

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR VEYA BİRDEN FAZLA HALKALI SENSÖR
ÖZELLİK GÖSTEREN MOLEKÜLLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan KILINÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Arif BARAN

Kasım 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİR VEYA BİRDEN FAZLA HALKALI SENSÖR
ÖZELLİK GÖSTEREN MOLEKÜLLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan KILINÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 04.11.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir şekilde tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gökhan KILINÇ

TEŞEKKÜR

Bitirme tezi çalıőmalarımnda bana her tŒrlŒ desteği sağlayan ve tavsiyeleriyle hep yanımda olan değerli danıőman hocam sayın Prof. Dr. Arif BARAN'a saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Tez alıőmaları sırasında ilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen doktora Őęrencisi SŒmeyye OL, doktora Őęrencisi Emel KARAKILIÇ'a, laboratuvar çalışmaları ve tez yazımı aőamasında, yardımlarından dolayı arkadaşlarımdan yŒksek lisans Őęrencisi Omar Khalıd Abdulghafoor ABDULGHAFUOR, yŒksek lisans Őęrencisi Mehmet KINALI'ya teőekkŒrŒ bir borç bilirim.

Hayatım boyunca bana gŒsterdikleri her tŒrlŒ Őzveriden ve verdikleri maddi-manevi destekten dolayı sevgili ailem; annem Muazzez KILINÇ, babam Muhlis KILINÇ ve eőim Őznur KILINÇ'a teőekkŒr ederim.

Bu çalışmaya destek sağlayan SAŒ Bilimsel Araőtırma Projeleri Komisyonuna teőekkŒr ederim. (Proje No: BAP:2018-01-06-153 ve LUTEP-YŒksek Lisans: 2019-7-24-246).

Ayrıca tez çalıőmasının yapılmasında maddi destek sağlayan TŒrkiye Bilimsel ve Teknolojik Araőtırma Kurumu (TŒBİTAK)'na (Proje No: 115Z446 ve 217Z043) teőekkŒr ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ŞEMALAR LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KARBAZOL BİLEŞİKLERİ.....	2
2.1. Karbazol ve Özellikleri	2
2.2. Karbazol Elde Etme Yöntemleri	3
2.2.1. Borsche-Drechsel siklizasyonu ile karbazol eldesi.....	4
2.2.2. Graebe-Ullmann reaksiyonu ile karbazol eldesi	5
2.3. Karbazolün Biyolojik Açından Önemi ve Kullanım Alanları.....	5
2.4. Kemosensörler ve Günümüzdeki Önemi.....	7
2.4.1. Floresan kemosensörler	7
2.4.1.1. Geçiş metalleri için floresan kemosensörler	8
2.5. Karbazol Türevli Moleküllerin Sensör Çalışmaları.....	9
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	15

3.2. Deneysel Çalışmalar	16
3.2.1. 9-heptil-9H-karbazol (1) sentezi	16
3.2.2. 9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit (2) sentezi.....	17
3.2.3. 2- (9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (3) sentezi.....	17
3.2.4. 2- (3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (4) sentezi.....	18
3.2.5. 2- (3-amino-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (5) sentezi	18
3.2.6. (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H- karbazol-9-il) etan-1-ol (6) sentezi.....	19
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	21
4.1. Deneysel Veriler	21
4.2. Spektroskopik Özellikler.....	27
4.2.1. Cu ⁺² 'nin floresans özelliğinin diğer metallere karşı incelenmesi	27
4.2.2. Fe ⁺³ 'ün kalorimetrik belirlenmesi	29
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	31
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR.....	35
EKLER	43
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ACN	: Asetonitril
AIE	: Agregasyon kaynaklı emisyon
°C	: Santigrad derece
CHEF	: Şelasyon ile indüklenen gelişmiş floresans
cm ³	: Santimetre küp
C-NMR	: Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DCM	: Di klora metan
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EA	: Etil asetat
ESIPT	: İnamoleküler proton transferi
EtOH	: Etanol
g	: Gram
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HIV	: Human immunodeficiency virus
H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
ICT	: Molekül içi yük transferi
L	: Litre
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
Mp	: Erime noktası
MS	: Kütle spektroskopisi
MHz	: Megahertz

nm	: Nanometre
OLED	: Organic light emitting diode
PET	: İndüklenmiş elektron transferi
S1	: Bir molekülde uyarılmış bir durum
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametil silan
UV-Vis	: Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
%	: Yüzde



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Karbazol yapısı	2
Şekil 2.2. HepG2 hücrelerinin konfokal floresan görüntüleri: (a) Eklenen prob (2 $\mu\text{mol/L}$) ve parlak alan görüntüsü (b) 2 $\mu\text{mol/L}$ prob ile 37°C'de 30 dakika inkübe edilmiş ve sonra 20 $\mu\text{mol/L}$ CuCl_2 ile 37°C'de 30 dakika inkübe edilmiş (c) ile HepG2 hücrelerinin floresans görüntüsü; (d) HepG2 hücrelerinin floresans görüntüsü ve parlak alan görüntüsü.....	10
Şekil 2.3. UV ışığında farklı metal iyonlarının sensör 1 üzerindeki floresan görüntüleri	13
Şekil 2.4. DMSO:H ₂ O (8:2) karışımında Cu^{+2} ($\lambda_{\text{ex}} = 372 \text{ nm}$) (0–1 eşdeğeri) eklendikten sonra CzA (10 μM) probunun floresans emisyon spektrumu	14
Şekil 4.1. 9-heptil-9H-karbazol.....	21
Şekil 4.2. 9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit	22
Şekil 4.3. 2-(9H-karbazol-9-yl)ethan-1-ol.....	23
Şekil 4.4. 2-(3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol	24
Şekil 4.5. 2-(3-amino-9H-karbazol-9-yl)ethan-1-ol.....	25
Şekil 4.6. (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H-karbazol-9-il) etan-1-ol.....	26
Şekil 4.7. Bileşik 6'nın (ACN/H ₂ O içinde 10 μM (v/v = 50/50)) farklı metal iyonlarının (Fe^{+2} , Hg^{+2} , K^+ , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Ba^{+2} ve Pb^{+2}) 5.0 ekivalent eklendikten sonraki floresans tepkileri. ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$, slit: 10-10).	27
Şekil 4.8. Bileşik 6'nın, farklı metal iyonlarının sırasıyla eklenmesi üzerine 441 nm'deki grafiği.....	28
Şekil 4.9. Diğer metal iyonlarının Cu^{+2} (5.0 ekivalent) varlığında bileşik 6 (10.0 μM) ile floresans yoğunluğu üzerindeki etkileşimi	28

Şekil 4.10. 6 nolu molekülün ($1 \times 10^{-5} \text{M}$) içeren ACN/H ₂ O (v/v = 50/50) çözeltisi içerisinde çeşitli metal iyonlarının eklenmesiyle elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.	29
Şekil 4.11. Farklı metal iyonlarına karşı 331 nm'de absorbansa karşı bileşik 6' nın dalga boyu grafiği.....	30



ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 2.1. Borsche–Drechsel siklizasyon yöntemi ile karbazol eldesi	4
Şema 2.2. Graebe-Ullmann yöntemi ile karbazol eldesi	5
Şema 2.3. F. Huo ve ekibi tarafından sentezlenen prob	10
Şema 2.4. C. Li ve ekibi tarafından hedeflenen molekül (1) sentezi	11
Şema 2.5. 1 nolu molekülün Fe ⁺³ /Cu ⁺² metallerine bağlanması	12
Şema 2.6. G. Wang ve ekibi tarafından hedeflenen sensör 1'in sentez yolu	12
Şema 2.7. S. Karuppattan ve ekibi tarafından prob CzA'nın sentezi	13
Şema 3.1. 1 nolu bileşiğin sentezi	16
Şema 3.2. 2 nolu bileşiğin sentezi	17
Şema 3.3. 3 nolu bileşiğin sentezi	17
Şema 3.4. 4 nolu bileşiğin sentezi	18
Şema 3.5. 5 nolu bileşiğin sentezi	18
Şema 3.6. 6 nolu bileşiğin sentezi	19
Şema 5.1. Hedeflenen moleküllerin sentez yöntemi	32

ÖZET

Anahtar kelimeler: karbazol, floresans sensör, kolorimetrik tanınma, floresans tanınma

Çevresel ve biyolojik sistemler için geçiş metali iyonları olan Cu^{+2} ve Fe^{+3} seviyelerinin verimli değerlendirilmesi için daha hassas ve seçici floresan kemosensörlerin tasarlanması önemli bir konu haline gelmiştir.

Bu bilgilere dayanarak, çok fonksiyonlu bir floresan kemosensör olarak yeni bir karbazol türevi (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino)-9H-karbazol-9-il) (6) sentezini rapor ettik. Sentezlenen moleküller, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve MALDI-TOF spektroskopik verileri kullanılarak karakterize edildi. Bileşik 6 için iki farklı metal iyonunun indüklediği optik değişiklikler ACN: H_2O (50: 50) çözeltisinde pH: 7.0'de yapıldı. UV-Vis spektroskopisi ile Fe^{+3} 'ün seçici kolorimetrik tanınması ve floresans spektroskopisi ile Cu^{+2} 'nin florojenik tanınması araştırılmıştır. Floresan tanıma işleminde, diğer metal iyonlarına kıyasla paramanyetik Cu^{+2} iyonunun stokiyometrik bağlanmasıyla, bileşik 6'nın flüoresanı "turn off" olarak bulunmuştur.

SYNTHESIS OF MOLECULES WITH ONE OR MORE RING SENSOR FEATURES

SUMMARY

Keywords: carbazole, fluorescence sensor, colorimetric recognition, fluorescence recognition

Designing more sensitive and selective fluorescent chemosensors for efficient assessment of Cu^{2+} and Fe^{3+} levels, which are transition metal ions for environmental and biological systems, has become an important issue.

Based on this information, we reported the synthesis of a new carbazole derivative (Z)-2-(3-(((9-heptyl-9H-carbazol-3-yl)methylene)amino)-9H-carbazol-9-yl)ethan-1-ol (**6**) as a multifunctional fluorescent chemosensor. The synthesized molecules were characterized using ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, and TOF-MS spectroscopic data. Optical changes induced by two different metal ions for compound **6** were made in pH 7.0 at ACN: H_2O (50: 50) solution. Selective colorimetric recognition of Fe^{3+} by UV-Vis spectroscopy and fluorogenic recognition of Cu^{2+} by fluorescence spectroscopy were investigated. In fluorescent recognition process, paramagnetic Cu^{2+} ion compared to other metal ions was found to “turn off” the fluorescence of compound **6** by binding stoichiometry.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

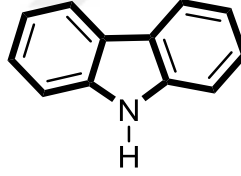
Karbazoller ve onların türevleri; doğal elektron verici yapıları, mükemmel fotoiletkenlik ve nonlinear optik özellikleri nedeniyle çeşitli fotonik uygulamalarda kullanılması, yük transfer ajanları, ışık yayan materyaller, solar enerji toplayıcılar, non-linear optik materyaller, ikili-foton absorplayıcı materyaller gibi uygulamalara sahip [1] olduğundan dolayı amaçlanması düşünülen sensör özellik gösteren moleküller sentezlenecek ve bu sentez moleküller yapılarındaki güçlü çekme-verme grupları nedeniyle yüksek maksimum absorpsiyon ve stokes kayması değerlerine sahip olacaklardır. Elde edilen parametreler doğrultusunda floresans özelliği yüksek olan türevlerin sensör olarak kullanılması muhtemeldir. Ayrıca karbazol grubu içeren bileşiklerin antitümör, anti- HIV aktifliği göstererek başta göğüs kanseri olmak üzere böbrek kanseri, beyin tümörleri ve lösemi tedavisinde etkili sonuçlar vermesinin yanı sıra anti kanser ajanlar için potansiyel bir risk faktörü olarak görülen gen mutasyonuna neden olmamaları, sınırlı toksik yan etkilere neden olmaları ve kan zehirlenmesi oluşturmamaları nedeniyle de karbazole ilgi giderek artmaktadır.

Tüm bu bilgiler doğrultusunda çalışmada karbazol türevleri, floresans özellik gösterebilecek karbazol türevli bileşik sentezlemek ve bu bileşiğin sensör özelliklerini incelemektir. İnsan vücudunda en bol bulunan geçiş metallere demir ve bakır seviyelerinin verimli bir şekilde değerlendirilmesi için daha hassas ve seçici floresan kemosensörlerin tasarlanması önemli konular arasında olması sebebi ile demir ve bakır geçiş metallere diğer metaller üzerindeki seçicilikleri floresans ve UV-Vis spektrometre cihazları kullanılarak tespit edilecektir.

BÖLÜM 2. KARBAZOL BİLEŞİKLERİ

2.1. Karbazol ve Özellikleri

Karbazoller (Şekil 2.1.) beş üyeli nitrojen içeren halkanın her iki yanında altı üyeli halka bulunduran önemli aromatik heterosiklik bileşiklerdir [2]. Karbazoller dibenzoprolin veya 9- azafloren olarak da isimlendirilmektedir. Kapalı formülü $C_{12}H_9N$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 167,21 g/mol'dür. Kaynama noktası 354,7 °C, erime noktası 246,3 °C ve yoğunluğu 1,3 g/cm³ olan açık kahverengi katı halde bulunan bir bileşiktir. Benzen, toluen ve alkolde kristallenebilen, UV ışığında floresans özellik gösterebilen, tetrahidrofuran (THF), kinolin, piridin, aseton, benzen ve asetonitril gibi çözücülerde çözünebilen bir moleküldür.



Şekil 2.1. Karbazol yapısı.

Graebe ve Glazer tarafından ilk olarak 1872 yılında kömür katranından izole edilerek elde edilmiştir. Kömür katranında karbazol antrasen ve fenantrolin gibi önemli bileşikleri içerdiği için bu maddeler birincil damıtma ile elde edildikten sonra antrasen fraksiyonunun kristalizasyonu ile açığa çıkan ham antrasenin altında konsantre edilir. Böylece karbazolde saf halde antrasen gruptan izole edilerek elde edilir.

Daha sonralarda 2-bifenilamin, 2-nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilebildiği bulunmuştur [3]. Karbazol, türevleri ve onun benzo analogları altı farklı ham petrolün izole edilmesi sırasında oluşan kerogenden dolayı karmaşık bir proses sonucu elde edilebilirler [4].

Ayrıca karbazol kaynaklı bazı deniz canlıları ve bitki türlerinden (Murraya bitkisi başta olmak üzere, Clausena ve Glycosmis) de elde edilebilmektedirler. Karbazol molekülü çeşitli özellikler göstermektedir. Bu özelliklerden bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

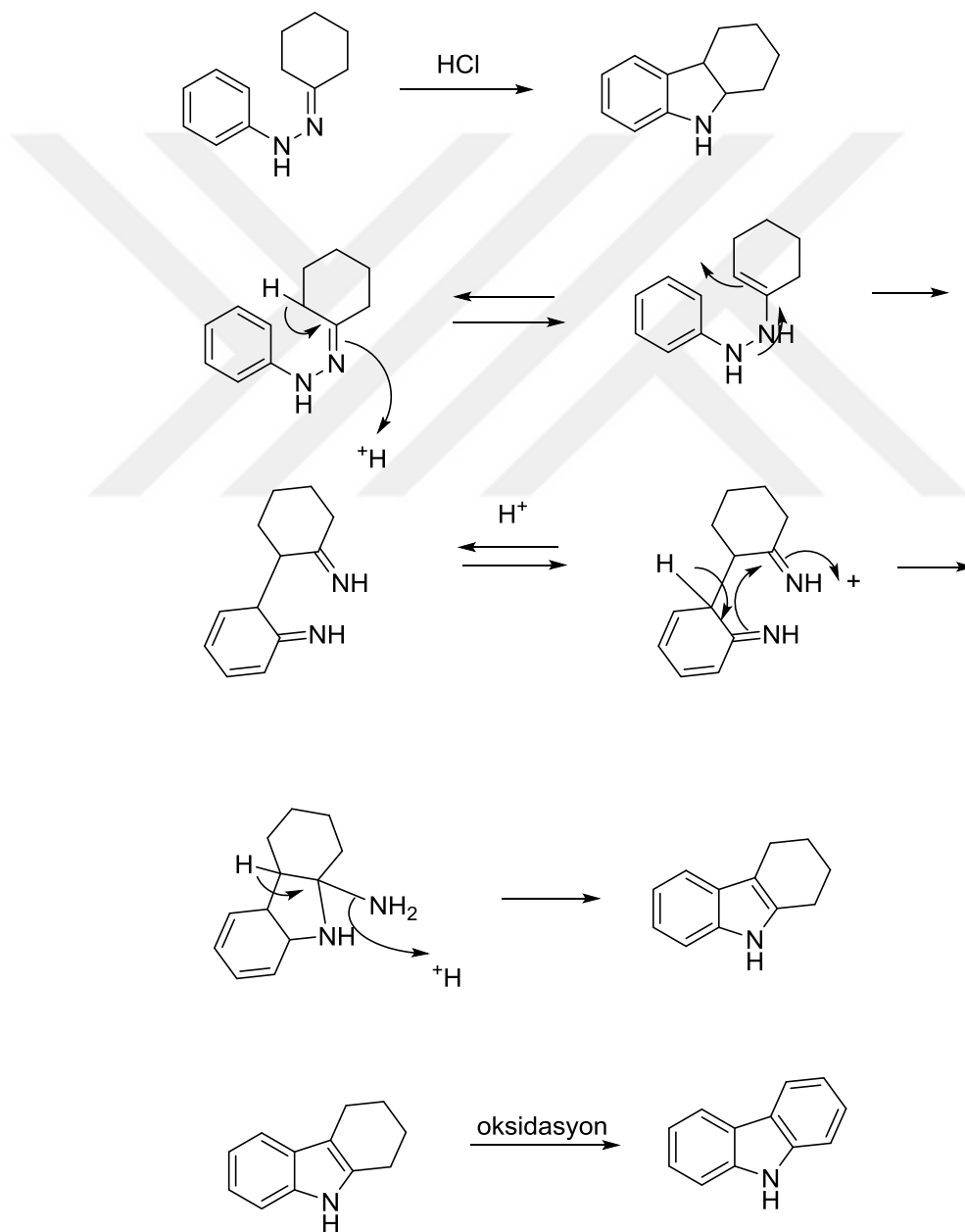
- a) Polimerleşme: Karbazol grubunun elektron verici özelliğinden dolayı UV ışığında absorplama kapasitesinin yüksek (mavi emisyon) olduğu bilinir. Bu sebeple boşluk transfer özelliği, elektropolimerizasyon sırasında elektroaktif monomer özellik gösterir. Oluşan polimerin fotoaktif özelliğinin iyi olmasıyla karbazol önemli monomerlerden biri haline gelerek karbazol bazlı polimerlere ilginin son zamanlarda arttığı görülmektedir [5].
- b) Fonksiyonelleşme: Karbazol grubunun elektron verme özelliğinden dolayı 3-, 6-, 9- pozisyonlarından kolaylıkla fonksiyonelleşebilme ve diğer molekül gruplarıyla kovalent bağ oluşturabilme özelliğine sahiptir [6,7].
- c) İletkenlik: Karbazolün heteroaromatik yapıda olması, yapısında eşleşmemiş elektron çifti bulundurması ile birlikte 14 π elektrona sahip olması iletkenlik özellik göstermesine sebep olmaktadır. Endüstriyel amaçlı kullanılan ilk yarıiletken madde olarak da bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı karbazol içeren boyalar diğer boyalara göre daha parlaktırlar [8].
- d) Optiklik: Elektron verici yapıları, mükemmel foton-iletkenliklerinin yanı sıra eşsiz nonlinear optik özelliklere de sahiptirler [9].

2.2. Karbazol Elde Etme Yöntemleri

Karbazoller göstermiş oldukları birçok özelliklerden dolayı bilim dünyasında ve ticari alanlarda sıkça çalışılan moleküller arasındadır ve laboratuvar ortamında birçok yöntemle sentezi bulunmaktadır. Bu sentez yöntemlerinden bazıları; Borsche–Drechsel Siklizasyonu, Graebe-Ullmann Reaksiyonu, Pschorr Reaksiyonu, Bucherer Sentezi, Fischer İndol Sentezi ve Cadogan Halkalaşmasıdır.

