Zhu, L., Chen, L., Zhu, L., Chen, L., Zhu, L., Tao, Y., Ma, D., Shuai, Z., Qin, J. 2007. Tuning the Energy Level and Photophysical and Electroluminescent Properties of Heavy Metal Complexes by Controlling the Ligation of the Metal with the Carbon of the Carbazole Unit, *Adv. Funct. Mater.* 17: 651–661.

Yoon, K.R., Ko, S., Lee, S.M., Lee, H. 2007. Synthesis and characterization of carbazole derived nonlinear optical dyes, *Dyes and Pigments*, 75: 567-573.

You, Y., Park, S. Y. 2005. Inter-Ligand Energy Transfer and Related Emission Change in the Cyclometalated Heteroleptic Iridium Complex: Facile and Efficient Color Tuning over the Whole Visible Range by the Ancillary Ligand Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 127: 12438.

You, Y., Seo, J. Kim, S. H., Kim, K. S., Ahn, T. K., Kim, D., Park, S. Y. 2008. Highly Phosphorescent Iridium Complexes with Chromophoric 2-(2-Hydroxyphenyl)oxazole-Based Ancillary Ligands: Interligand Energy-Harvesting Phosphorescence, *Inorg. Chemistry*, 47 (5).

EKLER

EK-1: Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları

Şekil 1: 3-Bromokarbazol **2**'nin ^1H NMR spektrumu

Şekil 2: 3-Bromo-N-hekzilkarbazol **3**'ün ^1H NMR spektrumu

Şekil 3: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b**'nin ^1H NMR spektrumu

Şekil 4: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b**'nin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 5: Suzuki kenetlenmesi ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin **5**'in ^1H NMR spektrumu

Şekil 6: Stille kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin **5**'in ^1H NMR spektrumu

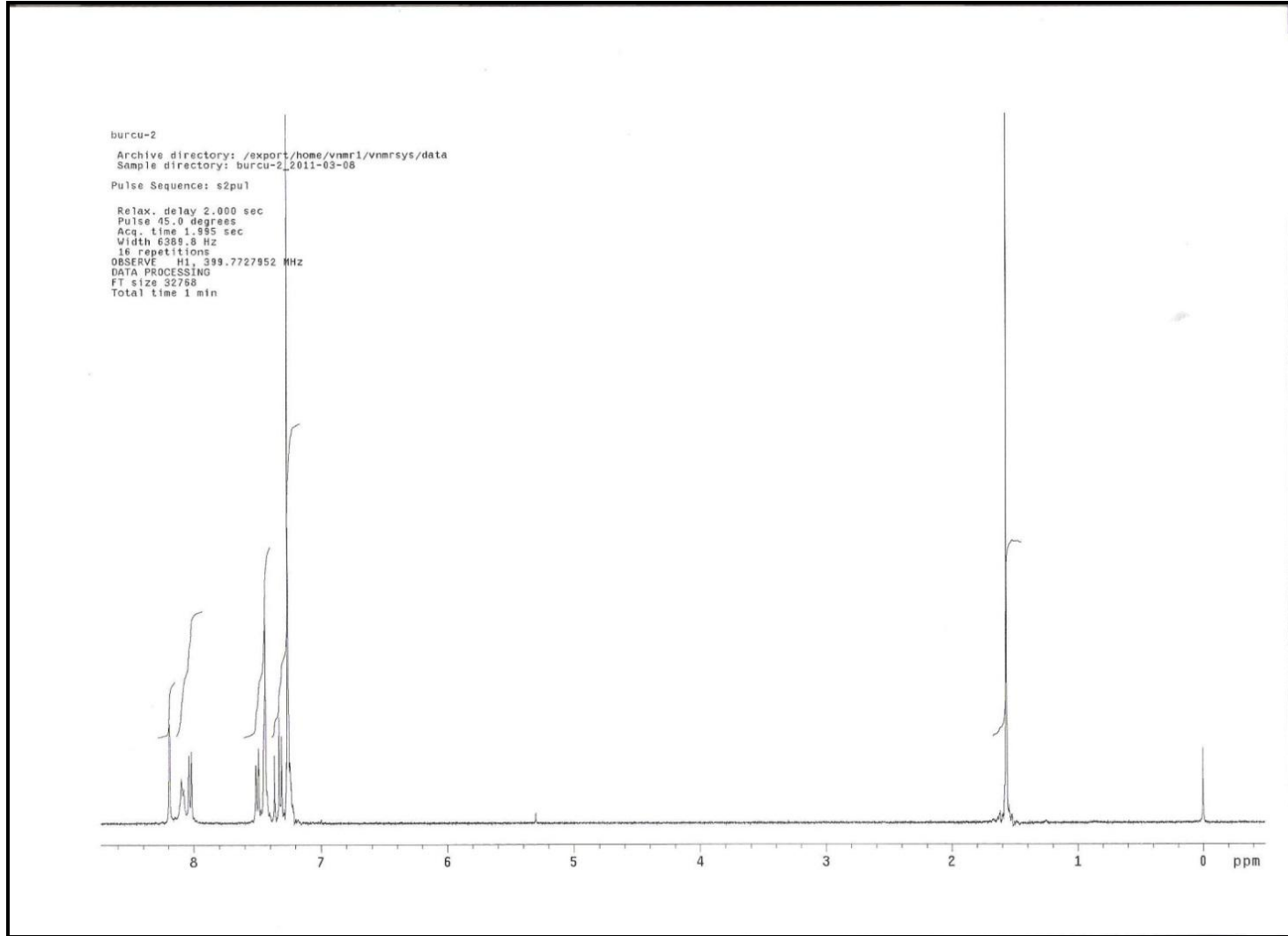
Şekil 7: N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit **6**'nın ^1H NMR spektrumu

Şekil 8: 6-Bromo-N-hekzil-karbazol-3-karbaldehit **7**'nin ^1H NMR spektrumu

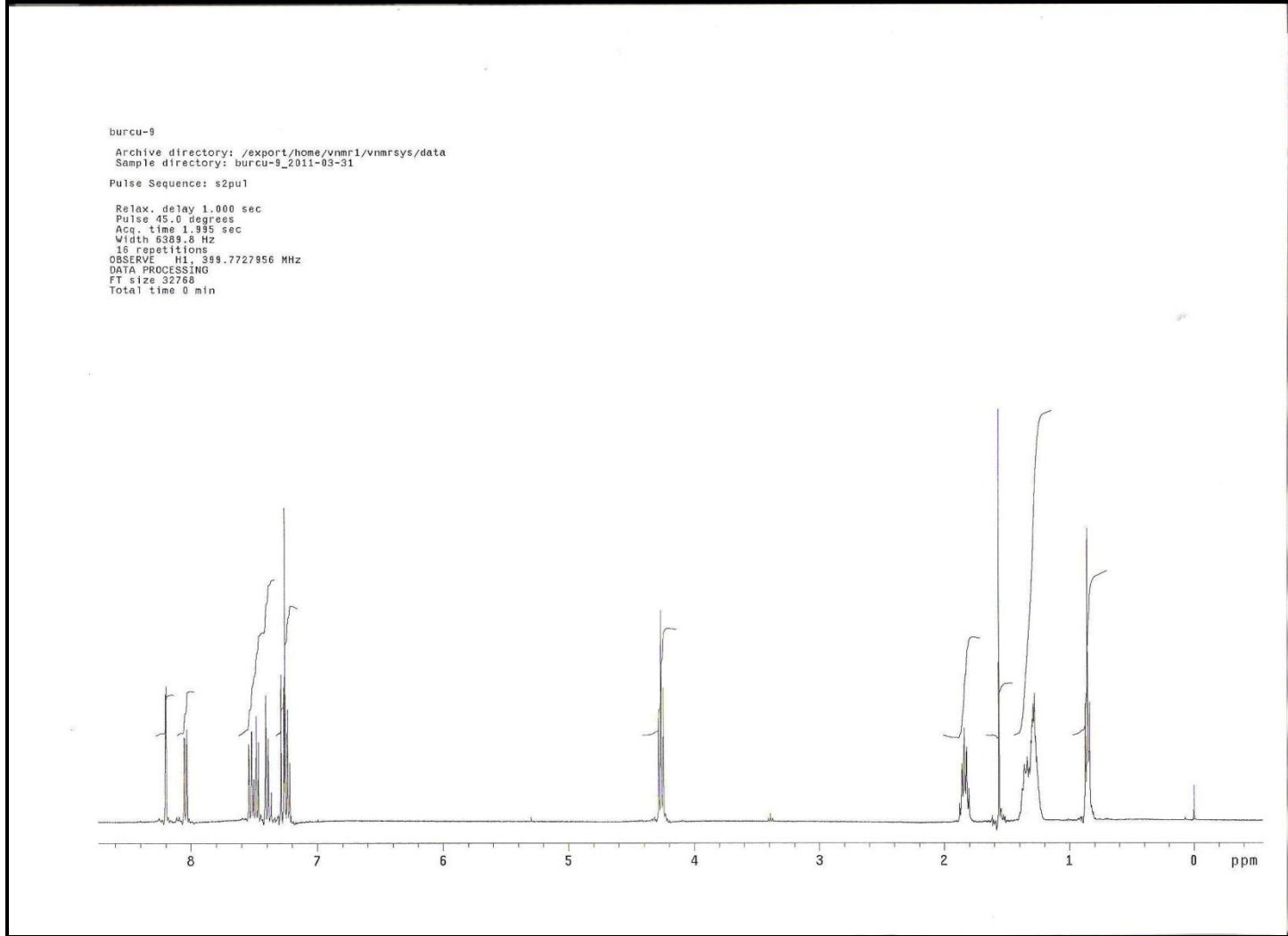
Şekil 9: 6-Bromo-N-hekzil-karbazol-3-karbaldehit **7**'nin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 10: 2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)-malononitril **8**'in ^1H NMR spektrumu

