

**KARBAZOL YAPISINA SAHİP FONKSİYONEL  
MALZEMELERİN SENTEZİ**

**SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS HAVING  
CARBAZOLE MOEITY**

**KÜBRA İREN**

**Doç. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

# ÖZET

## KARBAZOL YAPISINA SAHİP FONKSİYONEL MALZEMELERİN SENTEZİ

**Kübra İREN**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN**

**Eylül 2023, 118 sayfa**

Karbazol halkaları, doğal olarak oluşan ve tıbbi olarak aktif çeşitli maddelerde bulunur. Biyolojik aktiflikleri, antikanserden antiinflammatuara kadar geniş çeşitlilik gösterir. Biyolojik aktivitelerin yanı sıra daha birçok kullanım alanı vardır. Boya ve plastik üretimi için kimyasal ham madde olarak kullanılır. Ayrıca, karbazol yapısı içeren polimerlerin özellikleri, fotoreaksiyonlar için çok yönlü duyarlaştırıcı olmalarını ve organik fotovoltaj cihazlar için umut verici adaylar olmalarını sağlamıştır. Karbazol ve karbazol yapısı içeren polimerik malzemeler, birçok alanda çok faydalı malzemeler oldukları için son yıllarda bu alanda da bilim insanlarının oldukça dikkatini çekmiştir.

Karbazol bileşiklerinin kullanım alanlarındaki bu çeşitlilik bize karbazol-açıl hidrazon ve karbazol-oksadiazol bileşiklerinin sentezlenmesinin hem literatüre hem de sanayiye büyük katkı sağlayacağını düşündürmüştür. Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada, yeni karbazol-açıl hidrazon ve karbazol-oksadiazol bileşikleri sentezlenmiş, saflaştırılmış ve yapıları karakterize edilmiştir. Daha sonra elde edilen 2 adet karbazol-açıl hidrazon ve 2 adet karbazol-oksadiazol bileşiğinin elektropolimerizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbazol, hidrazon, oksadiazol, sentez, açıl hidrazon, mikrodalga, elektrokromik malzeme

# ABSTRACT

## SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIALS HAVING CARBAZOLE MOEITY

**Kübra İREN**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN**

**September 2023, 118 pages**

Carbazole rings are found in a variety of naturally occurring and they are medically active substances. Their biological activity varies widely, from anticancer to anti-inflammatory. Besides biological activities, it has many other uses. It is used as a chemical raw material for paint and plastic production. Moreover, the properties of polymers containing carbazole structure make them versatile photosensitizers for photoreactions and promising candidates for organic photovoltaic devices. Carbazole and polymeric materials containing carbazole structure have attracted the attention of scientists in recent years, as they are very useful materials in many fields.

This diversity in the usage areas of carbazole compounds made us think that the synthesis of carbazole-acyl hydrazone and carbazole-oxadiazole compounds will make a great contribution to both the literature and the industry. In the light of these studies, in this study, new carbazole-acyl hydrazone and carbazole-oxadiazole compounds were synthesized, purified and their structures were characterized. Then, electropolymerization of 2 carbazole-acyl hydrazone and 2 carbazole-oxadiazole compounds was successfully carried out.

**Keywords:** Carbazole, hydrazone, oxadiazole, synthesis, acyl hydrazone, microwave, electrochromic material

## TEŞEKKÜR

Akademik katkıları, üretkenliği ve diğer değerleriyle, laboratuvarında olmaktan onur duyduğum, bu süreç içerisinde birçok şey öğrendiğim kıymetli danışmanım Doç. Dr. Ayşe UZGÖREN BARAN 'a Őükranlarımı sunarım.

Yardımları ve arkadaşlığı için hocam Elif Keskin'e, teşekkür ederim.

Elektropolimerizasyon çalışmalarımı yapan Dr. Öğr. Üyesi Gülbin KURTAY'a katkıları ve değerlendirmeleri için teşekkür ederim.

Tez sürecinde akademik katkılarından dolayı, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Hocalarıma ve tezimi değerlendiren kurul üyelerine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerler .....	3
2.1.1 İletken Polimerler .....	3
2.2. Elektrokromizm.....	5
2.3. Karbazoller .....	5
2.3.1 Karbazollerin Kullanım Alanları.....	6
2.3.2. Karbazollerin İletken Polimerler Olarak Kullanımı .....	7
2.4. Açıl Hidrazon Bileşikleri .....	10
2.5. Oksadiazoller.....	12
2.5.1. Oksadiazollerin Kullanım Alanları .....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	17
3.1. Deneysel Yöntemler .....	17
3.2. Hedef Bileşiklerin Sentezi.....	18
3.2.1. Açıl Hidrazon Bileşiklerinin Sentezi.....	18
3.2.1.7. N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) .....	22
3.2.2. 2-(9H-karbazol-3-il) -5-fenil-1,3,4-oksadiazol (28) Bileşiğinin Sentezi .....	27
3.2.3. 2-(9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol(32)Bileşiğinin Sentezi .....	28
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	31
5. YORUM.....	45

6. KAYNAKLAR .....	46
EKLER.....	54
EK 1 N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27a) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis, <sup>1</sup> H NMR, NOESY ve <sup>13</sup> C-APT-NMR Spektrumları .....	54
EK 2- N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27b) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS, <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C-APT-NMR Spektrumları.....	59
EK 3- N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS, <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C-APT-NMR Spektrumları.....	63
EK 4- N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27d) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları.....	67
EK 5- N'-(2-Bromobenzilidene)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27e) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	70
EK 6 N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis, <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-APT-NMR Spektrumları .....	73
EK 7- N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS, <sup>1</sup> H NMR ve <sup>13</sup> C-APT-NMR Spektrumları.....	77
EK 8- N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27h) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları.....	81
EK 9- N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27i) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....	84
EK 10- N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27j) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	87
EK 11- N'-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (3k) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	90
EK 12- N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27l) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....	93
EK 13- N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27m) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	96
EK 14- N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27n) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....	99
EK 15- N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27o) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	102

EK 16- N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27p) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	105
EK 17- 2-(9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (28) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....	108
EK 18- N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (31) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	111
EK 18- 2-( 9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	114
EK 19 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....	117
ÖZGEÇMİŞ .....	118

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Bazı iletken polimerler örnekleri .....	4
Şekil 2 Karbazol Yapısı .....	6
Şekil 3 Biyolojik aktif karbazol bileşikleri .....	6
Şekil 4 Polikarbazol filminin yükseltgenmesi ve indirgenmesi.....	8
Şekil 5 Suzuki reaksiyonu sonucu elde edilen karbazol türevleri .....	9
Şekil 6 Karbazol-oksadiazol bileşiği .....	9
Şekil 7 Karbazol yapısı içeren polimer filmin farklı potansiyelerde sergilediği renkler. 9	
Şekil 8 Açıl hidrazon bileşiklerinin başlangıç maddesi olarak kullanılarak elde edilen bazı heterohalkalı yapılar .....	11
Şekil 9 N'-(2-hidroksibenziden)-9H-karbazol-3-karbonhidrat bileşiği.....	11
Şekil 10 4-((Karbazol-9-il)metil)-N'-(2-hidroksi-1-naftalinimetinen) benzoil hidrazit..	12
Şekil 11 Karbazol-Açıl hidrazon hibrit bileşiği .....	12
Şekil 12 Oksadiazol Yapıları .....	12
Şekil 13 Bazı biyolojik aktivite gösteren oksadiazol bileşikleri.....	14
Şekil 14 Oksadiazol bileşiklerinin kullanım alanları .....	14
Şekil 15 (9,9-dioktilflore) ve oksadiazolün alternatif kopolimeri .....	15
Şekil 16 Karbazol-Oksadiazol bileşiklerinin sentezi .....	16
Şekil 17 Etil 2,3,4,9-tetrahidro-1H-karbazol-3-karboksilat (24) bileşiğinin sentezi .....	31
Şekil 18 9H-karbazol-3-karbohidrazit bileşiğinin (26) sentezi.....	31
Şekil 19 Karbazol yapısına sahip açıl hidrazon bileşiklerinin sentezi.....	32
Şekil 20 Bileşik 27a'nın sentezi için mikrodalga gücü-verim grafiği .....	32
Şekil 21 Karbazol yapısına sahip oksadiazol bileşiğinin sentezi.....	35
Şekil 22 N-metil karbazol yapısına sahip oksadiazol bileşiğinin sentezi .....	36
Şekil 23 Elektropolimerizasyon reaksiyonları incelenen monomerler .....	37
Şekil 24 Elektrokimya çalışmalarında kullanılan üç elektrot sistemleri (karşıt elektrot: Pt tel, <i>pseudo</i> -referans elektrot Ag tel) (a) çalışma elektrodu grafit, (b - c) çalışma elektrodu ITO kaplı esnek PET. ....	38
Şekil 25 27a kodlu monomerin dönüşümlü voltamogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag <sup>+</sup> ), tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....	40
Şekil 26 31 kodlu monomerin dönüşümlü voltammogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag <sup>+</sup> ), tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ) .....	41



Şekil 27 28 kodlu monomerin dönüşümlü voltammogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag <sup>+</sup> ), tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ).....	42
Şekil 28 32 kodlu monomerin dönüşümlü voltamogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag <sup>+</sup> ), tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ).....	43
Şekil 29. ITO-PET esnek elektrot yüzeyine kaplanmış homopolimer filmleri.....	44

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo 1</b> Sentezlenen bileşiklerin, Molekuler Formül, Moleküler Ağırlık, Erime Noktası, Reasyon süresi ve Verimleri.....	34
---	----

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\delta$	Kimyasal Kayma
$\nu$	Frekans

### Kısaltmalar

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
MS	Mass Spectrometry (Kütle Spektrometresi)
UV- <i>vis</i>	Ultraviolet-Visible Light (Ultraviyole-Görünür Işık)
TMS	Tetrametilsilan
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Dötero dimetil sülfoksit
EN	Erime Noktası
EtOAc	Etil asetat
R <sub>f</sub>	Retardation factor (Alıkonma faktörü)
$\epsilon$	Molar Absorpsiyon Katsayısı
A	Absorbans
b	Birli
i	İkili
ü	Üçlü
ç	Çoklu

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda yapay zekanın gelişmesine paralel olarak gerek yaşamda gerekse endüstride kullanılan birçok cihazın “akıllı” olması istenmektedir. Organik elektrokromik (OEK) malzemeler daha verimli, çözünebilir ve geçiş metali muadillerinden daha az toksik olmaları nedeniyle çevreye duyarlı cihazlardır ve bu özellikleri nedeniyle bu cihazların yapılması ve özelliklerinin incelenmesi araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Elektrokromik (EK) malzemeler genellikle iki renkli durum arasında veya renkli bir durum ile şeffaf bir durum arasında renk değişiklikleri gösterir. OEK malzemeler, otomobiller ve binalar için akıllı pencereler, parlama önleyici dikiz aynaları, elektrokromik ekranlar gibi farklı teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır [1-7].

Karbazol, ilk olarak 1872 yılında Graebe tarafından kömür katranından izole edilen pirol halkasının iki tarafına benzen halkasının bulunduğu trisiklik bir yapıdır [8]. Karbazol halkaları, doğal olarak oluşan ve tıbbi olarak aktif çeşitli maddelerde bulunur. Karbazol bileşikleri, kolay türevlendirilebilmeleri ve kararlılıkları nedeni ile son yıllarda malzeme bilimi araştırmalarında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Karbazol türevleri ayrıca OEK cihazlar için mükemmel bir kromofordur, çünkü bir potansiyel uygulandığında nispeten kararlı katyonlar oluşturabilirler [9].

Karbazol içeren polimerlerin elektrokromik özellikleri, politiyofen, polianilin ve polipirol gibi diğer polimerlerle karşılaştırıldığında geniş çapta araştırılmamıştır. Ama oksidasyon özellikleri, işlevselleştirme kolaylıkları ve yüksek kararlılıkları, karbazol içeren polimerlerin oldukça ümit verici elektrokromik malzemeler olmasını sağlamıştır. Karbazoller genellikle 3, 6 pozisyonda elektropolimerize edilebilir. Karbazolün elektrokimyasal oksidasyonu ile ilgili ilk çalışmalar Ambrose ve Nelson'a aittir [10]. Elektrokimyasal olarak polikarbazol sentezlediler ve polimerizasyon sırasında karbazolün anodik oksidasyon mekanizması üzerine çalışmalar yaptılar. Daha sonraki yıllarda karbazol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [11-13].

1,3,4-Oksadiazoller, anti-enflamatuar [14], antibakteriyel [15], böcek öldürücü [16] ve antikonvülsan [17] aktiviteler gibi çok çeşitli farmasötik ve biyolojik aktivitelere sahip önemli heterosiklik bileşiklerden biridir. Ayrıca, elektronca zengin karbazol ve elektron eksikliği olan oksadiazol yapısına sahip moleküller elektropolimerizasyon ile

polimerleştirilmiş ve elde edilen iletken polimer filmlerin çeşitli potansiyeller altında çok renklilik sergilediği belirtilmiştir [18, 19].

Literatürde bulunan bilgiler ışığında karbazol-oksadiazol bileşiklerinin elektropolimerizasyon ile polimerleşebileceği ve bu polimerlerin elektrokromik özellik gösterebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle bu çalışmanın ilk basamağında karbazol-oksadiazol bileşiklerinin sentezinde kullanılacak açıl hidrazon bileşikleri (Xa-k) sentezlenmiş, saflaştırılmış ve yapıları IR, MS, <sup>1</sup>H NMR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Açıl hidrazon bileşikleri birçok heterosiklik yapının temelini oluşturmaktadır ve ileri çalışmalarda ticari olarak kullanılabilme ihtimalleri yüksektir. Bu nedenler, bu çalışmada açıl hidrazon bileşikleri ısısal sentez yönteminin yanı sıra mikrodalga sentez yöntemi ile de sentezlenmiştir. Bu şekilde bileşikler daha yüksek verimle, daha kısa sürede ve çok az çözücü kullanıldığı için çevre dostu olarak sentezlenmiştir.

Bir sonraki aşamada ise, iyot/peroksit karışımı yükseltgeyici ajan olarak kullanılmış ve karbazol-oksadiazol bileşiği (4) sentezlenmiştir. Bu bileşik saflaştırılmış ve yapısı IR, MS, <sup>1</sup>H NMR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu bileşiğin sentezlenmesi için oluşturulmuş olan yöntem daha sonraki çalışmalarda karbazol yapısına sahip açıl hidrazon bileşiklerinin sentezi için temel olacaktır.

Literatürdeki karbazol bileşiklerinin monomer olarak kullanıldığı elektropolimerizasyon çalışmalarında karbazol azot protonu farklı alkil veya aril grupları ile değiştirilerek elde edilen bileşikler kullanılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada N-metil karbazol yapısına sahip oksadiazol bileşiği de (8) sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiğin yapısı FTIR, MS, <sup>1</sup>H NMR ve UV-vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

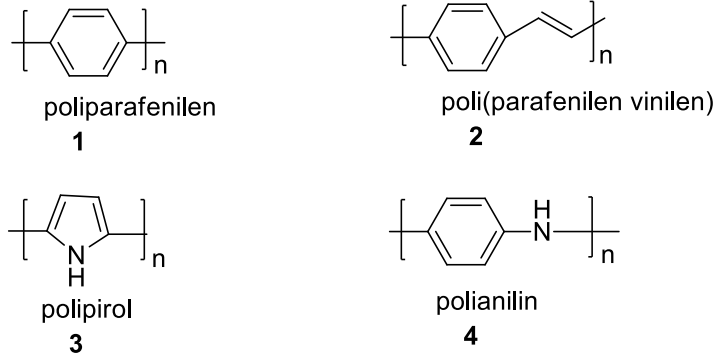
### 2.1. Polimerler

Günlük hayatımızda oldukça önemli bir yere sahip olan polimer terimi ilk olarak J. J. Berzelius tarafından öne sürülmüştür [20]. Polimerler, doğal ve sentetik liflerde, kauçuklarda, yapıştırıcı malzemelerde, hayatımıza dahil olan ve kullanım kolaylığı sağlayan birçok malzemenin temel unsurunu oluşturan malzemelerdir. 20. yüzyılda birçok araştırmaya konu olan polimerler, 1953 yılında Nobel ödülü alan H. Staudinger'in polimerler üzerine yaptığı çalışmalarda bu sahadaki önemi ve ilgiyi arttırmıştır [21].

Polimerik sistemde,  $\pi$  bağlarının varlığı, yük aktarımının ve elektron hareketinin düzgün olması önem arz etmektedir [22]. Polimerler, monomer yapıların biraraya gelmesiyle oluşurlar ve sert bir yapıya sahiptirler.

#### 2.1.1 İletken Polimerler

Shirakawa vd. poliasetilenin iletkenliğinin, çalışılan diğer bileşiklere göre fazla olmasının keşfedilmesiyle bu alanda ciddi bir ilgi odağı oluşturmuş ve yaptıkları çalışmalar onlara 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır. İletken polimerler, polimerin yapısında ardışık sıralanmış yani konjuge çift bağlar olan polimerlerdir. Her bağ sigma ( $\delta$ ) bağı bulundurduğu gibi, daha zayıf olan pi ( $\pi$ ) bağları da ihtiva eder. Konjugasyona sahip her polimer iletken olmadığı gibi dopantlar eklenerek iletken özelliklere sahip olması sağlanabilir. Dopantların iletkenlik sağlama işlevi “hole” yani boşluklar oluşturmaktır. Oluşturulan bu boşluklarda elektron eksikliğinin olduğu yerden de yakın mesafedeki elektronun gelmesi sağlanarak yeni boşluklar oluşturularak süregelen bir yük göçü ve elektron transferi sağlanır. İletken polimerlerin çözünürlüğü ve işlevselliği yan zincirlerindeki guruplara bağlıdır. Bu yan zincirler onlara mekanik, elektrik ve optik özellikler kazandırır [23].



**Şekil 1** Bazı iletken polimerler örnekleri

Daha sonraki yıllarda poliparafenilen (1) [24], poli(parafenilen vinilen) (2) ve polipirol (3) [25] kapsamlı bir şekilde araştırılmış, bu iletken polimerler literatüre sunulmuştur. İlk olarak Letheby tarafından sentezlenen polianilin (4) bilinen en eski iletken polimerdir [26] (Şekil 1). Konjuge iletken polimer olan polianilinin, su ve oksijen valığıında kararlı olması ve iyi bir iletken olması sebebiyle araştırmacıların daha fazla dikkatini çekmiştir.

1970’li yıllar itibariyle iletken polimerlerin çoğu çözücüde düşük çözünürlük ve termoplastisite göstermeleri sebebiyle araştırmacıları yeni sentez yöntemleri geliştirmeye yönlendirmiştir.

İletken polimerler az enerji tüketimi, düşük maliyeti, esnekliği, kolay işlenebilirliği sebebiyle öneme sahip malzemelerdir. Elektrokromik polimerlerin kullanım ömürlerinin uzun olması, iyi renk kalitesi, yükseltgenme-indirgenme özellikleri, dayanıklı ve esnek olmaları, inorganik polimerlere göre katlanabilir alanlarda daha fazla tercih edilmeleri sebebiyle göz önündedirler [27, 28]. Bu özelliklerini yanı sıra, iletken polimerlerin ikiden fazla indirgenme-yükseltgenme göstermelerinden dolayı birden fazla renk üretebilirler.

Bu malzemeler sensörlerde [29, 30], biyosensörlerde [31], pillerde [30, 32], fotovoltaik cihazlarda [33, 34], yapay kaslarda [35, 36] ilaç salınım sistemlerinde [37, 38], fotokromik cihazlarda ve daha bir çok alanda kullanımı yaygın olduğu için bu malzemelere olan ilgi devam etmektedir.

## 2.2. Elektrokromizm

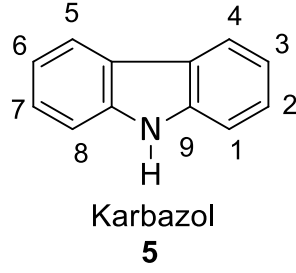
Gelişen ve ilerleyen teknolojinin, günlük hayatımızda ki yeri ve önemi de aynı paralellikte ilerlemektedir. Bir teknoloji ürünü olan elektrokromik malzemeler de gerek endüstriyel gerek akademik çalışmalarda odak olmakta ve önemini her geçen gün arttırarak hayatımıza dahil olmaya devam etmektedir. İlk olarak 1961 yılında J.R. Platt tarafından kullanılan elektrokromizm terimi indirgenme yükseltgenme reaksiyonuna dayalı olarak gerçekleşen ve maddenin optik özelliğinin tersinir bir şekilde hareket etmesi esasına dayanır [39]. 1969 yılında S. Deb ve ekip arkadaşları tarafından tungsten oksit ( $WO_3$ ) kullanılarak ilk elektrokromik cihazın yapılmasıyla, elektrokromizm sahasında önemli bir ilerleme gerçekleştirilmiştir [40]. 1970'li yıllarda elektrokromik materyaller ekranlarda kullanılmaya başlanmış ve 80'lerden itibaren ise araçlarda cam malzemeleri olarak kullanılmışlardır. 1990'lar itibariyle de elektrokromik cihazların üretimi hız kazanmıştır [41]. Günümüzde elektrokromik teknolojiler; otomotiv pencereleri, cam uygulamaları, güneş gözlükleri, kamuflaj malzemeleri gibi günlük yaşamımızda sıklıkla karşılaştığımız bu ve benzeri ürünlerde kullanılmaktadır.

Teknolojinin hayatımızın her alanına dahil olmasıyla enerji tasarrufunun önemi de gün geçtikçe artmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda binaların hem görsel anlamda mekân tasarımına katkı yapan hem de ısı tasarrufu sağlayan cam ve teknolojik malzemeler geliştirilerek piyasaya sürülmektedir. Elektrokromik camlar güneş ışınlarını emerek ortamın ısını koruyup ısı yalıtımı görevi görür. Yapılan bir araştırmada bu malzemelerin kullanıldığı yeni binalarda, enerji tasarrufunun %40 kadar olduğu tespit edilmiştir.

## 2.3. Karbazoller

Karbazol (5) heterosiklik aromatik organik bir bileşiktir (Şekil 2). Pirel halkasını iki kenarında birer benzen halkası bulunduran trisiklik bir yapıya sahiptir. Azot üzerinde bulunan bağ yapmamış elektronlar sayesinde hem azot üzerinden hem de rezonans sayesinde diğer sekiz konumdan modifiye edilebilir. En yaygın karbazol süstitüsyonları genellikle 3 ve 6 konumlarından ve azot üzerinden yapılanlardır. Son zamanlarda 2 ve 7 konumlarından da modifikasyonlar yapılmaktadır.

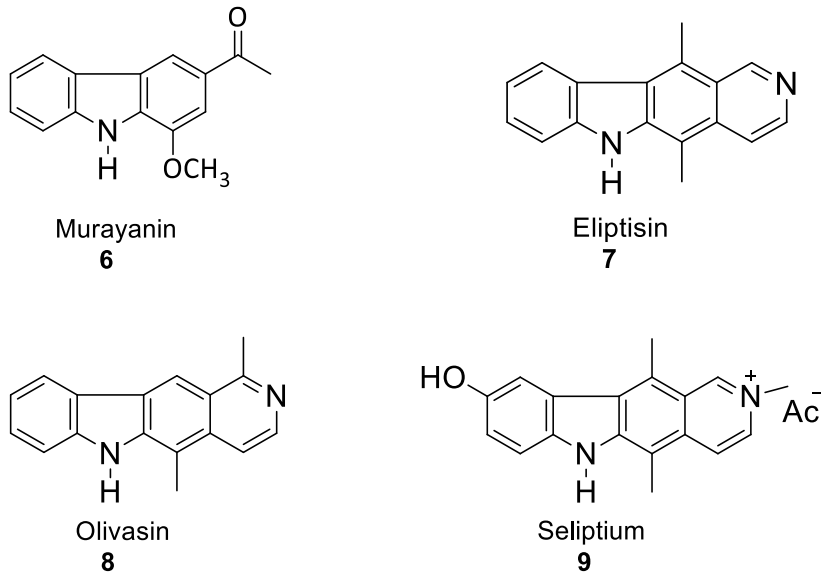




**Şekil 2** Karbazol Yapısı

### 2.3.1 Karbazollerin Kullanım Alanları

Karbazol alkaloidler, doğada oldukça bol bulunan bileşiklerdir [42]. Karbazol, ilk olarak 1872 yılında Graebe and Glazer tarafından kömür katranından izole edilmiştir. 1962 yılında Murraya koenigii ağacından Murayanin (**6**) adı verilen karbazol türevinin izole edilmesi ile de biyolojik önem kazanmaya başlamıştır. Eliptisin (**7**) [43], olivasin (**8**) [44] ve seliptium (**9**) [45] ve gibi doğal ürünlerin yapısında karbazol çekirdek yapısı bulunmaktadır ve bu bileşiklerin antikanser aktiviteleri mevcuttur (Şekil 3).



**Şekil 3** Biyolojik aktif karbazol bileşikleri

Bu bileşikler, antikanser etki göstermesinin yanı sıra antifungal, antibakteriyel [46], antiviral [47] ve antiinflamatuvar [48] etki de göstermektedir.

### 2.3.2. Karbazollerin İletken Polimerler Olarak Kullanımı

Biyoloji aktiflikleri ile bilim insanlarının ilgisinde olan karbazol bileşikleri, Ambrose ve Nelson tarafından elektrokromik özelliklerinin de var olduğunun gösterilmesi ile fonksiyonel organik bileşikler olarak da ilgi çekmeye başlamıştır [10].

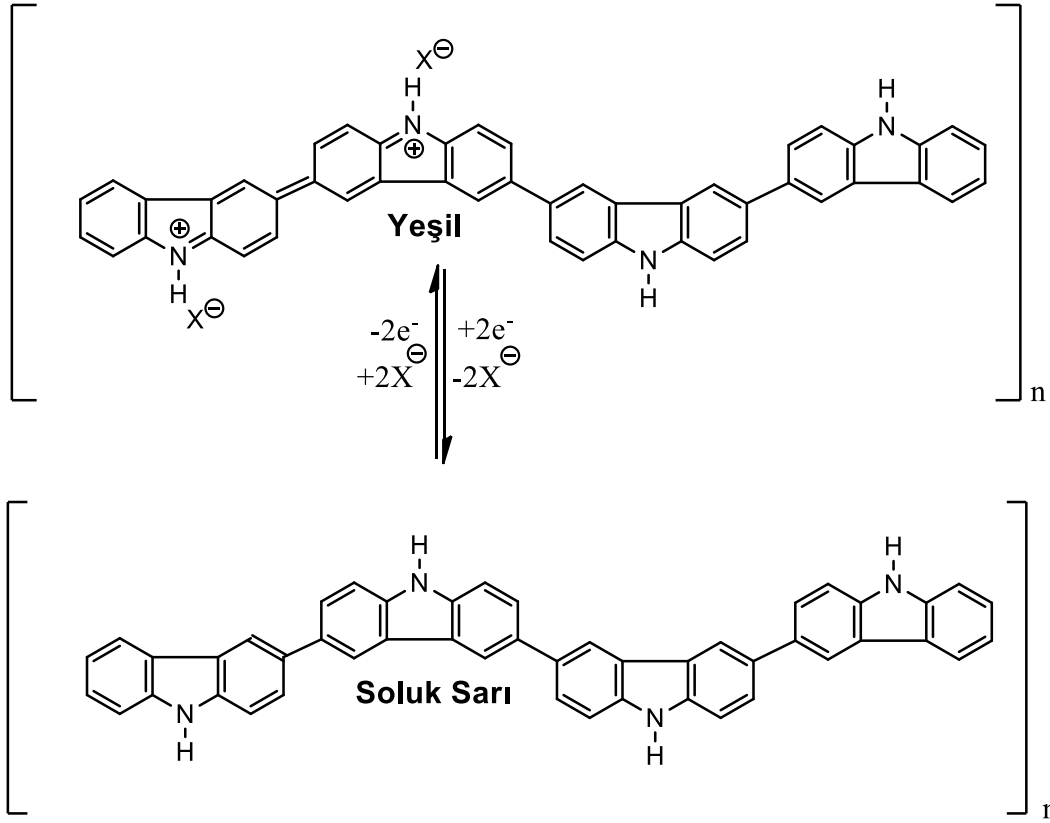
İletken polimerler indirgenme-yükseltgenme durumunu değiştirerek geri dönüşümlü olarak renk değiştirme kabiliyetine sahiptirler. Bu sebeple elektrokromik cihazlarda kullanımları yaygındır [49, 50]. İletkenlik bandı olan  $\pi$ -bağ orbitalleri ve değerlik bandı olan  $\pi^*$ -bağ orbitalleri arasındaki enerji farkı görünür bölge içerisinde olduğu için konjuge polimerler nötral durumda renklidirler. Yükseltgenme gerçekleştiğinde ise  $\pi$ - $\pi^*$  geçiş yoğunluğu azalır ve farklı bir renk oluşturmak üzere daha düşük bir enerji geçişi görülür [51].

Multikromik özellik gösteren malzemeler olan polikarbazoller, iyi birer iletken polimerdirler. Poli-N süstitüe karbazoller nötr olduğunda renksiz, 0,7 V'lık bir potansiyel uygulandığında yeşil ve 1,0 V'ta mavi renk olarak potansiyel sergilemiştir [52].

Ambrose ve Nelson'un karbazolün elektrokimyasal polimerizasyonu üzerine yaptığı çalışmalar, karbazolün en uygun bağlanma pozisyonunun 3, 6, 9 konumlarının olduğunu göstermiştir [10]. Bu bölgeler dışında polimerizasyonun 1, 8 konumlarından da ilerleyebileceğini fakat karbazolün kararlı yapısı sebebiyle sterik olarak engel olacağı belirtilmiştir.

Dünya çapında sentezlenen çok sayıda konjuge bileşik göz önüne alındığında, karbazol ve türevleri organik elektronik uygulamalar için hem tek molekül hem de polimerik formda çok dikkat çekmektedir. Karbazol bileşiklerinin ucuz olması, yüksek termal ve fotokimyasal kararlılığa sahip olmaları bu bileşiklerin tercih edilme nedenlerindedir. Optik özellikleri ve boşluk iletim materyali olarak etkili olmaları nedeni ile elektrokromik [3, 51, 53] ve elektrolüminesans [54-56] alanlarında kullanımı yaygındır. Ayrıca, karbazol azot atomu kolayca modifiye edilerek yapıya çözünürlük, elektriksel ve optik özellikler kazandırılabilir olması da karbazolleri önemli kılmaktadır [57, 58].

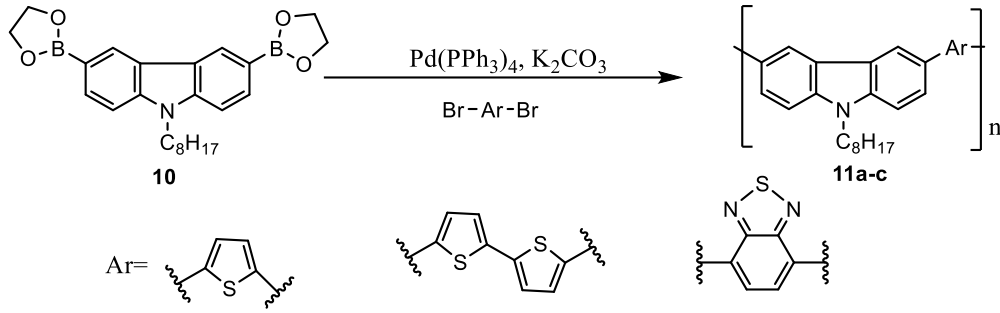
Mengoli vd. ilk olarak elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla sentezlenen polikarbazölü sentezlemiş ve polikarbazölün elektrokromik özelliklerini açıklamışlardır [59] (Şekil 4). Verghese vd. polikarbazöl filmlerinin elektrokromik özelliklerinin ayrıntılı çalışmalarını göstermişlerdir [13, 60].



**Şekil 4** Polikarbazöl filminin yükseltgenmesi ve indirgenmesi

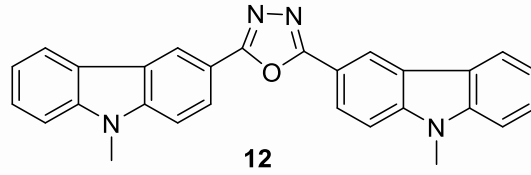
Faid vd. ise poli(N-alkilkarbazöl)'lerin elektrokromik özelliklerini incelemiş ve bu polimerlerin nötr durumda renksiz, 0,7 V üzerinde pozitif bir potansiyel uygulandığında yeşil ve 1,0 V üzerinde mavi olduğu belirlemişlerdir [61].

Witker ve Reynolds yılında Suzuki eşleşmesi kullanarak üç yeni karbazöl içeren polimer (**11a-c**) sentezlemiş (Şekil 5) ve bu polimerlerin spektrokimyasal analizlerinde uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı renkler verdiklerini gözlemlemişlerdir [53].



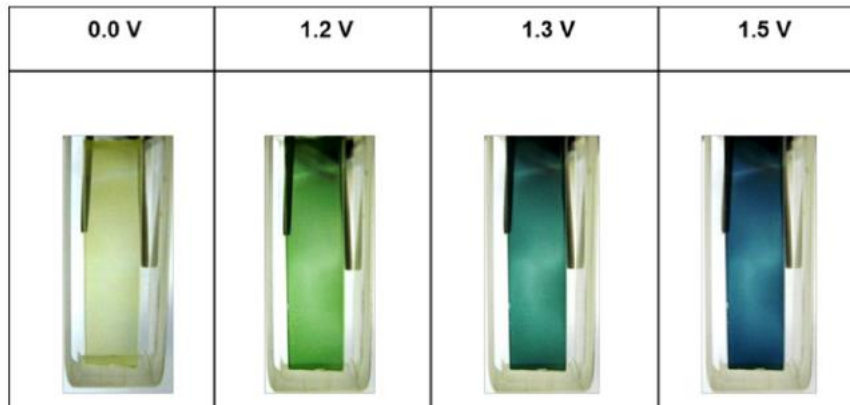
**Şekil 5** Suzuki reaksiyonu sonucu elde edilen karbazol türevleri

Udum vd. karbazol ve oksadiazol yapısı içeren monomer (**12**) sentezlemiş (Şekil 6) ve bu monomerin electropolimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmin elektrokromik özelliklerini incelemişlerdir [62].



**Şekil 6** Karbazol-oksadiazol bileşiği

Spektroelektrokimyasal çalışmalarda, polimer filmin farklı potansiyeller uygulandığında farklı renkli davranış sergilediğini gözlemişlerdir (Şekil 7).



**Şekil 7** Karbazol yapısı içeren polimer filmin farklı potansiyellerde sergilediği renkler

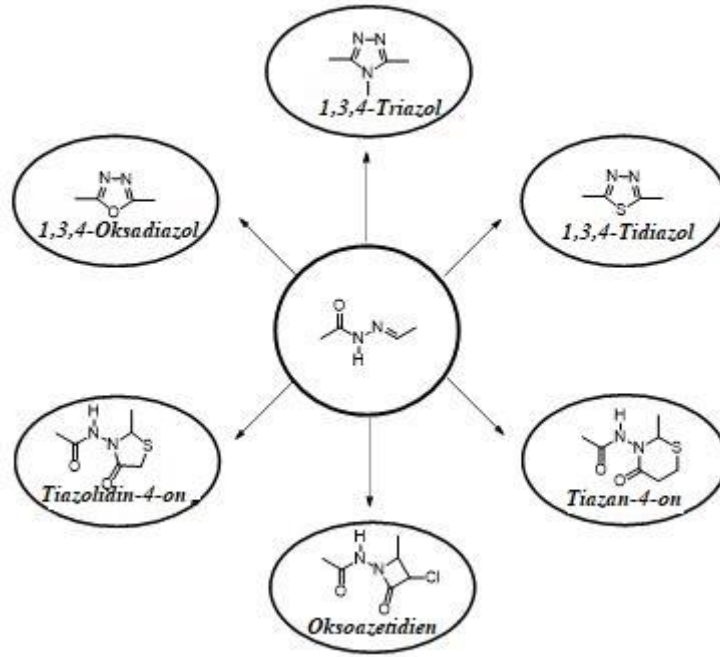
Elektrokromik ve kinetik çalışmalar, yüksek kontrast oranında, hızlı cevap verme süresine sahip, yüksek karaklılıkta ve renk kalıcılığı yüksek polimerler olduğunu göstermişlerdir.

## 2.4. Açıl Hidrazon Bileşikleri

Son yıllarda, hem geniş spektrumda biyolojik aktivite göstermeleri nedeni açıl hidrazon bileşikleri araştırmacıların ilgisini çekmektedir [63]. Kolay, saf ve yüksek verimle sentezlenebilir olmaları nedeni ile birçok yeni türevleri sentezlenmiş ve çeşitli biyolojik aktivite çalışmaları yapılmıştır [64]. Diğer bir önemi ise, azot içeren heterohalkalı yapıların sentezinde elektrofil olarak kullanılmalarıdır.

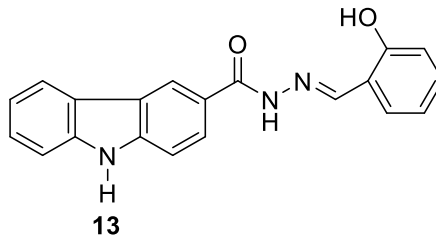
Arilhidrazonlardan elde edilen koordinasyon bileşiklerinin enzim inhibitörü olarak aktivite gösterdikleri bulunmuştur [65, 66]. Açıl hidrazon türevleri antimikrobiyal, antikonsulvant, analjezik, antiinflammatuar, antiplatelet, antitüberkular ve antitümör gibi çok geniş çerçevede biyolojik aktivite göstermektedir [67]. Örneğin, isonikotinil hidrazonlar antitüberkular, 4-hidroksibenzoik asit[(5-nitro-2-furil)metilene]-hidrazit antiseptik; 4-florobenzoik asit[(5-nitro-2-furil)metilene]-hidrazit antibakteriyel [68] aktivite göstermektedir. Bundan dolayı birçok araştırmacı bu bileşikleri hedef yapı olarak sentezlemiş ve biyolojik aktivitelerini tayin etmişlerdir.

Bu kadar çeşitli biyolojik aktiviteye sahip olmalarının yanı sıra, birçok multifonksiyonel organik bileşiğin sentezinde de kullanılan yararlı bileşiklerdir. Şekil 8` de açıl hidrazon bileşiklerinin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı reaksiyonlara örnekler verilmiştir.



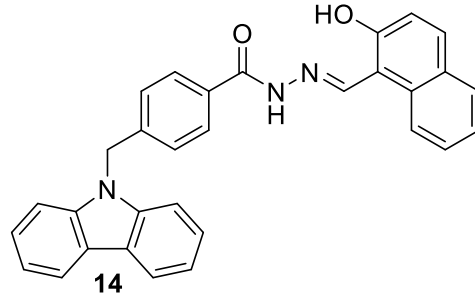
**Şekil 8** Açıl hidrazon bileşiklerinin başlangıç maddesi olarak kullanılarak elde edilen bazı heterohalkalı yapılar

Karbazol-açıl hidrazon hibrit yapısı içeren bileşik (**13**) grubumuz tarafından sentezlenmiş ve sensör özellikleri incelenmiştir [69]. Sulu ortamda  $CN^-$  ve  $OH^-$  anyonlarını belirlemede başarıyla kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 9).



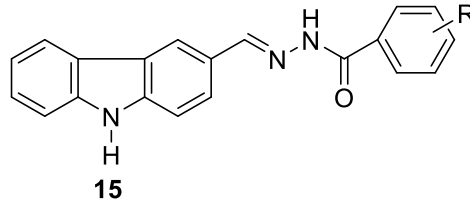
**Şekil 9** N'-(2-hidroksibenziden)-9H-karbazol-3-karbonhidrat bileşiği

Li vd. tarafından yapılan bir çalışmada da karbazol yapısına sahip açıl hidrazon bileşikleri sentezlenmiş ve Cdc25B ve PTP1B'ye karşı inhibitör aktiviteleri açısından değerlendirilmiştir [70]. 4-((Karbazol-9-il)metil)-N'-(2-hidroksi-1-naftalinimetinen)benzoil hidrazit (**14**) bileşiğinin IC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla (2.16±0.38) ve (1.06±0.23) µg/mL olarak bulunmuş Cdc25B ve PTP1B'ye karşı en yüksek inhibitör aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 10)



**Şekil 10** 4-((Karbazol-9-il)metil)-N'-(2-hidroksi-1-naftalinimetinen) benzoil hidrazit

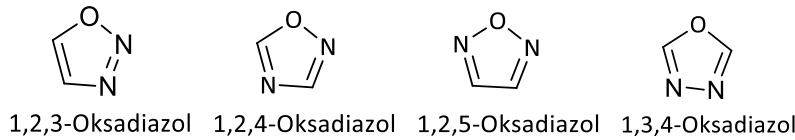
Patel vd. (2021) yaptıkları çalışmada karbazol-açıl hidrazon bileşikleri sentezlemiş ve tüm test edilen bileşiklerin mükemmel antioksidan aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [71]. Bu bileşiklerin Alzheimer tedavisi için potansiyel terapötik ajanlar olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 11).



**Şekil 11** Karbazol-Açıl hidrazon hibrit bileşiği

## 2.5. Oksadiazoller

Heterosiklik halka yapısına sahip bileşik sınıflarının kullanım alanları oldukça geniş olup büyük bir öneme sahiptirler. Bu sisteme sahip bileşiklerden biri de oksadiazoller, hem tıbbi hem de endüstriyel alanda geniş kullanımı vardır. Oksadiazoller, beş üyeli halkasında iki azot ve bir oksijen atomu içeren  $C_2H_2N_2O$  formülüne sahip heterosiklik aromatik bileşiklerdir. Bu bileşik sınıfının bilinen dört izomeri vardır (Şekil 12).



**Şekil 12** Oksadiazol Yapıları

Ancak geniş uygulama alanları, çalışma sahasının yaygın olması sebebiyle bilim insanlarının dikkatini en çok 1,3,4-oksadiazoller ve 1,2,4-oksadiazoller çekmiştir.

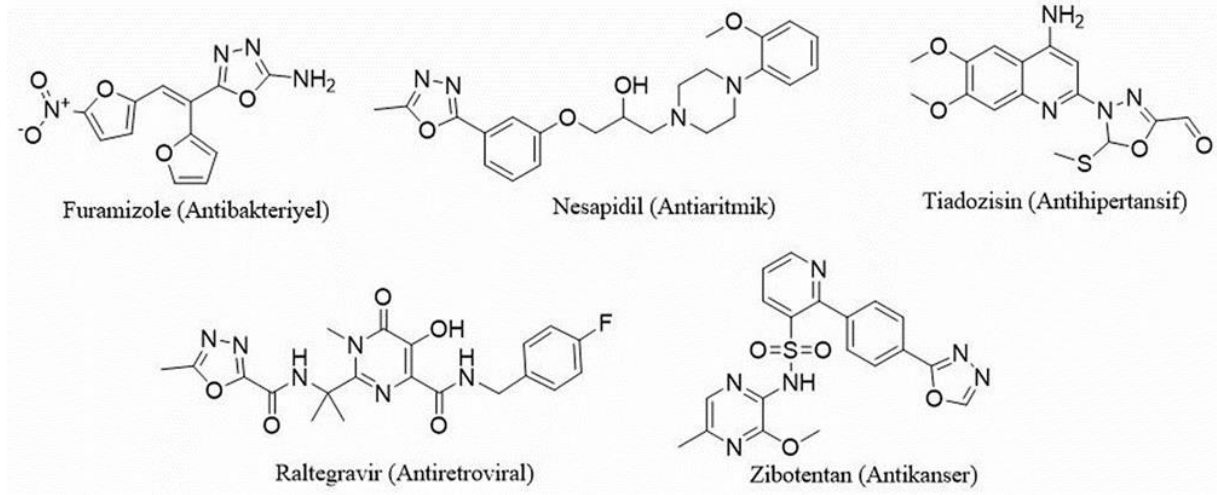
Oksadiazoller isimlendirmesinde oksijen birinci numara olarak kabul edilir ve ona en yakın azot atomuna doğru numaralandırmaya devam edilerek adlandırma yapılır. Heteroatomların indüktif etkisinden dolayı oksadiazoller zayıf bazdırlar. Yapısındaki iki piridin tipi (-N=) azottan dolayı daha az aromatiklik gösterirler bu da onların konjuge dienler gibi davranmalarına sebep olur [72].

1,3,4-Oksadiazollerin ilk sentezi 1954 yılında Ainsworth tarafından bildirilmiştir [73]. Bu heterosiklik bileşiklerin hazırlanması için en popüler yöntem, N-açilhidrazonların çeşitli yükseltgenlerle yükseltgen halka kapanmasıdır. Yükseltgen olarak, serik amonyum nitrat (CAN) [74], potasyum permanganat [75], demir klorür [76], brom-sodyum asetat [77], kloramin T [78], iyot-hidrojen peroksit [79] genel olarak kullanılan bileşiklerdir.