2.2.1. Borsche–Drechsel siklizasyonu ile karbazol eldesi

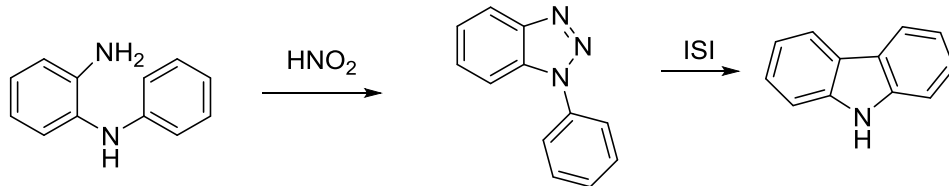
Fenilhidrazin ile sikloheksanon asetik asit varlığında kondenzasyon reaksiyonu sonrasında oluşan molekül asetik asit varlığında, hidroklorik asit katalizörlüğünde yer değiştirme ve halka kapama reaksiyonlarıyla tetrahidrokarbazol elde edilir. Elde edilen tetrahidrokarbazol kurşun tetroksit ile oksidasyonu sonucunda karbazol sentezi gerçekleştirilir [10]. (Şema 2.1.)



Şema 2.1. Borsche–Drechsel siklizasyon yöntemi ile karbazol eldesi.

2.2.2. Graebe-Ullmann reaksiyonu ile karbazol eldesi

Nitröz asit ve 2-aminodifenilamin reaksiyonu sonucunda elde edilen diazanyum tuzu yani benzotriazol stabil olmadığı için termal parçalanma ile nitrojen kaybederek karbazol elde edilir. [11]. (Şema 2.2.)



Şema 2.2. Graebe-Ullmann yöntemi ile karbazol eldesi.

2.3. Karbazolün Biyolojik Açından Önemi ve Kullanım Alanları

Doğal ve sentetik karbazol türevlerinin biyolojik açıdan önemi incelendiğinde;

- antimikrobiyal [12]
- antitümör [13]
- antiviral [14]
- antiinflamatuvar [15]
- antimalaryal [16] gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri göstermektedir.

Bunların yanı sıra immünosüpresyon [17] ve pankreatik lipaz inhibisyonu [18] gibi farklı biyolojik özellikler de gösterdiği görülmüştür.

Karbazoller, antitümör, antihistaminik, psikotropik, antibiyotik, anti inflamatuvar ve antioksidatif aktiviteler gibi farklı farmakolojik aktivitelere sahip birçok doğal ve sentetik ürünlerde bulunmaktadır [19, 20]. Karbazollerin gen mutasyonuna ve kan zehirlenmesine sebebiyet vermemeleri gibi özelliklerinin yanında sınırlı zararlı etkileri olmasından dolayı, anti-HIV aktiflik özelliği ile bazı kanser tedavilerinde kullanılabilirler [19].

Karbazol türevlerinin kullanım alanlarına incelendiğinde; foto-iletkenlik, yarı-iletkenlik, yüksek ısısal yük taşıma gibi özellikleri ile OLED'ler, solar enerji toplayıcıları, ikili-foton absorplayıcı materyaller, yük transfer ajanları, nonlinear optik malzemeler [20-23] ile de fotonik ve elektronik alanlarda kullanıldığı bilinmektedir.

Karbazol ve türevleri, önemli bir nitrojen içeren aromatik heterosiklik bileşikler olması ve birçok değerli özellikleri bulundurması sebebiyle [23], fotoelektrik malzemeler ve boyalar olarak ve ayrıca supramoleküler tanıma ve tıbbi kimya gibi alanlarda ilgi çekici konular arasında olmuştur [26]. Karbazol elektron veren bir etkiye sahip olduğundan, boyaların mükemmel ışık iletkenliğine ve nispeten yoğun lüminesansa sahip oldukları bilinmektedir [27]. Karbazoller kolayca işlevselleştirildikleri ve kovalent bağ ile diğer moleküllere bağlandıkları için sentetik kimya alanında önemli moleküller haline gelmiştir [28]. Ayrıca bu bileşikler DNA için ışığa duyarlı hale getiriciler olarak da kullanılmıştır [29]. Bunlara ek olarak, karbazol ve türevleri, özel nitrojen floren yapıya ve parlak malzemeler için mükemmel potansiyele sahip olmaları nedeniyle kemosensörler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [30-37].

Organik boyalar, yüksek floresan kuantum verimleri ve kolayca değiştirilebilen özellikleri nedeniyle analitlerin görsel tespiti için test kağıtları üretmek için genellikle kullanılır. Karbazol ve türevleri sadece ince optik özelliklere ve yüksek kimyasal stabiliteye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda güçlü emisyon ve absorpsiyon özelliklerine de sahiptir [38]. Bu nedenle cihazlarda karbazol bazlı bileşiklerle ilgili bazı çalışmalar bildirilmesine rağmen [39, 40] bunların kemosensör olarak kullanılan güçlü emisyon özellikleri son yıllarda dikkat çekmiştir [41, 42].

Karbazol ve türevleri yüksek oranda konjuge sistemlere sahiptir, aktif intramoleküler yük transferine katılır ve elektron veren kromoforlar olarak kullanılır [43-47]. Karbazol bileşikleri, elektron veren ve delik taşıma özelliklerinin elektro ışıldayan ve ışık kırıcı cihazları ve floresan sensörler olarak dikkat çekici uygulamaları için umut verici adaylardır [48-52].

2.4. Kemosensörler ve Günümüzdeki Önemi

Kemosensör terimi, madde veya enerjinin varlığına işaret eden abiyotik kökenli bir molekül olarak tanımlanmaktadır [53]. Günümüzde, kemosensörlerin genel olarak, floresans, renk veya redoks potansiyel gibi sistemin bir veya daha fazla özelliğinde eşzamanlı değişikliklerle analite seçici ve tersine çevrilebilir şekilde bağlanan cihazlar olduğu anlaşılmaktadır. Birçok kemosensör türü arasında, biyolojik ve çevresel açıdan önemli metal iyonlarının tanınması ve algılanması için floresan kemosensörlerin geliştirilmesi, düşük maliyet, basit kullanım, yüksek duyarlılık ve özgüllük nedeniyle kimya, malzeme, biyolojik ve çevre bilimleri alanlarında sürekli ilgi çekmiştir [54-59]. Metal iyonları ile etkileşimler üzerine, kemosensör değişiminin ve metal iyonlarının floresans yoğunluğu veya floresan bant kayması kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilebilmektedir [60]. Geçiş ve ağır metal iyonları için yeni floresan kemosensörlerin geliştirilmesi uzun yıllardır sürekli ilgi çekmiştir, bu iyonlar biyo-mantıksal, çevresel ve kimyasal sistemler alanlarında önemli roller oynamaktadır.

2.4.1. Floresan kemosensörler

Bir bağlanma bölgesi, bir florofor ve iki bölge arasındaki iletişim için bir mekanizma içeren bileşikler, floresan kemosensörler olarak adlandırılır [61]. "Floresan prob" terimi, son birkaç on yılda birbirinin yerine ve belirsiz bir şekilde kullanılmıştır. İlk floresan kemosensör, 1867'de F. Goppelsröder tarafından bulunmuştur, ayrıca on yıl boyunca diğer birçok metal iyonunun belirlenmesi, kısmen bildiğimiz haliyle analitik kimyanın doğuşuna işaret etmektedir. Aslında, erken floresan kemosensörler, anyonların veya nötr türlerin tespitinden ziyade metal iyonlarının tespitine odaklanmıştır. Bunun nedeni, metal iyonlarının sudaki seçici bağlanmasının, anyonlardan veya nötr türlerden önemli ölçüde daha kolay olmasıdır. Bununla birlikte, daha yakın zamanda ve yaklaşık 1980'den bu yana, modern kemosensörlerin iki babası olan de Silva ve Czarnik'in ilham verici ve öncü çalışmalarının katalize ettiği alanda bir büyüme ve gelişme göstermiştir [62].

Bu gelişmelerden sonra günümüzde, floresan kemosensörler kapsamlı bir şekilde geliştirilmiştir ve uygulanabilirlik kapsamı çok sayıda biyolojik olarak önemli analiti içerecek şekilde genişletilmiştir. Özellikle biyolojik ve çevresel açıdan önemli kationlar, anyonlar, küçük nötr moleküller ve biyomakromoleküller (proteinler ve DNA gibi) için floresan kemosensörler, mikroskopik görüntüleme teknolojilerindeki hızlı ilerlemeyle birlikte geliştirilmiştir. Bir floresan kemosensör ile analit tespiti genellikle şelasyonla indüklenen gelişmiş floresans (CHEF), [62] molekül içi yük transferi (ICT), [63] foto indüklenmiş elektron transferi (PET), [64] agregasyon kaynaklı emisyon (AIE) dahil olmak üzere bir veya daha fazla yaygın fotofiziksel mekanizma aracılığıyla gerçekleştirilmektedir [65]. Yüksek hassasiyet seviyeleri ve özellikle *in vivo* görüntüleme uygulamaları için zamansal ve uzamsal örnekleme için kullanılabilme kabiliyetleri nedeniyle, floresan kemosensörler biyoloji, fizyoloji, farmakoloji ve çevre bilimleri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır.

2.4.1.1. Geçiş metalleri için floresan kemosensörler

Geçiş metal iyonları için bazı kimyasal reaksiyon bazlı floresan kemosensörler geliştirilmiştir çünkü bu metal iyonları spesifik reaksiyonları tetikleyebilmektedir. Analitleri algılamak için bu tür reaksiyonları kullanma stratejileri, kemosensörlerin alanını önemli ölçüde genişletmektedir. Bir moleküldeki uyarılmış bir durumda (S1) bir foton emisyonu, moleküldeki bir elektronun HOMO'dan LUMO uyarımını takip ettiği duruma döndüğünde, floresan potansiyeli elde edilmektedir. Foton emisyonu yetersizse, yani floresan yoğunluğu azalır, bu azalmaya söndürme adı verilir [66]. Bu söndürme işlemi bakır iyonu ile yapılabilir.

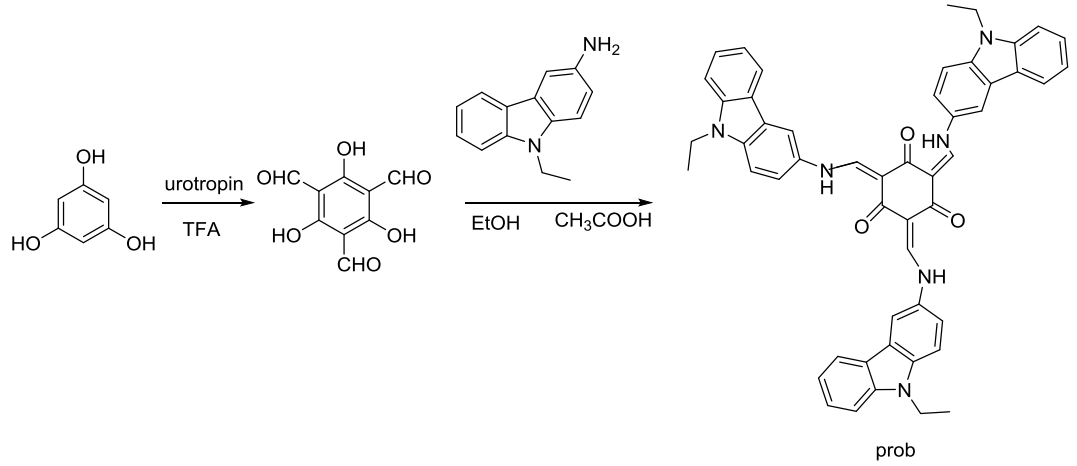
İnsan vücudunda çinko ve demirden sonra en bol üçüncü geçiş metali iyonu olan bakır [67, 68], dx^2-y^2 yörüngesinde yalnızca bir elektrona sahiptir ve bu yörüngenin enerjisi, uyarılmış olanın HOMO ve LUMO'su arasındadır. Cu^{+2} bir enerji transferi meydana gelirse, uyarılmış florofora radyasyona neden olmaz. Bu, Cu^{+2} 'nin içsel paramanyetik doğası ile açıklanabilir. Böylece, serbest kemosensörler Cu^{+2} ile etkileşime girdiğinde yok olma meydana gelir. Bu tip kemosensörler "on-off" floresans olarak tanımlanır [66].

Cu^{+2} için çeşitli "on-off" floresan kemosensörlerin genellikle ilginç özellikler göstermesi ve bazı özel alanlarda pratik uygulamaları olması bizi bu konuda çalışmaya yöneltmiştir.

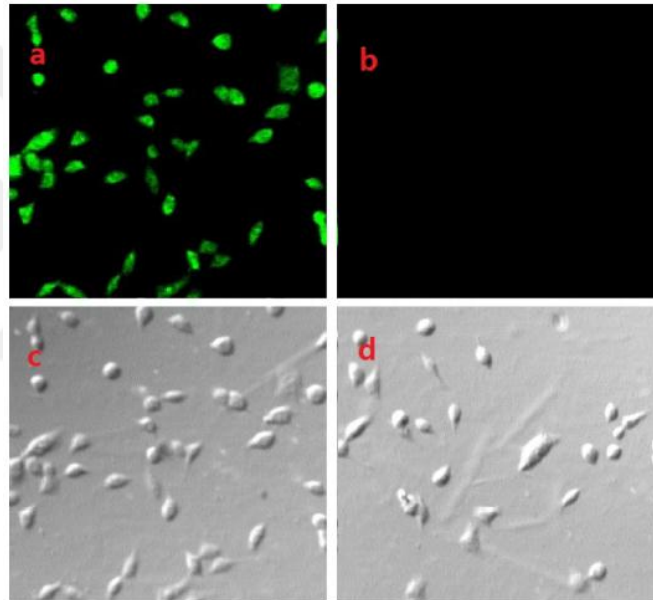
Geçtiğimiz birkaç yıl içinde geçiş metallere olan büyük ilgi, çoğu geçiş metalinin insan sağlığına muazzam faydaları olmasıdır [69-71]. Bu geçiş metalleri arasında demir, DNA ve RNA sentezi, enerji üretimi ve oksijen taşınması gibi birçok hücresel süreçte insan vücudundaki fizyolojik işlev için önemli bir rol oynar [72-74]. Fe^{+3} eksikliği zeka geriliği, karaciğer hasarı, hemokromatozis sisi, Parkinson, anemi, diyabet ve kansere [75-77] neden olurken, Fe^{+3} fazlalığı b-talasemi ve Friedreich ataksisi gibi Fenton reaksiyonu yoluyla reaktif oksijen türlerinin oluşumu gibi zararlı etkilere neden olur. [78]. Öte yandan Cu^{+2} iyon fazlalığı veya eksikliği durumunda Menkes sendromu, Wilson hastalığı, Alzheimer hastalığı gibi ciddi hastalıklara neden olur. Ek olarak, Cu^{+2} iyonlarına uzun süre maruz kalmak karaciğer veya böbrek hasarına neden olabilir. Enzimlerin normal işleyişini ve hücre içi metabolik dengeyi sürdürmek için, optimum bakır konsantrasyonu korunmalıdır [79-80]. Bu nedenle çevresel ve biyolojik uygulama alanlarında Cu^{+2} ve Fe^{+3} seviyelerini etkin bir şekilde değerlendirmek için daha duyarlı ve seçici floresan kemosensörler geliştirmek büyük önem taşımaktadır.

2.5. Karbazol Türevli Moleküllerin Sensör Çalışmaları

F. Huo ve ekibi tarafından yapılan çalışmada metal iyonları için geleneksel tek bağlanma yeri problemleri genellikle tanıma sürecinde kararlı ürünler oluşturmamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için yeni bir üç bağlanma bölgesi "on-off-on" floresan probu, tri formilfloroglukinol 3-amino-9-etilkarbazol hidrazon sentezlenmiştir (Şema 2.3.). Triformil-floro-glisinol-3-amino-9-etil karbazol hidrazonun optik özelliklerini test ettikten sonra, veriler, bu bileşiğin bakır iyonu için mükemmel bir floresan prob olduğunu ve probun sitrik asit, oksalik asit, pirofosforik asit ve sodyum tiyosülfat eklenmesiyle yeniden serbest bırakılabileceğini göstermiştir. Son olarak, bakır iyonlarının hücre geçirgenliği ve canlı hücre görüntülemesi de gösterilmiştir (Şekil 2.2.) [81].



Şema 2.3. F. Huo ve ekibi tarafından sentezlenen prob [81].

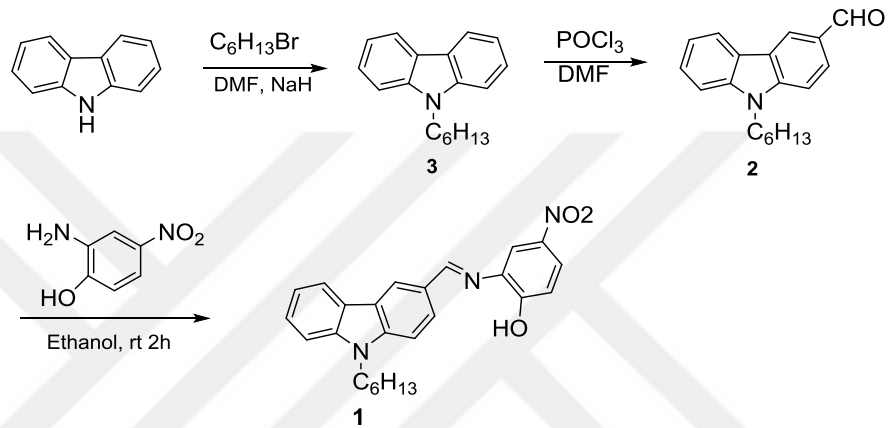


Şekil 2.2. HepG2 hücrelerinin konfokal floresan görüntüleri: (a) Eklenen prob (2 $\mu\text{mol/L}$) ve parlak alan görüntüsü (b) 2 $\mu\text{mol/L}$ prob ile 37°C'de 30 dakika inkübe edilmiş ve sonra 20 $\mu\text{mol/L}$ CuCl_2 ile 37°C'de 30 dakika inkübe edilmiş (c) ile HepG2 hücrelerinin floresans görüntüsü; (d) HepG2 hücrelerinin floresans görüntüsü ve parlak alan görüntüsü [81].

Özetle, yeni bir üç bağlanma bölgesi "on-off-on" fluo-resent prob, triformilfloroglikinol 3-amino-9-etilkarbazolhidrazon sentezlenmiş ve NMR ve ESI-MS ile karakterize edilmiştir. Üç bağlanma bölgesi olan bu prob Cu^{+2} için $4.0 \times 10^{-8} \mu\text{mol/L}$ saptama sınırına sahip UV-Vis ve floresan çift kanallı prob elde edilmiştir. Elde edilen prob tersine çevrilebilir ve geri dönüştürülebilir olarak oluşturulmuştur. Prob ve Cu^{+2} arasındaki bağlanma modları ESI-MS ile kanıtlanmıştır.

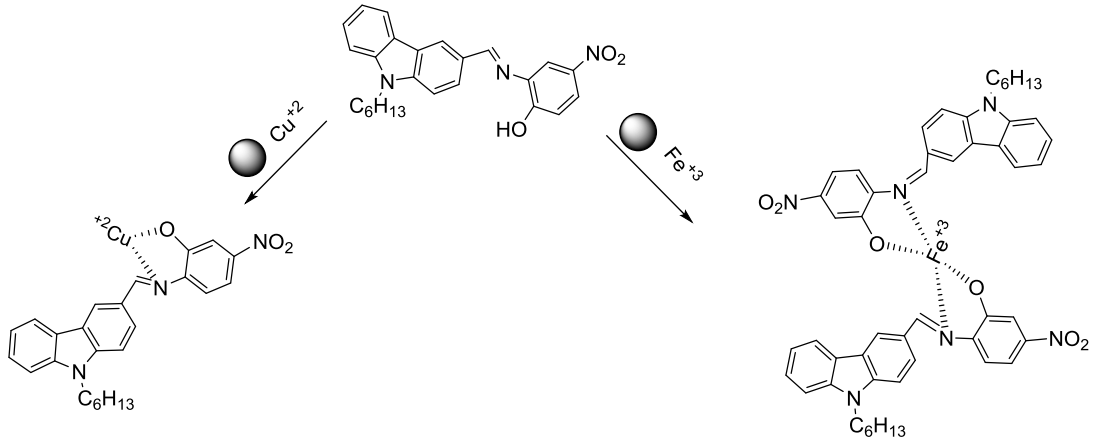
Floresan prob inbiyolojik görüntülemesinin uygulanması gösterilmiştir. Bu nedenle bu çalışma, özel geometrik konfigürasyonlara sahip problemlerin gelecekteki tasarımı ve uygulaması için belirli bir yol gösterici olarak önem göstermektedir [81].

Başka bir çalışmada C. Li ve ekibi çok işlevli floresan kemosensör olarak karbazol bazlı yeni bir Schiff-bazı (**1**) tasarlanmış, sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şema 2.4.).