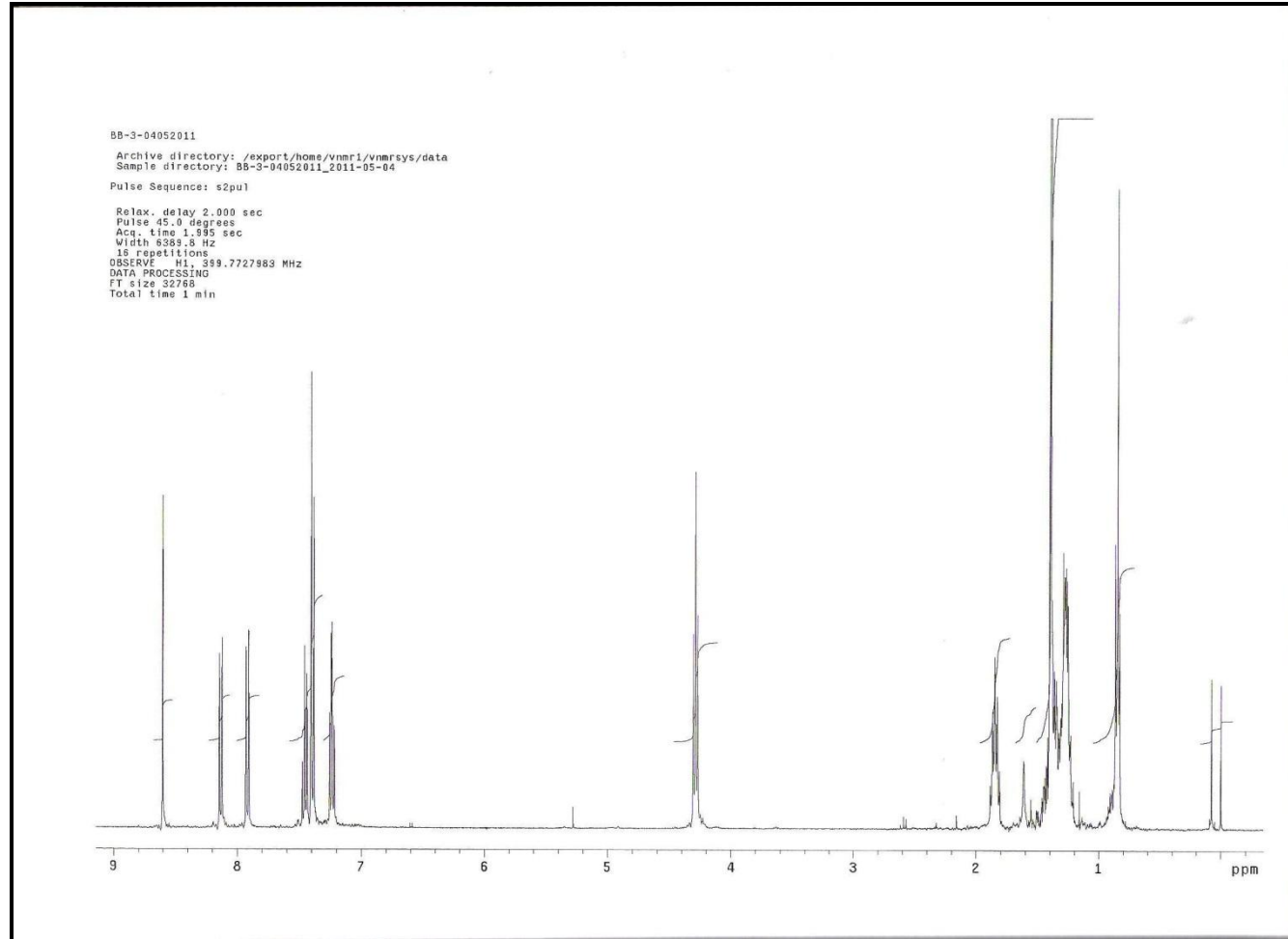
Şekil 11: Ligand **1**'in ^1H NMR spektrumu



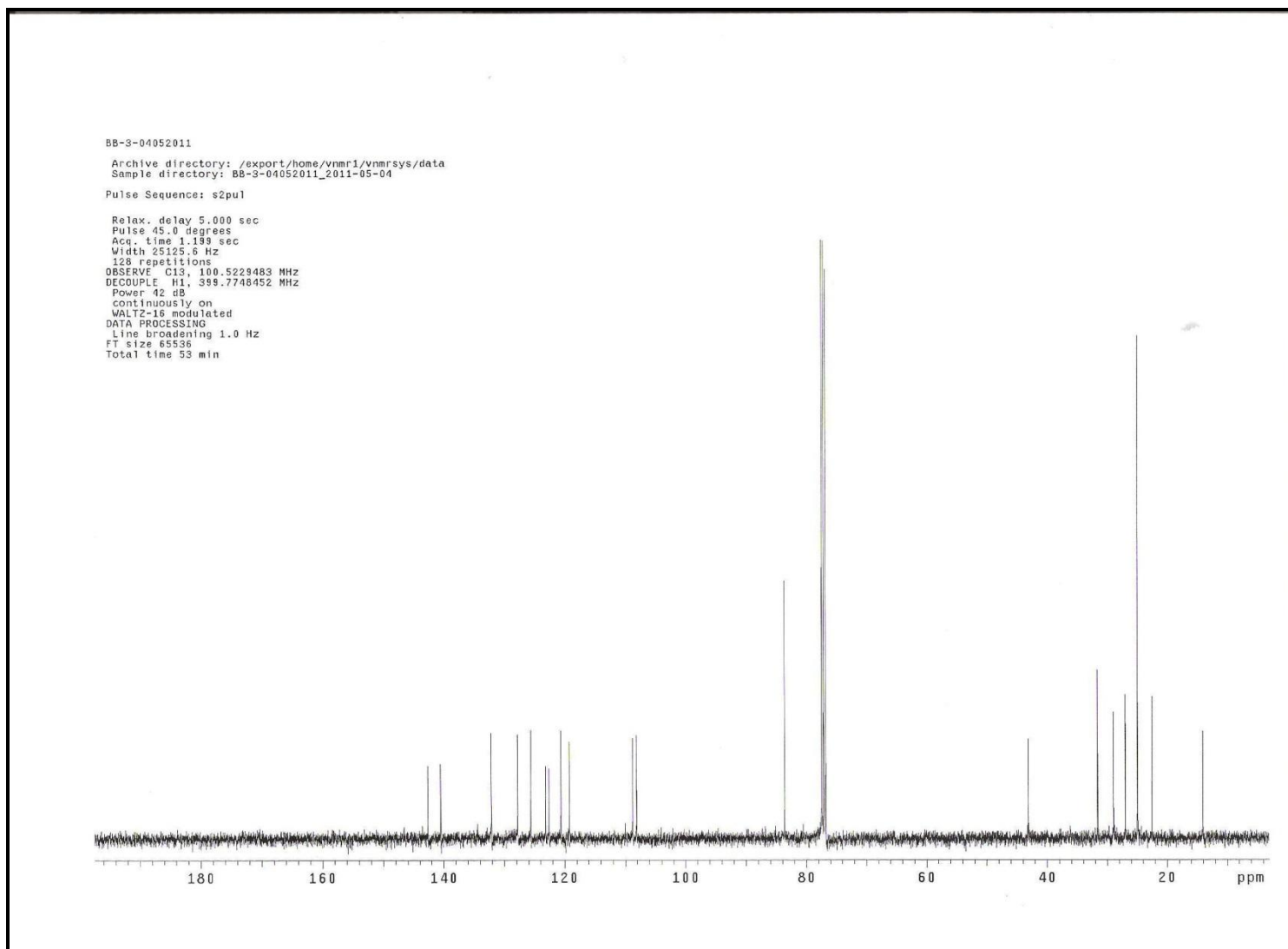
Şekil 1: 3-Bromokarbazol 2'nin ¹H NMR spektrumu



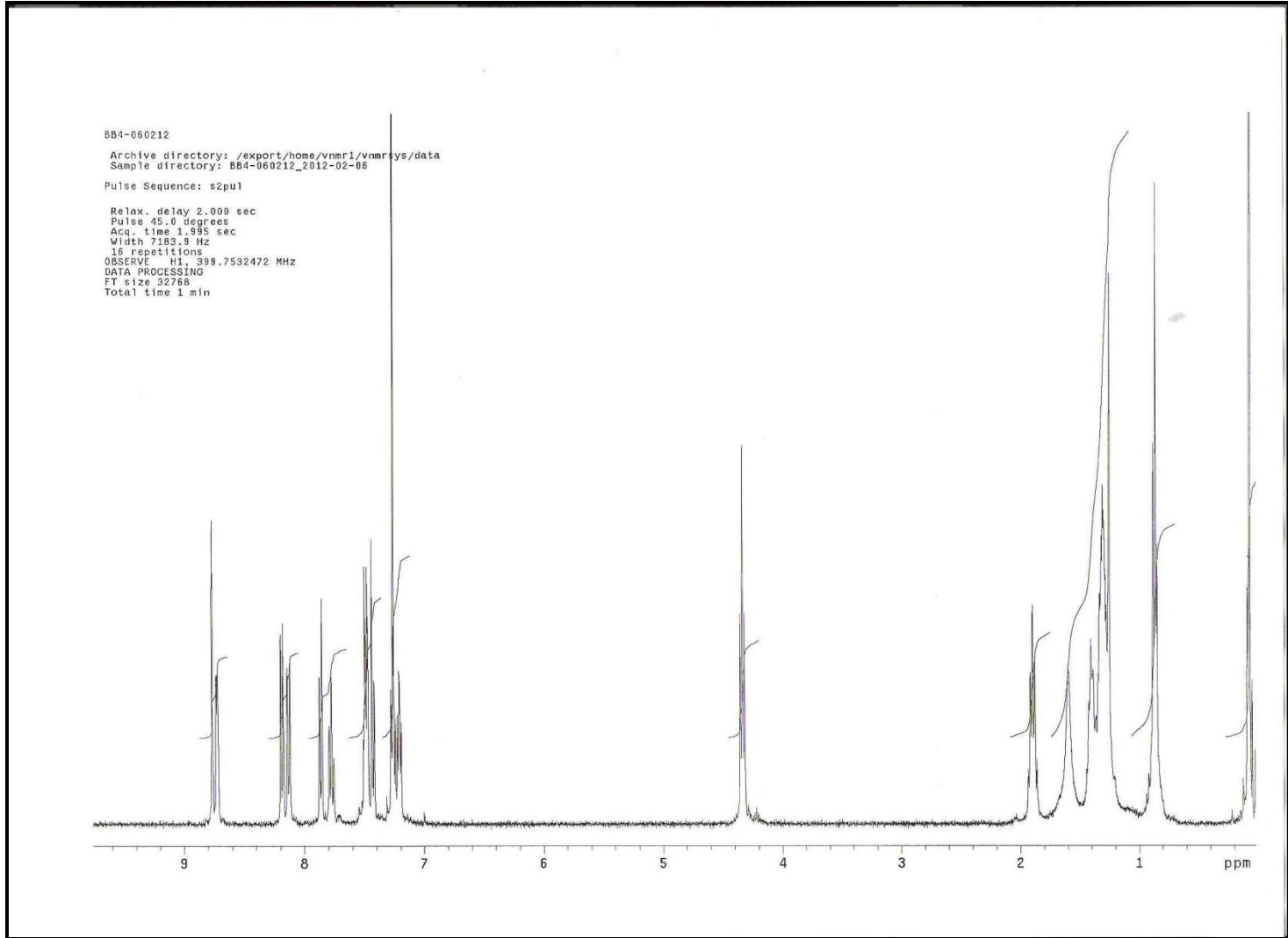
Şekil 2: 3-Bromo-N-hekzilkarbazol 3'ün ^1H NMR spektrumu