### **2.5.1. Oksadiazollerin Kullanım Alanları**

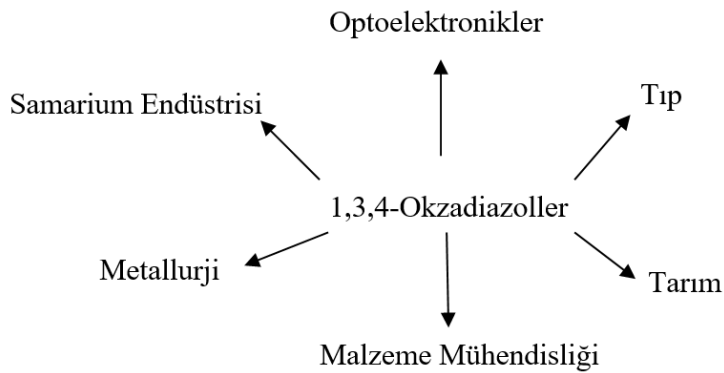
Oksadiazoller canlı vücudundaki işlevsellikleri ve hidrojen bağı kurabilme yetenekleri sebebiyle farmakofor olarak kullanılır [80]. Anti-enflamatuar ve analjezik [81], antimikrobiyal [82], antiviral [83], antifungal [84], antitümör [85] ve kan basıncını düşürücü özellikler [86] gibi geniş bir biyolojik aktivite sergilerler. Tarımda bakteri, virüs ve mantarların neden olduğu hastalıklara karşı herbisitler, böcek öldürücüler ve bitki koruma ajanları olarak da kullanılırlar. 1,3,4-Oksadiazol bileşikleri ilaç endüstrisinde de yaygın kullanıma sahiptirler. Bunu ligand bağlanmasında farmakoforun önemli bir kısmını oluşturarak [87] veya yapısındaki süstitüentleri uygun bir pozisyon yönelimi sağlayarak görevini tamamlar [88]. Bir anti kanser ilacı olarak kullanılan zibotentan [89] ve tansiyon ilacı olan tiadozisin [90] de 1,3,4-Oksadiazollere birer ilaç örneğidir. Kullanım alanı oldukça geniş olan oksadiazoller biyolojik aktivite çalışmaları içinde aranan bileşiklerdir. HIV integrasını hedef alan üç enzimden biri olan raltegravir viral replikasyonda önemli bir bileşik olarak bilinir [91] (Şekil 13). 1,3,4-Oksadiazol iskeletine sahip bu bileşiğe farklı süstitüentler eklenip kimyasal kararlılık ve işlevsellik kazandırılarak, etkili bir HIV ilacı olarak piyasaya sürülmüştür [92, 93].





**Şekil 13** Bazı biyolojik aktivite gösteren oksadiazol bileşikleri

Oksadiazol yapıları ayrıca birçok önemli optik özelliklere sahiptir. Molekülde bulunan 1,2-diazol fragmanı elektron çeken bir grup olarak işlev görür, ve çeşitli iletken sistemlerde yaygın olarak kullanılır [94]. Bu şekilde, floresan kuantum verimini ve molekülün kararlılığını artırması mümkündür. Bu nedenle, oksadiazol türevleri organik ışık yayan diyotlar, lazer boya, optik parlaticılar ve sintilatörler olarak kullanılır [94-96]. Bu moleküller ısı yalıtım polimerleri gibi malzemelerde de bulunabilir [97].



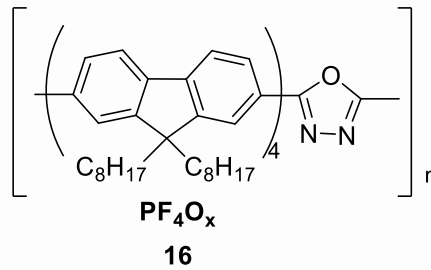
**Şekil 14** Oksadiazol bileşiklerinin kullanım alanları

Moleküler ve polimerik 1,3,4-oksadiazoller, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, yüksek fotoluminesans kuantum verimleri nedeniyle yaygın olarak incelenmektedirler. Ucuz ve kolayca bulunabilen başlangıç maddeleri kullanılarak sentezlenebilir olmaları diğer bir avantajlarıdır. Poli-1,3,4 oksadiazol yapıları mükemmel lif ve film şekillendirme yetenekleri, yüksek termal kararlılıkları ve sert mekanik özelliklere sahiptir. Bu

özelliklerinden dolayı, gelişmiş kompozit malzemeler için ısıya dayanıklı takviye lifleri ve sıcak gazların filtrasyonu için yüksek dirençli lifler olarak kullanılmaktadır.

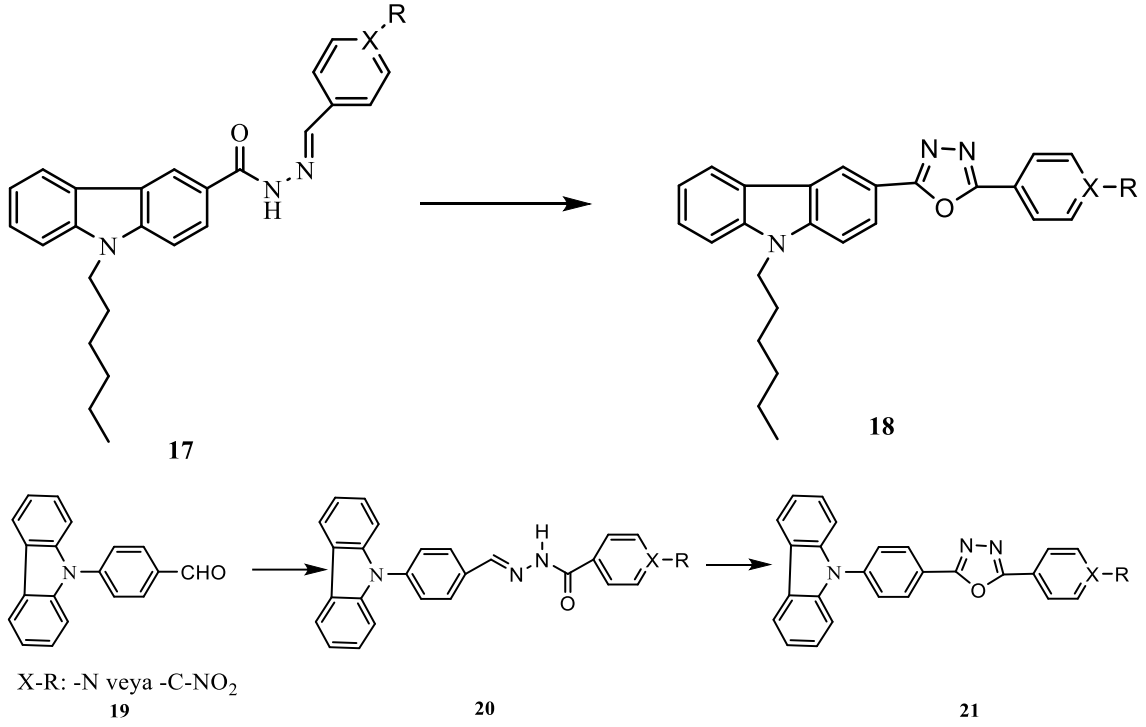
Oksadiazol halkası içeren yapılar, elektron eksikliği olan elektron-alıcı bir birimdir ve oksadiazol halkalarını polimer zincirlerine dahil etmek, elektron yüklü durumda polimerleri stabilize etmek için faydalıdır [94]. Ayrıca, oksadiazol içeren polimerler, elektrokromik cihazların çalışma süresini uzatmaya yardımcı olan termal kararlılığa sahiptirler. Elektronları çekici yapıdaki oksadiazol bileşikleri, LUMO enerjisi seviyesini düşürür ve polimerlerin Eg'sini ayarlar.

Ding vd. (9,9-dioktilflorene) ve oksadiazolün alternatif bir kopolimeri olan PF4Ox polimerini (**16**) sentezlemişlerdir (Şekil 15). Güçlü elektron alıcı oksadiazol yapısının poli (9,9-dioktilfluorene) ana zincirine yerleştirilmesi, polimerin elektrokimyasal indirgemedeki kararlılığını artırdığı bulunmuştur. PF4Ox'un yüksek kontrastlı elektrokromik özelliklere sahip olduğunu ve renksiz nötr halden elektron yüklü pembe-kırmızı hale hızlı geçiş gösterdiği bildirilmiştir. Floren homopolimer ile karşılaştırıldığında, PF4Ox elektron şarjında çok daha yüksek kararlılık sergilediği ve oldukça kararlı bir n-doping elektrokromik özelliğe sahip olduğu bulunmuştur [98].



**Şekil 15** (9,9-dioktilflorene) ve oksadiazolün alternatif kopolimeri

Gündoğdu vd. [99] yaptıkları bir çalışmada, dört yeni karbazol-oksadiazol bileşiği (18) sentezlemiş ve bu bileşiklerin UV-Vis spektrumları ve spektrofotometrik özelliklerini değişik çözücülerde incelemişlerdir. Bütün bileşiklerin, büyük Stokes'un kayma değerlerine ve mükemmel foto kararlılığa sahip olduğunu göstermişlerdir. Karbazol-oksadiazol türevlerinin dikkat çekici fotofiziksel özelliklerinin, farklı uygulamalar için floresan sensörlerin geliştirilmesinde bu bileşikler aday olacaktır (Şekil 16).



**Şekil 16** Karbazol-Oksadiazol bileşiklerinin sentezi

### 2.6.1. Mikrodalga Sentez Yöntemi

Elektromanyetik ışıma ile moleküllerin uyarıldıkları uzun yıllardır bilinen bir gerçektir. Güncel hayatta bu etkiyi evlerimizde yiyeceklerimizi mikrodalga fırınlarda daha hızlı bir şekilde ısıtmak için kullanıyoruz. Bu kadar yaygın ve göz önünde bulunan bir yöntem organik kimyada bileşiklerin sentezlenmesinde son yıllarda kullanılmaktadır. Fakat kullanılmaya başlandıktan sonra alınan sonuçların mükemmelliği, mikrodalga ışıma yöntemi ile yapılan reaksiyonların hızla artmasına neden olmuştur.

Evlerde kullanılan mikrodalga fırınlarda hedef molekülümüz sudur. Su dipol bir molekül olduğundan mikrodalga ışınmasını absorplar ve bu ışımayı yüksek bir verimle ısıya çevirir. Bu sayede normal bir basınçta süper ışıma mümkün hale gelir. Organik sentez reaksiyonlarında da durum benzerdir. Su veya herhangi bir dipolar çözücü ile yapılan reaksiyonlarda kapalı bir kap içinde basınçta artırılırsa süperısıtma yöntemi ile saatler süren reaksiyonlar dakika mertebesinde gerçekleştirilir. Üstelik süre çok kısa olduğu için reaksiyonda yan ürünlerin oluşma ihtimali azalır ve reaksiyon veriminde de önemli oranda bir artış gözlenir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Deneysel Yöntemler

Yapılan sentezlerde Sigma-Aldrich / Merck firmalarından temin edilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Reaksiyonlardan sonra çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak indirgenmiş basınçta uzaklaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları elektrotermal dijital OptiMelt erime noktası cihazı ile belirlenmiştir. Bileşiklerin FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet İS5 infrared spektrometresi ile ATR kiti kullanılarak alınmıştır. <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumları iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak Bruker WH-400 spektrometresi (<sup>1</sup>H-NMR için 400 MHz, <sup>13</sup>C-APT-NMR için 100 MHz) ile alınmıştır. Bileşiklerin UV-Vis spektrumları Thermo Scientific Evo 201 çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi ile alınmıştır. Bileşikler asetonitril içerisinde çözüldükten sonra kütle spektrumları Elektrosprey İyonlaştırılmalı Tuzaklamalı İyon Hareketliliği-Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometrisi (TIMS-TOF-MS) (Bruker Daltonics) cihazı ile alınmıştır. Sentezlenen bileşikler, ince tabaka kromatografisi yöntemi ile silika jel 60 HF-254 (Merck) kullanılarak R<sub>f</sub> değerleri tespit edilmiştir. Mikrodalga sentez işlemlerinde “Milestone-RotaPREP” mikrodalga fırın kullanılmıştır. Sentezlenen N-H ve N-alkil sübstitüe açıl hidrazon ve karbazol türevleri içerisinde model olarak seçilen **27a**, **28**, **31** ve **32** kodlu bileşiklerin yükseltgenme-indirgenme davranışlarının incelenmesi ve akabinde elektropolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilebilmesi için dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Bu çerçevede gerçekleştirilen bütün elektrokimyasal çalışmalar, Autolab PGSTAT 204 (Metrohm, Eco-Chemie, Hollanda) potansiyostat/galvanostat cihazına bağlanan uygun hücre içerisinde ve üç elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Voltammogramlar Nova (ver. 2.1.6) yazılımı aracılığıyla kaydedilmiştir. Bu doğrultuda, incelenen bileşiklerin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenirken 0,1 M lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>) destek elektrolitinin asetonitril (MeCN) içerisindeki çözeltisi hazırlanmıştır. Voltammogramlar alınırken çalışma elektrodu olarak grafit (Mikromin M-625, en: 1,3 mm, boy: 90 mm) veya indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış polietilen teraftalat (PET) esnek elektrot (Kaivo, geçirgenlik > %76, direnç: 10–15 Ω.sq<sup>-1</sup>, en: 0,5 cm, boy: 5cm, kalınlık: 0,175 mm) karşıt elektrot olarak platin tel ve *pseudo*-referans elektrot olarak da gümüş tel kullanılmıştır.

### 3.2. Hedef Bileşiklerin Sentezi

4-Karboetoksi sikloheksanon (**22**) ve fenilhidrazinium hidroklorür (**23**) bileşiklerinin etanol içerisinde 8 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile etil 2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-karbazol-3-karboksilat bileşiği (**24**) sentezlenmiştir [100]. Daha sonraki aşamada bu bileşiğin aromatikleştirilmesi sonucu etil 9*H*-karbazol-3-karboksilat bileşiği (**25**) ve bu bileşiğinde hidrazin hidrat ile geri soğutucu altında reaksiyonu sonucu başlangıç maddesi olarak kullanılan 9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (**26**) bileşiği elde edilmiştir. [69].

#### 3.2.1. Açıl Hidrazon Bileşiklerinin Sentezi

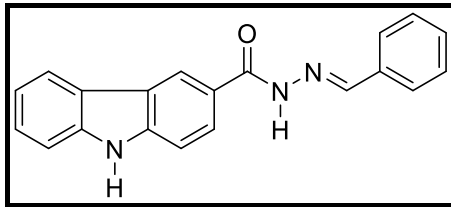
##### 3.2.1.1. Isısal Sentez Yöntemi

9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (**26**) (1.0 g, 4,44 mmol) bileşiği ve değişik benzaldehit türevleri (4.44 mmol) 30 ml etanol içerisinde geri soğutucu altında geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon takibi TLC ile yapılarak, reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon süreleri Tablo-1' de verilmiştir. Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Kalan madde suda çöktürülür, süzülür ve kurutulur. Ham ürünün etanolden kristallendirilmesiyle, istenen ürünler **27a-27p** saf olarak elde edilir.

##### 3.2.1.2. Mikrodalga Sentez Yöntemi

9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (**26**) (0,5 g, 2,1 mmol) bileşiği ve değişik benzaldehit türevleri (2.1 mmol) 3 ml etanol içerisinde kapalı mikrodalga kaplarına alınır. System 150 W' da değişik sürelerde ısıtılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra suya dökülür. Katı ürün süzülür ve kurutulur. Ham ürünün etanol ile kristallendirildikten sonra, istenen ürünler **27a-27p** saf olarak elde edilir.

##### 3.2.1.1. N'-Benzilidene-9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (**27a**)



Beyaz katı, Verim %83 (ısısal); %99 (mikrodalga); E.N. 278-281 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3394 (N-H), 3152 (C-H), 1663 (C=O), 1600 (C=N), 1581 (C=C) (EK 1)

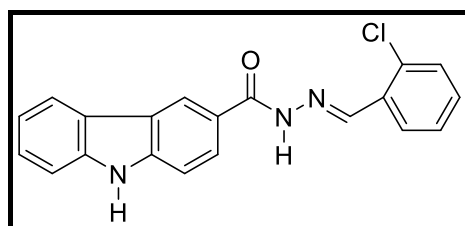
UV-Vis (nm): 275, 298, 315 (EK 1)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.25 (ü, 1H,  $J= 7.60$  Hz, ArH), 7.40-7.63 (ç, 6H, ArH), 7.70-7.84 (ç, 2H, ArH), 8.01 (i, 1H,  $J= 8.72$  Hz, ArH), 8.22 (i, 1H,  $J= 7.73$  Hz ArH), 8.52 (b, 1H, ArH), 8.77 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 11.89 (b, 1H, CONH) (EK 1).

$^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 111.2 (CH), 112.0 (CH), 119.9 (CH), 120.8 (CH), 122.5 (C), 122.9 (C), 124.1 (C), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 135.1 (C), 140.8 (C), 142.2 (C), 147.3 (CH), 164.3 (C=O) (EK 1).

MS (m/z), (M+H) $^+$ :  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ , hesaplanan: 314.1215 ; bulunan: 314.1299 (EK 1).

### 3.2.1.2. N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27b)



Beyaz katı, Verim %92 (ısısal); %92 (mikrodalga); E.N. 242-244 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3205 (C-H), 1619 (C=O), 1601 (C=N), 1582 (C=C) (EK 2).

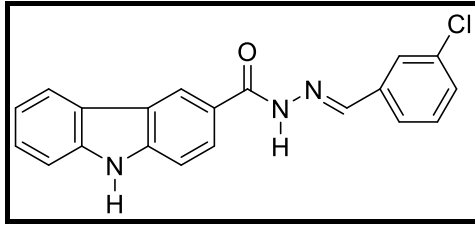
UV-Vis (nm): 268, 302, 319 (EK 2).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.26 (ü, 1H,  $J= 7.51$  Hz, ArH), 7.42-7.63 (ç, 6H, ArH), 8.03 (i, 1H,  $J= 8.33$  Hz, ArH), 8.07 (b, 1H, CH), 8.23 (i, 1H,  $J= 7.59$  Hz, ArH), 8.80 (b, 1H, ArH), 8.78 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 12.89 (b, 1H, CONH) (EK 2).

$^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 111.2 (CH), 111.9 (CH), 119.9 (CH), 120.9 (CH), 122.5 (C), 122.91 (C), 123.8 (C), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 130.4 (CH), 131.8 (CH), 132.3 (C), 133.5 (C), 140.9 (C), 142.8 (C), 143.1 (CH), 164.3 (C=O) (EK 2).

MS (m/z), ((M+H) $^+$ ):  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$ , hesaplanan: 348.0825; bulunan: 348.0911 (EK 2).

### 3.2.1.3. N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c)



Beyaz katı, Verim %90 (ısısal); %94 (mikrodalga); E.N. 268-271 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 (N-H), 1640 (C=O), 1602 (C=N), 1556 (C=C) (EK 3).

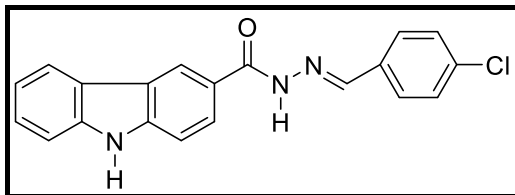
UV-Vis (nm): 268, 301, 316 (EK 3).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.26 (ü, 1H,  $J= 7.55$  Hz, ArH), 7.46 (ü, 1H,  $J= 7.55$  Hz, ArH), 7.50-7.62 (ç, 4H, ArH), 7.72 (b, 1H, ArH), 7.81 (b, 1H, ArH), 8.02 (i, 1H,  $J= 8.56$  Hz, ArH), 8.22 (i, 1H,  $J= 7.86$  Hz, ArH), 8.49 (b, 1H, ArH), 8.78 (b, 1H, CH), 11.65 (b, 1H, NH), 12.03 (b, 1H, CONH) (EK 3).

$^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 111.2 (CH), 111.9 (CH), 119.9 (CH), 120.9 (CH), 122.5 (C), 122.9 (C), 123.9 (C), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 130.0 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 134.2 (C), 137.3 (C), 140.9 (C), 142.3 (C), 145.6 (C) 164.5 (C=O) (EK 3).

MS (m/z), (M+H) $^+$ : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 348.0825; bulunan: 348.0899 (EK 3).

### 3.2.1.4. N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27d)



Beyaz katı, Verim %86 (ısısal); %90 (mikrodalga); E.N. 288-289 °C.

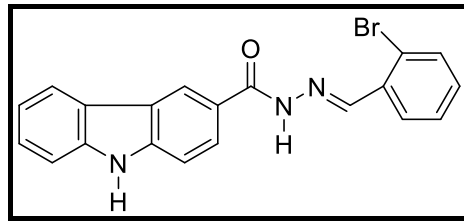
FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3387 (N-H), 3205 (C-H), 1637 (C=O), 1605 (C=N), 1581 (C=C) (EK 4).

UV-Vis (nm): 270, 301, 317 (EK 4).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.25 (ü, 1H,  $J$ = 7.65 Hz, ArH), 7.46 (ü, 1H,  $J$ = 7.44 Hz, ArH), 7.53-7.58 (ç, 3H, ArH), 7.59 (i, 1H,  $J$ = 8.51 Hz, ArH), 7.75-7.82 (ç, 2H, ArH), 8.01 (i, 1H,  $J$ = 8.49 Hz, ArH), 8.21 (i, 1H,  $J$ = 7.78 Hz, ArH), 8.50 (b, 1H, ArH), 8.77 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 11.95 (b, 1H, CONH) (EK 4).

MS (m/z), (M+H) $^{+}$ : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 348.0825; bulunan: 348.0907 (EK 4).

### 3.2.1.5. N'-(2-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27e)



Beyaz katı, Verim %86 (ıslısal); %94 (mikrodalga); E.N. 283 °C.

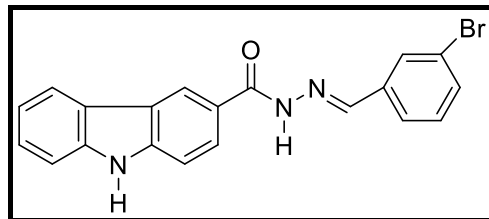
FTIR ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3369 (N-H), 3306 (C-H), 1674 (C=O), 1601 (C=N), 1582 (C=C) (EK 5).

UV-Vis (nm): 270, 300, 317 (EK 5).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.25 (ü, 1H,  $J$ = 7.39 Hz, ArH), 7.39 (ü, 1H,  $J$ = 7.74 Hz, ArH), 7.43-7.62 (m, 4H, ArH), 7.72 (i, 1H,  $J$ = 8.10 Hz, ArH), 8.01-8.08 (ç, 2H, ArH), 8.23 (i, 1H,  $J$ = 7.74 Hz, ArH), 8.80 (i, 1H,  $J$ = 7.78 Hz, ArH), 8.88 (b, 1H, CH), 11.66 (b, 1H, NH), 12.17 (b, 1H, CONH) (EK 5).

MS (m/z), (M+H) $^{+}$ : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 391.0320; bulunan: 392.0399 (EK 5).

### 3.2.1.6. N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f)





Beyaz katı, Verim %82 (ısısal); %91 (mikrodalga); E.N. 273-274 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3392 (N-H), 3172 (C-H), 1638 (C=O), 1602 (C=N), 1580 (C=C) (EK 6).

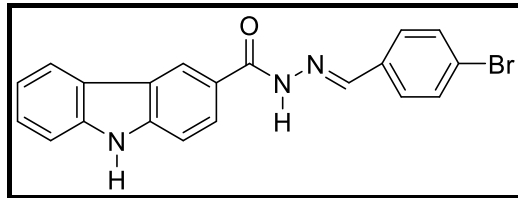
UV-Vis (nm): 264, 301, 316 (EK 6).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.25 (ü, 1H,  $J= 7.50$  Hz, ArH), 7.42-7.50 (ç, 2H, ArH), 7.54-7.61 (ç, 2H, ArH), 7.64 (d, 1H,  $J= 8.21$  Hz, ArH), 7.76 (i, 1H,  $J= 7.85$  Hz, ArH), 7.96 (b, 1H, ArH), 8.01 (i, 1H,  $J= 8.21$  Hz, ArH), 8.22 (i, 1H,  $J= 7.50$  Hz, ArH), 8.48 (b, 1H, ArH), 8.78 (b, 1H, CH), 11.65 (b, 1H, NH), 12.03 (b, 1H, CONH) (EK 6).

$^{13}\text{C}$ -APT-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 111.2 (CH), 111.9 (CH), 119.8 (CH), 120.8 (CH), 122.4 (C), 122.7 (C), 122.9 (C), 123.9 (C), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 129.4 (CH), 131.5 (CH), 132.9 (CH), 132.6 (C), 140.9 (C), 142.3 (C), 145.4 (CH) 164.4 (C=O) (EK 6).

MS ( $m/z$ ), ( $M+H$ ) $^+$ :  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}$ , hesaplanan: 392.0320; bulunan: 392.0396 (EK 6).

### 3.2.1.7. N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g)



Beyaz katı, Verim %84 (ısısal); %89 (mikrodalga); E.N. 259-260 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1619 (C=O), 1600 (C=N), (EK 7).

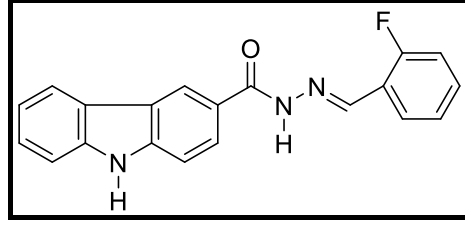
UV-Vis (nm): 275, 301, 319 (EK 7).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.17-7.79 (ç, 7H, ArH), 8.02 (i, 1H, ArH), 8.21 (i, 1H, ArH), 8.50 (b, 1H, ArH), 8.79 (b, 1H, CH), 11.66 (b, 1H, NH), 11.98 (b, 1H, CONH) (EK 7).

$^{13}\text{C}$ -APT -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 111.1 (CH), 111.9 (CH), 119.9 (CH), 120.8 (CH), 122.5 (C), 123.0 (C), 123.5 (C), 124.1 (C), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 129.4 (CH), 132.3 (CH), 134.4 (C), 140.8 (C), 142.3 (C), 146.0 (CH) 164.4 (C=O) (EK 7).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 392.0320; bulunan: 392.0401 (EK 7).

### 3.2.1.8. N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27h)



Beyaz katı, Verim 83% (ısısal); 91% (mikrodalga); E.N. 269 °C.

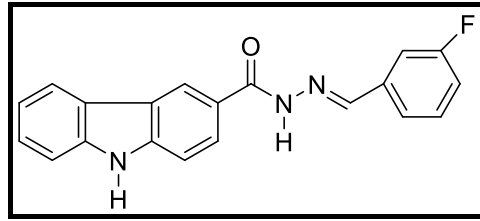
FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3393 (N-H), 3206 (C-H), 1618 (C=O), 1601 (C=N), 1581 (C=C) (EK 8).

UV-Vis (nm): 269, 301, 315 (EK 8).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) 7.26 (ü, 1H, *J*= 7.61 Hz, ArH), 7.29-7.67 (ç, 7H, ArH), 8.02 (i, 1H, *J*= 8.60 Hz, ArH), 8.21 (i, 1H, *J*= 7.91 Hz, ArH), 8.50 (b, 1H, ArH), 8.79 (b, 1H, CH), 11.66 (b, 1H, NH), 11.98 (b, 1H, CONH) (EK 8).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 332.1121; bulunan: 332.1204 (EK 8).

### 3.2.1.9. N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27i)



Beyaz katı, Verim %86 (ısısal); %90 (mikrodalga); E.N. 271 °C.

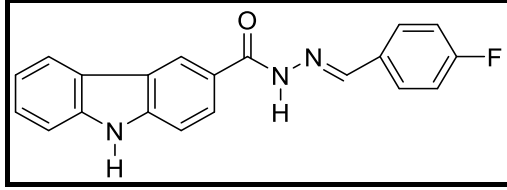
FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3391 (N-H), 1637 (C=O), 1601 (C=N), 1557 (C=C) (EK 9).

UV-Vis (nm): 269, 301, 314 (EK 9).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) 7.26 (ü, 1H, *J*= 7.36 Hz, ArH), 7.40-7.68 (ç, 7H, ArH), 8.01 (i, 1H, *J*= 8.66 Hz, ArH), 8.22 (i, 1H, *J*= 7.65 Hz, ArH), 8.52 (b, 1H, ArH), 8.78 (b, 1H, CH), 11.65 (b, 1H, NH), 12.00 (b, 1H, CONH) (EK 9).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 332.1121; bulunan: 332.1202 (EK 9).

### 3.2.1.10. N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27j)



Beyaz katı, Verim %85 (ıslısal); %88 (mikrodalga); E.N. 254-255 °C.

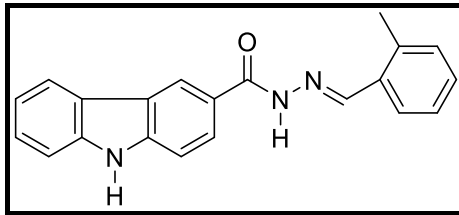
FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3394 (N-H), 1638 (C=O), 1602 (C=N), 1577 (C=C) (EK 10).

UV-Vis (nm): 270, 298, 313 (EK 10).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) 7.25 (ü, 1H, *J*= 7.26 Hz, ArH), 7.33 (ü, 1H, *J*= 7.32 Hz, ArH), 7.50-7.42 (ç, 2H, ArH), 7.54-7.61 (ç, 2H, ArH), 7.79-7.86 (ç, 2H, ArH), 8.01 (i, 1H, *J*= 8.55 Hz, ArH), 8.21 (i, 1H, *J*= 7.72 Hz, ArH), 8.52 (b, 1H, ArH), 8.77 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 11.90 (b, 1H, CONH) (EK 10).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>FN<sub>3</sub>O, hesaplanan: 332.1121; bulunan: 332.1204 (EK 10).

### 3.2.1.11. N'-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27k)



Beyaz katı, Verim 84 %(ıslısal); 91% (mikrodalga); E.N. 203-204 °C.

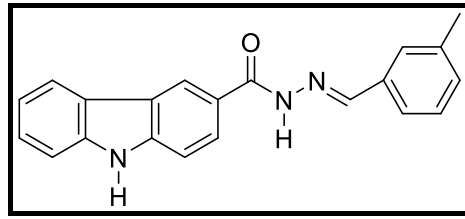
FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3391 (N-H), 1638 (C=O), 1602 (C=N), 1558 (C=C) (EK 11).

UV-Vis (nm): 271, 302, 315 (EK 11).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) 2.49 (b, 3H, CH<sub>3</sub>) 7.22-7.36 (ç, 4H, ArH), 7.47 (ü, 1H, *J*= 7.83 Hz, ArH) 7.54-7.62 (ç, 2H, ArH), 7.91 (b, 1H, ArH), 8.02 (i, 1H, *J*= 7.95 Hz, ArH), 8.22 (i, 1H, *J*= 7.60 Hz, ArH), 8.77 (b, 1H, ArH), 8.81 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 11.87 (b, 1H, CONH) (EK 11).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O, hesaplanan: 328.1372; bulunan: 328.1452 (EK 11).

### 3.2.1.12. N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27l)



Beyaz katı, Verim %86 (ısısal); %89 (mikrodalga); E.N. 259-260 °C.

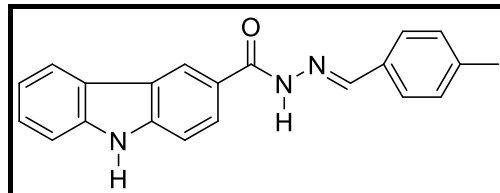
FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3393 (N-H), 1618 (C=O), 1602 (C=N), 1581 (C=C) (EK 12).

UV-Vis (nm): 270, 301, 313 (EK 12).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) 2.39 (b, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.20-7.61 (ç, 8H, ArH), 8.01 (i, 1H, *J*= 8.40 Hz, ArH), 8.22 (i, 1H, *J*= 7.80 Hz, ArH), 8.48 (b, 1H, ArH), 8.77 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 11.87 (b, 1H, CONH) (EK 12).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O, hesaplanan: 328.1372; bulunan: 328.1441 (EK 12).

### 3.2.1.13. N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27m)



Beyaz katı, Verim %85 (ısısal); %87 (mikrodalga); E.N. 252-253 °C.

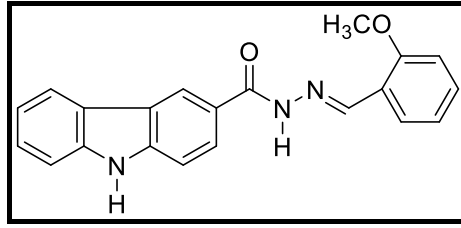
FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3393 (N-H), 1620 (C=O), 1602 (C=N) (EK 13).

UV-Vis (nm): 271, 300, 314 (EK 13).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) 2.37 (b, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.19-7.70 (ç, 8H, ArH), 8.01 (i, 1H, *J*= 8.49 Hz, ArH), 8.21 (i, 1H, *J*= 7.75 Hz, ArH), 8.48 (b, 1H, ArH), 8.77 (b, 1H, CH), 11.63 (b, 1H, NH), 11.82 (b, 1H, CONH) (EK 13).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O, hesaplanan: 328.1372; bulunan: 328.1452 (EK 13).

### 3.2.1.14. N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27n)



Beyaz katı, Verim %85 (ııısal); %95 (mikrodalga); E.N. 216 °C.

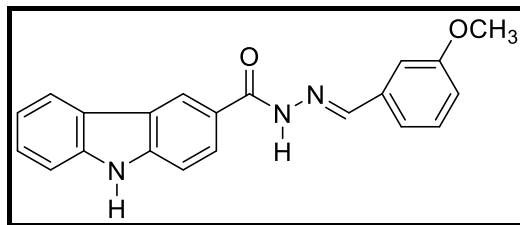
FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1635 (C=O), 1603 (C=N), 1548 (C=C) (EK 14).

UV-Vis (nm): 269, 293, 331 (EK 14).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 3.90 (b, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.25 (ü, 1H,  $J= 7.62$  Hz, ArH) 7.40-7.61 (ç, 7H, ArH), 8.03 (i, 1H,  $J= 8.60$  Hz, ArH), 8.21 (i, 1H,  $J= 7.60$  Hz, ArH), 8.80 (b, 1H, ArH), 8.87 (b, 1H, CH), 11.63 (b, 1H, NH), 11.88 (b, 1H, CONH) (EK 14).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, hesaplanan: 344.1321; bulunan: 344.1411 (EK 14).

### 3.2.1.15. N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27o)



Beyaz katı, Verim %84 (ııısal); %93 (mikrodalga); E.N. 298 °C.

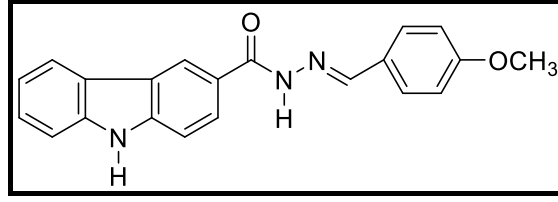
FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3397 (N-H), 3214 (C-H), 1640 (C=O), 1601 (C=N), 1581 (C=C) (EK 15).

UV-Vis (nm): 271, 301, 320 (EK 15).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 3.83 (b, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.25 (ü, 1H,  $J= 7.39$  Hz, ArH) 7.29-7.63 (ç, 7H, ArH), 8.01 (i, 1H,  $J= 8.56$  Hz, ArH), 8.21 (i, 1H,  $J= 7.73$  Hz, ArH), 8.50 (b, 1H, ArH), 8.78 (b, 1H, CH), 11.64 (b, 1H, NH), 11.90 (b, 1H, CONH) (EK 15).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, hesaplanan: 344.1321; bulunan: 344.1404 (EK 15).

### 3.2.1.16. N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27p)



Beyaz katı, Verim %82 (ısısal); %90 (mikrodalga); E.N. 280 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1621 (C=O), 1604 (C=N), 1578 (C=C) (EK 16).

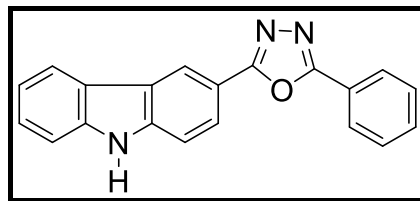
UV-Vis (nm): 273, 301, 321 (EK 16).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 3.83 (b, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.25 (ü, 1H,  $J= 7.31$  Hz, ArH) 7.40-7.79 (ç, 7H, ArH), 8.00 (i, 1H,  $J= 8.49$  Hz, ArH), 8.21 (i, 1H,  $J= 7.75$  Hz, ArH), 8.46 (b, 1H, ArH), 8.76 (b, 1H, CH), 11.62 (b, 1H, NH), 11.75 (b, 1H, CONH) (EK 16).

MS (m/z), (M+H) $^+$ :  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ , hesaplanan: 344.1321; bulunan: 344.1410 (EK 16).

### 3.2.2. 2-(9H-karbazol-3-il) -5-fenil-1,3,4-oksadiazol (28) Bileşiğinin Sentezi

N'-Benzilidin-9H-Karbazol-3-Karbohidrazit (27a) (1 g, 3,19 mmol) bileşiği 10 ml DMSO içerisinde çözülür. Potasyum karbonat (11,7 mmol), ve iyot (6,38 mmol) ilave edildikten sonra hidrojen peroksit (%30'luk, 31,91 mmol) 3 saat içinde damla damla ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Reaksiyon bittikten sonra %5'lik sodyum tiyosülfat ile muamele edildikten sonra 2 kere 15 ml etil asetat ile ekstrakte edildi. Etil asetat fazı alındı ve 3 kere 5 ml su ile ekstrakte edildi. Organik faz alınarak döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldıktan sonra etanolde kristallendirildi.



Beyaz katı, Verim %62; E.N. 263-264 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3234 (C-H), 1606 (C=N), 1590 (C=C) (EK 17).

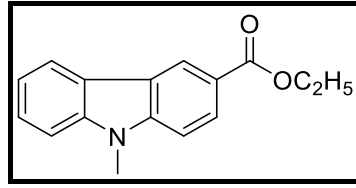
UV-Vis (nm): 265, 300, 321 (EK 17).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm) 7.28 (ü, 1H,  $J= 7.67$  Hz, ArH), 7.49 (ü, 1H,  $J= 7.06$  Hz, ArH), 7.58 (i, 1H,  $J= 7.44$  Hz, ArH), 7.65-7.74 (ç, 4H, ArH), 8.17 (i, 1H,  $J= 1.66$  Hz, ArH), 8.18-8.22 (ç, 2H, ArH), 8.35 (i, 1H,  $J= 7.70$  Hz, ArH), 8.97 (i, 1H,  $J= 1.21$  Hz, ArH), 11.78 (b, 1H, NH) (EK 17).

MS (m/z), (M+H) $^+$ : C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O, hesaplanan: 312.3376; bulunan: 312.1124 (EK 17).

### 3.2.3. 2-(9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32) Bileşiğinin Sentezi

#### 3.2.3.1. Etil 9-metil-9H-karbazol-3-karboksilat (29)

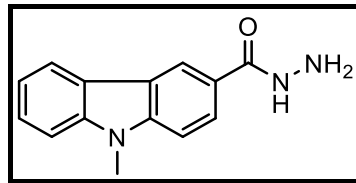


1,11 g (4,63 mmol) etil 9H-karbazol-3-karboksilat bileşiği 50 mL diklorometanda çözülüp 0°C'ye soğutuldu. Daha sonra 5 mL %50'lik sodyum hidroksit, 100 mg (0,29 mmol) tetrabutil amonyum hidrojen sülfat ve 0,67 g (4,7 mmol) metil iyodür eklendi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 50 mL %10'luk hidroklorik asit ile ekstrakte edildi. Organik fazda olan çözücü döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve elde edilen etil 9-metil-9H-karbazol-3-karboksilat bileşiği eterden kristallendirildi.

Beyaz katı, verim : %72

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.51 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.93 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.33-4.04 (ç, 1H, CH<sub>2</sub>), 7.27 (i,  $J=7.54$  Hz, 1H, ArH), 7.47-7.56 (q, 1H, ArH), 7.6-7.68 (ç, 2H, ArH), 7.98-8.01 (ç, 1H, ArH ) 8.18 (i,  $J=7.54$  Hz, 1H, ArH), 8.78 (b, 1H, ArH).

#### 3.2.3.2. 9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (30)

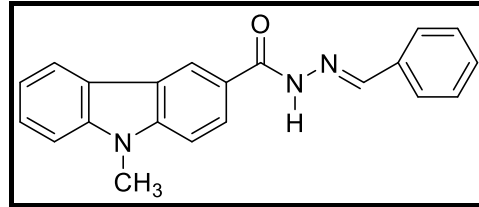


1,0 g (3,95 mmol) etil 9-metil-9H-karbazol-3-karboksilat bileşiği 30 ml etanol içerisinde çözüldü. Daha sonra 3,83 mL (0,63 mmol) %80'lik hidrazin hidrat eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım buzlu suya dökülüp karıştırıldı, soğuduktan sonra açık kahve renkli bileşik süzülerek ayrıldı ve su ile yıkandı.

Beyaz katı, verim : %73

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 3.91 (b, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.6 (b, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.27 (ü, 1H, *J* = 7.42 Hz, ArH), 7.51 (ü, 1H, *J* = 7.85 Hz, ArH), 7.63 (i, 2H, *J* = 8.28 Hz, ArH), 7.97-8.07 (d, 1H, *J* = 8,62 Hz, ArH), 8.18 (i, 1H, *J* = 7.53 Hz, ArH), 8.68 (b, 1H, ArH), 9.75 (i, 1H, NH).

### 3.2.3.3. N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (31)



30 ml etanol içerisindeki, 9-Metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit bileşiğine (30) (1 g, 1mmol) benzaldehit (1 mmol) eklenerek reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 4 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bittikten sonra reaksiyon karışımı suya dökülür, çöken ürün süzülür ve etanolde kristallendirilir.

Beyaz katı, verim: %86; E.N. 253 °C

FTIR ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 1637 (C=O), 1595 (C=N), 1559 (C=C) (EK 18).

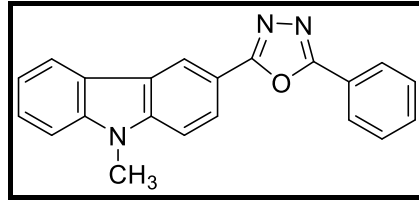
UV-Vis (nm): 271, 297, 318 (EK 18).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 3.95 (b, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.31 (ü, 1H, *J* = 7.09 Hz, ArH), 7.41-7.83 (ç, 7H, ArH), 8.10 (i, 1H, *J* = 7.94 Hz, ArH), 8.26 (i, 1H, *J* = 7.62 Hz, ArH), 8.54 (b, 1H, ArH), 8.81 (b, 1H, ArH), 11.92 (b, 1H, NH) (EK 18).

MS (m/z), (M+H)<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O, hesaplanan: 328.1372; bulunan: 328.1458 (EK 18).



### 3.2.3.4. 2-(9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32)



N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**31**) (1 g, 3.05 mmol) 10 ml DMSO içerisinde, potasyum karbonat (10.7 mmol), ve iyot (6.11 mmol) karıştırıldıktan sonra hidrojen peroksit (%30'luk, 30.55 mmol) 9 eş parçada 3 saat içinde ilave edilir. 24 saat boyunca reaksiyon karışımı oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon bittikten sonra %5'lik sodyum tiyosülfat ile muamele edildikten sonra 2 kere 15 ml etil asetat ile ekstrakte edildi. Etil asetat fazı alındı ve 3 kere 5 ml su ile ekstrakte edildi. Organik faz alınarak döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı madde etanolde kristallendirildi.

Beyaz katı, verim % 67; E.N. 275-276 °C.

FTIR ( $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1606 (C=N), 1597 (C=C)

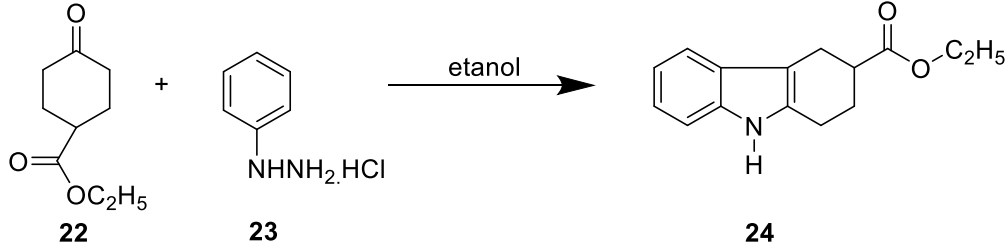
UV-Vis (nm): 266, 301, 327 (EK 19).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.98 (b, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.33 (b, 1H,  $J=7.46$  Hz, ArH), 7.57 (b, 1H,  $J=7.44$  Hz, ArH), 7.65-7.76 (ç, 4H, ArH), 8.19-8.23 (ç, 2H, ArH), 8.25 (i, 1H,  $J=8.72$  Hz, ArH), 8.39 (i, 1H,  $J=7.72$  Hz, ArH), 9.01 (b, 1H, ArH) (EK 19).