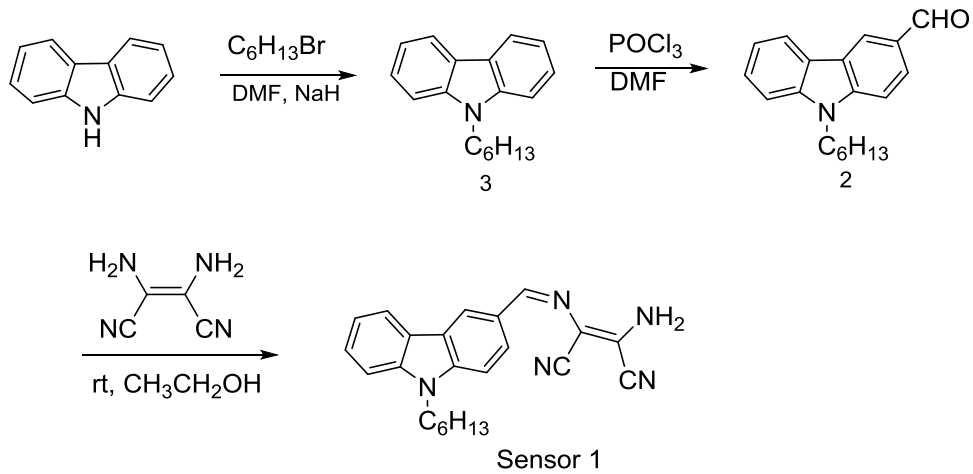
Şema 2.4. C. Li ve ekibi tarafından hedeflenen molekül (**1**) sentezi [82].

Sentez molekülü (**1**) Fe^{+3} ve Cu^{+2} iyonlarını diğer metal iyonlarının çoğuna göre seçici olarak tanımlanmıştır. **1** nolu bileşiğin Fe^{+3}/Cu^{+2} 'nin bağlanma modu Şema 2.5.'de gösterilmektedir. Bileşik **1**, UV-Vis yöntemi ve floresan yöntemi ile Fe^{+3} ve Cu^{+2} saptanmıştır. **1**- Fe^{+3} ve **1**- Cu^{+2} stokiyometri oranı, Job's plot yöntemi ile sırasıyla 2: 1 ve 1: 1'dir. Ayrıca tespit limitleri Fe^{+3} iyonu için $4,23 \times 10^{-6}$ mol/L ve Cu^{+2} iyonu için $5,67 \times 10^{-6}$ mol/L olarak hesaplanmıştır. Fe^{+3}/Cu^{+2} iyonlarının mevcudiyetinde, floresans iyileştirme, inhibe edilmiş C=N izomerizasyonuna ve bileşik **1**'in uyarılmış durum intramoleküler proton transferine (ESIPT) bağlanmıştır. Aynı zamanda, bileşik **1**'in diğer iyonlarla etkileşimleri ayrıca araştırılmış ve UV-Vis absorpsiyonu ve floresan spektral değişiklikler gözlenmiştir. Böylece yüksek hassasiyet ve seçicilikle Fe^{+3}/Cu^{+2} için yeni bir tür kemosensör tanıtılmıştır [82].

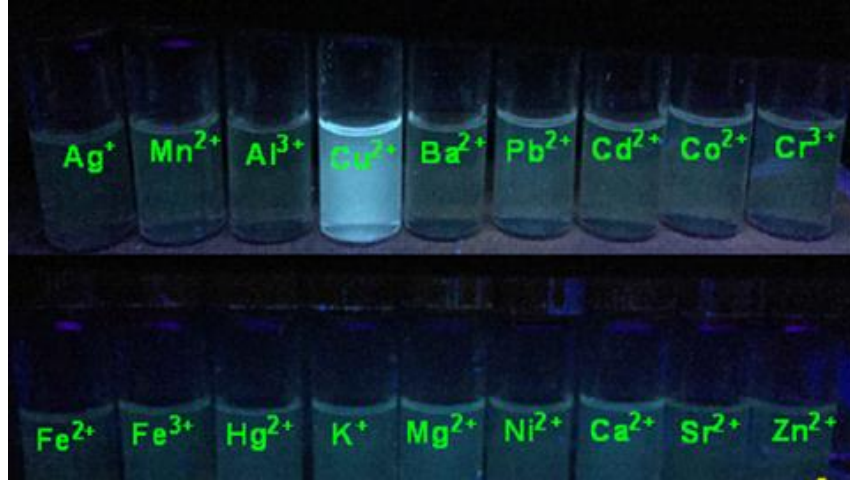


Şema 2.5. 1 nolu molekülün $\text{Fe}^{+3}/\text{Cu}^{+2}$ metallere bağlanması [82].

Diğer bir literatür çalışmasında ise G. Wang ve ekibi tarafından yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip Schiff bazına dayalı Cu^{+2} için yeni bir kemosensör tasarlanmış ve sentezlenmiştir (Şema 2.6.). CH_3CN solüsyonundaki kemosensörün floresans yoğunluğu, 10 eşdeğer eklendikten sonra Cu^{+2} diğer metal iyonlarına göre 160 kat arttığı gözlemlenmiştir. UV ışığında farklı metal iyonlarının sensör **1** üzerindeki floresan görüntüleri Şekil 2.3.'te gösterilmektedir. Ek olarak, CH_3CN solüsyonunda Cu^{+2} için kalorimetrik saptamayı da kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Kemosensör, düşük saptama sınırı ve Cu^{+2} hızlı yanıt süresi göstermiştir [83].

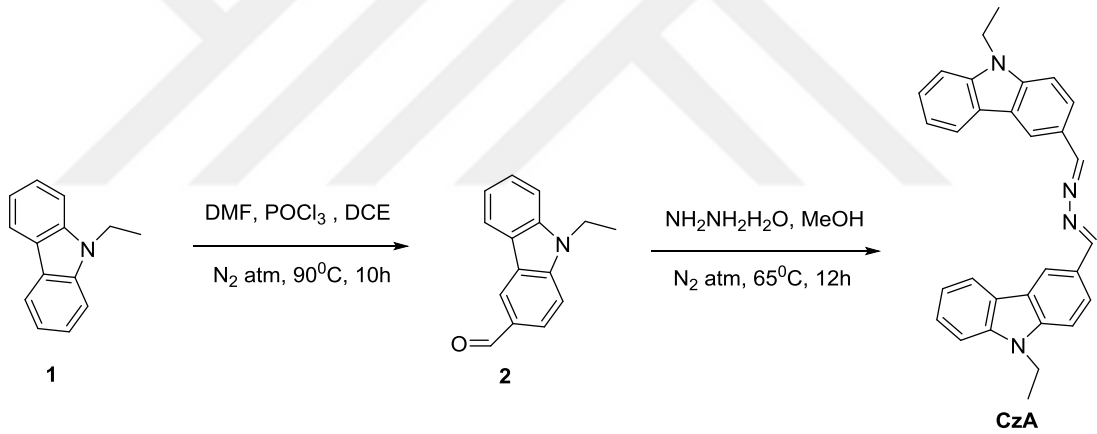


Şema 2.6. G. Wang ve ekibi tarafından hedeflenen sensör **1**'in sentez yolu [83].



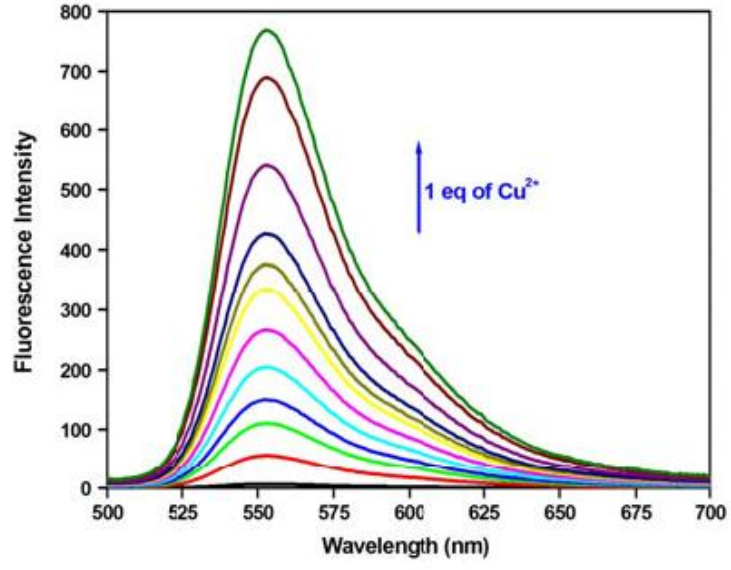
Şekil 2.3. UV ışığında farklı metal iyonlarının sensör 1 üzerindeki floresan görüntüleri [83].

S. Karuppattan ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ise yeni bir karbazol-azin bazlı floresan sensör sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şema 2.7.).



Şema 2.7. S. Karuppattan ve ekibi tarafından prob CZA'nın sentezi [84].

Bir dimetil sülfoksit/H₂O karışımında Cu⁺² için sensörün diğer karşı iyonlara göre seçiciliği, floresanstaki artışla gösterilmiştir. Proben Cu⁺²'ya doğru özgülüğü ultraviyole/görünür, floresan, Fourier dönüşümü kızılötesi ve kütle çalışmalarında belirgin şekilde gözlenmiştir. Ayrıca DMSO:H₂O (8:2) karışımında Cu⁺² ($\lambda_{ex} = 372$ nm) (0–1 eşdeğeri) eklendikten sonra Cza (10 μ M) probunun floresans emisyon spektrumu Şekil 2.4.'te gösterilmiştir. Cu⁺² için prob Cza'nın duyarlılığı canlı hücrelerde gösterilmiştir ve bir hücre toksisite analizi, Cza'nın canlı hücrelerde Cu⁺² iyonlarının seçici görüntülenmesi için kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır [84].



Şekil 2.4. DMSO:H₂O (8:2) karışımında Cu²⁺ ($\lambda_{ex} = 372$ nm) (0–1 eşdeğeri) eklendikten sonra CzA (10 μM) probunun floresans emisyon spektrumu [84].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

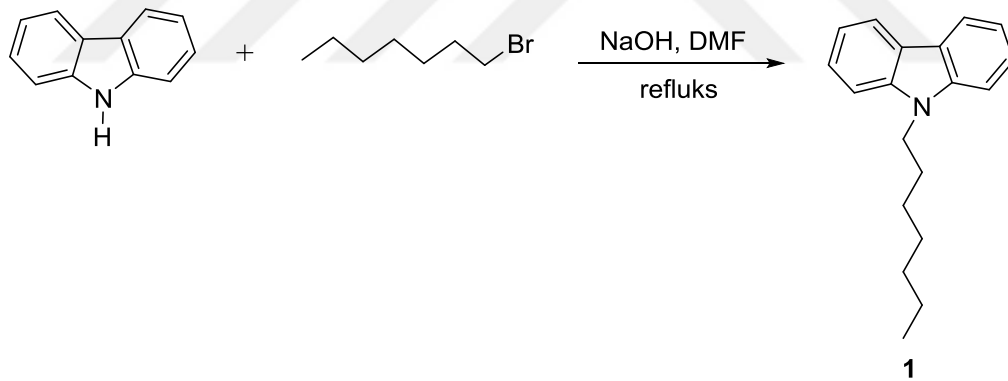
Deneysel çalışmalarda kullanılan karbazol, 1-bromoheptan ($C_7H_{15}Br$), sodyum hidroksit ($NaOH$), fosfor oksiklorür ($POCl_3$), etilen karbonat ($C_3H_4O_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), nitrik asit (% 60 HNO_3), kalay (II) klorür dihidrat ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), dimetilformamid (DMF), etanol (EtOH), tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM) ve etil asetat (EA) Merck, Fluka, Sigma Aldrich ve Alfa Easer'dan elde edildi. Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler uygun şekilde damıtıldı, ayrıca THF ve DMF taze damıtılmış olarak kullanıldı. Neme duyarlı reaksiyonlar bir azot (N_2) veya argon gazı altında gerçekleştirildi. Sodyum sülfat (Na_2SO_4), çözücünün evaporatörde uzaklaştırılmasından önce kurutmak için kullanıldı.

1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları için VARIAN Infinity Plus 300 MHz NMR spektrometresi ile elde edildi. Kimyasal kaymalar, iç standartlar olarak $CDCl_3$ 'e (sırasıyla 1H - ve ^{13}C -NMR için d 7.26 ve 77.0) ve tetrametilsilan (TMS)'ye göre ppm olarak aktive edildi. Elde edilen IR spektrumları, Ati Unicam Mattson 1000 Serisi FT-IR (ATR sistemi) spektrometresi ile kaydedildi. Erime noktaları Büchi B-540 cihazında kaydedildi. UV-Vis spektrumları Shimadzu UV 2600 model spektrofotometre üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kütle analizi için Gebze Teknik Üniversitesi Bruker Mikroflex LT MALDI-TOF MS cihazından yararlanıldı. Floresans ölçümleri Agilent Technologies Cary Eclipse spektrofotometre üzerinde incelendi.

3.2. Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışmasında karbazol çıkış maddesi $C_7H_{15}Br$ ve NaOH ilavesi ile DMF varlığında refluks edilerek reaksiyon sonucunda 9-heptil-9H-karbazol (**1**) elde edilmiştir. Devam eden reaksiyonlarda sentez molekülü $POCl_3$ reaktifi ve DMF çözücüsü ile refluks edilerek 9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit (**2**), $C_3H_4O_3$, K_2CO_3 , DMF reaktifleri ile refluks edilerek **3** nolu, % 60 HNO_3 ve DCM ile muamele edilerek **4** nolu ve $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ reaktifi ile de 2- (3-amino-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**5**) sentezlenmiştir. Son olarak **2** ve **5** nolu moleküller etanol çözücüsü varlığında katılma reaksiyonu gerçekleştirilerek (Z)-2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**6**) nolu molekülün sensör özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel bulgular kısımda verilen IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis ve MS (kütle) verileri kullanılmıştır.

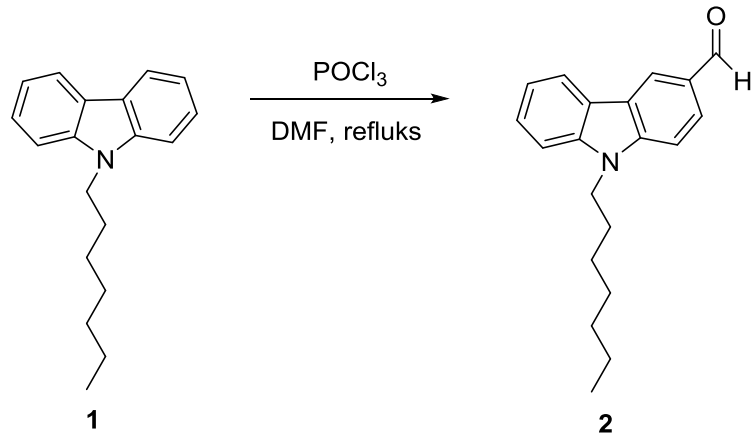
3.2.1. 9-heptil-9H-karbazol (**1**) sentezi



Şema 3.1. **1** nolu bileşiğin sentezi.

Karbazol (1 g, 5.98 mmol) ve NaOH (0.48 g, 11.96 mmol) reaksiyon balonuna alınarak DMF (12 mL) çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Üzerine damla damla 1-bromoheptan (1.95 mL, 11.96 mmol) ilave edildi ve karışım, azot gazı altında 24 saat refluks edildi. Elde edilen karışım DCM çözücüsü ile ekstrakte edildi. Organik faz, Na_2SO_4 ile kurutuldu, süzüldü ve çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak kahverengi viskoz 9-heptil-9H-karbazol (**1**) molekülü % 82 (1.30 g) verimle sentezlendi.

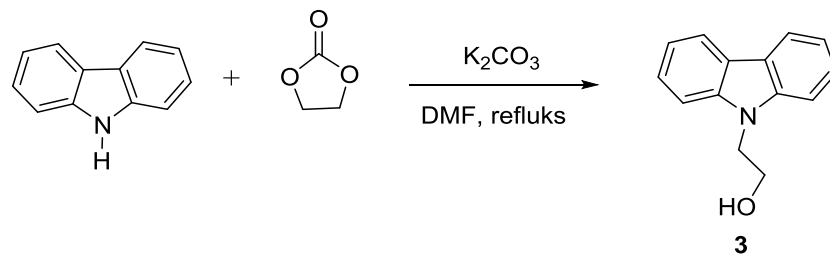
3.2.2. 9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit (2) sentezi



Şema 3.2. 2 nolu bileşiğin sentezi.

9-heptil-9H-karbazol (**1**) (0.75 g, 2.83 mmol), taze destillenmiş DMF içerisinde 1 saat boyunca 0 °C'de argon gazı altında karıştırıldı. Daha sonra karışıma, argon atmosferi altında 0 °C'de fosfor oksiklorit (0.43 g, 2.83 mmol) ilave edildi. Reaksiyon, inert ortamda 24 saat reflux edildikten sonra soğutuldu, DCM ile work-up yapıldı, organik faz ayrıldı, kurutuldu ve çözücü basınç altında (evaporatörde) buharlaştırıldı. Sarı katı halindeki kalıntı, DCM/hekzan (1: 1) kullanılarak silika jel üzerinde kolon kromatografisiyle ayrılarak % 80 (0.66 g) verimle 9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit (**2**) bileşiği elde edildi.

3.2.3. 2-(9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (3) sentezi

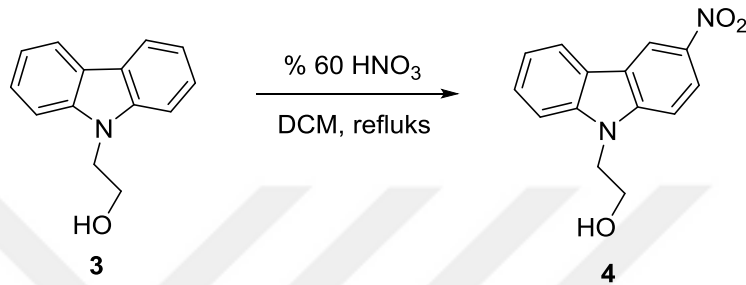


Şema 3.3. 3 nolu bileşiğin sentezi.

Taze destillenmiş DMF (10 mL) içindeki bir karbazol (1 g, 5.98 mmol) karışımına etilen karbonat (1.05 g, 11.96 mmol) ve K₂CO₃ (1.65 g, 11.96 mmol) ilave edildi. Karışım, azot gazı altında 48 saat reflux edildi.

Reaksiyonun tamamlandıktan sonra, buzlu su içerisine döküldü ve madde çöktürülerek süzüldü, suyla yıkandı, susuz sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Süzüntünün çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak açık kahverengi ürün olan 2- (9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (3) nolu molekül % 87 (1.10 g) verimle elde edildi.

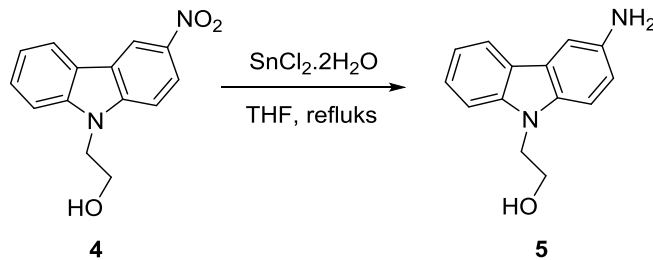
3.2.4. 2- (3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (4) sentezi



Şema 3.4. 4 nolu bileşiğin sentezi.

2- (9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (3) (0.75 g, 3.55 mmol) reaksiyon balonuna alınarak DCM içerisinde çözüldü ve karışım, 0 °C'de karıştırıldı. Soğutulmuş reaksiyona, % 60 HNO₃ (0.49 mL, 7.10 mmol) damla damla ilave edildi, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra 10 saat reflux edildi. Elde edilen ürün, NaHCO₃ ile nötrale edildi, tuz ilave edildi ve DCM ile ekstrakte edildi. Toplanan organik fazlar, Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve basınç altında buharlaştırıldı. Elde edilen karışım EA / hekzan (1: 1) çözücü sistemi kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırılarak sarı katı ürün 2- (3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (4) bileşiği % 52 (0.47 g) verimle sentezi gerçekleştirildi.