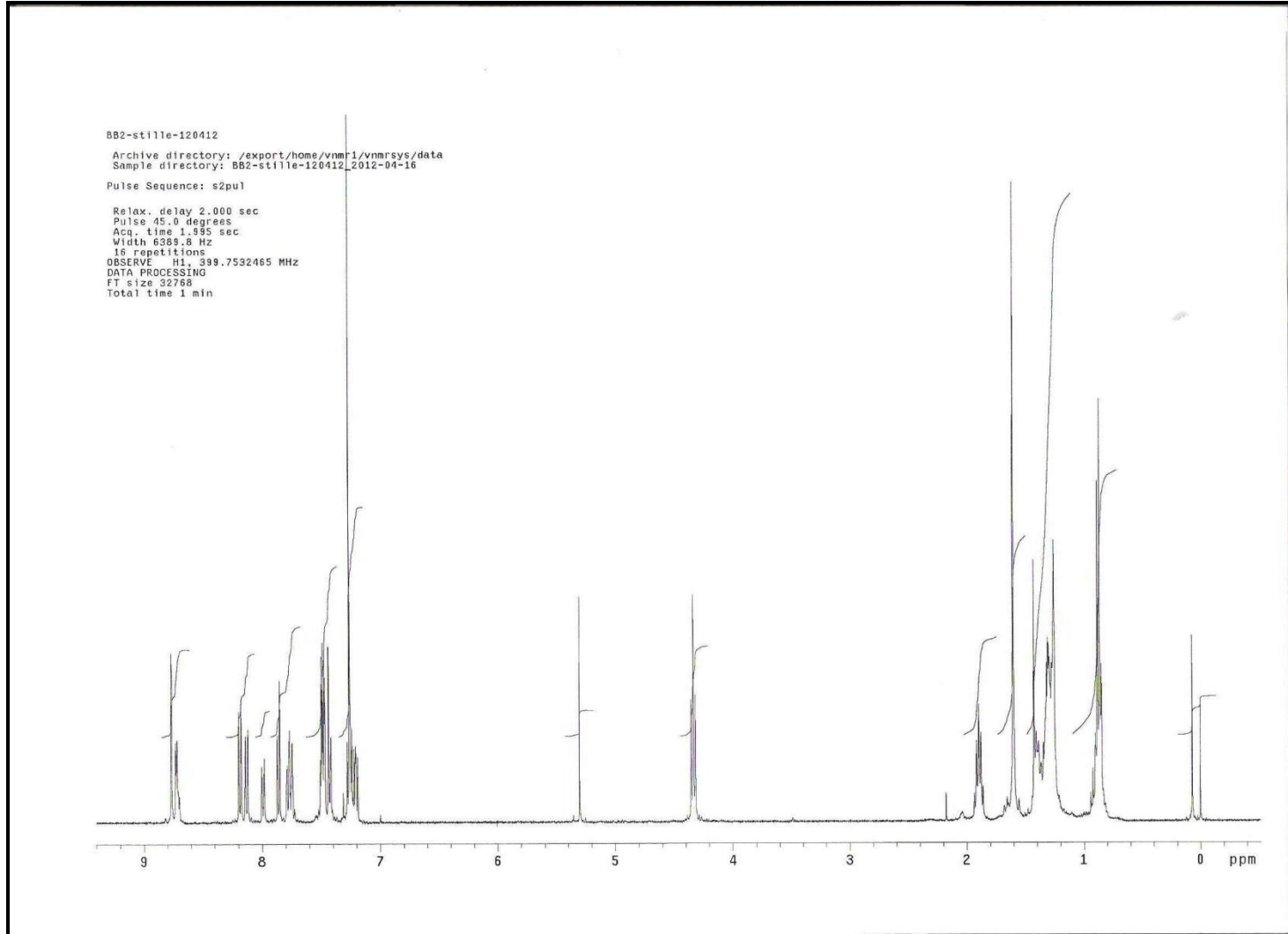
Şekil 3: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b**'nin ^1H NMR spektrumu



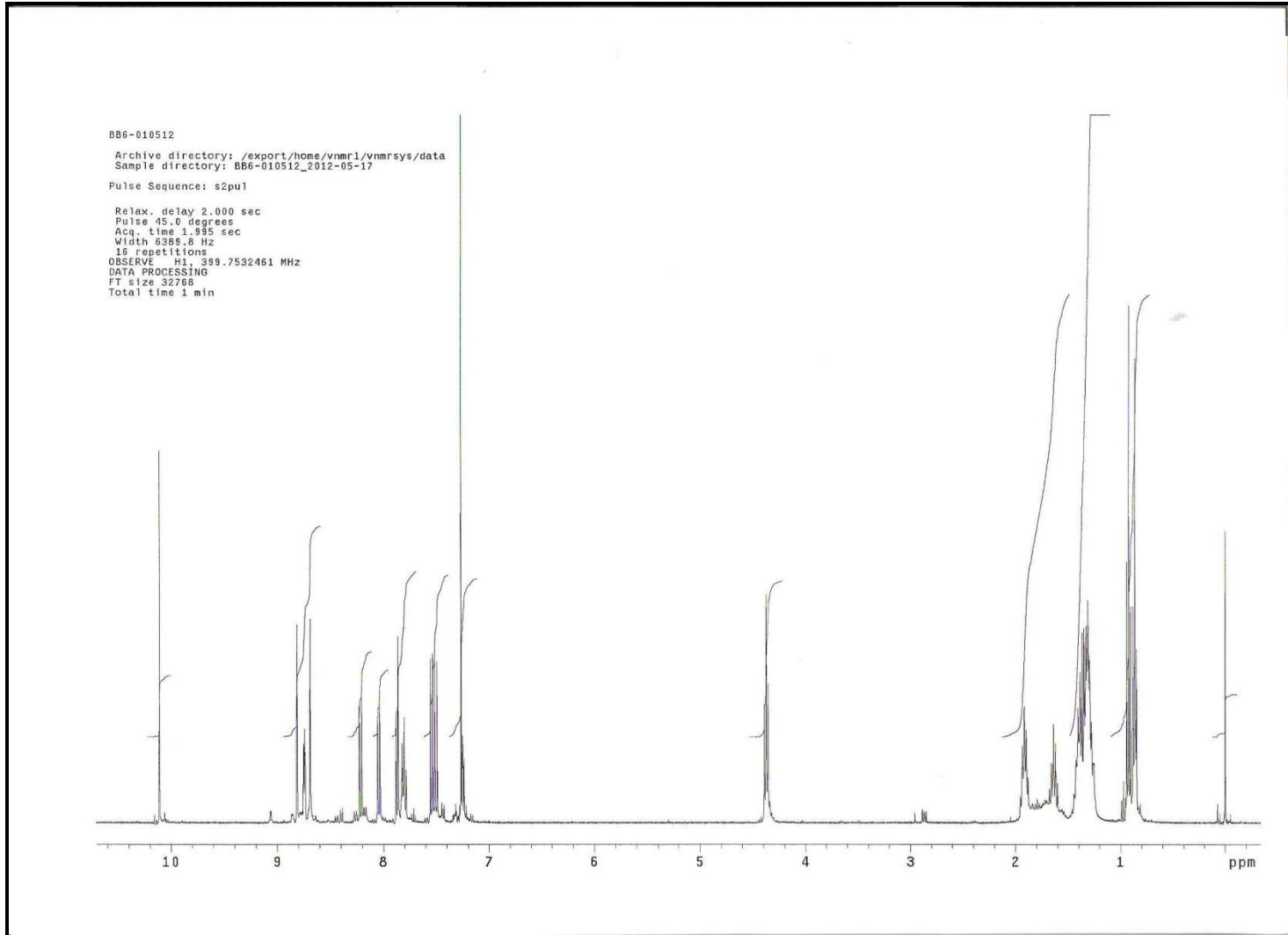
Şekil 4: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b**'nin ^{13}C NMR spektrumu



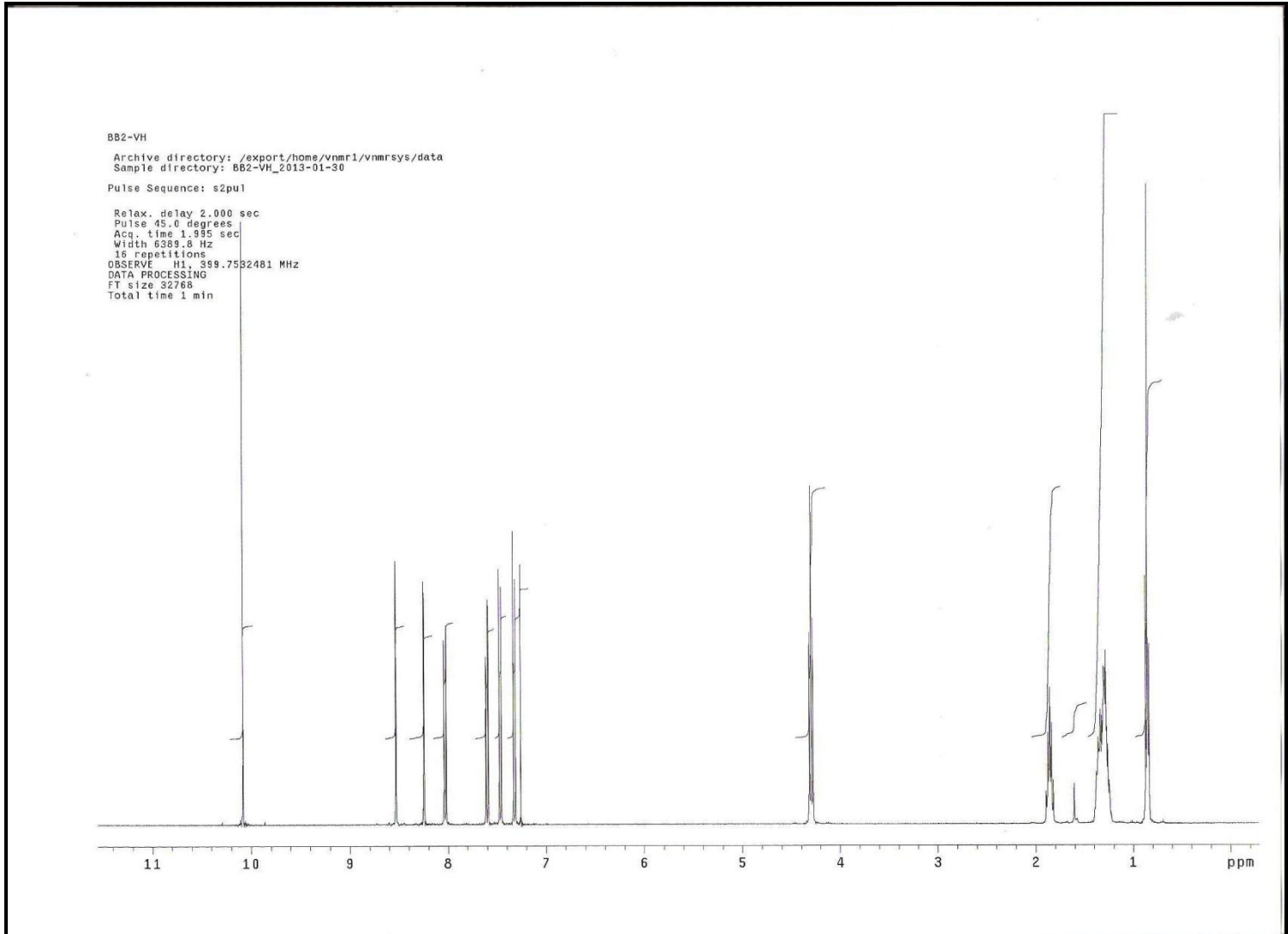
Şekil 5: Suzuki kenetlenmesi ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin **5'**in ¹H NMR spektrumu