MS (m/z), (M+H) $^+$ :  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ , hesaplanan: 326.1215; bulunan: 326.1285 (EK 19).

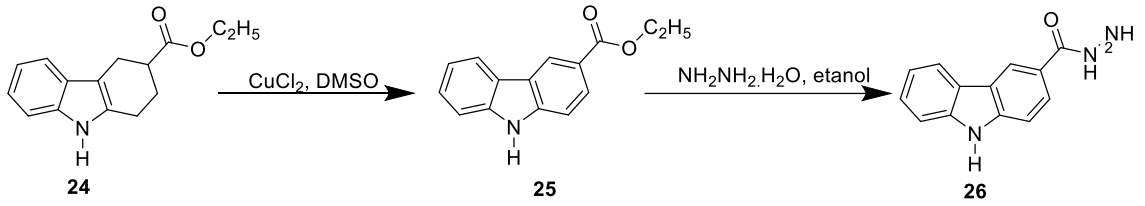
## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın ilk basamağında Şekil 17’de verilen sentez planı doğrultusunda etil 2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-karbazol-3-karboksilat bileşiği (24) sentezlenmiştir. Bileşiğin spektral verileri literatür ile uyumludur [100].



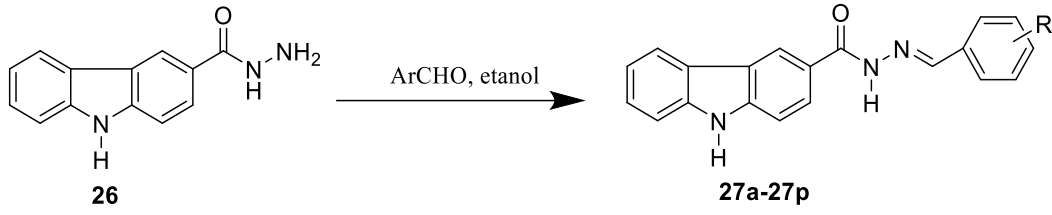
Şekil 17 Etil 2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-karbazol-3-karboksilat (24) bileşiğinin sentezi

Sonraki aşamada etil 2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-karbazol-3-karboksilat (24) bileşiğinin DMSO çözücüsü içinde  $\text{CuCl}_2$  katalizörlüğünde aromatikleştirilmesi sonucu etil 9*H*-karbazol-3-karboksilat bileşiği (25) sentezlenmiştir (Şekil 18). Etanol içerisinde çözünen etil 9*H*-karbazol-3-karboksilat bileşiğinin (25) hidrazin hidrat ile geri soğutucu altında reaksiyonu sonucu başlangıç maddesi olarak kullanılan 9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (26) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin spektral verileri literatür ile uyumlu olduğu için reaksiyonun bir sonraki adımı başka bir analiz yapılmadan gerçekleştirilmiştir [69].



Şekil 18 9*H*-karbazol-3-karbohidrazit bileşiğinin (26) sentezi

Çalışmanın ikinci basamağında ise karbohidrazit bileşiğinin (26) çeşitli benzaldehit türevleri ile reaksiyonu sonucu karbazol yapısına sahip yeni açıl hidrazon bileşikleri (27a-27p) sentezlenmiştir (Şekil 19).

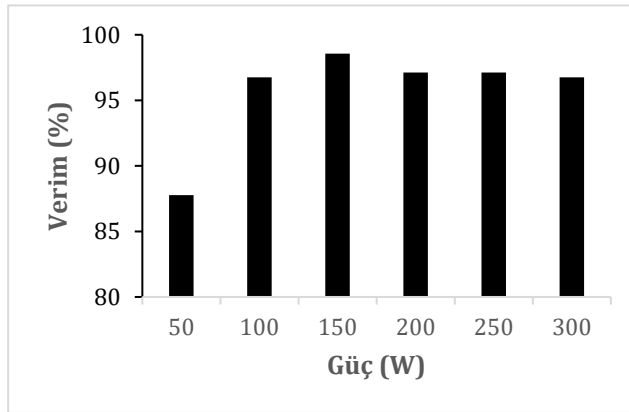


R = -H; 2-F; 3-F; 4-F; 2-Cl; 3-Cl; 4-Cl; 2-Br; 3-Br; 4-Br; 2-CH<sub>3</sub>; 3-CH<sub>3</sub>; 4-CH<sub>3</sub>; 2-OCH<sub>3</sub>; 3-OCH<sub>3</sub>; 4-OCH<sub>3</sub>;

### Şekil 19 Karbazol yapısına sahip açıl hidrazon bileşiklerinin sentezi

Günümüzde çevre dostu tekniklerin kullanımı her alanda olduğu gibi sentetik kimya alanında da oldukça önemlidir. Ayrıca sentezlenen bileşikler hem ticari hem de bilimsel öneme sahip oldukları için daha hızlı ve daha saf sentezlenmelerinin bilimsel olarak yararlı olacağını düşündüğümüz için geleneksel yöntemin yanı sıra bileşikler mikrodalga sentez yöntemi ile de sentezlenmiştir.

Mikrodalga sentez yönteminde, reaksiyonlar için en uygun mikrodalga ışıma gücünü belirleyebilmek için, karbazol hidrazit bileşiğinin (**26**) benzaldehit ile reaksiyonları 50 W, 100 W, 150W, 200 W, 250W ve 300W mikrodalga ışıması altında 5 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 50W'dan 150W'a mikrodalga ışımasının gücü artarken oluşan ürünün verimi de artmaktadır fakat daha sonraki güç artırımları verim azalmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle bütün reaksiyonlarda 150W reaksiyon mikrodalga ışıma gücü olarak seçilmiştir (Şekil 22).



### Şekil 20 Bileşik 27a'nın sentezi için mikrodalga gücü-verim grafiği

Her bir reaksiyon için, reaksiyon koşulları ve hem mikrodalga sentez yönteminin hem de geleneksel yöntemin ürün verimleri Tablo 1'de verilmiştir. Reaksiyon süreleri geleneksel yöntemde 2-9 saat arasında değişirken, mikrodalga sentez yönteminde tüm reaksiyonların

5 dakikada tamamlandığı gözlemlenmiştir. Verimler karşılaştırıldığında ürünlerin hemen hemen aynı veya daha yüksek verimlerle elde edildiği görülmektedir. Bu iki yöntem karşılaştırıldığında, kullanılan çözücü miktarı ve reaksiyon süresi çok daha az ve verimlerin daha iyi olması nedeniyle mikrodalga sentez yönteminin hem üstün hem de çevre dostu olduğu görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının karakterizasyonu FTIR, MS,  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR spektral analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlediğimiz karbazol yapısına sahip açıl hidrazon bileşiklerinin (**27a-p**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumları incelendiğinde, 9H-karbazol-3-karbohidrazit (**26**) yapısının  $-\text{NH}_2$  protonlarına ait olan pikin diğer spektrumlarda görülmemesi yeni ürünlerin oluştuğunun ilk kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Bileşik 27a' ya ait DMSO- $\text{D}_2\text{O}$  çözücülerinde  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 11.75-12.89 ppm ve 11.62-11.66 ppm bölgesindeki tekli piklerin kaybolması bu piklerin karbazol ve açıl hidrazon yapısına ait N-H protonuna ait pikler olduğunu göstermektedir. Substituentlerin değişimi ile birlikte 11.62-11.66 ppm bölgesindeki tekli pikin çok fazla değişim göstermemesi bize bu aralıkta bulunan tekli piklerin karbazol N-H protonuna ait olduğunu düşündürmüştür. Ayrıca bileşik **27a** için verilmiş olan NOESY spektrumunda 11.89 ppm de bulunan tekli pik ile 8.52 ppm de bulunan metiliden protonuna ait olan pikin etkileşmesi, 11.75-12.89 ppm arasındaki tekli piklerin amit N-H'ına ait olduğunu göstermektedir (EK-1).

Önerilen yapılarıdaki, metiliden protonlarına ait olan sinyalin kimyasal kayma değerleri 8.48-8.88 ppm bölgesinde tekli pik olarak görülmektedir. Ayrıca, flor substitüentinin bağlı olduğu yapılar hariç diğer bütün yapıların orto pozisyonlarında substituent bulunan bileşiklerin metiliden protonları diğerlerine göre daha düşük alanda gözlenmiştir. Bu da orto pozisyonunda bulunan substituentlerin sterik olarak yapıyı etkilediğini göstermektedir. Sentezlenen maddelerin diğer proton piklerinin,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

**Tablo 1** Sentezlenen bileşiklerin, Molekuler Formül, Moleküler Ağırlık, Erime Noktası, Reaksiyon süresi ve Verimleri

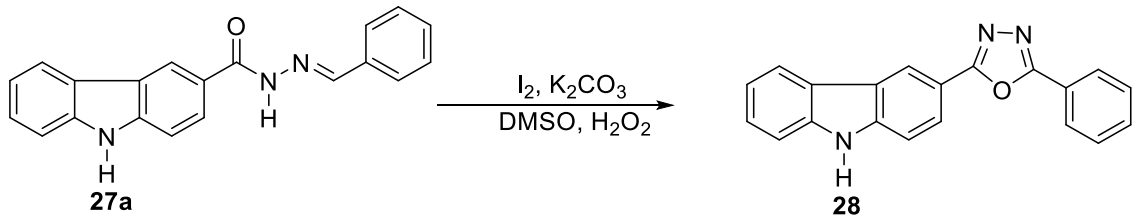
	R	Molekül Formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Zaman (dakika)		Verim (%)		Erime Noktası (°C)
				IS	MD	IS	MD	
27a	-H	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	313.36	120	5	83	99	278-281
27b	2-Cl	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O	347.80	120	5	92	92	242-244
27c	3-Cl	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O	347.80	180	5	90	94	268-271
27d	4-Cl	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O	347.80	300	5	86	90	288-289
27e	2-Br	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O	392.26	120	5	86	94	283-284
27f	3-Br	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O	392.26	120	5	82	91	273-274
27g	4-Br	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> BrN <sub>3</sub> O	392.26	120	5	84	89	259-260
27h	2-F	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>3</sub> O	331.35	120	5	83	91	269
27i	3-F	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>3</sub> O	331.35	120	5	86	90	271
27j	4-F	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>3</sub> O	331.35	120	5	85	88	254-255
27k	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	327.39	120	5	84	91	203-204
27l	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	327.39	120	5	86	89	259-260
27m	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	327.39	180	5	85	87	252-253
27n	2-OCH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	343.39	180	5	85	95	216
27o	3- OCH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	343.39	180	5	84	93	297-298
27p	4- OCH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	343.39	300	5	82	90	280

Sentezlenen bileşiklerin hesaplanan moleküler iyon kütlelerinin  $[M+H]^+$ , analizde bulunan kütlelerle denk olduğu görülmektedir. Maddelerimizin tam kütle değerlerini vermesi bileşiklerin sentezlediğinin diğer bir ispatıdır.

Bileşiklerin optik özelliklerini araştırmak için, UV-vis spektrumları incelendi. Bileşikler başka çözücülerde çözünmediği için sadece DMSO içerisinde çalışmalar yapıldı. Tüm bileşikler için 264-331 ppm aralığında 3 ana absorpsiyon piki gözlenmiştir. Bu pikler 264-275 nm, 293-301 nm ve 313-331 nm aralığındadır.

Karbazol çekirdeğinin  $\pi-\pi^*$  geçişinden kaynaklanan absorpsiyon piki 282 nm'de olduğu bilinmektedir [101].  $\pi$  konjuge sistemin 3 ve 6 pozisyonlarından uzamasının, karbazol türevlerinde görülen  $\pi-\pi^*$  geçişlerin daha uzun dalga boylarına kaydığı bilinmektedir [102]. Bu nedenle, 293-301 nm'deki piklerin karbazol halkalarının  $\pi-\pi^*$  geçişlerin kaynaklandığı düşünülmüştür. 313-331 nm'deki absorpsiyon piklerinin ise 3-pozisyonundaki türevlendirme sonucu elde edilen  $\pi$ -konjuge sistemin  $\pi-\pi^*$  geçişine ait pikler olduğu düşünülmüştür.

Bir sonraki aşamada Şekil-20'de verilen sentez yöntemi doğrultusunda iyot/peroksit karışımı yükseltgeyici ajan olarak kullanılmış ve karbazol-oksadiazol bileşiği (**28**) sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni bileşiğin elemental analiz, FTIR, MS,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

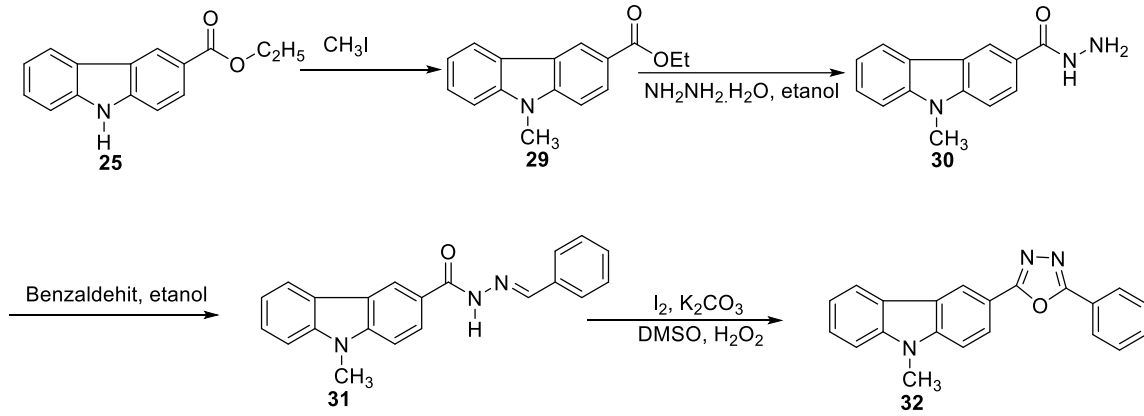


**Şekil 21** Karbazol yapısına sahip oksadiazol bileşiğinin sentezi

Bileşik 28' e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, başlangıç bileşiğinin (**27a**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında, 11.89 ppm de bulunan N-H protonuna ait tekli pik ve 8.52 ppm de bulunan metiliden protonuna ait olan tekli pikin kaybolması yapının doğruluğunu

kanıtlamaktadır. Bileşiğin diğer proton piklerinin,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 21’ da verilen sentez planı doğrultusunda, literatürde var olan sentez yöntemleri kullanılarak çalışmanın üçüncü aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılan 9-Metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**30**) bileşiği sentezlenmiştir [62]. Bileşiğin analiz sonuçları literatür ile uyumludur. Daha sonra bu bileşiğin benzaldehit ile reaksiyonu sonucu N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**31**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, başlangıç bileşiğinin (**30**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında, 6.60 ppm de bulunan  $-\text{NH}_2$ ’ ye ait protonları kaybolması ve benzen halkasına ait piklerin görülmesi önerilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bileşiğin diğer proton piklerinin,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

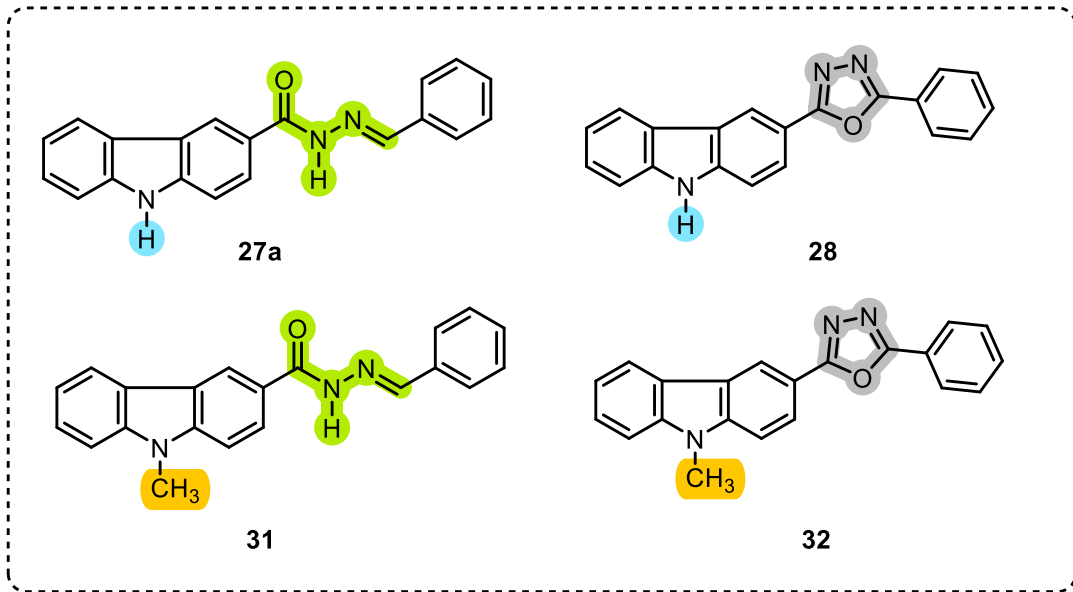


Şekil 22 N-metil karbazol yapısına sahip oksadiazol bileşiğinin sentezi

Bileşik 31’ nin  $\text{DMSO}$  içerisinde, potasyum karbonat, iyot ve hidrojen peroksit varlığında oda sıcaklığında reaksiyonu sonucu N-metilkarbazol yapısına sahip oksadiazol bileşiği (**32**) sentezleşmiştir.

Bileşik 32’ e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu, başlangıç bileşiğinin (**31**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında, 11.92 ppm de bulunan N-H protonuna ait tekli pik ve 8.54 ppm de bulunan metiliden protonuna ait olan tekli piklerin kaybolması yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bileşiğin diğer proton piklerinin,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda beklenen kimyasal kayma değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tez çalışmasının son basamağında, sentezi başarılı bir biçimde gerçekleştirilen bileşikler içerisinde, model olarak seçilen **27a**, **28**, **31** ve **32** kodlu bileşiklerin (Şekil 23) öncelikli olarak yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenerek, akabinde elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları incelenmiştir. Bu doğrultuda, üç elektrot sistemi kullanılarak, öncelikle çalışma elektrodu olarak grafit, karşıt elektrot olarak platin tel ve pseudo-referans elektrot olarak da gümüş tel kullanılmıştır. Bileşiklerin elektrokromik özellik göstermesi beklendiğinden, çalışmanın ikinci basamağında, karşıt elektrot ve referans elektrot türü değiştirilmeden, esnek ve saydam PET tabaka üzerine iletkenlik sağlamak amacıyla ITO kaplanmış olan elektrotlardan istifade edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit ve ITO@PET elektrotlar, destek elektroliti çözeltisine ( $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$ ) 1 cm olacak şekilde daldırılmıştır. Elektrokimyasal hücre olarak 25 mL'lik cam hücre kullanılmıştır. İncelenen bileşiklerin 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$  çözeltisi kullanılarak, 10 mM'lık çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin homojenizasyonu için ultrases banyosu kullanılmıştır. Her bir elektrokimyasal ölçüm öncesinde hücreden 5 dk süreyle  $\text{N}_2$  gazı (%99) geçirilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları süresince çözelti karıştırılmamıştır.

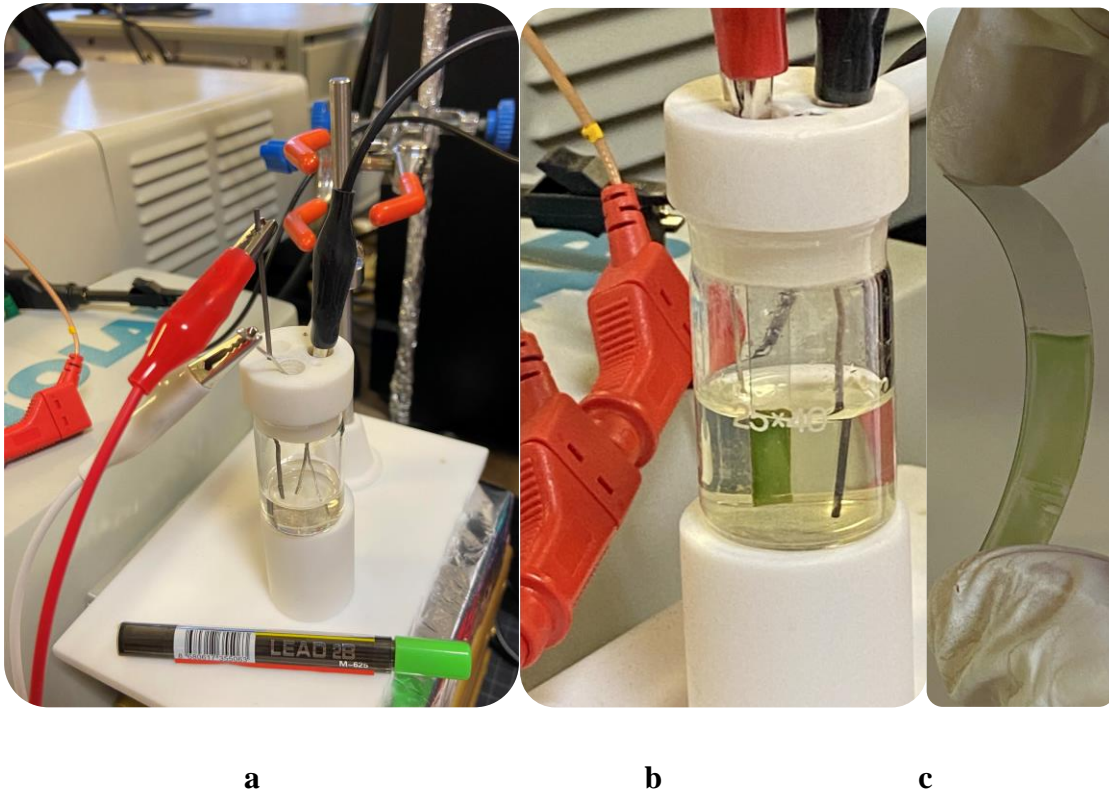


**Şekil 23** Elektropolimerizasyon reaksiyonları incelenen monomerler

Şekil 24'de elektrokimyasal çalışmaların gerçekleştirildiği hücreler ve kullanılan esnek ITO@PET filmin görselleri yer almaktadır. Çalışmalarda homopolimerizasyon hedeflendiğinden, monomer çözeltisinin belirlenen potansiyel aralığında (0,0V – 1,6V)



ve tarama hızında (100 mV/s) yirmişer döngü alınmıştır. Hem grafit hem de ITO@PET elektrot yüzeyinde, ilk döngünün tamamlanmasını takiben film kaplamasının gerçekleştiği gözlemlenmiştir. PET elektrot kullanılarak incelenen bütün bileşiklerde, literatürde karbazol ve türevleri ile benzer şekilde gerçekleştirilen çalışmalara paralel nötral halde renksiz, yükseltendiğinde ise yeşil renk alan homopolimer filminin elde edildiği belirlenmiştir. Artan döngü sayısı beraberinde akım değerlerinin artması, oluşan film tabakasının iletken özellikte olduğunu desteklemektedir. Polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra elektrot yüzeyi polimerizasyon çözeltisinde yıkanmış ve azot ortamında kurutulmuştur.

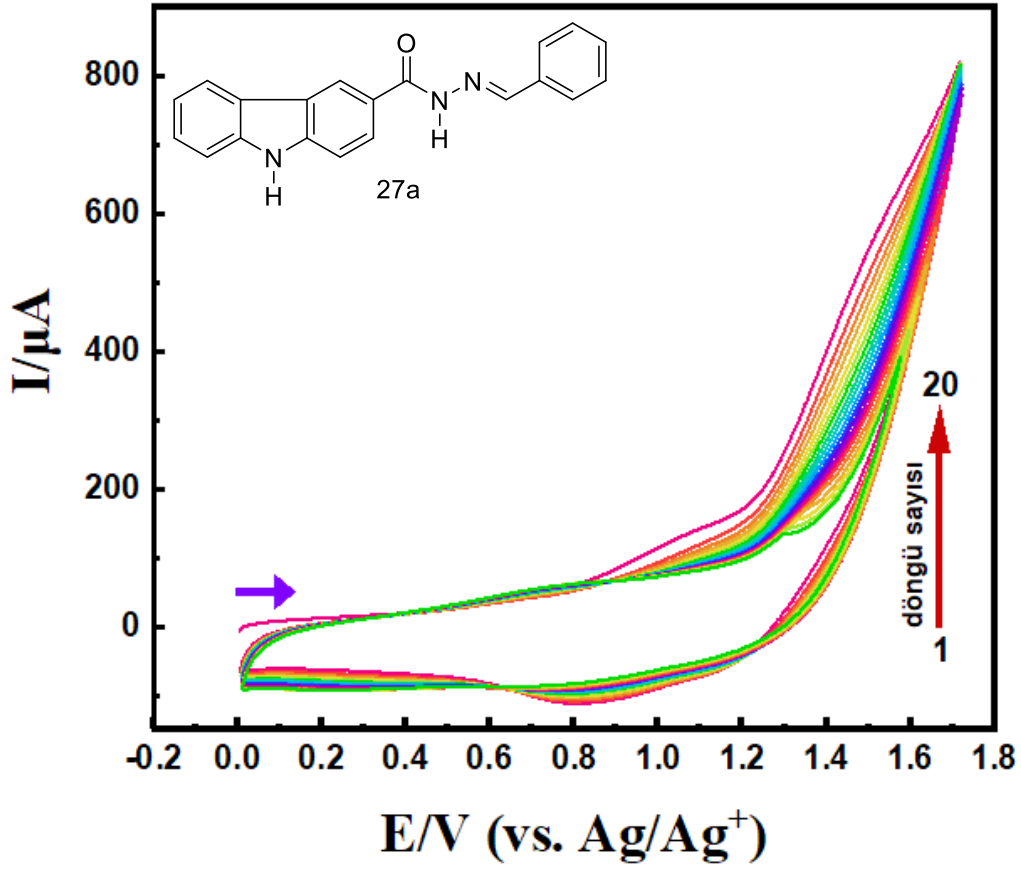


**Şekil 24** Elektrokimya çalışmalarında kullanılan üç elektrot sistemleri (karşıt elektrot: Pt tel, *pseudo*-referans elektrot Ag tel) (**a**) çalışma elektrodu grafit, (**b - c**) çalışma elektrodu ITO kaplı esnek PET.

İncelenen dört monomer için de anodik yönde tarama yapılarak (0,0 V → 1,6V) öncelikle yükseltgenme potansiyellerinin tespiti gerçekleştirilmiştir. Literatürde, karbazol türevlerinin anodik yükseltgenme reaksiyonlarını takiben meydana gelen radikal katyonların eşleşmesi ile dimer ürünlerin oluşumunun gerçekleştiği ve takip eden döngüler sonucunda da oligomerleşme ve çalışma elektrodu üzerinde polimer filminin

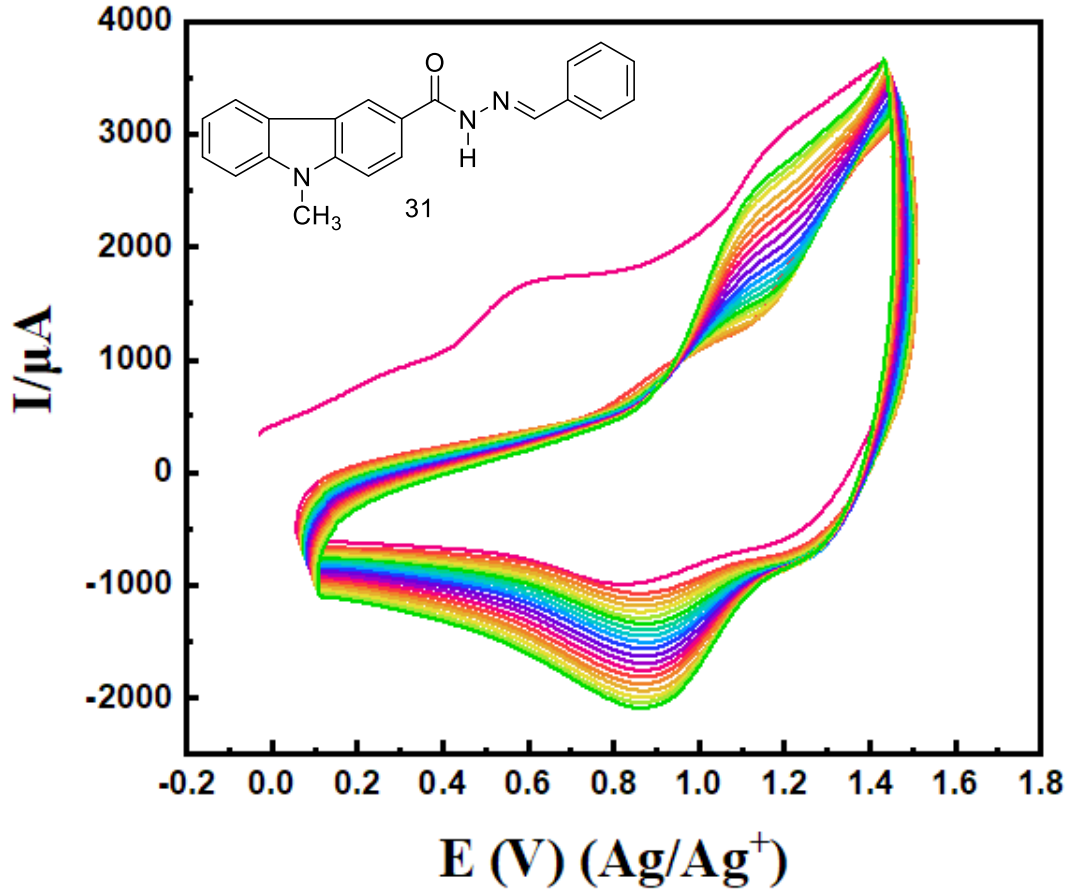
meydana geldiği bilinmektedir. Tez kapsamında incelenen tüm bileşiklerin, bu karaktere uygun olarak davrandığı ve elektrokromik malzeme potansiyeli taşıdığı ifade edilmelidir. Nötral halde renksiz olan polimer filmlerinin, ITO@PET elektrot yüzeyinde yükseltgenme potansiyellerine yakın bölgede farklı yeşil tonlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bu doğrultuda incelenen ilk bileşik olan **27a** kodlu bileşiğın, belirtilen elektrokimyasal çalışma koşullarında alınan yirmi döngümlük dönüşümlü voltammogramı incelendiğinde, ilk döngüde monomerin yükseltgenme potansiyelinin 1,1 V olduğu, ikinci döngüden itibaren potansiyel değeri 1,0 V'a kaydığı belirlenmiştir. Monomerin yükseltgenme potansiyelinden daha düşük bir potansiyelde gözlemlenen dimer ve oligomer birimlerinin yükseltgenmesi, artan döngü sayısı ile giderek kolaylaşan bir yükseltgenme prosesinin gerçekleştiğini desteklemekte, özellikle de ITO@PET kaplaması üzerindeki filmin 0,0-0,5V aralığında renksiz, 1,5 V civarında yeşil renk alması da elektrokromik polimer filminin oluşumunu doğrulamaktadır. 20 ardışık döngü olacak şekilde dönüşümlü voltametri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiğın ayrıca 1,3 V ve 0,95 V civarında ise 2 adet indirgenme piki olduğu da tespit edilmiştir.



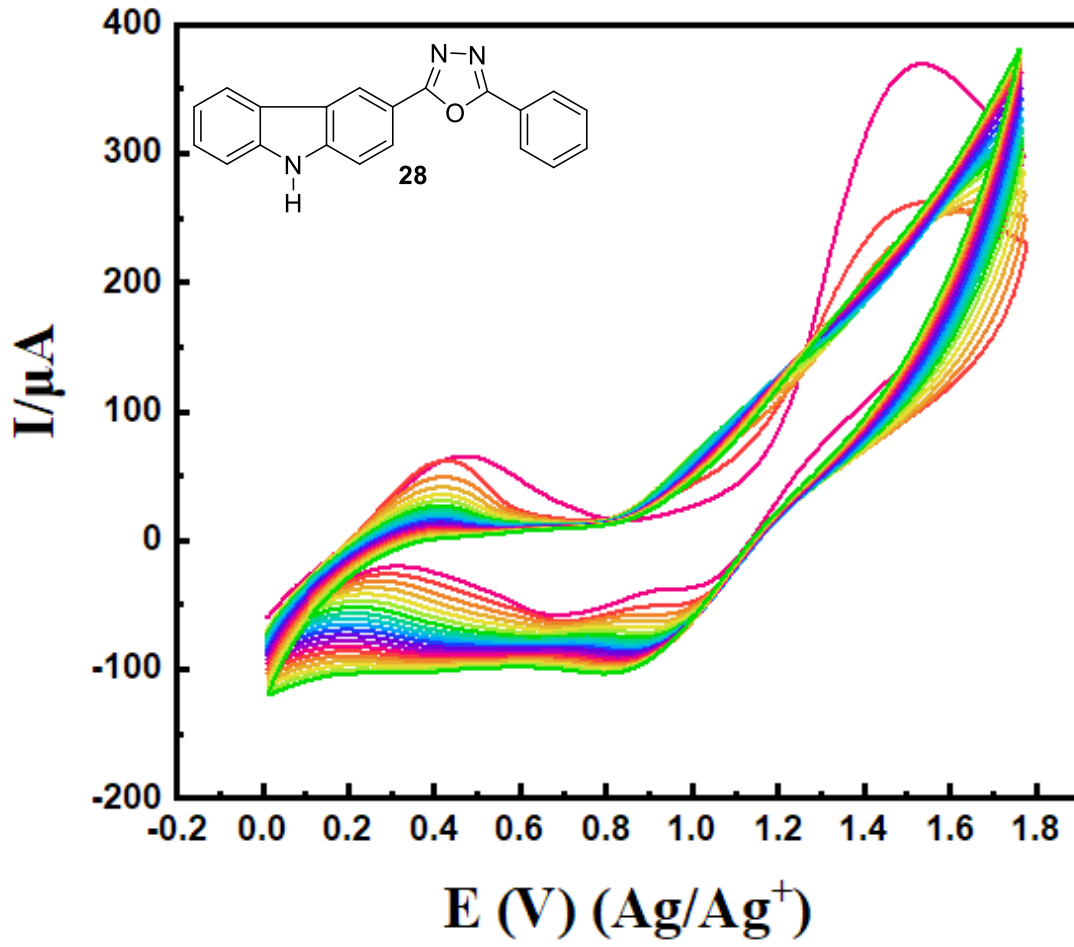
Şekil 25 27a kodlu monomerin dönüşümlü voltamogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), tarama hızı:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ )

Şekil 26'dan görüleceği üzere 31 kodlu monomerin 1,3 V civarında yükseltgenme; 0,9 V civarında ise indirgenme piki olduğu gözlemlenmiştir. Artan döngü sayısı ile birlikte akımın artması, elektrot yüzeyinde biriken ve homojen bir film oluşturan kaplamanın iletken nitelikte olduğunu göstermektedir. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen homopolimerin nötral halde renksiz, yükseltgendiğinde ise yeşil renk aldığı gözlemlenmiştir.



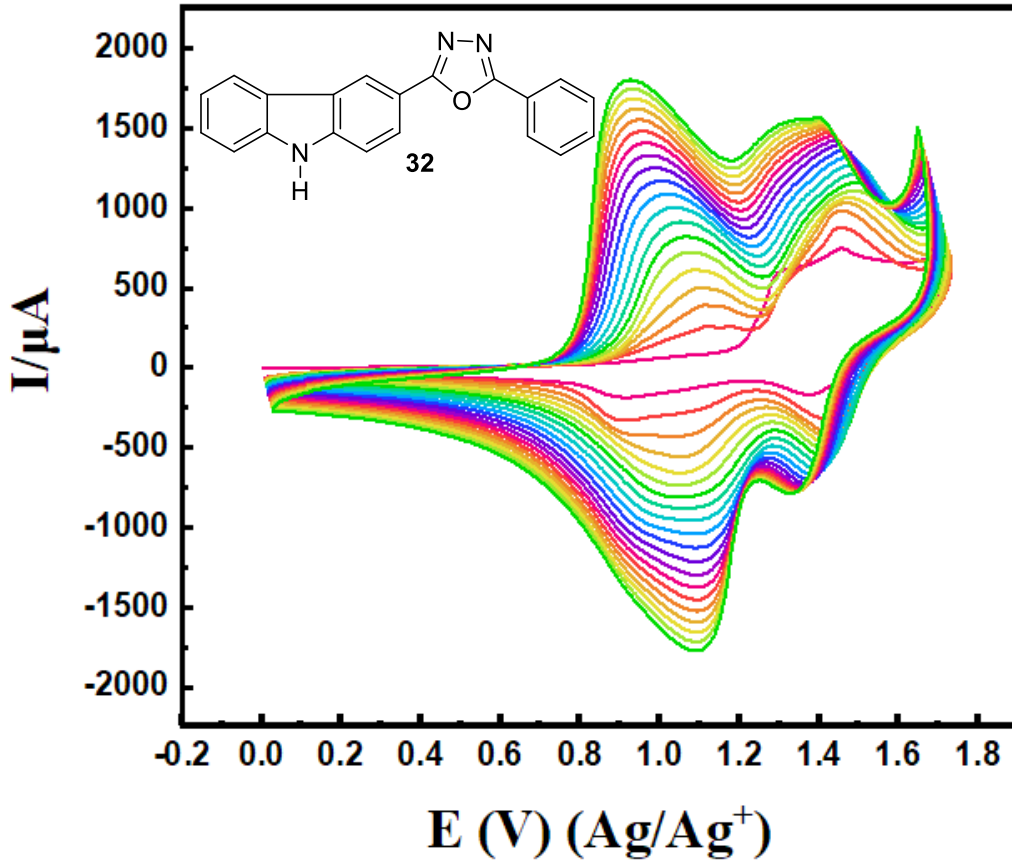
Şekil 26 31 kodlu monomerin dönüşümlü voltammogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag<sup>+</sup>), tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

Şekil 27’de görüleceği üzere 28 kodlu monomere ait 0,4 V ve 1,5 V civarında yükseltgenme pikleri; 0,9 V yakınında ise bir adet indirgenme piki olduğu gözlenmiştir.



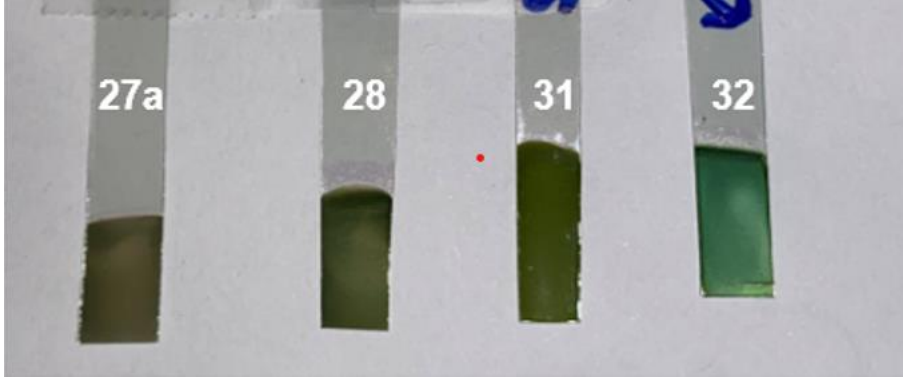
Şekil 27 28 kodlu monomerin dönüşümlü voltammogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag<sup>+</sup>), tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

Şekil 28'de görüleceği üzere 31 kodlu monomere ait 1,1 V civarında 1 adet yükseltgenme; 1,1 V ve 0,7 V civarında ise 2 adet indirgenme piki olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 28** 32 kodlu monomerin dönüşümlü voltamogramı (döngü sayısı:20, başlangıç potansiyeli: 0,0 V, bitiş potansiyeli: 1,6 V (Ag/Ag<sup>+</sup>), tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>)

Tüm monomerlerin elektrokimyasal davranışında gösterildiği gibi, elektrot yüzeyinde bir polimerik film oluşumunun göstergesi olarak, her tarama döngüsünde yükseltgenme-indirgeme pik akım yoğunluğunun değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca elektrot yüzeyinde hızlı bir polimer kaplama yapılması, polimer tabakanın yüzeye daha iyi düzenlenmesini ve tutunmasını sağlamak için etkili bir yaklaşımdır. Bu nedenle tüm polimerizasyonlar 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Anodik elektropolimerizasyon ile istenen polimerin homojen bir şekilde elektrot yüzeyine birikmesi sağlanmıştır. İncelenen bütün monomerlerin yapısında yer alan elektroaktif grupların varlığının avantajından yararlanılarak çalışma elektrotu yüzeyinde yerinde elektrokimyasal polimerizasyon başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 29. ITO-PET esnek elektrot yüzeyine kaplanmış homopolimer filmleri

## 5. YORUM

Sonuç olarak bu çalışmada karbazol açıl hidrazon bileşikleri yüksek verimle ve dakika bazında sürelerde sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Bileşiklerin yapıları ve saflıkları göz önünde bulundurulduğunda gerek organik kimyacıların gerekse malzeme bilimcilerin ileri araştırmaları için iyi bir potansiyelleri olduğu görülmüştür.

Azot atomunun korunmadığı karbazol yapıların literatürde oksadiazol türevleri mevcut değildir. Literatürde var olan diğer yükseltgeyici ajanlarla yaptığımız çalışmalarda ürün elde edilememiştir. Bu nedenle, iyot/peroksit karışımının yükseltgeyici olarak kullanılarak azot atomu korunmamış oksadiazollerin sentez yöntemi hem çalışma grubumuz hem de literatür için önemlidir.

Sentezlenen 4 bileşiğin elektropolimerizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu polimerlerin yapı analizleri ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi çalışmalarımız devam etmektedir.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen bileşikler içerisinde N-H ve N-alkil süstitüe açıl hidrazon ve karbazol türevlerini temsil etmesi göz önüne alınarak seçilen dört monomerin (**27a**, **28**, **31** ve **32**), üç elektrot sistemi kullanılarak grafit veya ITO kaplı PET elektrot üzerinde elektropolimerizasyonu başarılı bir biçimde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen homopolimerlerin yapısal karakterizasyonu ve elektrokromik cihaz olarak kullanım potansiyellerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar, araştırma grubumuz tarafından sürdürülmektedir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1] Baetens, R., B.P. Jelle, and A. Gustavsen, Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010. **94**(2): p. 87-105.
- [2] Beaujuge, P.M., S. Ellinger, and J.R. Reynolds, The donor-acceptor approach allows a black-to-transmissive switching polymeric electrochrome. *Nature Materials*, 2008. **7**(10): p. 795-799.
- [3] Beaupre, S., et al., Multicolored Electrochromic Cells Based On Poly(2,7-Carbazole) Derivatives For Adaptive Camouflage. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(8): p. 1504-1513.
- [4] Mortimer, R.J., A.L. Dyer, and J.R. Reynolds, Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 2006. **27**(1): p. 2-18.
- [5] Rauh, R.D., Electrochromic windows: an overview. *Electrochimica Acta*, 1999. **44**(18): p. 3165-3176.
- [6] Rosseinsky, D.R. and R.J. Mortimer, Electrochromic systems and the prospects for devices. *Advanced Materials*, 2001. **13**(11): p. 783-+.
- [7] Sonmez, G. and H.B. Sonmez, Polymeric electrochromics for data storage. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(25): p. 2473-2477.
- [8] Graebe, C., Ueber Synthesen des Carbazols, *Berichte der deutschen chemischen. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872. **5**: p. 376-378.
- [9] Xu, J.W., Chua, M. H., & Shah, K. W. , *Electrochromic smart materials: fabrication and applications*. 2019: Royal Society of Chemistry.
- [10] Ambrose, J.F. and R.F. Nelson, Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles .1. Carbazole and N-Substituted Derivatives. *Journal of the Electrochemical Society*, 1968. **115**(11): p. 1159-&.
- [11] Taoudi, H., et al., Comparison of polycarbazole obtained by oxidation of carbazole either in solution or in thin film form. *Thin Solid Films*, 1997. **304**(1-2): p. 48-55.
- [12] Taoudi, H., et al., Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole. *Journal of Materials Science*, 2001. **36**(3): p. 631-634.
- [13] Verghese, M.M., et al., Electrochromic properties of polycarbazole films. *Polymer*, 1997. **38**(7): p. 1625-1629.
- [14] Amir, M., H. Kumar, and S.A. Javed, Non-carboxylic analogues of naproxen: Design, synthesis, and pharmacological evaluation of some 1,3,4-oxadiazole/thiadiazole and 1,2,4-triazole derivatives. *Archiv Der Pharmazie*, 2007. **340**(11): p. 577-585.