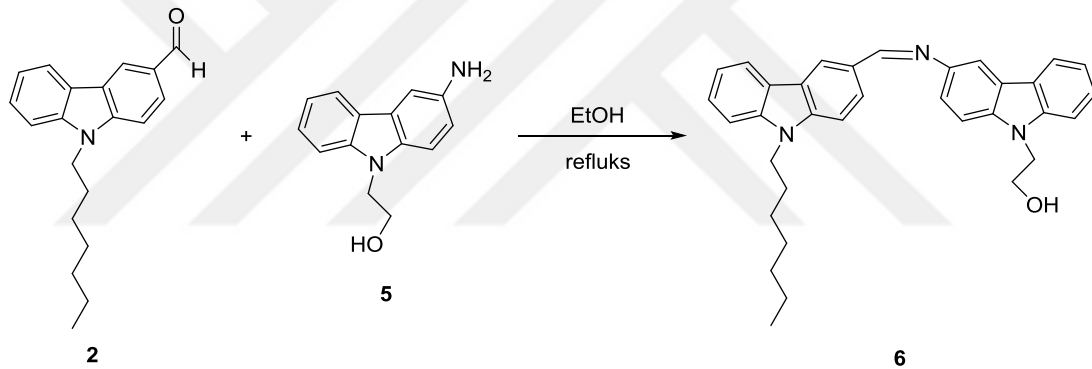
3.2.5. 2- (3-amino-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (5) sentezi



Şema 3.5. 5 nolu bileşiğin sentezi.

Taze destillenmiş THF (50 mL) içerisinde 2- (3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**4**) (1.0 g, 3.90 mmol) reaksiyon balonunda karıştırılarak üzerine SnCl₂.2H₂O (4.40 g, 19.51 mmol) ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karışımı 48 saat boyunca refluks sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında soğutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen kalıntıya etil asetat ve H₂O ilave edildi ve pH değeri yaklaşık 7-8'e ayarlandı. Sonrasında geri kalan çözelti süzülde ve Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücünün ortamdaki uzaklaştırılmasından sonra, katı halinde 2- (3-amino-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**5**) nolu molekül % 62 (0.55 g) verimle elde edildi.

3.2.6. (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**6**) sentezi

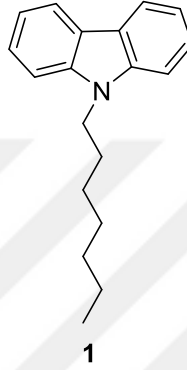


Şema 3.6. 6 nolu bileşiğin sentezi.

9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit (**2**) (0.65 g, 2.22 mmol) ve (3-amino-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**5**) (0.5 g, 2.22 mmol) bileşikler, ilk önce azot atmosferi altında EtOH içerisinde çözüldü, sonrasında reaksiyon karışımı 70 °C'de ısıtıldı ve 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Çözücünün düşük basınç altında buharlaştırılmasının ardından hekzan/DCM (90:10) çözücü sistemi ile (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**6**) nolu bileşik % 61 (0.68 g) verimle gerçekleştirildi.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Deneysel Veriler



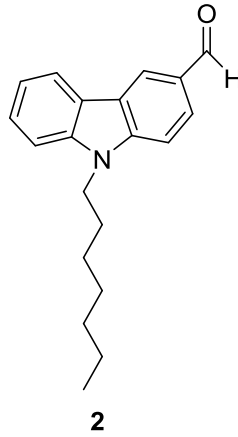
Şekil 4.1. 9-heptil-9H-karbazol.

Karbazol (1 g, 5.98 mmol), NaOH (0.48 g, 11.96 mmol) ve 1-bromoheptan (1.95 mL, 11.96 mmol) reaksiyon balonuna alınarak DMF içerisinde, azot gazı altında 24 saat refluks edildi. Gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak % 82 verimle ürün **1** nolu bileşik kahverengi viskoz olarak elde edildi. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 1, EK 2 ve EK 3'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.12 (d, $J = 9.9$ Hz, 2H, H_a, H_a'), 7.51-7.41 (m, 4H, H_c, H_c' and H_d, H_d'), 7.27-7.22 (m, 2H, H_b, H_b'), 4.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, H_x, H_x'), 1.88 (dt, $J = 14.7, 7.4$ Hz, 2H, H_{yy}'), 1.42-1.25 (m, 8H, $\text{H}_k, \text{H}_k', \text{H}_l, \text{H}_l', \text{H}_n, \text{H}_n', \text{H}_m, \text{H}_m'$), 0.87 (m, 3H, $\text{H}_p, \text{H}_p', \text{H}_p''$).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): 140.6 (2C), 125.8 (2C), 123.0 (2C), 120.6 (2C), 118.9 (2C), 108.9 (2C), 43.3, 32.0, 29.4, 29.3, 27.6, 22.9, 14.4.

FT-IR max/cm^{-1} : 3053, 2955, 2926, 2855, 1598, 1484, 1463, 1452, 1325, 1229, 1152, 1120, 924, 747, 721, 617, 558, 528, 422.



Şekil 4.2. 9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit.

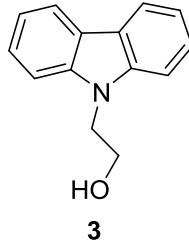
9-heptil-9H-karbazol (**1**) (0.75 g, 2.83 mmol), azot gazı altında altında 0 °C'de fosfor oksiklorit (0.43 g, 2.83 mmol) ilave edildi ve taze destillenmiş DMF içerisinde 24 saat refluks edildi. Gerekli saflaştırma işlemleri yapıldıktan sonra %80 verimle **2** nolu molekül sarı katı madde olarak elde edildi. ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 4, EK 5 ve EK 6'de verilmiştir.

Mp: 66-68 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm 10.1 (s, 1H, O=C-H), 8.6 (s, 1H, H_a'), 8.1 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_a), 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H_c'), 7.56-7.20 (m, 4H, H_b, H_c, H_d H_d'), 4.29 (t, J = 6.7 Hz, 2H_y H_x H_x'), 1.85 (m, 2H, H_y, H_y'), 1.29 (dm, J = 4.6 Hz, 8H, H_k H_k', H_L H_L', H_n H_n', H_m H_m'), 0.86 (t, J = 5.6 Hz, 3H, H_p H_p' H_p'').

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): 192.2, 144.3, 141.4, 128.6, 127.4, 126.9, 124.3, 123.22, 123.17, 121.0, 120.5, 109.7, 109.2, 43.6, 31.9, 29.3, 29.2, 27.5, 22.8, 14.3.

FT-IR max/cm⁻¹: 3051, 2952, 2916, 2853, 2801, 2713, 1687, 1625, 1591, 1496, 1459, 1381, 1234, 1180, 1133, 1054, 898, 829, 809, 764, 747, 730, 638, 590, 470.



Şekil 4.3. 2-(9H-carbazol-9-yl)ethan-1-ol.

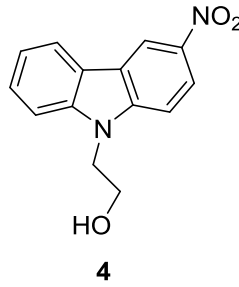
Taze destillenmiş DMF (10 mL) ile karbazol (1 g, 5.98 mmol) karışımına etilen karbonat (1.05 g, 11.96 mmol) ve K_2CO_3 (1.65 g, 11.96 mmol) ilave edildi. Karışım, azot gazı altında 48 saat refluks edildi. Gerekli saflaştırma işlemleri uygulandıktan sonra **3** nolu molekül % 87 verimle açık kahverengi katı ürün olarak elde edildi. 1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 7, EK 8 ve EK 9’de verilmiştir.

Mp: 210-212 °C.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ ppm : 8.10 (m, 2H, H_a, H_a'), 7.47 (dm, $J=3.5, 0.4$ Hz, 2H, H_d, H_d'), 7.42 (m, 2H, H_c, H_c'), 7.24 (m, 2H, H_b, H_b'), 4.49 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_x, H_x'), 4.07 (t, $J = 4.3$ Hz, 2H, H_y, H_y').

^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 140.9, 139.7, 126.09, 126.08, 123.5, 123.2, 120.7, 120.6, 119.7, 119.5, 110.8, 109.0, 61.8, 45.7.

FT-IR max/ cm^{-1} : 3417, 3203, 3049, 2867, 1593, 1451, 1323, 1129, 896, 748, 718.



Şekil 4.4. 2- (3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol.

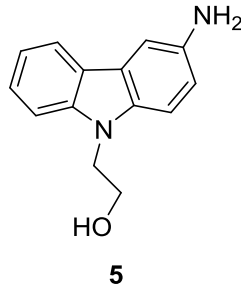
2- (9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**3**) (0.75 g, 3.55 mmol) ile 0 °C'de ,% 60 HNO₃ (0.49 mL, 7.10 mmol) damla damla ilave edildi, reaksiyon DCM varlığında 10 saat refluks edildi. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen **4** molekülü % 52 verimle sarı katı ürün olarak elde edildi. ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 10, EK 11 ve EK 12'de verilmiştir.

Mp: 228-230 °C.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ ppm : 9.15 (t, J 0.2.1 Hz, 1H, H_a), 8.37 (bd, J = 7.6 Hz, 1H, H_c'), 8.31 (dm, 1H, H_a), 7.76 (dd, J = 9.0, 2.0 Hz, 1H, H_d'), 7.71 (bd, J = 6.1 Hz, 1H, H_d), 7.55 (m, 1H, H_c), 7.30 (m, 1H, H_b), 4.51 (t, J = 5.0 Hz, 2H, H_x, H_x'), 3.79 (t, 2H, H_y, H_y').

¹³C NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 144.6, 142.4, 140.4, 128.0, 122.8, 122.5, 121.9, 121.8, 121.2, 117.8, 111.4, 110.7, 60.2, 46.4.

FT-IR max/cm⁻¹: 3352, 1594, 1508, 1475, 1311, 1287, 1147, 1092, 1054, 900, 828, 751, 722, 638, 577, 512, 425.



Şekil 4.5. 2-(3-amino-9H-carbazol-9-yl)ethan-1-ol.

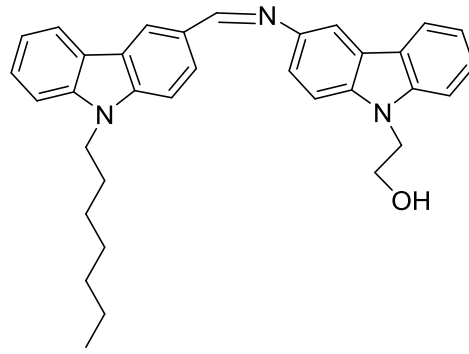
2- (3-nitro-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**4**) (1.0 g, 3.90 mmol) reaksiyon balonunda karıştırılarak üzerine SnCl₂.2H₂O (4.40 g, 19.51 mmol) ilave edildi ve taze destillenmiş THF içerisinde 48 saat boyunca refluks sıcaklığında ısıtılarak karıştırıldı. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra **5** nolu molekül % 62 verimle katı ürün olarak elde edildi. ¹H NMR, ¹³C NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 13, EK 14 ve EK 15’de verilmiştir.

Mp>300 °C.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ ppm : 7.89 (bd, J = 7.6 Hz, 1H, H_a), 7.44 (bd, J = 8.2 Hz, 1H, H_d), 7.30 (m, 1H, H_c), 7.24 (m, 2H, H_b, H_d), 7.03 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H_a or H_c’), 6.77 (dt, 1H, H_c’ or H_a’), 4.88 (m, 1H, -OH), 4.28 (t, 2H, H_x, H_x’), 3.71 (m, 2H, H_y, H_y’), 3.40 (bs, 2H, -NH₂).

¹³C NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 142.1, 141.3, 134.3, 125.6, 123.3, 122.4, 120.5, 118.2, 115.7, 110.3, 109.8, 104.6, 60.2, 45.8.

FT-IR max/cm⁻¹: 3214, 1578, 1464, 1325, 1142, 1055, 803, 745, 617, 424.



6

Şekil 4.6. (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H-karbazol-9-il) etan-1-ol.

9-heptil-9H-karbazol-3-karbaldehit (**2**) (0.65 g, 2.22 mmol) ve (3-amino-9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (**5**) (0.5 g, 2.22 mmol) bileşikler, ilk önce azot atmosferi altında EtOH içerisinde çözüldü, sonrasında reaksiyon karışımı 70 °C'de ısıtıldı ve 24 saat refluks edildi. Gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra **6** nolu molekül % 61 verimle katı ürün olarak elde edildi. ¹H NMR, ¹³C NMR, IR ve MALDI-TOF MS spektrumları sırasıyla EK 16, EK 17, EK 18 ve EK 19'da verilmiştir.

Mp: 96-98 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ ppm : 8.73 (s, 1H, H₁'), 8.59 (s, 1H, H_w), 8.15-7.99 (m, 5H, H₁, H₃', H_a', H_a, H₄'), 7.43 (m, 6H, H_c, H_d, H_c', H_d', H₃, H₄), 7.25 (m, 2H, H₂, H_b), 4.42 (t, J = 5.5 Hz, 2H, H_x, H_x'), 4.28 (t, J = 7.0 Hz, 2H, H_k, H_k'), 3.97 (t, J = 5.6 Hz, 2H, H_y, H_y'), 1.84 (m, 2H, H_L, H_L'), 1.26 (m, 8H, H_m H_m', H_n H_n', H_o H_o', H_p H_p'), 0.81 (m, 3H, H_y, H_y' H_y'').

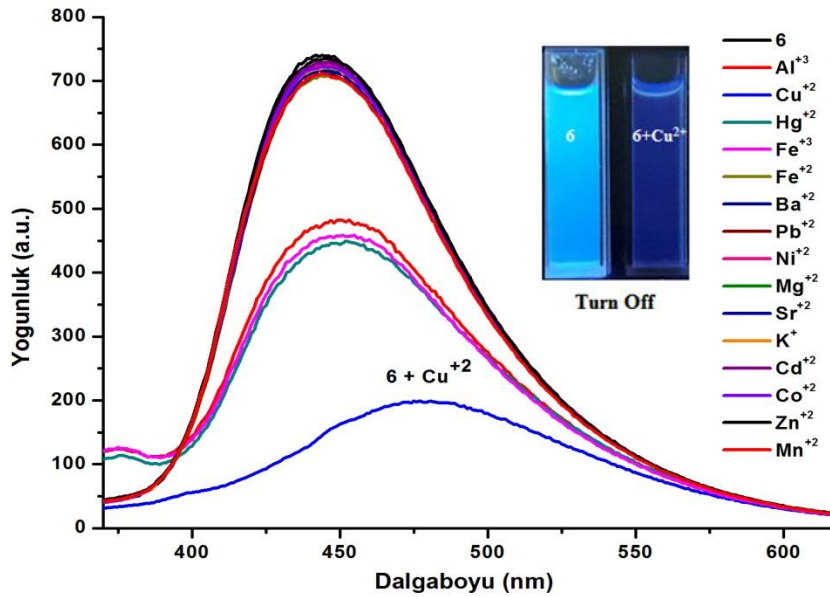
¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): 160.2 (-C=N-), 144.31, 144.25, 142.5, 141.5, 141.3, 141.2, 139.5, 127.7, 126.5, 126.2, 123.6, 123.3, 123.2, 122.3, 120.9, 120.7, 120.3, 119.9, 119.3, 112.4, 109.7, 109.6, 109.4, 109.3, 60.8, 45.7, 43.4, 32.0, 29.3, 29.2, 27.5, 22.9, 14.4.

FT-IR max/cm⁻¹: 3050, 2925, 2853, 1594, 1567, 1465, 1325, 1235, 1123, 1057, 1021, 883, 807, 745, 729, 630, 566, 424.

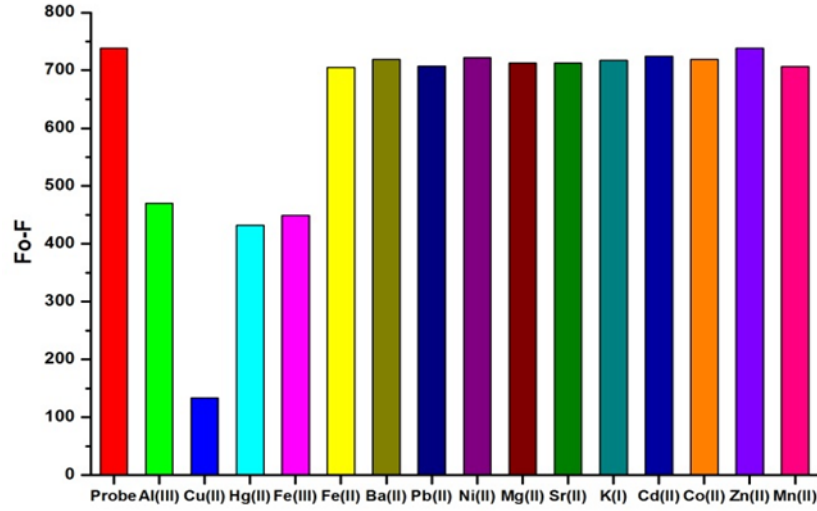
4.2. Spektroskopik Özellikler

4.2.1. Cu^{+2} 'nin floresans özelliğinin diğer metallere karşı incelenmesi

Potansiyel olarak yüksek seçiciliği olan rekabetçi türler, bir kemosensörün performansını değerlendirmek için önemli bir parametredir [85]. Bu nedenle, floresan spektrofotometrik titrasyonu asetonitril/su (v/v: 50/50) çözelti kullanılarak 6 nolu bileşiğin tanınması, Fe^{+2} , Hg^{+2} , K^+ , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Ba^{+2} ve Pb^{+2} dahil olmak üzere farklı metal iyonları ile karıştırılarak elde edildi. Test edilen katyonlar arasında, sadece Cu^{+2} , bileşik 6'nın floresan spektrumlarında ayrı bir değişiklik gözlemlendi. Aynı zamanda, 441 nm' den 475 nm'ye kırmızıya kayma olduğu görülmüştür. Bileşik 6'nın floresan yoğunluğu 350 nm'de uyarıldığında, paramanyetik koordinasyona sahip Cu^{+2} iyonunda önemli bir söndürme gözlemlendi (Şekil 4.7.). Ayrıca Şekil 4.8.'de, Cu^{+2} katyonu eklendiğinde molekül 6'nın floresansını 441 nm'de sönmünün gerçekleştiği açıkça görülmektedir.

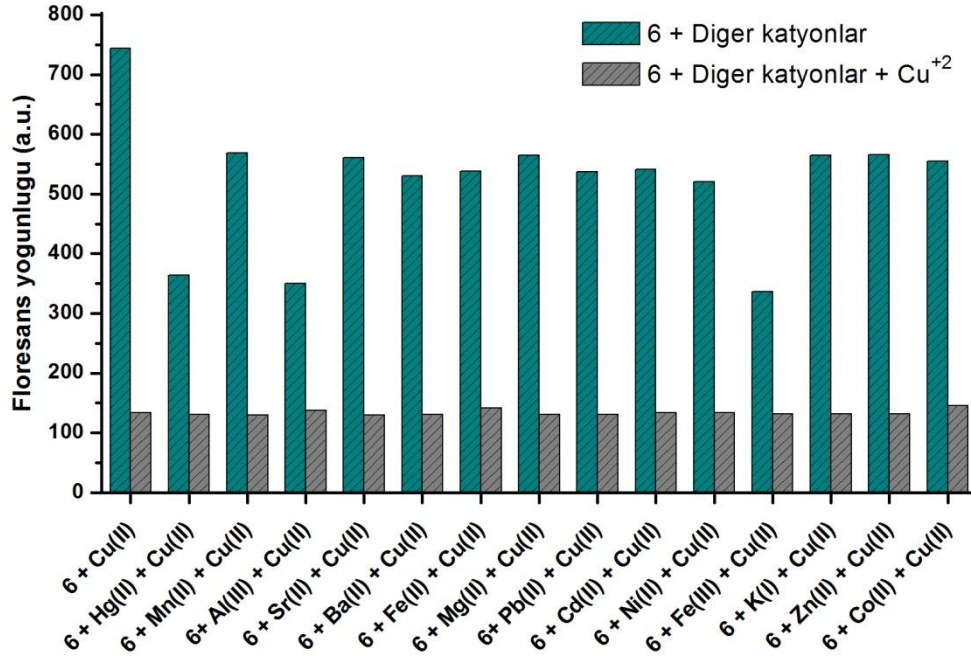


Şekil 4.7. Bileşik 6'nın (ACN/H₂O içinde 10 μM (v/v = 50/50)) farklı metal iyonlarının (Fe^{+2} , Hg^{+2} , K^+ , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Ba^{+2} ve Pb^{+2}) 5.0 ekivalent eklendikten sonraki floresans tepkileri. ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, slit: 10-10).



Şekil 4.8. Bileşik 6'nın, farklı metal iyonlarının sırasıyla eklenmesi üzerine 441 nm'deki grafiği.