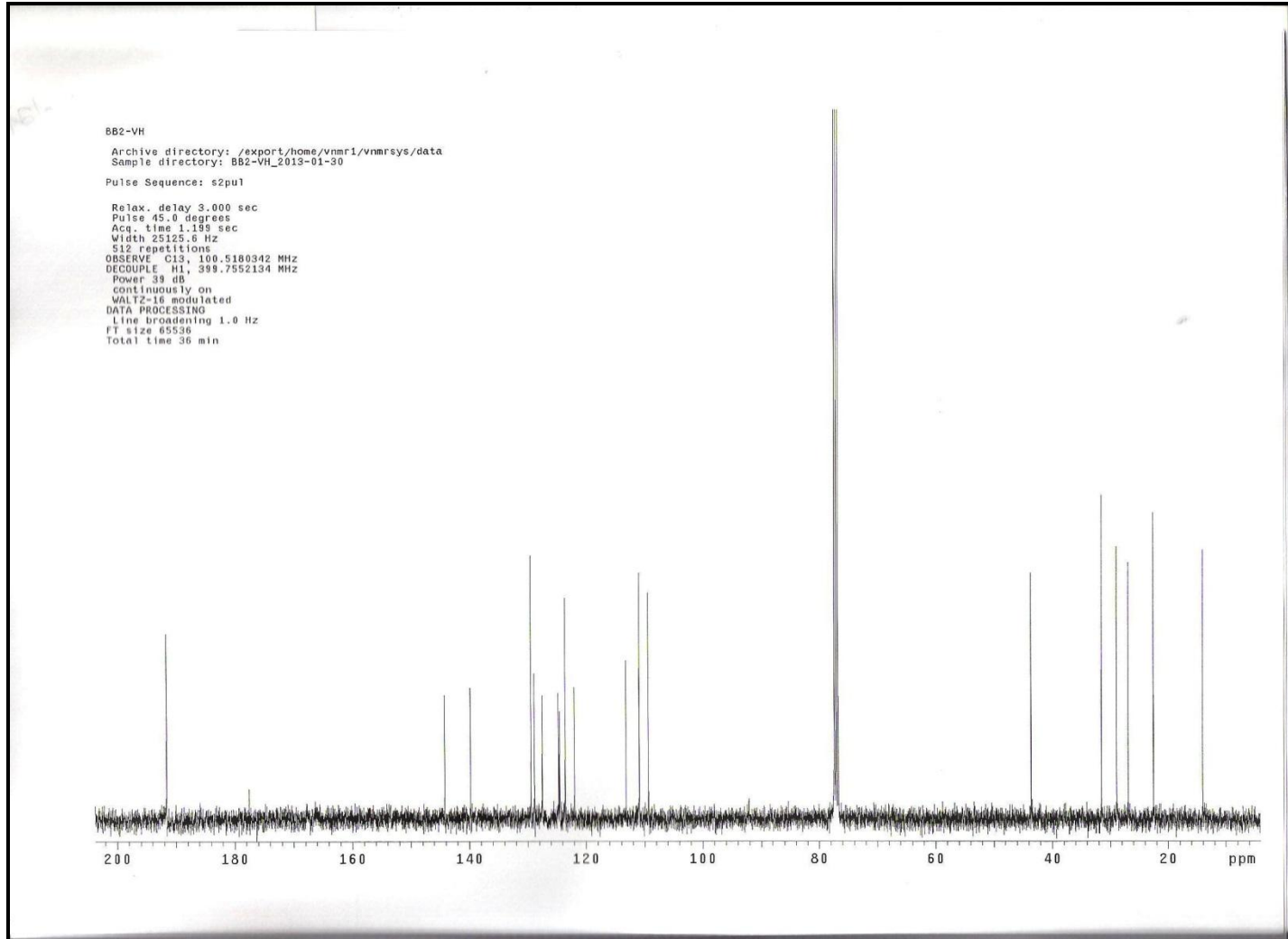
Şekil 6: Stille kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin **5'**in ¹H NMR spektrumu



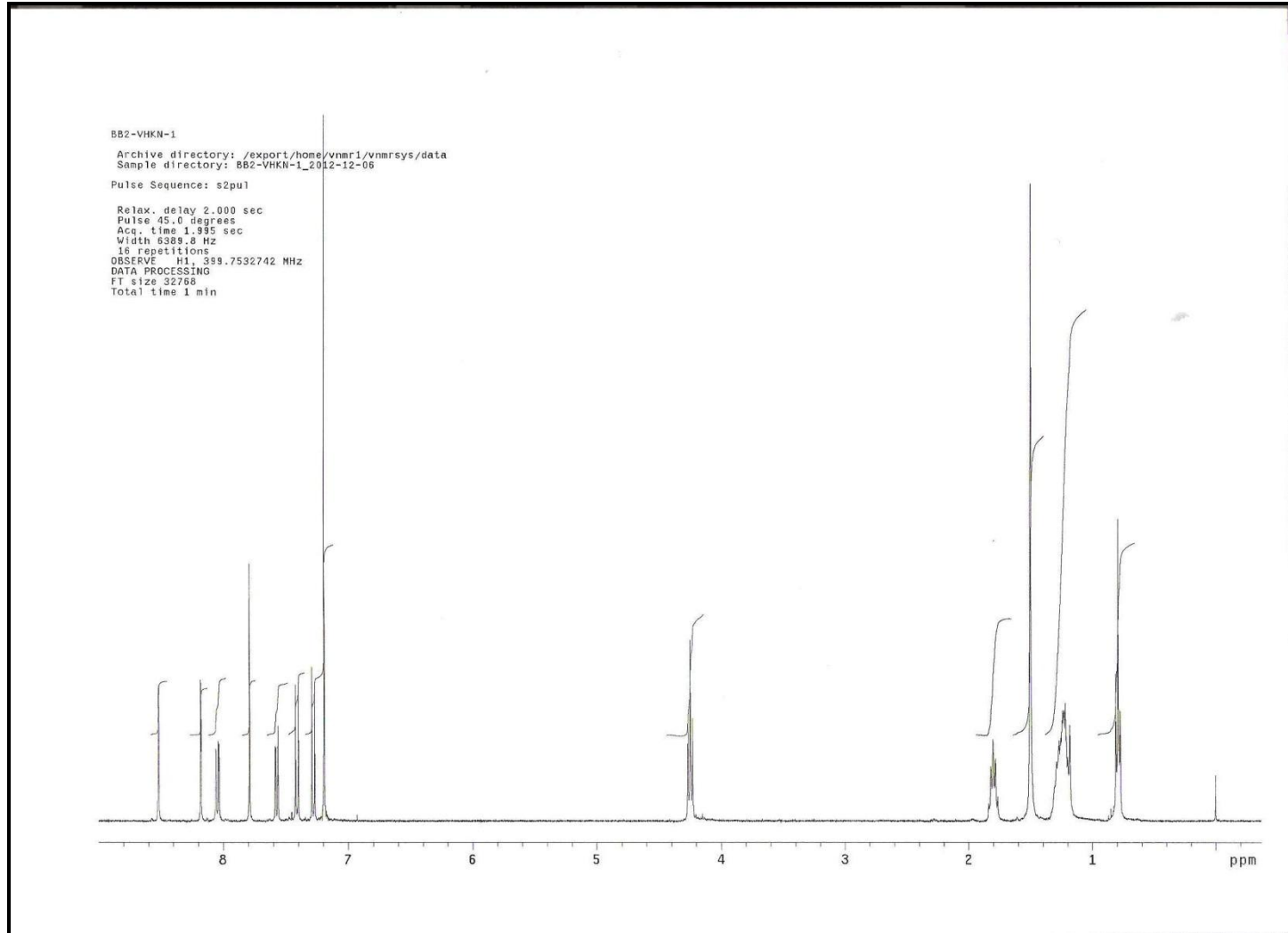
Şekil 7: N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit 6'nın ^1H NMR spektrumu