- [15] Desai, A.R. and K.R. Desai, Heterocyclic synthesis: A convenient route to some 2-mercepto 1,3,4-oxadiazole and green chemistry microwave-induced one-pot synthesis of 2-aryl 1,3,4-oxadiazole in quinazolone and their antibacterial and antifungal activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2005. **42**(5): p. 995-999.
- [16] Mohan, T.P., et al., Synthesis and insecticidal activity of some 1,3,4-oxadiazole derivatives containing phenoxyfluorophenyl group. *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 2004. **43**(8): p. 1798-1801.
- [17] Khan, M.S.Y., R.M. Khan, and S. Drabu, Anticonvulsant and antibacterial activity of some new 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2001. **11**(2): p. 119-122.
- [18] Feng, L.H. and Z.B. Chen, Light-emitting conjugated molecule containing 1,3,4-oxadiazole, carbazole and naphthalene units. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. **63**(1): p. 15-20.
- [19] Shin, M.H., et al., New synthesis of highly potential efficient bluish-green electroluminescent materials based on 1,3,4-oxadiazole-triazolopyridinone-carbazole derivatives for single-layer devices. *Heteroatom Chemistry*, 2006. **17**(2): p. 160-165.
- [20] Jensen, W.B., The origin of the polymer concept. *Journal of Chemical Education*, 2008. **85**(5): p. 624-625.
- [21] Percec, V. and Q. Xiao, The Legacy of Hermann Staudinger: Covalently Linked Macromolecules. *Chem*, 2020. **6**(11): p. 2855-2861.
- [22] Salaneck, W.R., R.H. Friend, and J.L. Brédas, Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling. *Physics reports*, 1999. **319**(6): p. 231-251.
- [23] Kanicki, J. and T. Skotheim, *Handbook of conducting polymers*. Dekker, New York, 1986. **543**.
- [24] Chaturvedi, V., S. Tanaka, and K. Kaeriyama, Preparation of poly (p-phenylene) via processable precursors. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992(22): p. 1658-1659.
- [25] Ohtani, A. and T. Shimidzu, Effective doping of polymer anion during chemical polymerization of pyrrole using Fe (OH) 3 oxidant. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1989. **62**(1): p. 234-238.
- [26] Bryce, M.R., et al., Soluble, conducting polymers from 3-substituted thiophenes and pyrroles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1987(6): p. 466-467.
- [27] Posadas, D. and M.I. Florit, The redox switching of electroactive polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(40): p. 15470-15476.
- [28] Lian, W.-R., et al., Flexible electrochromic devices based on optoelectronically active polynorbornene layer and ultratransparent graphene electrodes. *Macromolecules*, 2011. **44**(24): p. 9550-9555.

- [29] Huang, J., et al., Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(2): p. 314-315.
- [30] Janata, J. and M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature materials*, 2003. **2**(1): p. 19-24.
- [31] Gooding, J.J., Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochimica Acta*, 2005. **50**(15): p. 3049-3060.
- [32] Evers, S. and L.F. Nazar, New approaches for high energy density lithium–sulfur battery cathodes. *Accounts of chemical research*, 2013. **46**(5): p. 1135-1143.
- [33] Brabec, C.J., Organic photovoltaics: technology and market. *Solar energy materials and solar cells*, 2004. **83**(2-3): p. 273-292.
- [34] Heeger, A.J., Semiconducting polymers: the third generation. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(7): p. 2354-2371.
- [35] Otero, T. and M. Broschart, Polypyrrole artificial muscles: a new rhombic element. Construction and electrochemomechanical characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006. **36**: p. 205-214.
- [36] Baughman, R., Conducting polymer artificial muscles. *Synthetic metals*, 1996. **78**(3): p. 339-353.
- [37] Svirskis, D., et al., Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. *Journal of Controlled Release*, 2010. **146**(1): p. 6-15.
- [38] Lira, L.M. and S.I.C. de Torresi, Conducting polymer–hydrogel composites for electrochemical release devices: synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline–polyacrylamide networks. *Electrochemistry Communications*, 2005. **7**(7): p. 717-723.
- [39] Platt, J.R., Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field. *Journal of Chemical Physics*, 1961. **34**(3): p. 862-&.
- [40] Deb, S.K., A novel electrophotographic system. *Appl Opt*, 1969. **8 Suppl 1**: p. 192-5.
- [41] Lampert, C.M., Chromogenic smart materials. *Materials today*, 2004. **7**(3): p. 28-35.
- [42] Karaaslan, C., et al., Behaviour of 9-Ethyl-9H-carbazole hydrazone derivatives against oxidant systems: Protective effect on amyloid  $\beta$ -induced damage. *Croatica Chemica Acta*, 2019. **92**(1): p. 87-94.
- [43] Kuo, P.-L., et al., The mechanism of ellipticine-induced apoptosis and cell cycle arrest in human breast MCF-7 cancer cells. *Cancer letters*, 2005. **223**(2): p. 293-301.

- [44] Malonne, H., et al., In vitro and in vivo pharmacological characterizations of the antitumor properties of two new olivacine derivatives, S16020-2 and S30972-1. *Clinical cancer research*, 2000. **6**(9): p. 3774-3782.
- [45] Dadoun, C. and G. Raguenez-Viotte, Celipitium-induced nephrotoxicity and lipid peroxidation in rat renal cortex. *Cancer chemotherapy and pharmacology*, 1990. **27**: p. 178-186.
- [46] Rajakumar, P., et al., Synthesis of novel carbazole based macrocyclic amides as potential antimicrobial agents. *European journal of medicinal chemistry*, 2009. **44**(7): p. 3040-3045.
- [47] Caruso, A., et al., Carbazole derivatives as antiviral agents: An overview. *Molecules*, 2019. **24**(10): p. 1912.
- [48] Głuszyńska, A., Biological potential of carbazole derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, 2015. **94**: p. 405-426.
- [49] Hyodo, K., Electrochromism of conducting polymers. *Electrochimica acta*, 1994. **39**(2): p. 265-272.
- [50] Nawa, K., et al., Synthesis of a novel type of electrochemically doped vinyl polymer containing pendant terthiophene and its electrical and electrochromic properties. *Macromolecules*, 1995. **28**(3): p. 723-729.
- [51] Sotzing, G.A., et al., Multiply colored electrochromic carbazole-based polymers. *Chemistry of Materials*, 1997. **9**(7): p. 1578-1587.
- [52] Faid, K., et al., (Phenylene-Carbazolyen) S Copolymers-New Electroactive Materials With Adjustable Properties. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1992. **89**: p. 1019-1026.
- [53] Witker, D. and J.R. Reynolds, Soluble variable color carbazole-containing electrochromic polymers. *Macromolecules*, 2005. **38**(18): p. 7636-7644.
- [54] Huang, J., et al., Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole. *Macromolecules*, 2002. **35**(16): p. 6080-6082.
- [55] Li, Y.N., et al., Synthesis and properties of random and alternating fluorene/carbazole copolymers for use in blue light-emitting devices. *Chemistry of Materials*, 2004. **16**(11): p. 2165-2173.
- [56] Lmimouni, K., C. Legrand, and A. Chapoton, Optical and electrical characterizations of poly(N-alkylcarbazole) light-emitting diodes. Interpretation of electrical behaviour. *Synthetic Metals*, 1998. **97**(2): p. 151-155.
- [57] Blouin, N. and M. Leclerc, Poly(2,7-carbazole)s: Structure-property relationships. *Accounts of Chemical Research*, 2008. **41**(9): p. 1110-1119.
- [58] Morin, J.F., et al., Polycarbazoles: 25 years of progress. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005. **26**(10): p. 761-778.

- [59] Mengoli, G., et al., Electrochemical Synthesis and Properties of Polycarbazole Films in Protic Acid-Media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. **246**(1): p. 73-86.
- [60] Verghese, M.M., et al., Polycarbazole-film-coated electrodes as electrochromic devices. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1996. **6**(5-6): p. 399-402.
- [61] Faid, K., et al., Investigation on the Electrocatalyzed Step Polymerization of Soluble Electroactive Poly(N-Alkyl-3,6-Carbazolylenes). *Synthetic Metals*, 1993. **55**(2-3): p. 1656-1661.
- [62] Udum, Y.A., et al., Electrosynthesis and characterization of an electrochromic material containing biscarbazole-oxadiazole units and its application in an electrochromic device. *Thin Solid Films*, 2015. **595**: p. 61-67.
- [63] Thota, S., et al., N-Acylhydrazones as drugs. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2018. **28**(17): p. 2797-2806.
- [64] Uppal, G., Bala, S., Kamboj, S., Saini, M. , Therapeutic review exploring antimicrobial potential of hydrazones as promising lead. *Der Pharma Chemica*, 2011. **3**(1): p. 250-268.
- [65] Dharmaraj, N., P. Viswanathamurthi, and K. Natarajan, Ruthenium(II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity. *Transition Metal Chemistry*, 2001. **26**(1-2): p. 105-109.
- [66] Savini, L., et al., Synthesis and anti-tubercular evaluation of 4-quinolyhydrazones. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2002. **10**(7): p. 2193-2198.
- [67] Rollas, S. and Ş. Güniz Küçükgülzel, Biological activities of hydrazone derivatives. *Molecules*, 2007. **12**(8): p. 1910-1939.
- [68] Rollas, S., N. Gulerman, and H. Erdeniz, Synthesis and antimicrobial activity of some new hydrazones of 4-fluorobenzoic acid hydrazide and 3-acetyl-2, 5-disubstituted-1, 3, 4-oxadiazolines. *Il Farmaco*, 2002. **57**(2): p. 171-174.
- [69] Uzgoren-Baran, A., et al., Novel carbazole based hydrazone type light-up chemosensors. *Journal of Molecular Structure*, 2022. **1250**.
- [70] Li, Y.J., et al., Synthesis and Cdc25B/PTP1B Inhibitory Activity Evaluation of Novel Acylhydrazone Derivatives Containing Carbazole Moity. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2019. **39**(2): p. 491-499.
- [71] Patel, K.B., Patel, D.V., Patel, N.R. Kanhed, A.M., Teli, D.M., Gandhi, B., Shah, B. S., Chaudhary, B.N., Prajapati, N. K., Patel, K. V. & Yadav, M.R. , Carbazole-based semicarbazones and hydrazones as multifunctional anti-Alzheimer agents. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 2021: p. 1-22.
- [72] Sanchit, S. and S. Pandeya, Various approaches for synthesis of oxadiazole derivatives. *Int J of Res in Ayurveda & Pharmacy*, 2011. **4**: p. 1124.

- [73] Ainsworth, C., The Condensation of Aryl Carboxylic Acid Hydrazides with Orthoesters. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**(5): p. 1148-1150.
- [74] Dabiri, M., P. Salehi, and M. Baghbanzadeh, A facile procedure for the one-pot synthesis of unsymmetrical 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. *Tetrahedron Letters*, 2006. **47**(39): p. 6983-6986.
- [75] Rostamizadeh, S. and S.A.G. Housaini, Microwave assisted syntheses of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. *Tetrahedron Letters*, 2004. **45**(47): p. 8753-8756.
- [76] Mruthyunjayaswamy, B.H.M., Shantaveerappa, B. K., Synthesis and pharmacological activity of malonoyl/oxaloyl hydrazones of 5-substituted indole-3-carboxaldehydes, 3-terephthaloylbis-1-(5'-substituted-2'-phenylindol-3'-yl)-3-thioureas and their derivatives. *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998(8): p. 31-38.
- [77] Werber, G., et al., 1,5-Dipolar Cycloaddition Reactions - Semi-Carbazone Bromides, 5-Alkyl (or Aryl)Amino-1,3,4-Oxadiazole-2-Carboxylic Acids and Their Esters. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1977. **14**(8): p. 1385-1388.
- [78] Jedlovska, E. and J. Lesko, A Simple One-Pot Procedure for the Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles. *Synthetic Communications*, 1994. **24**(13): p. 1879-1885.
- [79] Majji, G., et al., Iodine-catalysed oxidative cyclisation of acylhydrazones to 2,5-substituted 1,3,4-oxadiazoles. *Rsc Advances*, 2014. **4**(11): p. 5357-5362.
- [80] Mamolo, M.G., et al., Antimycobacterial activity of new 3-substituted 5-(pyridin-4-yl)-3H-1,3,4-oxadiazol-2-one and 2-thione derivatives. Preliminary molecular modeling investigations. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2005. **13**(11): p. 3797-3809.
- [81] Akhter, M., et al., Aroylpropionic acid based 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazoles: Synthesis and their anti-inflammatory and analgesic activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2009. **44**(6): p. 2372-2378.
- [82] Ahsan, M.J., et al., Molecular properties prediction and synthesis of novel 1,3,4-oxadiazole analogues as potent antimicrobial and antitubercular agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011. **21**(24): p. 7246-7250.
- [83] Albratty, M., K.A. El-Sharkawy, and H.A. Alhazmi, Synthesis and evaluation of some new 1,3,4-oxadiazoles bearing thiophene, thiazole, coumarin, pyridine and pyridazine derivatives as antiviral agents. *Acta Pharmaceutica*, 2019. **69**(2): p. 261-276.
- [84] Chen, H.S., Z.M. Li, and Y.F. Han, Synthesis and fungicidal activity against *Rhizoctonia solani* of 2-alkyl (alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (thiadiazoles). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000. **48**(11): p. 5312-5315.
- [85] Ahsan, M.J., et al., Rationale Design, Synthesis, Cytotoxicity Evaluation, and Molecular Docking Studies of 1,3,4-oxadiazole Analogues. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 2018. **18**(1): p. 121-138.

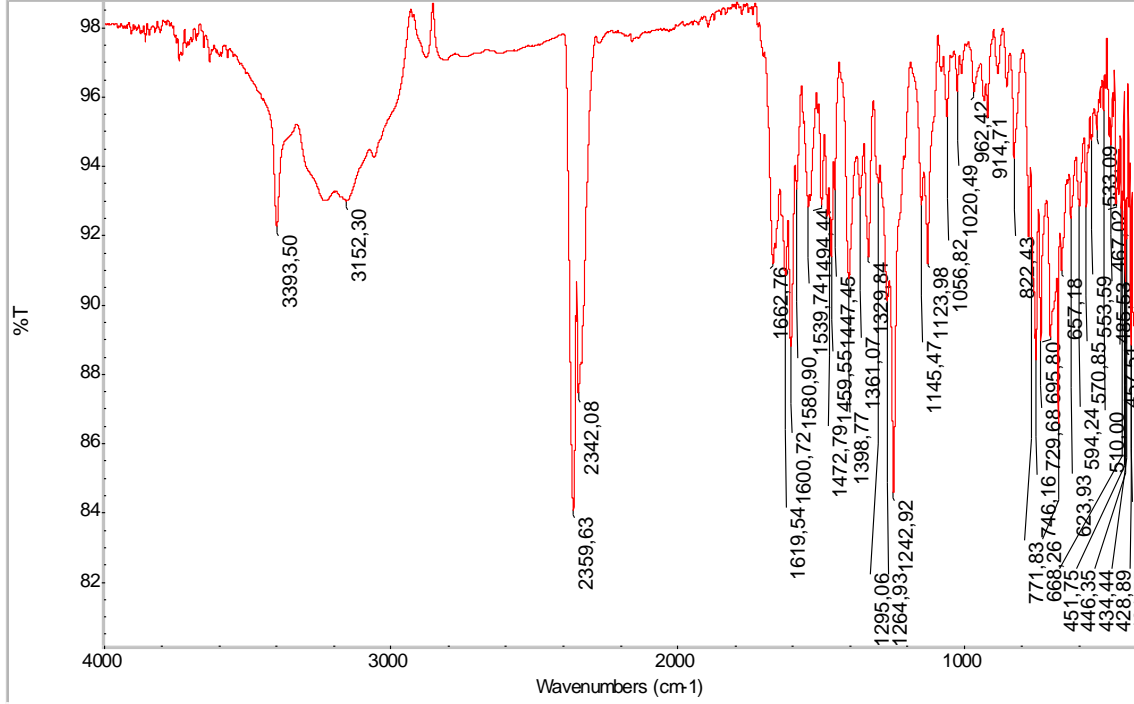
- [86] M. Lelyukh, M.M., M. Kalytovska, I. Drapak, S. Harkov, T. Chaban, I. Chaban, V. Matiychuk, Approaches for synthesis and chemical modification of non-condensed heterocyclic systems based on 1,3,4-oxadiazole ring and their biological activity: A review. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2020. **10**(10): p. 151-165.
- [87] Ohmoto, K., et al., Design and synthesis of new orally active nonpeptidic inhibitors of human neutrophil elastase. *Journal of medicinal chemistry*, 2000. **43**(26): p. 4927-4929.
- [88] Ono, M., et al., Development of novel  $\beta$ -amyloid probes based on 3, 5-diphenyl-1, 2, 4-oxadiazole. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 2008. **16**(14): p. 6867-6872.
- [89] James, N. and J.W. Growcott, Zibotentan endothelin ETA receptor antagonist oncolytic. *Drugs of the Future*, 2009. **34**(8): p. 624-633.
- [90] Partyka, R. and R. Crenshaw, US Patent 4001238, 1977.(d) Vardan, S.; Mookherjee, S.; Eich, R. *Clin. Pharm. Ther*, 1983. **34**: p. 290.
- [91] Cocohoba, J. and B.J. Dong, Raltegravir: the first HIV integrase inhibitor. *Clinical therapeutics*, 2008. **30**(10): p. 1747-1765.
- [92] Summa, V., et al., Discovery of raltegravir, a potent, selective orally bioavailable HIV-integrase inhibitor for the treatment of HIV-AIDS infection. *Journal of medicinal chemistry*, 2008. **51**(18): p. 5843-5855.
- [93] Summa, V., et al., 4, 5-dihydroxypyrimidine carboxamides and N-alkyl-5-hydroxypyrimidinone carboxamides are potent, selective HIV integrase inhibitors with good pharmacokinetic profiles in preclinical species. *Journal of medicinal chemistry*, 2006. **49**(23): p. 6646-6649.
- [94] Wroblowska, M., et al., Synthesis of Extended 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives in the Suzuki Cross-coupling Reactions. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2017. **54**(2): p. 1550-1557.
- [95] Zhang, M.L., Z.J. Hu, and T.B. He, Conducting probe atomic force microscopy investigation of anisotropic charge transport in solution cast PBD single crystals induced by an external field. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(50): p. 19198-19204.
- [96] Bhujaba, Y.B., K.S. Vadagaonkar, and A.R. Kapdi, Pd/PTABS: Catalyst for Efficient C-H (Hetero)Arylation of 1,3,4-Oxadiazoles Using Bromo(Hetero)Arenes. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2019. **8**(2): p. 289-295.
- [97] Damaceanu, M.D., Rusu, R.D., Bruma, M. , Polymers containing 1,3,4-oxadiazoles rings for advanced materials. *Mem. Sci. Sect. Rom. Acad.*, 2011. **34**: p. 1-24.
- [98] Ding, J., et al., Rapid switching and high contrast electrochromic property by electrochemical reduction of an alternating copolymer of fluorene and oxadiazole. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. **114**(11): p. 5168-5173.

- [99] Gundogdu, L., et al., Synthesis and Spectroscopic Properties of Carbazole-Oxadiazoles. *Journal of Fluorescence*, 2017. **27**(6): p. 2095-2100.
- [100] Ergun, Y., S. Patir, and G. Okay, A novel synthesis towards ellipticine and its derivatives. Synthesis of a new precursor compound. *Synthetic Communications*, 2004. **34**(3): p. 435-442.
- [101] Li, L., et al., Experimental and theoretical studies on the one-photon and two-photon properties of a series of carbazole derivatives containing styrene. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2012. **25**(5): p. 362-372.
- [102] Hu, Z.J., et al., Two novel pi-conjugated carbazole derivatives with blue two-photon-excited fluorescence. *Chemical Physics*, 2009. **355**(2-3): p. 91-98.

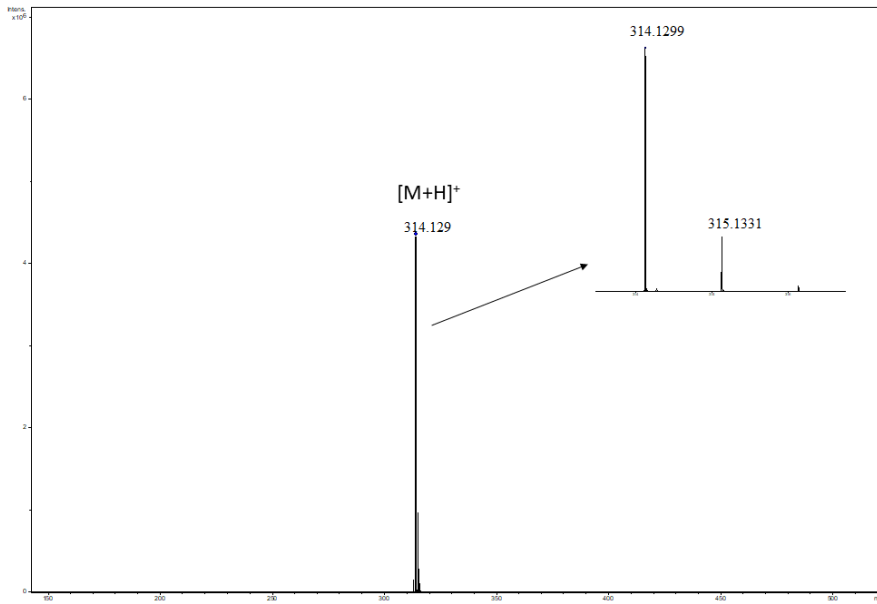


## EKLER

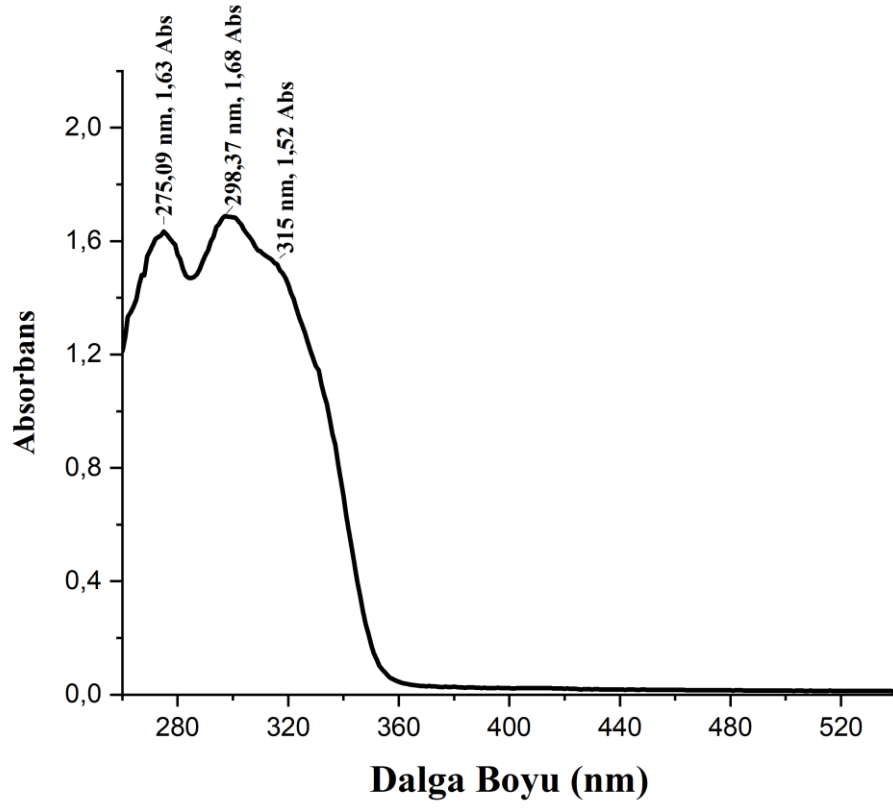
### EK 1 N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27a) Bileşiğine ait FTIR, MS, UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR, NOESY ve <sup>13</sup>C-APT-NMR Spektrumları



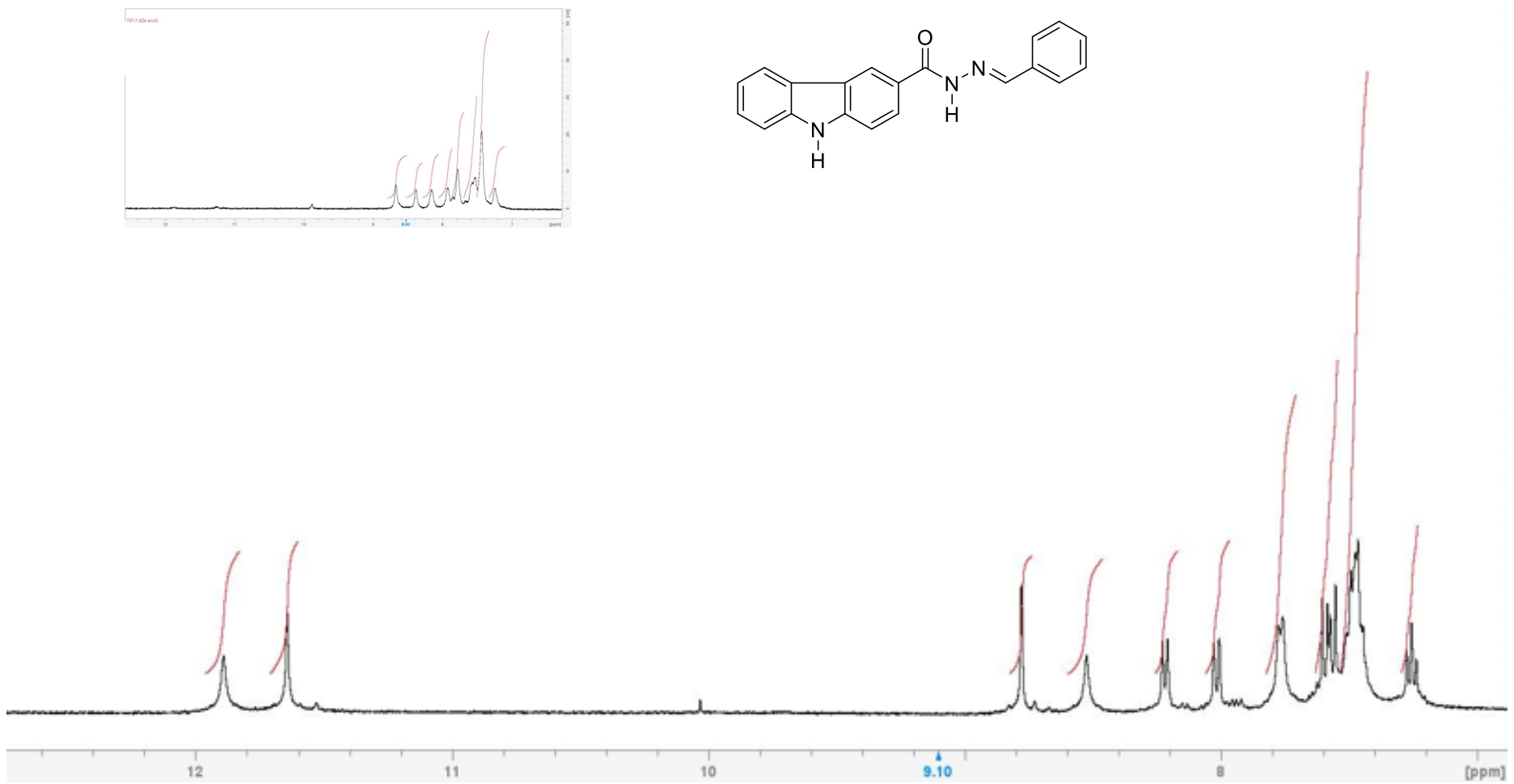
Şekil E1 N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27a) bileşiğine ait FTIR spektrumu



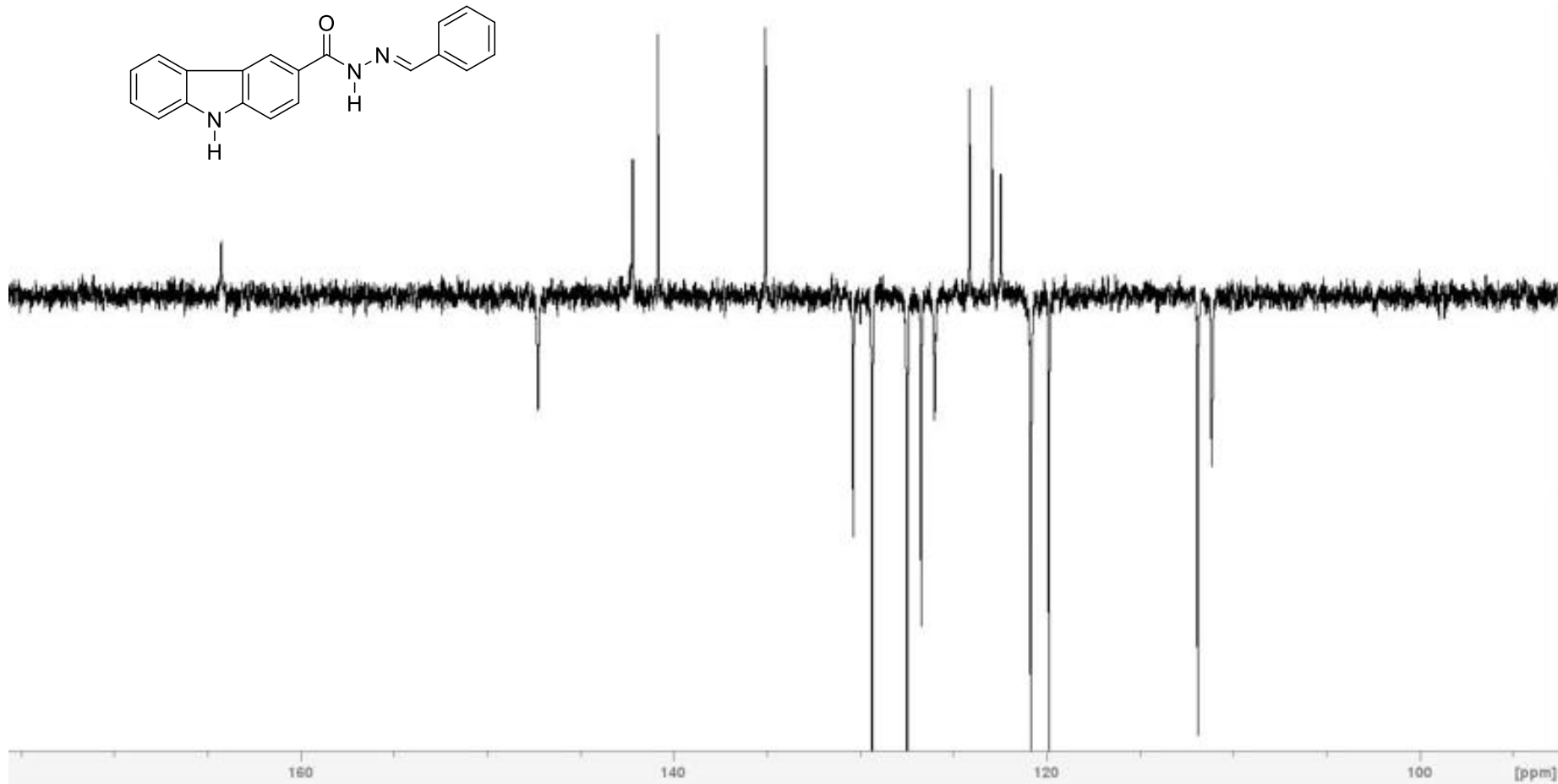
Şekil E2 N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27a) bileşiğine ait MS spektrumu



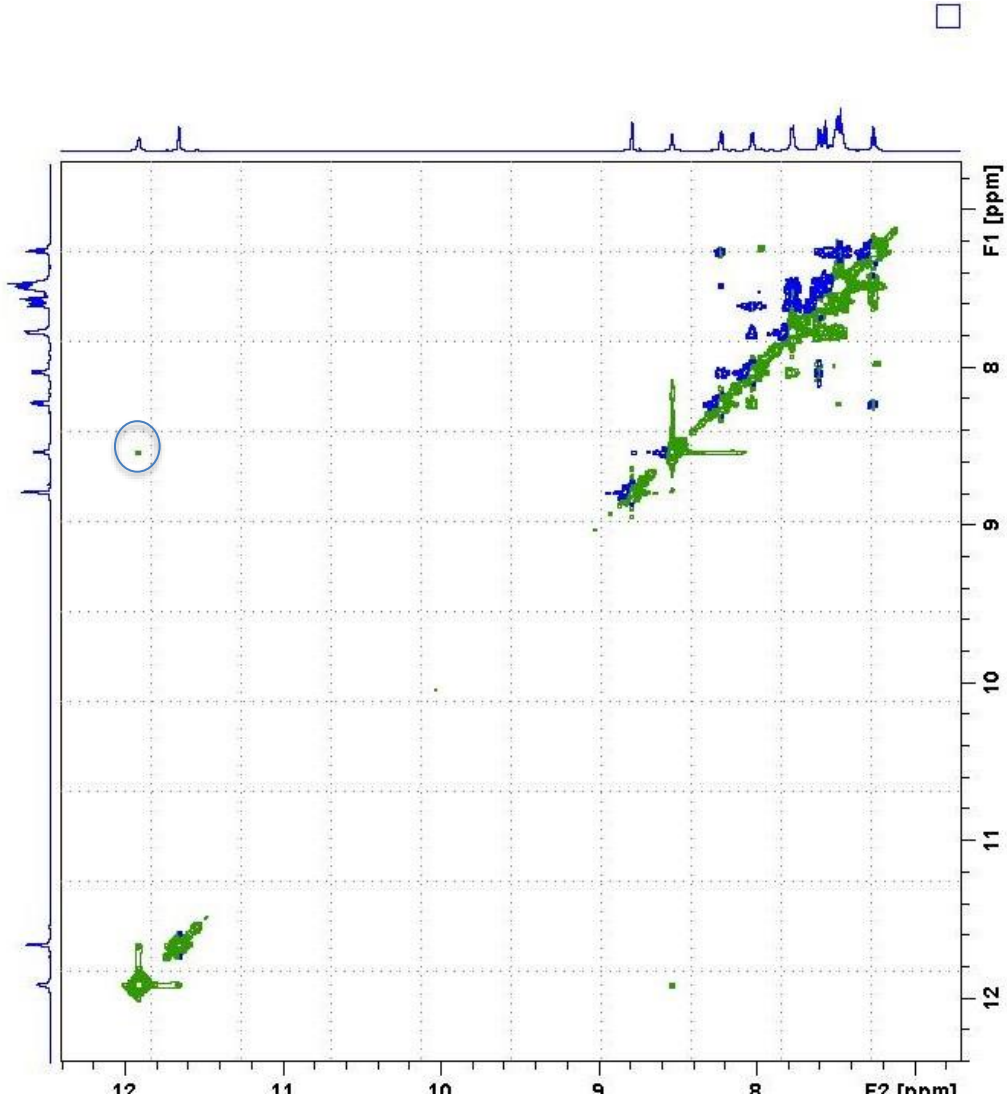
**Şekil E3** N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27a**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



Şekil E4 N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27a**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde) (a) D<sub>2</sub>O-DMSO-d<sub>6</sub> içerisinde

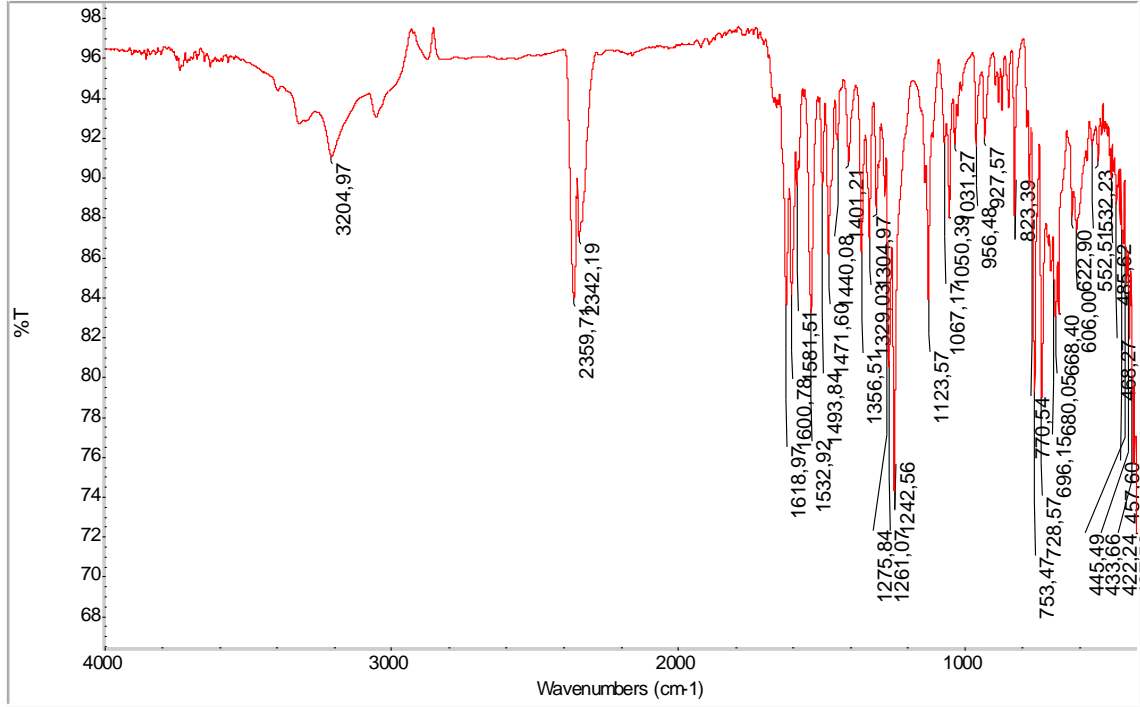


Şekil E5 *N'*-Benziliden-9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (27a) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

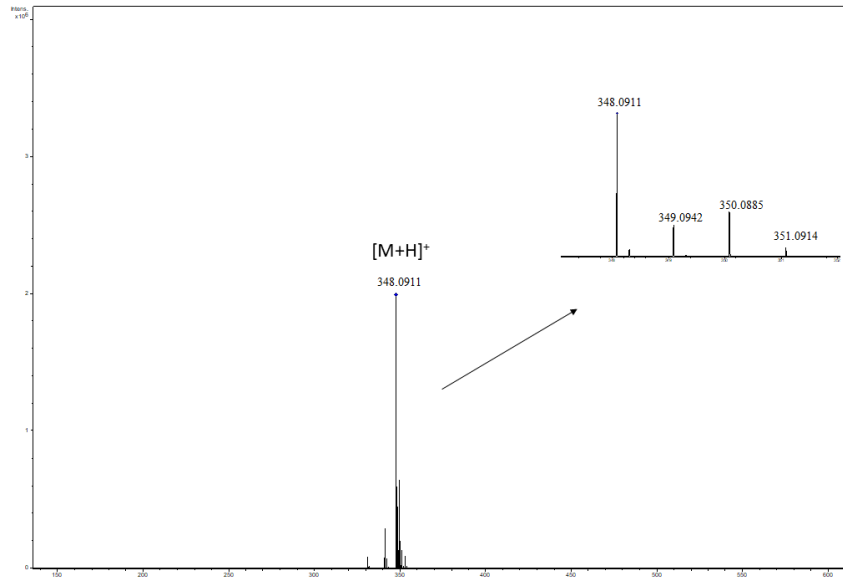


Şekil E6 N'-Benziliden-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27a) bileşiğine ait NOESY spektrumu

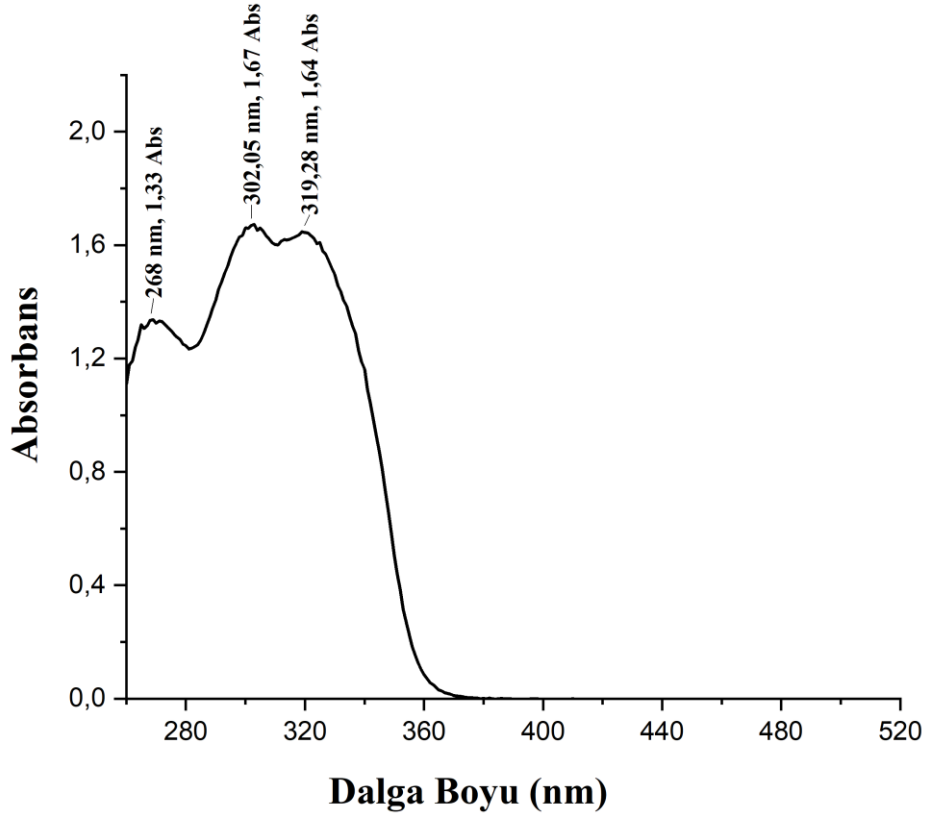
**EK 2- N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27b) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C-APT-NMR Spektrumları**



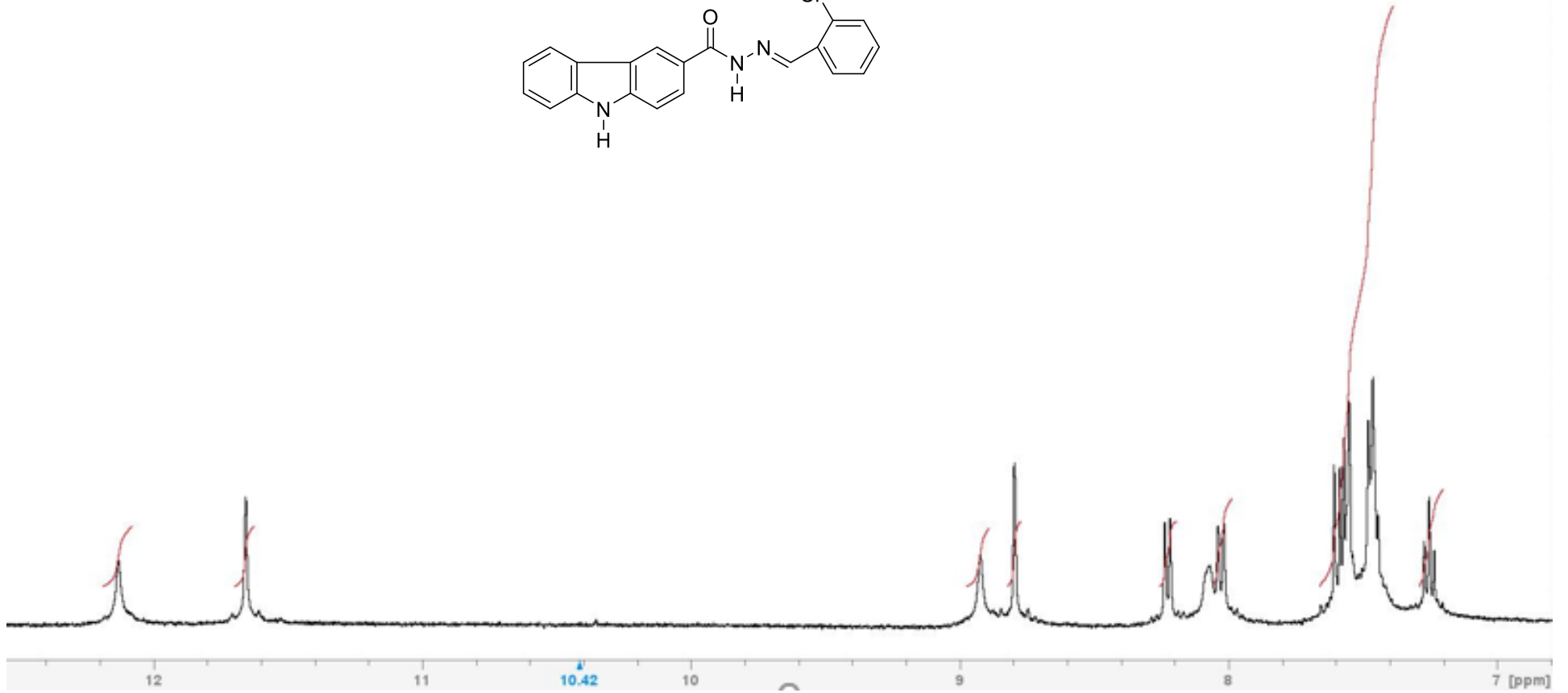
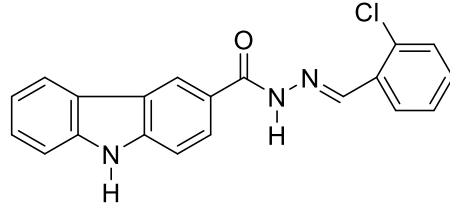
**Şekil E7** N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27b) bileşğine ait bileşğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E8** N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27b) bileşğine ait bileşğine ait MS spektrumu