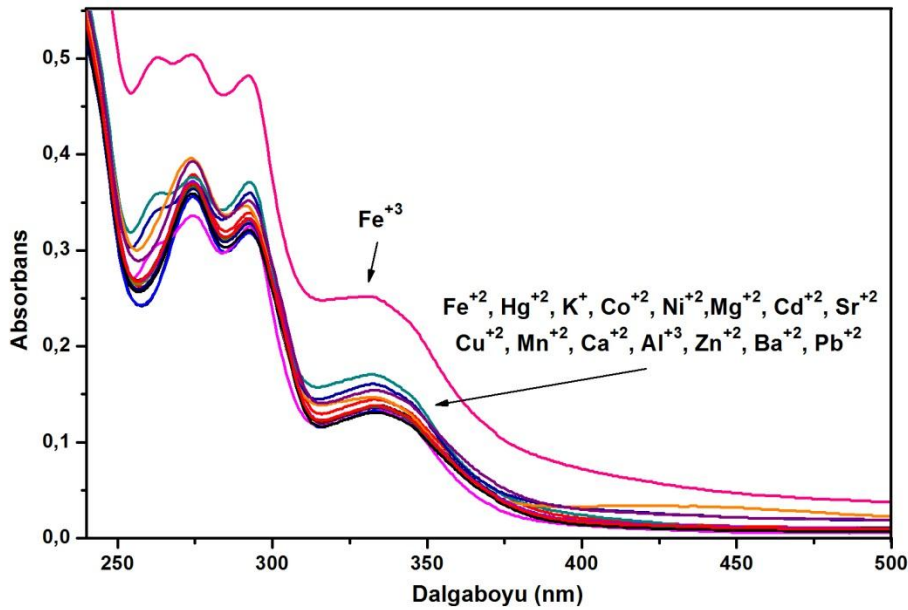
Ayrıca, farklı katyonların 5 ekivalent varlığında floresans rekabetçi bağlanma çalışmalarının sonuçları Şekil 4.9.'da gösterilmektedir. Bu rekabet katyonları, bileşik 6'nın önemli floresans yoğunluğu önemli değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle, Şekil 4.9.'da bileşik 6'nın diğer rakip katyonlara göre Cu^{+2} için iyi seçicilik sergilediği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.9. Diğer metal iyonlarının Cu^{+2} (5.0 ekivalent) varlığında bileşik 6 (10.0 μM) ile floresans yoğunluğu üzerindeki etkileşimi.

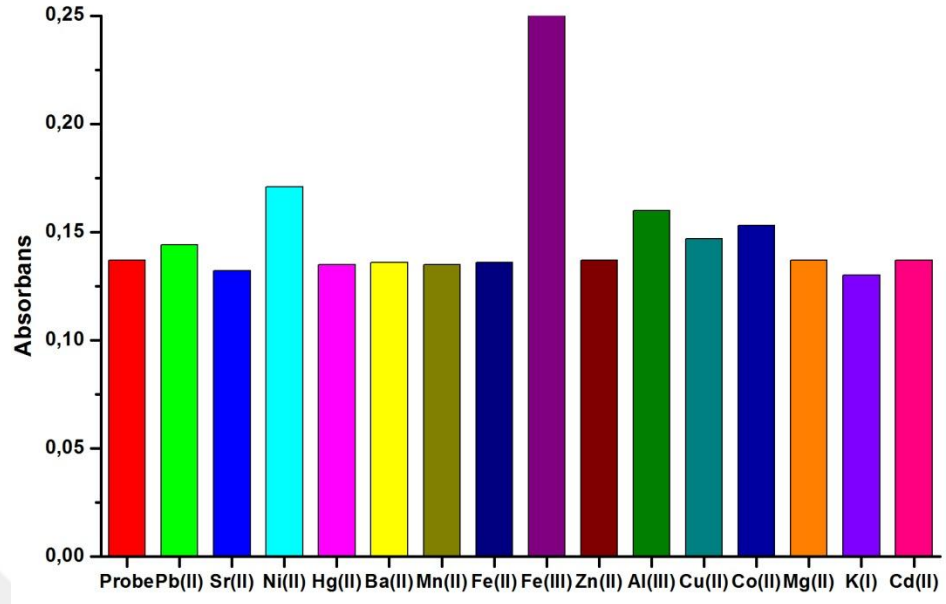
4.2.2. Fe⁺³'ün kalorimetrik belirlenmesi

Bileşik 6'nın (Fe⁺², Hg⁺², K⁺, Co⁺², Ni⁺², Mg⁺², Cd⁺², Sr⁺², Fe⁺³, Cu⁺², Mn⁺², Ca⁺², Al⁺³, Zn⁺², Ba⁺² ve Pb⁺²) gibi bir dizi metal katyonla ($c = 1 \times 10^{-5}$ M) kolorimetrik bağlanma ve algılama özellikleri ACN/H₂O (v/v = 50/50) içindeki UV Vis spektroskopik tekniği kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.10.'da gösterilmiştir. 6 çözeltisine Fe⁺³ eklenirken 330 nm'de görülen yeni ve iki güçlü absorpsiyon bandı sırasıyla kademeli olarak artırılırken, 271 nm ve 289 nm'de absorpsiyon yoğunluğu buna uygun olarak azaldı [86]. Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de gösterildiği gibi, renksiz bileşik 6 çözeltisine Fe⁺³ ilavesiyle absorbans yoğunluğunda önemli bir artış olurken, aynı koşullar altında diğer metal iyonlarında önemli bir değişiklik gözlenmedi [87].



Şekil 4.10. 6 nolu molekülün (1×10^{-5} M) içeren ACN/H₂O (v/v = 50/50) çözeltisi içerisinde çeşitli metal iyonlarının eklenmesiyle elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

Ayrıca, farklı metal iyonlarının eklenmesinden sonra kaydedilen metal iyon kompleksi (6 + katyon) absorbans spektrumları Şekil 4.11.'de gösterilmektedir. UV-Vis spektrofotometre ile elde edilen sonuçlar, prob kalorimetrik tespitinde bileşik 6'nın Fe⁺³ metal iyonunun diğerlerine göre seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. [87].



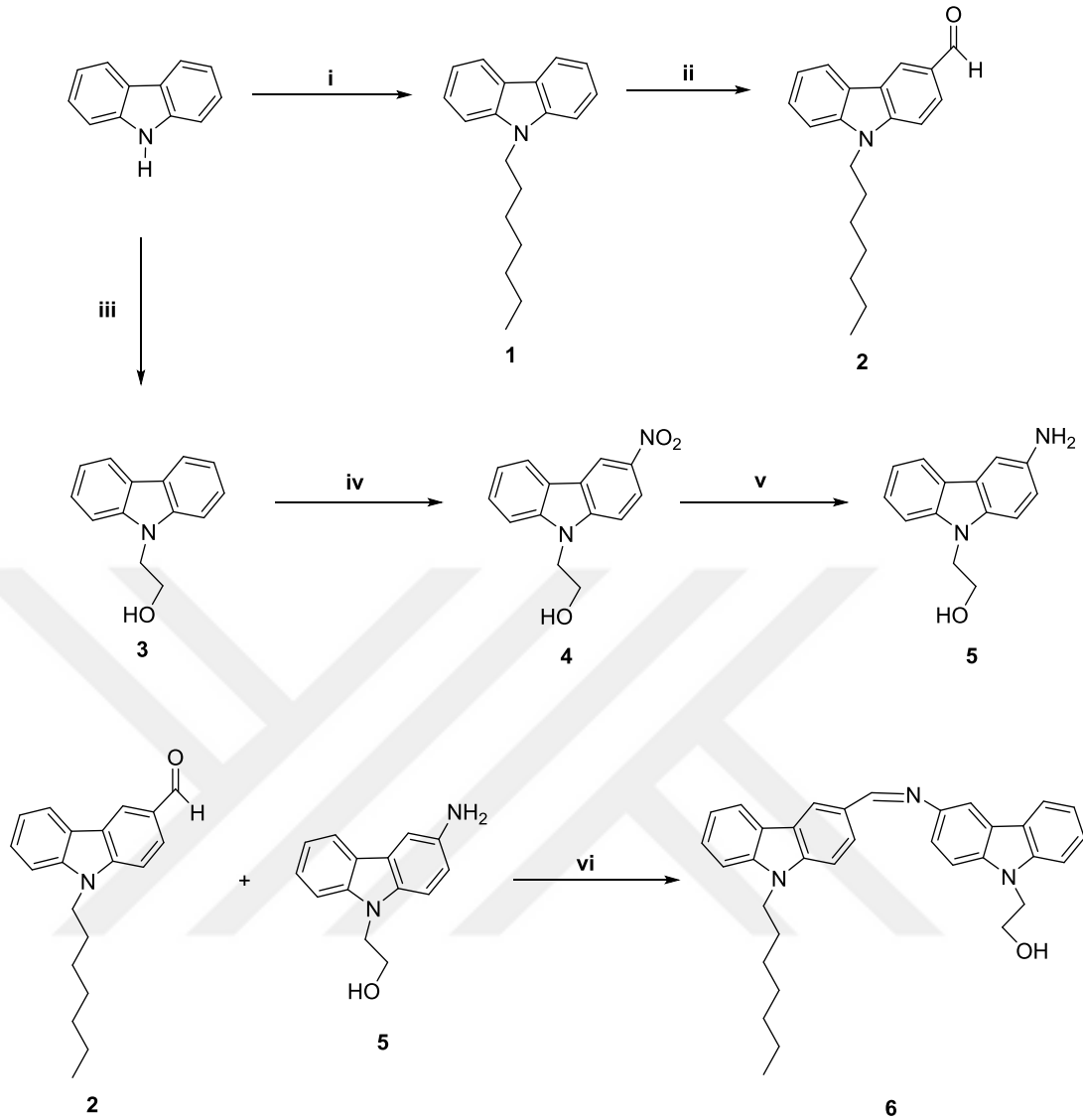
Şekil 4.11. Farklı metal iyonlarına karşı 331 nm'de absorbansa karşı bileşik 6'nın dalga boyu grafiği.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ticari olarak temin edilen karbazol bileşiğinden çıkarak (Z)-2-(3-(((9-heptil-9H-karbazol-3-il)metilen)amino)-9H-karbazol-9-il)etan-1-ol (6) nolu molekülün belirli bir reaksiyon sistematığı üzerinden gidilerek elde edilmiştir.

Karbazol çıkış maddesi $C_7H_{15}Br$ ve NaOH ilavesi ile DMF varlığında refluks edilerek gerekli saflaştırma işlemlerinden sonra 1 nolu molekül % 82 verimle elde edildi. Oluşan molekül DMF varlığında $POCl_3$ reaktifi ile refluks edilerek % 80 verimle 2 nolu molekül sentezlendi. Sentezlenen 2 nolu moleküle $C_3H_4O_3$ ve K_2CO_3 ilave edilerek DMF içerisinde refluks edilmesiyle 3 nolu molekül % 87 verimle, ardından sentez moleküle % 60 HNO_3 ve DCM ile muamele edilerek 4 nolu molekül % 52 verimle ve oluşan molekülün $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ reaktifi ile de 5 nolu molekül % 62 verimle sentezlendi. Son olarak 2 ve 5 nolu moleküller etanol çözücüsü varlığında katılma reaksiyonu gerçekleştirilerek (Z) -2- (3 - (((9-heptil-9H-karbazol-3-il) metilen) amino) -9H-karbazol-9-il) etan-1-ol (6) nolu molekül % 61 verimle elde edilerek sensör özellikleri incelendi. Hedeflenen moleküllerin sentez yöntemleri Şema 5.1.'de gösterilmiştir.

Elde edilen tüm ara ve son ürünün NMR değerleri bunlara ek olarak son ürünün sensör özelliklerinin değerlendirmeleri deneysel bulgular bölümünde verilirken NMR spektrumları ekler bölümünde verilmiştir.



(i) $C_7H_{15}Br$, NaOH, DMF, reflux (ii) $POCl_3$, DMF, N_2 , reflux (iii) $C_3H_4O_3$, K_2CO_3 , DMF, N_2 , reflux (iv) 60% HNO_3 , DCM, 10h, reflux (v) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, THF, reflux (vi) EtOH, reflux.

Şema 5.1. Hedeflenen moleküllerin sentez yöntemi.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tamamlanan bu tez çalışmasında floresans özellik gösterebilecek yeni karbazol türevli bileşik sentezlemek ve bu bileşiğin sensör özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Tezde elde edilen ürünlerin yapıları protonların birbirleri ile olan etkileşme sabitlerine göre tespit edilmiştir. Ayrıca yapı tayininde IR spektrumundan da yararlanılmıştır. **1** nolu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 4 ppm civarındaki piklerin $-\text{N-CH}_2-$ proton etkileşimi varlığını göstermektedir. Yapıdaki aromatik protonlarının ise 7-8,5 ppm civarındaki piklere ait olduğu görülmektedir. **1** nolu molekül yapısı gereği simetrik olduğu için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 13 karbon bulunmaktadır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 43 ppmdeki pikin $-\text{N-CH}_2-$ karbona ait olduğu görülmüştür. 100-140 ppm civarındaki 6 karbonun ise aromatik yapının varlığını göstermektedir. IR spektrumunda ise 2700-3000 cm^{-1} civarında $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ varlığını göstermektedir. Yani karbazol molekülüne heptanın bağlandığı NMR ve IR sonuçları ile doğrulanmıştır. **2** nolu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 10 ppm yapıya aldehit bağlandığının göstergesidir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki yine spesifik pikin 192 ppmdeki karbonile (R-CO-H) ait olduğu görülmektedir. IR spektrumunda ise 1687 cm^{-1} aldehit pikinin (R-CO-H) varlığını göstermektedir. **3** nolu molekülde ise karbazole etilen karbonat ilave edilerek azota bağlanıp bağlanmadığı ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2-$) $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 4-4,5 ppm civarındaki piklerin varlığı ile kanıtlanmıştır. Ayrıca 1,5 ppmde spesifik $-\text{OH}$ piki gözlenmektedir. Yapıda sekiz karbonun beklenmesi $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile kanıtlanmıştır. IR sonucunda ise 3202 cm^{-1} $-\text{OH}$ varlığını göstermektedir. **3** nolu moleküle $-\text{NO}_2$ grubunun bağlanmasıyla çözünürlük problemi meydana geldi bu nedenle hedeflenen **4** nolu molekülün elde edilmediği, NMR ve IR sonuçları ile kanıtlandı. **5** nolu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5 ppm $-\text{NH}_2$ protonun varlığını göstermektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında beklenildiği gibi 14 karbon bulunmaktadır.

IR spektrumunda ise 2500-3750 cm^{-1} -N-H ve -O-H bağı arasındaki titreşimleri göstermektedir. Son olarak 6 nolu molekülün $^1\text{H-NMR}$ sonucu incelendiğinde -CH=N spesifik pikinin 8,59 ppmde geldiği gözlenmiştir. 3-3,5 ppmde ise -OH pikinin varlığı tespit edilmiştir. Toplam 34 karbon bulunduğu $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile ispat edilmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında -C=N spesifik pikinin 160 ppmde geldiği gözlenmiştir. IR spektrumunda ise 3000 cm^{-1} civarında -O-H bağı titreşimi görülmektedir. 1594 cm^{-1} ise -C=N bağı titreşimini göstermektedir.

Metal iyonlarının seçici tespiti için karbazol türevlerinin floresan kemosensörü hakkında birçok literatür bulunmaktadır. Bu özellikler göz önünde bulundurularak, yeni karbazol türevinin (6) sentezini ve bu sentez molekülünün metal iyonu tanıma özellikleri incelendi. Bileşik 6 için iki farklı metal iyonunun indüklediği optik değişiklikler ACN:H₂O (50:50) çözeltisinde pH 7.0'de yapıldı. UV-Vis spektroskopisi ile Fe⁺³'ün seçici kolorimetrik tanınması (Şekil 4.10) ve floresans spektroskopisi ile Cu⁺²'nin florojenik tanınması (Şekil 4.7) araştırıldı. Floresan tanıma işleminde, diğer metal iyonlarına kıyasla paramanyetik Cu⁺² iyonunun stokiyometrik bağlanmasıyla, bileşik 6'nın floresan "turn on" özelliği "turn off" olduğu bulundu. Kısacası yapılan incelemeler sonucunda bileşik 6, sırasıyla floresans ve kalorimetrik algılama ile Cu⁺² (turn off) ve Fe⁺³'de seçicilik gösterebilen yeni karbazol türevi sensör olabileceği bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Padalkar, V. S., Patil, V. S., Phatangare, K. R., Gupta, V. D., Umape, P. G., Sekar, N., Synthesis of nanodispersible 6-aryl-2,4-diamino-1,3,5-triazine and its derivatives. *Materials Science and Engineering: B*, 170(1-3), 77–87, 2010.
- [2] Adhikari, R., Neckers, D. C., Carbazole-Based Emitting Compounds Synthesis, Photophysical Properties and Formation of Nanoparticles, VDM Publishing, Weinheim, 1-192, 2010.
- [3] Graebe, C., Glazer, C., First isolation of carbazole from coal tar. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 5, 12, 1872.
- [4] Dorbon, M., Schmitter, J. M., Garrigues, P., Ignatiadis, I., Ewald, M., Arpino, P., Guiochon, G., Distribution of carbazole derivatives in petroleum. *Org. Geochem.*, 7(2), 111-120, 1984.
- [5] Uzkara, E., Çeşitli karbazol bileşiklerinin tetrasiyanoetilen ile komplekslerinin hazırlanması ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [6] Wada, T., Zhang, Y., Yamakado, M., Sasabe, H., Linear and nonlinear optical properties of carbazole-containing polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 227(1), 85–92, 1993.
- [7] Morishima, Y., Photoinduced electron transfer in amphiphilic polyelectrolyte systems. *Advances in Polymer Science*, 104, 51–96, 1992.
- [8] Li, H., Zhang, Y., Hu, Y., Ma, D., Wang, L., Jing, X., Wang, F., Novel soluble N-phenylcarbazole-containing PPVs for light-emitting devices: synthesis electrochemical, optical, and electroluminescent properties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 247–255, 2004.
- [9] Thomas, J. K. R., Velusamy, M., Lin, J. T., Tao, Y. T., Chuen, C. H., Cyanocarbazole derivatives for high performance electroluminescent devices. *Advanced Functional Materials Mater*, 14, 387–392, 2004.

- [10] Borsche, W., Ueber tetra und hexahydrocarbazolverbindungen und eine neue carbazolsynthese (Mitbearbeitet von. A. Witte und W. Bothe.). *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 359 (1–2), 49–80, 1908.
- [11] Graebe, C., Ullmann, F., Ueber eine neue Carbazolsynthese. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 291(1-2), 16-17, 1896.
- [12] Thevissen, K., Marchand, A., Chaltin, P., Meert, E. M. K., Cammue, B. P. A., Antifungal carbazoles. *Curr. Med. Chem.*, 16(17), 2205-2211, 2009.
- [13] Akue-Gedu, R., Rossignol, E., Azzaro, S., Knapp, S., Filippakopoulos, P., Bullock, A. N., Bain, J., Cohen, P., Prudhomme, M., Anizon, F., Moreau, P., Synthesis, kinase inhibitory potencies, and in vitro antiproliferative evaluation of new Pim kinase inhibitors. *J. Med. Chem.*, 52(20), 6369-6381, 2009.
- [14] Kang, I. J., Wang, L. W., Hsu, S. J., Lee, C. C., Lee, Y. C., Wu, Y. S., Chern, J. H., Design and efficient synthesis of novel arylthiourea derivatives as potent hepatitis C virus inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19(21), 6063–6068, 2009.
- [15] Ho, F. M., Kang, H. C., Lee, S. T., Chao, Y., Chen, Y. C., Huang, L. J., Lin, W. W., The anti-inflammatory actions of LCY-2-CHO, a carbazole analogue, in vascular smooth muscle cells. *Biochemical Pharmacology*, 74(2), 298–308, 2007.
- [16] Yenjai, C., Sripontan, S., Sriprajun, P., Kittakoo, P., Jintasirikul, A., Tanticharoen, M., Thebtaranonth, Y., Coumarins and carbazoles with antiplasmodial activity from *Clausena harmandiana*. *Planta Med.*, 66(3), 277-279, 2000.
- [17] McAlpine, J. B., Karwowski, J. P., Jackson, M., Mullally, M. M., Hochlowski, J. E., Premachandran, U., Bures, N. S., Mlr-52, (4'-demethylamino4'5'-dihydroxystaurosporine), a new inhibitor of protein kinase c with immunosuppressive activity. *J. Antibiot.*, 47(3), 281-288, 1994.
- [18] Birari, R., Roy, S. K., Singh, A., Bhutani, K. K., Pancreatic lipase inhibitory alkaloids of *murraya koenigii* leaves. *Nat. Prod. Commun.*, 4(8), 1089-1092, 2009.
- [19] Chakraborty, D. P., *Progress in The Chemistry of Organic Natural Products*. Springer Wien, 34, 299–371, 1977.
- [20] Chakraborty, D. P., Roy, S., *Progress in The Chemistry of Organic Natural Products*. Springer, Wien, 57, 71–152, 1991.
- [21] Archer, S., Ross, B. S., Synthesis and biological properties of some 6Hpyrido[4,3 b]carbazoles. *Journal of Medicinal Chemistry*, 30(7), 1204-1210, 1987.