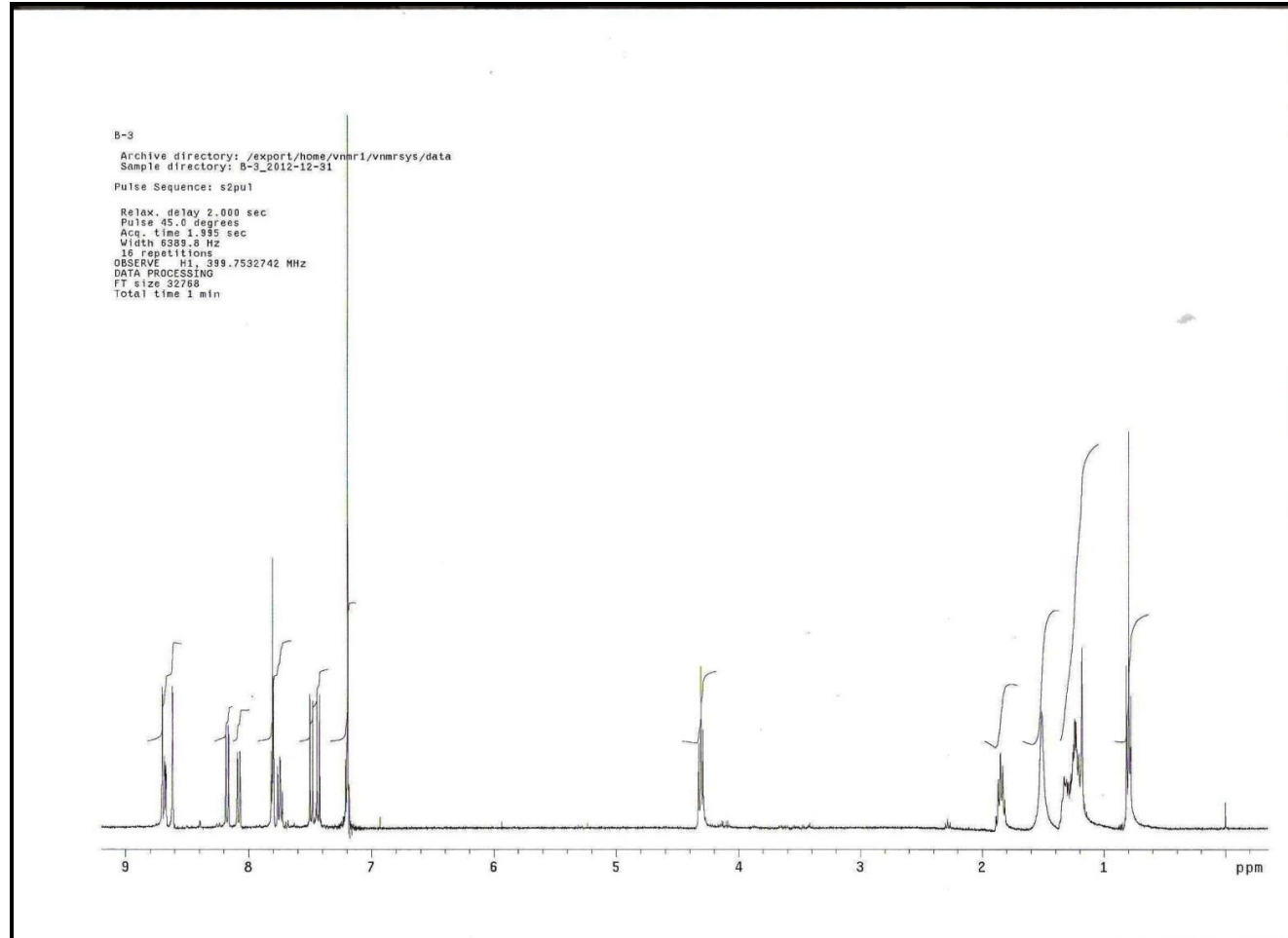
Şekil 8: 6-Bromo-N-hekzil-karbazol-3-karbaldehit 7'nin ^1H NMR spektrumu



Şekil 9: 6-Bromo-N-hekzil-karbazol-3-karbaldehit 7'nin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 10: 2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)-malononitril **8**'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 11: Ligand 1'in ^1H NMR spektrumu

EK-2: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları

Şekil 1: 3-Bromokarbazol **2**'nin FT-IR spektrumu

Şekil 2: 3-Bromo-N-hekzilkarbazol **3**'ün FT-IR spektrumu

Şekil 3: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b**'nin FT-IR spektrumu

Şekil 4: Suzuki kenetlenmesi ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin **5**'in FT-IR spektrumu

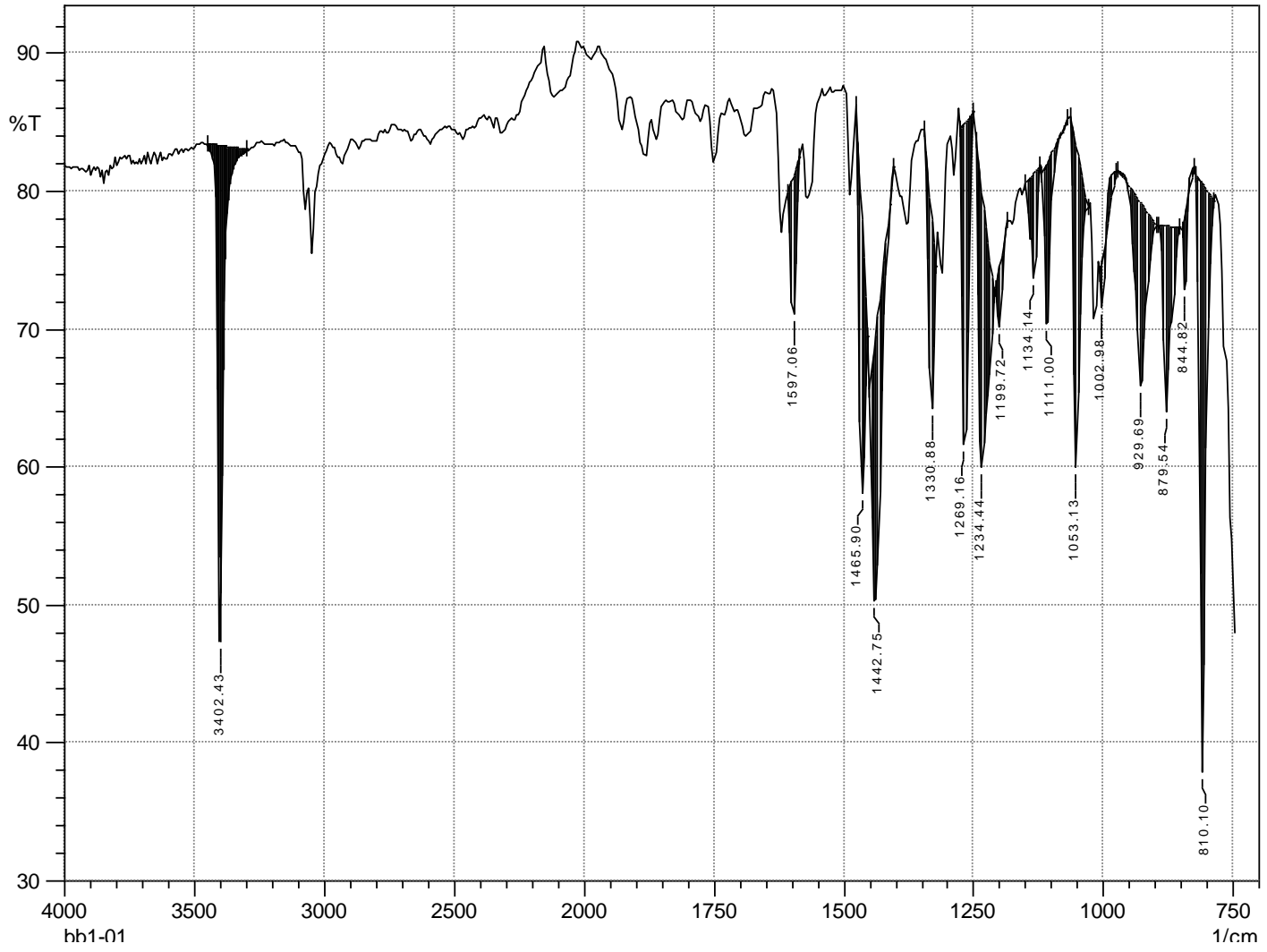
Şekil 5: Stille kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin **5**'in FT-IR spektrumu

Şekil 6: N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit **6**'nın FT-IR spektrumu

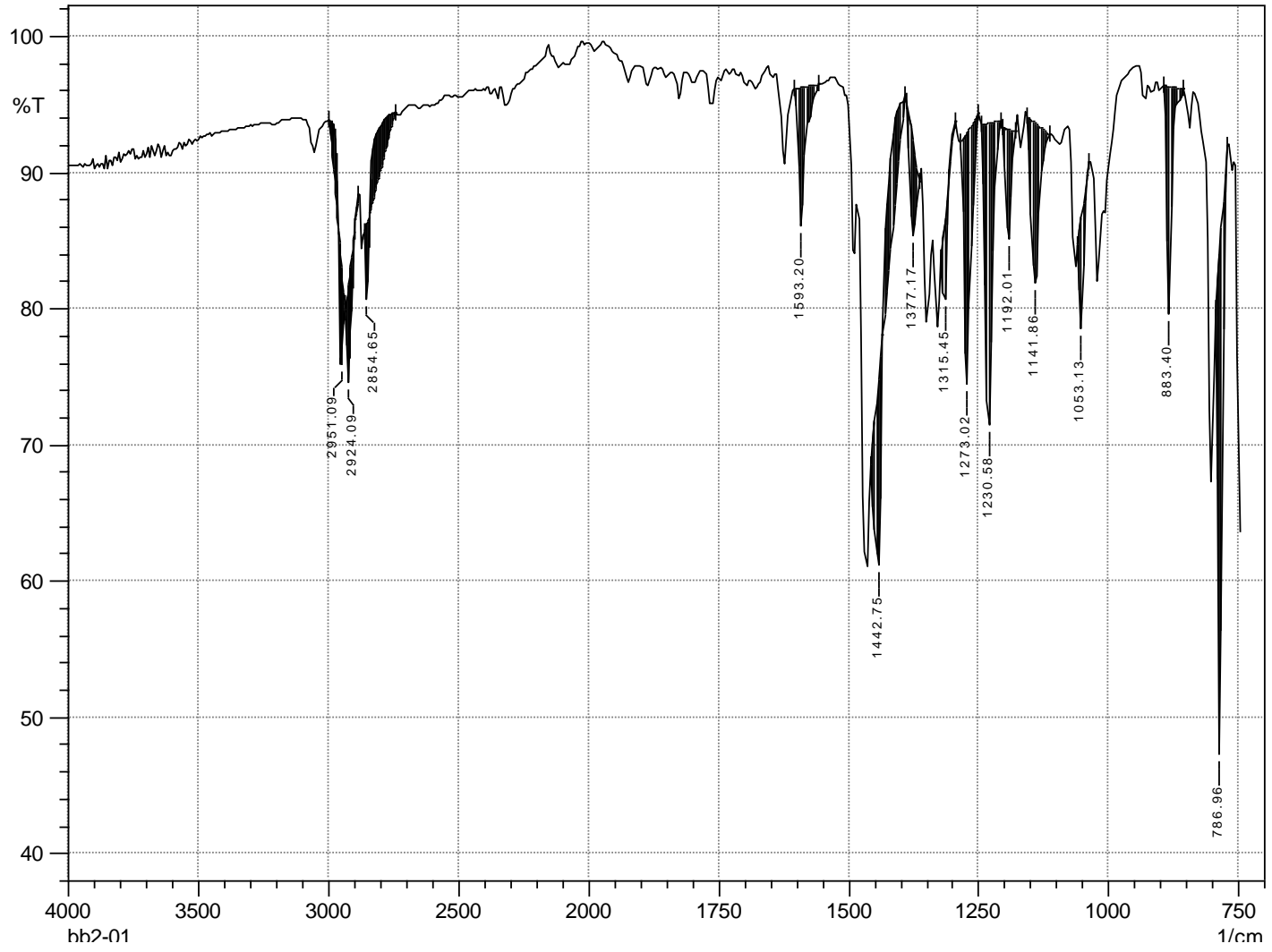
Şekil 7: 6-Bromo-N-hekzil-karbazol-3-karbaldehit **7**'nin FT-IR spektrumu