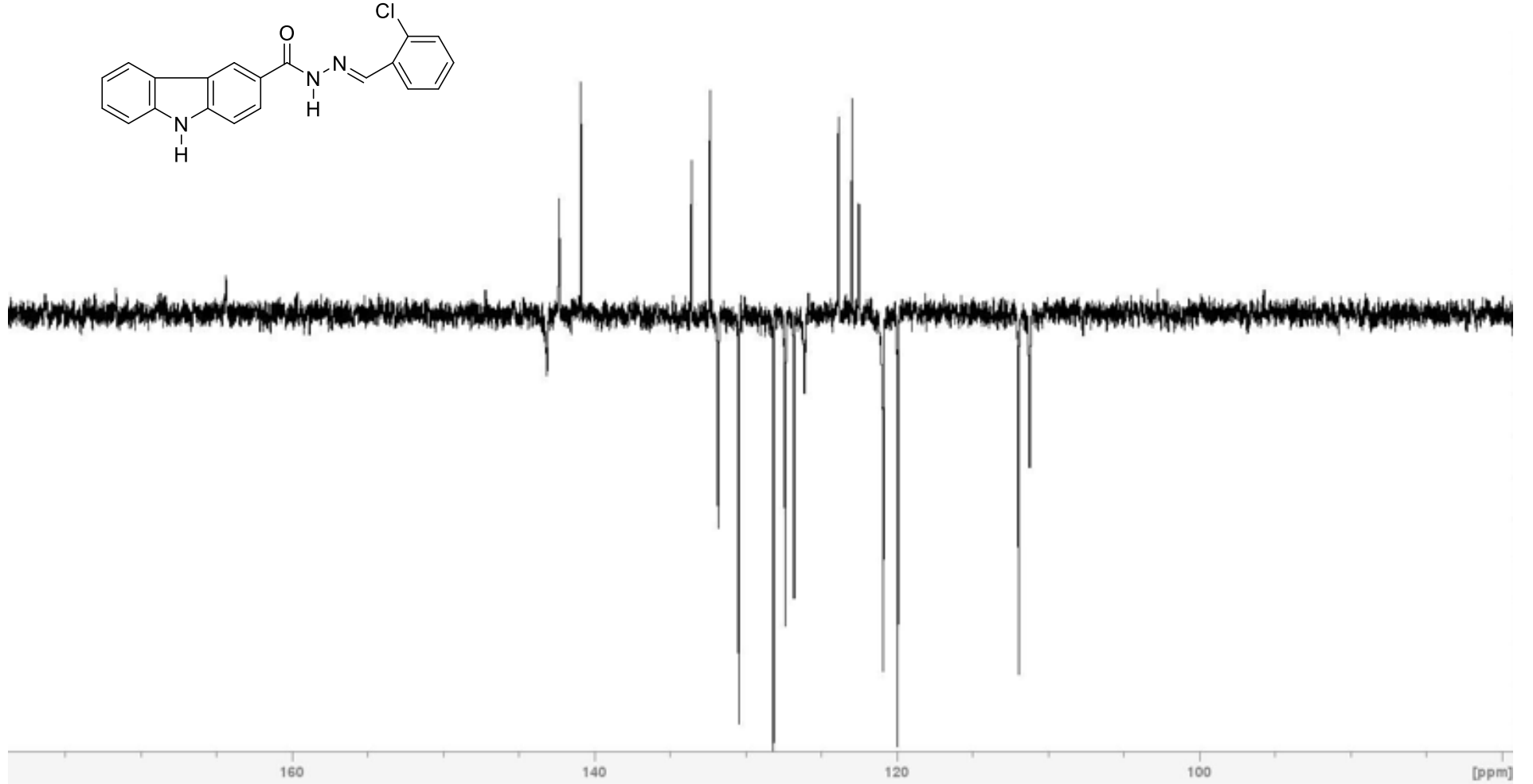


**Şekil E9** N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27b**) bileşiğine ait bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



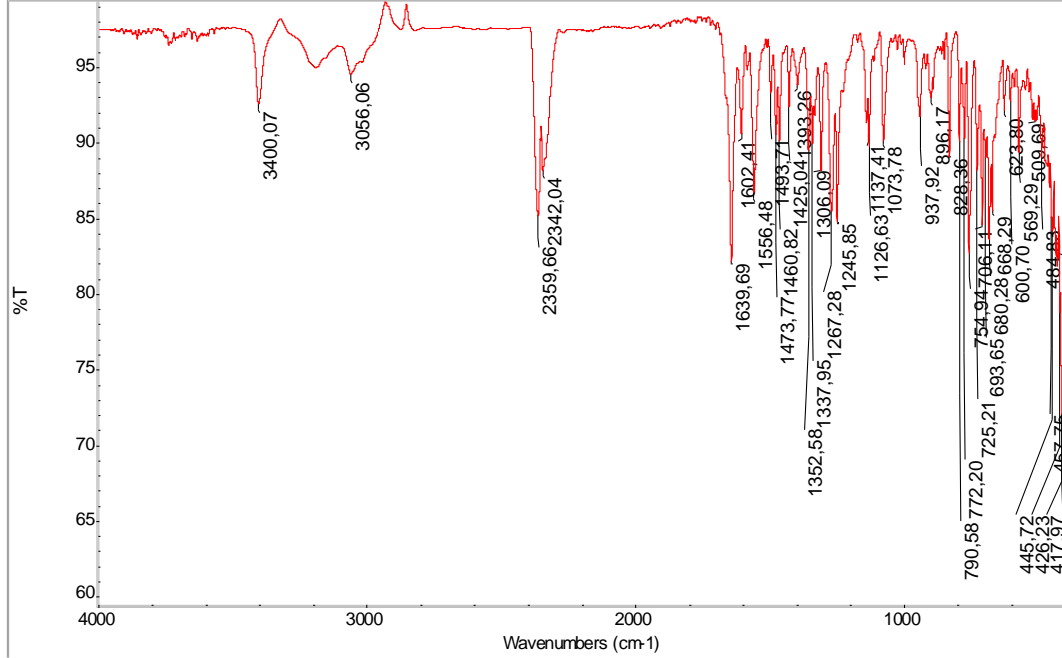
Şekil E10 N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27b**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)



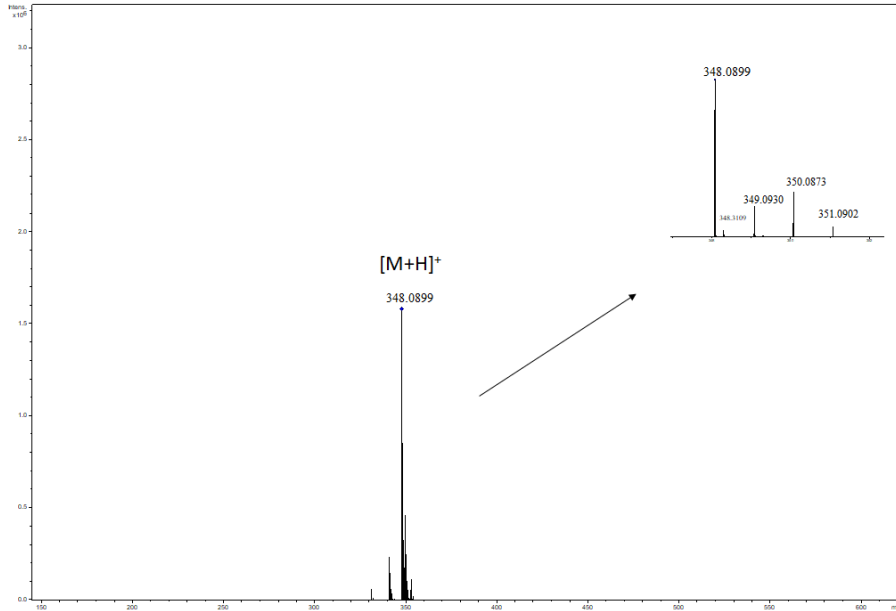


Şekil E11 N'-(2-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27b**) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

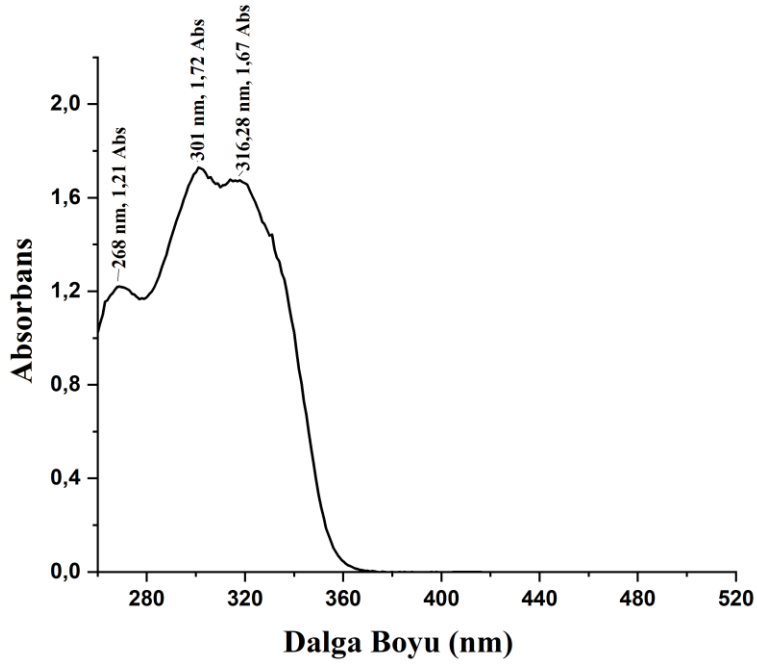
**EK 3- N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c) Bileşiğine ait FTIR, UV-Vis, MS, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C-APT-NMR Spektrumları**



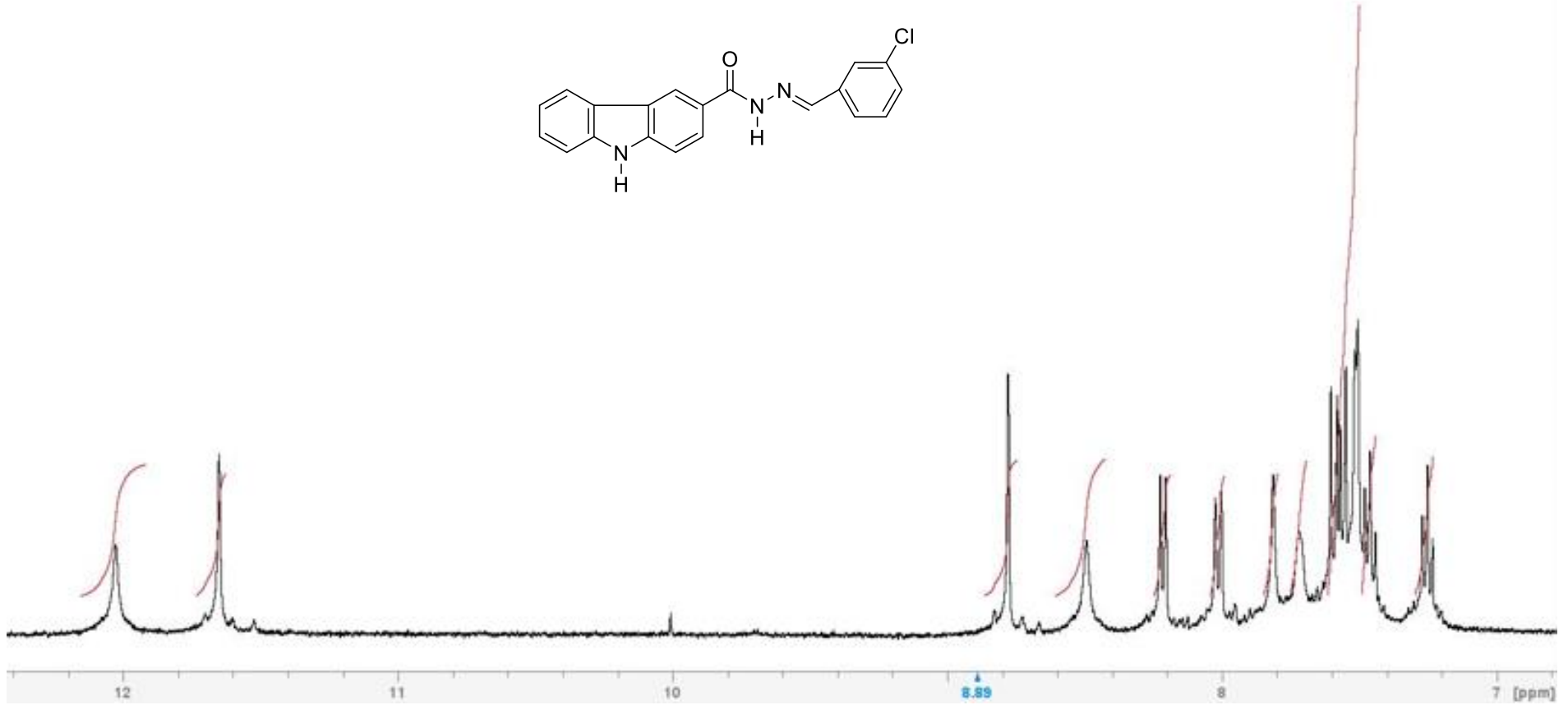
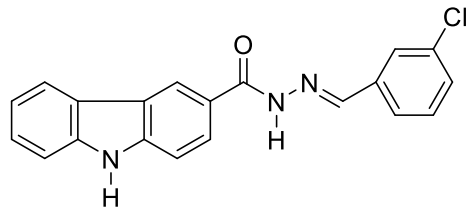
**Şekil E12** N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c) bileşiğine ait bileşiğine ait FTIR spektrumu



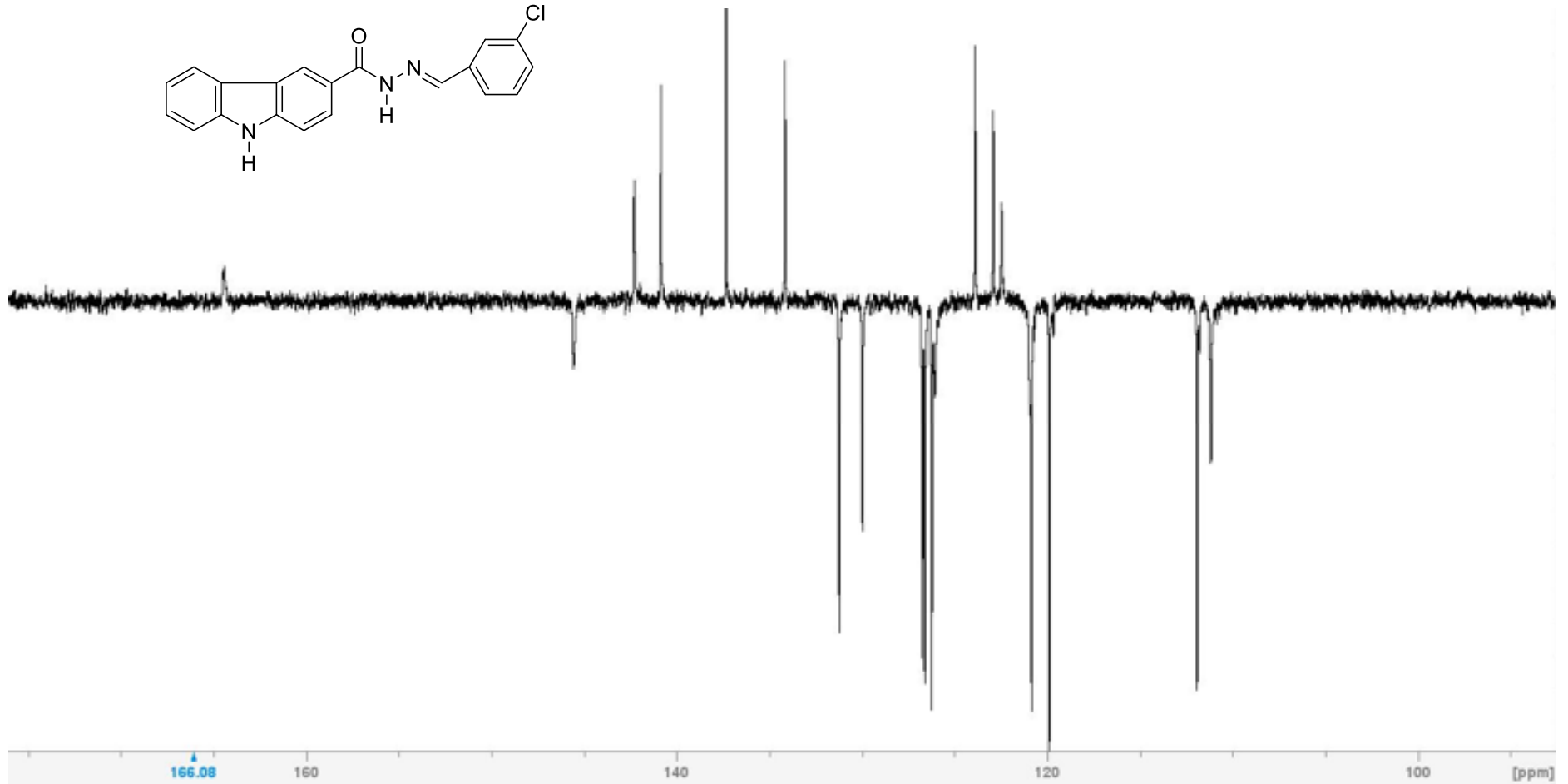
**Şekil E13** N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c) bileşiğine ait bileşiğine ait MS spektrumu



Şekil E14 N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c) bileşiğine ait bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

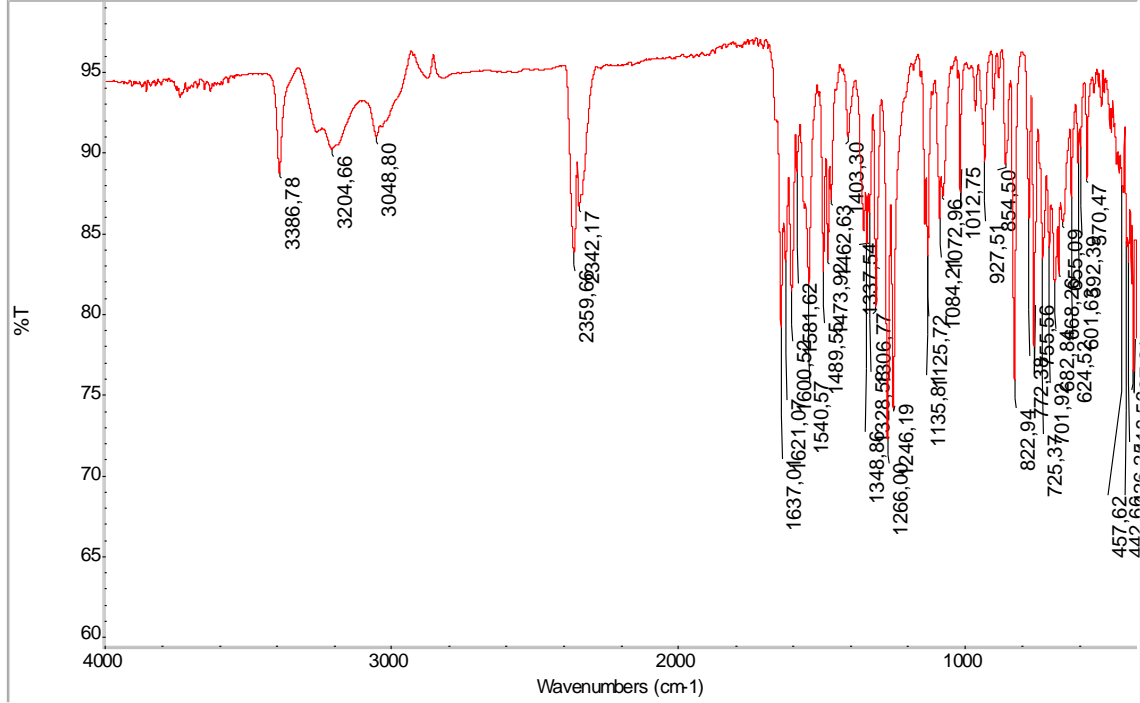


Şekil E15 N'-(3-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27c) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

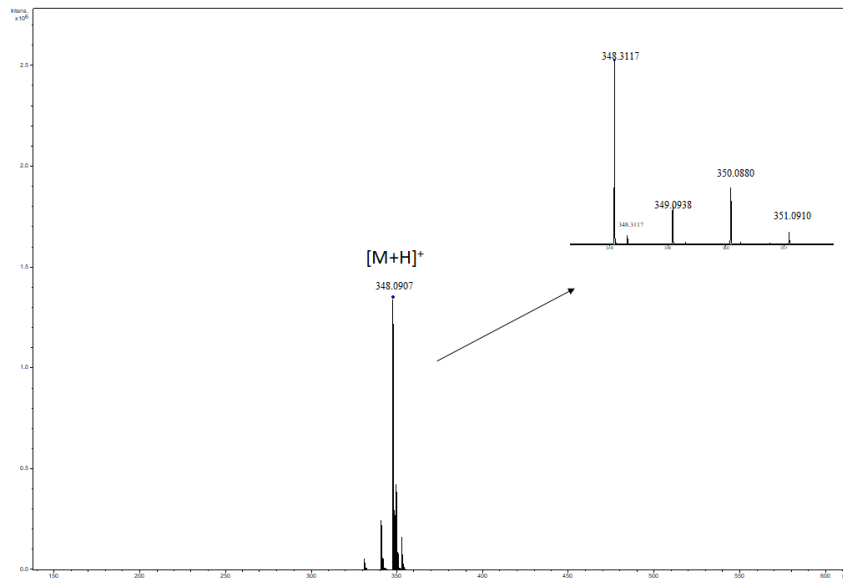


Şekil E16 *N'*-(3-Klorobenziliden)-9*H*-karbazol-3-karbohidrazit (**27c**) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

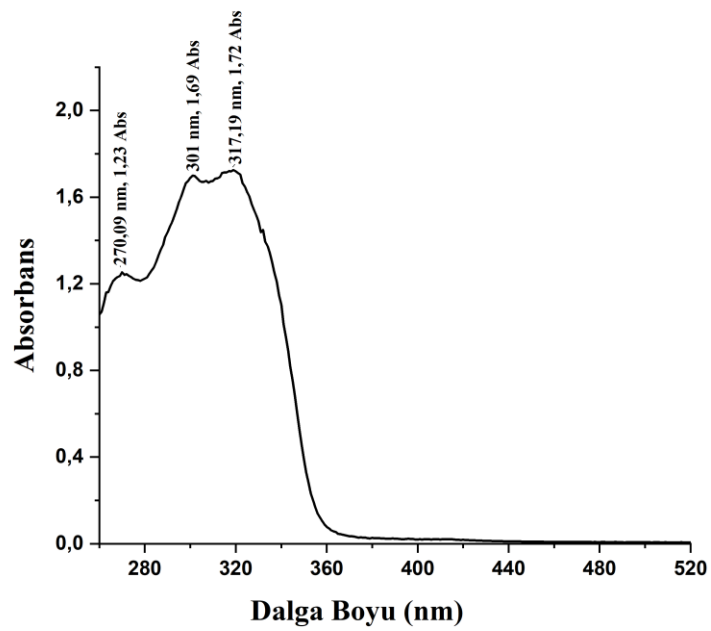
**EK 4- N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27d) Bileşiğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları**



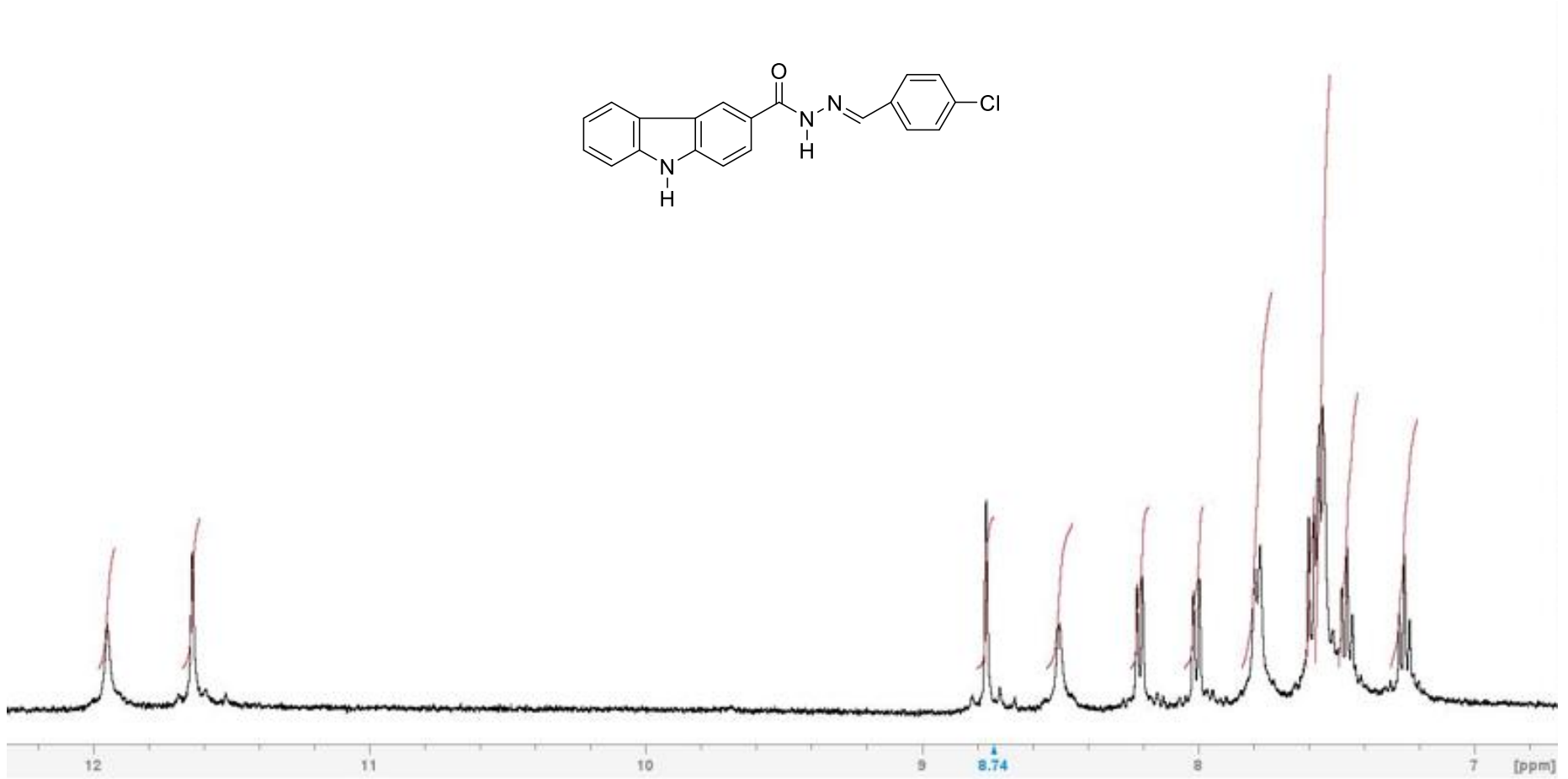
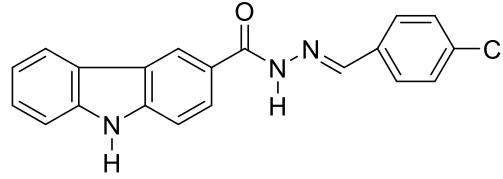
**Şekil E17** N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27d) bileşiğine ait bileşiğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E18** N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27d) bileşiğine ait MS spektrumu



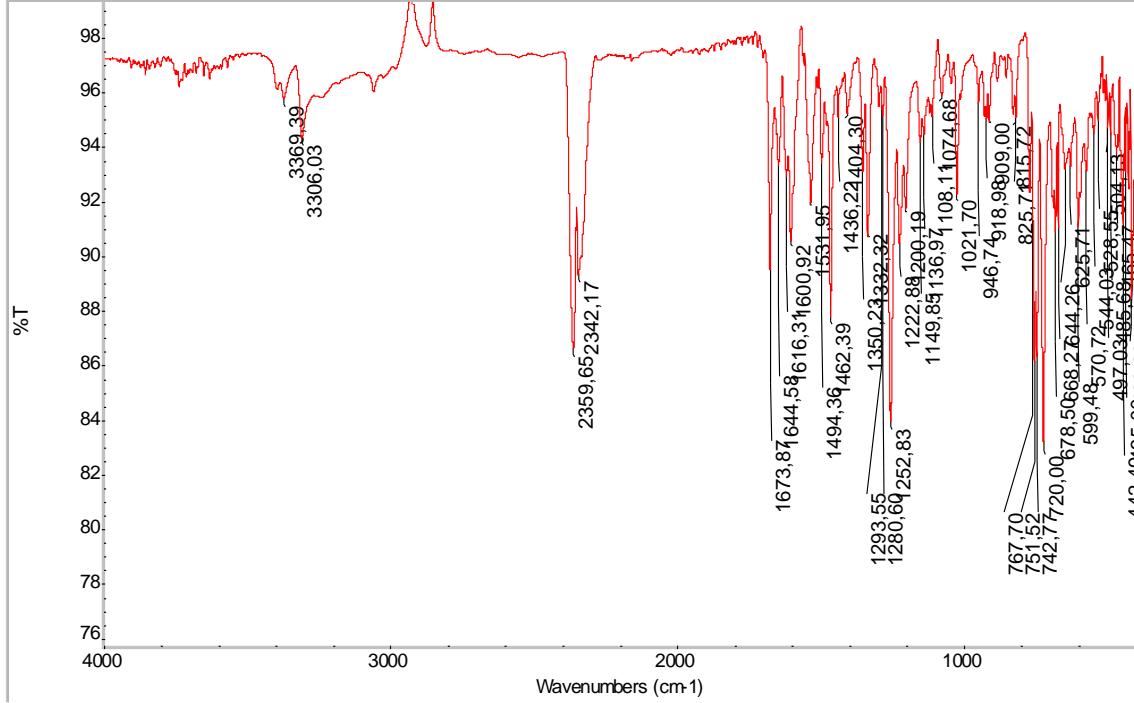
Şekil E19 N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27d**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



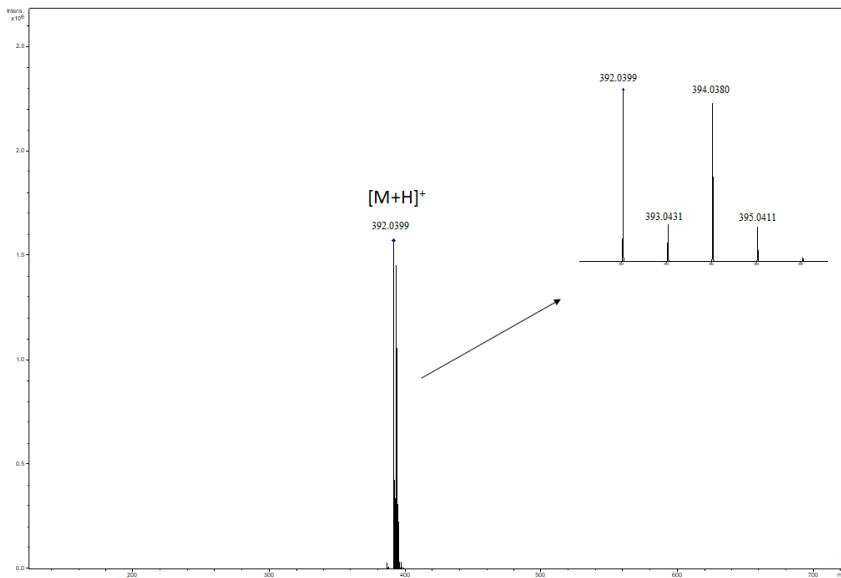
Şekil E20 N'-(4-Klorobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27d**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)



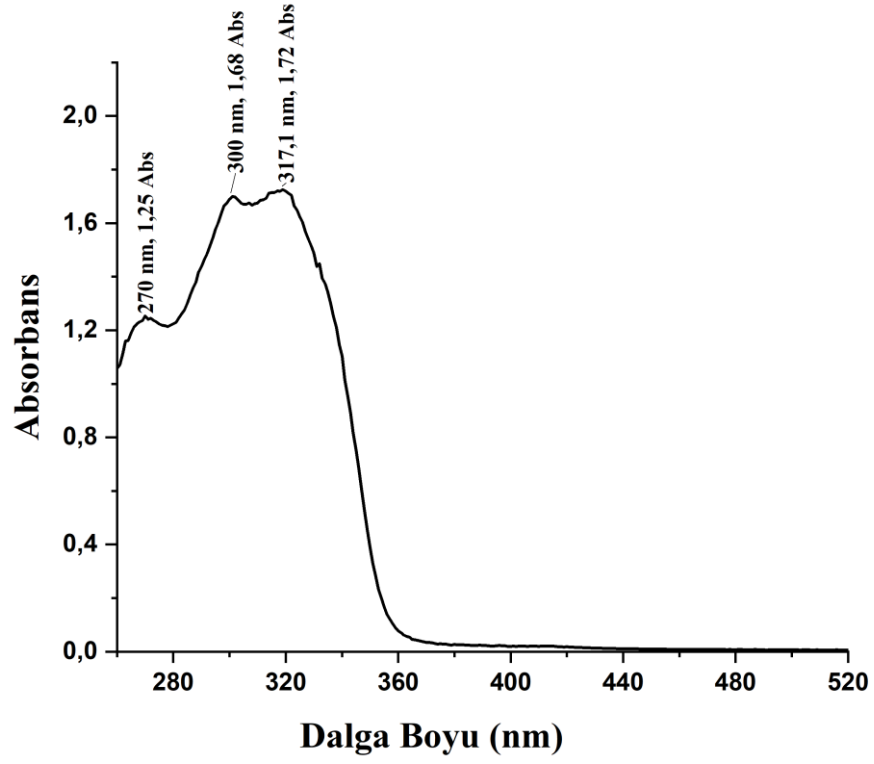
**EK 5- N'-(2-Bromobenzilidene)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27e) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



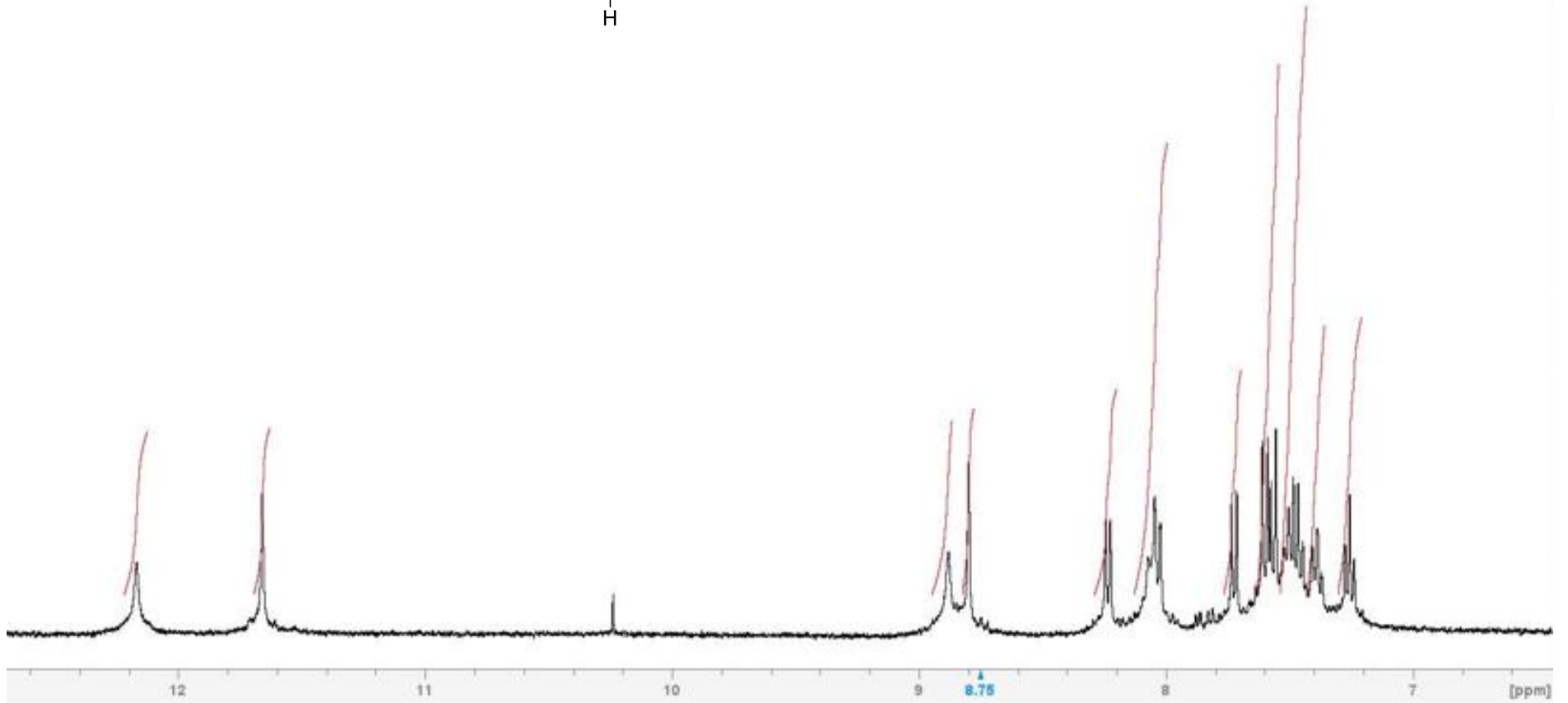
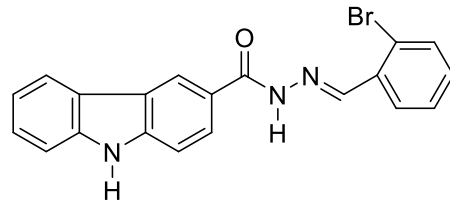
**Şekil E21** N'-(2-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27e) bileşğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E22** N'-(2-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27e) bileşğine ait MS spektrumu

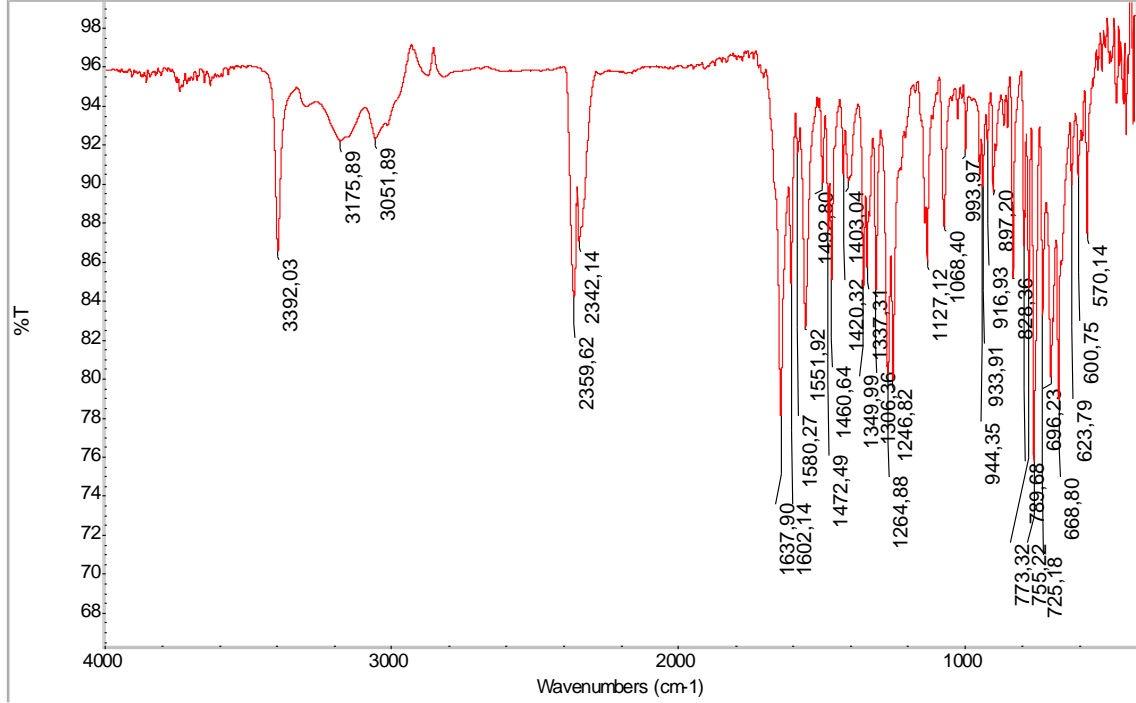


Şekil E23 N'-(2-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27e**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

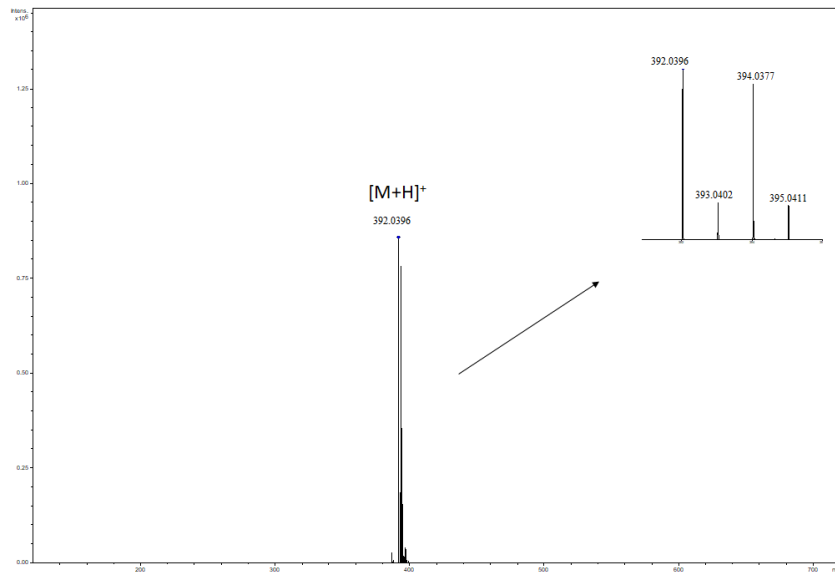


Şekil E24 N'-(2-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazid (27e) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

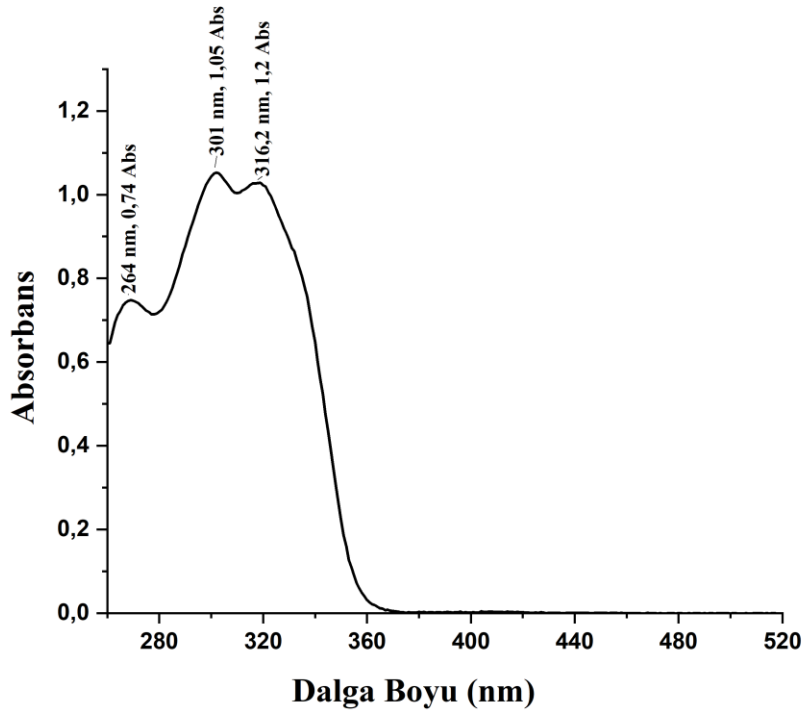
**EK 6 N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-APT-NMR Spektrumları**