- [22] Suh, S. C., Shim, S. C., Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*, 114(1), 91–95, 2000.
- [23] Ma, H., Jen, A. K. Y., Polymer-based optical waveguides: materials, processing and devices. *Advanced Materials*, 14(19), 1339-1365, 2002.
- [24] Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J., Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. *Chemical Reviews*, 94(1), 195-242, 1994.
- [25] Jeon, B., Cha, S. W., Jeong, M., Lim, T. K., Jin, J., Synthesis and second order nonlinear optical properties of soluble polyimides bearing nitroazobenzene type chromophore pendants attached in side-on mode. *J. Mater. Chem.*, 12(3), 546-52, 2002.
- [26] Romero Ale, E. E., Olives, A. I., Martín, M. A., del Castillo, B., López Alvarado, P., Menéndez, J. C., Environmental effects on the fluorescence behaviour of carbazole derivatization reagents. *Luminescence*, 20(3), 162–169, 2005.
- [27] Zhang, F. F., Gan, L. L., Zhou, C. H., Synthesis, antibacterial and antifungal activities of some carbazole derivatives. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letters*, 20(6), 1881–1884, 2010.
- [28] Pawluc, P., Franczyk, A., Walkowiak, J., Hreczycho, G., Kubicki, M., Marciniak, B., (E)-9-(2-Iodovinyl)-9H-carbazole: A New Coupling Reagent for the Synthesis of π -Conjugated Carbazoles. *Org. Lett.*, 13(8), 1976–1979, 2011.
- [29] Zheng, Y. C., Zheng, M. L., Li, K., Chen, S., Zhao, Z. S., Wang, X. S., Duan, X. M., Novel carbazole-based two-photon photosensitizer for efficient DNA photocleavage in anaerobic condition using near-infrared light. *RSC Adv.*, 5, 770–774, 2015.
- [30] Mastrangelo, J. C., Conger, B. M., Chen, S. H., Novel glass-forming organic materials.2. Structure and fluorescence of pyrene- and carbazole-containing cyclohexane, bicyclooctene, and adamantane, *Chem. Mater.*, 9 (1) 227–232, 1997.
- [31] Conger, B. M., Katsis, D., Mastrangelo, J. C., Chen, S. H., Fluorescence of pyrenyl and carbazolyl derivatives in liquid solution and solid film. *J. Phys. Chem. A*, 102(46), 9213–9218, 1998.

- [32] McClenaghan, N. D., Passalacqua, R., Frédérique, L., Campagna, S., Verheyde, B., Hameurlaine, A., Ruthenium(II) dendrimers containing carbazole-based chromophores as branches. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (18) 5356–5365, 2003.
- [33] Huang, H. F., Xu, S. H., He, Y. B., Zhu, C. C., Fan, H. L., Zhou, X. H., Synthesis and characterization of highly stable and efficient star-molecules. *Dyes Pigments*, 96(3), 705–713, 2013.
- [34] Lengvinaite, S., Grazulevicius, J. V., Grigalevicius, S., Gu, R., Dehaen, W., Jankauskas, V., Zhang, B., Xie, Z., Indolo[3,2-b]carbazole-based functional derivatives as materials for light emitting diodes. *Dyes Pigments*, 85(3), 183–188, 2010.
- [35] Tomkeviciene, A., Puckyte, G., Grazulevicius, J. V., Kazlauskas, K., Jursenas, S., Jankauskas, V., Dimethyldiphenylamino-substituted carbazoles as electronically active molecular materials. *Dyes Pigments*, 96(2), 574–580, 2013.
- [36] Thomas, K. R., Lin, J. T., Tao, Y. T., Ko, C.W., Light-emitting carbazole derivatives: potential electroluminescent materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (38), 9404–9411, 2001.
- [37] Wang, H., Chen, Y., Ye, W., Xu, J., Liu, D., Yang, J., A facile and highly efficient green synthesis of carbazole derivatives containing a six-membered ring. *Dyes Pigments*, 96(3), 738–747, 2013.
- [38] Grazulevicius, J. V., Strohmriegl, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K., Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 28(9), 1297-1353, 2003.
- [39] Bunz, U. H. F., Poly(aryleneethynylene)s: syntheses, properties, structures, and applications. *Chem. Rev.*, 100(4), 1605-1644, 2000.
- [40] Koumura, N., Wang, Z. S., Mori, S., Miyashita, M., Suzuki, E., Hara, K., Alkyl-functionalized organic dyes for efficient molecular photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(44), 14256-14257, 2006.
- [41] Zhu, W. J., Yang, L. L., Fang, M., Wu, Z. Y., Zhang, Q., Yin, F. F., Huang, Q., Li, C., New carbazole-based Schiff base: Colorimetric chemosensor for Fe³⁺ and fluorescent turn-on chemosensor for Fe³⁺ and Cr³⁺. *J. Lumin.*, 158, 38-43, 2015.
- [42] Goswami, S., Paul, S., Manna, A., Highly reactive (<1 min) ratiometric “naked eye” detection of hypochlorite with real application in tap water. *Dalton Trans.*, 42(28), 10097-10101, 2013.

- [43] Gupta, V. D., Padalkar, V. S., Phatangare, K. R., Patil, V. S., Umape, P. G., Sekar, N., The synthesis and photo-physical properties of extended styryl fluorescent derivatives of N-ethyl carbazole. *Dyes Pigm.*, 88(3), 378-384, 2011.
- [44] Shi, H. P., Xu, L., Cheng, Y., He, J. Y., Dai, J. X., Xing, L. W., Chen, B. Q., Fang, L., Experimental and theoretical study of three new benzothiazole-fused carbazole derivatives. *Spectrochim. Acta A*, 81(1), 730-738, 2011.
- [45] Gao, S., Hao, L., Li, J., Lin, P., Li, D., Shuang, S., Dong, C., Photophysical processes of an intramolecular charge transfer fluorescent dye with carbazole units. *Luminescence*, 28(3), 412-418, 2013.
- [46] Matsumoto, M., Yamada, K., Watanabe, N., Ijuin, H. K., Chemiluminescence of bicyclic dioxetanes bearing a hydroxyphenyl moiety substituted with carbazolyl, indolyl or benzotriazolyl group in the coordination sphere. *Luminescence*, 22(5), 420-429, 2007.
- [47] Gu, Y., Lin, D., Li, R., Tang, Y., Fei, X., Zhou, J., Spectra, stability and labeling of 1-(5-carboxypentyl)-4-(2-(N-ethyl-carbazole-3-yl) vinyl) pyridinium bromide with a large Stokes shift. *Luminescence*, 31(2), 380-387, 2016.
- [48] Kim, D., Lee, J. K., Kang, S. O., Ko, J., Molecular engineering of organic dyes containing N-aryl carbazole moiety for solar cell. *Tetrahedron*, 63(9), 1913-1922, 2007.
- [49] Cabaj, J., Idzik, K., Soloduchko, J., Chyla, A., Development in synthesis and electrochemical properties of thienyl derivatives of carbazole. *Tetrahedron*, 62(4), 758-764, 2006.
- [50] Dong, S., Li, Z., Qin, J., New Carbazole-Based Fluorophores: Synthesis, Characterization, and Aggregation-Induced Emission Enhancement. *J. Phys. Chem. B*, 113(2), 434-441, 2009.
- [51] Liu, H., Bo, R., Liu, H., Li, N., Xu, Q., Li, H., Lu, J., Wang, L., Study of the influences of molecular planarity and aluminum evaporation rate on the performances of electrical memory devices. *J. Mater. Chem. C*, 28(2), 5709-5716, 2014.
- [52] Curiel, D., Sanchez, G., Arellano, C. R., Tarraga, A., Molina, P., Combined study of anion recognition by a carbazole-based neutral tripodal receptor in a competitive environment. *Org. Biomol. Chem.*, 10(9), 1896-1904, 2012.
- [53] Czarnik, A. W., *Advance in Supramolecular Chemistry*. JAI Press, Greenwich, Connecticut, 3, 131-157, 1993.

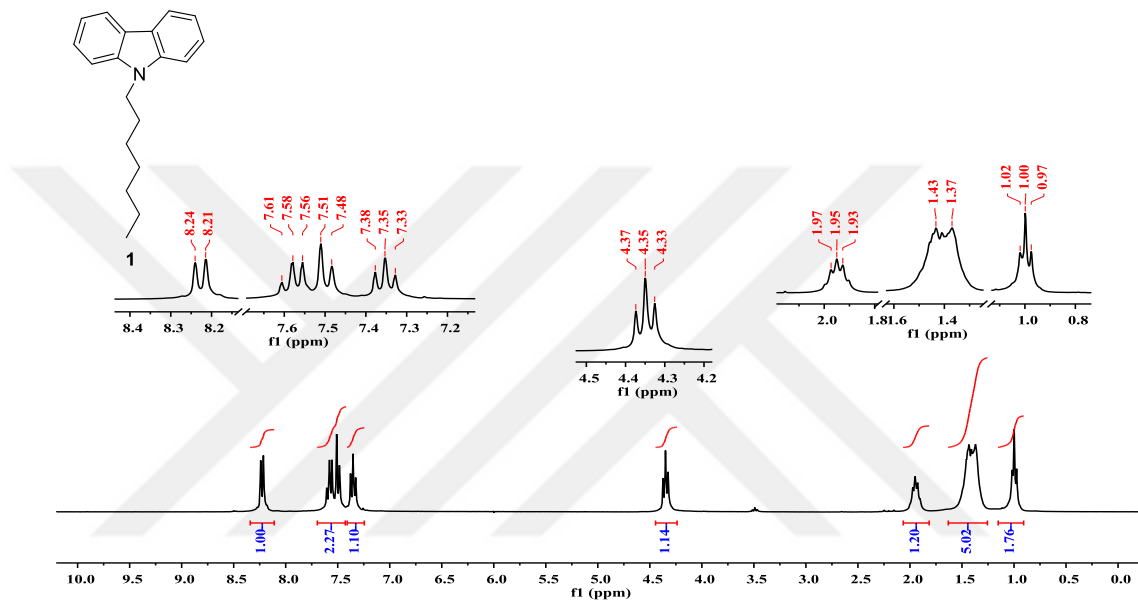
- [54] Quang, D. T., Kim, J. S., Fluoro- and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens. *Chem. Rev.*, 110(10), 6280–6301, 2010.
- [55] Zhang, J. F., Zhou, Y., Yoon, J., Kim, J. S., Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of precious metal ions (silver, gold and platinum ions). *Chem. Soc. Rev.*, 40(7), 3416–3429, 2011.
- [56] Kim, H. N., Ren, W. X., Kim, J. S., Yoon, J., Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chem. Soc. Rev.*, 41(8), 3210–3244, 2012.
- [57] Sahoo, S. K., Kim, G. D., Choi, H. J., Optical sensing of anions using C_{3v}-symmetric tripod receptors. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 27, 30–53, 2016.
- [58] Jeong, Y., Yoo, J., Recent progress on fluorescent chemosensors for metals. *Inorg. Chim. Acta.*, 381, 2–14, 2012.
- [59] Kaur, N., Kumar, S., Colorimetric metal ion sensors. *Tetrahedron*, 67(48), 9233–9254, 2011.
- [60] Chandrasekhar, V., Bag, P., Pandey, M. D., Phosphorus-supported multidentate coumarin-containing fluorescence sensors for Cu²⁺. *Tetrahedron*, 65(47), 9876–9883, 2009.
- [61] Czarnik, A. W., Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors. *Acc. Chem. Res.*, 27(10), 302–308, 1994.
- [62] Czarnik, A. W., Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition. *Instrumentation Science Technology*, 22(4), 405–406, 1994.
- [63] De Silva, A. P., Gunaratne, H. Q. N., Gunnlaugsson, T., Huxley, A. J. M., McCoy, C. P., Rademacher, J. T., Rice, T. E., Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chem. Rev.*, 97(5), 1515–1566, 1997.
- [64] Daly, B., Ling, J., De Silva, A. P., Current developments in fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors and switches. *Chem. Soc. Rev.*, 44(13), 4203–4211, 2015.
- [65] Kwok, R. T. K., Leung, C. W. T., Lam, J. W. Y., Tang, B. Z., Biosensing by luminogens with aggregation-induced emission characteristics. *Chem. Soc. Rev.*, 44(13), 4228–4238, 2015.
- [66] Liu, S., Wang, Y. M., Han, J., Fluorescent chemosensors for copper(II) ion: Structure, mechanism, and application. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 32, 78–103, 2017.

- [67] Turski, M. L., Thiele, D. J., New roles for copper metabolism in cell proliferation, signaling, and disease. *J. Biol. Chem.*, 284(2), 717–721, 2009.
- [68] Cotruvo, Jr., J. A., Aron, A. T., Ramos Torres, K. M., Chang, C. J., Synthetic fluorescent probes for studying copper in biological systems. *Chemical Society Reviews*, 44(13), 4400–4414, 2015.
- [69] Chan, Y. H., Chen, J., Batteas, J. D., Ultrasensitive copper(II) detection using plasmon-enhanced and photo-brightened luminescence of CdSe quantum dots. *Anal. Chem.*, 82(9), 3671–3678, 2010.
- [70] Qu, L. J., Yin, C. X., Huo, F. J., Zhang, Y. B., Li, Y. Q., A commercially available fluorescence chemosensor for copper ion and its application in bioimaging. *Sens. Actuators B*, 183, 636–640, 2013.
- [71] Yang, Y. T., Huo, F. J., Yin, C. X., Chu, Y. Y., Chao, J. B., Zhang, Y. B., Zhang, J. J., Li, S. D., Lv, H. G., Zheng, A. M., Liu, D. S., Combined spectral experiment and theoretical calculation to study the chemosensors of copper and their applications in anion bioimaging. *Sens. Actuators B*, 177, 1189–1197, 2013.
- [72] Henze, M. W., Muckenthaler, M. U., Galy, B., Camaschella, C., Two to tango: regulation of mammalian iron metabolism. *Cell*, 142(1), 24–38, 2010.
- [73] Liu, X., Theil, E. C., Ferritins: dynamic management of biological iron and oxygen chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 38(3), 167–175, 2005.
- [74] Lin, W. Y., Long, L. L., Yuan, L., Cao, Z. M., Feng, J. B., A novel ratiometric fluorescent Fe^{3+} sensor based on a phenanthroimidazole chromophore. *Anal. Chim. Acta*, 634(2), 262–266, 2009.
- [75] Devaraj, S., Tsui, Y. K., Chiang, C. Y., Yen, Y. P., A new dual functional sensor: highly selective colorimetric chemosensor for Fe^{3+} and fluorescent sensor for Mg^{2+} . *Spectrochim. Acta A*, 96, 594–599, 2012.
- [76] Perez, C., Tong, Y., Guo, M., Iron chelators as potential therapeutic agents for Parkinson's disease. *Curr. Bioact. Compd.*, 4(3), 150–158, 2008.
- [77] Narayanaswamy, N., Govindaraju, T., Aldazine-based colorimetric sensors for Cu^{2+} and Fe^{3+} . *Sens. Actuators B*, 161(1), 304–310, 2012.
- [78] Maria, J. C. M., Colin, F., Barry, H. W., Graham, H. R. C., A new use for an old molecule: N-phenyl-2-(2-hydroxy naphthalen-1-ylmethylene) hydrazine carbothioamide as a ratiometric 'Off-On' fluorescent probe for iron. *Tetrahedron Lett.*, 53(6), 670–673, 2012.

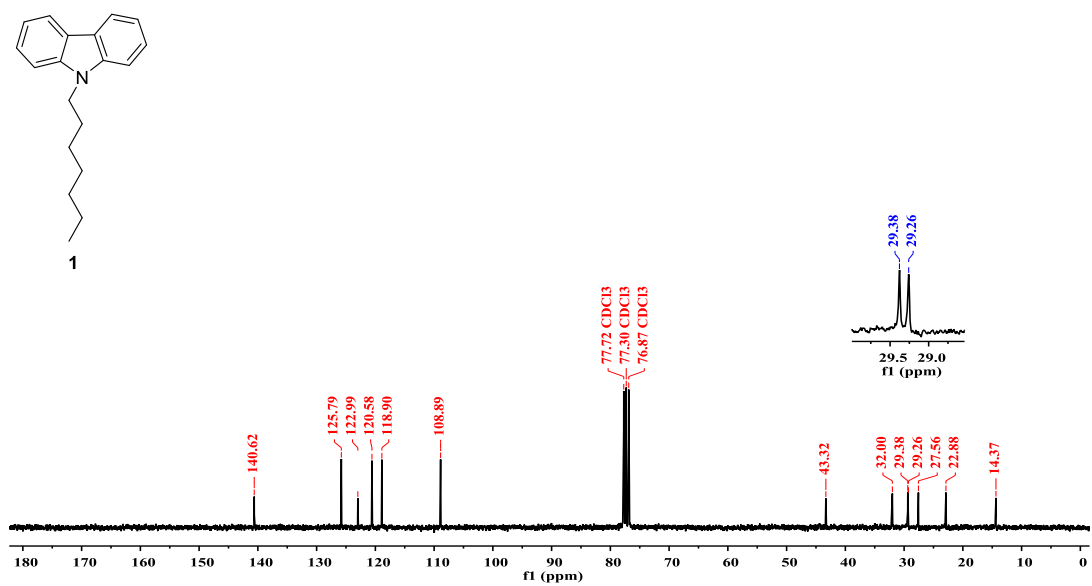
- [79] Gaggelli, E., Kozlowski, H., Valensin, D., Valensin, G., Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer'sPrion, and parkinson's diseasesand amyotrophic lateral sclerosis). *Chem. Rev.*, 106(6), 1995–2044, 2006.
- [80] Bertini, I., Rosato, A., Menkes disease. *Cell. Mol. Life Sci.*, 65(1), 89–91, 2008.
- [81] Xua, M., Yina, C., Huob, F., Zhang, Y., Chao, J., A highly sensitive “ON–OFF–ON” fluorescent probe with three bindingsites to sense copper ion and its application for cell imaging. *Sensors and Actuators B*, 204, 18–23, 2014.
- [82] Yang, L., Zhu, W., Fang, M., Zhang, Q., Li, C., A new carbazole-based Schiff-base as fluorescentchemosensor for selective detection of Fe³⁺ and Cu²⁺. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 109, 186–192, 2013.
- [83] Yin, J., Bing, Q., Wang, L., Wang, G., Ultrasensitive and highly selective detection of Cu²⁺ ions based on a new carbazole-Schiff. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 495–501, 2018.
- [84] Leslee, D. B. C., Karuppanan, S., Vengaian, K. M., Gandhi, S., Subramanian, S., Carbazole–azine based fluorescence ‘off–on’ sensor for selective detection of Cu²⁺ and its live cell imaging. *Luminescence*, 32(7), 1354–1360, 2017.
- [85] Galvan, A., Cruz, F. N., Cruz, F., Martinez, M., Gomez, C. V., Alcaraz, Y., Dominguez, M. J., Delgado, F., Vazquez, M. A., Heterogeneous catalysis with basic compounds to achieve the synthesis and C–N cleavage of azetidin-2-ones under microwave irradiation. *Synthesis*, 51(19), 3625–3637, 2019.
- [86] Mahapatra, A. K., Hazra, G., Das, N. K., Goswami, S., A highly selective triphenylamine-based indolylmethane derivatives as colorimetric and turn-off fluorimetric sensor toward Cu²⁺ detection by deprotonation of secondary amines. *Sensors and Actuators B*, 156(1), 456–462, 2011.
- [87] Tang, L., Li, F., Liu, M., Nandhakumar, R., Single sensor for two metal ions: Colorimetric recognition of Cu²⁺ and fluorescent recognition of Hg²⁺. *Spectrochimica Acta Part A*, 78(3), 1168–1172, 2011.