Şekil 8: 2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)-malononitril **8**'in FT-IR spektrumu

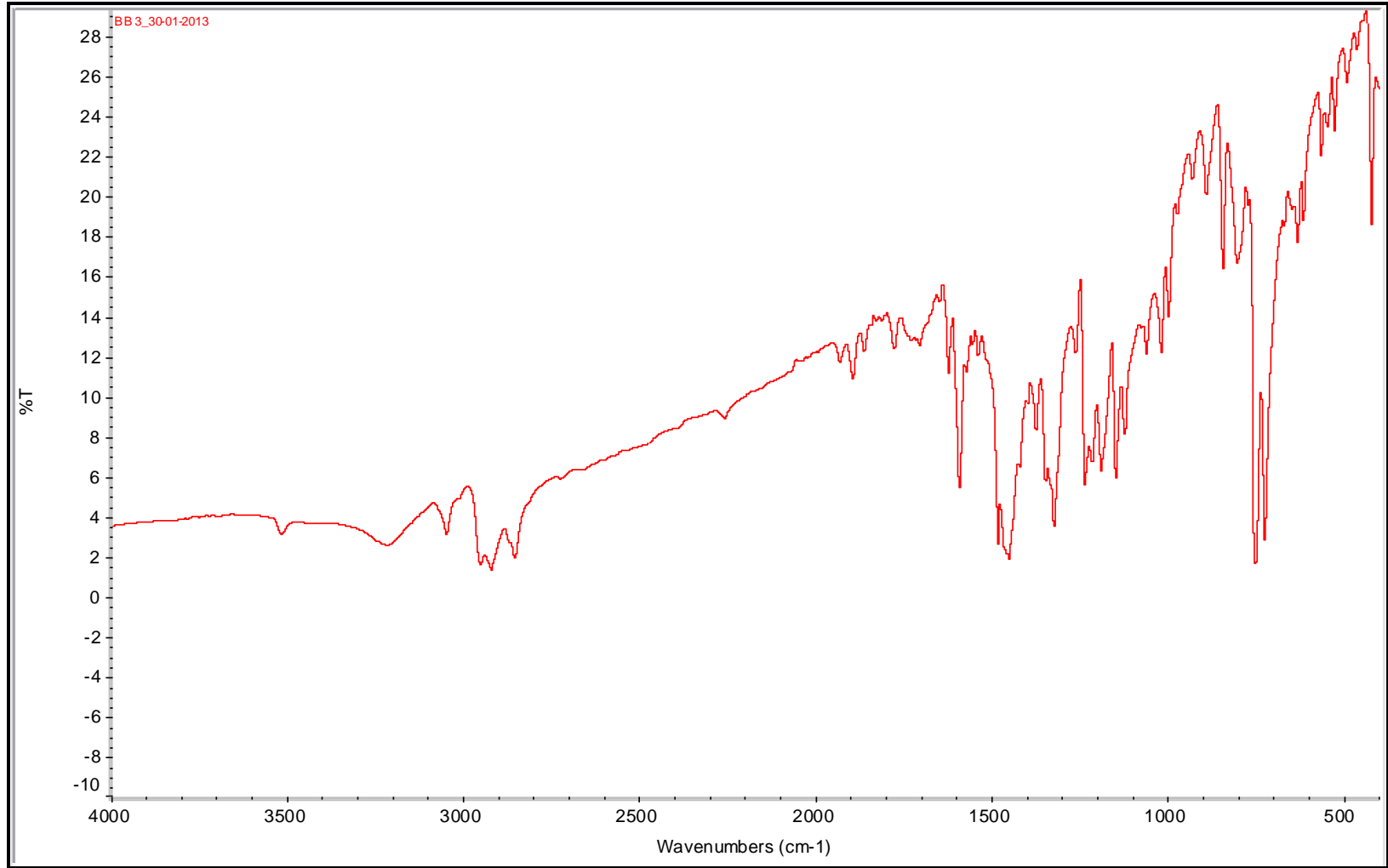
Şekil 9: **Ligand 1**'in FT-IR spektrumu



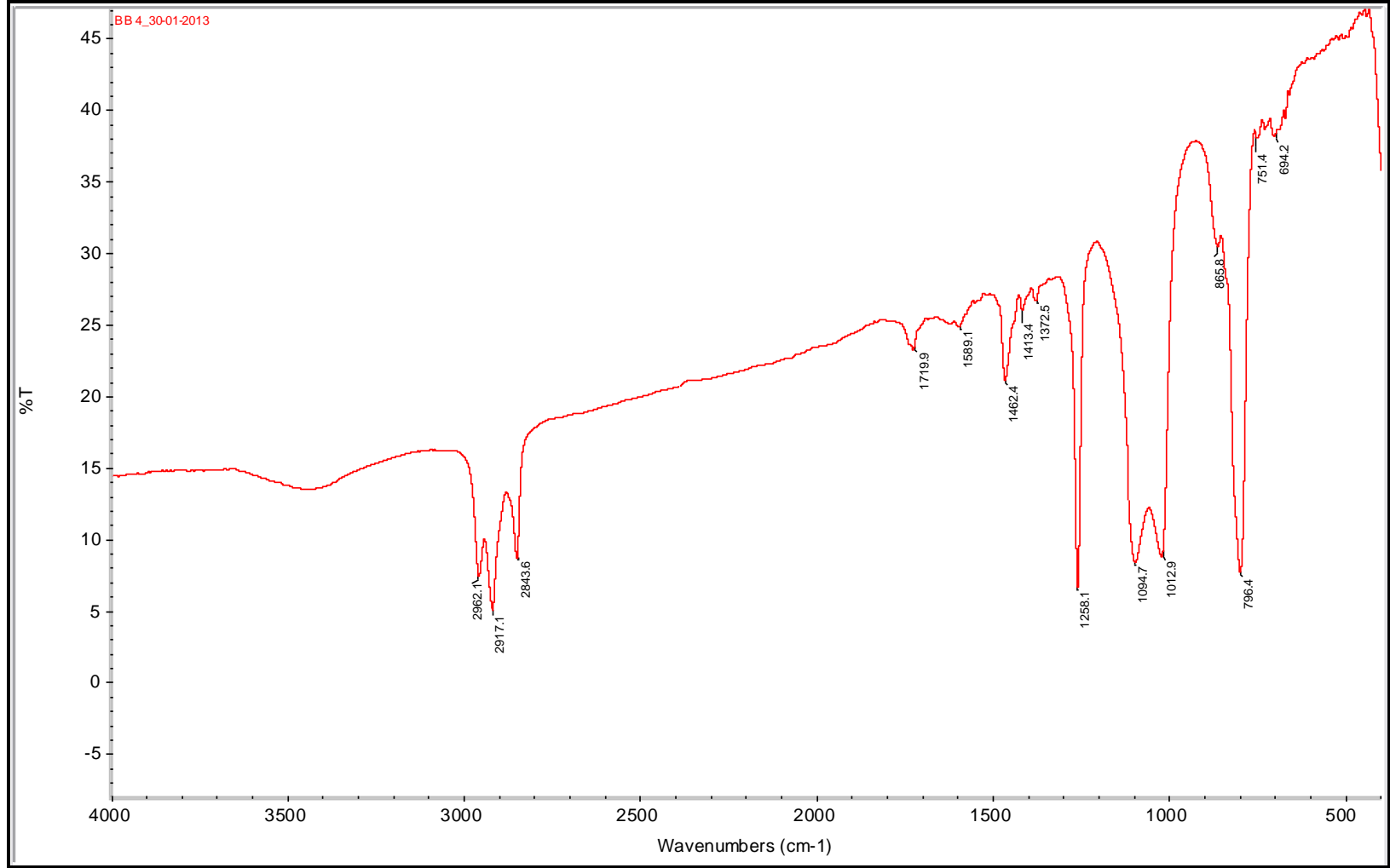
Şekil 1: 3-Bromokarbazol 2'nin FT-IR spektrumu



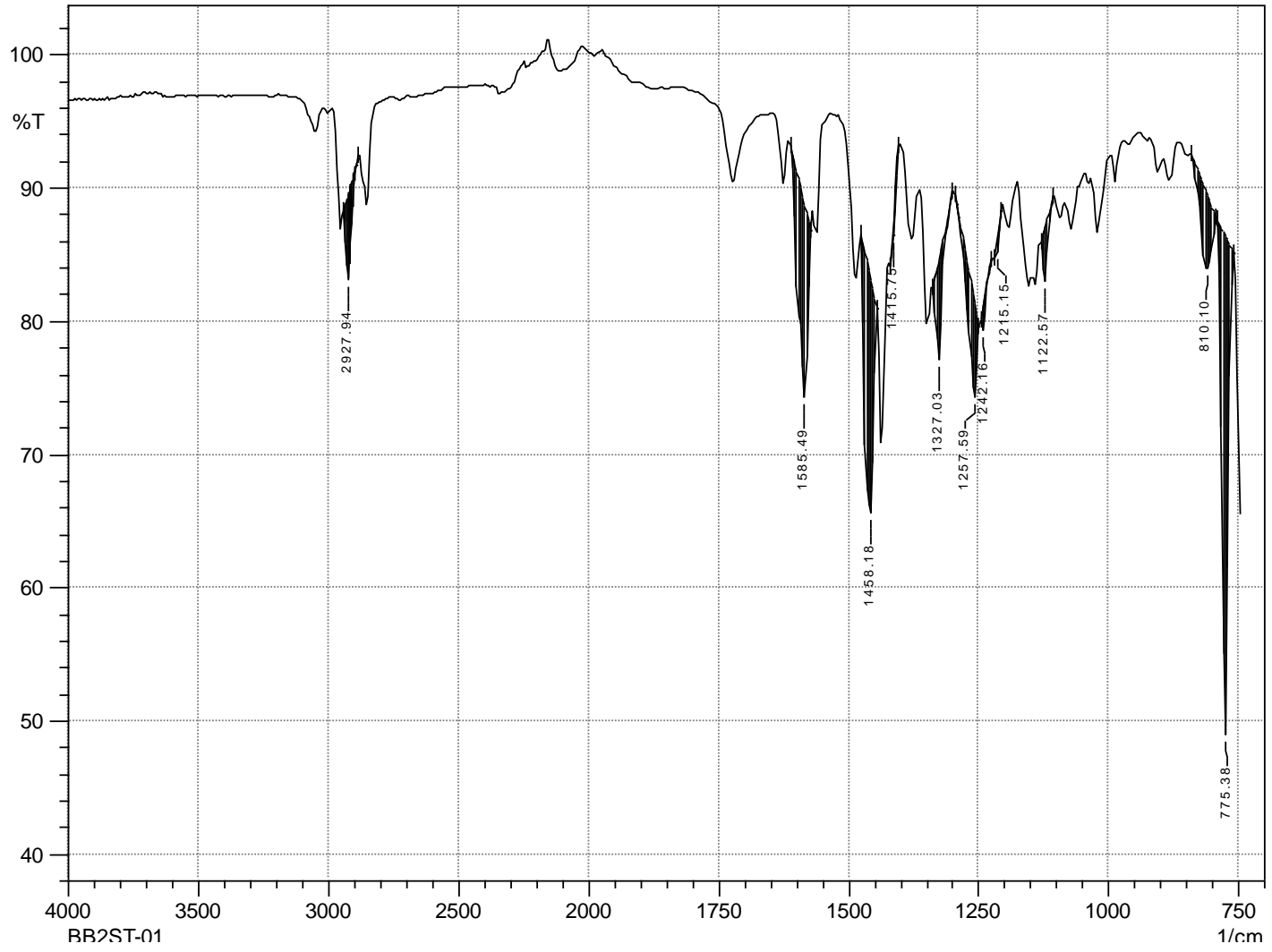
Şekil 2: 3-Bromo-N-hekzilkarbazol 3'ün FT-IR spektrumu