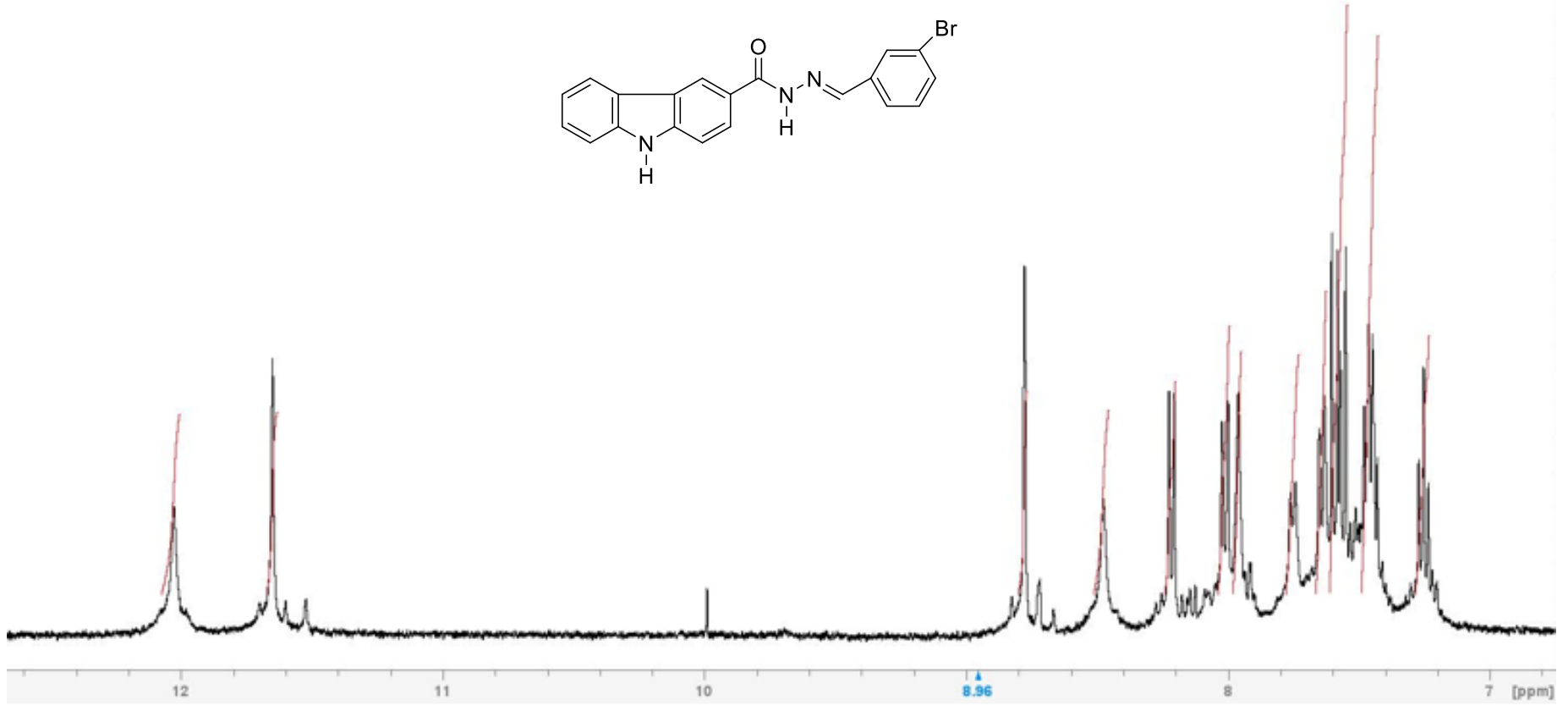
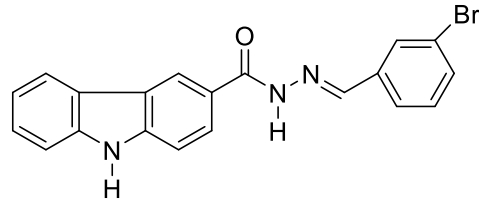
**Şekil E25** N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f) bileşğine ait bileşğine ait FTIR spektrumu



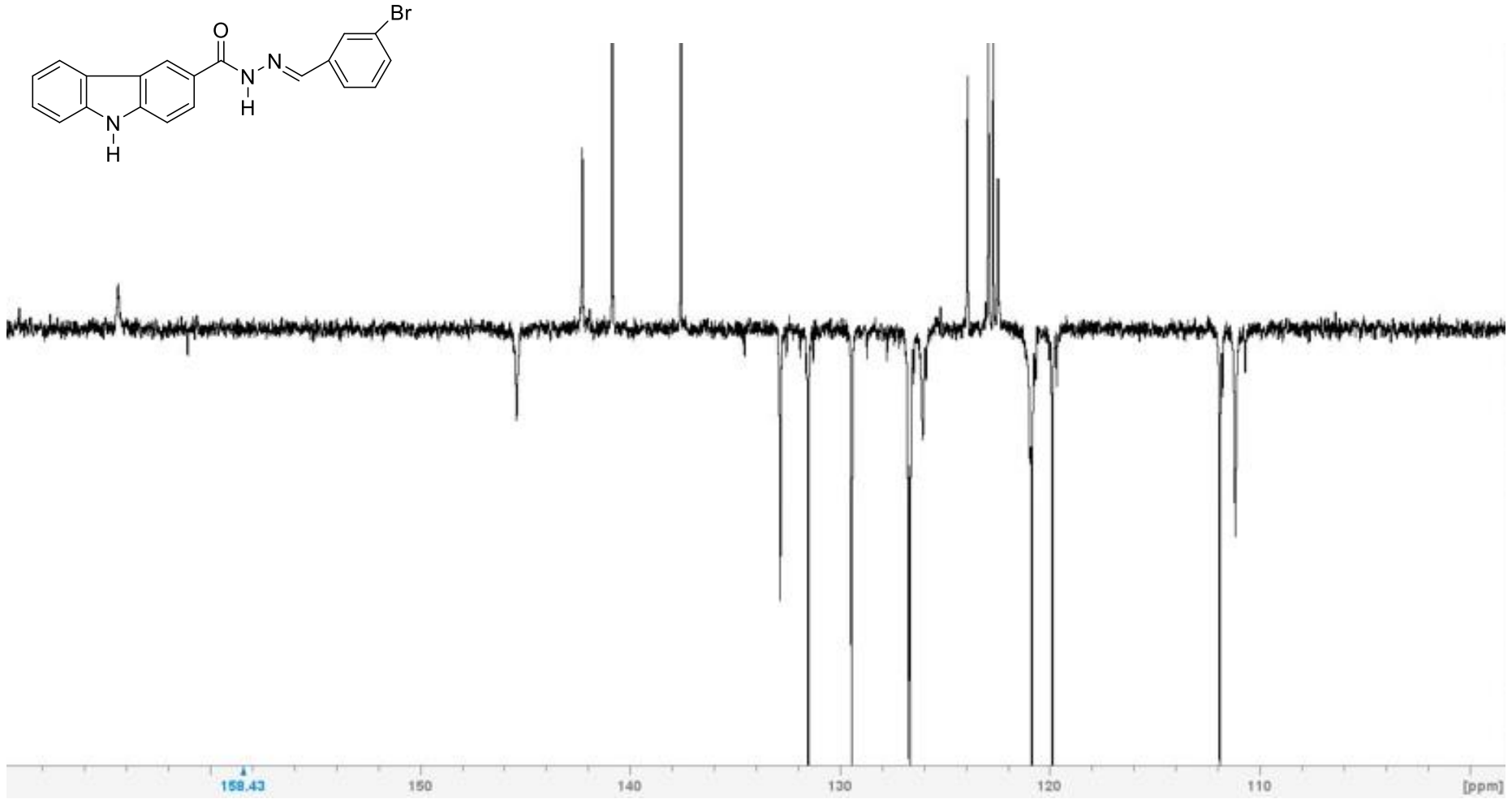
**Şekil E26** N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f) bileşğine ait MS spektrumu



Şekil E27 N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f) bileşğine ait UV-Vis spektrumu

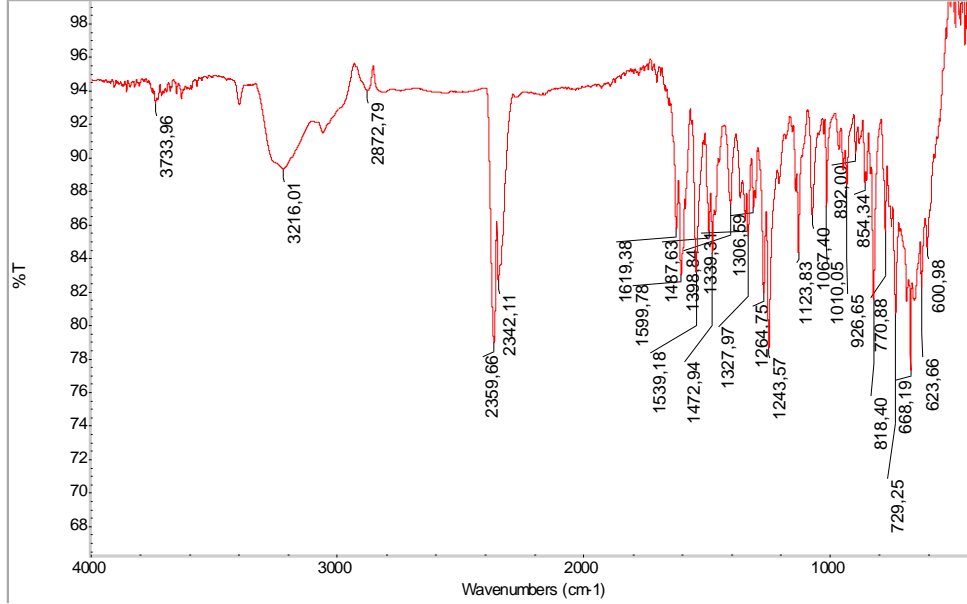


Şekil E28 N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27f) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

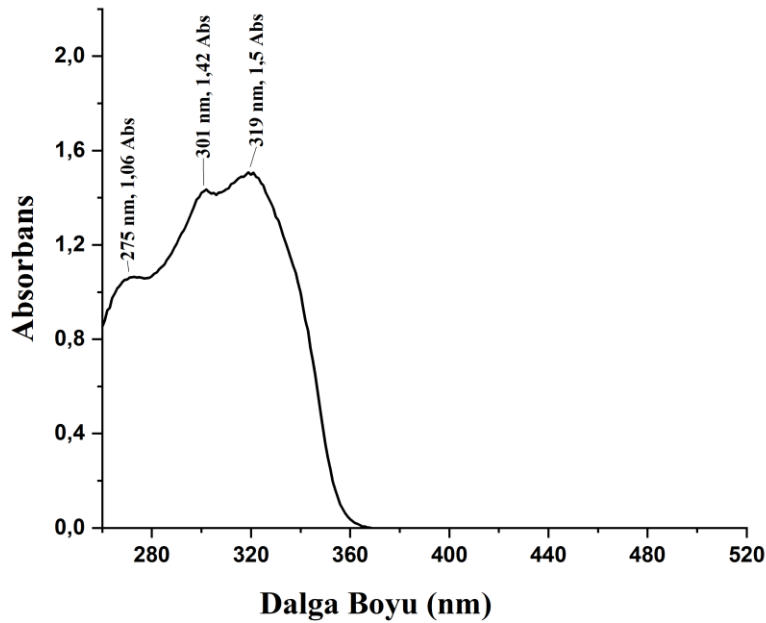


Şekil E29 N'-(3-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27f**) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

**EK 7- N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C-APT-NMR Spektrumları**

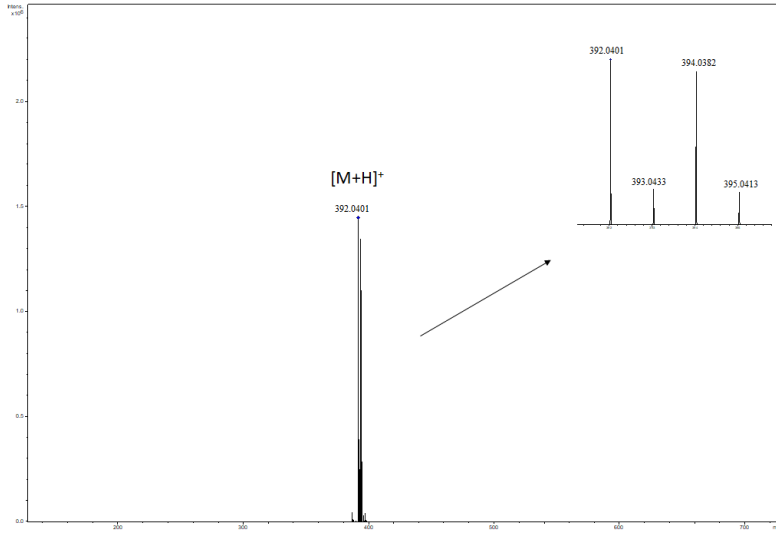


**Şekil E30** N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) bileşğine ait bileşğine ait FTIR spektrumu

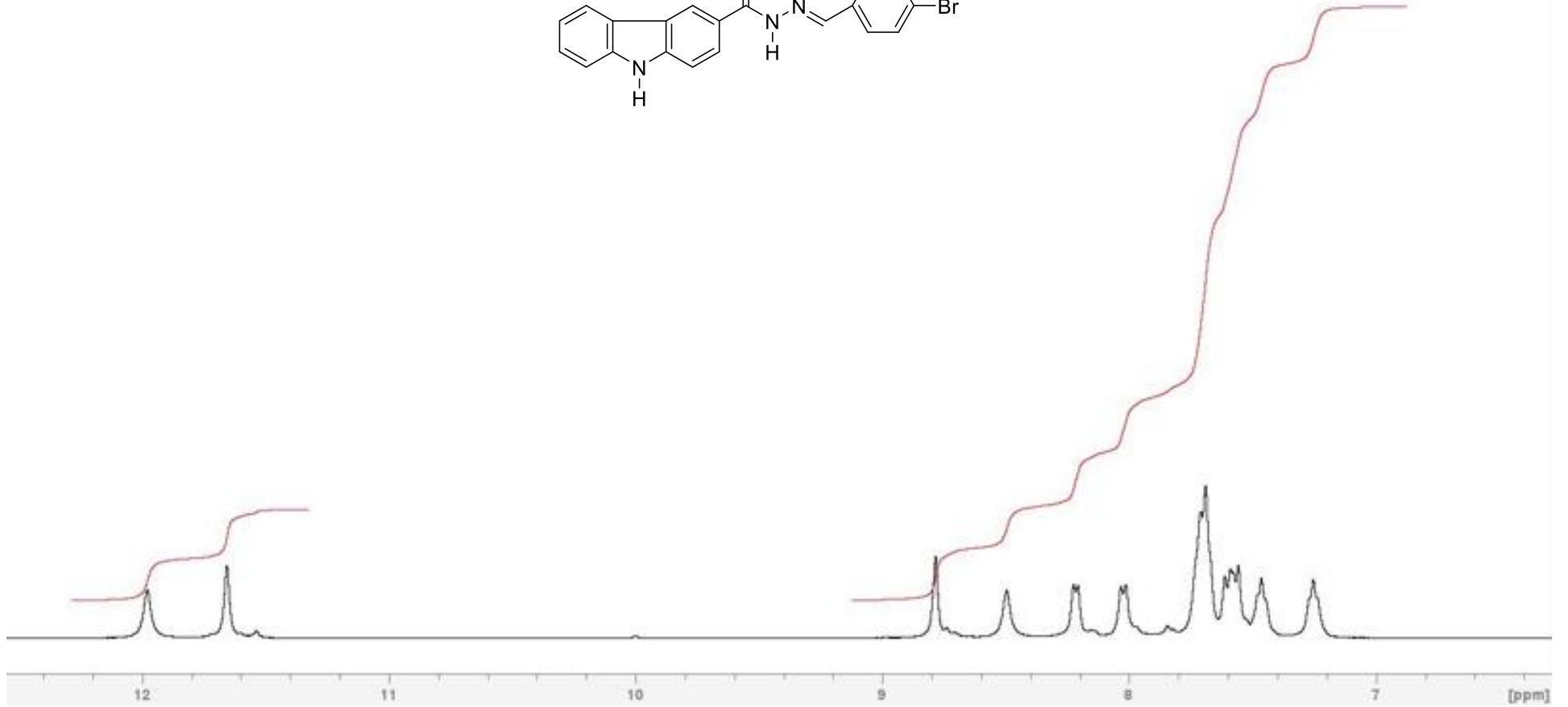
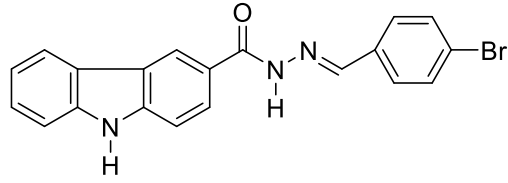


**Şekil E31** N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) bileşğine ait UV-Vis spektrumu

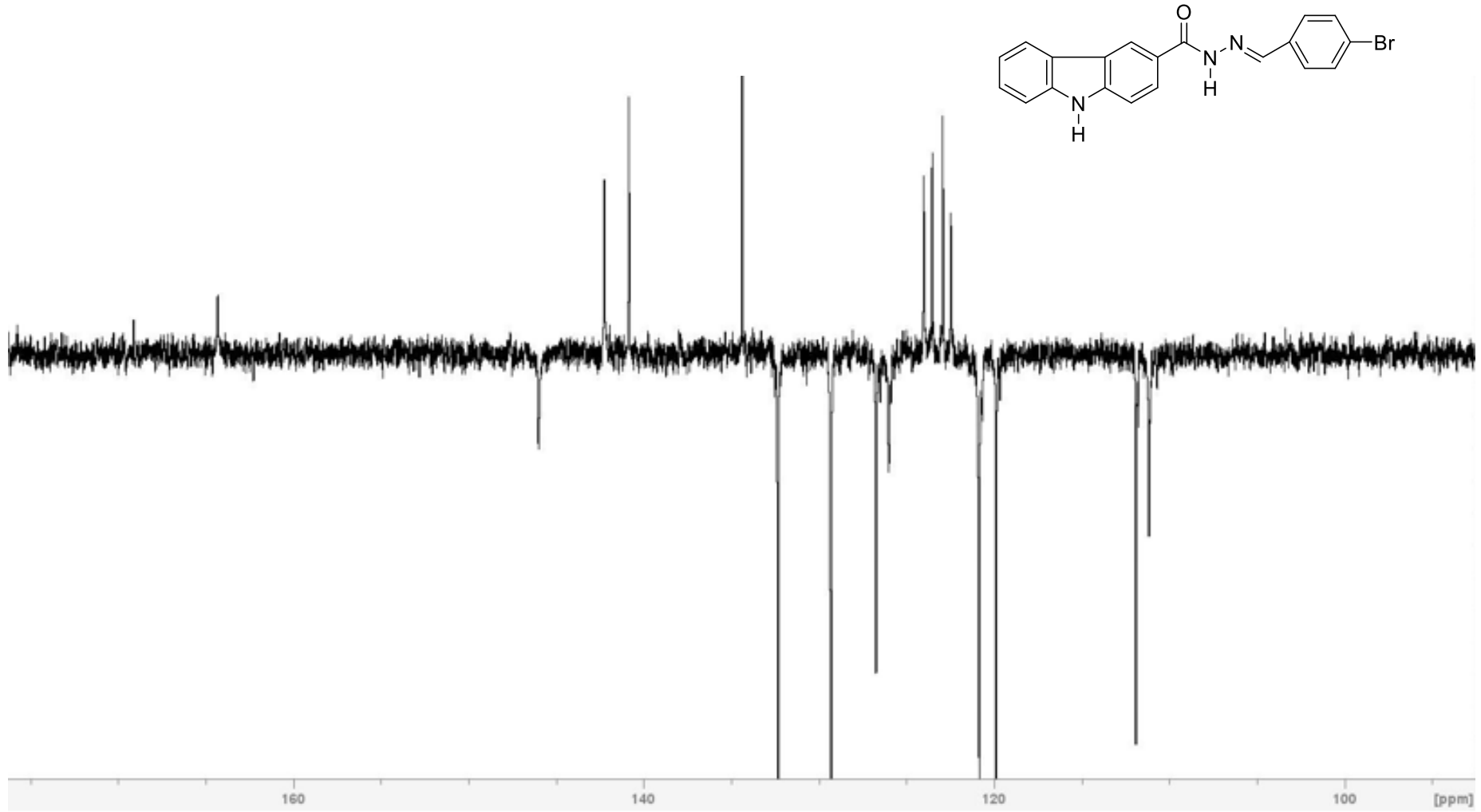




**Şekil E32** N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27g**) bileşiğine ait MS spektrumu

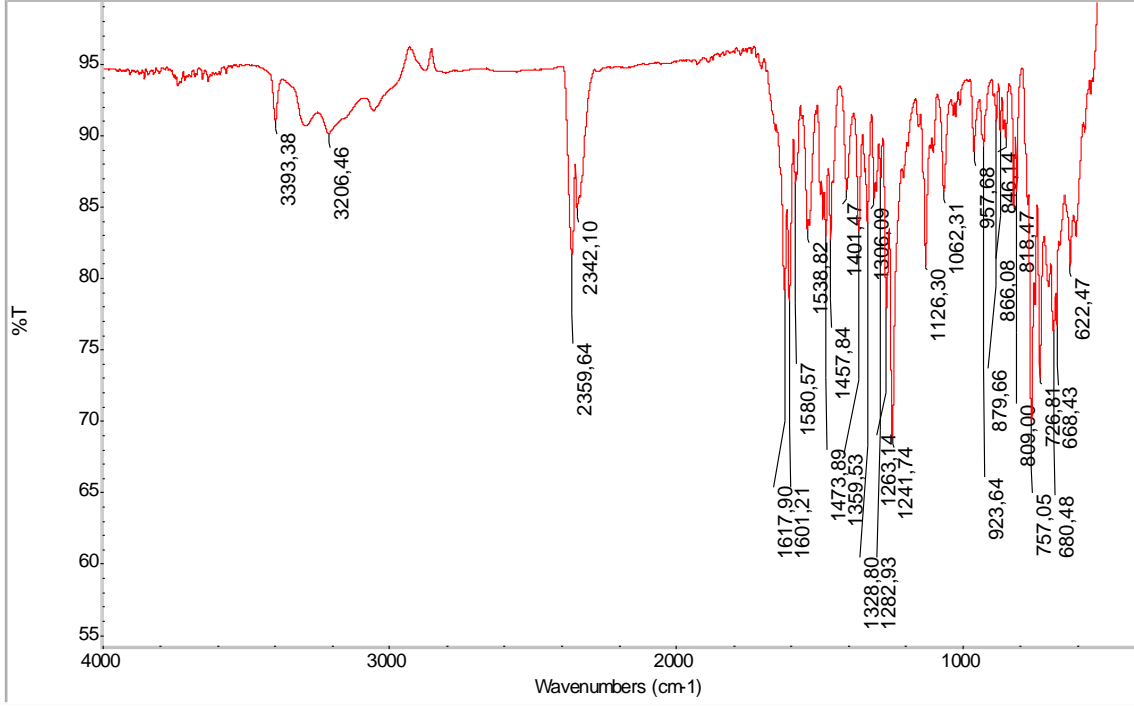


Şekil E33 N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

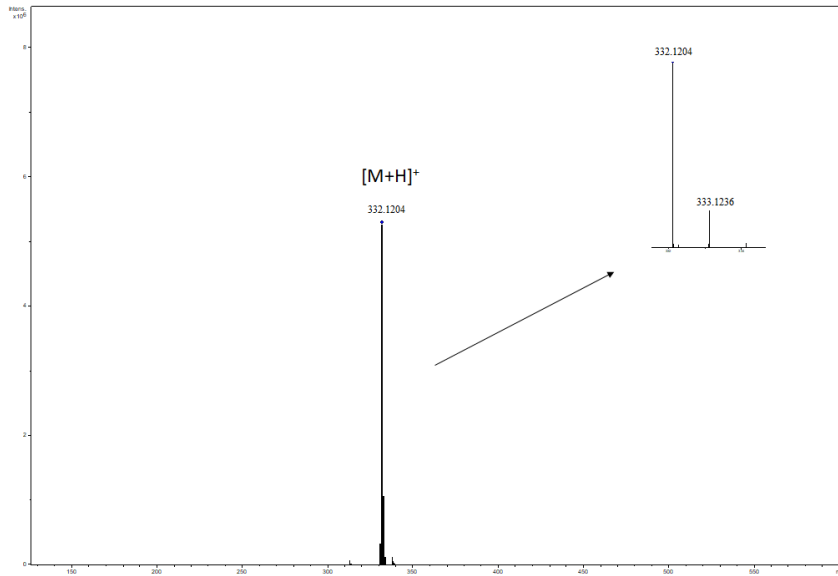


Şekil E34 N'-(4-Bromobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27g) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-APT-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

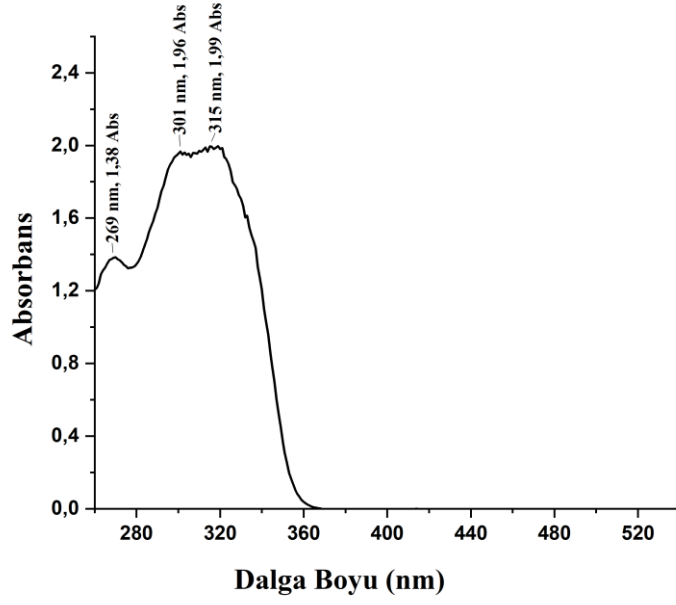
**EK 8- N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27h) Bileşğine ait FTIR, UV-Vis, MS ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları**



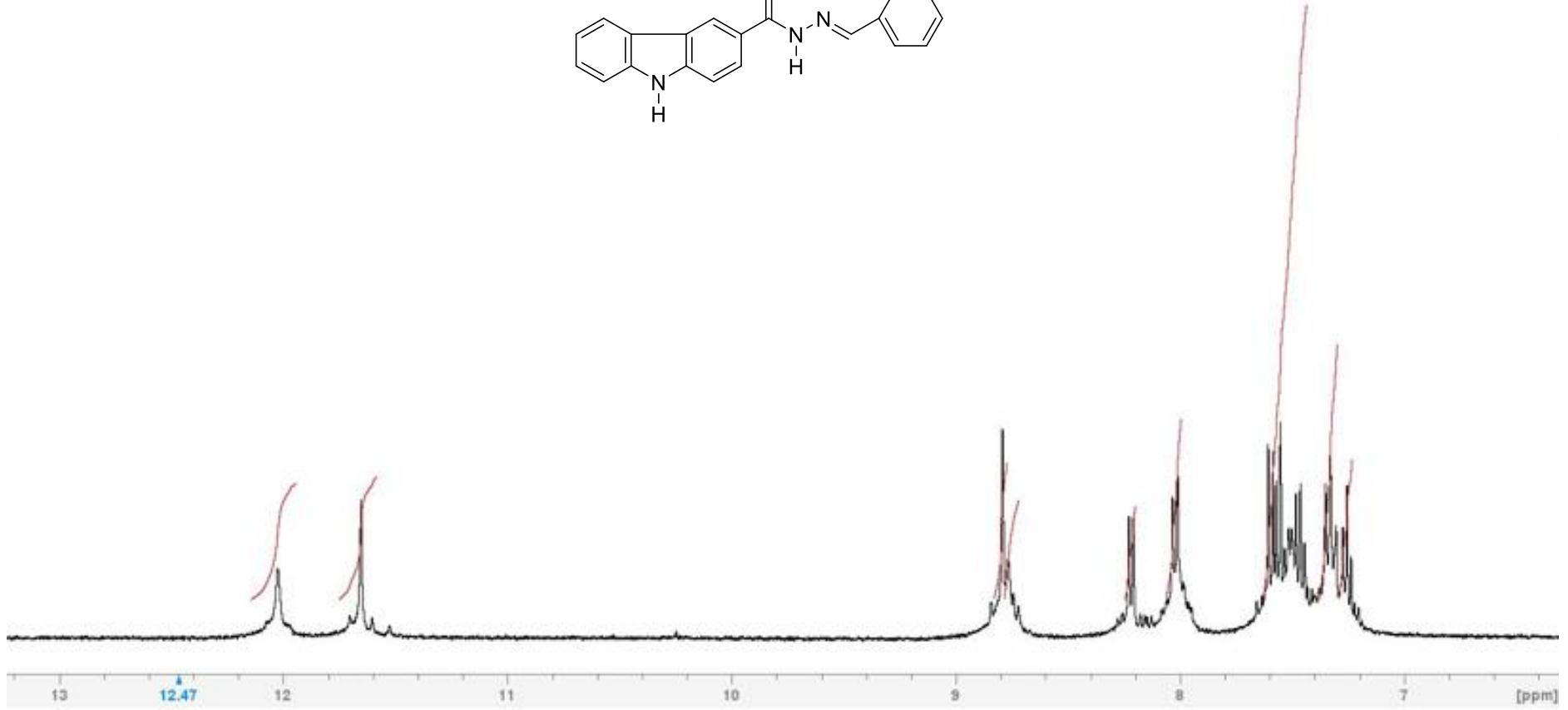
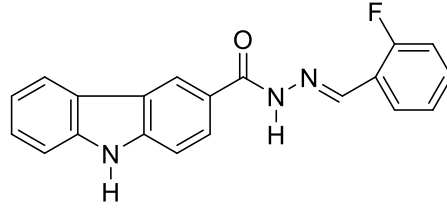
**Şekil E35** N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27h) bileşğine ait bileşğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E36** N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27h) bileşğine ait MS spektrumu

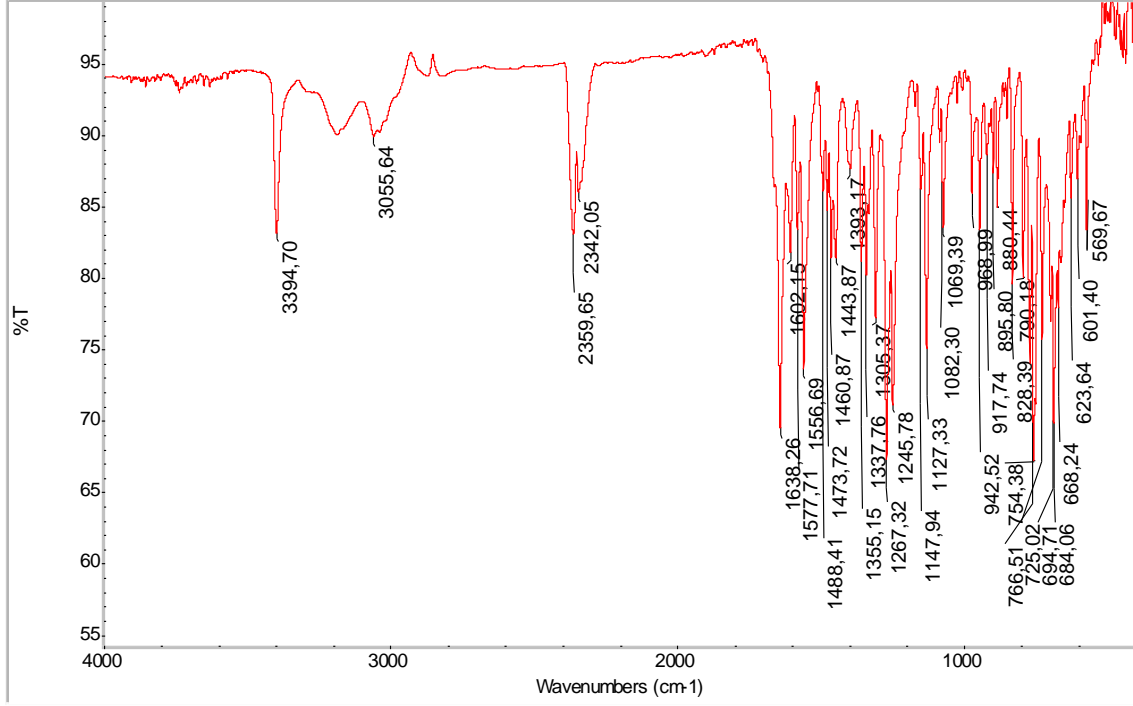


Şekil E37 N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27h**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

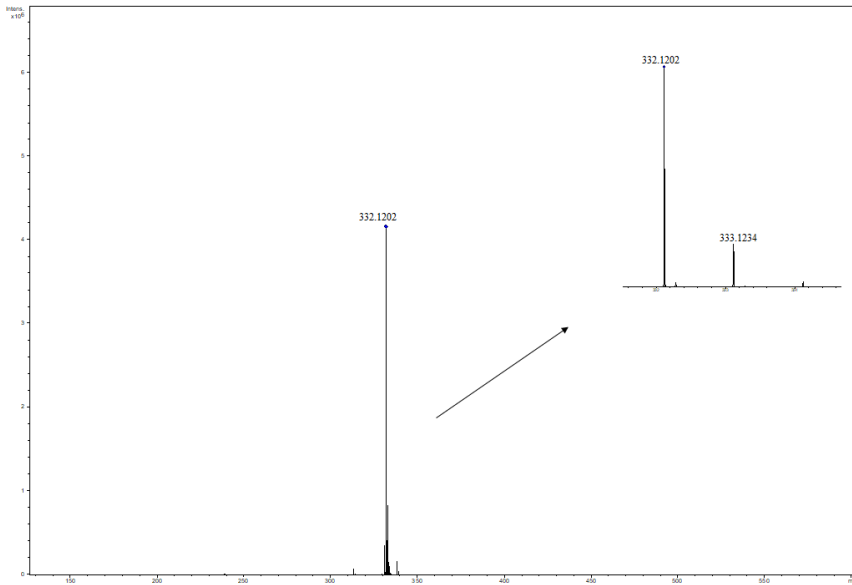


Şekil E38 N'-(2-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27h**) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisinde)

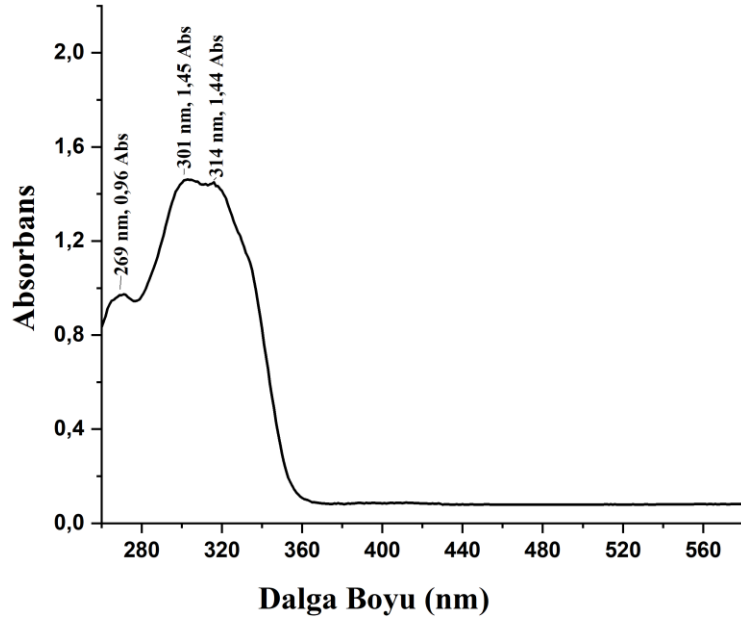
**EK 9- N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27i) Bileşiğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları**



**Şekil E39** N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27i) bileşiğine ait bileşiğine ait FTIR spektrumu

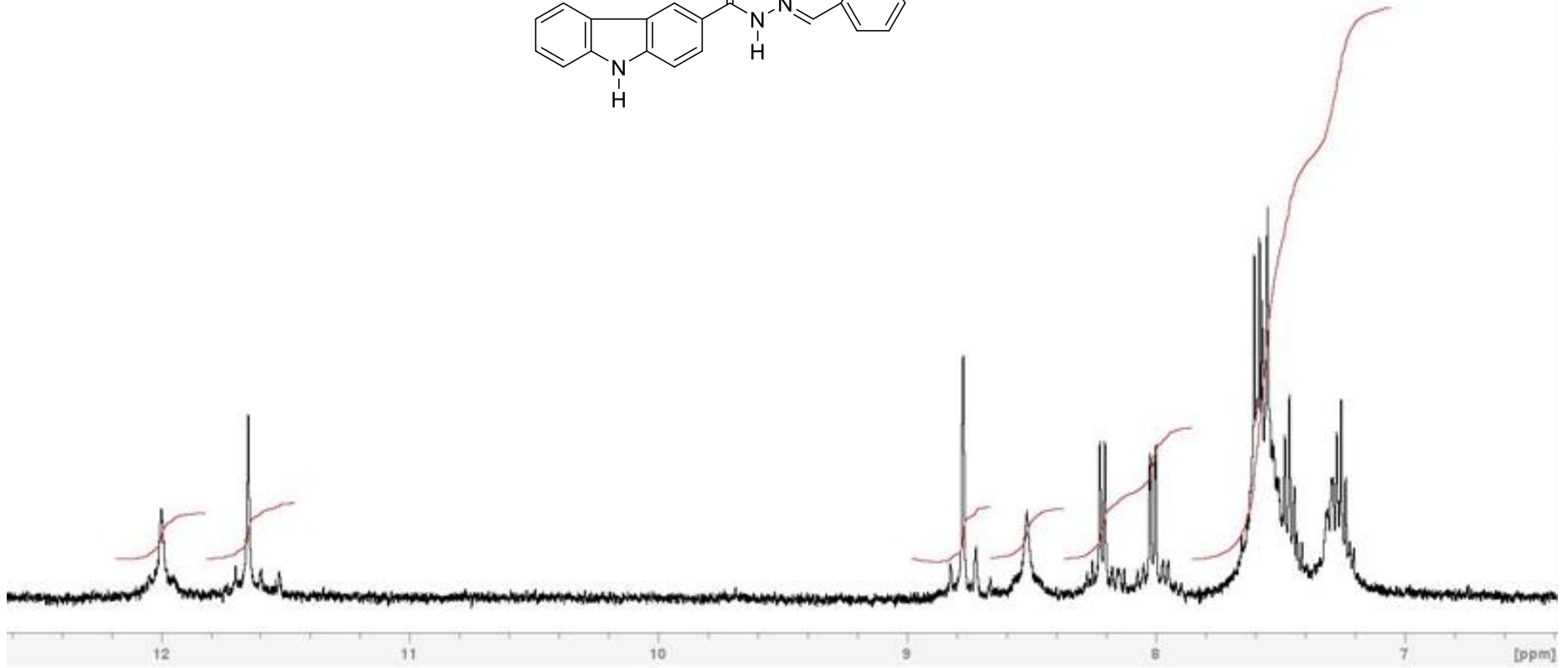
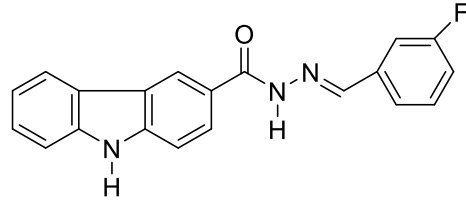


**Şekil E40** N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27i) bileşiğine ait MS spektrumu



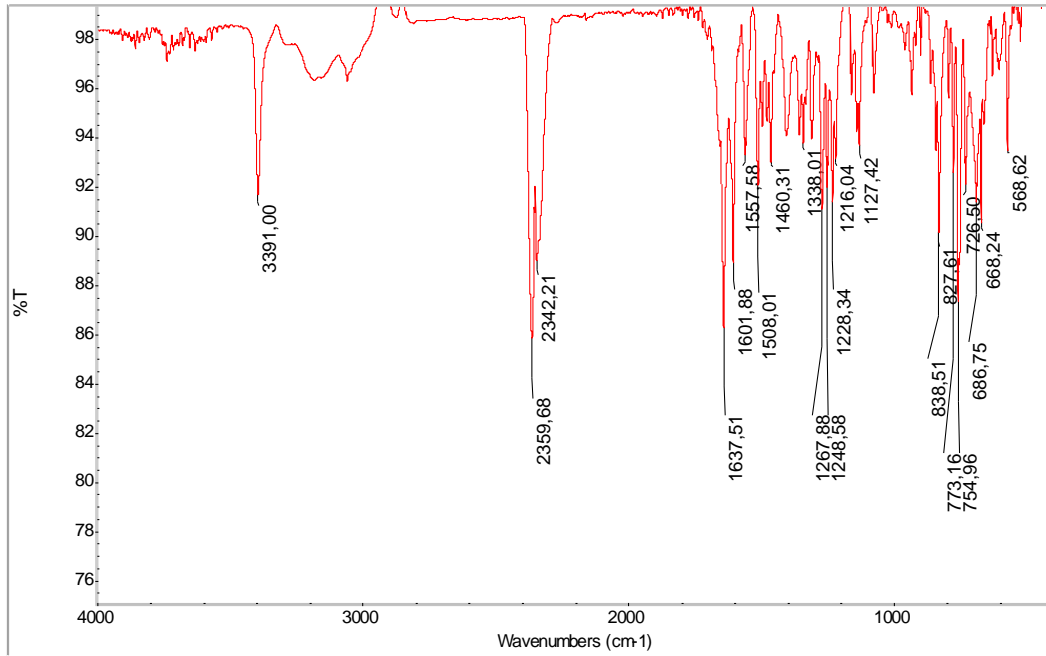
**Şekil E41** N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27i**) bileşğine ait UV-Vis spektrumu



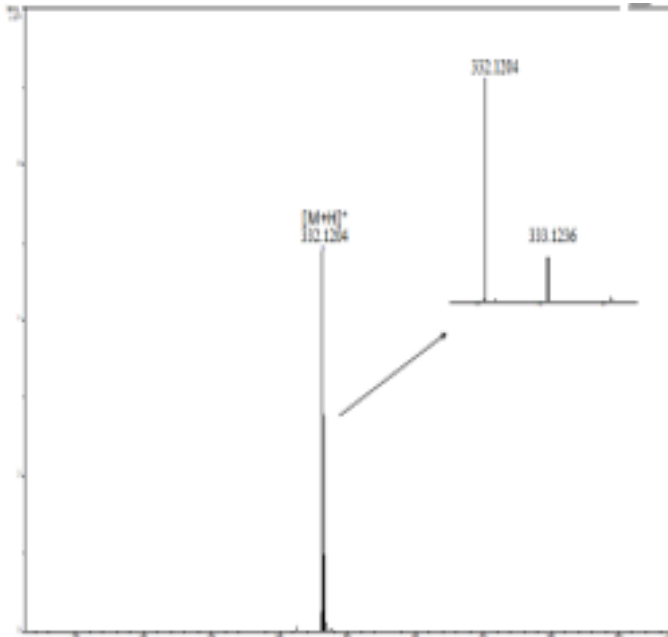


Şekil E42 N'-(3-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27i**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

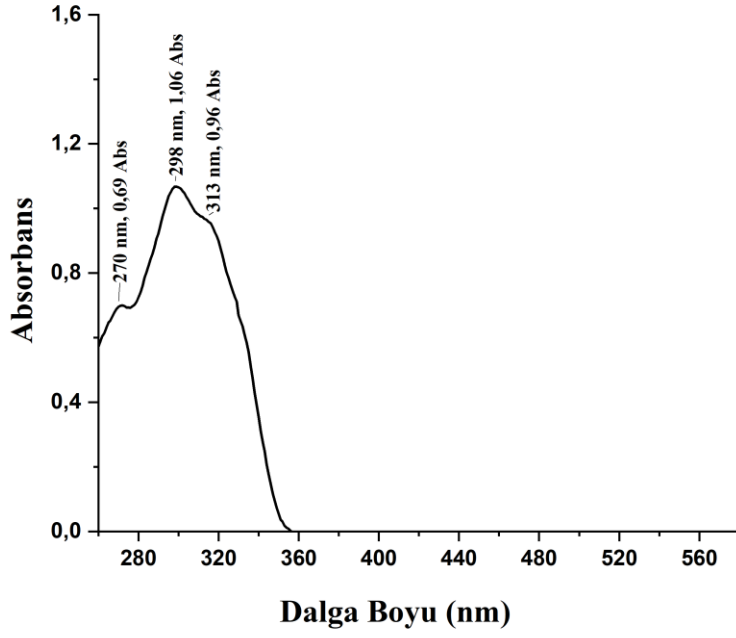
**EK 10- N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27j) Bileşiğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