EKLER

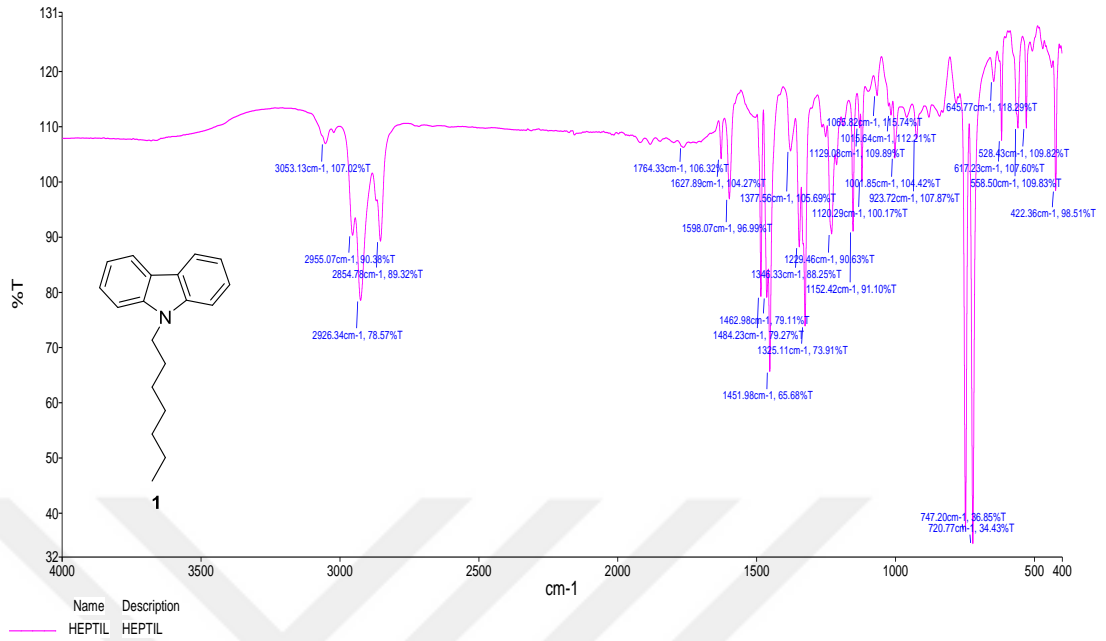
EK 1: 1 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



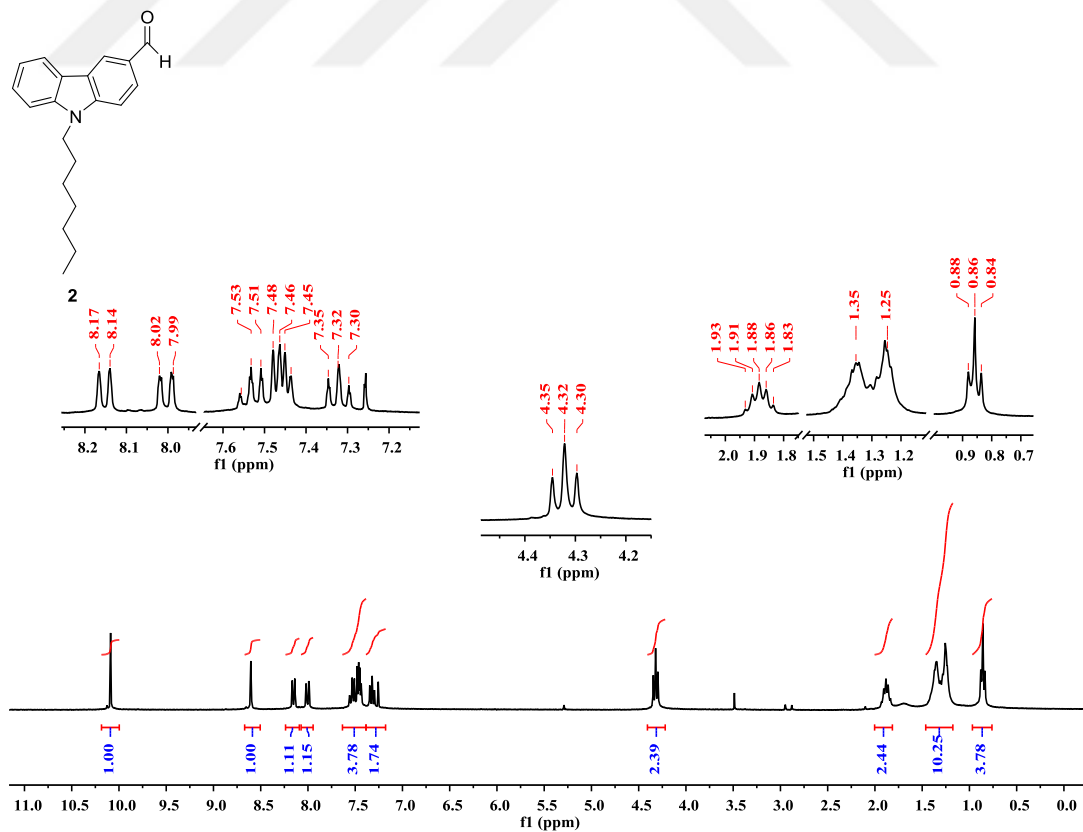
EK 2: 1 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



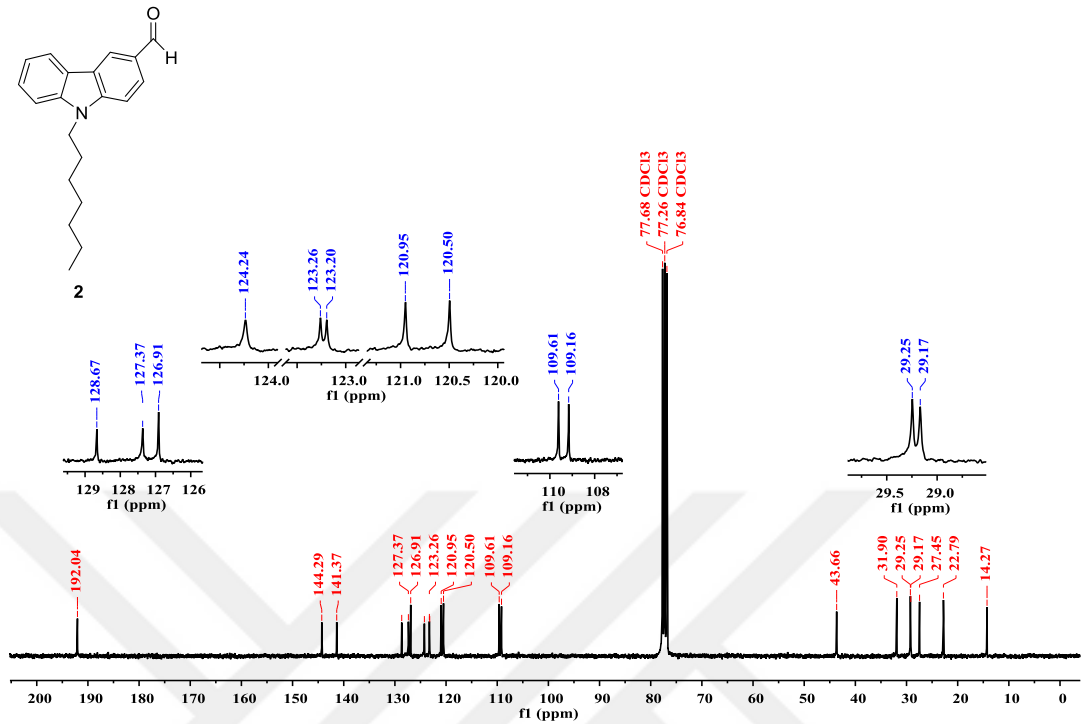
EK 3: 1 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu



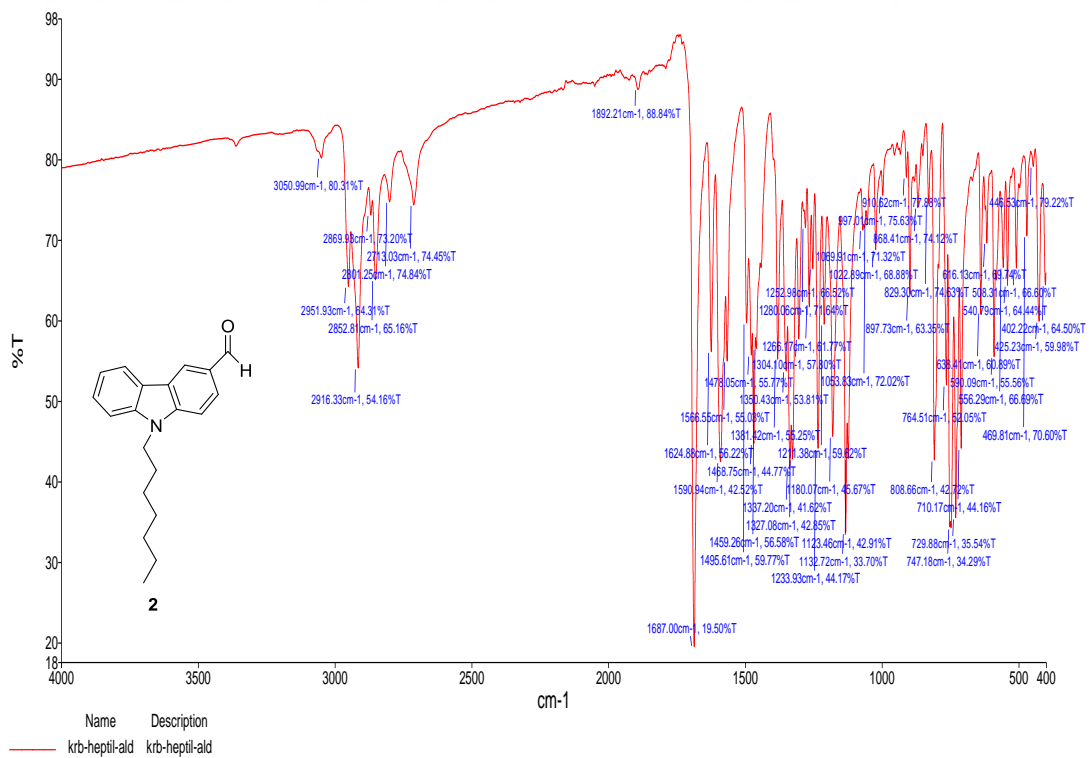
EK 4: 2 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)



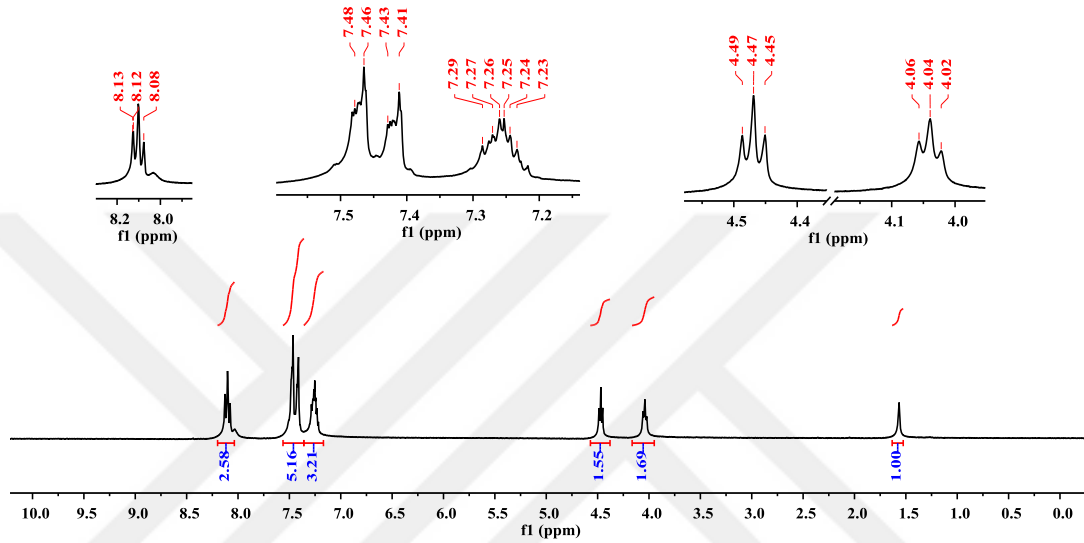
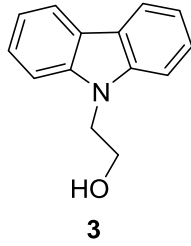
EK 5: 2 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)



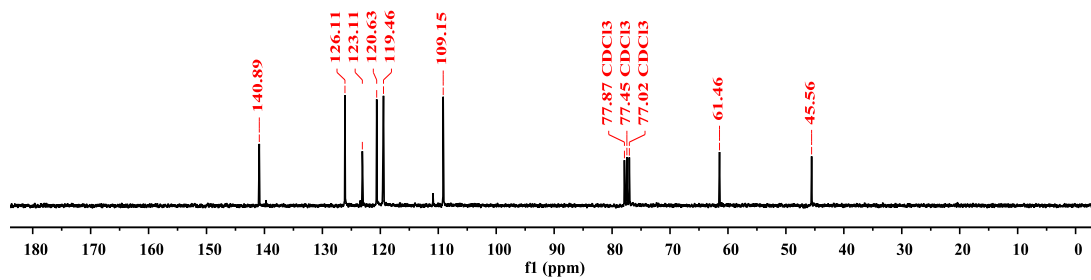
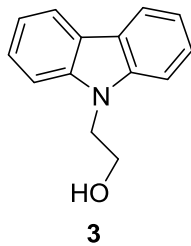
EK 6: 2 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu



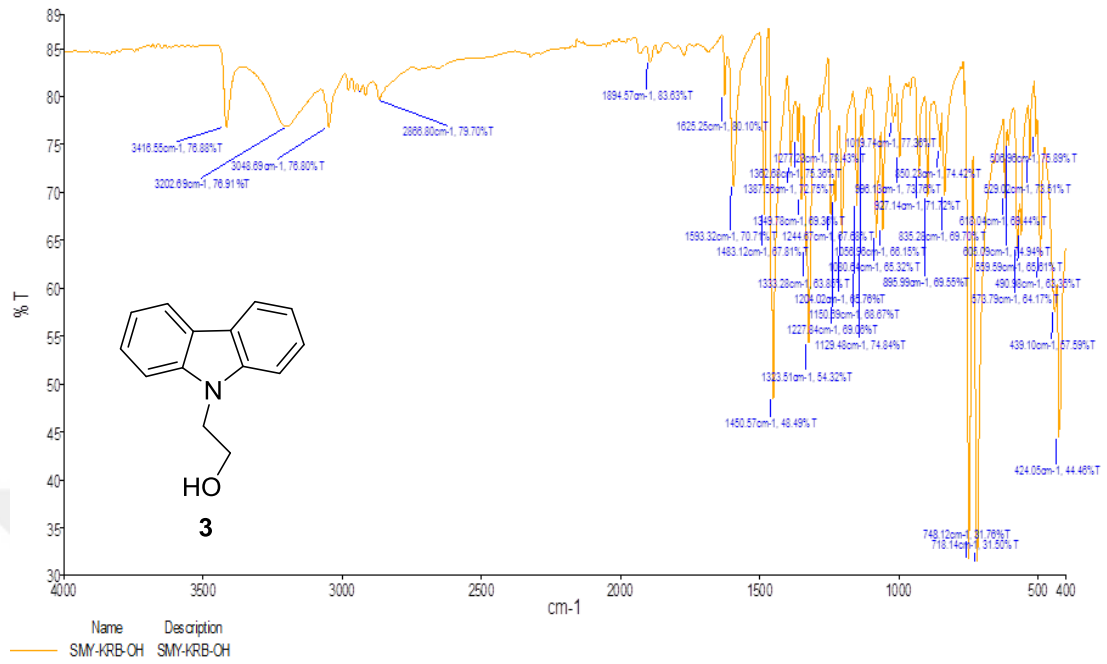
EK 7: 3 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



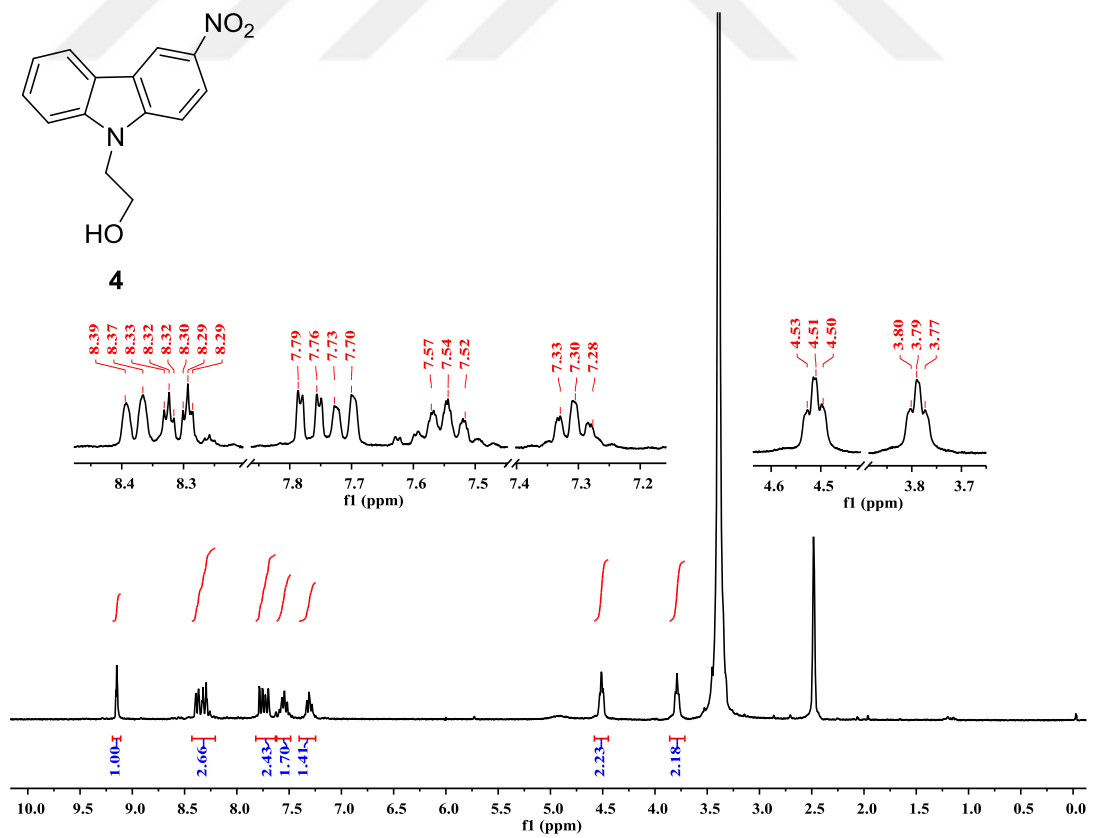
EK 8: 3 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)