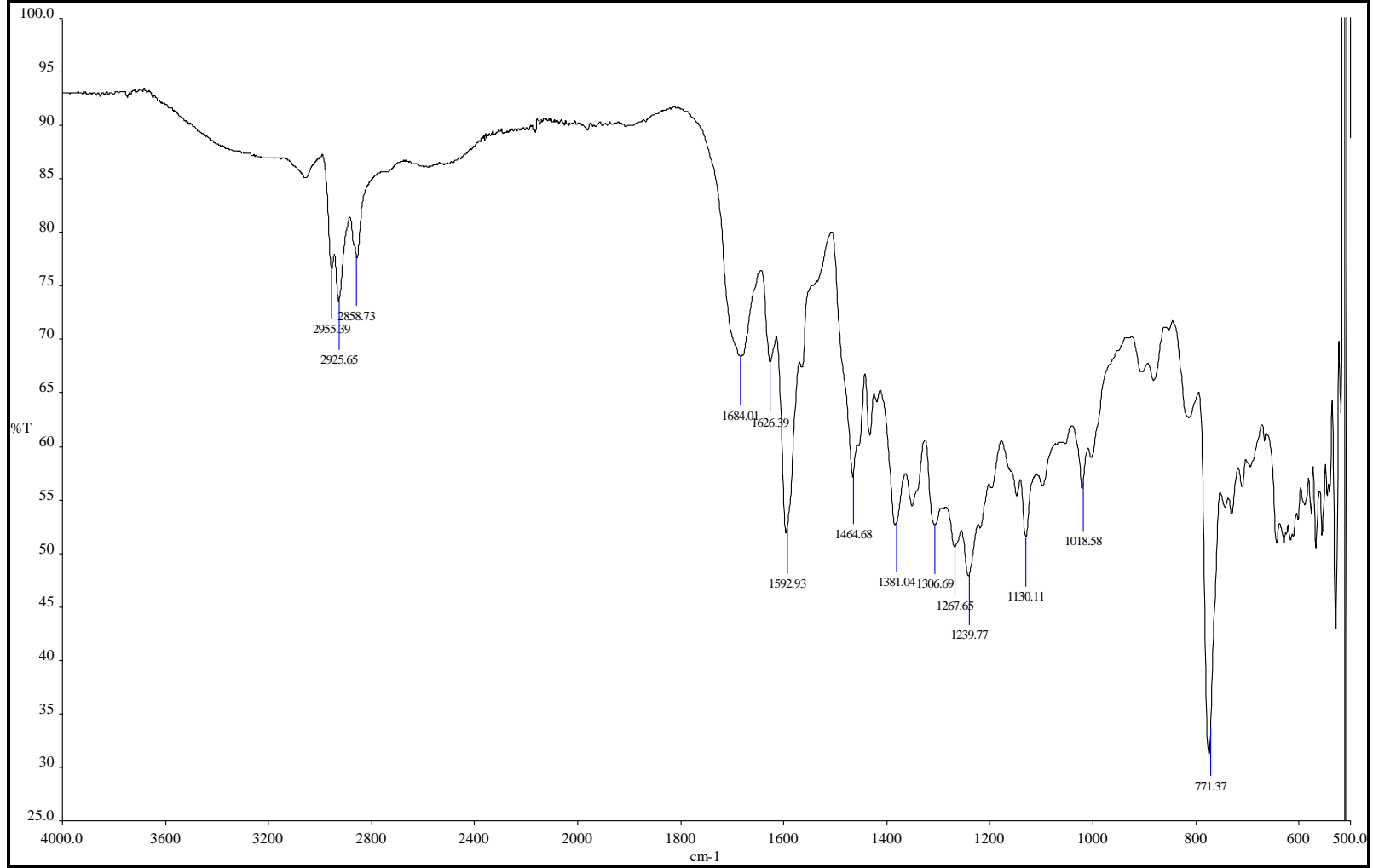
Şekil 3: N-Hekzilkarbazol-3-ilboronik asit pinokolat ester **4b**'nin FT-IR spektrumu



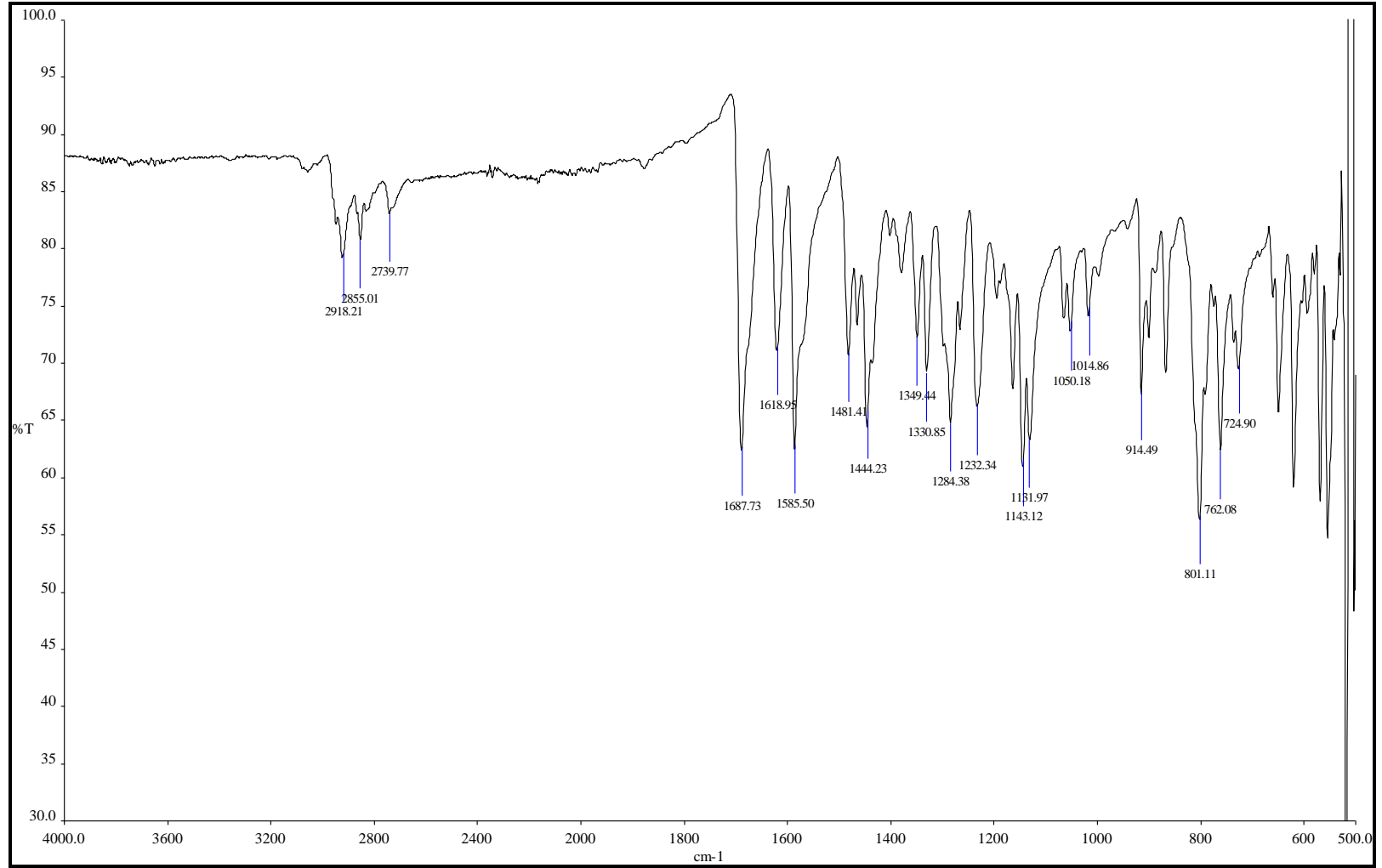
Şekil 4: Suzuki kenetlenmesi ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin 5'in FT-IR spektrumu