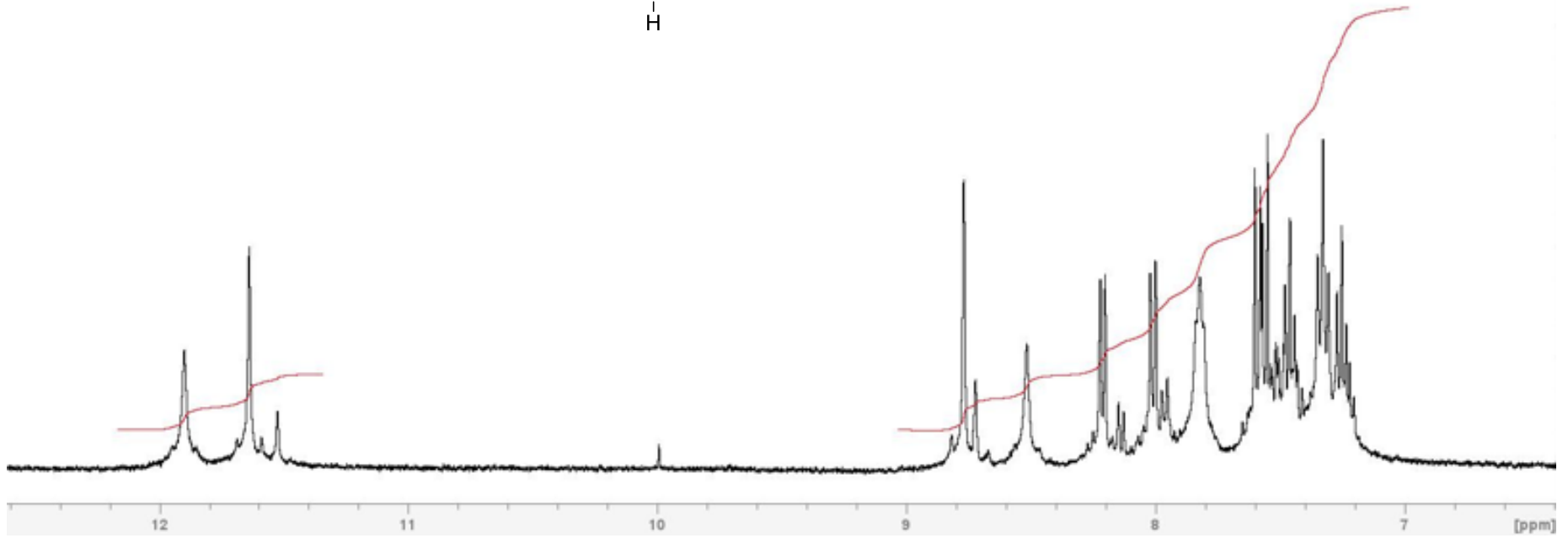
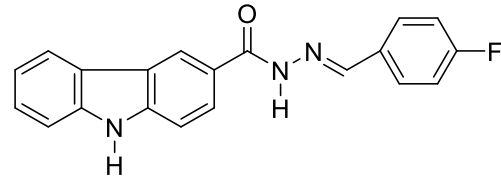
**Şekil E43** N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27j) bileşiğine ait bileşiğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E44** N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27j) bileşiğine ait MS spektrumu

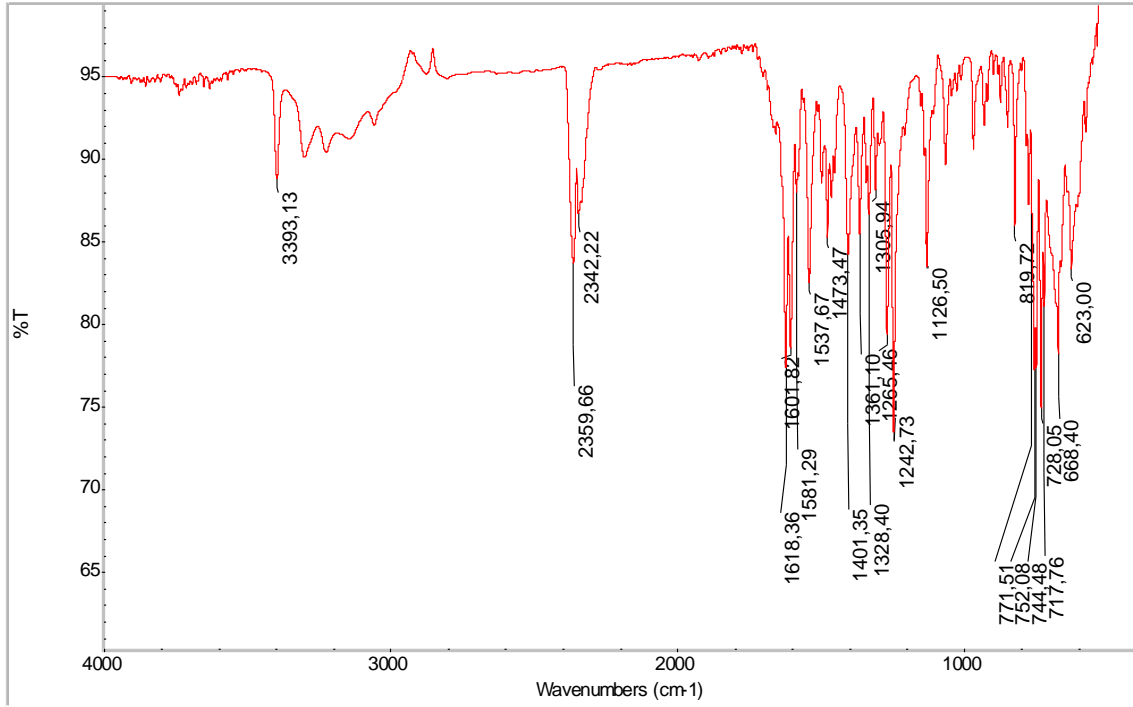


Şekil E45 N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27j**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

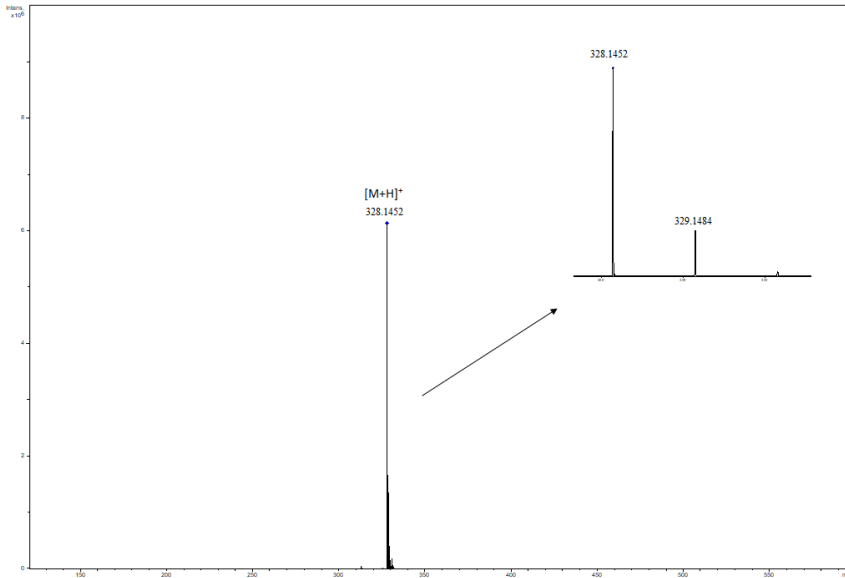


Şekil E46 N'-(4-Florobenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27j**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

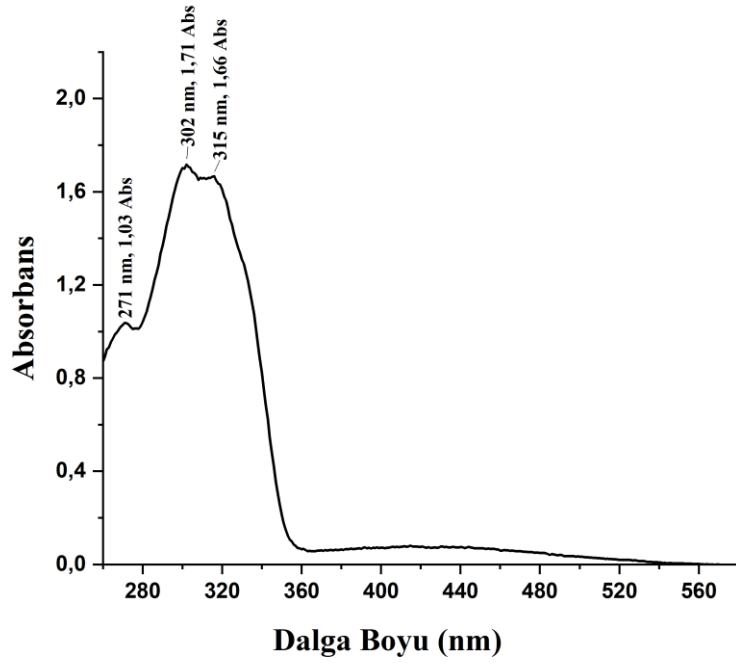
**EK 11- N'-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (3k) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



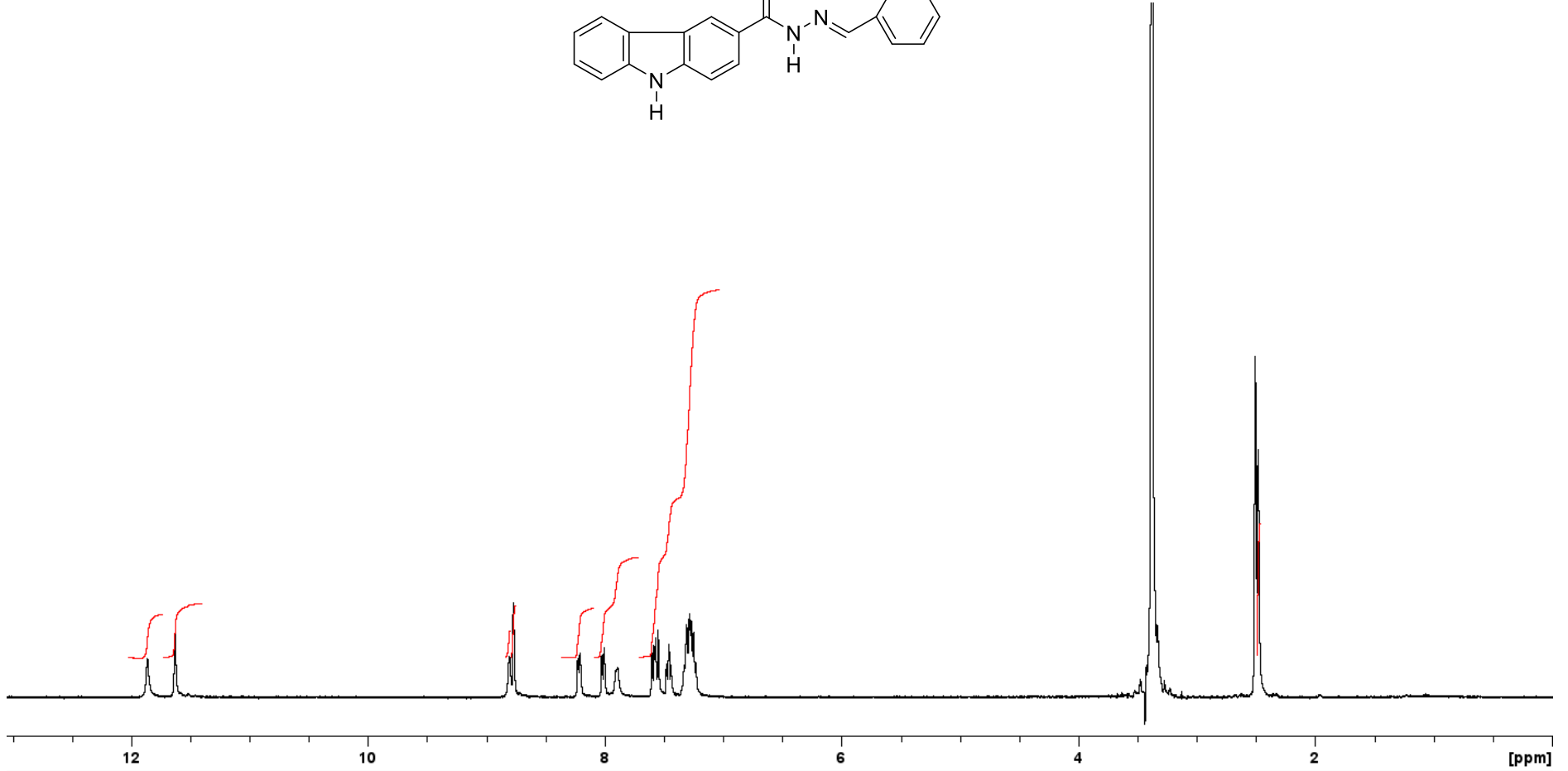
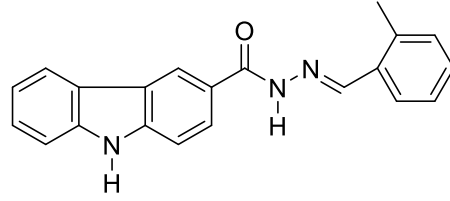
**Şekil E47 N'-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27k) bileşğine ait FTIR spektrumu**



**Şekil E48 N'-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27k) bileşğine ait MS spektrumu**

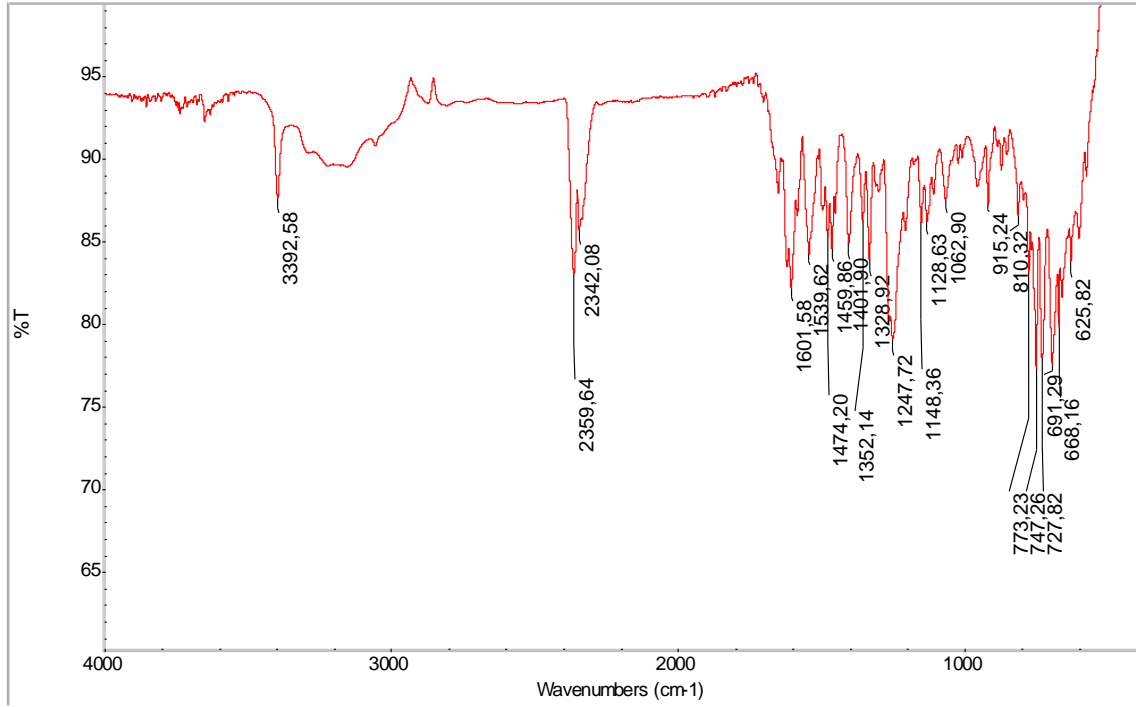


**Şekil E49** N<sup>1</sup>-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27k**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

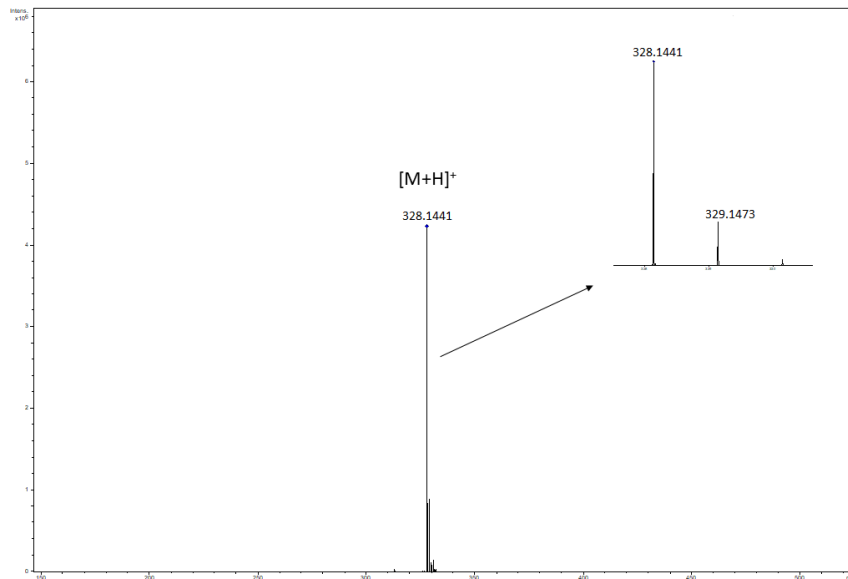


Şekil E50 . N'-(2-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27k**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

**EK 12- N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (271) Bileşiğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları**

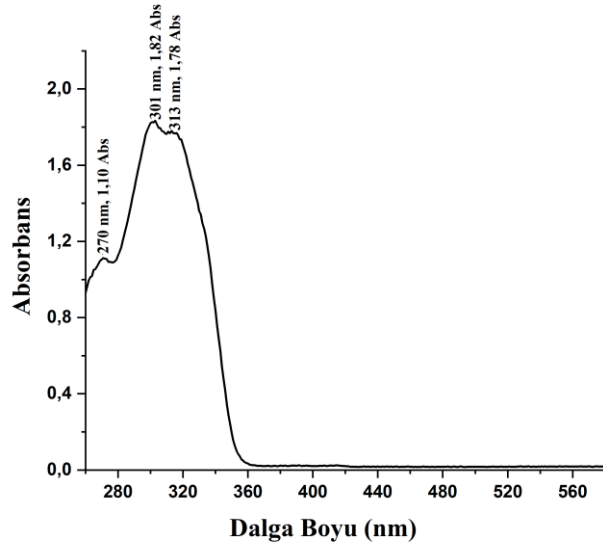


**Şekil E51** N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (271) bileşiğine ait bileşiğine ait FTIR spektrumu

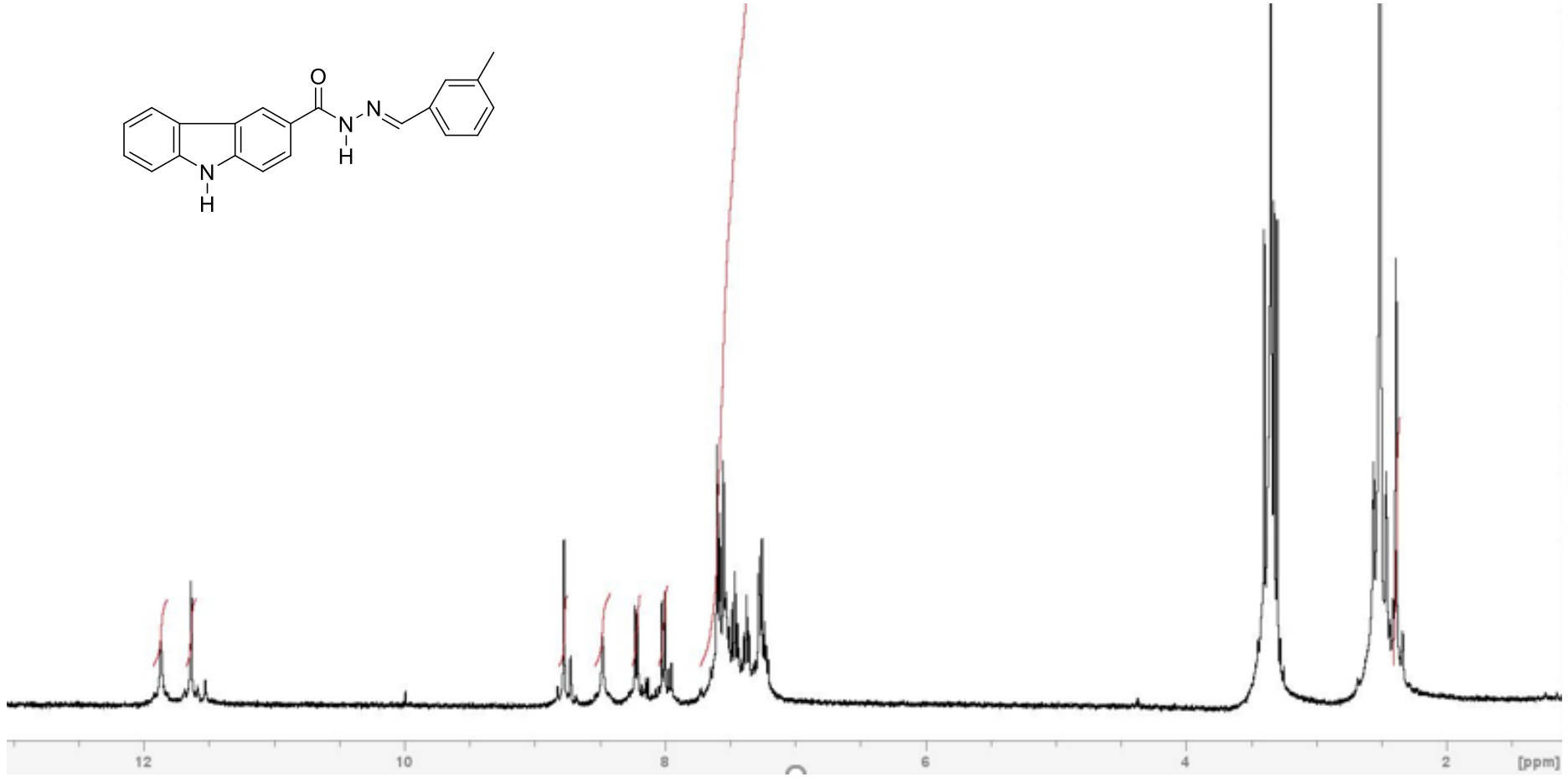


**Şekil E52** N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (271) bileşiğine ait MS spektrumu



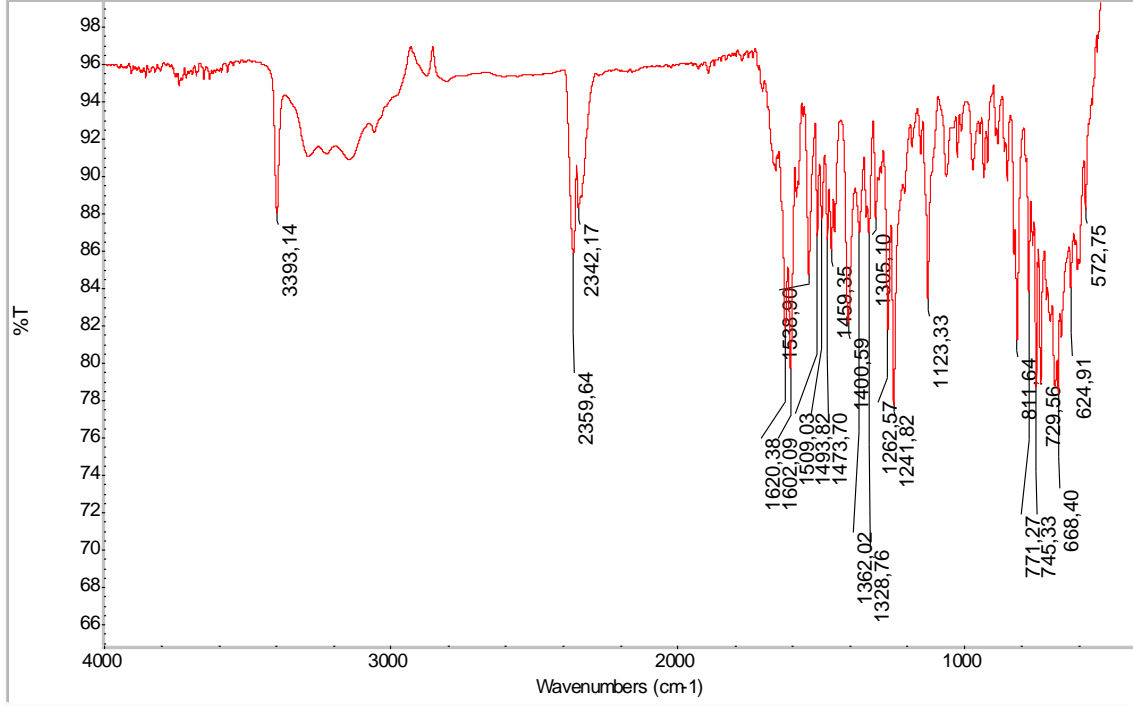


Şekil E53 N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**271**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

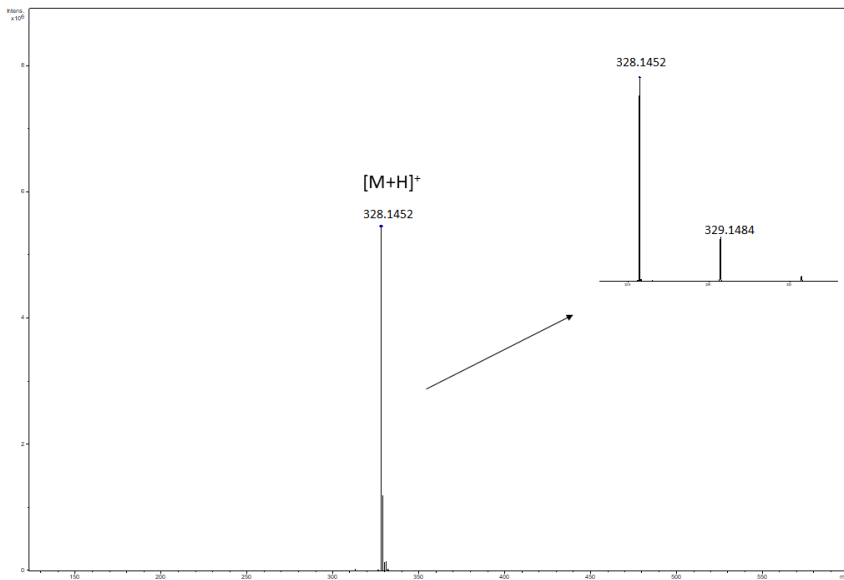


Şekil E54 N'-(3-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**271**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

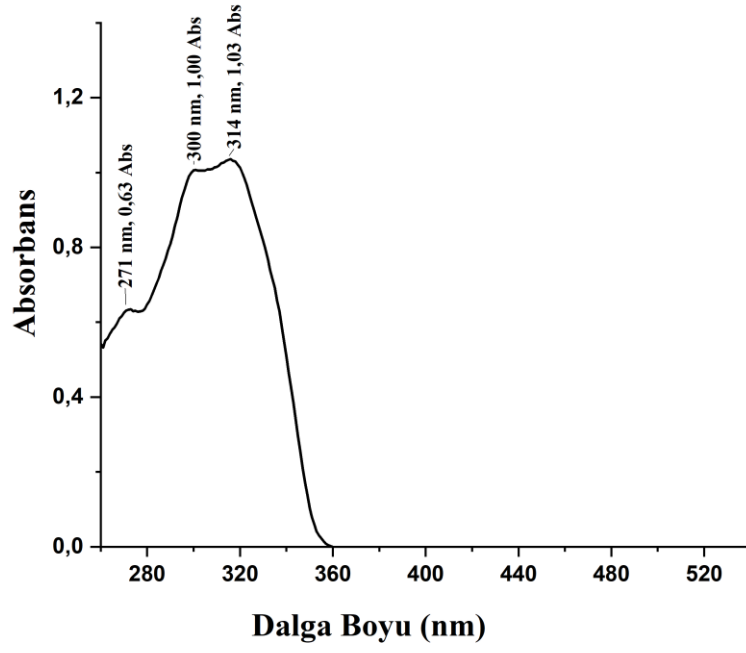
**EK 13- N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27m) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



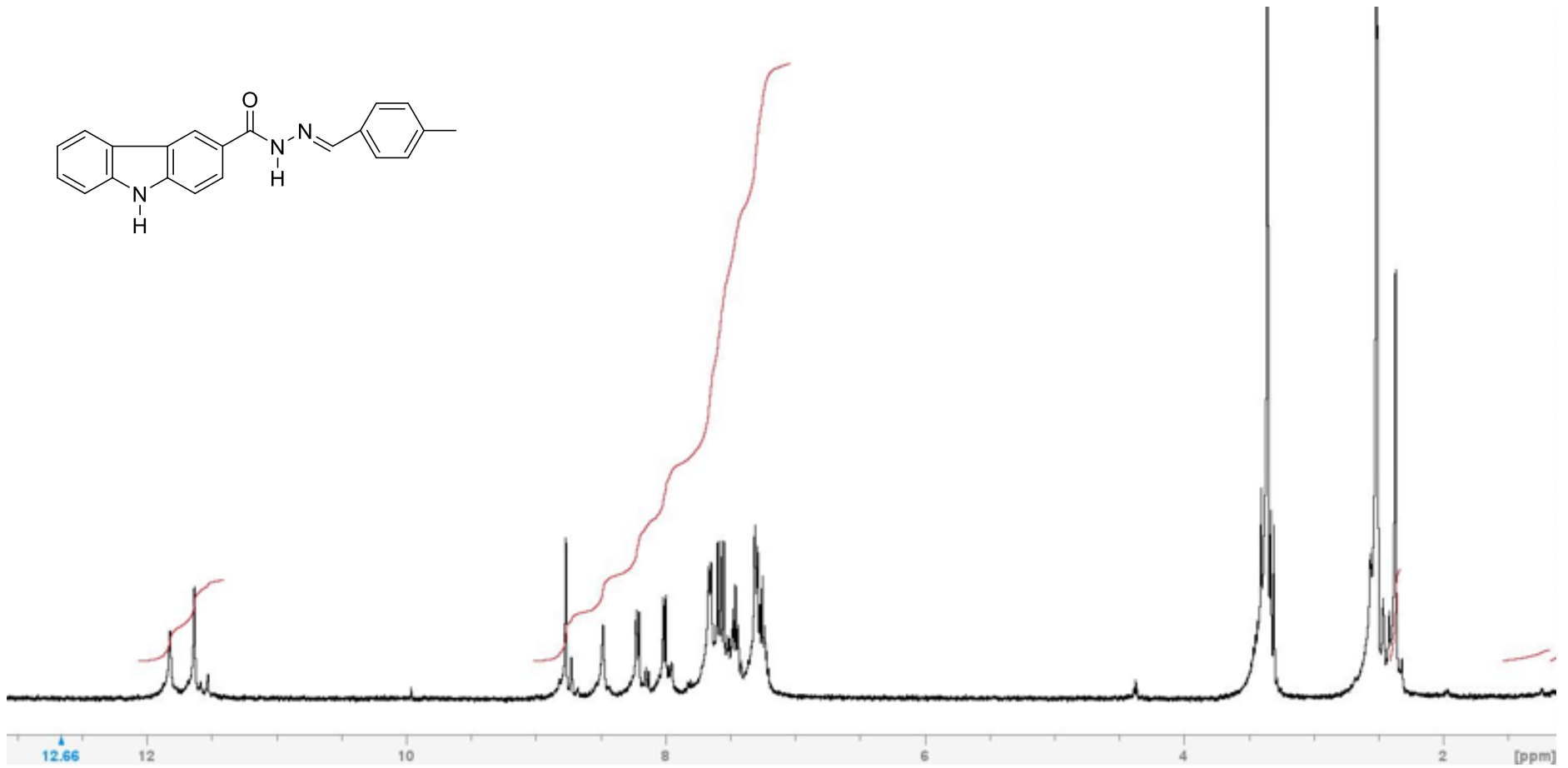
**Şekil E55** N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27m) bileşğine ait bileşğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E56** N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27m) bileşğine ait MS spektrumu

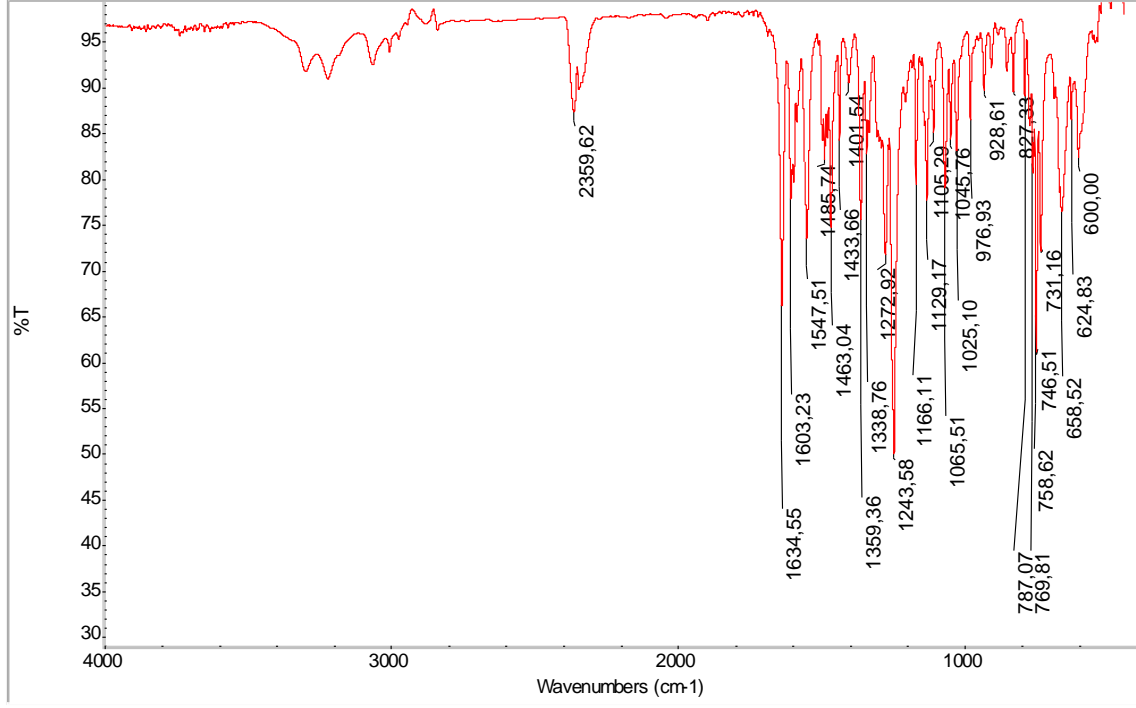


**Şekil E57** N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27m**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

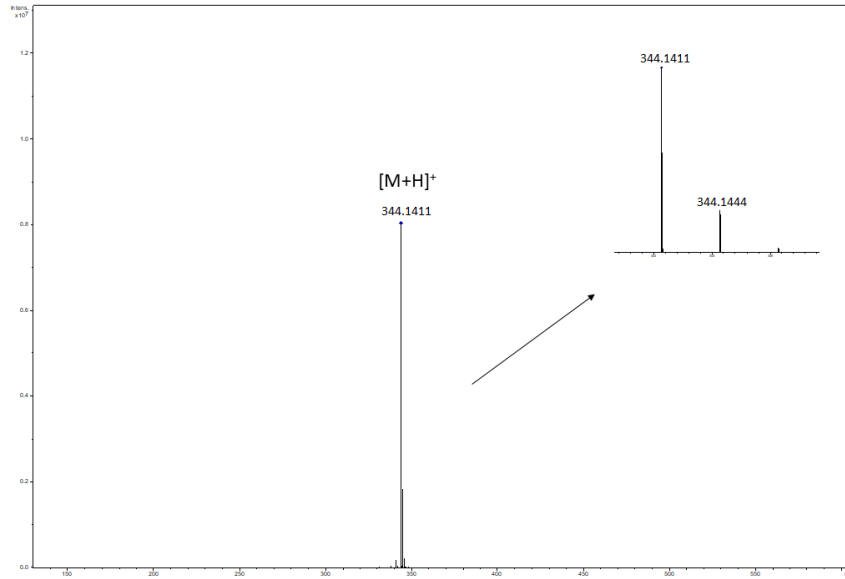


Şekil E58 N'-(4-Metilbenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27m**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

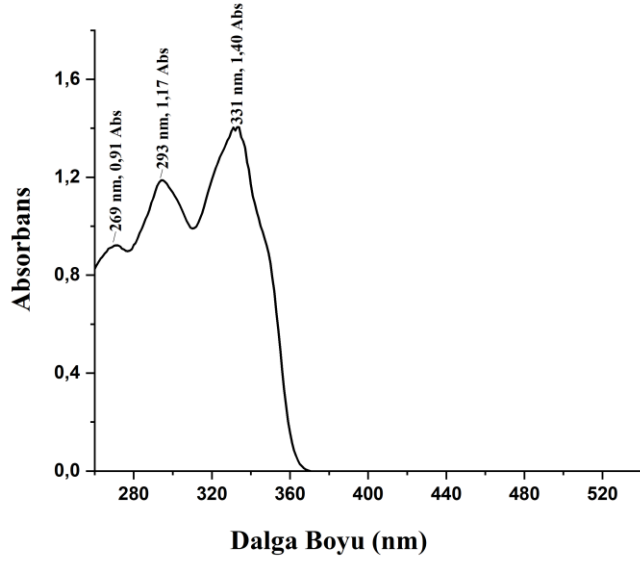
**EK 14- N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27n) Bileşiğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları**



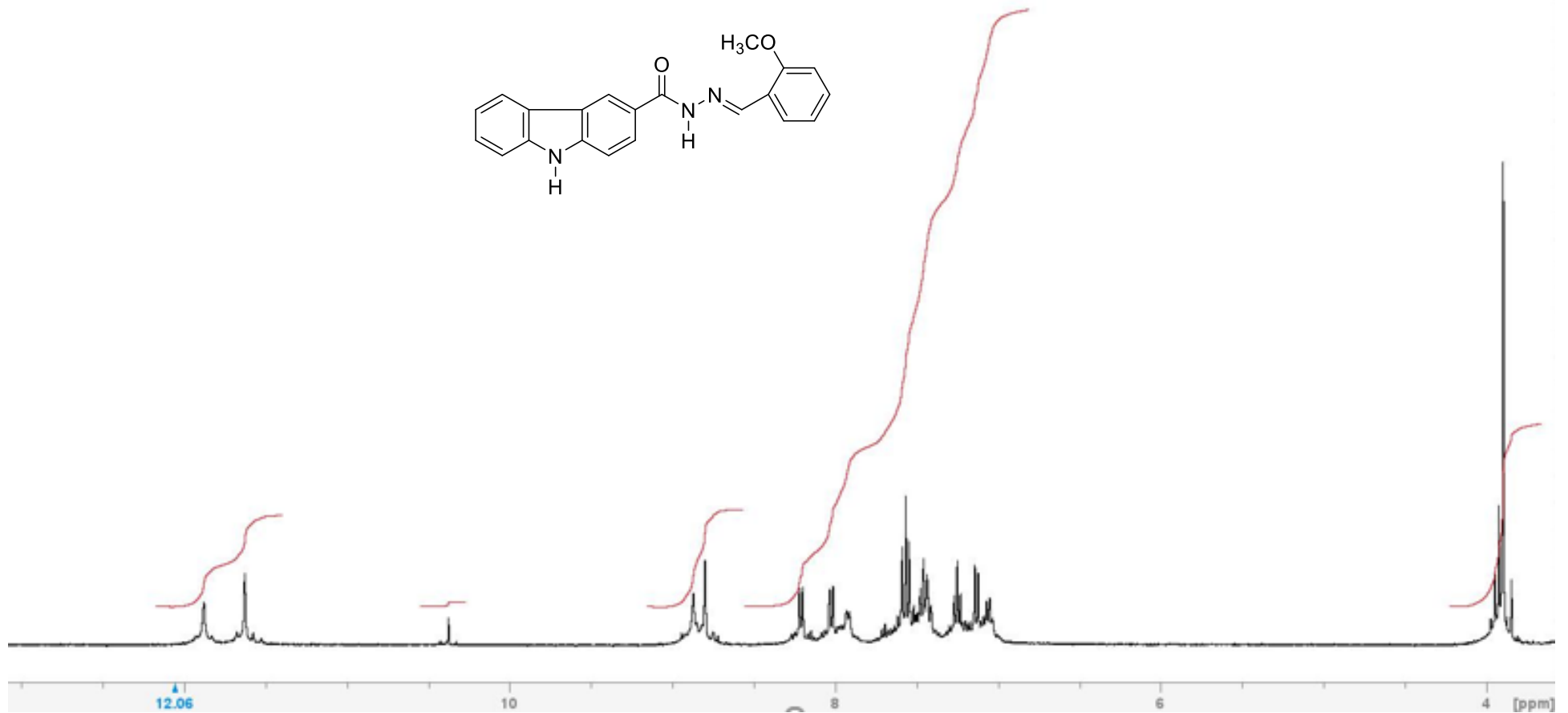
**Şekil E59** N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27n) bileşiğine ait bileşiğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E60** N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27n) bileşiğine ait MS spektrumu



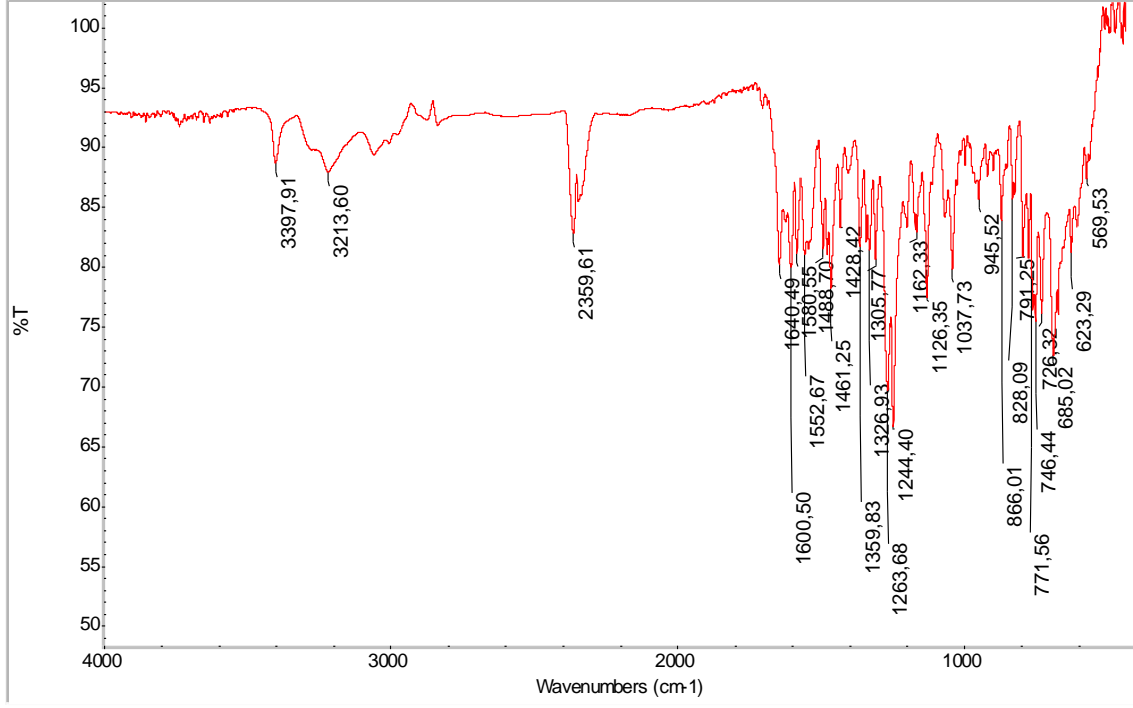
**Şekil E61** N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27n**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