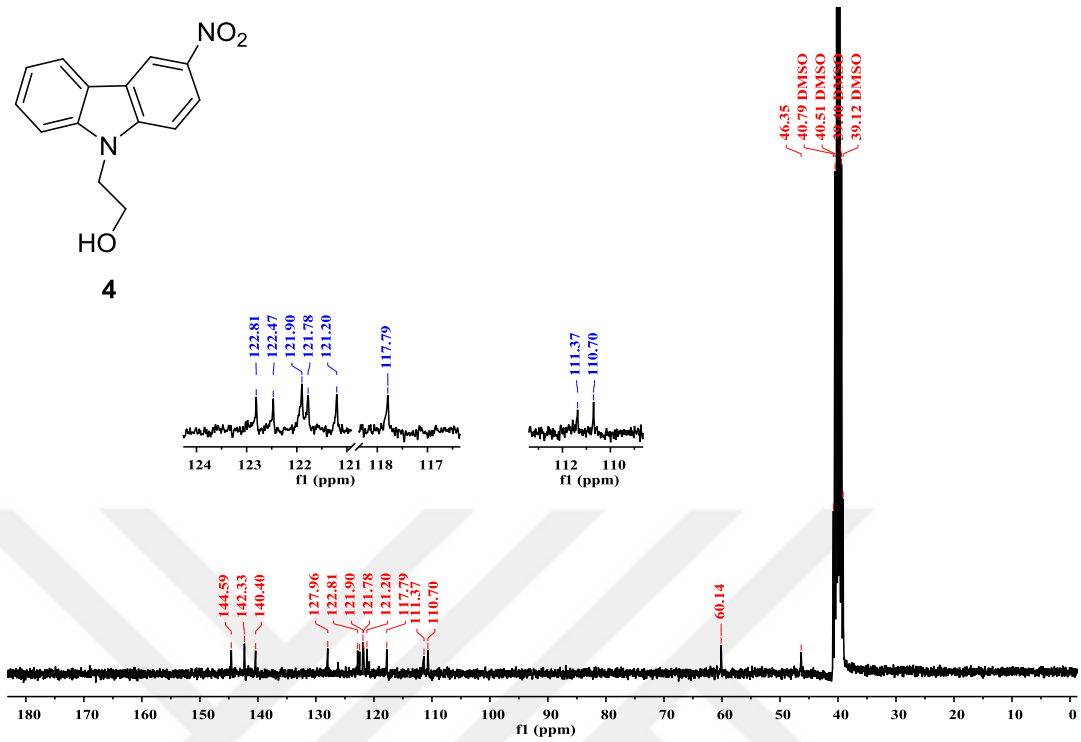


EK 9: 3 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu

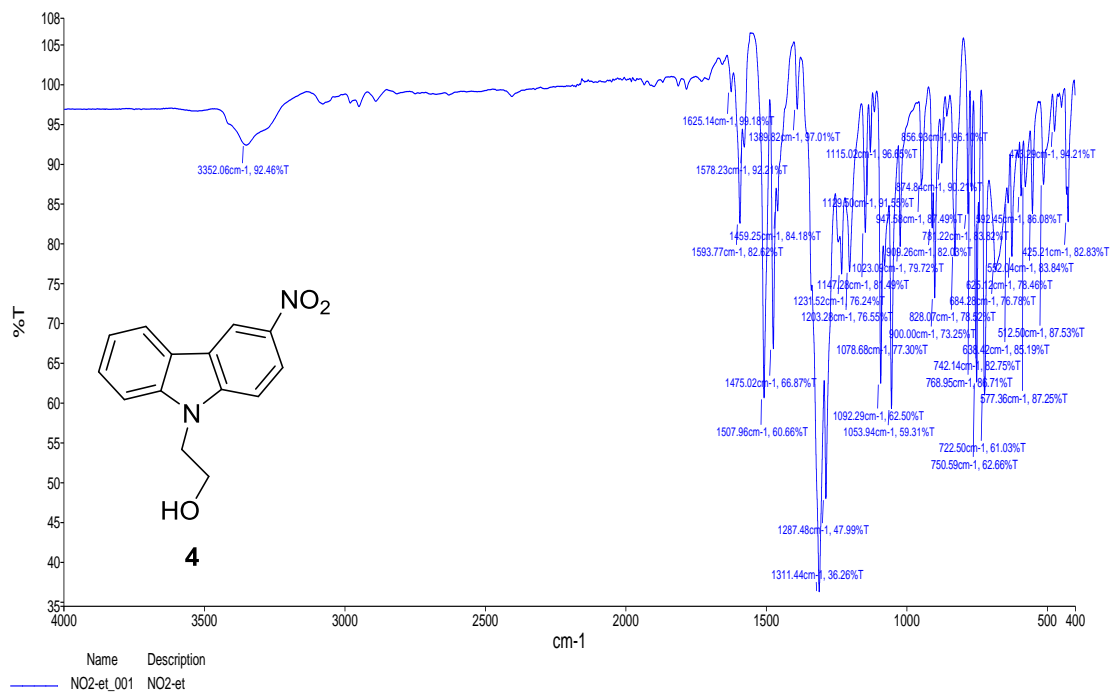


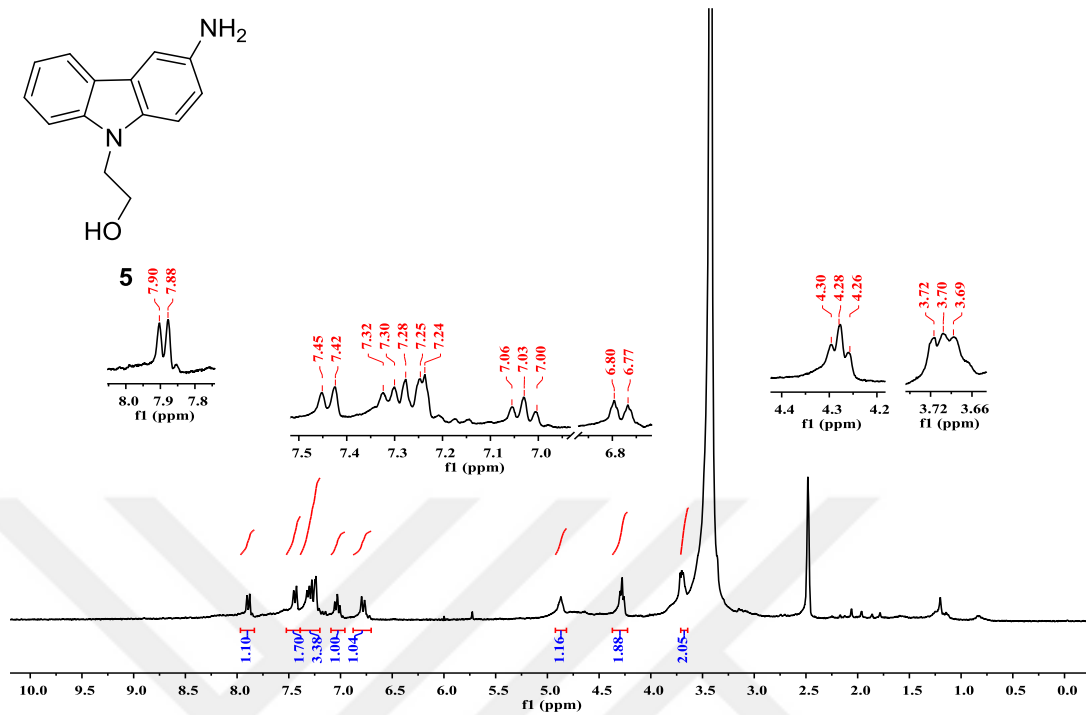
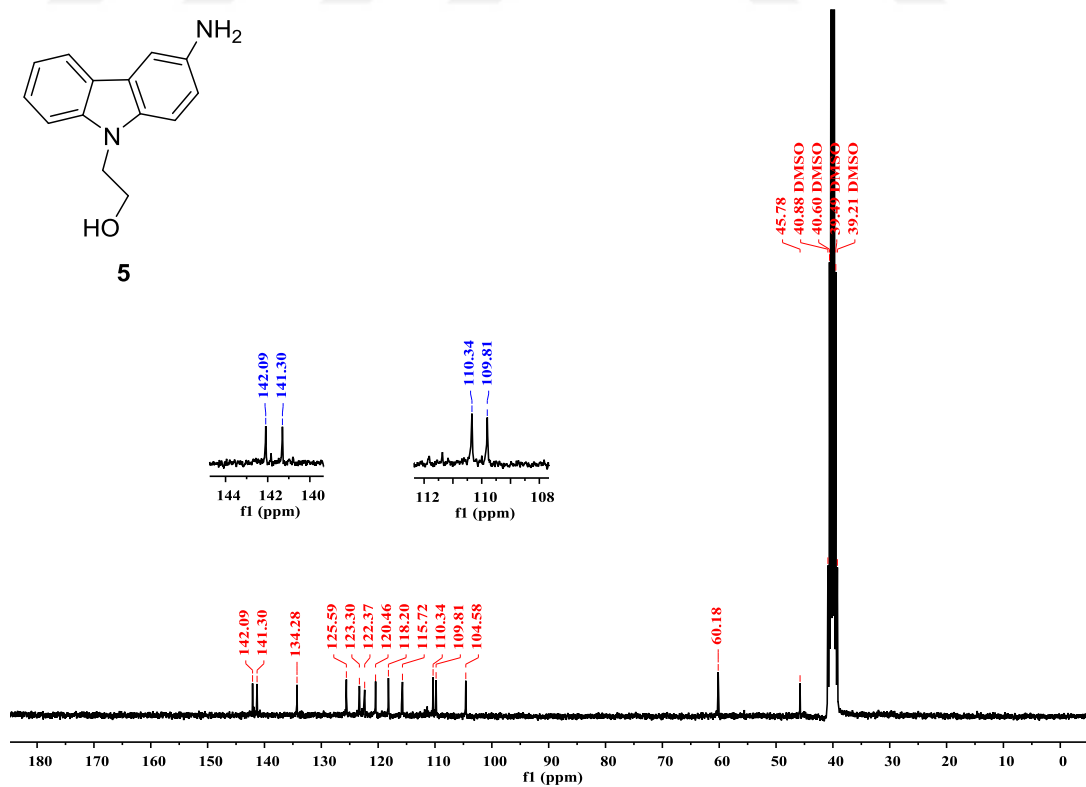
EK 10: 4 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, DMSO-d₆)



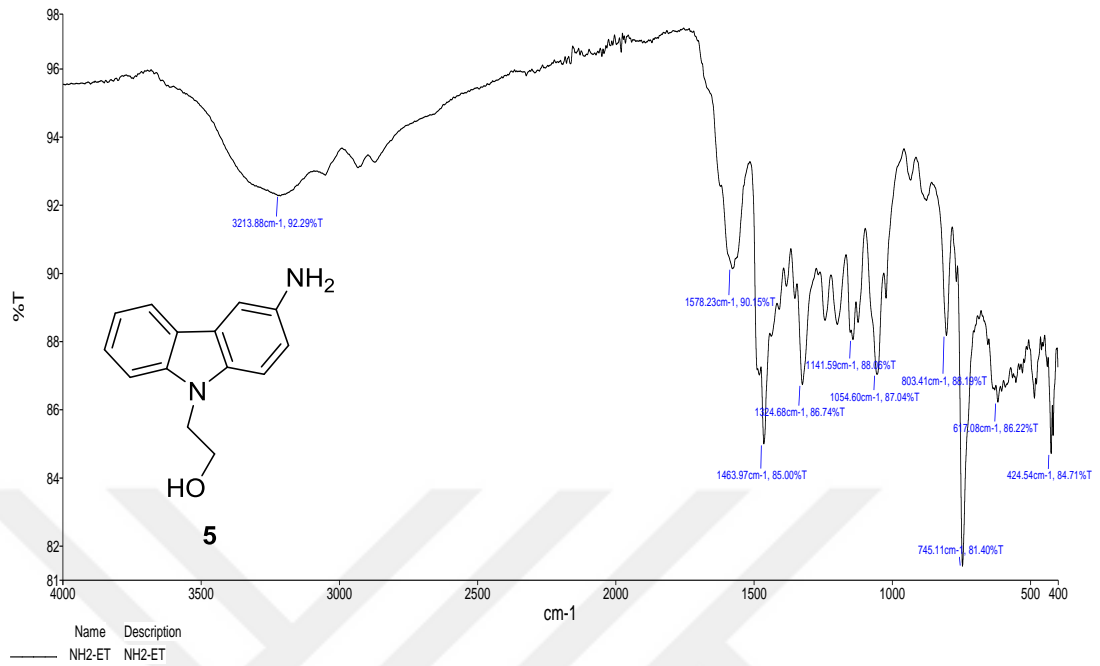
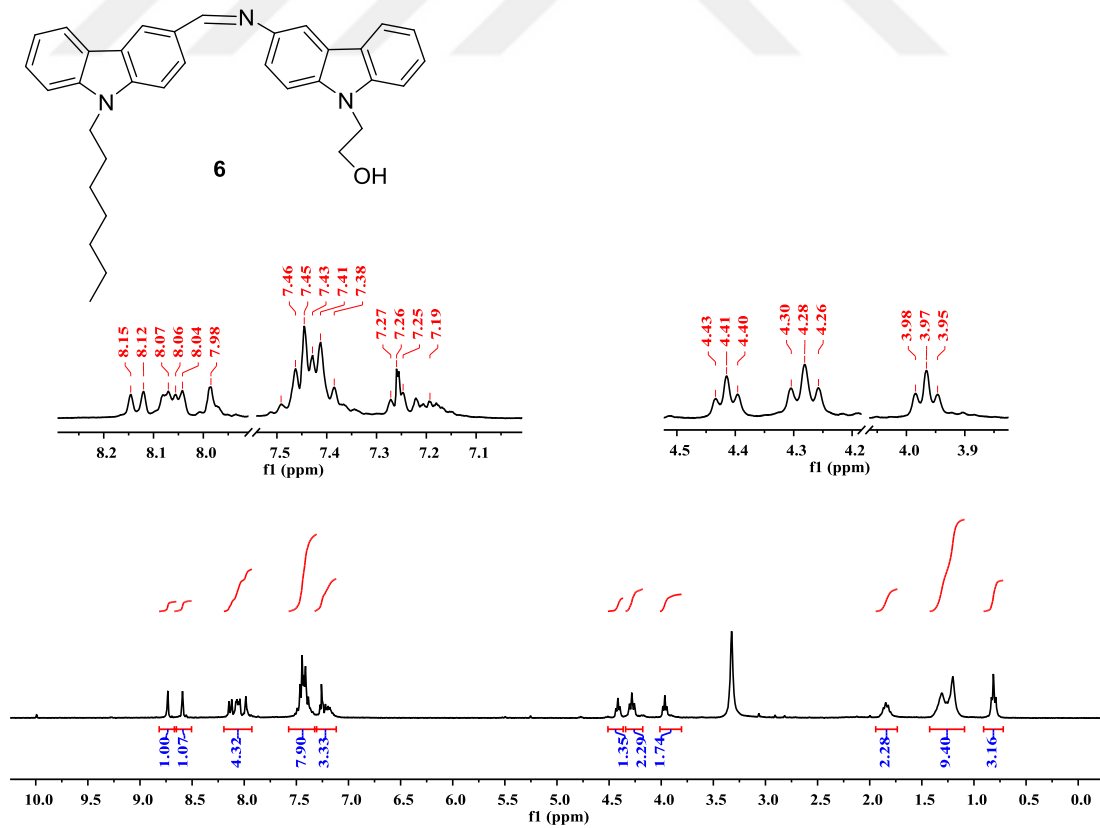
EK 11: 4 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

EK 12: 4 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu

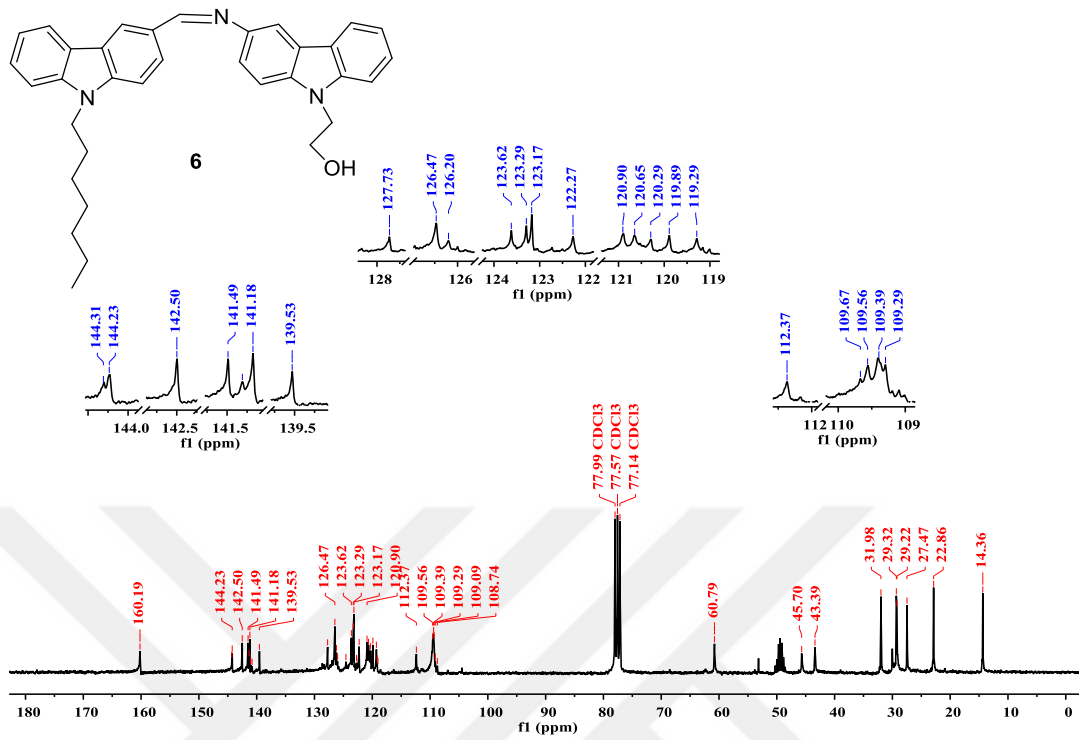


EK 13: 5 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)EK 14: 5 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

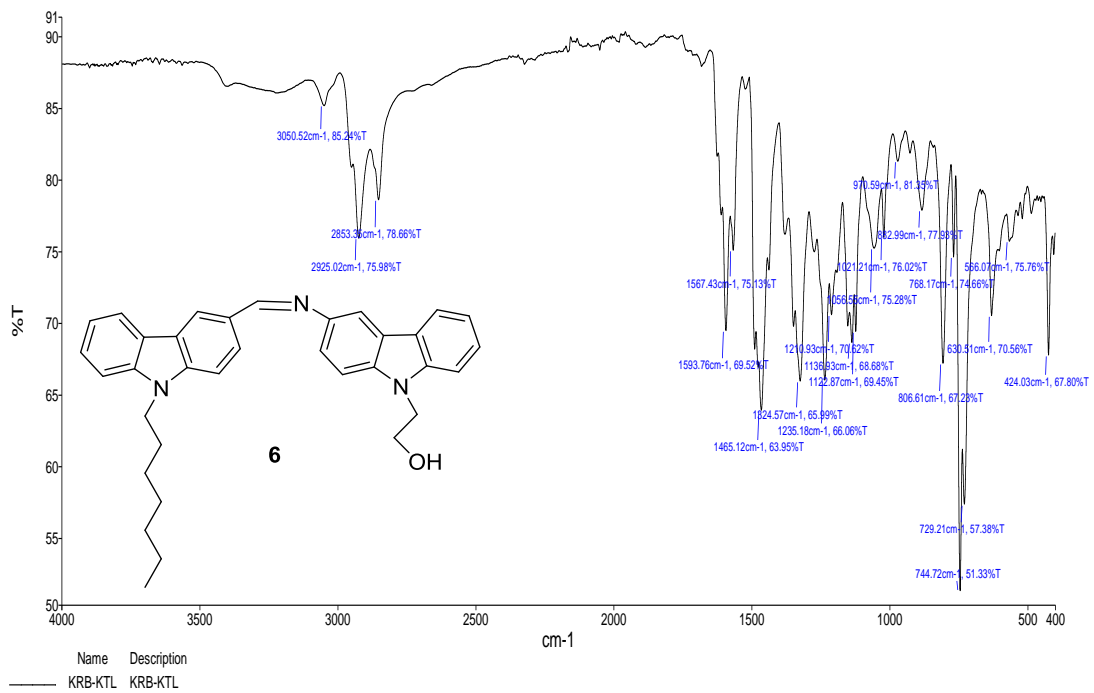
EK 15: 5 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu

EK 16: 6 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl₃)

EK 17: 6 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)

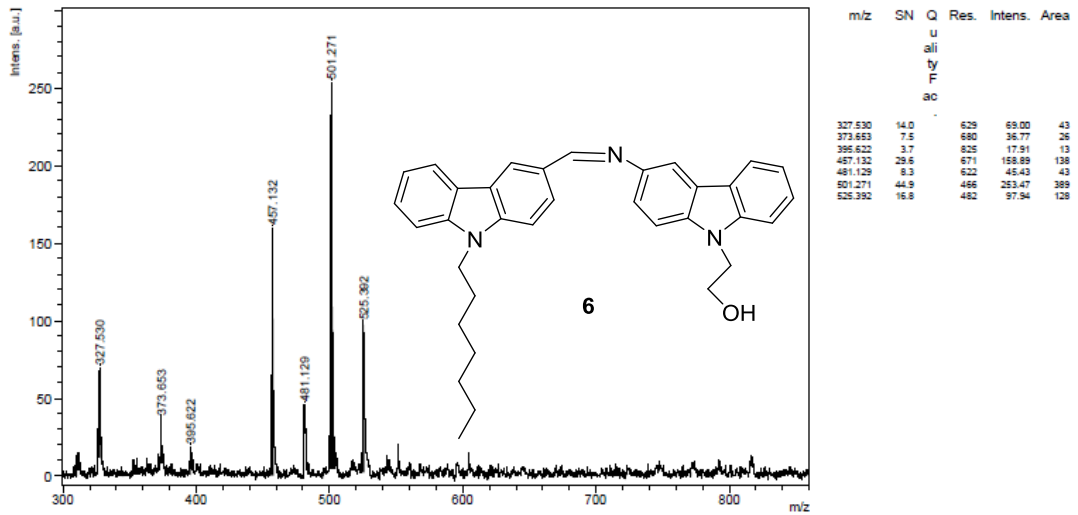


EK 18: 6 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu



EK 19: 6 nolu bileşiğin MALDI-TOF MS spektrumu

KRB-KTL_IAA



Date of Acquisition 2020-08-31T13:25:48.000

Performed by

Viewed by

File Name D:\Data\boosut\KRB-KTL_IAA\0_H7\1

Date / Sign

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS[®]
printed: 8/31/2020 1:26:27 PM