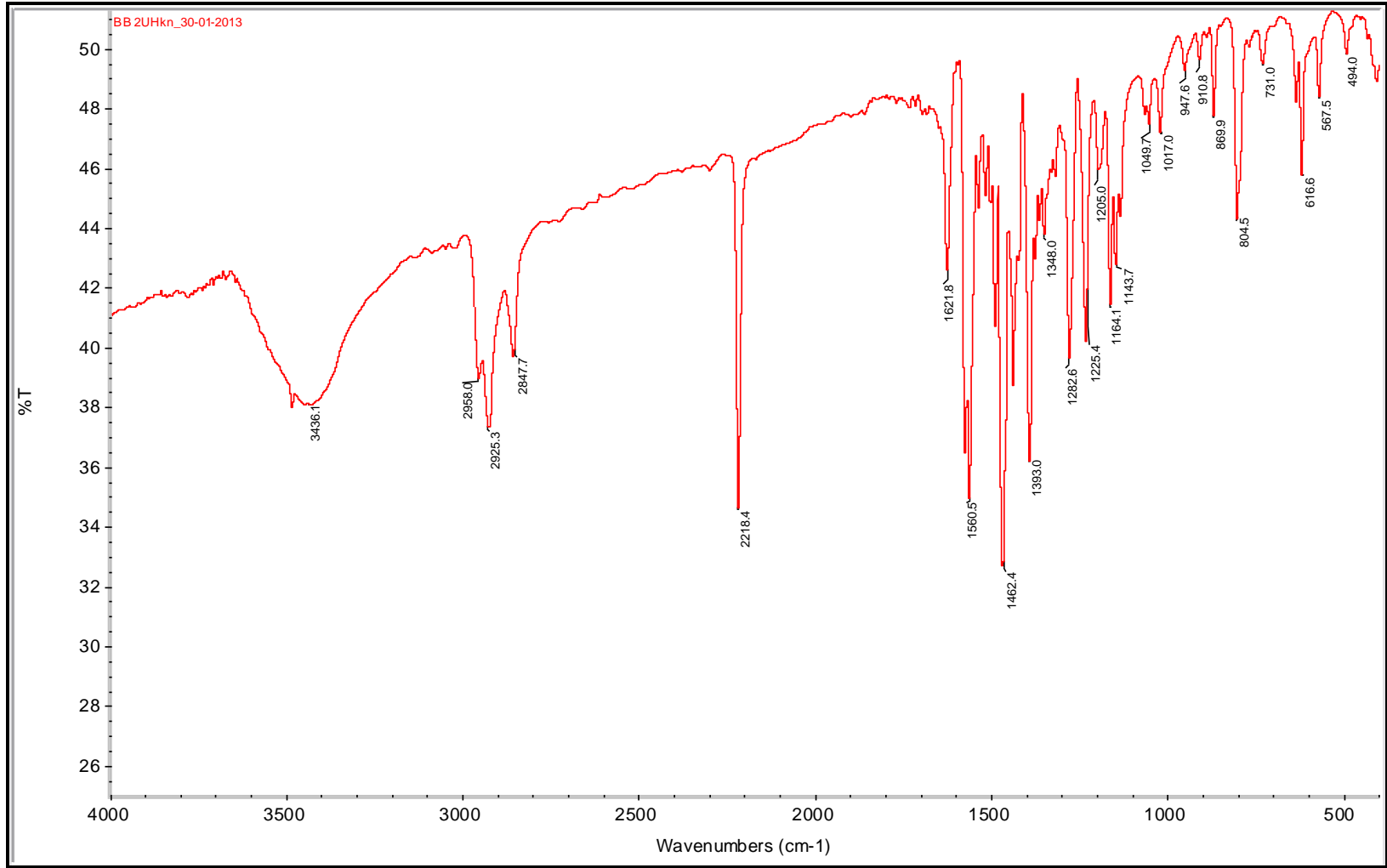
Şekil 5: Stille kenetlenme reaksiyonu ile sentezlenen N-Hekzilkarbazol-3'-ilpiridin 5'in FT-IR spektrumu



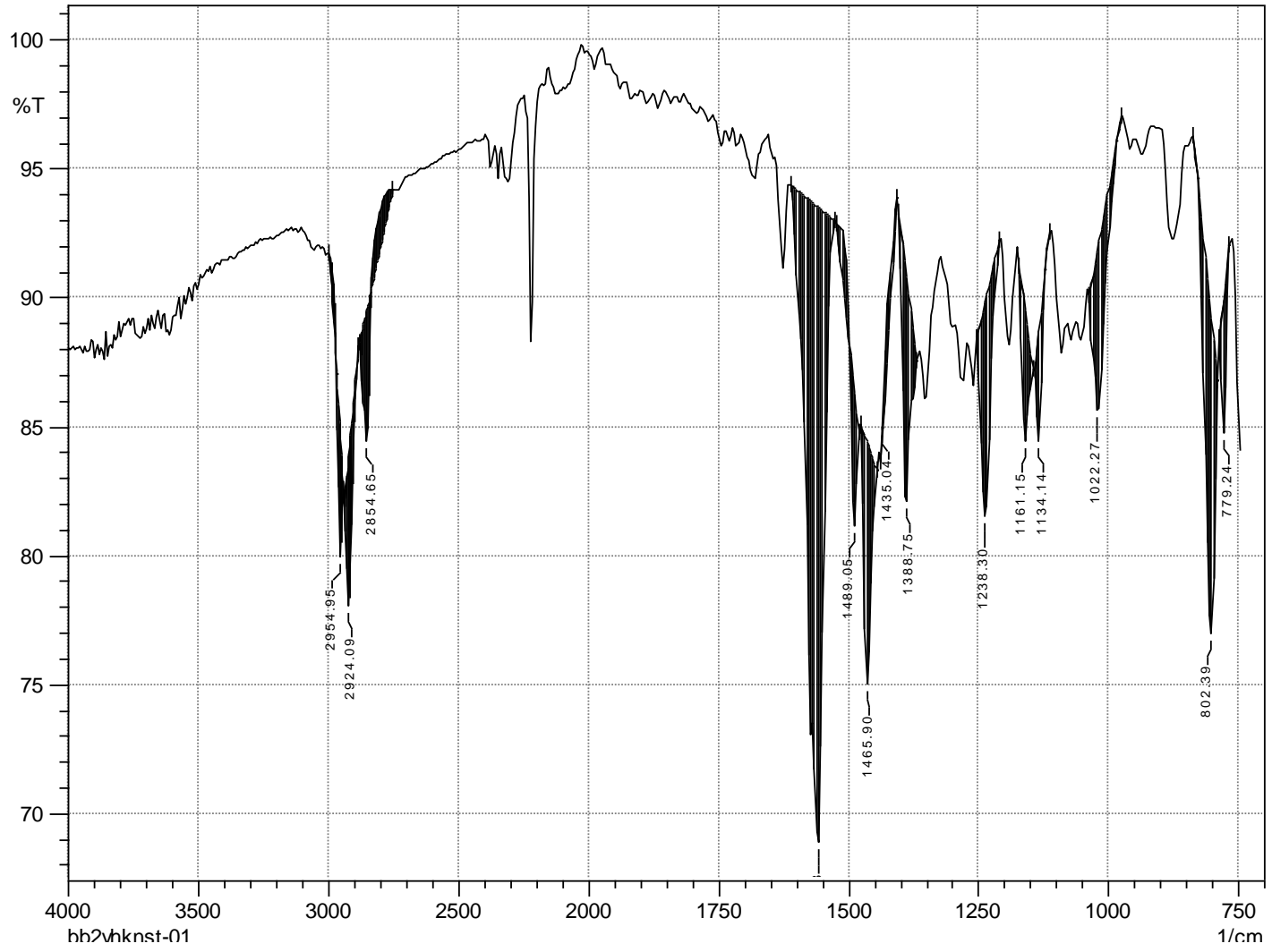
Şekil 6: N-Hekzil-6-(piridin-2-il)karbazol-3-ilkarbaldehit 6'nın FT-IR spektrumu



Şekil 7: 6-Bromo-N-hekzil-karbazol-3-karbaldehit 7'nin FT-IR spektrumu



Şekil 8: 2-((6-Bromo-N-hekzilkarbazol-3-il)metilen)-malononitril 8'in FT-IR spektrumu



Şekil 9: Ligand 1'in FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu BÜYÜKKORU
Doğum Yeri ve Tarihi : BURSA, 27.08.1986
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu
İlkokul : Özel İnal Ertekin İlköğretim Okulu- Bursa
Ortaokul-Lise : Nilüfer Milli Piyango Anadolu Lisesi- Bursa
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya (İng.)
Bölümü-Ankara
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı
İletişim (e-posta) : burcubuyukkoru@hotmail.com

Bildiriler

Büyükkoru B., Tavashı M. 2012. Dry flash column chromatography, 3rd PAK-TURK Conference On Chemical Sciences, 13-15 Eylül 2012, Bursa.

Büyükkoru B., Tavashı M. 2012. Oled teknolojilerinin sanayideki uygulamaları ve geleceği, Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve Ar-ge Günleri-2, Bursa.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİSİYANOVİNİL GRUBU İÇEREN 2-(KARBAZOL-3'-İL)PİRİDİN TABANLI LİGANDIN TASARIMI VE SENTEZİ

Burcu BÜYÜKKORU

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Tez kapsamında disiyanovinil grubu içeren ligand **1** karbazolden (**1**) yola çıkılarak bromlama, alkilleme, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal ve Stille reaksiyonları takip edilerek 5 adımda sentezlendi ve H NMR, C NMR ve FT-IR ile karakterize edildi.

Ayrıca tez kapsamında;

Karbazol (**1**) ilk defa dimetilformamit ve N-bromsüksinamit kullanılarak mono-bromlandı. Geliştirilen bu yeni yöntemle tek porsiyonda ve kısa sürede (90 dk.) yaklaşık 10 g 3-bromokarbazol (**2**) iyi bir verimle (%67) elde edildi.

Karbazol halkasına aldehit grubunun Vilsmeier-Haack reaksiyonu ile takılmasında, kullanılan POCl₃ eşdeğerinin miktarının (7.8 eşdeğer) önemli olduğu bulundu.

Knoevenagal reaksiyonunun kullanılan baza (pirolidin) karşı duyarlı olduğu ve bazın katalitik miktarda (%10) kullanılması gerektiği görüldü.

Standart Stille kenetlenme reaksiyonunun küçük porsiyonlarda etkin olduğu ancak büyük porsiyonlarda ise ürün vermediği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: 2-(Karbazol-3'-il)piridin, bromlama, alkilleme, hidroborasyon, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal, Suzuki ve Stille reaksiyonları.

2013, vii, +60 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DESIGN AND SYNTHESIS OF DICYANOVINYL CONTAINING 2-(CARBAZOL-3'-YL)PYRIDINE LIGAND

Burcu BÜYÜKKORU

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

By this thesis, ligand **1** which contains “dicyanovinyl” side group was synthesized in 5-steps starting from carbazole (**1**) by the following reactions: bromination, alkylation, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal and Stille reactions. Ligand **1** was also characterized by H NMR, C NMR ve FT-IR spectroscopies.

In addition;

Carbazole (**1**) was for the first time mono-brominated by using dimethylformamide and N-bromosuccinimide. New method allows to prepare 10 g of 3-bromocarbazole (**2**) in one portion in a short period of time (90 min.) and in good yield (67%).

For the successful introduction of aldehyde group by Vilsmeier-Haack reaction an equivalence (7.8 eq.) of POCl₃ used was an important factor.

Knoevenagel reaction was sensitive to the base (pyrrolidine) used and the amount of which had to be catalytic (10%).

Standard Stille reaction was only worked in small portions, however, big portions had given no products at all.

Keywords: 2-(Carbazol-3'-yl)pyridine, bromination, alkylation, hydroborylation, Vilsmeier-Haack, Knoevenagal, Suzuki and Stille reactions.

2013, vii, +60 pages.