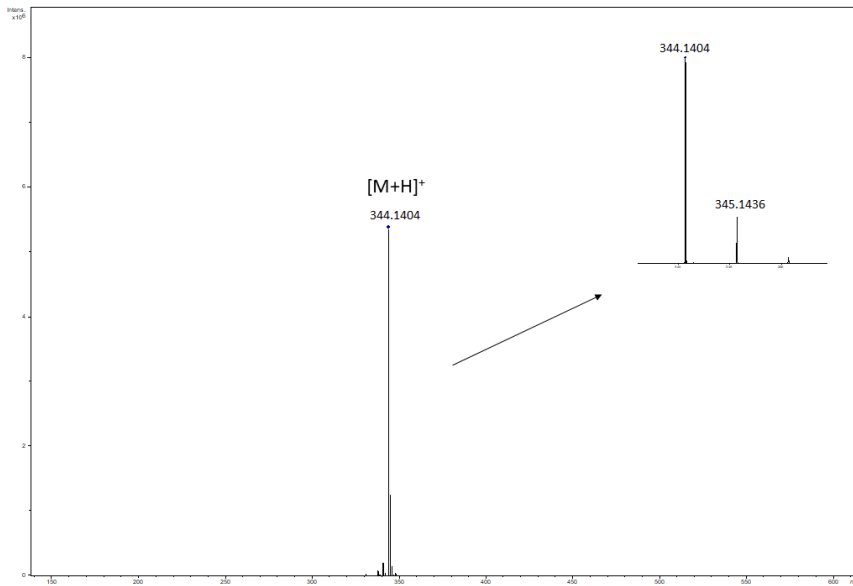
Şekil E62 N'-(2-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27n**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)



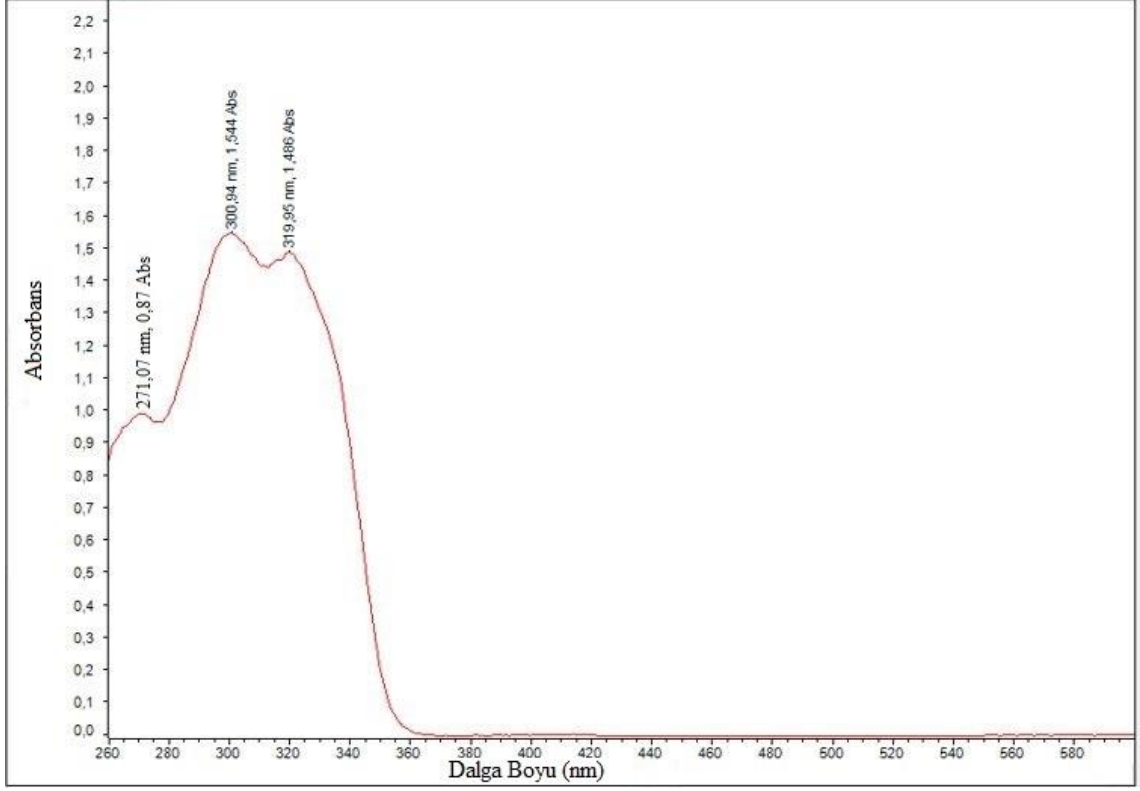
**EK 15- N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27o) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



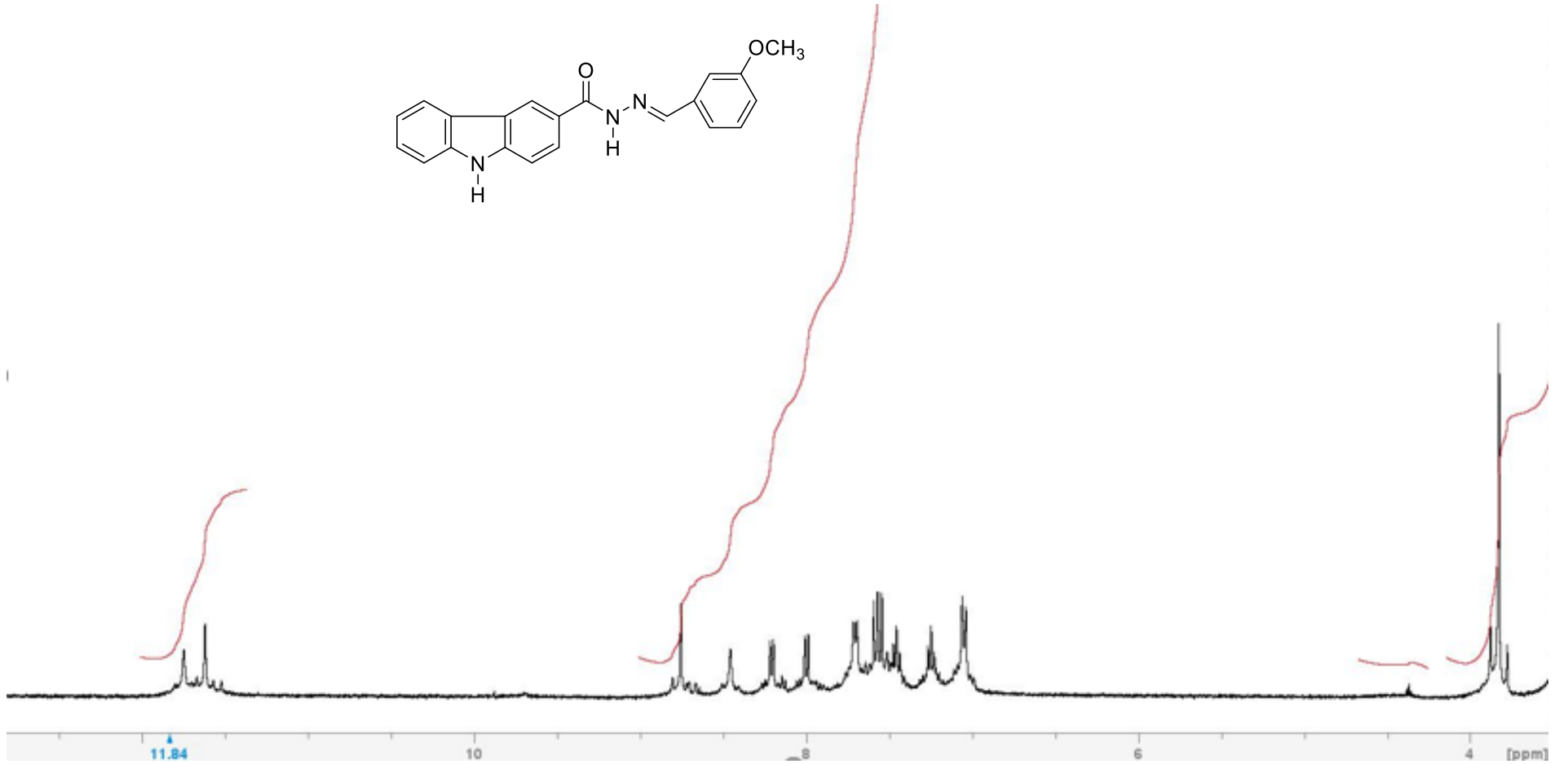
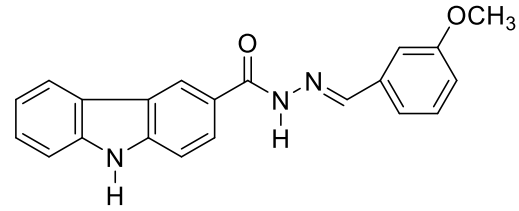
**Şekil E63 N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27o) bileşğine ait FTIR spektrumu**



**Şekil E64 N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27o) bileşğine ait MS spektrumu**

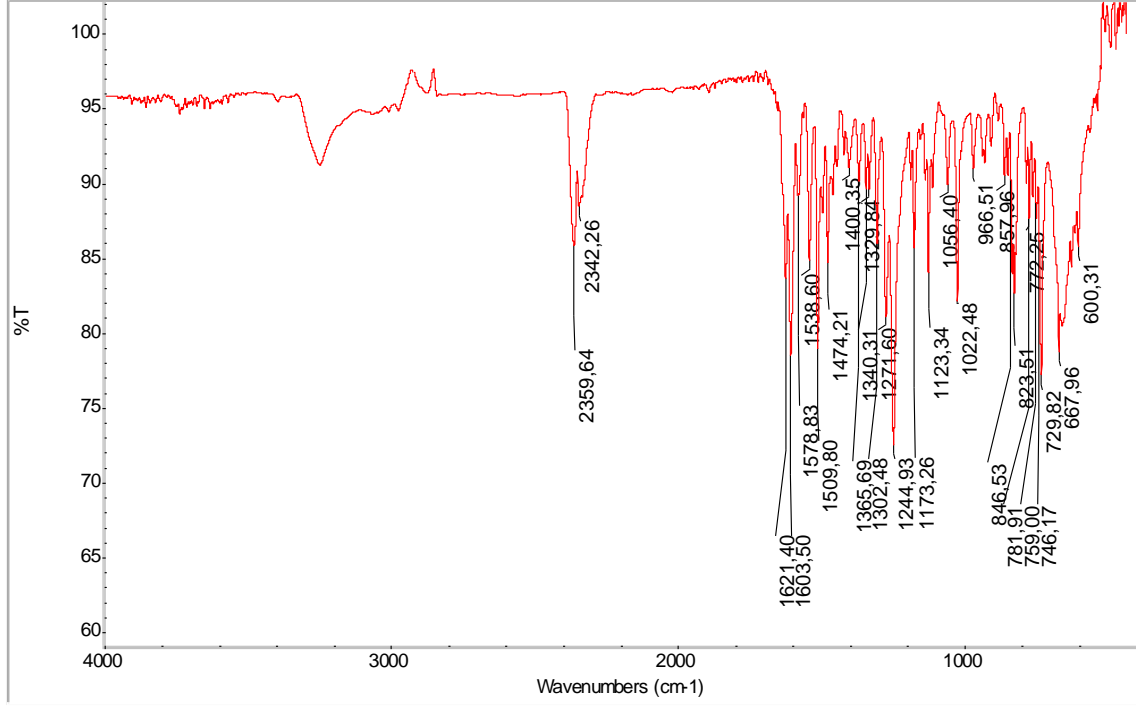


**Şekil E65** N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27o**) bileşğine ait UV-Vis spektrumu

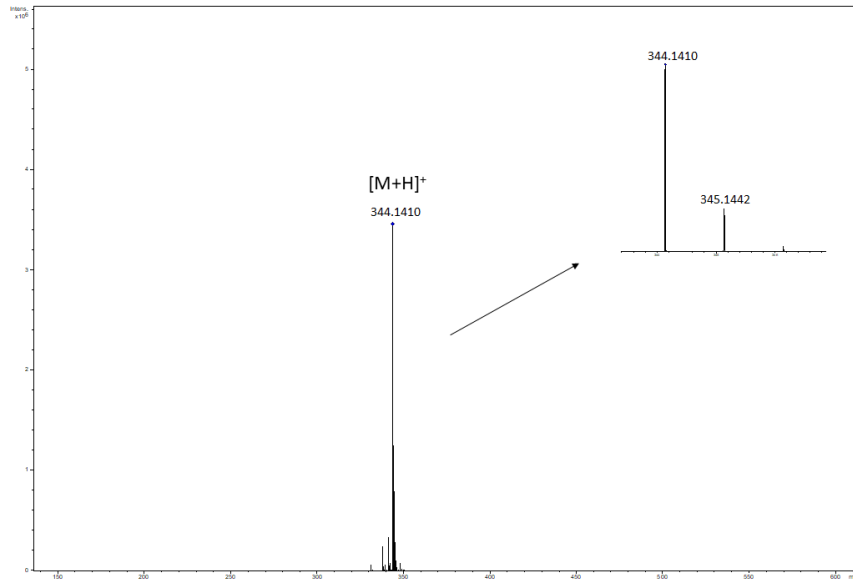


Şekil E 66 N'-(3-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27o) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

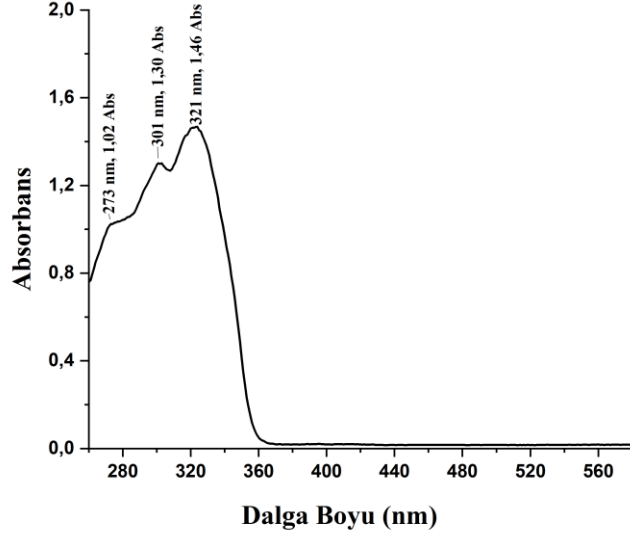
**EK 16- N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27p) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



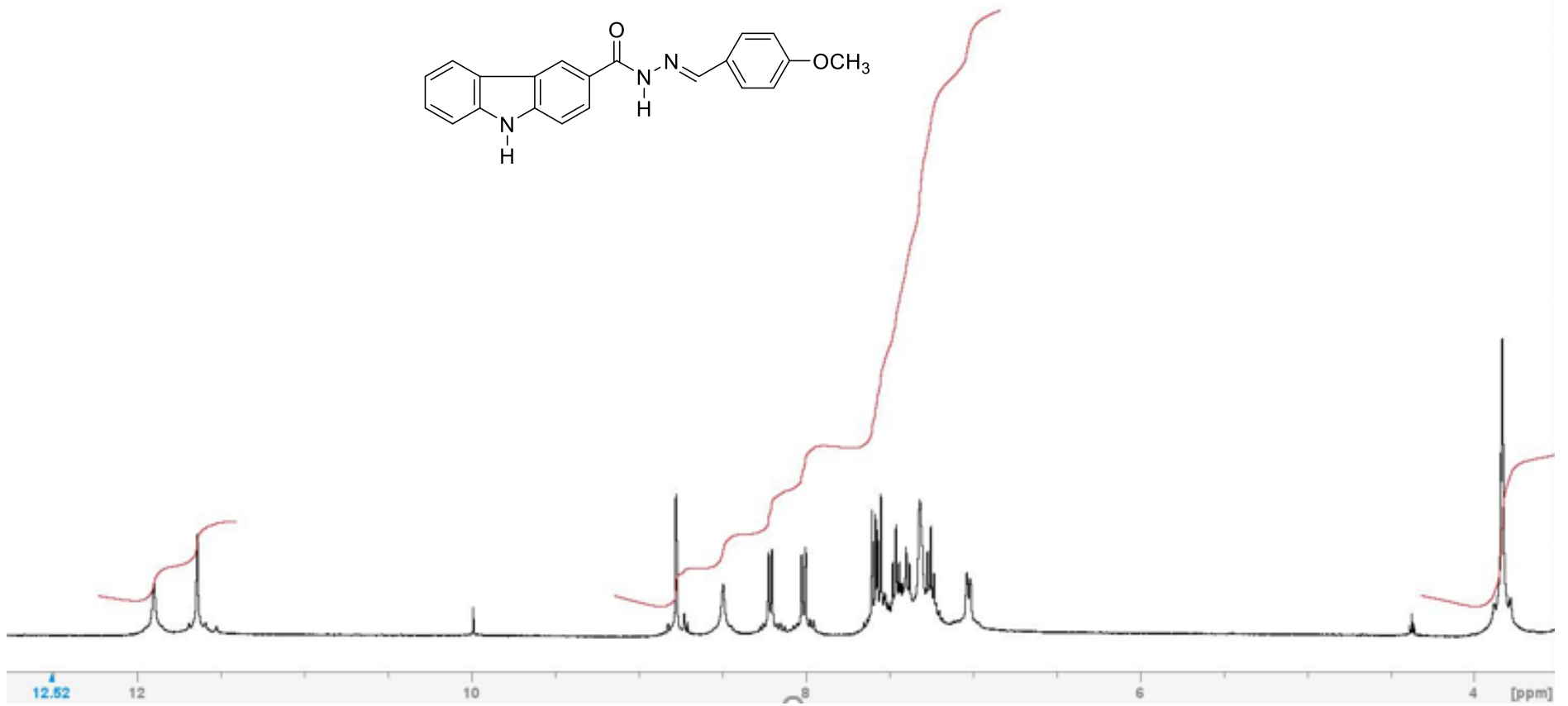
**Şekil E67 N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27p) bileşğine ait UV spektrumu**



**Şekil E68 N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27p) bileşğine ait UV spektrumu**

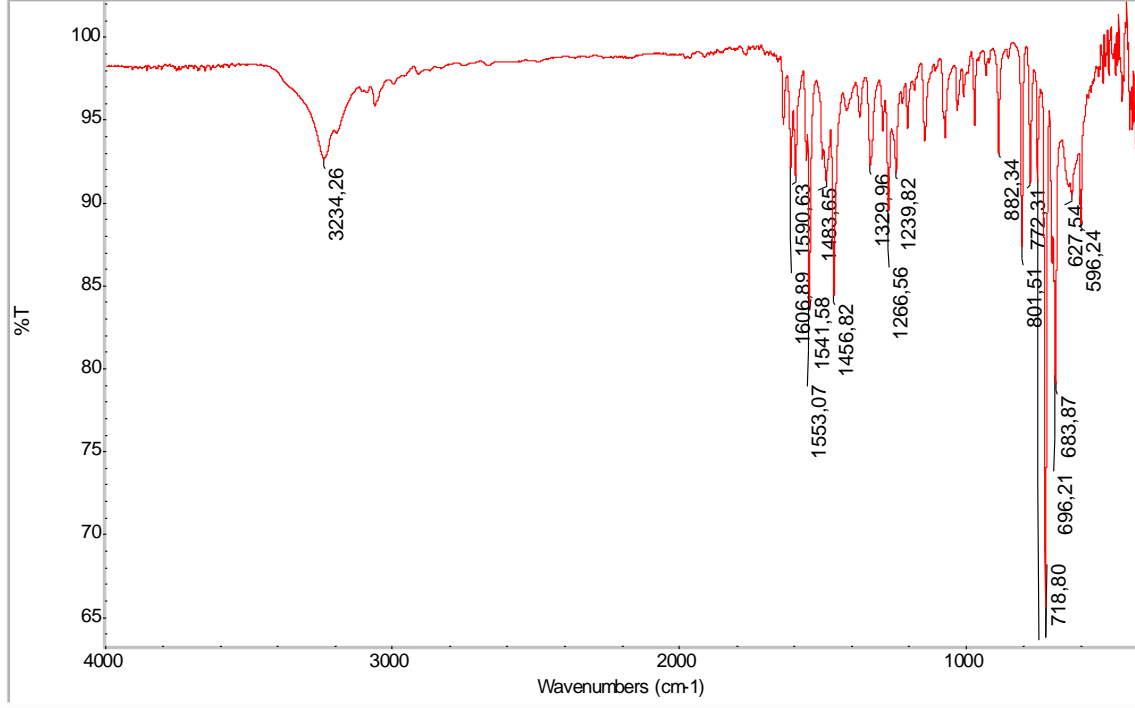


**Şekil E69** N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**27p**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

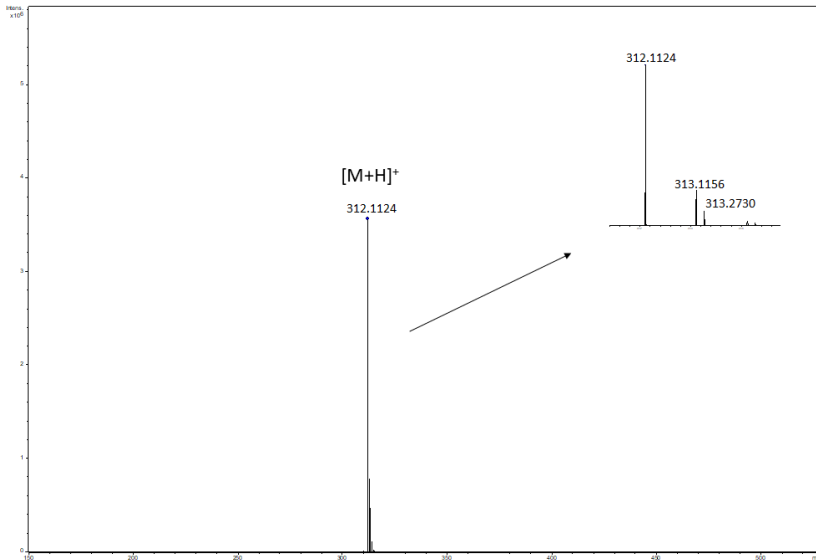


Şekil E70 N'-(4-Metoksibenziliden)-9H-karbazol-3-karbohidrazit (27p) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

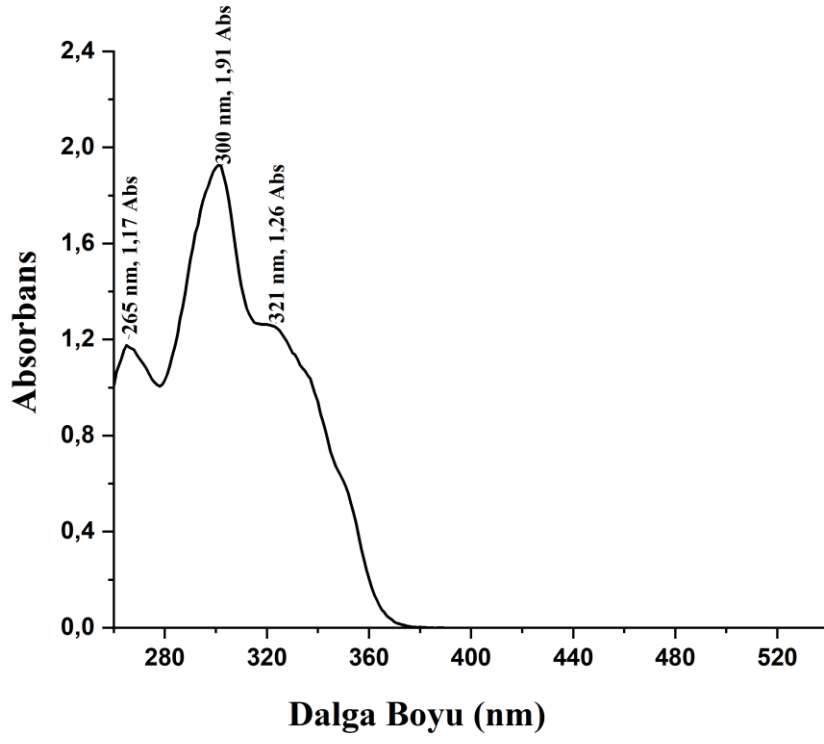
**EK 17- 2-(9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (28) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H NMR Spektrumları**



**Şekil E71** 2-(9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (28) bileşğine ait FTIR spektrumu

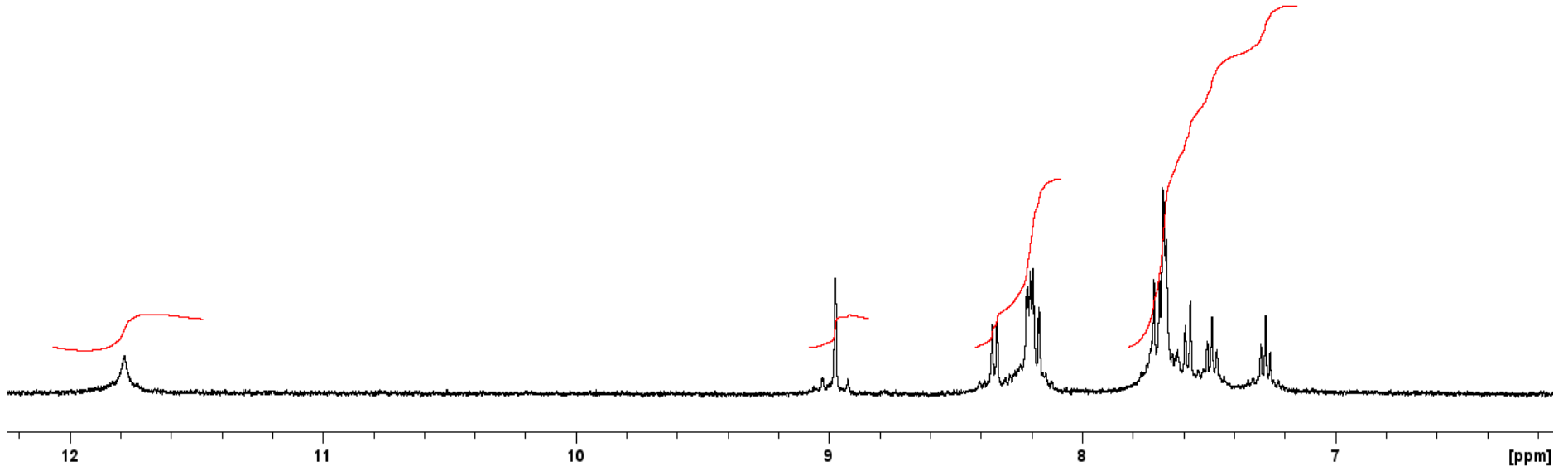
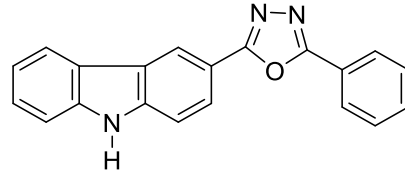


**Şekil E72** 2-(9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (28) bileşğine ait MS spektrumu



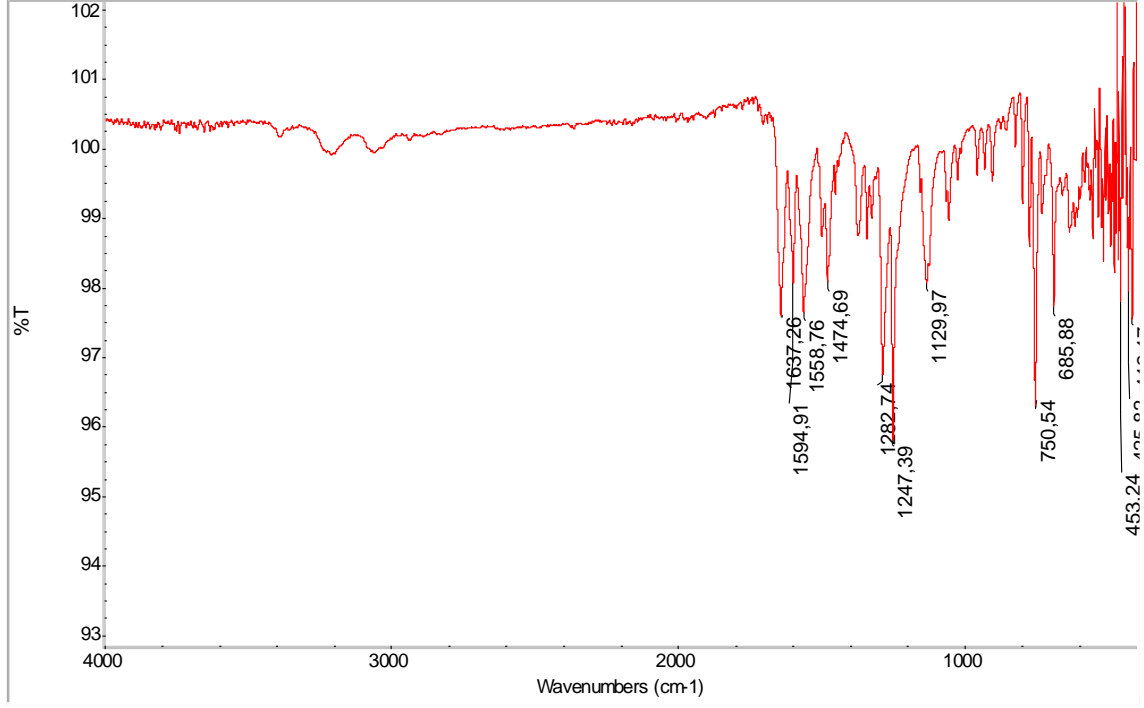
**Şekil E73** 2-(9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (**28**) bileşğine ait UV-Vis spektrumu



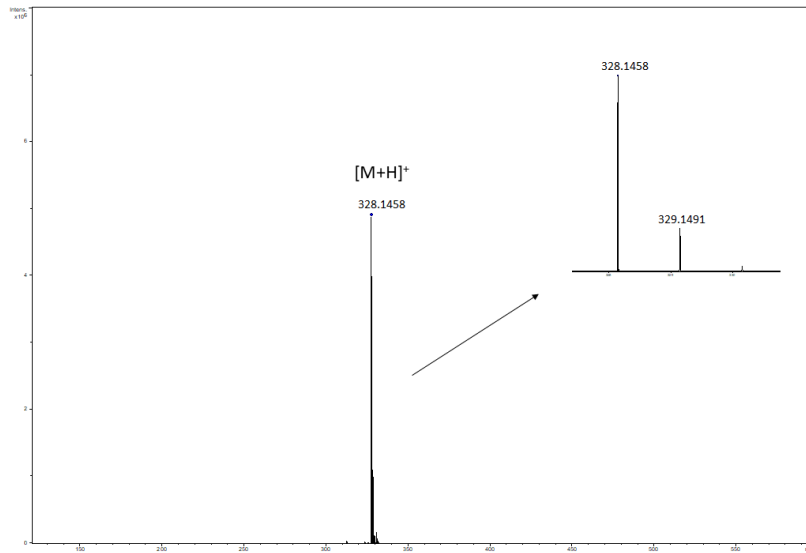


Şekil E74 2-(9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (**28**) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

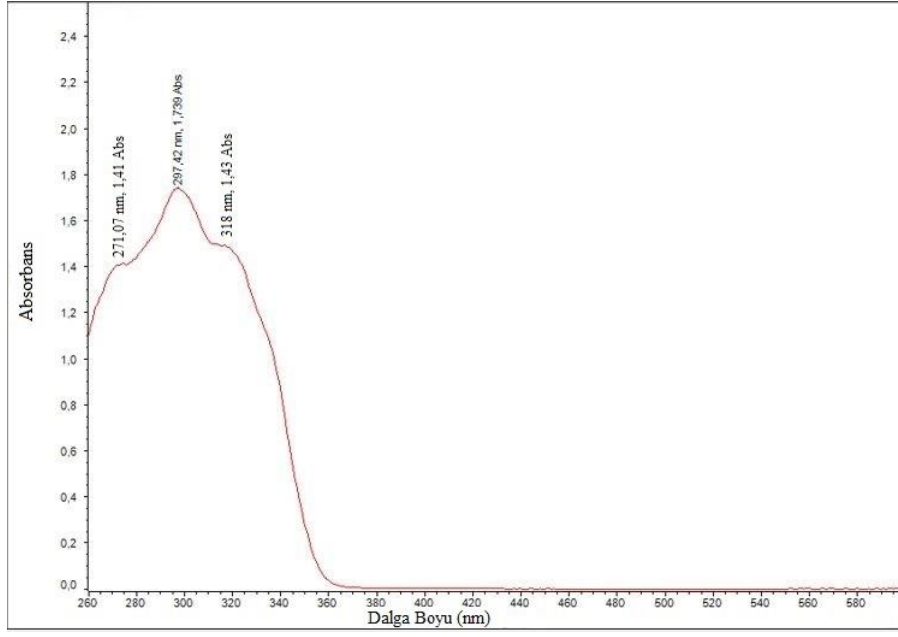
**EK 18- N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (31) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



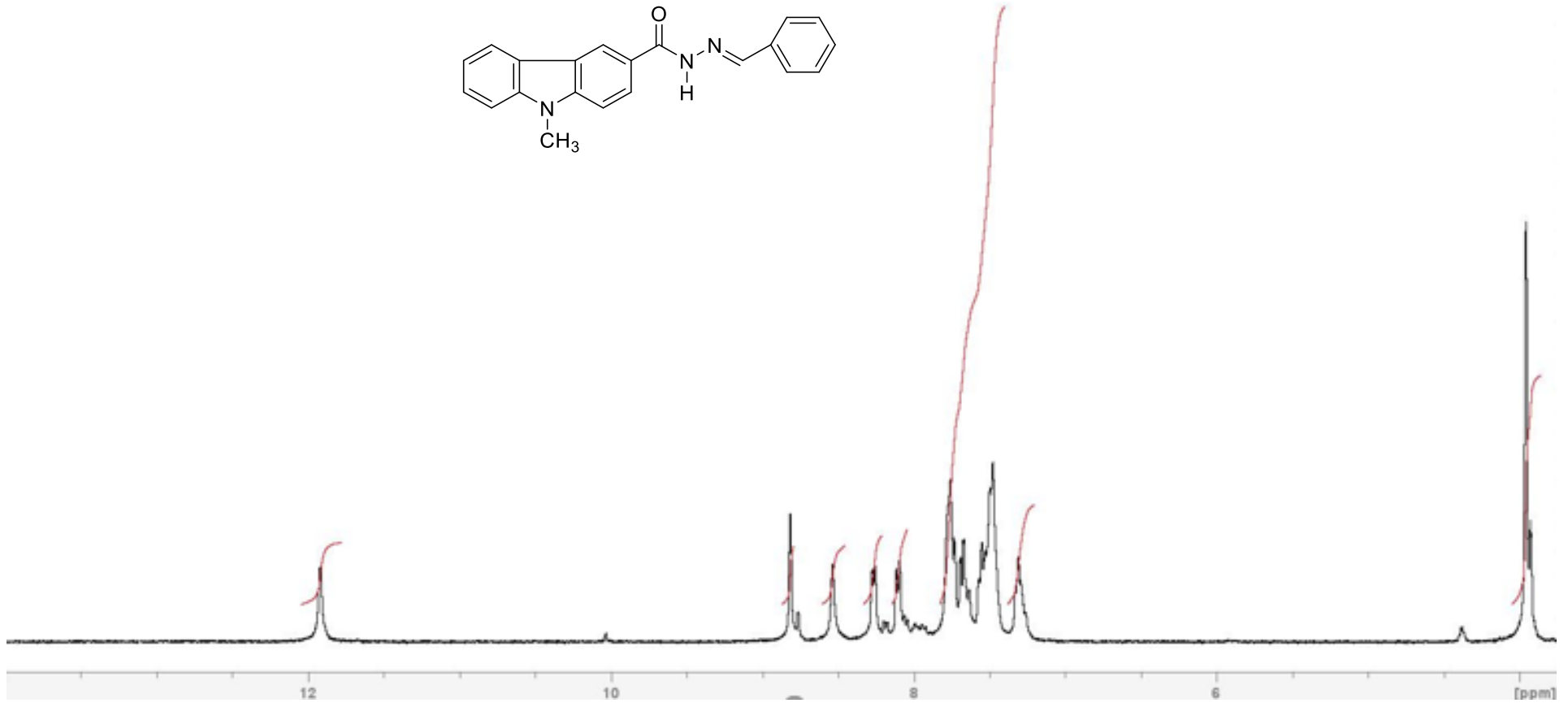
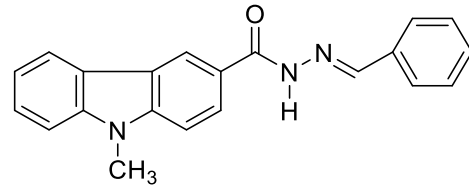
**Şekil E75** N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (31) bileşğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E76** N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (31) bileşğine ait MS spektrumu

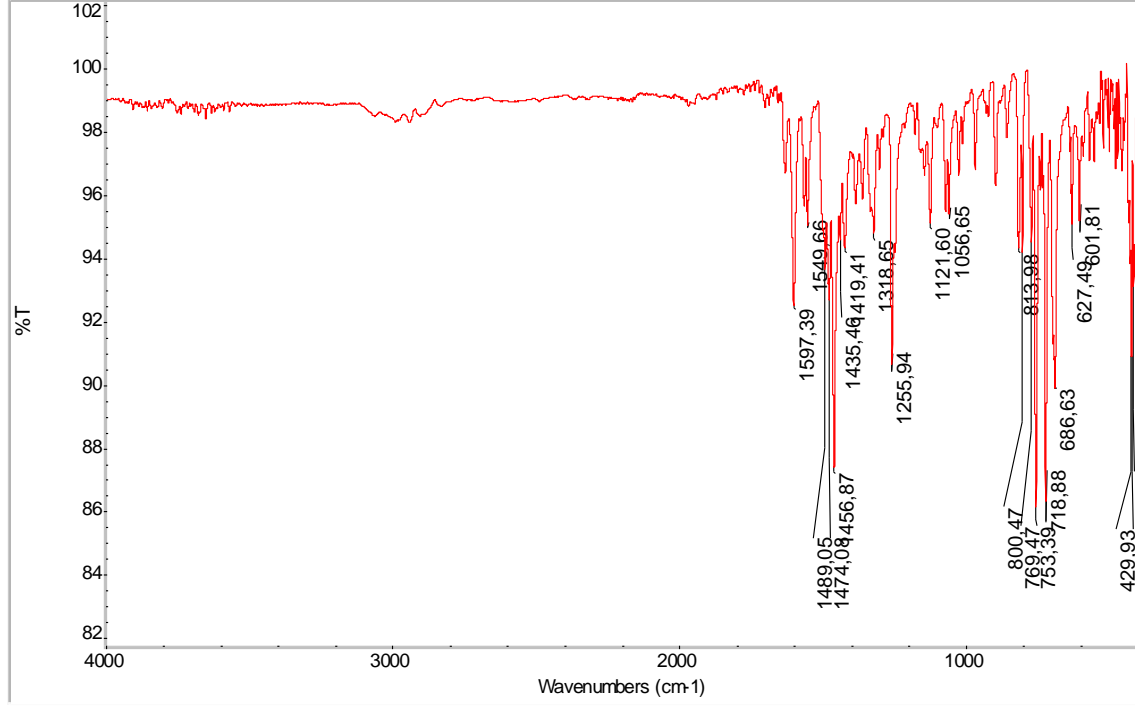


Şekil E77 N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (**31**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

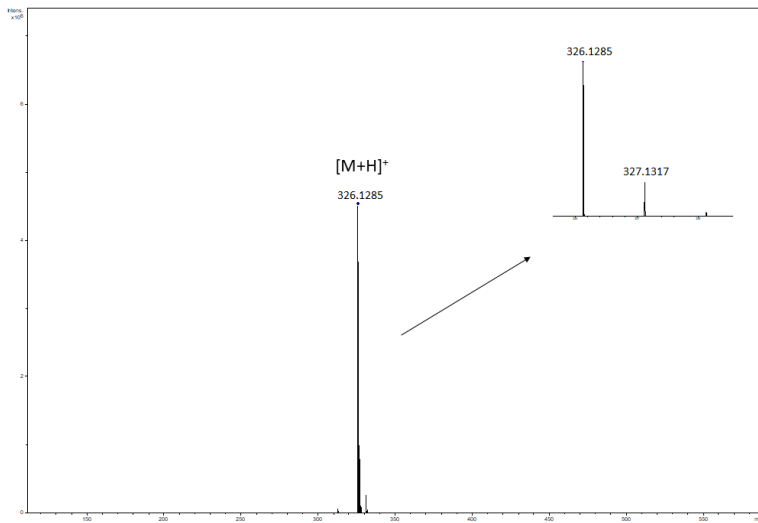


Şekil E78 N-Benzilidin-9-metil-9H-karbazol-3-karbohidrazit (31) bileşiğine ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde)

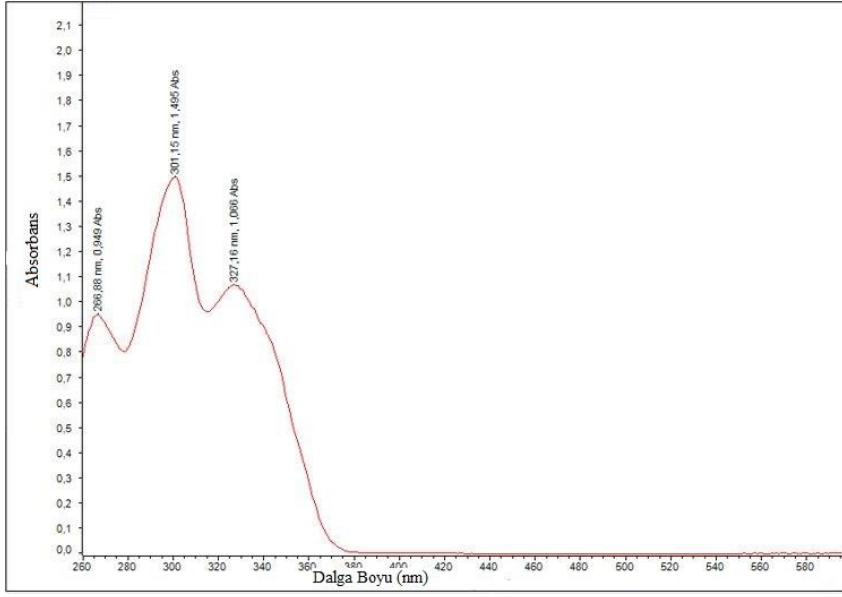
**EK 18- 2-( 9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32) Bileşğine ait FTIR, MS, UV-Vis ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**



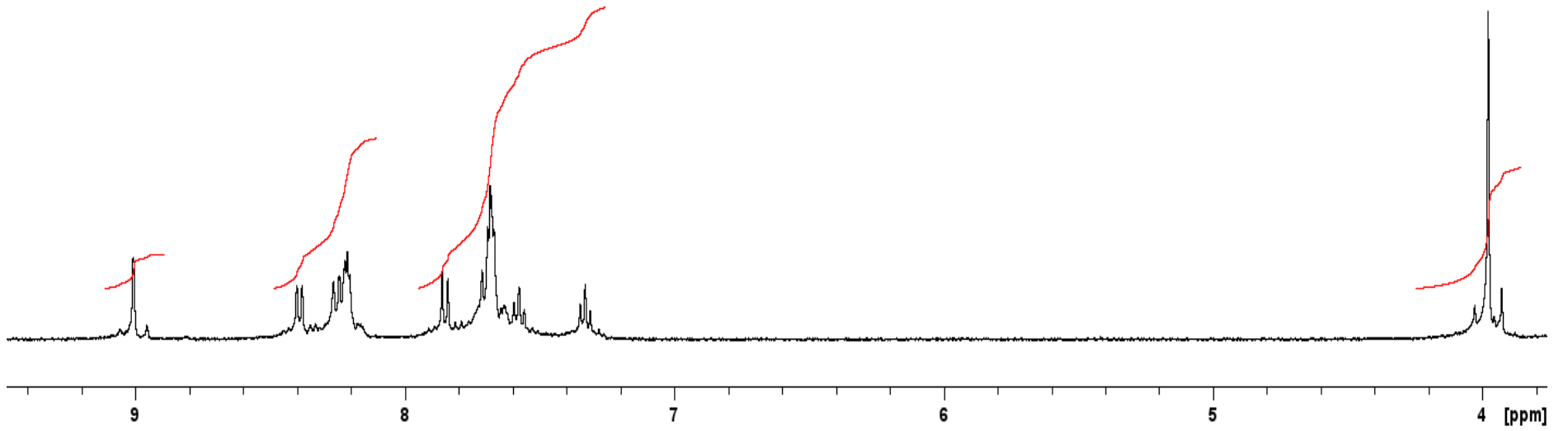
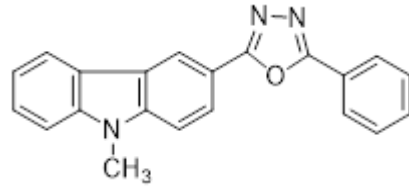
**Şekil E79** 2-( 9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32) bileşğine ait FTIR spektrumu



**Şekil E80** 2-( 9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32) bileşğine ait MS spektrumu



**Şekil E81** 2-(9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (**32**) bileşiğine ait UV-Vis spektrumu



Şekil E82 2-(9-metil-9H-karbazol-3-il)-5-fenil-1,3,4-oksadiazol (32) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (DMSO- $d_6$  çözücüsü içerisinde)